

有机小分子发光材料与聚合物发光材料 在大气存放条件下的稳定性对比研究

徐 正¹, 廖良生^{1*}, 李振声², 李述汤²,

Inbasekaran M, Woo E P, Wu W W

(1. 复旦大学 应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433; 2. 香港城市大学 超金刚石与先进薄膜研究中心, 香港 九龙;
3. Central & New Businesses R&D, The Dow Chemical Company, Midland, Michigan 48674, USA)

摘要: 分别采用紫外光电子能谱(UPS)、X 光电子能谱(XPS)、原子力显微镜(AFM)、以及光致发光光谱(PL)等方法对在大气存放条件下的 8-羟基喹啉铝(Alq)薄膜和聚(9,9-二辛烷基芴)(PFO)薄膜的电子结构、表面形貌以及发光特性进行了对比研究。研究结果表明, PFO 的电子结构、表面形貌以及发光特性受外界气氛影响极小, 是一种非常稳定的聚合物发光材料。这为聚合物发光器件的稳定性提供了有利的条件。

关键词: 有机发光材料; 稳定性; 电子结构; 表面形貌; 发光特性

中图分类号: TN873.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-7032(2000)03-0247-06

1 引 言

有机小分子发光器件和聚合物发光器件, 都处在一个即将进入商业化应用的阶段^[1,2]。在有机小分子发光器件中, 8-羟基喹啉铝(Alq)是最常用的、性能极好的一种发光材料。用它作为发光层的器件, 目前开启电压可达到 2V 左右, 5.4V 时光亮度为 1 000 cd/m², 15 cd/m² 对应的发光效率为 20 lm/W^[3]。在聚合物发光器件中, 芴基聚合物(flourene-based polymers)是目前新兴的一类优良发光材料。使用某种该类聚合物作为发光层的器件, 开启电压可为 2V, 3.1V 时光亮度为 1 000 cd/m², 100 cd/m² 对应的发光效率为 22 lm/W^[2,4]。越来越多的研究组已开始对该类材料进行多方面研究^[2,4-9]。例如, 被研究得较多的一种材料是聚(9,9-二辛烷基芴)(poly(9,9-dioctylfluorene)), 简称(PFO)。

由于器件的稳定性是器件实用化的最重要因素之一, 而器件的稳定性与材料的稳定性又有密切关系, 因此对 Alq 和 PFO 这两种典型材料的稳定性进行对比研究, 是令人感兴趣的。我们知道, 大气中的水汽和氧气等对未封装的器件是有明显影响的, 即使对于已经封装的器件, 从长期工作的角度看, 密封腔体中微量的水汽和氧气对器件的

影响也是不可避免的。因此, 本文采用紫外光电子能谱(UPS)、X 光电子能谱(XPS)、原子力显微镜(AFM)以及光致发光光谱(PL)等方法, 初步研究了 Alq 和 PFO 这两种典型材料所制成的薄膜在大气存放条件下的电子结构、表面形貌、以及发光强度的变化。

2 实 验

本实验中使用的 Alq 薄膜样品(其化学结构如图 1(a)所示)是在 VG ESCALAB 220F-XL 光电子能谱及图像仪上附加的薄膜沉积室中采用热蒸发方式制备的, 样品所使用的衬底为 Si 单晶片或 ITO 导电玻璃。薄膜沉积室的本底真空优于 8.0×10^{-10} mbar。Alq 源装入薄膜沉积室之前经过两次升华提纯处理。薄膜沉积速率约为 0.1 nm/min, 薄膜厚度约为 6~8 nm。PFO 薄膜样品是将其重量百分比约为 0.2% 的甲苯溶液通过旋涂的方法在 Si 单晶片或在 ITO 导电玻璃上形成的, 其厚度约为 7~15 nm。PFO 的化学结构如图 1(b)所示。由光散射方法测出其分子量为 46 000。使用前原材料经过严格的化学提纯。Alq 薄膜和 PFO 薄膜一经制备后, 立即进行一次标准测量, 然后置于大气条件下存放一定时间后再作相同的测量以进行比较。存放条件为: 相对

收稿日期: 2000-06-29; 修订日期: 2000-08-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(批准号: 69776034); 香港特区政府 RGC 项目(批准号: 9040430)

作者简介: 徐正(1979-), 男, 江苏苏州人, 2000 年 4 月至 6 月由复旦大学派往香港城市大学完成学士学位

*: 通讯联系人; email 地址: lsliao@fudan.ac.cn 电话: 021-65642967

温度 60~70%; 温度约为 20 °C; 存放时间 1 小时至 28 天。

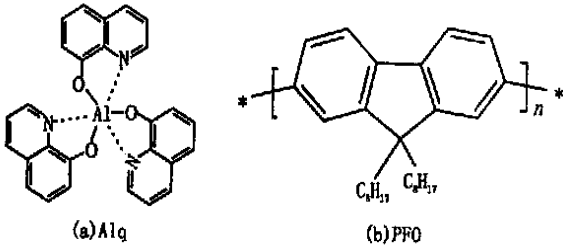


图 1 分子化学结构

Fig. 1 Chemical structures of (a) Alq and (b) PFO.

本实验采用 VG ESCALAB 220FXL 光电子能谱及图像仪对样品进行 UPS 和 XPS 测试。其分析室的本底真空优于 8.0×10^{-9} Pa。UPS 测量所使用的光源为 He 放电灯产生的 He I (40.8 eV) 谱线; XPS 测量所使用的光源为经过单色仪的 Al

K α 谱线(1486.6 eV)。测量前,使用沉积在 Si 片上的 Au 膜来确定费米能级(E_F)和校准结合能(BE)。本实验使用 Scientific Autoprobe CP 原子力显微镜在空气中对样品的表面形貌进行观察,使用 Perkin Elmer LS-50B 型荧光光谱仪对样品进行发光光谱测试。

3 实验结果和讨论

Alq 薄膜和 PFO 薄膜电子结构随大气存放时间的变化如图 2 所示(UPS 谱),从图 2(a) 可以看到,Alq 薄膜暴露大气 1 小时后,整个电子结构发生了明显变化,UPS 谱中原有的谱峰已经基本消失,最高占有态分子轨道(HOMO)的密度(峰位 A)明显下降。由此可知,空穴向 Alq 薄膜的注入能力由于 HOMO 的改变而受到很大影响。从图 2(b) 中则可以看到,PFO 薄膜的电子结构受外

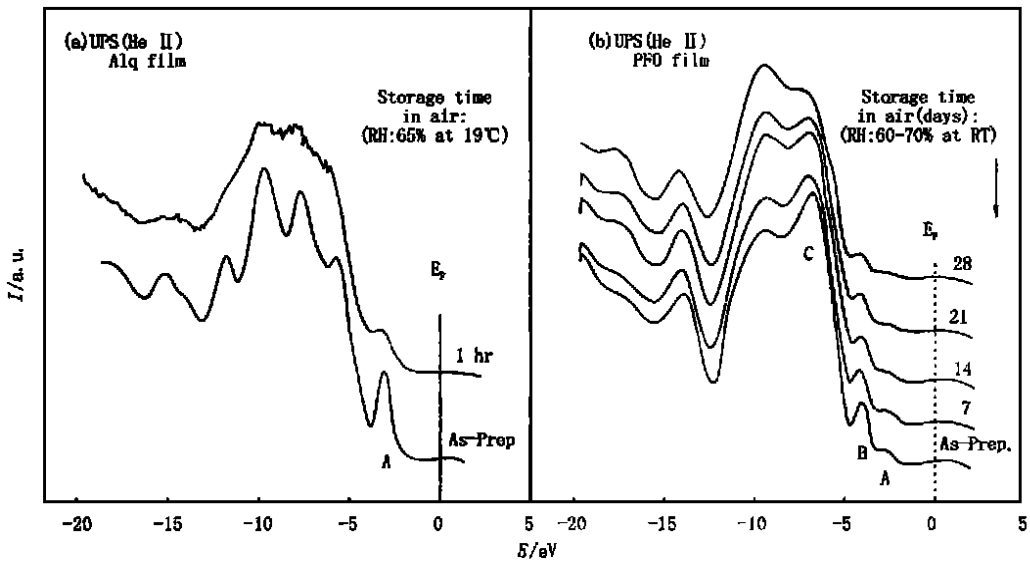


图 2 电子结构随大气存放时间的变化 (a) Alq 薄膜; (b) PFO 薄膜

Fig. 2 Evolution of UPS spectrum with increasing storage time in ambient. (a) Alq film and (b) PFO film.

界气氛的影响很小,虽然峰位 A、B、C 的强度随存放时间逐渐下降,但这种下降的速度是十分缓慢的,7 天之内很难区别电子结构的变化。

图 3 示出的 XPS 谱进一步对比了这两种薄膜的稳定性。如图 3(a) 所示,Alq 薄膜暴露大气 1 小时后, O 1s 芯电子谱在高结合能端出现一个明显肩峰,说明大气中的氧已经吸附在薄膜表面。由于氧的作用, Alq 中的 Al 2q 芯电子谱往高结合能端扩展(图 3(b)), Al 原子进一步被氧化。同时, Alq 中的 N 1s 芯电子谱的半峰宽也随之增加(图 3(c)),说明 Alq 中的 N—Al 键或 N—C 键也

受到影响。图 3(d) 是 PFO 薄膜的 C 1s 芯电子谱,(其携上峰经放大后显示在同一图中)。随着存放时间的增加,其半峰宽有微小的增加,其携上峰的强度逐渐减弱,但是相对于 Alq 的变化而言, PFO 薄膜的这种变化是十分缓慢的。

Alq 薄膜表面形貌随存放时间的变化如图 4 所示。刚制备的样品其表面粗糙度(均方根值)约为 3 nm,(作为参考, Si 衬底的表面粗糙度为 0.19 nm)。两周后表面粗糙度增加到 18 nm,大量 Alq 分子集聚成团。四周后,表面粗糙度增加到 32.5 nm, Alq 分子集聚成团后的尺寸进一步变大。

PFO 薄膜的表面形貌存放时间的变化如图 5 所示,很明显,置放两周或四周后, PFO 薄膜的表面粗糙度和表面形貌没有十分明显的变化。

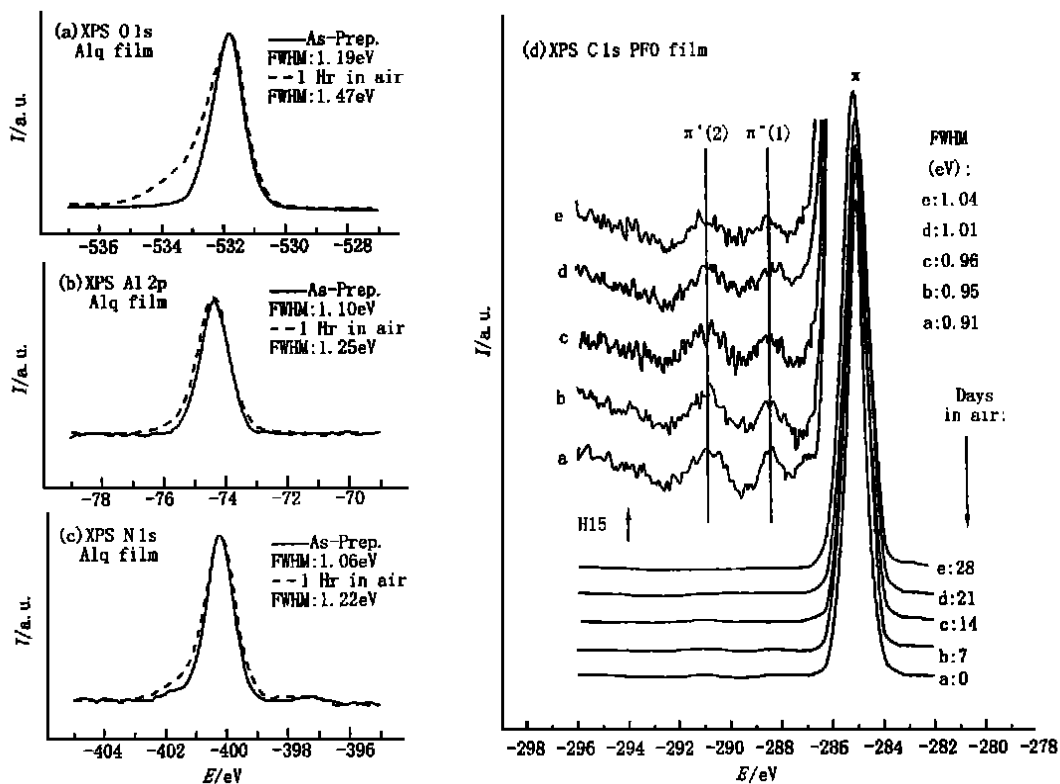


图 6 是 Alq 薄膜和 PFO 薄膜 PL 谱峰相对强度随存放时间的变化。Alq 薄膜在大气条件下, 存放一周后, 谱峰相对强度降至 20% 左右, 然后缓慢

图 3 XPS 谱随大气存放时间的变化。(a) Alq 薄膜的 O 1s 芯电子谱; (b) Alq 薄膜的 Al 2p 芯电子谱; (c) Alq 薄膜的 N 1s 芯电子谱; (d) PFO 薄膜的 C 1s 芯电子谱

Fig. 3 Evolution of XPS spectrum with increasing storage time in ambient. (a) O 1s core level of the Alq film, (b) Al 2p core level of the Alq film, (c) N 1s core level of the Alq film, and (d) C 1s core level of the PFO film.

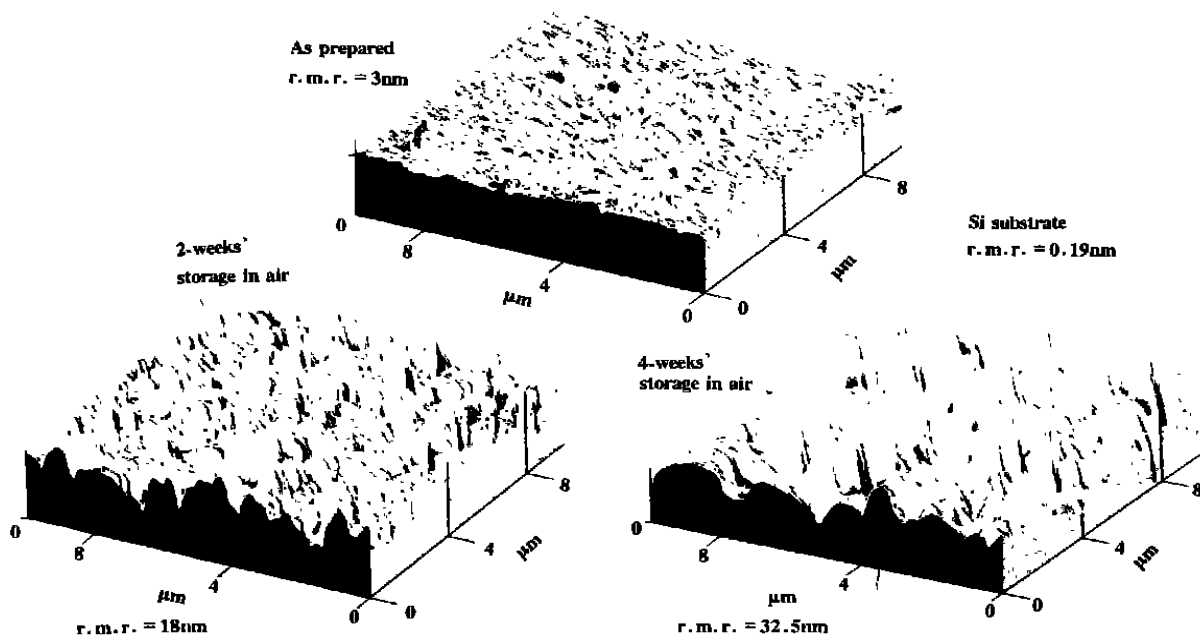


图 4 Alq 薄膜的表面形貌随大气存放时间的变化

Fig. 4 Evolution of surface morphology of Alq film with increasing storage time in ambient.

下降。四周后, 相对强度已经减至小于 10%。对于 PFO 薄膜, 在大气中存放两周内, 相对强度基本上没有变化。虽然随后逐渐下降, 但存放四周后,

相对强度仍然在 60% 以上, 由此可知, 相对于 Alq 薄膜而言, PFO 薄膜是十分稳定的。

对于实际器件, 由于发光层薄膜厚度远大于

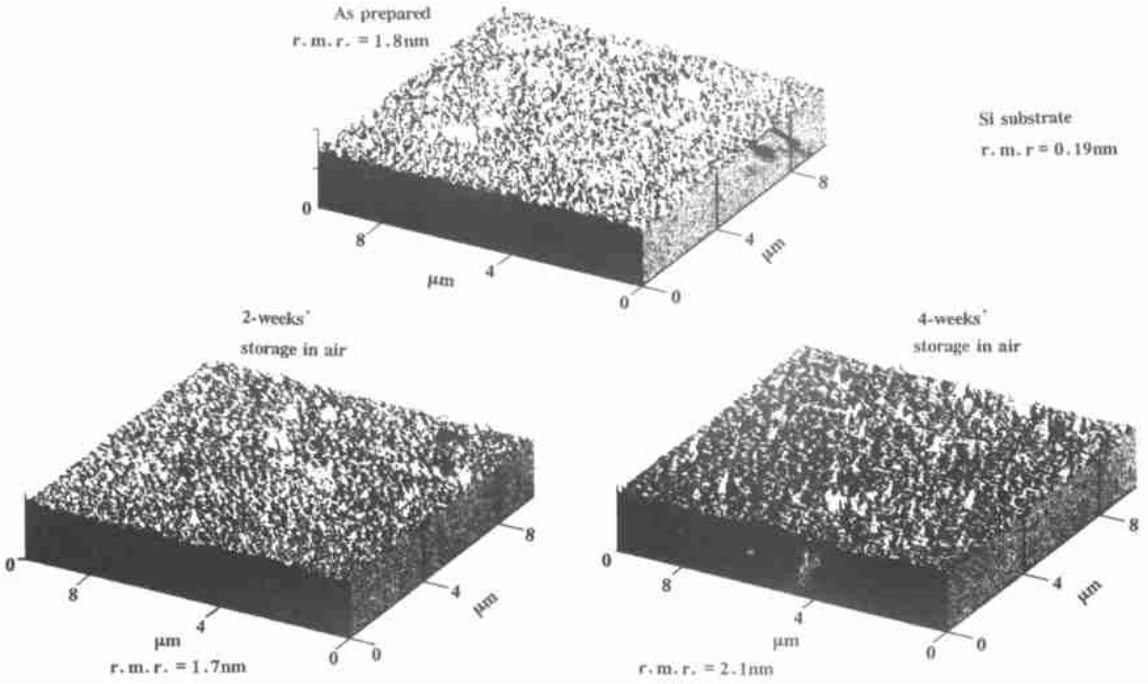


图 5 PFO 薄膜的表面形貌随大气存放时间的变化

Fig. 5 Evolution of surface morphology of PFO film with increasing storage time in ambient.

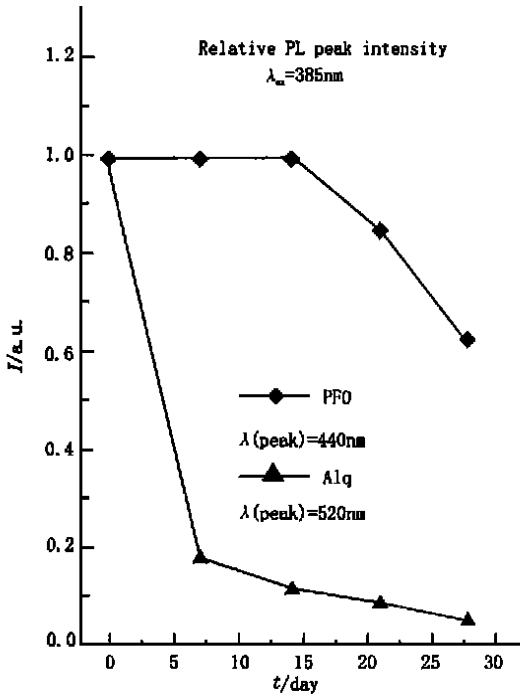


图 6 光致发光谱的谱峰相对强度随大气存放时间的变化

Fig. 6 Evolution of relative peak intensity of photoluminescence with increasing storage time in ambient.

本实验样品厚度, 加上金属电极覆盖其上, 从而可避免发光层表面直接与大气密切接触, 因此大气对实际器件中薄膜发光性能的影响将相应减少。以密封的器件为例, 从器件长期工作的角度分析, 假如 H₂O 和 O₂ 对 Alq 薄膜的平均影响是大气存放条件下的 0.1%, 根据图 6 的结果可以大致地推算出, 这种密封器件即使不工作, 自然存放 12 万小时后, 其光致发光强度将有可能下降为原始值的一半。但对于 PFO 薄膜, 在相同条件下, 则很可能难以观察到发光性能的变化。

根据以上结果, 我们可以看到, 薄膜电子结构的稳定性、表面形貌的稳定性以及发光性能的稳定性, 有着相互的关系。实际上这些都是与薄膜分子结构的稳定性相关的。在 Alq 分子中, 三个喹啉分子与一个 Al 原子通过 O—Al 和 N—Al 键结合在一起, 但这种键合能力相对于 PFO 薄膜中的 C—C 键而言, 是较弱的。因此, 在外界气氛的影响之下, Alq 分子的化学结构较易受到影响, 从而其稳定性迅速下降。

4 结 论

对 Alq 薄膜和 PFO 薄膜这两种典型发光材料在大气存放下进行电子结构、表面形貌和发光性能的对比研究,初步研究结果表明,PFO 是一种非常稳定的聚合物发光材料。这为聚合物发光器件的稳定性提供了有利的条件。

然而,应该指出的是,虽然 Alq 薄膜本身的稳

定性不如 PFO 薄膜,但以 Alq 为发光层的有机发光器件的稳定性优于聚合物发光器件。这是由于聚合物发光器件中的聚合物薄膜是采用旋涂或喷注成膜的,由此导致的溶液不纯、外界沾污、表面不平整等因素将影响薄膜与电极的界面状态。因此,聚合物薄膜与电极的界面状态可能是决定器件稳定性更为重要的因素。

致谢 感谢郑丽凤、冯敏强在实验中给予的帮助。

参 考 文 献:

- [1] Tang C W. *An overview of organic electroluminescent materials and devices* [C]. California, USA: Society of Informational Displays, SID 96 Digest, 1996.
- [2] Friend R H, Gymer R W, Holmes A B, *et al.* Electroluminescence in conjugated polymers [J]. *Nature*, 1999, **397**: 121-128.
- [3] Shaheen S E, Jabbour G E, Kippelen B, *et al.* Organic light-emitting diode with 20 lm/W efficiency using a triphenylamine side group polymer as the hole transport layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(21): 3212-3214.
- [4] Lacey D. *High-efficiency polymer light-emitting diodes* [C]. 9th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence, Oregon, Bend, USA: 1998.
- [5] Grice A W, Bradley D D C, Bernius M T, Inbasekaran M, Wu W W, Woo E P. High brightness and efficiency blue light-emitting polymer diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**: 629-631.
- [6] Redecker M, Bradley D D C, Inbasekaran M, Wu W W, Woo E P. High mobility hole transport fluorene-triarylamine copolymers [J]. *Adv. Mater.*, 1999, **11**: 241-246.
- [7] Liao L S, Fung M K, Lee C S, Lee S T, Inbasekaran M, Woo E P, Wu W W. Electronic structure and energy band gap of poly(9, 9-dioctylfluorene) investigated by photoelectron spectroscopy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**: 3582-3584.
- [8] Liao L S, Cheng L F, Fung M K, Lee C S, Lee S T, Inbasekaran M, Woo E P, Wu W W. Interface formation between poly(9, 9-dioctylfluorene) and Ca electrode investigated using photoelectron spectroscopy [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **325**: 405-410.
- [9] Liao L S, Fung M K, Lee C S, Lee S T, Inbasekaran M, Woo E P, Wu W W. Stability study of poly(9, 9-dioctylfluorene) film using photoelectron spectroscopy [C]. California, USA: Society of Informational Displays, SID 00 Digest, 2000.

Comparison Studies on the Stability of Small Molecule Light-Emitting Materials and Polymer Light-Emitting Materials

XU Zheng¹, LIAO Liang-sheng¹, LEE Zhen-shen², LEE Shui-tong², INBASEKARAN M³, WOO E P³, WU W W³

(1. *Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433, China;*

2. *Center of Super-Diamond and Advanced Films, City University of Hong Kong, Hong Kong, China;*

3. *Central and New Business R & D, The Dow Chemical Company, Midland, Michigan 48674, USA)*

Abstract: In order to compare the stability between small molecule light-emitting materials and polymer light-emitting materials, tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq) (a typical small molecule light-emitting material) and poly(9,9-dioctylfluorene) (PFO) (a brand new polymer light-emitting material) were chosen as study cases in this work. Ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), atomic force microscopy (AFM), and photoluminescence spectrometer (PL) were used to investigate

the ambient effect on the electronic structures, surface morphology, and PL properties of the Alq film and the PFO film.

Alq films, with thicknesses of 6~ 8nm, were deposited by the thermal evaporation on to either Si substrates or indium tin oxide (ITO) coated glass substrates in a deposition chamber attached to a VG ESCAL-AB 220i XL photoelectron spectroscopy system. PFO was spin-coated from a toluene solution (1.5wt%) to form the films with thicknesses of 7~ 15nm on Au coated Si substrates or on ITO coated glass substrates. After first time measurements, the freshly prepared samples were put into air for storage at room temperature for further measurements. The relative humidity during storage was 60~ 70%, and the storage duration was from 1 hour to 28 days. We used the He II excitation line(40.8eV) from a He discharge lamp for the UPS measurements and a monochromatised Al K α excitation line(1486.6eV) for the XPS measurements. A clean Au film on Si substrate was used for the Fermi level (E_F) and the binding energy calibration. Surface morphologies of the films were observed in air by Scientific Auto probe CP AFM. The PL properties of the films were obtained by Perkin Elmer LS-50B Luminescence Spectrometer.

UPS results indicated that the electronic structure of Alq film were obviously changed upon 1-hour exposure to air while that of PFO film was slowly changed with increasing the storage time up to 28 days, but this change was hardly discernible after 1-week storage in air. XPS results indicated that Al bonding and N bonding in Alq molecule were easily influenced by H₂O and O₂ while C—C bonding in PFO was not easily attacked by H₂O and O₂. AFM revealed that the surface morphology of Alq film was also obviously changed after exposure to air but that of PFO film remained basically unchanged. The PL peak intensity of Alq film was quenched rapidly in the air while that of PFO film was decreased much slowly. Therefore, PFO is a rather stable light-emitting material used in polymer light-emitting devices.

Key words: organic light-emitting materials; stability; electronic structures; surface morphology; photoluminescence properties