

文章编号: 1000-7032(2009)01-0055-04

阳极/有机层界面 LiF 层在 OLED 中的空穴缓冲作用

武春红, 张靖磊, 刘彭义*, 侯林涛

(暨南大学 物理系, 广东 广州 510632)

摘要: 使用真空热蒸发镀膜法, 在 OLED 层状结构中引入不同厚度的 LiF 作阳极修饰层, 制备了结构为 ITO/LiF/TPD/Alq₃/Al 的器件。LiF 超薄层的引入较好地修饰了 ITO 表面, 减少了阳极和有机层界面缺陷态的形成, 增强了器件的稳定性。实验结果表明: LiF 层有效地阻挡空穴注入, 增强载流子注入平衡, 提高了器件的亮度和效率, 含有 1 nm 厚 LiF 空穴缓冲层器件的性能最好, 效率较不含缓冲层器件提高了近 1.5 倍。

关键词: 有机发光二极管; LiF 修饰层; 空穴缓冲

中图分类号: TN383.1; TN873.3

PACC: 7860E

文献标识码: A

1 引 言

近年来, 随着有机发光二极管(OLED)在平板显示应用中的不断发展, 其全固态、自发光、高亮度、低工作电压和能实现柔性显示等特性得到广泛关注, 进一步提高器件的效率和稳定性, 成为目前研究工作的重点^[1~3]。

由于在 OLED 典型的层状结构中, 电极和有机层界面之间存在一定高度的势垒, 阻碍电子和空穴的有效注入, 制约器件光电特性的提高。而且, 在一定电场作用下, 空穴传输层中空穴的迁移率远大于电子传输层中电子的迁移率, 过多注入的空穴在发光层形成猝灭中心, 导致器件的亮度和效率降低^[4]; 同时研究发现: ITO 电极中金属向有机层中的扩散, 也是导致 OLED 效率和稳定性下降的重要原因^[5~7]。在电极和有机层界面之间加入一超薄修饰层, 被证明是提高器件性能的有效方法。低功函数的金属一般用作阴极提供电子注入, 但是其较差的耐腐蚀和抗氧化性对器件稳定性影响较大, 高功函数的 Al(4.3 eV) 用作阴极, 稳定性较好, 并且与集成电路 Si 基底有良好接触, 但是注入电子效率低使其应用受到很大限制。Hung 首次在 Al 和有机层之间加入一层 LiF 超薄层, 较强地增加了电子注入, 提高了器件性能, 是迄今发现性能最好的电子注入材料^[8]。使

用空穴缓冲层材料(例如: Al₂O₃^[9], Ta₂O₅^[10], C₆₀^[11], SiO_xN_y^[12], TiO₂^[13], ZnS^[14]), 能够有效地阻挡空穴注入, 增强载流子注入平衡, 提高了器件的亮度和效率。

本文使用了 4 种不同厚度(0.5, 1.0, 1.5, 2.0 nm)的 LiF 超薄层修饰 OLED 阳极, 制备了 OLED 器件, 实验结果表明: 同不含缓冲层的器件相比, 含有 1.0 nm 厚 LiF 空穴缓冲层器件的性能最好, 发光效率提高了近 1.5 倍, 20 V 电压驱动下亮度达到 1 750 cd/m²。

2 实 验

2.1 OLED 的制备

所有器件均制备在 ITO 透明导电玻璃(购于深圳南玻显示科技有限公司)衬底上, 其面电阻为 40 Ω/□, 使用 TPD 作空穴传输层, Alq₃ 作电子传输层和发光层, 金属 Al 作为阴极, 厚度分别为 40, 30, 100 nm, 器件结构和有机材料分子结构如图 1 所示。各层薄膜均采用真空热蒸发镀膜法, 在真空度为 5.0 × 10⁻⁴ Pa 的同一个真空室内完成蒸镀; 有机物的平均沉积速率为 0.15 nm/s, LiF 和 Al 的沉积速率分别为 0.01, 1 nm/s, 其中 4 种 LiF 层的厚度分别为 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 nm。为了对比实验效果, 同时制备了不含 LiF 层的传统结构器件, 器件制备工作在超净间完成。

收稿日期: 2008-08-25; 修订日期: 2008-12-24

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(06025173)

作者简介: 武春红(1983-), 女, 河南新乡人, 主要从事功能材料与器件的研究。

*: 通讯联系人; E-mail: tlpy@jnu.edu.cn, Tel: (020)85220233, 33083853

比,加入不同厚度缓冲层后,相同作用电压下,器件的电流密度减小,并且随着厚度的增加逐渐减小,表明 LiF 缓冲层阻挡了部分空穴注入,降低了空穴和电子的复合几率,电流密度减小。

图 1 器件结构(阴影区为 LiF 层)和所用有机材料的分子结构

Fig. 1 Structures of the diode (the black area is LiF layer) and the used organic materials

2.2 器件性能测试

制备的 OLED 发光面积为 $4\text{ mm} \times 4\text{ mm}$,各层薄膜的沉积速率和厚度由 INFCON XTM/2 石英晶振膜厚仪在线监测,并经过 Ambios XP-2 台阶仪校正;薄膜表面形貌使用 Auto Probe CP Research 型原子力显微镜观察;电压-电流特性由 Keithley 2400 型数字源表提供和读取,亮度由 ST-86LA 屏幕亮度计测得,通过计算机程序控制记录器件的电压、电流密度和亮度等参数数据。所有测量过程均在常温大气环境下进行。

3 结果与讨论

3.1 LiF 层对器件电流和亮度的影响

实验中在 OLED 阳极和空穴传输层之间引入 LiF 超薄层,制备了结构为 ITO/LiF/TPD (30 nm)/Alq₃(40 nm)/Al(100 nm)的器件,其中 LiF 层厚度分别为 0.5,1.0,1.5,2.0 nm,同时制备了不含 LiF 层的传统器件,并对其光电性能进行了测试。图 2 为含有不同厚度 LiF 缓冲层器件的电流密度-电压特性,与不含 LiF 缓冲层的器件相

图 2 含有不同厚度 LiF 缓冲层器件的电流密度-电压特性

Fig. 2 Current density-voltage characteristics of the diodes with different thickness of LiF buffer layer

一般而言,随着空穴隧穿注入的减少,由空穴和电子复合产生的电流降低,按照 OLED 工作原理,器件的亮度会随之降低,图 3 所示为含有不同厚度 LiF 缓冲层器件的亮度-电压特性。应该和电流密度-电压特性一致,器件亮度也会随着 LiF 缓冲层厚度的增加而降低,但是从图中可以看到,含有 0.5,1.0 nm 器件的亮度反而比不含缓冲层器件的亮度高,在 15 V 电压作用下亮度分别为 480,365 cd/m^2 ,不含缓冲层器件的亮度只有 300 cd/m^2 。这是因为 LiF 空穴缓冲层的引入虽然减少了部分空穴注入,但同时减少了由于过多注入空穴形成的非辐射陷阱和猝灭中心,提高了载流子结合几率,增强了器件的亮度。而当 LiF 空穴缓冲层过厚时,空穴注入过度减小,致亮度降低。

图 3 含有不同厚度 LiF 缓冲层器件的亮度-电压特性
Fig. 3 Luminance-voltage characteristics of the diodes with different thickness of LiF buffer layer

3.2 LiF 层对器件效率的影响

含有不同厚度 LiF 缓冲层器件的发光效率-电流密度特性如图 4 所示。当 LiF 缓冲层厚度为 0.5, 1.0 nm 时, 器件效率增大, 其中加入 1.0 nm 厚的 LiF 缓冲层对器件性能改善最好。在 20 mA/cm² 注入电流作用下, 缓冲层厚度为 1.0 nm 器件的效率为 1.8 cd/A, 比不含缓冲层器件的效率(1.2 cd/A)提高了近 1.5 倍。同样使用原子力显微镜观察发现, LiF 空穴缓冲层在 ITO 表面覆盖平整, 对 ITO 表面进行了较好地修饰, 不仅有效地阻挡了由 ITO 析出的金属 In⁺ 离子向有机层扩散^[7], 同时使注入电流更加均匀稳定; 另外, 从图 5 含有 LiF 缓冲层器件的能级示意图看, 在不含缓冲层的器件中, 空穴只需克服 0.9 eV 的势垒高度

图 4 含有不同厚度 LiF 缓冲层器件的效率-电流密度特性

Fig. 4 EL efficiency-current density characteristics of the diodes with different thickness of LiF buffer layer

图 5 含有 LiF 缓冲层器件的能级示意图

Fig. 5 Schematic diagram of the energy levels of the diodes with LiF buffer layer

进入传输层, 引入的 LiF 缓冲层有效阻挡了空穴注入, 增强了载流子注入的平衡性, 减少了非辐射陷阱和猝灭中心的形成, 提高了电子和空穴的复合几率, 较好地改善了器件性能。

4 结 论

使用常用的阴极修饰材料 LiF 用作空穴缓冲层, 制备了结构为 ITO/LiF/TPD(30 nm)/Alq₃(40 nm)/Al(100 nm) 的器件, 较好地改善了器件性能。适当厚度的 LiF 层用作空穴缓冲层, 阻挡了空穴注入, 降低了电流密度, 有效阻挡了 ITO 析出的金属 In⁺ 离子向有机层的扩散, 减少了猝灭中心的形成, 平衡了载流子注入, 同样提高了器件的亮度和效率, 含有 1.0 nm 厚 LiF 缓冲层器件的性能最好, 效率和原始器件相比提高了近 1.5 倍。

参 考 文 献:

- [1] Tang C W, Vanslyke S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(12):913-915.
- [2] Baldo M A, O'bried D F, You Y, *et al.* High efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices [J]. *Nature*, 1998, **395**(6698):151-154.
- [3] Liu P Y, Tang Z F, Sun W D. Research advances on organic light-emitting diodes and their applied prospects [J]. *J. Jinan Univ.* (暨南大学学报), 2002, **23**(1):66-70 (in Chinese).
- [4] Zhang Z F, Deng Z B, Liang C J, *et al.* Organic light-emitting diodes with a nanostructured TiO₂ layer at the interface between ITO and NPB layers [J]. *Displays*, 2003, **24**(4-5):231-234.
- [5] Probst M, Haight R. Diffusion of metals into organic films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(11):1420-1422.
- [6] Huang M B, McDonald K, Keay J C, *et al.* Suppression of penetration of aluminum into 8-hydroxyquinoline aluminum via a thin oxide barrier [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(20):2914-2916.
- [7] Lee S T, Gao Z Q, Hung L S. Metal diffusion from electrodes in organic light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(10):1404-1406.
- [8] 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**(2):152-154.
- [9] Kurosaka Y, Tada N, Ohmori Y, *et al.* Improvement of electrode/organic layer interfaces by the insertion of monolayer-

- like aluminum oxide film [J]. *Jpn. J. Appl. Phys. B*, 1998, **37**(7):L872-L875.
- [10] Lu H T, Yokoyama M. Enhanced emission in organic light-emitting diodes using Ta₂O₅ buffer layers [J]. *Solid-State Electron.*, 2003, **47**(8):1409-1412.
- [11] Zhu W Q, Zheng X Y, Zhang B X, *et al.* C₆₀ as a hole-injecting buffer Layer for improvement in efficiency of organic electroluminescent devices [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2002, **23**(3):269-271 (in Chinese).
- [12] Poon C O, Wong F L, Tong S W, *et al.* Improved performance and stability of organic light-emitting diodes with silicon oxy-nitride buffer layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(5):1038-1040.
- [13] Zhong F, Liu P Y, Ren S Y. Investigation on organic light-emitting diodes with TiO₂ ultra-thin films as hole buffer layer by RF magnetron sputtering [J]. *J. Func. Mater. Devi.* (功能材料与器件), 2005, **11**(4):461-465 (in Chinese).
- [14] Zhong F, Ye Q, Liu P Y, *et al.* Organic light-emitting diodes with nano-ZnS thin films as hole buffer layer by RF magnetron sputtering [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2006, **27**(6):877-881 (in Chinese).

Effect of LiF Buffer Layer Used at Interface between Anode and Organic Layer in Organic Light-emitting Diode

WU Chun-hong, ZHANG Jing-lei, LIU Peng-yi, HOU Lin-tao

(Department of Physics, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Tremendous progress has been made in the science and technology of organic light-emitting diode in developing flat panel displays. OLED efficiency and lifetime are the primary issues limiting the widespread commercial use. To solve the problem, finding out novel materials and applying new structure are usual methods. The degradation of the interfaces between electrode and organic layer is also an important factor for the stability. Up to now, different treatment both physical and chemical technique has been used to modify the interface, and also, there is a good choice of inserting a nano-layer into the interface.

Organic light-emitting diodes inserted LiF film, which usually is used for cathode modifying layer, between anode and organic layer were fabricated by vapor thermal deposition. The structure of the diode is ITO / LiF / TPD (30 nm) / Alq₃ (40 nm) / Al (100 nm) (TPD: N, N'-diphenyl-N, N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine, Alq₃: tris(8-quinolinolato)-aluminum), and the thicknesses of the LiF film are 0.5, 1.0, 1.5 and 2.0 nm detected by INFCON XTM/2 deposition monitor. The insertion of the ultra-thin LiF layer between ITO and organic layer improves the photoelectric characteristics of the diodes directly, which blocks the hole injection and improves the efficiency of the diodes. Firstly, the ITO surface is smoothed after depositing a LiF film and that may reduce the formation of non-emissive traps and block the diffusion of In⁺ ion from ITO to organic layer. The efficient recombination of holes and electrons in emissive layer improves the luminance and efficiency. Secondly, the LiF buffer layer can block hole injection and improve the properties of the diodes, however, a thicker LiF layer can reduce the characteristic of the diodes and it was necessary to optimize the LiF thickness. Finally, it was found that the luminance and efficiency of the diode are maximized when 1.0 nm LiF hole buffer layer is inserted between ITO and TPD.

Key words: OLED; LiF buffer layer; hole buffer