

doi:10.3788/gzxb20184708.0831001

掺杂吡唑喹啉衍生物的聚乙烯基咔唑薄膜 载流子传输性能的研究

穆林平¹, 何志群²

(1 山西师范大学 物理与信息工程学院, 山西 临汾, 041004)

(2 北京交通大学 光电子技术研究所 教育部发光与光信息技术重点实验室, 北京, 100044)

摘 要:对比研究了吡唑喹啉衍生物(PAQ5)的掺杂对聚 N-乙烯基咔唑(PVK)聚合物薄膜载流子传输性能的影响.分析薄膜宏观的电流密度-电场关系发现:电场 F 在 $10^6 \sim 10^7 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 范围时,纯 PVK 薄膜中电流密度 $J \propto F^{2.1}$,而在掺杂了 PAQ5(4.8 wt%)的 PVK 薄膜中 $J \propto F^{2.9}$.掺杂薄膜导电能力的提高,除了有空穴从阳极注入 PVK 形成的空间电荷限制电流之外,也有 PAQ5 使电子从阴极注入和传输形成的传输电流.分析薄膜用飞行时间法测得的瞬态光电流谱可得:在 $1 \times 10^5 \sim 2 \times 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的低场下,纯 PVK 薄膜中传导电流的主要是空穴载流子,其迁移率在 $7.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,而电子迁移的信息却很微弱,PAQ5 掺杂浓度为 2 wt% 的 PVK 薄膜载流子传输性能没有大的变化.在 PAQ5 掺杂浓度为 5 wt% 的 PVK 薄膜中,空穴的迁移率为 $6.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,电子的迁移率为 $7.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.掺入的 PAQ5 建立的电子传输通道使掺杂薄膜载流子的传输性能得到显著提高.

关键词:聚合物薄膜;掺杂;导电性能;载流子;迁移率;空间电荷限制电流

中图分类号: O484.4+2; TN304.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4213(2018)08-0831001-7

Transport Properties of Charge Carriers in Pyrazolo-[3,4-b]-quinoline Derivative Doped Poly (N-vinylcarbazole) Film

MU Lin-ping¹, HE Zhi-qun²

(1 School of Physics and Information Engineering, Shanxi Normal University, Linfen, Shanxi 041004, China)

(2 Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education, Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

Abstract: The influence of doping of 1-phenyl-3,4-dimethyl-1H-pyrazolo-[3,4-b]-quinoline (PAQ5) on transport properties of charge carriers in Poly(N-vinylcarbazole) (PVK) polymer film was investigated in this paper. It can be seen from the macro relationships of current density J to electric field F that, when the electric field F is in the range of $10^6 \sim 10^7 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$, current density in pure PVK thin films is $J \propto F^{2.1}$, and in the doped PVK film with PAQ5 (4.8 wt%), $J \propto F^{2.9}$. The enhancement of the conductivity of the doped thin film in addition to the space charge limited current injected from the anode into PVK lay which was forming through holes transmission, there is also electronic current transported by doped particles PAQ5 which was injection from cathode. The transient photocurrent spectrums of the films measurement by Time of Flight method were analyzed. The results show that: under low electric field of $1 \times 10^5 \sim 2 \times 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$, the main transmission carriers in the naked PVK film are holes, and its mobility is about $7.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, while the information of electronic migration is too weak to be confirm. Carrier migration performance in the doped PVK film with 2 wt% PAQ5 is not distinct

基金项目:国家自然科学基金(Nos.11474017, 20811120041)和山西师范大学博士科研启动经费资助

第一作者:穆林平(1975-),男,讲师,博士,主要研究方向为有机光电功能薄膜材料与器件.Email: mulinping6266@163.com

通讯作者:何志群(1959-),女,教授,博士,主要研究方向为有机光电功能薄膜材料与器件.Email: zhqhe@bjtu.edu.cn

收稿日期:2018-03-05; **录用日期:**2018-05-23

<http://www.photon.ac.cn>

change from naked PVK film. And in the doped PVK film with 5 wt% PAQ5, the mobility of holes is about $6.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, and about $7.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ for electrons. The significant increase in electronic transport properties of doped PVK films is due to the transmission channels established by PAQ5.

Key words: Polymer films; Doped; Conductivity; Charge carriers; Mobility; Space charge limited current

OCIS Codes: 310.6870; 160.2100; 160.4890; 160.5470; 230.3670; 240.0310

0 引言

有机电致发光是平板显示技术的新趋势^[1-2],蓝色荧光材料的使用必不可少^[3-4].吡啶喹啉衍生物(Pyrazolo-[3,4-b]-quinolines,PAQs)是一类高效蓝色荧光分子材料^[5-7],又具有电子传输性能^[8],在有机电致发光器件(Organic Light Emitting Diode, OLED)中有很大的应用潜力^[9-13].PAQ5(1-phenyl-3,4-dimethyl-1H-pyrazolo-[3,4-b]-quinoline)是其中蓝光荧光性能较好的光致发光材料,也是很好的蓝色电致发光材料,将PAQ5引入OLED器件,既可以改善器件性能也能提高蓝光发射的色彩纯度^[12-13].研究PAQ5的载流子传输性能对于帮助认识PAQ5在光电器件中改善器件性能的直接原因,认识掺杂薄膜的物理性能和导电机制有重要意义^[14].PAQ5是小分子材料,成膜性很差,在光电器件中不易做成单独的功能层,实际的OLED器件制作中常将其掺入聚合物基质中来使用.本文以纯的聚N-乙烯基咔唑(Poly(N-vinyl-carbazole),PVK)薄膜为参照研究PAQ5掺杂后的PVK薄膜的载流子传输性能,分析PAQ5对PVK薄膜导电性能的影响,认识掺杂薄膜电流传输的物理机制.

研究PAQ5掺杂的PVK薄膜的导电性能,宏观上可以从单层非掺杂和掺杂薄膜器件的电流密度-电场曲线(J - F)变化中了解薄膜与电极界面的接触特点(如势垒的分布)和薄膜内部的导电结构(如电荷与陷阱的分布)和载流子传输性能.也可以从微观上用飞行时间法^[19-21]探测纯PVK薄膜和掺杂的PVK薄膜的电子和空穴载流子的迁移性能,直接对比分析掺杂对薄膜的电荷传输性能的影响.

1 实验原理、方法和材料

设计实验并测量分析单层PVK薄膜和掺杂PAQ5的PVK薄膜的 J - F 关系,测量分析薄膜空穴载流子和电子载流子迁移的瞬态光电流谱是判断两种薄膜电流/载流子传输性能变化的基本方法和直接依据.

1.1 实验原理与设计

1.1.1 掺杂薄膜的 J - F 曲线测定

有机半导体薄膜传输的电流密度 J 与所加载的电场强度 F 之间关系密切.不考虑有机-金属界面接触势垒的影响,在电场强度很低的时候的薄膜电流传输形式为欧姆传输^[15],电流密度与电场关系满足欧姆定律,即

$$J_{\text{ohm}} = eN_0\mu V/d = eN_0\mu \cdot F \quad (1)$$

式中, e 为自由电荷电量, N_0 为自由电荷的浓度, μ 为材料的载流子迁移率, V 为电压, d 为薄膜厚度, F 为膜层内的电场强度.当电压升高,电场强度变大时,薄膜的电流传输模式变为空间电荷限制电流(Space Charge Limited Current,SCLC)^[15-16],具体关系为

$$J = \frac{9}{8}\epsilon_0\epsilon_r\mu \frac{V^2}{d^3} \quad (2)$$

式中, ϵ_0 为真空中的介电常数, ϵ_r 为材料的介电常数.更高电压下,当薄膜中的陷阱捕获的电荷对通过其中电流产生影响,迁移率与电场无关时,通过薄膜的电流就是陷阱电荷限制电流(Trap Charge Limited Current,TCLC)^[17-18],具体关系为

$$J \propto V^{m+1}/d^{2m+1} \quad (3)$$

式中, m 为整数.

实验设计制作了结构为ITO/PVK/Al和ITO/PAQ5:PVK(1:20wt)/Al的两种单层薄膜器件.在清洁的ITO玻璃衬底表面用旋涂的方法分别制作成PVK薄膜和PAQ5掺杂PVK薄膜,真空烘干后再用真空热蒸发方法制作铝电极.制作好的器件在 N_2 保护环境下进行电流-电压(I - V)关系测试,在结果中加入电

极面积和薄膜厚度,就可以得到 $J-F$ 的关系.

1.1.2 掺杂薄膜的载流子迁移性能测量

固体薄膜中自由电荷会在电场的驱动下定向飘移.假设外加电场强度的大小为 F ,自由电荷统计平均的定向飘逸速度为 v ,那么电荷迁移率 μ 为

$$\mu = v/F \quad (4)$$

假定厚度为 d 的有机薄膜,加上 V 的电压以后载流子通过薄膜要用 t 的传输时间,那么式(4)中 $v = d/t$, $F = V/d$,从而可得

$$\mu = d^2/tV \quad (5)$$

实验采用飞行时间法(Time-of-Flight technique, TOF)^[19-21]来测量有机薄膜的载流子迁移率 μ .图1为 TOF 法测量载流子迁移率的系统示意图.选择 PVK 和 PAQ5 都不能吸收而 α -硒能强烈吸收的波段激光照射,当纳秒脉冲激光束透过 ITO 和有机薄膜照射在 α -硒层上时,光子被 α -硒吸收而产生自由载流子.只要入射光频率足够高,自由载流子能获得足够的能量而到达有机层材料的 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)能级或者 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)能级,那么在直流电压的驱动下载流子就会定向迁移,穿过有机薄膜样品到达另一侧,从而在电路中形成瞬时电流.ITO 接正极、Al 接负极的情况下,薄膜中是电子从 α -硒薄层开始穿过有机薄膜向 ITO 电极方向迁移,探测到正向的瞬态电流信号,反映的是电子迁移的信息;反之,ITO 接负极、Al 接正极的情况下,薄膜中空穴从 α -硒薄层出发穿过有机薄膜向 ITO 电极方向迁移,探测到负向的瞬态电流信号,反映的则是空穴迁移的信息.根据示波器收集到的瞬态光电流信号数据就可以确定载流子在样品中的迁移时间 t .测定膜厚 d 后,利用(5)式计算就可以得到相应载流子的迁移率 μ .

实验设计制作了结构为 ITO/PVK/ α -Se/Al、ITO/PAQ5 : PVK(2 : 98wt)/ α -Se/Al 和 ITO/PAQ5 : PVK(5 : 95wt)/ α -Se/Al 的三种双层器件用于 TOF 测试.方法是:在清洁的 ITO 玻璃衬底表面用溶液滴点成膜的方法制作,溶剂挥发到薄膜定型后,经真空烘干得到纯 PVK 膜和 PAQ5 掺杂的 PVK 膜,再用真空热蒸发沉积的方法依次制作 α -硒层和铝电极.

1.2 器件的制备与测试

实验中, $I-V$ 测试器件中的聚合物薄膜是将称量好的聚合物 PVK(和 PAQ5)材料溶于氯仿形成溶胶,再用中国科学院微电子所的 KW-4A 型匀胶机在透明电极氧化锡(ITO)层表面旋涂制成.TO F 测试中的聚合物膜是将配制好的溶胶直接滴在 ITO 表面再干燥成较厚的膜. α -Se 和电极材料 Al 是用北京仪器厂的 ZZX-500 真空热蒸发系统蒸发镀膜,镀膜厚度和速率由 IL-100 晶振监控仪监控.

单层薄膜器件的 $I-V$ 关系是由 Keithley2410 源表来测量.在 TOF 测试中,脉冲激光器用的是美国 CONTINUUM 公司的 SLIII-10 型 YAG 纳秒激光器(脉宽为 4.7ns),探测瞬态光电流的示波器为 Tektronix TDs540D 型(500MHz,2GS/s)数字存储示波器.聚合物薄膜的厚度是在 $I-V$ 测试和 TOF 测试完毕以后,由美国 Ambios Technology Inc.的 XP-2 型台阶仪来测定.

1.3 实验材料

PAQ5 用参考文献[22-23]的方法合成,结构如图 2(a)所示,光谱纯.PVK(结构如图 2(b)所示)从 Aldrich 购得,纯度 $\geq 99.0\%$.氯仿(CCl_3H),分析纯($\geq 99.0\%$)由北京化工厂提供.ITO 基片来自深圳南玻显示器件科技有限公司,ITO 厚度 $\sim 125\text{nm}$,方块电阻: $\leq 15 \Omega/\square$,可见光透光率 $\geq 85\%$.

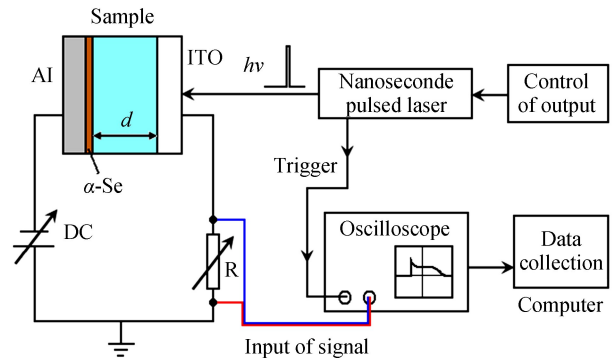


图1 用 TOF 法测量载流子迁移率的系统示意图
Fig.1 System diagram of measurement for drift mobility by the Time of Flight method

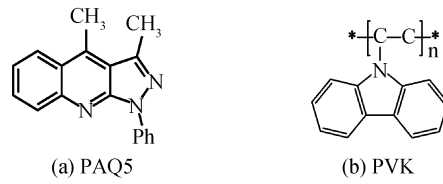


图2 PAQ5和PVK的分子结构
Fig.2 The molecular structures of PAQ5 and PVK

2 结果分析与讨论

实验结果处理得到薄膜的 J - F 特性曲线可以判断薄膜宏观的电流传输性能;用 TOF 实验得到载流子迁移的瞬态光电流谱,可以判断薄膜微观的电子和空穴载流子传输性能。

2.1 单层薄膜的 J - F 性能

为了分析 PAQ5 的掺杂对 PVK 薄膜宏观电流传输性能的影响,实验分别制作了纯 PVK(78 nm) 薄膜和 PAQ5 : PVK = 1 : 20(wt) (75nm) 的掺杂薄膜的单层器件,测量得到 J - F 特性曲线,结果如图 3 所示。

从图 3 可以看到,在低电场($F \sim 10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$) 以下,通过薄膜的电流非常小,电流密度 J 与电场 F 的关系为: $J \propto F^{1.25}$,基本符合线性的欧姆定律.显然,这时候的电流是由有机薄膜内部密度很低的自由电荷(本征载流子)迁移而形成的。

当电场 F 在 $10^6 \sim 10^7 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 范围时,单纯 PVK 薄膜中 $J \propto F^{2.1}$, J - F 关系基本符合空间电荷限制电流的模式.这表明纯 PVK 薄膜传输的基本上是单一载流子注入形成的空间电荷限制电流.而在 PAQ5 掺杂浓度为 4.8wt% 的 PVK 薄膜中 J - F 关系为 $J \propto F^{2.9}$, 这比相同电场下单纯 PVK 薄膜传输电流的 $J \propto F^{2.1}$ 要明显大很多.也显著地超过了单极性载流子注入形成空间电荷限制电流时 $J \propto F^2$ 的理论极限.可见,在掺杂薄膜中必有电子和空穴两种载流子分别从阴阳两级同时注入同时传输,甚至会在有机薄膜中相遇复合,这些都应该对总的传输电流有贡献^[24].第二种载流子的出现正得益于掺入的 PAQ5,这种作用可以是建立了新的载流子传输通道,也可能是通过修饰主体基质 PVK 薄膜能级降低第二种载流子的注入势垒等.根据已有的研究推断, PVK 本征传输的是空穴^[25],掺杂剂 PAQ5 引入的是电子载流子^[8].总之, PAQ5 的掺杂的确改善了 PVK 薄膜宏观的电流传输性能。

在高电场下($F > 10^7 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$),不管是纯 PVK 薄膜还是 PAQ5 掺杂的 PVK 薄膜, J - F 关系都趋向于 $J \propto F^{9.9}$,两者相差不大.这是比较典型的陷阱电荷限制电流传输模式,符合式(3)的规律。

通过上面的对比分析可以得出: PAQ5 的掺杂的确改善了 PVK 薄膜的载流子传输性能.在器件正常工作电场区间内掺杂使通过薄膜的空间电荷限制电流由单一载流子传输转变为双载流子传输。

2.2 单层膜的载流子传输性能

实验用飞行时间法(TOF)研究纯 PVK 薄膜及 PAQ5 掺杂浓度为 2% 和 5% (wt) 的 PVK 薄膜的微观载流子传输性能.制作了结构为: ITO/PVK(6.5 μm) / α -Se(16 nm) / Al 和 ITO/PAQ5 : PVK (6.0 μm) / α -Se (16 nm) / Al 的双层器件.在波长 450nm 的脉冲激光照射下,探测其电子和空穴传输的瞬态光电流谱,可确定相应载流子的迁移率 μ .实验得到的瞬态光电流谱结果如图 4,其中 4(a) 为单纯 PVK 薄膜,4(b) 为 PAQ5 : PVK(2 wt%) 薄膜,4(c) 为 PAQ5 : PVK(5 wt%) 薄膜,正向为电子迁移电流,负向为空穴迁移电流,电场强度为 $2.0 \times 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$.可以看到在三种薄膜中,载流子的传输都是发散型的。

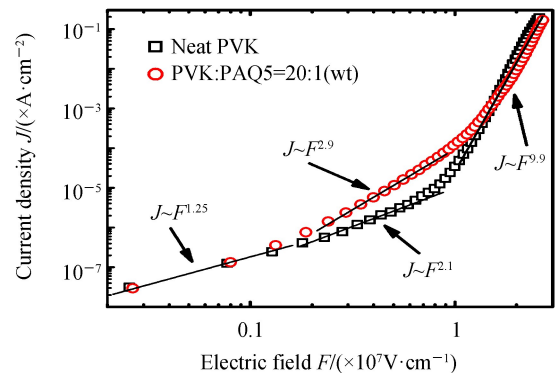


图3 纯 PVK 薄膜和 PAQ5 : PVK = 1 : 20(wt) 薄膜的 J - F 关系
Fig.3 The relationships of current density J to electric field F of the neat PVK film and PAQ5 doped PVK film

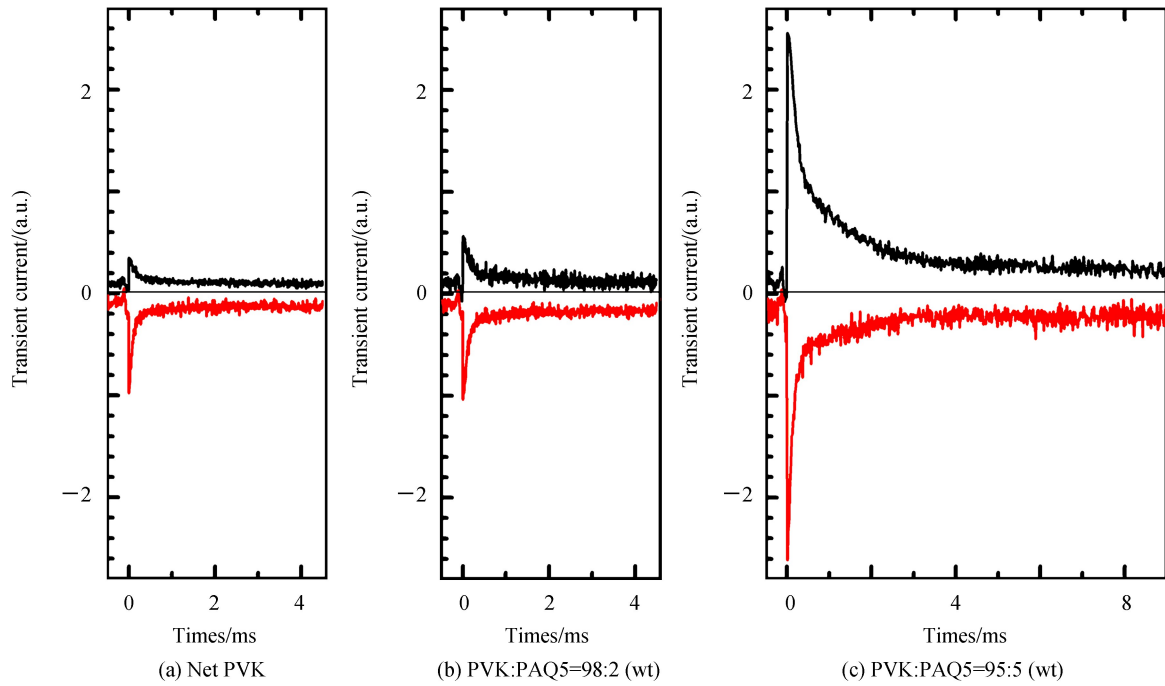


图4 纯PVK薄膜、PAQ5 : PVK(2 wt%)和 PAQ5 : PVK(5 wt%)薄膜的TOF瞬态光电流谱,正向曲线为电子迁移电流,负向曲线为空穴迁移电流,电场强度为 $2.0 \times 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$

Fig.4 The transient photocurrent spectrumsof the neat PVK film, PAQ5 : PVK(2 wt%) film and PAQ5 : PVK(5 wt%) film measured by time of flight method. Curves towards to positive are electronic migration current and negatives are hole's, and electric field is $2.0 \times 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$

对比三种薄膜负方向的瞬态电流可以看到,对于空穴的传输来说,单纯的PVK薄膜和PAQ5掺杂浓度为2 wt%的薄膜空穴传输的瞬态电流信号强度没有明显差异,都相对较弱.而当PAQ5掺杂浓度为5 wt%的时候,混合薄膜空穴传输的瞬态电流信号明显增强.可见PVK本身是具有一定的空穴传输能力的,而PAQ5的掺杂浓度足够高的时候薄膜的空穴传输电流信号增强了.

从正向的瞬态光电流谱来分析薄膜的电子传输性能,没有掺杂的纯PVK薄膜的电子传输信号非常微弱,当PAQ5的掺杂浓度达到2 wt%的时候,混合薄膜电子传输的瞬态电流信号略有增强.而当PAQ5的掺杂浓度达到5 wt%的时候,混合薄膜电子传输的瞬态电流信号大大增强.可见PVK薄膜本身几乎没有电子传输能力,PAQ5 : PVK浓度2wt%的薄膜的电子传输能力也很差,而PAQ5 : PVK浓度5 wt%的薄膜具有了显著的电子传输能力.掺杂薄膜的电子传输性能完全依赖于PAQ5在薄膜中的掺杂浓度.这可以认为是PAQ5在PVK基底中掺杂浓度足够高时,相邻PAQ5分子之间的平均距离足够近,电子可以在他们之间发生跳跃式的传输,从而建立起了电子的传输通道,薄膜也就具有了电子传输性能.

在双对数坐标下,从瞬态光电流谱曲线的拐点可以确定薄膜中载流子迁移的飞行时间 t ,根据式(5)可以确定迁移率 μ .不同电场下的几个测试结果统计如图5.在 $1.0 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 左右的低场下纯PVK薄膜的空穴迁移率为 $7.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右,而电子迁移的瞬态光电流信号很弱,在噪声背景下无法准确计算.也说明纯PVK薄膜的空穴传输能力远胜于电子传输能力.与纯PVK薄膜相比,PAQ5 : PVK浓度2 wt%的薄膜其空穴和电子的传输性能没有大的变化.相同电场条件下PAQ5 : PVK浓度5 wt%的薄膜,空穴迁移率为 $6.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,与纯PVK薄膜基本一

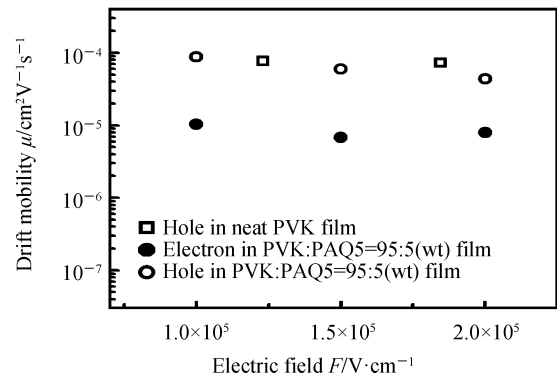


图5 低场下两种薄膜中载流子迁移率 μ 和电场 F 的关系
Fig.5 Relations of carriers' mobility to electric field in the two films

致;而电子迁移率为 $7.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,虽然仍比空穴迁移率小,但是也说明掺杂薄膜具有显著的电子传输性能.可见 PAQ5 掺杂浓度较高的薄膜除了同样具有稳定的空穴传输能力之外,也具有明显的电子传输能力.

从迁移率测试结果可以看到,与纯 PVK 薄膜相比掺杂薄膜的空穴迁移率是同一数量级上的略微减小,而电子的迁移率是两到三个数量级的显著增加.所以混合膜层的载流子传输性能总的来说是提高了.可以合理推断,同时注入薄膜的电子和空穴必然会部分地在薄膜中相遇和复合,减小了膜层中的载流子空间浓度分布,这也会在宏观上进一步促进界面电流的注入和膜层内电流的传输.这就表明了 2.1 中 J - F 测试的结果,即纯 PVK 薄膜中的空间电荷限制电流只是由空穴传输形成的,而 PAQ5 : PVK(1 : 20 wt%)薄膜在相同电场区间传输电流显著提高的原因是:薄膜同时传输电子和空穴两类载流子,通过薄膜的总传输电流 J 当中既有 PVK 传输的空穴电流 J_h ,又有 PAQ5 传输的电子电流 J_e ,还会有部分电子和空穴在掺杂薄膜中相遇复合形成的复合电流 J_r ,即: $J = J_h + J_e + J_r$ ^[24].电子与空穴的复合使薄膜内空间电荷分布密度减小,促进了传输电流的提高,从而在宏观上提高了薄膜的电流传输性能.

总之,从 TOF 测试中瞬态光电流谱的信号增强和最终得到的载流子迁移率结果可以看到,PAQ5 : PVK 薄膜中 PAQ5 的掺杂浓度达到 5 wt%时,比纯 PVK 薄膜的载流子传输性质大大提高,主要表现为掺杂薄膜不仅能传输空穴载流子也能传输电子载流子,而不是提高了载流子迁移率.

3 结论

以单纯的聚 N-乙基咪唑(PVK)聚合物薄膜为参照,针对吡啶喹啉衍生物 PAQ5 的掺杂对 PVK 薄膜载流子传输性能的影响进行了研究.结果表明:

1)通过对比分析纯 PVK 薄膜与 PAQ5 : PVK (4.8wt%)薄膜的 J - V 特性曲线可以看到,当电场 F 在 $10^6 \sim 10^7 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 范围时,纯 PVK 薄膜中 $J \propto F^{2.1}$,表明传输电流是由单一载流子形成的空间电荷限制电流.而在 PAQ5 : PVK(4.8 wt%)薄膜中 $J \propto F^{2.9}$,远超过了单极性载流子注入形成空间电荷限制电流时 $J \propto F^2$ 的理论极限.掺杂薄膜中宏观电流传输能力的显著提高,说明薄膜中必有空穴和电子两种载流子分别从正负两极同时注入和传输,甚至还会在有机薄膜中相遇复合,这些都对总的传输电流有贡献.

2)用 TOF 方法对比测试了纯 PVK 薄膜、PAQ5 掺杂浓度为 2 wt%和 5 wt%的 PVK 薄膜的瞬态光电流谱,并计算和比较了薄膜载流子的迁移率,从微观上确定了三种薄膜的载流子传输性能.结果表明:纯 PVK 薄膜的载流子传输主要是空穴在起作用,在 $1 \times 10^5 \sim 2 \times 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 左右的低场下空穴迁移率在 $7.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右,而电子的迁移能力很弱,低场下难于探测.掺杂浓度较低(2 wt%)的 PAQ5 : PVK 薄膜的空穴和电子的迁移率较纯 PVK 薄膜没有大的变化.而相同电场条件下掺杂浓度较高(5 wt%)的 PAQ5 : PVK 薄膜的空穴迁移率为 $6.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右,电子迁移率为 $7.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右,薄膜的电子传输能力显著提高.得益于 PAQ5 的掺入,PVK 薄膜同时又具有了电子传输的性能.

可以推断,掺入 PAQ5 的浓度足够高的时候薄膜内 PAQ5 之间形成了电子载流子传输网络.这个网络的建立,不仅使原本不具有电子传输性能的 PVK 薄膜的电子传输能力有了很大提高,也可以通过聚合物薄膜内电子与空穴的复合,减小空间电荷的分布密度,提高薄膜宏观上的电流传输能力.在多层 OLED 器件中,功能层的这种导电性能的改善不仅可以提高 OLED 器件导电性,降低器件的开启电压,也利于载流子的平衡和器件效率的提高.由于分子荧光材料在聚合物主体薄膜材料中的掺杂浓度进一步提高($\geq 8 \text{ wt}\%$)时,发光上会出现荧光的浓度猝灭,薄膜结构上会出现相分离而不再稳定,所以更高掺杂浓度的薄膜的导电性能实验有待进一步展开.

参考文献

- [1] KARZAZI Y, Organic light emitting diodes: devices and applications [J]. *Journal of Materials and Environmental Science*, 2014, **5**(1): 1-12.
- [2] BAO Z, ROGERS J A, DODABALAPUR A, *et al.* Polymer light emitting diodes: new materials and devices [J]. *Optical Materials*, 1999, **12**: 177-182.
- [3] IM Y, BYUN S Y, KIM J H, *et al.* Recent progress in high-efficiency blue-light-emitting materials for organic light-emitting diodes [J]. *Advanced Function Materials*, 2017, **27**: 1603007.
- [4] KIM S, KIM B, LEE J, *et al.* Design of fluorescent blue light-emitting materials based on analyses of chemical structures and their effects [J]. *Materials Science and Engineering R*, 2016, **99**: 1-22.

- [5] HE Z, MILBURN G H W, DANIEL A, *et al.* Blue electroluminescence of novel pyrazoloquinoline and bispyrazolopyridine derivatives in doped polymer matrices[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1997, **7**(12): 2323-2325.
- [6] HE Z, MILBURN G H W, BALDWIN J, *et al.* The efficient blue photoluminescence of pyrazolo-[3,4-b]-quinoline derivatives and the energy transfer in polymer matrices[J]. *Journal of Luminescence*, 2000, **86**: 1-14.
- [7] HE Z, DANIEL A, MILBURN G H W. Thin-layer photoluminescence and electroluminescence observed from pyrazoloquinoline-doped polymer matrices [J]. *Journal of Luminescence*, 2007, **122-123**: 605-609.
- [8] TAMVEEA R, HE Z, MILBURN G H W, *et al.* Electron drift mobility in Pyrazolo[3,4-b]quinoline doped polystyrene layers [J]. *Applied Physics Letters*, 2000, **77**(3): 322-324.
- [9] TAOY T, BALASUBRAMANIAM E, DANIEL A, *et al.* Pyrazoloquinoline derivatives as efficient blue electroluminescent Materials[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2001, **11**: 768-772.
- [10] TAOY T, BALASUBRAMANIAM E, DANIEL A, *et al.* Organic light-emitting diodes based on variously substituted Pyrazoloquinolines as emitting material[J]. *Chemistry of Materials*, 2001, **13** (4): 1207-1212.
- [11] LUSZCZYNSKA B, DOBRUCHOWSKA E, GLOWACKI I, *et al.* Poly (N-vinylcarbazole) doped with a pyrazoloquinoline dye; a deep blue light-emitting composite for light-emitting diode applications[J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, **99**: 024505.
- [12] MU Lin-ping, HE Zhi-qun, KONG Xiang-fei, *et al.* Towards color stable blue primary for displays: suppress field-dependent color change in a multilayered electroluminescent device[J]. *Journal of Display Technology*, 2011, **7**(2): 96-104.
- [13] MU Lin-ping, HE Zhi-qun, WANG Jing, *et al.* A color stable blue light-emitting device using a Pyrazolo- [3,4-b] quinoline derivative as an emitter[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2008, **20**(21): 1781-1783.
- [14] MU Lin-ping. Study on the photoelectric properties of a pyrazolo [3,4-b] quinoline derivative [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2010.
穆林平. 吡啶啉衍生物的光电特性研究[D]. 北京:北京交通大学,2010.
- [15] SHEN Y, HOSSEINI A R, WONG M H, *et al.* How to make ohmic contacts to organic semiconductors[J]. *Chemical Physics*, 2004, **5**: 16-25.
- [16] SEAS M, NG K K. *Physics of semiconductor devices* 3rd ed [M]. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, USA, **2007**, 49.
- [17] BLOM P W M, DE JONG M J M, VLEGGAAR J J M, Electron and hole transport in poly(p-phenylene vinylene) devices[J]. *Applied Physics Letters*, 1996, **68**(23): 3308-3310.
- [18] BURROWS P E, FORREST S R, Electroluminescence from trap-limited current transport in vacuum deposited organic light emitting devices[J]. *Applied Physics Letters*, 1994, **64**(17): 2285-2287.
- [19] KEPLER R G, Charge carrier production and mobility in anthracene crystals[J]. *Physical Review*, 1960, **119**(4): 1226-1229.
- [20] WEI Zhen-qian, YANG Qing-xin, Sun Gui-juan, *et al.* Photoelectric method of carrier mobility measuring[J]. *Journal of Optoelectronics Laser*, 2001, **12**(9): 930-933.
魏振乾,杨庆鑫,孙桂娟等,载流子迁移率测量的光电方法[J]. 光电子·激光,2001, **12**(9): 930-933.
- [21] WEN Shang-sheng, PENG Jun-biao, CAO Yong, Measurement of the charge carrier mobility of polymer with the time-of-flight technique[J]. *Laser Technology*, 2005, **29**(3): 301-303.
文尚胜,彭俊彪,曹镛,渡越时间方法测量聚合物材料的载流子迁移率[J]. 激光技术,2005, **29**(3): 301-303.
- [22] NIZIOL J, DANIEL A, GONDEK E, *et al.* Pyrazoloquinolines- alternative chromophores for organic LED fabrication [J]. *Macromolecular Symposia*, 2004, **212**: 473-478.
- [23] GONDEK E, KITYK I V, DANIEL A, *et al.* Influence of polymer matrices on spectral properties of pyrazolo-quinoline derivatives[J]. *Materials Letters*, 2007, **61**(10): 2018-2022.
- [24] BRÜTTING W, BERLEB S, MÜUCKL A G, Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials[J]. *Organic Electronics*, 2001, **2**: 1-36.
- [25] PAI D M, Transient photoconductivity in poly(n-vinylcarbazole)[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1970, **52**: 2285-2291.

Foundation item: The National Natural Science Foundation of China (Nos.11474017, 20811120041) and the Doctoral Research Start-up Funds of Shanxi Normal University

引用格式: MU Lin-ping, HE Zhi-qun. Transport Properties of Charge Carriers in Pyrazolo-[3,4-b]-quinoline Derivative Doped Poly(N-vinylcarbazole) Film[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, **47**(8):0831001

穆林平,何志群.掺杂吡啶啉衍生物的聚乙烯基吡啶薄膜载流子传输性能的研究[J].光子学报,2018,**47**(8):0831001