

## 不同电极对蓝光有机电致发光器件性能的影响

李枫红, 田文晶\*, 吴 英, 吴 芳, 沈家骢

(吉林大学 超分子结构与谱学开放实验室, 吉林 长春 130023)

**摘要:** 利用高真空多源型有机分子沉积系统分别制备了不同负电极为 Al、LiF/Al 和 Mg:Ag 的有机小分子多层电致发光器件, 比较了不同负极对以五苯基环戊二烯 (PPCP) 为发光层的蓝光有机电致发光器件性能的影响, 发现以 LiF/Al 作负极的器件在综合性能上优于其它器件。其中器件 ITO/TPD/PPCP/Alq/LiF/Al 蓝光发射的最大发光亮度达  $2\ 375\text{cd/m}^2$ , 最大发光效率为  $0.26\text{lm/W}$ 。

**关键词:** 电极; 蓝光 OLED; LiF 绝缘层

中图分类号: TN873.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-7032(2000)03-0265-04

## 1 引 言

自从有机电致发光器件 (OLED) 问世以来<sup>[1]</sup>, 人们一直在追求高亮度、高效率、长寿命的 OLED。为此除了提高载流子迁移率<sup>[2]</sup>, 有机材料的发光效率等方面做了大量工作之外, 人们还把目光集中在通过改善电极提高电子和空穴的注入平衡上<sup>[3,4]</sup>。OLED 的亮度和效率依赖于发光层中电子和空穴的密度, 因此电荷向有机材料的有效注入对于优化器件性能是十分重要的。ITO 因其透明性和高的功函数 (5.1eV) 常被用作正极, 而一个有效的负极常常是低功函数的材料, 例如 Mg、Ca、Li 等, 但它们在空气中不稳定, 易氧

化。为防止负极性能下降, 一般采用功函数较高, 但在空气中相对稳定的 Al 作负极, 或将 Mg、Ca、Li 等金属和其它在空气中较稳定的金属如 Ag、Al 等做成合金<sup>[1,5]</sup>。但用 Al 作负极的 OLED 的亮度和效率通常比用 Mg 或 Ca 作负极要低, 在负极和有机层之间加入一个绝缘层是提高电流注入和电致发光产量的有效办法<sup>[6~8]</sup>。基于此目的我们分别制备了以 Al、LiF/Al、Mg:Ag 为负极的 OLED, 并对不同电极对蓝光有机电致发光器件性能的影响进行了研究。

## 2 实 验

制备器件用的有机材料的分子结构如图 1 所示。

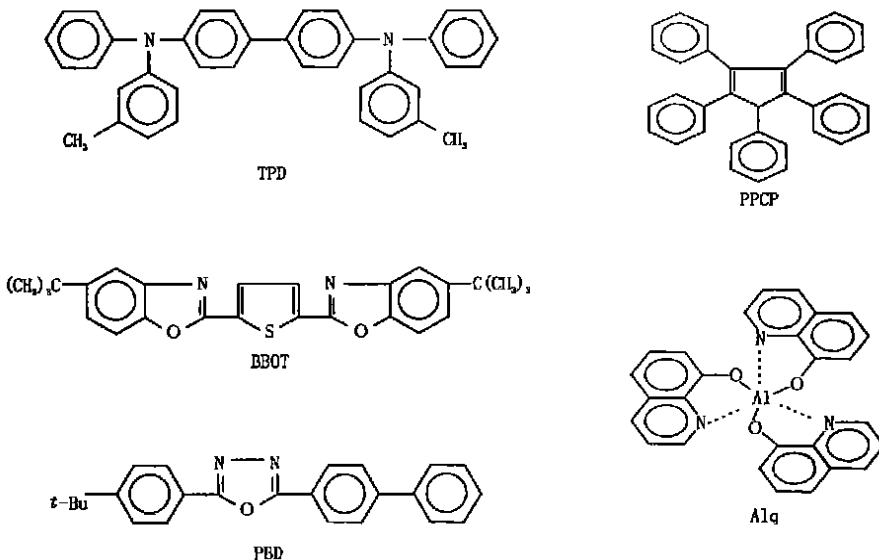


图 1 材料分子结构示意图

Fig. 1 Molecular structures of organic materials used in this experiment.

收稿日期: 2000-06-27; 修订日期: 2000-08-01

基金项目: 国家自然科学基金资助课题 (597905001)

作者简介: 李枫红 (1969-), 女, 吉林长春人, 硕士, 主要从事有机/聚合物电致发光器件的光电性能研究。

\*: 通讯联系人 e-mail: wjtian@mail.jlu.edu.cn

我们以五苯基环戊二烯(PPCP)为发光层,芳香二胺(TPD)为空穴传输层,以8-羟基喹啉铝(Alq)、叔丁基联苯基苯基二唑(PBD)、2,5-二(5-叔丁基-2-苯并咪唑基)噻吩(BBOT)为电子传输层(ETL),分别以Al、Li/Al和Mg:Ag为负极(cathode),在ZK-3型自控多源高真空镀膜机上用热蒸发的方法制备了多种不同的器件。

双层器件: ITO/TPD/PPCP/cathod

三层器件: ITO/TPD/PPCP/ETL/cathode

将粉末材料置于石英坩埚中加热,用导电玻璃ITO作衬底,在真空( $6 \times 10^{-4}$ Pa)中蒸镀有机物和电极。其中有机薄膜的蒸发速率控制在0.4nm/s以内。光致发光光谱与电致发光光谱均由RF-5301PC Shimadzu分光光度计监测,膜厚和蒸发速度用ELV FZ 7001型膜厚速率监测仪测试。亮度由Handy model ST-86LA亮度仪测得。所有测试均在大气室温下进行。

### 3 结果与讨论

双层器件和三层器件加上正向偏压观察到电致发光,器件ITO/TPD/PPCP/Alq/Al的电致发光光谱如图2所示,图中的插入图为PPCP的光致发光光谱。其它器件的电致发光光谱和此图相似。从图中可知,器件的电致发光光谱和PPCP的光致发光光谱一致,发光峰位在450nm处,证明器件的发光来自于PPCP。

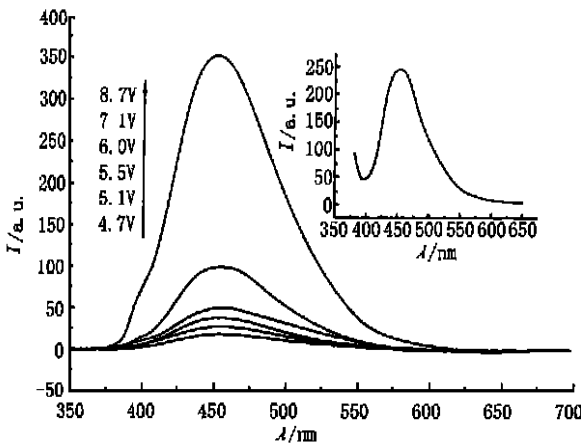


图2 器件I在不同电压下的电致发光光谱(插入图为PPCP的光致发光谱)

Fig. 2 EL spectra of device I under bias voltage and PL spectra of PPCP thin film (inset).

以TPD为空穴传输层、PPCP为发光层,采用不同电极(Al、LiF/Al、Mg:Ag)的双层器件的器件结构和器件性能如表1所示。

从表中可知,以Al作负极的器件I不发光,

表1 双层器件结构和器件性能

Table 1 Structure and performance of double layers OLED.

器件	器件结构	最大亮度 cd/m <sup>2</sup>	最大效率 lm/W
I	ITO/TPD/PPCP/Al	无	无
II	ITO/TPD/PPCP/LiF/Al	12	0.001
III	ITO/TPD/PPCP/Mg:Ag	9	0.0016

而以LiF/Al和Mg:Ag作负极的器件II、III的最大发光亮度分别是12cd/m<sup>2</sup>和9cd/m<sup>2</sup>。从器件II、III的I-V特征曲线(如图3示)中可以看到,双层结构器件:ITO/TPD/PPCP/Cathode用LiF/Al或Mg:Ag代替Al作负极后,器件II、III的I-V特性由欧姆特性变为了整流特性<sup>[9]</sup>。器件由不发光变为发光是因为LiF/Al的功函数(3.4eV)和Mg:Ag的功函数(3.7eV)小于Al的功函数(4.1eV)从而使电子注入的势垒下降了,于是电子注入进有机层相对容易。但总体上这种双层结构器件的发光亮度和发光效率均很低,这是由载流子的非平衡注入造成的。大量的空穴从阳极注入未与电子复合即达到阴极而猝灭掉,所以器件的发光效率很低。另一方面,在发光层靠近负极的双层器件中激子容易发生猝灭。因此这种发光区域靠近电极的双层器件结构是非常不合理的。

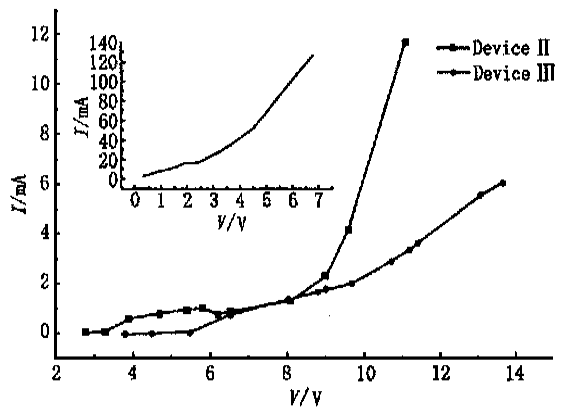


图3 器件II、III的I-V特征曲线,插入图为器件I的I-V特征曲线

Fig. 3 Current-voltage characteristics of device II, device III and device I (inset).

分别以Alq、PBD、BBOT作电子传输层,不同电极(Al、LiF/Al、Mg:Ag)的三层器件的器件结构和器件性能如表2所示。从表1和表2结果可知,经过LiF修饰Al电极的器件和其它器件相比,最大亮度和最大效率都有了较大程度的提高。这说明在电极和有机层之间插入适当厚度的薄的

绝缘层是改善电子与空穴注入平衡的重要途径之一。LiF 是一个很好的绝缘材料, 带隙为 12eV。但适当厚度的薄 LiF 绝缘层却成了一个有效的电子注入层。这可用隧穿模型来解释, 这种模型在其它的加入绝缘层( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、PMMA 等)的器件结构中也已有报道。LiF 绝缘层在器件中的出现使器件能耐更高的电压, 并且使 Al 的费米能级降低, 有机物发生能带弯曲<sup>[3]</sup>, 所以使电极和传输层之间的势垒下降, 这导致有更多的电子通过 LiF 被注入进有机层, 从而提高了器件的亮度。效率的增加说明两种载流子的注入更平衡, 这在 Al 作负极的有机电致发光器件中是很难实现的。

三层结构器件: ITO/TPD/PPCP/PBD/Cathode 的电流及亮度随电压变化的曲线如图 4 所示。这种三层结构器件中, 在相同的电压下, 以

表 2 不同电极的三层器件的器件结构和器件性能  
Table 2 Structure and performance of three layers OLEDs with various cathode.

器件	器件结构	最大亮度 cd/m <sup>2</sup>	最大效率 lm/W
IV	ITO/TPD/PPCP/Alq/Al	1 758	0.22
V	ITO/TPD/PPCP/Alq/LiF/Al	2 375	0.26
VI	ITO/TPD/PPCP/PBD/Al	649	0.044
VII	ITO/TPD/PPCP/PBD/LiF/Al	926	0.08
VIII	ITO/TPD/PPCP/PBD/Mg:Ag	798	0.01
IX	ITO/TPD/PPCP/BBOT/Al	126	0.01
X	ITO/TPD/PPCP/BBOT/LiF/Al	388	0.014

LiF/Al 为阴极的器件 VI 和以 Al、Mg:Ag 为阴极的两种器件相比具有更高的亮度和更低的电流, 所以器件 VI 具有最大的发光效率。

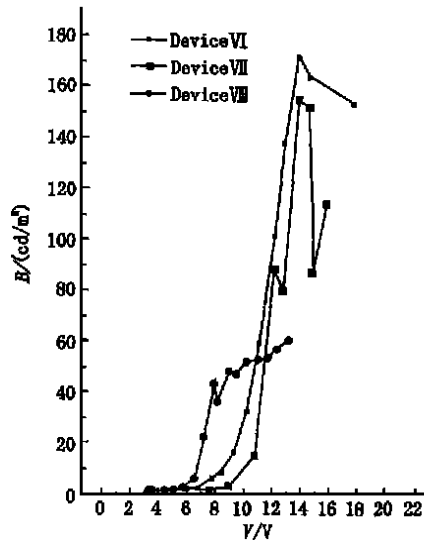
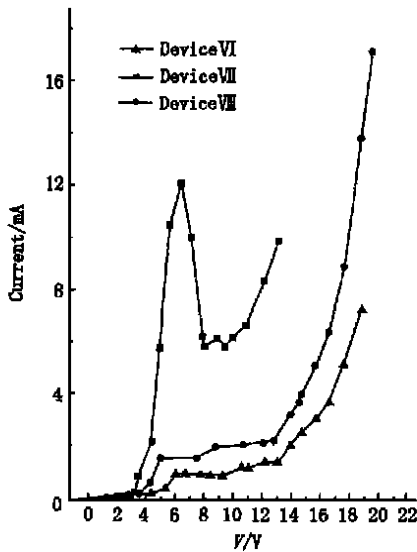


图 4 器件 VI、VII、VIII 的  $I-V$  和  $B-V$  的曲线

Fig. 4 Current-voltage and brightness-voltage characteristics of device VI, VII and VIII.

## 4 结 论

通过讨论不同电极(Al、LiF/Al、Mg:Ag)对蓝光有机电致发光器件性能的影响, 发现以 LiF/Al

为负极的器件在综合性能上优于以 Al 或 Mg:Ag 为负极的器件。LiF 不但能使器件耐更高的电压, 同时降低了电子注入的势垒, 并且使载流子的注入更平衡。

## 参 考 文 献:

- [1] Tang C W, Vanslyke S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**: 913-915.
- [2] Tokuhisa H, Era M, Tsutsui T, Satio S. Electron drift mobility of oxadiazole derivatives doped on polycarbonate [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**: 3433-3435.
- [3] Hung L S, Tang C W, Mason M G. Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**: 152-154.
- [4] Tokito S, Noda K, Taga Y. Metal oxides as a hole-injecting layer for an organic electroluminescent device [J]. *J. Phys.*, 1996, **D29**: 2750-2752.
- [5] Haskal E I, Curioni A, Seidler P F, Andreeoni W. Lithium-aluminum contacts for organic light emitting devices [J].

*Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**: 1151-1153.

- [ 6 ] Jabbour G E, Kawabe Y, *et al.* Highly efficient and bright organic electroluminescent devices with an aluminum cathode [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**: 1762-1764.
- [ 7 ] Li F, Tang H, *et al.* Fabrication and electroluminescence of double-layered organic light-emitting diodes with the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al cathode [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**: 1233-1235.
- [ 8 ] Kim Y E, Park H, Kim J J. Enhanced quantum efficiency in polymer electroluminescence devices by inserting a tunneling barrier formed by langmuir-blodgett films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**: 599-601.
- [ 9 ] Loannidis A, Forsythe E, *et al.*, Current-voltage characteristic of organic light emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**: 3038-3040.

## Effect of Cathode on Performance of Blue Organic Electroluminescence Device

LI Feng-hong, TIAN Wen-jing, WU Ying, WU Fang, SHEN Jia-cong

(Key Laboratory of Supramolecular Structure and Spectroscopy, Jilin University, Changchun 130023, China)

**Abstract:** Since the discovery of efficient organic light-emitting devices (OLEDs), there has been considerable interest in developing OLEDs with high brightness, high efficiency, and long lifetime for display applications. This has resulted in substantial research activity to increase the carrier mobility, color gamut, and electroluminescence efficiency of organic materials, as well as to improve electron and hole injection by the contacts. The brightness and efficiency of OLEDs depend on the number density of electrons and holes in the emission layer, so that effective charge injection into the organic materials is critical for optimum device performance. For the hole-injecting contact, indium tin oxide (ITO) is often used because of its transparency and high work function (5.1eV). On the other hand, an efficient electron-injecting contact is usually a low-work-function material such as magnesium, calcium, or lithium. These materials are typically alloyed with metal such as aluminum or silver to form contact that is both more stable and more resistant to corrosion upon exposure to air. At the same time inserting an insulating layer between cathode and organic material is effective means to improve current injection and EL.

In this paper, some multilayers OLEDs were fabricated using Al, LiF/Al and Mg:Ag as cathode respectively while ITO-coated glass as anode, 1,2,3,4,5-pentaphenyl-1,3-cyclopentadiene(PPCP) as emitter, N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methyl-phenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (TPD) as hole-transport layer, tris(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq), 2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butyl-phenyl)-1,3,3-oxadiazole (PBD) or 2,5-bis(5-tert-butyl-2-benzoxazolyl) thiophene (BBOT) as electron-transport layer, respectively. And effect of cathode on performance of blue OLEDs was studied. All organic layers were prepared by a high-vacuum multistep-type organic molecular deposition system.

From result, it is found that the performance of device with LiF/Al as cathode excels that of the device with Al or Mg:Ag as cathode. Devices with LiF/Al show better *I-V* characteristics and higher EL efficiency. The presence of LiF at the metal-organic material interface cause band bending of organic material, thus lower the electron-injection barrier height.

**Key words:** electrode; blue OLED; LiF