

文章编号: 0253-2239(2001)05-0600-05

有机电致发光器件的磷光发光研究

吴哲夫¹⁾ 章献民¹⁾ 孙润光²⁾ 李文连³⁾ 陈抗生¹⁾

- (1), 浙江大学信息与电子工程学系, 杭州 310027
- (2), 日本东京大学理学部物理系, 日本东京
- (3), 中国科学院长春物理研究所, 长春 130021

摘要: 研制了一种以铈钆络合物($\text{Eu}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}$)(TTA)₃(TPPO)₂ 为发光材料的新型有机电致发光器件, 观察到了三重态的磷光发光现象, 分析表明此电致磷光发光是 Gd^{3+} 对络合物配体电子自旋轨道强烈扰动引起的三重态发光。同时用积分球方法测定了该器件在不同温度下的光致发光和电致发光效率, 结果表明此磷光发光有效地提高了器件的电致发光效率。

关键词: 电致发光; 磷光; 三重态; 稀土络合物

中图分类号: O482.31 文献标识码: A

1 引 言

自从 1987 年美国 Kodak 公司的 Tang 等人^[1] 制成了有机小分子八羟基喹啉铝(Alq_3)的薄膜器件以来, 有机薄膜电致发光器件(OLED)因其在低的驱动电压下能获得在可见光范围内的所有发光颜色、易于制成大面积超薄的平板显示而成为当前显示器件研究的热点之一^[2,3]。发光效率和发光寿命是有机电致发光器件实用化的两个关键性问题, 但电致发光效率存在一个理论极限。如果最低能量激发态受激子(处于单重自旋态或多重自旋态的电子-空穴对)的强烈束缚, 则这一理论极限为对应光致发光效率的 25%。由于自旋禁止, 一个 π^* 电子和一个 π 空穴复合产生三重态的几率为 3/4, 而产生单重态的几率只有 1/4, 但是只有单重激发态能辐射发光。电致发光效率计算可以由下式给出^[4,5]:

$$\phi_a = \chi \phi_d \eta_i \eta_e, \quad (1)$$

式中 ϕ_a 为电致发光效率, ϕ_d 为有机材料的光致发光效率, η_i 为能产生激子的载流子比例, η_e 为在器件外部耦合发光的比例, χ 为载流子复合后能产生单重态激子的比例, 这个值根据统计规律约为 1/4。因此研究电致三重态发光即有机电致磷光, 使三重激发态和单重激发态对电致发光都有贡献, 是提高有机电致发光效率、突破 25% 理论极限的途径之一。Hoshino 等^[6] 报道了用二苯甲酮 BP 作为发光材料

的三重态磷光发光, 发现了在相同的驱动电压下, 器件的电致发光强度随温度从 273 K 到 100 K 的降低而增加, 通过光谱分析可知是由于 BP 的三重态发光所致。Baldo 等^[7] 报道了一种掺杂磷光染料的高效电致发光器件, 能量传输效率达到 90%。本文报道以稀土铈钆络合物($\text{Eu}_{0.1}\text{Gd}_{0.9}$)(TTA)₃(TPPO)₂、电子传输材料 2-(4-biphenyl)-5-(4-t-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD) 和空穴传输材料 poly(N-vinylcarbazole)(PVK)三者混合组成的单层电致发光器件, 对器件的电致磷光发光特性进行了研究。分析表明络合物中 Gd^{3+} 对络合物配体电子自旋轨道的强烈扰动引起三重态的磷光发光现象。同时计算了不同温度下该器件的光致发光和电致发光效率, 其结果表明三重态的磷光发光是一种有效提高有机电致发光效率的途径。

2 器件的制备及测试

单层电致发光器件的结构如图 1 所示, 器件中

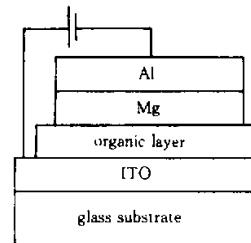


Fig. 1 Configuration of the EL cell

各薄膜材料的分子结构式如图2所示。

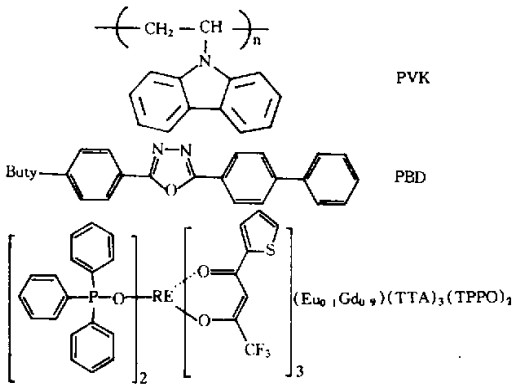


Fig. 2 Molecular structures of the materials used

1) 基片的清洗:以ITO导电玻璃作为器件的基片(其面电阻率为 $20 \Omega/\square$),先用丙酮溶液擦洗,然后用去离子水清洗,再分别放入醋酸己酯、丙酮、甲醇溶液中进行超声波处理各15 min,最后放在甲醇溶液中待用。

2) 样品和器件的制备:发光层薄膜是PVK、EuGd络合物和PBD混合物的氯仿溶液,质量浓度为15 mg/ml,其中EuGd络合物和PBD对PVK的质量比分别是15%和30%。发光材料是 $(Eu_{0.1}Gd_{0.9})(TTA)_3(TPPO)_2$,制备方法见文献[8,9]。PVK和PBD分别是良好的空穴传输和电子传输材料,它们的空穴和电子的迁移率高,成膜性能好,掺杂后可以改善器件的性能。发光层薄膜采用旋涂方法制备,旋涂厚度约为100 nm。然后放入 4×10^{-3} Pa真空系统中蒸发阴极,蒸发速度约为1 nm/s,形成约为20 nm厚的Mg和150 nm厚的Al层作为电子发射层。样品的发光区域为 $\phi 4$ mm。

器件电致发光亮度由Minolta Ls-110亮度计测定,电致发光和光致发光光谱用Shimadzu RF5000荧光光谱仪测量,磷光光谱由Hitachi F-4500荧光光谱仪测量。

3 实验结果和讨论

图3是铕钆络合物在室温下的吸收谱和PVK的发射光谱,在360 nm~400 nm之间的重叠使能量从PVK到EuGd络合物的转移得到增强。图4是该EuGd络合物在77 K下的磷光光谱图,可见在低温77 K时,520 nm波长附近有强烈的磷光,此磷光源于络合物配体三重态的辐射^[10]。Yuster和Weissman研究了不同的三价金属离子对络合物荧

光和磷光发光的影响。由于自旋电子的磁偶极矩和运动电子所产生的非均匀磁场的相互作用,顺磁性的 Gd^{3+} 对配体的电子自旋轨道的强烈扰动导致了很强的络合物配体分子在520 nm处的磷光。我们用未掺Gd的纯Eu络合物,如 $Eu(TTA)_3(TPPO)_2$ 做实验,则未发现磷光。

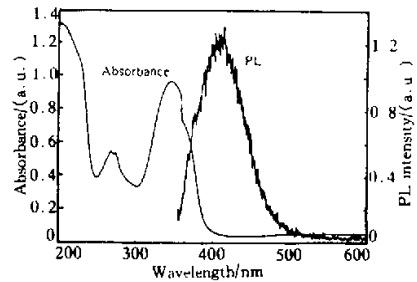


Fig. 3 PL spectrum of PVK excited at 350 nm line and absorption spectrum of the sublimed film of EuGd complex on a quartz substrate at room temperature

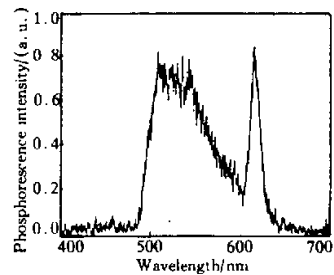


Fig. 4 Phosphorescence spectrum of the sublimed film of EuGd complex on a quartz substrate with 350 nm excitation at 77 K

图5是该EuGd络合物在77 K和300 K温度下的光致光谱。

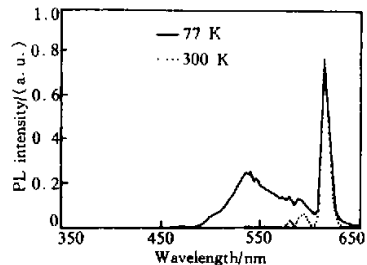


Fig. 5 Photoluminescent spectra of the sublimed film of EuGd complex on a quartz substrate with 350 nm excitation at 77 K and 300 K

图6是该器件在77 K和300 K温度下的电致发光光谱,光谱由三部分组成,420 nm处的峰源于

PVK, 500 nm 处的峰来自络合物配体的磷光发光, 而 612 nm 处的尖峰和其 592 nm 处的侧峰则源于 Eu^{3+} 的 ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 和 ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 跃迁。在电致发光过程中, 可能由于 PVK 对 EuGd 络合物能量的部分传递, 使配体磷光发光的峰值向短波方向移到了 500 nm 附近。从图中可以看出, 后两部分的发光强度对温度的变化敏感。在 77 K 时能明显看到电致磷光的发生, 但随着温度的升高磷光的强度减弱, 配体原来磷光发光部分能量向 Eu^{3+} 转移, 使 Eu^{3+} 发光强度逐渐增强。对于没有磷光发光的未掺 Gd 纯 Eu 络合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$, 则不会出现磷光转移的现象。图 7 为常温下该电致发光器件的亮度-电压 ($B-V$) 特性和电流密度-电压 ($J-V$) 特性。电致发光驱动电压约为 10 V, 外量子效率约为 0.1%。

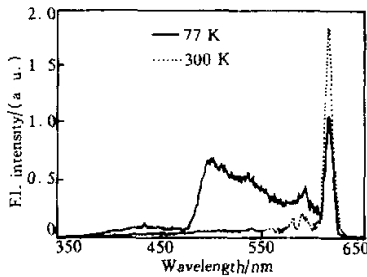


Fig. 6 Electroluminescent spectra for ITI/PVK: EuGd complexes; PBD/Mg(Al) cells at 77 K and 300 K

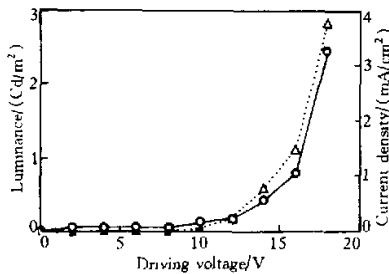


Fig. 7 Luminance-voltage (circles) and current-voltage (triangles) characteristics of an ITI/PVK: EuGd complexes; PBD/Mg(Al) cell

钕络合物电致发光的过程可由图 8 概述如下: 由 PVK 和 PBD 注入的空穴和电子对在发光层中复合后产生激子, 激子能量转移到 EuGd 络合物中, 使其络合物配体受激跃迁到单重激发态 S_1 。由文献[11], 这时能量辐射有两种途径: 单重激发态通过辐射过程跃迁到基态 $S_1 \rightarrow S_0$ 产生分子荧光; 另一途径, 先通过非辐射过程的系间窜跃弛豫到三重态 $S_1 \rightarrow T_1$, 这时由于有机分子中三重态 T_1 到基态

的跃迁可以产生分子磷光 ($T_1 \rightarrow S_0$ 跃迁), 另外通过 Dexter 方式从三重态到配位稀土离子的振动能级间进行能量转移。由于 Gd 化合物分子的受激配体部分被顺磁 Gd^{3+} 所扰动, 而 Gd^{3+} 的激发能级 ${}^6P_{3/2}$ 比最低的激发三重态高约 1.5 eV, 磷光成为能量辐射的主要途径, 所以可以看到 77 K 时 500 nm 处强烈的络合物配体磷光发光。在我们所研究的 EuGd 络合物中, 能量从 Gd 络合物配体到 Eu 络合物配体发生转移, 在较高温度时, 能量转移充分, 磷光较弱; 而当温度较低时, 能量转移少, 磷光较强。根据理论分析, 有机电致发光器件中的络合物分子吸收空穴-电子复合后产生激子的能量到激发态, 但只有处于单重激发态分子的跃迁辐射发光, 这部分只占整个激发态的 25%, 其余的是三重激发态, 这大大限制了电致发光的发光效率。然而通过利用三重态的磷光发光, 可以提高器件发光效率。

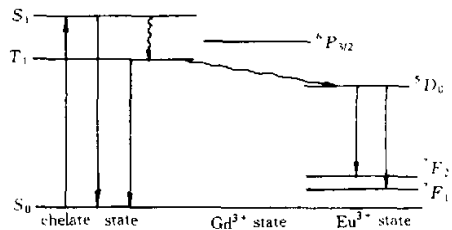


Fig. 8 Schematic energy level diagram of the device

通过积分球方法^[12,13]测定了 EuGd 络合物在常温下的光致发光量子效率, 实验装置如图 9 所示。采用氙灯加滤色片作为激发光源, 其激发光波长为 350 nm, 通过一小孔垂直入射到样品上, 经过积分球的反射, 由探测器从另一小孔收集。在探测器的前面放置一滤光片以吸收激发光, 样品和探测器间的挡板是为了防止发射的光直接到达探测器。这样就可以根据下式计算得到样品的光致发光效率 x ,

$$x = \frac{X_{\text{sample}} - (R + T)X_{\text{std}}}{(1 - R - T)X_{\text{bath}}}, \quad (2)$$

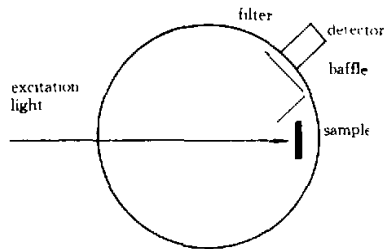


Fig. 9 The experimental set-up for the integrating sphere measurement

其中 R 和 T 分别是薄膜样品的反射率和透过率, X_{light} 为无样品和滤光片时的探测器的读数, X_{sample} 和 X_{sphere} 分别是放入样品和滤光片后激发光分别照射在样品和内壁上探测器的读数。另外系统的响应校正系数由下式得出

$$y = \int \frac{S_{\text{sphere}}(\lambda)L(\lambda)G(\lambda)F(\lambda)}{S_{\text{lamp}}(\lambda)} d\lambda \times \left[\frac{S_{\text{sphere}}(\lambda_{\text{ex}})G(\lambda_{\text{ex}})}{S_{\text{lamp}}(\lambda_{\text{ex}})} \int L(\lambda) d\lambda \right]^{-1}, \quad (3)$$

其中 S_{lamp} 为校准灯的光谱, S_{sphere} 为积分球的响应光谱, $L(\lambda)$ 为样品的发射光谱, $G(\lambda)$ 为探测器的量子效率响应, $F(\lambda)$ 为滤光片的光谱响应, λ_{ex} 为激发波长。这样, 样品的绝对光致发光效率就可以由下式得出

$$\eta = x/y. \quad (4)$$

我们首先测得了室温下的光致发光和电致发光效率的数值, 然后通过测定其它不同温度下的光致发光光谱和电致发光光谱, 计算出其发射光子总能量与室温下的比值, 再经过换算就可以得到在该温度下的发光效率数值, 结果如图 10 所示。因为低温时磷光强烈, 光致发光效率随着温度的升高而减小。电致发光效率在 200K 以下基本保持不变, 可能是由于在较低温度时, 随着温度升高, 虽然磷光强度减弱, 但荧光强度增强, 两者效应相互抵消, 总的电致发光效率基本不变。但温度进一步升高后, 可能由于能量转移的热猝灭使荧光强度也随着减弱, 所以总电致发光效率下降迅速。

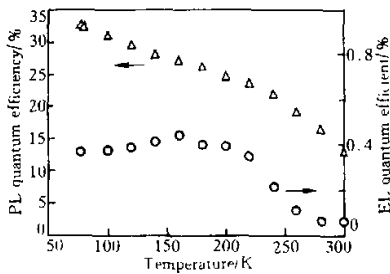


Fig. 10 Photoluminescent and electroluminescent quantum efficiencies of EuGd complexes from 77 K to 300 K. Triangles are photoluminescent quantum efficiencies, and squares are the electroluminescent quantum efficiencies

从图 10 可看出, 比较 160 K 和 300 K 时电致发光效率与光致发光效率, 160 K 时的比值约为 300 K 时的 4 倍。可见在低温时, 由于单重态和三重态能量都对发光有所贡献, 这有效地提高了电致发光效

率。在 300 K 时, 虽然配体间的能量转移使 Eu^{3+} 的发光强度有所提高, 但几乎没有 500 nm 附近的磷光发光, 导致总的发光效率下降, 因此可以推断器件中有效的磷光发光提高了整个电致发光的效率。

结论 研究了 EuGd 络合物的电致磷光发光。研究表明, 其机理是由于 Gd 络合物配体到 Eu 络合物配体的能量转移, 由于顺磁性的 Gd^{3+} 对配体的电子自旋轨道的强烈扰动导致了很强的络合物配体分子在 500 nm 处的磷光发光。对器件发光效率的测量分析表明, 此三重态的磷光发光可以有效地提高电致发光效率, 这是一种新型的有机电致发光现象, 同时也是一种提高有机电致发光效率的途径。

参 考 文 献

- [1] Tang C W, VanSlyke S A. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(12):913-915
- [2] Tsutsui I, Saito S. *Organic Multilayer-Dye Electroluminescent Diodes—Is There Any Difference with Polymer LED?* Dordrecht; Kluwer Academic, 1993
- [3] Cao Y, Parker I D, Yu G *et al.*. Improved quantum efficiency for electroluminescence in semiconducting polymers. *Nature*, 1999, **397**(6718):414-417
- [4] Burroughes J H, Marks R N, Taliani C *et al.*. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, 1999, **397**(6715):121-128
- [5] Rothberg L J, Lovinger A J. Status of and prospects of organic electroluminescence. *J. Mater. Res.*, 1996, **11**(12):3174-3187
- [6] Hoshino S, Suzuki H. Electroluminescence from triplet excited states of benzophenone. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(2):224-226
- [7] Baldo M A, O'Brien D F, You Y *et al.*. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature*, 1998, **395**(6698):151-154
- [8] Li W L, Yu G, Zhao X. The preparation and luminescence of Eu(III) activated o-phenanthroline containing Gd(III) succinate phosphors. *J. Alloys Comp.*, 1994, **206**(2):195-199
- [9] Li W L, Li W, Yu G *et al.*. Luminescence enhancement of Eu(III) or Tb(III) complexes with organic ligands by Ln(III) (Ln = Y, La, Gd, Lu). *J. Alloys Comp.*, 1993, **192**(1):34-36
- [10] Yuster P, Weissman S I. Effects of perturbations on photophorescence; Luminescence of metal organic complexes. *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**(12):1182-1188
- [11] Weissman S I. Intramolecular energy transfer: The fluorescence of complexes of europium. *J. Chem. Phys.*, 1942, **10**(4):214-217
- [12] Garbuzov D Z, Bulovic V, Burrows P E *et al.*. Photoluminescence efficiency and absorption of a

aluminum-tris-quinolate (Alq₃) thin films. *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **249**(5,6):433~437

[13] Greenham N C, Samuel I D W, Hayes G R *et al.*.

Measurement of absolute photoluminescence quantum efficiencies in conjugated polymers. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **241**(1,2):89~96

Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Device

Wu Zhefu¹⁾ Zhang Xianmin¹⁾ Sun Runguang²⁾ Li Wenlian³⁾ Chen Kangsheng¹⁾

(1), Department of Information and Electronic Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027
(2), Department of Physics, Graduate School of Science, University of Tokyo, Tokyo 113, Japan
(3), Chanchun Institute of Physics, The Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021

(Revised 29 January 2000; revised 10 July 2000)

Abstract: A novel organic electroluminescent device with EuGd complex (Eu_{0.1}Gd_{0.9})(TTA)₃(TPPO)₂ as an emitter was developed. The characteristics of this device were described and both fluorescence and phosphorescence were observed. This phenomenon is discussed in terms of yields of phosphorescence from the triplet excited state of the Gd and Eu chelates because of the paramagnetic Gd³⁺ ion strong perturbation to the spin-orbit levels of the complex. Both the photoluminescent and electroluminescent efficiencies at different temperature from 77 K to 300 K were measured by integrating sphere technique. The results imply that the phosphorescent emission from the triplets excited state might be a new way to increase the theoretical efficiency limit in electroluminescent devices.

Key words: electroluminescence; phosphorescence; triplet excited state; rare earth complex