

文章编号: 0258-7025(2008)01-0035-04

有机发光器件的一种失效机制

钟高余¹ 周素云² 陈冠雨¹ 赵清¹

(¹ 复旦大学材料科学系, 上海 200433; ² 江西科技师范学院通信与电子学系, 江西 南昌 330013)

摘要 制备了结构为铟锡氧化物(ITO)/NPB/插入层/Alq/LiF/Al 的有机电致发光(EL)器件, 测量了器件发光随电压变化的光谱和电压-电流-亮度特性, 观察到这种结构器件在电压升高的过程中总是在某电压附近有一个光谱、亮度和效率等性能突变的不可逆过程, 这是由于在发光区域附近的纳米薄层材料将导致电荷在该区域的局部聚集, 并引起该薄层材料局部破坏。这一失效的机制表明, 尽管在器件制备过程中可能需要在器件中使用几纳米厚的有机层, 但是应当考虑尽量避免, 以使器件内载流子分布合理, 避免此类失效过程发生。

关键词 光学器件; 有机发光二极管; 失效; 载流子积聚

中图分类号 TN 312+.8; O 473 **文献标识码** A

An Invalidation Mechanism in Organic Light-Emitting Diodes

Zhong Gaoyu¹ Zhou Suyun² Chen Guanyu¹ Zhao Qing¹

¹ Department of Material Science, Fudan University, Shanghai 200433, China

² Correspondence and Electronics College, Jiangxi Science & Technology Normal University, Nanchang, Jiangxi 330013, China

Abstract Organic light-emitting diodes (OLEDs) with the structure of indium-tin-oxide (ITO)/NPB/inserting layer/Alq/LiF/Al have been fabricated. The electroluminescence (EL) spectra of devices with different driving voltage and the characteristics of voltage-current-luminance have been measured. It has been observed that an irreversible process on the EL performance, such as luminescence spectra, bright, efficiency, begin to occur instantly if the voltage increase to some value. The related mechanism has been analyzed. The nanometer-thick inserting layer near the recombination zone may lead to local accumulation of carriers or charges, and result in a local breakage or phase transition of the inserting thin layer. This study shows that a nanometer-thick organic layer should not be used in OLED for preventing this invalidation process.

Key words optical devices; organic light-emitting diodes; invalidation; carrier accumulation

1 引言

有机发光二极管(OLED)作为一种具有很好应用前景的平板显示或者发光器件, 已经被深入研究多年, 取得了很好的研究成果^[1], 并且已经开始了工业化生产。尽管如此, 其中还有很多问题没有完全清楚。关于有机电致发光(EL)器件的破坏和失效机制一直是人们感兴趣的问题, 早期的研究工作很多^[2~15], 目前研究得到的器件破坏或者退化失效机制可以归结为两个方面: 1) 材料的破坏或者变化。如金属电极的破坏^[2], 铟锡氧化物(ITO)电极的破坏^[3~6]、有机材料的玻璃化^[7]、结晶^[8]、掺杂材料的分相^[9]等相变或化学变化^[10~12]。2) 材料的界面或器件结构的破坏。如有机/金属界面^[13]、有机/ITO

界面^[3,4]、有机/有机界面的平整度^[10]、材料互相迁移^[4, 14]和焦耳热引起材料释放气体并导致界面剥离^[15]等。

现在有机发光二极管的结构越来越复杂, 设计越来越精巧, 特别是最近发展起来的串联器件(tandem)^[16], 其中的有机层层数很多, 厚度一般比较薄, 特别是有些器件本身就经常设计很薄的有机功能层, 这种薄层材料对性能的提高确实有重要的作用, 但是对器件的稳定性和寿命的影响却往往很少被研究。本文在普通的 NPB/Alq(NPB 为 N,N-二苯基-N,N'-二(2-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(N,N'-bis-(1-naphthyl)-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine); Alq 为八羟基喹啉铝(tris(8-quinolinolato)aluminum))器件

收稿日期: 2007-05-31; 收到修改稿日期: 2007-08-10

作者简介: 钟高余(1971—), 男, 江西人, 讲师, 主要从事有机半导体材料物理和器件物理研究。E-mail: gyzhong@yahoo.com

的 NPB 和 Alq 层之间插入一层很薄的(厚度为数纳米)红光染料层(甲基-2-叔丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久咯呢定基-9-烯基)-4H-吡喃,4-(dicyanomethylene-2-*t*-butyl-6(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran, DCJTB)或者 bathocuproine(BCP)层,测量了该器件随电压升高的原位电致发光光谱,发现该层材料在器件工作过程中,在一定电压下光谱形状发生突变,发光强度和效率也随之改变并开始失效,这一失效原因可以归结为在发光区域附近的 DCJTB 或 BCP 薄层材料容易引起载流子,以及电荷的积聚,导致器件的局部破损或相变,从而使器件失效。

2 实 验

制备了结构为 ITO/NPB(45 nm)/DCJTB(1 nm)/Alq(65 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(100 nm)(器件一)和 ITO/NPB(45 nm)/BCP(5 nm)/Alq(65 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(100 nm)(器件二)的电致发光器件。制作过程为:在 ITO 玻璃上蚀刻电极后,按顺序分别在三氯乙烯(trichloroethylene)、丙酮(acetone)、异丙醇(isopropanol)和去离子水中超声清洗各 10 min,再用高纯氮气吹干,由臭氧处理后置于真空腔体中进行蒸镀,在蒸镀过程中保持真空度高于 6.67×10^{-4} Pa。蒸镀有机材料的速率稳定,并保持在 $0.1 \sim 0.2$ nm/s 的范围内。这些器件都是在制备好以后,不经封装就立即直接用 JBS International Co., Ltd. 的有机发光二极管分析系统(Organic Light Emitting Diodes Analysis System)(Model IVL300),在室温下进行测量,测量过程中使用同样的参数以利于比较器件性能,这几个参数为,在器件上加载每个电压的持续时间都为 0.5 s,在每个电压下测量电致发光光谱的积分时间均为 2 ms。发光强度为光谱的积分强度。通过测试能同时得到每个电压下的电流 I 和光谱,通过光谱的积分强度可以得到发光亮度 L (实验系统根据积分时间和光谱的积分强度自动标定),并因此可以得到器件的电流密度 J (器件发光面积为 $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$),电流效率 $E_{\text{eff current}}$,功率效率,量子效率,色坐标等一系列性能参数。

3 结果与讨论

图 1 为器件一的电流密度(J)-电压(V)曲线和亮度(L)-电压(V)曲线,其中插图为器件一的能级结构及电子(●)和空穴(○)的浓度分布及复合区域(向下箭头)示意。同时制作了多个如器件一结构

的器件样品,均展现图 1 所示的发光特性。从图 1 可以看出,器件一在测试过程中电致发光特性发生了显著的变化。

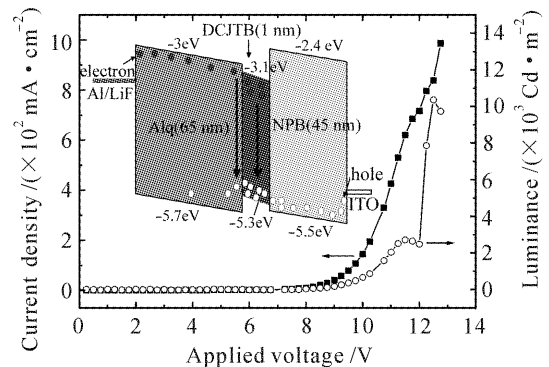


图 1 器件一的 J - V 曲线和 L - V 曲线

Fig. 1 J - V curve and L - V curve of device 1

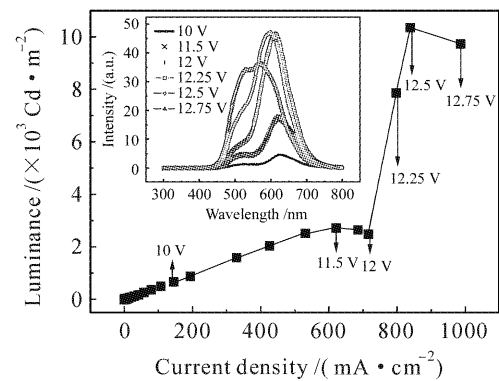


图 2 器件一的发光亮度 (L)-电流密度 (J) 曲线

Fig. 2 L - J curve of device 1

图 2 所示为器件一的 L - J 曲线,插图为器件一在 10 V, 11.5 V, 12 V, 12.25 V, 12.5 V, 12.75 V 时器件一的电致发光光谱。从图中可以看出,当电压低于 11.5 V 时,器件一的光谱形状不随电压改变而显著变化,发光强度随电压单调增强;当电压从 11.5 V 增加到 12 V 的过程中,发光强度轻微减弱,光谱形状也没有很显著的变化,而当电压增大到 12.25 V, 12.5 V, 12.75 V 时,器件的电致发光特性与更低电压时相比发生了显著变化:电流增大,发光显著增强(见图 1 L - V 曲线和图 2 L - J 曲线),电流效率显著提高(见图 2),光谱形状剧烈变化(见图 2 中插图)等。

如图 1 插图所示,在低于 11.5 V 时,电子从 Al 阴极注入,经过电子传输层 Alq,到达 DCJTB 层;空穴从 ITO 阳极注入,经过空穴传输层 NPB 到达 DCJTB 层,因为 DCJTB 层很薄,仅 1 nm 厚,1~2 个单分子层,且空穴传导势垒 $\text{Barrier}_{\text{hole}} = \text{HOMO}_{\text{DCJTB}}(-5.3 \text{ eV}) - \text{HOMO}_{\text{Alq}}(-5.7 \text{ eV}) = 0.4 \text{ eV}$,不是很高(HOMO 为最高已占有分子轨道,空穴在此轨

道能态上输运),因此仍有少量空穴经过 DCJTB 层进入 Alq,并与 Alq 中的电子复合,发出绿光,同时,因为 DCJTB 的 LUMO 为 -3.1 eV (LUMO 为最低未占有分子轨道,电子在此轨道能态上输运),低于 Alq 的 LUMO (-3.0 eV),有利于 DCJTB 捕获电子,而且 DCJTB 的 HOMO 为 -5.3 eV,高于 Alq 的 HOMO (-5.7 eV),使 DCJTB 也有利于捕获空穴。因此 DCJTB 层上的空穴和电子浓度较高,又因为 DCJTB 上激子的复合概率本来就很高,再加上电子和空穴在 DCJTB 分子上辐射复合的概率也较高,因此尽管 DCJTB 层很薄,并有严重的浓度猝灭效应,而且涉及到的分子总数远少于 Alq,但是通过发光光谱的解析表明,在低于 11.5 V 时,器件一的发光中大约有 78% 是源于 DCJTB 的红光,而只有 22% 是源于 Alq 的绿光。在电压从 11.5 V 升高到 12 V 的过程中,在 NPB/Alq 器件中空穴是多子,电子是少子^[17],此电压下已经使注入的空穴太多而来不及传输到 Alq 中,并开始在 DCJTB 层上积累,形成空间电荷,同时这些空间电荷阻止空穴的进一步注入,导致 NPB 层内靠近 DCJTB 层的界面附近也形成空穴积累,并形成更宽的空间电荷层,如图 1 中的插图所示。因为 DCJTB 层很薄而且带电,当位于该层空间电荷增加到一定程度时,器件内电场强度也已经增加到了一定程度,此时 DCJTB 层易于被破坏^[18],导致 12.25 V 时大量空穴通过 DCJTB 层的缺口进入 Alq 层,使 Alq 的发光增强,并随电压升高继续增强。同时,因为 DCJTB 层被破坏,部分 DCJTB 分子被分散,减轻了 DCJTB 的浓度猝灭效应,而且此时 DCJTB 分子上已经积累了许多空穴,更易于快速捕获电子,这些因素导致了 12.25 V 时 DCJTB 的发光显著增强。当电压升高到 12.75 V 时,器件已经接近被破坏,且 DCJTB 分子易于最先被破坏^[18],因此导致器件的发光比 12.5 V 时有所减弱。可以看出, 1 nm 厚的 DCJTB 层在器件中相当于一个势阱,载流子在输运过程中易于被该陷阱陷住,引起电荷在 DCJTB 层上的积聚,导致 DCJTB 层上电荷过多,在外电场作用下 DCJTB 层因为受到电场力的作用而局部破损,导致器件在 DCJTB 层产生“缺口”,从而使器件损毁、失效。

为了进一步研究证实数纳米厚度的有机薄层在器件中更容易破损,把器件一中的 1 nm DCJTB 层更换为 5 nm 厚的 BCP 层,制备了器件二。

图 3 是器件二的 J - V 曲线和 L - V 曲线,上插图是电压为 8 V, 10.25 V, 12 V, 12.75 V 和 14.25 V 时

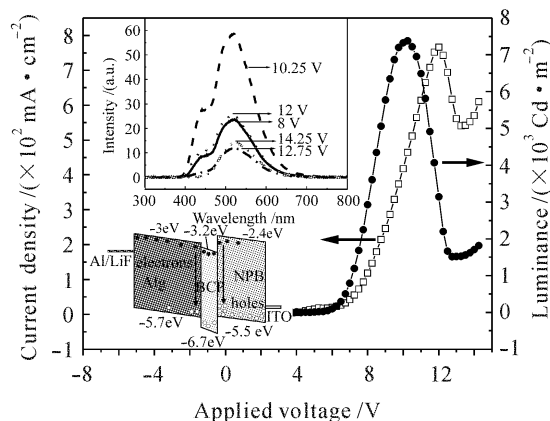


图 3 器件二的 J - V 曲线和 L - V 曲线

Fig. 3 J - V and L - V curve of device 2

器件二的电致发光光谱,下插图是器件二的能级结构及电子(●)和空穴(○)的浓度分布及复合区域(向下箭头)示意。实验中制备了多个如器件二结构的样品,均呈现相似的电致发光特性。从图 3 可以看出,与器件一的发光特性类似,在测量过程中随着电压升高器件二经历了发光亮度增强—减弱—再增强—器件损毁的过程。器件二中电流的变化与器件一有所不同,而是与器件二发光强度变化的趋势一致,但稍有滞后,经历了一个增大—减小—再增大—器件损毁的过程。在这个电压阶梯状(每个阶梯持续时间为 0.5 s)增加的测量过程中,电压在 10.25 V 以下时,电子从阴极注入,经过电子传输和发光层 Alq (LUMO_{Alq} 为 -3.0 eV),到达 BCP (LUMO_{BCP} 为 -3.2 eV),然后有一部分电子越过势垒(势垒大小为 $-2.4 + 3.2 = 0.8$ eV),到达 NPB 层。空穴从 ITO 注入,经空穴传输层 NPB (HOMO_{NPB} = -5.5 eV),然后部分空穴穿透空穴阻挡层 BCP (HOMO_{BCP} = -6.7 eV),到达 Alq 层,从而在 BCP 层的两侧,在 Alq 和 NPB 层内,形成两个复合区域,分别辐射出 Alq 的绿光(发光峰的波长位于 530 nm)和 NPB 的蓝光(发光峰位于 450 nm)。经过实验证实,空穴阻挡层的厚度太小或太大,如小于或等于 2 nm,或大于或等于 10 nm,都不能实现空穴部分穿透 BCP 层,即不能实现器件的电致发光光谱同时出现 Alq 和 NPB 的发光峰。随着电压升高到超过 10.25 V 以后,由于 BCP 层的空穴阻挡作用,将在靠近 BCP 的 NPB 层内,积聚空穴,形成 NPB 的阳离子使其发光猝灭^[12,19~22],即 NPB 在电压从 10.25 ~ 12.75 V 的上升过程中器件的发光反而减弱。当电压超过 12.75 V 以后,由于 BCP 层位于辐射复合区域中间,该区域内的能量密度较大,温度可能较高,同时被 BCP 阻挡并积聚的电荷在外加电场作用

下受力,使 BCP 层可能发生相变(熔点 279 °C)或者局部破损,从而导致 BCP 的空穴阻挡作用部分失效,使电流逐渐增大,NPB 层发光显著减弱,直至不发光,而 Alq 层由于注入的空穴增多而发光微弱增强,因此总的发光强度微弱增强,直到 14.25 V 器件被损毁。

从器件一和器件二的发光与电流变化来看,不管是作为载流子陷阱的 DCJTB 层,还是作为空穴阻挡层的 BCP 层,因为其厚度仅为数纳米,在器件电压升高的过程中都是首先被破坏。实验还表明,当器件一中的 DCJTB 层厚度变为 2 nm 或 3 nm,或者器件二中的 BCP 层厚度变为 3 nm, 4 nm, 6 nm, 7 nm, 8 nm, 9 nm, 10 nm, 11 nm 时,均观察到类似的器件实效现象。因此,在有机发光二极管器件中,数纳米厚的有机薄层材料在器件中是相对比较薄弱,并且易损坏的。特别是在 HOMO 或 LUMO 与相邻的有机层相差比较大的情况下,更容易引起载流子的积聚和器件的损毁。因此在电致发光器件设计过程中应当注意避免使用太薄的有机层,如厚度仅为数纳米的有机层。

4 结 论

制备并测试了两种电致发光器件,一种是在普通的 NPB/Alq 器件中插入厚度为 1 nm 的 DCJTB 层制成的器件,另一种是把该 DCJTB 层用 5 nm 厚的 BCP 层替换后制成的器件。实验结果表明,在这两种器件中,比较薄的 DCJTB 层和 BCP 层最先被破坏,是器件的最脆弱部分。原因是,不同层间材料的 HOMO 或 LUMO 能级差异较大,导致局部的载流子和电荷的积累,在较高电场作用下,“冲破”较薄的有机层;或者复合区域局部的高温使邻近的较薄有机层被“熔化”。因此在有机发光二极管的设计过程中,应当注意避免有机材料层因厚度太薄导致的器件失效。

参 考 文 献

- 1 Yiru Sun, Noel C. Giebink, Hiroshi Kanno *et al.*. Management of singlet and triplet excitons for efficient white organic light-emitting devices [J]. *Nature*, 2006, **440**(7086):908~912
- 2 P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest *et al.*. Reliability and degradation of organic light emitting devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**(23):2922~2924
- 3 Emmanuelle Gautier, Andre Lorin, Jean-Michel Nunzi *et al.*. Electrode interface effects on indium-tin-oxide polymer/metal light emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(8):1071~1073
- 4 Ching-Ian Chao, Kuen-Ru Chuang, Show-An Chen. Failure phenomena and mechanisms of polymeric light-emitting diodes; Indium-tin-oxide damage [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(19):2894~2896
- 5 Lin Ke, Soo-Jin Chua, Keran Zhang *et al.*. Degradation and failure of organic light-emitting devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(12):2195~2197
- 6 Xiang Zhou, Jun He, Liang S. Liao *et al.*. Real-time observation of temperature rise and thermal breakdown processes in organic LEDs using an IR imaging and analysis system [J]. *Adv. Mater.*, 2000, **12**(4):265~269
- 7 Marko Strukelj, Fotis Papadimitrakopoulos, Timothy M. Miller *et al.*. Design and application of electron-transporting organic materials [J]. *Science*, 1995, **267**(5206):1969~1972
- 8 Eun-mi Han, Lee-mi Do, Yasuro Nidome *et al.*. Observation of crystallization of vapor-deposited TPD films by AFM and FFM [J]. *Chem. Lett.*, 1994, **23**(5):969~972
- 9 G. Y. Zhong, Z. Xu, J. He *et al.*. Aggregation and permeation of 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(pdimethylaminostyryl)-4H-pyran molecules in Alq [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(6):1122~1124
- 10 Vadim N. Savvate'ev, Aharon V. Yakimov, Dan Davidov *et al.*. Degradation of nonencapsulated polymer-based light-emitting diodes; noise and morphology [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(23):3344~3346
- 11 P. Peumans, V. Bulović, S. R. Forrest *et al.*. Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(19):2650~2652
- 12 Ralph H. Young, Ching W. Tang, Alfred P. Marchetti. Current-induced fluorescence quenching in organic light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(5):874~876
- 13 B. H. Cumpston, K. F. Jensen. Electromigration of aluminum cathodes in polymer-based electroluminescent devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(25):3941~3943
- 14 Masamichi Fujihira, Lee-Mi Do, Amane Koike *et al.*. Growth of dark spots by interdiffusion across organic layers in organic electroluminescent devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(13):1787~1789
- 15 J. McElvain, H. Antoniadis, M. R. Hueschen *et al.*. Formation and growth of black spots in organic light-emitting diodes [J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, **80**(10):6002~6007
- 16 L. S. Liao, K. P. Klubek, C. W. Tang. High-efficiency tandem organic light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(2):167~169
- 17 Z. Y. Xie, L. S. Hung, S. T. Lee. High-efficiency red electroluminescence from a narrow recombination zone confined by an organic double heterostructure [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(7):1048~1050
- 18 Wei-Ching Wu, Hsiu-Chih Yeh, Li-Hsin Chan *et al.*. Red organic light-emitting diodes with a non-doping amorphous red emitter [J]. *Adv. Mater.*, 2002, **14**(15):1072~1075
- 19 Hany Aziz, Zoran D. Popovic, Nan-Xing Hu *et al.*. Degradation mechanism of small molecule-based organic light-emitting devices [J]. *Science*, 1999, **283**(5409):1900~1902
- 20 Zheng Xinyou, Zhu Wenqing, Wu Youzhi *et al.*. A white organic light emitting diode based on blue emitting material DPVBi [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(1):70~74
郑新友,朱文清,吴有智等.以蓝色发光材料 DPVBi 为基质的白色发光器件[J]. *光学学报*, 2004, **24**(1):70~74
- 21 Zhong Jian, Cheng Jianbo, Chen Wenbin *et al.*. Study on optoelectronic performance of highly bright red doping organic light emitting devices [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(9):1392~1396
钟建,成建波,陈文彬等.高亮度掺杂红色有机电致发光器件的制备与光电性能研究[J]. *光学学报*, 2006, **26**(9):1392~1396
- 22 Cao Jin, Zhang Xiaobo, Wei Fuxiang *et al.*. Novel blue organic light emitting diode with highly saturated color and weak current-induced quenching [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(2):275~278
曹进,张晓波,委福祥等.新型高色纯度弱电流猝灭性蓝色有机发光器件[J]. *光学学报*, 2006, **26**(2):275~278