

Sm(DBM)₃phen 的光致发光和电致发光性质

邓瑞平^{1,2}, 于江波¹, 张洪杰¹, 李哲峰^{1,2}, 周亮^{1,2}, 彭泽平^{1,2}, 郭智勇^{1,2}

(1. 中国科学院长春应用化学研究所稀土化学与物理重点实验室, 长春 130022;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 制备了一系列基于配合物 Sm(DBM)₃phen 的电致发光器件. 研究了其光致发光(PL)和电致发光(EL)性质, 实验结果表明, Sm(DBM)₃phen 具有良好的电子注入和传输性能以及电致发光性能. 器件 ITO/TPD(50 nm)/Sm(DBM)₃phen(50 nm)/Alq₃(30 nm)/LiF(1.0 nm)/Al 的最大亮度和最大效率分别为 150 cd/m² 和 0.72 cd/A, 器件表现为纯 Sm³⁺ 离子的发光.

关键词 钐配合物; 光致发光; 电致发光

中图分类号 O614.33*7

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)08-1416-04

自 1987 年 Tang 等^[1] 制备出第一个高效高亮的有机电致发光器件(Organic light-emitting diodes, OLEDs)以来, OLEDs 受到国内外科学家广泛的关注. 稀土配合物是一类优良的发光材料, 具有良好的发光色纯度(稀土离子发光半峰宽一般小于 10 nm)和较高的发光效率, 对于实现高效率、高亮度和全色化的 OLEDs 具有重要作用^[2~8]. 在稀土配合物中, 钐配合物由于其良好的橙光发射而受到关注^[9~12]. 此外, 钐离子的橙色发光对红、绿和蓝三基色也是重要的补充, 而且有望和蓝光按一定比例复合成白光, 而白色有机电致发光器件(WOLED)由于在全色显示、液晶显示的背景光源以及节能照明光源等方面的潜在应用而受到越来越广泛的关注^[13,14]. 本文研究了 Sm(DBM)₃phen 的光致发光和电致发光性质, 制备了基于 Sm(DBM)₃phen 的一系列电致发光器件, 得到性能优良的橙色电致发光.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二苯甲酰甲烷(DBM)(分析纯, 中国医药集团上海化学试剂公司)、1,10-菲啰啉(phen·H₂O)(分析纯, 北京精益精细化工有限公司)和 Sm₂O₃(纯度 99.99%, 上海跃龙金属有限公司); 乙醇和氢氧化钠(NaOH)均为分析纯(北京化工厂); N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-(1,1'-联苯基)-4,4'-二胺(TPD)和 8-羟基喹啉铝(Alq₃)(北京意莱特光电材料技术有限公司).

光致发光和电致发光光谱采用 Hitachi F-4500 荧光光谱仪测定. Sm(DBM)₃phen 的晶体衍射数据采用 Bruker-AXS Smart CCD 晶体 X 射线衍射仪(2.4 kW, X 射线源 Mo K α , $\lambda = 0.071073$ nm)收集, 结构的解析利用 SHELXS-97 程序, 采用全矩阵最小二乘法修正, 对非氢原子进行了异性椭圆热球分析. 将美国 Keithley 公司生产的 Keithley 2400 电源表、Keithley 2000 万能表和北京师范大学生产的经过校正的 ST-86LA 亮度计连接在一起, 测定电流密度-电压-亮度(J - V - B)曲线.

1.2 实验过程

将 3 mmol DBM 和 1 mmol phen 溶于约 20 ml 无水乙醇中, 用 1 mol/L NaOH 溶液调节 pH 值到 6~8, 加热, 搅拌, 然后缓慢滴加 SmCl₃ 的乙醇溶液(含 Sm³⁺ 1 mmol), 很快出现沉淀物. 继续搅拌回流 3 h, 停止反应, 冷却, 过滤, 滤饼分别用水和乙醇洗涤 3 次, 干燥, 然后用丙酮/乙醇重结晶 2 次以上, 将所得产物在 80 °C 下真空干燥 48 h. Sm(DBM)₃phen 单晶采用溶剂挥发法得到. 采用真空蒸镀法(蒸

收稿日期: 2006-12-25.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20372060, 20490210, 20602035)和国家“九七三”计划(批准号: 2006CB601103)资助.

联系人简介: 张洪杰(1953 年出生), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 从事无机化学研究. E-mail: hongjie@ciac.jl.cn

镀室气压 $< 5 \times 10^{-5}$ Pa) 制备器件. 先对 ITO 玻璃进行超声清洗, 干燥, 然后转入预处理室, 在高纯 O_2 气氛下等离子体处理 10 min, 进一步除去 ITO 表面的有机物后, 依次蒸镀器件各层材料. 通常, 各有机层的蒸镀速率为 0.1 ~ 0.3 nm/s, 阴极材料 LiF 的蒸镀速率 0.05 nm/s, Al 电极的蒸镀速率为 0.8 ~ 1.0 nm/s (通过校正的频率计和石英晶体振荡器测定). 有机蒸镀室和金属蒸镀室彼此独立, 中间用传递杆传送, 无交叉污染, 整个过程均在真空下进行. 有机层器件的发光点有效面积为 3 mm \times 3 mm.

2 结果与讨论

2.1 $\text{Sm}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 的晶体结构

$\text{Sm}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 分子单晶的主要数据见表 1, 晶体结构图、晶体堆积图和 Sm^{3+} 离子配位多面体见图 1. 由图 1(A) 可看出, Sm^{3+} 离子和来自 DBM 的 6 个 O 原子和 2 个来自 phen 的 N 原子配位. Sm^{3+} 离子的配位多面体为畸变四方反三棱柱. 从图 1(B) 可看出, $\text{Sm}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 分子中存在互相平行的配体分子平面, 通过计算, 每个配合物分子中的 DBM 上的苯环在某一方向上与相邻分子的苯环的距离 0.35 nm, 正好位于可形成 π - π 堆积的临界距离, 虽然交叠程度不大, 但也可能存在一定的 π - π 堆积作用, 这对于电子在分子间的跳跃迁移是有利的, 可使该配合物具有一定的载流子迁移能力.

Table 1 Main data of the $\text{Sm}(\text{DBM})_3\text{phen}$ crystal

Empirical formula	$\text{C}_{57}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_6\text{Sm}$	$\gamma/(\circ)$	109.38(3)
Formula weight	1000.31	Volume/nm ³	2.4946(9)
Temperature/K	293(2)	Z	2
Crystal system	Triclinic	Calculated density/(kg \cdot m ⁻³)	1.370
Space group	$P\bar{1}$	Absorption coefficient/mm ⁻¹	1.231
a/nm	1.2568(3)	Goodness-of-fit on F^2	1.061
b/nm	1.3058(3)	$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0523
c/nm	1.6312(3)	$wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.1376
$\alpha/(\circ)$	93.54(3)	R_1 (all data)	0.0790
$\beta/(\circ)$	96.56(3)	wR_2 (all data)	0.1587

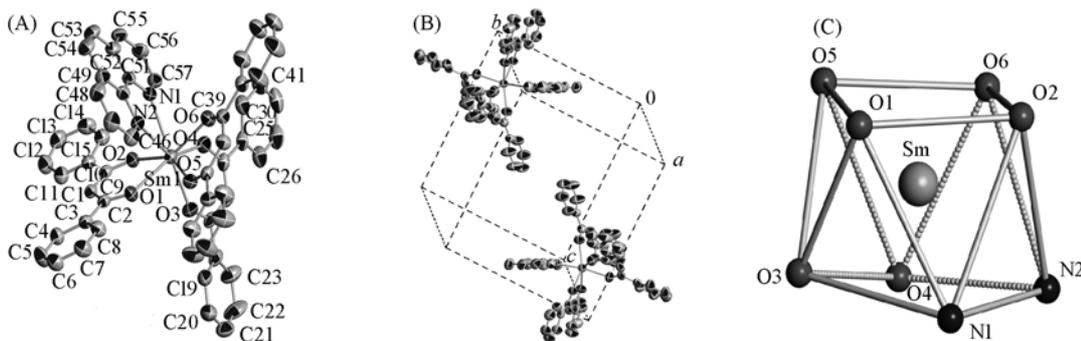


Fig. 1 Crystal structure (A) and packing diagrams (B) of $\text{Sm}(\text{DBM})_3\text{phen}$ and the coordination polyhedron of Sm^{3+} ion (C)

2.2 $\text{Sm}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 的 PL 性质

由 $\text{Sm}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 的激发和发射光谱 (图 2) 可看到, 激发谱在 313 和 417 nm 处有 2 个强的宽峰, 可归属为配体的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁. 在 420 ~ 550 nm 处有一系列尖锐的激发峰, 根据 Sm^{3+} 离子的能级计算, 可将这些峰归属为: 532 nm (${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$), 506 nm (${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$), 489 nm (${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$), 484 nm (${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4M_{15/2}$), 473 nm (${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$), 466 nm (${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$), 453 nm (${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$). 由于稀土离子的跃迁是宇称禁阻的, 所以一般都较弱, 除 532 nm 处的 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ 的跃迁外, 其它峰可能是配体吸收和 Sm^{3+} 离子自身吸收叠加结果, 所以显得较强. 发射光谱表现为明显的 Sm^{3+} 离子的特征发射, 具体归属为 532 nm (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$), 565 nm (${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$), 603 nm (${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$), 646 nm (${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$), 710 nm (${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$), 其中 646 nm (${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$) 的相对强度最大. 在 450 nm 左右还有一个较弱的宽峰, 归属为配体的发射, 说明配体和中心离子之间的能量传递不完全, 或者存在较严重的能量反传递.

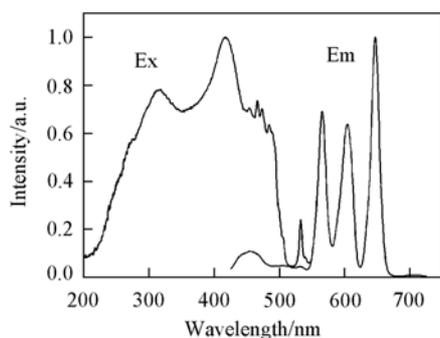


Fig. 2 Excitation and emission spectra of powder $\text{Sm}(\text{DBM})_3\text{phen}$

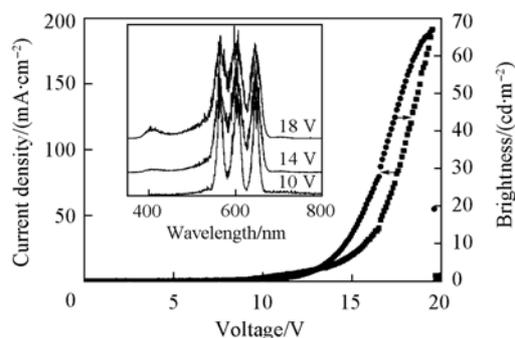


Fig. 3 J - V - B characteristics and EL spectra (inset) of $\text{ITO}/\text{TPD}(40 \text{ nm})/\text{Sm}(\text{DBM})_3\text{phen}(40 \text{ nm})/\text{Al}$

2.3 $\text{Sm}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 的 EL 性质

2.3.1 电子传输性能 首先制备了双层器件, 考察 $\text{Sm}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 的电子注入和传输性能, 器件的结构为: $\text{ITO}/\text{TPD}(40 \text{ nm})/\text{Sm}(\text{DBM})_3\text{phen}(40 \text{ nm})/\text{Al}$, 其中 $\text{Sm}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 同时作发光层和电子传输层. 器件在 11.2 V 时, 最大亮度为 $61 \text{ cd}/\text{m}^2$, 最大效率为 $0.069 \text{ cd}/\text{A}$ (图 3). 以上结果表明, $\text{Sm}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 具有良好的电子注入和传输性能. 这也可以与 $\text{Sm}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 的结构相对应, 前面已提到 $\text{Sm}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 存在一定的 π - π 堆积作用, 这有利于电子传输. 因为在有机光电器件中, 有机材料分子之间是通过弱的范德华力作用的, 这与无机半导体材料的强共价键作用不同, 所以有机材料中一般没有导带概念, 载流子传输是通过在分子间的前线分子轨道 HOMO (空穴) 和 LUMO (电子) 之间的跳跃 (Hopping) 实现的, 分子间的 π - π 堆积越强, 电子云的离域程度越大, 这种跳跃过程越容易实现, 因而传输能力越强. 器件的 EL 光谱 (图 3 插图) 也进一步表明, $\text{Sm}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 具有良好的电子传输性能. 在器件的 EL 谱中除了可以发现 Sm^{3+} 离子的特征发射外, 在 402 nm 处还有一个微弱的宽峰, 其强度随着电压的升高有增强的趋势, 这与 TPD 的发光相对应. 可认为由于 $\text{Sm}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 的电子传输性能较好, 在电场作用下部分电子可以传输到 TPD 层, 并与此处的空穴复合成激子, 从而发出 TPD 的光. 在高电压下, 电子进入 TPD 层的几率增大, TPD 的发光也随之增强.

2.3.2 高亮高效的橙色发光器件 $\text{Sm}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 配合物具有较好的电子传输性能, 进一步优化器件结构, 可得到更好的器件性能. 将 Alq_3 引入器件作电子传输层, LiF 作电子注入层, 制备器件: $\text{ITO}/\text{TPD}(x \text{ nm})/\text{Sm}(\text{DBM})_3\text{phen}(y \text{ nm})/\text{Alq}_3(30 \text{ nm})/\text{LiF}(1.0 \text{ nm})/\text{Al}$ ($x = 40 \sim 60$, $y = 40 \sim 60$), 所有器件均呈现纯的 Sm^{3+} 离子的特征发光. 当 $x = y = 50 \text{ nm}$ 时, 相应器件起亮电压为 8.0 V, 最大亮度为 $150 \text{ cd}/\text{m}^2$, 最大效率为 $0.72 \text{ cd}/\text{A}$, 相应的 J - V - B 曲线和电流-效率曲线见图 4. 器件完全发 Sm^{3+} 离子的特征光 (图 5), 这是迄今基于钐配合物的最好的电致发光器件之一^[9-12].

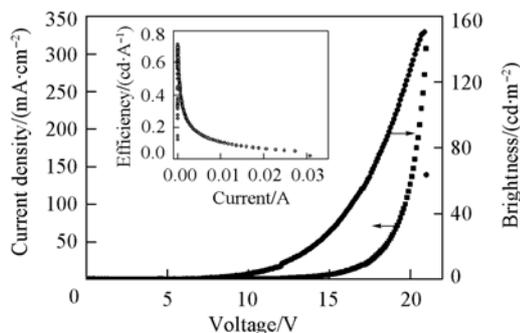


Fig. 4 J - V - B and current-efficiency (inset) characteristics of the device $\text{ITO}/\text{TPD}(50 \text{ nm})/\text{Sm}(\text{DBM})_3\text{phen}(50 \text{ nm})/\text{Alq}_3(30 \text{ nm})/\text{LiF}(1.0 \text{ nm})/\text{Al}$

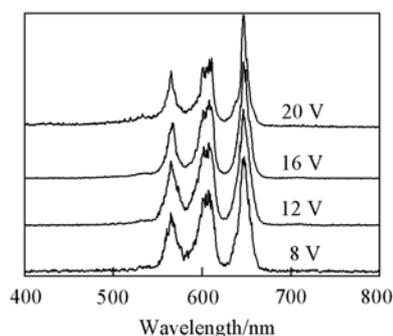


Fig. 5 EL spectra of the device $\text{ITO}/\text{TPD}(50 \text{ nm})/\text{Sm}(\text{DBM})_3\text{phen}(50 \text{ nm})/\text{Alq}_3(30 \text{ nm})/\text{LiF}(1.0 \text{ nm})/\text{Al}$

比较 $\text{Sm}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 的 PL 谱 (图 2) 和 EL 谱 (双层器件见图 3 插图; 三层器件见图 5) 可以发现, Sm^{3+} 离子的几个特征发射峰的相对强度变化明显. 这个实验现象在以前已有报道^[9], 但其具体原因还不清楚. 可认为稀土配合物在蒸镀过程中配位可能有所改变, Sm^{3+} 离子周围对称性发生变化, 导致几

个特征跃迁的相对强度不同,但并没有确切的数据支持,需进一步研究.比较基于 Sm(DBM)₃phen 器件的 *J-V-B* 曲线(双层器件见图 3;三层器件见图 4)可发现,这些器件都有良好的整流特性.随着电压的升高,电流密度经过一个平缓期后迅速升高,器件的亮度不断增大,当电流密度最大时,亮度也达最大,但此时器件瞬间崩溃.这属于雪崩击穿过程^[15],说明器件中至少有一层功能膜遭到破坏.由于 TPD 和 Alq₃ 相对较稳定,可认为是 Sm(DBM)₃phen 分子在工作电压下稳定性不好[主要可能是 Sm(DBM)₃phen 俘获载流子后形成的分子离子基不稳定,减少空间电荷的积累可以提高其稳定性],或 Sm(DBM)₃phen 的膜稳定性较差,从而导致器件在高电流下瞬间击穿.优化器件结构将有助于提高 Sm(DBM)₃phen 在高电流下的稳定性,进一步提高器件的整体性能.

参 考 文 献

- [1] Tang C. W., Vanslyke S. A.. Appl. Phys. Lett. [J], 1987, **51**(12): 913—915
- [2] Liang C. J., Zhao D., Hong Z. R., et al.. Appl. Phys. Lett. [J], 2000, **76**(1): 67—69
- [3] Sun P., Duan J., Shih H., et al.. Appl. Phys. Lett. [J], 2002, **81**(5): 792—794
- [4] Sun M., Xin H., Wang K., et al.. Chem. Commun. [J], 2003, (6): 702—703
- [5] Xin H., Li F. Y., Shi M., et al.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2003, **125**(24): 7166—7167
- [6] Kido J., Okamoto Y.. Chem. Rev. [J], 2002, **102**(6): 2357—2368
- [7] SHEN Li(沈莉), SHI Mei(石梅), SHI En-Xian(石恩娴), et al.. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2006, **27**(8): 1413—1417
- [8] WANG Yong(王勇), ZHAO Su-Ling(赵蓁玲), XU Zheng(徐征). Chin. J. Rare Earth(中国稀土学报)[J], 2006 **24**(5): 540—543
- [9] Zheng Y. X., Fu L. S., Zhou Y. H., et al.. J. Mater. Chem. [J], 2002, **12**(4): 919—923
- [10] Reyes R., Hering E. N., Cremona M., et al.. Thin Solid Films[J], 2002, **420/421**: 23—29
- [11] Stathatos E., Lianos P., Evgeniou E., et al.. Synth. Met. [J], 2003, **139**(2): 433—437
- [12] Yu J. B., Zhang H. J., Zhou L., et al.. Journal of Luminescence[J], 2007, **122/123**: 678—682
- [13] Huang J., Li G., Wu Elbert, et al.. Adv. Mater. [J], 2006, **18**(1): 114—117
- [14] Kim T., Lee H. K., Park O. O., et al.. Adv. Funct. Mater. [J], 2006, **16**(5): 611—617
- [15] Hany A., Zoran D. P.. Chem. Mater. [J], 2004, **16**(23): 4522—4532

Photoluminescence and Electroluminescence Properties of Samarium Complex Sm(DBM)₃phen

DENG Rui-Ping^{1,2}, YU Jiang-Bo¹, ZHANG Hong-Jie^{1*}, LI Zhe-Feng^{1,2},
ZHOU Liang^{1,2}, PENG Ze-Ping^{1,2}, GUO Zhi-Yong^{1,2}

(1. Key Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Photoluminescence (PL) and electroluminescence (EL) properties of a samarium complex Sm(DBM)phen (DBM = dibenzoylmethane, phen = 1,10-phenanthroline) were investigated. A series of devices based on Sm(DBM)phen were fabricated. The results show that Sm(DBM)phen owns good electron injecting and transporting properties. By optimizing the device structure, bright efficient orange EL devices could be achieved, and the maximum brightness and efficiency were 150 cd/m² and 0.72 cd/A, respectively. The device showed the characteristic emission peaks of the Sm³⁺ ion at all operating voltages. It was noticed that the relative intensity of Sm³⁺ emission peaks differed from each other in PL and EL cases, which could be ascribed to the change of coordination sites of the Sm³⁺ ion during the evaporation of the samarium complex in the EL case.

Keywords Samarium complex; Photoluminescence; Electroluminescence

(Ed.: S, I)