

Ir(ppy)₃ 分子的磷光发射温度依赖和磁场增强效应

余书楷¹, 张超¹, 苏付海¹, 徐文^{1,2}

(1. 中科院合肥物质科学研究院 材料物理重点实验室, 安徽 合肥 230031)

(2. 云南大学, 云南 昆明 650091)

摘要: 应用磁光光谱技术, 测量并研究了溶解在四氢呋喃(tetrahydrofuran, THF)中 Ir(ppy)₃ 分子的磷光发射特性随温度和磁场的变化规律。发现在 2.2 K 时可见光波段 Ir(ppy)₃ 有两个磷光发射峰, 分别位于 547.70 和 515.18 nm。这是由系统的金属到配位体电荷转移态 (³MLCT) 中两个激发态到基态的光跃迁引起。改变温度可以改变三重态中亚能级 I、II 和 III 上的电子分布, 使得磷光发射峰的强度在 10 K 时发生反转, 并且光谱发射强度在 20~300 K 间随温度增加而减弱。在强磁场作用下, Ir(ppy)₃ 在 2.2 K 温度下的磷光发射强度随磁场强度增大而增强。外加磁场能改变 ³MLCT 态的三个亚能级上的电子跃迁几率, 从而能增加磷光发射强度。

关键词: Ir(ppy)₃; 温度; 磁场

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)11-2923-04

有机过渡金属复合物具有非常广泛的应用前景, 如: 太阳能电池^[1, 2]、氧传感器^[3, 4]、生物标签^[5]、有机发光二极管(OLED)^[6]等。近年来, 这些新型复合材料已被成功应用于制造大尺寸或微型显示器、发光墙纸、发光涂料等。其中有机过渡金属复合物 Ir(ppy)₃ 由于具有较高的发光效率引起了人们的高度关注。1985 年 King 等人^[7]首次合成了 Ir(ppy)₃ (ppy = 2-phenylpyridine)分子。随后的研究发现, 将 Ir(ppy)₃ 分子材料应用于 OLED 器件具有很高的发光效率^[6, 8-10]。这是由于: (1) 过度金属元素 Ir 的掺入使得 Ir(ppy)₃ 分子中存在很强的自旋轨道耦合相互作用(SOC), 从而打破三重激发态结构的光跃迁禁戒, 实现更多的发光跃迁通道, 收获 Ir(ppy)₃ 分子中三态激子的复合发光^[11-15]; (2) Ir(ppy)₃ 分子中电子在激发态上具有比其他的 OLED 材料如 Ir(btp)₂(acac)分子^[16] (辐射寿命为 5.8 μs) 更短的寿命。

研究结果^[14, 15]表明, 由于分子中存在较强的 SOC 作用, Ir(ppy)₃ 分子受到光激发后 Ir 中的 5d 电子可以占据 ppy 分子的 π* 轨道, 形成 3 个激发态。这种三重激发态结构通常被称为金属到配位体电荷转移态 (metal-to-ligand charge transfer state, ³MLCT)^[7]。Ir(ppy)₃ 的发光特性主要由 ³MLCT 态的亚能级的物理特性决定。目前对于 Ir(ppy)₃ 的发光特性研究^[11-14, 17-21] 大多集中于对 ³MLCT 态的特性研究。Seo 等人研究了 Ir(ppy)₃ 分子薄膜时间分辨的光谱特性^[17]; Finkenzeller

和 Yersin^[12]测量了磷光辐射寿命随温度变化曲线, 并拟合出了 Ir(ppy)₃ 分子中 ³MLCT 态的能级劈裂以及相关能级的寿命, 为后续研究奠定了基础。但是, 目前对 Ir(ppy)₃ 分子中 ³MLCT 态的物理特性了解仍显不足, 对材料的发光特性随环境和外场条件的变化规律仍需更加深入细致的研究。磁场下的光谱测量是研究具有自旋轨道交互作用特征材料系统的最有效的实验手段之一。本实验采用强磁场下的光致发光光谱测量, 研究 Ir(ppy)₃ 分子溶液的发光性质随温度和磁场的变化规律, 希望通过这些研究进一步了解其能级结构及发光机制和特性。

1 样品制备及实验测量系统

1.1 样品制备

Ir(ppy)₃ 的分子结构如图 1 所示。应用类似于 Watts 等人采用的实验方法^[7]合成制备 Ir(ppy)₃ 分子材料样品。室温下, 将 Ir(ppy)₃ 分子溶解在四氢呋喃 (tetrahydrofuran, THF) 溶剂中, 溶液的浓度为 10⁻⁵ mol/L。测量时, 将 Ir(ppy)₃ 溶液密封在熔融石英玻璃瓶中, 其中的 Ir(ppy)₃ 分子为随机取向。

1.2 磷光测量

低温光谱测量是将 Ir(ppy)₃ 样品置于可变温度及可变磁场的液氮超导磁体(Oxford Spectromag SM4000)中进行。样品温度的变化范围为 2.2~300 K, 外加磁场的变化范围为 0~8 T。使用波长为 325 nm 的 He-Cd 激

收稿日期: 2015-04-05

作者简介: 余书楷, 男, 1988 年生, 硕士, 中国科学院固体物理研究所, 安徽 合肥 230031, E-mail: woshukai@gmail.com

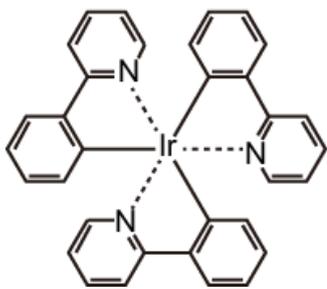


图 1 Ir(ppy)₃ 的分子结构
Fig.1 Molecular structure of Ir(ppy)₃

光作为泵浦光源。首先在磁体外通过双透镜将激光进行准直聚焦，然后穿过磁体的石英光学窗口照射在 Ir(ppy)₃ 分子样品上。外加磁场方向与泵浦光传播方向平行(法拉第构型)。为保证样品温度的准确性，减弱激光对样品的加热效应，泵浦光的功率保持在微瓦量级。此测量系统的泵浦光和激发出的磷光通过磁体上的两个光学窗口分别引入和收集，两者成 90° 夹角。Ir(ppy)₃ 发出的磷光信号穿过磁体的光学石英窗口，经过滤光片后通过双透镜聚焦，由光纤耦合器引入电制冷的 CCD 光谱仪中(型号 Princeton action SP2500; 波长测量范围: 300~1400 nm; 光栅分辨率为 0.08 nm) 进行测量。

2 结果与讨论

2.1 Ir(ppy)₃ 光致发光谱的温度依赖特性

图 2 为 Ir(ppy)₃ 分子的光致发光光谱随温度的变化规律。在 475 nm 到 675 nm 测量波长范围内，当温度从 2.2 K 到 77 K 时，可观测到两个明显的发光峰 A 和 B。(1) 在低温区(见图 2a)，当 $T=2.2$ K 时，谱峰 B 对应的峰位为 547.70 nm 波长，而谱峰 A 的强度相对较弱，对应的峰位为 515.18 nm；温度为 3 K 时，光谱整体波形保持不变，但是整体发光强度轻微减弱；当温度为 10 K 时，谱峰 A 和谱峰 B 的峰值强度发生反转：谱峰 A 强度高于谱峰 B 峰值，同时伴随着峰位的蓝移(谱峰 A: 3 K 时为 515.18 nm，而 10 K 时为 505.75 nm；谱峰 B: 3 K 时为 547.14 nm，而 10 K 时为 539.97 nm)。(2) 两个峰值的能量差较大，在 3 K 时谱峰 A 和谱峰 B 波长相差 31.86 nm，对应的能量为 0.14 eV。(3) 在 20~77 K 温度区间(见图 2b)，两个发光峰的峰位随温度改变的变化不大，分别位于 ~510 nm (谱峰 A) 和 ~545 nm (谱峰 B) 处。光谱强度随温度增加而稍微变弱。(4) 在 300 K 时(见图 2b)，低温时测量到的两个发光峰不可分辨，但可观测到一较弱的宽谱发光带，峰位在 512.28 nm。

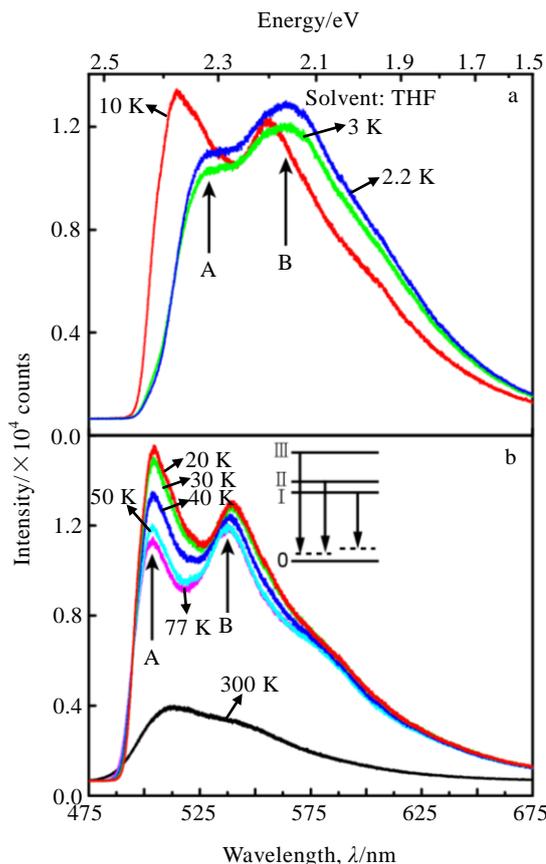


图 2 Ir(ppy)₃ 在 2.2 K, 3 K 和 10 K 以及 20 K ~300 K 的磷光光谱(图 2b 中的插图为 3 个亚能级 I、II、III 到基态 0 上振动能级的光跃迁示意图)

Fig.2 Phosphorescent spectra from Ir(ppy)₃ at different temperatures: (a) 2.2 K, 3 K, and 10 K and (b) 20 K to 300 K (the inset in Fig.2b shows the energy levels for ³MLCT states with different vibrational level involvement)

在 300 K 温度时，Ir(ppy)₃ 分子稀溶液的光致发光光谱表现为 512.28 nm 的单峰特征。这与以三重态发光特征的 Ir(ppy)₃ 分子薄膜光致发光光谱类似^[17]，表明三重态是主要的磷光发光态。通常，三重态到单重态的跃迁由于选择定则的限制是跃迁禁戒的。但是对 Ir(ppy)₃ 分子而言，由于重金属铱引入了强烈的自旋轨道耦合相互作用，使得 ³MLCT 态成为有效的磷光发光态。随着温度的降低，在 77 K 时，光谱表现出明显双峰特征，这意味着三重发光态并不只有一个发光态，而至少有两个子态，并且这两个子态随着温度的不同电子占据数也不同。实际上，对于 Ir(ppy)₃ 分子而言，最低的三重态(³MLCT)由于自旋轨道耦合，分裂为 3 个亚能级，分别为最低的亚能级 I、较高亚能级 II 以及最高的亚能级 III，如图 2b 所示。在零磁场下，亚

能级 I、II 之间的零场分裂能量间隔约为 13.5 cm^{-1} ，而亚能级 I、III 之间的能量间隔约为 83.5 cm^{-1} ^[12]。亚能级 I、II、III 及基态 0 并不是 4 个孤立的能级，在这些能级上存在一系列振动能级。实际的发光过程是从激发态 I、II、III 上的振动能级到基态上的振动能级的跃迁。根据跃迁选择定则 II、III 能级上最低的振动态(一般用 $\nu \neq 0$ 来表示, ν 为激发态上的振动态量子数)到基态上最低的振动态(一般用 $\nu=0$ 来表示, ν 为基态上的振动态量子数)由于 Frank-Condon 原理是跃迁允许的(即 0-0 跃迁)^[15]。但对于亚能级 I 而言, 0-0 跃迁被禁戒的, 跃迁发生在更高的振动能级上, 这个过程可以用 Herzberg-Teller 跃迁来描述^[15]。

在 300 K 时, 亚能级 I、II、III 都参与了发光过程, 光谱表现为很宽的谱线。而且, 在该温度点 Ir(ppy)₃ 分子的发光主要来自亚能级 III 的辐射跃迁。因为亚能级 III 为 0-0 的 Frank-Condon 电子跃迁, 跃迁几率在 3 个亚能级中最大。同时, 根据玻尔兹曼电子分布, 3 个亚能级上的电子分布随着温度的变化发生改变。Seo 等人得到 Ir(ppy)₃ 分子薄膜中 3 个亚能级上电子在不同温度下的分布: 在 300 K 时, 电子在亚能级 I、II、III 上的分布分别为 40%, 38%, 22%; 10 K 时则为 85%, 15%, $1.3 \times 10^{-6}\%$ ^[17]。从该结果可以发现, 亚能级 III 上的电子占据随温度降低急剧下降, 在 77 K 及以下的温度亚能级 III 对发光的贡献很小, 可以忽略。因此, 在这些温度点只观察到两个峰。随着温度的降低, 非辐射跃迁减弱, 电子主要占据能级 I、II 上并辐射发光, 所以在 77 K 到 20 K 区间内温度降低, 强度增强。在 10 K 以下, 大部分电子占据亚能级 I, Ir(ppy)₃ 分子发光主要来自于亚能级 I 到基态的跃迁, 此时光谱形状发生明显变化。

2.2 强磁场下 Ir(ppy)₃ 的光致光谱

Ir(ppy)₃ 分子在 2.2 K 时的磷光光谱随磁场的变化关系如图 3 所示。从图中可以看出, 在不同磁场强度下, Ir(ppy)₃ 分子的磷光光谱也都表现出明显的双峰结构(谱峰 A 和谱峰 B), 这分别对应于三重态(³MLCT)中亚能级 I 到基态(谱峰 B)以及亚能级 II 到基态(谱峰 A)的辐射跃迁。但是, 在光谱强度和谱峰峰位上又表现出两个不同的特征: (1) 随着外磁场强度的增加, 光谱峰 A 以及光谱峰 B 跃迁对应的光谱发射强度也相应增加; (2) 随着磁场强度的增加, 光谱峰 A 以及光谱峰 B 跃迁对应的谱峰位置都发生蓝移(2 T 时, 谱峰 A 为 505.21 nm, 谱峰 B 为 530.63 nm; 8 T 时, 谱峰 A 为 497.28 nm, 谱峰 B 为 525.26 nm)。

在外加磁场的作用下, Ir(ppy)₃ 分子的磷光光谱表现出磁场增强效应。这与其他有机分子材料在外加

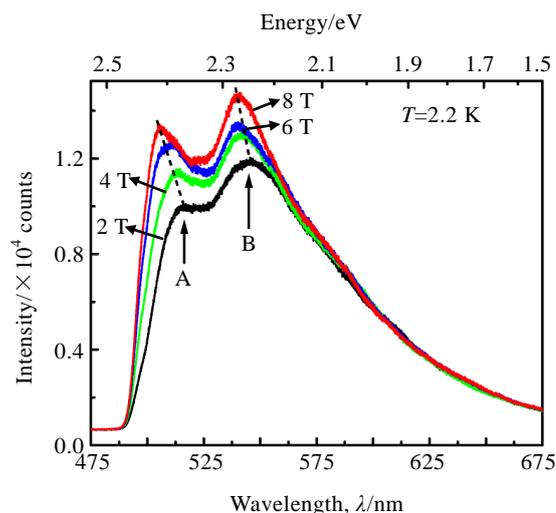


图 3 在 2.2 K 时, Ir(ppy)₃ 的磷光强度随磁场的变化关系
Fig.3 Phosphorescent spectra from Ir(ppy)₃ at 2.2 K for different magnetic fields

磁场作用下的磁场增加效应一致, 例如: [Ru(bpy)₃](PF₆)₂^[22]、PtOEP^[23] 以及碳纳米管^[24,25]。这种增强效应可以用磁场诱导跃迁几率增加现象来解释。例如: 在 [Os(ppy)₃]²⁺ 中, 当强磁场强度从 0 T 增加到 6 T 时, 0-0 辐射跃迁强度增加了 3 个数量级^[26]。对于 Ir(ppy)₃ 分子而言, 在温度为 2.2 K, 发光主要来自于亚能级 I 到基态高振动能级之间跃迁过程。当增加磁场强度时, 跃迁几率增加。这与温度升高引起的亚稳态 I 电子布局数增加效果相同, 从而使光谱发射强度增加。

3 结 论

- 1) Ir(ppy)₃ 的磷光峰来源于系统金属到配位体电荷转移态(³MLCT)的 3 个亚能级到基态的辐射跃迁。
- 2) 由于三重态亚能级上的电子分布和弛豫时间随温度变化, 其磷光发射特性具有明显的温度依赖。
- 3) 与其他有机分子材料类似, Ir(ppy)₃ 在强磁场下也表现出磁场增强发光效应。

参考文献 References

- [1] Xu Z H, Hu B, Howe J. *J Appl Phys*[J], 2008, 103: 043909
- [2] Kuciauskas D, Freund M S, Gray H B *et al. J Phys Chem B*[J], 2001, 105: 392
- [3] Mak C S K, Pentlechner D T V, Stich M *et al. Chem Mater*[J], 2009, 21: 2173
- [4] Huynh L, Wang Z, Yang J *et al. Chem Mater*[J], 2005, 17: 4765

- [5] Botchway S W, Charnley M, Haycock J W *et al. Proc Natl Acad Sci U S A* [J], 2008, 105: 16071
- [6] Baldo M A, Thompson M E, Forrest S R. *Nature*[J], 2000, 403: 750
- [7] King K A, Spellane P J, Watts R J. *J Am Chem Soc*[J], 1985, 107: 1431
- [8] Baldo M A, Lamansky S, Burrows P E *et al. Appl Phys Lett*[J], 1999, 75: 4
- [9] Adachi C, Baldo M A, Forrest S R *et al. Appl Phys Lett*[J], 2000, 77: 904
- [10] Adachi C, Baldo M A, Thompson M E *et al. J Appl Phys*[J], 2001, 90: 5048
- [11] Hofbeck T, Yersin H. *Inorg Chem*[J], 2010, 49: 9290
- [12] Finkenzeller W J, Yersin H. *Chem Phys Lett*[J], 2003, 377: 299
- [13] Yersin H. *Top Curr Chem*[J], 2004, 241: 1
- [14] Finkenzeller W, Stöfel P, Kulikova M *et al. Proc of SPIE*[J], 2004, 5214: 356
- [15] Yersin H, Donges D. *Top Curr Chem*[J], 2001, 214: 81
- [16] Lamansky S, Djurovich P, Murphy D *et al. J Am Chem Soc*[J], 2001, 123: 4304
- [17] Seo J H, Han N S, Shim H S *et al. Bull Korean Chem Soc*[J]. 2011, 32: 1415
- [18] Holzer W, Penzkofer A, Tsuboi T. *Chem Phys*[J], 2005, 308: 93
- [19] Lai S H, Ling J W, Huang Y M *et al. J Raman Spectrosc*[J], 2011, 42: 332
- [20] Mehata M S, Ohta N. *Appl Phys Lett*[J], 2011, 98: 181910
- [21] Rausch A F, Yersin H. *Chem Phys Lett* [J], 2010, 484: 261
- [22] Yersin H. *Highly Efficient OLED with Phosphorescence Materials* [M]. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2008: 49
- [23] Diaconu C V, Batista E R, Martin R L *et al. J Appl Phys* [J], 2011, 109: 073513
- [24] Shaver J, Kono J, Portugall O *et al. Nano Lett*[J], 2007, 7: 1851
- [25] Shaver J, Crooker S A, Fagan J A *et al. Phys Rev B*[J], 2008, 78: 081402
- [26] Yersin H, Kratzer C. *Chem Phys Lett*[J], 2002, 362: 365

Influence of Temperature and Magnetic Field on Phosphorescence from Ir(ppy)₃

Yu Shukai¹, Zhang Chao¹, Su Fuhai¹, Xu Wen^{1,2}

(1. Key Laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(2. Yunnan University, Kunming 650091, China)

Abstract: The basic features of phosphorescent emission from Ir(ppy)₃ (ppy=2-phenylpyridinate), dissolved in THF, were investigated by a magneto-luminescence technique. It is found that there are two peaks in the phosphorescent spectra in visible region from 2.2~77 K. They are located at 547.70 nm and 515.70 nm wavelength. This is due to radiative electronic transition from two substates in ³MLCT structure to the ground state of Ir(ppy)₃. Changing temperature can vary electron distribution and life-time on different substates in the ³MLCT structure of Ir(ppy)₃. Thus, we can observe a strong dependence of the phosphorescent spectrum on temperature. Furthermore, we find that the intensity of phosphorescent emission from Ir(ppy)₃ increases with magnetic field at 2.2 K. The presence of the high magnetic field can alter the electronic states and, thus, modulate the electron distribution and transition possibility for substates in ³MLCT. As a result, the phosphorescence emission from Ir(ppy)₃ can be enhanced by the presence of the magnetic field.

Key words: Ir(ppy)₃; temperature; magnetic field

Corresponding author: Xu Wen, Professor, Key Laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, P. R. China, E-mail: wensexu@issp@yahoo.cn