

# 近白色发光的有机发光二极管\*

刘祖刚 赵伟明 张志林 蒋雪茵 许少鸿

(上海大学嘉定校区材料系, 上海 201800)

**摘 要** 制备了以8-羟基喹啉锌 Znq2为发光层、苯乙炔胺衍生物 SA 为空穴传导层、噻二唑衍生物 PBD 为载流子局限层的单层、双层和三层结构的有机发光二极管。研究了它们的电致发光性能如电致发光光谱、电流密度电压特性和电致发光亮度电压特性等。发现三层器件 ITO/SA/PBD/Znq2/Al 产生宽带的近白色的发射。研究了近白色发光器件的发光峰随驱动电压的变化规律, 得出了宽带发射是载流子同时在 SA 层和 Znq2层复合发光产生的结论。

**关键词** 白色发光, 有机薄膜, 发光二极管。

## 1 引 言

自从柯达公司的 Tang<sup>[1]</sup>和日本九州大学的 Adachi<sup>[2]</sup>分别在八十年代末期发表他们的双层和三层有机薄膜电致发光器件以来, 有机薄膜电致发光器件得到了广泛深入的研究<sup>[3-10]</sup>。一些长寿命的器件已经制备<sup>[11]</sup>, 日本的先锋(Pioneer)公司用有机发光二极管制备的一种小型显示器亦将实现商品化。但作为全色显示, 有机发光二极管尚不能满足要求。主要是因为几乎所有的有机发光二极管都是宽带发射, 不能直接用于全色显示。目前有两种研究方法可以得到用于全色显示的单色发射的有机发光二极管。一种是用光学微腔的方法把有机发光器件的宽带发射变成窄的色纯度较好的窄发射<sup>[12]</sup>, 或利用稀土有机化合物的尖锐发射<sup>[13]</sup>; 一种是用微腔方法得到白色发射<sup>[14]</sup>然后再用滤光的方法得到三种基本颜色来实现全色显示。作者认为还可以利用滤色的方法从其它较宽的发光中得到三基色光。所以, 进行近白色发光器件的研究是具有实际意义的。

作者曾用宽禁带的电子传输层材料噻二唑衍生物 PBD, 插入兰色发光的空穴传输层苯乙炔胺 SA 和绿色发光的8-羟基喹啉铝螯合物 Alq3层中间, 得到了宽带发光<sup>[15]</sup>。并且从其发光峰随电压的变化确证了宽带发射产生于 SA 和 Alq3的同时发射。而8-羟基喹啉锌 Znq2是比 Alq3峰位波长更长的发光材料, 如果取代 Alq3则可得到更宽波长范围的发光——近白色的发光。

本文从 Znq2薄膜的光致发光和电致发光入手, 制备含有 Znq2的近白色发射的电致发光器件, 并研究该器件的电致发光光谱随驱动电压的变化规律。同时研究器件的电流密度电压特性和电致发光亮度电压特性。

\* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1996年10月29日

## 2 实 验

1) Znq2的制备。8-羟基喹啉锌螯和物的制备方式如下。在装有丙酮的烧杯中,把含有锌离子的水溶液和含有等克分子量的8-羟基喹啉的乙酸溶液混合在一起。加入一定量的乙酸铵溶液,在水浴中加热反应2~5 h。过滤、洗涤并干燥所得的黄绿色结晶,即得到固体样品。

2) 器件的制备。在充分清洁的ITO导电玻璃基片上,真空热蒸发Znq2薄膜用于光致发光的测量;连续蒸发Znq2和金属铝薄膜制备单层器件(SLD);连续蒸发SA、Znq2和铝电极制备双层器件(DLD);连续蒸发SA、PBD、Znq2和铝电极制备三层器件(TLD)。共制备了两种各有机层厚度不同的三层器件,把它们分别称为TLD1(SA: 17 nm, PBD: 4 nm, Znq2: 28 nm)和TLD2(SA: 23 nm, PBD: 4 nm, Znq2: 17 nm)。所有器件的发光面积均为 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ 。

3) 测量。所有的测量均在大气中和室温条件下进行。薄膜的光致发光光谱和器件的电致发光光谱均用日立850分光光度计进行测量。器件的电流密度用KEITHLEY 617型数字存储式电学测量仪测量,电致发光亮度用浙江大学SL-801型亮度计测量。测量中器件由YJ82/2型直流稳压电源提供驱动电源。

## 3 结果与讨论

### 3.1 Znq2薄膜的光致发光和电致发光光谱

Znq2薄膜的光致发光光谱如图1所示。激发峰分别在260 nm、320 nm和385 nm。用这三个波长的光激发得到的发光峰均在550 nm。Znq2薄膜的光致发光呈黄绿色。

作者曾测量过SA和PBD的光致发光光谱,它们的光致发光分别是兰色和紫色,其发光峰分别在470 nm和400 nm附近。

分别测量单层、双层和三层器件的电致发光光谱如图2所示。单层器件的电致发光光谱与Znq2的光致发光光谱一致,发光峰在550 nm。双层器件的电致发光峰也在550 nm附近,亦来自Znq2的发射。这说明电子不易进入SA层中,而空穴却很容易进入到Znq2层中与电子复合产生发光。这里SA仅起空穴传导层的作用。三层器件的电致发光呈蓝白色,电致发光光谱明显比单层和双层器件的宽,并且发光峰变为525 nm。这说明三层器件的电致发光来自于载流子同时在Znq2层和SA层中的复合,且SA的发光强度达到了可与Znq2的发光相比拟的程度,峰位在525 nm的宽峰是SA的470 nm和Znq2的550 nm峰相叠加所致。表明宽禁带的PBD在器件中起到了局限空穴在SA层中,同时使电子更容易进入SA层的目的。

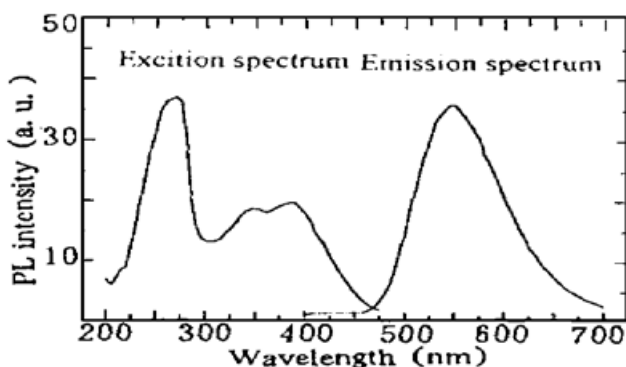


Fig. 1 Photoluminescent spectrum of Znq2 thin film

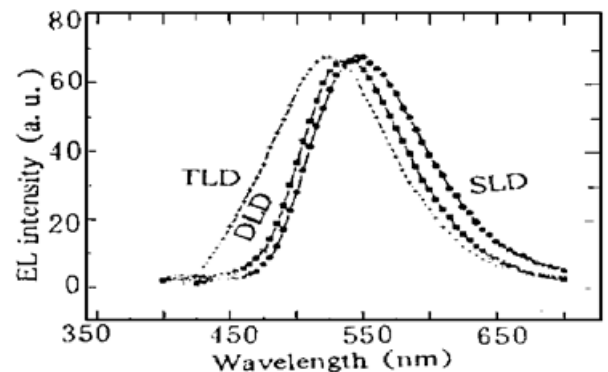


Fig. 2 Electroluminescent spectra of SLD, DLD and TLD

### 3.2 不同厚度三层器件在不同电压下的电致发光光谱

分别测定两种三层器件 TLD1和 TLD2在不同驱动电压时的电致发光光谱如图3所示。由图可见,两种器件的电致发光峰是不同的,并且它们的电致发光峰位随着外加电压的增加而向短波方向移动。对 TLD1来说,10 V 时发光峰在530 nm,电压升到14 V、18 V 时,发光峰“蓝移”到525 nm,后来驱动电压升到25 V,发光峰移动到了520 nm。这说明随着驱动电压的增加、电场的增强,进入 SA 层的电子数量增多。对 TLD2来说,发光峰随电压增大而“蓝移”的趋势是完全一样的,差别只是 TLD<sub>2</sub>的发光峰中兰色的成分更大。在10 V 时发光峰在510 nm,到14 V 时发光峰已“蓝移”到了500 nm,而18 V 时是490 nm。

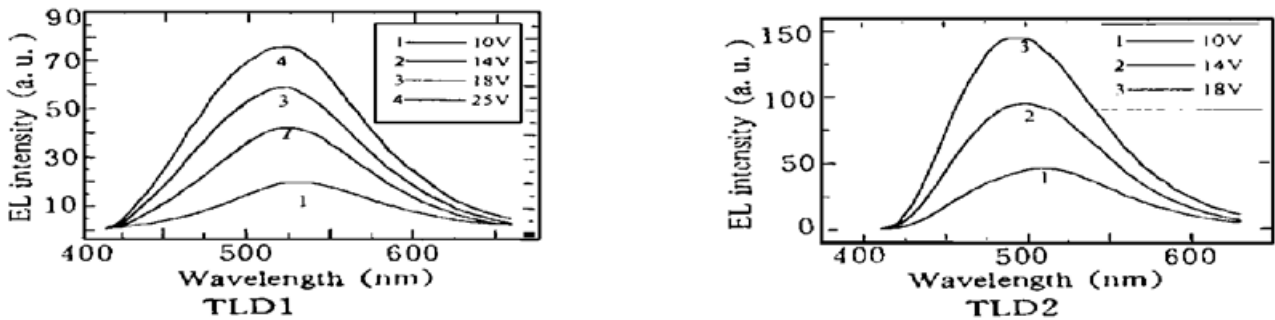


Fig. 3 EL spectra of TLD1 and TLD2 at different applied voltage

三层器件的电致发光峰随电压变化的现象,表明三层器件的发光的确产生于载流子同时在 SA 层和 Znq<sub>2</sub>层中的复合,并非 SA 层和 Znq<sub>2</sub>层吸收 PBD 层的发射所产生的光致发光。

比较相同电压下两种三层器件的发光峰位可以看出 TLD1比 TLD<sub>2</sub>的黄绿色成分多。这是因为前者 Znq<sub>2</sub>/SA 厚度比相对较大的缘故。Znq<sub>2</sub>层厚,载流子在其中复合发光的机会多,所以发光峰中黄绿色成分多。

### 3.3 电流密度电压特性和电致发光亮度电压特性

分别测定单层和双层器件的电流密度电压特性和电致发光亮度电压特性,得到如图4和图5所示的  $I-V$  曲线和  $B-V$  曲线。从图4可以看出,单层和双层器件的  $I-V$  曲线很接近,在大部分电压范围二者几乎重合。在低电压段二者均有一个电流密度随电压先上升后下降的过程。然后随着电压的增加电流密度快速地增大,表现出良好的整流特性。从图5看出二者的  $B-V$  曲线相差很大。随着驱动电压的增加,单层器件的发光亮度增加很慢,到20 V 时亮度只有大约3 cd/m<sup>2</sup>。而双层器件在5 V 开始发光。随着电压的增加亮度逐渐加大,到10 V 时亮度随电压快速升高,24 V 时达到230 cd/m<sup>2</sup>。

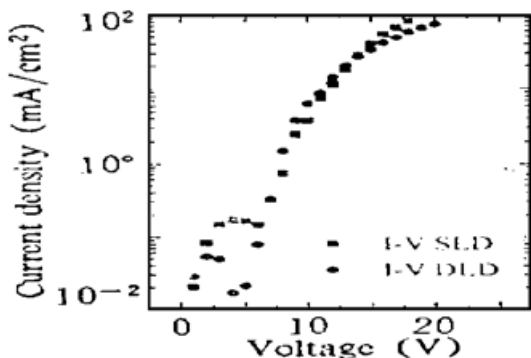


Fig. 4  $I-V$  curves of SLD and DLD

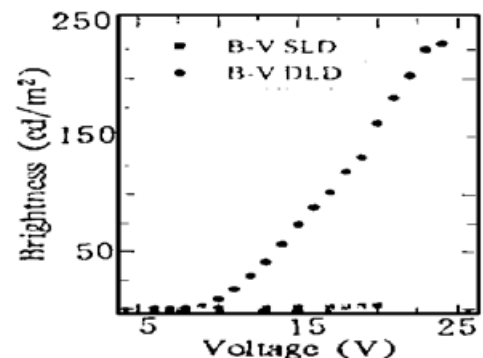


Fig. 5  $B-V$  curves of SLD and DLD

测定两种三层器件的电流密度和发光亮度随所加电压的变化,得到三层器件的  $I-V$  和

$B-V$  曲线分别示于图6和图7。图6表明两种三层器件均有较好的整流特性。TLD1因为有机层的总厚度较大,其 $I-V$ 曲线在较高电压区域。换算成电流密度电场 $I-E$ 曲线,二者并不能重合,说明电场在各个有机层中是非均匀分布的。TLD1的 $B-V$ 曲线也在高电压区,其 $B-E$ 曲线也不重合,表明各有机层中电场不是平均分布的。三层器件的电致发光亮度比双层器件高,其中TLD1在30 V时亮度超过1000  $\text{cd}/\text{m}^2$ 。

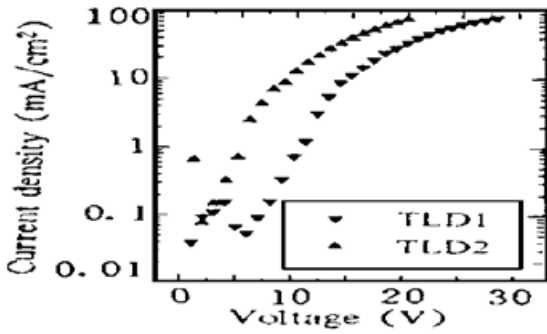


Fig. 6  $I-V$  curves of TLD<sub>1</sub> and TLD<sub>2</sub>

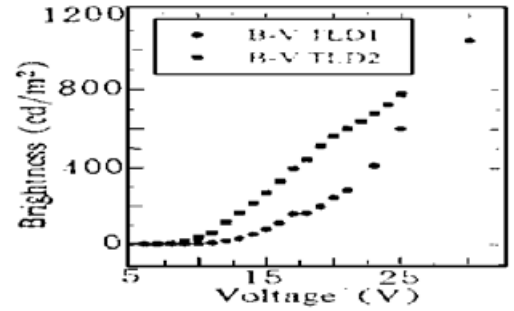


Fig. 7  $B-V$  curves of TLD<sub>1</sub> and TLD<sub>2</sub>

### 3.4 机理探讨

由循环伏安法测量 Znq2薄膜的电离势为5.6 eV,由吸收光谱得到的 Znq2薄膜的能隙  $E_g$  为2.5 eV,这样 Znq2的最高被占分子轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)的数值分别为5.6 eV和3.1 eV。加上先前测量的 SA 和 PBD 的最高被占分子轨道和最低空轨道的数据<sup>[15]</sup>: SA 分别为2.4 eV和5.2 eV, PBD 分别为2.8 eV和6.2 eV以及ITO电极和铝电极的功函数为5.05 eV和4.3 eV,得到三种器件的能级图如图8所示。

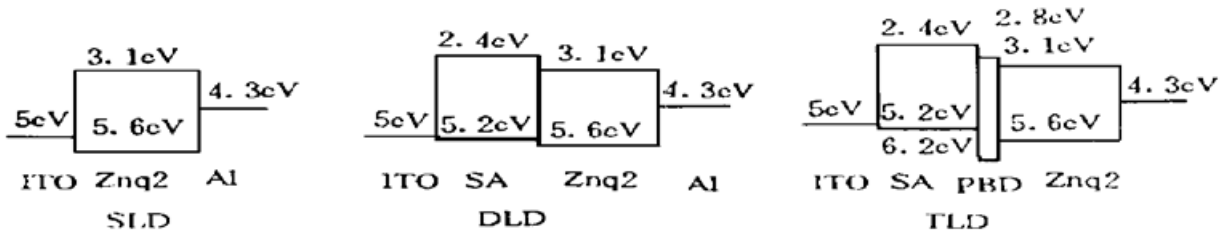


Fig. 8 Energy schemes of diodes

由器件的能级模型,可以解释它们的电致发光性能。单层器件只有 Znq2的发射是不言而喻的。双层器件因为: 1) 在 SA/Znq2界面有0.7 eV的电子势垒阻止了电子进入 SA层中,而空穴却较容易进入 Znq2层,从而产生 Znq2的复合发光,同时使电子在界面附近的 Znq2层中积累,增大了与进入的空穴的复合发光几率。2) SA分子激子的能量比 Znq2激子的高, Znq2分子激子能量不能传递给 SA。所以只有 Znq2的发光并且亮度比单层器件高很多。三层器件因宽禁带 PBD层的插入,在 Znq2与 SA界面把0.7 eV的电子势垒分为0.3 eV和0.4 eV的两个势垒,从而增加了电子进入 SA层的几率,另外 PBD层较薄, SA层中的空穴也容易隧穿进入 Znq2层中,这样就可以同时产生 SA和 Znq2的发射,得到近白色的发光。

**结论** 通过把宽带的 PBD插入 SA层和 Znq2层之间制备三层结构的发光器件 ITO/SA/PBD/Znq2/Al,得到了近白色发光的有机薄膜电致发光器件。通过对 Znq2薄膜的光致发光性能的研究,对单层、双层和三层结构的电致发光器件的电致发光研究,以及对具有不同有机层厚度的三层器件的电致发光光谱随驱动电压的变化特性的研究,确证了三层器件的电致发光产生于载流子在 SA层和 Znq2层的同时复合发光。

## 参 考 文 献

- [1] C. W. Tang, S. A. 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. *Japan. J. Appl. Phys.*, 1988, **27**(2) · L269~ L271
- [3] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen, Electroluminescence of doped organic thin film. *J. Appl. Phys.*, 1989, **65**(9) · 3610~ 3616
- [4] C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, 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] D. Braun, A. J. Heeger, Visible light emission from semiconducting polymer diode. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**(18) · 1982~ 1984
- [6] Y. Ohmeri, C. Morishima, M. Uchida *et al.*, Time-resolved pulse of electroluminescence in poly(3-alkylthiophene) diode. *Japan J. Appl. Phys. (A)*, 1992, **31**(5) · L568~ L570
- [7] M. Hiramoto, J. Tani, M. Yokomama, Directed beam emission from film edge in organic electroluminescent diode. *Appl Phys. Lett.*, 1993, **62**(7) · 666~ 668
- [8] 刘祖刚, 沈悦, 赵伟明等, 用光伏效应研究有机薄膜电致发光器件中的接触性质. *发光学报*, 1994, **15**(3) · 226~ 232
- [9] 张志林, 蒋雪茵, 许少鸿等, 高亮度聚合物发光二极管及功函数的影响. *发光学报*, 1995, **16**(2) · 183~ 186
- [10] 张志林, 蒋雪茵, 许少鸿等, 有机薄膜电致发光的稳定性. *发光学报*, 1996, **17**(2) · 178~ 180
- [11] C. W. Tang, S. A. Vanslyke, Organic light emitting diodes for display applications. *Extended Abstracts J. Electrochem. Soc., Fall Meeting*, 1995 · 1215~ 1216
- [12] T. Tsutsui, N. Takada, S. Saito, Sharply directed emission in organic electroluminescent diodes with a optical-microcavity structure. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**(15) · 1868~ 1870
- [13] J. Kido, K. Nagai, Y. Ohashi, Electroluminescence in a terbium complex. *Chemistry. Letts.*, 1990, **66**(21) · 657~ 660
- [14] A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, T. M. Miller, Electroluminescence from organic semiconductors in patterned microcavities. *Electron. Lett.*, 1994, **30**(12) · 1000~ 1002
- [15] 刘祖刚, 赵伟明, 姬荣斌等, 多层有机薄膜电致发光器件. *光学学报*, 1996, **16**(10) · 1465~ 1470

## Near White Emitted Organic Light Emitting Diode

Liu Zugang    Zhao Weiming    Zhang Zhilin    Jiang Xueyin    Xu Shaohong  
 (School of Materials, Shanghai University, Shanghai 201800)  
 (Received 29 October 1996)

**Abstract** A kind of near white emitted organic LED with structure of ITO/SA/PBD/Znq2/Al has been made. Here SA, a styryltriphenylamine derivative, is N-(2-p-methylphenyl)-styryl-N-p-methoxyphenyl-beneneamine, PBD, a oxadizole derivative, is 2-(4-t-butylphenyl)-5-(4-biphenyl)-1, 3, 4-oxadizole, and Znq2 is 8-hydroxylquinoline Zinc chelate. The EL performance of single layer diode (SLD), double layer diode (DL) and triple layer diode (TLD) have been investigated. The variation of EL spectra of two kinds of TLD's with different thickness of organic layers by change the driven voltage indicates that the near white emission come from the recombination of electron and hole in both SA layer and Znq2 layer. The current density voltage ( $I-V$ ) characteristics and the brightness voltage ( $B-V$ ) characteristics of the single, double and triple layer devices have also been investigated in detail.

**Key words** near white light emission, organic thin film, light emitting diode.