

$\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 对 Rubrene 荧光材料的敏化性研究

许洪华^{1,2}, 徐 征¹, 张福俊¹, 赵谔玲¹, 袁广才¹, 陈跃宁²

1. 北京交通大学光电技术研究所, 北京交通大学发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044
2. 辽宁大学物理系, 辽宁 沈阳 110036

摘 要 最近几年, 磷光器件是有机电致发光研究领域和产业化的一大热点。在实验中作者发现 PVK : PBD : Rubrene 共掺体系的发光中存在较强的 PVK 发光, 能量传递不充分。由于一些具有重金属离子的有机物, 存在强的自旋-轨道耦合作用, 引入到共掺体系可以充分利用单线态和三线态的发光, 从而获得高于一般有机材料器件所达到的内量子效率。为获得单色性较好的 Rubrene 发光, 作者将磷光敏化剂 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 引入到 PVK : PBD : Rubrene 共掺溶液中, 得到了纯正 Rubrene 发光, Forester 能量传递也更加充分。当进一步提高 Rubrene 掺杂浓度以后, 单色性 Rubrene 发光更加明显, 并讨论了 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 所起的作用和器件的发光机理。磷光材料与有机小分子材料共掺的方法, 可以有效提高器件的发光亮度及效率。

关键词 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$; Rubrene; 敏化

中图分类号: O649 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2008)07-1608-04

引 言

磷光器件是有机电致发光器件的一大研究热点^[1-5]。由于对于普通有机发光材料而言, 处于激发态上的电子退激发时, 电子自旋保持不变, 只有处于单线态的基态与激发态上自旋相反的电子才能跃迁回基态复合发光^[6-9]; 处于三线态上的激发态电子由于自旋角动量守恒而不能直接跃迁到基态, 有机电致发光器件的量子效率最大为 25 %^[10-13]。但对于一些具有重金属离子的有机物而言, 由于强的自旋-轨道耦合作用, 这样三线态的激发态电子自旋发生旋转, 由跃迁禁制变成跃迁允许, 能充分利用单线态和三线态的发光, 从而可以突破 25 % 理论极限, 增加了辐射跃迁概率, 提高了器件的发光效率。磷光器件因此得到广泛的研究。目前高效率有机电致发光器件用的磷光材料主要集中在 Ir, Au, Pt^[14,15]等重金属离子配合物上。

由于掺杂手段不仅简单快捷, 而且可以通过改变掺杂比例、种类获得高效率、不同波长发射的有机电致发光器件, 掺杂作为一种常用有机电致发光器件制备手段得到广泛应用。PVK 作为最常用的母体材料, 具有很好的成膜性, 较高的玻璃化温度和空穴传输能力; PBD 是良好的电子传输材

料, 通常为使载流子传输性能保持平衡, 把 PBD 掺入到 PVK 中, 配成共掺母体溶液^[16,17]。

Rubrene 是一种典型的绿光材料。实验主要采用了 PVK, PBD 混合溶液。实验中, 我们发现 PVK : PBD : Rubrene 共掺体系的发光中存在较强的 PVK 发光, 能量传递不充分, Rubrene 不是最为主要的发光。为获得单色性较好的 Rubrene 发光, 我们将磷光敏化剂 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 引入到 PVK : PBD : Rubrene 共掺溶液中, 得到了纯正 Rubrene 发光。同时对 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 所起的作用和器件的发光机理进行了讨论。

1 实验部分

图 1 为所用材料的能级图与器件结构图。聚乙烯咔唑 (PVK), 叔丁基联苯基苯二唑 (PBD), $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, Rubrene 分别溶于氯仿中, 以一定比例配成溶液。

将配好的溶液以 $1000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度旋涂在反复清洗过的 ITO 玻璃片上, 发光层厚度在 80 nm, 由 XP-2 型台阶仪测得。然后在 $3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 真空度下通过热蒸发手段依次镀 12 nm BCP, 200 nm Al 电极, 所有器件结构均为 Glass/ITO/Luminescent layer/BCP/Al。器件的有效发光面积为 0.16 cm^2 , 制备的器件通过美国 SPEX 公司的 Fluorolog-3 型

收稿日期: 2007-02-02, 修订日期: 2007-05-08

基金项目: “863”计划项目(2006AA03Z0412), 国家自然科学基金项目(10774013, 60576016), 北京市自然科学基金项目(2073030), 教育部博士点基金项目(20070004024), 博士点新教师基金项目(20070004031), 北京市科技新星计划项目(2007A024), 教育部留学回国科研启动基金和校基金项目(2005SM057)资助

作者简介: 许洪华, 1981 年生, 辽宁大学物理系硕士研究生 e-mail: zhengxu@bjtu.edu.cn

荧光分光光度计测量。所有数据均在常温 25 °C 和常压 (1.01 × 10⁵ Pa) 测得。

2 结果和讨论

首先来看 Rubrene 掺入 PVK, PBD 混合体系的发光情形。图 2 是 Rubrene 掺入 PVK, PBD 混合体系得到的光致光谱和电致光谱。

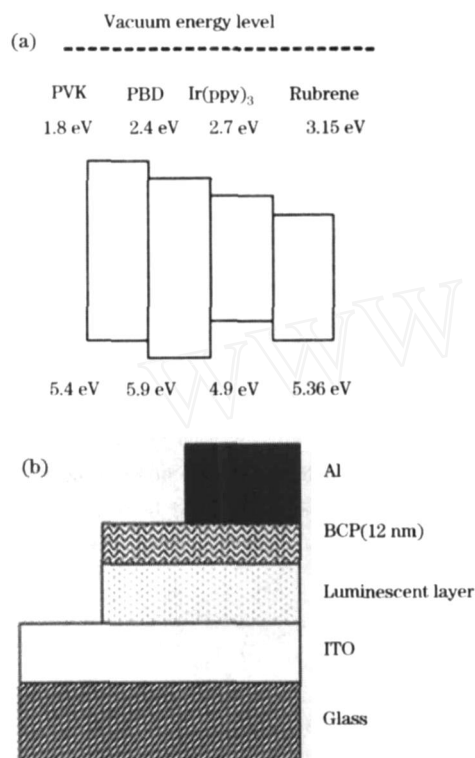


Fig. 1 (a) Energy values of the molecules used and (b) the diode structure

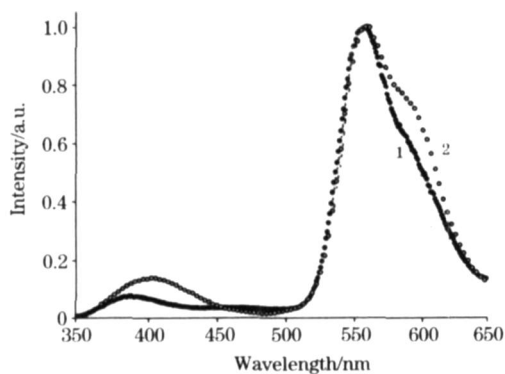


Fig. 2 The comparison between EL and PL spectra excited by 345 nm of PVK : PBD : Rubrene thin film
1: PL; 2: EL at 24 V

在 345 nm 激发下, 混合溶液旋涂制备的薄膜光致发光光谱有两个较强发光峰, 一个是 410 nm 附近的 PVK 发光峰, 另一个是 560 nm 附近的 Rubrene 发光峰; 而在以 ITO/

Luminescent layer/BCP/Al 器件结构中, 电致发光光谱除 560 nm 附近的 Rubrene 发光峰以外, 仍然存在着很明显的 PVK 发光。PVK : PBD : Rubrene 共掺体系中, PVK, PBD 所形成的激子不能充分转移给 Rubrene, 从而存在 PVK 的发光峰。BCP 在有机电致发光器件中, 主要作用是起空穴阻挡层作用, 将复合区限制在发光层。光致光谱和电致光谱中未观测到 PBD 发光。

由于 Ir(ppy)₃ 是能获得高效率有机电致发光器件典型的磷光材料之一, 它能充分利用自旋-轨道耦合作用, 促进单线态与三线态复合发光从而突破普通有机发光材料量子效率 25 % 的理论极限。基于此考虑, 把 Ir(ppy)₃ 作为“中间桥梁”的作用引入到 PVK : PBD : Rubrene 共掺体系中来研究器件的发光特性。先看 PVK : PBD : Ir(ppy)₃ 共掺体系的发光情况。图 3 是 PVK, PBD 溶液掺入 Ir(ppy)₃ 的光致光谱和电致光谱。

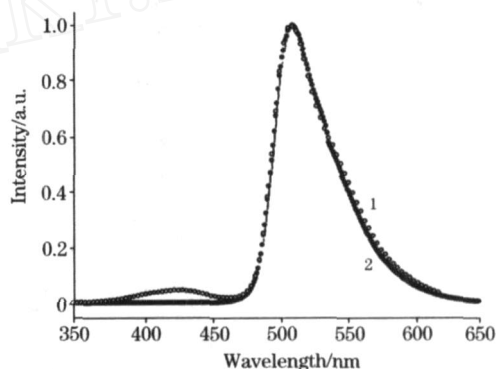


Fig. 3 The comparison between EL and PL spectra excited by 321 nm of PVK : PBD : Ir(ppy)₃ thin film
1: PL; 2: EL

从图中可以看到, 仅有 510 nm 处的 Ir(ppy)₃ 发光, 没有明显的 PVK, PBD 发光。当把 Ir(ppy)₃ 掺入到 PVK : PBD : Rubrene 体系中后, 实验得知发挥了 Ir(ppy)₃ “中间桥梁”即敏化作用。图 4 [图 4(a) 和图 4(b)] 为 PVK : PBD : Ir(ppy)₃ : Rubrene 共掺体系以及在同种条件下进一步提高 Rubrene 浓度后的光致光谱和电致光谱。

345 nm 激发下, Rubrene 掺杂浓度较低时薄膜的光致光谱 [图 4(a)] 中仅有两个明显发光峰: 较弱的 510 nm 附近的 Ir(ppy)₃ 发光峰和较强的 548 nm 附近的发光峰。548 nm 处发光主要是 Ir(ppy)₃ 和 Rubrene 发光峰相互叠加而引起的发光峰位“蓝移”。而在电致光谱中, Ir(ppy)₃ 发光峰很弱, Rubrene 发光峰则很强。然而当进一步提高 Rubrene 浓度后, 光致发光光谱与电致发光光谱中仅有 560 nm 附近的 Rubrene 发光, Ir(ppy)₃ 发光峰则完全消失 [图 4(b)]。

此种现象, 我们认为是由 Ir(ppy)₃ 的磷光敏化作用所造成的。PBD 的引入, 使 PVK, PBD 溶液中电子空穴浓度相对平衡, 并易于形成更多的激子; 原则上 PVK, PBD 母体和磷光材料 Ir(ppy)₃ 所形成的单重态可以传给荧光材料 Rubrene; 但其中磷光材料 Ir(ppy)₃ 也会有相当一部分激子经系间窜越直接转移给荧光材料 Rubrene 形成单重激发态, 然

后回到基态复合发光。因此 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的引入显著增强了 PVK : PBD : Rubrene 体系中 Rubrene 的发光。由于 Rubrene 浓度掺杂浓度较低时, Rubrene 仅能接纳其中部分激子, 另有一部分激子在 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 上复合发光; 当进一步提高 Rubrene 掺杂浓度以后, 激子基本全部被 Rubrene 接纳, 从而完全抑制了 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的发光, 增强了 Rubrene 发光。

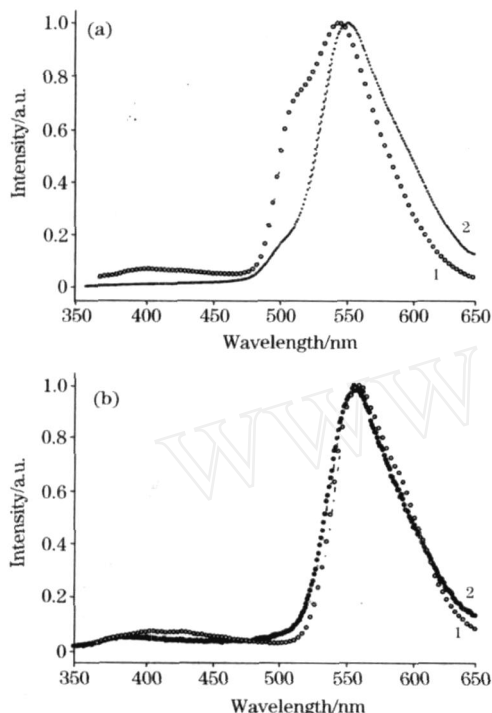


Fig 4 The comparison between EL and PL spectra excited by 345 nm of PVK : PBD : $\text{Ir}(\text{ppy})_3$: Rubrene thin film with low and high concentration of Rubrene

(a) : 1: PL; 2: EL at 24 V

(b) : 1: PL; 2: EL at 38 V

此外, 从光致光谱图上, 依据光谱重叠程度可以发现 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的敏化作用。目前比较一致地认为从基质聚合物向

磷光掺杂的能量传递形式主要是 Forester 能量传递和 Dexter 能量传递。光诱导吸收研究表明, 在磷光掺杂聚合物器件的发光过程中不存在 Dexter 能量传递^[17]。因此在 PVK : PBD : $\text{Ir}(\text{ppy})_3$: Rubrene 掺杂体系中能量传递主要为 Forester 能量传递。Forester 能量传递要求主体的发光材料的发射光谱与受体的发光材料的吸收光谱或激发光谱存在重叠。图 5 是 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 检测波长为 390 nm 的发射光谱和 Rubrene 在 571 nm 下的激发光谱。 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的发射光谱和 Rubrene 激发光谱存在很大的光谱重叠, 从而存在较强的能量传递, 进一步说明了 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 所起到的敏化作用。

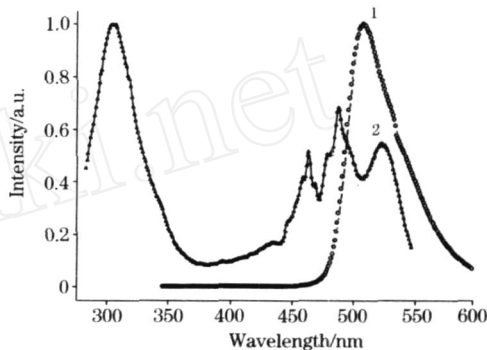


Fig 5 Excitation spectra of Rubrene and emission spectra of $\text{Ir}(\text{ppy})_3$

1: Emission of $\text{Ir}(\text{ppy})_3$; 2: PLE of Rubrene

3 结 论^[12-20]

$\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的引入能有效改变 PVK : PBD : Rubrene 体系中 Rubrene 的发光亮度。 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 在 PVK : PBD : $\text{Ir}(\text{ppy})_3$: Rubrene 共掺体系中, 充分利用了单线态和三线态复合发光, Forester 能量传递更加充分, 增强了 Rubrene 的发光; Rubrene 浓度进一步提高后, 此种效果更加明显。这种磷光材料与有机小分子材料共掺的方法, 可以有效提高器件的发光亮度及效率, 进一步的研究正在进行。

参 考 文 献

- [1] Baldo M A, O'Brien D F, Forrest S R, et al. Nature, 1998, 395(10): 151.
- [2] Baldo M A, Lamamsky S, Burrows P E, et al. Appl. Phys. Lett., 1999, 75 (1): 4.
- [3] Lee C L, Lee K B, Kim J J. Appl. Phys. Lett., 2000, 77: 2280.
- [4] Yang X H, Neher D. Appl. Phys. Lett., 2004, 84 (14): 2476.
- [5] Kanno B H, Russell J, Forrest S R, et al. Adv. Materials, 2006, 18(3): 339.
- [6] Tokito S, Iijima T, Tsuzuki T, et al. Appl. Phys. Lett., 2003, 83(12): 2456.
- [7] Jiang X, Wong F L, Fung M K, et al. Appl. Phys. Lett., 2003, 83(9): 1875.
- [8] Poon C O, Wong F L, Tong S W, et al. Appl. Phys. Lett., 2003, 83(5): 1038.
- [9] Ikai M, Tokito S, Sakamoto Y, et al. Appl. Phys. Lett., 2001, 79: 156.
- [10] Gong X. Advan. Materials, 2002, 14: 581.
- [11] Chen F C, Yang Y, Thompson M E, et al. Appl. Phys. Lett., 2002, 80(13): 2308.
- [12] ZHANG Fu-jun, XU Zheng, HUANG Jin-zhao, et al (张福俊, 徐 征, 黄金昭, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2006, 26(8): 1403.
- [13] ZHANG Fu-jun, XU Zheng, TENG Feng, et al (张福俊, 徐 征, 滕 枫, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分

析), 2006, 26(1): 23.

- [14] Lamansky S, Djurovich P I, Feras A R, et al. J. Appl. Phys., 2002, 92: 1570.
- [15] Gong X, Ostrowski J C, Bazzn G C, et al. Appl. Phys. Lett., 2002, 81: 3711.
- [16] Lamansky S, Kwong R C, Nugent M, et al. Organic Electronics, 2001, 2: 53.
- [17] Lane P A, Palilis L C, O'Brien D F, et al. Phys. Rev., 2001, B63: 235206.
- [18] ZHANG Ting, XU Zheng, TENG Feng, et al(章婷, 徐征, 滕枫, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(1): 19.
- [19] Adachi C, Baldo M A, Forrest S R. Appl. Phys. Lett., 2000, 77: 904.
- [20] Kanai H, Ichinosawa S, Sato Y. Synth. Met., 1997, 91: 195.

Phosphorescent Effect of $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ on the Luminescent Characteristic of Rubrene

XU Hong-hua^{1,2}, XU Zheng¹, ZHANG Fu-jun¹, ZHAO Su-ling¹, YUAN Guang-cai¹, CHEN Yue-ning²

- 1. Institute of Optoelectronics Technology, Beijing Jiaotong University, Key Laboratory of Luminescence and Optical Information (Beijing Jiaotong University), Ministry of Education, Beijing 100044, China
- 2. Department of Physics, Liaoning University, Sheyang 110036, China

Abstract Many organic matters including heavy metal ions can validly utilize the singlet and triplet for luminescence owing to the spin-orbit coupling. As a result, the internal quantum efficiency can easily achieve a value higher than traditional organic light emitting diodes in theory. There is a strong luminescence of PVK in PVK:PBD:Rubrene system. PL spectra excited by 345 nm of PVK:PBD:Rubrene thin film has a 410 nm PVK luminescent peak and a 560 nm Rubrene peak. EL still has a PVK luminescent peak, which should be kept from happening. Excitons can not adequately transferred from the matrix solution to Rubrene. The doping with $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ improves the PVK:PBD:Rubrene system performance. PL spectra excited by 345 nm of PVK:PBD: $\text{Ir}(\text{ppy})_3$:Rubrene with low concentration of Rubrene has a 510 nm $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ peak and a new 548 nm one. However, the $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ peak is smaller and the Rubrene one is bigger in EL spectra. Notably a strong and single luminescence of Rubrene is obtained in EL and PL spectra excited by 345 nm of PVK:PBD: $\text{Ir}(\text{ppy})_3$:Rubrene with high concentration of Rubrene. Meanwhile, the $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ luminescent peak disappears. The mechanism originates from the phosphorescent effect of $\text{Ir}(\text{ppy})_3$. The singlet excitons can basically be transferred from PVK:PBD or $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ to Rubrene. But most excitons from $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ can directly tunnel to the fluorescent material and come into being singlet states that can return to ground states and cause luminescence. Rubrene can accept proportional excitons with low concentration. While the concentration of Rubrene is higher, excitons can be entirely accepted by Rubrene. The effect also restricts the luminescent intensity of $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ and boosts up that of Rubrene. Furthermore, the energy transfer in PVK:PBD: $\text{Ir}(\text{ppy})_3$:Rubrene system is primary the Forester energy transfer. Excitation spectra of Rubrene and emission spectra of $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ have a large overlap revealing that there is a strong energy transfer and further confirmed the phosphorescent effect of $\text{Ir}(\text{ppy})_3$. The doping system with phosphorescence material and small molecules can enhance the brightness and internal quantum efficiency.

Keywords $\text{Ir}(\text{ppy})_3$; Rubrene; Phosphorescent effect

(Received Feb. 2, 2007; accepted May 8, 2007)