

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00131911.6

[43]公开日 2002年5月22日

[11]公开号 CN 1350049A

[22]申请日 2000.10.19 [21]申请号 00131911.6
 [71]申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所
 地址 130022 吉林省长春市人民大街 140 号
 [72]发明人 李文连 洪自若 梁春军 李锐刚

[74]专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
 代理人 李恩庆

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 位于红外波段窄带发射的稀土有机光发射材料

[57]摘要

本发明是一种利用三价稀土离子,发射红外光的有机配合物,由该化合物制成结构简单的双层有机电致发光器件或制成薄膜或玻璃薄片,在直流正向偏压或激光的激发下三价稀土离子 4f 电子跃迁产生波长为 0.8 ~ 2.09 μm 窄带发射。通式为 $\text{RE(III)}\text{M}_3\text{N}$, $\text{RE(III)}\text{M}_3$ 或 $\text{RE(III)}\text{M}_3\text{N}_2$, RE(III) 为稀土元素, M 、 N 分别为第一配体和第二配体,所有配体的配位原子均为氧和氮。本发明属于有机体系,易于制成薄膜或玻璃态,有望在有机 EL 激光材料和光纤通讯中得到应用。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

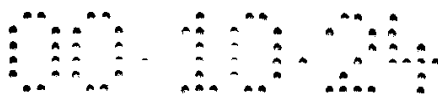


权 利 要 求 书

1、一种位于红外波段窄带发射的稀土有机光发射材料，其特征是利用三价稀土金属离子有机配合物制成结构简单的双层有机电致发光器件或制成薄膜或玻璃态薄片，在直流正向偏压或激光照射下，源于三价稀土金属离子 4f 电子跃迁产生波长为 $0.80\sim 2.09\mu\text{m}$ 窄带发射；所述的三价稀土金属离子有机配合物的通式为 $\text{RE}(\text{III})\text{M}_3\text{N}$ ， $\text{RE}(\text{III})\text{M}_3$ 或 $\text{RE}(\text{III})\text{M}_3\text{N}_2$ ，其中 $\text{RE}(\text{III})$ 表示为三价稀土金属离子，M 表示为第一配体，N 表示为第二配体，所有配体的配位原子均为氧和氮。

2、根据权利要求 1 所述的位于红外波段窄带发射的稀土有机光发射材料，其特征是三价稀土金属离子可以是 Pr^{3+} ， Nd^{3+} ， Ho^{3+} ， Er^{3+} ， Tm^{3+} ，和 Yb^{3+} ，第一配体 M 可以是有机脂肪二羧酸，芳香羧酸，或不同取代基的 β -一二酮，第二配体可以是中性有机配体，包括双齿配体和单齿配体，双齿配体是含某些取代基的邻菲罗啉、4,7-二苯基-1,10-邻菲罗啉，2,2-联吡啶 bpy，单齿配体有三苯基氧化膦 TPPPO、三正辛基氧化膦 TOPPO。

3、根据权利要求 2 所述的位于红外波段窄带发射的稀土有机光发射材料，其特征是第一配体 M 中的有机脂肪二羧酸可以是丁二酸或戊二酸，芳香羧酸可以是二甲酸 OBBA 或水杨酸 Sal，不同取代基的 β -一二酮可以是乙酰丙酮 AcA、二苯甲酰基甲烷 DBM、 α -噻吩甲酰基三氟丙酮 TTA、苯甲酰基丙酮 BMA、或六氟代乙酰丙酮。

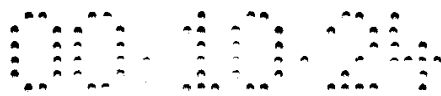


说 明 书

位于红外波段窄带发射的稀土有机光发射材料

本发明属于有机光发射材料领域，是一种利用三价稀土金属离子在电或激光作用下，发射红外光的有机配合物。

光发射器件，包含有光致发光和电致发光。有机电致发光器件的结构是用有机物材料制成简单的双层器件，有机层两侧分别是镀在玻璃表面的透明铟锡氧化物薄膜 ITO 阳极，和低功函高稳定性镁银合金 Mg:Ag 阴极。类似上述结构的器件已经有许多报道，如“从空穴传输层发光的有机电致发光器件 (CN1176286A)”和“有机电致发光装置，有机薄膜和三胺化合物 (CN1168132A)”。其中 CN1168132A 的有机层至少含有一层发光区和一层空穴输送层，该空穴输送区的层包括一含有该三胺化合物的空穴注入层和一空穴输送层，和提供包括两层的有机薄膜。在众多的如上述电致发光器件中，所用的有机薄膜层的有机材料不同，会得到不相同的器件特性，如发光波长，发光效率，驱动电压等。在已知的用于电致发光器件的有机物材料有有机聚合物，如“电发光显示器的发光化合物 (CN1183454A)”，“作为电致发光材料的含有三芳基胺单元的聚合物 (CN1199414A)”，“含杂螺原子的共轭聚合物和其作为电致发光材料的用途 (CN1166854A)”，“用作电致发光材料的含氮聚合物 (CN1162323A)”，“基于乙烯基单元的 (共) 聚合物及其在场致发光设备中的应用 (CN1151992A, CN1142509A, CN1140725A)”等，有机金属络合物如“用于场致发光器件的有机金

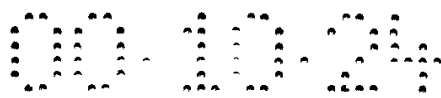


属络合物 (CN1223065A)”，和“一类含萘型双发色团电致发光材料及应用”等。使用上述有机物材料制备的发光器件具有驱动电压低，响应速度快和发光颜色多样等特点。波长位于可见波段的稀土聚合物有机光发射材料已经被合成，例如色纯度较好、亮度较高的红光（源于三价镧配合物），绿光（源于三价铽配合物）和白光（源于三价镱离子配合物）等发射已经实现，问题在于如何实现在红外 IR 波段的电驱动或光激发的光发射是人们感兴趣的研究课题，这样可以充分发挥稀土配合物的丰富发光特性。但普通有机聚合物材料难于实现窄带发射。稀土无机体系的红外光发射或激光辐射也已是周知的了，如 YAG: Nd 激光材料等，但稀土无机材料体系制备工艺复杂且成本高。

本发明的目的是提供一种含三价稀土离子的稀土配合物用于有机 EL 器件光发射材料以及光激发的薄膜或玻璃态的光激发光发射材料，用以分别实现有机 EL 器件和薄膜或玻璃态的红外发射的光发射材料。

本发明利用三价稀土金属离子，如镨 Pr^{3+} ，钕 Na^{3+} ，铽 Ho^{3+} ，铒 Er^{3+} ，铥 Tm^{3+} ，镱 Yb^{3+} 的有机配合物，制成结构简单的双层器件，有机层两侧分别是镀在玻璃表面的透明铟锡氧化物薄膜 ITO 阳极和低功函高稳定性镁银合金薄膜 Mg:Ag 阴极。在直流正向偏压下在玻璃一侧观测到源于上述三价稀土离子各自 $4f \sim 4f$ 电子跃迁产生的波长在 $0.80 \sim 2.09 \mu\text{m}$ 波段内的红外 (IR) 窄带光发射。

本发明是一类可以作为有机电致发光器件发光层的红外 (IR) 光发射发光材料，这类材料的薄膜状态或玻璃态还可以成为激光激发下

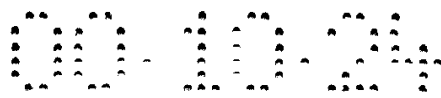


的光致发光光发射材料。在激光如波长为 488.0nm 激光照射下，薄膜或玻璃态薄片，也可以产生波长 0.80~2.09 μm 窄带发射。

本发明作为有机电致发光 (EL) 器件发光层的光发射材料以及光激发的薄膜或玻璃态的光激发光发射材料，实现有机电致发光 (EL) 器件和薄膜或玻璃态的电致发光和光致发光的红外发射。当选择不同稀土离子，可以获得在 0.80~2.09 μm 波段内的不同峰位的红外窄带光发射。无论是有机电致发光 (EL) 器件，还是它们的薄膜或玻璃状态，在直流低压如 5~15V 或在 488.0nm 激光激发下，各自都能辐射出主峰分别为下述波长的光：

稀离子	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺
主峰波长 (μm)	1.06	1.06	2.09	1.50	0.80	1.00

本发明由三价金属离子，第一配体和第二配体组成，通式可表示为 RE (III) M₃N，RE (III) M₃ 或 RE (III) M₃N₂，RE (III) 可以是 Pr³⁺，Nd³⁺，Ho³⁺，Er³⁺，Tm³⁺，及 Yb³⁺等稀土离子；M 为第一配体，可以是有机脂肪二羧酸，如丁二酸、戊二酸等，芳香羧酸如邻苯二甲酸 OBBA、水杨酸 Sal，或不同取代基的 β 一二酮等，如乙酰丙酮 AcA、二苯甲酰基甲烷 DBM、 α 一噻吩甲酰基三氟丙酮 TTA、苯甲酰基丙酮 BMA、六氟代乙酰丙酮；N 为第二配体，是中性有机配体，包括双齿配体和单齿配体，双齿配体是含某些取代基的邻菲罗啉，如 phen，包括 1，10-邻菲罗啉、2-9 二甲基-1，10-邻菲罗啉、4，7 一二苯基-1，10-邻菲罗啉、2，2-联吡啶 bpy，单齿配体有三苯基氧化膦 TPPO、三正辛基氧化膦 TOPO 等等。所有配体的配位原子均为氧或/和氮。



在制作有机电致发光器件时，空穴传输层采用二胺衍生物 TPD 或 NPB 等，有机电致发光器件的有机发光层及金属层由真空热蒸镀方法制备。光致发光薄膜也由真空热蒸镀方法制备，透明玻璃片通过在真空中加热它们的粉末使其慢慢融化，然后快速冷却到室温凝固而成。

本发明的通性在于由三个 M 配体或由三个 M 配体和 N 配体构成稀土三价离子的八配位环境，配体从外界吸收能量到达激发态，即激发单重态及三重态，随后通过分子内能量传递将能量传递给稀土离子。三价稀土离子接受能量后，处于相应的激发态能级，达到激发状态，然后有选择地发生辐射跃迁，回到基态能级，处于稳定的基态。由 Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , 和 Yb^{3+} 等稀土离子辐射跃迁发射的光构成在红外域内 $0.80\sim 2.09\mu\text{m}$ 波段。

因此，由本发明制成的 EL 器件在直流低电压下工作如电流密度 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ ，驱动电压 $5\sim 15\text{V}$ 左右，通过选择不同的稀土离子，可以获得在红外区 $0.8\sim 2.09\mu\text{m}$ 波段内的不同波长的光发射。

由于稀土有机配合物中的稀土离子红外发射有着特殊的性能，如发射光谱半宽度可达 5nm 左右，又由于这种材料属于有机体系，易于制成薄膜电致发光器件和光致发光透明薄膜或玻璃态；另外，从理论上讲，可以利用三重态激子，会使 EL 发光效率突破 25% 的界限，所以有望在有机 EL 激光（电泵浦激发）材料，和在光纤通讯中得到应用。

本发明的实施例

一、有机电致发光器件的光发射实施例如下表



序号	器件结构	第一配体 M	第二配体 N	IR 发射主峰波长
1	ITO/TPD 或 NPB/PrM ₃ N/Mg:Ag	AcA,DBM, TTA	Phen 及其衍生物	1.60
2	ITO/TPD 或 NPB/NdM ₃ N/ Mg:Ag	DBM	Phen	1.06
3	ITO/TPD 或 NPB/HoM ₃ N/ Mg:Ag	AcA,DBM	TPPO,TOPO	2.09
4	ITO/TPD 或 NPB/ErM ₃ N/ Mg:Ag	AcA,DBM, TTA	Phen 及其衍生物	1.50
5	ITO/TPD 或 NPB/TmM ₃ N/ Mg:Ag	OBBA,Sal	Phen 及其衍生物	0.80
6	ITO/TPD 或 NPB/YbM ₃ N/ Mg:Ag	TTA	TPPO,TOPO	1.00

二、有机光致发光薄膜和玻璃片的光发射实施例如下表

实施例 2：薄膜和玻璃片的光发射

序号	发光薄膜和发光玻璃片	第一配体 M	第二配体 N	IR 发射主峰波长
1	PrM ₃ N	AcA,DBM	Phen 及其衍生物	1.60
2	NdM ₃ N	DBM,TTA	Phen 及其衍生物	1.06
3	HoM ₃ N	AcA,DBM	TPPO,TOPO	2.09
4	ErM ₃ N	DBM,TTA	Phen 及其衍生物	1.50
5	TmM ₃ N	OBBA,Sal	Phen 及其衍生物	0.80
6	YbM ₃ N	TTA,HFA	TPPO,TOPO	1.00