科学通报 2008 年 第 53 卷 第 13 期: 1523 ~ 1527
论 文
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

氟助色团对芴类分子电致发光材料的光电性能影响

娄双玲①, 于军胜①*, 蒋亚东①, 郭国君①, 张清②*

① 电子科技大学光电信息学院, 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054;
② 上海交通大学化学化工学院, 高分子聚合物科学系, 上海 200240
*联系人, E-mail: jsyu@uestc.edu.cn, qz14@sjtu.edu.cn

2008-01-24 收稿, 2008-04-09 接受
国家自然科学基金(批准号: 60425101, 20674049)、教育部新世纪优秀人才计划(编号: NCET-06-0812)和电子科技大学中青年学术带头人计划(编号: 060206)资助项目

摘要 利用紫外-可见光吸收光谱和荧光发射光谱, 比较了共轭结构芴类小分子有机材料 2,3-bis(9,9-dihexyl-9*H*-fluoren-2-yl)quinoxaline(Py), 2,3-bis(9,9-dihexyl-9*H*-fluoren-2-yl)-6,7-difluoroquinoxaline(F2Py)和 2,3-bis(9,9-dihexyl-9*H*-fluoren-2-yl)-5,6,7,8-tetrafluoroquinoxaline(F4Py)的光谱特性; 选用 *N*,*N*′-Di-[(1-naphthalenyl)-*N*,*N*′-diphenyl]-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine(NPB)材料作为空穴传输层, 利用真空蒸镀方法制备了双层有机电致发光器件(organic light-emitting device, OLED), 研究了其电致发光特性, 进而讨论了增加氟助色团对芴类有机小分子光电性能的影响. 结果表明, 随着氟取代基的增加, 材料薄膜状态的吸收谱和荧光光谱均发生了红移. 器件方面, Py 在 5 V 驱动电压下发出 508 nm 的蓝绿光, 色坐标为(0.23, 0.43), 半峰宽为 100 nm; 器件启动电压(定义为当亮度达到 1 cd/m^2 的驱动电压)为 4.8 V; 在 10 V 驱动电压下, 亮度达到 129 cd/m^2, 电流密度为 59 mA/cm^2; 在 5.4 V 电压下具有最大流明效率 0.18 lm/W. F2Py 和 F4Py 在 5 V 驱动电压下分别发出 544 nm 的绿光和 570 nm 的黄光, 色坐标分别为(0.38, 0.56)和(0.44, 0.49), 半峰宽分别为 103 和 117 nm; 器件启动电压分别为 4 和 2 V; 在 10 V 电压下, 亮度分别为 557 和 3300 cd/m^2, 电流密度分别为 100 和 880 mA/cm^2, 分别在 7.6 V 电压下具有最大流明效率 0.22 lm/W 和在 2 V 电压下具有最大流明效率 0.53 lm/W.

关键词
含氟芴类小分子
电致发光特性
吸收光谱
荧光光谱

1987 年, 美国柯达公司的 Tang 和 Vanslyke[1]以 8-羟基喹啉铝(tris(8-hydroxyquinolinato)aluminum, Alq_3)作为发光层, 得到了直流低电压驱动的高亮度有机电致发光器件(organic light-emitting diodes, OLEDs). OLEDs 与其他发光器件相比, 具有更薄更轻、主动发光、无视角问题、高清晰、高亮度、响应快速、能耗低及耐温范围广等特点, 被业界认为是最理想和最具发展前景的下一代平板显示技术. 为了使其尽快地实现彩色化、产业化, 在发光材料(包括荧光和磷光材料)、载流子传输材料(包括空穴/电子注入和传输材料)和器件制备工艺等方面的研究工作始终不断地向前进行[2~6].

助色团氟(F)具有孤对电子, 其取代苯时, 形成 p-π共轭, 并利用 F 的吸电子效应, 使电子的活动范围增大, 使吸收向长波位移动(红移). 陈红征[7]报道了吸电子基团取代对芘酰亚胺电子传输性能的影响, 结果发现取代基越多, 取代基的吸电子能力越强, 电子的迁移率越高. 而且, 在芘酰亚胺分子上引入更多的 F 原子, 可使最低未占分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)的轨道能级变得更低. 因此, 在有机材料中氟取代基的引入将会很大程度上影响材料及器件的性能. 芴类小分子或以其为单体的高分子材料, 具有很高的发光效率, 是目前 OLEDs 领域里常用的一种蓝光材料[8~11]. 本文以芴类小分子

2,3-bis(9,9-dihexyl-9*H*-fluoren-2-yl)quinoxaline(Py)材料为母体, 引入 2 氟和 4 氟取代基, 合成了 2,3-bis(9,9-dihexyl-9H-fluoren-2-yl)-6,7-difluoroquinoxaline(F2Py)和2,3-bis(9,9-dihexyl-9H-fluoren-2-yl)-5,6,7,8-tetrafluoroquinoxaline(F4Py)材料(具体合成过程将另文报道). 利用紫外-可见光吸收光谱、光致发光(photoluminescence, PL)、电致发光(electroluminescence, EL)以及 OLED 器件的发光性能比较了各个材料及器件的性能, 分析并讨论了增加氟取代基对材料及器件性能的影响.

1 实验

选用 *N*,*N*′-Di-[(1-naphthalenyl)-*N*,*N*′-diphenyl]-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine(NPB)作为空穴传输层(hole transporting layer, HTL), 分别将 Py, F2Py 和 F4Py 材料作为发光层(emitting layer, EML)和电子传输层(electron transporting layer, ETL), 制备了双层结构的 OLED 器件, 具体结构为: Indium tin oxide (ITO)/NPB (40 nm)/EML (20 nm)/Mg∶Ag (300 nm), 实验所用有机材料的分子结构如图 1 所示. 实验使用的 ITO 玻璃基片购于深圳南玻集团, 其方块电阻为 12 Ω/□. 使用洗涤剂、去离子水、乙醇、丙酮分别对 ITO 基片进行超声清洗各 30 min, 用氮气吹干后, 放入预处理室进行氧等离子轰击处理, 达到提高 ITO 的氧含量、增加 ITO 功函数的目的, 进而提高 ITO 的空穴注入能力[12,13], 提高器件性能. 薄膜器件制备使用沈阳超高真空技术研究所研制的 OLED-V 型有机多功能成膜设备, 用石英晶体振荡器原位(*in situ*)监控成膜的速率和厚度. 在 3×10^{-4} Pa 高真空下蒸镀有机层, 蒸发速率控制在 1~2 Å/s. 有机层蒸镀完毕后, 在真空气氛下将基片移入金属腔, 蒸镀 300 nm 厚的 Mg∶Ag(比例为 10∶1)合金作为阴极, 蒸发速率约为 11 Å/s.

器件的有效发光面积为 5 mm×5 mm. 在大气环境及室温条件下采用 KEITHLEY-4200 半导体测试系统和 ST-86LA 屏幕亮度计测试未封装器件的电流密度-电压-亮度(*J*-*V*-*L*)性能. PL 和 EL 光谱使用 OPT-2000 光谱光度计测试, PL 测试中, 采用 365 nm 波长的光作为激发光. 材料吸收光谱采用 UV1700 紫外可见分光光度计测试.

2 结果与讨论

2.1 材料的吸收和 PL 的表征

图 2 所示为材料薄膜状态的归一化吸收光谱和荧光光谱. 三种材料在近紫外区域都有良好的吸收, Py 在 λ_{max} =278, 309, 376 nm 处有吸收峰; F2Py 在 287, 313 和 383 nm 处出现三个吸收峰; F4Py 的吸收峰出现在 299, 338 和 414 nm 处. 可以看出, 随着 F 取代基的增多, 材料的吸收光谱出现了明显的红移现象.

从吸收光谱中, 根据下式计算出材料的能隙为

$$E_g = h\nu = hc/\lambda_{onset} \approx 1241/\lambda_{onset}, \quad (1)$$

式中 h 为普朗克常数, ν 为光的频率, c 为光速, λ_{onset} 为吸收光谱长波长的起始值.

通过线性拟合(图 2(a))得出, Py, F2Py 和 F4Py 材料的 λ_{onset} 分别为 417, 426 和 450 nm, 代入(1)式计算可得三者的能隙分别为 2.98, 2.91 和 2.76 eV, 均介于 2~3 eV 之间, 说明三种材料都能发出可见光.

材料在薄膜状态的 PL 谱(图 2(b))表明, Py 材料发出 425 nm 的蓝光, F2Py 和 F4Py 材料分别在 441 和 453 nm 处有蓝光发射, 半峰宽(full width at half

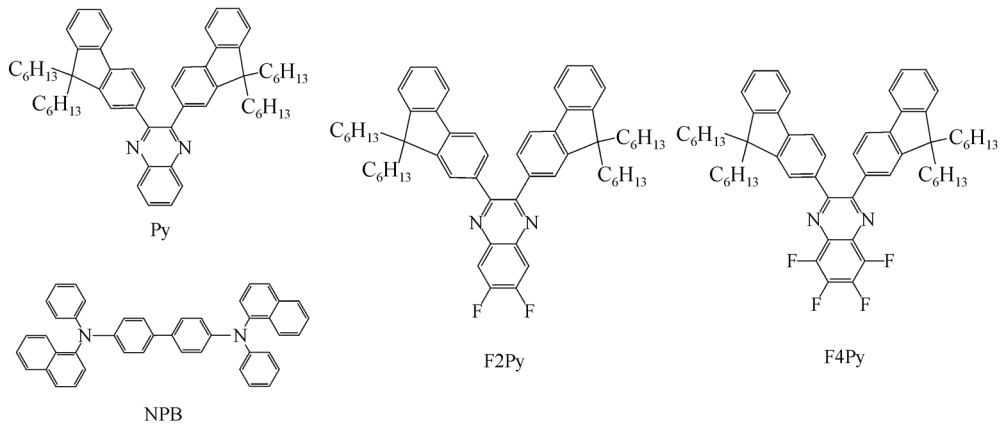


图 1 有机材料 Py, F2Py, F4Py 和 NPB 的分子结构

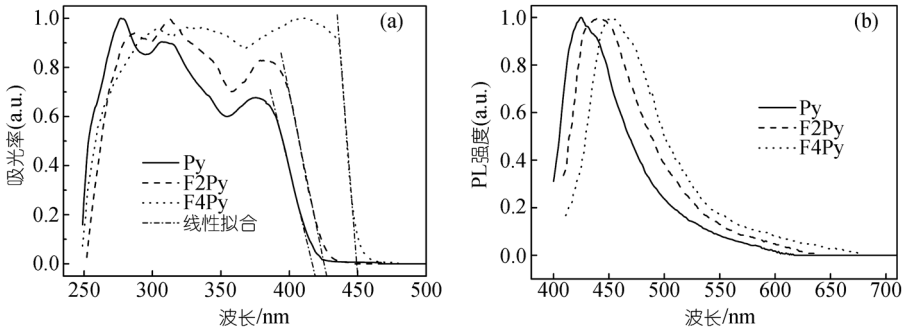


图 2　材料在薄膜状态的归一化吸收光谱和荧光光谱

maximum, FWHM)分别为 62, 72 和 71 nm, 说明三种材料均具有较好的发光色纯度, 且随着 F 取代基的增多, 材料的 PL 光谱出现了红移.

2.2　器件的电致发光(EL)光谱

各个器件在 5 V 电压下的 EL 光谱如图 3 所示. Py 发出 508 nm 的蓝绿光, 色坐标为(0.23, 0.43), 半峰宽为 100 nm; F2Py 和 F4Py 分别发出 544 nm 的绿光和 570 nm 的黄光, 色坐标分别为(0.38, 0.56)和(0.44, 0.49), 半峰宽分别为 103 和 117 nm. 可以看出, 随着 F 取代基的增多, 材料的 EL 发射波长出现了明显的红移. 另外, 材料的 EL 发射峰与其 PL 发射峰相比均有 100 nm 左右的红移, 且发射光谱变宽. 此现象的产生可能是由于激子聚集态和激基缔合物/激基复合物的影响导致的. 三种小分子材料具有共轭的结构, Leclère 等人[14]研究了具有共轭结构芴类材料的光电特性, 发现材料在薄膜状态的有序程度对激子和载流子的传输有很大的影响, 且分子间相互作用影响着生色基团的排列方式, 进而决定着器件内辐射衰减的效率. Weinfurtner 等人[15]通过研究芴的聚合物 poly(9,9′-dioctyl-2,7-fluorene)(PDOFO)的荧光光谱发现, 当薄膜在 120℃退火几个小时后, 其荧光谱峰中出现了红移 100 nm 的发光峰, 从而说明薄膜态材料出现的红移峰起源于材料激子本身的聚集形态. Ahn 等人[16]也观察到了 EL 光谱的红移现象, 他们认为是从电极注入的载流子使激子从聚集激发态降低能量到中间态而导致的. 同时, 芴具有的刚性平面联苯单元使得材料在发光时亦会可能形成激基缔合物(excimer)而产生长波发射[17], Acharya 等人[18]进行了硬脂酸的 9-phenyl fluorene(9PF) Langmuir-Blodgett (LB)薄膜的光谱研究, 证明了在薄膜内激基缔合物的存在. 另外, 芴类材料与其他有机层亦会形成激基复合物(exciplex)发射, 使得发光波长红移且光谱变宽[19].

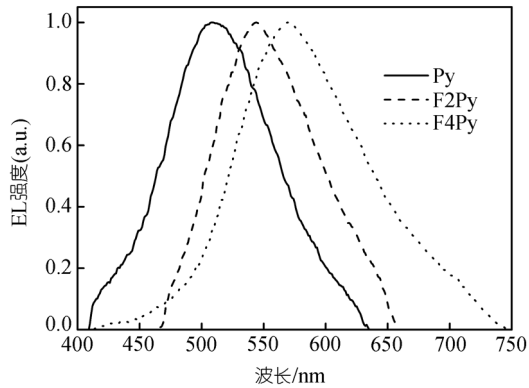


图 3　器件在 5 V 电压下的 EL 光谱图

2.3　器件电流密度-电压-亮度特性的表征

器件的电流密度-电压-亮度(*J-V-L*)曲线如图 4 所示. 定义器件启动电压为当亮度达到 1 cd/m^2 时对应施加器件的驱动电压, 由此, Py 器件具有最高的启动电压 4.8 V, F2Py 器件为 4 V, F4Py 器件的最低, 为 2 V. 从亮度曲线可以看出, 随着驱动电压的增加, 器件发光亮度增大. 在驱动电压相同的情况下, Py 器件的亮度最低, F4Py 器件的最高, 例如, 在 10 V 电压下, 三个器件的亮度分别为 129, 557 和 3300 cd/m^2. 电流密度曲线说明, 器件的电流密度均随驱动电压的增大而增大, 并且在高的电场强度范围, 电流密度与驱动电压呈指数关系, 为典型的二极管特性. 在驱动电压相同的情况下, Py 器件的电流密度最小, F4Py 器件的最大, 例如, 在 10 V 电压下, 三个器件的电流密度分别为 59, 100 和 880 mA/cm^2.

载流子的注入可能有两种机制: 热电子发射和隧穿. 在我们研究范围内, 热电子注入电流比隧穿电流小得多, 因此可以不予考虑. 由 Fowler-Nordheim

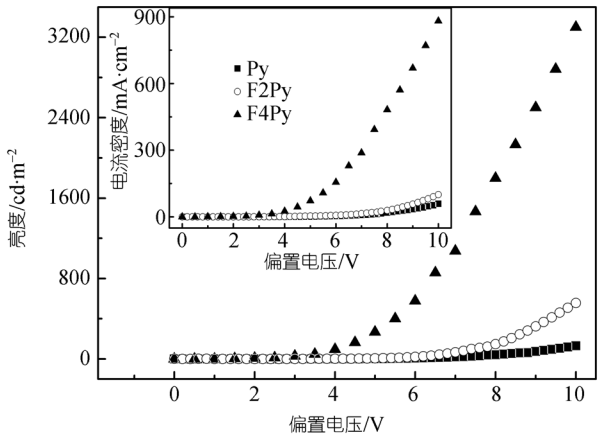


图 4 器件电流密度-电压-亮度(*J*-*V*-*L*)曲线

隧穿理论表示隧穿电流为[20]

$$J_{tu}^{n,p} = ACE^2 \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2em\phi^3}}{3hE}\right)\left(C=\frac{3e^2}{8\pi h\phi}\right), \quad (2)$$

其中J_{tu}^{n}, J_{tu}^{p}分别为电子和空穴的电流密度, E为电场强度, e 为基本电荷, m 为载流子的有效质量(计算中假设等于裸电子/空穴的质量), h 为普朗克常数, ϕ为势垒高度, A 为无量纲的拟合常数.

随着 F 助色团数量的增加,材料的 LUMO 能级会降低[21,22], 从而降低与阴极之间的注入势垒高度ϕ, 使得在相同电场强度下, 电子较易从阴极注入, 器件内部具有较大的隧穿电流, 进而降低了器件的启动电压. 所以, 具有四个 F 取代基的 F4Py 器件具有最低的启动电压, 没有 F 取代基的 Py 器件具有最高的启动电压.

当电子和空穴分别从阴极和阳极注入后, 在电场作用下朝对方移动. 在库仑吸引力的作用下, 彼此靠近, 其中一部分电子和空穴最后相互俘获而形成激子. 假设电子是静止不动的, 电子和空穴的迁移率分别为μ_e和μ_h, 距电子 r 处的空穴相对电子以(μ_e+μ_h)的迁移率向电子靠拢, 由此形成的电流密度为

$$J = n_h e(\mu_e+\mu_h)F = n_h e(\mu_e+\mu_h)\frac{e}{4\pi\varepsilon r^2}, \quad (3)$$

式中n_h为空穴密度, ε为材料的介电常数. 对所有流向电子的电流密度积分, 即电流密度乘以球面面积$4\pi r^2$, 则总的电流为

$$I = n_h e^2(\mu_e+\mu_h)/\varepsilon. \quad (4)$$

此为流向一个电子的空穴的电流, 则 $n_e I/e$ 为单位时间单位体积内所复合的电子空穴对的数目, 即所发出的光子数 R, 定义复合系数为 γ:

$$R = \gamma n_e n_h = n_e n_h e(\mu_e+\mu_h)/\varepsilon, \quad (5)$$

$$\gamma = e(\mu_e+\mu_h)/\varepsilon. \quad (6)$$

此为 Langevin 在 1903 提出的复合公式[23], 实验发现, 有机电致发光器件中激子形成过程与此模型符合得很好[24]. F 原子具有吸电子能力, 分子结构中其取代数量的增加会提高材料的电子迁移率μ_e[7]. 因此与 Py 和 F2Py 相比, F4Py 材料具有高的电子迁移率, 使得器件电流密度最大, 同时增大了与空穴载流子相遇和复合的几率, 进而提高了器件亮度.

2.4 器件的流明效率

流明效率计算公式为

$$\eta = \frac{\pi BS}{IV}, \quad (7)$$

其中η为电致发光的流明效率, B 为发光亮度, S 为有效发光面积, V 为测量亮度时施加的偏置电压, I 为对应电流. 通过计算, Py 器件在 5.4 V 电压下具有最大流明效率 0.18 lm/W, F2Py 器件在 7.6 V 电压下具有最大流明效率 0.22 lm/W, F4Py 器件在 2 V 电压下具有最大流明效率 0.53 lm/W. 影响器件发光效率的因素有很多, 诸如各个功能材料的成膜性能、电极/有机膜以及有机膜/有机膜之间的界面情况、载流子的注入水平和在各个功能层的传输性能等方面, 然而发光层内空穴与电子不平衡是最重要的因素. 大多数有机材料的空穴迁移率比电子迁移率高出两个数量级[25], 使得器件内部空穴是多子, 电子是少子. 因而提高器件内电子的注入和传输, 进而提高发高层内电子数量, 是提高器件发光效率的有效方法. 三种材料中, F4Py 具有最低的 LUMO 能级和最高的电子迁移率, 有利于电子的注入和传输, 从而使得器件具有最高的发光效率.

3 结论

通过对 Py, F2Py 和 F4Py 三种材料光电性能的比较发现, 随着氟取代基数量的增多, 材料的吸收谱、荧光光谱和电致发光光谱均发生红移; OLED 器件的启动电压降低, 发光亮度和效率相应地提高. 本工作对于新型高性能的芴类小分子材料的开发, 从器件性能的角度提供了一定的借鉴和参考.

参考文献

1 Tang C W, Vanslyke S A. Organic electroluminescent diodes. Appl Phys Lett, 1987, 51(12): 913—915[DOI]

2 Wang J, Jiang Y D, Yu J S, et al. Low operating voltage bright organic light-emitting diode using a novel iridium complex doped in 4,4'-bis[N-1-napthyl-N-phenyl-amino]biphenyl. Appl Phys Lett, 2007, 91: 131105[DOI]

3 Yu J, Li W, Jiang Y, et al. Bright-yellow organic light-emitting device using novel silole derivative as emitter. Jpn J Appl Phys, 2007, 46(2): L31—L33[DOI]

4 Shirota Y, Kuwabara Y, India H. Multilayered organic electroluminescent device using a novel starburst molecule, 4,4′,4′-tris(3-methylphenylphenylamino)triphenylamine, as a hole transport material. Appl Phys Lett, 1994, 65: 807—809[DOI]

5 Hashimoto Y, Hamagaki M, Sakakibara T. Effect of ionization potential of hole transport layer on device characteristics of organic light emitting diode with oxygen plasma treated indium tin oxide. Jpn J Appl Phys, 2001, 40(7): 4720—4725[DOI]

6 娄双玲, 于军胜, 黎威志, 等. 基于新型空穴传输材料有机电致发光器件的研究. 光学学报, 2007, 27(8): 1455—1458

7 陈红征. 氟取代基对芘酰亚胺电子传输性能的影响. 2005 年全国高分子学术论文报告会, 2005

8 Fang Q, Xu B, Jiang B, et al. A novel fluorene derivative containing four triphenylamine groups: Highly thermostable blue emitter with hole-transporting ability for organic light-emitting diode (OLED). Synthetic Met, 2005, 155: 206—210[DOI]

9 Han M, Lee S, Jung J, et al. Effect of a perfluorocyclopentene core unit on the structures and photoluminescence of fluorene- and anthracene-based compounds. Tetrahedron, 2006, 62: 9769—9777[DOI]

10 Tang C, Liu F, Xia Y, et al. Fluorene-substituted pyrenes-novel pyrene derivatives as emitters in nondoped blue OLEDs. Org Electron, 2006, 7: 155—162[DOI]

11 Gong X, Iyer P K, Moses D, et al. Stabilized blue emission from polyfluorene-based light-emitting diodes: Elimination of fluorenone defects. Adv Funct Mater, 2003, 13: 325—330[DOI]

12 Kim J S, Cacialli F, Cola A, et al. Hall measurements of treated indium tin oxide surfaces. Synthetic Met, 2000, 111-112: 363—367[DOI]

13 Nguyen T Pr, Rendu P Le. Thermal and chemical treatment of ITO substrates for improvement of OLED performance. Synthetic Met, 2003, 138: 229—232[DOI]

14 Leclère Ph, Surin M, Brocorens P, et al. Supramolecular assembly of conjugated polymers: From molecular engineering to solid-state properties. Mat Sci Eng R, 2006, 55: 1—56[DOI]

15 Weinfurtner K, Fujikawa H, Tokito S, et al. Highly efficient pure blue electroluminescence from polyfluorene: Influence of the molecular weight distribution on the aggregation tendency. Appl Phys Lett, 2000, 76(18): 2502—2504[DOI]

16 Ahn K H, Ryu G Y, Youn S W, et al. The conjugation effects on the luminescence properties of oligophenylenes for the OLED. Mat Sci Eng C, 2004, 24: 163—165[DOI]

17 姜鸿基, 冯嘉春, 韦玮, 等. 2,7-2(9,9-2 十二烷基-2-(2,4-2 氟苯)-芴)芴酮的合成. 2005 年全国高分子学术论文报告会, 2005

18 Acharya S, Bhattacharjee D, Talapatra G B. Spectroscopic study of non-amphiphilic 9-phenyl fluorene assembled in Langmuir-Blodgett films in two different matrices: Dimer and excimer formation. Chem Phys Lett, 2003, 372(1-2): 97—103[DOI]

19 Yip W T, Levy D H. Excimer/exciplex formation in van der Waals dimers of aromatic molecules. J Phys Chem, 1996, 100(28): 11539—11545[DOI]

20 Fowler R H, Nordheim L W. Electron emission in intense electric fields. Proc Royal Soc London Ser A, 1928, 119: 173—181

21 施敏敏, 陈红征, 汪茫. 不同氟取代基对芘酰亚胺电子迁移率的影响. 化学学报, 2006, 64(8): 721—726

22 徐茂梁, 李文连, 李明涛, 等. 一种基于三氟甲基取代的 2-苯并[b]噻吩基吡啶配体的红色电致磷光材料及器件. 发光学报, 2007, 28(3): 433—436

23 Pope M, Swenberg C E. Electronic Processes in Organic Crystals. Oxford: Clarendon Press, 1982

24 黄春辉, 李富友, 黄维. 有机电致发光材料与器件导论. 上海: 复旦大学出版社, 2005

25 Yang J, Shen J. Effects of the hole barrier in bilayer organic light-emitting devices. J Phys D Appl Phys, 2000, 33: 1768—1772[DOI]