

## 有机无机异质节中稀土配合物电致发光的研究

张福俊<sup>1</sup>, 徐征<sup>1\*</sup>, 黄金昭<sup>1</sup>, 王勇<sup>1</sup>, 孙波<sup>2</sup>, 裴娟<sup>2</sup>

1. 北京交通大学, 发光与光信息教育部重点实验室, 北京 100044  
2. 南开大学化学学院材料化学系, 天津 300071

**摘要** 报道了有机无机异质节中稀土配合物的电致发光, 器件结构为: ITO/PVK:Rare Earth Complex/无机材料/Al, 其中无机材料可以选用 ZnS, ZnSe, ZnO 等。在这种结构的器件中, 均获得了比较好的稀土离子的特征发射。以无机材料 ZnS 为例, 讨论了异质节中稀土配合物的电致发光及优势。ZnS 的电介质系数比 PVK 的电介质系数大 3 倍多, 将有更大部分的电压降落在 PVK 层上, 使 PVK 层内的电场强度增大, 从而可以提高空穴在 PVK 层内的迁移速度, 提高了空穴注入数目, 有利于载流子的平衡。

**主题词** 有机无机异质节; 电致发光

**中图分类号:** O469 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)08-1403-03

### 引言

有机薄膜电致发光(OEL)自从 Tang 发表了高效、高亮度双层结构器件以来, 因其驱动电压低、亮度大、效率高、易于实现彩色化等优点而成为当前显示器件研究的热点<sup>[1]</sup>。韩国三星电子在“2005 年显示信息学会(SID 2005)”上, 首次展出了刚刚发布的 40 英寸有机电致发光面板, 像素数为 1 280 × 800, 最大亮度为 400 cd · m<sup>-2</sup>, 对比度为 1 000 : 1。目前有机电致发光材料中不论是聚合物还是有机小分子, 其发射光谱半高宽度大, 在 50 ~ 200 nm 之间, 不适用于彩色显示。因此寻找色纯度高、高亮度的有机材料就显得很重要。三价镧系稀土的发光谱带较窄, 易于实现高纯度的单色发光。全色显示需要纯正的红绿蓝三基色, 因此用稀土配合物做有机电致发光器件的发光层具有较好的应用前景。自 1942 年 Weissman 首次报道了铈配合物的电致发光以来, 镧系稀土配合物的电致发光研究取得了很大进展<sup>[2]</sup>。作者尚未见到有关有机无机异质节中稀土配合物电致发光的报道。

### 1 实验

把 PVK 和 Tb( $\sigma$ BBA)<sub>3</sub>phen (邻苯甲酰苯甲酸-1,10-菲咯啉-铽配合物) 分别溶于氯仿溶剂中, 然后按一定的体积比

配制成重量比为 3 : 1 的混合溶液。用旋涂甩膜的方法, 将配好的 Tb( $\sigma$ BBA)<sub>3</sub>phen 和 PVK 的混合溶液旋涂在洗好的 ITO 玻璃上, 薄膜厚度与溶液浓度和旋涂转速有关, 为 70 ~ 80 nm, 待薄膜上的溶剂挥发后放入电子束蒸发设备中制备 ZnS 薄膜。真空度约为 2.7 × 10<sup>-4</sup> Pa, 蒸发速度为 0.1 nm · s<sup>-1</sup>, 在衬底温度 150 °C 的条件下制备 40 nm 的 ZnS 薄膜。Al 电极是在 2 × 10<sup>-3</sup> Pa 的真空条件下用热蒸发的方法制备的, 厚度大约 100 nm。为了比较我们设计两种结构的器件: 有机无机复合器件 ITO/PVK:Tb( $\sigma$ BBA)<sub>3</sub>phen/ZnS/Al, 纯有机器件 ITO/PVK:Tb( $\sigma$ BBA)<sub>3</sub>phen/Al。所有测试都是在室温下, 利用 SPEX Fluorolog-3 光谱仪测量得到的。图 1 是 Tb( $\sigma$ BBA)<sub>3</sub>phen 的化学结构图。

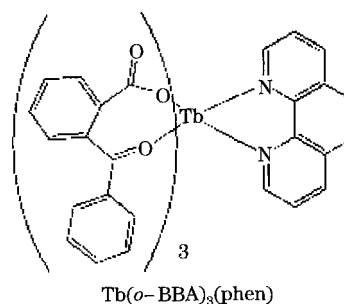


Fig 1 Chemical structure of rare earth complex

收稿日期: 2005-06-18, 修订日期: 2005-09-16

基金项目: 国家自然科学基金(10374001, 10434030, 60576016)和北京交通大学博士生创新基金(48011)资助

作者简介: 张福俊, 1975 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

## 2 结果与分析

在这种有机无机异质节中, 我们得到非常好的  $Tb^{3+}$  离子的发光, 4 个特征峰值为 490, 546, 585, 620 nm, 分别对应  $Tb^{3+}$  离子  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  能级之间的跃迁。

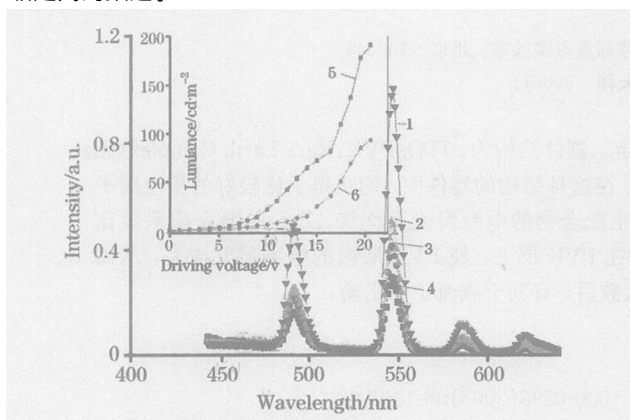


Fig 2 Spectra of PVK:Tb( $\sigma$ BBA) $_3$ phen different driving voltage, the inset picture is luminance-voltage curve for inorganic-organic and pure organic device

1: 16 V; 2: 14 V; 3: 12 V; 4: 10 V

5: organic-inorganic device; 6: pure organic device

ZnS 是一种典型的半导体材料, 电子迁移率比较大。PVK 是一种空穴传输材料, 它的空穴迁移率比较小, 见表 1。在有机电致发光中, 电子传输材料的电子迁移率一般比空穴传输材料的空穴迁移率小, 电子的数目决定了形成的激子数目, 增大电子的注入数目可以提高注入空穴的利用率。ZnS 的电介质系数是 PVK 的电介质系数 3 倍多, 根据电介质方程可知, PVK 层中的电场强度比 ZnS 层的电场强度大 3 倍多。在高电场强度下, 有机材料的电荷迁移速度主要取决于电荷迁移率和电场强度,  $u = u_0 \exp(\sqrt{E})$ , 其中  $u$  是电荷迁移速度,  $u_0$  是电荷迁移率,  $E$  是材料中的电场强度, 是与材料有关的一个系数<sup>[3]</sup>。由于 PVK 层的电场强度比 ZnS

Table 1 Elemental parameters of PVK and ZnS<sup>[4, 5]</sup>

材料	电介质系数 $r$	导带底或 LUMO/eV	价带顶或 HOMO/eV	电荷迁移率 $u_0$ / (cm <sup>2</sup> · V <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup> )
PVK	2.3	2.2	5.3	$4.3 \times 10^{-4}$ (空穴)
ZnS	8.6	3.2	6.5	$1 \times 10^2$ (电子)

大, 因此可以增大注入到 PVK 层中的空穴数目, 提高了从 ZnS 注入到 PVK 层的电子利用率。从两种材料的能级结构上看, ZnS 层可以将 PVK 和 Al 电极之间的势垒分成两小的势垒, 有利于电子的注入。

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两种能量传递过程, 第一种是经过 Förster 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的俘获<sup>[6, 7]</sup>。无论那种方式的能量传递, 稀土离子的发光主要决定于注入的载流子数目和配体向稀土离子的分子内能量传递过程。稀土配合物内部的能量传递过程由配合物与稀土离子的能级结构决定, 因此提高两种载流子的注入数目是提高稀土配合物电致发光亮度和效率的有效方法。有机电致发光材料中, 根据材料传输正负电荷的能力将材料分为电子传输材料及空穴传输材料, 其中 Alq<sub>3</sub> 是最常见的电子传输材料, PVK 是最常见的空穴传输材料。电子空穴复合区域既与两种电荷运动的速度有关, 又与各层的厚度有关。PVK 中空穴的迁移率比 Alq<sub>3</sub> 的电子迁移率大两个数量级, 由于两种材料的电介质系数相当, 器件内部电场的分布也大致相当, 电荷在各层中运动的速度也相差很大, 两种载流子很难达到平衡。在我们设计的新结构中, 无机材料作为电子传输层及空穴阻挡层将复合区域限制在 PVK 层内, 由于 ZnS 的电介质系数比 PVK 的电介质系数大 3 倍多, 使得大部分电压降落在 PVK 层上, 提高了 PVK 层中的电场强度, 增大了空穴的迁移速度, 使两种载流子尽可能的达到平衡。这种平衡不是抑制多数载流子, 而是提高少数载流子的数目, 因此发光的亮度和效率可以提高。无机材料具有相对稳定的物理化学性质, 在我们设计的结构中, 发光层在衬底与无机层之间, 相当于器件被封装, 提高了器件的稳定性。

## 3 结论

在这种有机无机异质节中, 获得了很好的 Tb( $\sigma$ BBA) $_3$ phen 的电致发光。这种全新的结构具有 4 个主要的优点: (1) 可以有效避免高电场下有机材料界面处的不可控制的现象, 例如 Electromer, Electroplex 发光; (2) 选用了电介质系数差异比较大的有机、无机材料, 增大了 PVK 层的电场强度, 因此可以增加空穴的注入数目, 提高了注入电子的利用率; (3) 选用了能级匹配比较好的有机、无机材料, 提高了电子的注入效率; (4) 无机材料的物理、化学稳定性好, 有机材料被夹在衬底与无机材料之间, 可以提高器件的稳定性。

## 参 考 文 献

- [1] Tang C W, VanSlyke S A, Chen C H. J. Appl. Phys., 1989, 65: 3610.
- [2] Weissman S I. J. Chem. Phys., 1942, 10: 214.
- [3] Blom P W M, de Jong M J, Van Munster M G. Phys. Rev. B, 1997, 55: 656.
- [4] Anton G Muckl, Stefan Berleb, Wolfgang Brutting. Markus Schwoerer Synthetic Metals, 2000, 111-112: 91.
- [5] Erik Schreiber, Fitting H J. J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2003, 131-132: 87.
- [6] YANG Sheng-yi, WANG Zhen-jia, XU Xu-rong, et al (杨盛谊, 王振家, 徐叙, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2000, 20(6): 872.
- [7] DAO 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.

## Luminescence of Rare Earth Complex in Organic-Inorganic Heterostructure

ZHANG Fu-jun<sup>1</sup>, XU Zheng<sup>1\*</sup>, HUANG Jir-zhao<sup>1</sup>, WANG Yong<sup>1</sup>, SUN Bo<sup>2</sup>, PEI Juan<sup>2</sup>

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

2. Department of Materials Chemistry, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China

**Abstract** Luminescence of rare earth complex based on organic-inorganic heterostructure is reported. The structure of the device is ITO/PVK:Tb/inorganic material/Al, where inorganic material includes ZnS, ZnO or ZnSe. For this structure, the authors obtained the characteristic emission of Tb ion. A large part of driving voltage was dropped on the PVK layer because the dielectric constant of ZnS is 3 times bigger than that of PVK. The electric field strength in PVK layer was improved, so the velocity of hole in PVK was increased. The balance of injected charge was enhanced.

**Keywords** Organic-inorganic heterostructure; Electroluminescence

(Received Jun. 18, 2005; accepted Sep. 16, 2005)

\* Corresponding author