

文章编号:1004-4213(2011)02-0199-5

一种采用 Li_3N 掺杂电子注入层的底发射 倒置结构 OLED 的制备

张睿,李传南,李涛,崔国宇,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:采用 Li_3N 掺杂电子注入层 $\text{Alq}_3:\text{Li}_3\text{N}$, 制作了一种结构为 ITO/ Alq_3 / $\text{Alq}_3:\text{Li}_3\text{N}$ / Alq_3 / $\text{NPB}/\text{MoO}_3/\text{Al}$ 的倒置底发射有机发光器件. 其中 ITO 玻璃作为透明阴极, 金属 Al 作为顶部阳极, 在 ITO 阴极与电子传输层之间加入 Li_3N n 型掺杂层, 改善了该器件的电子注入和传输能力; 在 Al 阳极与空穴传输层之间加入 MoO_3 缓冲层, 降低了 Al 阳极与 NPB 之间较大的空穴注入势垒, 改善了空穴注入能力. 实验表明: 此结构的倒置底发射有机发光器件性能可达到传统结构的常用有机发光器件如 ITO/ $\text{NPB}/\text{Alq}_3/\text{LiF}/\text{Al}$ 的性能, 完全可以满足非晶硅薄膜晶体管有源有机发光器件中驱动电路的匹配及性能要求.

关键词:有机发光器件;倒置底发射结构; Li_3N ;n 型掺杂;势垒

中图分类号:TN873.3

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20114002.0199

0 引言

有机发光器件 (Organic Light-Emitting Devices, OLED) 作为新一代显示器件, 具有主动发光、亮度高、省电、重量轻、以及可制备在柔性衬底上等优点, 它在手机、车载显示、电视、照明以及军事领域都有十分广阔的应用前景. OLED 按其驱动方式可分为无源驱动 OLED (Passive Matrix OLED, PM-OLED) 和有源驱动 OLED (Active Matrix OLED, AM-OLED) 两种. PM-OLED 的结构简单、成本低, 但不适用于高信息含量显示屏; AM-OLED 不仅具有更快的响应速度、更高的对比度, 而且工作时不需要瞬态高亮度, 有利于实现高信息含量显示屏. 因此, AM-OLED 已成为 OLED 显示技术的主要发展方向之一^[1-2].

在 AM-OLED 驱动技术中, 非晶硅薄膜晶体管 (Amorphous Silicon Thin Film Transistor, a-Si TFT) 与低温多晶硅薄膜晶体管 (Low Temperature Poly Silicon Thin Film Transistor, LTPS TFT) 相比, 具有大面积均匀性好、现成的生产线多等优点, 因此得到了广泛的应用. 但 a-Si TFT 的迁移率很低, 只能使用 n 沟道管子 (迁移率约 $1\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$), 为了更好地实现有源驱动, OLED 要求接在 TFT 漏极与电源之间, 这就要求 OLED 是底电极为阴极的倒

置结构, 上电极是公共阳极, 这与传统的 OLED 结构不同. 解决方案之一是使用顶发射 OLED, 即底电极采用金属阴极, 顶电极采用透明阳极, 如 ITO^[1-2]. 另一种方法是采用 ITO 作为透明阴极, 上电极采用金属阳极, 即底发射倒置 OLED (Inverted Bottom OLED, IBOLED). 这样, 在 a-Si TFT 制成之后可直接溅射 ITO 电极层, 从而避免了在有机层之上制备 ITO 顶电极时对有机材料的损伤^[3-4]. 但是一般 IBOLED 器件中金属阳极/有机材料层界面处存在较高的空穴注入势垒, 并且在 ITO 阴极/有机材料层界面处存在较高的电子注入势垒, 因此导致器件的性能特别差. 因而如何改善 IBOLED 中载流子的注入, 尤其是电子从 ITO 阴极到电子传输层的注入和传输成为 IBOLED 发展的关键问题之一. 采用 n 型掺杂层置于 ITO 与电子传输层之间是这一种有效的解决办法^[5], 例如: $\text{Mg}:\text{Bphen}$ ^[6]、 $\text{Cs}:\text{Bphen}$ ^[7]、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3:\text{Alq}_3$ ^[8] 以及 $\text{CsOH}:\text{Alq}_3$ ^[9-11] 等等. 由于 Li_3N 掺杂能有效地改善传统结构 OLED 的性能^[12], 本文中在 ITO 与电子传输层之间加入一层 Li_3N 掺杂层来改善 IBOLED 的电子注入和传输能力, 在 Al 阳极与空穴传输层之间加入一层 MoO_3 来改善 IBOLED 空穴注入能力, 从而提高器件的性能.

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:张睿 (1987-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为高性能 OLED 器件. Email: youth7@126.com

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

收稿日期:2010-08-30; **修回日期:**2010-10-22

1 实验

实验中采用的 IBOLED 器件结构如图 1, 其中 ITO 玻璃作为衬底和透明阴极. 实验时首先将 ITO 玻璃衬底用丙酮、乙醇和去离子水超声清洗, 并在烘干后进行紫外处理. 器件的制备在多源有机分子气相沉积系统中进行, 蒸发源的温度可以单独控制, 控制准确度在 $\pm 1^\circ\text{C}$, 并且每个源都有独立的挡板, 可精确控制有机薄膜生长. 材料的生长速度和生长速率都由膜厚仪来监控. 器件制作时, 真空保持在 5×10^{-4} Pa 以下, 器件的发光区的面积为 $(2 \times 2) \text{mm}^2$. 器件的电流密度(J)-电压(V), 亮度(L)-电压(V)曲线由 Keithley-2400 可编程电压电流源及 PR650 光谱仪组成的系统测量. 所有测量均在室温大气中进行.

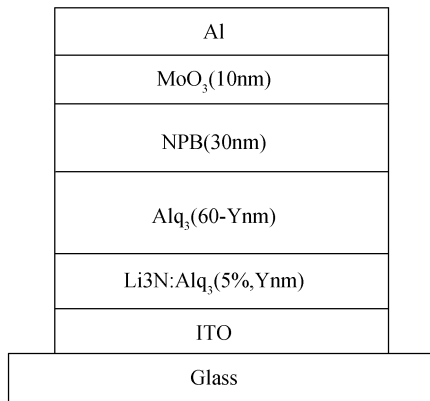


图 1 IBOLED 器件结构
Fig. 1 Structure of IBOLED

2 结果及分析

2.1 Li₃N 掺杂层厚度对 IBOLED 的影响

为了探索 Li₃N 掺杂层厚度对倒置底发射 OLED 的影响, 本实验中制备 Li₃N 掺杂浓度固定为 5%^[12], 掺杂厚度分别为 0、5 nm、10 nm、15 nm 的四个器件: ITO/Alq₃ (60 nm)/NPB (30 nm)/MoO₃ (10 nm)/Al (器件 A); ITO/Alq₃ : Li₃N (5%, 5 nm)/Alq₃ (55 nm)/NPB (30 nm)/MoO₃ (10 nm)/Al (器件 B); ITO/Alq₃ : Li₃N (5%, 10 nm)/Alq₃ (50 nm)/NPB (30 nm)/MoO₃ (10 nm)/Al (器件 C); ITO/Alq₃ : Li₃N (5%, 15 nm)/Alq₃ (45 nm)/NPB (30 nm)/MoO₃ (10 nm)/Al (器件 D). 其中金属 Al 电极此处用作阳极, 也作为顶电极厚度约为 150 nm, 10 nm 厚的 MoO₃ 层作为金属 Al 与空穴传输材料 NPB 之间的缓冲层, 使电极与有机材料处形成欧姆接触, 以降低其空穴注入势垒^[13].

图 2 给出了 A、B、C、D 四个器件的电流密度-电压曲线和亮度-电压曲线.

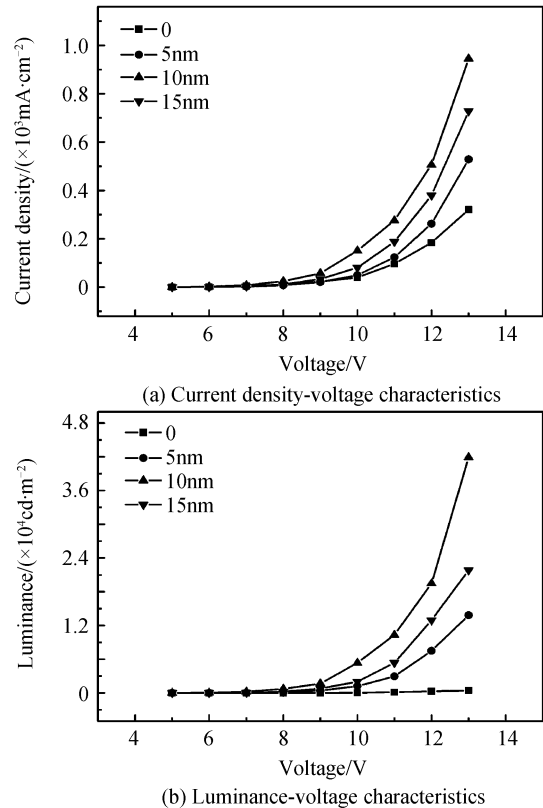


图 2 不同 Alq₃ : Li₃N 厚度 IBOLED 的电流密度-电压曲线和亮度-电压曲线

Fig. 2 Current density-voltage characteristics and Luminance-voltage characteristics of IBOLED with different thickness of Alq₃ : Li₃N layer

从图 2(a)中可以看出, 掺杂器件 B、C、D 在相同电压下的电流密度均比未掺杂器件 A 有增大, 尤其是掺杂厚度为 10 nm 的器件 C, 说明 Li₃N 掺杂层的引入降低了 ITO 与 Alq₃ 层之间的电子注入势垒, 促进了电子的注入及传输.

同样在图 2(b)中, 与未掺杂的器件 A 相比, Li₃N 掺杂的其他三个器件 B、C 和 D 在相同驱动电压下均具有较高的亮度. 在掺杂器件 B、C、D 中, 掺杂厚度为 10 nm 的器件 C 的亮度在相同驱动电压的情况下要高于其余两个掺杂器件. 13 V 时器件 C 的最大亮度是 $41\,918 \text{ cd/m}^2$, 而器件 A 的最大亮度只有 435 cd/m^2 , 也就是说, Li₃N 的掺杂使 IBOLED 器件的性能明显提高, 最大亮度提高了 95 倍.

图 3 给出了器件 A、B、C 和 D 的电流效率-电压曲线和流明效率-电压曲线. 从图 3 中可以看到, Li₃N 掺杂明显地提高了 IBOLED 的电流效率和流明效率, 同时, 掺杂厚度为 10 nm 的器件 C 的效率在工作电压范围内整体上最高, 也说明该器件的载流子注入最平衡.

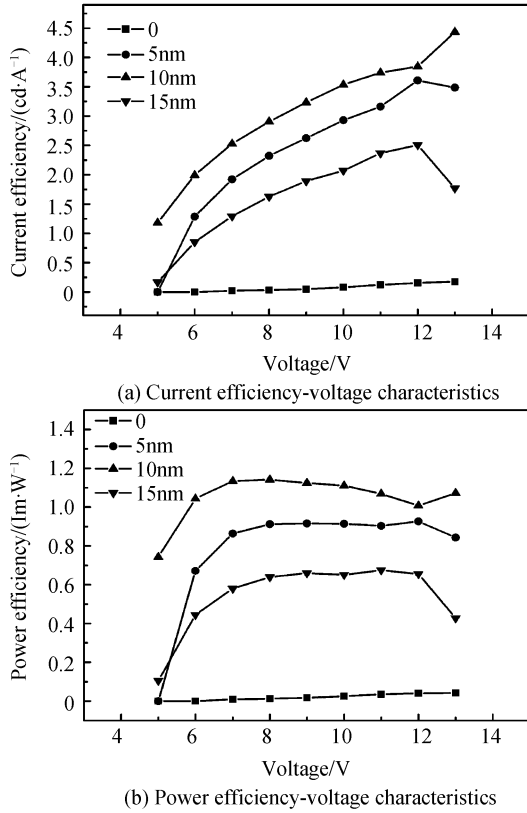


图 3 不同 Alq₃:Li₃N 厚度 IBOLED 的电流效率-电压曲线和流明效率-电压曲线

Fig. 3 Current efficiency-voltage characteristics and Power efficiency-voltage characteristics of IBOLED with different thickness of Alq₃:Li₃N layer

根据实验结果可知,器件 C 的最大电流效率是 4.44 cd/A,最大功率效率为 1.07 lm/W,而器件 A 的最大电流效率只有 0.18 cd/A,最大功率效率为 0.04 lm/W,也就是说, Li₃N 的掺杂使 IBOLED 的最大电流效率提高了 24 倍,最大流明效率提高了 26 倍.其根本原因是 Li₃N 的掺杂提高了 Alq₃ 层中自由载流子浓度,从而增加了 Alq₃ 层的电导率,提高器件的电子传输特性;并且能够降低 ITO 阴极与 Alq₃ 层之间的电子注入势垒,有利于电子的注入,提高器件的电子注入特性,使更多的电子进入发光层与空穴复合.但是过大的掺杂厚度易使 Li 原子进入发光区,造成激子淬灭,影响激子符合,导致器件性能下降.实验显示,掺杂厚度为 10 nm 的器件 C 具有最佳性能,即 Li₃N 最佳掺杂厚度为 10 nm.

2.2 Li₃N 掺杂 IBOLED 与传统 OLED 的比较

为了更好地比较 Li₃N 掺杂 IBOLED 与传统的非倒置 OLED 的性能,同时衡量 Li₃N 掺杂层对 IBOLED 性能的提高效果,实验中还制备了传统非倒置 OLED 与 Li₃N 掺杂 IBOLED 进行比较.其器件的结构分别为:ITO/NPB(40 nm)/Alq₃(60 nm)/Al(器件 E);ITO/NPB(40 nm)/Alq₃(60 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(器件 F);ITO/Alq₃:

Li₃N(5%,10 nm)/Alq₃(50 nm)/NPB(30 nm)/MoO₃(10 nm)/Al(器件 G).

图 4 给出了器件 E、F、G 的电流密度-电压曲线和亮度-电压曲线.

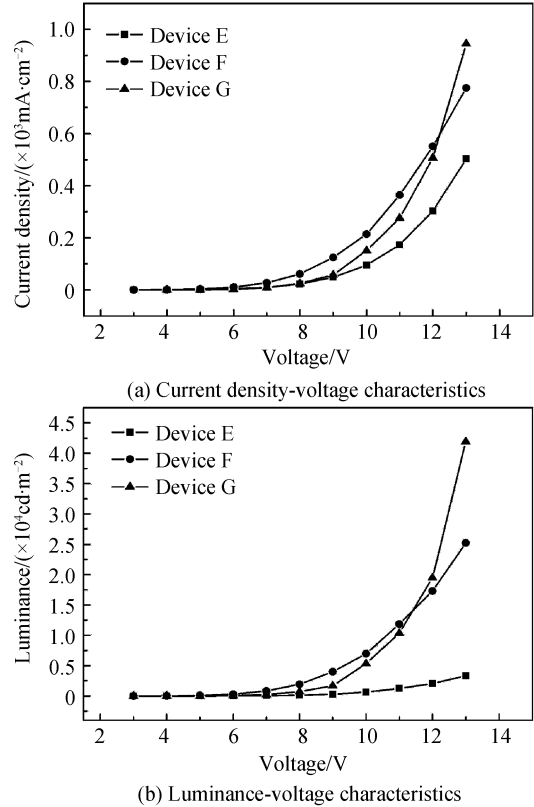


图 4 器件 E、F、G 的电流密度-电压曲线和亮度-电压曲线
Fig. 4 Current density-voltage characteristics and Luminance-voltage characteristics of device E, F, G

从图 4 中可以看到,与未加入 LiF 薄层的常用器件 E 相比,倒置结构器件 G 无论在器件的电流密度和亮度上都要高出很多,说明了 Li₃N 掺杂层和 MoO₃ 缓冲层的引入确实提高了 ITO 到 Alq₃ 层的电子注入,以及 Al 到 NPB 的空穴注入.而与加入 LiF 薄层的常用器件 F 相比,倒置结构器件 G 的电流密度和亮度在低工作电压下相对低一些,但是在工作电压高于 11 V 时,器件 G 的性能超过了器件 E.

根据实验结果,当工作电压为 13 V 时,器件 G 的亮度达到了 42 000 cd/m²,而器件 F 的亮度是 25 210 cd/m²,也就是说,IBOLED 的最大亮度是常用 OLED 的 1.66 倍.

图 5 给出了器件 E、F、G 的电流效率-电压曲线以及流明效率-电压曲线.

从图 5 中可以看到,在三个器件中,未加入 LiF 薄层的常用器件 E 的电流效率和流明效率是最低的,其原因是在 Al 电极和电子传输层 Alq₃ 之间有较大的势垒,电子难以注入,从而使得器件的效率很低^[14].加入 LiF 薄层后的传统器件 F 性能要比器件 E 提高很多.与器件 F 相比,倒置结构器件 G 的效

率在低驱动电压下相对较低,但当工作电压高于9V时,器件G的电流效率和流明效率首次超过了器件F,并且随着工作电压的增大,器件G的效率越来越高于正置结构的器件F,说明高工作电压下,器件G的载流子注入更加平衡.

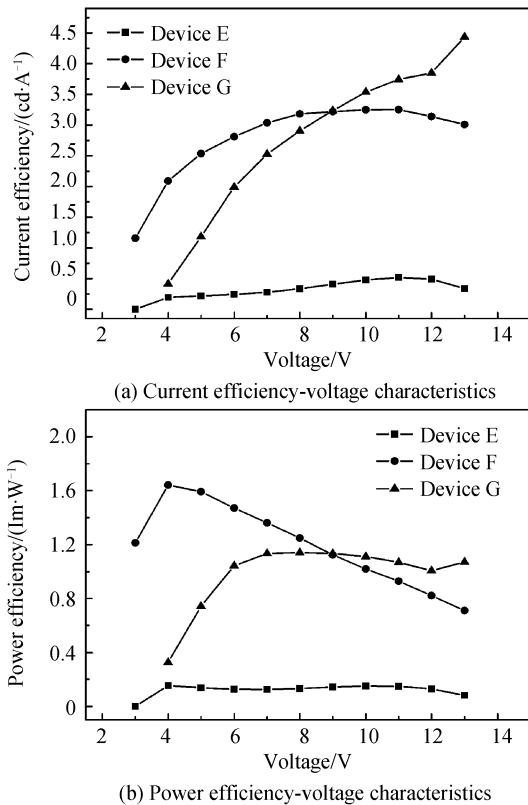


图5 器件E、F、G的电流效率-电压曲线和流明效率-电压曲线

Fig. 5 Current efficiency-voltage characteristics and Power efficiency-voltage characteristics of device E, F, G

实验结果显示,采用 Li_3N 掺杂的倒置底发射 OLED 的器件性能达到了典型的传统结构 OLED 器件的水平,完全可以用于基于 a-Si TFT 驱动的有源 OLED 之中.

3 结论

为了配合 a-Si TFT 像素驱动电路对 OLED 的要求,本文利用 Li_3N n 型掺杂层 $\text{Alq}_3:\text{Li}_3\text{N}$ 作为倒置底发射 OLED 器件的电子注入层,制备了器件结构为 ITO/ $\text{Alq}_3:\text{Li}_3\text{N}/\text{Alq}_3/\text{NPB}/\text{MoO}_3/\text{Al}$ 的 IBOLED,其中 ITO 玻璃作为透明阴极和衬底, Li_3N n 型掺杂层 $\text{Alq}_3:\text{Li}_3\text{N}$ 的引入降低了透明 ITO 阴极到电子传输材料的注入势垒,IBOLED 中采用金属 Al 作为顶部阳极,同时采用 MoO_3 作为空穴注入层降低了空穴传输材料 NPB 和 Al 阳极之间的空穴注入势垒.实验结果表明制备的 IBOLED 性能得到显著提高,最大亮度提高了 95 倍,最大电流效率提高了 24 倍,最大流明效率提高了 26 倍,并

且将其与典型传统 OLED 对比, Li_3N n 型掺杂 IBOLED 表现出了良好的性能,满足 a-Si TFT 驱动电路对 OLED 的要求.

参考文献

- [1] 陈金鑫,黄孝文.有机发光材料与元件[M].台湾:五南出版社,2006.
- [2] 黄春辉,李富友,黄维.有机电致发光材料与器件导论[M].上海:复旦大学出版社,2005.
- [3] SERVATI P, PRAKASH S, NATHAN A. Amorphous silicon driver circuits for organic light-emitting diode displays [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2002, **20** (4): 1374-1378.
- [4] RIE W, BEIERLEIN TA, RIEL H. Optimizing OLED structures for a-Si display applications via combinatorial methods and enhanced outcoupling[J]. *Physica Status Solidi*, 2004, **201**(6): 1360-1371.
- [5] YANG Hui-shan, CHENG Jia-li, ZHAO Yi, et al. Improved efficiency of organic light-emitting devices utilizing doped in the electron-transporting layer[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(11): 1364-1366.
杨惠山,程加力,赵毅,等.利用电子传输层掺杂改善有机发光器件的效率[J].光子学报,2004,**33**(11):1364-1366.
- [6] ZHOU X, PFEIFFER M, HUANG J S, et al. Low-voltage inverted transparent vacuum deposited organic light-emitting diodes using electrical doping[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, **81**(5): 922.1-922.3.
- [7] CHU T Y, CHEN J F, CHEN S Y, et al. Highly efficient and stable inverted bottom-emission organic light emitting devices[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, **89**(5): 053503. 1-3.
- [8] 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]. *Applied Physics Letters*, 2006, **89**(5): 053518. 1-3.
- [9] HUANG J, HOU W J, LI J H, et al. Improving the power efficiency of white light-emitting diode by doping electron transport material[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, **89** (13): 133509. 13.
- [10] TAO Xiong, WANG Feng-xia, QIAO Xian-feng, et al. Cesium hydroxide doped tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum, as an effective electron injection layer in inverted bottom-emission organic light emitting diodes[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, **92**(26): 263305. 1-3.
- [11] WANG Feng-xia, TAO Xiong, QIAO Xian-feng, et al. Origin of improvement in device performance via the modification role of cesium hydroxide doped tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum interfacial layer on ITO cathode in inverted bottom-emission organic light-emitting diodes[J]. *Organic Electronics*, 2009, **10**(2): 266 - 274.
- [12] LI Chuan-nan, LI Tao, LI Ai-wu, et al. Performance enhanced OLEDs using a Li_3N doped tris-(8-hydroxyquinoline) Aluminum (Alq_3) thin film as electron-injecting and transporting layer [C]. *The International Symposium on Photonics and Optoelectronics (SOPO) 2010 Conference*, Chengdu, China. June 19-21st, 2010.
- [13] XIE Guo-hua, MENG Yan-long. Very low turn-on voltage and high brightness tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum-based organic light-emitting diodes with a MoO_x p-doping layer[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, **92**(9): 093305. 1-3.
- [14] LI Chuan-nan, XIAO Bu-wen, HOU Jing-ying, et al. Fabrication of organic light-emitting devices using LiF/Al as

cathode, layer[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2001, **30**(1):86-89.

李传南,肖步文,侯晶莹,等. 利用 LiF/Al 作为电极的有机电致发光器件[J]. *光子学报*, 2001, **30**(1):86-89.

Fabrication of Inverted Bottom Organic Light-emitting Device with Li₃N n-type Doping Electron Injecting Layer

ZHANG Rui, LI Chuan-nan, LI Tao, HOU Jing-ying, ZHAO Yi, LIU Shi-yong
(*State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China*)

Abstract: The fabrication of a kind of inverted bottom organic light-emitting device was reported, using Li₃N doping layer Alq₃ : Li₃N as electron injecting layer. The structure of this device is ITO/Alq₃ : Li₃N/Alq₃/NPB/MoO₃/Al. In this device, ITO glass was used as transparent cathode, Al as top anode, the Li₃N n-type doping layer Alq₃ : Li₃N was inserted the ITO cathode and the electron transporting layer, the electron injecting and transporting ability of this device was improved. And 10nm MoO₃ was inserted as the buffer layer between Al anode and hole transporting layer NPB, and the hole injecting ability of this device was enhanced. Experiments show that the device with this structure performs as well as the organic light-emitting device with traditional structure such as ITO/NPB/Alq₃/LiF/Al. This device can be used in amorphous silicon thin film transistor active matrix organic light-emitting device display.

Key words: Organic light-emitting device; Inverted bottom emitting; Li₃N; n-type doping; Barrier