

文章编号: 1000-5013(2010)04-0396-04

# 有效阴极结构和空穴缓冲层的 有机电致发光器件

徐维<sup>1,2</sup>, 罗钰<sup>1</sup>, 王莉<sup>1</sup>, 袁俊文<sup>1</sup>

(1. 西安交通大学 先进制造技术研究所, 陕西 西安 710049;

2. 五邑大学 数学物理系, 广东 江门 529020)

**摘要:** 在有机电致发光器件的电子传输层与注入层之间, 以  $m\text{-MTDATA}$  作为 HIL, 使用三氧化钼( $\text{MoO}_3$ ) 插入超薄层  $\text{LiF-Alq}_3$ , 有效促进电子注入; 然后, 从热动力学引发化学反应, 生成  $n$  型  $\text{Alq}_3$  掺杂物和促进电子注入的角度进行解释. 用  $\text{MoO}_3$  作为空穴注入缓冲层, 插入到空穴注入层与传输层之间, 利用其最高被占用分子轨道适合作缓冲层的特点, 提高空穴注入能力. 改善载流子注入后, 电流效率、功率效率及亮度分别提高了 64%, 101% 和 63%, 电压下降 26%.

**关键词:** 有机发光器件; 阴极结构; 载流子; 缓冲层

**中图分类号:** TN 383+.1

**文献标识码:** A

有机电致发光器件(OLEDs)在平板显示领域的应用备受推崇. 高效的载流子注入及载流子之间的有效平衡, 是实现 OLEDs 性能稳定、高效率、低电压的关键. 紫外线和臭氧等离子体处理方法<sup>[1-2]</sup>增加了ITO(铟锡金属氧化物)的表面功函数, 但其数值与通用空穴传输层材料的最高被占用分子轨道(HOMO)仍有差距. 使用  $\text{CuPc}$ , Starburst Polyamines 或  $\text{PEDT:PSS}$  等作为缓冲层<sup>[1, 3-4]</sup>, 可以有效地降低 ITO 与空穴传输层(HTL)之间的势垒, 促进空穴注入. 使用  $\text{FeCl}_3$ <sup>[4]</sup>,  $\text{SbCl}_5$ <sup>[5]</sup> 及互掺过渡层<sup>[6]</sup> 等对 HTL 进行掺杂, 也可以促进空穴注入. 在电子注入方面, 通常使用低功函数金属作为阴极, 在阴极与电子传输层(ETL)之间插入厚度超薄的 LiF 作为缓冲层, 促进电子注入. 与无机半导体材料相比, 有机半导体材料的载流子传输能力很弱; 而在有机材料中, 电子的传输能力又弱于空穴的传输能力. 使用超薄层  $\text{LiF-Alq}_3$ , 能够有效地提高顶发射器件的电子注入<sup>[7]</sup>. 将缓冲层材料直接用阳极和 HTL 之间已有报道, 但将空穴注入缓冲层插入在空穴注入层(HIL)和 HTL 之间的应用很少. NPB 作 HTL,  $m\text{-MTDATA}$  的最高被占用分子轨道(HOMO)为 5.1 eV<sup>[8]</sup>, 介于 ITO 阳极的功函数(4.8 eV)<sup>[9]</sup> 与 NPB 的 HOMO(5.5 eV)<sup>[10]</sup> 之间, 具有促进空穴从 ITO 向 NPB 注入的作用.  $\text{MoO}_3$  的 HOMO 介于  $m\text{-MTDATA}$  与 NPB 的 HOMO 之间, 能够促进空穴从  $m\text{-MTDATA}$  向 NPB 注入. 将超薄层  $\text{LiF-Alq}_3$  插入到 ETL 和 LiF 之间, 可促进电子注入. 本文研究将  $m\text{-MTDATA}$  作为 HIL, 使用三氧化钼( $\text{MoO}_3$ ) 作为缓冲层, 插入到 HIL 与 HTL 之间, 促进空穴注入.

## 1 实验部分

依次用去污粉和去离子水冲洗 ITO 导电玻璃, 并采用等离子体和紫外线进行表面处理; 然后, 在 133.322  $\mu\text{Pa}$  的真空室内蒸镀有机层和阴极. 蒸发速度及厚度采用石英晶片检测测量, 器件发光面积为 0.25  $\text{cm}^2$ , 电压-电流特性及亮度用 Keithley 2400 型程控数字源表(美国吉时利公司)测量.

收稿日期: 2010-01-14

通信作者: 徐维(1973-), 男, 讲师, 博士, 主要从事有机电致发光的研究. E-mail: greatyouth@yeah.net.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50805117); 陕西省西安市应用材料创新基金资助项目(XA-AM-200804);

中国博士后科研基金资助项目(20090461297)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

器件结构为 ITO/4, 4', 4''-tris ( 3-methylphenylphenylamono ) triphenylamine ( m-MT DATA ) ( 40 nm ) / MoO<sub>3</sub> ( 0, 0.5, 1, 3, 6, 10 nm ) / NPB ( 10 nm ) / Alq<sub>3</sub> ( 20 nm ) / BPhen ( 50 nm ) / LiF-Al-Alq<sub>3</sub> ( 1 nm ) / LiF ( 0.5 nm ) / Al ( 130 nm ) . Alq<sub>3</sub> 用作发光层 ( EML ) , BPhen 用作电子传输层 ( ETL ) , LiF 和 Al 分别用作电子注入层 ( EIL ) 和阴极.

2 结果与讨论

制备了 6 个系列器件, 其结构分别如下:

( 1 ) 控制器件. ITO / m-MT DATA ( 40 nm ) / MoO<sub>3</sub> ( 0 nm ) / NPB ( 10 nm ) / Alq<sub>3</sub> ( 20 nm ) / BPhen : ( 50 nm ) / LiF ( 0.5 nm ) / Al ( 130 nm ) ;

器件 A. ITO / m-MT DATA ( 40 nm ) / MoO<sub>3</sub> ( 0 nm ) / NPB ( 10 nm ) / Alq<sub>3</sub> ( 20 nm ) / BPhen ( 50 nm ) / LiF-Al-Alq<sub>3</sub> ( 1 nm ) / LiF ( 0.5 nm ) / Al ( 130 nm ) ;

器件 B. ITO / m-MT DATA ( 40 nm ) / MoO<sub>3</sub> ( 0.5 nm ) / NPB ( 10 nm ) / Alq<sub>3</sub> ( 20 nm ) / BPhen ( 50 nm ) / LiF-Al-Alq<sub>3</sub> ( 1 nm ) / LiF ( 0.5 nm ) / Al ( 130 nm ) ;

器件 C. ITO / m-MT DATA ( 40 nm ) / MoO<sub>3</sub> ( 1 nm ) / NPB ( 10 nm ) / Alq<sub>3</sub> ( 20 nm ) / BPhen ( 50 nm ) / LiF-Al-Alq<sub>3</sub> ( 1 nm ) / LiF ( 0.5 nm ) / Al ( 130 nm ) ;

器件 D. ITO / m-MT DATA ( 40 nm ) / MoO<sub>3</sub> ( 3 nm ) / NPB ( 10 nm ) / Alq<sub>3</sub> ( 20 nm ) / BPhen ( 50 nm ) / LiF-Al-Alq<sub>3</sub> ( 1 nm ) / LiF ( 0.5 nm ) / Al ( 130 nm ) ;

器件 E. ITO / m-MT DATA ( 40 nm ) / MoO<sub>3</sub> ( 0 nm ) / NPB ( 10 nm ) / Alq<sub>3</sub> ( 20 nm ) / BPhen ( 50 nm ) / LiF-Al-Alq<sub>3</sub> ( 1 nm ) / LiF ( 0.5 nm ) / Al ( 130 nm ) .

制备控制器件的目的, 是为了与其他器件比较, 其厚度设计并未追求最优化. 使用 BPhen 作 ETL 是因利用其电子迁移率高, 有利于电子传输的特点<sup>[11]</sup>. 器件的电流密度 ( *J* ) - 电压 ( *V* ) 曲线、电流效率 ( *E* ) - 电流密度 ( *J* ) 曲线, 以及功率效率 ( *P* ) - 电流密度 ( *J* ) 曲线, 分别如图 1, 2, 3 所示.

与控制器件相比, 器件 A 的电流、功率效率及亮度都获得明显提高, 但电压下降. 表明, 超薄层 LiF-Al-Alq<sub>3</sub> 能够明显改善电子注入. 在使用 MoO<sub>3</sub> 后, 器件性能表现为先明显提高, 而后提高不明显, 甚至没有改善效果的现象.

如器件 B 的电流和功率效率比器件 A 有相当程度

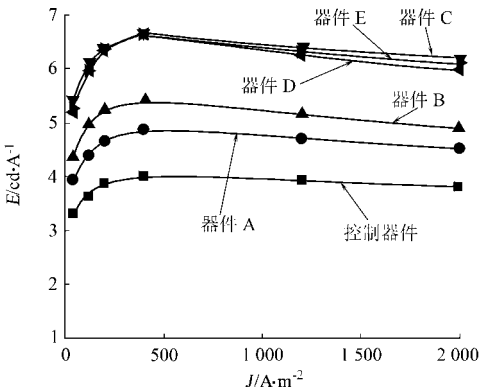


图 2 器件的电流效率-电流密度曲线

Fig. 2 Current efficiency vs. current density characteristics of the devices

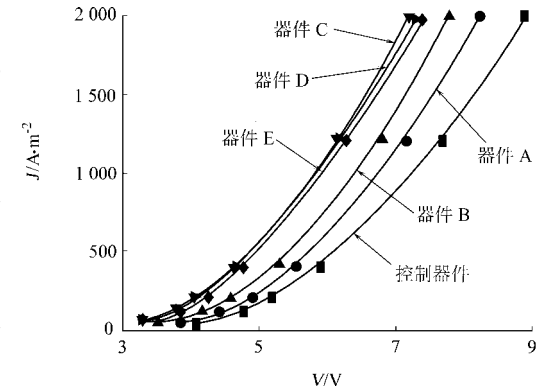


图 1 器件的电流密度-电压曲线

Fig. 1 Current density versus voltage characteristics of the devices

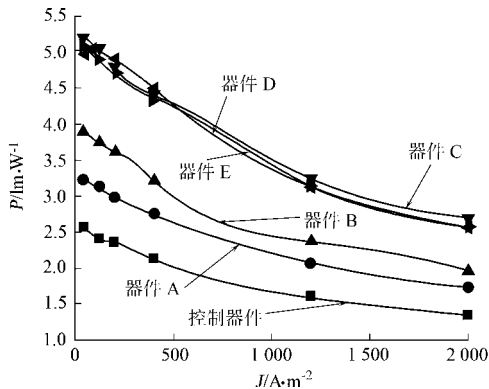


图 3 器件的功率效率-电流密度曲线

Fig. 3 Power efficiency-current density characteristics of the devices

的提高, 电压也明显下降. 说明, 使用 MoO<sub>3</sub> 改善了器件性能. 器件 C、器件 D 和器件 E 相应的性能指标

又比器件 B 有明显提高,表明器件性能与 MoO<sub>3</sub> 厚度有关.但器件 C,器件 D 和器件 E 的性能并没有因为 MoO<sub>3</sub> 厚度的继续增加而获得显著改善,而是表现为性能比较接近,趋于饱和.

这可能是, m-MTDATA 的 HOMO(5.1 eV)<sup>[8]</sup>与 NPB 的 HOMO(5.5 eV)<sup>[10]</sup>之间有 0.4 eV 的势垒, MoO<sub>3</sub> 的 HOMO 为 5.3 eV<sup>[12]</sup>,可以有效地降低 m-MTDATA/NPB 界面的势垒,促进空穴注入,使器件性能改善.

在 200 A·m<sup>-2</sup>时,相比于控制器件,其电流效率、功率效率及亮度分别提高了 64%, 101% 和 63%, 而电压下降了 26%. 这种器件性能的明显改善得益于使用超薄层 LiF-Al-Alq<sub>3</sub> 及 MoO<sub>3</sub> 后,电子及空穴两种载流子的注入能力提高.

制备系列单载流子器件,以分析性能改善原因.单空穴器件结构为 ITO/ m-MTDATA (40 nm)/ MoO<sub>3</sub>(0, 0.5, 1.0, 1.5, 3.0, 8.0 nm)/NPB (10 nm)/Al (130 nm); 单电子器件结构为 ITO/BCP (5 nm)/BPhen (50 nm)/LiF-Al-Alq<sub>3</sub>(1 nm)/Al (130 nm). 单电子器件中 BCP 的 HOMO 为 6.7 eV<sup>[13]</sup>, 可阻止空穴进入 ETL. 单载流子器件电流密度(J)-电压(V)曲线的比较,如图 4 所示.

从图 4 可发现, MoO<sub>3</sub> 厚度为 0.5, 1.0 nm 时, 电流密度明显上升, 证明 MoO<sub>3</sub> 能够有效促进空穴注入; 而 MoO<sub>3</sub> 厚度为 1.0, 3.0, 8.0 nm 时, 电流密度变化不明显. 这是由于 MoO<sub>3</sub> 与有机层接触面积增大所致<sup>[14]</sup>.

在单电子器件电流密度-电压曲线中,应用超薄层 LiF-Al-Alq<sub>3</sub> 后,电流密度上升显著,表明 LiF-Al-Alq<sub>3</sub> 有明显改善电子注入的作用.单空穴器件在厚度为 1.0, 3.0, 8.0 nm 时,电流密度与使用 LiF-Al-Alq<sub>3</sub> 超薄层后单电子器件的电流密度接近,说明注入获得改善的电子与空穴达到了有效的载流子平衡.这种情况与图 2, 3 及 4 中完整器件的性能表现相吻合,进一步证明了有效的载流子平衡促进了器件性能的改善.

从热力学的角度而言, LiF-Al-Alq<sub>3</sub> 层会发生如下反应<sup>[15]</sup>

$$3\text{LiF} + \text{Al} + 3\text{Alq}_3 \rightarrow \text{AlF}_3 + 3\text{Li}^+ \text{Alq}_3^-$$

形成了一层很薄 n 型掺杂 Alq<sub>3</sub>, 促进了电子注入.一层超薄的 Al(1.0 nm) 覆盖在 LiF 或 Alq<sub>3</sub> 上足以诱发这样的反应<sup>[15]</sup>, 反应层可以是 1.0 nm 或更薄.因此,超薄层 LiF-Al-Alq<sub>3</sub> 作为复合空穴注入层放置于不同的有机层和阴极之间是可行的.

3 结 束 语

使用 LiF-Al-Alq<sub>3</sub> 超薄层,有效地促进了电子注入.利用 MoO<sub>3</sub> 的 HOMO 适于作空穴注入缓冲层的特点,将其放置于空穴注入层与传输层之间,提高了空穴注入能力.相比于控制器件,其电流效率、功率效率及亮度分别提高了 64%, 101% 和 63%, 而电压下降了 26%. 通过单载流子器件电流密度-电压曲线的对比,可知有效的载流子平衡使得器件性能得以改善.

参考文献:

[ 1 ] H S I E H M, C H A N G C, C H E N J. Study of hole concentration of 1, 4-bis[ N-( 1-naphthyl)-N-phenylamino]-4, 4 di amine doped with tungsten oxide by admittance spectroscopy[ J ]. Appl Phys Lett, 2006, 89( 10 ): 103510-103512.

[ 2 ] R O M E R O D B, S C H A E R M, Z U P P I R E L I L, et al. Effects of doping in polymer light-emitting diodes[ J ]. Appl Phys Lett, 1995, 67( 12 ): 1659-1661.

[ 3 ] V A N S L Y K E S A, C H E N C H, T A N G C W. Organic electroluminescent devices with improved stability[ J ]. Appl Phys Lett, 1996, 69( 15 ): 2160-2162.

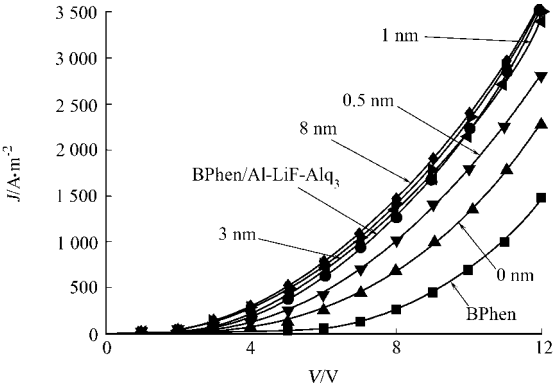


图 4 单载流子器件电流密度-电压曲线  
Fig. 4 Current density versus voltage curves of only devices

- [4] YANG Y, HEEGER A H. Polyaniline as a transparent elect rode for polymer light-em itting diodes: Lower operating voltage and higherefficiency[J]. Appl Phys Lett, 1994, 64( 10): 1245-1247.
- [5] GANZORING C, FUJIHIRA M , et al. Improved drive voltages of organic electroluminescent devices with an efficient p-type aromatic diamine hole-injection layer[ J]. Appl Phys Lett, 2000, 77(25) : 4211-4213.
- [6] 杨特宁, 郭享群. 提高有机发光二极管性能的互掺过渡层[ J]. 华侨大学学报: 自然科学版, 2001, 22(3): 253-256.
- [7] CHEN Chieh-wei, LIN Chun-liang, WU Chung-chih. An effective cathode structure for inverted top-emitting organic light-emitting devices[J]. Appl Phys Lett, 2004, 85( 13): 2469-2471.
- [8] CHEN Shih-fang, WANG Ching-wu. Influence of the hole injection layer on the luminescent performance of organic light-emitting diodes[J]. Appl Phys Lett, 2004, 85( 5) : 765-767.
- [9] CACIALLI F, FRIEND R H, HAYLETT N, et al. Efficient green light-emitting diodes from a phenylated derivative of poly(p-phenylene-vinylene)[ J]. Appl Phys Lett, 1996, 69(25) : 3794-3796.
- [10] ADACHIC, BALDO M A, FOMEST S R. Electroluminescence mechanisms in organic light emitting devices employing a europium chelate doped in a wide energy gap bipolar conducting host[J]. J Appl Phys, 2000, 87(11): 8049-8055.
- [11] NAKA S, OKADA H, ONNAGAWA H, et al. High electron mobility in bathophenanthroline[ J]. Appl Phys Lett, 2000, 76(2): 197-199.
- [12] MATSISJOMA T, KINOSHITA Y, MURAT A H. Formation of ohmic hole injection by inserting an ultrathin layer of molybdenum trioxide between indium tin oxide and organic hole-transporting layers[J]. Appl Phys Lett, 2007, 91( 25) 253504-253506.
- [13] KIM J H, NAM E J, HONG S Y, et al. Study on electrical characteristics of organic electrophosphorescent devices based on new Ir complex[ J]. Mater Sci Eng (C), 2004, 24(1): 167-171.
- [14] YOOK K S, LEE J Y. Low driving voltage in organic light-emitting diodes using MoO<sub>3</sub> as an interlayer in hole transport layer[ J]. Synthetic Metals, 2009, 159(1): 69-71.
- [15] MASON M G, TANG C W, HUNG L S P, et al. Interfacial chemistry of Alq<sub>3</sub> and LiF with reactive metals[J]. J Appl Phys, 2001, 89( 5) : 2756-2759.

## Organic Light-Emitting Diodes Based on Effective Cathode Structure and Hole Buffer Layer

XU Wei<sup>1,2</sup>, LUO Yu<sup>1</sup>,  
WANG Li<sup>1</sup>, YUAN Jun-wen<sup>1</sup>

(1. Advanced Manufacturing Technology Research Institute, Xi'an Jiaotong University, Shanxi 710049, China;

2. Department of Mathematics and Physics, Wuyi University, Guangdong 529020, China)

**Abstract:** Based on using m-MTDATA as HIL, electron injection was promoted by using MoO<sub>3</sub>, inserting ultrathin layer Alq<sub>3</sub>-LiF-Al between electron transport layer and injection layer of organic light emitting devices; it's explained from the point of view that thermal dynamics induced chemical reaction which generated n-type doping Alq<sub>3</sub> and the facilitated electron injection. With its characteristics that the highest occupied molecular orbital is suitable for buffer layer, MoO<sub>3</sub> was used as hole injection buffer layer, inserted between the hole injection layer and the transport layer, to improve hole injection ability. After carrier injection was improved, the current density, power efficiency and luminance are increased by 64%, 101% and 63% respectively, while the voltage was reduced by 26%.

**Keywords:** organic light-emitting diodes; cathode structure; carriers; buffer layer

(责任编辑: 鲁斌      英文审校: 吴逢铁)