

文章编号: 1000-7032(2015)10-1162-05

IPTO 薄膜制备及其在有机光电器件中的应用

田苗苗^{1*}, 贺小光¹, 祁金刚¹, 王 宁²

(1. 长春师范大学 物理学院, 吉林 长春 130032; 2. 新加坡南洋理工大学 电气科学与电子工程学院, 新加坡 639798)

摘要: 新型 IPTO(PrTiO_3 掺杂 In_2O_3) 薄膜的可见光透过率及导电性可与商业化的 ITO 薄膜媲美。采用双源电子束设备制备了一种新型的 IPTO 透明导电薄膜, 通过开尔文探针法测试, 其功函数为 5.14 eV。为验证新型 IPTO 透明导电电极对有机电致发光器件性能的影响, 将 IPTO 替代商业化 ITO 作为阳极制备了有机电致发光器件。基于 IPTO 阳极的器件的亮度最大值为 85 140 cd/m^2 , 外量子效率最大值为 3.16%, 分别为以 ITO 为阳极的器件的 3 倍及 1.13 倍。这种性能的改善是由于 IPTO 具有较小的表面粗糙度及较高的功函数, 可以降低阳极的注入势垒, 有利于电荷向有机层注入, 改善了器件内的空穴及电子的注入平衡。

关键词: 透明导电薄膜; 功函数; 有机电致发光器件

中图分类号: TN383+.1 文献标识码: A DOI: 10.3788/fjxb20153610.1162

Preparation of Transparent Conductive Praseodymium Titanate Doped Indium Oxide Film and Its Application in Organic Opto-electronic Devices

TIAN Miao-miao^{1*}, HE Xiao-guang¹, QI Jin-gang¹, Wang Ning²

(1. Physics College, Changchun Normal University, Changchun 130032, China;

2. Luminous Centre of Excellence for Semiconductor Lighting and Displays, School of Electrical and Electronic Engineering, Nanyang Technological University, Singapore 639798)

* Corresponding Author, E-mail: tmm8066@163.com

Abstract: A novel transparent conducting oxide, PrTiO_3 -doped indium oxide (IPTO), is developed via double source reactive electron beam evaporation technology. The film exhibits a high work function of 5.14 eV and its stability is demonstrated in air for two months. The numerical values of optical and electrical properties of IPTO film and the commercial ITO are similar. Two OLEDs were fabricated by employing IPTO and ITO as anode, respectively. For device with IPTO anode, the peak luminance is 85 140 cd/m^2 and maximum external quantum efficiency is 3.16%, which are 3 times and 1.13 times of the ITO device. It has been demonstrated that the improvements in device performance are achieved for the IPTO-anode OLED.

Key words: transparent conductive oxide; work function; OLED

1 引 言

透明导电薄膜(TCO)既具有较好的导电性又

在可见光波段具有较高的平均透过率,在平板显示器、光伏电池、气体传感器等光电器件中应用极为广泛^[1-7]。近年来,有机电致发光器件(OLED)

收稿日期: 2015-05-24; 修订日期: 2015-07-23

基金项目: 国家自然科学基金(61404010); 吉林省教育厅项目(2013-257,2014-261); 长春师范大学自然科学基金(2013-002)资助项目

快速发展,各种基于 OLED 的科技产品不断问世。在 OLED 中,阳极通常采用氧化铟锡(ITO),这是因为 ITO 在可见及近红外波长区域都有着较高的透过率($\sim 80\%$)。现在,OLED 的发光效率、热稳定性、使用寿命等性能仍有待进一步提升^[8-13]。已有研究表明,阳极的光电特性对 OLED 的发光效率和寿命影响很大。为了提高空穴的注入效率,通常要求阳极的功函数尽可能地高^[14-18]。然而,ITO 的功函数较低(4.5 ~ 4.7 eV),增加了 ITO 与电子传输层之间的界面势垒,不利于空穴的注入,导致器件的驱动电压增高,寿命缩短。

为改善 OLED 性能,需要研制出光电特性可以与商业化的 ITO 媲美,但是功函数高于商业化 ITO 的透明导电薄膜^[19]。因此,本文采用双源电子束蒸发设备制备了一种新型的 IPTO 透明导电薄膜,通过开尔文探针法测试其功函数为 5.14 eV,并将 IPTO 薄膜替代商业化 ITO 薄膜作为阳极制备了有机电致发光器件。基于 IPTO 阳极的器件的亮度最大值为 85 140 cd/m²,外量子效率最大值为 3.16%,分别为以 ITO 为阳极的器件的 3 倍及 1.13 倍。

2 实 验

2.1 IPTO 样品制备

IPTO 制备于抛光的 BK7 玻璃衬底上。将清洗好的玻璃衬底放置于双源电子束蒸发腔体内。腔体的本底真空度为 1×10^{-3} Pa,源材料分别为纯度均为 99.999% 的氧化铟(In₂O₃)与钛酸锶(PrTiO₃)。对应于 In₂O₃ 与 PrTiO₃ 的电子枪的加速电压均为 8 kV,束流分别为 32 mA 及 90 mA。末端霍尔离子源的偏压为 145 V,电流为 11 mA。实验中通入的气体为高纯氧气(O₂)和氩气(Ar),流量分别为 7.0 cm³/min 与 1.2 cm³/min。样品的沉积速率及厚度通过 MDC-360C 原位实时监控。IPTO 样品制备完成之后,在真空中自然冷却,未进行退火处理。

2.2 IPTO 样品性能测试

采用最大磁场为 0.55 T 的霍尔效应测试仪测试 IPTO 的载流子浓度及载流子迁移率等电学参数。采用日本岛津公司 Shimadzu UV-3101PC 光谱仪测试 IPTO 薄膜透过率光谱。采用型号为 GENE SIS2000 XMS 60S (EDAX Inc.) 的能谱仪

精确测定薄膜内部的化学元素成分含量。采用型号为 Digital Instruments Dimension 3100 的原子力显微镜测试样品的表面形貌 RMS。采用开尔文探针法测试样品的表面有效功函数。采用 Rigaku D/MAX-RB 型 X 射线衍射分析仪分析样品的物相结构。

2.3 OLED 器件制备及测试

分别以 IPTO 与 ITO 薄膜为阳极,采用真空热蒸发法依次制备结构为 Glass/anode/HTL/EML/ETL/cathod 的 OLED 各功能层,制备过程中控制腔体真空度高于 5×10^{-4} Pa。两个器件除阳极外的各功能层所用材料及厚度均相同。其中 HTL 为空穴传输层,材料为 NPB,厚度为 80 nm;EML 为器件发光层,材料为 Alq₃:DCM (3%),厚度为 30 nm;ETL 为器件电子传输层,材料为 Alq₃,厚度为 30 nm;Cathod 为阴极,由 LiF(1 nm)/Al (150 nm) 构成。器件的电致发光性能采用 Keithley2400 精密数字源表结合 Photo-Research 公司 PR705 进行测试。

3 结果与讨论

表面粗糙度是表征 TCO 性能优劣的一个重要参数,尤其是作为器件的透明电极时,TCO 表面的“尖峰”或者“孔隙”将影响接下来的功能层的形貌,甚至导致器件的击穿或短路,进而影响器件的性能及稳定性。因此,本文首先测试了 IPTO 样品的轻敲模式的 AFM,如图 1 所示。在薄膜表面 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ 的大范围内,薄膜的表面粗糙度(RMS)为 1.493 nm。IPTO 薄膜为典型的多晶结构,其表面的晶粒尺寸比较一致。其表面比较平坦光滑,没有明显的“尖峰”或者“孔隙”,表面形貌优于商业化的 ITO(通常其 RMS 值约为 2.5 nm)。

图 2 给出了样品 XRD 分析结果,衍射角(2θ)范围为 $20^\circ \sim 65^\circ$ 。测试结果显示,薄膜的主要生长优势方向为(440),在(222)方向上也有较强的优势生长取向。通过对比衍射峰(211)、(222)、(400)、(440)、(622)与 JCPDS 卡片 No. 76-0152,发现以上衍射峰对应的为立方铁锰矿的氧化铟的 XRD 峰值,测试结果直接证明了薄膜中 In 元素的存在。进一步分析对比 JCPDS 卡片 No. 29-1075 得出:PrTiO₃ 的衍射谱与衍射峰(112)与(220)对应,证实了薄膜中 Pr 及 Ti 元素的存在。此外,与 AFM 结果一致,XRD 谱中较窄的衍射线

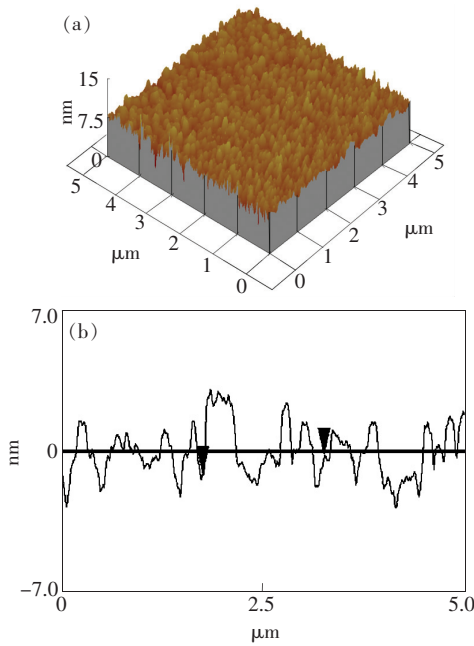


图 1 IPTO 薄膜的形貌特征。(a) AFM 图像;(b) RMS 曲线。

Fig. 1 Characteristics of contact-mode atomic force microscope (AFM) micrographs (a) and the corresponding cross-sectional profile of as-deposited IPTO sample (b)

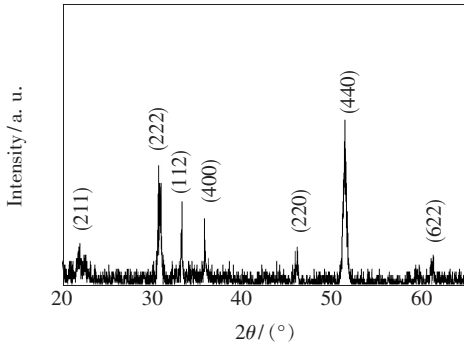


图 2 IPTO 样品的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of IPTO thin film

宽也验证了 IPTO 薄膜的表面晶粒尺寸较小。薄膜中 Pr、Ti 及 In 的质量分数由 EDX 能谱仪对薄膜进行精确分析得出,分别为 4.56%、1.87% 及 93.57%。

图 3 实线为 IPTO 的光学透过率曲线,虚线为 BK7 衬底的光学透过率,内部插图为 IPTO 的 αhv 与 hv 的关系曲线。由图可见, IPTO 薄膜在可见光波段的平均透过率较高(~ 80.9%), 透过率最大值位于波长为 410 nm 处,为 83.86%。若考虑到 BK7 衬底的光学透过率影响,实际的 IPTO 薄膜透过率高于该数值。薄膜的吸收系数 α 可

以由透过率曲线的吸收截止的特征及公式(1) 求出^[20-21]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{T} \right], \quad (1)$$

式中: d 为薄膜的厚度,本文制备的 IPTO 样品的厚度经膜厚仪测得为 (100 ± 5) nm; T 为 IPTO 样品的透过率; R 为 IPTO 样品的反射率。由公式(2)可继续求得 IPTO 薄膜的带隙:

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^{1/2}, \quad (2)$$

其中, A 为常数, hv 为光子的能量, E_g 为带隙宽度。将插图中给出的 $(\alpha hv)^2$ 与 hv 的关系曲线的线性部分外推,至 $\alpha hv = 0$ 处,此时 E_g 值即为 IPTO 薄膜的光学带隙。由图可见, IPTO 薄膜为直接带隙的宽禁带半导体, E_g 约为 4.26 eV。由样品的室温霍尔效应测试结果可知, IPTO 薄膜导电类型为 n 型,其电导率为 $4.796 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,载流子浓度为 $-3.563 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,霍尔迁移率为 $36.53 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。这些半导体特征参数在量级及大小上与商业化 ITO 接近^[21]。

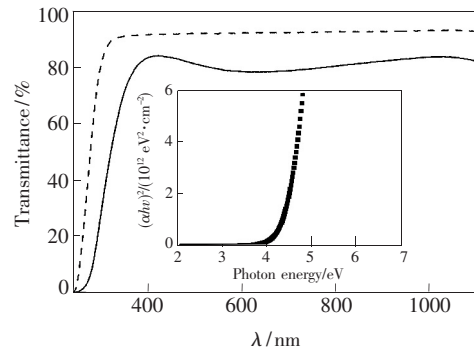


图 3 IPTO 的光学禁带宽度特征与光学透过率曲线

Fig. 3 Transmittance spectra of IPTO thin film (solid line) and the bared BK7 substrate (dash line). Inset shows the relationship between incident photon energy hv and $(\alpha hv)^2$ of IPTO sample.

图 4 为 IPTO 样品的功函数测试结果。相同条件下,50 次的平均测量值约为 5.125 eV,远高于商业化 ITO 的功函数 4.7 eV,与金的功函数 5.2 eV 接近。同时,插图中的统计直方图说明 60% 的单次功函数测试数值与平均值偏差较小,表明薄膜掺杂均匀,表面形貌规整,功函数特性一致。为进一步验证样品功函数在空气中的稳定性,我们将 IPTO 薄膜置于标准大气状态下,两次功函数的测试间隔为 10 d。从图 4 右侧的插图可以看出, IPTO 薄膜功函数非常稳定。这种功函数

的稳定特性展示了其在 OLED 器件中替代 ITO 的商业化潜力。

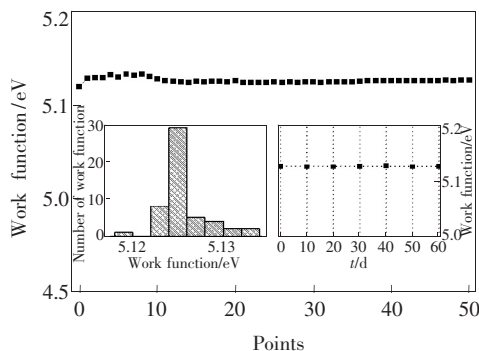


图 4 IPTO 样品的功函数及其稳定性测试结果。左: IPTO 薄膜功函数的统计分布图; 右: IPTO 功函数的稳定性测试结果。

Fig. 4 Work function results of IPTO sample by KP probe (Inside: Distribution histogram of work function on the left and it as a function of storage time on the right)

为进一步验证 IPTO 的实用性, 我们采用 IPTO 替代传统 ITO 阳极制备了 OLED 器件, 两个器件的性能对比如图 5 所示, 外量子效率 (EQE) 对比曲线示于图中左上角, I - V 特性曲线对比示于右下角。基于 IPTO 阳极及 ITO 阳极的 OLED 器件的启亮电压分别为 2.2 V 及 2.9 V。 I - V 特性曲线表明, 基于 IPTO 阳极的 OLED 的二极管整流特性优于以 ITO 为阳极的 OLED。此外, 基于 IPTO 阳极及 ITO 阳极器件的亮度最大值分别为 85 140

cd/m^2 及 $27\ 990\ \text{cd}/\text{m}^2$, 前者为后者的 3 倍; 外量子效率最大值分别为 3.16% 及 2.79%, 前者为后者的 1.13 倍。由此可见, 将 IPTO 作为 OLED 器件的阳极可以有效改善器件的性能。

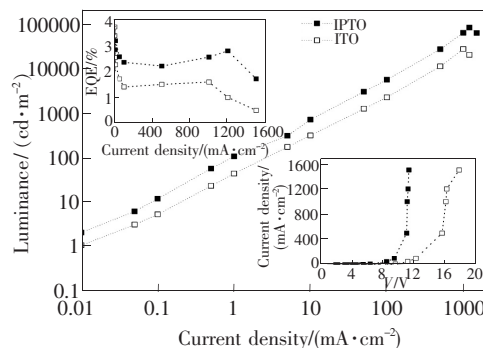


图 5 基于 IPTO 与 ITO 阳极的 OLED 器件的性能

Fig. 5 Device performances of OLEDs with IPTO or ITO anode

4 结 论

新型透明导电薄膜 IPTO 具有较小的表面粗糙度, 可见光平均透过率约为 80.9%, 导电性优异, 表面功函数高达 5.125 eV。与以 ITO 阳极的 OLED 器件相比, 以 IPTO 为阳极的 OLED 器件的亮度提高了 3 倍, 外量子效率提高了 1.13 倍, 二极管整流特性也更为优异。分析认为, 以 IPTO 为阳极的 OLED 器件的性能提高归因于 IPTO 薄膜较高的功函数降低了阳极的注入势垒, 有利于电荷向 NPB 层的注入, 改善了器件内部的空穴及电子的注入平衡。

参 考 文 献:

- [1] Shin S, Shin J, Park K, *et al.* Low resistivity indium tin oxide films deposited by unbalanced DC magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Film*, 1999, 341:225-229.
- [2] Shanthi E, Dutta V, Banerjee A, *et al.* Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin oxide film [J]. *J. Appl. Phys.*, 1980, 51:6243-6251.
- [3] Shamala K, Murthy L, Narasimha K, *et al.* Studies on tin oxide films prepared by electron beam evaporation and spray pyrolysis methods [J]. *Bull. Mater. Sci.*, 2007, 27:295-301.
- [4] Lewis B, Paine D. Applications and processing of transparent conducting oxides [J]. *MRS Bull.*, 2000, 25:22-27.
- [5] Coutts T, Young D, Li X. Characterization of transparent conducting oxides [J]. *MRS Bull.*, 2000, 25:58-65.
- [6] Shanthi S, Subramanian C, Ramasamy P. Investigations on the optical properties of undoped, fluorine doped and antimony doped tin oxide films [J]. *Cryst. Res. Technol.*, 1999, 34:1037-1046.
- [7] Lehmann H, Wilmer R. Preparation and properties of reactively co-sputtered transparent conducting films [J]. *Thin Solid Films*, 1975, 27:359-363.
- [8] You Z, Dong J. Surface properties of treated ITO anodes for organic light-emitting devices [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2005, 249:271-276.

- [9] Ho J, Chen C, Hsiao R, *et al.* The work function improvement on indium-tin-oxide epitaxial layers by doping treatment for organic light-emitting device applications [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111:8372-8376.
- [10] Parker I. Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes [J]. *J. Appl. Phys.*, 1994, 75: 1656-1666.
- [11] Adamovich V, Cordero S, Djurovich P, *et al.* New charge-carrier blocking materials for high efficiency OLEDs [J]. *Org. Electron.*, 2003, 4:77-87.
- [12] Koch N, Duhm S, Rabe J. Optimized hole injection with strong electron acceptors at organic-metal interfaces [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 95(23):237601-1-4.
- [13] Kim W, Mäkinen A, Nikolov N, *et al.* Molecular organic light-emitting diodes using highly conducting polymers as anodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80(26):3844-3846.
- [14] Koch N, Elschner A, Rabe J, *et al.* Work function independent hole-injection barriers between pentacene and conducting polymers [J]. *Adv. Mater.*, 2005, 17:330-335.
- [15] Friend R, Gymer R, Holmes A, *et al.* Electroluminescence in conjugated polymers [J]. *Nature*, 1999, 397:121-128.
- [16] Yang Y, Huang Q, Metz A, *et al.* High-performance organic light-emitting diodes using ITO anodes grown on plastic by room-temperature ion-assisted deposition [J]. *Adv. Mater.*, 2004, 16:321-324.
- [17] Jong M, Ijzendoorn L, Voigt D, *et al.* Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77:2255-2257.
- [18] Kim H, Gilmore C, Horwitz J, *et al.* Transparent conducting aluminum-doped zinc oxide thin films for organic light-emitting devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76(2):259-261.
- [19] Minami T. Transparent conducting oxide semiconductor for transparent electrodes [J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 2005, 20:35-39.
- [20] Chen W, Huang C, Gao X, *et al.* Tuning the hole injection barrier at the organic/metal interface with self-assembled functionalized aromatic thiols [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110(26):26075-1-6
- [21] Bender M, Trube J, Stollenwerk J. Deposition of transparent and conducting indium-tin-oxide films by the RF-superimposed DC sputtering technology [J]. *Thin Solid Films*, 1999, 354:100-105.



田苗苗(1980 -),女,吉林长春人,博士,副教授,2010年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事有机半导体光电器件及器件物理方面的研究。

E-mail: tmm8066@163.com