

掺杂聚苯胺有机高分子发光器件*

解士杰 刘德胜 魏建华 赵俊卿

(山东大学物理系 济南 250100)

摘要 采用聚苯胺作阳极, MEH-PPV 作发光材料, 我们合成了有机高分子发光二极管器件. 通过对聚苯胺的掺杂, 发现器件的发光强度比未掺杂器件提高 30%, 起始工作电压降低 25%. 寿命测量还显示以聚苯胺或掺杂聚苯胺作电极的二极管器件, 在给定电压下的工作寿命要比直接用导电玻璃作电极的二极管器件提高 7~10 倍以上.

PACC: 7280L, 7340M, 7860F

1 引言

1990 年 Burroughes 等首次报道 PPV (全称: Poly(4-phenylene vinylene)) 的电致发光特性以来^[1], 人们已发现近百种有机高分子材料具有电致发光特性, 发光颜色已覆盖整个可见光谱区^[2~6], 甚至白色发光器件也已合成^[7]. 发光量子效率可达 4%^[8~14], 其亮度可与通常的液晶显示相比. 由于高分子材料具有其它发光材料(如硅发光管等)不可比拟的优点, 如造价低、可弯曲性、易于大面积合成等, 近几年来有机高分子发光器件已受到物理和化学工作者们的高度重视和研究.

典型的有机发光二极管器件为三明治结构, 阳极采用透明导电玻璃(ITO), 具有较高的功函数($\sim 4.7\text{eV}$), 阴极采用低功函数的金属($3\sim 4\text{eV}$). 工作电压为 $2\sim 30\text{V}$, 偏转率为 10^6 (即正向起始工作电压下的电流值与同一电压值但施加于反方向下的反向电流值之比)^[8]. 目前被广泛采用的有机发光材料 PPV 及其衍生物系列^[1, 5, 15~17], PPP 系列^[3, 14], P3OT, P3HT, P3DT^[18], PANI^[7, 19], PDPV^[6, 20] 等等. 器件性能的改进包括合成具有高发光效率的有机高分子材料和匹配电极的选取. 采用低功函数的金属 Ca 作阴极的二极管, 其发光效率比用金属 Al 的要提高两个数量级^[21]; 采用聚苯胺(PANI, Emeraldine Base 构型)作电极材料, 发光效率也明显提高^[17].

目前所用的各种有机高分子发光材料中, MEH-PPV (全称: Poly(2-methoxy, 5-(2'-ethoxyhexyloxy)-1, 4-phenylene vinylene))^[22, 23] 是首选材料之一. MEH-PPV 具有能隙 2.1eV , 处于可见光区, 在通常的有机溶剂中是可溶的, 因此制作器件相对容易. 当在 MEH-

* 山东省自然科学基金资助项目

解士杰 男, 1963 年出生, 博士, 教授, 博士生导师, 从事专业: 凝聚态物理

刘德胜 男, 1962 年出生, 研究生, 从事专业: 凝聚态物理

1997-10-24 收到, 1997-12-31 定稿

PPV 和金属电极之间增加一聚苯胺层时,器件发光强度、工作电压都明显得到改进^[24]。聚苯胺的介入使得电子或空穴更容易穿透界面层而进入发光区。在此基础上,我们对聚苯胺进行掺杂以提高其输运效率,研究掺杂对器件性能的影响。文献^[24]曾研究了以金属Ca作阴极,用扩展构型的樟脑磺酸CSA(全称:d,1-camphorsulfonic acid)掺杂聚苯胺制作的器件,但这类器件的制作与测量必须全部在真空中进行。我们选用空气中稳定的金属Al作阴极,用团状构型的CSA掺杂聚苯胺,合成了ITO/MEH-PPV/Al, ITO/PANI/MEH-PPV/Al, ITO/CSA-PANI/MEH-PPV/Al系列器件,器件的制作与测量全部在空气中进行。

2 实验

发光材料MEH-PPV, $M_w/M_n = 331000/66500$, 由美国Xerox公司提供,聚苯胺通过胺氧化聚合而成^[26],分析数据给出C H N = 79.92 5.05 15.7(理论数据为C H N = 79.53 5.01 15.46)。透明导电膜(ITO)具有单位面积电阻 $100\Omega/\square$ 。

首先将10mg MEH-PPV粉末溶解在1ml氯仿($CHCl_3$)溶剂中,超声搅拌1小时得到完全溶解的MEH-PPV溶液,浓度为 $1mg/ml$;将10mg聚苯胺PANI粉末溶于1ml NMP溶剂中,磁搅拌2小时,然后用 $0.22\mu m$ 过滤器过滤,得到浓度约为 $10mg/ml$ 的PANI溶液;掺杂PANI按摩尔比CSA/PANI = 2/1或质量比CSA/PANI = 1.2/1进行,首先将12mg CSA溶解于1ml NMP溶剂中,然后再将10mg PANI粉末溶于上述溶液中,磁搅拌2小时后用 $0.22\mu m$ 过滤器过滤,得到CSA掺杂的PANI溶液。

将上述几种溶液用滴定管分别旋涂于ITO玻璃上,调节转动速度以使形成的MEH-PPV薄膜具有厚度约180nm, PANI或掺杂PANI薄膜厚度约80nm。待PANI或掺杂PANI薄膜形成后,再在其上面旋涂上MEH-PPV溶液,以得到ITO/PANI/MEH-PPV样品。采用真空沉淀法,在聚合物薄膜上镀上厚度约200nm的金属Al电极,镀Al的真空度保持在 $10^{-4}Pa$ 。我们合成了三类器件: ITO/MEH-PPV/Al, ITO/PANI/MEH-PPV/Al, ITO/CSA-PANI/MEH-PPV/Al。针对每类器件,选出6个样品,分别测量了其EL谱, I-V特性以及工作寿命。

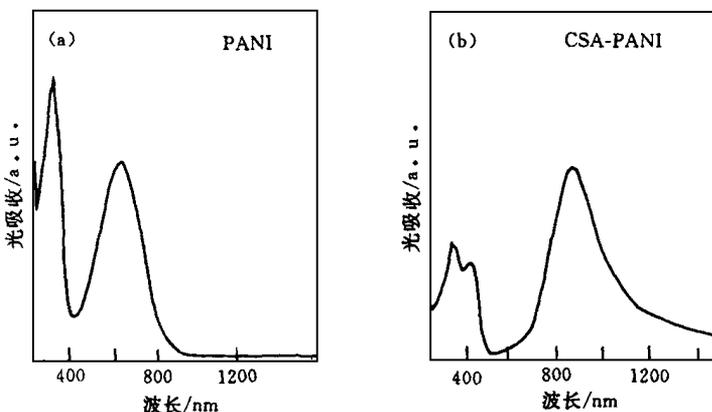


图1 聚苯胺和掺杂聚苯胺的光吸收谱

3 测量

3.1 光吸收谱

PANI和CSA掺杂PANI薄膜的光吸收谱显示于图1中。PANI薄膜有两个峰,分别位于643nm和325nm处;CSA掺杂PANI有三个峰,分别位于850nm, 350nm和440nm处。这些结果与文献^[27]的报道一致,表明聚苯胺可被

CSA 充分掺杂

3.2 EL 谱

三类器件在给定工作电压下的 EL 谱显示于图 2 中 三个谱分别给出峰值 577nm, 584nm 和 572nm, 近似于MEH-PPV 的带隙 2.1eV, 这表明三类器件的发光层均为MEH-PPV.

3.3 I-V 曲线

文献 [17] 曾报道, 采用 PANI 作电极, PPV, PPyV 的工作电压明显下降 图 3 给出了MEH-PPV 器件的测量结果 ITO/PANI/MEH-PPV/A1 的起始工作电压为 20V, ITO/CSA-PANI/MEH-PPV/A1 的起始工作电压则为 15V, 通过对 PANI 的掺杂, MEH-PPV 发光器件的起始工作电压被进一步降低

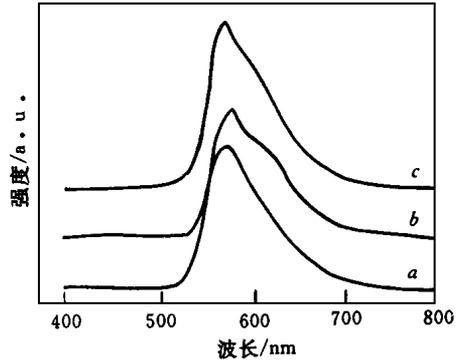


图 2 MEH-PPV 发光器件的 EL 谱
a ITO/MEH-PPV/A1;
b ITO/PANI/MEH-PPV/A1;
c ITO/CSA-PANI/MEH-PPV/A1

发光强度是表征器件性能的一个重要参数 我们测量了不同穿透电流下, 各类器件的相对光强, 即设定参考值下的仪器读数, 结果显示于图 4 中 光强为 EL 谱中 $\lambda_{max} = 580\text{nm}$ 处的值 在低电流下, 光强与穿透电流近似成线性关系; 在高电流下, 光强与穿透电流偏离线性关系, 光强明显增加 PANI 掺杂后, 发光强度较非掺杂器件有明显增加 电流越大, 这种增加越明显 穿透电流为 $0.5\text{mA}/\text{mm}^2$ 时, 掺杂 ITO/CSA-PANI/MEH-PPV/A1 与 ITO/PANI/MEH-PPV/A1 相比, 光强增加约 30%.

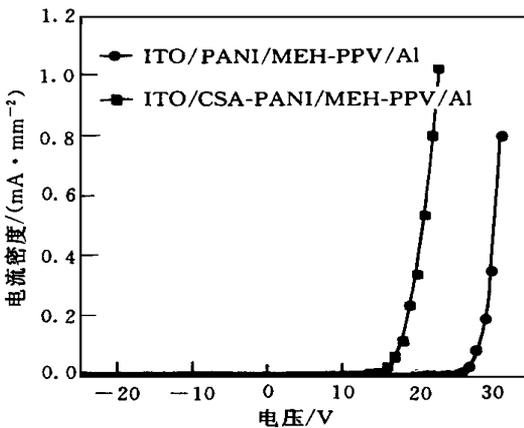


图 3 四层MEH-PPV 发光器件的电流-电压关系曲线

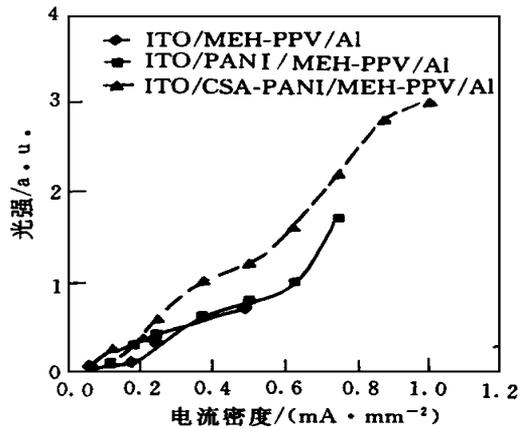


图 4 MEH-PPV 器件发光强度随电流密度的变化关系

$\lambda_{max} = 580\text{nm}$.

当外加电压超过一定值时, 器件将会因热效应而被烧坏, 从而失去其LED 功能 实验中发现这种明显的热效应有时会使 ITO 玻璃断裂 对没有掺杂的 ITO/PANI/MEH-PPV/A1 器件, 毁坏电压约在 35V, 而对掺杂的 ITO/CSA-PANI/MEH-PPV/A1 器件, 毁坏电压

约在 26V. 毁坏电压的不同是由于 PAN I 掺杂后, 器件电阻明显下降, 从而穿透器件的电流大大增加, 而热效应是由电流决定的

在固定工作电压下, 穿透器件的电流并不保持一固定值, 而是随时间发生变化 相应每类器件的发光强度也不稳定, 而是随着时间的推移而由强变弱 我们测量了 $\lambda_{\max} = 580\text{nm}$ 处

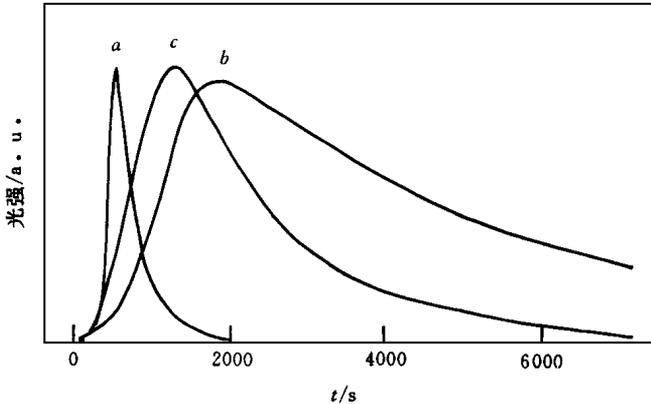


图 5 M EH-PPV 发光器件工作寿命测量
 a ITO/M EH-PPV/A1; b ITO/PAN I/M EH-PPV/A1;
 c ITO/CSA-PAN I/M EH-PPV/A1

的光强随时间的变化规律, 结果示于图 5 中 三类器件在给定电压下, 发光强度随时间具有相同的变化规律 外加电压打开后, 光强先增加, 达到一最大值后再下降 对于三层 ITO/M EH-PPV/A1, 大约 5 分钟后, 光强达到最大值, 然后光强迅速下降, 再经过大约 3 分钟, 光强减弱为其最大值的一半, 穿透电流也具有相似的变化规律 对于四层掺杂 ITO/CSA-PAN I/M EH-PPV/A1, 约需 20 分钟, 光强达到其最大值, 然后光强缓慢减弱, 再经过大约 20 分钟, 光强才减弱为其

最大值的一半 而对于四层非掺杂 ITO/PAN I/M EH-PPV/A1, 器件约需 30 分钟, 光强才达到其最大值, 然后更缓慢地减弱 由此可见, 以聚苯胺和掺杂聚苯胺作电极的有机发光器件, 比单纯金属作电极的三层器件, 其工作寿命提高 7~10 倍 另外, 有机发光器件施加外加电压后, 需要较长时间才达到其最强发光的现象与通常的无机硅锗二极管发光现象明显不同, 这可能揭示有机器件发光过程中将经历复杂的化学过程, 而非单纯的热效应

4 分析

金属/聚合物界面的电荷输运原则上有三种机制: 热发射、扩散和隧道 热发射的贡献很小, 可以忽略^[28]. 早期的研究曾认为扩散是器件电流的主要来源^[28, 29]. 目前大家则普遍认为隧道效应是高分子发光器件工作的主要机制, 该机制基于两种材料界面的肖特基接触, 界面势垒的高度决定器件的隧穿电压 对 ITO/M EH-PPV/A1 (Ca, Cu, Au 等) 的研究显示隧道效应与实验数据很好地吻合^[21]. 对于四层 ITO/PAN I/M EH-PPV/A1 器件, 我们认为其发光机制是通过隧道效应, 与发光层 M EH-PPV 相比, 聚苯胺的 π 电子能级更高一些, 因此相对空穴载流子而言, 聚苯胺与 ITO 之间的界面接触势垒要比发光层 M EH-PPV 与 ITO 之间的势垒更小一些^[27], 所以, 尽管阴极界面环境没有改变, 即电子隧穿几率没变, 但阳极势垒的降低使得空穴的隧穿几率增加, 从而导致四层器件的发光强度较之三层器件提高 聚苯胺掺杂后, 电导率提高 4 个数量级^[27], 这使得进入发光区的空穴浓度大大增加, 从而造成 ITO/CSA-PAN I/M EH-PPV/A1 器件工作电压的降低和发光强度的增加

利用聚苯胺和掺杂聚苯胺合成的四层有机发光器件, 其工作寿命比单纯三层器件的工作寿命提高 7~10 倍, 这可能是由于四层器件具有较低的电阻, 因此具有较小的热效应 另

外, 由于我们的全部实验是在空气中进行的, 穿透电流所导致的温度的增加将加速器件内部化学反应的进程, 这种反应包括氧化和水化以及铟原子从 ITO 进入聚合物中的迁移。总之, 为提高有机发光器件的发光强度和工作寿命, 合理选择电极、研制多层发光器件是一条重要途径。

致谢 部分实验工作是作者之一(解士杰)在美国宾夕法尼亚大学化学系访问期间完成的。作者感谢该系高分子实验室主任 Alan G. MacDiarmid 教授和博士生 F. Huang 对本课题的指导 and 帮助。

参 考 文 献

- [1] J. H. Burroughes *et al* , Nature, 1990, **347**: 539.
- [2] Y. Ohmori *et al* , Solid State Commun , 1991, **80**: 605.
- [3] G. Grem *et al* , Adv. Mater , 1992, **4**: 36; Synth. Met , 1992, **51**: 383.
- [4] C. Zhang *et al* , J. Electron. Mater. , 1993, **22**: 413.
- [5] D. D. Gebler *et al* , J. Appl. Phys , 1995, **78**: 4264.
- [6] F. Cacialli *et al* , Appl. Phys. Lett , 1996, **69**: 3794.
- [7] S. A. Chen *et al* , Synth. Met , 1996, **82**: 207.
- [8] W. Rieβ *et al* , J. Lumin , 1994, **60~61**: 906.
- [9] N. C. Greenham *et al* , Nature, 1993, **365**: 628.
- [10] A. B. Holmes *et al* , Synth. Met , 1993, **55~57**: 4031.
- [11] D. R. Baigent *et al* , Synth. Met , 1994, **67**: 3.
- [12] J. Pommerehne *et al* , Adv. Mater , 1995, **6**: 551.
- [13] G. Yu *et al* , Synth. Met , 1995, **72**: 249.
- [14] G. Leising *et al* , Synth. Met , 1996, **81**: 185.
- [15] J. Tian, Polymer Preprints, 1994, **35**: 761.
- [16] D. Braun *et al* , J. Appl. Phys , 1992, **72**: 564.
- [17] A. G. MacDiarmid *et al* , SPIE, 1995, 2528.
- [18] N. C. Greenham *et al* , Synth. Met , 1993, **55**: 4134.
- [19] F. Garten *et al* , Synth. Met , 1996, **76**: 85.
- [20] D. Braun *et al* , Appl. Phys. Lett , 1991, **58**: 1982.
- [21] I. D. Parker, J. Appl. Phys , 1994, **75**: 1656.
- [22] F. Wudl *et al* , (eds), Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspectives, American Chemical Society, Washington DC, 1991, p683.
- [23] J. C. Scott *et al* , J. Appl. Phys , 1996, **79**: 2745.
- [24] G. Gustafsson *et al* , Synth. Met , 1993, **55**: 4123.
- [25] Y. Yang *et al* , Appl. Phys. Lett , 1994, **64**: 1245.
- [26] A. G. MacDiarmid *et al* , (ed), Conducting Polymers, Reidel, Dordrecht, 1986, p105.
- [27] A. G. MacDiarmid *et al* , Synth. Met , 1993, **65**: 103.
- [28] A. Assadi *et al* , Jpn. J. Appl. Phys , 1993, **32**: 1696.
- [29] M. Campos *et al* , J. Phys. D, 1993, **26**: 1274.

Improved Polymer Light-emitting Devices With Polyaniline and Doped Polyaniline as Electrodes

Xie Shijie, Liu Desheng, Wei Jianhua, Zhao Junqing

(Department of Physics, Shandong University, Jinan 250100)

Received 24 October 1997, revised manuscript received 31 December 1997

Abstract Polyaniline and doped polyaniline is employed as positive electrode to fabricate organic polymer MEH-PPV light emitting diodes (LEDs). It is found that the intensity of the light emitting of the doped devices is enhanced by 30% and the turn-on voltage is lowered by 25%. The measurements of the lifetime show that LEDs with polyaniline and doped polyaniline as electrodes can work ten times longer than the usual LEDs with ITO as electrodes directly.

PACC: 7280L, 7340M, 7860F