2000年6月

研究简报

聚合物 O-PPV 的链间相互作用的研究

陈晓红^{1,2,3}, 王振家¹, 印寿根¹, 侯延冰¹, 徐 征¹, 徐叙瑢^{1,2,3} (1. 北方交通大学光电子技术研究所, 北京 100044; 2. 中国科学院激发态物理开放研究实验室, 吉林长春 130021; 3. 天津理工学院 材料物理研究所, 天津 300191)

关 键 词:光致发光;电荷转移;链内激发态 中图分类号:TN873.3 **文献标识码**:A

文章编号: 1000-7032(2000)02-0179-03

近年来,聚对苯乙炔(PPV)及其衍生物作为 一类性能优良的电致发光材料而受到人们的广泛 关注^[1]。这是因为聚合物发光材料能通过化学 裁剪方法来改善发光效率、颜色、成膜性等特性。 载流子形成激子以及激子的辐射和非辐射衰减过 程向来是聚合物发光二极管(LEDs)发光的重要 环节,因此研究聚合物的光物理过程对提高器件 的发光特性是非常重要的。在研究聚合物过程 中,人们已提出几种模型来解释各种类型的聚合 物的光物理过程。激子模型已经比较成功解释了 电子和空穴具有较强的束缚能的聚合物如聚对苯 乙炔及其一些衍生物的光物理过程,它们容易形 成锌内激子^[2,3]。还有一些聚合物被证明通过链 间电荷转移形成激基缔合物(excimer),认为发光 来源于激基缔合物发光^[4,5]。到目前,人们对许 多聚合物的发光机理知道的仍然不多。本论文采 用惰性基质(PEO)分散的方法对 O-PPV[poly (2, 5 - diphenylene - 1, 3, 4 - oxadiazole) - 4, 4'vinvlene](图1)的光物理过程进行研究,了解O-PPV 链间的相互作用和电荷转移情况。



图 1 O-PPV 的分子结构式 Fig. 1 Molecular structure of O-PPV. 把 O-PPV 和聚氧乙烯 PEO[poly (ethylene

收稿日期: 1999-08-31; 修订日期: 1999-12-15

基金项目:国家自然科学基金资助项目(批准号: 29992530)

oxide)]分别溶于氯仿溶剂中,然后按不同重量比 配制成混合溶液,最后将混合溶液涂在石英片上。 利用 Spex Fluorolog - 3 光谱仪和 UVKON810 吸 收光谱仪对样品进行发光特性的研究。

图 2 是 O - PPV 的稀溶液、纯的固态薄膜以 及混合薄膜的吸收光谱。图 3 是 O - PPV 的稀 溶液,纯的固态薄膜的光致发光谱。从吸收光谱 上看,纯的薄膜和溶液的吸收峰分别是 300nm 和 350nm;薄膜的吸收边较溶液有一定的红移,分别 是 460nm 和 420nm。混合薄膜 O - PPV/PEO 的



图 2 稀溶液、纯的固态薄膜和混合薄膜的吸收光谱。

Fig. 2 Optical absorption spectra for dilute solution and solid state pristine O – PPV, and O – PPV/PEO blends under the different O – PPV concentrations in PEO matrix.

> 1: dilute solution O - PPV(12.5mg/L⁻¹); 2: solid state O - PPV; 3: O - PPV/PEO = 1:100; 4: O -PPV/PEO = 1:300.

吸收光谱峰值为 350nm, 吸收边大约在 390nm; 混 合薄膜随 O - PPV 浓度减少, 350nm 处的峰值增

作者简介: 陈晓红(1973 -), 男, 浙江义乌人,中国科学院长春光学精密机械与物理研究所硕士研究生, 主要从事有机电致发光研究。

强,吸收光谱逐渐跟溶液的相似。这表明固态薄 膜中链间存在着相互作用,基态电子波函数存在 相互耦合,因此吸收边向低能方向红移。稀溶液 发光光谱的峰值为416nm,而纯的薄膜的发光光 谱与溶液相比,光谱变宽、没有结构并且峰值红移 到506nm。依据溶液和薄膜的发光光谱间的差 别,表明:纯O-PPV稀溶液分子间相互作用极 弱,激发跃迁所得的高激发态只能在同一链中弛 豫到低能的激发态;薄膜中碳链之间存在较强的 相互作用,在光激发下,电子能迁移到邻近链间形 成电荷转移缔合物。类似的现象,有关文献已有 报道,认为发光来自激基缔合物^[4~6]。



图 3 300nm 激发下溶液和薄膜的发光光谱。

Fig. 3 Photoluminescence spectra excited by 300nm. The solution of O - PPV is 12.5mg/L in chloroform. Further dilution does not change the shape of PL spectrum(open circle); O - PPV solid film(solid cross).

激基复合物或激基缔合物通常被认为是激发 态复合物或是电荷转移复合物。如果聚合物的激 发态能通过电荷转移跟另一条链相互作用形成更 稳定的激发态复合物,则激基复合物就容易形成。 由于激基复合物和激基缔合物的形成以及聚合物 链间的相互作用跟分子间的距离密切相关,直接影 响着链间电子运动行为。为此,我们将对不同浓度 的 O-PPV/PEO 混合物薄膜的光谱进行研究。图 4 是在 300nm 激发下不同浓度的混合薄膜的光致 发光谱。在 300nm 激发下各种薄膜的发光光谱有 着明显的不同。比较各光谱发现:当重量比为1: 100 时, 混合薄膜的发光光谱出现三个峰值, 分别 在 416nm、460nm 和 495nm。随着 O-PPV 浓度下 降,460nm和495nm峰值的相对强度有所下降,直 至最后消失。当混合薄膜的重量比小于 1:300 时, 发光谱只有 416nm 的峰, 并且光谱不变。由此说

明,不同浓度的 O-PPV 薄膜,其链间的距离不同, 这直接影响着链间电荷转移能力的大小。



图 4 300nm 激发下纯的固态薄膜以及不同浓度混合薄膜的发光光谱

Fig. 4 PL spectra excited by 300nm under different weight ratios of O - PPV to PEO, normalized for ease of comparison. Pristine O - PPV (open circle); O - PPV/PEO=1:100(open square); O - PPV/PEO=1:200 (solid triangle); O - PPV/PEO=1:300 (dot); 5:O - PPV/PEO=1:400 and 1:500(solid).

近来发现的聚合物链内存在定域态和离域态 的情况^[7]。如果电子或空穴处于离域态的情况, 链间电荷转移就很容易发生。然而,若电子和空 穴都是处于定域态,电子或空穴从一个定域态跃 迁到另一个定域态。对于这种情况,定域态对链 间的电荷转移贡献极少。比较混合薄膜的发光 谱,我们可以得到;当浓度高于1:300的混合薄 膜,其 O - PPV 链间间距小, 有利于链间电荷转 移。当 O-PPV 浓度小于 1:300 时, 链间距离较 远,链间相互作用减少,不利于链间电荷转移。因 此,当浓度大于1:300时,薄膜发光光谱有三个峰 值,495nm 和 460nm 发光峰是由链间电荷转移引 起的。然而,当 O-PPV 浓度低于 1:300 时,发 光谱只有 416nm 一个峰值。这是由于链间间距 变大,激发的电子激发态只能弛豫到同一链内较 低的激发态,发光都来自链内激子发光。另外,混 合薄膜的重量比小于 1:300 时,薄膜的发光光谱 跟稀溶液的发光光谱类似,只不过稀溶液的光谱 有振动态。这主要是由于 O-PPV 和 PEO 相互 作用使得 O-PPV 分子链变的更无序^[8]。

总之, 通过对不同浓度的混合 O - PPV 薄膜的发光光谱的研究, 认为 O - PPV 链间间距对链

间相互作用影响明显,进而影响了链间电荷转移 能力,从而改变了薄膜的发光特性,同时也说明, 本文采用 O-PPV 分散到惰性介质 PEO 中的方 法研究聚合物的链间电子行为也是可行的。

参考文献

- [1] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers [J]. Nature, 1990, 347:539-541.
- [2] Lee C H, Yu G, Heeger A J. Persistent photoconductivity in poly(p-phenylenevinylene): spectral response and slow relaxation [J]. Phys. Rev. B, 1992, 47: 15543 - 15553.
- [3] Obrzut J, Obrzut M J, Karasz F E, Photoconductivity of poly(p-phenylenevinylene [J]. Synth. Met., 1989, 29: E103-108.
- [4] Jenekhe S A, Osaneni J A, Excimers and exciplexes of conjugated polymers [J]. Science, 1994, 265:765-768.
- [5] Samuel D W, Rumbles G, Collision C J, Efficient interchain photoluminescence in a high-electron-affinity conjugated polymer [J]. Phys. Rev. B, 1995, 52:11573 - 11576.
- [6] Harrison N T, Baigent D R, Samuel I D W, Friend R H. Site-selective fluorescence studies of poly(p-phenylene vinylene) and its derivatives [J]. Phys. Rev. B, 1996, 53:15815-15825.
- [7] Kohler A, Dos Santos D A, Beljonne D, et al. Charge separation in localized and delocalized electronic states in polymeric semiconductors [J]. Nature, 1998, 392:903-906.
- [8] Hagler T W, Pakbaz K, Voss K F, Heeger A J. Enhanced order and electronic delocalization in conjugated polymers oriented by gel processing in polyethlene [J]. Phys. Rev. B, 1991, 44:8652 - 8666.

Interchain Interaction in Poly[(2,5-diphenylene-1,3,4 - oxadiazole) - 4,4'-vinylene](O-PPV)

CHEN Xiao-hong^{1,2,3}, WANG Zhen-jia¹, YIN Shou-gen¹, HOU Yan-bing¹, XU Zheng¹, XU Xu-rong^{1,2,3}

(1. Institute of Optoeletronics, Northern Jiaotong University, Beijing 100044, China;

2. Laboratory of Excited State Processes, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China;

3. Institute of Material Physics, Tianjin Institute of Technology, Tianjin 300191, China)

Abstract

The photoluminescence (PL) properties of poly[(2, 5 - diphenylene - 1, 3, 4 - oxadiazole) - 4, 4'-vinylene](O - PPV) are investigated using absorption and excitation measurements for different concentration ratios of solid-state O - PPV/PEO(polyethylene oxide)blends, as well as by comparing PL spectra for dilute solution and soild state pristine O - PPV. The soild film of O - PPV/PEO is prepared to investigate the interaction between polymers. The O - PPV molecules are dispersed into PEO which is used as a inert material in order to change the interaction between O - PPV. In the O - PPV/PEO blends, it is found that the PL spectra excited by 300nm for different concentration ratios are different. There are three peaks in the PL spectra of 1:100 and 1:200(O - PPV/PEO) blends, and the relative intensities of peaks at 500nm and 460nm gradually decrease with lowering the concentrations of O - PPV. There leaves one peak at 416nm when the ratio of O - PPV to PEO is below 1:300, and PL shape does not change any longer. The results show that the solid-state O - PPV emission arises from interchain charge-transfer states due to interchain effects. According to the absorption and photoluminescence spectra of the soild films, it is also believed that there are types of localized and delocalized states in conjugated polymers. The two types of states have different effects on charge-transfer state in different concentrations of solid films.

Key words: photoluminescence; charge-transfer states; interchain excited state

Received 31 August 1999