

新型稀土铕配合物 $\text{Eu}(\text{BBA})_3(\text{phen})$ 电致发光研究

刘玲¹, 徐征^{1*}, 张福俊¹, 娄志东¹, 孙波², 裴娟²

1 北京交通大学光电子技术研究所, 发光与信息技术教育部重点实验室, 北京 100044

2 南开大学化学学院材料化学系, 天津 300071

摘要 研究了一种新的稀土配合物邻苯甲酰苯甲酸-1, 10-菲咯啉-铕($\text{Eu}(\text{BBA})_3(\text{phen})$)的电致发光特性。采用不同的电子传输层材料, 制备了多种结构的有机电致发光器件及有机无机复合器件。比较了单层电致发光器件 A: ITO/PVK: Eu/Al 与有机无机复合器件 B: ITO/PVK: Eu/ZnS/Al 发光性能的不同。分析了采用无机半导体材料 ZnS 作为电子传输层的优点。研究结果表明采用无机的电子传输层, 能有效地避免激基复合物的形成, 提高器件的亮度同时保持稀土离子发光的色纯度。

主题词 铕配合物; 电致发光; 有机无机复合

中图分类号: O482.3; O614.3 **文献标识码**: A

文章编号: 1000-0593(2006)07-1199-04

引言

自从 Tang^[1] 和 Burroughes^[2] 分别报道了高性能的有机小分子和聚合物发光器件以来, 有机电致发光研究已取得了很大的进展。发光颜色可以覆盖从红到蓝整个可见光范围, 发光效率和寿命也迅速接近商业化水平。然而, 有机分子复合物的发光是基于 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 导致发光光谱的半高全宽范围在 50~200 nm^[2] 之间, 不能很好地满足全色显示对于色纯度的要求。稀土有机配合物是基于有机配合物中三线态能级到金属离子的能量传递而发光, 具有较高的量子效率, 且色纯度高、发光峰位稳定, 有望用于制备高色纯度的全彩色 OEL 显示器件, 因而引起了人们的研究兴趣^[3, 4]。目前研究较多的稀土有机配合物为 β -二酮类配合物和羧酸盐类稀土物。 β -二酮类配合物具有较高的荧光亮度, 而羧酸盐类稀土配合物有较好的发光稳定性。通过采用合适的有机配体及器件结构可以得到羧酸盐类稀土配合物较高亮度的发光^[5]。本文中我们研究了一种新的稀土配合物邻苯甲酰苯甲酸-1, 10-菲咯啉-铕($\text{Eu}(\text{BBA})_3(\text{phen})$) 在电致发光方面的应用。

传统的研究羧酸盐类稀土配合物的电致发光的方法是将稀土材料掺杂在成膜性能较好的高分子材料中经旋涂成膜, 然后再制备一层或多层有机电子传输层, 以期得到稀土离子较高亮度的发光。所用的电子传输材料一般为有机小分子材料 Alq₃, PBD 等, Alq₃ 本身是一种很好的发光材料, 很容易发光, 对稀土离子的发光有一定的影响, 而 PBD 的电子传输能

力较差。鉴于 d -族化合物的良好电子输运特性和很好的稳定性, 而且由于它的带隙较宽, 较易实现对空穴传输的限制作用, 因此我们采用 d -族电子型半导体材料 ZnS 代替有机传输层制备了有机无机复合结构的双层电致发光器件 B: ITO/PVK: Eu/ZnS/Al, 同时还制作了单层器件 A: ITO/PVK: Eu/Al、双层有机器件 C: ITO/PVK: Eu/Alq₃/Al 及多层有机器件 D: ITO/PVK: Eu/BCP/Alq₃/Al。

1 实验

新的羧酸盐类稀土 Eu 配合物邻苯甲酰苯甲酸-1, 10-菲咯啉-铕($\text{Eu}(\text{BBA})_3(\text{phen})$) 的分子结构式如图 1 所示。一般羧酸盐类稀土配合物不适宜于真空热蒸发并且导电性较差, 所以我们将其与导电高分子材料 PVK 掺杂。为了避免聚集态的形成, 将 PVK 与 Eu 配合物分别溶于氯仿溶液中, 然后以 3:1 的质量比配成混合溶液。将配制好的溶液旋涂于清洗干净的 ITO 玻璃片上, 自然风干后便得到发光层薄膜。材料的光致发光性质的测量则采用石英玻璃片做衬底。ITO 玻璃在使用之前用洗涤液清洗, 再依次经过酒精、丙酮及去离子水超声清洗, 每次各 10 min^[6]。甩膜之前, 用氮气吹干, 并经臭氧处理 8 min 以提高阳极的功函数。用电子束蒸发的方法制备 80 nm 的 ZnS 薄膜。而铝电极、Alq₃ 层及 BCP 层均是通过真空热蒸发的方法制得的, 其中铝电极的厚度大约为 100 nm, Alq₃ 层厚为 10 nm, BCP 厚约 20 nm。主要测量了器件的电流-电压($I-V$)特性及在不同电压下的电致发光

收稿日期: 2005-05-26, 修订日期: 2005-08-28

基金项目: 国家自然科学基金(60576016, 10374001), 国家自然科学基金重点项目(10434030)和国家“973”项目(2003CB314707)资助

作者简介: 刘玲, 女, 1982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

(EL) 谱线。光致发光及电致发光谱均是通过 SPEX-Fluorolog 荧光光谱仪测得的, 特性曲线由 Keithley 电源纪录。

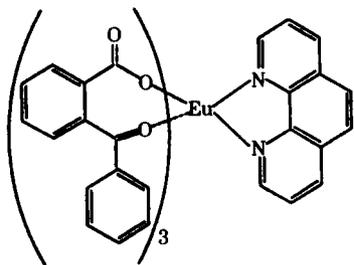


Fig. 1 Molecular Structure of $\text{Eu}(\phi\text{-BBA})_3(\text{phen})$

2 结果与讨论

图 2 所示为 PVK 掺杂 $\text{Eu}(\phi\text{-BBA})_3(\text{phen})$ 体系的发射光谱, 三个发射峰分别位于 582, 594 及 616 nm。对于 PVK: $\text{Eu}(\phi\text{-BBA})_3(\text{phen})$ 体系, 我们另有实验证明其发光机制主要是载流子俘获机理, 兼有能量传递的作用, 但后者作用较弱^[7, 8]。以 PVK: Eu 混合薄膜为发光层(厚度约为 100 nm)的单层器件 A 在 16 V 启亮, 19 V 时发光稳定且亮度较高, 其发光光谱如图 3 所示, 表现为 Eu 离子的特征发射, PVK 的发光完全被抑制, 但单层器件亮度较低。而有机电致发光的效率取决于电子空穴的平衡注入, PVK 作为一种良好的空穴传输材料, 其传导电子的能力很差, 从而影响了器件的亮度。为了提高器件的亮度, 一般的方法是在器件中引入有机电子传输层。以 Alq_3 作为电子传输层, 我们制作了 ITO/PVK: Eu/ Alq_3 /Al 结构的双层有机器件 C, 其中 Alq_3 层的厚度为 10 nm, 其 EL 谱见图 3。除了 Eu 离子的发光外, 在 520 nm 处还出现了 Alq_3 的发光。这是因为 Alq_3 同时还是一种很好的有机电致发光材料, 其 HOMO 能级位置为 5.7 eV, 相对于 PVK 5.5 eV 的 HOMO 能级, 空穴很容易注入, 从而出现了 Alq_3 的发光。虽然 C 器件的发光强度相对于 A 器件大大提高了, 但同时出现的 Alq_3 的发光却影响了 Eu 离子发光的色纯度。减小 Alq_3 层的厚度, 虽然可以抑制 Alq_3 的发光, 但由于薄膜中针孔及缺陷较多, 器件的稳定性将受

到影响。Rie 等人认为把宽带绝缘材料加入两有机层之间将会阻挡空穴, 因此会在空间产生正电场, 因而有利于电子的注入^[9]。为此, 我们又在发光层与电子传输层之间引入了一种宽带隙的有机小分子材料 BCP 作为空穴阻挡层, 制作了多层器件 D: ITO/PVK: Eu/BCP(20 nm)/ Alq_3 (10 nm)/Al。从其 EL 谱(见图 3)中可以看出, Alq_3 的发光虽然被抑制了, 然而又出现了两处新的峰值 413 及 498 nm, 分别对应于 PVK 和 BCP 的发光, 即使调整电子传输层 Alq_3 及空穴阻挡层 BCP 的厚度也很难完全消除这两种发光。可见, 对于这种新的稀土配合物 $\text{Eu}(\phi\text{-BBA})_3(\text{phen})$, 应用纯有机结构很难做到既提高 Eu 离子的发光亮度, 同时保证其色纯度。

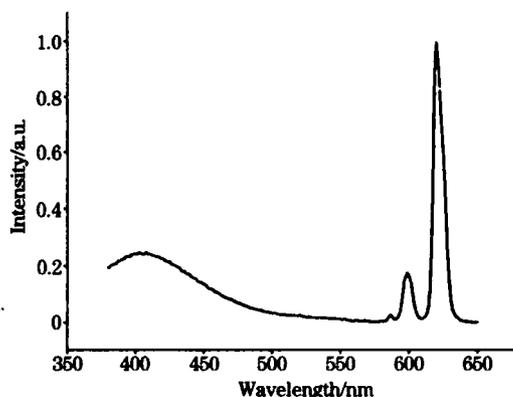


Fig. 2 The normalized emission spectrum of PVK: $\text{Eu}(\phi\text{-BBA})_3(\text{phen})$

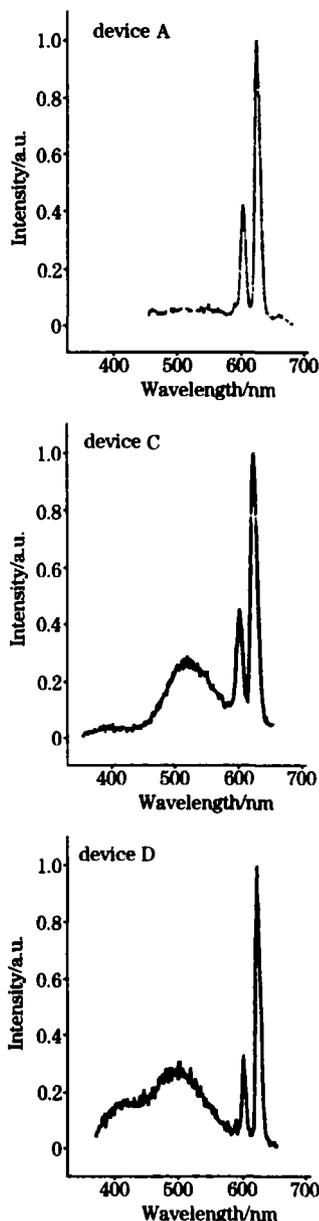


Fig. 3 The electroluminescence spectra of device A at 19 V, and device C and D at 14 V

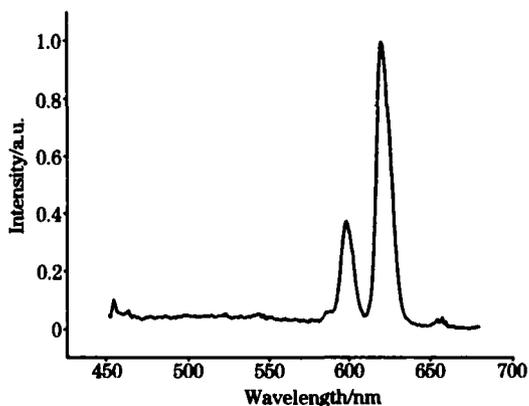


Fig 4 The EL spectrum of device B at 15 V

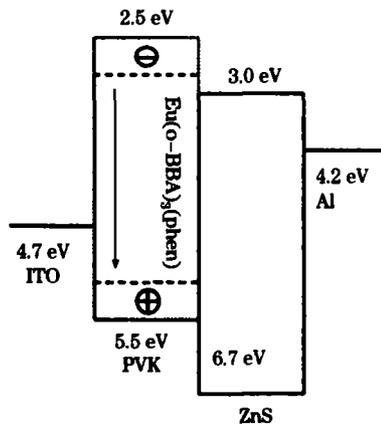


Fig 6 The band structure of device B

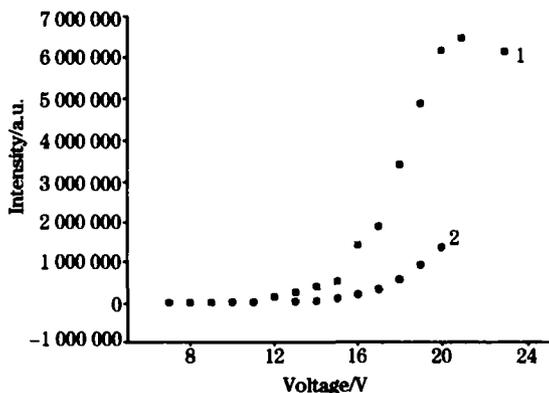


Fig 5 The brightness-voltage curves of device A and B

1: B; 2: A

为此我们尝试着采用半导体材料 ZnS 作为电子传输层来代替有机电子传输材料, 制备了 ITO/PVK: Eu/ZnS/Al 结构的有机无机复合结构, ZnS 层的厚度约为 80 nm。图 4 所示曲线即为所测得的有机无机复合器件 B 的电致发光图, 其谱形与单层结构器件完全相似, 完全保持了 Eu 离子发光的色纯度。我们认为这是因为无机电子传输材料 ZnS 具有有机材料无法比拟的优势: (1) ZnS 能够同时起到电子传输层及空穴阻挡层的作用。ZnS 电子迁移率高达 $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 高于 Alq₃ 的电子传输能力, 同时其较低的 HOMO 能级, 能够自然地实现对空穴传输的限制作用。(2) 可以避免激基复合物的形成。有机层与有机层的界面处很容易形成激基复合物, 激基复合物一般为宽带发射, 从而影响发光的色纯度。我们还比较了 A, B 两器件的亮度电压曲线(见图 5), 发现 B 器件的启亮电压相比单层器件 A 下降了 3 V, 其积分强度在 19 V 时是 A 器件的 9.5 倍。这种变化可以从 B 器件的能级结构图来分析(见图 6)。

首先, 我们认为稀土配合物 $\text{Eu}(\phi\text{-BBA})_3(\text{phen})$ 的发光机制为载流子俘获机理: $\text{Eu}(\phi\text{-BBA})_3(\text{phen})$ 分子从 PVK 的 LUMO 及 HOMO 能级俘获电子空穴, 并复合发光。对于电

子-空穴载流子复合发光系统, 其复合发光强度为 $I = R n(x)p(x)$, R 为电子空穴辐射复合概率, $n(x)$, $p(x)$ 分别代表电子和空穴载流子浓度。要得到稀土离子高亮度的发光, 要有较大的电子空穴载流子浓度。根据 Fowler-Nordheim 隧穿模型^[10]

$$J \propto \exp\left[-\frac{4(2m^*)\varphi^2}{3E_0E}\right]$$

其中: J 表示隧穿电流密度; E 表示电场强度; m^* 表示电子的有效质量; φ 表示界面势垒高度。隧穿电流密度 J 与界面势垒高度 φ 成反比, φ 越高, J 越小, 隧穿载流子浓度将越小。对 A 器件而言, 电子从 Al 电极注入到 PVK 的 LUMO 能级要克服 1.7 eV 的势垒, 此时 $\varphi = 1.7 \text{ eV}$, 过低的电子浓度是导致 A 器件亮度不高的主要原因。而引入 ZnS 层以后, 这个势垒高度被分为两部分, Al/ZnS 间 1.2 eV 的电子势垒 φ_1 及 ZnS/PVK 间 0.5 eV 的电子势垒 φ_2 , $\varphi = \varphi_1 + \varphi_2$, 此时

$$j \propto \exp\left[-\frac{4(2m^*)(\varphi_1)^{\frac{3}{2}} + (\varphi_2)^{\frac{3}{2}}}{3E_0E}\right]$$

很显然, $j > J$ 。所以引入 ZnS 电子传输层后, 提高了电子的注入, 使载流子的注入更趋于平衡, 因此 B 器件的启亮电压降低同时亮度提高了。

3 结 论

在研究稀土材料的电致发光性质时, 传统器件结构是采用纯有机材料作为电子传输层及空穴阻挡层, 这种多层结构很难同时做到既提高亮度又保证稀土离子发光的色纯度。采用无机的半导体材料 ZnS 作为电子传输层, 不仅可以有效地增加电子注入, 提高稀土离子的发光亮度; 还可以避免激基复合物的形成, 保证稀土离子发光的色纯度。然而本次实验中由于 ZnS 层的厚度较厚, 导致有机无机复合器件的启亮电压仍然较高 (12 V), 我们下一步的工作将是优化器件结构, 进一步提高器件的亮度及效率。

参 考 文 献

- [1] Tang C W, VanSlyke S A. Appl. Phys. Lett., 1987, 51: 913.
- [2] Burroughes J H, Bradly D D C, Brown A R, et al. Nature, 1990, 347: 539.
- [3] Kido J, Hayase H, Hongawa K, et al. Appl. Phys. Lett., 1995, 65: 2124.
- [4] Gao X C, Cao H, Huang C, et al. Appl. Phys. Lett., 1998, 72: 2217.
- [5] LI Jian-yu(李建宇). Rare Earth Luminescence Material and Its Application(稀土发光材料及其应用). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2003.
- [6] Li J Y, et al. Thin Solid Films, 2004, 446: 111.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] Rie Walter, Riel Heike, Seidler Paul F, et al. Synth. Met., 1999, 99: 213.
- [10] Su S H, Chen S X, Yokoyama M, et al. J. SID., 1996, 4: 315.

The Electroluminescence of a Novel Complex $\text{Eu}(\sigma\text{-BBA})_3(\text{phen})$

LIU Ling¹, XU Zheng^{1*}, ZHANG Fu-jun¹, LOU Zh-dong¹, SUN Bo², PEI Juan²

1. Institute of Optoelectronic 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 A novel rare earth complex of Eu ion with 2-benzoylbenzoic acid and 1,10-phenanthrolinephen ($\text{Eu}(\sigma\text{-BBA})_3(\text{phen})$) was synthesized and used as a dopant to fabricate efficient electroluminescence(EL) devices. It was doped into poly(N-vinylcarbazole) (PVK) and spin coated into films. Devices using organic layer Alq_3 (or inserted hole blocking layer BCP) and inorganic layer ZnS as electron transporting layer respectively were fabricated. The luminescence properties of the single layer device A (ITO/PVK: Eu/Al) and the organic-inorganic heterostructure device were analyzed. It was found that the device using ZnS as the electron transporting layer has higher brightness and lower threshold voltage while maintains pure emission.

Keywords Eu complex; Electroluminescence; Organic inorganic heterostructure

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

* Corresponding author