

·研究简报·

含噁二唑的聚(间亚苯乙烯)电致发光二极管*

印寿根 李晨曦 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 高分子化学研究所 天津 300071)

彭俊彪 刘星元 李文连

(中国科学院长春物理研究所 长春 130021)

关键词 电致发光, 光电子能谱, 聚(间亚苯乙烯)

1990年英国剑桥大学的 Burroughes 等人^[1]以聚(对亚苯乙烯)为发光材料制备了第一个有机聚合物电致发光二极管, 该工作引起了科学工作者的极大兴趣. 聚合物材料具有很好的电、热稳定性以及机械加工和成膜性能, 发光亮度和效率较高, 通过化学修饰可获得三原色发光. 而且聚合物电致发光二极管的工作电压较低, 可实现大面积平板显示和集成化. 因此, 聚合物薄膜电致发光材料具有广阔的应用前景^[2,3]. 文献报道的聚(对亚苯乙烯)(PPV)所构成的器件(ITO/PPV/Metal)发黄绿光, 在PPV的主链中引入非共轭基团是获取蓝光发射的一种有效手段. 为进一步探讨聚合物的共轭程度对其发光波长的影响, 本文合成了聚(2,5-二苯基-1,3,4-噁二唑)-3,3'-乙烯(M-PPV)并制备了其电致发光器件(ITO/M-PPV(80nm)/Al(150nm)), 获得了蓝色电致发光. 利用光电子能谱技术(XPS)探讨了杂环取代的聚(间亚苯乙烯)的能级变化以及杂环取代对发光性能的影响.

1 合成与测试

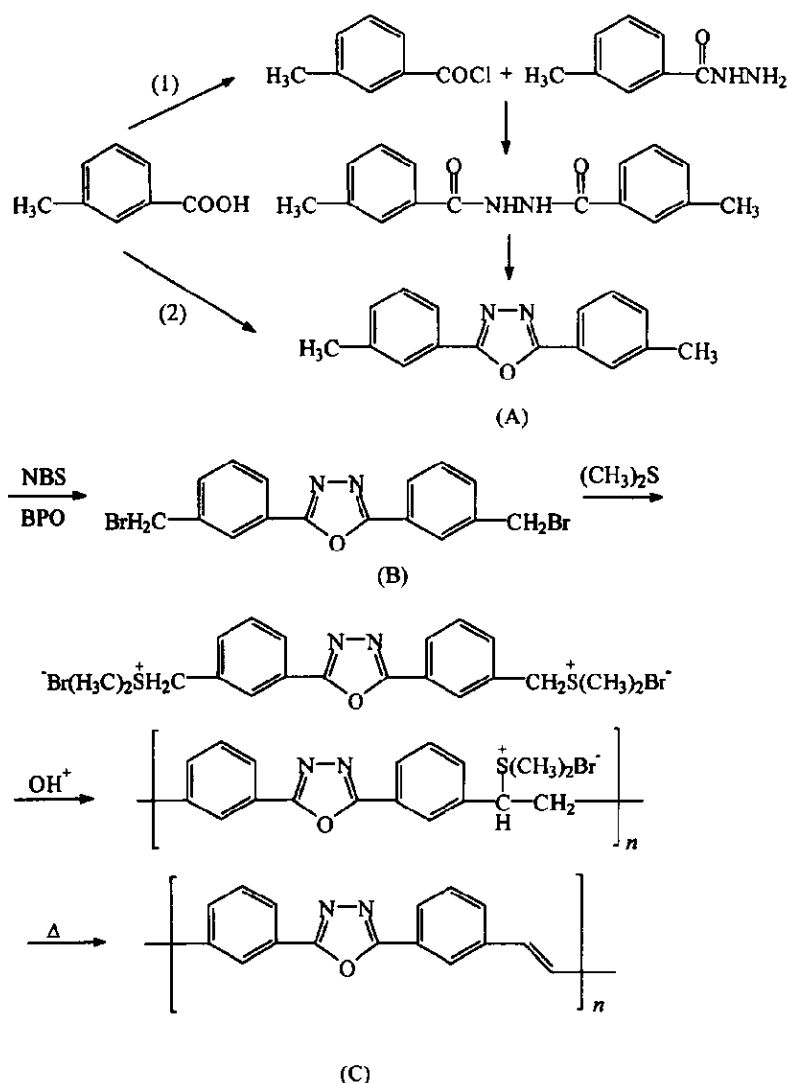
聚(2,5-二苯基-1,3,4-噁二唑)-3,3'-乙烯(M-PPV)的合成路线见下页.

化合物的测试及发光器件的制备仪器为: 核磁共振仪(Varian Unity plus-400)、元素分析仪(Foss Heraeus)、红外光谱仪(Nicolet 5DX(KBr))、镀膜机(DMP-450, 北京仪器厂)、匀胶机(KW-4, 中科院微电子中心研究部)、荧光光谱仪(Hitachi-4000)、测厚仪(LTC-2, 上海航天所第804研究所)、X-光电能谱仪(PERKIN ELMER PHI1600 ESCA System).

2 结果与讨论

对于中间体化合物(A), 我们采用了双酰肼的三氯氧磷关环多步骤(方法(1))的线路来合成, 也曾试图按文献[4]的多聚磷酸一步关环法(方法(2))进行合成, 但发现此方法行不通. 主要原因是由于原料间甲基苯甲酸的熔点较低, 只有108℃, 当用多聚磷酸在140℃左右关环脱水时, 原料会发生碳化, 化合物(A)的收率极低. 如降低反应温度则不能进行有效的脱水关环. 故而选合成路线较长的双酰肼和三氯氧磷关环法较宜. 相比之下由于对甲基苯甲酸的熔点较高(180~182℃)选择多聚磷酸关环时步骤少、收率高. 化合物(C)的

* 1997-10-14 收稿, 1997-11-18 修稿; 国家自然科学基金资助项目; ** 通讯联系人



红外光谱在 971cm^{-1} 有明显的吸收峰, 表明反式双键的存在. 另外, 元素分析表明聚合物 (C) 的含硫量极低 (0.1%), 说明热聚合的效果良好.

图 1~3 给出了聚合物 (C) 所构器件 (ITO/M-PPV/A1) 的 B-V 曲线、I-V 曲线和电致发光谱, 该器件发蓝光 ($\lambda_{\text{max}} = 470\text{nm}$) 并具有较好的整流特性和亮度. 这和文献报道的未取代的 PPV 所构器件 (ITO/PPV/A1) 的电致发光不同, 波长产生了明显的蓝移. 与我们^[4]曾报道的聚(2,5-二苯基-1,3,4-噁二唑)-4,4'-乙烯 (O-PPV) 所构器件 (ITO/O-PPV/A1) 的电致发光相比 ($\lambda_{\text{max}} = 483\text{nm}$) 也有一点蓝移. 可能的原因是由于噁二唑基团的引入导致 PPV 聚合物共轭程度的下降, 杂环取代的 PPV 的能隙值比未取代的 PPV 的能隙值增大, 从而引起发射波长的蓝移. 另外 3,3'-噁二唑基团取代的 PPV 的共轭程度比 4,4'-噁二唑基团取代的 PPV 小, 故其发光波长更短. Karasz^[5]利用 XPS 技术测定了 PPV 的能隙值约为 3eV , 图 4 给出了利用 XPS 技术测出聚合物 (M-PPV) 的能隙值为 4eV , 大于

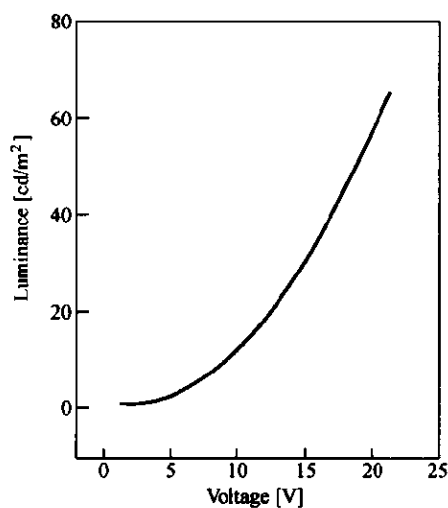


Fig. 1 EL spectra of a device with an ITO/M-PPV/Al

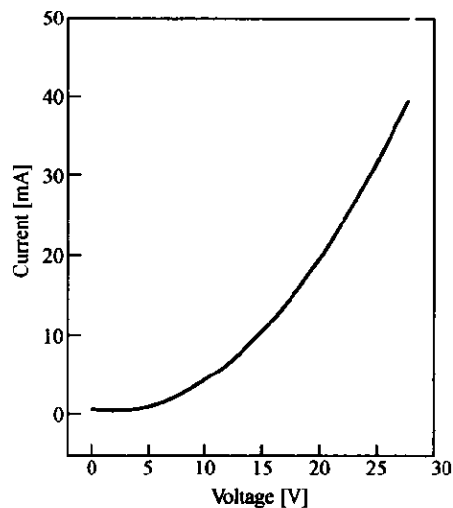


Fig. 2 I-V spectra of ITO/M-PPV/Al device

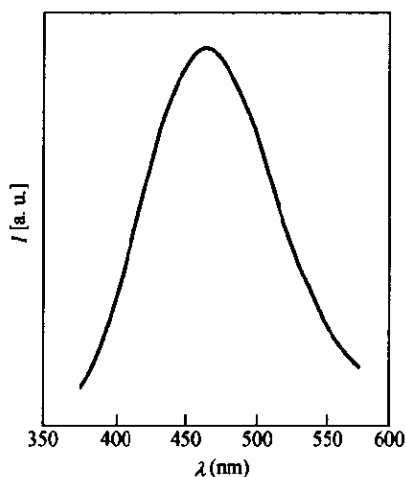


Fig. 3 B-V spectra of ITO/M-PPV/Al device

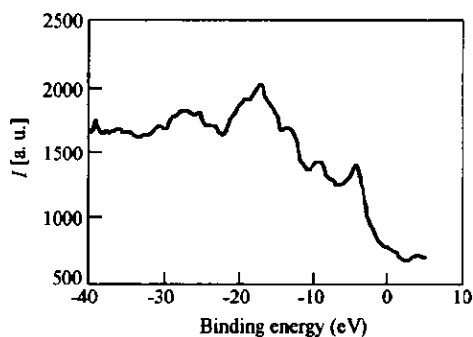


Fig. 4 XPS spectrum of M-PPV

Karasz^[5]报道的 PPV 的能隙值. 这和实验结果吻合. 对有关聚合物的结构-发光性能之间关系的研究在聚合物发光领域对指导分子设计具有重要的学术价值.

REFERENCES

- 1 Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A B, et al. Nature, 1990, 347: 539~541
- 2 Braun D, Heeger A J. Appl Phys Lett. 1991, 58: 1982~1984
- 3 Heller C M, Campbell I H, Laurich B K, et al. Phy Rev B, 1996, 54(8): 5516~5522
- 4 Yin S, Peng J, He B, et al. Syn Met, in press
- 5 Obrzut J, Obrzut M J, Karasz F E. Syn Met, 1989, 29(1): E109~E114

HETEROCYCLE-SUBSTITUTED POLY(*m*-PHENYLENEVINYLENE) FOR LIGHT-EMITTING DEVICES

YIN Shougen, LI Chenxi, HUANG Wenqiang, HE Binglin

(*The State Key Laboratory of Functional Polymer Materials for Adsorption and Separation,*

Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

PENG Junbiao, LIU Xingyuan, LI Wenlian

(*Changchun Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021*)

Abstract Results are presented which include the synthesis, characteriation and electroluminescence performance of a new type of conjugated polymer, poly(2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazolyl)-3,3'-vinylene (M-PPV). In order to synthesize compound (A), two reaction routines were chosen, but experimental result showed that routine(1) was much more promising than that of routine(2). A light-emitting diode with the structure of ITO/M-PPV(80nm)/Al(150nm) is driven at about 6V and has a peak emission wavelength of 470nm, while the LED constructd using PPV (ITO/PPV/Al) emitted yellow light. The most likely explanation to the difference is that a decrease in the conjugation length of the heterocycle-substituted PPV (M-PPV) increases the band gap to values higher than that of PPV, resulting in a blue shift in the emission spectrum and this is in agreement with the result determined by XPS technique.

Key words Electroluminescence, XPS, PPV