

文章编号: 1000-7032(2011)09-0929-05

# PrF<sub>3</sub> 阳极缓冲层对 OLED 器件性能的影响

廖亚琴<sup>1,2</sup>, 陈 红<sup>1</sup>, 刘星元<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院 激发态物理重点实验室 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

**摘要:** 使用真空热蒸镀法制备的 OLED 器件, 利用不同厚度的 PrF<sub>3</sub> 作阳极缓冲层, 并和未加缓冲层的器件进行了对比。实验结果表明: 0.5 nm 厚的 PrF<sub>3</sub> 阳极缓冲层可以有效增强 OLED 器件的空穴注入能力, 增强电子和空穴的浓度平衡, 优化器件的电致发光特性。器件的最大电流效率为 4.9 cd/A, 最大亮度为 33 600 cd/m<sup>2</sup>, 分别是未加入缓冲层的常规器件(3.7 cd/A, 最大亮度为 12 230 cd/m<sup>2</sup>) 的 1.3 倍和 2.75 倍。

**关键词:** 有机电致发光器件; PrF<sub>3</sub>; 空穴缓冲层; 功函数

中图分类号: TN383.1

PACS: 78.66.Qn; 78.60.Fi

PACC: 7860F; 7865T

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20113209.0929

## 1 引 言

有机电致发光器件(OLED)由于其低廉的成本、可制备在柔性衬底上、制备工艺简单、全视角显示、高亮度、自发光等优势引起人们的广泛关注<sup>[1-5]</sup>。对 OLED 器件来说,低的工作电压和高的电流效率不仅可推动其工业化生产,同时也是电泵浦有机激光器(OLD)性能提高的关键因素<sup>[6-7]</sup>。然而,由于有机半导体材料内部的本征载流子浓度过低<sup>[8]</sup>且载流子的迁移率很低,导致 OLED 器件的工作电压偏高。为了进一步降低 OLED 器件的工作电压,提高其电流效率,增强 OLED 器件的载流子平衡和载流子注入能力是非常必要的。对 OLED 器件来说,其电流密度很大程度上取决于载流子的注入和传输,而其亮度则依赖于空穴和电子在有机发光层(EML)中的辐射复合效率<sup>[9]</sup>。

OLED 的载流子注入主要是通过电极与有机载流子传输层之间的电荷注入实现的。但是通常情况下该界面存在一定的注入势垒,严重阻碍了载流子的注入和传输,从而增大了器件的工作电压,降低了器件的效率<sup>[10]</sup>。为了改善 OLED 器件的载流子注入能力,人们做了很多努力。目前最

常见的方法是在电极与有机界面加入一层超薄缓冲层,降低界面的注入势垒,达到增强载流子注入的目的。例如在阴极 Al 电极和有机层之间加入一层 0.5 ~ 1 nm 的 LiF, OLED 器件的性能会大幅提升<sup>[11]</sup>。而对于阳极界面,最常用的缓冲层材料是导电聚合物 PEDOT:PSS<sup>[12]</sup>,这种材料具备和有机空穴传输材料相匹配的功函数(5.2 eV)及良好的导电性,因而它的加入可以提高空穴的注入和传输。但是 PEDOT:PSS 是酸性的,会腐蚀 ITO 阳极,降低器件的稳定性;此外, PEDOT:PSS 的透射率较低,会吸收一部分的出射光<sup>[13]</sup>。为了解决这一问题,人们采用 MoO<sub>3</sub><sup>[14-16]</sup>、WO<sub>3</sub><sup>[17]</sup>、ReO<sub>2</sub><sup>[18]</sup>等金属氧化物替代 PEDOT:PSS 作阳极缓冲层,取得了很好的效果。超薄氧化物缓冲层不但能够降低阳极界面的注入势垒,还可以阻止 ITO 中的金属离子向有机薄膜中扩散,平滑 ITO 表面,从而提高了空穴的注入和器件的效率<sup>[17]</sup>。最近,人们发现常用作阴极界面缓冲层的金属氟化物 LiF<sup>[18]</sup>,对阳极空穴的注入同样能起到增强的作用。但是, LiF 阳极缓冲层只对氢气等离子体处理过的 ITO 阳极器件起到了增强空穴注入的作用,而对目前最常使用的氧等离子体处理过的 ITO 阳极器件没有作用<sup>[19]</sup>。此外,人们发现在空

收稿日期: 2011-03-29; 修订日期: 2011-05-24

基金项目: 吉林省科技发展计划项目(20090346 20100570)资助

作者简介: 廖亚琴(1982-),女,甘肃兰州人,博士研究生,主要从事有机发光二极管及有机太阳能电池的研究。

\*: 通讯联系人; E-mail: xingyuanliu@hotmail.com, Tel: (0431) 86176341

穴传输层 TPD 中掺杂  $\text{MgF}_2$ <sup>[20]</sup> 或在电子传输层  $\text{Alq}_3$  中掺杂 LiF 可以有效提高器件的热稳定性<sup>[21]</sup>。

为了进一步认识其它金属氟化物对 OLED 载流子注入的影响,本文采用了  $\text{PrF}_3$  作为阳极缓冲层材料,使用两种厚度的  $\text{PrF}_3$  (0.5 nm, 1 nm) 超薄缓冲层来修饰 OLED 的阳极界面,和未加缓冲层的常规器件进行对比研究。结果表明, $\text{PrF}_3$  在氧等离子体处理过的 ITO 阳极表面有很好的修饰作用,可以有效提高 ITO 的功函数,降低阳极界面的势垒,提高 OLED 器件的性能。

## 2 实 验

实验中的 OLED 器件能级示意图如图 1 所示,器件的结构为: ITO/ $\text{PrF}_3$  (0 nm, 0.5 nm 或 1 nm) /NPB(65 nm) / $\text{Alq}_3$  (65 nm) /LiF(0.5 nm) /Al(100 nm)。采用方块电阻为  $20 \Omega/\square$  的 ITO 透明导电薄膜作为器件的阳极, NPB 为空穴传输层,  $\text{Alq}_3$  为电子传输层兼作发光层, LiF 为电子缓冲层, Al 为阴极。我们将未加缓冲层的 OLED 器件称为器件 A, 将加入 0.5 nm 厚  $\text{PrF}_3$  缓冲层的器件称为器件 B, 将加入 1 nm 厚  $\text{PrF}_3$  缓冲层的器件称为器件 C。器件的制备过程如下: 将清洗过的 ITO 玻璃放入真空室中,用氧气等离子体处理 3 min 后,抽真空至  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa。按照  $\text{PrF}_3$ 、NPB、 $\text{Alq}_3$ 、LiF、Al 的顺序进行蒸镀。其中有机材料的蒸发速率均为 0.2 nm/s,缓冲层的蒸发速率为 0.05 nm/s,金属 Al 的蒸发速率为 1.0 nm/s。

OLED 的电流密度-电压 ( $J$ - $V$ ) 特性使用 Keithley 2400 数字源表测试,薄膜的厚度使用 Ambios XP-1 表面轮廓仪测量, OLED 器件的电致发光光谱使用 PR705 光谱仪测量,阳极功函数采用开尔文探针测量。所有的测试均在常温大气环境下完成,所用的有机材料都未经过二次提纯。

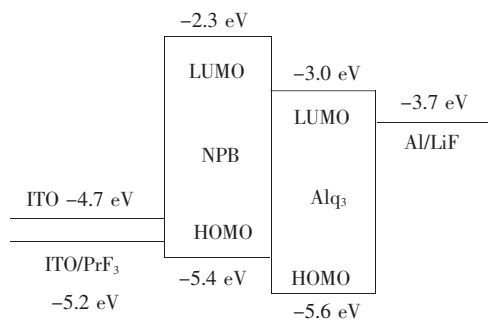


图 1 OLEDs 器件的能级示意图

Fig. 1 Energy level diagram of OLEDs

OLED 器件的有效发光面积为  $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 。

## 3 结果与讨论

为了研究  $\text{PrF}_3$  对 OLED 器件的空穴注入特性及器件性能的影响,我们构造了不同厚度  $\text{PrF}_3$  超薄缓冲层器件。图 2 给出了器件的  $J$ - $V$  特性曲线。由图可知, OLED 器件相同电流密度下的工作电压随着  $\text{PrF}_3$  缓冲层厚度的增加而降低。1 nm  $\text{PrF}_3$  缓冲层厚度的器件 C 具有最佳的  $J$ - $V$  特性,其最高电流密度 ( $800 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ) 下的工作电压只有 15.5 V;而未加缓冲层的器件 A 最高电流密度 ( $600 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ) 下的工作电压却高达 21.3 V。器件 C 良好的  $J$ - $V$  特性使得其开启电压(亮度为  $1 \text{ cd}/\text{m}^2$  的工作电压)只有 2.6 V,如表 1 所示。OLED 器件的注入机制通常为隧穿注入机制,器件的  $J$ - $V$  特性曲线说明,  $\text{PrF}_3$  缓冲层的加入有效的降低了 OLED 器件的工作电压,表明阳极界面的势垒高度下降了。

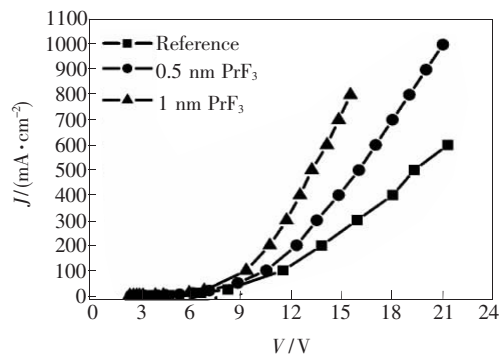


图 2 器件 A、B、C 的  $J$ - $V$  特性曲线

Fig. 2  $J$ - $V$  characteristic of device A (Reference device with a ITO anode), device B (0.5 nm  $\text{PrF}_3$  anode buffer layer device) and device C (1 nm  $\text{PrF}_3$  anode buffer layer device).

我们进一步测试了 ITO 阳极和  $\text{PrF}_3$  (1 nm) / ITO 阳极的功函数,如图 3 所示。由图可知 ITO 的功函数只有 4.9 eV 左右。在 ITO 表面蒸镀一层 1 nm 厚的  $\text{PrF}_3$  缓冲层进行修饰后,其功函数增长至 5.2 eV,这和空穴传输层 NPB 的最高分子被占轨道 (HOMO 能级) 只相差 0.2 eV。这证明 OLED 器件的界面势垒确实降低了,空穴的注入也相应增强了。

图 4 为器件 A、B、C 的电流密度-电流效率 ( $J$ - $CE$ ) 曲线。由图可知,尽管器件 C 的  $J$ - $V$  特性比其他器件好,但是 0.5 nm  $\text{PrF}_3$  修饰的 OLED 器

表 1 OLED 器件的电致发光特性

Table 1 EL properties of OLEDs

器件	1 cd/m <sup>2</sup> 的工作电压/ V	最大电流密度/ (mA · cm <sup>-2</sup> )	最大亮度/ (cd · m <sup>-2</sup> )	最大电流效率/ (cd · A <sup>-1</sup> )
Reference	3.0	1 000	12 230	3.7
0.5 nm PrF <sub>3</sub>	2.7	800	33 600	4.9
1 nm PrF <sub>3</sub>	2.6	600	18 610	4.6

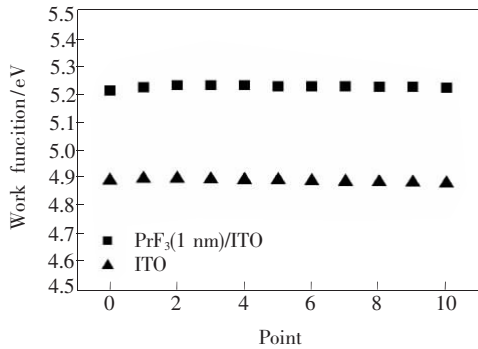


图 3 ITO, PrF<sub>3</sub>(1 nm)/ITO 功函数对比图

Fig. 3 Work function of ITO and PrF<sub>3</sub>(1 nm)/ITO anode

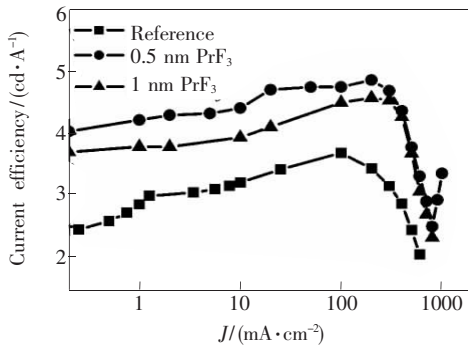


图 4 器件 A、B、C 的 J-CE 特性曲线。

Fig. 4 J-CE characteristic of device A, B and C.

件(器件 B)其电流效率要高于器件 C。OLED 的电流效率是器件亮度与工作电流密度之间的比值,它取决于参与有效辐射跃迁的激子数,及电子和空穴结合而形成激子的效率。而激子的数量一方面决定于注入的载流子数,另一方面取决于电子和空穴浓度的平衡。如果发光层中的电子空穴注入浓度不平衡,则容易形成激子猝灭中心,降低器件的亮度和电流效率。由图 4 可知,器件 B 比器件 C 具有更好的电子空穴浓度平衡。不过,器件 B 和 C 都具备比器件 A 更好的 J-CE 特性,这说明经过 LiF 阴极缓冲层修饰过的 OLED 器件,其发光层中的电子浓度高于空穴浓度。经过 PrF<sub>3</sub> 阳极缓冲层修饰后,器件的电子和空穴的浓度得到了平衡,器件的电流效率得到了提高。相对于

器件 A,器件 B 和 C 的最高电流效率分别提高了 30% 和 20%。

图 5 给出了器件 A、B、C 的亮度-电压(L-V)曲线。器件的亮度变化趋势和其 J-V 特性、J-CE 特性是一致的。器件 B 的亮度是所有器件中最高的。这是因为一方面,尽管器件 B 的 J-V 特性不如器件 C,但是 0.5 nm PrF<sub>3</sub> 的加入的确改善了器件的空穴注入能力。另一方面,器件 B 内部载流子浓度平衡导致形成激子的效率增加。以上因素导致器件 B 的最高亮度是器件 A 的 2.75 倍。器件 C 的亮度较器件 B 低是由于较高的空穴浓度使得高电场强度下器件过早老化,亮度无法进一步提高。

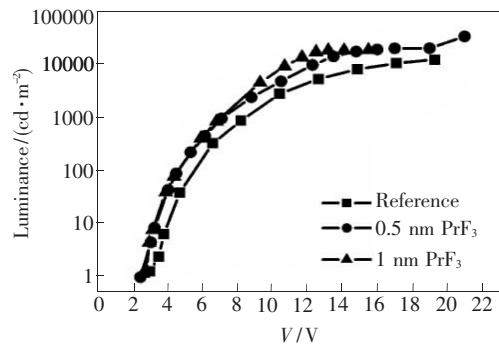


图 5 器件 A、B、C 的 L-V 特性曲线。

Fig. 5 L-V characteristic of device A, B and C.

## 4 结 论

使用新型阳极修饰材料 PrF<sub>3</sub> 作阳极缓冲层,制备了 OLED 器件。通过实验发现 PrF<sub>3</sub> 可降低阳极界面的注入势垒,增强空穴的注入能力。通过优化 PrF<sub>3</sub> 的厚度,不但可以降低器件的工作电压,还可以优化器件内部电子和空穴的浓度平衡,有效地提高器件性能。几种不同 PrF<sub>3</sub> 厚度的器件中,0.5 nm PrF<sub>3</sub> 超薄缓冲层器件的性能最佳。实验结果表明,PrF<sub>3</sub> 可作为一种有效的阳极缓冲层材料应用于 OLED 器件中。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Burroughes J H , Bradley D D C , Brown A R , *et al.* Light-emitting-diodes based on conjugated polymers [J]. *Nature* , 1990 , **347**( 6293 ) : 539-541.
- [ 2 ] Baldo M A , O'Brien D F , You Y , *et al.* Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices [J]. *Nature* , 1998 , **395**( 6698 ) : 151-154.
- [ 3 ] Zhao Ting , Ding Hongbo , Shi Guoyue , *et al.* Organic light-emitting diodes using cascade energy transfer process [J]. *Chin. J. Lumin.* ( 发光学报 ) , 2002 , **30**( 3 ) : 332-336 ( in Chinese ) .
- [ 4 ] Li Hongyan , Zhang Yuxiang , Zhang Hongke , *et al.* Effect of a series of host material on optoelectronic performance of red phosphorescent OLED [J]. *Chin. J. Lumin.* ( 发光学报 ) , 2009 , **30**( 5 ) : 585-589 ( in Chinese ) .
- [ 5 ] Zhang Chunyu , Lu Jingbin , Qin Li , *et al.* Design and fabrication of organic light-emitting white-color microcavity device [J]. *Chin. J. Lumin.* ( 发光学报 ) , 2009 , **30**( 5 ) : 596-600 ( in Chinese ) .
- [ 6 ] Baldo M A , Holmes R J , Forrest S R. Prospects for electrically pumped organic lasers [J]. *Phys. Rev. B* , 2002 , **66**( 3 ) : 035321-1-16.
- [ 7 ] Liu X Y , Li H B , Song C Y , *et al.* Microcavity organic laser device under electrical pumping [J]. *Opt. Lett.* , 2009 , **34**( 4 ) : 503-505.
- [ 8 ] Burrows P E , Shen Z , Bulovic V , *et al.* Relationship between electroluminescence and current transport in organic hetero-junction light-emitting devices [J]. *J. Appl. Phys.* , 1996 , **79**( 10 ) : 7991-8006.
- [ 9 ] Kido J , Matsumoto T. Bright organic electroluminescent devices having a metal-doped electron-injecting layer [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 1998 , **73**( 20 ) : 2866-2868.
- [ 10 ] Crone B K , Davids P S , Campbell I H , *et al.* Device model investigation of single layer organic light emitting diodes [J]. *J. Appl. Phys.* , 1998 , **84**( 2 ) : 833-842.
- [ 11 ] Hung L S , Tang C W , Mason M G. Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 1997 , **70**( 2 ) : 152-154.
- [ 12 ] De Jong M P , Van Ijzendoorn L J , de Voigt M J A. Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly( 3 *A*-ethylenedioxythiophene ) /poly( styrenesulfonate ) in polymer light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 2000 , **77**( 14 ) : 2255-2257.
- [ 13 ] Makinen A J , Hill I G , Shashidhar R , *et al.* Hole injection barriers at polymer anode/small molecule interfaces [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 2001 , **79**( 5 ) : 557-559.
- [ 14 ] Ikeda H , Sakata J , Hayakawa M , *et al.* Low drive voltage OLEDs with a buffer layer having molybdenum oxide [J]. *SID Symposium Digest of Technical Papers* , 2006 , **37**( 1 ) : 923-926.
- [ 15 ] Tu Aiguo , Zhou Xiang. OLEDs with Au/MoO<sub>3</sub> hole injection layer [J]. *Chin. J. Lumin.* ( 发光学报 ) , 2010 , **31**( 2 ) : 157-161 ( in Chinese ) .
- [ 16 ] Hou Lintao , Liu Pengyi , Zhang Jinglei , *et al.* Improved hole-injection contact by employing an ultra-thin MoO<sub>3</sub> carrier injection layer [J]. *Chin. J. Lumin.* ( 发光学报 ) , 2010 , **31**( 3 ) : 326-330 ( in English ) .
- [ 17 ] Chang C C , Hsieh M T , Chen J F , *et al.* Highly power efficient organic light-emitting diodes with a p-doping layer [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 2006 , **89**( 25 ) : 253504-1-3.
- [ 18 ] Leem D S , Park H D , Kang J W , *et al.* Low driving voltage and high stability organic light-emitting diodes with rhenium oxide-doped hole transporting layer [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 2007 , **91**( 1 ) : 011113-1-3.
- [ 19 ] Zhao J M , Zhang S T , Wang X J , *et al.* Dual role of LiF as a hole-injection buffer in organic light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 2004 , **84**( 15 ) : 2913-2915.
- [ 20 ] Tokito S , Taga Y. Organic electroluminescent devices fabricated using a diamine doped MgF<sub>2</sub> thin-film as a hole-transporting layer [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 1995 , **66**( 6 ) : 673-675.
- [ 21 ] Choong V E , Shi S , Curless J , *et al.* Bipolar transport organic light emitting diodes with enhanced reliability by LiF doping [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 2000 , **76**( 8 ) : 958-960.

## Effect of PrF<sub>3</sub> Anode Buffer Layer on The Performance of OLED

LIAO Ya-qin<sup>1,2</sup>, CHEN-hong<sup>1</sup>, LIU Xing-yuan<sup>1</sup>

( 1. *Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,*

*Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;*

2. *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)*

**Abstract:** A high efficiency organic light emitting device ( OLED) was fabricated by a facile way based on an ultra thin praseodymium fluoride ( PrF<sub>3</sub>) as the anode buffer layer. The PrF<sub>3</sub> anode buffer layer device shows some dramatic properties such as higher hole injection, stable and high current efficiency, and much higher luminance compared with those of the traditional ITO anode device. The 0.5 nm PrF<sub>3</sub> anode buffer layer device gives the maximum current efficiency and luminance of 4.9 cd/A and 33 600 cd/m<sup>2</sup>, respectively, comparing with the traditional ITO anode device of 3.7 cd/A and 12 320 cd/m<sup>2</sup>. The reason of the optimized device was also discussed.

**Key words:** OLED; PrF<sub>3</sub>; anode buffer layer; work function

**CLC number:** TN383.1

**PACS:** 78.66.Qn; 78.60.Fi

**PACC:** 7860F; 7865T

**Document code:** A

**DOI:** 10.3788/fgxb20113209.0929