

空穴传输层厚度对OLED性能的影响

阳 秀, 黎威志, 钟志有, 蒋亚东

(电子科技大学光电信息学院 成都 610054)

【摘要】该文采用聚乙烯基咔唑(PVK)作为空穴传输层, 8-羟基喹啉铝(Alq_3)作为发光层, 制备了结构为ITO/PVK(0~60 nm)/ Alq_3 (60 nm)/Mg:Ag/Al的有机发光二极管。通过测试器件的电流-电压-发光亮度特性, 研究了空穴传输层厚度对有机发光二极管器件性能的影响, 优化了器件功能层的厚度匹配。实验结果表明, 有机发光二极管的光电性能与空穴传输层的厚度密切相关, 当空穴传输层厚度为15 nm时, 有机发光二极管器件具有最低的起亮电压、最高的发光亮度和最大的发光效率。

关键词 器件性能; 空穴传输层; 有机发光二极管; 厚度

中图分类号 TN383

文献标识码 A

Influence of Thickness of Hole Transport Layer on Performance of OLED

YANG Xiu, LI Wei-zhi, ZHONG Zhi-you, JIANG Ya-dong

(School of Opto-Electronic Information, University of Electronic Science and Technology of China Chengdu 610054)

Abstract Based on a spinning polymer layer of poly (N-vinylcarbazole) (PVK) as Hole Transport Layer (HTL) and an evaporated layer of tris (8-hydroxy) quinoline aluminum (Alq_3) as Electron Transport Layer (ETL) and Emissive Layer (EL), Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs) with the structure of ITO/PVK (0~60 nm) / Alq_3 (60 nm) /Mg:Ag/Al were fabricated. By measuring and analyzing the current-voltage-luminance characteristics, influences of the thickness of HTL on devices performance was investigated. Experimental results show that optical and electrical properties of the devices are closely related to the thickness of HTL and the device with a layer of HTL 15 nm has the best performances, i.e. the lowest turn-on voltage, highest luminance and maximal luminous efficiency.

Key words device performance; hole transport layer; organic light-emitting diode; thickness

自从1987年文献[1]首次采用芳香二胺类衍生物为空穴传输材料, 以8-羟基喹啉铝(Alq_3)为发光层材料, 制备出高效率、高亮度和低驱动电压的有机发光二极管(Organic Light-Emitting Diode, OLED)以来, 由于其功耗低、亮度高、视角宽、响应速度快等诸多特点而受到了极大的关注, 有机电致发光(Emissive Layer, EL)的研究已经成为当前发光显示领域的热点之一。人们从发光材料、制备工艺, 到发光机理、器件结构等各个方面进行了大量的研究工作^[2-6], 器件的光电性能得到了明显提高, 但是器件的发光效率和亮度等因素仍然是阻碍OLED商业化的瓶颈之一。为了改善发光器件的光电性能, 本文采用聚乙烯基咔唑(PVK)作为空穴传输材料, Alq_3 作为电致发光/电子传输材料, 制备了结构为氧化铟锡(Indium Tin Oxide, ITO)/PVK/ Alq_3 /Mg:Ag/Al的

OLED器件, 研究了空穴传输层厚度对器件光电性能的影响, 优化了器件功能层的厚度匹配, 获得了结构优化的OLED器件。

1 实验

1.1 材料

实验选用ITO导电玻璃($15 \Omega/\square$)作为OLED器件的阳极材料, 高纯度金属镁(99.9%)、银(99.9%)和铝(99.999%)作为器件的阴极材料, PVK作为器件的空穴传输层材料, Alq_3 作为器件的发光层兼电子传输层材料。这些有机材料均购自美国Aldrich公司, 其分子结构式可参见文献[1-3]。

1.2 ITO基片表面处理

制备OLED器件前, ITO基片采用洗涤剂、丙酮溶液、NaOH溶液、乙醇溶液, 及去离子水超声各清

收稿日期: 2005-07-04

基金项目: 总装备部预研基金资助项目(51402040205)

作者简介: 阳 秀(1980-), 女, 硕士生, 主要从事有机光电材料与器件方面的研究。

洗20 min, 然后利用高纯氮气吹干, 置于OLED-V型有机多功能成膜设备的预处理室中, 在250 V电压下进行氧气等离子体处理约30 min。

1.3 OLED器件制备

将不同浓度(2、3、6、9 mg/ml)的PVK/氯仿溶液, 用4 000 r/min的转速(时间为60 s)旋涂成膜于清洁的ITO基片上, 得到不同厚度(4、15、30、60 nm)的PVK薄膜。对于旋涂获得的所有PVK薄膜在真空条件下烘烤大约30 min, 以去除薄膜中的残留溶剂。最后在真空度为 10^{-4} Pa时, 采用热蒸发方式依次沉积有机层Alq₃、合金阴极层Mg:Ag(10:1)及金属层Al。合金Mg:Ag利用双源共蒸技术制备而获得, 蒸发速率和膜厚通过石英晶体振荡器监控。有机层和金属层的蒸发速率分别为0.2~0.4 nm/s和2~4 nm/s, 各功能层的厚度及所制作的 OLED 器件结构为ITO/PVK(0~60 nm)/Alq₃(60 nm)/Mg:Ag(100 nm)/Al(150 nm)。

1.4 OLED器件性能测试

在大气和室温(25°C)条件下, 利用KEITHLEY-4200半导体测试仪、ST-86LA屏幕亮度计和OPT-2000光谱光度计, 分别对所有未封装的 OLED 器件的电压、电流、亮度和光谱进行测试。

2 结果和讨论

2.1 空穴传输层厚度对器件电流-电压特性的影响

图1为不同厚度空穴传输层器件的电流-电压(J - V)特性曲线, 图中字母A代表单层器件, 字母B、C、D、E分别代表PVK厚度为4、15、30、60 nm的 OLED 器件。由图1可知, 所有器件的电流密度随驱动电压的增大都呈现出平稳的增加, 电流密度并不是随着空穴传输层PVK厚度的增加而单调减小。当正向偏压小于8 V时, 外加电压增大, 电流密度的变化并不明显; 当外加电压增大到一定程度时, 电流才迅速增加。当 $V=15$ V时, 器件A、B、C、D、E的电流密度 J 分别为7.2、31.0、30.3、22.7、24.6 mA/cm²。在相同电压 V 时, 通过器件的电流密度 J 的大小关系为 $B>C>E>D>A$ 。由于PVK是一种性能优良的空穴传输材料, 它的引入有效提高了 OLED 器件中载流子的复合, 使双层器件的电流密度明显大于单层器件。同时, 对于双层 OLED 虽然空穴传输层PVK的引入, 有助于提高器件中的载流子复合, 但PVK厚度的增加, 加大了器件的串联电阻。因此, 只有当PVK的厚度合适时, 器件的电流密度最大。

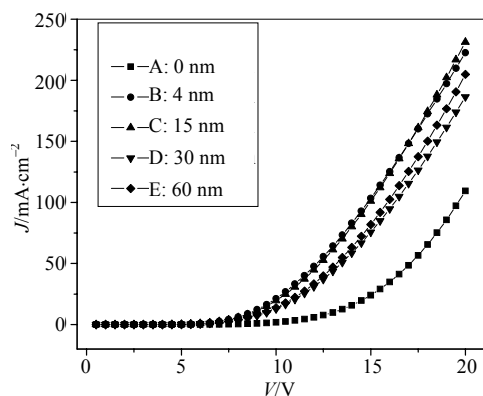


图1 不同厚度空穴传输层器件的 J - V 曲线

2.2 空穴传输层厚度对器件 L - V 特性的影响

图2为所有 OLED 器件的 L - V 特性曲线, 很显然, 空穴传输层厚度明显影响器件的启亮电压和发光亮度。由图可以看出, 器件A、B、C、D、E的启亮电压分别为7.2、4.5、4.4、4.7、4.6 V, 其中器件C的启亮电压最小, 而器件A的启亮电压最大。当正向偏压小于8 V时, 器件的发光亮度 L 随外加电压 V 的变化不显著; 当外加电压 V 大于8 V时, 器件C、D的发光亮度 L 随 V 增大而迅速增强, 但器件A的发光亮度变化不够明显。当外加电压 V 相同时, 器件的发光亮度 L 存在较大的差别, 如当 $V=15$ V时, 器件A、B、C、D、E的发光亮度 L 依次为75.7、1 805.4、2 408.1、1 503.8、1 722.6 cd/m², 相同电压时 OLED 发光亮度的大小依次为 $C>B>E>D>A$ 。容易发现: 器件C具有最高的发光亮度, 当 $V=20$ V时, L 的值接近5 557.5 cd/m², 远远高于其他的 OLED 器件。

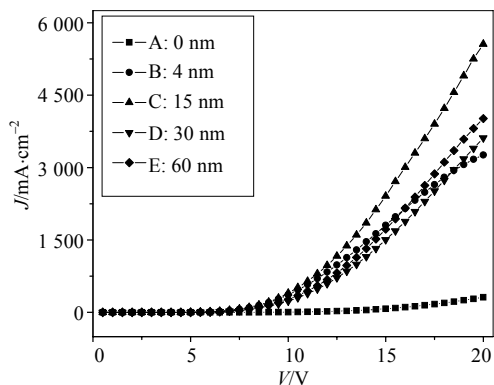


图2 不同厚度空穴传输层器件的 L - V 曲线

2.3 空穴传输层厚度对器件 η - V 特性的影响

不同厚度空穴传输层器件的 η - V 特性曲线如图3所示, 可以看出, 所有双层器件的电流效率 η 都明显优于单层器件。当外加电压 $V=13.5$ V时, 器件A、B、C、D、E的 η 值分别为0.33、1.77、2.29、1.96、2.08 cd/A, 这说明双层器件的电流效率 η 是单层器件的5~6倍。

另外由图可见, η 的总变化趋势是先随 V 增加而迅速增大, 当 V 增加到一定程度时, η 达到最大值, 随后 η 便随 V 增加而逐渐减小。器件A、B、C、D、E的最大电流效率 η_{\max} 分别为0.39、1.77、2.42、1.99、2.11 cd/A, 其中器件A的 η_{\max} 最小, C的最大。空穴传输层PVK厚度对器件 η_{\max} 影响的曲线如图4所示。

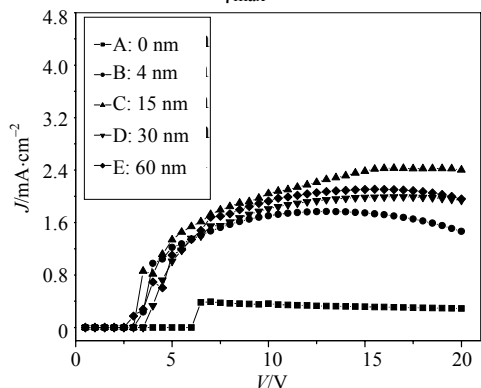


图3 不同厚度空穴传输层器件的 η - V 曲线

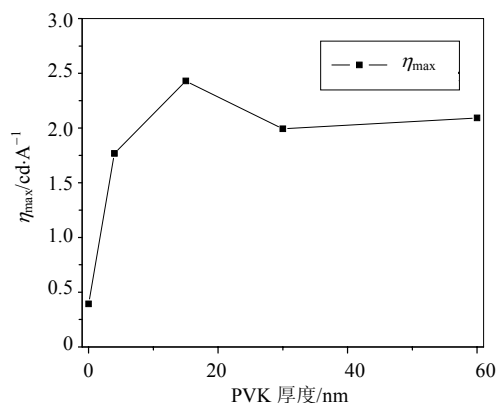


图4 空穴传输层PVK厚度对器件 η_{\max} 影响的曲线

表1比较了各器件的主要性能指标, 可以看出, 一方面双层器件的性能明显优于单层器件, 另一方面空穴传输层的厚度对OLED器件的光电性能具有显著影响。综合而言, 器件C的性能最好, 它具有最低的启亮电压、最高的发光亮度和发光效率。

表1 各器件的性能参数比较

器件	PVK厚度/nm	启亮电压/V	15 V时亮度 L /cd·m ⁻²	$J=30.3$ mA/cm ²			EL谱峰位置/nm
				V/V	L /cd·m ⁻²	η /cd·A ⁻¹	
A	0	7.2	75.7	19.7	295.7	0.3	550
B	5	4.5	1 805.4	14.9	1 770.7	1.7	550
C	15	4.4	2 028.1	15.0	2 028.1	2.1	550
D	30	4.7	1 503.8	16.7	2 172.8	1.9	550
E	60	4.6	1 722.6	16.0	2 160.7	2.0	550

对于双极注入OLED器件, 其发光强度 L 正比于电子-空穴对的数目, 即有:

$$L \propto \frac{rNP}{N+P} \eta_q \quad (1)$$

式中 N 和 P 分别为电子和空穴浓度; η_q 为电致发光的效率; r 为比例系数。可以看出, N 和 P 的相差越大, 发光亮度 L 越小; N 和 P 越接近时, 那么发光亮度 L 越大; 而当 $N=P$ 时, 发光亮度 L 达到最大值。根据图5所示的器件能级图可以看出^[4-10], 对于器件ITO/Alq₃/Mg:Ag/Al, 其电子注入势垒为0.5 eV, 而空穴注入势垒为0.9 eV。因此器件工作时电子和空穴的注入极不平衡, N 和 P 的数值相差较大, 由式(1)可知这类器件的光电性能较差。但是, 对于器件ITO/PVK/Alq₃/Mg:Ag/Al, 当引入PVK空穴传输层后, 一方面空穴注入势垒减小(0.7 eV)提高了空穴的注入能力, 另一方面在Alq₃/PVK界面形成了一个高的阻挡势垒, 有利于将从阴极注入的电子限制在发光层(Alq₃)内而有效地与空穴复合, 提高了器件中载流子的复合效率, 改善了OLED的性能, 所以这类器件的光电性能明显优于器件ITO/Alq₃/Mg:Ag/Al。

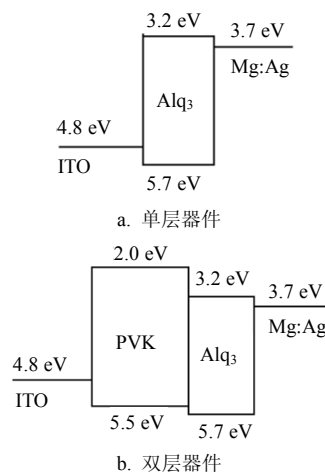


图5 器件的能级结构图

3 结论

本文制备了一系列结构为ITO/PVK/Alq₃/Mg:Ag/Al的有机发光器件, 通过测试和分析器件的光电性能, 研究了空穴传输层厚度对OLED器件性能的影响, 优化了器件功能层的厚度匹配。实验结果表明, 双层器件的光电性能明显优于单层器件, 同时空穴传输层厚度对其光电性能也具有显著的影响。当空

穴传输层厚度为15 nm时, 双层器件有较佳的器件性能, 其起亮电压最低, 发光亮度和发光效率最高。

参考文献

- [1] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes[J]. Appl Phys Lett, 1987, 51(12): 913-915.
- [2] BERTHELOT L, TARDY J, MASENELLI B, et al. PVK-Alq₃ organic electroluminescent diodes: Transport properties and color tuning via PVK doping[J]. SPIE, 1999, 3797: 408-416.
- [3] BULOVIĆ V, TIAN P, BURROWS P E, et al. Surface emitting vacuum deposited organic light emitting device[J]. Appl Phys Lett, 1997, 70 (22): 2954-2956.
- [4] XU Y, PENG J, MO Y, et al. White polymer light-emitting diodes with bilayer structure[J]. SPIE, 2005, 4 641:172-177.
- [5] YERSIN H. Organometallic triplet emitters for OLED applications: Controlling of emission properties by chemical variation[J]. SPIE, 2004, 5 214: 124-132.
- [6] CHIHAYA A, TETSUO T, SHOGO S. Confinement of

charge carriers and molecular excitations within 5 nm thick emitter layer in organic electroluminescent devices with a double heterostructure[J]. Appl Phys Lett, 1990, 57 (13): 531-533.

- [7] FORREST S R, BURROWS P E, THOMPSON M E. Organic emitters promise a new generation of displays[J]. Laser Focus World, 1995, 31: 99-107.
- [8] SHEN J, WANG D, LANGLOIS E, et al. Degradation mechanisms in organic light emitting diodes[J]. Synthetic Metals, 2000, 111-112: 233-236.
- [9] MORI T, OBATA K, MIZUTANI T, et al. Electroluminescence of organic light emitting diodes with alternately deposited dye-doped aluminium quinoline and diamine derivative[J]. Journal of Physics D, 1999, 32: 1198-1203.
- [10] BARTH S, MULLER P, RIEL H, et al. Electron injection into an Alq₃ single-layer organic light-emitting diode[J]. Synth Met, 2000, 111: 327-330.

编辑 漆蓉

(上接第957页)

3 结论

本文采用乙醇、氧等离子、NaOH、浓硫酸对ITO薄膜进行了处理, 对不同处理的ITO基片进行AFM、XPS及表面能的分析。结果表明, 经浓硫酸、NaOH处理后的ITO基片具有较小的粗糙度、适当的表面颗粒半径、较小的碳污染以及较大的表面能。浓硫酸处理后器件性能的提高还归因于氧空位的增加提高了ITO薄膜的导电性能。通过对比不同器件的性能, 证实了酸、碱处理方式后的ITO基片制备的OLEDs器件具有较低的开启电压、较高的发光亮度和效率。

参考文献

- [1] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes[J]. Appl. Phys. Lett., 1987, 51(12): 913-915.
- [2] KIDO J, LIZUMI Y. Fabrication of highly efficient organic electroluminescent devices[J]. Appl. Phys. Lett., 1998, 73: 2721-2723.
- [3] DODABALAPUR A, BAO Z, MAKHJIA A, et al. Organic smart pixels[J]. Appl. Phys. Lett., 1998, 73: 142-144.
- [4] KIM H A, PIQUE J S, HORWITZ, et al. Indium tin oxide thin films for organic light-emitting devices[J]. Appl. Phys. Lett., 1999, 74(2): 3444-3446.
- [5] KULKARNI A K, SCHULZ K H, LIM T S, et al. Electrical, optical and structural characteristics of indium-tin-oxide thin films deposited on glass and polymer substrates[J]. Thin Solid Films, 1997, 308-309: 1-7.
- [6] WU C C, WU C I, STURM J C, et al. Surface modification

of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices[J]. Appl. Phys. Lett. 1997, 70: 1348-1350.

- [7] MORIKAWA H, FUJITA M. Crystallization and electrical property change on the annealing of amorphous indium-oxide and indium-tin-oxide thin films[J]. Thin Solid Films, 2000, 359: 61-67.
- [8] KULKARNI A K, SCHULZ K H, LIM T S, et al. Dependence of the sheet resistance of indium-tin-oxide thin films on grain size and grain orientation determined from X-ray diffraction techniques[J]. Thin Solid Films, 1999, 345: 273-277.
- [9] LOW B L, ZHU F R, ZHANG K R, et al. An in situ sheet resistance study of oxidative-treated indium tin oxide substrates for organic light emitting display applications[J]. Thin Solid Films, 2002, 417: 116-119.
- [10] TAK Y-H, KIM K-B, PARK H-G, et al. Criteria for ITO (indium-tin-oxide) thin film as the bottom electrode of an organic light emitting diode[J]. Thin Solid Films, 2001, 411: 12-16.
- [11] ISHII M, MORI T, FUJIKAWA H, et al. Improvement of organic electroluminescent device performance by in situ plasma treatment of indium-tin-oxide surface[J]. Journal of Luminescence, 2000, 87-89: 1165-1167.
- [12] LU D, WU Y, GUO J, et al. Surface treatment of indium tin oxide by oxygen-plasma for organic light-emitting diodes[J]. Materials Science & Engineering B, 2003, 97(2): 141-144.

编辑 漆蓉