p - n 嵌段调节有机光电功能材料的能级

姜鸿基 万俊华 王洪宇 黄维*

(江苏省有机电子与平板显示重点实验室, 南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院, 南京 210003; 有机硅化学及材料技术教育部重点实验室, 杭州师范大学, 杭州 310012; 复旦大学先进材料研究院, 上海 200433.)

* 联系人, E-mail: wei-huang@njupt.edu.cn

摘要 有机电致发光技术在通讯、信息、显示和照明等许多领域显现出巨大的商业应用前景, 十几年来一直是光电信息领域的研究热点之一。相对于无机电致发光材料而言, 有机电致发光材料具有许多优点。在影响有机电致发光器件性能的各种因素中, 光电材料的能级扮演着非常重要的角色, 这是因为在电致发光二极管中, 不同层之间由于能级匹配而产生的势垒对整个器件的驱动电压、发光波长、效率以及寿命等性能都有明显影响, 因此研究有机光电功能材料能级的可控调节对推动整个有机电子学的发展具有非常重要的意义。以我们的工作为主, 从材料合成的角度介绍了近年来通过 p - n 嵌段方法调节有机光电功能材料能级的最新研究进展, 并对下一步需要研究的热点问题作了展望。

关键词 能级 调节 嵌段 光电材料 合成

进入 20 世纪以来, 信息显示技术作为人机联系和信息展示的窗口已被广泛应用在娱乐、工业和军事等各个方面, 信息显示产业已成为光电信息领域的一大支柱。在目前的平板显示器中, 20 世纪 80 年代开始得到广泛使用的液晶显示器(liquid crystal display, LCD)代表了显示器平板化的趋势。然而, LCD 的垄断地位正受到新的显示技术——有机电致发光二极管(organic light-emitting diodes, OLEDs)柔性显示技术的挑战。近年来由于工业界和学术界的大量投入, 有机电致发光技术已经取得了很大发展。

同 LCD 显示器相比, OLEDs 具有以下突出特点: (1) 全固化器件, 而以前大部分显示器件均为真空器件, LCD 也非全固态器件; (2) 自发光, 直流电压驱动 (10 V 左右); (3) 发光效率高, 功耗低; (4) 发光颜色丰富, 易实现彩色显示; (5) 工艺简单, 成本低; (6) 温度特性优异, 发光性能受温度影响小; (7) 可以实现软屏幕显示。有机电致发光二极管由于以上诸多优点, 有望成为新一代平板显示技术的核心部件, 业已成为有机电子学的研究热点。

在影响有机电致发光器件性能的各种因素中, 材料的能级扮演着非常重要的角色。电致发光二极管器件呈三明治结构, 不同层之间由于能级匹配而产生的势垒对器件的驱动电压、外量子效率、寿命以及发光波长等性能都会产生明显影响, 由此衍生出

了载流子传输/阻挡材料。为了改善材料的器件性能, 材料能级的可控调节必然是有效途径之一, 为此研究人员纷纷提出各种解决方案。黄维研究小组提出了 p - n 嵌段(p - n 双嵌段和 p - n 三嵌段)调节有机光电功能材料能级的新概念, 从不同角度对有机寡聚物和聚合物的能级进行调节。目前, p - n 嵌段结构已广泛应用于有机光电功能材料的设计与合成当中, p - n 嵌段结构的研究意义重大。本文以我们的工作为主, 针对近年来 p - n 嵌段有机光电功能材料的研究现状, 重点对 p - n 嵌段结构对有机光电功能材料能级的调节作了系统深入的探讨, 并对下一步需要研究的热点问题作了展望。

1 线性 p - n 嵌段聚合物调节有机光电功能材料的能级

如何实现电子和空穴在有机/聚合物电致发光材料中注入及传输的平衡是获得高效、稳定而低耗发光器件的关键, 而利用分子结构的化学修饰来实现载流子注入及传输的平衡对于简化器件结构、降低制作成本以及提高器件性能具有特别重要的意义。在各种化学修饰方法中, 合成线性共轭聚合物是常用方法之一。考虑到噻二唑单元是一个吸电子基团, 而噻吩是一个给电子基团, 如果在单个聚合物链上集成不同共轭长度的噻二唑和噻吩片段, 改变片段的共轭

2007-05-31 收稿, 2007-07-30 接受

国家杰出青年科学基金(批准号: 50428303), 国家自然科学基金纳米重点项目(批准号: 90406021), 江苏省高校自然科学基金基础研究面上项目(批准号: KJD150148)和南京邮电大学科研基金项目(批准号: NY206069)资助

长度以及二者之间的连接方式会引起聚合物主链电子云的转移,这必将改变所得材料的能级.在该思路的指导下,Huang研究小组^[4]合成了一系列 p - n 嵌段聚合物(图1),并对其光电性能进行了表征,结果验证了 p - n 嵌段分子设计思想的正确性:不仅可以调节材料的能级,还可以调节材料的发光波长.在此基础上,合成了一系列含不同取代基的噻吩-噁二唑共聚物^[2](图2),考察了不同取代基对所得聚合物电致发光性能的影响.结果表明,该材料 n 片段和噁二唑的性质相似,而 p 片段和噻吩的性质相似,整个聚合物兼具电子/空穴双极性传输能力.由此实现了对器件中电子/空穴对复合地点的有效调控,开辟了一条调节材料的发光波长、色纯度以及其他器件性能的捷径.在该理念的指导下,Huang研究小组^[3~5]又合成

图1 <https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2007-52-22-2581>

了含苯醚的噻吩-噁二唑类聚合物(图3~5),改变图3中聚合物 p 段噻吩链的长度,可使聚合物薄膜的发光波长依次为489,530和579 nm,从而得到蓝光、绿光和橙光.

在噻吩-噁二唑体系基础上,Huang研究小组^[6]将该分子设计理念推广到其他分子体系,合成了含呋

图2

图3

图4

图5

唑-噻二唑的聚合物(图 6), 发现在不同电化学条件下, 整个聚合物表现出单电子氧化和多电子还原行为, 说明实现了对聚合物电子云走向的调节; 还设计了噻吩的交替共聚物, 发现由于噻吩环被其他芳环(主要是苯环)隔断, 聚合物的发光效率得到显著提高. 并分别考察了几个噻吩基聚合物, 其固态薄膜的光致发光效率最高可达 30%, 而电致发光性能也得到明显改善(图 7)^[7]. 除基团取代外, Huang 研究小组^[8]也通过苯环的 1, 4 或者 1, 3 位取代设计合成了 *p-n* 嵌段聚合物(图 8), 考察了主链走向对其综合光电性能的影响, 聚合物 POTOMBO, POTTOMBO 以及 POTTOMBO 的最低未占有轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)和最高占有轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)能级分别为 $-2.98/-6.00$, $-2.90/-5.74$ 和 $-2.92/-5.43$ eV, 取代位置对聚

合物的能级、发光波长、双极性传输能力以及热稳定性都有明显影响, 由此丰富了 *p-n* 嵌段的分子设计思想.

除了噻吩-噻二唑苯环体系外, Huang 研究小组^[9]还将 *p-n* 嵌段的分子设计思想推广到聚对苯乙烯撑 (PPV) 体系. 他们首先研究了含吡啶 PPV 体系能级调节的可行性(图 9). 聚合物 PBPvV, BPy-MEH-PPV 以及 MEH-PPV 的 LUMO 和 HOMO 能级分别是 $-2.79/-5.67$, $-2.81/-5.18$ 和 $-2.71/-4.99$ eV, 发现不仅可以通过基团替代调节聚合物的能级, 还可以通过对 *n* 型吡啶进

图 6

图 7

R = Alkyl (PRTOMBO)

R = Alkyl, $m = 1, 2, 3$ (PmTOMBO)

图 8

BPy-MEH-PPV

PBPvV

MEH-PPV

图 9

行质子化来调节材料的发光波长和能级。他们进而研究了含氰基和烷氧基苯PPV聚合物能级调节的可行性(图 10), 通过控制Wittig共聚反应中单体之间的比例, 可使所得聚合物的LUMO能级在 $-3.58 \sim -2.7$ eV之间, 而其HOMO能级在 $-5.5 \sim -4.8$ eV之间^[10]。该体系主要是通过富电子烷氧基以及吸电子氰基来推拉主链电子云, 由此实现对聚合物HOMO和LUMO能级的调节。

图 10

2 支化 *p-n* 嵌段聚合物调节有机光电功能材料的能级

在系统研究线性聚合物的基础上, Huang研究小组^[11]将研究注意力投向支化聚合物。通过将高度非平面构筑单元——螺环引入到聚芴类材料当中, 大幅提高了聚合物的玻璃化温度, 有效抑制其结晶化过程, 从而削弱链间聚集体和激基复合物的形成, 提高了聚芴类材料的光谱稳定性, 为解决该类材料的光谱稳定性问题提供了一个有效方案。他们也将*p-n*嵌段的分子设计概念应用到螺旋芴体系上, 通过在螺旋芴的 2, 7 位引入吸电子噁二唑基团, 设计合成了“载流子双通道传输材料”(图 11)^[12]。实验证明噁二唑的引入可以降低聚芴的LUMO能级到 -5.70 eV, 明显改善聚合物的电子传输性能。长期以来困扰聚芴类蓝光材料的一个问题是在器件运行过程中会出现长波发射, 导致材料的光谱稳定性下降。在引入螺旋芴提高聚芴光谱稳定性的基础上, 将超支化的思想引入到聚芴蓝光材料的合成当中, 通过将少量含噁二唑三功能基团引入到聚芴中, 合成了超支化的*p-n*嵌段聚合物(图 12)^[13]。在氮气和空气中退火以及具体的器件应用发现, 该类超支化聚合物具有较高的光谱稳定性。该种合成*p-n*嵌段超支化聚合物的方法也为解决聚芴类蓝光材料的长波发射问题提供了新思路。

此外, Huang研究小组^[14]将离子化的铈配合物引入到聚芴中, 合成了一种红光聚合物(图 13), 详细研究了不同铈配合物含量时聚合物的分子内和分子间

图 11

图 12

的能量传递、光物理以及能级变化的情况。与共掺杂体系相比, 该聚合物中主客体之间的能量传递更加彻底, 分子内的能量传递要比分子间的能量传递更加有效。聚芴的HOMO和LUMO能级分别为 -5.8 和 -2.12 eV^[12], 在引入少量离子化铈配合物后, 聚合物的HOMO能级基本上保持不变, 而LUMO能级稍有降

低, 铱配合物之间的引入并没有引起聚芴主链共轭结构的明显改变. 该工作的意义在于在保持聚合物能级跟聚芴近似相等的情况下, 利用主链上寡聚芴和铱配合物之间的能量传递来自掺杂实现红光. 一个有机电致发光材料在光作用下的光物理转化过程跟在电作用下的光电转化过程是截然不同的, 若能将该材料制备成具体的电致发光器件, 详细研究在不同器件结构下材料的发光特性, 将具有更高的参考价值.

图 13

3 结构明确的 p - n 嵌段寡聚物调节有机光电功能材料的能级

目前聚合物电致发光材料主要有聚芴、聚噻吩、聚噻唑、聚对苯乙烯撑以及它们的衍生物, 这些材料的一个明显的缺点是对电子和空穴传输不平衡, 严重影响了电致发光二极管的效率. 为了解决该问题, 常用方法是将具有良好电子传输作用(n 型)和空穴传输作用(p 型)的单体共聚来调节聚合物的 HOMO 和 LUMO 能级, 以得到电子/空穴传输平衡的聚合物. 但是线性 p - n 嵌段聚合物的 LUMO 和 HOMO 能级不能独立调节, 载流子的注入、传输和发光特性不容易协调兼顾, 常常出现以牺牲一定荧光量子效率为代价来平衡载流子的注入与传输. 此外, 聚合物的结构具有多分散性特点, 这导致研究结果的重复性不高, 甚至会出现自相矛盾的结果. 而寡聚物结构明确, 结构与性能之间的正交关系直接, 实验比较容易控制, 并且材料纯度高, 是研究结构-性能关系的最佳对象. 因此, 近年来 Huang 研究小组 [15] 将结构明确的寡聚物作为验证 p - n 嵌段分子设计思想的研究对象, 设计合成了一系列噻吩噻二唑的双嵌段以及三嵌段寡聚物(图 14), 寡聚物 T_2O , T_2O_2 , T_4O_2 , OT_2O 以及 $T_2O_2T_2$

的 LUMO 和 HOMO 能级分别为 $-2.37/-5.37$, $-2.72/-5.39$, $-2.70/-5.15$, $-2.40/-5.30$ 和 $-2.60/-5.38$ eV, 通过改变噻吩和噻二唑片段的共轭长度以及噻吩与噻二唑单元之间的连接方式, 也较好地调节了所得寡聚物的 HOMO 和 LUMO 能级. 他们还通过计算模拟的方法进一步直观描述了寡聚物主链电子云的走向, 为实验结果提供进一步支持(图 15).

以上寡聚物的特点是在一维方向上集成了片段的共轭长度和 p - n 嵌段双重特性, 难以区分上述两种因素对材料外在能级变化的贡献大小. 为了解决该问题, Huang 研究小组 [16] 进而设计合成了十字型 p - n 双嵌段寡聚物, 即以苯环为中心, 在中心苯环上引入

图 14

图 15

图 16

独立的 p 型苝臂和 n 型噻二唑臂, p 型苝臂形成空穴传输通道, n 型噻二唑臂形成电子传输通道, 从材料设计角度来实现电子和空穴传输的双重平衡. 他们还把电子传输性好的 n 型噻二唑基团挂在 p 型噻吩的侧链, 形成独立传输通道来解决载流子传输的不平衡问题(图16)^[17]. 通过改变分子中 p 型和 n 型片段的组成、结构和比例, 系统研究了寡聚物的结构对外在光电性能的影响, 阐明共聚物结构与性能之间的关系. 寡聚物 FO_2F , $\text{F}_2\text{O}_2\text{F}_2$ 以及 $\text{F}_3\text{O}_2\text{F}_3$ 在溶液状态下的LUMO和HOMO能级分别是 $-2.64/-5.79$, $-2.67/-5.60$ 和 $-2.62/-5.54$ eV, 当寡聚物 p 段的苝单元由一个增大到两个后, 对其HOMO能级以及光物理性能产生了明显影响; 但是如果将苝单元继续增大到3个后, 寡聚物 $\text{F}_2\text{O}_2\text{F}_2$ 和 $\text{F}_3\text{O}_2\text{F}_3$ 的能级跟光物理性质基本保持相等. Huang研究小组还将 $\text{F}_3\text{O}_2\text{F}_3$ 和结构类似的聚合物制备了相同的器件. 与聚合物相比, 寡聚物 $\text{F}_3\text{O}_2\text{F}_3$ 制备的器件开启电压降低了1 V, 发光亮度从 126 cd/m^2 增加到 2622 cd/m^2 , 综合器件性能得到了很大提高. 这主要是由于在十字型 p - n 双嵌段分子中存在苝和噻二唑两个相互影响较小的独立载流子传输通道, 电子在噻二唑上传输, 而空穴在寡聚苝上传输, 分子的十字型结构很好地平衡了电子和空穴的传输. 由此, 通过 p - n 嵌段寡聚物对载流子传输能力的调节, 进一步丰富了“载流子双通道传输材料”的分子设计思想.

4 理论模拟计算预测 p - n 嵌段聚合物的能级

在实验合成的基础上, Huang研究小组^[18]也较早运用了计算模拟的方法来研究 p - n 嵌段聚合物的能级变化情况. 以噻吩为 p 段而噻二唑为 n 段的共轭寡聚物作为相应聚合物的模型化合物, 对其综合光电性能

进行了模拟计算^[19]. 理论计算得到的紫外吸收、初始氧化电位以及还原电位都和实验结果吻合得非常好, 而噻吩片段的长度对聚合物的光电性能有更加明显的影响. 这些结果为 p - n 嵌段的分子设计思想提供了进一步的佐证(图17).

图 17

值得一提的是国内外同行在 p - n 嵌段有机光电功能材料的设计、合成与性能方面也做了大量工作. Bunz研究小组^[20-23]合成了一系列对称的十字型分子, 将电子授体和电子受体分别挂在两个臂上, 详细研究了所得寡聚物在不同取代基、取代位置以及在不同质子金属离子条件下能级的变化情况(图18). 实验发

图 18

现通过改变取代基的种类以及取代位置, 可以使得分子的电子云分别处于十字型分子的两个臂上, 这对同步改善寡聚物的电子/空穴注入传输性能具有重要作用. 此外, 他们证实在不改变寡聚物基本化学结构的基础上, 通过寡聚物分子跟质子或金属离子的特异性吸附作用可以调节所得材料的能级, 这在另一方面反映出寡聚物分子间的聚集态结构对所得材料能级的影响之大. 所得 8 个寡聚物的氯仿溶液在添加不同质子酸后荧光发射光谱发生了明显变化, 说明不同寡聚物对所处溶剂环境的敏感性也不尽一样, 该类化合物有希望成为高选择性的化学生物传感材料. Haley 研究小组 [24] 在此基础上, 将原来的乙烯键换成炔键(图 19), 通过有机合成的方法改变电子授体和电子受体的位置, 系统研究了十字型分子综合光电性能的变化情况.

多氟取代苯是一种好的电子受体, 且其电负性可以通过增减氟原子数来控制. Neckers 研究小组 [25] 研究了一系列多氟取代寡聚苯乙烯衍生物的光物理性能(图 20). 通过测定它们在不同极性溶剂中的荧光发射光谱, 发现当溶剂极性增大时, 化合物 2 的荧光光谱红移也增大, 这主要是发生了明显的分子内电荷转移, 而寡聚物 1 的分子内电荷转移特征不明显. 这可能是因为寡聚物 2 中四氟取代苯环比寡聚物 1 中 4 个氟分别在两个苯环上的电负性要强. Marks 研究小组 [26] 报道了含多氟取代苯与噻吩有机光电功能材料能级的变化情况(图 21). 3 个分子的组成类似, 但是组成单元之间的连接方式有很大差别. 在四氢呋喃溶液中寡聚物 $\alpha 6T$, A, B 和 C 的 LUMO 和 HOMO 能级分别是 $-2.65/-5.20$, $-2.85/-5.48$, $-2.82/-5.64$ 和 $-2.81/-5.81$ eV, 在薄膜态下它们的 LUMO 和 HOMO

图 19

图 20

图 21

能级分别是 $-2.36/-4.78$, $-2.69/-5.27$, $-2.67/-5.32$ 和 $-2.53/-5.40$ eV. 在溶液状态下分子中片段之间的连接方式对 LUMO 能级影响不大, 而对 HOMO 能级影

响较大, 并从寡聚物 A, B 到 C 依次减小. 在固体薄膜状态下片段之间的连接方式对能级的影响与溶液状态下的情况明显不一样, 虽然两种状态下片段之间的连接方式对能级影响的趋势一样, 但是片段之间的连接方式对能级变化的贡献不一样. 这主要是因为分子中片段之间的连接方式对薄膜中分子之间的堆积影响很大, 这直接导致了固体薄膜中分子间相互作用的不同, 所以薄膜态下材料的能级自然也不一样. 寡聚物 A 和 B 单晶中分子是以紧密的 π - π 平面方式排列, 这使其载流子迁移率要明显高于分子 C. 出乎人们预料的是跟 p 型的六联噻吩 $\alpha 6T$ 相比, 寡聚物 B 和 C 都是 p 型, 而寡聚物 A 则是 n 型, 这从另一个侧面反映出吸电子的多氟取代苯与富电子的噻吩之间的连接方式对材料外在光电性能的明显影响.

目前有机电致红光器件主要采用掺杂的方式来实现, 但是红光分子大的 π 共轭结构使其易于结晶,

由掺杂方法制备的红光器件光谱稳定性差,效率低且饱和度不够,离实用化水平尚有一定距离. Liu研究小组 [27]合成了两个具有明显分子内电荷转移特征的红光寡聚物CAPP和CAPQ(图 22),虽然分子结构对它们的能级没有产生明显影响,但是所得寡聚物的HOMO(-5.3 eV)和LUMO能级(-3.4 eV)保证所得材料具备较好的载流子注入/传输性能. 跟能级相比,两个寡聚物的光物理性能有明显的区别. 其中以CAPP作为电子传输层和非掺杂主体发光层制备的器件得到了很纯的红光,器件的最大亮度为 536 cd/m²,外量子效率为 0.7%,色坐标为(0.65, 0.34).

作为红、绿和蓝三基色之一,蓝光的发光效率目前也比较低,有待于进一步提高. 在以上工作基础上, Liu研究小组 [28]合成了强吸电子的蓝光寡聚物CPP和MPQ(图 23),四氢呋喃溶液中寡聚物CPP和MPQ的LUMO能级和HOMO能级分别是-3.3/-6.2 eV和-2.6/-5.7 eV. 寡聚物CPP的LUMO能级是目前所报道的小分子蓝光寡聚物中较低的,这使该寡聚物有望成为很好的电子传输材料. 他们将CPP作为电子传输兼发光层应用于有机电致发光器件中,通过合理地设计器件结构,在空穴传输层与发光层之间引入MPQ作为激基复合物消除层,有效抑制了器件中

图 22

<https://engine.scichina.com/图230.1360/csb2007-52-22-2581>

激基复合物的生成而得到了高效稳定的蓝光,制备的蓝光器件的电流效率为 5.2 cd/A, 最高亮度为 6230 cd/m². 此项研究为制备基于电子受-授体材料的高效稳定有机电致蓝光器件提供了有效方法.

除了以上寡聚物外,合成 p - n 嵌段的聚合物也已经成为一种开发性能优良的光电材料的方法之一. Wong研究小组 [29]合成了以螺旋茈为核的基于咔唑、茈、三苯胺以及噻二唑的大单体,利用缺电子噻二唑基团对离子自由基的“限制”效应,采用电化学聚合的方法,控制电化学聚合电位在 0.75 V 以下,主要得到通过三苯胺聚合的线性聚合物;电化学聚合电位在 0.75 V 以上则得到通过咔唑桥联的超支化聚合物(图 24). 跟常见的通过基团取代或改变共聚单体比例关系来调节材料光电性质不同的是,该聚合物的一个鲜明特征是具备可逆的氧化/还原特性,可以通过控制电化学聚合电位来调节所得聚合物的颜色.

Jenekhe研究小组 [30]则通过单体之间的合环反应合成了一系列 p - n 嵌段聚喹啉衍生物(图 25). 通过改变共聚单体的种类,他们也可控调节了聚合物的能级,聚合物PBOQ, PSHQ, PBTOQ, PBTVOQ和PPZOQ膜的LUMO和HOMO能级分别是-1.56/-5.96, -1.21/-5.61, -1.03/-5.43, -0.90/-5.30 和-0.77/-5.17 eV. 所得聚合物PPOQ, PBOQ, PSHQ, PBTOQ, PBTVOQ和PPZOQ膜的荧光发射为 493, 477, 524, 615, 646 和 576 nm, 发射波长覆盖青绿光到深红光范围. 该类具有明显分子内电荷转移特征的聚合物有望成为一种

重要的电子传输材料.

将配合物引入到聚合物主链和侧链上,合成一些含金属有机配合物的 p - n 嵌段聚合物也研究得比较多 [31]. 利用聚合物主链到配合物之间的完全能量转移,可得到很好的红光材料. Chen等人 [32]在这方面做了有意义的尝试,他们合成了一系列基于茈、咔唑以及铱配合物的红光聚合物(图 26). 在该聚合物中铱配合物主要作为磷光发色团,咔唑则作为空穴传输基团. 通过将材料光物理性能跟器件性能对比,他们发现在聚合物侧链上引入铱配合物以后,器件性能得到了很大提高. 侧链上铱的苯吡啶配合物充当了聚茈到铱的苯并噻吩吡啶配合物能量传递的二传手,使得二者之间的能量传递更加充分. Chen等人 [32]制备的红光器件在 7 V电压驱动下亮度为 65 cd/m², 电流效率为 2.8 cd/A, 该电流效率在当时报道的聚合物红光器件中是最好的.

如果能利用聚合物主链到配合物之间不完全能量转移所产生的多色发射,则可组合得到很好的白光材料. Cao等人 [33]通过脂肪烷烃将含铱配合物引入到聚合物的侧链上,主链含茈、苯并噻二唑以及具有良好空穴传输性的咔唑基团,侧链上的配合物作为能量的受体. 在单分子上集成了几种发光体,通过改变主链上能量受体苯并噻二唑和铱配合物的含量,他们调制得到了纯的白光(图 27). 部分白光器件的色坐标为(0.34, 0.33)和(0.32, 0.33),最大电流效率为 6.1 cd/A, 最大亮度为 10110 cd/m². 而且器件在不同电

图 24

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2007-52-22-2581>

图 25

图 26

图 27

压下具备很好的光谱稳定性, 该器件若能在寿命方面再做些改进, 相信会达到实用化目标。在此工作基础上, Cao 等人^[34]将铱配合物引入到聚合物主链上, 合成了含芴、苯并噻吩、苯并噻二唑以及铱配合物的聚合物(图 28)。利用聚合物主链上单线态荧光以及三线态磷光混合得到白光。白光器件的最大外量子效率为 3.7%, 最大电流效率为 3.9 cd/A, 色坐标为(0.31, 0.32), 最大亮度达到 4180 cd/m²。

5 展望

有机光电功能材料能级的调节一直都是国际上的研究热点和难点, 诸如一些共聚物的 LUMO 和 HOMO 能级的确定^[35], 与由光谱和电化学得到的有机光电功能材料能级结果不一样, 使得在由不同实验方法得到的结果之间作对比时缺乏说服力等问题尚未有完全解决。 p - n 嵌段的分子设计思想较好地调节了

图 28

各种有机光电功能材料的能级,这对改善材料的载流子注入与传输、简化器件制备工艺以及提高整个器件的性能具有重要作用。如果继续发展该种分子设计思想,拓展其在有机电子学其他方面的应用,必能推动该新兴学科的发展。总结起来,我们认为在以下几个方面有可能取得突破:

(1) 在合成 p - n 嵌段有机光电功能材料的基础上,应该将研究重点集中于分子结构的多样化,其中超支化是一个可能的发展方向^[36]。一个材料的光电性能与材料的能级和凝聚态结构都是息息相关的。分子链之间排列方式的不同必然导致材料在溶液和薄膜态下的光电性能有较大差异。Huang研究小组最近的工作表明,完全有可能在保持有机光电功能材料的光物理性能基本不变的情况下实现对材料能级的精细调节。这样就可对材料某一方面的光电性质进行独立调节,这对优化器件结构,深入研究有机电致发光器件中光电转换的物理机制具有非常重要的意义。

(2) 将 p - n 嵌段的分子设计思想应用到纳米材料的设计、合成与理化性质研究方面。如果将 p - n 嵌段的分子设计思想应用到纳米材料,特别是有机纳米材料当中,来研究该种 p - n 嵌段光电材料的纳米效应,相信也会产生非常有意义的研究结果。

(3) 将 p - n 嵌段的分子设计思想应用到有机电存储材料的合成,研究材料的电子结构与导电双稳态之间的关系,这是一个重要的发展方向。利用聚合物在电场作用下形成的导电双稳态来实现信息存储是新近发展起来的一种存储方式,该技术以有机物或有机/无机纳米复合材料作为主要存储介质,具有存储密度高、结构可控性强、材料来源广以及器件制备工艺简单等特点。该种信息存储材料主要有聚合物动态随机存储技术以及其他聚合物电存储技术如闪存。这些基于有机聚合物(塑料)的电存储技术具有传统半导体存储技术所无法比拟的优势,最突出的优点是前者是

一种分子器件,后者是一种结构器件,故前者存储单元可小至分子,容易取得超高密度的数据存储;其次,前者是一种二电极器件,后者是一种三电极器件,故前者可通过三维堆叠技术将纳米级存储器件层层叠成立体结构,其存储潜力相当巨大;另外,制造聚合物存储器不需要用到高温、高真空且高精度的昂贵设备。今后,生产聚合物存储器可能会变得像印照片一样简单方便,所以有可能生产出成本极其低廉,可抛弃的聚合物存储器^[37]。其中 p - n 嵌段聚合物已经在合成高性能电存储材料方面崭露头角^[38,39]。

(4) 将 p - n 嵌段的分子设计思想推广到有机太阳能电池材料的研究中。作为解决日益迫切能源危机途径之一的太阳能光伏打电池是光电信息领域的又一研究热点。有机太阳能电池材料因其具有分子可以选择设计合成、材料选择余地大、加工容易、毒性小、成本低以及可加工成大面积薄膜等特点,是一种具有绿色环保材料鲜明特征的清洁高效能源,在自然资源日趋短缺的今天引起了人们的广泛关注。有机和无机光伏打太阳能电池材料均有各自的优缺点,如何充分利用这两种材料的特点来合成新的光伏打太阳能电池材料是重要的研究思路。其中制备有机/无机杂化光电转化材料必然是首选。已经有研究表明 p - n 嵌段分子是合成窄能隙太阳能光伏打电池材料的有效途径之一^[40]。此外,利用 p - n 嵌段共轭聚合物中嵌段组分之间由于共价键限制作用而产生的微观相分离则可以大幅提高光伏打太阳能电池的稳定性^[41,42]。

参 考 文 献

- 1 Yu W L, Meng H, Huang W, et al. Tuning redox behavior and emissive wavelength of conjugated polymers by p - n diblock structures. *J Am Chem Soc*, 1998, 120 (45): 11808—11809[DOI]
- 2 Huang W, Yu W L, Meng H. New series of blue-light-emitting polymers constituted of 3-alkylthiophenes and 1, 4-di(1,3,4-oxadiazolyl)phenylene. *Chem Mater*, 1998, 10(11): 3340—3345[DOI]
- 3 Yu W L, Meng H, Huang W, et al. Synthesis of 1,4-bis(1,3,4-oxadiazol-2-yl)-2,5-dialkoxybenzene-oligothiophene copolymers with different emissive colors: Synthetically tuning the photoluminescence of conjugated polymers. *Chem Commun*, 1998, 18: 1957—1958[DOI]
- 4 Yu W L, Meng H, Huang W, et al. Synthesis and characterization of a new p - n diblock light-emitting copolymer. *Macromolecules*, 1998, 31(15): 4838—4844[DOI]
- 5 Huang W, Meng H, Yu W L. A new blue light-emitting polymer containing substituted thiophene and an arylene-1, 3, 4-oxadiazole moiety. *Adv Mater*, 1998, 10(8): 593—596 [DOI]
- 6 Meng H, Chen Z K, Huang W. Spectroscopic and electrochemical study of a novel blue electroluminescent p - n diblock conjugated copolymer. *J Phys Chem B*, 1999, 103(31): 6429—6433[DOI]

- 7 Huang W, Meng H, Yu W L. A novel series of *p-n* diblock light-emitting copolymers based on oligothiophenes and 1, 4-bis(oxadiazolyl)-2, 5-dialkyloxybenzene. *Macromolecules*, 1999, 32(1): 118—126[DOI]
- 8 Meng H, Huang W. Novel photoluminescent polymers containing oligothiophene and *m*-phenylene-1, 3, 4-oxadiazole moieties: Synthesis and spectroscopic and electrochemical studies. *J Org Chem*, 2000, 65 (13): 3894—3901[DOI]
- 9 Wang L H, Chen Z K, Huang W, et al. A novel conjugated polymer containing alternating *p*- and *n*-type moieties with balanced properties of conducting holes and electrons. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 11 (13): 897—900[DOI]
- 10 Xiao Y, Yu W L, Huang W, et al. A novel series of copolymers containing 2,5-dicyano-1,4-phenylene-vinylene-synthetic tuning of the HOMO and LUMO energy levels of conjugated polymers. *Chem Eur J*, 2000, 6(8): 1318—1321[DOI]
- 11 Yu W L, Pei J, Huang W, et al. Spiro-functionalized polyfluorene derivatives as blue light-emitting materials. *Adv Mater*, 2000, 12(11): 828—831 [DOI]
- 12 Zhu R, Wen G A, Huang W, et al. Di-channel polyfluorene containing spiro-bridged oxadiazole branches. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26(21): 1729—1735[DOI]
- 13 Xin Y, Wen G A, Huang W, et al. Hyperbranched oxadiazole-containing polyfluorenes: toward stable blue light PLEDs. *Macromolecules*, 2005, 38(16): 6755—6758 [DOI]
- 14 Liu S J, Huang C H, Huang W, et al. π -Conjugated chelating polymers with charged iridium complexes in the backbones: Synthesis, characterization, energy transfer, and electrochemical properties. *Chem Eur J*, 2006, 12(16): 4351—4361[DOI]
- 15 Wan J H, Feng J C, Huang W, et al. New *p-n* diblock and triblock oligomers: Effective tuning of HOMO/LUMO energy levels. *Tetrahedron Lett*, 2006, 47(16): 2829—2833[DOI]
- 16 Wang H Y, Feng J C, Huang W, et al. Cruciform *p-n* diblock conjugated oligomers for electroluminescent applications. *New J Chem*, 2006, 30(5): 667—670[DOI]
- 17 Wang H Y, Wan J H, Huang W, et al. Synthesis and characterization of cross-shaped *p-n* diblock oligomers. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2007, 45(6): 1066—1073[DOI]
- 18 Pan J F, Chen Z K, Huang W, et al. Protonation of bipyridines and their vinylene-phenylene-vinylene derivatives: Theoretical analysis of the positive charge effects. *J Phys Chem A*, 2001, 105(38): 8775—8781[DOI]
- 19 Chen R F, Pan J F, Huang W, et al. Theoretical investigation of the tunable behavior of *p-n* copolymers based on oligothiophenes and 1,4-bis(oxadiazolyl)-benzene. *J Phys Chem B*, 2006, 110(47): 23750—23755[DOI]
- 20 Wilson J N, Josowicz M, Bunz U H F, et al. Cruciform π -systems: Hybrid phenylene-ethynylene/phenylene-vinylene oligomers. *Chem Commun*, 2003, 24: 2962—2963[DOI]
- 21 Wilson J N, Smith M D, Bunz U H F, et al. Cruciform π -systems: Effect of aggregation on emission. *Chem Commun*, 2004, 15: 1700—1701[DOI]
- 22 Wilson J N, Bunz U H F. Switching of intramolecular charge transfer in cruciforms: Metal ion sensing. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(12): 4124—4125[DOI]
- 23 Zuccherro A J, Wilson J N, Bunz U H F. Cruciforms as functional fluorophores: Response to protons and selected metal ions. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(36): 11872—11881[DOI]
- 24 Marsden J A, Miller J J, Haley M M, et al. Structure-property relationships of donor/acceptor-functionalized tetrakis(phenylethynyl)benzenes and bis(dehydrobenzoannuleno) benzenes. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(8): 2464—2476[DOI]
- 25 Strehmel B, Sarker A M, Neckers D C, et al. Effect of aromatic ring substitution on the optical properties, emission dynamics, and solid-state behavior of fluorinated oligophenylenevinyls. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(6): 1226—1236[DOI]
- 26 Facchetti A, Yoon M H, Marks T J, et al. Building blocks for *n*-type organic electronics: Regiochemically modulated inversion of majority carrier sign in perfluoroarene-modified polythiophene semiconductors. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42(33): 3900—3903[DOI]
- 27 Chen S Y, Xu X J, Liu Y Q, et al. Synthesis and characterization of *n*-type materials for non-doped organic red-light-emitting diodes. *Adv Funct Mater*, 2005, 15(9): 1541—1546[DOI]
- 28 Xu X J, Chen S Y, Liu Y Q, et al. High-efficiency blue light-emitting diodes based on a polyphenylphenyl compound with strong electron-accepting groups. *Adv Mater*, 2007, 19(9): 1281—1285[DOI]
- 29 Natera J, Otero L, Wong K T, et al. A novel electrochromic polymer synthesized through electropolymerization of a new donor-acceptor bipolar system. *Macromolecules*, 2007, 40(13): 4456—4463[DOI]
- 30 Tonzola C, Alam M M, Jenekhe S A. A new synthetic route to soluble polyquinolines with tunable photophysical, redox, and electroluminescent properties. *Macromolecules*, 2005, 38(23): 9539—9547[DOI]
- 31 Kido J, Okamoto Y. Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials. *Chem Rev*, 2002, 102(6): 2357—2368[DOI]
- 32 Chen X W, Liao J L, Chen S A, et al. High-efficiency red-light emission from polyfluorenes grafted with cyclometalated iridium complexes and charge transport moiety. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(3): 636—637[DOI]
- 33 Jiang J X, Xu Y H, Cao Y, et al. High-efficiency white-light-emitting devices from a single polymer by mixing singlet and triplet emission. *Adv Mater*, 2006, 18(13): 1769—1773[DOI]
- 34 Zhen H Y, Xu W, Cao Y, et al. White-light emission from a single polymer with singlet and triplet chromophores on the backbone. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27(24): 2095—2100[DOI]
- 35 姜鸿基, 冯嘉春, 黄维, 等. 苊类电致发光材料研究进展. *化学进展*, 2005, 17(5): 818—825
- 36 Lo S C, Burn P L. Development of dendrimers: Macromolecules for use in organic light-emitting diodes and solar cells. *Chem Rev*, 2007, 107(4): 1097—1116[DOI]
- 37 Chu C W, Tseng J H, Yang Y, et al. Organic donor-acceptor system exhibiting electrical bistability for use in memory devices. *Adv Mater*, 2005, 17(11): 1440—1443[DOI]
- 38 Yang Y, Jia H, Chu C W, et al. Electrical switching and bistability in organic/polymeric thin films and memory devices. *Adv Funct Mater*, 2006, 16(8): 1001—1014[DOI]
- 39 Ling Q D, Kang E T, Neoh K G, et al. Non-volatile polymer memory device based on a novel copolymer of N-vinylcarbazole and Eu-complexed vinylbenzoate. *Adv Mater*, 2005, 17(4): 455—459[DOI]
- 40 Christoph J, Brabec N, Hummelen J C, et al. Plastic solar cells. *Adv Funct Mater*, 2001, 11(1): 15—26[DOI]
- 41 黎立桂, 鲁广昊, 杨小牛, 等. 聚合物太阳能电池研究进展. *科学通报*, 2006, 51(21): 2458—2468
- 42 Campos L M, Sariciftci N S, Wudl F, et al. Extended photocurrent spectrum of a low band gap polymer in a bulk heterojunction solar cell. *Chem Mater*, 2005, 17(16): 4031—4033[DOI]