

铽配合物 $TbY(m-MBA)_6(phen)_2 \cdot 2H_2O$ 的有机电致发光分析

张梦欣¹, 邓振波^{1*}, 白峰¹, 张志峰¹, 徐登辉¹, 梁春军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 将新型稀土配合物 $TbY(m-MBA)_6(phen)_2 \cdot 2H_2O$ 掺杂到导电聚合物 PVK 中改善了配合物的成膜性和导电性, 作为发光层应用于有机电致发光。分别制作了器件(1): ITO/PVK; $TbY(m-MBA)_6(phen)_2 \cdot 2H_2O$ /LiF/Al 和以 Alq 为电子传输层的器件(2): ITO/PVK; $TbY(m-MBA)_6(phen)_2 \cdot 2H_2O$ /Alq/LiF/Al。研究了两种器件的电致发光性能, 得到了最大效率为 $0.88 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 的器件。研究了铽配合物与 PVK 共掺杂体系的激发光谱和光致发光谱, 发现两者之间存在着能量转移, 说明 Y^{3+} 的存在促进了 PVK 到 Tb^{3+} 的能量传递。文章就器件的发光特性和掺杂体系的能量传递进行了初步讨论。

主题词 电致发光; 能量传递; 激子

中图分类号: O641.4; O482.3 **文献标识码**: A

文章编号: 1000-0593(2005)06-0836-04

引言

自从 1987 年 Tang 制作了双层有机 EL 器件以来^[1, 2], 有机电致发光因其驱动电压低、发光明亮、效率高、色彩鲜艳等众多优点而成为当前信息显示领域研究的热点^[3-5]。就目前发展状况来看, 发光层多采用有机小分子或有机聚合物材料, 得到的发光谱带较宽(峰值半高宽 50~100 nm)导致发光单色性不好, 难以满足显示器件对色纯度的要求。自上世纪 90 年代 Kido 小组第一次把稀土配合物用于电致发光的研究以来^[6, 7], 稀土配合物因其较高的量子效率和小于 10 nm 的窄带发射, 使得稀土配合物 EL 研究越来越引人注目。本文用稀土铽配合物 $TbY(m-MBA)_6(phen)_2 \cdot 2H_2O$ 作为发光材料制作了两类有机电致发光器件, 得到了较好的发光效果。并就器件的发光特性和掺杂体系的能量传递进行了初步讨论。

1 电致发光器件的制备及其性能测量

1.1 电致发光器件的制备

稀土配合物的分子式如图 1, 因是小分子材料, 其成膜性不好, 表面不平整, 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热稳定性, 引入导电高分子材料 PVK。这样不仅能避免真空热蒸发引起铽配合物的分解, 同时 PVK 还是很好的空穴传输材料, 可以提高器件的空穴注

入性能。把 PVK, $TbY(m-MBA)_6(phen)_2 \cdot 2H_2O$ 分别溶于氯仿中, 配成溶液(浓度分别为 10 和 $3 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$), 取铽配合物溶液和 PVK 溶液的体积比 1:1, 制成质量比为 1:3.5 的混合溶液旋涂于清洁的带有 ITO(方块电阻为 20Ω)的玻璃上成膜, 甩膜机的转速为 $1000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。然后在真空度为 $3.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 下通过热蒸发的方式在发光层的上面依次蒸镀电子传输材料 Alq (11 nm), 电极修饰材料 LiF (0.25 nm) 和电极 Al (150 nm), 蒸镀速率分别控制在约 0.1, 0.02 和 $2 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。制备了两类单层发光器件(1): ITO/PVK; $[TbY(m-MBA)_6(phen)_2 \cdot 2H_2O]$ /LiF/Al 和以 Alq 为电子传输层的有机双层器件(2): ITO/PVK; $TbY(m-MBA)_6(phen)_2 \cdot 2H_2O$ /Alq/LiF/Al。器件的结构如图 2, 器件的有效发光面积为 12 mm^2 。

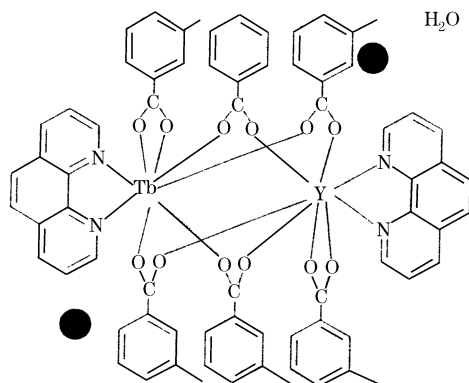


Fig. 1 The molecular structures

收稿日期: 2003-12-06, 修订日期: 2004-03-28

基金项目: 国家自然科学基金(90201004), 北京市科委资助项目和北京交通大学校内基金(2001XM06)资助

作者简介: 张梦欣, 女, 1980 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

用 SPEX Fluorolog-3 光谱仪和 PR-650 亮度计分别测量了器件的电致发光光谱和发光亮度。

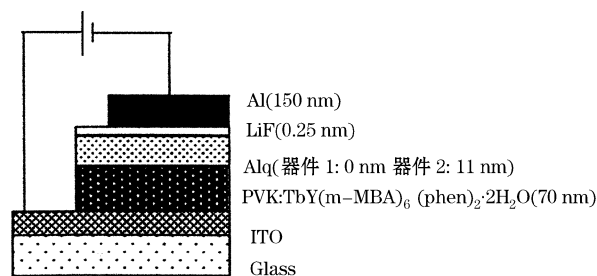


Fig. 2 Structure of the device

1.2 器件电致发光性能的测量

在器件 1 两端加正向直流电压 (ITO 为正极), 得到典型的 Tb 元素的特征光谱, 图 3 是不同电压时的电致发光光谱, 可以看到, 器件的亮度随着电压的增大而增强。

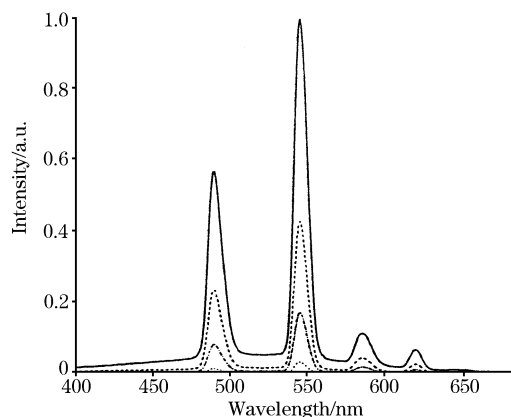


Fig. 3 Electroluminescence spectra of the device 1 at different driving voltages

....., 8 V; , 10 V; , 12 V; —— 14 V

同时, 我们制备了 Alq 作为电子传输层的器件 2。通过改变 Alq 的厚度 (0, 11, 15, 20 nm) 制得多个器件, 对比了它们在 14 V 时的发射光谱 (见图 4), 我们发现随着 Alq 厚度的增加在约 520 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。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, 而导致 Alq 的发光相对增强。通过优化, 我们在 Alq 厚度为 11 nm 时得到了性能较好的器件。在不同电压下测得电致发光光谱如图 5。可以看到随电压的升高, Tb^{3+} 的发射也逐渐增强, 但光谱的峰值位置没有变化, 相同位置的波峰来自于同一激发态, 其对应于发光强度最大、峰值波长在 547 nm 的发射来源于 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 的跃迁^[7]。同时也可以看到随着电压的升高, 由于同样的原因在 520 nm 附近形成一个越来越明显的宽带发射谱, 对应着 Alq 的发射谱。

在室温、一个大气压下用 PR-650 亮度计测得此器件的亮度, 同时记录下其工作电压和电流, 做出电流密度-效率曲线 (见图 6)。最大效率为 $0.88 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$, 比用 $[\text{Tb}(\text{m}-$

$\text{MBA})_3\text{phen}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 所做的同样器件提高了 3.4 倍^[8]。

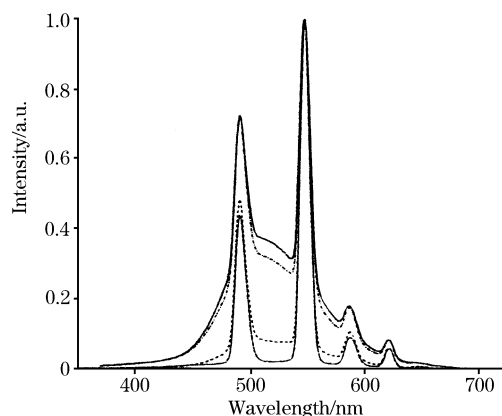


Fig. 4 Electroluminescence spectra of the device 2 at different thickness of Alq

——, 0 nm; , 10 nm; , 15 nm; ——, 20 nm

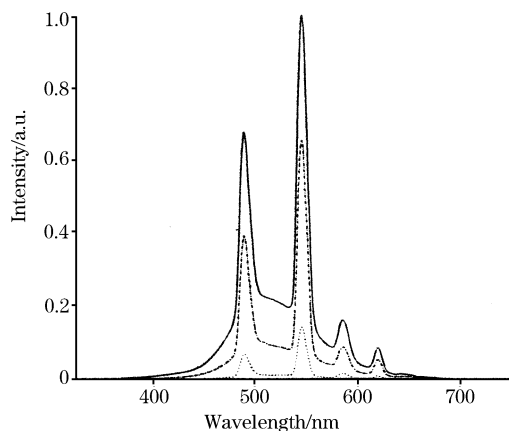


Fig. 5 Electroluminescence spectra of the device 1 at different driving voltages

....., 12 V; , 14 V; ——, 16 V

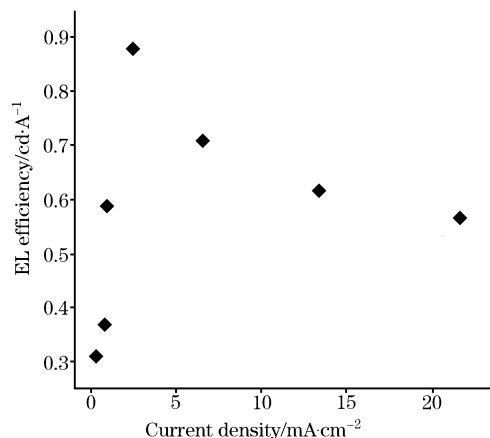


Fig. 6 Current density versus EL intensity of device 2

2 器件发光特性及能量传递初探

对于器件的电致发光的机理, 可以利用其光致发光研究

它的能量状态。PVK 和 $\text{TbY(m-MBA)}_6(\text{phen})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 混合溶液薄膜态的光致发光光谱如图 7 所示(用 290 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 491.5, 547.5, 586, 622 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。

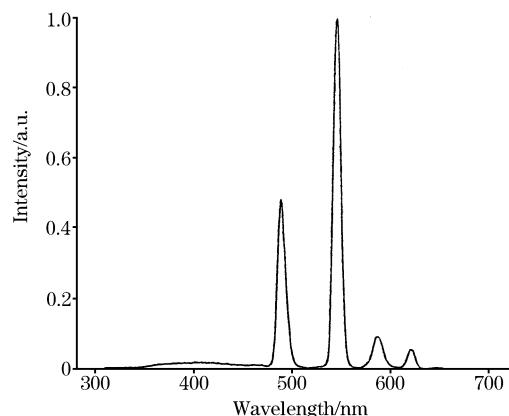


Fig. 7 PL spectrum of PVK: $\text{TbY(m-MBA)}_6(\text{phen})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\lambda_{\text{ex}}=290 \text{ nm}$)

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^[9]。其可能的途径是 Förster 无辐射能量传递^[10, 11], 它要求能量给体的发射峰和受体的激发峰有部分重叠。为此我们测量了 PVK 的发射谱和 $\text{TbY(m-MBA)}_6(\text{phen})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的激发谱, 发现有一定重叠, 因此 PVK 和 $\text{TbY(m-MBA)}_6(\text{phen})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之间存在着 Förster 能量传递。进一步测量和观察 PVK 的激发谱和 $[\text{Tb(m-MBA)}_3\text{phen}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 以及 $\text{TbY(m-MBA)}_6(\text{phen})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的激发谱(见图 8), 可以看到, PVK 的激发峰与 $\text{TbY(m-MBA)}_6(\text{phen})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的激发峰的重叠更多, 因此我们认为 PVK 与 $\text{TbY(m-MBA)}_6(\text{phen})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之间的 Förster 能量传递更强, 导致了器件 2 效率的增高以及良好的发光性能。

一般认为电致发光过程为电子、空穴分别从 Al 电极、ITO 注入到发光层, 首先在 PVK 上形成激子, 激子复合将能量传递给有机配体, 使配体由基态激发到单重态, 经系间窜跃到激发三重态, 然后经分子内能量传递由最低激发三重态转移到 Tb^{3+} 的 5D_4 , 最终得到了 Tb^{3+} 的特征发射。与 $[\text{Tb(m-MBA)}_3\text{phen}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 相比, $\text{TbY(m-MBA)}_6(\text{phen})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中半数的中心位置被钇占据^[12], 而 Y^{3+} 的结构 $4s^2 4p^6$ 非常稳定, 所以钇的激发态能量比激发三重态高, 使得单重

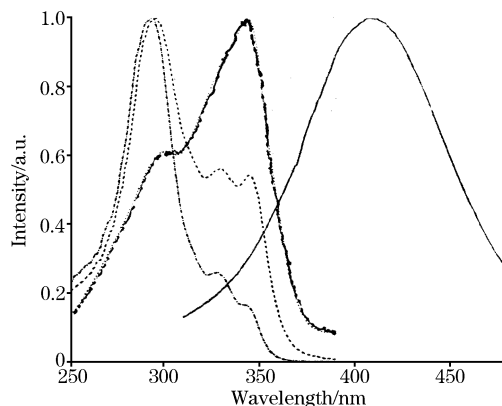


Fig. 8 The excitation spectra of PVK (·····, $\lambda_{\text{em}}=410 \text{ nm}$), $[\text{TbY(m-MBA)}_3\text{phen}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (- · · -, $\lambda_{\text{em}}=547 \text{ nm}$), $\text{TbY(m-MBA)}_6(\text{phen})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (- · · · · ·, $\lambda_{\text{em}}=547 \text{ nm}$) and PL spectrum of PVK(—, $\lambda_{\text{ex}}=547 \text{ nm}$)

态的能量可以直接传递给 Y^{3+} , 再传递给 Tb^{3+} , 因此我们推测可能有 3 种途径同时传递能量, 分别是 $\text{PVK} \rightarrow \text{S}_1 \rightarrow \text{T}_1 \rightarrow \text{Tb}^{3+}$, $\text{PVK} \rightarrow \text{S}_1 \rightarrow \text{Y}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 以及能量通过声子的参与产生的途径 $\text{PVK} \rightarrow \text{S}_1 \rightarrow \text{T}_1 \rightarrow \text{Y}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ (见图 9), 导致更多的能量传递给 Tb^{3+} , 同时减小了漏电流, 平衡了载流子的注入, 从而提高了效率。因此我们认为 Y^{3+} 在其中起到能量的中间传递作用, 促进了 PVK 到 Tb^{3+} 的能量传递。

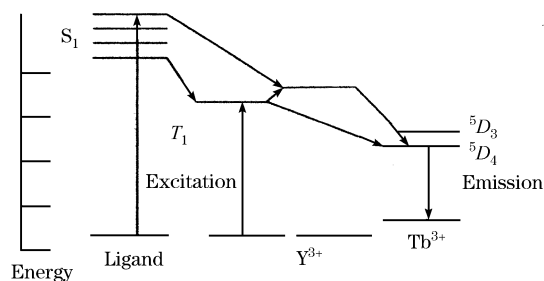


Fig. 9 Energy transfer process of the device

3 结 论

合成了稀土铽配合物 $\text{TbY(m-MBA)}_6(\text{phen})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。将其掺杂于 PVK 中作为发光层, 利用 Alq 作为电子传输材料制作了两类有机电致发光器件, 测量了器件的电致发光性能。通过测量发光层材料的光致发光光谱和激发光谱, 初步探讨了器件的电致发光机理和能量传递过程。

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. *Jan. Appl. Phys.*, 1989, 65(9): 3610.
- [3] Yang Chunhe, He Gufeng, Wang Rongqiu, et al. *Thin Solid Films*, 2000, 63: 218.
- [4] Cao Y, Parker I D, Yu G, et al. *Nature*, 1998, 397: 414.
- [5] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, et al. *Nature*, 1990, 347: 539.
- [6] Kido J, Nagai K, Okamoto Y, et al. *Chem. Lett.*, 1991, (235): 1267.
- [7] Kido J, Hayase H, Hongawa K, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 65(17): 2124.
- [8] XU Deng-hui, DENG Zhen-bo(徐登辉, 邓振波). *Journal of the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报)*, 2003, 21(5): 508.
- [9] BAI Feng, DENG Zhen-bo, GAO Xin, et al(白 峰, 邓振波, 高 新, 等). *Journal of the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报)*, 2002, 20(6): 652.
- [10] BAI Feng, DENG Zhen-bo, et al. *Chin. Phys. Lett.*, 2002, 19(20): 1884.
- [11] 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.
- [12] Wang Shuping, Wang Ruifen, LIU Cuige. *Journal of Rare Earths*, 2002, 20(5): 453.

Electroluminescent Device Based on Rare Earth Terbium Complex

ZHANG Meng-xin¹, DENG Zhen-bo^{1*}, BAI Feng¹, ZHANG Zhi-feng¹, XU Deng-hui¹, LIANG Chun-jun¹, 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 $TbY(m-MBA)_6(phen)_2 \cdot 2H_2O$ have been synthesized, which were used as emitting materials in electroluminescence. Single-layer devices and bilayer devices with Alq as electron transmission layer have been fabricated. The electroluminescent properties of the devices were studied. The electroluminescent mechanism of the devices was proposed by measuring and analyzing the emission and the excitation spectra of the emissive layer. Y^{3+} may play the role to promote the energy transfer from ligand to Tb^{3+} and the possible energy transfer process of the device was preliminarily discussed.

Keywords Electroluminescence; Energy transfer; Exciton

(Received Dec. 6, 2003; accepted Mar. 28, 2004)

* Corresponding author