文章编号：0253-2239(2010)04-1096-05

一种新型有机稀土配合物的合成及发光特性的研究

程志明 徐 征 张福俊

（北京交通大学发光与光信息教育部重点实验室，北京 100044）

摘要 合成了具有双配体 TTA 和 $5NO_2$Phen 的稀土有机配合物 Eu(TTA)$_3$$5NO_2$Phen，通过元素分析、差热-热重、红外光谱和吸收光谱研究了配合物的组分、结构。元素分析的实验结果与理论计算的结果相吻合。从紫外可见吸收光谱中可以看出，稀土有机配合物的两个吸收峰分别位于 340 nm 和 270 nm，这两个吸收峰分别与配体 TTA 和 $5NO_2$Phen 的吸收峰相关。在 350 nm 的光激发下，得到了三价铕离子的特征发射峰：583，593 和 612 nm，它们分别对应着铕离子 $5D_0\rightarrow7F_0$，$5D_0\rightarrow7F_1$，$5D_0\rightarrow7F_2$ 的跃迁发射，这说明有机配体可以将吸收的能量传递给三价铕离子使其发光，配体对稀土铕离子的发光有协同增强的作用。以 Eu(TTA)$_3$$5NO_2$Phen 作为发光层，制备了 ITO/PEDOT：PSS/PVK：Eu(TTA)$_3$$5NO_2$Phen/BCP/$Alq_3$/Al 的电致发光器件，在 18 V 驱动电压下器件发出了色坐标为($x=0.51$，$y=0.31$)的红色电致发光。

关键词 光学材料；发光材料；稀土配合物；光致发光；电致发光；亮度-电压特性

中图分类号 TN304.5；TN383$^+$.1 **文献标识码** A **doi**：10.3788/AOS20103004.1096

Study on Synthesis of Rare-Earth Complex and its Luminescent Characteristics

Cheng Zhiming Xu Zheng Zhang Fujun

(*Key Laboratory of Luminescence and Optical Information*, *Ministry of Education*, *Beijing Jiaotong University*, *Beijing* 100044, *China*)

Abstract The Eu^{3+} rare-earth organic complex with double ligands of TTA and $5NO_2$Phen is synthesized. The characteristics of this compound are studied by elemental analysis, TG-DTA, infrared spectra, UV-visible absorption spectra. From the UV-visible absorption spectra, it can be seen that there are two absorption peaks locating at 340 nm and 270 nm, which correspond to the absorption peaks of TTA and $5NO_2$Phen, respectively. Under the excitation of 350 nm light, three characteristic emission peaks of Eu^{3+} ions are obtained: $5D_0\rightarrow7F_0$ (583 nm), $5D_0\rightarrow7F_1$ (593 nm) and $5D_0\rightarrow7F_2$ (612 nm). Experimental results demonstrate that the ligands can transfer the absorbed energy to Eu^{3+} ion. The ligands can effectively enhance the luminescent performance of Eu^{3+} ion. Electroluminescence devices ITO/PEDOT : PSS/PVK : Eu (TTA)$_3$$5NO_2$Phen /BCP/$Alq_3$/Al based on Eu complex as the active layer are fabricated, and the red emission color coordinate is about ($x=0.51$, $y=0.31$) under 18 V driving voltage.

Key words optical materials; luminescent materials; rare-earth complex; photoluminescence; electroluminescence; characteristics of brightness versus voltage

1 引 言

有机电致发光材料器件由于其轻、薄、发光颜色易调节、启亮电压低和功耗小等优点，得到了迅速的发展[1~3]。影响有机电致发光器件性能的几个关键物理问题有：有机分子的排布方式、有机材料间的相互作用、薄膜中载流子的输运过程、电子和空穴的平衡、激子的形成和电场下的去激发过程等。在新材料的合成方面，高效电致发光材料的合成还是目前研究的重点问题。人们为提高有机电致发光的效率和亮度，进行了合成重金属配位的三线态材料和稀

收稿日期：2009-05-31；**收到修改稿日期**：2009-08-16

基金项目：国家自然科学基金(10774013，10804006)和教育部博士点基金(20070004024)资助课题。

作者简介：程志明(1965—)，男，讲师，主要从事有机材料的合成及材料安全性等方面的研究。

E-mail：zhmcheng@bjtu.edu.cn

土配合物材料等的研发[4~8]。其中稀土配合物和其他配合物一样，其发光机理可以分为两大类：配体发光和中心离子发光。和其他过渡金属配合物不同的是，稀土配合物中心离子发光在配合物发光中有着十分重要的地位。稀土有机配合物的发光具有发光强度高、发光峰的半峰全宽窄、发光效率高和修饰配体不影响发光颜色等优点[9~13]，因此稀土有机配合物的发光研究有着十分重要的理论意义和应用价值。由于稀土配合物的发光主要是稀土离子的*F-D*跃迁引起的，因此发射呈窄带发射，对获得色纯度稳定的器件非常有利。稀土配合物的发光机理是配体激发到单重激发态后，要经过系间穿越到三重激发态，再由三重激发态将能量转移到中心离子，使中心离子受到激发，跃迁到激发态，当稀土离子由激发态回到基态时产生荧光[14]。为增强铕的发光通常可加入适宜的第二配体，第二配体的引入将有助于提高铕的发光[15]。根据稀土配合物发光的机理，要求配体应具有较好的俘获电子和空穴的能力，这样才能为稀土配合物中分子内的能量传递(从配体到稀土离子)提供条件。以5-硝基邻菲罗啉为第二配体，利用硝基较强的吸电子能力来增强配体对电子的俘获，同时增强配合物的刚性结构。本文合成了一种双配体(TTA 和 $5NO_2$Phen)的铕稀土配合物 Eu(TTA)$_3$$5NO_2$Phen，并对其发光特性进行了表征，用该铕稀土配合物作为发光层制备了 ITO/PEDOT：PSS/PVK：Eu(TTA)$_3$$5NO_2$Phen/BCP/$Alq_3$/Al 的有机电致发光器件，得到了器件红色的电致发光。

2　实　　验

2.1　试　　剂

Eu_2O_3 纯度 99.99%，2 一噻酚甲酰三氟丙酮(简称 HTTA)、5-硝基邻菲罗啉(简称 $5NO_2$Phen)、无水乙醇均为 AR(分析纯)级。

分别准确称取 0.01 molHTTA 和 $5NO_2$Phen，用无水乙醇溶解，转移到 100 ml 容量瓶，定容，得 0.1 mol/L的 HTTA 和 $5NO_2$Phen 的乙醇溶液备用。准确称取 2.5 mmol(0.880 g)的 Eu_2O_3 于烧杯中，加入过量的浓度为 6 mol/L 的盐酸，使之溶解，水浴加热蒸发至干，制得 $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ 晶体，以无水乙醇溶解，并转移至 25 ml 容量瓶中，定容，得 0.1 mol/L $EuCl_3$ 乙醇溶液备用。

2.2　配合物的合成

取 0.1 mol/L $EuCl_3$ 乙醇溶液 10 mL，在搅拌下加入 0.1 mol/L $5NO_2$Phen 乙醇溶液 10 mL，然后用 40 ℃水浴加热，在不断搅拌下缓慢滴入 0.1 mol/L HTTA 乙醇溶液 30 mL。用三乙醇胺调节溶液 PH 值至中性，产生白色沉淀，过滤，洗涤，在 70 ℃烘箱中烘干，得白色固体稀土有机配合物 Eu(TTA)$_3$$5NO_2$Phen。

2.3　稀土配合物的表征

元素分析采用 Perkin-Elmer 240C 元素分析仪。红外光谱用 IR-PROSTIGE -21 红外光谱仪(日本岛津)，KBr 压片法进行测定。波数范围 400～4000 cm^{-1}。差热-热重分析曲线(TG-DTA)是用 TGA-DTA 1700-Perkin-Elmer 差热-热重分析仪测定。样品量 2.6±0.2 mg，升温数率 10 ℃/min，在氮气保护下完成。由 UV-250PPC 光度计(日本岛津)测定两个配体及稀土配合物的吸收光谱。

2.4　电致发光器件的制备及表征

实验中用到的 ITO 玻璃的方块电阻为 60 Ω，在使用之前用洗涤液清洗，再依次经过酒精、丙酮及去离子水超声清洗，去掉 ITO 表面的污物。首先将清洗过的导电玻璃 ITO 臭氧处理 10 min，再用旋涂的方法将 PEDOT：PSS[即聚(3.4 一二氧乙撑噻吩)：聚对磺酸基苯乙烯]旋涂在 ITO 上，并在200 ℃下热退火处理 5 min，衬底处理工作完成。将 Eu(TTA)$_3$$5NO_2$Phen 和聚乙烯咔唑(简称 PVK)分别溶于三氯甲烷中配制成 10 mg/ml 的溶液，再将二者以 5∶100 的质量比配置成混合溶液，旋涂于预处理好的衬底上，然后将旋涂有 PVK：Eu(TTA)$_3$$5NO_2$Phen 薄膜的衬底放入真空热蒸发镀膜机中，依次蒸镀空穴阻挡层 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BCP)，电子传输层 8-羟基喹啉铝(Alq_3)以及 Al 电极。用石英晶振监测薄膜厚度，其中 BCP 的厚度为 12 nm，Alq_3 的厚度为 8 nm，Al 电极的厚度大约 100 nm。测量器件的电流-电压(*I-V*)特性及在不同电压下的电致发光(EL)谱线。电致发光谱是通过 SPEX-Flouolog 荧光光谱仪测得的，*I-V* 特性曲线由 Keithley2410 电源测量的。

3　结果与讨论

3.1　红外光谱分析

用 KBr 压片，波数为 400～4000 cm^{-1}范围内测定稀土配合物 Eu(TTA)$_3$$5NO_2$-Phen 的红外(IR)光谱，*T* 为透射率，如图 1 所示。参照配体 HTTA 和 $5NO_2$Phen 标准谱图，发现配合物的红外光谱与单组分 HTTA 和 $5NO_2$Phen 红外光谱相比，有着明显的不同。从稀土配合物的红外光谱数

据可看出，自由配体 HTTA 有两个不对称伸缩振动峰，靠近噻吩基的 $V_{C=O}$ 为 1663 cm^{-1}，靠近强电负性三氟甲基的 $V_{C=O}$ 为 1641 cm^{-1}，HTTA 与稀土离子生成了稳定的配合物，因此羰基振动频率发生了红移(1601 cm^{-1}，1539 cm^{-1})；羰基频率低频位移说明羰基与稀土金属发生了配位，键的常数减少，导致羰基红移。配体 $5NO_2$Phen 在 2250 cm^{-1} 处出现—N=C伸缩振动强吸收峰，在形成配合物后此吸收峰消失，$5NO_2$Phen 中 C=C 键的伸缩振动在1645 cm^{-1} 处也有一强吸收峰，而在配合物中此吸收峰移至 1593 cm^{-1}；C—H 面外弯曲振动(r_{C-H})形成配合物后，吸收峰也向低频移动，说明 $5NO_2$Phen 中两个氮原子参加配位。与配体相比，配合物在467 cm^{-1} 附近新出现了一个宽吸收带，可以认为是 O→RE 配位键的伸缩振动吸收峰。表 1 给出了 Eu(TTA)$_3$5NO_2Phen 中各元素的比例，与理论计算的结果比较吻合。

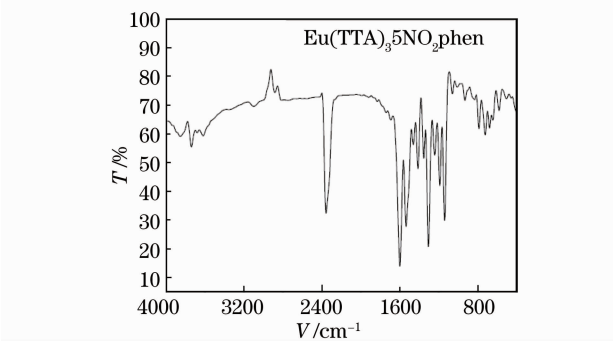

图 1 Eu(TTA)$_3$5NO_2Phen 红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of Eu(TTA)$_3$5NO_2Phen

表 1 Eu(TTA)$_3$5NO_2Phen 元素分析结果

Table 1 Results of analytical data of Eu(TTA)$_3$5NO_2Phen complexes

Complex	Eu /%	Analytically found (calculated) /%		
		C	H	N
Eu(TTA)$_3$5NO_2Phen	14.50(14.60)	41.40(41.51)	1.87(1.83)	4.08(4.04)

3.2 差热-热重分析(TG-DTA)

由差热-热重分析谱图 2 可以看出，稀土有机配合物 Eu(TTA)$_3$5NO_2Phen 在 250 ℃左右有吸收峰且不伴随失重过程，显然这是稀土有机配合物的晶体熔化过程，可见该稀土有机配合物的熔点为 250 ℃左右。在 350 ℃有个吸热峰，伴随着失重大约 79%，几乎完全分解。表 2 给出了 Eu(TTA)$_3$5NO_2Phen 差热-热重实验的具体数据及 Eu_2O_3 所占质量百分比的理论计算结果。理论计算的结果与完全热失重后实验数据比较吻合。

表 2 Eu(TTA)$_3$5NO_2Phen 差热-热重实验数据

Table 2 DTA-TG data of Eu(TTA)$_3$5NO_2Phen

	Melting point T_{m1} /℃	Weight loss /%	Decompose temperature T_{m2} /℃	Weight loss /%	Analytically found (calculated) of RE_2O_3 /%
Eu(TTA)$_3$5NO_2Phen	250	0.00	350	79.7	17.1(16.9)

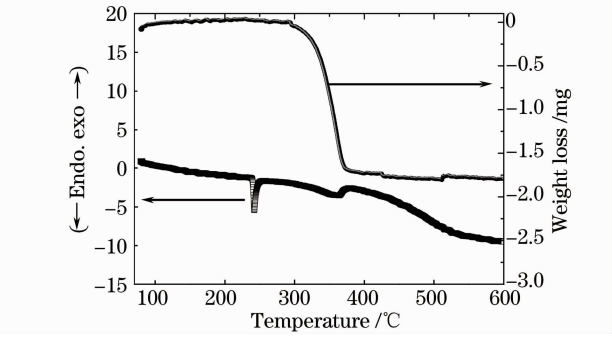

图 2 Eu(TTA)$_3$5NO_2Phen 差热-热重分析谱图

Fig. 2 TG-DTA of Eu(TTA)$_3$5NO_2Phen

3.3 紫外吸收光谱(UV)

分别将 Eu(TTA)$_3$5NO_2Phen 配合物、配体 HTTA，$5NO_2$Phen 溶于三氯甲烷溶剂，将溶液旋涂在清洗干净的石英片上，测量它们在 200～400 nm 波长范围的紫外(UV)吸收光谱(如图 3 所示)，所

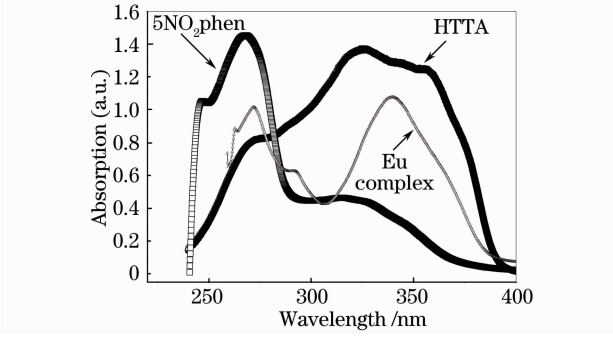

图 3 配体 HTTA，$5NO_2$Phen 和稀土有机配合物 Eu(TTA)$_3$5NO_2Phen 紫外吸收光谱图

Fig. 3 UV absorption spectra of the ligands HTTA, $5NO_2$Phen and rare-earth organic complex Eu(TTA)$_3$5NO_2Phen

有样品浓度约为 1×10^{-5} mol/L。结果表明，它们在紫外区都有较强的吸收，配体 HTTA，$5NO_2$Phen 紫外吸收峰与有机配合物的吸收峰有差异，表明有机配体 HTTA，$5NO_2$Phen 与稀土离子 Eu^{3+} 成键，形成新的稀土有机配合物。此结果与从红外光谱中得到的数据是一致的。

3.4　光致发光特性

用波长为 332 nm 光激发稀土配合物薄膜，研究铕稀土有机配合物 $Eu(TTA)_3 5NO_2$Phen 的光致发光光谱，发现三价铕离子的三个特征发射峰：583，593 和 612 nm，它们分别对应着铕离子 $5D_0\rightarrow7F_0$，$5D_0\rightarrow7F_1$，$5D_0\rightarrow7F_2$ 的辐射跃迁发光（如图 4 所示）。稀土铕配合物的发光机理可能是源于分子内能量传递机理，即两个配体吸收能量之间通过分子内的能量传递将 Eu^{3+} 激发到激发态，通过无辐射弛豫过程电子到达最低激发态，然后向基态辐射跃迁发光。测量得到 $Eu(TTA)_3 5NO_2$Phen 薄膜在紫外光激发下的荧光（PL）光学照片，如图 4 中插图所示，整个片子呈现出红色的发光（积分时间为 5 s）。同时发现这种材料在紫外光激发下有很快的衰减，可能是紫外光激发下材料与空气中的氧气发生了化学反应。

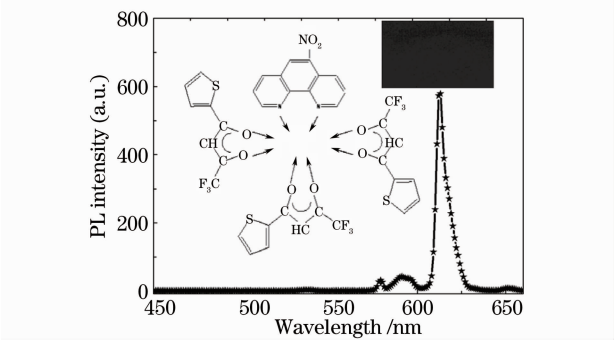

图 4　$Eu(TTA)_3 5NO_2$Phen 配合物的荧光光谱图（$\lambda_{ex}=332$ nm）（插图为 $Eu(TTA)_3 5NO_2$Phen 化学结构图及紫外光激发下的光镜照片）

Fig. 4　PL spectra of $Eu(TTA)_3 5NO_2$Phen excited by 332 nm light (the inset images are the chemical structure of $Eu(TTA)_3 5NO_2$Phen and the photograph of $Eu(TTA)_3 5NO_2$Phen thin film excited by UV light)

3.5　稀土配合物的有机电致发光（EL）

以 $Eu(TTA)_3 5NO_2$Phen 为发光层的电致发光器件结构为：ITO/PVK：$Eu(TTA)_3 5NO_2$Phen/BCP /Alq_3/Al，BCP 作为空穴阻挡层将器件的复合发光区域控制在 PVK 层中，这样有利于得到比较好的红色电致发光。器件在 10 V 的驱动电压下，就可以观察到明显的红色发光。在 18 V 的驱动电压下，器件发光的色坐标为（$x=0.51$，$y=0.31$），呈现为红色发光。图 5 给出了该器件在不同电压下的电致发光光谱，从光谱中可以看到在 500 nm 附近仍有一个非常弱的发光峰，这个发光峰应该是 Alq_3 的激子发光峰。500 nm 的发光峰随驱动电压的增加而明显增强，说明在较高电压下空穴隧穿 BCP 的几率增大，从而使部分电子和空穴在 Alq_3 层相遇复合发光。

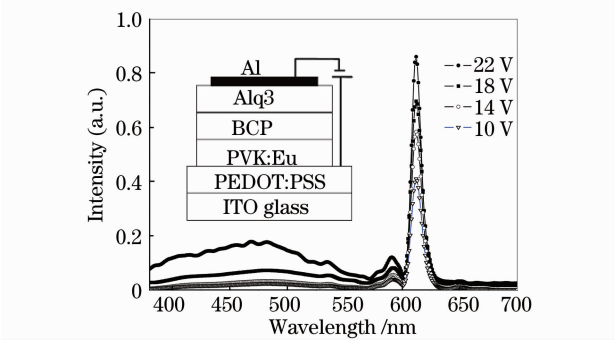

图 5　器件在不同驱动电压下的电致发光光谱（插图为器件结构示意图）

Fig. 5　EL spectrum of device at different driving voltage (the inset is the schematic diagram of device structure)

图 6 为器件的电流-电压和亮度-电压曲线，从电流曲线上看器件呈现出半导体的整流特性，从亮度-电压曲线上看，器件的启亮电压比较高，主要是由于 ITO 与发光层之间和 Al 电极和 Alq_3 之间存在较大的载流子注入势垒。

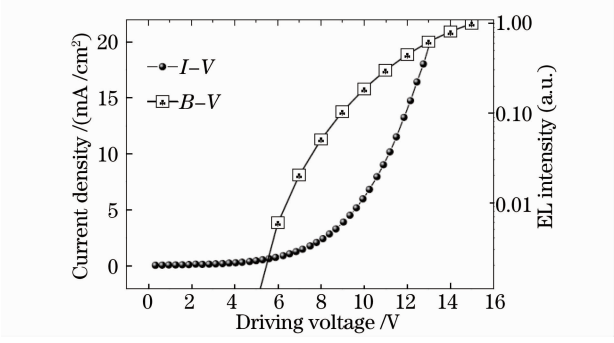

图 6　电致发光器件的电流-电压和亮度电压曲线

Fig. 6　Current-voltage and brightness-voltage curves of electroluminescent devices

4　结　　论

合成了稀土有机配合物 $Eu(TTA)_3 5NO_2$Phen，通过元素分析、红外光谱测试结果，证明其结构和各元素的组成及 Eu^{3+} 与配体的成键情况。利用差热-热重实验测量的材料热稳定性，发现材料的熔点在 250 ℃左右，在

350 ℃有个吸热峰，伴随着失重大约79%，几乎完全分解。从吸收光谱可以看出，稀土有机配合物的两个吸收峰分别位于340 nm和270 nm，这个两个吸收峰分别与配体TTA 和$5NO_2$Phen的吸收峰相关。光致发光的实验数据表明：有机配体可以将吸收的能量传递给发光的铕离子使其发光，配体对铕稀土配合物的发光有协同作用。以$Eu(TTA)_3 5NO_2$Phen作为发光层，制备了ITO/PEDOT:PSS/PVK:$Eu(TTA)_3 5NO_2$Phen/BCP/Alq_3/Al电致发光器件，得到色坐标为(x=0.51，y=0.31)的红色电致发光。

参 考 文 献

1 C. W. Tang, S. A. Vanslyke, S. B. Rai. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Lett.*, 1987, **51**(12): 913～915

2 Zhao Weiming, Zhu Wenqing, Zhang Buxin *et al.*. Blue light emitting OLED from Liq_3[J]. *Acta Optica Sinica*, 2000, **20**(2): 288～292
赵伟明，朱文清，张步新 等. 8-羟基喹锂的蓝色有机发光二极管[J]. 光学学报，2000，**20**(2)：288～292

3 Wu Peng, Yang Ligong, Liu Xu *et al.*. Forster energy transfer in organic blend thin-film[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(3): 369～372
吴 鹏，杨立功，刘旭 等. 有机混合薄膜中的Forster能量转移[J]. 光学学报，2005，**25**(3)：369～372

4 Wu Youzhi, Zheng Xinyou, Sun Runguang *et al.*. Highly efficient distyryl arylene (DSA) derivative blue organic electroluminescent device with improved color purity [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(8): 1120～1125
吴有智，郑新友，孙润光 等. 色纯度改进的苯乙烯衍生物高效蓝色有机电致发光器件[J]. 光学学报，2004，**24**(8)：1120～1125

5 Wu Youzhi, Zhu Wenqing, Zheng Xinyou *et al.*. Highly efficient bright red organic electrophosphorescent device[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(5): 719～720
吴有智，朱文清，郑新友 等. 高效率高亮度红色有机电致磷光器件[J]. 光学学报，2005，**25**(5)：719～720

6 Wu Zhefu, Zhang Xianmin, Sun Runguang *et al.*. Phosphorescent emission from organic electroluminescent devices [J]. *Acta Optica Sinica*, 2001, **21**(5): 600～604
吴哲夫，章献民，孙润光 等. 有机电致发光器件的磷光发光研究[J]. 光学学报，2001，**21**(5)：600～604

7 N. Ide, N. Matsusue, T. Kobayashi *et al.*. Photoluminescence properties of facial- and meridional-Ir(ppy)3 thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2006, **509**(1-2): 164～167

8 Li Hongjian, Peng Jingcui, Xu Xuemei *et al.*. Fluorescence spectra and charge transfer in doped PVK thin films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(2): 186～189
李宏建，彭景翠，许雪梅 等. 掺杂PVK薄膜的荧光谱及电荷转移[J]. 光学学报，2002，**22**(2)：186～189

9 J. Kide, H. Hayase, K. Hongawa *et al.*. Bright red light emitting organic electro-lumine scent devices having a europium complex as an emitter [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**(17): 2124～2126

10 Zheng Chen, Zhenbo Deng, Yumeng Shi *et al.*. Electroluminescent devices based on rare-earth complex $TbY(p\text{-}MBA)_6(phen)_2$[J]. *J. Lumin.*, 2007, **122-123**(26): 671～673

11 M. A. Katkova, V. A. Ilichev, A. N. Konev *et al.*. 2-Mercaptobenzothiazolate complexes of rare earth metals and their electroluminescent properties [J]. *Organic Electronics*, 2009, **10**(4): 623～630

12 Zhang Fujun, Xu Zheng, Lv Yuguang *et al.*. Influence of the electric characteristics of II-VI semiconductor material on the electroluminescence of lanthanide complex[J]. *Eur. Phys. J. B*, 2006, **52**(2): 245～248

13 Huang Chunhui, Li Fuyou, Huang Wei. Introduction to Organic Light-Emitting Materials and Devices [M]. Shanghai: Fudan University Press
黄春辉，李富友，黄 维. 有机电致发光材料与器件导论[M]. 上海：复旦大学出版社

14 Liu Ling, Xu Zheng, Lou Zhidong *et al.*. Luminescent mechanism for Tb (o-BBA) 3 (phen)[J]. *Chinese of Rare Earth Society*, 2005, **23**(6): 762～765
刘 玲，徐 征，娄志东 等. 铽配合物Tb(o-BBA)3(phen)有机电致发光研究[J]. 中国稀土学报，2005，**23**(6)：762～765

15 Song Yumin, Xu Junpeng, Ding Lan *et al.*. Syntheses, characterization and biological activities of rare earth metal complexes with curcumin and 1,10-phenanthroline-5,6-dione [J]. *J. Inorg. Biochem.*, 2009, **103**(3): 396～400