

锂喹啉配合物作为电子注入层对有机电致发光器件性能的影响*

吴有智 郑新友 朱文清 丁帮东 孙润光 蒋雪茵 张志林 许少鸿

(上海大学电子信息材料系, 上海 201800)

摘要: 利用锂喹啉配合物(8-hydroxy-quinolinato lithium, Liq)作电子注入层, 制备了结构为氧化铟锡/锂喹啉配合物/铝(ITO(indium tin oxide)/TPD(N,N'-di-phenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine)/Alq₃[tris-(8-hydroxy-quinolinato)aluminum]/Liq/Al)的电致发光器件。通过改变电子注入层 Liq 的厚度, 考查了 Liq 厚度对器件电致发光效率及电流密度-电压关系的影响。实验表明 Liq 厚度大约为 0.5 nm 左右时器件的性能最佳, 电致发光效率约为没有 Liq 器件效率的 5 倍, 而定电流下的工作电压最低, 其原因可归于 Liq 在金属铝电极与有机层 Alq₃ 之间产生偶极层, 使铝与有机层间的界面接近欧姆接触, 从而使电子注入效率大幅提高; 随着 Liq 厚度的增加, 器件的电致发光效率降低, 而定电流下的工作电压升高, 与同类型以 LiF 作注入层的器件相比, 这种器件性能受厚度影响而变化的趋势是类似的, 但以 Liq 作注入层的器件具有较低的厚度敏感性, 这是由于 LiF 为绝缘体, 而 Liq 为半导体的缘故。Liq 作注入层器件的这种对注入层厚度的不敏感性对批量生产中所用的大尺寸基底来说是非常有利的。

关键词: 发光学; 电致发光; 锂喹啉配合物; 电子注入; 偶极层; 发光效率

中图分类号: TN873.3

文献标识码: A

Effect of Liq as an Electron Injection Layer on Organic Electroluminescent Devices

Wu Youzhi Zheng Xinyou Zhu Wenqing Ding Bangdong Sun Runguang
Jiang Xueyin Zhang Zhilin Xu Shaohong

(Department of Materials Science, Shanghai University, Jiading Campus, Shanghai 201800)

(Received 24 January 2003; revised 18 April 2003)

Abstract: Devices with a structure of ITO(indium tin oxide)/TPD(N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine)/Alq₃[tris-(8-hydroxy-quinolinato)aluminum]/Liq(8-hydroxy-quinolinato lithium)/Al, here Liq was used as an electron injection layer, were investigated. Effect of Liq thickness on the electroluminescent efficiency and characteristics of current density-voltage was investigated. Experimental results show that a device with 0.5 nm thick Liq as an electron injection layer was the highest in the efficiency which was about five times higher than that without Liq. This may be attributed to the enhancement of electron injection from the introduction of Liq, which generate a dipole layer and form an ohmic contact between aluminum electrode and Alq₃ organic layer. Increase the thickness of Liq layer leads to the decrease of device efficiency and the increase of operating voltage. Comparing with same structure devices using LiF as an injection layer, the trend of change of device performance with the thickness increase of injection layer was similar, however the devices using Liq as an injection layer are less sensitive to the thickness of injection layer. This is because that LiF is an insulator and Liq is a semiconductor. This is very important for use of a large size substrate in the mass production.

Key words: luminescence; electroluminescence; Liq(8-hydroxy-quinolinato lithium); electron injection, dipole layer; luminescent efficiency

* 国家自然科学基金重大研究计划(90201034)、国家自然科学基金(60077020、50243022)、上海市光科技项目(012261055)资助课题。

E-mail: youzhiwu@163.com

收稿日期: 2003-01-24; 收到修改稿日期: 2003-04-18

1 引 言

近年来,有机薄膜电致发光由于其优异的性能及其诱人的应用前景,而不断引起越来越多人们的注意。有机电致发光要达到应用,并实现产业化,其中一个关键因素是其发光亮度和效率的提高。而有机

电致发光器件的亮度和效率不仅取决于有机材料本身的品质和性能,而且还取决于器件中从阳极和阴极注入载流子的平衡关系及载流子注入的程度。由于大部分有机材料属于空穴传输型的,与作为阳极的氧化铟锡(indium tin oxide, ITO)及适当的空穴缓冲层配合^[1,2],空穴的注入与传输均显得比较容易;而对于电子来说,目前最常用的电子传输材料为发绿光的 8-羟基喹啉铝[tris-(8-hydroxy-quinolino) aluminum, Alq₃],用它作为电子传输材料,要使电子易于注入,则需采用功函数尽可能低的金属作为阴极,但低功函数金属(如:Li、Na、Mg 等)往往不稳定,易与封装过程中残留的 H₂O、O₂ 甚至同有机层产生反应,从而影响器件的性能。这就要求使用稳定性较好的金属(如 Al、Ag 等)作为负电极,但稳定性较好的金属功函数较高(Al:4.3 eV, Ag:4.3 eV),致使电子注入势垒较大,从而影响器件的亮度和效率。

在有机电致发光研究中人们发现利用某些无机绝缘性材料^[3,4]如 LiF、MgO、Al₂O₃ 等做成一定厚度的超薄层夹在铝电极和有机材料之间使器件的亮度和效率得到大幅提高,其性能接近甚至超过以 Mg:Ag 为电极的器件。但这些无机绝缘材料熔点很高,在蒸镀时厚度稍有增加(如厚度大于 2 nm),便导致发光效率下降,驱动电压升高。寻找适当的有机材料以替代 LiF 等无机绝缘材料作为载流子注入层,以达到相同或更好的效果,是值得研究的一个题目。

锂喹啉配合物(8-hydroxy-quinolino lithium, 缩写为 Liq)^[5,6]曾经被用作电子注入材料夹在 Alq₃ 与 Al 之间来提高电子注入,并发现 0.4 nm 左右的 Liq 或 LiF 作为电子注入层时器件性能接近。但未报道 Liq 和 LiF 厚度变化对器件性能的影响及比较两者的差别。另外超薄电子注入材料能够起到促进电子注入的机制仍然是一个有争议的问题,值得人们从多方面去研究。

本文采用有机材料——Liq,蒸镀在铝电极和有

机材料之间作为电子注入层,制备了以 Alq₃ 为电子传输层及发光层的器件。作为对比,同时还制备了只使用 Al 作电极的器件和以 LiF 为电子注入层的器件。结果表明使用厚度约为 0.5 nm 的 Liq 器件与使用同样厚度 LiF 的器件性能相当,比只使用 Al 作电极的器件亮度和效率提高约 5 倍。当改变注入层 Liq 或 LiF 的厚度时,器件电致发光效率均随 Liq 或 LiF 厚度的增加而下降,同时一定电流下器件的工作电压随 Liq 或 LiF 厚度增加而升高,导致器件性能变差。但相对于以 LiF 为注入层的器件来说,以 Liq 为注入层的器件对注入层厚度表现出较低的敏感性。采用偶极模型对于电子注入的机制进行了分析解释。

2 实 验

氧化铟锡导电玻璃先用清洗剂清洗,然后依次用丙酮、酒精、去离子水超声清洗,烘干后用臭氧等离子体处理,放入真空室内,在真空度为 2×10^{-3} Pa 的条件下相继蒸镀空穴传输层 TPD(50 nm)、发光层 Alq₃(50 nm)、电子注入层 Liq(0.3~5.0 nm)或 LiF(0.3~5.0 nm),最后蒸镀 Al(100 nm)电极,采用的器件结构为

- 1) ITO/TPD/Alq₃/Liq/Al
- 2) ITO/TPD/Alq₃/LiF/Al
- 3) ITO/TPD/Alq₃/Al

1)为所研究器件,2)和 3)为对比器件。有机材料蒸发速率约为 0.2~0.4 nm/s,金属电极蒸发速率约 5 nm/s,蒸发速率用石英晶振监测。器件亮度用浙江大学扬中光电仪器厂生产的 SL-801 亮度计测量,电流和电压用万用表测量,所有测量均在室温大气氛围下进行。所用有机材料的分子式及器件结构如图 1 所示。

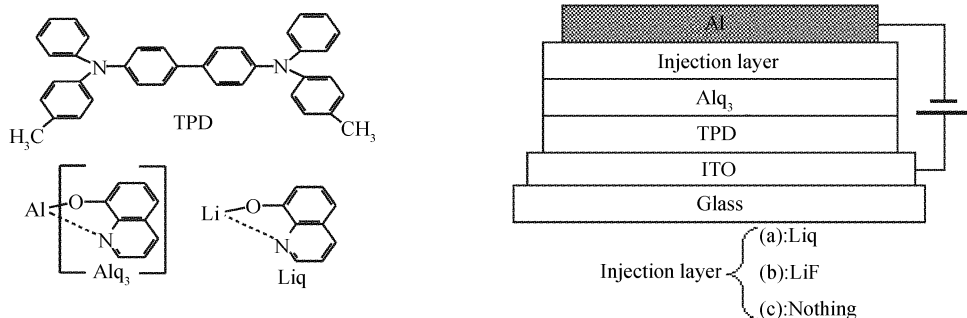


Fig. 1 Configuration of the device and molecular structures of organic materials

3 结果与讨论

三种器件的电致发光光谱均为峰值位于 520 nm 左右的宽带,属于 Alq_3 的发光。图 2 示出电子注入层不同厚度的(a)型、(b)型器件及(c)型器件的电流密度-电压关系及亮度-电流密度关系。从图中可以看到引入适当厚度的电子注入层,对器件的性能有显著的改善。无论是用 Liq 还是 LiF 作电子注入层,均使器件的电致发光效率提高,而定电流下的工作电压下降。当 Liq 或 LiF 厚度大约等于 0.5 nm 时器件性能最佳,表 1 列出注入层厚度为 0.5 nm 的(a)型器件、(b)型器件及(c)型器件在 20 mA/cm^2 电流密度下的工作电压及在 100 cd/m^2 亮度时的工作电压和电致发光效率。 20 mA/cm^2 的电流下,没有电子注入层的(c)型器件的工作电压为 22.3 V,而 Liq 厚度为 0.5 nm 的(a)型器件和 LiF

厚度为 0.5 nm 的(b)型器件工作电压分别为 14.9 V 和 15.0 V,这就是说引入 0.5 nm 的电子注入层 Liq 或 LiF,在 20 mA/cm^2 的电流密度下使器件的工作电压从 22.3 V 降为 15 V 左右;在 100 cd/m^2 亮度下,没有电子注入层的(c)型器件的工作电压为 17.5 V,而 Liq 厚度为 0.5 nm 的(a)型器件和 LiF 厚度为 0.5 nm 的(b)型器件工作电压分别为 9.5 V 和 9.6 V,也就是说 0.5 nm 厚的电子注入层的引入,在 100 cd/m^2 亮度下使器件的工作电压几乎下降一半。 100 cd/m^2 亮度下具有 0.5 nm 厚度电子注入层的(a)型器件、(b)型器件及(c)型器件的效率分别为 3.6 cd/A 、 3.7 cd/A 和 0.73 cd/A ,这表明以 Liq 为电子注入层的器件和以 LiF 为电子注入层的器件性能接近,而电致发光效率大约为没有电子注入层器件的 5 倍。

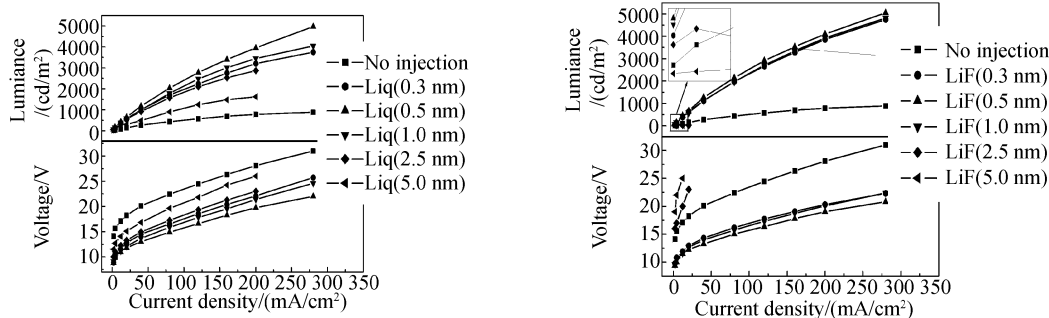


Fig. 2 Current density-voltage and brightness-current density characteristics for devices of type (a), (b) and (c) (no injection layer), respectively

Table 1 Operating voltages for devices with 0.5 nm thick injection layer of type (a), (b) and (c) under current density of 20 mA/cm^2 , operating voltages and efficiencies for the devices under luminance of 100 cd/m^2

Devices	(a)	(b)	(c)
Voltage /V (at $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	14.9	15.0	22.3
Voltage /V (at $100 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$)	9.5	9.6	17.5
Efficiencies / $\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$ (at $100 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$)	3.6	3.7	0.73

由图 2 还可看出当电子注入层厚度增加时,器件的性能开始下降。表 2 列出不同厚度电子注入层的(a)型器件、(b)型器件及(c)型器件(对应于表中电子注入层厚度为零的情形)的电致发光效率。从中可以看出无论是 Liq 还是 LiF,只要沉积少量的电子注入材料,器件的电致发光效率便有明显提高(如:注入层厚度为 0.3 nm 的器件为没有电子注入层器件的 3 倍多)。电子注入层厚度从 0.5 nm 增加到 1.0 nm 时器件的电致发光效率没有太大变化,约

为没有电子注入层器件的 5 倍左右。电子注入层厚度进一步增加,当 Liq 厚度分别为 2.5 nm 和 5.0 nm 时,(a)型器件电致发光效率分别降为 3.2 cd/A 和 1.8 cd/A (这个效率值仍然优于没有电子注入层器件的效率 0.73 cd/A),对 LiF 而言,当它的厚度为 2.5 nm 和 5.0 nm 时(b)型器件的性能急剧下降,最高亮度分别为 56 cd/m^2 和 12 cd/m^2 ,对应的效率分别为 1.4 cd/A 和 0.1 cd/A ,这说明以 Liq 为电子注入层的器件对注入层厚度具有较低的敏感性。Liq 的这一特性对于大尺寸的量产来说是非常重要的,这是由于在大尺寸器件的制备中,蒸发源尺寸相对于器件基片尺寸很小,则蒸发到基片上的材料厚度必然呈现中间厚而边缘薄的分布,这显然要求器件性能对各有机层材料尤其是超薄注入材料的厚度敏感性越低越好。例如 Liq 的厚度不均匀性大 50% 时(如厚度为 $1 \pm 0.5 \text{ nm}$ 时)效率几乎是不变的,而 LiF 器件效率变化超过 100%。使用 Liq 的量产线不必象使用 LiF 那样需要对其厚度进行精确控制。

Table 2 Electroluminescent efficiencies (cd/A) of (a), (b) and (c) (no injection layer) devices with different thickness of Liq and LiF under luminance of 100 cd/m²

Thickness of injection layer /nm	Liq device	LiF device
0	0.73	0.73
0.3	2.3	2.8
0.5	3.6	3.7
1.0	3.6	3.6
2.5	3.2	1.4
5.0	1.8	0.1

为了解释上述实验结果,在图3中表示出器件的能级图。由图可知在以 TPD 为空穴传输层 Alq₃ 为电子传输层兼发光层的器件中,空穴注入到 Alq₃ 所需跨越的势垒为:ITO/TPD 界面的 0.7 eV 和 TPD/Alq₃ 界面的 0.3 eV;而在没有电子注入层的器件中,电子注入到 Alq₃ 的势垒为 1.3 eV,显然在器件中空穴为多子而电子为少子,若再考虑到空穴在 TPD 中的迁移率比电子在 Alq₃ 的迁移率大两个数量级^[7,8],则在器件中电子数量更少,这就造成器件中两种载流子比例严重失衡,从而在没有电子注入层器件中发光效率很低,而工作电压很高。要提高器件的电致发光效率,应当提高器件中少子注入的效率^[9],即需要提高电子注入效率。当在 Alq₃ 与 Al 之间引入 LiF 时,Mori^[10] 研究表明电子从 Al 注入到 Alq₃ 的有效势垒降为 0.1 eV,有效势垒的降低使电子注入效率大幅提高,从而导致器件效率的提高及工作电压的降低。Hung^[3] 认为引入 LiF 使 Alq₃ 能带向下弯曲达 1 eV 以上,从而使电子从 Al 注入到 Alq₃ 的有效势垒降低,这与 Mori^[10] 的结论相近。也就是说采用 LiF/Al 双层电极与 Alq₃ 配合时,电子注入有效势垒降低为 0.1 eV 左右。当用 Liq 取代 LiF 插入 Alq₃/Al 界面作为电子注入层时,器件电流-电压特性与以 LiF 为注入层的器件电流-电压特性非常相近。这一事实表明^[11] 无论是用

Liq/Al 还是 LiF/Al 与 Alq₃ 接触,电子注入有效势垒也是相近的,即也为 0.1 eV 左右。

夹在金属电极与有机层之间的超薄绝缘层能够促进电子注入的这种现象,一种容易想到的解释是超薄绝缘层的引入促进了电子从金属电极到有机层的隧穿注入,但 Hung^[3] 曾用作为绝缘材料的 GeO₂ 作注入层,并未达到预期的降低电压提高效率的目的,看来隧穿模型不能满意地解释其中的机理。我们认为造成这种结果的微观机理是由于 Liq 或 LiF 都是极性很强的分子,超薄接近单分子层的 Liq 或 LiF 的淀积产生一定程度的极性有序排列,如图 3 所示。这种有序排列在 Alq₃ 与 Al 之间产生一个偶极层,使电子从 Al 注入到 Alq₃ 的有效势垒大幅降低,从而有可能使 Alq₃/Al 界面接近欧姆接触,使电子注入效率大幅提高,致使器件的电致发光效率得以提高而工作电压得以降低。这种偶极图像的具体细节和特性还需做进一步证实和研究。

当电子注入层 Liq 或 LiF 的厚度增加时器件的电致发光效率下降,工作电压升高现象是由于过厚的 Liq 或 LiF 对电子传输的体限制开始起作用^[12],使偶极层的作用受到限制甚至完全不起作用,从而使电子的注入受到限制。但 Liq 和 LiF 相比,前者具有半导体性质,电子可以直接注入,而后者是带隙为 12 eV 的绝缘体,过厚的 LiF,电子不可能注入其中,这导致以 Liq 为注入层的器件对注入层厚度具有较低的敏感性。

结论 用厚度为 0.5 nm 的 Liq 作电子注入层的电致发光器件与用厚度为 0.5 nm 的 LiF 作电子注入层的电致发光器件性能相当,而同没有电子注入层的器件相比,电致发光效率大约提高 5 倍;同时以 Liq 为注入层的器件,相对于 LiF 而言,对注入层厚度具有较低的敏感性。Liq 的这一特性对于大尺寸的量产线来说是非常重要的。使用 Liq 的量产线不必象使用 LiF 那样需要对其厚度进行精确控制。

参 考 文 献

- 1 Vanslyke S A, Chen C H, Tang C W. Organic electroluminescent devices with improved stability. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(15):2160~2162
- 2 Tokito S, Noda K, Taga Y. Metal oxides as a hole-injecting layer for an organic electroluminescent device. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1996, **29**(11):2750~2753
- 3 Hung L S, Tang C W, Mason M G. Enhanced electron injection in organic electroluminescent devices using an AL/LiF electrode. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(2):

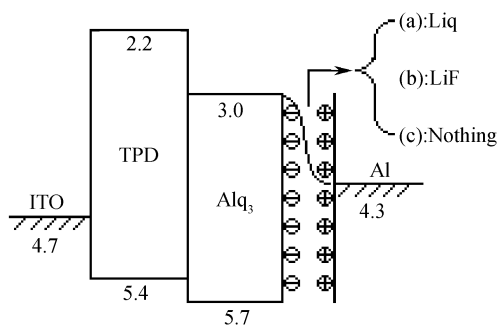


Fig. 3 Energy level structure of the devices

- 152~154
- 4 Li F, Tang H, Amderegg J *et al.*. Fabrication and electroluminescence of double-layered organic light-emitting diodes with the Al₂O₃/Al cathode. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **70**(10):1233~1235
- 5 Endo J, Kido J, Matsumoto T. Alkaline metal complexes as electron-injecting layer in organic EL devices. *Proc. Inter. Conf. on Adv. Technol., of Poly. Yamagata*, 1999, 124~125
- 6 Schmitz C, Schmidt H W, Thelakkat M. Lithium-quinolates as emitter materials in organic light emitting diodes and their comparison with tris-(8-hydroxyquinolinolato)aluminium (III). *Chem. Mater.*, 2000, **11**(10):3012~3019
- 7 Pai D M, Yanus J F, Stolka M. Trap-controlled hopping transport. *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**(20):4714~4717
- 8 Kepler R G, Beeson P M, Jacobs S J *et al.*. Electron and hole mobility in tris (8-hydroxyquinolinato-N, O8) aluminum. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**(26):3618~3620
- 9 Zhang Z L, Jiang X Y, Xu S H *et al.*. The effect of rubrene as a dopant on the efficiency and stability of organic thin film electroluminescent devices. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1998, **31**(1):32~35
- 10 Mori T, Fujikawa H, Tokito S *et al.*. Electronic structure of 8-hydroxyquinoline aluminum/LiF/Al interface for organic electroluminescent device studied by ultraviolet photoelectron spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(19):2763~2765
- 11 Park I D. Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes. *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**(3):1656~1666
- 12 Burrows P E, Shen Z, Bulovic V *et al.*. Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light emitting devices. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**(10):7991~8006



告《光学学报》投稿者

今年以来,《光学学报》来稿量翻番,而发表容量基本不变,造成《光学学报》的发表周期过长。为了尽快缩短发表周期,提升《光学学报》的学术质量,从现在开始,大幅度提高录用水准,把《光学学报》办成刊登优质学术论文的品牌期刊。

录用的具体要求如下:

- 1) 创新性明显: 物理思想新或所用方法新,结果新;
- 2) 可信性强: 研究背景交代清楚,引用相应文献完整;
- 3) 实验数据丰富完整,详实可靠;理论分析参量、假设条件已清楚列出;
- 4) 理论分析详尽,深入透彻;并曾从多方面加以考虑、验证过;研究内容足以证明结论;
- 5) 研究结果具有足够的学术价值和普遍意义,在本分支学科或光学领域将会有一定影响;
- 6) 论文撰写条理清楚,重点突出,语言简洁,篇幅适中,摘要、关键词、字符、公式书写、图表、参考文献等均符合《光学学报》征稿简则中所载明的 10 项要求。

《光学学报》编辑部
2003 年 11 月 20 日