

掺杂聚合物蓝绿发光二极管

唐建国 马於光¹ 刘式墉 沈家骥¹ 田文晶¹

(集成光电子学国家联合重点实验室吉林大学实验区 长春 130023)

(¹ 吉林大学分子光谱与分子结构开放实验室 长春 130023)

摘要 本文报道了用有机染料 8-羟基喹啉铝(Alq_3) 分散到聚乙烯基咔唑(PVK)中的掺杂聚合物作为有源层制作的蓝绿发光二极管(LED), 聚合物发光层用旋转涂敷的方法制备. ITO/ Alq_3 : PVK/Al 器件在正向偏压为 6V 时可以看到蓝绿发光, 峰值波长为 510nm, 最大亮度为 168cd/m².

PACC: 7855, 7860F, 8120S

1 引言

用无机半导体制作电发光器件, 其理论和工艺都已日趋成熟, 然而, 由于复杂的薄膜制备工艺和材料带隙等原因, 短波长发光器件一直是一个难点. 人们发现有些有机材料具有半导体性质, 并开始着手用有机材料制作电学和光学器件^[1-16]. 近年来, 国内外学者分别用具有高荧光效率的染料蒸镀膜和共轭聚合物溶液沉积膜成功地制作了电注入型发光二极管(LED)^[3-15]. 由于有机 LED 器件具有工艺简单和发光波长范围宽等优点, 使其在大面积彩色显示方面具有广阔的前景.

用有机化合物制作 LED 器件, 最初是在正负电极之间蒸镀有机染料薄膜作为发光层^[3], 为提高发光效率, 人们在发光层与电极间设置载流子输运层^[4-6], 通过功能分离和异质结构得到高的发光效率, 然而由于有机染料的重结晶等问题的影响, 使得器件目前无法达到实用化的使用寿命. 为了克服这一问题, 人们开始探索不易结晶的聚合物材料的可能性, 继 1990 年聚合物 LED 的首次报道后, 用共轭聚合物作为发光层的 LED 报道逐渐多了起来^[7-13]. 目前红、黄、绿、蓝光聚合物 LED 均有报道^[9-13], 实现多色发光的方法是通过改变分子结构来调整聚合物 π - π^* 带隙. 用染料掺杂聚合物作发光层是研制有机 LED 的另一个途径^[14,15], 分子水平分散的染料和不易结晶的聚合物母体同样可克服小分子重结晶问题, 简单的旋涂工艺同样适于制作机械性能和均匀性良好的发光层, 通过不同染料的掺杂可控制发光波长, 因此掺杂型体系材料的选择范围更宽, 更容易调节发光波长. 目前报道的掺杂型聚合物体系的性能要优于共轭聚合物^[14,15].

唐建国 男, 1964 年生, 研究生, 现在深圳市光电子联合有限公司从事技术工作

马於光 男, 1963 年生, 副教授, 现从事功能高分子研究

1994 年 2 月 25 日收到初稿, 1994 年 5 月 10 日收到修改稿

我们实验组用 8-羟基喹啉铝(Alq_3)掺杂聚乙烯基咔唑(PVK)的共混聚合物作发光层,用透明导电介质铟锡氧化物(ITO)作正电极,用金属铝(Al)作负电极,制成发光二极管,正向偏压为 6V 时可以看到发光,峰值波长为 510nm,最大亮度达 $168\text{cd}/\text{m}^2$.

2 实验

ITO/发光层/Al 器件的结构和所用材料的分子式结构见图 1. 发光层材料 Alq_3 和 PVK

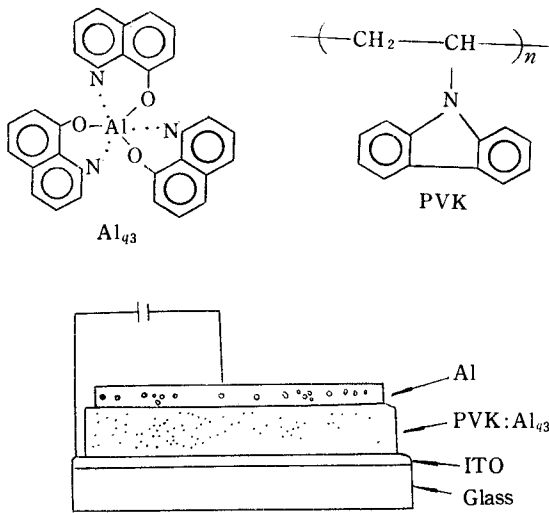


图 1: 器件结构和 Alq_3 、PVK 分子结构图

由我们实验室合成,其结构由光谱分析确证. PVK 数均分子量 $3 \times 10^4 \text{g}/\text{mol}$,用前需溶解沉淀多次去除小分子组份, Alq_3 重结晶 3 次得纯品. Alq_3 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 100nm 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 $1\text{nm}/\text{s}$,Al 电极厚度为 100nm 左右,发光有效面积通过上电极的大小来控制,为 4mm^2 .

器件的电流电压特性是用 JT-1 型晶体管特性仪测得,光致发光(PL)光谱和电注入发光(EL)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.

3 结果与讨论

器件的电流电压特性见图 2. 当 ITO 接正,Al 接负,随外加电压的增加,注入电流增加;加反向电压时,电流很小,LED 表现明显的整流特性,当正向偏压为 6V 时,就能看到电注入发光,12V 时在室光下可看到明亮的发光.

我们的聚合物 LED 非异质结结构,器件的整流特性一定源于聚合物与金属电极间的肖特基(Schottky)接触. 几乎所有文献^[8,16]都报道功函数高的 ITO($\Phi_e = 4.8\text{eV}$)^[16]与聚合物只形成

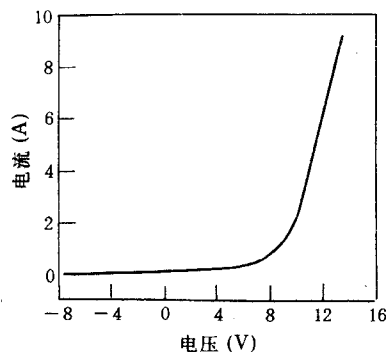


图 2 器件的 I - V 特性曲线

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($\Phi_e = 3.8\text{eV}$)^[16]电极界面形成的.选择何种导电材料作为正负电极,原则上讲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即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,我们认为 ITO 和 Al 作为正负电极是可以满足要求的,制作的 LED 器件,实现了低电压驱动下发光.这种器件与 Kido 等报道的^[15]在亮度上还有差距,是由于发光层材料组分不同的原因所致. Al 与文献[8,15]所用的活泼金属 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.

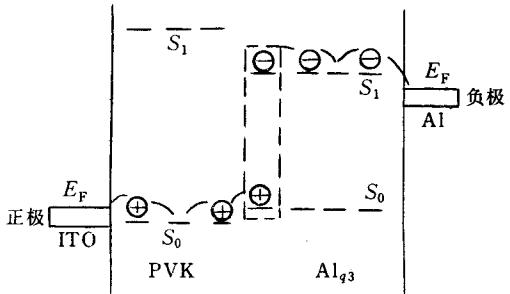


图3 载流子在发光层中的输运图

对于共轭聚合物 LED 多用能带模型来讨论其发光过程,对于染料掺杂型聚合物发光体系,能带的概念很难适用,我们采用了基态、激发态模型.图3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^[17],是一种很好的空穴输运材料^[17];而 Alq₃ 除作发光剂外,它还具有很强的电子输运能力.加正向偏压后,空穴和电子分别从 ITO 和 Al 电极中注入到发光层中,电子通过电子输运剂(Alq₃)在膜内

移动,空穴通过空穴输运剂(PVK)移动,而后在某一状态下空穴和电子同时被 Alq₃ 俘获形成激发态,最后导致了发光剂为复合中心的辐射复合发光.从图3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.我们选择的材料体系可满足这一要求,Alq₃ 的基态能量比 PVK 要高有利于捕获 PVK 上的空穴,Alq₃ 的最低激发态的能量较 PVK 要低使得 Alq₃ 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 Alq₃ 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,使得电子、空穴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,这将得到最大的发光效率.图4是 Alq₃、PVK 不同配方下 LED 的发光亮度与电流的关系,从图中可以看到,Alq₃ 浓度太低影响电子的输

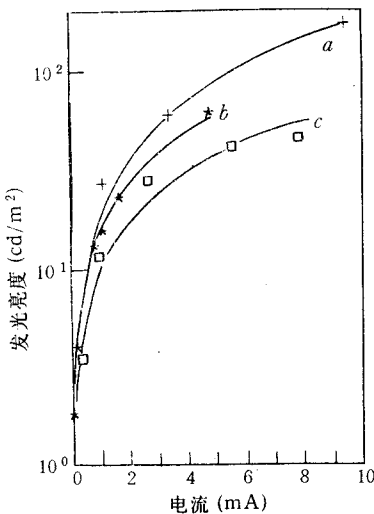


图4 发光层不同配方下的 LED 发光亮度与注入电流的关系

Alq₃、PVK 重量比 a)10% b)28% c) 2%

运,使电子与空穴相比,供给量不足,重量比在10%左右时发光效率最高,最大亮度可达 $168\text{cd}/\text{m}^2$.更高的 Alq_3 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.

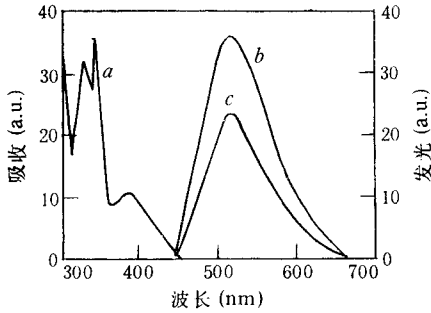


图5 Alq_3 :PVK 薄膜的
吸收光谱(a)、PL谱(b)和EL谱(c)

图5中的吸收光谱表示 Alq_3/PVK 薄膜在800—450nm范围内很少吸收,小于450nm时吸收陡增,这表明 Alq_3/PVK 能吸收大部分的紫光和紫外光,而对其他的可见光有很好的透过特性.采用300—420nm间的几个不同波长作激发光,荧光峰位无变化,只是峰强度改变. Alq_3/PVK 的荧光峰位510nm与纯 Alq_3 一致,说明发光是由 Alq_3 引起的.从图4中可以看到器件的EL光谱与PL光谱相同,这说明电注入发光和光致发光具有相同的激子态.

致谢 感谢吉林大学电子工程系刘明大研究员、李淑文工程师,中国科学院长春物理所孙润光、李志军同志在器件制备和测试过程中提供的一切方便.

参 考 文 献

- [1] T. Wasniewski, *Appl. Opt.*, 1992, **31**:2163.
- [2] I. P. Kaminow, H. P. Weber and E. A. Chandross, *Appl. Phys. Lett.*, 1971, **18**:197.
- [3] P. S. Vincett, W. A. Barlow, R. A. Hann *et al.*, *Thin Solid Films*, 1982, **94**:171.
- [4] C. W. Tang and S. A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**:913.
- [5] C. Adachi, T. Tsutsui and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(6):531.
- [6] J. Kido, K. Hongawa, M. Kohda *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, **31**:L960.
- [7] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradoey, A. R. Brown *et al.*, *Nature*, 1990, **347**:539.
- [8] D. Braun and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**(18):1982.
- [9] Y. Ohmori *et al.*, *Jpn J. Appl. Pyhs.*, 1991, **30**(11B), L1941.
- [10] G. Grem *et al.*, *Synth. Met.*, 1992, **51**(1-3):383.
- [11] J. Kido, K. Hongawa *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**(19):2627.
- [12] Y. G. Ma, J. G. Tang, L. Ma *et al.*, *Ext. Abstr. 1993, Int. Conf. Solid State Devices and Materials, Makuhari 789.*
- [13] S. Aratani, C. Zhang, K. Rakbaz *et al.*, *J. Electron. Mater.*, 1993, **22**(7):745.
- [14] Y. Mori, H. Endo and Y. Hayashi, *Jpn. Appl. Phys.*, 1992, **61**(10):1044.
- [15] J. Kido *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**(7):761.
- [16] S. C. K. Misra, M. K. Ram *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**:1219.
- [17] P. J. Regensburger, *Photochem. Photobiol.*, 1986, **8**:429.

Blue-Green Electroluminescent Diode Based on Molecularly Doped Polymer

Tang Jianguo, Ma Yuguang¹, Liu Shiyong, Shen Jiacong¹ and Tian Wenjing¹

(The National laboratory of Integrated Optoelectronics, Changchun 130023)

(The Key Laboratory for Molecular Spectra and Structure, Jilin University, Changchun 130023)

Received 25 February 1994, revised manuscript received 10 May 1994

Abstract Blue-green electroluminescent diodes utilizing tris(8-quinolato)-aluminium doped poly(vinylcarbazole) have been demonstrated for the first time. A Schottky-type electroluminescent diode of the polymer film is turned on at 6V and has a peak emission wavelength of 510nm at room temperature and maximum intensity is 168cd/m². The mechanism for the diode was also discussed.

PACC: 7855, 7860F, 8120S