

# 多层有机薄膜电致发光器件\*

刘祖刚 赵伟明 姬荣斌 张志林 蒋雪茵 许少鸿

(上海大学嘉定校区材料科学系, 上海 201800)

薛敏钊 方 斌

(华东理工大学导电高分子室, 上海 200237)

**摘 要** 制备了以苯乙烯基三苯胺衍生物(简称 SA)为空穴传输层 Alq3 为发光层的双层有机薄膜电致发光器件。还把不同厚度的噻二唑衍生物(PBD)加在 SA 和 Alq3 之间制备了两种三层结构的有机薄膜电致发光器件, 实现了 SA 的蓝色发光。进行了器件存放实验, 发现器件在大气中有较好的稳定性。十个月之后, 仍有较高亮度的发光。分析了不同器件中的电致发光光谱和电流电压、亮度电压关系。计算了它们的量子效率, 三种器件的量子效率都在 0.1% 以上, 对以铝为电子注入电极的器件而言这是比较高的。并从能级结构模型出发, 分析了器件的各种性质。

**关键词** 电致发光, 有机薄膜, 稳定性。

## 1 引 言

有机薄膜电致发光的研究工作取得了相当大的进展<sup>[1~9]</sup>, 得到了各种发光颜色的器件, 这些器件的发光亮度也较高。只是由于稳定性较低, 目前还不能达到实用化的程度。为了得到稳定性好的器件, 人们主要在材料和器件结构方面作了大量的工作, 有许多新的有机发光材料和载流子传输材料以及电极材料用于发光器件, 在器件的结构方面, 则大多是使用双层和三层结构, 以此来提高器件的发光效率, 期望提高稳定性。

载流子传输材料在器件中对提高载流子注入效率和平衡相反电荷载流子浓度从而提高激子产生效率有重要作用。载流子从电极注入所需克服的势垒愈低, 其注入效率就愈高。根据电极的功函数大小, 选择具有合适的最高被占轨道和最低空轨道的载流子传输材料。

在双层和三层结构的器件中, 还可以通过选择每一层材料的功函数和禁带宽度即选择材料的最低空轨道和最高被占轨道的相对位置, 来控制载流子的复合区域, 从而控制发光颜色<sup>[7]</sup>。

作者曾用芳香族二胺衍生物(diamine)作为空穴传输材料与发光材料 Alq3 配合, 制备了双层结构的器件, 提高了器件的发光效率<sup>[10]</sup>。但因芳香族二胺衍生物的制备成本太高而限制了它的使用。本文将报道另一种具有较好的空穴传输能力, 有较高的蓝色发光效率且制备容

\* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1995 年 11 月 14 日; 收到修改稿日期: 1996 年 1 月 23 日

易的苯乙烯基三苯胺衍生物(SA)。用其与 Alq<sub>3</sub> 配合, 制得了双层结构的发光器件。这种器件的发光亮度更高, 稳定性更好。用 SA 和噻二唑衍生物(PBD)及 Alq<sub>3</sub> 配合制备三层结构的器件, 得到了有 SA 发光成份的蓝绿色发光。

## 2 实 验

### 2.1 器件制备

实验所用的苯乙烯基三苯胺衍生物是作者合成的, 它的名称为 N-(2-对甲氧基苯基)-苯乙烯基-N-对甲氧基苯基-苯胺, 具有如图 1 所示的分子结构。实验中所用的 PBD 为 2-(4-叔丁基苯基)-5-(4-联苯基)-1,3,4-噻二唑, 其分子结构也示于图 1 中。

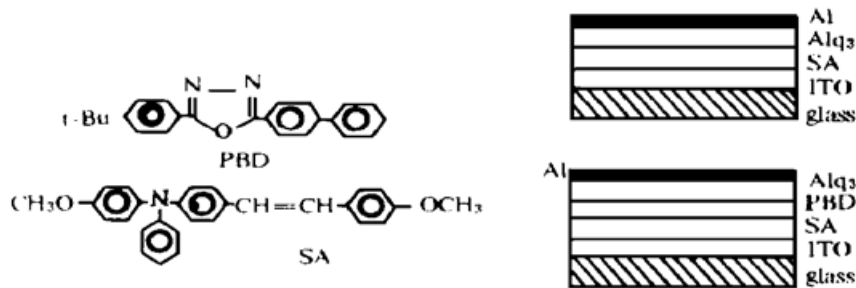


Fig. 1 Structures of SA, PBD and double and three layer devices

在充分清洁的 ITO 导电玻璃基片上, 在约  $3 \times 10^{-3}$  Pa 的真空条件下分别连续真空蒸发有机层 SA 和 Alq<sub>3</sub> 及 SA、PBD 和 Alq<sub>3</sub>, 蒸发速度控制在 0.2~0.4 nm/s。然后在  $10^{-3}$  Pa 的真空条件下于顶层上蒸发约 200 nm 厚的金属铝电极, 制得双层和三层结构的有机薄膜电致发光器件。器件的发光面积为  $5 \times 20$  mm<sup>2</sup>。

### 2.2 测 量

有机薄膜的光致发光和器件电致发光光谱是在日立 M-850 荧光分光光度计上测量的。电致发光亮度由 SL-801 型亮度计测量, 器件是由 YJ82/2 型直流稳压电源驱动的。J-V 特性由 KEITHLEY 617 型数字存储式电学测量仪测量。

## 3 结果与讨论

### 3.1 有机薄膜的光致发光光谱

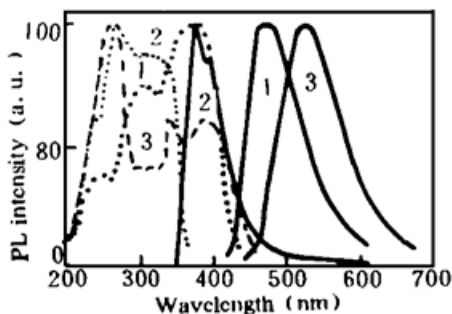


Fig. 2 Excitation (dashed) and emission (solid) spectra of SA(1), PBD(2) and Alq<sub>3</sub>(3) thin films

分别测量了 Alq<sub>3</sub> 薄膜、SA 薄膜和 PBD 薄膜的光致发光光谱。三种薄膜的归一化光谱如图 2 所示。PBD 的发光峰处在 380 nm~400 nm, 与 SA 的激发峰重叠。SA 的发光峰在 470 nm, 与 Alq<sub>3</sub> 的 520 nm 发光峰部分重叠。但 SA 和 PBD 的光致发光效率比 Alq<sub>3</sub> 高许多, 相同厚度的 SA 和 PBD 薄膜的光致发光强度分别比 Alq<sub>3</sub> 薄膜高 4 倍和 3 倍。说明 SA 和 PBD 的光致发光效率是比较高的。双层和三层薄膜的光致发光光谱的峰位在 490 nm 左右。

### 3.2 电致发光光谱

双层结构器件(ITO/SA/Alq3/Al, 简称 DLD)的电致发光光谱如图 3 所示。与 Alq3 的光致发光光谱一致, 没有 SA 的发光成份。这说明 SA 只传输空穴, 电子不能进入 SA 层中与空穴复合而产生 SA 的发光。另外 SA 的激子能量大, 在 Alq3 层中产生的激子也不能进入到 SA 层中, 虽然 SA 的荧光量子效率高, 也不能产生 SA 的发射。

为了得到 SA 的蓝色发光, 把不同厚度的具有电子传输特性的宽禁带 PBD 材料加在 SA 和 Alq3 之间, 制成三层结构的器件(ITO/SA/PBD/Alq3/Al)。当 PBD 的厚度为 10 nm 时, ITO/SA(60 nm)/PBD(10 nm)/Alq3(60 nm)/Al 器件(TLD(A))的光谱与双层器件相比, 只有微小的“蓝移”, 基本以 Alq3 的发光为主。当 PBD 的厚度为 35 nm, 制得的 ITO/SA(75 nm)/PBD(35 nm)/Alq3(40 nm)/Al 器件(TLD(B))的发光峰位发生较大的蓝移, 移到了 500 nm 处, 且比纯 Alq3 的发光峰宽, SA 的发光成份更明显。对照图 2 所示的光致发光光谱, 它是 SA 和 Alq3 的发射的叠加。另外电致发光峰位, 随所加电压的增大发生“红移”, 逐步从 500 nm 移到了 520 nm(如图 4 所示)。低电压时, SA 和 Alq3 的发光强度相差不大, 两者相加, 最高峰位在 SA 的 470 nm 和 Alq3 的 520 nm 中间, 为 500 nm。电压增大时, Alq3 的发光成份增加, 表现为 520 nm 的峰位。PBD 是否也有发光, 无法得知。如果有的话, 也被 SA 层所吸收而不能观测到。

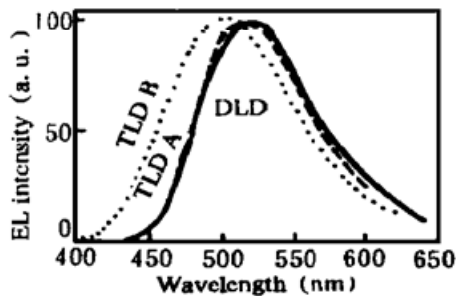


Fig. 3 EL spectra of double and three layer devices

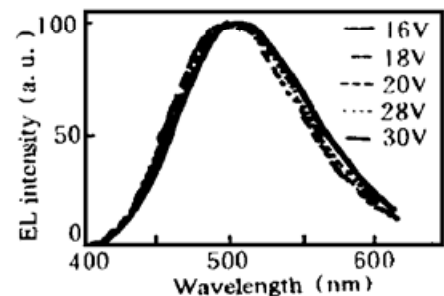


Fig. 4 EL spectra of three layer device (B) at different pulsed voltages

### 3.3 $I-V$ 、 $B-V$ 特性

三种结构的  $I-V$  特性和  $B-V$  特性如图 5、图 6 所示。由图可见, 双层器件的电流密度较大, 器件的发光亮度较高。对三层器件来说, PBD 较薄时, 三层器件(A)的  $I-V$  和  $B-V$  关系与双层器件相差不大, 基本在同一量级。但当 PBD 较厚时, 三层器件(B)的电流密度有所降低, 器件的发光亮度也相应降低。这是 PBD 引入了较高的空穴势垒所致。将在下节详细讨论。三种器件电致发光的量子效率是基本一致的。24V 时, 双层器件和三层器件(A)的量子效率都为 0.1%, 三层器件(B)为 0.09%。比相同条件下 Alq3 单层器件( $\eta = 0.04\%$ )高一倍以上。对以 Al 为电子注入电极的器件来说, 0.1% 的量子效率是比较高的。

### 3.4 器件的存放稳定性

用 SA 作空穴传输材料的双层和三层器件的稳定性, 较单层或以芳香族二胺衍生物为空穴传输层的双层器件大为提高。图 7 示出了经过在大气中 50 天、100 天以及十个月(其间经过了潮湿的黄梅天气)存放后三层器件(A)的亮度电压曲线。可见器件在存放 50 天和 100 天之后的亮度电压曲线几乎是一样的, 器件的亮度保持了 50% 以上; 24 V 时的量子效率仍为 0.08%。存放十个月后器件的发光亮度在较高电压时, 降低到 50% 以下, 但起亮电压反而变

低, 在较低电压时的亮度降低不多。

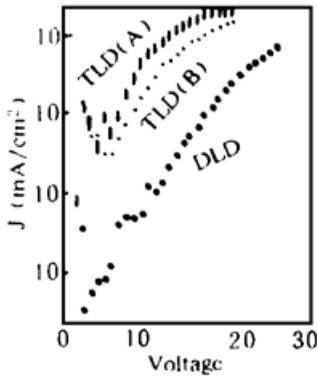


Fig. 5 The  $I-V$  curves of devices

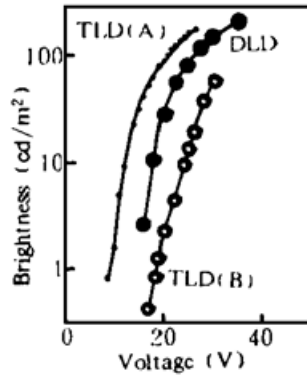


Fig. 6 The  $B-V$  curves of devices

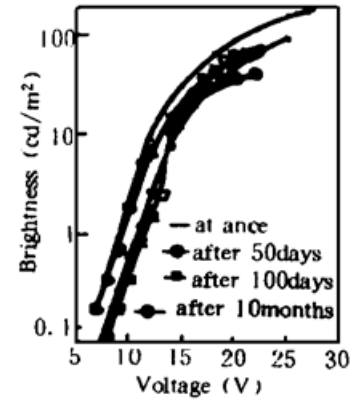


Fig. 7 The  $B-V$  characteristics of three layer device with thinner PBD at once and after 50, 100 days and 10 months

器件连续工作的时间也有所提高, 在室温条件下, 于大气中以15 V 的电压连续工作超过50小时, 仍能见到发光。当然这样的稳定性离实际应用尚有较大的距离。

### 4 能级结构分析

用循环伏安方法测量了各电极材料的功函数和有机材料的电离势。ITO 和金属 Al 的功函数分别为5.05和4.3 eV, SA、PBD、Alq<sub>3</sub>的电离势分别为5.2、6.2、5.7 eV。由吸收光谱得到 SA、PBD 和 Alq<sub>3</sub>的禁带宽度分别为2.8、3.4和2.6 eV, 则这些有机物的近似最低空轨道和最高被占轨道分别为: SA: 2.4, 5.2; PBD: 2.8, 6.2; Alq<sub>3</sub>: 3.1, 5.7 eV。不考虑接触时的能带弯曲, 由这些数据可以得到三种器件的大致的能级结构如图8 所示。根据能级图可以解释器件的电致发光光谱、电流电压关系、亮度电压关系以及电致发光效率的变化。

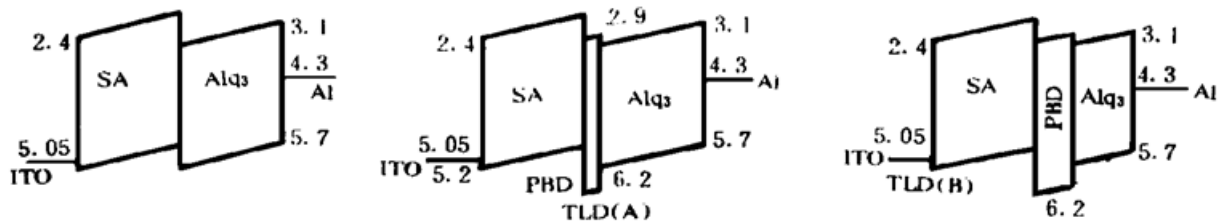


Fig. 8 Energy band scheme of devices

在双层器件中, SA 使空穴注入所需克服的接触势垒大为降低(从 ITO/Alq<sub>3</sub>界面的0.65 eV 降到了 ITO/SA 界面的0.15 eV), 提高了空穴的注入效率; 而且 SA 还引入了 SA/Alq<sub>3</sub> 界面的0.7 eV 的电子势垒, 使 Alq<sub>3</sub>层 SA/Alq<sub>3</sub>界面处有较大的电子积累, 也会提高电子和空穴的复合几率。可见 SA 在双层器件中起提高空穴注入效率和限制电子, 提高电子和空穴的复合几率的作用。Alq<sub>3</sub>材料中, 电子的迁移率较低, 在 $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 量级<sup>[11]</sup>, Burrows 和 Forrest<sup>[12]</sup>甚至把它作为绝缘层, 估计其电子迁移率只有 $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 量级。电子在 Alq<sub>3</sub>层中耗尽较多, 而且还要克服0.7 eV 的势垒才能进入 SA 中, 所以进入 SA 层的电子数量很少。而 SA 是空穴传导型材料, 其中空穴迁移率一般较高, 有较多的空穴能到达 SA/Alq<sub>3</sub>界面, 且空穴所需克服的势垒较低, 有较多的空穴进入 Alq<sub>3</sub>层中, 故双层器件的发光只有 Alq<sub>3</sub>的520 nm 发光。

在三层器件中, PBD 引入了较高的空穴势垒(1 eV), 使经过 SA 层而未被耗尽的、达到了 SA/PBD 界面的空穴, 也不易进入 Alq<sub>3</sub>层。而从 Alq<sub>3</sub>层传输过来未耗尽的电子则只需克服较小的势垒(0.3 eV) 比较容易进入 SA 层中。所以当 PBD 层较厚时, 空穴被较厚的 PBD 层阻挡, 在 SA 层中靠近 SA 和 PBD 界面附近形成较大的空穴浓度, 当电子进入 SA 后, 使得在 SA 层中载流子复合的几率增大, 产生了 SA 的蓝色发光。电场增大时, 空穴隧穿进入 Alq<sub>3</sub>的几率增加, Alq<sub>3</sub>的发光增强, 所以它的光谱随电压的增高而产生“红移”。当 PBD 层较薄时, 在电场作用下, 较容易发生空穴载流子的隧穿, 则以 Alq<sub>3</sub>的发光为主, 发光峰位只有微小的移动。且对器件的电流密度和发光亮度的影响较小。

PBD 是电子传导性材料<sup>[13, 14]</sup>, 空穴在其中的迁移率比较小。当其很薄时, 三层(A) 器件的电流密度变化较小。当厚度增大时, 空穴在其中耗尽较多, 三层(B) 器件的电流密度降低。

**结 论** 本研究可以得出如下的结论:

- 1) SA 有较好的空穴传导能力, 可使双层和三层器件的发光亮度相对 Alq<sub>3</sub>单层 器件提高一个量级以上, 量子效率提高一倍以上。
- 2) PBD 厚的三层器件中, PBD 可以使空穴阻挡在 SA 中, 得到 SA 的蓝色发光。
- 3) 使用 SA 为空穴传输材料, 可使双层和三层器件的稳定性能提高。

### 参 考 文 献

- [1] Tang C, VanSlyke S. A, Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(12) ·913~ 915
- [2] Adachi C, Tokito S, Tsutsui T *et al.*, Electroluminescence in organic films with three-layer structure. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1988, **27**(2) ·L269~ L271
- [3] Fukuda M, Sawada K, Yoshino K, Fusible conducting poly (9-alkylfluorene) and poly (9, 9-di-alkylfluorene) and their characteristics. *Japan. J. Appl. Phys.*, 1989, **28**(8) ·L1433~ L1435
- [4] Adachi C, Tsutsui T, Saito S, Confinement of charge carriers and molecular excitons with 5-nm-thick emitter layer in organic electroluminescent devices with a double heterostructure. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(6) ·531~ 533
- [5] Ohmeri Y, Uchida M, Muro K *et al.*, Visible light electroluminescent diodes utilizing poly (3-alkylthiophene). *Japan. J. Appl. Phys.*, 1991, **30**(11B) ·L1938~ L1940
- [6] Hosokawa C, Kawasaki N, Sakamoto S *et al.*, Bright blue electroluminescence from hole transporting polycarbonate. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**(21) ·2503~ 2505
- [7] Kido J, Hongawa K, Nagai K, Bright blue electroluminescence from poly (N-Vinylcarbazole). *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**(19) ·2627~ 2629
- [8] Aminaka E, Tsutsui T, Saito S, Electroluminescent behaviors in multilayer thin-film electroluminescent devices using 9, 10-bisstyrylanthracene derivative. *Japan. J. Appl. Phys.*, 1994, **33**(2) ·1061~ 1068
- [9] 张志林, 蒋雪茵, 许少鸿等, 高亮度高效率蓝色聚合物发光二极管. *发光学报*, 1995, **16**(3) ·281~ 284
- [10] 刘祖刚, 沈悦, 蒋雪茵等, Diamine 的光电性质及其在有机薄膜电致发光中的应用. *发光学报*, 1993, **14**(2) ·185~ 192
- [11] Hosokawa C, Tokailin H, Higashi H *et al.*, Transient behavior of organic thin film electroluminescence. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(10) ·1220~ 1222
- [12] P. E. Burrows, S. R. Forrest, Electroluminescence from trap-limited current transport in vacuum deposited organic light emitting devices. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**(17) ·2285~ 2287
- [13] Adachi C, Tsutsui T, Saito S, Organic electroluminescent device having a hole conductor as an emit-

ting layer. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **55**(15) ·1489~ 1491

- [14] Tokuhisa H, Era M, Tsutsui T *et al.*, Electron drift mobility of oxadiazole derivatives doped in polycarbonate. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**(25) ·3433~ 3435

## Multilayer Organic Thin Film Electroluminescence Devices

Liu Zugang      Zhao Weiming      Ji Rongbin      Zhang Zhilin

Jiang Xueyin      Xu Shaohong

(*Department of Material, Shanghai University Jiading Campus, Shanghai 201800*)

Xue Minzhao      Fang Bin

(*Electrically Conducting Polymer Laboratory,*

*East China University of Science and Technology, Shanghai 200137*)

(Received 14 November 1995; revised 23 January 1996)

**Abstract** A double layer organic thin film electroluminescent device (DLD) (ITO/SA/Alq<sub>3</sub>/Al) and two three-layer devices (TLD) (ITO/SA/PBD/Alq<sub>3</sub>/Al) with different thickness of PBD have been prepared. Here SA is a kind of derivative of styrylphenylamine. The EL spectra, current voltage, brightness voltage and efficiency of the devices have been investigated. It was found that TLD with 35 nm PBD emitting both from Alq<sub>3</sub> and SA, and DLD and TLD with 10 nm PBD have higher current density and brightness over 2 orders than TLD with thicker layer PBD, though that the quantum efficiency of three devices are almost the same. The quantum efficiency of devices with SA are 0.09~ 0.1%, much higher than the single Alq<sub>3</sub> layer device (0.04%). Energy band models were schemed to well explain the EL performance of the devices. The stability against air was studied also. After put in air for ten months, the brightness of the device is about 50% of its initial one.

**Key words** electroluminescence, organic, thin film, stability.