

·成果简介·

重大项目“有机/聚合物光电信息材料与器件” 成果介绍

董建华

(国家自然科学基金委员会工程与材料科学部,北京 100085)

[关键词] 有机光电材料,基金重大项目成果,有机电致发光器件,电光调制器件

国家自然科学基金“九五”重大项目“有机/聚合物光电信息材料与器件”最近已通过由蒋民华、王启明、徐叙瑒院士等 9 位科学家组成的专家组结题验收。该项目承担单位有吉林大学、复旦大学、清华大学、上海大学、中国科学院化学研究所、中国科学院光学精密机械与物理研究所、中国科学院理化技术研究所等,项目负责人是沈家骢院士。

1 项目背景

有机光电材料的研究兴起于 20 世纪 70 年代,我国在该领域的研究与国际同步并在若干方面取得了在国际上有重要影响的成果。自 1987 年美国柯达公司报道有机分子电致发光、1990 年英国剑桥大学报道聚合物电致发光以来,世界各国纷纷开展研究与开发。研究表明:有机电致发光具有高亮度、视角宽、响应快、驱动电压低、在低温也能照常使用等特点,可能是未来一种理想的中小尺寸的显示器,将主要应用于手机、数码相机、车载显示器、家电显示器、PDA 等信息设备上,有机电致发光。目前国外已研制成功 13 英寸全彩色有机电致发光显示屏,随着技术的发展,利用该技术可以生产出大尺寸的壁挂式彩色电视、或可卷曲的便携彩色显示器。

在国家自然科学基金资助下,我国科学家自 20 世纪 90 年代初就开展了这一领域研究,国家自然科学基金在国内最早资助有机电致发光和有机非线性光学材料与器件等方面的研究。在多年资助取得进展并培养出一批研究队伍的基础上,于 1996 年底到 1997 年初,由国家自然科学基金委员会工程与材料科学部和信息科学部组织了跨学部交叉重大项目。

本项目以有机/聚合物电致发光材料和电光材料为研究对象,以材料、器件及其基本物理问题为重点,集中解决具有较先进指标的材料与器件的稳定性问题,围绕这个中心,分为 3 个板块:有机/聚合物光电信息材料的光电特性与物理过程;有机/聚合物光电信息材料的设计合成与组装;有机/聚合物光电信息器件,分阶段组织了 8 个课题。

2 主要研究成果

经过 4 年的研究,本项目取得的主要研究成果有:

2.1 有机/聚合物光电信息材料的设计、合成与性能的研究

在电致发光材料方面,对一些关键的电致发光材料的制备及提纯工艺进行了系统研究,探索了高纯度(99.99%)、中试规模(100 g/d)的生产工艺,为这些材料的工业化生产奠定了基础。

在三重态电致发光材料与器件方面,高荧光效率是有机分子优于无机发光材料的突出特点,但是在电致发光器件中通常人们只利用了总激发能量中大约 25%的单重态激子,本项目在提高效率方面的创新思想是利用 75%通常认为是无效激发的三重激发态能量,本项目的光谱数据给出了明确的结论,在实验上验证了所提出的假设,数据发表后受到国内外同行的关注,普林斯顿大学 Forrest 教授,南加州大学 Thompson 教授评价说:“吉林大学首先利用具有三重态发光特征的过渡金属配合物制备发光器件,他们的工作开拓了一类有希望大幅度增加器件效率的材料体系”。

本文于 2001 年 5 月 28 日收到。

目前三重态电致发光被认为是具有里程碑意义的重要突破,已成为国际上发光领域研究的热点,本项目研究在这个重要领域中有关概念的提出、论述和新材料的开发方面的贡献已逐渐被国内外同行认同。

有机电致发光的最终应用目标是全色动态显示,全色显示要求具有性能优良的三基色材料(红、绿、蓝)。性能优良的蓝光材料和红光类的染料是电致发光没有很好解决的问题,在某种意义上已经阻碍了有机全色显示的发展。本项目发展了一系列新型蓝光电致发光材料,其中在酚基吡啶铍和硼配合物的色纯度、亮度及效率方面已经达到国际先进水平。为此,通过分子设计、取代基的改变等发现可以调控染料的吸收与发光波长以及发光的量子效率。

在电光非线性材料方面,采用 AM1/FF 场量化计算方法,对有关耐高温极化聚合物创新性地提出生色团的设计思想,据此合成的分子非线性值与目前文献报道已合成出的生色团的最好结果相当,突出的优点是其分解温度达到 377℃,而且其最大吸收波长仅 384 nm,实现了非线性、热稳定性与透明性的综合优化。所实验的极化膜在 100℃ 下或 150℃ 下稳定性超过 1 000 h,开展了 1.5 μm 条形电光波导相位调制器和 1.3 μm 的 Mach-Zehnder 型电光波导幅度调制器的研究工作,研制上述波导调制器器件。开展了上述器件的工艺及相应的理论研究。

2.2 有机/聚合物光电信息材料的光电特性及基本物理过程研究

理论上提出并证明了有机分子在激发态具有一种新的“光致极化反转”,其反转时间仅为 100 飞秒,是一种超快速开关效应,可用来设计分子器件。论文发表在《物理评论通讯》(Physical Review Letters)上;确定了电场及电子相互作用对激子和极化子的影响,由此说明了电致发光高分子发生电场淬灭的机理。针对此机理提出减少淬灭提高发光效率的途径。根据聚合物中光激发的自陷机理,揭示了激子聚合成双激子的动力学过程,解释了国际上观察到的关于激子-双激子的实验。利用完全电子关联理论计算了聚合物中自旋密度波和价键序相互竞争的相图。确定了出现磁有序的条件。

采用光谱学、电化学等多种方法对有机聚合物材料的能带结构进行系统实验研究和表征,给出有机聚合物体系的能带结构参数,建立相应的数据库;利用这些数据,依据能带匹配的原理,指导电致发光

器件的结构设计。在以吡啶衍生物为发光层的器件中,能带结构优化后的器件效率增加了 10 000 倍。研究了有机聚合物能带传输过程及其规律和发光特性;采用超快时间分辨方法研究了有机聚合物体系中的超快响应特性;采用各种光学方法研究了有机聚合物的相关光物理特性,例如三重态发光特性及规律、光信息存储等。

2.3 有机电致发光与电光调制器件

通过对器件的制备工艺系统考察,获得了一些器件最佳制备工艺。设计并开发了无源有机电致发光显示器的驱动电路,有效地解决了交叉串扰、发光均匀性、发光亮度等问题。完成器件驱动特性的研究,研究了有机电致发光器件的点阵驱动模式,完成了点阵驱动电路的研制。开展了有机电致发光点阵显示屏和高分辨显示器。开展了软屏器件图形显示研究。

在本项目的验收会上,除了研究成果报告之外,还展出了所研制的具有创新性的多种光电器件,如用有机材料制备的可发出不同颜色的显示屏,可播放电影的有机显示屏。具有高清晰、高亮度等特点,其分辨率已达到 128 × 64 像素,厚度不到 2 毫米,实现了动态图画显示,高分辨率(每毫米 4 条线)的有机发光器件,可直接用作手机显示屏,分辨率已达到商业应用要求,绿色器件:20mA/cm² 电流下的亮度 1 925 cd/m²,半亮度寿命 14 000 h。红色器件:半亮度寿命 2 500 h。蓝色器件:锁定层式的及非锁定层的两种不同结构器件最大亮度分别为 3 700 cd/m² 及 7 526 cd/m²,最大效率分别为 0.78 及 1.45 lm/w。以蓝光材料 Be(PP)₂ 为基础的有机发光器件效率可达 3.9 lm/w,亮度 15 000cd/m²,达到国际先进水平。白色器件:实验了 3 种白色器件,第一种为有掺杂锁定层的器件。第二种为非锁定层,蓝红分层的器件。第三种在蓝色发光层直接掺入红色染料,即蓝红同层的器件。3 种白光器件最大亮度分别为 8 635,4 046 及 14 840 cd/m²,最大效率分别为 1.39,0.85 及 2.88 lm/W。第三种白色器件初始亮度 100 cd/m² 半亮度寿命 2 850 h。在美国等国外的展示会,曾分别展出了本项目的有机矩阵样品,引起与会者的关注。上述成果表明我国有机发光器件在寿命、效率和制备技术方面已具备了向产业化发展的基础。

在本项目开展的 4 年中,培养了一批专业技术人才,其中博士后 7 名,博士研究生 30 名,硕士研究生 32 名。他们成为我国有机光电领域研究的新生

力量。一批承担任务的青年教师也随着项目的开展迅速成长起来,成为本单位的研究骨干,6 位年轻博士被晋升为教授,成为本领域的学术带头人。

总之,该项目在基础理论问题的研究上取得了重大进展,突破了一批关键技术,研制了若干具有自主知识产权的材料与器件,发表科学论文 238 篇,其中 145 篇被 SCI 收录,申请专利 19 项,出色地完成了预定的研究内容,达到了预期的目标。这些成果使我国在有机聚合物光电材料与器件研究方面形成了很强的国际对话能力,提高了我国有机光电材料研究领域的整体创新能力,为解决本领域的某些关键技术问题,为形成我国自己的知识产权做出了贡献。项目组中侧重材料研究与擅长器件研究的课题之间的协作配合既是本项目的特点,也是本项目取得突出成果的重要原因之一。组织多学科交叉的重大研究项目对于提高我国的整体研究水平,推动科学技术进步具有重要的作用。这为目前已开始实施的国家自然科学基金“光电信息功能材料”重大研究计划的管理提供了初步经验。

3 国际最新进展和展望

20 世纪末的十几年里有机光电信息材料取得了一系列重要进展,它们的重要性已逐渐被科学界和工业界所认同。2000 年度诺贝尔化学奖授予了有机导电聚合物,它从根本上改变了人们对有机化合物的认识。有机/聚合物材料正在崛起成为新一代的信息材料。

最近一两年间,国际上有机聚合物光电信息材料与器件研究又取得了更大进展。2000 年贝尔实验室利用四并苯和五并苯单晶薄膜实现了“有机电

泵浦激光”;“有机场效应三极管”也有重大进展,单晶薄膜材料的电子和空穴迁移率室温下可以分别达到 1.7 和 $2.7\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$,超过无机多晶硅的迁移率水平,在小于 4K 低温下,迁移率可达到 $105\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$;在有机晶体中观察到量子 Hall 效应;用空穴注入使 C_{60} 的超导转变温度达到 52K ,利用三重态发光材料实现了效率接近 100% 的发光器件。基于这些成果,美国《科学》期刊评选出的“2000 年十大科技成果”,第 4 项是“有机聚合物光电子学”。这表明国际科技界已确认“有机光电功能材料”是新世纪光电子学的重要发展方向,同时也表明,本项目研究的前瞻性与重要性。

有机信息产业的前景已展现在我们面前,正如美国德克萨斯大学教授艾伦·巴德所说:“在材料科学领域,对有机/高分子材料电子过程的研究将建立一个由新型电子屏幕、存储器和晶体管组成的“有机电子工业”,从目前的发展势头来看,这不会是非常遥远的事情。我国在此领域现在迎头赶上还为时不晚;一旦国外技术完全成熟,我国的有机信息产业将失去生存、发展的空间。我国无机半导体材料与器件发展的教训,应引以为戒。专家认为有机光电功能器件快速走向产业化的趋势是明显的。专家们建议在上述研究成果的基础上,继续组织相关的项目开展研究,以保证这一已有良好开端的研究的延续性。同时应积极推动具备了较好基础的研究课题的产业化进程,如有机电致发光显示。争取政府有关部门和企业界的支持,创造条件,组建一些中试实验线。为加速形成具有我国特色、在国际上有竞争力的高新技术产业作出贡献。”

INTRODUCTION ON THE NSFC MAJOR PROJECT ENTITLED “OPTO-ELECTRONIC ACTIVE ORGANO/POLYMERIC MATERIALS AND DEVICE THEREFROM”

Dong Jianhua

(Department of Engineering and Material Sciences, NSFC, Beijing 100085)

Key words Organic opto-electronic materials, achievement on the major project, organic LED devices, electro-optic waveguide devices