稀土配合物在有机电致发光器件中的应用

陈凯¹, 周亮^{2*}, 段羽^{1*}, 张洪杰²

1. 长春理工大学理学院, 长春 130022

2. 中国科学院长春应用化学研究所稀土资源利用国家重点实验室, 长春 130022

*通讯作者, E-mail: zhoul@ciac.ac.cn; duanyu@jlu.edu.cn

收稿日期: 2018-05-05; 接受日期: 2018-05-24; 网络版发表日期: 2018-07-02

摘要 作为一类特殊的发光材料, 稀土配合物是全彩平板显示器件中理想的发光材料之一, 具有独特的优势和重要的地位, 因而最早引起了研究人员的广泛关注. 本文综述了近年来新型稀土铈、铽配合物的设计合成与基于稀土铈、铽配合物电致发光器件的设计优化, 总结了优化稀土配合物电致发光性能的几种常用途径, 进而着重介绍了稀土铈、铽、钆配合物作为敏化剂在有机电致发光器件中的新应用. 研究表明, 稀土配合物作为敏化剂的应用能够实现稀土配合物与过渡金属配合物的优势互补, 大幅提高了有机电致发光器件的综合性能, 为新型高性能有机电致发光器件的设计与优化提供了新思路.

关键词 稀土配合物, 电致发光, 敏化剂

1 引言

有机电致发光器件(organic light-emitting devices, OLEDs)的研究始于20世纪60年代, Pope等^[1]发现了有机半导体材料的电致发光现象. 由于器件的发光层厚度在20 μm 左右, 因而驱动电压高达400 V, 而且其发光亮度低, 并未引起研究人员的重视. 1982年, Vincett研究组^[2]制备出0.6 μm 的蒽沉积膜, 将工作电压降到30 V内, 但器件效率很低, 不到1%. 直到1987年, 美国Eastman Kodak公司的Tang和VanSlyke^[3]采用新的器件结构, 选用氧化铟锡(indium-tin oxide, ITO)透明薄膜作为阳极, 镁银合金作为阴极, 采用有机小分子材料8-羟基喹啉铝(Alq_3)作为发光材料, 研制出低电压(10 V)、高亮度(1000 cd/m^2)、高效率(1.5 lm/W)的有机电致发光器件. 1990年英国剑桥大学的Burroughes等^[4]在*Nature*上报道了基于共轭聚合物(聚对苯撑乙烯, PPV)的低驱动电压电致发光器件, 由此开创了聚合物有机电致发光器件的研究. 随后, 美国加州大学巴巴拉分校的Heeger研究组^[5]用甲氧基异辛氧基取代的聚对苯撑乙烯撑(MEH-PPV)在ITO衬底上旋涂成膜, 制成了外量子效率为1%的橘红色电致发光器件, 从此拉开了高分子OLED研究的序幕. 1993年, Kido等^[6]首次报道了通过真空沉积法制备基于稀土有机配合物的窄谱带绿色电致发光器件, 使得有机电致发光材料的色纯度问题得到优化, 开拓了稀土配合物有机电致发光器件的研究.

有机电致发光材料主要分为金属螯合物、有机小分子材料和有机聚合物几大类, 它们各具特色、互为补充. 这些材料的一个共同点是利用共轭结构 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生发射, 光谱谱带宽、发光的单色性不好, 难以满

引用格式: Chen K, Zhou L, Duan Y, Zhang H. The application of rare earth complexes in organic electroluminescent devices. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 866–873, doi: 10.1360/N032018-00107

足高品质显示技术对色纯度的要求. 属于金属螯合物范畴的稀土配合物, 其发光属于受配体微扰的中心离子发光, 因而发射光谱带尖锐、半高宽度窄、色纯度高, 这一独特的优点是其他发光材料所无法比拟的^[7-12]. 在稀土配合物中, 配体被激发后的单重激发态能够经过系间窜越到达三重激发态, 并将能量传递给中心离子, 激发中心离子发光^[13,14]. 由于稀土离子的发光既可以利用配体的激发三重态能量, 又可以利用激发单重态能量, 因而其理论发光效率达到100%^[15]. 并且, 其激发态寿命长、熔点高, 因而在众多电致磷光材料中, 稀土配合物是理论上最合适的发光材料, 具有独特的优势和重要的地位. 目前, 研究最多的稀土配合物电致发光材料是三价铕和铽的配合物^[16,17], 因为它们可在可见区分别具有较纯的红、绿光特征发射.

2 稀土配合物作为发光中心

2.1 铕配合物作为发光中心的器件

较早研究稀土配合物电致发光的是日本Kido研究组^[6,18], 1991年他们合成了三氟乙酰噻吩丙酮(TTA)与三价铕离子的二元配合物Eu(TTA)₃, 将此配合物掺入聚硅烷(PMPS)材料中作发光层, 用旋涂的方法制备了结构为ITO/PMPS:Eu(TTA)₃/PBD/Mg:Ag的器件, 在18 V驱动电压下, 该器件最大亮度只有0.3 cd/m². 1993年, 他们报道了发射窄谱带绿光的稀土OLED器件, 尽管发光亮度很低, 仍然备受关注. 此后, 研究者对多种稀土配合物材料进行了一系列的研究, 合成了多种铕和铽的配合物并用作发光材料, 得到了发射窄谱带红光与绿光的电致发光器件.

稀土配合物普遍具有较低或者较高的最高占据分子轨道(HOMO)与最低未占分子轨道(LUMO)能级, 很难选择与其匹配的主体材料, 常用的主体材料有Alq₃、4,4'-N,N'-二咔唑基-联苯(CBP)和聚乙烯咔唑(PVK)等. Forrest等^[19,20]将Eu(TTA)₃phen掺杂在CBP中作为发光层, 在电流密度为0.4 mA/cm²的情况下获得最大外量子效率为1.4%. 通过分析光谱和电流密度-电压的特性, 发现客体分子直接束缚电子与空穴, 随后形成激子, 导致在低电流密度下出现较高的外量子效率. 但随着电流密度的增加, 由于稀土配合物具有较长的激发态寿命, 导致发光区间的三重态激子浓度过高, 从而引发严重的三重态-三重态湮灭, 不仅加速了器件

的效率衰减, 也不利于器件工作稳定性的提高. 为了获得高性能的电致发光器件, 通常需要将发光材料掺杂到适当的主体材料中, 掺杂也可以避免稀土配合物在高浓度下自猝灭过程的发生, 同时可以利用主体材料成膜性好、热稳定性高以及载流子传输性好等优点.

张洪杰等^[21]采用氟取代烷基和长共轭萘基合成了一种新颖的氟化取代的 β -二酮配体, 并且与Eu³⁺配位得到配合物Eu(HFNH)₃phen. 然后选用Eu(HFNH)₃作为发光材料并掺杂于CBP主体材料中, 制备了结构为ITO/TPD (50 nm)/Eu(HFNH)₃phen:CBP (10%, 40 nm)/BCP (20 nm)/Alq₃ (30 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm)的电致发光器件. 相比基于Eu(TTA)₃phen的器件, 该器件在高电流密度和高亮度情况下得到更高的电致发光效率, 该器件的电致发光光谱显示纯正的Eu³⁺特征发射(611 nm), 其最大亮度、最大电流效率和最大功率效率分别为957 cd/m²、4.14 cd/A及2.28 lm/W.

对于掺杂型器件来说, 两个可能的主导发光机理分别为载流子俘获和能量传递. 周亮等^[22]制备了一系列电致发光器件, 其结构为ITO/TPD/Eu(TTA)₃phen(x):CBP/BCP/Alq₃/LiF/Al, x取值从0%到6%, 其中4%为最佳掺杂浓度, 研究结果证明, 随着电流密度的增加, 器件的主导发光机理逐渐从载流子俘获转变为能量传递, 但详细的转换过程还不够清晰. 随后, 周亮等^[23]将Eu(TTA)₃phen掺杂在CBP中作为发光层, 制备了两组器件, 并与未掺杂CBP发光层的器件对比, 通过光谱分析空穴和电子在发光层的注入与分布, 进一步澄清了器件主导发光机理的转换过程, 并发现随着工作电压的提高, 发光层的载流子分布逐渐改变, 从稀土配合物分子到主体材料的电子传输能力逐渐增强, 电流密度逐渐增加, 进而导致器件的主导发光机理从载流子俘获变为能量传递(图1).

通过研究Eu(TTA)₃phen掺杂CBP体系电致发光器件的发光效率和发光层中载流子分布情况的关系, 周亮等^[24]发现, 适当的空穴累积可以提高空穴和电子在发光材料分子上的局部平衡, 进而提高电致发光效率. 为了进一步平衡空穴和电子, 通过调节Al和LiF层的厚度, 逐渐降低电子的注入, 电致发光效率逐渐增加到最大值然后迅速下降. 当器件中Al和LiF的厚度分别为80和1.2 nm时得到最大电流效率为9.53 cd/A, 最大功率效率为5.35 lm/W和最大外量子效率为5.15%. 实验结果证实, 当载流子俘获为器件的主导发光机理时, 如

图1 阳极空穴与阴极电子注入发光层的流程图^[23] (网络版彩图)

Figure 1 The process of hole and electron injected into EML from anode and cathode, respectively ^[23] (color online).

果电子是发光材料分子上的多数载流子,适当地降低电子的注入速率能够平衡电子和空穴在客体材料分子上的分布,进而提高器件的发光效率。

虽然以上工作实现了器件色纯度和电致发光效率的提高,但由于电流密度的降低,导致器件工作电压的迅速增加并且亮度降低。因此,周亮等^[25]通过进一步优化各功能层的厚度和蒸镀速率有效地降低了电子在空穴阻挡层的累积,从而抑制了空穴阻挡材料的电致发光(空穴阻挡材料参与发光会影响器件的色纯度)。另外,通过适当降低电子传输速率可有效地促进电子和空穴在Eu(TTA)₃phen分子上的平衡,进一步提高器件的电致发光效率。实验结果表明,BCP和Alq₃层的最理想厚度为30~40 nm,最理想蒸镀速率为0.10 nm/s。最终,所制得纯红光器件的最大电流效率达到8.49 cd/A (图2)。

Samuel等^[26]将Eu(DBM)₃phen掺杂在空穴主导型的CBP和电子主导型的PBD混合主体材料中,制备出结构为ITO/PDOT:PSS (40 nm)/PVK (35 nm)/CBP:PBD:Eu(DBM)₃phen (5%, 90 nm)/TPBi (35 nm)/LiF/Al的器件。通过对主体材料的相对比例进行优化,可有效地平衡载流子注入及传输,最终CBP与PBD材料的最佳比例确定为3:7,所得器件表现出最大电流效率为10.0 cd/A,在实际亮度为100 cd/m²时,器件的电流效率为8.2 cd/A。

在共掺杂发光器件中,通常伴随着两个问题:发光材料色纯度降低和主体材料价格昂贵。周亮等^[27]选用

Alq₃作为辅助掺杂材料,将Alq₃和Eu(TTA)₃phen共掺入主体材料CBP中,通过优化Alq₃的浓度,在不影响器件色纯度的情况下,可实现器件效率滚降的大幅降低,并且器件的最大亮度成倍地增加。共掺在发光层中的Alq₃分子不仅促进了电子的注入与传输,还在一定程度上延缓了空穴的传输。Alq₃分子起到阶梯的作用,加速空穴从CBP分子到Eu(TTA)₃phen分子的迁移,从而促进了电子和空穴在Eu(TTA)₃phen分子上的平衡。结合实验数据及理论分析,他们认为器件的效率滚降受到抑制的原因有两个:复合区间的加宽以及Eu(TTA)₃phen分子上空穴和电子分布更加平衡。

2.2 铽配合物作为发光中心的器件

1990年日本的Kido研究组^[28]将铽配合物三乙酰丙酮合铽(Tb(acac)₃)用作发光材料,结合空穴传输材料N,N'-二苯基N,N'-二(3-甲基苯基)-1,1'-二苯基-4,4'-二胺(TPD)制备出一种双层器件,表现纯正的绿光特征发射,亮度为7 cd/m²。

1998年,黄春晖研究组^[29]报道了一种以1-苯基-3-甲基-异丁酰基吡唑啉酮-5(PMIPH)作第一配体、三苯基氧磷(TPPO)作第二配体形成的吡唑啉酮铽配合物Tb(PMIP)₃(TPPO)₂,以该配合物作发光材料制备出结构为ITO/TPD/Tb(PMIP)₃(TPPO)₂/Alq₃/Al的三层发光器件。其最大亮度可达920 cd/m²,功率效率为0.51 lm/W。2000年,Christou研究组的Capecchi等^[30]在上述配合物的基础上改进了发光材料的结构,特别在

图 2 (a) 优化 Alq_3 蒸镀速率的电流密度-电压曲线, 插图为器件的电流效率-电流密度曲线; (b) 不同发光层厚度的电流密度-电压曲线, 插图为器件的电流效率-电流密度曲线^[25] (网络版彩图)

Figure 2 (a) Current density-voltage (J - V) characteristics of these devices with different evaporation rates of Alq_3 layer. Inset shows the EL efficiency-current density (η - J) curves of these devices. (b) Current density-voltage (J - V) characteristics of these devices with different thicknesses of EML. Inset shows the EL efficiency-current density (η - J) curves of these devices ^[25] (color online).

载流子注入问题上做了系统研究. 所设计器件结构为ITO/MTDATA/TPD/(tb-PMP)₃Tb(TPPO)₂/TAZ/Al, 选用MTDATA作为空穴注入材料, 而TAZ作为电子传输材料, 当加入很薄一层MTDATA后, 器件的整体性能有明显提高, 最大发光亮度超过了2000 cd/m², 在亮度为25 cd/m²时, 功率效率达到2.6 lm/W, 最大电流效率达到14 cd/A. 2001年, 该研究组的Moon等^[31]报道了基于配合物(tb-PMP)₃Tb(TPPO)₂的单层绿色电致发光器件: ITO/(tb-PMP)₃Tb(TPPO)₂ (90 nm)/Ca/Al, 其最高亮度达到226 cd/m², 在电流密度为10 mA/cm²时, 器件获得最大电流效率为0.67 cd/A.

随后, 黄春晖等^[32]报道合成了一种新型铽配合物Tb(eb-PMP)₃TPPO, 并且以此配合物作发光材料制备了结构为ITO/TPD (20 nm)/Tb(PMIP)₃(TPPO)₂ (50 nm)/Alq₃ (30 nm)/Mg_{0.9}Ag_{0.1} (200 nm)/Ag (80 nm)的器件, 其最大亮度为8800 cd/m², 最大电流效率和功率效率分别达到21 cd/A和9.4 lm/W. 其良好的电致发光性能是由于新的铽配合物有相对均衡的载流子传输, 使得复合区间更易于限制在发光层. 实验结果表明, 在载流子注入平衡, 且载流子复合区间被很好地限制在发光层的情况下, 未掺杂的基于稀土配合物的器件可以实现很高的电致发光效率.

Rino等^[33]将Tb(acac)₃phen配合物用作发光材料, 发现配体acac向中心离子的能量传输更有效, 并且可以将电荷限制在发光层, 从而提高器件的效率并且获得更好的色纯度.

通过合理优化配体的功能基团, 可以改善稀土配

合物的综合性能, 获得高的电致发光效率、优越的载流子传输性、良好的热稳定性和成膜性. Chen等^[34]合成了一种新的中性配体DPPOC, 有相匹配的较低三线态能级(24, 691 cm⁻¹)对三价Tb离子起敏化作用, 与TPPO相比有更高的热稳定性. 通过Tb(PMIP)₃(H₂O)₂与DPPOC以1:1的比例真空共沉积获得配合物Tb(PMIP)₃DPPOC, 制备了结构为ITO/NPB (10 nm)/Tb(PMIP)₃ (20 nm)/Tb(PMIP)₃DPPOC (30 nm)/BCP (10 nm)/Alq₃ (20 nm)/Mg_{0.9}Ag_{0.1} (200 nm)/Ag (80 nm)的器件. 所得器件显示大幅提高的电致发光性能, 在6 V的工作电压下, 最高功率效率和电流效率分别达到16.1 lm/W和36.0 cd/A. 在实际亮度为119 cd/m²的情况下, 器件的功率效率和电流效率分别为4.5 lm/W和15.7 cd/A.

Pereira等^[35]研究了新型铽β-二酮配合物Tb(acac)₃TDZP的能量传输机理, 发现在以Tb(acac)₃TDZP为发光材料的双层器件中, 有机配体到稀土离子的低效能量传输导致Tb离子的窄带发光被抑制, 电致发光没有呈现典型的Tb配合物窄带谱线. 相反, 由于NPB材料和配体的电致磷光而呈现出宽光谱发射特征. 用1-(3-甲基苯基)-1,2,3,4-四氢喹啉-6-甲醛-1,1'-二苯胺(MTCD)硬撤代替NPB作空穴传输材料, 引入主体材料CBP, 构建以Tb(acac)₃TDZP掺杂CBP为发光层的三层器件, 能量传输和色纯度均有很大的提高, Tb(acac)₃TDZP的掺杂浓度为7.6%时所得器件效率最高, 最大电流效率为0.86 cd/A, 最大亮度达到1673 cd/m².

Yu等^[36]将Tb(PMIP)₃用作发光材料, DCPPO和

DPPOC分别作第一层发光层与第二层发光层的主体材料, 制备器件结构为ITO/MoO₃ (1 nm)/TCTA:MoO₃ (20%, 20 nm)/TCTA (15 nm)/Tb(PMIP)₃:DCPPO (1:1, 10 nm)/Tb(PMIP)₃:DPPOC (1:1, 10 nm)/3TPYMB (50 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm)的器件. 该结构能有效地将激子限制在发光层中. TCTA和3TPYMB有较高的三重态能级被分别用作空穴传输材料和电子传输材料. 器件的最大外量子效率达到15%, 最大功率效率和电流效率分别达到52 lm/W和57 cd/A, 工作电压为4.6 V时, 实际亮度为100 cd/m², 效率达到20 lm/W和30 cd/A.

总之, 通过合成新型配体并与合适的主体材料共掺杂能够有效地提高稀土配合物的发光效率. 通过不断优化, 基于稀土配合物所制得电致发光器件的亮度得到了很大的提升, 但和其他发光材料相比, 稀土配合物的电致发光性能还存在一定差距. 存在的主要问题有: (1) 稀土配合物自身的载流子传输性能较差; (2) 稀土配合物的磷光寿命较长, 激子猝灭严重; (3) 稀土配合物的热稳定性相对较差; (4) 稀土配合物的成膜质量较低.

3 稀土配合物用作敏化剂

3.1 铈配合物作为敏化剂的器件

2014年, 周亮等^[37]选用具有较低能级的铈配合物作为敏化剂, 将其精密共掺杂到基于铂配合物的电致发光器件的发光层中, 所得共掺杂器件能够有效地平衡电子和空穴的分布并加速从主体材料到客体材料的能量传递, 不仅使得器件的发光效率和亮度得到大幅提升, 还在一定程度上提高了器件的工作稳定性. 这一研究启发他们采用稀土配合物作为敏化材料来提高过渡金属配合物电致发光性能的想法. 稀土配合物具有较宽的能隙与较低的能级分布, 而且稀土中心离子的选择与配体的修饰具有宽泛的调谐空间, 更加符合敏化材料的要求. 另外, 相对于过渡金属配合物, 稀土配合物有较低的价格, 因而稀土配合物与过渡金属的结合利用能够形成优势互补, 有利于降低成本.

2015年, 周亮等^[38]采用稀土配合物Eu(TTA)₃phen作为敏化材料, 依据其较低的能级和较长的激发态寿命, 打破常规地设计了以稀土配合物作为敏化材料的新型高性能稀土/过渡金属配合物共掺杂OLEDs. 筛选

能级能量匹配的红色过渡金属配合物PQ₂Ir(dpm)作为发光材料, 设计双发光层器件结构限定发光中心并拓宽发光区间, 并采用三元微量掺杂技术将稀土配合物Eu(TTA)₃phen引入以26DCzPPy为主体材料的电子主导发光层中, 通过精密控制稀土配合物的掺杂浓度使其起到电子束缚中心与能量传递阶梯的作用, 结合器件结构优化提高器件的综合性能. 如图3所示, 他们进一步优化了红色过渡金属配合物PQ₂Ir (dpm)的掺杂浓度, 所制得器件的最大电流效率、功率效率和亮度分别提高到58.98 cd/A (外量子效率21%)、61.73 lm/W及100870 cd/m².

3.2 铽配合物作为敏化剂的器件

铽配合物有较短的激发态寿命有利于实现有机电致发光器件的高效. 与红色发光材料相比, 蓝光和绿光材料有相对较宽的能隙和更高的三重态能级, 因此更难选择合适的敏化剂来提高色纯度和发光特性.

近期, 周亮等^[39]选用Tb(acac)₃(phen-cl)作为敏化剂, 将其共掺杂于电子主导的发光层中, 制备基于Ir(tfmppy)₂(tpip)的高性能绿色有机电致发光器件. 铽配合物的较低三重态能级有利于束缚电子, 不仅促进了载流子在发光材料分子上的平衡还拓宽了载流子的复合区间. acac配体的低能级导致铽配合物的HOMO能级较低, 并且acac配体的三重态能量较高, 导致共掺

图3 器件A、B、C、D的电流效率-电流密度曲线, 插图为器件A、B、C、D的亮度-电流密度-电压曲线^[38] (网络版彩图)

Figure 3 The EL efficiency-current density (η - J) curves of devices A, B, C and D. Insert: brightness-current density-voltage (B - J - V) characteristics of devices A, B, C and D ^[38] (color online).

图 4 (a) 不同 $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{phen-Cl})$ 掺杂浓度单发光层器件的电流效率-电流密度曲线, 插图为器件亮度-电流密度-电压曲线; (b) 不同 $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{phen-Cl})$ 掺杂浓度双发光层器件的电流效率-电流密度曲线, 插图为器件亮度-电流密度-电压曲线^[39] (网络版彩图)

Figure 4 (a) EL efficiency-current density (η - J) characteristics of single-EML devices with $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{phen-Cl})$ at different co-doping concentrations. Insert: brightness-current density-voltage (B - J - V) characteristics of devices with $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{phen-Cl})$ at different co-doping concentrations. (b) EL efficiency-current density (η - J) characteristics of double-EMLs devices with $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{phen-Cl})$ at different co-doping concentrations. Insert: brightness-current density-voltage (B - J - V) characteristics of devices with $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{phen-Cl})$ at different co-doping concentrations [39] (color online).

杂器件没有出现铽离子特征发光. 与参考器件相比, $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{phen-cl})$ 用作敏化剂可以提高载流子平衡并拓宽复合区间, 导致器件有更高的亮度、更低的效率滚降和更好的色纯度. 其中0.4 wt%共掺杂单发光层器件结构获得最大外量子效率为27.6%, 电流效率和功率效率分别为114.23 cd/A 和101.92 lm/W. 在3.8 V的工作电压条件下, 最大外量子效率为27.5%, 电流效率为113.71 cd/A, 实际亮度可达到1000 cd/m^2 . 而0.2 wt%共掺杂的双发光层器件结构有相对低的效率, 但有更高的亮度达到205629 cd/m^2 (图4).

3.3 钆配合物作为敏化剂的器件

2017年, 周亮等^[40]选用不发光的稀土钆配合物 $\text{Gd}(\text{TTA})_3\text{phen}$ 作为敏化材料, 将其共掺杂于电子主导的发光层中, 设计制备了一系列结构为: ITO/MoO₃ (3 nm)/TAPC (40 nm)/PQ₂Ir(dpm) (4 wt%):TcTa (10 nm)/ $\text{Gd}(\text{TTA})_3\text{phen}$ (x wt%):PQ₂Ir(dpm) (4 wt%):26DCzPPy (10 nm)/Tm3PyP26PyB (65 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm)的共掺杂稀土敏化电致发光器件, 并与以 $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{phen-cl})$ 作为敏化剂的类似结构器件进行对比. 实验结果显示, 相比于没有敏化剂的器件, 共掺杂器件的性能提升非常明显. 另外, 具有较低三重态能级配体的钆配合物比铽配合物更加有利于能量从主体材料到发光材料的传递; 然而在促进发光材料上载流子分布方面, 则具有高三重态能级的铽配合物更有

优势(图5).

4 结论与展望

综上所述, 研究人员通过不断地优化, 使得稀土配合物电致发光器件的效率、色纯度、亮度都有显著提高. 依据其较低的能级和较长的激发态寿命, 多种稀土配合物被选作敏化剂, 共掺杂到发光层中, 所得新型高性能稀土/过渡金属配合物共掺杂OLEDs 具有显著

图 5 $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{phen-Cl})$ 和 $\text{Gd}(\text{TTA})_3\text{phen}$ 分别作为敏化剂与参考器件对比的电流密度-电压曲线^[40] (网络版彩图)

Figure 5 Current density-voltage (J - V) characteristics of the electron-only device without the sensitizer, and the electron-only devices with $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{phen-Cl})$ and $\text{Gd}(\text{TTA})_3\text{phen}$ as the sensitizer, respectively. Inset: Schematic representation of the relative recombination zones in the reference device and co-doped devices [40] (color online).

提高的性能。近期的研究拓宽了稀土配合物在有机电致发光领域的应用范围, 并实现了稀土配合物与过渡

金属配合物的优势互补, 为新型高性能有机电致发光器件的设计与优化提供了新思路。

参考文献

- 1 Pope M, Kallmann HP, Magnante P. *J Chem Phys*, 1963, 38: 2042–2043
- 2 Vincett PS, Barlow WA, Hann RA, Roberts GG. *Thin Solid Films*, 1982, 94: 171–183
- 3 Tang CW, VanSlyke SA. *Appl Phys Lett*, 1987, 51: 913–915
- 4 Burroughes JH, Bradley DDC, Brown AR, Marks RN, Mackay K, Friend RH, Burns PL, Holmes AB. *Nature*, 1990, 347: 539–541
- 5 Braun D, Heeger AJ. *Thin Solid Films*, 1992, 216: 96–98
- 6 Kido J, Nagai K, Okamoto Y. *J Alloys Compd*, 1993, 192: 30–33
- 7 Hong ZR, Liang CJ, Zhao D. *J Lumin*, 2000, 21: 269–272 (in Chinese) [洪自若, 梁春军, 赵丹. 发光学报, 2000, 21: 269–272]
- 8 Hong ZR, Zhao D. *J Lumin*, 2000, 21: 177–178 (in Chinese) [洪自若, 赵丹. 发光学报, 2000, 21: 177–178]
- 9 Shou HS, Yu Q, Ye JP. *J Lumin*, 1987, 8: 84–91 (in Chinese) [寿涵森, 虞群, 叶建平. 发光学报, 1987, 8: 84–91]
- 10 Hong ZR, Li WL, Zhao DX. *J Funct Mater*, 2000, 31: 335–336 (in Chinese) [洪自若, 李文连, 赵东旭. 功能材料, 2000, 31: 335–336]
- 11 Huang L, Huang CH. *Acta Chim Sin*, 2000, 58: 1493–1498 (in Chinese) [黄玲, 黄春辉. 化学学报, 2000, 58: 1493–1498]
- 12 Xu ZD, Wangl M, Feng DZ. *J Appl Chem*, 1999, 16: 18–22 (in Chinese) [徐志栋, 王敏, 冯殿忠. 应用化学, 1999, 16: 18–22]
- 13 Whan RE, Crosby GA. *J Mol Spectr*, 1962, 8: 315–327
- 14 Bhaumik ML, El-Sayed MA. *J Chem Phys*, 1965, 42: 787–788
- 15 Chen D, Su SJ, Cao Y. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 9565–9578
- 16 Ling QT, Fan XZ, Chen J. *Acta Chim Sin*, 2001, 59: 115–118 (in Chinese) [凌启淡, 范希智, 陈君. 化学学报, 2001, 59: 115–118]
- 17 Zhao Y, Yang LM, Zhang L. *Acta Polym Sin*, 2000, 1: 393–396 (in Chinese) [赵莹, 杨丽敏, 张莉. 高分子学报, 2000, 1: 393–396]
- 18 Kido J, Nagai K, Okamoto Y, Skotheim T. *Chem Lett*, 1991, 20: 1267–1270
- 19 Baldo MA, Thompson ME, Forrest SR. *Pure Appl Chem*, 2010, 71: 2095–2106
- 20 Adachi C, Baldo MA, Forrest SR. *J Appl Phys*, 2000, 87: 8049–8055
- 21 Yu J, Zhou L, Zhang H, Zheng Y, Li H, Deng R, Peng Z, Li Z. *Inorg Chem*, 2005, 44: 1611–1618
- 22 Zhou L, Zhang H, Meng Q, Liu F, Yu J, Deng R, Peng Z, Li Z, Guo Z. *J Lumin*, 2007, 126: 644–652
- 23 Zhou L, Zhang H, Deng R, Li Z, Yu J, Guo Z. *J Appl Phys*, 2007, 102: 064504
- 24 Zhou L, Zhang H, Shi W, Deng R, Li Z, Yu J, Guo Z. *J Appl Phys*, 2008, 104: 114507
- 25 Zhou L, Deng R, Feng J, Li X, Li X, Zhang H. *Appl Surf Sci*, 2011, 257: 3033–3038
- 26 Zhang S, Turnbull GA, Samuel IDW. *Org Electron*, 2012, 13: 3091–3096
- 27 Zhou L, Deng RP, Zhang HJ. *Chin J Inorg Chem*, 2014, 30: 113–120
- 28 Kido J, Nagai K, Ohashi Y. *Chem Lett*, 1990, 19: 657–660
- 29 Gao XC, Cao H, Huang C, Li B, Umitani S. *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 2217–2219
- 30 Capecci S, Renault O, Moon DG, Halim M, Etchells M, Dobson PJ, Salata OV, Christou V. *Adv Mater*, 2000, 12: 1591–1594
- 31 Moon DG, Salata OV, Etchells M, Dobson PJ, Christou V. *Synth Met*, 2001, 123: 355–357
- 32 Xin H, Li FY, Shi M, Bian ZQ, Huang CH. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 7166–7167
- 33 Rino L, Simões W, Santos G, Fonseca FJ, Andrade AM, Deichmann VAF, Akcelrud L, Pereira L. *J Non-Crystal Solids*, 2008, 354: 5326–5327
- 34 Chen Z, Ding F, Hao F, Bian Z, Ding B, Zhu Y, Chen F, Huang C. *Org Electron*, 2009, 10: 939–947
- 35 Pereira A, Gallardo H, Conte G, Quirino WG, Legnani C, Cremona M, Bechtold IH. *Org Electron*, 2012, 13: 90–97
- 36 Yu G, Ding F, Wei H, Zhao Z, Liu Z, Bian Z, Xiao L, Huang C. *J Mater Chem C*, 2015, 4: 121–125
- 37 Zhou L, Kwong CL, Kwok CC, Cheng G, Zhang H, Che CM. *Chem Asian J*, 2014, 9: 2984–2994
- 38 Zhou L, Li L, Jiang Y, Cui R, Li Y, Zhao X, Zhang H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 16046–16053
- 39 Cui R, Liu W, Zhou L, Li Y, Jiang Y, Zhao X, Cui Y, Zhu Q, Zheng Y, Deng R, Zhang H. *Dyes Pigments*, 2017, 136: 361–367
- 40 Cui R, Liu W, Zhou L, Zhao X, Jiang Y, Zheng Y, Zhang H. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 2066–2073

The application of rare earth complexes in organic electroluminescent devices

Kai Chen¹, Liang Zhou^{2*}, Yu Duan^{1*}, Hongjie Zhang²

¹ College of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China

² State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

*Corresponding authors (email: zhoul@ciac.ac.cn; duanyu@jlu.edu.cn)

Abstract: As a special kind of luminescent material, rare earth complexes have attracted great interest throughout the world owing to their peculiarities of their luminescent properties and potential application in full-color flat panel displays. In this article, we clarified the design and synthesis of novel rare earth europium and terbium complexes in recent years, and the optimization of electroluminescent devices based on rare earth europium and terbium complexes. Several helpful methods in enhancing electroluminescence properties of rare earth complexes were summarized. The new applications of europium, terbium and gadolinium complexes as sensitizer in organic electroluminescent devices were also emphatically introduced. The results showed that the application of rare earth complexes as sensitizer can realize the complementary advantages of rare earth complexes and transition metal complexes, thus improving the performances of organic electroluminescent devices. These provide a new way for design and optimization of new high-performance organic electroluminescent devices.

Keywords: rare earth complex, electroluminescence, sensitizer

doi: [10.1360/N032018-00107](https://doi.org/10.1360/N032018-00107)