

基于 NPB 的垂直构型有机发光晶体管的 光电特性研究^{*}

杨盛谊[†] 杜文树 齐洁茹 娄志东

(北京交通大学光电子技术研究所, 发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044)

(2008 年 8 月 29 日收到, 2008 年 10 月 26 日收到修改稿)

通过将有机空穴阻挡材料 BCP 薄层插入垂直构型有机发光晶体管器件 ITO/NPB(40 nm)/Alq₃(30 nm)/NPB(20 nm)/Alq₃(55 nm)/Al 中的不同位置对器件光电特性的影响来研究器件漏电流较大的原因以及器件中具体的载流子过程. 充分证明了栅极注入的空穴对沟道中的电流有贡献. 进而通过用 LiF 薄层修饰漏极来增强电子的注入并减小漏电流, 得到了相对稳定的发光晶体管器件. 其发光强度有很大提高并可很好地由栅极电压来进行调控. 更换发光材料层容易得到不同颜色的发光晶体管.

关键词: 垂直构型有机发光晶体管(VOLET), 静电感应晶体管(SIT), NPB(*N,N'*-diphenyl-*N,N'*-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine)

PACC: 7280L, 7340S, 7860F

1. 引 言

近年来, 有机半导体材料由于具有成本低、制作工艺简单、柔韧性高等许多无机材料所不具有的优点, 采用有机材料制作的光电子器件, 已引起世界各国研究人员的广泛关注, 并取得了很大的进展.

有机发光二极管(OLED)器件自出现以来, 其技术越来越成熟, 正逐渐进入主流显示市场. 它具有厚度薄、功耗低、亮度高和色彩鲜艳等优点, 并具有全彩色显示的能力. 2003 年, Tsujimura 等人^[1]已制造出利用非晶薄膜晶体管驱动的 20 英寸(50.8 cm)全色有源矩阵 OLED. 随着 OLED 的发展, 显示技术逐渐由平板显示向大面积的全有机有源矩阵柔性显示方向发展. 为了实现这一目标, 有机薄膜场效应晶体管(OTFT)顺应要求而产生^[2]. OTFT 具有很多优点: 首先, 相对于传统的硅技术来说, OTFT 的制作工艺简单, 不需要高温、高真空和复杂的平版印刷技术; 其次, OTFT 具有机械柔韧性, 可与塑料衬底兼容, 可应用在可折叠的产品中. 使用 OTFT 来驱动 OLED 而集合在一起的器件称为有机场效应发光晶体管(简称

有机场效应发光管, OLET). 传统的 OLET 主要在同一个衬底上分别制作 OTFT 和 OLED, 通过线路将二者连接起来, 组成一个集成器件. 通过晶体管的栅压控制其源漏电流, 进而控制 OLED 的发光^[3,4]. 虽然使用 OTFT 驱动 OLED 的研究已经取得了一定的进展, 但这样的有机集成器件具有结构复杂、制作困难、成本高等诸多缺点. 于是研究人员采用了将 OTFT 和 OLED 结合到一个器件结构中, 利用栅压控制电流, 进而控制发光强度. 将发光和控制两部分集成到一个器件中, 不仅提高了器件的集成度, 简化了复杂的制作过程, 更提高了能量的利用效率. 与普通的 OLED 相比, 基于 OTFT 的 OLET 的载流子迁移率较高, 可以降低激子猝灭. 从原理上讲, 有三个电极的 OLET 能更好地控制电子和空穴的注入电流, 使载流子的注入不平衡最小化, 从而提高器件的发光效率及发光强度. OLET 不仅可能取代目前 OTFT 驱动的液晶显示, 应用于大面积的有源矩阵柔性显示中, 还在集成电路信号处理等方面具有潜在的应用价值. 同时, OLET 在基础研究方面也具有重要意义, 可以利用它来研究有机半导体材料的基本光电特性.

传统结构的场效应晶体管在制作过程中仍需光

^{*} 教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-06-0077), 国家自然科学基金(批准号: 60406006, 60777025 和 60877005), 北京市自然科学基金(批准号: 2062019), 北京市科技新星计划(批准号: 2006B20)和北京交通大学科技基金(批准号: 2006xm040)资助的课题.

[†] 通讯联系人 E-mail: syyang@bjtu.edu.cn

刻工艺,这会对有机薄膜的有序性产生一定的影响,进而影响器件的整体性能;同时,源、漏电极的接触电阻和沟道电阻也是影响器件性能的主要因素之一.垂直构型的场效应发光管就能克服传统结构的薄膜发光晶体管^[5,6]的一些缺点,其突出的优点是制作工艺简单,无需光刻等复杂的工艺,而且易于集成,既可与柔性衬底兼容,也可作在硅衬底上,与已成熟的硅技术相兼容;工作电压低,响应速度快等等.基于有机静电感应晶体管,Kudo 研究组^[7,8]报道了一种垂直结构的有机静电感应发光晶体管,其网状栅极位于有机层中间,下面的有机层既作为晶体管的介电层(与 Yang 研究组报道的发光晶体管^[9]结构相似,但中间的 Al 电极为栅极而不是共源极),又作为发光二极管的空穴传输层,从而将晶体管与发光二极管结合在一个简单结构中.从 ITO 源极注入的空穴和从漏极注入的电子,在 Alq₃ 层中相遇形成激子而复合发光.通过栅压可以调节有机层中栅极处的沟道宽度和势垒高度,进而调节通过沟道的载流子数目以控制发光强度.栅极的缝隙宽窄决定栅压阈值大小,并影响器件的亮度-源漏电压特性.漏电流可通过小的栅压来调制,并进一步调节光强,这在很大程度上增加了它的应用价值.Park 等人^[10]提出将栅极放在器件源极和漏极重叠区域之外,防止源极和漏极之间的屏蔽电场,通过栅压改善源极和漏极之间的载流子注入平衡,降低器件的开启电压,并提高了器件的发光亮度.

发光晶体管内部的载流子传输、激子的产生与复合、工作电流与发光强度等问题一直都是研究的重点.在我们的实验中发现,随着栅压控制下的源漏电流的增加,发光晶体管器件的发光强度的变化不大,甚至基本保持不变,也就是说,器件的工作电流与发光强度不是很对应,漏电流较大.原因是沟道中的载流子注入和传输不平衡,即通过栅极和源极注入的空穴过多或通过漏极注入的电子过多.那么究竟是属于哪一种情况呢?为此,我们试图在栅极前后两侧分别加入空穴阻挡层 BCP(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)来部分地阻挡空穴,通过器件源漏电流以及发光强度的变化情况来研究发光晶体管的工作机理.通常,空穴阻挡层能够有效地阻止空穴从阳极注入,从而调节发光层中载流子的注入平衡.由于 3—15 nm 的 BCP 层就能部分地阻挡空穴^[11-13],因此,在我们的实验中空穴阻挡层 BCP 的厚度选用 5 nm.

2. 实 验

首先,将 ITO 玻璃衬底分别经过乙醇、丙酮和去离子水超声清洗处理,并分别重复三遍,然后用氮气吹干以备使用;将处理后的 ITO 玻璃放入 5×10^{-4} Torr (1 Torr = 1.33322×10^2 Pa) 的真空室内,利用通常的热蒸发方法,我们首先制备了如下五种结构器件(器件的有效面积约为 7.5 mm^2):

[A] ITO/NPB(40 nm)/Al(30 nm)/NPB(20 nm)/Alq₃(55 nm)/Al;

[B] ITO/NPB(40 nm)/BCP(5 nm)/Al(30 nm)/NPB(20 nm)/Alq₃(55 nm)/Al;

[C] ITO/NPB(40 nm)/Al(30 nm)/BCP(5 nm)/NPB(20 nm)/Alq₃(55 nm)/Al;

[D] ITO/NPB(40 nm)/BCP(5 nm)/Al(30 nm)/BCP(5 nm)/NPB(20 nm)/Alq₃(55 nm)/Al;

[E] ITO/NPB(40 nm)/Al(30 nm)/NPB(20 nm)/Alq₃(55 nm)/LiF(1 nm)/Al.

在蒸镀各层薄膜的过程中用测厚仪(IL-400)监测其厚度.器件的电致发光(EL)光谱是用 SPEX 公司的 Fluorolog-3 荧光分光光度计测量的;光功率由 Newport 1830-C 测量;电流-电压特性由 Keithley-2410 测量.所有的测量均在室温大气条件下完成.

3. 结果与讨论

显然,相对于器件[A],器件[B]在 Al 栅极前加入 BCP 层的目的是将从源极注入的空穴部分地阻挡在栅极的左侧并限制器件的漏电流.器件[C]中,在栅极后加入 BCP 层的目的是将栅极和源极注入的空穴部分地阻挡在栅极的左侧,并减小器件的漏电流.器件[D]中,在栅极两侧都加入 BCP 层的目的是用两层空穴阻挡材料同时阻挡从源极和栅极流入的空穴.

图 1 为器件[B]的输出特性曲线.可见,随着栅压的增加,器件的源漏电流(I_{DS})随之增加,并且发现源漏电压(V_{DS})为零时 I_{DS} 随着栅压(V_{GS})的增加而增加,说明即使未加 V_{DS} 时,此时器件沟道中就有小部分流向漏极的电流,并随着栅压的增大而增强,这是由于电容效应的结果.如果每次测量之前都进行放电的话,上述现象就会明显减弱.图 1 中的插图为器件[B]在不同栅压下的 EL 光谱图,从图中可以

看出,随着栅压的增加,器件的亮度并没有明显提高,反而由于器件连续工作而引起发光性能的少许降低.

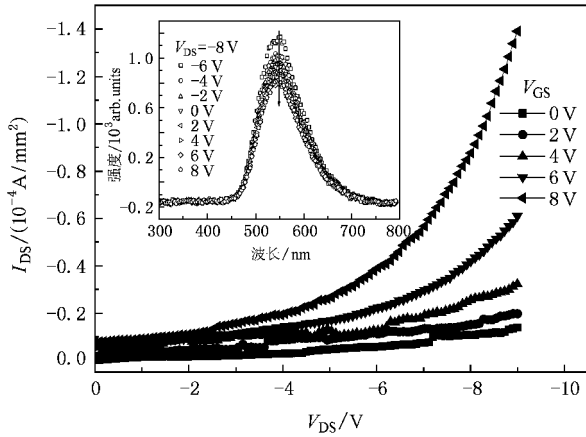


图1 器件 ITO/NPB(40 nm)/BCP(5 nm)/Al(30 nm)/NPB(20 nm)/Alq₃(55 nm)/Al 的输出特性曲线,插图为该器件在不同栅压下的 EL 光谱图($V_{DS} = -8\text{ V}$)

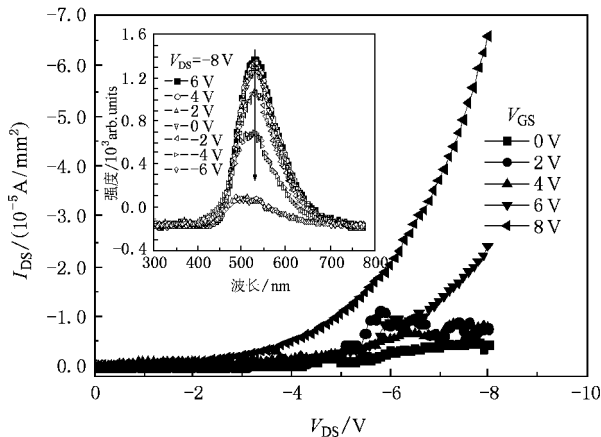


图2 器件 ITO/NPB(40 nm)/Al(30 nm)/BCP(5 nm)/NPB(20 nm)/Alq₃(55 nm)/Al 的输出特性曲线,插图为该器件在不同栅压下的 EL 光谱图($V_{DS} = -15\text{ V}$)

图2为器件[C]的输出特性曲线图, I_{DS} 随着 V_{GS} 的增加而增加,器件表现为增强型.其插图为器件[C]在不同栅压下的EL光谱图,可见,在 V_{GS} 大于零时,器件的亮度变化不大;可是当 V_{GS} 变为负值之后,随栅压的增加,器件的亮度迅速地变小,同时EL光谱的形状也在改变,发光峰的位置从Alq₃的发光峰(530 nm)向NPB的发光峰(450 nm)移动.图3为器件[D]的输出特性曲线.由于器件[D]的 I_{DS} 变得相对较小,此时器件不发光了.这是因为两层宽带隙

材料的使用,使得从源极流向漏极的空穴基本都被阻挡了.

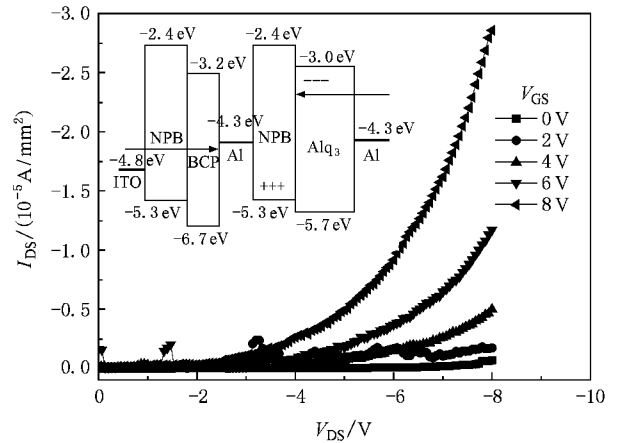


图3 器件 ITO/NPB(40 nm)/BCP(5 nm)/Al(30 nm)/BCP(5 nm)/NPB(20 nm)/Alq₃(55 nm)/Al 的输出特性曲线,插图为器件[B]的能级结构图

图3中的插图是器件[B]的能级结构图.BCP的LUMO能级和HOMO能级分别为 -3.2 eV 和 -6.7 eV ^[13].BCP与NPB间有 1.4 eV 的空穴势垒,与栅极金属铝之间有 2.4 eV 的空穴势垒.可以看出,栅极左侧的BCP形成了较大的空穴势垒,在BCP右侧形成了空穴的势阱,使得从栅极注入的少量空穴在势阱中积累,并随着漏压的增加被迫向栅极右侧注入,通过沟道中NPB的传输到达漏极.从而证明了通过栅极确实注入了部分空穴,这也是器件表现为增强型的主要原因.此时由右侧漏极注入的电子,并没有得到加强,BCP层将栅极注入的空穴大部分挡在第一层NPB层中,并没有增加相应的电子与之复合.此时,器件沟道中的电子-空穴对数目没有增加,反而随着工作时间的延长,器件的发光强度有少许衰减.

对于器件[C],同样可根据其能级结构图(文中没画出)来进行分析.首先,中间Al栅极右侧的BCP层形成一个比较大的空穴势垒,阻止由源极和栅极注入的空穴到达Alq₃中与电子复合发光,因此器件的电流相对较小,并且因为电子的注入没有得到有效改善,发光强度并没有增强.其次,随着 V_{GS} 的减小并向负的方向升高,从源极注入的空穴有部分被Al栅极电场产生的势垒和BCP的能级势垒挡在了栅极左侧,在第一层NPB层中与通过漏极和栅极注入的电子复合发光,再与Alq₃的光谱相互叠加,引起光谱形状的改变.

众所周知, Alq_3 的电子迁移率低于 NPB 的空穴迁移率^[14], 栅极夹在两层 NPB 薄膜之间, 栅压对阴极附近电场的影响相对较小, 使得栅压对电子注入的控制能力比其对空穴注入的控制能力弱; 在大电流工作下, 越过势垒区从栅极注入的空穴提高了沟道中空穴的数目. 因此, 在我们的垂直构型有机发光晶体管器件中, 栅极电压能调节空穴的注入, 但对从漏极注入电子的影响比较小, 器件沟道中载流子不

平衡的原因是空穴过多而电子不足.

在 OLED 中, 用 LiF 薄层修饰阴极可以有效地提高电子的注入^[15], 由其引入的界面偶极子能极大地降低电子的注入势垒和 OLED 的开启电压, 使载流子注入平衡. 为此, 我们也用 LiF 薄层修饰漏极制备了器件 [E], 以期提高电子的注入并改善器件的发光性能.

图 4 为未经 LiF 修饰的器件 [A] 的输出特性曲

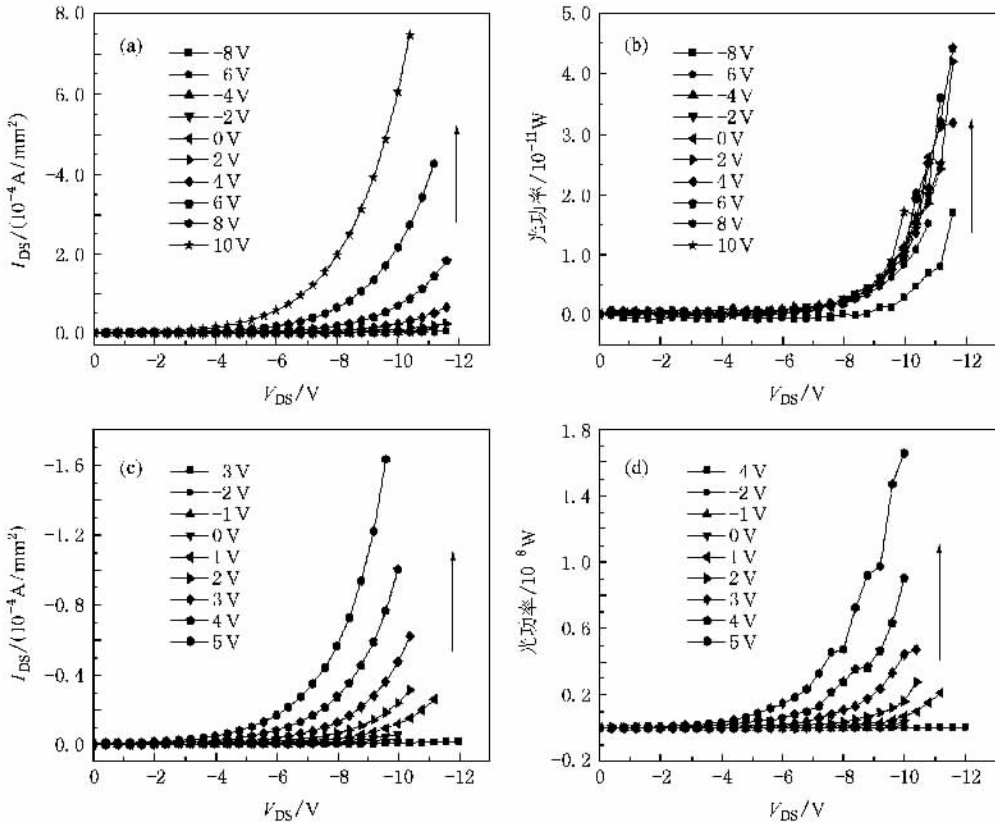


图 4 器件 ITO/NPB(40 nm)/AK(30 nm)/NPB(20 nm)/ Alq_3 (55 nm)/Al 输出特性 (a) 和光功率-源漏电压曲线 (b) 以及器件 ITO/NPB(40 nm)/AK(30 nm)/NPB(20 nm)/ Alq_3 (55 nm)/LiF(1 nm)/Al 的输出特性 (c) 和光功率-源漏电压曲线 (d)

线 (图 4 (a)) 和相应的发光强度-源漏电压曲线 (图 4 (b)) 以及经过 LiF 修饰的器件 [E] 的输出特性曲线 (图 4 (c)) 和相应的发光强度-源漏电压曲线 (图 4 (d)). 不同栅压下, 未加 LiF 层的器件 [A] 的发光强度随 I_{DS} 的变化不明显, 增加 LiF 层后的器件 [E] 的 I_{DS} 几乎提高了一个数量级, 其发光强度和 I_{DS} 一起随着 V_{DS} 的增加而加强, 比未加 LiF 的器件 [A] 增大了约 2—3 个数量级, 起亮电压由 -8 V 降低到约 -6 V. 图 5 为器件 [E] 的 EL 光谱图. 可以看出, 器件的发光为 Alq_3 的发光, 器件的发光强度也随着栅压的增高而增强. 加入 LiF 可以降低漏极的有效功函数^[16], LiF 中的电荷在电场下重新排列并形成偶极层, 造成有机层和金属之间真空能级的移动, 从而有

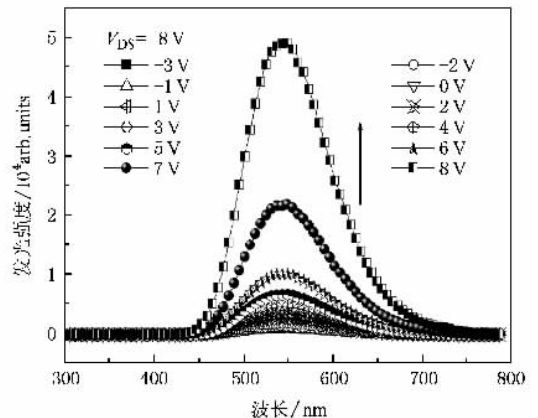


图 5 不同栅压下, 器件 ITO/NPB(40 nm)/AK(30 nm)/NPB(20 nm)/ Alq_3 (55 nm)/LiF(1 nm)/Al 的 EL 光谱

效地提高电子的注入,最终提高器件的发光强度.栅极对于漏极的影响是通过栅极电场的作用实现的, LiF 形成的偶极层的作用在栅极电场下被加强,从而使得电子的注入受到栅极电压的控制.另外, LiF 作为宽带隙材料,具有阻挡空穴的功效,通过插入薄层 LiF 可以将过多空穴阻挡在发光层中,与注入的电子复合发光,提高了器件的发光效率,增加栅压对器件发光的控制.

通过选择不同的发光材料可以较方便地改变器件的发光波长,得到不同颜色的发光晶体管器件,并且不同的发光材料具有不同的发光效率.为此,我们尝试了新的发光材料制作了器件 ITO/NPB(40

nm)/Al(30 nm)/NPB(20 nm)/Alq₃:DCJTB(2wt.%(55 nm)/Al[器件 F])和器件 ITO/NPB(40 nm)/Al(30 nm)/NPB(20 nm)/Alq₃:DCJTB(2wt.%(55 nm)/LiF(1 nm)/Al[器件 G]).图 6 为器件 F 和 G 的光功率-源漏电压曲线.可以看出,器件 F 的发光亮度随 I_{DS} 的变化不明显.器件 G 的发光功率随着栅压的增加而明显增加.图 6(b)中的插图是器件 G 的 EL 光谱图.器件的发光峰位置在红光波段,为红光染料 DCJTB 的发光.随着栅压的增加,器件的发光亮度得到有效提高.进一步证实:加入 LiF 修饰之后,能够增加沟道中的电子、阻挡沟道中过多的空穴,从而有效地改善器件的发光性能.

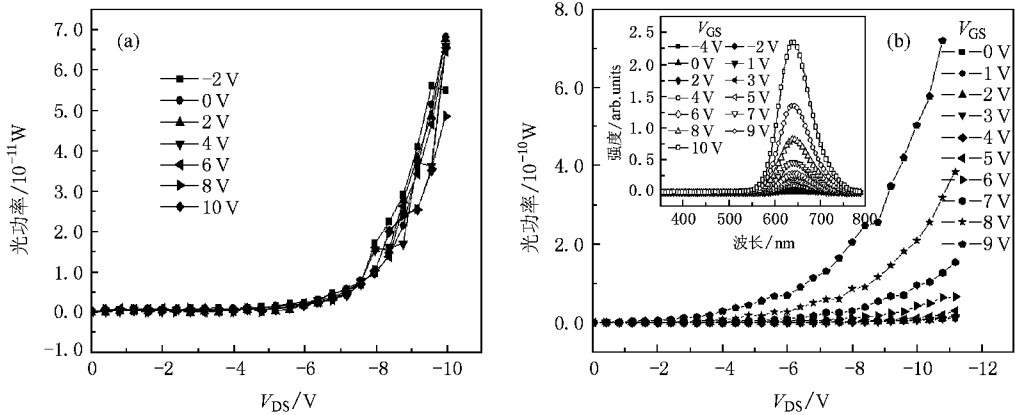


图 6 器件 ITO/NPB(40 nm)/Al(30 nm)/NPB(20 nm)/Alq₃:DCJTB(2wt.%(55 nm)/Al(a)和 ITO/NPB(40 nm)/Al(30 nm)/NPB(20 nm)/Alq₃:DCJTB(2wt.%(55 nm)/LiF(1 nm)/Al(b)的发光功率-源漏电压曲线(b)中的插图为器件 G 在不同栅压下的 EL 光谱

4. 结 论

本文中,以 NPB 为介电层和空穴传输层以及 Alq₃ 为发光层,通过分别在栅极两侧加入薄的 BCP 空穴阻挡层,制作了一系列发光晶体管器件,充分证明了栅极注入的空穴对沟道中的电流有贡献.在栅极右侧插入 BCP 空穴阻挡层形成的势垒将空穴载

流子阻挡在栅极左侧,与从漏极注入的电子在 NPB 层中复合发光.为了提高器件的发光强度,通过在漏极前加入 LiF 超薄层,结果发现其发光强度提高了约三个数量级,且随着源漏电流的增加而相应地增强.说明超薄层 LiF 确实能够提高电子的注入,沟道中的载流子不平衡以及发光强度与电流变化不一致的原因是电子的注入不足,器件沟道中空穴的注入过大.通过更换发光材料层可以较方便地改变发光波长,得到不同颜色的发光晶体管.

[1] Tsujimura T, Kobayashi Y, Murayama K, Tanaka A, Morooka M, Fukumoto E, Fujimoto H, Sekine J, Kanoh K, Takeda K, Miwa K, Asano M, Ikeda N, Kohara S, Ono S, Chung C T, Chen R M, Chung J W, Huang C W, Guo H R, Yang C C, Hsu C C, Huang H J, Riess W, Riel H, Karg S, Beierlein T, Gundlach D, Alvarado

S, Rost C, Müller P, Libsch F, Mastro M, Polastre R, Lien A, Sanford J, Kaufman R 2003 *Society for Information Display 2003 International Symposium Digest of Technical Papers*, Volume XXXIV, Book I, p6-9

[2] Tsumura A, Koezuka H, Ando T 1986 *Appl. Phys. Lett.* **49** 1210

- [3] Ryu G S , Choe K B , Song C K 2006 *Thin Solid Films* **514** 302
- [4] Lim S C , Kim S H , Chu H Y , Lee J H , Lee J I , Oh J Y , Kimb D , Zyung T 2005 *Synth. Met.* **151** 197
- [5] Schön J H , Dodabalapur A , Kloc C , Batlogg B 2000 *Science* **290** 963
- [6] Hepp A , Heil H , Weise W , Ahles M , Schmechel R , Seggern H von 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 157406
- [7] Kudo K , Tanaka S , Iizuka M , Nakamura M 2003 *Thin Solid Films* **438-439** 330
- [8] Kudo K 2005 *Curr. Appl. Phys.* **5** 337
- [9] Xu Z , Li S H , Ma L P , Li G , Yang Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 092911
- [10] Park B , Takezoe H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1280
- [11] Deng Z R , Yang S Y , Meng L C , Lou Z D 2008 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **24** 700 (in Chinese) [邓召儒、杨盛谊、孟令川、娄志东 2008 *物理化学学报* **24** 700]
- [12] Deshpande R S , Bulovic V , Forrest S R 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 888
- [13] Yang S Y , Liu D , Jiang Y , Teng F , Xu Z , Hou Y B , Xu X R 2007 *J. Lumin.* **122-123** 614
- [14] Kovac J , Wong T C , Fung M K , Liu M W , Kremnican V , Bello I , Lee S T 2001 *Mater. Sci. Engin. B* **85** 172.
- [15] Brabec C J , Shaheen S E , Winder C , Sariciftci N S , Denk P 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1288
- [16] Barth S , Müller P , Riel H , Seidler P F , Rieß W , Vestweber H , Bässler H 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 3711

Optoelectronic characteristics of NPB-based vertical organic light-emitting transistors^{*}

Yang Sheng-Yi[†] Du Wen-Shu Qi Jie-Ru Lou Zhi-Dong

(Key Laboratory of Luminescence and Optical Information , Ministry of Education ; Institute of Optoelectronic Technology , Beijing Jiaotong University , Beijing 100044 , China)

(Received 29 August 2008 ; revised manuscript received 26 October 2008)

Abstract

Vertical light-emitting transistor is a kind of optoelectronic devices combining characteristics of light-emitting and the “ on/off ” function of transistor , and its channel length can be reduced to nanometers to make it operate at low voltages and high speeds. Holes and electrons injected from source and drain electrodes form excitons in the emissive layer and radiate light. The amount of charge carriers can be controlled by the gate voltage , consequently to control the intensity of light emission. In this paper , by inserting a thin hole-transporting BCP layer at different locations in the device ITO/NPB(40 nm)/Al(30 nm)/NPB(20 nm)/Alq₃(55 nm)/Al , we explored the reasons of large drain current and the detailed carriers processes in the device by studying the variation of their optoelectronic characteristics. Our experimental data confirmed that holes injected from central Al gate contribute to the current in the channel. Further , LiF thin film was used as a buffer layer to modify the drain electrode , in this way to improve electron injection and reduce drain current. As a result , relatively stable light-emitting transistors were obtained with significant enhancement in light emission , and the emission intensity can be controlled by the gate voltage. The color of the emission light can easily be tuned by using different luminescent materials.

Keywords : vertical organic light-emitting transistor(VOLET) , static induction transistor(SIT) , *N,N'*-diphenyl-*N,N'*-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine(NPB)

PACC : 7280L , 7340S , 7860F

^{*} Project supported by the Program for New Century Excellent Talents in University(Grant No. NCET-06-0077) , the National Natural Science Foundation of China(Grant Nos. 60406006 , 60777025 and 60877005) , the Beijing Natural Science Foundation(Grant No. 2062019) , Beijing NOVA Program(Grant No. 2006B20) , and the Foundation of Science and Technology of Beijing Jiaotong University(Grant No. 2006xm040) .

[†] Corresponding author , E-mail : syyang@bjtu.edu.cn