

## 两种铽配合物与 PVK 混合体系的发光机理研究

徐颖<sup>1</sup>, 邓振波<sup>1\*</sup>, 徐登辉<sup>1</sup>, 肖静<sup>1</sup>, 王瑞芬<sup>2</sup>

1. 北京交通大学光电子技术研究所, 发光与光信息教育部重点实验室, 北京 100044  
2. 河北师范大学化学系, 河北 石家庄 050091

**摘要** 研究了稀土配合物  $\text{Tb}(\textit{p}\text{-MBA})_3\text{phen}$  (样品 I) 和  $\text{Tb}(\textit{p}\text{-ClBA})_3\text{phen}$  (样品 II) 与导电聚合物材料 PVK 掺杂体系的光致发光和电致发光特性。发现在样品 I 与 PVK 混合薄膜的光致发光中, 除了三价铽离子的发光外, 还能看到明显的 PVK 的发光; 而在电致发光中, PVK 的发光完全被抑制, 只能看到  $\text{Tb}^{3+}$  的绿光发射。对样品 II 与 PVK 的混合发光层, 无论其光致发光谱还是电致发光谱, 都没有看到 410 nm 处 PVK 的发射。进一步测量两种材料的激发光谱, 初步探讨了器件的发光机理。样品 I 的发光可能来源于两个方面, 一是 PVK 到稀土配合物的不完全的能量传递, 二是由于载流子俘获机理; 样品 II 的发光则是由于 PVK 到稀土配合物的完全的能量传递。

**关键词** 稀土配合物; 电致发光; 激子; 能量传递; 电子陷阱

**中图分类号:** O641.4; O482.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)05-0812-04

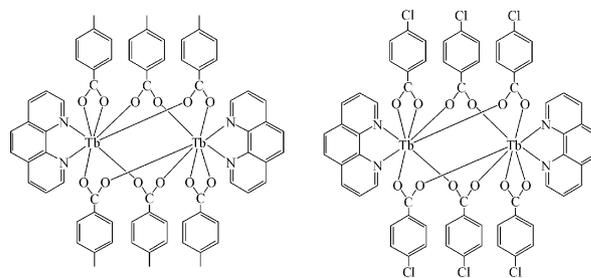
### 引言

自从 1987 年 Tang 等在小分子材料有机薄膜电致发光研究上取得突破性进展以来, 有机电致发光器件因发光亮度和发光效率高, 驱动电压低, 易于实现全彩色大面积显示等优点而在显示技术方面表现出巨大的应用前景<sup>[1-3]</sup>。另外, 由于纯有机分子发光光谱的半高宽度太宽(达 100 nm 以上), 导致器件的单一性不好, 因此人们开始了对稀土配合物材料和半导体纳米材料发光的研究。1993 年, Kido 等人首次制作了稀土材料的有机电致发光器件<sup>[4, 5]</sup>。稀土配合物发光峰位稳定, 谱带窄, 具有良好的色纯度, 并且内量子效率理论上可以达到 100%, 因此近来人们展开了对稀土配合物发光材料的广泛研究。将稀土配合物掺杂在聚合物(如 PVK)中可制得具有良好热稳定性的发光器件, 并且制作过程简单。本文通过对两种铽配合物  $\text{Tb}(\textit{p}\text{-MBA})_3\text{phen}$ ,  $\text{Tb}(\textit{p}\text{-ClBA})_3\text{phen}$  和 PVK 共掺杂体系光致发光和电致发光的研究, 初步讨论了它们的发光机理。

### 1 实验

分别用对甲基苯甲酸根( $\textit{p}\text{-MBA}$ )和对氯苯甲酸根( $\textit{p}\text{-ClBA}$ )为第一配体, 1,10-邻菲罗啉(phen)为第二配体合成了

两种三元稀土配合物, 它们的分子式如图 1 所示<sup>[6, 7]</sup>。两种材料均是小分子材料, 通过实验发现其成膜性不好, 制成电致发光器件性能不理想。为了改善配合物的成膜性和导电性, 引入了聚乙烯吡咯 PVK。用 PVK 作为基质材料, 与铽配合物混合采用旋涂法制得发光层, 这样不仅能避免真空热蒸发引起的铽配合物的分解, 同时由于 PVK 是很好的空穴传输材料, 可以提高空穴的注入能力, 更有利于铽的发光。



I:  $\text{Tb}(\textit{p}\text{-MBA})_3\text{phen}$

II:  $\text{Tb}(\textit{p}\text{-ClBA})_3\text{phen}$

Fig. 1 Molecular structure of Tb complex

首先把 PVK 和两种样品分别溶于氯仿中, 配成质量比为 5:1 的混合溶液, 旋涂在干净的 ITO 玻璃上, 制成厚度为 50~70 nm 的发光层, 其厚度由 XP-2 台阶仪测得。然后将其放入真空镀膜腔里, 在  $3 \times 10^{-3}$  Pa 的真空中蒸镀 Al 电极, 厚度约为 150 nm。我们利用两种样品同时制备结构为

收稿日期: 2005-03-26, 修订日期: 2005-08-28

基金项目: 国家自然科学基金(90201004), 北京市科委项目(H030430020410)和河北省自然科学基金(203148)资助项目

作者简介: 徐颖, 女, 1981 年生, 北京交通大学光电子技术研究所硕士 \* 通讯联系人

ITO/PVK; Tb Complex/Al 的单层器件以对比两种材料的发光特性, 器件的有效发光面积约为  $12 \text{ mm}^2$ 。分别用 SPEX Fluorolog-3 荧光光谱仪和 PR-650 亮度计测量器件的电致发光光谱和发光亮度。另外测量了两种样品及它们与 PVK 混合薄膜的光致发光光谱及激发光谱。以上所有测量均在室温, 一个大气压条件下进行。

## 2 结果与讨论

从图 2 可以看出, 由样品 I 和 II 均可以得到三价铽离子的绿光发射[图 2(b, d)]。四个特征峰 490, 545, 585, 620 nm, 分别对应着能级  $^5D_4$  到  $^7F_j$  ( $j=6, 5, 4, 3$ ) 的跃迁。不同的是在样品 I 与 PVK 混合薄膜的光致发光中可以看到 410 nm 处明显的 PVK 的发射[图 2(a)], 而 II 混合薄膜的光致发光中却没有看到 PVK 的发射[图 2(c)]。在两类材料的电致发光中, PVK 的发射都完全被抑制了[图 2(e, f)]。

进一步测量了相关的激发与发射光谱来研究混合体系的发光过程。图 3 所示为 PVK 的发射光谱(激发波长 350 nm)和样品 I, II 的激发光谱(监测波长均为 545 nm), 比较它们的激发光谱发现, PVK 的发射光谱和两种样品的激发光谱都有重叠, 因此可以认为存在从 PVK-I 和 PVK-II 的 Förster 能量传递。由于基质与掺杂物质之间的 Förster 能量传递是通过空间电磁场发生的电子偶极-偶极相互作用, 它们之间的能量传递效率可以表示为

$$P_{s \rightarrow A} \approx \int f_s(E) f_A(E) dE/E^2$$

其中  $f_s(E)$ ,  $f_A(E)$  和分别是基质 PVK 和稀土离子的发射和激发光谱的谱型函数, 二者重叠得越多能量传递时的交换效率就越高。由于 PVK 的发射光谱与 II 的激发光谱的重叠面积大于其与 I 的, 所以从 PVK-II 的能量传递较 PVK-I 充分。这在图 2 中也可以得到证明, 在 PVK 与 I 混合薄膜的 PL 谱中, 可以看到 PVK 的发射, 由于在光致发光过程中只存在能量传递这一种方式, 由此说明二者之间的能量传递并不充分, 另外在它们的 EL 谱中, PVK 的发光完全被抑制, 只能看到  $\text{Tb}^{3+}$  的发光, 说明在该体系的电致发光过程中还存在其他的发光机理。而在 PVK 与样品 II 之间存在比较

完全的能量传递, 无论在其 PL 还是 EL 谱中都没有 PVK 的蓝紫光出现, 说明在 II 的电致发光中, PVK 能够有效地将能量传递给配合物, 器件的亮度随着电压的增大而增强。

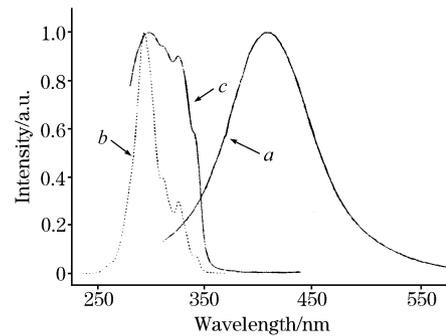


Fig. 3 Emission spectrum of PVK (a), Excitation spectra of I (b) and II (c)

图 4 为 PVK 的激发光谱(监测波长 405 nm)和样品 I, II 与 PVK 混合体系(按质量比 5:1 混合)的激发光谱(监测波长均为 545 nm)。通过比较, 样品 II 与 PVK 混和体的激发光谱[图 4(f)]与 PVK 的激发光谱[图 4(d)]更为相像, 说明 II 中  $\text{Tb}^{3+}$  的发光应该主要来源于 PVK 分子的激发, 它们之间存在着完全的能量传递<sup>[8, 9]</sup>。在光谱[图 4(e)]的长波处与 PVK 的激发光谱相似, 在其短波处有一个与 I 的激发光谱峰位一样的激发峰, 说明还有一部分发光可能来自稀土配合物的直接激发<sup>[10]</sup>, 电子和空穴到稀土配合物的转移。因此, 我们认为, 样品 I 的发光可能来源于两部分: 一是 PVK 到 I 的 Förster 能量传递, 首先在 PVK 上形成激子, 然后将能量传递给有机配体, 使配体由基态激发到激发单重态  $S_1$ , 经系间窜跃到达激发三重态  $T_1$ , 然后经分子内能量传递引起  $\text{Tb}^{3+}$  的发光。二是稀土配合物直接俘获载流子而发光。此时 PVK 主要是作为一种空穴传输材料, 而稀土配合物则起到电子陷阱的作用, 受激的空穴和电子直接被稀土配合物俘获, 形成激子复合发光。样品 II 的发光则主要来源于 PVK 的能量传递, 形成的激子不会在 PVK 上复合发光, 而是把能量全部传递给了 II。

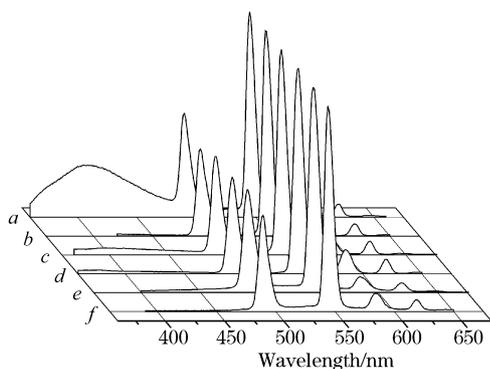


Fig. 2 PL spectra of the blended film of PVK and I (a), the blended film of PVK and II (c); PL spectra of I (b) and II (d); EL spectra of I (e) and II (f)

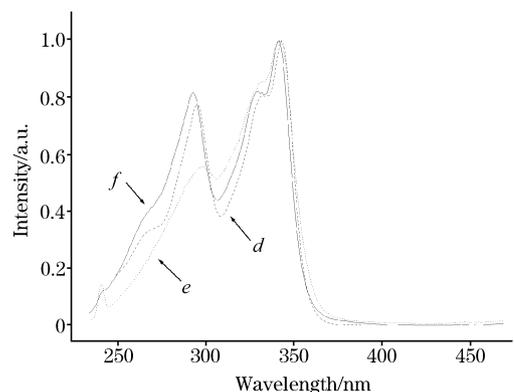


Fig. 4 Excitation spectra of PVK (d), mixture of PVK and I (e), the mixture of PVK II (f)

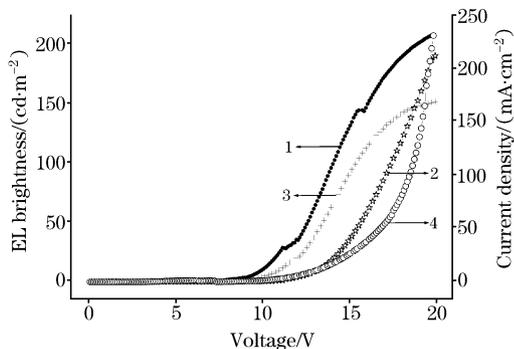


Fig. 5 Brightness-voltage (3) and current density-voltage (2) of device 1, brightness-voltage (1) and current density-voltage (4) of device 2

采用 Tb Complex 为发光材料, AlQ 为电子传输材料制作了双层有机电致发光器件: 器件 1: ITO/PVK: Tb(*p*-MBA)<sub>3</sub>phen/AlQ/LiF/Al; 器件 2: ITO/PVK: Tb(*p*-ClBA)<sub>3</sub>phen/AlQ/LiF/Al。通过选取合适的 AlQ 厚度, 测得

两种样品的最优化器件的电流密度-亮度-电压特性如图 5 所示, 样品 I 在 20 V 时最大亮度为 152  $\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ , 样品 II 的最大亮度在 20 V 时达到 209  $\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ , 器件 2 的整流特性要好于器件 1。两类器件的最大效率分别在 10.6 和 11.2 V 时达到 0.773 和 0.892  $\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。实验结果证实对氯苯甲酸根(*p*-ClBA)确实更有利于 PVK 到稀土配合物的能量传递, 对  $\text{Tb}^{3+}$  的发射有增强作用。

$\text{Tb}^{3+}$  的发光研究是有重要的应用价值。有关这方面的报道也相当多, 例如可以参考文献[11]。

### 3 结 论

分别使用不同的配体合成了两种稀土铽配合物发光材料  $\text{Tb}(\textit{p}\text{-MBA})_3\text{phen}$  和  $\text{Tb}(\textit{p}\text{-ClBA})_3\text{phen}$ , 并把它们掺杂在导电聚合物 PVK 中作为发光层, 制作了单层、双层电致发光器件, 都得到了明亮的稀土  $\text{Tb}^{3+}$  的绿光发射。通过对两类材料的相关光谱和其他电学特性的测试, 研究了两种材料的发光特性, 通过对比探讨了它们的发光机理。

### 参 考 文 献

- [1] Tang C W, VanSlyke S A. Appl. Phys. Lett., 1987, 51: 913.
- [2] Tang C W, VanSlyke S A, Chen C H. J. Appl. Phys., 1989, 65: 3610.
- [3] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, et al. Nature, 1990, 347: 539.
- [4] Kido J, Nagai K, Okamoto Y. Chem. Lett., 1991, 235: 1267.
- [5] Kido J, Hayase H, Hongawa K. Appl. Phys. Lett., 1994, 65(17): 2124.
- [6] Wang Rui-fen, Wang Shu-ping, Shi Shi-kaio. J. Coord. Chem., 2002, 55(2): 215.
- [7] Jin Lin-pei, Wang Ming-zhao, Wang Rui-fen. Science in China(Series B) 1994, 24(6): 577.
- [8] TAO Dong-liang, HUANG Bao-gui, XU Yi-zhuang, et al(陶栋梁, 黄保贵, 徐怡庄, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(6): 740.
- [9] Liang Chun-jun, Li Wen-lian, Hong Zi-ruo, et al. Synth. Met., 1997, 91: 151.
- [10] DUAN Ning, ZHANG Xi-qing, GAO Xin, et al(段宁, 张希清, 高新, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(3): 267.
- [11] XU Deng-hui, DENG Zhen-bo, ZHANG Zhi-feng, et al(徐登辉, 邓振波, 张志峰, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(12): 1511.

# The Emission Mechanisms of Two Kinds of Tb Complexes Doped in PVK System

XU Ying<sup>1</sup>, DENG Zhen-bo<sup>1\*</sup>, XU Deng-hui<sup>1</sup>, XIAO Jing<sup>1</sup>, WANG Rui-fen<sup>2</sup>

1. Institute of Optoelectronic Technology, Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China

2. Department of Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050091, China

**Abstract** Two kinds of new rare earth complexes Tb(*p*-MBA)<sub>3</sub>phen (sample I) and Tb(*p*-ClBA)<sub>3</sub>phen (sample II) were synthesized, and photoluminescence (PL) and electroluminescence (EL) characteristics of the terbium complex and PVK blended system were investigated. As to the sample I, the emission of PVK was completely restrained in the EL spectra of the blended film; while in the PL spectra, obvious emission of PVK appeared besides the emission of Tb<sup>3+</sup>. But as to the sample II, only the green emission from Tb<sup>3+</sup> can be observed in both PL and EL spectra of the doping system. So there are two processes that occur in sample I, one is the incomplete Förster energy transfer process from PVK to the Tb complex, and the other is the carrier charge trapping process. The main mechanism of sample II is the energy transfer process.

**Keywords** Rare earth complex; Electroluminescence (EL); Exciton; Energy transfer; Electron trap

(Received Mar. 26, 2005; accepted Aug. 28, 2005)

\* Corresponding author

---

## “第四届国际华夏学者分析化学研讨会”会议通知 The Fourth International Symposium of Worldwide Chinese Scholars on Analytical Chemistry (ISWCSAC 2006)

第四届国际华夏学者分析化学研讨会 (ISWCSAC 2006), 原名国际华裔学者分析化学研讨会, 经中华人民共和国外交部和  
中国科学技术协会批准, 将于 2006 年 9 月 22~26 日在大连召开。

此次会议的宗旨是进一步加强海内外华裔分析化学学者的相互了解与合作研究。会议期间将同时举办分析化学新产品、  
新技术展示会。充分展示分析化学、生命科学和实验室设备的最新产品和技术成果。我们诚挚期待您的参加。

详情访问 <http://iswcsac2006.dicp.ac.cn>.

### 征文内容:

会议将涵盖以下领域:

- |             |           |
|-------------|-----------|
| — 原子光谱和分子光谱 | — 核磁共振    |
| — 电化学       | — 色谱      |
| — 质谱        | — 分析仪器及应用 |

### 联系方式:

联系人: 张丽华 研究员      张维冰 教授

地 址: 大连市中山路 457 号 中国科学院大连化学物理研究所

邮 编: 116023

电话/传真: +86-411-84379779

E-mail: [iswcsac2006@dicp.ac.cn](mailto:iswcsac2006@dicp.ac.cn)