

文章编号: 0258-7025(2010)03-0832-04

10-羟基-苯并喹啉的合成及发光特性研究

程志明 张福俊 徐 征

(北京交通大学发光与光信息教育部重点实验室, 北京 100044)

摘要 合成了一种新型有机小分子发光材料 10-羟基-苯并喹啉(Bq),利用电化学循环伏安方法测量了此材料的能带宽度为 1.98 eV 左右,此材料的光致发光峰位于 616 nm,这个数值与材料能带宽度相吻合。利用高斯 03 软件计算了此材料分子的最高分子占据轨道和最低空轨道上的电子分布情况。将此材料与聚乙烯咔唑(PVK)按 3% 的质量比配成混合溶液,制备出了 ITO/PVK:Bq/BCP/Alq₃/Al 和 ITO/PVK:Bq/Al 结构的电致发光器件,测量了这两种器件电致发光谱,除了位于 616 nm 的 Bq 的发光峰,同时在 500 nm 处还存在一个发光峰。经分析认为 500 nm 的发光峰源自 PVK 和 Bq 分子间的电致激基复合物发光。多层结构的器件在不同电压下都呈现白色的发光,经计算发光的色坐标为($x=0.37, y=0.38$)。

关键词 材料;有机电致发光;掺杂;红色发光;有机材料;有机电子学

中图分类号 O484.4⁺1 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20103703.0832

Synthesis of 10-Hydroxybenzo[h]quinoline (Bq) and Study on Its Luminescence Characteristics

Cheng Zhiming Zhang Fujun Xu Zheng

(Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

Abstract A new kind of organic luminescent material 10-Hydroxybenzo[h]quinoline (Bq) was synthesized. The band gap of this material is about 1.98 eV measured by electrochemical cyclic voltammetry. The photoluminescence emission peak was about 616 nm, which was in accordance with the cyclic voltammetry experimental results. The electron cloud of the highest occupied molecular orbit and the lowest unoccupied molecular orbit were calculated by Gaussian 03 software. The organic material Bq and polymer poly(N-vinylcarbazole) (PVK) were dissolved into chloroform according to the weight ratio of 3%. Two kinds of devices ITO/PVK:Bq/BCP/Alq₃/Al and ITO/PVK:Bq/Al were fabricated. There was not only 616 nm emission from Bq exaction, but also a peak at 500 nm emission in the electroluminescence spectra. The emission peak at 500 nm should be attributed to the electroplex emission (bimolecular emission) from PVK and Bq molecule. Based on the multilayer devices, the white emission was obtained under different driving voltages and the emission coordinate was about ($x=0.37, y=0.38$).

Key words materials; organic electroluminescence; doping; red emission; organic materials; organic electronics

1 引 言

目前有机光电子器件是人们研究的热门课题,主要集中在有机电致发光器件、有机太阳能电池、有机薄膜晶体管、有机传感器、有机存储器件等^[1~5]。有机电致发光器件是当前国内外平板显示器技术领域的研究热点,8-羟基喹啉金属配合物(8HQM)以

其优良的电致发光性能成为研制高效率有机/高分子电致发光器件的首选材料。将有机小分子材料掺入聚合物中,可以实现不同颜色的发光,这种方法被广泛使用^[6~8]。掺杂不仅简单快捷,而且可以通过改变掺杂比例、种类获得高效率、不同波长发射的有机电致发光器件。聚乙烯咔唑(PVK)作为一种常用的母体材料,具有很好的成膜性和较高的空穴传

收稿日期: 2009-04-15; 收到修改稿日期: 2009-07-07

基金项目: 国家自然科学基金(10774013, 10804006)和教育部博士点基金(20070004024)资助课题。

作者简介: 程志明(1965—), 博士, 讲师, 主要从事有机光电子材料及器件方面的研究。E-mail: zhmcheng@bjtu.edu.cn

输能力^[9]。本文成功地合成了一种红色发光材料,并将其应用于电致发光器件中,得到了一种白色发光的电致发光器件。

2 实 验

2.1 材料的合成

合成原料:1-萘胺-8-磺酸、甘油、磷酸、硝基苯、

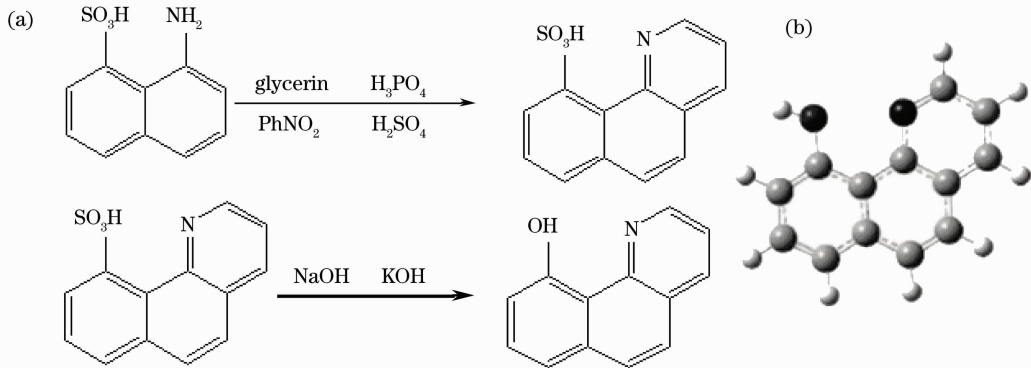


图 1 (a) 10-羟基-苯并喹啉的合成路线图; (b) 分子结构图

Fig. 1 (a) Synthesis route of Bq molecule; (b) molecular structure

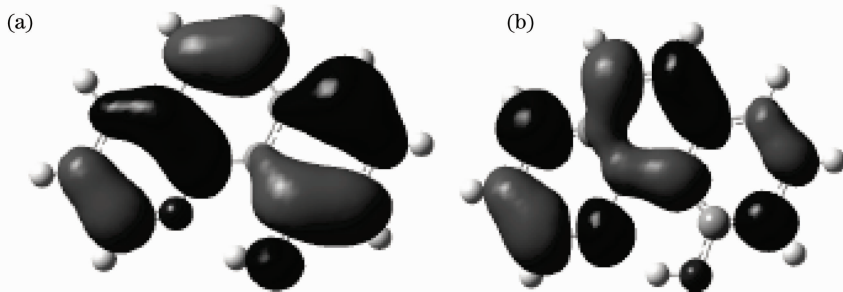


图 2 10-羟基-苯并喹啉分子的最高占据轨道(a)及最低空轨道(b)的电子云分布

Fig. 2 Molecular orbit of HOMO (a) and LUMO (b)

2.2 器件的制备

将 10-羟基-苯并喹啉和聚乙烯咔唑分别溶于二氯甲烷中配制成质量浓度为 10 mg/mL 的溶液,再将二者以 3:100 的质量比配置成混合溶液,旋涂于清洗干净的氧化铟锡(ITO)衬底上。实验中用到的 ITO 玻璃的方块电阻为 60 Ω ,在使用之前用洗涤剂清洗,再依次经过乙醇、丙酮及去离子水超声清洗,去掉 ITO 表面的污物。甩膜之前,用氮气吹干,并经臭氧处理 8 min 以提高阳极的功函数。用旋涂方法在 ITO 玻璃上制备成薄膜,放入真空热蒸发镀膜机中,依次蒸镀空穴阻挡层 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BCP),电子传输层 8-羟基喹啉铝(Alq_3)以及 Al 电极。用石英晶振监测薄膜厚度,其中 BCP 的厚度为 10 nm, Alq_3 的厚度为 5 nm,多层结构器件的结构图如图 3 所示。测量了器件的电

氢氧化钠、氢氧化钾,均为分析纯试剂。10-羟基-苯并喹啉(Bq)分两步合成,合成路线如图 1(a)所示,图 1(b)给出了 Bq 的分子结构式。

利用高斯 03 软件计算了此材料分子的最高分子占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)上的电子云分布情况,如图 2 所示。

流-电压($I-V$)特性及在不同电压下的电致发光(EL)谱。光致发光及电致发光谱均是通过 SPEX-Fluoulog 荧光光谱仪和 CCD 测得的, $I-V$ 特性曲线由 Keithley 电源记录。电化学工作站 CHI605C,采用高氯酸锂(LiClO_4)和乙腈溶液,浓度为 0.01 mol/L,扫描速度为 50 mV/s。

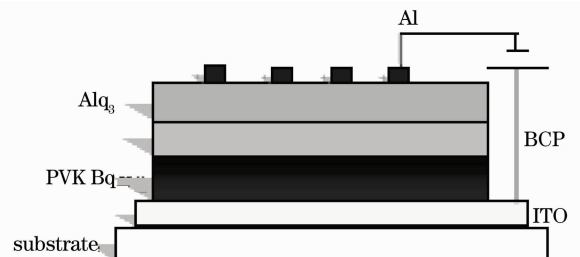


图 3 电致发光器件的结构示意图

Fig. 3 Schematic diagram of EL device

3 结果与讨论

从图 4 循环伏安曲线可以看出,此材料具有较好的可逆氧化还原特性,曲线的上部分为阴极还原曲线,阴极部分出现的电流为阴极还原电流,表明 10-羟基-苯并喹啉电极上发生了得电子的阴极反应。曲线的下半部分为阳极氧化曲线,阳极电流表明 10-羟基-苯并喹啉在正电位上还可以发生失电子的阳极反应。10-羟基-苯并喹啉旋涂在 ITO 电极上退火后的氧化还原曲线所包围的面积有所增大,说明退火有利于增大 10-羟基-苯并喹啉得失电子的数量。从氧化还原曲线中的氧化峰和还原峰间的电位差,可以粗略地计算出 10-羟基-苯并喹啉的电子最高占据轨道和最低未占据轨道,从图 4 中可以推算出 10-羟基-苯并喹啉的带隙大约为 1.98 eV,它的发光峰应在 $\lambda = \frac{1.24}{1.98} \times 10^3 = 626 \text{ nm}$ 附近。这个差异主要是因为在实际的电化学体系中存在复杂的电化学过程,尤其是电解液的浓度、实验环境等的影响^[10]。

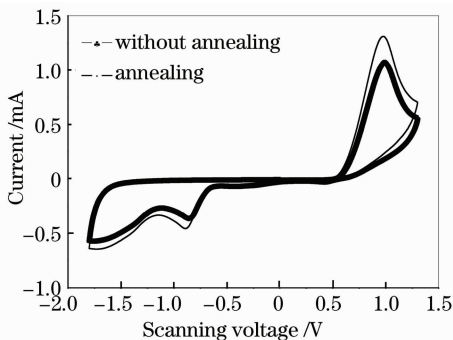


图 4 10-羟基-苯并喹啉薄膜退火前后的循环伏安曲线

Fig. 4 Voltammograms of Bq with and without annealing

首先将 10-羟基-苯并喹啉旋涂在石英基片上,测量了薄膜的光致发光特性,利用 345 nm 的光激发 10-羟基-苯并喹啉薄膜,得到了薄膜的光致发光。固定接收端夹缝的大小,薄膜的光致发光的强度随激发强度的增大而明显增强,光谱如图 5 所示。其发光峰位于 616 nm,与从循环伏安特性计算出来的发光峰位置比较接近。图 5 中的插图为 10-羟基-苯并喹啉薄膜在紫外光激发下的显微图(彩色图中呈现橘红色的发光棒)。

制备了单层结构的 ITO/PVK:Bq/Al 有机电致发光器件,测量了器件在不同电压下的电致发光光谱。从图 6 中可以看到光谱中除了 616 nm 的发光峰外,在 500 nm 附件出现了一个新的发光峰。在

这样的器件中,这两个材料的激子发光峰分别位于 410 nm (PVK)和 616 nm (Bq)。而这个发光峰位于 500 nm 的发光应该是来源于 PVK 与 Bq 之间的电致激基复合物发光^[11]。这种单层结构器件由于电子从 Al 电极注入势垒比较大,器件启亮电压比较高并且器件不稳定。为了提高器件的发光亮度和稳定性,制备了多层结构的电致发光器件。

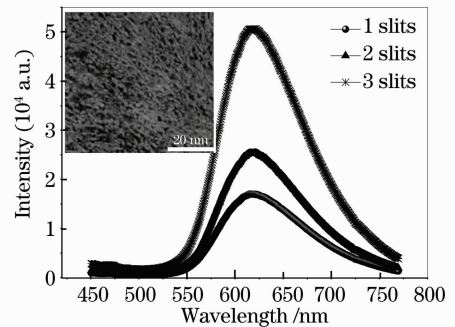


图 5 10-羟基-苯并喹啉的光致发光光谱,插图为 10-羟基-苯并喹啉在紫外光激发下的光学显微图(彩色图中呈现橘红色)

Fig. 5 Photoluminescence spectra of Bq, the inset is optical microscopy of Bq under the excitation of ultraviolet light (shown hyacinth in color)

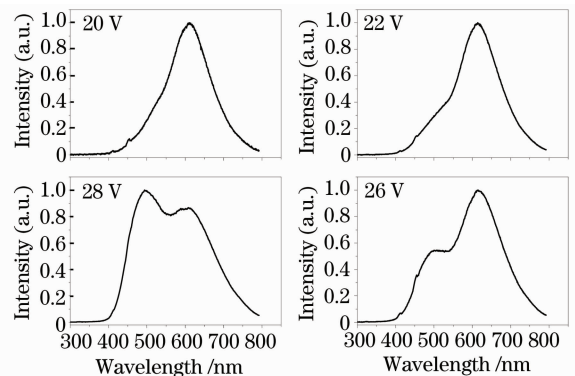


图 6 不同驱动电压下 ITO/PVK:Bq/Al 器件的电致发光光谱

Fig. 6 EL spectra of ITO/PVK:Bq/Al under different driving voltages

制备了 ITO/PVK:Bq/BCP (15 nm)/Alq₃ (5 nm)/Al 器件,其中 BCP 作为空穴阻挡层,Alq₃ 作为电子传输层。这样既可以降低电子的注入势垒,又可以将电子和空穴的复合区域限制在 PVK:Bq 层中,从而降低器件的启亮电压,提高器件的发光亮度。图 7 为多层器件的电致发光光谱,由于电子注入数量的增大,有更多的电子参与了 PVK 和 Bq 分子间的辐射跃迁发光,随驱动电压的增大,分子间的辐射跃迁发光明显增强,器件的发光亮度得到提

高。器件呈现出白色的发光,如图 7 中的插图所示,其发光的色坐标为($x=0.37, y=0.38$)。

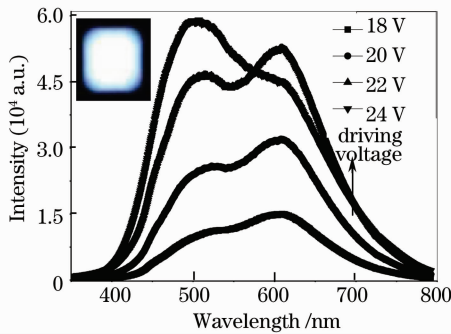


图 7 器件在不同驱动电压下的电致发光谱
Fig. 7 EL spectra of device under different driving voltages

图 8 给出了器件的电流-电压和电压-亮度($V-L$)曲线,器件的发光亮度在 25 V 的时候可以达到 150 cd/m^2 。这种多层结构的器件中,当驱动电压达到 10 V 时,就可以观察到明显的白色发光。目前高亮度白色有机电致发光器件的研制及机理研究仍是探讨的重点之一^[1,12,13]。利用硅基的顶发射器件内的微腔效应,通过优化增透膜的厚度,研究了增透膜对二极管电光性能的影响,得到了性能(亮度、效率、色纯度等)可以与底发射有机发光二极管相比的蓝光波段电致发光器件^[14]。

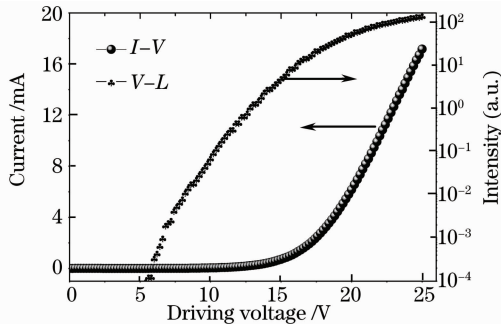


图 8 器件的电流-电压和电压-亮度曲线
Fig. 8 Current-voltage and voltage-brightness characteristics of devices

4 结 论

成功地合成了一种新型的有机电致发光小分子材料(10-羟基-苯并喹啉),对它进行了电化学循环伏安特性的研究。实验表明,此材料的带隙大约为 1.98 eV,在 345 nm 的紫外光激发下呈现出橘红色发光,发光峰位于 616 nm。将此材料与 PVK 按质量比为 1% 的浓度掺杂配制成混合溶液,制备了两种电致发光器件。器件的电致发光峰分别位于

500 nm 和 616 nm,其中 616 nm 的发光峰来源于 Bq 的激子发光,500 nm 的发光峰来源于 PVK 和 Bq 分子间的辐射跃迁发光。经对器件结构的优化,得到较好的白色电致发光器件,器件在 25 V 驱动电压下发光亮度可以达到 150 cd/m^2 ,器件发光的色坐标为($x=0.37, y=0.38$)。

参 考 文 献

- Zhang Xiaobo, Wei Fuxiang, Liu Xiang *et al.*. Color-coordinate shift in white organic electroluminescent device based on CBP:BCzVB: Btp₂Ir(acac) under large driving currents [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(3): 487~493
张晓波, 委福祥, 刘向等. 基于 CBP:BCzVB: Btp₂Ir(acac)体系的白色有机电致发光器件色度漂移研究 [J]. *光学学报*, 2007, **27**(3): 487~493
- J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown *et al.*. Light-emitting-diodes based on conjugated polymers [J]. *Nature*, 1990, **347**(6293): 539~541
- A. R. Brown, A. Pomp, C. M. Hart *et al.*. Logic gates made from polymer transistors and their use in ring oscillators [J]. *Science*, 1995, **270**(5238): 972~974
- F. J. Zhang, Z. Xu, D. W. Zhao *et al.*. Influence of evaporation conditions of Alq₃ on the performance of organic light emitting diodes [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007, **40**(15): 4485~4488
- F. J. Zhang, A. Voller, J. Zhang *et al.*. Energy level alignment and morphology of interfaces between molecular and polymeric organic semiconductor [J]. *Org. Electron.*, 2007, **8**(5): 606~614
- Liu Shanpeng, Bai Yu, Liu Xiang *et al.*. Lifetime prolongation by graded junction for blue organic light emitting diodes [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(9): 1687~1690
刘善鹏, 白钰, 刘向等. 利用缓变结提高蓝色有机发光二极管的寿命 [J]. *光学学报*, 2007, **27**(9): 1687~1690
- F. J. Zhang, Z. Xu, J. Z. Huang *et al.*. How to restrain electrophoretic emission and enhance red emission intensity of Eu³⁺ complex? [J]. *Opt. Mater.*, 2007, **30**(3): 427~430
- Gongru Lin. Enhanced electroluminescence from nanocrystallite Si based MOSLED by interfacial Si nanopillars [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2007, **5**(11): 671~673
- R. Jung, K. H. Schweikart, M. Hanack. Synthesis of an oligo(phenylenevinylene)-bridged phthalocyanine dimer [J]. *Synthetic Met.*, 2000, **111**: 453~454
- Chen Zhen, Zheng Xi, Chen Riyao. Application of voltammetry method in electroluminescence cell [J]. *Chinese J. Luminescence*, 2001, **22**(3): 271~274
陈震, 郑曦, 陈日耀. 电化学方法在染料电致发光器件中的应用 [J]. *发光学报*, 2001, **22**(3): 271~274
- J. A. Mikroyannidis, S. H. Ye, Y. Q. Liu. Electroluminescent divinylene and trivinylene molecules with terminal naphthalimide or phthalimide segments [J]. *Synthetic Met.*, 2009, **159**(5-6): 492~500
- Cao Jin, Zhang Xiaobo, Wei Fuxiang *et al.*. Novel blue organic light emitting diode with highly saturated color and weak current-induced quenching [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(2): 275~278
曹进, 张晓波, 委福祥等. 新型高色纯度弱电流猝灭性蓝色有机发光器件 [J]. *光学学报*, 2006, **26**(2): 275~278
- Zhong Gaoyu, Zhou Suyun, Chen Guanyu *et al.*. An invalidation mechanism in organic light-emitting diodes [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(1): 35~38
钟高余, 周素云, 陈冠雨等. 有机发光器件的一种失效机制 [J]. *中国激光*, 2008, **35**(1): 35~38
- Chen Shufen, Li Xue, Liu Shiyong. Blue, top emissive organic light-emitting diodes [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(12): 2005~2010
陈淑芬, 李雪, 刘式庸. 蓝光波段顶发射有机发光二极管 [J]. *中国激光*, 2008, **35**(12): 2005~2010