

# 稀土有机聚合物 EL 进展及其若干问题

李文连

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

**摘要:** 描述近年来稀土有机聚合物 EL 研究进展状况, 如稀土  $Dy^{3+}$  和双核稀土配合物的白光发射 EL 器件的探索, 高效窄带发射长寿命  $Eu^{3+}$  的红色 EL 特性研究以及新型  $Tm^{3+}$  蓝色 EL 器件的研究, 新型  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  等红外发射 EL 器件的研究等等。结合国内外的研究, 提出了有关稀土有机聚合物 EL 存在的若干问题, 如大电流下工作易于老化的问题, 发光亮度仍然不太高和驱动寿命短的问题等。

**关键词:** 稀土; 聚合物; 有机电致发光

中图分类号: TN873.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-7032(2000)03-0238-05

## 1 引 言

由于稀土有机电致发光(OEL)的窄带发射和可能高的量子效率<sup>[1]</sup>, 近年来越来越引起人们的关注<sup>[2,3]</sup>, 特别是以实现红外激光为目标的稀土红外 PL 和 EL<sup>[4-6]</sup>有可能使稀土 OEL 研究领域更加扩展。本文主要介绍近几年来我们研究组开展全色稀土可见及红外 OEL 研究的进展, 同时提出了稀土有机聚合物 EL 研究中尚需解决的若干问题及解决办法。

## 2 本研究组近年来的主要研究结果

### 2.1 稀土白光 OEL 器件

白光 OEL 始终是 OEL 研究的热门课题, 我

们通过设计新型稀土材料结构, 并选择合适的稀土离子, 实现了简单器件结构的白光 OEL。

#### 2.1.1 用 $Dy^{3+}$ 配合物的白光 EL

采用  $Dy^{3+}$  的黄和蓝光发射研究制出了白光 OEL 器件, 它的色度值和两个发射峰示于图 1<sup>[7]</sup>, 值得注意的是  $Dy(III)$  配合物 OEL 器件结构简单(见图 1a 中的插图), 发光层仅仅是  $Dy$  配合物  $Dy(ACA)_3phen$ (ACA: 乙酰丙酮, phen: 邻二氮菲), 它的下层是空穴传输层(HTL) PVK(聚 N-乙烯基咔唑)。

#### 2.1.2 双核稀土配合物的白光 OEL 器件

双核稀土配合物,  $(Tb, Eu)(ACA)_3phen$ , 做为 OEL 器件的 EM-ETL, 器件结构为 ITO/TPD: PVK/ $(Tb, Eu)(ACA)_3phen$ /Al, 白光是由

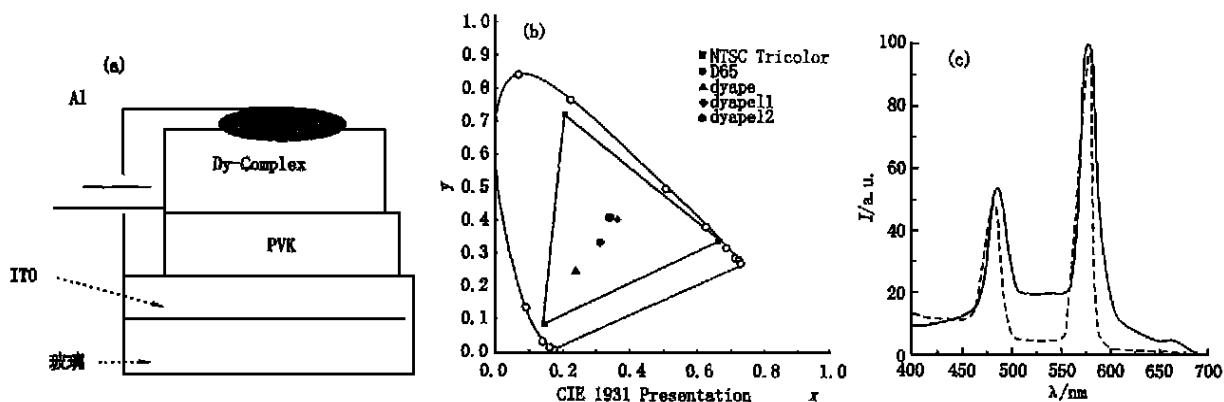


图 1 (a)  $Dy^{3+}$  配合物 OEL 器件结构 (b) 色度, 计算值: 三角 标准白色: 圆圈  
(c) OEL 发射光谱图: PL (虚线) 和 EL 光谱 (实线)

Fig. 1 (a) Structure of OEL device with  $Dy^{3+}$ -complex, (b) Chromaticity coordinates diagram, CIE. Calculated values of the EL emission spectrum (rhombus) and the standard white (circular dot), (c) The PL spectrum (dash line) and the EL spectrum (solid line) of the  $Dy$ -complex devices.

Eu 的红光发射、Tb 的绿光发射和 TPD 蓝光发射光谱的叠加而成<sup>[8]</sup>, 其中红色 Eu<sup>3+</sup> 发射来自 Tb<sup>3+</sup> 的能量传递<sup>[9]</sup>。图 2 示出了采用镧系双核配合物的有机电致发光器件的 EL 光谱。这种利用双核稀土配合物发光和能量传递的 OEL 器件的制备要比多层 OEL 器件简单得多<sup>[10]</sup>。

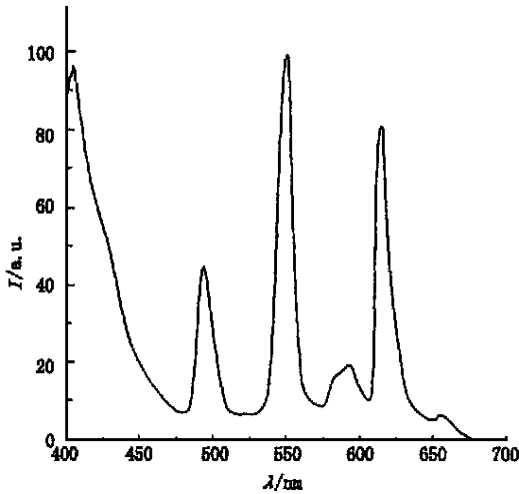


图 2 采用镧系双核配合物的有机电致发光器件的 EL 光谱  
Fig. 2 EL spectrum of the white light emitting organic electroluminescent device using lanthanide binuclear complex.

光) 发射光谱示于图 4<sup>[11]</sup>。比较 E<sub>tr</sub> 聚合物配合物 OEL 器件 EL 和薄膜的 PL 光谱可以看出, EL 发射主要产生于<sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>1</sub> 电子跃迁, 而薄膜的 PL 发射则主要来自稀土配合物的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 电子跃迁, 这种奇异的 EL 发光现象以前很少有人注意, 有关它的机制正在研究过程中。

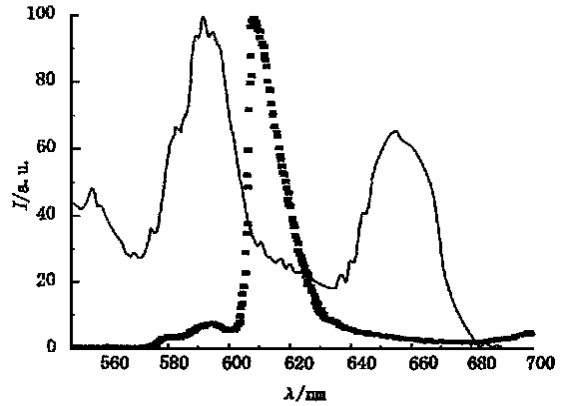


图 4 E<sub>tr</sub> 聚合物配合物 OEL 器件(.....) 和 E<sub>tr</sub> 聚合物配合物薄膜(——) 的 PL 发射光谱  
Fig. 4 Emission spectra of OEL device(.....) and thin film (——) of E<sub>tr</sub> polymer-complex.

### 2.3 Tm<sup>3+</sup> 的蓝色 OEL 器件

我们采用 Tm- 配合物研制出了具有窄带蓝光发射 OEL 器件, 器件 EL 发射光谱和 Tm- 配合物粉末的 PL 发射光谱示于图 5<sup>[12]</sup>, 由图 5 可以看出, 它的 EL 光谱与其配合物粉末的 PL 光谱很接近。

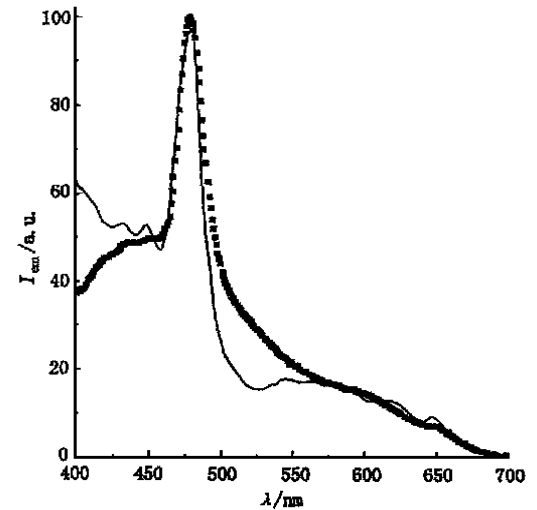


图 5 Tm 配合物 OEL 器件 EL (正方形点线) (驱动电压: 10V) 和 Tm 配合物粉末的 PL (实线) (激发波长: 350nm) 发射光谱  
Fig. 5 The EL spectrum of the devices with Tm-complex at a drive voltage of 10V (.....); B-solid line, the PL spectrum (——) of the Tm-complex powder (excitation wavelength: 350nm).

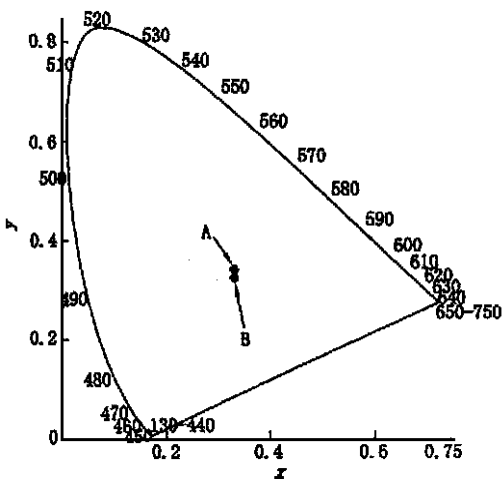


图 3 双核配合物白光发射 EL 的色度  
Fig. 3 Chromaticity coordinates diagram, CIE of white light emitting EL device based on binuclear complex.

### 2.2 E<sub>tr</sub> 聚合物配合物的 OEL

我们首次研制出用 E<sub>tr</sub> 聚合物配合物做发射层的 OEL 器件, 采用 E<sub>tr</sub> 聚合物配合物 OEL 器件的 EL 谱和 E<sub>tr</sub> 聚合物配合物薄膜的 PL (光致发

## 2.4 高效长寿命 Eu<sup>3+</sup> 红光 OEL 器件

研制出了亮度超过  $840 \text{ cd/m}^2$ , 驱动寿命超过 400 小时的 Eu<sup>3+</sup> 红光 OEL 器件<sup>[13]</sup> 这种 OEL 器件结构是: ITO/TPD/TPD: Eu(DBM)<sub>3</sub>bath (1:2 重量比)/Eu(DBM)<sub>3</sub>bath/Mg:Ag, 器件结构和 EL 发射光谱示于图 6。可以看出, 三层器件的光谱为纯的 Eu 线谱。图 7 示出了三层结构器件的发光亮度电压与电流密度电压间的关系, 可以看出最大亮度超过  $800 \text{ cd/m}^2$ 。EL 量子效率在

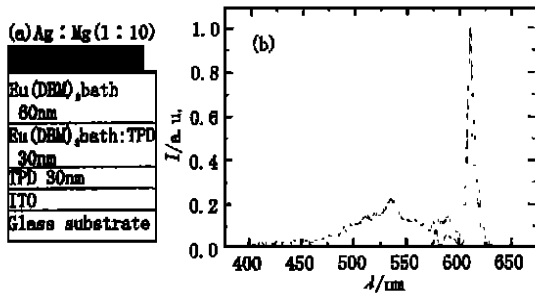


图 6 三层器件 ITO/TPD/TPD: Eu(DBM)<sub>3</sub>bath/Eu(DBM)<sub>3</sub>bath/Mg:Ag 结构 (a) 和 EL 发射光谱 (b), b 图中虚线表示双层器件 ITO/TPD/Eu(DBM)<sub>3</sub>bath 的 EL 发射光谱; 实线为三层器件 ITO/TPD/TPD: Eu(DBM)<sub>3</sub>bath 的 EL 发射光谱

Fig. 6 The structure (a) and emission spectrum (b) (solid line) of the device with tri-layer structure: ITO/TPD/TPD: Eu(DBM)<sub>3</sub>bath/Eu(DBM)<sub>3</sub>bath/Mg:Ag (dash line shows emission spectrum from the double layer device ITO/TPD/Eu(DBM)<sub>3</sub>bath).

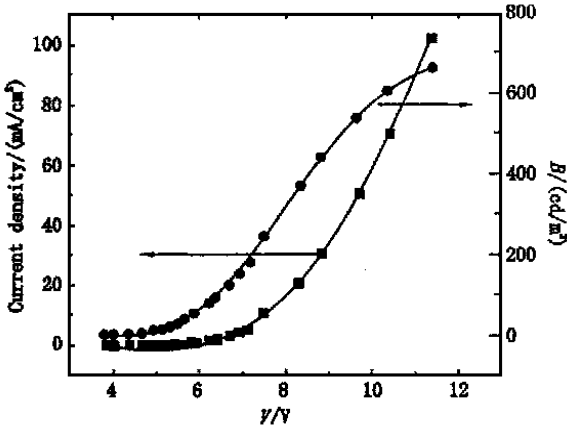


图 7 三层结构器件的  $B-V$  和  $L-V$  特性曲线

Fig. 7  $B-V$  and  $L-V$  curve of the device with three-layer structure.

电流密度为  $0.01 \text{ mA/cm}^2$  可超过 4.6%, 在电流密度小于  $10 \text{ mA/cm}^2$  时, 其效率可一直保持高于 1%, 在大电流密度下 (大于  $100 \text{ mA/cm}^2$  时) 虽然效率降低到只有初始亮度的  $1/16$ , 仍可获得近  $900 \text{ cd/m}^2$  发光亮度。由此可以看出采用含有混

合层的三层结构器件, 不但可以提高量子效率还可以大大提高其驱动寿命, 初步实验可达 400 小时以上。如此高的效率说明配体三重态对 Eu 的 EL 发射有了贡献, 并且混合层的引入可能会减少多余的空穴集聚于 Eu 配合物分子上的几率, 缓解了空穴对 Eu 发光的猝灭和对 Eu<sup>3+</sup> 配合物的破坏作用, 从而提高了器件的寿命。

## 2.5 激基复合物的 OEL 发射

在稀土配合物与小分子空穴传输材料组成的器件的发光中, 常常会出现一个新的宽谱带发光峰, 一般情况下这是我们所不希望的。但是, 有时可以利用这个特性获得新的发光现象, 如, 原来用作发射层的 RE(DBM)<sub>3</sub>bath 可以作为电子传输层 (ETL), 研制出白光器件<sup>[15]</sup>, 以及蓝光器件<sup>[16]</sup>。有关激基复合物形成可以做如下理解: 由于空穴传输材料有给出电子的趋势, 而电子传输材料有接受电子的趋势, 因此激发态形成瞬态的电荷转移复合物在有机电致发光研究中常常出现。实验中发现稀土配合物大多有电子传输性能, 往往伴随着激基复合物的发光现象。激基复合物是在激发态和基态间形成的一种瞬态“给体—受体”电荷转移复合物。“给体”和“受体”之间的距离大小会影响到激基复合物的发光波长<sup>[16]</sup>。

## 2.6 红外发射稀土 OEL

由于稀土的丰富能级特别是某些离子具有天然四能级体系, 所以无机稀土红外 (IR) 发射特性被广泛应用于激光和光通讯系统。为此人们对稀土 IR 的 OEL 也非常感兴趣<sup>[4~6]</sup>。我们研究组近年来也开展了这方面的探索, 研制出了 Yb<sup>3+</sup>-IR 发射的 OEL 器件, 如图 8 所示。由图 8 可以看出, Yb<sup>3+</sup> 的 IR 发射起源于 <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>-<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> 电子跃迁, 而且发射光谱不随驱动电压变化。同时我们还研制出了 Er<sup>3+</sup><sup>[17]</sup> 和 Tm<sup>3+</sup><sup>[18]</sup> 的 OEL 器件, 它们的发射峰分别位于  $1.5 \mu\text{m}$  (Er<sup>3+</sup>) 和  $0.8 \mu\text{m}$ 、 $1.47 \mu\text{m}$  (Tm<sup>3+</sup>)。有关更深入的工作正在进行中。

## 3 稀土有机聚合物 EL 的若干问题

### 3.1 EL 效率问题

如前所述, 由于稀土配合物的 EL 发射可以利用三重态激子的能量传递<sup>[1]</sup>, 因此稀土有机聚合物 OEL 效率理论上应达到 100%, 而且我们的研究已经证明 Eu(DBM)<sub>3</sub>bath 的 OEL 器件 Eu 发射也有配体三重态激子本身的贡献, 因为  $0.01 \text{ mA/cm}^2$  时的效率高达 4.6%。同时, 材料、

器件结构的设计可明显影响其效率<sup>[13]</sup>。另外第二配体的选择也至关重要,如把  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{bath}$  中的第二配体 bath 换成 phen, 或把 DBM 换成 TTA, 其 EL 效率显著降低,前者主要影响载流子传输性能,后者主要影响成膜性能。这对于其它配合物的设计也是适用的。

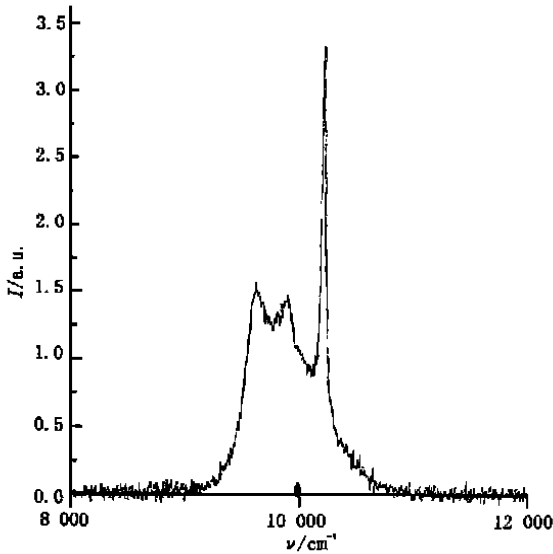


图8  $\text{Yb}^{3+}$  发射的 OEL 器件的 IR 发射

Fig. 8 The emission spectrum of  $\text{Yb}^{3+}$  OEL device.

### 3.2 激基复合物发射问题

稀土配合物 OEL 器件常出现激基复合物发射严重干扰稀土线谱发射,这是我们所不希望的<sup>[19]</sup>。众所周知,TPD 和 NPB 这样空穴传输材料是强电子给体,稀土配合物这样的电子传输材料<sup>[20]</sup>是电子受体,因此,在电激发下,给体激发态和受体产生电子转移,这个瞬间激发态衰减产生发射就是激基复合物也就是瞬态的电荷转移复合物的发射,目前还没有确切理论来描述它,对它的形成规律还不十分清楚。对到底是配体还是中心稀土离子对其影响严重,如何利用激基复合物发射等往往注意得不够。由于没有基态,有否可能表明该体系容易实现粒子数反转而对实现激射有利等等都是值得深入探讨的问题。

### 3.3 新材料探索问题

稀土有机聚合物 EL 尽管有很大进展,但与其它有机聚合物材料相比,无论在发光亮度还是驱动寿命方面都还存在诸多问题,笔者认为,探索新型具有稳定 PL 而且具有好的成膜性能的稀土配合物材料,可能是寻求稀土有机聚合物 EL 材料的关键,如何使配位键在大电流驱动下像 AlQ 配合物那样稳定等等可能是材料研究的方向之一。

### 参 考 文 献:

- [1] Kido J. *Electroluminescence of Rare Earth Complexes in Organic Matrices* [C]. Proc. of 8<sup>th</sup> Inter. workshop on Inorg. Organic EL, Berlin: 1996. Aug. 13-15.
- [2] Miyamoto Y, Uekawa M, Ikeda H, Kaifu K. EL properties of a Eu-complex doped in phosphorescent materials [J]. *J. Lumin.*, 1999, **81**: 159-164.
- [3] Christopher C P, Capecci S, Salata O V, et al. Organic electroluminescence from a divalent europium complex [J]. *Adv. Mater.*, 1999, **11**: 533-535.
- [4] Kawamura Y, Wada Y, Hasegawa Y, et al. Observation of neodymium electroluminescence [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**: 3245-3248.
- [5] Iwamuro M, Adachi T, Wada Y, et al. Remarkable photosensitized luminescence of Nd(III) complexes with halogenated 8-quinolinol derivatives [J]. *Chem. Lett.*, 1999: 539-542.
- [6] Iwamuro M, Hasegawa Y, Wada Y, et al. Luminescence of  $\text{Nd}^{3+}$  complexes with some asymmetric ligands in organic solution [J]. *J. Lumin.*, 1998, **79**: 19-33.
- [7] Hong Z, Li W L, Zhao D X, et al. White emitting EL devices using Dy-complex [C]. in program of 2<sup>nd</sup> Inter. Conf. EL from Mole. Mater and Rel. Pheno. (ICEL2), May 13-15 1999, 66-69.
- [8] Zhao D, Li W L, Zhao D, et al. White light emitting organic electroluminescent devices using lanthanide dinuclear complex [J]. *J. Lumin.*, 1999, **82**: 105-107.
- [9] Zhao D X, Hong Z R, Liang C J, et al. Enhanced electroluminescence of europium(III) complex by terbium(III) substitution in organic light emitting diodes [J]. *Thin Solid Film*, 2000, **363**: 208-210.
- [10] Pyo S W, Lee S P, Lee H S, et al. White-light-emitting organic electroluminescent devices using new chelate metal complexes [J]. *Thin Solid Film*, 2000, **363**: 232-235.
- [11] Zhao D, Li W L, Zhao D, et al. Organic light emitting diode using  $\text{Eu}^{3+}$  polymer complex as an emitter [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**: L46-49.
- [12] Hong Z, Li W L, Zhao D, et al. Narrow-band blue light emitting organic electroluminescent devices utilizing thulium-complexes [J]. *Synth. Met.*, 1999, **104**: 165-168.
- [13] Liang C, Li W L, Zhao D, et al. Improved performance of EL devices based on Eu-complex [J]. *Appl. Phys. Lett.*,

2000, **56**: 67-69.

- [14] Li W L, Sun G, Yu J, Zhao Y, *et al.* RE chelate phosphor for organic EL devices [J]. *J. SID.*, 1998, **6/3**: 133-135.
- [15] Liang C J, Hong Z R, Liu X Y, *et al.* Organic electroluminescence devices using europium complex as an electron-transport layer [J]. *Thin Solid Film*, 2000, **359**: 14-16.
- [16] Liang C J, Zhao D, Hong Z R, *et al.* Exciplex emission in bilayer and doped thin films containing a nonfluorescence gadolinium complex [J]. *Thin Solid Film*, 2000, **371**: 207-211.
- [17] Hong Z R, Liang C J, Zhao D, Li R G, Li W L. Infrared light-emitting devices based on organic erbium complex [J]. *Chin. J. Lumines.*, 2000, **21**(3): 269-272 (in Chinese).
- [18] Hong Z R, Liang C J, Zhao D, Li R G, Li W L. Infrared organic electroluminescent devices based on Tm complexes [J]. *Chin. J. Lumines.*, 2000, **21**(2): 177-178 (in Chinese).
- [19] Li W L, Yu J, Sun G, Yu Y. Organic electroluminescent devices using terbium chelates as the emitting layer [J]. *Synth. Met.*, 1997, **91**(1-3): 263-265.
- [20] Hong Z R, Li W L, Zhao D X, Liang C J. Electron-transport properties of RE-chelates in OEL devices [J]. *Synth. Met.*, 1997, **91**(1-3): 271-273.

## Development and Some Problems of Rare Earth – Organic Polymer Electroluminescence

LI Wen-lian

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

**Abstract:** The developments in rare earth organic/polymer electroluminescence (EL) were described. Since the studies of RE-OEL were reported in 1990 by Kido *et al.*, the study in this field has made a progress rapidly. In our group, the studies on organic/polymer EL based on RE-complexes, such as white electroluminescence based on Dy-complex and Eu-Tb double nuclear complexes, Eu-red electroluminescence with higher efficiency and long lifetime were carried out, and phenomena of electronic transition from  $^5D_0$ – $^7F_1$  at 596nm of a new EL based on Eu-polymer complex were observed. The efficiency and durability of OEL devices based on Eu-complex improved intensively, and the efficiency is about 4.6% which exceeded the theoretical limit, and the lifetime (the decaying time from 100cd/m<sup>2</sup> to 50cd/m<sup>2</sup>) is the highest so far. Either blue EL or IR EL emissions based on Tm-complexes could be observed when the ligand changed. On the other hand, new IR emission and *I-V* characteristics of OEL devices based on Yb, Er and Nb-complexes were studied too. Finally some problems existed in RE OEL were discussed in which the luminance and durability should be improved, and new RE-complexes with stable structure and good film forming properties must be carried out. The foreground for color displays is prospected.

**Key words:** rare earth; polymer; organic electroluminescence