

聚芴材料低能级发射现象及其机理研究现状

陈知远, 白卫斌, 詹才茂*

(武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072)

摘要:聚芴是一类重要的蓝光发射材料, 有高亮度、高效率等优点; 然而聚芴类材料在发光器件中使用一段时间之后, 光致发光光谱在 530~550nm、电致发光光谱在 2.2~2.3eV 的区域出现新的发射带, 使得器件的发射变成绿光或蓝绿光, 在色度失纯的同时, 器件的发光效率也迅速降低。本文概述了目前提出的有关聚芴材料低能级发射形成的原因的假说、试验依据、理论计算、以及基于假说所提出的消除低能级发射、改善材料发射稳定性的方法等研究现状。

关键词:聚芴材料; 低能级发射; 稳定性; 机理

聚合物发光器件(PLEDs)在大面积发光光源和低能耗、可弯曲彩色显示器等方面的应用引起了广泛的兴趣。PLEDs 还有启动及运行电压低、质量轻盈等优势^[1]。PLEDs 的颜色范围已经遍及整个可见光区。由于全色发光的需要以及可以向其它颜色转移, 蓝色发光聚合物仍为研究热点之一^[2]。

聚芴作为蓝光发射材料具有显著的优点: 高的热稳定性, 高的荧光量子效率; 而且通过 9 位上的取代, 可以方便地对芴单元进行修饰和结构控制, 改善聚合物的溶解性等性质, 从而有良好的加工性^[3,4]。

然而对于以含芴结构的材料作为发光层的蓝色发光器件来说, 其发光稳定性依然是一个问题^[5~7]。人们发现梯形聚对苯[ladder poly (para-phenylene), LPPP-type]聚合物降解形成低能级绿光发射^[8~10]。芴类聚合物材料在发光器件中使用一段时间之后, 光致发光(PL)光谱在 530~550nm、电致发光光谱(EL)在 2.2~2.3eV 的区域出现了一个额外的发射带, 使得器件的发射变成了绿光或蓝绿光^[11,12], 在色度失纯的同时, 器件的发光效率也迅速降低。人们对于这种绿光发射的起因非常重视, 它关系到材料合成的策略和发光器件的制作, 同时, 具有高效而稳定的蓝光材料有利于蓝色或全彩色电致发光器件的商业化。

因此, 共轭聚合物衰变机理是一个重要的课题, 对于这个问题的了解可以提高以聚合物为基础的器件的性能和寿命。近几年来, 对于芴类聚合物材料的低能级发射现象的研究已成为研究热点之一, 而更多的研究集中于提高材料的发光稳定性。

1 解释之一

1.1 聚集、激基缔合物、激基复合物

最初, 人们认为芴类聚合物材料的绿光发射是源于聚合物在基态时主链之间的聚集(aggregation)^[13], 或在激发状态下形成了激基缔合物或激基复合物(excimer or exciplex)^[14,15]。

激基缔合物是一个激发态分子与一个基态分子之间相互作用而形成的二聚体, 其激发光谱在分子荧光峰长波区出现宽的特征光谱。它不仅出现在芳香分子间, 而且也出现在聚合物体系中。以同样的机制在二个异种分子间形成的二聚体, 称为激基复合物^[16,21,22]。当然, 相对宽的发射也可能是因为聚集而引起, 因为在固态膜中, 分子间的距离可能会因为其无序的结构而有一定程度的改变, 并且由于链间距离的改变而产生的细微的差别却导致相当明显的发射能量改变。

无论是聚集或者激基缔合物在溶液中的发射都显示对浓度的依赖。而且共轭聚合物一般是由刚性

基金项目:国家自然科学基金(NO. 20274031);

作者简介:陈知远(1981—), 男, 武汉大学硕士研究生, 研究方向为有机合成;

* 通讯联系人; E-mail: cmzhan@whu.edu.cn.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

分子链接而成,具有相对平面的几何特征,并且具有较强的分子间作用。所以当提高温度的时候,分子链的扩散可能会增强,链间的距离因此而改变,这也是激基缔合物的发射显示出对温度的依赖性的原因。在聚芴中,由于芴单元刚性的平面几何结构,激基缔合物或者聚集态可以通过链间的相互作用而导致聚芴的低能级发射。聚集或激基缔合物的假说一定程度上可以解释低能级发射的原因,对温度的依赖关系,以及低能级发射在溶液中不出现而在固相膜中出现的实验现象。

1.2 解决方法

根据聚集或激基缔合物的假说,增大聚芴链间的距离、减少链间相互作用可以解决聚芴膜的光谱稳定性的问题。

芴单元 9-位上的功能化,不仅可以改善溶解性,而且可以调整共轭聚合物链间的相互作用^[4,11]。Yang 等的实验表明,9-位上连接的基团越复杂,其聚合产物的发光光谱越向蓝光靠拢^[14]。

Setayesh 等的研究发现通过在聚芴上连接聚苯的枝状侧链可以对聚合物链进行空间的控制,阻碍聚集的形成,以得到稳定的蓝色发射^[23]。

Ego 等^[24]在聚芴的 9-位引入了两个三苯胺之后,其玻璃化转变温度高达 250℃,EL 谱没有显示低能级发射。Marsitzky 等^[25]也报道 Fréchet 型的枝状取代物有相似的结果。Heeger 等^[26]在聚芴中引入了螺芴结构提高了聚合物的光谱稳定性。

Miller 等制备了一系列含有烷基芴的共聚物,利用其空间的相互作用或者引入四面体的结构单元来控制共轭的有效长度。特别是引入蒽以后,在 200℃加热 3 天的情况下,依然显示了良好的蓝光发射。其解释是,蒽在空间上的扭角可达 60°,强烈的几何扭曲可以避免激基缔合物的形成。但是其它的共聚单元并没有达到这样良好的效果^[27,28]。他们还提出了另外一个解释,激子能量在激发聚芴单元之前被低能隙的生色团如蒽、芘、氰基二苯乙烯等单元所捕获,这样可以抑制激基缔合物的形成^[29]。

Miteva 等发现将少量的空穴传输分子通过简单的物理混合到聚芴中也可以改善材料的发光稳定性^[30];而将三苯胺之类的芳香胺类作为封端基接入链中,可以得到高效的蓝色电致发光材料^[31]。

Jenekhe 等发现利用非共轭聚合物,如聚苯乙烯,混合到聚芴材料中可以得到稳定的蓝光发射的单层器件,认为是混合物相隔离的微观形态抑制了聚集或者激基缔合物的形成^[32]。

Miller 等发现低分子量的样品在退火后常显示较强的长波发射;而利用 2-溴芴将聚合物封端,再除去其末端溴来提高聚合物的分子量,可以使器件在运行中获得稳定的光谱^[28,34]。不仅末端反应可以提高分子量,而且末端基团的性质明显影响着芴骨架堆集(δ -stack)的趋势,末端基团的数量以及性质都强烈影响聚芴衍生物的光谱稳定性^[35]。Miller 等报道了聚芴的光谱稳定性可以通过在膜状态下与功能化的苯乙烯基团形成交联聚合物的方式进行改良。他们认为聚合物膜网状结构的无定形稳定性(amorphous stability)的增加约束了激基缔合物的产生^[36]。在热交联聚芴的多层结构器件中,显示了相当高的亮度和较稳定的蓝光发射^[37]。

然而,尽管通过这些措施可以降低或者延迟绿光的出现,但只报道了在特定电压下测量的 EL 光谱,并没有报道经过长时间运行后,是否还能保持原来发射光的颜色。激基缔合物或者聚集还不能对低能级发射的所伴随的其它现象全都给出完美的解释。

2 解释之二

2.1 芴酮缺陷

1999 年,Miller 等在研究末端基团对聚合物发光稳定性的影响时发现,利用 2-溴芴消除聚合物末端溴后,延长在空气中的加热时间,末端芴 9 位上的氢原子被氧化,由红外谱图确认其具有羰基结构;芴封端的聚合物比烷基芴封端的聚合物更快出现宽的长波发射,与作为对照的以芴酮封端的聚合物的发射非常相近,认为这是因为聚芴在未氧化的链间形成激基缔合物,长波发射出自那些被氧化的芴酮生色团^[21,35]。

2001 年,Leclerc^[38]对激基缔合物假说提出了质疑:(1)芴环的 9 位引入取代基,理论上可以抑制链间的相互作用;(2)聚芴的主链结构及三维结构并没有完全确认;(3)与制备聚芴固体膜相同的方法所得到

的聚 *N*-烷基咔唑并不出现激基缔合物。但没有继续深入讨论聚芴低能级发射可能的其它原因。

随后, Scherf 和 List 等设计系列实验进行了研究^[8,39~44]。用 Yamamoto 方法分别合成了芴环 9-位上单取代和双取代的聚烷基芴, 用荧光光谱和红外光谱进行了表征。研究发现新制备的 9-位单取代的聚烷基芴在甲苯溶液中立即出现位于 2.35eV 的较强的低能级发射峰; 而固相状态的荧光发射峰集中于 2.33eV 的黄绿光区, 除此之外无其它的发射。而双烷基取代的聚芴在溶液中和固相状态下未出现任何低能级发射。红外检测发现, 无论是单取代还是双取代的聚芴, 在 1000W 氙灯照射数分钟之后, 红外光谱均出现位于 1721cm^{-1} 归属于羰基的伸缩振动峰。他们由此得出结论: 聚芴主链上的羰基单元(芴酮单元)才是绿光发射的真正原因。对于单烷基取代的聚芴来说, 由于 9-位上有活性氢存在, 聚合物主链上的芴酮单元在产品合成的过程中即已形成, 而双烷基取代的聚芴在紫外光照射几分钟之后就可以出现芴酮, 聚合物产品中残留的少量金属离子催化了形成芴酮的化学反应, 并提出芴酮形成的机理^[40]:

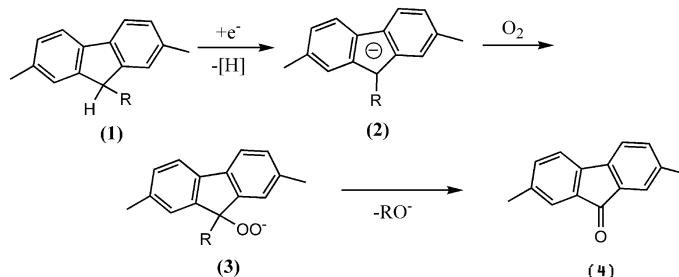


图 1 芴酮缺陷形成的可能机理

Figure 1 Proposed mechanism for the generation of keto-defect sites

他们认为芴酮缺陷主要通过两条并行的途径产生低能级发射^[41]: 从聚合物主链到芴酮缺陷上的单线态激子的能量转移; 芴酮缺陷对电子的束缚及其随之而来的发射重组(emissive recombination)。在这里芴酮缺陷作为一种“客体”发射单位, 能够非常有效地吸收或束缚聚合物主链上形成的单线态激子^[42]。由于上述第二种途径在光致发光中不能进行, 相应地增强了芴酮缺陷对低能级电致发光发射的促进^[41]。也就是说, 与光致发光不同, 在电致发光器件中即使浓度非常低的芴酮缺陷即可形成强的低能级发射带。

Gong 等也认为低能级发射带起源于芴酮缺陷而不是聚集^[45], 并提出芴酮缺陷产生于光氧化或热氧化, 从 X 射线衍射和光电子能谱来看, 聚芴中的芴酮缺陷是由发光器件阴极的低功函金属催化而形成的。

虽然在加热的情况下^[46]或者电场中^[47]都有可能改变聚合物膜的形态、导致光谱性质的改变, 但是大量的试验发现, 高温退火后聚芴膜的荧光光谱的改变可能与空气中的氧有关^[14,48], 例如, 在空气中加热对绿光的发射有显著的促进, 然而在惰性气氛或真空中, 长波发射区并没有明显的改变, 这说明某些芴单元可能被氧化成芴酮。如 Gaal 等^[49]将聚 9,9-二烷基芴在高真空中热处理之后, 荧光光谱检测不到黄绿光的发射; 将聚芴在空气中热处理, 然后迅速放入液氮温度中, 仍能观察到低能级发射的存在。此外, 通过柱层析、重结晶或升华方式得到的高纯寡聚二烷基芴并没有绿光发射, 但是, 通过其它方式得到的寡聚物则有弱的低能级发射, 聚合物产品的纯度不高被认为是造成这种现象的原因。因此 Gaal 等认为聚烷基芴材料低能级发射的真正原因是聚合物主链上形成了少量芴酮单元。

Lupton 等^[50,51]的实验发现, 当温度降低的时候, 聚芴的蓝光发射强度也随之降低, 但是绿光发射却没有改变, 这说明绿光发射可能是直接被激发的, 排除了激基缔合物在聚芴溶液中形成的可能性。而且聚芴和梯形聚对苯结构的聚合物在稀溶液里面可以检测得到弱的低能级发射带, 而且低能级发射带的强度与溶液的浓度没有相关性。聚芴的光电器件的 time-gated EL 光谱也证实, 链内芴酮缺陷所造成的影响要大于激基缔合物作为载流子陷阱所造成的影响。

Zojer 等^[52]通过理论计算了芴酮缺陷对低能级发射的影响: 聚芴的共轭主链上含 0.2%~2% 的芴酮单元足以导致 2.2~2.3eV 的低能级发射。Scanducci 等^[53]合成了具有定量组成的芴酮与烷基芴的共聚物, 为芴酮低能级发射强度的量化关系提供了实验依据。

Gong 等^[54]研究了包含 1% 芴酮单元的聚二辛基芴共聚物的能级结构, 认为聚芴中的芴酮缺陷使电荷

注入和传输过程相对容易,造成高效率的 Forster 能量转移,载流子被茆酮缺陷俘获,从而导致绿光发射。

Kulkarni 等^[55]利用 Suzuki 反应,分别合成了规整性的 9,9-二己基茆均聚物、摩尔百分含量为 1、3、5、10% 的茆酮与二己基茆共聚物、以及“茆-茆酮-茆”三聚物,以此作为模型化合物来了解茆聚合物的光物理特性及绿光发射起源,研究其固态下的光致发光以及光致发光衰减动力学,认为茆聚合物位于 535nm 的绿光发射起源于单个聚合物主链上的茆酮缺陷,这种低能级发射与链间的激基缔合物或主链的聚集无关。

最近,Noh 等^[56]在茆基材料做成的有机场效应晶体管里面也发现了茆酮缺陷的存在,为防止有机场效应晶体管的衰减的研究提供了新途径。

2.2 解决方法

基于这个假说,提高聚合物的抗氧化能力,防止酮缺陷的产生,有望消除低能级发射,得到稳定的蓝光发射。目前采用的方法主要有:

(1)提高茆单体的纯度,Meijer 等认为,低能级发射起源于聚合的过程中 9 位上单取代的茆的氧化^[57];单体的纯度对产生茆酮缺陷的影响很大,在聚合以前纯化茆单体可以消减低能级发射。

(2)采用混合、掺杂以及大体积基团封端^[58,59]的方式,阻止分子链的末端茆环被氧化。Gaal 等^[49]发现聚二烷基茆与少量三苯胺之类的极性分子混合,或用这些极性单元将聚茆进行封端可以有效地抑制绿光发射的产生。Li 等^[41]用三苯胺作为聚合物主链的封端基团合成了支化聚合物,三苯胺的引入有利于增强聚合物的空穴传输能力和热稳定性,同时降低了从 ITO 阳极注入空穴的能量障碍。Yang 等^[60]和 Woudenberg 等^[61]都报道了在 Suzuki 聚合反应制备聚茆中,利用封端除去末端的溴基或者溴酸基,在以聚辛基茆为发光层的发光器件中,可以抑制绿光发射。

(3)在 9-位上引入体积大的基团以及制备具有支化或超支化结构的聚合物材料。List 等^[62]在茆的 9 位上引入树枝状苯取代基,器件经运行未发现绿光发射,认为是枝状结构阻止了激子向被氧化的酮缺陷迁移,提高了器件色彩的稳定性。用螺茆^[63~66]制备具有超支化结构的蓝色电致发光材料与普通的烷基茆相比有更高的发光稳定性。Li 等^[65]合成的二烷基茆的超支化聚合物具有非常稳定的荧光发射,在 200℃ 的空气中加热 30 min 都没有发现任何蓝绿光发射。Pei 等^[67]以苯为核合成了分子量很大的支化电致发光材料,这类支化化合物分子内部芳环平面间的扭转角非常大,有效共轭长度随着芳环数的增加而增长得极其缓慢,可通过化学修饰的办法精细地调节该共轭材料的光物理性能。

(4)利用茆酮制备稳定的电致发光器件。一方面,茆酮使聚茆类材料出现低能级发射并使材料的效率降低;另一方面,可以利用茆酮对单重态激子的特殊传输性质制备出了性能良好的绿色或红色的电致发光器件。在这种器件里,由于材料主链上有低能级的茆酮存在,激发态能量能够实现转移,因而可以有效地保护其它的茆单元不被氧化。这样只需要引入很少量的茆酮即可以得到性能很稳定的发光材料。比如 Kulkarni 等^[68]合成的茆与茆酮的共聚物,器件发出色度很纯的绿色光,亮度 1600~3340 cd/m²。

3 解释之三:两者共同作用

在更多人接受茆酮缺陷假说的同时,有研究者认为绿色发光的能级位置并不清楚,只靠茆酮本身并不能引起这样的长波发射,或者说茆酮不是长波发射的唯一原因,还应有聚集或者激基缔合物的影响。

2002 年时,Pannozzo 等认为茆酮、聚集和激基缔合物对荧光发射应并非总是有害的^[69],他们将茆与茆酮进行共聚,茆酮单元的拉电子效应有利于电子注入,所得聚合物具有高的荧光效率和良好的载流子传输能力,固态发光光谱峰值 550nm,将其归因于激基缔合物或者小茆酮片段的聚集,从而在无聚集的和聚集的茆片断之间,产生了激子传递。

2004 年,Sims 等^[70]提出链间或者段间的相互作用在绿光发射中起主要作用,他们认为在 535nm 的绿色发光为 g-带,来自于茆酮的激基缔合物的发射,以茆酮为基础的激基缔合物所起的作用要超过链中茆酮缺陷对绿光发射的贡献。

通过对一系列以四联茆为刚性片段的 rod-coil block 共聚物的光谱研究,Teetsov 等^[71]认为:茆的寡聚

物和聚合物的颜色稳定性的主要原因是由聚集或者形成了激基缔合物,并不是单纯的分子链上酮缺陷的产生,芴酮缺陷的存在对于绿光的出现是有贡献的,但是芴酮并不是影响颜色的稳定性唯一原因。他们在材料合成时用聚苯乙烯来控制聚集或者链间、片断间的相互作用,可以抑制低能级发射。

从文献报道可以发现,未经处理和运行的芴膜的 PL 谱只有 510~520nm 肩峰^[15,39,71];在 EL 光谱中,则是在 510nm 的宽峰^[33],或是在 510nm 和 530nm 两个宽峰^[57]。2005 年,Chen 等实验发现^[72],末端封端的聚二辛基芴的 PL 和 EL 的蓝光发射光谱中可以观察到非常弱的绿光发射,而且 507nm 的绿光发射只存在于没有封端的聚辛基芴中,而芴酮的绿光发射则位于 535nm。与文献报道的含芴酮的共聚物的表现相反,在没有封端的聚辛基芴中没有隶属于羰基的 1721cm⁻¹的红外吸收出现,而且也没有电荷捕获存在于未封端的聚辛基芴所制备的发光器件中,通过紫外可见光谱,光激发光谱,基态的 PL 光谱和 EL 光谱,他们还发现在 507nm 处的绿色发光源于末端基团引起的聚集。他们认为聚集体发射在共轭聚合物中可能是一个普遍的现象。

然而,共同作用的观点并没有被研究者广泛接受,关于芴酮缺陷是低能级发射根源的文章仍不断有报道^[73,74],最近,Liang 等用量子化学方法,对聚芴的光学性质与寡聚物的长度、化学取代、链形态以及温度的关系进行了研究^[75],认为低能级的化学缺陷如芴酮单元充当了捕获单线激发态电荷的位置,成为主要的发光来源,从而改变了聚芴蓝光发射性质。Ma 等^[76]的研究认为低能级发射源于聚芴和寡聚物的降解,这是个连锁反应,强烈依靠侧链基团的性质。此时,烷基是易于被氧化的,而芳香基取代可以提高稳定性,因为它可以有效抑制连锁反应,因而用芳基作为取代基可以得到稳定的蓝光。Cao 等^[77]则通过 Suzuki 反应制备了一系列芴酮含量从 0.1 到 25mol% 的与 9,9-二己基芴的共聚物,并以之作为模型研究芴酮单元对聚芴的光物理性质的影响。他们还合成了一系列单分散性的、结构正中带有一个芴酮单元的寡聚芴以系统地研究其结构与性质的关系,认为低能级发射是因为链内的芴酮缺陷所引起,而并非由芴的片断或者芴酮片断造成链间的聚集或者激基缔合物发射。在固体状态下,强烈的分子间作用可以明显地增强绿光发射的强度,因为分子间结合的贡献和更有效的分子间能量的转移向芴酮单元。

4 结论

作者认为,芴酮缺陷是聚芴低能级发射的必要条件但并非充分条件,激基复合物、缔合物及链间相互作用不能完全排除;有关聚芴低能级发射的本质的争论和研究仍在继续,需要更深入精确的研究来阐明其机理;在此同时改善聚芴的分子设计和合成,新的高稳定性、高亮度、高效率的聚芴材料将会出现。

致谢:本课题得到国家自然科学基金(No.:20274031)的资助。

参考文献:

- [1] Friend R H, Gymer R W, Holmes A B, et al. Nature (London) 1999, 397, 121.
- [2] McGehee M D, Bergstedt T, Zhang C, et al. Adv Mater, 1999, 11, 1349.
- [3] Ohmori Y, Uchida M, Muro K, et al. Jpn J Appl Phys Part 2, 1991, 30, L1941.
- [4] Gr ner J, Wittmann H F, Hamer P J, et al. Synth Met, 1994, 67, 181.
- [5] Grem G, Leditzky G, Ullrich B. Adv Mater, 1992, 4, 36.
- [6] Gross M, Mueller D C, Nothofer H G. Nature (London), 2000, 405, 661.
- [7] Neher D. Macromol Rapid Commun, 2001, 22, 1365.
- [8] List E J W, Guentner R, Scanducci de Freitas, et al. Adv Mater, 2002, 14, 374.
- [9] Bliznyuk V N, Carter S, Scott J C, et al. Macromolecules, 1999, 32, 36.
- [10] Weinfurtner K H, Fujikawa H, Tokito S, et al. Appl Phys Lett, 2000, 76, 2502.
- [11] Lemmer U, Heun S, Mahrt R F, et al. Chem Phys Lett, 1995, 240(4), 373.
- [12] Babel A, Jenekhe S A. Macromolecules, 2003, 36, 7759.
- [13] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, et al. Nature, 1990, 347, 539.
- [14] Pei Q, Yang Y. J Am Chem Soc, 1996, 118, 7416.
- [15] Zeng G, Yu W L, Chua S J, et al. Macromolecules, 2002, 35, 6907.
- [16] Jenekhe S A, Osaheni J A. Science, 1994, 265, 765.

- [17] Lemmer U, Heun S, Mahrt R F. *Chem Phys Lett*, 1995, 240, 373.
- [18] Yang Y, Pei Q. *Appl Phys Lett*, 1997, 70, 1926.
- [19] Grell M, Bradley D D C, Gungar. *Macromolecules*, 1999, 32, 5810.
- [20] Antoniadis H, Inbasekaran M, Woo E P. *Appl Phys Lett*, 1998, 73 (21), 3055.
- [21] Bliznyuk V N, Carter S A, Scott J C, et al. *Macromolecules*, 1999, 32, 361.
- [22] Prieto I, Teetsov J, Fox M A, et al. *J Phys Chem A*, 2001, 105, 520.
- [23] Setayesh S, Grimsdale A C, Weil T, et al. *J Am Chem Soc*, 2001, 123, 946.
- [24] Ego C, Grimsdale A C, Uckert F, et al. *Adv Mater*, 2002, 14, 809.
- [25] Marsitzky D, Vestberg R, Blainey P, et al. *J Am Chem Soc*, 2001, 123, 6965.
- [26] Yu W L, Pei J, Huang W, Heeger A J. *Adv Mater*, 2000, 12, 828.
- [27] Kreyenschmidt M, Klaerner G, Miller R D, et al. *Macromolecules*, 1998, 31, 1099.
- [28] Klerner G, Davey M H, Chen W D, et al. *Adv Mater*, 1998, 10, 993.
- [29] Klerner G, Davey M H, Miller R D, et al. *Adv Mater*, 1999, 11, 115.
- [30] Sainova D, Miteva T, Nothofer H G, et al. *Appl Phys Lett*, 2000, 76, 1810.
- [31] Miteva T, Meisel A, Knoll W, et al. *Adv Mater*, 2001, 13, 565.
- [32] Kulkarni A P, Jenekhe S A. *Macromolecules*, 2003, 36, 5285.
- [33] Weinfurter K H, Fujikawa H, Tokito S, et al. *Appl Phys Lett*, 2000, 76, 2502.
- [34] Klerner G, Miller R D. *Macromolecules*, 1998, 31, 2007.
- [35] Lee J I, Klaerner G, Miller R D. *Chem Mater*, 1999, 11, 1083.
- [36] Klerner G, Lee J I, Lee V Y, et al. *Chem Mater*, 1999, 11, 1800.
- [37] Chen J P, Klaerner G, Lee J I, et al. *Synth Met*, 1999, 107, 129.
- [38] Leclerc M. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2001, 39, 2867.
- [39] Scherf U, List E J W. *Adv Mater*, 2002, 14, 477.
- [40] Gamerith S, Gadermaier C, Scherf U, et al. *Phys Status Solidi A*, 2004, 201(6), 1132.
- [41] List E J W, Gaal M, Guentner R, et al. *Synth Met*, 2003, 139, 759.
- [42] List E J W, Creely C, Leising G, et al. *Chem Phys Lett*, 2000, 325, 132.
- [43] Gaal M, List E J W, Scherf U. *Macromolecules*, 2003, 36, 4236.
- [44] Romaner L, Pogantsch A, Freitas P S de, et al. *Adv Funct Mater*, 2003, 13, 597.
- [45] Gong X, Iyer P K, Moses D, et al. *Adv Funct Mater*, 2003, 13, 325.
- [46] Teetsov J, Bout D A V. *Langmuir*, 2002, 18, 897.
- [47] Yang Y, Pei Q B. *J Appl Phys*, 1997, 81, 3294.
- [48] Zhao W, Cao T, White J M. *Adv Funct Mater*, 2004, 14, 783.
- [49] Gaal M, List E J W, Scherf U. *Macromolecules*, 2003, 36, 4236.
- [50] Lupton J M, Craig M R, Meijer E W. *Appl Phys Lett*, 2002, 80 (24), 4489.
- [51] Lupton J M, Klein J. *Phys Rev B*, 2002, 65 (19), 193202/1.
- [52] Zojer E, Pogantsch A, Hennebicq E. *J Chem Phys*, 2002, 117, 6794.
- [53] Scanducci P, Scherf U, Collon M, et al. *e-Polymers*, 2002, no. 009.
- [54] Gong X, Moses D, Heeger A J, et al. *Synth Met*, 2004, 141, 17.
- [55] Kulkarni A P, Kong X, Jenekhe S A. *J Phys Chem B*, 2004, 108, 8689.
- [56] Noh Y Y, Kim D Y, Yoshida Y, et al. *J Appl Phys*, 2005, 97, 104504.
- [57] Craig M R, Kok M M D, Hofstraat J W, et al. *J Mater Chem*, 2003, 13, 2861.
- [58] Lu X H, Yu P Y, Zheng X L, et al. *Appl Phys Lett*, 2003, 83, 1020.
- [59] Li B S, Xu X J, Sun M H, et al. *Macromolecules*, 2006, 39, 456.
- [60] Yang X H, Yang W, Yuan M, et al. *Synth Met*, 2003, 139, 135.
- [61] Woudenberg T V, Wildeman J, Blom P W M, et al. *Adv Funct Mater*, 2004, 14, 677.
- [62] Pogantsch A, Wenzl F P, List E J W, et al. *Adv Mater*, 2002, 14, 1061.
- [63] Gamerit S, Gaal M, Romaner L, et al. *Synth Met*, 2003, 139, 855.
- [64] Pogantsch A, Gadermaier C, Lanzani G, et al. *Synth Met*, 2003, 139, 847.
- [65] Li J, Bo Z S, et al. *Macromolecules*, 2004, 37, 2013.
- [66] Pei J, Nj J, Zhou X H, et al. *J Org Chem*, 2002, 67, 4924.
- [67] Cao X Y, Zhang W B, Pei J, et al. *J Am Chem Soc*, 2003, 125, 12430.
- [68] Kulkarni A P, Kong X, Jenekhe S A. *J Phys Chem B*, 2004, 108, 8689.

- [69] Pannozo S, Vial J -C, Kervalla Y, et al. J Appl Phys, 2002, 92, 3495.
- [70] Sims M, Bradley D D C, Ariu M, et al. Adv Funct Mater, 2004, 14, 765.
- [71] Teetsov J, Fox M A. J Mater Chem, 1999, 9, 2117.
- [72] Chen X, Tseng H E, Liao J L, et al. J Phys Chem B, 2005, 109, 17496.
- [73] Becker K, Lupton J M, Feldmann J, et al. Adv Funct Mater, 2006, 16, 364.
- [74] Marcon V, N van der Vegt, Wegner G, et al. J Phys Chem B, 2006, 110, 5253.
- [75] Liang W Z, Zhao Y, Sun J, et al. J Phys Chem B, 2006, 110, 9908.
- [76] Liu L L, Tang S, Liu M R, et al. J Phys Chem B, 2006, 110, 13734.
- [77] Zhou X H, Zhang Y, Xie Y Q, et al. Macromolecules, 2006, 39, 3830.

Research Actuality in Mechanism of Low-energy Gap Emission and Emitting Stability of Polyfluorenes

CHEN Zhi-yuan, BAI Wei-bin, ZHAN Cai-mao^{*}

(College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: Polyfluorenes are promising blue light emitting materials for their high efficiency and bright as emitting layer in polymeric light emitting devices (PLEDs). But blue-green or green light emitting with the maxima around 530~550 nm in PL and 2.2~2.3 eV in EL have been observed in the solid state film and PLED after an experimental run. The progress in recent years in the exploring mechanism of the low-energy gap emission, including the experimental evidences, theoretical calculations, and the methods to improve the blue light emitting stability, were reviewed in this article.

Key words: Low-energy Gap Emission; Polyfluorenes; Mechanism; Stability