

文章编号: 1000-7032(2012)09-0954-06

方波驱动法测定 Alq₃ 的电子迁移率

陈 磊¹, 李贵芳¹, 陈玉焕¹, 王明霞¹, 闫东航², 张吉东^{2*}, 秦大山^{1*}

(1. 河北工业大学 化工学院, 天津 300130;

2. 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 130021)

摘要: 在非正弦波(方波)的驱动下,观察到了 OLED 中 Alq₃ 的电致发光现象。在高段方波驱动下,Alq₃ 中的电子向阳极移动;在低段方波驱动下,Alq₃ 中的电子向阴极移动。当方波的周期是电子穿过 Alq₃ 中所用时间的 2 倍时,Alq₃ 中的电致发光现象完全消失。由此,可以计算出 Alq₃ 中的电子迁移率,得到的结果和文献的报道值相吻合。对 Alq₃ 中电子迁移率和厚度的关系进行了研究,从而提出了一种简单易行的计算有机材料的电子迁移率的方法。

关键词: 方波驱动; 迁移率; Alq₃; p 型掺杂

中图分类号: TN383⁺.1; TN873.3 文献标识码: A DOI: 10.3788/fjxb20123309.0954

Measurement of The Electron Mobility of Tris(8-quinolinolato) Aluminum Driven by Square Waves

CHEN Lei¹, LI Gui-fang¹, CHEN Yu-huan¹, WANG Ming-xia¹,YAN Dong-hang², ZHANG Ji-dong^{2*}, QIN Da-shan^{1*}

(1. School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;

2. State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130023, China)

* Corresponding Author, E-mail: qindashan@yahoo.com.cn, jdzhang@ciac.jl.cn

Abstract: The electroluminescence of tris(8-quinolinolato) aluminum (Alq₃) has been observed in organic light emitting diodes under a kind of non-sinusoidal waveform (a square wave). During the high period of square wave, the electrons in Alq₃ are driven towards the anode, while moved towards the cathode during the following low period of square wave. The electroluminescence of Alq₃ vanishes completely from the point where the period of square wave equals twice the transit time of electrons across the Alq₃ layer. Thus, the electron mobility of Alq₃ can be evaluated, and the obtained results are in good accordance with the reported values. The thickness dependence of the electron mobility for Alq₃ is also investigated. We provide a simple, easily accessible method to determine the charge-carrier mobility for organic materials.

Key words: square wave driving; mobility; tris(8-quinolinolato) aluminum; p-type doping

收稿日期: 2012-06-12; 修订日期: 2012-06-24

基金项目: 国家自然科学基金(50803014); 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开放基金资助项目

作者简介: 陈磊(1987-), 男, 河北唐山人, 主要从事有机发光二极管的研究。

E-mail: summic9@126.com, Tel: (022)60204297

1 引言

近年来,有机发光二极管(OLED)在平板显示以及固态照明领域得到了快速发展。开发新的有机功能材料以及优化其光电特性对 OLED 产业而言具有非常重要的意义^[1-5]。载流子的迁移率是设计高性能 OLED 中最重要的参数之一^[6-7],因为它不仅仅影响器件的电流,而且对邻近发光异质结中的空穴-电子平衡起着决定性的作用。测定有机材料的载流子迁移率的方法有很多,其中飞行时间法(TOF)是最有效的测定方法之一^[8]。TOF 方法是根据所测定的载流子的通过时间(τ)来计算迁移率的。所谓载流子的通过时间就是在应用电场驱动下,因光辐射脉冲产生的一个电极附近的载流子漂移穿过样品到另一个电极所用的时间。TOF 方法的优势在于可以对空穴和电子的迁移率分别进行研究。但是,TOF 法不适合应用在新材料的迁移率的计算中,这是因为新材料的合成产量一般很小且本身价值很高,而此方法要求薄膜的厚度达到微米级,在一定程度上会造成新材料的浪费。因此,人们提出了一些较简单的测试技术,例如瞬态电致发光(transient EL)和空间电荷限制电流(SCLC)等方法。瞬态电致发光反应了 OLED 中发生在应用脉冲电压和电致发光信号之间时间的延迟特征^[9-11]。通常情况下,应用瞬态电致发光方法测定的器件是由空穴传输层和电子传输层组成的双层结构器件。如果应用 Alq₃ 同时作为发光层和电子传输层,那么电致发光时间的延迟通常归因于电子通过 Alq₃ 层所用的时间 τ ^[9,11]。这是因为空穴迁移率比 Alq₃ 中电子迁移率大 2~3 个数量级^[12-13],所以空穴穿过空穴传输层的时间更短。类似的方法还成功的应用到了 PLED 中^[14]。稳态陷阱-自由 SCLC 方法可以测得载流子的漂移迁移率,这种结果是在分析黑暗条件下的电流-电压(I - V)基础上得到的^[15]。通常情况下,在低驱动电压下, I - V 表现出欧姆特性;而在高驱动电压下,由于电极中电荷的有效注入及薄膜中电荷的迁移率低,薄膜中会出现电荷的积累,从而产生了空间电荷限制电流现象。当电极和有机层之间的接触是欧姆接触时,此时电流是传输限制而不是注入限制的,空间电荷限制电流遵循了 Mott-Gurney 规则^[16],与载流子迁移率成正比。但是,Mott-Gurney 规则假设了

一个理想绝缘体,即载流子迁移率无电场依赖性,而大多数有机半导体的载流子迁移率是对电场有依赖性的。SCLC 方法的优势在于它需要的样品厚度更薄以及实验设备更简单。然而,如果在电极/有机界面处的注入能垒是未知的(正如大多数材料那样),那么从 SCLC 方法中直接得到迁移率结果就会变得毫无意义^[17-18]。

本文利用方波驱动 OLED 的频率(f)与 Alq₃ 的电致发光现象之间的关系,研究了电子穿过不同厚度 Alq₃ 层中的时间 τ ,提出了一种简单易行的计算有机材料的电子载流子迁移率方法。实验得到的电子迁移率和文献中所报道的结果相吻合。

2 实验

2.1 实验材料和器件制备

氧化铟锡(ITO)玻璃衬底的薄膜厚度为 100 nm,方块电阻为 10 Ω /□。经过丙酮、乙醇、去离子水超声波清洗后,用氮气吹干,紫外臭氧处理 15 min。CBP 和 Alq₃ 购买于吉林奥莱德光电材料股份有限公司,MoO₃ 购于西格玛奥德里奇有限公司。采用真空蒸镀的方法制备器件的各层薄膜,制备时的本底真空度是 4×10^{-4} Pa。3 个采用 p 型掺杂的 CBP 层作为有效的空穴注入层的发光器件结构如下:

器件 1: ITO/CBP: MoO₃ (2:1, 5 nm)/CBP (55 nm)/Alq₃ (70 nm)/LiF(1 nm)/Al;

器件 2: ITO/CBP: MoO₃ (2:1, 5 nm)/CBP (55 nm)/Alq₃ (80 nm)/LiF(1 nm)/Al;

器件 3: ITO/CBP: MoO₃ (2:1, 5 nm)/CBP (55 nm)/Alq₃ (90 nm)/LiF(1 nm)/Al。

器件的发光面积控制在 8 mm² 左右。根据文献^[19],2:1 是 CBP 和 MoO₃ 的最优掺杂质量比。器件的 I - V 特性以及亮度分别应用可编程的 Keithley 2400 数字源表和 ST-86LA 点光度计测定。所有的测试均在大气条件下进行。

2.2 实验设备

图 1 研究 Alq₃ 电致发光现象与方波驱动频率 f 之间关系的设备原理图。向下的箭头表示 Alq₃ 中的电子在高段方波驱动下向阳极移动,向上的箭头表示 Alq₃ 中的电子在低段方波驱动下向阴极移动。应用函数信号发生器(VC2002,内部电阻 50 Ω)输出方波(占空比 50%)驱动 OLED,并通过 25 MHz 的示波器(UT-2025C)检测。

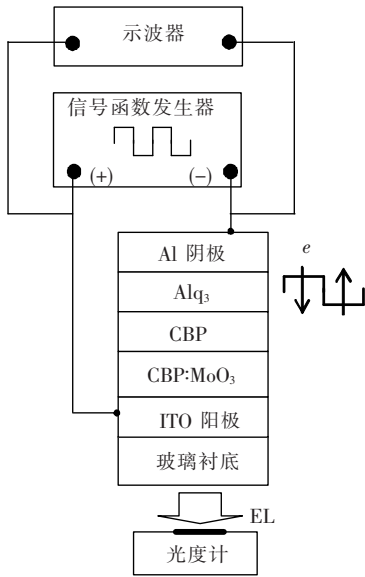


图 1 测定 Alq_3 的电子迁移率的设备原理图

Fig. 1 The setup applied to measure the electron mobility of Alq_3

当方波的 f 逐渐增大时, Alq_3 电致发光的亮度变化通过 ST-86LA 点光度计检测。

在高段方波时, 注入到 Alq_3 的电子向阳极移动; 在低段方波时, 电子向阴极移动。由于 CBP 的空穴迁移率比 Alq_3 中电子迁移率约大 3 个数量级^[20-21], 因此空穴穿过 CBP 层的时间 τ 比较短。另外, 由于 Alq_3 中电子的传输速率比 Alq_3 中空穴的传输速率大 2 个数量级^[22], 因此, CBP/ Alq_3 异质结是主要的空穴-电子结合区域。当调整方波的频率 f , 促使注入到 Alq_3 中的电子不能到达 CBP/ Alq_3 的界面时, 此时完全观察不到 Alq_3 的电致发光现象, 相应的方波的周期值 ($T = 1/f$) 被认为是电子通过 Alq_3 层的时间 τ 的 2 倍。需要特殊说明的是, 由于实验中方波的 T 要比 OLED 中 RC 时间 (通常是 200 ~ 500 ns) 长很多, 因此, 可以认为当方波开始输出时, 整个调幅电压可以瞬间通过 Alq_3 层。

2.3 Alq_3 电子迁移率的计算

电场 F 中 Alq_3 的漂移电子迁移率 (μ_e) 为:

$$\mu_e = \frac{d}{\tau_e F}, \quad (1)$$

其中 d 是 Alq_3 层的厚度, τ_e 是电子穿过 Alq_3 的时间。为了简便, Alq_3 层中的电场 F 假设是方波调幅电压 V 与 d 之比。载流子迁移率和电场之间关系用 Poole-Frenkel 公式进行描述:

$$\mu(F) = \mu_0 \exp(\beta \sqrt{F}), \quad (2)$$

其中 F 是电场强度, μ_0 是零电场迁移率, β 是系数。

3 结果与讨论

图 2 比较了器件 1 ~ 3 的光电性能。如图 2 (a) 中所示, 在给定的电压大于 3 V 时, 电流密度以及亮度逐渐增大, 并且器件 1 > 器件 2 > 器件 3。图 2 (b) 说明在给定的电流密度下, 器件 2 和器件 3 具有相似的电流效率, 而且都略高于器件 1。3 个器件都进行了信号函数发生器的方波驱动测定。

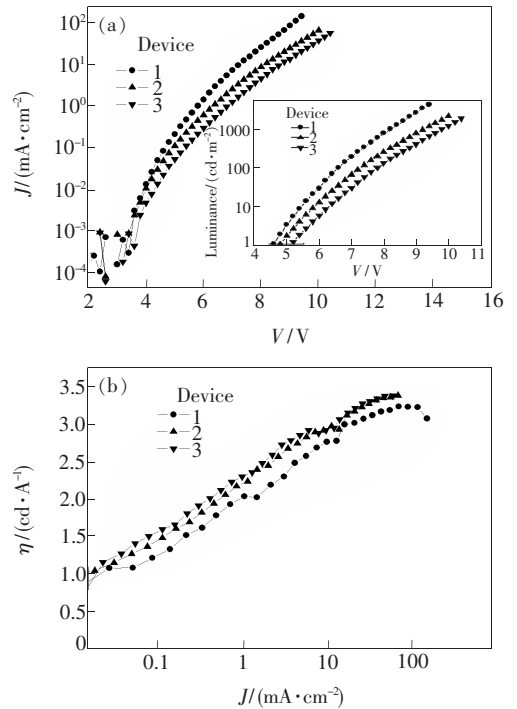


图 2 器件 1 ~ 3 的光电性能

Fig. 2 The electrical and luminous performance of devices 1 ~ 3

图 3 显示在不同的调幅电压下, 器件的亮度随方波频率变化的特性。在调幅电压 $V = 8.5$ V 时, 器件 1 在最初的 $f = 1000$ Hz 时的亮度为 100 cd/m^2 , 亮度随着频率 f 的逐渐增大而降低。当 $f > 0.2$ MHz 时, 亮度突然大幅降低, 在 $f = 0.4$ MHz 时变为 0。据此, 器件 1 中在电场为 1.21 MV/cm 下的时间 τ_e 推算出是 $1.25 \mu\text{s}$ 。相应地通过式 (1) 计算得出的 Alq_3 的 μ_e 值是 $4.63 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。其他的亮度与频率特征关系显示出了类似的趋势。不同条件下得到的 τ_e 和 μ_e 值列在了表 1 中。

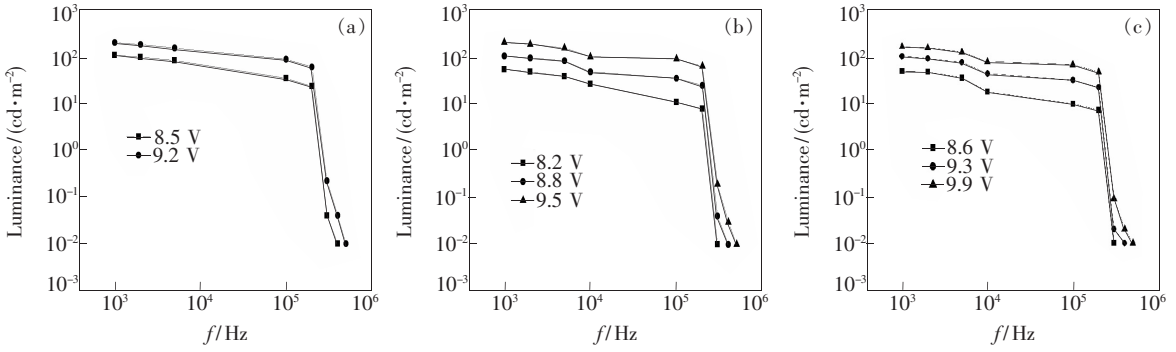


图3 不同的调幅电压下器件1 (a)、2 (b) 和3 (c) 的亮度随方波频率的变化特性曲线。背景亮度是0.01 cd/m², 此时没有 Alq₃ 的电致发光现象。

Fig.3 The variations of the luminance with the frequency of square wave at various amplitude voltages for devices 1 (a), 2 (b), and 3 (c). The luminance of 0.01 cd/m² was from the background and represented no Alq₃ EL.

表1 通过迁移率的计算得到的器件1、2、3的 τ_e 和 μ_e 值。 f_c 和 T_c 分别是器件电致发光现象100%猝灭时方波的频率和周期。 F 是 Alq₃ 层中的电场。 V/V 代表调幅电压。

Table 1 The τ_e and μ_e obtained from devices 1, 2, and 3 with the parameters used in the mobility calculation. The f_c and T_c are the critical frequency and period of square wave that can enable 100% quenching the EL of device. The F is the electric field in the Alq₃ layer. AV/V stands for amplitude voltage.

	V/V								
	器件1		器件2			器件3			
	8.5	9.2	8.2	8.8	9.5	8.6	9.3	9.9	
f_c/MHz	0.4	0.5	0.3	0.4	0.5	0.3	0.4	0.5	
$T_c/\mu\text{s}$	2.5	2.0	3.33	2.5	2.0	3.33	2.5	2.0	
$\tau_e/\mu\text{s}$	1.25	1.0	1.66	1.25	1.0	1.66	1.25	1.0	
$F/(\text{MV} \cdot \text{cm}^{-1})$	1.21	1.31	1.03	1.10	1.19	0.96	1.03	1.10	
$\mu_e/(10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	4.63	5.34	4.66	5.82	6.72	5.63	6.99	8.18	

从表1中可以明显看出,测定的 Alq₃ 的 μ_e 值与电场 F 的关系不太明显。器件1中在电场 1.21 ~ 1.31 MV/cm 变化时,计算得到的 Alq₃ 的 μ_e 值变化范围是 $(4.63 \sim 5.34) \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; 器件2中,当 F 为 1.03 ~ 1.19 MV/cm 时, Alq₃ 的 μ_e 值变化范围是 $(4.66 \sim 6.72) \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; 器件3中, Alq₃ 的 μ_e 值从电场 $F = 0.96 \text{MV/cm}$ 时的 $5.63 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 增加到了 $F = 1.10 \text{MV/cm}$ 时的 $8.18 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。除此之外,所测定的 Alq₃ 的 μ_e 值与 Alq₃ 的厚度 d 存在一定的关系。在厚度 d 为 70 ~ 90 nm 时, μ_e 值从 $4.63 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 增加到了 $8.18 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 这与先前的报道是类似的^[21,23]。

图4显示的是3个器件的 μ_e 值与 $F^{1/2}$ 的特征关系。通过式(2)计算出的 β 值在厚度 $d = 80 \text{nm}$

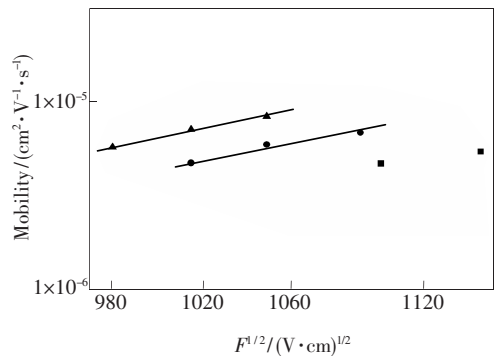


图4 器件1(方块)、器件2(圆圈)、器件3(三角)的 μ_e 值与 $F^{1/2}$ 的特征关系。

Fig.4 The characteristics of μ_e versus $F^{1/2}$ for devices 1 (squares), 2 (circles), and 3 (uptriangles).

时是 $4.76 \times 10^{-3} (\text{cm/V})^{1/2}$, 厚度 $d = 90 \text{nm}$ 时是 $5.42 \times 10^{-3} (\text{cm/V})^{1/2}$ 。很显然,所有测得的 μ_e 值与应用瞬态电致发光方法和 TOF 方法的结果符

合得很好^[21,23],这也证明了我们提出的迁移率测定方法的正确性。

本文提出的方法与传统的瞬态电致发光方法的主要不同:传统的瞬态电致发光测试方法中,时间延迟首先是由界面的充电时间与 τ_e 之和组成的^[24-26]。界面的充电时间可以定义成在空穴传输层/Alq₃界面处空间电荷的积累时间,这种空间电荷积累的目的在于促使电子从Al阴极的注入。因此,只有Alq₃足够厚(>200 nm)时,所得到的延迟时间才会更接近本身的 τ_e ^[21]。在我们所提出的方法中,所测定的电子穿过Alq₃层中所用的时间是根据Alq₃的稳态电致发光猝灭现象得到的,这就相当于电子穿过了Alq₃层,而没有存在界面充电现象。因此,我们的方法要比传统的瞬态电致发光方法得到的 τ_e 值更精确。例如,80 nm厚的Alq₃层应用瞬态电致发光法和TOF方法在 $F^{1/2} = 1\ 480$ (V/cm)^{1/2}得到的 μ_e 值分别为

$6.0, 400 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[21]。在我们的工作中,将80 nm厚的Alq₃的器件在 $F^{1/2} = 1\ 480$ (V/cm)^{1/2}时通过式(2)计算得到的 μ_e 值是 $43.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,这与报道的TOF值基本相符。更重要的是,和瞬态电致发光方法相比较,我们提出的方法所用的实验设备更简单,更有利于大多数材料的实际应用。

4 结 论

提出了一种简单可行的有机材料载流子迁移率的计算方法。这种方法是通过在方波驱动下逐渐猝灭OLED的稳态电致发光实现的,所得到的电子穿过Alq₃的时间要比瞬态电致发光方法得到的结果更精确。目前的研究主要集中在掺杂有机体系的迁移率测定,这种方法对改善白光OLED激子结合区域中空穴-电子的平衡也有很好的效果。

参 考 文 献:

- [1] Cheng C R, Chen Y H, Qin D S, *et al.* Lithium carbonate doped 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride for enhanced performance in organic light emitting diode [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(4):387-391 (in Chinese).
- [2] Zhu J Z, Li W L. Double-host high efficiency white organic light-emitting diodes with high color rendering index [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(3):299-303 (in Chinese).
- [3] Wu C H, Zhang J L, Liu P Y, *et al.* Effect of LiF buffer layer used at interface between anode and organic layer in organic light-emitting diode[J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2009, 30(1):55-58 (in Chinese).
- [4] Zhou Z, Wang F C, Liu S Q, *et al.* High efficient phosphor-converted white organic light-emitting diodes with red Sr₂Si₅N₈:Eu²⁺ color conversion layer[J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(2):176-181 (in English).
- [5] Yang L Q, Fu M J, Wei B, *et al.* Thermal analysis and thermal design of organic light-emitting diode[J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(6):624-627 (in Chinese).
- [6] Shirota Y, Kageyama H. Charge carrier transporting molecular materials and their applications in devices [J]. *Chem. Rev.*, 2007, 107(4):953-1010.
- [7] Yuan J T, Peng Y Q, Yang Q S, *et al.* Effect of mobility on the distribution of electric field and carrier density in single layer organic light emitting devices [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, 29(6):962-966 (in Chinese).
- [8] Tiwari S, Greenham N C. Charge mobility measurement techniques in organic semiconductors [J]. *Opt. Quant. Electron.*, 2009, 41(2):69-89.
- [9] Hosokawa C, Tokailin H, Higashi H, *et al.* Transient behavior of organic thin film electroluminescence [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, 60(10):1220-1222.
- [10] Pal A J, Osterbacka R, Kallman K M, *et al.* Transient electroluminescence: Mobility and response time in quinquethiophene Langmuir-Blodgett films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 71(2):228-230.
- [11] Kawabe Y, Abe J. Electron mobility measurement using exciplex-type organic light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81(3):493-495.
- [12] Heun S, Borsenberger P M. A comparative study of hole transport in vapor-deposited molecular glasses of N,N',N'',N'''-tetrakis(4-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine and N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)

- yl)-4,4'-diamine [J]. *Chem. Phys.*, 1995, 200(1-2):245-255.
- [13] Fong H H, Lun K C, So S K. Hole transports in molecularly doped triphenylamine derivative [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, 353(5-6):407-413.
- [14] Savvateev V, Yakimov A, Davidov D. Transient electroluminescence from poly(phenylenevinylene)-based devices [J]. *Adv. Mater.*, 1999, 11(7):519-531.
- [15] Campbell A J, Bradley D D C, Antoniadis H, *et al.* Trap-free, space-charge-limited currents in a polyfluorene copolymer using pretreated indium tin oxide as a hole injecting contact [J]. *Synth. Met.*, 2001, 122(1):161-163.
- [16] Lampert M A, Mark P. *Current Injection in Solids* [M]. New York: Academic Press, 1970:351.
- [17] Scott J C, Malliaras G G. Charge injection and recombination at the metal-organic interface [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, 299(2):115-119.
- [18] Wang Z B, Helander M G, Greiner M T, *et al.* Carrier mobility of organic semiconductors based on current-voltage characteristics [J]. *J. Appl. Phys.*, 2010, 107(3):034506-1-4.
- [19] Qin D S, Liu J S, Chen L, *et al.* Increased performance in the organic light-emitting diode employing two p-doped hole transport layers [J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 2012, 27(4):045012-1-5.
- [20] Lee S B, Yasuda T, Yang M J, *et al.* Charge carrier mobility in vacuum-sublimed dye films for light-emitting diodes studied by the time-of-flight technique [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2003, 405(1):67-73.
- [21] Tse S C, Fong H H, So S K. Electron transit time and reliable mobility measurements from thick film hydroxyquinoline-based organic light-emitting diode [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, 94(3):2033-2037.
- [22] Fong H H, So S K. Hole transporting properties of tris(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq₃) [J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, 100(9):094502-1-5.
- [23] Park H, Shin D S, Yu H S, *et al.* Electron mobility in tris(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq₃) films by transient electroluminescence from single layer organic light emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90(20):202103-1-3.
- [24] Brütting W, Riel H, Beierlein T, *et al.* Influence of trapped and interfacial charges in organic multilayer light-emitting devices [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, 89(3):1704-1712.
- [25] Barth S, Müller P, Riel H, *et al.* Electron mobility in tris(8-hydroxy-quinoline)aluminum thin films determined via transient electroluminescence from single- and multilayer organic light-emitting diodes [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, 89(7):3711-3719.
- [26] Ruhstaller B, Carter S A, Barth S, *et al.* Transient and steady-state behavior of space charges in multilayer organic light-emitting diodes [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, 89(8):4575-4586.