

文章编号: 0253-2239(2010)05-1469-04

利用 LiF 空穴阻挡/激子限制层提高有机电致发光器件效率

连加荣^{1,2} 周 翔^{1*}

(¹ 中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 广东 广州 510275;
² 深圳大学光电子器件与系统(教育部、广东省)重点实验室, 广东 深圳 518060)

摘要 将厚度为 0.5 nm 的 LiF 薄层引入到双层有机电致发光器件(OLEDs)的 Alq₃ 发光/电子传输层中作为空穴阻挡/激子限制层,研究其位置对器件光电性能的影响。发现 LiF 薄层在不同位置均明显提高器件的发光效率,当 LiF 薄膜距离 TPD/Alq₃ 界面 20~40 nm 时,OLEDs 的最大发光效率约为 4.5 cd/A,是对比器件(没有 LiF 薄层)的 1.8 倍。OLEDs 的电流密度随着减小 LiF 薄层与阴极的距离而增大。研究表明,这是因为 LiF 薄层可有效阻挡进入复合发光区域未复合的过剩空穴并导致其积累,空穴积累可提高电子传输区域中的电场,提高其中电子的传输和从阴极的注入,从而提高复合发光区域中的载流子平衡及其复合几率;LiF 薄层可将激子限制在复合发光区域,减少激子被阴极淬灭的几率。

关键词 光学器件;有机电致发光器件;空穴阻挡/激子限制层;LiF;发光效率

中图分类号 O432 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103005.1469

Improved Efficiency in Organic Light-Emitting Devices With LiF Hole Blocking and Exciton Confining Layers

Lian Jiarong^{1,2} Zhou Xiang¹

(¹ State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, Sun Yat-Sen University, Guangzhou, Guangdong 510275, China
² Key Laboratory of Optoelectronic Devices and Systems of Ministry of Education and Guangdong Province, Shenzhen University, Shenzhen, Guangdong 518060, China)

Abstract Here the performance dependence of the organic light-emitting devices (OLEDs) on the location of a 0.5 nm LiF interlayer had been investigated, of which the thin LiF layer was used as a hole blocking and exciton confining layer. It was found that all the OLEDs exhibited improved efficiency when the LiF interlayer was used. When the LiF interlayer located 20 ~ 40 nm distance to the interface of TPD/Alq₃, OLEDs showed peak electroluminescence efficiencies of around 4.5 cd/A, which is around 1.8 times of that in control device without LiF layer. Meanwhile, the current density of the devices increased when reducing the distance between LiF interlayer and cathode interface. The LiF interlayer was used to block the unrecombined holes at the interface between the recombination region and LiF interlayer, so that the electric field inside electron transport region increased, leading to a better electron transport and injection, improved charge balance and recombination probability in the recombination region. LiF interlayer may also confine the excitons in the recombination region and suppress the exciton quenching by the metal cathode.

Key words optical devices; organic light-emitting devices; hole blocking and exciton confining layer; LiF; luminescence efficiency

收稿日期: 2009-03-30; 收到修改稿日期: 2009-07-13

基金项目: 广东省科技计划项目(2007A010500011)资助课题。

作者简介: 连加荣(1980—),男,博士,讲师,主要从事有机光电子材料与器件物理等方面的研究。E-mail: ljr@szu.edu.cn

* 通信联系人。E-mail: stsxz@mail.sysu.edu.cn

1 引 言

有机电致发光器件可广泛应用于大面积平板显示和照明领域,具有很大的市场潜力和竞争力,受到科学界和工业界的广泛关注,成为近二十年来最为热门的研究方向之一。尽管有机电致发光器件的发光效率、发光亮度和寿命等性能已经达到实用化水平,并陆续有商品上市,但依然存在许多问题,急需深入研究进一步提高对有机光电材料和器件物理的认识^[1~4]。

在典型的有机电致发光器件中,空穴的注入效率和传输能力普遍高于电子^[5],相当一部分空穴构成漏电流,降低了发光效率也对器件寿命构成不利影响^[3,6]。虽然通过改进有机电致发光器件的阴极结构,可提高电子的注入效率,但具有较高电子迁移率的有机电子传输材料并不多见,所以常在有机电致发光器件中引入空穴阻挡/激子限制层。目前广泛应用于有机电致发光器件中的阻挡材料均为有机材料,包括 BCP^[7], Bphen^[8], TAZ^[9] 和 TPBI^[10] 等,这些材料具有较低的 HOMO 轨道(阻挡空穴)和较宽的带隙(限制激子),但这些材料的玻璃化(结晶)温度普遍较低,稳定性较差,不利于制备长寿命的有机电致发光器件。

本课题组^[11]提出在有机电致发光器件中引入无机材料薄功能层,作为空穴阻挡/激子限制层,可阻挡器件中多数载流子,调控器件中电场分布,提高器件中少数载流子的注入和传输,从而提高器件的发光效率。将 LiF 薄层引入有机电致发光器件的发光/电子传输材料(层)中作为空穴阻挡/激子限制层,研究 LiF 薄层厚度对有机电致发光器件性能的影响^[12]。Kim 研究小组^[13]和 Han 等^[14]先后研究了 LiF 薄层在发光层中的位置对器件性能的影响,但得到的研究结论并不一致:Kim 等发现 LiF 薄层影响器件发光光谱,同时其越靠近阴极,器件电流越小;但 Han 等却发现器件电流随着 LiF 薄层靠近阴极逐步增大。

本文研究了厚度为 0.5 nm 的 LiF 薄层在 Alq₃ 发光/电子传输材料(层)中不同位置对器件光电性能的影响。认为 LiF 薄层作为空穴阻挡/激子限制层,可提高电子传输区域中的电场,提高其中电子的传输和从阴极的注入,从而提高复合发光区域中的载流子平衡及其复合几率;LiF 薄层可将激子限制在复合发光区域,减少激子被阴极淬灭的几率。

2 器件制备与性能测试

所采用器件结构为 ITO/TPD(40 nm)/Alq₃

(x nm)/LiF(0.5 nm)/Alq₃(60- x nm)/Al, x 为 LiF 空穴阻挡/激子限制层到 TPD/Alq₃ 界面的距离(复合发光区域的宽度),取值分别为 10, 20, 30, 40 和 50 nm;对比器件的结构为 ITO/TPD(40 nm)/Alq₃(60 nm)/Al,器件的阴极仅采用 Al(不利于电子注入),这样对比器件中空穴为多数载流子,而突出 LiF 空穴阻挡/激子限制层的效果。器件的阳极采用深圳南玻公司生产的镀有 ITO 的玻璃衬底,ITO 膜厚为 150 nm,方块电阻约为 10 Ω ,可见光部分透光率超过 80%;空穴传输材料 TPD 从阿格蕾雅公司购得;电子传输材料和发光材料 Alq₃ 从西安瑞联公司购得;LiF 从 ACROS 公司购得;Al 从上海国药集团化学试剂有限公司购得。依次用丙酮、乙醇和去离子水超声清洗 ITO 玻璃基片后,用氮气吹干并放到真空烘箱中在 150 $^{\circ}\text{C}$ 条件下烘烤 1 h,随后将 ITO 玻璃基片装入真空系统(北京中科科仪高真空沉积系统,本底压强为 4.0×10^{-4} Pa),利用真空热蒸发镀膜方法制备器件。有机薄膜的蒸发速率为 $(1\sim 2) \times 10^2$ pm/s, LiF 的蒸发速率约为 10 pm/s,金属 Al 的蒸发速率约为 1.5 nm/s,采用威泰公司生产的 TDM-200 型膜厚测试仪对蒸发速率以及薄膜厚度进行实时监测。器件光电性能的测试在空气中室温条件下进行,采用 Keithley 公司生产的源测量单元 SMU2400,测量器件的电压-电流特性;采用科兴光电公司生产的 BM-8 型屏幕亮度计,测量器件的发光亮度;采用 photo research 公司生产型号为 PR-705 光谱光度计,测定器件的电致发光光谱。

3 实验结果与讨论

图 1 所示为器件的电流密度 J 、发光亮度 I 和发光效率 L 随电压变化的特性曲线。如图 1(a)所示,当 LiF 空穴阻挡/激子限制层距离 TPD/Alq₃ 界面 10, 20, 30 和 40 nm 时,器件的电流密度均小于对比器件,且随距离增大而增大;而当 LiF 空穴阻挡/激子限制层距离 TPD/Alq₃(复合)界面 50 nm 时,器件的电流密度大于对比器件。如图 1(b)所示,当 LiF 空穴阻挡/激子限制层距离 TPD/Alq₃ 界面 20, 30 和 40 nm 时,器件的发光亮度和对比器件差别不大,但当 LiF 空穴阻挡/激子限制层距离 TPD/Alq₃ 界面 10 nm 时,器件的发光亮度小于对比器件,而当 LiF 空穴阻挡/激子限制层距离 TPD/Alq₃ 界面 50 nm 时,器件的发光亮度大于对比器件。如图 1(c)所示,当 LiF 空穴阻挡/激子限制层距离

TPD/Alq₃ 界面 20, 30 和 40 nm 时, 器件的最大发光效率约为 4.5 cd/A, 约为对比器件 (没有 LiF 空穴阻挡/激子限制层) 的 1.8 倍; 当 LiF 空穴阻挡/激子限制层距离 TPD/Alq₃ 界面 10 nm 和 50 nm 时,

器件的最大发光效率约为 3.5 cd/A, 大概是对比器件的 1.4 倍。所有器件的电致发光光谱均来自 Alq₃, 且不随 LiF 空穴阻挡/激子限制层的位置而变化。上述器件的光电性能总结如表 1 所列。

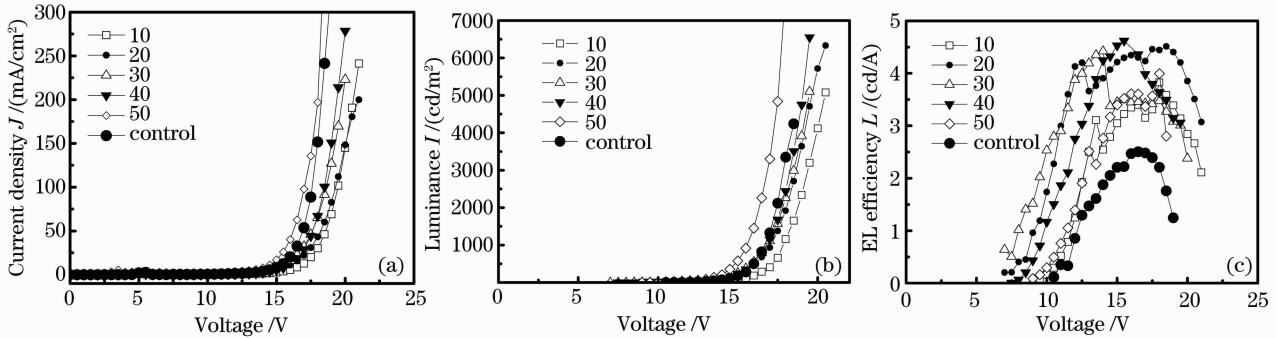


图 1 器件(a)电流密度 J 、(b) 发光亮度 I 和(c) 发光效率 L 随电压的变化曲线

Fig. 1 Current density (a), luminance (b) and electroluminescence (EL) efficiencies (c) voltage characteristics of the devices

表 1 器件的光电性能

Table 1 Performance of the devices structure

| LiF Location /nm | Voltage /V | | | | |
|------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------|
| | $J=10 \text{ mA/cm}^2$ | $J=100 \text{ mA/cm}^2$ | $I=100 \text{ cd/cm}^2$ | $I=1000 \text{ cd/cm}^2$ | Maximum efficiency |
| control | 15.3 | 17.6 | 14.4 | 16.7 | 2.51 |
| 10 | 16.7 | 19.5 | 15.3 | 17.8 | 3.59 |
| 20 | 16.0 | 19.3 | 13.8 | 17.1 | 4.51 |
| 30 | 15.5 | 18.6 | 13.3 | 16.8 | 4.42 |
| 40 | 15.6 | 18.5 | 14.1 | 16.7 | 4.62 |
| 50 | 14.4 | 17.0 | 13.3 | 15.6 | 3.61 |

不同位置 LiF 空穴阻挡/激子限制层对器件光电性能造成上述影响的主要原因, 是其阻挡进入复合发光区域的过剩空穴, 空穴在复合发光区域 Alq₃/LiF 界面的积累, 1) 可降低复合发光区域中的电场, 减少由空穴传输层 NPB 进入 Alq₃ 复合发光区域的空穴; 2) 可提高电子传输区域中的电场, 提高电子在电子传输区域中的传输及从阴极注入的效

率; 还可促进电子隧穿绝缘超薄 LiF 层进入复合发光区域, 如图 2 所示。这样, LiF 空穴阻挡/激子限制层可提高复合发光区域中的载流子平衡及其复合几率, 从而提高器件的效率; 另外, 宽带隙 LiF 空穴阻挡/激子限制层可将复合发光区域中载流子复合形成的激子限制在其中, 减少激子被阴极淬灭的几率, 进一步提高器件的发光效率。

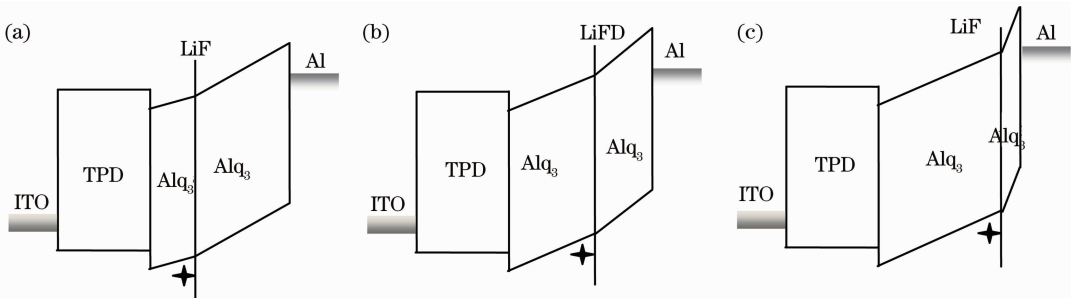


图 2 LiF 距离界面不同位置时, 器件能级示意图

Fig. 2 Energy level diagram of the devices with different distances of LiF hole blocking and exciton confining layer

不同位置 LiF 空穴阻挡/激子限制层在器件中不同位置造成空穴积累, 使得器件中电场分布不同, 影

响载流子的传输和注入, 导致器件光电性能的差异。图 2(a) 为当 LiF 空穴阻挡/激子限制层距离 TPD/

Alq₃ 界面 10~20 nm 时器件的能级示意图。此时复合发光区域宽度为 10~20 nm(较窄),电子传输区域宽度为 40~50 nm(较宽),而空穴在复合发光区域 Alq₃/LiF 界面的积累,可明显降低复合发光区域中的电场,明显减少由空穴传输层 NPB 进入 Alq₃ 复合发光区域的空穴;但并不明显影响电子传输区域中的电场及电子在电子传输区域中的传输,因此器件的电流密度最小。另外,当 Alq₃ 复合发光区域较窄(10 nm)时,其中激子可能被积累的高浓度空穴淬灭,降低器件发光效率,影响器件效率的提高。

图 2(b)为当 LiF 空穴阻挡/激子限制层距离 TPD/Alq₃ 界面 30~40 nm 时器件的能级示意图。此时空穴在复合发光区域 Alq₃/LiF 界面的积累,可降低复合发光区域中的电场,减少由空穴传输层 NPB 进入 Alq₃ 复合发光区域的空穴;提高电子传输区域中的电场及电子在电子传输区域中的传输,因此器件的电流密度随 LiF 空穴阻挡/激子限制层距离 TPD/Alq₃(复合)界面的距离增大而增大。此时,由于进入复合发光区域的电子与空穴较为平衡,其复合几率较大,从而器件效率的提高较明显。

图 2(c)为当 LiF 空穴阻挡/激子限制层距离 TPD/Alq₃ 界面 50 nm 时器件的能级示意图。此时 Alq₃ 复合发光区域宽度为 50 nm(较宽),而 Alq₃ 电子传输区域宽度为 10 nm(较窄),空穴在复合发光区域 Alq₃/LiF 界面的积累,已不能明显影响复合发光区域中的电场和由空穴传输层 NPB 进入 Alq₃ 复合发光区域的空穴;但明显提高电子传输区域中的电场、电子在电子传输区域中的传输以及从 Al 电极注入到 Alq₃ 的效率,因此器件的电流密度增加并大于对比器件。虽然此时进入复合发光区域中的电子有所增加,但可能仍少于空穴,故影响器件效率的提高。另外,由于复合发光区域较宽,发光区中的载流子浓度较低,也可能降低其复合形成激子的几率。

4 结 论

研究了厚度为 0.5 nm 的 LiF 空穴阻挡/激子限制层在 Alq₃ 发光/电子传输材料(层)中不同位置对器件光电性能的影响。发现不同位置的 LiF 空穴阻挡/激子限制层均明显提高了器件的发光效率,当 LiF 空穴阻挡/激子限制层距离 TPD/Alq₃ 界面分别为 20, 30 和 40 nm 时,器件的最大发光效率约为 4.5 cd/A,约为对比器件(没有 LiF 空穴阻挡/激子限制层)的 1.8 倍。这是因为 LiF 空穴阻挡/激子限制层,可有效阻挡进入复合发光区域未复合的过剩空穴

并导致其积累,空穴积累可提高电子传输区域中的电场,提高其中电子的传输和从阴极的注入,从而提高复合发光区域中的载流子平衡及其复合几率;另外, LiF 空穴阻挡/激子限制层可将激子限制在复合发光区域,减少激子被阴极淬灭的几率。研究结果表明,宽带隙无机材料 LiF 可作为有机电致发光器件中空穴阻挡/激子限制层,提高器件发光效率。

参 考 文 献

- 1 Chen Jinxin, Huang Xiaowen. OLED/Organic Electroluminescent Materials and Devices[M]. Taipei: Wunan Book Publishing Co., Ltd, 2005
陈金鑫,黄孝文. OLED/有机电致发光材料与元件[M]. 台北: 五南图书出版股份有限公司, 2005
- 2 Chen Shufeng, Li Xue, Liu Shiyong. Blue, top emissive organic light-emitting diodes[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(12): 2005~2010
陈淑芬,李雪,刘式庸. 蓝光波段顶发射有机发光二极管[J]. 中国激光, 2008, **35**(12): 2005~2010
- 3 Xin Qi, Li Wenlian, Li Tianle *et al.*. Highly efficient red organic light emitting diodes based on tandem structure[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(10): 2002~2005
辛琦,李文连,李天乐等. 基于迭层结构的高效红色有机电致发光器件[J]. 光学学报, 2008, **28**(10): 2002~2005
- 4 Zhong Gaoyu, Zhou Suyun, Chen Guanyu *et al.*. An invalidation mechanism in organic light-emitting diodes [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(1): 35~38
钟高余,周素云,陈冠雨等. 有机发光器件的一种失效机制[J]. 中国激光, 2008, **35**(1): 35~38
- 5 M. Matsumura, A. Ito, Y. Miyamae. Accumulation of positive charges in organic light-emitting diodes with a double-layer structure[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(8): 1042~1044
- 6 H. Aziz, Z. D. Popovic, N. X. Hu *et al.*. Degradation mechanism of small molecule-based organic light-emitting devices [J]. *Science*, 1999, **283**(5409): 1900~1902
- 7 M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows *et al.*. Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(1): 4~6
- 8 B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, A. B. Chwang. Operational stability of electrophosphorescent devices containing p and n doped transport layers[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(19): 3858~3860
- 9 J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama *et al.*. Bright blue electroluminescence from poly(N-vinylcarbazole) [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**(19): 2627~2629
- 10 H. Yang, Y. Zhao, J. Hou *et al.*. Organic light-emitting devices with double-block layer [J]. *Microelectronics Journal*, 2006, **37**(11): 1271~1275
- 11 Zhou Xiang, Lian Jiarong, Liu Pengyi *et al.*. One kind of organic light emitting devic[P]. Chinese Patent ZL200410026739.6
周翔,连加荣,刘彭义等. 一种有机电致发光器件[P]. 中国发明专利,专利号: ZL 200410026739.6
- 12 J. Lian, Y. Yuan, X. Zhou. Organic light-emitting devices with a LiF hole blocking layer[J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2007, **24**(3): 828~830
- 13 Y. M. Kim, J. W. Lee, J. H. Jung *et al.*. Enhanced brightness and efficiency of organic light-emitting diodes with an LiF in the Alq₃[J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2006, **27**(7): 558~560
- 14 K. Han, Y. Yi, W. J. Song *et al.*. Dual enhancing properties of LiF with varying positions inside organic light-emitting devices [J]. *Organic Electronics*, 2008, **9**: 30~38