

两种主体材料中 Ir(ppy)₃ 和 Rubrene 的能量传递特性

李艳蕊¹, 赵谡玲^{1*}, 杨少鹏², 徐征¹, 张福俊¹, 宋丹丹¹, 徐叙蓉¹

1. 北京交通大学光电子技术研究所, 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. 河北大学物理科学与技术学院, 河北保定 071002

摘要 OLED 技术被认为是最有可能取代液晶显示的全新技术, 而 OLED 中的有机电致磷光器件是近年来的研究热点。有机电致磷光器件的发光层往往采用主客体掺杂体系, 主客体分子内的能量传递是磷光发光体分子被激发的主要途径, 因此选择吸收能量和传递能量好的主体材料是改进有机电致磷光器件性能的主要途径之一。文章分别以 PVK 和 CBP 作为主体材料, 以磷光材料 Ir(ppy)₃ 和荧光材料 Rubrene 作为掺杂剂, 制备了不同配比的器件, 研究了主体材料和掺杂剂之间的能量传递特性。结果发现, 这两种主体材料分别通过 Ir(ppy)₃ 向 Rubrene 传递能量是主要的能量传递机制, 而且 CBP 作为主体时能量传递比 PVK 更充分。另外掺入 Ir(ppy)₃ 后的器件比不掺 Ir(ppy)₃ 的器件在相同电压下的光功率明显增强。当我们增加 Ir(ppy)₃ 的浓度时, 相同电压下的光功率下降, 浓度猝灭效应增强。

关键词 有机电致发光; 能量传递; 敏化; 三线态

中图分类号: TN383.1 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)01-0001-05

引言

有机小分子/高分子电致发光器件具有驱动电压低、发光亮度和发光效率高、视角宽、响应速度快、全固化主动发光、可制作在柔性衬底上等优点^[1-3], 因此有望成为取代液晶显示器的新一代产品。但是目前有机小分子和高分子电致发光器件的发光效率还比较低, 器件的综合性能距离实际的应用还有一定的距离。原因有两个: 一是器件的稳定性问题, 器件的结构有待进一步优化; 二是效率问题, 三线态激子的能量没有充分利用。最近几年发现有机磷光材料与宽禁带主体材料进行掺杂, 由于磷光材料重金属原子效应, 打破了自旋轨道耦合作用, 可以有效利用三线态激子的能量。但在室温下有效释放磷光的有机化合物不多, 而有效的荧光材料则比较容易得到。2000年, Forrest等^[4]提出了磷光敏化剂的建议, 将磷光材料与合适的荧光材料掺入到小分子或者高分子主体中, 这种磷光材料可以大大提高荧光材料的量子效率, 这就是磷光敏化剂的作用。而且 Forrest^[4]还用主体材料 CBP、绿色磷光材料 Ir(ppy)₃ 和红色荧光材料 DCM₂ 证明了三者之间的能量传递过程和磷光材料的敏化剂作用。最近, 一些研究组也报道了利用能量转移来改善器件的性

能^[5-11]。

在磷光电致发光器件的发光层中, 主客体分子内的能量传递是磷光发光体分子被激发的主要途径, 因此选择吸收能量和传递能量好的主体材料是改进器件性能的主要途径之一。本文研究了以磷光材料 Ir(ppy)₃ 作为敏化剂, 同荧光材料 Rubrene 在不同主体材料 PVK 和 CBP 中的能量传递过程, 进而增强器件的发光性能。

1 实验

分别以 PVK 和 CBP 作为主体材料, 以磷光材料 Ir(ppy)₃ 和荧光材料 Rubrene 作为掺杂剂, 分别溶于氯仿中, 配成混合溶液后制备了下面两种器件。

器件 1: ITO/PVK/Rubrene/Ir(ppy)₃ (100:5:x)/BCP(10 nm)/Alq₃ (20 nm)/Al;

器件 2: ITO/CBP/Rubrene/Ir(ppy)₃ (100:5:x)/BCP(10 nm)/Alq₃ (20 nm)/Al。

其中 x 为掺杂质量比例系数。器件制备过程如下: 首先将 ITO 玻璃衬底进行彻底清洗, 然后旋涂发光层成膜, 接着利用热蒸发的方法依次蒸镀 BCP, Alq₃ 和 Al, BCP 和 Alq₃ 分别作为空穴阻挡层和电子传输层。利用热蒸发的方法制备

收稿日期: 2007-09-30, 修订日期: 2007-12-28

基金项目: “863”计划(2006AA03Z0412), 国家自然科学基金项目(60576016, 10774013, 60678006), 教育部博士点基金项目(20070004024, 20070004031), 北京市科技新星计划(2007A024), 教育部留学回国科研启动基金项目和高等学校学科创新引智计划资助

作者简介: 李艳蕊, 女, 1981年生, 北京交通大学光电子技术研究所硕士研究生 *通讯联系人 e-mail: slzhao@center.njtu.edu.cn

时,所用仪器的腔体的真空度保持在 1×10^{-3} Pa,有机物的蒸发速率保持在 $0.03 \sim 0.06 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$,材料的沉积速率是由晶振测厚仪来监测的。电致发光(EL)光谱用 Optikon Spectra

Scan PR-650 CCD 测试,电流-电压-亮度特性用 Keithly 238 Source Measure Unit 测试。所用的材料的分子结构如图 1 所示,器件结构图如图 2 所示。

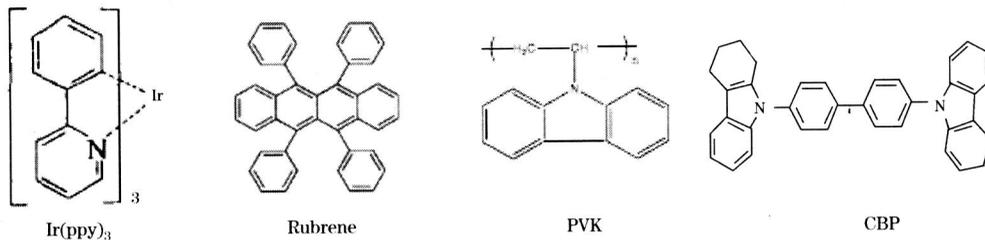


Fig 1 Chemical structures of the materials

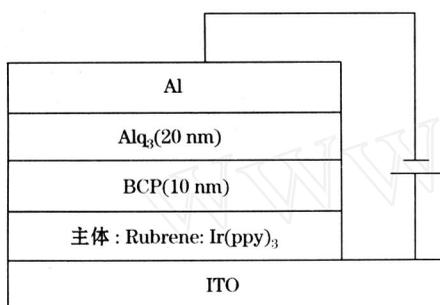


Fig 2 Structures of the device

2 结果与讨论

2.1 主体材料通过 Ir(ppy)₃ 向 Rubrene 的能量传递

为了研究不同主体材料同 Ir(ppy)₃ 和 Rubrene 之间的能量传递,我们首先测试了不同主体材料的光致发光光谱和 Ir(ppy)₃ 和 Rubrene 的吸收光谱,如图 3 所示,PVK 和 CBP 的典型激子发射峰分别位于 410 和 380 nm 处。它们的光致发光光谱和 Ir(ppy)₃ 的吸收光谱的重叠面积远大于它们和 Rubrene 的光谱重叠面积。根据 Forster 共振能量转移理论,光谱重叠面积越大,能量转移概率越高。因此,PVK 和 CBP 分别作为主体材料,共掺杂 Ir(ppy)₃ 和 Rubrene 作为发光层时,PVK 和 CBP 向 Ir(ppy)₃ 以 Forster 形式传递能量比向

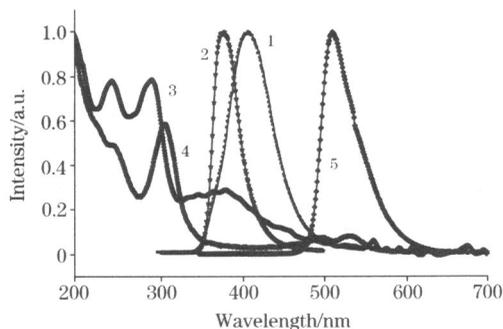


Fig 3 PL of PVK, CBP and Ir(ppy)₃ and absorption of Ir(ppy)₃ and Rubrene

1: PL of PVK; 2: PL of CBP; 3: Abs of Ir(ppy)₃;
4: Abs of Rubrene; 5: PL of Ir(ppy)₃

Rubrene 传递能量更有效。作为发光层中的共掺杂剂, Ir(ppy)₃ 和 Rubrene 之间是否也存在能量传递?如图 3 所示,Rubrene 在 500 ~ 550 nm 之间有两个明显的吸收峰,说明其在 500 ~ 550 nm 之间有较大的吸收。而 Ir(ppy)₃ 的光致发光峰位于 510 nm^[12],这个发射同 Rubrene 的吸收光谱有很大的重叠,说明 Ir(ppy)₃ 和 Rubrene 之间可以发生 Forster 能量传递。因此 PVK 和 CBP 分别作为主体与 Ir(ppy)₃ 和 Rubrene 共掺作为发光层时,均有通过 Ir(ppy)₃ 向 Rubrene 传递能量,而且是主要的能量传递机制。

2.2 两种不同主体材料中能量传递的比较

主体材料 PVK 和 CBP 分别与 Ir(ppy)₃ 和 Rubrene 共掺作为发光层时,我们比较了两种主体材料对 Rubrene 的能量传递。Rubrene 在这样的掺杂体系中的发光来源可以分为三部分,一小部分来自于自身分子对电子空穴的捕获,另外两个来源,一是主体材料对 Rubrene 的能量传递,二是主体材料通过 Ir(ppy)₃ 对 Rubrene 的能量传递,后者在图 3 中已经证明过。对 Rubrene 的发光亮度贡献最大的是后两个能量来源,为此,我们测试了 PVK/CBP: Rubrene (质量比为 100 5) 和 PVK/CBP Rubrene Ir(ppy)₃ (质量比为 100 5 3) 作为发光层的电致发光光谱,如图 4 和图 5 所示。其中图 4 的光谱以 Rubrene 的发光峰进行了归一化处理,当 PVK 作为主体时,不仅有位于 557 nm 处 Rubrene 的发光,还有位于 410 nm 处 PVK 的发光。而 CBP 作为主体时,只有 Rubrene 的发光,CBP 的发光基本看不到。这说明 PVK 和 CBP 分别

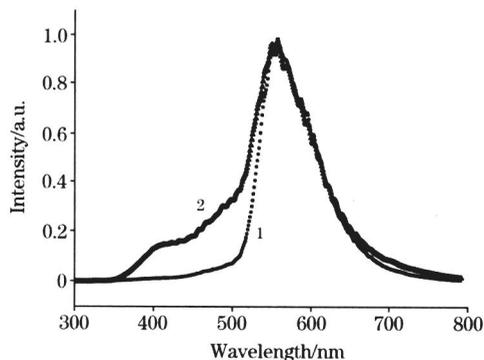


Fig 4 Electroluminescence spectra of PVK Rubrene and CBP Rubrene

1: CBP Rubrene; 2: PVK Rubrene 100 5 12 V

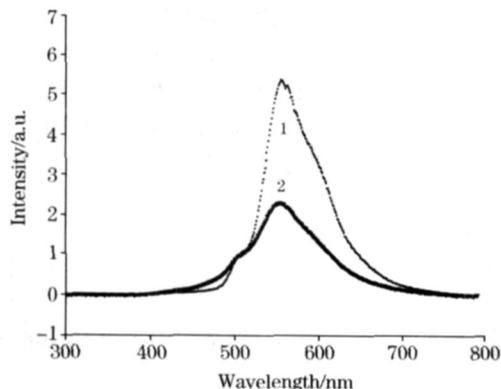


Fig 5 Electroluminescence spectra of PVK Rubrene Ir(ppy)₃ and CBP Rubrene Ir(ppy)₃
1: CBP Rubrene Ir(ppy)₃;
2: PVK Rubrene Ir(ppy)₃(100 5 3); 12 V

与 Rubrene 掺杂作为发光层时, CBP 向 Rubrene 传递能量比 PVK 向 Rubrene 传递能量更充分。

当发光层为 PVK/CBP Rubrene Ir(ppy)₃ (质量比为 100 5 3), 器件的电致发光光谱如图 5 所示, 光谱以 Ir(ppy)₃ 的发光峰进行了归一化处理, 有图可知, 电致发光中既有 Ir(ppy)₃ 的发光, 又有 Rubrene 的发光。在 Ir(ppy)₃ 相对发光强度为 1 的情况下, CBP 作为主体时 Rubrene 的相对发光强度是 PVK 作为主体时的 2.3 倍。这说明 Ir(ppy)₃ 向 Rubrene 传递能量时, CBP 作为主体比 PVK 作为主体更充分。

由以上的讨论可以得出, 主体材料 PVK 和 CBP 分别与 Ir(ppy)₃ 和 Rubrene 共掺作为发光层时, Rubrene 的发光除了小部分来自于自身分子对电子空穴的捕获和主体材料对 Rubrene 的能量传递外, 还有主体材料通过 Ir(ppy)₃ 对 Rubrene 的能量传递, 并且 CBP 作为主体通过 Ir(ppy)₃ 向 Rubrene 传递能量比 PVK 作为主体更充分。为了进一步证明这个结论, 我们测试了两种主体材料分别掺入不同比例 Rubrene 和 Ir(ppy)₃ 的器件的光功率-电压特性曲线, 如图 6 所示。

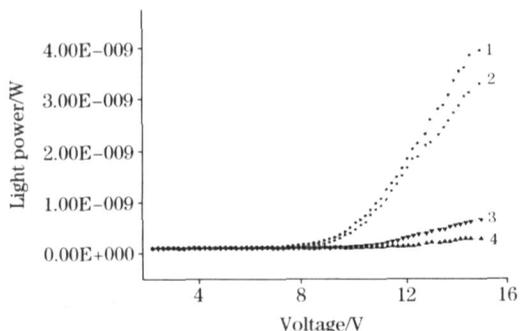


Fig 6 Power-voltage characteristics of different EML
1: CBP Rubrene(100 5);
2: CBP Rubrene Ir(ppy)₃(100 5 3);
3: PVK Rubrene(100 5);
4: PVK Rubrene Ir(ppy)₃(100 5 3); 15 V

由图 6 首先可以看出, 主体材料无论是 PVK 还是 CBP, 在和 Rubrene 共掺的基础上, 掺入适量浓度的 Ir(ppy)₃ 后, 在相同电压下器件的光功率均比不掺入 Ir(ppy)₃ 的器件强, 这是因为 Ir(ppy)₃ 的敏化作用均增强了主体材料到荧光材料 Rubrene 的能量传递。由前面的讨论可知, 两种主体材料到 Ir(ppy)₃ 都有 Forster 能量传递发生^[13-15], 除此而外, 在电激发下, 主体材料和 Ir(ppy)₃ 之间还存在三线态之间的 Dexter 能量传递, 也就是说, Ir(ppy)₃ 的激发是来自主体材料单线态和三线态激子的退激发, 而后激发了的 Ir(ppy)₃ 将能量传递给荧光材料 Rubrene, 使得所有能量都能有效地利用, 从而减少了器件内某些能量的损耗, 提高了器件的光功率。在未掺杂 Ir(ppy)₃ 的器件中, 主体材料和 Rubrene 只能发生单线态之间的 Forster 能量传递, 不能充分利用主体材料的三线态激子能量, 因而, 在相同电压驱动下发光强度弱。

另外从图 6 中还可以得出, CBP Rubrene Ir(ppy)₃ 作为发光层时与 PVK Rubrene Ir(ppy)₃ 作为发光层时相比, 前者在相同电压下的光功率明显增强。在电压为 14 V 时, 前者的光功率是后者的 6 倍, 而且前者的启亮电压比后者降低了将近 2 V。这也证明了 CBP 作为主体时比 PVK 作为主体时器件的性能更强。

当我们增加 Ir(ppy)₃ 在发光层中的掺杂比例时, 在同样条件下得到了如图 7 所示的光功率-电压特性曲线。实验发现 Ir(ppy)₃ 浓度增加后, 光功率没有增强反而下降。原因可能是随着 Ir(ppy)₃ 掺杂浓度的增加, 有机分子之间的相互作用增强, 浓度猝灭效应增强, 导致器件性能的下降。

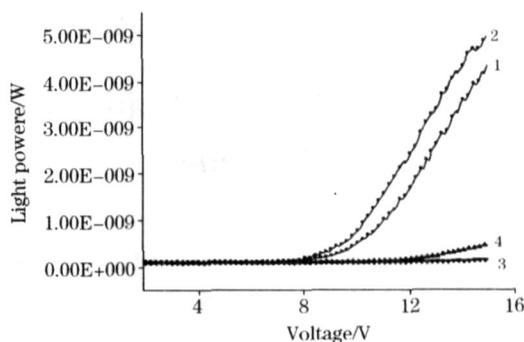


Fig 7 Power-voltage characteristics of EML with different concentration
1: CBP Rubrene Ir(ppy)₃(100 5 8);
2: CBP Rubrene Ir(ppy)₃(100 5 3);
3: PVK Rubrene Ir(ppy)₃(100 5 8);
4: PVK Rubrene Ir(ppy)₃(100 5 3); 15 V

3 结 论

本论文中, 我们制备了两种结构相同的有机电致发光器件, 在这两种器件中, 发光层中的主体材料不同, 掺杂材料相同。主体材料分别为 PVK 和 CBP, 掺杂材料均为 Rubrene 和 Ir(ppy)₃。通过吸收和光致发光特性的研究发现, 这两种主体材料和 Ir(ppy)₃ 及 Rubrene 之间均可以发生能量传递,

但由主体材料和 Ir(ppy)₃ 之间的能量传递要强于和 Rubrene 之间的能量传递, 并且 Ir(ppy)₃ 和 Rubrene 之间也可以发生能量传递。在相同电压的激发下, 掺杂 Ir(ppy)₃ 的器件比不掺 Ir(ppy)₃ 的器件光功率增强, 在光谱中均探测到了 Rubrene 在 557 nm 处的发光, 共掺杂 Ir(ppy)₃ 后 Rubrene 的

发光增强, 证实了这两种主体材料通过 Ir(ppy)₃ 向 Rubrene 传递能量是主要的能量传递机制, 同时证明了 Ir(ppy)₃ 的敏化作用, 并且主体 CBP 向掺杂剂的能量传递比 PVK 更充分。当 Ir(ppy)₃ 的掺杂浓度增加时, 相同电压下的光功率下降, 器件性能下降, 发生了浓度猝灭。

参 考 文 献

- [1] Liao L S, Kluhek K P, Tang C W. Appl. Phys. Lett., 2004, 84(2): 167.
- [2] 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.
- [3] LIU Ling, XU Zheng, ZHANG Fu-jun, et al (刘 玲, 徐 征, 张福俊, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(7): 1199.
- [4] Forrest S R, Thomson M E, Baldo M A. Nature, 2000, 403: 750.
- [5] Hamada Y, Kanno H, Tsujioka T, et al. Appl. Phys. Lett., 1999, 75: 1682.
- [6] D'Andrade B W, Baldo M A, Adachi C, et al. Appl. Phys. Lett., 2001, 79: 1045.
- [7] Gustafsson G, Cao Y, Treacy G M, et al. Nature, 1992, 357: 477.
- [8] Ohmori Y, Kajii H, Sawatani T, et al. Thin Solid Films., 2001, 393: 407.
- [9] YANG Sheng-yi, WANG Zhen-jia, XU Xu-rong, et al (杨盛谊, 王振家, 徐叙蓉, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(6): 872.
- [10] TAO Dong-liang, HUANG Bao-gui, XU Yi-zhuang, et al (陶栋梁, 黄保贵, 徐怡庄, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(6): 740.
- [11] XU Deng-hui, DENG Zhen-bo, XU Ying, et al (徐登辉, 邓振波, 徐 颖, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(8): 1406.
- [12] WANG Jun, WEI Xiao-qiang, RAO Hai-bo (王 军, 魏孝强, 饶海波). Acta Phys. Sin. (物理学报), 2007, 56(2): 1156.
- [13] LU Jing, HOU Yan-bing, SHI Quan-min, et al (鲁 晶, 侯延冰, 师全民, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(3): 420.
- [14] Jabber G E, Kippelen B, Armstrong N B. Appl. Phys. Lett., 1998, 73(9): 1185.
- [15] Mori T, Kim H G, Mizutani T, et al. Jpn. J. Appl. Phys., 2001, 40: 5346.

Properties of Energy Transfer in Two Host Materials Doped with Ir(ppy)₃ and Rubrene

LI Yan-rui¹, ZHAO Surling^{1*}, YANG Shao-peng², XU Zheng¹, ZHANG Fu-jun¹, SONG Dan-dan¹, XU Xu-rong¹

1. Key Laboratory of Luminescence and Optical Information (Beijing Jiaotong University), Ministry of Education, Beijing 100044, China

2. Institute of Physical Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China

Abstract The devices with phosphorescent material tris(2-phenylpyridine)iridium [Ir(ppy)₃] and fluorescent material 5,6,11,12-tetraphenylanthracene [Rubrene] as dopants in two kinds of host were constructed in the present study. Respectively, the two kinds of host are polyvinylcarbazole [PVK] and 4,4'-bis(N,N-dicarbazole)biphenyl [CBP]. We studied the properties of energy transfer between host materials and dopants. Firstly, the absorption and photoluminescence spectra of PVK, CBP, Ir(ppy)₃ and Rubrene were measured. The spectral overlap between the photoluminescence of PVK and the absorption spectrum of Ir(ppy)₃ is larger than that of Rubrene. The result of the spectral overlap for CBP is the same as PVK. It was shown that the energy transfer from the two host materials to Ir(ppy)₃ is stronger than that to Rubrene. In addition, the energy transfer from Ir(ppy)₃ to Rubrene is possible according to their absorption and photoluminescence spectra. We compared the electroluminescence properties of different devices. In device 1 of ITO/PVK/Rubrene-Ir(ppy)₃ (100 nm/5 nm)/BCP(10 nm)/Alq₃ (20 nm)/Al and device 2 ITO/CBP/Rubrene-Ir(ppy)₃ (100 nm/5 nm)/BCP(10 nm)/Alq₃ (20 nm)/Al (x=0, 3), under the same DC bias, the electroluminescence results show that energy transfer from host to Rubrene through Ir(ppy)₃ is the main mechanism. And energy transfer is much more efficient in CBP as host than in PVK. In addition, at the same voltage, the light power of the device doped with

Ir(ppy)₃ and Rubrene is obviously stronger than that of the device doped with Rubrene only. When the concentration of Ir(ppy)₃ increases, the light power decreases at the same voltage, and the effect of concentration quenching is enhanced.

Keywords Organic electroluminescence device; Energy transfer; Sensitizer; Triplet

* Corresponding author

(Received Sep. 30, 2007; accepted Dec. 28, 2007)

中国化学会关于召开“第 10 届全国分析化学年会暨第 10 届原子光谱学术会议”的征文通知 (第一轮通知)

中国化学会决定于 2009 年 10 月中旬在风景秀丽的历史文化名城——扬州召开“第 10 届全国分析化学年会暨第 10 届原子光谱学术会议”，并委托扬州大学负责筹办。会议将就我国自上届学术会议以来分析化学学科的新成就、新进展及我国分析化学学科的发展进行学术交流和研讨，会议将组织分析化学前沿的专题报告、分组报告和讨论，并邀请部分国外学者和海外华裔学者与会。热忱欢迎大家踊跃投稿和参加会议。现将有关事项通知如下：

一、征文内容

(1) 原子光谱分析法；(2) 分子光谱分析法；(3) 色谱法与分离科学；(4) 电分析化学法；(5) 波谱法(包括顺磁、核磁共振)；(6) 质谱分析；(7) 过程分析；(8) 联用方法与自动化分析；(9) 痕量分析；(10) 形态、表面及结构分析；(11) 生物分析化学；(12) 临床与药物分析；(13) 环境分析化学；(14) 食品分析；(15) 芯片分析；(16) 纳米分析化学；(17) 分析仪器及装置；(18) 质量控制；(19) 化学与生物信息学；(20) 有关分析化学的其他研究。凡已在刊物上发表或在全国会议上报告过的论文不在应征之列。

二、征文要求

应征论文须用 Word 软件编辑，包括题目、作者、单位、必要的图表、结果和讨论、主要参考文献(2~5 篇)，用 A4 纸打印，版心尺寸为 15 cm × 24 cm，标题用小三号黑体，正文用小四号宋体，全文(包括图表)约为 1 000 ~ 1 500 字，请勿超过两页。文末须附英文题目、作者姓名和单位。截稿日期：2009 年 8 月 30 日。

三、收稿地址

稿件请用挂号信邮寄至江苏省扬州大学瘦西湖校区化学化工学院，朱霞石、徐琴同志收(邮编 225002)，并在信封上注明“会议征文”和通讯联系人详细地址、邮编及 e-mail 地址。也可以附件直接发至：fenxi@yzu.edu.cn 电子信箱。有关稿件的处理意见、会议具体日期、地点及注册费用等项事宜请见第二轮通知。筹备组联系电话：0514-87972034，13196492806(朱霞石)。

会议网站：<http://ac.yzu.edu.cn>

本会欢迎国内外分析仪器公司、厂商到会介绍和展出产品，有关具体事宜请与筹备组联系。

会议筹备组联系人：王赅胤 0514-82158781 传真：0514-87975244

第 10 届全国分析化学年会筹备组
扬州大学化学化工学院、扬州大学分析测试中心代章