

铈高分子配合物红色薄膜电致发光特性*

赵东旭 李文连 洪自若 梁春军 彭俊彪 赵丹 赵建军
(中国科学院长春物理研究所, 长春 130021)

摘 要 合成了三价铈的高分子配合物, 主链高分子采用丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯的共聚物, 引入邻菲咯啉(phen)和二苯甲酰基甲烷(DBM)作为第二配体。研制了结构为ITO/PVK/Eu³⁺-polymer/Al的器件, 起亮电压为8.5 V, 在16 V下看到了明显的红色发光。研究了它的光致发光和电致发光性质, 发现电致发光和光致发光的光谱有明显不同的特征, 对其可能的机理作了探讨。
关键词 有机电致发光, 光致发光, 高分子配合物。

1 引 言

自从1987年Tang在低压下得到有机电致发光^[1](OEL)以来, 有机电致发光以其在大面积平板显示方面的潜在应用而得到迅速发展。用于有机电致发光的发光材料也从最初的8-羟基喹铝扩展到小分子有机染料、共轭高分子、金属配合物等各种材料^[1~4]。这些材料都有各自的特点。高分子材料的优点是玻璃化温度高, 热稳定性好, 容易制成均一稳定的薄膜, 工艺简单。用于有机电致发光的高分子材料主要是 π -共轭高分子, 例如聚乙炔及其衍生物等, 还有一种是类似于聚乙烯吡啶的侧基接有染料分子的高分子材料^[5]。无论有机小分子材料还是高分子材料, 它们的发光峰都比较宽, 导致色纯度不好。有机小分子材料还有一个缺点, 就是在工作过程中容易产生晶化, 使得各层之间的接触变差, 从而影响了器件的使用寿命^[6]。而稀土配合物其发光峰很窄, 色纯度很高而且易于热蒸镀成膜。我们设想把高分子材料和稀土配合物的特性结合在一起, 制成一种既有良好的稳定性、色纯度又很高的新型材料。基于这种想法, 合成了三价铈的高分子配合物。其中主链采用丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯的共聚高分子链, 并引入邻菲咯啉(phen)和二苯甲酰基甲烷(DBM)作为第二配体来提高发光效率。它的电致发光和光致发光光谱有很大的不同。位于618 nm处的光致发光的最强发光峰, 在电致发光中消失了, 电致发光光谱主发射峰却位于595 nm和657 nm。

2 实验部分

2.1 聚合物的合成

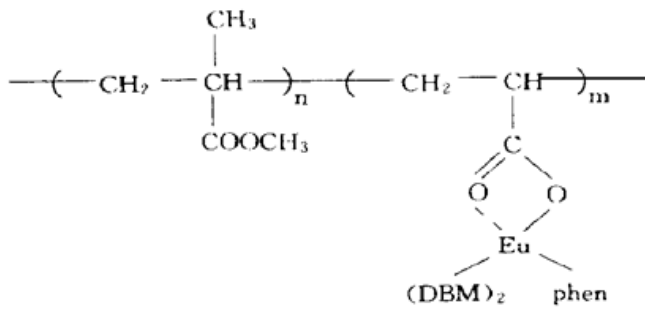
主链聚合物的合成采用自由基共聚合的方法, 以过氧化苯甲酰为催化剂, 甲基丙烯酸甲

* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1998-07-13; 收到修改稿日期: 1998-10-12

酯与丙烯酸投料摩尔比为 50:1, 制成主链聚合物。所得共聚物的数均分子量为 12000。

铕高分子配合物的合成采用文献[7]中的方法, 按一定比例在锥形瓶中加入三氯化铕、二



苯甲酰基丙酮, 邻菲咯啉的乙醇溶液和聚合物的氯仿溶液, 并使摩尔比 $\text{Eu}^{3+} \cdot \text{DBM} \cdot \text{phen} \cdot \text{COOH} = 1 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 1$ 。用氢氧化钠的乙醇溶液调混合液的 pH 值到 7, 然后加热回流 8~9 h。然后用乙醇使产物析出, 过滤并用乙醇洗产物 3~5 遍。真空干燥 10 h, 获得铕高分子配合物。聚合物分子结构如图 1 所示。

Fig. 1 The molecular structure of Eu^{3+} -containing polymer

配制铕高分子配合物的丙酮溶液, 在 Bruker IFS 66V 型红外光谱仪上作红外光谱分析。

2.2 电致发光器件的制作

配置所得铕高分子配合物的丙酮溶液 10 mg/ml, 及聚乙烯基咔唑(PVK)的氯仿溶液 5 mg/ml。在洗好的 ITO 玻璃上, 制成结构为 ITO/PVK/Eu-polymer/Al 的器件。

其中 PVK 和铕配合物分别是在 2000 r. p. m 和 3000 r. p. m 的转速下甩胶成膜。Al 电极在 5×10^{-3} Pa 下热蒸发成膜。它们的厚度分别约为 100 nm、100 nm、150 nm。

2.3 光学性能测量

器件的电致发射光谱和铕高分子配合物的光致发光光谱均由 Hitachi F4000 型荧光光度计在室温及大气气氛下测得。

3 结果与讨论

3.1 铕高分子配合物的红外光谱分析

从铕高分子配合物的红外谱图中可以看到位于 626.5 nm、6443.3 nm 处的两个峰, 对应于 -COO^- 的振动。而在纯高分子链的红外谱图中却没有这两个峰。这证明了 -COO^- 与铕离子间的配位作用。

3.2 铕高分子配合物的激发和光致发光光谱

对此高分子配合物首先研究了薄膜状态下的光致发光情况, 它的发射和激发光谱如图 2 所示。并把它同 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 薄膜的光致发光情况(见图 3)进行了比较。由这两个图中可以得到, 它们的发光主峰位置基本相同, 一个位于 618 nm, 一个位于 614 nm。都对应于 D_0

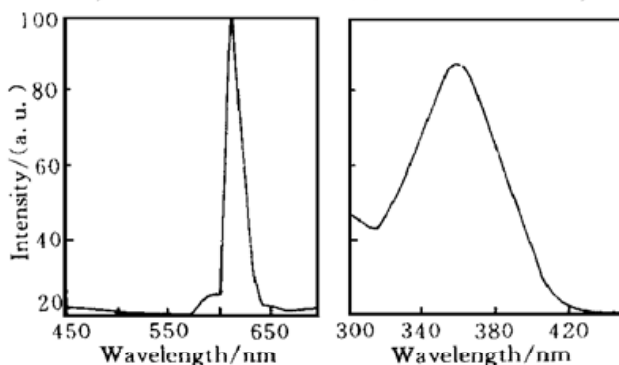


Fig. 2 The emission and excitation spectra of Eu-containing polymer film

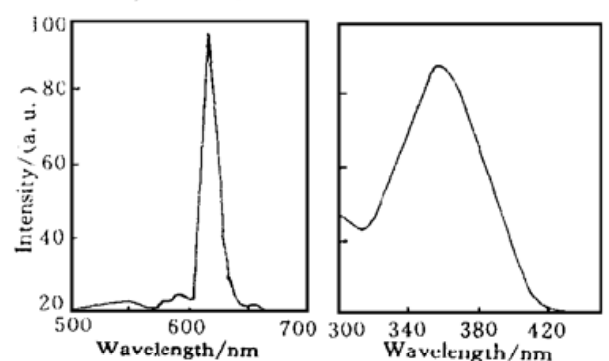


Fig. 3 The emission and excitation spectra of $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ film

- \bar{F}_2 的电子跃迁。它们的激发光谱也大致一样, 这说明配合物中能量传递的过程相近。

3.3 铈高分子配合物的电致发光

铈高分子配合物为发光层, 用 PVK 作空穴传输层, 制作成电致发光器件。在暗室中可以看到明亮的红色发光, 起亮电压 8.5 V, 在 16 V 下达到最大亮度 0.32 cd/m^2 。从图 4 可看出, 只存在两个较强发光峰, 分别位于 595 nm、657 nm, 对应于 $\bar{D}_0 - \bar{F}_1$ 和 $\bar{D}_0 - \bar{F}_3$ 的电子跃迁。而在光致发光中位于 618 nm 处的最强发射峰却不见了。这与 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 的情况有很大不同。以 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 为发光层的器件, 它的电致发光峰仍然以 $\bar{D}_0 - \bar{F}_2$ 的跃迁为主^[6]。

由上述结果可以看出, 用这种合成方法得到的产物, 会导致产物中铈离子的微环境变得很复杂^[8]。铈离子有可能处在两种不同的环境下: 对称中心与非对称中心。键接在聚合物链上的 Eu^{3+} 离子大部分都结在链的中间, 由于所用的高分子链的主要成份是甲基丙烯酸甲酯, 它的柔性很好, 所以高分子链可能紧密地包围着铈离子, 导致了铈离子周围环境的对称性降低, 这些铈离子处于非对称中心。少量的铈离子连在聚合物链的末梢, 高分子链对它的束缚很小, 它们有可能处在对称中心。

光致发光时, 高分子链本身在铈离子的激发峰附近几乎不吸收能量, 因此光子直接作用到铈的配体上, 再由配体把能量传递给铈离子, 从而激发铈离子发光。可认为几乎所有的铈离子都能被激发, 只是因为处于非对称中心的铈离子占大多数, 所以发光以 618 nm 为主。

对电致发光来说, 它的发光机理通常被认为首先是两个电极分别注入电子和空穴, 然后电子和空穴在电场作用下传输, 最后电子和空穴发生复合产生激子, 激子再把能量传递给配体从而导致金属离子发光。

对本器件而言, 也同样遵循这一原理, 即在电场作用下, 空穴从 ITO 向 PVK 层注入, 电子从铝阴极注入, 但注入的载流子只能在高分子链的末端进行迁移。这是因为, 以甲基丙烯酸甲酯为主体的高分子链是饱和脂肪链, 因此具有很高的势垒, 使得载流子无法跳过这一屏障而传递到链接在聚合物链中间的铈离子周围, 高分子链也不能吸收这一能量再把能量传递给铈离子。所以载流子不能沿着链进行迁移。这一过程与 PVK(聚乙炔基吡唑) 高分子有很大不同。对 PVK 高分子来说, 载流子可以在 PVK 的吡唑环之间跳跃传递。因此在 Eu^{3+} 高分子配合物薄膜中, 电子和空穴的复合只能发生在链的末端, 即激子只能在高分子链的末端形成。所以, 在电致发光过程中, 激子的能量只能传递给处于链末端的铈离子, 而这些铈离子恰恰处于对称中心, 从而使得在电致发光光谱中只表现出 595 nm 和 657 nm 两个发射峰。正是由于这一原因使得器件的发光亮度很低。

为了提高发光的亮度和效率, 我们还在铈高分子配合物层上又加了一层电子传输层, 如 PBD、Alq。但这一层的引入对器件发光亮度的提高并不明显, 甚至得不到发光, 可以看出铈高分子配合物还具有一定的电子传输能力, 电子传输层的引入反而影响了载流子的注入平衡。有关进一步提高亮度以及寿命方面的实验正在进行中。

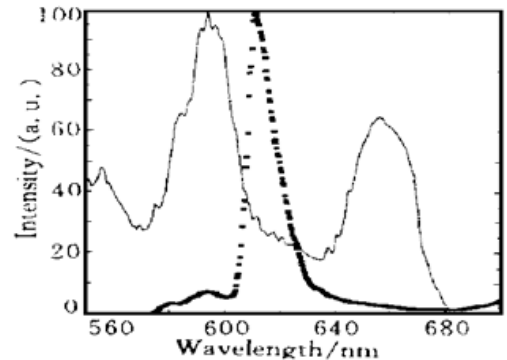


Fig. 4 The EL spectrum (—) of the device and the PL (·····) spectrum of Eu-containing polymer film

结 论 通过本文给出的结果可以看出, 三价铕离子与高分子的配合物能够用作有机电致发光器件的光发射材料, 并且它的电致发光与光致发光发射光谱相比, 差别很大。本器件发光与小分子铕配合物发光的明显差异对于新型高分子电致发光器件的探索有着很大指导意义, 尽管我们的电致发光器件的发光效率和寿命还有待于进一步提高, 但我们相信如果适当地设计分子以及适当地选择第二配体, 应该可以得到高效高亮度长寿命的有机电致发光器件。这一工作正在进行中。

参 考 文 献

- [1] Tang C W, Vanslyke S A. Organic Electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(12) : 913~915
- [2] Tang C W, Vanslyke S A, Chen C H. Electroluminescence of doped organic thin films. *J. Appl. Phys.*, 1989, **65**(9) : 3610~ 3616
- [3] Kido J, Hayase H, Hongawa K *et al.*. Bright red light-emitting organic electroluminescent devices having an europium complex as an emitter. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**(17) : 2124~ 2126
- [4] Tusch S, List E J W, Ekstrom O *et al.*. Efficient white light-emitting diodes realized with new processable blends of conjugated polymer. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(20) : 2883~ 2885
- [5] Tao X T, Suzuki H, Watanabe T *et al.*. Metal complex polymer for second harmonic generation and electroluminescence applications. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(12) : 1503~ 1505
- [6] Tokito S, Tanaka H, Okada A *et al.*. High-temperature operation of an electroluminescent device. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(7) : 878~ 880
- [7] Wang Y, Lei Z, Feng H *et al.*. Synthesis and fluorescence properties of rare earth metal ion-polymer ligand-low molecular weight ligand ternary complexes. *Appl. Poly. Sci.*, 1992, **45** : 1641~ 1648
- [8] Du C, Ma L, Xu Y. Synthesis and florescent properties of europium-polymer complexes containing naphthoate and 1. 10-phenanthroline ligands. *J. Appl. Poly. Sci.*, 1997, **66** : 1405~ 1410

Red Electroluminescence Europium Polymer Complex

Zhao Dongxu Li Wenlian Hong Ziruo Liang Chunjun

Peng Junbiao Zhao Dan Zhao Jianjun

(Changchun Institute of Physics, The Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021)

(Received 13 July 1998; revised 12 October 1998)

Abstract The Eu^{3+} -containing polymer ternary complex was synthesized. And it was used as the emitting layer of the organic electroluminescence (OEL) device successfully. The red light of Eu^{3+} from the electroluminescence (EL) device was seen at 16 V. A considerable difference between the EL and photoluminescence (PL) spectra was observed. It was noticed that two spectra were very different. In PL spectrum the main peak was at 618 nm. But for the OEL spectrum, there are two peaks at 595 nm and 657 nm. The probable mechanism was discussed.

Key words electroluminescence. photoluminescence. Eu^{3+} -containing polymer.