2010年4月

文章编号: 1000-7032(2010)02-0162-05

纳米 ZnO 薄膜对有机电致发光器件性能的影响

牛连斌,关云霞,孔春阳,胡先权,任 岳,黄琳琳,贾许望 (重庆师范大学物理学与信息技术学院,重庆 400047)

摘要:由于有机电致发光器件(Organic light-emitting devices,OLEDs)的主动发光、高亮度等优点,在显示和照明领域有极大的应用前景。报道了纳米 ZnO 薄膜对这种发光器件性能的影响。在普通有机电致发光器件空穴传输层和发光层之间直接蒸镀一层纳米 ZnO 薄膜,当纳米 ZnO 薄膜的厚度为 1 nm 时,器件的电流效率可达 3.26 cd/A,是没有纳米 ZnO 薄膜同类器件的 1.24 倍。适当厚度的纳米 ZnO 薄膜降低了发光层空穴的浓度,提高了电子和空穴的平衡,从而提高了器件的效率。

关 键 词:光学器件;纳米薄膜;有机电致发光器件;ZnO 中图分类号:TN383.1;TN873.3 **PACS**: 78.60.Fi **PACC**: 7860F **文献标识码**: A

1引言

有机和无机电致发光已有多年研究,但到目前为止它们仍然不能完全满足实用化的全部需求。对无机电致发光而言,其"瓶颈"主要体现在器件的驱动电压高、发光效率低、蓝光难于实现等方面;而有机电致发光的主要问题有:a.载流子迁移率低;b.大多有机电致发光材料的性质不是电子传输性的,就是空穴传输性的,电子和空穴的迁移率很少均等,这就导致电子和空穴的注入不平衡,使得器件的整体效率很难提高;c.大部分有机材料是空穴传输型的半导体材料,可选用的电子传输型的材料非常有限。

与此同时,它们却各有优势,与无机薄膜电致 发光材料相比,有机薄膜电致发光材料具有的优 势:制备工艺简单,大部分小分子材料和一部分聚 合物可以用真空热蒸发的方法制备发光膜,可溶 性的材料可通过旋涂等简单的方法来制备发光 膜,同时发光颜色比较丰富,通过应用不同的材料 以及改变分子的结构,可获得可见光区域的任意 一种颜色的高亮度的发光,尤其是可以获得无机 器件难以实现的高亮度蓝光。无机半导体材料虽 然蓝光亮度较低,但其化学和电学稳定性好、载流 子迁移率大,而且多半是电子传输型材料。

为了获得性能更好的发光器件,把有机材料 和无机材料的优点结合起来,利用无机绝缘层抑 制多数载流子,或者通过引入适当无机层的方法 提高器件中的电子注入,促进注入平衡,改善器件 性能^[1]。Li 等^[2]把 Al₂O, 薄膜放在电子传输层 和阴极之间,通过调节 Al₂O₃ 的厚度实现了器件 的高效。Lee 等^[3]把1.5 nm 的 NaF 薄层放到 Al 电极和 Alg, 之间,器件效率得到很大提高。Zhu 等^[4]把LiF放在阳极ITO和PEDOT之间,当电流 密度是20 mA/cm² 时,器件的效率和亮度分别达 到7 cd/A 和1 600 cd/m², 而无 LiF 层时器件的效 率和亮度分别是 5.7 cd/A 和 1 170 cd/m²。Li 等^[5]把WO,放在ITO和NPD之间,WO,薄膜经 退火后器件的效率和亮度有很大提高。Kim^[6]把 LiF 插入电子传输层 Alg, 之间,器件的亮度和效 率同时得到了很大的提高。利用有机材料和无机 材料各自的优点制备有机-无机复合器件已经成 为实现稳定、高效发光器件的有效途径。

在本文中,我们把 ZnO 插入传统有机电致发 光器件的发光层和空穴传输层之间,通过优化无 机层的厚度,实现了器件的高效和亮度的提升。 同时,我们对纳米 ZnO 薄膜层改善器件性能的机 理进行了初步的探讨。

收稿日期: 2009-11-10;修订日期: 2010-01-24

基金项目: 国家自然科学基金(60806047); 重庆市自然科学基金(CSTC2009BB2237); 重庆市教委科学技术研究项目(KJ080816); 重庆师范大学自然科学基金(07XLB015,08XLS12)资助项目 作者简介: 牛连斌(1979 -), 男,山西吕梁人,主要从事半导体器件的研究。

E-mail: prof_niu@ yahoo. cn, niulb03@126. com, Tel: (023)65362779

2 实 验

选用 NPB[N, N'-双(1-萘基)-N, N'-二苯基-1, 1'-二苯基-4, 4'-二胺]作为空穴传输层, Alq₃ (8-羟基喹啉铝)作为电子传输层和发光层, ITO (铟锡氧化物)及 LiF/Al 为器件正负电极。

这里制作的器件结构是:

A: ITO/NPB(30 nm)/Alq₃(60 nm)/LiF/Al_{\circ}

B: ITO/NPB (30 nm)/ZnO/(1 nm)/Alq₃(60 nm)/LiF/Al。器件的详细结构示意如图 1。B 器件是在 A 器件的发光层和空穴传输层之间加了 一层 ZnO 薄膜。



图1 器件B结构示意图

Fig. 1 A schematic description of the device B structure. The device were built on ITO (sheet resistance 30 Ω/□) glass thoroughly cleaned. After the oxygen plasma treatment, the substrates were loaded into a vacuum chamber with a base pressure of 4.0 × 10⁻⁴ Pa. NPB, ZnO, Alq₃, LiF, and Al electrode were thermally deposited without breaking the vacuum, respectively.

器件制备过程如下:

将 ITO 玻璃衬底用丙酮、乙醇、去离子水反 复擦洗,接着对 ITO 玻璃(方块电阻 30 Ω/□)衬 底进行紫外臭氧照射处理。器件的制备在多源有 机分子气相沉积系统中进行。将所用材料分别放 在不同的蒸发源(石英坩埚)中,每个蒸发源的温 度可以单独控制。按设计的结构分别生长不同的 有机材料层,最后生长 LiF 和 Al 作为器件负电 极, ZnO 薄膜用电子束热蒸发方法制得。用石英 振荡仪监测各薄膜层的厚度和成膜速率。在生长 的过程中系统的真空度维持在 4.0×10⁻⁴ Pa 左 右。空穴传输层 NPB 的厚度和成膜速率分别是 30 nm 和 0.2 nm/s,ZnO 薄膜的厚度和成膜速率 分别是 1 nm 和 0.01 nm/s,电子传输层和发光层 Alq, 的厚度和成膜速率分别是 60 nm 和 0.2 nm/s, LiF 的厚度和成膜速率分别是 1 nm 和 0.01 nm/s, Al 电极的厚度和成膜速率分别是 100 nm 和 0.4 nm/s。器件的电流-电压-亮度特性用计算机 控制的 PR 655-KEITHLEY 2400 系统测量和 记录。

3 结果与讨论

图 2 是器件 A 的电压-电流-亮度曲线,从图 可以看出,器件的起亮电压是 3 V,并且都是随着 注入电流的增加,器件的亮度不断加大。这种器 件在电压是 13 V 的时候亮度达到最大,其值为 14 000 cd/m²。图 3 是器件 B 的电压-电流-亮度 曲线,从图可以看出,器件的起亮电压是 4 V,在 电压为 11 V 时器件亮度达到最大,其值为 23 700 cd/m²。A 和 B 两种器件相比,器件 B 的起亮电 压比器件 A 增加 1 V,器件 B 的最大亮度比器件 A 大 10 000 cd/m²。

图 4 是器件的电流-效率曲线。没有 ZnO 薄膜层的时候,器件的电流效率最低。发光层和空 穴传输层之间插入 1 nm 的 ZnO 薄膜后器件的电 流效率有一个很大幅度的增加。例如,在相同的 电流密度 300 mA/cm² 条件下,器件 A、B 的电流 效率分别是 2.55 cd/A 和 3.26 cd/A。

分析上面的实验结果,我们不难得出结论:优 化厚度的1 nm ZnO 薄膜可以提高有机电致发光 的效率。夹在器件中间的 ZnO 薄膜可以起到阻 挡空穴的作用。在有机电致发光器碎中由于空穴 是多数载流子,电子是少数载流子^[7_4%]。



图 2 器件 A 的电压-电流-亮度示意图

Fig. 2 Current density and Luminance versus voltage characteristics of the device A. A computer-controlled system was used to measure the luminance-currentvoltage (*L-I-V*) curves of the device. All the measurements were carried out at room temperature under ambient atmosphere.





164



Fig. 3 Current density and luminance versus voltage characteristics of the device B. A computer-controlled system was used to measure the luminance-currentvoltage (*L-I-V*) curves of the device. All the measurements were carried out at room temperature under ambient atmosphere.



图 4 器件 A 和 B 的电流效率示意图

Fig. 4 Efficiency-current density characteristics of the device A and B. The efficiency rises sharply at low current densities, and then falls off slowly at higher current densities. Up to about 300 mA/cm², the efficiency of device A and B are maintained near 2.55 cd/A and 3.26 cd/A.

我们定义载流子的平衡因子为
$$\gamma = j_i/j_i$$
, (1)

那么,电子、空穴合并电流为

$$J_{\rm r} = j_{\rm h} - j_{\rm h}' = j_{\rm e} - j_{\rm e}', \qquad (2)$$
外部电路的总电流为

$$j = j_{\rm h} + j'_{\rm e} = j_{\rm e} + j'_{\rm h},$$
 (3)

其中,*j*_{h,e}是注入的空穴和电子电流,*j*_{h,e}是空穴和 电子电流产生的漏电流。

从电流-电压曲线可以看出:加入 ZnO 薄膜层 后器件的电流在不断下降。从上面的方程(1)、 (2)、(3)可知器件中主要是空穴电流的下降。所 以加入 ZnO 层后阻挡了过多的空穴,使流过器件 的电子和空穴更加平衡。从而实现了器件效率的 提高。

加入ZnO 薄膜层后为什么会阻挡空穴呢? 从能级论出发可以得到一个很好的解释。图5 是器件的能级示意图。ZnO 是一种宽禁带材料 (禁带宽度约为3.05 eV)。并且,它在可见光区 几乎完全是透明的,因此它不会阻挡我们器件 的光线透射出来。在过去所做的固态阴极射线 发光器件^[9]里, ZnO 薄膜常常用来做电子的加 速层。在电场的作用下,空穴从阳极 ITO 经过 空穴传输层到达发光层,与此同时,电子从阴极 经过电子传输层到达发光层。在没有 ZnO 层的 时候,由于 NPB 中空穴的迁移率是 Alg, 中电子 迁移率的100倍^[10,11],所以在发光层有大量空 穴没有电子可以复合他们。这样,一方面空穴 会在 NPB 和 Alq, 的界面积聚, 另一方面, 空穴 也产生了大量的漏电流。加入 ZnO 层后,由于 ZnO 有很高的势垒,这样必然就会阻挡空穴。



图 5 器件 B 的能级结构示意图

Fig. 5 The schematic energy level diagram of the device B. Holes are injected from the ITO electrode through NPB and ZnO layer into the highest occupied molecular orbit (HOMO) of the Alq₃ layer, and electrons are injected from the Al electrode into the lowest unoccupied molecular orbit (LUMO) of the Alq₃ layer. The NPB layer acts as a hole-transporting layer, and the Alq₃ layer does as electron transporting and emissive layer.

4 结 论

把 ZnO 薄膜插入传统有机电致发光的发光 层和空穴传输层之间,实现了器件的发光效率和 亮度的提升。同时,利用能带理论和有机电致发 光电流传导理论对薄膜层改善器件的性能的物理 机制做了一个初步的探讨:在有机电致发光器件中,插入无机层可以阻挡过量的空穴,使电子与空

穴的复合更加平衡,从而提高了器件的电-光转换 效率。

参考文献:

- [1] Yu W G, Xu Z, Teng F, et al. Blue electroluminescence of ZnSe thin film in an organic-inorganic heterostructures device
 [J]. Phys. Lett. A, 2005, 338(5):402-406.
- [2] Li F, Tang H, Anderegg J, et al. Fabrication and electroluminescence of double-layered organic light-emitting diodes with the Al₂O₃/Al cathode [J]. Appl. Phys. Lett., 1997, 70(10):1233-1235.
- [3] Lee J, Park Y, Kim D Y, et al. High efficiency organic light-emitting devices with Al/NaF cathode [J]. Appl. Phys. Lett., 2003, 82(2):173-175.
- [4] Zhu F R, Low B, Zhang K R, et al. Lithium-fluoride-modified indium tin oxide anode for enhanced carrier injection in phenyl-substituted polymer electroluminescent devices [J]. Appl. Phys. Lett., 2001, 79(8):1205-1207.
- [5] Li J, Yahiro M, Ishida K, et al. Enhanced performance of organic light emitting device by insertion of conducting/insulating WO₃ anodic buffer layer [J]. Synthetic Metals, 2005, 151(2):141-146.
- [6] Kim Y M, Lee J W, Jung J H, et al. Enhanced brightness and efficiency of organic light-emitting diodes with an LiF in the Alq₃ [J]. IEEE Electron Device Letters, 2006, 27(7):558-561.
- [7] Niu L B, Zhang F J. The effect of Al₂O₃ nanolayers on the efficiency of organic light-emitting devices [J]. Semicond. Sci. Technol., 2006, 21(12):1639-1642.
- [8] Brutting W, Berleb S, Muckl A G. Device physics of organic light emitting diodes based on molecular materials [J]. Org. Electron., 2001, 2(1):1-5.
- [9] Kim J H, Lee H. Efficient poly(p-phenylenevinylene) derivative with 1,2-diphenyl-2'-cyanoethene for single layer lightemitting diodes [J]. Synthetic Metals, 2003, 139(4):471-474.
- [10] Xu Z, Qu C, Teng F, et al. Why is the band model not contradictory to molecular theory in organic electroluminescence?
 [J]. Appl. Phys. Lett., 2005, 86(6):061911-1-3.
- [11] Dimitrakopoulos C D, Malenfant P R L. Organic thin film transistors for large area electronics [J]. Adv. Mater., 2002, 14(2):99-117.

Organic Light-emitting Devices with Thin Nano-ZnO Film

NIU Lian-bin, GUAN Yun-xia, KONG Chun-yang,

HU Xian-quan, REN Yue, HUANG Lin-lin, JIA Xu-wang

(College of Physics and Information Technology, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, China)

Abstract: Organic light-emitting devices (OLEDs) have various advantageous features, such as self-emission, high luminous efficiency, full-colour capability, wide viewing angle, high contrast, low power consumption, low weight, potentially large area colour displays and flexibility. So, they have attracted considerable interest due to their promising applications in flat-panel displays. Here, the effect of ZnO nanolayer on the efficiency of OLED is reported. ZnO nanolayer was introduced between 8-hydroxyquinoline aluminum (Alq₃) and N, N-bis-(1-naphthyl)-N, N-diphenyl-1, 1-biphenyl-4, 4-diamine (NPB) layers, and their influence on the device performance was investigated. When the 1.0 nm ZnO film is inserted, for an unoptimized device composed of indium-tin oxide (ITO)/NPB/ZnO/Alq₃/LiF/Al, the current efficiency is as high as 3.26 cd \cdot A⁻¹. It is much higher than that of conventional device. The mechanism of performance enhancement was discussed. For the fabrication of the OLEDs, ITO (sheet resistance 30 Ω/\Box) glass, thoroughly cleaned was used. The routine cleaning procedures include ultrasonic agitation in acetone, ethanol, rinsing in de-ionized water, and isopropyl alcohol. After the oxygen plasma treatment in vacuum chamber, the substrates were loaded into a vacuum chamber with a base pressure of 4.0×10^{-4} Pa. LiF, NPB, ZnO, Alq₃, and Al electrode were thermally deposited without breaking the vacuum, respectively. The deposition rate and film thickness were measured by a quartz oscillator connected to a frequency meter near the substrates during the deposition. In this study, we define the voltage as the operating voltage when emitted light is first detected. The level of light first resolved is around 1 cd/m^2 in our experimental setup. The current-voltage characteristics reported here were all measured in the forward bias voltage mode. In conclusion, it was found that the 1 nm thick ZnO layer can greatly improve the performance of the Alq₃ based organic light-emitting device. The improved efficiency of the device could be due to the ultrathin ZnO layer acting as the decreased holes injection into the emissive layer, which would made the number of electrons and holes injected into the emitter layer to be balanced.

Key words: optical device; nanolayer; organic light emitting devices; ZnO			
CLC number : TN383.1; TN873.3	PACS: 78.60. Fi	PACC: 7860F	Document code: A

《中国光学与应用光学》征稿启示

经国家新闻出版总署批准,《中国光学与应用光学》于2008年10月创刊,该刊为国家级正式出版物,双月刊,A4开本,国内外公开发行,刊号:ISSN 1674-2915/CN22-1389/O4。

《中国光学与应用光学》报道如下内容:基础光学、发光理论与发光技术、光谱学与光谱技术、激光 与激光技术、集成光学与器件、纤维光学与器件、光通信、薄膜光学与技术、光电子技术与器件、信息光 学、新型光学材料、光学工艺、现代光学仪器与光学测试、光学在其他领域的应用等。

《中国光学与应用光学》诚征学术价值显著、实验数据完整的原创性论文;研究前景广阔,具有实 用、推广价值的技术报告;有创新意识,能够反映当前先进水平的阶段性研究简报;对当前学科领域的研 究热点和前沿问题的专题报告;以及综合评述国内外光学技术研究现状、发展动态和未来发展趋势的综 述性论文。根据期刊定位,编辑部将优先发表内容新颖、可读性强的综述性论文和用英文发表的学术性 论文。

《中国光学与应用光学》热忱欢迎广大读者、作者关心和支持本刊的发展,并积极订阅、踊跃赐稿, 来稿请发送到 gxyygx2007@126.com。

编辑部地址:吉林省长春市东南湖大路 3888 号 邮编:130033 电邮:gxyygx2007@126.com 电话:0431-86176852,0431-84627061 传真:0431-84695881

Received date: 2009-11-10