

稀土有机配合物 $Tb(aca)_3phen$ 的合成及发光特性

程志明¹ 张福俊²

(¹ 北京交通大学理学院化学系, 北京 100044
² 北京交通大学理学院光电子技术研究所, 北京 100044)

摘要 合成了绿色发光稀土有机配合物 1,10-邻菲罗啉三乙酰丙酮合铽(III) [$Tb(aca)_3phen$], 通过紫外-可见吸收光谱测试材料的吸收特性, 其吸收范围主要集中在 250~355 nm 之间, 在 296 nm 和 345 nm 处有两个较强的吸收峰。利用 345 nm 的紫外光激发得到了材料的光致发光光谱, 观察到明显的绿色发光, 发光峰位于 487, 545, 585, 621 nm, 分别对应 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 能级间的电子跃迁。制备了结构为 ITO/PEDOT:PSS/ $Tb(aca)_3phen$:PVK/Bphen(x nm)/Al 有机电致发光器件。研究了不同厚度的 Bphen 修饰层对器件性能的影响, 当 Bphen 厚度为 5 nm 时器件发光特性最优, 说明 5 nm Bphen 层可有效地阻挡空穴, 提高了载流子的复合几率。当器件外加驱动电压为 20 V 时, 发光强度是没有 Bphen 修饰层的器件的 2.4 倍。

关键词 材料; 光致发光; 电致发光; 稀土配合物; 界面修饰层

中图分类号 O432; O433 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201333.0716002

Synthesis of Rare Earth Complex $Tb(aca)_3phen$ and Its Luminescent Performance Characterization

Cheng Zhiming¹ Zhang Fujun²

(¹ Department of Chemistry, School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China
² Institute of Optoelectronic Technology, School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

Abstract Rare earth complex $Tb(aca)_3phen$ is synthesized and characterized by ultraviolet-visible absorption spectrum, and the absorption range is mainly from 250 nm to 355 nm, which has two absorption peaks located at 296 nm and 345 nm. The photoluminescence spectra of the material show bright green emission under the excitation of 345 nm light and four emission peaks are located at 487, 545, 585, 621 nm, which correspond to the $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ electron transitions. A series of organic light emitting diodes (OLEDs) based on $Tb(aca)_3phen$ as emission layer are fabricated, the devices' structure is ITO/PEDOT:PSS/ $Tb(aca)_3phen$:PVK/Bphen(x nm)/Al. The effect of Bphen layer thickness on the performance of OLEDs is investigated. The recombination of hole and electrons can be increased when the thickness of Bphen is about 5 nm. The luminescent power of OLEDs is 2.4 times as large as that of OLEDs without Bphen buffer layer under 20 V driving voltage.

Key words materials; photoluminescence; electroluminescence; rare earth complex; interface buffer layer

OCIS codes 160.2540; 300.6170; 180.2520; 240.0310

1 引 言

1987 年, 自 Tang 等^[1]制备了高效、高亮度的双层有机薄膜电致发光器件后, 以有机小分子和有机聚合物为发光层的电致发光器件得到了很大的发

展^[2]。但有机发光材料的发光效率及稳定性还有待提高, 特别是聚合物发光材料的发光峰随驱动电压的增大而红移。稀土有机配合物因其具有发光光谱带窄、单色性好、量子效率高和发光亮度高等特点成

收稿日期: 2013-01-03; 收到修改稿日期: 2013-03-14

基金项目: 高等学校基本科研业务费(2013JBZ004)

作者简介: 程志明(1965—), 男, 讲师, 主要从事有机材料的合成及材料光学特性、稳定性等方面的研究。

E-mail: zhmcheng@bjtu.edu.cn

为人们研究的重点^[3-4]。稀土配合物可以通过配体的三重态到中心稀土离子的分子内能量传递,激发稀土离子发光,充分利用单重态和三重态的能量,稀土有机配合物发光的内量子效率理论上可以达到100%^[5-7]。由于稀土离子4f轨道属于内层轨道,受屏蔽效应的影响,其辐射跃迁发光峰的半峰全宽一般小于10 nm,具有很好的单色性^[8]。有机电致发光器件(OLED)是一种电流型器件,电子和空穴分别从两电极注入到发光层中,增加两种载流子在发光层的复合几率是提高有机电致发光器件性能的有效途径。一般而言,材料的空穴迁移率在 $10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 量级以上,材料的电子迁移率在 $10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右,为平衡两种载流子在发光层中复合几率,制备空穴阻挡层,从而有利于提高器件的性能^[9-10]。

本文通过常规方式合成了稀土配合物1,10-邻菲罗啉三乙酰丙酮合铽(III) [$\text{Tb}(\text{aca})_3\text{phen}$],制备出具有较好发光特性的有机电致发光器件。为了进一步改善器件的电致发光性能,在发光层和Al电极之间引入不同厚度的4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(Bphen)作为空穴阻挡层,研究了不同厚度空穴阻挡层Bphen对基于 $\text{Tb}(\text{aca})_3\text{phen}$ 发光层的有机电致发光器件性能的影响。

2 实验部分

2.1 $\text{Tb}(\text{aca})_3\text{phen}$ 的合成和表征

稀土有机配合物 $\text{Tb}(\text{aca})_3\text{phen}$ 的合成方法为^[11]:将购置的硝酸铽、乙酰丙酮钾及邻菲罗啉按1:3:1摩尔比混合,在60℃下反应2 h,将产品洗涤、烘干得白色粉末 $\text{Tb}(\text{aca})_3\text{phen}$ 。

将 $\text{Tb}(\text{aca})_3\text{phen}$ 粉末以10 mg/mL的质量浓度溶解在三氯甲烷中,使用KW-4A型台式匀胶机旋涂在石英片上制备 $\text{Tb}(\text{aca})_3\text{phen}$ 薄膜,用Shimadzu UV-3101 PC光谱仪(日本岛津公司)测量材料吸收特性曲线。利用Perkin Elmer LS55傅里叶分光仪(美国Perkin Elmer公司)测量薄膜光致发光光谱。

2.2 电致发光器件的制备

实验中所用导电玻璃(氧化铟锡,ITO)的方块电阻为15 Ω (深圳晶华显示器材有限公司),将导电玻璃依次经过酒精、丙酮和去离子水清洗干净后,用氮气吹干。将清洗干净的导电玻璃放在紫外-臭氧的环境下处理10 min,以提高ITO表面的清洁度和功函数。在ITO表面旋涂聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-

聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS,购自Sigma Aldrich),150℃退火处理10 min,作为器件阳极修饰层。将制备好的 $\text{Tb}(\text{aca})_3\text{phen}$ 和聚乙烯吡啶(PVK,购自Sigma Aldrich)分别溶于氯仿溶剂中,配制成10 mg/mL的溶液,将两种溶液配制成 $\text{Tb}(\text{aca})_3\text{phen}$ 质量分数为50%的混合溶液。利用旋转涂膜的方法,在旋涂有PEDOT:PSS的ITO衬底上制备发光层薄膜。为提高器件性能,在真空度为 1×10^{-3} Pa的条件下蒸镀了不同厚度的电子传输及空穴阻挡层Bphen(购自吉林奥来德光电材料股份有限公司)。利用热蒸发在真空度为 5×10^{-3} Pa的条件下蒸镀铝电极,器件的有效发光面积为0.09 cm^2 。电致发光器件的结构为ITO/PEDOT:PSS/PVK:Tb/Bphen(x nm)/Al(100 nm)有机电致发光器件。用INSPECTRUM全集成成像CCD分光仪测量了器件在不同驱动电压下的电致发光光谱,用Keithley 2410(美国吉时利公司)测量了器件的电流密度-电压-光功率(J - V - P)特性曲线。实验中所用材料Bphen、PVK和 $\text{Tb}(\text{aca})_3\text{phen}$ 的化学结构以及电致发光器件结构如图1所示。

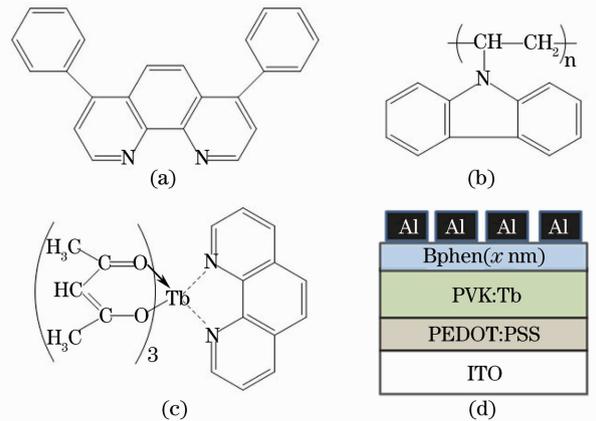


图1 (a) Bphen; (b) PVK; (c) $\text{Tb}(\text{aca})_3\text{phen}$ 分子结构式及(d) OLED器件的结构示意图

Fig. 1 Chemical structure of (a) Bphen; (b) PVK; (c) $\text{Tb}(\text{aca})_3\text{phen}$ and (d) diagram structure of OLED

3 结果与讨论

如图2所示为纯的 $\text{Tb}(\text{aca})_3\text{phen}$ 和PVK的紫外-可见吸收光谱。从图2中可以看出 $\text{Tb}(\text{aca})_3\text{phen}$ 的吸收主要集中在250~350 nm之间,在296 nm和345 nm处有两个较强的吸收峰。而PVK的吸收峰主要集中在250~325 nm之间。根据所合成稀土有机配合物 $\text{Tb}(\text{aca})_3\text{phen}$ 的吸收峰,选择了345 nm的紫外光作为激发光测试了材料的

光致发光特性,如图 3 所示。

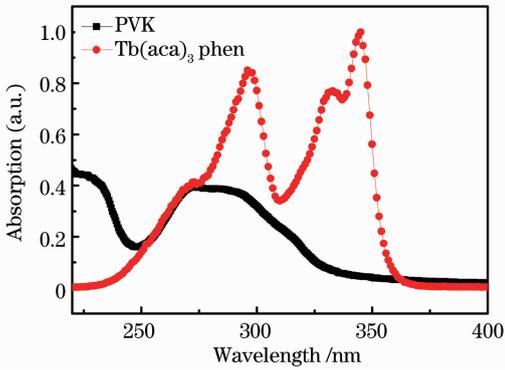


图 2 $Tb(aca)_3phen$ 和 PVK 的吸收光谱
Fig. 2 Absorption spectra of $Tb(aca)_3phen$ and PVK

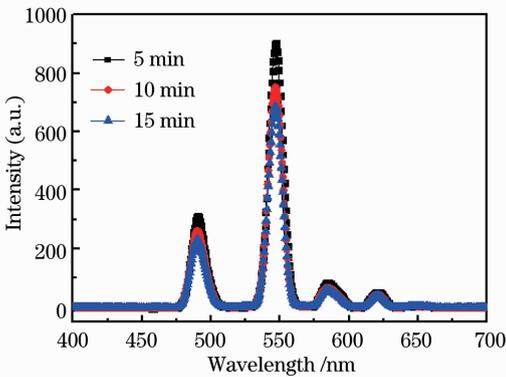


图 3 $Tb(aca)_3phen$ 在 345 nm 紫外光激发下的光致发光光谱
Fig. 3 Photoluminescence spectra of $Tb(aca)_3phen$ excited by 345 nm light

图 3 为有机稀土配合物在 345 nm 紫外光激发下的光致发光光谱。为了研究 $Tb(aca)_3phen$ 材料在紫外光激发下的稳定性,在持续紫外光激发下测量了每隔 5 min 的光致发光光谱。从图 3 中可以看出 $Tb(aca)_3phen$ 材料的光致发光性能没有明显降低,说明 $Tb(aca)_3phen$ 材料具有较好的稳定性。从图 3 中可以观察到 $Tb(aca)_3phen$ 具有 4 个窄带发光峰,分别为位于 487,545,585,621 nm 的发光峰,它们分别对应 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6, ^5D_4 \rightarrow ^7F_5, ^5D_4 \rightarrow ^7F_4, ^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 能级的 4f 电子跃迁,其中以 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (545 nm) 的跃迁最强,配合物的荧光呈现绿色^[12]。

制备了器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/ $Tb(aca)_3phen$:PVK/Bphen(x nm)/Al 的电致发光器件,通过改变阴极界面修饰层 Bphen(3、5、10 nm)研究了界面修饰层厚度对器件性能的影响。图 4 为不同厚度 Bphen 修饰层的电致发光在 20 V 驱动电压下的电致发光光谱。由图中观察到引入不同厚度空

穴阻挡层 Bphen 对器件的发光峰没有影响,发光峰的峰位位于 487,545,585,621 nm,其中位于 545 nm 的发光峰最强,且该峰的半峰全宽约为 12 nm。基于 $Tb(aca)_3phen$ 的有机电致发光器件具有较好的绿色发光特性,同时观察到 Bphen 的引入不会引起发光光谱的变化。

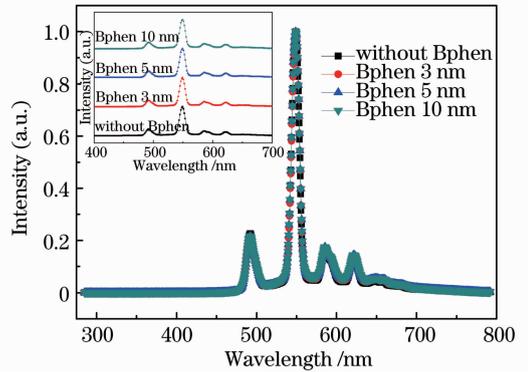


图 4 结构为 ITO/PEDOT:PSS/ $Tb(aca)_3phen$:PVK/Bphen/Al 的器件的电致发光光谱
Fig. 4 Electroluminescence spectra of the devices with structure of ITO/PEDOT:PSS/ $Tb(aca)_3phen$:PVK/Bphen/Al

实验数据表明:引入不同厚度的 Bphen 修饰层可有效地改善器件的发光性能,如图 5 所示。有机稀土配合物发光特性具有较好的稳定性,其光谱不随驱动电压与修饰层的变化而变化^[13]。图 5(a)为电流密度-电压特性曲线(J - V),随着 Bphen 厚度的变化,在相同电压下器件的电流密度均有所提高,尤其是当 Bphen 厚度为 5 nm 时,器件的电流密度显著提高。引入 5 nm 厚度 Bphen 的器件在外加 20 V 电压时,其电流密度为 64.8 mA/cm^2 ,是没有 Bphen 的器件电流密度 30.2 mA/cm^2 的 2.15 倍。图 5(b)为没有 Bphen 和 5 nm Bphen 的器件功率-电压特性(P - V)曲线对比图。两种电致发光器件在电压为 20 V 时,有 5 nm Bphen 修饰层的器件和没有 Bphen 修饰层的器件的发光功率分别为 $0.89 \mu\text{W}$ 和 $0.37 \mu\text{W}$,器件通过 5 nm Bphen 修饰后发光功率提高了 1.4 倍。插入的照片为外加 20 V 电压下两种电致发光器件的发光照片对比,没有 Bphen 修饰层器件的绿色发光较弱,而 5 nm 厚度 Bphen 修饰后器件的绿色发亮度较高(如图 4 所示,器件的发光光谱没有任何变化)。引入 5 nm 厚度 Bphen 修饰层后器件的性能显著提高,主要原因有以下 3 点:1) Bphen 是一种电子传输材料,其电子迁移率为 $3.9 \times 10^{-4} \sim 5.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,在发光层和 Al 电极之间引入 5 nm 的 Bphen 修饰层能有效提高器件的载流子迁移率,使

得相同电压下能够得到较高的电流密度;2) 5 nm 厚度的 Bphen 修饰层作为电子传输层可以促进电子和空穴的平衡注入,提高电子的注入效率,减少电子和空穴在电极处的淬灭,增强电子和空穴在发光层中的复合几率,提高发光效率;3) Bphen 具有较大的带隙,可将空穴限制在发光层中,提高了两种载流子的复合几率。

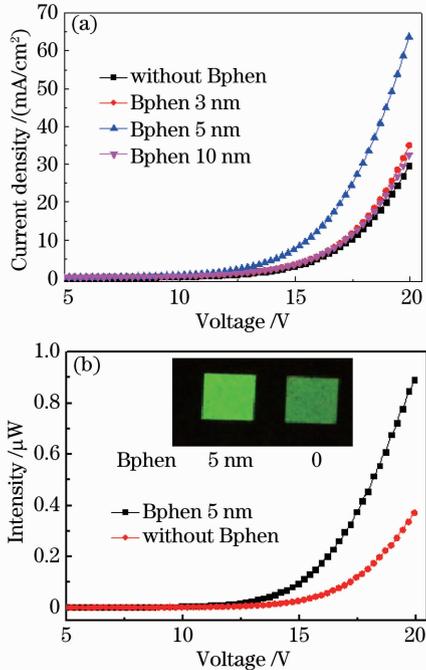


图 5 (a)不同厚度 Bphen 修饰层的器件电压-电流密度曲线;(b)没有 Bphen 修饰层和 5 nm Bphen 修饰层情况下的电压-功率曲线,插图为两种器件在 20 V 驱动电压下的发光照片

Fig. 5 (a) Voltage-current density characteristic curves of the devices with different thicknesses of Bphen buffer layer; (b) light voltage-power characteristics of the devices without and with 5 nm Bphen buffer layer, the inset image shows the picture of two kinds of OLEDs under 20 V driving voltage

4 结 论

成功合成一种了绿色发光的稀土有机配合物材料 $Tb(aca)_3phen$ 。测试其紫外-可见吸收光谱,观察到其在 250~350 nm 之间有较强的吸收;测量了其在 345 nm 的紫外光激发下的光致发光光谱,观察到明亮的绿色发光,材料在长时间激发的条件下表现出较好的稳定性。以 $Tb(aca)_3phen$ 为发光材料,制备了器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/ $Tb(aca)_3phen$:PVK/Bphen(x nm)/Al 的电致发光器件。发现当 Bphen 厚度为 5 nm 时器件发光特性最

优,外加 20 V 电压时其电流密度为 64.8 mA/cm²,没有 Bphen 修饰的器件电流密度为 30.2 mA/cm²;从电流密度上看器件性能得到显著提高。经 5 nm Bphen 修饰后器件,在 20 V 驱动电压下发光的光功率率达到 0.89 μ W。

参 考 文 献

- 1 C W Tang, S A VanSlyke. Organic electroluminescent diodes [J]. Appl Phys Lett, 1987, 51(12): 913-915.
- 2 Xiao Lixin, Hu Shuangyuan, Kong Sheng, *et al.*. Small organic molecules for blue electroluminescence [J]. Acta Optica Sinica, 2010, 30(7): 1895-1903.
肖立新, 胡双元, 孔 胜, 等. 蓝色荧光小分子电致发光材料 [J]. 光学学报, 2010, 30(7): 1895-1903.
- 3 Liu Lin, Xu Zheng, Zhang Fujun, *et al.*. The electroluminescence of a novel complex $Eu(o-BBA)(3)(phen)$ [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26(7): 1199-1202.
刘 玲, 徐 征, 张福俊, 等. 新型稀土铈配合物 $Eu(o-BBA)(3)(phen)$ 电致发光研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(7): 1199~1202.
- 4 D X Zhao, W L Li, Z R Hong, *et al.*. White light emitting organic electroluminescent devices using lanthanide dinuclear complexes [J]. J Lumin, 1999, 82(8): 105-109.
- 5 W L Li, J Q Yu, G Sun, *et al.*. Organic electroluminescent devices using terbium chelates as the emitting layers [J]. Synth Met, 1997, 91(1-3): 263-265.
- 6 F. J. Zhang, S. L. Zhao, D. W. Zhao, *et al.*. Electroplex emission from bi-layer blue emitting organic materials [J]. Phys. Script., 2007, 75(4): 407-410.
- 7 L M Zhang, B Li, S M Yue, *et al.*. A terbium (III) complex with triphenylamine-functionalized ligand for organic electroluminescent device [J]. J Lumin, 2008, 128(4): 620-624.
- 8 Z L Zhuo, F J Zhang, Y G Lü, *et al.*. Synthesis and characterization of the europium (III) complex as an organic luminescent material [J]. Phys Scr, 2010, 82(5): 055703.
- 9 Liu Zugang, Zhao Weiming, Ji Rongbin, *et al.*. Multilayer organic thin film electroluminescence devices [J]. Acta Optica Sinica, 1996, 16(10): 1465-1470.
刘祖刚, 赵伟明, 姬荣斌, 等. 多层有机薄膜电致发光器件 [J]. 光学学报, 1996, 16(10): 1465-1470.
- 10 Zhao Fangchao, Zhang Zhiqiang, Liu Yipeng, *et al.*. A hybrid white organic light-emitting diode with stable color and reduced efficiency roll-off by using a bipolar charge carrier switch [J]. Org Electron, 2012, 13(6): 1049-1055.
- 11 Sun Gang, Li Wenlian, Yu Jiaqi, *et al.*. Green organic electroluminescent diode having $Tb(AcA)_3phen$ as an emitter [J]. J Chin Rare Earth Soc, 1996, 14(3): 220-223.
孙 刚, 李文连, 虞家琪, 等. 有机材料 $Tb(aca)_3phen$ 为发射层的绿色发光二极管 [J]. 中国稀土学报, 1996, 14(3): 220-223.
- 12 H He, W L Li, Z S Su, *et al.*. Effects of exciplex on the electroluminescent and photovoltaic properties of organic diodes based on terbium complex [J]. Sol Stat Electron, 2008, 52(1): 31-36.
- 13 Cheng Zhiming, Xu Zheng, Zhang Fujun. Study on synthesis of rare-earth complex and its luminescent characteristics [J]. Acta Optica Sinica, 2010, 30(4): 1096-1100.
程志明, 徐 征, 张福俊. 一种新型有机稀土配合物的合成及发光特性的研究 [J]. 光学学报, 2010, 30(4): 1096-1100.

栏目编辑: 韩 峰