

聚合物/有机小分子异质结掺杂型电致发光二极管及其发射机制*

聂海 张波 唐先忠 李元勋

(电子科技大学微电子与固体电子学院, 成都 610054)

摘要: 为了提高有机电致发光器件的效率和稳定性, 制作了聚合物/有机小分子异质结掺杂型电致发光二极管. 它以新型 PTPD(聚 TPD) 为空穴传输材料, 高效荧光材料 Rubrene 为掺杂剂. 异质结基本结构为 PTPD/Alq₃, 双层掺杂时, 器件电致发光的量子效率大约是未掺杂器件的两倍; 与未掺杂器件和常用的 TPD/Alq₃ 二极管相比, 掺杂器件的稳定性有了显著的提高. 从电致发光光谱可知, 掺杂器件的发射机制为载流子陷阱和 Förster 能量转换过程的共同作用.

关键词: PTPD; 异质结; 掺杂; 电致发光; 发射机制

PACC: 4270J; 7280L; 7360

中图分类号: TN383+.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)09-1778-05

1 引言

共轭聚合物因具有沿聚合物链的离域电子键而具有半导体性质. 近几年, 由于共轭聚合物的发展, 有机聚合物电致发光的研究也十分活跃^[1-4]. 聚合物 LED 器件具有发光效率高、制造成本低、颜色丰富和大面积显示等优势, 其商业化前景十分诱人. 当然, 目前要解决的关键问题是如何提高器件的效率和稳定性. 研究改善器件性能的文献较多^[5-8], 最近有报道用荧光染料掺杂电荷传输层和发射层是提高器件的效率和稳定性非常有效的方法^[9-11], 一般多在同质结或单层器件中掺杂, 而在异质结中采用掺杂的方法, 报道较少.

TPD(三苯基二胺衍生物)是常用的小分子空穴传输材料^[12], 它的热稳定性较差, 玻璃化转变温度 T_g 较低(60 °C), 薄膜经长时间的放置, 常有再结晶的倾向, 从而导致有机电致发光(EL)器件性能的衰减. 而聚合物材料热稳定性和成膜性均较好, 容易加

工成型, 而且可以进行各种化学修饰等. Son 等人^[13]将 TPD 单元引入聚合物侧链, 制成了高分子空穴传输材料, T_g 达到了 138 °C. 我们将 TPD 结构单元引入到聚合物的主链, 得到了一系列具有电荷传输性能的新型电致发光聚合物(PTPD)^[14], T_g 最高达到了 248 °C, 表明材料的热稳定性有了明显提高, 从而提高了器件的稳定性. 为了进一步提高器件稳定性, 我们采用在异质结中掺杂的方法. 用 PTPD 作为空穴传输材料, Alq₃ 为发射层材料和高效荧光材料 Rubrene(红荧烯)为掺杂剂制成掺杂型异质结电致发光器件, 制成了如下结构的四种器件:

A: ITO/PTPD:Rubrene/Alq₃/Mg:Ag; B: ITO/PTPD/Alq₃:Rubrene/Mg:Ag; C: ITO/PTPD:Rubrene/Alq₃:Rubrene/Mg:Ag; D: ITO/PTPD/Alq₃/Mg:Ag 未掺杂. 本文将比较掺杂器件和未掺杂器件的发光性能并以典型的 TPD/Alq₃ 二极管作为参考, 观察器件的发光效率和稳定性. 最后, 基于器件电致发光(EL)光谱, 提出掺杂器件发射机制.

*四川省重点科技攻关资助项目(批准号:03G009-002)

聂海男, 1964 年出生, 博士研究生, 主要从事有机电致发光材料与器件的研究. Email: nearhigh@std.uestc.edu.cn; nearhigh@vip.sina.com

2005-01-09 收到, 2005-02-18 定稿

© 2005 中国电子学会

2 实验

我们选用的 PTPD 聚合物为 N,N-二甲基苯-N,N-二苯基联苯二胺与 9,10-二氯甲基苯的缩合物,化学结构见图 1,按文献[14]的方法制备.由紫外吸收光谱法和电化学伏安循环法测定其能带结构参数.器件 A 的制作方法如下:分别将聚合物($M_w = 2.9 \times 10^5$,凝胶色谱法,聚苯乙烯为标样)和 Rubrene 溶解于四氢呋喃溶液,然后配制成一定浓度的混合溶液.再将配好的溶液过滤后用 KW-4A 型均胶机旋涂(3000r/min,20s)在经过清洗并镀有透明氧化铟锡(ITO)(阳极)的玻璃(10 /)上,在显微镜下观察膜层,要求均匀平整无气泡,膜厚由 alpha step 200 台阶测厚仪测出,膜厚为 50nm,待涂膜干燥后放入 OLED-V 有机多功能高真空成膜设备在 2.66×10^{-4} Pa 下先将 Alq₃ 蒸镀在聚合物层上作为发射层,沉积速率为 0.3 ~ 0.5nm/s,膜厚为 50nm;再将 m(Mg)/m(Ag)为 10/1 共蒸在 Alq₃ 层上作为阴极,电极的沉积速率为 5nm/s,厚度约为 250nm.采用 Protek-9100 型膜厚控制仪来监控膜厚,这样制得 ITO/PTPD:Rubrene/Alq₃/Mg-Ag 发光器件.本次实验我们将掺杂浓度定为主体材料的 5%(W/W).按相同的方法和条件制得其余器件.所有器件未经封装,随即进行测试.

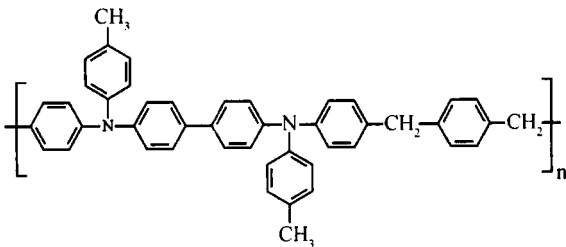


图 1 空穴传输材料 PTPD 的化学结构

Fig.1 Chemical structure of PTPD as HTL

电致发光光谱均由日立 850 型荧光分光光谱仪测定,亮度由 ST-86LA 亮度仪测得,器件的 F-V 特性由实验室自制的电流-电压测量系统测量,所有测试均在大气环境下进行.

3 结果与讨论

根据所测定的能带参数,掺杂器件的能带结构如图 2 所示.

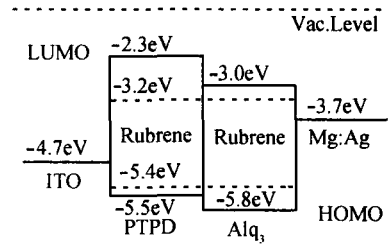


图 2 掺杂器件的能带结构图

Fig.2 Energy band diagram of doping device

在电致发光过程中,掺杂剂作为一种陷阱俘获空穴或电子.当电流通过器件时,载流子中的空穴或电子被掺杂剂所俘获,并最终和相反的载流子形成掺杂剂分子激子.对于有效的载流子陷阱所需的条件是:掺杂剂的 HOMO 能级必须高于主体材料的 HOMO 能级或者掺杂剂的 LUMO 能级必须低于主体材料的 LUMO 能级^[15].图 2 中 Rubrene 分子的 HOMO 能级是 -5.4eV,高于 PTPD 的 -5.5eV 和 Alq₃ 的 -5.8eV.并且,Rubrene 分子的 LUMO 能级也均低于 PTPD 和 Alq₃ 的 LUMO 能级,从而,在 PTPD/Alq₃ 异质结中,Rubrene 分子能有效的俘获空穴和电子.

在掺杂的电致发光器件中,客体分子的激发还可能存在能量传递机制.Förster 激子能量传递理论已经被普遍用来解释在一个主体传输材料中掺杂剂分子的发射^[16].该理论的特征参数是 Förster 临界传递半径 R_0 . R_0 的定义是给体与受体之间的距离,当给体与受体在这个距离的时候,能量传递的速率几率是 50%. R_0 的值越大,给体与受体之间的能量传递效率越大.它的定义式中有如下关系^[16,17]:

$$R_0^6 = \frac{9 \ln 4}{4 \pi^2} \frac{F_M(\lambda) Q(\lambda)}{F_D(\lambda) Q_D(\lambda)}$$

其中 $F_M(\lambda)$ 是给体归一化的发射光谱; $Q(\lambda)$ 是受体归一化的吸收光谱. $\int_0^\infty F_M(\lambda) Q(\lambda) \frac{d\lambda}{\lambda^4}$ 所对应的数学意义为给体的 EL 谱与受体的 Abs 谱的交叠积分,当给体的 EL 谱与受体的 Abs 谱有较大的重叠时,就会得到较大的 R_0 .从图 3 可以看出,Rubrene 的 Abs 光谱与 PTPD 和 Alq₃ 的 EL 光谱均有较大的重叠,因此,对于 PTPD 和 Alq₃,Rubrene 是很好的能量受体.根据 Förster 能量传递理论,掺杂体系具有较大的临界半径,从而可进行有效的能量传递.因此,PTPD 和 Alq₃ 激发的能量能传递给 Rubrene,从而获得 Rubrene 发射.

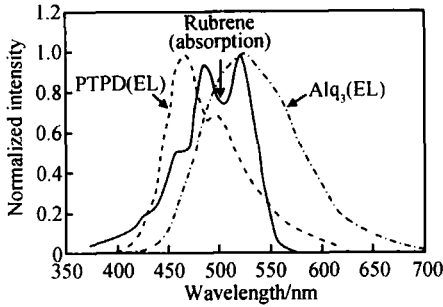


图 3 归一化的 PTPD, Alq₃ 的 EL 光谱和 Rubrene 吸收谱
Fig. 3 Normalized spectra of PTPD (EL), Alq₃ (EL), and Rubrene (Absorption)

表 1 总结了器件的起亮电压以及在电流密度为 10mA/cm² 时的初始电压、初始流明和 EL 量子效率等性能。可以看出,在四种器件中,未掺杂器件(D)的起亮电压是最低的。这是因为掺杂剂分子引起陷阱,从而不可避免地导致载流子迁移率的下降^[18],测量到的最大起亮电压是双层都掺杂器件(C)。掺杂的器件的流明效率大于未掺杂器件但差别不太显著,由于不同的发射光谱响应,可能比器件的量子效率更为好一些。那么,双层掺杂器件的量子效率是 1.47%,为未掺杂器件 0.74% 的两倍,有了明显提高,这个结果和文献[19]符合得很好,在那里 TPD 作为空穴传输材料。

表 1 四种器件的性能

Table 1 Performance of the four kinds of device

Device	A	B	C	D
Turnon voltage for 1 (cd/m ²)/V	5.4	5.8	6.1	4.9
Initial voltage/V	9.8	10.7	11.0	9.6
Initial luminance/(cd·m ⁻²)	471	412	504	335
Luminance efficiency/(lm·W ⁻¹)	1.51	1.21	1.44	1.10
EL quantum efficiency/%	1.36	1.22	1.47	0.74

图 4 是四种器件和典型器件 (TPD/Alq₃) 的初始流明衰减趋势比较,垂直轴是各器件归一化的初始流明,用初始流明的半衰期 (T_{1/2}) 表示器件的寿命。从图中可以看出:所有用 PTPD 作为 HTL 材料的四种器件的稳定性都高于用 TPD 作为 HTL 材料的参考器件的稳定性;掺杂器件的稳定性显著高于未掺杂器件,其中双层掺杂器件为最高。这是因为 PTPD 的热稳定性能高于 TPD^[14];另外,掺杂可以避免 HTL 或 ETL 材料玻璃化结晶^[16],从而显著提高 OLED 的寿命。

这里,我们主要讨论掺杂器件的发射机制。图 5

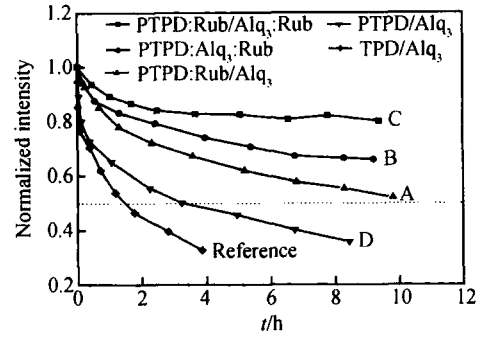


图 4 四种器件和作为典型的 TPD/Alq₃ 器件衰减趋势比较(未封装)

Fig. 4 Comparison of the degradation trends of the four kinds of device and a referenced typical TPD/Alq₃ device (without encapsulated)

是四种器件的 EL 光谱。对于未掺杂器件(D),由于 EL 谱仅为 Alq₃ 的本征发射,空穴和电子的复合是在 Alq₃ 的一侧。在器件 A 中,是 Rubrene 掺杂 PTPD 层,EL 光谱主要是 Rubrene 的本征发射和很少部分的 PTPD 发射,载流子复合和 EL 发射出现在 PTPD 层一侧,电子从 Alq₃ 层直接注入到 Rubrene

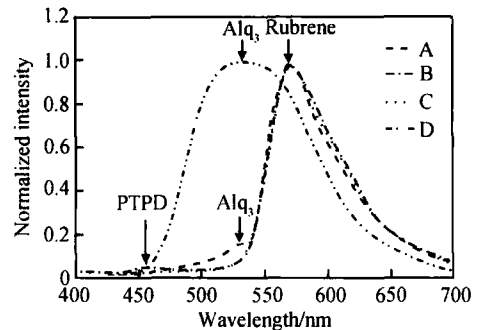


图 5 四种器件的 EL 发射光谱

Fig. 5 EL emission spectra of the four kinds of device

的 LUMO 能级上。由于 Rubrene 分子间距离比较大,因此电子可以在该层停留较长的时间,从而 Rubrene 分子可以作为电子陷阱,并最终与从空穴传输层 PTPD 注入的空穴相遇而复合形成激子。另外,进入 Rubrene 的电子中也可能有少部分在电场的加速下,进入 PTPD 的 LUMO 能级,这部分电子与空穴复合形成 PTPD 激发态。PTPD 激子中的大部分能量再经过能量传递机制将能量传递给 Rubrene 分子从而形成 Rubrene 激子,并与通过载流子俘获机制而形成的激子共同构成 Rubrene 分子发射。PTPD 激子中小部分直接跃迁到基态产生 PTPD 发射,这在 EL 光谱中 460nm 左右看到微小

的 PTPD 峰得到印证. 在器件 B 中, 是 Rubrene 掺杂 Alq_3 层, EL 光谱主要是 Rubrene 的本征发射和少部分的 Alq_3 发射, 载流子复合和发射机制与器件 A 完全相同, 只是载流子复合出现在 Alq_3 层一侧. 器件 C, 是 Rubrene 掺杂双层结构, EL 峰完全是 Rubrene 的本征发射, 从器件能带结构分析, 载流子复合在 PTPD 或 Alq_3 层一侧都有可能出现, 因为经阳极注入到 Rubrene 分子的 HOMO 能级和经阴极注入到 Rubrene 分子的 LUMO 能级所经过的势垒差别并不大; 空穴和电子被 Rubrene 分子的陷阱所俘获, 连续产生激子, 并且 Alq_3 将能量传递给 Rubrene 分子. 在任何情况下, 载流子俘获和能量传递这两个过程都可以导致 Rubrene 分子的发射. 因此, 基于 EL 光谱, 我们可以认为掺杂器件载流子的复合发射机制为载流子俘获和 Förster 能量传递过程的共同作用.

4 结论

制成了聚合物/有机物异质结掺杂型电致发光二极管, 它以新型聚 TPD 为空穴传输材料, 高效荧光材料 Rubrene 为掺杂剂, 异质结基本结构为 PTPD/ Alq_3 . 双层掺杂时, 器件电致发光的量子效率为 1.47%, 大约是未掺杂器件的两倍; 起亮电压比未掺杂器件有所增加; 所有用 PTPD 作为 HTL 材料的四种器件的稳定性都高于用 TPD 作为 HTL 材料的参考器件的稳定性; 掺杂器件的稳定性显著高于未掺杂器件, 其中双层掺杂器件为最高. 基于电致发光光谱, 我们认为载流子复合机制为载流子陷阱和 Förster 能量转换过程的共同作用.

参考文献

- [1] Sirringhaus H, Tessler N, Friend R H. Integrated optoelectronic circuits based on conjugated polymers. *Science*, 1998, 280:1741
- [2] Burroughes J H. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 1998, 395:257
- [3] Liedenbaum C, Croonen Y, Van de Weijer P, et al. Low voltage operation of large area polymer LEDs. *Synth Met*, 1998, 91:109
- [4] Friend R H, Gymer R W, Holmes A B, et al. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, 1999, 397:121
- [5] Yang X H, Mo Y Q, Yang W, et al. Efficient polymer light emitting diodes with metal fluoride/Al cathodes. *Appl Phys Lett*, 2001, 79:563
- [6] Wilkinson C I, Lidzey D G, Pulilis I C, et al. Enhanced performance of pulse driven small area polyfluorene light emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2001, 79:171
- [7] Zhao Junqing, Xie Shijie, Han Shenghao, et al. Vacuum deposited bilayer organic light-emitting diodes. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2001, 22(2):200 (in Chinese) [赵俊卿, 解士杰, 韩圣浩, 等. 真空蒸镀双层有机电致发光器件及其稳定性. *半导体学报*, 2001, 22(2):200]
- [8] Yan Jinliang, Zhu Changchun. Deterioration of blue-emission electroluminescent devices made of single layer polymer thin films. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2001, 22(2):224 (in Chinese) [阎金良, 朱长纯. 蓝光聚合物单层薄膜发光器件的退化机理. *半导体学报*, 2001, 22(2):224]
- [9] Parthasarathy G, Shen C, Kahn A. Lithium doping of semiconducting organic charge transport materials. *J Appl Phys*, 2001, 89:4986
- [10] Zhou X, Pfeiffer M, Blochwitz J, et al. Very-low-operating-voltage organic light-emitting diodes using a p-doped amorphous hole injection layer. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(4):410
- [11] Kanno H, Hamada Y, Takahashi H. Development of OLED with high stability and luminance efficiency by co-doping methods for full color displays. *IEEE J Sel Topics Quantum Electron*, 2004, 10(1):30
- [12] Sugiyama K, Yoshimura D. Electronic structures of organic molecular materials of organic electroluminescent devices studied by ultraviolet photoemission spectroscopy. *J Appl Phys*, 1998, 83:4928
- [13] Son J M, Sakaki Y, Ogino K, et al. Synthesis of polymer for hole and electron transport materials in organic electroluminescent devices. *IEEE Trans Electron Devices*, 1997, 44(8):1307
- [14] Nie Hai, Tang Xianzhong, Li Yuanxun. Synthesis of charge transporting polymer containing TPD units and its application in electroluminescent devices. *Chin Appl Chem*, 2004, 21(4):415 (in Chinese) [聂海, 唐先忠, 李元勋. 含 TPD 结构单元电荷传输聚合物的合成及其在 EL 器件中的应用. *应用化学*, 2004, 21(4):415]
- [15] Kozlov V G, Bulovic V, Burrows P E, et al. Study of lasing action based on Förster energy transfer in optically pumped organic semiconductor thin films. *J Appl Phys*, 1998, 84(8):4096
- [16] Shoustikov A A, You Y, Thompson M E. Electroluminescence color tuning by dye doping in organic light-emitting diodes. *IEEE J Sel Topics Quantum Electron*, 1998, 4:3
- [17] Read K, Karlsson H S, Murnane M M, et al. Excitation dynamics of dye doped tris (8-hydroxyquinoline) aluminum films studied using time-resolved photoelectron spectroscopy. *J Appl Phys*, 2001, 90(1):294
- [18] Von Malm N, Steiger J, Schmechel R, et al. Trap engineering in organic hole transport materials. *Appl Phys*, 2001, 89(10):

5559

[19] Murata H, Merritt C D, Kafafi Z H. Emission mechanism in rubrene-doped molecular organic light-emitting diodes: direct

carrier recombination at luminescent centers. IEEE J Sel Topics Quantum Electron, 1998, 4:119

Electroluminescence of Polymer/ Small-Molecules Heterostructure Doped Light-Emitting Diodes and Their Emission Mechanism *

Nie Hai, Zhang Bo, Tang Xianzhong, and Li Yuanxun

(School of Microelectronics and Solid-State Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: Polymer/ small-molecule heterostructure doped light-emitting diodes are fabricated using a novel PTPD (poly-TPD) as hole transport material and the highly fluorescent rubrene as dopant. The basic structure of the heterostructure is PTPD/Alq₃. With the doping of both layers, the EL quantum efficiencies are approximately twice greater than that of the undoped device. Compared with the undoped device and conventional TPD/Alq₃ diode, the stability of the doping device is significantly improved. Based on their EL spectra, the emission mechanisms for doped device are results of together carrier trapping and Förster energy transfer processes.

Key words: PTPD; heterostructure; doping; electroluminescence; emission mechanism

PACC: 4270J; 7280L; 7360

Article ID: 0253-4177(2005)09-1778-05

* Project supported by the Key Program of Science and Technology of Sichuan Province (No. 03 GG009-002)

Nie Hai male, was born in 1964, PhD candidate. His research interests include organic electroluminescent materials and devices. Email: nearhigh@std.uestc.edu.cn; nearhigh@vip.sina.com

Received 9 January 2005, revised manuscript received 18 February 2005

© 2005 Chinese Institute of Electronics