

NPB/Alq₃ 双层有机电致发光器件 薄膜厚度与器件性能的优化

锁 钒, 于军胜, 黎威志, 邓 静, 林 慧, 蒋亚东

(电子科技大学光电信息学院, 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川成都 610054)

摘 要: 研究了以 NPB 为空穴传输层、Alq₃ 为发光层的双层异质结有机电致发光器件的薄膜厚度对器件性能的影响. 制备了一系列具有不同 NPB 和 Alq₃ 厚度的器件并测试了其电致发光特性. 结果表明, 器件电流随 Alq₃ 与 NPB 厚度变化的关系并不相同. 不同有机层厚度双层器件的电流机制符合陷阱电荷限制(TCL)理论, 随外加电压的增大, 器件电流经历了欧姆电导区、TCL 电流区、陷阱电荷限制-空间电荷限制(TCL-SCL)过渡区三个区域的变化. 当有机层厚度匹配为 NPB(20nm)/Alq₃(50nm)时可以获得性能优良的器件. 器件的流明效率-电压关系曲线的变化规律是在低电压区较快达到最大值, 然后随电压的增加逐渐降低.

关键词: 有机电致发光; NPB; Alq₃; 薄膜厚度; 陷阱电荷限制(TCL); 器件性能

中图分类号: TN383+.1

文献标识码: A

文章编号: 0372-2112(2007)11-2050-05

Study of the Effect of Film Thickness on the Performance of NPB/Alq₃ Double Layer Organic Light-Emitting Diodes

SUO Fan, YU Jun-sheng, LI Wei-zhi, DENG Jing, LIN Hui, JIANG Ya-dong

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, School of Optoelectronic Information,
University of Electronic Science and Technology of China (UESTC), Chengdu, Sichuan 610054, China)

Abstract: We studied the effect of thin film thickness on the performance of double-layer heterojunction organic light-emitting diodes (OLEDs) based on 4,4'-bis[N-1-naphthyl-N-phenyl-amino]biphenyl (NPB) as hole transporting layer and tris-(8-hydroxyquinoline)-aluminum (Alq₃) as emitting layer. Various devices with different NPB and Alq₃ thickness were fabricated and their electroluminescent characteristics were investigated. The results show that the device current doesn't change with Alq₃ or NPB film thickness in the same trend. The current mechanism of devices with different organic film thicknesses conforms with the theory of trapped charge limited current (TCLC). Current varies from ohmic conduction region, TCL region to trapped charge limited-space charge limited (TCLC-SCLC) transition region with the increase of applied voltage. High device performance could be obtained when thin film thickness is NPB(20 nm)/Alq₃(50 nm). The luminance efficiency-voltage curves of devices reached to the maximum under low-voltage, and gradually decreased with rising voltage.

Key words: organic electroluminescence; NPB; Alq₃; film thickness; trapped charge limited (TCL); device performance

1 引言

有机电致发光器件(OLEDs)是一种将电能直接转换为有机半导体材料分子光能的新型显示器件,因其具有低驱动、高亮度和高效率、制备工艺简单、可实现全色平板显示等独特的优点而在显示领域展示出了巨大的发展潜能^[1~3]. OLEDs 技术的发展更是日新月异,不仅从理论上取得了重大突破^[4~6],而且在应用方面也有了长足的进步^[4~8]. 为了制备高性能的器件,人们仍不懈致力于研发新型的性能优异的发光材料和器件结构. 到

目前为止,已有单色 OLEDs 显示器商品以及大屏幕全色显示器面世. 然而,欲在平板显示领域牢牢占据主流的地位和市场份额, OLEDs 尚有许多瓶颈问题亟待解决.

OLEDs 最简单的结构是由两金属电极间夹一层荧光半导体有机材料,由于该结构的缺陷,又衍生出了双层和多层结构. 复合结构的器件提高了空穴和电子的复合几率,因而大大提高了器件的亮度和效率. 然而,在复合结构的器件中,各有机层由于具有不同的功能,其厚度对器件性能必然产生重要的影响. 例如,对于单异质

结器件,为了减弱可自由移动的激子被电极淬灭的趋势,必须控制发光层的厚度,使得大部分激子在移动到电极被淬灭之前就已经发生辐射性跃迁.本文中,我们基于典型的空穴传输材料 NPB 和绿光发射材料 Alq₃ 制备了具有不同 NPB/Alq₃ 厚度的双层 OLEDs 器件,研究了薄膜厚度对器件的电流、发光亮度和效率等光电性能的影响.

2 实验

本研究所用器件结构为:ITO/NPB (x nm)/Alq₃ (y nm)/Mg:Ag,采用方阻约 10Ω/□的氧化铟锡(ITO)导电玻璃和镁银合金分别作为器件的阳极和阴极.ITO 基片先经过丙酮擦洗,再依次使用洗涤剂溶液、去离子水、乙醇、丙酮超声清洗各 20min,然后用大量去离子水冲洗干净,最后用干燥氮气吹干.将清洗后的基片移入真空设备的预处理室中,在 30Pa 的氧气氛围下进行氧等离子溅射,处理结束待基片冷却后转移到镀膜室,分别在 $<4 \times 10^{-4}$ Pa 和 $<3 \times 10^{-3}$ Pa 条件下进行有机薄膜 NPB、Alq₃ 与金属电极 Mg:Ag 的蒸镀,蒸发速率分别控制为 ~ 0.1 nm/s 和 ~ 1 nm/s,薄膜厚度由石英晶振膜厚仪监控.各器件发光面积均为 25mm².在大气和室温环境下,采用 Keithley 4200SCS 半导体测试系统以及 ST-86LA 屏幕亮度计测试了器件的电流-电压(I - V)及亮度-电压(L - V)特性.图 1 为本研究使用的有机材料的分子结构和器件结构.

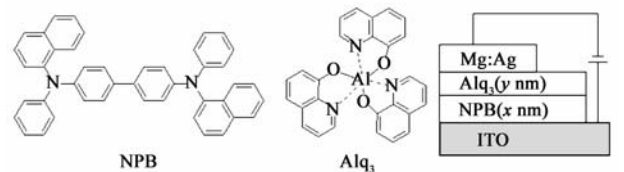


图 1 所用有机材料的分子式和器件的结构示意图

3 实验结果与讨论

分别制备了如下厚度的 ITO/NPB (x nm)/Alq₃ (y nm)/MgAg 双层器件,其中 $x = 10, 20, 30, 40$; $y = 10, 30, 50, 70$.为便于描述,将制备的器件分为四组(1~4),每组四个器件(A~D),各组器件的 Alq₃ 层厚度相同而 NPB 层依次为 10,20,30,40nm;而每组间 NPB 厚度相同的器件中,Alq₃ 层厚度依次为 10,30,50,70nm,具体如表 1 中所列.

表 1 不同厚度 NPB(x nm)/Alq₃(y nm) OLEDs 器件的编号列表

器件编号	NPB = 10nm	NPB = 20nm	NPB = 30nm	NPB = 40nm
Alq ₃ = 10nm	1A	1B	1C	1D
Alq ₃ = 30nm	2A	2B	2C	2D
Alq ₃ = 50nm	3A	3B	3C	3D
Alq ₃ = 70nm	4A	4B	4C	4D

3.1 器件的电流-电压(I - V)特性表征

图 2 为各组器件的电流-电压特性测试曲线.从图 2(a)中可以看到,对第一组器件,1A 的电流与电压近似呈线性关系,且低压下器件电流很大,其原因可能是 10nm 的 Alq₃ 层还处于膜的岛状生长过程,尚未形成连续均匀的薄膜结构.虽然 10nm 的 NPB 层已经开始起到阻挡电子的作用,但其成膜质量也较差,使得它与 Alq₃ 层的异质结界面难以形成,有利于电子经 Alq₃ 直接穿越它而到达阳极,从而增大了器件电流使之失去了整流特性.而 1B 的 I - V 曲线开始出现线性到非线性的转变区域(虽然非线性特性并不显著).当 NPB 增加到 30 和 40nm(器件 1C 和 1D)时, I - V 曲线的非线性变得显著,且在高电压时电流随电压已呈指数增长.这一方面是因为 NPB 大于 30nm 后器件中已出现由有机层体性质决定空间电荷限制(SCL)或陷阱电荷限制(TCL)电流机制;另一方面,高电压区空穴载流子数目的增加也是器件电流增大的原因之一.同时可以看到,器件 1D 的电流比 1C 明显减小,说明在进入 TCL 区域后,随 NPB 厚度增加,导致有机薄膜层的等效体电阻增加,降低了器件内部引起载流子漂移运动的电场强度,故使得电流密度降低.如继续增加 NPB 的厚度将导致器件内空穴数目的进一步减少.

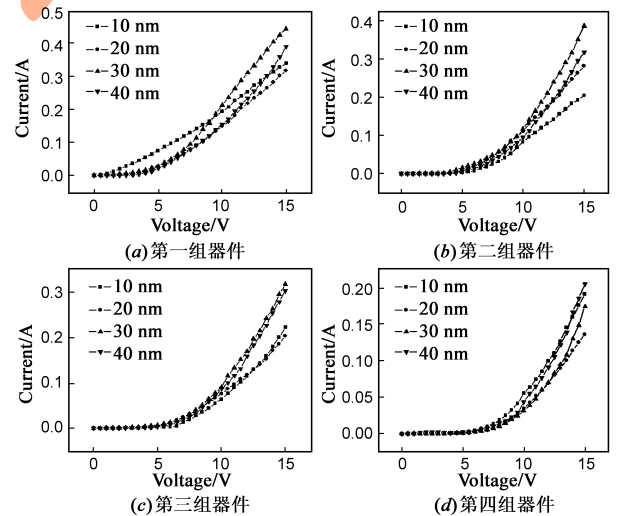


图 2 各组器件的电流-电压关系

对第二组器件,其 I - V 关系与第一组类似:在高电压区域,NPB 较厚的器件电流增幅和数值均大于 NPB 较薄的器件,且依然是 30nm NPB 器件电流最大.不同的是,第二组前两个器件也都存在明显的非线性区域;同时第二组各器件电流均比第一组对应器件小,这表明 Alq₃ 厚度的增加改善了器件有机层的成膜性能,30nm 的 Alq₃ 层已经形成较为致密均匀的薄膜,其本身引入的体电阻对器件电流的提升也起到了一定限制.

对第三组器件,其 I - V 关系均表现出 OLEDs 典型的

二极管特性,但电流大小的变化仍与 NPB 厚度变化趋势不一致.器件 3C 和 3D 的电流很接近,且数值和增幅明显大于器件 3A 和 3B 的电流.该组器件电流相比第二组相应器件又有所降低.

对第四组器件,各不同 NPB 厚度器件电流之间的关系则显得无规律,低电压区是 10nm NPB 器件电流最大,30nm NPB 器件电流最小;而高电压区是 40nm NPB 器件电流最大,20nm NPB 器件电流变为最小.另外看到相同电压下各器件电流的差异更小,且器件电流比第三组相应器件进一步降低.

利用数值拟合的分析方法,我们在图 3 中绘出了在对数坐标下对器件 I - V 特性进行线性拟合的结果.从图 3 可以看出,电流-电压关系表现为分段线性近似.由 TCLC 理论模型^[9],OLEDs 器件内部的电流传导方式有欧姆传导(幂指数为 1 的电阻接触特性)、陷阱电荷限制电流(TCLC)(电流随电压超线性增加的呈指数式分布的缺陷态模型)及空间电荷限制电流(SCLC)(电流密度受制于半导体内空间电荷并与电压的平方成正比的电荷传导模型).根据陷阱电荷限制电流(TCLC)的表达式^[9]:

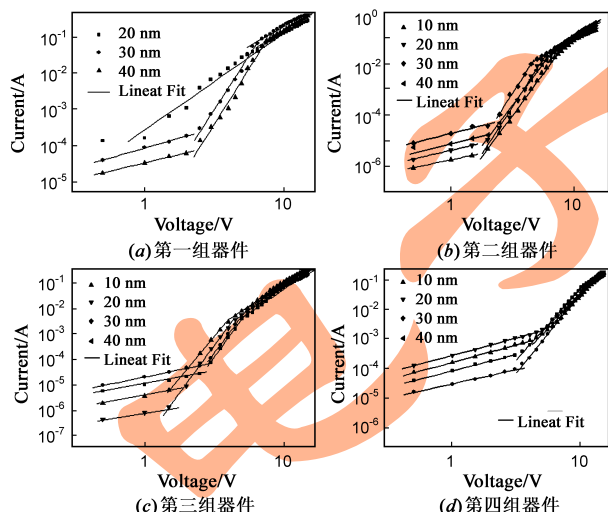


图 3 器件电流-电压关系拟合结果

$$J_{TCLC} = N_{LUMO} q \mu_n \left(\frac{\epsilon m}{N_A q (m+1)} \right)^m \left(\frac{2m+1}{m+1} \right)^{m+1} \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}} \quad (1)$$

将式(1)两边取对数,可以得到:

$$\ln J_{TCLC} \propto (m+1) \ln V \quad (2)$$

其中 J 为电流密度, m 为幂指数, V 为驱动电压.不同的电流传导机制对应不同的幂指数 m ,表现在对数坐标下的拟合曲线中,曲线会具有不同的斜率. NPB 为 20nm 的器件 1B 由于有机层成膜性能较差,使器件电流变化规律性差,拟合点离散无规分布;而对器件 1C 和 1D,其 I - V 拟合曲线由三部分构成:欧姆传导区域;高幂指数增长的 TCL 电流区域;低幂指数增长的 TCL-

SCL 过渡区域.可见,随着电压增加, NPB = 30, 40nm 的器件中出现了由陷阱机制引起的 TCL 电流.薄膜厚度越大,其内部的陷阱机构越多,越容易达到陷阱电荷限制的条件.当电压进一步增高时,由于 Alq_3 中陷阱大部被填满,从而转变为 TCL-SCL 过渡区(因为拟合直线斜率明显都大于 2,这表明该电压范围内注入电荷并未将 Alq_3 层内的陷阱填满,所以将此区域称为 TCL-SCL 过渡区更为妥当).从图 3(b)、(c)和(d)中看到,该三组中各器件电流-电压关系均由欧姆传导区, TCL 区和 TCL-SCL 过渡区三个区域构成.以上现象说明,当有机薄膜形成以后,其厚度的改变会影响到器件的电流值和不同电压下的电流传导机制,但总的来说其电流传导仍然符合 TCL 理论的预测.

3.2 器件亮度-电压(L - V)关系测量

图 4 为各器件的亮度-电压特性和流明效率测试曲线.从图 4(a)可以看到,电压为 15V 时,第一组各器件亮度从大到小分别是 719(40nm), 569(20nm), 360(30nm) 和 34(10nm) cd/m^2 .可见随着 NPB 层的厚度增加,双层器件亮度增加明显,这除了 NPB 有效的电子阻挡作用之外,还应归功于 NPB 层的加入使得器件的发光区域更靠近 NPB/ Alq_3 异质结界面附近,更远离了金属阴极,故有效降低了激子被电极淬灭的几率.从图 4(b)看到,第二组器件亮度随 NPB 厚度的变化规律类似于第一组器件.15V 时各器件亮度从高到低分别是 6362(40nm), 5348(30nm), 5215(20nm) 和 1970(10nm) cd/m^2 .从测试数据可见,即使亮度最低的 10nm NPB 器件,它的亮度亦远远高出第一组各器件.而与第一组对应器件相比,各器件亮度均有一个数量级左右的提升,这表明 30nm 的 Alq_3 发光层与 20~40nm 的 NPB 空穴传输层具有较好的厚度匹配,能更有效地平衡器件内正负载流子的数目,从而提高器件亮度.从图 4(c)中看到,亮度明显最低的是 30nm NPB 器件而非 10nm NPB 器件,20nm NPB 器件亮度最大而非 40nm NPB 器件.15V 时各器件亮度从高到低依次为 11480(20nm NPB), 9757(40nm NPB), 8364(10nm NPB) 和 3379(30nm NPB) cd/m^2 .该组器件的最高亮度几乎比第二组(6362 cd/m^2)提高了近一倍,且 30nm NPB 器件的亮度比第二组的对应器件(5348 cd/m^2)明显降低,这表明对于 30nm NPB 空穴传输层,30nm 的 Alq_3 发光层是较好的匹配值;而对于 10nm 和 20nm NPB 层,50nm 的 Alq_3 发光层效果最好.可见在双层器件中,有机层之间的厚度匹配对器件性能具有重要影响.从图 4(d)看出,40nm NPB 和 20nm NPB 器件在大部分电压区域亮度十分接近,而 30nm NPB 器件亮度始终最低.15V 时各器件亮度从高到低依次为 8754(40nm NPB), 7894(20nm NPB), 5948(10nm NPB) 和 4237(30nm NPB) cd/m^2 ,

其中除了 30nm NPB 器件亮度比前组对应器件有所提高,其他几个器件均有较大幅度的下降.从以上测试数据可以看到,从器件的亮度指标衡量,20nm NPB 和 50nm 的 Alq₃ 是最佳的厚度匹配值.

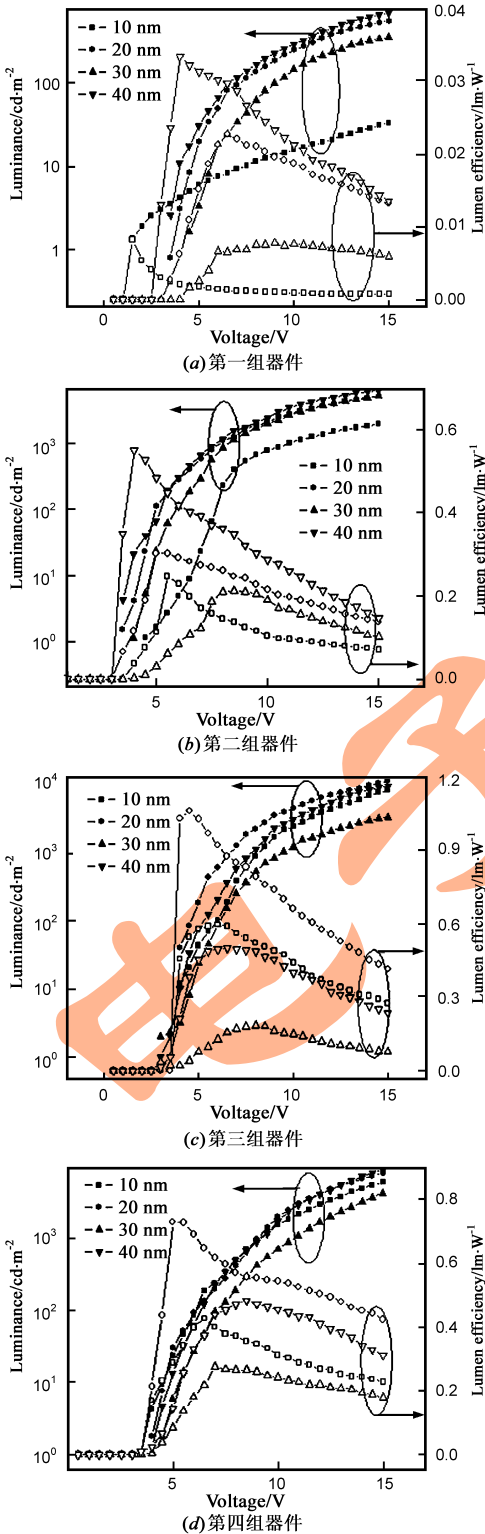


图 4 各组器件的亮度-电压关系和流明效率

3.3 器件的流明效率

根据流明效率的表达式:

$$\eta_{lm} = \frac{I(\text{cd/m}^2) \times \pi}{V_{bias} \times i(\text{mA/cm}^2) \times 10} (\text{Lumen/Watt}) \quad (3)$$

式中 η_{lm} 为发光的流明效率, I 为发光亮度, i 为器件电流值, V_{bias} 为测量所加的偏置电压. 图 4 示出了各组器件的流明效率的变化情况. 对第一组器件, 可以看到在启亮后的电压范围内, 40nm 器件具有最大的流明效率, 而 10nm 器件的效率基本上处于零值. 但各器件的效率值均偏低. 对第二组器件, 仍然是 40nm NPB 双层器件的效率在器件启亮以后的整个电压范围都保持了最大值. 而 30nm NPB 器件的效率在低电压范围甚至比亮度最低的 10nm NPB 器件还要小; 从测试数据得到在亮度为 100cd/m² 时该组器件流明效率从高到低依次为 0.46 (40nm NPB), 0.30 (20nm NPB), 0.15 (10nm NPB), 0.08 (30nm NPB) lm/W. 对第三组器件, 20nm NPB 器件在启亮后整个电压范围内的流明效率都明显高于其他三个器件, 而 30nm NPB 器件的效率明显低于其他器件. 100cd/m² 时各器件的效率从高到低依次为 1.05 (20nm NPB), 0.60 (10nm NPB), 0.48 (40nm NPB) 和 0.13 (30nm NPB) lm/W, 可见该组器件的最大效率有进一步提升. 该结果表明, Alq₃ 增加到 50nm 时, 最佳性能的双层器件从 NPB (40nm)/Alq₃ (30nm) 变为 NPB (20nm)/Alq₃ (50nm), 且后者性能明显比前者更好. 对第四组器件, 处于最高和最低位的依然分别是 20nm 和 40nm NPB 器件. 100cd/m² 时各器件的效率从高到低依次为 0.60 (20nm NPB), 0.36 (40nm NPB), 0.40 (10nm NPB) 和 0.27 (30nm NPB) lm/W, 可见该组器件的效率比第三组已经有明显的降低. 根据以上的测试数据可以看到, 从效率指标来衡量, 20nm NPB 和 50nm 的 Alq₃ 仍然具有最佳的厚度匹配.

图 5 示出了以上各器件的亮度及流明效率值与

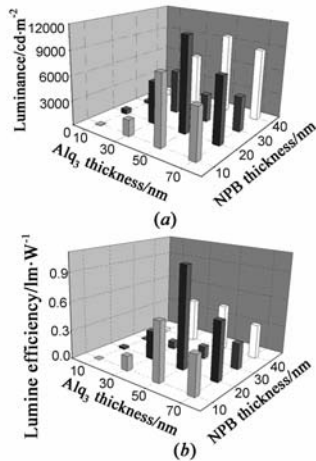


图 5 (a) 器件 ITO/NPB (x nm)/Alq₃ (y nm)/MgAg 在 V=15 V 时的亮度; (b) 在亮度为 100cd/m² 时的流明效率

NPB/ Alq_3 薄膜厚度匹配情况的变化关系.从图中可以看到,器件 ITO/NPB(20nm)/ Alq_3 (50nm)/MgAg 具有最高的发光亮度和发光效率,其值分别为 11480cd/m^2 (15V 时)和 1.05lm/W (100cd/m^2 时).

4 小结

系统性地研究了 NPB/ Alq_3 双层异质结有机电致发光器件的薄膜厚度对器件性能的影响.结果发现,由于 NPB 与 Alq_3 载流子传输能力的差异,各器件电流随 Alq_3 层与 NPB 层厚度变化的关系并不相同.不同厚度双层器件的电流机制基本符合陷阱电荷限制(TCL)理论的预测.在该结构的器件中,50nm 的 Alq_3 层是适合电子迁移的最佳厚度,因此有机层厚度匹配为 NPB(20 nm)/ Alq_3 (50 nm)时的器件具有最好的发光性能.该项研究对于 OLEDs 器件结构的优化具有一定的指导意义.

参考文献:

- [1] Tang C W, Vanslyke S A, Chen C H. Electroluminescence of doped organic thin films [J]. J Appl Phys, 1989, 65(9): 3610.
- [2] Liu S Y, Zhao Y, Li F, et al. Advances in organic light-emission [J]. Physics, 2003, 32(5): 315.
- [3] Wang J, Yu J S, Lin H, et al. High efficiency organic light-emitting diodes with yellow phosphorescent emission based on a novel iridium complex [J]. Semicond Sci Technol, 2007, 22(2): 25.
- [4] Parker I D. Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes [J]. J Appl Phys, 1994, 75(3): 1656.
- [5] Abkowitz M A, Mizes H A, Facci J S. Emission limited injection by thermally assisted tunneling into a trap-free transport polymer [J]. Appl Phys Lett, 1995, 66(10): 1288.
- [6] Davids P S, Kogan Sh M, Parker I D, et al. Charge injection in organic light-emitting diodes: Tunneling into low mobility materials [J]. Appl Phys Lett, 1996, 69(15): 2270.
- [7] 于军胜, 蒋亚东, 锁钊. 一种具有空穴传输调控性质的有机电致发光器件及其制备方法 [P]. 中国发明专利: 200710048645.2. 2007.
- [8] Yu J S, Li W Z, Jiang Y D, et al. Bright-yellow organic light-emitting device using silole derivative as emitter [J]. Jpn J Appl Phys, 2007, 46(2): L31.
- [9] Burrows P E, Shen Z, Bulovic V, et al. Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light-emitting devices [J]. J Appl Phys, 1996, 79(10): 7991.

作者简介:

锁 钊 男, 1982 年生于四川, 硕士研究生. 研究方向为有机电致发光器件技术.

于军胜 男, 1970 年生, 教授, 博导. 主要从事有机光电子器件及技术的研究. (通讯作者) E-mail: jsyu@uestc.edu.cn

蒋亚东 男, 1966 年生, 教授, 博导. 主要从事有机光电子器件及技术的研究. (通讯作者) E-mail: jiangyd@uestc.edu.cn