

8-羟基喹啉合锂作为发光层的明亮电致发光器件^{*}

叶剑清¹, 谢国伟², 黄伟国³, 李嘉文², 龚孟濂¹

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州510275;

2. 香港浸会大学物理系, 香港; 3. 香港浸会大学化学系, 香港)

摘要: 以LiOH与8-羟基喹啉反应合成了8-羟基喹啉合锂配合物, 用元素分析、热重分析和红外吸收光谱分析确定了其组成为Li(C₉H₇NO)·4H₂O, 结果表明该配合物是热稳定性高、升华性好、光致发光性能优越的蓝色发光材料; 以该配合物作为发光层和电子传输层, 用真空镀膜法得到了结构为ITO/TPD/LiQ/Al的明亮的蓝-绿色电致发光器件。

关键词: 8-羟基喹啉合锂; 机电致发光; 发光器件

中图分类号: TN878.3 文献标识码: A 文章编号: 0529-6579(2002)04-0041-04

机电致发光(organic electroluminescence, 简称OEL)作为一种有极大潜力和应用前景的显示技术, 近年来得到了迅速发展^[1-5], 部分领域的研究已达到或接近实用水平。一个标准的OEL器件的结构如图1所示:

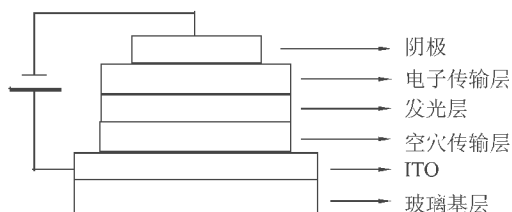


图1 OEL器件结构图

Fig 1 The scheme of OEL device

在玻璃基质表面的ITO(In₂O₃:SnO₂)是阳极, 空穴传输层的作用是传送由阳极注入的空穴, 一般选用TPD[N,N'-Bis(3-methylphenyl)N,N'-diphenyl benzidine], 电子传输层传送由阴极注入的电子, 最常用的是三(8-羟基喹啉)合铝, 阴极常选用低功函的金属铝, 发光层为金属配合物或高分子聚合物。由于金属8-羟基喹啉配合物本身具有很好的发光性能, 所以在比较简单的结构中, 配合物同时承担电子传输层和发光层的功能。

发蓝光的高分子聚合物研究很多, 而发蓝光的金属配合物较少报道。通过研究发现8-羟基喹啉合锂具有优良的发蓝光性能, 是一种很有应用前景的

发光材料。

1 实验部分

1.1 配合物合成与测试仪器

称取0.126 g LiOH·H₂O(0.003 mmol)和0.435 g 8-羟基喹啉(HQ, 0.003 mmol), 分别溶于蒸馏水和无水乙醚, 室温下混合并搅拌3 h, 发生以下反应:



过滤得到乳白色沉淀, 用无水乙醚反复洗涤, 红外灯下烘干, 得8-羟基喹啉合锂配合物(LiQ)白色粉末, 产率为90%(0.41 g)。

用Elementar Vario EL元素分析仪测定配合物的C、H、N元素质量分数; Vector22红外分光光度计测试红外吸收光谱(KBr压片); CARY 100紫外分光光度计测试紫外吸收光谱; Hitachi F4500荧光分光光度计测试荧光(PL)光谱, 激发和发射狭缝均为1.0 nm, PMT为700 V; 热重分析用Perkin Elmer TGA 6热重分析仪, 温度范围30~750℃, 升温速率10℃/min, N₂气氛。

1.2 器件的制备和电致发光性能测试

金属8-羟基喹啉配合物具有良好的升华性能, 采用常规的真空镀膜方法, 在Edwards Auto306型真空镀膜机上直接蒸镀。在5×10⁻⁴ Pa真空度下依次蒸镀TPD, LiQ和Al, 用Edwards FTM5石英晶体监测控制仪测量膜厚。得到的器件结构为ITO/TPD/LiQ/Al, ITO的面电阻为15 Ω/□, 其它3层的膜厚

* 收稿日期: 2002-01-25

基金项目: 广东省科技计划资助项目(B10502); 香港RGC资助项目(HKBU2058/01P); 光电材料与技术国家重点实验室研究基金资助项目(2000)

作者简介: 叶剑清(1977-), 男, 硕士; 通讯联系人: 龚孟濂, Email: cesgml@zsu.edu.cn

分别为 67, 78, 116 nm。

测量器件的电流密度—电压 ($J - V$) 曲线, 亮度—电压 ($L - V$) 曲线和电致发光 (EL) 光谱: 使用 Keithley 2400 型直流电源, 用 Hamamatsu R636—10 型光电倍增管将光信号转变为电信号进行检测。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成

从热重分析图 (图 2) 上可以看到, 配合物在 210 °C 左右有一个失水过程, 失重百分比为 33.3%, 由此推算配合物有 4 分子结晶水, 即配合物组成为 $\text{Li}(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{LiQ} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 元素分析计算值 ($w/\%$): C 48.43, H 6.278, N 6.278, 实际测量值 ($w/\%$) 为 C 49.53, H 6.449, N 6.201。两者的误差起因于 LiQ 配合物具有很强的吸湿性能^[9], 这也可由从它的红外吸收光谱证实。由图 2 可见, 无水 LiQ 具有很高的热稳定性, 400 °C 以上才分解, 这对真空镀膜制备相应器件有利。

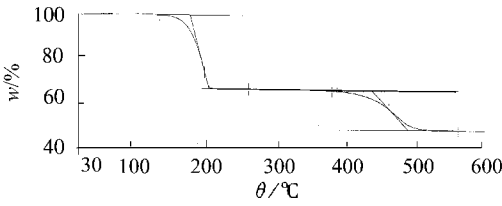


图 2 $\text{LiQ} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 热重分析图

Fig 2 The thermogravimetric curve of $\text{LiQ} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

图 3 为配合物粉末的红外吸收光谱, 主要吸收谱带^[7] 为 $3\,040\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动), $1\,572\text{ cm}^{-1}$, $1\,498\text{ cm}^{-1}$, $1\,463\text{ cm}^{-1}$ (芳环 $\text{C}=\text{C}$ 骨架伸缩振动), $1\,380\text{ cm}^{-1}$ ($\text{Li}-\text{O}$ 的面内弯曲振动), $1\,234\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动)。 $3\,024\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收为 H_2O 水的 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动带。

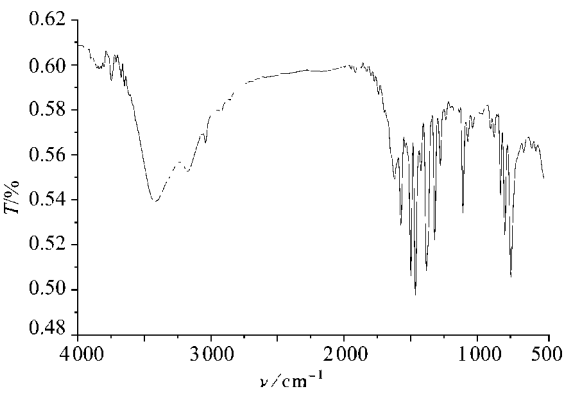


图 3 $\text{LiQ} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的红外吸收光谱

Fig 3 The IR spectrum of $\text{LiQ} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

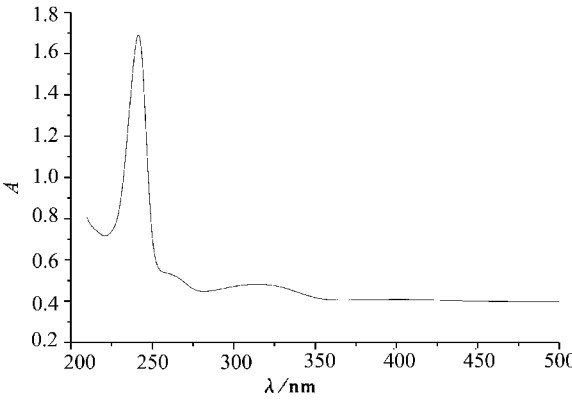


图 4 $\text{LiQ} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的紫外吸收光谱

Fig 4 The UV spectrum of $\text{LiQ} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

2.2 紫外吸收光谱和光致发光 (PL) 谱^[8]

图 4 为配合物在 $\varphi=95\%$ 乙醇溶液 ($2.5 \times 10^{-5}\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 中的紫外吸收光谱, 最大吸收值在 245 nm, 该吸收带由配合物中配体氮杂环电子的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起。根据吸收的起始波长 (360 nm) 可算得带隙能量为 $E_g = 3.44\text{ eV}$ 。

在紫外光照射下, $\text{LiQ} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 能发出强烈的蓝色荧光, 图 5 是 $\text{LiQ} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 固体的发射光谱, 激发波长为 252 nm, 最大发射峰在 450 nm 左右, 在测试条件下已达到仪器的最大强度显示值 (9 999), 显示该配合物是一种优越的蓝色发光材料。

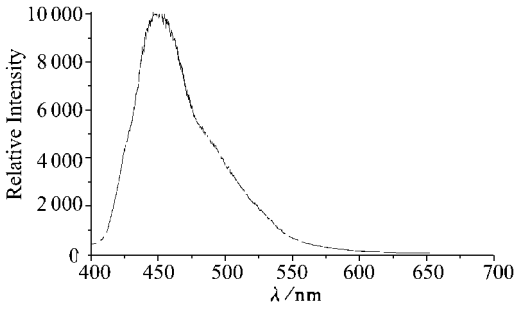


图 5 $\text{LiQ} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 固体的发射光谱

Fig 5 The emission spectrum of $\text{LiQ} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ solid
激发波长 252 nm

配合物在 236~276 nm 范围的相对强度太大, 超过仪器的发光强度测量范围 (9 999)。我们把激发光谱和紫外吸收光谱比较可以发现, 两者形状基本一致, 紫外吸收光谱的最大吸收波长在 245 nm 左右, 而激发光谱最大强度位置也在这里, 因为这个位置吸收的光能量最多, 处于激发态的分子数目最多, 产生的荧光最强。这表明是 8 羟基喹啉配体分子吸收了激发光能, 跃上激发态, 然后发出配体自身的

荧光, 金属离子 Li^+ 起着稳定配合物分子架构的作用, 并使配体的荧光显著增强。

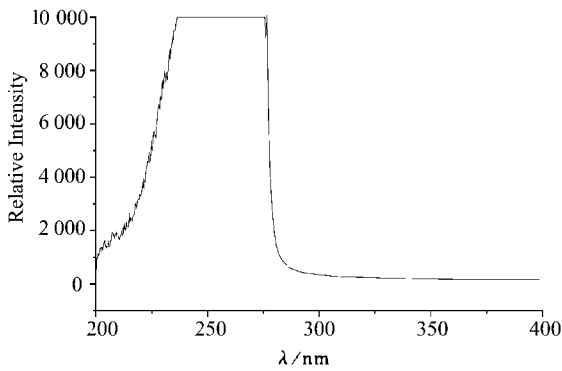


图 6 $\text{LiQ} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 固体的激发光谱

Fig 6 The excitation spectrum of $\text{LiQ} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ solid
监测波长 457 nm

2.3 电致发光性质

在直流电压驱动下, 器件 $\text{ITO}/\text{TPD}/\text{LiQ}/\text{Al}$ 发出强的蓝—绿色荧光, 图 7 为器件在 14 V 直流电压驱动下的 EL 谱, 最大发射波长为 508 nm。与 PL 谱相比, EL 谱发光波长红移, 并且谱带拓宽, 这表明在直流电压激发下, 分布在更宽能量范围的激发态载流子(电子和空穴)复合, 产生宽带光辐射。

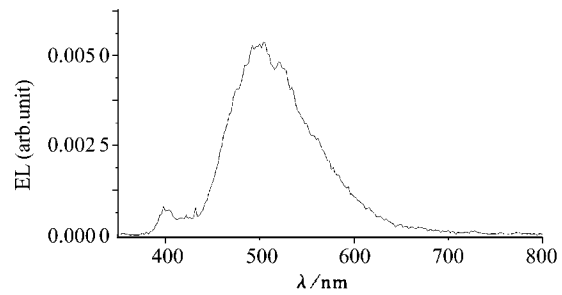


图 7 器件 $\text{ITO}/\text{TPD}/\text{LiQ}/\text{Al}$ 的电致发光谱

Fig 7 The electroluminescence spectrum of $\text{ITO}/\text{TPD}/\text{LiQ}/\text{Al}$ device

图 8 和图 9 分别为器件的电流密度—电压 ($J-V$) 曲线和亮度—电流密度 ($L-J$) 曲线, 由 $J-V$ 和曲线可见了, $L-J$ 和 L 随外加电压的增加而增加。从图 8 的内插图可知, 器件的启亮电压仅为 3 V, 显示良好的 EL 性能; 当驱动电压为 26 V 时, L 达到最大值 $1\,200\text{ cd/m}^2$, 已经达到实用化的亮度要求。作为比较, 微型计算机液晶显示屏通常的亮度为 $250\sim350\text{ cd/m}^2$ 。

3 结 论

合成了 8-羟基喹啉合锂配合物, 用元素分析、热重分析和红外吸收光谱分析确定了其组成为

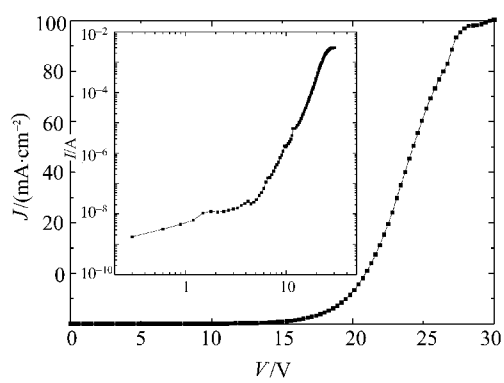


图 8 器件 $\text{ITO}/\text{TPD}/\text{LiQ}/\text{Al}$ 的 $J-V$ 曲线

Fig 8 The $J-V$ curve of $\text{ITO}/\text{TPD}/\text{LiQ}/\text{Al}$ device

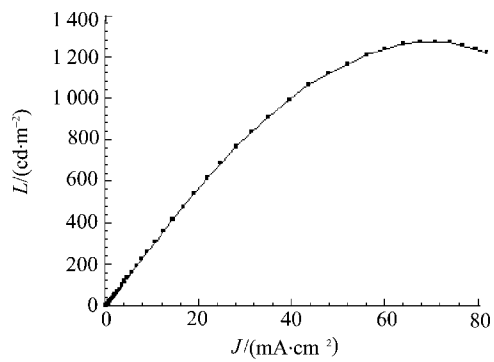


图 9 器件 $\text{ITO}/\text{TPD}/\text{LiQ}/\text{Al}$ 的 $L-J$ 曲线

Fig 9 The $L-J$ curve of $\text{ITO}/\text{TPD}/\text{LiQ}/\text{Al}$ device

$\text{Li}(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 结果表明该配合物是热稳定性高、升华性好、光致发光性能优越的蓝色发光材料; 以该配合物作为发光层和电子传输层, 用真空镀膜法得到了结构为 $\text{ITO}/\text{TPD}/\text{LiQ}/\text{Al}$ 的明亮的蓝—绿色电致发光器件。

参考文献:

[1] TANG C W, VANSLYKE S A, CHEN C H. Organic electroluminescent diodes[J] . Appl Phys Lett, 1987, 51(12) : 913—915.
[2] FRIEND R H, GYMER R W, HOMES A B. Electroluminescence in conjugated polymers[J] . Nature, 1999, 397: 121—128.
[3] THOMAS J, HANS N, CEES R. New development in the field of luminescent materials for lighting and displays[J] . Angew Chem Int Ed, 1998, 37: 3084—3103.
[4] 李晓常, 孔景志, 马於光, 等. 聚合物半导体发光研究[J] . 高等学校化学学报, 1999, 20: 309—314.
[5] 李文连. 稀土有机电致发光研究进展[J] . 中国稀土学报, 1999, 17(3) : 267—270.
[6] CHRISOPH S. Lithium-quinolate complexes as emitter and interface materials in organic light emitting diodes[J] . Chem

Mater, 2000, 12, 3012– 3019.

[7] 中本一雄. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱[M] . 北京: 化学工业出版社, 1986.

[8] 陈国珍, 黄贤智, 许金钩, 等. 荧光分析法[M] . 北京: 科学出版社, 1990.

Bright Electroluminescence Diode with
8 hydroxyquinolinolatolithium Complex as Emitter

YE Jian qing¹, CHEAH Kok wai², WONG Wai kwok³, LEE Karmen², GONG Meng tian¹

- (1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen(Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China;
2. Department of Physics, Hongkong Baptist University, Hongkong, China;
3. Department of Chemistry, Hongkong Baptist University, Hongkong, China)

Abstract: 8-Hydroxyquinolinolatolithium was synthesized by reaction of lithium hydroxide and 8-hydroxyquinoline. The composition of the complex was confirmed to be Li (C₉H₇NO) ·4H₂O by elementary analysis, thermogravimetry analysis and IR spectroscopy. The results showed that the complex has excellent photoluminescence property and can be applied as blue emitting material. With the complex as the emitter and electron transporting layer, a bright blue green electroluminescence diode by conventional vacuum coating method was obtained. The diode structure was ITO /TPD /LiQ /Al.

Key words: 8-hydroxyquinolinolatolithium; organic electroluminescence; light emitting diode