

PVK/BCP 体系电致激基复合物的研究

滕 枫, 王元敏, 徐 征, 王永生

北京交通大学光电子技术研究所, 信息存储、显示与材料部级开放实验室, 北京 100044

摘 要 在 PVK/BCP 双层电致发光器件中发现了电致激基复合物的发光, 器件的光谱中, 除了有与光致发光相同的发光峰, 在长波方向还有一个新的发光峰, 该发光峰就是电致激基复合物的发光, 发光来源于 BCP 的激发态向 PVK 基态的跃迁。PVK:BCP 混合型器件由于复合区域扩展, BCP 分子可以与 PVK 充分接触, 因此电致激基复合物的发光更强。不论是在双层器件还是在混合型器件中, 随驱动电压的增加, 电致激基复合物的发光都会增强, 而混合型器件更加明显, 当电压比较高时, 器件只有电致激基复合物的发光了, 而没有本征发光。

主题词 电致激基复合物; 有机电致发光; 混合型器件

中图分类号: O469 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2005)05-0669-03

引 言

有机电致发光由于其自身的优点, 在显示领域具有很广泛的应用前景, 因而成为目前发光学的研究热点^[1-3]。国内在该领域的研究也有巨大投入, 并取得一些具有特色的结果^[4-6]。有机材料中的光物理过程对有机电致发光起因的研究具有重要意义。在有机材料中, 激基复合物是重要的光物理和光化学现象, 常见的有复合物(Aggregate)和缔合物(包括 Excimer 和 Exciplex)。随着有机材料电致发光的研究, 还发现了一种比较少见的, 类似类激基复合物的发光现象, 称为电致激基复合物(包括 Electromer 和 Electroplex), 它是由电子传输材料最低空轨道(LUMO)上的电子和空穴传输材料最高占有轨道(HOMO)上的空穴交叉跃迁形成。若交叉跃迁发生在不同材料之间, 称为 Electroplex; 若是同种材料, 称为 Electromer。

Kalinowski^[7]等人报道了基于 TAPC 分子的 Electromer。TAPC 分子主要由两个 TTA 基团组成, 由该材料制备的电致发光器件的光致发光光谱(PL)与电致发光光谱(EL)有很大差别。在稀溶液中, 分子之间的相互作用非常小, 所以其 PL 谱就是分子的本征发射, 峰值位置在 370 nm 处; 其薄膜的 PL 谱中, 不仅有 370 nm 的本征发射峰, 还有位于 450 nm 左右 Excimer 的发光峰; 而 EL 谱则与 PL 谱完全不同, 只有一个位于 580 nm 的发射峰, 该文章的作者认为这个发射峰来源于不同 TAPC 分子 TTA 基团之间电子和空穴的交叉复

合跃迁, 并把这种比较特别的激发态定义为 Electromer。

Feng^[8]等人在 NPB 和(dppy)BF 组成的双层电致发光器件中观察到了 Electroplex 发射, 而且发现其发射强度随电压的增加而增强, 如果在器件中加入 AlQ 层, 会进一步增强 Electroplex 发射。该报道的作者认为这是由于 AlQ 层的加入引起了载流子的重新分布。由于 Electroplex 提供了长波发射, 通过器件 ITO/NPB/(dppy)BF/LiF/Al 得到了很好的白光, 22 V 时亮度达到 $2\ 000\ \text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

此外 Cao^[9]等人在 AlQ 和 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ 的双层器件中发现了 Electroplex 发射; Kalinowski^[10]在 Polycarbonate 和 Anthracene 的混合体系中发现了 Electromer 的发光等。通过分析这些文献报道, 可以总结出电致激基复合物的产生条件: (1) 材料本身一般具有平面芳香环结构, 这一点与产生激基复合物的条件相似; (2) 两种材料的最低空轨道(LUMO)之间能量差别较大, 如果二者的差别很小, 就很容易形成激基复合(缔合)物; (3) 仅在电激发的条件下出现, 而在光激发时则无效。所以, 在实验上一般用采用电致发光谱(EL)与光致发光谱(PL)比较来区分电致激基复合物和激基复合(缔合)物。

我们则在 PVK/BCP 体系中发现了电致激基复合物的发光现象, 并针对这一现象进行了一系列的研究。

1 实 验

实验中用的有机材料结构式见图 1, 制备器件用的 ITO

收稿日期: 2004-12-27, 修订日期: 2005-04-20

基金项目: 国家重点基础研究发展计划("973"计划)(2003CB314707); 国家自然科学基金(NSFC): (90301004, 10434030, 10374001); 北京市科技新星计划(2004B10)资助项目

作者简介: 滕 枫, 1969 年生, 北京交通大学教师

导电玻璃的方块电阻为 $60 \Omega/\square$ ，并事先用去离子水清洗干净。器件中，聚合物层是利用旋涂的方法制备的，小分子 Alq_3 层及 LiF 层是用热蒸发的方法制备的，热蒸发镀膜的真空气度大约为 5×10^{-4} Pa。电致发光与光致发光光谱是由 SPEX 公司的 Fluorolog-3 型荧光分光光度计测量的，亮度及色坐标是由 PR-650 型亮度计测量的。

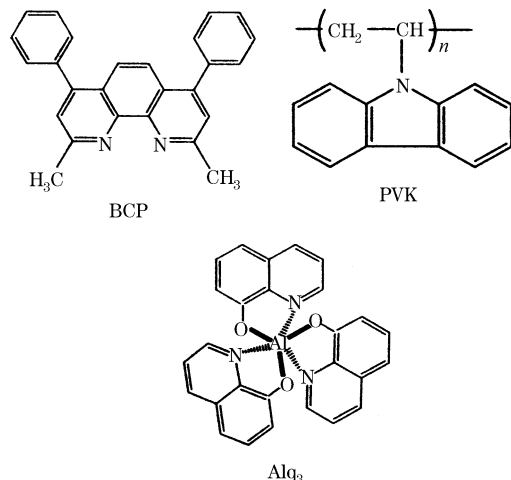


Fig. 1 Chemical structures of BCP, PVK and Alq_3

2 结果与讨论

在结构为 ITO/PVK/BCP/Al 的器件中，通过比较其光致发光与电致发光光谱(见图 2)，我们可以发现，在电致发光光谱中，多了一个位于 595 nm 附近的发光峰。PVK 与 BCP 的发光峰分别位于 420 和 390 nm 处。很明显，这个新的发光峰只在电致发光中出现，而在光致发光中并不存在，这与文献报道的电致激基复合物的特点吻合^[1-4]。图 3 是 PVK/BCP 双层器件的能级结构图，二者的 LUMO 轨道能级相差 1.2 eV，这么大的差异，使二者很难形成激基复合物，而 BCP 的 LUMO 轨道能级与 PVK 的 HOMO 轨道能级差比较小，这样，就很容易发生 BCP 分子的 LUMO 轨道上的电子向 PVK 的 HOMO 轨道跃迁，而发射能量比较小的光子。而这种跃迁，需要克服电子从 BCP 分子向 PVK 分子隧穿的

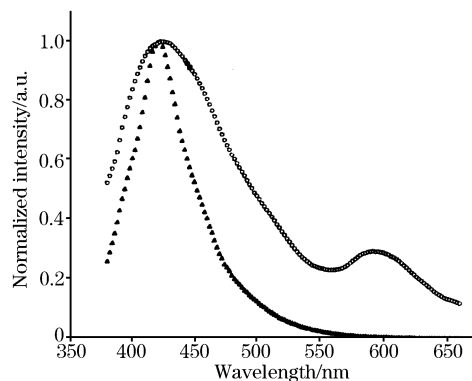


Fig. 2 Normalized PL (excited at 343 nm) and EL of device ITO/PVK/BCP/Al
▲, PL; ○, EL

势垒，因而在光致发光中很难观察到，而在电致发光中，由于电场的作用，可以协助电子从 BCP 分子向 PVK 分子中隧穿。在电场下，电子隧穿势垒的情况可以用下面公式描述：

$$\text{Rate}_T \propto E \exp \left\{ -\frac{\pi^2}{h} (2mE_R)^{1/2} \left[\frac{E_R}{qE} \right] \right\}$$

从公式里可以看出，在高电场下，这种隧穿要容易得多，而在没有电场时，很难发生。因而发光来源于 PVK/BCP 界面处，电子从 BCP 的激发态能级(LUMO)向 PVK 基态能级(HOMO)上的跃迁。在实验上，我们也观察到，随电压的增加，该器件的 595 nm 处的发光峰的强度也相对增加。

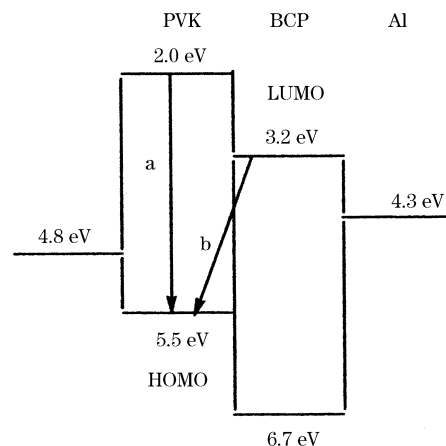


Fig. 3 Energy level diagram of the device ITO/PVK/BCP/Al

由于发光是来源于电子在 BCP 激发态与 PVK 基态之间的跃迁，而在 ITO/PVK/BCP/Al 双层结构器件中，只有界面附近的分子对发光有贡献。为增加电子与空穴复合区域的宽度，我们以 PVK 与 BCP 混合层为发光层，制备了混合型器件，器件结构为：ITO/PEDOT : PSS/PVK : BCP(1 : 1)/Al，其中 PEDOT : PSS 层为阳极修饰层。图 4 是器件的光致发光及电致发光的归一化光谱，从图中可以看出，在电致发光中，的确有比较强的电致激基复合物的发光。与 PVK/BCP 双层器件比较(见图 2)，混合型器件的电致激基复合物的发射强度有明显增强。这是因为在混合器件中，PVK 的发色团与 BCP 分子可以充分接触，因而复合区域比双层器件

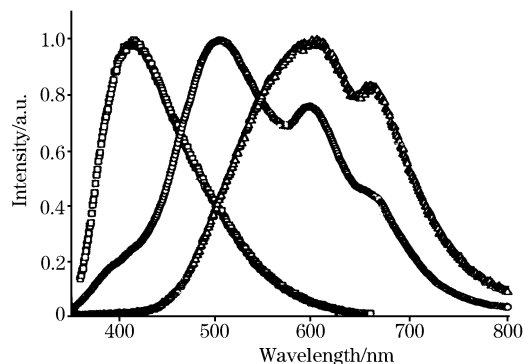


Fig. 4 PL and EL (at 14 V and 40 V) spectra of blend device ITO/PEDOT : PSS/PVK : BCP(1 : 1)/Al
□, PL; ○, EL(14 V); △, EL(40 V)

增大。此外,在混合器件中,随电压的增加,电致激基复合物的发光相对增强,整个发射谱向长波方向移动,这一结果与双层器件的趋势相同。随电压增加,器件中的电场强度增加,因而提高了电子在 BCP 分子与 PVK 之间的隧穿几率。图中给出的是 14 V 和 40 V 时的两个光谱,我们可以发现,在 14 V 时,还有 420 nm 的 PVK 的发光,而到驱动电压为 40 V 时,光谱中就只有电致激基复合物的发光了。

光,发光来源于 BCP 的激发态(LUMO)电子到 PVK 基态(HOMO)能级上的跃迁。该发光与材料的本征发光不同,只出现在电致发光中,而光致发光中没有发现。另外,电致激基复合物的发光随驱动电压的增加而相对增强。在 PVK/BCP 双层器件中,复合区域在界面处,而混合器件的复合区域得到扩展,因而电致激基复合物的发光也更强。

3 结 论

我们在 PVK/BCP 体系中发现了电致激基复合物的发

参 考 文 献

- [1] Tang C W, Van Slyke S A. Appl. Phys. Lett., 1987, 51(12): 913.
- [2] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R et al. Nature, 1990, 347(6293): 539.
- [3] Baldo M A, Thompson M E, Forrest S R. Nature, 2000, 403(39): 750.
- [4] LIU Jun-feng, TENG Feng, XU Zheng, HOU Yan-bing, LI Yong, XU Yi-zhuang, WU Jin-guang(刘峻峰,滕枫,徐征,侯延冰,李勇,徐怡庄,吴瑾光). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2004, 24(5): 519.
- [5] YANG Sheng-yi, WANG Zhen-jia, XU Xu-rong, ZHANG LI, YANG Zhan-lan, WU Jin-guang(杨盛谊,王振家,徐叙璐,张莉,杨展澜,吴瑾光). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2000, 20(6): 872.
- [6] SUN Bo, ZHAO Ying, XU Duan-fu et al(孙波,赵营,徐端夫等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 1997, 17(2): 25.
- [7] Kalinowski J, Giro G, Cocchi M et al. Appl. Phys. Lett., 2000, 76(17): 2352.
- [8] Feng J, Li F, Gao W B, Liu S Y. Appl. Phys. Lett., 2001, 78 (25): 3947.
- [9] Cao H, Gao X, Huang C H. Appl. Surf. Sci., 2000, 161: 443.
- [10] Kalinowski J, Giro G, Cocchi M et al. Chem. Phys., 2002, 277: 387.

The Study of Electroplex Emission Based on PVK/BCP

TENG Feng, WANG Yuan-min, XU Zheng, WANG Yong-sheng

Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Key Laboratory for Information Storage, Displays and Materials, Beijing 100044, China

Abstract Electroplex emission based on poly(N-vinylcarbazole) (PVK) and 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP) has been studied. A emission peak at 595 nm was observed in EL spectrum but not in PL spectra in the devices. The emission originates from the transition between the excited state of BCP and the ground state of PVK. Because of the increase of emission zone, the device of PVK : BCP blend exhibited stronger electroplex emission. The emission of electronplex was enhanced for both of PVK/BCP double layer device and PVK : BCP blend device, and it is stronger for blend devices. At higher drive voltage, only electroplex emission was observed in the blend device.

Keywords Electroplex; Organic; Electroluminescence; Blend devices

(Received Dec. 27, 2004; accepted Apr. 20, 2005)