

# 掺杂聚合物蓝光发光二极管

唐建国 马於光\* 刘式墉 沈家骥\* 田文晶\*

(集成光电子学国家联合重点实验室吉林大学实验区,

\*吉林大学分子光谱与分子结构开放实验室, 长春 130023)

**摘 要** 报道了用有机染料 TPB(1,1,4,4-四苯基丁二烯)分散到 PVK(聚乙烯基咔唑)中的掺杂聚合物作有源层制作的蓝光发光二极管及其发光特性。聚合物发光层用旋转涂敷的方法制备,用透明导电材料 ITO(铟锡氧化物)、金属 Al 作为正负电极。器件正向偏压为 13 V 时,可以看到蓝光发射,峰值波长为 455 nm,注入电流为 50 mA/cm<sup>2</sup> 时,亮度为 44 cd/m<sup>2</sup>。

**关键词** 聚合物, TPB:PVK, 蓝光发光二极管。

## 1 引 言

有机高分子材料作为有源层制作的发光二极管具有发光面积大、发光波长可覆盖整个可见光范围等特点,在大面积彩色显示方面具有广阔的前景。有机发光二极管发光原理是:从正负极注入的载流子在有机层内移动,它们通过复合中心发生辐射复合。最初制作的有机发光二极管是在正负电极间蒸镀有机染料薄膜作为发光层,为提高发光效率,降低驱动电压,人们设计出带有载流子输运层的多层结构器件<sup>[1,2]</sup>,据最近报道,器件性能已取得突破性进展<sup>[3]</sup>,但由于有机分子结晶和界面分相问题,使得器件目前无法达到实用化的使用寿命。近年来用共轭聚合物作为发光层的发光二极管研究逐渐活跃起来<sup>[3~9]</sup>,聚合物材料比较稳定,不易结晶,用涂敷法可以制成各种厚度的单层和多层结构的膜,通过改变分子结构来调整聚合物  $\pi$ - $\pi^*$  带隙可实现多色发光,其中蓝光发光特别引人注目,日本大阪大学 Yoshino 利用聚苯并茂,奥地利 Graz 大学利用聚苯撑等先后实现了电注入蓝色发光<sup>[7~9]</sup>,但这类蓝光器件的亮度不高,稳定性也不好,主要原因是共轭聚合物纯度和成膜性存在问题。将荧光染料掺杂到不易结晶且成膜性良好的聚合物中,即可以克服染料的结晶问题,又可解决共轭聚合物成膜性不好的问题,这种掺杂型聚合物作发光二极管发光层是一个很有前途的方向<sup>[10]</sup>,选择合适的高效蓝色荧光染料,可实现电注入蓝色发光。实验组选择了 PVK 作母体聚合物,将高荧光效率有机染料 TPB 分子水平分散到 PVK 中制成掺杂聚合物,用这种掺杂聚合物材料作发光层制成的发光二极管,正向偏压为 13 V 时可以看到发光,峰值波长为 455 nm,最大亮度可达 44 cd/m<sup>2</sup>。

## 2 实 验

ITO/发光层/Al 器件的结构和所用材料的分子式结构如图 1 所示。发光层材料 PVK 由实验室自己合成, 其结构由光谱分析确证, 染料 TPB 为 Sigma 公司产品。PVK 数均分子量  $3 \times 10^4$  g/mol, 用前需溶解沉淀多次去除小分子组份。TPB 和 PVK 共溶于氯仿(蒸馏两次取中间馏份)中, 配成合适比例的溶液, 将配好的溶液旋转涂敷到有导电层 ITO 的平整、清洗好的玻璃衬底上, 形成致密、均匀性非常好的 50 nm~200 nm 的薄膜, 经小角 X 射线衍射分析薄膜无结晶存在。在干燥好的聚合物膜上真空蒸镀 Al, 真空度  $10^{-4}$  Pa, 沉积速度为 1 nm/s, Al 电极厚度为 100 nm 左右, 发光有效面积 4 mm<sup>2</sup>, 通过上电极的大小来控制。器件的电流电压特性用 JT-1 型晶体管特性仪测得, 光致发光光谱和电注入发光光谱用日立 850 荧光仪测得, 发光亮度用美国产 1980A 型亮度计测得。

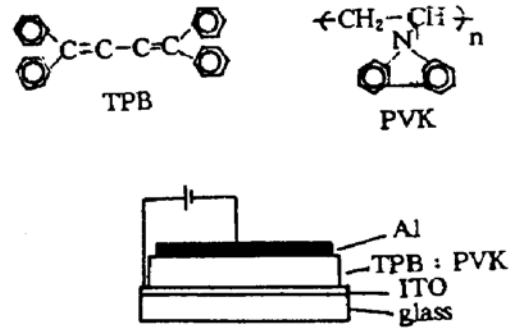


Fig. 1 Configuration of EL cell and molecular structure of materials used

## 3 结果与讨论

图 2 是发光二极管的 I-V 特性曲线。当 ITO 接正, Al 接负时, 随外加电压增加, 注入电流增加; 加反向电压时电流很小, 发光二极管表现明显的整流特性; 当正向偏压达 13 V 时, 能看到电注发光。图 3 是发光二极管发光亮度与注入电流密度的关系曲线, 亮度随电流的增加而线性增大, 当电流密度为 50 mA/cm<sup>2</sup> 时, 亮度为 44 cd/m<sup>2</sup>。

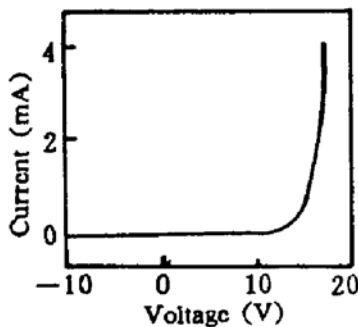


Fig. 2 Current-voltage characteristics in device

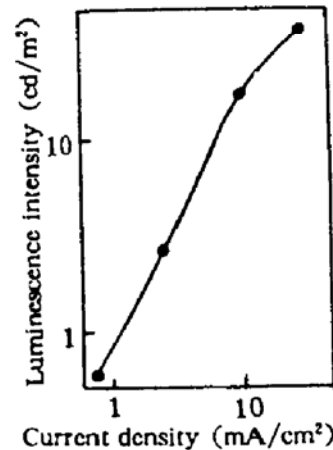


Fig. 3 Emission intensity vs current density in LED

本文的聚合物发光二极管非异质结结构, 器件的整流特性源于聚合物与金属电极间的肖特基接触。几乎所有文献<sup>[5,11]</sup>都报道功函数高的 ITO ( $\phi_s = 4.8$  eV)<sup>[4]</sup>与聚合物只形成欧姆接触, 因此可断定具有整流特性的肖特基接触是在聚合物与低功函数的 Al ( $\phi_s = 3.8$  eV)<sup>[11]</sup>电极界面形成的。原则上, 负电极材料应选择低功函数金属, 正电极材料应选择高功函数金属, 这样才有利于电子和空穴的注入。但在实际器件的制备过程中, 还应依聚合物材料的能带结构而定, 要求负电极的功函数与发光层材料的导带或激发态能级相当, 正电极材料的功函数

与发光层材料的价带或基态能级相当,实现电极与发光层的能带匹配既可降低器件的开启电压,还可以提高发光效率。通过对材料能级结构的分析,认为 ITO 和 Al 作为正负电极是可以满足要求的,制作的发光二极管器件,实现了低电压驱动下的较高亮度发光。文献报道的聚合物蓝光发光二极管大多数用功函数更低的活泼金属 Ca、Mg 作负电极<sup>[6~8]</sup>,亮度只是室光可见(约为 2~5 cd/m<sup>2</sup>),本文选择金属 Al 作为发光二极管的负电极,同样实现了低电压直流蓝光发射,亮度达到 44 cd/m<sup>2</sup>。虽然 Al 与文献中使用的活泼金属 Ca、Mg 相比,功函数要高,但它具有相对的空气稳定性,能提高器件的稳定性,降低工艺难度。

从图 4 中可以看出 Al/TPB:PVK/ITO 发光二极管的电注入发光谱峰值在 455 nm,同时给出了 TPB:PVK 和 TPB 的光致发光谱,这三个谱是有相同的发光峰值 455 nm,说明电注入发光源于 TPB,但是 TPB:PVK 复合物的光致发光和电注入发光谱在长波段有拖尾,半峰宽也有增加,TPB 的光致发光谱半峰宽为 67 nm,TPB:PVK 复合物光致发光和电注入发光谱半峰宽为 74 nm,这种现象是因为 PVK 与 TPB 间形成的络合物引起的,TPB:PVK 的光致发光与电注入发光谱形状相同,说明电注入和光激发形成相同的激发态。由图 5 中电注入发光谱与电流的关系上看,随注入电流的增加,发光光谱的峰值波长和半高宽不变。

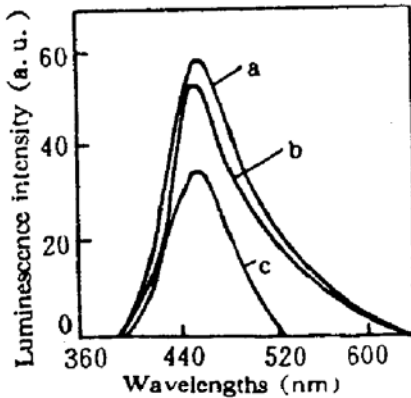


Fig. 4 Photoluminescence and electroluminescence spectra; EL spectrum of ITO/TPB:PVK/Al cell(a), PL spectrum of PVK film doped with TPB(b) and TPB film(c)

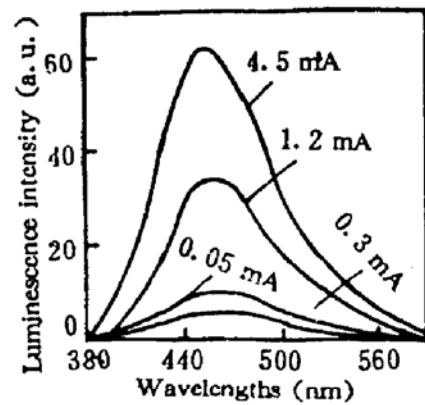


Fig. 5 Electroluminescence spectra of EL cell vs injected current

以上对器件的 I-V 特性分析采用了建立在能带模型基础上的半导体与金属接触理论,从目前聚合物发光二极管文献报道来看,分析器件的特性,基本是采用这种能带模型<sup>[3]</sup>,对于染料掺杂型聚合物发光体系,能带的概念很难适用,作者采用了基态、激发态模型。

图 6 是用此模型绘制的载流子在发光层中的输运及复合发光的图示。发光层母体聚合物 PVK 是 P 型半导体,是一种良好的空穴输运材料<sup>[12]</sup>;而 TPB 除作发光剂外,它还具有很强的电子输运能力。在给发光二极管加上正电压后,空穴输运剂 PVK 的基态电子被功函数大的 ITO 获取,形成正极子(空穴);负极子通过电子输运剂(TPB)在膜内移动,正极子通过空穴输运剂(PVK)移动,而后在某一状态下正负极子同时被 TPB 俘获形成激子态,最后导致了发光剂为复合中心的辐射复合发光。从图 6 的模型图来看载流子的输运剂与发光剂的能级必需匹配,才能保证载流子被发光剂捕获。作者选择的材料体系可满足这一要求,TPB 的基态能量

比 PVK 要高有利于捕获 PVK 上的空穴, TPB 的最低激发态的能量较 PVK 要低使得 TPB 上的电子不容易进入 PVK, 这很类似于量子阱结构, 将载流子限制在 TPB 分子内。另外从载流子输运过程来看, 要使发光层有高的电注入发光效率, 两种载流子的输运能力应该差不多, 否则, 输运能力强的一种载流子一部分直接通过薄膜, 到达金属与发光层的界面, 发生非辐射复合。通过合适的配方, 使得正负极子在发光层中的迁移能力基本一致, 两种载流子在电场的驱动下, 在发光层中间发生辐射复合发光, 这将得到较大的发光效率。比较了各种 TPB 含量对发光性能的影响, 发现只有 TPB:PVK 重量比为 15% 左右时, 才能得到最大的亮度, 比例过大或过小都使器件性能下降。这是因为 TPB 浓度太低影响电子的输运, 使电子与空穴相比, 供给量不足; 更高的 TPB 浓度, 将产生相反的效果, 并且发生浓度淬灭而降低激子辐射复合效率。

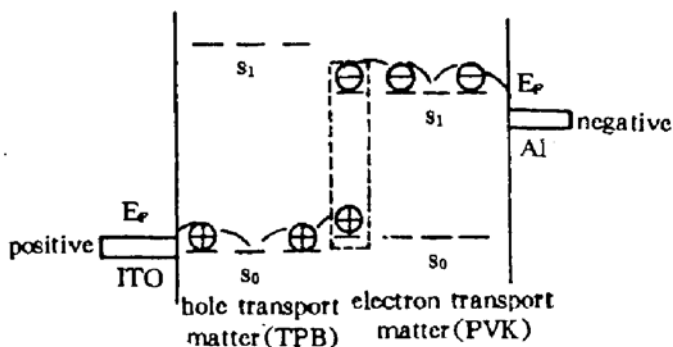


Fig. 6 Schematic description of energy level scheme and carriers transport in emitting layer of LED

感谢吉林大学电子工程系刘明大研究员, 李淑文工程师在器件制备工艺上提供的方便, 感谢中国科学院长春物理所孙润光、王志军协助测试了发光二极管发光亮度。

## 参 考 文 献

- [1] C. W. Tang, S. A. Vanslyke, Electroluminescence in a terbium complex. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**: 913~915
- [2] C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, Confinement of charge carriers and molecular excitations within 5-nm-thick emitter layer in organic electroluminescent devices with a double heterostructure. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(6): 531~533
- [3] D. D. C. Bradley, Blue light-emitting polymer prepared by enzymatic catalyzed polymerization of p-phenylphenyl. *Synth. Met.*, 1993, **54**(3): 401~415
- [4] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown *et al.*, Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 1990, **347**(10): 539~541
- [5] D. Braun, A. J. Heeger, Visible light emission from semiconducting polymer diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**(18): 1982~1984
- [6] S. Aratani, C. Zhang, K. Rakbaz, S. Hoger *et al.*, Improved efficiency in polymer light-emitting diodes using air-stable electrodes. *J. Elec. Mater.*, 1993, **22**(7): 745~749
- [7] Y. Ohmori M. Uchida, K. Muro *et al.*, Blue electroluminescent diodes utilizing poly(alkylfluorene). *Japn. J. Appl. Phys.*, 1991, **30**(11B): L1941~L1943
- [8] G. Grem *et al.*, Blue electroluminescent device based on a conjugated polymer. *Synth. Met.*, 1992, **51**(1~3): 383~389
- [9] Y. G. Ma, J. G. Tang, L. Ma *et al.*, Blue light-emitting polymer prepared by enzymatic catalyzed polymerization of p-phenylphenyl. 1993 *Int. Conf. Solid State Devices and Materials, Makuhari, Chiba, Japan, The Japan Society of Applied Physics*, 1993, 787~789
- [10] Y. Mori, H. Endo, Y. Hayashi, Preparation of organic electroluminescent devices by dipcoating. *Japn. Appl. Phys.*, 1992, **61**(10): 1044~1047
- [11] S. C. K. Misra, M. K. Ram, S. S. Pandey, S. Chandra, Vacuum-deposited metal/polyaniline schottly device. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**(10): 1219~1221

- [12] J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama *et al.*, Bright Blue electroluminescence from poly(N-vinylcarbazole). *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**(19): 2627~2629

## Blue Electroluminescent Diodes Based on Molecular Doped Polymer

Tang Jianguo    Ma Yuguang\*    Liu Shiyong  
Shen Jiacong\*    Tian Wenjing\*

(National Lab of Integrated Optic Electronics, \* Jilin University  
Key Laboratory of Molecular Spectra and Structure,  
Jilin University, Changchun 130023)

(Received 25 February 1994; revised 15 May 1994)

**Abstract** Light emitting diodes(LED) based on polymeric thin layer have attracted much interest and polymer LED emitting blue light is particularly desirable. In this paper, a newly dye and polymer complex teraphenylbutadiene (TPB) doped poly (N-vinylcarbazole)(PVK) as the emitter in electroluminescent device has been examined and the emission characteristics of the LED have been discussed. The electroluminescent diode consists of a thin polymer film sandwiched by indium/tin-oxide(ITO)and Al electrodes. Blue emission centered at 455 nm has been observed at room temperature. The maximum luminescent intensity of 44 cd/m<sup>2</sup> at a bias less than 20 V and a current density of 50 mA/cm<sup>2</sup> is achieved.

**Key words** Polymer, TPB : PVK, blue LED.