AIE材料助发光器件走出平面, 迈向高维

孙景志

浙江大学高分子科学与工程学系, 高分子合成与功能构造教育部重点实验室, 杭州 310027

E-mail: sunjz@zju.edu.cn

An innovative way for AIE based luminescent devices heading towards higher dimensions

Jing Zhi Sun

MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Department of Polymer Science & Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

E-mail: sunjz@zju.edu.cn

doi: 10.1360/TB-2020-0841

有机发光材料在过去几十年中受到了广泛的关注和研究, 其高效的荧光量子产率、柔性好、易掺杂和修饰等优点使之在有机发光二极管(OLED)、激光器、光传感器等方面都得到了广泛应用. 在固态形式下, 大多数的有机发光材料分子之间存在较强的 π - π 作用, 这导致了材料发光效率的降低, 即“聚集导致猝灭”现象(aggregation caused quenching, ACQ). ACQ效应极大地限制了有机发光材料的实际应用范围. 聚集诱导发光(aggregation-induced emission, AIE)材料很好地克服了以上问题, 通过对非辐射复合过程的抑制实现了材料在固态下的高效发光, 为固态发光器件的发展注入了新的活力^[1].

目前, 基于AIE材料的固态发光器件大多以薄膜器件为主, 通过纳米压印、自组装等方式制备, 也发展出一些一维微纳结构器件^[2,3], 但是这些结构大多比较简单, 往往很难满足器件的功能多样化以及性能提高等需求. 因此, 借助简单的加工技术, 实现AIE材料在微纳功能器件方面的灵活设计和任意制备是一项很有意义的研究工作.

清华大学孙洪波教授团队联合南方科技大学吴长锋教授、吉林大学孙允陆博士^[4]设计合成了三种适用于飞秒激光诱导双光子聚合微纳加工的AIE材料, 研究了其在聚合物微纳器件加工以及荧光传感方面的应用(图1). 将AIE基团引入到环氧树脂中获得智能聚合物复合材料, 然后利用飞秒激光直写等加工手段, 实现了大面积二维微纳结构阵列以及精细二/三维微纳结构的任意加工. 该工作改善了现阶段AIE材料固态微纳器件不成熟的现状, 促进了高维微纳结构的多样化发展, 同时也为AIE材料二/三维微纳功能器件的加工和应用提供了新的思路. 相关研究成果发表在*Materials Horizons*.

该工作在分子设计上匠心独运, 通过对AIE分子进行氧杂环丁烷基团的修饰获得了新型AIE材料AIEOxe(图2). AIEOxe一专多能, 除了AIE自身的发光性能之外, 还能增加AIE组分在环氧树脂中(SU-8)的混溶性, 使掺杂浓度达到10wt%(重量百分比)而没有明显的聚集; 同时能够担当结构组分在光加工过程中与SU-8主体发生光交联, 实现复合树脂的微纳结构化. 复合树脂通过飞秒激光直写等技术可以被加工成具有良好形貌的二/三维微结构, 甚至一些更为精细的微纳器件, 比如作者制备了不同尺寸的聚合光波导器件, 光滑的表面结构和强烈的荧光使之呈现出优秀的光传输特性, 极大降低了波导损耗, 其中绿色AIEOxe的波导损耗低至0.0274 dB/ μm 左右, 性质甚至优于一些有机晶体光波导.

在器件应用方面, 激光加工形成的立体微结构可以作高灵敏的传感器. 微结构内部组分之间的光交联特性使其在有机溶剂的浸泡下结构基本不被破坏, 没有AIE分子的流失. 但有机溶剂会使其发生溶胀, 进而活化AIEOxe分子运动造成荧光猝灭, 因此可以做液相有机溶剂的传感应用. 该工作利用3种AIEOxe分子之间发生的荧光共振能量转移(FRET)过程构建了比率型传感体系, 不仅实现了对水溶液中痕量有机溶剂的定量检测, 同时传感过程中光谱变化引起的荧光颜色的变化为实现检测物的可视化分析提供可能. 此外, AIEOxe复合光波导的输出端荧光信号对有机溶剂的放大的猝灭响应效果使之成为一种高灵敏的微纳传感器, 为面向集成化和器件化的荧光传感装置的发展奠定了基础.

总之, 该工作为AIE材料应用于具有复杂立体结构、负载多种先进功能的微纳集成光子和光电器件开辟了可行路径, 促进AIE材料从二维薄膜器件走向高维立体器件.

图 1 (网络版彩色) SU-8/AIEoxe材料复合树脂材料的(a) 聚集发光特性, (b) 光稳定性, (c) 光交联特性, (d) 耐有机溶剂性以及(e) 微纳结构加工过程和机理示意图^[4]

Figure 1 (Color online) Typical characteristics of SU-8/AIEoxe composite resins. (a) Aggregation induced emission features, (b) photostability, (c) photocrosslinking property, (d) organic solvent tolerance, and (e) the working process and polymerization mechanism of fabricated micro/nano-devices^[4]

图 2 (网络版彩色) AIEoxe复合树脂的微纳加工结构展示. (a) 紫外光刻实现大面积微结构阵列加工以及用飞秒激光直写技实现精细的(b, c)二/三维复杂微结构和(d)微纳光波导. (e, f) 比率传感和波导传感体系分别用于水溶液中痕量的有机溶剂检测^[4]

Figure 2 (Color online) Fabricated micro/nanostructures based on AIEoxe composite resins. (a) Large-area microstructure arrays via UV lithography, (b, c) delicate and complicated 2/3-dimensional microstructures and (d) micro/nano-waveguides fabricated by the FSLDW technique. (e, f) The ratio-metric and waveguiding sensing system used for the detection of trace amount of organic solvents in aqueous solution, respectively^[4]

参考文献

- 1 Yao W, Tebyetekerwa M, Bian X, et al. Materials interaction in aggregation-induced emission (AIE)-based fluorescent resin for smart coatings. *J Mater Chemy C*, 2018, 6: 12849–12857
- 2 Liu W, Yu H, Hu R, et al. Microlasers from AIE-active BODIPY derivative. *Small*, 2020, 16: 1907074
- 3 Jiang X, Gao H, Zhang X, et al. Highly-sensitive optical organic vapor sensor through polymeric swelling induced variation of fluorescent intensity. *Nat Commun*, 2018, 9: 3799
- 4 Qian M, Sun Y, Hu Z, et al. Fluorescent chemo-sensors based on “dually smart” optical micro/nano-waveguides lithographically fabricated with AIE composite resins. *Mater Horizons*, 2020, 7: 1782–1789