

具有纯 Tb^{3+} 发光光谱的 有机电致发光二极管

孙 刚 李文连 赵 宇 于 沂 赵 旭 虞家琪* * 刘星元 钟国柱
(中国科学院长春物理所, 长春 130021)

摘 要 制成了用三价 Tb 配合物作为发射层的有机电致发光二极管, 并获得纯 Tb^{3+} 的发光光谱。二层结构为玻璃衬底/ $In-SnO(ITO)$ / $poly(N-vinylcarbazole)$ (PVK)/ Tb 配合物/ Al , 在正向直流偏压下发出明亮的绿光。器件的电致发光(EL)光谱与 Tb 配合物薄膜的光致发光(PL)光谱完全一致, 含有一个尖锐的发射带, 系典型的 Tb 配合物的发光光谱。在驱动电压为 $5 V$ 下, 发光清晰可见, 当驱动电压达到 $15.4 V$ 时, 获得 $210 cd/m^2$ 的发光, 据知这是用 Tb 配合物做发射层的电致发光元件的最亮的发光。同时, 通过对器件光谱及电学特性的测量、比较和分析, 探讨了有关稀土电致发光机理等问题。

关键词 发光二极管, 稀土配合物, 有机电致发光。

1 引 言

自从 Tang^[1]报道了用含 Alq_3 和空穴输运层 $diamine$ 的有机电致发光(OEL)二极管以来, 使用荧光分子的有机电致发光二极管引起人们极大的兴趣。目前, 报道的有关有机电致发光的文章很多^[2-3], 但其发光谱带均较宽($100\sim 200$) nm, 发光色度不纯, 不能很好的满足实际显示对色纯度的要求。Kido 等人^[4]利用稀土有机材料作为发射层制成有机电致发光器件, 获得了 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 的特征发光, 但没有获得纯 Tb^{3+} 的有机电致发光光谱, 并且亮度很低($Tb^{3+} : 7cd/m^2$)。最近 Kido^[5]等人获得了亮度较高的 Eu^{3+} 的红色发光, 但 Tb^{3+} 的绿色发光一直没有得到提高。为得到明亮、高效、具有窄发光谱带的有机电致发光二极管。作者曾使用有机材料 $Tb(AcA)_3 \cdot phen$ 作为发射层的发光二极管^[6], 其亮度获得了巨大的提高, 但发光受到输运层的干扰, 没有获得纯 Tb^{3+} 的发光。本文使用聚合物材料 PVK 为空穴输运层, 稀土配合物 $Tb(AcA)_3 \cdot phen$ 为发射层, 获得了高亮度的纯 Tb^{3+} 的发光, 这一研究现象尚未看到报道。

2 实 验

制备器件所用的 $Tb(AcA)_3 \cdot phen$ 由本实验室合成, 结构如图 1 所示。其中配体化合物 AcA (乙酰丙酮), $phen$ (邻二氮菲), PVK 为高分子聚合物。器件的衬底为清洗洁净的 ITO

* 本文得到国家自然科学基金及自然科学基金重点基金及中科院激发态物理开放室基金资助项目。

* * 中国科学院激发态物理开放实验室, 长春 130021

收稿日期: 1995 年 12 月 4 日

导电玻璃(面电阻为 $15 \sim 20 \Omega/\square$), 将 PVK 的氯仿溶液($100 \text{ mg} : 15 \text{ ml}$) 均匀旋涂于 ITO 表面上, 其膜厚控制为 100 nm 。在 DMP-450 型高真空镀膜机上用热蒸发的方法制备了器件的发射层。方法是将粉末材料置于石英舟内, 再放在钼舟上, 钼舟通电加热, 膜厚和蒸发速率采用 LTC-2 型膜厚速率监控仪监测, 真空度为 $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 沉积速率 $0.1 \sim 0.3 \text{ nm/s}$ 。发光有效面积由 Al 电极控制为 $2 \times 3 \text{ mm}^2$ 。薄膜光致发光光谱及电致发光光谱均在室温环境及大气条件下用日立-F4010 分光光度计测量。

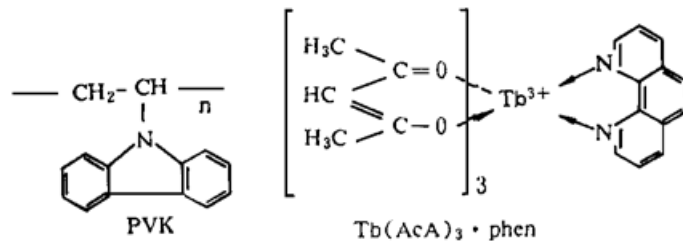


Fig. 1 Molecular structure

3 结 果

3.1 纯 Tb^{3+} 发射的有机电致发光光谱

研制的有机电致发光器件结构为 ITO/PVK/ $Tb(AcA)_3 \cdot phen$ /Al。(如图 2 所示)

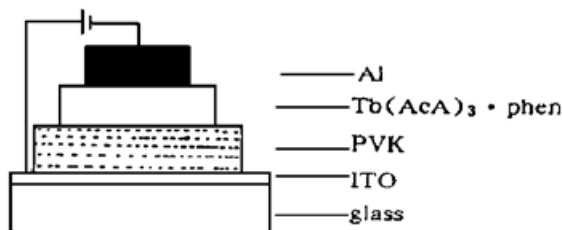


Fig. 2 Configuration of the cell

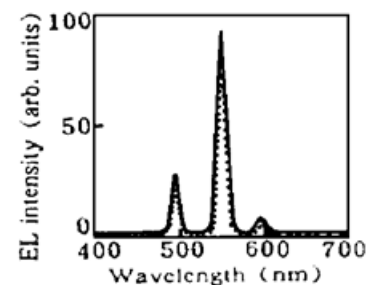


Fig. 3 EL spectra of the device

器件加正向偏压观测到均匀的、具有 Tb^{3+} 特征发射的绿色的有机电致发光, 如图 3 实线所示。虚线给出 $Tb(AcA)_3 \cdot phen$ 发射层薄膜的光致发光光谱。由图 3 可以明显看出, 器件的电致发光谱与 $Tb(AcA)_3 \cdot phen$ 发射层薄膜的光致发光光谱完全一致, 在 495 nm 、 550 nm 、 595 nm 处得到三个尖锐的发光峰, 电致发光光谱无其他杂光背底, 三个尖峰分别对应于 Tb^{3+} 的 $\dot{D}_4 \rightarrow {}^7F_6$, $\dot{D}_4 \rightarrow {}^7F_5$, $\dot{D}_4 \rightarrow {}^7F_4$ 电子跃迁。从而获得了纯 Tb^{3+} 的有机电致发光光谱。

3.2 I-V 特性曲线

图 4 给出了本研究有机电致发光器件的 I-V 特性曲线, 可以看出该器件有较好的整流特性, 与作者报道的器件 ITO/TPB/ $Tb(AcA)_3 \cdot phen$ /Al 相比, 它的非线性更好, 整流特性更明显。由于有机薄膜电致发光机制是电子和空穴载流子注入复合发光, 因此, 它的 I-V 特性关系应接近 e 指数递增形式, 近似采用 e 指数关系拟合:

$$I = Ce^{\beta V} + D \quad (1)$$

这里 C 、 D 为比例常数, β 为陡度因子, 与材料、发光层厚度及界面接触等因素有关。比较两种器件会发现, $\beta_{PVK} > \beta_{TPB}$, 可见, I-V 关系中陡度因子 β 数值越大, 曲线的非线性越好, 在一定强度的电压激发下电子、空穴的注入效率越高。

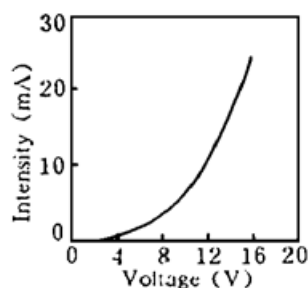


Fig. 4 I-V curve of the device

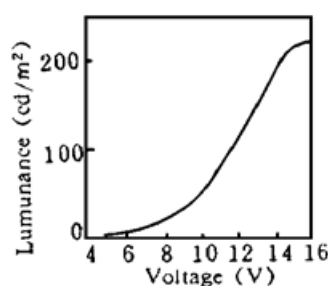


Fig. 5 B-V curve of the device

3.3 B-V 特性曲线

图 5 给出了本研究有机电致发光器件的 B-V 特性曲线,从曲线上可以明显看出偏压在 0 ~ 4 V 变化时,亮度曲线较平,变化不明显,对应 I-V 特性曲线,此时电流变化缓慢,接近线性,实验发现,此时没有光发射。随着电压的不断提高(约 5 V),亮度曲线开始变化,对应 I-V 特性曲线,电流明显增大,此时在正常环境照明条件下,其绿色发光清晰可见。当电压超过 9 V 以后,器件的发光明显增强,到 15.4 V 时,发光最强,达 210 cd/m²,随后器件被击穿,对应 I-V 特性曲线,9 V-15.4 V 时电流急剧增大,超过 15.4 V 成为竖直线,显示通路,表明器件已被击穿。总之,作者研制的器件具有较低的阈值电压(5 V),较高的亮度(最高亮度 210 cd/m²),相对文献报道的 7 cd/m²^[4]是一个巨大的提高,这是目前报道的用 Tb 配合物做发射层的有机电致发光器件最亮的发光。

3.4 老化

作者研制的器件以聚合物 PVK 作空穴输运层,当电压加到一定程度时,器件击穿,击穿的现象与小分子明显不同。曾报道过结构为 ITO/TPD/Tb(AcA)₃·phen/Al 的器件,随着电压的不断提高,发光表面出现针斑,斑点不断扩大,增多,迅速扩大至整个发光表面,器件击穿。以聚合物 PVK 作空穴输运层的器件发生击穿时,发光表面一片一片被击穿,当某一区域被击穿后,并不影响其它区域的发光,而在击穿前并未出现针孔。

4 讨 论

4.1 发光机理

非晶有机半导体由于结构无序和分子间作用较弱,应该如何描述其能级结构,目前尚无定论。为了能对器件的光电性质和电致发光性质进行有效的分析,借用无机半导体的能带理论,给出本研究器件的能量输运过程。

在镧系离子发光的金属配合物体系中,4f 组态的中心稀土离子的荧光发射主要产生于来自有机配体的能量传递。在有机电致发光工作中,从 ITO 注入的空穴和从金属电极注入的电子在功能层中相遇结合为激子,这些激子的能量传递给 Tb 配合物, Tb 配合物由基态激发到激发单重态。由于 Tb 配合物形成一个大的 π 共轭体系,配合物吸收能力增加,同时有利于从配体到金属离子的能量传递。即在电致发光过程中,发生复合的激子激发配体,配体发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收,也就是先经过基态 \rightarrow 激发单重态($S-S_0$) 电子跃迁,再经系间窜越到三重态 T_1 ,接着由最低激发三重态向稀土离子进行能量转移。

图 6 给出 Tb(AcA)₃·phen 的激发光谱,由激发光谱可得到配体激发单重态的能级,结合文献给出的数据,AcA 三重态能级为 $25.000 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ^[7],整个器件的能级及能量传递图示于图 7。

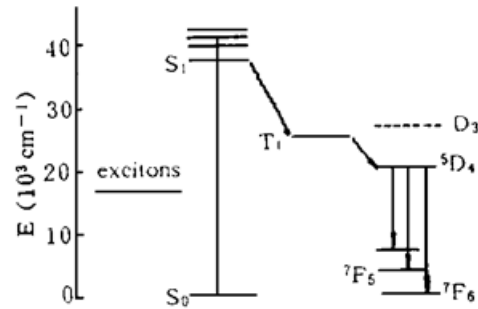
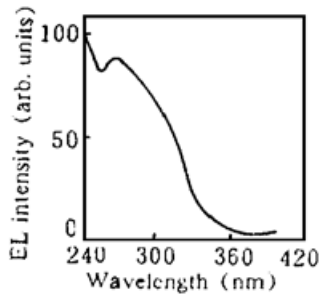


Fig. 6 Excitation spectrum of $Tb(AcA)_3 \cdot phen$, Fig. 7 Schematic diagram of energy levels and electronic transitions
monitoring wavelength : 545 nm

在正向电致发光操作下(ITO 为正电极), ITO 中注入的空穴和 Al 电极注入的电子在功能层中移动, 相遇时结合为激子, 激子复合, 配体吸收激子能量, 从基态跃迁到激发单重态, 经系间窜越到三重态 T_1 , 接着向稀土 5D_4 能级进行能量转移, Tb^{3+} 被激发到高激发态, 发生 $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ 辐射跃迁。由于 AcA 三重态能级 T_1 位于 Tb^{3+} 的 5D_3 能级之下, 所以不能观测到 $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$ 跃迁发光。因此, 在电致发光谱上只能观测到对应的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ 的 Tb^{3+} 三个特征发射。

4.2 纯 Tb^{3+} 电致发光光谱的讨论

利用 TPD 作为空穴输运层, 获得的电致发光光谱中含有峰位 425 nm 的杂光背底, 而使用聚合物 PVK 作为空穴输运层获得了纯 Tb^{3+} 的电致发光光谱, 下面讨论一下其中的原因: 从禁带宽度考虑可知禁带宽度越宽, 越难被激发。PVK 的发射峰位于 410 nm, 而 TPD 的发射峰位于 425 nm, 显然, PVK 的禁带宽度大于 TPD, 从而, 激发 PVK 发光比激发 TPD 困难。另外, 由于材料的电致发光依赖于它的光致发光, 光致发光越强电致发光也越强。PVK 为高分子聚合物材料, 主要用于空穴输运层材料, 它的光致发光非常弱, 而 TPD 本身有较强的荧光, 因此, 从这方面考虑, 即使激发 PVK, 也的电致发光也非常弱。综合以上两个方面, PVK 作空穴输运层对发光层的发光干扰非常小, 因此, 获得了纯 Tb^{3+} 的电致发光光谱。

4.3 老化

器件的寿命及老化对于它的应用是一个主要的指标。提高器件的寿命应从两个方面考虑: 1) 从材料方面, 它应具有高的发光效率, 高的玻璃化温度等; 2) 从工艺方面, 尘埃、颗粒、工作电压的高低以及器件的工作环境等因素也是影响器件寿命的一个重要方面。有机薄膜电致发光的研究发现, 要得到高的亮度及效率, 通常要用带有载流子输运层的多层结构。以往多采用小分子材料作为输运层, 由于其易于重结晶或与发光层物质形成电荷转移络合物 (CT complex) 和激发态聚集(exciplex), 导致性能下降, 而聚合物作为输运层则易于克服上述问题。聚合物内部分子结合成链状结构, 连接紧密, 旋涂成膜后重叠成网状结构, 这种重叠结构使含重叠针孔的可能性减少至最低。另外, 由于聚合物需旋涂成膜, 一般来说成膜较厚, 因此, 器件击穿时, 出现功能层被一片一片“掀”起的现象。利用聚合物作输运层预期对提高器件的抗老化及稳定性, 提高器件的寿命会有一定的优越性。有关 PVK 及小分子(如 TPB)作空穴输运层时有机电致发光器件寿命的研究以及更进一步的机理研究正在进行中。

结 论 研制出了以 PVK 为空穴输运层、 $Tb(AcA)_3 \cdot phen$ 为发射层、结构为 ITO/PVK/ $Tb(AcA)_3 \cdot phen$ /Al 的有机薄膜电致发光器件, 获得了纯 Tb^{3+} 电致发光光谱。在 5 V 直流偏压下可以观测到发光, 在 15.4 V 直流偏压下获得最高发光亮度达 210 cd/m^2 的具有 Tb^{3+} 特征的绿色发光, 据知这是目前用 Tb 配合物作发射层的有机电致发光器件的最亮的发光。器件具有好的整流特性, 发光为电注入式发射。通过 I-V 曲线, B-V 曲线和电致发光发射谱

及激发谱的测量、分析, 得出了器件发光的可能能量传递过程。该有机薄膜电致发光器件具有较高的单色性, 能更好的适应实际显示的要求。

参 考 文 献

- [1] C. W. Tang, S. A. Vanslyke, Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(12) : 913~ 915
- [2] C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui *et al.*, Electroluminescence in organic films with three-layer structure. *Japn. J. Appl. Phys.*, 1988, **27**(2) : 269~ 271
- [3] C. W. Tang, S. A. Vanslyke and, H. J. Chen Electroluminescence of doped organic thin films. *J. Appl. Phys.*, 1989, **65**(9) : 3610~ 3616
- [4] J. Kido, K. Nagai Organic electroluminescent devices using lanthanide complexes. *J. Alloy. Compds.*, 1993, **192** : 30
- [5] J. Kido, H. Hagase, K. Kongawa Bright red light-emitting organic electroluminescent devices having a europium complex as an emitter. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **65**(17) : 2124~ 2126
- [6] 孙刚, 赵宇, 于沂等 Tb³⁺-有机化合物作为发射层的有机薄膜电致发光。发光学报, 1995, **16** : 180
- [7] P. K. Sharma, A. R. Van poom, A. G. J. Staring Luminescence of Tm(m) ions aqueous solutions and organic matrices. *J. Lumin.*, 1994, **62** : 219

Organic Electroluminescent Diodes Having Pure Tb³⁺ Spectrum

Sun Gang Li Wenlian Zhao Yu Yu Yi

Zhao Xu Liu Xingyuan Zhong Guozhu Yu Jiaqi

(ChangChun Institute of Physics, The Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021)

(Received 4 December 1995)

Abstract Organic Electroluminescent (OEL) devices using trivalent terbium (Tb) complex as emitter were fabricated. The cell structure was glass substrate/In-SnO (ITO). poly(N-vinylcarbazole) (PVK)/Tb complex/Al, the hole transport layer and the emitter were fabricated by spin coating on ITO and vacuum deposition, respectively. The EL spectrum consists of sharp emission lines from Tb³⁺ ions. Luminance of 210 cd/m² was achieved at drive voltage of 15.4 V. This is the highest luminance so far we know, obtained from the OEL cells with Tb complex as emitter. The theory of rare earth's luminance is discussed through measuring and comparing the cell's spectra and electric property.

Key words LED, rare earth complexes, organic electroluminescence.