

文章编号: 1000-7032(2012)06-0611-05

碳酸铯修饰 Al 作为反射阴极的倒置顶发射 OLED 器件

张 浩^{1,2}, 王 立³, 容佳玲³, 曹 进^{2*}, 张志林², 蒋雪茵³, 张建华^{1,2}

(1. 上海大学 机电工程与自动化学院, 上海 200072;

2. 上海大学 新型显示技术与应用集成教育部重点实验室, 上海 200072;

3. 上海大学 材料学院, 上海 200072)

摘要: 以 Cs_2CO_3 修饰的 Al 电极作为反射阴极制备了高效倒置顶发射结构有机电致发光器件(ITOLED)。以八羟基喹啉铝(Alq_3)作为发光层、 MoO_3 修饰的 Ag 为半透明阳极时,器件的开启电压为 3.6 V,发光效率和功率效率分别达到 9.8 cd/A 和 3.4 lm/W。研究结果表明,Al/ Cs_2CO_3 为反射阴极的器件性能明显高于使用 Mg: Ag(4.2 V, 8.6 cd/A, 2.85 lm/W)和 Al(5 V, 5.5 cd/A, 1.57 lm/W)作为反射阴极的倒置顶发射 OLED 器件。单电子器件研究结果证明,以 Cs_2CO_3 修饰的 Al 电极功函数明显低于 Mg: Ag 和 Al 电极,具有更好的电子注入效果。因此,除去微腔效应外,Al/ Cs_2CO_3 为反射电极的 ITOLED 器件性能的提高主要归因于 Al/ Cs_2CO_3 阴极的有效电子注入。

关键词: 有机电致发光; Cs_2CO_3 ; 倒置顶发射; 电子注入

中图分类号: TN383+.1

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20123306.0611

Efficient Inverted Top-emitting Organic Light-emitting Devices with Cesium Carbonate Modified Al Cathode

ZHANG Hao^{1,2}, WANG Li³, RONG Jia-ling³, CAO Jin^{2*},
ZHANG Zhi-lin², JIANG Xue-yin³, ZHANG Jian-hua^{1,2}

(1. School of Mechatronic Engineering and Automation, Shanghai University, Shanghai 200072, China;

2. Key Laboratory of Advanced Display and System Application, EMC, Shanghai University, Shanghai 200072, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

* Corresponding Author, E-mail: cj2007@shu.edu.cn

Abstract: Efficient inverted top-emitting organic light-emitting diode (ITOLED) using a thin Cs_2CO_3 layer modified Al as the reflective bottom cathode is demonstrated. With tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq_3) as emitting layer and MoO_3/Ag as semitransparent anode, the Al/ Cs_2CO_3 based ITOLED shows a tune-on voltage of 3.6 V, luminance efficiency of 9.8 cd/A and 3.4 lm/W, which are much better than those (4.2 V, 8.6 cd/A, 2.85 lm/W) obtained from Mg: Ag based ITOLED and those (5 V, 5.5 cd/A, 1.57 lm/W) obtained from bare Al based ITOLED. Electron-only devices research shows that a stronger electron-injection is obtained from Al/ Cs_2CO_3 than Mg: Ag and Al, which is attributed to the lower work function of Al/ Cs_2CO_3 than Mg: Ag and Al. The good performance of Al/ Cs_2CO_3 based ITOLED is attributed to the efficient electron injection from the Al/ Cs_2CO_3 cathode as well as a microcavity effect.

Key words: OLED; Cs_2CO_3 ; inverted top-emitting; electron injection

收稿日期: 2012-03-09; 修订日期: 2012-04-23

基金项目: 上海市科委(09ZR1411900); 国家 863 计划(2010AA03A337)资助项目

作者简介: 张浩(1980-), 男, 山东乐陵人, 博士, 主要从事薄膜晶体管及新型显示工艺方面的研究。

E-mail: zhkeylab@shu.edu.cn, Tel: (021)56334402

1 引 言

有机电致发光器件(Organic light emitting diodes, OLEDs)在平板显示、照明等领域具有广泛的应用前景^[1]。在有源(AM)显示中,控制 OLED 的薄膜晶体管(Thin film transistor, TFT)通常制作于阳极一侧,这就要求 TFT 必须是 p 型,而常规的非晶硅 TFT 和多晶硅 TFT 的 n 型迁移率明显大于其 p 型迁移率^[2,4]。另一方面,顶发射结构 OLED 器件应用于有源显示中,解决了显示发光面积和像素驱动电路之间相互竞争的问题,从根本上解决了开口率的问题。而倒置型顶发射结构 OLED 器件能有效地解决这些问题,因为倒置型顶发射结构 OLED 器件拥有底反射阴极和顶半透明阳极,致使性能优越的 n 型晶体管应用 AM-OLED 像素电路成为可能,增加了 AMOLED 驱动电路设计的选择。

与传统的顶发射 OLED 器件相比,倒置型顶发射结构 OLED 器件由于金属、有机层的沉积顺序相反^[5-6],导致驱动电压增大,所以对于倒置型顶发射 OLED 器件而言,提升金属与有机层之间的电荷注入是必须面临的一个挑战。通常情况, OLED 器件的阴极一般采用低功函数的金属(如 Mg, Ca, Li, Cs),然而这些金属的化学活泼性较高,使得器件性能容易退化,也增加了倒置型顶发射结构 OLED 器件量产时的工艺控制难度。近来, Cs₂CO₃ 被用来作为有效的电子注入型材料,由于铯的强金属性^[7]和 n 型重掺杂效应^[8,9],采用 Cs₂CO₃ 纳米界面修饰可以明显提升 OLED^[10-15] 的性能。

我们采用 Cs₂CO₃ 修饰的 Al 电极为反射阴极,制备了倒置型顶发射结构 OLED 器件,研究了 Cs₂CO₃ 厚度对倒置型顶发射结构 OLED 器件性能的影响,并对比了该器件与以 Mg: Ag 和 Al 为阴极的器件的性能。研究表明, Al/Cs₂CO₃ 阴极能大幅度提升电子的注入,并改善倒置型顶发射结构 OLED 器件的性能。

2 实 验

本实验采用玻璃作为衬底,玻璃依次采用丙酮、异丙醇、去离子水清洗,然后置于高纯的氮气中烘干。各层薄膜在 6.67×10^{-4} Pa 的高真空系统中蒸发制备。各层膜的蒸发顺序如图 1(a) 所

示。首先, 100 nm 厚的 Al 沉积在玻璃衬底上作为阴极,紧接着蒸发 x nm 的 Cs₂CO₃ 作为电子注入层。然后沉积 55 nm 厚的 tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum(Alq₃) 作为电子传输层和发光层,沉积 55 nm 厚的 4,4-bis[N-(1-naphthyl)-n-phenyl-amino]biphenyl(NPB) 作为空穴传输层,有机层的厚度根据微腔效应来优化^[16-17]。随后,依次沉积了半透明阳极 MoO₃(1.5 nm)/Ag(20 nm) 和 35 nm 厚的 Alq₃ 折射匹配层。Cs₂CO₃ 厚度在 0.5 ~ 1.5 nm 之间变化。以 Mg: Ag 和 Al 为反射阴极的倒置型顶发射结构 OLED 器件被当作参考器件。有机层以及金属薄膜的沉积速率均控制在 0.1 ~ 0.2 nm/s 之间,沉积速率和厚度采用石英振荡器监控。器件的发光面积为 5 mm × 5 mm。器件的电流密度-亮度-电压特性由 Keithley 2400 电流计和 PR650 光谱计测得。所有测量均无封装和空气环境中完成。

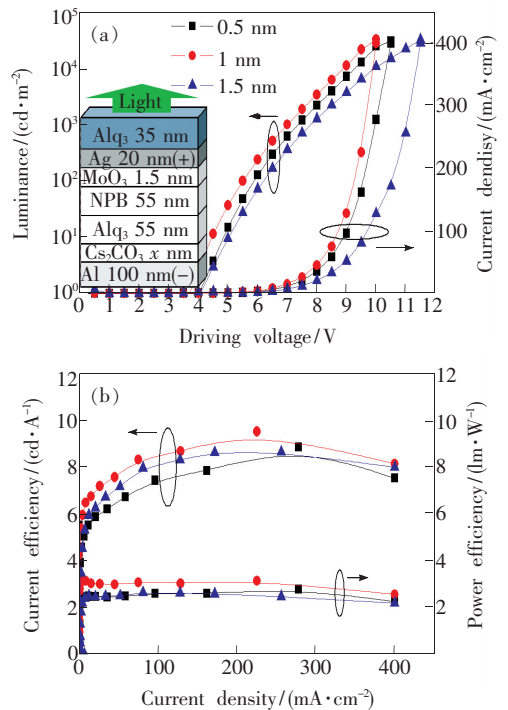


图 1 不同 Cs₂CO₃ 厚度的 ITOLED 器件的 (a) 电流密度-亮度-电压特性和 (b) 电流效率-电流密度图, (a) 中插图即为器件结构图。

Fig. 1 (a) J - L - V and (b) η - J characteristics of ITOLEDs with different thickness of Cs₂CO₃. The inset of (a) shows layer sequence of the ITOLEDs.

3 结果与讨论

首先,改变 Cs₂CO₃ 的厚度来考察 Cs₂CO₃ 在

ITOLEDs 器件中对电子注入的影响。图 1(a) 和 (b) 分别表示不同的 Cs_2CO_3 厚度的 ITOLEDs 器件的电流-亮度-电压 (J - L - V) 特性和发光效率特性。从图中可以看出,器件的电流密度和初始亮度随着 Cs_2CO_3 厚度的增加而增加,并且在 Cs_2CO_3 厚度为 1 nm 时达到最高值;当 Cs_2CO_3 厚度超过 1 nm 后,器件的电流密度和初始亮度下降。器件的发光效率和 Cs_2CO_3 厚度表现出同样的特征,说明 Cs_2CO_3 厚度为 1 nm 时不仅获得了最高的注入电流,而且提高了载流子平衡,从而提高了发光效率。图 2(a) 和 (b) 为在 100 nm 金属 Al 上分别蒸发 0.5 nm 和 1 nm 的 CsCO_3 的 AFM 图。由图可知,覆盖程度很差的 0.5 nm CsCO_3 薄膜已能明显提高 Al 的电子注入能力(参见图 3 中 Bare Al-ITOLED 器件性能),而注入效果最好的 1 nm 的 CsCO_3 也并未对 Al 薄膜形成完全的覆盖,而是只形成一些“岛状”覆盖。这也证实了 CsCO_3 对 Al 电极的修饰作用与 Al-O-Cs 化合物^[9]的形成有关,不需要 CsCO_3 薄膜对 Al 电极形成完全的覆盖即可改变 Al 电极的表面功函数,从而达到很好的电子注入效果。

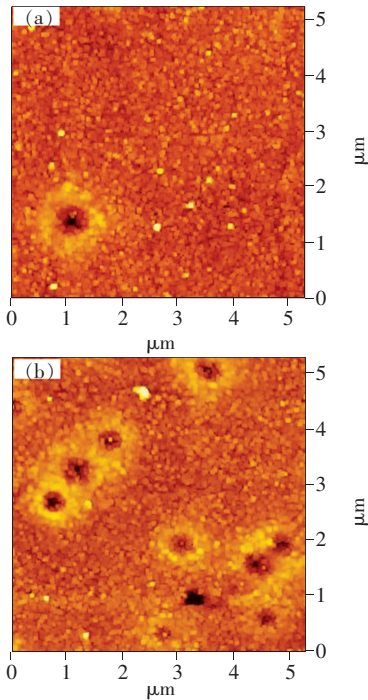


图 2 在 100 nm Al 上分别蒸发(a) 0.5 nm CsCO_3 和(b) 1 nm CsCO_3 的 AFM 表面形貌图($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$)
 Fig.2 AFM images ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) of the interfacial morphology with (a) 0.5 nm CsCO_3 , and (b) 1 nm CsCO_3 on 100 nm Al.

文献[8,10-11]的结果表明,随着 Cs_2CO_3 厚度的增加,Al(或 Ag)电极的注入电流不会明显提高但也不会降低,本研究中厚度大于 1 nm 的 Cs_2CO_3 对器件的影响趋势与之不同。我们分析这是由于在我们的器件中蒸发 Cs_2CO_3 分解的金属 Cs 在空气中氧化所致。尽管如此,注入电流仍可得到明显的提高。

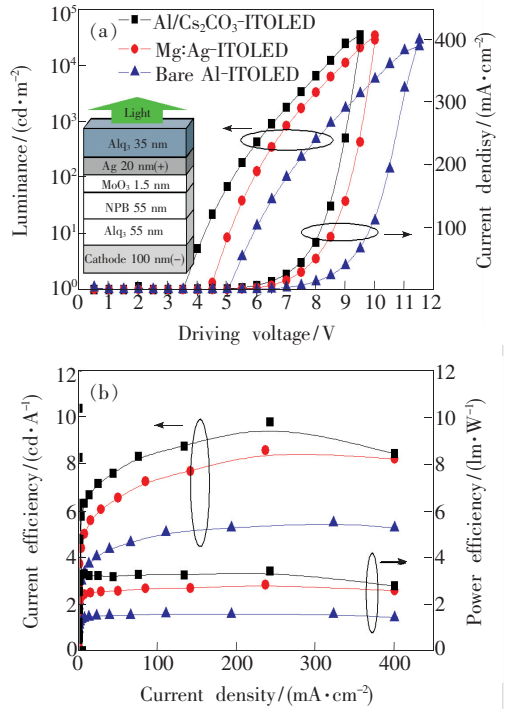


图 3 不同电子注入层的 ITOLED 器件的(a) 电流密度-亮度-电压特性和(b) 电流效率-电流密度图,(a) 中插图 为器件结构图。

Fig.3 (a) J - L - V characteristics and (b) η - J characteristics of ITOLED with different EIL. The inset shows the layer sequence of the ITOLEDs with different EIL.

为了对比在 ITOLED 器件结构中 Al/CsCO_3 与传统阴极材料的注入性能差别,我们分别制备了两种其他层结构相同、而分别使用 100 nm 的 Mg: Ag 以及 100 nm 的 Al 为反射阴极的 ITOLED 器件,结果如图 3 所示。可以明显地看出, Al/CsCO_3 -ITOLED 的器件性能最好,而 Al-ITOLED 的器件性能最差。

表 1 给出了具有不同 EIL 的 ITOLED 器件的主要结果。从表中可以看出, $\text{Al}/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ -ITOLED 的开启电压(亮度为 $1 \text{ cd}/\text{m}^2$ 的电压)为 3.6 V, 电流效率和功率效率分别为 $9.8 \text{ cd}/\text{A}$ 和 $3.4 \text{ lm}/\text{W}$ 。与 Mg: Ag-ITOLED 相比(4.2 V , $8.6 \text{ cd}/\text{A}$, $2.85 \text{ lm}/\text{W}$),

表 1 不同电子注入层的 ITOLED 器件性能

Table 1 Key results of ITOLEDs with different EIL

Devices	V/ V(1 cd · m ⁻²)	V/ V(20 mA · cm ⁻²)	V/ V(1 000 cd · m ⁻²)	$\eta_{J_{max}}/$ (cd · A ⁻¹)	$\eta_l/$ (lm · W ⁻¹)
	Cs ₂ CO ₃ -ITOLED	3.6	6.8	6.6	9.8
Mg:Ag-ITOLED	4.2	7.3	7.2	8.6	2.85
Bare Al-ITOLED	5	8.4	8.6	5.5	1.57

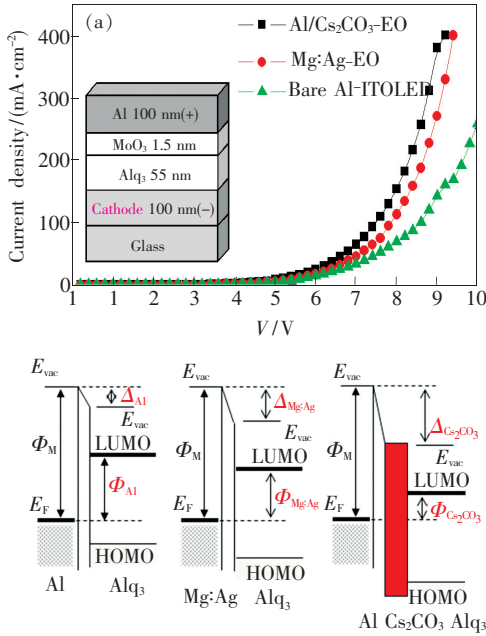


图 4 不同电子注入层的单电子注入器件的 (a) 电流密度-电压特性和 (b) 界面能级示意图, (a) 中插图为器件结构图。

Fig. 4 (a) J - V characteristic of electron-only (EO) devices with different EIL; (b) Interfacial energy diagram of the EO devices with different EIL. The inset of (a) shows the layer sequence of the EO devices.

开启电压降低了 0.6 V, 效率分别提高了 14% 和 19%。与 Al-ITOLED 相比 (5 V, 5.5 cd/A, 1.6 lm/W), 电压降低了 1.5 V, 效率分别提高了 78% 和 113%。

为了验证 Al/Cs₂CO₃ 与 Mg:Ag 和 Al 电极的电子注入效果, 分别制备了 3 种电子传输层的单电子器件。单电子器件的各层顺序如图 4 所示。3 种器件的结构如下:

Al/Cs₂CO₃-EO: Al (100 nm)/Cs₂CO₃ (1 nm)/Alq₃ (55 nm)/MoO₃ (1.5 nm)/Al (100 nm);

Mg:Ag-EO: Mg:Ag (100 nm)/Alq₃ (55 nm)/MoO₃ (1.5 nm)/Al (100 nm);

Bare Al-EO: Al (100 nm)/Alq₃ (55 nm)/MoO₃

(1.5 nm)/Al (100 nm)。

图 4 所示的是 3 种 EO 器件的 J - V 特性, 从图中可以看出, 具有 Cs₂CO₃ 薄层的器件的电子注入效果明显高于 Mg:Ag 电极以及 Al 电极。由于碳酸铯在真空中蒸发分解形成铯的氧化物^[10] 或者金属铯^[8], 最终形成低功函数 (2.2 eV) 的 Al-O-Cs 化合物, 从而降低了金属 Al 阴极到 Alq₃ 的电子注入势垒。因此在单载流子器件中, 具有 Cs₂CO₃ 薄层的器件电流最大; 而没有修饰的金属 Al 由于表面功函数较高 (4.3 eV), 其电流最低; Mg:Ag 电极表面功函数 (3.6 eV) 介于两者之间, 其单载流子器件的电流也介于其他两个器件之间。根据单载流子器件实验以及文献报道的结果, 我们给出 Al/Alq₃ 界面、Mg:Ag/Alq₃ 界面以及 Al/Cs₂CO₃/Alq₃ 界面的能级示意图, 如图 3 (b) 所示, 与 Mg:Ag 和 Al 器件相比, Al/Cs₂CO₃/Alq₃ 界面形成最高的双极子能量 ($\Delta_{Cs_2CO_3} > \Delta_{Mg:Ag} > \Delta_{Al}$) 和最低的电子注入势垒 ($\Phi_{Cs_2CO_3} < \Phi_{Mg:Ag} < \Phi_{Al}$)。

ITOLED 器件优异的性能不仅由于高效的电子注入, 还与顶发射器件金属电极形成的固有的微腔效应有关。Al/Cs₂CO₃-ITOLED 器件的电致发光光谱如图 5 所示, 由于微腔效应, 器件半高宽

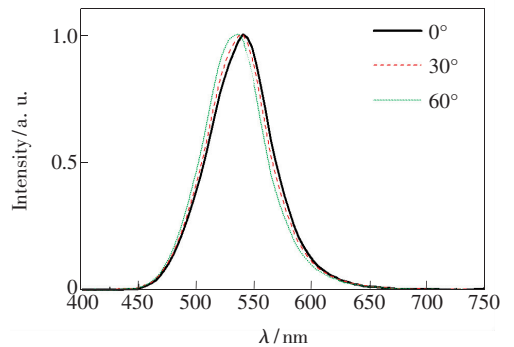


图 5 Al/Cs₂CO₃-ITOLED 器件不同角度的电致发光光谱
Fig. 5 Measured EL spectra of the Cs₂CO₃-ITOLED at viewing angles of 0°, 30° and 60° off the surface normal.

窄化至 60 nm。通过对器件有机层厚度的优化,器件在视角分别为 $0^\circ, 30^\circ, 60^\circ$ 的电致发光光谱峰值分别为 540, 538, 532 nm, 可满足显示器件的要求。

4 结 论

综上所述,我们利用 Cs_2CO_3 层来修饰 Al 阴极获得了性能良好的 ITOLED 器件。使用 Cs_2CO_3 明显地提高了从 Al 电极到电子传输层的电子注

入效果。Al/ Cs_2CO_3 -ITOLED 器件的启亮电压为 3.6 V, 最高电流效率和功率效率达到 9.8 cd/A 和 3.4 lm/W。比 Mg: Ag-ITOLED 器件的启亮电压降低了 0.6 V, 功率效率提高了 19%; 比 Al-ITOLED 器件的启亮电压降低了 1.5 V, 功率效率提高了 113%。Al/ Cs_2CO_3 -ITOLED 器件在 120° 范围的发光峰值漂移仅为 8 nm。Al/ Cs_2CO_3 作为反射阴极的 ITOLED 器件的性能提高除微腔效应之外, 主要归因于 Al/ Cs_2CO_3 阴极的有效电子注入。

参 考 文 献:

- [1] Tang C W, Van Slyke S. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51(9):913-915.
- [2] Chen S Y, Chu T Y, Chen J F, et al. Stable inverted bottom-emitting organic electroluminescent devices with molecular doping and morphology improvement [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(5):053518-1-3.
- [3] Lee Y, Kim J, Kwon S, et al. Interface studies of aluminum, 8-hydroxyquinolitolithium (Liq) and Alq_3 for inverted OLED application [J]. *Org. Electron.*, 2008, 9(3):407-412.
- [4] Meyer J, Winkler T, Hamwi S, et al. Transparent inverted organic light-emitting diodes with a tungsten oxide buffer layer [J]. *Adv. Mater.*, 2008, 20(20):3839-3843.
- [5] Wang Q, Deng Z Q, Chen J S, et al. Manipulating the microcavity structure for highly efficient inverted top-emitting organic light-emitting diodes: Simulation and experiment [J]. *IEEE Trans. Electron Devices*, 2010, 57(9):2221-2226.
- [6] Wang Z K, Lou Y H, Naka S, et al. High efficiency rubrene based inverted top-emission organic light emitting devices with a mixed single layer [J]. *J. Lumin.*, 2010, 130(7):1198-1202.
- [7] Li Y, Zhang D Q, Duan L, et al. Elucidation of the electron injection mechanism of evaporated cesium carbonate cathode interlayer for organic light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90(1):012119-1-3.
- [8] Chen M H, Wu C I. The roles of thermally evaporated cesium carbonate to enhance the electron injection in organic light emitting devices [J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, 104(11):113713-1-3.
- [9] Huang J, Xu Z, Yang Y. Low-work-function surface formed by solution-processed and thermally deposited nanoscale layers of cesium carbonate [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2007, 17(12):1966-1973.
- [10] Wu C I, Lin C T, Chen Y H. Electronic structures and electron-injection mechanisms of cesium-carbonate-incorporated cathode structures for organic light-emitting devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(15):152104-1-3.
- [11] Liu Aihua, Yang Liying. Improved performance of organic light emitting diodes using combined hole-injecting layer [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(4):422-427 (in Chinese).
- [12] Lin Wenjing, Su Wenming, Zhang Dongyu, et al. Properties improvement of polymer white organic light emitting devices by phosphorescence sensitizer [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(4):440-443 (in Chinese).
- [13] Cai Y, Wei H X, Li J, et al. Mechanism of Cs_2CO_3 as an n-type dopant in organic electron-transport film [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98(11):113304-1-3.
- [14] Cho H, Choi J M, Yoo S. Highly transparent organic light-emitting diodes with a metallic top electrode: The dual role of a Cs_2CO_3 layer [J]. *Opt. Express*, 2011, 19(2):1113-1121.
- [15] Lian J R, Liu Y W, Niu F F, et al. Improved electron injection of OLEDs with a thin PBD layer at $\text{Alq}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ interface [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2011, 257(10):4608-4611.
- [16] Lin C L, Lin H W, Wu C C. Examining microcavity organic light-emitting devices having two metal mirrors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87(2):021101-1-3.
- [17] Lee C J, Pode R B, Moon D G, et al. On the problem of microcavity effects on the top emitting OLED with semitransparent metal cathode [J]. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 2004, 201(5):1022-1028.