

$\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 掺杂聚芴的有机电致发光器件

徐冲 牛连斌 钱雅翠 文林 熊元强 彭浩南 关云霞

Research on $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ doped polyfluorene organic light-emitting devices

Xu Chong Niu Lian-Bin Qian Ya-Cui Wen Lin Xiong Yuan-Qiang Peng Hao-Nan Guan Yun-Xia

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 077202 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201444

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201444>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

低效率滚降、发光颜色稳定的磷光白色有机电致发光器件

Highly efficient all-phosphorescent white organic light-emitting diodes with low efficiency roll-off and stable-color by managing triplet excitons in emissive layer

物理学报. 2020, 69(4): 047202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191594>

微腔效应对顶发射串联蓝光有机电致发光器件性能的影响

Influence of microcavity effect on the performance of top emission tandem blue organic light emitting devices

物理学报. 2020, 69(9): 096104 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191576>

电荷生成层中引入超薄金属Ag层对串联有机发光二极管性能的提升

Enhancement of tandem organic light-emitting diode performance by inserting an ultra-thin Ag layer in charge generation layer

物理学报. 2017, 66(1): 017302 <https://doi.org/10.7498/aps.66.017302>

基于超薄发光层及双极性混合间隔层的白光有机发光器件研究

White organic light emitting devices based on ultrathin emitting layer and bipolar hybrid interlayer

物理学报. 2019, 68(1): 017202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181803>

硅基掺铒二氧化钛薄膜发光器件的电致发光: 共掺镱的增强发光作用

Electroluminescence from silicon-based light-emitting device with erbium-doped TiO_2 films: Enhancement effect of ytterbium codoping

物理学报. 2019, 68(12): 124204 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190300>

磁性材料磁有序的分子场来源

Molecular field origin for magnetic ordering of magnetic materials

物理学报. 2017, 66(6): 067501 <https://doi.org/10.7498/aps.66.067501>

Fe(NH₂trz)₃·(BF₄)₂ 掺杂聚芴的有机电致发光器件*

徐冲¹⁾ 牛连斌^{1)†} 钱雅翠¹⁾ 文林¹⁾ 熊元强¹⁾ 彭浩南^{2)‡} 关云霞^{1)††}¹⁾ (重庆师范大学物理与电子工程学院, 重庆 401331)²⁾ (陕西师范大学化学化工学院, 西安 710119)

(2020 年 8 月 31 日收到; 2020 年 11 月 30 日收到修改稿)

对于 RGB 有机电致发光器件 (OLEDs), 蓝光非常重要. 在现有各种蓝光材料中, 聚芴 (PFO) 非常稳定且荧光量子效率可达 80%, 但它有一个非常大的缺点: 电致发光会产生异常绿光带. 这严重影响了 PFO 相关器件的饱和色纯度. 本文使用分子基磁性材料 Fe(NH₂trz)₃·(BF₄)₂ 掺杂 PFO 方法, 解决了这一难题. 以 ITO 为衬底, 制作了结构为 ITO/PEDOT: PSS/PFO: Fe(NH₂trz)₃·(BF₄)₂/CsCl/Al 的器件. 报道了利用 Fe(NH₂trz)₃·(BF₄)₂ 特殊的电子自旋态调制 PFO 的光电特性, 实现了 PFO 的强烈纯正蓝光发射. 详细研究了 Fe(NH₂trz)₃·(BF₄)₂ 对 PFO 光电特性的影响. 在 4 V 至 9 V 电压的偏置下, 没有 Fe(NH₂trz)₃·(BF₄)₂ 的器件, 发出特别异常的绿光. 然而, 与此形成明显对照的是: Fe(NH₂trz)₃·(BF₄)₂ 掺杂的器件发出强烈的本征蓝光; PFO 绿色发光带被成功压制; 随着电压的变化, 器件光谱的蓝光部分在整个 EL 谱所占比例没有改变. 运用光电磁一体化测量技术, 进一步研究了 PFO 掺杂 Fe(NH₂trz)₃·(BF₄)₂ 器件的磁发光 (MEL) 和磁电导 (MC) 效应. 发现 PFO: Fe(NH₂trz)₃·(BF₄)₂ 和纯 PFO 薄膜内都没有激基缔合物产生. 运用发光动力学理论, 分析了 Fe(NH₂trz)₃·(BF₄)₂ 阻断 PFO 异常绿光发射的机理.

关键词: 有机电致发光器件, 聚芴, 分子基磁性材料, 磁发光和磁电导**PACS:** 72.80.Le, 78.60.Fi**DOI:** 10.7498/aps.70.20201444

1 引言

自 2015 年以来, 在工业界和科研机构共同努力下, 有机电致发光器件 (organic light-emitting devices, OLEDs) 技术得到了飞速的进步^[1–5]. 同现在主流 LCD 显示技术相比, OLED 具有以下突出特点: 1) 全固化薄膜器件; 2) 自发光, 效率高, 功耗低; 3) 发光色彩丰富, 比较容易实现彩色显示; 4) 工艺简单, 可以实现柔性屏幕. 由于这些突出优点, OLEDs 已经成为现在高端显示市场的核心部件.

例如, 2020 年 10 月推出的 iPhone 12、2019 年 11 月上市的华为 Mate X 和 2020 年 8 月小米公司推出的全球首款量产透明电视, 都使用了 OLED 显示技术. 对于 RGB 彩色 OLED 显示技术而言, 蓝光有机材料非常重要.

在现有各种 OLEDs 蓝光材料中, 聚芴 (PFO) 是一种刚性平面联苯结构的化合物, 具有高稳定性, 非常容易成膜^[6,7]. 其能隙大于 2.95 eV, 薄膜的荧光量子效率可达 80% 以上, 是一种备受产业界期待的蓝色发光材料^[8]. Mark 等^[9]利用聚芴制作的有机电致发光器件, 在开启电压仅为 6 V 时, 器

* 国家自然科学基金 (批准号: 61874016, 11875010), 重庆市自然科学基金 (批准号: CSTC 2020jcyj-msxmX0282, CSTC 2019jcyj-msxmX0148) 和重庆市特殊人才支持计划 (批准号: CSTC 2018kjcxljrc0050) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: niulb03@126.com

‡ 通信作者. E-mail: pln@snnu.edu.cn

†† 通信作者. E-mail: utk_lili@126.com

件亮度高达 10000 cd/m^2 . Niu 等^[10]详细研究了 PFO 与 Ir-67 之间的激子能量传递机制. 但是, Gong 等^[11–13]经过数十年的系统研究发现, PFO 有一个非常重大的缺点: PFO 的电致发光器件, 发光峰出现长波偏移, 会产生本不该出现的异常绿色发光带. 这严重影响了 PFO 器件的饱和色纯度, 也严重制约了其产业化进程^[14].

自旋交叉材料 (spin crossover, SCO) 作为一类典型的分子磁性材料, 通常具有电子构型 $3d^4\text{--}3d^7$, 经常存在高自旋态 (high spin, HS) 和低自旋态 (low spin, LS) 两种电子自旋态排布. 如 Fe(II) 配合物的配位原子为 N 原子时, 就会存在 $t_{2g}^4e_g^2$ (HS) 和 $t_{2g}^6e_g^0$ (LS) 两种电子构型. 由于这两种高、低自旋态的基态能量非常相近, HS 和 LS 之间很容易发生相互转变, 在不同的自旋态下会表现出不同的光电性质, 因而受到科研人员的广泛关注^[15,16]. 另外, 自旋交叉和荧光的掺杂有其先天的优势, 因为有机自旋交叉材料的自旋交叉金属中心的高低自旋激发态和荧光有机分子的发色团激发态之间的能级非常匹配, 这意味着两者之间很容易发生相互作用, 其特殊的电子自旋态能够调制其邻近有机分子的光电属性^[17].

本文首次报道了使用 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\cdot(\text{BF}_4)_2$ 自旋交叉材料掺杂有机聚合物 PFO, 解决了困扰业界多年的聚芴异常绿光难题. 成功制备出结构为 ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/PFO: $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\cdot(\text{BF}_4)_2$ (65 nm)/CsCl(0.6 nm)/Al(120 nm) 的有机电致发光器件. 这种新型 SCO 器件抑制了 PFO 的发光峰向长波偏移, 实现了器件的强烈蓝光纯正发射. 运用光电磁一体化测量技术, 进一步研究了 PFO 掺杂 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\cdot(\text{BF}_4)_2$ 器件的磁发光 (MEL) 和磁电导 (magneto-conductivity, MC) 效应.

2 实验

2.1 实验方法

本实验制作了结构是 ITO/PEDOT: PSS (30 nm)/PFO: $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\cdot(\text{BF}_4)_2$ (65 nm)/CsCl (0.6 nm)/Al(120 nm) 的电致发光器件. ITO/PEDOT: PSS 是器件的复合阳极, CsCl/Al 作为器件的复合阴极, PFO: $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\cdot(\text{BF}_4)_2$ 是器件的发光层. 器件结构如图 1(a) 所示. PFO: $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\cdot(\text{BF}_4)_2$ 用氯仿在无水无氧的条件下共掺溶解 48 h.

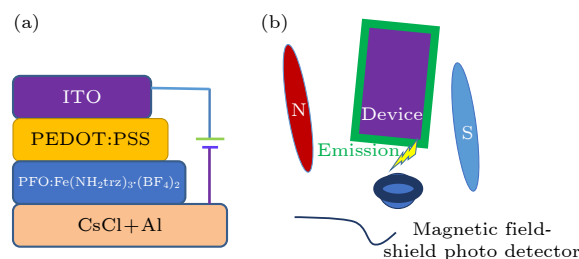


图 1 (a) 器件结构; (b) 磁效应测试原理示意图
Fig. 1. Schematic description of the device structure (a) and the device fabricated for the MEL measurements (b).

器件制备过程如下:

将 ITO 玻璃衬底用丙酮、酒精、去离子水分别按照顺序依次超声 15 min, 然后放入干燥柜于 115°C 下烘干 45 min. 接着将基片放入臭氧发生器进行 10 min 处理; 然后把基片放入水氧隔绝的手套箱按照顺序分别进行 PEDOT:PSS 和 PFO: $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\cdot(\text{BF}_4)_2$ (掺杂质量比 10:1) 旋涂成膜, 干燥 30 min 后, 再把样品基片从手套箱直接传递至真空蒸镀室, 待真空度抽到 $9 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 时开始蒸镀 CsCl 和 Al 的薄膜. 用石英振荡仪监测各薄膜层的厚度和成膜速率. 在各层薄膜生长的过程中, 系统的真空度维持在 $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 左右. 电子缓冲层 CsCl 的厚度和成膜速率分别是 0.6 nm 和 0.01 nm/s, Al 电极的厚度和成膜速率分别是 120 nm 和 0.15 nm/s. 所有的测试都在室温大气环境下进行. 测试方法如图 1(b) 所示. 被测器件均未被封装, 也未使用光耦合输出等附属装置.

2.2 材料与仪器

本实验所用的有机材料 PFO 购自西安宝莱特有限公司; $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\cdot(\text{BF}_4)_2$ 为本实验室自行合成, 实验所用材料分子结构和 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\cdot(\text{BF}_4)_2$ 合成路线如图 2 所示. 向盛有 4-氨基三氮唑 (0.5 g, 5.947 mmol) 的 200 mL 圆底烧瓶中加入 20 mL 甲醇, 得到无色透明溶液. 在超声条件下, 向该溶液逐滴加入含 $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.6691 g, 1.982 mmol) 的甲醇溶液 (80 mL), 此时, 该溶液立即产生大量白色沉淀, 超声 1 h 后将反应液离心, 接着倾倒入清液, 然后再将白色粉末状固体用无水乙醇洗涤、离心三次, 真空干燥, 得到 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\cdot(\text{BF}_4)_2$. 其合成路线和材料分子结构如图 2 所示. 器件镀膜系统使用重庆师范大学和沈阳真空研究所联合研制

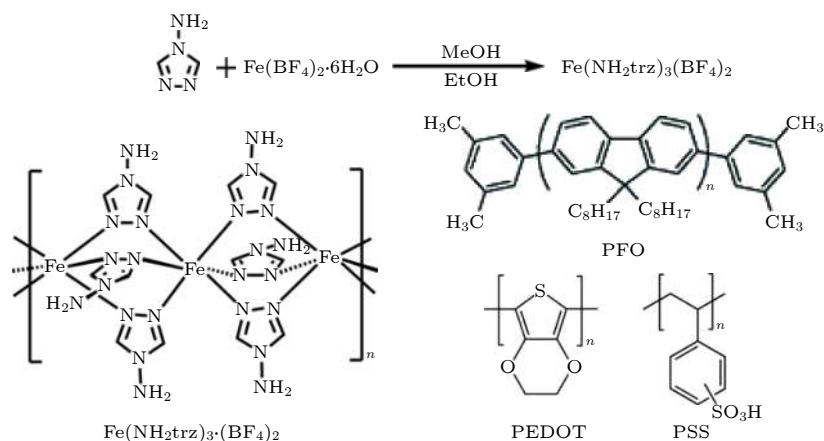
图2 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 合成路线和材料分子结构示意图

Fig. 2. Schematic description of synthetic route and molecular structures of the materials studied.

的 Future-2019 型有机电致发光器件制造专用镀膜系统. 器件的电压、亮度、电流、电致发光光谱等参数由电脑全自动控制的 Keithley-2400 数字源表和 PR-655 扫描光谱仪组成的测量系统检测. Lakeshore-475 电磁铁提供测试磁效应 (MEL 和 MC) 所需磁场^[10].

3 结果与讨论

有机电致发光器件是一种载流子注入型自发光器件. 为了尽量排除其它因素的干扰, 本实验器件只有复合阳极、发光层和复合阴极, 没有添加可以进一步提高器件亮度、效率的电子注入层和空穴缓冲层. 对于器件 ITO/PEDOT:PSS/发光层/CsCl/Al, 在外加偏置直流电压下, 空穴载流子从复合阳极 (ITO/PEDOT:PSS) 注入器件发光层; 由此同时, 电子载流子也从 CsCl/Al 注入器件发光层; 空穴与电子在有机发光层中相遇后复合, 接着释放出能量, 然后将能量传递给有机发光分子 PFO, 使其从基态跃迁到激发态. 激发态很不稳定, 受激分子很快从激发态回到基态, 此时电子辐射跃迁而产生发光. 图3是在电压4—9 V的直流偏置条件下, 没有掺杂 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 的对比器件 ITO/PEDOT:PSS/PFO/CsCl/Al 的归一化电致发光 EL 谱.

由图3可知, 器件发出非常强烈的异常绿光, 中心峰值波长为 553 nm, 色坐标是 (0.33, 0.45). 并且无论电压增大或减小, 其绿色发光带始终远远大于其蓝色发光带.

图4是 PFO 薄膜归一化的光致发光 PL 谱和

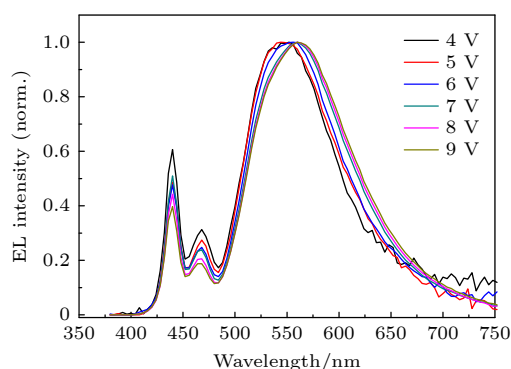


图3 不同电压下, 器件 ITO/PEDOT: PSS/PFO/CsCl/Al 的归一化电致发光 EL 谱

Fig. 3. Normalized EL spectra of the device with ITO/PEDOT: PSS/PFO/CsCl/Al.

电致发光 EL 谱 (8 V) 的对比图. 图4的插图是 PFO 薄膜的吸收谱, 在 378 nm 处呈现出最大吸收. 在 380 nm 氙灯光源的激发下, PFO 薄膜的光致发光 PL 谱表现出高灵敏度的振动发射特性, 0-0 电子跃迁中心在 438 nm 处. 与氯仿稀溶液 PFO 的光致发光 PL 谱相似, 但有一定的红移. 这种红移是由构象变化、聚集体、激子形成等共同作用引起^[6,7,18].

与 PFO 薄膜的 PL 谱相比, 其 EL 谱的绿光带发射非常强. 这种异常绿光带并不是首次被观察到, 此前也被很多科学家观察到并进行过非常系统的研究^[11–13]. 苝类绿光带可能的形成机制主要包括: 1) 激基缔合物机制^[19,20]; 2) 苝酮缺陷机制^[21–23]; 3) 聚苝端基界面氧化机制^[24,25]. 并且, 到目前为止, 关于 PFO 异常绿光的产生原因还争论较大. Heeger 等^[11]认为, PFO 单体中含少量未烷基化苝, 在光、热、电等外界条件作用下, 这种残留物被氧化后生

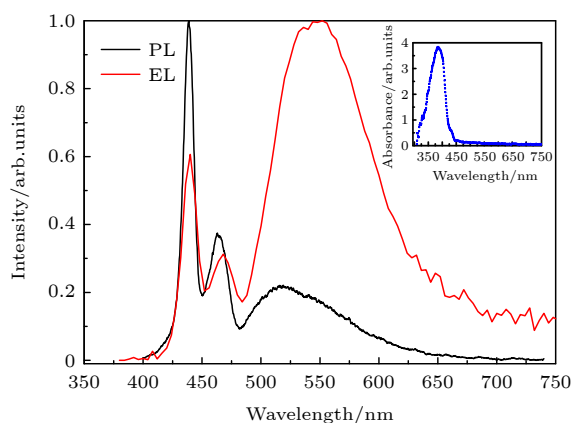


图4 PFO薄膜的PL谱(红色)和8 V偏置电压的EL谱(黑色)

Fig. 4. PL(red) and EL(black) spectra of the PFO film at 8 V.

成茈酮. 这种新产生的茈酮导致了PFO器件电致发光绿光带的异常发射. Emil等^[12]合成了一组含少量单烷基化茈的聚合物发光材料, 利用荧光光谱、红外吸收光谱和紫外吸收光谱等表征手段, 深入研究了在电场作用下这些聚合物薄膜的物性变化. 他们认为: 器件在空气氛围运行时, 聚合物链上产生了茈酮. 因此, 在电致发光过程中, 很容易发生由寡聚茈到茈酮的能量传递, 与这种能量传递对应的辐射跃迁导致异常绿光发射. 然而, Mathieu等^[13]的观点与上述主张完全不同, 借助计算模拟和原子力显微镜(AFM)技术, 他们探讨了不同侧基对共轭高分子链段之间 π - π 堆积的作用, 发现烷基取代的聚茈更容易形成长程有序的聚集, 这种聚集会产生激基缔合物而引起这些聚合物材料的绿光发射.

从图5(a)可知, $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\cdot(\text{BF}_4)_2$ 掺杂PFO后, 在不同电压下, 器件ITO/PEDOT:PSS/PFO: $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\cdot(\text{BF}_4)_2/\text{CsCl}/\text{Al}$ 发出强烈的蓝光, 峰值波长为438 nm, 与PFO薄膜的PL谱峰值波长完全一致. 这表明器件的蓝光发射由PFO产生, 掺杂没有引起PFO发光内在本征性质的改变. 并且, 与未掺杂 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\cdot(\text{BF}_4)_2$ 器件相比, 绿色发光带被成功压制. 这种掺杂器件, 完全实现了PFO电致发光器件的本征蓝色发射, 标准三基色坐标是(0.23, 0.22). 并且, 随着器件偏置电压的改变, 器件光谱的蓝光部分在整个EL谱所占比例几乎没有发生改变. 图5(b)是器件的电流-电压-亮度曲线. 在4.0 V时, 器件开始明显发亮. 随着电压的不断增大, 器件的电流呈现指数式上升; 器件的亮

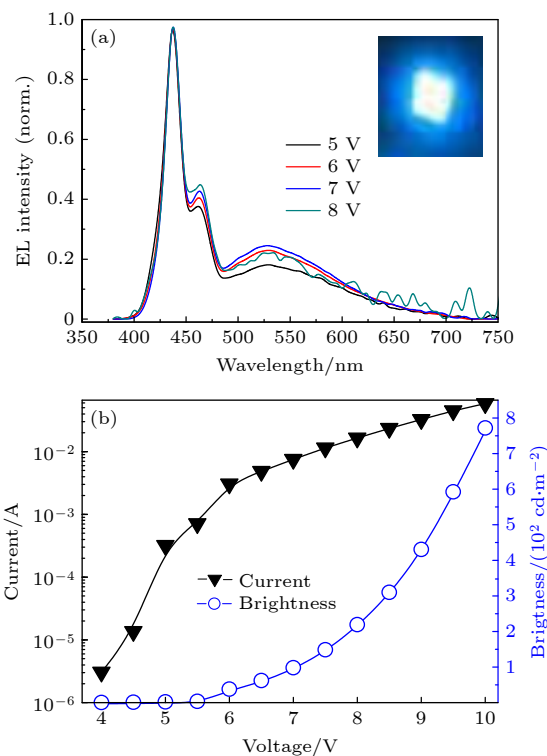


图5 (a) 器件ITO/PEDOT:PSS/PFO: $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\cdot(\text{BF}_4)_2/\text{CsCl}/\text{Al}$ 的电致发光EL谱; (b) 该器件的电流-电压-亮度曲线

Fig. 5. (a) EL spectra of the device with ITO/PEDOT:PSS/PFO: $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\cdot(\text{BF}_4)_2/\text{CsCl}/\text{Al}$; (b) I - V - L characteristics response of the device.

度也在不断增大. 如在10 V时, 器件的亮度达到782 cd/m^2 ; 电流效率为1.85 cd/A . 由于本工作是为了研究 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\cdot(\text{BF}_4)_2$ 掺杂的作用, 尽量避免其它因素的干扰, 本器件未添加可以提高器件亮度和效率的电子注入层和空穴缓冲层, 也没有对器件进行特别的优化, 因而器件的整体光电性能不高. 未掺杂 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\cdot(\text{BF}_4)_2$ 的相同结构的器件, 在10 V时, 器件的亮度达到739 cd/m^2 ; 电流效率为1.87 cd/A . 由此可知, 掺杂 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\cdot(\text{BF}_4)_2$ 的器件, 亮度有所提升, 但电流效率基本相同.

图6是PFO: $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\cdot(\text{BF}_4)_2$ 薄膜归一化的光致发光PL谱和电致发光EL谱(7 V)的对比图. 与PFO: $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\cdot(\text{BF}_4)_2$ 薄膜的PL谱相比, 其EL谱的形状变化很小. 二者的主峰蓝光带几乎完全一致; 右边两个肩峰强度明显下降, 位置有2 nm的红移. 由此可知, PFO: $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\cdot(\text{BF}_4)_2$ 薄膜的光致发光和电致发光的内在能级跃迁过程非常类似.

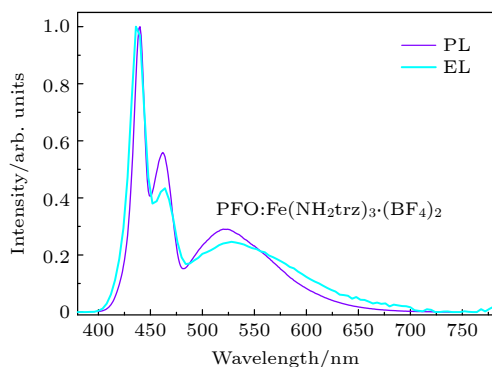


图6 PFO: Fe(NH₂trz)₃·(BF₄)₂ 薄膜的 PL 谱 (紫色) 和 7 V 偏置电压的 EL 谱 (青色)

Fig. 6. PL (purple) and EL (cyan) spectra of the PFO: Fe(NH₂trz)₃·(BF₄)₂ film at 7 V.

对于 Fe(NH₂trz)₃·(BF₄)₂ 而言, Fe 离子处于正八面体强配位场, 在这些配位场强作用下, 电子存在 LS 或 HS 这两种不同的排布方式^[15,26]. 此时, Fe 离子的 5 个简并 d 轨道能级将分别分裂为能级较高的轨道能级和能级较低的轨道能级. 最重要的是, d 电子的排布方式遵循能量最低原理还是洪特规则, 这由配位场分裂能和电子成对能的相对大小所决定. 如果配位场分裂能大于电子成对能, d 电子排布就遵循能量最低原理, 其先填满能量较低的轨道, 形成 LS 的电子排布方式. 如果配位场分裂能大于电子成对能, 其排布方式遵循洪特规则, 此时尽可能保持最多的未成对电子数, 形成 HS 的电子排布方式. 这些不同的自旋态很容易与其周围的 PFO 分子的电子自旋态和光子态密度进行耦合. 光子态密度是单位体积内某频率附近单位频带宽度上的光子本征态的数目, 对于一个具体的系统每个光子态内的光子数目可能不相同. 改变光子态密度, 可以抑制或增强原子的自发辐射. 对照文献^[11,13]的研究结果, 结合图 5(a) 的 EL 谱, 推断电子自旋态和光子态密度之间的耦合作用或者降低了 PFO 薄膜中激基缔合物的形成, 或者减弱了 PFO 薄膜中茈酮的产生.

激基缔合物是指同种分子之间形成的一种激发态缔合物^[27]. 1954 年, Kasper 等^[28]就在茈的正己烷溶液中发现了激基缔合物. 从此, 激基缔合物的研究就引起了人们的广泛关注. 许多科学家对不同的芳环有机化合物进行了大量的研究, 在苯、萘及其衍生物荧光发射光谱中都发现了激基缔合物的谱带. 在聚合物溶液中, 形成激基缔合物有两种比较典型的情况: 1) 分子内近邻生色团之间或分

子链内远程的生色团之间形成激基缔合物; 2) 不同分子链上的生色团彼此靠近时形成激基缔合物. 就其物理外在本质特征而言, 激基缔合物荧光光谱相对于自身的单体分子会出现明显的红移和展宽. 这种特征是激发态的分子与基态分子之间的相互缔合作用引起. 由于分子间的这种相互缔合作用会降低激发态的能量, 改变原来分子的性质, 因此激基缔合物的 PL 光谱与原来形成它的分子的 PL 光谱相比, 会出现红移和展宽. 然而, 通过利用 PL 光谱的红移和展宽现象来确定是否有激基缔合物的存在还是非常片面^[29].

近年来, 有机磁场效应 (organic magnetic field effect, OMFE) 因其与有机半导体薄膜的载流子自旋属性高度相关, 可以作为一种直接而且高效的方法来研究 OLEDs 中激发态的动力学过程, 受到了人们的广泛关注^[4,29]. 有机磁场效应主要是利用外加磁场, 一般是几到几百 mT 的磁场, 然后通过测试磁场下流过器件的电流强度和发光强度等参数随外加磁场的变化, 根据出现的数据曲线特征, 揭示器件相应的内在动力学过程, 如三重态-三重态湮灭 (triplet-triplet annihilation, TTA)^[30] 和系间窜跃 (intersystem crossing, ISC)^[10] 等. 有机磁场效应主要包括器件的磁发光效应 (magneto-electroluminescence, MEL) 和 MC 效应. 2019 年, 熊祖红等^[31]通过 OMFE 方法研究发现, 激基缔合物型 OLED 的 MEL 数据曲线特征非常明显: 曲线分为低场部分和高场部分两段. 随着磁场强度增大, 低场部分的 MEL 曲线快速上升, 其幅值随注入电流增大而减小; 然而, 高场部分 MEL 曲线快速下降, 并且随注入电流增大下降特别明显.

对于耦合作用是否降低或消除了 PFO 薄膜中激基缔合物的形成, 我们利用有机磁场效应 (OMFE) 方法, 研究了 PFO:Fe(NH₂trz)₃·(BF₄)₂ 器件的 MEL 和 MC 效应:

$$\text{MEL(B)} = \frac{\text{EL(B)} - \text{EL(0)}}{\text{EL(0)}} \times 100\%,$$

$$\text{MC} = \frac{1/R_B - 1/R_0}{1/R_0} \times 100\%,$$

其中, EL(B) 为加磁场时器件的电致发光强度; EL(0) 为无磁场时器件的电致发光强度; R_B 为加磁场时器件的电阻; R_0 为无磁场时器件的电阻.

在不同的偏置电压下, 器件 ITO/PEDOT:

PSS/PFO:Fe(NH₂trz)₃·(BF₄)₂/CsCl/Al 的磁发光 MEL 的值均为正值. 在 0—200 mT 磁场范围内, 随着器件电压的不断增大, 器件的电流也不断增大, 磁发光 MEL 的值随注入电流的增加而几乎不变; 在磁场超过 200 mT 时, MEL 值有所下降, 但下降非常缓慢.

如图 7(a) 所示, 在 4—8 V 不同的偏置电压下, 器件 ITO/PEDOT:PSS/PFO:Fe(NH₂trz)₃·(BF₄)₂/CsCl/Al 的磁发光 MEL 的值均为正值, 5 V 时达 2%. 在相同磁场下, 随着电压的增大 (5—8 V), MEL 缓慢下降. 但是, 在相同磁场强度下, 5 V 的 MEL 值略大于 4 V 的 MEL 值. 这是由于在 OLED 中, 电流-电压特性可分为: 欧姆接触区间 (Ohmic)、陷阱填充空间电荷限制电流区间 (TF-SCLC) 和陷阱填满限制电流区间 (TFL-SCLC)^[32,33]. 4 V 时器件刚刚启亮, 属于欧姆接触区间; 5 V 时属于陷阱填充空间电荷限制电流区间. 这两个不同区间之间的跃变, 导致了在相同磁场强度下, 5 V 的 MEL 值略大于 4 V 的 MEL 值. 在同一电压下, 在 0—

50 mT 磁场范围内, 磁发光 MEL 的值随注入磁场的增大而迅速增大; 但在磁场超过 45 mT 时, MEL 值增大的斜率有所放缓, 但其始终在增大. 特别需要注意的是, 在相同电压下, MEL 值随着磁场的增大而增大, 并未出现激基缔合物的 MEL “指纹” 特征^[31] (低场部分的 MEL 快速上升, 其幅值随注入电流增大而减小; 然而, 高场部分 MEL 快速下降. 并且随注入电流增大下降更明显). 图 7(b) 是这种掺杂器件的 MC 曲线. 从图可知, 在较小电压 (4 V) 下, 器件的 MC 值为 2.08%. 随着电压的增大, 器件的 MC 值微弱下降. 在同一电压下, 随着磁场的增大, 器件的 MC 不断增大. 这种曲线变化规律与已经报道的很多激子 (exciton) 型器件的 MC 特征^[4,34] 很类似: 随着磁场的增大, 曲线先上升后下降, 幅值有变化但变化程度很微弱. 由此可以断定, PFO: Fe(NH₂trz)₃·(BF₄)₂ 薄膜内没有激基缔合物的产生. 那么, 未掺杂的纯 PFO 薄膜内是否有激基缔合物的产生? 如图 8 所示, 我们测试了器件 ITO/PEDOT:PSS/PFO/CsCl/Al 的 MEL

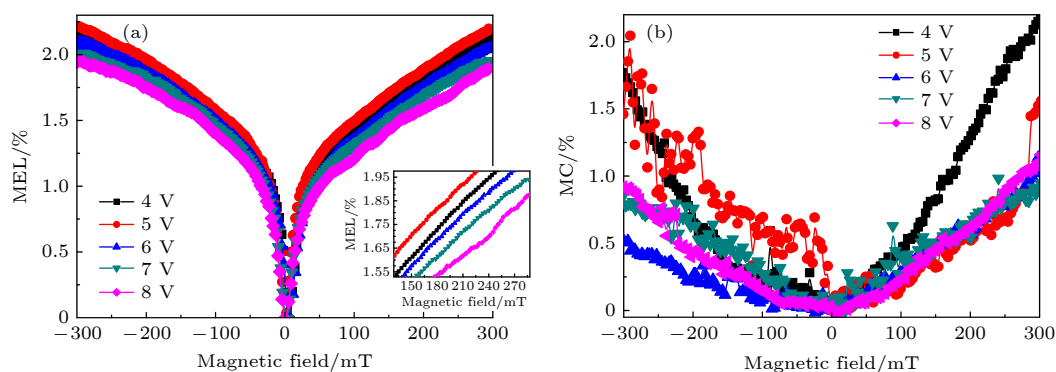


图 7 不同电压下器件 ITO/PEDOT: PSS/PFO: Fe(NH₂trz)₃·(BF₄)₂/CsCl/Al 的磁发光曲线 (a) 和 MC 曲线 (b)

Fig. 7. MEL (a) and MC (b) of the device with ITO/PEDOT: PSS/ PFO: Fe(NH₂trz)₃·(BF₄)₂/CsCl/Al under different voltage.

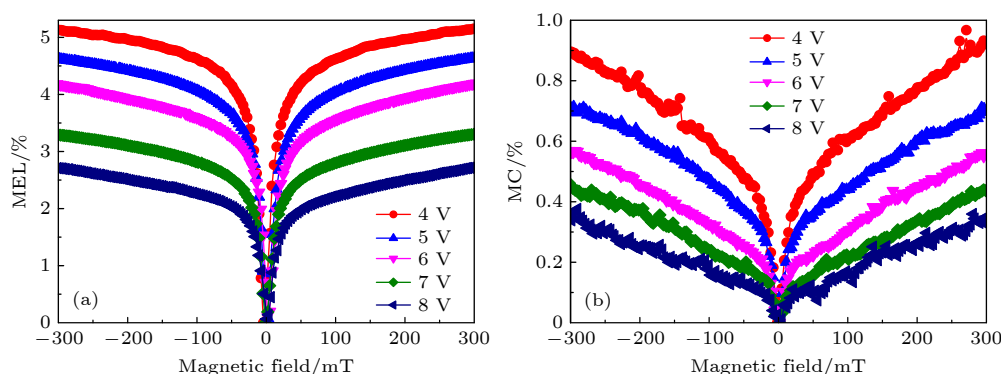


图 8 不同电压下器件 ITO/PEDOT: PSS/ PFO/CsCl/Al 的磁发光曲线 (a) 和 MC 曲线 (b)

Fig. 8. MEL (a) and MC (b) of the device with ITO/PEDOT: PSS/ PFO/CsCl/Al under different voltage.

与 MC, 也未出现激基缔合物的 MEL“指纹”特征. 由此可见, 并不是掺杂 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 降低或消除了 PFO 薄膜中激基缔合物的形成, 而是 PFO: $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 和纯 PFO 薄膜内本就没有激基缔合物的产生.

既然 PFO: $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 薄膜内没有激基缔合物的产生, 现在就需要特别考虑这种薄膜内的能量传递过程^[35]. 根据发光动力学理论, 聚合物的电致发光过程就是一个伴随电子得失的辐射跃迁过程. 电子的不断得失过程, 也就是一个连续的氧化还原过程. 对于没有掺杂 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 的 PFO 薄膜, 一定比例的 PFO 在电致发光过程中很容易被氧化为芴酮. 另外, 通过对纯 PFO 薄膜器件浸入液氮测试, 纯 PFO 薄膜器件也被放入 CCS-350 s 真空罩进行测试, 均观察到 PFO 绿光带明显减弱. 由此也反证, PFO 被氧化产生了芴酮是其产生绿光带的重要原因. PFO 到芴酮的能量传递对应的辐射跃迁导致 553 nm 异常绿光发射. 对于掺杂 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 的 PFO 薄膜, HS 的电子排布方式很容易与其周围的 PFO 分子自旋态和光子态密度进行耦合. 如图 9 所示, 这种耦合可以“剪断”PFO 在电致发光过程中被氧化为芴酮的通道^[12]. 还需要特别考虑的是: $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 是一种自旋交叉配合物, 在氯仿溶剂中的溶解性不高, 只能是部分溶解. 这样, $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 与 PFO 链之间极易发生交联. 分子链间的交联结构使聚合物链之间的距离变大, 这样 PFO 到芴酮之间的能量传递不容易发生. 因而, $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 掺杂 PFO 器件中, 异常绿光带被成功压制, 观察到了纯正的蓝光发射.

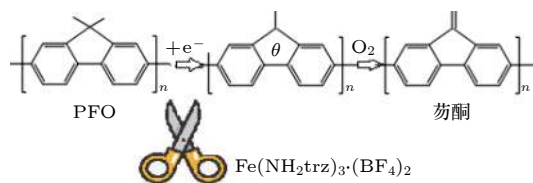


图 9 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 耦合“剪断”PFO 在电致发光过程中被氧化为芴酮机理图

Fig. 9. Mechanism diagram of $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ coupling cutting PFO oxidation to fluorenone in electroluminescence.

4 结 论

本文使用分子基磁性材料 $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 制作了结构为 ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/PFO:

$\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ (65 nm)/CsCl(0.6 nm)/Al(120 nm) 的器件. 在 5—9 V 电压的偏置条件下, 器件发出强烈的蓝光, 峰值波长为 438 nm, 色坐标是 (0.23, 0.22), 与 PFO 薄膜的 PL 谱峰值波长完全一致. 并且, PFO 绿色发光带被成功压制; 随着电压的增大, 器件光谱的蓝光部分在整个 EL 谱所占比例几乎没有改变, 实现了 PFO 的强烈纯正蓝光发射. 运用光电磁一体化测量技术 (MFE 和 MC) 研究发现, PFO: $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 和纯 PFO 薄膜内都没有激基缔合物的产生. 本研究解决了困扰业界多年的聚芴绿光难题, 为聚芴应用于蓝光 OLEDs 的产业化提供了一种可靠的实现方式.

参考文献

- [1] Tang C W, VanSlyke S A V 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913
- [2] Ghosh I, Khamrai J, Savateev A K 2019 *Science* **365** 360
- [3] Xiao X M, Zhu L S, Guan Y, Hua J, Wang H M, Dong H, Wang J 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 047202 (in Chinese) [肖心明, 朱龙山, 关宇, 华杰, 王洪梅, 董贺, 汪津 2020 物理学报 **69** 047202]
- [4] Niu L B, Chen L J, Chen P, Cui Y T, Zhang Y, Shao M, Guan Y X 2016 *RSC Adv.* **6** 111421
- [5] Burroughes J H, Bradley D C, Brown A R, Marks R N, Mackay K, Richard H F, Burns P L 1990 *Nature* **347** 539
- [6] Stefan B, Christophe E, Andrew C G, Emil J W, Marsitzky D, Alexander P, Sepas Setayesh, Leising G, Mullen K 2001 *Synth. Met.* **125** 73
- [7] Marystela F, Clarissa A O, Angelita M M, Andressa M A, José A G, Leni A, Osvaldo N J 2007 *J. Polym. Res.* **14** 39
- [8] Inaoka S, Advincula R 2002 *Macromolecules* **35** 2426
- [9] Mark T B, Michael I, Edmund P W, Wei W W, Lisa W K 1999 *Proc. SPIE, Light-Emitting Diodes: Research, Manufacturing, and Applications III*, **3621** 93
- [10] Niu L B, Chen L J, Tao S L, Guan Y X 2018 *J. Mol. Liq.* **259** 411
- [11] Gong X, Iyer P K, Moses D, Bazan G C, Heeger A J, Xiao S 2003 *Adv. Funct. Mater.* **13** 325
- [12] Emil J W, Guentner R, Scanducci P D, Ullrich S 2002 *Adv. Mater.* **14** 374
- [13] Mathieu S, Emmanuelle H, Christophe E, Dirk M, Andrew C G, Müllen K, Brédas J L, Roberto L, Philippe L 2004 *Chem. Mater.* **16** 994
- [14] Jiang H J, Wan J H, Huang W 2016 *Science in China: Chemistry* **46** 037001 (in Chinese) [姜鸿基, 万俊华, 黄维 2008 中国科学: 化学 **38** 183]
- [15] Malcolm A H, Izar C B, Christopher M P, Kulmaczewski R 2019 *Inorg. Chem.* **58** 9811
- [16] Sun H Y, Meng Y S, Liu T 2019 *Chem. Commun.* **55** 8359
- [17] Wang C F, Li R F, Chen X Y, Wei R J, Zheng L S, Tao J 2015 *Angew. Chem.* **54** 1574
- [18] Kitts C C, Vanden B D 2007 *Polymer* **48** 2322
- [19] Bradley D D C, Grell M, Lo ng, X, Mellor H, Grice A 1998 *Proc. SPIE* **3145** 254
- [20] Klarner G, Davey M. H, Chen W D, Scott J C, Miller 1998 *R D Adv. Mater.* **10** 993

- [21] List J W, Guentner R, Freitas P S, Scherf U 2002 *Advanced Materials* **14** 374
- [22] Gaal M, List E J W, Scherf U 2003 *Macromolecules* **36** 4236
- [23] Gamerith S, Gaal M, Romaner L, Nothofer H G, Guntner R, Freitas P S, Scherf U, List E J W 2003 *Synth. Met.* **139** 855
- [24] Kappaun S, Scheiber H, Trattnig R, Zojer E, List E J W, Slugovc C 2008 *Chem. Commun.* **51** 70
- [25] Gong X, Iyer P K, Moses D, Bazan G C, Heeger A J, Xiao S S 2003 *Advanced Funct. Materials* **13** 325
- [26] Lapres A, Silvia T, Manuel H, Alfonso S 2013 *Chem. Commun.* **49** 288
- [27] Bai F L 1985 *Chemistry Bulletin* **6** 31 (in Chinese) [白凤莲 1985 化学通报 **6** 31]
- [28] Förster T, Kasper K 1954 *Phys. Chem. N. F.* **1** 275
- [29] Yuan P S, Qiao X F, Yan D H, Ma D G 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 1035
- [30] Xiang J, Chen Y B, Yuan D, Jia W Y, Zhang Q M, Xiong Z H 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 103301
- [31] Zhao X, Tang X T, Pan R H, Qu F L, Xiong Z H 2019 *Chin. Sci. Bull.* **64** 2514 (in Chinese) [赵茜, 汤仙童, 潘睿亨, 许静, 屈芬兰, 熊祖洪 2019 科学通报 **64** 2514]
- [32] Xiang J, Chen Y B, Jia W Y, Chen L X, Lei Y L, Zhang Q M, Xiong Z H 2016 *Org. Electron.* **28** 94
- [33] Zhao B, Zhang H, Miao Y Q, Wang Z Q, Gao L, Wang H, Hao Y Y, Xu B S, Li W L 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 12182
- [34] Jiang F, Dong M Q, Wang Y N 2020 *J. Magn. Magn. Mater.* **497** 165969
- [35] Liu J J, Wei Z J, Chang H, Zhang Y L, Di B 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 067202 (in Chinese) [刘俊娟, 魏增江, 常虹, 张亚琳, 邸冰 2016 物理学报 **65** 067202]

Research on $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ doped polyfluorene organic light-emitting devices*

Xu Chong¹⁾ Niu Lian-Bin^{1)†} Qian Ya-Cui¹⁾ Wen Lin¹⁾

Xiong Yuan-Qiang¹⁾ Peng Hao-Nan^{2)‡} Guan Yun-Xia^{1)††}

1) (College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China)

2) (School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China)

(Received 31 August 2020; revised manuscript received 30 November 2020)

Abstract

Since the breakthrough by Tang et al. in 1987, organic light-emitting devices (OLEDs) have attracted extensive attention in the industries and academic research communities. OLEDs have many promising characteristics, such as self-illumination, lower power consumption, easy fabrication and so on. It has a broad development prospect in high resolution display and other fields. For RGB color OLED display technology, blue light organic material is very important. Polyfluorene (PFO) is a kind of rigid planar biphenyl structure compound in all kinds of OLEDs blue light materials. However, PFO has a very big disadvantage: the long wave shift of the light-emitting peak of the electroluminescent device will produce the green light-emitting band that should not have appeared. This seriously affects the saturation color purity of PFO devices, and also seriously restricts the industrialization process. In this paper, the molecular magnetic material $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2]$ is used to solve this problem. ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/PFO: $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ (65 nm)/CsCl (0.6 nm)/Al (120 nm) devices were fabricated on ITO glass substrate. It is the first time to report the strong pure blue emission of PFO by using the special electronic spin state modulation of $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$. The influence of $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ on the photoelectric properties of PFO was studied in detail by analyzing the PL and EL characteristics of PFO and PFO: $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$. Under the bias voltage of 4 V to 9 V, the

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61874016, 11875010), the Natural Science Foundation Project of CQ CSTC (Grant Nos. CSTC 2020jcyj-msxmX0282, CSTC2019jcyj-msxmX0148), and the Research Programs for Science and Chongqing Science and Technology Innovation Leading Talents Support Plan (Grant No. CSTC 2018kjxjrc0050).

† Corresponding author. E-mail: niulb03@126.com

‡ Corresponding author. E-mail: phn@snnu.edu.cn

†† Corresponding author. E-mail: utk_lili@126.com

device without doping $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ emits very strong green light. The central peak wavelength is 553 nm, and the color coordinates are (0.33, 0.45). Moreover, with the constant change of voltage, the green light-emitting band is always much larger than the blue light-emitting band. However, the obvious difference is that $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ doped device emits strong blue light, the peak wavelength is 438 nm, and the color coordinates (0.23, 0.22), which is completely consistent with the peak wavelength of the PL spectrum of the PFO film; the green light-emitting band of the PFO is successfully suppressed; with the change of the electric voltage, the proportion of the blue light part of the device spectrum in the whole EL spectrum is almost unchanged. The photoconductivity effect of undoped $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ device is further studied by means of the integrated opto-electro-magnetic measurement technology. Under different bias voltage, it is found that there is almost no excimer in $\text{PFO}:\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$. This study solves the problem of green light of polyfluorene, which has puzzled the industry for many years, and provides a reliable way for the industrialization of polyfluorene used in blue OLED. The mechanism of $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ blocking the abnormal green emission of PFO was discussed by using the theory of luminescence dynamics.

Keywords: organic light-emitting devices, polyfluorene, molecular based magnetic material, magnetic EL and magnetic conductivity

PACS: 72.80.Le, 78.60.Fi

DOI: [10.7498/aps.70.20201444](https://doi.org/10.7498/aps.70.20201444)