

文章编号: 0253-2239(2003)06-0745-5

反向驱动的异质结有机薄膜电致发光*

谭海曙^{1,2} 姚建铨²

(1 佛山科技学院电子系, 佛山 528000
2 天津大学精仪学院光电子信息工程系, 天津 300072)

摘要: 成功制备了结构为 ITO/PDDOPV/PPQ/Al 的异质结聚合物发光二极管。该器件在正反向偏压下均可发光。在正向偏压下的光发射主要来自 PDDOPV, 但在反向偏压下的光发射则包括来自 PPQ 的蓝光发射和 PDDOPV 的黄光发射。蓝光强度与黄光强度的比值随着反向偏压的增加而增加, 当反向直流电压分别为 22 V、24 V、26 V、28 V 时, 其电致发光光谱中 PPQ 与 PDDOPV 的峰高比 I_{PPQ}/I_{PDDOPV} 分别为 1.092、1.329、1.605、2.046。换句话说, 该器件的发光颜色是压控可调的, 这对实现彩色显示是极为有利的。分析了在反向偏压下的发光机理以及 I_{PPQ}/I_{PDDOPV} 受电压控制的原因。

关键词: 发光学; 反向驱动; 聚合物发光二极管; 电致发光; 双峰发射

中图分类号: TN314.52 文献标识码: A

1 引 言

自 Tang 于 1987 年成功制备高性能的有机薄膜发光二极管以来^[1], 由于有机电致发光器件在光显示、光电子集成、光信息源等领域的巨大前景, 世界各国的科学家对有机电致发光进行了广泛深入的研究, 并获得了长足的进步^[2~10]。在已报道的有机电致发光器件中, 绝大部分都是单向驱动发光的。在单向直流驱动方式下, 由于有机电致发光器件中载流子是通过有机分子的氧化还原反应实现的, 因此会出现氧化还原效应的积累; 另一方面, 电极中的金属原子在器件工作时可能从电极中迁移到有机层, 积累的结果会导致器件失效。而交流驱动则可以阻止这两种破坏性积累或者使之逆转。本文报道了一种在正反向驱动下均可发光的异质结有机薄膜电致发光器件, 这是研究交流驱动电致发光器件的基础。并且, 在反向偏压下的发射同时包含蓝光发射和黄光发射, 即双峰发射, 而且二者的比例是受电压控制的。分析了反向驱动的发光机理。

2 器件制备与测量

我们制备了由聚十二烷氧基-对苯乙炔

(PDDOPV) 和非醚聚苯喹啉(PPQ) 构成的异质结聚合物发光二极管 ITO/PDDOPV(100 nm)/PPQ(70 nm)/Al。为了便于对比我们还制备了 PDDOPV 和 PPQ 的单层器件。PDDOPV 是聚对苯乙炔的衍生物, 是一种空穴型电致发光材料^[8], 其发光光谱为单峰结构, 峰值位于 584 nm 处。而 PPQ [poly(phenyl quinoxaline)] 是一种电子型聚合物材料, 非醚聚苯基喹啉是一种热稳定性和化学稳定性非常好的一种可溶性聚合物材料, 已经被证实是一种具有电子传输特性的聚合物材料^[9], 其峰值波长位于 404 nm 和 460 nm 处。PDDOPV 和 PPQ 的分子结构如图 1 所示。

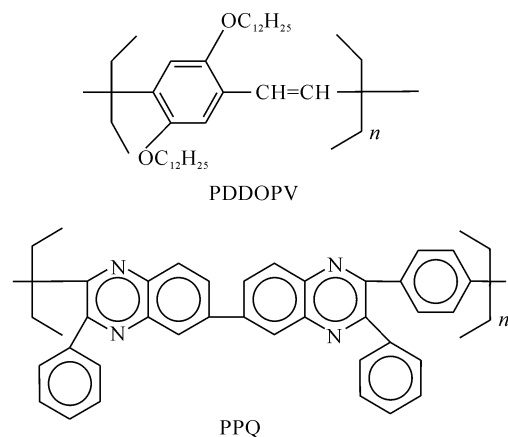


Fig. 1 Molecular structure of PDDOPV and PPQ

首先将 PDDOPV 前驱物溶于三氯甲烷中, 然后用旋甩的办法将其均匀地涂覆在洗净的氧化铟锡

* 国家自然科学基金(69606002)和国家自然科学基金高技术探索主题(69988003)资助课题。

E-mail: tanhs@163.com

收稿日期: 2002-04-19; 收到修改稿日期: 2002-08-05

(indium tin oxide, 缩写为 ITO) 玻璃基片上, 然后在压强小于 5×10^{-3} Pa 的真空中 180°C 恒温加热 2 h 可获得均匀的红色薄膜。将 PPQ 溶于三氯甲烷, 然后旋涂涂覆在 PDDOPV 薄膜上, 然后在真空中充分加热使三氯甲烷挥发即制得 PPQ 薄膜。然后用热蒸发的方法在 PPQ 薄膜上镀一层 Al 电极。用 Hitachi F-4010 荧光光度计测量器件的电致发光光谱。

2 实验结果

该器件在正反向电压驱动下均可发光。图 2(a) 和 2(b) 分别给出了异质结器件的 $J-V$ 特性和正反向 $B-J$ 特性。显然可以看到在反向偏压数值低于 15 V 时, 器件的电流是可以忽略的, 当反向偏压数

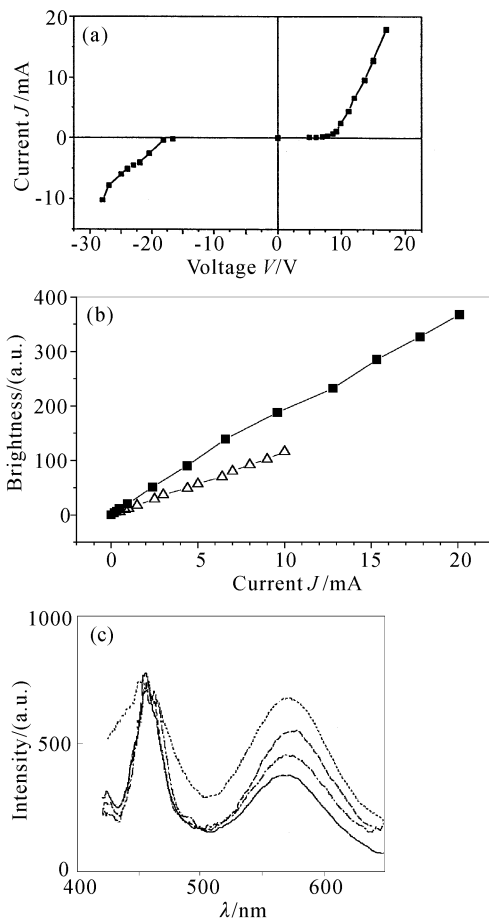


Fig. 2 (a) Current-voltage characteristics of the device based on heterostructure; (b) Brightness-Current characteristics of the device based on heterostructure under forward bias (■) and reverse bias (△); (c) Electroluminescent spectra under different reverse bias dc of the device based on heterostructure: 28 V (solid), 26 V (dot-dash), 24 V (dash), 22 V (dot)

值超过 18 V 之后电流随着电压的增加开始显著增加。器件在正反向驱动下的 $B-J$ 曲线基本上呈现线性关系, 但正向驱动下的斜率要高一些, 即其发光效率要高一些。图 2(c) 给出了在不同的直流反向电压下的电致发光光谱。该器件在反向偏压的发光显然同时包含了来自 PDDOPV 和 PPQ 的发光, 即黄光和蓝光, 而且随着反向电压的升高, 电致发光 (electroluminescent) 光谱中来自 PPQ 的比重逐渐上升。当反向直流电压分别为 22V、24V、26V、28V 时, 其电致发光光谱中 PPQ 与 PDDOPV 的峰高比 $I_{\text{PPQ}}/I_{\text{PDDOPV}}$ 分别为 1.092、1.329、1.605、2.046。而正向偏压下的发光主要来自 PDDOPV。换言之, 该器件的发光中蓝光与黄光的比例是电压可控的, 这对有机电致发光器件实现彩色又提供一条思路。需要指出, 这一调谐器件与我们前期研制的另一种电压控制波长可调谐器件^[10]是不同的, 前者是黄-蓝双峰, 峰值波长位置是不变的, 只是双峰的相对强度发生变化; 后者是峰值波长从黄色区域向绿色区域的连续移动。

3 反向偏压下的发光机理分析

从目前报道来看, 大部分有机薄膜电致发光器件都是直流驱动的, 且一般报道的 $J-V$ 特性具有整流特性, 即正向导通, 反向截止。虽然一般来说由于反向偏压下载流子要克服的势垒比正向偏压下高得多, 有机电致发光器件在反向偏压下载流子很难从一侧运动到另一侧, 但是这并不等于不可能发生, 在一定的条件下, 譬如在场强较高的情况下, 载流子是有可能隧穿界面的高势垒的。

由福勒-诺尔德海姆 (Fowler-Nordheim) 隧穿理论可以知道^[12]

$$J \propto F^2 \exp\left(\frac{-k}{F}\right),$$

其中 J 是电流, F 是电场强度, k 是一个取决于势垒形状的参量。不难得知场强的增加将导致载流子注入水平的增加。由于 PPQ 是一种热稳定性和化学稳定性非常好的聚合物材料, 能够承受较高的场强, 这是有助于在反向偏压下获得发光。

图 3 给出了异质结器件在无偏压和高反向偏压下的能级结构图。该能级结构图忽略了由于空间电荷导致场强的重新分布。由图 3(a) 可以知道, 在正向偏压下, 空穴从氧化铟锡注入 PDDOPV 和电子从 Al 电极注入 PPQ 的势垒分别是 0.2 eV 和 0.9 eV; 而在反向偏压下, 电子从氧化铟锡注入

PDDOPV 和空穴从 Al 电极注入 PPQ 的势垒分别是 2.2 eV 和 2.3 eV 的势垒。换言之,一方面反向偏压下载流子要隧穿的势垒要比正向偏压下高得多,即载流子的隧穿几率要小得多,另一方面,反向偏压下两种载流子的注入是基本平衡的,这有利于提供载流子的复合效率^[12],而正向偏压下载流子的注入则不平衡,此时空穴的注入比电子的注入要容易得多。前者决定了反向偏压下载器件的电流、发光亮度都要比正向驱动时小得多,但后者则对这一减小作了一定的补偿。

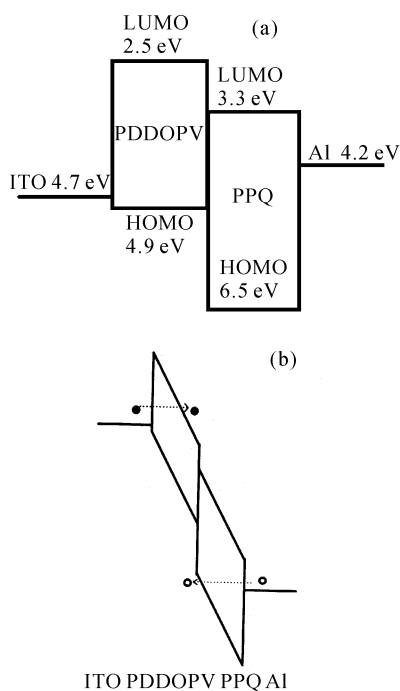


Fig. 3 (a) The energy level diagram of device with structure ITO/PDDOPV/PPQ/Al under zero bias; (b) The energy level diagram of device with structure ITO/PDDOPV/PPQ/Al under very high negative bias

随着场强的增加,能带倾斜的结果使得载流子的注入势垒逐渐变薄,到一定程度后,由 3(b)所示,由于足够高的场强使得势垒足够薄,载流子已经可以大量注入。

为什么器件随着反向电压绝对值的增加,来自 PPQ 的发光比来自 PDDOPV 增长速度要快呢?下面作一个理论分析。由于反向驱动时电子和空穴注入的势垒大致相同,因此载流子的注入水平是大致相当的,之后载流子的复合主要决定于载流子输运过程和发光过程。需要指出,在反向驱动时,在 PDDOPV/PPQ 界面由于阻挡势垒不再存在,所以该界面并无空间电荷的大量积累。

在 PDDOPV 中 PPQ 中载流子的复合发光强度 I_1 和 I_2 分别为

$$I_1 \propto R_1 n_{e1} n_{h1} \eta_{PL1}, \quad (1)$$

$$I_2 \propto R_2 n_{e2} n_{h2} \eta_{PL2}, \quad (2)$$

式中 R_1 、 R_2 分别是 PDDOPV 和 PPQ 的载流子复合系数, n_{e1} 、 n_{e2} 分别是 PDDOPV 和 PPQ 中的电子密度, n_{h1} 、 n_{h2} 分别是 PDDOPV 和 PPQ 中的空穴密度, η_{PL1} 、 η_{PL2} 分别是 PDDOPV 和 PPQ 的光致发光效率。

n_{e1} 、 n_{h2} 主要是由电子和空穴的反向注入水平决定的,此外还受到注入的载流子向对面电极运动的速度影响,当然是速度越快, n_{e1} 、 n_{h2} 降低得越多,但可以认为 n_{e1} 、 n_{h2} 至少是同一个数量级的。 n_{e2} 和 n_{h1} 则应满足下式

$$n_{e2} \propto n_{e1} v_1, \quad (3a)$$

$$n_{h1} \propto n_{h2} v_2, \quad (3b)$$

式中 v_1 是电子从 PDDOPV 中向 PPQ 运动的平均速度, v_2 则是空穴从 PPQ 向 PDDOPV 运动的平均速度。(3)式的含义是, PDDOPV 中的空穴密度与 PPQ 中的空穴密度与空穴向 PDDOPV 运动的平均速度 v_1 的乘积成正比,而 PPQ 中的电子密度与 PDDOPV 中的电子密度与电子向 PPQ 运动的平均速度的乘积成正比。

设 PDDOPV 的空穴迁移率和电子迁移率分别为 μ_{h1} 和 μ_{n1} 。 PPQ 的空穴和电子迁移率分别为 μ_{h2} 和 μ_{n2} 。由于 PPQ 几乎是一种绝缘材料^[11],可以认为

$$\mu_{h1} \gg \mu_{n2}; \quad \mu_{n1} \gg \mu_{h2}. \quad (4)$$

在恒定电场 F 的作用下,半导体中的载流子的平均漂移速度为

$$v = \mu F. \quad (5)$$

(5)式说明载流子的平均漂移速度并不会不断加速,而是要不断受到碰撞而丧失定向速度,然后重新加速。由(4)式和(5)式可以知道, PPQ 中的载流子平均运动速度比 PDDOPV 中的平均运动速度要低得多。在反向偏压时, PDDOPV/PPQ 界面由于最高未知(分子)轨道(HOMO)能级和最低未占(分子)轨道(LUMO)能级差,载流子输运到界面后在势垒区将被加速(指载流子的平均速度提高)。但是势垒区对载流子的运动速度的贡献是不一样的。势垒区电子受到的加速势能差是 0.8 V (3.3~2.5 eV),而势垒区的空穴受到的加速势能差是 1.6 eV (6.5~4.9 eV),所以势垒区对电子和空穴速度的贡献是不同的,而且基本与外加电场无关。若将这一加速过程看来自一个加速电场,则加速电场

可以这样表示:

$$\Delta F_e = 0.8/d_0, \quad (6)$$

$$\Delta F_h = 1.6/d_0, \quad (7)$$

式中 d_0 是势垒层的厚度, ΔF_e 、 ΔF_h 分别是势垒区对于电子和空穴的加速场强。由于, $\Delta F_e = \Delta F_h/2$, 势垒区的对于电子和空穴产生的总场强分别为

$$F_e = V/(\epsilon_1 L_{\text{PDDOPV}} + \epsilon_2 L_{\text{PPQ}}) + \Delta F_e, \quad (8)$$

$$F_h = V/(\epsilon_1 L_{\text{PDDOPV}} + \epsilon_2 L_{\text{PPQ}}) + \Delta F_h, \quad (9)$$

其中 ϵ_1 、 ϵ_2 分别为 PDDOPV 和 PPQ 中的相对介电常量, L_{PDDOPV} 、 L_{PPQ} 则分别是 PDDOPV 层和 PPQ 层的厚度。

$$\frac{F_e}{F_h} = 1 - \frac{1}{2} \frac{\Delta F_h}{V/(\epsilon_1 L_{\text{PDDOPV}} + \epsilon_2 L_{\text{PPQ}}) + \Delta F_h}. \quad (10)$$

由(10)式知道, 随着电压的升高, 势垒区对于电子产生的场强越来越接近于界面层对于空穴的场强, 即 F_e/F_h 逐渐增大并向 1 逼近, 即势垒区的加速电场对于载流子的平均运动速度的影响在外加电压足够高以后可以忽略掉。当电压 V 升高 ΔV 时, 势垒区中对于电子及对于空穴的总场强分别为

$$F_e(V + \Delta V) - F_e(V) = \frac{\Delta V}{\epsilon_1 L_{\text{PDDOPV}} + \epsilon_2 L_{\text{PPQ}}}, \quad (11)$$

$$F_h(V + \Delta V) - F_h(V) = \frac{\Delta V}{\epsilon_1 L_{\text{PDDOPV}} + \epsilon_2 L_{\text{PPQ}}}. \quad (12)$$

因此有

$$F_e(V + \Delta V) - F_e(V) = F_h(V + \Delta V) - F_h(V), \quad (13)$$

因为

$$F_e(V) < F_h(V), \quad (14)$$

而

$$\frac{\Delta v_1}{v_1} = \frac{F_e(V + \Delta V) - F_e(V)}{F_e(V)}, \quad (15)$$

$$\frac{\Delta v_2}{v_2} = \frac{F_h(V + \Delta V) - F_h(V)}{F_h(V)}, \quad (16)$$

所以

$$\Delta v_1/v_1 > \Delta v_2/v_2, \quad (17)$$

即电压的升高使得 PDDOPV 中的电子向 PPQ 运动的速度提高的相对值要高于 PPQ 中的空穴向 PDDOPV 运动速度提高的相对值。

由(3)式有

$$\Delta n_{e2}/n_{e2} > \Delta n_{h1}/n_{h1}, \quad (18)$$

所以

$$\Delta I_2/I_2 > \Delta I_1/I_1, \quad (19)$$

即外加电压的升高导致 PPQ 的发光增强相对值比 PDDOPV 的发光增强的相对值要高一些。也就是电压的升高会使 $I_{\text{PPQ}}/I_{\text{PDDOPV}}$ 变大。

综上所述, 影响双层器件的反向驱动发光中 PPQ 和 PDDOPV 的峰高比 $I_{\text{PPQ}}/I_{\text{PDDOPV}}$ 的因素主要有如下几条:

1) 第一个因素是 PDDOPV 和 PPQ 的相对膜厚 $L_{\text{PPQ}}/L_{\text{PDDOPV}}$, 显然 $L_{\text{PPQ}}/L_{\text{PDDOPV}}$ 的增加将导致 $I_{\text{PPQ}}/I_{\text{PDDOPV}}$ 的增加, 反之亦然。

2) 第二个影响因素是二者的光致发光效率, PPQ 的光致发光效率比 PDDOPV 低得多。这对器件反向驱动发光的 $I_{\text{PPQ}}/I_{\text{PDDOPV}}$ 下降。

3) 第三个因素是 PDDOPV/PPQ 界面能级差形成的对于电子和空穴大小不等的加速电场。反向偏压时 PDDOPV/PPQ 界面的最低未占(分子)轨道能级差和最高未占(分子)轨道能级差对注入到 PDDOPV 和 PPQ 中的载流子不再是阻挡的势垒, 而是起到加速作用。

4) 第四个因素则是所加反向偏压的大小, 反向偏压的绝对值的提高将导致 $I_{\text{PPQ}}/I_{\text{PDDOPV}}$ 增大。

其中, 第二个因素和第三个因素是由材料本身的性质决定的, 在材料的选择和器件结构设计时应予以充分考虑, 而第一个因素和第四个因素则是在器件制备中控制的。

虽然器件 ITO/PDDOPV/PPQ/Al 的反向驱动的发光同时具有黄光和蓝光成分, 而且两种颜色的光的相对强度可以通过材料选择和器件制备来控制, 这一点是很有吸引力的。而且, 器件由于是在较高电压下工作, 通过选用具有高发光效率的材料或者通过掺杂的办法提高器件的亮度以及优化器件的各层膜的厚度可能, 设计出具有高亮度的双色器件。这对有机电致发光器件的彩色化无疑又提供了一条思路。

总之, 我们设计的器件在反向偏压下获得发光的原因有两点: 1) 反向偏压载流子注入的基本平衡在一定程度上补偿了注入的高势垒; 2) 器件良好的耐压性使得器件可以工作在足够高的场强下使得注入势垒变得足够薄从而大幅提高了载流子的注入几率。

结论 成功制备了一种在正反向偏压下都发光的聚合物电致发光器件 ITO/PDDOPV/PPQ/Al。该器件在反向偏压下的发射是一种黄-蓝双峰结构, 分别来自 PDDOPV 和 PPQ, 蓝-黄双峰的相对强度是随

着电压的增加而增加的,发光颜色受驱动电压调制。分析了在反向偏压下的发光机理,我们将反向偏压下获得发光的原因归于反向偏压下的载流子平衡注入和高场强使得能带倾斜导致注入势垒变薄。

参 考 文 献

- 1 Tang C W, Vanslyke S A. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(12):913~915
- 2 Burroughers J H, Bradley D D C, Brown A R *et al.*. Light-emitting diode based on conjugated polymers. *Nature*, 1990, **347**(6293):539~541
- 3 Yang Y, Pei Q, Heeger A J. Efficient blue polymer light-emitting diodes from a series of soluble poly (paraphenylene)s. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**(2):934~939
- 4 Chowdhry A, Pal A J. Alternating current light-emitting devices based on LB films of porphyrin derivative: Space charges in device operation. *Thin Solid Films*, 2001, **385**(1):266~270
- 5 Zhao D X, Li W L, Hong Z R *et al.*. Red electroluminescence europium polymer complex. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1999, **19**(12):1705~1708 (in Chinese)
- 6 Li H J, Peng J C, Xu X M *et al.*. Fluorescence spectra and

- charge transfer in doped PVK thin film. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2002, **22**(2):186~189 (in Chinese)
- 7 Zhu W Q, Zhang B X, Zheng X Y *et al.*. Two types of blue organic light emitting diodes with different structures. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2001, **21**(7):882~885 (in Chinese)
 - 8 Tan Haishu, Chen L C, Wang X *et al.*. Color tunable light-emitting diodes based on polymer/inorganic heterojunction. *Chin. Phys. Lett.*, 1998, **15**(2):137~139
 - 9 Tan Haishu, Chen L C, Yang X H *et al.*. Thin film light-emitting diodes based on organic/inorganic heterostructure. *Acta Phys. Chem. Sinica* (物理化学学报), 1997, **13**(10):942~945 (in Chinese)
 - 10 Tan Haishu, Chen L C, Wang X *et al.*. Color Voltage-dependent organic electroluminescent diodes. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1998, **18**(7):938~942 (in Chinese)
 - 11 Deng Z B, Wang J B, Dong S Z *et al.*. Thin film electroluminescent characteristic of PPQ. *J. Optoelectron Laser* (光电子·激光), 1995, Suppl 6:90~92 (in Chinese)
 - 12 Braun D, Heeger A J. Visible light emission from semiconducting polymer diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**(18):1982~1984

Organic Thin Film Electroluminescence Based on Heterojunction Under Reverse Drive

Tan Haishu^{1,2} Yao Jianquan²

¹ Department of Electronics, Foshan Institute of Science and Technology, Foshan 528000

² Department of Opto-Electronics Information and Engineering, College of Precision Instrument, Tianjin University, Tianjin 300072

(Received 19 April 2002; revised 5 August 2002)

Abstract: Light-emitting diodes based on heterojunction with structure ITO/PDDOPV/PPQ/Al have been successfully fabricated, in which PDDOPV {poly (2,5-bis (dodecyloxy)-phenylenevinylene)} is a hole transporting polymer while PPQ [poly (phenyl quinoxaline)] is an electron transporting polymer. Light emission was observed under both positive and negative bias voltage. Light emission under positive bias voltage mainly is originated from PDDOPV, but light emission under negative bias voltage includes blue light emission which is from PPQ and yellow emission which is from PDDOPV. Intensity ratio of the blue emission to yellow emission increases with increasing negative bias, when the reverse applied voltage is 22 V, 24 V, 26 V, 28 V, respectively, the ratio of PPQ peak value to PDDOPV peak value, IPPQ/IPDDOPV are 1.092, 1.329, 1.605, 2.046 respectively. In other words, the emitting color is voltage-dependent color tunable, which is a promising property to realize colorful display. The light emitting mechanism under negative bias voltage is analyzed.

Key words: luminescence; reverse drive; polymer light emitting diode; electroluminescence; double peak emission