

发光层的形态结构对电致发光器件性能影响的研究

秦大山, 李德成, 王 言, 张吉东, 谢志元, 王 广, 王利祥, 闫东航*

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室, 吉林, 长春 130022)

摘要: 详细研究了沉积在 Poly(9-vinylcarbazole) (PVK) 薄膜上的 8-羟基喹啉铝(Alq3) 薄膜的形态结构对电致发光器件 ITO/PVK/Alq3/Mg-Ag 性能的影响。研究表明: 发光层(Alq3 层) 的表面形貌极大地影响发光层和金属阴极的接触面积, 从而影响器件的电流-电压特性。发光层的表面越均匀连续, 发光层和金属阴极的接触面积就越大, 通过器件的电流就越大。在三种条件的器件中, 基底温度为 438K 时制备的 Alq3 薄膜所对应的器件的量子效率最高, 298K 制备的器件的效率次之, 77K 制备的器件的效率最差。

关键词: 基底温度; 形态结构; 电流密度; 量子效率

中图分类号: TN873.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-7032(2000)03-0243-04

1 引 言

自 1987 年 C. W. Tang^[1] 等人报道了双层结构可有效地改善有机电致发光器件的性能以来, 有机电致发光器件的研究取得了长足的进展^[2~5]。目前为止, 有机电致发光器件在寿命、效率、亮度、发光颜色等方面均已达到或接近实用化水平。尽管如此, 有机小分子薄膜的形态结构对电致发光器件性能的影响仍是大家感兴趣的问题之一^[6~9]。作为发光器件的主要组成部分, 有机小分子薄膜的光电性能不仅由组成分子结构决定, 而且还受到自身形态结构的制约。弄清有机小分子薄膜的形态结构和性能间的相互关系对于进一步提高器件性能(效率和寿命)是十分必要的。这里, 我们制备了三种具有不同形态结构的 Alq3 薄膜(通过改变基底温度), 并研究了 Alq3 薄膜的形态结构对器件性能的影响。

2 实 验

实验中所用的导电阳极(ITO)的面电阻为 $120\Omega/\square$ 。PVK 薄膜从 10mg/mL 的氯仿溶液旋涂(2400r/min)而成。扫描电子显微电镜的研究结果表明: PVK 薄膜具有良好的热稳定性, 在 Alq3 薄膜的制备过程中其形态不会发生任何变化。Alq3 薄膜制备时的背景压力为 1×10^{-4} Pa,

蒸镀速率为 0.15nm/s, 所有 Alq3 薄膜的厚度均为 50nm。阴极制备时的背景压力为 6.7×10^{-4} Pa。通过改变基底温度, 我们制备了三种条件的器件:

器件 1 ITO/PVK (100nm)/Alq3 (50nm, 298K)/Mg-Ag (10:1, 200nm);

器件 2 ITO/PVK (100nm)/Alq3 (50nm, 438K)/Mg-Ag (10:1, 200nm);

器件 3 ITO/PVK (100nm)/Alq3 (50nm, 77K)/Mg-Ag (10:1, 200nm);

通过掩模板定型阴极, 三种器件的发光面积均为 10mm^2 。沉积在 PVK 薄膜表面的 Alq3 薄膜用于形貌表征, 沉积在石英表面的 Alq3 薄膜用于荧光分析。器件性能测试均在大气环境中进行。

3 结果及讨论

图 1 是沉积在 PVK 薄膜上的 Alq3 薄膜的形貌图片。由图所示, 基底温度为 77K 时制备的 Alq3 薄膜由许多粒径均匀的小颗粒组成, 且颗粒之间排列并不致密; 基底温度为 298K 时得到了均匀、连续的 Alq3 薄膜, 而 438K 制备的 Alq3 薄膜像水面波纹一样。透射电子显微电镜的研究结果证实: 77K 制备的颗粒是多晶的, 而基底温度为 298K 和 438K 时制备的 Alq3 薄膜是非晶、无定形的。

收稿日期: 2000-06-12; 修证日期: 2000-08-01

基金项目: 国家自然科学基金(No. 29974031, No. 20023003); 国家杰出青年基金(No. 29725410) 和自然科学基金重大项目(No. 29992530)

作者简介: 秦大山(1974-), 男, 吉林辉南人, 98 级博士研究生, 研究兴趣为有机(聚合物)光电薄膜的形态结构以及形态结构和性能的关系。

*: 通讯联系人。

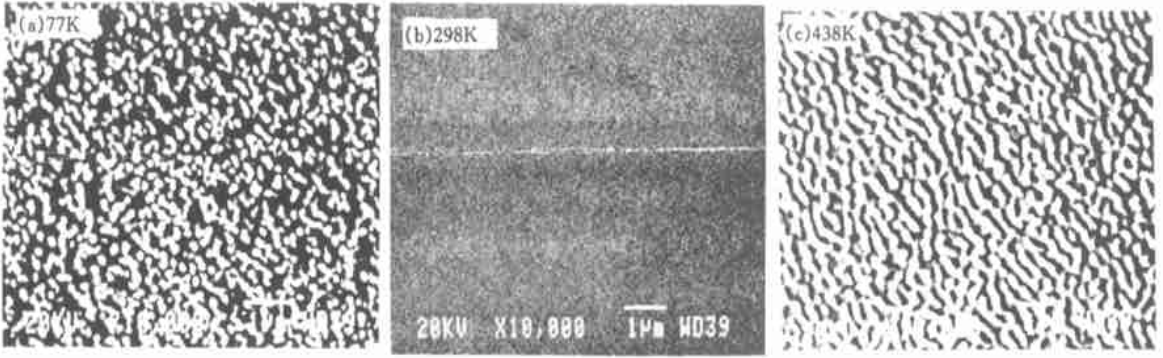


图 1 不同衬底温度下沉积在 PVK 薄膜上的 Alq3 薄膜的扫描电镜形貌图片

Fig. 1 SEM images of Alq3 thin films deposited on PVK films at different substrate temperatures.

图 2 是沉积在石英表面上的 Alq3 薄膜的荧光光谱。同 298K 制备的 Alq3 薄膜相比, 438K 制备的 Alq3 薄膜虽然最大发射峰位仍为 519nm, 但是荧光强度明显增强, 这说明 438K 制备的 Alq3 薄膜的荧光量子效率高于 298K 制备的 Alq3 薄膜。77K 制备的 Alq3 薄膜不仅荧光强度明显大于 298K 制备的 Alq3 薄膜, 而且最大发射峰位略有 6nm 蓝移(从 519nm 蓝移至 513nm)。我们认为这种变化不能归因于 77K 制备的 Alq3 薄膜的荧光量子效率高于 298K, 也不能归因于激子 (exciton) 本质发生变化。实际上, 这是由于结晶颗粒所引起的对较短波长的瑞利散射所导致的, 正如 K. A. Higginson^[10] 等人指出的那样。

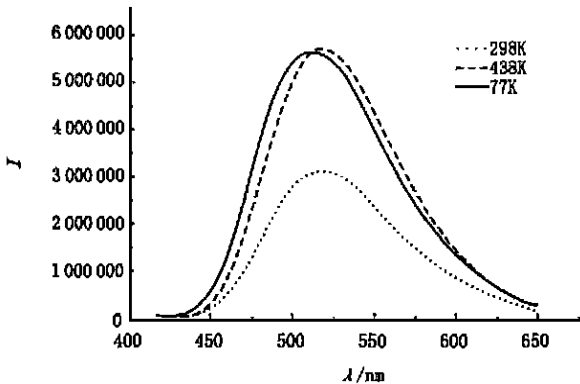


图 2 沉积在石英表面上的 Alq3 薄膜的荧光光谱

Fig. 2 Photoluminescence spectra of Alq3 thin films on quartz substrates deposited at (a) 298K, (b) 438K, and (c) 77K.

图 3 为三种器件的电流-电压特性曲线。可以看出, 在相同的偏压下, 通过器件 2 的电流最大, 器件 1 次之, 器件 3 最小。Alq3 薄膜的形态结构变化导致器件的电流-电压特性发生变化,

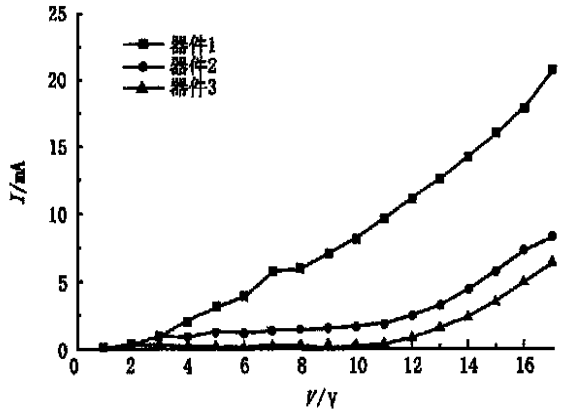


图 3 三种器件的电流-电压特性曲线

Fig. 3 Current-voltage characteristics of device 1 (■), device 2 (●), and device 3 (▲).

说明通过器件的电流由 Alq3 薄膜中的电子电流控制, 此结论和 Burrows^[11] 等人的结果一致。一般认为, 参与导电的电子数目和电子迁移率决定电子电流。有机薄膜的载流子迁移率取决于它的内部结构, 即有机分子间的 π 电子云重叠程度^[7,9,12,13]。77K 时 Alq3 分子间的 π 电子云重叠程度最强(由于结晶), 虽然同为玻璃态, 但 438K 时 Alq3 分子间的 π 电子云重叠程度强于 298K, 因此, 三种薄膜的电子迁移率有 $\mu_{77} > \mu_{438} > \mu_{298}$ 的关系。故电子迁移率不是导致器件电流-电压特性变化趋势的原因。参与导电的电子数目决定于电子的注入。电子注入能垒是决定电子注入的一个主要因素。Hisao 等人^[14] 认为, 对于由非极性分子(例如 Alq3)组成的有机固体而言, 表面偶极层对表面真空能级的影响非常小, 因此,

界面处的电子注入能垒和 Alq₃ 薄膜的形态结构无关,三种器件的电子注入能垒是一致的。我们认为决定电子电流的主要因素是金属和发光层间的接触面积。从图 1 可以看出,298K 制备的 Alq₃ 薄膜的均匀、连续性最好,438K 制备的 Alq₃ 薄膜次之,77K 制备的 Alq₃ 薄膜最差。相应地,Alq₃ 薄膜和金属阴极间的有效接触面积为器件 1 > 器件 2 > 器件 3。接触面积越大,相同偏压下注入到 Alq₃ 薄膜中的电子数就越多,相应的电子电流也就越大。

图 4 为三种器件发光亮度-电流密度关系曲线。从图 4 可以得出,器件 2 的量子效率(0.58cd/A)最大,器件 1(0.20cd/A)次之,器件 3(0.07cd/A)最小。器件 2 的量子效率较器件 1 的高,说明高温制备的 Alq₃ 薄膜的量子效率优于室温制备的薄膜,这和荧光光谱的结果一致。当基底温度高时,一方面,Alq₃ 分子具有较高的迁移能力,分子间堆积比较紧密,所以 Alq₃ 薄膜的内部缺陷较少;另一方面,杂质不易被吸附,薄膜中的杂质较少。因此,高温制备的 Alq₃ 薄膜中激子非辐射衰减的几率较小,量子效率高。器件 3 的量子效率比器件 1 小,说明低温制备的 Alq₃ 薄膜的量子效率小于室温。一方面,结晶能够导致薄膜的量子效率减少^[15~17];另一方面,低温制备的 Alq₃ 薄膜包含较多的杂质,因此,低温制备的 Alq₃ 薄膜中激

子易被猝灭,从而导致量子效率的降低。

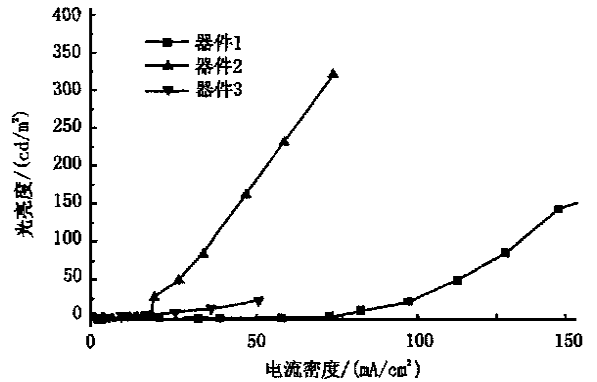


图 4 三种器件发光亮度-电流密度关系曲线

Fig. 4 Current density-luminance characteristics of device 1 (■), device 2 (▲) and device 3 (▼).

4 结 论

1. Alq₃ 薄膜的形态结构对器件的性能有明显的影 响。通过对形态结构的调节,不但可以提高量子效率,而且还能降低电流(减少焦耳热),因此,通过对有机薄膜形态结构的调控,可以达到改善器件性能的目的。

2. 首次实现了结晶态的 Alq₃ 薄膜的电致发光,从实验上直接证实了结晶态薄膜的量子效率低于无定形态。

参 考 文 献:

- [1] Tang C W, Vanslyke S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**: 913-915.
- [2] Vanslyke S A, Chen C H, Tang C W. Organic electroluminescent devices with improved stability [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**: 2160-2162.
- [3] Hung L S, Tang C W. Interface engineering in preparation of organic surface-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **73**: 2721-2773.
- [4] Sheats J R, Antoniadis H, Hueschen M, et al. Organic electroluminescent devices [J]. *Science*, 1996, **273**: 884-886.
- [5] Choong V+EN, Song Shi, Jay Curless, et al. Organic light-emitting diodes with a bipolar transport layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**: 172-174.
- [6] Gao Z Q, Lai W Y, Woog T C, Lee C S, et al. Organic electroluminescent devices by high-temperature processing and crystalline hole transporting layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **24**: 3269-3271.
- [7] Yanagi H, Okamoto S, Mikami T. Organic electroluminescent device with epitaxial p-sexiphenyl films [J]. *Synth. Metal.*, 1997, **91**: 91-93.
- [8] Toda Y, Yanagi H. Electroluminescence of epitaxial perylene films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**: 2315-2317.
- [9] Lovinger A J, Katz H E, Dodababspur A. Direct imaging of conducting and insulating submolecularly wide pathways in an organic semiconductor [J]. *Chem. Mater.*, 1998, **10**: 3275-3277.
- [10] Higginson K A, Zhang X M, Papadimitrakopoulos F. Thermal and morphological effects on the hydrolytic stability of aluminum tris (8-hydroxyquinoline) (Alq₃) [J]. *Chem. Mater.*, 1998, **10**: 1017-1020.
- [11] Burrows P E, Forrest S R. Electroluminescence from trap-limited current transport in vacuum-deposited organic light emitting devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**: 2285-2287.
- [12] Fujii A, Shoda T, Aramaki S, et al. Hole transport in hydrazine-doped polymer films [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**: 2739-2743.
- [13] Adam D, Schuhmacher P, Simmeerer J, et al. Fast photoconduction in the highly ordered columnar phase of a discotic liquid crystal [J]. *Nature (London)*, 1994, **371**: 141-143.

- [14] Ishii H, Sugiyama K, Ito E, *et al.* Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic Interfaces [J]. *Adv. Mater.*, 1999, **11**: 605-625.
- [15] Sato T, Fujitsuka M, Shiro M, *et al.* Photoluminescence quenching in oligothiophene single crystal [J]. *Synth. Metal.*, 1998, **95**: 143-148.
- [16] Yanagi H, Toda Y, Noguchi T. Photoelectrochemical behaviors of orientation on-controlled thin films of N, N'-substituted perylene-3, 4, 9, 10-bis(dicarboximide) [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1, 1995, **34**: 3808-3813.
- [17] Yan M, Pothers L J, Kwok E W, *et al.* Interchain excitation in conjugated polymers [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1995, **75**: 1992-1995.

Effects of the Morphologies and Structures of Light-emitting Layers on the Performance of Organic Electroluminescent Devices

QIN Da-shan, LI De-cheng, WANG Yan, ZHANG Ji-dong, XIE Zhi-yuan,
WANG Guang, WANG Li-xiang, YAN Dong-hang

(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract Organic electroluminescent devices (OLEDs) have been intensively investigated since the first efficient device was demonstrated. Although there are some studies about the dependence of the performance of OLEDs on the morphologies and structures of organic thin films, similar studies on Alq₃ have not been reported. In this paper, organic electroluminescent devices with a structure of ITO/Poly(9-vinylcarbazole)/tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(Alq₃)/Mg:Ag are fabricated at different substrate temperature(77K, 298K, and 438K) during Alq₃ deposition. It is found that the surface morphologies of Alq₃ thin films greatly affect the I-V characteristics of the devices by the contact area between metal cathode and light-emitting layer. The more uniform Alq₃ film is the larger contact area is, and the greater current is obtained. There is a decrease in the uniformity and smoothness of the Alq₃ thin films on PVK films in the order of S₂₉₈ > S₄₃₈ > S₇₇. Accordingly, at the same bias voltage, current through the device increases in the order of I₇₇ < I₄₃₈ < I₂₉₈. There is a increase in the quantum efficiencies of the devices in the order of η₇₇ < η₄₃₈ < η₂₉₈. We attribute this to different structures of Alq₃ thin films. It is confirmed by transmission electron microscopy that the film deposited at 77K consists of polycrystalline grains, and the ones deposited at 298K and 438K are both amorphous. Crystallization can induces lower quantum efficiency than the glassy state does, which answers for the lowest quantum efficiency obtained at 77K.

Despite the same glassy state, the quantum efficiency of the film deposited at 438K is higher than that of the film deposited at 298K, which results from the reduction of impurities and defects in the film deposited at 438K. Additionally, photoluminescence measurements testify that there is a increase in photoluminescence efficiencies of Alq₃ films on quartz substrates in the order of E₇₇ < E₂₉₈ < E₄₃₈, which is consistent with the above conclusions. In summary, by controlling the morphology and structure of Alq₃ film, we can not only improve the quantum efficiency of device, but also reduce the current of device (equal to reduce Joule heat). Hence, it is a new method to improve the performance of device: controlling the condensation state of organic film by substrate temperature.

Key words substrate temperature; morphology and structure; quantum efficiency; current density