

文章编号: 1000-7032(2012)04-0422-06

采用复合空穴注入层提高有机电致发光器件的性能

刘爱华¹, 杨利营^{2,3*}

(1. 天津理工大学 理学院, 天津 300384; 2. 天津理工大学 显示材料与光电器件省部共建教育部重点实验室, 天津 300384;
3. 天津市光电显示材料与器件重点实验室, 天津 300384)

摘要: 制备了以 Ag/SAM/m-MTDATA 为复合空穴注入层的 NPB/Alq₃ 双层异质结发光器件, 研究了器件的性能并与传统的器件进行了对比。考察了银膜厚度的变化对器件性能的影响。研究了光谱窄化以及微腔效应对器件的影响。研究表明: 在 ITO 表面制备 4-FTP 自组装单分子膜修饰的 5 nm 厚的金属银膜, 可以在保持阳极透明性的基础上, 增强空穴的注入, 改善界面的形貌, 进而提高器件性能。制备的 ITO/Ag/SAM/m-MTDATA/NPB/Alq₃/LiF/Al 器件的启亮电压为 4 V, 最大电流效率为 6.9 cd/A, 最大亮度为 34 680 cd/m² (12 V); 优于以 ITO 为阳极的对比器件(25 300 cd/m²@12 V)。

关键词: 自组装单分子膜; 阳极; 有机电致发光器件; 微腔效应; 电流效率

中图分类号: TN383^{+.1}

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20123304.0422

Improved Performance of Organic Light Emitting Diodes Using Combined Hole-injecting Layer

LIU Ai-hua¹, YANG Li-ying^{2,3*}

(1. College of Science, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China;

2. Key Laboratory of Display Materials & Photoelectric Devices (Ministry of Education),
Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China;

3. Tianjin Key Laboratory for Photoelectric Materials & Devices, Tianjin 300384, China)

* Corresponding Author, E-mail: liyingyang@tjut.edu.cn

Abstract: A double layer NPB/Alq₃ heterojunction organic light emitting device using Ag/4-FTP (SAM)/m-MTDATA as combined hole-injecting layer was fabricated. The device performance was studied and compared with the control device. The effect of the Ag layer thickness on the device performance is also investigated. The variation of the spectral narrowing and intensity enhancement can be explained with microcavity effects. The results revealed that indium tin oxide (ITO) anode modified with Ag(5 nm)/4-FTP(SAM) demonstrated good transparency, enhanced hole injection ability and smooth interface morphology, which result in an improved device performance. The highest luminance of 34 680 cd/m² at 12 V and a luminous efficiency of 6.9 cd/A were achieved for the device with the structure of ITO/Ag/4-FTP(SAM)/m-MTDATA/NPB/Alq₃/LiF/Al. However, the control device showed 25 300 cd/m² at the same bias.

Key words: self-assembled monolayer; anode; organic light-emitting devices; microcavity effects; current efficiency

收稿日期: 2011-12-04; 修订日期: 2012-02-16

基金项目: 国家自然科学基金(50503017); 天津市自然科学基金(07JCYBJC03200); 天津市“材料物理与化学”重点学科资助项目

作者简介: 刘爱华(1962-), 男, 天津人, 主要从事有机光电功能材料与器件的研究。

E-mail: liuaihua2011234@163.com

1 引言

在不到 20 年的时间里, OLED 已经由研究阶段进入到产业化阶段^[1-2]。除了大量的有机发光材料被合成外,各种结构的有机电致发光器件也被制造出来,其驱动电压、发光效率、发光亮度和寿命等性能均有较大的进展。目前,人们研究的热点仍集中在降低驱动电压、增加器件的发光亮度及效率、延长使用寿命、实现全色显示等方面。

对 OLED 器件来说,其电流密度很大程度上取决于载流子的注入和传输,而其亮度则依赖于空穴和电子在有机发光层中的辐射复合效率。为了进一步降低 OLED 器件的工作电压,提高其电流效率,增强 OLED 器件的载流子平衡和载流子注入能力是非常必要的。OLED 的载流子注入主要是通过电极与有机载流子传输层之间的电荷注入实现的,但是通常情况下该界面存在一定的注入势垒,阻碍了载流子的注入和传输,从而增大了器件的工作电压。电极和有机层之间的势垒高度决定了载流子的注入效率。通常在阳极 ITO 和空穴传输层之间插入薄的注入缓冲层进行界面修饰,在原有的发光材料和器件结构的基础上,可以获得比原有器件更高的发光效率^[3-5]。自组装单分子膜(Self-assembly monolayers, SAM)是通过有机分子在固体表面吸附而形成的有序分子膜。它是将基底浸入到待组装分子的溶液或气氛中后,分子自发地通过化学键牢固地吸附在固体表面而形成的一种有序分子组合体,其中分子排列有序,缺陷少,呈“结晶态”,易于表征,可以方便地调控膜结构和性能的关系^[6-7]。

本文利用自组装技术,制备了以 Ag/SAM/m-MTDATA 为复合空穴注入层的 NPB/Alq₃ 异质结发光器件,研究了器件的性能并与以 m-MTDATA 为空穴注入层的器件进行了比较。

2 实验

2.1 实验材料

无水乙醇、丙酮、异丙醇均为分析纯(AR),天津市化学试剂公司生产。4-氟苯硫醇,纯度 > 95%,迈瑞尔化学试剂有限公司生产。4,4',4"-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯胺(m-MTDATA),升华级,上海全化贸易有限公司生产。N,

N'-双(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPB),升华级,上海全化贸易有限公司生产。八羟基喹啉铝(Alq₃),升华级,购于上海全化贸易有限公司。氟化锂(LiF),纯度 > 99%,购于北京百灵威化学试剂有限公司。银丝、铝丝,纯度 > 99.99%,购于北京蒙泰有研技术开发中心。氧化铟锡(ITO)导电玻璃,方块电阻为 30 Ω,深圳市南玻集团生产,在可见光区的平均透过率为 83.5%。

2.2 自组装膜的制备及表征

将 ITO 玻璃依次用去离子水、丙酮和异丙醇进行超声清洗,取出后用红外灯烘干,迅速放入真空镀膜机中蒸镀银膜。热蒸镀系统由 M. Braun 20G 手套箱和 Edwards Auto-500 多源蒸发真空镀膜机组成,本底真空度 < 2 × 10⁻⁴ Pa。膜厚及成膜速率通过 FTM-V 膜厚监测仪监控,控制速率为 0.3 nm/s,蒸镀 5 nm 厚的银膜。蒸镀完成后将 ITO 玻璃取出,浸入到配制好的 1 mmol/L 4-氟苯硫醇的无水乙醇溶液中,浸泡 0.5 h 后取出,用无水乙醇多次冲洗,除掉表面未组装上的 4-氟苯硫醇,最后用高纯氮气流吹干。

2.3 器件制备及性能测试

将上述修饰后的基片放入真空镀膜室中,依次蒸镀 m-MTDATA(50 nm)、空穴传输层 NPB(60 nm)、发光层和电子传输层 Alq₃(60 nm)、LiF(0.7 nm)和 Al(100 nm)。所制备的器件结构为 ITO/Ag/SAM/m-MTDATA/NPB/Alq₃/LiF/Al(Device A),对比器件结构为 ITO/m-MTDATA/NPB/Alq₃/LiF/Al(Device B)。有机材料、LiF 和金属铝电极的沉积速率分别为 0.3, 0.1, 0.3 nm/s。有机材料的分子结构和器件结构如图 1 所示。器件的有效发光面积为 3 mm × 3 mm。原子力显微镜(AFM)分析是通过美国 Digital Instruments 公司生产的 NanoScope III AFM,采用“轻敲(Tapping mode)”模式来观测自组装前后阳极表面形貌的变化。薄膜厚度采用 Veeco Dektak-6M 台阶仪进行校准。薄膜的透过率采用 SHIMADZA UV-2501 紫外-可见分光光度计来测定。薄膜 PL 谱用日立 F-4500 分光光度计测量。器件的 EL 谱、亮度及色度通过 Photo Research® PR-650 光度色度计测量。亮度-电压、电流密度-电压特性通过 Keithley 2400 及 Keithley 485 组成的量子效率测试系统测量。所有测试均在室温下进行。

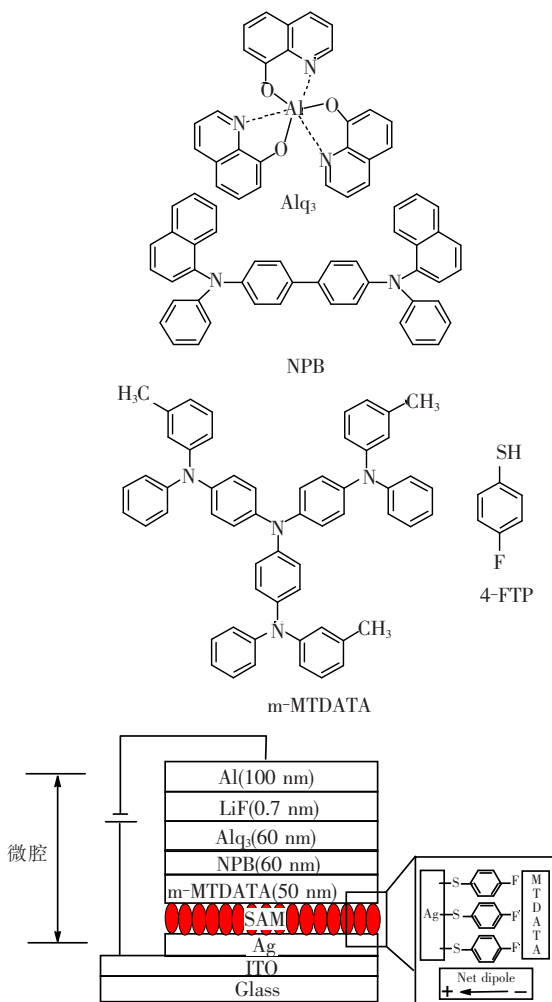


图 1 有机材料的分子结构及器件结构示意图

Fig. 1 Molecular structure of the materials and the device configuration

3 结果与讨论

3.1 UV-Vis 分析

图 2 是 ITO、ITO/Ag(5 nm) 以及 ITO/Ag(5 nm)/SAM 的透射光谱,内插图是利用方块电阻测试仪和紫外可见光谱测定的 ITO/Ag 的平均透过率(T_{avg})及方块电阻(R_s)与 Ag 膜厚度的关系。由图可见,在 ITO 上分别蒸镀 5, 12, 20 nm 厚的银膜时, R_s 并没有什么太大的变化,但 T_{avg} 随着银膜厚度的增加而降低。当银膜厚度为 5 nm 时,透光率变化不大;但银膜厚度为 12 nm 和 20 nm 时,透光率则下降很多。这是由金属的成膜特性决定的。对金属薄膜来说,其沉积过程是先形成岛状,然后再形成连续的薄膜。当蒸镀 5 nm 银时,银膜是以岛状结构沉积在 ITO 表面上的,还未形成连

续的薄膜,因而呈现出很好的透光率;当厚度为 12 nm 时,银膜已经比较连续,透光率有较大幅度的下降。ITO 玻璃的平均透过率是 83.5%,蒸镀 5 nm 银膜后的平均透过率下降为 82.5%,而蒸镀上 20 nm 的银膜后透过率下降为 60.5%。在 Alq₃ 的最强发光波长 520 nm 处,ITO、ITO/Ag(5 nm)、ITO/Ag(5 nm)/SAM 的平均透过率分别是 83.5%、82.5% 和 81.5%。因此,综合考虑 R_s 和 T_{avg} 两方面因素,选择蒸镀 5 nm 厚的银膜可以保证 ITO 衬底的电性能和透光率都没有太大变化,在此基础上进行自组装及器件的制备。

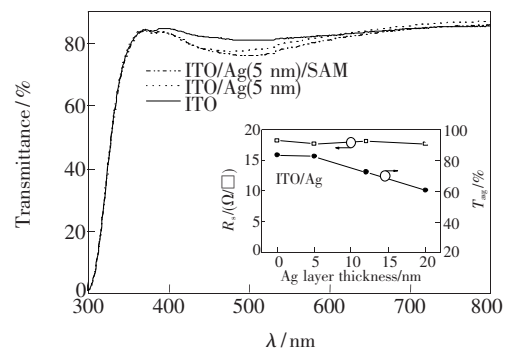


图 2 ITO、ITO/Ag(5 nm) 及 ITO/Ag(5 nm)/SAM 的透射光谱。

Fig. 2 Transmittance spectra of the bare ITO, ITO/Ag(5 nm), and the ITO/Ag(5 nm)/SAM.

3.2 表面形貌分析

图 3 分别是 ITO、ITO/Ag(5 nm)、ITO/Ag(5 nm)/SAM 的 AFM 照片。从图中可清晰看出 ITO 表面有很深的划痕。沉积银膜以后,可以清楚地观察到金属银颗粒。经过自组装后表面变得很平滑,也进一步证实经过自组装后在银膜上形成了一层自组装单分子膜。ITO 的表面形态将影响有机膜的成膜质量^[8]。对于具有粗糙 ITO 表面的 OLED 器件来说,ITO 表面的尖峰将导致局部高电场,造成激子分解而使发光强度降低;而且高电场更易导致器件击穿,降低 OLED 的稳定性。我们认为采用自组装单分子膜修饰的 Ag 膜用于修饰 ITO 阳极将会提高器件的性能和稳定性。

3.3 器件性能

图 4 为在 9 V 电压下测得的两种器件的电致发光光谱。其中器件 A 的发光峰值位于 512 nm,半高宽为 77 nm;器件 B 的峰值位于 520 nm,半高

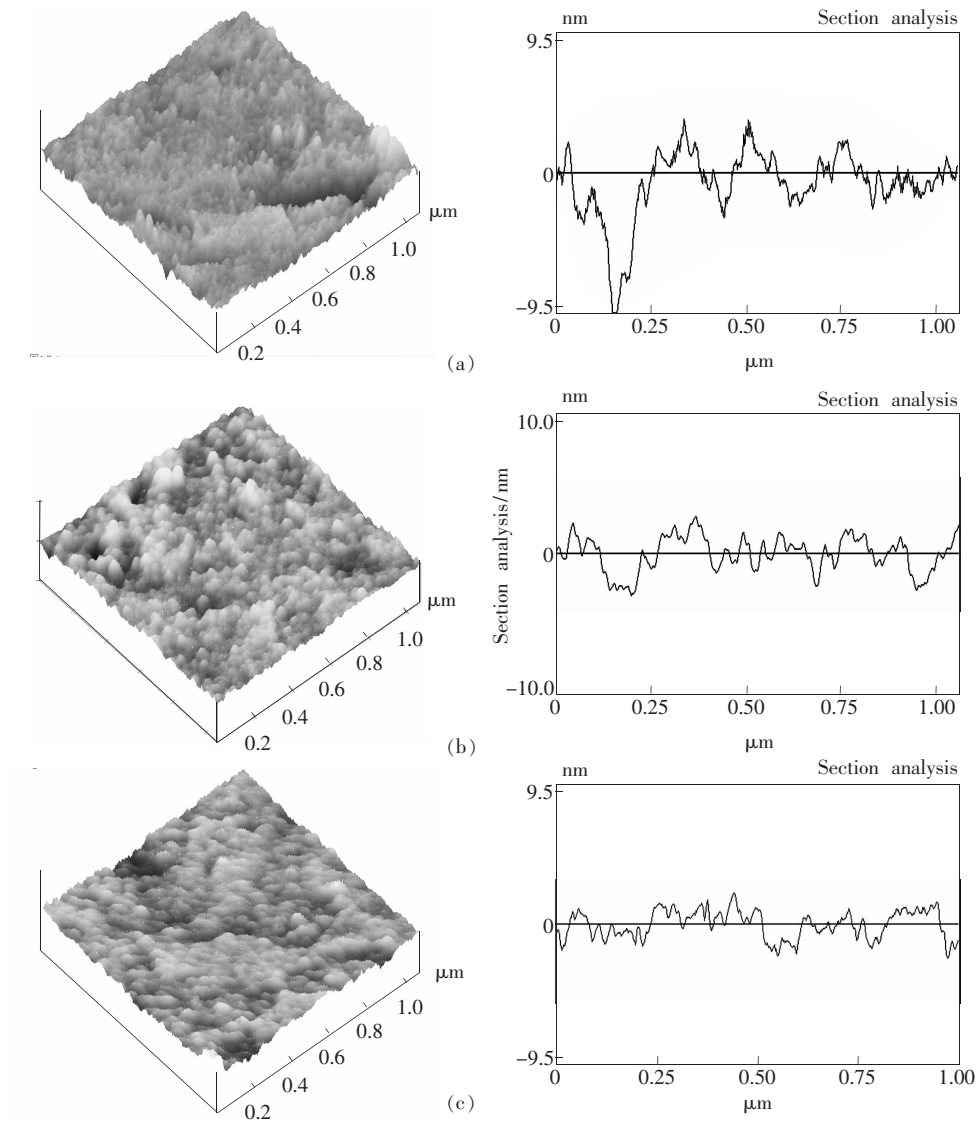


图3 ITO、ITO/Ag(5 nm)及 ITO/Ag(5 nm)/SAM 的原子力显微镜三维拟合及剖面照片。

Fig. 3 AFM 3D topography and the section analysis results of the samples (bare ITO (a), ITO/Ag(5 nm) (b), ITO/Ag(5 nm)/SAM (c)).

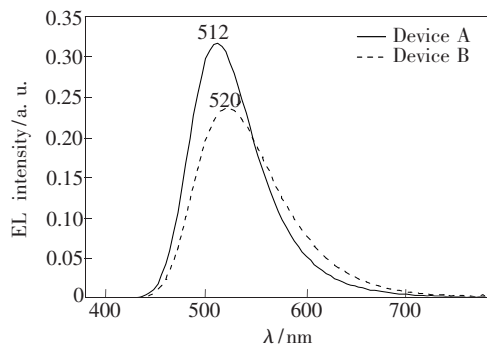


图4 两种器件的电致发光光谱

Fig. 4 EL spectra of the devices

宽为 98 nm。由此可以看出,采用复合空穴注入层的器件与对比器件相比,峰值强度增加 1.34

倍,而半高宽减小。这一现象可以由微腔效应得到合理的解释^[9-10]。由于蒸镀的 5 nm 银膜具有一定的光反射率,因此它与全反射的 Al 阴极之间就形成了微腔结构(如图 1 所示),一定波长的光将在微腔内得到加强和窄化。微腔效应的强弱常常通过半高宽(FWHM)来衡量。由于为了保证光从阳极导出,金属 Ag 只蒸镀了 5 nm,所以器件只具有一定的微腔效应。

我们采用经典的 NPB/Alq₃ 双层异质结发光器件结构来比较复合注入层对器件性能的影响。图 5 是器件的电流密度-电压特性关系及亮度-电压特性关系。从图中可以看出两种器件具有相似的规律,但相同电压下器件 A 的电流密度要高于

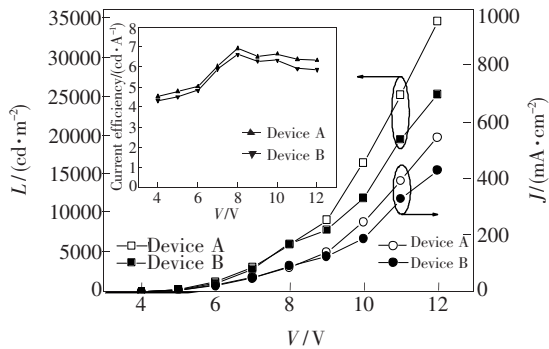


图 5 器件的电流密度-电压特性关系及亮度-电压特性关系

Fig. 5 Current density-voltage and luminance-voltage characteristics of the devices

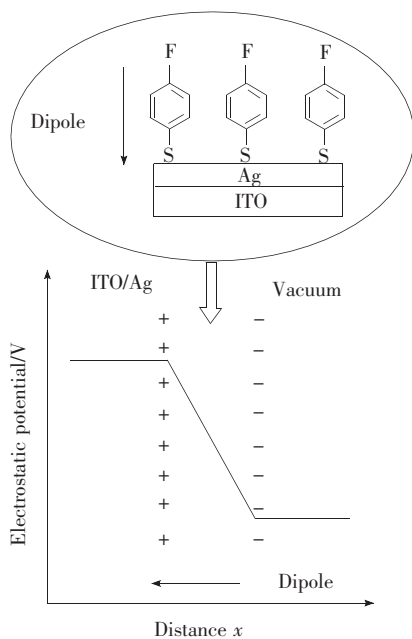


图 6 自组装单分子膜在 ITO/Ag 表面形成偶极层从而提高 ITO/Ag 的功函数示意图

Fig. 6 Schematic of the variation in electrostatic potential across the surface dipolar layer, acting to increase the work function of the underlying ITO/Ag.

器件 B 的电流密度。器件的启亮电压为 4 V, 最大电流效率为 6.9 cd/A, 最大亮度为 34 680 cd/m² (12 V), 高于以 ITO 为阳极的对比器件的 25 300 cd/m² (12 V)。从图 6 的示意图来看, 这可能是由于 4-氟苯硫醇表面含 F 极性基团的存在, 在 ITO/Ag/SAMs 界面形成了有利于空穴注入的偶极层和能带弯曲。界面偶极层的贡献使得 ITO/m-MT-DATA 界面间的空穴注入势垒降低, 增强了空穴注入, 使进入到复合区的空穴与电子趋于平衡, 增加了空穴、电子复合机率, 所以提高了器件的亮度和效率^[11]。相关文献表明, 经过含 F 硫醇修饰的 Ag 的功函数可以从 4.3 eV 提高到 5.2 eV, 因此 Ag/SAMs 缓冲层的插入在 ITO/m-MTDATA 间形成了良好的欧姆接触, 使得器件性能得以提高^[12-13]。另外, 微腔效应对器件性能的提升也有一定的帮助。

4 结 论

制备了自组装单分子膜修饰的金属银膜, 利用四探针、紫外可见光谱、原子力显微镜等测试手段研究了自组装膜的性能, 考察了金属薄膜厚度与透光率、表面方块电阻的关系。制备了以 Ag/SAM/m-MTDATA 为复合空穴注入层的 NPB/Alq₃ 异质结发光器件, 研究了器件的性能并与传统的器件进行了对比。研究表明: 在 ITO 表面制备自组装单分子膜修饰的 5 nm 厚的金属银膜, 可以在保持原有阳极透明性的基础上, 增强空穴的注入, 改善界面的形貌, 进而提高器件性能。所制备的 ITO/Ag/SAM/m-MTDATA/NPB/Alq₃/LiF/Al 器件的启亮电压为 4 V, 最大电流效率为 6.9 cd/A, 最大亮度为 34 680 cd/m² (12 V)。

参 考 文 献:

- [1] Ma Ying, Han Wei, Zhang Fanghui, *et al.* White organic light-emitting diodes based on mixed doping emitting layer [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays* (液晶与显示), 2011, 26(1):40-43 (in Chinese).
- [2] Tang C W, Vanslyke S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51(12):913-915.
- [3] Zhang Deqiang, Qu Yong, Shao Yan, *et al.* Characterization of organic electro-luminescent devices with copper phthalocyanine as a buffer layer [J]. *Journal of Tsinghua University* (Science and Technology) (清华大学学报, 自然科学版), 2000, 40(6):1-3 (in Chinese).
- [4] Shirota Y, Kuwabara Y, India H, *et al.* 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.

- [5] Liao Yaqin, Chen Hong, Liu Xingyuan. Effect of PrF_3 anode buffer layer on the performance of OLED [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(9):929-933 (in Chinese).
- [6] Bert de B, Afshin H, Magda M M, *et al.* Tuning of metal work function with self-assembled monolayers [J]. *Adv. Mater.*, 2005, 17(5):621-625.
- [7] Hatton R A, Willis M R, Chesters M A, *et al.* Enhanced hole injection in organic light-emitting diodes using a SAM-derivatised ultra-thin gold anode supported on ITO glass [J]. *J. Mater. Chem.*, 2003, 13(1):38-43.
- [8] Yang C H, He G H, Zheng J R, *et al.* Comparative studies on different modifying methods on ITO in light-emitting diodes [J]. *Synth. Met.*, 2001, 121(1-3):1343-1344.
- [9] Zhang Chunyu, Lu Jingbin, Guo Shuxu, *et al.* Performance of resonant cavity mirrors of microcavity organic light-emitting device [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(4):493-497 (in Chinese).
- [10] Li Yantao, Luo Jinsong, Fan Yi, *et al.* Design and fabrication of white light microcavity organic electroluminescent device [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(12):1257-1261 (in Chinese).
- [11] Qiu J, Wang Z B, Helander M G, *et al.* MoO_3 doped 4, 4'-N, N'-dicarbazole-biphenyl for low voltage organic light emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 99(15):153305-1-3.
- [12] Chong L W, Lee Y L, Wen T C, *et al.* Self-assembled monolayer-modified Ag anode for top-emitting polymer light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(23):233513-1-3.
- [13] Hong J P, Park A Y, Lee S H, *et al.* Tuning of Ag work functions by self-assembled monolayers of aromatic thiols for an efficient hole injection for solution processed triisopropylsilylethynyl pentacene organic thin film transistors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(14):143311-1-3.