

一种压控波长可调谐异质结 有机薄膜发光二极管*

谭海曙¹⁾ 陈立春²⁾ 王向军²⁾ 谢洪泉³⁾ 高广华³⁾ 姚建铨¹⁾

1), 天津大学精密仪器工程学院, 天津 300072
2), 天津理工学院材料物理所, 天津 300191
3), 华中理工大学化学系, 武汉 430074

摘 要 利用空穴型聚合物材料 ROPPV-12[聚(十二烷基氧基-对苯乙炔)]与电子型有机小分子材料 Alq₃(八羟基喹啉铝)配合制备了有机薄膜异质结发光二极管。发现该异质结器件在 ROPPV-12 的厚度保持为 70 nm、Alq₃ 的厚度为 20 nm 时, 器件的性能最优, 且电致发光完全来自 ROPPV-12; 而当 Alq₃ 的厚度为 32 nm 时, 发光区域则跨越了 ROPPV-12 与 Alq₃, 器件在较低驱动电压下来自 ROPPV-12 的光发射占主导地位, 随着电压的升高, Alq₃ 的光发射逐渐占据了主导地位。在相同电压下, 前一器件的亮度、电流、发光效率都要远高于后一器件。分析了其发光机理。

关键词 压控波长可调谐, 有机薄膜, 异质结, 电致发光, 发光二极管。

自 Tang^[1]于 1987 年利用二胺作为 Alq₃ 的空穴输运层获得高性能的有机薄膜发光二极管以来, 世界各国(包括中国)的科学家在有机薄膜电致发光领域取得了长足的进步。有机薄膜电致发光器件的关键的问题是如何实现载流子的平衡注入或近似平衡注入。其有效方法之一是采用异质结或积层结构^[2, 4]。聚合物半导体中电子型材料极为缺乏, 许多异质结薄膜发光二极管是由空穴型聚合物材料与电子型有机小分子材料组成的^[3, 5], 还有的则尝试了无机电子型材料与空穴型聚合物材料配合制备异质结薄膜发光二极管^[6, 7]。

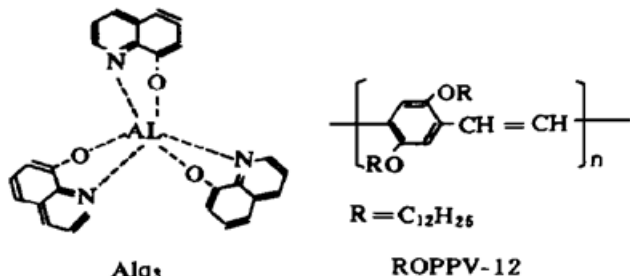


Fig. 1 Molecular structure of Alq₃ and POPPV-12

本文报道了以 PPV 的衍生物 ROPPV-12 为空穴输运层、Alq₃ 为电子输运层的异质结有机薄膜发光二极管。有机薄膜发光二极管中有机薄膜的厚度对器件的性能是非常重要的^[3], 有关的试验证实, 在 ROPPV-12 与 Alq₃ 的厚度合适的时候, 可以同时获得 ROPPV-12 与 Alq₃ 的光发射, 可以实现电压对器件发光颜色的控制。在电

压较低时, ROPPV-12 的光发射是主要的, Alq₃ 的发射是次要的, 随着电压的增高, Alq₃ 的光发射逐渐由次要变为主要。

* 国家自然科学基金(69606002)和天津市高教局重点学科资助项目。

收稿日期: 1997-05-20; 收到修改稿日期: 1997-08-26

1 器件制备与测试

制备了具有下列结构的器件: ITO/ROPPV-12(100 nm)/Al (简称器件 R)、ITO/Alq3(60 nm)/Al (简称器件 A)、ITO/ROPPV-12(70 nm)/Alq3(20 nm)/Al (简称器件 RA-1) 和 ITO/ROPPV-12(70 nm)/Alq3(32 nm)/Al (简称器件 RA-2)。其中 Alq3 薄膜与 Al 电极采用真空热蒸发的方法制备, 真空度均为 5×10^{-3} Pa, Alq3 的蒸发速率为 0.02~0.08 nm/s。ROPPV-12 薄膜是按以下步骤制备的: 将其可溶性前聚物溶于氯仿, 然后采用旋甩的办法涂覆在洗净的 ITO 玻璃上, 再真空加热聚合便可获得红色的 ROPPV-12 薄膜, 条件为 180°C 恒温加热 2 h, 真空度高于 5×10^{-3} Pa。用 HITACHI F-4010 荧光光度计测试了电致发光光谱、光致发光光谱。并测试了器件 RA-1 与 RA-2 的 $B-V$ 、 $I-V$ 特性。

2 试验结果与分析

由于 Alq3 的禁带宽度约为 2.6 eV, 而 ROPPV-12 的禁带宽度约为 2.4 eV, 估计器件 RA 的发光区域应该在 ROPPV-12/Alq3 界面靠 ROPPV-12 一侧, 即器件的光发射应来自 ROPPV-12 的最低未占有分子轨道(LUMO)能级的电子与最高占有分子轨道(HOMO)能级的空穴的复合。而实际上, 器件 RA-1 的发光区域的确是完全在 ROPPV-12 一侧, 器件 RA-2 的发光区域却是与所加电压有关, 发光光谱是受电压控制的。

图 2 给出了器件 R、器件 A、器件 RA-1 的电致发光光谱, 显然器件 RA-1 的光发射完全来自 ROPPV-12, Alq3 在其中仅起到了电子输运层与空穴阻挡层的作用。

图 3 给出了器件 R、器件 A、器件 RA-2 的电致发光光谱, 器件 RA-2 的电致发光光谱显然是 ROPPV-12 与 Alq3 的发光谱的叠加。在电压较低时, 其电致发光主要来自 ROPPV-12, 随着电压的增加, 来自 Alq3 层的贡献不断增加, 直到成为主要发光区域。表 1 则给出了器件 RA-2 的电致发光光谱的峰值波长和半宽与所加电压的关系。不难发现, 其电致发光光谱在电压为 10 V、10.5 V 时波峰几乎是平的, 且半宽最宽, 几乎恰好等于 ROPPV-12 与 Alq3 的特征发射谱的半宽之和, ROPPV-12 的特征发射谱半宽为 55 nm, Alq3 的特征发射谱为 84 nm。这是由于此时来自 ROPPV-12 与 Alq3 的光发射大致相当, 而且 ROPPV-12 的特征发射谱与 Alq3 的特征发射谱几乎恰好在其半宽处重叠最大所致。

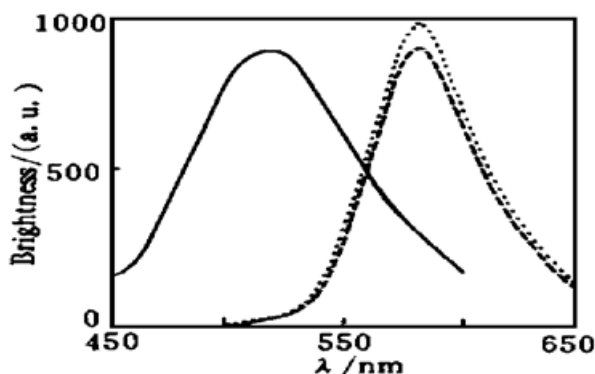


Fig. 2 Electroluminescent spectra of the device A (solid), the device R (dash) and the device RA-1 (dot)

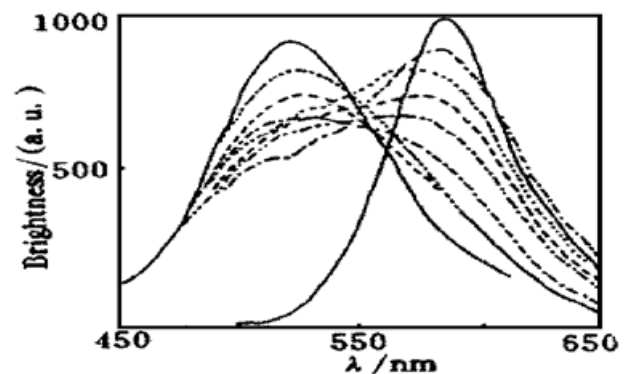


Fig. 3 Electroluminescent spectra of the device A (solid), the device R (solid) and the device RA-2 under different voltage, 7 V (dot-dash), 8 V (dot), 9 V (dash), 10 V (dot-dot-dash), 10.5 V (dot-dash), 11.5 V (dash), 12.5 V (dot)

Table 1. Emission peak wavelength and the full width at half maximum of the emission spectra of the device RA-2 under different drive voltage

V/V	7.0	8.0	9.0	9.5	10.0	10.5	11.0	11.5	12.0	13.0	14.0
peak wavelength/nm	584	578	576	570	562	534	530	527	524	524	524
half-width/nm	112	120	127	137	138	128	121	110	106	104	104

图 4、图 5 给出了器件 RA-1 与器件 RA-2 的 $I-V$ 、 $B-V$ 特性曲线。在相同电压下, 器件 RA-2 的电流比 RA-1 要低大约一个数量级, 而亮度则至少要低两个数量级, 说明器件 RA-2 的发光效率比 RA-1 要低一个数量级。但不论是器件 RA-1 还是器件 RA-2 的电流和亮度随电压的增长在低电压时均呈指数形式, 而在电压较高时则趋于线性增长形式。

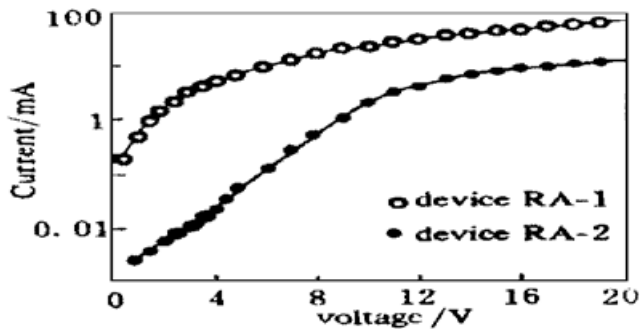


Fig. 4 Current-voltage characteristics of the devices RA-1 and RA-2

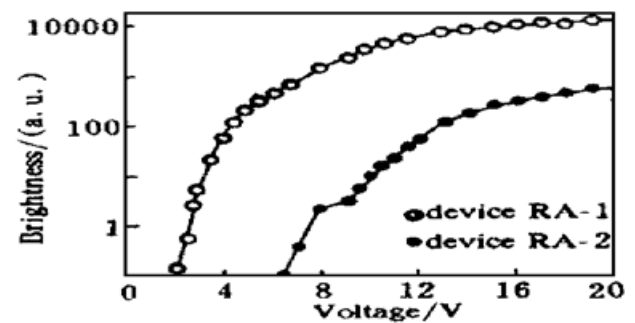


Fig. 5 Brightness-voltage characteristics of the devices RA-1 and RA-2

如图 2 所示, 器件 RA-1 的电致发光光谱与器件 R 基本上一致, 峰值均为 584 nm, 波形也没有什么区别。通过对比, 发现器件 RA-1 是器件 RA 中性能最好的, 驱动电压低, 起亮电压仅为 1.6 V; 击穿电压高达 35 V; 亮度高, 5 V 时其亮度就达到白天可见, 亮度随电压的升高迅速增长; 性能稳定寿命长, 在不封装的情况下, 在普通干燥塔中存放两周后器件仍然可以点亮, 亮度亦没有明显下降。而器件 RA-2 的起亮电压却达 6.5 V, 高于器件 R 的起亮电压 (3.5 V), 与器件 A 的起亮电压 (7 V) 大致相当, 器件的稳定性与亮度都不如器件 RA-1。虽然器件 RA-2 的电致发光谱峰值在驱动电压为 7 V 时与器件 R 相同, 但波形却不一样, RA-2 的波形是非对称的, 半宽达 112 nm, 有一部分是来自 Alq3 的发射; 当驱动电压为大于 12 V 时, 虽然发射谱峰值与 Alq3 的特征谱一致, 但其半宽比 Alq3 的特征谱要宽 20 nm; 当驱动电压从 10 V 升到 10.5 V 时, 虽然峰值波长移动了 28 nm, 但实际上此时器件的电致发光光谱波峰很平, 因此光谱实际上并没有突变。

总而言之, 器件 RA-2 具有压控波长可调谐特性。说明器件 RA-1 的电子与空穴复合区域完全在 ROPPV-12 层中, 而器件 RA-2 的电子与空穴复合区域则跨越了 ROPPV-12 层与 Alq3 层, 其电致发光谱为 ROPPV-12 发射谱和 Alq3 发射谱的叠加。而且随着电压的增加, 复合区域不断向 Alq3 一侧移动。

文献[6]报道了 ROPPV-8 与 Alq3 配合的混合结构与两层结构的器件的电致发光, 两层结构器件的电致发光颜色却与所加电压无关。而当 ROPPV-8 与 Alq3 的混合比为 3:7 和 1:9 时, 混合结构器件的电致发光呈双峰结构, 同时具有 ROPPV-8 与 Alq3 的发射峰, 分别位于 595 nm 与 530 nm, 器件的电致发光颜色与所加电压有关, Alq3 的发射在光谱中的比重随着电压的升高而增加。当 ROPPV-8 与 Alq3 的混合比为 10:0、7:3、5:5 时, 器件的电致发光呈单峰结构, 与 ROPPV-8 单层结构的电致发光器件类似。文献[8]报道了结构为 ITO/TPD/

Alq₃/PBP/Mg/Ag 的三层型器件的电致发光, 器件的电致发光也是双峰结构, 分别来自 Alq₃(525 nm) 与 PBP(630 nm)。当 PBP 层较薄(10 nm) 时, PBP 的发射在电致发光光谱中的比重随着电压的升高减小; 当 PBP 层较厚(40 nm) 时, PBP 的发射在电致发光光谱中的比重随着电压升高而增加。需要指出的是, 该器件的量子效率比 TPD/Alq₃ 的双层器件的最高效率要低 500 倍。文献[3]报道了利用 PPV 为空穴输运层、Alq₃ 为电子输运层的电致发光, 其空穴注入电极也是 ITO, 但电子注入电极为 Mg·Ag 合金, 该异质结发光二极管的发光谱与 Alq₃ 的厚度有关, 但与所加偏压无关。

当 ITO 电极与 Al 电极之间加上正向偏压时, 电子从 Al 电极一侧注入 Alq₃, 空穴则从 ITO 电极一侧注入, 然后在 ROPPV-12 和/或 Alq₃ 中复合。应该明确, Alq₃ 的厚度应有一个最佳值。当 Alq₃ 层厚度较薄时, 到达界面的电子要比空穴多一些, 电子的复合不充分; Alq₃ 的厚度过厚时, 到达界面的空穴多于电子, 空穴的复合不充分。因此不论是 Alq₃ 的厚度过厚或过薄都会导致发光效率的下降。在这之间有一个最佳厚度值, 使得电子与空穴的注入达到平衡, 因而电子与空穴的相遇机会最大, 能最充分地复合, 实现所谓的载流子平衡注入。应该指出, Alq₃ 的最低未占有分子轨道能级(3.0 eV) 电子进入 ROPPV-12 的最低未占有分子轨道能级(2.5 eV) 的势垒为 0.5 eV, 而 ROPPV-12 的最高占有分子轨道能级(4.9 eV) 的空穴进入 Alq₃ 的最高占有分子轨道能级(5.6 eV) 的势垒为 0.7 eV, 显然空穴越过界面比电子越过界面的几率要小得多。因此在载流子注入平衡或电子注入过剩时, 复合发光区域都应在界面 ROPPV-12 一侧。Alq₃ 一侧的复合发光几乎可以忽略。而当 Alq₃ 层较厚时, 从 Alq₃ 层输运到 ROPPV-12/Alq₃ 界面的电子要少于空穴, 虽然电子能够比较容易(相对于空穴)地爬过界面势垒与 ROPPV-12 中的空穴复合, 但随着正向偏压的增加, 势垒对载流子的阻挡作用相对减弱。ROPPV-12 一侧未被复合的剩余空穴爬过界面势垒的数目不断增加, 在 Alq₃ 一侧与电子复合, 从而在 Alq₃ 一侧的复合逐渐成为发光的主要部分。换句话说, 在 Alq₃ 层较厚时, 正向偏压的增加使得载流子的复合发光区域逐渐向 Alq₃ 层扩展, 最终使得复合区域主要在 Alq₃ 层中。因此文献[6]中 ROPPV-8 与 Alq₃ 的异质结发光二极管之所以不具有压控波长可调谐特性可能是因为 Alq₃ 层的厚度等于或小于最佳值, 只能得到 ROPPV-8 的光发射, 不能得到 Alq₃ 的光发射。

综上所述, 可得出以下结论: 1) 压控波长可调谐发光二极管实现压控波长可调谐的必要条件是: 器件中有两种或两种以上的材料可作为发光层, 且其发光波段重叠部分不能过大; 2) 压控波长可调谐是薄膜发光二极管在载流子的注入偏离平衡时才具有的特性, 因此要以牺牲器件的发光效率为代价才能实现之; 3) 器件中发光光谱对器件中各层有机膜的厚度非常敏感。

结 论 本文报道了利用空穴型聚合物材料 ROPPV-12 与电子型有机小分子材料 Alq₃ 配合制备异质结有机发光二极管。通过改变 Alq₃ 的厚度, 获得了两种性能不同的二极管, 一种具有高亮度、高效率的特点, 其发射谱与所加偏压无关; 另一种则具有压控波长可调谐特性, 但亮度与效率都远不如前者。

本文的研究结果却表明, 利用载流子的非平衡注入可以获得压控可调谐发光二极管。当载流子的注入是非平衡的时候, 在一定条件下, 利用电压的改变来控制电子与空穴的复合区域, 可以实现电压控制发光颜色。

参 考 文 献

- [1] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(12) : 913~ 915
- [2] T. Tsutsui, E. Aminaka, Y. Hamada *et al.*, Significance of multilayer structure in organic thin-film electroluminescent devices. *Proc. SPIE*, 1993, **1910** : 180~ 189
- [3] C. C. Wu, J. K. M. Chun, P. E. Eurrows *et al.*, Poly(p-phenylene vinylene)/tris(8-hydroxy) quinoline aluminum heterostructure light emitting diode. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**(6) : 653~ 655
- [4] N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley *et al.*, Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron affinities. *Nature*, 1993, **365**(6447) : 628~ 630
- [5] M. Uchida, Y. Ohmori, T. Noguchi *et al.*, Color-variable light-emitting diode utilizing conducting polymer containing fluorescent dye. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, **32**(7A) : L921~ 924
- [6] V. L. Colvin, M. C. Schlamp, A. P. Alivisatos, Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer. *Nature*, 1994, **370**(6488) : 354~ 356
- [7] 谭海曙, 陈立春, 杨小辉等, 有机/无机异质结薄膜发光二极管. *物理化学学报*, 1997, **13**(10) : 942~ 945
- [8] J. Kalinowski, P. Di Marco, M. Cocchi *et al.*, Voltage-tunable-color multilayer organic light emitting diode. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(17) : 2317~ 2319

Color Voltage-Dependent Organic Electroluminescent Diodes

Tan Haishu¹ Chen Lichun² Wang Xiangjun²
 Xie Hongquan³ Gao Guanghua³ Yao Jianquan¹

1, College of Precision Instrument and Opto-Electronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072

2, Institute of Material Physics, Tianjin Institute of Technology, Tianjin 300191

3, Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074

(Received 20 May 1997; revised 26 August 1997)

Abstract Light-emitting diodes based on ROPPV-12/Alq₃ heterojunction were fabricated, in which ROPPV-12 [poly(2,5-Didodecyloxy-1,4-Phenylenevinylene)] was a hole type semiconducting polymer, and 8-hydroxyquinoline aluminum (Alq₃) was an electron type semiconducting low mass organic material. The emission spectrum of the device based on heterojunction ROPPV-12 (70 nm)/Alq₃ (20 nm) is similar to that of POPPV-12's single layer device. The emission spectrum of the device based on heterojunction ROPPV-12 (70 nm)/Alq₃ (32 nm) is composed of two parts, one is originated from ROPPV-12, the other is from Alq₃. The emission from ROPPV-12 is the main emission at low drive voltage. While with the increase of drive voltage, the emission from Alq₃ becomes the main emission gradually. In other words, the electroluminescence of the later device is color voltage-dependent. The brightness, current and luminescent efficiency of the former device is much better than the later device. The emission mechanism is presented.

Key words color voltage-dependent, organic thin film, heterojunction, electroluminescence, light-emitting diode.