

文章编号: 1000-7032(2015)08-0912-05

## 氟化钇电子注入层对 OLED 器件性能的影响

张 镭<sup>1,2</sup>, 郑宣明<sup>1</sup>, 林 杰<sup>1</sup>, 刘星元<sup>1\*</sup>

(1. 发光学及应用国家重点实验室 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 利用氟化钇 (YF<sub>3</sub>) 代替 LiF 作为电子注入层材料, 以金属铝作为阴极, 制备了有机电致发光器件 (OLED)。实验结果表明: 适当厚度的 YF<sub>3</sub> 电子注入缓冲层可以增强阴极的电子注入能力, 使得电子和空穴的浓度更加平衡, 有效地提高器件的电致发光性能。其中 1.2 nm 厚 YF<sub>3</sub> 的器件具有最小的起亮电压 2.6 V, 最高的电流效率 8.52 cd · A<sup>-1</sup>, 最大的亮度 36 530 cd · m<sup>-2</sup>。最大亮度和电流效率与 LiF 参考样品相比, 分别提高了 39% 和 53%。

**关 键 词:** 有机电致发光器件; 氟化钇; 电子注入层

中图分类号: TN383+.1 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20153608.0912

## Effect of YF<sub>3</sub> Electron Injection Layer on The Performance of Organic Light-emitting Devices

ZHANG Lei<sup>1,2</sup>, ZHENG Xuan-ming<sup>1</sup>, LIN Jie<sup>1</sup>, LIU Xing-yuan<sup>1\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

\* Corresponding Author, E-mail: liuxy@ciomp.ac.cn

**Abstract:** Organic light emitting devices (OLEDs) were fabricated with yttrium fluoride (YF<sub>3</sub>) as the electron injection layer instead of lithium fluoride (LiF) and aluminum as the cathode. The experiment results show that YF<sub>3</sub> injection buffer layer with appropriate thickness can effectively enhance the electron injection ability of the cathode, leading to more balanced concentration of electrons and holes, and optimized electroluminescent properties of OLEDs. The device with 1.2 nm-thick YF<sub>3</sub> layer has the minimum turn-on voltage of 2.6 V, the maximum current efficiency of 8.52 cd · A<sup>-1</sup>, and the maximum luminance of 36 530 cd · m<sup>-2</sup>. Compared with LiF reference sample, the maximum brightness and current efficiency are increased by 39% and 53%, respectively.

**Key words:** organic light-emitting devices; yttrium fluoride; electron injection layer

### 1 引 言

有机电致发光器件 (OLED) 作为一种面发光器件, 发射光谱可以覆盖从近紫外一直到近红外

光谱区域, 具有低压直流驱动、响应速度快、可视角度大、可柔性弯曲等特点。自 Tang C W 等在 1987 年发现双层结构可以大幅提高器件的发光效率以来, OLED 技术发展迅速, 性能不断改

收稿日期: 2015-03-12; 修订日期: 2015-04-07  
基金项目: 国家自然科学基金(51102228) 资助项目

进<sup>[1-7]</sup>。近年来, OLED 在显示领域已经进入了产业化阶段, 面向白光照明等其他应用领域的研究也在不断深入<sup>[8-10]</sup>。作为电注入器件, OLED 中的载流子是从电极注入的, 当电极的功函数与相邻有机层的能级相匹配时, 载流子的注入效率较高。两种载流子的平衡注入和传输是获得高性能 OLED 的前提<sup>[11-12]</sup>。有机电子传输材料种类较少, 而且常用的稳定的金属阴极铝与有机电子传输层之间存在一定的电子注入势垒, 影响了电子的注入效率。目前最常见的解决方法是在电极与有机层界面间加入一层超薄缓冲层以降低界面的注入势垒, 增强载流子的注入<sup>[13-16]</sup>。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 器件的性能可大幅度提升。然而, LiF 在一些有机薄膜上的成膜性能并不好, 热蒸发制备的 LiF 薄膜会带有一定的颜色。

随着新型有机发光材料的不断涌现, 为了进一步提高器件的性能, 人们对界面层材料的选择和界面能级的调控有了更高的要求<sup>[14-16]</sup>。氟化钇( $YF_3$ ) 作为一种晶体材料, 在光学领域有广泛的应用。该材料可以通过热蒸发成膜, 而且蒸发速率非常稳定, 透明度好。本文将  $YF_3$  引入到 OLED 中, 研究了其作为电子注入层的性能, 并和 LiF 注入层的同类器件进行了对比。结果表明,  $YF_3$  对阴极界面有很好的修饰作用, 可以明显提高 OLED 器件的性能。

## 2 实 验

OLED 器件的结构为 Glass/ITO/NPB/ $Alq_3$ / $YF_3$ (or LiF)/Al。器件的阳极采用的是商品化的 ITO 玻璃, 面电阻约为  $20 \Omega/\square$ 。在器件制备前需要对 ITO 阳极进行严格的清洗, 经过  $80^\circ\text{C}$  恒温水浴 15 min, 并分别在丙酮、乙醇和去离子水中超声 10 min, 然后在红外烘烤灯下使其充分干燥, 置于预处理室中。当预处理室真空度高于  $5 \times 10^{-4}$  Pa 时, 对基片进行  $O_2$  等离子体预处理 4 min, 处理强度约为  $50 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 然后传送到蒸镀室内。本文采用 NPB 作为空穴传输层(HTL)材料,  $Alq_3$  为发光层(EML)和电子传输层(ETL)材料, Al 为阴极, 不同厚度(0.3, 0.5, 1.0, 1.2, 1.5 nm)的  $YF_3$  和 1.0 nm 的 LiF 分别作为电子注入层。OLED 器件的有效发光面积为  $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 。有机层和金属阴极采用真空热蒸发技术制备, 待真

空度高于  $3 \times 10^{-4}$  Pa 后, 按器件结构依次制备各功能层。所有有机层的热沉积速率为  $0.1 \sim 0.3 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $YF_3$  和 LiF 的沉积速率为  $0.05 \sim 0.1 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ , 金属 Al 的沉积速率为  $8 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。薄膜厚度和沉积速率由石英膜厚仪监控, 薄膜的厚度经 Ambios XP-1 表面轮廓仪校正。所有的有机材料都是通过商业渠道购买的, 未经进一步的提纯处理。电极的功函数采用开尔文探针测试。OLED 器件的电流密度( $J$ )-电压( $V$ )参数由 Keithley 2400 数字源表测试。器件的亮度( $L$ )和电致发光(EL)光谱由 PR-705 光谱扫描色度计测量。OLED 器件均未封装, 所有测量均在室温大气环境下完成。

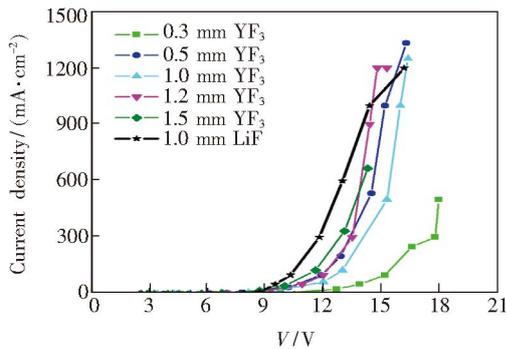
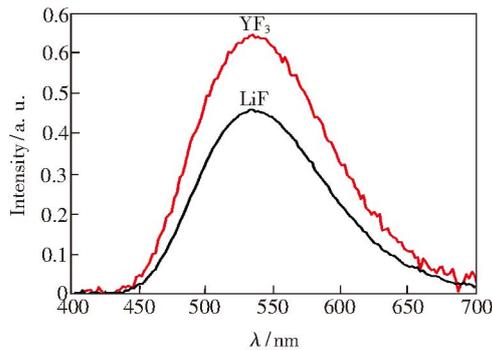
## 3 结果与讨论

为了研究  $YF_3$  电子注入层对 OLED 性能的影响, 我们构造了不同厚度  $YF_3$  缓冲层器件, 器件的 EL 性能参数见表 1。图 1 给出了器件的  $J$ - $V$  特性曲线。由图可知, 缓冲层厚度对 OLED 器件的  $J$ - $V$  特性有较大影响。在 13 V 以下, 器件的电流都小于 1 nm LiF 的器件, 说明从电子注入的角度来看, LiF 的注入效率还是相当高的。 $Alq_3$  层的最低未占分子轨道(LUMO 能级)约为 3.0 eV。我们用开尔文探针对带有 1.0 nm LiF 缓冲层的 Al 电极和带有 1.0 nm  $YF_3$  缓冲层的 Al 电极的功函数进行了测量, 两者的功函数分别为 3.6 eV 和 4.4 eV。由于功函数测试是在实验室大气环境中进行的, 因此电极表面的气体或其他物质的吸附对测试结果有一定的影响, 误差难以避免。从数据上看, 1.0 nm  $YF_3$  缓冲层的 Al 电极在阴极界面的电子注入势垒要明显高于 1.0 nm LiF 缓冲层的 Al 电极, 这和器件的  $J$ - $V$  特性是相符的。0.5 ~ 1.2 nm 的  $YF_3$  器件都可以达到与 LiF 参考器件相当或更高的最大电流密度。而较厚(1.5 nm)或较薄(0.3 nm)的  $YF_3$  器件的最大电流密度都偏低一些, 难以获得很高的工作电流, 说明电子注入效果较差。尤其是 0.3 nm 的  $YF_3$  器件, 其起亮电压最高, 最大电流密度最小。1.2 nm 的  $YF_3$  器件具有较好的  $J$ - $V$  特性, 其起亮电压(亮度为  $1 \text{ cd}/\text{m}^2$  的工作电压)只有 2.6 V, 与 LiF 参考器件的起亮电压相当, 如表 1 所示。OLED 器件的  $J$ - $V$  特性曲线说明, 适当厚度的  $YF_3$  电子注入缓冲层的加入起到了和 LiF 缓冲层相似的效果, 可以有

表 1 OLED 器件的电致发光特性

Table 1 EL properties of OLEDs

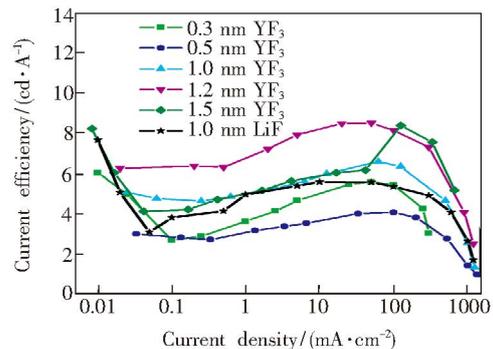
器件	起亮电压/ V	最大电流密度/ (mA · cm <sup>-2</sup> )	最大亮度/ (cd · m <sup>-2</sup> )	最大电流效率/(cd · A <sup>-1</sup> ) ( <i>J</i> > 1 mA · cm <sup>-2</sup> )
0.3 nm YF <sub>3</sub>	4.29	500	10 600	6.02
0.5 nm YF <sub>3</sub>	3.72	1 330	14 670	4.05
1.0 nm YF <sub>3</sub>	2.92	1 250	25 210	6.59
1.2 nm YF <sub>3</sub>	2.60	1 200	36 530	8.52
1.5 nm YF <sub>3</sub>	2.87	700	34 410	8.39
1.0 nm LiF for reference	2.61	1 200	26 240	5.57

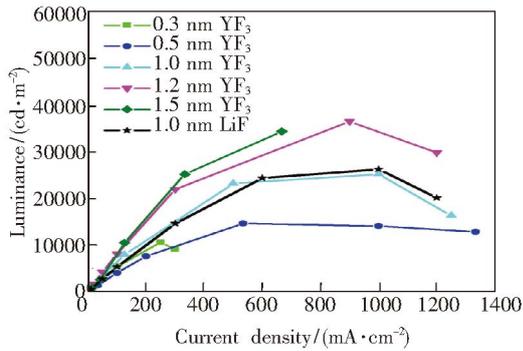
图 1 器件的  $J$ - $V$  特性曲线Fig. 1  $J$ - $V$  characteristics of the devices图 2 基于 YF<sub>3</sub> 和 LiF 电子缓冲层的 OLED 的 EL 光谱Fig. 2 EL spectra of OLEDs based on electron buffer layers of YF<sub>3</sub> and LiF

效地降低 OLED 器件的工作电压,提高注入电流。基于 OLED 器件的隧穿注入机制,可以看出阴极界面的电子注入势垒高度可以得到有效的调控。图 2 给出了基于 YF<sub>3</sub> 和 LiF 缓冲层的 OLED 的 EL 光谱,器件的 EL 光谱基本一致,来自于 Alq<sub>3</sub> 的发光,YF<sub>3</sub> 和 LiF 缓冲层对其没有影响。

图 3 给出了 OLED 的电流效率( $\eta_{CE}$ )-电流密度曲线。可以看出,在 Alq<sub>3</sub> 和 Al 之间插入适当厚度的 YF<sub>3</sub> 层可以明显提高器件的电流效率。

对于较薄的 YF<sub>3</sub> 层(0.3 nm) ,器件的电流效率在一定电流密度下与 LiF 器件接近,但是随着电流密度的增加,电流效率的衰减非常快。厚度为 0.5 nm 的 YF<sub>3</sub> 器件的电流效率最低,可能的一个原因是该超薄层的器件内部缺陷较多。1.0 ~ 1.5 nm YF<sub>3</sub> 器件的电流效率都要高于 LiF 参考样品,表明该厚度范围内的 YF<sub>3</sub> 器件不但具有较高的电子注入效率,而且电子和空穴浓度比较平衡,激子的形成效率较高。其中 1.2 nm YF<sub>3</sub> 器件具有最高的电流效率 8.52 cd/A,高于 LiF 器件的 5.57 cd/A。相对于 LiF 参考样品,1.2 nm YF<sub>3</sub> 器件的最大电流效率提高了 53%。这里对电流效率的比较,没有考虑低电流密度的情况,因为这时候的器件工作电压较低,起亮电压附近的发光很弱,亮度的测试误差相对比较大。图 4 给出了器件的亮度-电流密度( $L$ - $J$ ) 曲线。其中 1.2 nm YF<sub>3</sub> 器件不但具有最小的起亮电压和最高的电流效率,而且其亮度也是所有器件中最高的,比 LiF 参考样品提高了 39%。这表明 1.2 nm YF<sub>3</sub> 可以改善器件的电子注入能力,其内部的载流子浓度更加平衡,激子的形成效率最高。1.5 nm YF<sub>3</sub> 的器

图 3 器件的  $\eta_{CE}$ - $J$  特性曲线Fig. 3  $\eta_{CE}$ - $J$  characteristics of OLEDs

图 4 器件的  $L$ - $J$  特性曲线Fig. 4  $L$ - $J$  characteristics of OLEDs

件也具有较高的电流效率和亮度,但是高电场下器件的性能老化较快,亮度无法进一步提高。

## 4 结 论

首次采用  $YF_3$  作为电子注入材料,以铝为阴极,制备了 OLED 器件,初步研究了  $YF_3$  超薄缓冲层的厚度和器件性能的关系。 $YF_3$  可以降低阴极界面的注入势垒,增强电子的注入能力。通过  $YF_3$  厚度的优化,可以有效地降低器件的起亮电压,同时,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。优化后的  $YF_3$  器件的亮度、电流效率等性能要高于 LiF 缓冲层器件的水平。实验结果表明, $YF_3$  是具有较强电子注入效果的一种高性能电子缓冲层材料,可以应用于 OLED 技术中。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Tang C W , Vanslyke S A . Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 1987 , 51( 12 ) : 913-915.
- [ 2 ] 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.
- [ 3 ] Wu X X , Li F S , Wu W , et al . Flexible organic light emitting diodes based on double-layered graphene/PEDOT: PSS conductive film [J]. *Chin. J. Lumin. (发光学报)* , 2014 , 35( 4 ) : 486-490 ( in Chinese ) .
- [ 4 ] Hu S K , Jin Y , Wu Z J , et al . Top-emitting organic light-emitting device integrated pixel driven by low voltage organic thin film transistor [J]. *Chin. J. Lumin. (发光学报)* , 2014 , 35( 11 ) : 1370-1375 ( in Chinese ) .
- [ 5 ] Marchetti A P , Haskins T L , Young R H , et al . Permanent polarization and charge distribution in organic light-emitting diodes( OLEDs) : Insights from near-infrared charge-modulation spectroscopy of an operating OLED [J]. *J. Appl. Phys.* , 2014 , 115( 11 ) : 114506-1-6.
- [ 6 ] Inada Y , Nishiwaki S , Hirasawa M , et al . Improved light extraction from white organic light-emitting devices using a binary random phase array [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 2014 , 104( 6 ) : 063301-1-3.
- [ 7 ] Zhang Y J , Aziz J . Very high efficiency phosphorescent organic light-emitting devices by using rough indium tin oxide [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 2014 , 105( 1 ) : 013305-1-3.
- [ 8 ] An T , Li P , Li H K , et al . Hybrid white organic light-emitting devices based on quantum well structure [J]. *Chin. J. Lumin. (发光学报)* , 2014 , 35( 11 ) : 1342-1348 ( in Chinese ) .
- [ 9 ] Seo J A , Gong M , Lee J Y . High external quantum efficiency in yellow and white phosphorescent organic light-emitting diodes using an indoloacridinefluorene type host material [J]. *Org. Electron.* , 2014 , 15( 8 ) : 1843-1848.
- [ 10 ] Zhang Z Q , Wang Q , Dai Y F , et al . High efficiency fluorescent white organic light-emitting diodes with red , green and blue separately monochromatic emission layers [J]. *Org. Electron.* , 2009 , 10( 3 ) : 491-495.
- [ 11 ] Kido J , Matsumoto T . Bright organic electroluminescent devices having a metal-doped electron-injecting layer [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 1998 , 73( 20 ) : 2866-2868.
- [ 12 ] 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.
- [ 13 ] Tsai Y S , Juang F S , Yang T H , et al . Effects of different buffer layers in flexible organic light-emitting diodes [J]. *J. Phys. Chem. Solids* , 2008 , 69( 2 ) : 764-768.
- [ 14 ] 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.
- [ 15 ] Liu T H . Lithium manganese oxide as an effective buffer layer between organic and metal layers in organic light-emitting

devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(10): 102101-1-3.

- [16] Hu Y M, He Y, Chen X Q, *et al.* Obvious efficiency enhancement of organic light-emitting diodes by parylene-N buffer layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 100(16): 163303-1-3.



张镭(1985-),男,吉林长春人,博士研究生,2008年于长春理工大学获得学士学位,主要从事有机激光方面的研究。

E-mail: zhanglei-xyz@163.com



刘星元(1970-),男,黑龙江伊春人,研究员,1999年于中科院长春物理所获得博士学位,主要从事有机激光方面的研究。

E-mail: liuxy@ciomp.ac.cn



## 《中国光学》征稿启事

《中国光学》,双月刊,A4开本;刊号:ISSN 2095-1531/CN22-1400/04;国内外公开发行,邮发代号:国内12-140,国外BM6782。

- ★中国科技核心期刊
- ★中国光学学会会刊
- ★中国学术期刊(光盘版)源期刊
- ★万方数字化期刊全文数据库源期刊
- ★中国科技期刊数据库源期刊
- ★荷兰 Scopus 数据库源期刊
- ★美国《化学文摘》(CA)源期刊
- ★美国乌利希国际期刊指南(Ulrich LPD)源期刊
- ★俄罗斯《文摘杂志》(AJ)源期刊
- ★波兰《哥白尼索引》(IC)源期刊

报道内容:基础光学、发光理论与发光技术、光谱学与光谱技术、激光与激光技术、集成光学与器件、纤维光学与器件、光通信、薄膜光学与技术、光电子技术与器件、信息光学、新型光学材料、光学工艺、现代光学仪器与光学测试、光学在其他领域的应用等。

发稿类型:学术价值显著、实验数据完整的原创性论文;研究前景广阔,具有实用、推广价值的技术报告;有创新意识,能够反映当前先进水平的阶段性研究简报;对当前学科领域的研究热点和前沿问题的专题报告;以及综合评述国内外光学技术研究现状、发展动态和未来发展趋势的综述性论文。

欢迎投稿、荐稿,洽谈合作。

主管单位:中国科学院

主办单位:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

编辑出版:《中国光学》编辑部

投稿网址: <http://www.chineseoptics.net.cn>

邮件地址: [chineseoptics@ciomp.ac.cn](mailto:chineseoptics@ciomp.ac.cn) [zgxcn@126.com](mailto:zgxcn@126.com)

联系电话: (0431) 86176852; (0431) 84627061      传      真: (0431) 84613409

编辑部地址:长春市东南湖大路3888号(130033)

《中国光学》编辑部