

茈与联噻吩发光共聚合物的合成与发光特性

王 璿¹ 海杰峰² 张福俊¹ 唐卫华²

(¹ 北京交通大学发光与光信息教育部重点实验室, 北京 100044
² 南京理工大学软化学与功能材料教育部重点实验室, 江苏 南京 210094)

摘要 利用 Suzuki 偶联反应合成了一种新型聚茈类导电聚合物发光材料: 聚 9,9-二十二烷基-茈-并-3,3'-二对偏二氰乙烯基苯基-2,7-联噻吩(PFC₁₂Th-DCN), 表征了该材料的紫外-可见吸收光谱、光致发光光谱以及激发光谱。此材料在 300~450 nm 有很强的吸收, 吸收峰位于 375 nm。用 375 nm 的光激发 PFC₁₂Th-DCN, 其光致发光峰位于 625 nm, 是一种橙黄色发光材料。制备了结构为 ITO/PEDOT:PSS/PFC₁₂Th-DCN/Al 的有机电致发光器件。该器件启亮电压为 5 V, 发光峰为 649 nm, 色坐标为(0.62, 0.36)。与光致发光光谱相比, 该材料的电致发光光谱出现了约 25 nm 的红移, 根据退火实验推断该红移是由 PFC₁₂Th-DCN 分子聚集态发光引起的。

关键词 材料; 吸收光谱; 发光光谱; 聚合物发光二极管; 聚茈

中图分类号 O644 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201333.0816002

Synthesis and Luminescence Properties of Copolymer of Fluorene and Bithiophene

Wang Jin¹ Hai Jiefeng² Zhang Fujun¹ Tang Weihua²

¹ Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China

² Key Laboratory for Soft Chemistry and Functional Materials, Ministry of Education, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, Jiangsu 210094, China

Abstract A novel conductive polymer poly{2,7-(9,9-didodecyl-fluorene)-alt-[3,3'-p-di(dicyanide-vinylidene-phenyl)-bithiophene]} (PFC₁₂Th-DCN) is synthesized by Suzuki cross-coupling reaction. The photoluminescence (PL) spectra, ultraviolet-visible absorption spectra and excited spectra of PFC₁₂Th-DCN thin films are investigated in detail. The experimental results show that the conductive polymer has strong absorption from 300 nm to 450 nm and an absorption peak at 375 nm. Excited by 375 nm light, the PL spectrum of PFC₁₂Th-DCN has a peak emission at about 625 nm, showing that it is an orange-yellow luminescent material. The electroluminescence (EL) device: ITO/PEDOT:PSS/PFC₁₂Th-DCN/Al is prepared. The turn-on voltage of the device is 5 V. The peak emission wavelength is about 649 nm and the chromaticity coordinate locates at (0.62, 0.36). Compared with its PL spectrum, the EL spectrum shows a red shift of about 25 nm. Based on the experimental results, the emission red shift is attributed to the PFC₁₂Th-DCN molecules aggregation induced emission.

Key words materials; absorption spectrum; luminescence spectrum; polymer light-emitting diode; polyfluorene

OCIS codes 160.4890; 160.5470; 300.1030; 300.2140

1 引 言

基于导电聚合物制备的聚合物电致发光二极管

(PLED)由于其响应速度快,亮度高以及可以实现柔性全彩色显示而发展迅速^[1-2]。目前研究较多的

收稿日期: 2013-03-13; **收到修改稿日期**: 2013-04-08

基金项目: 国家 973 计划(2010CB327704)、北京市自然科学基金(2122050)、高等学校基本科研业务费(2013JJBZ004)

作者简介: 王 璿(1989—),男,硕士研究生,主要从事有机光电子材料与器件物理等方面的研究。

E-mail: wangjin314@gmail.com

导师简介: 张福俊(1975—),男,副教授,博士生导师,主要从事有机光电子材料与器件物理等方面的研究。

E-mail: fjzhang@bjtu.edu.cn (通信联系人)

导电聚合物发光材料有聚对苯撑乙烯(PPV),聚噻吩(PT)以及聚芴(PF)等^[3-4]。其中,聚芴类材料由于固态时有较高的荧光量子产率以及良好的载流子传输能力,已经成为最具商业潜力的聚合物半导体发光材料之一^[5-8]。2012年,Lin等^[9]合成了一种聚芴类蓝光材料,并用该材料制作了最大亮度达35054.2 cd/m²的电致发光(EL)器件。近几年,有多篇综述系统总结和探讨了聚芴的合成方法、结构-性能关系以及光谱稳性等^[10-11]。由于9号位上的氢易被取代,单体芴可以在9号位引入不同的官能团以提高材料的溶解性,改善材料的热稳定性^[12-13]。此外,将窄带隙材料单体与宽带隙的芴单体进行共聚,可以调整聚芴类材料的带隙,从而改变材料的发光颜色^[14-15]。

本文采用长链烷基对芴的9号位进行修饰,并将带有吸电子基团的联噻吩引入到聚芴类材料中,合成了一种新型聚合物发光材料:聚9,9-二十二烷基-芴-并-3,3'-二对偏二氰乙烯基苯基-2,7-联噻吩(PFC₁₂Th-DCN),并且进一步对其发光性质进行

了研究。

2 实 验

2.1 PFC₁₂Th-DCN 的合成

实验中用到的起始化合物全部购于 Sigma Aldrich,没有经过进一步的提纯。由芴进行溴代反应合成2,7-二溴芴,再在四丁基溴化铵催化下与1-溴十二烷生成产物1,利用3-溴噻吩在CuCl₂催化下的自耦合作用合成产物2,合成的关键两步如图1所示:在制得中间产物M1,M2后,用Pd(PPh₃)₄作为催化剂使中间产物M1,M2进行Suzuki偶联反应,得到中间产物M3。中间产物M3在氯仿溶剂中吡啶作催化剂和丙二腈进行Knoevenagel反应,经过提纯得到PFC₁₂Th-DCN,产率为41%。该材料在氯仿、四氢呋喃等常用有机溶剂中有很好的溶解性,将溶液旋涂于石英或氧化铟锡(ITO)玻璃衬底上可获得成膜性良好的固体薄膜。

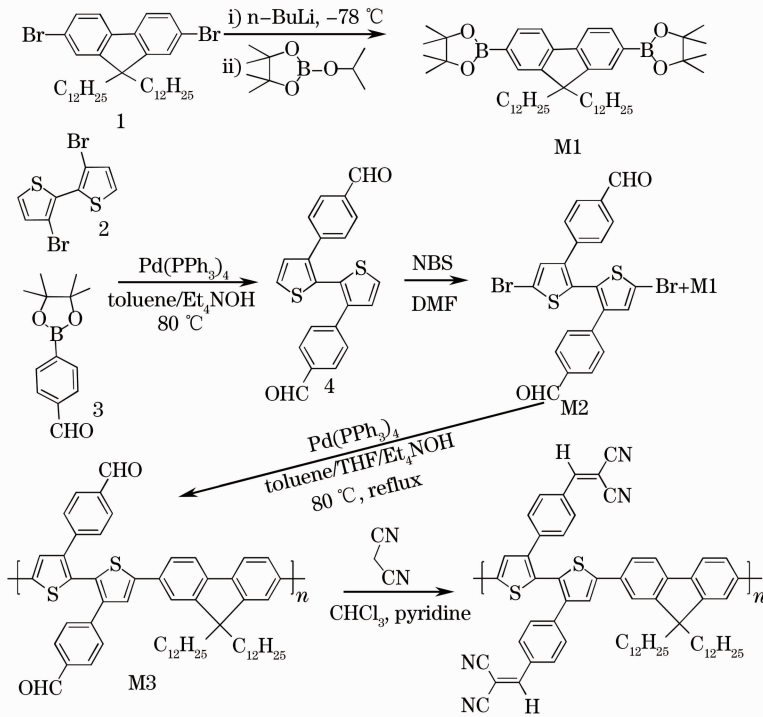


图1 PFC₁₂Th-DCN的关键合成步骤

Fig. 1 Key steps in synthesis of PFC₁₂Th-DCN

2.2 PFC₁₂Th-DCN 为发光层的电致发光器件的制备

将PFC₁₂Th-DCN溶于氯仿,配制成质量浓度为15 mg/mL的PFC₁₂Th-DCN溶液。实验中使用的ITO玻璃购自深圳晶华显示器材有限公司,方块电阻

为15 Ω。将ITO玻璃依次经过丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗后,用氮气吹干。对ITO表面进行10 min的紫外-臭氧处理,以提高ITO表面的清洁度及功函数。利用KW-4A型台式匀胶机在ITO

表面旋涂聚二氧乙基噻吩：聚对苯乙烯磺酸 (PEDOT:PSS, 购买于 Sigma Aldrich), 并进行 120 °C 退火处理 10 min 以去除 PEDOT:PSS 薄膜中残余的水分。在 PEDOT:PSS 薄膜表面旋涂 PFC₁₂Th-DCN 溶液, 转速为 1500 r/min, 匀胶时间为 40 s, 形成发光层 (EML) 薄膜。在 PFC₁₂Th-

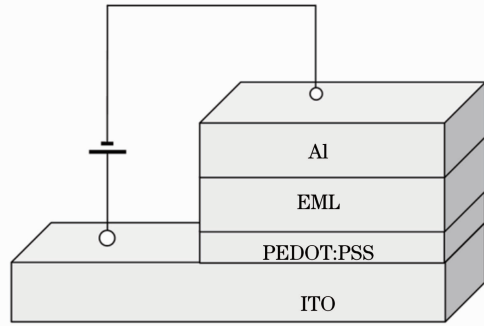
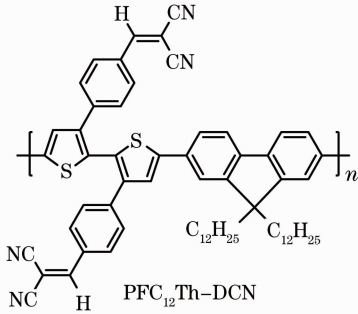


图 2 PFC₁₂Th-DCN 的分子式与电致发光器件结构图

Fig. 2 Molecular formula of PFC₁₂Th-DCN and the structure of EL device

2.3 PFC₁₂Th-DCN 的表征及器件性能的测试

使用 Shimadzu UV-3101 光谱仪在石英玻璃衬底上测量 PFC₁₂Th-DCN 薄膜吸收光谱并使用 Perkin Elmer LS-55 荧光光谱仪测量薄膜光致发光 (PL) 光谱。用 INSPECTRUM 全集成成像 CCD 测试仪测量了器件在不同驱动电压下的电致发光光谱, 用 Keithley 2410 源表测量了电致发光器件的电流密度-电压-光功率 ($J-V-P$) 特性曲线。

3 结果与讨论

3.1 导电聚合物材料 PFC₁₂Th-DCN 的光谱表征

图 3(a) 为 PFC₁₂Th-DCN 薄膜的紫外-可见吸收光谱。从吸收光谱上可以看到, PFC₁₂Th-DCN 在

DCN 薄膜表面以热蒸发方式蒸镀铝电极, 蒸发条件为 5×10^{-3} Pa, 厚度 100 nm, 通过掩模的手段控制器件的有效面积为 0.09 cm², 制备得结构为 ITO/PEDOT:PSS/PFC₁₂Th-DCN/Al 的电致发光器件。图 2 为 PFC₁₂Th-DCN 的分子式和电致发光器件结构示意图。

300~450 nm 范围内有较强的吸收, 其吸收峰位于 375 nm, 半峰全宽为 130 nm。此材料在长波段的吸收边位于 477 nm, 带隙约为 2.6 eV, PFC₁₂Th-DCN 对波长大于 520 nm 的光基本没有吸收。PFC₁₂Th-DCN 的 PL 光谱如图 3(b) 所示, 激发光波长为 375 nm。可以看到, PFC₁₂Th-DCN 的 PL 发光峰位于 625 nm, 半峰全宽为 87 nm。进一步对 625 nm 波长进行监测, 测量了 PFC₁₂Th-DCN 的激发 (PLE) 光谱, 其峰位为 370 nm。该材料的激发光谱与吸收光谱的峰位稍有偏移, 说明该材料在 370 nm 左右所吸收的光中有一部分通过无辐射跃迁的方式将能量传递出去, 对光致发光没有贡献。

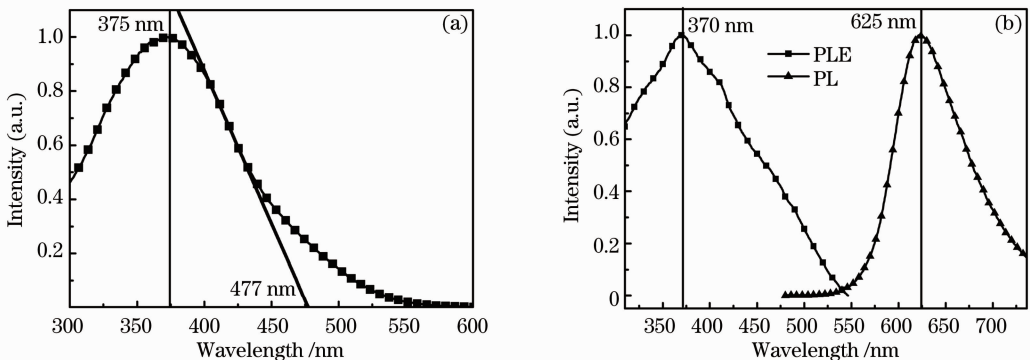
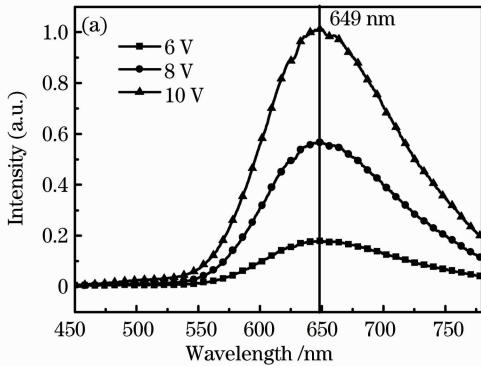


图 3 (a) PFC₁₂Th-DCN 的紫外-可见吸收光谱; (b) PFC₁₂Th-DCN 的 PL 光谱与激发光谱

Fig. 3 (a) Ultraviolet-visible absorption spectra of PFC₁₂Th-DCN; (b) PL and excitation spectra of PFC₁₂Th-DCN

3.2 电致发光器件性能

图 4 是通过 CCD 测量的在不同驱动电压下电致发光器件光谱与电流密度-电压-光功率曲线。可以看到,随着驱动电压的增加,器件发光功率迅速增大,在 10 V 时达到 1169 nW。分析光谱的数据可以看到,在不同驱动电压下,器件发光峰的峰位基本没有变化,稳定在 649 nm 左右,半峰全宽为 128 nm,色坐标稳定在 (0.62, 0.36)。从器件的电流密度-电压-光功率曲线可以得知,EL 器件的启亮电压为 5 V 左右,与其他聚芴类聚合物半导体材料相比



有一定优势(如 PAF 与 F8T2 均为 10 V 左右启亮^[13,16])。这是由于空穴传导层 PEDOT:PSS 的修饰使空穴从阳极注入 EML 中的最高已占轨道(HOMO)势垒较小,而 PFC₁₂Th-DCN 本身的最低未占轨道(LUMO)与 Al 的功函数较为接近,有利于阴极电子的注入,两方面共同作用使得器件的启亮电压较低。电致发光器件启亮后,随着电流密度的迅速增大,器件光功率增大,反映了注入式发光器件的亮度与注入电流密度间的强烈依赖关系。

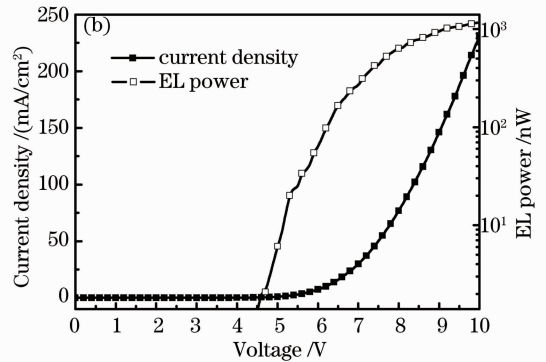


图 4 (a)电致发光器件的发光光谱及(b)电流密度-电压-光功率曲线

Fig. 4 (a) Luminescent spectra of the EL device and (b) current density-voltage-power characteristic curves of the device

将 EL 光谱与图 3(b)的 PL 光谱相比较,发现 PFC₁₂Th-DCN 的发光峰有了约 25 nm 的红移。Chen 等^[17]在 2010 年对聚合物的 EL 与 PL 光谱的移动做了系统的总结。类似的现象在其他聚芴类导电聚合物中也曾有过报道^[13],产生的条件有 100 °C 以上高温退火^[18]、电致发光器件运行过程的测试等^[19]。聚芴类导电聚合物产生这种低能带发射的解释目前主要有两种:一种解释是芴基 9 号位被氧化形成芴酮缺陷从而产生发光^[20],另一种解释是导电聚合物分子间产生了聚集并发光^[19]。为了进一步验证 PFC₁₂Th-DCN 发光峰红移的原因,在其他条件不变的情况下,对制备的电致发光器件进行了 10 min 的 120 °C 退火处理,并测定了其 EL 光谱。图 5 为退火前后电致发光器件的 EL 光谱图,可以明显地看到经退火处理后的器件多出一个肩峰,此肩峰是在 530 nm 处,这是由于退火过程中导电聚合物材料产生芴酮缺陷而产生的发光,与 Kulkarni 等^[21]报道的芴酮缺陷在大约 530 nm 处产生绿光带一致。对于以 PFC₁₂Th-DCN 为 EML 层的 EL 器件产生的发光峰红移现象,由于在 EL 光谱中不存在 530 nm 左右的发光峰,故 EL 器件的光谱红移不

是由芴酮缺陷发光导致的。推断是由于用于成膜的 PFC₁₂Th-DCN 溶液浓度较高,导致聚合物薄膜中产生了 PFC₁₂Th-DCN 分子之间的聚集,从而使 EL 光谱的发光峰红移。

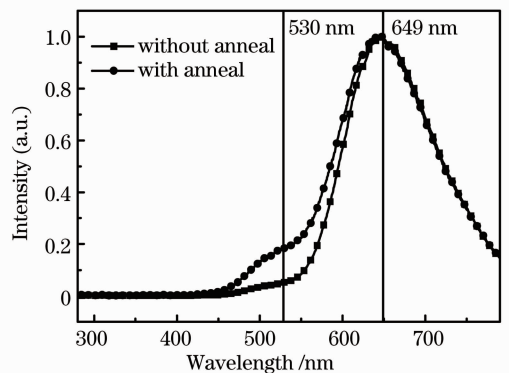


图 5 退火前后 EL 器件的归一化光谱

Fig. 5 Normalized spectra of the EL device before and after annealing

4 结 论

合成了一种新型聚芴类导电聚合物发光材料 PFC₁₂Th-DCN,测量了其吸收光谱、PL 光谱、激发光谱以及 EL 光谱。由其作为 EML 的电致发光器

件具有良好的发光特性,发光峰位于 649 nm 附近,色坐标稳定在(0.62, 0.36)。对其 EL 光谱相对于 PL 光谱的发光峰红移现象进行了分析,验证了该红移并非由于芴酮缺陷发光造成,推断该红移是由于 PFC₁₂Th-DCN 聚集产生的发光导致。

参 考 文 献

- Liu Ying, Jiang Yijian. Preparation of high-grade electrical conductivity on polyvinylidene fluoride films by KrF excimer laser irradiation [J]. Chinese J Lasers, 2010, 37(4): 1122-1126.
刘莹, 蒋毅坚. 激光辐照制备高导电聚偏氟乙烯聚合物的研究[J]. 中国激光, 2010, 37(4): 1122-1126.
- G Gustafsson, Y Cao, G Treacy, *et al.*. Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers [J]. Nature, 1992, 357(6378): 477-479.
- Xing Xiaobo, Cai Jiye, Wang Yuqing, *et al.*. Polymer nanofiber based microphotonic devices and applications [J]. Laser and Optoelectronics Progress, 2010, 47(10): 100601.
邢晓波, 蔡继业, 王宇清, 等. 基于聚合物纳米光纤的微光子学器件及其应用[J]. 激光与光电子学进展, 2010, 47(10): 100601.
- Hou Qiong, Niu Yuhua, Yang Wei, *et al.*. Synthesis and electroluminescent properties of copolymer of fluorene and thiophene [J]. Acta Polymerica Sinica, 2003, (2): 161-166.
侯琼, 牛于华, 杨伟, 等. 芴与噻吩发光共聚物的合成及其电致发光性能[J]. 高分子学报, 2003, (2): 161-166.
- A Charas, J Morgado, J M G Martinho, *et al.*. Synthesis and luminescence properties of three novel polyfluorene copolymers [J]. Polymer, 2003, 44(6): 1843-1850.
- Zhang Jianping, Zhou Jianhua, Wen Shangsheng. Thermal analysis of polymer electroluminescent LED surface light source [J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(2): 0231002.
张剑平, 邹建华, 文尚胜. 聚合物电致发光二极管面光源的热分析[J]. 光学学报, 2011, 31(2): 0231002.
- Gui Yuchang, Wen Shangsheng, Zhang Jianping, *et al.*. Analysis of light out-coupling efficiency in top-emitting polymer light-emitting devices [J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(6): 0631002.
桂宇畅, 文尚胜, 张剑平, 等. 顶发射聚合物发光二极管的出光率分析[J]. 光学学报, 2011, 31(6): 0631002.
- Zhang Yating, Xu Zhangcheng, Yao Jianquan. Temperature variable time-of-flight measurement technique applied on carrier mobility in conducting polymer [J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(9): 0908005.
张雅婷, 徐章程, 姚建铨. 共轭聚合物中载流子迁移率的变温飞行时间检测[J]. 中国激光, 2012, 39(9): 0908005.
- M W Lin, R T Chen, C H Yeh, *et al.*. Bright, efficient, deep blue-emissive polymer light-emitting diodes of suitable hole-transport layer and cathode design [J]. Org Electron, 2012, 13(12): 3067-3073.
- Zhao Ruiyang, Zhang Wensi, Ma Yuguang. Structure disfigurement of conjugated polymers and effects to photoelectrical properties [J]. Acta Polymerica Sinica, 2011, (9): 985-1000.
赵瑞阳, 张文思, 马於光. 共轭聚合物的结构缺陷及对光电性能的影响[J]. 高分子学报, 2011, (9): 985-1000.
- Liang Jing, Qian Yan, Xie Linghai, *et al.*. Spectral stability of polyfluorene based semiconductors [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2010, 26(4): 946-963.
梁婧, 钱妍, 解令海, 等. 聚芴类半导体光谱稳定性[J]. 物理化学学报, 2010, 26(4): 946-963.
- J K Jin, S K Kwon, Y H Kim, *et al.*. Synthesis and device performance of a highly efficient fluorene-based blue emission polymer containing bulky 9, 9-dialkylfluorene substituents [J]. Macromolecules, 2009, 42(17): 6339-6347.
- Xiao Lixin, Hu Shuangyuan, Kong Sheng, *et al.*. Synthesis of poly (9, 9-dialkylfluorene) and the mechanism of its single green emission [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2011, 27(4): 977-982.
肖立新, 胡双元, 孔胜, 等. 绿色单峰发光聚(9,9-二烯丙基芴)的合成及其发光机制[J]. 物理化学学报, 2011, 27(4): 977-982.
- S Beaupré, P L T Boudreault, M Leclerc. Solar-energy production and energy-efficient lighting: photovoltaic devices and white-light-emitting diodes using poly (2,7-fluorene), poly (2,7-carbazole), and poly (2,7-dibenzosilole) derivatives [J]. Adv Mater, 2010, 22(8): E6-E27.
- J Liu, C C Min, Q G Zhou, *et al.*. Blue light-emitting polymer with polyfluorene as the host and highly fluorescent 4-dimethylamino-1, 8-naphthalimide as the dopant in the sidechain [J]. Appl Phys Lett, 2006, 88(8): 083505.
- X W Xu, E W Zhu, L Y Bian, *et al.*. Luminescent and photovoltaic properties of poly (9, 9-dioctylfluorene-co-bithiophene) in organic electronic devices [J]. Chin. Sci. Bull., 2012, 57(9): 970-975.
- S A Chen, T H Zhen, H H Lu. A review on the emitting species in conjugated polymers for photo- and electro-luminescence [J]. J Chin Chem Soc, 2010, 57(38): 439-458.
- L H Xie, F Liu, C Tang, *et al.*. Unexpected one-pot method to synthesize spiro [fluorene-9, 9'-xanthene] building blocks for blue-light-emitting materials [J]. Org Lett, 2006, 8(13): 2787-2790.
- M Sims, D D Bradley, M Ariu, *et al.*. Understanding the origin of the 535 nm emission band in oxidized poly (9, 9-dioctylfluorene): the essential role of inter-chain/inter-segment interactions [J]. Adv Funct Mater, 2004, 14(8): 765-781.
- E J List, R Guentner, P Scanducci de Freitas, *et al.*. The effect of keto defect sites on the emission properties of polyfluorene-type materials [J]. Adv Mater, 2002, 14(5): 374-378.
- A P Kulkarni, X X Kong, S A Jenekhe. Fluorenone-containing polyfluorenes and oligofluorenes: photophysics, origin of the green emission and efficient green electroluminescence [J]. J Phys Chem B, 2004, 108(25): 8689-8701.

栏目编辑: 韩 峰