

基于共轭高分子纳米复合材料发光二极管的研究进展

王萍萍, 陈国华^{*}, 吴大军, 徐金瑞
(华侨大学材料科学与工程学院, 泉州 362011)

摘要:简要介绍了发光二极管(LED)的发展历程和发光机理,着重论述了共轭聚合物纳米复合材料在LED发光层上的应用,讨论了基于提高发光器件光电性能和环境稳定性的纳米复合材料结构的设计及目前需要解决的问题。

关键词:共轭聚合物; 纳米复合; 发光二极管

引言

由于主链上 π 电子的高度离域,共轭聚合物呈现出良好的非线性光学性质、半导体特性以及掺杂态的金属导电性,在信号处理、信息贮存、太阳能转换材料、传感器、光电二极管、电缆、抗静电材料、可充电电池以及电磁屏蔽材料等领域表现出广泛、诱人的应用前景。

纳米复合材料相对于传统复合材料而言,是一种新型材料,具有不同凡响的性能。由于纳米复合材料具有明显的表面效应、小尺寸效应、量子效应和宏观量子隧道效应,故其呈现出许多优良的物理和化学特性,应用前景广阔,对其制备和应用的研究屡见报道。在LED发光层材料的研究中,共轭聚合物与无机材料的纳米复合赋予了器件崭新的光电性能和环境稳定性,兼具聚合物易加工性和纳米材料独特的特性,备受国内外学者的广泛关注。共轭聚合物纳米复合材料在发光器件上的应用正推动LED向实用化方向迈进。本文综述发光层为共轭高分子纳米复合材料的LED研究领域的进展情况。

1 LED的发展概况

发光二极管(LED)在信息显示、光信息处理、光通讯及其它光电子领域有着广泛而重要的应用价值^[1]。1989年Tang等^[2]使用荧光材料8-羟基喹啉铝(Alq_3)为发射层,用芳香二胺(TPD)为空穴传输层制成了双层EL器件。该器件的驱动电压低,发光效率高,于是大量新的分子材料被引入发光二极管,用作发射层或载流子传输层。但这些无机小分子发光二极管在工作状态上往往发生结晶而损害器件,器件的不稳定性成为其致命弱点。1990年Burroughes等^[3]发现聚对苯乙炔(PPV)不仅是一种导电高分子材料,同样也是一种性能良好的电致发光材料。这样LED发光层材料就不仅仅局限于有机小分子,还拓展到聚合物,不仅扩大了发光材料的选择范围,而且由于聚合物良好的成膜性、加工性和稳定性,不易结晶,使得发光材料具有能隙易通过化学修饰进行调整的优点。自此以后,多种体系的聚合物相继用来制备LED。研究最多的是PPV类高分子,包括取代的PPV、

基金项目:教育部留学回国人员科研基金资助项目;

作者简介:王萍萍(1980—)女,福建泉州人,华侨大学材料学院硕士研究生,研究方向为纳米复合材料的光电性能;

^{*} 通信联系人; hdcgh@hqu.edu.cn

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

PPV 的共聚物, 还有取代聚吡啶、聚吡咯-亚乙烯、取代聚乙炔、取代聚萘等品种。这些聚合物在发光颜色上, 覆盖了可见光的各个波段, 显示了有机聚合物在发光颜色调节上的灵活性。Heeger 等^[4]用可溶性聚苯胺作为空穴注入电极, 成功地制备了完全柔性的聚合物发光二极管(PLED), 器件的发光性能可以不受弯曲角度影响。杨阳等^[5]将聚合物溶液夹在两片透明导电玻璃(ITO)之间, 成功地制备了一种液态 LED, 在外加电压下观察到了很强的荧光。这些报道体现出共轭聚合物在 LED 发光层中的应用潜力。聚合物发光二极管被认为是新一代大屏幕显示器的最佳候选。

虽然聚合物发光二极管具有装配成本低、色彩可调性强、机械可变性好以及低工作电压等优点, 但也同时表现出量子效率低, 环境稳定性差等缺点。所以聚合物发光二极管的商业应用未能规模实现, 如何解决这个问题已成为现今研究的焦点^[6~11]。PLED 发光层材料一般是 P-型导电高分子, 空穴的注入和传输较容易, 而电子的注入效率和传输速度都较低, 聚合物中存在的载流子大部分是空穴。因此, 要提高 LED 的量子效率, 有效的办法就是提高电荷的注入和正负载流子的复合效率。通过完善器件的设计和装配来提高发光层电子注入的方法已有报道: (1) 使用低功函的阴极材料^[6]; (2) 使用电子的注入、传输层^[8,9]; (3) 使用绝缘层有效地降低能垒^[10]; (4) 将整个器件置于发光层材料的玻璃化转变温度之上进行热处理, 以提高发光层与金属负极的界面粘合^[11]; (5) 通过分子工程设计来提高发光层量子效率的方法也有尝试, 如在共轭聚合物主链上引入电子亲合势强的侧基以提高电子注入效率^[12,13], 或是通过选择带有生色团侧基的非共轭链段与主链上共轭链段的适当排布来提高单线态激子的生成率^[14]; (6) 通过改善器件的装配工艺, 组装一个有效限制电荷传输的器件结构, 也可以提高有机电致发光(EL)器件电子-空穴复合机率^[15]。实现 LED 商业应用的另外一个急需解决的问题是由于用于发光层的共轭聚合物对环境中的水、氧气相当敏感, 容易被氧化, 器件的使用寿命短。提高共轭聚合物材料稳定性的方法已有报道: (1) 利用封装工艺减少发光层材料光氧化的发生; (2) 在 ITO 与聚合物发光层之间引入聚苯胺缓冲层; (3) 用较稳定金属电极材料(如 Al)。最近的报道表明, 有机/无机纳米复合材料是进一步改善发光层光电性能和环境稳定性的一类新型复合材料。

2 发光机理

2.1 PLED 器件结构

典型的聚合物 LED 器件(见图 1), 为发光层被夹在两电极之间的三明治式的结构。使用玻璃作为支撑基质, 方便光线射出, 选用透明的高功函 ITO 为阳极, 低功函的金属电极作负极, 常用的金属包括 Ca、Mg、Al 及其合金。在正负极之间加上电压, 采用直流电场激发, 正极注入带正电的极化子(空穴), 负极注入带负电的极化子(电子), 正、负极化子相遇, 复合形成激子。由于电极与聚合物表面存在能垒, 而且通常是阳极与聚合物最高占有轨道(HOMO)之间的能垒同阴极与聚合物最低占有轨道(LUMO)之间的能垒不同, 造成其中一种载流子的注入占优。为平衡电子、空穴的注入, 提高 LED 的发光亮度和发光效率, 在研究设计 LED 时, 有的采取了多层结构, 主要有两种形式, 一是在两电极内侧加缓冲层, 以增加电子和空穴的注入量; 另一种是为提高器件的发光效率, 使用了空穴阻挡层, 这是由于空穴的迁移率大于电子, 为阻止空穴过快越过发光层进入电子传输层猝灭, 在发光层与电子传输层间增加空穴阻挡层, 使部分空穴滞留在发光层, 与注入的电子在发光层中形成激子, 以提高发光效率。LED 的发光层便由单层发展成多层(见图 2), 器件的驱动电压降低、量子效率提高。

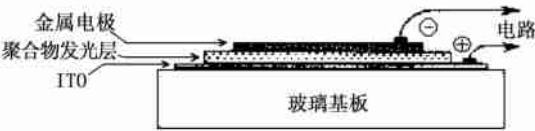


图 1 LED 器件的单层结构

Figure 1 Structure of a single-layered LED

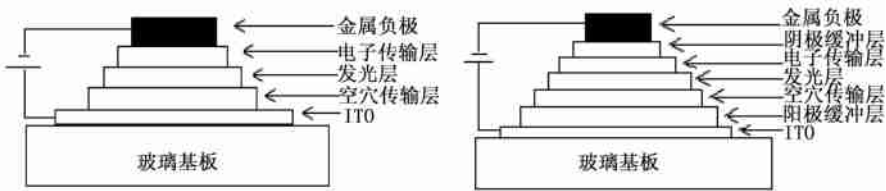


图 2 多层 LED 发光层

Figure 2 Structure of a multi-layered LED

2.2 发光机理

聚合物的电致发光,包括载流子的注入,载流子的传输,以及电子空穴复合发光几个过程(见图 3)。在 PLED 中,由于直流激发电场的作用,电子从一个电极克服与聚合物界面的能垒(ΔE_h)注入聚合物的最高占有轨道(HOMO)中,与在聚合物链间、链内反向迁移的带相反电荷的载流子相遇,形成激子(见图 4)。对于电子聚合物而言,由于 π 电子与原子核晶格之间的相互作用,最高占有轨道(HOMO)和最低占有轨道(LUMO)之间存在较大的能隙。采用“一维晶格”的假定,计算出的能带结构既类似于经典半导体,存在连续的电子能带——价带和导带,又类似有机小分子,在价带和导带之间存在局部的电子能带——激发子能带。根据不同的聚合物链结构,激发子有孤子、极化子和双极化子(见图 5)。光谱跃迁不仅发生在导带和价带之间,而且发生在激发子带与导带、价带之间,以及两个激发子带之间,在聚合物中形成的激子的自旋波函数可以是单线态或是三线态,而只有单线态激子能发生有效辐射衰变。

2.3 发光效率

衡量 PLED 器件性能之一的是量子效率,量子效率表明器件的电-光转换能力,是器件能否实际应用的重要参数。聚合物电致发光的效率取决于载流子注入,迁移和复合效率,以及激子辐射跃迁发光的概率:

$$\eta_{\text{总}} = \eta_{\text{注入}} \cdot \eta_{\text{迁移}} \cdot \eta_{\text{复合}} \cdot \eta_{\text{辐射}} \cdot \eta_{\text{输出}}$$

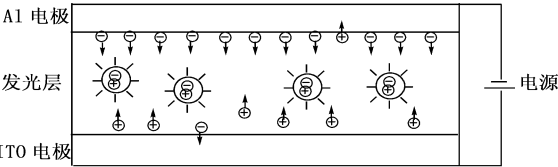


图 3 LED 电致发光原理示意图

Figure 3 Schematic diagram for electroluminescence

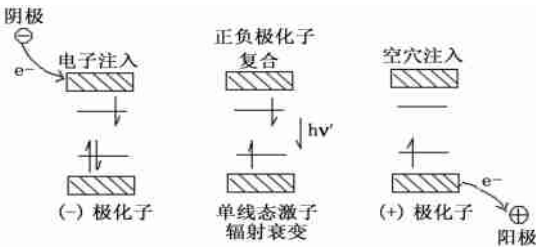


图 4 发光机理

Figure 4 Emitting mechanism

式中前 3 个因子的总体意义是形成的总激子数占注入总电荷数的比例,称为内量子效率,其中正负负载流子注入的不均衡(正载流子的迁移率比负负载流子的大约高 2~3 个数量级),载流子在迁移过程中被俘获和发生其他损失,是影响效率的重要途径。 $\eta_{\text{总}}$ 是外量子效率,是一般所指器件的发光效率。 $\eta_{\text{辐射}}$ 首先会受到激子自旋状态的限制,受自旋守恒的量子力学跃迁规律的约束,有机发光器件最大发光的内量子效率为 25%。因为一对电子、空穴相互束缚而产生的激子有一个自旋为零($S=0$)的单重态,同时相伴有三个自旋为 1($S=1$)的三线态,而有机半导体的基态为自旋为零的单重态,按照量子力学跃迁规律,三重态的激子向单重的基态跃迁被禁止,激子只能被热耗损掉,不能发射光子,对发光没有贡献,只有单重态的激子能向基态跃迁,发射光子;还包括激子在其有限的寿命中发生非辐射跃迁的可能性。由于薄膜 PLED 发光本身没有方向性,在透明电极 ITO 一侧,只有部分发射光被测量到。近似 $\eta_{\text{输出}} = 1/2 n^2$, n 是聚合物的折光指数。改善 LED 器件性能的关键在于提高聚合物发光层的量子效率,而要提高发光效率就需要设计和合成电荷注入效率较高并且正负负载流子迁移率相近的高分子材料。

3 纳米复合体系

3.1 纳米插层体系

共轭聚合物在无机硅酸盐中的纳米插层材料,表现出良好的光电性能和物理性能^[16~20]。不仅表现出粘土矿物优良的强度、尺寸稳定性和热稳定性,还具有共轭聚合物介电性能和发光性能。这类复合材料被用作 LED 的发光层时,器件的发光效率和环境稳定性都得到提高^[11,21]。Lee 等^[13,22,23]设计的 MEH-PPV/硅酸盐纳米插层材料作为 LED 的发光层,同时提高光电二极管的量子效率和环境稳定性。该作者^[13]将载流子交换容量为 140 当量的二甲基二氢化牛脂基胺(二甲基 HT 胺, Dimethyl Dihydrogenated tallow Ammonium)改性的层状硅酸盐分散在 1,2-二氯乙烷中,超声 3h 分散均匀。再将 MEH-PPV 溶解在 1,2-二氯乙烷,搅拌均

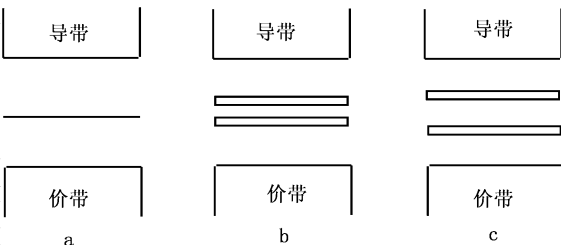


图 5 电子聚合物能带结构示意图

Figure 5 Schematic electronic energy band diagram for polymer

a: soliton energy band; b: polaron energy band; c: bipolaron energy band

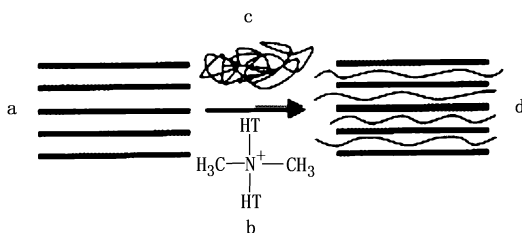


图 6 插层过程示意图

Figure 6 Schematic diagram of the intercalation process

a: native clay; b: inorganic charge exchange cation (dimethyl dihydrogenated tallow ammonium); c: MEH-PPV; d: 2-dimensional morphology of the intercalated composite

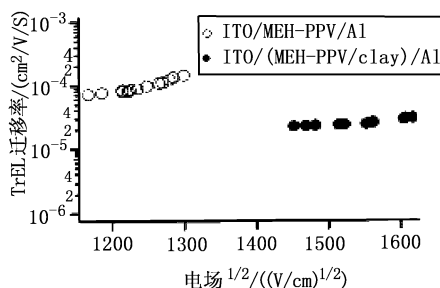


图 7 不同发光层材料 EL 器件的空穴迁移率

Figure 7 Hole mobilities of the two devices determined by transient EL experiments; ITO/MEH-PPV/Al and ITO(MEH-PPV/clay)/Al

匀。之后两种溶液混合,超声 2h,搅拌 3h,得到 MEH-PPV/硅酸盐溶液。将该混合溶液旋涂于 ITO 玻璃基板上,于真空烘箱中 100℃ 烘干,再蒸镀 Al 层作金属阴极,制备 LED 器件。由 MEH-PPV 与无机硅酸盐形成的纳米复合体系作为发光材料,外量子效率达到 0.38%,与纯 MEH-PPV 器件相比,发光效率提高了 100 倍。图 6 为 MEH-PPV 与粘土插层复合示意图。复合材料中的无机层具有对空气阻隔的性质,对夹在层间的共轭聚合物起到封装保护作用,提高了器件的环境稳定性。硅酸盐的二维片层限制了聚合物中电荷的迁移(见图 7,空穴的迁移率明显较小),正负载流子复合成激子的概率提高,形成的激子被低能量陷阱截获的机率大大减少,无辐射衰变(三线态)降低,单线态激子跃迁增强,最终导致器件量子效率显著增加。

陈国华等^[24]将聚芴共聚物(PDOF-PBD)/蒙脱土纳米插层材料作为发光层,制备发光二极管 ITO/PEDOT/PDOF-PBD-粘土/Al,与未插层的 PDOF 共聚物 LED 相比,其荧光效率约是它的 2 倍,电致发光效率提高约 100 倍,器件显示很好的二极管特性。该作者同时制备的以聚芴/有机粘土插层材料^[25]为发光层的 LED 也有类似的荧光性能与电致发光性能方面的改善。硅酸盐片层在发光层中发挥了抑制电子、空穴迁移的作用,提高载流子的结合率。

将粘土颗粒剥离成片层分散到聚合物中形成纳米复合材料已得到广泛的研究。但不足之处在于亲水性的硅酸盐片层与疏水性的聚合物界面的不相容性,无机纳米片层总倾向于面面堆积凝结成粒子,不易形成均匀分散的插层材料。Lee 通过引入表面活性剂二甲基二氢化牛脂基胺(二甲基 HT 胺),先与无机片层结合,拓宽了硅酸盐片层的层间距,使高分子预聚物较容易渗透到粘土中,在一定程度上改善了材料的相容性,但粘土矿物在给定基质中的分散程度取决于层间的表面活性剂在复合材料中发挥的媒介作用。另外,表面活性剂对器件是否有负面影响,以及表面活性剂的稳定性问题都是不容忽视的。

3.2 纳米自组沉积体系

Michel 等^[21]制备了发光层面积为 $20 \times 15 \text{ mm}$ 的多层 LED 器件,在没有特别保护措施的情况下自组装产生的电致发光膜也可以达到大面积显示的功效。作者将 ITO 旋涂在玻璃基板上,再吸附一层聚乙烯基亚胺(PEI-Poly-ethylenimine)功能化层。通过多次重复浸入 pre-PPV/PMA 溶液的办法制备多层 pre-PPV/PMA 层,吸附时间 20min。之后三步洗涤吸附了 pre-PPV/PMA 的基板,采用在洗涤液中浸入、抽出的办法,以免交叉污染。最后将基板浸入蒙脱土溶液,吸附蒙脱土层片,时间 15min。在 270℃ 下,真空环境中加热 12h,pre-PPV 聚合生成 PPV。由于复合材料中有机、无机组分各层都可通过溶液吸附沉积成型,制作工艺简单。用层层组装的办法合 PPV&PMA/蒙脱土复合材料作为 LED 的发光层,与纯聚合物体系相比,降低了器件的电流密度,提高了发光效率。复合材料引入了蒙脱土阻隔层,纳米级的无机片层在两电极间活性发光层的位置可以通过沉积层序得到灵活控制。研究表明 LED 的发光效率与无机层片在发光层中的位置相关,无机层越靠近 ITO 正极,器件的量子效率越高;越靠近 Al 负极,发光效率越低。但在发

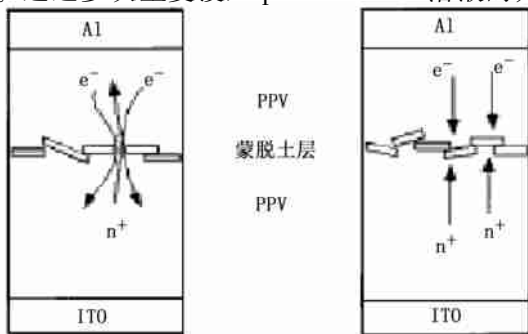


图 8 载流子的迁移示意图

左图:载流子穿过微孔; 右图:载流子在阻隔层上下聚集

Figure 8 Schematic diagram of charge transport in an EL device

left: carriers pass through pore defects; right: carriers accumulate above and below the isolating layer

光效率最低的情况下与纯聚合物发光层相比,量子效率仍高出 14 倍。蒙脱土无机层片的存在,有效控制了载流子的迁移速率,降低了电荷在迁移过程中被低能陷阱截获的机率。电荷由于受到无机阻隔层的作用(见图 8),便在无机层上、下发生聚集,电子与占优的空穴在 PPV⁸与 PMA⁸ 无机层界面形成了空间电荷层。在这种情况下,一种电荷在传输的过程中要穿过阻隔层并经过另一种电荷堆积的区域,正负载流子发生复合的机率就大大提高。该体系中起到发光作用的仍是聚合物,但无机层的引入优化了电荷的传输,提高了两种电荷的结合效率,同时简单的工艺条件为 LED 的商业应用推广十分有利。

综合以上纳米插层和纳米自组装沉积两个体系,复合材料中硅酸盐二维层状结构的引入起到以下四方面的作用:(1)阻隔层的保护作用,将共轭聚合物与空气中的氧、水隔开,改善共轭聚合物的环境稳定性,提高器件的使用寿命;(2)限制了电子、空穴在发光层的迁移速度,使得载流子运动速率得到有效控制,无机层还有引导电荷在隔离层上下发生聚集的作用,提高电子、空穴复合成激子的机率;(3)避免或减少正负载流子在迁移过程中被发光层间的能量陷阱截获;(4)有效控制形成的激子的衰变,提高单线态激子的衰变机率(即提高有效辐射衰变)。夹在无机硅酸盐片层的共轭聚合物由于形态、结构的改变,也会对材料的发光效率起到影响^[26~33]。

3.3 双层复合异质结体系

半导体纳米微粒与共轭聚合物在光导、光致、电致发光等方面有良好的协同作用,业已证明,通过控制合成条件,改变纳米半导体晶粒的尺寸可以使之具有不同的发光色、电子亲和能及电离势。而具有电致发光特性的有机高分子电子亲和能较小,发光谱较宽,经半导体纳米微粒复合后,得到改善。同时聚合物可以钝化纳米半导体晶粒,为粒子提供良好的表面状态。将纳米半导体团簇分散于有机高分子中,形成的纳米复合体系具有良好的可加工性和优良的综合光学性能,从而制作性能优异的 EL 器件^[30~33]。

Colvin 等^[30]考虑到半导体材料优良的发光性能、纳米材料的量子尺寸效应及有机高分子的易加工性,首次将 CdSe 纳米晶粒与有机聚合物 PPV 结合构成双层复合异质结体系,作为 LED 发光层材料,形成 ITO/CdSe/PPV/Mg 器件。该二极管发出光的颜色取决于器件的激发电压和 CdSe 纳米颗粒尺寸。低压时主要是 CdSe 层发光,高压时是 PPV 层;由于半导体粒子的量子尺寸效应,二极管随着 CdSe 颗粒粒径减小,发光颜色从红色变到黄色。同时由于 CdSe 的电子亲和能较高(与有机聚合物相比),器件的启辉电压低,量子效率在 0.001%~0.01% 内变化。Dabbousi 等^[31]制成的 ITO/CdSe(纳米)-PVK-PBD/Al 也有类似的结果;77K 温度下,低压时发出的光主要来自 CdSe 层,高压时 CdSe 层和 PVK 层均发光。改变 CdSe 晶粒尺寸,器件可以在 530~650nm 之间调节发出光的波长。

发光层也可由共轭聚合物与多种纳米微粒复合而得到,当 ZnS 纳米微粒经由 Cu、Mn 等金属纳米微粒掺杂后,发光二极管的量子效率有进一步的提高^[31,34],并且由于 Cu 的掺杂而形成发光中心,ZnS:Cu/碘化聚苯乙烯的光致发光峰位相对纯 ZnS 纳米微粒红移了 25nm;此外金属微粒的掺杂,为电子和空穴的复合提供了一个有效的辐射通道,可以得到具有较窄带宽的紫色光致荧光^[33,35,36],且该类复合物电致发光的驱动电压都较低(<4V)。

3.4 纳米粒子分散体系

3.4.1 PPV/SiO₂ 分散体系 Peter 等^[37]通过共轭聚合物与宽带隙纳米粒子复合,实现了对材料光学常数直接调控的目的同时不影响材料的其它光电性能和传输性能。该作者将超微乳液合成的纳米 SiO₂ 粒子经表面处理后,与 PPV 溶液混合均匀,旋涂制备 LED 发光层。SiO₂ 纳米颗粒均匀分散

于 PPV 聚合物中得到的 PPV/SiO₂ 纳米分散体系具有很好光学常数的调节性。在 550nm 处 PPV/SiO₂ 材料的折光指数可以在 1.6~2.7 之间任意剪裁,使分布式布拉格反射器(DBR-Distributed Bragg Reflector)和波导的形成成为可能。将此材料作为 LED 发光层制备微腔聚合物发光二极管(mcLED),见图 9,与空腔谐振膜作为发光层的 LED 相比,电子空穴复合形成的激子的有效辐射衰变提高了 1 倍。微腔可以通过改变腔中不同状态的光子密度来控制发射光性质(例如:波长、光谱纯度、方向、嵌入激子的密度等)。作者以 PPV/SiO₂ 复合材料作为发光层,以半导体聚合物作为 DBR 层制备的 mcLED,兼具微腔的性质和聚合物易加工性、颜色可调性的优点。与无机 DBRs 相比,由于共轭聚合物的导电性,装配 mcLED 时,电极无需埋入微腔中,只需安置在表面,大大改善了操作工艺条件。

3.4.2 PDOF/Au 纳米粒子分散体系 Park 等^[38]通过 Au 纳米粒子在 PDOF 基体中分散得到的复合材料作 LED 的发光层,器件的光氧化率显著下降,使用寿命明显增加。作者通过 NaBH₄ 与 HAuCl₄ 的氧化还原反应,制备粒径为 5~10nm 的 Au 粒子。金属粒子经洗涤、干燥后,保存于甲苯溶液中。将 PDOF 溶解在氯仿中,加入体积分数为 PDOF 的 0.3×10^{-5} 的 Au 纳米粒子,以待作 LED 发光层的旋涂液。ITO 玻璃基板上涂上 PEDOT-PSS 膜后,旋涂上 80~100nm 厚的 PDOF/Au 层,真空蒸镀 Al 电极,从而完成 LED 的制备。由此制作的蓝光器件,光稳定性大幅增加,有望成为性能稳定的 LED 发光层使用材料。LED 器件环境不稳定的主要原因是残余在发光层的氧^[39]或是 ITO 电极释放出来的氧^[40]对聚合物的氧化作用。聚合物中三线态激子的能量转移形成单线态氧,致使高分子链断裂,端部形成羰基^[41]。在 PDOF 中引入金属粒子形成 PDOF/Au 纳米复合材料,Au 粒子的光吸收带与聚合物三线态激子的能带相重叠,形成等离子共振,有利于能量在主客体之间的传导,既优化了电子-空穴对俘获,又有效抑制三线态激子造成的发光材料的光氧化。同时,由于 Au 纳米粒子尺寸小(<10nm),比表面积大,能够保证聚合物和金属粒子的充分接触,也是避免光降解发生,提高器件使用寿命的原因之一。

3.5 纳米尺度嵌入分散体系——MEH-PPV/SiO₂ 分散体系

Thuc-Quyen 等^[29]通过纳米尺度的构建将共轭聚合物嵌入取向的六边形纳米硅石通道中,以此控制聚合物链间、链内能量转移。作者让具有纳米孔道的硅石与硅石-表面活性剂在磁场作用下线性结合,主体硅石材料在浓缩、煅烧后得到的多孔硅石经有机基团表面处理后,与溶液中聚合物分子结合形成复合物,再于丙三醇/丙醇二酸混合液中进行折射率匹配后便可抑制硅石结构内的光散射。MEH-PPV 在多孔取向硅石中的结合导致聚合物链的定向排列(见图 10)。作者通过偏光飞秒分光镜(Polarized Femtosecond Spectroscopies)观察到部份封装在 SiO₂ 六角形纳米通道中的聚合物链中极化子的运动是沿着主链作单向迁移的,而且卷曲在纳米硅粒孔道外无规取向的聚合物链段的能量状态要比被隔离在 SiO₂ 孔道直链结构聚合物链段的能量高得多。复合体系中的能量迁移促使荧光极化自发增长,荧光能量衰减降到最低。同时研究结果显示 SiO₂ 六角形纳米通道中聚合物链内能量转移速度大约比链间的小两个数量级。而 Waman 等^[42]发现被隔离 MEH-PPV 链中单一载流子(空穴或电子)的链内迁移率比在共轭聚合物器件中用飞行时间法测到的载流子迁移率大

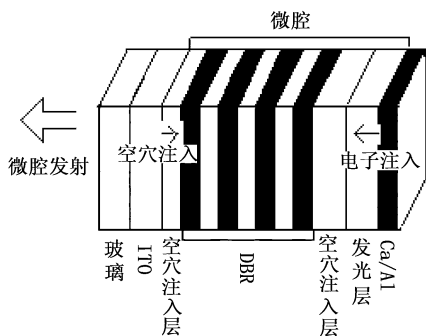


图 9 聚合物 mcLED 结构示意图

Figure 9 Schematic diagram of the polymer mcLED

四个数量级,说明共轭聚合物链内能量转移比链间的快得多。以上结果表明,适当控制聚合物链的形态和链间的相互作用,可以改变载流子的迁移情况,提高以共轭聚合物作为光电材料的器件效率。由于载流子在链间快速漂移提高了电流在无定形聚合物中的传导,链内载流子的慢速运动抑制了新生激子过快输送被低能陷阱截获造成的猝灭,器件效率显著提高。因此,通过纳米尺度设计控制聚合物链状态,从而改变聚合物间能量转移的情况,对光电器件性能优化具有重要作用。

4 总结

作为新一代高密度显示材料,PLED 近年来在学术界和商界都备受关注,理论与实际应用研究都取得巨大的进展。英国剑桥显示公司(CDT),美国 UNIAx 公司,德国 Hochtchest 公司,荷兰 Philips 公司以及其它许多公司都竞相开发 PLED 应用技术。PLED 显示器极有可能掀起一场代替传统阴极射线管、液晶显示技术的革命。

有机/无机纳米复合材料是一类有前途的 LED 发光材料,有效提高了器件发光效率和环境稳定性。但是,对于 LED 的研究下列问题仍值得探讨:(1)纳米复合材料对 LED 量子效率提高的理论依据、机理;(2)有机、无机材料复合的界面状态及其对 LED 器件综合性能的影响;(3)新的纳米复合体系的选择问题。因此,选择更合适的共轭聚合物纳米复合体系、设计合适的纳米复合结构、研究纳米复合对 LED 发光的影响将是该领域的重要课题。值得一提的是采用纳米复合材料作为 LED 的发光层旨在改善发光层有机材料的性质,改变 LED 的发光机制,提高 LED 的发光效率和环境稳定性。但是 LED 的应用还与器件的结构设计和制备工艺密切相关。只有选择与发光层材料 HOMO 能级相匹配的阳极材料,与发光材料 LUMO 能级相匹配的阴极材料,才能增加电子和空穴注入的数量,实现电子和空穴的平衡注入。尽管 LED 的环境稳定性已得到较大的改善,但随着器件的工作,其发光亮度和效率仍有明显衰减的趋势,因此离商业应用还有一定的差距。此外,LED 的商品化是一个系统工程,除化学领域的问题外,还会碰到工业实施上的许多障碍,这些困难都不容忽视。

参考文献:

- [1] Bergh A A, Dean P J. Light-emitting Diodes, Oxford: Clarendon Press, 1976; 526.
- [2] Tang C W, Vanslyke S A. Appl Phys Lett, 1987, 51(12); 913.
- [3] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, et al. Nature, 1990, 347; 539.
- [4] Yang Y, Heeger A J. Appl Phys Lett, 1994, 64(10); 1245.
- [5] Chang S C, Li Y F, Yang Y J. Phys Chem B, 2000, 104; 11650.
- [6] Parker I D. J Appl Phys, 1994, 75; 1659.
- [7] Jenekhe S A, Zhang X, Chen X L, et al. Chem Mater, 1997, 9; 409.
- [8] O'Brien D, Weaver M S, Lidzey D G, et al. Appl Phys Lett, 1996, 69(7); 881.
- [9] Lee T W, Park O O. Appl Phys Lett, 2000, 76(22); 3161.

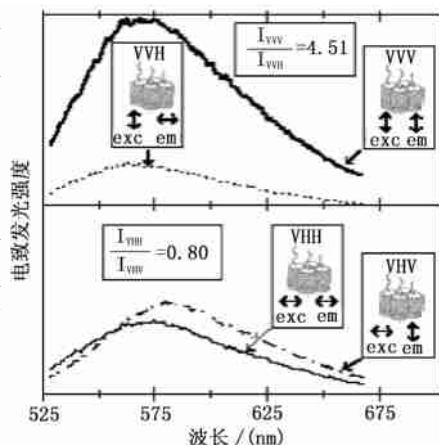


图 10 MEH-PPV 纳米复合材料光致发光
Figure 10 PL spectra of MEH-PPV nanocomposite
up: excitation light polarized along the pore direction; down: excitation light polarized perpendicular to the pore direction

- [10] Li F, Tang H, Anderegg J, et al. Appl Phys Lett, 1997, 70(10); 1233.
- [11] Lee T W, Park O O. Adv Mater, 2000, 12; 801.
- [12] Chung S J, Kwon K Y, Lee S W, et al. Adv Mater, 1998, 10; 1112.
- [13] Lee T W, Park O O, Kim J J, et al. Chem Mater, 2001, 13; 2217.
- [14] Sun R G, Wang Y Z, Wang D K, et al. Appl Phys Lett, 2000, 76(5); 634.
- [15] An H Y, Chen B J, Hou J Y, et al. J Phys D, 1998, 31; 1144.
- [16] Yano K, Usuki A, Okada A, et al. J Polym Sci; Part A, 1993, 31; 2493.
- [17] Okada A, Usuki A. Mater Sci Eng C, 1995, 3; 109.
- [18] Bujdak J, Hackett E, Cignmelis P. Chem Mater, 2000, 12; 2168.
- [19] Kawashima D, Aihara T, Kobayashi Y, Kyotani T, Tomita A. Chem Mater, 2000, 12; 3397.
- [20] Kim D W, Blumstein A, Kumar J, et al. Chem Mater, 2001, 13; 243.
- [21] Michel E, Gero D. Nano Lett, 2001, 1(1); 45.
- [22] Lee T W, Park O O, Hong J M, et al. Thin Solid Films, 2001, 393; 347.
- [23] Lee T W, Park O O, Yoon J Y, et al. Adv Mater, 2001, 13(3); 211.
- [24] 陈国华, 吴大军, 翁文桂, 陈秀琴. 2002 全国高分子材料工程应用研讨会论文集, 2002; 318.
- [25] Chen G H, Wu D J, Weng W G, Yan W L. The Ninth International Conference on Composite Interface, 2002; 147.
- [26] Jenekhe S A, Osaheni J A. Science, 1994, 265; 765.
- [27] Shi Y, Liu J, Yang Y. J Appl Phys, 2000, 87; 4254.
- [28] Nguyen T Q, Martini I B, Liu J, et al. J Phys Chem B, 2000, 104; 237.
- [29] Nguyen T Q, Wu J, Doan W, et al. Science, 2000, 288; 652.
- [30] Colvin V L, Schlamp M C, Alivisatos A P. Nature, 1994, 370; 354.
- [31] Dabbousi B O, Bawendi M G, Onitsuka O, et al. Appl Phys Lett, 1995, 66(11); 1316.
- [32] Yang Y, Huang J, Liu S, et al. J Mater Chem Soc, 1994, 7; 131.
- [33] Huang J M, Yang Y, Xue S H, et al. Appl Phys Lett, 1997, 70(18); 2335.
- [34] Bhargava R N, Gallagher D, Hong X, et al. Phys Rev Lett, 1994, 7; 416.
- [35] Yang Y, Huang J, Liu S, et al. J Mater Chem, 1997, 7(1); 131.
- [36] Yang Y, Xue S, Liu S, et al. Appl Phys Lett, 1996, 69(3); 377.
- [37] Peter K H H, Thomas D S, Friend R H, et al. Science, 1999, 285; 233.
- [38] Park J H, Lim Y T, Park O O, et al. Macro Rapid Comm, 2003, 24; 331.
- [39] Yang Y. MRS Bull, 1997; 31.
- [40] Scott J C, Kaufman J H, Brock P J, et al. J Appl Phys, 1996, 79; 2745.
- [41] Scurlock R D, Wang B J, Ogilby P R, et al. J Am Chem Soc, 1995, 117; 10194.
- [42] Hoofman R J O M, deHaas M P, Siebbeles L D A, et al. Nature, 1998, 392; 54.

The Development of Light Emitting Diodes Based on Conjugated Polymer Nanocomposite

WANG Ping-ping, CHEN Guo-hua^{*}, WU Da-jun, XU Jin-rui

(College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362011, China)

Abstract: A review on the development of light emitting diodes is performed on 42 references. The application of novel conjugated polymer nanocomposite in LED is illustrated. Structure design on nanocomposite to improve the optical-electronic properties and stability is discussed.

Key words: Conjugated polymer; Nanocomposite; Light emitting diodes