

文章编号 : 0253-2239(2002)02-0186-04

掺杂 PVK 薄膜的荧光谱及电荷转移*

李宏建¹⁾ 彭景翠¹⁾ 许雪梅¹⁾²⁾ 瞿 述¹⁾ 夏 辉¹⁾

(1), 湖南大学光电子材料研究所, 长沙 410082)
(2), 中南大学材料科学系, 长沙 410082)

摘要: 根据 PVK 掺杂后荧光谱的变化, 说明掺杂 PVK 薄膜的电致发光存在着从基质分子向掺杂分子的能量传递, 用一个由单链模型扩展到包括杂质的哈密顿量进行数值求解, 结果表明: 在 PVK 和杂质分子之间有效的能量传递是源于它们之间的电荷转移, 且随着杂质浓度的变化, 其荧光谱峰位的移动与掺杂前后系统总能量的改变及荧光谱强度与掺杂后转移的电荷数之间分别存在对应关系。该模型较好地解释了有关的实验结果。

关键词: 荧光谱; 电荷转移; 能量传递

中图分类号: O482.3 文献标识码: A

1 引 言

自从 Tang^[1,2] 获得了高效率、高亮度的有机薄膜电致发光器件(OELD)以来, 它已成为发光器件研究的热点, 近年来, 已获得了从红色到蓝色的多色电致发光, 并且发光亮度和效率不断提高。目前, 采用高荧光效率的染料对器件进行掺杂, 作为一种重要的研究手段^[3,4], 它不仅能改变发光颜色, 而且可以提高发光亮度、效率和稳定性。本文采用发光量子效率高的有机染料芘(perylene)作为掺杂剂, 对掺杂 PVK 薄膜的荧光谱及电荷转移进行了研究。

2 实验及结果

本实验所用基质材料为聚乙烯基咔唑 poly(9-vinylcarbazole)PVK, 掺杂剂为有机染料芘(perylene), 其分子结构示于图 1。

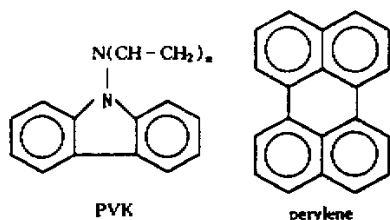


Fig. 1 Molecular structure of PVK and perylene
图 2 示出了掺有质量分数为 $w = 0.025$ 芘的

PVK 薄膜的激发和发射光谱, 其发射光谱与芘的发射光谱基本一致而且亮度比纯芘的发光增强十多倍, 说明发射主要来自芘分子, 并在 PVK 与芘之间存在十分有效的能量传递过程, 而其激发光谱则与 PVK 的激发光谱基本一致。用掺杂的 PVK 作为发光材料制成的单层结构器件, 其相同掺杂浓度的 PVK 薄膜的电致发光光谱与光致发光光谱基本一致。

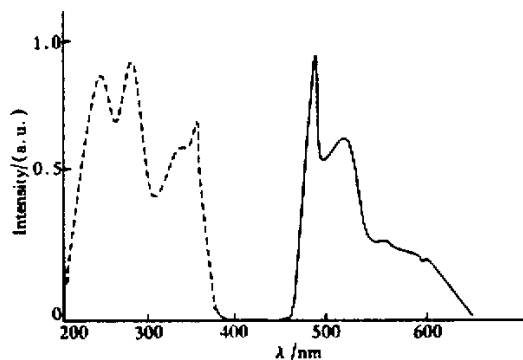


Fig. 2 Excitation (dot line) and emission (solid line) of PVK doped with $w = 0.025$ perylene, $\lambda_{em} = 450$ nm, $\lambda_{ex} = 250$ nm

不同掺杂浓度的 PVK 薄膜的归一化荧光谱如图 3 所示。当掺杂质量分数由 0.01 增加到 0.025 时, 荧光谱峰值由 480 nm 红移至 492 nm, 当掺杂质量分数由 0.025 增加到 0.04 时, 荧光谱峰值则由 492 nm 蓝移至 485 nm。图 4 给出了掺杂 PVK 的荧光谱随杂质质量分数的变化关系。当掺杂质量分数由 0.01 增加到 0.1 时, 荧光谱强度随掺杂质量分数先增加后下降, 并存在一个最佳的掺杂质量分数, $w = 0.025$ 。

* 湖南省自然科学基金(98JJY2047)资助课题。

E-mail: lhj6358@cs.hn.cn

收稿日期: 2001-02-15; 收到修改稿日期: 2001-04-18

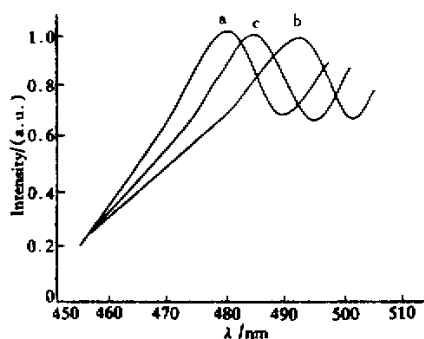


Fig. 3 PL of PVK with different dopant concentrations. a : $\omega = 0.01$; b : $\omega = 0.025$; c : $\omega = 0.04$

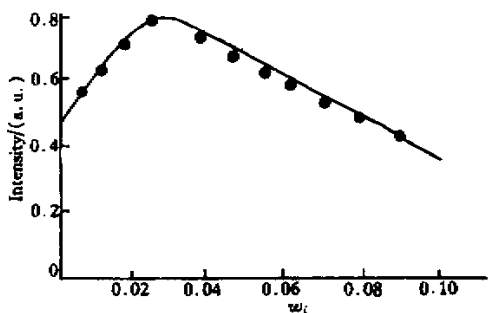
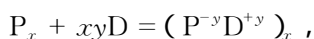
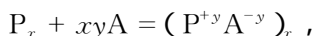


Fig. 4 PL of doping PVK vs dopant concentration

3 模型哈密顿量和基本公式

关于高聚物的掺杂机制,目前尚不完全清楚,但有一点是肯定的,掺杂时,高聚物链与杂质之间会发生电荷转移。用 P 表示高聚物的基本结构单元, A、D 分别代表电子受体和电子给体,则可用下述电荷转移反应来表示化学掺杂:



P_x 代表高聚物,虽然受体或给体分别接受或给出一个电子变成负离子 A^- 或正离子 D^+ ,但高聚物中每个单元链节(P)却仅有 y (≤ 0.1) 个电子发生电荷转移。

伴随这种转移过程,在杂质附近, PVK 会发生局域形变,且 π 键的有效共轭长度会发生变化,这可以从分析其拉曼谱的外形而推算出来^[5]。

杂质一进入链间,则杂质原子将从邻近的格点捕获一个电子,使之成为 X^- ,这样掺入的杂质一方面能够媒介链间电子的跳跃,促使链间载流子的转移,另一方面,由于链间杂质的存在,也会影响链上缺陷(如极化子)的结合能和延展范围^[6]。

本模型是在描述单链模型的基础上推广而来,其模型哈密顿量为

$$H = H_1 + H_2, \quad (1)$$

$$H_1 = - \sum_{ns} t_{n,m+1}^l (a_{n+1,s}^{l+} a_{n,s}^l + a_{n,s}^{l+} a_{n+1,s}^l) +$$

$$\frac{U}{2} \sum_{nss'} a_{n,s}^{l+} a_{n,s}^l a_{n,s'}^{l+} a_{n,s'}^l +$$

$$\frac{V}{2} \sum_{nss'} a_{n,s}^{l+} a_{n,s}^l a_{n+1,s'}^{l+} a_{n+1,s'}^l +$$

$$\frac{1}{2} \sum_n K (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{1}{2} \sum_n M \dot{u}_n^2, \quad (2)$$

$$H_2 = \omega_i V_{ll'} (n_{lj} - n_{l'j} + n_{lj-1} - n_{l'j-1}), \quad (3)$$

式中 $a_{n,s}^{l+}$ ($a_{n,s}^l$) 表示第 l 条链上第 n 个格点上自旋为 s 的产生(湮灭)算符, $t_{n,m+1}^l$ 为在第 l 条链上两个相邻格点间的单电子转移能量, K 为 δ 键的弹性常数, M 为聚合物单体的质量, \dot{u}_n 表示 u_n 对时间的微分。为了简洁起见,下面将略去上标 l ; U 、 V 分别表示同一链上在格点和格点间的库仑排斥, ω_i 为杂质质量分数, n_{lj} 为第 l 条链上第 j 个格点上平均电子密度。(3) 式等号右边第一项表示由于杂质的存在相邻链对应格点间的作用。第二项为同一链上相邻格点间的作用;对于电子-声子耦合,按照文献[7],不是加进一项明显的电子-声子作用项,而是写成格点位移坐标 u_n 的函数:

$$t_{n,m+1} = t_0 - \alpha (u_{n+1} - u_n), \quad (4)$$

其中 t_0 为二聚化前单电子转移能量,则电子-声子耦合常数 α 的大小反映了电子-声子耦合的强弱。

非对角耦合 $V_{ll'}$ 表示在第 l 条链上第 j 个格点附近由于杂质的存在而引起的附加势。为了区别于链内和链间的耦合,假设 $V_{ll'}$ 的形式为

$$V_{ll'} = -\delta_{ll'} V_1 \alpha(j) - (1 - \delta_{ll'}) V_2 \alpha(j).$$

推导中应用周期性条件,使系统的总能量达到极小,即可得到对应某一静态位形的电子能谱、电子波函数和系统的总能量。PVK 中电子总数由 $N_e =$

$$\sum_{ns} a_{n,s}^+ a_{n,s} \text{ 求出。}$$

4 计算与讨论

计算中将杂质浓度 ω_i 看成调节参数。所用到的基本参量值如下[各参量的物理意义见(2)式、(3)式、(4)式的说明]

$$\begin{array}{ll} t_{n,m+1} & 2.50 \text{ eV} \\ U & 2.0 \text{ eV} \end{array}$$

V	0.5 eV
V_1	0.2 eV
V_2	0.05 eV
K	2000 eV/nm ² .

在一定的电子-电子、电子-声子相互作用下,改变掺杂剂质量分数 w_i , 观察杂质质量分数 w_i 对电荷转移的影响,如图 5 所示。从图 5 可以看出, w_i 由 0 到 0.025 变化过程中,电荷转移数增加,在 $w_i = 0.025$ 附近达到极大值,之后随 w_i 增加而减少。从图 4 可以看出,当杂质质量分数从 0.01 增加到 0.1 时,荧光光谱强度随掺杂质量分数先增加后下降,并存在一个最佳的掺杂质量分数(0.025)。比较图 5 和图 4,说明荧光光谱强度的变化与掺杂后电荷转移数之间存在对应关系。

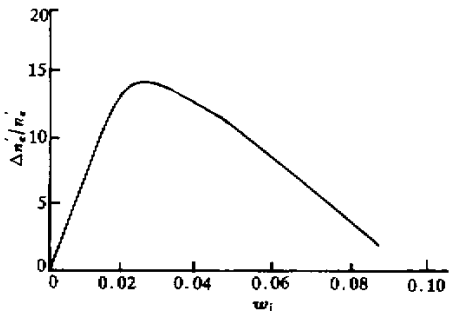


Fig. 5 The numbers of transferred charges vs dopant concentrations

PVK 和有机染料之间在发生电荷转移时必须伴随着能量的变化,电荷转移一方面使得电子的能量降低,另一方面由于形成缺陷而使系统的弹性能增加。很显然,如果前者的改变大于后者,就会发生电荷的自发转移^[8]。图 6 给出了系统能量的改变与电荷转移之间的关系。能量的变化定义为

$$\Delta E = E' - E,$$

其中, E 表示掺杂前系统的总能量, E' 表示掺杂后发生电荷转移后系统总能量。

将图 5 和图 6 作比较,随着杂质质量分数的变化,掺杂前后系统总能量的改变与掺杂后转移的电荷数基本上同步,电荷转移大,总能量就减少越大,此时发光强度就越强。

图 3 说明,当掺杂质量分数由 0.010 增加到 0.025 时,谱线峰位先移向低能;当杂质质量分数超过 0.025 时,谱线峰位又发生蓝移。比较图 3 与图 6,说明随着掺杂质量分数的变化,系统的总能量会发生改变,使荧光谱线峰位红移或蓝移。

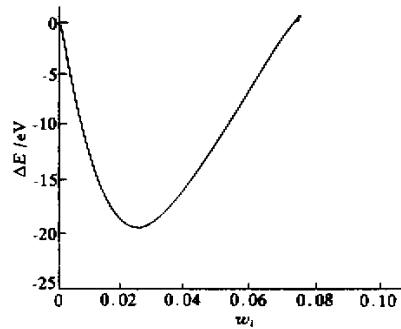


Fig. 6 Change of the energy caused by the charge transfer vs dopant concentrations

一般地说,聚合物中掺杂剂质量分数可以通过分析掺杂聚合物的电导率、红外光谱及可见反射光谱来确定,根据我们建立的模型^[9],可求出掺杂 PVK 电导率随掺杂剂质量分数的变化关系,如图 7 所示。在低掺杂质量分数时,电导率随杂质质量分数指数增加,这是一种典型的半导体行为^[7],当掺杂质量分数增大到 0.025 时,电导率达最大值,这个最大电导率是源于掺杂质量分数的饱和。当掺杂质量分数再增加时,过剩的掺杂分子以中性形式分布在链间而未与 PVK 反应。从图 5 和图 7 还可以看出,在掺杂 PVK 中,其电导率和电荷转移与掺杂质量分数的关系基本上是一致的。

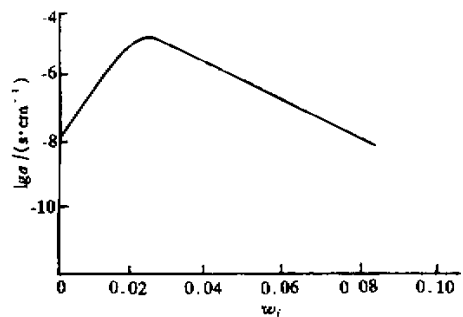


Fig. 7 Conductivity vs dopant concentrations

结论 在分析实验结果的基础上,用一个由单链模型扩展到包括杂质的哈密顿量进行了数值求解,计算表明,随着掺杂质量分数的变化,系统总能量的改变与转移的电荷数基本上是同步的。因此,认为在 PVK 和有机染料之间有效的能量传递是源于它们间电荷的转移,且掺杂 PVK 荧光谱峰位的移动与掺杂前后系统总能量的改变及荧光谱强度与转移的电荷数之间存在对应关系。该模型较好地解释了实验结果。

参 考 文 献

- [1] Tang C W, Vanslyke S A. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(21):913~915
- [2] Tang C W, Vanslyke S A, Chan C H. Electroluminescence of doped organic thin films. *J. Appl. Phys.*, 1989, **65**(9):3610~3616
- [3] Chihaya A, TeTsuo T, Shogo S. Confinement of charge carriers and molecular excitons with in 5 nm thick emitter layer in Organic electroluminescent devices with a double heterstructure. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(13):531~533
- [4] Zhang Zhilin, Jiang Xueyin, Xu Shaohong *et al.*. Perylene doped polymer blue organic thin film electroluminescence. *Chinese J. Luminescence* (发光学报), 1994, **15**(2):164~167 (in Chinese)
- [5] Peng Jingcui. Raman scattering in polydiacetylenes chains. *Science in China* (A [中国科学(A辑)], 1988, **18**(11):1196~1204 (in Chinese)
- [6] Peng Jingcui. Doping and electrical conductivity in halogen-bridged mixed-valence platinum complex. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 1991, **40**(1):109~116 (in Chinese)
- [7] Peng Jingcui. Coulomb interaction and optical absorption in polydiacetylene chains. *Phys. Rev. (B)*, 1989, **39**(15):7620~7625
- [8] Wei Jianhua, Xie Shijie, Mei Liangmo. Charge transfer in mixed halide MX compounds. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 2000, **49**(8):1561~1566 (in Chinese)
- [9] Li Hongjian, Peng Jingcui, Xu Xuemei *et al.*. Mechanism of photo-carrier generation and transport in conjugated polymer. *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 2001, **17**(4):329~332 (in Chinese)

Fluorescence Spectra and Charge Transfer in Doped PVK Thin Films

Li Hongjian¹⁾ Peng Jingcui¹⁾ Xu Xuemei¹⁾²⁾ Qu Shu¹⁾ Xia Hui¹⁾
 (1), *The Institute of Electronic Materials, Hunan University, Changsha, 410082*)
 (2), *Department of Materials Science, Centernsouth University, Changsha 410082*)
 (Received 15 February 2001; revised 18 April 2001)

Abstract: According to the changes of the fluorescence spectra in PVK thin films after doping, it is indicated that the energy transfer between PVK and perylene was occurred in electroluminescence of doped PVK thin films. A model Hamiltonian was presented to describe the luminescence of PVK after doping. It was found that the effective energy transfer between PVK and perylene is derived from the charge transfer between them. The maximum amount of transferred charges occur at a certain dopant concentration for a given doping PVK, and the occurrence of plateau region is due to the saturation at dopant concentration. The results are in good agreement with experiments.

Key words: fluorescence spectra; charge transfer; energy transfer