

文章编号: 0253-2239(2005)03-369-4

有机混合薄膜中的 Förster 能量转移*

吴 鹏¹ 杨立功¹ 刘 旭¹ 叶 辉¹ 路胜利²

(¹ 浙江大学光电信息工程系国家现代光学重点实验室, 杭州 310027)
(² 浙江大学高分子科学工程系, 杭州 310027)

摘要: 通过掺杂不同的染料有机电致发光器件可以得到不同颜色的光发射。掺杂小分子有机材料蒽酸四甲酯 perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid (TMPEP) 到蓝色发光聚合物 poly(N-vinyl-carbazole) 聚乙烯基咔唑 (PVK), 得到了很好的绿光发射。TEMP 掺杂质量分数为 0.01 时, 295.5 nm 激发波长的荧光光谱可以明显观察到在 420 nm 处 PVK 和 530 nm 处 TEMP 的发射峰值; 当 TMPEP 掺杂质量分数达到 0.05~0.10 之间, 器件的电致发光光谱和荧光光谱发射峰几乎完全被 TEMP 的绿光所占据。光谱的转移归因于从聚合物 PVK 到小分子有机材料 TMPEP 的 Förster 能量转移。荧光光谱中随着 TMPEP 掺杂浓度的增大发射峰值有明显的红移, 这种现象被归因于在 TMPEP 高浓度掺杂情况下激基缔合物的形成。激基缔合物的形成从 TMPEP 在薄膜状态下与溶液状态下的荧光光谱的比较中得到证实。

关键词: 光学材料; 有机电致发光; Förster 能量转移; 荧光光谱; 激基缔合物

中图分类号: O484 文献标识码: A

Förster Energy Transfer in Organic Blend Thin-Film

Wu Peng¹ Yang Ligong¹ Liu Xu¹ Ye Hui¹ Lu Shengli²

(¹ State Key Lab of Modern Optical Instrumentations, Dept. of Optical Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027)
(² Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract: The emission color of organic electroluminescent devices can be tuned by doping the active layer with certain dyes or other fluorescent molecules. We demonstrate the realization of green PLED by doping a blue light emitting polymer poly(N-vinyl-carbazole) (PVK) with a novel green light emitting molecule tetra-methylester of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid (TMPEP). At TMPEP 0.01 (mass ratio) doping concentration, excited by 295.5 nm, photoluminescence clearly show two emission peaks belonging to PVK and TMPEP. For TMPEP concentrations between 0.05~0.10 (mass ratio) the photoluminescence (PL) and the electroluminescence (EL) spectrum of the TMPEP/PVK blend are almost dominated by TMPEP emission because of an excitation energy transferring from PVK to TMPEP. The reason for the efficient energy transferring can be explained by the efficient Förster energy transferring from PVK to TMPEP. PL spectra redshift with the increasing concentration of TMPEP is due to the excimer formation. The difference between PL spectra of TMPEP solution and PL spectra of TMPEP solid film confirms the formation of excimer.

Key words: optical materials; organic electroluminescence; Förster energy transfer; photoluminescence spectra; excimer

1 引 言

近年来,因为在全色平板显示方面潜在的应用,基于有机小分子或聚合物的电致发光器件受到了很

大的关注。有机电致发光器件的发光光谱覆盖了从蓝光到红光的全部可见光谱范围^[1~5]。对于有机聚合物电致发光器件,提高发光效率的一种常用的方

* 教育部高等学校博士学科点专项科研基金(2000033517)资助课题。

作者简介: 吴鹏(1980~),男,陕西西安,浙江大学硕士研究生,主要从事有机电致发光,垂直腔面发射激光器和平板显示方面的研究。E-mail: weigang777@hotmail.com。

收稿日期:2004-02-11;收到修改稿日期:2004-08-01

法是将一种适当的小分子染料与聚合物混合^[6]。从主体到受体的能量转移有三种形式:1) 从主体到受体的单线态激子的 Förster 能量转移;2) 从主体到受体的单线态激子和三线态激子的 Dexter 能量转移;3) 受体直接产生单线态激子和三线态激子^[7,8]。

从吸收主体到发射受体的 Förster 能量转移可以将发射光波转移到吸收边缘之外,也可以减低自吸收从而提高光发射效率,因而常被用来实现不同颜色的光发射,对于有效的 Förster 能量转移,通常有比较大的光谱重叠(主体的发射光谱和受体的吸收光谱的重叠)是一个重要因素。一般来说, Förster 能量转移的效率与光谱重叠大小成正比^[9,10]。本文主要从电致光谱和光致光谱两方面研究从有机聚合物[poly(N-vinyl-carbazole)聚乙烯咔唑(PVK)]到有机小分子茈酸四甲酯(TMEP)有效的能量转移。

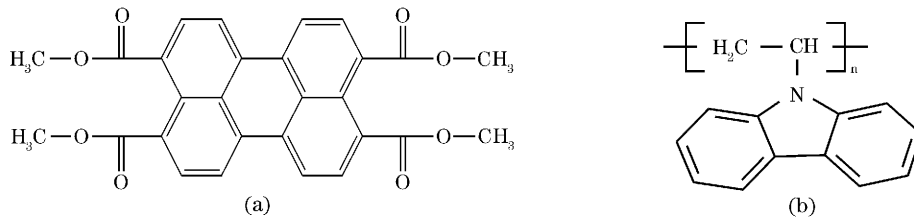


图 1 TMEP (a)和 PVK (b)的化学结构式

Fig. 1 Chemical structures of TMEP (a) and PVK (b)

3 结果和讨论

根据 Förster 能量转移理论,主体的发射光谱和受体的吸收光谱有很大的重叠是有效的 Förster 能量转移的必要条件^[6]。从图 2 看出,PVK 的荧光光谱与 TMEP 紫外可见吸收光谱之间有很大的重叠,说明了从 PVK 到 TMEP 有可能发生高效的 Förster 能量转移。

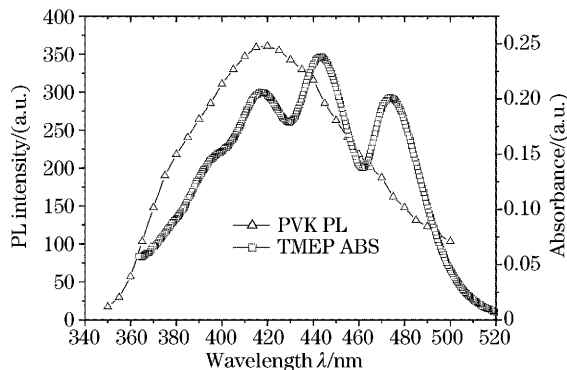


图 2 PVK 荧光光谱和 TMEP 紫外可见吸收光谱

Fig. 2 PVK PL spectrum and TMEP absorption spectrum

2 实 验

图 1(a)、图 1(b)分别是 TMEP 和 PVK 的化学结构式。TMEP 是一种具有比较规则电子轨道的液晶材料,常用作太阳能电池中的电子接受体^[11]。PVK 是一种应用广泛的半导体聚合物材料,用作主体材料。PVK 薄膜和掺杂 TMEP 的 PVK 通过旋涂成膜(溶剂氯仿 5 g/L,转速 4000 r/min)。有机膜层厚度为 90 nm(用 Dektak 台阶仪测量)。荧光光谱用日立公司荧光分光光度计测量。在石英玻璃上面的有机薄膜的紫外可见光谱用 Shimadzu 紫外可见分光光度计测量。ITO 玻璃通过化学腐蚀的方法来刻蚀得到需要的图案。电致发光器件通过真空热蒸镀制备金属铝阴极电极,铝电极厚度 100 nm。有效发光面积 2 mm×2 mm,电致发光谱线用 Applied Photophysics 公司单色仪测量。

PVK 与质量分数 $m(\text{TMEP}) = 0.10$ 的 TMEP/PVK 混合薄膜的激发谱非常相似,它们在 295.5 nm 激发下达到最大峰值发射,如图 3 所示。这证实了从 PVK 到 TMEP 的能量转移。

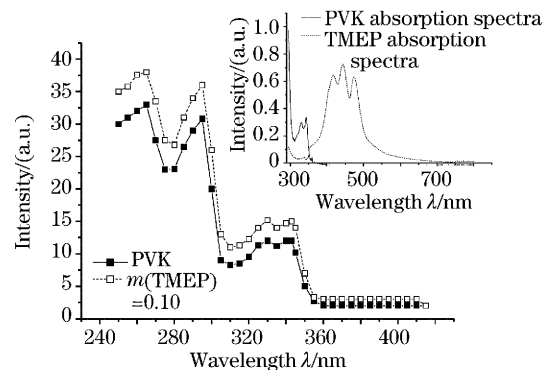


图 3 PVK 和 $m(\text{TMEP}) = 0.10$ 的 TMEP/PVK 混合薄膜的激发谱线。插图: TMEP 和 PVK 吸收光谱

Fig. 3 The excitation spectra of PVK and $m(\text{TMEP}) = 0.10$ blend. Inset: TMEP and PVK absorption spectra

不同掺杂比例的 TMEP/PVK 混合薄膜的荧光光谱在图 4 中给出。PVK 和 TMEP 的荧光光谱作

为参考。荧光光谱曲线是在激发波长 295.5 nm 下记录的, PVK 在 295.5 nm 波长的吸收远远大于 TMEP 的吸收(图 4), 所以在 295.5 nm 激发波长下主要是 PVK 被激发。结合图 3 的激发谱, TMEP/PVK 混合膜中 TMEP 的发射被认为来自于 PVK 的激发。在质量分数 $m(\text{TMEP})=0.10$ 的混合薄膜情况下, PVK 在 420 nm 和 TMEP 在 530 nm 下的发射可以很清楚地观察到。当 TMEP 的质量分数从 0.01 逐渐增加到 0.10, PVK 在 410 nm 波长的发射逐渐减小而 TMEP 在 530 nm 波长的发射逐渐增加。在 TMEP 质量分数超过 0.10 时, PVK 的发射峰完全消失, 掺杂 TMEP 的 PVK 薄膜的发射谱完全是 TMEP 发射的绿光, 这归因于从 PVK 到 TMEP 完全的能量转移。当 TMEP 掺杂质量分数从 0.10 增加到 0.15, TMEP 在 530 nm 的发射峰开始减低, 这说明从 PVK 到 TMEP 的能量转移可以得到最优化的掺杂比例。Förster 能量转移可以解释从 PVK 到 TMEP 的能量转移。对于有效的 Förster 能量转移, PVK 荧光光谱与 TMEP 吸收光谱有很大的重叠已经被证明了^[9,10,12]。当 PVK 被激发, 它将能量转移给附近的 TMEP 分子(3~5 nm)。

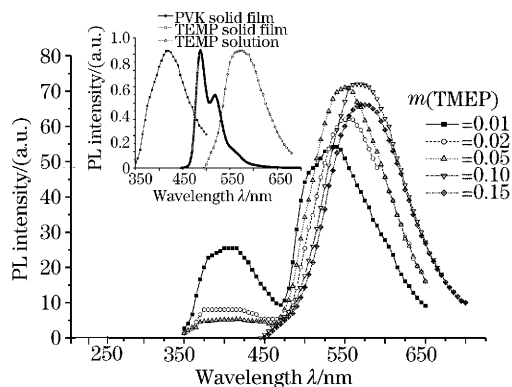


图 4 不同掺杂比例 TMEP/PVK 薄膜的荧光光谱。

插图: PVK, TMEP 薄膜和 TMEP 溶液的荧光光谱

Fig. 4 PL spectra of PVK doped with TMEP at varying mass ratios. Inset: PL spectra for PVK and TMEP film, and PL spectra for TMEP solution

从荧光光谱图 4 可以发现不同掺杂浓度的荧光光谱。随着 TMEP 浓度增大, TMEP 的发射峰有一定的红移, 这被归因于激基缔合物的形成^[13]。固体薄膜的 TMEP 荧光光谱只有 577 nm 一个峰值, 相对于溶液 TMEP 的 490 nm, 520 nm 的两个本征峰不仅有红移, 而且峰的形状也发生了变化。这是激基缔合物形成的一个明显的证据。红移的大小与 TMEP 浓度大小有很大关联。

在电致发光器件中有两种可能的激发机制: 能

量转移(Förster 能量转移)和电子捕获, 通常在一个器件中都是两种机制同时作用^[14,15]。TMEP 有四个吸电子基团, 使它成为合适的电子传输材料。如图 5 所示, TMEP 掺杂质量分数为 0.01 的电致光谱有明显的 420 nm 的 PVK 发射峰和 530 nm 的 TMEP 的发射峰, 在 TMEP 掺杂质量分数 0.10 时, 只能观察到 530 nm 处的 TMEP 的发射峰。比较 TMEP 掺杂质量分数为 0.01 情况下的荧光光谱与电致光谱, 电致光谱的 PVK 发射峰相对荧光光谱有一定的减弱, 这是由于在电致情况下能量转移和电子捕获两种机制的共同作用^[15]。

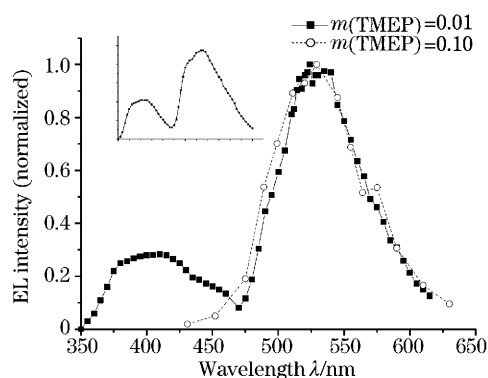


图 5 TMEP 掺杂质量分数为 0.01 和 0.1 的电致光谱。

插图: TMEP 掺杂质量分数为 0.01 的荧光光谱

Fig. 5 Normalized EL spectrum at TMEP doped ratios 0.01 and 0.1. Inset: PL spectrum at TMEP doped ratio 0.01

4 结 论

本文主要从电致光谱和荧光光谱研究了从聚合物 PVK 到有机小分子 TMEP 的能量转移, 这种能量转移现象用 Förster 能量转移理论解释。随着 TMEP 浓度的增大, TMEP 的发射峰有一定的红移, 这是由于激基缔合物的形成。电致光谱与荧光光谱表现有些不同, 主要是因为电致发光器件中有能量转移和电子捕获两种机制的共同作用。

参 考 文 献

- 1 C. W. Tang, S. A. VanSlyke. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(12): 913~915
- 2 S. A. V. Slyke, C. H. Chen, C. W. Tang. Organic electroluminescent devices with improved stability [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(15): 2160~2162
- 3 Liang Chunjun, Li Wenlian, Hong Ziruo. Energy transfer process from polymer to rare earth complexes [J]. *Synthetic Metals.*, 1999, **91**: 151~154
- 4 Jiang X. Z., Song Y. Q., Zhu D. B. Bright blue electroluminescent devices utilizing poly(N-vinylcarbazole) doped with fluorescent dye [J]. *Synthetic Metals.*, 1997, **91**: 331~332
- 5 Zhao Weiming, Zhu Wenqing, Zhang Buxin *et al.*. Blue light

- emitting OLED from Liq₃[J]. *Acta Optica Sinica*, 2000, **20**(2): 288~292 (in Chinese)
赵伟明,朱文清,张步新等. 8-羟基喹啉锂的蓝色有机发光二极管[J]. *光学学报*, 2000, **20**(2): 288~292
- 6 X. H. Yang, D. Neher, U. Scherf *et al.*. Polymer electrophosphorescent devices utilizing a ladder-type poly(paraphenylene) host[J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**(8): 4413~4419
- 7 Wu Zhefu, Zhang Xianmin, Sun Runguang. Phosphorescent emission from organic electroluminescent devices[J]. *Acta Optica Sinica*, 2001, **21**(5): 600~604 (in Chinese)
吴哲夫,张献民,孙润光等. 有机电致发光器件的磷光发光研究[J]. *光学学报*, 2001, **21**(5): 600~604
- 8 Li Hongjian, Peng Jingcui, Xu Xuemei *et al.*. Fluorescence spectra and charge transfer in doped PVK thin films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(2): 186~189 (in Chinese)
李宏建,彭景翠,许雪梅等. 掺杂 PVK 薄膜的荧光光谱及电荷转移. *光学学报*, 2002, **22**(2): 186~189
- 9 Y. T. Tao, C. W. Ko, E. Balasubramaniam. Energy transfer vs. carrier trapping: emission mechanism in dye-doped organic light emitting diodes[J]. *Thin Solid Films*, 2002, **417**: 61~66
- 10 X. Z. Jiang, R. A. Register, K. A. Killeen *et al.*. Effect of carbazole-oxadiazole excited-state complexes on the efficiency of dye-doped light-emitting diodes[J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, **91**(10): 6717~6723
- 11 M. J. Yang, S. L. Lu, Y. Li. Novel electron acceptors based on perylene-tetracarboxylates for plastic solar cells[J]. *J. Mater. Sci. Lett.*, 2003, **22**: 813~815
- 12 S. R. Pujari, P. N. Bhosale, P. M. R. Rao *et al.*. Sensitized monomer fluorescence and excitation energy transfer in perylene-doped phenanthrene in crystalline and in polymer matrix[J]. *Materials Research Bulletin*, 2002, **37**: 439~448
- 13 Hsin-Fei Meng. Excimers in light-emitting conjugated polymers[J]. *Phys. Rev. (B)*, 1998, **58**(7): 3888~3892
- 14 K. O. Cheon, J. SHinar. Förster energy transfer in combinatorial arrays of selective doped organic light-emitting devices[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(7): 1201~1203
- 15 F. Pschenitzka, J. C. Sturm. Excitation mechanisms in dye-doped organic light-emitting devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(26): 4354~4356
- 16 R. Gupta, M. Stevenson, M. D. McGehee *et al.*. Förster transfer based amplified spontaneous emission in conjugated polymer blends[J]. *Synth. Metals.*, 1999, **102**: 875~876