

# 铈配合物的红外有机电致发光

洪自若<sup>1</sup>, 梁春军<sup>1</sup>, 赵 丹<sup>1</sup>, 李锐钢<sup>2</sup>, 李文连<sup>1,2,\*</sup>

(1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130021; 2. 中国科学院激发态物理开放研究实验室, 吉林 长春 130021)

**摘要:** 研究了三价铈离子配合物在近红外区段的电致及光致发光特性。采用双层电致发光器件获得了铈离子位于 1 530nm 的光发射, 并通过改进后的三层结构器件使铈离子的红外发射明显提高, 首次获得了 Er(DBM)<sub>3</sub>bath 在 977nm 和 1 530nm 的发射。总结不同电流密度下的系列发射光谱强度变化规律, 发现随电流密度增大, 虽然光谱强度的增长呈近似线性, 但相对效率却在急剧下降, 对这一现象做了初步讨论。器件在可见区有发光, 其来源被归结为激基复合物的发射。

**关键词:** 红外发光; 有机电致发光; 铈配合物

中图分类号: TN873.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-7032(2000)03-0269-04

## 1 引 言

有机材料的发射光谱范围可覆盖近紫外和整个可见区域。有机电致发光(OEL)由于近十多年来的飞速发展, 已成为平板显示、发光领域的重要研究方向, 在实际应用方面已经初步实现产业化。随着研究工作的进一步深入, 人们的目光已经开始从电致发光(EL)向有机固体电泵浦激光扩展<sup>[1]</sup>。稀土配合物作为 OEL 发光材料, 已经得到了红<sup>[2]</sup>、绿<sup>[3]</sup>、蓝<sup>[4]</sup>及白色发光。但围绕稀土配合物在红外(IR)波段发光的研究多数限于溶液内的光致发光(PL)<sup>[5~7]</sup>, 稀土配合物电激发条件下红外发光特性的研究仅见于少数报道<sup>[8,9]</sup>。由于稀土材料具有作为激光工作物质的某些特点: 发射峰与吸收峰偏离大, 发光寿命长(毫秒量级), 发光效率较高(能有效利用三重态激子<sup>[10]</sup>)等, 有可能成为电泵浦激光的发光材料。三价铈离子是无机激光晶体和玻璃中有效且常用的发光中心。Er<sup>3+</sup> 的 f-f 辐射跃迁在可见及红外区域内有多个发射峰, 具有多个激光通道。Er<sup>3+</sup> 离子最主要的发光波段是近红外区 1.54μm, 这一波段的光波同时又是石英光纤最有效的透射窗口, 因此获得该波段电致发光对光纤通讯有重要实用意义。目前获得该波段发射的一般方法是采用光激发含铈离子的无机样品。

本文主要研究了稀土铈配合物在红外区间的

EL 特性, 观察到铈离子位于 1.54μm 处强度较高的发射。由此为探索有机红外电泵浦激光的可行性提供了工作基础。

## 2 实 验

实验中使用的材料分子式如图 1 所示, 包括: 空穴传输材料 N, N'-二苯基-N, N'-二(2-甲基苯基)-1, 1'-二苯基-4, 4'-二胺(TPD), 聚乙烯基咔唑(PVK, 由本实验室自行合成的, 分子量 10 000 左右), 铈配合物(Er(DBM)<sub>3</sub>bath, Er(AcA)<sub>3</sub>phen, Er(AcA)<sub>3</sub>bath)作为发光及电子传输材料, 其中 DBM 为二苯甲酰基甲烷, bath 为 4, 7-二苯基-1, 10-邻菲罗啉, AcA 为乙酰丙酮, phen 为 1, 10-邻菲罗啉。

器件制备过程中, 除 PVK 薄膜采用旋转涂覆法(40 毫克 PVK 溶于 50 毫升三氯甲烷中, 旋涂速度每分钟 2 000 转, 厚度约 100nm)外, 其余各层均在  $2 \times 10^{-4}$  Pa 高真空下热蒸镀而成。在镀有锡锡氧化物阳极(ITO, 面电阻 100Ω/□)的玻璃基板上依次蒸镀或旋涂各功能层, 再在顶端蒸镀一层 150nm 厚镁银合金阴极(镁银比例约 10:1)。器件发光面积为  $3 \times 4 \text{mm}^2$ 。所有真空中的镀膜操作一次性完成, 制得的器件在高纯氮气氛围下封装以备测试。器件在可见区(400~750nm)发射光谱由日立-4000 光谱仪测得, 红外区的发射光谱使用装有液氮冷却低温锗探测器和 488nm 氙离子激光器的 Biorad PL-9000FT 型近红外光谱

收稿日期: 2000-05-15

基金项目: 国家“863”基金资助项目:(863-715-002-031)

作者简介: 洪自若(1974-), 男(回族), 吉林通榆人, 现读博士学位, 从事稀土有机电致发光研究。

\* : 通讯联系人: E-mail: pjbwl@public.cc.jl.cn

仪(测量范围 667~ 2 500nm)测得,其中激光器稳

定能量输出为 50mW/mm<sup>2</sup>。

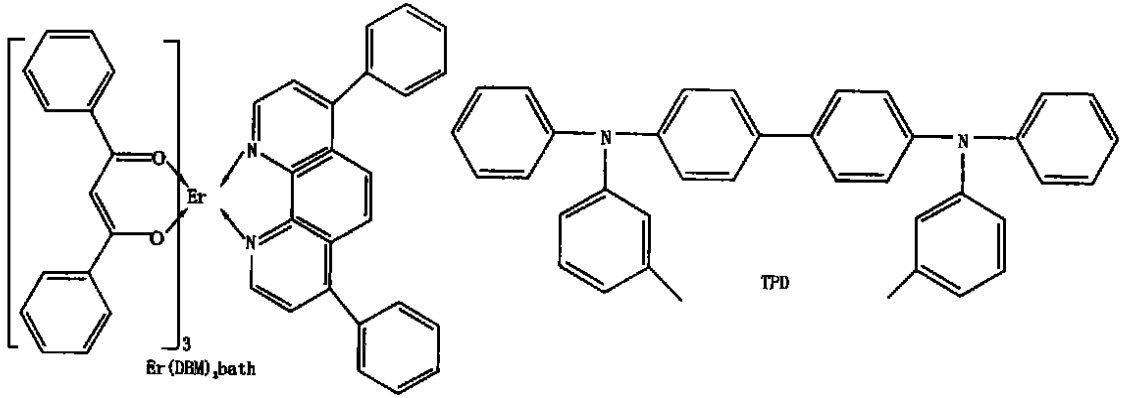


图 1 所用主要材料分子式

Fig. 1 Formula of materials used in this study.

### 3 结果与讨论

正向偏压下,双层器件ITO/TPD(50nm)/Er(DBM)<sub>3</sub>bath(80nm)/Mg:Ag的红外光谱表现为1 534nm处发射峰,半高宽(FWHM)约40nm。根据Er<sup>3+</sup>离子的能级图判断,此发射源于<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>跃迁。但该器件在电流密度大于50mA/cm<sup>2</sup>时,红外发射强度明显衰减。仅测得器件在5mA以内的发射强度-电流、相对效率-电流的相互关系,如图2所示。其中的发射强度是以光谱中1 530nm处发射峰积分强度表示,相对效率为器件在原位不动情况下发射强度与相应电流的比值。但不同器件的发射强度和相对效率不具有可比性。从中明显看出,虽然强度随电流的增长呈线性,但与此同时,相对效率呈下降趋势。观察

表明,电流超过5mA时,即使在光谱仪扫描取样的短时间(1min)内,发射强度就在逐渐减低。原因可能在于电流的增长对器件产生不可恢复的破坏作用。

为了改善器件的电流注入性能,并考虑到由ITO阳极注入空穴可能造成对DBM配合物的破坏作用和对发光的猝灭作用<sup>[2]</sup>,我们制成了三层结构器件,在TPD和铟配合物之间夹一层TPD和铟配合物的混杂层,TPD与Er(DBM)<sub>3</sub>bath重量比约为1:1,ITO/TPD(30nm)/Er(DBM)<sub>3</sub>bath:TPD(30nm)/Er(DBM)<sub>3</sub>bath(60nm)/Mg:Ag。从实验结果看,该结构大幅度提高了器件对电流的承受能力。图3给出了器件在20mA电流下典型的铟离子红外发射光谱和488nm激发下固体样品PL光谱。其中977nm和

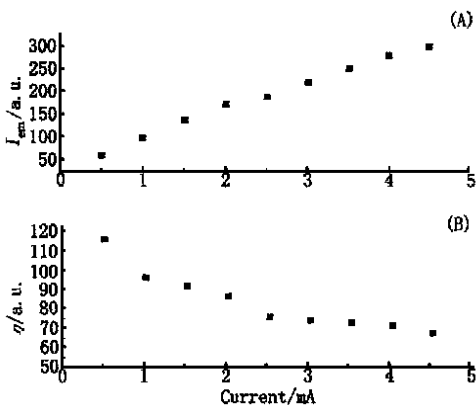


图 2 双层器件ITO/TPD(50nm)/Er(DBM)<sub>3</sub>bath(80nm)/Mg:Ag的发射强度-电流(A)、相对效率-电流(B)曲线

Fig. 2 (A) dependence of emitting intensities on current; (B) dependence of relative efficiency on current in bilayer device ITO/TPD(50nm)/Er(DBM)<sub>3</sub>bath(80nm)/Mg:Ag.

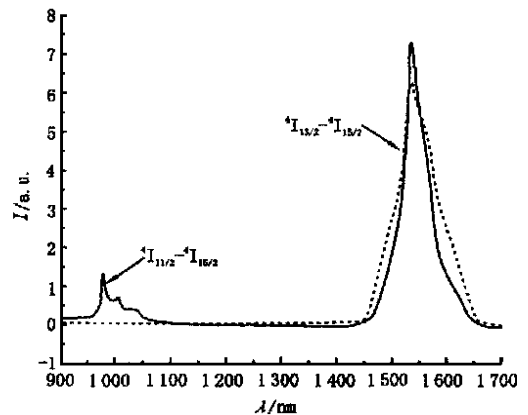
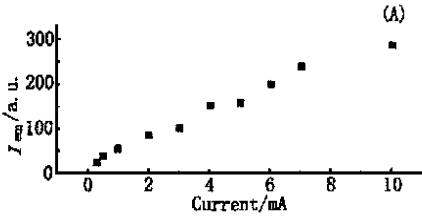


图 3 典型铟配合物的红外 EL(实线,三层器件ITO/TPD(30nm)/Er(DBM)<sub>3</sub>bath:TPD(30nm)/Er(DBM)<sub>3</sub>bath(60nm)/Mg:Ag,电流密度200mA/cm<sup>2</sup>,驱动电压20.5V)和PL(虚线,室温下488nm激光激发)光谱

Fig. 3 Infrared emission (solid line) from trilayer EL device ITO/TPD(30nm)/Er(DBM)<sub>3</sub>bath:TPD(30nm)/Er(DBM)<sub>3</sub>bath(60nm)/Mg:Ag and PL spectrum (dot line) excited by 488nm laser.

1 530nm 两发射峰, 分别对应于铈离子 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁。该发射光谱及器件电学特性与文献[9]中报道相比, 有显著改善。但限于条件, 不能得出器件的红外发射效率。如图4所示, 尽管器件的发射强度随电流的增长呈线性, 相对效率随电流的下降趋势并未得到明显改善。这说明导致器件效率下降的因素不仅是电流的不



可逆损伤, 另有其它机制存在。EL 光谱和 PL 光谱相比较, 发现 EL 光谱中很明显的 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁在 PL 光谱中没有出现, 而 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁的强度基本相近。据此判断, EL 和 PL 的机制有不同之处。但进一步的研究还需要引入不同波长的光源进行选择激发, 来确定具体的发光过程。

EL 器件的红外发射总是伴随着可见区的发

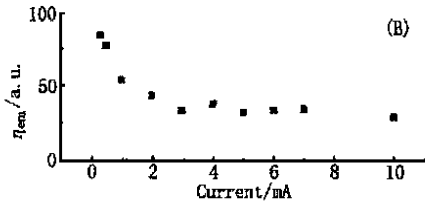


图4 三层器件ITO/TPD(30nm)/Er(DBM)<sub>3</sub>bath:TPD(30nm)/Er(DBM)<sub>3</sub>bath(60nm)/Mg:Ag的发射强度-电流(A)、相对效率-电流(B)曲线

Fig. 4 (A) dependence of emitting intensities on current; (B) dependence of relative efficiency on current in trilayer device ITO/TPD(30nm)/Er(DBM)<sub>3</sub>bath:TPD(30nm)/Er(DBM)<sub>3</sub>bath(60nm)/Mg:Ag.

光(光谱如图5所示)。双层和三层器件的光谱有着显著区别, 且二者都与TPD和Er(DBM)<sub>3</sub>bath的可见区的PL光谱截然不同。造成这种现象的原因是配体TPD之间形成的激基复合物<sup>[11]</sup>。可见区和红外区的发射是相互竞争的过程, 为了提

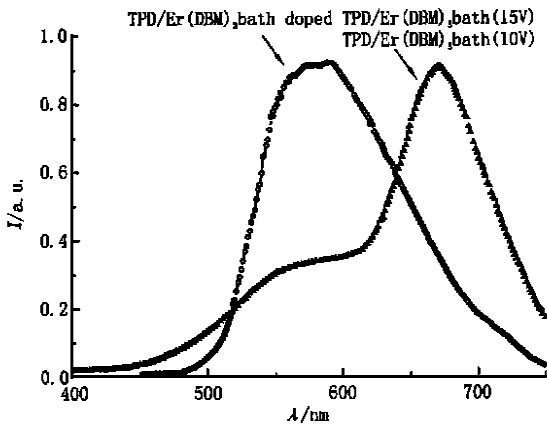


图5 双层和三层器件在可见区的EL发射光谱

Fig. 5 EL emitting spectra of bilayer (open circle) and trilayer (open triangle) devices in visible range.

高红外发射强度和效率, 都应避免可见区的发光。用PVK代替TPD制成的双层器件同样有很弱的可见光发射, 观测到的红外发光很弱, 认为主要是PVK的空穴注入效果太差导致载流子失衡。由此可见材料体系的选择, 对避免激基复合物的形成, 从而增强红外真空蒸发过程中发光很重要。

本研究中尝试采用了几种其它铈配合物, 但不同程度的加热分解现象, 在很高电压下, 只有很小电流通过, 效果都很差, 难以得到明显的红外发射。结构为ITO/PVK/Er(AcA)<sub>3</sub>phen/Mg:Ag的器件仅在较大电压下有微弱的1 530nm处的发射。

## 4 结 论

我们在几种铈配合物中经过选择实验, 确定了Er(DBM)<sub>3</sub>bath有较好的红外电致发光性能。首次利用铈配合物Er(DBM)<sub>3</sub>bath制成了双层及多层EL器件, 观察到1 530nm波长的红外发射, 并对不同结构的器件特性做了相对比较。

## 参 考 文 献:

- [1] Kozlov V G, Bulovic V, Burrows P E, Forrest S R. Laser action in organic semiconductor waveguide and double-heterostructure devices [J]. *Nature*, 1997, **389**: 362-364.
- [2] Liang Chunjun, Zhao Dan, Hong Ziruo, et al. Improved performance of electroluminescent devices based on an europium complex [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**: 67-69.
- [3] Gao Xicun, Cao Hong, Huang Chunhui, et al. Electroluminescence from both a light-emitting layer and hole-transport layer: spectral evidence for charge carrier tunneling injection [J]. *Chemical Physics Letters*, 1998, **297**: 530-536.
- [4] Hong Ziruo, Li Wenlian, Zhao Dongxu, et al. Spectrally narrow blue light emitting organic electroluminescent devices utilizing thulium complexes [J]. *Syn. Met.*, 1999, **104**: 165-167.

- [ 5 ] Iwamuro M, Hasegawa Y, Wada Y, *et al.* First observation of photosensitized luminescence of  $\text{Nd}^{3+}$  in organic solution [J]. *Chem. Lett.*, 1997, ( 10 ): 1067-1068.
- [ 6 ] Sloof L H, Polman Oude Wolbers A, van Veggel M P, *et al.* Optical properties of erbium-doped organic polydentate cage complexes [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**: 497-503.
- [ 7 ] Klink S I, Hebbink G A, Grave L, van Veggel F C J M, *et al.* Sensitized near-infrared luminescence from polydentate triphenylene-functionalized  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ , and  $\text{Er}^{3+}$  complexes [J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, **86**: 1181-1185.
- [ 8 ] Kawamura Y, Wada Y, Hasegawa Y, *et al.* First observation of infrared electroluminescence from Nd complex [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**: 3245-3247.
- [ 9 ] Curry R J, Gillin W P. 1.54 $\mu\text{m}$  electroluminescence from erbium ( III ) tris(8-hydroxyquinoline) ( ErQ)<sub>3</sub>-based organic light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**: 1380-1382.
- [ 10 ] Liang Chunjun. Electroluminescence of rare earth complexes and theoretical model of organic electroluminescent devices [D]. Changchun: paper for doctoral degree submitted to Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, 2000.
- [ 11 ] Liang Chunjun, Zhao Dan, Hong Ziruo, *et al.* Exciplex emissions in bilayer and doped thin films containing non-fluorescence gadolinium complex [J]. *Thin Solid film.*, 2000, **371**: 207-211.

## Infrared Light-Emitting Devices Based on Organic Erbium Complexes

HONG Ziru<sup>1</sup>, LIANG Chunjun<sup>1</sup>, ZHAO Dan<sup>1</sup>, LI Rurang<sup>2</sup>, LI Weilian<sup>1,2</sup>

(1. Laboratory of Excited States Processes, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China;

2. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China)

**Abstract:** Unique luminescent properties of rare earth ions in inorganic and organic matrices have been the subject of many studies for many years, including both photoluminescence and electroluminescence. The  $\text{Er}^{3+}$  ion has a sharp luminescence centered at 1530nm due to an intra-4f shell transition between the first excited state ( $^4\text{I}_{13/2}$ ) and the ground state ( $^4\text{I}_{15/2}$ ). Considering the potential use of trivalent erbium complexes as IR emitting materials for optical quartz fiber communication and laser application, we concentrated in organic electroluminescence (EL) from  $\text{Er}^{3+}$  in IR range. Except for notable advantages of current excitation over photo excitation, probability of realizing electric pump laser from  $\text{Er}^{3+}$ , which is a usual emitting center in inorganic laser crystals and glasses, is another attractive purpose of this study.

$\text{Er}(\text{DBM})_3$  bath and several kinds of other Er-complexes were synthesized according to traditional method in our lab. Bilayer and trilayer EL devices based on  $\text{Er}(\text{DBM})_3$  bath were fabricated. Two intense bands at 1530nm and 977nm originated from trivalent  $\text{Er}^{3+}$  ion were observed under a low DC voltage for the first time.

Individual organic films and alloy cathode of EL devices were deposited onto indium-tin oxide glass substrate successively by thermal evaporation in a vacuum chamber at  $5 \times 10^{-4}$  Pa. The made-up devices were encapsulated in dried nitrogen. IR(700~2000nm) and visible(400~750nm) spectra were measured by a Biorad PL-9000FT spectrometer and a Hitachi-4000 fluorescence spectrophotometer at room temperature, respectively. From ITO/TPD(30nm)/Er(DBM)<sub>3</sub> bath doped TPD(30nm)(about 1:1)/Er(DBM)<sub>3</sub> bath(60nm)/Mg:Ag(150nm)(device I), intense emitting band locating at 1530 nm corresponding to  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  transitions of  $\text{Er}^{3+}$  was observed. Almost pure emissions from  $\text{Er}^{3+}$  were obtained including a weaker peak at 977nm, which was originated from  $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  transition. IR emissions were accompanied by visible emitting for both bilayer and trilayer devices. Emitting spectra of the two types of devices were quite different. This indicates that radiative decay of the lowest excited state of ligand occurred through not only ff transition of  $\text{Er}^{3+}$  ion but also other ways.

**Key words:** infrared emission; organic electroluminescence; Er-complex