

文章编号: 0529-6579 (1999) 05-0031-05

8-羟基喹啉铝及其高分子膜的瞬态荧光研究^{*}

黄新邦, 李润华, 王 惠, 邹永德, 林位株

(中山大学超快激光光谱学国家重点实验室/物理学系, 广州 510275)

摘 要: 对有机发光材料 8-羟基喹啉铝 (Alq_3) 及其高分子复合物薄膜的瞬态荧光特性和跃迁机理进行了研究, 发现复合物薄膜的荧光寿命比 Alq_3 样品的寿命明显缩短, 认为荧光的产生和对激发光的吸收主要由 8-羟基喹啉基团引起, 而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。

关键词: 8-羟基喹啉铝; 电子跃迁; 荧光寿命

中图分类号: O 484.41 **文献标识码:** A

8-羟基喹啉铝 (Alq_3) 作为一种性能优异的有机发光材料已引起了人们的重视. 它有着非常广泛的应用前景, 如有机发光二极管 (OLEDs), 有机固体激光器, 大屏幕显示器等^[1]. 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. 正是这些有机发光器件成功地研制引起了人们对这种材料作进一步的研究. 至今大多数研究都集中在 Alq_3 有机发光二极管中的电致发光的特性, 以及掺杂 Alq_3 中空穴的电子的行为^[2]. 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 Alq_3 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^[3]. 这方面却研究得不多, 但对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. 此外 Alq_3 掺杂在分子中有易成膜, 化学性能稳定, 工艺简单等优点. 本文就 Alq_3 及其高分子复合物薄膜的瞬态荧光特性和跃迁机理这两个方面报道我们所作的一些研究.

1 Alq_3 的发光机制

Alq_3 是一种金属络合物, 铝离子被 3 个 8-羟基喹啉基团所包围 (见图 1). Alq_3 在紫外光激发下, 具有半宽约 100 nm 的荧光谱, 中心波长为 520 nm. Alq_3 的荧光效率非常高, 为 $30\% \pm 5\%$ ^[4]. Alq_3 的溶度积常数 $\text{p}K_{\text{asp}}$ 为 29.0, 这说明 8-羟基喹啉基团与铝离子结合相当紧密, 络合作用很强. Alq_3 常温下比较稳定, 在空气中易潮解, 在温度高于 90 °C 情况下对水尤为敏感.

Alq_3 分子为具有刚性结构和平面结构的 π -电子轭体系的络合物. 金属离子 m 与配位

^{*} 基金项目: 广东省自然科学基金 (960025) 资助项目

收稿日期: 1998-12-24 作者简介: 黄新邦, 男, 1975 年生, 研究生.

体 L 形成的发光络合物 mL，其电子一般有如下 3 种跃迁： $L^* \rightarrow L$ ， $m^* \rightarrow m$ ， $m^* \rightarrow L$ 。从化学结构上看：对于有机配位体而言，一个好的配位通常具有使金属络合物能够排成五元或六元能团： $-N$ 和 $-OH$ 。而对于铝离子，其具有一个充满了的次外电子层，价电子逸去后，只有一种氧化态，离子的电子结构与惰性气体元素的电子结构相同，不容易被还原，故为抗磁性。因而 Alq3 跃迁是属于 $L^* \rightarrow L$ 型，即电子从 8-羟基喹啉基团的激发态跃向其基态。在发光过程中，Al 离子只起到空间构架的作用。8-羟基喹啉虽具有共轭双键，但由于非刚性链的存在，分子处于非平面结构，荧光很弱。8-羟基喹啉与 Al 络合，其分子刚性增强，平面结构增大，从而使荧光效率大为增强。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^[3]，Al 离子对 DOS 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的吸收主要由 8-羟基喹啉基团引起。

在紫外光的激发下，羟基喹啉基团上的电子吸收光子能量从低能级轨道跃迁到高能级轨道，然后再弛豫到低能辐射出荧光。Alq3 吸收谱（图 2）显示其有两个吸收峰，分别在 276 nm 和 384 nm 处。这意味着 Alq3 存在两个激发态 L_a 和 B_b 。从激发谱（图 3）可见，激发光从 260 nm 到 420 nm 所激发的荧光中对应于中心波长 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。 L_a 态上的电子

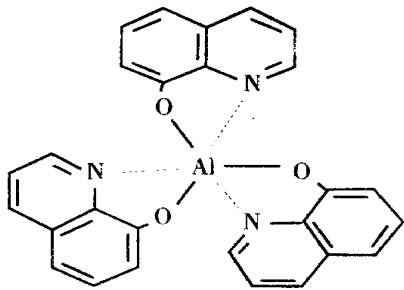


图 1 Alq3 分子结构

Fig 1 Alq3 molecular structure

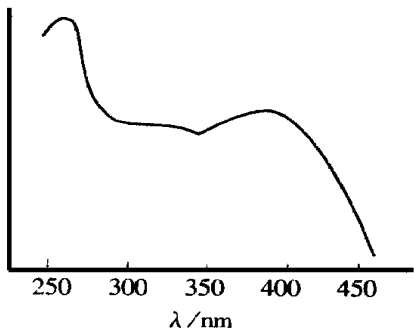


图 2 8-羟基喹啉铝的吸收光谱

Fig 2 The absorption spectrum of Alq3

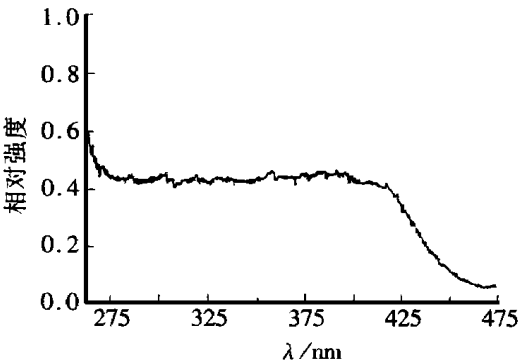


图 3 520 nm 处的光致荧光激发谱

Fig 3 Photoluminescence excitation spectrum at $\lambda = 520\text{ nm}$

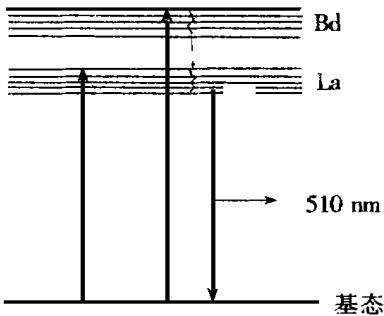


图 4 Alq3 荧光发射过程示意图

Fig 4 The luminexence process of Alq3

通过内转换将过量的振动能散失于环境, 然后再复合到基态, 发出荧光, 见图 4. 从 B_b 态弛豫到 L_a 态的时间远短于从 L_a 弛豫到基态时间^[4].

2 Alq3 荧光寿命的测量

我们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), 再连入计算机进行数据的采集和处理. 我们实验中用自己合成的 Alq3 样品, $w=96\%$ 和由国外公司提供的提纯 Alq3 样品. 把 Alq3 分别制成粉末状, 在 10^{-6} Pa 的真空度下蒸镀成膜, 以及将 Alq3 分别掺入到非晶态的高分子 PC (聚碳酸酯), 不同相对分子质量的半晶态高分子 PEO (4) ($M_r=400\,000$), PEO (2) ($M_r=200\,000$, 聚氧化乙烯) 中制成相同浓度的溶液, 然后时行甩胶成膜, 制成 Alq3 的高分子复合物薄膜样品. 图 5 为不同样品所测得的荧光寿命曲线. 根据激发光脉冲的高斯波形函数, 进行指数拟合. 通过求反卷积, 拟合得到各种样品的荧光寿命, 见表 1. 其中提纯 Alq3 样品的荧光寿命与文献 [6] 相同.

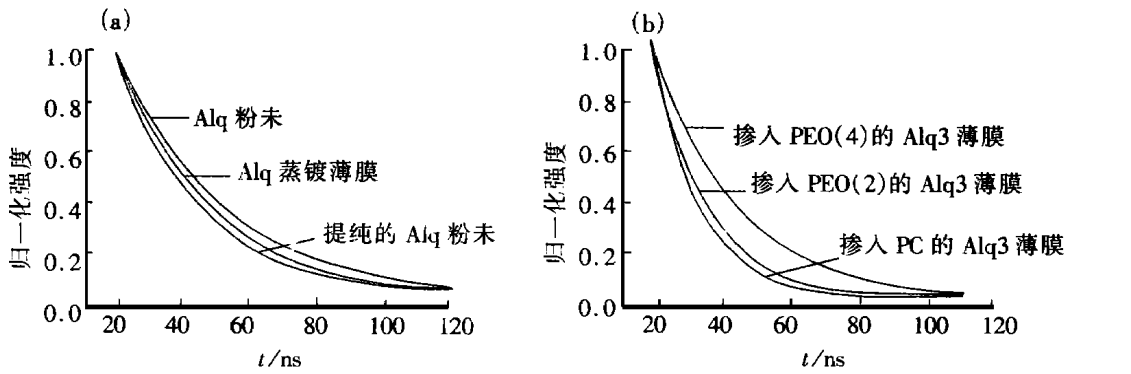


图 5 Alq3 样品 (a) 及其高分子复合物薄膜样品 (b) 的荧光寿命谱
Fig. 5 The fluorescence lifetime spectra of Alq3 in different polymer samples

表 1 各种样品的荧光寿命 Alq3

Tab 1 The fluorescence lifetimes of Alq3 in different polymer films						
样品	Alq3 粉末	提纯的 Alq3 粉末	Alq3 蒸镀薄膜	掺入 PEO(4) 的 Alq3 薄膜	掺入 PEO(2) 的 Alq3 薄膜	掺入 PC 的 Alq3 薄膜
τ / ns	20	17	18	15	13	11

3 讨论与结论

物质的荧光寿命主要由自发辐射跃迁寿命和无辐射跃迁寿命来决定. 自发辐射寿命与温度无关, 但对环境的扰动敏感. 在环境扰动下, 例如, 和体系的任何其它分子碰撞, 体系可能通过非辐射过程失去其电子的激发能量. 任何一种趋于和自发发射过程相竞争的过程都会降低激发态寿命. 在实际体系中, 物质的荧光寿命要比由积分吸收强度得到的自发辐射寿

寿命 τ_N 短. 在没有任何激发扰动的情况下, 分子的辐射速率为 k_f . 在有其它竞争消激发过程存在的情况下, 实际荧光寿命 $\tau_N = 1/(k_f + \sum k_t)$. 这里 k_t 是第 t 个竞争过程的速率常数.

通常弱吸收带暗含着长的荧光寿命, 而强吸收带意味着短的荧光寿命. 8-羟基喹啉在紫外段的吸收远小于 8-羟基喹啉铝, 因而其荧光寿命比 8-羟基喹啉铝长^[7]. 而未提纯的 Alq3 的杂质中主要是 8-羟基喹啉, 因此未提纯的 Alq3 的荧光寿命应比提纯的长. 从实验数据来看, 未提纯样品的寿命为 20 ns, 提纯的为 17 ns, 与分析的相符合. 实验数据中, 蒸镀膜样品的荧光寿命要比未提纯的 Alq3 样品寿命短. 这是因为 Alq3 在真空中蒸镀实际上也是一个升华提纯的过程.

Alq3 高分子复合物薄膜的荧光寿命缩短的原因不是单一的. 我们曾对 Alq3 的这 3 种复合物薄膜进行了荧光效率的测量, 其结果为 PEO(4) > PEO(2) > PC. 对比样品的荧光寿命与荧光效率, 可发现荧光寿命较长的, 其荧光效率较大. 这可能主要由于存在一个与自发射过程相竞争, 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发电子有了新的转移通道. 高分子 PC 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, 导致碳原子呈正性. Alq3 激发态的电子转移到 PC 羰基上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引力, 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光谱 (图 6) 来看, 它们的中心波长相对于 Alq3 的荧光波长都发生了移动. PC 样品的中心波长移动得最大, PEO(4) 样品次之, PEO(2) 样品的移动得最小. 从化学结构上看, 高分子 PC 的羰基上的氧原子的电负性比 PEO 的氧原子强, 意味着羟基喹啉基团激发态与 PC 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. 不同相对分子质量的样品 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高. 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. 把 Alq3 掺入 6 种不同相对分子质量的非结晶态 PMMA (聚甲基丙烯酸甲酯) 中, 发现其荧光光谱重合得非常好, 这意味着相对分子质量的大小不是导致中心波长移动的原因. 而把 Alq3 掺入到 3 种不同结晶度的高分子 PET (聚对苯二甲酸乙二醇酯) 中, 发现样品荧光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. 由以上分析和实验结果可见, 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的影响. 这些结果对寻找合适的高分子载体材料制作发光器件有实际的意义.

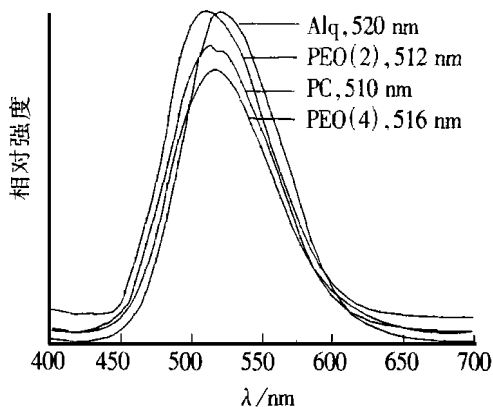


图 6 Alq3 及其高分子复合物薄膜的荧光光谱

Fig 6 The photoluminescence spectra
of Alq3 in polymer films

参考文献:

- [1] ULOVIC V, KOZLOV V G, KHALFIN V B, et al. Transfrom-limited narrow-linewidth lasing action in organic semiconductor microcavity [J]. Science, 1998, 279: 23.
- [2] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes [J]. Appl Phys Lett, 1987, 51 (12): 913.
- [3] TANG C W, VANSLYKE S A, CHEN C H. Electroluminescence of doped organic thin films [J]. J Appl Phys, 1989, 65 (9): 3160.
- [4] GARBUZOV D Z, FORREST S R, TSEKOUN AG, et al. Organic films deposited on Si p-n junctions; Accurate measurements of fluorensence internal efficiency, and application to luminescent antireflection coatings [J]. J Appl Phy, 1996, 80 (8): 15.
- [5] CURIONI A, ANDREONI W, HASLAL E. Atom-resolved electronic spectra for Alq3 from theory and experiment [J]. Appl Phys Lett, 1998, 72 (13): 1575.
- [6] SOLOLIK, PRIESTLEY R, WALSER A D, et al. Bimolecular reactions of singlet excitons in tris (8-hydroxyquinoline) aluminum [J]. Appl Phys Lett, 1996, 69 (27): 4168.
- [7] 罗哈吉-慕克吉 K K. 光化学基础 [M]. 北京: 科学出版社, 1991. 58.

The Studies of Fluorescence Lifetimes of Alq3 and Its Polymer Films

HUANG Xin-bang^{}, WANG Hui, LI Run-hua, ZOU Yong-de, HUANG Chun, LIN Wei-zhu*

Abstract: The transient fluorescence and the mechanism of electronics transition of tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq3) samples and their polymer films were studied. It was found that the fluorescence lifetimes of Alq3 polymer films are shorter than those of Alq3 samples. The reductions of the fluorescence lifetimes of the polymers are attributed to the quenching by the host.

Keywords: tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq3); electronic transition; fluorescence lifetime