

专·论·与·综·述

电注入发光聚合物的能带工程

田文晶 马於光 沈家骢

(吉林大学分子光谱与分子结构开放实验室, 长春, 130023)

摘要 聚合物发光二极管以其独有的优点在显示方面显现了光明的前景,关于它的研究也很快成为国际上竞争激烈的热点。目前,聚合物发光二极管的各项性能距实际应用的要求还有相当一段距离。在提高聚合物发光二极管的各项性能的进程中,电注入发光聚合物的能带工程将起着积极的作用。本文简要地介绍了电注入发光聚合物的能带的形成、表征以及能带工程在聚合物发光器件中的应用。

关键词 电注入发光聚合物,能带工程,聚合物发光二极管

1 前言

具有电注入发光功能的聚合物材料主要应用于聚合物发光二极管。在这种聚合物薄膜上下加上阴阳电极即可构成最简单的聚合物发光二极管。接通电源时,由于从阳极注入的空穴和从阴极注入的电子在聚合物层中移动,或直接通过带间跃迁复合发光,或形成正负极子,正负极子间复合并相遇形成定域态激子(包括单线态和三线态),其中的单线态激子发生辐射衰减发光,电注入发光聚合物就因此而得名。电注入发光聚合物可分为本征型与掺杂型两种。所谓本征型是指聚合物可直接作二极管的有源层,即本身就可发光的聚合物,这类聚合物一般为共轭聚合物。而掺杂型则是通过掺杂荧光物质才能发光的一类聚合物。

“能带工程”来源于半导体物理学。在无机半导体光电子学中,将半导体材料的能带结构在几何空间(宏观)和动量空间或K空间(微观)上的设计及将不同能带结构的材料组合匹配形成各种势垒界面统称为能带工程。

电注入发光聚合物的能带工程即聚合物发光器件中的能带工程。对于聚合物发光器件来说,能带工程不仅包括聚合物材料能带结构的设计,同时还包括器件中各层间的能带匹配及与上下电极金属的费米能级的匹配,因为聚合

物材料的能带结构与其发光波段即发光颜色密切相关,尤其是本征型聚合物,通过控制其共轭长度或选择不同的侧基就可以改变其能带结构,从而实现不同颜色的发光^[1-3],这对于短波长(特别是蓝光波段)发光的实现具有重要意义。与此同时,开启电压的降低与量子效率(每注入一个电子所产生的光子数)的提高也是聚合物发光器件急需解决的问题,这同样需要借助于能带工程。因为聚合物发光器件的\电极\聚合物发光层\电极\的夹层式结构不仅要求作为发光层的聚合物具有较高的荧光效率及合适的载流子迁移率,同时还要求聚合物的导带能量和价带能量要与上下电极金属的费米能级相匹配,以利于载流子的注入。当聚合物的能带与电极金属的能级失配、不利于载流子的注入时,一方面可以考虑通过化学修饰的手段来调整聚合物的能带结构使之与电极相匹配,另一方面,在不改变聚合物的发光波段的前提下,还可以考虑在聚合物发光层与上下电极之间引入空穴限制层或电子限制层,制成双层、三层或多层器件,通过不同材料间的能带匹配(如形成量子阱结构等),将多数载流子限制在发光层中。同时,增加少数载流子的注入,以提高两种载流子在发光层中结合成激子的几率,进而降低发光器件的开启电压,提高其量子效率。

总之,能带工程的实施对于聚合物发光器件非常重要,正如无机半导体光电子器件的发

展得益于无机半导体材料的能带结构的设计一样,聚合物发光器件的各项性能的提高也将得益于电注入发光聚合物的能带工程。

2 聚合物能带的形成

在聚合物固体中,分子链内具有很强的共价键相互作用,而分子链间只有弱的 van der Waals 作用。分子链由很多重复单元组成,每个单元可看成一个分立的分子,该分子的电子状态可以用分子的分子轨道来描述。而分子轨道可近似地由能级相近的原子轨道的线性组合得到。原子轨道通过线性组合形成分子轨道时,轨道数目不变,但能级发生变化。两个能级相近的原子轨道组合成分子轨道时,总要产生一个能级低于原子轨道的成键轨道和一个能级高于原子轨道的反键轨道。对于聚合物来说,每个单元的分子轨道要发生简并,多个单元的简并的分子轨道在空间交叠,从而进一步提高了简并度。于是,这些简并的分子轨道形成了一系列扩展的电子状态,即能带。成键轨道与反键轨道分别与聚合物的价带和导带相对应。因此,聚合物也可看成是有机半导体,可以用能带理论的概念来描述其电子状态和性质^[4,5]。

图 1 绘出了聚合物的能带图^[6]。同时绘出的还有电离势 IP 、电子亲和势 E_A 以及由循环伏安法测得的氧化、还原电位能。

从图中可知,聚合物的价带顶能量(相对于真空水平)与其电离势 IP 及氧化电位能 $(E_o)_{ox}$

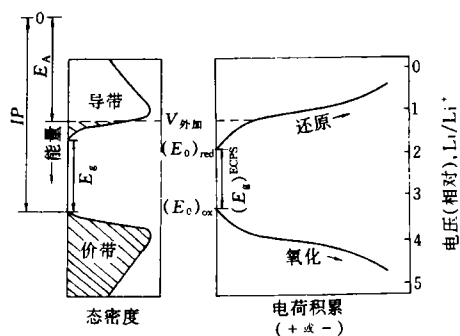


图 1 聚合物的能带图

相对应;而导带底能量(相对于真空水平)与电子亲和势 E_A 及还原电位能 $(E_o)_{red}$ 相对应。同时它们又分别对应于电子的最高占有轨道(HOMO)能量和最低的空轨道(LUMO)能量。

3 聚合物能带的表征

聚合物能带结构(带隙、价带顶与导带底能量)的表征在聚合物发光器件的能带工程中占有非常重要的地位,它是能带工程实施的前提和基础。

3.1 带隙

所谓带隙(E_g)是指导带底与价带顶能量之差,即反键轨道底能量与成键轨道顶能量之差。

表征带隙的最常用方法是吸收光谱方法。半导体吸收光的最基本机理是本征吸收。光吸收系数 $\alpha(\lambda)$ 与光子能量 $h\nu$ 有如下关系:

$$\alpha(\lambda) \times h\nu = A \times (h\nu - E_g)^n$$

式中 A 为常数; n 取决于跃迁类型,如 $n = 1/2$ 为直接容许跃迁, $n = 3/2$ 为直接禁阻跃迁, $n = 2$ 时适用于非晶半导体。

因此,用由吸收光谱得到的 $\alpha(\lambda)$ 的实验数据以 $(\alpha \times h\nu)^{1/n}$ 对 $h\nu$ 作图,即可得到半导体的禁带宽度,即带隙 E_g 。

利用这种方法得到的几种电注入发光聚合物的带隙值列于表 1 中。

除了吸收光谱方法外,聚合物的带隙还可以由电化学方法和量子化学计算的方法得到。表 1 中同时也列出了由这两种方法得到的一些聚合物的带隙值。

3.2 价带顶与导带底能量

如前所述,由于聚合物的价带顶能量和导带底能量分别与其氧化电位能及还原电位能相对应,所以通过电化学电位谱方法(electrochemical potential spectroscopy, ECPS)^[6]、循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)^[7]和微分脉冲极谱法(differential pulse polarography, DPP)^[8]就可以得到这两个能量值。

表 1 电注入发光聚合物的带隙

聚合物	E_g^{OPT} /eV	E_g^{ECPS} /eV	E_g^{QC} /eV	参考文献
聚苯	2.80	2.84	2.90	6
聚亚苯基乙烯 -	2.40	2.40	2.21	6
聚 2,5-二甲氧基				
亚苯基乙烯	2.00	2.11	2.27	6
聚噻吩	2.00	—	2.24	6
聚噻吩撑乙烯	1.64	—	1.61	6
聚 3-甲基噻吩撑乙烯	—	—	1.62	6
聚 3-甲氧基噻吩撑乙烯	1.67	—	1.69	6
聚 3-乙氧基噻吩撑乙烯	1.48	—	1.31	6
聚乙炔	—	1.36	—	6
聚烷基噻吩	2.00	—	—	13
聚 9,9-二烷基芴	2.90	—	—	7
聚 8-氰基苯撑乙烯	—	—	2.17	11
聚 2-氰基苯撑乙烯	—	—	2.24	11
聚 2,5-二甲氧基-				
8-氰基苯撑乙烯	—	—	1.97	11
聚 2,5,2',5'-四甲氧基				
-7,8-氰基苯撑乙烯	—	—	1.74	11
聚乙炔基吡唑	3.30	—	—	15

E_g^{OPT} 为由吸收光谱得到的带隙;
 E_g^{ECPS} 为由电化学方法得到的带隙;
 E_g^{QC} 为由量子化学计算方法得到的带隙。

值得提及的是,用上述几种方法得到的氧化还原电位值都是相对于某一标准电极的电位,要将该电位与聚合物的价带及导带能量相联系,就要涉及能量标度的问题。

在固态物理中,固体表面外侧电子的真空能级被取作参考点,相对该真空能级,电子其他能级的能量均取作负值。

在电极/溶液两相体系中,参考点是溶液表面外侧的真空能级。该能量标度可与标准电化学标度(SHE)联系起来,即

$$E_{(vac)} = E_{(SHE)} - eU$$

$E_{(SHE)}$ 是在标准氢电极电位下电子的能量(用绝对能量标度表示),其值为

$$E_{(SHE)} = -4.44\text{eV} + 0.02\text{eV}$$

eU 是相对标准氢电极电位的电子的能量。

因此,物理标度(PS)与标准电化学标度(SHE)有如图 2 的关系。

解决了能量的标度问题,就可以由氧化还

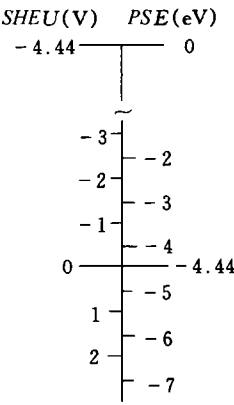


图 2 物理标度与标准电化学标度的关系

原电位能得到聚合物的价带顶及导带底能量值。

此外,利用光电子发射谱(photoelectron emission spectroscopy)^[9]还可以直接得到聚合物的价带顶能量(相对于真空水平)^[10]。

利用量子化学方法可以计算本征聚合物的电离势及电子亲和能,因此可得到聚合物的价带顶与导带底能量。Heeger^[11]等最近对 PPV(聚苯撑乙烯)的系列衍生物的能量进行了计算,结果表明,通过改变化学结构(取代基种类、位置)能够改变聚合物的能带结构。这一理论结果得到了 Bradley 等人的实验验证^[12]。

在聚合物发光器件的能带工程中,还经常遇到作为荧光染料和载流子限制层的有机小分子的能带结构的表征。研究表明^[13~15],上述表征聚合物能带结构的方法对有机小分子同样适用。

4 能带工程在聚合物发光二极管中的应用

近年来,聚合物发光二极管(Light Emitting Diodes, LED)以其工艺简单、成本低廉以及能够实现多色(红、黄、绿、蓝)与大面积显示等优点很快成为国际上竞争激烈的研究热点^[16~28]。目前报道的聚合物 LED 虽然发光颜色实现了

红、黄、绿、蓝,但发光亮度及发光的量子效率还较低。为此,人们做了各种努力。研究表明^[13,21,24,27,28],能带工程的实施是提高聚合物 LED 发光亮度及量子效率的有效方法。

聚合物 LED 之所以能够发光是由于在外加电场的作用下电子和空穴分别由阴极和阳极注入,而后在发光层中发生辐射复合。为了使载流子(电子和空穴)能够有效地注入,阴极要选择功函数较小的金属(如 Ca),阳极要选择功函数较大的金属(一般用铟/锡氧化物即 ITO)。由于 Ca 在空气中不稳定(易被氧化),从而造成发光器件寿命的降低,因此常用 Al 代替 Ca。但 Al 功函数(4.1~4.4eV)大于 Ca 的功函数(2.7~2.8eV),按照能带工程的观点,就要设计合成导带能量低的发光层聚合物,以使其导带与 Al 的费米能级相匹配,从而实现电子的有效注入。

基于这种思想,Bradley 等人^[12]设计合成了高电子亲和势即导带能量低的聚苯撑乙烯(PPV)的氰基衍生物(PCTP),并用 Al 和 ITO 做阴阳电极制成了 LED。结果表明,以 PCTP 做发光层的 LED 与以 PPV 做发光层的 LED 相比,其量子效率提高了 10 倍。

同时他们还制作了以 PPV 为空穴传输层或电子限制层(在 ITO 与 PCTP 之间)的双层结构 LED。这种双层结构的 LED 与单层结构的 LED 相比,不仅开启电压有所降低,同时量子效率由 0.2% 增加到 4%。这是由于 PCTP 的 LUMO 即导带底能量比 PPV 的导带底能量低 0.9eV,价带顶能量比 PPV 低 0.6eV,因此从两极注入的电子和空穴就被限制在了 PCTP 与 PPV 的界面,于是在界面处形成了一个电场,该电场增加了空穴向 PCTP 层的贯穿,从而增加了两种载流子复合的几率。

除了在下电极与聚合物发光层之间引入空穴传输层^[12,29]外,在发光层与上电极之间引入电子传输层或空穴限制层也是提高 LED 量子效率的一种有效手段^[27,28]。以 PPV 为发光层的 LED 在发光层与上电极之间引入的电子输

运层叔丁基联苯基苯基吡二唑(PBD)掺杂的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)后,量子效率由 0.1% 提高到 0.8%,弱发光时可达 1.1%^[27]。以 PPV 的衍生物 BCHA-PPV(2,5-二胆甾氧基聚苯撑乙烯)作发光层的 LED 在发光层与上电极之间引入电子输运层 PBD 后,量子效率提高了 5 倍^[28]。

此外,载流子限制层的引入不仅提高了 LED 的量子效率,同时还大大提高了 LED 的发光亮度。如图 3 所示,以聚烷基噻吩(PAT)作发光层的 LED 引入四苯基对苯二胺基联苯作空穴输运层后,在相同的电流下,发光强度较没有空穴输运层的 LED 有明显的增加^[13]。

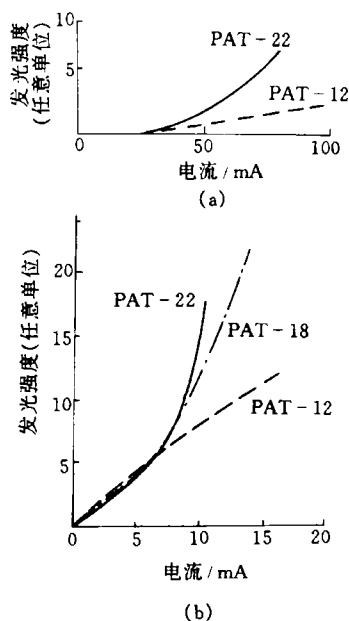


图 3 聚烷基噻吩 LED 的注入电流与发光强度的关系
(a) 无载流子限制层的 LED; (b) 有载流子限制层的 LED
图中数字表示烷基噻吩中烷基碳的数目

最近,日本 Yamagata 大学的 Kido 等人^[21]报道的带有电子输运层的白光 LED 的发光亮度已达 3400 cd/m²,这是目前报道的聚合物 LED 的最高亮度。

在各种发光颜色的聚合物 LED 中,蓝光聚合物 LED 因其可以填补无机半导体短波长发

光器件的空白而倍受研究者的青睐^[15,22~26]。

目前报道的蓝光聚合物 LED 大部分是 \ 电极 \ 聚合物发光层 \ 电极 \ 的简单结构^[17~19],这种结构的 LED 的发光亮度一般为室光可见(约相当于几个坎德拉每平方米)。这是由于单层结构的 LED 中电子与空穴的注入效率及迁移能力不同,相当一部分载流子在发光层中未能形成激子就从一个电极迁移到另一个电极,而且还可能使发光区域靠近聚合物与电极的界面,容易发生非辐射复合。研究表明^[24,26],按照能带工程的观点,将聚合物 LED 设计成带有载流子限制层的双层或三层结构的器件,对于蓝光 LED 的开启电压的降低和发光亮度的提高是大有益处的。

Kido 等人^[26]报道的以聚乙 烯基 吡 啶 (PVK)为发光层、以 3-(4'-叔丁基苯基)-4-苯基-5(1',4'-二苯基)-1,2,4-三氮唑 (TAZ)为激子限制层和电子输运层、以 8-羟基喹啉铝 (Alq)为电子注入层的三层蓝光 LED 的最大发光亮度达到了 700cd/m²(发光波长为 410 nm)。没有电子注入层 Alq 的二层结构 LED 与这种三层结构 LED 相比,不仅开启电压大,而且亮度也达不到 700 cd/m²,他们没有给出较详细的解释。

吉林大学^[30]研究的蓝光 LED 是以 PVK 掺杂荧光染料 1,1,4,4-四苯基-1,3-丁二烯 (PVK:TPB)为发光层的。他们制作了单层 (SLD)、双层 (DLD)和三层 (TLD) 3 种结构的 LED,各器件的结构如图 4 所示。3 种 LED 的特性比较列于表 2 中。

从表中可以看出,在发光层与阴极之间引入电子输运层 PBD 之后,LED 的最大发光亮度从 44 cd/m² 增加到了 300 cd/m²。这是由于 PBD 的带隙(3.7 eV)大于 PVK 的带隙(3.5 eV)(见图 5 所示的双层器件的能级图),因此由阳极(ITO)注入的空穴在 PVK:TPB 与 PBD 的界面区形成积累,其结果之一是由于静电吸引引起的附加电场使得电子更容易从顶部电极注入到发光层内,其二是注入的电子能够与积累在界

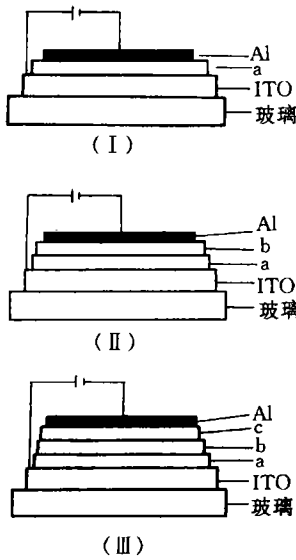


图 4 器件结构 (I)SLD、II (DLD)、(III)TLD
a—发光层 PVK:TPB;b—电子输运层(空穴限制层);PBD;c—电子注入层;Alq

表 2 3 种结构 LED 的性能比较

器件类型	开启电压 /V	最大亮度 /cdm ⁻²	发光波长 /nm
SLD	12	44	455
SLD	15	300	455
TLD	9	1800	455

面区的空穴充分复合,从而提高了发光亮度。

同时从图 5 所示的能级图发现,Al 电极的费米能级与 PBD 的导带底间有较大能差,因此电子的注入有较大的势垒,从而造成了器件的开启电压升高。为此他们在 PBD 层与顶部电极之间引入了一层 Alq,制作了 3 层结构的 LED。由于 Alq 的带隙较小(2.8 eV),同时又有较高的电子传输能力,因此有利于电子由 Al 电极的大量注入(见图 6),以至使 TLD 的开启电压降至 9V,最大发光亮度达到了 2300 cd/m²。这也是目前报道的蓝光聚合物 LED 的最大亮度。

综上所述,电注入发光聚合物的能带工程虽然属于新兴领域,但对于聚合物 LED 的各项

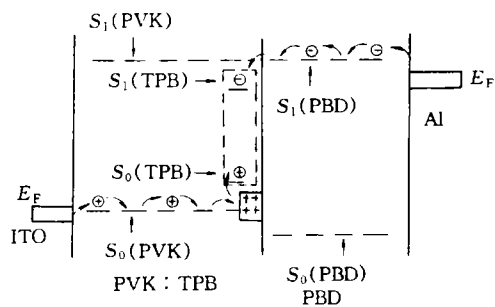


图 5 DLD 的能带图

E_F —费米能级; S_0 、 S_1 —相应物质的基态、第一激发态能级

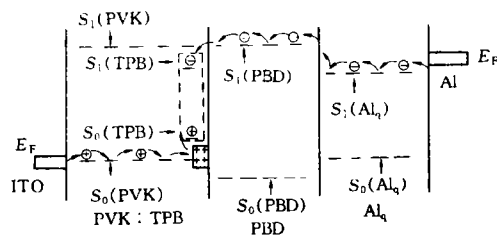


图 6 TLD 的能带图

性能的提高却起着非常重要的作用。目前聚合物 LED 的研究虽然取得了一定的进展,但寿命还很短,距实用化还有相当距离。可以预言,能带工程的进一步实施将会对聚合物 LED 稳定性的提高起到积极的作用。

5 参考文献

- Braun D, Heeger A J, Appl Phys Lett, 1991, 58(18):1982
- Brown A R, Greenham N C, Burroughes J H, Bradley D D C, Friend R H, Burn P L, Kraft A, Holmes A B. Chem Phys Lett, 1992, 200(1,2):46
- Braun D, Heeger A J. Appl Phys Lett, 1991, 58:1982
- Gutman F, Lyons L. Organic Semiconductors. New York: Wiley, 1967
- Mort J, Pfister G, Electronic Properties of Polymers. New York: Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1982
- Eckhardt H, Shacklette L W, Jen K Y, Elsenbaumer R L. J Chem Phys, 1989, 91:1303
- Fukuda M, Sawada K, Morita S, Yoshino K. Synth Met, 1991, 41~43:855
- Helbig M, Horhold H-H, Makromol Chem, 1993, 194:1607
- Yoshino K, Onoda M, Manda Y, Yokoyama M. Jap J Appl Phys, 1988, 27:L1606
- Yoshino K, Manda Y, Sawada K, Morita S, Takahashi S, Sugimoto R, Onoda M. J Phys Soc Jpn, 1989, 58:1320
- Bredas J L, Heeger A J. Chem Phys Lett, 1994, 217:507
- Greenham N C, Moratti S C, Bradley D D C, Friend R H, Holmes A B. Nature, 1993, 365:628
- Ohmori Y, Uchida M, Muro K, Yoshino K. Solid State Commun, 1991, 80:605
- Ohmori Y, Fujii A, Uchida M, Morishima A. Appl Phys Lett, 1993, 62:3250
- 唐建国, 马於光, 刘式墉, 沈家骢, 田文晶. 光学学报, 1991, 14(12)
- Friend R H, Bradley D D C, Holmes A B, Phys World, 1992, (11):42
- Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, Marks R N, Mackay K, Friend R H, Burns P L, Holmes A B, Nature, 1992, 374:539
- Ohmori Y, Uchida M, Muro K, Yoshino K, Jpn J Appl Phys. 1991, 30:L1938
- Braun D, Heeger A J. Appl Phys Lett, 1991, 58:1982
- Braun D, Gustafsson G, McBranch D, Heeger A J. J Appl Phys, 1992, 72:564
- Kido J, Hongawa K, Okuyama K, Nagai K. Appl Phys Lett, 1994, 64:815
- 马於光, 沈家骢, 唐建国, 刘式墉. 科学通报, 1994, 39:1070
- 马於光, 唐建国, 张海峰, 沈家骢, 刘式墉. 高等学校化学学报, 1994, 15:1095
- 吴军, 唐建国, 黄劲松, 滕家春, 刘式墉, 马於光, 沈家骢, 田文晶. 吉林大学自然科学学报, 1994, 特刊(7):653
- Ma Y, Tang J, Shen J, Liu S. Chem J Chin Univ, in pressing
- Kido J, Hongawa K, Okuyama K, Nagai K. Appl Phys Lett, 1993, 63:2627
- Brown A R, Bradley D D C, Burroughes J H, Friend R H, Greenham N C. Appl Phys Lett, 1992, 61:2793
- Aratain S, Zhang C, Pakbaz K, Heger S, Wudl K, Heeger A J. J Electron Mater, 1993, 22:745
- Dio S, Kuwabara M, Noguchi T, Ohnishi T. Synth Met, 1993, 55~57:4147
- Liu S Y, Ma Y G, Shen J C. Proceedings of 1994 International Workshop on Electroluminescence. Beijing

(下转第 83 页)

- 22 Tadmor Z, Klein I. Engineering Principles of Plasting Extrusion, 1970
- 23 Tadmor Z, Gogos C G. Principles of Polymer Processing, 1979
- 24 Middleman S. Fundamentals of Polymer Processing, 1977
- 25 Han C D. 聚合物加工流变学. 北京. 科学出版社
- 26 Maclean D C. Trans Soc Rheo. 1978, 17: 385
- 27 Minagawa N, White J L. Polym Eng. Sci, 1975, 15: 825
- 28 White J L, lee B L. Polym Eng Sci, 1975, 15: 481
- 29 Denson C D. Polym Eng Sci, 1973, 13: 125

Formation of Laminar Structure by Controlling Morphology of Polyolefin/Polyamide Blends

Qiao Fang, Zhu Xiaoguang, Guan Shumin, Wang Dexi, Qi Zongneng

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Summary Polymer blends with laminar structure such as HDPE/Nylon, owing to their unique barrier properties, have been gained attentions in literatures. In this paper, the key factors affecting the formation of laminar structure by controlled morphology of the dispersed phase and optimum formulation of the ingredients are discussed.

Key words HDPE/Nylon, Laminar structure, Barrier property, Controlled morphology

(上接第 70 页)

The Energy Band Engineering of Electroluminescent Polymers

Tian Wenjing, Ma Yuguang, Shen Jiacong

(Key Laboratory of Molecular Spectra and Structure, Jilin University, Changchun, 130023)

Summary Light-emitting diodes (LEDs) based on polymer have attracted much interest due to their possible application as large-area light-emitting displays. Up till the present moment, the performance of polymer LEDs is far from the demands in their practical application. During the improvement of their performance, the energy band engineering of electroluminescent polymers will take positive effect. In this article, the formation and characterization of the energy band of electroluminescent polymers and the application of the energy band engineering in polymeric light-emitting device were described briefly.

Key words Electroluminescent polymers, Energy band engineering, Polymer light emitting diode