

2-(N-十六烷基氨基甲酰基)-8-羟基喹啉镉配合物的电致发光

李 玲 邵子厚* 欧阳健明

06/4.242

(配位化学国家重点实验室, 南京大学配位化学研究所, 南京 210093)

孙 健[√] 袁春伟 陆祖宏

(东南大学分子与生物电子学实验室, 南京 210096)

本文首次报道了采用 2-(N-十六烷基氨基甲酰基)-8-羟基喹啉镉配合物作为一种新型发光材料, 通过 LB 膜技术来制备发光层所制得的电致发光器件。在室温下, 当直流正向偏压为 6.5 V 时, 可于暗室中用肉眼观察到发光。当电流密度为 35 mA/cm² 时, 可得稳定的发光, 其电致发光图谱峰值在 490 nm 处。

关键词:

2-(N-十六烷基氨基甲酰基)-8-羟基喹啉镉配合物
LB 膜技术

电致发光

由于有机薄膜电致发光器件有着可与集成电路相匹配的低直流驱动电压, 又比无机薄膜更易实现多色显示, 因而在大面积平板显示及多色显示方面呈现出诱人的应用前景。1987 年, Tang 和 Vanslyke^[1] 采用真空蒸发技术, 以 8-羟基喹啉铝 (8-Alq₃) 为发光材料制得了具有直流低驱动电压 (<10V)、高亮度 (>1000 Cd/cm²)、高发光效率 (1.5 lm/W) 的有机薄膜电致发光器件, 这是有机薄膜电致发光领域中的突破性进展。此后, 越来越多的学术界和工业界的研究小组进入了这一研究领域。1993 年, Y. Hamada^[2] 等对多种小分子 8-羟基喹啉金属配合物的电致发光性质进行了进一步的比较研究。基于前人实验, 我们设想, 如能采用长链的 8-羟基喹啉配合物作发光材料, 就可通过 LB 膜技术来直接制备发光层, 很可能也会观察到电致发光现象, 实验证实了此设想。

1 实验部分

我们采用的发光材料是自己合成的 2-(N-十六烷基氨基甲酰基)-8-羟基喹啉镉配合物 (Cd(HQ)₂)。两亲配体 2-(N-十六烷基氨基甲酰基)-8-羟基喹啉 (HHQ) 的合成方法可参照有关文献^[3,4]。HHQ 和 Cd(HQ)₂ 的分子结构如图 1 所示。以下是 Cd(HQ)₂ 的合成步骤。

将 1 mmol 的 CdCl₂ · 2.5 H₂O 溶于 15 ml 甲醇-水 (V:V=2:1) 的混合溶液中, 加入 0.2 g NaAc 作为缓冲剂, 然后慢慢滴入 10 ml 溶有 3 mmol HHQ 的甲醇溶液, 搅拌 0.5 hr 后, 回流 2 hr。静置, 抽滤, 先后以热蒸馏水和热甲醇充分洗涤产物。真空干燥, 产物为棕色粉末, 其元素分析结果为: C, 66.70; H, 8.00; N, 6.20。(理论值为: C, 66.81; H, 8.35; N, 6.00)。将 Cd(HQ)₂ 溶于 1:1 的 HNO₃-HClO₄ 中, 以 EDTA 滴定其中的 Cd 含量, 结果为 11.79%, 与理论值

收稿日期: 1996-11-22。收修改稿日期: 1997-03-04。

国家自然科学基金及江苏省自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 李 玲, 女, 25 岁, 硕士研究生, 研究方向: 配位膜化学及电致发光器件。

11.99%相符。

电致发光器件为单层结构: ITO/Cd(HQ)₂/Al。用作器件衬底的ITO玻璃需先于(V:V=1:1)的异丙醇-二次水溶液中超声15 min,再进行CCl₄蒸气浴,以求彻底去除表面油脂。Cd(HQ)₂采用LB膜技术转移到ITO电极表面,所用仪器为东南大学制作的微机控制WM-I型LB槽仪。先配制4.0×10⁻⁴ mol/l的氯仿溶液,然后将之缓慢滴加于二次水表面上。等待15 min至溶剂完全挥发后,以20 mm/min的速度压膜,在设定靶压30 mN/m下,以2 mm/min的速度将单分子膜逐层转移至ITO表面。本实验所制备的LB膜为15层,由小角X衍射测定可知,每层厚度约为25.25 Å。器件的负极Al电极用真空蒸发法制备(压力约为10⁻⁶ torr),沉积速率约为4~5 Å/s。发光面积为0.2×0.2 cm²。

电致发光特性测定均在直流偏压、室温的条件下进行。使用Perkin Elmer LB 50B型荧光光谱仪测定电致发光(EL)图谱,采用的稳压电源为东风牌0~30V直流双路稳压电源。电致发光的强度由光学手提式功率测定仪测定,其型号为OM-1001-C。

2 结果与讨论

我们曾先后合成过一系列HHQ的金属配合物并对其荧光性质加以详细研究^[3]。在各种配合物中,无论是在溶液中还是在LB膜状态下,Cd(HQ)₂都表现出很强的荧光发射,因而被选择来制备电致发光器件。

Cd(HQ)₂的表面压力-平均分子面积曲线(π-A曲线)如图2所示。LB膜的单层膜转移比为0.95。

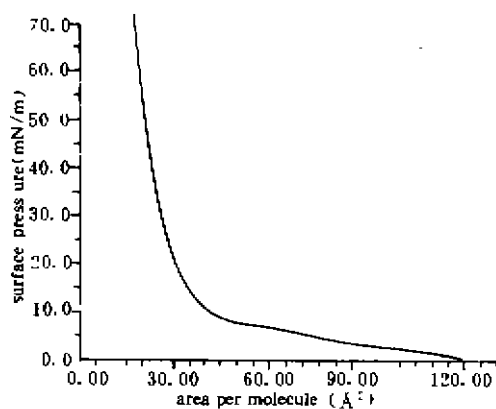


图2 Cd(HQ)₂的π-A曲线
Fig. 2 π-A isotherm of Cd(HQ)₂

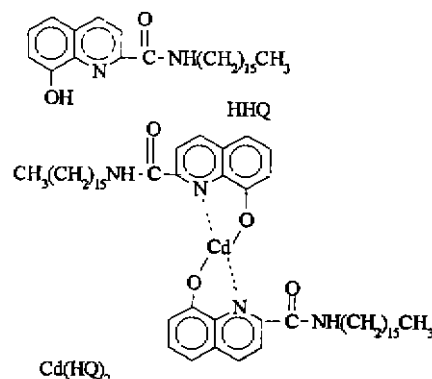


图1 HHQ和Cd(HQ)₂的分子结构图
Fig. 1 Molecular structure of HHQ and Cd(HQ)₂

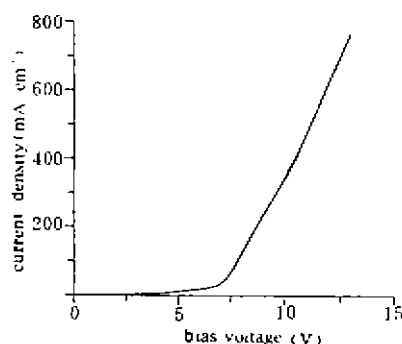


图3 EL器件的电流-电压曲线图
Fig. 3 Current-voltage curve of the EL device

制得的电致发光器件在正向偏压(ITO 接正, Al 接负)为 6.5V 时,于暗室中可用肉眼观察到稳定的发光,光强随电流及正向偏压的数值改变而变化。图 3 为 EL 器件的电流-电压关系图。 $I-V$ 曲线呈非线性关系,是因为发光层与具有空穴注入能力的 ITO 形成了非欧姆接触所致^[4,7]。图 4 为 EL 器件的发光强度-电压曲线图。图 5 是电流密度为 35 mA/cm² 时测得的电致发光图谱,其峰值为 490 nm,与光致发光图谱峰值基本相同,这就说明,由正负极注入的电子和空穴是在 Cd(HQ)₂ 层中复合的。具体的说,ITO 电极向发光层注入空穴,金属电极向发光层注入电子,注入的电子、空穴在发光层中移动,相遇时结合为激子,激子复合,把能量传给 Cd(HQ)₂ 引起发光。

在实验过程中,我们发现发光层的厚度对电致发光强度有很大的影响。对于由不同层数的 LB 膜所构成的 EL 器件,随层数的增加发光层厚度也增加,由于长链阻值较大,故发光层电阻值随膜厚度的增加而迅速增大,从而导致驱动电压增大(如当 EL 器件中发光层为 21 层 Cd(HQ)₂ 时,驱动电压为 8V),因此,在相同的正向偏压下,发光强度就会明显下降。然而当层数减少,发光层变薄时,虽然驱动电压下降(9 层时,驱动电压为 6V),但制得的器件所能承受的击穿电压也相应较低,且发光不稳定,故无实用价值。多次实验结果表明采用 15 层的 LB 膜作发光层时,制得的 EL 器件性能最佳。

与其它制膜方法,如真空蒸发法^[1]、旋转涂敷法^[8]等相比,采用 LB 膜技术来制备 EL 器件,至少有以下两个优点:首先,由于长链的存在,使得 EL 器件的电阻值增大,因此与由小分子化合物构成的 EL 器件相比,在加以相同的正向偏压时,EL 器件中通过的电流密度值较小,从而降低了 EL 器件的热效应,这有助于延长器件的寿命;其次,采用 LB 膜技术可以更容易也更精确地控制发光层厚度,制备过程因此变得相对简单。

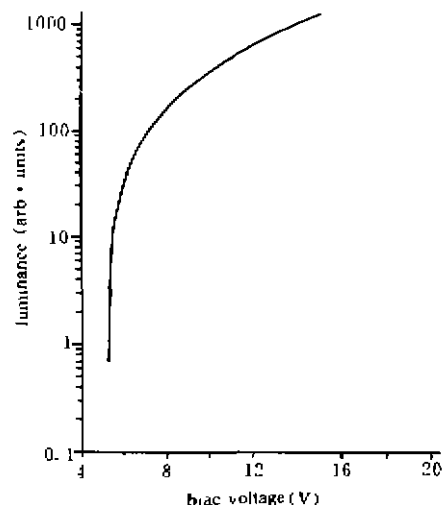


图 4 EL 器件的发光强度-电压曲线图

Fig. 4 Luminance-voltage curve of the EL device

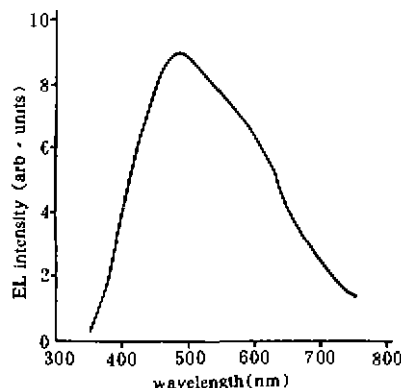


图 5 电致发光图谱

Fig. 5 Emission spectrum

参 考 文 献

- [1] Tang, C. W.; Vanslyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, **51**, 914.
[2] Hamada, Y. et al *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1993**, **32**, L514.
[3] OuYang Jianming.; Tai Zihou.; Jiang Chaoyang.; Tang Wenxia. *Spectroscopy Letters*, **1996**, **29**, 763.
[4] OuYang Jianming.; Tai Zihou.; Tang Wenxia. *J. Mater. Chem.*, **1996**, **6**, 963.
[5] 欧阳健明, 南京大学博士学位毕业论文, **1996**.
[6] 彭俊彪等, 发光学报, **1994**, **15**, 9.
[7] Marks, R. N. et al *Synthetic Metals*, **1993**, **55**, 4128.
[8] Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C. et al *Nature*, **1990**, **347**, 539.

EL CHARACTERISTICS STUDYING OF 2-(N-HEXADECYLCARBAMOYL)-8-HYDROXYQUINOLINE CADMIUM

Li Ling Tai Zihou Ou Yang Jiangming

(Laboratory State Key of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

Sun Jian Yuan Chunwei Lu Zuhong

(National Laboratory of Molecular and Bioelectronics, Southeast University, Nanjing 210096)

A novel electroluminescent (EL) device using 2-(N-hexadecylcarbamoyl)-8-hydroxyquinoline cadmium ($C_{52}H_{78}N_4O_2Cd$) as the emitter was fabricated by means of LB film technique. In room temperature and under ambient pressure, the emission could be seen in dark room by eye at a voltage as low as 6.5V. Stable emission was achieved at a current density of 35 mA/cm². The peak intensity of EL spectrum is at 490 nm.

Keywords: 2-(N-hexadecylcarbamoyl)-8-hydroxyquinoline cadmium electroluminescent
LB film technique