

文章编号: 1000-7032(2009)01-0059-04

Poly[(BEHP-PPV)-co-(MEH-PPV)] : DCJTJTB 为功能层 LEC 器件的能量传递

滕 枫, 李扬舟

(北京交通大学光电子研究所 发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044)

摘要: 在有机发光器件中, 掺杂染料分子是改变发光颜色, 提高发光性能的有利手段。在掺杂体系中, 主体材料向掺杂剂的能量传递是主要的激发态弛豫过程。在 LEC 器件中, 利用掺杂手段改变发光颜色的方法报道很少。研究了以发射绿光(峰值 550 nm)的共聚物 Poly[(BEHP-PPV)-co-(MEH-PPV)] 中掺杂 DCJTJTB 作为功能层的 LEC 器件的发光特性。器件的结构为 ITO/Poly[(BEHP-PPV)-co-(MEH-PPV)] : DCJTJTB + PEO + LiCF₃SO₃/Al。共聚物的光致发光光谱几乎覆盖了整个 DCJTJTB 吸收光谱的范围, 满足能量传递的要求。通过光致发光与电致发光光谱的研究, 发现掺杂后的薄膜不论是光致发光还是电致发光, 都以 DCJTJTB 的发射为主, 说明二者之间的确存在能量传递。

关键词: 能量传递; LEC 器件; 掺杂

中图分类号: TN383.1; TN873.3

PACC: 7860F

文献标识码: A

1 引 言

由于聚合物电致发光器件^[1]具有许多优良特性, 如色彩丰富、制备工艺简单、可制备柔性器件等, 因此在发光与显示领域具有重要地位, 并已经成为 20 世纪末到 21 世纪初的研究热点。其中, 通过在聚合物中进行电化学掺杂制备的聚合物电化学发光池 (light-emitting electrochemical cell, LEC)^[2,3] 是对聚合物发光器件的一个重要发展。Gao 的课题组采用的大尺寸的平面 LEC 器件可以简单通过照相的方式观察到掺杂过程^[4,5], 他们利用紫外灯照射器件, 通过观察功能层聚合物的荧光猝灭, 可以清晰看到器件中的聚合物掺杂过程, 并可以通过摄像或拍照获得数据。通常的 LEC 器件在加上驱动电压后, 存在一个 p-n 结形成过程, 也就是电化学掺杂过程。因此, 器件通电以后, 响应速度很慢。当撤掉器件的驱动电压后, 功能层有一个退掺杂过程, 因此再次驱动后, 仍然有个形成过程。在器件 p-n 结形成后, 把温度降低到聚合物电解质的离子迁移温度以下, 就可以把 p-n 结“冻住”, 形成“冷冻 p-n 结”^[6,7],

这样, 即使去掉驱动电压, 掺杂状态一直保持, 再次驱动时, 不再有 p-n 结形成过程, 器件的电学性能则与传统的 p-n 结特性接近了。此外, 冷冻后的 LEC 器件还表现出了光伏特性^[8], 在平面 LEC 器件中, 引入多电极结构, 可以形成多 p-n 结串联结构, 因此可以实现高开路电压的光伏器件^[9]。

LEC 器件的结构特征就是在阳极 (ITO) 与阴极 (Al) 之间夹一层功能层, 形成夹心结构。其中功能层由发光聚合物与聚合物电解质共混 (如 MEH-PPV 与 PEO), 然后再加入离子导电盐类 (LiCF₃SO₃)^[2,3] 构成。由于与电极 (包括阳极与阴极) 接触的区域经过了电化学掺杂, 具有很高的电导率, 因此电极对器件的启亮电压影响非常小^[3]。目前, 对 LEC 器件的发光特性、电学特性研究的比较多。但是, 在 LEC 功能层中掺杂其他荧光染料的研究却比较少, 而这种掺杂染料的方法, 正是有机电致发光器件 (OLED) 中的常用手段^[10,11]。我们前期的工作研究了以 poly-5-2-ethylhexyl-oxy-2-methoxy-1, 4-phenylene vinylene (MEH-PPV) 为发光聚合物, 掺杂 4-dicyanomethylene-2-(tert-butyl)-6-methyl-4H-pyran (DCJTJTB) 的

收稿日期: 2008-10-25; 修订日期: 2008-11-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (60677007)

作者简介: 滕枫 (1969-), 男, 吉林人, 教授, 主要从事有机光电子方面的研究。

E-mail: fteng@bjtu.edu.cn, Tel: (010)51684860

LEC 器件发光特性^[12]。由于 MEH-PPV 的发光峰 (575 nm) 比较靠近红光染料 DCJTb 的发光峰 (620 nm), 因此实验现象不够明显。本文采用了发射绿光的共聚物 Poly { [2-[2', 5'-bis(2"-ethylhexyloxy) phenyl]-1, 4-phenylenevinylene]-co-[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1, 4-phenylenevinylene]} (Poly [(BEHP-PPV)-co-(MEH-PPV)]) 为发光聚合物 (峰值 550 nm 左右) 替代了 MEH-PPV, 同样采用 DCJTb 作为掺杂染料制备了 LEC 器件, 研究了器件的发光特性。

2 实 验

实验中所用共聚物 Poly [(BEHP-PPV)-co-(MEH-PPV) 购买于 Sigma-Aldrich Chemical Company 公司, 聚合物电解质 Poly (ethylene oxide) (PEO) ($M_w = 5\ 000\ 000$) 及锂盐 lithium trifluoromethanesulfonate (LiCF₃SO₃) 购买于 Alfa Aesar 公司。

共聚物 Poly [(BEHP-PPV)-co-(MEH-PPV)], 如图 1 (a) 所示, 与 PEO 都溶解于环己酮, 其中共聚物的质量浓度为 8 mg/mL, 共聚物与 PEO 及 LiCF₃SO₃ 的质量比为 7: 5: 1, 掺杂的 DCJTb, 如图 1 (b) 所示, 与共聚物的质量比分别为 2% 和 4%。器件衬底为电导率 < 40 Ω/□ 的 ITO 导电玻璃, 使用前依次用去离子水、乙醇和丙酮进行超声清洗, 然后用氮气吹干。器件的功能层是采用旋涂的方法制备的, 背电极采用的是铝电极, 采用热蒸

发的方法, 真空度保持在 2×10^{-3} Pa 左右制备的。器件的有效面积为 2 mm × 2 mm。器件结构为: ITO/共聚物: DCJTb (2% 或 4%): PEO: Li⁺/Al。实验中的光致发光光谱和电致发光光谱是在 SPEX Fluorolig-3 荧光分光光度计上测得的。吸收光谱是由岛津 Shimadzu-UV 3101 吸收分光光度计测得的。实验中所有器件的发光特性都是在室温下和空气中测量的。

3 结果与讨论

共聚物 Poly [(BEHP-PPV)-co-(MEH-PPV)] 和小分子染料 DCJTb 都是单线态荧光发射材料, 如果二者之间存在能量传递, 必定是单线态到单线态之间的能量传递。无辐射能量传递通常可以分为库仑作用的 Förster 能量传递方式和交换作用的 Dexter 能量传递方式。由于 Förster 能量传递方式是通过库仑作用的长程传递方式, 因此, 在通常的掺杂体系是能量传递的主要方式, 在简单的两电子体系模型中, Förster 能量传递速率可以用下式表达^[13, 14]:

$$k_{\text{ET}}^{\text{dd}} = \frac{9\ 000 \ln \Gamma^2 \phi_{\text{D}}}{128 \pi^5 n^4 N_{\text{A}} \tau_{\text{D}} R^6} \int_0^{\infty} \frac{\bar{F}_{\text{D}}(\bar{\nu}) \varepsilon_{\text{A}}(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\bar{\nu}^4}$$

通过这个式子我们可以知道, 实现能量传递的一个必要条件是能量给体的发射光谱与能量受体的吸收光谱的重叠积分不为零, 既能量给体的发射光谱与能量受体的吸收光谱需要有交叠, 而且这种交叠越大, 能量传递速率就越大。图 2 给出了共聚物 Poly [(BEHP-PPV)-co-(MEH-PPV)] 的发射与 DCJTb 的吸收的归一化光谱, 从图中可以看出, DCJTb 的吸收光谱几乎完全覆盖了共聚物的

图 1 共聚物 Poly [(BEHP-PPV)-co-(MEH-PPV)] (a) 和 DCJTb (b) 的分子结构

Fig. 1 Molecular structures of Poly [(BEHP-PPV)-co-(MEH-PPV)] (a) and DCJTb (b)

图 2 共聚物 Poly [(BEHP-PPV)-co-(MEH-PPV)] 发射与 DCJTb 吸收的归一化光谱

Fig. 2 Normalized PL spectrum of Poly [(BEHP-PPV)-co-(MEH-PPV)] and absorption spectrum of DCJTb

发射光谱,可见,二者满足了进行有效的能量传递的条件。

图 3 是掺杂薄膜归一化的光致发光光谱。DCJT B 在共聚物中的掺杂质量分数分别为 2% 和 4%,激发光的波长选用共聚物 Poly[(BEHP-PPV)-co-(MEH-PPV)] 的激发峰 450 nm。在没有掺杂 DCJT B 时,薄膜的发光为共聚物的发光,峰值 563 nm 左右,而掺杂质量分数为 2% 和 4% 时,DCJT B 的发光成为主体,发光峰值分别为 588 nm 和 595 nm 左右,而共聚物的发光很不明显了。说明,虽然在制备 LEC 器件时加入了聚合物电解质 PEO 与离子导电盐 LiCF_3SO_3 ,但并没有明显地影响两个分子之间有效的能量传递过程。

图 3 不同 DCJT B 掺杂浓度的器件归一化光致发光光谱
Fig. 3 Normalized PL spectra of devices doped with DCJT B

电致发光的复合区域与光致发光不同:在光致发光时,复合区域是薄膜中被激发光照射到的整个区域;而电致发光中,LEC 器件是形成了一个 p-n 结,复合区域只在结区。图 4 是相应的电致发光归一化光谱,从图中可以看出,电致发光的情况与光致发光基本相同,在没有掺杂 DCJT B 的器件中,发光峰位于 550 nm 左右,与光致发光比较,略有蓝移。而掺杂了 2% 的器件的电致发光峰位于 580 nm 左右,掺杂质量分数为 4% 的器件

图 4 不同 DCJT B 掺杂浓度的器件归一化电致发光光谱
Fig. 4 Normalized EL spectra of devices doped with DCJT B

与电致发光光谱比掺杂质量分数为 2% 的器件略微红移。而二者均与未掺杂的情况一样,与光致发光比较,有几个纳米的蓝移。

光致发光的结果表明,在这个共聚物 LEC 器件中,掺杂了 DCJT B 之后,依然同我们以前的结果一样^[12],会发生能量传递。电致发光的结果表明,虽然复合区域只在结区,但是并没有影响共聚物与 DCJT B 之间的能量传递。

4 结 论

在结构为 ITO/Poly[(BEHP-PPV)-co-(MEH-PPV)]:DCJT B + PEO + $\text{LiCF}_3\text{SO}_3/\text{Al}$ 的 LEC 器件的中,共聚物 Poly[(BEHP-PPV)-co-(MEH-PPV)] 的发射光谱覆盖了 DCJT B 的吸收光谱,满足无辐射能量传递的要求。在光致发光光谱中,虽然激发光是共聚物的吸收峰 450 nm,但是发射光谱中,共聚物的发光却不明显,而以 DCJT B 的发射为主。说明二者之间的确有较高效率的能量传递。电致发光光谱与光致发光光谱类似,也以 DCJT B 的发射为主,光谱结果证实了在 LEC 器件中,依然存在能量传递。因此,LEC 器件与 OLED 器件一样,可以利用掺杂染料的方法,改变发射颜色。

参 考 文 献:

- [1] Burroughes J H, Bradley D C C, Brown A R, *et al.* Light-emitting diodes based on conjugated polymers [J]. *Nature*, 1990, **347**(6293):539-541.
- [2] Pei Q, Yu G, Zhang C, *et al.* Polymer light-emitting electrochemical cells [J]. *Science*, 1995, **269**(5227):1086-1088.
- [3] Pei Q B, Yang Y, Yu G, *et al.* Polymer light-emitting electrochemical cells: In situ formation of a light-emitting p-n junction [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**(16):3922-3929.
- [4] Dane J, Tracy C, Gao J. Direct observation of a frozen junction in polymer light-emitting electrochemical cells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(15):153509-1-3.

- [5] Dane J, Gao J. Imaging the degradation of polymer light-emitting devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(17):3905-3907.
- [6] Gao J, Yu G, Heeger A J. Polymer light-emitting electrochemical cells with frozen p-i-n junction [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(10):1293-1295.
- [7] Gao J, Li Y F, Yu G, *et al.* Polymer light-emitting electrochemical cells with frozen junctions [J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, **86**(8):4594-4599.
- [8] Gao J, Yu G, Heeger A J. Polymer p-i-n junction photovoltaic cells [J]. *Adv. Mater.*, 1998, **10**(9):692-695.
- [9] Corey Tracy, Jun Gao. Polymer bulk homojunction photonic devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(14):143502-1-3.
- [10] Tang C W, Van Slyke S A, Chen C H. Electroluminescence of doped organic thin films [J]. *J. Appl. Phys.*, 1989, **65**(9):3610-3612.
- [11] Kido J, Shionoya H, Nagai K. Single-layer white light-emitting organic electroluminescent devices based on dye-dispersed poly (N-vinylcarbazole) [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**(16):2281-2283.
- [12] Li Yangzhou, Teng Feng, Lei Yueqing, *et al.* Light-emitting properties of electrochemical cell(LEC) based on emitting material doped with DCJTb [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(3):425-428 (in Chinese).
- [13] Fan Meigong. *Principle of Photochemical and Photonics Materials Science* [M]. Beijing: Science Press 2001 (in Chinese).
- [14] Teng Feng, Hou Yanbing, Yin Shougen. *Organic Light-emitting Materials and Application* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006 (in Chinese).

Energy Transfer in Co-polymer Poly[(BEHP-PPV)-co-(MEH-PPV)] Doped DCJTb in LEC Device

TENG Feng, LI Yang-zhou

(Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University; Key Laboratory of Luminescence and
Optical Information Ministry of Education, Beijing 100044, China)

Abstract: It is a general method to vary emission color by doping dyes in OLED devices. The energy transfer from host to dyes is important process in blend system in OLED devices. In this paper, the spectra of the active layer based on co-polymer poly[(BEHP-PPV)-co-(MEH-PPV)] doped with DCJTb were studied in LEC devices. The structure of the device is ITO/poly[(BEHP-PPV)-co-(MEH-PPV)]: DCJTb + PEO + LiCF₃SO₃/Al. The photoluminescence (PL) spectrum of the co-polymer (peak at 550 nm) is almost cover the absorption spectrum of DCJTb completely, it is necessary for energy transfer from co-polymer to DCJTb. When the blend film was excited by the absorption peak of the co-polymer (450 nm), where there is no absorption of DCJTb, the PL spectra exhibit the emission properties of DCJTb mainly, and the electroluminescence (EL) spectra of the LEC device show similar properties as PL spectra. This result showed that the energy transfer between the co-polymer and DCJTb plays important roles in the active layer of LEC device.

Key words: energy transfer; LEC device; doping