

# 1,3,4-噁二唑/螺-9,9'-氧杂蒽芴主体材料及其红、绿色磷光器件

赵祥华<sup>1\*</sup>, 王睿颖<sup>1</sup>, 周玉强<sup>1</sup>, 张新稳<sup>2</sup>, 郑芝蔓<sup>1</sup>

(1. 信阳师范大学 化学化工学院, 河南 信阳 464000;

2. 南京邮电大学 信息材料与纳米技术研究院 有机电子与信息显示国家重点实验室, 江苏 南京 210023)

**摘要:** 以1,3,4-噁二唑/螺-9,9'-氧杂蒽芴螺环化合物2,5-双(2(2-螺-9,9'-氧杂蒽芴苯基)-1,3,4-噁二唑(D[2-SFXP]-o-OXD)为主体材料,以[Ir(pq)<sub>2</sub>acac]和[Ir(mppy)<sub>3</sub>]分别为红、绿色磷光客体材料,通过溶液加工法,将红色磷光客体材料[Ir(pq)<sub>2</sub>acac]和绿色磷光客体材料[Ir(mppy)<sub>3</sub>]分别以6%和4%的质量浓度掺入母体中作为发光层,成功地制备了基于主体材料D[2-SFXP]-o-OXD的红、绿色磷光器件。研究表明,主体材料能够有效地将能量分别转移给红色和绿色磷光客体材料,其最大电流效率分别可达5.7 cd/A和15.8 cd/A。然而,由于主客体间能级匹配欠佳,导致器件效率随着驱动电压上升而迅速降低。因此,通过主体材料和器件结构优化有望进一步改善器件性能,进而制备稳定高效的有机电致发光器件。

**关键词:** 螺-9,9'-氧杂蒽芴; 1,3,4-噁二唑; 溶液加工法

中图分类号: O621.3

文献标志码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



## 1,3,4-Oxadiazole/Spiro-9,9'-xanthene fluorene host materials and their red and green phosphorescent devices

ZHAO Xianghua<sup>1\*</sup>, WANG Ruiying<sup>1</sup>, ZHOU Yuqiang<sup>1</sup>, ZHANG Xinwen<sup>2</sup>, ZHENG Zhiman<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China;

2. National Key Laboratory for Organic Electronics and Information Displays, Institute of Advanced Materials, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China)

**Abstract:** 1,3,4-oxadiazole/spiro-9,9'-xanthene-fluorene spirocyclic compound 2,5-bis(2(2-spiro-9,9'-xanthene-fluorene phenyl)-1,3,4-oxadiazole (D[2-SFXP]-o-OXD) was used as the host material, [Ir(pq)<sub>2</sub>acac] and [Ir(mppy)<sub>3</sub>] were used as the red and green phosphorescent guest material that were doped into the host material with doping concentration of 6% and 4% as the emitting layers to fabricate the red and green phosphorescent devices by solution-processing method, respectively. The device results showed that the host material could effectively transfer the energy to the red and green phosphorescent guest materials, respectively, and the maximum current efficiencies of the devices were up to 5.7 cd/A and 15.8 cd/A, respectively. However, the device efficiencies decreased rapidly as the increasing of the driving voltage due to the poor energy level matching between the host and guest. Therefore, the improvement of the device performance could be achieved for further step through optimizing of the host material and device structure. Then, the stable and high efficient organic electroluminescent devices could be prepared.

**Key words:** spiro[fluorene-9,9'-xanthene]; 1,3,4-oxadiazole; solution processing

收稿日期: 2023-10-07; 修回日期: 2024-02-05; \*通信联系人, E-mail: 4773zxh@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(61405170); 信阳师范大学南湖学者青年项目

作者简介: 赵祥华(1982—), 男, 河南信阳人, 副教授, 博士, 主要从事有机小分子半导体材料设计合成及其器件研究。

引用格式: 赵祥华, 王睿颖, 周玉强, 等. 1,3,4-噁二唑/螺-9,9'-氧杂蒽芴主体材料及其红、绿色磷光器件[J]. 信阳师范大学学报(自然科学版), 2025, 38(3): 343-347.

ZHAO Xianghua, WANG Ruiying, ZHOU Yuqiang, et al. 1,3,4-Oxadiazole/Spiro-9,9'-xanthene fluorene host materials and their red and green phosphorescent devices[J]. Journal of Xinyang Normal University (Natural Science Edition), 2025, 38(3): 343-347.

## 0 引言

由于有机发光二极管在全彩显示和白色固态照明领域有着巨大的潜在应用价值,自 1987 年 TANG 和 VANSLYKE<sup>[1]</sup>报道其开创性的工作以来,已有几十年的发展史。为了制备稳定高效的有机电致发光器件,许多科学工作者致力于设计合成内量子效率高的客体材料以制备稳定高效发光器件<sup>[2-4]</sup>。在科学工作者们的不懈努力下, THOMPSON 和 FORREST 首次报道了因重金属旋轨耦合而使其单线态和三线态激子同时发光,进而使其内量子效率可达 100% 的金属铂(II)配合物<sup>[5]</sup>,突破了传统荧光有机发光二极管内量子效率为 25% 的理论极限。随后,众多高性能有机电致磷光器件如雨后春笋般涌现出来<sup>[6-10]</sup>。然而,基于贵金属的磷光客体材料在固态掺杂下常常因其在高浓度下发生三线态激子湮灭而导致器件性能不稳定<sup>[11]</sup>。为了解决这一难题,通常将磷光客体材料均匀地分散到适当的主体材料中以获得高效发光器件<sup>[12]</sup>。因此,设计合成性能优异的主体材料是获得高效发光器件的关键。

一般而言,一种性能良好的主体材料需要具备以下特征:其一,主体材料的三线态能级要高于客体材料,从而使得主体到客体间的能量能够有效转移,将激子限制在发光层内;其二,主体材料需要具备高的热稳定性和稳定的无定形态,以确保器件的热稳定性;其三,主体材料要与相邻层之间的能级匹配,从而降低势垒获得高性能发光器件。尽管传统的主体材料 4,4'-双(N-咔唑)-1,1'-联苯(CBP)常用于制备红、绿色磷光器件,但其较低的玻璃化转变温度( $T_g$ , 62 °C)和三线态能级( $T_1$ , 2.56 eV)常常导致器件性能不稳<sup>[13]</sup>。为了解决这一难题,通过优化结构设计合成 1,3-二咪唑-9-苯基(mCP)具有高的三线态能级( $T_1$ , 2.90 eV)而常用于制备蓝色高效磷光器件,但其较低的玻璃化转变温度( $T_g$ , 67 °C)常常导致器件性能不稳<sup>[13]</sup>。随后,科学工作者们开发了大量具有高三线态能级、高热稳定性和稳定无定形态的主体材料,通过低浓度掺杂实现高性能磷光器件<sup>[3,10]</sup>。但是,磷光客体材料在高浓度下引起的浓度猝灭和三线态湮灭导致高浓度掺杂下制备稳定高效发光器件,鲜见报道<sup>[3]</sup>。

尽管低浓度掺杂可实现器件高效发光,但是

由于其严格的低浓度范围导致客体掺杂浓度常因浓度波动而导致器件性能不稳,产品良率低,从而增加成本<sup>[11]</sup>。因此,迫切需要设计合成实现高浓度掺杂的主体材料。

构建 9-芳基芴大体积空间位阻型主体材料是解决上述难题的有效措施之一<sup>[2-3,14]</sup>,其中,构建具有大体积空间位阻效应十字形结构的螺环芳烃主体材料,有望能够有效抑制磷光客体材料因高浓度掺杂而引起的浓度猝灭和三线态湮灭,从而简化器件加工工艺、提高产品良率和降低器件成本。螺-9,9'-氧杂蒽芴由于具有合成简洁高效,易于功能化修饰,良好的溶解性及较高的热稳定性等特点而备受关注,科学工作者们报道了大量基于螺-9,9'-氧杂蒽芴性能优异的主体材料及其高效发光器件<sup>[3,11]</sup>。尽管科学工作者们采用真空蒸镀技术报道了众多基于螺环芳烃为主体材料的高性能磷光有机电致发光器件,但采用溶液加工法制备基于螺环芳烃为主体材料的有机电致磷光器件仍然鲜见报道<sup>[2]</sup>。因此,开发基于溶液加工法的螺环芳烃主体材料及其磷光器件构建分子结构、材料性质、器件结构及性能之间的关系模型,对于系统研究优化材料结构、改善材性、提高器件性能并降低成本至关重要。

在前期工作<sup>[15]</sup>的基础上,本文报道一种基于 2,5-双(2(2-螺-9,9'-氧杂蒽芴苯基)1,3,4-噁二唑)为主体材料的绿色热活化延迟荧光有机发光二极管,鉴于其良好的性能,以其为主体,以  $\text{Ir}(\text{pq})_2\text{acac}$  和  $\text{Ir}(\text{mppy})_3$  分别为红、绿光客体,以氯苯为溶剂,通过旋涂法制备了红、绿色有机电致磷光器件,其电流效率分别为 5.7 cd/A 和 15.8 cd/A。通过材料结构、性质及器件结构与性能间的关系研究,有望为制备成本低廉、稳定高效的发光器件提供有益参考。

## 1 实验部分

刻蚀 ITO 玻璃基片并附着 10  $\Omega$  方块电阻,依次用专用清洗液、丙酮/乙醇混合液以及去离子水超声清洗,然后将其置于 120 °C 的恒温干燥箱中进行干燥 1 h,再次对其表面进行等离子体处理 5 min。采用溶液加工和真空蒸镀相结合的方法制备 OLED(有机发光二极管)器件。以 ITO 为衬底,通过旋涂膜法制备发光层,且膜厚由 Bmker DektakXT 台阶仪测定,其他的有机层和阴极都在

$5 \times 10^{-4}$  Pa真空腔中采用常规的热阻加热方法蒸发至衬底,其膜厚由石英晶体振荡器监控。

## 2 结果与讨论

以氯苯为溶剂,通过旋涂法制备了基于(OXD/SFX)为主体材料的绿色和红色两种磷光器件,器件结构分别为ITO/PEDOT:PSS(45 nm)/D[2-SFXP]-*o*-OXD: [Ir(mppy)<sub>3</sub>] (4%, 40 nm)/TmPyPB(50 nm)/LiF(0.8 nm)/Al(器件A)、ITO/PEDOT:PSS(45 nm)/D[2-SFXP]-*o*-

OXD: [Ir(pq)<sub>2</sub>acac] (6%, 40 nm)/TmPyPB(50 nm)/LiF(0.8 nm)/Al(器件B)。如图1所示, PEDOT是聚3,4-乙撑二氧噻吩(poly(3,4-ethylene-dioxythiophene)), PSS是聚苯乙烯磺酸盐(poly(styrene sulfonate)),两种物质结合作为空穴注入层(HIL), LiF作为电子注入层(EIL), 1,3,5-三[(3-吡啶基)-苯基]苯(TmPyPB)作为电子传输层(ETL), 发光层(EML)以D[2-SFXP]-*o*-OXD为主体, 红绿光客体[Ir(pq)<sub>2</sub>acac]和[Ir(mppy)<sub>3</sub>]掺杂浓度分别为6%和4%。

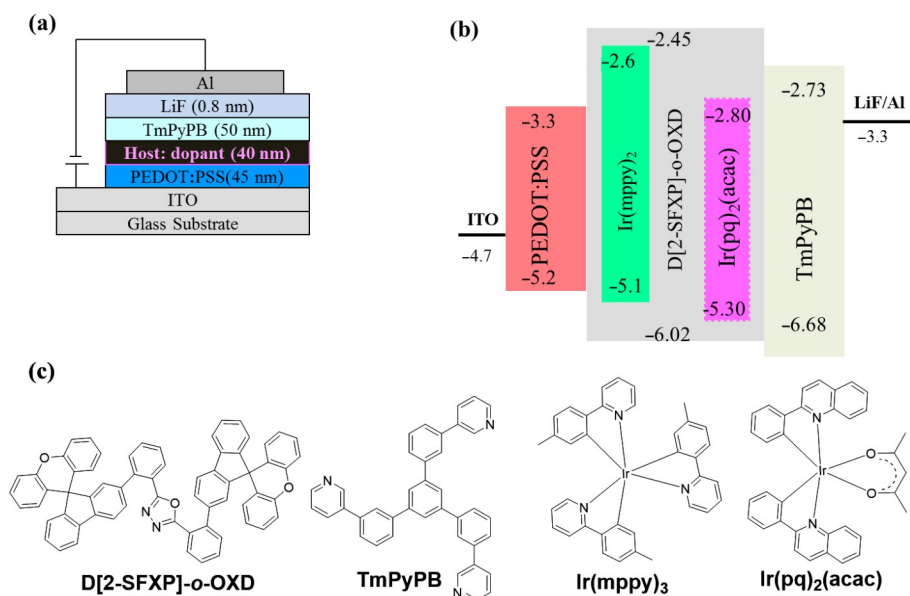


图1 有机电致发光器件结构(a)、各层能级结构(b)和主要有机材料分子结构(c)

Fig. 1 Schematic configuration (a), energy-band diagrams (b) of the OLEDs and molecular structures (c) of the main organic materials

为了进一步研究材料结构、性质与器件性能间的关系,对基于1,3,4-噁二唑/螺-9,9'-氧杂蒽苊为主体材料的磷光器件的性能进行了表征。测试了不同电压下红、绿色磷光器件的电致发光光谱(如图2所示)。

当器件A的驱动电压从8 V增加到15 V,它的电致发光光谱峰位基本位于512 nm;当器件B的驱动电压从6 V增加到12 V,它的电致发光光谱峰位基本位于604 nm,且器件A和器件B发光光谱轮廓基本保持不变,表明这两种器件的电致发光光谱不依赖于电压变化而变化。此外,主体材料在二氯甲烷溶液中的发光范围大致为350~500 nm<sup>[15]</sup>,而在器件A和器件B中并未发现主体材料的发光光谱,表明这两种器件中主体到客体间的能量进行了有效转移。

器件A和器件B的电流密度-电压曲线如图3所示。在驱动电压为4~12 V范围内,器件B的电流密度大于器件A相应的电流密度,这可能是由于器件B中主体材料D[2-SFXP]-*o*-OXD与红光客体材料间的能量转移效率要高于器件A;当驱动电压在12 V以上时,器件B由于主客体间能量转移效率高而产生过多的激子,从而使得部分激子猝灭,导致其电流密度小于器件A。

器件A和器件B的亮度-电压曲线如图4所示。器件A的开启电压为4.3 V,而器件B的开启电压为5.1 V。器件A的开启电压低于器件B,这主要是由于器件A中主体材料D[2-SFXP]-*o*-OXD与客体材料[Ir(mppy)<sub>3</sub>]间的电子注入势垒 $\Delta$ LUMO(0.15 eV)小于器件B中主客体间的势垒(0.35 eV)所致。器件A和B的驱动电压为10.5 V

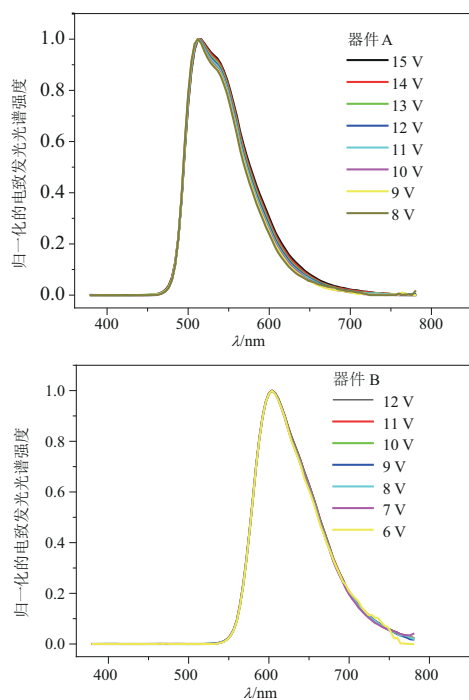


图 2 不同驱动电压时器件 A、B 的 EL 光谱

Fig. 2 The normalized EL spectra of the devices A and B under different driving voltages

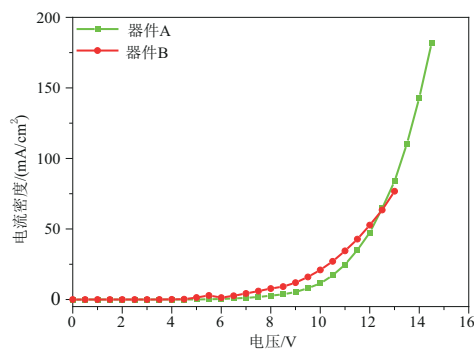


图 3 器件 A、B 的电流密度-电压特性曲线

Fig. 3 The current density-voltage curves of the devices A and B

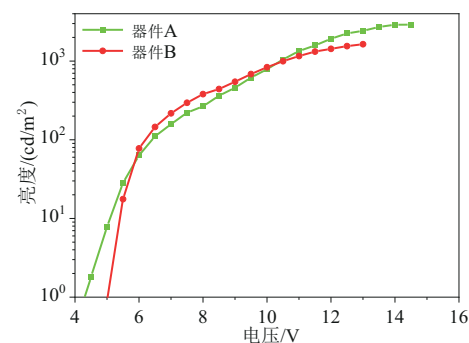


图 4 器件 A、B 的亮度-电压特性曲线

Fig. 4 The luminance-voltage curves of the devices A and B

时,其亮度均可达  $1000 \text{ cd/m}^2$ ,说明以 D[2-SFXP]-*o*-OXD 为主体材料制备的红、绿色有机电致磷光器件可以用于便携设备。

器件 A 和 B 电流效率-电压曲线如图 5 所示。器件 A 和 B 的最大电流效率分别为  $15.9 \text{ cd/A}$  和  $6.0 \text{ cd/A}$ 。通常而言,绿色磷光客体材料的三线态能级要略高于红色磷光客体材料,而客体材料的三线态能级若与主体材料三线态能级相差过大,就常常会造成能量损失。因此,器件 A 的电流效率高于器件 B 主要是由于器件 A 中主体材料 D[2-SFXP]-*o*-OXD 与客体材料  $[\text{Ir}(\text{mppy})_3]$  间的三线态能级差 ( $0.07 \text{ eV}$ ) 小于器件 B 中 D[2-SFXP]-*o*-OXD 与客体材料  $[\text{Ir}(\text{pq})_2\text{acac}]$  间的三线态能级差 ( $0.40 \text{ eV}$ )<sup>[15-16]</sup>。此外,这两种器件的电流效率随着电压的升高而迅速降低,这可能是由于主客体间能级匹配欠佳所致。因此,通过优化器件结构和主体材料分子结构,有望制备效率更高、稳定性更好的发光器件。

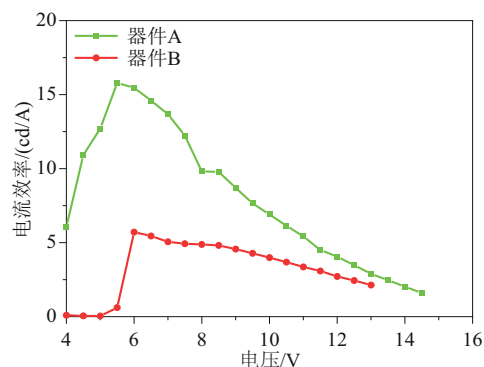


图 5 器件 A、B 的电流效率-电压特性曲线

Fig. 5 The current efficiency-voltage curves of the devices A and B

### 3 结论

以 D[2-SFXP]-*o*-OXD 为主体材料,通过溶液加工法制备了红、绿色有机电致磷光器件。器件的测试结果表明,基于主体材料 D[2-SFXP]-*o*-OXD 的红、绿色磷光器件其电致发光光谱不依赖于驱动电压变化而变化,具有良好的光谱稳定性,且在两种器件中均未出现母体发光现象,这表明在这两种器件中主客体间能量有效转移。绿色磷光器件中由于主体材料 D[2-SFXP]-*o*-OXD 与绿色磷光客体材料  $[\text{Ir}(\text{mppy})_3]$  间的电子注入势垒小于红色磷光器件中主客体间的电子注入势垒,导致绿色磷光器件的开启电压低于红色磷光器件,

且效率高于红色磷光器件。另外,由于红、绿磷光器件中主客体间存在较大的空穴注入势垒( $\Delta H_{UMO} > 0.7$  eV),即能级匹配欠佳,导致红、绿色磷光器件的电流效率仅为 6.0 cd/A 和 15.9

cd/A,且随着驱动电压升高,器件电流效率迅速下降。因此,通过分子结构和器件各层能级结构优化,有望获得高性能发光器件。

#### 参考文献:

- [ 1 ] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes[J]. Applied Physics Letters, 1987, 51(12): 913-915.
- [ 2 ] ZHAO Xianghua, WANG Limin, WANG Jingyuan, et al. A facile method to synthesis of phenylsulfonyl/spiro [fluorene-9, 9'-xanthene] bipolar molecule: Molecular structure, optical and electrochemical properties [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2019, 40(4): 476-483.
- [ 3 ] ZHAO Xianghua, XU Yanan, WU Jiaying, et al. Bulky diphenylamine functionalized spiro[fluorene-9, 9'-xanthene] based solution-processible small molecule host in red PhOLEDs for investigating structure-property relationship [J]. Dyes and Pigments, 2019, 168: 228-234.
- [ 4 ] LIU Chaoke, LI Tengyue, SUN Mizhen, et al. Host material for multi-color display with high and stable electrophosphorescent efficiencies: Meta-linkage for balanced hole and electron injection[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(26): 2215066.
- [ 5 ] BALDO M A, O'BRIEN D F, YOU Y, et al. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices[J]. Nature, 1998, 395(6698): 151-154.
- [ 6 ] SHIN H, LEE J H, MOON C K, et al. Sky-blue phosphorescent OLEDs with 34.1% external quantum efficiency using a low refractive index electron transporting layer[J]. Advanced Materials, 2016, 28(24): 4920-4925.
- [ 7 ] HAN T H, CHOI M R, JEON C W, et al. Ultrahigh-efficiency solution-processed simplified small-molecule organic light-emitting diodes using universal host materials[J]. Science Advances, 2016, 2(10): e1601428.
- [ 8 ] CHEN Xi, ZHANG Xue, XIAO Xiao, et al. Recent developments on understanding charge transfer in molecular electron donor-acceptor systems[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(16): e202216010.
- [ 9 ] TSELEKIDOU D, PANAGIOTIDIS L, PAPAPOPOULOS K, et al. A comparative study of Ir(dmpq)<sub>2</sub>(acac) doped CBP, mCP, TAPC and TCTA for phosphorescent OLEDs[J]. Photonics, 2022, 9(11): 800.
- [10] GAO Xin, CHEN Yumeng, JIAO Xueting, et al. Planar Pt(II) complexes for low-doped excimer-based phosphorescent organic light-emitting diodes[J]. Chemistry of Materials, 2023, 35(14): 5412-5419.
- [11] JEONG S H, KIM S C, LEE J Y. Carbazole-benzonitrile derivatives as universal hosts for triplet-harvesting blue organic light-emitting diodes[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2023, 11(39): 13350-13357.
- [12] PARK H Y, AMEEN S, KUMARESAN R, et al. Highly efficient and stable green phosphorescent light-emitting diodes based on solution-processable Ir(III) complexes with electron-transporting ancillary ligands [J]. Advanced Optical Materials, 2023, 11(9): 2202641.
- [13] ZHAO Xianghua, WU Yukun, SHI Nannan, et al. Carbazole-encapped spiro [fluorene-9, 9'-xanthene] with large steric hindrance as hole-transporting host for heavily-doped and high performance OLEDs [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2015, 33(8): 955-960.
- [14] 赵祥华,黎小胜,王莉敏,等.两种基于吡啶/苝的有机配体的设计、合成、表征及其光学性质[J].信阳师范学院学报(自然科学版),2017,30(2):256-259.  
ZHAO Xianghua, LI Xiaosheng, WANG Limin, et al. Design, synthesis, characteristics and optical properties of two pyridine/fluorene based organic ligands[J]. Journal of Xinyang Normal University(Natural Science Edition), 2017, 30(2): 256-259.
- [15] ZHAO Xianghua, WANG Jingyuan, WU Jiaying, et al. Solution-processible 1,3,4-oxadiazole/spiro[fluorene-9, 9'-xanthene] hybrid as efficient host for green thermally activated delayed fluorescence devices [J]. Dyes and Pigments, 2019, 166: 168-173.
- [16] ZHU Qi, ZHOU Liang, LI Xiaokang, et al. Highly efficient yellow organic light-emitting diodes with slow efficiency roll-off by mixing red and green emissions[J]. Optical Materials, 2021, 119: 111309.

责任编辑:张 钰