

缓冲层 ZnPc 对有机电致发光器件特性的影响

杨 辉¹, 王振交¹, 席 曦¹, 艾凡凡¹, 乔 琦¹, 季静佳², 李果华¹

(1. 江南大学, 无锡 214122; 2 无锡尚德太阳能电力有限公司, 无锡 214028)

摘要:本文研究了酞菁锌 (ZnPc) 薄膜的表面形貌及 ZnPc 薄膜作为缓冲层对有机电致发光器件 (OLEDs) 光电特性的影响。对比两组样品的 AFM 图像, ZnPc 薄膜相比于 ITO 薄膜, 其表面的岛面积较大, 薄膜表面更连续平整, 基本上覆盖了 ITO 膜表面针孔, 减少了表面的缺陷。另外, ZnPc 薄膜的岛分布均匀有序。使用 ZnPc 作为缓冲层的器件性能明显好于未使用 ZnPc 修饰的器件, 在 7.42V 的驱动电压下的最大发光亮度达到 1.428kcd/m^2 , 在 4.3V 电压驱动下时, 最大光功率效率为 1.41lm/W ; 而未使用缓冲层的器件在 8V 的驱动电压下达到最大发光亮度达到 1.212kcd/m^2 , 在 5.5V 电压驱动下时, 最大光功率效率为 0.93lm/W 。

关键词: 发光亮度; 光功率效率; 缓冲层; 有机电致发光器件

中图分类号: O484

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2007)06-1363-05

Effects of Zinc-phthalocyanine as the Buffer Layer on the Organic Light-emitting Devices

YANG Hui¹, WANG Zhen-jiao¹, XI Xi¹, AI Fan-fan¹, QIAO qi¹, JI Jing-jia², LI Guo-hua¹

(1. Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Suntech Power Co Ltd, Wuxi 214028, China)

(Received 5 July 2007)

Abstract: We have investigated the surface morphology of zinc-phthalocyanine (ZnPc) film and the effects of ZnPc as a buffer layer on the optical and electrical properties of organic light-emitting devices (OLEDs) in this paper. By comparing the morphology of the two samples measured by AFM images, the results indicate that the area of the island of ZnPc film is larger and has a smoother and more consecutive morphology than the sample of ITO film. The ZnPc film basically covers the surface pinholes and decreases the surface defect of the ITO film. Furthermore, the size of grain distribution was observed to be uniform and regular. It has been found the ZnPc modified devices show better performance than that of the unmodified devices. The devices using ZnPc buffer layer have shown the largest luminance of 1.428kcd/m^2 at a drive voltage of 7.42V and the best luminous efficiency of 1.41lm/W at 4.3V compared to the corresponding values of 1.212kcd/m^2 at 8V and 0.93lm/W at 5.5V in unmodified devices.

Key words: luminance; luminous efficiency; buffer layer; organic light-emitting devices

1 引 言

有机电致发光器件 (OLEDs) 是一种新型的平板显示器件, 与液晶显示器件 (LCD) 相比, 具有亮度高, 全

收稿日期: 2007-07-05

作者简介: 杨辉 (1977-), 女, 河南省人, 硕士。E-mail: yanghui7712@yahoo.com.cn

通讯作者: 李果华, 教授。E-mail: guohua_li55@yahoo.com

固化,主动发光,视角宽,响应速度快(μs 量级)等特点,是平板显示领域的后起之秀,呈现出广阔的发展和前景。OLED对阳极材料要求具有高的功函数和良好的透光度,以利于光从器件中出射。阳极材料通常采用掺杂 SnO_2 的 In_2O_3 ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$),即ITO。ITO的功函数一般为 $4.5\sim 4.8\text{eV}$,且与表面状态有关。同时,ITO应具有较低的方块电阻和平整的表面,以增加OLEDs的光输出和降低器件工作电压。Park等^[1]和Choi等^[2]曾指出在对阳极处理后使得ITO的表面更加平整,在更平整的ITO上生长的有机发光器件,其性能得到了提高。为此,有必要对ITO表面进行修饰,使ITO表面更加平整,改善ITO与有机层之间的接触及空穴的注入能力,并减少缺陷引起电学短路的可能性和反向漏电流,提高器件性能。另外,这种界面修饰还可以提高器件的效率和亮度。Nuesch等^[3]和Yamashita K等^[4]曾报道使用CuPc(酞菁铜)改善了ITO与空穴传输层的接触,降低了开启电压,提高了器件的发光亮度。曾有报道指出PEDOT:PSS^[5,6]用于阳极界面修饰可以使阳极的功函数由ITO的 $4.7/4.8\text{eV}$ 提高到 $5.1/5.2\text{eV}$,与有机功能层的空穴注入势垒差减少 0.3eV 左右,空穴可以很容易地从ITO注入到这一层面,在该层逐步到HOMO的最低处,然后只需要克服较小的势垒就可以进入有机功能层。同时阳极界面修饰可以减少ITO表面缺陷,使其更加平整,有利于提高空穴的注入能力。

本文研究了ITO/ZnPc的表面形貌及在ITO阳极与空穴传输层之间插入ZnPc缓冲层对小分子有机电致发光器件各项性能的影响。

2 实 验

实验分别制备A、B两组器件,器件A结构是ITO/TPD(23nm)/Alq₃(23nm)/LiF(1nm)/Al(190nm),器件B的结构是ITO/ZnPc(3nm)/TPD(23nm)/Alq₃(23nm)/LiF(1nm)/Al(190nm)。所使用的材料ZnPc、TPD和Alq₃均购买自AldrichChem,使用前未进一步提纯。LiF由srem chemicals购买,有机材料分子式如图1所示。实验所用玻璃衬底的ITO薄膜是深圳南玻集团生产的ITO玻璃,面电阻约 $7\ \Omega/\square$,膜厚约120nm。

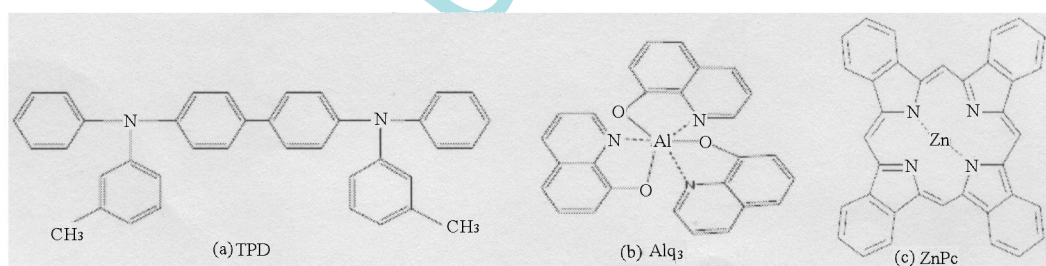


图 1 有机小分子材料结构示意图

Fig 1 The chemical structure of organic molecular materials

经过光刻形成面积 $5\ \times 5\text{mm}^2$ 的有机电致发光器件,先用有机洗涤剂清洗,再分别用丙酮、异丙醇和去离子水超声清洗各20min,然后再用去离子水反复冲洗到干净为止,接着用氮气吹干,并在 180°C 氮气环境下退火30min,最后使用UV-ozone处理10min。紧接着将器件放入 $3.0\ \times 10^{-3}\ \text{Pa}$ 真空下的腔体,用一定形状的金属掩模板,依次蒸镀ZnPc、TPD、Alq₃、LiF和Al。有机材料TPD、Alq₃蒸发速率约 $0.1\sim 0.5\text{nm/s}$,ZnPc和LiF蒸发速率约 $0.01\sim 0.05\text{nm/s}$,金属电极蒸发速率约为 5nm/s ,蒸发速率由石英晶振在线监测。

器件的制备完成后,使用中国科学院生产的CSFM4000型号的AFM测量表面形貌和杭州远方光电信息有限公司生产的LED620光强分布测试仪、EMS-50(增强型)紫外-可见近红外光谱分析及积分球测试器件性能,所有测量均在室温大气下进行。

3 结果及分析

3.1 ITO/ZnPc的表面形貌

如图 2(a)和 (c)所示,经过清洗、退火及 UV-ozone处理过的 ITO表面平均粗糙度为 2.67nm , ITO膜内晶粒间接触较为紧密,而正是由于这样的结构使晶粒间界处形成了位错,并在薄膜表面有不均匀的点缺陷。由于空穴传输材料与缺陷的结合能大于其与完整表面的结合能,使沉积的空穴传输材料首先会在缺陷处聚集成晶核,从而造成了整个空穴传输层薄膜不均匀,成膜质量差,直接导致 ITO与空穴传输层的界面电阻升高,而使器件的工作电压升高;从 ITO膜中释放出来的氧向空穴传输层扩散,造成空穴传输材料发生退化,形成发光淬灭中心,使器件的载流子注入效率低使得器件的稳定性差^[7]。

图 2(b)和 (d)是利用 AFM扫描仪对 ITO/ZnPc表面进行扫描观察到的表面形貌。ZnPc薄膜表面虽然有面积较大的岛形成,但是覆盖了 ITO薄膜表面晶粒间的位错缺陷,形成了更平整连续的薄膜表面,其薄膜表面平均粗糙度为 1.69nm ,且针孔很少。另外,在对整个样品多个不同区域进行扫描中,发现 ZnPc薄膜表面岛的大小形状非常有规则。分析其原因可能是由于 ZnPc分子特有的平面结构和较高的共轭度,决定了其更容易与多晶的 ITO薄膜形成较为强烈的作用,并以电子去交叠的形式形成有序薄膜,进而覆盖了 ITO表面缺陷,大大改善了阳极与空穴传输层的接触界面,提高了器件的性能。

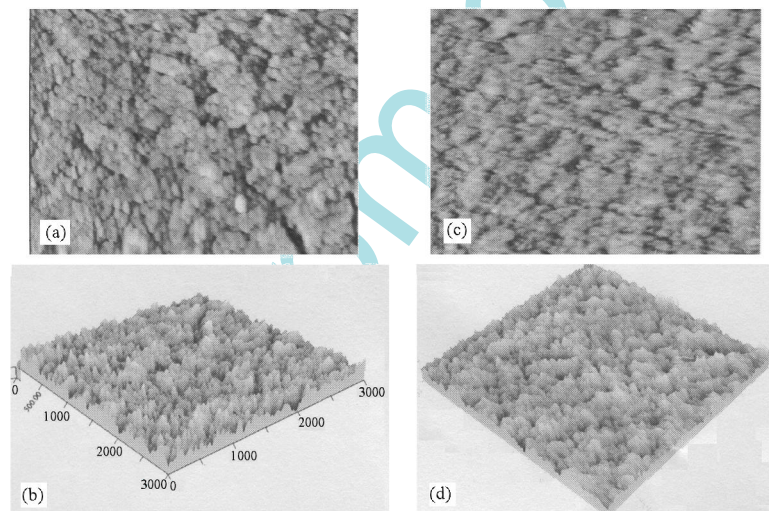


图 2 面积 $3 \times 3\mu\text{m}^2$ 的 ITO薄膜及 ZnPC薄膜的 AFM 图像

AFM images of ITO and ZnPC films over a scan area of $3 \times 3\mu\text{m}^2$

Fig 2 (a) and (c) image of ITO films and ZnPC films; (b) and (d) Three dimensional image of ITO films and ZnPC films

3.2 器件的电流-电压、电压-光强特性曲线

测量中发现器件 A 和 B 都具有较好的二极管特性,在约 10mA 的正向工作电流下,它们的反向漏电电流均小于 $2.5\mu\text{A}$ 。器件的电流-电压特性曲线如图 3 所示,器件 B 的启亮电压明显小于器件 A。而且器件 A 在 8V 的驱动电压下的达到最大发光强度为 30.3mcd ,其发光亮度达到 $1.212\text{kcd}/\text{m}^2$;器件 B 在 7.42V 的驱动电压下的最大发光强度 35.7mcd ,发光亮度达到 $1.428\text{kcd}/\text{m}^2$;当继续增加电压时,器件亮度迅速下降。

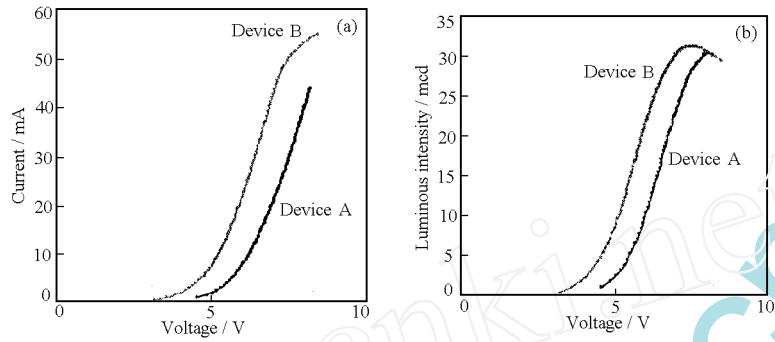


图 3 器件的电流-电压、电压-光强特性曲线

Fig 3 Current-voltage characteristic (a) and luminous intensity-voltage characteristic (b) of the devices

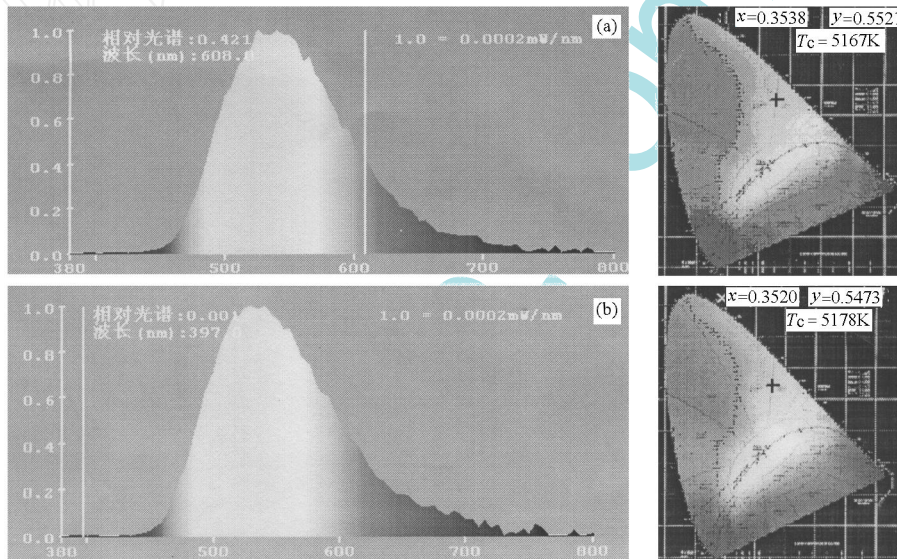


图 4 OLEDs 的光谱及色度示意图

Fig 4 The spectrum and chromaticity schematics of OLEDs for (a) and (b)

3.3 光谱及光功率效率

器件的光谱如图 4 所示,器件 A 的 x 、 y 分别是 0.3538 和 0.5521,色纯度为 72.4%,其光谱峰值位于 525nm 处,主波长是 558.4nm;器件 B 的 x 、 y 分别是 0.3520 和 0.5473,色纯度为 70.4%,其光谱峰值位于 540nm 处,主波长是 558.1nm,两者光谱均处于绿光光谱范围内。而器件的光功率效率随驱动电压的变化而变化,通常在较低电压下达到最大值。ZnPc 作为器件的缓冲层,明显提高了 OLEDs 的光功率效率。器件 A 在 5.5V 电压驱动下时,最大光功率效率为 0.93 lm/W,器件 B 在 4.3V 电压驱动下时,最大光功率效率为 1.41 lm/W。

4 结 论

由上述结果可见,加入 ZnPc 缓冲层后,器件的启亮电压有所降低,发光亮度和光视效率都明显增加了,并且器件的稳定性也大大提高了。导致这种结果的原因主要有以下方面:一方面是 ZnPc 的最高填充轨道 (HOMO) 能级为 5.2eV,一般介于阳极 ITO 的功函数 (典型值 4.5~4.8eV) 与空穴传输材料的 HOMO 能级 (大于 5.3eV) 之间,可以有效地降低阳极与空穴传输层之间的空穴注入势垒,提高空穴的注入效率,从而提

高器件的发光效率;另一方面,ZnPc作为缓冲层,以其独特的平面结构和较高的共轭度,可以在 ITO膜上形成均匀有序的 ZnPc薄膜,在很大程度上改善了 ITO膜的平整度及 ITO与有机层之间的粘附,并减少 ITO表面粗糙度引起的电学短路,改善器件热稳定性。

参 考 文 献

- [1] Park N G, Kwak M Y, Kim B O. et al[J]. *J. pm. J. Appl. Phys. Lett.*, 2000, **41**: 1523.
- [2] Choi B, Yoon H, Lee H[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**: 412
- [3] Nuesch F, Carrara M, et al The Role of Copper Phthalocyanine for Charge Injection into Organic Light Emitting Devices [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **347**: 311.
- [4] Yamashita K, Mori Tatsuo, et al El Properties of Organic Light-emitting-diode Using TPD Derivatives with Diphenyl-styryl Groups as Hole Transport Layer [J]. *Thin Solid Films.*, 2000, **363** (1-2): 33-36.
- [5] Fung M K, Lai S L, et al Anode Modification of Polyfluorene-based Polymer Light-emitting Devices[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**: 1497-1499.
- [6] M P de Jong, L J Van Ilzendoorn, 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.
- [7] 欧谷平,宋珍,等. OLEDs中 CuPc缓冲层作用的 AFM与 XPS研究[J]. 功能材料与器件学报, 2006, **12** (2): 120-124.

(上接第 1362页)

4 结 论

采用溶胶-凝胶法,以 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原料和 PEG4000作分散剂,合成了单相的 $\text{Ca}_0.6\text{Mg}_0.4\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$ ZP纳米粉。未加 PEG试样,晶粒发生严重的团聚现象,平均粒径达到 138nm,而加入 PEG后,颗粒之间的团聚显著减轻,1.5wt% PEG分散后颗粒平均粒径仅为 57nm。PEG4000用量为 2.0%质量分数左右时, $\text{Ca}_0.6\text{Mg}_0.4\text{Zr}(\text{PO}_4)_6$ ZP粉体可取得好的分散效果。

参 考 文 献

- [1] Russ W M. Structure, Property, and Processing Relationship of $\text{Ca}_0.6\text{Mg}_0.4\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ [D]. Dept. Materials Science and Engineering, Virginia Tech, 1994.
- [2] Lenain G E, Mckinsty H A, Alamo J, et al Structure Model for Thermal Expansion in $\text{MZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs) [J]. *J. Mater. Sci.*, 1987, **22**: 451.
- [3] Brevail E, Mckinsty H A, Agrawal D K. New [N/ZP] Materials for Protection Coatings-tailoring of Thermal Expansion [J]. *J. Mater. Sci.*, 2000, **35**: 3359.
- [4] 张彪,郭景坤. [N/ZP]结构功能材料的性能[J]. 无机材料学报, 1996, **11** (1): 9.
- [5] 陈玉清,方中华,丁子上. $\text{Ca}_0.6\text{Mg}_0.4\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$ 低膨胀陶瓷的制备与烧结[J]. 中国陶瓷, 1995, **31** (3): 4.
- [6] 王焕英,宋秀芹. 不同添加剂对纳米氧化锆粉体影响的探讨[J]. 人工晶体学报, 2005, **34** (5): 875-879.
- [7] 张立得,牟季美. 纳米材料与纳米结构[M]. 北京:科学出版社, 2001, 486-487.
- [8] 陈庆春,邓慧宇,马燕明. 聚乙二醇在新材料制备中的作用及其机理[J]. 日用化学工业, 2002, **32** (5): 35.
- [9] 周洪兆,朱慎林. 分散剂对超细硫酸钡粉体制备的影响[J]. 机械工程材料, 2005, **29** (4): 17.