

摘 要

有机电致发光以其卓越的性能正受到越来越多的关注，目前为止，在基础研究领域和应用领域都取得了巨大的进展。但是在发光效率、能量转移、材料结构与性能的关系等多个方面还存在很多问题值得研究。本文围绕着聚合物红色磷光三线态发射和绿光发射进行了一些基础性探索，研究结果如下：

1. 以 N-咔唑取代卟啉铂(6CPt)为客体，PFO (poss) 为主体，掺入电子传输材料 PBD，制备了最大外量子效率高达 5.6% 的红色磷光发射器件。

2. 通过 PL 光谱、EL 光谱、PL 效率及 EL 效率分析了 PBD 在共混膜中的作用，发现所掺入的 PBD 除了能够起到传输电子的作用外，还能够促进能量从主体到客体的转移。

3. 系统研究了芴和苯并噻二唑二元共聚物的光物理特性和电致发光特性，找出了二元共聚物中芴和苯并噻二唑的最佳比例。针对每种材料效率偏低的现象，设计了不同的阳极缓冲层和阴极，提高了器件的工作效率，并且降低了工作电压。

4. 分析了三元共聚物和二元共聚物性能的光物理性能及电致发光性能的差异，从结构上指出三元共聚物较二元共聚物性能未有较大提高可能是因为第三单体的引入破坏了二元共聚物性能最优时芴和苯并噻二唑 85: 15 的比例关系。

5. 全面探索了热处理的方法对以三元共聚物 P38 为发光材料的器件的性能，找到了最佳热处理方案：先对 PEDOT 于 200° C 热处理，然后于 180° C 对 Polymer 进行热处理，最后在蒸镀完电极后对器件于 100° C 进行热处理。器件的效率由原本的 0.97% 提高至 2.11%。

6. 依据三元共聚物 P38 的特性，设计了 P38 和蓝光材料 PFO 的共混体系，制备出高效的聚合物绿光发射器件。当 P38 与蓝光材料 PFO 比分为 1: 19 时，器件性能最优，在发射亮度为 171.8cd/m² 时，器件最大外量子效率高达 5.48%。

关键词：卟啉铂 PBD 芴 苯并噻二唑

Abstract

The Polymer Light-emitting diode is gaining more and more scientists' interesting for it's excellent character. Until now many progresses have been made in both basic research and applied research. But there are still many problems about device efficiency, energy transfer, the relation of material structure and device performance and so on. Some preliminary work has been done from these views. Here are the main achievements:

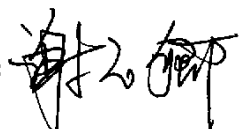
1. High-efficiency red polymer phosphorescent light-emitting diodes (PLEDs) have been fabricated based on czrbazole substituted porphyrin platinum (6CPt) complex and PBD doped into PFO (poss) . The best external quantum efficiency of 5.68% has been achieved.
2. The effect of PBD on the device performance was analyzed through PL spectra, EL spectra, PL efficiency and EL efficiency. We found out that PBD improves energy transfer of excitons from host PFO to guest triplet complex 6CPt.
3. Photophysics and electroluminent characteristics of binary copolymer based on fluorene and benzothiadiazole were studied systemactically. By choosing different cathode and anode, significant improvement in EL efficiency was achieved, the operating voltage was lowered too.
4. The different performance of binary copolymer and triple-copolymer was studied. The proportion of fluorine and benzothiadiazole was broken by introducing the third comonomer, this may lead to no obvious improvement in performance of triple-copolymer.
5. The effect of different anneal way was studied. By annealing the PEDOT at 200° C, annealing the polymer at 180° C and annealing the device at 100° C after the cathode was evaporated, the best device performance was achieved. The maximal EL quantum efficiency was improved from 0.97% to 2.11%.
6. In view of the character of P38, an effective blends series of P38 and PFO was designed. When the ration of P38 and PFO was 1:19, the maximal EL quantum efficiency reaches 5.48% with the brightness was 171.8cd/m².

Keywords: 6CPt PBD fluorine benzothiadiazole

华南理工大学

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名： 日期：2005年6月15日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权华南理工大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密☐，在____年解密后适用本授权书。

本学位论文属于

不保密☒。

(请在以上相应方框内打“√”)

作者签名： 日期：2005年6月17日

导师签名： 日期：2005年6月20日

第一章 绪论

电子显示器 (Electronic Display Device) 是人和机器之间的媒介物, 是从各种机器 (装置) 上产生的各种情报信息通过视觉传递给人们的电子器件, 它在人和机器 (装置) 之间担负着桥梁作用。在当今信息日益发达的社会, 电子显示器的重要性显得更加突出。第一代阴极射线管 (CRT) 和第二代液晶显示器 (LCD) 虽然占据显示市场的绝大部分, 但是 CRT 显示器存在体积大、功耗大、笨重不便携带等缺陷, LCD 显示器与 CRT 显示器相比, 虽然更加轻便但是却存在响应速度慢、被动发光、低温不能使用等缺陷。有机显示器件 (OLED) 因为具有主动发光、亮度高、轻、薄、对比度好、无角度依赖性, 低功耗, 低工作电压, 响应速度快等诸多特点, 已经受到产业界的诸多关注, 并将成为下一代显示市场的一颗璀璨的明星。

1.1 有机电致发光的发展概况

1963 年, Pope 等人用蒽单晶制备了有机电致发光器件^[1]。但是由于单晶厚度太厚, 达到 10—20 μm , 驱动电压要高达 400V 才能看到微弱的蓝光, 所以没有引起过多的关注。随后用萘单晶、苊单晶、四并苯单晶对三联苯片晶等晶体, 采用不同的阴极材料和掺杂, 在 100—800 V 驱动电压下获得了量子效率高达 5% 的分子晶体电致发光。但是由于驱动电压太高, 实用意义不大。1982 年 Vincett 小组^[2]采用真空蒸发法制备 0.6 μm 蒽沉积膜, 将工作电压降至 30 V 以内, 但是由于薄膜的质量不好, 所以器件的量子效率只有 0.03%—0.06%, 也没有能引起人们的重视。研究进展缓慢的主要原因在于 μm 数量级厚度的有机晶体器件, 需要较高的电压才能激发载流子注入到有机晶体中复合而发光, 且发光效率和亮度都不高。因此, 有机电致发光的研究一直处于停滞不前的状态。

1987 年, 美国柯达公司的 C.W.Tang 第一次用蒸镀成膜法制备出一种高效的有机发光二极管 (Organic Light-Emitting Diode, OLED), 他用苯胺-TPD 做空穴传输层 (HTL), 铝与八羟基喹啉络合物 (Alq_3) 做发光层 (EML), 得到的器件工作电压小于 10V, 发光亮度超过 1000 cd/m^2 (一般电视屏最高亮度为 80 cd/m^2), 发光效率达到 1.5 lm/W 的实验结果^[3]。这一成果可以说是有机电致发光研究的里程碑, 其发表在 *Applied Physics Letters* (1987, 51, 913) 上的文章迄今为止引用高达近 3000 次。这一突破性的进展引起了各国学者的极大关注, 有机电致发光的研究开始了一个

新的阶段。早期研究工作中一般选用小分子物质作发光材料,其中最常用的是 8-羟基喹啉铝(Alq_3), Alq_3 是一种优良的小分子发光材料,但是包括 Alq_3 在内的有机小分子材料荧光量子效率较低,易发生重结晶,从而导致器件稳定性下降。为了克服上述问题,人们逐渐把注意力转向具有优异加工性能、成膜性能和稳定结构的共轭大分子聚合物,以期提高器件的稳定性。

1990 年,有机高分子电致发光领域取得了突破。当年,英国剑桥大学卡文迪许实验室的 J.H.Burroughes 等人首次报道了用聚苯乙烯撑 (PPV) 制备的聚合物薄膜电致发光器件,得到了直流偏压驱动小于 14 V 的蓝绿色光输出,其外量子效率为 0.05%^[4],该发现被评为 92 年度化学领域十大成就之一,其发表在 Nature 上的文章成为标志性的著作。随后,美国加州大学圣巴巴拉分校的 Heeger 小组用甲氧基异辛氧基取代的聚对苯乙烯撑 (MEH-PPV) 在氧化铟锡(ITO)上旋涂成膜,获得了量子效率为 1% 的橘红色发光二极管^[5]。这些工作拉开了高分子材料及器件研究的大幕。很多学术机构和一些国际著名的电子、化学公司都投入巨大的人力物力对其研究。PLED 是从外量子效率小于 0.1%,寿命仅为几分钟开始起步发展起来的,现在已经取得了长足进展。目前已发展到外量子效率超过 10%,工作寿命数万小时。由于其优异的性能诸如工作电压低,功耗低,亮度高,主动发光等特点特别适合于小型移动通讯设备。单色小型显示器的大规模应用已指日可待。目前各电子公司则集中在有源驱动全色显示器件的开发,其目标是手提式电脑的显示屏。在汽车导航系统,移动电话和液晶显示器的背光源领域,PLED 已接近商业化。另外,人们用喷墨打印(Ink Jet Printing)技术来“印刷”PLED 器件也取得了实质进步。

1998 年 OBrien 等人首次利用 2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H-23H-卟啉合铂(II)(PtOEP),获得了外量子效率为 4%,内量子效率为 23% 的电致磷光器件,使得三重态激子发光成为现实,并开创了有机电致磷光研究的新局面^[6]。2001 年 Adachi 等将二(2-苯基吡啶)乙酰丙酮铱[(Pppy)₂Ir(acac)]掺杂到 TAZ 中,同时利用了单线态和三线态发光,制备的器件外量子效率高达 19% 的绿光器件^[7]。同时他们还将铱配合物[(Btp)₂Ir(acac)]掺杂在 PVK 中,得到外量子效率 7% 的红光器件^[8]。另外将金属配合物用化学法引入聚合物主链或侧链,减少三线态激子淬灭,增加器件稳定性和发光效率的工作也在不断取得进展。树枝状分子结合了小分子和高分子的优点,不仅可以减少三线态激子的淬灭,而且可以采用旋涂工艺,克服了小分子只能真空蒸镀的缺点^[9]。在短短四年时间里,有机电致磷光

研究得到了迅速发展.三环金属配合物 Ir(PPy)_3 和双环金属配合物 $(\text{Btp})_2\text{Iracac}$, FirPic 等电致磷光材料先后设计合成。

1.2 有机电致发光器件结构

有机电致发光，无论是 有机小分子电致发光还是有机高分子电致发光，器件结构都是在 C.W.Tang 报道的夹心结构基础上的衍变而成的。基本的器件结构如图 1-a 所示，由阳极（Anode）、发光层（Emissive Layer）和阴极（Cathode）组成。常用阳极为氧化铟锡膜（Indium tin oxide, ITO），阴极材料为较活泼金属 Al、Mg: Ag、Ba、Ca，发光层为有机小分子材料、有机金属配合物、共轭高分子材料。为了促进和平衡载流子的注入、传输、提高器件的发光效率，通常还会在发光层和阳极间引入空穴传输层（HTL）；在发光层和阴极间引入电子传输层（ETL）。这样就构成多层器件结构。

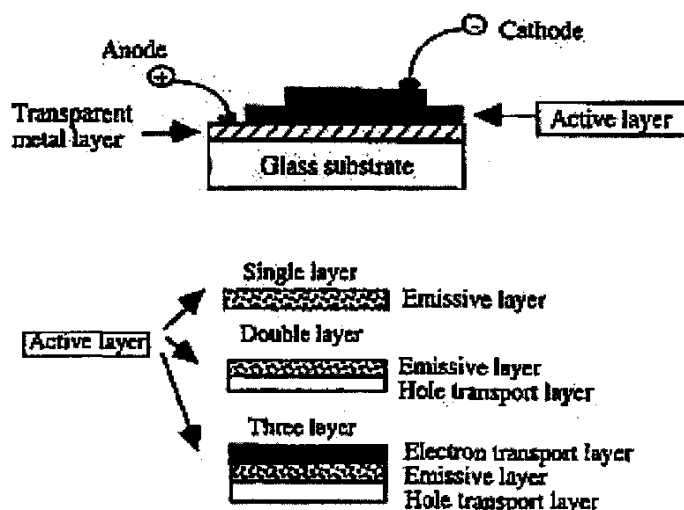


图 1-1 有机电致发光器件结构

Figure 1. Structure of organic/polymer LEDS

1.3 有机电致发光原理

有机电致发光器件的发光属于注入型发光。在正向电压驱动下，阳极向发光层注入空穴，阴极向发光层注入电子。注入的空穴和电子在发光层中相遇结合成激子，激子复合并将能量传递给发光材料，后者经过辐射弛豫过程而发光。对于聚合物的发光机理，人们仍然延用无机半导

体的一些术语来解释聚合物的发光。对于共轭高分子材料，它的共轭 π 与 π^* 轨道分别是最高占有分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO)，分别对应于高分子材料的导带与禁带。这类材料在一定电场作用下，载流子电子与空穴分别由阴极和阳极注入，电子与空穴分别在导带与价带间传输，两者相遇复合经辐射衰变而发光，显然辐射光子能量（即发光波长）便由价带和导带之间的能隙 E_g 即带宽来决定。

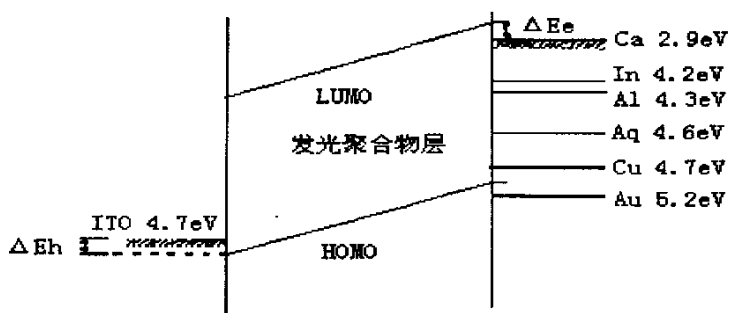


图 1-2 有机/聚合物电致发光器件能级

Figure 2. Energy Level of Organic/Polymer LEDs

图 1-2 为单层高分子 LED 器件的能级图。如图 1-2 所示，在电子与空穴向 π -共轭高分子发光层注入的过程中，它们都要越过有机层与电极之间因能的界面势垒 ΔE_h 和 ΔE_e 。由于有机层/阴极、有机层/阳极的界面势垒的高度明显不同，会造成电子空穴注入不平衡，这样就会降低这种 EL 器件的量子效率。要使电荷平衡，就应满足发光层与阳极及阴极功函数的匹配，通常情况下，有机层与相应阳极及阴极功函数匹配的并不好，故而需要在它们之间再加上一层载流子传输层来提高匹配性，于是开发出了图 1-b 所示的多层器件。

通常情况下阳极一般采氧化铟锡导电玻璃 (ITO)，阴极多采用 Ba、Ca、Mg 等活泼金属。金属越活泼，功函数就越小，越有利于电子的注入。但活泼金属容易氧化，导致器件的稳定性降低，故而需要在活泼金属上加一层较不活泼的金属作保护。

表 1-1 电极材料的功函数

Table 1-1 Work Function of Anode and Cathode

	ITO	Ca	Li	Mg	In	Zn	Al	Ag	Au
功函数	4.7	2.9	2.9	3.7	4.1	4.2	4.3	4.6	5.1

1.3.1 载流子的注入

载流子注入是指载流子通过电极/聚合物界面从电极进入到聚合物

层的过程，该过程的难易程度直接影响到器件的启亮电压、效率和寿命。

在聚合物发光二极管中，由于聚合物的最高占有分子轨道能级 (HOMO) 和最低空分子轨道能级 (LUMO) 与电极的功函数不匹配，导致聚合物/电极之间形成界面势垒，如图 1-2 所示。电子和空穴的注入需要分别克服界面势垒 ΔE_h 和 ΔE_e ，才能进入发光层。Campbell I.H. 等人认为，当界面势垒 $\Delta E < 0.4 \text{ eV}$ 时，电极/聚合物接触为欧姆接触 (Ohmic contact)，反之为肖特基接触 (Schottky contact) [10]。在欧姆接触情况下，载流子极易注入到聚合物层；而在肖特基接触情况下，载流子的注入较困难。

载流子的注入方式可以通过器件的伏安特性曲线反映出来。目前，有 Fowler-Nordheim 隧穿模型和空间电荷限制热电子发射 [9] 两种理论来描述载流子的注入机制。

1) Fowler-Nordheim 隧穿模型

Fowler-Nordheim 隧穿机制认为载流子的注入需要足够高的电场强度以克服界面势垒，因此注入效率受控于电场强度。Fowler-Nordheim 模型可以很好地解释载流子地注入特性 [11][12]：

$$J \propto F^2 \exp(-k/F) \quad (1-1)$$

其中， F 是电场强度， K 是与界面势垒的形状和大小均有关的参数。一般当界面势垒较高或电场强度较大时 (10^6 cm/v)，器件电流表现为这种形式。

2) 热发射模型

Matsumura 等人详细研究了 Alq/Mg 和 Alq/Al 界面处的电子注入机制，发现在 Alq/Mg 和 Alq/Al 界面处的电子注入遵循热发射模型 [13][14][15]。

$$J = J_0 \{ \exp(qv/nKT) - 1 \} \quad (1-2)$$

$$J_0 = A^* T^2 \exp(-q\phi_D/KT) \quad (1-3)$$

其中： J_0 为饱和电流， A^* 为里查德逊常数， T 为温度， ϕ_D 为界面势垒。

1.3.2 载流子的传输

载流子传输是指注入到聚合物层的载流子运输至复合界面的动态过程，载流子传输性能的好坏取决于聚合物材料的载流子迁移率。

在共轭聚合物中，分子内是共价键合，而分子间的相互作用是很弱的范德瓦尔斯-伦敦力，分子间很弱的耦合导致载流子主要局域在聚合物分子内，使载流子从一个分子向另一个分子的传输类似于无机半导体中载流子在缺陷间的跳跃传输 [16]，因此共轭聚合物材料的载流子迁移率相对较低，一般在 $10^{-4} \sim 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 量级 [13]。载流子迁移率的测量一般

采取飞行时间方法(time of flight, TOF), TOF 研究表明, 在无序的有机半导体中同时存在散射和非散射机制, 取决于化学杂质、膜厚或温度, 载流子的迁移率可通过经验公式表示为^[16]:

$$\mu_p(E) \propto \exp(-\frac{\Delta}{K_B T}) \exp[(\frac{1}{K_B T} - \frac{1}{K_B T_0})\sqrt{E}] \quad (1-4)$$

Δ 为激活能, 约为 0.4-0.6 eV, K_B 为玻尔兹曼常数。可见, 在低电场强度下, 迁移率与电场强度 \sqrt{E} 无关; 在高电场强度下, 迁移率与 \sqrt{E} 间存在指数关系, 当温度高于某一温度 T_0 后, 迁移率对 E 的依赖关系发生改变。

聚合物发光二极管中同时存在带相反电荷的两种载流子, 载流子的复合与电中性要求 (recombination and charge neutralization) 也是影响载流子迁移率两个十分重要因素, 从而导致载流子的迁移更加复杂化, 而必须综合考虑定域态和无序态间的跃迁、载流子迁移率对电场的依赖性以及载流子的复合与电荷中性化等因素。在没有陷阱并且载流子的迁移率与电场无关的简化情况下, 器件的电流由下式给出^[16]:

$$J = \left\{ \frac{9}{\pi} \right\}^{1/2} \epsilon_0 \epsilon_r \left\{ \frac{2e\mu_p\mu_n(\mu_p + \mu_n)}{\epsilon_0 \epsilon_r B} \right\}^{1/2} \frac{V^2}{L^3} \quad (1-5)$$

其中 B 为复合常数, B 增加则中性化的电荷数量降低, 因此器件的电流降低。

普雷斯顿大学的 Burrows 和 Forrest 等人研究了器 ITO/TPD/Alq/MgAg 的 I-V 特性。他们认为这种器件的 I-V 特性是由注入到 Alq 中的电子的陷阱限制传输来决定的^[17]。在较大电压下, 位于 Fermi 能级下面的陷阱影响电子的输运, 电子与 TPD 层扩散到 Alq 层中的空穴复合发光。

$$I \propto V^{m+1}/d^{2m+1} \quad (1-6)$$

I 为电流强度, V 为器件两端的电压, m 为一整数。

有机材料中载流子的迁移过程及其复杂, 采用单一一种模型, 往往不能很好地描述器件在整个电压范围内地 I-V 特性, 有时一种器件涉及到几种机制, 对于不同地材料体系, 不同结构地器件, 符合地模型也不尽相同。

1.3.3 载流子的复合

有机材料中的双分子复合不同于无机半导体中的复合。通过从接触电极的电子和空穴发射过程而注入到有机半导体中的载流子或者暂时地俘获在俘获中心, 或者通过复合中心永久地消失, 因为不存在完美地完全没有缺陷地有机材料, 所以目前的有机材料都会有定域态形成所谓的

俘获和复合中心。

可以将俘获认为是通过使电子和空穴定域在空间一定位置上以便阻止它们自由运动（这意味着停止它们对电导的贡献）造成的能量贮存过程。这些受俘获的电子和空穴可以通过吸收足够的热能或光能而再次释放成为自由的，或者通过复合放弃它们贮存的能量而消失。

1.3.4 激子的产生、衰减与发光

OLED 器件中，载流子在外场作用下，进入复合区，复合形成中性的约束态，也就是激子。激子是一种分子激发态，可以在分子间通过跃迁过程进行扩散，从而在不涉及净电荷输运条件下输运能量。

由于电子和空穴的自旋量子数均为 $1/2$ ，因此激子的自旋量子数可以为 1 或 0，自旋量子数为 1 的激子称为三线态激子，自旋量子数为 0 的激子成为单线态激子。由于受自旋选择定则的限制，三线态激子不可能通过辐射衰减回到基态，而只有单线态激子的辐射衰减，跃迁回基态，才能产生电荧光^[18]。

根据自旋统计理论，单线态激子和三线态激子的形成概率比是 1:3，即对电荧光有贡献的单线态激子仅占总激子数的 25%。因此电致荧光器件的最大量子效率为 25%，又由于器件平板光学结构与共轭材料体系折射率的限制，电致荧光器件的外量子效率也只有 5%-6%^[19]

但是，曹镛等人的研究表明，电致荧光器件的最大内量子效率与光致发光效率比值接近 $1/2$ ，远远超过强束缚单线态和三线态激子所对应理论值，他们认为，由于共轭聚合物特殊的能带结构，可能使电子-空穴对形成单线态的截面远远大于三线态的截面^[20]。他们的推测为此后的许多研究所证实。

单线态激子辐射衰减，跃迁回基态就会产生荧光，但是在 PLED 中，并不是形成的所有单线态激子都会通过辐射衰减的方式跃迁回基态。单线态激子可以通过系间窜跃而转换成三线态激子，这样理论量子效率可达到 100%。美国 Princeton 大学的 Forrest 研究组将磷光染料（含有重金属原子的金属有机化合物）掺杂到可进行能量传递的基质中，形成高效的，快速的电致磷光发射，使得器件效率得到大大提高。

1.4 有机电致发光性能

聚合物电致发光器件的发光性能可以从发光颜色、色纯度、发光效率、亮度、稳定性和工作寿命三方面评价。

1.4.1 发光颜色和色纯度

共轭聚合物电致发光材料的光物理性能决定于一电子的共轭程度和离域程度，具有以下鲜明的特点：

1. 可以通过化学合成方便地调控发光颜色，目前，共轭聚合物电致发光器件地发光颜色已覆盖紫外到红外整个波段；
2. 由于共轭聚合物分子地振动能级与电子能级相互叠加，致使共轭聚合物地发射光谱一般都是宽带光谱，半高宽度可达到 100nm，色纯度差。另外，在电致发光过程中，很容易形成激基缔合物，激基缔合物的发射能量比共轭聚合物的本征发射低，致使电致发光的色纯度更差。
3. 当两种发色团共存时，激发了的短波长发色团可将其能量传递给未激发的长波长发色团，致使其辐射跃迁发光。这个过程可使长波长发射的发光效率大幅度提高，为聚合物发光材料的分子设计提供了新思路，也为器件的制备带来了很大的灵活性。

为定量标定各种颜色，1931 年国际照明委员会（CIE）建立了标准色度系统，该系统推荐了标准观察者，通过测定器件的光谱能量分布，然后将它和标准色度观察者响应曲线做累加或积分，就可求得三刺激值（X,Y,Z）和色度坐标（x, y, z）。由于 $x+y+z=1$ ，因此，通常用（x, y）两个色度坐标就可以标注颜色。

1.4.2 发光亮度和效率

发光亮度表示单位面积光源在某一方向上的发光能力，发光亮度的单位为 cd/m^2 （坎德拉每平方米）。而坎德拉（cd）是发光强度德基本单位。由于人眼对可见光谱范围内不同波长德辐射，计各种色光具有不同德感受性，因此，要达到同样的亮度，不同波长的辐射所需要的能量不同。对于等能量的各色光，人眼觉得黄绿色最亮，其次是蓝、紫、最暗的是红色。对高质量显示器的亮度要求为 300cd/m^2

发光效率是衡量一种发光器件的重要指标，一般有三种表示方法：量子效率、能量效率和功率效率。

量子效率又分内量子效率和外量子效率，内量子效率表示注入一个电子所产生的光子数，决定于发光过程中各单元步骤的效率，可用公式表示为：

$$QE(\text{int}) = \gamma * \eta_s * \eta_r \quad (1-7)$$

其中， γ 表示载流子复合系数，即形成激子的载流子占全部注入载流子的比例， η_s 表示单线态激子的形成概率， η_r 表示单线态激子的辐射衰减效率，

即激子荧光效率。外量子效率是指能够输出的光子数与注入电子数之比。这是评价有机电致发光应用性能的重要指标，也是当前有机电致发光研究的热点之一。外量子效率 $QE(ext)$ 与内量子效率 $QE(int)$ 有如下关系： $QE(ext) = \eta_{\psi} * QE(int)$ η_{ψ} 为外量子效率与内量子效率的关系因子，它与介质的折射指数有关，关系为： $\eta_{\psi} = 1/2n^2$ 就共轭聚合物而言，一般 $n \geq 1.6$ 。

显然，内量子效率主要反映在给定器件一定能量之后，可能产生的光子数，至于能否输出到器件的外部则无关重要，后者对理论研究意义重大。由于器件内部的辐射在向外输出的过程中，有一部分光子被器件吸收，并且在各界面还要被反射，因此外量子效率要小于内量子效率，大小与器件结构及光损耗等因素有着密切关系。可以用积分球光度计测量出单位时间内器件的总光通量，通过计算就可以得出器件的外量子效率。

能量效率 ($\eta_E = E_B / IV$, E_B 是光子流功率) 是指器件向外部辐射的光功率与外加的电功率之比，它与内量子效率的关系为：

$$\eta_E = QE(int) * \epsilon_p / eV \quad (1-8)$$

其中， ϵ_p 、 e 、 V 分别为发射的光子能量、电子电荷和施加的电压。

功率效率 (η_E) 是指单位面积总的输出光通量 M 与总的输入电功率 JV 之比，即

$$\eta_E(ext) = M / JV \quad (1-9)$$

式中， J 和 V 分别表示电流密度和驱动电压。功率效率也称流明效率，单位为流明/瓦 (lm/W)。

此外，还有表示器件正向发光强度和对应的电流之比所表示的电流效率，单位为坎德拉/安培 (cd/A)。

功率效率和电流效率不能说明发光机制和真正效率，只是从实用角度考虑的不同表示方法，它们都是在显示应用中经常采用的表示方式

1.4.3 器件的寿命和稳定性

器件的发光寿命定义为亮度降低到初始亮度 ($100 cd/m^2$) 的一半所需要的时间，要达到实用要求，需要器件连续工作 10000 小时以上。聚合物电致发光器件能够长期、稳定、连续地工作是实用化的前提，目前，虽然已有聚合物电致发光器件的寿命超过 1 万小时的报道，但在绝大多数情况下，器件的寿命还较短，与实用化水平尚有一定的差距。影响器件的寿命和稳定性的因素主要有以下几个方面：

1. 短路现象。短路现象在聚合物发光器件中普遍存在，有些短路现

象可以通过加大电流消除，对器件寿命没有影响，但大多数情况下，短路现象会造成器件的损坏。发生这种现象的主要原因有ITO基片不平、器件制备过程中带入的灰尘、聚合物薄膜不均匀致密等，导致了贯穿聚合物层的微型导电通路的形成；

2. 黑点的形成。在聚合物发光器件中经常可以看见不发光的黑点。聚合物薄膜的热稳定性差、聚合物材料的化学不稳定性、金属阴极的不稳定性、金属电极与聚合物在界面的化学反应等都可以导致黑点的形成，对器件的寿命产生严重的损害。^[21-22]
3. 杂质的影响。杂质是捕获载流子和激子非辐射衰减（生热）的中心，又可引起内部电场的局部畸变，造成能级交错，是器件老化和蜕变的重要原因。聚合物电致发光材料的精制和纯化一直是一个难题。

1.5 有机电致发光材料

在有机、聚合物薄膜 EL 器件的研制中，选择适当的材料是十分重要的，用作电致发光的有机材料应具备以下特性：

- （1）在可见光区域内具有较高的荧光量子效率；
- （2）具有较高的电导率，即能有效地传导电子或空穴；
- （3）有良好的成膜特性；
- （4）具有良好的稳定性和机械加工性能。

根据分子量的大小可将有机 EL 材料分为小分子材料和高分子材料两大类；根据功能的不同又可区分为空穴传输材料、电子传输材料和发光材料。

1.5.1 电荧光材料

电致发光高聚物材料主要有以下 3 大类：

（1）具有隔离生色团结构的主链聚合物。这类材料又大致可分为下面几类：① 聚芳香撑及其衍生物，如聚苯撑（PPP）^[23-25]及其衍生物，聚噻吩（PT）^[27-2]及其衍生物，聚吡咯（PAP）及其衍生物，聚呋喃（PAF）及其衍生物，聚茚（PF）及其衍生物等。② 聚芳香撑乙炔及其衍生物。如聚对苯乙炔（PPV）^[29-34]及其衍生物，聚噻吩乙炔（PTV）及其衍生物，聚萘乙炔（PNV）及其衍生物等。③ 其它如聚碳酸酯，聚芳香醚等。

（2）侧链悬挂生色团的柔性主链聚合物。

(3) 由低分子量的电致发光材料分散在一般高分子材料中形成的共混材料。如八羟基喹啉铝分散在甲基丙烯酸甲酯中等。

在上面 3 大类材料中, 目前研究得最多的是共轭高聚物发光材料, 即第 1 大类材料, 尤其是聚芳香撑及其衍生物与聚芳香撑乙炔及其衍生物。链状共轭聚合物是一维结构, 其能带隙与可见光能量相当, $\pi-\pi^*$ 能隙在 $1\sim 4$ eV ($1240\sim 310$ nm) 之间。同时聚合物具有挠曲性, 易加工成型, 不易结晶, 有良好的成膜性因而较易实现大面积显示。目前, 聚对苯乙炔 (PPV), 聚噻吩 (PT), 聚对苯 (PPP), 聚咔唑 (PCz)^[35-40] 和聚芴 (PF) 是聚合物发光材料研究的热点。

1.5.2 电磷光材料

有机电致荧光是单重态激子辐射失活的结果, 与光致发光不同, 在有机电致发光过程中, 三线态激子和单线态激子是同时生成的, 通常单重态激子和三重态激子的生成比例为 1: 3。因此, 对有机/聚合物电荧光器件来说, 发光效率难以提高的根本原因在于发光过程为单线态激子的发光, 75% 的三线态激子没有被利用, 这样器件的最大内量子效率只有 25%, 最大发光效率也在 5% 左右。

尽管通过改变器件结构, 引入高发光效率的荧光掺杂剂, 器件的发光效率可以得到改善。但发光效率的根本性提高, 还是需要利用单重态、三重态激子来实现。

1998 年 OBrien 等人首次利用 2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H-23H-卟啉合铂(II) (PtOEP), 获得了外量子效率为 4%, 内量子效率为 23% 的电致磷光器件, 使得三重态激子发光成为现实, 并开创了有机电致磷光研究的新局面^[6]。2001 年 Adachi 等将二(2-苯基吡啶)乙酰丙酮铱 [(Ppy)₂Ir(acac)] 掺杂到 TAZ 中, 同时利用了单线态和三线态发光, 制备的器件外量子效率高达 19% 的绿光器件^[7]。同时他们还将铱配合物 [(Btp)₂Ir(acac)] 掺杂在 PVK 中, 得到外量子效率 7% 的红光器件^[8]。

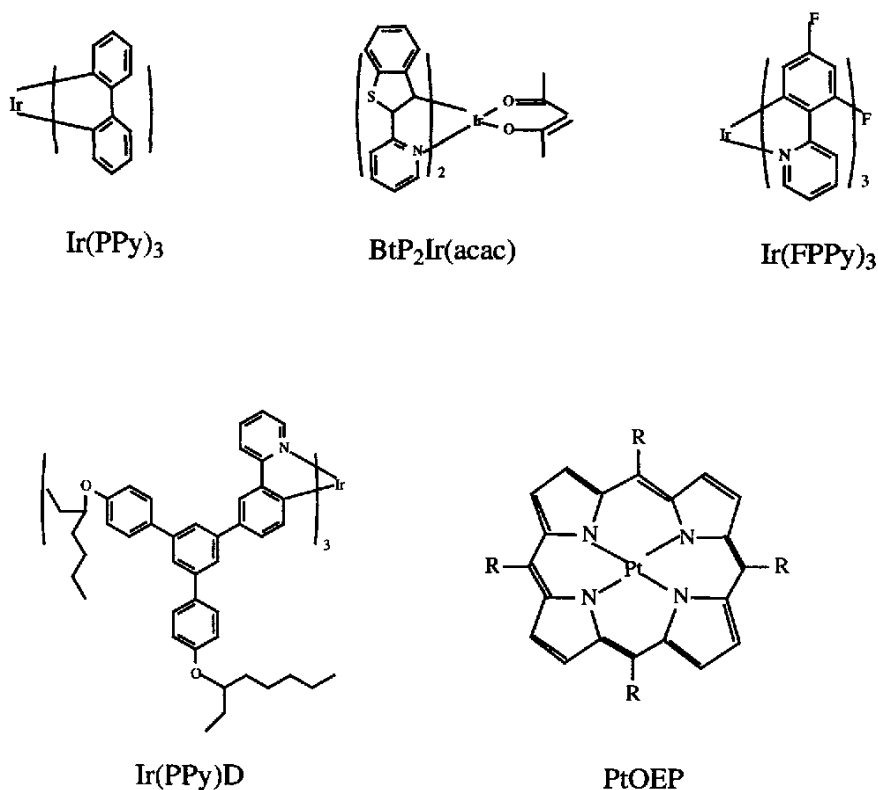


图 1-3 常见电致磷光材料的分子结构

Figure 1-3 Molecular structure of some electrophosphorescent material

一般认为：有机电磷光是通过主-客体分子间的能量转移机制和载流子陷阱机制来实现的。理想的能量转移状态是：主体吸收的能量通过 Forster 转移单线态激子能量，通过 Dexter 转移三线态激子能量给磷光分子客体；或磷光分子客体直接作为载流子陷阱，俘获能量，最后由磷光分子释放光能，实现电磷光。主体通常为发蓝光的荧光染料小分子或高分子，客体主要为重金属有机配合物。常见主体材料的分子结构如图所示。

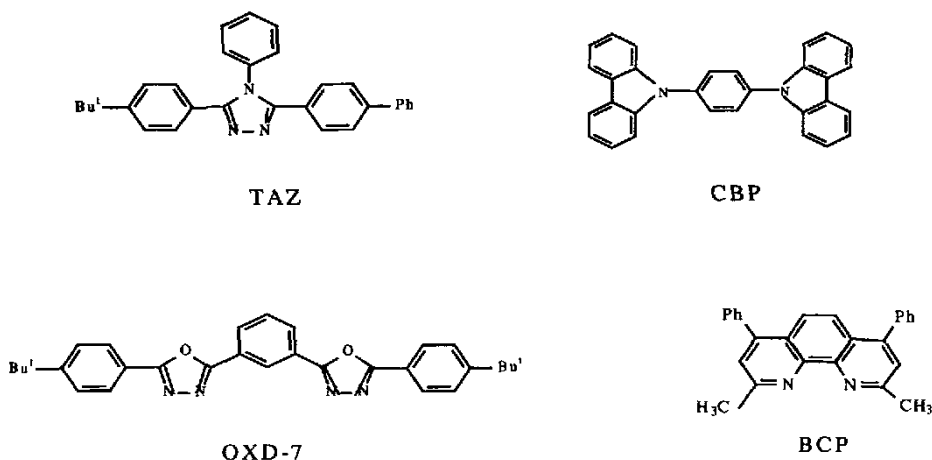


图 1-4 常见主体材料的分子结构

Figure 1-4. Molecular structure of some host matrixes

Forster 能量转移为库仑转移机理,是一种非接触型的诱导作用。即在空间电磁场作用下,通过偶极与偶极之间的偶合作用,发生的主体-客体间的能量转移,作用距离较长。一般表现为主体单线态能量转移到客体的单线态,主体和客体分子都遵循自旋守恒^[41]。

Dexter 能量转移为交换转移机理,是一种接触型的碰撞作用。即通过电子云的重叠作用,发生的主体-客体间的能量转移,作用距离较短。这种能量转移允许发生自旋翻转,一般表现为主体三线态能量转移到客体的三线态,主-客体作为一个整体遵循自旋守恒^[42]。

有机电磷光主-客体分子间的 Forster 和 Dexter 能量转移机制如图所示,一般来说,要实现高效电磷光由两个前提:(1)主体的(单,三线态)能级高于客体(电磷光体)的相应能级;(2)主体的发射光谱和客体的吸收光谱要有一定的重叠^[43]。

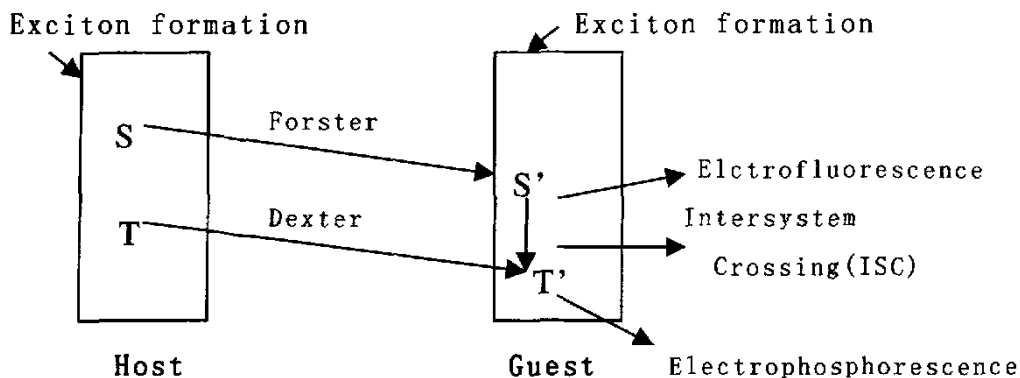


图 1-5 主客体分子间的 Forster 和 Dexter 能量转移机制

Figure1-5. Energy transfer mechanism between host and guest

1.5.3 空穴传输材料

有机空穴传输材料应具备高的空穴迁移率、较好的成膜性、较小的电子亲和能，利于空穴注入，较低的电离能，对电子有阻挡作用，较高的激发能量，防止激子的能量传递，有良好的热稳定性等特征。

空穴传输材料对有机电致发光器件的性能很有影响。据报道连续运行的器件的寿命与能量势垒有关，即与空穴传输材料的电离势和 ITO 的功函数之差有关。同时，器件的热稳定性也与空穴传输材料的玻璃化温度密切相关。许多含芳香胺结构的化合物常用作空穴传输材料，如图 1-8 所示，目前有报道直接将芳胺化合物接在聚合物的侧链上。另外聚硅烷也是一类很好的空穴传输材料，其迁移率高，还有铜酞菁染料等。

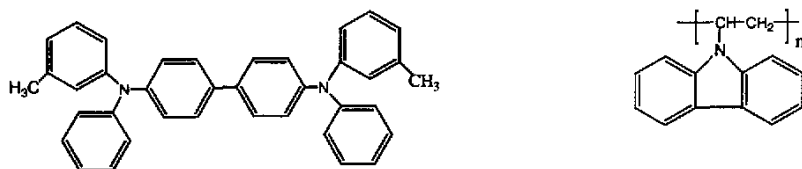


图 1-6 空穴传输材料 TPD 和 PVK

Fig.1-6 Structures of hole-transport materials TPD and PVK

1.5.4 电子传输材料

有机电子传输材料除需要具有良好的成膜性和良好的热稳定性以外，还应有较高的电子亲和能、较高的电子迁移率和激发能量。噻二唑衍生物是一类典型的有机电子传输材料，广泛用于有机和高分子 LED 器件组装。另外，三唑衍生物，如 TAZ，也可用做电子传输层材料，如图 1-9 所示。8-羟基喹啉金属螯合物既是很好的小分子发光材料，也是良好的电子传输介质。值得指出的是，引入空穴传输层或者电子传输层，在改善器件发光效率的同时，不同程度地也提高了器件的驱动电压。

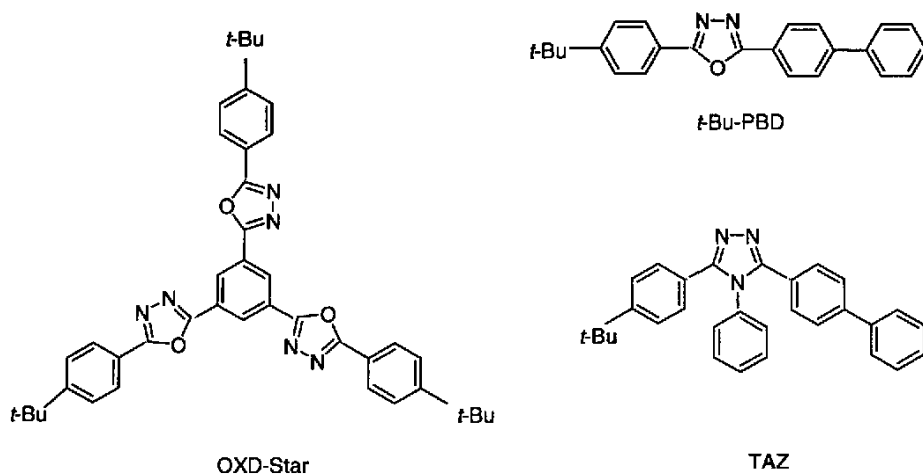


图 1-7 电子传输材料

Fig.1-7 Examples of some electron-transport materials

1.6 本论文工作的主要研究内容和创新性

有机电致磷光由于理论量子效率可达 100%，因此得到了广泛的关注。目前的研究主要集中在主体高效磷光材料的设计、材料的筛选、器件结构的优化这几个方面。其中高效磷光材料都是具有 d^6 和 d^8 电子结构的重金属（Pt, Ir 等）配合物。1998 年 M.A.Baldo 将 PtOEP 掺杂在 Alq3 中，首次实现了有机小分子高效率电磷光发射^[6]。此后在 1999 年 D. F. O'Brien 将主体材料改为 CBP，沿用 PtOEP 作为客体，制得最高效率为 5.6% 的有机小分子发光器件^[44]。2000 年 Tzung-Fang Guo 将 PtOX 掺杂在 Boc-PF 中，制得最大效率为 2.3% 的聚合物三线态器件^[45]，此后，人们多采用 PVK 为主体，对 Pt 络合物(PtOEP)进行研究。2004 年 M. Cocchi 以聚合物 PC 和 TPD 共混作为主体，在发光层上蒸镀 PBD，采用 PtOEP 制得最大效率为 5.7% 的聚合物三线态器件^[46]。

尽管 Pt 络合物的已经得到了比较深入的研究，但是高效的基于 Pt 络合物的器件都免不了需要蒸镀小分子层，也就是说不能以喷墨打印等方式制备器件，从而不能充分显示出聚合物发光器件的优势。在本文中，我们采用吉林大学王悦教授等人合成的 N-咔唑取代卟啉铂(6CPt)为客体，以 PFO (poss) 为主体，掺入电子传输材料 PBD，在没有蒸镀小分子层的情况下，制备了最大外量子效率高达 5.6% 的器件。同时，经过系统的分析，我们发现所掺入的电子传输材料 PBD，除了能够起到传输电子的作用，还能够促进能量由 guest 向 host 的转移。

聚芴及其衍生物由于含有一个刚性的平面内联苯单元，因此其热

稳定性及化学稳定性都较高，在芴的 C₉ 位易于发生长链取代反应，可以显著增强聚合物溶解可加工性，易溶于通用有机溶剂中，如氯仿、四氢呋喃等，而且长链的引入不会明显增加聚合物骨架上的空间相互作用，同时具有较高的固态荧光量子产率（0.6~0.8），是一类性能优良的光电活性材料，引起了人们广泛的研究兴趣。聚芴均聚物具有较大的带隙，为发蓝光的材料，若在聚芴主链中引入低带隙的单体则可在整个可见光范围内调节聚芴的发光颜色。此外聚芴还可通过共混等方法实现发光颜色覆盖整个可见光区，因而聚芴类材料是一类很有希望取得商用的新型发光材料。^[47-49]

国际上研究得比较多的是芴和苯并噻二唑共聚特别是交替共聚，其发光波长在 540 nm 附近，虽然有关这类材料器件物理的研究比较广泛和深入，但还有许多科学问题等待去认识：效率和寿命还应进一步提高，色纯度提高，影响载流子传输和平衡的因素及作用机理等。依据本实验室合成的材料，我们对此进行了系统深入地研究。由于交替共聚物的效率一般都比较低，所以首先研究了从低配比到 50% 的数种配比的取代芴和苯并噻二唑的共聚物，以期寻找两种单体的最佳比例关系。在此基础上，我们选取一个合适比例，通过在其主链上插入不同电子属性的第三单体，来改善器件发光层的空穴和/或电子注入及传输性，增强其平衡。通过一系列实验，系统地研究了三元共聚物的性能，分析了三元共聚物和二元共聚物性能的差别，最后运用热处理和共混的方法得到较高效的绿光发射器件。

第二章 器件制备与性能测试

2.1 引言

本章介绍器件的制备过程及测试方法

2.2 器件的制备

本论文中器件制备均分为以下几个步骤：ITO 基片的清洗---阳极缓冲层成膜---发光层成膜----电极的蒸镀

2.2.1 ITO 基片的清洗

所有器件都以 ITO 玻璃为阳极，ITO 玻璃的方块电阻约 $20\ \Omega/\square$ 。玻璃衬底为 $15\text{mm}\times 15\text{mm}$ 的方片，每一方片已被光刻掉宽为 5mm 的 ITO，故而 ITO 面积为 $10\text{mm}\times 15\text{mm}$ 。

依次在丙酮、微米级半导体专用洗涤剂、去离子水、异丙醇中对 ITO 玻璃超声清洗各 10 分钟，用氮气吹干后放入恒温烘箱中备用。烘干后的 ITO 需进行氧等离子体处理，处理时间为 10 分钟，该处理不但可以清除掉残留在 ITO 基片表面的有机物，还可使 ITO 基片的表面接触角变小，利于后续阳极缓冲层的附着。

2.2.2 阳极缓冲层成膜

用匀胶机旋涂 PEDOT，匀胶前用表面轮廓仪测定厚度并观察表面，以确定按照需要厚度所需的匀胶速度。PEDOT 旋涂后需在真空烘箱中以 $80\text{--}85^\circ\text{C}$ 的温度很温烘 12 小时，以蒸发其中的溶剂才能使用。

依据试验目的不同，有时也在 PEDOT 上旋涂 PVK，PEDOT 和 PVK 共同组成阳极缓冲层。

2.2.3 发光层成膜

在半导体试验手套箱内旋涂，半导体试验手套箱内为高纯氮气以获得低氧低湿度状态，手套箱内氧含量少于 5ppm，相对湿度低于 1ppm。旋涂前先用表面轮廓仪测厚，以确定所需厚度的旋转速度。

2.2.4 阴极的蒸镀

金属电极是在真空镀膜机内高温蒸镀，真空镀膜机安装在半导体试验手套箱内，蒸镀时必须保证真空度低于 $3\times 10^{-4}\text{Pa}$ 。电极的厚度由石英晶

振膜厚监测仪 (Sycon公司, STM-100型) 实时监, 所有器件Ba电极的厚度为40Å, Al电极的厚度在1500Å左右。

在本论文中, 在同一ITO基片上面有五个独立的器件, 各器件的有效面积为 0.15cm^2

2.3 器件性能的测试

器件的伏安特性、亮度和发光效率测试均可在蒸镀阴极的手套箱内完成, 上述测试可一次完成。其中, 伏安特性Keithley236 Source-measure unit 测试, 亮度由经校准的硅光电二极管测试, 有相应的软件可计算出器件的外量子效率, 整个系统由LabView 控制。

但是, 这样测量的亮度和外量子效率是针对某一特定波长的亮度和外量子效率, 由于器件的发光波长与该波长有一定的偏差, 因此需要对测得的亮度和外量子效率进行校准。论文中认为器件效率和光强均与电流成正比, 采取恒电流的模式校准, 即在某一电流下, 先在上述测试系统上测出某一器件的亮度 L_1 和效率 QE_1 , 然后在SpectraScan® PR(Hewlett Packard 8453)上测出相同电流下该器件的亮度 L_2 和效率 QE_2 , 最后又在手套箱测试系统上测出该器件在同一电流下的亮度 L_3 和效率 QE_3 , 则可得实际亮度/效率与仪器记录的亮度/效率间的比例系数 $K_{L/QE}$

$$K_L = 2 * L_2 / (L_1 + L_3) \quad (2-1)$$

$$K_{QE} = 2 * QE_2 / (QE_1 + QE_3) \quad (2-2)$$

则仪器记录的亮度 (或效率) 乘上比例系数 K_L (或 K_{QE}) 就可得实际得亮度 (或效率)。SpectraScan可直接读出器件的亮度和效率。

由于SpectraScan 在空气中使用, 因此, 为防止器件失效用于校准的发光器件一定要先包封。包封也在手套箱中进行, 将包封胶涂在器件表面, 然后盖上大小合适得盖波片, 将器件放入紫外固化炉中 (Electro-Lite 公司, ELC-500 型), 固化两分钟, 然后再加热半小时即可。

发光器件的EL 光谱由光纤探头采集, 由ORIEL 公司的INSTASPEC IV 型光栅电荷器件(CCD)光谱仪记录光谱。在测量前需将系统降温至 -50°C 以降低测试噪声。

2.4 聚合物薄膜的光物理性能测试

2.4.1 聚合物薄膜吸收光谱测试

将聚合物薄膜旋涂在干净的石英玻璃上, 采用在HP8453A 型二极管阵列式紫外-可见分光光度计测试薄膜的吸收光谱, 测试波长范围为

190nm—1100nm。

2.4.2 聚合物薄膜光致发光光谱和效率测试

根据薄膜的吸收光谱，选取合适的激发波长。325 nm和442nm谱线由He-Cd气体激光器提供；456nm、488nm和512 nm谱线由氩离子激光器提供；405nm由半导体激光器提供。

光致发光光谱的记录也由INSTASPEC IV型光栅电荷器件(CCD)光谱仪完成，具体操作同电致发光光谱的测试。

测光致发光效率的薄膜同样通过旋涂方法制备，基片为载波片，厚度以1000-1500 nm为宜，测量方法同Greenham 的描述。测试是在积分球(UDT labsphere)中进行的，由UDT Instruments (型号S370)记录光致发光光强。光致发光的效率通过下式计算：

$$PL(\%) = \frac{100 * \lambda_{av} * (I_s - I_{sphere} * (R + T))}{\lambda_{ex} * 0.9 * I_{pump} * (1 - (R + T))} \quad (2-3)$$

其中：

- [1] λ_{av} 和 λ_{ex} 分别为光致发光光谱的平均波长和激发谱线的波长；
- [2] I_s 为有样品、有高通滤波片时所测的光强；
- [3] I_{sphere} 为无样品、有高通滤波片时所测的光强；
- [4] I_{pump} 为无样品、无高通滤波片时所测的光强；
- [5] R 为样品对激发谱线的反射率，可通过这样的方法测量：分别测出相同条件下铝镜和样品对激发谱线的反射光强 R_{Al} 和 R_s ，则 $R = R_s / R_{Al}$
- [6] T 为样品在激发波长下的透射率，可由HP8453A 型二极管阵列式紫外-可见分光光度计直接测量，测试前同样需要先测量洗净的载波片的吸收作背底。

2.5 本章小结

本章对器件的制备工艺和各种测试方法进行了描述，给出了论文工作中各参数的计算公式，为整个论文的撰写奠定了基础。

第三章 高效聚合物红色磷光器件

3.1 引言

从正负两极注入的空穴和电子在复合区形成激子,根据自旋在激子中的相对排列可分为三线态激子和单线态激子同时生成。单线态激子为激发态上的电子自旋方向反对称($S=0$)多重态($2S+1$)为1,用S表示。三线态激子为激发态上的电子自旋方向对称($S=1$)多重态($2S+1$)为3,用T表示。大多数分子的基态也是自旋非对称的($S=0$),且自旋方向与单线态激子相反,符合 Pauling 不相容原理。所以,只有单线态激子的辐射衰减($S_1 \rightarrow S_0$)才能保持自旋守恒,在 ns 范围内衰减发出电荧光;而三线态激子的辐射衰减($T_1 \rightarrow S_0$)为自旋禁阻,效率非常低,且三线态激子的寿命远大于单线态激子的寿命,辐射衰减非常缓慢,在 ms 范围内,发出电磷光。^[41-43]

三线态激子的利用,主要是把磷光分子(电磷光染料)掺杂或通过化学反应引入发光基体中。通过主—客体分子间的能量转移,实现电磷光。客体主要为金属有机配合物,配位金属离子一般为 d^6 和 d^8 组的金属离子如 Pt(II)、Os(II)、Ir(III)、Nd(III)、Er(III),其中 Pt 的配合物 PtOEP 首先应用于电磷光器件,而 Ir 的配合物因其三线态寿命较短,被普遍应用^[52]。1998 年 M.A.Baldo 将 PtOEP (图 3-1) 掺杂在 Alq3 中,首次实现了有机小分子高效率电磷光发射^[6]。此后在 1999 年 D. F. O'Brien 将主体材料改为 CBP,沿用 PtOEP 作为客体,制得最高效率为 5.6% 的有机小分子发光器件^[44]。由于聚合物发光器件在制备工艺方面具有简单的特点,适合大面积生产。因此,聚合物三线态(包括三线态小分子掺杂高分子体系)材料和器件研究备受重视,综合性能指标不断改进。

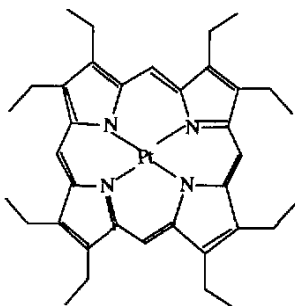


图 3-1 PtOEP 结构简式

Fig 3-1 Structure of PtOEP

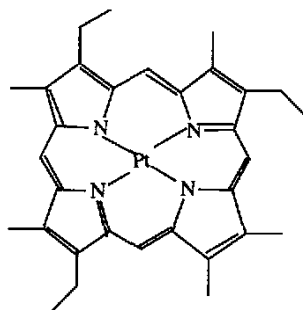


图 3-2 PtOX 结构简式

Fig 3-2 Structure of PtOX

2000 年 Guo 等人将 PtOX (图 3-2) 掺杂在 Boc-PF 中, 制得最大效率为 2.3% 的聚合物三线态器件^[45], 此后, 人们多采用 PVK 为主体, 对 Pt 络合物(PtOEP)进行研究^[50]。2004 年 M. Cocchi 以聚合物 PC 和 TPD 共混作为主体, 在发光层上蒸镀 PBD, 采用 PtOEP 制得最大效率为 5.7% 的聚合物三线态器件^[46]。

最近吉林大学王悦人等合成了一种新型 N-咔唑取代卟啉铂(6CPt)^[51], 在本章中, 我们利用聚合物 PFO(poss)作为主体, 以 6CPt 为客体得到同样高效率的聚合物电磷光器件。

3.2 本章中所用材料的结构简式

所用材料的结构式如下:

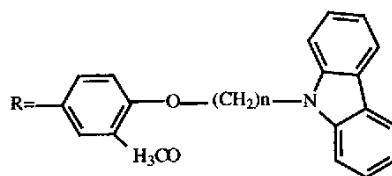
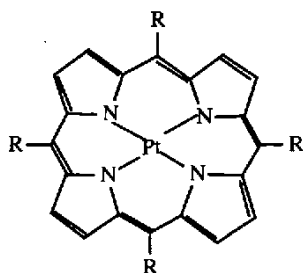


图 (a) 6CPt

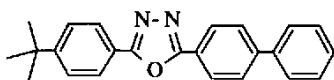


图 (b) PBD

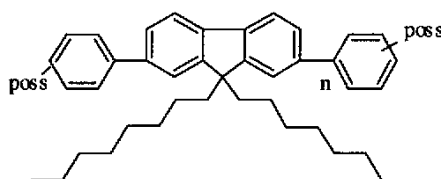


图 (c) PFO(poss)

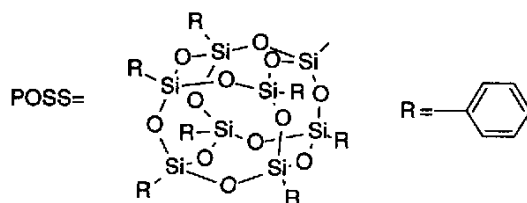


图 3-3 本章所用材料的结构简式

(a)6CPt 的结构简式 (b) PBD 的结构简式 (c) PFO(poss)的结构简式

Fig 3-3 Structure of materials used in this chapter

(a)Structure of 6CPt(b)Structure of PBD(c)Structure of PFO(poss)

3.3 不同 Host 的器件性能

三线态激子的利用,主要是把磷光分子(电磷光染料)掺杂或通过化学反应引入发光基体中。通过主-客体分子间的能量转移,实现电磷光。理想的能量转移状态是:激子把主体中吸收的电能全部通过 Foster 转移输出单线态激子、通过 Dexter 能量转移输出三线态激子给磷光分子,由磷光分子释放光能(实现电磷光)。Foster 能量转移即库仑转移机理^[41]。是通过空间的电磁场型的作用,为非接触型的诱导作用,作用距离较长。表现为主体和客体分子之间,偶极与偶极之间偶合,为非辐射性的。因此,需要无论是主体还是客体分子从基态到激发态都必须是自旋守恒的,所以只能把主体单线态的能量转移到客体的单线态,而不能引起自旋翻转的能量转移。而 Dexter 能量转移即交换转移机理^[42]。是通过电子云的重叠作用,是一种接触型的碰撞作用,作用距离较短。与 Foster 能量转移不同,允许发生自旋翻转的能量转移,只需要主-客体作为一个整体自旋守恒,所以可以产生三线态之间的能量转移。

由此, 高效电磷光的实现有两个前提: 1、主体的(单、三线态)能级要高于相应的客体(电磷光体)的能级。2、主-客体之间的能级匹配即主体的发射光谱和客体的吸收光谱要有一定的重叠。这两个条件是能量转移得以实现的保障^[43]。

图 3-4 (a) 所示为 6CPt 的吸收光谱和 PVK 和 PFO (poss) 的 PL 光谱。从图中我们可以看到, 6CPt 的吸收光谱和 PVK 及 PFO (poss) 的 PL 光谱都有非常大面积的重合, 且 6CPt 的吸收光谱和 PVK 的发射光谱重叠程度要优于 6CPt 和 PFO (poss) 的重叠。依据 Forrest 能量传递理论, 能量可以有效从 PVK/PFO (poss) 传递到 6CPt 中。

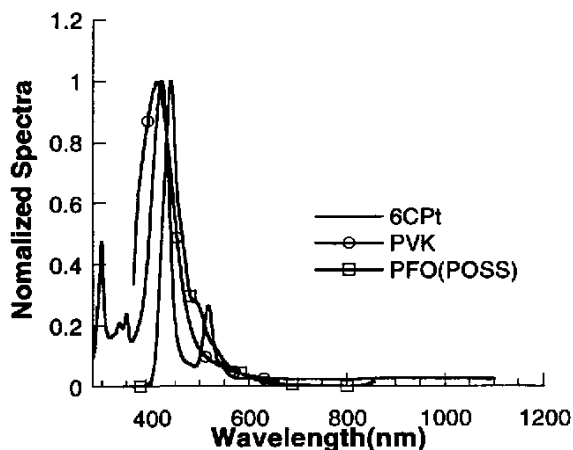


图 3-4 6CPt 的吸收光谱和 PVK、PFO (poss) 的发射光谱

Fig 3-4 Absorbance spectra of 6CPt and PL spectra of PVK and PFO(poss)

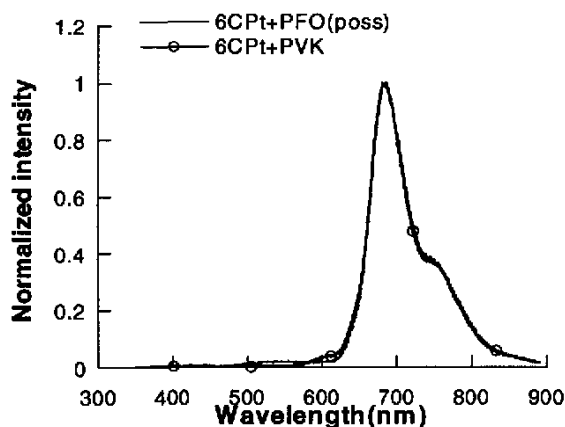


图 3-5 6CPt+PVK 和 6CPt+PFO (poss) 的 EL 光谱

Fig 3-5 EL spectra of 6CPt+PVK and 6CPt+PFO(poss)

图 3-5 为 6CPt+PVK 和 6CPt+PFO (poss) 的 EL 光谱，器件结构均为 ITO/PEDOT/PVK/POLYMER/Ba/Al。通过光谱我们可以看到两者的 EL 光谱无明显差别，在两个光谱中，我们都可以观察到很强的 6CPt 的发射，同时主体材料 PFO (poss) /PVK 的发射基本被完全淬灭掉。但是从表 3-1 可以看到器件的效率却相差非常之大。尽管 6CPt 的吸收光谱和 PVK 的 PL 光谱的重叠优于 6CPt 的吸收光谱和 PFO (poss) 的 PL 光谱，但 6CPt+PFO (poss) 的器件效率却高于 6CPt+PVK 的器件效率。所以可见，主体材料与客体材料光谱匹配的并不是器件性能卓

越的充分条件^[53]。

表 3-1 器件性能对比

Table 3-1 Device Performances

	Voltage (V)	Current (mA)	Luminence (cd/m ²)	Effiency (%)
6CPt+PFO(poss)	9.80	1.06	27.63	1.32
	10.40	5.00	107.27	1.07
6CPt+PVK	13.80	1.41	11.21	0.40
	15.00	5.00	36.82	0.36

3.4 不同空穴传输层的器件性能

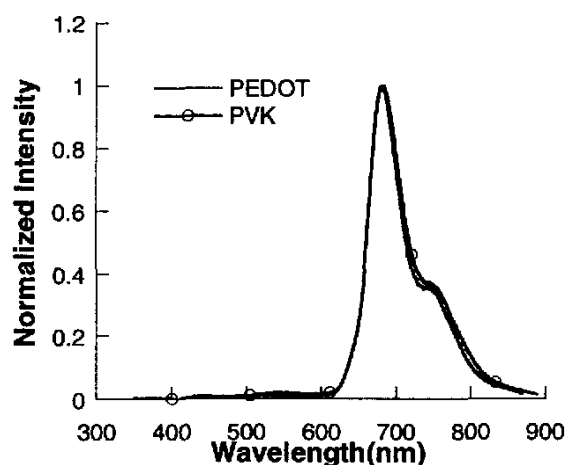


图 3-6 以 PVK 和 PEDOT 为空穴传输层下 6CPt+PFO (poss) 的 EL 光谱

Fig 3-6 EL spectra of 6CPt+PFO(poss) by using PVK/PEDOT as the hole transport layer

图 3-6 为以 PEDOT 和 PVK 为空穴传输层下的 EL 光谱, 器件结构为 ITO/HTE/6CPt+PFO (poss) /Ba/Al, 可以看到不同的空穴传输层对器件 EL 光谱并没有什么影响。

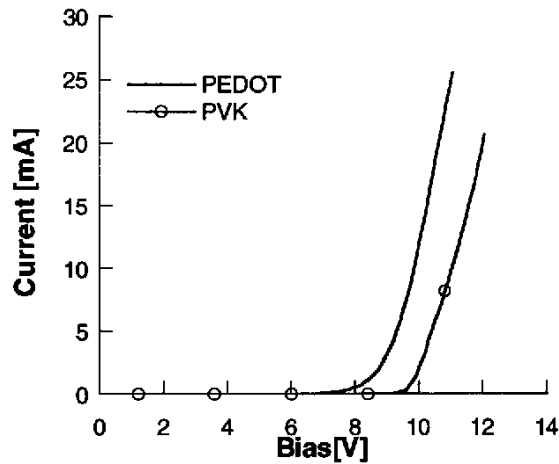


图 3-7 不同空穴传输层下器件的 I-V 曲线

Fig 3-7 I-V curve with using PEDOT/PVK as hole transport layer

表 3-2 器件性能对比

Table 3-2 Device Performances

HTE	Voltage (V)	Current (mA)	Luminence (cd/m ²)	Efficiency (%)
PVK	9.80	1.06	27.63	1.32
	10.40	5.00	107.27	1.07
PEDOT	7.50	0.22	3.78	0.86
	9.30	5.02	44.85	0.45

从图 3-7 可以看到，使用 PVK 作传输层后，器件的工作电压明显增大，但是器件性能却得到了明显改善，发光强度和量子效率都有了很大提高。但是器件的工作电压却明显增大。考虑到 PFO (poss) 的 HOMO 为 5.8，PEDOT 的为 5.2，而 PVK 的 HOMO 为 5.9，可见 PFO (poss) 的 HOMO 和 PVK 的 HOMO 匹配地非常好，从而有利于空穴的注入，进而提高了器件性能。

3.5 不同配比下的器件性能

3.5.1 不同 Guest 浓度下的器件性能

我们选用 PFO (poss) 作为主体材料，掺入电子传输材料 PBD，制备了器件结构为 ITO/PEDOT/PVK/Polymer/Ba/Al 的器件。

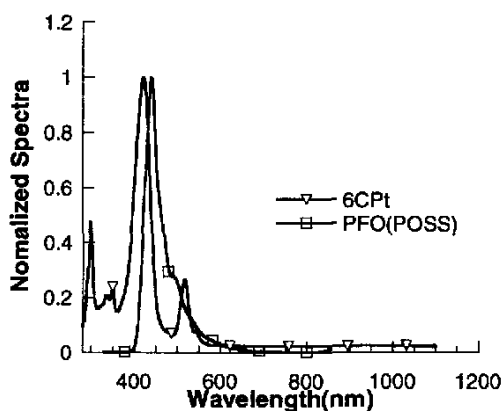
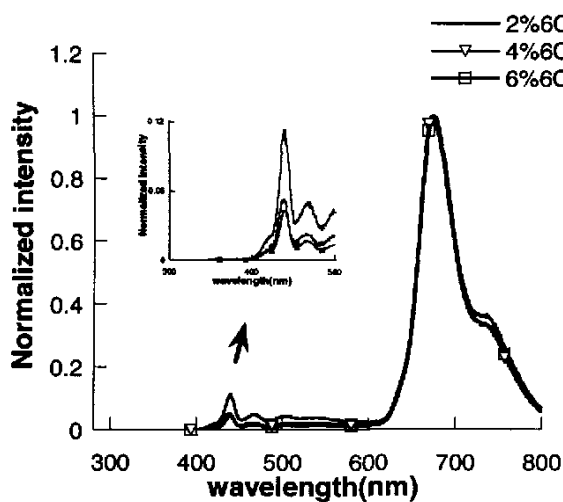


图 3-8: 6CPt 的吸收光谱和 PFO(poss) 的 PL 光谱

Fig3-8: UV absorption spectrum of 6CPt film and PL spectrum of PFO (poss) film.

图 3-8 是 6CPt 的吸收光谱和 PFO (poss) 的 PL 光谱。可以看到 6CPt 的吸收光谱和 PFO(poss) 的 PL 光谱有较大重叠。有利于能量从 PFO(poss) 有效转移至 6CPt。

图 3-9 所示为不同 Guest 浓度下器件性能 (PBD 掺入的量为 20%)



(a)

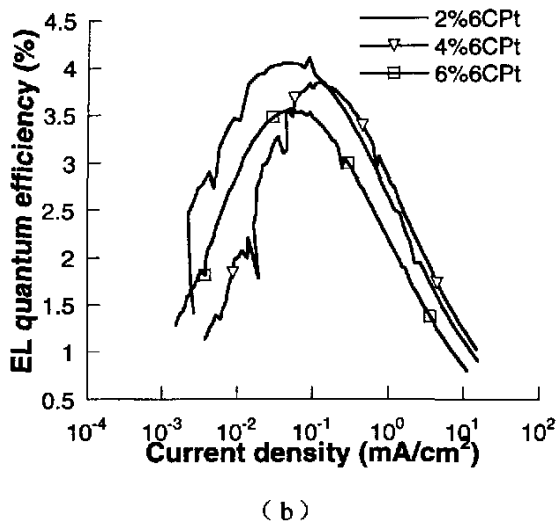


图 3-9 不同 Guest 浓度下器件性能

(a) 不同 Guest 浓度下器件 EL 光谱

(b) 不同 Guest 浓度下器件电流密度效率曲线图

Fig 3-9 Device performances in different guest density

(a)EL spectra in different guest density

(b)Current density—EL efficiency in different guest density

通过图 3-9(a)我们可以看到, 当 Guest 所占的比分为 2% 时, PFO (poss) 的发射就被基本淬灭, 在 430nm 处仍残留有一小峰。随着 Guest 浓度的不断增加, 在 430nm 处的峰高也不断减弱, 实验证明, 当 PBDPt-络合物的浓度为 10% 时, PFO (poss) 的发射就能够被完全淬灭, 在 430nm 处不存在 PFO (poss) 的发射。通过图 3-9 (b) 我们可以看到, 当 Guest 浓度增加至 6% 时, 浓度淬灭效应已经导致器件效率有所下降。

3.5.2 不同 PBD 浓度下器件性能

我们仍然选用 PFO (poss) 作为主体, 6CPt 作为客体, 掺入电子传输材料 PBD, 制备了器件结构为 ITO/PEDOT/PVK/Polymer/Ba/Al 的器件, 由于在图 3-9 (a) 中我们看到当 6CPt 含量为 4% 时, 器件在 430nm 左右的发射峰高要低于 6CPt 含量为 4% 时的发射, 且此时的器件效率要高过 6CPt 含量为 6% 的时候, 所以在本实验中, 我们选用 6CPt 的含量为 4%。

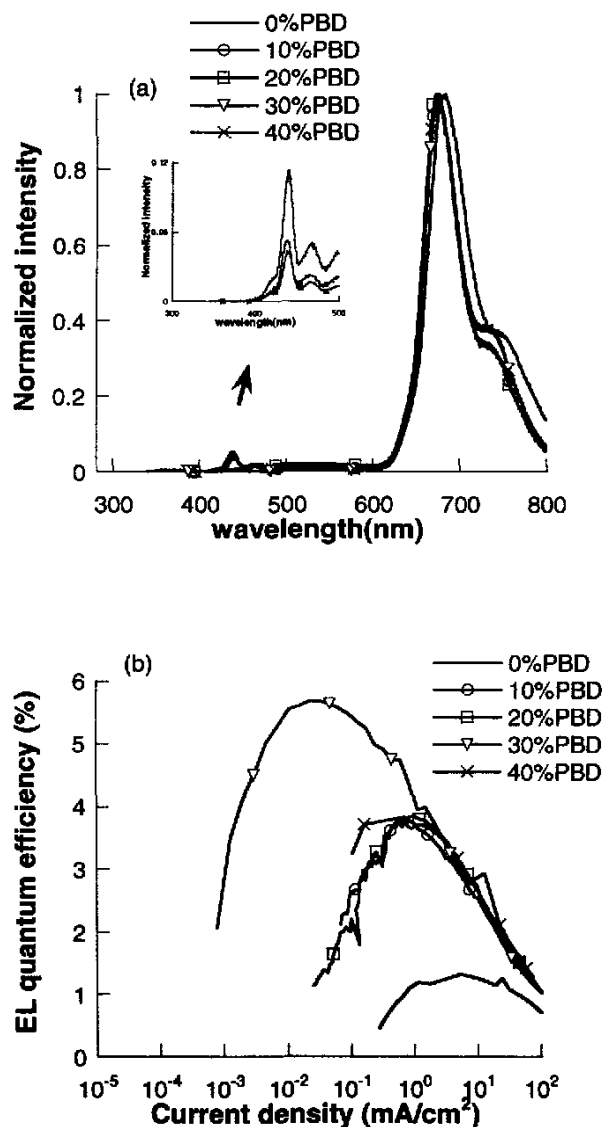


图 3-10 不同 PBD 浓度下器件性能

(a) 不同 PBD 浓度下 EL 光谱图

(b) 不同 PBD 浓度下电流密度效率图

Fig 3-10 Device performance in different PBD density

(a) EL spectra in different PBD density

(b) Current density—EL efficiency in different PBD density

通过图 3-10 (a) 我们可以看出随着 PBD 浓度的不同, EL 谱图没有明显变化, 但是在 440nm 处 PFO (poss) 发射峰的峰高随着 PBD 浓度的不同也有相应的变化。当 PBD 浓度为 30% 时, 器件外量子效率达到最大, 为 5.67%。

3.6 PBD 在器件中所起的能量转移作用

在图 3-10 (a) 中我们可以看到, 当 6CPt 占 4% 时, 不同 PBD 含量下, EL 光谱 675 nm 处的发射光谱的峰型及最大发射波长没有明显变化, 但在 440nm 处则有所不同。在图 3-10 (a) 中间穿插了的小图为 440nm 附近光谱的放大图, 可见, 随着 PBD 含量从 0% 增加到 30%, 在 440nm 附近的 PFO(poss) 的发射峰强度随 PBD 含量的增加而降低, PBD 含量为 30% 时, 峰值强度最小, 当 PBD 含量为 40% 时, 440nm 处的峰高有增长。

掺入了 PBD 之后, EL 光谱虽然没有明显变化。但如图 3-10 (b) 所示: PBD 含量不同, 器件效率有很大差异。因为 PBD 具有优良的电子传输性能, 掺入 PBD 能够改善电子在发光层中的传输, 有利于电子和空穴的符合, 从而器件的效率也可能会有所提高。尽管 PBD 掺入量只有 10% 时, 器件最大外量子效率从原来未掺入 PBD 时的 1.32% 提高到 3.74%。此后, 随着 PBD 含量的依次增加, 器件外量子效率也依次有所增加。当 PBD 含量为 40% 时, 器件外量子效率开始有所下降。因为尽管 PBD 的掺入对器件中的电子传输起到了相应的改善, 但器件发光需要电子和空穴的平衡注入和有效复合, 当电子或者空穴注入过多时, 反而会影响器件的发光, 所以当 PBD 含量为 40% 时, 器件外量子效率呈现下降的趋势。

为了进一步研究 PBD 在 EL 过程中的作用, 我们测量了不同 PBD 含量下的发光层薄膜的 PL 光谱和 PL 效率 (6CPt 含量为 4%), 如图 3-11。

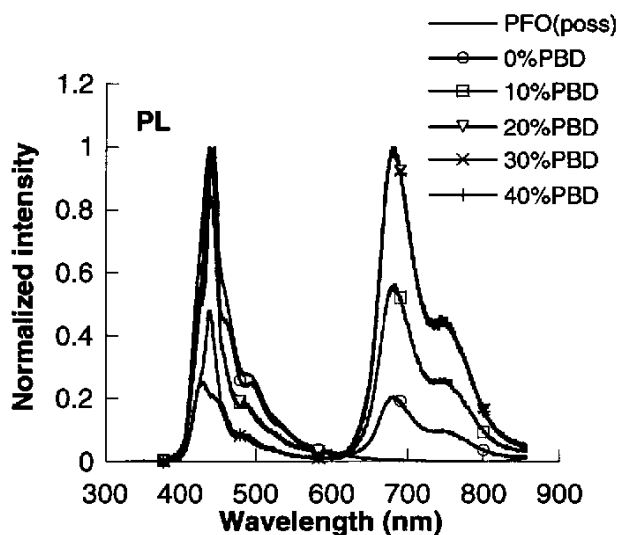


图 3-11: 6CPt 含量为 4% 时, 不同 PBD 含量的掺杂薄膜和 PFO (poss) PL 光谱

Fig3-11 PL spectra of PFO(poss) film and 6CPt(4%)—PFO(poss) films with different doping concentrations of PBD

从图 3-11 中的 PL 光谱上可以看到，尽管 6CPt 的浓度固定在 4%，随着 PBD 含量的逐渐增加，PFO(poss)的发光却逐渐减弱，当 PBD 含量为 30% 时，PFO(poss)的发光最少，当 PBD 含量达到 40% 时，PFO(poss)的发光又增强。可以推测，当 PBD 含量在 30% 时，PFO(poss)向 6CPt 转移的效率最大，因此发光效率最高。

表 3—2: PL 效率 (He—Cd 激光激发波长 325nm)

Table1 PL efficiencies of PFO(poss) and 6CPt(4%)—PFO with different doping concentrations of PBD (excitation wavelength: 325nm by He-Cd laser)

	PFO(poss)	PFO(poss)	PFO(poss)	PFO(poss)	PFO(poss)
	+0%PBD	+10%PBD	+20%PBD	+30%PBD	+40%PBD
	+4%6CPt	+4%6CPt	+4%6CPt	+4%6CPt	+4%6CPt
PL efficiency	67.6%	19.98%	10.42%	13.29%	11.82%

表 3—2 为采用 325nm (HeCd 激光器) 激光激发所测得的 PL 效率数据。可以看到，掺入 PBD 后发光层薄膜的 PL 效率逐渐降低。结合上叙 PL 光谱的结果我们可以得出结论：PBD 起到了促进能量由 PFO 链段向 6CPt 的能量转移作用。另外，PBD 含量为 30%，PL 效率最高为 13.29%。这进一步说明 PBD 在器件中，除了起到电子传输的作用外，还具有促进激发态能量由 PFO(poss)转移到 6CPt 的作用。

为进一步考察 PBD 对器件电学性能的影响，我们给出了器件在不同坐标轴下的 I-V 图

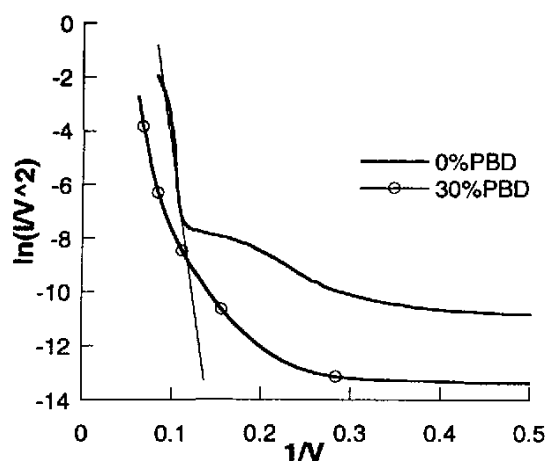


图 3-12 不同 PBD 浓度下器件的 Fowler-Nordheim 曲线

Fig 3-12 Fowler-Nordheim of devices in different PBD density

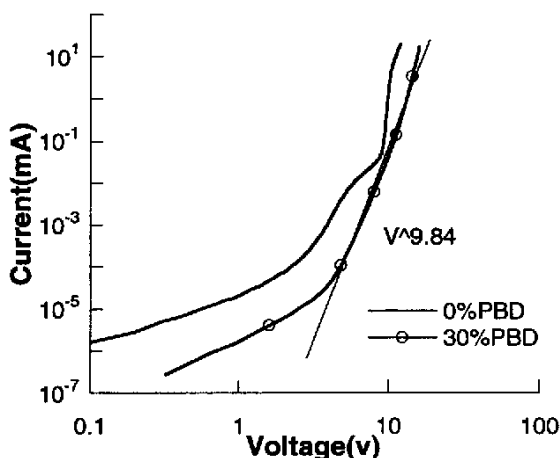


图 3-13 双对数坐标下器件的 I-V 曲线

Fig 3-13 LogI-LogV characteristics for devices in different PBD density

图 3-12 比较了器件 ITO/PEDOT:POSS/PVK/4%6CPt+0% PBD+PFO (poss)/Ba/Al 和器件 ITO/PEDOT:POSS/PVK/4%6CPt+30% PBD+PFO (poss)/Ba/Al 的 $\ln(I/V^2)$ --- $1/V$ 曲线, 从图中可以看到, 当外加电压大于器件的 Turn-on Voltage 时, 没有掺入 PBD 的器件的 $\ln(I/V^2)$ 和 $1/V$ 之间存在很好的线性关系, 即器件的电流符合 Fowler-Nordheim 理论, 表明流过器件的电流受载流子注入的限制。但是 PBD 掺入量为 30% 的器件却偏离线性关系很远。

图 3-13 比较了器件 ITO/PEDOT:POSS/PVK//4%6CPt+0% PBD+PFO (poss)/Ba/Al 和器件 ITO/PEDOT:POSS/PVK//4%6CPt+30% PBD+PFO (poss)/Ba/Al 在双对数坐标下器件的 I-V 性能。从图中可以看到, 在 4.5-13V 的范围内, PBD 掺入量为 30% 的器件的 $I \propto V^{9.85}$, 即电流随电压的增加以幂指数规律增加, 这说明流过器件的电流主要表现为陷阱限制电流 (TCL trap charge limited), 就是说 PBD 的引入产生了大量陷阱^[54], 此处载流子的注入对器件电流的影响表现居次。同时也可以看到, PBD 掺入量为 0% 时的器件却没有表现出明显的陷阱电流效应。

考虑到 PBD 具有优良的电子性能, 掺入 PBD 后有利于电子注入到发光层, 从而器件表现在 PBD 掺入量为 0% 的器件上的载流子注入受限效应在 PBD 掺入量为 30% 的器件上没有表现出来。同时, 因为 PBD 还具备较好的电子传输能力, 当器件电压增加时, PBD 掺入量为 30% 的器件的电流成幂指数关系增加, 较 PBD 掺入量为 0% 的器件的电流增加迅速很多。

表 3-3: 不同组分下 EL 器件性能对比

Table2: The contrast of capability of devices of 6CPt(4%)—PFO with different doping concentrations of PBD

	Maximum QE				J=100mA/cm ²			EL
	Bias(v)	J(mA/cm ²)	L(cd/m ²)	QE(%)	Bias(v)	L(cd/m ²)	QE(%)	Max(nm)
6CPt(4%):PFO-PBD(0%)	9.70	4.87	5.4	1.32	11.50	58.2	0.69	682.8
6CPt(4%):PFO-PBD(10%)	9.47	0.60	1.9	3.77	14.40	77.5	1.01	676.3
6CPt(4%):PFO-PBD(20%)	9.47	0.87	2.8	3.85	14.00	86.3	1.03	673.8
6CPt(4%):PFO-PBD(30%)	7.68	0.03	0.1	5.68	16.00	92.1	1.02	675.0
6CPt(4%):PFO-PBD(40%)	14.82	0.60	1.9	3.83	19.00	76.3	1.02	675.7

*以上光强数据都经 PR-705 光度计校准

(Bias: 电压; J: 电流密度; L: 亮度; QE: 外量子效率; Max: 最大发光强度对应的发射波长)

对比不同 PBD 含量的器件性能,可以进一步看出 PBD 的掺入对器件性能的影响。表二为 6CPt 含量为 4% 时,不同 PBD 含量的 EL 器件性能对比。可以看到当 PBD 含量为 30% 时,器件性能最好,最大外量子效率可达到 5.68%。这与不同 PBD 含量下的 PL 光谱有类似的特点,在 PBD 含量为 30% 时,PL 效率达到最大。随着 PBD 含量的进一步增加,在电流密度为 100mA/cm² 时的电压也增加,这可能是因为 PBD 含量的增加,所带来的空间电荷效应加强所造成。掺入 PBD 后,尽管 PBD 含量从 10% 变至 40%,但是在电流密度为 100mA/cm² 时,所有器件的外量子效率均趋向一致,这说明在大电流情况下,器件性能并不由 PBD 含量而决定,而可能决定于三线态激子的寿命。另一方面,从图 3-10 中可以看出器件外量子效率随电流的增加下降较快,这可能是因为 Pt 的三线态激子寿命较长,引起三线态激子的严重淬灭造成^[55]。

本章小结：

在本章中，我们讨论了影响器件性能的几个因素，指出了主体的发射光谱与客体的吸收光谱重叠程度与器件性能并无直接关系。采用 N-咔唑取代卟啉铂(6CPt)为客体，以 PFO (poss) 为主体，掺入电子传输材料 PBD 制备了效率高达 5.7% 的聚合物红色磷光器件。同时还分析了 PBD 在共混膜和器件中的作用，证实了 PBD 能够促进能量从客体材料到主体材料的转移。

第四章 芴与苯并噻二唑共聚物电致发光性能研究

4.1 引言

聚芴及其衍生物由于含有一刚性的平面内联苯单元,因此其热稳定性和化学稳定性都比较高,在固态时具有较高的荧光量子产率(0.6~0.8)。聚芴在C9位的氢易于被取代,一般在C9位用两个长链烷基(C6或C8)取代的聚芴的溶解性及加工性能都较未取代聚芴大幅提高,而且C9位的取代同时也可控制诸如激基复合物形成。聚芴均聚物具有较大的带隙,为发蓝光的材料,若在聚芴主链中引入低带隙的单体则可在整个可见光范围内调节聚芴的发光颜色^[61]。聚芴还可通过共聚、共混和改性的方法得到不同的发光颜色,因此聚芴类材料是一种有希望取得突破的新型发光材料^[56-60]。国际上研究得比较多的是芴和苯并噻二唑共聚特别是交替共聚,其发光波长在540 nm附近。虽然有关这类材料器件物理的研究已有不少文献报道^[62-65],但还有许多科学问题等待去认识:效率,寿命和色纯度还应进一步提高,影响载流子传输和平衡的因素及作用机理等。我们采用本实验室合成芴和苯并噻二唑共聚物,对此进行了系统深入的研究。由于交替共聚物的效率一般都比较低,所以首先研究了从低配比到50%的数种配比的取代芴和苯并噻二唑的共聚物,以期寻找两种单体的最佳比例关系。在此基础上,我们选取一个合适比例,通过在其主链上插入不同电子属性的第三单体,来改善器件发光层的空穴和/或电子注入及传输性,增强其平衡。通过一系列实验,我们对影响材料性能的因素获得了一些科学认识。

4.2 共聚物材料结构

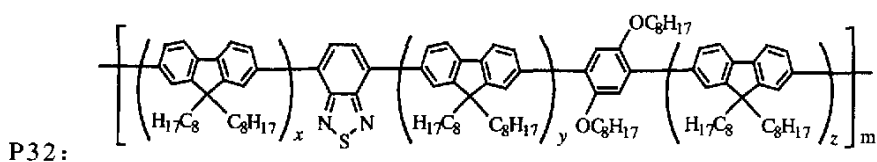
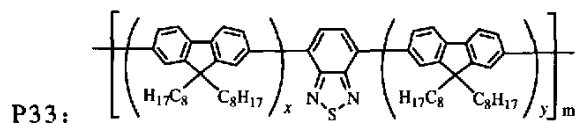
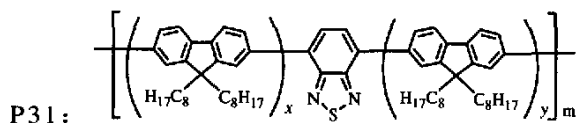
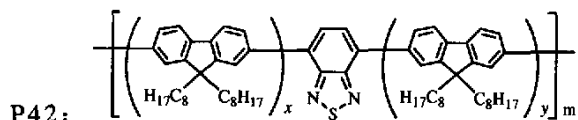
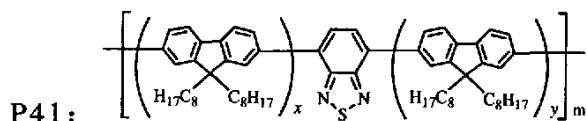
本章中所用到的共聚物材料的组分及结构示于图4-1其中,F代表9,9-二辛基芴,B代表4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑,TPA代表二溴三苯胺,Cz代表3,6-二溴-N-2-乙基-己基咔唑,CNB代表2,2-二甲基己氟-烷氧基-2,5-二溴苯醚,DB代表1,4-二溴-2,5-二癸氧基苯,OB代表1,4-二溴-2,5-二辛氧基苯,HB代表1,4-二溴-2,5-二己氧基苯,MOB代表1,4-二溴-2-甲氧基-5-辛氧基苯,MB代表1,4-二碘-2-甲基-5-正辛基苯。

各共聚物中的芴(F)和苯并噻二唑(B)的比例列于表4-1。

表 4—1 所用共聚物组分

Table 4-1 Abbreviation and comonomer ratio of the copolymers

	copolymer	F	B
P41	PFB2	98	2
P42	PFB8	92	8
P31	PFB15	85	15
P33	PFB50	50	50
P32	PFB-TPA2	85	13
P36	PFB-Cz5	85	10
P37	PFB-CNB5	85	10
P35	PFB-DB5	85	10
P38	PFB-OB5	85	10
P34	PFB-HB5	85	10
P39	PFB-MOB5	85	10
P40	PFB-MB5	85	10



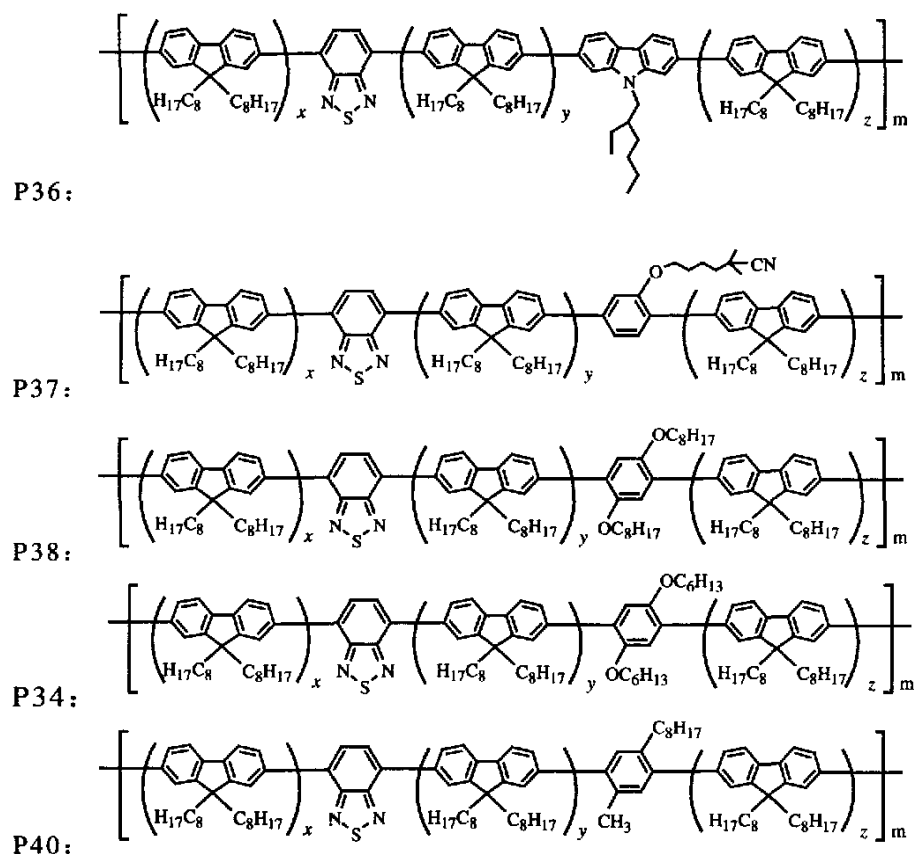


图 4-1 本章所用材料的结构简式

Fig.4-1 Chemical structures of the organic materials used

4.3 二元共聚物材料的光物理特性

图 4-2 所示为共聚物的吸收光谱和 PL 光谱。从图 4-2 中可以看出，二元共聚物 P41,P42,P31 固态薄膜时的吸收谱表现出两个吸收峰，分别在 380 和 450 nm 附近。380 nm 吸收对应的是 PFO 链段的吸收峰，而 450 nm 对应的则是苯并噻二唑单元的吸收峰。当苯并噻二唑的含量 $\leq 2\%$ 时，对应于苯并噻二唑的长波方向吸收在薄膜时不明显；随着苯并噻二唑的含量依次增加，其长波方向对应于苯并噻二唑的吸收（450nm）也呈增加的趋势；但是到了交替共聚物 P33（FO:B = 1:1），在 380nm 对应于 PFO 链段的特征吸收完全消失，而在 322 和 461 nm 出现两个强度差不多的吸收峰。这表明两单体交替共聚是一种规整结构，可能由于带隙交错，形成了一种新的能带结构。

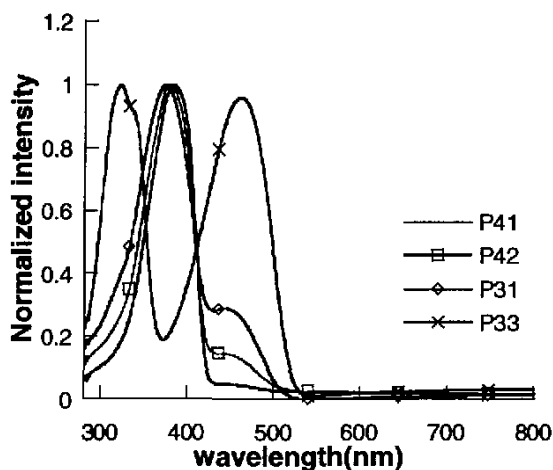


图 4.2 二元共聚物的吸收光谱

Fig.4-2 UV-visible absorption spectra for the copolymers

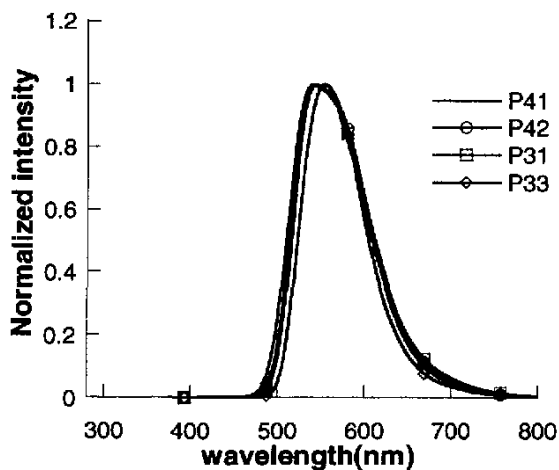


图 4-3 二元共聚物的 PL 光谱

Fig.4-3 PL spectra of binary copolymers

表 4-2 二元共聚物的 PL 效率

Table 4-2 PL efficiency of two unit copolymers

	P41	P42	P31	P33
PL 效率	88.9%	82.1%	80.6%	59.1%

图 4-3 为二元共聚物的 PL 光谱，可以看出，二元共聚物的 EL 光谱没有很大差别。即便苯并噻二唑(BT)的含量只有 2% 时，苋链段的发射被

完全淬灭，PL 发射全部由苯并噻二唑(BT)提供，这表明苯并噻二唑单元在共聚链上充当载流子的陷阱。随着苯并噻二唑(BT)的增加，PL 光谱略有红移，苯并噻二唑(BT)50% 光谱发射峰较苯并噻二唑(BT)2% 光谱发射峰红移了将近 13nm (从 538nm 到 551nm)，似乎表明链的刚性随苯并噻二唑的含量变化不大，因而 Stokes 位移不显著，这也和吸收边的红移值相一致。如表 4-2 所示，随着苯并噻二唑(BT)的增加，PL 效率呈降低的趋势。

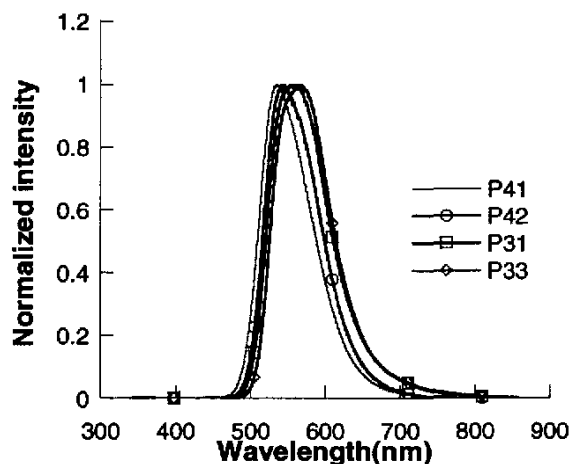


图 4-4 二元共聚物的 EL 光谱

Fig.4-4 EL spectra of two unit copolymers

图 4-4 所示为二元共聚物的 EL 光谱，器件结构为 ITO/PEDT/Polymer/Ba/Al，和共聚物薄膜的 PL 光谱相类似，EL 光谱中其苊段的发射甚至在苯并噻二唑含量低至 2% 时也全部消失，近似于薄膜 PL 发射。EL 发射也仅是苯并噻二唑单元的发射，其发射峰随其浓度增大而稍有红移。

表 4-3 为二元共聚物的 EL 性能对照表，对比器件效率，我们可以看到当苯并噻二唑含量为 15% 时，器件 EL 效率最高，达到 1.92%。当 BT 含量从 2% 增加到 15% 时，器件效率一直在增加，而当 BT 含量继续增加时，器件效率又开始降低。

表 4-3 器件性能对照表

Table 4-3 Device performances of the copolymers

NO	Device performances			
	Bias (V)	Current (mA)	Light (cd/m ²)	Efficiency (%)
P31	5	4.87	975.6	1.92
	5.7	12.77	2702.3	2.03
P33	5.3	4.9	121.4	0.31
	6.6	22.42	729.4	0.41
P41	10	4.54	434.1	0.72
	8.3	0.69	80.5	0.88
P42	6.88	4.85	798.51	1.37
	6.56	3.22	533.89	1.38

4.4 三元共聚物材料的光物理特性

在二元共聚物中，我们看到当芴（PF）含量为 85% 时，器件效率达到最大。基于此，我们固定芴（PF）在聚合物中的含量，掺入第三单体，从而形成由芴（PF），苯并噻二唑（BT）及第三单体共同组成的三元共聚物。

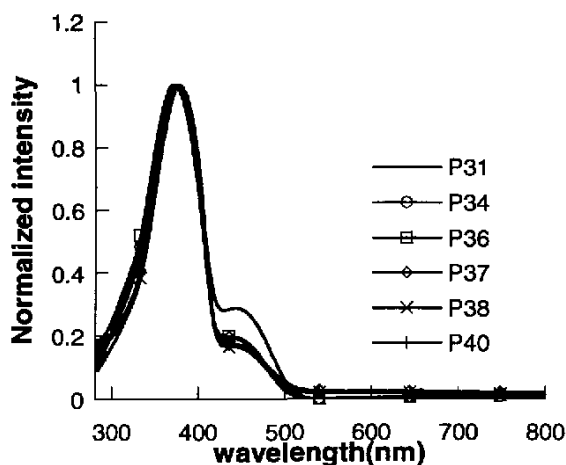


图 4-5 三元共聚物的吸收光谱

Fig.4-5 UV-visible absorption spectra for the triplecopolymers

图 4-5 为三元共聚物的吸收光谱，因为第三单体在共聚物中的含量都

约为 5%，所以我们在共聚物薄膜的吸收谱中没有看到第三单体的吸收。吸收谱中主要表现为茈链段和苯并噻二唑（BT）的吸收。因为加入了第三单体，三元共聚物中的苯并噻二唑（BT）的含量较二元共聚物 P31 中苯并噻二唑（BT）的含量少，故而吸收谱中三元共聚物苯并噻二唑（BT）吸收峰的峰高不及二元共聚物 P31。

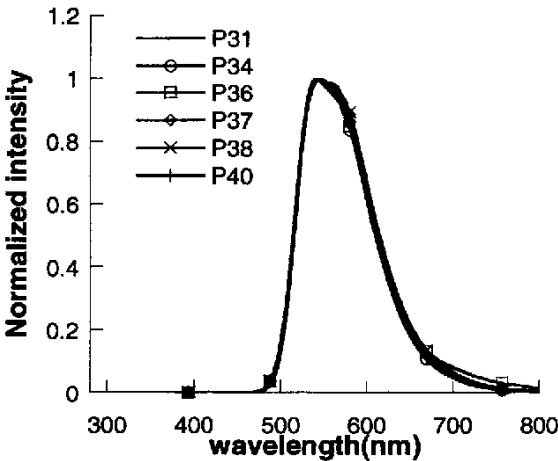


图 4-6 二元共聚物的 PL 光谱

Fig.4-6 PL spectra of two unit copolymers

表 4-4 二元共聚物的 PL 效率

Table 4-4 PL efficiency of two unit copolymers

	P31	P34	P36	P37	P38	P40
PL 效率	80.63	80.36	88.98	83.88	83.05	81.08

图 4-6 为共聚物的 PL 光谱，共聚物薄膜 PL 光谱由 HeCd 激光器 405 nm 线激发所得。可以看到茈的发射仍全部被抑制，发射峰形和峰位保持不变，峰值处于 540 nm 附近。这表明，发射波长（频率）仍由窄带系单体苯并噻二唑决定。表 4-4 为共聚物的 PL 效率，可以看到第三单体的加入，对共聚物 PL 效率影响不大，二元共聚物和三元共聚物的 PL 效率差别不大。所有的三元共聚物（苯并噻二唑占 10%）较二元共聚物 P31（苯并噻二唑占的比重为 5%）PL 效率均有所上升，这和二元共聚物中 PL 效率随苯并噻二唑增加而减少的规律相符合。

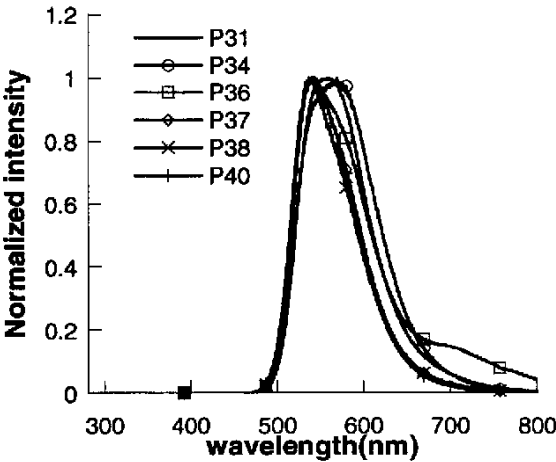


图 4-7 三元共聚物的 EL 光谱

Fig.4-7 EL spectra of copolymers

图 4-7 所示 EL 光谱是以 ITO/PEDT/Polymer/Ba/Al 为器件结构测得的，与 PL 光谱一样，EL 发射也仅是苯并噻二唑单元的发射，所加入第三单元的不同，EL 光谱谱峰略有变化。

表 4-5 器件性能对照表

Table 4-5 Device performances of the copolymers

NO	Device performances				EL
	Bias (V)	Current (mA)	Light (cd/m^2)	Efficiency (%)	Max(nm)
P31	5.00	4.87	975.6	1.92	557.9
	5.70	12.77	2702.3	2.03	
P34	6.70	4.98	803.6	1.54	567.6
	7.10	7.73	1248.0	1.55	
P36	7.80	4.91	1124.8	1.61	538.5
	7.00	2.29	558.7	1.71	
P37	6.00	4.56	856.7	1.25	539.0
	5.40	1.93	375.5	1.30	
P38	5.10	2.01	430.1	1.24	536.4
	5.70	5.23	1084.0	1.20	
P40	5.90	4.64	1219.4	1.75	541.0
	6.20	6.95	1837.6	1.76	

表 4-5 中的数据器件结构均为 ITO/PEDOT/Polymer/Ba/Al，可以看

到第三单体的引入并没有改善器件性能，且器件效率较苯并噻二唑占 15% 的 P31 有所下降，但对比于苯并噻二唑占 8% (P42) 的二元共聚物的器件性能又有所提高。

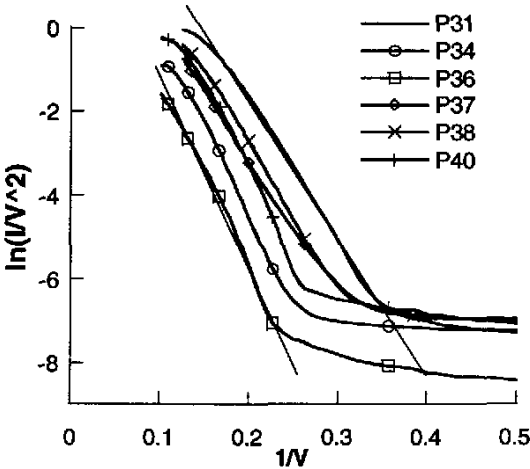


图 4-8 器件的 Fowler-Nordheim 曲线
Fig4-8 Fowler-Nordheim curve of devices

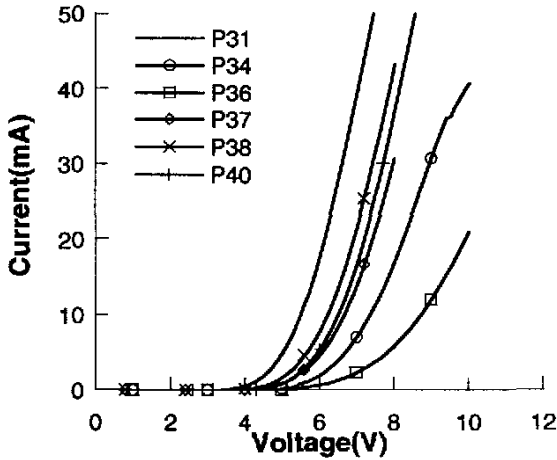


图 4-9 器件的电压电流曲线
Fig4-9 I-V curve of devices

图 4-8 为共聚物器件的 Fowler-Nordheim 曲线，从图中可以看到基本上所有的三元共聚物在高电压下 $\ln(I/V^2)$ 都能够和 $1/V$ 具有较好的线性关系。这说明三元共聚物和二元共聚物 P31 一样都受载流子注入的限制，图 4-9 为共聚物器件的 I-V 曲线，从途中可以看到，在相同电压下三

元共聚物的电流都较二元共聚物较小。说明第三单体的引入并没能改善载流子的注入。

另外一方面因为第三单体的引入削弱了苯并噻二唑的含量,改变了二元共聚物器件性能最好时茚与苯并噻二唑最佳比重为 85:15 的比例关系。这也可能是导致三元共聚物器件性能不如二元共聚物性能好的原因之一。

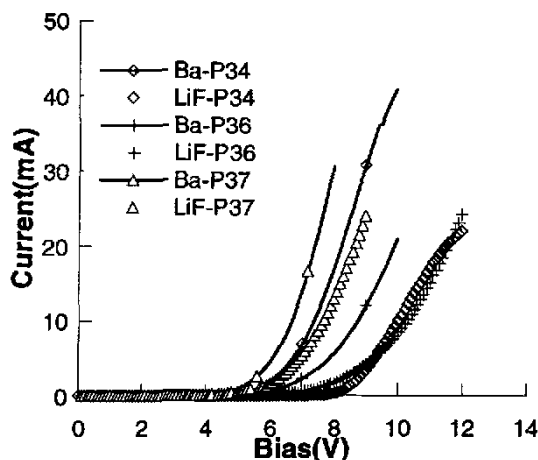


图 4-10 不同阴极下器件的电压电流曲线

Fig4-10 I-V curve of devices with different cathodes

表 4-5 器件性能对照表

Table 4-5 Device performances of the copolymers

		Device Performance			
	Cathodes	Voltage (V)	Current (mA)	Light (cd/m ²)	Efficiency (%)
P37	LiF	6.9	4.91	1151.6	1.55
	Ba	6.1	5.20	962.0	1.22
P36	LiF	9.2	4.93	808.6	1.14
	Ba	7.8	4.90	1124.8	1.60
P34	LiF	9.3	5.19	530.9	0.98
	Ba	6.7	4.98	803.6	1.54

在图 4-8 中我们可以看到器件受载流子注入限制,而载流子的注入除了和聚合物本身的属性有关外和电极也有非常密切的关系。图 4-10 给了

以 LiF 和 Ba 为电极的器件 I—V 曲线,器件结构为 ITO/PEDOT/Polymer/Ba (LiF) /Al。从图 4-10 可以看到,在相同电压下,以 LiF 为电极的器件的电流要明显小于以 Ba 为电极的器件的电流,且如表 4-5 所示,器件效率也都有所变化。

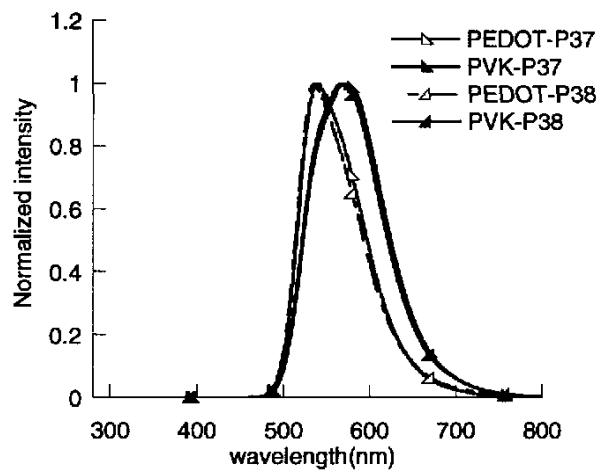


图 4-11 不同阳极缓冲层下的 EL 光谱

Fig 4-11 EL spectra of devices with different anodes

表 4-6 器件性能对照表

Table 4-6 Device performances of the copolymers

Device Performance					
Anodes	Voltage (V)	Current (mA)	Light (cd/m ²)	Efficiency (%)	
P37	PEDOT	6.1	5.20	962.03	1.22
	PVK	12.8	4.70	500.28	2.34
P38	PEDOT	5.7	5.22	1084.9	1.20
	PVK	11.7	4.80	564.21	2.59

表 4-6 为器件以 PVK 和 PEDOT 为阳极缓冲层的器件性能对比,可以发现以 PVK 为阳极缓冲层的器件的性能要远好过以 PEDOT 为阳极缓冲层的器件。这一结果表明在发射层和阳极之间对空穴注入存在一个相对高的势垒。这也很好地说明共聚物的 HOMO 能级 (5.7-5.8 eV) 和空穴传输层 PVK 的功函数 (PVK, 5.8 eV; PEDT-PSS, 4.8-5.0 eV) 相匹配。但是可以在图 4-11 中发现,采用 PVK 作阳极缓冲层后,器件的光谱发生了明显的变化,谱线的半高宽有了较大增大,这可能是由于 PVK 的引入导

致了激基缔合物 (exciplex) 的出现。

4.5 热处理对器件性能的改善

由于在所有的三元共聚物中芴的和苯并噻二唑占的比重都是一样的，而芴又具备较强的空穴传输能力，苯并噻二唑是缺电子单体，所加入的第三单体都是富电子单元，其作用是为了提高电荷注入和传输平衡。在上图中可以看到在所有三元共聚物中，在相同电压下 P38 的电流最大，且 P38 的启亮电压也较其它三元共聚物较小。这说明可能加入第三单体后 P38 的电子注入能力相对较强，但是效率却不高，这可能与有机层和金属电极的接触界面有关。

有机层与金属电极的接触界面和有机层的相貌有很大关系，而热处理是有效的改变有机层相貌的方法之一，在此我们选取 P38 对有机层进行热处理。

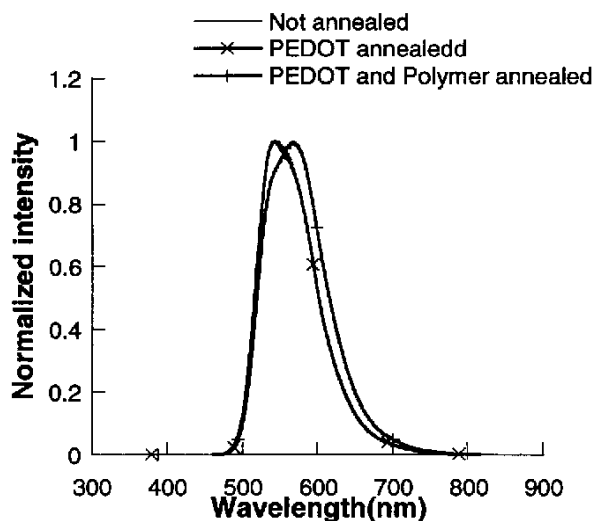


图 4-12 PEDOT 和 Polymer 热处理前后的 EL 光谱

Fig 4-12 EL spectra of devices before and after PEDOT/Polymer annealed

200 PEDOT annealed 表示 PEDOT 在 200 $^{\circ}$ C 加热, 200 PEDOT and 130 Polymer annealed 表示 PEDOT 在 200 $^{\circ}$ C 加热后, Polymer 和 PEDOT 在 130 $^{\circ}$ C 加热(所有的热处理均是在电极蒸镀前完成)从图 4-12 中可以看到, 在已经经过热处理后的 PEDOT 上继续对 Polymer 进行热处理, 可以发现此时器件的 EL 光谱有所加宽, 这可能是由于对 Polymer 于 130 $^{\circ}$ C 热处理时形成了更强的链间相互作用, 从而增加了有效聚合度。

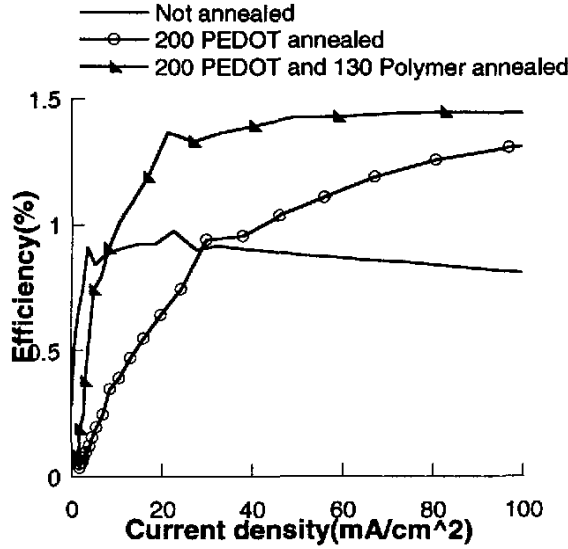


图 4-13 PEDOT 和 Polymer 热处理前后效率电流密度曲线
Fig4-13 Current Density-Efficiency Curve of devices before and after PEDOT/Polymer annealed

从图 4-13 可以看到 PEDOT 经过加热后，器件效率得到提高，而且在经过加热后的 PEDOT 上面对 Polymer 进行加热后，器件效率可以得到进一步的提高，且器件效率基本不随电流密度的增大而变化。

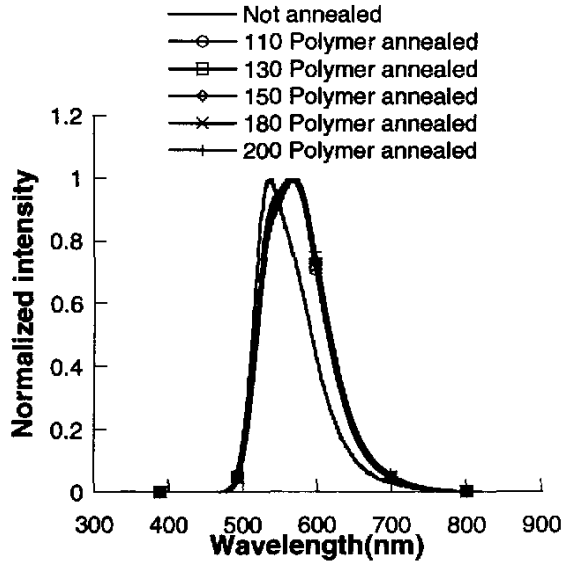


图 4-14 不同温度下热处理后的 EL 光谱
Fig4-14 EL spectra of devices annealed at different temperature

从图 4-14 中可以看到，随着温度的变化，EL 光谱并不发生变化，这说明 P38 具有良好的热稳定性。

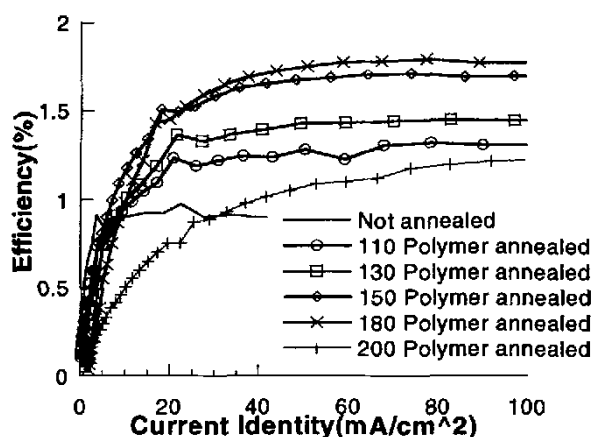


图 4-15 Polymer 于不同温度热处理前后效率电流密度曲线

Fig 4-15 Current Density-Efficiency Curve of devices in different temperature

为研究器件性能随温度的变化关系，我们在将 PEDOT 加热 200°C 后，对 Polymer 在不同温度下进行热处理。如图 4-15 所示，当 Polymer 热处理的温度在 180°C 时，器件的效率达到最大，且经过热处理后，器件的效率随电流增大基本不发生变化，说明热处理可以提高器件的稳定性。但当温度上升至 200°C 时，器件的效率迅速下降。对 Polymer 进行热处理将对薄膜的形态产生比较大的影响，从而改变 Polymer 和金属电极间的接触，进而影响器件效率。为考察 Polymer 和金属电极间接触所产生的影响，我们设计了以下试验。

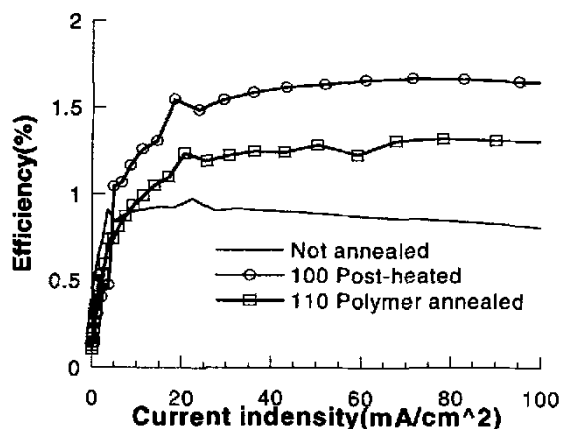


图 4-16 蒸镀前后热处理后的器件的效率电流密度曲线

Fig4-16 Current Density-Efficiency Curve of devices before and after cathode deposition

100 Post-heated 表示蒸镀电极后，对器件于 100℃ 进行热处理。110 Polymer annealed 表示 PEDOT 200℃ 热处理，然后 Polymer 110℃ 热处理从图 4-16 可以看到，电极蒸镀后，对器件进行热处理效果优于对 Polymer 进行热处理。这可能是因为对器件的热处理除了可以改变 Polymer 和电极间的接触外，另外一方面它还能够加速 Ba 渗透到 Polymer 中，有利于电子的注入，从而提高了器件性能。

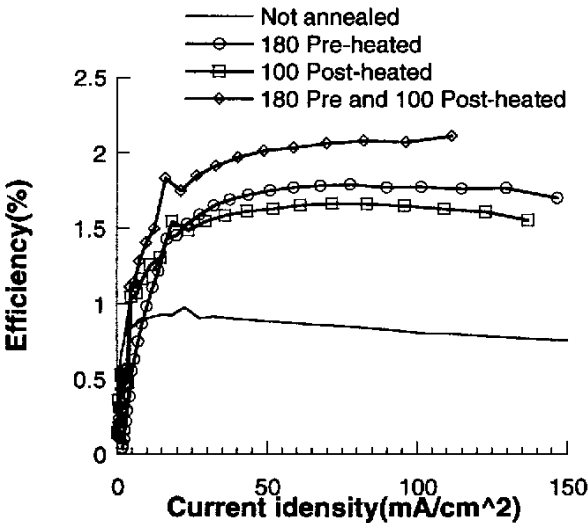


图 4-17 蒸镀前后热处理后的器件的效率电流密度曲线

Fig 4-17 Current Density-Efficiency Curve of devices before and after cathode deposition

如图 4-17 所示，180 Pre-heated 表示在蒸镀电极前对 PEDTO 于 200 度热处理，然后 Polymer 180℃ 热处理。100 Post-heated 表示蒸镀电极后，对器件于 100℃ 进行热处理。180 Pre-heated and 100 Post-heated 表示在蒸镀电极前对 PEDOT 于 200℃ 进行热处理，然后 Polymer 于 180℃ 热处理，蒸镀完电极后，器件再于 100℃ 进行热处理。综合上述几种不同热处理的方法，我们获得了达到器件最高性能的热处理条件：即先对 PEDOT 于 200℃ 热处理，然后于 180℃ 对 Polymer 进行热处理，最后在蒸镀完电极后对器件于 100℃ 进行热处理。最终，器件的效率由原来的 0.97% 提高至 2.11%。

4.6 高效绿光的实现

可以看到尽管通过热处理的方法可以进一步提高器件性能，但是总体

来说，器件性能仍然不是那么理想。基于此，我们设计了 P38 与聚茚 PFO 的共混体系。

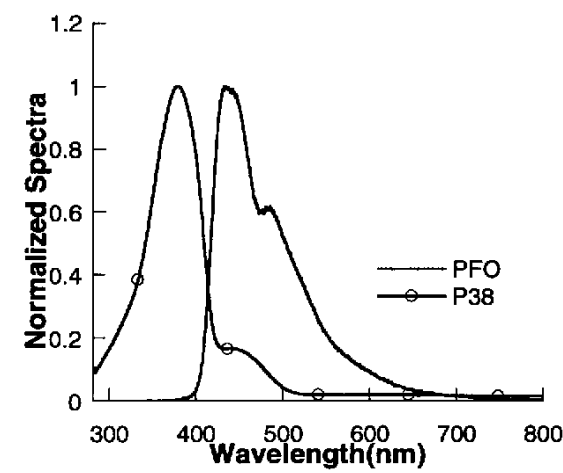


图 4-18 P38 的吸收光谱和 PFO 的发射光谱

Fig 4-18 Absorption spectra of P38 and PL spectra of PFO

从图 4-18 中可以看到，P38 的吸收光谱和聚茚 PFO 的发射光谱有一定的重叠，从而当二者混和在一起时，有可能发生能量转移，从而提高器件性能。

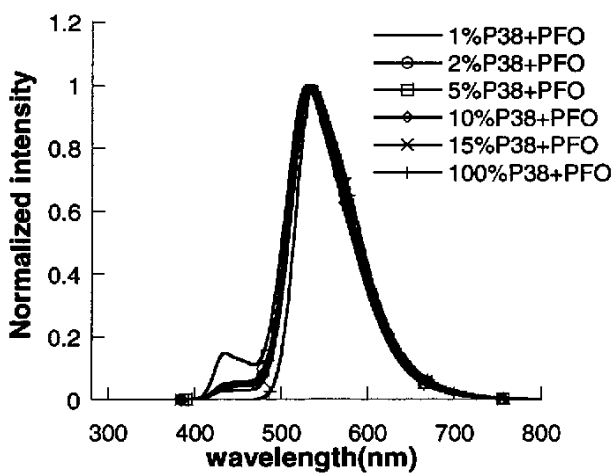


图 4-19 P38 和 PFO 共混的 EL 光谱

Fig 4-19 EL spectra of P38+PFO

从图 4-19 可以看到，尽管 P38 的吸收光谱和 PFO 的发射光谱只有很少一部分的重叠，但是当 P38 只是占到很少量（1%）的时候，PFO 的淬

灭就已经被严重淬灭，只有在 440nm 处有 PFO 的小部分发射。但当 P38 从 2% 一直增加到 15% 时，PFO 在 440nm 仍然存在部分发射，且峰高几乎没有任何变化，这可能是源于 P38 的吸收光谱和 PFO 的发射谱的重叠程度不是很好，导致了 PFO 的能量并不能完全转移到 P38 中去。

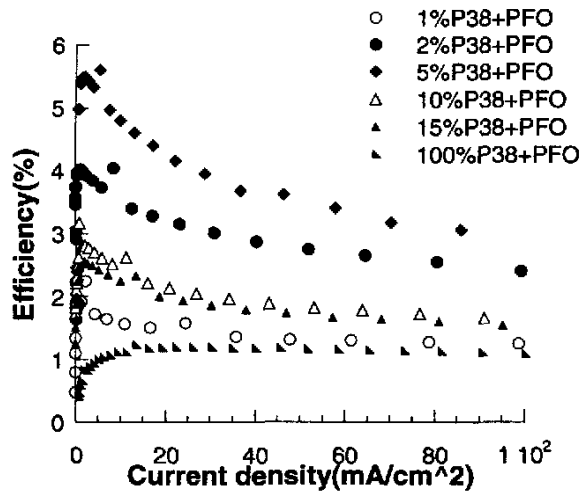


图 4-20 不同比例下器件 Eff—Current density 曲线

Fig 4-20 Eff—Current density Curve in different ratio of P38 and PFO

从图 4-20 可以看到，尽管当 P38 的比例只占 1% 时，器件效率已有所提高，当 P38 与 PFO 的比例为 1: 95 时，器件最大效率高达 5.48%。此后随着 P38 的比重增大，器件效率也有所下降。

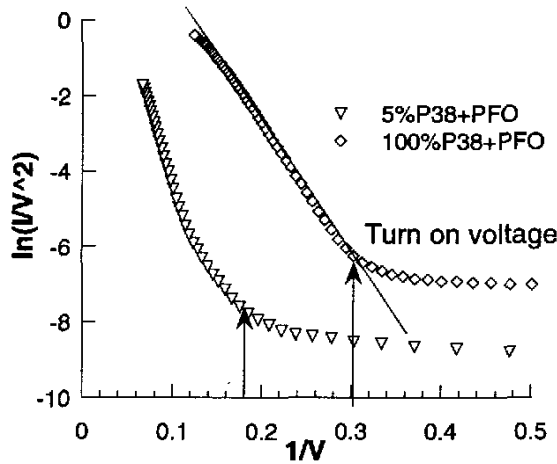


图 4-21 器件的 Fowler-Nordheim 曲线

Fig 4-21 Fowler-Nordheim Curve of Device

从图 4-21 可以看出，当电压值大于器件拐点电压时，器件 P38 的 Fowler-Nordheim 曲线呈明显的线性关系，说明器件性能主要受载流子注入的影响。而 5%P38+PFO 的 Fowler-Nordheim 曲线在电压大于拐点电压时则偏离线性较远，这说明 PFO 的引入改变了载流子注入，从而可能平衡了空穴和电子的注入，进而提高了器件性能。

本章小结：

本章讨论了芴和苯并噻二唑的共聚物的特性，分析了三元共聚物较二元共聚物性能没有明显区别的原因。运用热处理的方法对器件性能进行了进一步的优化，最后将共聚物与蓝光材料共混得到了高效的绿光器件。

结论

本文基于有机发光器件的发光机理,材料结构与器件性能的关系等基础问题进行了一些初步探讨,得到了以下结论:

1. 以 N-咔唑取代卟啉铂(6CPt)为客体, PF0 (poss) 为主体, 掺入电子传输材料 PBD, 制备了最大外量子效率高达 5.7% 的红色磷光发射器件。

2. 通过 PL 光谱、EL 光谱、PL 效率及 EL 效率分析了 PBD 在共混膜中的作用, 发现所掺入的 PBD 除了能够传输电子外, 还能够促进能量从主体到客体的转移。

3. 系统研究了芴和苯并噻二唑二元共聚物的光物理特性和电致发光特性, 发现在二元共聚物中当芴和苯并噻二唑的比例为 85: 15 时, 器件外量子效率最高 (为 2.03%)。针对不同材料的特性, 采用 PVK 和 LiF 为电极, 提高了器件的工作效率。

4. 系统分析了三元共聚物和二元共聚物性能的光物理性能及电致发光性能的差异, 从结构上指出三元共聚物较二元共聚物性能未有较大提高可能是因为第三单体的引入破坏了二元共聚物性能最优时芴和苯并噻二唑 85: 15 的比例关系。

5. 全面探索了热处理的方法对以三元共聚物 P38 为发光材料的器件的性能, 找到了最佳热处理方案: 先对 PEDOT 于 200 °C 热处理, 然后于 180 °C 对 Polymer 进行热处理, 最后蒸镀完器件后对器件于 100 °C 进行热处理。器件的效率由原本的 0.97% 提高至 2.11%。

6. 依据三元共聚物 P38 的特性, 设计了 P38 和蓝光材料 PF0 的共混体系, 制备出高效的聚合物绿光发射器件。当 P38 与蓝光材料 PF0 比分为 1: 19 时, 器件性能最优, 在发射亮度为 171.8cd/m² 时, 器件最大外量子效率高达 5.48%。

参考文献

- [1] Pope M., Kallmann H., Magnate P., Electroluminescence in organic crystals. *J. Chem. Phys.* 1963, 38: 2042-2043.
- [2] Vincett P. S., Barlow W. A., Hann R. A., et al., Electrical conduction and low voltage blue electroluminescence in vacuum-deposited organic films, *Thin Solid Films*, 1982, 94: 171-183.
- [3] Tang C.W., Vanslyke S.A., Organic electroluminescent diodes, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51(12): 913-915.
- [4] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns & Holmes, Light-emitting diodes based on conjugated polymer, *Nature*, 1990, 347: 539-541.
- [5] D. Braun, A. J. Heeger, Visible light emission from semiconducting polymer diodes, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, 58(18): 1982-4.
- [6] M.A.Baldo, D.F.O'Brien Highly efficient phosphorescent from organic electroluminescent devices.1998, *Nature* 395,151
- [7] C.Adachi, M.A., Baldo, M.E., Thompson, S.R. Forrest, Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device.*J.Appl.Phys.*2001, 90, 5048
- [8] C.Adachi, M.A.Baldo, M.E. Thompson, S.R. Forrest, S. Lamansky, M.E. Thompson, R.C. Kwong. High-efficiency red electrophosphorescence devices, *Appl. Phys. Lett.* 2000, 78(11) 1622-1624
- [9] S.C. Lo, N.A.H. Male, J.P.J Markham, Green Phosphorescent dendrimer for light-emitting diodes *Adv. Mater.* 2002,14,975-979
- [10] Campbell. I. H., Davids P. S., Smith D. L., Barashkov N. N., Ferraris J.P. The Schottky energy barrier dependence of charge injection in organic light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* 1998, 72(15)
- [11] Parker. I. D. Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes. *J. Appl. Phys.* 1994, 75: 1656-1666.
- [12] Braun D. Electronic injection and conduction processes for polymer devices. *J. Poly. Sci. B.* 2003, 41: 2622-2629.
- [13] Sheats J. R., Antoniadis H., hueschen M., Leonard W., Miller J.,

- [14] Moon R., Roitman D., Stocking A. Organic electroluminescent devices. *Science*. 1996, 273: 884-888.
- [15] Burrows P. E., Forrest S. R. Electroluminescent from trap-limited current transport in vacuum-deposited organic light-emitting devices. *Appl. Phys. Lett.* 1994, 64: 2285-2287.
- [16] Campbell A. J., Bradley D. D. C, Lidzey D. G. Space-charge limited conduction with traps in poly(phenylene vinylene) light emitting diodes. *J. Appl. Phys.* 1997, 82(12): 6326-6342.
- [17] Blom P. W. M., Vissenberg M. C. J. M. Charge transport in poly(p-phenylene vinylene)light-emitting diodes. *Mater. Sci. Eng. R.* 2000, 27(3-4): 53-94.
- [18] P.E.Burrows. S.R.Forrest. Electroluminescence from trap-limited current transport in vacuum deposited organic light devices. *Appl. Phys. Lett.* 1994 64; 2285-2287
- [19] M.A.Baldo, S.R.Forrest, *Phys.Rev.B*, Transient analysis of organic electrophosphorescence :I. Transient analysis of triplet energy transfer 2000,62,10958-10966
- [20] R.H.Friend, R.W.Gymer, A.B.Holmes, J.H.Burroughes, R.N.Marks, C.Taliani, D.D.C.Bradley, et al, Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*,1999,397,121
- [21] Y.Cao, I.D.Parker, G. Yu, C.zhang, A.J.Heeger Improved quantum efficiency for electro luminescencein semiconducting polymers. *Nature*, 1999,397,414-417
- [22] D.G.J.Sutherland, J.A.Carlisle, Photo-oxidation of electroluminescent polymers studied by core-level photoabsorption spectroscopy *Appl.Phys.Lett.* , 1996,68,2046-2048
- [23] F.Dapadimitrakopoulos, K.Kostandinidas, et al., The Role of Carbonyl Groups in the Photoluminescence of Poly(p-phenylenevinylene) *Chem. Mater.*,1994,6,1563-1568
- [24] Matthias Rehahn, Arnulf-Dieter Schluter, Gerhard Wegner, W. James Feast, Soluble poly(para-phenylene)s. 1. Extension of Yamamoto synthesis to dibromobenzenes substituted with flexible side chains, *Polymer*, 1989, 30: 1054-1059.
- [25] Marek Samoc, Anna Samoc, Barry Luther-Devies, Ullrich Scherf, Linear and nonlinear optical properties of a ladder poly(p-phenylene)

- polymer, *Synth. Met.* 1997, 87: 197-200.
- [26] Grem. G, Leising. G, Electroluminescence of wide-bandgap chemically tunable cyclic conjugated polymers, *Synth.Met.*, 1993, 55,4105-4110.
- [27] Jian Pei, Wang-Lin Yu, Jing Ni, Yee-Hing Lai, Wei Huang, Alan J. Heeger, Thiophene-based conjugated polymers for light-emitting diodes: effect of aryl groups on photoluminescence efficiency and redox behavior, *Macromolecules*, 2001, 34: 7241-7248.
- [28] L. Bert Groenendaal, Friedrich Jonas, Dieter Freitag, Harald Pielartzik, John R. Reynolds, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future, *Adv. Mater.* 2000,12(7): 482-494.
- [29] Yutaka Ohmori, Masao Uchida, Keiro Muro, Katsumi Yoshino, visible-light electroluminescent diodes utilizing poly(3-alkylthiophene), *J. J. Appl. Phys.*, 1991, 30, L1938-L1940.
- [30] D. Mikael Johansson, Gordana Srdanov, Gang Yu, Mathias Theander, Olle Inganas, Mats R. Andersson, Synthesis and characterization of highly soluble phenyl-substituted poly(p-phenylenevinylens), *Macromolecules*, 2000, 2525-2529.
- [31] Hubert Spreitzer, Willi Kreuder, Heinrich Becker, Harmannus Schoo, Robert Demandt. Aryl-substituted poly(p-arylenvinylens), method for the production and use thereof in eletroluminescent components, PCT Patent Application WO 98/27136,1996.
- [32] Heinrich Becker, Hubert Spreitzer, Willi Kreuder, Edgar Kluge, Hermann Schenk, Ian Parker, Yong Cao, Soluble PPVs with enhanced performance-a mechanistic approach, *Adv. Mater.* 2000, 12(1): 42-47.
- [33] S. Doi, M. Kuwabara, T. Noguchi, T. Ohnihi, Organic electroluminescent devices having poly(dialkoxy-p-phenylene vinylens) as a light emitting material, *Synth. Met.* 1993, 57(1): 4174-4179.
- [34] Z.-K. Chen, W. Huang, L.-H. Wang, E.-T. Kang, B. J. Chen, C.S. Lee, S. T. Lee, A family of electroluminescent silyl-substituted Poly(p-phenylenevinylene)s: synthesis, characterization, and structure-property relationships, *Macromolecules*, 2000, 33: 9015-9025.
- [35] N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley., R. H. Friend, A. B. Holmes, Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron affinities, *Nature*,1993, 365: 628-630.

- [36] D.B. Romeo, M. Schaer, M. Lreclerc, D. Ades, A. Siove, L. Zuppiroli. The role of carbazole in organic light-emitting devices, *Synth Met* 1996, 80: 271-277.
- [37] C. Zhang, H. Von Seggern, B. Kraabel, H. -W. Schmidt, A. J. Heeger. Blue emission from polymer light-emitting diodes using non-conjugated polymer blends with air-stable electrodes, *Synth. Met.* 1995, 72: 185-188.
- [38] Emmanuelle Gautier-Thianche, Carole Sentein, Andre Lorin, Christine Denis, Paul Raimond, Jean-Michel Nunzi. Effect of coumarin on blue light-emitting diodes based on carbazole polymers, *J Appl Phys* 1998; 83: 4236-4241.
- [39] Emmanuelle Gautier, Jean-Michel Nunzi, Carole Sentein, Andre Lorin, Paul Raimond, Blue Light-emitting diodes with doped polymers, *Synth. Met.* 1996, 81: 197-200.
- [40] Jian Huang, Yuhua Niu, Wei Yang, Yueqi Mo, Ming Yuan, and Yong Cao, Novel Electroluminescent Polymers Derived from Carbazole and Benzothiadiazole, *Macromolecules*, 2002, 35, 6080-6082.
- [41] Jian Huang, Yishe Xu, Qiong Hou, Wei Yang, Ming Yuan, Yong Cao, Novel Red Electroluminescent Polymers Derived from Carbazole and 4,7-Bis(2-thienyl)-2,1,3- benzothiadiazole, *Macromol. Rapid Commun.* 2002, 23, 709-712.
- [42] Forster Th. Transfer mechanisms of electronic excitation, *Discuss Faraday soc*, 1959,27,7.
- [43] Dexter D.L. A theory of sensitized luminescence in solids. *J.Chem Phys*, 1953,21,836.
- [44] A.A.Shoustikov, Y.You,and M.E.Tompson,IEEE J.Sel.Top. Quantum Electron.4,3(1998).
- [45] D. F. O'Brien, et al, Improved energy transfer in electrophosphorescent devices 1999 *Appl. Phys. Lett.* 74, 442
- [46] Guo Tzung-Fang, et al, Highly efficient electrophosphorescent polymer light-emitting devices 2000 *Organic Electronics* 1 15
- [47] M. Cocchi *et al* Highly efficient organic electrophosphorescent light-emitting diodes with a reduced quantum efficiency roll off at large current densities, 2004, *Appl. Phys. Lett.* 84,1052
- [48] Whitehead, K. S.; Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Inbasekaran, M.;

- Woo, E. P. Synth Met 2000, 111-112, 181.
- [49] Herguth, P.; Jiang, X.; Liu, M. S.; Jen, A. K.-Y. Highly Efficient Fluorene- and Benzothiadiazole-Based Conjugated Copolymers for Polymer Light-Emitting Diodes, *Macromolecules* 2002, 35, 6094-6100.
- [50] Morikita, T.; Yamaguchi, I.; Yamamoto, T. *Adv Mater* 2002, 13, 1862.
- [51] Shun-Chi Chang, Gufeng He, Fang-Chung Chen, Tzung-Fang Guo, and Yang Yang, Degradation mechanism of phosphorescent-dye-doped polymer light-emitting diodes, 2001, *Appl. Phys. Lett.* 79, 2088
- [52] 郭建华, 霍城, 谢玉卿, 彭俊彪, 曹镛, 王悦, 待发表
- [53] M.A.Baldo, M.E.Thompson, S.R.Forrest, Statistical copolymers for blue-light-emitting diodes. *Appl. Chem.*, 1999, 71, 2095-2106
- [54] Benjamin P.Lyons, Kam Sing Wong, Andrew P.Monkman Study of the energy transfer processes in polyfluorene doped with tetraphenyl porphyrin *J.Appl.Phys* 118 4708-4711
- [55] P.E.Burrows and S.R.Forrest, T.X.Zhou and L.Michalski Operating lifetime of phosphorescent organic light emitting devices. *Appl. Phys. Lett.* 2000 76; 2493-2495
- [56] C.Adachi, S.Tokito, T.Tsutsui, S.Saito, Detonation Wave Fronts in Ideal and Nonideal Detonation, *Jpn.J.Appl.Phys.*, 1988, 27, 269
- [57] Bernius M.T., Inbasekaran M., O' Brein J., W. Wu. Progress with light-emitting polymers. *Adv. Mater.* 2000, V12(23): 1737~1750.
- [58] Klaerner G., Miller, R. D. Polyfluorene derivatives: Effective conjugated lengths from well-defined oligomers. *Macromolecules.* 1998, 31(6): 2007~2009.
- [59] Burn P. L., Holmes A. B., Kraft A., Bradley D. D. C., Brown A. R., Friend R. H., Gymer R. W., Chemical tuning of electroluminescent copolymers to improve emission efficiencies and allow patterning. *Nature*, 1992, 356: 47-49.
- [60] Hou Q., Xu Y.S., Yang W., Yuan M., Peng J. B., Cao Y., Novel red-emitting fluorene-based copolymers, *J. Mater. Chem.* 2002, 12(10): 2887-2892.
- [61] 彭俊彪, 许怡赦, 候琼, 牛于华, 阮文英, 曹镛。芴与二噻基苯并噻二唑共聚物的电致发光和光致发光研究。科学通报, 2002, 47(16): 233-1236

- [62] T. Virgili, D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley. Efficient energy transfer from blue to red in tetraphenylporphyrin-doped poly(9,9-dioctylfluorene) light-emitting diodes. *Adv.Mater.*, 2000, 12: 59-63.
- [63] Qiong Hou, Yishe Xu, Wei Yang, Min Yuan, Junbiao Peng and Yong Cao, Novel red-emitting fluorene-based copolymers, *J. Mater. Chem.*, 2002, 12, 2887-2892.
- [64] J.Morgado, R.H.Friend, F.Cacialli Improved efficiency of light-emitting diodes based on polyfluorene blends upon insertion of a poly(p-phenylene vinylene)electron-confinement layer *Appl. Phys. Lett.* 2000 76;2493-2495 24362438
- [65] Theo Kreouzisb, Donal D. C. Bradleya, Alasdair J., Campbella hole and electron transport in poly(9,9-dioctylfluorene) and poly(9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole) *Proc. of SPIE Vol.* 5214 141-150
- [66] Marc Simsa, Marilú Ariua, Aristidis Asimakisa, Mattijs Koeberga, Mathias Stouffa, Mark Foxb, Donal D. C. Bradleya The interchain origin of the green emission band in oxidized poly(9,9-dioctylfluorene) (PFO) *Proc. of SPIE Vol.* 5214216-225
- [67] Peter K. H. Ho^{*2}, Ji-Seon Kim^{*}, Jeremy H. Burroughes, Heinrich Becker³, Sam F. Y. Li^ß, Thomas M. Brown^{*}, Franco Cacialli^{*}& Richard H. Friend^{*} Molecular-scale interface engineering for polymer light-emitting diodes *nature* 404 481-485
- [68] Yu-Hua Niu, Qiong Hou, and Yong Cao Thermal annealing below the glass transition temperature: A general way to increase performance of light-emitting diodes based on copolyfluorenes *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 81,634-636
- [69] Tae-Woo Lee and O Ok Park The Effect of Different Heat Treatments on the Luminescence Efficiency of Polymer Light-Emitting Diodes *Adv.Mater.*2000, V12, 801-804

攻读硕士学位期间发表的论文

序号	作者(全体作者, 按顺序排列)	题 目	发表或投稿刊物名称、级别	发表的卷期、年月、页码	相当于学位论文的哪一部分(章、节)	被索引收录情况
1	谢玉卿, 郭建华, 彭俊彪, 王悦, 曹镛	掺卟啉取代卞啉铂的高效聚合物红色磷光发射	物理学报	已接收, 待发表	3.2 3.3	
2	Du, P. Zhu, W.-H. Xie, Y.-Q. Zhao, F.; Ku, C.-F.; Cao, Y.; Chang, J.-P. Tian, H.	Dendron-Functionalized Macromolecules: Enhancing Core Luminescence and Tuning Carrier Injection	Macromolecules	2004 37(12) 4387-4398		

致 谢

特别感谢彭俊彪教授在论文的撰写上给予我很多宝贵的指导和建议，在此向彭老师表示深深的谢意；

本论文最终能完成，还要感谢曹镛院士的悉心指导，从论文的选题，试验方案的制定到论文的修改和定稿均是在曹老师精心指导下完成的。三年来先生渊博的学识、严谨的治学态度、敏锐的洞察力以及对科学孜孜求索的敬业精神深得学生敬佩，先生的言传身教将使我终生受益。在此，谨向曹老师致以最衷心的感谢和最诚挚的敬意；

感谢阳仁强博士、吉林大学郭建华硕士提供材料，在此对他们的辛勤劳动表示衷心的感谢；

在试验过程中章勇博士、蒋昌云博士、吴宏斌博士、候林涛博士给予本人大量的指导和帮助，在此表示诚挚的谢意；

感谢光电所的全体成员为作者提供了和谐的研究环境，使论文工作得以顺利开展；

感谢国家自然科学基金（90201023）和“973”项目（2002CB613405）等科研项目对本研究课题的资助。