

文章编号:1004-4213(2011)02-0194-5

# 采用 $\text{Li}_3\text{N}$ n 型掺杂层作为电子注入层的 OLED 器件研究

崔国宇,李传南,李涛,张睿,侯晶莹,赵毅,刘式墉

(吉林大学 电子科学与工程学院 集成光电子学国家重点联合实验室,长春 130012)

**摘 要:**相对于传统的无机半导体材料,有机半导体材料特别是有机电子传输材料的载流子浓度和迁移率较低,从而影响了有机发光器件的亮度、效率等性能.为了提高有机发光器件性能必须增强电子注入和传输能力,对有机电子传输材料进行 n 型电学掺杂能够有效地提高电子的注入和传输能力.本文利用  $\text{Li}_3\text{N}$  作为 n 型掺杂剂,以掺杂层  $\text{Alq}_3:\text{Li}_3\text{N}$  作为电子注入层,有效地提高了有机发光器件的性能,在掺杂浓度为 5%,掺杂层厚度为 10 nm 时器件性能表现为最优.  $\text{Li}_3\text{N}$  在空气中稳定,并且在较低的温度和压强下能分解产生 Li 原子和氮气,避免了采用金属掺杂剂如 Li、Cs 等材料时易受空气中水分和氧气影响的缺点,有利于工艺处理.

**关键词:**有机发光器件;氯化锂; n 型掺杂;电子注入层

**中图分类号:** TN873.3

**文献标识码:** A

**doi:** 10.3788/gzxb20114002.0194

## 0 引言

有机发光器件 (Organic Light-Emitting Device, OLED) 具有全固态、主动发光、视角宽、响应速度快 ( $< 1 \mu\text{s}$ )、工作温度范围大 ( $-45 \text{ }^\circ\text{C} \sim +85 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 以及可制作柔性衬底上、单位功耗小等优点,因此被业界视为下一代的主流显示和照明技术之一.近年来各种新型有机半导体材料和新型有机器件结构的应用,使 OLED 性能和产业化都取得了重大的进步.有机半导体材料与传统的无机半导体材料相比较具有明显的优势,如成本低.但是,有机半导体材料特别是有机电子传输材料的载流子浓度和迁移率比较低,况且有机半导体材料中电子的迁移率总体上要低于空穴的迁移率,因此, OLED 中电子的注入与传输相比于空穴要困难.上述原因导致电子和空穴在发光区中的数量不平衡,限制了激子复合效率的提高,所以提高 OLED 中的电子注入与传输性能是降低有机发光器件工作电压、提高器件发光效率的关键方法之一.电学掺杂技术被采用来改善有机半导体材料载流子注入与传输性能.器件具有电学掺杂的载流子注入与载流子传输层可以大大地提高器件有机材料的电导率从而降低器件的工作电压,提高器件的效率,这点对于白光照明器件尤

为有利<sup>[1-9]</sup>.

电学掺杂分为 n 型掺杂与 p 型掺杂, p 型掺杂中掺杂剂的角色类似于受主,现在已有很多种 p 型掺杂剂材料被报道,如 7,7,8,8-Tetracyano-2,3,5,6-tetrafluoroquinodimethane (F4-TCNQ)<sup>[10]</sup>、 $\text{MoO}_3$ <sup>[11]</sup>、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>[12]</sup> 等材料的掺杂能有效地降低 OLED 的工作电压,提高 OLED 器件的性能.而 n 型掺杂剂则扮演一个施主的角色,但是由于 OLED 中电子传输材料的最低未占轨道 (Lower Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) 能级大概在 3eV 左右,因此对应的有机 n 掺杂剂材料不易找到,即便找到也往往在空气中不稳定,材料合成及器件制作时需要放置在保护性气体中才可以.因此,有机半导体材料的 n 型掺杂多采用无机掺杂剂材料,如金属 Li 和 Cs 被应用于 OLED 的 n 型掺杂中,之后的一些 Li 和 Cs 的化合物材料也被用作 n 掺杂剂使用<sup>[13-17]</sup>,但是有机半导体材料的 n 型掺杂的发展仍滞后于 p 型掺杂,因此寻找新的 n 型掺杂剂材料,提高 n 型掺杂效果的工作极为迫切.

本论文采用 lithium nitride ( $\text{Li}_3\text{N}$ ) 作为 n 型掺杂剂掺入到电子传输材料 tris(8-hydroxyquinoline) aluminium ( $\text{Alq}_3$ ) 层中以提高 OLED 器件的性能.已经有文献报道  $\text{Li}_3\text{N}$  作为电子注入层与阴极之间

**基金项目:**国家重点基础研究发展计划 (No. 2010CB327701) 和吉林省科技厅支撑计划重点项目 (No. 20093056) 资助

**第一作者:**崔国宇 (1987-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为高性能 OLED 器件的研究. Email: jlu cui@163.com

**导师 (通讯作者):**李传南 (1969-), 教授, 博士后, 主要研究方向为高性能 OLED 器件研究和 OLED 驱动电路设计. Email: lien@jlu.edu.cn

**收稿日期:** 2010-08-30; **修回日期:** 2010-10-25

的缓冲层可以提高器件的性能<sup>[18]</sup>. 在蒸镀过程中,  $\text{Li}_3\text{N}$  分解为  $\text{Li}$  和  $\text{N}_2$ , 只有  $\text{Li}$  可以沉积在器件,  $\text{N}_2$  对器件性能也没有不良的影响<sup>[19]</sup>. 本文的实验表明经  $\text{Li}_3\text{N}$  掺杂的  $\text{Alq}_3$  层作为电子注入层, 应用于 OLED 中可以有效的提高 OLED 的效率、降低器件的工作电压, 本文还对不同的掺杂层厚度和浓度进行了研究和讨论.

## 1 实验

实验中 Indium Tin Oxides (ITO) 作为 OLED 阳极, 4, 4', 4''-tris (3-methylphenylphenylamino)-triphenylamine (m-MTDATA) 用作空穴注入材料, N, N'-bis-(1-naphthyl)-N, N'-biphenyl-1, 1'-biphenyl-4, 4'-diamine (NPB) 用作空穴传输材料,  $\text{Alq}_3$  是电子传输材料和发光层, 阴极材料采用 Al 单层金属膜. 实验中 n 型掺杂层  $\text{Alq}_3 : \text{Li}_3\text{N}$  作为电子注入层. 为了研究掺杂层中  $\text{Li}_3\text{N}$  掺杂剂的最佳浓度, 本文制作了如图 1(a) 所示的四种不同浓度的器件(分别标记为器件 1, 2, 3, 4), 其  $\text{Li}_3\text{N}$  掺杂剂浓度分别为 0, 2.5%, 5%, 7.5% 此时掺杂厚度选择为 10 nm. 为了探索掺杂层厚度对于器件性能的影响,

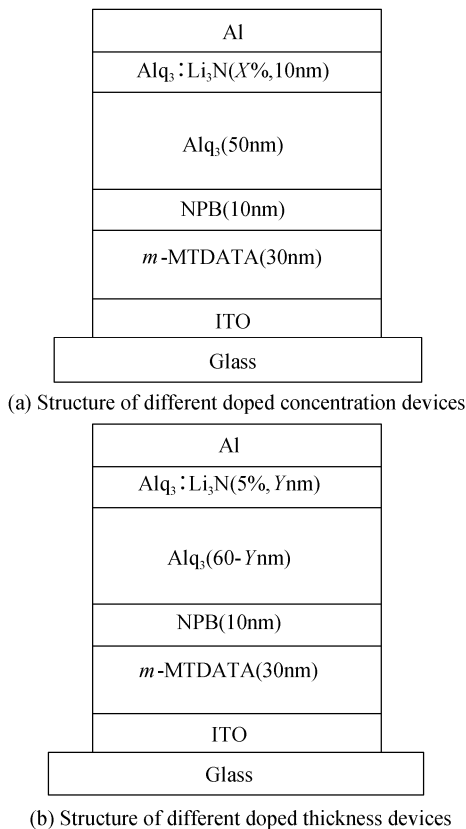


图 1 不同掺杂浓度  $X(X=0, 2.5\%, 5\%, 7.5\%)$  和不同掺杂层厚度  $Y(Y=0, 5 \text{ nm}, 10 \text{ nm}, 15 \text{ nm})$  的器件结构

Fig. 1 OLED with different doped concentration ( $X=0, 2.5\%, 5\%, 7.5\%$ ) and with different doped thickness ( $Y=0, 5 \text{ nm}, 10 \text{ nm}, 15 \text{ nm}$ )

响, 还制作了图 1(b) 所示的四种掺杂层厚度不同的器件(分别标记为器件 5, 6, 7, 8), 其掺杂层厚度分别为 0, 5 nm, 10 nm, 15 nm, 此时  $\text{Li}_3\text{N}$  掺杂剂浓度固定为 5%.

另外, 本次实验还制作了单  $\text{Alq}_3$  层和单  $\text{Alq}_3 : \text{Li}_3\text{N}$  层的单载流子器件 9 和 10, 用以研究  $\text{Alq}_3 : \text{Li}_3\text{N}$  掺杂层对于器件的电子注入与传输特性的影响, 其结构如图 2.

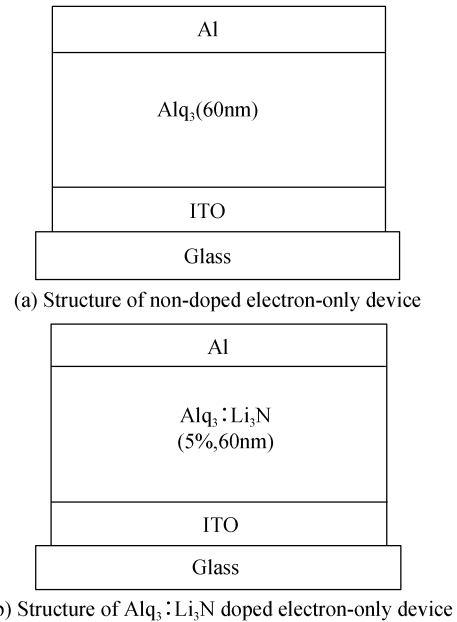


图 2 单载流子实验器件结构

Fig. 2 Structure of electron-only devices

有机材料和掺杂剂  $\text{Li}_3\text{N}$ , 金属 Al 利用真空度小于  $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  的多有源有机蒸镀系统中生长. 器件的电致发光光谱是由 PR650 光谱仪测量, 器件的电流密度-电压、亮度-电压特性由 PR650 光谱仪与 Keithley-2400 可编程电压电流源构成的系统完成测量. 所有实验数据的测量都是在室温无封装的条件下进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同掺杂浓度的器件检测分析结果

图 3 给出了  $\text{Li}_3\text{N}$  掺杂浓度不同的 OLED 的亮度-电压曲线和电流密度-电压曲线. 从图中可以看到, 与未掺杂器件 1 相比,  $\text{Li}_3\text{N}$  掺杂的其他三个器件 2, 3 和 4 在相同驱动电压下亮度和电流密度均有提高. 在这四个器件中, 掺杂浓度为 5% 的器件 2 的亮度和电流密度在相同驱动电压的情况下要高于其余三个器件. 此外, 掺杂器件的开启电压要明显低于非掺杂器件, 并且掺杂浓度为 5% 时器件的开启电压最低, 该器件在驱动电压为 9.0 V 时达到最大亮度  $28\ 640 \text{ cd/m}^2$ . 器件在  $\text{Li}_3\text{N}$  掺杂后,  $\text{Alq}_3$  层中载流子的量增多, 电子传输性能提高, 也易与 Al 电极

形成欧姆接触,降低电子注入势垒,提高电子注入特性<sup>[19]</sup>.由图3可见器件掺杂浓度为5%时器件的性能为最优,主要的原因是器件在较低的掺杂浓度时掺杂层中的Li原子的浓度偏低,掺杂层中的电子数量提高不多.器件在Li<sub>3</sub>N掺杂浓度高于5%时会产生出过量的Li原子,而部分过量的Li原子会扩散进入发光区形成非辐射复合中心导致激子湮灭,降低器件的性能.

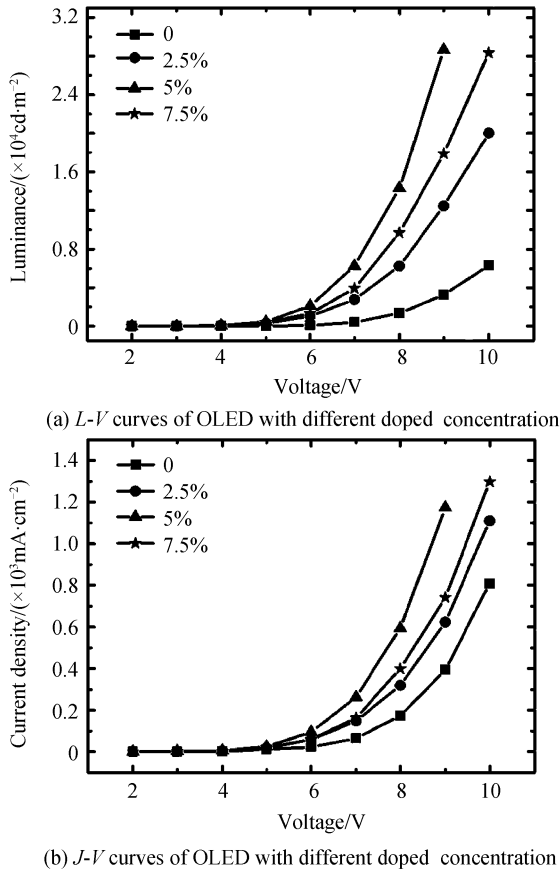


图3 器件不同掺杂浓度实验结果

Fig. 3 Experimental results of OLED with different doped concentration

## 2.2 不同掺杂层厚度实验的检测分析结果及其讨论

图4是四种不同掺杂层厚度器件的亮度-电压曲线以及电流密度-电压曲线.从图中可以看出,掺杂浓度均为5%的器件的亮度和电流密度要远远高于未进行掺杂的器件.而在不同掺杂厚度的器件中,掺杂厚度为10nm的器件的亮度和电流密度在相同的驱动电压下均高于掺杂厚度为5nm和15nm的两个器件.从器件的电流密度-电压特性曲线和亮度-电压曲线可以看出,掺杂浓度为5%掺杂层厚度为10nm的器件亮度高于其他几个器件,是最优化的掺杂条件.从提高电子注入和传输性能的角度来看,掺杂层的厚度越厚越好,但是掺杂层厚度高于10nm时,掺杂层中的Li原子离发光区近容易进入发光区,影响激子复合,降低器件性能.

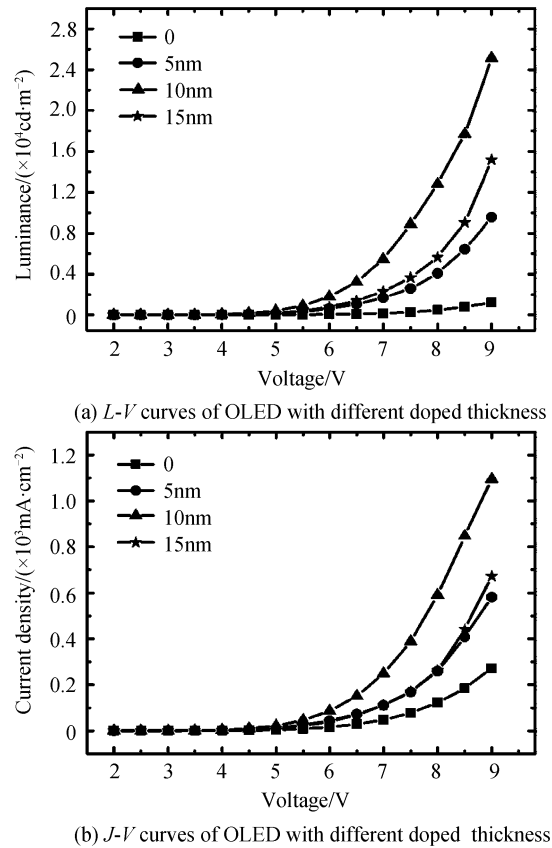
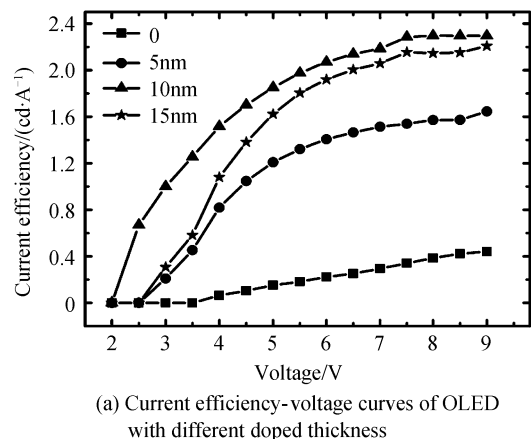
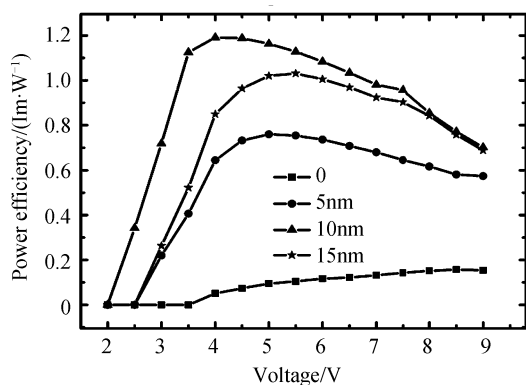


图4 器件不同掺杂厚度实验结果

Fig. 4 Experimental results of OLED with different doped thickness

图5给出了不同掺杂厚度的四个器件的电流效率-电压曲线以及流明效率-电压曲线.可以看出,Li<sub>3</sub>N掺杂的器件的电流效率和流明效率要远远高于未进行Li<sub>3</sub>N掺杂的器件,例如,掺杂浓度为5%,掺杂层厚度为10nm的器件7的最大电流效率是2.30 cd/A@8V,最大流明效率是1.19 lm/W@4V,而未进行掺杂的器件5的最大电流效率是0.42 cd/A@8.5V,最大流明效率是0.12 lm/W@8.5V,也就是说,Li<sub>3</sub>N的掺杂使得有机发光器件的最大电流效率提高了4.5倍,最大流明效率提高了8.9倍.





(b) Luminous efficiency-voltage curves of OLED with different doped thickness

图5 器件不同掺杂厚度实验结果

Fig. 5 Experimental results of OLED with different doped thickness

### 2.3 单载流子器件实验

实验中还制作了两种单载流子器件 9 和 10 以研究  $\text{Li}_3\text{N}$  掺杂  $\text{Alq}_3$  对电子注入和传输特性的影响,器件 10 的  $\text{Li}_3\text{N}$  掺杂浓度为 5%,器件 9 和 10 的 ITO 为阳极加正电压,金属阴极加负电压.图 6 给出了器件 9 和 10 的电流密度-电压曲线.从图可观察到 n 型掺杂的单载流子器件在相同的驱动电压下的电流密度要高于非掺杂的器件,亦可见随着器件驱动电压的增加,掺杂器件 10 与非掺杂器 9 件的电流密度之差也随之增大,这说明经过掺杂后  $\text{Alq}_3$  层的电子注入和传输特性都得到了提高,可使更多的电子进入发光层与空穴进行复合发光,从而提高器件性能.

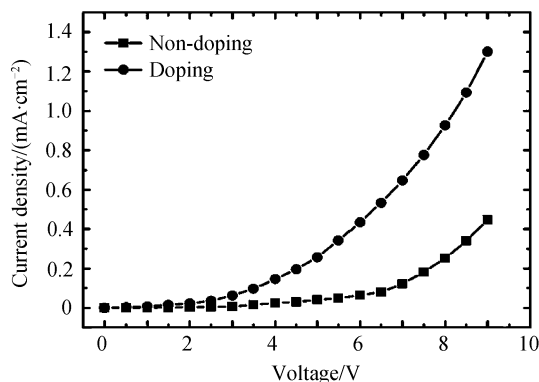


图6 单载流子器件的电流密度-电压曲线

Fig. 6  $J$ - $V$  curves of electron-only devices

## 3 结论

将  $\text{Li}_3\text{N}$  掺入电子传输材料  $\text{Alq}_3$  后,有效地改善了器件电子的注入和传输能力,从而提高了器件的亮度和发光效率,同时也降低了器件的开启电压.实验系统地探索了  $\text{Li}_3\text{N}$  的最佳掺杂浓度和掺杂厚度,掺杂浓度较低或掺杂厚度较薄不大时由于掺杂剂量太少,掺杂层的导电能力增加不大,不能得到最优的掺杂效果,而较高的掺杂浓度或较厚的掺杂厚

度可能会产生过多的 Li 原子并进入到发光层从而导致激子湮灭,影响器件发光性能.实验结果表明  $\text{Li}_3\text{N}$  掺杂浓度为 5%,掺杂层的厚度为 10 nm 的 OLED 具有最优的亮度、效率和开启电压,最大亮度为  $28640 \text{ cd/m}^2 @ 9 \text{ V}$ ,最大电流效率为  $2.30 \text{ cd/A} @ 8.5 \text{ V}$ ,最大流明效率是  $1.19 \text{ lm/W} @ 4 \text{ V}$ ,相对于无掺杂的器件,最大亮度提高了 3.7 倍,最大电流效率提高了 4.5 倍,最大流明效率提高了 8.9 倍,开启电压也由未掺杂器件的 4.7 V 降低到 2.9 V.

### 参考文献

- [1] 陈金鑫,黄孝文. 梦幻显示器 OLED 材料与元件[M]. 台湾: 五南出版社, 2006.
- [2] HO M H, CHEN T M, YEH P C, *et al.* Highly efficient *p-i-n* white organic light emitting devices with tandem structure [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, **91**(23): 3507-3509.
- [3] HUANG J, PFEIFFER M, WERNER A, *et al.* Low-voltage organic electroluminescent devices using pin structures [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, **80**(1): 139-141.
- [4] HE G, SCHNEIDER O, QIN D, *et al.* Very high-efficiency and low voltage phosphorescent organic light-emitting diodes based on a *p-i-n* junction [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, **95**(10): 5773-5777.
- [5] BLOCHWITZ J, PFEIFFER M, FRITZ T, *et al.* Low voltage organic light emitting diodes featuring doped phthalocyanine as hole transport material [J]. *Applied Physics Letters*, 1998, **73**(6): 729-731.
- [6] PFEIFFER M, BEYER A, FRITZ T, *et al.* Controlled doping of phthalocyanine layers by cosublimation with acceptor molecules: a systematic seebeck and conductivity study [J]. *Applied Physics Letters*, 1998, **73**(22): 3202-3204.
- [7] HSIEH M T, CHANG C C, CHEN J F, *et al.* Study of hole concentration of 1,4-bis[N-(1-naphthyl)-N'-phenylamino]-4,4' diamine doped with tungsten oxide by admittance spectroscopy [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, **89**(10): 3510-3512.
- [8] XIE G, MENG Y, WU F, *et al.* Very low turn-on voltage and high brightness tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum-based organic light-emitting diodes with a MoOx p-doping layer [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, **92**(9): 3305-3307.
- [9] PARTHASARATH G, SHEN C, KAHN A, *et al.* Lithium doping of semiconducting organic charge transport materials [J]. *Journal of Applied Physics*, 2001, **89**(9): 4986-4992.
- [10] GAO Z Q, SHEN C. p-Doped p-phenylenediamine-substituted fluorenes for organic electroluminescent devices [J]. *Organic Electronics*, 2009, **10**(4): 666-673.
- [11] KHIZAR U H, ADACHI C, JIANG X Y, *et al.* Blue organic light-emitting diodes with low driving voltage and maximum enhanced power efficiency based on buffer layer  $\text{MoO}_3$  [J]. *Journal of Luminescence*, 2009, **129**(10): 1158-1162.
- [12] DEDIU V, ARISI E, BERGENTI I, *et al.* Magnetite films grown directly on organic semiconductor layers [C]. *IEEE International Magnetics Conference, INTERMAG 2006*, May 2006: 374-374.
- [13] KIDO J, MATSUMOTO T. Bright organic electroluminescent devices having a metal-doped electron-injecting layer [J]. *Applied Physics Letters*, 1998, **73**(20): 2866-2868.
- [14] OYAMADA T, SASABE H, ADACHI C, *et al.* Extremely

- low-voltage driving of organic light-emitting diodes with a Cs-doped phenyldipyrenylphosphine oxide layer as an electron-injection layer[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, **86**(3): 3503-3505.
- [15] PARTHASARATH G, SHEN C, KAHN A, *et al.* Lithium doping of semiconducting organic charge transport materials [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, **89**(9): 4986-4992.
- [16] DING Huan-jun, GAO Yong-li. Evolution of the unoccupied states in Cs-doped copper phthalocyanine [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, **92**(5): 3309-3311.
- [17] HUANG J, XU Z, YANG Y, *et al.* Low-work-function surface formed by solution-processed and thermally deposited nanoscale layers of cesium carbonate [J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, **17**(12): 1966-1973.
- [18] YOON K S, JEON S O, JOO C W, *et al.* Air stable and low temperature evaporable  $\text{Li}_3\text{N}$  as a n type dopant in organlight-emitting diodes[J]. *Synthetic Metals*, 2009, **159**(15-16): 1664-1666.
- [19] DUAN L, LIU Q, LI Y, *et al.* Thermally decomposable lithium nitride as an electron injection material for highly efficient and stable OLEDs [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(30): 13386-13390.

## Organic Light-emitting Device with $\text{Li}_3\text{N}$ n-type Doped Electron Injecting Layer

CUI Guo-yu, LI Chuan-nan, LI Tao, ZHANG Rui, HOU Jing-ying, ZHAO Yi, LIU Shi-yong  
(State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, School of Electronic Science and Technology,  
Jilin University, Changchun 130012, China)

**Abstract:** The carrier density mobility in organic electron transporting semiconductor is very low compared with the inorganic semiconductor, which affects the efficiency and luminance of Organic Light-emitting Devices (OLEDs). To improve the performance of OLED, the electron injecting and transporting ability should be enhanced, and n-type electrically doping can enhance the electron transporting ability of the organic materials.  $\text{Li}_3\text{N}$  was used as n-type dopant and  $\text{Alq}_3 : \text{Li}_3\text{N}$  doped layer was used as the electron injecting layer for OLED. As a result, the performance of OLED were improved. The optimal doping concentration and the thickness were 5% and 10 nm, respectively. Because  $\text{Li}_3\text{N}$  is stable in the air and can decompose to Li atoms and nitrogen at a low temperature and pressure, the disadvantage can be avoided of the effecting of moisture and oxygen to the metal dopant such as Li and Cs. The research result is also helpful to the preserve and doping process.

**Key words:** Organic Light-Emitting Device (OLED); Lithium nitride; n-type doped; Electron injecting layer