

9,9-二辛基聚芴-苯并噻二唑交替共聚物的绿光偏振电致发光*

朱德喜 甄红宇† 叶辉 刘旭

(浙江大学现代光学仪器国家重点实验室 杭州 310027)

(2008 年 8 月 2 日收到 2008 年 9 月 2 日收到修改稿)

通过缩聚法合成了绿光 9,9-二辛基聚芴-苯并噻二唑交替共聚物(PFBT). 该聚合物在一定温度范围内形成向列液晶态, 利用其在定向层上的有序排列, 实现了峰值发光波长为 550 nm 的偏振电致发光. 采用摩擦后的空穴注入层聚(3,4-乙撑二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS)作为定向层, 通过偏振紫外可见吸收光谱和偏振光致发光光谱, 研究了聚合物分子在薄膜平面内的单轴取向特性, 计算得到薄膜的有序参数为 0.75. 制备了结构为 ITO/PEDOT:PSS/PFBT/LiF/Al 的聚合物电致发光器件, 工作电压为 15 V 时, 电致发光偏振率达到 4, 亮度和流明效率分别为 450 cd/m² 和 0.21 cd/A.

关键词: 偏振发光, 交替共聚物, 聚合物电致发光器件

PACC: 7860F, 4225J, A271D

1. 引言

聚芴(PF)及其衍生共轭聚合物由于在载流子迁移率、发光效率和成膜特性等方面的优点, 成为聚合物电致发光器件(PLEDs)在发光材料领域的研究热点^[1-4]. PF 均聚物本身是一种优秀的蓝光发光聚合物, 通过共聚反应引入其他生色基团, 经分子链内的能量转移, 可以实现长波段的发光, 从而被广泛应用于绿光^[5-7]和红光^[8-10]的 PLEDs 器件. 另一方面, PF 等主链为刚性共轭结构的共聚物, 具备典型的热致液晶聚合物(LCP)特性——在一定的温度条件下, 聚合物转变为液晶态并呈现择优取向. 当通过特定方法使聚合物分子链沿一定方向排列, 发光层中的离域电子将倾向于沿着分子链传输^[11], 从而实现这个方向的偏振光发射. Ingnas 小组最早于 1995 年制备出了基于另一种共轭聚合物——聚噻吩的偏振 PLEDs^[12]. 随后多种共轭聚合物发光材料也被证明可以实现偏振发光, 其中对 PF 及其衍生物的研究最为普遍^[13-18]. 偏振 PLEDs 作为液晶显示器(LCD)的背光源具有重要的应用价值; 若采用偏振光源, LCD 器件结构中的起偏器将不再需要, 从而大大提

高能量利用率.

实现偏振发光的基础是使发光聚合物分子链定向排列, 常用的方法有机械拉伸法^[12]、摩擦定向层法^[13,19]、摩擦转移法^[15,20]、分子自组合法^[21]以及光交联法^[16]. 其中, 将发光层制备在预先经过摩擦的定向层上, 再经热处理使聚合物分子链沿着摩擦方向有序排列, 是实现偏振发光最为简单有效的途径. 在 PLEDs 器件中, 对定向层的要求为: 1) 对发光液晶聚合物有良好的取向作用; 2) 具有一定载流子输运能力; 3) 在发射光波段透明; 4) 在器件的热处理温度下具有良好的热稳定性. 由此, 具有很好的空穴传输能力的导电聚合物聚对苯撑乙炔(PPV)^[13,22]和聚(3,4-乙撑二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS)^[23,24], 成为应用最普遍的定向层材料.

本文通过在合成过程中控制聚合物的分子量, 获得了高效率的发光材料 9,9-二辛基聚芴-苯并噻二唑交替共聚物(PFBT). 该发光聚合物在一定温度范围内呈现液晶态, 并具有很好的热稳定性. 分子链在定向层的引导下形成特定方向上的有序排列, 从而实现了绿光的偏振光致发光(PL)和电致发光(EL). 我们采用 PEDOT:PSS 同时作为聚合物电致发光器件的摩擦定向层和空穴注入层. 发光薄膜的光

* 国家博士后科学基金(批准号 20070410394)资助的课题.

† E-mail: hongyuzhen@zju.edu.cn

学各向异性由偏振率表征: $P = I_{//} / I_{\perp}$. 其中 $I_{//}$, I_{\perp} 表示偏振方向分别平行和垂直于定向层摩擦方向的吸收或发光强度.

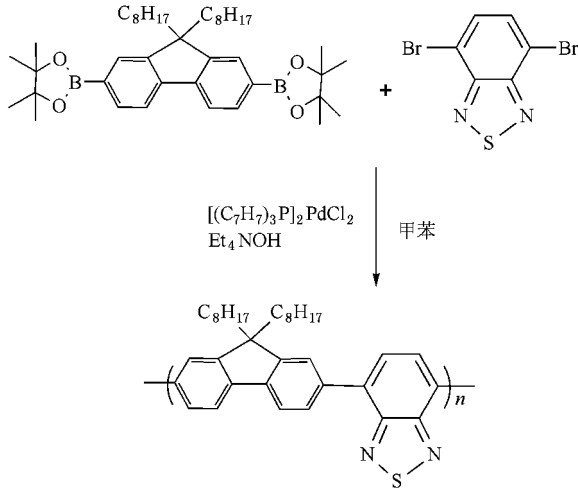


图 1 PFBT 合成路线

2. 实 验

实验中采用 Suzuki 缩聚法合成交替共聚物 PFBT^[25], 具体步骤如下: 将 0.5 mmol 9,9'-二辛基-2,2'-二硼酸酯和 4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑溶于 15 ml 甲苯和四氢呋喃混合溶液($V:V = 1:1$), 然后加入 5 mg $[(C_7H_7)_3P]_2PdCl_2$ 和 4 ml 四乙基氢氧化胺(Et_4NOH) (20%) 水溶液, 在氩气环境下回流 48 h 后, 用苄基硼酸酯封端, 12 h 后加入溴苯封端. 用甲醇沉淀、过滤、收集沉淀出的粉末状或纤维状聚合物. 用甲醇洗涤后真空干燥, 产物用硅胶柱层析, 甲苯作洗脱剂提纯. 浓缩洗脱液, 在搅拌下慢慢倾入到 1 L 甲醇中. 过滤、真空干燥得共聚物, 数均分子量约为 14000, 分子量多分散系数为 3.4. 该共轭聚合物主链为棒状刚性结构, 使其具有液晶态特性, 同时侧链上柔软的烷基链使聚合物表现出良好的溶解性能.

ITO 基板依次经过清洁剂、丙酮、乙醇和去离子水超声清洗, 烘干后经氧等离子轰击, 以去除表面残留的有机杂质, 同时提高基板表面的亲水特性. 浓度为 1.4% 的 PEDOT:PSS 水溶液(德国 Bayer), 以 2500 r/min 的转速旋涂于上述工序处理后的基板上, 膜层厚度约为 60 nm. 样品在 120℃ 的真空烘箱中加热 1 h, 以彻底去除溶剂. 冷却到室温后, 样品用包裹有

细密天鹅绒布的滚筒进行摩擦定向处理, 滚筒转速为 500 r/min. 摩擦后的薄膜表面用氩气流吹拭干净. 以二甲苯为溶剂配制浓度为 10 mg/ml 的 PFBT 溶液, 以 3000 r/min 的转速旋涂于摩擦过的 PEDOT:PSS 膜层之上, 厚度约为 70 nm. 将样品放置于加热板上, 缓慢升温到 230℃ 并保持 10 min, 然后快速冷却至室温. 热处理过程在惰性气体环境中进行, 以防止水氧对薄膜的破坏. 将制备好定向层和发光层的样品在 1×10^{-3} Pa 真空度下热蒸镀 2 nm LiF 和 120 nm Al 作为复合阴极. PLEDs 器件结构如图 2 所示.

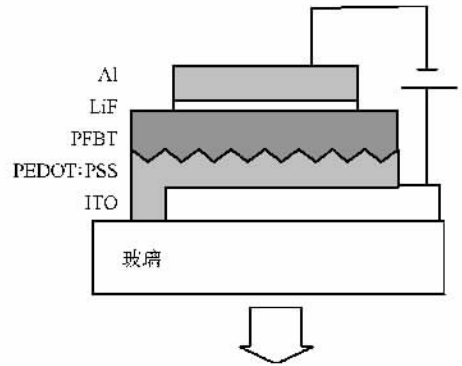


图 2 PLED 器件结构图

器件在测试前需要进行封装以隔绝环境中的氧和水气. 我们用附带加热台的偏光显微镜(Nikon E600)观察材料的液晶态特性. 样品放置在两个透光轴垂直的偏振片之间. 吸收谱由紫外可见分光光度计(Shimada UV310)测得, 在光源与样品之间放置 Glan 棱镜, 以测量薄膜对两个垂直方向偏振光的吸收. PL 谱由荧光光度计(Perkin LS55)测量. 激发波长 390 nm, EL 谱及亮度值由光度计(SpectraScan PR655)测量得到. 测量 PL 和 EL 谱时, 需要在探测器和样品之间放置偏振片, 通过改变偏振片透光轴的角度分别测量平行和垂直于摩擦方向的发射光谱. 电流-电压特性由 Agilent 4155C 半导体参数分析仪测得.

3. 结果与讨论

对于 PFBT 这类热致液晶聚合物, 加热温度直接影响液晶态的形成. 为了研究材料的相变温度, 我们做了差示扫描量热(DSC)和热重分析(TGA)测试(图 3). PFBT 在 160℃ 附近出现一个放热峰, 这是材料从玻璃态进入结晶态的相变温度. 当温度继续升高到 220℃, 出现一个吸热峰, 表明聚合物发生相变形成了液晶态. 从 TGA 曲线可以看出材料的热分解

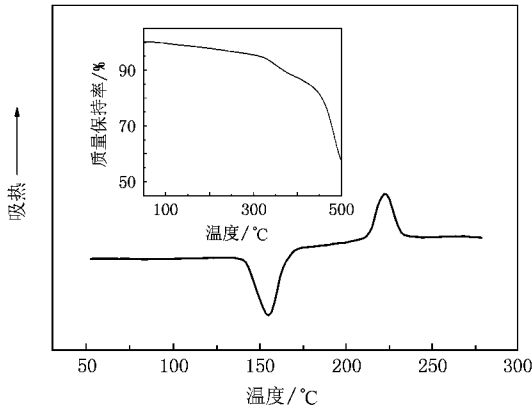


图3 PFBT的DSC以及TGA测试曲线

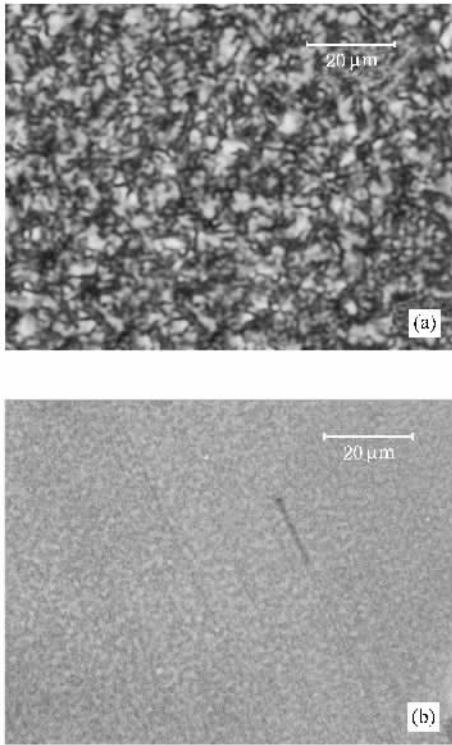


图4 PFBT在偏光显微镜下观察到的液晶相纹影织构(a)和双折射效应(b)

温度大于 300℃,从而确定了热处理的上限温度.图 4(a)为加热到 230℃时,PFBT在偏光显微镜下观察到的液晶相纹影织构,这是证明 PFBT 具有向列相液晶聚合物特性最直接的证据.在摩擦处理的 PEDOT:PSS 层上旋涂 PFBT,并经过热处理后的样品在偏光显微镜下可以观察到沿摩擦方向的明暗条纹,如图 4(b)所示.这是因为,当薄膜摩擦方向与两偏振片透光轴都不重合时,入射薄膜的线偏振光分解为平行和垂直于摩擦方向,透过薄膜后偏振方向

发生了改变,从而可以由偏光显微镜观察到薄膜的条纹结构.而当旋转样品使摩擦方向与任一偏振片透光轴重合时,从显微镜中观察到的为暗场.以上现象表明取向后的 PFBT 薄膜具有双折射性质,原因是液晶态的聚合物分子在定向层的引导下倾向于沿着摩擦方向有序排列,当温度快速下降时,分子链的这种取向被固定了下来,形成薄膜平面内的各向异性结构.

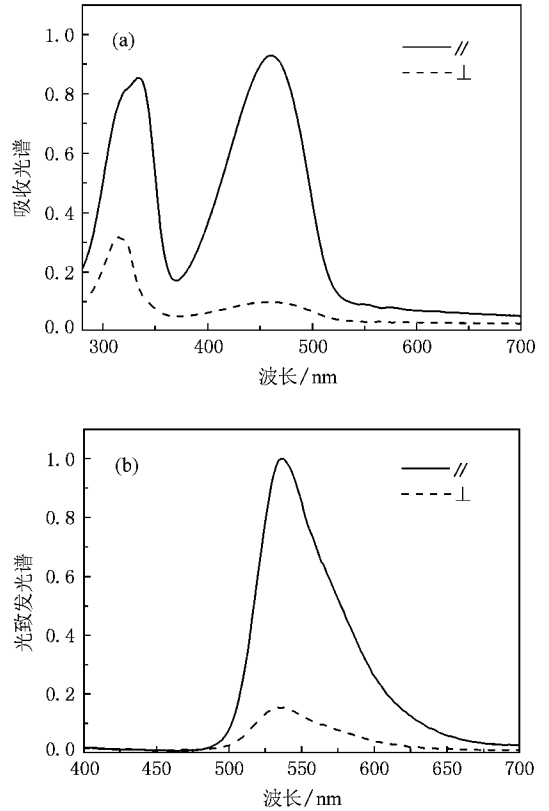


图5 结构为玻璃基板/PEDOT:PSS/PFBT的样品在分别平行和垂直于摩擦方向上的吸收谱(a)和PL谱(b)

在加热温度为 230℃,时间为 10 min 的条件下,我们研究了薄膜的光学偏振特性.图 5(a)为薄膜样品的偏振吸收谱,460 nm 的吸收峰对应于苯并噻二唑(BT)发色团的本征吸收.值得注意的是在 320 nm 处还出现一个吸收峰,但并不是 9,9-二辛基芴(DOF)基团的吸收峰(380 nm)^[13].这个短波吸收的出现可能是由于该共聚物中 DOF 和 BT 两种单体交替共聚成为规则结构,由于带隙交错形成了一种新的能带结构.由图可以发现薄膜对平行于摩擦方向的线偏振光的吸收远大于垂直方向,吸收峰值的二向色性($P = I_{//}/I_{\perp}$)达到 9.我们用有序参数(order parameter)来表征单轴分子的取向程度,定义为 $R =$

$(I_{//} - I_{\perp}) / (I_{//} + 2I_{\perp})$ ^[26]. 根据图 5(a) 计算得到经上述工序处理过的 PFBT 薄膜的有序参数为 0.75, 表明分子具有较高的单轴取向性. 实验表明, 厚度较小的薄膜具有更高的有序性, 但是厚度太小会影响 PLEDs 器件的电致发光性能. 综合考虑, 实验中厚度确定为 70 nm. 如图 5(b) 所示, 薄膜的 PL 发射波长为 535 nm, PL 谱同样表现出明显的偏振特性, 平行偏振方向的 PL 强度要远大于垂直偏振方向. 当旋转偏振片, 荧光强度随透光轴与摩擦方向角度的改变而呈正弦变化.

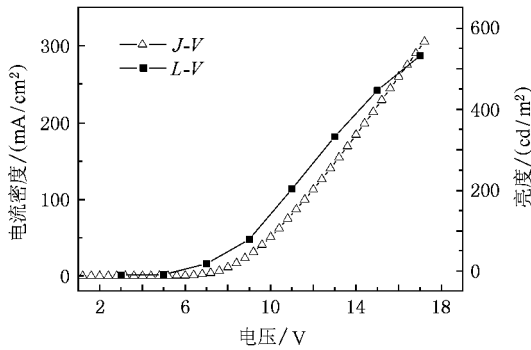


图 6 电致发光器件的 $J-V$ 特性和 $L-V$ 特性

我们制备了结构为 ITO/PEDOT:PSS/PFBT/LiF/Al 的偏振电致发光器件. 图 6 为器件的电流密度-电压 ($J-V$) 和亮度-电压 ($L-V$) 特性曲线. 器件起亮电压为 5 V; 当工作电压为 15 V 时, 亮度达到 450 cd/m^2 , 流明效率为 0.21 cd/A . 图 7 为器件的偏振 EL 谱, 波长为 550 nm 的发射峰是重复结构单元 DOF-BT 的本征发射, CIE 色坐标为 (0.40, 0.53), 表明 PFBT 是优秀的绿光发光材料. 如图所示, 偏振方向平行于摩擦方向的线偏振光 EL 强度较垂直方向偏振光要高的多, 峰值波长处的最大偏振率达到 4. 实验中我们也制备了不摩擦 PEDOT:PSS 层, 但经相同条件热处理的 PLEDs 器件, 并没有发现偏振发光

特性, 因此证明摩擦定向层是引起发光聚合物取向排列的直接原因.

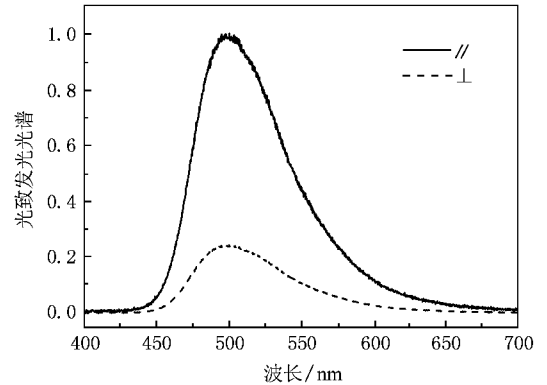


图 7 聚合物电致发光器件的偏振 EL 谱

4. 结 论

本文利用自行合成的主链型液晶交替共聚物 PFBT 实现了绿光偏振电致发光, 发光聚合物在 230 $^{\circ}\text{C}$ 热处理条件下转变为向列液晶态. 通过摩擦空穴注入层 PEDOT:PSS 作为定向层, 聚合物主链在薄膜平面内沿着摩擦方向有序排列, 从而实现薄膜的各向异性. 测量了偏振吸收谱和偏振 PL 谱, 计算得到薄膜的有序参数达到 0.75, 证明发光层聚合物分子具有较高的取向程度. 将取向的 PFBT 作为发光层制备了电致发光器件, EL 偏振率达到 4. PLEDs 器件在工作电压 15 V 时, 亮度为 450 cd/m^2 , 流明效率为 0.21 cd/A , 发光色坐标 (0.40, 0.53). 实验结果证明, 优良的偏振发光特性使绿光聚合物 PFBT 在显示和背光源领域具有一定的应用前景. 为了实现更高的发光效率和偏振度, 需要进一步改进摩擦工艺以及热处理条件^[24], 这也是偏振 PLEDs 今后的研究方向.

[1] Redecker M, Bradley D D C, Inbasekaran M, Woo E P 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1565
 [2] Scherf U, List W E J 2002 *Adv. Mater.* **14** 477
 [3] Lyons B P, Wong K S, Monkman A P 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 4707
 [4] Niu Y H, Huang J, Cao Y 2003 *Adv. Mater.* **15** 807

[5] Suo F, Yu J S, Deng J, Jiang Y D, Wang R, Wang W Z, Liu T X 2007 *Acta. Phys. Sin.* **56** 6685 (in Chinese) [锁 钒、于军胜、邓 静、蒋亚东、王 睿、汪伟志、刘天西 2007 物理学报 **56** 6685]
 [6] Liu J, Tu G, Zhou Q, Cheng Y, Geng Y, Wang L, Ma D, Jing X, Wang F 2006 *J. Mater. Chem.* **16** 1431

- [7] Müller C D , Falcou A , Reckefuss N , Rojahn M , Wiederhim V , Rudati P , Frohne H , Nuyken O , Becker H , Meerholz K 2003 *Nature* **421** 829
- [8] Luo J , Peng J , Cao Y , Hou Q 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 261103
- [9] Tao H L , Huang F , Peng J B , Cao Y 2007 *Acta. Phys. Sin.* **56** 6104 (in Chinese) [侯林涛、黄 飞、彭俊彪、曹 镛 2007 物理学报 **56** 6104]
- [10] Zhen H Y , Luo C , Zhu D X , Ye H , Wang J P 2008 *Acta. Phys. Sin.* **57** 1918 (in Chinese) [甄红宇、罗 潺、朱德喜、叶 辉、王军培 2008 物理学报 **57** 1918]
- [11] Grell M , Bradley D D C 1999 *Adv. Mater.* **11** 895
- [12] Dyeklev P , Berggren M , Inganäs O , Adersson W R , Wernnesstom O , Hjertberg T 1995 *Adv. Mater.* **7** 43
- [13] Whitehead K S , Grell M , Bradley D D C , Jandke M , Strohriegl P 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2946
- [14] Gadisa A , Perzon E , Andersson M R , Inganäs O 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 113510
- [15] Misaki M , Ueda Y , Nagamatsu S , Chikamatsu M , Yoshida Y , Tanigaki N , Yase K 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 243503
- [16] Contoret A E A , Farrar S R , Jackson P O , Khan S M , May L , O' Neill M , Nicholls J E , Kelly S M , Richards G J 2000 *Adv. Mater.* **12** 971
- [17] Yao Y H , Yang S H , Hsu C S 2006 *Polymer* **47** 8297
- [18] Zheng Z , Yim K H , Saifullah M S M , Welland M E , Friend R H , Kim J S , Huck W T S 2007 *Nano Lett.* **7** 987
- [19] Grell M , Knoll W , Lupo D , Meisel A , Miteva T , Neher D , Nothofer H G , Scherf U , Yasuda A 1999 *Adv. Mater.* **11** 671
- [20] Li S P , Newsome C J , Russell D M , Kugler T , Ishida M , Shimoda T 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 062101
- [21] Cimrova V , Remmers M , Neher D , Wegner G 1996 *Adv. Mater.* **8** 146
- [22] Jandke M , Strohriegl P , Gmeiner J , Brütting W , Schwoerer M 1999 *Adv. Mater.* **11** 1518
- [23] Kawamoto M , Mochizuki H , Ikeda T , Lee B , Shirota Y 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 6442
- [24] Culligan S W , Geng Y , Chen S H , Klubek K , Vaeth K M , Tang C W 2003 *Adv. Mater.* **15** 1176
- [25] Yang R Q , Tian R Y , Hou Q , Yang W , Cao Y 2003 *Synth. Met.* **135** 197
- [26] Schartel B , Wachtendorf V , Grell M , Bradley D D C , Hennecke M 1999 *Phys. Rev. B* **60** 277

Green polarized electroluminescence from poly(9,9-dioctylfluorene-alt- benzothiadiazole)*

Zhu De-Xi Zhen Hong-Yu[†] Ye Hui Liu Xu

(State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China)

(Received 2 August 2008 ; revised manuscript received 2 September 2008)

Abstract

Polarized green electroluminescence has been achieved at the peak wavelength of 550 nm from alternate copolymer poly(9,9-dioctylfluorene-alt- benzothiadiazole)(PFBT) , which was synthesized by polycondensation. The liquid crystalline state of this copolymer under certain thermal treatment results in the uniaxial orientation of the conjugated backbones on an alignment layer. A rubbed-hole injection layer poly(3,4-ethylenedioxythiophene): polystyrenesulfonate (PEDOT : PSS) was utilized as the alignment layer. Polarized absorption and photoluminescence spectra indicate the good alignment of the copolymer films with an ordering parameter of 0.75. Polarized polymer light-emitting diodes were fabricated with the structure of ITO/PEDOT : PSS/PFBT/LiF/Al. An electroluminescence polarization ratio of about 4 was achieved at a voltage of 15 V , with the luminance of 450 cd/m² and luminous efficiency of 0.21 cd/A.

Keywords : polarized electroluminescence , alternate copolymer , polymer light-emitting diode

PACC : 7860F , 4225J , 4271D

* Project supported by the National Science Foundation for Post-doctoral Scientists of China (Grant No.20070410394).

[†] E-mail : hongyuzhen@zju.edu.cn