

综 述

聚合物电致发光材料研究进展*

印寿根 李晨曦 尹 春 黄文强 何炳林

(南开大学吸附分离功能高分子材料国家重点实验室, 天津, 300071)

提要 本文较详细地综述了聚合物电致发光材料的研究进展, 重点介绍了聚对苯撑乙烯 (PPV), 并提出了有关聚合物电致发光材料及器件构造研究的一些观点。

关键词 聚合物, 电致发光器件, 激子

1 引言

自 1990 年英国剑桥大学研究小组首次报道 PPV 电致发光现象以来^[1], 聚合物半导体材料正成为电致发光领域一个新的研究热点。在世界范围内, 从各大学、研究机构到有关电子工业的大公司, 对这方面的研究都表现出极大的兴趣, 并投入了大量的人力和财力为争取获得可商业化的新型发光材料展开了十分激烈的竞争。可以预见, 一旦在材料的发光效率、加工性能及操作寿命上获得突破, 必将引起一场在图像显示、信息处理方面的革命。

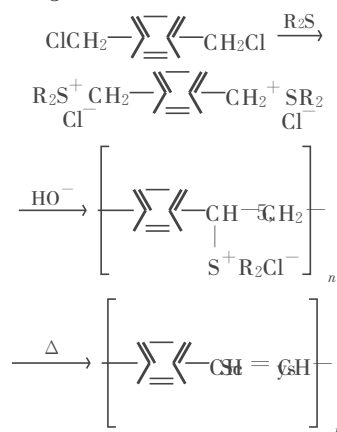
虽然无机半导体电致发光器体(半导体二极管、半导体薄膜、半导体粉末)的发光理论及制备工艺较成熟, 但由于其复杂的器件制备工艺、高驱动电压、低发光效率、稳定性较差以及难以解决短波长(蓝光)发光材料等诸多问题, 使得无机电致发光材料的研究处于停滞阶段^[2]。有机小分子作为电致发光材料虽然克服了无机半导体材料的诸多缺点, 但由于有机小分子材料在电致发光过程中容易结晶, 其器体的稳定性较差^[3]。

相比之下, 聚合物电致发光材料具有价廉、器体制作工艺简单、启动电压较低、亮度、效率较高(最高量子效率已达 4%^[4])、可调制色彩(红、绿、蓝三原色均已获得)并具有较好的稳定性。这些突出的优点无疑使聚合物将成为最具有商业化前景的电致发光首选材料。

2 聚合物电致发光材料

2.1 聚对苯撑乙烯

聚对苯撑乙烯是最早使用的聚合物电致发光材料, 对其进行的研究也最为充分。目前常采用 Wessling^[5]的合成方案, 其合成路线如下:



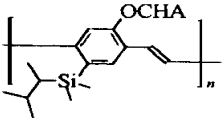
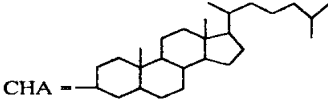
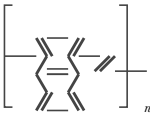
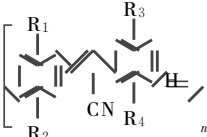
PPV 是一种典型的线状共轭高分子材料。若按照半导体物理的理论解释、由共轭 π 轨道所构成的 HOMO(最高未占分子轨道)和 LUMO(最低占有分子轨道)分别构成 PPV 的导带和价带, 其能隙 E_g 将决定 PPV 发出的光波长。由此, 许多科学工作者从两方面对 PPV 材料开展了大量的研究。一是通过分子设计合成取代的 PPV 来调节其 E_g 能隙以期获得不同发光颜色的 PPV 材料^[6], 如 MEH-PPV 发红光^[7], PPV 与 MEH-PPV 共聚发蓝光^[8]; 二是通过合成前驱聚合物及加上柔性链来改善 PPV 的加工性能^[9]。现将各种 PPV 材料、器件构造及发光结果列于表 1。

* 天津市和国家自然科学基金资助。

表 1 PPV 器件构造及发光结果

PPV 材料	器 件	量子效率 [*] /%	颜色	起压/V
PPV ^[10] $\left[\begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{—CH=CH—} \right]_n$	ITO/PPV/Au	0.000005	黄绿	10
	ITO/PPV/Al	0.002	黄绿	
	ITO/PPV+PBD/Al	0.06	黄绿	
	ITO/PPV/Mg	0.05	黄绿	5
	ITO/PPV+PBD/Mg	0.35	黄绿	
	ITO/PPV/Ca	0.1	黄绿	
	ITO/PPV+PBD/Ca	1	黄绿	
PPPV ^[11] $\left[\begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \\ \\ \text{ph} \end{array} \text{—CH=CH—} \right]_n$	ITO/PPPV+PVK/Ca	0.16	蓝	30
DP-PPV ^[12] $\left[\begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \\ \\ \text{phph} \end{array} \text{—CH=CH—} \right]_n$	ITO/DP-PPV/Al	0.002	蓝	3
	ITO/DP-PPV/Mg	0.1	蓝	3
PMPV ^[13] $\left[\begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array} \text{—CH=CH—} \right]_n$	ITO/PMPV/Al	0.00001	黄	7
RO-PPV ^[14] $\left[\begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \\ \\ \text{OR} \\ \\ \text{RO} \end{array} \text{—CH=CH—} \right]_n$	ITO/RO-PPV/Mg-Ag	0.1	黄	
R=C ₄ H ₁₁ , C ₇ H ₁₅ , C ₁₀ H ₂₁ , C ₁₂ H ₂₅				
MEH-PPV ^[7] $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHC}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array} \text{—CH=CH—} \right]_n$	ITO/MEH-PPV/Ca	1(2.5v)	红	1.8
A-PPV ^[15] $\left[\begin{array}{c} \text{C}_{12}\text{H}_{25} \\ \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \text{—CH=CH—} \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{C}_{12}\text{H}_{25} \\ \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \\ \\ \text{OCH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \right]_m$	ITO/A-PPV/Al	0.21	绿	是通

续表

PPV 材料	器 件	量子效率 [*] /%	颜色	起压/V
CS-PPV ^[16]				
	ITO/CS-PPV+PBD/Al	0.3	绿	
	ITO/CS-PPV+PBD/In	0.23	绿	
PNV ^[17]				
	ITO/PNV/Mg-In PP		橙黄	5
CN-PPV ^[18~20]				
				
R ₁ =R ₂ =R ₃ =R ₄ =-OC ₆ H ₁₃	ITO/PPV/CN-PPV/Al	0.04	红	
R ₁ =R ₃ =-OC ₁₀ H ₂₁ ; R ₂ =R ₄ =-OCH ₃	ITO/PPV/CN-PPV/Al	0.8	红	
R ₁ =R ₃ =-C ₁₂ H ₂₅ ; R ₂ =R ₄ =-CH ₃	ITO/PPV/CN-PPV/Al	0.005	蓝	
R ₁ =-OC ₁₂ H ₂₅ ; R ₂ =-OCH ₃				
R ₃ =-C ₁₂ H ₂₅ ; R ₄ =-CH ₃	ITO/PPV/CN-PPV/Al	0.2	绿	

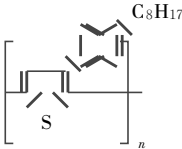
^{*} 括号中表示起动电压,未注明为最大量子效率。

ITO-In-SnO₃, PVK-poly(9-vinylcarbazole)
PBO-2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole

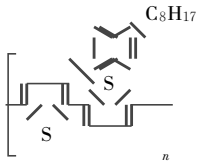
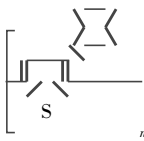
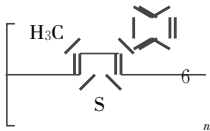
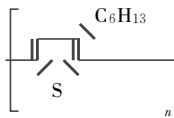
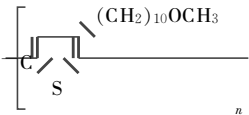
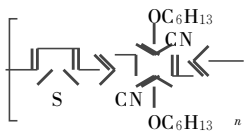
2.2 聚噻吩

聚噻吩是除 PPV 外研究较多的又一类杂环聚合物电致发光材料,其材料合成与器件构造结果列于表 2。

表 2 聚噻吩器件构造及发光结果

聚噻吩材料	器 件	量子效率 [*] /%	颜色	起压/V
POPT ^[21]				
	ITO/POPT/Ca-Al H-	0.3(6V)	红	1.4

续表

聚噻吩材料	器 件	量子效率 [*] /%	颜色	起压/V
PTOPT ^[22~23]				
	ITO/PTOPT/Ca—Al	0.1(8V)	橙黄	1.6
PCHT ^[23~24]				
	ITO/PCHT/Ca—Al	0.01(7V)	紫	2.4
PCHMT ^[23~24]				
	ITO/PCHMT/PBD/Ca—Al	0.6(24V)	蓝	7
P3HT ^[25]				
	ITO/P3HT+PVK/Ca	0.2	红	
PDT ^[26]				
	ITO/PDT/Al		红	
CN—PT ^[27]				
	ITO/CN—PT/Ca	0.2	红	

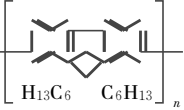
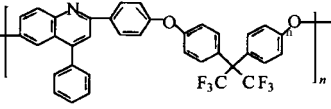
^{*} 括号中表示起动电压,未注明为最大量子效率。

2.3 其他材料

许多科学工作者对 PPV 和聚噻吩进行大量研究的同时,也对其他类型的共轭聚合物材

料的电致发光特性展开了研究,其结果列于表 3。

表 3 其他材料器件构造及发光结果

其他材料	器 件	量子效率/%	颜色	起压/V
PAF ^[28~29] 	ITO/PAF/Mg-In		蓝	10
PPP ^[30~32] 	ITO/PPP/Al	0.05	蓝	
PQ ^[33~34] 	ITO/PQ/Ca ITO/PQ/Au ITO/PQ-PVK/ PBD-PMMA/Ca ITO/PVK/PQ-PBD/Ca ITO/PVK/PQ/PBD- PMMA/Ca	0.004 0.00002 2 3 4	蓝 蓝 蓝 蓝 蓝	

3 聚合物电致发光器件构造和机理模型

3.1 器件构件

电致发光器件构造如图 1 所示。在一导电玻璃上旋涂或真空热蒸镀发光材料，然后镀上

阴极材料，在两极之间加上直流电压即构成一简单的三明治式电致发光器件。通常选择具有较高功函的材料做阳极，较低功函的材料做阴极，见表 4。

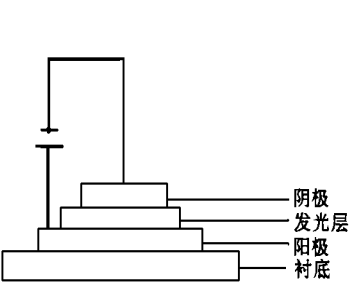


图 1 器材结构

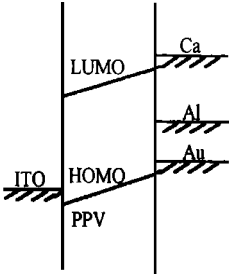


图 2 单层器件能级图

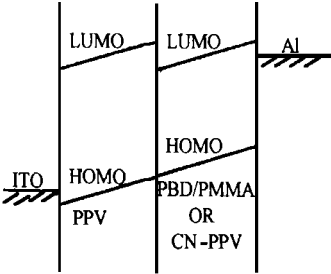


图 5 双层器件能级图

表 4 电致发光阴、阳极材料

阳极(高功函 ϕ)	阴极(低功函 ϕ)
ITO(In-SnO ₃)	Al
Al-Al ₂ O ₃	Mg/Ag
Au	Ca
Pt	In
p-type Si	n-type Si

3.2 电致发光机理模型

许多研究小组对电致发光机理展开了深入细致的研究^[35~39]。一般认为电致发光包括如下几个过程：①载流子的注入和传输；②电子和空穴的复合；③激子的辐射发光。通常，电子与空穴从两极注入和传输时需克服不同材料层之间的表面能垒以及材料的杂质陷阱才能达到发

光层复合^[40]。如果能垒不匹配造成载流子的迁移率相差太大,从而使载流子在阳极或阴极附近相遇,激子将主要以非激发辐射(如热)形式衰减而使电致发光效率大大下降。为获得较高的发光效率常采取以下办法来保持载流子的匹配复合。一是选择合适功函的材料做阴极,如图 2 所示。对 PPV 和金属,各金属的功函值如下: $\phi_{\text{Ca}} \approx 2.87\text{eV}$, $\phi_{\text{Al}} \approx 4.2\text{eV}$, $\phi_{\text{Au}} \approx 5.3\text{eV}$, $\phi_{\text{ITO}} \approx 4.8\text{eV}$;而 PPV 的电离能 $I_p \approx 5.1\text{eV}$,电子亲和能 $E_a \approx 2.6\text{eV}$ ^[23]。对空穴而言。注入时需克服约 0.3eV 能量,如选择 Ca 做阴极,电子注入需克服的能量垒最小,约 0.27eV ,因此最佳器件构成为 ITO/PPV/Ca,表 1 的数值也说明 Ca 做背电极时,其量子效率由 Au 的 0.000005% 提高到 0.1% 。二是基于空穴的迁移率较电子快的原理^[35,41],在器件制作时加入一电子传输材料(如 PBD、PDPDP、TAZ)来增加器件中电子的传输性或者说增加一空穴阻挡层,使得电子与空穴尽量在发光材料层中复合,如图 3 所示。这无疑较前述方法具有优越性,因为选择活泼性高的金属(如 Ca)做背电极将增加器件制作的难度并影响器件的使用寿命。

有关电致发光聚合物中激子的辐射衰减原理并不十分清楚,这也是造成聚合物电致发光器件量子效率研究徘徊不前的原因之一。但仍有许多研究人员运用光致发光原理^[42~46],提出了一些解释并认为造成低量子效率的非辐射衰减可能是由单线态激子的态系间转移到三线态、激子与激子发生融合或转换、单线态激子分裂成三线态激子、激子被缺陷或杂质所猝灭等原因所致。有一点是十分肯定的,高纯度的聚合物是产生高量子效率的必要前提^[47]。

4 展望

聚合物电致发光材料在短短的几年里已取得了许多令人瞩目的进展,这无疑将对传统的显示材料构成强有力的竞争和挑战。但在通往实用化的道路上必将面临许多新的问题。首先聚合物的电致发光机理有待理论物理学家作出进一步的研究,这无疑将为发光效率的提高和

聚合物材料的分子设计提供有益的理论依据和指导。其次,发光器件的操作寿命是一项十分迫切的研究课题。从已公开的文献和专利资料上很少看到这方面的报道,如果不是出于商业化的考虑,那么就是说明这一研究课题具有很大的挑战性,因为它不仅涉及到材料科学而且与器件的工艺制作密切相关,这需要材料化学家与器件物理学家联合攻关。第三,器件制作如成膜技术的改进、封装技术的提高、RGB 全色显示工艺等。第四,聚合物的发光谱带较宽($100\text{nm} \sim 200\text{nm}$),不能满足高色纯度显示的要求。以上问题的阐明或解决必将迎来一个全新的显示时代。

5 参考文献

- Burroughes JH, Bradley DDC, Brown AR, et al. *Nature*, 1990, 347, 539
- Bradley D D C. *Synthetic Metals*, 1993, 54, 401
- Masui H, Takeuchi M. *Jap J Applied Physics*, 1991, 30 (5A): L864
- Aratani S, Zhang C, Pakbaz K, et al. *J Electron Mater*, 1993, 22, 745
- Wessling R A, Midland, Zimmerman R G, et al. *US*, 3 401 152. 1968
- Bradley D D C. *Advanced Materials*, 1992, 4(11): 756
- Braun D, Heeger A J. *Appl phys Lett*, 1991, 58, 1982
- Burn P L, Holmes A B, Kraft A, et al. *Nature*, 1992, 356, 47
- Friend R, Bradley D D C, Holmes A. *Physics World*, 1992, 5 (11): 142
- Holmes A B, Bradley D D C, Brown A R, et al. *Synthetic Metals*, 1993, 57(1): 4031
- Zhang C, Von Seggern H, Pakbaz K, et al. *Synthetic Metals*, 1994, 62, 35
- Bing R H, Homer A, Douglas C B, et al. *Advanced Materials*, 1995, 7(1): 36
- Zyung T, Kim J-J, HWang W-Y. *Synthetic Metals*, 1995, 71, 2167
- Dei S, Kuwabara M, Noguchi T, et al. *Synthetic Metals*, 1993, 55~57, 4174
- Emiel G J S, Robert C J E D, David B, et al. *Advanced Materials*, 1994, 6(12): 934
- Zhang C, Von Seggern H, Pakbaz K, et al. *Polym Prep*, 1994, 35, 329
- Onoda M, Uchida M, Ohmori Y. *J Appl Phys*, 1993, 32, 3895

- 18 Moratti S C, Bradley D D C, Friend R H. *Dolymer Preprint*, 1994, 35(1), 214
- 19 Baigent D R, Marks R N, Greenham N C, et al. *Synthetic Metals*, 1995, 71, 2177
- 20 Staring E G J, Demandt R C J E, Braun D, et al. *Synthetic Metals*, 1995, 71, 2179
- 21 Berggren M, Gustafsson G, Inganas O, et al. *Appl Phys Lett*, 1994, 6(12), 1489
- 22 Anderson M R, Berggren M, Gustafsson G, et al. *Synthetic Metals*, 1995, 71, 2183
- 23 Berggren M, Inganas O, Gustafsson G, et al. *Synthetic Metals*, 1995, 71, 2185
- 24 Berggren M, Gustafsson G, Inganas O, et al. *Advanced Materials*, 1994, 6(6), 488
- 25 Nishino H, Yu G, Heeger A J, et al. *Synthetic Metals*, 1995, 68, 243
- 26 Bolognesi A, Botta C, Geng Z, et al. *Synthetic Metals*, 1995, 71, 2191
- 27 Baigent D R, Hamer D J, Friend R H, et al. *Synthetic Metals*, 1995, 71, 2175
- 28 Fukuda M, Sawada K, Yoshino K, et al. *Jpn J Applphys*, 1989, 28, L1433
- 29 Ohmori Y, Uchida M, Muro K, et al. *Jpn J Appl Phys*, 1991, 30, L1941
- 30 Germ G, Leditzky G, Ullrich B, et al. *Adv Mater*, 1992, 4, 36
- 31 Scherf U, mullen K. *Polymer Dreprints*, 1994, 35(1), 200
- 32 Gin D L, Avlyanov J K, Min Y, et al. *Polymer Preprints*, 1994, 35(1), 287
- 33 Parker I D, Pei Q, Marrocco M. *Appl Phys Lett*, 1994, 65(1c), 1272
- 34 Maxdem Inc. US, 5, 247050. 1992
- 35 Braun D, Heeger A J. *Appl Phys Lett*, 1991, 59, 878
- 36 Brown A R, Greeham N C, Burroughes J H, et al. *Chem Phys Lett*, 1992, 200, 46
- 37 Marks R N, Bradley D D C, Jackson R W, et al. *Synthetic Metals*, 1993, 55~57, 4128
- 38 Karg S, Riess W, Dyakanov V, et al. *Synthetic Metals*, 1993, 54, 427
- 39 Parker I D. *J Appl Phys*, 1994, 75, 1656
- 40 Brown AR, Burroughes J H, Greenham N, et al. *Appl Phys Lett*, 1992, 61, 2793
- 41 Samuel I D W, Crystall B, Rumbles G, et al. *Chem Phys Lett*, 1993, 213, 472
- 42 Swanson L S, Shinar J, Brown A R, et al. *Phys Rev B*, 1992, 46, 15072
- 43 Colaneri NF, Bradley D D C, Friend RH. *Phys Rev B*, 1990, 42, 11670
- 44 Wei X, Hess B C, Vardeny Z V, et al. *Phys Rev Lett*, 1992, 68, 666
- 45 Smilowitz L, Hays A, Heeger A J, et al. *J Chem Phys*, 1993, 98, 6504
- 46 Lemmer U, Mahrt R F, Wada Y. *Appl Phys Lett*, 1993, 62, 2827
- 47 Burn P L, Kraft A, Baigent D R, et al. *J Am Chem Soc*, 1993, 115, 10117

The Progress of Polymer Electroluminescence

Yin Shougen, Li Chenxi, Yin Chun, Huang Wenqiang, He Binling

(The State Key Laboratory of Functional Polymer Material for Adsorption and Separation, Nankai University, Tianjin, 300071)

Summary This review deals with the recent progress of polymer electroluminescence, the poly-(p-phenylene vinylene)(ppv) was mainly stated, some viewpoint about polymeric materials and their device configuration was also discussed.

Key words Polymer, Electroluminescent device, Exciton