

國立交通大學

電子物理系

碩士論文

Alq<sub>3</sub>與BAIq之電流傳輸分析與  
不同濃度WO<sub>3</sub>摻雜入NPB之電性影響

Current Transport in Alq<sub>3</sub> and BAIq  
and Effect of WO<sub>3</sub> Incorporation on Electric  
Properties of *p*-type NPB

研究生：謝明達

指導教授：陳振芳博士

中華民國九十四年六月

Alq<sub>3</sub>與BAIq之電流傳輸分析與  
不同濃度WO<sub>3</sub>摻雜入NPB之電性影響  
Current Transport in Alq<sub>3</sub> and BAIq  
and Effect of WO<sub>3</sub> Incorporation on Electric  
Properties of *p*-type NPB

研究生：謝明達

Student：Ming-Ta Hsieh

指導教授：陳振芳博士

Advisor：Dr. Jenn-Fang Chen



Submitted to Institute of Electrophysics  
College of Science  
National Chiao Tung University  
In Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of  
Master of Science  
In  
Electrophysics  
June 2003

Hsin-chu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十四年六月

# Alq<sub>3</sub>與BAIq之電流傳輸分析與 不同濃度之WO<sub>3</sub>摻雜入NPB之電性影響

研究生：謝明達

指導教授：陳振芳 博士

國立交通大學電子物理系

## 摘要

本論文主要利用半導體上的電性量測技術與理論來探討雙層型異質界面有機發光元件，首先對電子傳輸層中所使用的Alq<sub>3</sub>與BAIq這兩種有機材料作大範圍溫度的電流-電壓量測，由實驗中得知有機材料的高阻值特性與電流傳輸機制是和固態理論中半絕緣性的電流傳輸機制是相符的，所以我們利用半絕緣性電流傳輸理論中的SCL電流傳輸公式得到Alq<sub>3</sub>與BAIq的缺陷能階與缺陷濃度分別為0.145eV、 $1.89 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 與0.201eV、 $4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ，並且由實驗數據發現BAIq隨電場變化的程度是大於Alq<sub>3</sub>。隨之我們再對元件作電容-電壓與電容-頻率量測，我們成功的運用等效電路模型分析雙層型異質界面元件中的電洞傳輸層，並且由實驗中得知在ITO表面以電漿氧氣處理過後可以有效改善電洞由ITO注入NPB的效率。接著探討WO<sub>3</sub>在串聯式OLED元件中的影響以及將WO<sub>3</sub>摻雜進NPB後形成*p*-type的特性變化。在串聯式OLED元件中導通的原因是由於WO<sub>3</sub>與NPB作用形成*p*-type與Alq<sub>3</sub>跟Mg作用形成的*p*-type之間的*p*-*n*介面在外加電場下載子經由穿隧(tunneling)效應所造成。接著利用變溫導納頻譜探討不同濃度下WO<sub>3</sub>摻雜在NPB的*p*-type材料的電特性，由實驗得知將WO<sub>3</sub>摻雜入NPB中可以有效的降低NPB的電阻，並且隨著摻雜濃度的增加(0%~16.7%)NPB的活化能隨之變小(0.337~0.176eV)，我們認為在NPB中存在一個缺陷能階為0.337eV而費米能階也被高濃度的缺陷固定在缺陷能階的位置上，隨著摻雜濃度的增加費米能階則沿價帶的位置移動。最後由實

驗數據再經由理論計算可以得到各個摻雜濃度下的電洞濃度與電洞遷移率，而電洞濃度隨著摻雜的增加而大量的增加，電洞遷移率則隨著摻雜濃度的增加而略為減少。



# Current Transport in Alq<sub>3</sub> and Balq and Effect of WO<sub>3</sub> Incorporation in *p*-type NPB

Student : Ming-Ta Hsieh

Advisor : Dr. Jenn-Fang Chen

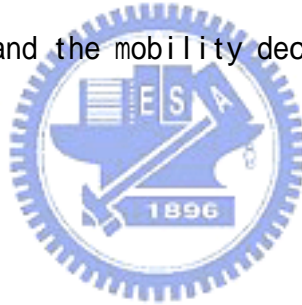
Department of Electrophysics  
National Chiao Tung University

## Abstract

In this thesis, the electrical properties of organic heterojunction light-emitting devices were investigated. We measured the current-voltage (I-V) characteristics of electron transport layer (HTL) Alq<sub>3</sub> and hole blocking layer (HBL) Balq over a wide range of temperatures. We found that the mechanisms of the current transport are consistent with a trap charge limited (TCL) model. From the model, a trap at 0.145 eV with a concentration of  $1.89 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  and a trap at 0.201 eV with a concentration of  $4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  are obtained in Alq<sub>3</sub> and Balq, respectively. In addition, Balq is shown to have a higher mobility dependence on an electric field than Alq<sub>3</sub>.

We analyzed the capacitance-frequency (C-F), capacitance-voltage (C-V), and admittance spectroscopy of hole transport layer (HTL) using equivalent circuit model. The results of C-V and C-F measurements show an O<sub>2</sub> plasma treatment on ITO surface can enhance the efficiency of the hole injection. In multilayer OLEDs, the WO<sub>3</sub>/Mg:Alq<sub>3</sub> layer is shown to play the important role; WO<sub>3</sub> reacts with NPB to form a *p*-type layer and Mg reacts with Alq<sub>3</sub> to form a *n*-type layer. The electrons in a *n*-type layer and the

holes in a p-type layer are injected separately into emitting layers by Fowler Nordheim tunneling when an electric field is applied. Finally, we discuss the effect of  $\text{WO}_3$  incorporation on the electric properties of a p-type NPB by temperature-dependent admittance spectroscopy. We found that doping NPB with  $\text{WO}_3$  can decrease the resistance of NPB and improve the efficiency of hole injection from anode ITO. Furthermore, increasing the concentration of  $\text{WO}_3$  from 0% to 16.7% can decrease the activation energy ( $E_a$ ) of NPB from 0.337eV to 0.176eV. We speculate that NPB contains a trap level at 0.337 eV above the valance band, and Fermi level is pinned to the trap level. From simple calculation we obtain the hole concentration and mobility in terms of the  $\text{WO}_3$  incorporation; the hole concentration increases and the mobility decreases with increasing the  $\text{WO}_3$  concentration.



# 目錄

|  |     |
|--|-----|
| 中文摘要   | I   |
| 英文摘要   | III |
| 目錄   | V   |
| 圖表目錄   | VII |
| 第一章 緒論   | 1   |
| 1-1 前言   | 2   |
| 1-2 有機發光元件介紹   | 2   |
| 1-2-1 有機發光元件歷史與發展                                      | 2   |
| 1-2-2 有機發光元件結構與原理                                      | 2   |
| 1-3 研究動機與論文架構  | 3   |
| 1-3-1 研究動機   | 3   |
| 1-3-2 論文架構   | 5   |
| 圖列說明   | 7   |
| 參考文獻   | 9   |
| 第二章 元件製作與量測系統介紹  | 10  |
| 2-1 元件的製作  | 10  |
| 2-1-1 ITO 玻璃基板製作                                       | 10  |
| 2-2-2 OLED 元件製作流程                                      | 11  |
| 2-2 量測系統介紹   | 11  |
| 圖列說明   | 13  |
| 第三章 BALq <sub>3</sub> 與Alq <sub>3</sub> 電流傳輸特性量測結果與分析  | 15  |
| 3-1 引言   | 15  |
| 3-2 高阻值材料電流傳輸理論介紹                                      | 15  |
| 3-2-1 半絕緣性材料電流傳輸模型                                     | 16  |
| 3-2-2 半絕緣性材料電流-電壓理論模擬分析                                | 16  |
| 3-3 變溫電壓-電流量測分析  | 19  |
| 3-3-1 初量測問題  | 20  |
| 3-3-2 Alq <sub>3</sub> 與BALq <sub>3</sub> 缺陷能階與缺陷濃度的探討 | 20  |

|   |    |
|---|----|
| 3-3-3 Alq <sub>3</sub> 與BAIq電子遷移率的探討 .....        | 23 |
| 3-3-4 C-V、C-F 量測分析 .....                          | 24 |
| 3-3 O <sub>2</sub> plasma treatment 對電洞注入之響 ..... | 25 |
| 3-4-1 電容-電壓(C-V)、電容-頻率(C-F)量測分析 .....             | 25 |
| 3-4-2 電漿氧氣對電洞注入之影響 .....                          | 29 |
| 圖例說明 .....  | 32 |
| 參考文獻 .....  | 48 |
| 第四章 NPB 摻雜 WO <sub>3</sub> 之導納分析 .....            | 49 |
| 4-1 引言 .....                                      | 49 |
| 4-2 WO <sub>3</sub> 在串聯式 OLED 元件中的傳輸機制研究 .....    | 50 |
| 4-3 NPB 中摻雜 WO <sub>3</sub> 之電特性研究 .....          | 52 |
| 4-3-1 電容-電壓(C-V)量測分析 .....                        | 53 |
| 4-3-2 不同濃度下 WO <sub>3</sub> 摻雜入 NPB 之導納分析 .....   | 54 |
| 圖例說明 .....  | 60 |
| 參考文獻 .....  | 80 |
| 第五章 結論 .....                                      | 82 |



# 圖表目錄

|  |    |
|--|----|
| 圖 1-1 有機發光元件之基本結構示意圖                             | 7  |
| 圖 1-2 雙層異質介面有機發光元件能帶圖                            | 7  |
| 圖 1-3 激發子能階躍遷圖                                   | 8  |
| 圖 2-1 (A) 為 ITO 玻璃基板示意圖，圖中灰色區為 ITO 透明導電膜         | 13 |
| 圖 2-1 (B) 圖則為將有機材料以一圓圈狀蒸鍍上基板                     | 13 |
| 圖 2-1 (C) 最後鍍上陰極金屬之示意圖，其中白色區域為發光區域               | 13 |
| 圖 2-2 第一種系列元件結構圖                                 | 14 |
| 圖 2-3 第二種系列元件結構圖                                 | 14 |
| 圖 3-1 (a) 為 Alq <sub>3</sub> 的分子結構圖              | 32 |
| 圖 3-1 (b) 則為 BALq 分子結構圖                          | 32 |
| 圖 3-2 (a) 為在無外加電壓下材料的能帶示意圖                       | 33 |
| 圖 3-2 (b) 則為在一外加偏壓下的能帶圖                          | 33 |
| 圖 3-3 (a)(b) 半絕緣性材料傳輸機制理論模擬圖                     | 34 |
| 圖 3-4 為 Alq <sub>3</sub> 的 J-V 圖                 | 35 |
| 圖 3-5 為 BALq 的 J-V 圖                             | 35 |
| 圖 3-6 樣品第一次到第 25 次量測之 J-V 圖                      | 36 |
| 圖 3-7 樣品最後五次量測的 J-V 圖                            | 36 |
| 圖 3-8 J-V 的特性符合 TCL 模型                           | 37 |
| 圖 3-9 Alq <sub>3</sub> 與 BALq 缺陷能階深度擬合圖          | 37 |
| 圖 3-10 J vs 1000/T 之理論模擬圖                        | 38 |
| 圖 3-11 V <sub>c</sub> 理論模擬圖                      | 38 |
| 圖 3-12 Alq <sub>3</sub> 在不同偏壓之 ln(J) vs 1000/T 圖 | 39 |
| 圖 3-13 BALq 在不同偏壓之 ln(J) vs 1000/T 圖             | 39 |
| 圖 3-14 Alq <sub>3</sub> 缺陷濃度擬合圖                  | 40 |

|  |    |
|--|----|
| 圖 3-15 BA1q 缺陷濃度擬合圖  | 40 |
| 圖 3-16 Alq <sub>3</sub> 與BA1q的J-V比較圖   | 41 |
| 圖 3-17 Alq <sub>3</sub> 與BA1q的mobility隨電場變化圖   | 41 |
| 圖 3-18 為 NPB 為 20nm 在不同偏壓下的的 C-F 圖   | 42 |
| 圖 3-19 NPB(20nm)在頻率 100Hz 下的 C-V 圖   | 42 |
| 圖 3-20 NPB(20nm)的電流電壓圖   | 42 |
| 圖 3-21 NPB(60nm)在 330K 不同偏壓下的 C-F 圖  | 43 |
| 圖 3-21 NPB(60nm)在 350K 不同偏壓下的 C-F 圖  | 43 |
| 圖 3-23 (a)為在無外加偏壓下的示意圖 (b)則為當外加偏壓開始增加 (c)當外加偏壓達到 turn on voltage 時的示意圖               | 44 |
| 圖 3-24 為 ITO/NPB/Alq <sub>3</sub> /Al 元件的等效電路圖                                       | 44 |
| 圖 3-25 由式 3.24 所模擬在不同等效厚度下的 C-F 圖  | 45 |
| 圖 3-26 將圖 3-21 的數據用式 3.24 來擬合後的比較圖   | 45 |
| 圖 3-27 ITO 表面經過電漿氧處理過後的 C-F 圖  | 46 |
| 圖 3-28 ITO 表面經過電漿氧處理過後的 C-V 圖  | 46 |
| 圖 3-29 電漿氧氣處理前後之 C-V 比較圖   | 47 |
| 圖 4-1 串聯式 OLED 元件之結構圖  | 60 |
| 圖 4-2 從圖 4-1 元件中擷取出的待測元件結構圖  | 60 |
| 圖 4-3 p-n 介面在逆偏下是不導通的  | 61 |
| 圖 4-4 加入了 WO <sub>3</sub> 便可以導通  | 61 |
| 圖 4-5 為圖 4-3 與圖 4-4 結構之 I-V 比較圖  | 62 |
| 圖 4-6 ITO/NPB(60nm)/WO <sub>3</sub> (4nm)/Alq <sub>3</sub> :Mg(600)/Al 結構逆偏下變溫 I-V 圖 | 62 |
| 圖 4-7 Fowler Nordheim tunneling model 擬合圖  | 63 |
| 圖 4-8 ITO/NPB(60nm)/WO <sub>3</sub> (4nm)/Alq <sub>3</sub> :Mg(600)/Al 之能階示意圖        | 63 |
| 圖 4-9 元件 A、B、C、D 在室溫下頻率 100 Hz 下的 C-V 圖  | 64 |
| 圖 4-10 元件 A 在室溫下不同偏壓下的 G-F 圖   | 65 |

|        |  |    |
|--------|--|----|
| 圖 4-11 | 元件 A 室溫無外加偏下之 C-F 圖                            | 66 |
| 圖 4-12 | 元件 A 室溫無外加偏下之 G-F 圖                            | 66 |
| 圖 4-13 | 元件 B 室溫無外加偏下之 C-F 圖                            | 67 |
| 圖 4-14 | 元件 B 室溫無外加偏下之 G-F 圖                            | 67 |
| 圖 4-15 | 元件 C 在室溫無外加偏下之 C-F 圖,                          | 68 |
| 圖 4-16 | 元件 C 在室溫無外加偏下之 G-F 圖                           | 68 |
| 圖 4-17 | 元件 D 在室溫無外加偏下之 C-F 圖                           | 69 |
| 圖 4-18 | 元件 D 在室溫無外加偏下之 G-F 圖                           | 69 |
| 圖 4-19 | 元件 A, B, C, D 在室溫無外加偏壓下之 C-F 比較圖               | 70 |
| 圖 4-20 | 元件 A, B, C, D 在室溫無外加偏壓下之 G-F 比較圖               | 70 |
| 圖 4-21 | 元件 A 在偏壓為零的變溫 C-F 圖                            | 71 |
| 圖 4-22 | 元件 A 在偏壓為零的變溫 G-F 圖                            | 71 |
| 圖 4-23 | 元件 B 在偏壓為零的變溫 C-F 圖                            | 72 |
| 圖 4-24 | 元件 B 在偏壓為零的變溫 G-F 圖                            | 72 |
| 圖 4-25 | 元件 C 在偏壓為零的變溫 C-F 圖                            | 73 |
| 圖 4-26 | 元件 C 在偏壓為零的變溫 G-F 圖                            | 73 |
| 圖 4-27 | 元件 D 在偏壓為零的變溫 C-F 圖                            | 74 |
| 圖 4-28 | 元件 D 在偏壓為零的變溫 G-F 圖                            | 74 |
| 圖 4-29 | 元件 B 在 225K 下 G-F 的勞倫茲擬合圖                      | 75 |
| 圖 4-30 | 元件 C 在 205K 下 G-F 的勞倫茲擬合圖                      | 75 |
| 圖 4-31 | 元件 A, B, C 的阿瑞尼斯圖                              | 76 |
| 圖 4-32 | 元件 A、B、C 在 NPB 的 peak 完全脫離串聯電阻下的 G-F 圖         | 76 |
| 圖 4-33 | 元件 A 的能階示意圖                                    | 77 |
| 圖 4-34 | 元件 B 摻雜後能階變化示意圖                                | 77 |
| 圖 4-35 | 元件 C 在摻雜後能階的變化圖                                | 78 |
| 圖 4-36 | 電洞濃度隨不同 W <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 摻雜濃度的變化圖 | 78 |

|   |    |
|---|----|
| 圖 4-37 mobility隨不同WO <sub>3</sub> 摻雜濃度的變化圖····· | 79 |
| 表 3-1 ·····                                     | 24 |
| 表 3-2 ·····                                     | 27 |
| 表 3-3 ·····                                     | 30 |
| 表 3-4 ·····                                     | 30 |
| 表 4-1 ·····                                     | 51 |
| 表 4-2 ·····                                     | 52 |
| 表 4-3 ·····                                     | 59 |



# 第一章

## 緒論

### 1-1 前言

人們不斷追求品質更好及更便利的生活，科技也就不斷的創新。在二十一世紀的現在，資訊非常的發達，作為人機介面的顯示器就顯得特別的重要。隨著科技的進步，為了與電子機械溝通或是收發資訊，人們創造了顯示器作為橋樑。如前言，人類不斷追求品質更好及更便利的生活，所以科技也就不斷的創造出更新奇的產品來滿足人類無止盡的慾望。陰極射線管(CRT)是傳統的顯示器，但是其龐大外型與功能已經無法滿足現在人們的需求，故輕薄、高畫質、高解析度、省電的新世代平面化顯示器已經變成目前顯示器市場的新寵兒。目前液晶顯示器(LCD)及電漿平面顯示器(PDP)為目前市場上的主流，由於其顯示原理的不同，市場定位也不同。液晶顯示器由於其材料的限制與製程上的問題，現階段主要應用於各種尺寸上，如手機面板、電腦用顯示器及 30 吋以上之電視等等…，而電漿顯示器則是應用在 40 吋以上之大型顯示器上。然而這兩者新世代的顯示器還是有其缺點，如液晶顯示器需背光源、耗電、製造成本高、應答速度慢(與 OLED 比較)，而電漿顯示器只能製作大尺寸、壽命短、高耗電，這些的問題還是被現代的人們所挑剔。因此科學家需發明更符合人們需求的顯示技術，也就是目前非常熱門及被相當看好的有機發光二極體。

有機發光元件(Organic light emitting device, OLED)，因本身材料及機制的特性，擁有許多的優點，如：自發光、低製造成本( 20% than LCD)、更輕更薄(小於 2nm)、低耗電(3~10 VDC)、超廣視角(大於 165 度以上)、答應速度快( $\sim 1 \mu s$ )、可撓性等等…[1]，諸如的特點都非常符合現今人們的需求，但由於有機發光元件發展上仍然有許多的問題尚待解決，現今有許多的學術研究團隊與工業界正積極的投入研究，並相信有機發光元件會繼 LCD 之後成為下一代顯示器

的主流。

## 1-2 有機發光元件介紹

### 1-2-1 有機發光元件歷史與發展

在 1963 年的時候，美國 Pope 教授[2]發表了第一個有機電激發光元件 (Organic electroluminescence)，但是當時需以大約 400 伏特的電壓驅動，並且亮度極低，因此離實用階段能有著非常大的差距，在當時這項發表並未受到各界的重視。之後雖然也有研究團隊做類似的研究，如：Helfrich and Schneider[3]、Dresner[4]等等，但是其發光效率都不理想。由於極高的操作電壓(driving voltage)，所以其電力轉移效率(power efficiency)遠低於 0.1%，故在往後的 20 年間有機電機發光上的研究發展，並沒有重大的突破。直到 1987 年美國柯達公司鄧青雲(C.W.Tang)博士與 Van Slyke [5] 發表了第一個具有實用希望的異質介面(heterojunction)有機發光二極體元件，之後也被各界積極的研究。

### 1-2-2 有機發光元件結構與原理

有機發光二極體發光原理非常簡單，如圖 1-1 及 1-2，這是一個最簡單的雙異質界面元件及能階結構示意圖，圖 1-2 中包含了電動傳輸層(HTL)及電子傳輸層兼發光層(ELT, EML)。當對元件施予正向的偏壓，電子與電洞會分別從陰極與陽極注入，然後藉由電子傳輸層中的最低電子佔滿軌域 (LUMO level，類似半導體中的導帶 conduction band)將負電荷傳送到介面處，而電洞則藉由電洞傳輸層中的最高佔滿軌域 (HOMO，即類似半導體理論中的價帶 valence



band)將電洞傳導到介面處，由於異質介面處的位障會侷限累積電子與電洞，形成大量的電子電洞對，而電子與電洞的結合(Recombine)會產生不穩定的激發子(exciton)，激發子是狀態非常不穩的激發態，在很短的時間會將能量以光或熱的形式釋放回到基態。根據量子力學電子自旋(spin)理論，激發態會有單重態(singlet)與三重態(triplet)兩種狀態，其形成的機率各為 25 %與 75 %(如圖 1-3 所示)。從單重態跳躍到基態所釋放出來的光，我們稱為螢光(fluorescence)；而從三重態能階上跳躍至基態所釋放出來的光，我們稱為磷光(phosphorescence)，但大部分的有機發光材料只有螢光會形成有效的輸出光，故一般的有機發光二極體的元件內部最大發光效率為 25 %。但是以三重態的理論，若是磷光能形成有效的輸出光，則內部發光效率最大可達 100 %，故目前有許多的研究團體正積極的對磷光發光材料做研究，如 Forrest 和 Baldo 等人[6]就在 1998 年發表了有關磷光發光的文獻。然而對一個作為顯示元件的 OLED 來說，重要的則是外部的發光效率，OLED 元件為多層結構設計，每一層間的折射率並不一定相同，所以一定會遇到從密介質到疏介質產生的全反射問題，故定義外部量子效率如下：

$$\eta_{ext} = \eta_{int} \times \left( \frac{1}{2n^2} \right) \quad 1-1$$

其中  $\eta_{ext}$  為外部量子效率， $\eta_{int}$  則為內部的量子效率， $n$  則為介質的折射率。一般來說有機材料的折射率大約為 1.6~1.9 左右將其帶入 1-1 式中計算，外部的量子效率大約為內部量子效率的四分之一左右。由此結果可知螢光最大的外部量子效率為 5% 而磷光則可達到 25%。

## 1-3 研究動機與論文架構

### 1-3-1 研究動機

有機發光元件雖然到現在為止發展了短短 10 多年，但是其即刻的商業價值受到企業界廣泛的研究，故有機發光元件的研究上有著業界帶領學術界的現象。自從美國柯達公司發表了第一個高效率的雙層型異質介面的有機發光元件之後，大多關於有機發光二極體的文獻都是以改善元件特性為目的下所做的研究，而鮮少對於材料及元件的基礎研究。現階段對於有機發光元件的基礎研究的文獻還是無法讓我們對有機材料的機制與特性非常的了解，我們知道半導體工業的成功是由於其背後有著完整與強大的半導體理論在支持發展，反觀有機發光二極體卻沒有如同半導體的理論基礎。而在深入了解有機發光元件之後發現，其實有機發光元件大多都是以半導體理論為基礎去作理論探討與物理現象解釋，故有人也稱之有機發光材料為有機半導體[7]，我們也深信有機半導體與無機半導體間，有著一定的相關性的存在。有鑑於此，本論文將藉由半導體理論對有機發光元件材料作深入的物理研究與探討，希望藉由物理的觀念對有機半導體的傳輸機制與材料特性作深入的研究。有機材料中充滿了缺陷，而這些缺陷對於元件上的電特性上影響相當的大，但是截至目前為止對於缺陷影響的文獻仍然非常的少，故想利用半導體量測技術對這方面來做研究探討。OLED優越及獨特的光電特性使其在顯示及照明上的應用被寄予相當大厚望，但目前OLED若要市場化依然存在著許多問題需要進一步的解決，尤其low power efficiency 與 high driving voltages 的問題[8]將非常不利於作為一個發光元件的應用，如果能增加載子在介面注入的效率與降低傳輸層的歐姆損耗(ohmic losses)則是改善這兩個問題的關鍵因素[9]。而近幾年有研究指出若是在ITO表面以O<sub>2</sub> plasma處理過或是在ITO與電洞傳輸層之間加入一層緩衝層(buffer layer)，如插入CuPc等，將會提升電洞注入有機層的效率[10]。而在陰極方面則有利用活性大的低功函數金屬如:Ca、Mg等，或是低公函數之合金如:Mg:Ag[11]，或者是在陰極金屬與電子傳輸層間加入一層薄薄的絕緣層如:LiF，也可以增加電子注入的效率[12]，這樣的改善的方式雖然可以增加載子注入的效率但是卻依然無法改善歐姆損耗的問題，依然無法降低元件的起始電壓。由半導體理論知道利用高摻雜(doping)濃度的電子傳輸層(n-type ETL)與電洞傳輸層(p-type HTL)將使得metal與電荷傳輸層間形成ohmic contact形成flatband conditions將大大的增加載子注入的效率，摻雜後的電荷傳輸層具有高的conductivity使得跨在元件上的電壓都壓降在i層(發光層)上，降低不必要的損耗，並且若選取適當的blocking layer若有單一電性多餘的載子將會累



積在發光層及blocking layer介面間形成反向電場會自動的平衡載子注入的數量，在此情況下發光(recombine)效率及壽命(life time)將大大提升，操作電壓(deiving voltage)將會接近熱力學限制(thermodynamic limit)，如綠光為2.4V，此理論已被成功應用在OLED元件上[13]得到相當不錯的成果，(如K. Leo 所發表的結果可以在2.9V下達到100cd/m<sup>2</sup>)。要得到以*p-i-n*為基本結構的高性能發光元件，*p*層與*n*層摻雜後電特性的了解是非常重要與首要的課題。

### 1-3-2 論文架構

在本論文中我們主要分為兩大主題。第一個主題是對Alq<sub>3</sub>與BAIq這兩個材料作電流-電壓的研究與討論。Alq<sub>3</sub>材料是目前被最廣泛使用的電子傳輸層與綠光發光層的材料，而BAIq一開始是被用於當作電洞阻擋層(hole blocking layer)使用，但近來被發現此材料被用於紅色磷光材料的主發光體(host)兼激子阻擋層[14]，獲得高發光效率與長壽命的OLED發光元件。由於Alq<sub>3</sub>與BAIq的分子結構上相當類似，而BAIq材料目前幾乎沒有文獻對其基本的物理性質作討論與研究，故本主題想藉由對兩者的比較，探討兩者之間的特性差異。

第二個主題是利用導納頻譜(admittance)對摻雜後的*p*型傳輸層(*p*-type HTL)作特性上的基礎研究，本部分所分析的材料為在NPB層中摻雜WO<sub>3</sub>。NPB被廣泛使用作電洞傳輸層，經由交大OLED研究團隊發現，在NPB中摻雜WO<sub>3</sub>之後其導電特性改善非常多，非常適合當作*p-i-n*結構中的*p*-type電洞傳輸層使用，故此部分作了一系列不同摻雜濃度的樣品對其特性上作一系列的探討與比較，本部分的量測方法是設計一等效電路模型(見該章節)的結構來對樣品作分析。

本論文架構上的編排如下：

第2章：介紹元件製作的設備與製作的方法，量測設備的簡介與量測方法。

第3章：由於有機材料為高阻值性的材料，其電流-電壓特性研究就變成最基本

的課題。在第 3 章我們會先介紹高阻值材料的電流傳輸理論，然後探討樣品( $\text{Alq}_3$  與  $\text{BAIq}$ )的電流－電壓特性，研究其傳導機制，並且估計材料的缺陷能階 ( $E_t$ )、缺陷濃度及相關的物理量，最後對兩個不同材料之樣品作比較與探討。

第 4 章：先介紹元件結構設計原理與相關理論，對不同摻雜濃度之元件作探討與比較。

第五章：將前面實驗所得到的結論加以整理討論。



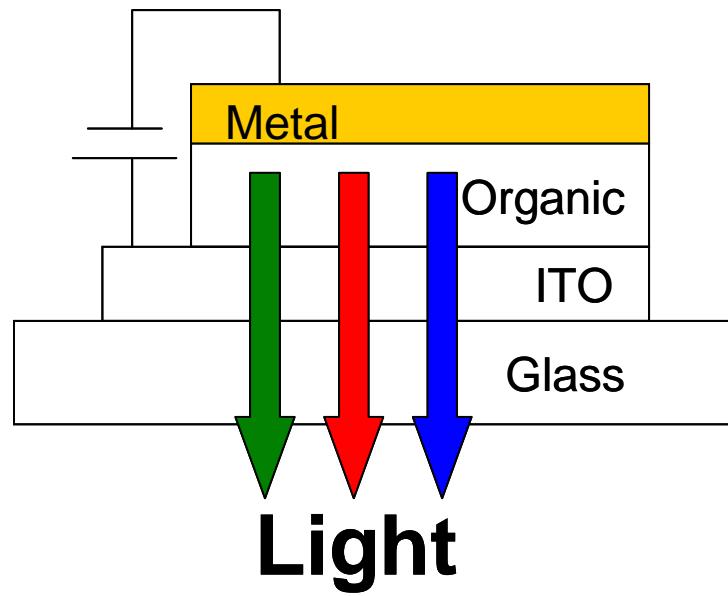


圖 1-1 有機發光元件之基本結構示意圖

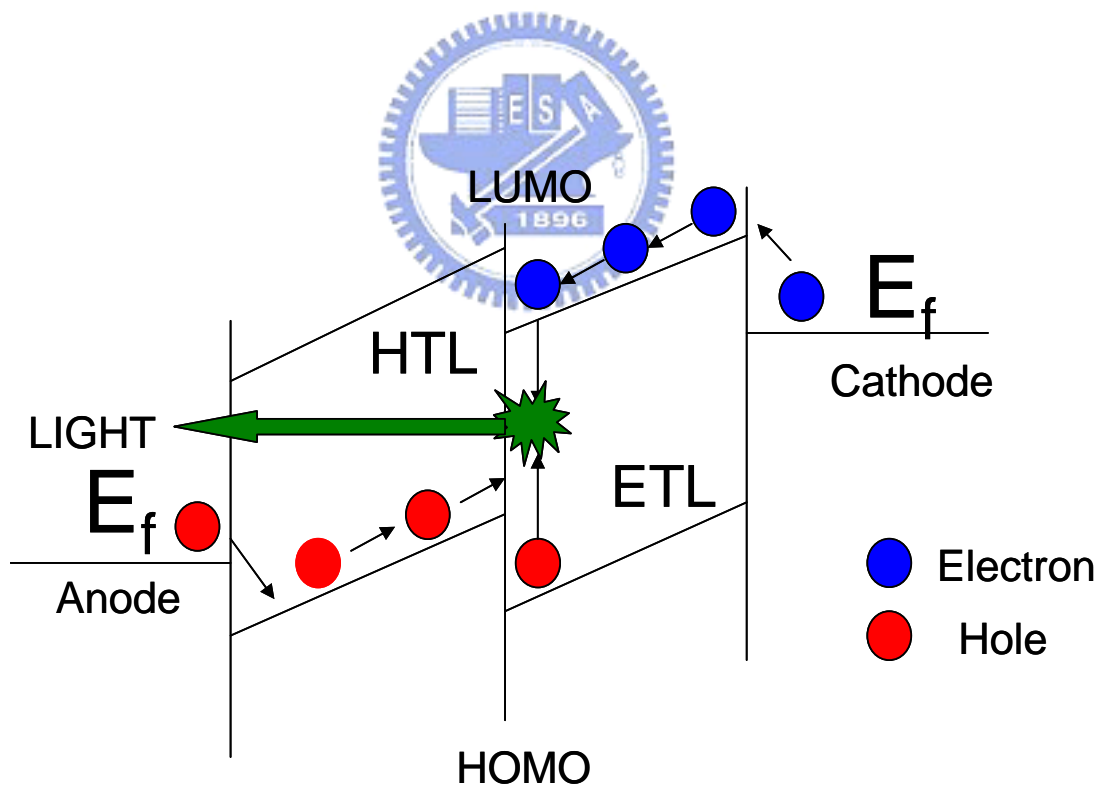


圖 1-2 雙層異質介面有機發光元件能帶圖

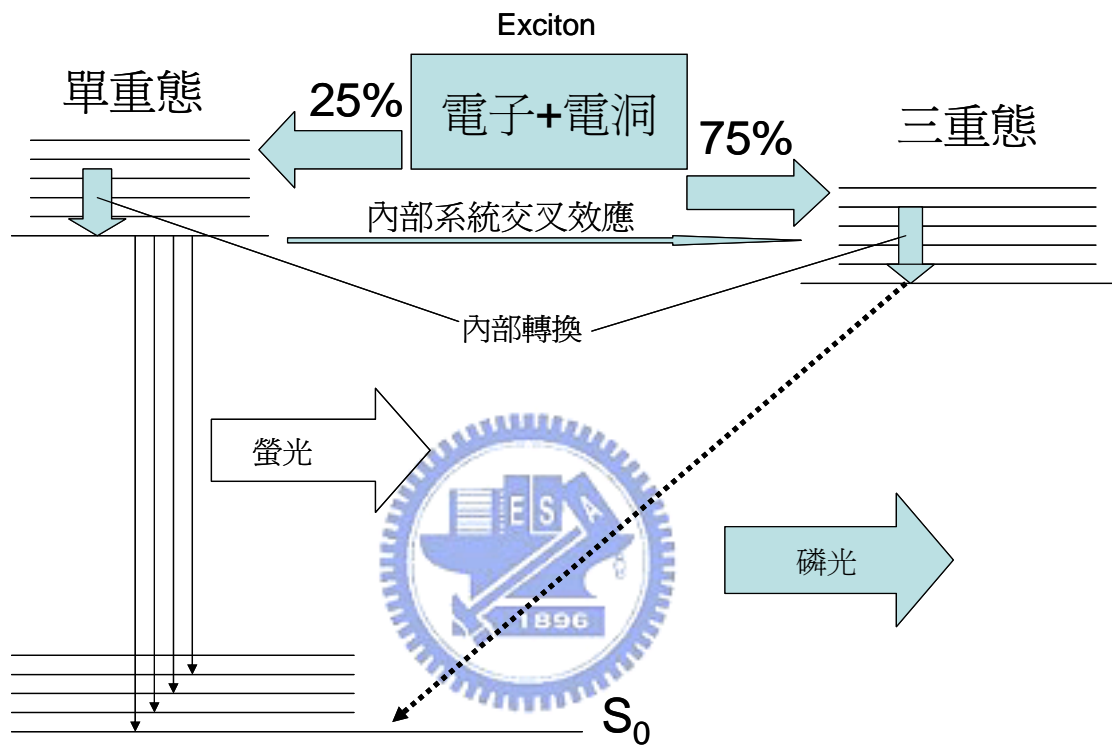


圖 1-3 激發子能階躍遷圖

## 參考文獻

- [1] 黃孝文, 陳金鑫, ” 有機發光二極體技術及應用”
- [2] Pope.M, Kallmann, H.P, P.J, Chem. Phys. 38, 2042(1963).
- [3] W. Helfprich and W.G. Schneider, Phys. Rev. Letters. 14, 229(1965)
- [4] J.Dresner, RCA Rev. 30, 322(1969)
- [5] Tang.C.W, Vanslyke, S.A, Appl. Phys. Lett. 51, 913(1987)
- [6] M.A.Baldo, D.F.O' Brien, Y.You, A.Shoustikov, S.Sibley, M E. Thompson, S.R.Forrest, Nature (London). 359, 151(1998)
- [7] M.A.Baldo and S.R.Forrest, Phys.Rev.Lett B. 64, 5201(2001)
- [8] J. Huang, M. Pfeiffer, A. Werner, J. Blochwitz, and K. Leo, S. Liu, Appl.Phys.Lett. 80, 139(2002)
- [9] R.H.Friend, R.W.Gymer, A.B.Burroughes, R.N.Marks, C.Taliani, D.D.C.Bradley, D.A.Dos Santos, J.L.Bredas, M.Logdlund, and W.R.Salaneck, Nature (London). 397, 121(1999)
- [10] S.A.VanSlyke, C.H.Chen, and C.W.Tang, Appl.Phys.Lett. 69, 2160(1996)
- [11] A.R.Brown, D.D.C.Bradley, J.H.Burroughes, R.H.Friend, N.C.Greenham, P.L.Burn, A.BHolmes, and A.Kraft, Appl.Phys.Lett. 61, 2793(1992)
- [12] Y.Kim, H.Park, and J.Kim, Appl.Phys.Lett. 69, 599(1996)
- [13] G.F.He, O.Schneider, D.S.Qin, X.Zhou, M.Pfeiffer, and K.Leo, J. Appl. Phys. 95, 5773(2004)
- [14] M.Satoshi, T.Taishi, W.Takeo, US2003, 129, 452 A1(2003)

# 第二章

## 元件製作與量測系統介紹

### 2-1 元件的製作

#### 2-1-1 ITO 玻璃基板製作

在進行元件製作前，ITO玻璃基板的製作與清潔是非常重要的先前步驟，首先我們使用面積大小為 40 mm\*40 mm 的玻璃基板，在玻璃表面鍍有 20 nm 的二氧化矽(SiO<sub>2</sub>)與 170 nm 的氧化銦錫(ITO)，表面電阻為 10 Ω/□。利用旋轉塗佈將正型濕式光阻液均勻的塗佈在 ITO 基板上之後將基板放至於烘烤箱中去除光阻液之溶劑使其形成光阻膜，接著在使用紫外光將其曝光，再將 ITO 基板放至於碳酸鈉溶液(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)中，並以超音波震盪器去除因受紫外光而分解的光阻膜，之後在以大量的去離子水(DI water)將 ITO 玻璃基板沖洗去除殘留的碳酸鈉溶液。緊接著將顯影完成的 ITO 玻璃基板用熱鹽酸溶液(HCl)進行第二步驟的蝕刻，在蝕刻完之後在以相同的方式利用大量的去離子水將 ITO 玻璃基板上的鹽酸溶液去除乾淨，最後再將已經蝕刻完的基板放至於丙酮溶液中，去除剩餘殘留的光阻，本實驗製作的 ITO 玻璃基板以圖 2-1 表之。在以上的步驟完成之後，要開始進行元件製作前，我們還需再作一次 ITO 玻璃基板的清潔步驟，這個清潔的步驟主要是為了去除 ITO 玻璃表面上的微小顆粒與其他的物質。清潔步驟為依序將 ITO 玻璃基板放至於丙酮溶液、鹼液、去離子水、甲醇溶液中，並且重複的清潔，之後在將基板放置於真空烤箱中去除基板上的溶劑，這樣就完成了製作元件前 ITO 玻璃基板的前置作業。

## 2-1-2 OLED 元件製作流程

本實驗的元件在交通大學顯示研究所 OLED 研究群的元件備製實驗室所製作，其實驗室為一間 CLASS 10000 的無塵室，其中架設了一套 ULAVC 的 SOLCIET 蒸鍍系統，包含陽極處理腔體(pre-treatment chamber)、兩個有機材料蒸鍍腔體(Organic deposition chamber)、陰極沉積腔體(Cathode deposition chamber)、濺鍍腔體(Sputtering chamber)和 CCD 對位系統，所有腔體連貫起來並使用機器手臂在各 chamber 中運送元件，在整個製作過程樣品皆沒有接觸到空氣。

元件製作首先將處理好的 ITO 玻璃基板放置於陽極處理腔內，將真空度抽至  $10^{-6}$  torr，利用氧氣電漿( $O_2$  plasma)對基板表面作處理 30 秒，經氧氣電漿處理過的 ITO 玻璃基板功函數趨近於 5 eV 左右，對於電洞注入的能力大為提升。本論文中的樣品結構有兩個系列，第一種系列(見圖 2-2)為 ITO/NPB(20nm)/Alq3 or Balq(10~60nm)/LiF/Al；第二種(圖 2-3)為 ITO/NPB:WO<sub>3</sub>(0~33%)(60nm)/Alq3 60nm)/Al。這兩種系列的樣品皆以相同的條件下製作，將處理過的基板放置到蒸鍍機的旋轉載具上，載具大小為 18 英吋，所有的材料皆以熱電阻加熱蒸鍍。有機材料的鍍率為 0.1 nm/s，而陰極 LiF 與 Al 鍍率分別為 0.01 nm/s 與 0.5 nm/s，發光面積為 0.09 cm<sup>2</sup>。元件備製後將元件放至於充滿氮氣的手套箱內進行封裝，封裝之後在進行 UV 光照，將封裝膠硬化。以上的過程就完成了元件的製作，這兩種系列的樣品分別在同一時間條件下製作完成，對量測及研究上有相當的意義。

## 2-1 量測系統介紹

本實驗所使用的量測系統皆為電性量測系統其實驗儀器包含如下：

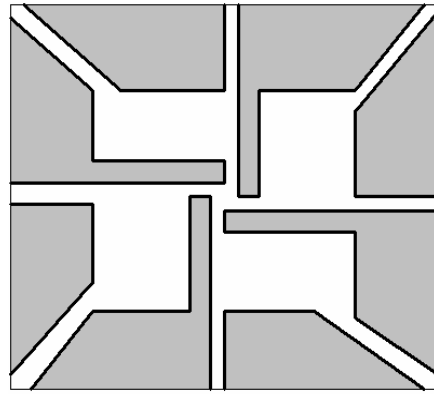
- 1) Keithley 236：用於量測電流－電壓(I-V)的特性曲線的儀器。

- 2) HP 4194 阻抗/增益相位分析儀：用於量測電容-電壓(C-V)、電容-頻率(C-F)、電導-頻率(G-F)、暫態電容(transient capacitance)等特性曲線。
- 3) LakeShore 330 溫控器。
- 4) 變溫量測系統：包含 Cryogenic、真空幫浦、真空腔體、三軸探針及液態氣體降溫系統，此套系統作為對大範圍溫度量測時之用。

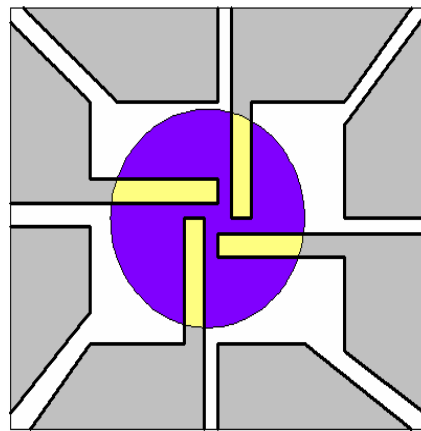
本實驗的儀器的控制，皆由 GPIB 介面與個人電腦連接進行儀控與紀錄數據，而之後的數據分析以及模擬皆在個人電腦上進行。



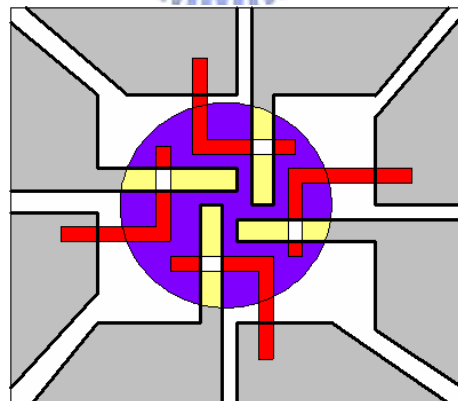




(A)



(B)



(C)

圖 2-1 (A)為 ITO 玻璃基板示意圖，圖中灰色區為 ITO 透明導電膜；(B)圖則為將有機材料以一圓圈狀蒸鍍上基板；(C)最後鍍上陰極金屬之示意圖，其中白色區域為發光區域。

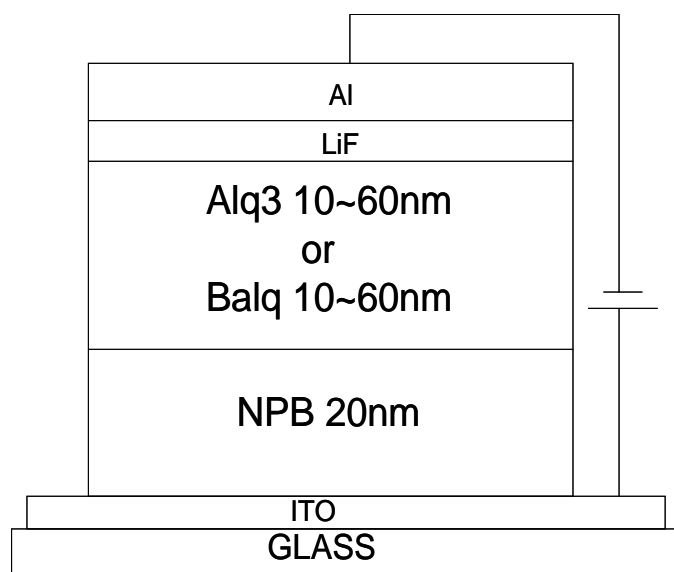


圖 2-2 第一種系列元件結構圖

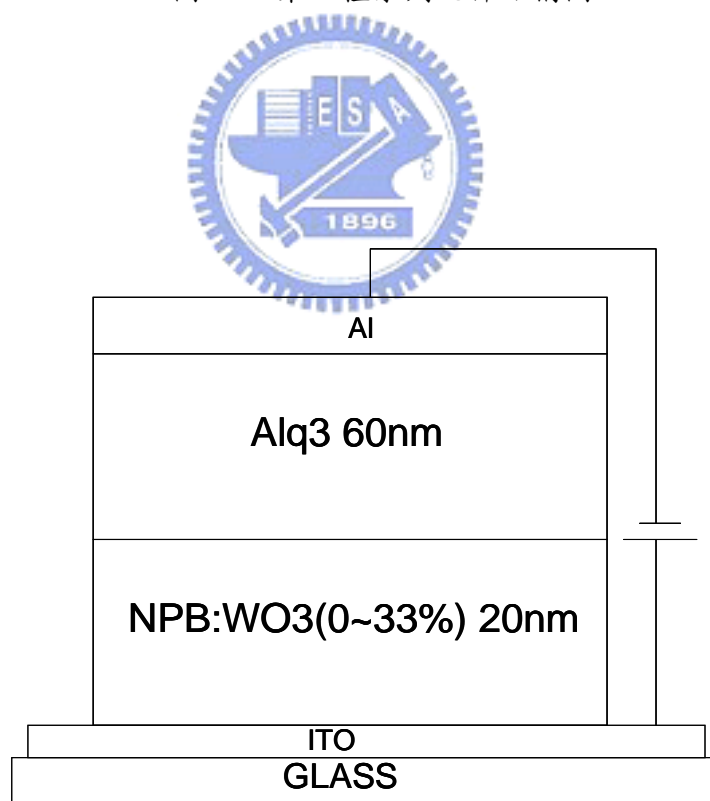


圖 2-3 第二種系列元件結構圖

# 第三章

## BAIq與Alq<sub>3</sub>電流傳輸特性分析

### 3-1 引言

有機發光元件所使用的有機材料材料，其阻值都非常的高，對作為一個電激發光元件來說，研究材料的電流傳輸機制與傳輸特性是了解材料特性的首要課題。本章節開始主要研究BAIq與Alq<sub>3</sub>（分子結構如圖 3-1 所示）這兩種有機材料的電流傳輸特性，然後藉由電流傳輸的理論公式來求得重要的參數。Alq<sub>3</sub>在有機發光元件中是被用來當作電子傳輸層與綠光主發光層使用，是被使用頻率相當高的材料。而BAIq因為材料本身的能隙較大，原本是來當作電洞阻擋層(hole blocking layer)使用，但最近則被發現把BAIq當作主發光體(host emitter)時，其能量轉移到客發光體(guest emitter)效果非常好，故最近的研究與應用也相當頻繁。因為BAIq與Alq<sub>3</sub>在分子結構上非常的類似，故本章節對這兩種材料來作分析比較，相信會有相當的意義。接著本章節對雙層型異質介面的元件作電容-電壓(C-V)與電容-頻率(C-F)量測，並且探討在陽極ITO表面經過氧氣電將(O<sub>2</sub> plasma)處理過後對於電洞注入的影響。

### 3-2 高阻值材料電流傳輸理論介紹

高阻值半絕緣性材料的研究已經由來已久。在最早的固態電流傳輸理論中已經被研究的相當的透徹[1, 2]，並且也被成功的應用在半絕緣性的摻雜半導體中[3, 4]。有機分子其高阻值的特性使其也被歸類於半絕緣性的材料，本章節將使用半絕緣性的電流傳輸理論對有相同性質的有機材料作電流傳輸特性分析。

### 3-2-1 半絕緣性材料電流傳輸模型

在 Lampert 的 Current injection in solid[2]一書中可知，對這一類的半絕緣性材料的電流-電壓(J-V)的傳輸機制，在不考慮載子注入之位障與單一載子注入之下可分為三大部分：

(1)在低的外加偏壓下是 Ohmic conduction 所主導傳輸機制如 3.1 式：

$$J = qn_0\mu E \quad 3.1$$

(2) 隨著偏壓的增加是以 Trap charge limited (TCL)來主導如 3.2 式：

$$J_{TCL} = N_{LUMO}\mu_n q^{(1-m)} \times \left( \frac{\varepsilon \times m}{N_t(m+1)} \right)^m \left( \frac{2m+1}{m+1} \right)^{(m+1)} \frac{V^{(m+1)}}{d^{(2m+1)}} \quad 3.2$$

(3)在高的外加偏壓下則呈現 Space charge limited (SCL)的電流傳導機制如 3.3 式

$$J = \left( \frac{9}{8} \right) \mu \varepsilon \left( \frac{V^2}{L^3} \right) \quad 3.3$$

其中q為電荷量， $\mu$ 為載子遷移率(mobility)，E為電場(electric field)， $\varepsilon$ 為介電常數(dielectric constant)，V為電壓(voltage)，d為材料厚度(thickness)， $N_t$ 為材料缺陷濃度(trap concentration)。這三種不同的電流-電壓特性主要是因為半絕緣性材料本身的自由載子與缺陷所造成，隨著偏壓由零開始增加，電流-電壓的曲線特性會隨著(1)、(2)、(3)依序的變化。

### 3-2-2 半絕緣性材料電流-電壓理論模擬分析

如圖 3-2 所示，圖 a 的情況為無外加電壓時具有一深 trap 能階 ( $(E_t - E_F) / kT < 1$ ) 材料的能帶分佈情形，L 為材料的厚度， $E_F$  為費米能

階(Fermi level),  $E_t$  為缺陷能階(trap level),  $n_0$  為本徵自由載子(intrinsic free carrier), 圖 b 則為在外加一電壓時能階變化的情形, 這時候自由載子濃度由於注入電荷而改變為  $n(x) = n_0 +$  注入的電荷, 考慮單一載子注入的情形, 其Poisson equation為 3.4 :

$$\begin{aligned} (\varepsilon/q)(dE/dx) &= (n(x) - n_0) + (n_t - n_{t,0}) \\ &= (n(x) - n_0) + (p_{t,0} - p_t(x)) \\ &= [n(x) - (N_t N / gn)] + ([N_t N / gn_0] - n_0) \end{aligned} \quad 3.4$$

$$p_t = N_t - n_t \approx NN_t / gn(x) \quad 3.5$$

$$n_t = N_t / [1 + (1/g)\exp((E_F - E_t)/kT)] \cong N_t \quad 3.6$$

其中  $p_t$  為沒有被電子佔據的trap濃度,  $n_t(x)$  為trap的濃度。現在我們只考慮飄移電流(drift current), 則電流密度公式為 3.7 :

$$J = q\mu n(x)E(x) \quad 3.7$$

而現在我們利用數學上的技巧來作變換變數, 也就是使用無單位法(dimensionless variables)來簡化。我們先假設一參數  $u$  如 3.8 式 :

$$u = \frac{n_0}{n(x)} = \frac{qn_0\mu E(x)}{J} \quad 3.8$$

參數  $u$  雖然為一常數, 但可當作是在某一變化的電場  $E(x)$  下,  $J_0$  與  $J$  的比值或是本徵自由載子濃度與自由載子濃度的比值, 由 3.8 式可以知道當  $u$  趨近於 1 時本徵自由載子濃度趨近材料本身的自由載子濃度, 換句話說也可視為注入的載子相當的少, 在此情況之下, 好比外加一很小偏壓。當  $u$  接近 0 時, 情況相反, 注入的載子數量遠大於本徵自由載子, 就如高的外加偏壓下有大量的載子注入。

接著我們再對 3.9 式來做變數變換。由電場連續的觀念可得  $E(x) = qn_0x / \varepsilon$  將

之帶入 3.8 式子中，則可依得到另一常數  $w$ ，如 3.9 式所示。

$$w = \frac{q^2 n_0^2 \mu x}{\epsilon J} \quad 3.9$$

$w$  則可以定義成在某個位置  $x$  下  $J_0$  與  $J$  的比值，再由  $dV(x)/dx = E(x) = qn_0 x / \epsilon$  可以得到  $V(x) = qn_0 x^2 / 2\epsilon \rightarrow x = (2\epsilon V(x) / q n_0)^{1/2}$ ，將  $x$  帶入 3.9 式則可的到 3.10 式，並令  $v$  為 3.10 式的比值常數

$$v = \frac{q^3 n_0^3 \mu^2 V(x)}{\epsilon J^2} \quad 3.10$$

而 3.10 式中的  $v$  可以定義成在某一偏壓變化下  $J_0$  與  $J$  的比值。

由  $u$ 、 $w$ 、 $v$  這三個常數的參數之間的相關性，將  $w$  與  $v$  利用數學上的運算化成  $u$  的函數形式如下 3.11，3.12 式：

$$w = (1/(1+A))[-\ln(1-u) - (1/A)\ln(1+Au)] \quad 3.11$$

$$v = (1/1+A)\{-[1+(1/A)]\mu - \ln(1-u) + (1+A^2)\ln(1+Au)\} \quad 3.12$$

$$A = N_i N / n_0^2 \quad 3.13$$

其中的變數  $A$  為一固定的變數且與材料的參數有關，如 3.13 式所示。再由 3.9 與 3.10 式，將式中的  $J$  與  $V$  化成  $w$  與  $v$  的函數如 3.14 與 3.15：

$$J = \frac{q^2 n_0^2 \mu L}{\epsilon} \frac{1}{w_L} \propto \frac{1}{w_L} \quad 3.14$$

$$V = \frac{q n_0 L^2}{\epsilon} \frac{v_L}{w_L^2} \propto \frac{v_L}{w_L^2} \quad 3.15$$

如此我們大致上完成了無單位法。由 3.11 與 3.12 可以看出， $w$  與  $v$  為  $u$  變數的多項式，如果給定了  $u$  與  $A$  值，我們可將  $u$  與  $A$  帶入 3.11 與 3.12，便可得到  $w$  與  $v$  值，得到了  $w$  與  $v$  值後可以再將  $w$  與  $v$  代入 3.14 與 3.15 式中，進而得到所要的電流與電壓值。

為了得到 3.14 與 3.15 式中  $J$  與  $V$  的值，我們使用 Matlab 程式，將以上的結果

寫入，從 3.11 到 3.15 式可以看出若要得到電流與電壓值必須設定雙變數 $u$ 與 $A$ ，所以我們先將 3.13 式中的 $A$ 值定為一常數(在實際的情況下 $A$ 值是與材料本身的特性參數有關)，再以回圈將 $u$ 從  $10^{-8}$ (接近 0)以間隔 1.5 倍的增加率增加到趨近於 1，由程式跑出來的結果如圖 3-3 所示。圖 3-3(a)中預先設定了某些假定參數值表於圖中，且共模擬了八個不同 $A$ 值。由圖 3-3(a)中發現這八條不同的曲線都分為三個階段，就如上一小節所介紹的趨勢。從圖 3-3(b)中可以看的更清楚，在低偏壓的情況下 $\log J$ - $\log V$ 所對應的斜率是 1 正為ohmic conduction，隨著偏壓的增加 $J$ - $V$ 的曲線轉換成TCL的curve，此時的斜率相當大(slope $>8$  power-law)。再隨著增加偏壓 $J$ - $V$ 的特性就轉為斜率為 2 的SCL的機制了。以上的推導與模擬可以很清楚的了解，一個存在深層缺陷能階的半絕緣性材料 $J$ - $V$ 曲線的變化過程與趨勢。

### 3-3 變溫電流-電壓( $J$ - $V$ )量測分析



有機分子材料的高阻值特性，使其電流傳導機制與半絕緣性之固態材料相似，但是畢竟分子與晶體的結構屬性上是完全不同的，其理論是否能通用並不是相當的明確肯定，基於這點，若要用這半絕緣性材料電流傳輸理論來分析有機材料，首先我們先得確定有機材料的電傳輸的特性是否與上一節所介紹的半絕緣性的材料電流傳輸的特性是一致的，所以我們先做個試驗性的實驗。如圖 3-4 與 3-5 為兩片我們主要探討的材料所製成的元件量測的圖，圖 3-4 為 ITO/NPB(20nm)/Alq<sub>3</sub>(60nm)/LiF/Al 在室溫下所量到的 $J$ - $V$ 圖，而圖 3-5 則為 ITO/NPB(20nm)/BAIq(60nm)/LiF/A 在室溫下所量到的 $J$ - $V$ 圖，在這兩個不同材料的元件中我們在陰極金屬與有機材料之間我們加入了一層 0.1nm厚的LiF，是為了降低電子從金屬注入有機層時的位障，減少位障所造成的影響[5]。從圖 3-4 及 3-5 中可以明顯的看到，在低偏壓的時候這兩個不同材料的特性都是呈現



ohmic傳輸的特性( $\log J$ - $\log V$ 的斜率為 1)，隨著偏壓的增加J-V曲線的斜率變成相當大也是所謂的TCL中power-law的機制。圖 3-4 及 3-5 的趨勢皆與圖 3-3 理論模擬的趨勢是一致的，由以上的結果接下來就可以使用這套理論來分析材料。

### 3-3-1 初量測問題

在一開始對元件量測時，我們發現一些在量測上需注意的技巧，如圖 3-6 及 3-7 所示。圖 3-6 與 3-7 是對樣品做電流-電壓量測的數據圖，圖 3-6 是從第 1 次到第 25 次量測的數據圖，而圖 3-7 為第 21 到第 25 次量測的數據圖。由圖 3-6 可以看到一開始的 J-V 曲線並不穩定，而隨著量測的次數增加有趨於穩定的現象，在圖 3-7 可以看出在最後五次的量測，其 J-V 的曲線已經穩定且已具有再現性。這個現象我們猜測是有機分子與金屬在結構上的屬性並不匹配，故電極金屬與有機材料介面之間在元件剛製作完成時，與金屬接觸的有機分子的結構形狀並不是處於在能量最穩定的狀況下，經過多次電壓驅動後有機分子得到了適當的能量將分子的結構狀態調整到穩定的狀態，所以元件的特性趨於穩定且有具有再現性。有以上的經驗，故我們在對元件取數據時都經過多次的量測直到其元件特性趨於穩定且出現再現性，以確保實驗數據的正確性。

### 3-3-2 Alq<sub>3</sub>與BAIq缺陷能階與缺陷濃度的探討

接下來開始使利用前述的理論來應用在我們的元件分析上，首先成長一系列的樣品：ITO/NPB(20nm)/Alq<sub>3</sub>(x nm)/LiF(0.1nm)/Al，其中的 x 的厚度由 10 nm 以間隔 10 nm 到 60 nm，且這些樣品都是在同一時間成長。在上述的半絕緣性傳輸理論中我們有提到，在這個機制中我們只考慮單一載子注入，我們設計這個結構主要的用意是為了讓整個電流傳導的過程是由Alq<sub>3</sub>中傳輸的電子所主導來滿



足單一載子注入。NPB層扮演的角色是電洞傳輸層，其對Alq<sub>3</sub>的電子遷移率大了100倍以上且電阻值也遠小於Alq<sub>3</sub>，在元件中電壓都跨降在Alq<sub>3</sub>層上，故我們可以忽略掉電洞注入或是電洞在NPB中傳導的影響，讓整個傳輸機制由Alq<sub>3</sub>中的電子來主導，使其近似單一載子注入。我們對這一系列的樣品作J-V的量測都得到如圖 3-4 與 3-5 的趨勢，由之前的推導，電流在turn on以後是TCL的機制，從TCL電流公式可以看出J是與V<sup>(m+1)</sup>/d<sup>(2m+1)</sup>成正比的關係，其中m=T<sub>t</sub>/T，T<sub>t</sub>=Et/k，Et為缺陷能階，T<sub>t</sub>為特徵溫度。由經驗知道在power-law電流傳輸過程中log(J) vs log(V)的斜率都非常的大所以可以將J與V<sup>(m+1)</sup>/d<sup>(2m+1)</sup>成正比近似成與V/d<sup>2</sup>成正比，若是所量測到turn on後電流機制為TCL則必當與上述符合。為了確定測量到的數據為TCL電流機制，我們對不同厚度的樣品在室溫下所得到的J-V數據在固定一個電流值 2\*10<sup>-4</sup>安培下找出各自對應的電壓值，然後將電壓與材料厚度的平方作圖如 3-8 所示，由圖中可以明顯的看出電壓與厚度的平方是呈線性的關係，由圖 3-8 可以證明我們設計的結構所量測得到的J-V數據在turn on之後是屬於TCL model並且是由Alq<sub>3</sub>層所主導。

由實驗證明在ITO/NPB(20nm)/Alq<sub>3</sub>(x nm)/LiF(0.1nm)/Al這個結構元件上可以量測到Alq<sub>3</sub>的TCL的電流特性，我們將針對這部分對Alq<sub>3</sub>及BAIq作量測的分析。現在取Alq<sub>3</sub>與BAIq厚度各為 60 nm的樣品來作變溫J-V並從TCL model式 3.2 中由實驗得到重要的物理參數，我們將 3.2 式再寫一次

$$J_{TCL} = N_{LUMO} \mu_n q^{(1-m)} \times \left( \frac{\varepsilon \times m}{N_t (m+1)} \right)^m \left( \frac{2m+1}{m+1} \right)^{(m+1)} \frac{V^{(m+1)}}{d^{(2m+1)}}$$

$$N_t(E) = \left( \frac{N_t}{kT_t} \right) \exp\left( \frac{E - E_{LUMO}}{kT_t} \right)$$

$$m = \frac{T_t}{T} \quad Et = kT_t$$

從變溫電流-電壓的量測我們可以對log(J) vs log(V)作圖得到不同溫度下的斜率L，而m=L-1，然後將實驗中所得到的m值對 1000/T作圖 3-9 既可得到特徵溫度T<sub>t</sub>並進而得到缺陷深度Et。由圖 3-9 中我們可以得到Alq<sub>3</sub>的缺陷深度為 0.145 eV，其值與文獻[6] (文獻上的為 0.15 eV)中所求得的值相當接近，而BAIq的缺

陷深度為 0.201 eV · 比Alq<sub>3</sub>的缺陷能階深了 0.05 eV左右。

接著我們要推算出Alq<sub>3</sub>與BAIq的缺陷濃度，現在將Nt(E)代入 3.2 式中，在經過一些數學上的技巧將 3.2 式化為下面的形式：

$$J = \left( \frac{\mu_n N_{LUMO} qV}{d} \right) f(m) \exp \left[ -\frac{E_t}{kT} \ln \left( \frac{qN_t d^2}{2\varepsilon_r \varepsilon_0 V} \right) \right] \quad 3.16$$

其中

$$f(m) = \left( \frac{2m+1}{m+1} \right)^{m+1} \left( \frac{m}{m+1} \right)^m \frac{1}{2^m} \quad 3.17$$

當 f(m) 中變數 m 當大於 2 的時候其 f(m) 會趨近於 0.5，所以可以將 3.16 簡化為下式 3.18

$$J = \left( \frac{\mu_n N_{LUMO} qV}{2d} \right) \exp \left[ -\frac{E_t}{kT} \ln \left( \frac{qN_t d^2}{2\varepsilon_r \varepsilon_0 V} \right) \right] \quad 3.18$$

我們令：

$$E_a = \frac{E_t}{k} \ln \left( \frac{qN_t d^2}{2\varepsilon_r \varepsilon_0 V} \right) \quad 3.19$$

現在將式 3.18 寫入Matlab中並先假設其中的參數，Nt=10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>、Tt=1000 K、N<sub>LUMO</sub>=10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>、μ=10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>/Vs、ε=3.0、d=100 nm、溫度T從 100 K到 330 K，將所模擬出來得到的數據作ln(J) VS 1000/T的圖，如圖 3-10。圖 3-10 中模擬了數種不同外加電壓下的情形，在每一個偏壓下的斜率就代表該偏壓下 3.19 式中 E<sub>a</sub> 的值。從圖 3-10 中我們可以看出E<sub>a</sub> 的值隨著偏壓的增加而漸漸地從負值增加到正值，其中在偏壓為 30 V的時候斜率正好為零，這時候的電壓值我們稱做V<sub>c</sub>，而V<sub>c</sub>意味著該偏壓下的E<sub>a</sub> 值為零，從式 3.19 中可以知道若是E<sub>a</sub>=0 則 3.19 可以寫成式 3.20

$$V_c = \frac{qN_t d^2}{2\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad 3.20$$

此時N<sub>t</sub>=2 ε<sub>r</sub> ε<sub>0</sub> V<sub>c</sub>/qd<sup>2</sup>，這時候只要知道V<sub>c</sub>以及幾個簡單的參數即可以求出缺陷濃度N<sub>t</sub> 的值[7]。圖 3-10 中在V<sub>c</sub>偏壓下的物理意義為在此偏壓任何的溫度下的電流值皆相等，我們再將模擬的數據畫成J-V圖於圖 3-11，由圖 3-11 更清楚的看到

若是TCL model機制則在不同的溫度下的J-V曲線會交於一點而交點就是 $V_c$ 。我們將Alq<sub>3</sub>與BALq作 $\ln(J)$  vs  $1000/T$ 的圖於 3-12 與 3-13，發現 3-12 與 3-13 都隨著偏壓的增加而斜率漸漸變大，趨勢皆與圖 3-10 相同，但是由於元件無法承受太大的電壓，所以不能從圖 3-12 與 3-13 中得到使斜率為 0 的 $V_c$ 電壓值，於是我們利用技巧來估計 $V_c$ 的值。見圖 3-14 與 3-15，其各為Alq<sub>3</sub>與BALq的 $\log(J)$  vs  $\log(V)$ 圖，由圖 3-11 中知道 $V_c$ 為不同溫度下各個J-V曲線的交點，於是將圖 3-14 與 3-15 在各個溫度下的J-V曲線擬合使其延伸，估計出交點的電壓值，在Alq<sub>3</sub>中我們估計出 $V_c$ 大約為 17.6 V( $\pm 0.5V$ )其對應的缺陷濃度約為  $1.89 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ，在BALq方面其估計出來的 $V_c$ 為 43 V( $\pm 1V$ )而對應出的缺陷濃度約為  $4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。由上述的結果可以知道BALq不論在缺陷深度與缺陷的濃度皆比Alq<sub>3</sub>來的深且大，這個兩個參數對材料的電流傳輸的影響是有很大的關係，如圖 3-16 中可以看到，在同一偏壓下Alq<sub>3</sub>的電流值明顯的比BALq大上許多，所以在OLED元件中BALq並不適合當作電子傳輸層來使用。由於BALq有高的缺陷濃度以及深的缺陷能階，非常適合作為一個載子confine的材料以及blacking layer使用，並且加上BALq的寬能隙故猜測是其內部能量轉移效率很高的原因，所以BALq非常適合作為主發體來使用。

### 3-3-3 Alq<sub>3</sub>與BALq電子遷移率的探討

從上一節中成功的得到Alq<sub>3</sub>與BALq這兩種材料的缺陷能階 $E_t$ 與缺陷濃度 $N_t$ ，而這兩個物理量都是利用 3.18 與 3.19 式求得，現在我們在將 3.18 式改寫為如下 3.21 式

$$\mu N_{LUMO} = \left( \frac{2Jd}{qV} \right) \exp \left[ \frac{E_a}{T} \right] \quad 3.21$$


由變溫J-V的數據將 $\ln(J)$ 對  $1/T$ 作圖我們可以得到在不同偏壓下的 $E_a$ 值，所以在 3.21 中可以求出  $\mu$  與 $N_{LUMO}$ 的乘積。

在許多的文獻中對於有機材料中載子遷移率都是以 Poole-Frenkel[8]的模

型來表示，如式 3.22

$$\mu = \mu_0 \exp(-\theta/kT) \exp(\gamma\sqrt{E}) \quad 3.22$$

在這個式子裡，一個有機材料的mobility是與溫度成反比且與電場成正比的關係，從實驗量測可以由 3.21 式中得到  $\mu$  與  $N_{LUMO}$  的乘積值，由於無法從實驗中得到  $N_{LUMO}$  所以就無法得到材料正確的mobility值，但是我們仍然可以用這數據及觀念來對 Alq<sub>3</sub> 與 BALq 的mobility特性來作比較。現在我們以 3.21 式中所求得的mobility對電場開根號作圖 3-17，圖 3-17 可以看出mobility對外加電場變化的程度，在圖 3-17 中將 Alq<sub>3</sub> 的  $N_{LUMO}$  以  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [6] 代入所得到的斜率與文獻中 [9] 用 TOF 方法所求得的值非常接近，這可以確定實驗的正確性。而 BALq 則以  $10^{18}$  及  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  代入發現常數  $N_{LUMO}$  這個值並不會對mobility隨電場的變化趨勢有影響只會影響mobility的正確值。在圖 3-17 中發現 BALq 的斜率比 Alq<sub>3</sub> 大，這代表著 BALq 材料的mobility比較容易隨著電場而改變。表 3-1 為 Alq<sub>3</sub> 與 BALq 這兩個材料單一分子的電偶極矩的理論計算值



|                             | BAlq | Alq <sub>3</sub> [10] |
|-----------------------------|------|-----------------------|
| Ground-state dipole moment  | 2.15 | 4.1                   |
| Excited-state dipole moment | 1.97 | 2.99                  |

表 3-1

從表 3-1 中知道 Alq<sub>3</sub> 的 dipole moment 大於 BALq，在文獻 [11] 指出有機分子的mobility隨電場變化率的大小與其單一分子的電偶極矩有關，電偶極矩愈大的分

子其mobility越容易受到電場的影響，原因是由於分子的電偶極矩越大則分子越容易受到電場的影響而產生有方向性的排列，因此載子越容易在分子間傳遞。但是在我們的實驗數據中卻發現卻是相反的情形，理論計算的單一分子電偶極矩Alq<sub>3</sub>大於BAIq但是在mobility受到電場的影響卻是小於BAIq，這個與我們所預期的相反，猜測可能是mobility受電場的影響並不是只有取決單一分子的dipole moment，而是取決於分子大量堆疊後的狀態，也有可能是mobility隨電場的變化程度與材料的缺陷深度與濃度有關，在這一部分是值得將來繼續在去更深入的研究探討。

作為一個電激發光元件的材料，高的mobility與低電場影響是必要的，低的電場影響將增加元件的電流穩定度，在本章節我們由電流-電壓的量測所得的結果發現在缺陷與mobility的表現上，Alq<sub>3</sub>都比BAIq來的好BAIq雖然具有高的能量轉效率，但是其缺陷濃度很高，mobility的表現也不佳，需作進一步的改進以得到更好的效能。



### 3-4 O<sub>2</sub> plasma treatment 對電洞注入之影響

#### 3-4-1 電容-電壓(C-V)、電容-頻率(C-F)量測分析

在完成了電流-電壓量測分析之後，現在對元件作電容-電壓(C-V)以及電容-頻率(C-F)的量測，首先對ITO表面未經過O<sub>2</sub> plasma 處理過的元件ITO/NPB(20 nm)/Alq<sub>3</sub>(60 nm)/Al這個結構來量測，這個樣品在製作時並沒有對ITO基板作O<sub>2</sub> plasma treatment 與之前J-V量測的元件有所不同(3-3-3 節中J-V量測的元件皆有對ITO玻璃基板作O<sub>2</sub> plasma treatment)。圖 3-18 為ITO/NPB(20 nm)/Alq<sub>3</sub>(60 nm)/Al元件在室溫下對不同偏壓下的電容-頻率的圖，從圖中看到外加偏壓為零的時候在低頻的範圍其電容值都不變，其值大約為 3.8 nF，在高頻的區域我們

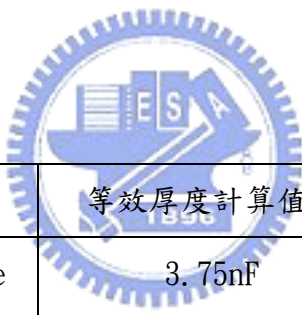


看到在不同的偏壓下，電容值皆急速的降到零，這是由於元件在電極金屬與有機材料之間有很大的串聯電阻所造成的寄生效應(parasitic effects)[12]。隨著偏壓的增加在低頻區域電容值漸漸的上升，但是在超過一個臨界外加偏壓時(2.5 V)電容值急劇的下降，我們從電容-電壓的圖 3-19 中可以看的非常清楚，在圖 3-19 的量測中設定的AC頻率為 100 Hz而oscillation level 為 0.1 V。在圖 3-19 中更清楚的看到從 0 V到 2.2 V左右電容值一直在上升，在 2.2 V到 2.5 V的過程電容值有類似飽和的情形，這個時候飽和的電容值約為 4.8 nF，當超過了 2.5 V之後電容值便開始下降。圖 3-20 為這片元件的J-V圖，由圖中可以看到在 2.5 V的時候元件開始turn on其值與圖 3-19 中電容值開始下降的電壓一樣，於是我們認為圖 3-19 中使電容開始下降的起始電壓值與元件開始turn on 的電壓有所關係，在元件turn on之後意味著元件已經導通，在這時候元件內部有大量的電流通過(double carrier inject)，這個時候對電容值是沒有貢獻，所以在圖 3-19 中在超過 2.5V(turn on voltage)以後電容值是急劇下降的趨勢，在超過 2.5V的這部分由電容值並無法得到有意義的物理量，所以將不討論這部份。在前面章節討論過有機材料為高阻值特性的材料，所以假設其電容效應為一平行板電容的模型其公式如下：

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 A / d \quad 3.23$$

現在我們假設一個模型如圖 3-23，我們推測在無外加偏壓的情況之下，如圖 3-23(a)，並沒有任何的自由載子由兩邊電極注入，所以元件可視為全部被空乏的情形，由平行板電容公式我們將參數代入(其中有機材料的介電常數大都為 3.0~4.0 左右而我們以 3.5 代入，厚度d我們以整個元件的總厚度 80 nm)，得到的理論電容值為 3.75 nF與實驗值 3.8 nF非常接近。隨著偏壓的增加，我們假設電洞開始從ITO介面開始注入如圖 3-23(b)，現在整個元件被空乏的厚度開始便小，由式 3.23 可以知道當d變小電容值會增加所以我們在圖 3-19 中看到電容值開始增加。而在達到 2.5V時NPB材料層中已經沒有空乏的區域如圖 3-23(c)所示，這時候的平行板電容的厚度只剩下Alq<sub>3</sub>層的 60 nm厚度將 60 nm代入計算的

到的電容值為 4.9 nF 與實驗量測到的 4.8 nF 相當的接近。由以上的計算值與理論值都相當符合，我們認為這個模型是正確的，為了再一次確定這個模型的正確性，我們做了另一片元件來分析比較，這個元件的結構完全與圖 3-18 中的元件相同只是 NPB 的厚度我們改為 60 nm。圖 3-21 與 3-22 為 NPB 厚度 60nm 元件所量到的 C-F 圖，圖 3-21 中為在 330K 所量測的，我們看到這元件的趨勢與圖 3-18 一致但是猜測由於 NPB 厚度過大電阻太大其在最低頻 100Hz 電容值尚未達到飽和，所以我們將溫度升到 350K 如圖 3-22 就看到電容值在低頻區域 (~100 Hz) 已經飽和，現在我們再將厚度 d 的值在無外加偏壓下為 120 nm 而在 turn on 時為 60 nm 所算得到的值 (2.4 nF 與 4.8 nF) 與實驗的數據 (2.45 nF 與 4.9 nF) 非常接近，這個結果與我們所假設的模型又是一致的，所以我們更加確定我們的模型的正確性，我們現在將這兩個結果表於如下表 3-2：



|                                 | 等效厚度計算值 | 實驗量測值  |
|---------------------------------|---------|--------|
| NPB(20nm) at zero voltage (0V)  | 3.75nF  | 3.8nF  |
| NPB(20nm) turn on voltage(2.5V) | 4.9 nF  | 4.8nF  |
| NPB(60nm) at zero voltage (0V)  | 2.4nF   | 2.45nF |
| NPB(60nm) turn on voltage(2.1V) | 4.8nF   | 4.9nF  |

表 3-2

由上表格的歸納，可以看出這個模型的有相當高的正確性，其中的誤差認為來自於元件厚度的誤差或者是帶入的介電常數。接著我們開始對圖 3-23(b)的過程以一個等效電路模型來分析如圖 3-24。在圖 3-24 中C1 是當載子注入NPB層中所產生一個等效厚度(如圖 3-23(b)中NPB左邊所形成的區域)所對應的平行板電容值  $C_1 = \epsilon_r \epsilon_0 A / d_{\text{eff}}$ ，R1 則為此等效厚度對應下NPB的電阻值，C2 為整個元件扣除等效厚度的剩餘厚度所對應的平行板電容值，R3 則為C2 的電阻值(由於R3 即Alq<sub>3</sub>的電阻值相當大在此電路中被視為斷路)，R2 則為元件介面間所產生的串聯電阻。整個圖 3-24 中所得到的電容值隨頻率C( $\omega$ )可由簡單的電路理論得到如下式

$$C(\omega) = \frac{C_0}{1 + (C_0^2 R_2^2 \omega^2)} \quad 3.24$$

其中C<sub>0</sub>為式 3.25

$$C_0 = \frac{C_2 C_1}{C_2 + C_1} \left[ 1 + \frac{C_2 / C_1}{1 + \omega^2 R_1^2 (C_1 + C_2)^2} \right] \quad 3.25$$

現在我們模擬 3.24 式且將等效厚度以 0~60nm的變化表於圖 3-25 中，圖中假設了串聯電阻值與NPB的電阻值，從圖中可以看到其變化的趨勢與我們實驗量測到的趨勢是一致的，在低頻區域的電容值隨著外加偏壓的增加(等效厚度變大)而增加，這更確定了我們等效模型的正確性。現在我們在將圖 3-23 來用等效電路模型來做擬合，如圖 3-26 所示：從圖中我們擬和出整個NPB的電阻約為  $1.6 \times 10^5 \Omega$  而串聯電阻約為  $8 \times 10^3 \Omega$ ，在零偏壓的時候沒有載子被灌入NPB中故C1 為零R1 也為零而整個電路只剩C2 與R2，而在偏壓為 1V的時候所擬合出來的等效厚度d<sub>eff</sub>約為 45 nm而R1 則為  $1.6 \times 10^5 \Omega$  的 45/60，C2 的厚度則為 75nm。在偏壓為 2V(相當接近turn-on voltage)的時候，等效厚度則約等於 60nm了，而C2 的厚度也剩下 60 nm。現在我們再由這個元件在低偏壓下的J-V圖計算出其整個元件的電阻值約為  $10^6 \Omega$  而這個電阻值為R1、R2 及R3 的串聯後的值，所以我們估計NPB與Alq<sub>3</sub>的電阻值約為 1:10 與文獻[12]的估計是很相符的。由於在我們



的元件中Alq<sub>3</sub>的阻值大於NPB相當多，故這兩個材料在整個元件中的壓降比也為1:10，而由電場的不連續我們知道在Alq<sub>3</sub>與NPB間會有電荷的堆積，再由Poisson equation我們可以得到在Alq<sub>3</sub>與NPB的介面處一開始有大約 $-6 \times 10^{11}$  e/cm<sup>2</sup>的面電荷密度，隨偏壓的增加正電荷會由注入將介面的電子中和直到turn on voltage時完全中和掉然後變成Flat band的情況。

### 3-4-2 電漿氧氣對電洞注入之影響

接著我們對ITO表面經過O<sub>2</sub> plasma處理過的元件ITO/NPB(60 nm)/Alq<sub>3</sub>(60 nm)/Al來做同樣的量測，圖 3-27 為在室溫下所量測到的C-F圖，由圖中看到在低頻的區域與沒有經過電漿氧氣處理過的元件的趨勢是一致的，皆隨著外加的偏壓增加電容值也隨之增加，但是可以發現其中有所不同的地方，在經過電漿氧氣處理過後的元件在 -0.8 V的偏壓下電容值就已經開始增加了，而未經過電漿氧氣處理的元件在需要在正偏壓的情況下電容值才會增加。換句話來說，在經過電漿氧氣處理過後的元件，在無外加偏壓的情況之下就已經有電洞由陽極ITO注入，而需要在逆偏 -1 V的情況下才能把載子趕出元件，使整個元件空乏。由圖 3-28 的C-V圖中可以看的更清楚，在小於 -1 V的偏壓下，電容值近似為一個定值，在大約 -0.8V左右電容值開始增加，在 1V左右開始接近飽和，而電容值也在大於3V左右開始下降。圖 3-27 中的虛線是對於元件等效模型的擬合曲線，從擬合中可以得到在不同偏壓下所得到的NPB電阻值整理於下表 3-3，而未經過電漿氧氣處理過的元件的數據整理於表 3-4 中

| 所加的偏壓 | 電容值(F)               | 電阻值( $\Omega$ )    |
|-------|----------------------|--------------------|
| 1V    | $3.6 \times 10^{-9}$ | $2.55 \times 10^3$ |
| 0V    | $5.4 \times 10^{-9}$ | $4.9 \times 10^3$  |
| -0.2V | $6.6 \times 10^{-9}$ | $7 \times 10^3$    |
| -0.4V | $1.1 \times 10^{-8}$ | $1.2 \times 10^4$  |
| -0.6V | $3.1 \times 10^{-8}$ | $3 \times 10^4$    |

表 3-3 電漿氧氣處理

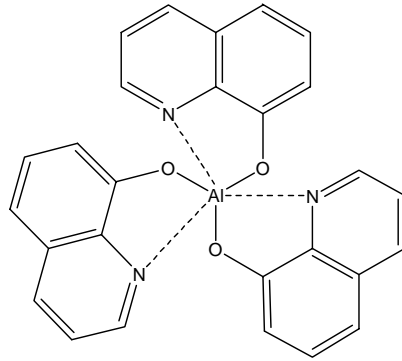
| 所加的偏壓 | 電容值(F)               | 電阻值( $\Omega$ )   |
|-------|----------------------|-------------------|
| 1V    | $3.8 \times 10^{-9}$ | $1.2 \times 10^5$ |
| 2V    | $4.7 \times 10^{-9}$ | $1.6 \times 10^5$ |

表 3-4 未經過電漿氧氣處理

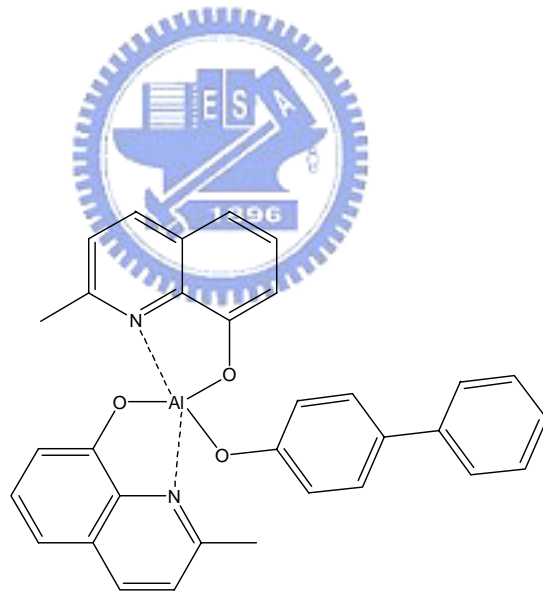
由表 3-3 與 3-4 中可以看出來經過電漿氧氣處理過的元件，其電阻值隨著偏壓的增加而變小，與未經電漿氧氣處理的元件相反，這是因為有大量的載子注入而造成電阻值下降。圖 3-29 為這三個不同元件的 C-V 圖，從圖中可以看到未經過電漿氧氣處理的元件其電容值都在 0 V 才開始上升，但是經過電漿氧氣處理過的元件則是在 -0.8 V 左右開始上升[13]，這個往逆偏壓 shift 的現象是由於 ITO 表面經過電漿氧氣處理過後成功的降低電洞注入有機層的位障，而在無外加偏壓的狀態下電洞就已經被因為電場不連續在介面所產生的負電荷吸引進入有機層，而使得必須在逆偏壓下才能將電洞趕出有機層才會造成整個元件的空乏。由以上的 C-F 與 C-V 量測我們肯定的認為 ITO 表面經由電漿氧氣處理過後確實能改善載子

注入的效率，降低注入的位障。



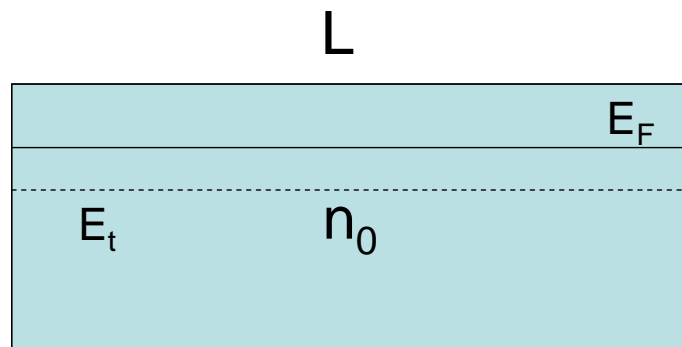


(a)

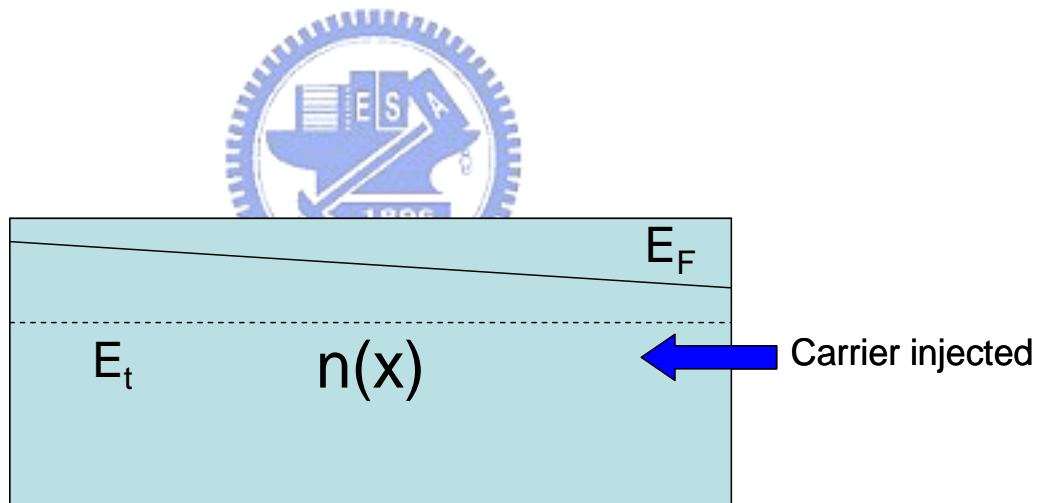


(b)

圖 3-1 (a)為 Alq3 的分子結構圖 (b)則為 BAlq 分子結構圖



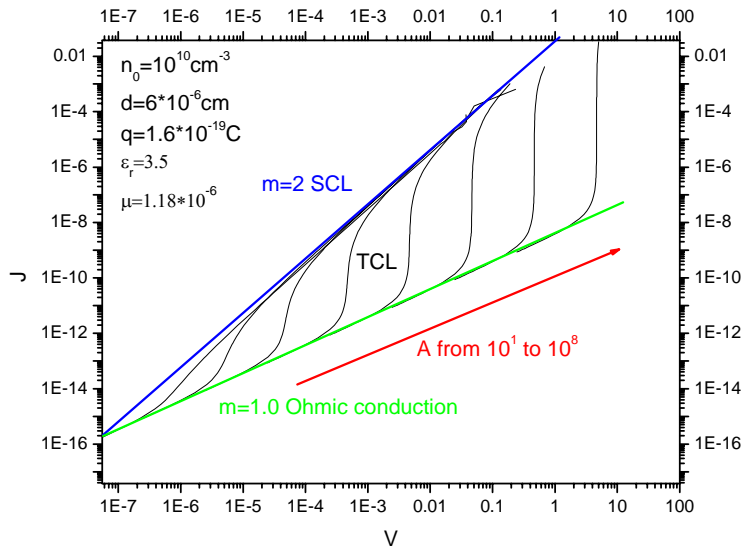
(a)



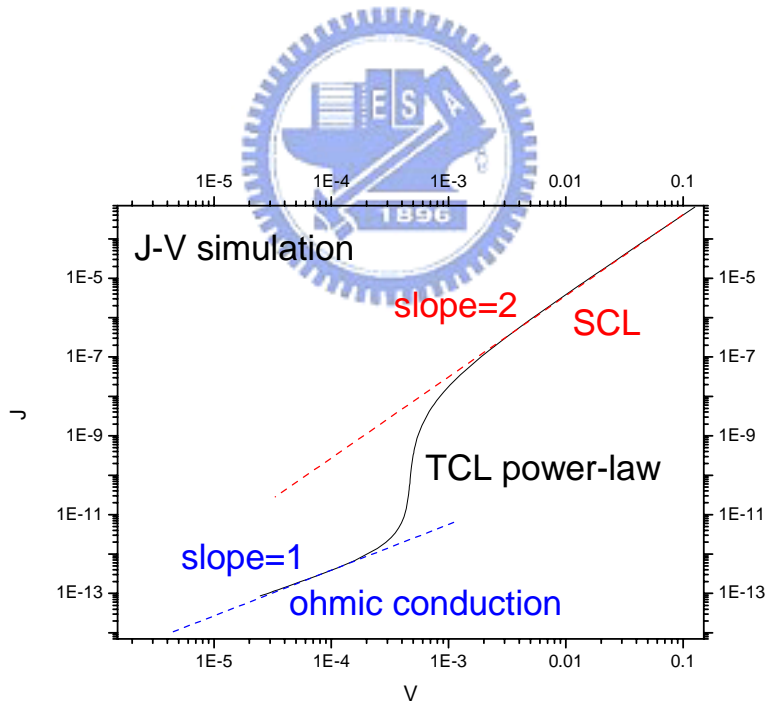
$$n(x) = \text{carrier injected} + n_0$$

(b)

圖 3-2(a)為在無外加電壓下材料的能帶示意圖(b)為在一外加偏壓下的能帶圖

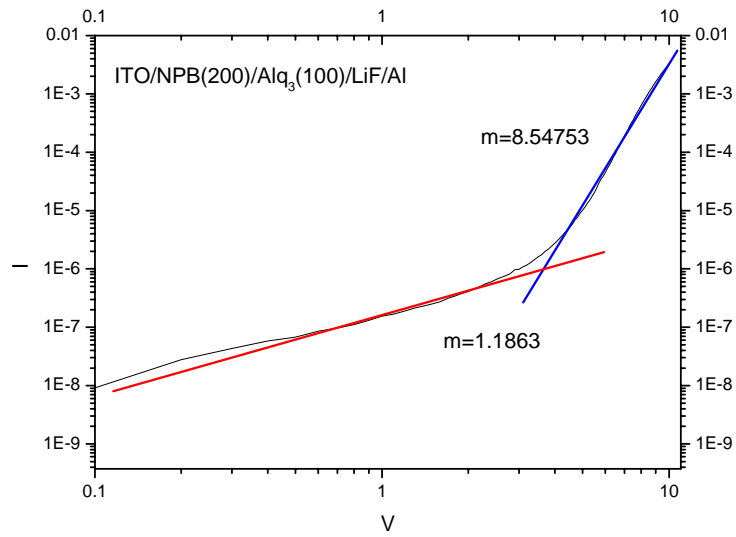


(a)



(b)

圖 3-3 (a) (b) 半絕緣性材料傳輸機制理論模擬圖



n

圖 3-4 為 Alq<sub>3</sub> 的 J-V 圖

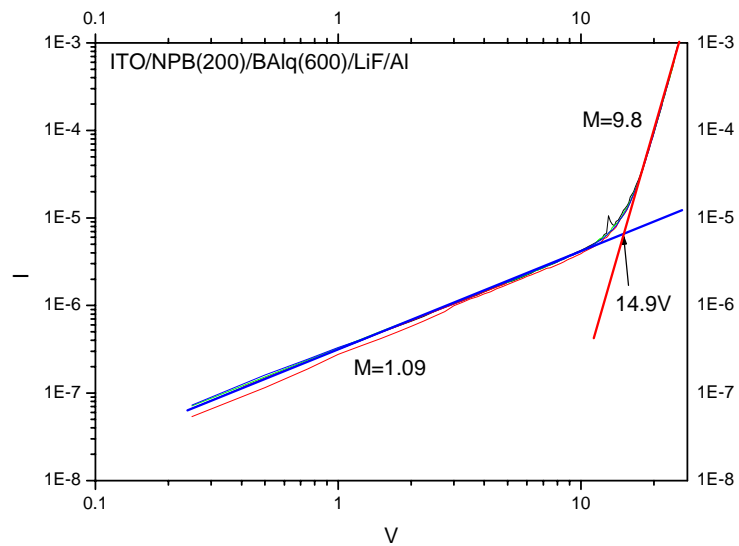


圖 3-5 為 BAIq 的 J-V 圖

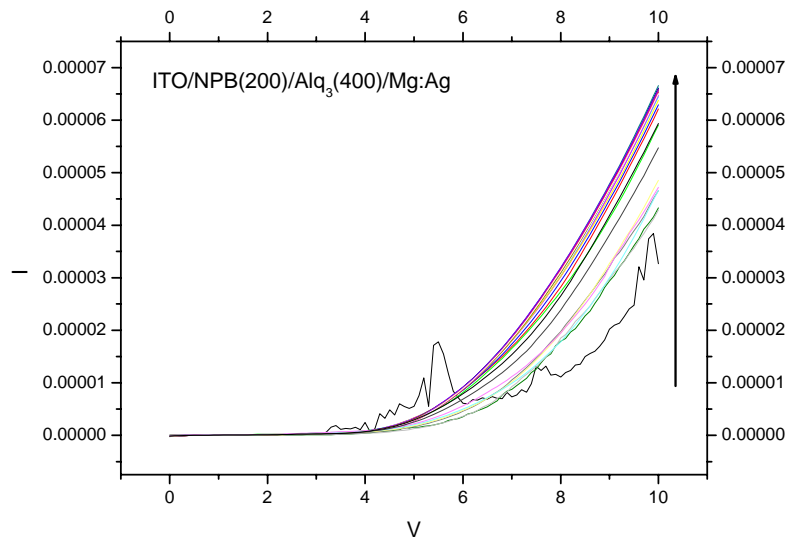


圖 3-6 樣品第一次到第 25 次量測之 J-V 圖

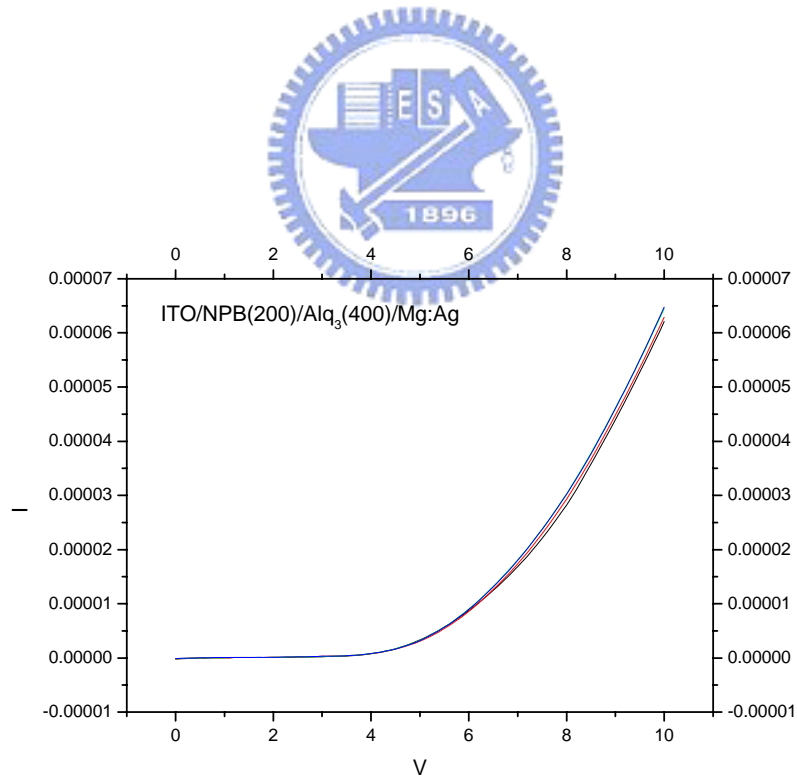


圖 3-7 樣品最後五次量測的 J-V 圖



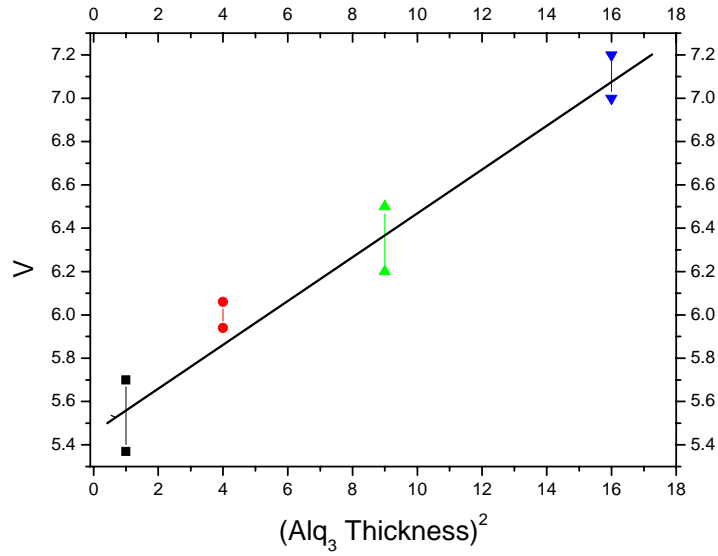


圖 3-8 J-V 的特性符合 TCL 模型

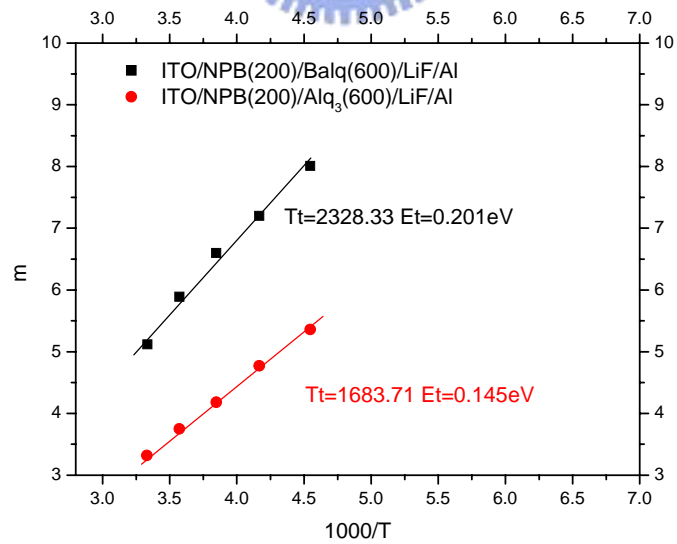


圖 3-9 Alq<sub>3</sub>與Balq缺陷能階深度擬合圖

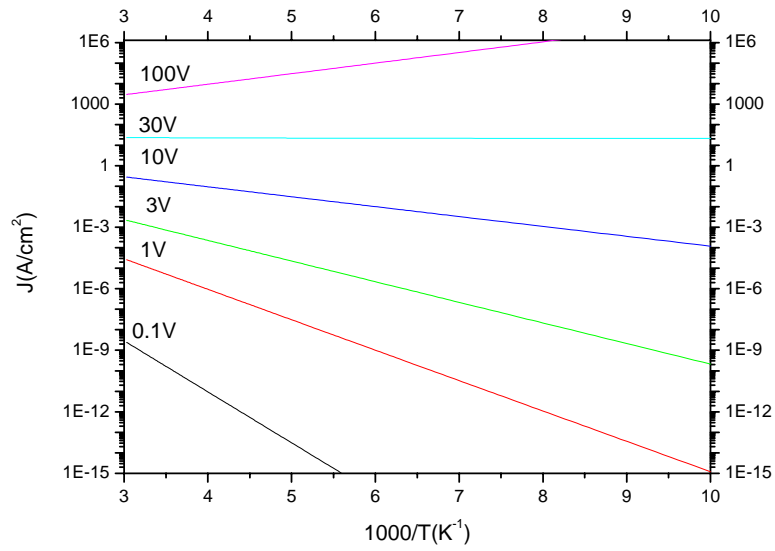


圖 3-10 J vs 1000/T 之理論模擬圖

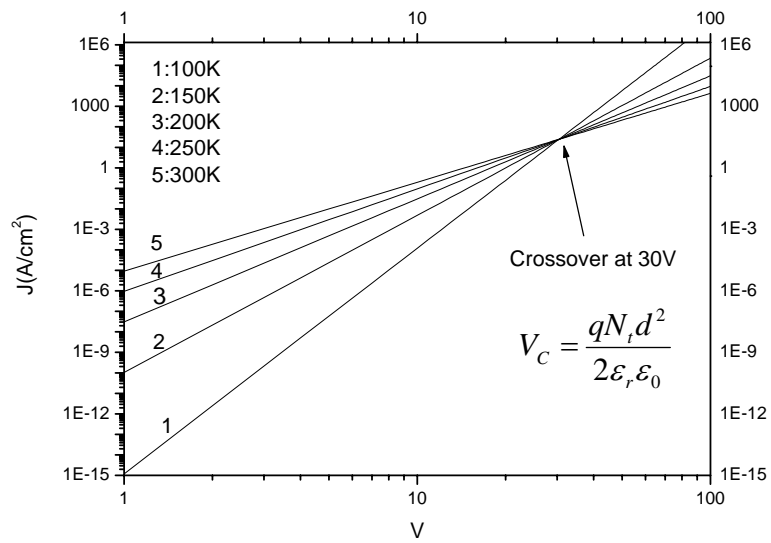


圖 3-11  $V_c$  理論模擬圖

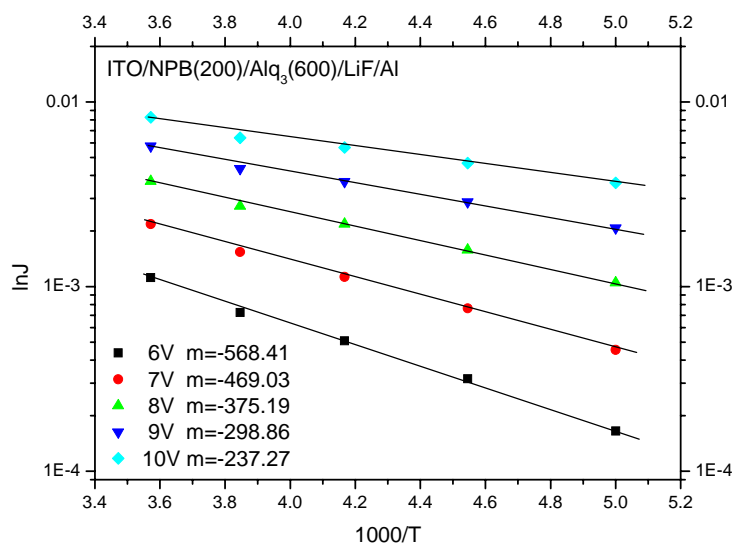


圖 3-12 Alq<sub>3</sub>在不同偏壓之ln(J) vs 1000/T 圖

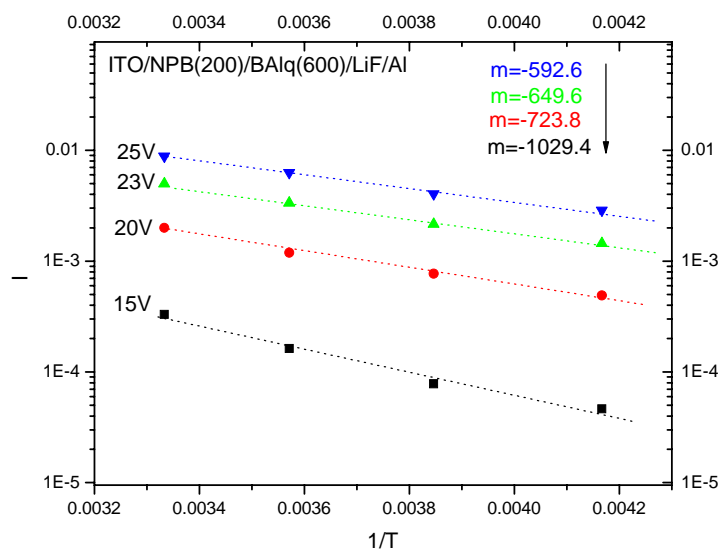


圖 3-13 BALq 在不同偏壓之ln(J) vs 1000/T 圖

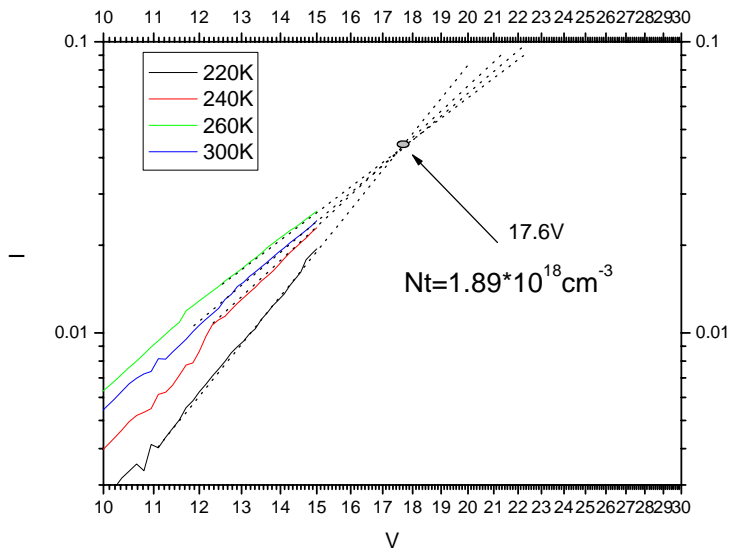


圖 3-14 Alq<sub>3</sub>缺陷濃度擬合圖

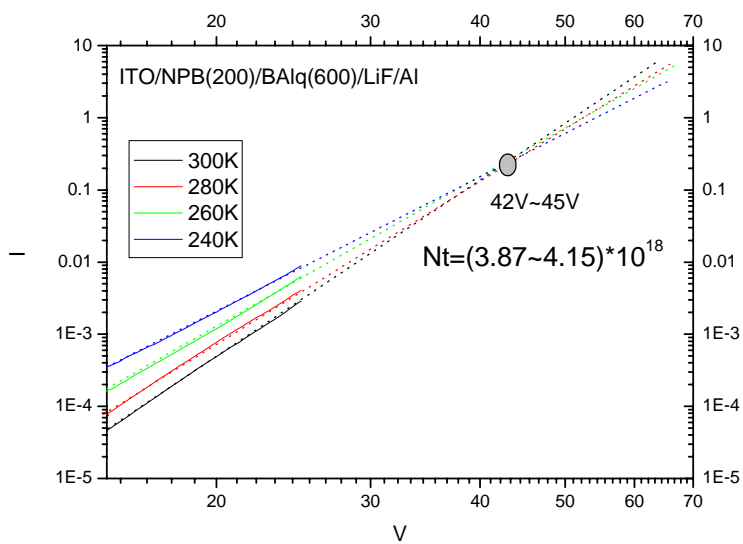


圖 3-15 BA1q 缺陷濃度擬合圖

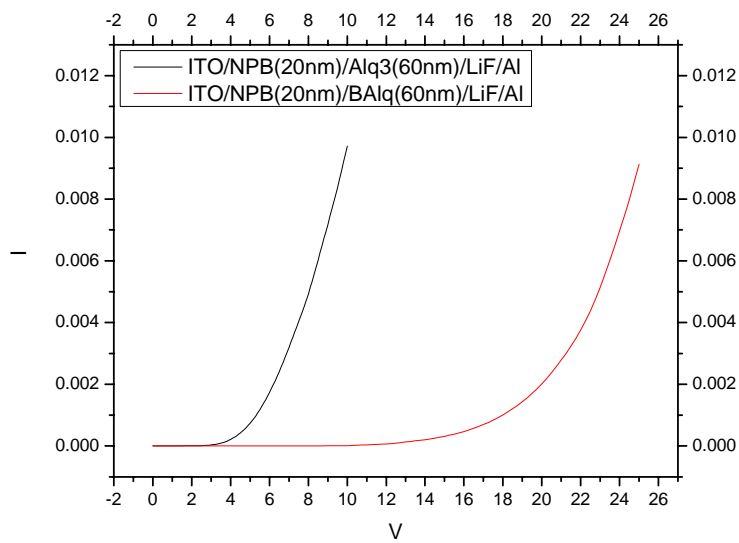


圖 3-16 Alq<sub>3</sub>與BALq的J-V比較圖

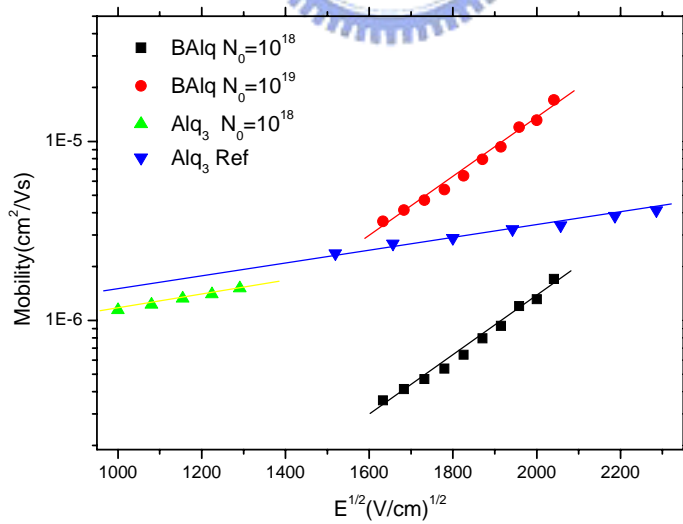
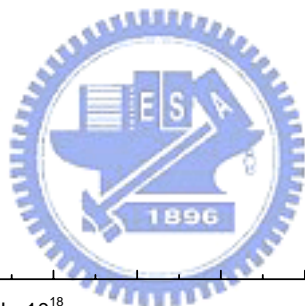


圖 3-17 Alq<sub>3</sub>與BALq的mobility隨電場變化圖

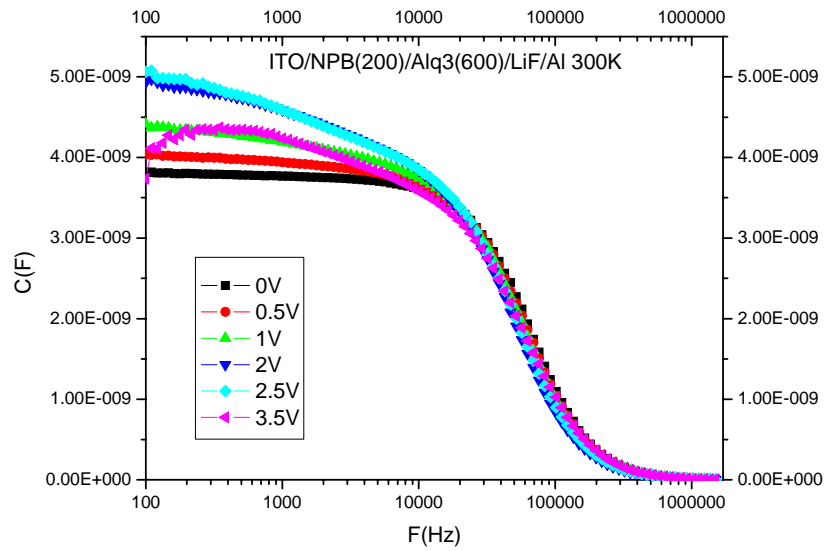


圖 3-18 為 NPB 為 20nm 在不同偏壓下的 C-F

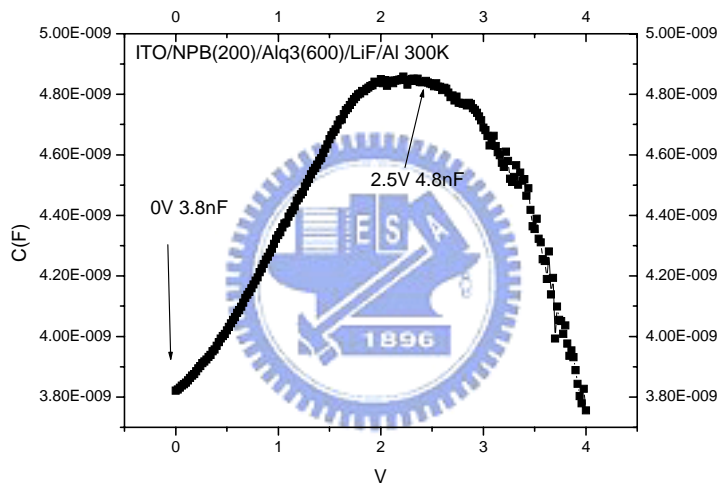


圖 3-19 NPB(20nm)在頻率 100Hz 下的 C-V 圖

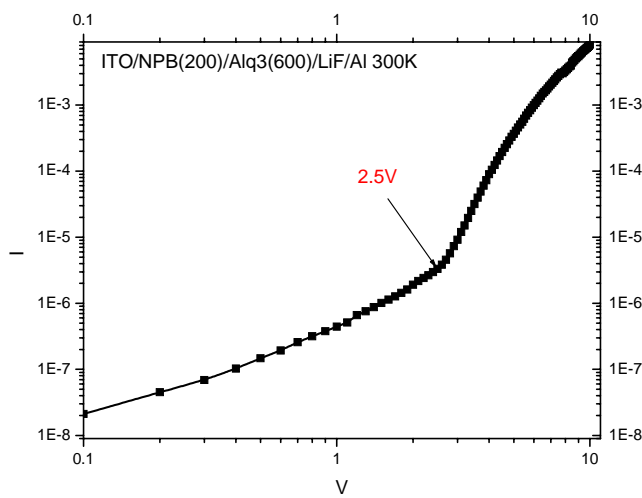


圖 3-20 NPB(20nm)的電流電壓圖

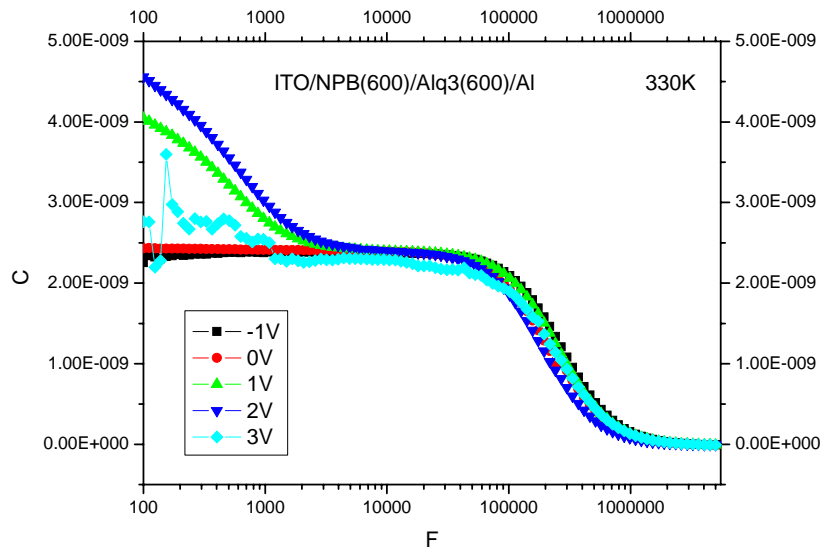


圖 3-21 NPB(60nm)在 330K 不同偏壓下的 C-F 圖

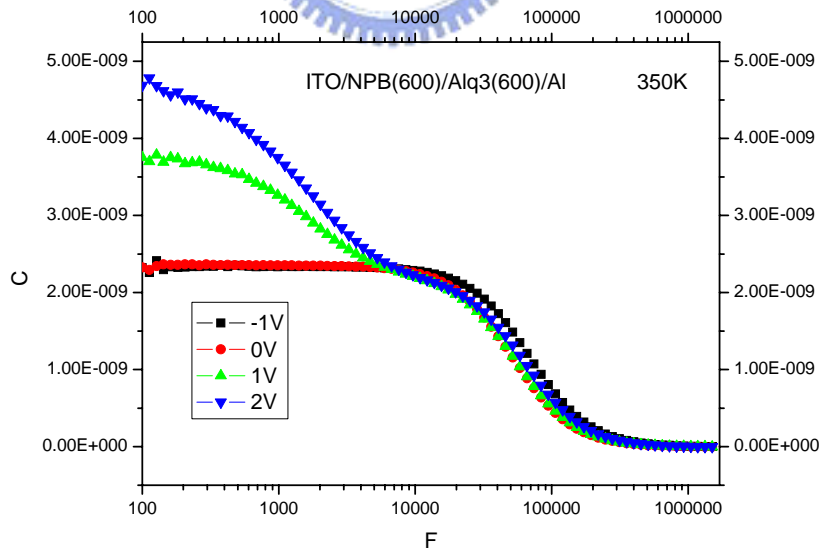
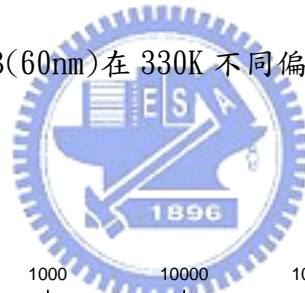


圖 3-21 NPB(60nm)在 350K 不同偏壓下的 C-F 圖

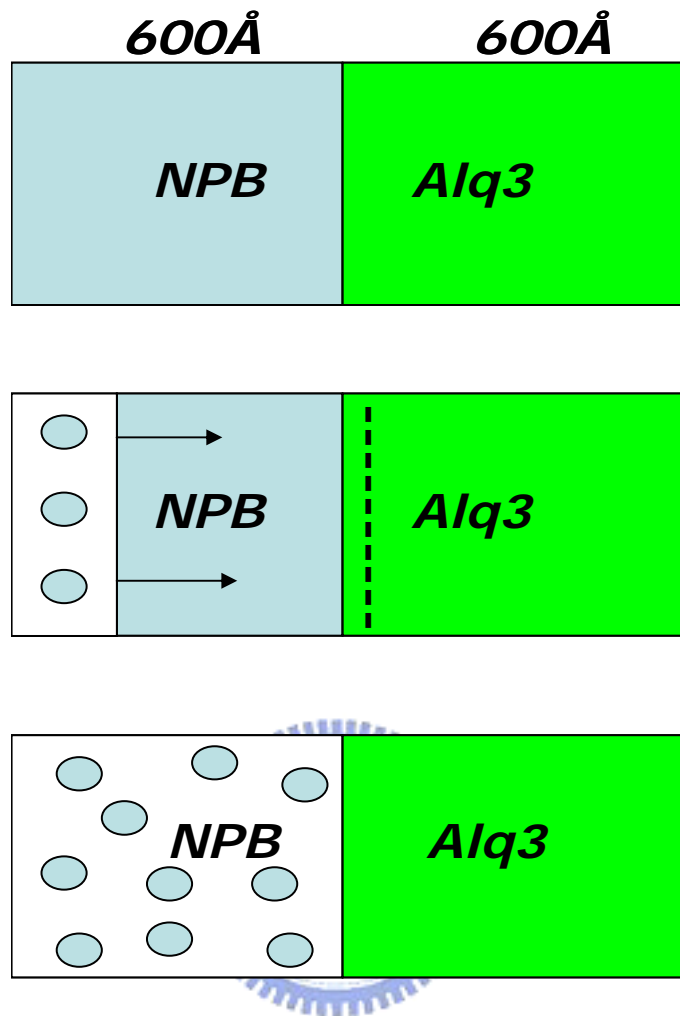


圖 3-23 (a)為在無外加偏壓下的示意圖 (b)則為當外加偏壓開始增加 (c)當外加偏壓達到 turn on voltage 時的示意圖

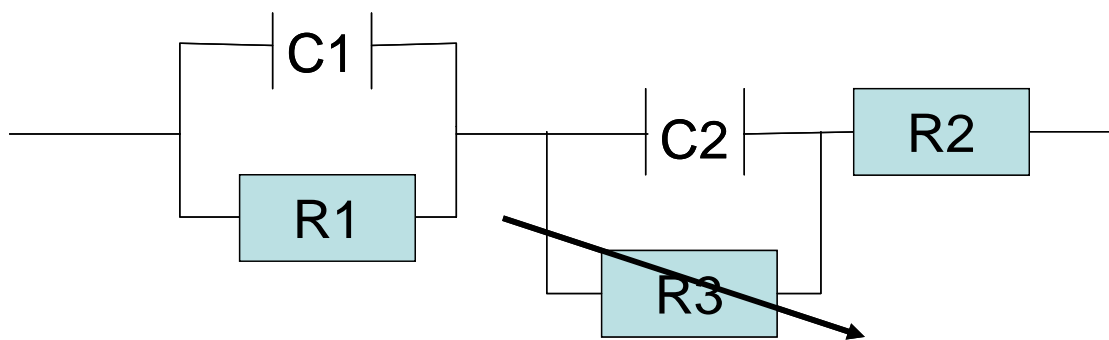


圖 3-24 為ITO/NPB/Alq<sub>3</sub>/Al 元件的等效電路圖



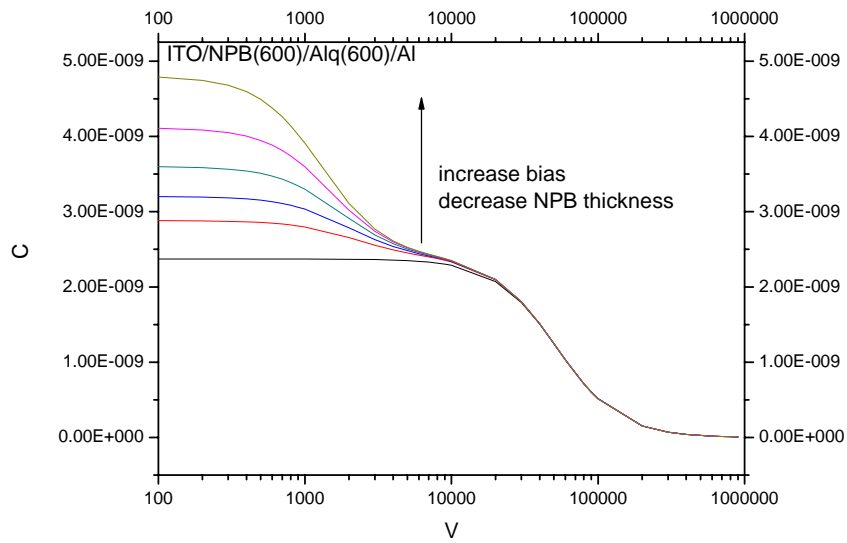


圖 3-25 由式 3.24 所模擬在不同等效厚度下的 C-F 圖

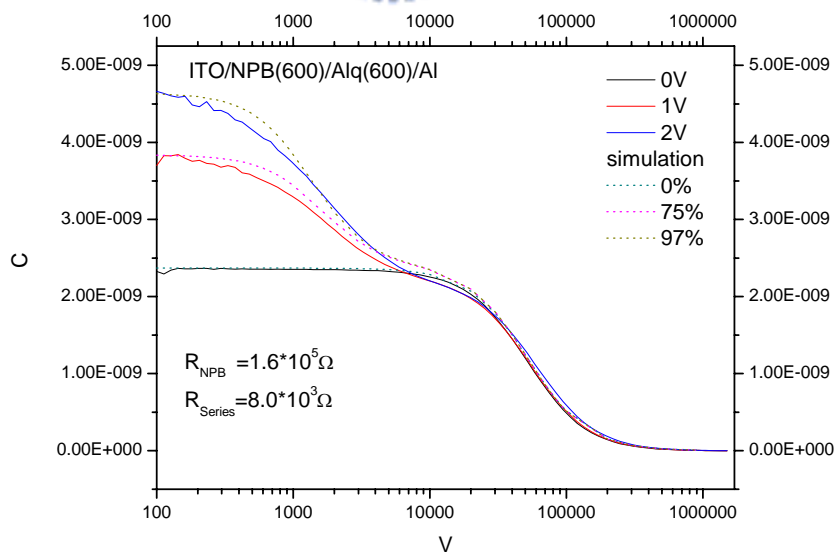


圖 3-26 將圖 3-21 的數據用式 3.24 來擬合後的比較圖

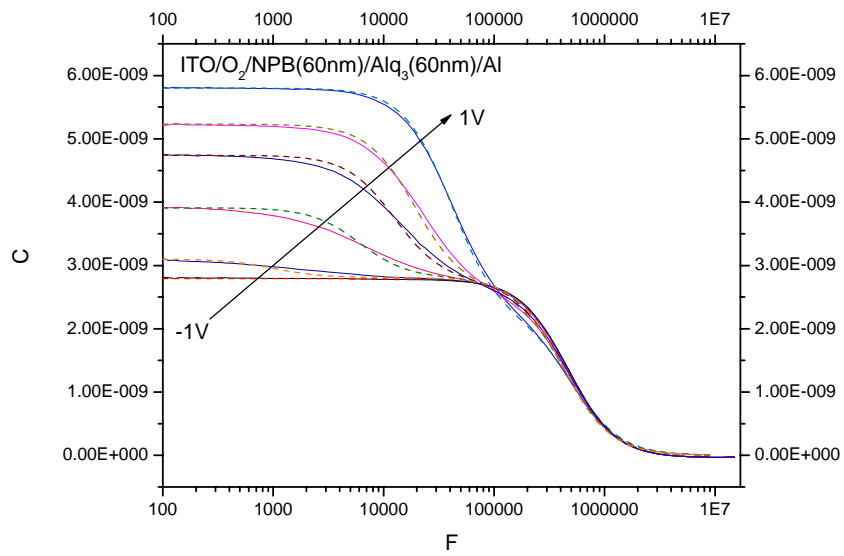


圖 3-27 ITO 表面經過電漿氧處理過後的 C-F 圖

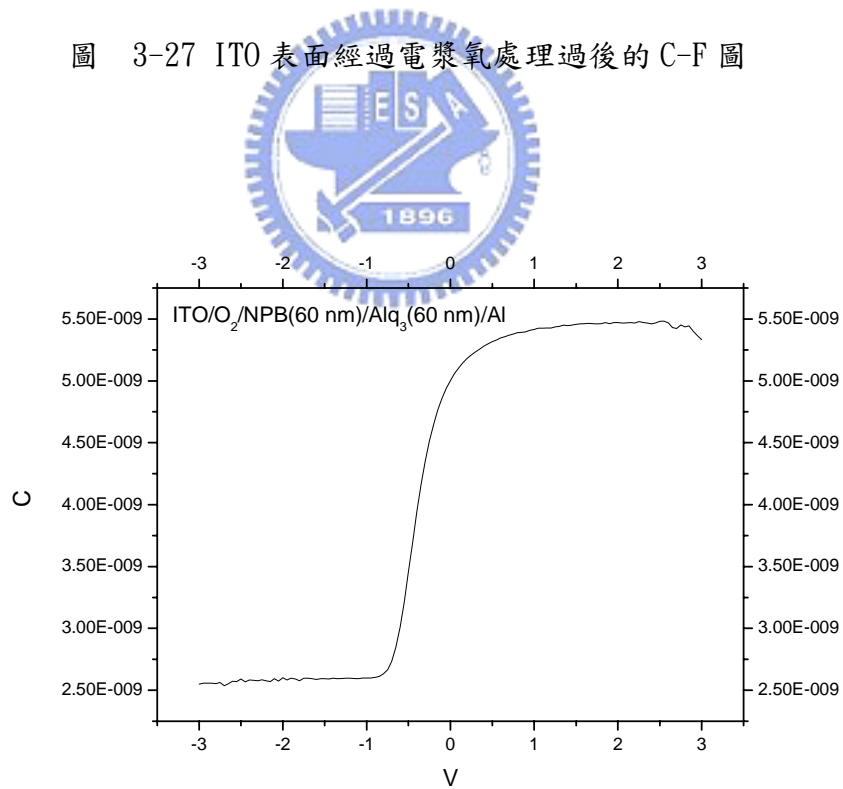


圖 3-28 ITO 表面經過電漿氧處理過後的 C-V 圖

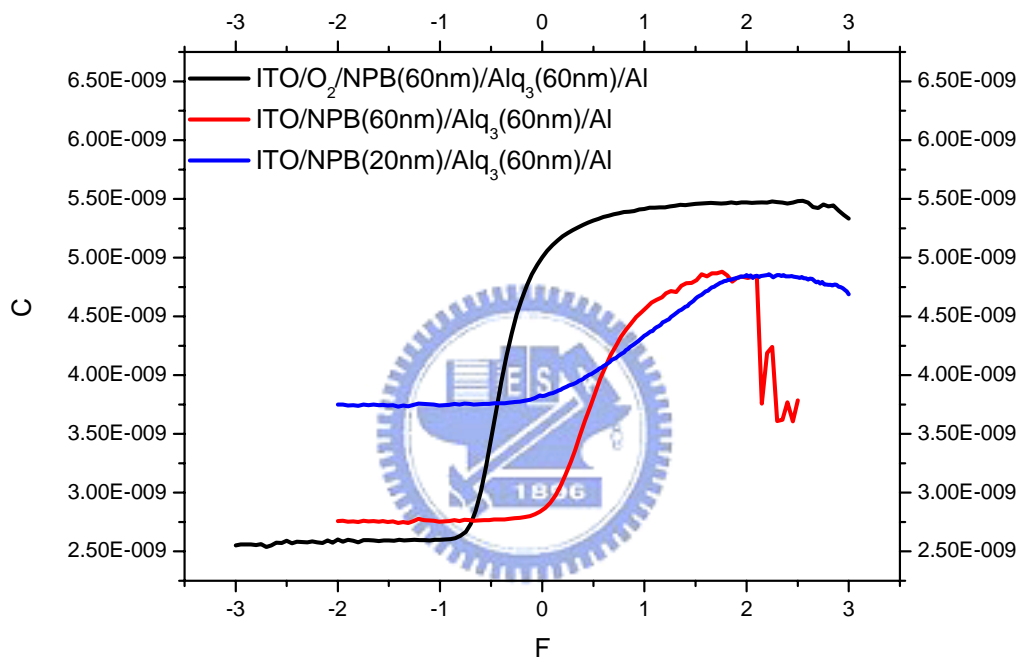


圖 3-29 電漿氧氣處理前後之 C-V 比較圖

## 參考文獻

- [1] M. A. Lampert, " Injection Current injection in insulators" , Proc. IRE, 1962, 1781.
- [2] M. A. Lampert, and P. Mark, Current Injection in Solids (Academic, New York, 1970).
- [3] D. C. Look, C. E. Stutz, and K. R. Evans, Appl. Phys. Lett. 56, 668(1990)
- [4] G. R. Cronin, and R. W. Haisty, " The preparation of semi-insulating gallium arsenide by chromium doping" , J. Electro.-Chem. Soc. V111, 879 (1964)
- [5] Michio Matsumura and Yukitoshi Jinde, Appl. Phys. Lett. 73, 2872(1998)
- [6] P. E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D. M. McCarty, S. R. Forrest, J. A. Cronin , and M. T. Thompson, J. Appl. Phys. 79, 7991(1996)
- [7] Vikram Kumar, S. C. Jain, A. K. Kapoor, J. Poortmans and R. Mertens, J. Appl. Phys, 94, 1283(2003)
- [8] D. M. Pai, J. Chem. Phys. 52, 2285(1970)
- [9] Dongge Ma, Guang Wang, Appl. Phys. Lett. 82, 1296(2003)
- [10] A. Curioni, M. Boero, W. Andreoni, Chem. Phys. Lett. 294, 263 (1998), DFT(B-LYP), and a plane-wave pseudopotential basis.
- [11] D. H. Dunlap, P. E. Parris, and V. M. Kenkre, Phys. Rev. Lett. 77 542 (1996)
- [12] W. Brutting, H. Riel, T. Beierlein, and W. Riess, J. Appl. Phys. 89, 1704(2001)
- [13] S. Berleb, W. Brutting, G. Paasch, Synthetic Metals, 122, 37-39(2001)

# 第四章

## NPB摻雜WO<sub>3</sub>之導納分析

### 4-1 引言

1987 年美國柯達公司成功設計出高效能的異質界面結構的有機發光元件[1]，其優越及獨特的光電特性使其在顯示及照明上的應用被寄予相當大厚望，但截至目前有機發光元件依然存在著許多問題需要進一步的解決，如 low power efficiency 與 high driving voltages 的問題是非常不利於作為一個發光元件[2]。如果能增加載子在介面注入的效率與降低傳輸層的歐姆損耗(ohmic losses)則是改善這兩個問題的關鍵因素[3]。近幾年來有許多研究已經改善了載子注入困難問題，如在陽極方面將ITO表面以O<sub>2</sub> plasma處理使其增加功函數或是在ITO與電洞傳輸層間成長一層緩衝層(buffer layer)如CuPc都可以使電洞注入效率大為提高[4]。在陰極方面則有使用低功函數的金屬或合金金屬如Ca、Mg:Ag[5]或是在陰極金屬與電洞傳輸層間加入一層很薄的絕緣層如LiF[6]。但是這些兩種方法雖然使載子注入效率變好，但是還是無法改善材料的歐姆損耗，而由半導體理論知道利用高摻雜(doping)濃度的電子傳輸層(n-type ETL)與電洞傳輸層(p-type HTL)將使得metal與電荷傳輸層間形成ohmic contact形成flatband conditions將大大的增加載子注入的效率，摻雜後的電荷傳輸層具有高的conductivity使得跨在元件上的電壓都壓降在發光層上，並且若選取適當的blocking layer若有單一電性多餘的載子將會累積在發光層及blocking layer介面間形成反向電場會自動的平衡載子注入的數量，在此情況下發光(recombine)效率及壽命(life time)將大大提升，操作電壓(deiving voltage)將會接近熱力學限制(thermodynamic limit)，如綠光為 2.4V，此理論方法已被成功應用在OLED元件上得到相當不錯的成果[7]，但是到目前為止有關摻雜層的電特性研究卻非常少，我們知道要得到以*p-i-n*為基本結構的高性能發光元件，*p*層與*n*層摻雜後的電特性的了解是首要的課題。故本章節將先研究WO<sub>3</sub>在串聯式OLED中所扮演的傳輸機制，接著對不同濃度WO<sub>3</sub>摻雜入NPB的*P*型摻雜層作一系列的電性量測分析。

## 4-2 WO<sub>3</sub>在串聯式OLED元件中的傳輸機制研究

理論上串聯式的OLED元件可以使元件在同樣的電流下產生數倍強度的光源，近年來被許多的研究團體積極的研究中[8-10]，在日本Kido博士的文獻中[9]指出其串聯式OLED可以導通的關鍵是在各單元元件間加入了一層V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Cs:BCP來使其電流通，並且稱這層為CGL (charge generation layer)，Kido博士解釋的原因是由於這層V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>會在本身的左右兩邊產生正負電荷而電荷受電廠的驅使產生電流使之導通，故此CHL的傳輸特性相當值得探討。在2004年本實驗室發表了一篇期刊論文[10]，也是屬於串聯式的OLED元件，但是使用的是另一種連接層WO<sub>3</sub> (tungsten oxide) /Mg:Alq<sub>3</sub>當作是CGL層，並且得到很好的結果，接下來我們將對WO<sub>3</sub>來深入探討與研究。

圖 4-1 為這個元件的結構圖，其中包含了兩個綠光的發光元件，而使用WO<sub>3</sub>/Mg:Alq<sub>3</sub>將這兩個發光元件串聯起來。為了方便量測研究現在我們將WO<sub>3</sub>與其上下的材料擷取出來作為待測元件如圖 4-2，在圖 4-2 中可以看出在WO<sub>3</sub>右邊為一個*n*-type的電子傳輸層(Mg:Alq<sub>3</sub>)而在左邊則材料特性屬於*p*-type的電洞傳輸層(NPB)，這裡要特別注意的是由於在圖 4-1 中電流的順偏方向是所擷取的元件圖 4-2 的逆偏，所以在分析的時後是以在圖 4-2 這個元件的逆偏狀況下才是原本元件中順偏的狀況。以半導體理論我們知道如果把兩個*pn*的二極體直接串聯起來在逆偏的情況下是會有截止電流的情況產生如圖 4-3 所示，而在我們的實驗中在兩個*pn*二極體中加入了一層WO<sub>3</sub>下則元件在逆偏下則可以導通，如圖 3-4 所示。圖 3-5 為圖 3-3 與 3-4 兩個元件實驗下的I-V比較圖，圖中我們看到在沒有加入WO<sub>3</sub>的元件在逆偏下是截止電流但是有在加入WO<sub>3</sub>的元件(也就是我們要討論的元件)其逆偏下有電流產生並且與順偏的電流式呈現對稱的情況，圖 3-5 可以讓我們確定在串聯式的OLED元件中WO<sub>3</sub>的確是扮演著使元件導通的關鍵材料。以半導體的概

念我們猜測在加入WO<sub>3</sub>後電流的機制應該是屬於電荷的穿隧效應，在電流傳輸理論中屬於tunneling限制機制的有兩種[如下表 4-1：

| Conduction mechanism      | Characteristic behavior  | Voltage dependence                               |
|---------------------------|--|--|
| Direct tunneling          | $J \sim V \exp\left(\frac{-2d}{\hbar} \sqrt{2m\phi}\right)$                    | $J \sim V$                                       |
| Fowler Nordheim tunneling | $J \sim V^2 \exp\left(\frac{-4d\sqrt{2m\phi^{\frac{3}{2}}}}{3q\hbar V}\right)$ | $\ln\left(\frac{J}{V^2}\right) \sim \frac{1}{V}$ |

表 4-1


第一種為直接穿隧(direct tunneling)其電流機制是不隨溫度變化，且電流與電壓是成正比的關係，第二種為Fowler Nordheim tunneling其電流的機制也是不隨溫度而有所變化而有著  $\ln\left(\frac{J}{V^2}\right) \sim \frac{1}{V}$  的關係存在。現在我們對此元件來作電流電壓的量測試著找出證據。圖 3-6 為ITO/NPB(60nm)/WO<sub>3</sub>(4nm)/Alq<sub>3</sub>:Mg(600)/Al在逆偏下的變溫I-V圖，由圖 3-6 中很明顯的看到我們的元件幾乎不隨溫度而有所變化，但從圖 3-6 我們確定這個機制不會是第一種的直接穿隧效應，所以現在我們將的到的數據以  $\ln\left(\frac{J}{V^2}\right)$  v.s  $\frac{1}{V}$  作圖我們得到如圖 3-7，在圖 3-7 中我們擬合得到線性的關係，所以可以確定在此結構中逆偏下的電流傳輸機制為tunneling。現在我們由圖 3-8 來說明整個傳輸的過程，圖 3-8 為能階的示意圖，由圖中所示因為非常高的位障使我們在小的逆偏下電荷無法從金屬電極注入有機材料，而這時候電極上的電荷是不會對電流有貢獻，這時候在Alq<sub>3</sub>層中有Alq<sub>3</sub>與Mg作用產生Mg<sup>+</sup>與Alq<sub>3</sub><sup>-</sup>變成了n<sup>+</sup>-type的電子傳輸層，而NPB層中NPB與WO<sub>3</sub>作用產生了NPB<sup>+</sup>與WO<sub>3</sub><sup>-</sup>這



時候則變成了 $p^+$ -type的電洞傳輸層，接著受到了電場的作用這些離子化所產生的電荷開始移動，並且以穿遂的機制通過 $p^+-n^+$ 介面的位障到達電極產生電流。由以上的實驗與分析，我們知道在串聯式OLED中 $WO_3$ 扮演著必要的角色，且電流在小偏壓下的傳輸是由tunneling所主導控制的。

### 4-3 NPB中摻雜 $WO_3$ 之電特性研究

在上一節中，我們知道 $WO_3$ 在串聯式OLED中扮演著非常重要的角色，後來在實驗中發現，若是將 $WO_3$ 直接摻雜到NPB層中發現可以得到與上一小節的相同的結果，由這個發現可以知道 $WO_3$ 與NPB之間有著很好的相容性且對於電洞的傳導上有著顯著的效果，於是我們開始對 $WO_3$ 摻雜到NPB之後的特性來做研究。我們首先成長一系列4片不同摻雜濃度的元件如下表4-2：



| 編號 | 元件結構  | $WO_3$ 摻雜濃度 |
|----|---|-------------|
| A  | ITO/NPB(60nm)/Alq <sub>3</sub> (60nm)/Al                  | 0%          |
| B  | ITO/NPB:WO <sub>3</sub> (60nm)/Alq <sub>3</sub> (60nm)/Al | 9.1%        |
| C  | ITO/NPB:WO <sub>3</sub> (60nm)/Alq <sub>3</sub> (60nm)/Al | 16.7%       |
| D  | ITO/NPB:WO <sub>3</sub> (60nm)/Alq <sub>3</sub> (60nm)/Al | 33.3%       |

表 4-2

在上表中我們摻雜濃度的計算方式是以材料的體積比來計算，如樣品B我們是以NPB與 $WO_3$ 的體積比為10：1來成長，所以摻雜濃度為 $1/11=9.1\%$ ，而體積比是以成膜的速率來計算。在這一批元件要特別提醒的是我們在ITO要成長NPB摻雜層之前，我們皆對ITO表面以 $O_2$  plasma事先處理，其目的是為了降低陽極介面串



聯電阻的影響。

#### 4-3-1 電容-電壓(C-V)量測分析

在 3-4 小節中我們已經對元件A與相同結構但在ITO表面並沒有做電漿氧氣的處理的元件作了電性上的比較，這兩個元件在結構上完全一樣只是在元件A事先有作O<sub>2</sub> plasma的處理。由 3-4 節中的C-V量測的結論知道，ITO表面經過電漿氧氣的處理之後能有效的改善電洞注入的效率，由圖 3-29 的C-V圖可以明顯的看出這個結論。而現在我們對A、B、C、D這四個元件作C-V的量測如圖 4-9 所示，由圖中看出摻雜WO<sub>3</sub>後的元件B、C、D的電容值從逆偏到順偏都維持在 5.4 nF左右，而元件A則從 1 V往逆偏方向電容值開始變小一直到 -1 V左右又固定在 2.5 nF左右(分析請參閱 3-4 小節)。由 3-4 節中的模型看來，元件B、C、D在不同偏壓下所量到的電容值皆是由Alq<sub>3</sub>厚度所貢獻，這意味著摻雜WO<sub>3</sub>後的NPB在 -3 ~ 3 V量測的偏壓下並沒有對電容有所貢獻，我們認為這是因為當NPB中摻雜WO<sub>3</sub>後產生了許多的自由載子，需在更大的逆偏壓之下才能電洞從NPB中趕出將整個元件空乏，但是當由經驗知道若是將偏壓加到超過 -3 V在電極上的載子將會被強迫注入元件，使元件導通而無法量測到準確的電容值，故沒有將元件B、C、D的逆偏壓加超過 -3 V。從圖 4-9 中也告訴我們NPB在摻雜WO<sub>3</sub>之後電阻也隨之下降，所以在我們量測的溫度下元件B、C、D中NPB的訊號是無法在儀器的量測範圍中被量測到。雖然從元件A、B、C、D的室溫C-V圖中可以得到以上兩個結論，但是單從C-V圖無法得知摻雜後NPB中確切的電阻值與電洞濃度在這方面將由接下來的導納量測分析來得到。圖 4-10 為元件A在室溫下在不同偏壓下的G-F圖，從圖中可以看到在 300K Hz左右有一個不隨偏壓而變的peak，而在低頻區域有一個peak隨著偏壓的增加而漸漸的出現並且peak位置漸漸的向高頻區域移動，這是因為在NPB層中的電荷濃度受電壓影響相當大，在零外加偏壓下已經有電動被介面堆積

的負電荷吸引至NPB中，在逆偏的時候電洞被逆向的電場趕出NPB層，所以peak的高度漸漸的變小，而電洞的濃度的大小影響了電阻值的大小所以NPB的peak會往低頻的區域移動，圖 4-10 也可以與 3-4 節中的結論作呼應，也可以證明ITO表面經過電漿氧氣處理過後能增加電洞入的效率。

#### 4-4-2 不同濃度下WO<sub>3</sub>摻雜入NPB之導納分析

我們現在開始對元件A、B、C、D來作導納[10]的量測與分析。圖 4-11 到 4-18 是這四個元件分別在室溫及無加偏壓下所量測的C-F與G-F圖。先看元件A、B、C、D個別在室溫下的C-F圖，如圖 4-11、4-13、4-15、4-17。從圖 4-11 元件A中可以明顯的看到從低頻到高频有兩個step，而圖 4-13 元件B跟元件A是相同的有兩個step，但是在低頻的step稍微往高频區域移動而變的不如圖 4-11 的明顯，圖 4-15 及圖 4-17 分別為元件C與D室溫的C-F圖，從圖中由原本兩個step變成只剩一個step，原本在較低頻的step已經消失只剩下較高頻率的step。從圖 4-12、4-14、4-16、4-18 室溫下的G-F圖中可以看的更清楚，我們可以看到在頻率為 0.2MHz附近都有一個peak，而這個peak也就是對應C-F圖中在頻率較高的step的反區點，由於這支peak並不隨摻雜濃度而有所移動，故我們認為這是因為串聯電阻所造成的peak[11-12]（圖 4-18 中在低頻區的曲線有向上拉高的情形是因為漏電流的影響，但是這個現象不會影響我們在高頻時候的數據分析），在圖 4-12 與 4-14 中我都可以看到在串聯電阻peak的左邊都有另一支peak，並且在圖 4-14 的peak位置比圖 4-12 稍微往高频的區域移動，而在圖 4-16 與 4-18 中我們觀察到這支peak已經消失，而這支會隨摻雜濃度移動的peak我們認為是NPB受到不同濃度WO<sub>3</sub>影響所反應出來的。由於我們量測到的是電阻的響應，故我們由RC time constant可以知道電阻越高頻率響應的頻率會出現在越低的區域，而相反的電阻值越低則頻率響應會出現在越高的頻率下，圖 4-20 為元件A、B、C、D的G-F混合

圖，從中看的很清楚隨著摻雜濃度的增加，NPB的電阻響應頻率也隨著增加(向左移動)，元件C與D因為電阻值太小已經被串聯電阻的peak所覆蓋掉或是已經超過儀器所能量測的範圍，這代表我們將 $WO_3$ 摻雜入NPB中確實會降低NPB的電阻值，圖 4-19 為室溫下外加偏壓為零元件A、B、C、D的C-F混合圖，由導納理論[10]C-F圖中的反區點就等於G-F圖中的peak所對應的頻率，圖 4-19 中我們看到元件A與B都有兩個Step在較低頻區域的反區點，由等效電路模型得知這個反區點所對應的電阻值是NPB，故我們可以看到這個反區點的位置隨著摻雜濃度的增加漸漸的向高頻的區域移動，在濃度太高的元件，這個反區點已經被覆蓋在串聯電阻之下或是量測不到了。由圖 4-19 與 4-20 我們清楚的看到隨著 $WO_3$ 摻雜的濃度加，NPB電阻值會減少，並且使NPB中在無外加偏壓下材料本身的自由載子濃度變高，由這結果我們可以知道，將 $WO_3$ 摻雜入NPB中確實會降低電阻並使NPB變成p-type的電洞傳輸層。

接著我們對這 4 片元件作變溫的導納量測，試著找出更多的資訊，讓我們對摻雜 $WO_3$ 後的NPB之特性更為了解。圖 4-21 與 4-22 為元件A在無外加偏壓下所量測到的變溫C-F與G-F圖，由理論我們知道電阻值會隨著溫度的降低而變大，從圖 4-21 中我們可以看到反應NPB的反區點隨著溫度的降低而往低頻的區域移動，這代表著NPB的電阻值隨著溫度降低而漸漸的變大，而圖中step也越來越明顯，圖 4-22 也可以看到由NPB所反應的peak也隨著溫度的下降而往低頻的區域移動，並且漸漸的遠離串聯電阻所反映的peak位置，而圖 4-22 中我們看到之前所認為是串聯電阻所反應的peak並不會隨著溫度而有所移動，由經驗與理論得知我們可以更加確定這支不管在任何摻雜濃度皆會出現在 0.2M Hz左右的peak是代表串聯電阻所反應出來的。圖 4-23 與 4-24 則分別為元件B在無外加偏壓下的C-F與G-F圖，如預期我們也可以看到在圖 4-23 中NPB所反映的反區點也是會隨著溫度的下降而向低頻的區域移動，在圖 4-24 中我們也看到如圖 4-22 中的趨勢，隨著溫度越低NPB所反映的peak也會往低頻的區域移動，但是在圖 4-24 中可以發現我們必須要在 250K左右才能將NPB的peak完拉離串聯電阻所反映的peak且串聯電阻的

peak位置也是幾乎不隨溫度變化而變化的，而在圖 4-22 中我們只要在 280K左右就能將NPB的peak拉離串聯電阻的peak，這意味著摻雜更高濃度的WO<sub>3</sub>後電阻值變的更小，並且需要在更低的溫度下才能出現在不受到串聯電阻訊號影響的頻率範圍讓我們觀察到，這個情形我們在元件C的C-F與G-F圖中可以更清楚的看到。圖 4-25 與 4-26 是元件C在無外加偏壓下的C-F與G-F圖，在圖 4-25 與 4-26 中我們一樣看到了如元件A與B的趨勢，在圖 4-26 中我們需要在大約 170K左右的溫度才能將NPB的peak完全拉開串聯電阻的peak，這當然代表元件C的電阻值隨著摻雜的濃度增加而又變的更小。圖 4-27 與 4-28 則分別為元件D也就是摻雜濃度最高的元件的C-F與G-F圖，由圖中我們看到我們在實驗可以量測的溫度範圍內(最低溫約為 85K)都量測不到NPB所反映的反區點或是peak，在圖 4-28 中在低頻的區域我們可以看到曲線有拉高的現象，由經驗我們認為這並不是NPB的訊號，這應該是漏電流所造成的效應[13]，由圖 4-27 與 4-28 我們推測在元件D中NPB的電阻值是比元件C的電阻值更低，並且低到我們現有的量測溫度範圍內是無法量測到的，若是要量測到元件D中NPB的電阻反應是必得降到更低溫或是以別種電性量測方法來得到。

現在我們已經得到元件 A、B、C 在不同溫度下的導納圖，意味著我們可以知道在不同溫度下元件 A、B、C 個別的電阻值，由半導體的理論[14]我們知道下列的式子：

$$\rho = \frac{1}{qn\mu_n + qp\mu_p} \quad 4.1$$

而其中我們的材料 NPB 為 *p*-type 故式 4.1 可以簡化成式 4.2

$$\rho = \frac{1}{qp\mu_p} \quad 4.2$$

其中

$$p = N_v \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad 4.3$$



在由電阻與電阻係數的關係如下：

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad 4.4$$

以半導體的理論我們知道電阻隨溫度的變化主要是因為電荷濃度所影響，而 mobility 的影響是比較小的，並且我們所量測的溫度範圍並不是相當的大，所以我們假設各個元件在這些溫度變化下的 mobility 值是一個常數，現在我們可以由以上的關係將  $-\ln(1/R)$  對溫度的倒數 ( $1000/T$ ) 作阿瑞尼士圖，從圖中的斜率得到活化能。現在我們從元件 A、B 及 C 的 G-F 圖中找出 peak 的頻率位置來計算其在不同溫度下個別的電阻值，但是由於在某些情況下，NPB 的 peak 會受到串聯電阻訊號的影響，由圖中不易看出 peak 點的正確位置，所以我們都以羅倫茲 function 來對我們的 G-F 作擬合求出 NPB 與串聯電阻 peak 所在的正確位置如圖 4-32 與 4-33 所示，在我們所有數據取點的時候都如圖 4-29 與 4-30 的方式來取我們的數據。由擬合 NPB 峰值位置之後我們將所得到的電阻數據以  $-\ln(1/R)$  對溫度的倒數 ( $1000/T$ ) 作阿瑞尼士圖得到如圖 4-31。從圖 4-31 中我們可以看到元件 A、B 及 C 的斜率隨摻雜的濃度的增加而減少，這意味著其活化能隨著摻雜濃度的增加而減少，圖 4-33 為我們對元件 A 所繪的能階示意圖，我們知道經過  $O_2$  plasma 處理過後的 ITO 功函數約為 5.0 eV 左右，而沒有摻雜的 NPB 約為 5.4 eV。由圖 4-31 得到元件 A 的活化能約為 0.337 eV，我們認為在沒有摻雜  $WO_3$  的 NPB 中有一缺陷能階就是在 0.337 eV 左右，而由於缺陷濃度很高也將 Fermi level pin 在 0.337 eV，所以我們所量到活化能為電洞從 Fermi level 也是從 trap level 跳到價帶所需要的能差。現在從圖 4-31 中可以發現，我們對 NPB 摻雜  $WO_3$  後其 NPB 的活化能變小，元件 B 其活化能降為 0.236 eV，由圖 4-34 我們可以看清楚在摻雜後的元件 B 的能帶變化的示意圖，這時候的 Fermi level 往價帶方向移動而電洞從 Fermi level 跳到價帶的能差即為活化能 0.236 eV，缺陷能階則維持在原本的 0.337 eV 位置上，而由圖 4-33 可以看到在摻雜濃度更高的元件 C 其活化能變為更低只有大約 0.176

eV，而能階的變化示意圖如圖 4-35 所表示，這時候的Fermi level更往價帶處移動其電洞從Fermi level跳到價帶的能差為 0.176 eV，而其缺陷能階依然在原來的位位置上。圖 4-32 為元件A、B、C在NPB的peak完全脫離串聯電阻peak下的G-F圖，由圖中可以看到隨著摻雜濃度的增加，NPB所反應出來的peak高度隨著變低，由之前的結論我們認為NPB隨著WO<sub>3</sub>摻雜濃度的增加而電洞的濃度也會隨著增加，但是這與圖 4-32 中的結果相反，這是因為隨著摻雜濃度的增加而Fermi level漸漸遠離原本 0.337 eV缺陷能階位置，所以造成趕出來的載子變少，並且隨著隨著摻雜濃度的增加使NPB的電阻值變小，而較小的電阻值使得壓降在NPB層中的電壓變的更少導致oscillation level變的更小進而使趕出來的電洞數目變小，因此就造成如圖 4-32 的結果。接著我們開始來用簡單的理論計算來計算出摻雜後NPB的電洞濃度(Hole concentration)，由式圖 4-31 中可以的到不同摻雜濃度下的活化能E<sub>a</sub>，首先將元件A的活化能帶入式 4.3 中，而由 3-4 節中已經知道了其NPB在室溫下的電阻值，在將 4.3 帶入 4.2 最後在帶入 4.4 式中，則可以得到NPB的N<sub>v</sub>值，得到了N<sub>v</sub>值就可將圖 4-31 中的活化能個別帶入 4.3 式中求出在室溫不同摻雜濃度下的電洞濃度，在經由求出的電洞濃度可以將摻雜後的mobility也可進而計算出來，其相關的數據整理如表 4-3 所示。

圖 4-36 中可以很清楚的看到，電洞濃度隨著WO<sub>3</sub>摻雜濃度的增加而明顯的以級數倍的增加[15]，由圖中則可以大概估計摻雜濃度 33.3 %元件D的濃度介於1E17~1E19 /cm<sup>3</sup>，而圖 3-37 則是mobility隨摻雜濃度的變化圖，如預期的結果mobility會隨著摻雜濃度的增加而變小[16]，而我們也大約估計元件D的mobility值是小於1E-5。

由以上的實驗結果，我們成功的尋找出WO<sub>3</sub>作為NPB的p型摻雜材料，並且得到相當好的特性，相信對於p-i-n的OLED元件發展上是非常有幫助的。

| WO <sub>3</sub> concentration | Hole concentration | mobility | resistance |
|-------------------------------|--------------------|----------|------------|
| 0%                            | 5.86E13            | 6.1E-4   | 1.12E4     |
| 9.1%                          | 2.89E15            | 1.72E-5  | 7.86E3     |
| 16.7%                         | 2.94E16            | 1.15E-5  | 1.18E3     |
| 33.3%                         | 1E17<<br>>1E19     | <1E-5    | <1E3       |

表 4-3





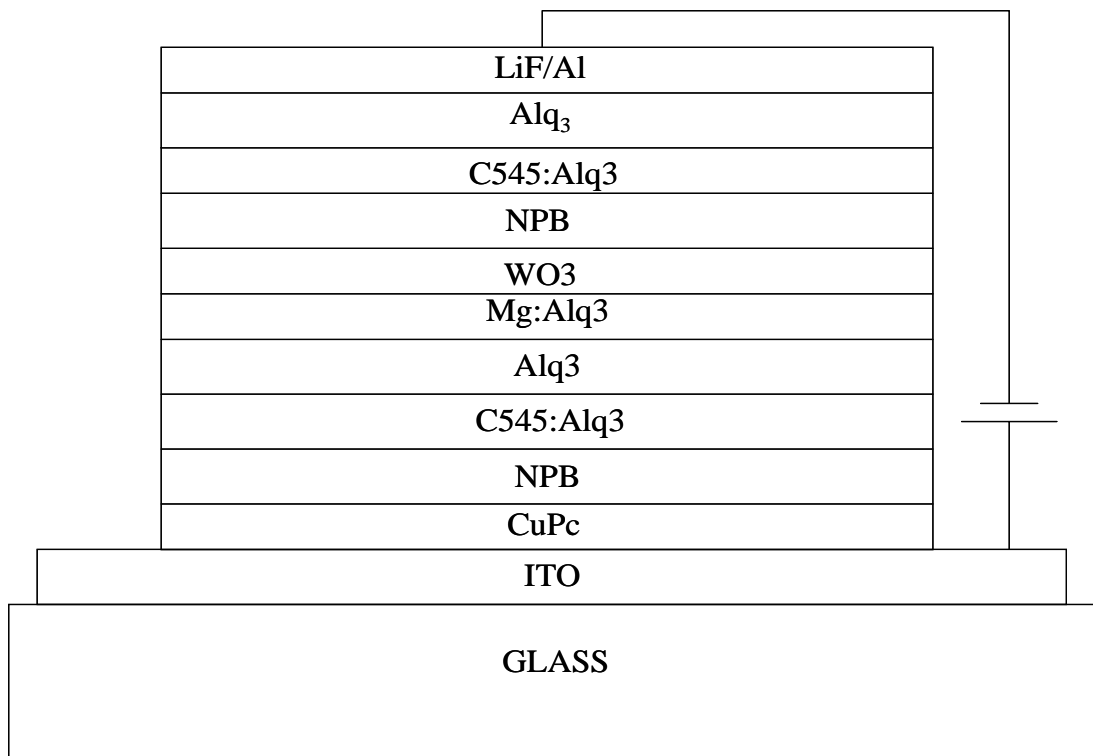


圖 4-1 串聯式 OLED 元件之結構圖

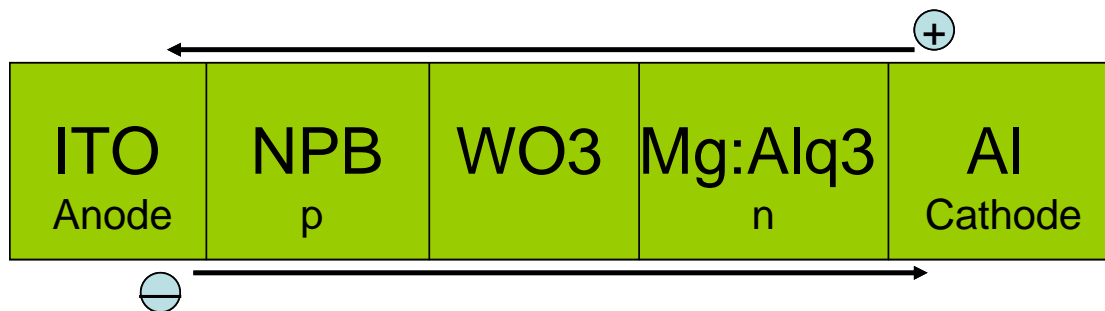


圖 4-2 從圖 4-1 元件中擷取出的待測元件結構圖

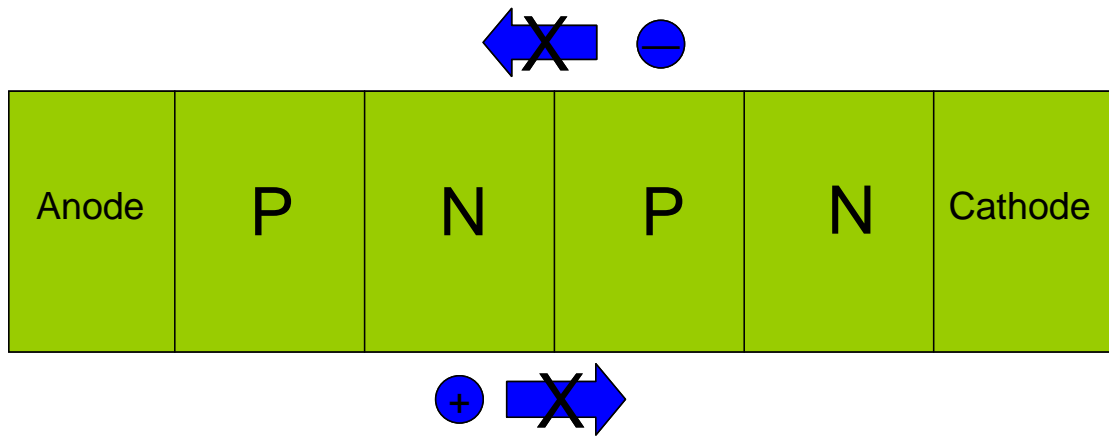


圖 4-3 p-n 介面在逆偏下是不導通的

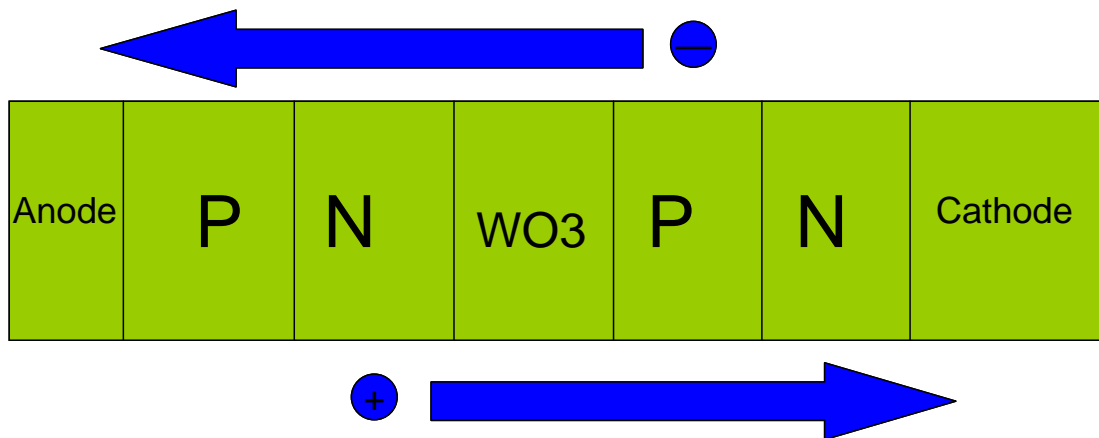


圖 4-4 加入了 $WO_3$ 便可以導通

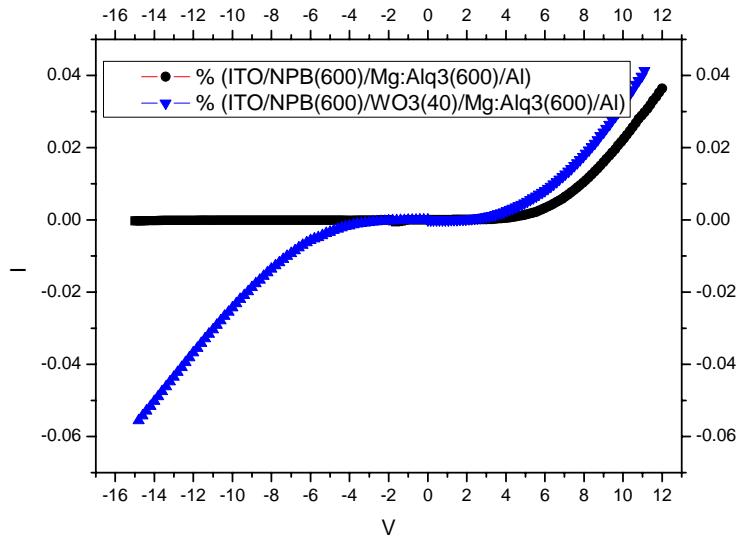


圖 4-5 為圖 4-3 與圖 4-4 結構之 I-V 比較圖

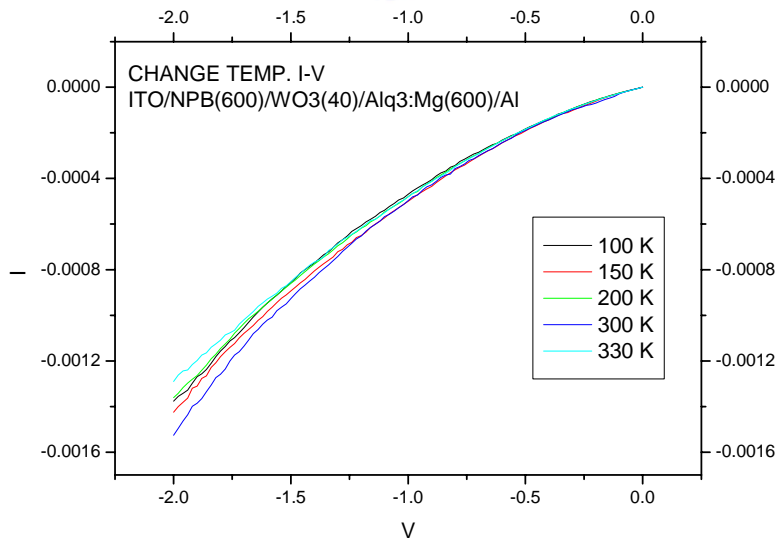


圖 4-6 ITO/NPB(60nm)/WO3(4nm)/Alq3:Mg(600)/Al 結構逆偏下變溫 I-V 圖

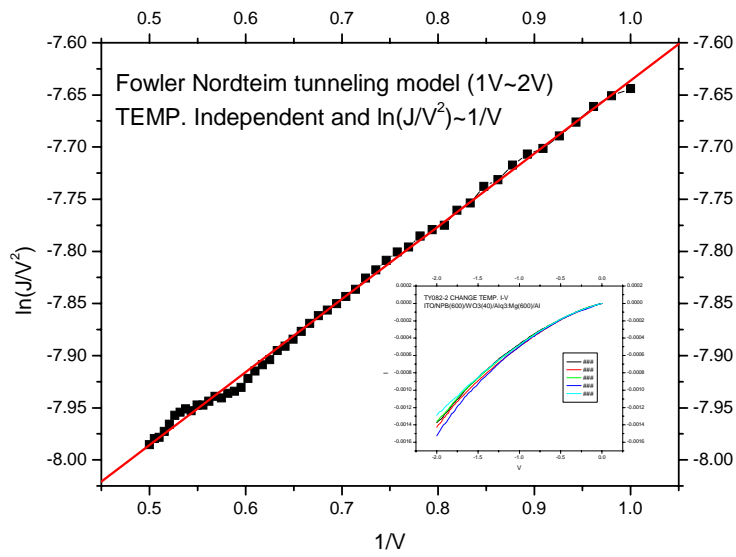


圖 4-7 Fowler Nordheim tunneling model 擬合圖

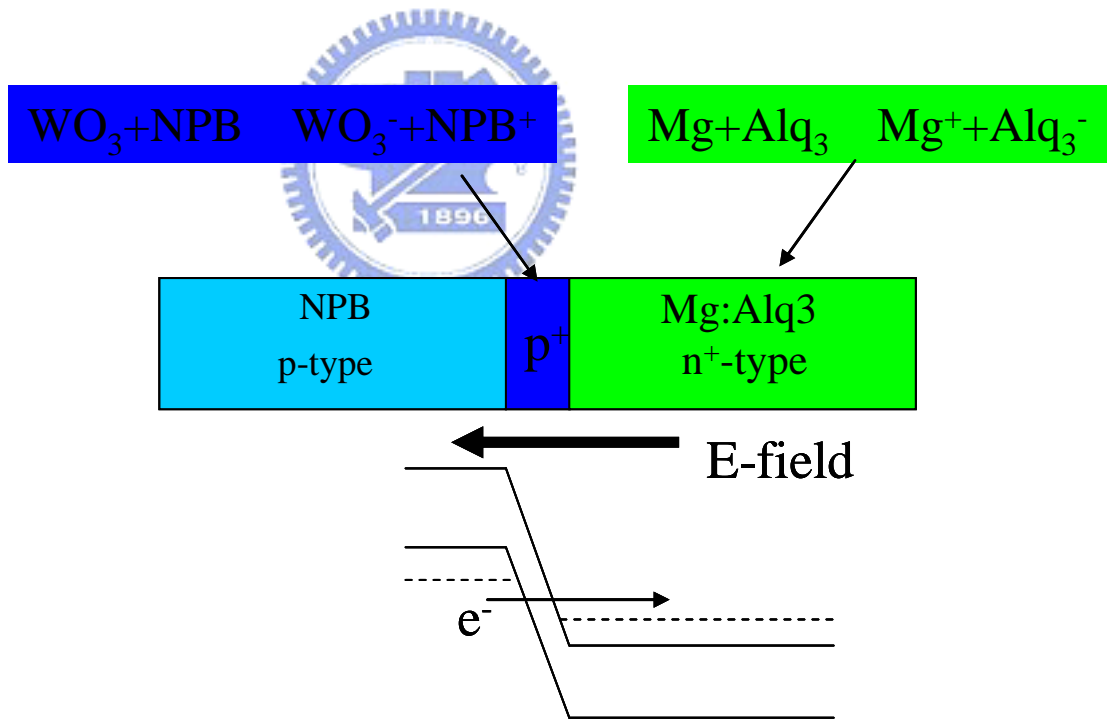


圖 4-8 ITO/NPB(60nm)/WO3(4nm)/Alq3:Mg(600)/Al 之能階示意圖

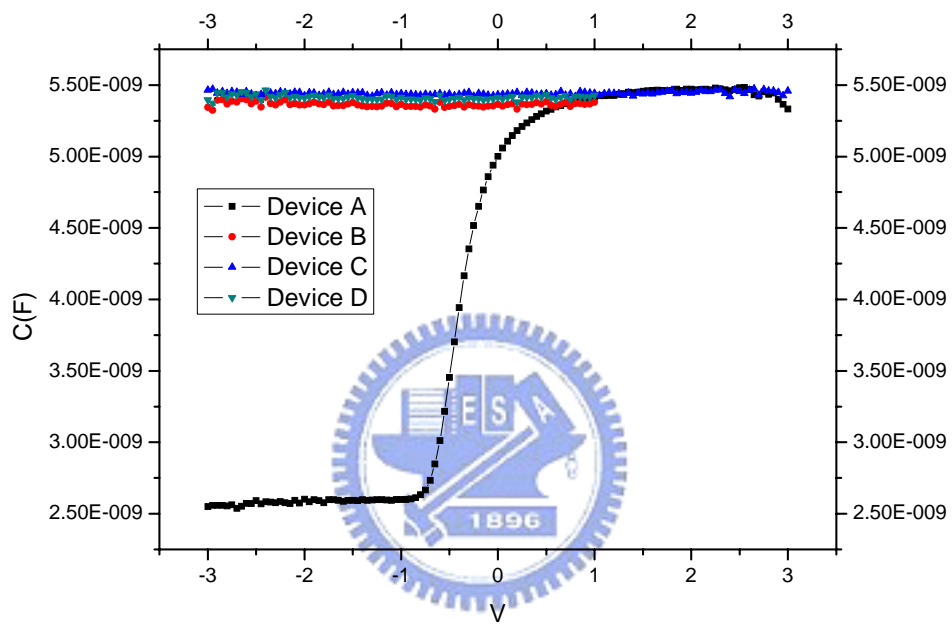


圖 4-9 元件 A、B、C、D 在室溫下頻率 100 Hz 下的 C-V 圖

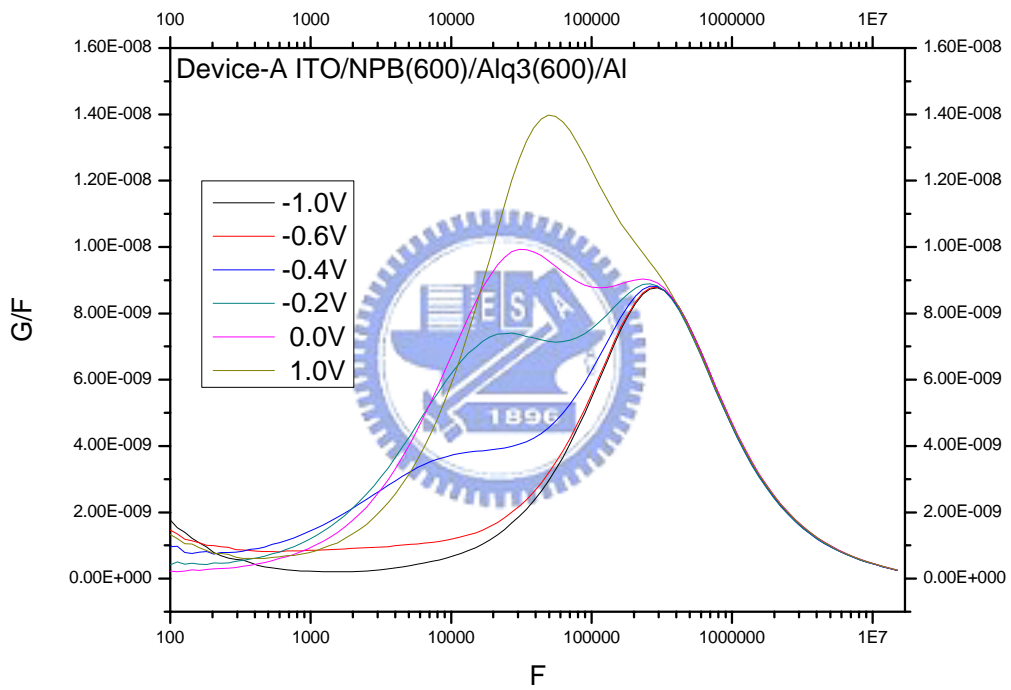


圖 4-10 元件 A 在室溫下不同偏壓下的 G-F 圖

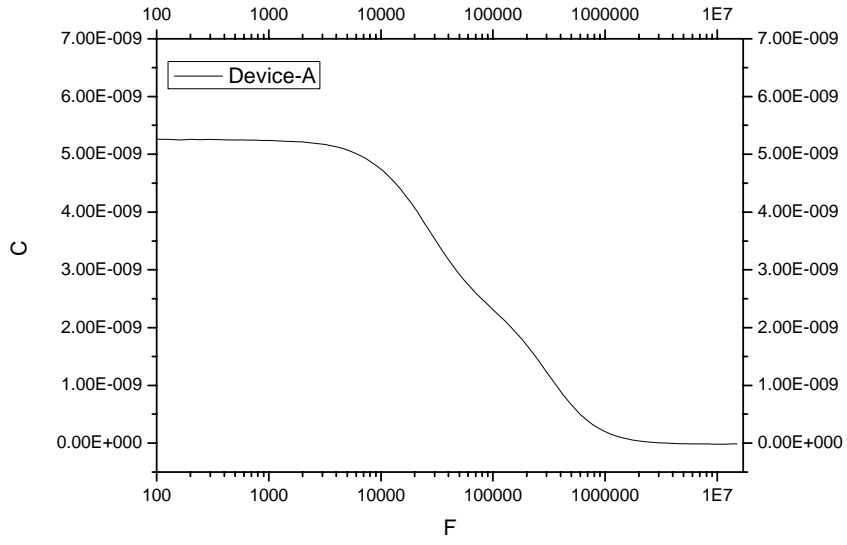


圖 4-11 元件 A 室溫無外加偏下之 C-F 圖

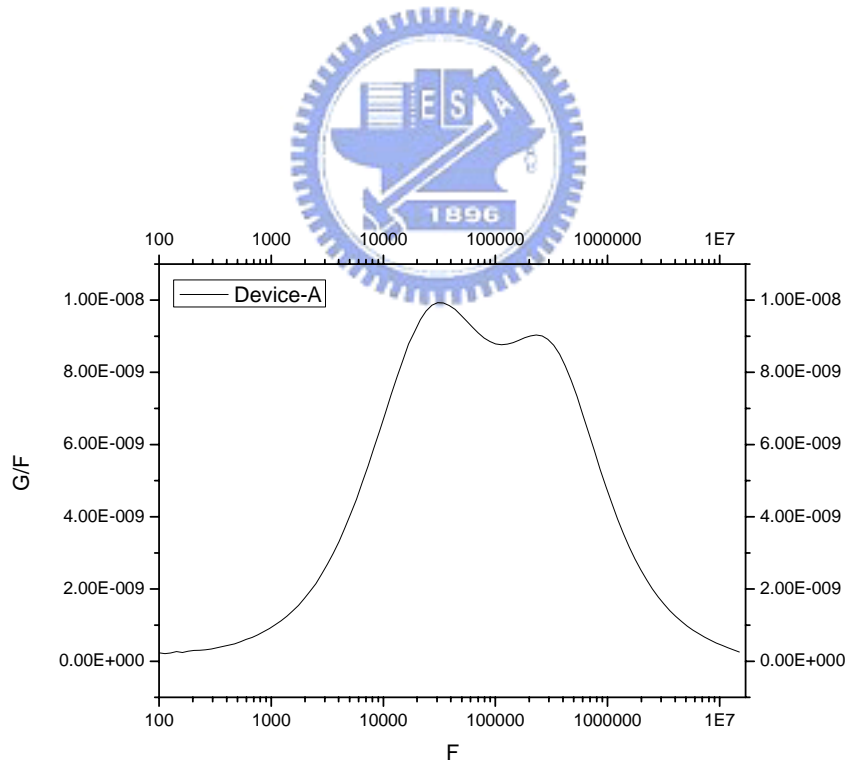


圖 4-12 元件 A 室溫無外加偏下之 G-F 圖

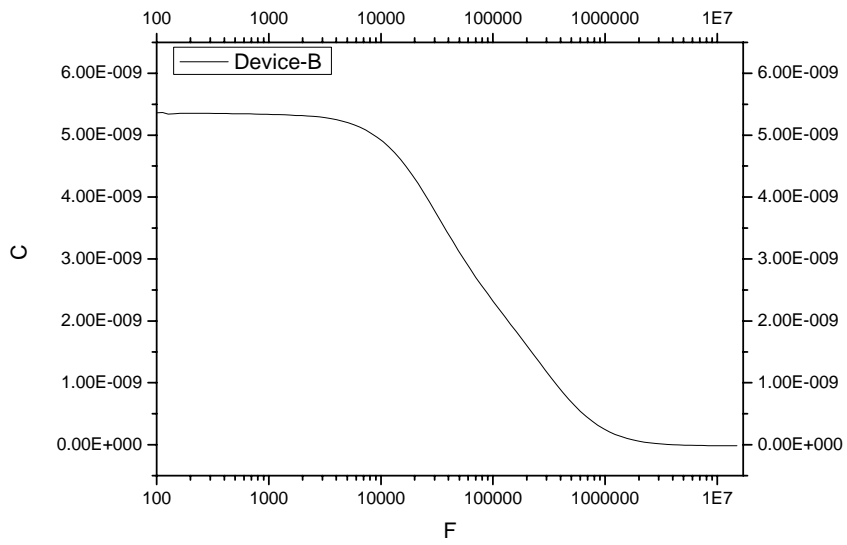


圖 4-13 元件 B 室溫無外加偏下之 C-F 圖

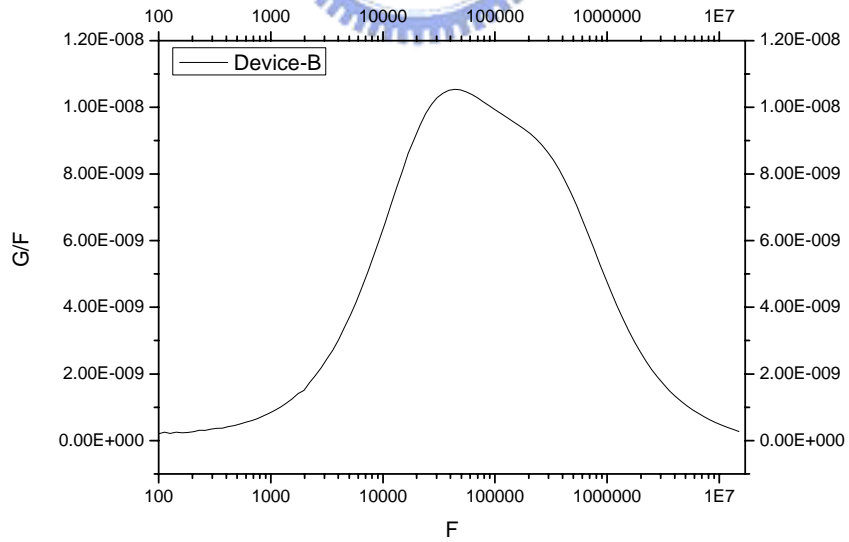
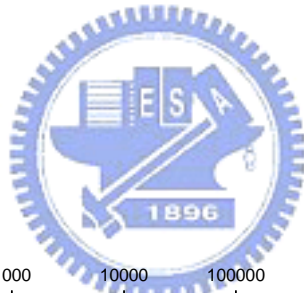


圖 4-14 元件 B 室溫無外加偏下之 G-F 圖



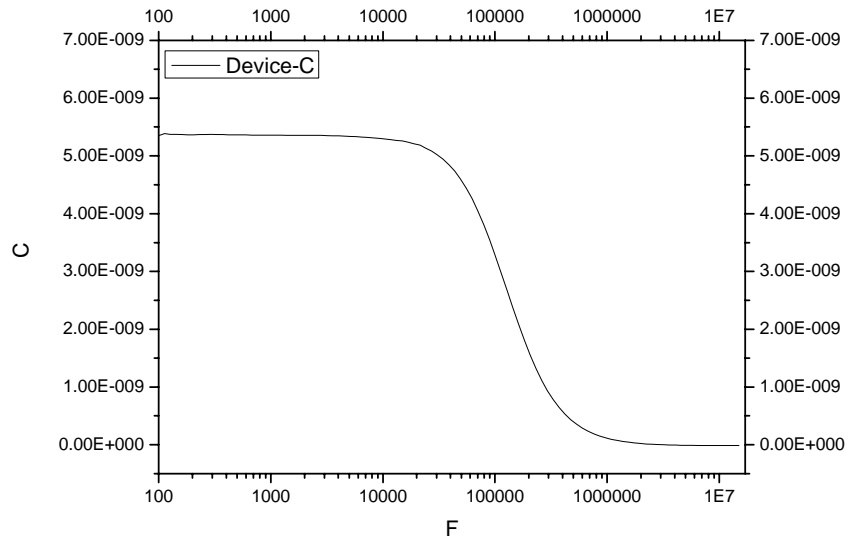


圖 4-15 元件 C 在室溫無外加偏下之 C-F 圖

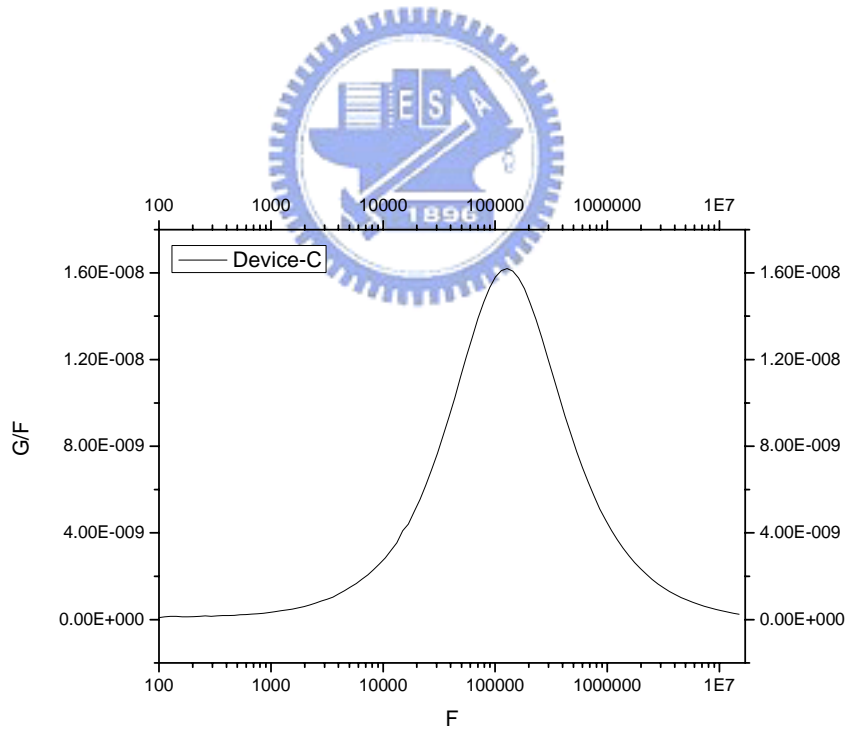


圖 4-16 元件 C 在室溫無外加偏下之 G-F 圖

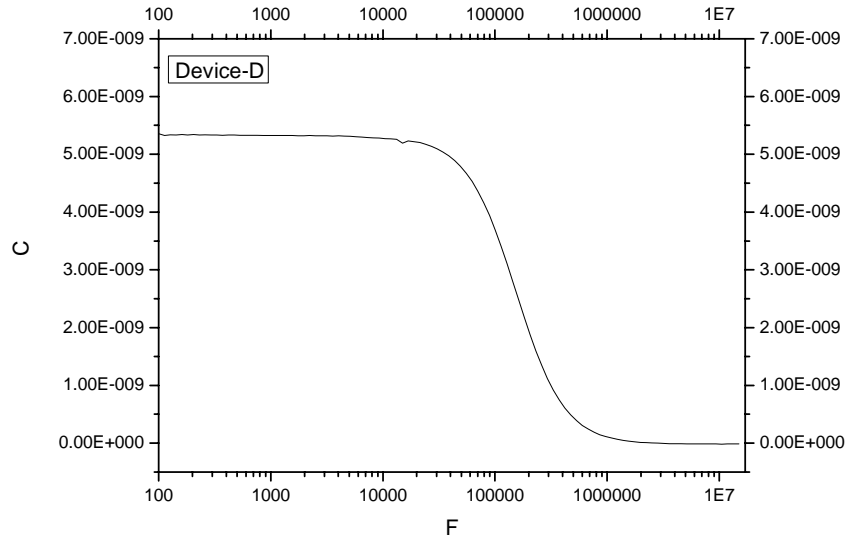


圖 4-17 元件 D 在室溫無外加偏下之 C-F 圖

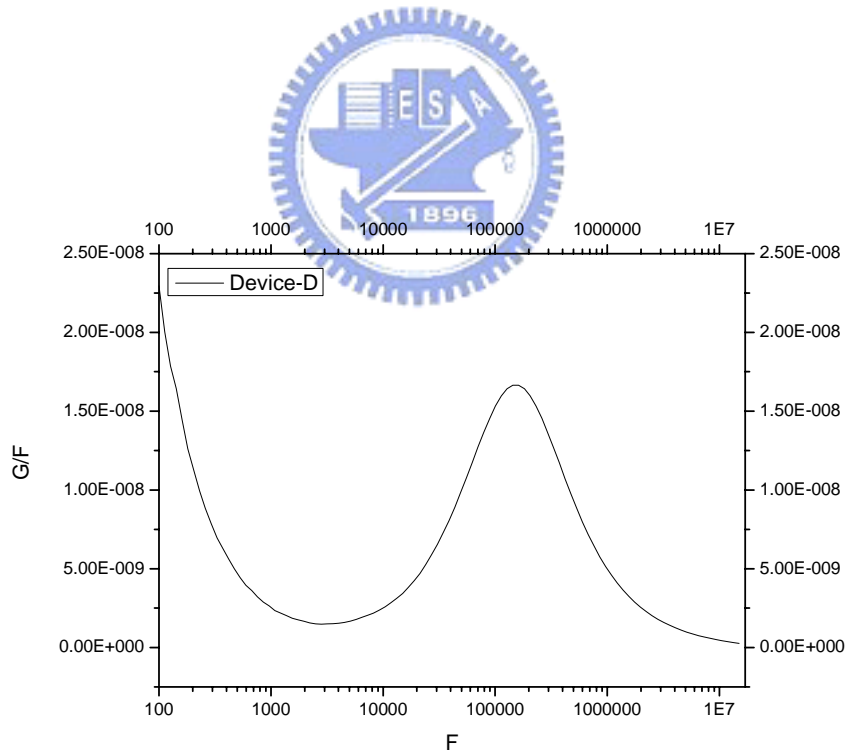


圖 4-18 元件 D 在室溫無外加偏下之 C-F 圖

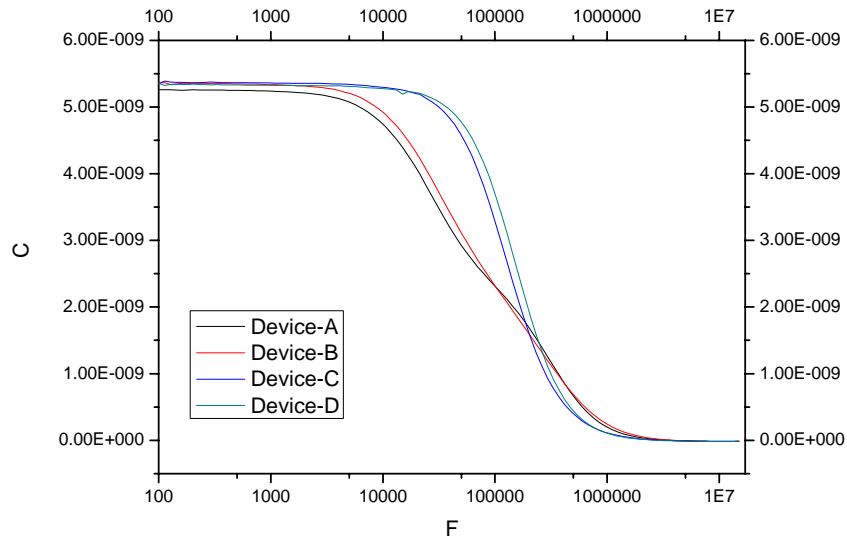


圖 4-19 元件 A, B, C, D 在室溫無外加偏壓下之 C-F 比較圖

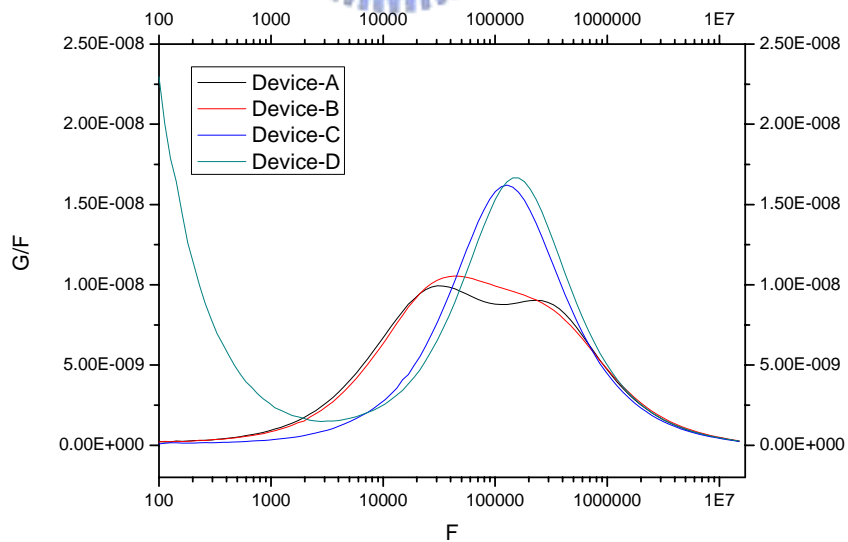


圖 4-20 元件 A, B, C, D 在室溫無外加偏壓下之 G-F 比較圖

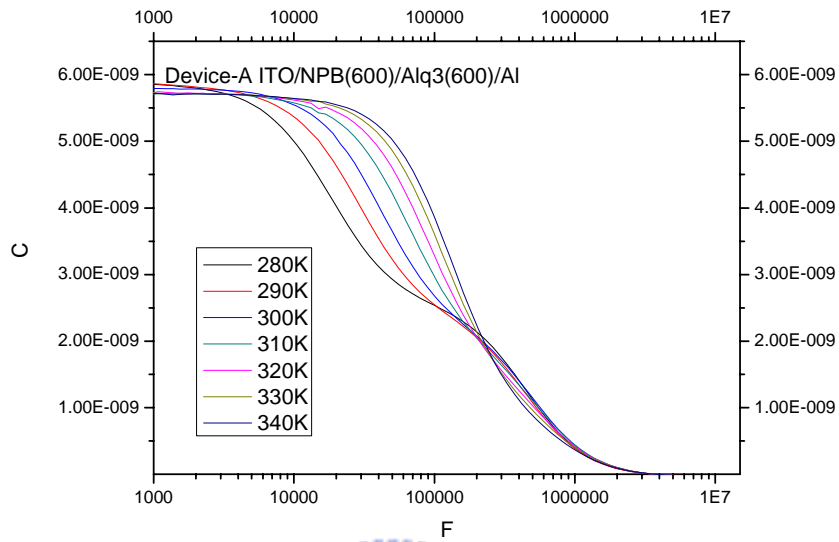


圖 4-21 元件 A 在偏壓為零的變溫 C-F 圖

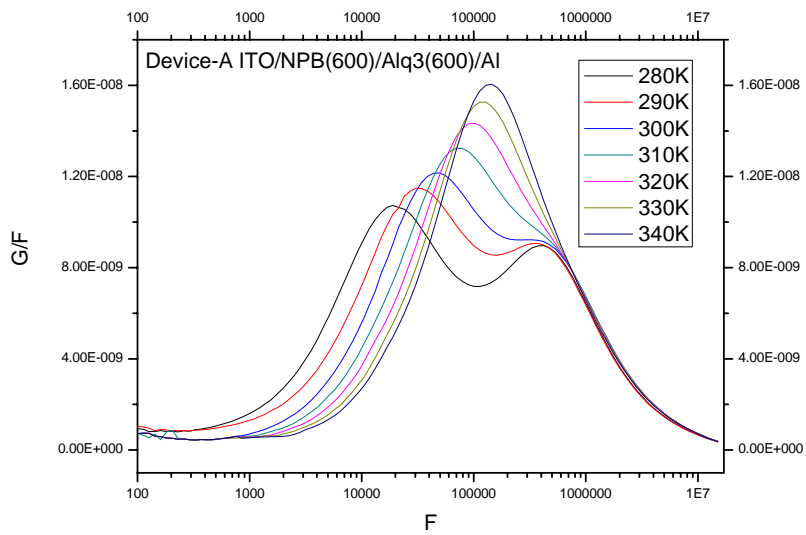


圖 4-22 元件 A 在偏壓為零的變溫 G-F 圖

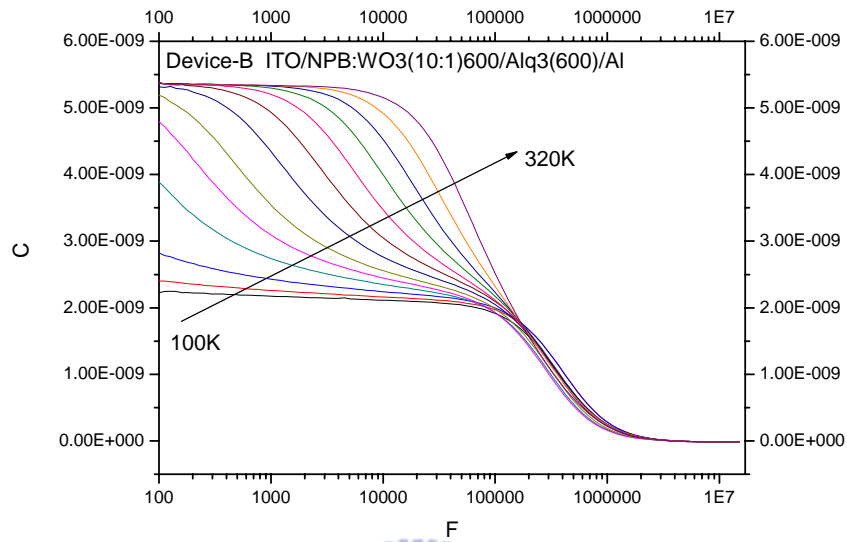


圖 4-23 元件 B 在偏壓為零的變溫 C-F 圖

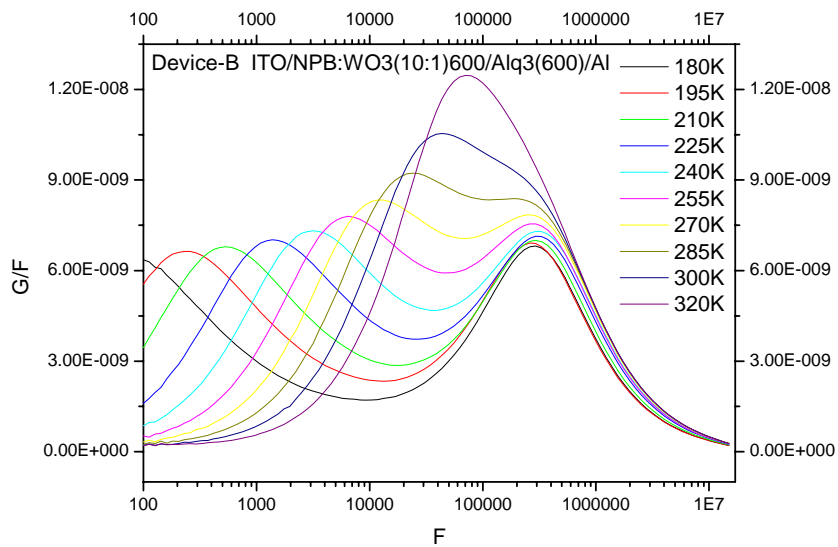


圖 4-24 元件 B 在偏壓為零的變溫 G-F 圖

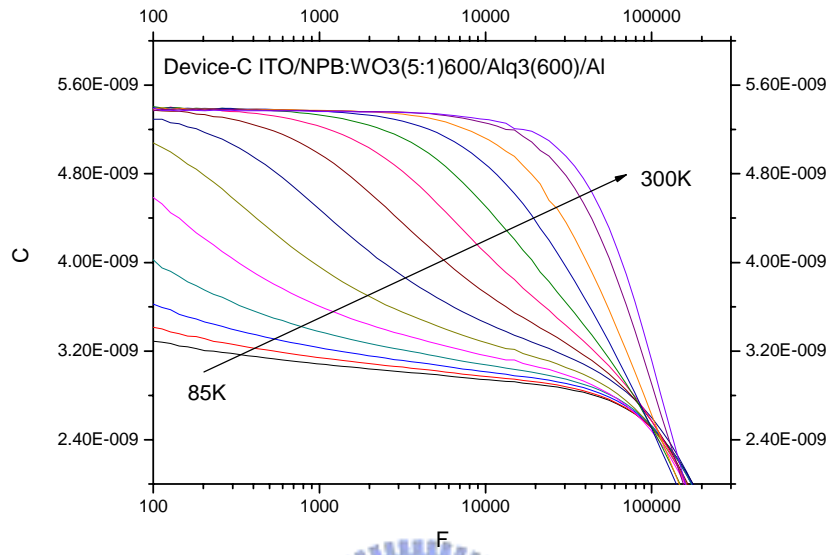


圖 4-25 元件 C 在偏壓為零的變溫 C-F 圖

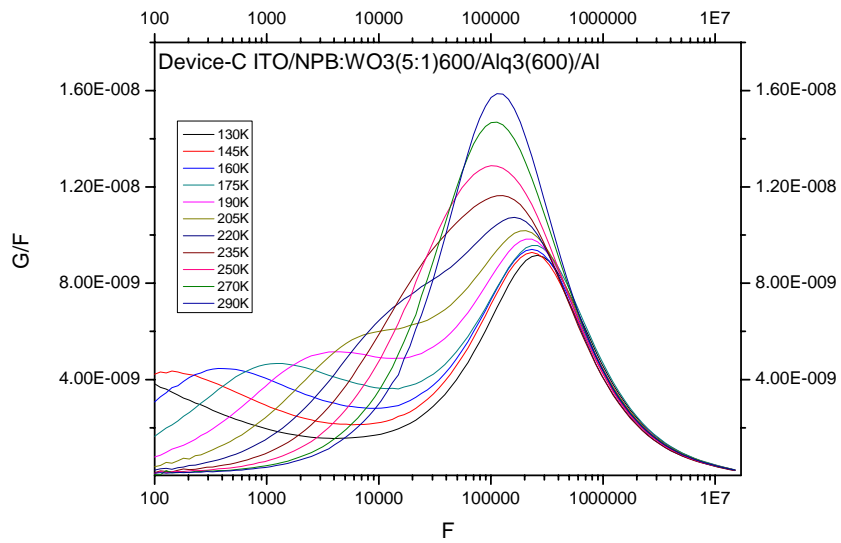


圖 4-26 元件 C 在偏壓為零的變溫 G-F 圖

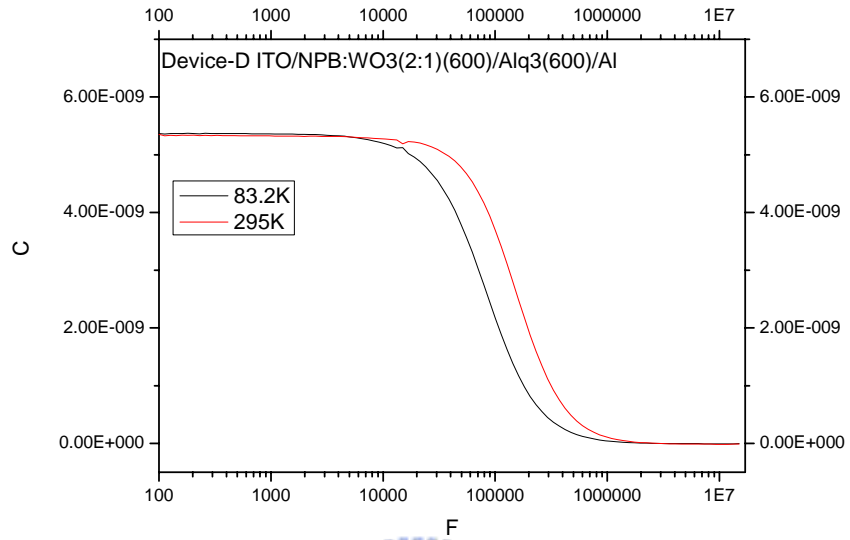


圖 4-27 元件 D 在偏壓為零的變溫 C-F 圖

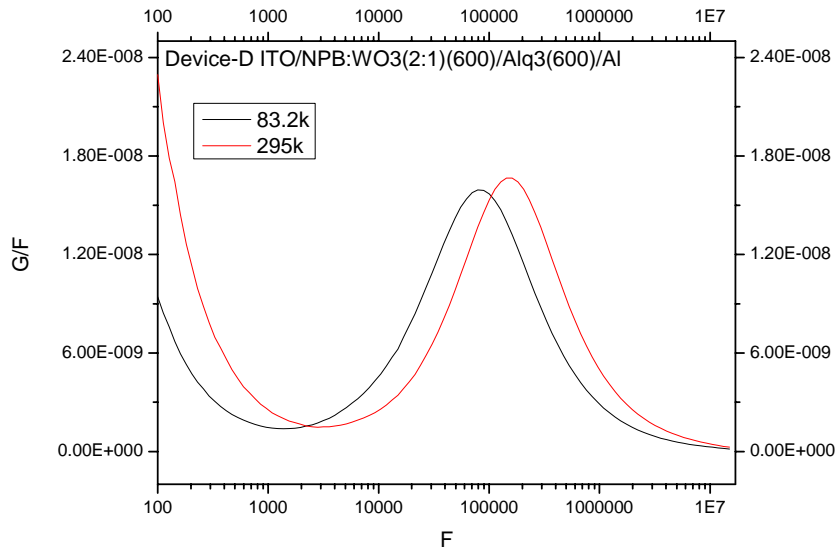


圖 4-28 元件 D 在偏壓為零的變溫 G-F 圖

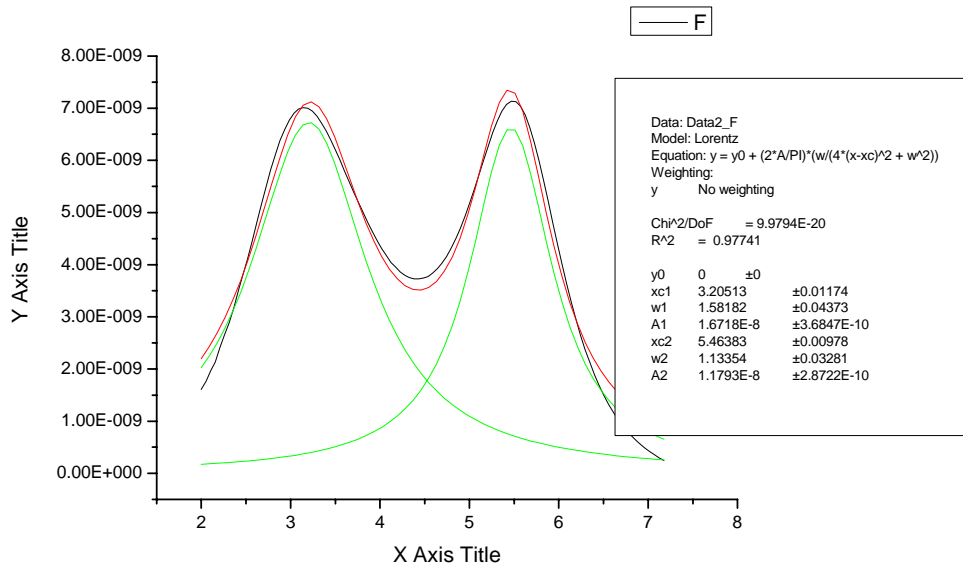


圖 4-29 元件 B 在 225K 下 G-F 的勞倫茲擬合圖

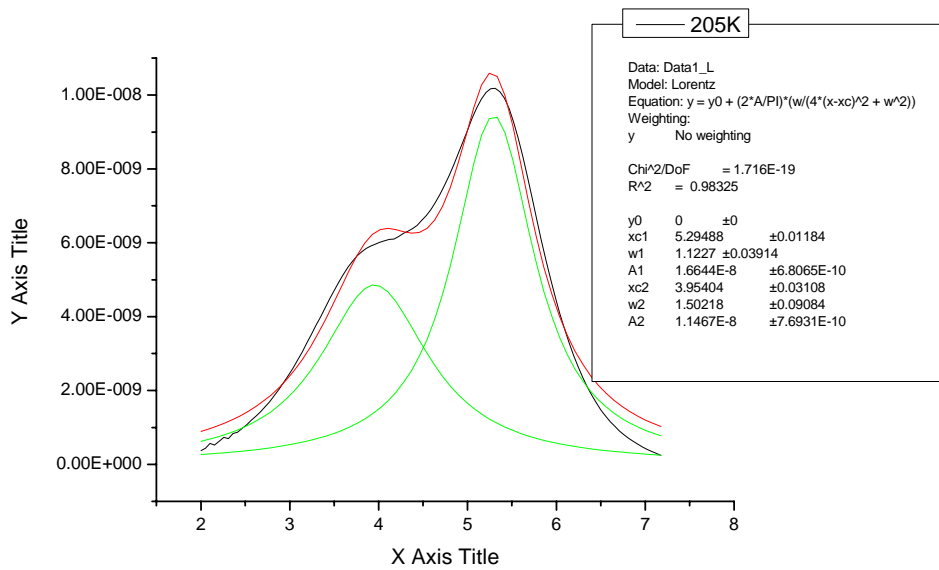


圖 4-30 元件 C 在 205K 下 G-F 的勞倫茲擬合圖



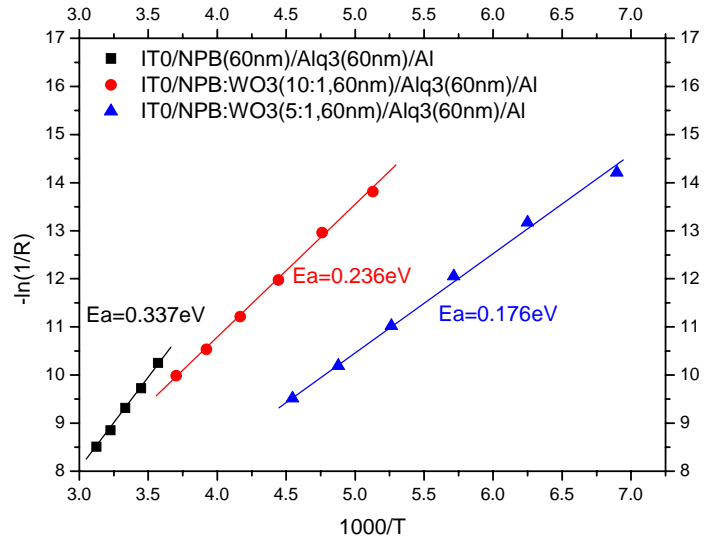


圖 4-31 元件 A, B, C 的阿瑞尼斯圖

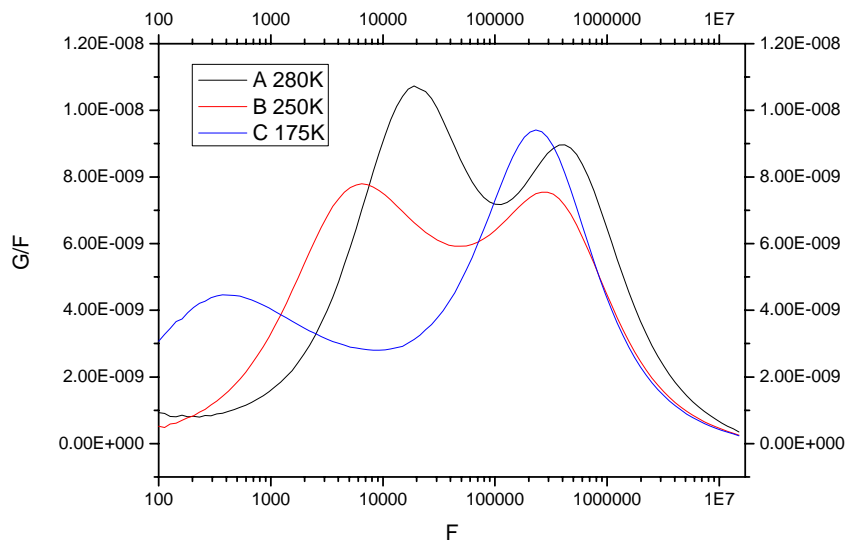


圖 4-32 元件 A、B、C 在 NPB 的 peak 完全脫離串聯電阻下的 G-F 圖

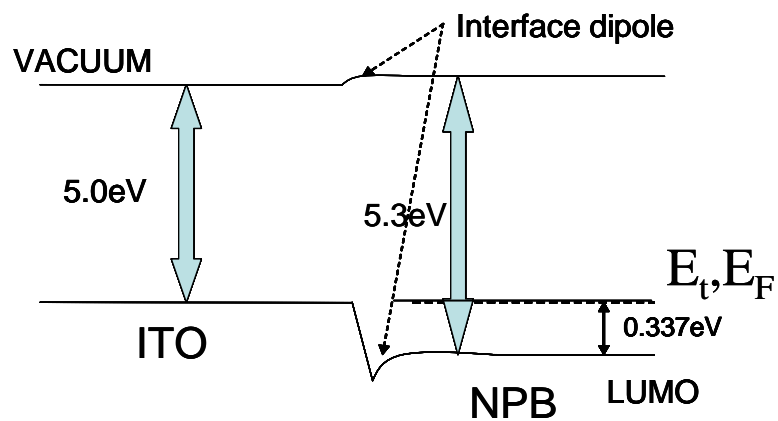


圖 4-33 元件 A 的能階示意圖

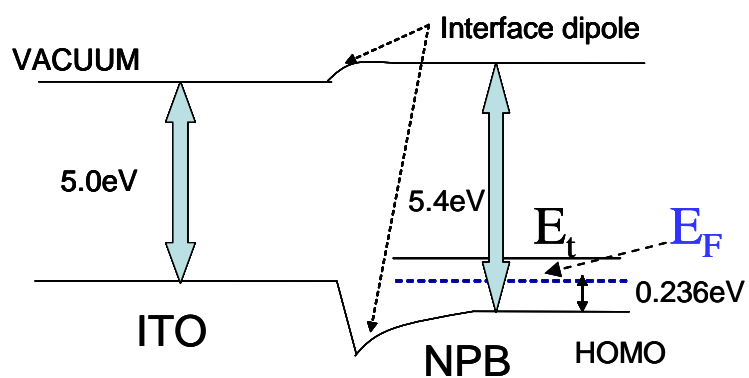


圖 4-34 元件 B 摻雜後能階變化示意圖

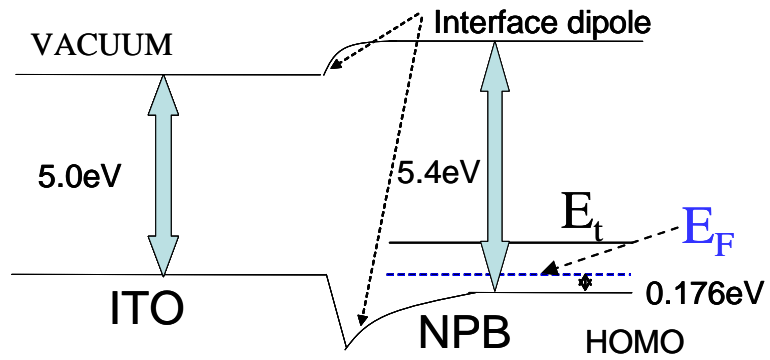


圖 4-35 元件 C 在摻雜後能階的變化圖

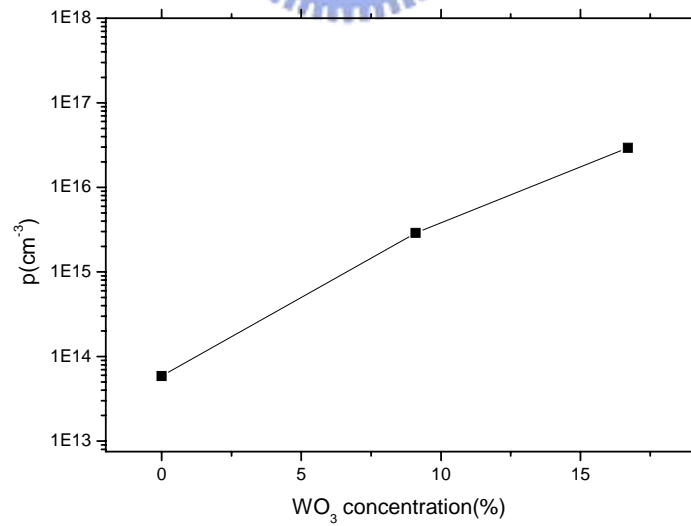


圖 3-36 電洞濃度隨不同  $\text{WO}_3$  摻雜濃度的變化圖

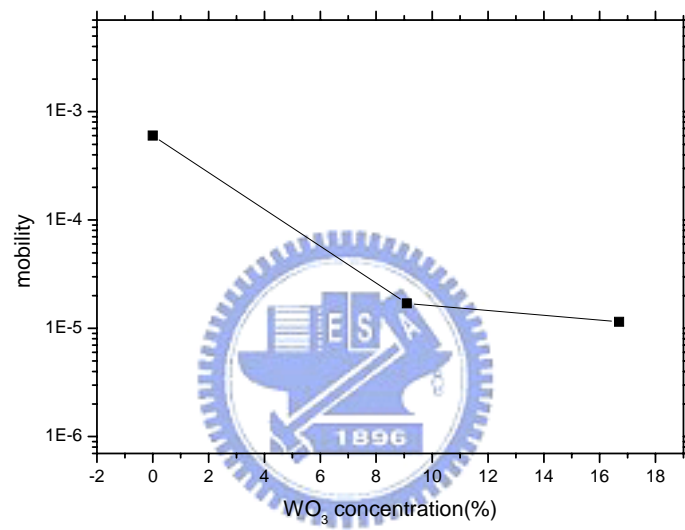


圖 3-37 mobility隨不同WO<sub>3</sub>摻雜濃度的變化圖

### 參考文獻

- [1] Tang.C.W, Vanslyke, S.A, Appl. Phys. Lett. 51, 913(1987)
- [2] Jingsong Huang, Martin Pfeiffer, Ansgar Werner, Jan Blochwitz, and Karl Leo, Shiyong Liu, Appl.Phys.Lett. 80, 139(2002)
- [3] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund, and W. R. Salaneck, Nature (London). 397, 121(1999)
- [4] S. A. VanSlyke, C. H. Chen, and C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. 69, 2160(1996)
- [5] A. R. Brown, D. D. C. Bradley, J. H. Burroughes, R. H. Friend, N. C. Greenham, P. L. Burn, A. B. Holmes, and A. Kraft, Appl. Phys. Lett. 61, 2793(1992)
- [6] Y. Kim, H. Park, and J. Kim, Appl. Phys. Lett. 69, 599(1996)
- [7] G. F. He, O. Schneider, D. S. Qin, X. Zhou, M. Pfeiffer, and K. Leo, J. Appl. Phys. 95, 5773(2004)
- [8] J. Endo, T. Matsumoto and J. Kido: Jpn. J. Appl. Phys. 41, L358(2002)
- [9] T. Matumoto, T. Nakada, J. endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi and J. Kido: IDW 03, p. 413(2003)
- [10] W. G. Oldham and S. S. Naik, " Admittance of p-n junction containing traps" , Solid-St. Electron. 15, 1085(1972)
- [11] W. Brutting, H. Riel, T. Beierlein, and W. Riess, J. Appl. Lett, 89, 1704(2001)
- [12] E. V. Astrova, A. A. Lebedev, "Influence of series resistance of a diode on transient capacitance measurements of deep-level parameters" , Sov. Phys. Semicond. 19, 850(1985).
- [13] G. I. Roberts and C. R. Crowell, " Capacitance enelgy level spectroscopy of deep-lying semiconductor impurities using Schottky barriers" , J. Appl. Lett. 41, 1767(1970).

- [14] Donald A. Neamen, "Semiconductor physics and device" , Third edition.
- [15] M. Pfeiffer, S. R. Forrest, K. Leo, and M. E. Thompson, "Electrophosphorescent p-i-n organic light emitting devices for very high efficiency flat panel displays" , Adv. Mater. 14, 1633(2002)
- [16] Jingsong Huang, Jan Blochwitz-Nimoth, Martin Pfeiffer, and Karl Leo "Influence of the thickness and doping of the emission layer on the performance of organic light-emitting diodes with PIN structure" , J. Appl. Phys. 93, 838, (2003)



# 第五章

## 結論

在第三章的實驗量測中我們成功的將固態理論中的半絕緣性材料的電流傳輸理論應用在我們的有機材料之中，由實驗數據得到了Alq<sub>3</sub>與BALq的缺陷能階與缺陷濃度分別為 0.14 eV、 $1.89 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 與 0.201 eV、 $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。這個結果告訴我們BALq相較Alq<sub>3</sub>之下，雖然BALq對於電子傳輸特性來說並不理想，但是由於高的缺陷濃度與缺陷能階使其非常適合作為blacking layer使用，並且擁有較寬的能隙且高的能量轉移特性非常適合當作主發光體來使用。接著我們探討Alq<sub>3</sub>與BALq的mobility隨電場變化的程度，我們知道作為一個光電元件的材料其mobility隨電場或溫度變化率越小其穩定度越好，從文獻中得知有機材料的單一分子的dipole moment越大其mobility隨電場的變化程度也會跟著越大，由實驗室對Alq<sub>3</sub>與BALq所作的單一分子理論計算得知，Alq<sub>3</sub>的dipole moment不論在ground state 或是excited state都比BALq來的大，所以預期Alq<sub>3</sub>的mobility隨電場變化的程度應該會大於BALq，但由實驗結果發現卻不是如文獻中所述的結果，故我們猜測有機材料mobility隨電場變化的程度並不是完全取決於其在單一分子情況下的dipole moment，可能與分子堆疊後的狀態與材料本身的缺陷濃度有關，這一方面是值得將來作更詳細更深入研究的方向。在第三章的最後我們利用等效電路模型探討ITO表面經過電漿氧氣處理後對於電洞注入的影響，由C-V及C-F量測中發現ITO表面經過電漿氧氣處理後能有效增加電洞注入的效率。

第四章首先我們先以變溫電流-電壓的量測方法來分析WO<sub>3</sub>在串聯式OLED中的影響，由實驗中我們發現WO<sub>3</sub>確實是在串聯式的OLED元件扮演著關鍵的角色，在WO<sub>3</sub>與NPB的介面上會與NPB作用讓NPB產生多餘的電洞，而這些載子在外加電場的驅使下會以tunneling的方式穿遂過這層很薄的WO<sub>3</sub>而產生電流，所以WO<sub>3</sub>不僅是會對電荷的產生有幫助並且還形成讓載子可以產生tunneling的機制讓電流流

通。接著我們發現若是將 $WO_3$ 直接摻雜入NPB中其導電的特性也相當好，於是我們開始對不同摻雜濃度的NPB來作導納量測研究。由變溫的C-F與G-F實驗，我們發現隨著 $WO_3$ 摻雜濃度的增加，NPB的電阻值會跟著變小，電洞濃度也會變多，材料的活化能也有跟著變小的趨勢，mobility也略微變低，由實驗的結果我們知道 $WO_3$ 摻雜入NPB之中的確是會改善NPB的傳導特性如：增加載子注入的效率、降低材料的歐姆損耗等等…。以上的量測方法與技巧相信對將來對有機半導體材料作電性量測是一個很好的基礎，未來將針對探討有機摻雜層的形成機制來作深入的研究。

