

一种新型稀土配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})(2\text{NH}_2\text{-Phen})_3$ 的发光特性研究

闫光¹, 张福俊^{1*}, 徐征¹, 吕玉光², 赵谔玲¹, 李秋萍², 孔超¹, 岳欣¹

1. 北京交通大学发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京交通大学光电子技术研究所, 北京 100044
2. 佳木斯大学化学与药学院, 黑龙江 佳木斯 154007

摘要 合成了一种新型的稀土配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})(2\text{NH}_2\text{-Phen})_3$, 将其作为掺杂物与基质聚乙烯基咔唑(PVK)按照不同质量比混合共溶, 旋涂成膜。测量了混合薄膜的光致发光光谱, 确认了所合成的 $\text{Eu}(\text{TTA})(2\text{NH}_2\text{-Phen})_3$ 具有发射荧光的能力, 进而将其应用于电致发光器件中。还制备了以 PVK : $\text{Eu}(\text{TTA})(2\text{NH}_2\text{-Phen})_3$ 为发光层, 器件结构为 ITO/PVK : $\text{Eu}(\text{TTA})(2\text{NH}_2\text{-Phen})_3$ / 2,9-dimethyl-4,-diphenyl-1,10-phenanthroline(BCP)/8-hydroxyquinoline aluminum(Alq_3) / Al 的多层器件, 得到了 Eu^{3+} 的红色电致发光。研究不同掺杂浓度时器件发光光谱的变化及 PVK 的发射光谱与 $\text{Eu}(\text{TTA})(2\text{NH}_2\text{-Phen})_3$ 的吸收光谱的交叠情况, 证明了混合薄膜中 Eu^{3+} 电致发光机理主要是载流子的直接俘获。

关键词 稀土配合物; 发光; 载流子俘获

中图分类号: TN383+.1 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)12-3228-04

引言

自从 Tang^[1,2]报道了高亮度、高效率的双层结构有机薄膜电致发光器件以来, 有机电致发光凭借着自身驱动电压低、亮度高、效率高的优势逐步成为了平板显示研究的热点^[3-5]。有关有机材料的电子结构、载流迁移、能量传递、光电转换机理等仍然处于探索阶段, 还没有形成公认合理的理论模型。有机材料在分子结构设计上的多样性是其相对于无机材料的一个重要优点, 但是如何更好地根据需要设计满足要求的分子还缺乏有力的理论指导。提高有机材料的稳定性, 不断探索新的器件结构和薄膜制备技术将是有机电子学面临的长期课题。大部分有机材料都是极性材料, 对电磁场比较敏感, 因此可以用具有某一偏振方向的光来获得一个电磁场来影响有机小分子在高真空蒸镀时的分子取向。最近, 作者研究了在光照射和黑暗条件下制备的 Alq_3 薄膜的光电特性, 发现在光照条件下制备的 Alq_3 薄膜具有高的载流子输运能力^[6]。

目前在有机红、绿、蓝三基色显示材料中, 红色发光材料被认为是最薄弱的一环。这主要是因为红色发光的跃迁都

是能隙很小的跃迁, 很难与载流子传输层的能量匹配, 不能有效地使电子和空穴在发光区复合。高性能红色发光材料的缺乏成了全彩色显示有机电致发光器件实用化发展的瓶颈, 也成了有机电致发光材料研究的热点。到目前为止, 已报道的红色掺杂发光材料主要有吡喃腈衍生物^[7,8], 卟啉化合物^[9,10], 和稀土铈配合物^[11]。但是基于有机小分子或聚合物为发光材料的器件发光光谱的半波宽约为 100~200 nm, 不能很好地满足全色显示对色纯度的要求。因此, 稀土铈配合物电致发光性质的研究是非常有意义的^[12]。本文合成了一种新型的稀土铈配合物, 并将其与基质聚乙烯基咔唑掺杂, 旋涂成膜, 通过荧光光谱分析了薄膜的发光特性。并基于此发光层制备了电致发光器件, 研究了体系的电致发光机理, 同时通过适当的器件结构获得了纯正的红色发光。

1 实验

1.1 材料的合成

按 $\text{Eu}(\text{TTA})(2\text{NH}_2\text{-Phen})_3$ 式理论计量, 取 0.3 mol · L⁻¹ EuCl_3 乙醇溶液 10 mL, 在搅拌下加入 0.3 mol · L⁻¹ 4,7-2 NH_2 -Phen 乙醇溶液 30 mL, 用三乙胺调 pH 值至 6~7。

收稿日期: 2008-11-10, 修订日期: 2009-02-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(10974013, 60825407, 10774013, 10804006), 北京交通大学优秀博士生科技创新基金项目(141049522), 教育部博士点基金项目(20070004024, 20070004031), 北京市科技新星计划项目(2007A024), 教育部留学回国科研启动基金项目, 校基金项目(2005SM057), 高等学校学科创新引智计划项目(B08002)和北京市教育委员会学科建设与研究生教育建设项目资助

作者简介: 闫光, 1983年生, 北京交通大学光电子技术研究所博士研究生 * 通讯联系人 e-mail: fjzhang@bjtu.edu.cn

在不断搅拌下缓慢滴入 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HTTA 乙醇溶液 10 mL, 产生黄色沉淀, 用乙醇水溶液洗涤沉淀, 在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干, 得黄色固体稀土有机配合物。分子结构如图 1 所示。

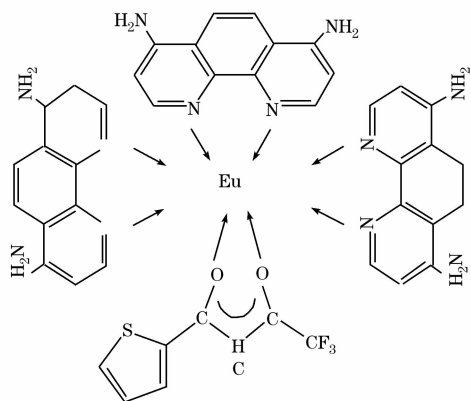


Fig. 1 Molecular structure of $\text{Eu}(\text{TTA})(2\text{NH}_2\text{-Phen})_3$

1.2 器件的制备与测试

PVK 是很好的空穴传输材料, 能够提高器件的空穴注入性能。因此通常选择 PVK 与稀土配合物共掺作为发光层^[13, 14]。将 PVK 和 $\text{Eu}(\text{TTA})(2\text{NH}_2\text{-Phen})_3$ 分别溶于氯仿中, 溶液浓度分别为 10 和 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 按质量比为 3 : 1, 5 : 1, 8 : 1 和 10 : 1 的比例配成混合溶液, 用旋涂法在 ITO 玻璃上制备成薄膜, 放入热蒸发镀膜机中, 依次蒸镀空穴阻挡层 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉 (BCP), 电子传输层 8-羟基喹啉铝 (Alq_3) 以及 Al 电极, 用石英晶振监测薄膜厚度, 其中 BCP 的厚度为 10 nm, Alq_3 的厚度为 5 nm。制备了结构为 ITO/PVK: $\text{Eu}(\text{TTA})(2\text{NH}_2\text{-Phen})_3$ /BCP/ Alq_3 /Al 的器件, 如图 2 所示。用美国 SPEX 公司的 Fluorolog-3 型荧光光谱仪测量它们的发光谱, 测试是在室温大气条件下进行的。

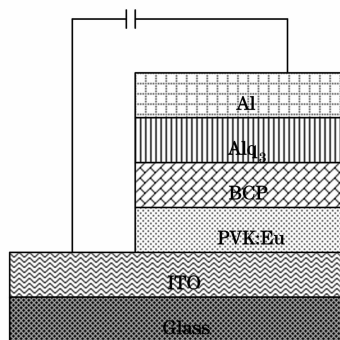


Fig. 2 Configuration of the device

2 结果与讨论

2.1 光致发光特性

由 PVK : $\text{Eu}(\text{TTA})(2\text{NH}_2\text{-Phen})_3$ 混合体系的光致发光光谱(图 3)可以观察到 4 个明显的峰值 591, 615, 653 和 701 nm, 它们分别对应于 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ 和 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ 电子跃迁, 其中发光峰位于 615 nm 的

征发光强度最大。其中 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 是磁偶极跃迁, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 是电偶极跃迁, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁对 Eu^{3+} 离子周围的化学环境非常敏感, 当 Eu^{3+} 离子配位环境的对称性不大的时候, Eu^{3+} 将给出非常强的荧光发射。合成的这种稀土配合物中 Eu^{3+} 的配体空间对称性不大, 有利于得到高亮度的 Eu^{3+} 离子 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 的发光。

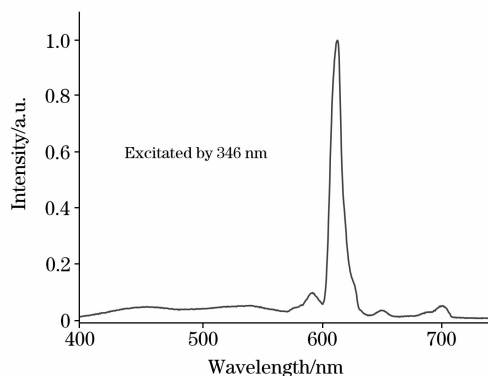


Fig. 3 PL spectrum of the blended film of PVK : $\text{Eu}(\text{TTA})(2\text{NH}_2\text{-Phen})_3$ (10 : 1)

2.2 电致发光中 Eu^{3+} 的发光机理

为了深入研究体系的发光机理, 测试了 PVK 的发射光谱和稀土配合物的吸收光谱, 如图 4 所示。根据从图 4 中可以看出二者光谱重叠比较小, 故该体系中从 PVK 到 $\text{Eu}(\text{TTA})(2\text{NH}_2\text{-Phen})_3$ 的能量传递过程不是很充分的。为了确认电致发光中 Eu^{3+} 的发光机理, 研究了不同掺杂浓度下器件电致发光光谱的变化。

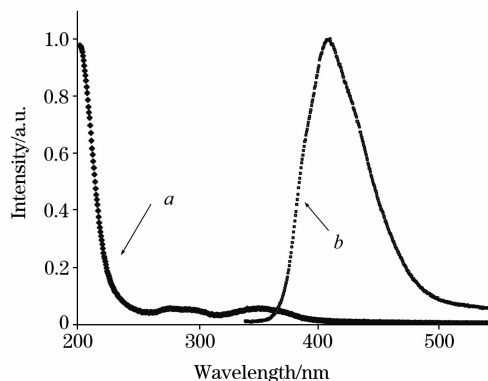


Fig. 4 Emission spectrum of PVK(a) and absorption spectrum of $\text{Eu}(\text{TTA})(2\text{NH}_2\text{-Phen})_3$ (b)

制备了 PVK 与 $\text{Eu}(\text{TTA})(2\text{NH}_2\text{-Phen})_3$ 的质量比浓度分别为 5 : 1, 8 : 1, 10 : 1 和 15 : 1 的电致发光器件, 得到了与光致发光光谱相似的电致发光光谱, 如图 5 所示。

在图 5 中可以发现随着掺杂浓度的改变, PVK 和 Eu^{3+} 的相对发光强度变化很小, 加之图 4 所示的 PVK 的发射光谱和稀土配合物的吸收光谱几乎没有重叠, 可以断定此混合体系中能量传递的作用很弱。稀土配合物的电致发光机理已经被广泛的讨论, 人们普遍认为主要有 2 种过程, 第一种是经过 Forester 能量传递, 它要求能量给体的发射峰和稀土离

子配体的激发峰有重叠,并且分子间距离很近;第二种是电子和空穴直接被稀土离子配体俘获,然后经过分子内的能量传递来敏化稀土离子。通过掺杂剂的吸收光谱和与基质的发射光谱之间的关系及掺杂浓度对光谱的影响证实了体系中不存在良好的能量传递。因此推断,在这个掺杂体系中 Eu^{3+} 发光的主要机理是配体直接俘获载流子,再经过分子内的能量传递由配体转移到稀土离子,从而得到稀土离子的发光。

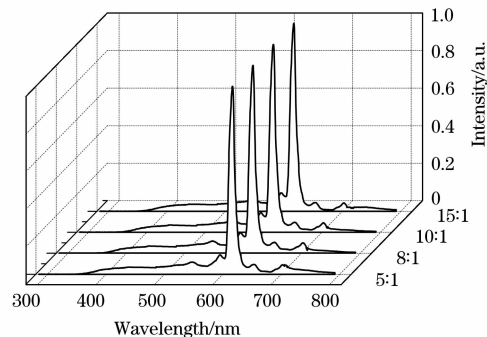


Fig. 5 Normalized EL spectra (at 22V) of devices ITO/PVK : $\text{Eu}(\text{TTA})(2\text{NH}_2\text{-Phen})_3/\text{BCP}/\text{Alq}_3/\text{Al}$ for four different Eu doping concentrations

测得了质量比为 10 : 1 的器件在不同电压下的电致发光光谱。随着电压的增加,始终没有出现 PVK 的发光。在电压为 9 V 时,器件发出的是 Eu^{3+} 的特征发光,当电压逐渐升高到 24 V 时,光谱中仍没有发现来自 PVK 的蓝光(410 nm 左右),如图 6 所示。

高场下不存在 PVK 的发光也很好说明了此掺杂体系的发光机理为稀土配合物载流子的俘获。但 Alq_3 的发光(530 nm 左右)随驱动电压的增加有所增加,其与 Eu^{3+} 的特

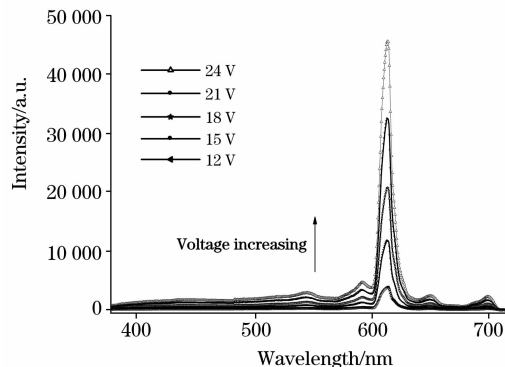


Fig. 6 EL spectra of device ITO/PVK : $\text{Eu}(\text{TTA})(2\text{NH}_2\text{-Phen})_3(10 : 1)/\text{BCP}/\text{Alq}_3/\text{Al}$ at different voltages

征发光的强度相差很多,说明 10 nm 的 BCP 基本上可以阻挡空穴注入到 Alq_3 层中,使载流子复合形成激子的区域被限制在 PVK : $\text{Eu}(\text{TTA})(2\text{NH}_2\text{-Phen})_3$ 这一层,在这种情况下器件的单色性并不会受到驱动电压的影响,可得到较纯正的红色发光。

3 结 论

合成了一种新型的稀土配合物红色发光材料 $\text{Eu}(\text{TTA})(2\text{NH}_2\text{-Phen})_3$ 。研究了其与基质 PVK 混合体系薄膜的发光特性。并将基于此体系制备了不同浓度的电致发光器件,讨论了其电致发光机理,证明了此掺杂体系的电致发光主要来自载流子直接俘获,然后经过分子内的能量传递,敏化稀土离子发光。并通过适合的器件结构,得到了单色性较好的 Eu^{3+} 的红色发光。

参 考 文 献

- [1] Tang C W, VanSlyke S A. Appl. Phys. Lett., 1987, 51(12): 913.
- [2] Tang C W, VanSlyke S A, Chen C H. J. Appl. Phys., 1989, 65(9): 3610.
- [3] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, et al. Nature, 1990, 347: 539.
- [4] Cao Yong, Parker Lan D, Yu Gang, et al. Nature, 1999, 397: 414.
- [5] Yang Chunhe, He Gufeng, Wang Rongqiu, et al. Thin Solid Films, 2000, 363: 218.
- [6] Zhang Fujun, Xu Zheng, Wang Yongsheng, et al. J. Phys. D: Appl. Phys., 2007, 40: 4485.
- [7] Chen C T. Chem. Mater., 2004, 16(23): 4389.
- [8] Chen C H, Tang C W, Shi J, et al. Thin Solid Films, 2000, 363: 327.
- [9] Baldo M A, O'Brien D F, You Y, et al. Nature, 1998, 395: 151.
- [10] Li B, Li J, Fu Y, et al. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 3430.
- [11] Kido J, Okamoto Y. Chem. Rev., 2002, 102(6): 2357.
- [12] Zhang Fujun, Zhao Suling, Xu Zheng, et al. Optic. Mater., 2007, 30: 0925 427.
- [13] WANG Yong, ZHAO Su-ling, LÜ Yu-guang, et al (王 勇, 赵谡玲, 吕玉光, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2007, 27(5): 850.
- [14] ZHANG Yan-fei, XU Zheng, LÜ Yu-guang, et al (张妍斐, 徐 征, 吕玉光, 等). Journal of the Chinese Rare Earth Society (中国稀土学报), 2006, 24(6): 656.

Study on Luminescence Properties of a Novel Rare Earth Complex $\text{Eu}(\text{TTA})(2\text{NH}_2\text{-Phen})_3$

YAN Guang¹, ZHANG Fu-jun^{1*}, XU Zheng¹, LÜ Yu-guang², ZHAO Su-ling¹, LI Qiu-ping², KONG Chao¹, YUE Xin¹

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

2. College of Chemistry and Pharmacy, Jiamusi University, Jiamusi 154007, China

Abstract A novel rare earth complex $\text{Eu}(\text{TTA})(2\text{NH}_2\text{-phen})_3$ was synthesized. The Eu complex was blended with poly(N-vinylcarbazole)(PVK) in different weight ratios and spin coated into films. The photoluminescence of $\text{Eu}(\text{TTA})(2\text{NH}_2\text{-phen})_3$ was obtained. Multilayer devices with PVK : $\text{Eu}(\text{TTA})(2\text{NH}_2\text{-phen})_3$ as the active layer were fabricated, and the device structure was ITO/PVK : $\text{Eu}(\text{TTA})(2\text{NH}_2\text{-phen})_3$ / 2,9-dimethyl-4,-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP) / 8-hydroxyquinoline aluminum (Alq_3) / Al. The influence of $\text{Eu}(\text{TTA})(2\text{NH}_2\text{-phen})_3$ doping concentration on electroluminescence spectroscopy was studied. It was found that the EL spectra do not change with the doping concentration. The spectral overlapping of the emission spectrum of PVK and the absorption spectrum of $\text{Eu}(\text{TTA})(2\text{NH}_2\text{-phen})_3$ is very small. From the above experimental results, it can be demonstrated that the mainly mechanism of $\text{Eu}(\text{TTA})(2\text{NH}_2\text{-phen})_3$ EL is charge carrier directly trapped by ligand.

Keywords Rare earth complex; Luminescence; Carrier trapping

(Received Nov. 10, 2008; accepted Feb. 20, 2009)

* Corresponding author