

# 多层结构的阴极修饰层对有机电致发光器件的性能改善

姚远<sup>1,2</sup>, 肖静<sup>2\*</sup>, 谭静芳<sup>2</sup>, 王健<sup>2</sup>, 朱梅<sup>2</sup>, 殷照洋<sup>2</sup>, 曹立凤<sup>1</sup>

1. 青岛大学物理科学学院, 山东 青岛 266071

2. 泰山学院物理与电子工程学院, 山东 泰安 271021

**摘要** 为提高有机电致发光器件(OLEDs)的阴极电子注入效率,我们设计了新型的阴极杂化修饰层,其结构为 Bphen:LiF/Al/MoO<sub>3</sub>, 将其应用到器件 ITO/NPB/Alq<sub>3</sub>/Al 中,参考器件的电子注入层选用传统材料 LiF。实验研究表明,与传统的阴极修饰层 LiF 相比,基于这种杂化结构的阴极修饰层非常有效。测试了器件的电致发光光谱(EL 谱),其峰值位于 534 nm,发光来自于 Alq<sub>3</sub>,实验中我们可以观察到明亮的绿色发光。将其与传统参考器件的 EL 谱进行对比,在电流密度 40 mA·cm<sup>-2</sup> 下,两个器件的电致发光光谱是一致的。在 0~100 mA·cm<sup>-2</sup> 范围内,对器件的 EL 谱进行了测试。实验结果表明,随着电流密度的增加,器件的发光增强,但是 EL 谱的形状和谱峰的位置是固定不变的。与参考器件对比,基于杂化修饰层的器件的发光性能更好。研究表明,杂化修饰层的最佳参数为 Bphen:LiF(5 nm; 6%)/Al(1 nm)/MoO<sub>3</sub>(5 nm),在测试范围内,器件的最大电流效率和最大功率效率分别为 4.28 cd·A<sup>-1</sup> 和 2.19 lm·W<sup>-1</sup>,相比参考器件提高了 25.5% 和 23.7%。器件的电流密度-电压特性曲线表明阴极杂化修饰层可以增强电子的注入,使器件中的载流子更加平衡,从而提高了器件的发光性能。从两个角度对器件效率的增强进行了理论方面的论证。一方面利用阴极杂化修饰层的作用机制来解释。在 HML 中, LiF 能填充 Bphen 的电子陷阱,增强电流的注入,同时 HML 也能限制空穴的传输,减小空穴电流。另一方面从电荷平衡因子的角度, HML 增强了电子的注入,使得器件的电荷平衡因子增大,空穴和电子的平衡性更好。实验研究表明,阴极杂化修饰层很好地增强了器件的效率。

**关键词** OLEDs; 阴极杂化修饰层; 电荷平衡因子

**中图分类号:** TN873.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)11-3383-05

## 引言

有机发光器件(organic light-emitting devices, OLEDs)由于其视角广、可柔性、效率高和低电压驱动等优点,在显示和照明等领域应用前景广阔<sup>[1-6]</sup>。但由于在 OLEDs 有机小分子材料中,电子的迁移率往往要小于空穴的迁移率,而且 Al 电极的功函数很高(约 4.3 eV),不利于阴极电子的注入,导致器件中空穴与电子浓度失衡。因此提高电子注入能力,改善金属与有机功能层界面,促进载流子平衡是至关重要的。

目前常见的增强载流子注入的方法是在有机功能层与电极之间的界面处加入一层薄的绝缘层,降低电荷注入的有效势垒,从而提高了器件的发光(Electroluminescence, EL)效

率。据文献报道, o-MeO-DMBI 作为器件的缓冲层,与采用 LiF 作为电子注入层的参考器件相比,器件的驱动电压从 3.5 V 降低到 3.2 V,器件效率提高了 25.2%<sup>[7]</sup>; Li<sub>3</sub>N 作为缓冲层的器件效率提高了 35%<sup>[8]</sup>。通常 OLEDs 中绝缘层大多数是单层结构,而且厚度很薄。我们设计了一种多层结构的阴极杂化修饰层(hybrid modified layer, HML),它具有三层结构,分别是 4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(Bphen)掺杂氟化锂层、铝薄层与三氧化钼薄层。目前该结构的阴极缓冲层没有文献报道过。我们将这种新型的阴极缓冲层用于以 N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPB)和 8-羟基喹啉铝(Alq<sub>3</sub>)作为发光单元的 EL 器件中,研究其对器件性能的改善。

在 OLEDs 中通常空穴传输材料 NPB 的迁移率[约为 3.9×10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>·(V·s)<sup>-1</sup>],大于电子传输材料 Alq<sub>3</sub> 迁移

收稿日期: 2018-11-22, 修订日期: 2019-03-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(61574098, 61204051), 山东省重点研发计划项目(2019GGX101016)资助

作者简介: 姚远, 1991 年生, 泰山学院与青岛大学联合培养硕士研究生 e-mail: 17854279671@163.com

\* 通讯联系人 e-mail: xiaojingzx@163.com

率[约为  $4.63 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ ]<sup>[9-10]</sup>, 表明在器件中空穴电子的传输是不平衡的。通常阴极的电子注入势垒要比空穴的高<sup>[11]</sup>, 所以电子的注入相比空穴要困难一些。为了降低电子注入势垒, 一般情况下都会在 OLEDs 中加入 LiF 薄层用作阴极电子的注入层, 其作用是形成偶极层, 促进电子隧穿, 以便于降低阴极电子的注入势垒<sup>[12]</sup>。然而, 在一些有机薄膜上, LiF 的成膜性能并不好, 热蒸发制备的 LiF 薄膜厚度要求严格, 而且在蒸镀过程中 LiF 可能会分解成离子, 并向有机层中扩散, 从而对器件的性能与稳定产生一定的影响。因此我们用阴极杂化修饰层 HML 来代替传统材料 LiF, 实验结果表明, 基于 HML 的发光器件相比基于 LiF 的传统器件, 电流效率(current efficiency, CE)和功率效率(power efficiency, PE)分别提高了 25.5% 和 23.7%。可见, HML 有效地改善了器件中电子的注入性能。

## 1 实验部分

### 1.1 材料

为了研究 HML 结构对 OLEDs 效率的影响, 我们设计制备了两类器件:

A: ITO/NPB(75 nm)/Alq<sub>3</sub>(75 nm)/HML/Al(100 nm)

B: ITO/NPB(75 nm)/Alq<sub>3</sub>(75 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(100 nm)

HML: Bphen: LiF/Al/MoO<sub>3</sub>, Bphen 掺杂层、铝薄层、三氧化钼层的最佳优化厚度分别是 5, 1 和 5 nm, LiF 的最佳掺杂浓度是 6%。器件 B 是以 LiF 作为电子注入层的参考器件。实验所用材料 NPB, Alq<sub>3</sub>, Bphen, MoO<sub>3</sub>, LiF 和 Al 均购于台湾光机科技股份有限公司。

实验选取图案化(ITO)衬底, 面电阻约为  $6 \Omega \cdot \square^{-1}$ , 有效发光区域为  $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ , 用作 OLEDs 中的阳极。将 ITO 用无水乙醇(分析纯 AR)超声清洗一次、再用高纯去离子水超声清洗三次, 每次均为 15 min, 然后用氮气吹干, 将清洗干净的 ITO 放在紫外臭氧的环境下处理 5 min, 以提高 ITO 表面的功函数。

### 1.2 HML 的制备

真空度达到  $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  时以热沉积的方法开始在 ITO 上镀膜, 有机层 NPB, Alq<sub>3</sub> 的热沉积速率为  $0.25 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ , Al 电极的沉积速率为  $0.4 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。HML 层中 Bphen 热沉积速率为  $0.1 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ , 掺杂 LiF 沉积速率为  $0.06 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ , 金属 Al 和 MoO<sub>3</sub> 沉积速率均为  $0.03 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ , 薄膜厚度和热沉积速率均由石英晶体膜厚仪进行监测。所有薄膜的热沉积过程均在有机-金属真空热蒸镀仪(型号: FS-300)中完成。

### 1.3 器件性能的测量

通过具有计算机智能控制的 Keithley 2400 型可编程数字电源和 PR-670 光谱仪构成的测量系统(型号: FS-1500GA)自动测量电流密度-电压( $J$ - $V$ )特性、EL 光谱和器件的电流效率、功率效率。器件的测试均在大气和室温环境下操作。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光学和电学特性测量

图 1 是器件 A 和器件 B 的 EL 归一化光谱(在  $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  下测量)。如图所示器件 B 的发光来自于 Alq<sub>3</sub>, 其 EL 发光光谱的峰值和亮度分别是 534 nm 和  $1357 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ , 从图中能看出器件 A 与 B 的发光谱是一致的, 器件 A 的 EL 发光光谱的峰值和亮度分别是 534 nm 和  $1638 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ , 这说明 HML 并没有改变器件的发光峰位置。

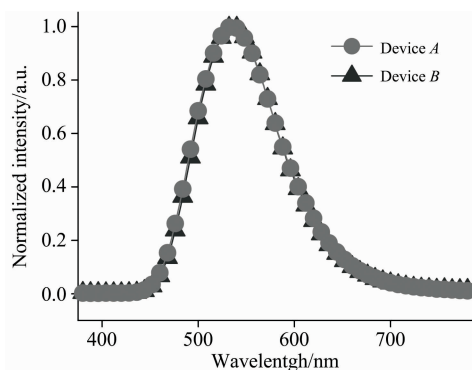


图 1 器件 A 和 B 在  $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  下的 EL 归一化光谱

Fig. 1 Normalized EL spectra of devices A and B under  $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

又对器件 A 的 EL 光谱在不同电流密度( $5, 10, 20, 40$  和  $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )下进行了测量, 如图 2 所示。从 EL 光谱中能看出随着电流密度的逐渐增加, 来自 Alq<sub>3</sub> 的发光也随之增强, 在测试范围内( $1 \sim 100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), 亮度最大值在  $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的电流密度下为  $4277 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 。但是发光光谱的峰位始终没有发生变化, 峰值仍然是 534 nm。从图 3 归一化光谱中更能明显地看出, 从  $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的电流密度增加到  $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的电流密度的过程中, 我们测量的不同电流密度下的 EL 光谱的曲线全部一致, 峰位始终没有发生改变。这表明随着电流的增加, 我们设计的阴极杂化修饰层并没有改变器件的发光峰位置, 器件的光谱稳定性很好。

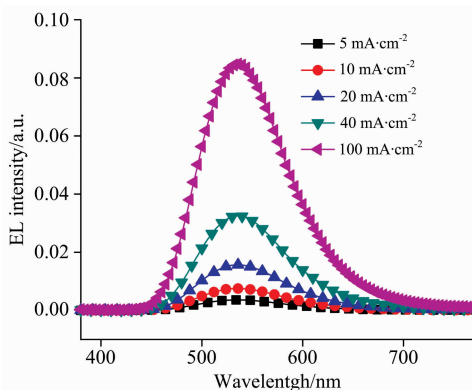


图 2 器件 A 在不同电流密度下的 EL 光谱

Fig. 2 EL spectra of device A at different current densities

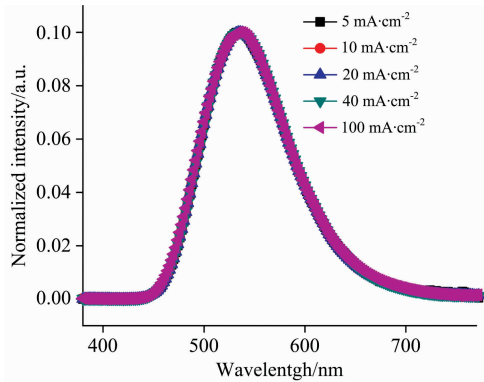
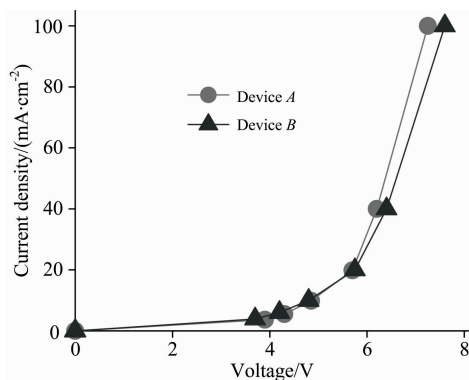


图 3 器件 A 在不同电流密度下的 EL 归一化光谱

Fig. 3 Normalized EL spectra of device A at different current densities

设计的阴极杂化修饰层 HML 的总厚度为 11 nm, 而器件 B 中 LiF 薄膜的厚度为 0.5 nm。对比了器件 A 和器件 B 的  $J$ - $V$  曲线, 虽然 HML 的厚度远大于 LiF, 但在同样电流密度下, 器件 A 的工作电压略低于传统 LiF 器件, 这说明 HML 比 LiF 更加有利于电子的注入, 表明我们设计的多层阴极修饰层是非常有效的电子注入层。

图 4 器件 A 和 B 的电流密度-电压 ( $J$ - $V$ ) 曲线Fig. 4 Current density versus voltage ( $J$ - $V$ ) characteristics of devices A and B

测试了器件 A 和 B 在不同电流密度下的电流效率和功率效率(图 5 和图 6)。器件 A 的效率在同样的电流密度下要明显高于器件 B, 在电流密度测试范围  $0 \sim 100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  内器件 A 和器件 B 的最大电流效率分别是  $4.28$  和  $3.41 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ , 最大功率效率分别是  $2.19$  和  $1.77 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ , 器件 A 的电流效率和功率效率比器件 B 提高了约  $25.5\%$  和  $23.7\%$ 。从载流子平衡角度分析, 器件 A 的效率得到了明显提高, 表明器件 A 中的载流子平衡性要比器件 B 的好。可见, 我们设计的 HML 作为电子注入层相比传统的 LiF 层具有更好的性能, 是一种非常有效的阴极注入层。

## 2.2 理论分析

据 F. So 等的报道, 在  $\text{AlQ}_3$  掺杂层上沉积 Al 薄层, 是  $\text{AlQ}_3$  的 n 型掺杂的有效方法。在  $\text{AlQ}_3$  中扩散的 Al 原子可以促进 LiF 的分解, 形成自由基阴离子  $\text{AlQ}_3^-$  和锂离子  $\text{Li}^+$ , 阴

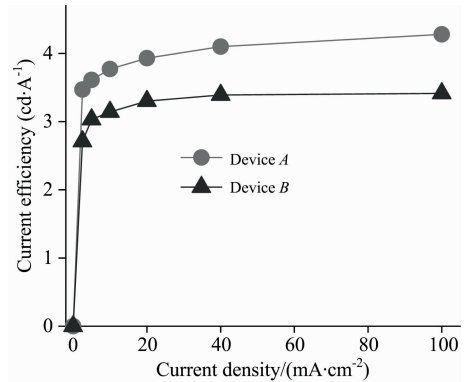


图 5 器件 A 和 B 的电流密度-电流效率曲线

Fig. 5 Current efficiency versus current density characteristics of devices A and B

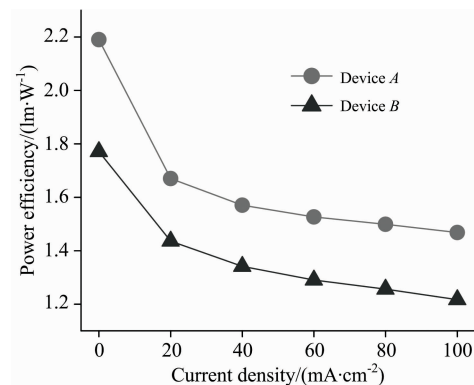


图 6 器件 A 和 B 的电流密度-功率效率曲线

Fig. 6 Power efficiency versus current density characteristics of devices A and B

离子可以逐渐填充材料内的固有电荷陷阱, 形成更高的低场载流子迁移率<sup>[13]</sup>。从阴极杂化修饰层的结构来分析, HML 在改善 OLEDs 性能方面有两个作用, 一是 LiF 可以填充到 Bphen 的本征电子陷阱, 增强电子的注入, 二是 HML 可以阻碍器件中空穴的传输, 减小空穴电流, 使得有机层中的载流子更加平衡<sup>[14]</sup>。在设计的器件中, HML 作为阴极修饰层减小空穴的漏电流密度<sup>[15]</sup>。分解产生的锂离子  $\text{Li}^+$  会向有机层中扩散, 形成一种间隙态, 导致发光层中的激子猝灭。HML 结构中的  $\text{MoO}_3$  层可以去除金属电极 Al 与有机薄膜界面处的化学反应产生的间隙态, 从而使器件具有更多的电子和空穴在发光层中复合<sup>[16]</sup>。可见, HML 不仅增强了电子注入, 而且减小了空穴电流, 从而有利于器件性能的提高。

我们设计的多层结构的阴极杂化修饰层代替 LiF 使 OLEDs 的性能提高, 还可以从电荷平衡因子 ( $\gamma$ ) 的角度来进行分析<sup>[17-18]</sup>。在我们设计的器件当中,  $\gamma$  既可以表示成  $\gamma = \frac{J_h - J'_h}{J}$ , 也可以表示成  $\gamma = \frac{J_e - J'_e}{J}$ , 同理电流密度  $J$  既可以表示成  $J = J_h + J'_h$ , 也可以表示成  $J = J_e + J'_e$ , 其中  $J_h$  和  $J'_h$  是空穴的注入电流密度和漏电流密度,  $J_e$  和  $J'_e$  是电子的注入电流密度和漏电流密度, 如图 7 所示。

表 1 对比了器件 A 和 B 的电致发光特性参数。可以看出,使用 Bphen:LiF/Al/MoO<sub>3</sub> 作为阴极缓冲层的器件 A 比使用 LiF 的器件 B 在相同的电流密度下具有更好的电流效率和功率效率。对比器件 A 和 B,除阴极杂化修饰层 HML 外,两种器件的层结构相同。在这两种器件中,NPB 的载流子迁移率远大于 Alq<sub>3</sub> 的载流子迁移率,使得器件 A 和 B 的电子的漏电流密度( $J'_e$ )约等于零( $J'_e \approx 0$ ),由  $\gamma = \frac{J_e - J'_e}{J}$ ,

可见电荷平衡因子( $\gamma$ )主要由阴极电子的注入电流密度( $J_e$ )决定。对于器件 A,Bphen:LiF/Al/MoO<sub>3</sub> 作为阴极杂化修饰层对增强电子的注入是有效的<sup>[19]</sup>。因此,器件 A 中电子的注入电流密度( $J_{eA}$ )大于器件 B 中电子的注入电流密度( $J_{eB}$ )。结合公式  $\gamma = \frac{J_e - J'_e}{J}$  和  $J = J_h + J'_e$ ,在同样的外置电场下,器件 A 和 B 的空穴注入电流密度( $J_h$ )是相同的,器件 A 的电荷平衡因子( $\gamma_A$ )大于器件 B 的电荷平衡因子( $\gamma_B$ ),因此,器件 A 的电流效率相比传统器件得到了显著的增强。

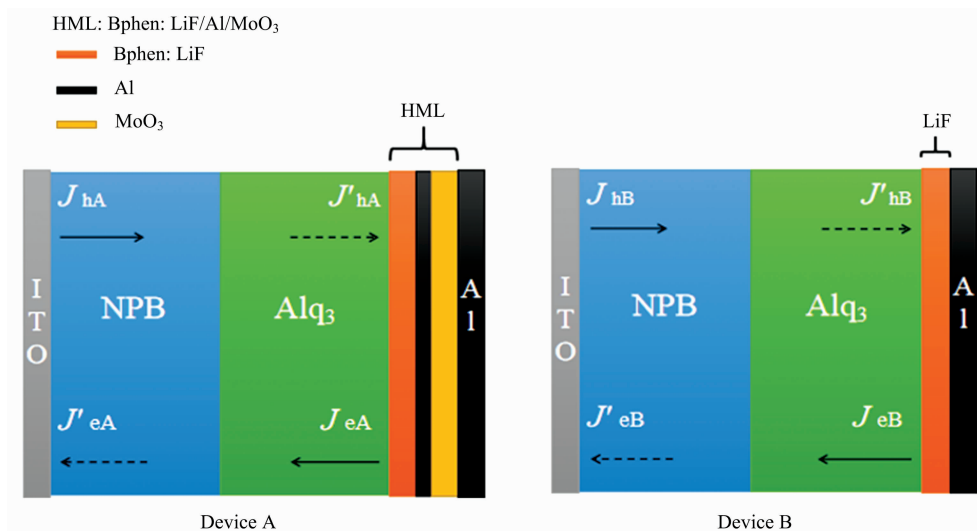


图 7 器件 A 和 B 的结构图

Fig. 7 The structure diagrams of devices A and B

表 1 器件 A 和 B 的电致发光特性

Table 1 EL characteristics of devices A and B

器件	10 mA · cm <sup>-2</sup> 下的 电流效率/(cd · A <sup>-1</sup> )	10 mA · cm <sup>-2</sup> 下的 功率效率/(lm · W <sup>-1</sup> )	最大电流效率 /(cd · A <sup>-1</sup> )	最大功率效率 /(lm · W <sup>-1</sup> )
A	3.77	1.79	4.28	2.19
B	3.14	1.52	3.41	1.77

### 3 结 论

制备了具有阴极杂化修饰层的高效率单发光单元器件。通过对比器件的 EL 发光谱和归一化光谱,具有 HML 的器件的光谱峰位并没有发生变化,随着电流的增强,器件的光谱稳定性非常好。实验参数表明,器件 A 与参考器件 B 相

比,最大电流效率提高了约 25.5%,最大功率效率提高了约 23.7%,且相同电流密度下器件 A 的电压比器件 B 的略低。我们分别从阴极杂化修饰层的作用机制以及电荷平衡因子两个角度对器件性能的提高进行了系统的理论分析,表明我们设计的阴极杂化修饰层 HML 可以很好地增强电子的注入,从而进一步提高 OLEDs 的效率。

### References

- [1] Amin Salehi, Szuheng Ho, Chen Ying, et al. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(11): 1700197.
- [2] Daekyun Jeong, Chefwi Lim, Myeonggi Kim, et al. *Electronic Materials Letters*, 2017, 13: 16.
- [3] Xiao Jing, Liu Xiaoke, Wang Xinxin, et al. *Organic Electronics*, 2014, 15: 2763.
- [4] Xiao Jing, Lü Zhaoyue, Liu Xiaoke, et al. *Synthetic Metals*, 2014, 193: 89.
- [5] Xiao Jing, Deng Zhenbo, *Synthetic Metals*, 2012, 162: 2016.
- [6] Xiao Jing, Wang Xinxin, Zhu Hong, et al. *Applied Physics Letters*, 2012, 101: 013301.
- [7] Bin Zhengyang, Liu Ziyang, Wei Pengcheng, et al. *Nanotechnology*, 2016, 27(17): 174001.

- [ 8 ] Duan Lian, Liu Qian, Li Yang, et al. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113 (30): 13386.
- [ 9 ] Tang Chao, Xu Hui, Wang Xuliang, et al. *Thin Solid Films*, 2013, 542: 281.
- [10] CHEN Lei, LI Gui-fang, CHEN Yu-huan, et al(陈磊, 李贵芳, 陈玉焕, 等). *Chinese Journal of Luminescence(发光学报)*, 2012, 33 (9): 954.
- [11] QU Chong, XU Zheng, ZHANG Shi-yu, et al(曲崇, 徐征, 张世玉, 等). *Journal of Optoelectronics • Laser(光电子 • 激光)*, 2012, 23(1): 46.
- [12] Takahiro Yokoyama, Daisuke Yoshimura, Eisuke Ito, et al. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2003, 42: 3666.
- [13] Kaushik Roy Choudhury, Jong-hyuk Yoon, Franky So. *Advanced Materials*, 2008, 20: 1456.
- [14] Lü Zhaoyue, Lü Zheng, Xiao Jing. *Vacuum*, 2016, 128: 240.
- [15] GUAN Yun-xia, CHEN Li-jia, CHEN Ping, et al(关云霞, 陈丽佳, 陈平, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2016, 36(3): 648.
- [16] Zhang Jing, Zhang Fanghui, Ding Lei, et al. *Optoelectronics Letters*, 2012, 8(4): 0256.
- [17] Qi Xiangfei, Li Ning, Stephen R Forrest. *Journal of Applied Physics*, 2010, 107: 014514.
- [18] Hofmann S, Thomschke M, Lüssem B, et al. *Optics Express*, 2011, 19: A1250.
- [19] Xiao Jing. *Synthetic Metals*, 2013, 172: 11.

## Improved Performance with a Hybrid Cathodic Interfacial Layer in OLEDs

YAO Yuan<sup>1,2</sup>, XIAO Jing<sup>2\*</sup>, TAN Jing-fang<sup>2</sup>, WANG Jian<sup>2</sup>, ZHU Mei<sup>2</sup>, YIN Zhao-yang<sup>2</sup>, CAO Li-feng<sup>1</sup>

1. Physics College, Qingdao University, Qingdao 266071, China

2. College of Physics and Electronic Engineering, Taishan University, Tai'an 271021, China

**Abstract** To enhance the efficiency of cathode electron injection of organic light-emitting diode (OLEDs), we designed a new hybrid modified layer (HML) with the structure of Bphen: LiF/Al/MoO<sub>3</sub>, which was applied to ITO/NPB/Alq<sub>3</sub>/Al. The traditional material LiF is used for the electron injection layer of the reference device. The results show that using HBL at the interface between organic and cathode is very effective. We have measured the electroluminescence (EL) spectra of the device. The EL peak of the device is 534 nm, which indicates that it is from Alq<sub>3</sub>. It can be seen that the structure design of the multilayer modified layer does not change the luminescence spectrum of the device. Bright green emission can be obtained from the optimized EL devices. Compared with traditional device based on LiF, the performance of the single unit with hybrid modification layer has better luminous properties and efficiency. Present research work shows that when the optimum parameter of the hybrid layer is Bphen : LiF(5 nm; 6%)/Al(1nm)/MoO<sub>3</sub>(5 nm), the maximum current efficiency and the maximum power efficiency of the device are 4.28 cd · A<sup>-1</sup> and 2.19 lm · W<sup>-1</sup>, respectively, which are 25.5% and 23.7% higher than those of the reference device. Current-voltage characteristics demonstrate that the hybrid interfacial layer can promote electron injection, thus increasing the current efficiency and reduced their operating voltage slightly of OLED. We systematically analyze the improvement of device performance from two aspects. On the one hand, LiF can fill the electron trap of Bphen to enhance the current injection, moreover, HML can also block hole transport and reduce the hole current. On the other hand, based on charge balance factor theory, HML enhances the injection of electrons and increases the charge balance factor, which improves the balance of carriers in the device. The experimental results show that the cathode hybrid layer can improve the performance of the device.

**Keywords** OLEDs; Cathode Hybrid Layer; Charge balance factor

(Received Nov. 22, 2018; accepted Mar. 11, 2019)

\* Corresponding author