

有关研究工作亦有报道。

在自修复机敏材料方面,在国内已有研究室仿照生物体机制,在材料构件中埋置装有“愈合剂”的纤维作为通道来实现物质和能量的供给。当基体开裂时,纤维破裂,愈合剂从中流出可与基体材料反应实现愈合。所用基体材料为有机玻璃、水泥、聚乙烯等;愈合剂有赛璐珞、香蕉水、丙酮及其他高分子粘合剂,作为通道的纤维有塑料管或玻璃管。这样使构件赋有智慧,使桥梁和公路能自行修复裂痕。

总之,机敏材料的内容除本文所介绍的光纤、压电材料、形状记忆合金,电流变体外,还有磁致伸缩材料、电色材料、手性材料、可调介电材料、传导聚合物等。随着国内外科技工作者的努力,相信能使用的机敏材料将愈来愈丰富,相信在下个世纪必将有新的面貌出现,并对世界各国的经济产生促进作用。

### 3 结束语

机敏结构与材料是近年来新发展起来的一种新型智能材料构件,它具有自我诊断和自我适应等多种智能功能。其中,材料科学、物理学、电子技术、信息处理、光纤传感器、传感材料、高分子材料以至生物材料,加上计算机的飞速发展和近年来发展的人工神经网络技术,为探测、评估、控制的智能化功能形成了机敏材料的整体技术内容。我国为适应这一高新技术领域的研究热点,国家自然科学基金委员会材料与工程学部决定成立“无机智能材料”项目集团管理体系,并已举行了多次学术会议,取得了相应的成果,积极推动机敏材料研究工作取得进展。我们相信这项新材料、新理论、新方法、新技术必将在 21 世纪发出又一璀璨的光芒。

(下转第 298 页)

## 高分子电致发光材料

施晓晖 陈靖民 杨玉良

(复旦大学高分子科学系,上海 200433)

**摘要** 综述了高分子电致发光材料的最新研究进展,着重对增宽材料的发光光谱区间与提高量子效率这两个主要的研究方向作了较深入的探讨。

**关键词** 电致发光,高分子材料,功能材料,共轭高分子

虽然,有机半导体的电致发光现象早就被人们所熟知[1,2],而近 20 多年的实际应用采用的是无机材料,如 Si, Ge, As, P 等。这类材料制成的器件有坚固、寿命长、效率高等优点,同时也存在成本高、难加工、发光频率很难改变、蓝光材料更难获得等问题。而现代应用不仅要求器件有高亮度、低功耗,而且更注重材料的多色化、多功能显示和表面安装方便等特点,因此无机材料的局限性就更加明显。人们早就发现有机小分子的光致发光效率很高,便致力

于寻找新型电致发光材料,但有机小分子的电致发光材料稳定性差,影响器件寿命。1990年,英国剑桥大学的 Burroughes 及同事[3]提出,从共轭高分子材料中作些尝试。他们认为在分子材料中电子激发是非线性的,共轭链上电子与空穴的注入能形成自定域的激发态,可以有效地发生辐射衰变而电致发光。其次,高分子材料可得较高的纯度,有效地防止因缺陷而产生的无辐射衰减过程。目前,从事这方面工作的化学家们已得到了能辐射黄绿、橙红、蓝色

光的电致发光高分子材料。

## 1 电致发光器件(LED, light emitting diode) 与发光机理

电致发光器件主要由电子注入极、发光层、空穴注入极三部分构成(图1)。电子注入极,即为LED器件的阴极,一般用功函较低的材料,如Ca, Mg等,提供多数载流子电子。发光层是由具有电致发光特性的半导体材料组成,如无机材料Ge, In, P等,有机小分子8-羟基喹啉铝[Alq<sub>3</sub>, tris(8-quinolinolato) aluminum(III)]或高分子材料。空穴注入极,即LED器件的阳极,一般用高功函材料,如ITO(indium-tin-oxide),提供少数载流子空穴。整个器件需附着在基质材料上(一般是玻璃)。为了工艺过程的方便,常常先将ITO沉积在玻璃基质上,做成导电玻璃。由于高分子电致发光材料具有较好的韧性,基质材料亦可选柔性的涤纶薄膜而制成可任意弯曲的LED器件。

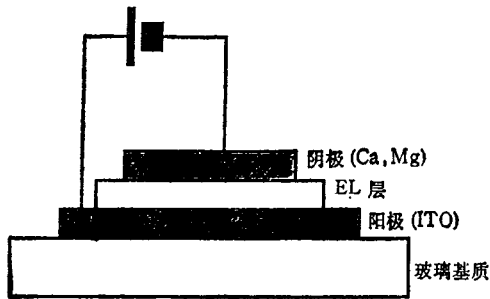


图1 LED器件的构造

LED器件具有一般半导体二极管的电学性质。当加上正向偏置电压时,其能级如图2所示。一般认为电致发光机理是在一定电场条件下,少数载流子与多数载流子复合而生成激子,激子经辐射衰减,通过导带与禁带间的跃迁,发出光子而发光。对于共轭高分子材料,它的共轭 $\pi$ 与 $\pi^*$ 轨道分别是最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO),其分别对应于高分子材料的导带与禁带。这类材料在一定电场作用下,载流子电子与空穴分别

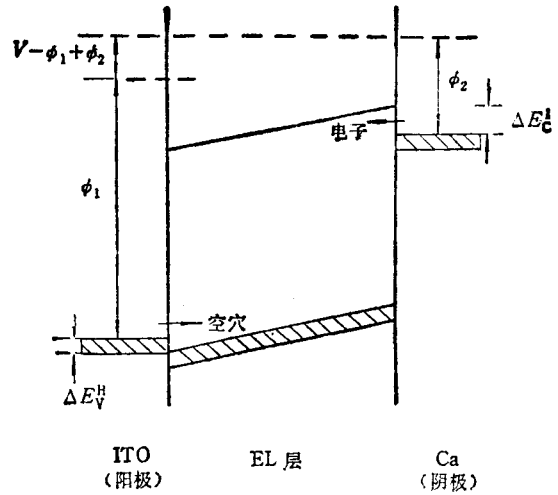


图2 加正向偏置电压 $V$ 时LED能级示意图<sup>[3]</sup>

$\phi_1, \phi_2$  分别是阳极和阴极的功函;  
 $\Delta E_V^H$  是阳极功函与发光层价带间的能级差;  
 $\Delta E_C^L$  是阴极功函与发光层导带间的能级差

由阴极与阳极注入,电子与空穴分别在导带与价带间传输,两者相遇复合经辐射衰变而发光,显然辐射光子能量便由价带与导带之间的能隙 $E_g$ 而决定。

优化LED特性通常主要从两方面考虑:一是增宽其发光光谱区间,另一方面是提高其量子效率。联系器件特性与发光机理,对高分子材料而言,能有效地控制这类材料的价带与导带间能隙 $E_g$ ,可以得到不同光谱区间的电致发光材料。量子效率的提高主要从两方面入手:一是从材料本身着手,即提高高分子材料的内量子效率;另一方面是从器件结构着手,改变电子与空穴注入到发光层的数量与速度,增加载流子辐射复合几率,以提高器件的量子效率(或外量子效率)。

## 2 高分子电致发光材料

1990年, Burroughes及其同事首次将聚对-(邻苯基)苯基二甲撑(PPV, poly(p-phenylene vinylene))制成LED器件后,高分子材料电致发光的研究成为非常活跃的领域。目前主要发现三种高分子材料体系有电致发光

表 1 高分子材料 LED 器件及特性

EL 层 聚合物 <sup>1)</sup>	器件结构特点	阈值电压	光谱区间	EL 器件量子效率	文献
I	器件 1 电子注入极: 基质玻璃上沉积 Al 或 AlMgSn 合金(7-15nm) EL 层: PPV 空穴注入极: ITO	14V	黄绿色 $\lambda_{max} = 551\text{nm}$	0.05%光子/电子	[3,4]
	器件 2 电子注入极: Ca(涂一层 Au 防止氧化) ECHB 层: PMMA:butylPBD (2:6) (300nm) <sup>2)</sup> EL 层: PPV 空穴注入极: ITO(350nm)	较高电压	同上	低电流密度区为 1.1% 光子/电子 高电流密度区为 0.8% 光子/电子	[5]
	器件 3 没有 ECHB 层,其它同器件 2	低于 6V (PPV 较厚 时为 6V)	同上	低电流密度区为 0.07% 光子/电子 高电流密度区为 0.1% 光子/电子	[5]
II	器件 1 电子注入极: Ca(100nm) EL 层: MEH-PPV(100-150nm) 空穴注入极: PANI-CAS(0.5 $\mu\text{m}$ ) 涂布 在 PET(100 $\mu\text{m}$ ) 基质上 <sup>3)</sup>	6V	黄-桔黄色 $\lambda_{max} = 591\text{nm}$	电压小于 1.8V 时,器件 1 的电流密度是 2 的 $10^3-10^4$ 倍	[6]
	器件 2 空穴注入极: ITO 涂布在玻璃基质上 其他同器件 1	6V	同上	电压大于 1.8V 时,两者 相近,量子效率 1%光子/ 电子	[6]
	器件 3 电子注入极: In 或 Ca EL 层: MEH-PPV(100-150nm) 空穴注入极: 以玻璃或以柔性高分子为 基质,涂布 ITO	4V	同上	将 In 极换成 Ca 作电子 注入极,量子效率提高 20 倍	[7]
III			发黄光		[8]
IV	电子注入极: Al EL 层: polymer(80nm) 空穴注入极: ITO		$\lambda_{max} = 508\text{nm}$	$2 \times 10^{-3}$ %光子/电子	[4]
V	EL 层: polymer(100nm) 电子注入极: Al 或 Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		相对于 PPV 有蓝移	0.3%光子/电子	[9]
VI	电子注入极: Ca EL 层: PPPV + PVK 混和物 <sup>4)</sup> 空穴注入极: ITO	32V	一定配比时,得 蓝光 (480- 495nm)	PPPV 与 PVK 比为 1:50 时,发光效率为 0.1%光子/电子	[10]
VII	引入空间位阻造成非平面结构,使共轭 链长度降低,发光区间蓝移。目前还未找 到合适的溶剂,使其溶解后涂布,制成 LED 器件		紫外光 365nm 激发后发出 452nm		[10]
VIII	电子注入极: Ca EL 层: polymer(30-80nm) 空穴注入极: ITO		蓝光 $\lambda_{max} = 370\text{nm}$		[11]
IX	电子注入极: Al EL 层: polymer 空穴注入极: ITO		蓝光 $\lambda_{max} = 505\text{nm}$		[10]
X	电子注入极: Al EL 层: PTh(200nm) 空穴注入极: ITO	15V			[12]
XI	电子注入极: Ca/In EL 层: P3OT(400-600nm) 空穴注入极: ITO	16V	红色-桔红色	$3 \times 10^{-3}$ 光子/电子	[13]

EL 层 聚合物 <sup>1)</sup>	器件结构特点	阈值电压	光谱区间	EL 器件量子效率	文献
XII	电子注入极: In EL 层: polymer 空穴注入极: ITO	5-10V 与 polymer 厚度有关	桔红色 608,610nm		[14]
XIII	电子注入极: Mg/In EL 层: polymer(100-200nm) 空穴注入极: ITO	10V	蓝光 470nm		[15]

1) EL 层聚合物的分子结构见图 3.

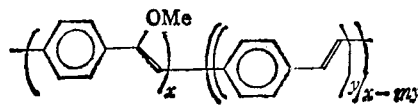
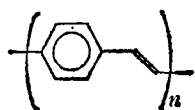
2) PMMA 是聚甲基丙烯酸甲酯 [poly (methyl methacrylate)].

butyPBD 是 2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑 [2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole].

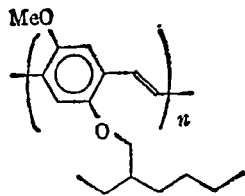
3) PANI 是聚苯胺 (polyaniline), CSA 是樟脑磺酸 (camphor-sulphonic acid), PET 是聚对苯二甲酸乙酯 [poly (ethylene terephthalate)].

4) PPPV 是聚对-(邻苯基)苯基二甲撑 [poly (p-phenylphenylene vinylene)], PVK 是聚(9-乙烯咔唑) [poly (9-vinylcarbazole)].

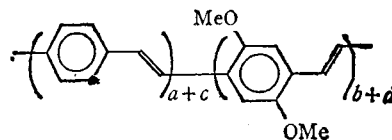
特性 PPV 体系、聚噻吩 (poly (thiophenes)) 们将迄今人们所研究的各类高分子电致发光材料列于表 1 与图 3 中。



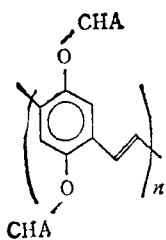
IV



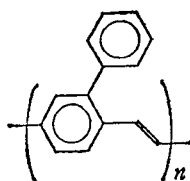
II



V

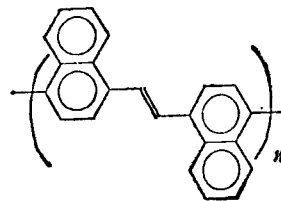


III



VI

(a)



VII

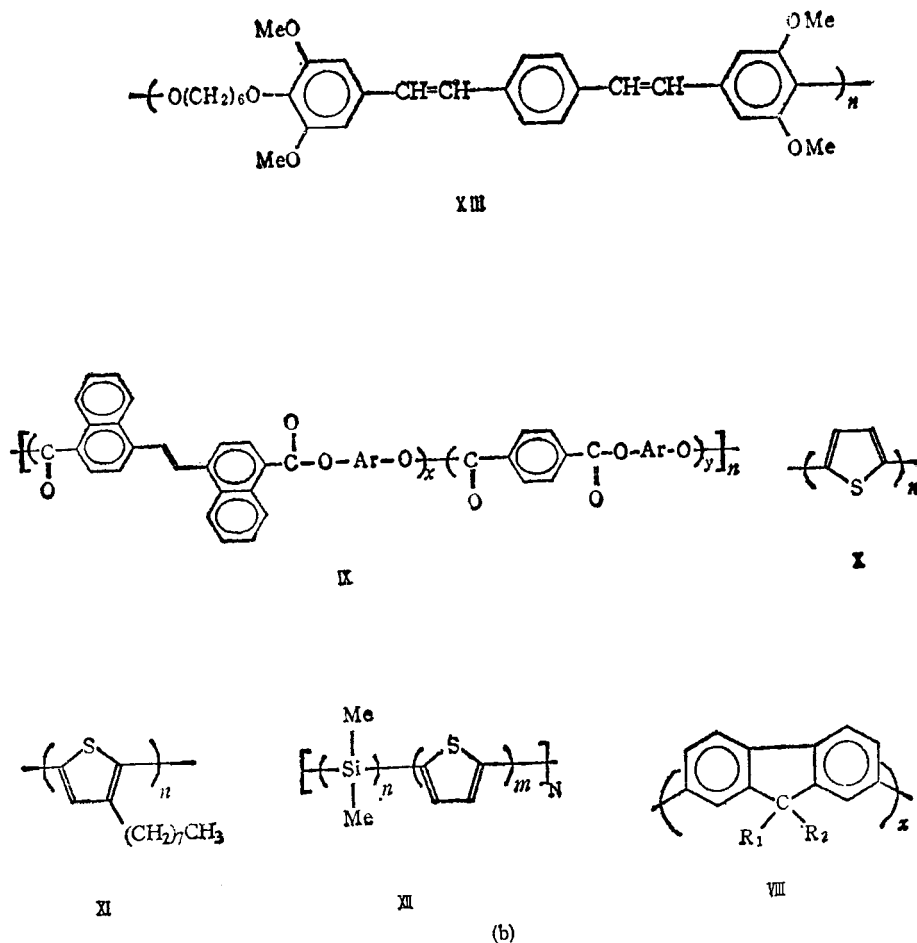


图3 EL层聚合物的分子结构

目前研究最多的便是 PPV 及其衍生物体系,一般按图 4 所示的途径合成。PPV 的前体(2)具有很好的溶解性,便于涂布,经真空加热 250℃ 处理,十几个小时后,便得高纯度的发光 PPV 层。

对高分子电致发光研究的一个重要方面是增宽发光光谱区间,即改变价带与导带之间的能隙  $E_g$ ,可以得到不同光谱区间的高分子材料。一般相应地引入不同能级结构的化学结构单元,控制高分子主链的有效共轭长度,以达到改变能带结构和  $E_g$  的目的。PPV 是发黄绿光的高分子电致发光材料,其峰值波长  $\lambda_{max} = 551\text{nm}$ 。当在 PPV 中引入非共轭段,形成共轭与非共轭的嵌段聚合物后,发光光谱区间发

生蓝移,得到峰值波长  $\lambda_{max} = 508\text{nm}$  的光。Z. Yang 等人<sup>[11]</sup>通过合成刚性与柔性段镶嵌的交替共聚物,有效地控制共轭长度,得到  $\lambda_{max}$  为 370nm 的蓝光材料。其刚性部分有类似于 PPV 共轭分子结构,对确定跃迁能级起决定作用;柔性部分一方面控制了共轭长度,另一方面决定了聚合物的溶解性,使该高分子材料易于成膜,从而大大简化了高分子 LED 的制作工艺。由此可见,控制主链的有效共轭长度,是寻找多色电致发光材料的主要途径。这方面的工作,特别是基础理论方面有待于进一步的深入。

高分子电致发光材料的另一研究方向是提高 LED 的量子效率,关键就在于让多数载流

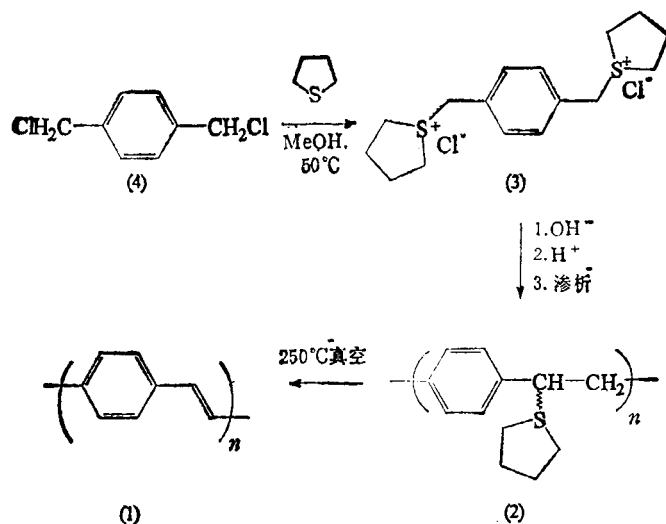


图4 PPV(1)的合成途径<sup>[1]</sup>

子能量大限度地限制在电致发光层中，这样激子的迁移受到限制，从而更有效地发生辐射衰变。首先可以从材料本身着手，进行化学修饰，提高发光的内量子效率。Burn及其同事<sup>[4]</sup>发现光激发的量子效率在较小的共轭片段中很高，但在PPV中随着主链共轭程度的增加，内量子效率会减小。可能是 $\pi$ 电子离域度较大的体系中，激子的迁移率也会增加，相应地有更多的猝灭中心出现，量子效率有所降低。所以他们指出：自定域的电荷激发很重要。例如，合成的无规共聚物在同一主链上有不同的 $\pi-\pi^*$ 能级间隙，有利于激子的截留与猝灭中心的减少。他们的观点亦得到实验的证实，当共聚物的两种单体配比适当时，可有效地提高量子效率，从PPV的0.01%量子效率提高至共聚物的0.3%。必须指出，对于发光机理的探讨目前还是很粗糙的，所以离通过对材料的分子设计来提高内量子效率还有很大一段距离。

其次，对于一个给定的高分子电致发光材料，通过改善器件工艺过程也可提高器件的量子效率。通过点接触，或形成Schottky能垒，或在半导体非均相界面形成导带与价带的补偿来增加正负电荷复合机会，形成更多激子，从而提高辐射衰变的几率。Brown小组<sup>[5]</sup>在电子注入极与EL (electro-luminescence) 层之间

导入一个电子-可导/空穴-受阻层 (ECHB, electron-conducting/hole-blocking), 使ECHB层价带的能量比相应的EL层低，而ECHB层电子亲合势比相应的EL层高。这样当空穴从发射极穿过EL层到达EL层与ECHB层界面时受阻，从而被截留在靠近ECHB界面的EL层中。同时，ECHB层形成了较高的电场，有利于电子注入与传输，提高了量子效率，其能级图如图5所示。实验测定发现在低电流密度区，有ECHB层的LED器件比无ECHB层器件的量子效率提高十倍；在高电流密度区，前者比后者提高八倍。实验中还发现，有ECHB层的LED器件，在低电流密度区的量子效率比高电流密度区高。作者认为在PPV与ECHB的界面处，空穴的聚集部分屏蔽了PPV的电场，阻止ECHB层电压降的增加，低电压时相对增加了电子注入效率，所以低电流密度时有较高的量子效率。而高压时量子效率有所降低，可能因为在ECHB层有隧道效应或热效应的存在。另有一种可能原因是：电压增加时，PPV与ECHB层空间电荷的密集，偶极子形成几率相对增大。偶极子可以转变成激子，发生辐射衰变而发光，亦可转变成极子，经无辐射过程而猝灭。高场时，形成极子的可能性增加，相应地量子效率有所降低。

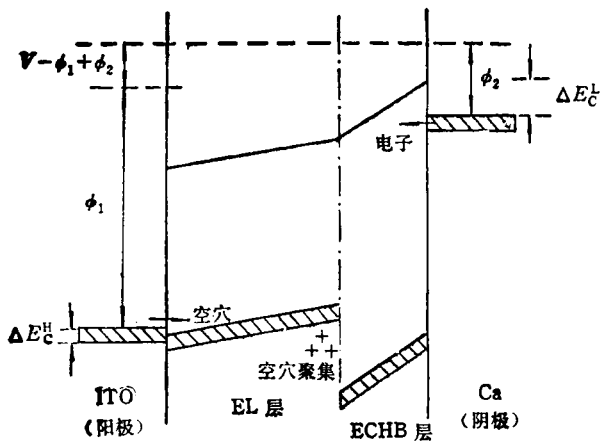


图5 有 ECHB 层时 LED 器件的能级图<sup>[7]</sup>

$\phi_1, \phi_2$  分别是阳极与阴极的功函;

$\Delta E_c^h$  是阳极功函与发光层价带间的能级差;

$\Delta E_c^l$  是阴极功函与 ECHB 层导带间的能级差

另外, 电子注入极对量子效率亦有很大影响。文献[7]中提及: 同类型的 LED 器件, 将电子注入极 In 换成 Ca 时, 量子效率可提高 20 倍, 达到 1% 光子/电子。总之, LED 的量子效率是由多种因素决定, 而作为化学工作者, 目标是搞清 LED 材料的分子机理, 运用高分子能带的分子工程学思想, 有效地进行分子设计与化学修饰, 并合成出综合性能优异的高分子 EL 材料。

### 3 展望

我们简要地介绍并讨论了高分子电致发光材料。高分子材料除了可作为发光层应用于 LED 器件中外, 还有其他方面的作用。例如, 空穴注入极的导电玻璃可换成以高分子材料 PET (poly (ethylene terephthalate)) 为基质, PANI (polyaniline) 为空穴注入材料时, 可以得到柔性 LED 器件。这种柔性 LED 器件弯曲 180° 时, 仍有良好的电致发光性能。此外,

(上接第 306 页)

- [4] H. Muramatsu, *Anal. Chim. Acta*, **257**(1986), 188.  
 [5] G. Kosslinger, Abstract of Biosensors, Singapor, Elsevier Scientific Publication Lit., (1990), 90.  
 [6] E. Roederer, *Anal. Chem.*, **55**(1983), 2333.

有机小分子 LED 器件不稳定, 目前普遍认为这是由于小分子易结晶, 若将这类小分子分散在 高分子基质中, 可破坏其结晶程度, 提高 LED 的功效。另外高分子材料还可以作为电子传输与空穴传输层的材料, 以提高 LED 的量子效率。但总的来说, 高分子材料是否最终能成为有效的 LED 器件的发光材料, 并广泛应用到实际生活中去, 尚取决于对这类材料上述两方面研究的深度与广度。一旦发光机理清楚, 并因此而可以有效地控制发光光谱, 最大限度地提高其发光效率, 那么这类材料的前景是不可估量的。

### 参 考 文 献

- [1] M. Pope, *J. Chem. Phys.*, **38**(1963), 2024.  
 [2] W. Helfrich, *Phys. Rev. Lett.*, **14**(1965), 229.  
 [3] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown et al., *Nature*, **347**(1990), 539.  
 [4] P. L. Bum, A. B. Holmes, A. Kraft et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1** (1990), 32.  
 [5] A. R. Brown, D. D. C. Bradley, J. H. Burroughes et al., *Appl. Phys. Lett.*, **61**-23 (1992), 2793.  
 [6] G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy et al., *Nature*, **357** (1992), 477.  
 [7] D. Braun, A. J. Heeger, *Thin Solid Films*, **216** (1992), 96.  
 [8] F. Wudl, S. Höger, C. Zhang et al., *Polymer Preprints*, **34**-1 (1993), 197.  
 [9] P. L. Bum, A. B. Holmes, A. Kraft et al., *Nature*, **356** (1992), 47.  
 [10] H. von Seggem, P. Schmidt-Winkel and C. Zhang et al., *Polymer Preprints*, **34**-2 (1993), 532.  
 [11] Z. Yang, I. Sokolik, F. E. Karasz, *Macromolecules*, **26**-5 (1993), 1188.  
 [12] T. Yamamoto, H. Wakayama, T. Fukuda et al., *J. Phys. Chem.*, **95**-22 (1992), 8677.  
 [13] D. Braun, G. Gustafsson, D. McBranch et al., *J. Appl. Phys.*, **72**-2 (1992), 564.  
 [14] Jan K. Herrema, J. Wildeman, R. H. Wieringa et al., *Polymer Preprints*, **34**-1 (1993), 282.  
 [15] Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**-11B (1991), L1941.

- [7] C. Newton, *Anal. Lett.*, **1099**(1988), 21.  
 [8] K. K. Kanazawa and J. G. Gordon, *Anal. Chim. Acta*, **175**(1985), 99.  
 [9] H. Muramatsu, E. Tamiya and I. Karube, *Anal. Chem.*, **60**(1980), 2142.