

- [28] D. Eckert et al., Proc. 12th Int. Workshop RE Magnets & their Appl., Canberra, (1992), 180.
- [29] C. H. Zheng et al., *J. Less-Common Metals*, **159**(1990), 69.
- [30] X. Y. Zeng et al., *Mater. Lett.*, **7**(1989), 350.
- [31] G. Schneider et al., Proc. 5th Symp. Mag. Anis. & Coercivity RE-TM Alloys, Bad Soden, (1987), 347.
- [32] E. Rozendaal et al., Proc. 9th Int. Workshop RE Magnets & their Appl., Bad Soden, (1987), 275.
- [33] J. P. Herbst et al., *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **16** (1986), 467.
- [34] A. Manaf et al., same as [28], 1.
- [35] G. C. Hajipanayis et al., *J. Magn. Magn. Mat.*, **66**(1987), 390.
- [36] R. Coehoorn et al., *J. Magn. Magn. Mat.*, **80** (1989), 101.
- [37] E. Kneller et al., *IEEE Trans Magn.*, **MAG-27** (1991), 3588.
- [38] R. Skomski et al., *Intermag. Digest*, (1993), **ED-01**.
- [39] H. Kanekiyo et al. *ibid.*, **ED-02**.
- [40] S. Hirose et al., *J. Appl. Phys.*, **73** (1993), 6488.

有机及聚合物材料的电致发光¹⁾

彭俊彪 刘行仁

(中国科学院长春物理研究所, 长春 130021)

有机和聚合物材料电致发光是近几年来取得突破性进展而倍受关注的新兴研究领域。它们的电致发光薄膜器件激发电压低, 易得到彩色显示, 发光效率高, 而且器件薄易实现大屏幕平板化。综述这类薄膜电致发光的发光原理、发光材料、器件的制备方法以及在发光机理研究方面取得的最新进展。

关键词 聚合物, 有机材料, 薄膜电致发光, 发光, 发光二极管

Abstract

In recent years, studies on electroluminescence (EL) of organic materials and polymers have been made with an outstanding progress, and close attention is paid on what is going on in their development. Their advantages are as follows: low exciting voltage, easiness of color light emission and high EL efficiency of electroluminescent cells in thin films. In this paper, electroluminescent principle, selection of luminescent materials, preparation of cells and the new progress on the EL mechanism of electron-hole carrier recombination in organic thin film electroluminescence are introduced briefly.

Key words Polymer, Organic material, Thin film electroluminescence, Luminescence, luminescent diode

在 1992 年国外相继报道, 用发橙黄色聚合物电致发光 (electroluminescence, 简称 EL) 薄膜制成柔韧可弯曲的发光二极管, 可用作壁挂式大屏幕, 引起世人关注。聚合物 EL 薄膜被美国评为 1992 年度化学领域十大成果之一。显然, 有机和聚合物 EL 的发展, 必将在 EL 及其显示显像领域中引起一次变革, 因为以往都

物理

是无机发光材料所统治。本文就此作一综合介绍。

从 60 年代, 就有人开始构想并实施用有机材料制备电致发光器件, 其主要原因是有机材料的广泛选择性及荧光的高效率。大量的可随

¹⁾ 中国科学院八五重大基础性研究项目和中国科学院长春物理研究所所长资助课题。

意“组装”，“裁剪”的有机分子能提供各种颜色的发光，其中包括从无机材料中很难得到，至今仍是一大难题的蓝色发光。这些极大地激发了人们致力于研究有机材料的多色显示及其应用。遗憾的是，在随后的 20 多年中研究进展非常缓慢，其中主要原因是当时使用的有机材料是 μm 量级厚度的晶体，这样需要较高的激发电压才能将载流子有效地注入到有机晶体中，而且发光效率和高度均较低。例如，早期致力于此项研究的 J. Dresner^[1] 使用蒽晶体作为发光层，得到驱动电压约 100V 才能获得有效的光输出，光电能量转换效率低于 0.1%。为降低激发电压 P. S. Vincett^[2] 等人使用蒽材料制成薄膜，得到 EL 激发电压低于 30V，可是 EL 器件的量子效率只有 0.05%。其中的主要原因是电子的注入效率低和蒽成膜质量差。此后，有机材料的电致发光研究一直处于低谷。

直到 1987 年，美国柯达公司的 C. W. Tang 和 S. A. Vanslyke^[3] 报道了在双层有机薄膜结构中，得到激发电压小于 10V，发光亮度超过 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ ，发光效率约 $1.5\text{lm}/\text{W}$ 的实验结果，有机材料的电致发光研究开始了一个新的发展阶段。

但是，用有机小分子制备的电致发光器件，目前面临的突出问题是发光稳定性较差。尽管文献中报道的发光稳定性已达到几百小时^[3]，但距实用要求相差甚远。而发光的稳定性又是一个极为复杂的问题，很难在短期内得到根本解决。

随着导电聚合物高潮的兴起，人们对聚合物的合成、性能及应用研究不断拓展和深入。1990 年英国剑桥大学的 J. H. Burroughes 等人^[4] 首次报道了用聚合物薄膜制备的电致发光器件，得到了直流偏压驱动下小于 14V 的蓝绿色光输出。随后，美国加州大学的 D. Braun 和 A. J. Heeger^[5] 采用 PPV 及其衍生物制成的发光二极管 (LED)，启亮电压仅为 3V，得到有效的绿色和橙黄色两种颜色的发光。尽管聚合物的 EL 发光亮度和效率较有机小分子材料的器件低得多，但聚合物具有良好的电、热稳定

性，柔韧性和机械加工性能。因而吸引着大批研究人员进行探索和开拓，甚至有些从事有机小分子薄膜电致发光的研究者亦转向了聚合物材料。人们期望保持聚合物材料发光稳定性优势的同时，通过机理研究，达到提高发光亮度和效率，尽早进入实际应用阶段之目的。

一、具有电致发光特性的有机材料

就目前的研究水平，具备电致发光特性的有机材料应有以下必要条件：(1) 具有高量子效率的荧光特性，并且荧光光谱主要分布在 400—750nm 的可见光区域内。(2) 具有良好的半导体特性，即具有较高的电导率，或能传导电子，或传导空穴，或既能传导电子也可传导空穴。(3) 具有良好的成膜特性。采用某种途径制备的薄膜，在厚度几百个 nm 甚至几十个 nm 的薄层中，无针孔。(4) 材料稳定，具有良好机械加工等性能。有机 EL 材料可分为小分子材料和聚合物两大类。

1. 小分子有机材料

到现在为止，小分子的有机 EL 发光材料可分为几种：常用的具有较高 EL 效率的有机材料是金属螯合物，典型材料是 8-羟基喹啉铝 (8-hydroxyquinoline aluminum, 缩写为 8-Alq₃)，它具有良好的热稳定性、成膜性及半导体特性，EL 发光效率较高。此外，还有：噁二唑衍生物 (oxadiazole derivatives)，三苯基胺衍生物 (triphenylamine derivatives)^[6]，联苯乙烯苯衍生物 (distyrylbenzene derivatives)，蒽衍生物 (anthracene derivatives)，晕苯衍生物 (coronene derivatives)，芘衍生物 (perylene derivatives)，衍生物亚苯基亚乙烯两亲性 (phenylenevinylene amphiphile derivatives)，二苯代酚酞衍生物 (phthaloperinone derivatives) 等。

2. 聚合物

聚合物作为一类发光材料是近几年刚刚兴起的，目前研究和使用的最多的聚合物有以下几种：聚对苯乙烯 (p-phenylene vinylene) (简写为 PPV)^[7] 及其衍生物，如 poly[2-methoxy, 5-

(2'-ethyl-hexoxy)-p-phenylene vinylene] (简称为 MEH-PPV)。这种材料是目前国际上最热门,研究和使用的最多,效果最好的一种聚合物。人们通过对 PPV 材料进行化学修饰,如在 PPV 的苯环上引入卤素, S, N, NO₂, CH₃, alkyl (烷基)等取代基,可改变 PPV 的禁带宽度,从而改变它的光电特性,得到不同的功能材料。作为 EL 材料要求 PPV 纯度高,共轭链足够长,因此制备高性能的 PPV 材料需要较高的工艺水平,在这方面一些国家都进行专利保护。此外,常见的聚合物材料还有:聚 3-烷基噻吩 [poly (3-alkylthiophene)] 及其衍生物^[8]和聚甲基二苯并戊 [poly (alkylfluorene)] 及其衍生物^[9]等。

以上所列的有机物均可作为发光层材料,但每类材料又有其独特的性质,所以各种材料的制膜方式,发光亮度和效率及光谱范围往往各不相同,甚至同一种材料中不同衍生物,这些性质也有差异。

二、薄膜 EL 器件的制备

由于有机小分子与聚合物所含原子数相差甚远,空间结构差异很大,所以彼此的物理、化学及半导体特性亦不相同。尽管用有机小分子和聚合物制成 EL 器件的结构大体相似,但是发光层的制备方法截然不同。下面首先介绍有机 EL 器件的整体结构,然后给出制备有机小分子和聚合物薄膜的一般方法。

四种不同结构的薄膜 EL 器件的示意结构表示在图 1 上。图 1 中 (a) 为最简单的单层夹心式结构,(b)和(c)为双层结构,(d)为三层结构。其中 ITO 为透明导电玻璃,即玻璃衬底镀上一层 In₂O₃:SnO 混合物,发光可以由此侧电极向外辐射,这是制备 EL 器件最常用的衬底。金属 Al 是背电极,亦由真空热蒸发制得,典型厚度为 100—200nm。Al 是一种常用的电极材料,在某些特殊情况下,背电极还可以采用其他金属材料,如金属钙(Ca)、镁(Mg)、铟(In)、银(Ag)等,或及其合金。选择金属背电极有一

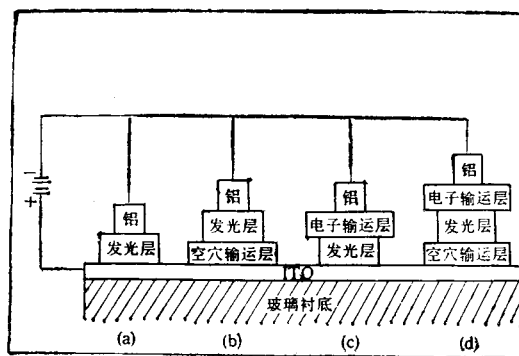


图 1 有机薄膜电致发光器件结构示意图
(a) 单层结构; (b), (c) 双层结构; (d) 三层结构

条基本原则,就是所选择的金属功函数尽可能低,这样电子可以在低压激发下较易从金属电极注入到发光层中^[4]。发光层是能够产生发光的材料,如前面所述的有机和聚合物材料;空穴运输层是以空穴导电为主,能有效提供空穴注入材料,如二胺衍生物;而电子运输层是以电子导电为主,能有效提供电子注入材料,如噻二唑衍生物。

有机小分子的制膜方法基本上采用真空热蒸发,通常在高于 5×10^{-3} Pa 的真空中,加热以 $2-4 \text{ \AA/s}$ 的速率蒸发,在此过程中一般衬底不需要加热。有些材料也可以采用 langmuir-blodgett (LB) 技术制膜,但这种材料必须具有亲水和疏水端二嗜性特点,如上面所列材料中的亚苯基亚乙烯两亲性衍生物,就是一种较好的 LB 膜材料。

聚合物的制膜方法通常不采用真空热蒸发,因为聚合物的熔点较高,不易升华,更重要的是聚合物具有长链的共轭分子,加热蒸发易破坏其链结构,而且薄膜中会含有大量的针孔,失去了电致发光特性。聚合物的制膜方法是将其溶于某种有机溶剂中,如氯仿、甲苯等,滴在衬底上进行甩膜^[9],最好在有保护气体条件下进行,如氩气和氮气。典型的薄膜厚度为 100—200nm。用甩膜方法制备的薄膜亦会均匀且无针孔。对于有些不易溶解的聚合物,可以进行化学加工,加上易弯曲的侧链取代基,或用聚合物的前期产物在溶液状态下转化,转化条件可

用加热、酸化等方法^[10]。

发光层无论是有机小分子,还是聚合物,采用的激发方式均为低压直流。当 ITO 加正向偏压,Al 电极加负向偏压时,有光辐射,反向加压,则无光辐射。

三、薄膜 EL 器件的工作原理

有机薄膜电致发光工作原理是注入的电子和空穴载流子在发光层中的复合发光。因此,为得到高效率的光输出,激发电压应采用直流。由于样品为薄层结构,通常的低压 $\sim 10\text{V}$ 便可以在发光层中产生 $10^4\text{--}10^5\text{V/cm}$ 的高场,这样的场强电子和空穴均可以进行有效的注入。注入的电子来源于金属背电极,金属电极的功函数越低,束缚电子的能力越弱,电子越容易克服表面势垒在较低电压下注入。空穴载流子来源于另一侧 ITO 电极。ITO 是以空穴导电为主的透明金属氧化物膜。实验表明,有机小分子发光层(以电子导电为主)与 ITO 的界面形成的类似无机半导体中的 p-n 结构,而与金属背电极是欧姆接触。聚合物与金属背电极形成了肖脱基结,与 ITO 是欧姆接触^[11,12]。因此,两类材料都与电极形成了“结”,制成的 EL 器件, $I\text{-}V$ 特性曲线均表现为非线性递增的函数关系,类似二极管的 $I\text{-}V$ 特征曲线。因此,有效地提高少数载流子的注入密度是提高 EL 器件发光亮度和效率的有力措施,由此将单层结构的 EL 器件发展为多层结构(见图 1)。

四、薄膜电致发光机理研究

在不断拓宽和开发新的高效有机发光材料,追求高亮度高效率的同时,发光机理亦得到不断深入地探索和研究。尽管到目前为止,有机薄膜电致发光机理尚不十分明了,亦未形成较系统的理论体系,但从几个方面已经不断地明确有机薄膜电致发光的发光规律。

1. 载流子输运层对电致发光特性的影响

为了增加少数载流子向发光层中的注入密

度,提高有机薄膜电致发光器件的亮度和发光效率,将单层结构发展为多层结构,具体采用何种结构应由发光层材料的半导体性质决定。当发光层主要以电子导电为主,发光层中的多数载流子为电子,少子是空穴,应提高空穴的注入密度才能有效地提高发光亮度。此时宜采用双层结构,加入空穴载流子输运层,即主要以空穴导电为主。在正向偏压下,可以提高载流子的注入密度。空穴输运层(典型厚度 $30\text{--}50\text{nm}$)放在 ITO 与发光层之间,增强 ITO 向发光层注入空穴载流子的能力,即

ITO/空穴输运层/发光层/Al[见图 1(b)]。当发光层以空穴导电为主,则宜采用双层结构,但加入的是电子输运层,这种材料应以电子导电为主,提高 Al 电极注入电子的能力。电子输运层应放在发光层与 Al 电极之间,即

ITO/发光层/电子输运层/Al[见图 1(c)]。当发光层即能传导空穴,也可传导电子,则宜采用三层结构,同时增强电子、空穴载流子注入密度,很明显,空穴输运层应放在 ITO 与发光层之间,电子输运层应放在发光层与 Al 电极之间,即

ITO/空穴输运层/发光层/电子输运层/Al[见图 1(d)]。以上是实验中给出的最佳结构^[13]。

加入载流子输运层无疑会影响 OTFEL(有机薄膜电致发光)器件的发光特性。首先多层结构的 $I\text{-}V$ 特性曲线的非线性程度提高,说明发光亮度陡度提高,辉度性质变好。从 EL 发射谱分析,加入载流子输运层不影响 EL 器件的发射峰位置,仅提高了发射强度,即在提高亮度的同时,不改变发光颜色。另外,实验已证实,加入载流子输运层有助于载流子在较低激发电压下进行有效注入,能够有效地阻止载流子在电场作用下穿过发光层流入电极。所以,载流子输运层的加入一方面可以降低驱动电压,另一方面可以提高电子和空穴载流子在发光层中的辐射复合几率。

此外,在选择载流子输运层材料时,除了考虑导电类型外,还应注意电导率和载流子输运

层与发光层的能带匹配问题。首先应选择电导率大的有机材料，因为电导率大预示有能力向发光层中注入高密度的载流子，即较大的电导率，提供载流子的能力强。能带匹配问题是指载流子输运层材料的带隙要较发光层的带隙宽(图 2)，并且发光层的带隙位置位于载流子输运层的带隙内，使发光层中的载流子能量形成“阱”。

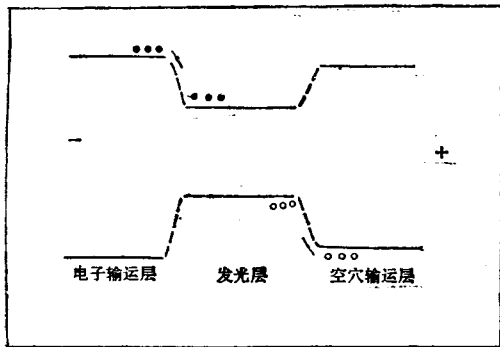


图 2 有机薄膜电致发光器件三层结构能带示意图

这样，电子可以从电子输运层中较易注入到发光层，并且受到空穴输运层材料的限制，使注入的电子局域在发光层中，以增强电子在发光层中的密度。空穴的注入亦同样理解。另外，选择载流子输运层材料，除了注意导电类型、电导率大小、能带匹配，还要注意电导率与能带匹配原则的相互结合。

对于用聚合物材料制备的 EL 样品，也开始采用多层结构。实验已证实，加入载流子输运层确实增加了载流子的注入密度，提高了发光亮度和效率。

2. 掺杂有机薄膜电致发光性质的研究

为了改变器件的发光颜色，除了选择所需要的本征发光材料外，还可以通过适当的掺杂实现。发光颜色由所掺杂质的荧光光谱决定，选择不同的掺杂剂，可以得到不同的发光颜色，但所选择掺杂剂的能隙应小于基质材料的禁带宽度。如果将稀土离子合成到有机发光材料中，有可能得到稀土离子的各种不同发光颜色的发射，从而很方便实现彩色化。

物理

对于有机小分子可以通过掺杂改变发光颜色，但聚合物的发光颜色的调节不能依靠这种途径。下面所谈的掺杂发光特性只针对有机小分子，聚合物的情形放在后面讨论。

掺杂有机薄膜的 $I-V$ 特性变化很小，主要是它的 EL 光谱特性变化较大。另外，掺杂浓度的不同也会略微改变发射光谱位置，从而改变发光颜色。现在所用的掺杂剂，大部分是激光染料；因为染料的荧光效率较高，尽管纯的染料没有荧光，或荧光很弱，但低浓度的染料荧光效率可接近 100%。在有机薄膜 EL 器件中，采用的染料有：DCM 系列，香豆素系列等。掺杂薄膜的 EL 器件，不仅改变了发光颜色，而且对器件的发光亮度、效率和稳定性的提高均有极大帮助。人们对它的发光机理也已进行了深入的探讨。

通过发光寿命衰减实验，证实了掺杂有机薄膜电致发光存在能量转移过程，即基质分子向掺杂分子的能量转移，从而产生能量弛豫，使发光能量降低，EL 发射谱向长波方向移动。对这种能量转移过程，通过双激发态能级模型(图 3)，进行了理论分析。

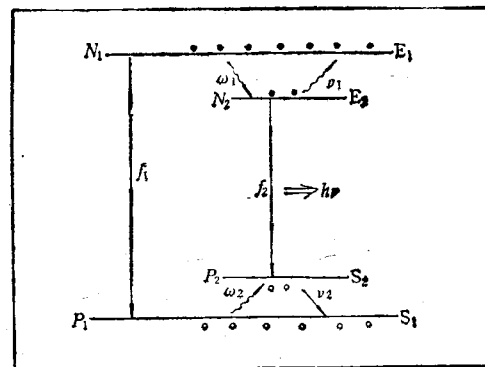


图 3 杂质能级俘获载流子示意图

由发光动力学基本方程出发，在发光衰减过程中，载流子浓度满足下列方程式：

$$\frac{dN_1}{dt} = -f_1 N_1 P_1 - \mu_1 \omega_1 N_1 \cdot (\gamma - N_2) + \nu_2 N_2, \quad (1)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -f_2 N_2 + \mu_1 \omega_1 N_1 \cdot (\gamma - N_2) - \nu_1 N_2, \quad (2)$$

$$\frac{dP_2}{dt} = -f_2 P_2 - \mu_2 \omega_2 P_1 \cdot (\gamma - P_2) - \nu_2 P_2, \quad (3)$$

$$\frac{dP_1}{dt} = -f_1 N_1 P_1 - \mu_2 \omega_2 P_1 \cdot (\gamma - P_2) + \nu_2 P_2, \quad (4)$$

(1)式中右端第一项是 E_1 向 S_1 态的电子跃迁;第二项是 E_1 向 E_2 态电子转移;第三项是 E_2 向 E_1 态释放电子。(2)式中右端第一项是 E_2 向 S_2 态的电子跃迁;第二项是 E_2 俘获 E_1 态电子, $\mu_1 \omega_1$ 是能产生发光的电子转移几率, 记为 ω' , 并且在分立发光中心, 仅考虑电子浓度;第三项是 E_2 向 E_1 态释放电子。(3)式中第一项是 E_2 向 S_2 态的电子跃迁;第二项是 S_2 俘获 S_1 态空穴, $\mu_2 \omega_2$ 是能产生发光的空穴转移几率;第三项是 S_2 态释放空穴。(4)式中第一项是 E_1 向 S_1 态的电子跃迁;第二项是 S_2 俘获 S_1 态的空穴;第三项是 S_2 向 S_1 态释放空穴。

根据实际物理条件, 适当化简, 可以得到掺杂发光衰减强度:

$$J = B' e^{-t/\tau} + C' e^{-\omega' t}, \quad (5)$$

这里 r 是掺杂浓度, B' , C' 为系数。可见, 掺杂薄膜的电致发光衰减强度包含了两个衰减常数, 一个与杂质的能级寿命有关, 另一个与载流子被杂质俘获几率及掺杂浓度有关。在 8-Al_q : DCM(0.8mol%) 的双层结构中验证了(5)式的规律, 得到了载流子被 DCM 杂质俘获几率高于载流子在 8-Al_q 的导带与价带间的复合几率近一个数量级。

聚合物作为一类发光材料, 要改变发光颜色, 除了选择本征的发光材料外, 还可通过引入侧链结构的方法, 如在聚合物中引入甲基。不同的侧链长度能够改变聚合物的禁带宽度, 从而改变发光颜色, 侧链越长, 发光效率越高。另外, 还可以将两种以上聚合物进行适当配比, 不同的比例, 发光颜色亦不相同。聚合物的掺杂可以大幅度地提高电导率, 从绝缘体转变为导

体, 成为导电聚合物。

3. 载流子在发光层中复合区域的研究

载流子的复合区域在有机薄膜电致发光研究中是一个十分重要的物理参量。它一方面可以帮助确定制备发光层薄膜的最佳厚度, 另一方面对研究载流子在发光层中的输运过程提供有利的实验证据。

载流子的复合区域可以用实验手段依靠在发光层中加入探测层的思想直接测定。发光层及探测层的制备既可用真空热蒸发方法, 亦可采用 LB 膜技术。探测层可用掺杂发光材料, 或用其他颜色发光的有机材料, 厚度可选几个 nm。将探测层放在发光层中不同的厚度位置, 通过 EL 光谱测量, 便可测得载流子的复合区域。实验表明, 对于有机小分子的发光器件, 载流子复合区域位于靠近 ITO 或空穴输运层与发光层界面附近, 但是单层结构与多层结构的载流子复合区域位置略有不同。

总之, 有机薄膜电致发光是目前国际上在显示显像领域极具应用潜力和热门的研究方向。但是, 仍需要在新材料、新结构和发光机理方面不断探索和发展, 最终提高发光亮度和寿命, 使其发光稳定性达到或接近应用水平。可以预料, 有机和聚合物的电致发光的兴起和迅速发展, 展示本世纪末和 21 世纪凝聚态物理中的发光学由传统的无机材料向复杂的物质世界深入, 向化学和材料科学等相关学科渗透和融合, 反过来使固体发光学获得新面目。

感谢天津理工学院徐叙璐教授对本报告关心。

- [1] J. Dresner, *RCA Rev.*, **30**(1969), 322.
- [2] P. S. Vincett et al., *Thin Solid Films*, **94-2**(1982), 171.
- [3] C. W. Tang and S. A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51-12**(1987), 3610.
- [4] J.H.Burroughes, et al., *Nature*, **347-6293**(1990), 539.
- [5] D. Braun and A. J. Heeger, *Thin Solid Films*, **216-1**(1992), 96.
- [6] C. Adachi, T. Tsutsui and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **35-15**(1989), 1489.
- [7] I. Murase et al., *Polymer Communications*, **25**(1984), 327.

- [8] Y. Ohmori, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31-5A (1992), L568.
- [9] Y. Ohmori et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30-11B (1991), L1941.
- [10] R. Friend and D. Bradley, *Phys. World*, 5-11 (1992), 142.
- [11] Y. Ohmori et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30-11E (1991), L1938.
- [12] D. Braun and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, 58-18(1991), 1982.
- [13] C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, 57-6(1990), 531.

高分子共轭聚合物的结构和电子过程 (I)

——掺杂和电导

彭景翠

(湖南大学应用物理系, 长沙 410082)

介绍了一类低维(准一维)材料——高分子共聚合物。在介绍其研究背景和现状的基础上, 结合它们的结构, 总结了其掺杂特点, 并对掺杂机理作了重点的介绍和评述。

人们对高分子共轭聚合物的研究, 已进行了几个世纪, 但仅限于化学家们进行研究。高聚物引起物理学家的注意, 是由于 Little 1964 年发表的一篇文章^[1]。他在文章中预言, 可找到低维(特别是一维)超导材料, 其临界温度可达 80K 以上, 而高分子共轭聚合物是理想的低维材料。1980 年前后, 低维高聚物超导材料的制备和理论研究, 是当时物理学界和化学界研究的热点之一, 只是自 1986 年以来, 由于含稀土元素氧化物高温超导材料研究的兴起, 这方面的研究才渐渐被冷漠。随着对新型有机导电材料需求的增加, 这方面的研究又有重新兴起的迹象。

高分子共轭聚合物过去一般都是当作绝缘材料来使用, 但是近年来发现, 很多共轭高聚物通过掺杂(受主杂质或施主杂质), 可以使电导率提高几个到十几个数量级, 特别是聚乙炔 (polyacetylene)。根据最近资料, 它掺杂后的直流电导率可达 $1.5 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[2]。这已经达到了铜的水平。这样就为共聚物的应用显示了光明的前景。人们纷纷猜测, 可否利用共聚物来代替日益枯竭的金属资源, 如作为输电电缆或印刷电路板等。问题是目前正在开发中的导电高分子材料大都像聚乙炔那样, 环境稳定性较差, 脆性大, 加工性欠佳, 因此很难说这就充分发挥

了高分子材料的特点。解决上述问题以达到能实用的目的, 是今后主要的研究方向之一。

共轭体系是含有多个非定域的多重键且可具有几种结构的分子和自由基的总称。对于高分子化合物来说, 如果每个分子是共轭的, 由这样的分子组成的体系称作共轭聚合物。在聚合物中, 存在很多的自由度, 相互作用很复杂, 相互作用还与涨落和非线性现象相交联, 使得对这类物质的完整的描述几乎不可能。如果只考虑该体系的掺杂、电导和低能长波激发(如光激发), 那么我们可以构造一个简单的有效模型, 通常只考虑链基(即 C 原子链), 因为侧基团不易被激发。把每个碳原子上的四个价电子分成两类, 即 σ 电子和 π 电子。因为在每个碳原子的四个价电子中, 有三个是共平面结构, 相邻两碳原子间的这类电子相互交联, 组成 σ 键, 通常用弹性常数的大小来描述其键合的程度; 另一个电子的轨道垂直于该平面, 通常称为 π 电子。 π 键的轨道交叠比 σ 键要小, 各个 π 电子并不束缚在某个特定的格点上, 而是在分子间延展, 显示非定域的倾向。 σ 电子的能带位于 π 电子能带下面几个电子伏特处, 要激发 σ 电子一般需要 $6 \sim 8 \text{ eV}$ 的能量, 而 π 电子容易被激发, 加上 π 电子和 σ 电子之间的相互作用很少, 因此在预测高聚物的物理、化学特性时, 常常只