2012年11月

文章编号: 1000-7032(2012)11-1252-06

# 以 ILTO 为阳极的高效有机电致发光器件

田苗苗<sup>1,2</sup>,李春杰<sup>1</sup>,贺小光<sup>1</sup>,于立军<sup>1</sup>,范 翊<sup>3</sup>,王 宁<sup>4\*</sup>

(1. 长春师范学院 物理学院, 吉林 长春 130032;

2. 中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室, 吉林 长春 130022;

3. 发光学与应用国家重点实验室 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;

4. 中国科学院长春应用化学研究所 高分子复合材料工程实验室, 吉林 长春 130022)

摘要:以高功函数的掺杂钛酸镧的氧化钢薄膜(ILTO)及氧化钢锡(ITO)作为阳极,制备了 Glass/anode/ NPB/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al 结构的有机电致发光器件。得益于 ILTO 较好的掺杂性、低的表面粗糙度、高的可见光透过 率以及高的有效功函数,以 ILTO 为阳极的有机电致发光器件的开路电压得到降低,最高亮度、电流效率、功 率效率以及外量子效率均获得了成倍的提高。研究结果表明,ILTO 是一种潜在的光学窗口材料,有望在各种 光电器件中得到广泛的应用。

**关 键 词:** 功函数; 掺杂; 透明导电薄膜; 有机电致发光器件 **中图分类号:** TN383<sup>+</sup>.1 **文献标识码:** A **DOI**: 10.3788/fgxb20123311.1252

# High-performance Organic Light-emitting Diodes Based on ILTO Thin Film

TIAN Miao-miao<sup>1,2</sup>, LI Chun-jie<sup>1</sup>, HE Xiao-guang<sup>1</sup>, YU Li-jun<sup>1</sup>, FAN Yi<sup>3</sup>, WANG Ning<sup>4\*</sup>

(1. College of Physics, Changchun Normal University, Changchun 130022, China;

2. State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

3. State Key Laboratory of Luminescence and Application, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

 Polymer Composites Engineering Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

\* Corresponding Author, E-mail: ningwang@ciac.jl.cn

Abstract: OLEDs were fabricated with a structure of anode (ILTO or ITO)/NPB (70 nm)/Alq<sub>3</sub> (60 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm). NPB and tris(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq<sub>3</sub>) were used as hole transport layer and light emitting layer, respectively. A buffer layer of lithium fluoride (LiF) capped with aluminum (Al) was used as a cathode. Comparing with ITO-anode device, the luminance, current efficiency, power efficiency, and external quantum efficiency (EQE) are obviously enhanced in ILTO-anode device. Simultaneously, the turn-on voltage (2.1 V) is decreased in combination with a better rectifying behavior. The significant improvement in the EL performance indicates that the high-work-function ILTO anode can not only lower the hole-injection barrier, but also leads to a better charge balance in OLEDs. The effects of high work function afford more

收稿日期: 2012-07-29;修订日期: 2012-09-24

**基金项目**:国家自然科学基金(21104077);吉林省教育厅"十二五"科学技术研究项目(高效率有机太阳能电池研究);长春师范学院自然科学基金(2010 第 009 号)资助项目

**作者简介:**田苗苗(1980-),女,吉林长春人,主要从事有机半导体材料受激发射特性的研究。 E-mail: tmm8066@163.com opportunities to develop and optimize the performance of organic photoelectric devices, and facilitate the fabrication process of devices.

Key words: work function; doped; transparent conducting oxides; OLED

# 1引言

有机电致发光器件(OLED)是有机光电子器件中最早问世的器件之一。关于有机电致发光的历史,可以追溯到20世纪50年代的Bernanose的报道。几年之后的1963年,纽约大学的Pope教授等<sup>[1]</sup>首次制备了在蔥单晶上施加电压从而导致蔥的荧光发射的器件。但是他们报道的器件驱动电压和电流密度都很高,达到了400V和100mA/cm<sup>2</sup>,所以他们的研究结果并没有受到足够的重视。此后一系列的高驱动电压的有机材料的EL现象不断的被科研人员所发现,直至1987年Tang和VanSlyke发表了具有低驱动电压的小分子三明治结构的有机EL器件,有机EL器件的研究领域才得到飞速的发展<sup>[25]</sup>。

OLED 的基本原理与无机半导体发光二极管 (LEDs)相似,都是通过两个电极分别向器件中注 入电子和空穴的载流子,载流子在器件中经传输 之后在器件中的发光层中复合而形成激子,然后 通过激子的辐射衰变而发光<sup>[5]</sup>。其基本结构一 般包括 ITO 阳极、空穴注入层(HIL)、空穴传输层 (HTL)、发光层(EML)、电子传输层(ETL)、金属 阴极。按照所用材料的不同, OLED 可以分为有 机小分子的发光二极管与聚合物(Polymer)的发 光二极管(PLEDs)两类,其中聚合物的 OLED 是 1990年被英国剑桥大学的 R. H. Friend 研究小 组首次报道<sup>[6-9]</sup>。在前面所述的提高 OLED 性能 的方法中,电极的选择是非常重要的。对于 OLED 的阳极,为了提高空穴的注入效率,通常都 要求阳极的功函数尽可能地高。ITO 是应用最广 泛的阳极材料,因为 ITO 在可见及近红外波长区 域都有着较高的透过率(~80%)。研究表明 OLED 的发光效率和寿命都与 ITO 有关, 尤其是 其较低的功函数(4.5~4.7 eV)能导致 ITO /HTL 间的界面势垒增加从而不利于载流子的注入,导 致器件的驱动电压增高,缩短器件的寿命<sup>[10-15]</sup>。 提高阳极的功函数可以在一定程度上降低阳极和 空穴传输层之间的势垒,从而达到改善器件性能 的目的<sup>[16-18]</sup>。

本文制备了基于钛酸镧掺杂的氧化铟(IL-TO)透明电极的有机电致发光器件,详细研究了 商业 ITO 和 ILTO 电极对器件性能的影响。基于 ILTO 的 OLED 性能明显优于基于 ITO 器件的性 能,表明 ILTO 是一种潜在的 ITO 替代材料。

### 2 实 验

本实验中的 ILTO 通过末端离子源辅助 (EHIAD)的电子束沉积在抛光的石英衬底或者 硅片上,薄膜的厚度采用 MDC-360 膜厚监控仪。 ILTO 薄膜样品的透过率光谱通过 Shimadzu UV-3101PC 光谱仪进行测试;型号为 GENE SIS2000 XMS 60S (EDAX Inc.)的能谱仪被用来测定薄膜 内部的精确化学元素成分含量:样品的表面形貌 及RMS 通过型号为 Digital Instruments Dimension 3100的原子力显微镜来完成;开尔文探针(KP Technology Ambient Kelvin Probe System Package) 被用来测试样品的表面有效功函数。将制备好的 ILTO 薄膜样品进行编号,分别标为样品A、B、C, 我们取样品 A 进行 OLED 的制备,首先将 ILTO 用去离子水反复的冲洗,然后将其浸泡在丙酮溶 液中置于超声清洗器中超声清洗,清洗时间为15 min,清洗完成之后将其吹干。然后将 ILTO 薄膜 置于暗室中进行光刻曝光,目的是为了获得需要 的发光面积及图形。光刻完成之后再对基片进行 显影,最后再对衬底用去离子水冲洗、丙酮超声清 洗、吹干后备用。ITO 的清洗过程与 ILTO 一样。 将清洗后的基片放入真空室中,制备结构为 Substrate/anode/N, N'-bis-(1-naphthyl)-N, N'-diphenyl-1,1Vbipheny1-4,4V-diamine (NPB) and tris(8hydroxyquinoline) aluminum (Alq<sub>3</sub>)/lithium fluoride (LiF)/aluminum (Al)的 OLED 器件,其中阳极分 别为 ILTO 与商业 ITO,且 ITO 具有与 ILTO 接近 的方块电阻。器件的有机层和金属电极都是在真 空度高于5×10<sup>-4</sup> Pa的条件下蒸镀的,其蒸发速 率为 0.1 ~ 0.2 nm/s。器件的电流密度-电压-亮 度结果通过一个 Keithley 2400 与 Photo Research PR705 组成的系统测得。所有的测试都是在室温 大气的环境下进行。

# 3 结果与讨论

EDX 分析是一种重要的分析材料中各种元 素精确含量的手段。实验中我们利用 EDX 对 ILTO薄膜样品进行了元素含量的探测,其结果如 图 1 所示。由于 3 个样品的 EDX 能谱结果都很 相似,这里我们以样品 A 为例来讨论 EDX 元素分 析的结果。从图中我们可以清晰的看到 In 与 La、 Ti、O 的尖峰,说明 La、Ti 元素被成功的掺入氧化 铟的晶格中,且该 EDX 能谱结果具有可重复性。 我们在样品 B 的表面多个随机的区域的 EDX 结 果都获得了清晰的 In 与 La、Ti、O 的尖峰,表明我 们的 ILTO 样品中有着均一的掺杂特性。



图 1 ILTO 薄膜样品的 EDX 能谱图



图 2 给出了 3 个 ILTO 样品的紫外-可见-近 红外的透过率曲线,所有的样品在可见-近红外区 域都有着很高的透过率(平均透过率 > 84%)且 在近紫外区域有着陡峭的吸收边,样品 A ~ C 的



图 2 ILTO 样品的紫外-可见-近红外透过率曲线 Fig. 2 Transmittance curves of ILTO samples

最大透过率分别为 88.7%、91.7% 与 91.3%, 这 说明该材料比较适合于作为光电器件的光学窗口 材料。

图 3 为薄膜的功函数测试结果。50 次的结 果表明,我们的 ILTO 样品的表面功函数高达 5.2 eV 左右,此值与金的功函数非常接近(5.2 eV), 远高于 ITO 的功函数(4.5~4.7 eV)。样品的功 函数并没有因为测试次数的增加而变化,表明样 品的表面有着一致的功函数。由于功函数与表面 态及掺杂的均匀性密切相关,这也从另一个侧面 证实了我们的样品有着非常均一的掺杂性。从图 3的功函数统计结果也可以得出,80%以上的功 函数结果都大于 5.18 eV,测试结果具有非常高 的重复性。此外,我们也对样品的表面功函数进 行了稳定性的测试,将样品置于大气环境下2个 月,并且每隔10d测试一次功函数,结果表明样 品具有稳定的表面功函数,其不会随着放置时间 的变化而变化,也进一步证实了 ILTO 样品具有 良好的化学稳定性。



表面形貌特征是判断一种材料性能的重指标。对于 TCO 材料来说,不同的应用领域需要不同的表面形态。以 OLED 为例,粗糙或者表面具有很多"小孔"或"长钉"的形貌特征的 TCO 对器件的寿命及相应的器件的性能都有着不利的影响,因为在其上面沉积的有机功能层的形貌都会依照 TCO 原本的形貌而沉积。图4 为 ILTO 及ITO 薄膜的轻敲模式的 AFM 图及相应的 RMS 曲线。通过对比两者的形貌,我们发现 ILTO 有着更加光滑平坦的表面特征,且其表面的晶粒之间都有着更加接近的尺寸大小。在 5 μm × 5 μm 范围内的 RMS 测试结果表明,ILTO 有着非常小的 RMS~0.6 nm,这个值要比磁控溅射制备的商



图 4 ILTO 样品与商业 ITO 的原子力形貌图对比及其相应的 RMS 曲线 Fig. 4 AFM images and corresponding RMS curves of ILTO and ITO sample

业 ITO 的 RMS 值(2.514 nm)要小得多。ILTO 这 种光滑平坦的表面特性非常利于制备高性能的有 机光电器件。此外,认识这种光滑平坦的表面特 性的来源也是容易的,由于我们采用了 EHIAD 技 术,在薄膜的沉积过程中,腔体中末端的霍尔源会 将氧气与氩气电离成气体离子并向衬底进行轰 击,在轰击过程中这些离子就会对薄膜沉积的均 匀性、氧化、结晶化起着积极的作用,从而最终制 备出 RMS 非常小的 ILTO 样品<sup>[8-11]</sup>。

尽管薄膜具有优良的光电特性,但是我们为 了检验其高功函数的效力特意取样品 B(厚度 100 nm、方块电阻  $R_s$  约为 91  $\Omega/\Box$ )与商业 ITO (厚度为 135 nm、方块电阻为 103  $\Omega/\Box$ )制备了 OLEDs,而且 ILTO 与 ITO 在器件制备前,除了对 基片清洗外,没有对基片进行任何物理及化学处 理。通常,去评价一个 TCO 是否合适作为电极都 会通过一个评价标准(Figure of merit,记作  $\Phi_{TC}$ ) 去量化它,其值越大越好。这种评判标准的依据 是 Haacke 方程<sup>[19-23]</sup>:

$$\Phi_{\rm TC} = \frac{T^{10}}{R_{\rm S}},\tag{1}$$

其中,T为 TCO 的透过率。在本实验中,样品 B 及 ITO 的平均透过率分别为 85.4% 与 85.7%。 通过计算我们得知 ILTO 与 ITO 的  $\Phi_{TC}$ 值分别为



- 图 5 NPB 与 Alq<sub>3</sub> 的化学结构图与 OLED 器件的能级示 意图
- Fig. 5 Chemical structure of NPB and  $Alq_3$ , and energy diagram of OLEDs based on ITO and ILTO.

2.27 × 10<sup>-3</sup>, 2.07 × 10<sup>-3</sup>  $\Omega^{-1}$ , 且 ILTO 的值要稍 微高一些, 表明 ILTO 适合作为电极使用。图 5 为 OLED 中使用的 NPB 及 Alq<sub>3</sub> 的化学结构式及采 用 ITO 与 ILTO 作为阳极的器件的能级示意图。

图 6 为基于 ILTO 与 ITO 的 OLEDs 器件的电 流密度-亮度-电流效率及电流-电压曲线。比较基 于 ITO 的 OLED 器件,ILTO 器件无论是器件的启 亮电压、光输出效率、电流效率、功率效率还是外量 子效率都得到优化或者加强。此外,ILTO 器件在 同样的驱动电压下具有更高的注入电流能力,体现 了更好的二极管整流特性(见图 6 的插入图)。这 与我们认为的 ILTO 可能具有更高的功函数且更利 于载流子的注入平衡的论断是相符的,具体的数值 在表 1 中列出。除了采用的阳极不同外,两个 OLED 器件结构及制备工艺都是完全一致的,所 以我们认为 ILTO 器件性能的提高可能主要来自 于高功函数的阳极能很大程度上降低空穴注入势



- 图 6 基于 ITO 与 ILTO 的 OLEDs 的电流密度-亮度-电流 效率曲线,插图为电流-电压曲线。
- Fig. 6 Current density-luminance-current efficiency curves of OLEDs based on ITO and ILTO anodes. The insert shows the current-voltage curves of corresponding OLEDs.

#### 表1 基于 ITO 与 ILTO 的 OLEDs 的性能

Table 1 The performance summarization of OLEDs based on ITO and ILTO a
--

Anode	$\phi$ /eV	$V_{\rm onset}/{\rm V}$	$L_{\rm max}/({\rm cd}\cdot{\rm m}^{-2})$	$\eta_1/(\operatorname{cd}\cdot\operatorname{A}^{-1})$	$\eta_2/(\mathrm{lm}\cdot\mathrm{W}^{-1})$	$\eta_3/\%$
ITO	4.62	2.9	23 260	3.46	4.09	1.47
ILTO	5.20	2.1	61 980	6.77	8.03	2.54

其中, $\phi$ 功函数; $V_{\text{onset}}$ 启亮电压; $L_{\text{max}}$ 最大亮度; $\eta_1$ 最大电流效率; $\eta_2$ 最大流明效率; $\eta_3$ 最大外量子效率

全从而利于器件内部的载流子注入平衡,此外 ILTO在近紫外区域高的透过率也可能是原因之一。

#### 4 结 论

利用 ILTO 薄膜的高有效的功函数特性,我 们制备基于 ILTO 与 ITO 的 OLED 器件,基于ITLO 器件的性能明显优于 ITO 器件的性能,器件的启 动电压、最高亮度、最大电流效率、功率效率以及 外量子效率为 2.1 V、61 980 cd/m<sup>2</sup>、6.77 cd/A、 8.03 lm/W 与 2.54%,分别是以 ITO 为阳极的器 件的 0.72 倍,2.66 倍,1.95 倍,1.96 倍与 1.72 倍,获得了器件性能的全方位优化。实验结果表 明,ILTO 为一种具有优良光电性能的透明导电材 料,除了在 OLED 中有着良好的应用外,在其他以 透明导电材料为光学窗口的光电器件及功能性器 件中有着广泛的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] Vossen J L. Transparent conducting films [J]. Physics of Thin Films, 1977, 9(7):1-5.
- [2] Minami T. New n-type transparent conducting oxides [J]. MRS Bulletin, 2000, 25(18):38-44.
- [3] Burstein E. Anomalous optical absorption limit in InSb [J]. Phys. Rev., 1954, 93(11):632-633.
- [4] Moss T S. The interpretation of the properties of indium antimonide [J]. Proc. Phys. Soc. Lond. Soc. B, 1954, 67 (22):775-780.
- [5] Tang C W, VanSlyke S A. Organic electroluminescent diodes [J]. Appl. Phys. Lett., 1987, 51(31):913-915.
- [ 6 ] Coutts T J, Young D L, Li X N. Characterization of transparent conducting oxides [J]. MRS Bull., 2000, 25(18):58-65.
- [7] Edwards P P, Porch A, Jones M O, et al. Basic materials physics of transparent conducting oxides [J]. Dalton Trans., 2004, 41(21):2995-4002.
- [8] Tang C W. Two-layer organic photovoltaic cell [J]. Appl. Phys. Lett., 1986, 48(30):183-185.
- [9] Wang R X, Djurisic A B, Beling C D, et al. Properties of ITO thin films deposited on amorphous and crystalline sub-

strates with e-beam evaporation [J]. Semicond. Sci. Technol., 2004, 19(6):695-698.

- [10] Ginsley D S, Bright C. Transparent conducting oxides [J]. MRS Bull., 2000, 25(8):15-18.
- [11] Minami T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes [J]. Semicond. Sci. Technol., 2005, 20(4):35-39.
- [12] Koch N, Duhm S, Rabe J P, et al. Tuning the hole injection barrier height at organic/metal interfaces with sub-monolayers of electron acceptor molecules [J]. Appl. Phys. Lett., 2005, 87(10):101905-1-3.
- [13] Brown T M, Kim J S, Friend R H, et al. Built-in field electroabsorption spectroscopy of polymer light-emitting diodes incorporating a doped poly(3,4-ethylene dioxythiophene) hole injection layer [J]. Appl. Phys. Lett., 1999, 75(12): 1679-1682.
- [14] Adamovich V I, Cordero S R, Djurovich P I, et al. New charge-carrier blocking materials for high efficiency OLEDs [J]. Org. Electron., 2003, 4(21):77-87.
- [15] Koch N, Duhm S, Rabe J P. Optimized hole injection with strong electron acceptors at organic-metal interfaces [J]. Phys. Rev. Lett., 2005, 95(82):237601-237604.
- [16] Tian M, Fan Y, Liu X. Fabrication and characteristics of transparent conducting bismuth-doped thin indium oxide film [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(4):605-608 (in Chinese).
- [17] Tian M, Liu X. High efficiency tandem organic light-emitting diode based on a new charge connecting layer[J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(5):651-654 (in Chinese).
- [18] Tian M, Fan Y, Gao J, et al. Electroplex in organic light-emitting diodes [J]. Chin. J. Lumin. (发光学报), 2010, 31 (6):779-783.
- [19] Milliron D J, Hill I G, Shen C, et al. Surface oxidation activates indium tin oxide for hole injection [J]. J. Appl. Phys., 2000, 87(21):572-576.
- [20] Sugiyama K, Ishii H, Ouchi Y, et al. Dependence of indium-tin-oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and X-ray photoemission spectroscopies [J]. J. Appl. Phys., 2000, 87(27):295-302.
- [21] Nüesch F, Rothberg L J, Forsythe E W, et al. A photoelectron spectroscopy study on the indium tin oxide treatment by acids and bases [J]. Appl. Phys. Lett., 1999, 74(18):880-882.
- [22] Khodabakhsh S, Poplavsky D, Heutz S, et al. Using self-assembling dipole molecules to improve hole injection in conjugated polymers [J]. Adv. Funct. Mater., 2004, 14(19):1205-1210.
- [23] He X, Tian M, Xuan X, et al. Efffects of inserted LiF thin film between EML and ETL on OLEDs performance [J]. Chin. J. Lumin. (发光学报), 2012, 33(2):192-196 (in Chinese).