

Tb配合物 Tb(BA)₃phen 的有机电致发光

肖 静¹, 邓振波^{1*}, 徐登辉¹, 徐 颖¹, 王瑞芬²

1. 北京交通大学光电子技术研究所, 信息存储、显示与材料开放实验室, 北京 100044
2. 河北师范大学化学系, 河北 石家庄 050091

摘 要 合成了一类新型稀土配合物 Tb(BA)₃phen, 将其掺杂到导电聚合物 PVK 中获得了纯正、明亮的绿光发射。用这种掺杂体系分别制作了单层发光器件和双层器件。对于单层器件, 掺杂浓度为 1:5, 甩膜转速 1 000 r·min⁻¹ 时器件的发光效果最好, 起亮电压为 10 V, 最大亮度在 21 V 时可达 26.8 cd·m⁻²。双层器件用 AlQ 作为电子传输层, 通过改变其厚度得到了发光性能较好的用 AlQ 作为电子传输材料的器件, 其最大亮度在 22 V 时可达 322 cd·m⁻²。

主题词 稀土; 配合物; 电致发光

中图分类号: O641.4, O482.3 **文献标识码**: A

文章编号: 1000-0593(2005)10-1552-04

引 言

自从 1987 年 Tang 等^[1]发表了高效率、高亮度的双层结构器件以来, 有机薄膜电致发光 (OTEL) 因其驱动电压低、可制成大面积的平板显示等优点而成为当前显示器件研究的热点^[2-4]。通常所用的有机小分子或聚合物材料的发射光谱半宽度可达 100~200 nm, 很难获得单色发光, 常采用滤光等方法来获得单色发光, 因而会大大降低器件的效率^[5]。而稀土离子却具有尖锐的发光峰 (发射光谱半宽度只有 4 nm)^[6], 1993 年 Kido 等^[7]报道了具有稀土窄谱带的绿色发射有机电致发光器件以来, 以稀土配合物为发光材料的电致发光引起了人们的广泛兴趣。本文用铽配合物 Tb(BA)₃phen 作为发光材料制作了单、双层有机电致发光器件, 得到了较好的结果, 并就器件的发光特性、掺杂体系的能量传递进行了分析。

1 实 验

1.1 材料的合成

将由铽的氧化物与盐酸作用自制的 TbCl₃·6H₂O、苯甲酸 (m-BA) 和邻菲咯啉 (phen) 按 1:3:1 摩尔比分别称取, 并分别溶于适量 95% 的乙醇中。用 1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 水溶液将 m-BA 的乙醇水溶液的 pH 值调制至 6~7, 将 phen 的乙醇溶液与之混合, 并将此混合溶液滴加到 TbCl₃·6H₂O

的乙醇溶液中, 且不断搅拌, 体系中有白色沉淀生成, 搅拌 2 h。静置过夜, 抽滤, 用 95% 乙醇溶液洗涤 3 次, 干燥得到白色粉末。经元素分析和单晶结构分析确定这种配合物的组成为 Tb(BA)₃phen。

1.2 器件的制备

所用材料的分子式与器件的结构如图 1。用聚乙烯咪唑 (PVK) 作为空穴传输材料, 8-羟基喹啉铝 (AlQ) 作为电子传输材料, 铽配合物 Tb(BA)₃phen 为发光材料, LiF 为电极修饰材料, 制备了单、双层有机电致发光器件: (1) Glass/ITO/PVK: Tb(BA)₃phen/Al; (2) Glass/ITO/PVK: Tb(BA)₃phen/AlQ/LiF/Al。

把 Tb(BA)₃phen 和 PVK 分别溶于氯仿中, 配成浓度分别为 3, 10 mg·mL⁻¹ 溶液, 把 Tb(BA)₃phen 的氯仿溶液旋涂于石英玻璃上成膜, 并用 SPEX Fluolog-3 光谱仪测得它的发射光谱 (见图 2)。在制备器件 1 时, 分别取铽的配合物溶液和 PVK 溶液 0.4 和 0.6 mL, 制成质量比为 1:5 的混合溶液旋涂于清洁过的 ITO 玻璃 (方块电阻为 20 Ω) 上成膜, 甩膜机的转速控制在 1 000 r·min⁻¹, 然后在真空度为 3.0×10⁻³ Pa 下通过热蒸发的方式在发光层的上面蒸镀背电极 Al (150 nm), 蒸镀速率控制在约 2 nm·s⁻¹。对于器件 2, 甩膜后在真空度为 3.0×10⁻³ Pa 下依次蒸镀电子传输材料 AlQ, 电极修饰材料 LiF 和电极 Al, 蒸镀速率分别控制在约 0.1, 0.02 和 2 nm·s⁻¹。通过改变 AlQ 的厚度, 在相同的真空度和蒸发速率下制得多个器件。用 SPEX Fluolog-3 光谱仪和 PR-650 亮度计分别测量器件的电致发光光谱和发光亮度。

收稿日期: 2004-05-16, 修订日期: 2004-09-26

基金项目: 国家自然科学基金 (90201004), 北京科技计划项目和河北省自然科学基金 (203148) 资助

作者简介: 肖 静, 女, 1979 年生, 北京交通大学光电子技术研究所硕士研究生 * 通讯联系人

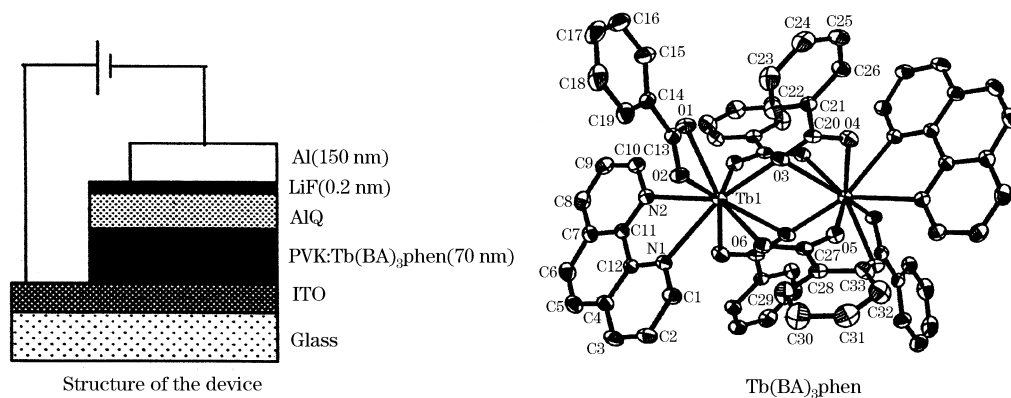


Fig. 1 Configuration of the device and the molecular structure of Tb complex

2 结果及讨论

图 2 为 PVK 和 $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}$ 混合溶液薄膜态的光致发光光谱。左为激发光谱, 检测波长固定在 544 nm; 右为发射光谱(用 306 nm 光激发), 可见该配合物的发射光谱为 Tb 的特征锐线谱, 其发射峰位于 490, 545, 586, 620 nm, 分别归属于 Tb^{3+} 的 $^5D_4 \rightarrow ^5F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^5F_5$, $^7D_4 \rightarrow ^5F_4$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 的跃迁, 基本抑制了 PVK 的发光。

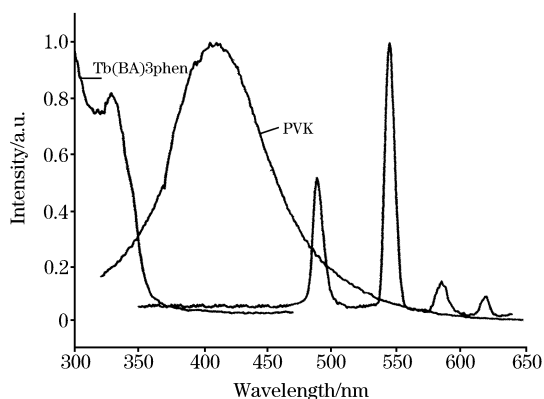


Fig. 2 Fluorescence spectrum of $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}$

Tb 的激发来自外部, 即 PVK 与稀土配合物之间存在着能量传递。为此测量了 PVK 的发射谱和 $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}$ 的激发谱, 发现在 350~400 nm 光谱存在部分重叠(见图 2), 因此铽配合物与 PVK 之间可能存在着 Förster 能量传递^[8]。

将铽配合物掺杂到 PVK 中作为发光层制作有机电致发光单层器件, 通过改变甩膜机的转速制备了 3 类器件, 分别为 1 000, 1 500, 2 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。转速为 1 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 测得 PVK: $\text{Tb}(\text{BA})_3\text{phen}$ 层的厚度为 70 nm 器件效果最好。起亮电压为 10, 21 V 时最大亮度达到 $26.8 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$, 其电压-亮度曲线如图 3。图 4 是在不同电压时的电致发光光谱。可以看到, 器件能够发出铽离子的特征绿色光, 而没有 PVK 的蓝紫光出现。说明在电致发光器件中, PVK 也能够有效地将能量传递给铽配合物, 器件的亮度随着电压的增大而增强。而且随电压的升高 Tb^{3+} 的发射也逐渐增强, 但光谱的峰

位置没有变化, 这说明相同位置的波峰来自于同一激发态, 对应于发光强度最大、峰值波长在 545 nm 的发射来源于 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 的跃迁^[9]。

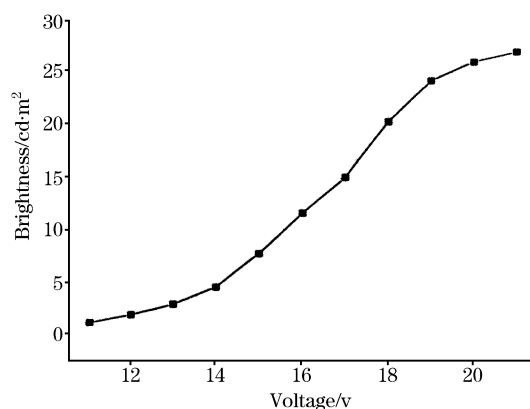


Fig. 3 Voltage-Brightness curve of device 1

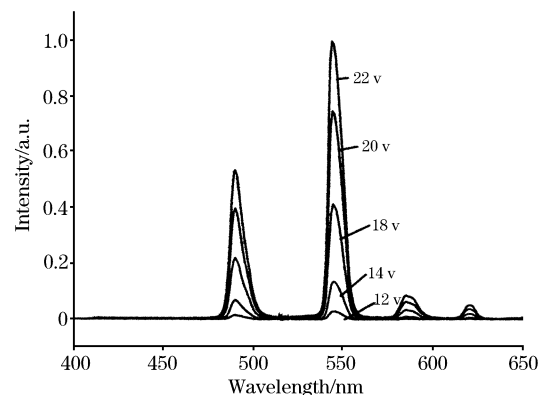


Fig. 4 Electroluminescence of device 1 at different voltage

对于双层器件, 通过改变 AlQ 的厚度(10, 13, 15, 18 nm)制得多个器件, 对比他们在 18 V 时的发射光谱(见图 5), 发现随着 AlQ 厚度的增加在约 510 nm 处形成一个越来越明显的宽带发射谱, 这个位置是 AlQ 最大发光峰值处。这是由于随 AlQ 厚度的增加而引起阴极区内和阳极区内的复合电流的变化, 其综合效果使激子复合区偏向 AlQ 一方^[10], 而导致 AlQ 的发光相对增强。AlQ 厚度为 10 nm 时

器件的发光(亮度较强、色度纯正)特性最好,为明亮、纯正的绿光发射。一般认为^[11]从 PVK 注入的空穴与从 AlQ 注入的电子形成激子,由于稀土铽配合物的掺入,使激子被掺杂的客体分子俘获,导致 Tb^{3+} 受到激发而形成了较强的窄带发射。AlQ 厚度为 10 nm 的器件在不同电压(12, 14, 18, 20, 22 V)下的电致发光光谱如图 6 所示。可以发现,随电压的升高 Tb^{3+} 的发射逐渐增强,改变电压也观察不到器件在短波处的宽带发射。用 PR-650 亮度计测得此器件的亮度,同时记录工作电压和电流,做出电压-电流密度曲线和电压-亮度曲线(见图 7)。器件的起亮电压为 7 V,在 22 V 时达到最大亮度为 $322 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$,最大效率在 14 V 时达到约 $0.61 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。以上数据均在室温,一个大气压下测得。

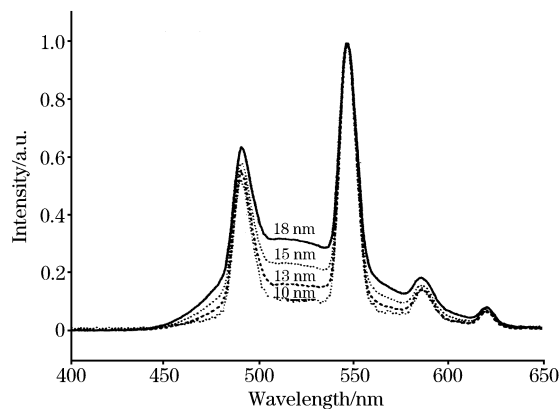


Fig. 5 Electroluminescence of device 2 with different thickness of AlQ

3 结 论

首次把合成的稀土铽配合物 $Tb(BA)_3phen$ 掺杂于 PVK 中作为发光层,分别制得单层发光器件和以 AlQ 作为电子传输层的双层器件,获得了明亮、纯正的绿光发射。单层器件的最大亮度在 21 V 时达到 $26.8 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$;双层器件的最大

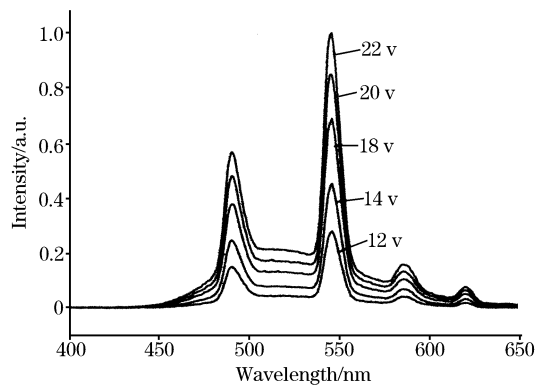


Fig. 6 Electroluminescence of device 2 at different voltage

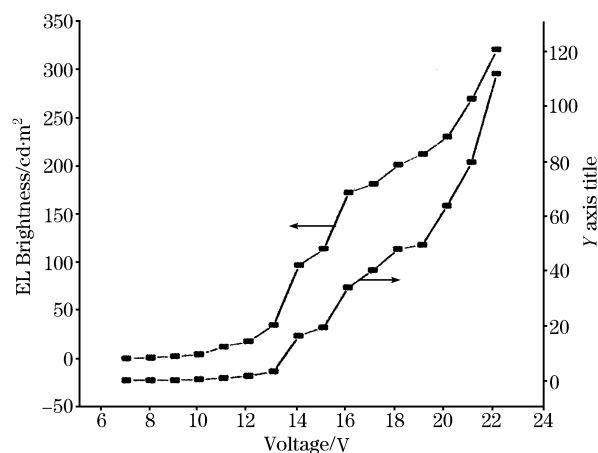


Fig. 7 Voltage-current density and voltage-Brightness curves of device 2

电致发光效率在 14 V 时达到约 $0.61 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$,最大发光亮度在 22 V 时达到了 $322 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

本文的研究成果很有应用价值,类似的工作亦可参阅文献^[12]。

参 考 文 献

- [1] Tang C W, Vonslyke S A. Appl. Phys. Lett. , 1987, 51: 913.
- [2] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, et al. Nature, 1990, 347: 539.
- [3] Cao Y, Parker I D, YU G, et al. Nature, 1998, 397: 414.
- [4] Friend R H, Gymer R W, Holmes A B, et al. Nature, 1999, 397: 121.
- [5] Mcgehee M D, Bergstedt T, Zhang C. Adv. Mater. , 1999, 11: 1349.
- [6] Sinha A P B. Spectroscopy in Inorganic Systems(Vol. 2). New York: Academic, 1971.
- [7] DUAN Ning, ZHANG Xi-qing, GAO Xin, LIU Shu-man, XU Xu-rong, TAO Dong-liang, XU Yi-zhuang, WU Jin-guang(段 宁, 张希清, 高 新, 刘舒曼, 徐叙璐, 陶栋梁, 徐怡庄, 吴瑾光). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(3): 267.
- [8] Bai Feng, Deng Zhen-bo, et al. Chin. Phys. Lett. , 2002, 19(20): 1884.
- [9] Wang Shuping, Wang Ruifen, Liu Cuige. Journal of Rare Earths, 2002, 20(5): 453.
- [10] YANG Sheng-yi, WANG Zhen-jia, CHEN Xiao-hong, et al(杨盛谊, 王振家, 陈晓红, 等). Acta Physica Sinica(物理学报), 2000, 49(8): 1627.
- [11] LIANG C J, LI W L, HONG Z R, et al. Synt. Meta. , 1997, 91: 151.
- [12] 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.

Electroluminescent Device Based on Terbium Complex

XIAO Jing¹, DENG Zhen-bo^{1*}, XU Deng-hui¹, XU Ying¹, WANG Rui-fen²

1. Institute of Optoelectronics, Key Laboratory of Information Storage and Display, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China
2. Department of Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050091, China

Abstract Rare earth complex Tb(BA)₃phen has been synthesized, which is used as an emitting material in electroluminescence. The properties of monolayer device with the rate of 1 000 r · min⁻¹ and the impure concentration of 1 : 5 are the best. And the highest brightness of this device reached 26.8 cd · cm⁻² at a fixed bias of 21 V. Bright green emission can be obtained from the optimized double-layer device and the highest EL brightness of the device reaches 322cd · m⁻² at the voltage of 22 V.

Keywords Rare earth; Terbium complex; Electroluminescence

(Received May 16, 2004; accepted Sep. 26, 2004)

* Corresponding author