

Electroluminescent Property Studies of Multifunctional 8-Hydroxyquinoline Derivatives

Xin-hua Ouyang¹, Yan-ping Huo²

¹ School of Environmental and Chemical Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang, 330063, P. R. China
²Faculty of Chemical Technology & Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou, 510006, P. R. China
Email: oyxhscut@yahoo.com.cn

Abstract: Three devices with different configurations were fabricated to study their electroluminescent properties of four multifunctional 8-hydroxyquinoline zinc derivatives. Results were found they showed strong yellow-light emission with excellent hole-transporting abilities. On the base of these results, a white device was constructed to investigate their yellow-light emission and hole-transporting properties. Interestingly, the on-set voltage of these derivative were below 8V, and their luminescence was up to 3164 cd m⁻² for M₄, 4624 cd m⁻² for M₃, and 3556 cd m⁻² for M₂ with power efficiency beyond 1.65 lm W⁻¹, respectively.

Keywords: 8-hydroxyquinoline derivatives; Electroluminescent devices; Luminescent efficiency

多功能 8-羟基喹啉衍生的电致发光特性的研究

欧阳新华1, 霍延平2

¹南昌航空大学环境化学工程学院材料化学系,江西南昌,中国,330063 ²广东工业大学轻工与化工学院,广东广州,中国,510006 Email: oyxhscut@yahoo.com.cn

摘 要:本文设计三种不同结构的器件研究了四个多功能 8-羟基喹啉锌的光电性能,结果表明这些功能分子均表现出强的黄光发射,同时他们也具有良好的空穴传输性能和一定的电子传输能力。基于建构了一种白光器件使用多功能 8-羟基喹啉锌作为空穴传输和黄光发射材料,其白光器件的起亮电压均在 8V 以下,发光亮度分别为 3164 cd m⁻² (M₄),4624 cd m⁻² (M₃)和 3556 cd m⁻² (M₂),功率效率均在 1.65 lm W⁻¹以上。

关键词: 8-羟基喹啉衍生物; 电致发光器件; 发光效率

1 引言

自从 1987 年美国柯达公司 C. W. Tang[1]首次报道 以二胺衍生物作为空穴传输层, 8-羟基喹啉铝为发光层 的双层结构有机薄膜电致发光以来,有机小分子及有机 聚合物的薄膜电致发光成为近年来的研究热点[2~5]。主 要由于这些材料选材范围广,并且可以通过改变其空穴 传输、电子传输材料或其器件的结构,可能得到高亮度 的全色发光。然而,到目前为止, 8-羟基喹啉铝 (Alq3) 依旧是一种综合性能非常优秀的绿光材料。随着色彩需 求的不断提高, Alq3 这种发光单一、溶解性差的材料已 不能人们的要求。但为了获得性能优良、结构稳定的发 光材料, 相关的报道[6]提出通过化学方法修饰 8-羟基喹 啉环,可以保持 8-羟基喹啉的特性, 而且可以调控其能 级差, 获得不同颜色的发光。通过引入不同的结构的分 子进入 8-羟基喹啉环及改变配位的金属原子, 甚至获得 单分子白光发光材料, 同时也可以改变其金属化合物的 溶解性。

然而,有机发光器件通常采用多层结构来实现,其 发光效率普遍不高,这是由于载流子在不同的分子中迁 移率不同所造成的,让其在一个分子中迁移、重建和发 光,这必将很大程度的提高材料的发光效率,最近相关

资助信息:国家自然科学基金(No. 20802010)和南昌航空大学博士启动金(EA201002050)。

的报道也开始出现[6],采用化学方法将具有高的空穴和 电子传输能力的基团引入单分子中使其具有多功能性。 因此,设计合成具有多功能单层发射的有机分子成为当 前研究的热点之一。咔唑,芴,菲及喹啉作为重要的中 间体[7-8],它们本身能够发光,而且具有电子或者空穴 传输能力。本文采用一系列新型的2-取代-8-羟基喹啉金 属配合物作为多功能材料,并系统地研究它们的光电特 性。分子结构如图1所示。





2 器件的制作

实验选用深圳南玻集团生产的方块电阻为 40Ω □⁻¹的 ITO 基片作为阳极。使用 4,4',4"-[N-(2-naphthyl)--phenylamino]-triphenylamine(2T-NATA) 作 空 穴 注 入 层, N,N'-bis-(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'- biphenyl-4,4'-diamine (NPB)作为蓝光发射层和空穴传输层, tris(8-quinolinolato)aluminum (Alq3)作为电子传输层, LiF 用作缓冲层,以利于电子注入。整个器件蒸镀约 120 nm 厚, Al 作阴极。ITO 用清洁剂、丙酮、乙醇、 去离子水反复冲洗、超声,干燥。器件的制备在多源 有机分子气相沉积系统中进行,将所用材料分别放在 不同的蒸发源(石英坩埚)中,每个蒸发源的温度可以 单独控制。按设计的结构分别生长不同的有机材料层、 LiF 和 Al。为了系统的研究这些化合物的电致发光性能, 设计了以下四个结构的器件(图 2)。

3 结果与讨论

3.1 化合物 M1-4 的发光及其相关性质的研究

化合物 M1-4 的电致发光光谱如图 3 所示,从器件 A, B和 C中可以看出,他们在这三种结构中的发射峰基本一致,位于 565-610 nm (M1-4)之间,典型的 黄光发射光。说明这些发射波长是由目标分子产生的。器件 A, B, C和 D 的电致发光性能归纳于表 1 中。 目标化合物在不同器件结构中的起亮电压均在 10V 以下;说明器件中各层的能级匹配相符,有利于电子和 空穴的注入。器件 C 中, 其驱动电压均高于其它器件, 说明这种结构的器件中电子和空穴注入不平衡, 电流 的利用率比较低。



Figure 2. The structures of electron injecting, transfer materials, and the energy gap scheme

图 2. 电子注入和传输材料的分子结构,器件中电子结构图



Figure 3. The electroluminescent spectra of M1-4 图 3. 目标化合物 M1-4 的电致发光光谱

Table 1. The parameters of EL in devices A, B, C and M1-4 表 1. M1-4 在三种器件中的电致发光参数

器件	最大亮度	色坐标	发光效率	功率效率
(样品)	$(cd m^{-2})$	(x,y)	$(cd A^{-1})$	$(lm w^{-1})$
A (M1)	1420	(0.528, 0.464)	0.67	1.25
A (M2)	3596	(0.492 0.495)	1.76	3.3
A (M3)	2782	(0.519, 0.469)	1.08	1.03
B (M1)	697	(0.518, 0.47)	0.31	0.6
B (M2)	192	(0.5, 0.492)	0.15	0.05
B (M3)	1222	(0.521 0.471)	0.35	0.55
B (M4)	379	(0.534, 0.445)	0.78	0.05
C (M1)	1396	(0.529, 0.463)	0.96	1.92
C (M2)	3596	(0.492 0.495)	1.76	4.4
C (M3)	3384	(0.527, 0.459)	0.92	1.22
C (M4)	3531	(0.547, 0.444	0.79	3.15

目标化合物的最大发光效率和最大发光亮度也列 于表1中,而且也研究了它们在不同电压下的发光色 度,结果发现这些化合物在不同电压下的色度坐标变 化非常小,说明其发光颜色稳定性好。根据器件结果, 化合物 M1-4 均具有强的发光和空穴传输特性,同时 也具备一定的电子传输性能。因此,在制备发光器件 时,可以将其直接作为发光层、空穴传输层和电子传 输层,这样有利于在器件制作过程中减少制作工艺, 减低成本。

从表中发现,器件 A 和 C 发光亮度较器件 B 有很 大程度的提高,这也说明化合物 M1-4 在器件 B 中的 电流的利用率比较低,不利于电荷的重建和传输。目 标化合物在器件 A 和 C 的最大发光亮度均在 3000 cd m² 以上,这也说明目标化合物具有强的荧光发射性 能。从表 1 中可以看出,目标化合物在器件 B 中的发 光效率相对较低,这也从另一个方面说明了这些分子 在没有电子传输层时电荷传输较差,值得注意的是化 合物 M2 在器件 C 中其功率效率达到 4.4 lm/w。这将 有利于 M2 在光电材料上的应用。

3.2 化合物 M1-4 白光器件的研究

基于上述结果,使用目标化合物 M2-4 作黄橙光发 射层和空穴传输层,NPBX 作蓝光发射层,制备了结 构为 ITO/2T-NATA (20nm)/ 目标化合物 (25 nm) / NPBX (13 nm) / BCP (8nm) / Alq3 (34 nm) /LiF (0.5 nm)/Al 的非掺杂型高效率有机电致白光器件。从图 4 中可以看出,所有化合物的电致发光光谱均出现两个 发射峰,其中位于450 nm 左右处的发射峰来是源自于 NPBX, 而位于 560-600 nm 处的峰则是来自化合物 M2-4。从这些白光器件电致发光光谱可以发现,它们 的 EL 谱几乎覆盖了从 380 nm 到 780 nm 的整个可见 光范围。而且,在这些发光谱中表现出有趣得现象, M3 的黄橙光的发射强度相对于蓝光的发射强度强, 而 M2 和 M4 黄橙光的发射强度相对于蓝光的发射强 度弱。这主要可能是由于以下原因而产生的: (1) NPBX 和 M2-4 的厚度比例; (2) NPBX 和 M2-4 的 发光效率; (3) NPBX 和 M2-4 界面的势垒差。

图 4 的亮度-电压和效率-电压曲线可以发现,器件的起亮均在 5 V 以下,器件在 14V 时达到最大电流效率,在 15 V 时达到最大亮度,此时色坐标位于白光色度坐标范围内;并且器件的色坐标由 6 V 时的白光色度到 15 V 时的白光色度坐标均在白光范围内。表 2 归纳了化合物 M2-4 的白光器件的最大发光亮度、色

度、驱动电压及功率效率等参数。



Figure 4. The white-light emission and luminescence of M2-4 图 4. 基于化合物 M2-4 的白光器件的发光光谱和电流电压及效率

Table 2. The major parameters of the white-light device 表 2. 白光器件的主要参数

	起亮电压	发光亮度	色度	功率效率
	(V)	(cd m ⁻²)	(x , y)	(lm w ⁻¹)
M2	4	3556@13V	(0.3719,0.3275)	1.79
M3	6	4624@15V	(0.3507,0.3128)	1.97
M4	8	3164@14V	(0.3834,0.3313)	1.65

4 结论

本文演示了一系列新型多功能的 8-羟基喹啉金属 化合物的电致发光和电荷传输性质采用四种不同结构 的器件表征,结果表明,所有目标分子均具有好的发 光性质和空穴传输性能。而且,基于上述实验的基础 上,建构了一种白光器件,使用目标化合物与 NPBX 参杂的白光器件,在这些器件当中,目标化合物均表 现出优越的发光和电子传输性能。

References (参考文献)

- C W Tan, S A Vanslyke.Organic electroluminescent diodes [J]. Applied Physics Letters, 1987, 51 (12): 913-915.
- [2] Tianhang Zheng, Wallace C H Choy. High efficiency blue organic LEDs achieved by an integrated fluorescenceinterlayer-phosphorescence emission architecture[J]. Advanced Materials, 2010,207(4): 648-655.
- [3] Wenyu Ji, Letian Zhang, Tianyu Zhang, Wenfa Xie, Hanzhuang Zhang. High-contrast high-efficiency microcavity top-emitting white organic light-emitting devices[J]. Organic Electronics, 2010, 11(2): 202-206.
- [4] Malte C Gather, Fabian Ventsch, Klaus Meerholz. Embedding organic light-emitting diodes into channel waveguide structures[J]. Advanced Materials, 2008, 20 (10): 1966-1968.
- [5] Malte C Gather, Anne Koehnen, Aurelie Falcou, Heinrich Becker, Klaus Meerholz. Solution-processed full-color polymer organic light-emitting diode displays fabricated by direct photolithography[J]. Advanced Functional Materials, 2007, 17(2): 191-200.
- [6] Xinhua Ouyang, Heping Zeng, Guiying Ding, Wenlong, Jiang, Jing Li. Luminance materials containing carbazole and triphenylamine exhibiting high hole-transporting properties[J].



Synthetic Metals, 2009 (19-20): 2063-2069.

- [7] Xinhua Ouyang, Guangrong Wang, Heping Zeng, Weiming Zhang, Jing Li. Design and synthesis of 2-substitued-8hydroxyquinline zine complexes with hole-transporting ability for highly effective yellow-light emitters[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2009, 694(21): 3511-3517.
- [8] Weiming Zhang, Heping Zeng. Tuning wavelength: Synthesis

and properties of 2-substitued-8-hydroxyquinline derivatives with zine complexes[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2008, 66(4):465-470 (Ch).

张卫民,曾和平,调控发光波长:新型 2-取代 8-羟基喹啉衍 生物金属锌配合物的合成与特性研究[J].化学学报,2008, 66(4):465-470.