

# 窄谱带绿色有机电致发光器件\*

杨盛谊 徐 征 刘姗姗 董金凤 章 婷 徐叙琰

(北方交通大学光电子技术研究所,信息存储、显示与材料部级开放实验室,北京 100044)

张 莉 杨展澜 吴谨光

(北京大学化学与分子工程学院 稀土材料化学及应用国家重点实验室,北京 100871)

(2000 年 10 月 10 日收到,2000 年 11 月 28 日收到修改稿)

以  $Tb^{3+}$  水杨酸 ( $Tb^{3+}$  (SA)<sub>3</sub>) 为空穴传输层兼发光层、高荧光材料  $Alq_3$  为电子传输层,得到了窄谱带的绿色有机薄膜电致发光双层结构器件. 实验证实,双层器件的电致发光是电荷载流子隧穿内界面 ( $Tb^{3+}$  (SA)<sub>3</sub>/ $Alq_3$ ) 之后分别在两有机层内的复合发光,是两有机层本征发光的叠加. 其光谱随着电子传输层厚度而改变,因而减少电子传输层厚度能得到亮度高、稳定性好的窄谱带电致发光器件,为获得高色纯度和稳定的电致发光器件提供了思路和方法.

关键词:有机电致发光,  $Tb^{3+}$  水杨酸, 双层器件, 复合区域

PACC: 7855, 7860

## 1 引 言

有机薄膜电致发光(OTFEL)因其驱动电压低、可制成大面积的平板显示等优点而成为当前显示器件研究的热点. 目前,有机电致发光方面的报道很多<sup>[1-3]</sup>,但发光层多采用有机小分子或有机聚合物材料,得到的发光谱带宽(半高宽一般在 100—200 nm),导致发光单色性不好,不能很好地满足实际显示对色纯度的要求.

稀土络合物的发光单色性好、发光亮度高,是一类优良的发光材料,越来越受到科学界同行的关注. 三个稀土有机配合物作为一类发光材料,其发光峰位相对稳定且谱带较窄,更易于实现高色纯度的彩色显示,所以被采用作发光材料用于有机电致发光的研究<sup>[4-7]</sup>. 有人甚至对器件结构和材料等进行优化,以进一步提高器件的单色性<sup>[8]</sup>.

性能优良的发光材料,其光致发光和电致发光性能都要非常好. 我们合成了一种  $Tb^{3+}$  的绿色荧光络合物—— $Tb^{3+}$  水杨酸 ( $Tb^{3+}$  (SA)<sub>3</sub>),对其进行了发光特性的研究,发现其光致发光优良,而制成的单层器件 ITO/ $Tb^{3+}$  (SA)<sub>3</sub>/Al 加上电场后较难看到发光且稳定性差. 为此以该络合物为发光层、以发光

波长与之相近的  $Alq_3$  为电子传输层作成双层结构器件,研究了双层器件的电致发光特性. 发现双层器件的亮度和稳定性都有明显的提高. 改变电子传输层的厚度,得到了高亮度的  $Tb^{3+}$  的线状谱,从而满足了实际显示器件对色纯度的要求.

## 2 实 验

我们将合成的稀土绿色荧光络合物—— $Tb^{3+}$  水杨酸溶于氯仿中,制成浓度为 5mg/ml 的溶液. 为了提高其成膜性,向该溶液中加入了一定量的聚乙烯基吡啶(PVK)的氯仿溶液(体积比 PVK:( $Tb^{3+}$  (SA)<sub>3</sub>)=1:4). 用甩膜的方法把稀土络合物旋涂在经过清洗后的导电玻璃(ITO)上,所成薄膜的厚度是通过控制甩膜速率和溶液的浓度来实现的. 然后,在  $2.66 \times 10^{-3}$  Pa 的真空下用热蒸发的方法再蒸镀上电子传输层兼发光层  $Alq_3$ (由 IL-100 型膜厚速率监控仪来监控膜的厚度和蒸发速率),其沉积速率为 0.01—0.03 nm/s. 金属背电极 Al 也是在相同的真空度下蒸镀上去的. 器件的有效发光面积为  $\pi \times 2^2$  mm<sup>2</sup>. 利用 SPEX Fluorolog 光谱仪测量其电致发光光谱.

\* 国家自然科学基金(批准号 29992530,19974002)和北方交通大学攀登计划(论文)基金资助的课题.

### 3 结果与讨论

首先,对双层器件 ITO/Tb<sup>3+</sup>:(SA)<sub>3</sub>(40 nm)/Alq<sub>3</sub>(55 nm)/Al 进行了测量,其电致发光光谱如图 1 所示.从图中可以同时看到 Alq<sub>3</sub> 的发光(其发光峰位于 520 nm 处,如图中虚线所示)和 Tb<sup>3+</sup>:水杨酸的发光.随着电压的增大,发光增强.Tb<sup>3+</sup>:水杨酸的发光有四个峰值,分别位于 493 nm,548 nm,587 nm,619 nm 处,这是 Tb<sup>3+</sup> 从<sup>5</sup>D<sub>4</sub> 能级发生的<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub>(J=0,1,...,6) 辐射跃迁.由此可见,整个双层器件的电致发光是 Alq<sub>3</sub> 和 Tb<sup>3+</sup>:水杨酸本征发光的叠加.也就是说,此时复合区域分布在 Tb<sup>3+</sup>:(SA)<sub>3</sub>/Alq<sub>3</sub> 界面及其两侧.同时随着驱动电压的增加,Alq<sub>3</sub> 和 Tb<sup>3+</sup>:水杨酸的相对发光强度发生变化,如图 2 所示.即随着电压的升高,Tb<sup>3+</sup>:水杨酸的最强发射峰(548 nm 处,对应于<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub> 跃迁)与 Alq<sub>3</sub> 的发射峰(520 nm 处)之比总的来说是降低的.这是由于随着电压的升高,使得复合区域发生了移动造成的.光谱的变化实质上反映了电场对复合区域的影响<sup>[9,10]</sup>.图 3 为双层器件 ITO/Tb<sup>3+</sup>:(SA)<sub>3</sub>(40 nm)/Alq<sub>3</sub>(55 nm)/Al 的电流-电压关系曲线.可见,该器件具有很好的整流特性.

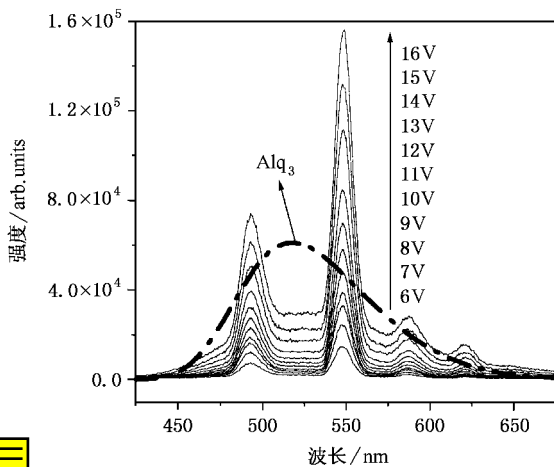


图 1 ITO/Tb<sup>3+</sup>:(SA)<sub>3</sub>(40 nm)/Alq<sub>3</sub>(55 nm)/Al 双层器件在不同电压下的电致发光光谱

当电子传输层足够薄时<sup>[9]</sup>,从阴极注入的电子会很快穿过电子传输层进入到 Tb<sup>3+</sup>:水杨酸层中,并与从 ITO 端注入的空穴载流子相遇而形成激子,此时复合区仅在 Tb<sup>3+</sup>:水杨酸层内,因此器件的发光将仅为 Tb<sup>3+</sup> 的绿色本征发光.这样,可得到亮度

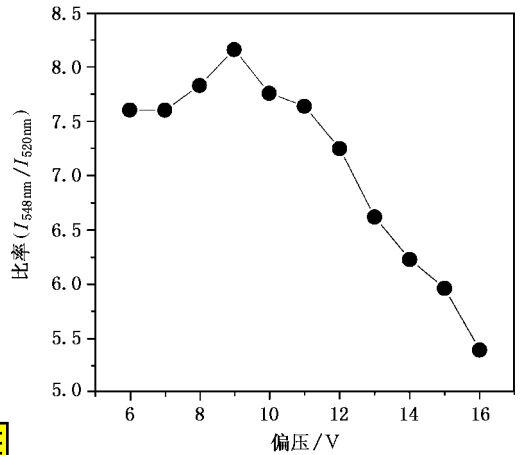


图 2 ITO/Tb<sup>3+</sup>:(SA)<sub>3</sub>(40 nm)/Alq<sub>3</sub>(55 nm)/Al 双层器件的两峰值之比(I<sub>548 nm</sub>/I<sub>520 nm</sub>)随电压的关系曲线

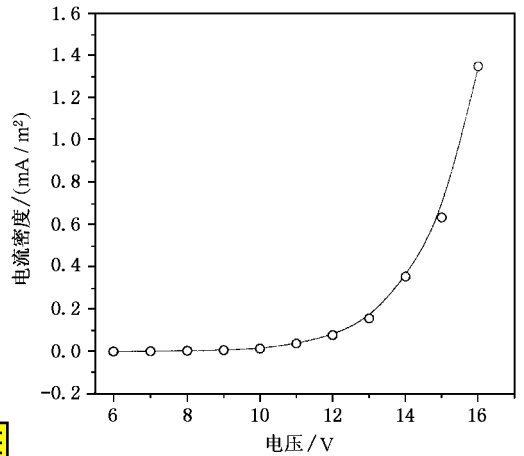


图 3 ITO/Tb<sup>3+</sup>:(SA)<sub>3</sub>(40 nm)/Alq<sub>3</sub>(55 nm)/Al 双层器件的电流密度-电压关系曲线

高、稳定性好的窄谱带绿色有机电致发光器件.而电致发光性能优良的稀土络合物材料是获得窄谱带单色器件的基础.

改变传输层的厚度,器件的光谱相应发生变化.这是因为复合区域发生了改变的原因.当 Alq<sub>3</sub> 层厚度减小为 12 nm 时,双层器件 ITO/Tb<sup>3+</sup>:(SA)<sub>3</sub>(40 nm)/Alq<sub>3</sub>(12 nm)/Al 的电致发光光谱如图 4 所示.此时,双层器件中 Alq<sub>3</sub> 层的发光很微弱,说明器件的复合区域主要在 Tb<sup>3+</sup>:水杨酸层内.增加电压,发光亮度增加,但始终没有看到 Alq<sub>3</sub> 的发光.其电流密度与电压的关系曲线如图 5 所示.其中的插图表示的是积分亮度与电流密度的关系曲线.可看出,在较高的电场下,器件的效率有所下降.

众所周知,在稀土金属配合物体系中,稀土离子

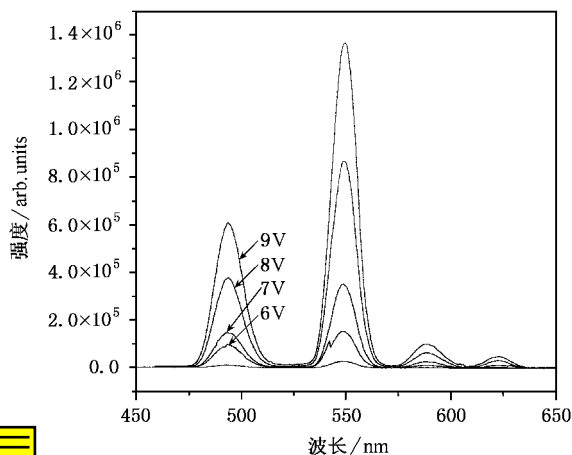


图4 ITO/Tb<sup>3+</sup>:(SA)<sub>3</sub>(40 nm)/Alq<sub>3</sub>(12 nm)/Al 双层器件的电致发光光谱

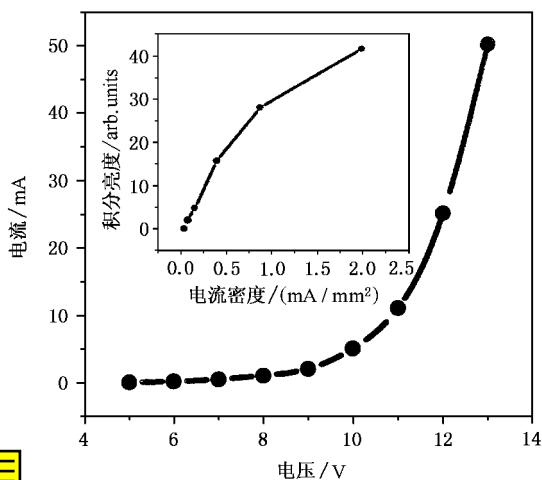


图5 ITO/Tb<sup>3+</sup>:(SA)<sub>3</sub>(40 nm)/Alq<sub>3</sub>(12 nm)/Al 双层器件的电流-电压关系曲线(插图为积分亮度与电流密度关系曲线)

的 f-f 跃迁的荧光发射主要产生于有机配体的能量传递. 在我们的双层有机电致发光器件中, 从 ITO 注入的空穴和从金属电极注入的电子在有机材料中相遇而形成激子, 在 Tb<sup>3+</sup>:水杨酸中形成的激子的能量传递给配体, 配体吸收激子能量由基态激发到单重态. 由于 Tb<sup>3+</sup> 配合物形成一个大的  $\pi$  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 EL 过程中, 部分复合形成的激子激发配体, 配体先发生  $\pi-\pi^*$  吸收, 也就是先经过基态  $\rightarrow$  激发单重态 ( $S_0 \rightarrow S$ ) 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. Tb<sup>3+</sup> 被激发到高激发态, 发生  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  ( $J=0, 1, \dots, 6$ ) 辐射跃迁. 其跃迁概率由下式决定:

$$P_{sa} = (2\pi Z^2/h) \int F_s(E) \epsilon_a(E) dE, \quad (1)$$

式中  $F_s$  为能量施主(配体)的三重态能级,  $\epsilon_s$  为能量受主(稀土离子)的受激态能级,  $E$  为能量,  $Z^2$  为电子云的重叠项. 由(1)式可以看出, 跃迁概率决定于配体的三重态能级与稀土离子受激态能级的差值. 实验证明: 1) 配体的三重态能级必须高于稀土离子的受激态能级才可以发生能量传递. 2) 根据(1)式, 配体三重态能级远高于稀土离子受激态能级时, 也不能进行能量的有效传递. 3) 若两者差值太小时, 配体三重态热去活化速率大于向稀土离子的能量传递速率, 致使荧光发射减弱. 稀土配合物的荧光产率与配体三重态的布居数和稀土离子的辐射弛豫概率成正比.

在双极注入的器件中, 发光强度正比于单位时间单位空间内电子-空穴对的数目. 在 Tb<sup>3+</sup>:水杨酸中, 由于掺入了空穴传输材料 PVK(也是一种良好的协同试剂), 使得稀土配合物材料不仅具有空穴传输特性而且改善了其成膜性和荧光效率, 因此该材料中空穴的迁移率和荧光效率都有很大提高. 在双层器件中, 以 Alq<sub>3</sub>(它是一种很好的电子传输荧光材料)为电子传输层, 单位时间内注入的电子数量增加, 因而改善了双层器件中载流子的平衡注入. 所以, 器件的发光效率增加, 亮度提高. 同时, 它避免了由于稀土络合物与金属电极直接接触而导致高场下金属电极对激子的猝灭作用<sup>[11]</sup>, 因而器件稳定性提高.

通过掺杂加入协同试剂兼成膜性良好的材料以提高稀土材料的成膜性及荧光效率, 并通过增强载流子的注入以及改善载流子的平衡注入, 作成双层及多层器件, 这是提高器件效率及稳定性的可行思路和方法.

## 4 结 论

以掺有适量 PVK 的 Tb<sup>3+</sup>:水杨酸为空穴传输层兼发光层, Alq<sub>3</sub> 为电子传输层, 我们得到了窄谱带绿色有机薄膜电致发光双层结构器件. 实验证明, 双层器件 ITO/Tb<sup>3+</sup>:(SA)<sub>3</sub>(40 nm)/Alq<sub>3</sub>(55 nm)/Al 的电致发光是载流子隧穿内界面(Tb<sup>3+</sup>:(SA)<sub>3</sub>/Alq<sub>3</sub>)之后分别在两有机层内的复合发光, 是两有机材料本征发光的叠加. 而仅当 Alq<sub>3</sub> 的厚度减为 12 nm 时, 可得到稳定性的色纯度很好的电致发光器件. 这为获

得性能优良的单色电致发光提供了方法,以更好地适应实际显示对色纯度的要求.

- [ 1 ] C. Adachi, C. Tokito, T. Tsutsui *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** ( 4 ) ( 1998 ), L713.
- [ 2 ] C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **55**( 15 ) ( 1989 ), 1489.
- [ 3 ] C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **56**( 9 ) ( 1990 ), 799.
- [ 4 ] Junji Kido, Katsutoshi Nagai, Yutaka Ohashi, *Chemistry Letters*, ( 1990 ) 657.
- [ 5 ] J. Kido, K. Nagai, *J. Alloys and Compounds*, **192**( 1993 ), 30.
- [ 6 ] J. Kido, H. Hayase, K. Honggawa, K. Nagai, K. Okutama, *Appl. Phys. Lett.* **65**( 1994 ), 2124.
- [ 7 ] G. Sun, Y. Zhao, Y. Yu *et al.*, *Chinese Journal of Luminescence* **16**( 2 ) ( 1995 ), 180 [ in Chinese ] 孙刚等, *发光学报*, **16**( 2 ) ( 1995 ), 180].
- [ 8 ] G. Sun, W. Li, Y. Zhao *et al.*, *Chinese Journal of Luminescence*, **17**( 4 ) ( 1996 ), 362 [ in Chinese ] 孙刚等, *发光学报*, **17**( 1996 ), 362].
- [ 9 ] S. Y. Yang, Z. J. Wang, Z. Xu *et al.*, *Chinese Science Bulletin*, **45**( 2000 ), 1623.
- [ 10 ] S. Y. Yang, Z. J. Wang, X. H. Chen *et al.*, *Acta Physica Sinica* **49**( 8 ) ( 2000 ), 1627 [ in Chinese ] 杨盛谊等, *物理学报*, **49**( 8 ) ( 2000 ), 1627].
- [ 11 ] W. Stampor, J. Kalinowski, P. Di Marco, V. Fattori, *Appl. Phys. Lett.* **70**( 15 ) ( 1997 ), 1935.

## PURE GREEN AND NARROW BANDWIDTH ELECTROLUMINESCENCE FROM ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODES\*

YANG SHENG-YI XU ZHENG LIU SHAN-SHAN DONG JIN-FENG ZHANG TING XU XU-RONG

( *Institute of Optoelectronics, Laboratory of Materials for Information Storage and Display, Ministry of Railway Key Laboratory, Northern Jiaotong University, Beijing 100044, China* )

ZHANG LI YANG ZHAN-LAN WU JIN-GUANG

( *College of Chemistry and Molecular Engineering, State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Application, Peking University, Beijing 100871, China* )

( Received 10 October 2000 ; revised manuscript received 28 November 2000 )

### ABSTRACT

Pure green and narrow bandwidth emission from organic bilayer electroluminescent devices were presented by using  $Tb^{3+} : (SA)_3$  as hole-transporting layer and emissive layer, and high fluorescent material  $Alq_3$  acting as electron-transporting layer. It proves that the emission comes from carriers' recombination after their tunneling through the inner interface ( $Tb^{3+} : (SA)_3 / Alq_3$ ) in the bilayer  $ITO / Tb^{3+} : (SA)_3 (40nm) / Alq_3 (55nm) / Al$  diode. The spectrum of the bilayer devices varies with the thickness of the electron-transporting layer. Keeping the thickness of  $Tb^{3+} : (SA)_3$  layer constant, there is no emission from  $Alq_3$  layer when  $Alq_3$  layer reduces to 12 nm; meanwhile, pure green and narrow bandwidth emission can be observed. Thus, it provides a simple way to obtain high luminance and long-term stability by reducing electron- or hole-transporting layer, especially, by using a lanthanide complex for emissive layer.

**Keywords** : organic electroluminescence,  $Tb^{3+} : (SA)_3$ , bilayer devices, recombination zone

**PACC** : 7855, 7860

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 29992530, 19974002 ) and the Foundation for Thesis of NJJU.