小分子掺杂聚合物发光二极管中的光谱变化

徐春祥^① 沈应中^② 李银奎^③ 崔一平^①

(^①东南大学电子工程系, 南京 210096; ^②南京大学化学系, 南京 210093; ^③国防科技大学材料科学与化学系, 长沙 430041. Email: xcxseu@seu.edu.cn)

摘要 在 PPV 的衍生物中掺入有机镓的配合物作为发光材料, 通过匀胶法得到单层有机发光二极管. 发现它的发光颜色随驱动电压的升高由绿色向蓝色变化, 同时混合器件的发光比只含 PPV 衍生物或有机镓配合物器件的强得多. 原因在于激子在器件中复合区域的改变及激发能量在材料中的传递. 讨论了其中的电荷传输过程.

关键词 光谱变化 有机发光二极管 电荷注入平衡

自从 Tang^[1]和 Burroughes^[2]分别报道了八羟基喹啉铝(Alq₃)和聚对苯撑亚乙烯(PPV)的电致发光(EL)以来, 有机发光二极管得到了广泛的研究. 人们希望藉此解决薄膜电致发光(TFEL)作为平板显示的关键性难题——蓝光问题, 进而实现全色化显示. 在这一领域, 发光光谱随电压变化的有机发光二极管(OLED)是一种可选的途径. 近年来, 已有人报道了无机纳米粒子^[3,4]或有机小分子^[5~8]掺杂于聚合物中获得的发光颜色可变的单层或多层的 OLED, 其颜色多为从橙色到黄绿色或从红色到绿色的变化. 这类现象被归于 OLED 中激子复合区域的变化. 本文将几种新型有机小分子——萘基亚胺类衍生物与烷基镓的配合物(NGC)掺杂于 PPV 的一种衍生物 [poly(2-methoxy-5-ethoxy)-4-di-(2'-methoxy-5'-octaoxy)-phenylene vinylene] (MEMO-PPV)中, 以此为发光材料形成单层 OLED, 研究了电致发光光谱随驱动电压从绿色到蓝色的变化.

1 实验

MEMO-PPV^[9]由国防科技大学提供, 掺杂用的 3 种 NGC 分别为[2-pyridylaldehyde-2'-hydroxy naphthylimine] diethyl gallium (编号 N3), [2-pyridylaldehyde-2'-hydroxy naphthylimine] dimethyl gallium (编号 N5)和[3,4-dimethoxy benzaldehyde-2'-hydroxy naphthylimine] dimethyl gallium (编号 N8)均由南京大学化学系合成. 这些材料的分子结构式见图 1.

N3, N5 和 N8 被分别溶于三氯甲烷中, 然后将它们分别与 MEMO-

MEMO-PPV

N3

N5

N8

图 1 MEMO-PPV 和 NGC 的分子结构式

PPV 的氯仿溶液以 5 : 1 的重量比混合. 以 2 500 r/min 的速度在清洁的导电玻璃上旋涂形成发光层, 再在 2×10^{-7} Pa 的真空中用热蒸发方法制备背电极 Al. 器件的结构为 glass/ITO/MEMO-PPV : NGC/Al. 用同样的方法制备 glass/ITO/MEMO-PPV/Al 和 glass/ITO/NGC/Al 两类参比器件. 在每个样品中都加入了浓度为 1 mg/mL 的光电惰性材料聚甲基丙烯酸甲脂以获得成膜性较好的 NGC 类器件, 同时使各器件具有可比性. 发光层的厚度约为 100 nm.

光致发光、光激发和电致发光等光谱以及电致发光的相对强度均通过 Shimadzu F-5000 荧光分光光度计测得, 吸收光谱系采用 Shimadzu UV2010 紫外可见分光光度计测量. 电致发光的性能测试均在器件正向偏置, 即 Al 电极接电源正极, ITO 接电源负极时测量.

2 实验结果

图 2 给出了 MEMO-PPV 和 NGC 的归一化电致发光光谱. MEMO-PPV 的发光光谱位于 540 nm, N3, N5 和 N8 的 EL 发射峰分别位于 460, 465 和 455 nm. 混合物的 EL 光谱随电压的升高而向短波方向移动. 图 3 给出了几个不同电压下混合物样品的 EL 谱. N3, N5 和 N8 与 MEMO-PPV 混合物样品的 EL 峰值均从 540 nm 左右分别变化至 460, 463 和 465 nm. 换言之, 电压升高时, 样品的发光颜色逐渐由绿色变为蓝色. 从图 3 还可以看出, EL 谱的半高全宽 (full width at the half maximum (FWHM)) 在驱动电压增高时先增大后有减小的趋势. 与图 2 相比较可以清楚地看到混合物样品在刚刚起亮时发

光峰值与 FWHM 和 MEMO-PPV 的一致, 而在电压较高时这些特性与 NGC 趋于相同. 这就是说, 低电压时发光主要来源于 MEMO-PPV, 而高电压时发光主要来源于 NGC; 当电压介于两者之间时, EL 谱则包含了 MEMO-PPV 和 NGC 两方面的贡献.

对样品的发光强度随电压的变化关系的测量表明, 混合物样品的发光强度比单纯 NGC 样品的高得多, 而其起亮电压却比 NGC 的低. 图 4 以 N5 为例给出了亮度-电压关系. 可以看到 MEMO-PPV 和 N5 混合物电致发光器件的起亮电压比只含 N5 样品的起亮电压高 2V 而其发光亮度却比后者高约 30 倍. 此外, 混合物样品的稳定性比单层 NGC 器件好得多. 单层 NGC 器件在电致发光过程中发热严重, 器件老化较快, MEMO-PPV 混入后可获稳定的电致发光, 且样品放置于空气中一周后仍可进行稳定的 EL 测量.

3 讨论

根据以上结果, 我们认为引起 EL 光谱随电压变化的一个重要原因是由于激子复合区域的改变. 在这种混合物复合器件中存在着 3 种可能的复合过程: (1) 电子从阴极注入到 NGC 的 LUMO (lowest unoccupied molecular orbit) 上并在 NGC 中传输, 到达阳极附近时与从 ITO

图 2 MEMO-PPV 和 NGC 的归一化光谱

注入的空穴复合; (2) 空穴从阳极注入到 MEMO-PPV 的 HOMO (highest occupied molecular orbit) 上并在 MEMO-PPV 中迁移, 到达阴极附近时与从 Al 电极注入的电子复合; (3) 激子复合发生在 MEMO-PPV/NGC 的界面处. 很显然, 第 1 和 2 两个过程分别产生来源于 NGC 的蓝光和来源于 MEMO-PPV 的绿光.

在文献[10]中对这类混合物的吸收光谱和激发光谱的测量与分析表明: NGC/ITO 界面的空穴势垒高于 MEMO-PPV/Al 界面的电子势垒, 所以, 与电子直接从阴极注入到 MEMO-PPV 的 LUMO 能级相比, 空穴不易直接从阳极注入到 NGC 的 HOMO 能级. 驱动电压较低时, 激子的复合主要发生在 MEMO-PPV 中靠近 MEMO-PPV/Al 的界面处. 随着高压的增高, 越来越多的空穴获得足够的能量, 克服 ITO 与 NGC 之间的势垒而注入到 NGC 的 HOMO 能级上, 从而使蓝光发射逐渐增强.

另一方面, MEMO-PPV 与 NGC 界面对于器件中的电荷传输具有很重要的影响.

图 5 以 N5 为例给出了 N5, MEMO-PPV 以及它们的混合物薄膜的 PL 光谱. 可以看到, 混合物样品中含两个分别来源于 N5 和 MEMO-PPV 的发射带, 但后者的发光以前者弱得多. 即使用 470 nm 这一对应于 MEMO-PPV 的 $\pi-\pi^*$ 吸收的波长激发其发光仍然较弱. 这一结果表明发光光谱的变化和发光强度的提高不仅与复合区域的改变与扩展有关, 而且与载流子的平衡注入以及电荷在两种材料中的转移等因素有关.

如前所述, 电子和空穴分别从 Al 和 ITO 注入到 NGC 的 LUMO 能级和 MEMO-PPV 的 HOMO 能级是主要的电荷注入过程. 在 NGC 或 MEMO-PPV 的器件中, 电荷分别以单一的电子或空穴注入为主, 因而发光效率较低; 而两种材料混合后, 正负电荷的注入平衡会大大改善. 随着驱动电压的增高, 越来越多的空穴获得较大能量, 克服 MEMO-PPV/NGC 的界面势垒而进入 NGC 的 HOMO 轨道,

图 3 不同电压下 MEMO-PPV 与 NGC 混合物的 EL 谱

图 4 5 : 1 的 MEMO-PPV 与 NGC 混合物样品的 EL 强度与驱动电压的关系

其结果将会导致 NGC 中激子复合效率的提高进而导致蓝光亮度的增强,这一点在我们已经报道的器件的发光亮度与电流密度的变化关系^[10]中得到了较好的反映.载流子注入平衡的改善除使发光效率提高外,还减少了电流的热效应,大大提高了器件的稳定性.

4 结论

以 MEMO-PPV 和 NGC 的混合物和发光材料,用匀胶法制备了单层 OLED.这类器件的 EL 发光光谱随驱动电压的升高从绿色变为蓝色,它对应于发光来源从 MEMO-PPV 到 NGC 的变化.混合物的发光强度比单层 NGC 样品高得多.这种发光颜色与亮度的变化可归结于发光区域的扩展和电荷注入平衡的改善以及载流子在界面处的行为.电子和空穴分别从阴极和阳极注入到 NGC 的 LUMO 能级和 MEMO-PPV 的 HOMO 能级,并在其中迁移.低电压时表现为 MEMO-PPV 的发光.电压升高时越来越多的空穴获得较大能量克服 NGC/ITO 和 NGC/MEMO-PPV 的界面势垒而进入 NGC 的 HOMO 能级,这将增加激子在 NGC 中的复合效率,从而使蓝光发射逐渐占据主导地位.

致谢 光谱测量是在东南大学分子与生物分子电子学开放实验室进行的,作者在此表示感谢.本工作为江苏省自然科学基金资助项目(批准号: BK99004).

参 考 文 献

- 1 Tang C W, Slyke S A. Organic electroluminescent materials and devices. *Appl Phys Lett*, 1987, 51: 913
- 2 Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 1990, 347: 539
- 3 Wang Y, Herron N. Semiconductor nanocrystals in carrier-transporting polymers: charge generation and charge transport. *J Lum*, 1995, 66(11): 1316
- 4 Colvin V L, Schlamm M C, Alivisatos A P. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer. *Nature*, 1994, 370: 354
- 5 Uchida M, Ohmori Y, Noguchi T, et al. Color-variable light-emitting diode utilizing conducting polymer containing fluorescent dye. *Jpn J Appl Phys, Part 2*, 1993, 32: L921
- 6 Kalinowhki J, Marco P D, Cocchi M, et al. Voltage-tunable-color multilayer organic light emitting diode. *Appl Phys Lett*, 1996, 68(17): 2317
- 7 Kalinowhki J, Marco P D, Fattori V, et al. Voltage-induced evolution of emission spectra in organic light-emitting diodes. *J Appl Phys*, 1998, 83(8): 4242
- 8 Gao J, Hua Y, Wei C, et al. Spectra-variable doped organic TFEL devices. In: Xu X R, ed. *Proc 1994 Intern Workshop on EL*, Beijing China, 1994. Beijing: Science Press, 1995. 479
- 9 Wang J, Li Y, Hu W. The synthesis and electronic characteristics of poly(p-phenylene vinylene) derivatives. *Chin Chem Lett*, 1998, 9(1): 61
- 10 Xu C, Cui Y, Sheng Y, et al. Blue-green variable light-emitting diode based on organic-molecule-doped polymer. *Appl Phys Lett*, 1999, 75(13): 1827

(1999-12-28 收稿, 2000-03-01 收修稿)

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2000-45-11-1221>

图5 MEMO-PPV, N5 以及它们的混合物薄膜样品的 PL 谱