

蓝光聚合物共混材料的发光特性*

闫金良 赵银女 朱长纯

(西安交通大学电信学院, 西安 710049)

摘要: 研究了不同组成 PVK 和 P₆ 共混材料薄膜的光吸收特性和光致发光特性。用不同比例 PVK : P₆ 共混材料为发光层和 Alq₃ 为电子传输层合成双层结构的蓝光器件, 测量器件的电致发光谱、电流-电压特性和亮度-电压特性。结果表明, 共混材料的光致发光强度比 PVK 和 P₆ 都有明显的增强, 且随 PVK 浓度的增加而增强; 器件电致发光强度随 PVK 浓度的增加而增强; 不同 PVK 掺杂浓度对电致发光器件的开启特性没有明显影响, 发光亮度随 PVK 掺杂浓度的增加而增大。

关键词: 电致发光; 聚合物; 光致发光; 激基复合物

PACC: 7860F; 6140K; 7855; 8160C

中图分类号: TN 304.52 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2001)04-0423-04

1 引言

自 1990 年 Burroughes 等人^[1]首次报道聚对苯撑乙烯(PPV)的电致发光现象以来, PPV 型聚合物发光材料引起国内外科学家的浓厚兴趣, 人们竞相开展可溶性 PPV 的研究^[2]。1993 年, Yang^[3]在 PPV 的主链中嵌入了柔软链段, 实现了 PPV 类聚合物的蓝色发光。目前, 有机半导体电致发光正在走向实用, 人们在提高发光效率、改善发光色彩和提高器件工作的稳定性等方面进行了大量的探索^[4-6]。为了更好地提高蓝光器件的发光效率, 我们采用蓝光聚合物共混材料体系, 利用发光聚合物的能量传递, 提高器件的发光效率。PVK 作为一种很好的空穴传输材料而被作为共混体系中的一个组份, 而且 PVK 的光致发光光谱与蓝光聚合物的吸收光谱范围有一定的重叠, 当两者共存于一个体系时, 它们之间有可能发生能量转移。至于蓝光聚合物, 我们选择 P₆, 这是由于 P₆ 的发光效率与 P₁₀ 相差不大, 而它的 T_g 却比 P₁₀ 高 33℃。本文重点研究蓝光聚合物 PVK 和 P₆ 共混材料的发光特性, 通过光谱的测量和分析, 确定共混材料器件效率提高的微观机制。

2 实验

实验所用有机、聚合物材料的分子结构如图 1 所示。把聚合物 PVK 和 P₆ 分别配成 10mg/ml 的氯仿溶液, 按三种比例 PVK : P₆(9 : 1, 1 : 1 和 1 : 9) 的配比浓度配成三种共混材料溶液, 将 PVK、P₆ 和三种配比浓度的 PVK : P₆ 溶液旋涂在石英片上。在同样的仪器条件下, 消除仪器因素的影响测定它们的吸收光谱和光致发光光谱。

将三种比例 PVK : P₆ 共混材料溶液旋涂在有导电层 ITO 的洁净玻璃衬底上, 旋转速率为 2000r/min。烘干后用真空镀膜法在其上蒸镀一层 60nm 厚的 Alq₃ 和一层 200nm 厚的 Al 电极。器件的发光面积均为 4mm², 由 Al 电极的大小来控制。以器件的 ITO 做为正电极, Al 电极做为负电极, 在器件上加正向的直流电压让其工作。在所加电压约为 10V 左右时, 透过玻璃就能看到 PVK : P₆ 层发射的蓝色光。三种比例 PVK : P₆ 共混材料器件的电致发光谱、亮度-电压特性和电流-电压特性均采用同一条件测量。

* 国家自然科学基金(No. 69776037) 和中国博士后科学基金(中博基[1999]17 号)资助项目。

闫金良 男, 1965 年出生, 博士后, 现从事有机半导体薄膜电致发光器件工艺研究。

2000-03-22 收到, 2000-05-28 定稿

©2001 中国电子学会

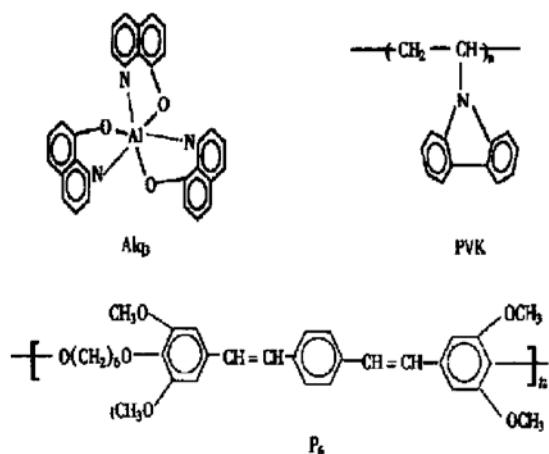


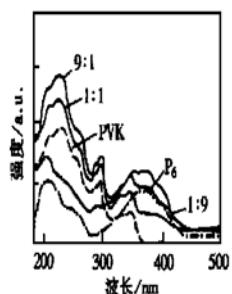
图 1 有机、聚合物材料的分子结构

FIG. 1 Molecular Structure of Organic and Polymer Materials

3 测量结果和讨论

3.1 光吸收谱

图 2 给出了 PVK、P₆ 和三种配比浓度的 PVK : P₆ 膜的吸收光谱。由图可以看到, PVK 薄膜、PVK : P₆(9 : 1) 共混材料薄膜和 PVK : P₆(1 : 1) 共混材料薄膜有三个相同的典型吸收峰, 分别位于 228、294 和 350 nm; P₆ 薄膜和 PVK : P₆(1 : 9) 共混

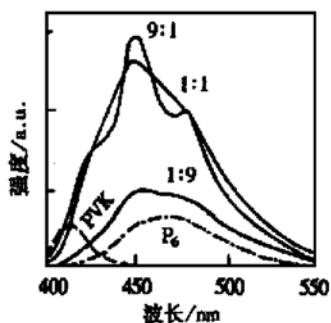
图 2 不同比例 PVK : P₆ 共混材料的吸收光谱FIG. 2 Optical Absorption Spectra of Different PVK : P₆ Polymer Blends

材料薄膜有两个相同的典型吸收峰, 分别位于 209 和 371 nm。在 200—300 nm 波长范围, PVK : P₆(9 : 1) 共混材料薄膜的吸收强度略大于 PVK : P₆(1 : 1) 共混材料薄膜的吸收强度, 但远大于 PVK : P₆(1 : 9) 共混材料薄膜的吸收强度; 在 300—440 nm 波长范围, 三种比例 PVK : P₆ 共混材料的吸收强度关系与上述相反, 但差距并不悬殊。因此, 随着 PVK 混合浓度的增加, 共混材料吸收光子数增加; PVK : P₆ 的成分比为 9 : 1 和 1 : 1 的样品吸收光

子数相近, 而成分比为 1 : 9 的样品吸收光子数甚低。

3.2 薄膜的光致发光光谱

图 3 给出了 PVK、P₆ 和三种配比浓度的 PVK : P₆ 膜的光致发光光谱。可以看到, PVK : P₆ 混合聚合物膜在 450 nm 处都出现了一个发射峰, 相对 P₆ 的发射峰有 18 nm 左右的蓝移。对 PVK : P₆ = 9 : 1 的配比浓度, 在 PVK 和 P₆ 的发射位置附近各有一个 425 和 478 nm 的红移肩峰, 而配比浓度为 1 : 9 时, 则在 P₆(468 nm) 的发射位置有一个不太明显的肩峰。共混材料的光致发光强度比 PVK 和 P₆ 都有明显增强, 且随 PVK 浓度的增加而增强。由于 PVK : P₆ 成分比为 9 : 1 和 1 : 1 的样品吸收光子数相近, 成分比为 1 : 9 的样品吸收光子数甚低, 因此, PVK : P₆ 成分比为 9 : 1 和 1 : 1 的样品光致发光强度相近, 成分比为 1 : 9 的样品光致发光强度甚低。

图 3 不同比例 PVK : P₆ 共混材料的光致发光光谱FIG. 3 Photoluminescence Spectra of Different PVK : P₆ Polymer Blends

我们认为, 两种聚合物之间形成了所谓的激基复合物(exciplex)^[7]。450 nm 的发射峰就是由这种激基复合物发射出来的。实验发现: 在三种配比组份的共混材料中, 都存在 450 nm 的发射峰, 这个谱峰位置对 P₆ 来说是蓝移的, 这种蓝移很难从 P₆ 的稀释效应得以解释, 因此, 也很难单纯从聚合物之间的能量传递来解释发光强度的提高。

激基复合物的形成是 Jenekhe 等人^[8]首先提出的, 他们采用一种电子受体(PBO)和一种电子给体(TTA)制成双层结构的材料, 使发光效率得以提高。同样, 我们认为, 在共混材料体系中, 也能形成激基复合物而使发光效率得到提高。PVK 是一种典型的电子给体, 而 PPV 作为一个共轭的富电子体系,

既然是电子给体, 又能是电子受体, 因此, 我们认为: 在这种共混材料体系中, 可能同时存在能量传递和激基复合物的形成两个过程, 即:



利用这种设想, 我们可以很好地解释共混材料体系的光谱现象。当两组份的配比大致相同时(1:1), 共混体系仅有(PVKP_6)^{*}激基复合物的发射峰(450nm); 当 PVK 浓度大大超过 P₆ 的含量时(9:1), 它除了有激基复合物的发射峰外, 还存在着没有形成激基复合物和能量转移的 PVK 的峰和 PVK 将能量传递给 P₆ 的峰。三者叠加显现出 450nm 主峰、425nm 和 478nm 的肩峰。而在 PVK 的含量远低于 P₆ 含量时(1:9), 除 450nm 主峰外, 则还发现 P₆ 的发射峰。

3.3 薄膜的电致发光光谱

不同比例 PVK:P₆ 共混材料器件在 15V 工作电压下的 EL 谱示于图 4 中。不同配比浓度的 PVK:P₆ 共混物的电致发光光谱也呈现了发光波长蓝移

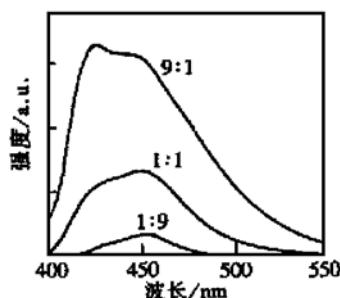


图 4 不同比例 PVK:P₆ 共混材料的 EL 光谱

FIG. 4 Electroluminescence Spectra of Different PVK:P₆ Polymer Blends

和发光强度增强的结果, PVK:P₆ 配比浓度为 9:1 的发光强度明显大于配比浓度为 1:9 的发光强度。器件的电致发光量子效率与材料的光致发光量子效率成正比关系^[9]:

$$\eta_{\phi} = \gamma \eta_{\tau} \Phi_t \quad (1)$$

其中 η_{ϕ} 为器件的电致发光量子效率; γ 为电荷平衡因子; η_{τ} 为单重态激子产生的效率; Φ_t 为材料的光致发光量子效率。成分比为 9:1 样品的 PVK 浓度大大超过 1:1 样品的 PVK 浓度, 考虑到 PVK 的空穴传输作用因素, 前者的 γ 电荷平衡因子远大于后者(电子为多子, 空穴为少子, 这一点将在下节

讲述)。尽管成分比为 9:1 和 1:1 样品的光致发光强度相近, 但电致发光强度相差甚远。

3.4 器件的 I-V 特性和 B-V 特性

三种 PVK:P₆ 配比浓度的 EL 器件的 I-V 特性和 B-V 特性曲线如图 5(a)、(b) 所示。可以看到, 不同 PVK 掺杂浓度对器件的开启特性没有多大影响, 开启电压均在 10V 左右, 三个器件都表现了很好的整流特性, 发光亮度随 PVK 掺杂浓度的增加而增大, PVK:P₆ 配比浓度为 9:1 的器件的最大发光亮度是配比浓度为 1:9 的器件的最大发光亮度的 6 倍。

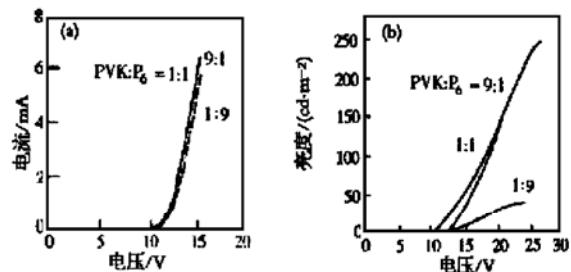


图 5 不同比例 PVK:P₆ 共混材料器件的 I-V(a) 和 B-V(b) 特性

FIG. 5 Current-Voltage Curves (a) and Luminance-Voltage Curves (b) of EL Devices with Different PVK:P₆ Polymer Blends

有机/聚合物 EL 器件属载流子双注入型发光器件, 如果两个电极和有机/聚合物之间的界面势垒差别较大, 则其中较小的一个决定器件的 I-V 特性, 而较大的一个决定器件的发光效率^[10]。根据 Flower-Nordheim 隧道贯穿理论, 电极注入的载流子电流取决于电场强度。三种比例 PVK:P₆(9:1、1:1 和 1:9) 共混材料浓度同为 10mg/ml, 旋涂层厚度相差不大, 相同电压下三种比例 PVK:P₆ 共混材料器件的电场强度近似相同。由于 Alq₃ 的电致发光峰在 520nm 的绿带, 共混材料器件的电致发光均源于 PVK:P₆ 共混材料, 电子是多子, 空穴是少子。不同比例 PVK:P₆ 共混材料器件的 I-V 特性取决于 Al 和 Alq₃ 界面势垒。因此, 不同混合浓度合成的 LED 几乎给出了完全一致的 I-V 特性。通常电致发光光谱的面积对应于总的光量子计数。成分比为 1:9 的样品的电致发光光谱面积远小于成分比为 9:1 和 1:1 样品的电致发光光谱面积, 因此, 成分比为 1:9 的器件的发光亮度较低。至于成分比为 9:1 器件和 1:1 器件的电致发光强度相差较大而

$B-V$ 曲线相近, 这可能与视见函数 $V(\lambda)$ 有关.

3.5 器件的稳定性

稳定性问题是聚合物 EL 器件的主要问题. 空气中的氧和高温加热效应是造成聚合物材料退化的主要原因. ITO 膜释放的氧通过光致氧化过程破坏共轭聚合物发光层. 聚合物/Al 界面处 Al 电极的氧化提高了器件的发光效率和稳定性. 器件在工作中, 由于微区高热将会使界面处吸附的气体脱附或使聚合物受热分解产生大量的气体. 这些气体集聚在聚合物/金属电极界面形成气泡, 导致电致发光区产生暗斑. 在固定发光亮度下, 穿透器件的电流随 PVK 混合浓度的增加而下降. 因此, PVK 掺杂浓度越高, 穿透电流所导致的温度增加越低, 器件稳定性越好.

4 结论

蓝光聚合物 PVK 和 P₆ 共混材料体系中两种聚合物发光单元之间不仅存在着能量转移, 还形成了激基复合物. 聚合物 PVK、P₆ 和激基复合物三者都对共混材料发光有贡献, 其大小取决于配比浓度 PVK : P₆. 共混材料的光致发光强度和电致发光强度比 PVK 和 P₆ 有明显的增强, 且随 PVK 浓度的增加而增强. 共混材料电致发光器件的发光亮度随 PVK 掺杂浓度的增加明显增大, 但开启电压未见明

显变化. 共混材料发光特性的研究结果将对研制明亮的蓝色电致发光器件提供依据.

参考文献

- [1] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown *et al.*, *Nature*, 1990, **347**: 539.
- [2] XIE Shijie, LIU Desheng, WEI Jianhua *et al.*, *Chinese Journal of Semiconductors*, 1999, **20**(1): 35—39 (in Chinese) [解士杰, 刘德胜, 魏建华, 等, *半导体学报*, 1999, **20**(1): 35—39].
- [3] Z. Yang, *Macromolecules*, 1993, **26**: 1188.
- [4] ZHANG Fengling, YIN Shougen, HOU Yanbing *et al.*, *Chinese Journal of Luminescence*, 1998, **19**(2): 183—185 (in Chinese) [张凤玲, 卯寿根, 侯延冰, 等, *发光学报*, 1998, **19**(2): 183—185].
- [5] HUANG Jinsong, XIE Zhiyuan, YANG Kaixia *et al.*, *Chinese Journal of Semiconductors*, 2000, **21**(1): 76—78 (in Chinese) [黄劲松, 谢志元, 杨开霞, 等, *半导体学报*, 2000, **21**(1): 76—78].
- [6] XIE Zhiyuan, LI Chuannan, HUANG Jinsong *et al.*, *Chinese Journal of Semiconductors*, 2000, **21**(2): 184—187 (in Chinese) [谢志元, 李传南, 黄劲松, 等, *半导体学报*, 2000, **21**(2): 184—187].
- [7] Samson A. Jenekhe and John A. Osaheni, *Science*, 1994, **265**(5): 765—768.
- [8] John A. Osaheni and Samson A. Jenekhe, *Macromolecules*, 1994, **27**: 739—742.
- [9] Tsutsui T., MRS Bulletin, 1997, **22**: 39.
- [10] Parker I. D., *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**(3): 1656—1666.

Luminescence Properties of Blue-Emission Polymer Blends*

YAN Jin-liang, ZHAO Yin-nü and ZHU Chang-chun

(School of Electronics and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The optical absorption properties and photoluminescence properties of different PVK : P₆ polymer blend films are reported. Several kinds of bilayer blue-emission electroluminescent devices are fabricated with Alq₃ as electron transport layer and different PVK : P₆ polymer blends as light-emitting layer, and the electroluminescence spectra, current-voltage characteristics and luminance-voltage characteristics of the devices are investigated. The results show distinct enhancement of the fluorescence intensity of polymer blends compared with that of the pure PVK or P₆. The electroluminescence intensity and the luminance has proved to increase with the dopant PVK concentration, which has no effect on the threshold voltage.

Key words: electroluminescence; polymers; photoluminescence; exciplex

PACC: 7860F; 6140K; 7855; 8160C

Article ID: 0253-4177(2001)04-0423-04

* Project Supported by National Natural Science Foundation of China(69676004) and China Postdoctoral Science Foundation(1999.17).

YAN Jin-ling male, was born in 1965, post-doctor. His research interests are in the areas of organic semiconductor thin film electroluminescent devices.