

真空蒸镀双层有机电致发光器件及其稳定性*

赵俊卿¹ 解士杰^{1, 2} 韩圣浩³ 杨志伟³ 叶丽娜³ 杨田林³

(1 山东大学物理系, 济南 250100)

(2 山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

(3 山东大学光电所, 济南 250100)

摘要: 以 8-羟基喹啉铝(Alq₃)为发光层, 成功地制备成 ITO(铟锡氧化物)/TPD(2-甲基-4-苯基联苯二胺)/Alq₃/Al 结构的双层有机发光器件。与 ITO/Alq₃/Al 结构器件相比, 其亮度和稳定性明显增加, 阈值电压有所增大。通过一定电压下工作电流随时间的变化测定了器件的稳定性, 并对影响器件稳定性的因素作了分析。

关键词: 有机发光器件; 寿命; 衰减; 铟扩散

PACC: 7860F; 728L; 1140; 8115G

中图分类号: TN383⁺. 1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)02-0198-05

1 引言

有机高分子材料通常都是绝缘体, 但自从 70 年代末发现了导电聚合物之后, 这一传统的观念逐渐被打破。1987 年, 美国柯达公司的 Tang 首次报道了有机小分子电致发光器件^[1]。1990 年, 英国剑桥大学的 Burroughes 等人^[2]以有机聚合物聚对苯乙炔(PPV)为发光材料, 制成了聚合物电致发光器件。随后这方面的研究迅速展开, 从紫外、可见到近红外的发光二极管都制备了出来^[3, 4], 通过几种材料的组合甚至可以实现白色发光^[5, 6]。

目前有机发光器件走向实用化的最大障碍是其稳定性和寿命。有机材料本身的稳定性会影响器件的寿命, 器件的不同结构也会对其稳定性产生重要影响^[7]。目前对有机发光器件的研究主要集中在合成不同的有机材料上, 对影响器件稳定性的物理机理的研究相对较少^[8]。就器件结构而言, 结构越简单, 其工作机理也就越简单明了, 而其研究结果对复杂结构器件的设计将具有重要的指导意义。我们已经报道了 ITO/Alq₃/Al 结构的有机发光器件

(OLED)^[9], 此器件的发光亮度较小, 稳定性也较差。在正负电极和发光层之间增加载流子输运层, 可使器件的发光性能得到改善。杨盛谊等^[10]研究了 Alq₃ 作为电子输运层对双层器件发光性能的影响。解士杰等^[11]在以 MEH-PPV 为发光材料的器件中增加一层聚苯胺作为空穴输运层, 通过对聚苯胺的掺杂, 使器件的寿命提高了 7~10 倍。采用多层结构可以使 Alq₃ 器件的发光亮度和稳定性得到显著提高^[12], 但多层结构引入的多个界面将会对器件产生非常复杂的影响。我们在 Alq₃ 单层结构的基础上引入空穴输运层 TPD, 制备出双层结构 OLED, 并对其发光性能进行了分析研究。

2 实验

ITO 玻璃用反应蒸发法制备, 其方块电阻 < 100Ω/□, 可见光(λ : 450—800nm)区的平均透过率高于 90%。

制备器件时, 首先用 HCl+ Zn 溶液腐蚀 ITO 玻璃, 得到 ~ 10mm 宽的长条。然后在洁净的 ITO 玻璃上依次蒸发 TPD、Alq₃ 和 Al 层, 各层厚度分别

* 山东省自然科学基金资助项目(批准号 Y98G12108)。

赵俊卿 女, 1964 年出生, 博士生, 副教授, 现从事氧化物透明导电膜和有机发光器件研究。

解士杰 男, 1963 年出生, 教授, 博士生导师, 现从事凝聚态物理和有机发光器件研究。

2000-01-12 收到, 2000-06-14 定稿

©2001 中国电子学会

为 $\sim 15\text{nm}$ 、 $\sim 40\text{nm}$ 和 $\sim 150\text{nm}$, 蒸发时的系统真空度为 $3 \times 10^{-4}\text{Pa}$. 作为比较, ITO/Alq₃/Al 器件除没有 TPD 层外, 其它制备条件完全相同. 蒸 Al 电极前, 用刻成一定形状的掩膜片覆盖电极, 以得到发光面积 $\sim 20\text{mm}^2$ 的几组发光区. 最后用银浆点接电极引线, 为防止引线脱落, 用 704 胶将引线进一步固定. 器件的 $I-V$ 特性用 XJ4810 型半导体管特性图示仪测试, 电致发光(EL) 谱用 HITACHI U-3400 型分光光度计测定, 元素浓度用 PERKIN-ELMER PHI 5300 ESCA 系统分析. 正向偏压是指 ITO 玻璃作正极, Al 作负极. 器件的测试过程是在自然条件下完成的.

3 实验结果及讨论

Alq₃ 是目前有机发光器件研究中常用的发光材料, 以此为发光层, 我们成功地制备出 ITO/Alq₃/Al 和 ITO/TPD/Alq₃/Al 两种结构的有机发光器件, 在正向偏压下, 该器件发出均匀明亮的绿光, 但双层器件比单层器件的发光亮度大得多. 单层器件的亮度及稳定性较差, EL 不易测. 我们测得双层器件在不同偏压下的 EL 谱如图 1 所示. 可以看出, 随着偏压的增加, 谱线强度明显增加, 但谱形和峰位没有变化. TPD 有两个光致发光(PL) 峰, 分别位于 404nm 和 424nm 处, 而 Alq₃ 在可见光区只有一个 PL 峰, 位于 520nm 处^[13]. 因此, 该器件的发光来自 Alq₃ 层, 即注入的电子和空穴在 Alq₃ 相遇而复合发光, TPD 层只是起空穴输运作用.

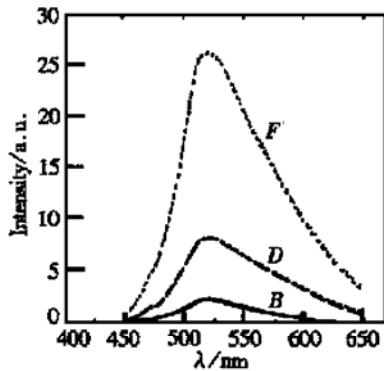


图 1 ITO/TPD/Alq₃/Al 器件的 EL 谱 B: $V = 18\text{V}$,
D: $V = 23\text{V}$, F: $V = 26\text{V}$

FIG. 1 EL Spectra of ITO/TPD/Alq₃/Al Devices B: $V = 18\text{V}$, D: $V = 23\text{V}$, F: $V = 26\text{V}$

器件的能级结构如图 2 所示^[14, 15], 空穴从 ITO 电极注入发光层, TPD 层的引入使空穴的注入势垒

从 1.1eV 降至 0.8eV, 有利于空穴注入. 同时, TPD 层在 TPD/Alq₃ 界面引入一势垒($\sim 0.6\text{eV}$), 将阻挡电子流出 Alq₃ 层到达 ITO 表面, 既有利于注入电子在 Alq₃ 层与注入空穴复合, 又可以减少 ITO 界面缺陷引起的发光淬灭, 从而提高了发光亮度.

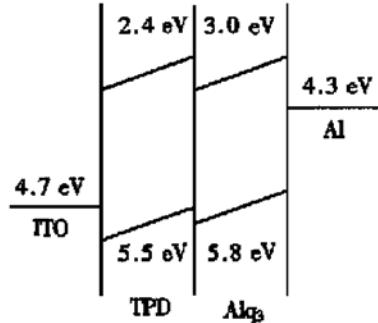


图 2 ITO/TPD/Alq₃/Al 器件的能带图

FIG. 2 Schematic Band Diagram of ITO/TPD/
Alq₃/Al Device

器件的 $I-V$ 曲线如图 3 所示. 除 TPD 层外, 单双层器件的制备条件完全相同. 由图 3(a)可以看出, 双层器件的阈值电压大于单层器件. 根据隧穿模型^[16], 器件的工作电流是由电场强度决定的, 在相同的电场强度下, 双层器件的有机层厚度较大, 因此阈值电压相应增加. 改变 Alq₃ 层的厚度, 我们发现单双层器件的阈值电压均随 Alq₃ 层厚度的增加而增加. 因此, 降低有机层的厚度可以减小器件的阈值电压. 但若有机层厚度太小, 单层器件不容易做亮, 双层器件的均匀性和稳定性也会变差. 这与 ITO 膜的表面粗糙度、有机层的成膜条件、以及界面处 ITO 膜与有机层的相互作用等因素有关. 发光层的厚度以 30—50nm 为宜. 另外, 我们在实验中还发现, 未经测试过的发光区在普通干燥器中放置大约 120 天后, 器件的 $I-V$ 曲线无明显变化, 而经反复测试过的发光区在干燥器中放置大约 45 天, 器件的阈值电压已有明显增大, 如图 3(b) 所示, 发光亮度也明显减小. 所以, 器件制备过程中引入的缺陷及器件工作过程中造成的任何损坏都将会加速器件性能的衰变.

器件的发光亮度与工作电流成正比^[17-19], 通过一定电压下的工作电流随时间的变化可以粗略估计器件的稳定性及寿命^[12]. 实验结果如图 4 所示, 所取测试电压为器件开始发光后的某一较小的工作电压. 若以工作电流降为初始值一半所用的时间作为

参考,单层器件(电压 $V=20V$)所需时间~3min,而双层器件(电压 $V=33V$)~42min,与单层器件相比有明显改善。当双层器件的工作电压增加至 $V=40V$ 时,电流的衰减速度明显加快,在~8.5min 内减少为原来的一半。这与器件工作时产生的焦耳热

有关。由于薄膜的不均匀性,器件工作时产生的焦耳热使得器件局部温度过高,从而造成有机层部分破坏。在光学显微镜下可观察到大量的发光区暗斑(图 5(a)),在工作状态下,暗斑逐渐增加并扩大,最终布满整个发光区,导致器件失效。

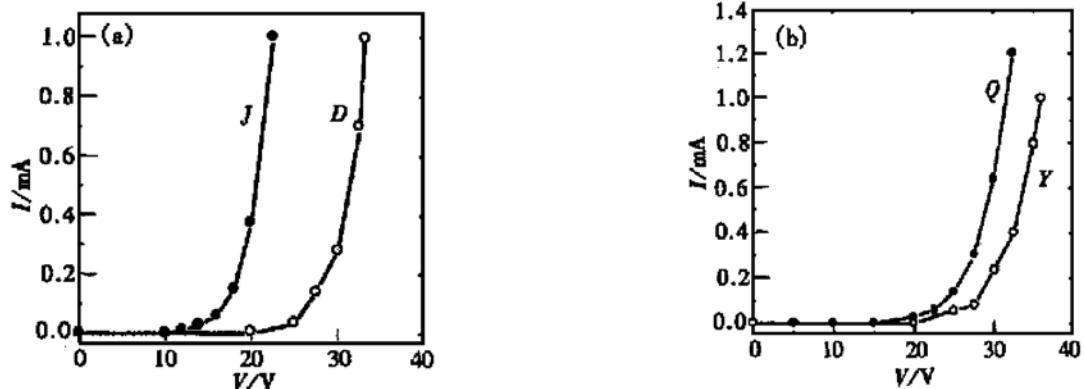


图 3 器件的 $I-V$ 曲线 (a) J : ITO/Alq₃/Al, D : ITO/TPD/Alq₃/Al; (b) Q : 1 天后测试, Y : 45 天后测试。

FIG. 3 $I-V$ Characteristics of Devices (a) J : ITO/Alq₃/Al, D : ITO/TPD/Alq₃/Al; (b) Q : Tested After 1 Day, Y : Tested After 45 Days.

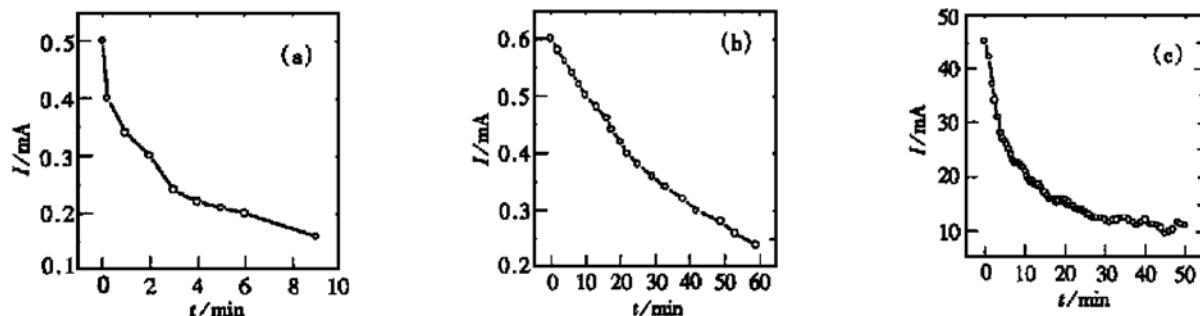


图 4 器件的工作电流随时间变化 (a) ITO/Alq₃/Al, $V=20V$; (b) ITO/TPD/Alq₃/Al, $V=33V$; (c) ITO/TPO/Alq₃/Al, $V=40V$ 。

FIG. 4 Current vs Time for Devices (a) ITO/Alq₃/Al, $V=20V$; (b) ITO/TPD/Alq₃/Al, $V=33V$; (c) ITO/TPD/Alq₃/Al, $V=40V$.

许多工作者对器件的发光亮度或电流随时间衰减的原因进行了研究^[15-17],但至今未形成统一的结论。Chao 等^[20]指出,在器件正常工作时,ITO 表面遭到严重破坏,器件失效后擦去有机层,发现 ITO 的表面粗糙度明显增加,其电阻增加 3—4 个数量级,有些地方几乎不再具有导电性,这必将对器件的发光性能产生影响。McElvain 等人^[21]认为,由于衬底存在缺陷,使得金属阴极在蒸镀过程中形成针孔,器件处于工作状态时,这种针孔导致金属电极与有机层之间的分离,局部切断了载流子的输运通道,从而形成发光区暗斑。Aziz^[22]等认为,在发光层与金

属电极界面处,由于二者的化学反应导致 Alq₃ 层的局部破坏。廖良生等^[23]则认为,暗斑的形成与 ITO 电极表面铟向有机层扩散从而造成微区短路有极为密切的关系。

我们在 ITO 膜上蒸镀一层 Alq₃(厚度~10nm),通过 X 射线光电子能谱(XPS)可探测到 Alq₃ 层中铟的存在,证实了 ITO 中铟向有机层的扩散现象。实验结果见表 1,Alq₃ 层中铟的浓度占 ITO 膜中铟浓度的 0.69%(0.29/42.01)。此外,在显微镜下可以观察到未工作过的发光区中有少量针孔,如图 5(b) 所示,说明在器件制备过程中存在缺陷。

以附着力较差的 ITO 电极做成的器件的稳定性也较差, 说明器件工作时产生的局部高热或高电场也会对 ITO 膜造成一定的破坏。TPD 层的引入, 改变

了 ITO 电极附近的电场分布, 同时对电极表面起到一定的修饰作用, 实验结果表明, 器件的稳定性有了明显改善。

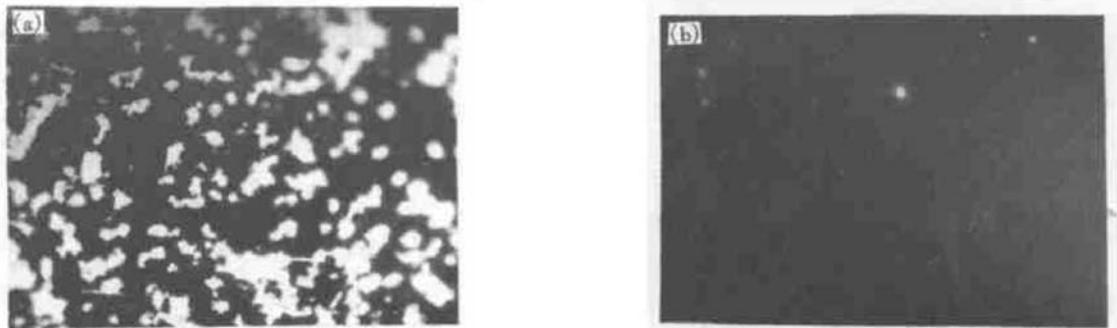


图 5 ITO/TPD/Alq₃/Al 器件的透射显微镜照片 (a) 发光区暗斑;(b) 针孔现象

FIG. 5 Transmissive Micrographs of ITO/TPD/Alq₃/Al Devices (a) Black Spots of the Emitting Areas; (b) Pinholes.

表 1 XPS 元素浓度分析结果

Table 1 Element Concentrations Analyzed by XPS

元素浓度/%	O1s	In3d	Al2p	Sn3d	C1s	N1s
ITO/Alq ₃	16.17	0.29	3.23		75.29	5.02
ITO	52.66	42.01			5.33	

4 结论

我们成功地制备出 ITO/TPD/Alq₃/Al 结构的双层有机发光器件, 其发光颜色为绿色。与 ITO/Alq₃/Al 结构器件相比, 其亮度和稳定性明显增加, 但阈值电压有所增大。本文特别分析了铟离子向发光层 Alq₃ 中的扩散现象, TPD 的加入将阻止这种扩散行为。器件制备过程中形成的缺陷、ITO 膜的附着力和表面特性、以及铟扩散等因素都会对器件的稳定性产生不利影响。TPD 层的引入, 一方面有利于空穴注入, 改善正负载流子的注入平衡, 另一方面对 ITO 电极起到一定的修饰作用。

参考文献

- [1] Tang C. W. and Vanslyke S. A., Appl. Phys. Lett., 1987, **51** (12): 913—915.
- [2] Burroughes J. H., Bradley D. D. C., Brown A. R. et al., Nature, 1990, **347**: 539—541.
- [3] Holmes A. B., Bradley D. D. C., Brown A. R. et al., Synth. Met., 1993, **55**—**57**: 4031—4035.
- [4] HUANG Jinsong, XIE Zhiyuan, YANG Kaixia et al., Chinese Journal of Semiconductors, 2000, **21**(1): 76—78(in Chinese) [黄劲松, 谢志元, 杨开霞, 等, 半导体学报, 2000, **21**(1): 76—78].
- [5] XIE Zhiyuan, LI Chuannan, HUANG Jinsong et al., Chinese Journal of Semiconductors, 2000, **21** (2): 184—187 (in Chinese) [谢志元, 李传南, 黄劲松, 等, 半导体学报, 2000, **21** (2): 184—187].
- [6] Chen S. A., Chuang K. R., Chao C. I. et al., Synth. Met., 1996, **82**: 207—210.
- [7] Sheats J. R., Antoniadis H., Hueschen M. et al., Science, 1996, **273**: 884—888.
- [8] Abstract Collection of the First Conference on Organic Molecule & Polymer Light-Emitting and Laser, Beijing, 1998 (in Chinese) [首届全国有机分子 & 聚合物发光与激光学术会议论文摘要集, 北京, 1998].
- [9] ZHAO Junqing, WEI Jianhua, LIU Desheng et al., Journal of Shandong University, 2000, **35**(1): 52—56(in Chinese) [赵俊卿, 魏建华, 刘德胜, 等, 山东大学学报, 2000, **35**(1): 52—56].
- [10] YANG Shengyi, WANG Zhenjia, XU Zheng et al., Science Bulletin, 2000, **45** (8): 824—829 (in Chinese) [杨盛谊, 王振家, 徐征, 等, 科学通报, 2000, **45** (8): 824—829].
- [11] XIE Shijie, LIU Desheng, WEI Jianhua et al., Chinese Journal of Semiconductors, 1999, **20**(1): 35—40 (in Chinese) [解士杰, 刘德胜, 魏建华, 等, 半导体学报, 1999, **20**(1): 35—40].
- [12] Nguyen T. P., Jolinat P., Destruel P. et al., Thin Solid Films, 1998, **325**: 175—180.
- [13] Kalinowski J., Di Marco P., Fattori V. et al., J. Appl. Phys., 1998, **83**(8): 4242—4248.
- [14] Suzuki H. and Hoshino S., J. Appl. Phys., 1996, **79**(11): 8816—8822.
- [15] Zhou X., He J., Liao L. S. et al., Appl. Phys. Lett., 1999, **74** (4): 609—611.
- [16] Parker I. D., J. Appl. Phys., 1994, **75**(3): 1656—1666.
- [17] Aziz H., Popovic Z. D., Hu N. X. et al., Science, 1999, **283**: 1900—1902.

- [18] Cao Y., Yu G., Zhang C. *et al.*, *Synth. Met.*, 1997, **87**: 171—174.
- [19] Rieß W., Riel H. and Seidler P. F., *Synth. Met.*, 1999, **99**: 213—218.
- [20] Chao C. L., Chuang K. R. and Chen S. A., *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(19): 2894—2896.
- [21] McElvain J., Antoniads H., Hueschen M. R. *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1996, **80**(10): 6002—6007.
- [22] Aziz H., Popovic Z., Tripp C. P. *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(21): 2642—2644.
- [23] LIAO Liangsheng, MIU Xiyue, HE Jun *et al.*, Abstract Collection of the First Conference on Organic Molecule & Polymer Light-Emitting and Laser, Beijing, 1998, 43 (in Chinese) [廖良生, 缪熙月, 何均, 等, 首届全国有机分子 & 聚合物发光与激光学术会议论文摘要集, 北京, 1998, 43].

Vacuum-Deposited Bilayer Organic Light-Emitting Diodes^{*}

ZHAO Jun-qing¹, XIE Shi-jie^{1,2}, HAN Sheng-hao³, YANG Zhi-wei³, YE Li-na³ and YANG Tian-lin³

(1 Department of Physics, Shandong University, Jinan 250100, China)

(2 National Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

(3 Institute of Opto-Electronic Materials & Devices, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: Bi-layer organic light-emitting diodes with ITO/TPD/Alq₃/Al configuration have been fabricated. Lifetime of the devices has been tested at given external voltages and the degradation cause of the devices been analyzed. It is found that the luminescent intensity and stability of the bilayer LEDs increase obviously, compared with those of the single-layer ITO/Alq₃/Al devices. XPS probing and other investigations show that Indium diffusion to the organic films, the adhesion of ITO films to the substrates and the surface properties of ITO films should be responsible for the performance of organic LEDs.

Key words: organic light-emitting devices; lifetime; degradation; Indium diffusion

PACC: 7860F; 7280L; 1140; 8115G

Article ID: 0253-4177(2001)02-0198-05

* Project Supported by Natural Science Foundation of Shandong Province Under Grant No. Y98G12108.

ZHAO Jun-qing female, born in 1964, doctor graduate, associate professor, is engaged in research on transparent conductive oxide films and organic light-emitting devices.

XIE Shi-jie male, born in 1963, professor, doctor instructor, is engaged in research on condensed matter physics and organic light-emitting devices.