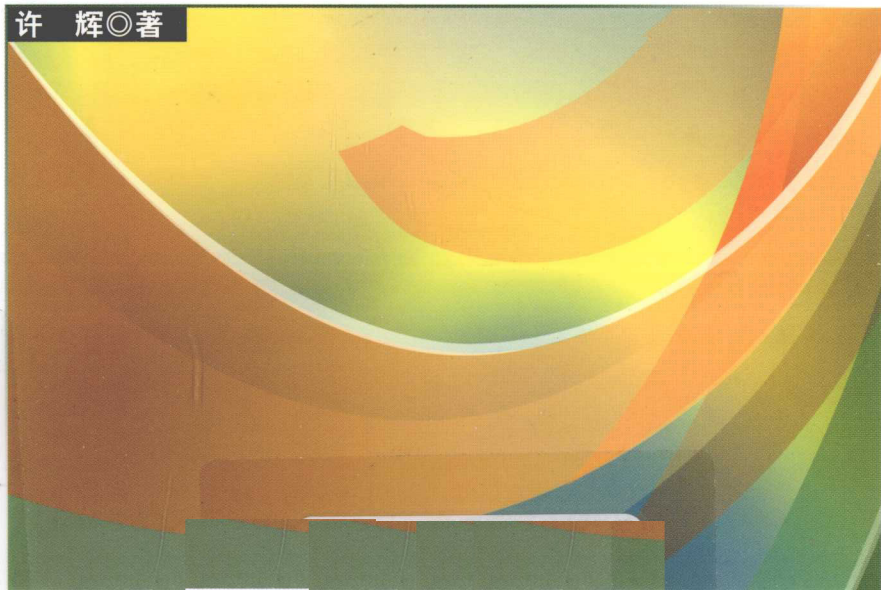


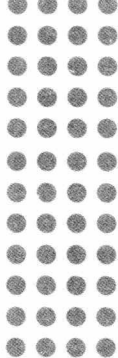


功能化有机磷氧钒配合物 及其光电性能

许 辉◎著



黑龙江大学出版社
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS



功能化有机磷氧钒配合物 及其光电性能

许 辉◎著



黑龙江大学出版社
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

功能化有机磷氧铈配合物及其光电性能 / 许辉著.

-- 哈尔滨: 黑龙江大学出版社, 2010. 11

ISBN 978-7-81129-338-8

I. ①功… II. ①许… III. ①电致发光-发光材料-研究 IV. ①TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 206564 号

- 书 名 功能化有机磷氧铈配合物及其光电性能
著作责任者 许 辉 著
出 版 人 李小娟
责任编辑 李 丽
出版发行 黑龙江大学出版社(哈尔滨市学府路 74 号 150080)
网 址 <http://www.hljupress.com>
电子信箱 hljupress@163.com
电 话 (0451)86608666
经 销 新华书店
印 刷 黑龙江省教育厅印刷厂
开 本 880 × 1230 1/32
印 张 6.625
字 数 149 千
版 次 2011 年 2 月第 1 版 2011 年 2 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-81129-338-8
定 价 23.00 元

本书如有印装错误请与本社联系更换。

版权所有 侵权必究

目 录

1 绪论	1
1.1 机电致发光的研究现状	3
1.2 机电致发光器件及其物理过程	6
1.3 机电致发光技术存在的问题	9
1.4 电致发光稀土配合物	10
1.5 功能化芳香磷氧稀土配合物的特点及其设计 思路	41
参考文献	42
2 双齿芳香磷氧配体在电致发光 Eu^{3+} 配合物中的应用 ...	59
2.1 双齿芳香磷氧铕配合物的合成方法	62
2.2 双齿芳香磷氧配体及配合物的特点和光电 性能	70
2.3 双齿芳香磷氧稀土配合物的构效关系	91
参考文献	93
3 功能化单齿芳香磷氧配体在电致发光 Eu^{3+} 配合物中的 应用	98
3.1 功能化单齿芳香磷氧铕配合物的合成	101

3.2	功能化单齿芳香磷氧配体及配合物的特点和光电性能	111
3.3	功能化单齿芳香磷氧稀土配合物的构效关系 ...	144
	参考文献	147
4	功能化双齿磷芳香氧配体在电致发光 Eu^{3+} 配合物中的应用	151
4.1	功能化双齿芳香磷氧配体的合成方法	153
4.2	功能化双齿芳香磷氧配体及配合物的特点和光电性能	163
4.3	功能化双齿芳香磷氧稀土配合物的构效关系	189
	参考文献	192
5	芳香磷氧稀土配合物所展现出的优势	195
附 录	203
	合成中使用的试剂	203
	表征仪器及测试条件	204

1 绪论

21 世纪以来人类社会进入一个信息技术高度发达、信息量急速增长的信息技术革命时期。信息显示技术作为人们获得信息时直接面对的媒介,在其中占有重要的地位。人们对电子设备显示器件的性能的要求也越来越高,对获得信息的实时性和快捷性尤为重视。在这种趋势下各种平板显示技术应运而生,开始蓬勃发展。随着平板显示技术中的技术难关不断被攻克,平板显示器性能的不断飞跃,人们有理由相信具有高品质图像和便携式、低能耗的平板显示器必将成为信息显示领域的主导。

虽然目前科学家对多种平板显示技术,如无机电致发光器件、液晶显示器(Liquid Crystal Display, LCD)、等离子体显示器(Plasma Display Panel, PDP)、场发射显示器(Field Emission Display, FED)等进行了广泛的研究,但是这些类型的显示器从工作原理上都或多或少具有不可克服的缺陷(各种平板显示器的性能对比见表 1-1),也不是取代目前广泛使用的阴极射线管(Cathode Ray Tube, CRT)显示器的最佳选择。

表 1-1 各种平板显示器的性能对比^[1]

平板显示器	优点	缺点
LCD	便携性强、工作电压小、功耗低、无辐射和抗干扰等	视角小、亮度对比度低、响应速度慢(ms)、温度特性差、被动发光
PDP	体积小、厚度薄和视角宽等	实现高亮度要求的瞬时高电压对集成电路伤害很大,只适于大且清晰度低的显示器
FED	低电压低电流下调制信号、功耗低	各像素的阴极发射能力随机性大,画质不均匀

有机电致发光(Organic Electroluminescence)是指有机材料在电场或者电流的作用下受激发光的一种将电能直接转化为光能的现象。基于这种原理制成的发光元件称为有机电致发光器件(Organic Light-Emitting Device, OLED),被认为是未来最有可能真正实现全固化柔性器件的平板显示技术。其中有机小分子电致发光器件一般就称为 OLED,而把高分子电致发光器件专称为 PLED(Polymer Light-Emitting Device)。国内外几十年高密度、高强度的集中研究已经为 OLED 的发展积累了大量的理论和实践基础。从目前的研究来看, OLED 可以实现更高性能、更大容量的信息输出;可以制成发光元件在光通信领域广泛应用;可以实现高亮度、低能耗的平面彩色或者白光光源;可以实现全天候的全固化信息显示,广泛用于军事和民用数码设备等等。有机电致发光器件相比之下具有如下突出特点^[1]:

- (1) 材料选择面宽,便于实现红绿蓝全彩色显示;
- (2) 低直流电压下驱动;
- (3) 发光亮度高、发光效率高、功耗小;

- (4) 视角宽、信号响应速度快;
- (5) 全固化主动发光;
- (6) 超薄、重量轻、可卷曲(器件制作于柔性衬底上);
- (7) 工作温度范围宽;
- (8) 加工工艺简便,便于实现复杂图案、大规模集成和大面积生产。

上述这些特点使有机电致发光在平板显示领域中成为最有竞争力的技术之一,具有很大的市场应用前景。正因为如此,该领域一直是近年来国际上的研究热点。通过大量的研究工作,在材料和器件探索方面已经取得了很大的进展。目前正逐步进入商品化阶段。

对有机电致发光的深入研究逐步完善了有机电子学的理论基础,为其他衍生出来的研究方向,如有机固体激光、有机薄膜晶体管和有机的太阳能电池等等提供了机理机制上的指导。虽然现在 OLED 的综合性能与广泛使用的无机显示材料及器件还有一定的差距,但是应该说其潜力是不容忽视的。作为新一代的光电材料及器件, OLED 在民用和国防军用方面都存在巨大的潜在市场和广阔的应用前景。

1.1 有机电致发光的研究现状

最早有机电致发光现象的报道见于 20 世纪 60 年代 Pope 等人^[2]在单晶蒽的两侧加上 400 V 的直流电压时观测到了电致发光现象。随后一直到 20 世纪 70 年代,有关有机电致发光材料的研究都局限在以单晶片作为发光体上。由于很难获得超薄

的晶片使得驱动电压居高不下,往往大于 100 V,并且发光亮度有限,器件效率极低,因此这一时期有机电致发光并没有引起科学界的重视,但是早期科学家的不懈努力为此后该领域的材料选择和器件结构设计积累了宝贵的经验^[3-6]。直到 1982 年 Vincett 等人^[7]首次采用真空蒸发法把蒽沉积到用半透明金属蒸发膜做成的阳极上,膜厚 0.6 μm ,从而将驱动电压降到 30 V 左右,但是效率低的问题依然没有解决。随着真空蒸镀成膜工艺的逐步完善,有机电致发光器件在成型工艺上已经获得了足够的技术储备^[8-9]。1987 年柯达公司的 Tang 等人^[10]发明了有机电致发光器件的三明治结构,这一工作的重大意义在于三明治结构使有机电致发光器件性能真正有可能达到实用化水平,这一器件结构至今仍是有机电致发光器件的标准结构,从而使科学界对有机电致发光的研究进入了高峰时期。1990 年剑桥大学的 Friend 课题组^[11]实现了低压驱动的高分子电致发光。1992 年 Heeger 等人^[12]以聚苯胺类材料作为电极,制备出柔性显示器,揭示出有机电致发光器件在柔性显示领域无可比拟的优势。1997 年 Forrest 等人^[13-15]发现电致磷光现象,由于电致磷光理论量子效率可达 100%,突破了电致荧光 25% 的理论极限,这一现象的发现为有机电致发光开辟出新的更有实用价值的领域,同时为真正实现高效节能的电致发光照明设备指明了方向。

随着对有机电致发光现象研究的深入,人们对其基本理论和机理有了一定的认识。经过科学家们数十年的不懈努力,已经研制了红绿蓝三色有机电致发光器件,其器件性能基本达到实用化水平,但是客观上其总体性能与无机发光器件相比仍有差距。由于有机电致发光显示器巨大的潜在市场,早在 20 世纪

90 年代末就已经引起了工商企业的广泛关注,并在其发展过程中发挥了重要的推动作用,承担了相当部分的材料研发和器件结构设计工作。从 1997 年日本先锋公司推出第一个商业化有机电致发光显示器(汽车音响显示屏)以来,商业化有机电致发光产品经过了从单色到彩色、从小尺寸显示屏到大面积显示器的发展过程。目前有数十家大型公司进入该领域,其中包括飞利浦、BASF、西门子、柯达、摩托罗拉、惠普、IBM、陶氏化学、通用电气、杜邦、先锋、东芝、TDK、NEC、三洋、三星、LG 和 徕宝等。产品涵盖小分子有机电致发光显示器和高分子电致发光显示器两大领域。2005 年 7 月 OLED 出货量第一的三星电子对外公布了 40 英寸 OLED 显示面板,并公布了全球最大的 21 英寸单面板 OLED 全彩色显示器(图 1-1)。飞利浦公司于 2005 年 3 月推出 14 英寸全彩色 PLED 显示器,标志着对于高分子电致发光显示器件尺寸问题已经不是障碍。据统计,2004 年全球 OLED 的销售总额达 4.46 亿美元,比上年增长 69.6%,预计 2008 年全球 OLED 的市场规模将增长到 50 亿美元^[16]。

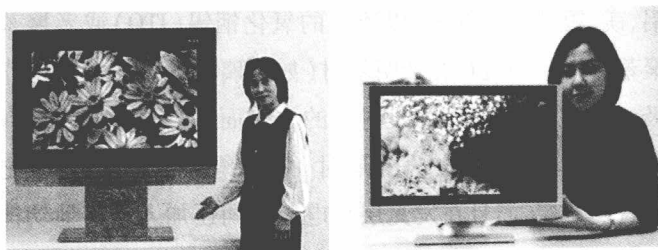


图 1-1 三星公司 40 英寸和 21 英寸单面板 OLED 全彩色显示器

我国的科研机构 and 高等院校相继开展了这方面的研究工作,国家有关领导对有机发光平板显示技术的研究开发也给予

了高度重视。国内已经开展有机平板显示研究与开发工作的学术机构主要有:清华大学、吉林大学、华南理工大学、北京大学、北方交通大学、四川大学、成都电子科技大学、南开大学、上海大学、复旦大学、华东理工大学、上海交通大学、中科院上海有机化学研究所、中科院化学所、中科院长春应用化学研究所、中科院光机和物理所以以及中科院理化技术研究所等。这些学术机构在材料设计合成以及基础理论研究等方面进行了深入和各具特色的研究,并取得了一定的科研成果,获得了一部分自主知识产权,为实现大规模产业化提供了一定的科技支撑。国内的北京维信诺公司于2005年在江苏昆山投资7.5亿元建设两条大规模OLED面板生产线,预计建成后年产中小尺寸面板2000万片,同时大尺寸面板生产线也将陆续上马。

1.2 有机电致发光器件及其物理过程

有机电致发光器件一般以低功函的金属及其合金为阴极,如铝、镁、银、钙、钡等等,以透明的氧化铟锡(ITO)或者聚苯胺及聚苯胺衍生物沉积在透明基材(如玻璃、聚酯片材等)上作为阳极,一般以阳极面作为发射光的出射面。当两极之间仅有一层电致发光材料形成的发光层时,称为单层器件。当两极之间不仅有发光层,而且在发光层与电极之间还加入了其他功能层时,称为多层器件(如图1-2所示)^[17]。早期OLED的研究都采用单层器件的结构。由于有机电致发光材料本身的载流子传输能力有限,同时有机层与电极之间容易形成缺陷和激子陷阱,单层器件的性能往往不尽如人意。但是由于单层器件的结构极

其简单,如果能够在性能上获得突破,将具有极大的商业化潜力,科学家们仍在努力寻找适合这种器件结构的有机电致发光材料。同时,单层器件的发光物理过程简单,因此往往能够反映出一个发光材料本质上的一些特点。目前采用最多的还是多层器件结构,即在电极和发光层之间分别加入相应的载流子传输层和载流子阻挡层,如电子传输层、空穴传输层、电子传输空穴阻挡层等等。这些功能层的加入大大提高了载流子的注入和传输,降低了驱动电压,使得器件中电流密度显著提高,从而增加了激子在发光层中形成的几率,提高了器件的综合性能。另外,载流子阻挡层的加入使没有形成激子的载流子不能形成回路,从而大大提高了器件的效率。

多层器件结构:

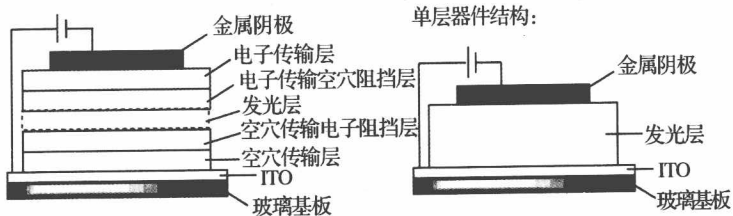


图 1-2 OLED 器件结构示意图

无论是单层器件还是多层器件,发光层是器件中最重要的部分,其优劣直接影响到器件的整体性能。器件结构实际上是围绕着发光材料来设计的。虽然载流子传输层的加入大大提高了电极注入载流子的能力,但是由于相当部分的有机发光材料本身载流子传输能力不足,使得载流子在进入发光层时难以注入,进而难以在发光层中形成激子,降低了器件的性能。因此,随着有机电致发光研究的深入,单一功能的发光材料已经不能

够满足高性能 OLED 的要求。良好的载流子传输性能和高效电致发光性能兼备的多功能有机发光材料成为目前有机电致发光材料研究的重点和方向。

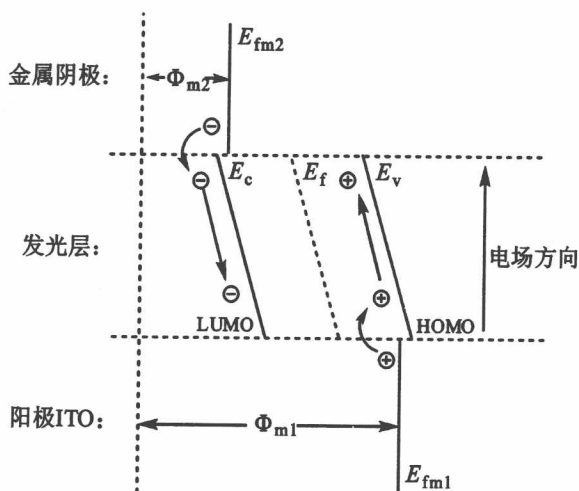


图 1-3 OLED 单层器件中各层能级示意图

图 1-3 给出了单层器件中电致发光现象形成的物理过程^[18]。图中金属作为阴极,ITO 作为阳极,发光层介于金属阴极和 ITO 之间。在电场作用下电子由阴极注入到有机发光材料的最低未被占轨道能级(LUMO 能级)上,空穴则由阳极注入到有机发光材料的最高被占轨道能级(HOMO 能级)上。进入 LUMO 轨道的电子处于激发态,不稳定,趋向于释放能量回到基态 HOMO 能级,在回到 HOMO 能级的过程中多余的能量以光的形式释放出来,即为电致发光现象。微观上表现为电子和空穴在发光层复合形成激子,激子去活并释放出光子,产生电致发光现象。

对有机电致发光材料、载流子传输材料、电极材料和器件结构的合理选择是获得高效有机电致发光器件的基础。OLED的优势就在于多种光电功能材料的综合使用和整体协调配置。不仅要考虑使用什么发光材料作为发光层,而且要考虑什么样的载流子传输材料能够有效地促进载流子注入到发光层中,并且使激子复合集中发生在发光层,避免其他功能层发光而影响发光的色纯度。这就需要各功能层之间的匹配,包括能级匹配等等。反过来,作为发光主体的有机电致发光材料本身如果具有相当的适应性,能够与多种载流子传输层相匹配,就能够大大简化器件结构的设计。解决这个问题,有机电致发光材料结构设计的多功能化是一条重要途径。

1.3 有机电致发光技术存在的问题

对于有机电致发光技术的研究,大量企业的加入使得材料开发使用方面的研究(即应用研究)远远领先于基础理论研究,从而使材料设计、器件加工成型等方面的工作缺乏扎实的理论指导。OLED的基础性、根本性的重大问题大多没有得到真正解决。许多在电致发光过程中出现的现象其机理机制尚缺乏清晰、令人信服的解释。可以说从材料设计合成到器件封装的每个过程都没有完整的理论予以指导。在应用方面表现为 OLED效率偏低、寿命短等问题始终没有得到根本性的解决。概括起来,有机电致发光技术主要存在两个方面的问题^[19]:

一是化学、材料学方面。材料的微观结构(分子结构、电子结构和能态等)与材料的宏观性质(发光性能、载流子传输能力

等)之间缺乏明确的理论关联。一旦获得突破将能够从理论的高度指导材料的设计,真正实现发光色度可调、载流子注入传输平衡等重要特性与设计思路的相一致。

这方面问题的解决没有捷径可走,需要科研工作者从实际工作出发,通过大量的分子设计与性能之间的比较获得第一手资料,从实践中得出普遍的规律,最终上升到理论高度。

二是物理学、界面科学方面。需要解决器件的界面性能与电致发光性能之间的关系,从而指导器件结构设计、成膜工艺改进等方面的工作。同时对器件退化机理的研究将有效指导材料设计及器件封装等方面工作的改进。

1.4 电致发光稀土配合物

1.4.1 稀土配合物的光学特性

目前深入研究的稀土离子主要为镧系元素离子。应用于 OLED 领域的主要为三价稀土离子,这是由于镧系元素的三价离子比较稳定。

镧系元素有一个规律^[20],就是随着原子序数的增加,增加的电子逐渐填充到 4f 轨道中,其外层电子组态为 $4f^N 5d^1 6s^2$ 或者 $4f^N 6s^2$ 。这样发生变化的 4f 轨道实际上是内层轨道,受到外层 $5s^2$ 和 $5p^6$ 轨道屏蔽效应的影响。在屏蔽效应的作用下同一个稀土离子的配合物往往具有相似甚至相同的发射光谱。而且大多数稀土配合物的发射光谱呈线状,与稀土离子本身的发射光谱非常相似,但又有所不同。早在 1942 年 Weissman 等人^[21]就

已经报道在铕的 β -二酮配合物的荧光光谱中观察到原本跃迁禁阻的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 所对应的 613 nm 的 Eu^{3+} 特征发射峰被大大加强的现象,其中 5D_0 为 Eu^{3+} 的最低激发态。这一发现引起了科学家们的极大兴趣。经过研究发现,在自由态 Eu^{3+} 中容许的磁偶极子跃迁 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 的强度远大于禁阻的电偶极子跃迁 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 。但是在有机配合物中分子本身的中心对称性被破坏,跃迁不再遵守宇称选择定律,这样原本禁阻的电偶极子跃迁 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 的强度大大增加,对应在 613 nm 左右的谱线强度明显增强,成为主要的发射峰^[22]。

发光稀土配合物可根据其发光部分和发光强度分为三类^[23]:一是强稀土离子发光,主要包括 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Sm^{3+} 和 Dy^{3+} 等稀土离子的配合物。此类配合物中稀土离子最低激发态能级与配体的三线态能级之间匹配较好,而且稀土离子在配体的三线态能级与基态能级之间没有密集的能级分布,从而降低了非辐射跃迁引起的能量损耗。这类稀土离子的发光非常明显,强度较大;二是弱稀土离子发光,包括 Nd^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 和 Pr^{3+} 等稀土离子的配合物。此类配合物中配体向稀土离子的能量传递比较充分,但是由于稀土离子能级分布非常密集,使得能量在稀土离子的能级间经过多次无辐射跃迁而大大损耗;三是配体发光,包括 Gd^{3+} 、 Y^{3+} 、 Lu^{3+} 和 La^{3+} 等稀土离子的配合物。此类配合物中稀土离子的激发能级很高,配体的三线态能级很难超过它们的激发态能级,从而使能量传递无法发生,配体吸收能量后由自身的单线态或者三线态激发态直接回到基态并放出荧光或者磷光。稀土离子的特征发射峰见图 1-4。

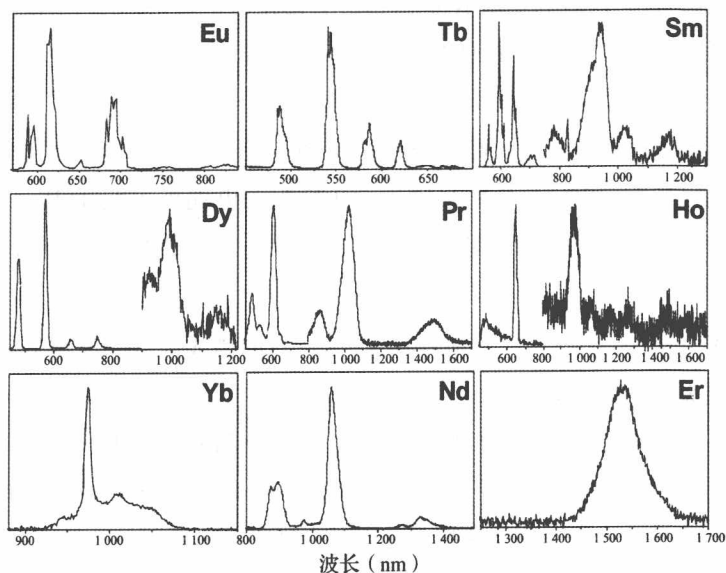


图 1-4 稀土离子的特征发射峰

在众多的镧系元素中研究最多最深入的是 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 这两个稀土离子的配合物。 Eu^{3+} 配合物的发射峰在 613 nm 附近, 为纯正的红光, 而 Tb^{3+} 配合物的发射峰在 545 nm 附近, 为纯正的绿光。两者都属于第一类强稀土离子发光型配合物。稀土配合物发光性能的好坏除了与稀土离子本身有关, 与配体和稀土离子之间相互匹配的程度也密切相关, 特别是配体与稀土离子之间能级匹配的程度直接影响到配合物的发光效率和强度。

Dexter、Crosby 等^[24-40] 科学家对稀土配合物中能量传递的过程进行了系统深入的研究。配体与稀土离子之间的能量传递过程被认为主要存在三种机理(如图 1-5 所示):

① 配体吸收能量, 由基态 (S_0) 跃迁到第一单线态激发态