

含稀土铕络合物的三元共聚物的光电性质*

凌启淡^{1,2**} 杨慕杰² 章文贡¹ 王 文¹ 林美娟¹

(¹福建师范大学化学与材料学院 福州 350007) (²浙江大学高分子系 杭州 310027)

摘 要 合成了可平衡电荷(空穴与电子)传输的三功能合一的稀土铕发光材料,将几种稀土铕络合物单体与乙烯基咔唑、甲基丙烯酸甲酯共聚制得含咔唑和稀土铕络合物的空穴传输层-发光层-电子传输层(HTL-EML-ETL)三功能合一的聚合物,并研究它们的电化学及电致发光性能.电化学分析表明这类三元共聚物兼有氧化性和还原性,氧化电位及还原电位分别为0.75 V和-1.8 V左右,可见这类材料同时具有空穴传输和电子传输功能.从测定的电致发光谱看,Alq₃、TPD及咔唑基等发光单元在器件中没有共发光,而是起电荷传输作用,以这些材料制作的电致发光器件所发的红光纯度都比较高.

关键词 稀土铕, 络合物, 共聚物, 电化学, 电致发光

有机电致发光二极管(OLEDs)由于其在全色及大屏幕显示上的潜在应用而引起许多科研工作者的极大兴趣.经过十几年的研究,一些基于OLED的单色及彩色显示器件已从实验室步入市场^[1,2].这些器件大都采用含空穴传输层(HTL),发光层(ETL)及电子传输层(ETL)等多层结构.单层结构器件具有制作工艺简单,不存在界面问题等优点,但单层结构器件由于难实现电荷注入及传输能力的平衡,目前基于稀土络合物或聚合物的单层结构器件的性能还比较差^[3-5],最高亮度只30 cd/m²,其启动电压高达30 V,发光效率只有0.025 cd/A^[6].另外,在有机电致发光领域实现高效纯红的窄带发光是一个很大的挑战,因为在基于颜色叠加原理的全色显示中,获得纯的红色发光是至关重要的.共轭类的有机小分子及高分子的电子跃迁类型为 $\pi^* \rightarrow \pi$ 跃迁^[7,8],发光属宽带发射(FWHM在100 nm左右),发红光的聚合物,如聚噻吩(PTh)、聚苯乙炔(PPA)等,其发射光谱总是覆盖黄绿光到红光的整个范围.人眼的视觉灵敏度在550 nm左右,对黄绿光、橙色光很敏感,因此,发红光的共轭聚合物只要其发射光谱稍许落在橙光区,观察到的就可能变成橙红光^[9].在制作发红光的电致发光器件时,虽然可以将红光以外的颜色光滤掉,但这样就只利用了共轭聚合物发射的一小部分,使得红光LED的效率很低.而三价稀土化合物中铕离子的红色发光正好能满足这个要求,但是在分层器件中经常因为有激基复

合物的发射而造成有机发光器件的红色光颜色不纯.因此,将无机领域发红光的稀土铕络合物引入到有机领域中制成单层电致发光器件实现红色电致发光,是一个非常意义的研究课题.

本研究合成了可平衡电荷(空穴与电子)传输的三功能合一的稀土铕发光材料,将几种稀土铕络合物单体与乙烯基咔唑、甲基丙烯酸甲酯共聚制得含咔唑和稀土铕络合物的HTL-EML-ETL三功能合一的聚合物,它们的结构及性质表征已另文报道^[10].本文着重报道它们的电化学及电致发光性能.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

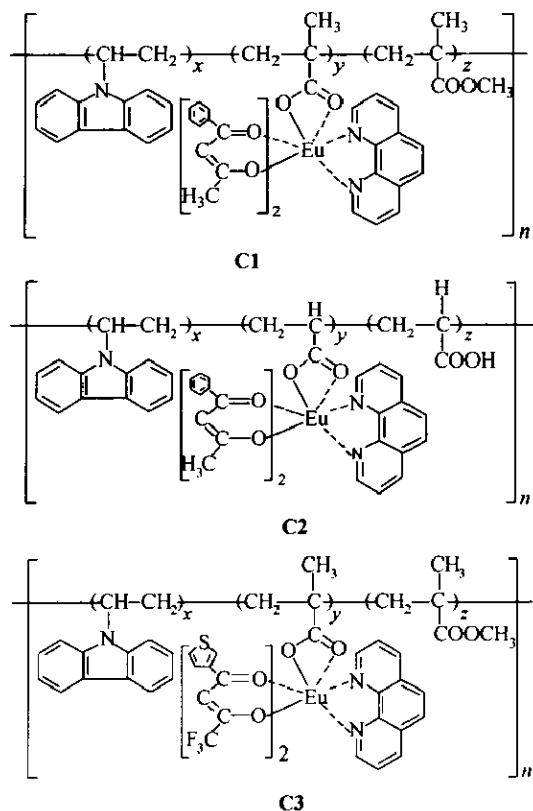
含铕络合物(Eu(BA)₂(MAA)phen)及含铕三元共聚物C1[poly(VK-co-MMA-co-Eu(BA)₂(MAA)phen)],C2[poly(VK-co-AA-co-Eu(BA)₂(AA)phen)],C3[poly(VK-co-MMA-co-Eu(TTA)₂(MAA)phen)]结构如式1;芳香族二胺类衍生物(TPD),Aldrich公司生产;各种有机溶剂均为AR试剂;无水三氯化铝,上海金山区塔美兴化工厂;8-羟基喹啉,上海曹杨第二中学化工厂;8-羟基喹啉铝按常规方法合成金属电极材料,铝丝,ITO(铟-锡氧化物)导电玻璃,方块电阻<100 $\Omega/\square$.

1.2 仪器及测试

聚合物的电化学性能用EG & G Parc Model

* 2004-05-18 收稿,2004-08-20 修稿;福建省自然科学基金重点资助项目(基金号 E0120002);** 通讯联系人,E-mail:lingqd@hotmail.com

273A Potentiostat/Galvanostat 系统分析;旋涂用 KW-4 型匀胶机,蒸镀在 DMDE 450 型光学多层镀膜机及 DM 220 型真空镀膜机上进行;电致发光性能用自组装的测试系统测定, ST-86LB 型 LED 光强计及 ADVANTEST 测试系统(包括 R8340 Ultra High Resistance Meter, R6551 Digital Multimeter)测定.



Scheme 1 The structure of C1, C2 and C3

1.3 电致发光器件的制作

1.3.1 以三元共聚物为材料的单层电致发光器件的制作 40 mg 的 C1, C2, C3 溶解在 4 mL 甲苯溶液中,然后采用旋转涂膜的方法在 ITO 导电玻璃上制膜,旋转速度是 1500 r/min,时间 20 s.这样制得的膜先在红外灯下烘数分钟,之后在镀膜室中预处理除去溶剂.于高真空镀膜机中用热蒸发的方法镀上金属电极铝,真空度为 4×10^{-3} Pa,蒸发速率为 5 nm/s,膜层厚度为 75 nm,器件的有效发光面积为 $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$.其中 RLED1 为 ITO/C1/Al; RLED2 为 ITO/C2/Al; RLED3 为 ITO/C3/Al.

1.3.2 以含铕络合物为材料的多层电致发光器件 RLED4 的制作 结构为 ITO/TPD/Eu(BA)₂-(MAA)phen/AlQ₃/Al, 其中 TPD 作为空穴传输层, 8-羟基喹啉铝(AlQ₃)作为电子传输层,发射层为

含铕络合物单体(Eu(BA)₂(MAA)phen).首先在铟-锡氧化物(ITO)导电玻璃上用热蒸发方法蒸镀一层 TPD,膜层厚度为 20 nm;然后依次镀上发射层及电子传输层,真空度为 4×10^{-3} Pa,蒸发速率为 5 nm/s,膜层厚度均为 75 nm;最后,用同样的方法蒸镀铝电极,由铝沉积面积来控制器件的有效发光面积为 $3 \times 3 \text{ mm}^2$. RLED5 (ITO/TPD/Eu(BA)₂-(MAA)phen/Al), RLED6 (ITO/Eu(BA)₂(MAA)phen/Al)制作工艺与 RLED4 相似.

2 结果与讨论

2.1 三元共聚物的组成及分子量及其分布

含铕三元共聚物的组成及分子量及其分布宽度列于表 1,它们的组成用元素分析及 EDTA 络合滴定.分子量及其分布用 GPC 法测定.测定结果表明,共聚物的 GPC 谱图都只出现一个保留时间峰,因此可以推断样品中其它组份如残余单体、低聚物等已在聚合物的纯化中基本除去.

Table 1 Molecular weight, polydispersity index (PDI) and Eu content of the copolymers

Copolymer	Feed composition			M_n ($\times 10^4$)	M_w ($\times 10^4$)	PDI	Eu (wt %)
	x	y	z				
C1	0.99	0.02	1.01	1.14	3.93	3.45	0.94
C1a	1.00	0.07	0.60	0.95	5.56	5.88	1.96
C2	0.64	0.02	0.02	0.34	1.01	2.95	1.72
C3	1.00	0.05	0.95	0.96	3.62	3.79	1.00

Copolymerization conditions: a) Temperature = 60°C, [monomer] = 0.8 mol/L, [AIBN] = 0.5 mol %, Time = 48 h; b) Temperature = 60°C, [monomer] = 1.0 mol/L, [AIBN] = 0.5 mol %

2.2 三元共聚物的电化学性能

为了评估这种 ETL-EML-HTL 三功能合一型聚合物材料的电荷传输性能,我们以 C1 系列含铕三元共聚物为代表,用循环伏安法研究了这类材料的电化学性能.图 1 给出含铕三元共聚物 C1 循环伏安曲线.从图中可看出,在 0.137 ~ 1.12 V 范围内有一对较宽的氧化和再还原电流峰,开始氧化的电压(E_{ox})为 0.62 V,其相应的峰电位 E_{pc} 为 1.01 V;再还原的电流峰较弱,对应的峰电位 E_{pa} 为 0.49.这两个峰电位的平均值即为标准电极电位 E_0 ,其数值为 0.75 V.

根据 Randles-Sevcik 方程,判断电极过程是否可逆的标准是^[11]:

$$(\Delta E_p)_{ac} = E_{pc} - E_{pa} \approx 0.057/n$$

$$|(i_{pa})| = |(i_{pc})|$$

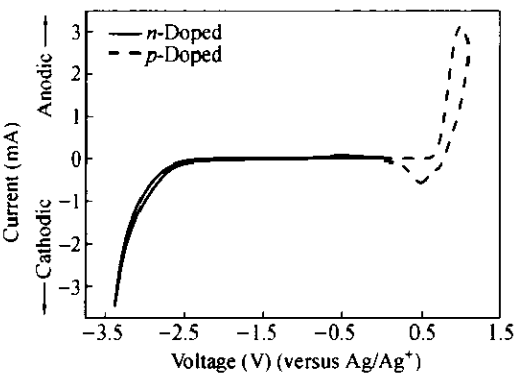


Fig. 1 Cyclic voltammogram of copolymer C1 film on a Pt electrode (1.0 cm²), in an acetonitrile solution containing 0.1 mol/L Bu₄NClO₄, scan rate of 20 mA/s, referenced against Ag/AgNO₃ (0.1 mol/L)

两个峰电位之差 $(\Delta E_p)_{ac} = 0.52\text{ V}$.一般在可逆过程中 $(\Delta E_p)_{ac} = 57/n$ 毫伏,对于不可逆过程,则 $(\Delta E_p)_{ac}$ 随其不可逆性的增大而加大.尽管在这种复杂的共聚物体系中, n 值不得而知,但从另一个标准来看,峰值电流 i_{pa} 为3.11 mA,另一个峰值电流 i_{pc} 为-0.56 mA,二者的绝对值相差较大,峰对称性不强,由此可以判断这一电化学过程只能算是准可逆的.

我们进一步测定了稀土铈含量较高的样品C1a,其循环伏安曲线如图2所示.从图2中可看出,共聚物的正向扫描曲线中,除了仍存在一个很强的氧还原峰(-2.43 V)外,在-1.84 V左右还出现一个很小的还原峰,它来自于稀土络合物的还原反应(n -掺杂).在同等条件下,这个还原电位比共轭类聚合物聚(对苯)(PPP)^[12]的高0.77 V,说明这种含稀土聚合物比聚(对苯)容易被还原;这个还原电位甚至比亲电类共轭聚合物聚吡啶(PPy)^[13]的还高0.37 V,可见这种含金属络合物

的聚合物具有良好的亲电性.

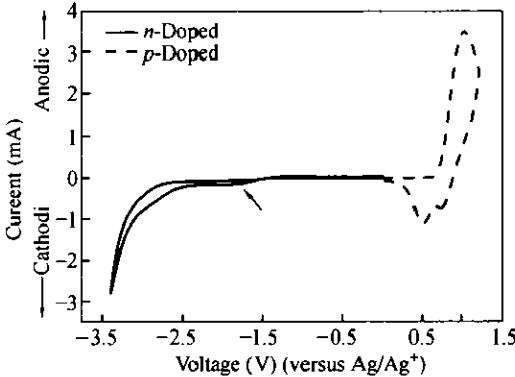


Fig. 2 Cyclic voltammogram of copolymer C1a film on a Pt electrode (1.0 cm²), in an acetonitrile solution containing 0.1 mol/L Bu₄NClO₄, scan rate of 20 mA/s, referenced against Ag/AgNO₃ (0.1 mol/L)

以上循环伏安特性表明,这种含稀土络合物和咪唑基的三元共聚物比较容易进行 p -掺杂,也可以进行 n -掺杂.由于受氧的干扰, n -掺杂的性能无法得到充分了解,只能从还原电位高低来判断.但这已足以表明这类材料兼具有空穴和电子传输趋势,具体的传输电荷能力还要看电子迁移率、空穴迁移率及材料的电导率等.由于条件所限,这些参数都无法测得.

2.3 含铈络合物及聚合物的电致发光性能

以这些含稀土铈的络合物单体及聚合物红光材料,制作了一系列电致发光器件,这些器件的性能汇总于表2中.

以小分子稀土铈络合物单体蒸镀成膜或掺到聚乙烯咪唑中旋涂成膜做成的单层结构器件RLED6,施加正向电压至50 V,没有观测到电致发光.其余发光器件的性能分别讨论如下.

Table 2 Performance of LEDs based on Eu-containing monomer or polymer

Devices	Turn on voltage (V)	Maximum brightness(cd/m ²)	Current density(mA/cm ²)	Luminous efficiency(lm/W)	Half-decay lifetime(min)	Operation stability(min)	FWHM* (nm)
RLED1	24	23(29 V)	8.62	0.029		a few	
RLED2	17	16.39(50 V)	0.26(40 V)	0.25(40 V)		> 40(40 V)	15.66
RLED3	26.4	52(44 V)	12.22	0.031		12	14.91
RLED4	16	25.21(42 V)	0.44	0.42	27(36 V)	45	
RLED5	12	16.70(30 V)	15.28	0.012	4.6(28 V)	18	12.85

All measurements were carried out at room temperature in the air; * FWHM = full width at half maximum

2.3.1 器件的启动电压 LED器件的启动电压受膜层厚度、材料的电导率及能带宽度、电极与

功能层间的势垒等因素的影响.从测试的结果看,以含铈聚合物做成的单层结构器件具有较高的启

动电压,如 **RLED1** 和 **RLED3** 分别达到 24 和 26.4 V,而 **RLED2** 的启动电压较低,为 17 V.这可能跟它们之间的材料差别有关.

2.3.2 器件的伏安特性 Blom 等^[14]认为空穴的注入是由空间电荷控制的(space charge limited current),而电子的注入在低电压下是由陷阱控制的,当陷阱被填满后,电子注入转变为由空间电荷控制,因此在高电场下,电流会有一个转变.我们

这些基于稀土铈络合物和聚合物的电致发光器件的电流-电压曲线(如图 3)大都与这种推测一致.

在出现转折之前,随着正向偏压的增大,电流增大缓慢;到达启动电压后,电流随着电压的增加而急剧增大.而施加反向电压时,在击穿之前,电流几乎没有变化.器件的这些伏安行为显示了二极管的整流特性.

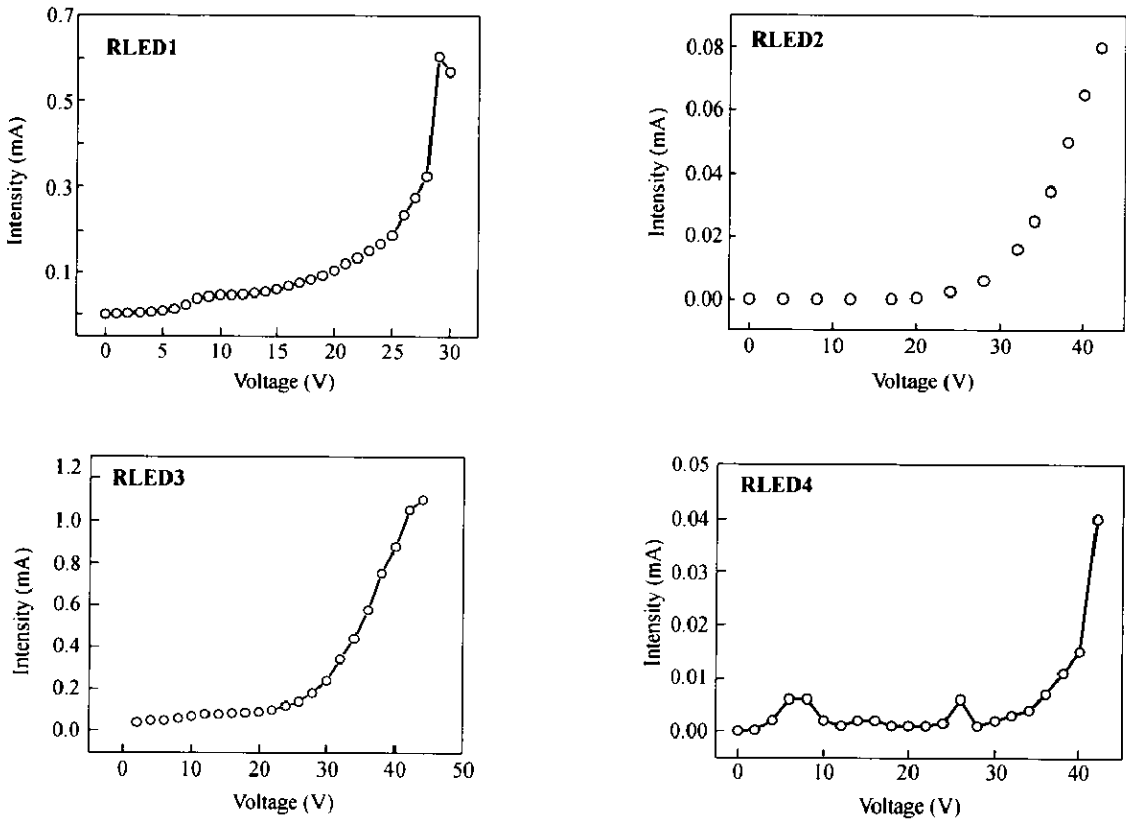


Fig. 3 Representative *I-U* curves of red light-emitting diodes

2.3.3 器件的电致发光 这些基于铈络合物和聚合物的器件发的光全都是红光,没有检测到卟啉基、喹啉铝等其它组分发的光.所发的红光具有很好的单色性,半宽度(FWHM)全都只有十几纳米,体现了稀土离子的窄带发射特征.它们的代表性电致发光谱如图 4 所示.

电致发光器件的发光亮度与发射层材料、电荷传输材料、膜的质量、各功能层厚度等诸多因素有关.多层电致发光器件中,以小分子的铈络合物 $\text{Eu}(\text{BA})_2(\text{MAA})\text{phen}$ 为发光层,以 TPD, AlQ_3 为电荷传输层后,蒸镀成膜后的器件 **RLED4** 的亮度较高.而 **RLED5** 由于缺少电子传输层 AlQ_3 导致电子传输能力较弱,亮度降低.以三元共聚物

C1, **C2**, **C3** 作成的单层电致发光器件 **RLED1**, **RLED2** 和 **RLED3** 中, **RLED3** 的发光亮度最高,而 **RLED1** 和 **RLED2** 的亮度则降低,可能是材料配体的结构不同导致材料的电子传输能力较弱所引起.另外由于三元共聚物的组成尚未进行优化,材料的电荷注入及传输能力未能达到较好的平衡,也使得器件的性能还没达到最佳.因此,这方面的研究工作有待于进一步深入.

电化学分析表明这类三元共聚物兼有氧化性和还原性,氧化电位及还原电位分别为 0.75 V 和 -1.8 V 左右,可见这类材料同时具有空穴传输和电子传输功能.从测定的电致发光谱看, AlQ_3 、TPD 及卟啉基等发光单元在器件中没有共发光,而是起电荷传输作用,所以这些器件所发的红光

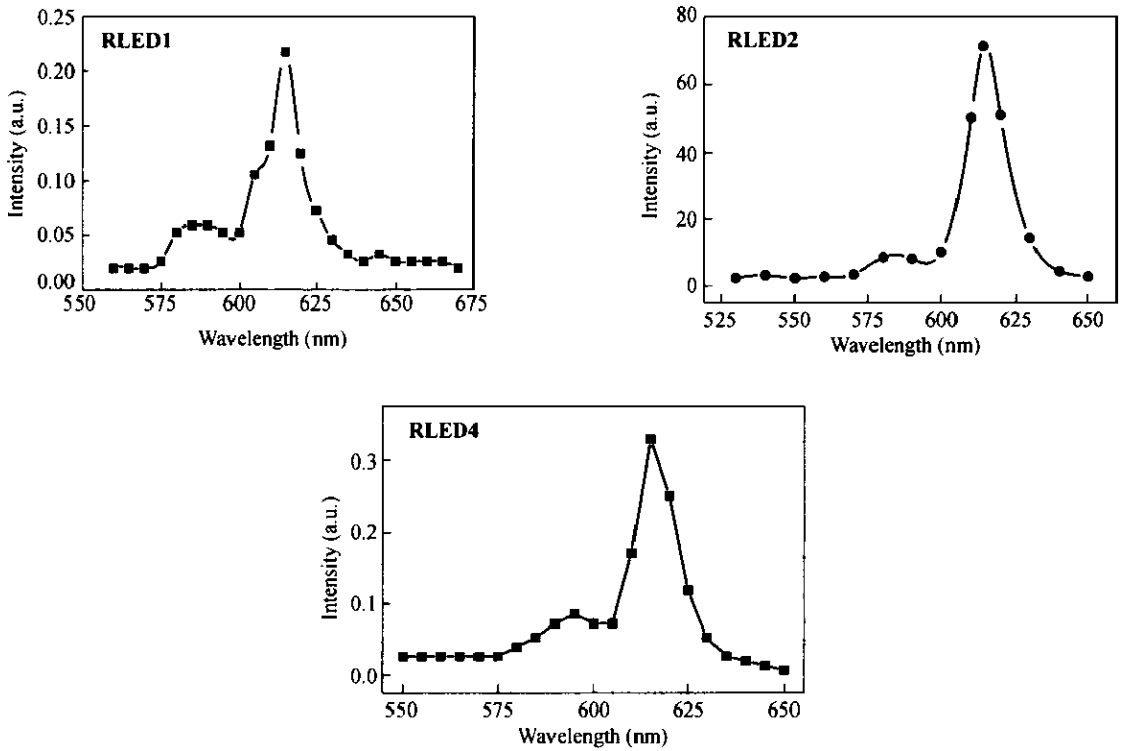


Fig. 4 EL spectra of LEDs based on Eu-containing monomer or polymer

纯度都比较高.还讨论了这些发红光器件的启动电压、伏安特性、发光原理、发光亮度以及稳定性等性能与材料、结构、膜质量及厚度等因素的关系.

REFERENCES

- 1 Forrest S R. Nature, 2004, 428: 911 ~ 918
- 2 Kido J, Okamoto Y. Chem Rev, 2002, 102: 2357 ~ 2368
- 3 Robinson M R, O'Regan M B, Bazan G C. Chem Commun, 2000, 1645 ~ 1646
- 4 Sun M, Xin H, Wang K Z, Zhang Y A, Jin L P, Huang C H. Chem Commun, 2003, 702 ~ 703
- 5 Xin H, Li F Y, Guan M, Huang C H, Sun M, Wang K Z, Zhang Y A, Jin L P. J Appl Phys, 2003, 94: 4729 ~ 4731
- 6 Male N A H, Salata O V, Christou V. Synth Met, 2002, 126: 7 ~ 10
- 7 Tao X T, Suzuki H, Wada T, Miyata S, Sasabe H. J Am Chem Soc, 1999, 121: 9447 ~ 9558
- 8 Chan L S, Lee R H, Hsieh C F, Yeh H C, Chen C T. J Am Chem Soc, 2002, 124: 6469 ~ 6459
- 9 Tamota N, Adachi C, Nagai K. Chem Mater, 1997, 9: 1077 ~ 1086
- 10 Ling Q D, Yang M J, Wu Z F, Zhang X M, Wang L H, Zhang W G. Polymer, 2001, 42: 4605 ~ 4610
- 11 Chen Yongle(陈永乐), Yang Sunkai(杨孙楷). Cyclic Voltammetry and Its Application in Chemical Analysis(膜伏安法及其在分析化学中的应用). Beijing(北京): Geology Press(地质出版社), 1987. 39 ~ 41
- 12 Yamamoto T, Wakayama H, Fukuda T, Kanbara T. J Phys Chem, 1992, 96: 8677 ~ 8687
- 13 Yamamoto T, Maruyama T, Zhou Z H, Ito T, Fukuda T, Yoneda Y, Begum F, Ikeda T, Sasaki S, Takezoe H, Fukuda A, Kubota K. J Am Chem Soc, 1994, 116: 4832 ~ 4835
- 14 Blom P W, Jong M J M de, Velegaar T J M. Appl Phys Lett, 1996, 68: 3308 ~ 3312

ELECTROCHEMICAL AND ELECTROLUMINESCENT PROPERTIES OF SOME EUROPIUM COMPLEXES AND THEIR TERPOLYMERS

LING Qidan¹, YANG Mujie², ZHANG Wengong¹, WANG Wen¹, LIN Meijuan¹

(¹ College of Chemistry and Materials, Fujian Teachers University, Fuzhou 350007)

(² Department of Polymer Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The electrochemical and electroluminescent properties of some europium complexes and the terpolymers of 9-vinylcarbazole, methyl methacrylate and europium-methacrylate complex were investigated. Cyclic voltammetry measurements of poly(VK-co-MMA-co-Eu(BA)₂(MAA)phen) (**C1**) showed a quasi-reversible oxidation peak with onset of 0.75 V, and an irreversible reduction peak with onset of -1.8 V. The results demonstrated that this kind of multi-functional material has both hole- and electron-transporting properties. Some light-emitting diodes (LEDs) based on the europium containing complex and copolymers were fabricated. All these devices exhibited characteristic sharp red electroluminescence when forward biases were applied, and the turn-on voltage was in the range of 12 ~ 27 V. A maximum brightness of 52 cd/m² with a luminous efficiency of about 0.031 lm/W was achieved from a single-layer device based on the multi-functional copolymer **C3**. EL spectra of the devices showed that the emissions were from the corresponding lanthanide-complex units, instead of carbazole groups of the copolymers. It is suggested that the carbazole groups in **Cn** serve as hole-transport material while electron transfer may occur through the lanthanide-containing moieties of the same copolymer.

Key words Europium, Complex, Copolymer, Electrochemistry, Electroluminescence