

以金刚石薄膜为空穴传导层的 有机薄膜电致发光

姬荣斌 刘祖刚 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)

摘 要 以在半透明金膜上生长的微晶金刚石薄膜作为空穴传导层, 得到了以 8-羟基喹啉铝 (Alq₃) 为发光材料的有机薄膜电致发光。对器件的电流-电压特性、电压-亮度特性进行了测量, 并计算了量子效率。结果表明, 该器件具有较高的量子效率及较小的工作电流。从能带图出发, 对结果进行了分析。

关键词 金刚石薄膜, 8-羟基喹啉铝, 电致发光。

1 引 言

有机薄膜电致发光器件的研究自 Tang^[1, 2] 的开创性工作以来发展十分迅速。目前有机薄膜电致发光不仅可以得到无机材料电致发光所难于得到的蓝光、紫光, 而且亮度很高, 成为一种具有十分诱人前景的电致发光器件。然而, 有机薄膜电致发光器件发光衰减很快, 容易老化。其重要原因之一是器件的发热。提高器件的效率是解决器件发热的一个有效的途径。用双胺 (Diamine) 等作为空穴传导层^[3, 4, 6], 得到了较高的量子效率。本文利用 p 型金刚石薄膜为空穴传导层, 有效地提高了器件的量子效率。同时, 金刚石薄膜的物理和化学稳定性好, 其良好的热传导性可以将器件的发热及时传出, 从而有可能使器件的老化得到改善。

2 实 验

2.1 金刚石薄膜的生长

本实验生长金刚石薄膜是用射频等离子体化学气相沉积法 (PCVD)。射频频率为 13.56 MHz, 反应在石英管内完成, 反应气体为氢气及挥发的丙酮。将蒸发有半透明 Au 膜的抛光石英片作为衬底。要得到适合于有机薄膜电致用的金刚石薄膜, 生长条件是非常重要的, 本文的生长条件见文献[5]。同时, 在样品附近形成一个稳定的等离子体区域也是十分必要的。

2.2 金刚石薄膜的 p 型掺杂

金刚石最常见的受主杂质是硼。在本实验中, 本文是将三氧化二硼 (B₂O₃) 溶解在丙酮里, 挥发的丙酮将 B₂O₃ 带入反应室, 在反应室的较高温度 (高于 800 °C) 下分解, 从而实现金刚石薄膜的 p 型掺杂。由于 B₂O₃ 不易溶解于丙酮, 需先将 B₂O₃ 溶解于甲醇, 再配制出不同浓度的

丙酮溶液。表 1 是本文用作空穴传导层薄膜的电学参数。薄膜是用浓度为 2500 ppm B_2O_3 的丙酮溶液为气体源反应生成的。

Table 1. Measuring results of electrical parameters of the p-type diamond film

electric resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)	4.5×10^{-2}
hall mobility ($\text{cm}^2/\text{v} \cdot \text{s}$)	48.5
carrier concentration (cm^{-3})	3.1×10^{18}
semiconductivity	p-type

2.3 器件的结构

器件结构如图 1 所示。p 型金刚石薄膜生长在蒸发有半透明 Au 膜的石英片上后，用热蒸发的方法蒸发一层 8-羟基喹啉铝，厚度为 90 nm。它是由本实验室合成的。最后一层 Al 电极也是用热蒸发的方法得到。蒸发时真空度均为 1×10^{-3} Pa。薄膜厚度用石英振荡膜厚测试仪监控。发光谱的测量是用日立 850 荧光分光光度计，亮度的测试是用 SL801 型亮度仪。

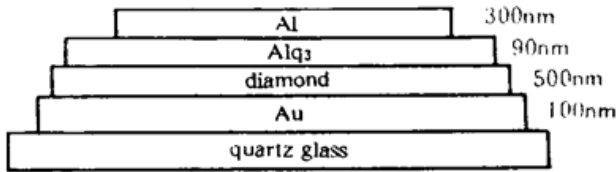


Fig. 1 The structure sketch of EL device

3 实验结果及分析

3.1 器件的 I - V 特性

图 2 为上述结构的器件(以下简称器件 a)及铟和锡的复合氧化物(ITO)/Alq3/Al 器件(以下简称器件 b)的正向 J - V 特性曲线(Au 电极、ITO 电极接正电压, Al 电极接负电压)。Alq3 的薄膜厚度均为 90 nm。外加正向电压小于 8 V, 器件 a 的电流很小, 当外加电压大于 8 V 后器件电流迅速增大, 此时可观察到发光。在 8 V~30 V 之间器件的 J - V 特性基本满足 $J \propto V^{5.2}$ 。而器件 b 在外加电压 12 V 左右开始发光, 当外加电压大于 12 V 时, $J \propto V^{6.3}$ 。比较两种结构的 J - V 特性可以看到, 器件 a 的起亮电压小于器件 b, 而起亮后器件 b 的电流较器件 a 随外加电压增加而增加的更快, 同时, 器件 a 的电流在相同电压下比器件 b 小得多。

3.2 器件的亮度及效率

器件 a 与器件 b 的发光均为绿光, 器件 a 的光谱如图 3。图 4 是器件 a 的亮度-电压特性, 器件 a 在 8 V 左右开始发光, 30 V 时亮度为 $20 \text{ cd}/\text{m}^2$ 左右。图 5 为器件 a 和器件 b 的电

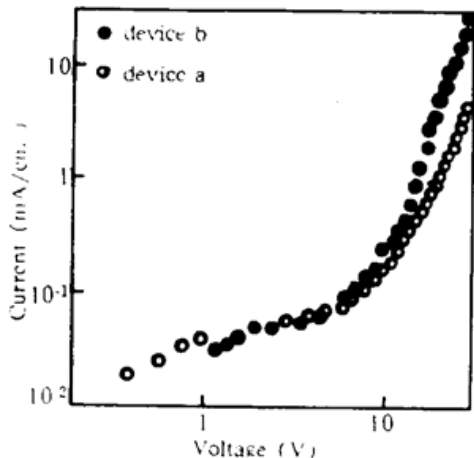


Fig. 2 The J - V curves of two kinds of devices

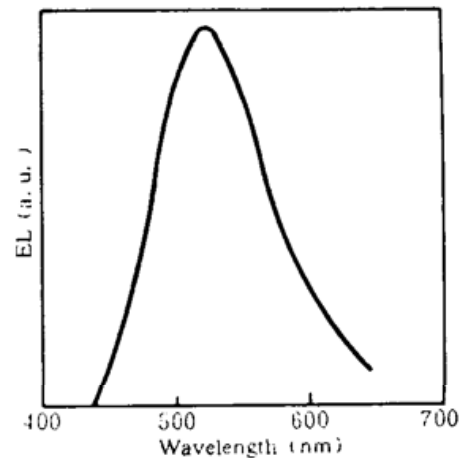


Fig. 3 The emission spectrum of device a

压-效率曲线。可以看出，器件 a 的量子效率随电压增加而增大；器件 b 的量子效率却随电压增加而降低。表 2 为器件 a 与器件 b 在不同电压时的亮度及量子效率的比较。从表中可以看出，在相同电压下，器件 a 的量子效率明显比器件 b 高，尤其在较高的电压下要高一个数量级，与双层结构 ITO/diamine/Alq3/Al^[3, 6] 相当。

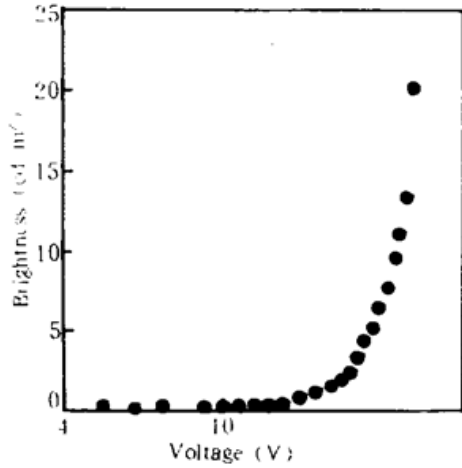


Fig. 4 The B-V curves of device a

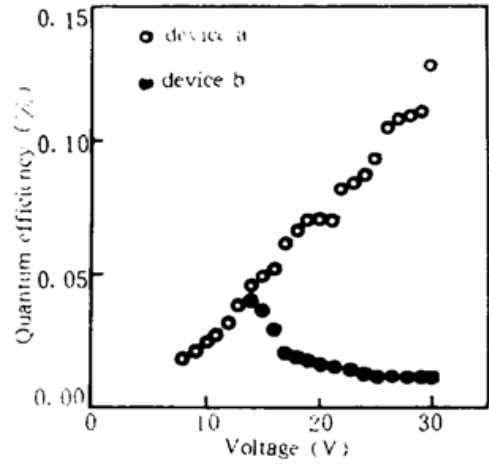


Fig. 5 η-V curves of devices

Table 2. Comparison of quantum efficiency for two kinds of device

voltage (V)	current (mA/cm ²)		brightness (cd/m ²)		efficiency (%)	
	a	b	a	b	a	b
14	1.12	1.28	9.3	2.00	0.09	0.04
17	2.03	3.63	11.3	2.67	0.10	0.02
22	2.78	11.75	15.4	5.74	0.12	0.02
28	3.85	25.66	20.2	7.85	0.13	0.01

3.3 结果分析

图 6 为器件 a 与器件 b 的能带图。当器件加正向电压时，Al 电极向发光层注入电子，而 Au 电极及 ITO 电极注入空穴。被注入的电子-空穴在发光层中迁移、相遇、复合，释放的能量使有机层发光物质激发至某一激发态而形成激子，激子复合发光。激子产生的几率 G 与电子、空穴浓度有关。在器件 a 中，电子从 Al 电极注入，注入的电子在电场作用下向正极移动，但电子在 Alq3 层与金刚石薄膜层遇到一个势垒 ϕ_i ， $\phi_i = 2.6 \text{ eV}$ 。该势垒的存在阻挡了电子向金刚石薄膜的传输，从而使得器件电流较小；同时由于电子不易向金刚石薄膜输运，将在该势垒附近形成较大的电子浓度，从而使得空穴有更大的复合几率，导致器件有较高的效率。应该注意的是，器件 a 的电流比用 Diamine 等作空穴传导层的器件还小^[6]，原因是势垒 ϕ_i 比 Diamine 与 Alq3 之间的势垒(0.8 eV)大，即金刚石薄膜能更有效地起到对电子的阻挡作用。

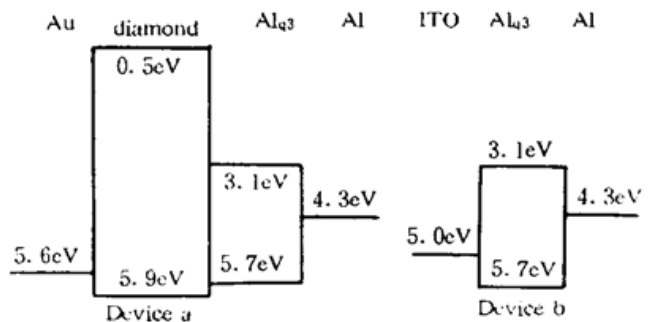


Fig. 6 The energy band diagram of device

在器件 b 中，电子从 Alq3 层向 ITO 流动不需克服势垒，从而电流较大，大的电流会导致器件发热，从而效率下降，电压越高，器件发热越多，所以效率随电压增加而降低。

结 论 本文利用 p-型金刚石薄膜作为空穴传导层, 制备了以 Alq3 为发光层的有机薄膜电致发光器件, 有以下特点:

1. 金刚石薄膜可以作为 p 型传导层用于有机薄膜电致发光。
2. 该器件的量子效率比单层器件的高, 与双层器件 Alq3/diamine 相当。
3. 以金刚石薄膜为 p 型传导层的有机薄膜电致发光的器件工作电流小, 量子效率随工作电压增加而上升; 单层器件的工作电流较大, 量子效率随工作电压增加而下降。

参 考 文 献

- [1] C. W. Tang, S. Vanslyke, Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(12): 913~915
- [2] C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui *et al.*, Electroluminescence in organic films with three-layer structure. *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.*, 1988, **27**(2): L269~271
- [3] C. W. Tang, S. A. Vanslyke, C. H. Chen, Electroluminescence of doped organic thin films. *J. Appl. Phys.*, 1989, **85**(9): 3610~3616
- [4] C. Adachi, S. Tokita, T. Tsutsui *et al.*, Confinement of charge carriers and molecular excitation with 5-nm-thick emitter layer in organic electroluminescent devices with a double heterostructures. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(6): 531~533
- [5] 姬荣斌, 张志林, 刘祖刚等, 用射频 CVD 法在石英玻璃上生长金刚石薄膜. 厦门大学学报(自然科学版), 1995, **34**(3): 363~367
- [6] 刘祖刚, 沈悦, 蒋雪茵等, Diamine 的光电性质及在有薄膜电致发光器件中的应用. 发光学报, 1993, **14**(2): 185~191

Organic Electroluminescent Device Having Diamond as Hole-Transport Layer

Ji Rongbin Liu Zugang Zhang Zhilin Jiang Xueyin Xu Shaohong

(Department of Material Science, Shanghai University(Jiading), Shanghai 201800)

(Received 16 May 1995; revised 12 July 1995)

Abstract A double layer electroluminescent (EL) device is constructed by using a luminescent layer, 8-hydroxyquinoline aluminum (Alq3), and a hole-transport layer, microcrystal diamond film. The EL spectrum, the J-V and B-V characteristics have been measured, and the quantum efficiency has been calculated. It is showed that the current of the device with diamond film is lower than that of single Alq3 layer device but the quantum efficiency is higher than single layer device. A energy band model has been established, and the experimental results has been well explained.

Key words diamond, 8-hydroxyquinoline aluminum, electroluminescence (EL)