

知识介绍

电致发光聚合物/纳米半导体材料及其双功能器件

刘引烽^{1*}, 贺 英¹, 刘 丽¹, 陈 炜¹, 李煜光¹, 邹 婷¹,胡和丰¹, 华家栋¹, 桑文斌¹, 孟中岩¹, 陈 捷²

(1 上海大学材料科学与工程学院, 上海 201800;

2 上海大学环境与化学工程学院, 上海 201800)

摘要:电致发光材料在大屏幕平板显示和移动通讯器件方面有着极大的优越性。II-VI族无机半导体、金属有机化合物及共轭聚合物等都是电致发光材料。由半导体纳米晶体和电致发光聚合物组成的双发光器件中, 纳米半导体的发光不仅可以通过掺杂及形成核壳结构来加以调节, 而且受到其复合体系类型、纳晶含量、外加电压等因素制约; 而无机半导体的高电荷输运特性也将影响聚合物发光层的效率。同时, 利用无机纳米半导体的光导特性, 这种复合体系也可以制成光导与电致发光双功能器件, 且其发光效率可有较大幅度提高。

关键词:电致发光; 半导体纳米晶体; 聚合物; 双功能器件

引言

电致发光(EL)器件因其低能耗、高分辨、高亮度、高效率、快响应、宽视角, 不需背光源, 不需薄膜晶体管的有源矩阵, 全固体, 成本低, 以及在接触器件结构中的有效性等诸多优点, 在平面显示、移动通信等现代信息显示方面, 与传统的显像管式显示、液晶显示方式相比, 具有极大的优越性, 其研究和开发工作已得到了迅速的发展。

EL器件一般包括发光层和电极层。一个最简单的EL器件是在两个具有不同功函的电极材料, 如ITO和Al电极间放置一个活性发光层的三明治结构。与光致发光的电子跃迁机理不同, 电致发光是通过正负电极向发光层的最高占有轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)分别注入空穴和电子, 这些在电极附近生成的空间电荷相对迁移, 在发光层内, 电子和空穴相遇复合, 形成激子, 激子经过辐射衰变而发射可见光, 或者激发活性层中其他发射体分子而发光。为了增强发光效率, 可以在金属背电极和发光层间增加电子传输层, 在阳极与发光层间增加空穴传输层, 这种带有载流子传输层的多层结构可以使载流子均衡传输, 从而提高电子空穴在发光层中的复合几率^[1,2]。

1 电致发光材料

电致发光材料包括无机和有机两大类。无机发光材料以ZnS、CdS等II-VI族化合物及其掺杂体系为代表; 有机体系则包括8-羟基喹啉金属螯合物、芳环衍生物等小分子和聚对苯乙炔(PPV)、聚噻吩(PTh)等共轭聚合物及其衍生物。

1.1 II-VI族化合物

II-VI族二元化合物如CdS、ZnS、CdSe等及其掺杂体系是一类重要的光学材料, 已广泛应用于阴极射

基金项目:国家自然科学基金(69871017)、上海市教委青年基金(98QN54);

* 联系人。E-mail: liuyf@sh163.net

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

线管、电致发光显示屏、发光二极管等。通过调节掺杂剂种类和浓度,可以得到具有红、黄、蓝、绿等不同的发光波段,获得了比较理想的发光效果。电子-空穴在缺陷能级上发生辐射复合时发出荧光,Lambe-Klick^[3]和 Williams 等^[4]都提出了各自的模型来解释其发光机理。在 Williams 模型中,荧光产生于晶格中特定距离上的施主-受体中心间的电子跃迁。其辐射能为:

$$h\nu_{DA} = E_g - E_D - E_A + \frac{q^2}{\epsilon \cdot r} \quad (1)$$

式中, E_D 、 E_A 分别为孤立施主与受体的离子化能量, $q^2/(\epsilon r)$ 为受库仑作用杂质能级的位移。例如在 77K 下所观察到的 CdS 绿色发光带,就与该发射有关。而用过渡金属掺杂的 II-VI 化合物,其发射光与过渡金属离子 $3d^n$ 构型的能级间的电子跃迁有关。

低温下的发射主要依赖于晶体中形成自由和束缚激子态的能力。当能量高于能隙时,半导体激发产生自由电子-空穴对。而在低温下,受库仑力的作用,电子空穴对则可能处于束缚态,形成类氢体系的长程激子。但与氢原子相比,其激子的结合能 E_{ex} 大大减小(氢原子的结合能 $|E_H| = 13.6\text{eV}$),而激子半径 r_{ex} 则增大好几个数量级(氢原子基态半径 $r_H = 5.29 \times 10^{-9}\text{cm}$)。

1.2 有机聚合物

1990 年 Burroughes 等^[5]报道了用聚对苯乙炔(PPV)制备的聚合物薄膜电致发光器件,直流偏压小于 14V,量子效率为 0.05%。目前,共轭聚合物在 EL 方面的研究和发展已取得了令人瞩目的成果,其启辉电压可低于 4V,发光色在一定范围内可调^[6~9],其峰值输出可达 10^6Cd/m^2 ^[10];且由于加工方便,可以在相对较大的面积上组装,可用于制造大面积轻便可挠曲的彩色显示器,因而以聚合物为发射层的 LED 器件具有广阔的应用前景。其原理是电子和空穴分别注入聚合物的 LUMO 和 HOMO,分别产生负极化子和正极化子,在电场作用下,双极化子相互迁移,并在聚合物链上复合,形成单个激子而发光。

但有机体系化学稳定性较低。LED 器件工作过程中,氧气易于扩散进入活性聚合物层,通过 MEH-PPV 上的非辐射三线态激子向氧的能量转移,引发聚合物氧化降解^[11]。此外,有机体系的电荷传输性也较差,如果注入电流较大,体系产生的热量就有可能破坏有机薄膜与金属的界面,影响器件的稳定性和使用寿命^[12]。而其亮度、效率等性能指标也有待进一步提高。

1.3 纳米半导体

当半导体晶体尺寸与激子的 Bohr 半径相当时,电子和空穴的运动受到量子尺寸的限制,由于增加了电子空穴的重叠程度,其振动强度增加,吸收及发射效率均增强。与有机电致发光材料相比,纳米半导体晶粒的电子亲和能大,发光谱窄。而其光吸收和发射波长与微晶尺寸有关,因而通过控制合成条件,改变纳米半导体晶粒的尺寸可以使之具有不同电子亲和能及电离势,其吸收和发光特性随纳米晶粒尺寸减小而移向高频,这样通过调节半导体尺寸,可使最大带边发光在整个可见光区域内调节^[13]。

这些材料通常分散在聚合物、玻璃、锆石、薄膜和溶液中。由于在团簇和周围介质间存在着界面,使得团簇附近和其内部场强与入射强度相比明显增大。这种局部场强增强对光物理非线性性能有重要影响。

1.3.1 掺杂型纳米半导体 与本体材料掺杂相似,ZnS 等纳米半导体晶粒经掺杂,其发光特性也相应发生改变。掺杂的离子包括 Cu^[14,15]、Mn^[16~18]、Eu^[19,20]等。Huang 等^[15]用离子交换反应在磺化聚苯乙烯网络中合成了 ZnS:Cu 纳晶,利用高分子良好的机械性能、成膜性与光学性能,赋予了纳晶以较高的动力学稳定性。该复合物制成的 LED 器件,室温下可以看到蓝色发光,启辉电压小于 4V。但是,该实验中仅测得一个发射峰,位于 415nm,与 Khosravi 等^[14]测得的 480nm 不同。而在本体 ZnS:Cu 中,有两个著名的发射峰,分别称作蓝带和绿带^[21,22],而 Peka 等^[23]则报道纳米 ZnS:Cu 体系有蓝、绿和桔红三个发射带,这些说明 ZnS:Cu 的能带复杂,目前尚无统一的模型来包含其主要的发光发射。

为了减小 ZnS 和 CuS 在水溶胶中的溶解度差,Wang 等^[24]采用化学络合方法来制备 ZnS:Cu。即在硫化反应前,用甘氨酸为络合试剂,使自由离子转变为络合离子,并用硼酸钠调节 pH 以增加甘氨酸与 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的络合能力。这样掺 Cu 后半导体带隙增加,Cu 取代 Zn 而成为发光中心,出现蓝移的绿色发射带(490~510nm)。在制备过程中,甘氨酸作用很大,用 0.01M 甘氨酸和 0.001M 的 S^{2-} 时,CuS 的溶度积从

10^{-33} 提高到 10^{-14} mol/L, 而 ZnS 从 10^{-19} 提高到 10^{-9} , 使 ZnS 和 CuS 共沉淀几率增大; 如果不用甘氨酸, 则观察不到发射峰。

利用表面活性剂构成的微乳液制备纳米 ZnS:Mn、ZnS:Cu 和 ZnS:Eu^[25], 其表面缺陷少, ZnS:Mn 的 PL 峰强度比在水溶液中制备的高出 60 倍。ZnS:Cu 和 ZnS:Eu 的发光强度比 ZnS:Mn 高, 这是因为后者只有一个辐射复合, 而前二者却有多重辐射复合。

Yang 等^[26]对 ZnS 同时掺杂 Cu²⁺ 和 Pb²⁺。XRD 表明粒子的尺寸为 2~4 nm, PL 结果显示, 同时掺杂 Cu²⁺ 和 Pb²⁺, ZnS 发光谱不仅峰位移至 500~550 nm, 发射带加宽, 而且 PL 强度也增强, 说明双掺杂可以形成新的发光材料。

Kane 等^[27]在双嵌段共聚物微相分离膜中制备了 Mn 掺杂和 Tb 掺杂的纳米 ZnS 团簇。双嵌段共聚物是由甲基四环十二碳烯 (MTD) 和 2-降冰片烯-5, 6-二羧酸 (NORCOOH) 通过开环置换聚合 (ROMP) 而得。掺杂后的纳米 ZnS 具有光学活性, 表现出杂质离子发射。加入杂质可以提高发射的量子产率。

1.3.2 核壳型纳米半导体 核壳型结构纳米半导体是近年来研究的热点^[28~33]。这些纳晶在 PL 量子产率、光氧化稳定性及其他性能上, 与单一纳晶材料相比有了一些改善。纳晶层的内量子效率应该比外部表现量子效率要高, 因为纳晶层的折射指数高, 内反射几率大。这使得纳晶具有高 PL 量子产率和光氧化稳定性。由不同尺寸的 CdSe(CdS) 纳晶制成的 LED, 其发光色可以由绿变至红^[32]。但 Mattoussi 等^[33]的研究指出, CdSe 经 ZnS 包覆后, 由于 ZnS 与有机膦间的键合较差, 纳晶材料在膜体中很容易发生部分相分离现象, 产生富纳晶区和富聚合物区。纳晶还容易向膜/气界面 (Al 电极附近) 迁移, 造成 ITO/PPV(HIL)/CdSe(ZnS)/Al 器件的 EL 明显以 PPV 贡献为主, 性能较差, 与未包覆 ZnS 的 CdSe 纳晶器件相比, 其 EL 发光效率要低近 5 倍。可见, 核壳结构是否能起到促进发光效率的目的, 还取决于其微观结构。

Yang 等^[34]研究了 ZnS/CdS 纳米晶体/聚合物复合物的 EL 特性。他们的制备方法是用 ZnO、CdO 制成甲基丙烯酸锌或甲基丙烯酸镉。然后在苯乙烯、DMF 中聚合形成聚合物离子, 通 H₂S 后, 制备 ZnS 和 CdS 纳米微粒, 其中, Zn:Cd 为 3.3:1。制成 Al/(ZnS/CdS)/ITO 单层发光器件, 其发射波长为 440 nm, 启辉电压为 3 V。而当直流偏压为 10 V 时, 可以观察到蓝色发光。改变 Zn:Cd 比, 其发光色相应会改变。

2 复合体系电致发光模型

在聚合物/半导体纳米晶体复合体系电致发光器件研究中, 包括以下几种体系: 一是单发光层体系, 发光层可以是纳米半导体晶粒, 此时聚合物起粘合剂或分散介质的作用, 当采用具有特定光电功能的共轭聚合物时, 体系还可能通过协同作用而产生新的电光特性。单发光层体系也可以用电致发光聚合物做活性层, 其发光性能受到纳米半导体的影响。二是双发光层体系, 即由无机半导体纳米晶体与电致发光聚合物共同构成的复合体系, 二者均能发光, 只是程度不同, 且有相互影响。复合的方式可以是单层的层内共混, 也可以是一层一层地进行多层复合。

对于多层复合体系, Schlamp 等^[32]对 ITO/PPV(40 nm)/(3, 4, 7)CdSe(CdS)/Mg/Ag 器件假定一个 Langevin 模型, 其受陷阱限制的电子运动程为:

$$s = \mu E t_{\text{trap}} \quad (2)$$

式中 μ 为载流子的迁移率, E 为电场, t_{trap} 为一个注入载流子遇到陷阱前的时间。在具有跳跃电荷传输形式的某种分子体系中, 迁移速率 (μE) 在高场下趋于饱和^[35], 导致电子运动程的稳定, EL 谱峰也不再发生变化。

他们对 ITO/PPV(40 nm)/(3, 4, 7)CdSe(CdS)/Mg/Ag 器件提出了如图 1 所示的能级图。由图可见, 因为 CdSe(CdS) 纳晶电子亲和能较大, 在 ITO/PPV 界面处和 Mg/CdSe(CdS) 纳晶界面处的电荷注入位垒较小, 从而降低了这些器件的启辉电压。在 PPV 和 CdSe(CdS) 层异质结处, 电子、空穴穿越器件存在着能垒, 使界面处的复合几率增加, 这就增强了器件的发光效率。

3 双发光器件

在 PPV 和纳米晶粒构成的复合型多层体系中, 许多器件都显示二者同时发光, 只是程度上有所差别,

在这些情况下,总的 EL 谱是纳米晶粒发光和 PPV 发光的重量分数贡献之和。但由于二者间存在着电子相互作用,复合体系中纳米晶粒的发光谱与其纯态的发光谱有所不同,同样复合体系中的 PPV 的发光谱与其纯态相比也有位移。

Greenham 等^[36]报道了将 CdSe 纳米晶分散于 PPV 基体中构成的光电器件的微观结构与器件性能的关系,研究分析了浓度、相分离程度、混合程度对器件效率的影响。MEH-PPV 与纳米半导体组成的光伏器件,其量子效率在未优化时就可达 12%。

Gao 等^[37]首先制备了 CdSe 纳米胶体粒子,然后将 PEI 层吸附在 ITO 玻璃上,再交替浸渍沉积 PPV 前体和 CdSe 粒子溶液(重复 20 次,约 70nm 厚),干燥后得均相复合膜,真空下加热至 130℃,使 PPV 前体转化为 PPV,最后蒸以 Al 膜作背电极。ITO 电极上施加约 4V 正向电压(电流密度为 1mA/cm²)时,器件在 500nm 到 650nm 附近具有宽发射,肉眼观察近似为白色。尽管 CdSe 浓度较低,但 EL 峰来自于纳米微粒,聚合物的 EL 峰没有或者很小。这说明载流子从电极注入后仅在纳米粒子中复合。而宽发射主要由纳米粒子俘获状态引起,同时也降低了器件的量子效率。而施加电压反向后,则观察不到 EL 发射。

Alivisatos 研究小组^[31,32]用外延法在 CdSe 核外生长 CdS 壳的核壳结构纳米复合晶体,(核,壳)尺寸分别为:(3.4,0.7)和(2.5,0.5)nm,再和半导体聚合物复合组成有效的发光二极管。其做法是先将 PPV 旋涂在 ITO 玻璃基体上(40nm),CdSe(CdS)纳米晶粒采用十二烷胺钝化表面,再旋涂于 PPV 表面(层厚 25nm)。在 CdSe(CdS)表面蒸镀 Mg 层和 Ag 层,作为负电极。

当采用 ITO/CdSe(CdS)/Mg/Ag 构成单层器件时,没有检测到 EL 信号。而将它与 PPV 一起构成双层器件时,两种尺寸的纳米晶形成的复合器件都具有 EL 特性。EL 发光谱中,520 和 560nm 处的发光峰来自于 PPV 层中的复合,而 613nm 处较强的发光峰则来自于纳米晶层。ITO/PPV(40nm)/(3.4,7)CdSe(CdS)/Mg/Ag 器件的表观量子效率约 0.2%,亮度在 350Cd/m²,可保持 10h,其峰值亮度可达 600Cd/m²。

EL 对纳米晶厚度、电压均有依赖性,这与 PPV/Alq 器件^[38]、PPV 分子掺杂器件^[39]相似。这可能是由于纳米晶层中电子运程有限,同时纳米晶层中的电场分布也随厚度而改变而造成的。纳米晶层厚度增加,电子到达异质结的几率就降低,这将导致 PPV 相对信号降低。纳米晶层内电子运动程、由纳米晶层注入 PPV 的速率也都具有电场依赖性^[39,40]。

器件的伏安特性显示,其工作电场不依赖于纳米晶层参数,与 ITO/PPV/Ca 器件^[41]相同。对纳米晶发光需正向偏压,而 PPV 的发光则需反向偏压。发光偏压依赖性的反转说明纳米晶层具有空穴传输能力。

器件的稳定性受其基本材料稳定性的制约。LED 中有机材料的主要问题是氧化降解^[6,42],而对纳米晶也一样,已经显示,在纳米晶表面存在氧和空穴^[28,43]时,CdSe 纳米晶也会被氧化。CdSe(CdS)纳米晶与 CdSe 纳米晶相比,其相对稳定性大大提高,在氩气氛下,电流密度为 10mA/cm²时,器件 200hr 后发光强度仍可保持 80%。

Mattoussi 等^[33]选择具有表面钝化和电子传输双重作用的含有降冰片烯的嵌段共聚物[NBPBD]₁₅₀[NBP]₁₀(如图 3 所示)为分散介质,制备了以共聚物上有机膦保护的 CdSe 及 CdSe/ZnS 核壳型纳米晶粒/共聚物膜^[44,45]。制作 EL 器件时,以 ITO 为电极,将 PPV 前体和聚苯乙烯磺酸及聚丙烯酸(PMA)一起经多次沉积,得到约 25~30nm 的 PPV 层。然后将含有纳米半导体晶粒的聚合物溶液旋涂在 PPV 膜上,干燥后蒸镀一层 Al 电极。该器件中,PPV 用作空穴传输层(HTL),嵌段共聚物/CdSe 则既是电子传输层(ETL),也同时担当发射层(EML)的作用。

通过 PL 谱测定,说明有机膦官能团可以增强表面钝化作用,防止电子从导电聚合物基体向纳米晶粒传递过程中产生的点发射猝灭问题。有机膦官能团还使得纳米晶粒尺寸减小,分散均匀并保持稳定。

该器件 PL 特性显示,ZnS 包覆的核壳结构纳米晶粒,其 PL 强度(~620nm)远高于未包覆样品的 PL 强度,在约 530nm 处还有 PPV 层的发光。器件的 EL 峰也有两个,分别对应于纳米 CdSe(约 620nm)和 PPV

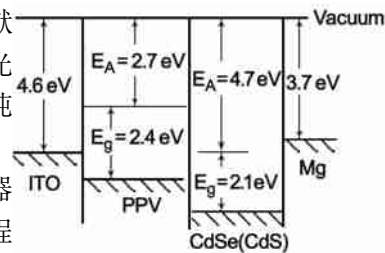


图 1 CdSe(CdS)器件能级图

Figure 1 The energy level diagram of a device made with (34,7) CdSe(CdS)

(约 530nm)。测定结果表明, EL 的强度与外加电压、复合发光层中所用的纳米晶体的类型等因素有关^[47]。其结构及能级图如图 3 所示。

对于核壳型纳晶器件,空穴从 PPV 注入到纳晶核存在一个附加的 ZnS 薄层能垒,减缓了空穴向 CdSe 内核注入的速率^[46]。这就促进了 PPV 层中的复合,在较高的电压下尤其如此。无论包覆与否,内核纳晶 CdSe 在俘获电子时都是有效的。这种异质结构可以看作是在 Al/ETL 间为 Schottky 接触,而在 ITO/PPV 间为低电阻欧姆接触的 LED。

在低浓度状态下,空穴注入到复合膜的速率[由能垒 $|E_v(\text{PPV}) - E_v(\text{NBPBD})| \approx 1.5\text{eV}$ 控制]比电子注入到 PPV 层的速率[由能垒 $|E_c(\text{PPV}) - E_c(\text{NBPBD})| \approx 0.1\text{eV}$ 控制]低得多。由于 NBPBD 是 ETL/EML 中的主要成分,因此,电子主要注入到 NBPBD 中。器件中沿厚度方向又存在着富聚合物区,这些区域为电子提供了穿越 ETL 直接进入异质结到达 PPV 层的路径。在电场作用下,电子穿越复合膜,少部分则在穿越途中被纳晶所俘获。这样就使 EL 谱中 PPV 的贡献十分明显。当然少部分空穴仍能穿越界面在复合膜层中与俘获的电子复合,从而表现为一定程度的纳米晶粒的发光特性。而在 Al 界面附近为富 CdSe-ZnS 量子点区域,也导致粒子的 EL 大多猝灭,因为从 Al 电极材料所产生的电子,其影响可及电极下约 15nm 的深度。

当纳晶含量大大增加时,在器件中薄膜表面及膜厚方向上量子点密度很高,无论是载流子在电子传输层/发光层中的传输,还是能量方面考虑,都受控于纳米晶体,当纳晶与共聚合物重量比升高至 200%(wt)时,甚至只能观察到纳晶发光。对于无 ZnS 包覆的器件,在异质结处的能带变化适于空穴向 ETL 注入,而不是电子向 HTL 注入(能垒 $|E_v(\text{PPV}) - E_v(\text{CdSe})| \approx 1.4\text{eV}$, 小于 $|E_c(\text{PPV}) - E_c(\text{CdSe})| \approx 1.9\text{eV}$)。这样,即使增大电压,也将在纳晶层内复合。而有 ZnS 包覆的器件,在空气/复合物界面处,ZnS 包覆的量子点形成紧密层,直接从铝电极注入到量子点上的电子克服较大的能垒,隧穿进入 NBPBD,导致电子在紧密界面层中俘获的几率增大。在从 Al 界面扩展到 PPV 的量子点区域内,能带变化显示空穴必须克服因 ZnS 层引起的附加能垒,这一能垒使空穴从 PPV 注入至 ETL/EML 的速率降低,从而降低了由 ZnS 包覆的纳米晶粒制成的 LED 的发光强度。两种器件在有效复合区域的微观结构上也存在差别。无 ZnS 包覆的纳晶在器件膜厚方向上的分布更为均匀;而 ZnS 包覆的纳晶则在空气界面处浓度较高,其电子传输层有效复合区更接近于铝电极,导致更多的猝灭,纳晶发光降低。而器件总体效率不高可能有几方面因素,如所用量子点浓度较低,与嵌段共聚物的混合不佳,纳晶表面的表面活性剂未去除等。

4 光导与发光器件

Narayan 等^[48]尝试将无机光导与有机电致发光性能有机结合起来,制成双功能器件。他们选择的聚合物分别是聚 3-己基噻吩(P3HT)、聚-2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1,4-对苯乙炔(MEHPPV)、和聚 6-氟-双氧癸基苯并噻唑(6FPBO)。其光谱吸收边分别为 605、560 和 495nm。典型的器件制作方法是将聚合物溶液旋涂于 ITO 玻璃板上,厚度约 30~50nm。无机半导体纳米 CdS 微粒用 1-硫-甘油做封端剂,将其分散于 DMF 中,然后旋涂于聚合物膜表面上。将 Al 真空蒸镀于纳米微粒层上形成电子注入电极。在聚合物

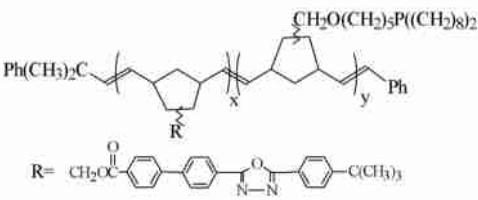


图 2 嵌段共聚物[NBPBD]₁₅₀ [NBP]₁₀的化学结构
Figure 2 Scheme of the block copolymer [NBPBD]₁₅₀ [NBP]₁₀

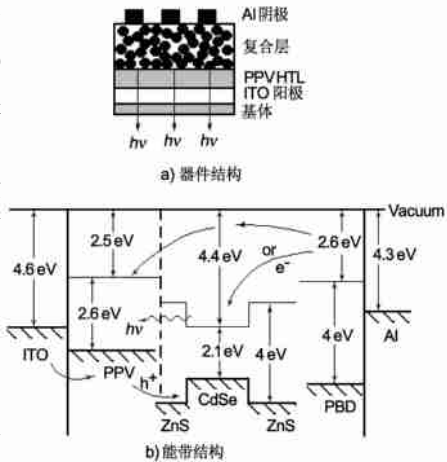


图 3 ITO/PPV/CdSe(ZnS)PBD/Al 器件结构与能级示意图
Figure 3 Device configuration of ITO/PPV/CdSe(ZnS)PBD/Al and its energy level diagram

和 ITO 玻璃间引入 PVK 层,以改善其空穴注入效率。器件典型活性面积为 0.5cm^2 。这种杂化器件中纳米晶粒的 EL 效率较低,亮度仅约 0.5Cd/m^2 ,而光电流响应在入射光强为 1.0mW/cm^2 时约为 100nA ,与本体 CdS 相当^[49];而聚合物的 EL 响应则较高,且与纯聚合物 EL 响应相似,其效率比单聚合物器件或单 CdS 器件高出约一个数量级,纳米 CdS 层增强了聚合物的发射特性。其最大亮度为 30Cd/m^2 ,外部效率在电流水平为 20mA 时为 10^{-3}Lm/m^2 。可见,器件的光导特性受无机半导体的量子尺寸控制,电致发光性能则受聚合物组分的支配。如果采用 Ca 或 Mg/Ag、Li/Al 等作电极,同时增加电子注入层来优化器件,可以预见,其效率还可以增加。通过改变纳米尺寸以及改变聚合物的化学结构,这种器件可用于检测和发光。

5 结语

电致发光聚合物与纳米半导体是两种新型的发光材料,而将之复合形成新一类发光体系,制备双发光、光导与发光结合等双功能器件更是刚刚起步。在发光方面,纳米半导体的发光波长不仅可以通过掺杂及形成核壳结构来加以调节,而且受到其复合体系类型、纳晶含量、外加电压等因素制约;而无机半导体的高电荷输运特性也将影响聚合物发光层的发光效率。由于对纳米晶粒结构与尺寸、表面态结构、聚合物与纳米半导体间的界面形态等的控制与表征等还没有深入进行研究,各种结构因素对电荷转移过程速率、转移方向、发光波长及强度等性能的影响等还缺乏必要的实验数据,在建立复合结构与发光性能、光导特性间关系等机理方面尚存在很多困难,而且发光聚合物的稳定性还有待提高,在器件制备的工艺方面也需要对一些不稳定因素加以控制等,因此,电致发光聚合物与纳米半导体复合体系的双功能器件在走上实用化道路前,还有大量的工作。然而,这种可以充分结合两种发光材料自身的优点,通过协同效应可以产生新的特性,以及其中很多未知的实验结果与理论问题的复合体系已经向我们展示了研究的魅力。

参考文献:

- [1] Hosokawa C, Higashi H, Kusumoto T. Appl Phys Lett, 1993, 62: 3238.
- [2] Burrows P E, Forrest S R. Appl Phys Lett, 1994, 64: 2285~2287.
- [3] Lambe J, Klick C C. Phys Rev, 1955, 98: 909.
- [4] Williams F. Phys Stat Sol, 1968, 25: 493.
- [5] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, et al. Nature, 1990, 347: 539~541.
- [6] Sheats J R, Antoniadis H, Hueschen M, et al. Science, 1996, 273: 884~888.
- [7] Baldo J, O'Brien D F, You Y, et al. Nature(London), 1998, 395: 151~154.
- [8] Winder C, Muhlbacher D, Neugebauer H, et al. Mol Cryst Liq Cryst Sci Tech, A: Mol Cryst Liq Cryst, 2002, 385: 93~100.
- [9] Jia W L, Feng X D, Bai D R, et al. Chem Mater, 2005, 17: 164~170.
- [10] Tessler N, Harrison N T, Friend R H. Adv Mater, 1998, 10: 64~68.
- [11] Cumpston B H, Parker I D, Jensen K F. J Appl Phys, 1997, 81(81): 3716~3720.
- [12] Do L M, Han E M, Niidome Y, et al. J Appl Phys, 1994, 76: 5118.
- [13] Empedocles S A, Neuhauser R, Shimizu K, et al. Adv Mater, 1999, 11(15): 1243~1256.
- [14] Khosravi A A, Kundu M, Jatwa L, et al. Appl Phys Lett, 1995, 67: 2702~2704.
- [15] Huang J, Yang Y, Xue S, et al. Appl Phys Lett, 1997, 70: 2335~2337.
- [16] Bhargava R N, Gallagher D, Hong X, et al. Phys Rev Lett, 1994, 72: 416~419.
- [17] Bhargava R N, Gallagher D, Welker T. J Lumin, 1994, 60/61: 275~280.
- [18] Sookal K, Cullum B S, Angel S M, et al. J Phys Chem, 1996, 100: 4551~4555.
- [19] Swiatek K, Godlewski M. Appl Phys Lett, 1990, 56: 2192~2194.
- [20] Swiatek K, Godlewski M, Hommel D. Phys Rev B, 1990, 42: 3623~3625.
- [21] Shionoya S. in Luminescence of Inorganic Solids, edited by Goldberg P. Academic: New York, 1966, p229.
- [22] Curie D. Luminescence in crystals, Methuen & Co; London, 1963, p 114.
- [23] Peka P, Schulz H J. Physica B, 1994, 193: 57~65.
- [24] Wang M, Sun L, Fu X, et al. Solid State Communications, 2000, 115: 493~496.
- [25] Xu S J, Chua S J, Liu B, et al. Appl Phys Lett, 1998, 73: 478~480.

- [26] Yang P, Lv M, Xv D, et al. Chem Phys Lett, 2001, 336, 76~80.
- [27] Kane R S, Cohen R E, Silbey R. Chem Mater, 1999, 11, 90~93.
- [28] Spanhel L, Haase M, Weller H, et al. J Am Chem Soc, 1987, 109, 5649~5655.
- [29] Wilson W L, Szajowski P F, Brus L E. Science, 1993, 262, 1242~1244.
- [30] Danek M, Jensen K F, Murray C B, et al. Chem Mater, 1996, 8, 173.
- [31] Peng X, Schlamp M C, Kadavanich A V, et al. J Am Chem Soc, 1997, 119, 7019~7029.
- [32] Schlamp M C, Peng X, Alivisatos A P. J Appl Phys, 1997, 82, 5837~5842.
- [33] Mattoussi H, Radzilowski L H, Dabbousi B O, et al. J Appl Phys, 1999, 86, 4390~4399.
- [34] Yang Y, Huang J, Yang B, et al. Syn Met, 1997, 91, 347~349.
- [35] Borsenberger P M, Weiss D S. Organic photoreceptors for imaging systems, Dekker: New York, 1993.
- [36] Greenham N C, Shinar J, Partee J, et al. Phys Rev B, 1996, 53, 13528.
- [37] Gao M, Richter B, Kirstein S. Syn Met, 1999, 102, 1213~1214.
- [38] Wu C C, Chun J K M, Burrows P E, et al. Appl Phys Lett, 1995, 66, 653~655.
- [39] Vestweber H, Baessler H, Gruener J, et al. Chem Phys Lett, 1996, 256, 37.
- [40] Antoniadis H, Abkowitz M A, Hsieh B R. Appl Phys Lett, 1994, 65, 2030.
- [41] Brown A R, Greenham N C, Burroughes J H, et al. Chem Phys Lett, 1992, 200, 46.
- [42] Fogg D E, Radzilowski L H, Dabbousi B O, et al. Macromol, 1997, 30, 8433~8439.
- [43] Scott J C, Kaufman J H, Brock P J, et al. J Appl Phys, 1996, 79, 2745~2751.
- [44] Bowen J E, Colvin V L, Alivisatos A P. Phys Rev B, 1994, 49, 17072.
- [45] Fogg D E, Radzilowski L H, Blanski B, et al. Macromol, 1997, 30, 417~426.
- [46] Dance I G, Choy A, Scudder M L. J Am Chem Soc, 1984, 106, 6285~6295.
- [47] Mattoussi H, Radzilowski L H, Dabbousi B O, et al. J Appl Phys, 1998, 83, 7965.
- [48] Narayan K S, Manoj A G, Nanda J, et al. Appl Phys Lett, 1999, 74, 871~873.
- [49] Nanda J, Narayan K S, Kuruville B A, et al. Appl Phys Lett, 1998, 72, 1335.

Electroluminescent Polymer/Nanocrystal and Dual Functional Devices

LIU Yin-feng¹, HE Ying¹, LIU Li¹, CHEN Wei¹, LI Yu-guang¹, ZOU Ting¹, HU He-feng¹,
HUA Jia-dong¹, SANG Wen-bin¹, MENG Zhong-yan¹, CHEN Jie²

(¹ School of Material Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 201800, China;

² School of Environment and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 201800, China)

Abstract: Electroluminescent materials, involving inorganic semiconductors like II-VI compounds, metallorganic compounds and conjugated polymers, have many advantages in mobile communication and large plane display devices. In the dual emitting devices containing semiconductor nanocrystals and electroluminescent polymers, the emitting wavelength could not only be adjusted by doping or by forming core-shell structure, but also depend upon the content in the system and the applied voltage. The inorganic semiconductors with high-charge transporting abilities could affect the emission efficiency of the polymer emitter. Dual functions can also be achieved with high emission efficiency by benefiting from the photoconduction of the semiconductor nanocrystal and the electroluminescence of the polymer.

Key words: Electroluminescence; Semiconductor nanocrystals; Polymers; Dual functional device