

# 磷光染料掺杂有机分子发光的能量转移研究<sup>\*</sup>

武春红 刘彭义<sup>†</sup> 侯林涛 李艳武

(暨南大学物理学系, 广州 510632)

(2008 年 5 月 25 日收到, 2008 年 6 月 7 日收到修改稿)

用稳态光谱和时间分辨的超快光谱研究了不同浓度磷光染料 PtOEP 掺杂有机小分子 Alq 薄膜的发光特性和能量转移. 据 PtOEP 的吸收光谱与 Alq 的荧光光谱, 用 Förster 理论估算出 Alq :PtOEP 掺杂体系的能量转移临界半径及其转移效率. 稳态荧光光谱显示, 在 Alq :PtOEP 掺杂薄膜中, 随着掺杂浓度的升高, PtOEP 的发光强度增强, Alq 的发光强度逐渐减弱, 两者间的能量转移效率与理论计算结果一致. 利用时间分辨光谱研究了 Alq :PtOEP 掺杂薄膜体系的能量转移动力学过程, 观察到 Alq :PtOEP 掺杂薄膜的荧光寿命随着掺杂浓度的升高逐渐变短. 结果表明在 Alq :PtOEP 掺杂薄膜中, 存在从 Alq 到 PtOEP 有效地能量转移.

关键词: 有机掺杂薄膜, 稳态光谱, 时间分辨光谱, 能量转移

PACC: 7855, 3250, 7280L

## 1. 引 言

由于有机发光器件[ OLEDs ]有可能实现低功耗、高性能、大面积平板显示器, 对它的研究受到科学界和企业界的广泛关注<sup>[1-5]</sup>. 二十几年来, 人们对有机发光材料、器件结构与光电特性等作了大量的研究, 器件的亮度和稳定性获得了长足的提高, 尤其重要的是三线态磷光染料的引入, 大大提高了 OLEDs 的效率<sup>[2-10]</sup>. 在磷光染料掺杂的 OLEDs 中, 电激发的是主体小分子或聚合物, 而最终发光的主要或完全是掺杂的磷光染料分子, 因此这中间必然存在从主体到客体的能量转移. 深入研究磷光掺杂的主-客体系统的能量转移的动力学过程, 对磷光 OLEDs 器件的设计、材料的选配、器件的优化具有指导意义. 虽然光激发只能产生激发单线态, 与电致激发有明显的差别, 但主体材料的单线态通过能量转移把单线态激发能传递给掺杂磷光客体, 磷光客体的单线态再经系间穿越到客体三线态, 三线态退激发射磷光<sup>[3-8]</sup>, 因此仍然可以用光谱方法研究磷光染料掺杂有机薄膜的能量转移. 现在已经有开展了这方面的工作<sup>[7-14]</sup>. 本文利用稳态光谱和时间分辨的超快光谱研究磷光染料 PtOEP 掺杂的有机小分子 Alq 的能量转移动力学过程.

## 2. 实 验

八羟基喹啉铝( tris(8-hydroxyquinoline) aluminum, Alq) 购自日本东京化成株式会社, 八乙基卟吩铂( 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-21H,23H-porphine platinum(II), PtOEP) 购自美国 Aldrich. Chem. Co 公司, 其分子结构如图 1 所示. 在室温和大气条件下, 将 Alq 和 PtOEP 分别溶于 CHCl<sub>3</sub>, 加热搅拌 6—8 h, 分别制成 20 mg/ml 和 0.4 mg/ml 的溶液, 再将两种液体按不同比例混合, 制成 PtOEP :Alq 重量百分比分别为 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 8, 10, 20 wt. % 的 PtOEP :Alq 溶液, 利用旋涂机在石英玻璃衬底上旋涂成膜. 吸收光谱用 UV-2500PC 紫外-可见分

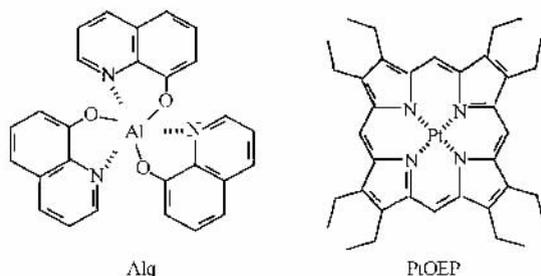


图 1 有机材料分子结构图

<sup>\*</sup> 广东省自然科学基金(批准号: 06025173)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: tlp@jnu.edu.cn

光光度计记录,稳态荧光光谱用 F-5053 荧光光谱仪记录,时间分辨荧光光谱的测量使用美国光谱-物理公司的 Hurricane 激光器作激发光源(其出射波长为 400 nm,重复频率为 1 kHz,出射功率 2.5—3.0  $\mu\text{J}$ ),用日本滨松公司的 C6860 条纹照相机记录,其时间分辨率为 1 ps.

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 能量转移理论

在染料-主体材料掺杂体系中,激子主要在主体材料中形成,通过库仑作用(Förster 能量转移)或交换作用(Dexter 能量转移),把能量传给客体染料. Förster 和 Dexter 能量转移方式实际上就是能量给体(D)与能量受体(A)之间相互作用极弱的 Hamiltonian 方程的两个解. Förster 能量转移方式是一种长程相互作用(1—10 nm),只能在能量给体和能量受体的单线态之间发生能量转移<sup>[15]</sup>. Dexter 能量转移方式则是短程相互作用(0.5—1 nm),是通过能量给体和能量受体之间的电子云重叠实现的一种电子交换作用,因而是一种接触型的碰撞作用,允许发生电子自旋翻转的能量转移,可以实现单线态到单线态和三线态到三线态之间的能量转移<sup>[16]</sup>.

在掺杂体系中,能量转移速率与客体材料的吸收谱与主体材料的发射谱重叠积分相关,而衡量能量能否有效转移的参数是 Förster 能量转移临界半径  $R_0$ ,它表示主客体间的能量转移的效率为 50% 时,主体和客体间的距离.当主体与客体间的距离小于  $R_0$  时,能量转移的效率将大于 50%,为有效能量转移;反之主体与客体间的距离大于  $R_0$ ,为无效能量转移.在掺杂体系中,Förster 能量转移临界半径  $R_0$  为<sup>[7]</sup>

$$R_0^6 = \frac{0.5291K^2}{N_A n^4} \int_0^\infty F_d(\bar{\nu}) \epsilon_a(\bar{\nu}) \left(\frac{1}{\bar{\nu}}\right)^4 d\bar{\nu}, \quad (1)$$

其中  $K$  是和相对方位有关的取向因子,在无规掺杂体系中取值 2/3,  $N_A$  是阿伏加德罗常数,  $n$  是主体材料的折射率,  $F_d(\bar{\nu})$ ,  $\epsilon_a(\bar{\nu})$  是主体的归一化荧光光谱和客体的摩尔消光系数,  $\bar{\nu}$  为波数.

主体到客体的能量转移的速率为<sup>[13]</sup>

$$k_{ET} = \tau_d^{-1} (R_0/R)^6, \quad (2)$$

$\tau_d$  是主体的自然荧光寿命,即在无掺杂客体时的荧光寿命,  $R$  为客体分子到主体分子的距离.在掺

杂体系中,假定客体均匀分布在主体之中,客体与主体间的距离  $R$  由下式给出<sup>[17]</sup>:

$$R = \left( N_G \cdot \frac{4\pi}{3} \right)^{-1/3}, \quad (3)$$

其中  $N_G$  为客体在主体中的摩尔掺杂浓度.在掺杂薄膜中,从主体到客体的能量转移理论效率  $\Phi_{ET}$  为<sup>[7]</sup>

$$\Phi_{ET} = \frac{k_{ET}}{k_{ET} + 1/\tau_d} = \frac{1}{1 + (R/R_0)^6}. \quad (4)$$

#### 3.2. PtOEP 掺杂 Alq 薄膜的稳态光谱特性

纯的 Alq 的荧光光谱和 PtOEP 紫外-可见吸收光谱如图 2.由图 2 可见主体材料 Alq 的发光峰位于 520 nm,半高宽(full width of half maximum, FWHM)约 117 nm.磷光染料 PtOEP 在 Alq 的发射光谱范围内有 2 个吸收峰,峰位分别在 499 nm 和 533 nm,其中后者是吸收主峰,对应于 PtOEP 金属到卟啉配体的电荷转移单线态<sup>1</sup>MLCT(metal to ligand charge transfer singlet state)<sup>[14]</sup>.

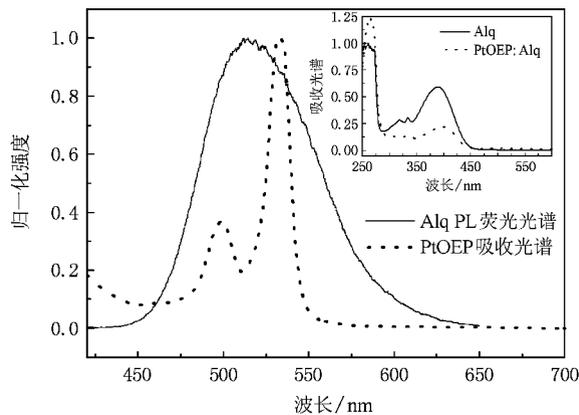


图 2 Alq 的荧光光谱和 PtOEP 的吸收光谱

由图 2 可见,在 PtOEP 吸收谱中 2 个吸收峰正好与 Alq 的发射谱重叠,说明在 PtOEP:Alq 薄膜内有可能发生从 Alq 向 PtOEP 无辐射能量转移.根据计算主体的荧光光谱和客体的摩尔消光系数的交叠积分,由(1)式我们从图 2 中可以估算出 PtOEP:Alq 薄膜掺杂体系的 Förster 半径  $R_0$  为 2.76 nm.在能量转移过程中这是一个相当大的距离,大的  $R_0$  暗示着在该掺杂体系中从 Alq 到 PtOEP 非辐射能量转移(Förster 能量转移)非常有效.另外,PtOEP:Alq 薄膜的吸收峰位于 403 nm,其吸收谱与 Alq 薄膜的吸收谱相近(见图 2 插图),表明 PtOEP:Alq 薄膜对激发

光的吸收主要由 Alq 完成,尤其在低掺杂浓度下,可忽略 PtOEP 对激发光的吸收.

在波长为 400 nm 的光激发下,不同掺杂浓度 PtOEP:Alq 薄膜的荧光光谱如图 3 所示,其中 520 nm 左右的发光峰来自 Alq 的荧光发射,648 nm 处的发光峰来自 PtOEP 的  $^3MLCT$ (metal to ligand charge transfer triplet state)退激发射的磷光.由图 3 可见,在低掺杂的 PtOEP:Alq 薄膜中,只有 Alq 发射荧光,随着掺杂浓度的升高,Alq 的发射减弱,PtOEP 的发射逐渐增强.在较低的掺杂浓度下( $< 0.5$  wt. %),Alq 的发射峰明显高于 PtOEP 的发射峰,Alq 的发光主要是;在较高的掺杂浓度下( $> 1.0$  wt. %),Alq 的发射峰明显低于 PtOEP 的发射峰,PtOEP 的发光是主要的.当掺杂浓度大于等于 5.0% 时,已经观察不到 Alq 发光,只有 PtOEP 的发光.由以上可以看出此掺杂体系中存在高效的能量转移.

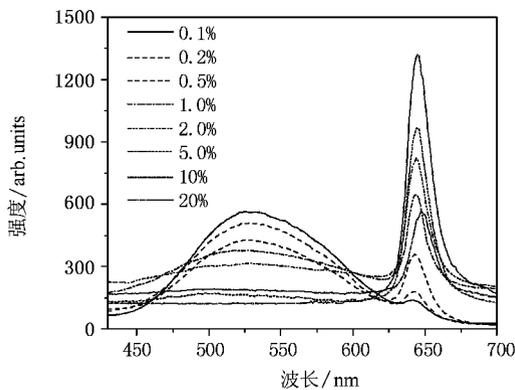


图 3 不同掺杂浓度 PtOEP:Alq 薄膜的荧光光谱

对图 3 中的荧光光谱归一化后进行高斯双峰拟合,计算出不同掺杂浓度 PtOEP:Alq 薄膜中 Alq 和 PtOEP 发射峰的积分面积为  $F_{Alq}$ ,  $P_{PtOEP}$ , 分别代表 Alq 荧光发光强度和 PtOEP 磷光发光强度,由公式  $\eta = \frac{P_{PtOEP}}{F_{Alq} + P_{PtOEP}}$  计算出掺杂体系的能量转移效率<sup>[13]</sup>, 结果如图 4 所示.同时为了方便比较,把由(2)式计算得到 Förster 能量转移理论效率  $\phi_{ET}$ , 也列入图 4. 插图为不同掺杂浓度下 Alq 和 PtOEP 发射的积分强度.

由图 4 可见,实验结果和理论计算结果一致,说明了 1) 当掺杂浓度大于 5 wt. % 掺杂体系的能量转移大于 50%, 为有效能量转移 2) 10 wt. % 为优化掺杂浓度,此时 PtOEP 的发光强度最大,能量转移效率

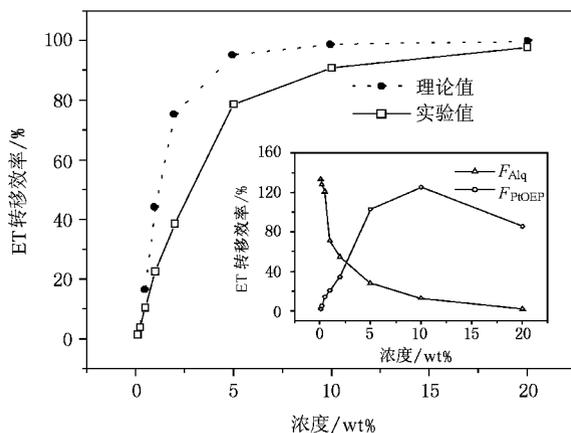


图 4 PtOEP:Alq 薄膜中能量转移效率与掺杂浓度之间的关系

接近 100%, 进一步增加掺杂浓度时,如 20 wt. %, PtOEP 的发光出现浓度猝灭<sup>[18]</sup>.

### 3.3. PtOEP 掺杂 Alq 薄膜的超快光谱特性

为研究 PtOEP:Alq 薄膜中能量转移动力学过程,将不同掺杂浓度的 PtOEP:Alq 薄膜安装在特制的样品盒中,室温下,在纯  $N_2$  流(流速 300 ml/min)保护下,用波长为 400 nm、功率为  $3.0 \mu J$ 、重复频率为 1 kHz 的超快脉冲激光激发,用条纹相机获得其时间分辨的三维瞬态荧光光谱.利用 HiPic 软件取出荧光寿命谱.图 5 为在 Alq 发射峰 520 nm 处探测得到纯 Alq 薄膜和 PtOEP:Alq 掺杂薄膜归一化的荧光寿命谱.由图 5 可明显看出掺杂薄膜的 Alq 荧光寿命随着掺杂浓度的升高逐渐变短,表明掺杂体系中存在从 Alq 到 PtOEP 有效的能量转移,对于主体材料的荧光寿命衰减的研究,进一步表明 Alq 到 PtOEP 存在的是效率较高的 Förster 能量转移.

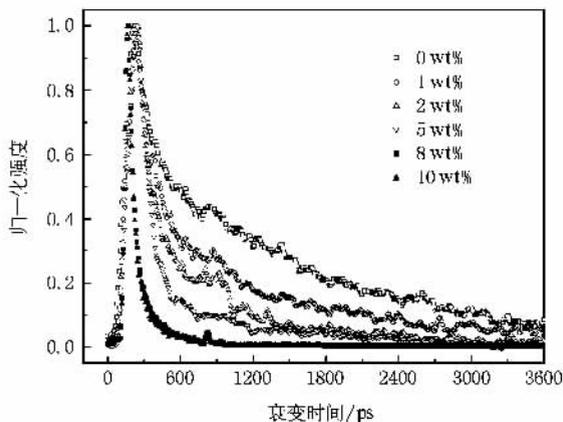


图 5 纯 Alq 和 Alq:PtOEP 掺杂薄膜在 520 nm 处荧光寿命

## 4. 结 论

用稳态光谱和时间分辨的超快光谱研究了不同浓度磷光染料 PtOEP 掺杂有机小分子 Alq 薄膜的发光特性和能量转移. 稳态荧光光谱实验显示, 在 Alq :PtOEP 掺杂薄膜中, 随着掺杂浓度的升高, PtOEP 的发光强度增大, Alq 的发光强度逐渐减弱, 当掺杂浓度大于 2 wt. % ,PtOEP 的发光占主要部分, 当掺杂浓度大于 5 wt. % 时已经观察不到主体材

料 Alq 的发光, 只有 PtOEP 的发光, 10 wt. % 为优化掺杂浓度, 此时 PtOEP 的发光强度最大, 能量转移效率接近 100%. 上述的实验结果与理论预期的结果一致, 说明用光谱方法研究磷光染料掺杂有机小分子的能量转移是可行的, 为优化磷光掺杂体系, 弄清主-客体系统的能量传递规律, 研究其动力学过程, 改善 OLED 的性能提供有意义的指导.

感谢中山大学光电材料与技术国家重点实验室丁才蓉老师在超快光谱实验中的支持.

- 
- [ 1 ] Tang C W , VanSlyke S A 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913
- [ 2 ] Zhang L J , Hua Y L , Wu X M , Zhang G H , Wang Y , Yin S G 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1913 ( in Chinese ) [ 张丽娟、华玉林、吴晓明、张国辉、王 宇、印寿根 2008 物理学报 **57** 1913 ]
- [ 3 ] Badlo M A , O 'Brien D F , You Y , Shoustikov A , Sibley S , Thompson M E , Forrest S R 1998 *Nature* **395** 151
- [ 4 ] Wilson J S , Dhoot A S , Seeley A J A B , Khan M S , Köhler A , Friend R H 2001 *Nature* **413** 828
- [ 5 ] Sun Y R , Giebink N C , Kanno H , Ma B W , Thompson M E , Forrest S R 2006 *Nature* **440** 908
- [ 6 ] Adachi C , Baldo M A , Forrest S R 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 904
- [ 7 ] Gong X , Lim S H , Ostrowski J C , Moses D , Bardeen C J , Bazan G C 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 948
- [ 8 ] Gong X , Robinson M R , Ostrowski J C , Moses D , Bazan G C , Heeger A J 2002 *Adv. Mater.* **14** 581
- [ 9 ] Campbell I H , Smith D L , Tretiak S , Martin R L , Neef C J , Ferraris J P 2002 *Phys. Rev. B* **65** 0852101
- [ 10 ] Lane P A , Palilis L C , O 'Brien D F , Giebeler C , Cadby A J , Lidzey D G , Campbell A J , Blau W , Bradley D D C 2001 *Phys. Rev. B* **63** 2352061
- [ 11 ] Noh Y Y , Lee C L , Kim J J 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 2853
- [ 12 ] Baldo M A , Forrest S R 2000 *Phys. Rev. B* **62** 10958
- [ 13 ] Giovanella U , Botta C , Gurioli M , Papagni A , Tubino R , Maiorana S , Buttero P D , Alderighi D , Kudrna J 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 6511
- [ 14 ] Liu P Y , Zhao F L , Cao L F , Lian J R , Zhou X , Song J G , Xu N S 2005 *J. Korean Phys. Soc.* **46** S66
- [ 15 ] Förster Th 1959 *Faraday Discuss Chem. Soc.* **27** 7
- [ 16 ] Dexter D L 1953 *J. Chem. Phys.* **21** 836
- [ 17 ] Zhong G Y , He J , Zhang S T , Xu Z , Xiong Z H , Shi H Z , Ding X M , Huang W , Hou X Y 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 4846
- [ 18 ] Xie Y Q , Guo J H , Peng J B , Cao Y , Wang Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3424 ( in Chinese ) [ 谢玉卿、郭建华、彭俊彪、曹 镛、王 悦 2005 物理学报 **54** 3424 ]

# The energy transfer in phosphorescent dye PtOEP doped organic molecule Alq<sup>\*</sup>

Wu Chun-Hong Liu Peng-Yi<sup>†</sup> Hou Lin-Tao Li Yan-Wu  
( Department of Physics , Jinan University , Guangzhou 510632 , China )  
( Received 25 May 2008 ; revised manuscript received 7 June 2008 )

## Abstract

The energy transfer process of phosphorescent dye PtOEP ( 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-21H,23H-porphine platinum ( II ) doped organic molecule Alq ( tris( 8- hydroxyquinoline ) aluminum ) thin films were studied by steady-state spectrum and time-resolved spectrum. The energy transfer efficiency and critical radius of the doped thin films were estimated from the overlap integral between the absorption spectra of PtOEP and the fluorescent spectra of Alq based on Förster theory. The experimental results from steady fluorescent spectra were approximately consistent with the estimation , which indicates that Förster energy transfer mechanism is operative in dye doped organic thin films. The experimental results from time-resolved fluorescent spectroscopy show that the fluorescent lifetime of Alq in the doped thin films decreases gradually with the doping concentration , indicating that there is an efficient energy transfer from Alq to PtOEP in the doped thin films.

**Keywords** : doped organic thin film , steady-state spectrum , time-resolved spectrum , energy transfer

**PACC** : 7855 , 3250 , 7280L

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Guangdong Province , China ( Grant No. 06025173 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : tlp@jnu.edu.cn