

# 8-羟基喹啉铝高分子复合物薄膜的 瞬态荧光特性与机理\*

黄新邦 李润华 王 惠 邹永德 黄 淳 林位株

(中山大学物理学系, 超快激光光谱学国家重点实验室, 广州 510275)

**摘 要** 对 8-羟基喹啉铝(Alq3)高分子复合物薄膜的瞬态荧光特性和机理进行了研究, 发现复合物薄膜的荧光寿命比 Alq3 样品的寿命明显缩短, 荧光峰值波长紫移, 高分子基质引起的淬灭过程可能是导致复合物薄膜寿命降低的主要原因, 而 Alq3 分子与基质分子间的互作用则引起荧光峰值波长的移动。

**关键词** 8-羟基喹啉铝复合物, 电子跃迁, 荧光寿命。

## 1 引 言

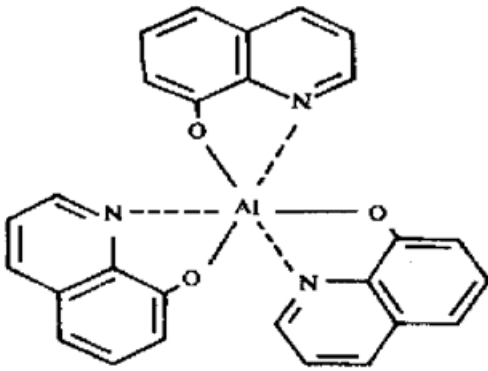
8-羟基喹啉铝(Alq3)作为一种性能优异的有机发光材料有着非常广泛的应用前景, 如有机发光二极管、有机固体激光器、大屏幕显示器等<sup>[1]</sup>。近年来, 采用多层膜结构或多量子阱结构的电致发光器件已获得高亮度和长发光寿命。至今大多数研究都集中在 Alq3 有机发光二极管的电致发光的特性, 以及掺杂 Alq3 中空穴和电子的行为<sup>[2]</sup>。而在发光器件中, 常涉及到多层膜界面分子的相互作用问题以及掺杂 Alq3 的高分子薄膜中激发电子的能量的转移及电子跃迁动力学过程问题<sup>[3]</sup>。这些问题对于深入地理解其有关光电器件作用机制和提高光电器件性能却是重要的, 但这方面研究却不多见。此外 Alq3 掺杂在分子中有易成膜、化学性能稳定、工艺简单等优点, 因此有关 Alq3 高分子膜光学特性的研究具有现实意义。本文介绍 Alq3 高分子复合物薄膜的瞬态荧光特性和跃迁机理的若干新结果。

## 2 Alq3 及复合物薄膜荧光寿命的测量

Alq3 是一种具有刚性与平面结构的  $\pi$  电子共轭体系金属络合物(见图 1)。金属离子  $m$  与配位体  $L$  形成的发光络合物  $mL$ , 其电子一般有如下三种跃迁:  $L^* \rightarrow L$ ,  $m^* \rightarrow m$ ,  $m^* \rightarrow L$ , 其中  $m^*$  和  $L^*$  分别表示金属离子和配位体的激光激发态。从其软 X 射线光电子光谱及其计算得到的价带单电子态密度(DOS)和投影单电子态密度(PDOS)来看<sup>[4]</sup>, Al 离子对价带单电子态密度和未填充分子轨道的贡献非常小, 可以忽略。因此可以认为 Alq3 荧光的产生和对激发光的吸收主要由 8-羟基喹啉基引起。测得 Alq3 两个吸收峰分别在 276 nm 和 384 nm

\* 国家自然科学基金(19874082)和广东省自然科学基金(980368)资助项目。

收稿日期: 1999-03-22; 收到修改稿日期: 1999-04-30

Fig. 1 Alq<sub>3</sub> molecular structure

处。这意味着 Alq<sub>3</sub> 存在两个激发态  $L_a$  和  $B_b$ 。当激发光从 260 nm 变化到 420 nm 时, 所激发的荧光中在中心波长 520 nm 处的强度变化很小。这说明电子被激发到  $L_a$  和  $B_b$  态后,  $B_b$  态的电子很快通过非辐射弛豫到  $L_a$  态, 然后由  $L_a$  态再复合到基态, 发出荧光。从  $B_b$  态弛豫到  $L_a$  态的时间远短于从  $L_a$  态弛豫到基态的时间。

本实验用准分子激光器产生紫外光来激发样品, 测量其荧光寿命, 激发脉冲重复频率为 10 Hz, 脉宽为 10 ns, 中心波长为 308 nm。样品被激发出的荧光通过一望远镜系统进入光电倍增管。由光电倍增管引出的信号进入信号积分器(Boxcar), 再进入计算机进行数据的采集和处理。本实验中所用的 Alq<sub>3</sub> 有两种。一种是作者自己合成的样品, 其纯度为 96%; 另一种由国外公司提供的提纯样品。作者把 Alq<sub>3</sub> 在 0.013 Pa 的真空度下蒸镀成膜, 以及将 Alq<sub>3</sub> 分别掺入到非晶态的高分子聚碳酸酯(PC)、不同相对分子质量的半晶态高分子聚氧化乙烯(4)[PEO(4),  $M_r = 400,000$ ]、聚氧化乙烯(2)[PEO(2),  $M_r = 200,000$ ]中制成相同浓度的溶液, 然后进行甩胶成膜, 制成 Alq<sub>3</sub> 的高分子复合物薄膜样品。图 2 为不同样品所测的荧光寿命曲线。

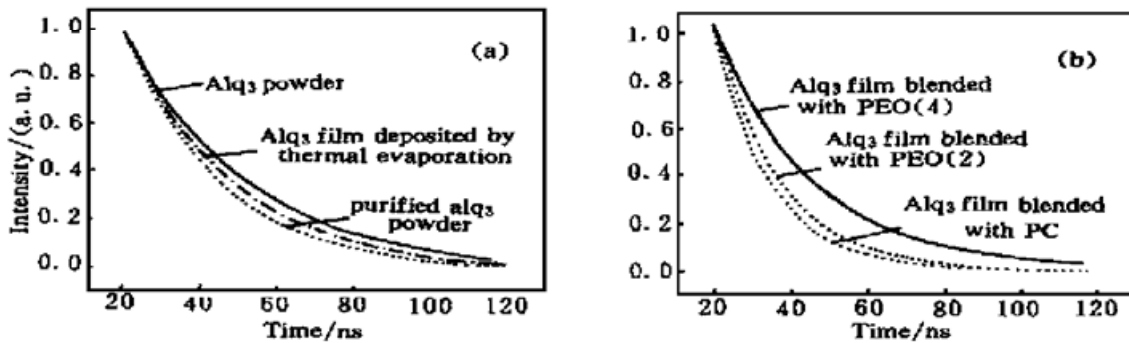
Fig. 2 The fluorescence lifetime spectra of Alq<sub>3</sub> and its polymer samples

表 1 是经拟合后得到的各种样品的荧光寿命。其中提纯 Alq<sub>3</sub> 样品的荧光寿命与文献[5]相同。

Table 1. The fluorescence lifetime of Alq<sub>3</sub> and its polymer films

sample	Alq <sub>3</sub> powder	purified Alq <sub>3</sub> powder	Alq <sub>3</sub> film by evaporation	Alq <sub>3</sub> film blended with PEO (4)	Alq <sub>3</sub> film blended with PEO (2)	Alq <sub>3</sub> film blended with PC
lifetime /ns	20	17	18	15	13	11

### 3 结果与讨论

从表 1 所示实验数据看到, 未提纯样品的寿命为 20 ns, 提纯的为 17 ns。蒸镀薄膜样品的荧光寿命要比未提纯的 Alq<sub>3</sub> 样品寿命短, Alq<sub>3</sub> 在真空中蒸镀实际上也是一个升华提纯的过程。这说明 Alq<sub>3</sub> 样品纯度越高其寿命越短。

表 1 中还显示 Alq<sub>3</sub> 高分子复合物薄膜的荧光寿命较 Alq<sub>3</sub> 的短。曾对 Alq<sub>3</sub> 的这三种复合物薄膜进行了荧光效率  $\eta$  的测量, 其结果为  $\eta_{\text{PEO}(4)} > \eta_{\text{PEO}(2)} > \eta_{\text{PC}}$ <sup>[6]</sup>。对比这三种样品的荧光

寿命与荧光效率, 可发现荧光寿命较短的, 其荧光效率也较小。这可能主要是由于存在一个与自发发射过程相竞争缩短发射分子寿命的淬灭过程, 导致了能量的转移或电子的转移。高分子的掺入使受激电子有了新的转移通道。高分子聚碳酸酯上的羰基( $C=O$ ), 由于氧原子吸引电子的能力很强, 使电子云偏向氧原子, 导致碳原子呈现正性。Alq3 激发态的电子转移到聚碳酸酯羟基上的碳原子而导致荧光的淬灭。同样, 对于 PEO 高分子( $CH_2-CH_2-O$ ) $_n$ , 由于氧原子对电子的强吸收力, 使得 $-CH_2-$ 中的碳原子呈正性, 从而使 Alq3 激发态的电子发生转移。

从 Alq3 的各种高分子复合物薄膜的荧光谱(图 3)来看, 它们的中心波长相对于 Alq3 的荧光中心波长(520 nm)都发生了移动。PC 样品的中心波长移动得最大, PEO(2) 样品次之, PEO(4) 样品移动得最小。从化学结构上看, 高分子聚碳酸酯的分子结构组成含有大  $\pi$  电子共轭体系和羟基( $C=O$ ), 大分子链的刚性较大, 分子链构象的自由度较小。聚碳酸酯分子聚焦结构存在大分子“局部有序”而形成“刚性非晶相(rigid-amorphous fraction)”的特殊超分子结构(supermolecular structure)特征。故高分子聚碳酸酯与 Alq3 分子间存在两种大  $\pi$  电子共轭体系非共轭平面之间的相互作用和影响。

PEO 大分子聚集体存在两种晶体, 一种是整数折叠链(IF)晶体, 另一种是非整数折叠链(NIF)晶体。两者都属于沿单轴方向折叠链而形成的大分子结晶体。PEO 分子不含大  $\pi$  电子共轭体系, 与 Alq3 分子平面之间只存在垂直或共平面两种分子之间的电子相互影响。而比起聚碳酸酯与 Alq3 之间的大  $\pi$  电子共轭体系相互作用要小得多。因此羟基喹啉基团激发态与聚碳酸酯的相互作用比与 PEO 的要强, 导致其中心波长的移动也就更大, 淬灭效应也就更强。实验测得的结果与之相合。

不同分子量的样品 PEO(4) 与 PEO(2) 的中心波长移动的差别主要是由于它们的结晶度不同。结晶度影响着球晶尺度, 球晶尺度的不同又影响高分子的凝聚态结构及其 Alq3 分子在其中的分布。实验中把 Alq3 掺入六种不同分子量的无定型 PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)中, 发现其荧光光谱重合得非常好, 这意味着分子量大小不是导致中心波长移动的原因。而把 Alq3 掺到三种不同结晶度的高分子 PET(聚对苯二甲酸乙二酯)中, 发现样品荧光谱中的中心波长相对 Alq3 的有比较明显的移动。这说明是结晶度影响着 Alq3 分子与 PEO 分子之间的相互作用。

由以上实验结果与分析可见: 正是这种能量的转移或电子的转移的淬灭过程使得荧光寿命降低; 高分子的结晶度尺寸和 Alq3 与高分子基团之间相互作用对淬灭过程有直接有影响。这些结果对寻找合适的高分子载体材料制作发光器件具有实际意义。

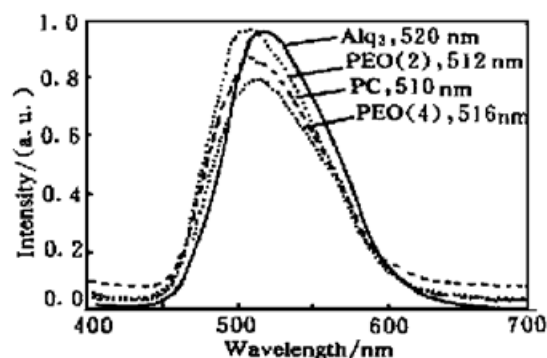


Fig. 3 The fluorescence spectra of Alq3 and its compound films

## 参 考 文 献

- [1] Bulovic V, Kozlov V G, Khalfin V B *et al.*. Transform-limited, narrow-linewidth lasing action in organic semiconductor microcavity. *Science*, 1998, **279**(5350): 553~ 555

- [2] Tang C W, VanSlyke S A. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(12) : 913 ~ 914
- [3] Kido J, Kohda M, Okuyama K. Organic electroluminescent devices based on molecularly doped polymers. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**(7) : 761~ 763
- [4] Curioni A, Andreon W, Haslral E. Atom-resolved electronic spectra for Alq<sub>3</sub> from theory and experiment. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(13) : 1575~ 1577
- [5] Sokolik, Priestley R, Walser A D *et al.*. Bimolecular reactions of single excitons in tris (8-hydroxyquinoline) aluminum. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(27) : 4168~ 4170
- [6] 邹永德, 黄新邦, 林位株. 8-羟基喹啉铝及其高分子膜的荧光特性研究. 物理化学学报, 1999, **15**(4) : 375~ 380

## Transient Fluorescence Characteristics and Mechanism of Alq<sub>3</sub> Compound Films

Huang Xinbang    Li Runhua    Wang Hui    Zou Yongde  
Huang Chun    Lin Weizhu

(The State Key Laboratory of Ultrafast Laser Spectroscopy,  
Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

(Received 22 March 1999; revised 30 April 1999)

**Abstract** The transient fluorescence characteristics and mechanism of Alq<sub>3</sub> compound films have been studied. It has been found that the fluorescence peak wavelengths of Alq<sub>3</sub> compound films blueshift and the fluorescence lifetimes are shorter than those of Alq<sub>3</sub>. The reductions of the fluorescence lifetimes of the compounds are attributed to the quenching of host molecules and the blue shifts of the fluorescence peak wavelengths are assigned to the interactions between Alq<sub>3</sub> and the host molecules.

**Key words** tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq<sub>3</sub>) compounds, electronic transition, fluorescence lifetime.