

可溶液加工二氧吩噻嗪/螺-9,9'-氧杂蒽芴 主体材料及其发光器件

邹国栋¹, 范李想², 韩亚楠¹, 张新稳², 段瑞焕¹, 赵祥华^{1*}

(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 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210023)

摘要: 以有机小分子螺环化合物2-(10-二氧吩噻嗪基)-螺-9,9'-氧杂蒽芴(SFX-PzO₂)为主体材料,以[Ir(pq)₂acac]和[Ir(mppy)₃]分别为红、绿色磷光客体材料,分别以6%和4%的浓度掺入主体材料中,以氯苯为溶剂,将发光层采用旋涂法成功制备了基于有机小分子SFX-PzO₂的红色和绿色有机电致磷光器件(PhOLEDs)。结果表明,红色和绿色磷光器件在驱动电压分别为11.5 V和12.7 V时,亮度均达到1000 cd/m²,较低的驱动电压表明这两种器件可用于便携设备。红色和绿色PhOLEDs的最大电流效率分别为4.89 cd/A和5.88 cd/A。

关键词: 螺-9,9'-氧杂蒽芴; 二氧吩噻嗪; 溶液加工法; 磷光有机发光二极管

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):



Solution processable phenothiazine dioxide/spiro-9,9'-xanthene fluorene host material and its luminescence device

ZOU Guodong¹, FAN Lixiang², HAN Yanan¹, ZHANG Xinwen²,
DUAN Ruihuan¹, ZHAO Xianghua^{1*}

(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: The organic small molecular spiro compound 2-(10-dioxothiazinyl)-spiro-9,9'-oxanthrene fluorene (SFX-PzO₂) was employed as host material. [Ir(pq)₂acac] and [Ir(mppy)₃], as red and green phosphor guest materials, were doped into the host material with the doping ratio of 6% and 4%, respectively. The red and green phosphorescent organic light-emitting diodes based on organic small molecule SFX-PzO₂ were successfully fabricated via solution-processing method using chlorobenzene as solvent. The device performance results showed that the luminance of red and green phosphorescent devices reached 1000 cd/m² at the driving voltages of 11.5 V and 12.7 V, respectively, which indicates that the two devices can be used in portable equipment because of their low driving voltage. The maximum current efficiency values of red and green PhOLEDs were 4.89 cd/A and 5.88 cd/A, respectively.

Key words: spiro [fluorene-9,9'-xanthene]; phenothiazine dioxide; solution processing; phosphorescent organic light-emitting diodes

收稿日期:2023-12-02;修回日期:2024-02-25;*.通信联系人,E-mail: 4773zxh@163.com

基金项目:国家自然科学基金项目(61405170,52102010)

作者简介:邹国栋(1985—),男,山东诸城人,讲师,博士,主要从事配位聚合物的合成及性能研究。

引用格式:邹国栋,范李想,韩亚楠,等.可溶液加工二氧吩噻嗪/螺-9,9'-氧杂蒽芴主体材料及其发光器件[J].信阳师范大学学报(自然科学版),2025,38(4):465-469.

ZOU Guodong, FAN Lixiang, HAN Yanan, et al. Solution processable phenothiazine dioxide/spiro-9,9'-xanthene fluorene host material and its luminescence device[J]. Journal of Xinyang Normal University (Natural Science Edition), 2025, 38(4):465-469.

0 引言

自 1987 年邓青云及其小组首次报道了一种基于 8-羟基喹啉铝的绿色有机电致发光器件以来^[1], 有机发光二极管(OLEDs)因其柔性、超薄、功耗低、视角广、响应速度快等诸多优点而在全世界迅速掀起研究 OLEDs 的浪潮^[2]。其中, 磷光有机发光二极管(PhOLEDs)因存在重金属旋轨耦合作用, 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%, 突破了荧光 OLEDs 内量子效率 25% 的理论极限, 从而具有更加广阔的发展潜力。大量高性能 PhOLEDs 相继被科学工作者们开发出来^[3]。然而, PhOLEDs 由于磷光客体材料在固态下常常出现三线态(三线态激子湮灭或者高浓度猝灭), 导致器件性能不稳^[4]。将磷光客体材料均匀地分散到主体材料中以抑制上述现象, 是解决上述难题的有效措施之一。因此, 选择适当的主体材料对于制备高性能发光器件至关重要。通常而言, 一种性能优异的主体材料需要具有高的热稳定性、稳定的无定形态、三线态能级高于客体材料以防止能量反转。

主体材料主要分为有机小分子和共轭聚合物, 前者通常采用真空蒸镀法制备器件, 后者通常采用溶液加工法制备器件。与利用真空蒸镀法制备的基于有机小分子的 PhOLEDs 相比, 采用溶液加工法制备的基于聚合物的 PhOLEDs 在降低器件成本和制备大尺寸器件方面具有一定的优势。然而, 聚合物 PhOLEDs 由于其主体材料存在提纯难、分子结构不确定等缺陷, 影响器件性能。同聚合物相比, 有机小分子主体材料由于精确的分子结构和易于提纯等优点, 可以完美解决上述难题。但是, 大多数有机小分子主体材料由于成膜性差而采用真空蒸镀技术制备发光器件, 导致器件结构复杂和增加器件成本。因此, 选择具有良好成膜特性以及溶解性的有机小分子主体材料, 开发基于有机小分子溶液加工技术制备发光器件, 有望实现简化器件结构, 降低器件成本, 实现器件稳定高效发光。螺-9,9'-氧杂蒽苝由于具有十字形三维空间位阻效应, 可有效抑制分子间相互作用, 并具有良好的溶解性。由于苝 9-位 sp^3 杂化碳原子将氧杂蒽和苝相连接, 使其具有较高的三线态能级以及简便快捷的合成方法, 因而螺-9,9'-氧杂蒽苝及其衍生物备受广大科学工作者的青睐。因

此, 开发基于螺-9,9'-氧杂蒽苝衍生物的有机小分子主体材料, 采用溶液加工法制备发光器件, 有望实现廉价、大尺寸器件稳定高效发光。例如, 本研究小组将二苯胺与螺-9,9'-氧杂蒽苝结合, 报道了首例基于螺环位阻型的有机小分子溶液加工 PhOLEDs, 其红色 PhOLEDs 器件的最高外量子效率可达 10.9%^[4]。

尽管科学工作者们已经相继报道了许多采用真空蒸镀法制备基于螺-9,9'-氧杂蒽苝衍生物为主体材料的 PhOLED 发光器件^[4-8], 但是, 采用溶液加工法制备基于螺-9,9'-氧杂蒽苝衍生物的 PhOLED 仍鲜见报道^[4]。因此, 制备基于螺-9,9'-氧杂蒽苝衍生物的 PhOLED, 系统研究材料结构、性质及器件性能间的关系, 对于实现成本低廉、稳定高效的溶液加工 PhOLED 具有重要指导作用。

在前期工作的基础上, 文献[9-11]报道了一种二氧吩噻嗪功能化的螺-9,9'-氧杂蒽苝(SFX-PzO₂)为主体材料, 通过真空蒸镀法制备蓝色热活化延迟荧光 OLEDs。本文尝试以 SFX-PzO₂ 作为可溶液加工型主体材料, 以 Ir(pq)₂acac 和 Ir(mppy)₃ 分别为红、绿色磷光客体材料, 通过旋涂法制备了红、绿色 PhOLEDs, 其最大电流效率分别为 4.89 cd/A 和 5.88 cd/A。通过系统研究材料结构与器件性能之间的构效关系, 为实现成本低廉、稳定高效的发光器件提供有益参考。

1 实验部分

刻蚀 ITO 玻璃基片并将 10 Ω 方块电阻附着其上, 然后依次用清洗液、丙酮/乙醇混合液以及去离子水超声清洗。清洗完毕后, 将其放在恒温干燥箱中并加热到 120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 1 h, 然后对其表面再次进行等离子体处理, 大约 5 min。处理完毕后, 采用溶液加工法和真空蒸镀技术相结合的方法制备 PhOLED(磷光有机发光二极管)器件。以 ITO 为衬底, 采用旋转涂膜法制备发光层, 然后利用 Bruker DektakXT 台阶仪测定其膜的厚度, 其余的有机层及阴极层均在 5×10^{-4} Pa 真空腔中采用常规的热阻蒸发方法蒸镀至衬底, 且其膜厚由石英晶体振荡器实时监控。

2 结果与讨论

以氯苯为溶剂, 通过旋涂法制备了基于主体

材料(SFX-PzO₂)的绿色和红色 PhOLEDs, 器件结构分别为 ITO/PEDOT:PSS(45 nm)/SFX-PzO₂: [Ir(mppy)₃](4%, 40 nm)/TmPyPB(50 nm)/LiF(0.8 nm)/Al(器件A)和 ITO/PEDOT:PSS(45 nm)/SFX-PzO₂: [Ir(pq)₂acac](6%, 40 nm)/TmPyPB(50 nm)/LiF(0.8 nm)/Al(器件B)。如图1所示, PEDOT与 PSS 结合在一起作为空穴注入层(HIL)。其中, PEDOT 为聚 3,4-乙撑二氧噻吩(poly(3,4-ethylene-

dioxythiophene)), PSS 为聚苯乙烯磺酸盐(poly(styrene sulfonate)); 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 SFX-PzO₂ 为主体材料, [Ir(pq)₂acac]和 [Ir(mppy)₃]分别作为红色和绿色磷光客体材料, 其掺杂浓度分别为 6% 和 4%。

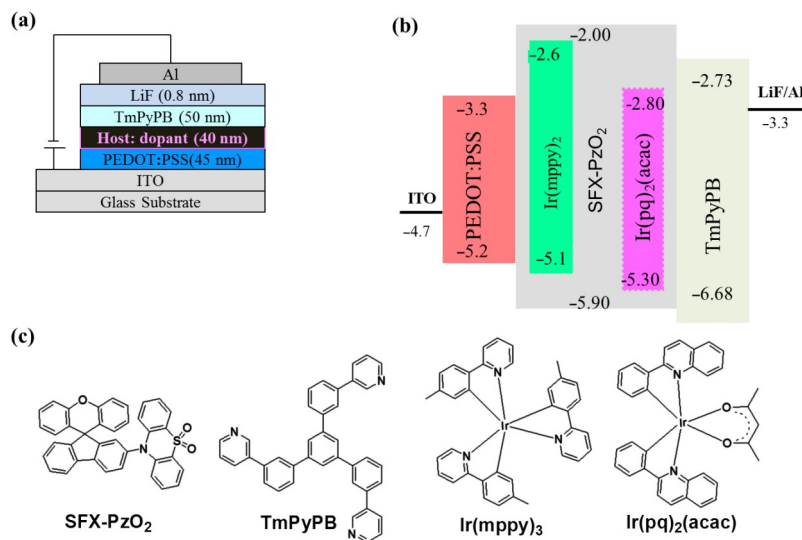


图1 有机发光二极管结构(a)、各层能级结构(b)和主要有机材料分子结构(c)

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

为了探索材料分子结构、材料性质及其器件性能三者之间的相互关系, 对基于 SFX-PzO₂ 的 PhOLEDs 进行详细表征。对其有机电致发光(Electroluminescence, EL)光谱进行了电压耐受性测试, 研究表明(如图2所示), 当器件A从 9 V 增加到 14 V, 其电致发光光谱的峰值位于 513 nm; 当器件B的驱动电压从 8 V 增加到 12 V, 其电

致发光光谱的峰位置位于 605 nm; 并且器件A和器件B的电致发光光谱轮廓不随驱动电压的变化而变化。此外, 在器件A和B的电致发光光谱中均未出现主体材料发光(主体材料的发光范围: 350~500 nm)^[11], 这表明在这两种器件中主体材料与客体材料之间发生了有效的能量转移。

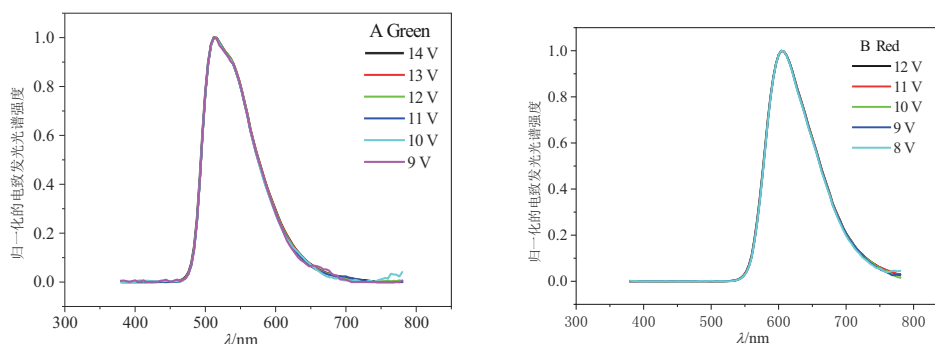


图2 不同驱动电压时器件A、B的EL光谱

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

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 8~16 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 中空穴注入势垒($\Delta HOMO$: 0.60 eV)低于器件 A 中空穴注入势垒($\Delta HOMO$: 0.80 eV),从主体材料的单载流子器件可知,SFX-PzO₂的空穴注入/传输性能远远强于其电子注入/传输性能^[11]。因此,器件 B 中易于注入大量空穴,从而使得器件 B 的电流密度略大于器件 A。其中,器件 A 和器件 B 的最大电流密度分别为 247.1 mA/cm² 和 220.7 mA/cm²。

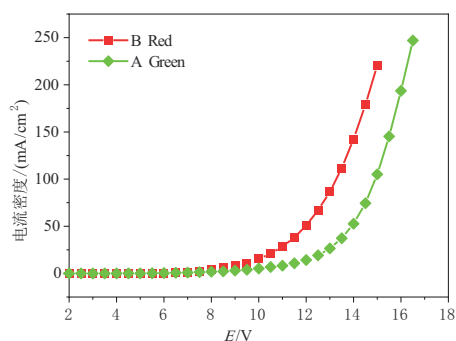


图 3 器件 A、B 的电流密度-电压特性曲线
Fig. 3 The current density-voltage curves of devices A and B

图 4 所示为器件 A 和器件 B 的电流效率-电压曲线,从图 4 中可以看出,器件 A 和器件 B 的最大电流效率为 5.88 cd/A 和 4.89 cd/A,这可能是因为器件 B 中主客体材料间的三线态能级差大于器件 A 中相应的主客体材料间的能级差,从而使得主体材料与客体材料间能量转移时产生了过大的能量损失所致^[11-12]。

图 5 为器件 A 和器件 B 的亮度-电压曲线,从图 5 中可以看出,器件 A 和器件 B 的开启电压分别为 4.85 V 和 5.44 V,这可能是器件 A 中电子注入势垒($\Delta LUMO$: 0.60 eV)略小于器件 B 中的电子注入势垒($\Delta LUMO$: 0.80 eV),而主体材料为空穴传输型,使得器件 A 中的电子和空穴平衡性弱于器件 B,最终导致器件 A 的开启电压略低于器件 B。当器件 A 和器件 B 的驱动电压分别为 12.7 V 和 11.5 V 时,其亮度均可达到 1000 cd/m²,这表明以 SFX-PzO₂ 为主体材料采用旋涂法制备的红绿色 PhOLEDs 可用于便携设备。器件 A 和器件 B 的最大亮度分别为 6214 cd/m² 和 2494 cd/m²。从器件结构图(图 1)中可以看出,由于主客体间势垒

仍然较大,导致器件性能总体欠佳。因此,通过优化材料和器件结构、调控材料的前线轨道能级,有望制备稳定高效、成本低廉的 PhOLEDs。

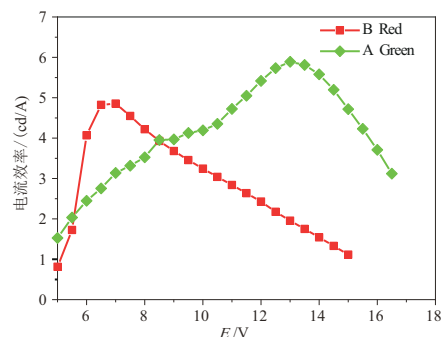


图 4 器件 A、B 的电流效率-电压特性曲线
Fig. 4 The current efficiency-voltage curves of devices A and B

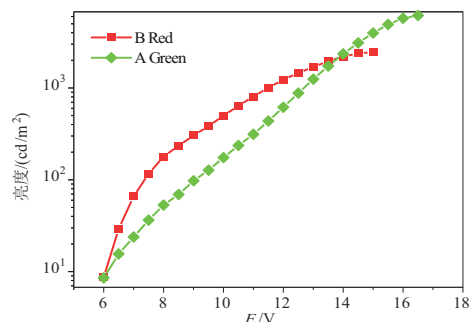


图 5 器件 A、B 的亮度-电压特性曲线
Fig. 5 The luminance-voltage curves of devices A and B

3 结束语

以 SFX-PzO₂ 为主体材料,以氯苯为溶剂,通过旋涂法成功制备了基于有机小分子为主体材料的红、绿色 PhOLED 器件。器件研究表明:在不同的驱动电压下,红、绿色 PhOLED 器件的电致发光光谱基本保持不变,说明其电致发光光谱具有良好稳定性。在这两种器件中均未出现主体材料发光现象,表明在这两种器件中主体材料与客体材料之间发生了有效的能量转移。此外,红光和绿光器件在驱动电压 11.5 V 和 12.7 V 下,其亮度均可达到 1000 cd/m²,其较低的驱动电压表明器件可用于便携设备。最后,由于主体材料和磷光客体材料间存在较大的注入势垒,导致器件性能欠佳。因此,通过优化材料分子结构,精确调控材料前线分子轨道能级,有望获得稳定、高效发光溶液加工型有机小分子器件。

参考文献:

- [1] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes[J]. Applied Physics Letters, 1987, 51(12): 913-915.
- [2] ZHOU Zixing, XIE Xiaoyu, SUN Zhonglie, et al. Recent advances in metal-free phosphorescent materials for organic light-emitting diodes[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2023, 11(9): 3143-3161.
- [3] JU KIM K, LEE H, KANG S, et al. Superbly long lifetime over 13 000 h for multiple energy transfer channels in deep blue phosphorescence organic light-emitting diodes with Ir complex under CIEy of 0.17[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 448: 137671.
- [4] 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.
- [5] SUN Mingli, YUE Shouzheng, OU Changjin, et al. Synthesis and optoelectronic properties of spirofluorenexanthene-based carbazole host materials[J]. New Journal of Chemistry, 2020, 44(31): 13439-13445.
- [6] 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.
- [7] QU Yangkun, ZHENG Qi, FAN Jian, et al. Spiro compounds for organic light-emitting diodes[J]. Accounts of Materials Research, 2021, 2(12): 1261-1271.
- [8] LI Jing, DING Dongxue, TAO Youtian, et al. A significantly twisted spirocyclic phosphine oxide as a universal host for high-efficiency full-color thermally activated delayed fluorescence diodes[J]. Advanced Materials, 2016, 28(16): 3122-3130.
- [9] 赵祥华, 黎小胜, 王莉敏, 等. 两种基于吡啶/芴的有机配体的设计、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.
- [10] ZHAO Xianghua, WANG Limin, MA Xiao, et al. Design and synthesis of phenothiazine functionalized spiro[fluorene-9,9'-xanthene] for understanding structure-property relationships in photoelectrical properties[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2019, 40(1): 45-51.
- [11] ZOU Guodong, DUAN Chunbo, LU Saiwen, et al. Phenothiazine dioxide end-capped spiro[fluorene-9,9'-xanthene] as host for efficient blue TADF OLEDs[J]. Journal of Luminescence, 2022, 243: 118595.
- [12] 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 郭红建