

有机磷光材料的固态阴极射线发光研究^{*}

董 谦 赵谔玲[†] 徐 征 张福俊 李 远 宋丹丹 徐叙

(北京交通大学光电子技术研究所, 发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044)

(2008 年 4 月 2 日收到, 2008 年 9 月 3 日收到修改稿)

采用有机磷光材料三(2-苯基吡啶)铱($\text{Ir}(\text{PPY})_3$)与无机材料 SiO_2 复合制成夹层结构器件, 用交流电压驱动获得了 $\text{Ir}(\text{PPY})_3$ 主峰位于 517 nm 的发光和主峰位于 435 nm 的蓝色发光. 通过分析器件的光谱特性, 发现这两个发光峰都是源于 SiO_2 中加速电子直接碰撞激发有机层引起的固态阴极射线发光. 继实现多种有机聚合物材料和有机小分子材料八羟基喹啉铝(Alq_3)的固体阴极射线发光之后, 又证实了有机磷光材料的固态阴极射线发光.

关键词: 夹层结构器件, 有机磷光材料, 固态阴极射线发光

PACC: 7860H, 7860F

1. 引言

有机电致发光是当前平板显示技术的前沿, 具有全固化、主动发光、反应快、视角宽、清晰度高等优点, 但是有机器件的发光效率要受到自旋选择定则的限制. 1998 年, Forrest 研究小组^[1]通过能量传递的方法实现了有机电致发光器件的磷光发射, 打破了发光效率的限制, 使有机电致发光器件的发光效率和亮度大大提高, 但有机磷光材料仍然存在着化学稳定性差等方面的不足. 无机电致发光材料多为电子输运型, 稳定性较好. 在我们的前期工作^[2-5]中, 采用有机与无机材料复合的方法, 实现了两类材料电致发光的优势互补, 并发现了固态阴极射线发光(SSCL).

固态阴极射线发光是一种全新的激发方式, 电子在无机层中被加速后成为过热电子, 利用过热电子直接碰撞有机发光层来获得发光. 真空阴极射线发光和这种激发原理非常类似, 但两者之间存在着明显的区别. 固态阴极射线发光中电子是在固体中加速获得能量, 真空阴极射线发光中的电子则是在真空中加速获得能量. 从发光动力学过程看, 真空阴极射线发光中发光材料在受到过热电子激发时, 并

没有处在强电场的作用下. 固态阴极射线发光中, 发光材料在受到过热电子激发的同时, 也受到强电场(大于 10^6 V/cm)的作用. 在这种强场的作用下, 我们不仅观察到了材料的激子发光, 同时还观察到了有机材料的辐射复合发光^[6]. 这种器件的发光亮度主要取决于过热电子的数量和能量, 过热电子碰撞激发有机材料是产生固态阴极射线发光的主要机理^[7]. 在这种器件中, 我们经常采用 SiO_2 作为电子加速层, 经 SiO_2 加速后的电子能量可以达到 10 eV, 这足以激发发光材料使之发光. 在有机小分子 Alq_3 和有机聚合物聚对苯乙炔(PPV)共轭高分子聚[2-甲氧基-5-(2-乙基-己氧基)-1,4-苯撑乙烯撑](MEH-PPV)等材料上都已实现了固态阴极射线发光^[8-11]. 为了进一步证明固态阴极射线发光的普适性, 本文利用磷光材料作为发光层、 SiO_2 作为加速层制备了发光器件, 在交流电压的驱动下得到了固态阴极射线发光.

2. 实 验

我们制备了三种结构的电致发光器件, 器件 A 的结构为 $\text{ITO}/\text{SiO}_2/\text{PVK}:\text{Ir}(\text{PPY})_3(70\text{ nm})/\text{SiO}_2/\text{Al}$, 器件 B 的结构为 $\text{ITO}/\text{SiO}_2/\text{CBP}:\text{Ir}(\text{PPY})_3(70\text{ nm})/$

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10774013, 60576016) 国家高技术研究发展计划(批准号:2006AA03Z0412) 教育部博士点基金(批准号:20070004024) 教育部博士点新教师科研基金(批准号:20070004031) 北京市科技新星计划(批准号:2007A024) 和北京交通大学科技基金(批准号:2005SM057)资助的课题.

[†] E-mail: slzhao@center.njtu.edu.cn

SiO_2/Al , 器件 C 的结构为 $\text{ITO}/\text{PVK}:\text{Ir}(\text{PPY})_3$ (70 nm)/Al. 实验中所使用的氧化铟锡(ITO)导电玻璃表面的方块电阻为 $60\ \Omega$. 聚乙烯咔唑(PVK)和 4,4'-N,N'-二咔唑-联苯(CBP)分别作为主体材料, $\text{PVK}:\text{Ir}(\text{PPY})_3$ 和 $\text{CBP}:\text{Ir}(\text{PPY})_3$ 均用甩膜旋涂方法制备,旋涂时衬底旋转速率为 1500 r/min,其中 PVK 与 $\text{Ir}(\text{PPY})_3$ 的质量比和 CBP 与 $\text{Ir}(\text{PPY})_3$ 的质量比均为 100:4. SiO_2 层采用 EVA450 型电子束镀膜机制备,沉积过程中系统的真空度保持在 9×10^{-6} Pa 以内,用石英振荡测厚仪监测薄膜的厚度,控制膜厚为 200 nm,衬底温度为室温,沉积速率为 0.2 nm/s. Al 电极是用热蒸发的方法制备的. 电致发光光谱由 SPEX Fluorolog-3 型光谱仪测得. 所有测试均在室温、大气条件下进行.

3. 结果及讨论

器件 A 在正弦交流(500 Hz)电压驱动下的电致发光光谱如图 1 所示.

从图 1(a)可以看到,当驱动电压较低时,器件 A 的电致发光光谱中只出现了主峰位于 517 nm 的发光峰(长波峰).随着驱动电压的升高发光增强,长波峰的位置没有移动.在 SiO_2 夹层的结构中,电子可以从电极隧穿过 SiO_2 层进入有机发光层,而空穴很难从阳极隧穿过 SiO_2 层进入有机层与注入电子复合形成激子发光.因此 517 nm 的发射不是来自传统有机电致发光器件的双注入发光,这种发光只能是经 SiO_2 加速的电子碰撞激发有机材料 $\text{Ir}(\text{PPY})_3$ 发光.当驱动电压达到一定值时,电子在 SiO_2 层中加速成为过热电子,随着驱动电压的升高,经 SiO_2 加速的过热电子的能量增加.此外, SiO_2 还具有倍增电子的能力,也就是过热电子的数量也会随着驱动电压的升高而增加,可以有效激发 $\text{Ir}(\text{PPY})_3$,使器件的发光亮度得到不断的提高.

从图 1(b)可以看到,驱动电压升高后,器件 A 的电致发光光谱发生了显著的变化,除了主峰位于 517 nm 的发光外,还出现了主峰位于 435 nm 的发光.为了证明这些发光峰的来源,我们制备了器件 B 和器件 C.

器件 B 在交流电压驱动下的电致发光光谱如图 2 所示.从图 2 可以看到,尽管更换了主体材料, SiO_2 夹层结构器件在高于 80 V 的交流电压驱动下

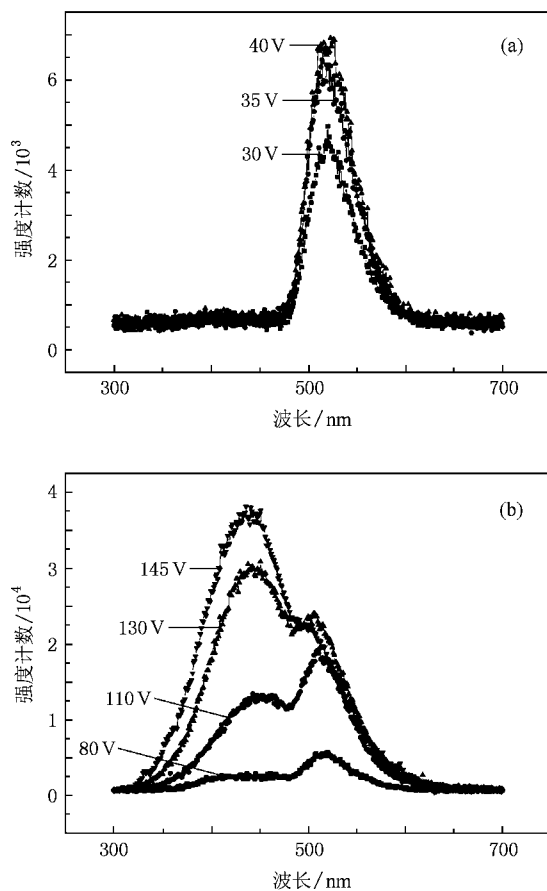


图 1 器件 A 在不同的正弦交流电压驱动下的电致发光光谱 (a) 较低电压驱动 (b) 较高电压驱动

的发光光谱仍然出现了如上所述的两个发光峰,即主峰位于 517 nm 的长波峰和主峰位于 435 nm 的短波峰.这说明无论长波峰还是短波峰均是来自 $\text{Ir}(\text{PPY})_3$ 的发光.另外,与我们之前尝试的固态阴极射线激发其他发光材料得到的蓝光峰位^[8-11]相比较,可以发现不同材料的短波长的发光峰都不一样,这进一步排除了短波峰来源于 SiO_2 发光的可能.

为了进一步证实在 SiO_2 夹层结构的器件中长波峰来源于 $\text{Ir}(\text{PPY})_3$ 激子的发光,我们制备了以 $\text{Ir}(\text{PPY})_3$ 为发光层的器件 C. 器件 C 在直流电压驱动下的电致发光光谱如图 3 所示.从图 3 可以看到,主发光峰也是位于 517 nm 处,对应于 $\text{Ir}(\text{PPY})_3$ 激子的发光,与我们固态阴极射线发光中的长波峰位置相同.这说明在固态阴极射线激发下主峰位于 517 nm 的发光来源于 $\text{Ir}(\text{PPY})_3$ 激子的发光.

经研究分析认为,在器件 A 和器件 B 中,随着电压的增大出现的主峰位于 435 nm 的发光也来源于 $\text{Ir}(\text{PPY})_3$. 当驱动电压持续增加时,经 SiO_2 加速

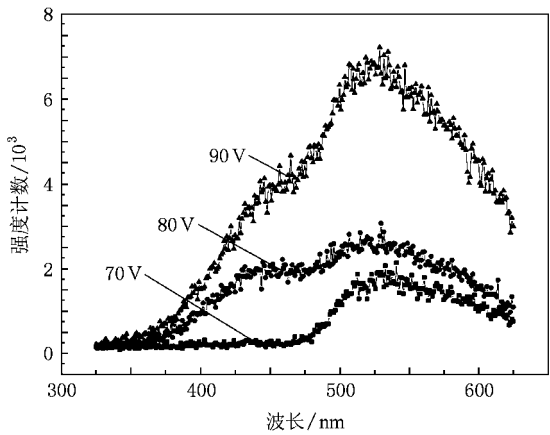


图 2 器件 B 在不同的正弦交流电压驱动下的电致发光光谱

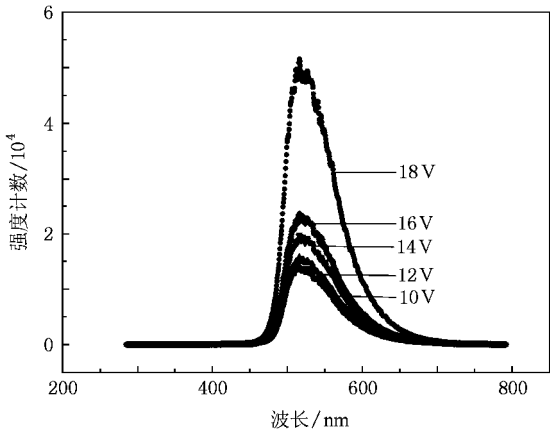


图 3 器件 C 在不同的直流电压驱动下的电致发光光谱

的过热电子的数量及能量不断增大,但这时落在 PVK :Ir(PPY)₃ 和 CBP :Ir(PPY)₃ 上的场强也不断增大.在强电场的作用下 Ir(PPY)₃ 的激子被解离,由于 SiO₂ 的带隙较大、反向传输电子和空穴的能力很弱,因此解离后的电子和空穴被限制在发光层中,从而出现了主峰位于 435 nm 的短波峰的发射. Kalinowski 等^[12]报道了有机材料在电场调制下光致发光的猝灭,证明了电场可以将有机激子解离.在器件 C 中,随驱动电压的增大,主峰位于 517 nm 的发光强度增强,这种器件在击穿之前没有发现发光峰位的变化.这时即使有激子被离化,由于电子、空穴都很容易跑到电极处,所以不会出现短波长的发光.

此外,由图 1(b)还可以看到,器件 A 在较高驱

动电压下的电致发光光谱中,长波峰和短波峰的相对强度随着电压的不同而变化,随着电压的增强短波峰的强度变得明显大于长波峰的强度.

图 4 给出了长波峰和短波峰发光强度随电压的变化关系.由图 4 可以看到,在不同电压驱动下长波峰和短波峰的强度均有所增强,但短波峰的增长速度明显快于长波峰.这说明随着驱动电压的增加,形成的激子数量增多,导致发光强度增强.与此同时,短波峰与长波峰的强度比变大,说明随驱动电压的升高,落在有机层上的场强也增大,激子的离化速率和概率也随之增大,因此短波峰的发光强度在高电压的驱动下要大于长波峰的强度.

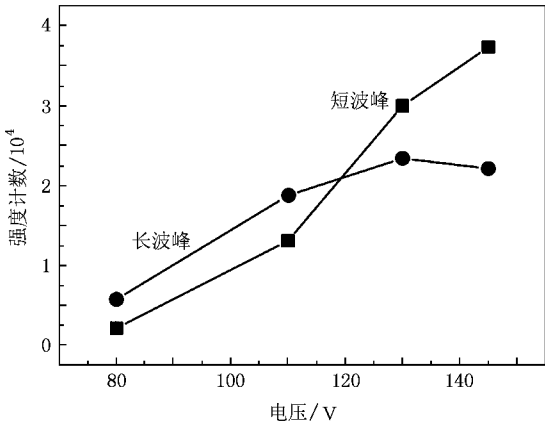


图 4 器件 A 的发光强度与驱动电压的关系

在一定意义上,激子的离化是固态阴极射线发光中独特的重要过程,基于这种解释还可以使有机电致发光的能带模型和分子模型统一起来^[6].

4. 结 论

分别制备了以 PVK :Ir(PPY)₃ 或 CBP :Ir(PPY)₃ 为发光层、SiO₂ 为电子加速层的夹层结构电致发光器件.器件在交流电压驱动下产生主峰分别位于 517 和 435 nm 的发光,两个发光峰都是来源于固态阴极射线的激发,由于激子的电场离化使短波 435 nm 发光突出.继实现多种有机聚合物材料和有机小分子材料 Alq₃ 的固体阴极射线发光之后,实现了磷光材料的固态阴极射线发光.



- [1] Baldo M A ,O'Brien D F ,You Y ,Shoustikov A ,Sibley S ,Thompson M E ,Forrest S R 1998 *Nature* **395** 151
- [2] Yang X H ,Xu X R 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 797
- [3] Xu Z ,Teng F ,Qu C ,Yi L X ,Wageh S ,Xu X R 2003 *J. Lumin.* **102—103** 291
- [4] Liu S S ,Teng F ,Xu Z ,Liu M ,Sun S J ,Xu X R 2004 *Spectrosc. Spect. Anal.* **24** 90 (in Chinese) [刘姗姗、滕 枫、徐 征、刘 明、孙世菊、徐叙 2004 光谱学与光谱分析 **24** 90]
- [5] Liu D A ,Xu Z ,Teng F ,Zhao S L ,Wang Y S ,Xu X R 2006 *Spectrosc. Spect. Anal.* **26** 987 (in Chinese) [刘德昂、徐 征、滕 枫、赵谡玲、王永生、徐叙 2006 光谱学与光谱分析 **26** 987]
- [6] Xu Z ,Qu C ,Teng F ,Zhang F J ,Meng L J ,Xu X R 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 061911
- [7] Zhang F J ,Xu Z ,Teng F ,Yang S Y ,Lou Z D ,Liu L ,Meng L J ,Hou Y B ,Wang Y S ,Xu X R 2006 *J. Lumin.* **117** 90
- [8] Xu X L ,Xu Z ,Hou Y B ,Chen X H ,Wang Z J ,Zhang X Q ,Xu X R 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 1082
- [9] Xu X R ,Xu X L ,Wang X F ,Yang X H ,Xu Z ,Hou Y B 2001 *Chin. J. Polym. Sci.* **19** 579
- [10] Xu X R ,Xu X L ,Yang X H ,Xu Z ,Hou Y B 2000 *Chin. J. Lumin.* **21** 285 (in Chinese) [徐叙 、许秀来、杨晓辉、徐 征、侯延冰 2000 发光学报 **21** 285]
- [11] Qu C ,Xu Z ,Teng F ,Qian L ,Yu W G ,Quan S Y ,Xu X R 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 4387 (in Chinese) [曲 崇、徐 征、滕 枫、钱 磊、于文革、权善玉、徐叙 2004 物理学报 **53** 4387]
- [12] Kalinowski J ,Stampor W ,Szmytkowski J 2006 *Phys. Rev. B* **74** 085316

Study of solid state cathodoluminescence in organic phosphors^{*}

Dong Qian Zhao Su-Ling[†] Xu Zheng Zhang Fu-Jun Li Yuan Song Dan-Dan Xu Xu-Rong

(Key Laboratory of Luminescence and Optical Information of Ministry of Education , Institute of Optoelectronics Technology ,
Beijing Jiaotong University ,Beijing 100044 ,China)

(Received 2 April 2008 ; revised manuscript received 3 September 2008)

Abstract

The devices with sandwiched structure are prepared by compounding tris (2-phenylpyridine) iridium (Ir(PPY)₃) with SiO₂. The green emission of Ir(PPY)₃ at 517 nm and blue electroluminescence at 435 nm are obtained from the devices under AC voltage. Both the green and the blue emission are attributed to the solid-state cathodoluminescence (SSCL) of Ir(PPY)₃ excited by hot electrons which are accelerated in SiO₂. Phosphorescent SSCL is confirmed after the realization of SSCL on organic polymers and organic small molecules tris(8-quinolinolato)aluminum(Alq₃).

Keywords : sandwich devices , organic phosphors , solid state cathodoluminescence

PACC : 7860H , 7860F

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10774013 , 60576016) , the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2006AA03Z0412) , the Doctoral Foundation of Ministry of Education , China (Grant No. 20070004024) , the Scientific Research Foundation for the Youth Scholars of the Doctoral Program of Ministry of Education , China (Grant No. 20070004031) , the Science and Technology Nova Program of Beijing , China (Grant No. 2007A024) and the Foundation of Science and Technology of Beijing Jiaotong University , China (Grant No. 2005SM057) .

[†] E-mail : slzhao@center.njtu.edu.cn