

# 利用空间电荷限制电流方法确定三(8-羟基喹啉)铝的电子迁移率特性初步研究\*

骆杨 段羽<sup>†</sup> 陈平 臧春亮 谢月 赵毅 刘式墉

(集成光电子学国家重点联合实验室吉林大学实验区, 吉林大学电子科学与工程学院, 长春 130012)

(2011年11月19日收到; 2011年12月19日收到修改稿)

材料的迁移率是其关键电学特性之一. 有机材料迁移率的研究对于有机电致发光器件、有机太阳能电池、有机薄膜场效应晶体管性能的提高有重要的意义. 应用简单易行的空间电荷限制电流方法, 对基于三(8-羟基喹啉)铝( $\text{Alq}_3$ )的四种单载流子器件电流密度-电压曲线特性进行研究, 根据空间电荷限制电流模型, 拟合出 $\text{Alq}_3$ 材料在四种器件中的零场电子迁移率和电场依赖因子, 并且给出 $\text{Alq}_3$ 电子迁移率随外加偏压的变化趋势. 实验结果表明, 顶电极铝蒸镀到缓冲层氟化锂(1 nm)和 $\text{Alq}_3$ (100 nm)的表面后, 可以明显改善 $\text{Alq}_3$ 的零场迁移率和电场依赖因子. 认为产生这种现象的原因是氟化锂可以使铝和 $\text{Alq}_3$ 发生络合反应, 形成 $\text{Li}^{+1}\text{Alq}^{-1}$ 粒子, 形成良好的欧姆接触, 使得电子的注入效率大大提高.

**关键词:** 空间电荷限制电流, 缓冲层, 迁移率, 三(8-羟基喹啉)铝

**PACS:** 78.60.Fi

## 1 引言

有机材料的迁移率是一项十分重要的指标, 决定了器件的功耗和载流子在给定电场下的迁移速度, 进而决定了有机材料在器件中的潜在应用. 选择载流子迁移率较高并较稳定的有机材料, 有利于提高有机电致发光器件(organic light emitting device, 简记为 OLED)的电荷注入能力, 减小降落在传输材料中的压降, 降低器件功耗<sup>[1,2]</sup>; 选择合适的材料体系, 平衡注入的载流子, 有利于提高发光效率, 延长器件寿命; 在有机薄膜晶体管(organic thin-film transistor, 简记为 OTFT)中, 选择高迁移率的材料, 有利于减小沟道长度, 提高器件集成度<sup>[3]</sup>. 在有机太阳能电池(organic photovoltage, 简记为 OPV)中, 选择高迁移率的材料, 有利于降低电阻

以提高器件功率<sup>[4]</sup>. 因此研究有机材料的迁移率对于材料的选择和器件性能的提高有着重要的作用.

表征材料迁移率的常用方法有很多, 其中飞行时间(time of flight, 简记为 TOF)法是目前测量载流子迁移率最有效、最广泛的方法<sup>[5]</sup>. 在脉冲激光下, 测试样品的一端产生光生载流子. 在固定电场的作用下, 光生载流子在样品中传输并被另一侧的电极接收, 通过传感器信号的变化来测量固定电压下载流子在样品中的迁移率. 然而, 由于低脉冲激光产生的光生载流子密度较小, 使得收集电极端产生的信号较小, 整体信号的信噪比非常低, 这需要提高测试样品的密度来弥补. 因此, TOF法测试样品的厚度一般为2—8  $\mu\text{m}$ , 这一厚度远超过典型 OLED 器件的厚度(100 nm). TOF法测量的载流子迁移率不能直接用于器件性能仿真或者器件设计. 空间电荷限制电流(space charge limited currents,

\* 国家高技术研究发展计划(批准号: 2011AA03A110)、国家重点基础研究发展计划(批准号: 2010CB327701)、国家自然科学基金(批准号: 60706018, 60906021, 60977024, 60876032, 60907013)、教育部高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20070183088)和吉林省科技发展计划(批准号: 201101034)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: duanyu@jlu.edu.cn

简记为 SCLC) 法也广泛应用于固定电场下有机材料载流子迁移率的测量 [6,7], 这是一种通过对有机材料的空间电荷限制电流与外加偏压之间的关系曲线 (伏安特性曲线) 进行分析, 从而获得载流子迁移率的一种方法. 这种方法除了具有测试设备简单、测试方法精度较高的优点以外, 最大的优势在于测试样本的厚度可以非常薄, 一般为 100 nm 左右, 这与材料在实际器件中的厚度非常接近, 测试结果更为可靠. 但是, 运用 SCLC 法的先决条件是测试样本载流子的注入必须是欧姆注入, 也就是说载流子的注入不能影响器件中载流子的流动. 实际材料应用时并不会总满足这一条件, 有时候需要改变界面材料的功函数, 或者引入合适的缓冲层, 使得有机层与电极实现准欧姆接触, 以适用于 SCLC 法 [8-10].

本文运用 SCLC 法测试三 (8-羟基喹啉) 铝 (tris (8-hydroxyquinolinato) aluminum, 简记为 Alq<sub>3</sub>) 薄层 (100 nm) 在固定电场条件下的电子迁移率. 针对四种单载流子器件的  $J/V$  特性进行研究, 根据 SCLC 模型, 拟合出 Alq<sub>3</sub> 材料在四种器件中的零场电子迁移率和电场依赖因子, 并且绘出 Alq<sub>3</sub> 电子迁移率随驱动电压的变化趋势, 分析 Alq<sub>3</sub> 与 LiF/Al 电极产生欧姆接触的条件.

## 2 实验

实验中制作的四种单载流子器件结构和各功能层厚度如图 1 所示. 其中器件 2, 3, 4 与器件 1 相比, 分别在有机层与顶电极或 (和) 底电极之间加入薄层 LiF 进行电极修饰. 器件制作过程为: 将玻

器件1	器件2
Al (50 nm)	Al (50 nm)
Alq <sub>3</sub> (100 nm)	LiF (1 nm)
Al (50 nm)	Alq <sub>3</sub> (100 nm)
玻璃衬底	Al (50 nm)
	玻璃衬底
器件3	器件4
Al (50 nm)	Al (50 nm)
Alq <sub>3</sub> (100 nm)	LiF (1 nm)
LiF (1 nm)	Alq <sub>3</sub> (100 nm)
Al (50 nm)	LiF (1 nm)
玻璃衬底	Al (50 nm)
	玻璃衬底

图 1 本实验设计制作的四种单载流子器件结构

璃衬底用丙酮、乙醇、去离子水反复擦洗, 再经过超声清洗后, 在 10<sup>-3</sup> Pa 真空条件下蒸镀 50 nm 的金属 Al 作为底电极. 电子传输材料 Alq<sub>3</sub> 和缓冲层 LiF 的制作是在真空条件为 4×10<sup>-4</sup> Pa 的有源有机气相沉积系统中进行的, 最后同样在 10<sup>-3</sup> Pa 的真空度下蒸发 50 nm 的 Al 作为顶电极. 薄膜的生长速率均由美国 IL-400 型膜厚控制仪进行控制; 器件的电流电压特性由美国 Keithley-2400 电流电压测试仪监测; 所有测试都是在大气中进行的.

## 3 SCLC 理论分析

典型的金属有机材料  $I-V$  特性曲线可以分为三个区域. 当材料偏压较高时, 曲线进入空间电荷限制电流区域 [11], 此时阴极单位时间注入的电子数目超过了空间所能接纳的数目, 多余的就会形成负的空间电荷, 从而造成一个降低电子从阴极发射速率的电场, 器件的电流主要由材料内部的载流子迁移率控制. 在不考虑陷阱和外电场对于载流子迁移率影响的情况下, 通过求解泊松方程 (1) 和连续性方程 (2), 可以得到电流密度  $J$  与外加偏压  $V$  的关系 (3).

$$\frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{e} \frac{dE(x)}{dx} = \rho(x), \quad (1)$$

$$J = \rho(x) e \mu E(x), \quad (2)$$

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^2}{L^3}, \quad (3)$$

其中  $\rho(x)$  为电荷密度,  $E(x)$  为电场强度, 均为距界面距离  $x$  的函数;  $\mu$  为载流子的迁移率,  $V$  为外加偏压,  $L$  为待测样品的厚度;  $e$  为电荷量,  $\epsilon_0$  和  $\epsilon_r$  分别为真空介电常数和相对介电常数, 典型有机物相对介电常数  $\epsilon_r$  为 3. 这一工作首先由 Mott 和 Gurney 完成, 因此 (3) 式又称为 Mott-Gurney 方程 [12]. 然而有机材料的载流子迁移率表现出很强的场依赖性, 其关系可由 Poole-Frenke 公式 (4) 表示 [13]:

$$\mu(E) = \mu_0 \exp(\gamma \sqrt{E}), \quad (4)$$

式中  $\mu_0$  为零电场迁移率,  $\gamma$  为电场依赖因子, 通常为一个常数. 结合 (3) 和 (4) 式可以得到 (5) 式:

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu_0 \frac{E^2}{L} \exp(\gamma \sqrt{E}). \quad (5)$$

两边取自然对数可得:

$$\ln \left( \frac{J}{E^2} \right) = \ln \left( \frac{9}{8} \frac{\epsilon_r \epsilon_0 \mu_0}{L} \right) + \gamma \sqrt{E}, \quad (6)$$

可见  $\ln\left(\frac{J}{E^2}\right)$  与  $\sqrt{E}$  之间存在着线性关系. 可以绘出  $\ln\left(\frac{J}{E^2}\right)$  随  $\sqrt{E}$  变化的函数图像, 根据直线的斜率和截距可以推算出有机材料的载流子零场迁移率  $\mu_0$ . 带入 (4) 式后可得到固定电下载流子的场依赖迁移率.

#### 4 结果与分析

图 2 为四种器件  $J$ - $V$  特性曲线, 可以明显看到器件 2, 4 测试得到的电流密度  $J$  比器件 1, 3 在相同电压下高很多. 分别取四个器件高偏压空间电荷限制电流区域的数据, 制作  $\ln\left(\frac{J}{E^2}\right)$  随  $\sqrt{E}$  变化的函数图像, 如图 3 所示. 并绘制拟合直线, 发现四

种器件的拟合直线与实验数据符合程度非常好. 我们计算出拟合直线的斜率和截距, 并分别代入 (6) 式中, 所得结果如表 1 所示.

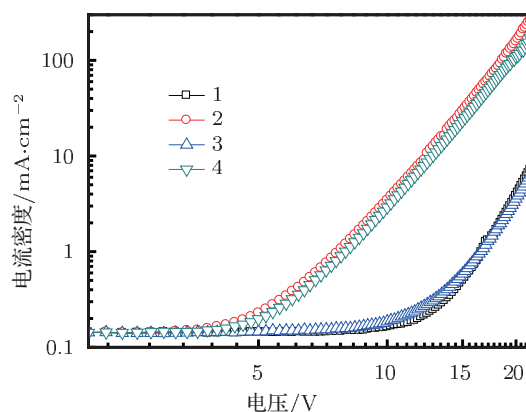


图 2 四种器件  $J$ - $V$  特性比较

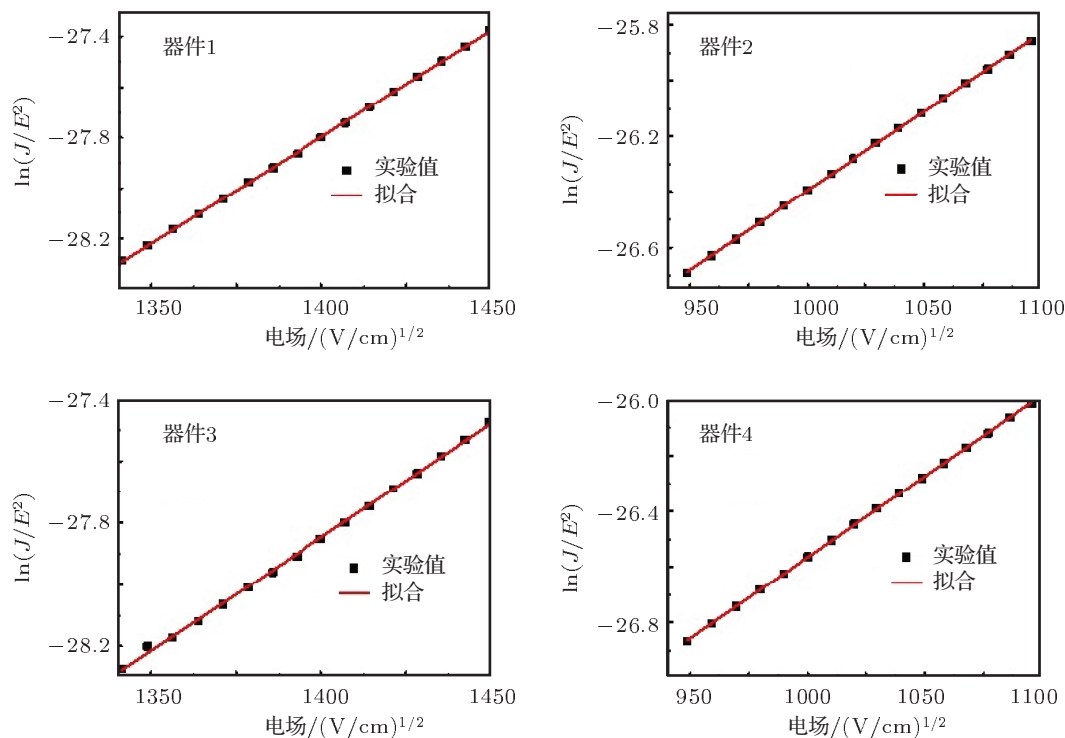


图 3 四种器件  $\ln\left(\frac{J}{E^2}\right)$  随  $\sqrt{E}$  变化函数数据与拟合图像

表 1 四种器件拟合计算零场电子迁移率  $\mu_0$  和电场依赖因子  $\gamma$  结果

器件	$\mu_0/\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$\gamma/(\text{cm/V})^{1/2}$
1	$2.05 \times 10^{-10}$	0.00846
2	$2.14 \times 10^{-7}$	0.00569
3	$8.98 \times 10^{-10}$	0.00736
4	$2.90 \times 10^{-7}$	0.00582

通过对比表 1 的结果, 我们发现, 器件 2 和 4 测试的结果与其他方法测试得到  $\text{Alq}_3$  零场电子迁移率较为符合 [14], 器件 2 和 4 比器件 1 和 3 测得的零场电子迁移率高约 3 个数量级, 而电场依赖因子则较小.

我们分析产生这一现象的主要原因是, 器件 2 和 4 的结构满足 SCLC 的应用条件, 而器件 1 和 3

的结构无法满足. 也就是说,  $\text{Alq}_3/\text{LiF}/\text{Al}$  的蒸镀顺序可以使  $\text{Alq}_3$  和  $\text{Al}$  之间产生良好的欧姆接触, 反之  $\text{Al}/\text{LiF}/\text{Alq}_3$  的蒸镀顺序无法保证  $\text{Al}$  到  $\text{Alq}_3$  的载流子注入为欧姆注入. 据报道, 缓冲层的引入可以有效改善金属电极到有机材料的载流子注入 [15]. 在  $\text{Alq}_3$  和  $\text{Al}$  电极之间引入  $\text{LiF}$  作为缓冲层, 可以产生如下反应:



反应产生的金属配合物的自由基在  $\text{Alq}_3$  的能隙间形成一个能级介于  $\text{Alq}_3$  和  $\text{Al}$  之间的新的能带, 降低注入势垒, 易于形成欧姆接触 [16,17]. 我们知道,  $\text{Alq}_3$  比  $\text{LiF}$  和  $\text{Al}$  的分子半径大, 分子之间的间隙也比较大. 那么当  $\text{LiF}$  和  $\text{Al}$  依次蒸镀到  $\text{Alq}_3$  的表面时,  $\text{LiF}$  和  $\text{Al}$  会进入到  $\text{Alq}_3$  的分子间隙, 这一现象增大了  $\text{Alq}_3$  与  $\text{LiF}$ ,  $\text{Al}$  的接触面积, 更利于金属配合物能级的产生和欧姆接触的形成. 但是  $\text{Alq}_3$  蒸镀到  $\text{LiF}/\text{Al}$  表面时, 半径较大的  $\text{Alq}_3$  分子无法进入  $\text{LiF}$  或  $\text{Al}$  的分子间隙, 则不利于欧姆接触的形成. 另外 (7) 式所示的化学反应需要较高的能量,  $\text{Al}$  金属的蒸发温度为  $2300^\circ\text{C}$  左右, 高温的  $\text{Al}$  金属蒸镀到  $\text{LiF}/\text{Alq}_3$  的表面时, 有利于此反应的发生, 产生金属配合物能级, 形成欧姆接触. 然而有机物  $\text{Alq}_3$  的蒸发温度只有  $150^\circ\text{C}$  左右, 当  $\text{Alq}_3$  蒸镀到  $\text{LiF}/\text{Al}$  表面后, 没有足够的能量使这一反应发生, 也就不能形成欧姆接触. 通过以上分析, 我们认为  $\text{Alq}_3/\text{LiF}/\text{Al}$  的蒸镀顺序可以使  $\text{Alq}_3$  和  $\text{Al}$  之间产生良好的欧姆接触, 此时用 SCLC 法测得的  $\text{Alq}_3$  电子迁移率与其他测试方法的结果相符.

我们把器件 2, 4 所测得的载流子零场电子迁移率与电场依赖因子分别代入 (4) 式中, 可以绘制

电子迁移率随外加电场变化的函数图像 (图 4), 通过分析这一图像, 就能得到  $\text{Alq}_3$  材料的载流子在不同外加偏压下的场依赖电子迁移率. 这些数据对于器件性能仿真和器件设计有着重要的意义 [18].

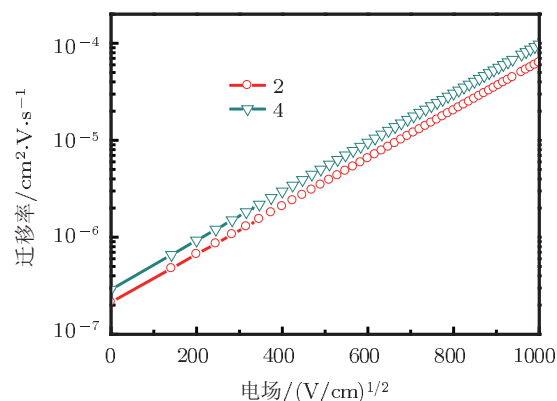


图 4 器件 2, 4 场依赖电子迁移率的比较

## 5 总结

本文利用 SCLC 方法获取  $\text{Alq}_3$  材料的场依赖电子迁移率时, 发现  $\text{Alq}_3/\text{LiF}/\text{Al}$  的蒸镀顺序可以使  $\text{Alq}_3$  和  $\text{Al}$  电极之间产生良好的欧姆接触, 得到的数值与其他方法测试的结果相符, 此时的电流传输特性由体材料决定, 而非电极注入特性决定; 若为非欧姆接触时, 测试结果有较大的偏差. 分析得到的  $\text{Alq}_3$  的零场电子迁移率约为  $10^{-7}$  ( $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 数量级, 电场依赖因子约为  $10^{-3}$  ( $\text{cm}/\text{V}$ ) $^{1/2}$  数量级, 室温下  $\text{Alq}_3$  的场依赖 ( $\sim 10^5 - 10^6$  ( $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ )) 电子迁移率约为  $10^{-6}$  ( $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 数量级.

- [1] Di C A, Yu G, Liu Y Q, Xu X J, Song Y B, Zhu D B 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 133508
- [2] Chen Z J, Yu J S, Sakuratani Y, Li M R, Sone M, Miyata S, Watanabe T, Wang X Q, Sato H 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 7895
- [3] Sun Q J, Xu Z, Zhao S L, Zhang F J, Gao L Y, Tian X Y, Wang Y S 2009 *Acta Phys. Sin.* **59** 8125 (in Chinese) [孙钦军, 徐征, 赵凌玲, 张福俊, 高利岩, 田雪雁, 王永生 2009 物理学报 **59** 8125]
- [4] Ong K H, Lim S L, Tan H S, Wong H K, Li J, Ma Z, Moh L C H, Lim S H, Mello J C D, Chen Z K 2011 *Adv. Mater.* **23** 1409
- [5] Xu M, Peng J B 2009 *Acta Phys. Sin.* **59** 2136 (in Chinese) [徐苗, 彭俊彪 2009 物理学报 **59** 2136]
- [6] Blom P W M, De Jong M J M, Vleggaar J J M 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 3308
- [7] Bozano L, Carter S A, Scott J C, Malliaras G G, Brock P J 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1132
- [8] Yasuda T, Yamaguchi Y, Zou D C, Tsutsui T 2002 *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **41** 5626
- [9] Kim S H, Jang J, Lee J Y 2000 *Appl. Phys. Lett.* **89** 253501
- [10] Chu T Y, Song O K 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 203512
- [11] Carbone A, Pennetta C, Reggiani L 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 233303
- [12] Mott N P, Gurney R W 1948 *Electronic Processes in Ionic Crystals* (London: Oxford University Press)
- [13] Pal A J, Osterbacka R, Kallman K M, Stubb H 1997 *Appl. Phys.*

- Lett.* **71** 228
- [14] Fong H H, So S K 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 023711
- [15] Le Q T, Yan L, Gao Y 2000 *Appl. Phys. Lett.* **87** 375
- [16] Hung L S, Zhang R Q, He P, Mason G 2002 *J. Phys. D* **35** 103
- [17] Mason M G, Tand C W, Hung L S, Raychaudhuri P, Madathil J, Giesen D J, Yan L, Le Q T, Gao Y, Lee S T, Liao L S, Cheng L F, Salanech W R, Don S D A, Bredas J L 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 2756
- [18] Liu X D, Xu Z, Zhang F J, Zhao S L, Zhang T H, Gong W, Song J L, Kong C, Yan G, Xu X R 2010 *Chin. Phys. B* **19** 118601

## Preliminary investigation on the method of determining electron mobility of tris (8-hydroxyquinolinato) aluminum by space charge limited current\*

Luo Yang Duan Yu<sup>†</sup> Chen Ping Zang Chun-Liang Xie Yue Zhao Yi Liu Shi-Yong

(State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronics Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

(Received 19 November 2011; revised manuscript received 19 December 2011)

### Abstract

The charge-carrier mobility of an organic semiconducting material determines the material potential applications in devices. The investigation on mobility of organic material plays a significant role in improving the performance of organic device, such as organic light emitting diode, organic solar cell and organic thin film transistor. In this paper, we employ the space charge limited current (SCLC) method to evaluate the electron mobility of the controlled device based on tris (8-hydroxyquinolinato) aluminum ( $\text{Alq}_3$ ). The zero-field mobilities and field-dependent factors of the four devices are fitted respectively. The results show that depositing Al as top-electrode onto buffer layer LiF (1 nm) and  $\text{Alq}_3$  (100 nm) can significantly improve the the zero-field mobility and field-dependent factor of  $\text{Alq}_3$ . The reason for that is that LiF could strengthen the complex reaction between Al and  $\text{Alq}_3$  to form  $\text{Li}^{+1}\text{Alq}^{-1}$  particles, which leads to the enhanced ohmic injection and electron injection.

**Keywords:** SCLC, buffer layer, carrier mobility,  $\text{Alq}_3$

**PACS:** 78.60.Fi

\* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2011AA03A110), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2010CB327701), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60706018, 60906021, 60977024, 60876032, 60907013), the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education, China (Grant No. 20070183088), and Scientific and Technological Developing Scheme of Jilin Province, China (Grant No. 201101034).

<sup>†</sup> E-mail: duanyu@jlu.edu.cn