

# 聚苯撑乙烯有机半导体光电过程研究综述

牛俊峰<sup>1</sup>,孙小英<sup>1</sup>,曾翎<sup>1</sup>,李武<sup>1</sup>,蒋家新<sup>1</sup>,韩春燕<sup>2</sup>

(1. 浙江科技学院 生物与化学工程学系,浙江 杭州 310023;

2. 许继电气股份有限公司 发电自动化系统部,河南 许昌 461000)

**摘要:** 聚苯撑乙烯有机半导体光电过程是当今显示器件领域的研究热点,越来越多的研究人员致力于开发高性能的发光材料和研制高效率的器件结构,本文就聚苯撑乙烯有机半导体光电过程的研究现状作了详细阐述。

**关键词:** 聚苯撑乙烯; 半导体; 光电过程

**中图分类号:** O632.12;O631.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1671-8798(2004)04-0265-05

自从1990年Burroughes等人发现<sup>[1]</sup>简单的三明治结构器件以PPV为发光材料在低偏压下可得到高效率的荧光以来,人们对PPV类材料进行了广泛而深入的研究。本文将对PPV掺杂体系的极化子状态和激发态的瞬态光谱等一系列研究成果展开详细的论述。

## 1 PPV的合成

PPV的合成采用wessling路线合成(图1):将0.4 mol/mL二氯代对二甲苯二硫醚盐的水溶液置于盐浴中冷却至-5℃,通氮气鼓泡2 h后,在氮气氛围下逐滴加入接近于0℃等量浓度的NaOH水溶液,务必使溶液温度保持在0~1℃左右。反应1 h后,用0.5 mol/L的冷盐酸中和至pH值为7左右,然后在PPV的前聚体水溶液中滴加PTsNa水溶液,搅拌,滴加到达一定量后,铯盐前聚体将突然发生絮凝,将絮凝物溶于大量甲醇中,在室温密闭条件下放置15 d至1个月,将有白色絮状物产生。过滤,溶于氯仿,加入乙醚中沉淀以提纯前聚体,最后配成氯仿溶液。在聚四氟乙烯或石英玻璃片上滴液成膜,然后在氮气流保护下在140~250℃左右反应2 h,即得到MeO-PPV。

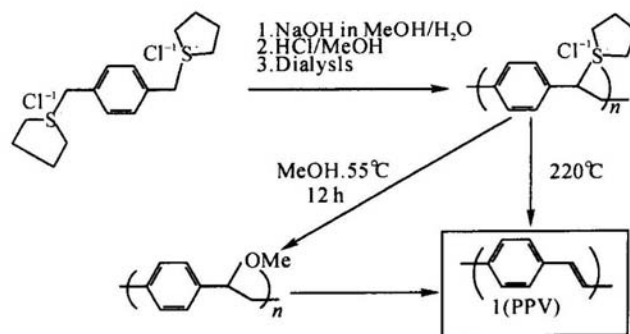


图1 poly(p-phenylene vinylene) (PPV)合成路线

## 2 PPV的光电机理过程与模型研究

### 2.1 PPV的光谱研究

PPV的电致发光现象使人们的注意力从这类材料掺杂体系的荷电激发态集中到中性激发态上<sup>[1,2]</sup>,由注入电荷形成的激发态经辐射衰变而发出荧光,其激发态与越过 $\pi \rightarrow \pi^*$ 能隙的光致激发态相同。所以,研究

收稿日期: 2004-02-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(29974025);浙江省自然科学基金项目(599100);中国科学院化学研究所有机固体国家重点实验室、浙江大学硅材料国家重点实验室项目资助

作者简介: 牛俊峰(1971—),男,浙江杭州人,博士,副教授,从事光电功能高分子材料的研究。

光激发可以提供许多对激发态性质的有益认识,特别是对相互竞争的无辐射衰变<sup>[3]</sup>(例如对发光效率有限度作用的三线态激发态的衰变)的认识,传统的共轭聚合物的电子结构理论模型基于单电子能带理论,在这种理论中,一般把聚合物分子视为无限长的链来处理,这些长链完全伸展,互不干涉。于是,光生电子-空穴对之间的相互作用可忽略。这种方法在描述荷电激发性质时取得了很大成功<sup>[4]</sup>,但对电中性激发的描述却出现很大偏差<sup>[3]</sup>。

需特别指出的是,对于激发态,库仑相互作用的重要性已经非常清晰地表现出来,20 世纪 90 年代初,人们就根据光谱数据对原有的  $\pi \rightarrow \pi^*$  吸收作为带间的描述提出置疑,而解决该问题的方法之一是把对齐聚物 (PPV) 分子的详细量化计算结果加以外推,并辅之以对一系列不同共轭长度的齐聚物的实际光谱测量。这种理论与实践相结合的研究方法首先应用于研究齐聚烯烃的激发态的调节上,其中对 2Ag 态光谱位置的确认是一个重要贡献,后来对齐聚噻吩也有类似报道<sup>[5]</sup>。P. Brendel 等人用聚合度为 6 的齐聚苯撑乙烯进行了电子-原子核双共振 (E-N-DOR),实验表明:掺杂导致的荷电激发态可以延伸到齐聚物所限的 7 个苯环上。这清楚地表明至少对于荷电激发态而言,PPV 的电子结构对有限共轭长度是敏感的。R. Marht 等人<sup>[6]</sup>报道了用未取代的 PPV (3~5 个苯环) 在 2-甲基四氢呋喃低温玻璃态中进行的吸收光谱和位点选择性荧光光谱研究,发现吸收光谱的 0-0 跃迁的变化随 PPV 的链长度而变,用外推法推出的聚合物的有效共轭长度为  $10 \pm 1$  个重复单元。在共振条件下测量了荧光的 Stokes 位移,没有发现荧光的光谱漂移现象,而发现耦合光子形式的几率在聚合度 3~5 的范围内与共轭长度俱增。

Meerholz 等人<sup>[7,8]</sup>研究了五种齐聚苯撑乙烯在 KBr 压片中的吸收光谱。研究发现: $n=3$  的样品,其最高能量的发射峰在 2.77 eV,可归属为单线态激子从第一激发态的最低振动能级到基态最低振动能级的辐射复合,他们认为较低能量的发射峰是激发态与基态立体构型耦合方式不同而引起的激发振动量子,这是大多共轭体系都拥有的现象。在此,峰与峰之间的能量间隔约为 0.16 eV,由光激发产生的高于  $\pi \rightarrow \pi^*$  能隙的激发态可以松弛成亚稳态。这些亚稳态与位于能隙之间的能级相关,可以用光致吸收来检测这些亚稳态的存在。在这些激发态中,由于双极化子和三线态激子有相对较长的寿命,所以,在 PPV 和二甲氧基取代的 PPV 等几种聚合物中都被检测到<sup>[9]</sup>。

齐聚 PPV 样品在 1.83 eV 和 1.61 eV 处光致吸收对温度的依赖性。其表现行为与在 PPV (1.45 eV) 和二甲氧基取代 PPV (1.35 eV) 中观察到的性状相似<sup>[10]</sup>,可归属为三线态—三线态跃迁。在齐聚 PPV 中三线态激子的特征单分子衰变可以通过记录光致吸收信号对调制频率与光致吸收信号强度的函数关系发现,在低频区,信号强度与频率无关,而在高频区间信号强度与频率成反比。由此可断定,所观察到的光致吸收谱是三线态激子的三线态—三线态跃迁引起的,谱中弱的特征吸收可能是三线态—三线态跃迁的声子复制型 (phonon replica)。

共轭聚合物的共轭性能和电子结构不仅体现在电子吸收光谱、光致发光光谱和光致吸收光谱的变化上,也体现在红外和拉曼振动光谱的变化上。对于共轭聚合物,由于动力学或电子方面的原因,某些端基振动方式可能在拓扑学上是高度定域的,而另一些振动方式不是感受到分子内动力学耦合影响,就是感受到贯穿整个分子链的  $\pi \rightarrow \pi^*$  电子离域的影响。前者表现为振动频率和振动强度与共轭链长无关,后者则表现出对链长的依赖性。

## 2.2 PPV 掺杂体系的极化子状态

众所周知,未处理的 PPV 本身导电性很差,只有当用给电子或受电子的掺杂剂进行掺杂后,或受到能量高于其带隙的光激发后,PPV 才体现出导电性。经浓硫酸掺杂的高度拉伸的 PPV 薄膜导电性能显著提高<sup>[11]</sup>,电导率达  $1.12 \times 10^4$  S/cm。掺杂后,在共轭体系中产生孤子、极化子、双极化子等激发态<sup>[12,13]</sup>,这些激发态常被用来描述导电聚合物的导电机理。在以 PPV 为代表的具有非简并基态的导电聚合物中,由极化子和双极化子引起的导电性被认为是占主导地位的电荷载传输机制。极化子和双极化分别对应于掺杂后在聚合物链上产生的自由基离子和二价离子,一方面由于共轭聚合物中固有的电子—晶格相互作用,极化子不可能完全离域,而是扩展到若干个重复结构单元;另一方面由于聚合物聚集态结构的复杂多变,所以很难给出极化子行为的清晰图解。M. Tatsumi 指出:以前所有关于极化子方面的研究获得的只是单个链内的极化子与

双极化子的电子结构信息。而在真实的导电聚合物中,要弄清导电机理,就必须考虑到体系中存在各种共轭长度的链段,且这些链段之间存在着种种不同的相互作用。基于这种认识,M. Tatsumi 与 A. Sakamoto, Y. Kurukawa 等人对齐聚 PPV 掺杂体系进行了深入系统的研究,从适当的模型物得到的自由基离子和二价离子,可以给出认清掺杂聚合物体系中极化子与双极化子的光谱特征关键信息<sup>[14]</sup>。目前所有关于极化子状态研究得出的结论是:正极化子及其二聚体在浓硫酸掺杂的 PPV 膜中是客观存在的。一般认为,在理想化的无限长的聚合物链中,双极化子比两个孤立的极化子稳定<sup>[15]</sup>。但是,Shimoi 和 Abe 的研究告诉人们,用 pariser-pan-pople 模型与 Su-schrieffer-Heeger 电子-晶格耦合模型和 Brazovskii-kinova 模型对称破缺理论相结合,在存在中等强度的库仑相互作用体系中,极化子比双极化子更稳定。Kersting 等人<sup>[16]</sup>用局部密度函数算法计算三维带隙结构的 PPV 时得出的结论说明,在真实的 PPV 薄膜中链段和其他共轭缺陷的存在使极化子稳定。目前,对掺杂导电聚合物的结构与性能的认识仍然以形成孤立链上的自定域激发态为主,按照该理论,在具有非简单基态的导电聚合物中,顺磁性的极化子和反磁性的双极化子是掺杂聚合物的载流子。这种极化子/双极化子模型似乎是以 ESR 信号的强度随掺杂剂浓度的增大而升高的实验丰富为依据的。但这种关系是在低掺杂水平时才成立,当进一步掺杂时 ESR 信号强度会减弱。值得注意的是,众多已知的关于反磁性极化子二聚体存在的实验丰富提供了掺杂聚合物体系中存在广泛的链间相互作用的依据。极化子的二聚很好地解释了在高度掺杂的 PPV 体系中 ESR 信号反而是很弱的现象。更为重要的是,链间极化子的相互作用在导电聚合物的导电机理中可能发挥着特殊的功能,极化子与双极化子等激发态的行为是掺杂态导电聚合物领域中值得深入研究的课题。

### 2.3 PPV 分子激发态的瞬态光谱

目前对  $\pi$ -共轭体系超快光物理过程的研究很多,但对材料中元激发的形成机制和内禀性质一直存在很大分歧<sup>[17~19]</sup>。被人们广为接受的观点是:在具有很弱的分子间相互作用的稀溶液中,占主导作用的激发类型为链内单线态激发子,这类激发子或者被描述为靠库仑力约束的“电子-空穴”对,或者被描述为自定域的“极化子激发子”<sup>[20,21]</sup>。在固体状态下情况便复杂起来,因为在固体中强烈的分子间相互作用会导致形成非辐射链间激发子,又称为间接激发子或束缚极子对<sup>[19]</sup>。虽然这一观点尚未得到普遍接受,但有些人把这些激发子当作固体样品中的元激发<sup>[19]</sup>。间接激发子的形成机制尚不清楚,关于因吸收光子产生的链内和链间激发子的比例问题也未达成共识<sup>[22]</sup>,由于元激发的形成和分化发生在亚皮秒的时间尺度内,因此这些过程要用超快光谱法进行研究。在这方面,齐聚共轭聚合物可提供很好的理论研究模型。齐聚物可避免由于定型聚合物薄膜中不可避免的共轭长度分布存在导致的不均匀宽化效应,避免发生与此相联系的“超快——无规行走”能量弛豫过程<sup>[17]</sup>,避免造成在亚皮秒时间尺度上得到的实验数据难以解释。模型齐聚物的高纯度还避免了杂质引起的复杂物理现象。已有的研究表明<sup>[22]</sup>,共轭齐聚物的光电性能与聚合物极为相似,所以,对模型齐聚物的超快过程研究对共轭聚合物具有普遍意义。V. Klimov 等人以齐聚 PPV 模型物 2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-二苯乙烯基苯(MEH-DSB)光致激发子的飞秒动力学过程进行了深入的研究,在溶液中,受激辐射(SE)和光致吸收(PA)均可从产生链内单线态激发子这一同种激发态得到解释,在未经处理的薄膜中,除了观察到单线态激发子的光致吸收外,还观察到新的光致吸收谱带,并把它归结为非辐射跃迁的链间激发子。两个光致吸收形状之间的动力学相关性及其对泵浦强度的依赖性,表明链间激发子的产生是一个以链内激发子为中介的二阶非线性过程。目前,对  $\pi$ -共轭聚合物超快物理过程的研究结果,可归纳为如下内容:在高泵浦能量密度下 PAL(长波长谱带)吸收有两个不同的组分:一个是寿命短的,产生于双激发链;另一个是寿命长的,与链内单激发子有关。链间非辐射激发子很可能是作为链内激发子衰变的副产物而形成的;特别是泵浦能量密度高时,链间非辐射激发子基本上是双分子或双激发子相互作用的结果。双激发子贡献的大小对泵浦强度的二次依赖性造成实验上观察到的 PA1 谱带的 PA 衰变与更复杂的单激发子和双激发子的相关衰变之间有着重要的区别。前者是双分子激子-激子湮灭理论所预言的,有人<sup>[23,24]</sup>用于解释共轭聚合物的弛豫过程;后者是在研究齐聚-共轭聚合物模型物的超快光谱时实验观察到的。在前一种情况下,非线性是通过激发子的相互作用和湮灭而发生的,或者说衰变过程本身是非线性过程。在后一种情况下,非线性过程是在激发子的产生过程中,在泵浦脉冲宽度范围内发生的,而且是由于泵浦光子进入到单激发子和双激发

子而产生的。总之,对模型物的研究为探明聚合物体系的超快过程提供了极具价值的参考,为提高  $\pi$ -共轭聚合物作基材的光电器件效率、寿命等关键性能提供了理论依据。

### 3 展 望

与无机材料相比,聚苯撑乙烯类聚合物光电材料具有热稳定性高,工作波长可调,易于加工成型,成本低等优点。在电致发光器件、光数据存储、光学相位共轭等领域有着良好的应用前景。评价此类材料的主要指标有导电性、带隙能、荧光量子效率、响应速度与材料的稳定性。由于 PPV 材料具有优异的综合光电性能,相信在科学工作者的努力下,PPV 聚合物材料将在光电子领域显示出光明的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] Burroughes J H, Bradley D C, Brown A R, *et al.* Light-emitting diodes based on conjugated polymers[J]. *Nature*, 1990, 347: 539—541.
- [2] Bradley D C, Brown A R, Burn P L, *et al.* Poly(p-phenylenevinylene) light-emitting diodes: Enhanced electroluminescent efficiency through charge carrier confinement[C]. *A Kraft in springer series in solid state sciences*, Berlin: Springer, 1991.
- [3] Fesser K, Bishop A R, Campbell D K. Optical absorption from polarons in a model of polyacetylene[J]. *Phys Rev B*, 1983, 27: 4804—4807.
- [4] Fichou D, Xu B, Horowitz G, *et al.* Generation of stabilized polarons and bipolarons on extended model thiophene oligomers[J]. *Synth Met*, 1991, 41: 463—465.
- [5] Luzzati S, Botta C, Catellani M, *et al.* Resonance Raman study of a low energy gap conjugated polymer: polydithieno(3, 4-b; 3', 4'-d)thiophene[J]. *Synth Met*, 1991, 41: 49—56.
- [6] Marht R, Yang J, Greiner A, *et al.* Site-selective fluorescence spectroscopy of poly(phenylene vinylene)s oligomeric model compounds[J]. *Macromol Chem Rapid Commun*, 1990, 11: 415—421.
- [7] Meerholz K, Heinze J, Mullen K, *et al.* Multiple reversible electrochemical reduction of aromatic hydrocarbons in liquid alkylamines[J]. *J Am Chem Soc*, 1989, 111: 2325—2328.
- [8] Schenk R, Gregorius H, Meerholz K, *et al.* Novel oligo(phenylenevinylene)s models for the charging of extended  $\pi$ -chains [J]. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 2634—2637.
- [9] Vardeny E, Ehrenfreund E, Brafman O, *et al.* Photogeneration of confined soliton pairs (bipolarons) in polythiophene [J]. *Phys Rev Lett*, 1986, 5: 671—677.
- [10] Brassett A J, Colaneri N F, Bradley D D C, *et al.* Optical excitations in poly(2,5-thienylene vinylene)[J]. *Phys Rev B*, 1990, 41: 10586—10589.
- [11] Chen D, Winokur M J, Masse M A, *et al.* Structural phases of sodium-doped polyparaphenylene vinylene[J]. *Phys Rev B*, 1990, 41: 6759—6762.
- [12] Riedel I, Dyakonov V. Influence of electronic transport properties of polymer-fullerene blends on the performance of bulk heterojunction photovoltaic devices[J]. *Physica Status Solidi (a)*, 2004, 6: 1332—1337.
- [13] Sakamoto A, FuruKawa Y, Tasumi M, *et al.* Resonance Raman spectra of SO<sub>3</sub>-doped poly(p-phenylenevinylene)[J]. *Synth Met*, 1995, 69: 439—443.
- [14] Zerbi G, Castiglioni C, Lopez J T, *et al.* A molecular viewpoint of lattice dynamics and spectra of conducting polymers [J]. *Synth Met*, 1989, 28: 359—361.
- [15] P Gomes da Costa, Dandrea R G, Conwell E M. First-principles calculation of the three-dimensional band structure of poly(phenylene vinylene)[J]. *Phys Rev B*, 1993, 47: 1800—1804.
- [16] Kersting R, Lemmer U, Mahrt R F, *et al.* Femtosecond energy relaxation in  $\pi$ -conjugated polymers[J]. *Phys Rev Lett*, 1993, 70: 3820—3822.
- [17] Lupton J M, Koeppe R, Müller J G, *et al.* Organic Microcavity Photodiodes[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15: 1471—1476.
- [18] Yan M, Rothberg L, Kwock E, *et al.* Interchain Excitations in Conjugated Polymers[J]. *Phys Rev Lett*, 1995, 75:



1992—1993.

- [19] Abe S, Schreiber M, Su W P, *et al.* Nonlinear optical response of conjugated polymers: Electron-hole anharmonic-oscillator picture[J]. *Phys Rev Lett*, 1992, 69: 65—69.
- [20] Morgado J, Moons E, Friend R H, *et al.* De-mixing of Polyfluorene-Based Blends by Contact with Acetone: Electro- and Photo-luminescence Probes[J]. *Advanced Materials*, 2001, 13: 810—816.
- [21] Beljonne D, Cornil J, Sirringhaus H, *et al.* Optical Signature of Delocalized Polarons in Conjugated Polymers[J]. *Advanced Functional Materials*, 2001, 11: 229—233.
- [22] Song S Y, Jang M S, Shim H K, *et al.* Highly Efficient Light-Emitting Polymers Composed of Both Hole and Electron Affinity Units in the Conjugated Main Chain[J]. *Macromolecules*, 1999, 32: 1482—1487.
- [23] Boucard V, Ades D, Siove A, *et al.* A Soluble Green-Light-Emitting Alternating Copolymer with Acceptor-Substituted Bicarbazyl Units[J]. *Macromolecules*, 1999, 32: 4729—4733.
- [24] Liu Y Q, Ma H, Jen A K Y. Synthesis and Characterization of a Bipolar Light-Emitting Copolymer Consisting of Tetraphenyldiaminobiphenyl and Bis-Quinoline Units[J]. *Chem Mater*, 1999, 11: 27—31.

## Research of organic semiconductor luminescent materials based on PPV

NIU Jun-feng<sup>1</sup>, SUN Xiao-ying<sup>1</sup>, ZENG Ling<sup>1</sup>,

LI Wu<sup>1</sup>, JIANG Jia-xin<sup>1</sup>, HAN Chun-yan<sup>2</sup>

(1. Dept. of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China; 2. Xuji Electric Cooperation LTD, Henan Xuchang 461000, China)

**Abstract:** Organic optical-electronic information materials of PPV have attracted much attention due to their potential application for flat-panel displays. The research and development on the optical-electronic process of PPV in recent years are reviewed.

**Key words:** PPV; semiconductor; optical-electronic process