

文章编号: 1000-7032(2010)02-0157-05

具有 Au/MoO₃ 空穴注入层的有机发光二极管

涂爱国, 周 翔*

(中山大学 光电材料与技术国家重点实验室, 广东 广州 510275)

摘要: 研究了单层 MoO₃ (5 nm) 和复合 Au (4 nm)/MoO₃ (5 nm) HILs 对 OLEDs 器件性能的影响, 器件结构为 ITO/HIL/NPB (40 nm)/Alq₃ (60 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm)。与单层 MoO₃ HIL 的器件相比, 具有复合 Au/MoO₃ HIL 的器件具有较大的电流和亮度。这是由于 Au 的功函数介于 ITO 和 MoO₃ 之间, 导致 Au 的引入提高了空穴的注入效率。

关键词: 有机发光二极管; 空穴注入层; Au/MoO₃

中图分类号: TN383.1; TN873.3

PACS: 78.60.Fi

PACC: 7860F

文献标识码: A

1 引 言

有机发光二极管 (OLEDs) 具有驱动电压低、效率高、能实现大面积全色显示等优点, 在平板显示和照明领域引起了广泛的关注^[1~10]。OLEDs 被认为是载流子注入型电致发光器件, 在 OLEDs 中电极与电荷传输层界面之间存在一定的势垒, 限制着载流子注入, 制约着器件性能的提高。空穴注入层 (HIL) 可以减小空穴由 ITO 阳极向空穴传输层的注入势垒, 提高空穴注入效率, 降低 OLEDs 的驱动电压, 提高器件的效率和稳定性。常用的 HIL 材料主要包括有机材料, 如 m-MTDA-TA^[11], PTCDA^[12], CuPc^[13], PANI^[14], PEDOT: PPS^[15]; 高功函数金属或金属氧化物, 如 Pt^[16], C^[17], NiO_x^[18], AgO_x^[19], VO_x^[20], MoO_x^[20]。另外, Qiu 等^[21]报道了以 Pt/Pr₂O₃ 为复合 HIL 的顶发射 OLEDs。Zhang 等^[22]对比了单层 V₂O₅ 和复合 Au/V₂O₅ HILs 对器件性能的影响, 发现具有单层 V₂O₅ HIL 的器件电流、亮度较大, 而具有 Au/V₂O₅ HIL 的器件效率较高, 虽然 UPS 测量表明 ITO/V₂O₅ 的表面功函数 (5.1 eV) 比 ITO/Au/V₂O₅ 的 (5.3 eV) 要小, 认为 Au 可能作为空穴阻挡层导致器件中电流较小, 但载流子更为平衡从而器件的效率更高。

MoO₃ 是一种高功函数 (约为 5.3 eV) 过渡金

属氧化物, 常被用在 OLEDs 中作为 HIL, 使 ITO 阳极与有机空穴传输层形成欧姆接触并改善界面的稳定性, 降低 OLEDs 的驱动电压, 提高器件的效率和稳定性^[20, 23~26]。我们对比了单层 MoO₃ 和复合 Au/MoO₃ HILs 对 OLEDs 器件性能的影响, 发现具有 Au/MoO₃ HIL 器件的电流和亮度均大于具有单层 MoO₃ HIL 器件的, 表明 Au 的引入提高了空穴的注入效率。我们初步认为由于 Au 的功函数介于 ITO 和 MoO₃ 之间, 导致空穴注入更为有效。

2 实 验

实验所用深圳南玻公司生产的 STN-40 ITO 玻璃为衬底 (厚度约为 40 nm, 方块电阻约为 50 Ω/□), ITO 玻璃在放进真空腔之前经过丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗, 再经氧等离子体处理 5 min。采用真空热蒸发镀膜方法制备结构为 ITO/HIL/NPB (40 nm)/Alq₃ (60 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) 的 OLEDs, 其中 HIL 分别为单层 Au (4 nm), MoO₃ (5 nm) 和 Au (4 nm)/MoO₃ (5 nm), 同时制备了没有 HIL 的常规 OLEDs 用作对比。在上述 OLEDs 中, NPB 用作空穴传输层, Alq₃ 用作电子传输层和发光层。所用材料 Au, MoO₃ 购自国药集团化学试剂有限公司, NPB, Alq₃, LiF 分别购自西安瑞联, 东京化成和

收稿日期: 2009-08-30; 修订日期: 2009-11-15

基金项目: 广东省科技计划 (2007A010500011) 资助项目

作者简介: 涂爱国 (1985 -), 男, 四川德阳人, 主要从事 OLEDs 的研究。

*: 通讯联系人; E-mail: stszx@mail.sysu.edu.cn, Tel: (020)84115273

Aldrich。上述材料连续在 5×10^{-4} Pa 的高真空下热蒸发镀膜, Au、 MoO_3 、有机材料、LiF、Al 的沉积速率(由石英晶体振荡器实时测量)分别为 0.05, 0.1, 0.2, 0.02, 1 ~ 1.5 nm/s, 并使用 Dektak 6M 台阶仪校准薄膜厚度。OLEDs 器件的有效面积为 0.36 cm^2 , 器件制备完后立即在空气中采用 Keithley 236 SMU 电源测量单元和 ST-86LA 型屏幕亮度计(北京师范大学光电仪器厂)同时测量其电流-亮度-电压(I - L - V)特性。

3 结果与讨论

图 1 所示为 Glass/ITO(40 nm)/Au(4 nm)/ MoO_3 (5 nm) 和 Glass/ITO 的光学透过率曲线(紫外/可见/红外分光光度计, PerkinEimer instrument, Lambda 900), 由于金的吸收, Glass/ITO(40 nm)/Au(4 nm)/ MoO_3 (5 nm) 的透过率明显比 Glass/ITO 低, 在 515 nm 时透过率最大, 约为 70%, 在 380 ~ 650 nm 的平均透过率为 65%。利用四探针法测试了 Glass/ITO(40 nm)/Au(4 nm)/ MoO_3 (5 nm) 结构的面电阻, 约为 $50 \Omega/\square$ 。

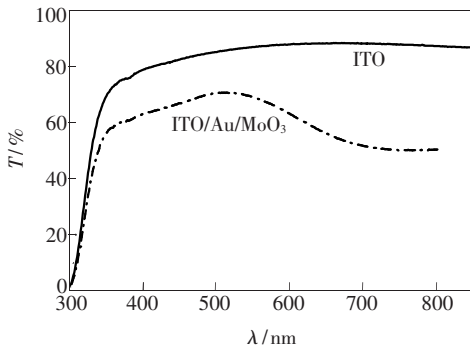


图 1 Glass/ITO(40 nm)/Au(4 nm)/ MoO_3 (5 nm) 和 Glass/ITO(40 nm) 的光学透过率

Fig. 1 Transmission spectra of Glass/ITO(40 nm)/Au(4 nm)/ MoO_3 (5 nm) and Glass/ITO(40 nm)

图 2 所示为器件的电流-电压(I - V)特性, 可以看出在相同的驱动电压下, 具有复合 Au(4 nm)/ MoO_3 (5 nm) HIL 的器件电流密度最大, 其次是具有单层 MoO_3 (5 nm) HIL 的器件, 再次是没有 HIL 的常规 OLEDs, 而具有 Au(4 nm) HIL 的器件电流密度最小。器件电流密度达到 $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时, 具有复合 Au(4 nm)/ MoO_3 (5 nm) HIL 的器件、具有单层 MoO_3 (5 nm) HIL 的器件、常规器件及具有单层 Au(4 nm) HIL 的器件所需的驱动电压分别约为小于 7 V、7.3 V、大于 8 V 及 11.7

V。可见, 单层 MoO_3 (5 nm) 或复合 Au(4 nm)/ MoO_3 (5 nm) HIL 明显增强了空穴注入, 降低了器件的驱动电压。具有单层 Au(4 nm) HIL 的器件驱动电压较高的结果和文献报道一致^[19, 23], 可能是因为 Au/NPB 界面处电偶极层使注入势垒增大, 降低了空穴注入效率。我们还发现, 具有复合 Au(4 nm)/ MoO_3 (5 nm) HIL 的器件驱动电压小于具有单层 MoO_3 (5 nm) HIL 的器件, 表明 Au(4 nm) 的引入进一步提高了空穴的注入, 可能的原因是由于 Au 的功函数介于 ITO 和 MoO_3 之间, 使空穴注入更为有效。

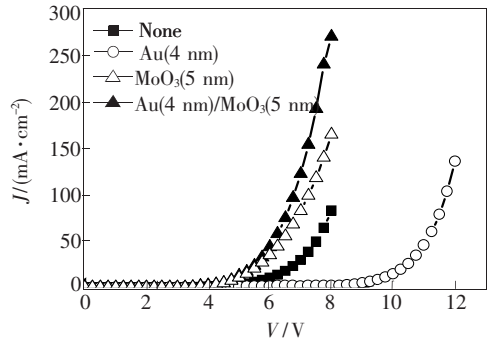


图 2 器件的电流-电压特性

Fig. 2 The current density-voltage characteristics of OLEDs

图 3 所示为器件的亮度-电压(L - V)特性, 可以看出器件的 L - V 特性和 I - V 特性相似, 在相同的驱动电压下, 具有复合 Au(4 nm)/ MoO_3 (5 nm) HIL 的器件亮度最大, 其次是具有单层 MoO_3 (5 nm) HIL 的器件, 再次是没有 HIL 的常规 OLEDs, 而具有 Au(4 nm) HIL 的器件亮度最小。无 HIL 和 HIL 为 MoO_3 、Au/ MoO_3 器件的启亮电压(亮度为 $1 \text{ cd}/\text{m}^2$)相似, 均略低于 3 V, 而 HIL 为 Au 器件的启亮电压为 6.2 V。驱动电压为 8 V 时, 无 HIL 和 HIL 为 MoO_3 、Au/ MoO_3 及 Au 器件的亮度分别为 2 686, 4 238, 5 380, 20 cd/m^2 。而亮度为 $1 000 \text{ cd}/\text{m}^2$ 时, 无 HIL 和 HIL 为 MoO_3 、Au/ MoO_3 及 Au 器件的驱动电压分别约为 7, 6, 6, 11.2 V。

图 4 所示为器件的发光效率-电流密度特性, 可以看出, 无 HIL 的常规器件发光效率最高, 其最大发光效率约为 $3.50 \text{ cd}/\text{A}$; 其次是具有单层 MoO_3 (5 nm) HIL 的器件, 其最大发光效率约为 $2.86 \text{ cd}/\text{A}$; 再次是具有复合 Au(4 nm)/ MoO_3 (5 nm) HIL 的器件, 其最大发光效率约为 $2.37 \text{ cd}/\text{A}$; 而具有 Au(4 nm) HIL 的器件发光效率最低, 其最大发光效率约为 $1.74 \text{ cd}/\text{A}$ 。具有 MoO_3 和

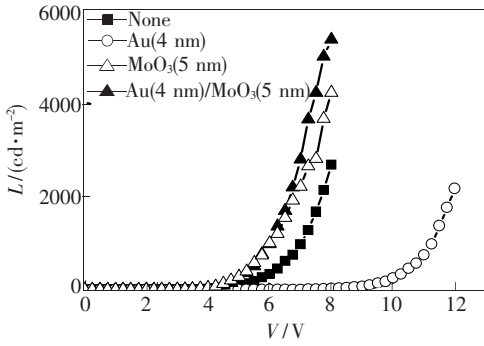


图3 器件的亮度-电压特性

Fig. 3 The Luminance-voltage characteristics of OLEDs

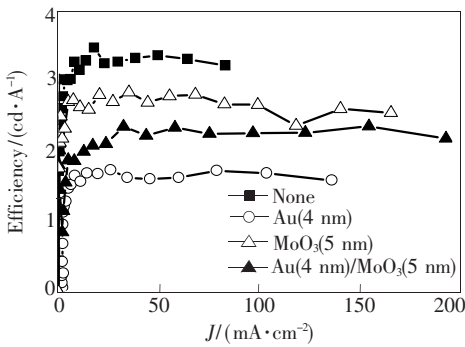


图4 器件的发光效率-电流密度特性

Fig. 4 The efficiency-current density characteristics of OLEDs

Au/MoO₃ 为 HIL 器件的发光效率比标准器件低, 主要原因可能是过多的空穴注入导致器件中电荷不平衡。另外, 由于 Au 对可见光的吸收作用, 导致 Au(4 nm)/MoO₃(5 nm) 在 380 ~ 650 nm 的平均透过率较低 (约为 65%), 影响器件的出光效率。

图5所示为器件的电致发光光谱, 可以看出所有器件的电致发光光谱几乎完全相同, 为 AlQ₃ 的发光。而具有 Au(4 nm) 和 Au(4 nm)/MoO₃(5 nm) HIL 器件电致发光光谱强度在大于 550 nm 的区域略有下降, 可能主要是由于金的吸收造成的。

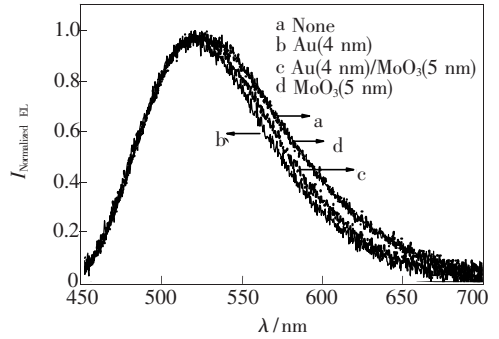


图5 器件的电致发光光谱

Fig. 5 The EL spectra of OLEDs

4 结 论

研究了单层 MoO₃(5 nm) 和复合 Au(4 nm)/MoO₃(5 nm) HILs 对 OLEDs 器件性能的影响。发现具有复合 Au/MoO₃ HIL 器件的电流和亮度均大于单层 MoO₃ HIL 器件的。表明: Au 的引入提高了空穴的注入效率。可能的原因是由于 Au 的功函数介于 ITO 和 MoO₃ 之间, 导致空穴注入势垒下降。论文的研究结果和 Zhang 等人的研究结果有一些差别, 我们将进一步细致研究 ITO/MoO₃ 及 ITO/Au/MoO₃ 的界面特性, 以期对其有更深入的理解。

参 考 文 献:

[1] Tang C W, Van Slyke S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(12):913-915.
 [2] Baldo M A, O'brien D F. High efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent diodes [J]. *Nature*, 1998, **395**(6698):151-154.
 [3] Lei G T, Duan L, Wang L D, et al. Progress of white organic light emitting diodes [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2004, **25**(3):221-230 (in Chinese).
 [4] Zhu W Q, Jiang X Y, Zhang Z L, et al. Characteristics and types of interfacial modification of anodes in organic electroluminescent devices [J]. *Function Material* (功能材料), 2004, **25**(3):276-280 (in Chinese).
 [5] Hang S L, Yuan Y B, Lian J L, et al. The effects of ITO anode resistance on OLEDs performance [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(3):429-432 (in Chinese).
 [6] Ma Tao, Yu Junsheng, Li Lu, et al. Characterization of organic light-emitting devices based on NPB doped in poly(N-vinylcarbazole) matrix [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(5):809-814 (in Chinese).
 [7] Tang Rong, He Zhiqin, Mu linping, et al. Electroluminescence from conjugated polyphenylenebenzobisoxazole [J].

- Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(6):950-956 (in Chinese).
- [8] Yuan Jianting, Peng Yingquan, Yang Qingsen, *et al.* Effect of mobility on the distribution of electric field and carrier density in single layer organic light emitting device [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(6):962-966 (in Chinese).
- [9] Zhao T, Ding H L, Shi G Y, *et al.* Organic light-emitting diodes using cascade energy transfer process [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2009, **30**(3):332-336 (in Chinese).
- [10] Ding Guiying, Wang Jin, Wang Guangde, *et al.* High luminance white organic light-emitting devices based on rubrene dopant [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Dipl.* (液晶与显示), 2008, **23**(1):5-10 (in Chinese).
- [11] Shirota Y, Kuwabara Y, Inada H. Multilayered organic electroluminescent device using a novel starburst molecule, 4,4',4'-tris(3-methylphenylphenylamino)triphenylamine, as a hole transport material [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**(7):807-809.
- [12] Chkoda L, Heske C, Sokolowski M, *et al.* Improved band alignment for hole injection by an interfacial layer in organic light emitting devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**(8):1093-1095.
- [13] Van Slyke S A, Chen C H, Tang C W. Organic electroluminescent devices with improved stability [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(15):2160-2162.
- [14] Yang Y, Heeger A J. Polyaniline as a transparent electrode for polymer light-emitting diodes: Lower operating voltage and higher efficiency [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**(10):1245-1247.
- [15] Scott J C, Carter S A, Karg S, *et al.* Polymeric anodes for organic light-emitting diodes [J]. *Synth. Met.*, 1997, **85**(1-3):1197-1200.
- [16] Shen Y L, Jacobs D B, Malliaras G G, *et al.* Modification of indium tin oxide for improved hole injection in organic light emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2001, **13**(16):1234-1238.
- [17] Gyoutoku A, Hara S, Komatsu T, *et al.* An organic electroluminescent dot-matrix display using carbon underlayer [J]. *Synth. Met.*, 1997, **91**(1-3):73-75.
- [18] Chan I M, Hsu T Y, Hong F C. Enhanced hole injections in organic light-emitting devices by depositing nickel oxide on indium tin oxide anode [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(10):1899-1901.
- [19] Xiao B W, Shang Y F, Meng M, *et al.* Enhancement of hole injection with an ultra-thin Ag₂O modified anode in organic light-emitting diodes [J]. *Microelectronics Journal*, 2005, **36**(2):105-108.
- [20] Tokito S, Noda K, Taga Y. Metal oxides as a hole-injecting layer for an organic electroluminescent device [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1996, **29**(11):2750-2753.
- [21] Qiu C F, Peng H J, Chen H Y, *et al.* Top-emitting OLED using praseodymium oxide coated platinum as hole injectors [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2004, **51**(7):1207-1210.
- [22] Zhang H M, Choy W C H. Indium tin oxide modified by Au and vanadium pentoxide as an efficient anode for organic light-emitting devices [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2008, **55**(9):2517-2520.
- [23] You H, Dai Y F, Zhang Z Q, *et al.* Improved performances of organic light-emitting diodes with metal oxide as anode buffer [J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, **101**(2):026105-1-3.
- [24] Matsushima T, Kinoshita Y, Murata 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):253504-1-3.
- [25] Lee H, Cho S W, Han K, *et al.* The origin of the hole injection improvements at indium tin oxide/molybdenum trioxide/N,N'-bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine interfaces [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**(4):043308-1-3.
- [26] Tang J X, Li Y Q, Zheng L R, *et al.* Anode/organic interface modification by plasma polymerized fluorocarbon films [J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, **95**(8):4397-4403.

OLEDs with Au/MoO₃ Hole Injection Layer

TU Ai-guo, ZHOU Xiang

(State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: OLEDs have been recognized as charge-injection electroluminescent devices. Using suitable hole injection layer (HIL) can reduce the barrier of hole injection from the anode to the hole transport layer, improve the hole injection, decrease the driving voltage of the OLEDs and enhance the efficiency and stability of the OLEDs. In this article, the OLEDs with structure of ITO/HIL/NPB(40 nm)/Alq₃(60 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm), where the HIL is single MoO₃(5 nm) layer or composite Au(4 nm)/MoO₃(5 nm) layers, were reported. It was found that the OLEDs with the composite Au/MoO₃ HIL shows higher current density and luminance than those of the OLEDs with single MoO₃ HIL at the same driving voltage, which indicates that hole injection is improved by further introducing the 4 nm Au between ITO and MoO₃.

Key words: OLEDs; hole injection layer; Au/MoO₃

CLC number: TN383.1; TN873.3

PACS: 78.60.Fi

PACC: 7860F

Document code: A

Received date: 2009-08-30

《发光学报》网上在线投稿通知

由于学报发展的需要,《发光学报》网站已经建成开通,欢迎广大作者浏览我们的网页并提出宝贵意见,共同建好这个为广大作者和读者进行交流以及展示作者相关科研成果的平台。《发光学报》网页上建有网上在线投稿平台,从2006年开始,我们主要接收网上在线投稿,欢迎大家使用。如有问题,请与我们联系:

E-mail: fgxbt@126.com, Tel: (0431)86176862,84613407

《发光学报》网址: <http://www.fgxb.org>

《发光学报》编辑部