

共轭聚合物发光二极管

谢德民 谢忠巍 王荣顺

(东北师范大学化学系, 长春, 130024)

摘要 链状共轭聚合物的带隙能与可见光能相当, 在一定条件下都具有特殊的颜色, 可用于多色显示元件。本文评述和介绍了近年来关于用共轭聚合物制作发光二极管的原理、方法和性能的关系及应用前景。

关键词 共轭聚合物, 发光二极管

发光二极管(LED)在显示领域应用广泛。目前用来制作LED的主要材料是Ⅲ~Ⅴ和Ⅱ~Ⅵ族无机半导体, 如GaAs、ZnS、SiC等。制作发出红、黄、绿色二极管的工艺已相当成熟, 但制作发蓝光的二极管受到现有材料的限制, 尤其是制作大面积的显示元件, 其加工困难且价格昂贵, 而这一波段的发光对于全色显示又是不可缺少的。

有机材料具有高的荧光效率和半导体性质, 通过适当的分子设计可以在大范围内选择发光颜色。由发光层和载流子传输层组成的多层有机薄膜结构, 已制作成发出光亮的绿色和黄色光的二极管^[1,2], Adachi^[3]报道用萘单晶膜作为发光层制作发蓝光元件, 但对实用显示元件来说其蓝色不足够亮, 后来他本人^[4]又进一步报道可发蓝光的15种有机材料, 设计3种类型结构的LED元件:

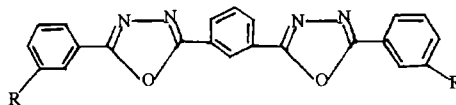
A型: ITO/空穴传输层/发光层/Mg. Ag
(ITO为导电玻璃)

B型: ITO/发光层/电子传输层/Mg. Ag

C型: ITO/空穴传输层/发光层/电子传输层/Mg. Ag

其中用芳香二胺为空穴传输层, PBD oxadiazole为电子传输层, 1,1,4,4-四苯基-1,3-丁二烯为发光层。制作C型发蓝光二极管, 在电流密度为100 mA/cm²时, 起动电压为10V, 发蓝光亮度达700 cd/m²。Tsotsoi^[5]进一步指出, 采用真空沉着的多层有机染料膜组成的二极管

有两个优点: (1) 可从具有不同半导体性质的多种有机荧光染料中根据其电学和光学特性适当选择有机染料; (2) 人们可从各种可能的多层器件结构中选择一适用的器件结构并用OXD-7为电子传输层, TPD(Triarylamine



OXD-7 R为间叔丁基;

OXD-8 R为间二甲基层

dimer)为空穴传输层。OXD-8为发光层(其结构如下), 采用ITO/TPD/OXD-8/OXD-7/Mg. Ag型制作多层的发蓝光二极管, 发光峰值在480 nm, 在起动电流密度为300 mA/cm²时, 最大发光亮度达1000 cd/m²。但用有机材料的缺点是在工作时其形态发生变化, 导致器件破裂。于是人们把兴趣由小的有机分子转向具有半导体性质的共轭聚合物。

链状共轭聚合物是一维结构, 具有带隙能, 其数值取决于分子结构, 如共轭长度、取代基类型、链间相互作用、共轭平面性等。但其值多数在1~3.5 eV, 与可见光的能量相当, 它是决定物质颜色的重要因素, 所以链状共轭聚合物在一定条件下都具有特殊的颜色。可根据结构不同发出不同颜色的光, 从红外到紫外甚至覆盖整个可见光区, 用于多色显示元件。可溶性共轭聚合物又具有优良的机械性能和良好的成膜性, 可在任何形状和尺寸的衬底上形成高质量

坚实的薄膜,比无机半导体加工方便,价格低廉,可望成为新一代用于大面积多色显示的发光二极管。

1 聚合物发光二极管的结构、原理和发光过程

典型的聚合物发光二极管结构、原理示于图 1^[6],即由高功函数(4.6 eV)金属如铟-锡氧

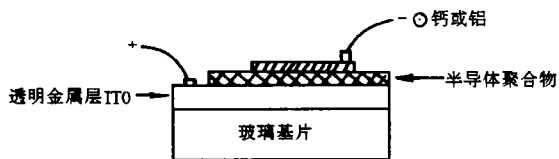


图 1 发光二极管结构图

化物(ITO)沉积在彻底清洗干净的玻璃基片上作为阳极,它是半透明的,其厚度一般在 7~10 nm,可溶性共轭聚合物薄膜作为发光层,用旋涂法铺在阳极上,一低功函数金属(如 Ca、Mg、Al 等)蒸镀在聚合物表面作为阴极,加上一定电压后即可发光。

为了详细了解共轭聚合物材料发光过程,让我们比较一下光发光(图 2)和电发光(图 3)过程^[6]。图 2 中,光从最高占据分子轨道(HOMO)激发一个电子到最低非占据分子轨道

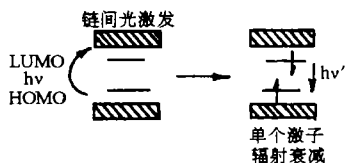


图 2 光发光过程

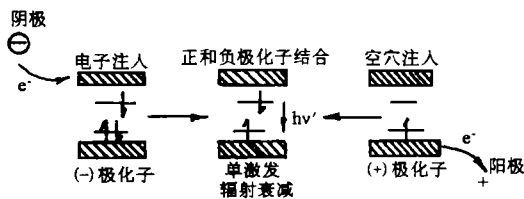


图 3 电发光过程

(LUMO)产生一个单激子,它可辐射衰减放出比吸收光波长较长的光(stoke 位移),双极化子和三重激子为非辐射性衰减过程提供了主要通道^[6]。在电发光实验中,电子注入到LUMO和空穴注入 HOMO 分别产生负和正极化子,在所用电场的影响下迁移并在聚合物链段上复合,就象光发光那样形成相同的单个激子,发出的光也呈现 stoke 位移。如图 4 所示,PPV [poly (p - phenylene vinylene)]二极管的电发光(EL)和光发光(PL)谱非常一致,说明在两种情况下呈现相同的激发态——单个激子。

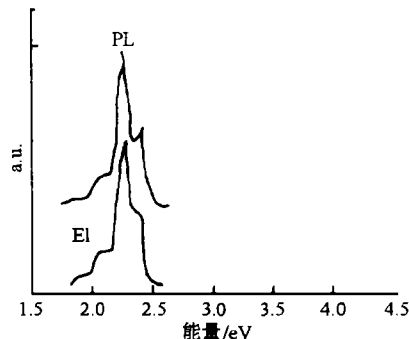
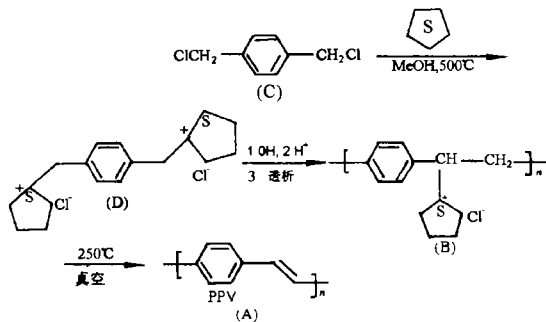


图 4 用 ITO 和 Ca 电极的 PPV 器件的 EL 和 PL 吸收光谱

2 不同结构聚合物发光二极管

2.1 PPV 及其衍生物发光二极管

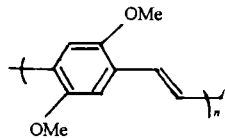
用可溶性前驱聚合物(B)可合成 PPV (A)^[7~9]:



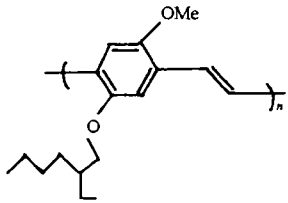
Burroughes^[10]首次利用 PPV(A)的发光性质

并用它为发光层、氧化铟为阳极、铝为阴极，制作了发绿光二极管，起动电压为 14 V，光输出与电流近似为线性关系，发光峰中心在 2.2 eV。如果在其芳环上引入烷氧基，如

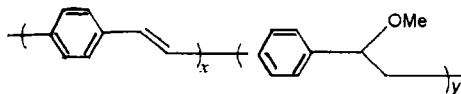
PDMeOPV^[11]



和氯仿可溶性的 MEH-PPV^[12]



可引起红移到 2.1 eV (590 nm) 而改变发光颜色^[13]。调谐颜色的另一方法是用共聚物，如：



它的发光波长为 508 nm (2.44 eV)，是蓝-绿色光^[13]，其光谱特性如图 5 所示^[6]。

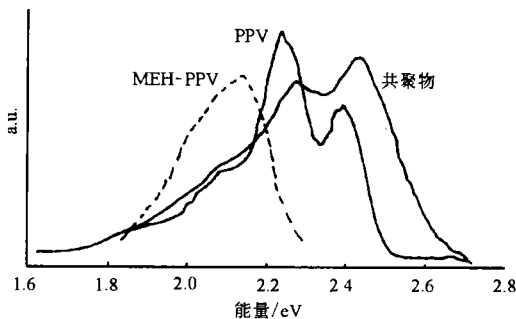


图 5 PPV、MEH-PPV 和共聚物的发光二极管

Doi^[14]成功地用不同链长的聚(2,5-二烷氧基对苯乙炔)(RO-PPV)作发光层、ITO 为透明电极、In 或 Mg-Ag 合金为负极制作发光二极管，并指出发光强度取决于烷氧侧基链长但不改变发光峰的位移，如图 6、图 7 所示。

随着碳原子数的增加发光强度增加，但碳原子数超过 10 时反而减少。当用不同功函数金属[如 Mg(3.7 eV)、Zn(4.1 eV)、Al(4.2 eV)]

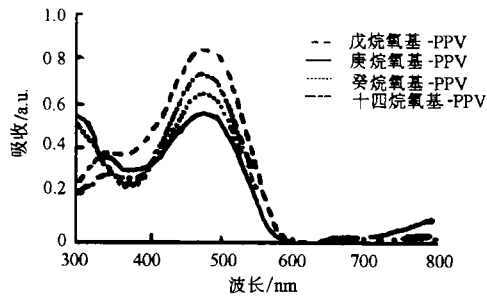


图 6 各种 RO-PPV 的吸收光谱

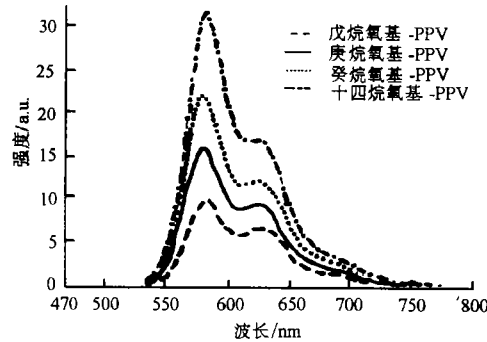
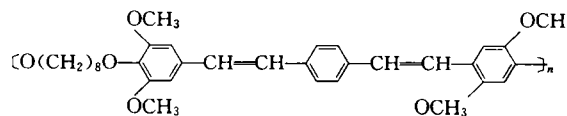


图 7 各种 RO-PPV 膜的 PL 光谱

为负极时，实验结果表明随负极功函数的减少则发光强度增加，如用庚烷氧基-PPV 和 Mg/Al 合金的二极管，发光亮度可达 1480 cd/m²；如缩短 PPV 的有效共轭长度，将增加带隙使发光光谱从绿色移到蓝色。Burn^[15]等指出，部分消除的 PPV 将使发光蓝移，Yang^[16]特别设计并用 Wittig 反应合成了含有交替硬段(取代 PPV)和软段(类聚乙烯)的可溶性发蓝光的共聚物，其光谱最大峰在 465 nm。



Marks^[17]为了研究电极/聚合物界面间电荷注入过程，利用 Ag、Mg 或 Ca 为电子注入接触(负极)，ITO 为空穴注入接触(正极)，PPV 为发光层，制作了发光二极管，并测定了发光对温度的依赖性。实验指出，电流-电压曲线有两个明显的特点，即在低场有一热活化过程，在 200 K 时其活化过程被冷冻，活化能为 0.3~0.4 eV。并指出场发光是空穴跨越 ITO/PPV

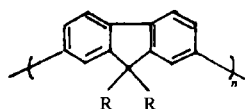
界面。

2.2 聚(3-烷基噻吩)发光二极管

如果芳环用杂环取代,如聚(3-烷基噻吩),结果发光红移到 1.9 eV(640 nm)。聚(3-烷基噻吩)是所报道的第一个可溶可熔的导电聚合物,并表现出一些新的特性,如热色现象^[18]和溶剂色变现象^[19],同时也研究了光发光对温度和烷基链长的特殊依赖性^[20]及肖特基栅场效应晶体的特性^[21]。Ohmori^[22]、Uchida^[23]等第一次报道用聚(3-烷基噻吩)为发光层、ITO 为阳极、Mg/In 合金为阴极制作可见光电发光二极管,详细讨论了烷基侧链长对发光特性的影响。结果证明,发桔红色光(1.9 eV),其光谱峰波长在 640 nm,相当于聚(3-烷基噻吩)的带隙;发光强度随着注入电流增加而超线性增加与无机二极管相反;发光强度取决于烷基链长,即烷基链越长发光强度越强;在 20~80℃ 范围内发光强度随着温度增加而增加;电流-电压特性表现为典型的检波特性^[24],随着正偏压增加电流增加,大约到 3 V 时发光强度开始明显增加。其脉冲响应实验指出^[24]由两个独立的部分组成,即快和慢迁移部分,其快速响应相当于电极间载流子的迁移,在较高电流时不规则的慢响应变得明显,可能是由于注入电流时连结点受热所致,即温度变化的影响,快响应部分载流子迁移率与烷基侧链长度有关。

2.3 聚烷基茚和聚对苯撑二极管

Ohmori^[25]第一次报道用聚烷基茚



为发光层制作了发蓝

光二极管,其发光波长向相反方向移动(470 nm),起动电压高于聚(3-烷基噻吩)。

本征态聚对苯撑(PPP)是不溶不熔低电导率的 P-型半导体,其能隙约为 2.7 eV,通过可溶性先驱聚合物路线合成的 PPP^[26]可加工成膜,发蓝光^[27,28],它的可溶性梯型聚合物^[29]和烷基取代共聚物^[30]分别可发出黄绿色光(600

nm,400 nm)。

聚合物发光二极管的研究,目前虽刚刚起步,所报道的几乎都是原理及样品元件,暂时在许多方面还比不上无机半导体材料制作的元件,但可以预见,通过大量的研究和改善之后会在许多方面超过无机半导体材料。

3 参考文献

- 1 Tang C W, Vanslyke S A. *Appl Phys Lett*, 1987, 51: 913
- 2 Adachi C, Tokito S, et al. *Jpn J Appl Phys*, 1988, 27: L713
- 3 Adachi C, Tokito S, et al. *Jpn J Appl Phys*, 1988, 27: L269
- 4 Adachi C, Tsutsui T, et al. *Appl Phys Lett*, 1990, 56(9): 799
- 5 Tsotsi T, et al. *Synth Met*, 1993, 55~57, 4157
- 6 Holmes A B, et al. *Synth Met*, 1993, 55~57, 4031
- 7 Murase I, Ohnishi T, et al. *Polym Commun*, 1984, 25: 327
- 8 Yoshino K, Takiguchi T, et al. *Jpn J Appl Phys*, 1986, 25: 881
- 9 Weeling R A. *J Polym Chem Polym Symp*, 1985, 72: 55
- 10 Burroughes J H, et al. *Nature*, 1990, 347(11): 539
- 11 Halliday D A, Bradley D D C, Burn P L. *Synth Met*, 1991, 41~43, 931
- 12 Wudl F, et al. *ACS Symp Ser*, 1991, 455: 683
- 13 Braun D, Heeger A J. *Appl Phys Lett*, 1991, 58: 1982; Gustafsson G, Cao Y, Heeger A J. *Nature*, 1992, 357: 477
- 14 Doi S, Kuwabara M, et al. *Synth Met*, 1993, 57: 4174
- 15 Burn P L, Holmes A B, et al. *J Chem Soc Chem Commun*, 1992, 323; *Nature*, 1992, 356: 47
- 16 Yang Z, et al. *Macromolecules*, 1993, 26: 1188
- 17 Marks R N, Bradley D D C, et al. *Synth Met*, 1993, 57: 4128
- 18 Yoshino K, et al. *Jpn J Appl Phys*, 1988, 27: L718
- 19 Yoshino K, et al. *Jpn J Appl Phys*, 1988, 27: L2388
- 20 Yoshino K. *Solid State Commun*, 1989, 69: 143
- 21 Yoshino K, et al. *Jpn J Appl Phys*, 1991, 30: L610
- 22 Ohmori Y, Yoshino K, et al. *Jpn J Appl Phys*, 1991, 30 (11B): L1938
- 23 Uchida M, Ohmori Y, et al. *Synth Met*, 1993, 57: 4168
- 24 Ohmori Y, et al. *Synth Met*, 1993, 57: 4180
- 25 Ohmori Y, Uchida M, Yoshino K. *Jpn J Appl Phys*, 1991, 30(11B): L1941
- 26 Ballard D G H, et al. *Macromolecules*, 1988, 21: 294
- 27 Grem G, et al. *Synth Met*, 1992, 51: 389
- 28 Grem G, et al. *Synth Met*, 1993, 55~57: 4105

- 29 Scherf U, et al. *Macromol Chem, Rapid Comm*, 1991, 12, 489
- 30 Rehahn M, et al. *Macromol Chem*, 1990, 191: 1991

Light - emitting Diodes Based on Conjugated Polymers

Xie Demin, Xie Zhongwei, Wang Rongshun

(*Department of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024*)

Summary Conjugated polymers whose main chains are composed of unsaturated π - bonds have band gaps which spans the all - important visible region of the spectrum. Therefore, there are a variety of possible application to electronic devices, such as light emitting diodes. In this paper, a review is given on the basic working principles and construction and developmental prospect of electroluminescent polymer devices.

Key words Conjugated polymers, light emitting diodes

(上接第 169 页)

- 42 Kang Y S, Shin E M, Jung B, et al. *J Appl Polym Sci*, 1994, (53): 317
- 43 Uragami T and Saito M. *Sep Sci Technol*, 1989, (24): 541
- 44 Masuda T, Tang B Z and Higashimura T. *Polym J*, 1986, (18): 565
- 45 Inaba T, Masakuau K, et al. *Proc 4th Int Conf PV Pro Chem Ind.* 28
- 46 Uragami T, Saito M, et al. *Makromolekular Chem Rapid communication*, 1988, (9): 361
- 47 Nakamura M, Samehima S, Kawasaki T. *J Membrane Sci*, 1988, (36): 343
- 48 Bruschke H E A, Schneider W. *Proc 5th Int Cong PV Process Chem Ind.* 54
- 49 David Fox. *Physics and Chemistry of the Organic Solid state*, Volume I. N Y, 1955
- 50 Brun J P, Larchet C, Melet R and Bulverstre G. *J Membrane Sci*, 1985, (23): 257
- 51 Psaume R, Apte P, Aurele Y, et al. *J Membrane Sci*, 1988, (36): 373

Organic Permselective Pervaporation Membrane and Processes

Wang Xinwei, Chen Guanwen

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080*)

Summary The research and developments about organic permselective pervaporation membranes in recent years are reviewed. Both the PV characteristics of various mixture systems through different membrane materials and the interaction between membranes and liquids are discussed. Furthermore, effect factors on PV characteristics, such as temperature, composition, properties of feed, morphological structures of membrane materials, are also discussed in details.

Key words Organic permselective PV membrane, Membrane materials, Structure and properties, Effect factors