

有机薄膜电致发光器件结构与 发光特性的研究*

李方红 刘 旭 顾培夫 唐晋发

(浙江大学现代光学仪器国家重点实验室, 杭州 310027)

摘 要 从有机电致发光薄膜的发光机理出发, 通过对单层 Alq 薄膜器件、PVK 为空穴传输层和 Alq 为发光层的双层薄膜器件以及 PVK 掺荧光材料 Perylene 的双层薄膜器件的研制, 从器件的电致发光谱、电流密度-电压特性、亮度-电压特性的曲线的测试结果, 计算分析了器件的流明效率、量子效率, 并对有机薄膜电致发光器件的结构与发光特性之间的关系进行研究, 利用能级理论分析了器件的发光特性随器件结构不同所具有的规律。实验表明, 加入 PVK 空穴传输层后, 双层的效率比单层提高了 10~ 100 倍, 最高的量子效率达到 0.15%, 流明效率达 0.08 lm/W, 并可以通过调整空穴传输层及发光层的厚度改变器件发光亮度。

关键词 电致发光, 有机薄膜, 能级理论。

1 引 言

有机材料电致发光在显示技术方面已经表现出了巨大的潜在应用前景。它具有可全彩色大面积显示, 发光亮度、发光效率高, 驱动电压低, 可与集成电路驱动电压相匹配, 且材料轻便, 有柔软性及易加工, 适用于野外使用等特点, 是无机电致发光及传统液晶显示器无法比拟的。因此, 有机电致发光成为当今世界上一个十分热门的研究领域^[1~8]。但由于有机材料的弱点, 特别是有机薄膜器件稳定性比较差, 目前还没有达到实际应用的阶段。现在研究工作主要集中在开发新的高荧光效率的材料、注入材料及载流子输运材料, 完善有机材料的成膜技术, 改进电致发光器件的结构设计, 以及对器件内部发光本质的研究。

有机电致发光属于注入式发光。有机发光材料夹在两电极之间, 来自电极的电子和空穴在发光层中复合, 产生分子激子, 由分子激子辐射衰减而产生电致发光^[3]。

可以从薄膜的能级观点来分析、指导膜系的设计。作者系统地研究了单层 Alq、双层 PVK(具有优良空穴传输特性的聚合物^[9])和 Alq 的有机发光器件的发光特性与材料、器件结构之间的关系, 研究了双层膜中空穴传输层及发光层的厚度变化对发光特性的影响, 还采用 Perylene 荧光材料掺杂入 PVK 层, 研究了器件载流子、激子的运动, 并用能级理论分析、解释了器件特性的变化。

* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1997-01-29; 收到修改稿日期: 1997-03-27

2 器件制备及测试

图 1 为单层及双层电致发光器件的结构, 器件中各薄膜材料的分子结构式如图 2 所示。

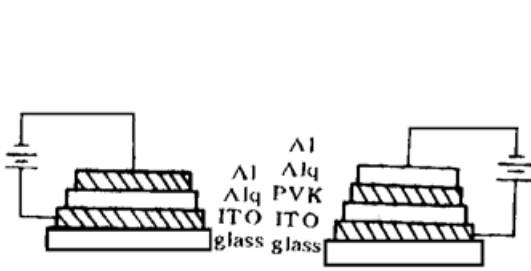


Fig. 1 Configuration of the EL cell

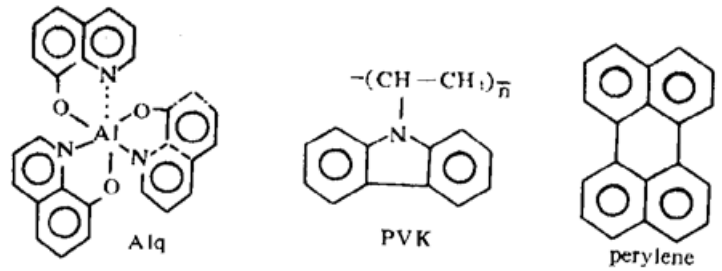


Fig. 2 Molecular structures of materials used

以镀有 ITO 导电膜的玻璃为器件基片, 面电阻约为 $20 \Omega/\square$ 。由于基片的表面平整度和清洁度对材料的成膜性能影响很大, 不洁表面会引入势垒, 不仅提高了器件的驱动电压, 而且使器件的稳定性变差, 因此基板清洁非常重要。先用 CeO 抛光, 洗涤剂擦洗, 再用大量去离子水冲洗, 之后用乙醇和丙酮混合溶液(2:1)擦洗。空穴传输层采用聚乙烯基咔唑 PVK [poly(N-vinylcarbazole)], 因为 PVK 为高分子聚合物, 成膜性能好, 而且制成器件后, 外加电压使器件生热后, 薄膜层不易结晶, 空穴迁移率也高(通过 Carbazole pendant groups)。膜厚 40~60 nm 的 PVK 采用拉膜的方法制备, 溶剂为分析纯 1, 2-二氯乙烷(掺 perylene 的 PVK 也采用拉膜方法), 拉膜过程在大气、室温中进行。发光层采用 Alq, Alq 是金属 Al^{3+} 离子与三个 8-羟基喹啉形成的小分子螯合物, 有较强的荧光效率, 特别在固体状态具有较高的荧光量子效率, 具有双极传输性质(电子传输优于空穴传输)。Alq 薄膜采用真空热蒸发方法, 蒸发时真空度不低于 $8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 沉积速率约为 0.3 nm/s 。Alq 为黄色粉末状, 热蒸发时粉末容易溅射出来, 因此要慢慢加热。Alq 薄膜的光学厚度为 130 nm。为了提高电子注入, 阴极应选用功函数较小的 Al 金属薄膜, 此薄膜亦采用真空热蒸发镀制, 膜厚约为 300 nm。

制备的电致发光薄膜样品尺寸为 $3 \times 3 \text{ cm}^2$, 其中分成若干块 $0.5 \times 1 \text{ cm}^2$ 的发光小区。对电致发光薄膜的电光特性进行了全面测试, 其中, 亮度由 BM-5 彩色亮度计测量, 有机薄膜光致发光及电致发光的发光光谱用 HITACHI850 型号荧光分光光度计及 Cas-III 型彩色分析仪测量, 电流密度-电压曲线由可记录数字式万用表测量, 器件由 ZQ1710 型双稳压直流电源驱动。

3 实验结果及分析

3.1 薄膜的光致发光光谱及电致发光光谱

图 3 为 Perylene、PVK、Alq 薄膜的实测光致发光光谱, 激发光波为 250 nm, 由图可见三种薄膜有不同的发光区。图 4 为单层、双层及掺杂双层器件的实测电致发光光谱。从图 4 中可以发现 a: ITO/Alq(130 nm)/Al、b: ITO/PVK(50 nm)/Alq(130 nm)/Al 及 c: ITO/PVK(30 nm)/Alq(130 nm)/Al 的电致发光(EL)峰都在 520 nm 的绿带, 且光谱曲线基本一致, 色坐标分别为(0.29266, 0.54691)、(0.31534, 0.56309)、(0.31369, 0.55095), 与 Alq 薄膜的光致光谱一致, 因此可判断此三样品中 Alq 为发光层; 而 d: ITO/PVK: perylene(50 nm)/Alq(130 nm)/Al、e: ITO/PVK: perylene(30 nm)/Alq(130 nm)/Al 的电致发光峰都在 520~570 nm 的黄绿带, 且光谱曲线基本一致, 色坐标分别为(0.36034, 0.55625)、(0.36176, 0.55849), 与前

三种结构的器件有相当差距。参照各材料的光致光谱, 可知掺 Perylene 的双层器件电致发光光谱是 Alq 和 Perylene 发光的叠加。而 PVK 在所有样品中不参加发光。实验中, 还发现固态 Perylene 及薄膜的光致发光谱相对液态有较大的红移, 发射峰由 440 nm、465 nm 移至 565 nm、595 nm, 相应的电致发光谱也发生红移, 有关这方面的原因有待进一步研究。

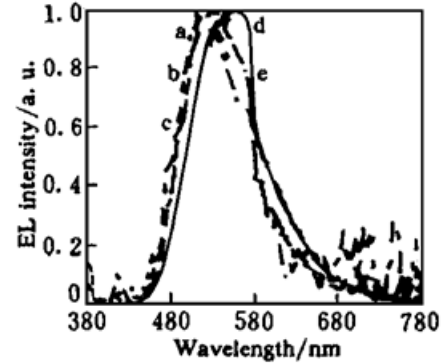
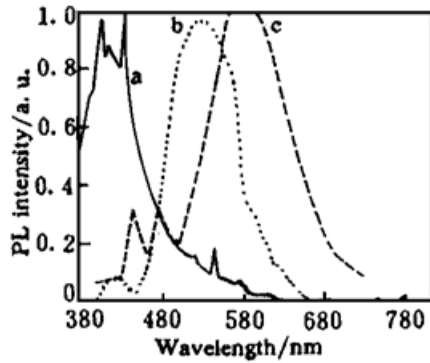


Fig. 3 PL spectra of a: PVK, b: Alq, c: Perylene in thin films

Fig. 4 EL spectra of a: ITO/Alq(130 nm)/Al, b: ITO/PVK(50 nm)/Alq(130 nm)/Al, c: ITO/PVK(30 nm)/Alq(130 nm)/Al, d: ITO/PVK:Perylene(50 nm)/Alq(130 nm)/Al, e: ITO/PVK:Perylene(30 nm)/Alq(130 nm)/Al

图 5 为使用荧光光谱分析仪测得的五种不同样品(单层、双层、双层掺杂)在不同电压下的电致发光谱。随着电压增加, 光谱面积增加。通常电致发光光谱的面积对应于总的光量子计数, 说明亮度随电压增加, 而电致发光光谱的形状及峰值基本相同, 说明各样品的发光一直出现在确定的发光层, 不随电压而发生迁移。

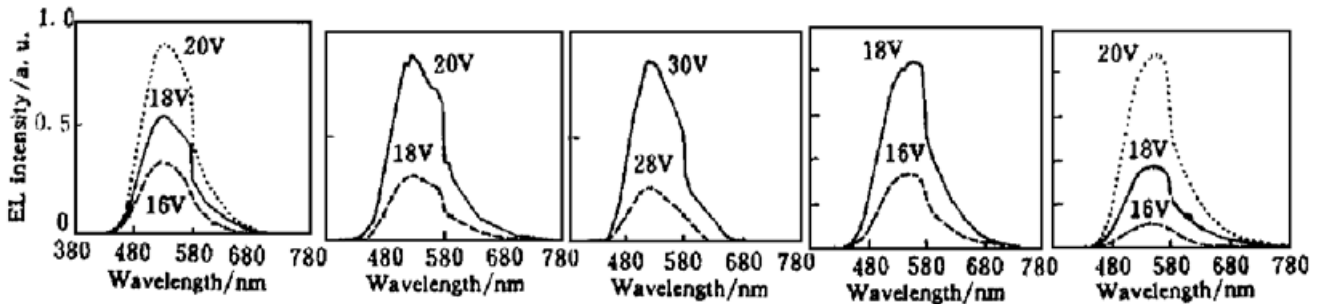


Fig. 5 EL spectra of five samples at different applied voltages. (a) ITO/PVK(50 nm)/Alq(130 nm)/Al, (b) ITO/PVK(30 nm)/Alq(130 nm)/Al, (c) ITO/Alq(130 nm)/Al, (d) ITO/PVK:Perylene(50 nm)/Alq(130 nm)/Al, (e) ITO/PVK:Perylene(30 nm)/Alq(130 nm)/Al

3.2 器件的电流密度-电压 ($J-V$) 特性和亮度-电压 ($B-V$) 特性

从图 6(a) 四种双层样品的 $J-V$ 曲线可知, 开始电流密度随电压缓慢增加, 超过阈值电压(起亮电压)后电流密度急剧上升。对此可做如下解释: 在低于阈值电压时, 电流受来自一个电极的一种类型的载流子支配, 另一电极为中性或阻挡接触, 而且部分载流子被材料中的陷阱所俘获。当外加电压高于阈值时, 在阻挡接触处附近形成的空间电荷变得足够多, 使载流子从接触电极注入, 同时被陷阱所俘获的载流子也得到释放。于是电流急剧地增加而过渡到另外的状态。

当各层膜厚度基本一致时, 在同一电压下, 无掺杂样品 a[ITO/PVK(50 nm)/Alq(130 nm)/Al] 的电流密度值基本上都大于相应掺杂样品 b[ITO/PVK:Perylene(50 nm)/Alq(130

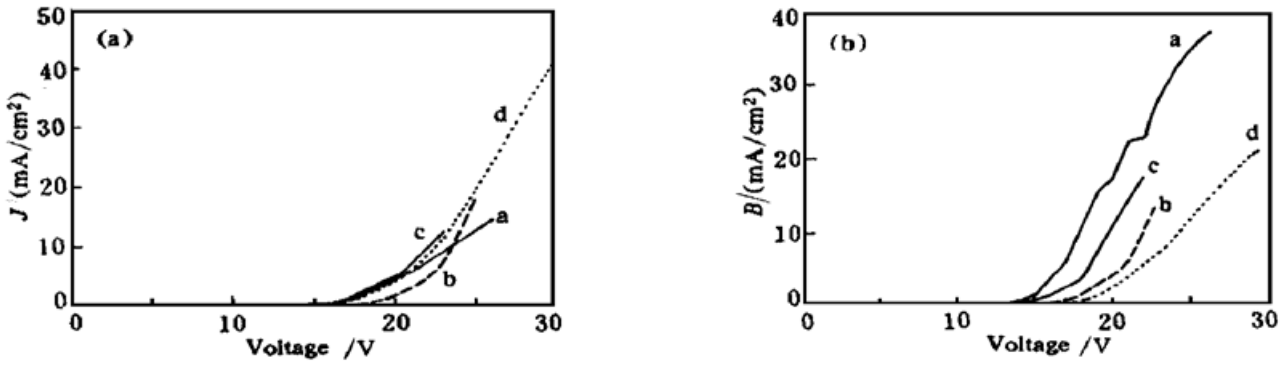


Fig. 6 (a) Current-voltage characteristics and (b) Luminance-voltage characteristics. a: ITO/PVK(50 nm)/Alq(130 nm)/Al, b: ITO/PVK: perylene(50 nm)/Alq(130 nm)/Al, c: ITO/PVK(30 nm)/Alq(130 nm)/Al, d: ITO/PVK: perylene(30 nm)/Alq(130 nm)/Al

的电流密度值, 相应的无掺杂样品的阈值电压小于掺杂样品的阈值电压(当 PVK 厚度为 30 nm, c 样品和 d 样品也一样), 主要原因是掺了 Perylene 后改变了 PVK 层的传输空穴、电子能力, 从而改变了传输过程中电子、空穴载流子密度, 使整个电流密度及起亮电压发生变化。

如图 6(b) 四种双层样品的 $B-V$ 曲线所示, 无掺杂样品的亮度(Alq 发光)比掺杂样品的亮度(Alq 和 Perylene 发光)高, 即使当复合发光样品的电流密度大于 Alq₃ 发光样品的电流密度时, 也是如此。这说明样品发光效率不仅与载流子传输密度有关, 还与发光材料的激子产生、复合效率及样品的透过效率等诸多因素有关。

Alq 发光的双层膜两样品 a、c 的 $J-V$ 、 $B-V$ 曲线不同, 可见空穴传输层 PVK 的厚度变化对载流子输运密度及激发效率都有影响。同时, Perylene 和 Alq 共同发光的两样品 b、d 的 $J-V$ 、 $B-V$ 曲线也不同, 说明掺 Perylene 的 PVK 发光层厚度变化对发光特性也有影响。因此, 可通过调节发光层、载流子传输层的厚度, 来获得性能优良的电致发光膜。

3.3 发光效率特征

由于发光器件主要是作用于人眼的, 而人的眼睛对于不同波长的光的敏感程度差别极大, 对 555 nm 的绿光最敏感, 对于其他波长的相对视感度可用视见函数 $V(\lambda)$ 来表示。因此, 为了有效在评价发光器件的发光效率, 引入流明效率 η_l 量子效率 η_q 。 η_l 即为发射的光通量(流明为单位)与激发时输入电功率之比。 η_q 一般定义为发射的光子数与激发时的电子数之比, 虽然它不能表征实际能量转换, 但反应了激发中的物理过程。

表 1 为 18 V 驱动电压下五种样品的发光效率的测试计算结果, 单层[ITO/Alq(130 nm)/Al] 阈值电压接近 18 V, 效率很低, 双层器件的效率大约为单层的 10~100 倍。双层未掺杂器件中, PVK 层为 50 nm 的样品发光效率优于 PVK 层为 30 nm 的样品, 对于掺杂样品也如此。(注: 表中 “p” 表示掺了 Perylene 材料)

Table 1. Efficiency of five samples at 18 voltage

sample	ITO/PVK(50 nm)/Alq(130 nm)/Al	ITO/PVK: p(50 nm)/Alq(130 nm)/Al	ITO/PVK(30 nm)/Alq(130 nm)/Al	ITO/PVK: p(30 nm)/Alq(130 nm)/Al	ITO/Alq(130 nm)/Al
η_l /(lm/W)	0.082	0.021	0.038	0.008	0.00087
η_q /(%)	0.148	0.037	0.073	0.015	0.0016

3.4 能级结构分析

图7(a)、(b)分别为单层、双层器件的能级图(不考虑界面态)。用循环伏安方法测量各电极材料的功函数和有机材料的电离势,由吸收光谱得到材料的禁带宽度。ITO 功函数为 4.6 eV, Al 功函数为 4.2 eV, PVK、Alq 的电离势(最高被占轨道)分别为 5.4 eV、5.7 eV, PVK、Alq 的禁带宽度分别为 3.6 eV、2.5 eV, 则 PVK、Alq 的最低空轨道为 1.8 eV、3.2 eV。

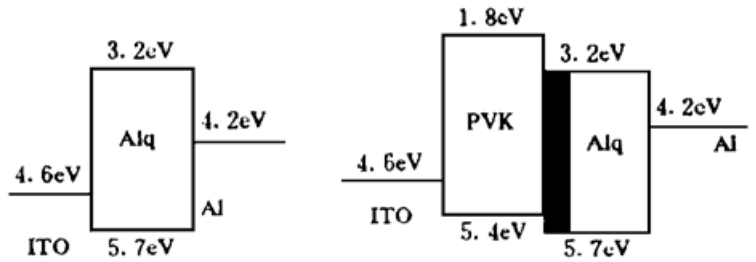


Fig. 7 Energy band scheme of single layer, double layer

单层膜中,空穴从阳极注入发光层需要克服 1.1 eV 势垒,电子从阴极注入需要克服 1.0 eV 势垒,所以电子比空穴更易注入。电子在发光层中向阳极传输与空穴相遇、复合。由于单层器件中无电子阻挡层,因此电子易被阳极所俘获,这就降低了电子-空穴复合几率。

双层膜中,空穴注入只需要克服 0.8 eV 势垒,空穴注入率得到提高。在 PVK 层中空穴向 PVK/Alq 界面移动,而注入的电子也在电场作用下向 PVK/Alq 界面迁移。界面处空穴若要进入 Alq 层,必须超过 0.3 eV 势垒,而电子必须超过 1.4 eV 势垒,相比之下电子不易进入 PVK,空穴和电子主要在 Alq 层内与 PVK 邻近处复合,使复合区域变窄,从而提高复合几率。PVK 一方面起空穴传输层作用,另一方面阻挡电子向阳极迁移,所以提高了激子产生的效率。因此,双层结构器件能在较小的电流密度下获得较高的发光亮度及发光效率。由于 PVK(发射峰为 410~450 nm)的被激发能高于 Alq(发射峰为 520 nm),Alq 层中生成的激子不易向 PVK 层中扩散,所以制备的双层样品 Alq 发光, PVK 不发光。

另外,研究了在 PVK 中掺杂 Perylene 荧光材料的双层器件中的激子运动。在实验中,表现为 Perylene 和 Alq 发光,这是由于 Perylene 发射谱峰(520~570 nm)大于 Alq 发射谱峰,则 Alq 层中产生的激子可共振递给 Perylene 分子。由于掺杂的 Perylene 在 PVK 基质中能俘获注入的部分载流子,降低了 Alq 层中激子复合几率,同时,固态 Perylene 的荧光量子效率又低于 Alq 材料,从而使 Alq 和 Perylene 共同发光器件的阈值电压升高,亮度降低。

以上用能级理论很好地解释了器件发光特性及载流子、激子的产生、运动规律,考虑各层的匹配问题。通过在发光层和阳极之间,加入电离势介于两者之间的材料即空穴传输层,从而提高空穴注入效率,同时也防止电子被阳极捕获。选择空穴传输层的 E_g^* (最高被填充分子轨道向最低未被填充分子轨道能量间隔)大于发光层的 E_g^* ,从而防止激子的损耗,控制发光颜色。据此可设计性能优良的膜系。

结论 本文主要介绍了 PVK、Alq 电致发光薄膜的制备工艺,制备了单层、双层电致发光器件及掺杂的双层电致发光器件。对器件的发光谱、电流密度-电压特性、亮度-电压特性的研究表明,通过加入 PVK 空穴传输层,可使双层的量子效率比单层提高 10~100 倍,通过改变空穴传输层及发光层的厚度可改变器件发光特性。采用能级理论对电致发光特性进行研究,为进一步设计性能优良的膜系提供理论基础。

参 考 文 献

- [1] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(12) : 913~ 915
- [2] Chihaya Adachi, Shizuo Tokito, Tetsuo Tsutsui *et al.*, Electroluminescence in organic films with three-layer structure. *Japan. J. Appl. Phys.*, 1988, **27**(2) : L269~ L271
- [3] Chihaya Adachi, Tetsuo Tsutsui, Shogo Saito, Electroluminescent mechanism of organic multiplayer thin film devices. *Optoelectronics-Devices and Technologies*. 1991, **6**(1) : 25~ 36
- [4] Junji Kido, Hiromichi Hayase, Kenichi Hongawa *et al.*, Bright red light-emitting organic electroluminescent devices having a europium complex as an emitter. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**(17) : 2124~ 2126
- [5] P. E. Burrows, L. S. Sapochak, D. M. McCarty *et al.*, Metal ion dependent luminescence effects in metal tris-quinolate organic heterojunction light emitting devices. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**(20) : 2718~ 2720
- [6] Mitsuyoshi Onoda, Hiroshi Nakayama, Yutaka Ohmori *et al.*, Organic display devices using poly(arylene vinylene) conducting polymers. *IEICE Trans. Electron.*, 1994, **E77-c**(5) : 672~ 677
- [7] F. Garten, A. R. Schlatmann, R. E. Gill *et al.*, Light emission in reverse bias operation from poly(3-octylthiophene)-based light emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**(19) : 2540~ 2542
- [8] G. F. Service, Polymer light-emitters gain new life. *Science*, 1995, **269**(5226) : 1042
- [9] Junji Kido, Kenichi Hongawa, Katsuro Okuyama *et al.*, Bright blue electroluminescence from poly(N-vinylcarbazole). *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**(19) : 2627~ 2629

Structure and Electroluminescence Characteristics of Organic Thin Film Electroluminescent Devices

Li Fanghong Liu Xu Gu Peifu Tang Jingfa

(State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(Received 29 January 1997; revised 2 March 1997)

Abstract The electroluminescent mechanism of organic thin film is introduced. Several kinds of electroluminescent devices (the single layer of Alq; the double layers of PVK as a hole transport layer and Alq as an emitting layer; the double layer of PVK doped with perylene and Alq) are fabricated, and the EL spectra, $J-V$, $B-V$, efficiency of the devices are investigated. By the energy theory, the characteristics change of all devices is demonstrated. When the hole transport layer of PVK is used, the efficiency of double layer device is 10~100 times higher than the efficiency of single layer device, and the highest quantum efficiency is 0.15% (photons/electrons). The luminous efficiency is 0.08 lm/w, the brightness is changed as the thickness of the hole transport layer and emitting layer are modulated.

Key words electroluminescence, organic film, theory of energy band.