采用惰性聚合物共混制备高效率的电致发光器件

何谷峰^① 刘杰^② 杨阳^② 李永舫^{①*}

(^①中国科学院化学研究所分子科学中心, 北京 100080; ^②Department of Materials Science and Engineering, University of California at Los Angeles, Los Angeles, CA 90095, USA. * 联系人, E-mail: liyf@infoc3.icas.ac.cn)

摘要 通过将荧光共轭聚合物 G-PF(茈与噻吩的共聚物)与聚苯乙烯(PS)共混制备出了高效率的聚合物发光二极管. 当采用 G-PF 与 PS 的浓度比为 80/20 的共混物薄膜为发光层时, 其器件最高量子效率为 12 cd/A, 而纯的荧光共轭聚合物 G-PF 器件的最高量子效率只有 6.5 cd/A. 通过对其电致发光谱和光致发光谱的研究, 发现量子效率的提高主要是因为聚苯乙烯的加入, 增加了荧光共轭聚合物链间的距离, 减少了容易发生无辐射跃迁的链间复合物的形成, 从而提高了荧光共轭聚合物的荧光量子产率. 聚苯乙烯的浓度超过 20% 后, 再进一步增加聚苯乙烯的含量, 会导致器件的量子效率下降. 这可能是由于聚苯乙烯本身是一种绝缘材料, 它的加入会降低电子与空穴的传输性能, 从而减少了正负载流子复合的概率.

关键词 聚合物发光二极管 量子效率 聚苯乙烯 荧光光谱 电致发光

聚合物发光二极管由于在彩色平板显示器等方面有很广泛的应用前景, 从它的诞生之日起就引起学术界和工业界的广泛关注^[1~6]. 和小分子的有机发光材料相比, 共轭聚合物具有成本低廉、器件制备工艺简单、光电及机械性能优良等突出优点, 是一类很好的发光材料.

为了达到实用化目标, 器件的发光效率是一个很关键的问题, 而发光二极管的量子效率和所采用的发光材料的荧光量子产率是密切相关的. 一般说来, 高量子产率的荧光材料才有可能制备高量子效率的发光器件, 因此要提高器件的量子效率可以从提高发光材料的荧光量子产率着手. 分子激发态的聚集会造成荧光的猝灭, 共轭聚合物主链间的相互作用使其容易聚集形成激基缔合物, 这是造成共轭聚合物的荧光量子产率相对较低的主要原因之一^[7,8]. 为了提高器件的发光效率, 常常采用嵌断共聚或聚合物共混将共轭主链上的发色团隔开, 减少其发色团的聚集, 这已经被证明是一种有效的提高量子效率的方法^[9~12]. 在以前的研究中, 通常采用“活性”材料作为基底来与荧光聚合物进行共混. 在这样的体系里, 提高器件效率的原因可能是共混对发光材料的稀释作用以及基底本身与发光聚合物之间发生的能量转移或者电荷传递, 而后者往往被认为是器件发光效率提高的主要原因^[13,14].

在本文中, 我们采用了“惰性”材料——聚苯乙烯(PS)作为基底, 与荧光共轭聚合物进行共混制成分

光二极管, 对其光谱性质及器件性能进行了研究. 由于聚苯乙烯本身是一种绝缘材料, 与发光材料之间不能发生电荷传递或者能量转移, 因而可以更深入地探讨由于加入基底材料所形成的稀释作用对发光二极管性能的影响.

1 实验

实验中使用的荧光聚合物材料是一种茈与噻吩的共聚物(G-PF), 由 Dow Chemical 公司提供, 聚苯乙烯(PS)从 Aldrich 购得, 两种材料在使用前都没有做进一步处理. 使用时将 G-PF 和 PS 分别溶于对二甲苯中, 然后通过控制两种溶液的混合体积, 得到不同质量配比的共混物溶液. 在进行旋转涂膜前, 溶液先用 0.45 μm 的滤头进行过滤, 以去除溶液中的不溶微粒. 通过对溶液浓度和旋转涂膜的转速的控制, 得到尽可能一致的膜厚(± 5 nm), 膜厚用 Alpha 台阶仪进行测量.

实验中所用的 ITO 玻璃(1.5 cm $\times$ 1.5 cm)的方块电阻约为 20 Ω , 依次用洗涤剂、去离子水、丙酮和异丙醇超声清洗, 并用 UVO Cleaner 进行处理. 在旋转涂膜共混物薄膜之前, 先在 ITO 玻璃上旋转涂上一层导电聚合物 PEDOT:PSS(poly(ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate))作为空穴传输层, 并在 120 $^{\circ}\text{C}$ 加热 2 h 以除去膜中可能残留的水分. 共混物薄膜采用旋转涂膜法制备, 厚度控制在 100 nm 左右, 并在 50 $^{\circ}\text{C}$ 的加热盘上烘烤 30 min 以去除残余

溶剂. 最后在共混物薄膜上真空蒸镀 Ca/Al 作为阴极, 真空度约 8×10^{-4} Pa. 最后得到的器件结构为: ITO/PEDOT/共混聚合物/Ca/Al.

紫外-可见吸收光谱用 HP 8453 进行测量, 荧光光谱用 Jobin Yvon Spex Fluorolog-3 双级光谱仪测量, 电致发光光谱则采用带光纤探头的 Ocean Optics 的光谱测量仪进行测量.

2 结果与讨论

图 1(a)为不同的浓度配比下 G-PF/PS 共混物薄膜的荧光光谱图, 从图中可以看到共混物的荧光光谱显示出了很强的浓度依赖性. 纯的 G-PF 的荧光的峰值位置在 545 nm, 在 530 nm 处有一个比较明显的肩峰, 随着加入的 PS 量的逐渐增多, 545 nm 的峰强度明显减小, 而 530 nm 的峰相对增强, 表现为光谱发生蓝移和半峰宽的减小. 通常认为, 在短波长 530 nm 处的峰来自于单条的高分子链, 而较长波长处的 545 nm 的峰则是因为荧光聚合物的链间复合物的形成^[8,15,16]. G-PF 的主链是比较刚性的共轭链, 共平面性比较好, 因此相邻的两条高分子链之间靠得比较近, 容易形成链间复合物^[7,8]. 而链间复合物的形成延长了高分子链的有效共轭长度, 能量较低, 因此在荧光光谱上就表现为向长波长方向移动, 并且导致谱带变宽. 随着 PS 浓度的增加, 谱带的蓝移和变窄表明, PS 的加入可以有效地将 G-PF 的高分子链隔离开, 从而抑制链间复合物的形成. 相对荧光量子产率的测量结果表明, 质量比为 80/20(G-PF/PS)的共混物薄膜的荧光量子产率与纯的 G-PF 相比有了很大的提高, 这进一步证实了我们的观点. 同样的现象在电致

发光谱上也可以看到(图 1(b)), 图中曲线均在电压为 12 V 的条件下记录得到, 在测试的电压和时间范围内, 光谱并无明显变化. 随着 PS 的含量的增加, 长波长方向上的光谱被明显压缩, 并且发生蓝移. 当 G-PF 和 PS 的质量比为 20/80 时, 谱带的半峰宽从纯的 G-PF 作发光层的器件的 95 nm 减小到了 55 nm. 光谱越窄说明其颜色越纯, 也就是说色彩饱和度越好, 这对于制备全彩色的发光器件是至关重要的(因为它需要独立的红、绿、蓝三基色).

图 2 显示的是用不同浓度配比的共混物薄膜作为发光层而制备的聚合物发光二极管的电流密度-电压曲线和亮度-电压曲线. 从电流密度-电压曲线上看, 各种浓度配比的器件电流启动的电压几乎都在 2.1 V 左右, 和用纯的 G-PF 制备的器件的启动电压一致, 这表明惰性材料 PS 的加入并没有改变器件的电荷注入的性能, 即使是在 G-PF/PS 的质量比下降到 20/80 也未发生明显改变. 电子和空穴分别从负极和正极注入发光层中, 在电场作用下向对电极迁移, 然后在膜中复合而发光. 从亮度-电压曲线上我们也可以看到, PS 含量为 20%的器件有着和纯 G-PF 的器件一样的亮度启动电压, 都在 2.2 V 左右, 和电流的启动电压非常接近, 说明了电子和空穴的注入是相当的平衡的, 这为制备出高效率的发光器件提供了保证.

图 3 为器件的量子效率相对于电流密度的曲线图. 从图上可以看到, 当 PS 的含量增加到 20%时, 器件的最大量子效率达到了 12 cd/A, 而没有加 PS 时的最大量子效率为 6.5 cd/A, 提高了将近 1 倍. 在电流密度同为 10 mA/cm^2 的情况下, 前者的效率为 9.8 cd/A, 后者为 5.8 cd/A. 这与荧光量子产率的数据相

图 1 不同浓度配比的聚合物共混薄膜的光致荧光光谱(a)和电致发光光谱(b)

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2002-47-21-1631>

图 2 聚合物发光二极管 ITO/PEDOT/G-PF : PS/Ca/Al 的电流-电压曲线(a)和亮度-电压曲线(b)

图 3 器件的量子效率-电流密度曲线

当符合。这从另一个侧面证明：电致发光效率的提高主要是由于抑制了链间复合物的形成而导致的荧光量子产率的提高。但是，我们同时也观察到，当 PS 浓度超过 20% 后，进一步增加 PS 的含量，反而使器件的量子效率下降。我们认为，这主要是由于共混的两个组分之间存在一定的相分离。在 PS 浓度较低的情况下，G-PF 是连续相，PS 分散在 G-PF 的膜中；随着 PS 浓度的增加，PS 相逐渐长大，导致高分子链之间的电荷传递比较困难，因为 PS 本身是一种很好的绝缘材料，它的能隙非常之宽，既不能传递电子也不能传递空穴。电子和空穴注入到发光层中，在迁移的过程中遇到绝缘的 PS 的阻挡失活，降低了电子与空穴复合的概率，从而导致量子效率的降低。同时，我们从 I - V 曲线上可以看到，PS 含量超过 20% 之后再进一步增加时，器件的电流下降非常之快，从另一侧面反映了绝缘材料 PS 的加入使得器件的电阻增加。

在这个体系中，PS 作为一种“惰性”材料与荧光共轭聚合物共混作为发光层，有两个主要因素影响器件的电致发光效率。首先，PS 加入的稀释效应使得荧光共轭聚合物的荧光量子产率增加，可以有效地提高相应器件的电致发光效率；另一方面，加入的 PS 是一种绝缘材料，会阻挡电子和空穴在发光层中的传递和复合，引起电致发光效率的降低。这两个因素在器件中同时起着作用，使得器件的量子效率随着 PS 的含量增加先增加后减少，在某一优化条件下达到一个最大值。对于 G-PF/PS 这对组成来说，这一优化条件是 G-PF/PS 之比为 80/20。

3 结论

通过与绝缘材料聚苯乙烯(PS)的共混，制备出了最高量子效率达 12 cd/A 的绿色的聚合物发光二极管。与采用相应的纯荧光共轭聚合物的器件(6.5 cd/A)相比，量子效率提高了将近 1 倍。这主要是由于聚苯乙烯的加入所产生的稀释作用有效地避免了荧光共轭聚合物的聚集，减少了荧光猝灭，提高了其荧光量子产率。

致谢 本工作为中国国家自然科学基金(批准号：29992530-4, 69986001)和美国国家自然科学基金(批准号：ECS-9733355)资助项目。

参 考 文 献

- 1 Adachi C, Tsutsui T, Saito S. Blue light-emitting organic electroluminescent devices. *Applied Physics Letters*, 1990, 56(9): 799 ~ 801
- 2 Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 1990, 347(6293): 539 ~ 541
- 3 Braun D, Heeger A J, Kroemer H. Improved efficiency in

- semiconducting polymer light-emitting diodes. *Journal of Electronic Materials*, 1991, 20(11): 945 ~ 948
- 4 Gustafsson G, Cao Y, Treacy G M, et al. Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers. *Nature*, 1992, 357(6378): 477 ~ 479
- 5 Wasey J A E, Safonov A, Samuel I D W, et al. Efficiency of radiative emission from thin films of a light-emitting conjugated polymer. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 2001, 64(20): 205201 ~ 205209
- 6 Guo T F, Pyo S, Chang S C, et al. High performance polymer light-emitting diodes fabricated by a low temperature lamination process. *Advanced Functional Materials*, 2001, 11(5): 339 ~ 343
- 7 Yan M, Rothberg L J, Papadimitrakopoulos F, et al. Spatially indirect excitons as primary photoexcitations in conjugated polymers. *Physical Review Letters*, 1994, 72(7): 1104 ~ 1107
- 8 Yan M, Rothberg L J, Kwock E W, et al. Interchain excitations in conjugated polymers. *Physical Review Letters*, 1995, 75(10): 1992 ~ 1995
- 9 Hu B, Zhang N, Karasz F E. Bright red electroluminescence from a dye/copolymer blend. *Journal of Applied Physics*, 1998, 83(11): 6002 ~ 6006
- 10 Sun B J, Miao Y J, Bazan G C, et al. Luminescent behavior of soluble poly(para-phenylene vinylene) copolymers. *Chemical Physics Letters*, 1996, 260(1-2): 186 ~ 190
- 11 Smilowitz L, Hays A, Heeger A J, et al. Time-resolved photoluminescence from poly(2-methoxy, 5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylene-vinylene): solutions, gels, films, and blends. *Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(8): 6504 ~ 6509
- 12 He G, Liu J, Li Y, et al. Efficient polymer light-emitting diodes using conjugated polymer blends. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(11): 1891 ~ 1893
- 13 Liu J, Shi Y, Yang Y. Improving the performance of polymer light-emitting diodes using polymer solid solutions. *Applied Physics Letters*, 2001, 79(5): 578 ~ 580
- 14 Pinto M R, Hu B, Karasz F E, et al. Light-emitting copolymers of cyano-containing PPV-based chromophores and a flexible spacer. *Polymer*, 2000, 41(7): 2603 ~ 2611
- 15 Shi Y, Liu J, Yang Y. Device performance and polymer morphology in polymer light emitting diodes: The control of thin film morphology and device quantum efficiency. *Journal of Applied Physics*, 2000, 87(9): 4254 ~ 4263
- 16 Liu J, Shi Y, Ma L, et al. Device performance and polymer morphology in polymer light emitting diodes: The control of device electrical properties and metal/polymer contact. *Journal of Applied Physics*, 2000, 88(2): 605 ~ 609

(2002-01-23 收稿, 2002-07-19 收修改稿)