

- [4] M. Taya and R. J. A senault., *Metal Matrix Composites*, Pergamon, Oxford, (1989), 63.
- [5] K. Suganuma, *J. Japan Socieity of Comp. Mater.*, 17-3(1991), 97.
- [6] B. L. Zhou., In Proc. Intern. Symp. Fine Ceramics, Arita, Japan, (1992), 99.
- [7] Q. Y. Zeng, S. H. Li and B. L. Zhou., In Proc. Pacific Rim Intern. Conf. Mater., Hangzhou, China, (1992), 943.
- [8] Y. C. Fung., *Biomechanics*, Science Press, Beijing, (1983), 246.
- [9] A. H. Westing, *Botanical Review*, 34(1968), 51.
- [10] J T. Gerard, *Life Science*, MacMillan Publishing Co., New York, (1978), 313.
- [11] *J. Japan Soc. Comp. Mater.*, 13-6(1987), 252; 14-1(1988), 14; 14-2(1988), 49; 14-3(1988), 91; 11-3(1985), 108.
- [12] S. H. Li, Q. Y. Zeng and B. L. Zhou., *Advanced Structural Materials*, ed. Y. F. Han., Elsevier Sci. Publ. B. V., Amsterdam, (1991), 87.
- [13] H. J. Cao, *Botany*, Beijing Publ. House of Chinese Forestry, (1978), 98.
- [14] N. N. Wai, H. Nanko and K. Marakami, *Wood Sci Technol.*, 19(1985), 211.
- [15] X. B. Tian, *Master Degree Thesis of Inst. Met. Res., Acad. Sinica*, (1992).
- [16] S. Y. Fu, B. L. Zhou and C. W. Lung., *Smart Mater. Struct.*, 4(1992), 180.
- [17] J. L. Helfet and B. L. Harris., *Mater. Sci.*, 7(1972), 494.
- [18] G. A. Cooper, *ibid.*, 5 (1970), 645.

## 有机及高分子薄膜电致发光<sup>1)</sup>

张志林 蒋雪茵

(上海科学技术大学材料科学系, 上海 201800)

**摘要** 有机薄膜电致发光,因其具有低压直流驱动、高亮度、高效率、多色、能制成大面积等优点,有可能制成彩色平板显示,成为当前研究的热点。本文介绍了有机及高分子电致发光发展的历史、器件结构、发光原理和它的未来。

**关键词** 薄膜电致发光,有机薄膜,高分子薄膜,发光

**Abstract** Organic and polymer thin film electroluminescence has attracted much interest because of its possible applications in large-area, full color, high luminance displays which can be driven with low dc voltage. The basic principles of these materials and devices are reviewed and future prospects discussed.

**Key words** electroluminescence, organic thin film, polymer thin film, diode

“秀才不出门,便知天下事”如果说在三十年前这还仅是梦想的话,而在信息时代的今天,这几乎成了现实。每天打开电视,就会看到那五彩缤纷的世界,巴塞罗那奥运会的辉煌,波黑战火的纷飞,小小银屏,将世界尽收眼底。不仅如此,在实验室,在家中,计算机成了你最好的助手,终端显示器帮你计算帮你理财。60年代的黑白电视没有使人们满足。人们期待着彩色图象来表现多彩的世界。当彩色电视相当普及之时,人们仍不满意:难道不能用更简单的结构取代体积庞大的真空显象管。这样,平板显

示在人们的需求中应运而生。多年来,薄膜电致发光,等离子体显示,液晶显示作为平板显示而相互竞争。近年来,液晶显示虽然已有独占鳌头之势,但它是被动式光源,视角小,反应速度慢,而且工艺复杂,仍不尽人意。人们仍然期望着能有一种制造工艺简单、价格便宜的平板显示器。80年代末发展起来的有机薄膜电致发光器件,正是低压直流驱动、易于制成大屏幕、且具有全色的器件,在实现彩色平板显示方

1) 1994年9月29日收到初稿,1994年11月28日收到修改稿。

面显示了强大的生命力。因此引起了世界科技界极大的关注，最近几年在此方面的研究方兴未艾。

## 1 有机及高分子薄膜电致发光发展的历史

虽然有机电致发光是在 80 年代末以后才蓬勃发展起来的，而有机电致发光的研究却是早在 1963 年就开始。但开始使用单晶蒽得到的器件需 100V 以上的电压驱动，且效率极低。后经改进成蒽薄膜，驱动电压仍需 30V，最大效率仅 0.05%，因此有机电致发光一直没有引起人们的注意。1987 年柯达公司的 Tang<sup>[1]</sup> 应用具有光电性质的芳香二元胺 (diamine) 及八羟基喹啉铝 ( $\text{Alq}_3$ ) 制成了低压、高效、高亮度的薄膜电致发光器件，驱动电压仅 10V，效率 1.5Lm/W。而亮度高达 1000 多尼特 (一般电视屏最高亮度 80 尼特)，这一突破性的进展激起了各国学者的极大关注。1989 年 Tang<sup>[2]</sup> 又发表了在八羟基喹啉铝中掺杂染料可实现不同的颜色。日本九州大学安达等<sup>[3]</sup> 则利用电子传导层-发光层-空穴传导层三层结构的器件得到好的发光。但有机发光的低寿命，却是一个使科学家头痛的问题。

1990 年英国剑桥的 Burroughes<sup>[4]</sup> 发现导电高分子材料聚对苯乙炔 (PPV) 具有良好的电致发光性能。用 PPV 薄膜制成的发光器件在 14V 左右电压驱动下即可发黄绿光，这一新进展使得有机发光进展到新的阶段。美国 UNIX 公司的研究人员采用化学修饰后的 PPV 材料，制成可弯曲的发光二极管，在 2—3V 下即可发光。这样人们的注意力又由小分子量的有机材料转向高分子聚合物。如今这方面的研究相当活跃。在兰色方面的研究上，日本大阪大学的大森等<sup>[5]</sup> 利用聚烷基蒽，出光兴产的细川<sup>[6]</sup> 利用聚碳酸酯实现了兰色发光，但亮度不高。我们利用聚乙烯基吡唑 PVCz 及 BBOT 也得到了兰色发光，其亮度可达  $1700\text{cd}/\text{m}^2$ <sup>[7]</sup>。可以说在无机电致发光中的最大难题兰光上，在

有机及高分子中都已实现。目前有机及高分子电致发光的研究由亮度颜色的竞争渐渐过渡到寿命的竞争，每年都有文章谈及其稳定性等。如果稳定性有所突破，有机及高分子电致发光将前途无量。

## 2 有机及高分子薄膜电致发光的器件和材料

有机及高分子电致发光一般的结构如图 1 所示：它是在经仔细清洗的透明导电玻璃 (ITO) 上用真空蒸发的方法(真空度在  $10^{-2}$ — $10^{-3}\text{Pa}$ ) 或用甩胶的方法制备一层 70nm 左右的空穴传导层，(如 diamine)，然后再用真空蒸发的方法作一层厚度约 70nm 具有发光性质的电子传导层(如  $\text{Alq}_3$ )，最后用双源蒸发的方法制备 Mg-Ag 合金的金属电极。当 ITO 接正，金属电极接负，施加 10V 左右电压时，就可由透明电极 ITO 一侧观察到发光。图 2 是器件的电流-电压及亮度电压关系。可以看出它具有非线性特征，很类似无机发光二极管。有些器件制成三层器件将发光层夹在电子传导层和空穴传导层之间，这样发光集中在发光薄层中，从而提高发光的效率。

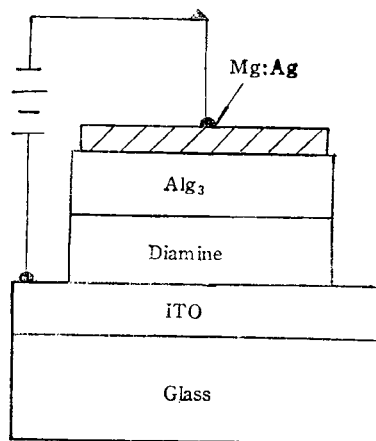


图 1 有机及高分子薄膜电致发光器件结构图

作为发光层的材料很多，主要使用的有两类。八羟基喹啉铝  $\text{Alq}_3$  及共轭高分子 PPV。 $\text{Alq}_3$  是 Tang 首先使用的，实际上是 Al 的螯

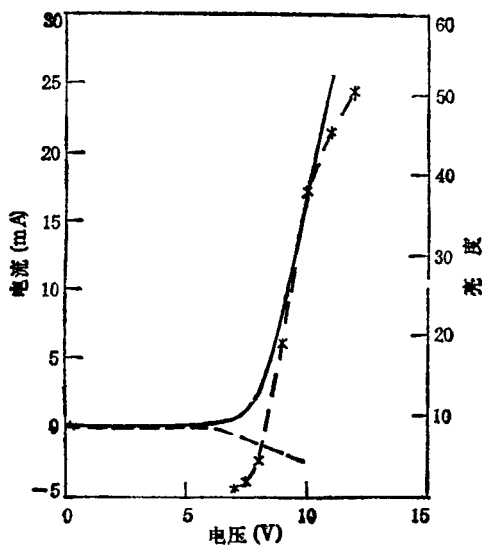


图2 典型的电流-电压及亮度电压关系  
I-V positive 为正向电压时的 I-V 曲线;  
I-V negative 为负向电压时的 I-V 曲线;  
B-V 为亮度电压曲线,相对于右边纵轴

合物,它使得八羟基喹啉更稳定,  $\text{Alq}_3$  能发出黄绿色的光。在  $\text{Alq}_3$  掺入不同的染料能改变发光的颜色。安达等将稠环化合物葱、六苯异苯、芘等作为掺杂剂,  $\text{Alq}_3$  作为基质可得红绿光。Tang 指出使用香豆素 540(C540), DCM1 及 DCH2 掺入  $\text{Alq}_3$  可得到不同颜色的发光。另外一个材料是英国剑桥使用的聚对苯乙炔 (PPV), 这种材料能带比较窄, 发出绿色的光。以上这些材料没有得到蓝光。聚烷基蒽、聚碳酸酯, 及我们报道的芘掺杂的 PVCz 及 BBOT 制成的器件, 实现了蓝光。

作为空穴传导材料主要是芳香族的 diamine, 这种材料广泛用于电光显影。它具有较宽的能带, 空穴迁移率为  $10^{-4}\text{cm}^2/\text{Vs}$ , 和无机相比, 这个迁移率是相当小的, 另外常用的空穴传导材料还有二元胺的衍生物 TPD。用于电子传导性的主要有安达等报道的恶唑衍生物 PBD。图3中示出了上述部分发光及电子、空穴材料的分子结构。

至于两个电极所用的材料, 对注入空穴的电极一般使用高功函数材料: 如 ITO, p 型 Si 等, 而注入电子的电极应使用低功函数的金

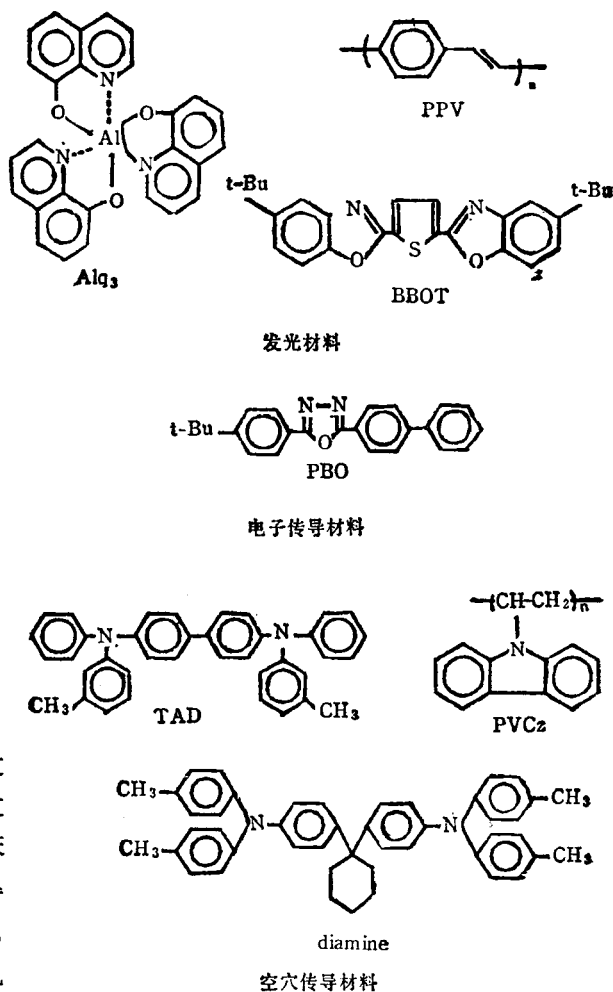


图3 一些有机及高分子发光材料及空穴传导和电子传导材料的分子结构图

属 Mg-Ag 合金, Ca 金属, n 型 Si 等。

### 3 有机及高分子的发光及半导体性质

许多有机高分子材料都具有良好的光致发光性能, 而好的电致发光材料除了具有好的光致发光性能, 还必须具有半导体性质(载流子迁移、注入), 在谈及有机及高分子的电致发光前, 首先介绍其光致发光机理及半导体性质。

#### 3.1 有机及高分子的光致发光

有机与无机材料有较大的区别, 无机材料是原子间以离子键或共价键联系在一起, 称之为“原子晶体”。而有机材料却是由碳氢键将原子紧密地结合成“分子”, 分子间却以微弱的范

德瓦力联系在一起,因而有机材料的性质通常具有分子性质,常称为“分子固体”其发光过程是和分子的激发态相联系。

有机及高分子的碳原子间有饱和键和不饱和键。饱和键一般为  $SP^3$  杂化,即四个电子是等效的,位于四面体角上,它与其他原子的电子形成共价键,如乙烷  $H_3C-CH_3$ ,其 C 原子之间的键为  $\sigma$  键,该键束缚能大,可达  $6.3eV$ ,不易被激发发光。不饱和键中则有二重和三重的不饱和键,如乙烯  $H_2C=CH_2$  和乙炔  $HC\equiv CH$ ,二重的不饱和键中一个为  $\sigma$  键另一个为  $\pi$  键。 $\pi$  键的电子云在乙烯分子平面的上、下方,它与另一  $\pi$  键的电子云交叠小,束缚能小仅  $3.98eV$ ,易于激发而产生发光。对三重不饱和键则一个为  $\sigma$  键,两个为  $\pi$  键。正是  $\pi$  电子的激发产生了发光。特别是双键分子,如多烯,芳香族都有良好的发光。

由于  $\pi$  电子系统都具有偶数个电子,基态时,电子自旋相反,其自旋量子数为零,因而  $\pi$  电子系统的基态都是单重态。如果  $\pi$  电子受到激发并没有改变自旋,这样的激发态仍是单态,然而,如果激发的电子经历了自旋的反转,这样的激发态是三重态,即在磁场的作用下可分裂成三个能级。三重态一般都在相应的单重态的能级之下,单态和三重态间电子跃迁是禁戒的。

图 4 显示了  $\pi$  电子的能级及吸收和发光过程。图中  $S_0, S_1, S_2, S_3$  代表单态,  $T_1, T_2, T_3$  代表三重态。向上的实线箭头代表光吸收和激发,向下的实线箭头代表复合和发光,波纹线代表多声子无辐射跃迁,虚线箭头代表单态和三重态系统间的无辐射跃迁。吸收主要发生在基态  $S_0$  与其它单态  $S_1, S_2$  之间,  $S_3$  的能量与  $\sigma$  键的能级接近故不讨论。激发到  $S_2$  的电子由于激发态之间无辐射跃迁,很快弛豫到单态的最低激发态  $S_1$ ,然后由  $S_1$  跃迁到基态  $S_0$  产生发光,其弛豫时间一般在  $10^{-9}$  秒,这种快速的发光称为荧光。在单态和三重态之间电子跃迁是禁戒的,但由于  $S_2$  到  $T_3, T_2$  的能量较小,其多声子无辐射跃迁几率很大,故仍有一定的系

统间的无辐射跃迁使  $S_2$  上的电子转移到三重态  $T_3$  或  $T_2$  并由多声子无辐射跃迁很快弛豫到三重态的最低激发态  $T_1$ ,由于三重态  $T_1$  到单重态  $S_0$  的跃迁是禁戒的,故它跃迁到基态  $S_0$  的几率很小,这导致该发光的余辉时间很长一般为毫秒乃至数秒的数量级,由此而产生的长余辉发光称为磷光。

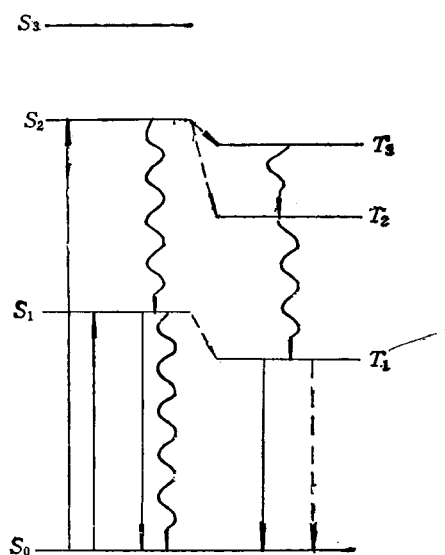


图 4 有机分子的能级及发光过程

### 3.2 有机及高分子的半导体性质

如前面所述,在有机及高分子化合物中碳原子之间,除有杂化轨道形成的  $\sigma$  键之外,还有未杂化轨道形成的  $\pi$  轨道,  $\pi$  轨道和邻近的分子的  $\pi$  轨道有一定的交叠,但交叠积分很小,因而不具有无机晶态半导体那样明确的能带结构,而更接近于无定形半导体,存在着大量的定域能级。这样即使处于导带的电子,在迁移时,也频频地被这种定域能级所俘获或释放,使迁移率大大降低。虽然能带图象不很明确,但如考虑跳跃机制,也可以使用能带。有机和高分子中,由于载流子的迁移是电子由一个分子越过小的势垒而跳到另一个分子上 (hopping)。因而载流子迁移率比无机材料中载流子的迁移率要小几个数量级,而且迁移率随温度变化。如空穴传导材料 daimine 的空穴迁移率也只有  $10^{-4}cm^2/Vs$ ,而无机材料的载流子迁移率一般为  $10-10^3cm^2/Vs$ ,通常在无机半导体中使

用的霍尔系数方法测定迁移率在有机中是不适用的。有机及高分子材料中迁移率的测量一般使用飞行时间法和表面电荷衰减法，通过测定其载流子渡越时间来确定迁移率。

当有机及高分子与金属接触时可形成势垒，势垒的高度取决于有机材料和金属电极功函数的差，载流子可穿过势垒由金属电极流入。采用不同功函数的电极可控制接触势垒的高度，进而控制载流子的注入。

在有机及高分子材料中一个很有趣的现象是当不同的有机或高分子材料形成界面时，由于表面化学键和体内化学键没有什么不同，因而在界面上几乎没有表面态。不会出现无机材料中那样的，由于“晶格失配”造成大量表面态而使异质结“失效”的现象。这正是由于有机材料是分子固体，其主要性质取决于分子结构的结果。这样可很方便地制作有机及高分子异质结及多层结构，因而利用不同功函数的有机材料制造超薄层量子阱具有很大优势，大阪大学的大森等<sup>[9]</sup>用  $Alq_3$  和 diamine 制成的多层中观察到光谱的窄化。

激子在有机及高分子材料中占有重要地位。当材料受到某种激发时，例如光照或载流子注入都可产生激发。在蒽晶体的两面做上电极，可由两个电极分别注入电子和空穴，两种载流子在体内相遇生成激子。在有机及高分子材料中由于激子被空间尺寸所限，束缚能较大。例如 PPV 高分子，激子束缚能达 100—200meV 因而在室温下激子仍是稳定的，人们可观察到激子的发光。而在无机材料中，由于载流子的公有化一般的激子束缚能较小，仅几十 meV。激子只有在低温甚至极低温度下才能存在。而激子的发光效率是比较高的，这也是有机材料往往有高的发光效率的原因。近年来无机中纳米结构的研究表明，随着粒子尺寸的减小，激子的束缚能增大，因而在无机中可望在纳米材料中得到室温下稳定的激子发光，从而提高发光效率。

### 3.3 有机及高分子的电致发光机理

在叙述了有机及高分子的半导体性质后，

我们不难看出只有那些具有半导体性质的宽禁带的有机及高分子材料才能应用于电致发光，一般认为有机电致发光的机理是当施加电压时，电子和空穴在相反电极上注入，电子和空穴相对迁移，在薄膜的某一区域内相遇而成为激子，激子复合后发出光来。器件的原理可以用 PPV/PBD 结构为例给出了说明。如图 5 所示，电子传输材料 PBD 有能隙约 3.5eV，它的价带远远低于 PPV 的价带，空穴由 ITO 跨过 ITO/PPV 的势垒而注入到 PPV 中，但不能超过 PPV/PBD 界面，而积累在其界面上形成了空间电荷，电子由负极注入，当电子穿过 PBD 层时在 PPV/PBD 界面处与积累在界面的空穴形成激子，激子复合产生发光。电致发光的光谱和光致发光的光谱完全相同，表明电子和空穴所产生的激子和光产生的激子是相同的。

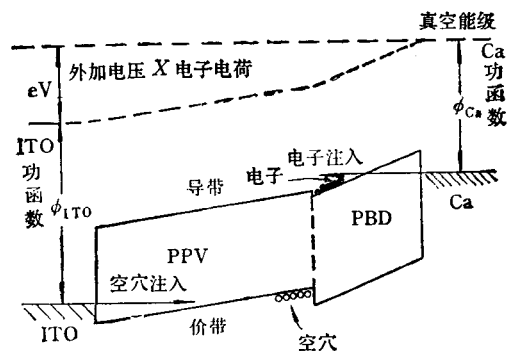


图 5 由 PPV 和 PBD 组成的电致发光器件的能带结构图

Tang 将染料薄层加在有机发光层  $Alq_3$  的不同位置，光谱为  $Alq_3$  的光谱与染料发光的和，由于染料位置不同，发光强度不同，总的光谱有所不同，Tang 按激子理论对光谱进行了计算，与实验符合很好，这说明了电致发光是由载流子所形成的激子产生的。

电致发光的效率是一个重要参数，为了提高效率，首先是要选择具有高量子效率的有机或高分子材料，而这完全可由光致发光的研究来完成。另外，在电致发光中，两种载流子需要从两个电极以高的注入比及同样的速率注入，以保证相反符号的载流子能有效地在体内（远离电极的地方）结合，而对于宽带的有机及高分

子材料,实现电子和空穴在两边具有相等的注入速率不是一件简单的事,因为很难同时使低功函数电极及高功函数电极与导带和价带相匹配,因此电极的制作是相当重要的,一般利用电极和有机界面的势垒来控制载流子的注入。

#### 4 有机及高分子薄膜电致发光展望及存在的问题

有机及高分子薄膜电致发光具有低电压、高亮度、高效率,制作工艺简单等优点,可制成大面积显示屏,因而它成为平板显示的重要候选者而受到广泛重视。目前研究进展来看,应该说亮度、效率和全色性上都超过了无机电致发光。现在唯一最大的问题就是寿命不够,当前,很多科学家把研究的重点转移到改进稳定性上并已取得重要进展。在最近(1994年10月)1994国际电致发光会议上,美国柯达公司的C. W. Tang<sup>[9]</sup>报告已得到高亮度、高效率、高稳定性的有机薄膜器件,对于稳定性,他坚定地说“no problem”。英国剑桥的J. H. Burroughes<sup>[10]</sup>小组也宣布得到具有很好稳定性的polymer。看来,稳定性的解决将是指日可待的

事情,一旦稳定性得到解决,有机及高分子薄膜电致发光将前程无量。

目前,有机及高分子电致发光薄膜正象当年的液晶,尽管尚有一些困难,但由于它的明显优势及大量的科研投入,这些问题迟早能得到解决。

#### 参 考 文 献

- [1] C. W. Tang and S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**(1987), 913.
- [2] C. W. Tang, S. A. Van Slyke and C. H. Chen, *J. Appl. Phys.*, **65**(1989), 3610.
- [3] C. Adachi, T. Tsutsui and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **55**(1989), 1489.
- [4] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, et al., *Nature*, **347**(1990), 539.
- [5] Y. Ohmori, M. Uchida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(1991), L1945.
- [6] C. Hosokawa, N. Kawasaki, S. Sakamoto et al., *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1991), 2500.
- [7] Z. L. Zhang, X. Y. Jiang, Xu. Shaohong et al., *Chines. Phys. Lett.*, to be published.
- [8] Y. Ohmori, A. Fuji, M. Uchida et al., *Appl. Phys. Lett.*, **63**(1993), 1871.
- [9] C. W. Tang, Digest of 1994 International Workshop on Electroluminescence, Beijing, China, Oct. 10—12, 1994, 33
- [10] D. D. C. Bradley, Digest of 1994 International Workshop on Electroluminescence, Beijing, China, Oct. 10—12, 1994, 29.

## 无机介孔固体制备及其在纳米科技中的应用<sup>1)</sup>

邹炳锁 解思深

(中国科学院物理研究所,北京 100080)

**摘要** 由于量子限域和介电限域效应,固体纳米结构具有显著异于体相的量子特性,无机介孔固体作为周期性纳米结构的载体近年来备受注目。本文综述了无机介孔固体的制备、表征、及其在纳米微结构设计中的应用,对最近的进展包括其在光子学、光电子学领域的材料设计、功能和应用进行了系统的分析。

**关键词** 无机介孔固体,最新进展,光子学新材料

1) 1994年8月1日收到初稿,1995年4月10日收到修改稿。