

[综合评述]

稀土有机配合物电致发光研究进展

李哲峰^{1,2}, 张洪杰¹

(1. 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100064)

摘要 稀土配合物发射带窄, 发射光谱具有类原子光谱性质, 色纯度高(半宽峰 < 10 nm), 非常适合于全彩色显示. 另外, 稀土配合物发光效率高, 理论上内量子效率可达 100%. 因此, 稀土配合物是全色平板显示器件中理想的发光材料之一, 研究稀土配合物电致发光性质具有重要的实际意义和理论意义. 以稀土镧系离子配合物作为发光中心的电致发光器件的研究主要集中于发光效率比较高的 Eu^{3+} , Tb^{3+} 以及近红外的 Nd^{3+} , Yb^{3+} 和 Er^{3+} 离子. 分类综述了近年稀土配合物电致发光研究的成果及其进展. 总结了不同类型的铈配合物、铽配合物的电致发光特性, 证明配体对于稀土离子的敏化作用非常重要; 总结了近红外的镱、钕、铒配合物在光放大、激光技术、生物医学等方面的潜在应用价值.

关键词 稀土配合物; 电致发光; 器件

中图分类号 O614.33

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)12-2597-12

稀土金属离子的发光都表现为极尖锐的窄带发射, 这是由它们的 4f 电子的性能决定的. 由于 4f 轨道处于原子结构的内层, 外部 6s, 5s 和 5p 电子对 4f 电子形成了有效屏蔽, 从而使 f^n 组态产生的各种电子能态受外界的影响而劈裂的程度很小, 只有 100 cm^{-1} . 因此三价稀土离子的发射和吸收带 ($f-f$ 跃迁) 在光谱上都表现为独特的类原子光谱的锐带发射, 同时激发态具有相对长的寿命, 所以发出的光颜色纯, 发光效率高^[1,2].

稀土配合物的中心离子的激发机制也和其它的有机荧光配合物有着很大程度的差别. 在有机荧光配合物中, 三重态激发能量的衰减将会以热释放形式进行, 从而不会有光子发射的过程. 这样, 以有机荧光材料组装的器件的量子效率上限不会超过 25%, 因为其隙间穿越转化为三重态能量的几率非常小. 相比之下, 对具有共轭配体(例如 β -二酮)的稀土配合物而言, 通过从配体的三重态到中心稀土离子的分子内能量传递, 稀土离子被激发^[3,4]. 为了提高能量传递到稀土离子的几率, 配体的三重态能级必须和金属离子的共振发射能级相匹配或略高于发射能级. 配体的三重态激发能级可以直接由载流子的复合产生, 也能被用来激发发射中心. 所以, 如果充分利用单重态和三重态能量, 用稀土离子配合物作为发光体的器件的内量子效率可以达到 100%. 因此, 在过去的十多年中, 很多关于 OLEDs 的工作都用稀土离子配合物作为发光体. 本文主要依据稀土离子的光致发光特点将稀土元素分成几部分进行讨论.

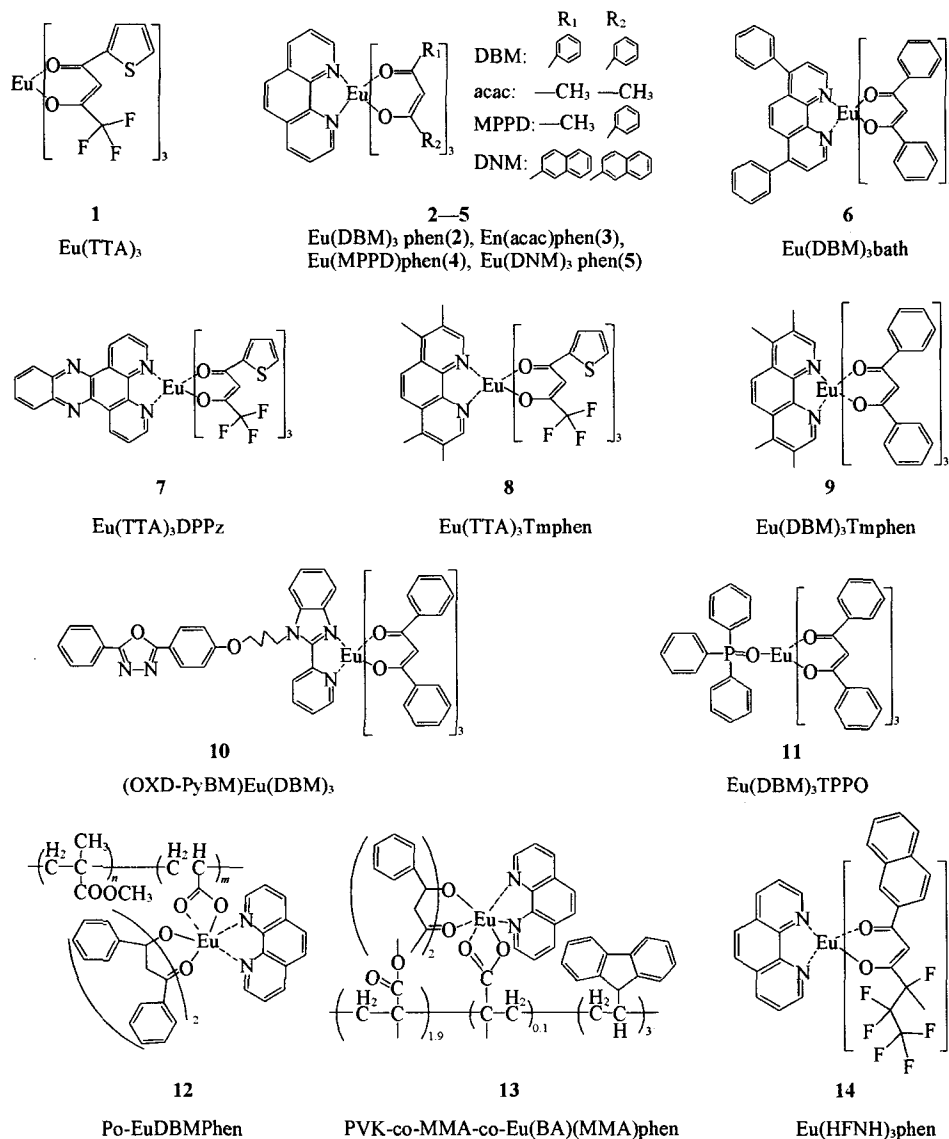
1 Eu 配合物作为发光中心的器件

对红光稀土 Eu^{3+} 配合物电致发光性质的研究是由 Kido 等^[5,6] 在 1991 开始的. 他们首先合成了三氟乙酰噻吩丙酮(TTA)与三价铈离子的二元配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ (1), 其结构式见 Scheme 1. 虽然此配合物具有很好的光致发光效率, 但将其用作有机电致发光的红色发光材料时, 由于其不能蒸镀成膜, 所以将其掺杂在一种空穴传输材料聚硅烷中, 用旋涂的方法涂在 ITO 电极上, 同时选用 PBD(文中涉及的电致发光材料的结构式列于 Scheme 2 中)作为电子传输层. 制得的器件在 18 V 下, 最大亮度只有

收稿日期: 2008-09-28.

基金项目: 国家“九七三”计划(批准号: 2006CB601103)和国家自然科学基金(批准号: 20490210, 206301040, 20602035, 20771099)资助.

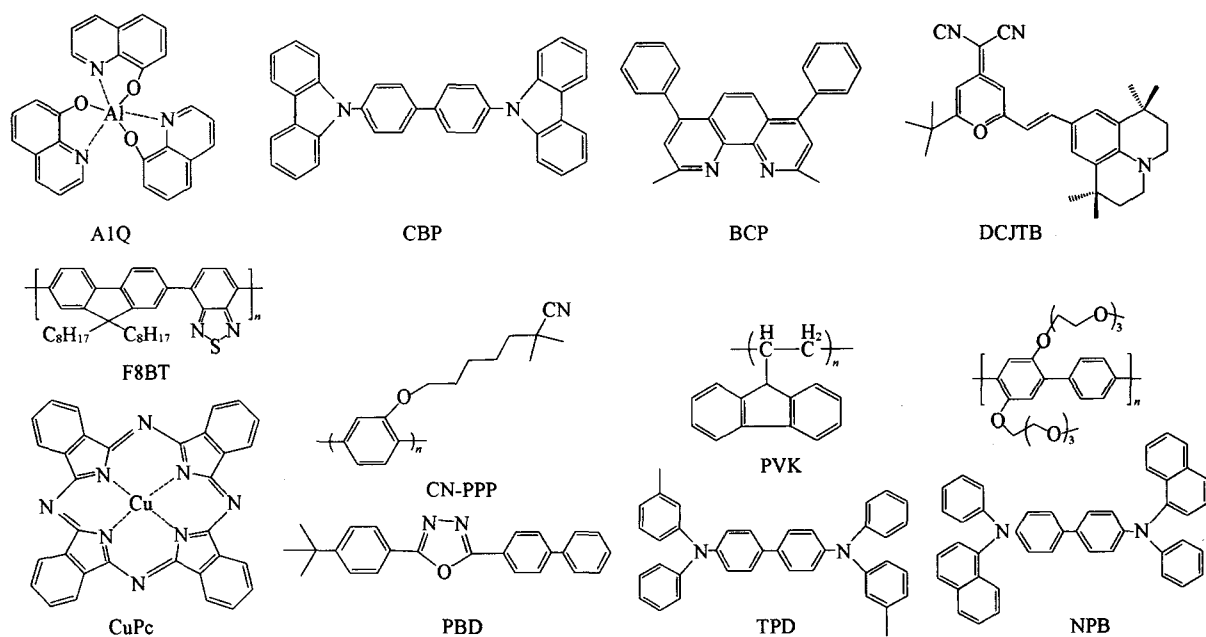
联系人简介: 张洪杰, 男, 研究员, 教授, 博士生导师. 主要从事稀土发光材料研究. E-mail: hongjie@ciac.jl.cn



Scheme 1 Chemical structures of some electroluminescent materials

0.3 cd/m². 后来, 他们又采用二苯甲酰甲烷 (DBM) 作为第一配体, 将邻菲罗啉 (phen) 作为第二配体合成了配合物 Eu(DBM)₃phen(2), 将第二配体 phen 引入到 Eu(DBM)₃配合物中, 既满足了稀土离子高配位数的要求, 又增加了配合物的发光性能和稳定性, 同时又使配合物可以蒸发成膜. 他们将 Eu(DBM)₃phen 与电子传输材料 PBD 共蒸镀成膜作为发光中心^[7], 制备的多层器件: ITO/TPD(40 nm)/Eu:PBD(30 nm, 摩尔比 1:3)/AlQ(30 nm)/Mg:Ag, 在 16 V 下, 最大亮度达到 460 cd/m², 发射光谱表现为纯正的红色 Eu³⁺ 特征发光, 光谱最大发射峰位于 614 nm. 相对于之前报道的 0.3 cd/m² 亮度有很大程度的提高. 上述研究表明, 掺杂对稀土铕配合物是一种有效提高其发光效率的手段, 这是因为掺杂可以避免在高浓度下铕配合物自猝灭过程发生, 也可以利用主体材料的成膜性好、热稳定性好或载流子传输性好等优点, 弥补配合物自身的不足, 还可以通过主体对客体的有效能量传递来提高发光效率.

以常见的 Eu 的 β-二酮 (如 TTA 和 DBM) 配合物作为发光中心的 EL 器件, 要获得理想的 OLED 性能, 通常采用掺杂类型的器件结构. 除了上述用 TPD 和 PBD 等载流子作为主体外, 很多报道中都用 PVK 作为主体材料, 因为 PVK 作为一种高分子材料具有很好的成膜性, 用简单的旋涂方法即可制备器件. Zhang 等^[8] 较早报道了双(苯基亚砷)乙烷的配合物 Eu(bphse)₃(ClO₄)₃ 掺杂到 PVK 主体作为发光体的器件: ITO/PPV/Eu:PVK/AlQ/Al, 虽然观察到了 Eu 配合物的 EL 发光, 但也存在 AlQ 的 EL 发光.



Scheme 2 Chemical structures of some electroluminescent materials

后来, Ohmori 等^[9]也报道了基于 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$ 的单层 OLED, 他们将 Eu 配合物掺杂到 PVK 中, 器件结构为 ITO/ $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}:\text{PVK}/\text{Mg}:\text{In}$, 空穴从 ITO 注入到 PVK 的最低未占有分子轨道能级, 与电子复合, 之后激子在 PVK 中形成, 最后激发 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$ 配合物. Male 等^[10]则利用 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$ 掺杂在 PVK:PBD 的共混聚合物体系中, 得到器件结构为 ITO/ $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}:\text{PBD}:\text{PVK}(70\text{ nm})/\text{BCP}(50\text{ nm})/\text{Ca}/\text{Al}$, 最大亮度为 $417\text{ cd}/\text{m}^2$. 而 Peng 等^[11]将 8% (质量分数) 的 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ 掺杂到 PVK:TPD:PBD(100:15:10 nm) 体系中制备的器件 ITO/PVK: $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}:\text{TPD}:\text{PBD}/\text{TAZ}/\text{AIQ}/\text{Mg}:\text{Ag}$, 在 18V, $230\text{ mA}/\text{cm}^2$ 下, 亮度达到了 $500\text{ cd}/\text{m}^2$. 他们将器件性能提高的原因归结为: (1) TPD 和 PBD 的加入进一步提高了载流子传输能力; (2) TPD 和 PBD 的加入可以通过 Förster 能量传递过程加强主体 (PVK:TPD:PBD) 到客体 [$\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$] 的能量传递. 另外, McGehee 等^[12]将不同的稀土配合物 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ (2), $\text{Eu}(\text{acac})_3\text{phen}$ (3), $\text{Eu}(\text{MPPD})_3\text{phen}$ (4) 和 $\text{Eu}(\text{DNM})_3\text{phen}$ (5) 掺杂到另一种高分子材料聚[2-(6'-氰基-6'-甲基-庚基氧)-1,4-苯撑] (CN-PPP) 中, 发现当配合物 $\text{Eu}(\text{DNM})_3\text{phen}$ (5%) 为发光中心时, 具有最大的光致发光 (PL) 量子效率 (27%) 和电致发光 (EL) 外量子效率 (1.1%), 光谱呈现为尖锐的 Eu^{3+} 离子特征发射谱. 这是因为配合物 $\text{Eu}(\text{DNM})_3\text{phen}$ 的配体具有较大的共轭基团萘环, 使得主体向客体的 Förster 能量传递更有效. 他们还发现, 从 PVK 到客体 Eu 配合物的 Förster 能量传递比 CN-PPP 的更有效. 虽然如此, 组装器件依然选择 CN-PPP 作为主体材料, 他们认为 CN-PPP 中的共轭骨架有利于更好地组装 OLED 和平衡载流子传输.

虽然利用掺杂方法提高了稀土 Eu 配合物的 EL 亮度和色纯度等问题, 但是效率一直没有大的提高. 理论上, 如前所述, 在固态体系中通过优化能量传递, 稀土配合物中的稀土离子能获得很高的激发效率, 但是用稀土配合物作为发光中心的电致发光器件的外量子效率却没有超过 1%. Forrest 等^[13,14]系统地研究了引起 OLED 体系中稀土配合物发光低效的原因, 他们用 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$ 作为客体掺杂到 4,4'-N,N'-二吡啶二苯基 (CBP) 主体材料中, 因为 CBP 具有较宽的能带间隙适于两极载流子迁移. 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-邻菲罗啉可以将空穴限制在发光层中, 用 AIQ 作为电子传输层材料. 在这个器件中, 他们观察到 EL 的最大外量子效率为 1.4% ($0.4\text{ mA}/\text{cm}^2$). 然而, 量子效率在高电流密度 ($1\sim 100\text{ mA}/\text{cm}^2$) 下明显减小. 分析 EL 和 PL 光谱和电流密度的特点, 他们认为客体直接俘获电子和空穴然后形成了载流子, 这样在低电流密度下就会出现高量子效率. 可是在高电流密度下, 由于在 CBP 分子上发生了三重态-三重态猝灭, 能量从 TTA 分子反传递到 CBP 上, 因为 TTA 和 CBP 的三重态的共振能级非常接近. Liang 等^[15]也报道了在一种 OLED 中的效率-电流密度特征, 他们研究了配合物

Eu(DBM)₃bath(**6**)的一个简单的两层器件的亮度-电流关系,指出随电流密度的增加,激发的 Eu³⁺ 离子间发生了偶激子猝灭而引起器件效率的迅速降低. 后来, Sun 等^[16,17]将第二配体 phen 进行化学修饰得到了几种第二配体,采用 CBP 作为主体制备了与上面相似的器件结构. 其中配合物 Eu(TTA)₃DPPz(**7**)的器件 ITO/TPD(50 nm)/Eu(TTA)₃DPPz:CBP(4.5%, 30 nm)/BCP(30 nm)/AlQ(25 nm)/Mg:Ag 表现出最好的性能,亮度最高达到 1670 cd/m²,最高外量子效率 2.1%,功率效率 2.1 lm/W,电流效率 4.4 cd/A.

随后, Fang 等^[18]也采用 phen 的衍生物作为第二配体,以配合物 Eu(TTA)₃Tmphen(**8**)制备了器件 ITO/TPD(40 nm)/Eu(TTA)₃Tmphen:CBP(1%, 30 nm)/BCP(20 nm)/AlQ(30 nm)/LiF(1 nm)/Al,最高亮度 800 cd/m²,最大外量子效率 4.3%,电流效率 4.7 cd/A,功率效率 1.6 lm/W. 最近他们^[19]又以 Eu(DBM)₃Tmphen(**9**)掺杂在 CBP 中,然后加入一种红光染料 DCJTB,利用三种材料共蒸镀方法来制备器件的发光层. 他们制备的器件 ITO/TPD(40 nm)/DCJTB:Eu(DBM)₃Tmphen:CBP(0.2%:5.5%:1%, 30 nm)/BCP(20 nm)/AlQ(30 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)在 20 V 下亮度最大达到 2450 cd/m²,在 0.012 mA/cm²的电流密度下效率达到了 9.0 cd/A(6.0 lm/W). 这是迄今为止以 Eu 配合物作为发光中心且 EL 谱为纯正 Eu 离子红光的性能最好的器件.

另外, Liang 等^[20]巧妙地将具有优异电子传输性能的噁二唑基团引入到苯并咪唑中,以其配合物(OXD-PyBM)Eu(DBM)₃(**10**)为发光中心组了层器件 ITO/TPD(40 nm)/complex **10**(50 nm)/LiF(1 nm)/Al,得到了 Eu³⁺的纯红 EL 发光,最大发光亮度 322 cd/m²(21 V),电流效率 1.9 cd/A,外量子效率 1.7%. 可见功能化的配合物电子传输能力增强了,器件的制备也得以简化. 这为设计新型配合物提供了很有意义的思路. 此外,由于三苯基磷氧具有好的空穴传输性能, Hu 等^[21]采用它作为第二配体合成的配合物 Eu(DBM)₃TPPO **11**具有很好的空穴传输性能. 器件 ITO/TPD(50 nm)/complex(**11**)(30 nm)/BCP(10 nm)/AlQ(40 nm)/Mg:Ag 的起亮电压只有 2.5 V,12 V 亮度达到 110 cd/m²,6 V 时,电流效率 2.8 cd/A,当器件发光层的厚度增加到 20 nm 时亮度可以达到 250 cd/m²,阴极换成 LiF/Al 时,器件的亮度又增加到 320 cd/m²(14.5 V),并且整个 EL 过程都呈现纯的稀土 Eu³⁺ 红光.

Eu 配合物具有发射带窄,发光效率高的特点,但载流子传输性能以及成膜性相对较差. 而有机材料可以进行灵活的化学修饰,从而调节相关性能以适合 EL 的要求,因此部分学者考虑到可以将 Eu 配合物与聚合物的优点相结合,将配合物嫁接到聚合物上形成了一种新材料——配位聚合物材料. Zhao 等^[22]合成了主链为异丁烯酸和丙烯酸的高聚物,通过丙烯酸与 Eu³⁺ 配位,与 Eu(DBM)₂phen 配合物连接起来,得到了配位聚合物 Po-EuDBMPhen(**12**),组装的器件 ITO/PVK/complex **12**/Al 在 18 V 下的亮度为 0.32 cd/m². Yang 等^[23-25]先后合成了以不发光的乙烯为主链,侧链含有咪唑基团和 Eu(BA)₂phen 配合物的配位聚合物 PVK-co-MMA-co-Eu(BA)(MAA)phen(**13**)等,不同的是主链中的羧酸以及和稀土配位的羧酸存在一个甲基的差别,还有主链中的基团的个数也不同. 他们的研究表明,在固态的光致发光中咪唑基团将能量通过 Förster 能量传递到 Eu 配合物中. 单层器件虽然得到了 Eu³⁺ 离子的 EL 红光,但是亮度不到 1 cd/m²,起亮电压超过 20 V. 他们分析原因是咪唑基团与周围的极性基团形成了电荷传输配合物,在单层器件中造成了电荷传递的不平衡. Pei 等^[26]采用聚苄作为主链,通过侧链吡啶基团与几种 Eu 配合物 Eu(DBM)₃, Eu(TTA)₃和 Eu(NTA)₃形成了几种不同的聚合物,聚合物的主链与配合物之间存在能量传递,效率最高的是聚合物与 Eu(DBM)₃间的传递,而且 Eu³⁺ 的含量为 3.5%(20% 摩尔)时有最佳的传递效率. 由此组装的单层器件外量子效率为 0.07%,最大亮度为 11 cd/m²(25 V).

我们通过氟取代烷基上的氢得到性能突出的 β-二酮配体^[27],并且与 Eu³⁺ 配位得到配合物 Eu(HFNH)₃phen(**14**),以此配合物为发光层制备了结构为 ITO/TPD(50 nm)/1:CBP(10%, 40 nm)/BCP(20 nm)/AlQ(30 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)的器件,最大亮度 957 cd/m²,电流效率达到 4.14 cd/A,电致发光光谱显示纯 Eu³⁺ 的特征发射在 611 nm.

2 以稀土 Tb 配合物为发光中心的电致发光

稀土铽配合物在光致发光中表现为绿色发光, 与铕的配合物相似, 主要是 Tb^{3+} 的特征发射, 在光谱上主要表现为: $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (490 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (545 nm) 和 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (590 nm) 3 个跃迁发射带, 最强发射峰位于 545 nm, 因此铽配合物是一类纯正的绿色发光材料. 以铽配合物为发光中心组装的器件, 其 EL 光谱同 PL 光谱一样, 显示 Tb^{3+} 的特征发射, 光谱的半宽峰 ≤ 10 nm. 按照配合物第一配体的区别, 将以铽配合物为发光中心的 OLED 研究综述如下.

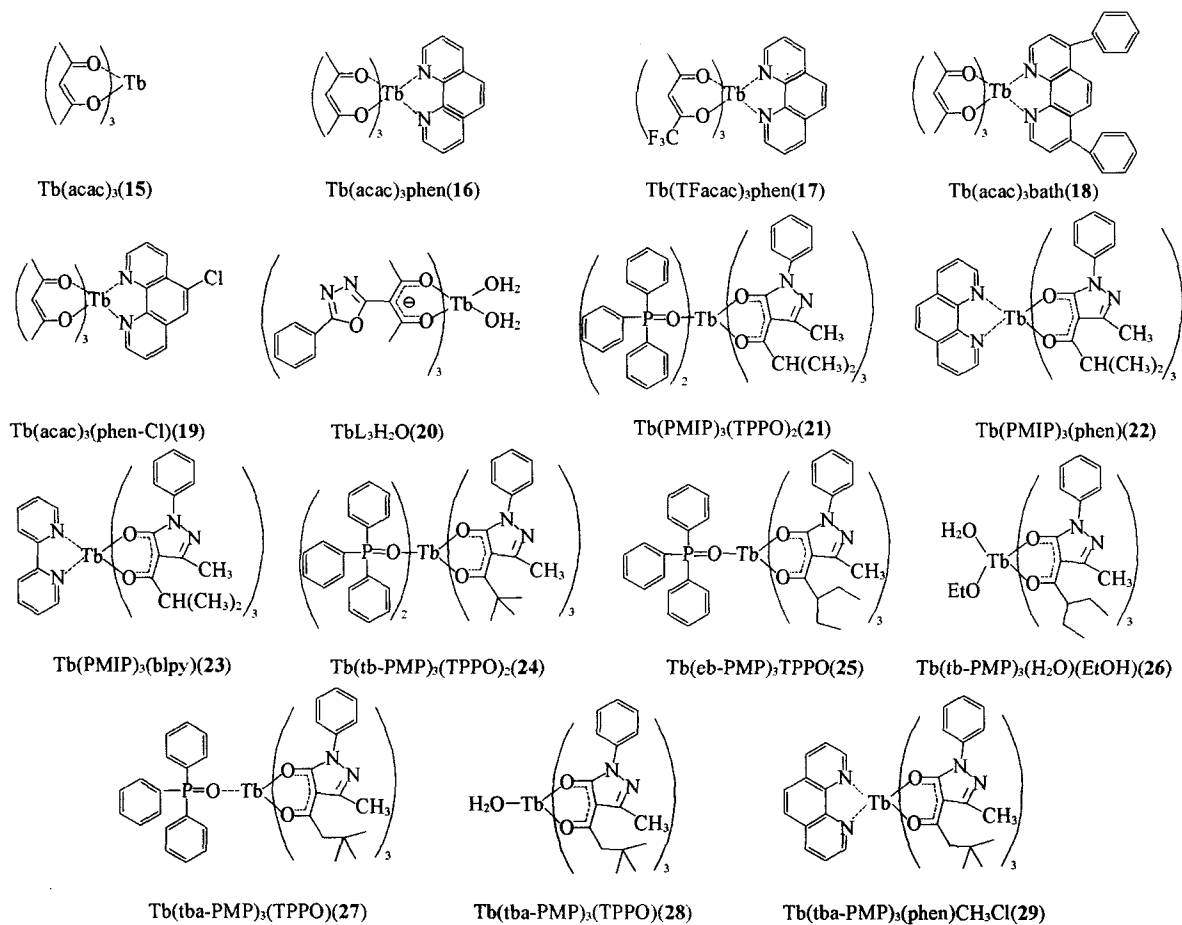
2.1 β -二酮配体及其衍生物的铽配合物

1990 年, Kido 小组^[28]首先开展了稀土铽配合物的研究, 他们将 $Tb(acac)_3$ 配合物(15)作为发光层与 TPD 空穴传输层一起组成双层电致发光器件 ITO/TPD/ $Tb(acac)_3$ /Al, 得到了纯的铽离子的特征发射谱带, 其最强发射峰在 545 nm 处, 对应于 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁过程, 半峰宽仅为 10 nm 表现为纯的绿色发光. 尽管当时的亮度只有 7 cd/m^2 , 却使人们看到了稀土配合物用在 EL 显示器件上的可行性. Li 等^[29]又加入第二配体如 1,10-邻菲罗啉(phen), 不仅满足了铽(Tb^{3+})离子多配位数的要求, 还提高了配合物 $Tb(acac)_3phen$ (16) 的稳定性, 在器件 ITO/PVK/ $Tb(acac)_3phen$ /Al 中的最大亮度为 210 cd/m^2 . 由于 Tb^{3+} 离子的最低激发态能级 5D_4 比较高, 所以只有少量的 β -二酮配体三重态能级能与其相匹配. 我们^[30,31]详细研究了第一配体 acac 和第二配体 phen 及其衍生物与 Tb 形成的配合物的电致发光性能. 将合成的配合物 $Tb(TFacac)_3phen$ (17) 组装的器件与 $Tb(acac)_3phen$ 组装的器件[器件结构为: ITO/PVK/PVK: Tb: PBD(5:4:1)/PBD/Al]性能相比较发现, 氟取代的配合物的 EL 性能比未取代的优良. 这种现象在我们另外组装的以两种铕配合物为发光中心的器件中也得到了证明^[32,33]. 归其原因, 在烷基链中 F 原子取代 H 原子可以降低配体上的能量振动, 从而减少能量的损失, 提高了 PL 和 EL 的强度. Phen 的衍生物 bath 在前面 Eu 的配合物电致发光的研究中已被证明具有较好的电子传输性能, 我们的研究结果也表明, 以配合物 $Tb(acac)_3bath$ (18) 为发光中心的器件 ITO/TPD(50)/ $Tb(acac)_3bath(70)$ /AlQ(50)/Al 亮度为 77 cd/m^2 , 而同样结构的 $Tb(acac)_3phen$ 的器件的亮度只有 30 cd/m^2 , 这归因于 bath 具有良好的电子传输性能, 改善了器件的载流子传输效果. Kim 等^[34]用 Cl 取代第二配体 phen 上 5-位的 H 原子得到配合物 $Tb(acac)_3(phen-Cl)$ (19), 发现用其组装的器件的 OLED 性能优于 $Tb(acac)_3phen$ 配合物组装的器件, 并通过器件 ITO/TPD/ $Tb \text{ complexes}$ /Alq or Beq₂/Li: Al 的能带图来解释其原因. 众所周知, 噁二唑及其衍生物具有优良的电子传输和空穴阻挡能力. 因此, Wang 等^[35]在 β -二酮的 2-位上引入了苯基噁二唑基团, 这种配体与铽形成的配合物 20 含有电子传输基团. 以此组装的器件 ITO/PVK: PBD: Tb(1:1:0.25)/Alpop/CsF/Al 在 15 V 下得到了 100 cd/m^2 和外量子效率 1.1% 的 OLED 光输出. 在 20 V 下, 亮度达到了 550 cd/m^2 , 效率 0.6%. 他们认为体系中的噁二唑基团对提高发光效率起到了很大的作用. 在这个配合物结构中, 另外有两个水分子配位到中心离子 Tb^{3+} 上. 由于 H—O 振动趋向于猝灭荧光强度^[36], 因此如果用其它第二配体如 phen, TPPO(三苯基磷氧)等代替水分子, EL 效率可能很大程度上得到提高.

2.2 吡唑啉酮及其衍生物的铽配合物

对于 Tb^{3+} , 吡唑啉酮及其衍生物是一种优良的配体, 由于吡唑啉环本身 5-位上的羰基以及 4-位上连接的酰基构成了类似 β -二酮的烯醇式共轭结构, 因此, 吡唑啉酮的 Tb 配合物具有高的发光效率和较好的载流子传输能力. 对于这类配合物已有较多的研究报道^[37-41]. Gao 等^[42]首先报道了 1-苯基-3-甲基-异丁酰基吡唑啉酮-5 (PMIPH) 及三苯基氧磷 (TPPO) 第二配体形成的三元配合物 $Tb(PMIP)_3(TPPO)_2$ (21) 具有非常好的 EL 特性. 器件 ITO/TPD(40 nm)/ $Tb(PMIP)_3(TPPO)_2$ (40 nm)/AlQ(40 nm)/Al 最大亮度可达 920 cd/m^2 (18 V), 流明效率为 0.51 lm/W . 当加入 LiF 作为电子注入层, 则亮度可提高到 2500 cd/m^2 , 流明效率为 0.63 lm/W ^[43], 通过设计不同的器件结构, 他们还发现器件的光谱会随结构不同而不同. 随后他们还主要研究了第二配体的不同对 PL 和 EL 性能的影响, 发现第二配体 phen 和 bipy(联吡啶)代替 TPPO 后的配合物 $Tb(PMIP)_3(phen)$ (22) 和配合物 $Tb(PMIP)_3(bipy)$ (23) 的光

致发光效率下降,器件的 EL 谱也存在 TPD 的发光,说明第二配体对配合物的载流子性能存在一定程度的影响. 2000 年, Moon 等^[44]报道了配合物 $\text{Tb}(\text{tb-PMP})_3(\text{TPPO})_2$ (**24**) 的绿色单层电致发光器件 ITO/complex **24**/Ca/Al 在 17 V, 52 mA/cm² 时,亮度最高达到 226 cd/m², 电流密度为 10 mA/cm² 时,最大效率为 0.67 cd/A (14 V, 67 cd/m²). 他们还对比了 Mg 电极和 Ca 电极对器件性能的影响,结果发现 Mg 电极的器件的性能明显不如 Ca 电极的器件. 他们主要从电极的功函数与有机层的 HOMO-LUMO 能级的匹配情况讨论了相关原因. 此外,该小组的 Capecchi 等^[45]以此配合物组装了多层器件 ITO/MTDATA/TPD/Tb/TAZ/Al, MTDATA 作为空穴注入层,而 TAZ 作为电子传输层,最大发光亮度超过了 2000 cd/m², 在 14 V 和 25 cd/m² 时,流明效率达到 2.6 lm/W. 相对于配合物 **21**,配合物 **24** 在第一配体的 4-位上用三甲基乙酰基代替了异丁酰基. 从中可以看出,对第一配体的化学修饰最终会在很大程度上影响器件的性能,这对设计新型高效配体有一定的指导思想. 随后 Xin 等^[46]在吡唑环的 4-位上接上了 2-乙基丁酰基,第二配体采用 TPPO, 得到了配合物 $\text{Tb}(\text{eb-PMP})_3\text{TPPO}$ (**25**), 并以此配合物为发光中心组装了器件 ITO/TPD (20 nm)/complex **25** (50 nm)/BCP (20 nm)/AlQ (30 nm)/Mg_{0.9}:Ag_{0.1} (200 nm)/Ag (80 nm), 发现其 EL 性能大为提高,最大亮度达到了 8800 cd/m², 最大电流效率和功率效率分别为 21 cd/A, 9.4 lm/W (7 V, 87 cd/m²). 这是迄今稀土铽配合物 EL 性能最好的报道,其性能可以和 AlQ 以及 Ir(ppy)₃ 相媲美. 他们又比较了配合物 **25** 与配合物 **21** 和 **26** 的 EL 性能^[47]. 结果表明,中性配体 TPPO 铽配合物的 PL 量子效率以及 OLED 中的载流子传输特性都有影响; 对于一个给定的铽配合物,载流子注入平衡并且限制在复合区域是 EL 性能的关键因素. 最近, Xin 等^[48]又报道了另一种吡唑啉酮[1-苯基-3-甲基-4-(叔丁基乙酰基)-5-吡唑啉酮]的 Tb 配合物 $\text{Tb}(\text{tba-PMP})_3\text{TPPO}$ (**27**), $\text{Tb}(\text{tba-PMP})_3\text{H}_2\text{O}$ (**28**) 和 $\text{Tb}(\text{tba-PMP})_3(\text{phen})\text{CH}_3\text{Cl}$ (**29**). 分别以它们为发光中心组装的器件最大亮度分别为 9540, 3230 和 690 cd/m², 而功率效率达到了 7.12, 1.17, 0.13 lm/W. 此结果进一步说明了



Scheme 3 Chemical structures of some Tb-complexes

高 PL 效率和理想的载流子注入平衡对铽配合物的 EL 性能尤为重要. PL 性能可以通过优化合成更合适的阴性配体和中性配体来实现. 本节相关 Tb 配合物的结构列于 Scheme 3 中.

3 Dy 配合物作为发光中心的白光器件

以 Dy 配合物作为发光中心的器件研究较少, Dy^{3+} 离子的特征发射位于 480, 577 和 660 nm, 对应于其 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$, $^6H_{13/2}$, $^6H_{11/2}$ 的辐射跃迁. 色坐标恰好位于白光区, 可以作为潜在的白光器件材料. 2000 年, Li 等^[49]报道了结构为 ITO/PVK(100 nm)/Dy(Acac)₃Phen(70 nm)/Mg:Ag 的白光电致发光器件, 其色坐标值为(0.3519, 0.3785).

我们制备了一种发光性能突出的 Dy 配合物 $\text{Dy}(\text{PM})_3(\text{TP})_2$ (配体结构与配合物 **21** 相同)^[50]. 通过在液氮气氛下测试 GdPM 的磷光光谱, 得到配体 PM 的三重态能级为 21460 cm^{-1} , Dy 离子激发态 $^4F_{9/2}$ 的能级为 20830 cm^{-1} , 能级差为 630 cm^{-1} , 可以实现配体到中心离子的能量传递, 在配合物的光致发光谱中几乎看不到配体的峰, 说明能量传递比较充分. 将 $\text{Dy}(\text{PM})_3(\text{TP})_2$ 作为发光层制备了几种 EL 器件, 值得注意的是, 器件 I: ITO/TPD(20 nm)/Dy-complex(50 nm)/BCP(20 nm)/AlQ(30 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm) 显示了比较特别的性质, 其电致发光光谱见图 1. 从图 1 可以看到, 随着电压增大, 光谱呈现规律性变化: 400 nm 处 TPD 的光在增强, 而 BCP 在 510 nm 处的光在减弱. 这说明电子和空穴的传输随着电压起了变化, 低电压下电子没有足够能量来克服层间势垒, 当电压增大后, 部分电子可以迁移至 TPD 层并与空穴复合形成激子激发了 TPD 的光. 为了得到纯的 Dy^{3+} 离子特征发射, 我们将 TPD 层替换为 CuPc, 制备了器件 II: ITO/CuPc(15 nm)/Dy(PM)₃(TP)₂(50 nm)/BCP(20 nm)/AlQ(30 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm) (见图 2). 该器件发光显示为明亮的白光, 测试色坐标为(0.35, 0.40), 落在白光区的边缘.

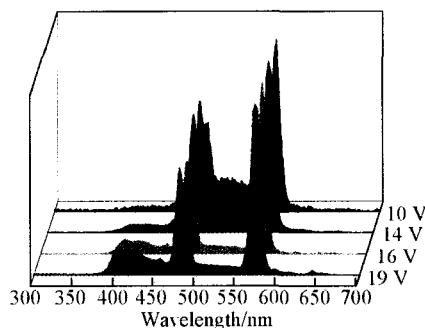


Fig. 1 EL spectra of device I at different voltages

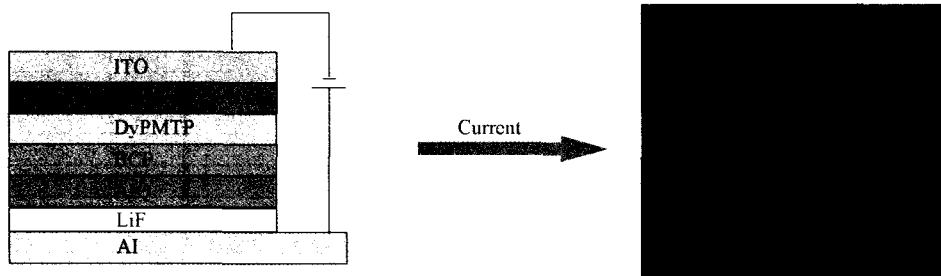


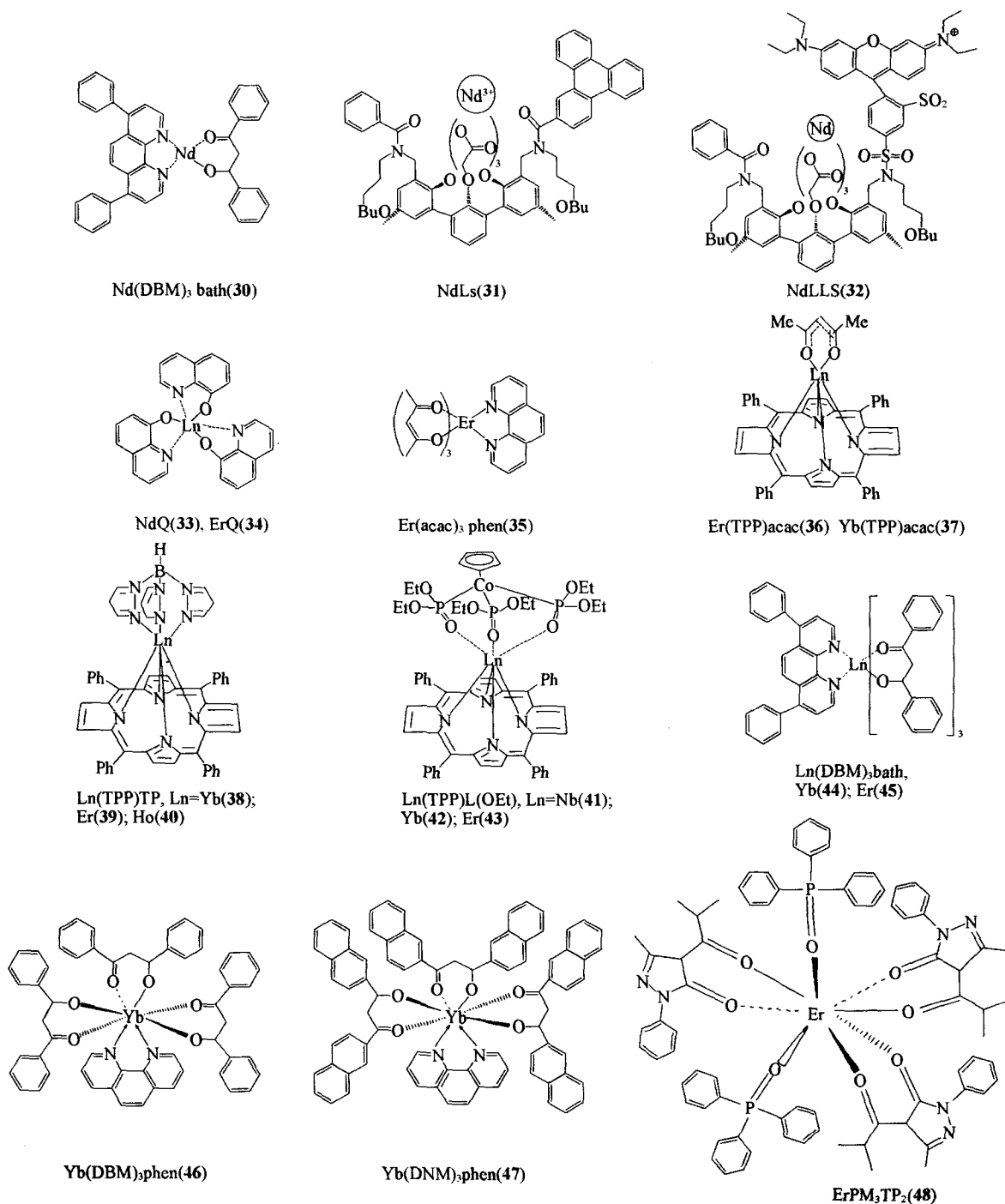
Fig. 2 Structure and photo under operating voltage of device II

4 Nd, Yb 和 Er 的配合物作为发光中心的近红外器件

稀土离子 Nd^{3+} , Er^{3+} 和 Yb^{3+} 主要在近红外区(800 ~ 1700 nm)存在特征离子发射, 而它们的配合物在紫外区(200 ~ 400 nm)的有效吸收可以将能量传递给中心离子, 然后稀土中心离子呈现出它们的特征发射. 另外, 离子本身在可见区也有一定的吸收, 这部分吸收同样可以转化为本身的发光, 所以这些离子的配合物往往表现为红外泵浦激光特性, 这种较强的红外发光在现代光放大、光纤通讯中有着巨大的应用潜力. 这些离子之中, Er^{3+} 离子在 1540 nm (对应于 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的电子跃迁)左右的近红外发射对于光纤通讯具有很重要意义, 这是因为在室温下的发射具有窄带宽度和高的带宽容量^[51]. 象其它在可见区有 EL 性能的稀土离子一样, 这些稀土离子在红外区也存在 EL 现象, 如果它们的红外 OLED 能够得到实际应用, 将在光通讯、红外遥感以及红外成像及探测方面会有较大应用前景. 如今,

国内外很多专家学者都在开展相应的研发工作.

Nd^{3+} 在近红外区的发光主要来自于内层 $4f$ 电子的跃迁发射 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (893 nm), ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1060 nm), 以及 ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (1336 nm). Yanagida 等^[52] 报道了一种基于 Nd 配合物 $\text{Nd}(\text{DBM})_3\text{bath}$ (**30**, 其结构见 Scheme 4) 的 OLED, 其结构为 ITO/TPD(50 nm)/ $\text{Nd}(\text{DBM})_3\text{bath}$ (25 nm)/AlQ(50 nm)/Mg:Ag, 在器件加电压时得到了对应于 Nd^{3+} 的 $f-f$ 电子跃迁的尖锐近红外发射带. Klink 等^[53] 将苯并菲基团引入到配体中, 合成了丽丝胺功能化的 NdLs 配合物 (**31**), 其允许激发波长达到 350 nm, 而且获得了高的系间穿越量子效率. Sloof 等^[54] 合成了与此相似的具有丽丝胺功能团的 NdLLS 配合物 **32**, 其发射峰位于 890 nm. 他们将此配合物与聚(二庚基苄-共聚-苯并噻唑) (F8BT) 一起组成器件, 选择此



Scheme 4 Chemical structures of some NIR materials for devices

聚合物作为空穴传输材料. 因为其具有很高的固态 PL 效率 (~ 0.6), 在常见有机溶剂中具有很好的溶解性和高的电子亲和势 (~ 2.9 eV), 这有利于电子从阴极 Ca 注入到发光层. 得到的器件 ITO/PEDOT/F8BT: Ls. Nd^{3+} /Ca/Al 的外量子效率在 1% 左右. Khreis 等^[55]研究了用八羟基喹啉作为配体与 Nd 配位的配合物 NdQ (**33**) 作为发光中心组装的器件 ITO/TPD/NdQ/Al, 从 13 V 开始检测到 Nd^{3+} 的红外发射: 900 nm (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$), 1060 nm (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) 和 1320 nm (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$).

Gillin 和 Curry^[56,57] 组装了以 ErQ **34** 作为发光中心的器件, 观察到尖锐的位于 1540 nm 左右的 EL 发射谱, 这种发射来源于 Er(III) 离子的特征 4f 电子跃迁. 器件结构为 ITO/TPD/ErQ/Al. Sun 与我们小组^[58]合作研究了配合物 $\text{Er}(\text{acac})_3(\text{phen})$ (**35**) 的 EL 性能, 制备的器件 ITO/PVK: $\text{Er}(\text{acac})_3(\text{phen})$ (8:10)/Al: Li/Ag 同样具有 1540 nm 的 EL 发光. Harrison 等^[59]合成了四苯基卟啉 (TPP) 的 Er 配合物 (**36**), 然后将其与共轭的聚苯撑 (MEH-PPV) 或聚对苯撑-乙炔撑 (PPP-OR11) 共混, 指出 TPP 配体和共轭的聚合物能提供有效的能量传递给 Er 离子, 所以会有高效的 OLED. 他们还合成了 Yb^{3+} 离子的配合物 $\text{Yb}(\text{TPP})\text{acac}$ (**37**), 与 Er 相似, 配合物也和上述聚合物共混成膜. 在 OLED 中检测到了 977 nm (${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$) 的 Yb^{3+} 发光, PPP-OR11: **37** 体系的 OLED 在 7 V 得到了 1.0×10^{-4} 的外量子效率, 这相当于体系 MEH-PPV: complex **37** 的 OLED 的 5 倍. Schanze 等^[60]将 acac 用三吡唑硼 (TP) 代替和 TPP 一起与 Ln (Yb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+}) 配位形成的配合物 $\text{Ln}(\text{TPP})\text{TP}$ [Ln = Yb^{3+} (**38**), Er^{3+} (**39**), Ho^{3+} (**40**)], 他们采用相似的方法将上述配合物与 PPP-OR11 共混制备的 OLED 都检测到了 Yb^{3+} , Ho^{3+} 和 Er^{3+} 的特征发射. 其中 $\text{Yb}(\text{TPP})\text{TP}$ 在 7 V 下的效率为 0.04%. 之后, Kang 等^[61]又将配体 TP 换成 L(OEt) [$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt}_2)\}_3\}^-$], 得到了配合物 $\text{Ln}(\text{TPP})\text{L}(\text{OEt})$ [Ln = Nd (**41**), Yb (**42**), Er (**43**)], 然后将其与聚苯乙烯 (polystyrene, PS) 共混制备了 OLED, 主要研究了 Yb 配合物的 EL 性能, 发现在 Yb: PS 体系中, Yb 配合物的掺杂浓度对器件的性能影响不大, 这说明掺杂主体 PS 与客体 $\text{Yb}(\text{TPP})\text{L}(\text{OEt})$ 之间无能量传递, 他们采用的器件结构为 ITO/PEDOT-PSS/Ln (TPP) L (OEt): PS/Ca/Al, 器件的 $\text{Yb}(\text{TPP})\text{L}(\text{OEt})$ 掺杂浓度不同, 起亮电压在 6 ~ 11 V 之间变化, 在 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下得到最大效率为 1×10^{-3} . Kawamura 等^[62]用 DBM 和 bath 与 Ln 配位合成的配合物 $\text{Ln}(\text{DBM})_3\text{bath}$ [Ln = Nd (**30**), Yb (**44**), Er (**45**)], 并采用 ITO/TPD/Ln(DBM)₃bath/BCP/Mg: Ag/Ag 的结构成功地组装了器件, 且都得到了 Ln 的特征发光.

Yb^{3+} 的发光很简单, 只是来自于 4f 电子的 ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ 跃迁. 如前所述, 以其配合物作为发光中心, 光谱仍为 Yb^{3+} 的特征发射, 如果发射峰出现劈裂的情况, 则光谱可能表现为宽带光谱 (950 ~ 1050 nm). Hong 等^[63]也以 $\text{Yb}(\text{DBM})_3\text{bath}$ 为发光中心组装了器件 ITO/TPD/ $\text{Yb}(\text{DBM})_3\text{bath}$: TPD/ $\text{Yb}(\text{DBM})_3\text{bath}$ /Mg: Ag, 该器件在 4.5 V 下就得到来自于 Yb 离子的近红外 EL 发光, 呈现为劈裂的宽峰, 但同时存在一个峰值在 580 nm 的宽峰, 他们指出这是来自于激基复合物的发光. 最近, Kang 等^[64]又研究了 Yb 和 β -二酮配体形成的配合物 $\text{Yb}(\text{DBM})_3\text{phen}$ (**46**) 和 $\text{Yb}(\text{DNM})_3\text{phen}$ (**47**), 与前面所述的相似, 将这些配合物掺杂在蓝色发光聚合物 PPP-OR11 中组装器件 ITO/PEDOT-PSS/complex **46** or **47**: PPP-OR11/Ca/Al, 配合物 **46** 的效率为 7×10^{-5} (6 V, $0.81 \text{ mA}/\text{cm}^2$), 配合物 **47** 的效率为 4×10^{-4} (7 V, $0.74 \text{ mA}/\text{cm}^2$). 他们又比较了配合物 **47** 与配合物 $\text{Yb}(\text{TPP})\text{L}(\text{OEt})$ 的 EL 效率 (器件结构相同), 结果表明后者为前者的 10 倍左右. 他们认为 $\text{Yb}(\text{TPP})\text{L}(\text{OEt})$ /PPP-OR11 体系的器件具有较高 EL 效率的主要原因有如下几个方面: (1) 增大了主体荧光-客体吸收光谱的重叠以及由此引起的能量传递效率的提高; (2) 增强了 $\text{Yb}(\text{TPP})\text{L}(\text{OEt})$ 配合物在 PPP 基质中的溶解性; (3) 提高了载流子在卟啉中的迁移. 还需要强调的是, $\text{Yb}(\text{TPP})\text{L}(\text{OEt})$ 的 PL 效率 (0.032) 就比 $\text{Yb}(\text{DNM})_3\text{phen}$ 的 PL 效率 (1×10^{-3}) 高 10 倍多.

我们小组^[65]制备了一种 Er 配合物 $\text{Er}(\text{PM})_3(\text{TP})_2$ (**48**), 并以此配合物为发光层制备了 3 种器件, (器件 III) 结构为 ITO/NPB (40 nm)/ $\text{Er}(\text{PM})_3(\text{TP})_2$ (60 nm)/LiF (1 nm)/Al (120 nm), 在 21 V 电压下得到 $0.08 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的红外辐照度. 为了优化器件, 得到最佳器件结构, 我们又制备了两种器件: ITO/NPB (20 nm)/ $\text{Er}(\text{PM})_3(\text{TP})_2$ (50 nm)/AlQ (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (120 nm) (器件 IV), 在器件 III 的基

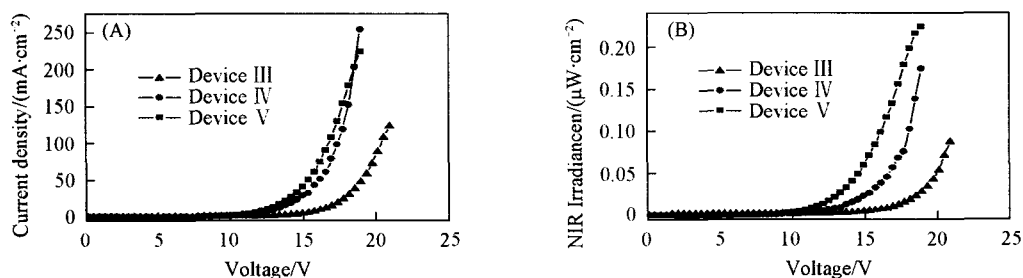


Fig. 3 Current density-voltage and NIR irradiance-voltage curves of Er-complex based devices III, IV and V

础上调整了空穴传输层以及发光层的厚度,并增加了电子传输层,这样的调整有效地降低了启亮电压,得到辐照度为 $0.17 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, 电流密度为 $254 \text{ mA}/\text{cm}^2$. 器件V在器件IV的基础上增加了空穴阻挡层BCP,其结构为ITO/NPB(20 nm)/Er(PM)₃(TP)₂(50 nm)/BCP(20 nm)/AlQ(40 nm)/LiF(1 nm)/Al(120 nm),使得载流子传输更加平衡,也使得器件的稳定性增强. 在19 V电压下得到 $0.21 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的红外辐照度,电流密度也有所降低. 3种器件相应的电流电压特性曲线如图3所示. 器件V的电致发光光谱示于图4中,可以看到电压由16 V增加到19 V,在1540 nm处出现的Er离子特征发射也相应增强.

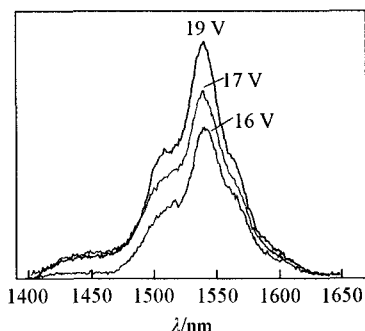


Fig. 4 EL spectra of Er(PM)₃(TP)₂ complex based device V at different voltages

5 结 论

虽然稀土配合物电致发光的研究取得了较大的进展,很多新颖的配合物和器件结构不断见诸报道,但和其它发光材料相比,稀土配合物在电致发光性能上的差距还是很大的,离实用标准更是相距甚远,在亮度、效率及器件稳定性上需要大力提高. 通常,稀土配合物电致发光研究主要存在以下一些问题:(1)稀土配合物的荧光和磷光寿命太长(有的达毫秒级),这使得一些非辐射过程的作用非常明显,猝灭因素很多,尤其在电致发光器件中,激子的猝灭非常严重;(2)稀土配合物在电致发光中的发光机理还不是很清楚;(3)稀土配合物的稳定性需要进一步提高,包括光、热稳定性以及在一些特殊条件下(高真空、高场强等)的稳定性;(4)成膜质量需要提高. 很多稀土配合物的成膜质量不是很好,形成的薄膜易于结晶,从而破坏器件的稳定性;(5)稀土配合物自身载流子传输性能较差,严重影响器件的性能;(6)器件设计上的能级适配问题. 一般稀土配合物都具有较宽的带隙,如吸收一般都在紫外区,很难找到合适的主体材料进行掺杂,辅助材料如空穴/电子传输层的能级也经常和稀土配合物失配,导致空穴或电子注入效率不佳或不平衡. 尽管目前稀土配合物的电致发光性能还不是很理想,但它诱人的光学性质正激励着国内外科学工作者在这个领域不断努力. 通过机理上更深入的微观研究以及新材料设计思想的不断更新,我们相信稀土配合物在发光领域的潜在优势也将得到展现.

参 考 文 献

- [1] Weissman S. I. J. Chem. Phys. [J], 1942, 10: 214—217
- [2] Kido J., Okamoto Y. Chem. Rev. [J], 2002, 102: 2357—2368
- [3] Whan R. E., Crosby G. A. J. Mol. Spectrosc. [J], 1962, 8: 315—324
- [4] Bhaumi K. M. L., El-Sayed M. A. J. Chem. Phys. [J], 1965, 42: 787—791
- [5] Kido J., Nagai K. J. Alloys. Compd. [J], 1993, 192: 30—33
- [6] Kido J., Nagai K., Okamoto Y., et al. Chem. Lett. [J], 1991, 20: 1267—1270
- [7] Kido J., Hayase H., Hongwa K. Appl. Phys. Lett. [J], 1994, 65: 2124—2126

- [8] Zhang F. , Wang Y. , Yang X. , *et al.* . J. Lumin. [J] , 2000 , **87—89** : 1149—1151
- [9] Ohmori K. , Kajii H. , Sawatani T. , *et al.* . Thin Solid Films [J] , 2001 , **393** : 407—411
- [10] Peng J. , Takada N. , Minami N. . Thin Solid Films [J] , 2002 , **405** : 224—227
- [11] Male N. A. H. , Salata O. V. , Christou V. . Synth. Met. [J] , 2002 , **126** : 7—10
- [12] McGehee M. D. , Bergstedt T. , Zhang C. , *et al.* . Adv. Mater. [J] , 1999 , **11** : 1349—1354
- [13] Baldo M. A. , Thompson M. E. , Forrest S. R. . Pure Appl. Chem. [J] , 1999 , **71** : 2095—2016
- [14] Adachi C. , Baldo M. A. , Forrest S. R. . J. Appl. Phys. [J] , 2000 , **87** : 8049—8054
- [15] Liang C. J. , Wong T. C. , Hung L. S. , *et al.* . J. Phys. D Appl. Phys. [J] , 2001 , **34** : 61—64
- [16] Sun P. , Duan J. , Shih H. , Cheng C. . Appl. Phys. Lett. [J] , 2002 , **81** : 792—794
- [17] Sun P. , Duan J. , Lih J. , *et al.* . Adv. Funct. Mater. [J] , 2003 , **13** : 683—691
- [18] Fang J. , Ma D. . Appl. Phys. Lett. [J] , 2003 , **83** : 4041—4043
- [19] Fang J. , You H. , Gao J. , *et al.* . Chem. Phys. Lett. [J] , 2004 , **392** : 11—16
- [20] Liang F. , Zhou Q. , Cheng Y. , *et al.* . Chem. Mater. [J] , 2003 , **15** : 1935—1937
- [21] Hu W. , Matsumura M. , Wang M. , *et al.* . Jpn. J. Appl. Phys. [J] , 2000 , **39** : 6445—6448
- [22] Zhao D. , Li W. , Hong Z. , *et al.* . Jpn. J. Appl. Phys. [J] , 1999 , **38** : 46—48
- [23] Yang M. , Ling Q. , Hiller M. , *et al.* . J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. [J] , 2000 , **38** : 3405—3411
- [24] Yang M. J. , Ling Q. D. , Li W. Q. , *et al.* , Materials Science and Engineering B [J] , 2001 , **85** : 100—103
- [25] Ling Q. , Yang M. , Zhang W. , *et al.* . Thin Solid Films [J] , 2002 , **417** : 127—131
- [26] Pei J. , Liu X. , Yu W. , *et al.* . Macromolecules [J] , 2002 , **35** : 7274—7280
- [27] Yu J. B. , Zhou L. , Zhang H. J. , *et al.* . Inorg. Chem. [J] , 2005 , **44** : 1611—1618
- [28] Kido J. , Nagai K. , Chashi Y. . Chem. Lett. [J] , 1990 , **19** : 657—660
- [29] Li W. L. , Yu J. Q. , Sun G. , *et al.* . Synth. Met. [J] , 1997 , **91** : 263—265
- [30] Zheng Y. X. , Lin J. , Liang Y. J. , *et al.* . J. Mater. Chem. [J] , 2001 , **11** : 2615—2619
- [31] Zheng Y. X. , Zhou Y. H. , Yu J. B. , *et al.* . Optical Materials [J] , 2002 , **20** : 273—278
- [32] Zheng Y. X. , Lin J. , Liang Y. J. , *et al.* . J. Alloys Compounds [J] , 2002 , **336** : 114—118
- [33] Zheng Y. X. , Liang Y. J. , Zhang H. J. . *et al.* . Materials Letters [J] , 2002 , **53** : 52—56
- [34] Kim Y. K. , Pyo S. , Choi D. S. , *et al.* . Synt. Metal. [J] , 2000 , **111/112** : 113—117
- [35] Wang J. , Wang R. , Yang J. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J] , 2001 , **123** : 6179—6180
- [36] Horrocks W. D. W. , Sudnick D. R. . Acc. Chem. Res. [J] , 1981 , **14** : 384—399
- [37] Sun M. , Xin H. , Wang K. Z. , *et al.* . Chem. Commun. [J] , 2003 , **6** : 702—703
- [38] Shi M. , Li F. Y. , Yi T. , *et al.* . Inorg. Chem. [J] , 2005 , **44** : 8929—8937
- [39] Xin H. , Li F. Y. , Guan M. , *et al.* . J. Appl. Phys. [J] , 2003 , **94** : 4729—4731
- [40] HUANG Chun-Hui (黄春辉) , LI Fu-You (李富友) , HUANG Wei (黄维) . Introduction to Organic Light-Emitting Materials and Devices (有机电致发光材料与器件导论) [M] , Shanghai: Fudan University Press, 2005: 408
- [41] SHEN Li (沈莉) , SHI Mei (石梅) , SHI En-Xian (石恩娴) , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J] , 2006 , **27(8)** : 1413—1417
- [42] Gao X. C. , Cao H. , Huang C. H. , *et al.* . Appl. Phys. Lett. [J] , 1998 , **72** : 2217—2219
- [43] Gao X. C. , Cao H. , Huang C. H. , *et al.* . Chem. Phys. Lett. [J] , 1998 , **297** : 530—536
- [44] Moon D. G. , Salata O. V. , Etchells M. , *et al.* . Synth. Met. [J] , 2001 , **123** : 355—357
- [45] Capecchi S. , Renault O. , Moon D. G. , *et al.* . Adv. Mater. [J] , 2000 , **12** : 1591—1594
- [46] Xin H. , Li F. Y. , Shi M. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J] , 2003 , **125** : 7166—7167
- [47] Xin H. , Shi M. , Zhang X. M. , *et al.* . Chem. Mater. [J] , 2003 , **15** : 3728—3733
- [48] Xin H. , Shi M. , Gao X. C. , *et al.* . J. Phys. Chem. B [J] , 2004 , **108** : 10796—10800
- [49] Hong Z. R. , Li W. L. , Zhao D. X. , *et al.* . Synthetic Metals [J] , 2000 , **111/112** : 43—45
- [50] Li Z. F. , Zhou L. , Yu J. B. , *et al.* . J. Phys. Chem. C [J] , 2007 , **111** : 2295—2300
- [51] Ennen H. , Pomrenke G. , Axmann A. , *et al.* . J. App. Phys. Lett. [J] , 1985 , **46** : 381—384
- [52] Kawamura Y. , Wada Y. , Hasegawa Y. , Iwamuro , *et al.* . Appl. Phys. Lett. [J] , 1999 , **74** : 3245—3247
- [53] Klink S. I. , Hebbink G. A. , Grave L. , *et al.* . J. Appl. Phys. [J] , 1999 , **86** : 1181—1185
- [54] Slooff L. H. , Polman A. , Cacialli F. , *et al.* . Appl. Phys. Lett. [J] , 2001 , **78** : 2122—2124
- [55] Khreis O. M. , Curry R. J. , Somerton M. , *et al.* . J. Appl. Phys. [J] , 2000 , **88** : 777—780
- [56] Curry R. J. , Gillin W. P. . Appl. Phys. Lett. [J] , 1999 , **75** : 1380—1382
- [57] Curry R. J. , Gillin W. P. . Syn. Met. [J] , 2000 , **111/112** : 35—38

- [58] Sun R. G., Wang Y. Z., Zheng Q. B., *et al.*. J. Appl. Phys. [J], 2000, **87**: 7589—7591
- [59] Harrison B. S., Foley T. J., Bouguettaya M., *et al.*. Appl. Phys. Lett. [J], 2001, **79**: 3770—3772
- [60] Schanze K. S., Reynolds J. R., Boncella J. M., *et al.*. Syn. Met. [J], 2003, **137**: 1013—1014
- [61] Kang T., Harrison B. S., Foley T. J., *et al.*. Adv. Mater. [J], 2003, **15**: 1093—1097
- [62] Kawamura Y., Wada Y., Yanagida S. Jpn. J. Appl. Phys. [J], 2001, **40**: 350—356
- [63] Hong Z. R., Liang C. J., Li R. G., *et al.*. Thin Solid Films [J], 2001, **391**: 122—125
- [64] Kang T., Harrison B. S., Bouguettaya M., *et al.*. Adv. Funct. Mater. [J], 2003, **13**: 205—210
- [65] Li Zhefeng, Yu Jiangbo, Zhou Liang, *et al.*. Organic Electronics [J], 2008, **9**: 487—494

Advance in Lanthanide Complexes Based Electroluminescent Devices

LI Zhe-Feng^{1,2}, ZHANG Hong-Jie^{1*}

(1. Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100064, China)

Abstract Lanthanide complexes are excellent luminescent materials with sharp emission bands and good color purity (FWHM < 10 nm) as well as high inner-quantum efficiency (about 100%), which is helpful for fabricating bright, efficient and full-color OLEDs. So, the studies on lanthanide ion based electroluminescent devices are very important in application or theoretical researches. The researches on lanthanide ions based OLEDs mainly focus on Eu^{3+} , Tb^{3+} ions, which have high emission efficiency; and Nd^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} ions, which emissions are in the near infrared region. In this paper, mainly lanthanide ions based electroluminescent devices and their developments are reviewed. By dissertating EL properities of different $\text{Eu}(\text{III})$ and $\text{Tb}(\text{III})$ complexes, we find that luminescent properties of lanthanide ions are strongly depended on sensitization of ligands; Near-infrared lanthanide complexes (Yb^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+}) have the potential applications in optical amplification, laser systems and biomedicine, *etc.*

Keywords Lanthanide complex; Electroluminescence; Device

(Ed.: M, G)