

ZnO 空穴缓冲层对 OLED 性能的影响*

贾许望,关云霞,牛连斌,黄琳琳,刘德江,傅小强
(重庆师范大学 物理与工程学院,重庆 400047)

摘要 :本文利用无机材料 ZnO 作为空穴缓冲层,制备了结构为 ITO/ZnO/NPB/Alq₃/Al 的有机电致发光器件。用计算机控制的 KEITHLEY2400-PR655 系统测量器件的电压-电流-亮度特性。研究结果表明,当 ZnO 薄膜的厚度为 2 nm 时,器件的电流效率可达 1.65 cd/A,最大亮度为 3 449 cd/m²;而没有加入缓冲层的同类器件,最大亮度仅为 869.7 cd/m²,最大电流效率为 0.46 cd/A。由此可以看出,加入 ZnO 空穴缓冲层后,最大亮度提高 3.97 倍,最大电流效率提高 3.59 倍。分析认为适当厚度的 ZnO 薄膜降低了发光层空穴的浓度,提高了电子和空穴的复合率,从而降低了电流密度,提高了器件的电流效率,改善了器件性能。

关键词 :有机电致发光器件;修饰层;ZnO

中图分类号 :TN383.1;TN873.3

文献标志码 :A

文章编号 :1672-669X(2012)02-0072-05

有机电致发光器件(Organic light emitting diodes, OLEDs)由于其自发光、视角宽、响应快、生产工艺简单、成本低以及柔韧可弯曲等优点,在平板显示和照明领域引起了人们极大的关注。2010年, Luka 等^[1]用 ZnO 作为 OLED 的阳极,制出了结构为 ZnO/CuI/Alq₃/poly(ethylene glycol) dimethyl ether/Al 的器件。该器件的起亮电压为 7.9 eV,外量子效率为 1.5%。并且随着电流密度的增大,电流效率的稳定性大大优于 ITO 阳极同类器件。在典型的 OLED 器件中,空穴在发光层的浓度大于电子在发光层的浓度,从而导致较低的载流子复合率。其原因是:在 OLED 的载流子输运材料中,空穴比电子有较高的迁移率,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^[2-3]。在典型的 OLED(如 ITO/TPD/Alq₃/Al)中,空穴在 TPD 中的迁移率约为 $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,电子在 Alq₃ 中的迁移率约为 $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[4],空穴迁移率远大于电子迁移率,引起多余空穴在 TPD/Alq₃ 界面积累,载流子浓度失衡,电子空穴复合形成激子的比率很低。因此,在 OLEDs 中,可以通过增加电子注入或减少空穴注入来平衡载流子浓度,提高激子形成比率,从而达到提高器件发光效率的目的。而

在 ITO 阳极和空穴传输层之间引入空穴缓冲层,限制空穴注入是促进器件载流子平衡、提高器件发光效率、改善器件性能的有效方法。可用作空穴缓冲层的材料有 Si₃N₄^[5]、SiO₂^[6]、Al₂O₃^[7]、NiO^[8]、Ta₂O₅^[9]、TiO₂^[10]、CuPc^[11]等。在使用宽禁带的半导体氧化物作为缓冲层(如 Ta₂O₅、TiO₂)的器件中,无论是 ITO 表面修饰,还是作为缓冲层都表现出良好的性能。例如 Nuesch 等^[12]曾报道使用 CuPc(酞菁铜)改善了 ITO 与空穴传输层的接触,降低了器件启亮电压,提高了器件的发光亮度。这些利用有机材料和无机材料各自的优点制备有机-无机复合器件的方法已经成为实现稳定、高效 OLED 的有效途径。

ZnO 是 II-VI 族直接带隙半导体材料,室温禁带宽度约为 $E_g = 3.37 \text{ eV}$,ZnO 激子束缚能为 60 meV,在光电领域具有极大的发展潜力,被誉为第三代半导体材料。ITO 的功函数为 4.8 eV,而未掺杂 ZnO 材料通常表现为 N 型半导体,第一离化势约为 7.6 eV,其对来自 ITO 层的空穴有很好的阻挡作用。姚辉^[13]等发现一层 1 nm 厚的 ZnO 缓冲层的加入,可以提高器件的发光效率。Luka 等^[1]用 ZnO 作为 OLED 的阳极,该器件的起亮电压为 7.9 eV,电流效率为 3.0 cd/A,同 ITO 阳极器件相比,最大电流效

* 收稿日期 2011-08-29 修回日期 2011-11-23 网络出版时间 2012-03-14 19:27:00

资助项目:国家自然科学基金(No. 60806047);重庆市自然科学基金(No. 2009BB2237, No. CSTC2011jjA90019);重庆市教委科学技术研究项目(No. KJ100613, No. KJ080816);中国博士后科学基金(No. 20100481376);重庆高校创新团队建设计划(No. 201013)资助项目。

作者简介:贾许望,硕士研究生,研究方向为有机电致发光器件;通讯作者:关云霞, E-mail: niulb03@126.com

网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20120314.1927.201202.72_015.html

率提高了20%。

在本文中,作者在有机电致发光器件的阳极和空穴传输层中插入一层 ZnO 薄膜,通过优化无机层 ZnO 的厚度来提高器件的亮度和电流效率,得到了起亮电压为 3.2 V,最大电流效率为 1.65 cd/A 的器件,相对未增加缓冲层的同类器件,电流效率增加了 3.59 倍。

1 实验

选用 NPB[N,N'-双(1-萘基)-N,N'-二萘基-1,1'-双苯基-4,4'-二胺]作为空穴传输层,Alq₃(8-羟基喹啉铝)为电子传输层兼发光层,ITO(铟锡氧化物)为阳极,Al 为阴极。器件的结构为 ITO/ZnO(*x* nm)/NPB(20 nm)/Alq₃(65 nm)/Al,其中 *x* = 0, 1.5, 2, 2.5, 3 nm,如图 1 所示。图 2 是器件的能级结构示意图。

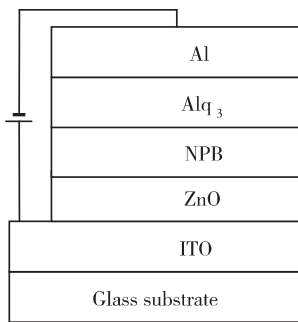


图1 器件结构示意图

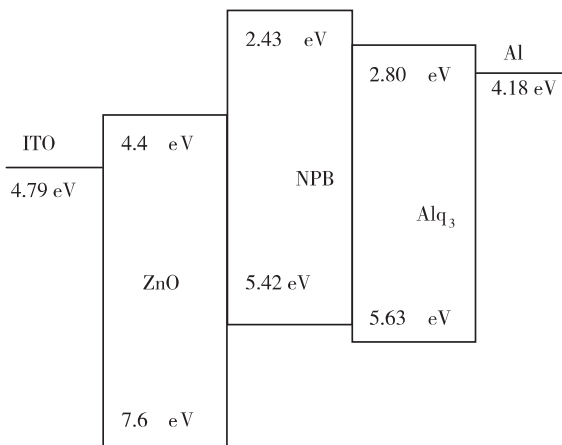


图2 器件的能级结构示意图

本实验选用 ITO 玻璃作衬底,ITO 薄膜的厚度约为 90 nm,方块电阻约为 20 Ω/□。将 ITO 玻璃衬底用丙酮、去离子水、酒精反复超声,最后用臭氧处理。器件的制备在 DNS-500 型真空镀膜系统中进行。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,最后生长 Al 作为器件的阴极,ZnO 薄膜用电子束蒸发镀膜方法制备。在器件制备过程中,用石英振荡检测仪检测各薄膜层的厚度和成膜速率,并用 Xp-1 台阶仪校准。在薄膜生长过程中系统的真空度优于 4.0×10^{-4} Pa。空穴传输层 NPB 的厚度和成膜速率分别为 20 nm 和 0.2 nm/s,ZnO 的成膜速率为 0.02 nm/s,电子传输层兼发光层 Alq₃的厚度和成膜速率分别为 65 nm 和 0.2 nm/s。Al 电极的厚度和成膜速率分别是 150 nm 和 0.4 nm/s。器件的电流-电压-亮度特性用计算机控制的 PR655-KEITHLEY2400 系统测量。

2 结果与讨论

图 3 是器件的电压-电流特性曲线,插图为用指数坐标表示的电压-电流特性曲线。从图中可以看出,所制备器件的电压-电流曲线形状类似,都具有发光二极管的整流特性。电压与电流满足

$$I = \frac{\varepsilon \mu V^2}{L^3}$$

其中 *I* 为流过二极管的电流; ε 为材料介电常数; μ 为注入载流子的漂移迁移率;*V* 为电压;*L* 为阳极到阴极为距离,此为理想的空间电荷限制公式。在实际的有机半导体中,由于有大量的陷阱能级的存在,从而使得有很多载流子限制在陷阱能级上而不能参与导电。考虑到陷阱能级对载流子的捕获以及载流子密度、电场强度的空间不均匀性等因素,可以得到

$$I \propto \frac{V^{m+1}}{L^{2m+1}}$$

其中 *m* 是一个与陷阱分布有关的常数,在通常的情况下,*m* 的值为 6~8,此为陷阱电荷限制电流^[14]。从图 3 中的插图中可以看出,在低电压区,斜率大于 2,此时为陷阱电荷限制电流。当电压增加,达到一定的注入水平时,陷阱被完全填满,因此在高压区表现为理想的空间电荷限制电流。

增加空穴缓冲层后,*I-V* 曲线右移,说明器件的耐压性增强。增加 ZnO 薄膜后,器件的击穿电压为 15.5 V,较未增加 ZnO 层时的击穿电压 9.5 V 提高了 1.63 倍。同时器件的电流出现明显的下降。当 ZnO 层为 2 nm 时,电流最小。插入器件中的 ZnO 层起到阻挡空穴的作用。在有机电致发光器件中,空穴是多数载流子,电子是少数载流子。

定义载流子的平衡因子为

$$r = \frac{j_r}{j}$$

那么,电子、空穴合并电流为

$$j_r = j_h - j_h' = j_e - j_e'$$

外部电路的总电流为

$$j = j_h + j_e' = j_e + j_h'$$

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^[2]。在外部回路流通的电流 j 为可测电流,由于复合而在器件内消失的空穴-电子对的相应电流 j_r 为不可测电流。

由图2所示能级图中可以看出,ITO和ZnO之间有着2.8 eV的势垒。该势垒的存在会在ITO和ZnO界面积累空穴,致使空穴的注入变得困难。另一方面,积累的空穴会吸引电子,使得电子的迁移活性增加,即促进了电子的注入。当ZnO厚度小于3 nm时,随着ZnO厚度的增加,电流逐渐减小。这表明了ZnO缓冲层阻挡了部分空穴的注入,降低了过剩空穴所形成的漏电流 j_h' ,使流过器件的电子和空穴趋于平衡。当ZnO的厚度为3 nm时,电流表现出增大的趋势,说明当ZnO薄膜厚度过大时,空穴的注入变得困难,空穴浓度不足,此时电子成为多子。

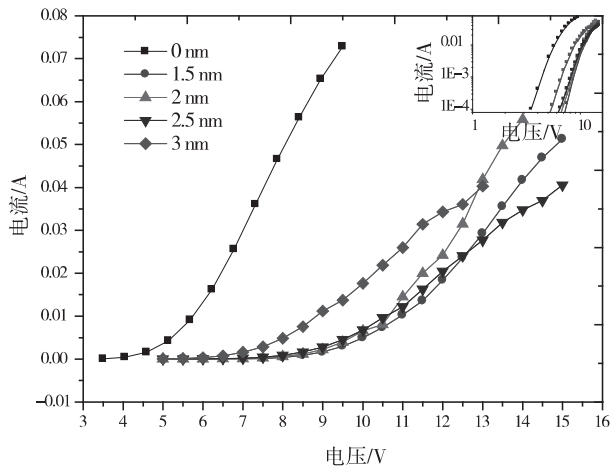


图3 电压-电流特性曲线

图4是器件的电压-亮度特性曲线。插入ZnO缓冲层后,亮度大幅增加。当ZnO的厚度为2 nm时,最大亮度为3449 cd/m²,较未加ZnO层时的最大亮度869.7 cd/m²,提高了3.97倍。这是因为ZnO缓冲层的引入虽然减少了部分空穴注入,但同时减少了由于过多注入的空穴形成的非辐射陷阱和猝灭中心,提高了载流子复合几率,提高了器件亮度^[15]。当ZnO的厚度为3 nm时,亮度仅为218.7 cd/A,相

当于没有缓冲层器件的1/4。这说明过厚的ZnO阻挡了空穴的注入,使得由于空穴浓度不足导致的空穴电子复合几率减小,致使发光亮度降低。

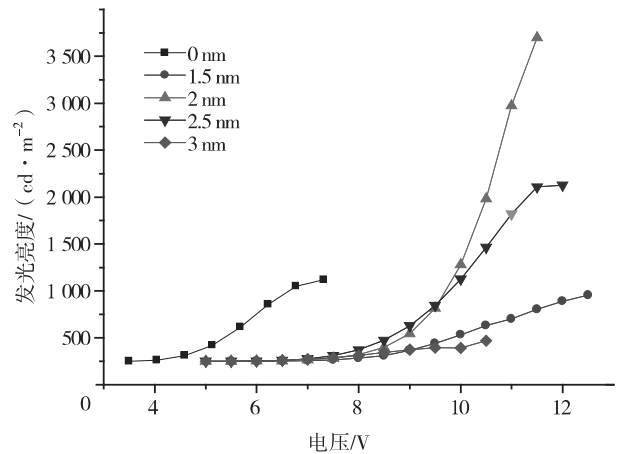


图4 电压-亮度特性曲线

不同厚度ZnO缓冲层器件的电压-电流效率特性如图5所示。当ZnO的厚度小于3 nm时,器件的电流效率提高,其中2 nm的缓冲层对器件的改善最好,此时器件的最大电流效率为1.65 cd/A,比不含缓冲层的0.46 cd/A提高了3.59倍。同时,从图中可以看出,虽然当驱动电压小于9.5 V时,2.5 nm缓冲层器件的电流效率最大,但电流效率稳定性不如2 nm缓冲层的器件。当驱动电压从8.5 V到11 V变化时,电流效率改变不大,一直趋于比较稳定的状态,这对于器件的应用价值较大,而在整个电压驱动空间,2.5 nm缓冲层的器件则一直没有相对稳定的电流效率。OLED属于注入型发光器件,其发光外量子效率 η_{ext} 是器件在某一个方向上发射出的光子数与注入的电子空穴对的数量比。从有机电致发光的产生机理来看,电流效率 η_{qe} 可表示为

$$\eta_{qe} = p\eta_1\eta_2\eta_3\eta_4$$

式中 p 为比例系数, η_1 为注入载流子形成激子的效率, η_2 为激子生成能发光的激发单重态或三重态的效率, η_3 为激发态发生辐射跃迁产生发光的效率, η_4 为射出器件的光子数与发光产生的光子数的比值^[16]。在典型的OLED结构中,器件的结构和材料一定,即 p 、 η_2 、 η_3 、 η_4 为确定值,因此提高 η_1 是提高器件效率的关键。即电子与空穴这两种载流子浓度越平衡,注入的载流子形成激子的比例越高,即 η_1 越大,器件的电流效率 η_{qe} 就越高。而在OLED器件中,空穴在NPB中的迁移率要比电子在Alq₃中的迁移率高出2个数量级,空穴成为多数载流子,电子成

为少数载流子,空穴和电子浓度不平衡,从而在有机层中形成空间电荷。空间电荷将在有机层中形成与外加电场方向相反的内建电场,使电子、空穴复合形成激子的几率降低^[17-18]。因此,在 OLED 中,引入宽禁带半导体材料 ZnO 空穴缓冲层可以减少空穴注入,促进器件载流子平衡,提高器件发光效率,改善器件性能。从图 2 所示器件 ITO/ZnO/NPB/Alq₃/Al 的能级结构示意图看出,由于 ZnO 和 ITO 阳极之间有着高达 2.8 eV 的势垒,势必会使空穴的注入变得困难。由前面的分析可以知道,在 OLED 器件中,空穴是多子,空穴越容易注入,两种载流子就越不平衡,器件的效率就越低^[16]。因此 ZnO 空穴缓冲层通过限制空穴注入,提高器件复合几率和发光效率。同时,ZnO 还可以起到修饰阳极的作用。由于 OLED 在工作时,ITO 会分解,分解出的 In⁺ 会迁移到有机层中引起发光猝灭^[19]。而 ZnO 缓冲层可以阻止分解出的 In⁺ 离子向有机层迁移,减少了猝灭中心。另外,在典型 OLED(ITO/NPB/Alq₃/Al)结构中,多余的空穴会集聚在 NPB/Alq₃ 界面,部分空穴会在电场作用下迁移到 Alq₃ 层,形成 Alq₂⁺ 阳离子,导致器件劣化^[20]。增加 ZnO 层后,在 NPB/Alq₃ 界面集聚的空穴减少,空穴迁移到 Alq₃ 层形成 Alq₂⁺ 阳离子的几率减少,因此可以提高器件性能。但是过厚的空穴缓冲层会阻碍空穴的注入。当 ZnO 厚度为 3 nm 时,可以看到发光效率明显降低。这是由于注入的空穴过少,没有足够的空穴与电子复合,使器件的电流效率和亮度降低。

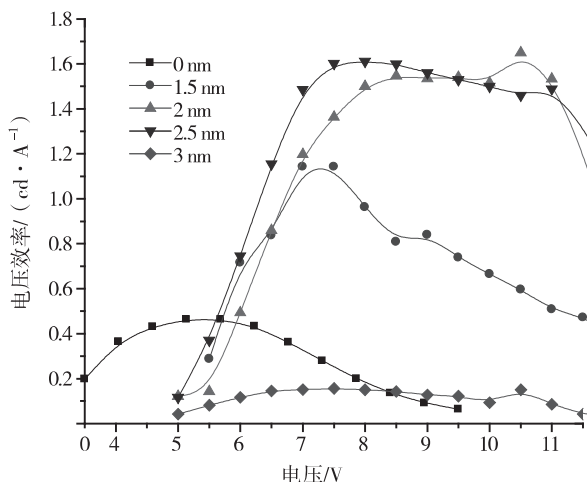


图 5 电压-发光效率特性曲线

3 结论

使用宽禁带半导体材料 ZnO 作为空穴缓冲层,制备了结构为 ITO/ZnO/NPB/Alq₃/Al 的器件。适当厚度的 ZnO 空穴缓冲层限制了空穴注入,使电子和空穴的复合趋于平衡,提高了器件的电流效率和亮度,同时阻止分解出的 In⁺ 离子向有机层迁移,改善了器件性能。

参考文献:

- [1] Luka G, Stakhira P, Cherpak V, et al. The properties of tris (8-hydroxyquinoline) aluminum organic light emitting diode with undoped zinc oxide anode layer[J]. Appl Phys Lett 2010, 108 064518-1-064518-4.
- [2] 牛连斌,关云霞,孔春阳,等. 纳米 ZnO 薄膜对有机电致发光器件性能的影响[J]. 发光学报 2010, 31(2): 161-166.
- [3] 黄琳琳,牛连斌,关云霞,等. 有机无机复合电致发光的研究进展[J]. 重庆师范大学学报:自然科学版, 2010, 27(4) 57-60.
- [4] Staudigel J, Stoessel M, Steuber F, et al. A quantitative numerical model of multilayer vapor-deposited organic light-emitting diodes[J]. J Appl Phys, 1999, 86(7): 3895-3910.
- [5] Jiang H, Zhou Y, Ooi B S, et al. Improvement of organic light-emitting diodes performance by the insertion of a Si₃N₄ layer[J]. Thin Solid Films 2000, 363(1-2): 25-28.
- [6] Deng Z B, Ding X M, Lee S T, et al. Enhanced brightness and efficiency in organic electroluminescent devices using SiO₂ buffer layers[J]. Appl Phys Lett, 1999, 74(15): 2227-2279.
- [7] Kurosaka Y, Tada N, Ohmori Y, et al. Improvement of electrode/organic layer interfaces by the insertion of monolayer like aluminum oxide film[J]. Jpn J Appl Phys Lett, 1998, 37(7B): 872-875.
- [8] Chan I M, Hong F C. Improved performance of the single-layer and double-layer organic light emitting diodes by nickel oxide coated indium tin oxide anode[J]. Thin Solid Film, 2004, 450(2): 304-311.
- [9] Lu H T, Yokoyama M. Enhanced emission in organic light-emitting diodes using Ta₂O₅ buffer layer[J]. Solid-State Electronics, 2003, 47(8): 1409-1412.
- [10] Zhang Z F, Deng Z B, Liang C J, et al. Organic light-emitting diodes with a nanostructured TiO₂ layer at the interface between ITO and NPB layers[J]. Displays, 2003, 24(4/5): 231-234.
- [11] Tadayon S M, Grandin H M, Griths K. CuPc buffer lay-

er role in OLED performance : a study of the interfacial band energies[J]. *Organic Electronics* ,2004 ,5(4) :157-166.

- [12] Nuesch F ,Carrara M. The Role of Copper Phthalocyanine for Charge Injection into Organic Light Emitting Devices [J]. *Chem Phys Lett* 2001 ,347 :311.
- [13] 姚辉 ,张希清 ,蓝镇立 ,等. 以 ZnO 为空穴缓冲层的高效率有机电致发光器件[J]. *光电子·激光* ,2007 ,18(7) :785-787.
- [14] 黄春辉 ,李富友 ,黄维. 有机电致发光材料与器件导论 [M]. 上海 :复旦大学出版社 2005 98.
- [15] 武春红 ,张靖磊 ,刘彭义 ,等. 阳极/有机层界面 LiF 层在 OLED 中的空穴缓冲作用[J]. *发光学报* ,2009 ,30

(1) :54-58.

- [16] 牛连斌 ,关云霞. 富勒烯掺杂 NPB 空穴传输层的有机电致发光器件[J]. *物理学报* 2009 ,58(7) :4931-4935.
- [17] 郑代顺 ,张旭 ,钱可元. 空穴缓冲层 CuPc 对有机电致发光器件特性的影响[J]. *半导体学报* ,2005 ,26(1) :78-83.
- [18] 仲飞 ,叶勤 ,刘彭义 ,等. ZnS 作为空穴缓冲层的新型有机发光二极管[J]. *发光学报* 2006 27(6) :877-881.
- [19] 黄春辉 ,李富友 ,黄维. 有机电致发光材料与器件导论 [M]. 上海 :复旦大学出版社 2005 86.
- [20] Aziz H ,Popovic Z D ,Hu N ,el al. Degradation mechanism of small molecule-based organic light-emitting devices[J]. *Science* ,1999 283(5409) :1900-1904.

Influence of Hole Buffer Layer ZnO on Properties of Organic Light-Emitting Devices

JIA Xu-wang , GUAN Yun-xia , NIU Lian-bin , HUANG Lin-lin , LIU De-jiang , FU Xiao-qiang

(College of Physics and Electronic Engineering , Chongqing Normal University , Chongqing 400047 , China)

Abstract : Organic light emitting diodes (OLEDs) are very promising candidates for flat - panel device applications due to low power consumption , improved contrast , wide viewing angle , self-emission and brightness in comparison to liquid crystal or plasma displays. The efficiency of OLEDs is highly dependent on the carrier injection behavior. To improve efficiency of the device , we used inorganic material ZnO as hole buffer layer. The device was built on ITO (sheet resistance $20 \Omega/\square$) glass which was 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 and electrode were thermally deposited without breaking the vacuum respectively. The structure was as follows : ITO/ZnO/NPB/Alq₃/Al. In conclusion , it was found that 2 nm the ZnO layer can greatly improve the performance of the organic light emitting diode. The improved efficiency of the device could be due to the ultra-thin ZnO layer acting as the decreased holes injection into the emissive layer , which would make the number of electrons and holes injected into the emitter layer balance.

Key words : organic light emitting diode ; hole buffer layer ; ZnO

(责任编辑 欧红叶)