文章编号：1000-7032(2010)03-0331-06

PVK 三线态激基复合物的发光及其受紫外光辐照的影响

孙　力[1,2]，邵喜斌[2]，钱　磊[1]，赵谡玲[1]
（1. 北京交通大学 光电子技术研究所，北京　100044；2. 京东方科技集团股份有限公司 中央研究院，北京　100016）

摘要： 用不同溶剂中的前驱物旋涂成 PVK 层，制备了 ITO/PEDOT: PSS/PVK/Ca: Al 器件，以及相同结构不同 PVK 分子量的器件。通过测试分析认为：器件的电致发光谱中 590 nm 波长处的发光峰来自于 PVK 三线态的激基复合物，并且发现其强度依赖于 PVK 的分子构型，即在 PVK 分子中相邻咔唑基团重叠程度。通过比较不同紫外辐照剂量后的 PVK 器件的发光，发现适度的 UV 辐照后的 PVK 分子构型中相邻咔唑基团处于全重叠的状态增加，在电致发光时会形成更多的三线态激子，因而提高了 PLED 器件的发光效率。

关　键　词： 聚合物电致发光二极管；电致发光；三线态
中图分类号： TN383.1　　**PACS：** 78.60.Fi　　**PACC：** 7860F　　**文献标识码：** A

1　引　　言

PVK 是一种空穴型非共轭聚合物（$\sim 10^{-5}$ $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$），而且也是一种常用的蓝色电致发光材料[1~3]。同时 PVK 具有很好成膜性，较高的玻璃化温度，因此在聚合物发光二极管中应用极其广泛。当利用 PVK 作为磷光染料的基质时，器件的效率相对于共轭聚合物为基质的发光二极管要高[4~7]。一方面，由于 PVK 的三线态能级相对较高（2.64 eV）；另一方面，也与非共轭的咔唑基团的不同分子构型对三线态激子的形成几率的影响有关。在 PVK 长链中，咔唑基团与烯烃主链侧接；相邻咔唑基团主要分为两种构型[8,9]：部分重叠和全重叠（如图 1 所示）。另外，由于 PVK 的发光主要来自于由相邻咔唑基团形成的单线态激基复合物（excimer），因此不同程度的分子构型有不同的发光峰位：由部分重叠的咔唑基团形成的激基复合物的发光在 380 nm，而全重叠的发光则在 420 nm。

最近，在基于 PVK 的电致发光器件中，经常可以在长波范围内发现一个位于 590 nm 的发射峰。由于这个发光峰通常出现在 PVK 和 BCP 的器件（双层结构或者混合结构）中，因此被认为是来源于 PVK/BCP 的复合物。另外，在吸收光谱中没有观测到这个发光，而且以前的工作中也没有在 PL 中得到这样一个发光，于是就认为它来自场致激基复合物（Electroplex）[10,11]。在本文工作中，对 590 nm 的长波发光的来源进行了深入的研究，并利用紫外光处理的方法增强了该发光的强度。此外将磷光染料 $Ir(ppy)_3$ 引入到紫外光处理后的 PVK 中，器件的亮度和效率都得到了不同程度的提高。

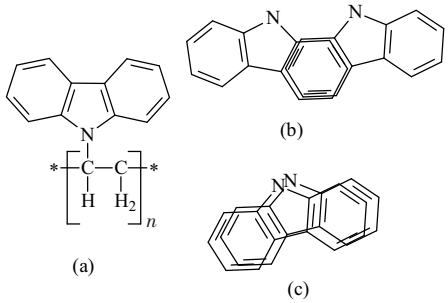

图 1　（a）PVK 的分子式，以及不同构型的相邻咔唑基团；（b）部分重叠；（c）完全重叠。

Fig. 1　（a）Molecular formula of PVK, and two different configuration of adjacent carbazolyls; （b）partly overlapped; （c）completely overlapped.

2　实　　验

本实验中制备了如下结构的电致发光器件：

收稿日期： 2009-07-11；**修订日期：** 2009-08-06
基金项目： 北京市优秀人才培养基金资助项目
作者简介： 孙力（1975 - ），男，云南安宁人，主要从事有机电致发光显示器件制造研发工作。
E-mail：lisun@bjtu.edu.cn，Tel：（010）64318888-6187

ITO/PEDOT: PSS/PVK/Ca: Al。具体步骤如下,将部分表面蚀刻掉ITO层的导电玻璃基片依次用去污粉,去离子水,丙酮和乙醇各超声清洗15 min,再用去离子水冲洗,用4N氮气吹干,在真空烘箱中150 ℃干燥1 h,取出放入干燥箱中储存备用,在使用前,用紫外臭氧装置处理15 min。将PEDOT: PSS层旋涂到ITO衬底上,厚度30 nm,然后在真空烘箱中180 ℃下聚合15 min,并去除有机膜内残留的水。将浓度为10 mg/mL的PVK(分子量分别为90 000和1 100 000)溶液旋涂在PEDOT: PSS层上。所选用的溶剂根据不同的实验目的和设计,分别为氯仿和氯苯。所得到的PVK膜,厚度约100 nm,在真空烘箱中180 ℃聚合60 min。掺杂$Ir(ppy)_3$的PVK层也采用相同的方法制成。为比较紫外辐照的影响,先将PVK溶液用365 nm的紫外光辐照不同的时间,然后再按照上述的过程制膜。在掺杂的器件中,先将PVK溶液用紫外辐照,然后再掺杂旋涂成膜。所用的激发光源,紫外辐照功率为27.4 mW/cm^2。最后再通过真空热蒸镀制备Ca/Al电极,厚度分别为5 nm和200 nm。利用预先刻蚀好的ITO电极,以及在蒸镀电极时,使用金属掩膜,将发光面积限制在约3 mm × 3 mm。电致发光光谱由Ocean Optics光谱仪测量;亮度-电流-电压特性是在配备了Newport 1835-C光探测仪与Keithley 2400数字源表的自建系统上测得。所有的测量都是在室温,大气环境下进行的。

3 结果与讨论

图2是单发光层EL器件ITO/PEDOT: PSS/PVK/CaAl的吸收、光致发光和电致发光光谱。从电致发光谱中可以看到,除了410 nm左右的单线态激基复合物的发光外,在长波端有一个峰值位于590 nm的发光。对这590 nm发光的来源,有着不同的解释,其中包括聚集态、场致激基复合物等[10~14]。普遍比较接受的是场致激基复合物,即电场作用下不同分子之间的交叉复合过程。因为这种特殊的发光现象仅存在于电场作用下,为了与通常的激基复合物区分开来,所以被称为场致激基复合物。尽管我们未在吸收光谱中观测到590 nm附近有任何峰位存在,也就是说这样一个长波光应该不是来源于基态的聚集态发光,然而却在光激发下观测到了590 nm的弱峰。这样一

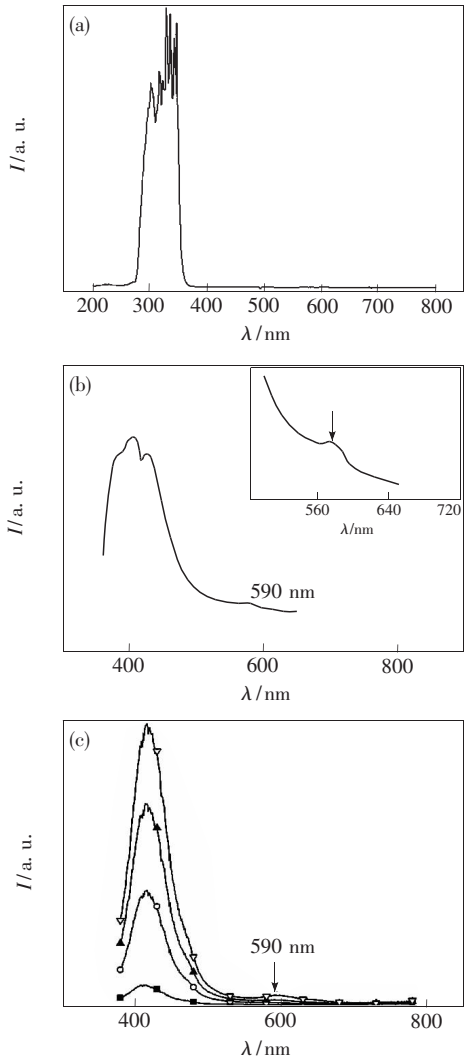

图2 PVK薄膜的(a)吸收;(b)光致发光;(c)电致发光光谱。

Fig. 2 (a) Absoprtion; (b) photoluminescence; (c) electroluminescence spectra of PVK film.

个结果表明590 nm的发光不可能是来源于场致激基复合物。

为了探究这个发光峰的真正来源,我们利用不同分子量的PVK和不同溶剂来制备电致发光器件。590 nm发光峰的相对发光强度和峰位随着PVK分子量的不同或者所用的溶剂不同而变化。我们知道聚合物的发光特性受其分子构型和形貌的影响很大,因此通过改变其分子量或者所用的溶剂可改变并优化其发光峰位和强度。如图3所示,590 nm的发光在分子量大的时候红移,且相对强度增强;另一个方面,咔唑基团更舒展的氯苯溶液所制备的PVK薄膜中发光蓝移,但同时发光的相对强度减弱。这样的实验现象也证明了

590 nm 的发光不是来源于杂质，应该是由分子构型决定的。另外，590 nm 的发光寿命长达 9 μs[15]。这些实验数据都表明 590 nm 的发光不但与分子构型相关，而且应该是来源于长寿命的三线态。PVK 的三线态基态的能级约为 2.6 eV，可排除该发光来源于三线态的基态发射。基于下面的分析，我们认为该发射峰应该来源于 PVK 三线态的激基复合物。

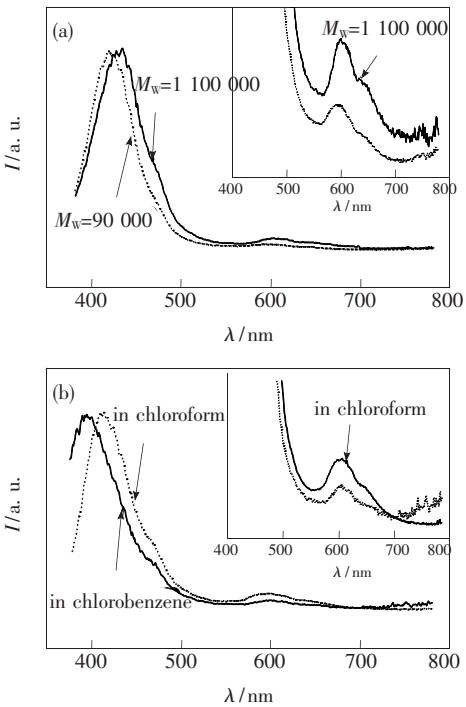

图 3　(a)不同分子量的 PVK 的电致发光光谱（M_W = 90 000和 M_W = 1 100 000）；(b)利用不同溶剂中的 PVK 所制备器件的电致发光光谱（氯仿和氯苯），所用电压均为 10 V。

Fig. 3　(a) EL spectra of PVK with different molecular weight; (b) at 10 V bias, EL spectra of the devices made from PVK dissolved in chloroform and chlorobenzene, respectively.

PVK 是一种很特殊的非共轭聚合物，发光主要来源于相邻咔唑基团的单线态的激基复合物，其能量取决于咔唑环的不同重叠状态。当相邻咔唑基团完全重叠时，发光峰位在 410 nm，而半重叠情况下的发光为 380 nm（溶液中）。另外，对于聚合物来说，一般我们很难观察到三线态的发光，因为是自旋禁阻的，但是在某些情况下，由于微扰的产生情况会有所变化。比如重金属的加入，又或者本文中提到的分子构型的变化。而且三线态和单线态激子的形成几率也会受到分子构型的影响。一般来讲，根据自旋选择定则，三线态的形成几率大概为单线态的 3 倍。但是这种比例关系却经常因为其他因素的存在而产生波动。比如共轭度的大小，分子结构的刚性度等等。对于 PVK 来说，相邻咔唑基团为全重叠分子构型时，基团间距很小，载流子为离域的，交换能降低，所以系间串越几率增大，三线态激子形成几率增加[16]；全重叠构型时载流子分离态时的能量和最低单线态/三线态的能量差很小，增加了三线态的形成几率[16]；全重叠时，激子更容易解离，而且由于单线态激子束缚能相对较小，其解离几率比三线态大得多。而重新形成的激子中，三线态为单线态的 3 倍[17~19]。这些因素都造成了全重叠构型时，三线态激子的形成几率增大。上述的分析表明：PVK 的发光特性与它的分子构型密切相关，当相邻咔唑基团为全重叠时，出现了 590 nm 的三线态激基复合物的发光。

图 4(a)是 UV 光照不同时间后的 PVK 电致发光光谱。先将 PVK 的氯仿溶液进行紫外曝光，然后再旋涂成膜。一般来说紫外辐照下，聚合物会同时发生不同的光物理或者光化学反应，比如光致构型的改变，光裂解，光聚合，或者光化合。而对于氯仿溶液来说，其氯离子亦可以与 PVK 发生光化学反应。这些都可能对 PVK 的发光造成影响，尤其是氯离子其原子序数(Z)为 17，远大于 PVK 中碳，氮和氧的原子序数(Z)。由于自旋-轨道耦合(SOC)的程度正比于原子序数(Z)的四次方[20]，因此氯离子的引入也可以增加三线态的辐射强度。但是由于光化学的分析很复杂，远超过本文的论述范围，因此我们的讨论仅限于分子构型的影响。从光谱中可以看到随着光照时间的增加。三线态激基复合物的相对发光强度增强，表明全重叠的咔唑基团构型增多。这一点也可以从电流-电压曲线中得到证明[如图 4(b)]。因为，PVK 的载流子传输能力也与其分子构型有关：完全重叠时，分子内的电荷传递有效，但此时分子间的传递受制；而半重叠时的情况恰恰相反。由于导电聚合物的载流子传递能力主要由分子间的传递决定，因此半重叠时，反而有更大的载流子迁移率。也就是说光照后，电流应该减小，这与我们的实验结果相符。图 4(b)中在启亮电压之前，电流-电压的曲线并未出现明显的规律，有待进一步研究。

对于磷光掺杂型的有机发光二极管来说，寻

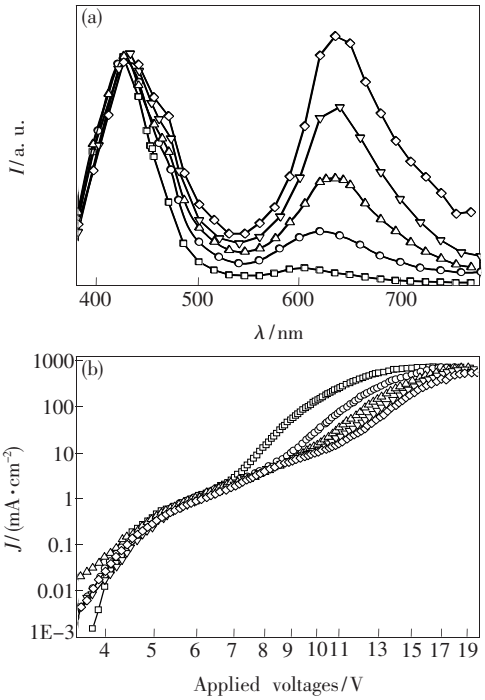

图4 (a)不同光照时间后的PVK的电致发光光谱:(■)0 s,(○)30 s,(▲)60 s,(▼)120 s,(◆)180 s,所加电压均为10 V;(b)不同光照时间后的PVK的电流-电压曲线。

Fig. 4 (a) EL spectra under 10 V bias and (b) current-voltage characteristic of PVK device after UV irradiating for (■) 0 s, (○)30 s, (▲) 60 s, (▼) 120 s, (◆) 180 s.

找合适的基质十分困难。尽管理论上此类器件的内量子效率可达到100%,但实际上对于使用共轭聚合物作为基质的器件来说,其性能反而不如使用非共轭的PVK好。其中的原因,一方面是由于高共轭聚合物的激子交换能很大,导致较大的单线态-三线态能级差,减少了三线态跃迁的形成,同时也由于低的三线态能级使其不适合作基质材料,尤其是作为蓝色磷光的基质材料。由于PVK的三线态激基复合物发光强度随着紫外光照而增强,也就是说三线态的形成几率增大。因此,我们利用这种紫外光照后的PVK作为磷光染料的基质,有望提高器件的性能。尽管依然存在激基复合物的低能发光,但是因为有更多的三线态激子形成,因此也可增大多磷光染料之间的能量传递。用前述相同的方法制备了0.1% $Ir(ppy)_3$掺杂的器件,图5给出了经不同紫外光照时间的PVK作为基质时,磷光器件发光效率-电流曲线,和辐照主体的时间与器件电致发光效率的关系。从图中可以看到,与未光照的器件相比,发光效率从9.2 cd/A提高到了12.7 cd/A(1 s光照后的PVK)。随着光照时间的增加,器件性能开始衰减。这可能是由于更低的载流子传输能力造成的。因此适当的紫外辐照PVK主体,有利于提高磷光器件的发光效率。

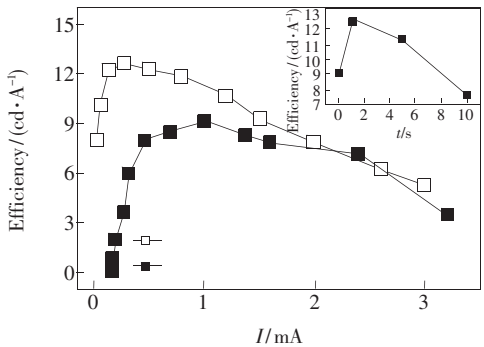

图5 掺杂$Ir(ppy)_3$的PVK器件效率与电流的关系,插图为器件效率与光照时间的关系。

Fig. 5 Luminance efficiency-current characteristic of PVK: $Ir(ppy)_3$ under UV irradiating for different time. Inset: luminance efficiency-UV irradiating time characteristic of the same device.

4 结 论

论证了PVK光谱中590 nm发光的来源——三线态的激基复合物。其发光强度依赖于PVK的分子构型。全重叠的相邻咔唑基团会形成更多的三线态激子。另外,我们发现UV光照后的PVK分子构型更多以全重叠的状态存在。而进一步利用光照后的PVK作为磷光材料的基质时,发光效率有了极大的提高,但更多光照时间却使器件性能下降。

参 考 文 献:

[1] Dantes de Morais T, Chaput F, Lahill K, *et al.* Hybrid organic-inorganic light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 1999, **11**(2):107-112.

[2] 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.

[3] Qian L, Zhang T, Wang Y S, *et al.* Influence of dehydrated nanotubed titanic acid on polymer light-emitting diodes with phosphorescent dye [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(1):013510-1-3.

[4] Gross M, Nuller D C, Nothofer H G, *et al.* Improving the performance of doped π-conjugated polymers for use in organic light-emitting diodes [J]. *Nature*, 2000, **405**(6787):661-665.

[5] Ma T, Yu J S, Li L, *et al.* Characterization of organic light-emitting devices based on NPB doped in poly(N-vinylcarbazole) matrix [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(5):809-814 (in Chinese).

[6] Chen F C, Yang Y, Thompson M E, *et al.* High-performance polymer light-emitting diodes doped with a red phosphorescent iridium complex [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(13):2308-2310.

[7] Vach K M, Tang C W. Light-emitting diodes based on phosphorescent guest/polymeric host systems [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, **92**(2):3447-3453.

[8] Johnson G E. Emission properties of vinylcarbazole polymers [J]. *J. Chem. Phys.*, 1975, **62**(12):4697-4709.

[9] Sainte Claire de P. Molecular simulation of excimer fluorescence in polystyrene and poly(vinylcarbazole) [J]. *J. Phys. Chem.* B, 2006, **110**(14):7334-7343.

[10] Wang Y M, Teng F, Xu Z, *et al.* White emission via electroplex formation at poly(N-vinylcarbazole)/2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline interface [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2004, **236**(1-4):251-255.

[11] Gebler D D, Wang Y Z, Blatchford J M, *et al.* Exciplex emission in bilayer polymer light-emitting devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(13):1644-1646.

[12] Hu B, Yang Z, Karasz F E. Electroluminescence of pure poly(N-vinylcarbazole) and its blends with a multiblock copolymer [J]. *J. Appl. Phys.*, 1994, **76**(4):2419-2422.

[13] Chao C L, Chen S A. White light emission from exciplex in a bilayer device with two blue light-emitting polymers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(4):426-428.

[14] Kalinowski J. Electroluminescence in organics [J]. *J. Phys.* D: *Appl. Phys.*, 1999, **32**(24):R179-R250.

[15] Qian L, Bera D, Holloway P H. Electrophosphorescence from triplet excimers in poly-(N-vinylcarbazole) [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(10):103511-1-3.

[16] Beljonne D, Ye A, Shuai Z, *et al.* Chain-length dependence of singlet and triplet exciton formation rates in organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2004, **14**(7):684-692.

[17] Gao K, Liu X J, Liu D S, *et al.* Charge carrier generation through reexcitations of an exciton in poly(p-phenylene vinylene) molecules [J]. *Phys. Rev.* B, 2007, **75**(20):205412-1-6.

[18] Rothe C, King S M, Monkman A P. Electric-field-induced singlet and triplet exciton quenching in films of the conjugated polymer polyspirobifluorene [J]. *Phys. Rev.* B, 2005, **72**(8):085220-1-7.

[19] Bössler H, Arkhipov V I, Emelianova E V, *et al.* Excitons in π-conjugated polymers [J]. *Synth. Metal.*, 2003, **135-136**:377-382.

[20] Potter R J. *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials* [M]. Edited by Yersin H, Weinheim Germany: Wiley-VCH, 2008, 109.

Emission of Electroplex in PVK and Its Properties under UV Irradiation

SUN Li[1,2], SHAO Xi-bin[2], QIAN Lei[1], ZHAO Su-ling[1]

(1. *Optoelectronic Technology Institute*, *Beijing Jiaotong University*, *Beijing* 100044, *China*;
2. *Central Research Institute*, *BOE Technology Group Co. Ltd*, *Beijing* 100016, *China*)

Abstract: Polymer light-emitting devices(PLED) with the structure as ITO/PEDOT: PSS/PVK/Ca: Al were fabricated by spincoating PVK precursor dissolved in different solvent as emitting layer. Meanwhile, those with same structure and varied PVK molecular weight were prepared. In experiment, the peak at 590 nm was found

in EL spectra and was assigned to triplet excimer in PVK layer. The intensity of the peak is depend on molecular configuration of PVK, that is on what extent the adjacent carbazole groups overlap in PVK molecule. It was found that the number of the state, that adjacent carbazole groups are completely overlapped increases in PVK molecula after proper UV irradiating. Under this condition, more triplet excitons could are generated and luminance efficiency is improved.

Key words: PLED; EL; triplet

CLC number: TN383.1 **PACS**: 78.60.Fi **PACC**: 7860F **Document code**: A

Received date: 2009-07-11

EI 简介

《工程索引》(The Engineering Index,简称 EI)创刊于 1884 年,是美国工程信息公司(Engineering information Inc.)出版的著名工程技术类综合性检索工具。EI 每月出版 1 期,文摘 1.3 万至 1.4 万条;每期附有主题索引与作者索引;每年还另外出版年卷本和年度索引,年度索引还增加了作者单位索引。出版形式有印刷版(期刊形式)、电子版(磁带)及缩微胶片。EI 选用世界上工程技术类几十个国家和地区 15 个语种的 3 500 余种期刊和 1 000 余种会议录、科技报告、标准、图书等出版物。年报道文献量 16 万余条。收录文献几乎涉及工程技术各个领域。例如:动力、电工、电子、自动控制、矿冶、金属工艺、机械制造、土建、水利等。它具有综合性强、资料来源广、地理覆盖面广、报道量大、报道质量高、权威性强等特点。

EI Compendex 是全世界最早的工程文摘来源。EI Compendex 数据库每年新增的 50 万条文摘索引信息分别来自 5 100 种工程期刊、会议文集和技术报告。EI Compendex 收录的文献涵盖了所有的工程领域,其中大约 22% 为会议文献,90% 的文献语种是英文。

EI 公司在 1992 年开始收录中国期刊。1998 年 EI 在清华大学图书馆建立了 EI 中国镜像站。

2009 年以前,EI 把它收录的论文分为两个档次。

1. EI Compendex 标引文摘(也称核心数据)。它收录论文的题录、摘要,并以主题词、分类号进行标引深加工。有没有主题词和分类号是判断论文,是否被 EI 正式收录的唯一标志。

2. EI Page One 题录(也称非核心数据)。主要以题录形式报道。有的也带有摘要,但未进行深加工,没有主题词和分类号。所以 Page One 带有文摘不一定算做正式进入 EI。

EI Compendex 数据库从 2009 年 1 月起,所收录的中国期刊数据不再分核心数据和非核心数据。

EI 对稿件内容和学术水平的要求

1. 具有较高的学术水平的工程论文,包括的学科有:
   机械工程、机电工程、船舶工程、制造技术等;
   矿业、冶金、材料工程、金属材料、有色金属、陶瓷、塑料及聚合物工程等;
   土木工程、建筑工程、结构工程、海洋工程、水利工程等;
   电气工程、电厂、电子工程、通讯、自动控制、计算机、计算技术、软件、航空航天技术等;
   化学工程、石油化工、燃烧技术、生物技术、轻工纺织、食品工业;
   工程管理。
2. 国家自然科学基金资助项目、科技攻关项目、“八六三”高技术项目等。
3. 论文达到国际先进水平,成果有创新。

EI 不收录纯基础理论方面的论文。