

含苯并噻二唑聚咔唑/茱类共轭聚电解质及其 前驱体的合成与性能研究*

曹 蔚** 董海星 黄 飞 申慧琳 曹 镛

(华南理工大学材料学院高分子光电材料与器件研究所 特种功能材料及其制备新技术教育部重点实验室 广州 510640)

摘 要 采用 Suzuki 偶合反应合成了一系列新型的咔唑、茱和 2,1,3-苯并噻二唑的共聚物——聚[3,6-(*N*-(2-乙基己基))咔唑-2,1,3-苯并噻二唑-9,9-双(*N,N*-二甲基胺丙基)茱](PCzN-BSeD)及其相应的聚电解质衍生物——聚[3,6-(*N*-(2-乙基己基))咔唑-2,1,3-苯并噻二唑-9,9-(双(3'-(*N,N*-二甲基)-*N*-乙基铵)丙基)茱]二溴(PCzNBr-BSeD)。在聚咔唑和茱中引入不同比例的 2,1,3-苯并噻二唑(BSeD)单元,引起了由咔唑和茱链段向窄带隙苯并噻二唑(BSeD)单元有效的能量转移。通过对聚合物电致发光性能的研究,发现用聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)(PEDOT)或聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)/聚乙烯咔唑(PEDOT/PVK)作为空穴传输层时,器件的性能相差不大,表明咔唑的引入较明显的改善了聚合物的空穴注入性能。而且几乎所有的聚合物用高功函数铝作阳极的器件和用钡/铝作阴极的器件具有相近的发光性能,表明这类聚合物具有良好的电子注入性能。

关键词 共轭聚电解质,电致发光,咔唑,茱,能量转移

共轭聚电解质是指侧基上具有离子基团特征(例如磺酸基、羧基、铵基等)的共轭聚合物衍生物,这种离子基团能够使材料溶于水或其它极性溶剂。而且它们的引入使共轭聚电解质在高荧光特性、加工(自组装成膜性)性能等方面和非电解质共轭聚合物相比具有独特的性能,因而备受关注^[1]。近年来,共轭聚电解质已经被成功的应用在生物传感器上^[2]。但是,它们在发光器件中的应用研究只被少数文献报道。而共轭聚电解质在光电器件中的应用优点却十分突出,例如由于具有正电或负电的离子基团,共轭聚电解质可以通过“自组装”的方法来加工成膜^[3]。因此,对共轭聚电解质及其发光性能的研究是非常有意义的。

最近我们的研究表明,季铵盐化的聚茱类共轭聚电解质及其中性前驱体由于其所带的胺基或季铵盐基团的影响,具有良好的电子注入性能,在器件中用作电子传输层可以提高传统发光聚合物在高功函数金属电极(如铝)发光器件中的性能^[4]。而进一步通过在其主链上引入窄带隙的单体如苯并噻二唑等^[2],可以调节聚合物的发光颜色,抑制聚合物中激基复合物(excimer)的形成,从而大大改善聚合物的发光性能;而且单体在共轭

主链上的连接方式对共聚物的结构和性能有一定的影响^[5]。本文在以上工作的基础上,通过在聚合物主链上引入具有空穴传输性能的咔唑单元,调节聚合物的发光性能,得到了一类新型含苯并噻二唑单元的聚咔唑/茱类共轭聚合物 PCzN-BSeD;再经过季铵盐化后处理得到了相应的聚电解质衍生物 PCzNBr-BSeD。为了便于比较,还合成了咔唑和茱的交替共聚物——聚[3,6-(*N*-(2-乙基己基))咔唑-9,9-双(*N,N*-二甲基胺丙基)茱](PCzN),以及相应的共轭聚电解质——聚[3,6-(*N*-(2-乙基己基))咔唑-9,9-(双(3'-(*N,N*-二甲基)-*N*-乙基铵)丙基)茱]二溴(PCzNBr),并对以上这些聚合物的光电性能进行了系统的表征和讨论。

1 实验部分

1.1 原料

本文使用的原料均为分析纯试剂。其中四氢呋喃、甲苯在使用前经过钠砂回流除水精制处理,(C_2H_5)₄NOH 水溶液在使用前经过脱气处理。

1.2 合成路线

单体及聚合物的合成路线如图 1 所示。

* 2006-07-07 收稿,2006-09-05 修稿 国家自然科学基金(基金号 50433030)、国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2002CB613402)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: caowei16@sohu.com

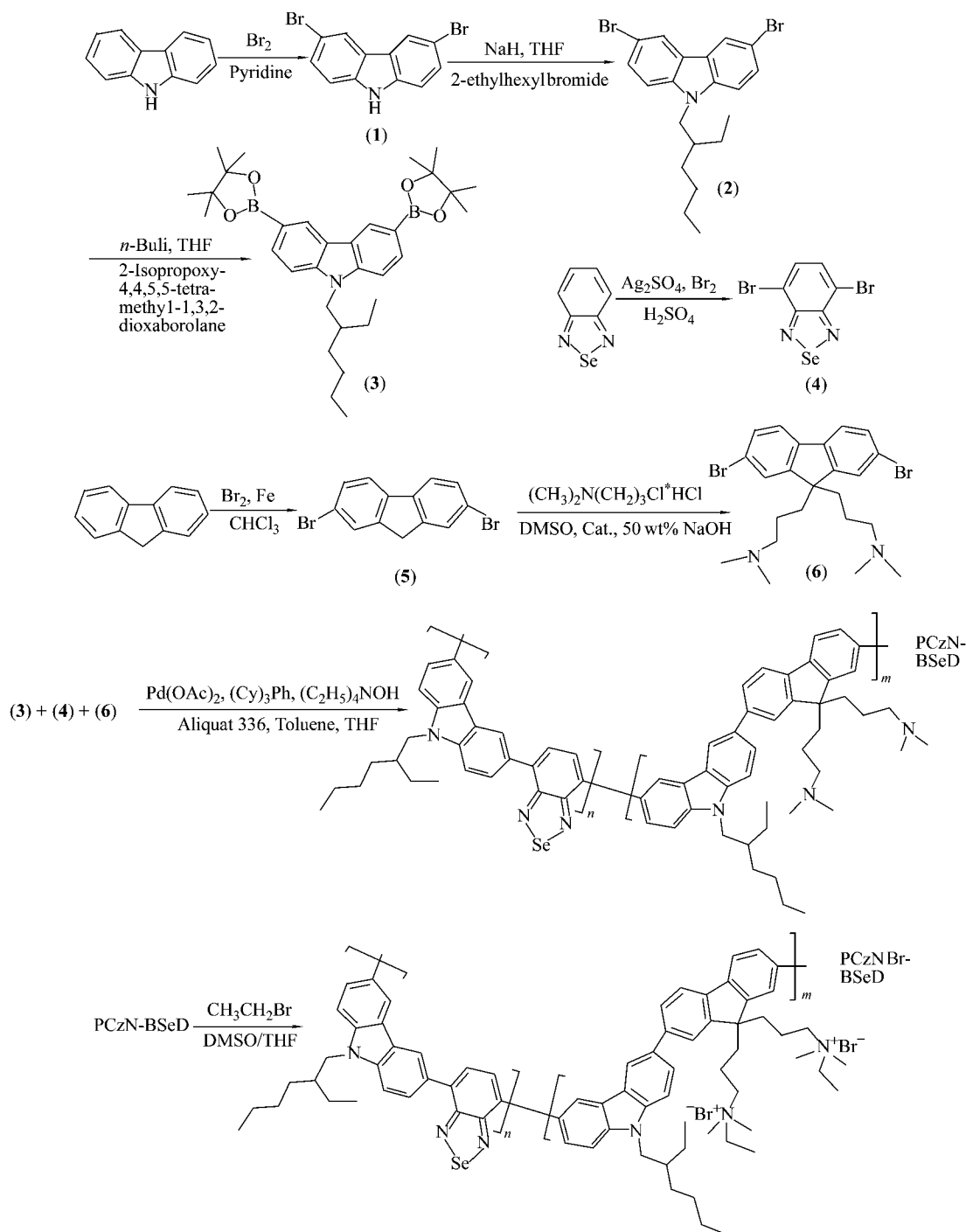


Fig. 1 Synthetic route of the monomers and copolymers

1.3 合成方法

单体 (1) ~ (6) 的合成参照文献 [4]、[6] 和 [7]。

将经过仔细纯化的 3,6-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼酸酯-2'-)-9-2'-乙基己基) 咔唑 (3), 4,7-二溴-2,1,3-苯并硒二唑 (4) 和 2,7-二溴-9,9'-双(*N,N*-二甲基丙胺基) 芴 (6) 以不同的配比溶于甲苯、THF 和 (C₂H₅)₄NOH 水溶液中 (事先脱氧处

理)。然后加入催化剂 Pd(OAc)₂·(Cy)₃Ph (三环己烷基膦) 以及表面乳化剂 Aliquat 336。在氮气氛围下回流 72 h 后, 结束反应。再用甲醇和水沉淀、过滤和洗涤, 所得固体用 THF 溶解、过滤, 滤液浓缩后沉淀再分别用甲醇和丙酮洗涤以除去低聚物和催化剂残渣, 所得产物真空干燥 24 h。产率为 60% ~ 80%。其中单体 (3)、(4) 和 (6) 的摩尔比分别为 50:0.5:49.5, 50:1:49, 50:5:45 和 50:10:40。相应

的共聚物分别命名为 PCzN-BSeD0.5, PCzN-BSeD1, PCzN-BSeD5 和 PCzN-BSeD10. 另外, 为了便于比较我们还合成了咔唑和芴的交替共聚物 PCzN. 将得到的中性聚合物溶于 THF 与 DMSO 的混合溶剂中(体积比 4:1), 加入过量的溴乙烷, 室温下反应 5 天后得到相应的季铵盐化产物. 产率为 60% ~ 75%. 根据加入的中性胺基聚合物的不同, 相应的季铵盐化后产物分别命名为 PCzNBr-BSeD0.5, PCzNBr-BSeD1, PCzNBr-BSeD5, PCzNBr-BSeD10 和 PCzNBr.

2 结果与讨论

2.1 聚合物的合成

聚合物的合成采用 Suzuki 偶合方法. 通过对中性聚合物侧链上的胺基季铵盐化后处理, 得到其相应的聚电解质衍生物. 采用 GPC 测定了中性聚合物的分子量, 其中数均分子量(M_n)介于 4.5

$\times 10^3$ 至 13.1×10^3 之间, 多分散性指数为 1.31 ~ 1.58. 由于季铵盐化反应的条件十分温和, 季铵盐化后聚合物的聚合度应该不会有太大改变. 对所有的聚合物进行了元素分析, 结果如表 1.

2.2 聚合物在固体膜状态下的紫外吸收和光致发光性能

图 2 为聚合物在固体膜状态下的紫外吸收光谱. 当聚合物中 BSeD 含量较低时, 只能观测到 PCzN 或 PCzNBr 链段在 345 nm 左右的吸收峰. 而对于聚合物 PCzN-BSeD10 和 PCzNBr-BSeD10, 在 485 nm 左右出现了一个新的吸收峰, 对应于聚合物中 BSeD 单元的吸收. 从图中还可以发现, 随着聚合物中 BSeD 含量的增加, 吸收峰出现略微的蓝移, 这是由于苯并硒二唑单元的引入打断了聚合物链的共轭, 并且此单元越多, 咔唑链段共轭长度越短, 从而导致了聚合物吸收谱的蓝移.

Table 1 Elemental analysis of polymers

Polymer	Found(Calcd.) (%)				Polymer	Found(Calcd.) (%)			
	C	H	N	Se		C	H	N	Se
PCzN-BSeD0.5	83.84(84.33)	8.62(8.65)	6.48(6.89)	0.11(0.13)	PCzNBr-BSeD0.5	63.28(68.04)	7.67(7.59)	4.87(5.09)	0.08(0.10)
PCzN-BSeD1	80.86(84.21)	8.71(8.63)	6.01(6.91)	0.23(0.26)	PCzNBr-BSeD1	63.72(68.04)	7.51(7.58)	4.96(5.11)	0.17(0.19)
PCzN-BSeD5	81.34(83.21)	8.73(8.43)	6.43(7.05)	1.29(1.33)	PCzNBr-BSeD5	63.97(68.05)	7.33(7.48)	5.13(5.30)	0.63(0.99)
PCzN-BSeD10	79.01(81.90)	7.96(8.17)	6.18(7.24)	2.68(2.72)	PCzNBr-BSeD10	64.66(68.06)	7.42(7.34)	5.29(5.57)	1.52(2.09)

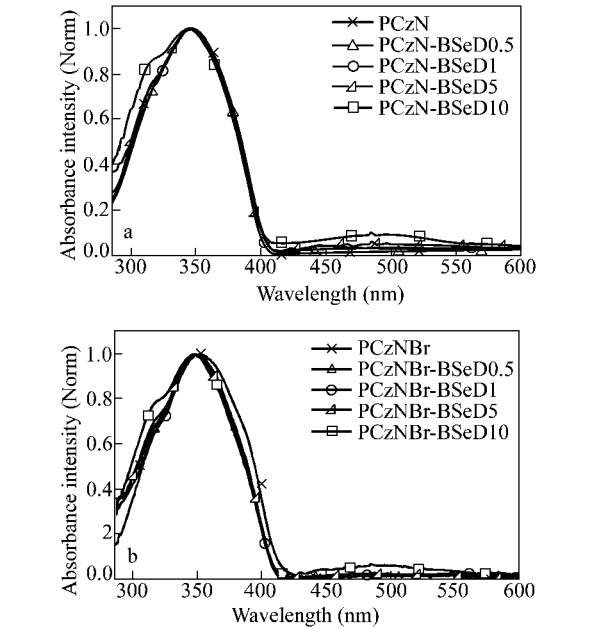


Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of polymers in solid-state films
(a) PCzN-BSeD and (b) PCzNBr-BSeD

谱图. 结果表明, 引入含量仅为 0.5% 的 BSeD 单元, 就能够引起咔唑和芴链段到 BSeD 单元有效的能量转移. 随着 BSeD 含量的增加, 咔唑和芴均聚物的特征峰就会逐渐消失, 表明聚合物中咔唑、芴链段上的激发能被高效地转移到 BSeD 单元上, 共聚物的发光对应于 BSeD 单元的荧光发射. 并且随着聚合物中 BSeD 单元含量的增多, 聚合物荧光发射峰的位置也逐渐红移. 而对于季铵盐化后的聚电解质, 它们的荧光发射峰的位置比其中性前驱聚合物的荧光发射峰的位置也发生了明显的红移. 其中 PCzNBr-BSeD1 的最大发射峰(613 nm) 相对于 PCzN-BSeD1 的最大发射峰(602 nm) 红移了 11 nm. 这主要是由于聚电解质侧链相同电荷基团间的斥力作用, 使链间的相互作用增强, 造成了荧光光谱的红移^[2].

2.3 聚合物的电化学特性

聚合物的电化学特性采用循环伏安法(CV), 在 0.1 mol/L 的六氟磷酸四丁基铵(Bu_4NPF_6) 的乙腈溶液中测得. 以饱和甘汞电极为参比电极, 铂丝

图 3 是聚合物在固体膜状态下的荧光(PL)光

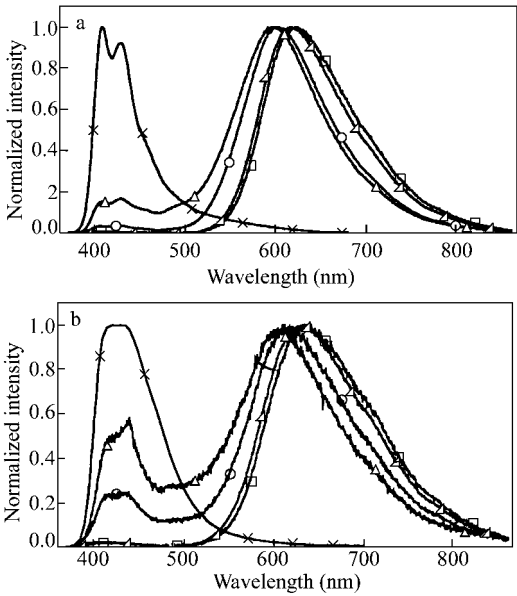


Fig. 3 PL spectra of polymers in solid-state films (a) PCzN-BSeD and (b) PCzNBr-BSeD
a) × PCzN, △ PCzN-BSeD0.5, ○ PCzN-BSeD1, ▽ PCzN-BSeD5, □ PCzN-BSeD10; b) × PCzNBr, △ PCzNBr-BSeD0.5, ○ PCzNBr-BSeD1, ▽ PCzNBr-BSeD5, □ PCzNBr-BSeD10

Table 2 UV-Vis absorption, electrochemical, and photoluminescence properties of the polymers (in solid films)

Polymer	λ_{absmax} (nm)	Optical band gap (eV)	Eox (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Photoluminescence	
						λ_{PLmax} (nm)	Q_{PLmax} (%)
PCzN	347	^a 3.08	0.92	-5.32	-2.24	429	10.2
PCzN-BSeD0.5	347	^a 3.09	0.86	-5.26	-2.17	598	48.6
PCzN-BSeD1	346	^a 3.08	0.83	-5.23	-2.15	603	40.5
PCzN-BSeD5	346	^a 3.07	0.80	-5.20	-2.13	621	37.9
PCzN-BSeD10	343	^b 2.18	0.73	-5.13	-2.95	624	13.1
PCzNBr	352	^a 3.01	0.88	-5.28	-2.27	435	7.7
PCzN-BSeDBr0.5	350	^a 3.03	0.81	-5.21	-2.18	612	7.9
PCzN-BSeDBr1	349	^a 3.02	0.82	-5.22	-2.20	613	10.8
PCzN-BSeDBr5	348	^a 3.01	0.84	-5.24	-2.23	634	17.4
PCzN-BSeDBr10	347	^b 2.12	0.81	-5.21	-3.09	642	10.2

^a Calculated from the onset of peak absorption peak responsible for PCzN (Fig. 2); ^b Calculated from the onset of the absorption spectra responsible for BSeD (Fig. 2)

2.4 聚合物在溶液状态下的光致发光性能

对聚合物在溶液状态下的荧光光谱进行了以下研究,中性聚合物均溶于甲苯和 THF 等有机溶剂,季铵盐化后的聚合物均溶于甲醇和 DMSO 等极性溶剂。
图 4(a) 为相同的浓度下(约 0.2 g/L),不同 BSeD 含量的中性聚合物 PCzN-BSeD 在四氢呋喃(THF)溶液中的 PL 光谱。从图中可以看出,含 BSeD 单元较多的聚合物 PCzN-BSeD10,从聚咔唑和苋链节到 BSeD 单元的能量转移的概率较高。

为辅助电极,中性聚合物采用铂电极为工作电极,季铵盐化后的聚合物采用 ITO 玻璃为工作电极,扫描速度为 50 mV/s。整个测试在室温和氮气环境下进行。表 2 为聚合物的紫外吸收、电化学和光致发光性能(固体膜状态下)。根据经验公式 $I_p(\text{HOMO}) = -(E_{\text{ox}} + 4.40) \text{ (eV)}$, $E_a(\text{LUMO}) = -(E_{\text{red}} + 4.40) \text{ (eV)}$ ^[8],由氧空穴掺入的起始电压可以估算出发光聚合物的最高占有轨道(HOMO)的能级,由电子掺入的起始电压可以估算出聚合物的最低未占有轨道(LUMO)的能级。由于未能测得循环伏安曲线的还原部分的信号,故采用最高占有轨道(HOMO)的能级和光学带隙来估计最低未占有轨道(LUMO)的能级。其中光学能带隙是根据聚合物的吸收曲线起始波长(onset)估算得到的。表中列出用电化学氧化电位计算的 HOMO 能级大约在 -5.32 至 -5.17 eV,比之前报道的未加入咔唑链段的 PFN 聚合物的 HOMO 值高^[4],说明咔唑的引入较明显的改善了聚合物的空穴注入性能。

随着聚合物中 BSeD 单元含量的降低,聚合物链间的能量转移减小,当聚合物中 BSeD 单元的含量降至 0.5% 时,聚合物 PCzN-BSeD0.5 的 PL 光谱只发聚咔唑和苋链节的蓝光。图 4(b) 为在相同的浓度下(约 0.2 g/L),不同 BSeD 含量的季铵盐化衍生物 PCzNBr-BSeD 在二甲基亚砷(DMSO)溶液中的 PL 光谱,与图 4(a) 具有相似的变化规律。
图 5(a) 为不同浓度的中性聚合物 PCzN-BSeD10 在四氢呋喃(THF)溶液中的荧光光谱。图 5(b) 为不同浓度的季铵盐化聚合物 PCzNBr-

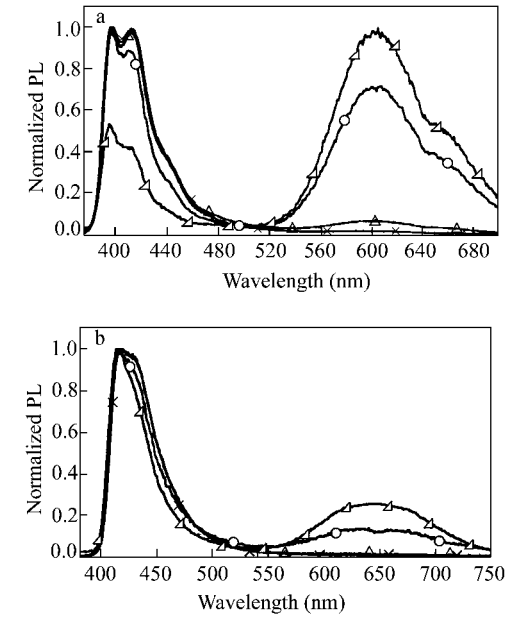


Fig. 4 (a) PL spectra of PCzN-BSeD in THF solution (0.2 g/L) ; (b) PL spectra of PCzNBr-BSeD in DMSO solution (0.2 g/L)
a) × PCzN-BSeD0.5, △ PCzN-BSeD1, ○ PCzN-BSeD5, ▽ PCzN-BSeD10 ; b) × PCzNBr-BSeD0.5, △ PCzNBr-BSeD1, ○ PCzNBr-BSeD5, ▽ PCzNBr-BSeD10

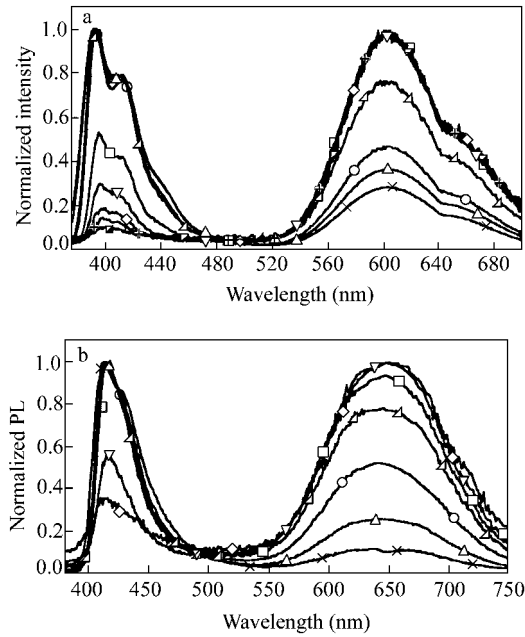


Fig. 5 (a) PL spectra of PCzN-BSeD10 in THF solution with different concentrations ; (b) PL spectra of PCzNBr-BSeD10 in DMSO solution with different concentrations
a) × 0.002, △ 0.02, ○ 0.067, ▽ 0.1, □ 0.2, ▽ 0.333, ◇ 0.5, + 0.667, ▣ 1 g/L ; b) × 0.1, △ 0.2, ○ 0.33, ▽ 0.5, □ 0.67, ▽ 1, ◇ 2 g/L

BSeD10 在二甲基亚砷 (DMSO) 溶液中的荧光光谱. 从这两个图中均可以观察到, 随着溶液浓度的增大, 聚合物链与链之间的距离减小, 从咔唑和芴链段到 BSeD 单元的能量转移效率也就随之增高, 主要发 BSeD 单元的红光.

2.5 聚合物的电致发光性能

在聚合物发光器件中, 所有的聚合物都被用作发光层来进一步研究其电致发光性能. 发光器件的结构为 ITO/空穴传输层/polymer/阴极, 其中空穴传输层为 PEDOT 或 PEDOT/PVK, 阴极为 Al 或 Ba/Al. 表 3 中列出了部分共聚物薄膜具有最大外量子效率时器件的性能. 从表中可以看出, 用 PEDOT 或 PEDOT/PVK 作为空穴传输层时, 器件的性能相差不大, 这之前报道的未加入咔唑链段的芴类共轭聚合物 PFN 器件不同^[4], 当用芴作为主链(PFO)时^[4], 该类器件采用 PEDOT 时器件效率极低. 而用 PVK 作为空穴注入层时器件的效率比用 PEDOT 时大为提高(约一个数量级以上). 这说明本文所合成的发光高分子中由于改用咔唑为主链, 使 HOMO 大大减低到接近 PEDOT 的值(表 2), 从而较明显的改善了聚合物的空穴注入特性, 使电子与空穴的平衡得以改善. 而且用高功函数金属 Al 做阴极和用 Ba/Al 做阴极时器件的效率相差不大, 说明侧链所带的胺基改善了聚合物的电子注入性能. 对于中性聚合物 PCzN-BSeD0.5, 当用 PEDOT/PVK 做空穴传输层、Ba/Al 做阴极时

Table 3 Device performances of some copolymers

Polymers	Cathode	Anode buffer	Voltage (V)	Current (mA/cm ²)	Lumin (cd/m ²)	QE (%)
PCzN	Ba/Al	PEDOT	15.6	16.2	25	0.13
	Al	PEDOT	18.0	20.0	37	0.16
	Ba/Al	PEDOT/PVK	19.8	8.8	13	0.14
	Al	PEDOT/PVK	20.2	22.2	19	0.09
PCzNBr	Ba/Al	PEDOT	5.4	85.7	253	0.25
	Al	PEDOT	13.4	22.1	29	0.19
	Ba/Al	PEDOT/PVK	14.0	33.0	16	0.14
	Al	PEDOT/PVK	13.5	25.3	18	0.21
PCzN-BSeD0.5	Ba/Al	PEDOT	15.1	7.3	83	1.10
	Al	PEDOT	17.6	9.6	38	0.39
	Ba/Al	PEDOT/PVK	15.1	2.8	47	1.61
	Al	PEDOT/PVK	18.2	14.1	52	0.36
PCzNBr-BSeD0.5	Ba/Al	PEDOT	7.0	28.6	65	0.28
	Al	PEDOT	6.6	70.0	83	0.20
	Ba/Al	PEDOT/PVK	8.1	251.5	55	0.04
	Al	PEDOT/PVK	9.2	51.0	16	0.04

PEDOT : poly(3,4-ethylenedioxythiophene) ; PVK : poly(vinylcarbazole)

的最大外量子效率为 1.61%，高于 PCzN 在相同器件结构时的效率(0.14%)。可见，BSeD 的加入使聚合物的器件性能有所提高。这可能是由于 BSeD 单元在聚合物链上充当了“陷阱”，提高了激子的复合效率，从而使器件的性能有所提高。不过总的说来器件的效率还较低，这可能是由于以咔唑为主链的聚合物分子量太低，缺陷较多所致。目前相关提高分子量，减少发光高分子中的链缺

陷的工作正在进行之中。

图 6 为聚合物的 EL 光谱图。其中聚合物 PCzNBr-BSeD0.5 中由于 BSeD 的含量较低，能量转移不完全。其余聚合物 PCzN-BSeD 和 PCzNBr-BSeD 均发 BSeD 单元的红光。聚合物的 EL 光谱随着聚合物中 BSeD 含量的增加，逐渐红移。这和聚合物在固体膜状态下的 PL 光谱(图 3)中所观察到的现象一致。

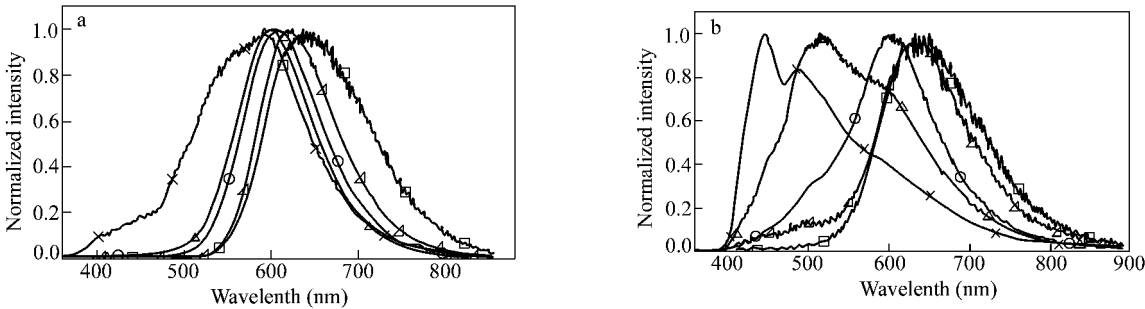


Fig. 6 EL spectra of polymers (a) PCzN-BSeD and (b) PCzNBr-BSeD
a) × PCzN, △ PCzN-BSeD0.5, ○ PCzN-BSeD1, ▽ PCzN-BSeD5, □ PCzN-BSeD10 ; b) × PCzNBr, △ PCzNBr-BSeD0.5, ○ PCzNBr-BSeD1, ▽ PCzNBr-BSeD5, □ PCzNBr-BSeD10

用 Suzuki 偶合反应合成了具有不同配比、以咔唑和芴为主链、含有苯并硒二唑单元的共轭聚合物,以及相应的季铵盐化共轭聚电解质衍生物。所有的聚合物都具有良好的溶解性。其中含有胺基的中性聚合物 PCzN-BSeD 溶于常用的甲苯、四氢呋喃等有机溶剂,含有季铵盐基团的聚合物 PCzNBr-BSeD 溶于 DMF、DMSO 等极性较高的溶剂。在聚咔唑和芴中引入少量窄带隙的苯并硒二唑单元,发生了有效的能量转移。对 PLED 器件的

研究结果表明用 PEDOT 或 PEDOT/PVK 作为空穴传输层时,器件的性能相差不大,说明咔唑的引入较明显的改善了聚合物的空穴注入性能。而且用高功函数金属 Al 做阴极和用 Ba/Al 做阴极时器件的效率相差不大,说明侧链所带的胺基改善了聚合物的电子注入性能。对于中性聚合物 PCzN-BSeD0.5,当用 PEDOT/PVK 做空穴传输层、Ba/Al 做阴极时的最大外量子效率为 1.61%。

REFERENCES

1 Pinto M R,Schanze K S. Synthesis,2002,(9) :1293 ~ 1309
2 Huang F,Hou L T,Wu H B,Wang X H,Shen H L,Cao W,Yang W,Cao Y. J Am Chem Soc,2004,126(31) :9845 ~ 9853
3 Fou A C,Onitsuka O,Ferreira M,F, Rubner M F,Hsieh B R. J Appl Phys,1996,79(10) :7501 ~ 7509
4 Huang F,Wu H B,Wang D L,Yang W,Cao Y. Chem Mater,2004,16(4) :708 ~ 716
5 Yang Wei (杨伟),Zhang Chi (张赤),Zeng Xingrong (曾幸荣),Jiang Changyun (蒋昌云),Zhen Hongyu (甄红宇),Hou Qiong (侯琼),Yang Renqiang (阳仁强),Cao Yong (曹镛). Acta Polymerica Sinica (高分子学报),2005,(2) :177 ~ 180
6 Huang J,Niu Y,Yang W,Mo Y Q,Yuan M,Cao Y. Macromolecules,2002,35(16) :6080 ~ 6082
7 Bird C W,Cheeseman G W H,Sarsfield A A. J Chem Soc,1963,4767 ~ 4770
8 Leeuw D M,Simenon M M J,Brown A R,Einerhand R E F. Synth Met,1997,87(1) :53 ~ 59

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYCARBAZOLE/FLUORENE-BASED CONJUGATED POLYELECTROLYTES WITH 2,1,3-BENZOSELENADIAZOLE AND THEIR PRECURSORS

CAO Wei, DONG Haixing, HUANG Fei, SHEN Huilin, CAO Yong

(*Institute of Polymer Optoelectronic Materials and Devices ;*

Key Laboratory of Specially Functional Materials and Advanced Manufacturing Technology (Education Ministry),

South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract A series of novel carbazole/aminoalkyl-substituted fluorene based main chain copolymers (poly[3,6-(*N*-(2-ethylhexyl) carbazole)-(9,9-bis(3'-(*N,N*-dimethylamino) propyl)-2,7-fluorene)-4,7-(2,1,3-benzoselenadiazole)] (PCzN-BSeD)) with different contents of 2,1,3-benzoselenadiazole (BSeD) were synthesized by Suzuki coupling reaction. Through a postpolymerization treatment on the terminal amino groups, corresponding quaternized ammonium polyelectrolyte derivatives (poly[3,6-(*N*-(2-ethylhexyl) carbazole)-(9,9-bis(3'-(*N,N*-dimethyl)-*N*-ethylammonium) propyl)-2,7-fluorene)-4,7-(2,1,3-benzoselenadiazole)] dibromide (PCzNBSeD)) were obtained. It was observed that the efficient energy transfer occurred under optical and electrical excitation on the narrow band gap BSeD site for both the neutral and the quaternized copolymers. Devices with poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(vinylcarbazole) (PEDOT/PVK) as an anode buffer, the external quantum efficiencies of the copolymer show similar devices performance to those by using poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) only. It indicated that introduction of a carbazole segment into polymer main chains offered the enhanced hole-injection and transport properties. It was also found that devices from these polymers with a high work-function metal cathode such as Al showed similar devices performance to that by using the low work-function cathode such as Ba, indicating the excellent electron injection ability of these polymers.

Key words Conjugated polyelectrolytes, Electroluminescence, Carbazole, Fluorene, Energy-transfer