

文章编号:1007-2780(2010)03-0355-05

钙铝合金作为阴极对 OLED 器件性能的影响

席俭飞, 张方辉, 马 颖, 阎洪刚, 刘丁菡, 蒋 谦
(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021, E-mail: xjf605@yahoo. com. cn)

摘 要: 为了研究阴极材料对有机电致发光器件的影响, 在不改变其他功能层的情况下, 分别采用不同比例的 Ca/Al 合金和纯 Al 作为器件的阴极制备了 4 种绿光 OLED 器件, 器件结构分别为: ITO/2T-NATA(15 nm)/NPB(25 nm)/Alq₃:C545T(20 nm)/Alq₃(30 nm)/Ca(X%):Al(100 nm) 和 ITO/2T-NATA(15 nm)/NPB(25 nm)/Alq₃:C545T(20 nm)/Alq₃(30 nm)/Al(100 nm)。从电流-电压、电压-亮度、器件的外量子效率和光谱特性等几个方面, 对不同比例的 Ca/Al 合金作为阴极的器件与 Al 作为阴极的器件进行了对比分析, 发现当 Ca 的质量分数为 10% 时, 器件的亮度达到最大值 10 100 cd/m², 并且器件的效率最高。对上述现象产生的原因进行了探讨, 分析了器件光谱与不同阴极和不同驱动电流间的关系, 从机理上阐述了 OLED 器件阴极的选取准则。

关 键 词: 钙铝合金; 阴极; 光谱; OLEDs

中图分类号: TN383⁺.1 **文献标识码:** A

Effects of Ca:Al Alloy as Cathode on the Performance of Organic Light-Emitting Devices

XI Jian-fei, ZHANG Fang-hui, MA Ying, YAN Hong-gang, LIU Ding-han, JIANG Qian
(School of Electrical & Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology,
Xi'an 710021, China, E-mail: xjf605@yahoo. com. cn)

Abstract: Effects of different cathode materials on OLEDs were researched in this paper. On the condition of the same function layers, five kinds OLEDs were prepared by using Al and Ca:Al alloy (several alloys with different proportion of Ca and Al are adopted) as cathode with the structure of ITO/2T-NATA(15 nm)/NPB(25 nm)/Alq₃:C545T(20 nm)/Alq₃(30 nm)/Ca(X%):Al(100 nm) and ITO/2T-NATA(15 nm)/NPB(25 nm)/Alq₃:C545T(20 nm)/Alq₃(30 nm)/Al(100 nm). Current-voltage characteristic, luminescent-voltage characteristic, outer quantum efficiency, spectrogram characteristic of the devices were analyzed respectively. It is found that brightness of the device which was applied 10% Ca:Al alloys as cathode reached the maximum value of 10 100 cd/m² and the best excellent efficiency. Spectrogram of devices with different Ca:Al alloys as cathode, and spectrogram of devices with different drive current were discussed. Finally, how to choose cathode of OLEDs was described in theory.

Key words: Ca:Al alloy; cathode; spectrogram; OLEDs

收稿日期: 2009-10-31; 修订日期: 2009-11-17

基金项目: 浙江省温州市科技局白光 PLED 项目(No. H20080004); 陕西省“13115”显示器工程中心建设项目(No. 20072DGC-07); 陕西科技大学科研启动基金(No. BJ09-07)

作者简介: 席俭飞(1983—), 男, 陕西武功人, 硕士研究生, 研究方向为平板显示技术。

1 引 言

有机发光二极管属于电注入式电致发光显示器件,而对电荷注入起重要作用的是电极材料,OLED 的发光效率和稳定性提高的过程在某种意义上说也就是电极改善的过程^[1]。由于大部分应用于有机材料的 LUMO 能级在 2.5~3.5 eV,所以阴极金属的功函数越低,注入势垒就越低,电子注入就越容易,OLED 器件的发光效率就越高。而且,有机/金属界面势垒越低,工作中产生的焦耳热就越少,器件寿命就会延长。Al 的功函数为 4.28 eV,而 Ca 的功函数为 2.87 eV,相对于 Al,Ca 作为 OLED 器件的阴极从理论上说能得到更好的发光效率和寿命;但是,低功函数金属有其固有的缺点,影响了它们的实际应用。首先,低功函数金属在大气中的稳定性差,抗腐蚀的能力不好,容易被氧化或剥离,即使严格封装仍然难免与封装过程中残留的水和氧气发生反应;其次,实验中发现,蒸镀 Ca 时容易发生迸射,工艺上不易控制。所以,现在人们往往采用合金做阴极^[2]以防止水和氧气对低功函数金属产生不利影响,而 Ca/Al 合金作为阴极具有较好的成膜性与稳定性。

为了研究阴极材料对有机电致发光器件的影响,本文采用不同比例的 Ca/Al 合金和纯 Al 作为器件的阴极制备了 4 种绿光 OLED 器件。从电流-电压、电压-亮度、器件的外量子效率和光谱特性等几个方面,对不同比例的 Ca/Al 合金作为阴极的器件与 Al 作为阴极的器件进行了对比分析,发现当 Ca、Al 质量比为 10% 时,器件的亮度达到最大值 10 100 cd/m²,并且器件的效率最高。

2 实 验

2.1 器件制备

有机材料 2T-NATA、NPB、C545T、Alq₃ 均购买于西安瑞联近代电子材料有限责任公司。Ca/Al 合金是在真空条件下于石英玻璃管内熔融后自然冷却形成。镀膜机为沈阳真空研究所研制的 OLED-V 型有机多功能真空成膜设备。

ITO 玻璃为深圳南玻集团生产,首先进行划片,然后加热到 50 ℃置于质量比为 1:1 的 HCl:H₂O 溶液刻蚀大约 15 min。最后进行清洗工艺,

依次用丙酮、乙醇各超声 5 min 左右,最后用无尘布擦拭干净。取出样片在润湿角测试仪上观察基板表面蒸馏水的润湿角是否小于 15°,如比较小,则可以使用。否则继续用丙酮和乙醇进行超声清洗。最后置于烤箱中进行烘干。

将清洗好且干燥的 ITO 基板首先置于预处理室进行等离子轰击,以提高 ITO 基板的表面功函数,降低驱动电压,达到更好的注入效率^[3],轰击完毕后用机械手传递至主真空腔体内,待真空度抽到 5×10⁻⁴ Pa 左右时进行蒸镀,依次在 ITO 表面蒸镀空穴注入层 2T-NATA(15 nm)、空穴传输层 NPB(25 nm)、发光层 Alq₃:C545T(20 nm)、电子传输层 Alq₃(30 nm)和阴极。实验中采用不同比例的 Ca/Al 合金和纯 Al 作为器件的阴极,Ca/Al 合金阴极分为 3 种:Ca(X):Al(100 nm),X 为质量百分比,分别为 5%、10%、15%;纯 Al 阴极的厚度为 100 nm。由于各组分的蒸汽压不同,薄膜中 Ca、Al 的比例可能会稍偏离最初设定的比例。在不改变功能层的情况下,分别采用 Ca 质量分数为 5%、10%、15% 的 Ca/Al 合金作为绿光 OLED 器件的阴极与 Al 作为器件的阴极的器件进行性能对比。器件结构如图 1 所示。

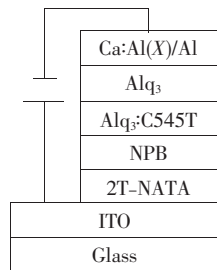


图 1 器件结构
Fig. 1 Configuration of the devices

- 本实验分别制备了 4 种结构的器件:
- (A)ITO/2T-NATA(15 nm)/NPB(25 nm)/Alq₃:C545T(20 nm)/Alq₃(30 nm)/Ca(5%):Al(100 nm);
 - (B)ITO/2T-NATA(15 nm)/NPB(25 nm)/Alq₃:C545T(20 nm)/Alq₃(30 nm)/Ca(10%):Al(100 nm);
 - (C)ITO/2T-NATA(15 nm)/NPB(25 nm)/Alq₃:C545T(20 nm)/Alq₃(30 nm)/Ca(15%):Al(100 nm);
 - (D)ITO/2T-NATA(15 nm)/NPB(25 nm)/

Alq₃:C545T(20 nm)/Alq₃(30 nm)/Al(100 nm)。

2.2 器件性能表征

在室温(24℃)和大气环境下,对以上未封装的器件从真空室取出后立即进行测试。电流-电压特性由 DC power supply ps-3003D 型直流电源测量,器件的亮度使用 ST-900B 光度计测量;器件的电致发光(EL)光谱通过杭州远方光电信息公司生产的 WY 精密数显直流稳压电源、PMS-80 紫外-可见-近红外光谱分析系统测量。

3 分析和讨论

图 2 为 4 种器件的电流-电压特性曲线。用不同比例的 Ca/Al 合金作为阴极时,器件的启亮电压分别为 4,3.5,4,3.8 V;而用 Al 作为阴极时,启亮电压则为 6 V。说明添加低功函数的金属材料后,合金阴极的功函数更低,发光阈值电压更低。从图 2 中还可以发现用 Ca/Al 合金作为阴极的器件依然具有显著的二极管整流特性,说明 Ca/Al 合金作为阴极时并不改变器件的电流-电压特性。Naga 等人在 Al 中分别掺杂 5%(质量分数)的 Li、Ca 和 Mg 为阴极制备了发光器件,发现掺杂金属的功函数愈低,合金的注入能垒愈小^[4]。对于不同比例的 Ca/Al 合金,随着 Ca 含量的增加,合金的注入能垒也逐次降低。从图 2 中可以看出,器件的电流也随着 Ca 质量分数的增加而增加。由于发光面积相同,所以在降低材料功函数的同时,器件的电流密度得到了提升。

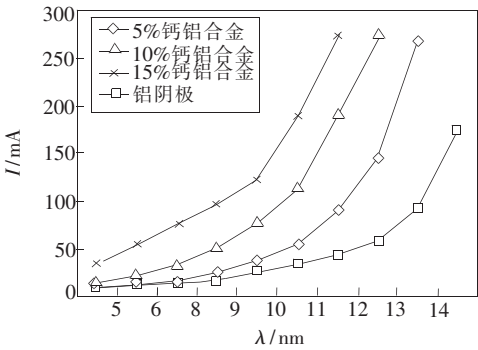


图 2 电流-电压特性曲线

Fig. 2 Current-voltage characteristics

图 3 为 4 种器件的亮度-电压特性曲线。由图 3 可以看出,相对于 Al 阴极而言,Ca/Al 合金作为阴极大幅提高了器件的亮度。其原因有两点:

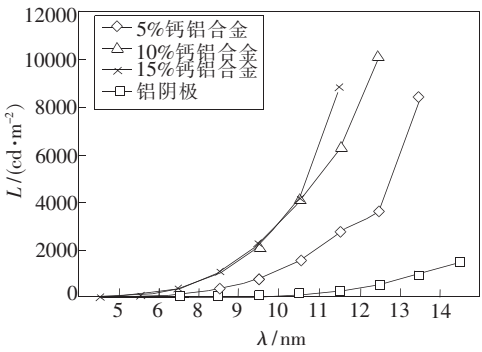


图 3 亮度-电压曲线

Fig. 3 Brightness-voltage curves

(1)低功函数的阴极降低了电子注入的能带势垒,从而降低了所需的电场强度,实现了电子更为有效的注入。

(2)在器件中,两种载流子的注入是不平衡的,阳极注入空穴的效率要远高于阴极注入电子的效率,这种情况不利于激子的形成,载流子的复合几率较低。而加入低功函数的 Ca 后,阴极发射电子的能力增强,电子与空穴复合的几率也随之增加,激子的数量增加,更多的激子退激产生发光辐射,导致器件的发光亮度增加。

图 4 为器件的发光效率-电压特性曲线。结合图 3 可以看出,当 Ca 含量为 10% 左右时,器件的最高亮度达到 10 100 cd/m²,器件的效率也更高一些。当使用功函数更低的 15% 比例的 Ca/Al 合金时,器件的发光效率并没有得到提升,器件的电流却确实增大了。这种现象可能是因为 Alq₃ 能级受到活性金属的作用而改变,以致激子以非放光的形式回到基态的比例增加^[5]。由图 4 还可以看出,相对于 Al 阴极而言,以 5%、10%、15% 比例的 Ca/Al 合金作为阴极的器件在电压

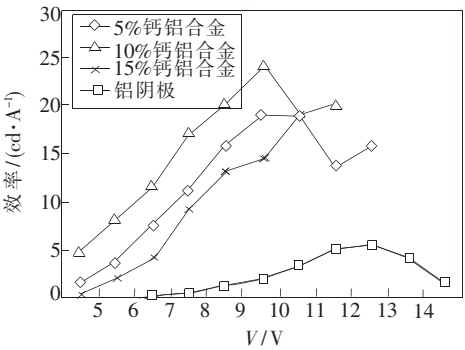


图 4 效率-电压特性曲线

Fig. 4 Efficiency-voltage characteristics

分别为 13,12,11 V 后发光亮度开始急剧下降,说明 Ca 的含量并非越大越好。Ca 含量的增加虽然会增加器件的亮度,但随着电流密度的增加,器件的温度也随之升高,器件形成的激子的数量减少,电子与空穴的贯穿导电增加,从而使器件的热击穿电压和亮度降低。另外,Ca 含量越多,在蒸镀过程中 Ca/Al 合金颗粒就越容易喷溅出来,造成制程上的困难。

发射光谱代表了各具体组分的相对强度随波长的分布。OLED 发光属于主客掺杂发光体,由电激发产生的电致激子可转移到高荧光效率及稳定的掺杂物中放光,以提高器件的工作稳定性,也因此将器件由非发光能量衰退的几率降至最低^[6]。所以光谱实质还是由 Alq₃ 产生的电致激子转移到掺杂剂 C545T 中发光的。从图 5 所示的各个器件的相对发光光谱曲线可以看出,所制备的 4 种器件的发光光谱峰值均位于 520 nm,仍具有 Alq₃ 的特征发光,相对发光光谱曲线都基本上重合。这说明阴极材料的不同并不会改变器件的发光光谱,载流子复合区域的位置并没有改变,所以器件的电致发光光谱并没有改变^[7]。也就是说,阴极材料并不会影响发光层内电子与空穴的复合以及激子的跃迁过程,Ca 含量的不同只能增加电子的注入能力,使其更多地与空穴复合,从而表现在器件的启亮电压降低以及亮度的大幅度增加,而对载流子的复合及激子的跃迁并不会造成影响。

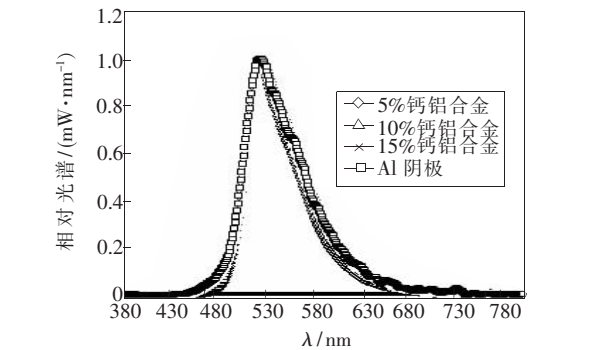


图 5 不同比例钙铝合金作为阴极器件的光谱图
Fig. 5 Spectrogram of devices using different Ca : Al alloys as cathode

图 6 是 Ca 质量分数为 5% 的 Ca/Al 合金作为器件阴极时,在不同驱动电流下的相对光谱图。很明显,相对光谱几乎未发生任何改变。表明驱动电流的改变并不会影响复合区域、发光层内电

子与空穴的复合及激子的跃迁过程。在 6 种不同的驱动电流下,器件的色坐标分别为(0.317 3, 0.637 4)、(0.318 3,0.634 2)、(0.318 3,0.632 6)、(0.318 1,0.632 3)、(0.317 1,0.632 0)和(0.318 0, 0.630 2),几乎未发生变化,表明器件的稳定性很好。稳定性好的器件更适合于作为显示器件,而有些结构的器件则随电压的变化光谱发生蓝移或红移^[8-10],这样的器件可以在不同驱动电流下用来模拟一天中不同时间段的日光。图 7 为 Ca 质量分数为 5% 的 Ca/Al 合金作为阴极时,器件在不同驱动电流下的绝对光谱值。可以看出,随着驱动电流的增加,绝对光谱值相应地成正比例的关系增加。

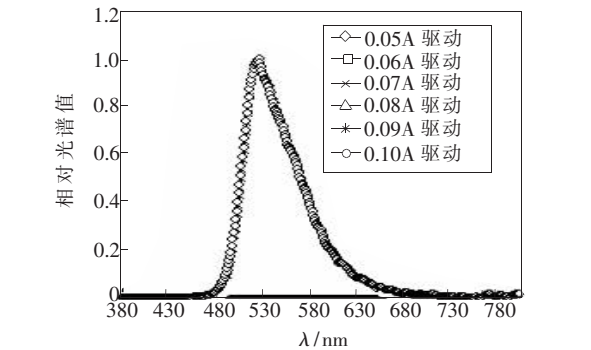


图 6 不同驱动电流下相对光谱
Fig. 6 Relative spectrogram with different drive current

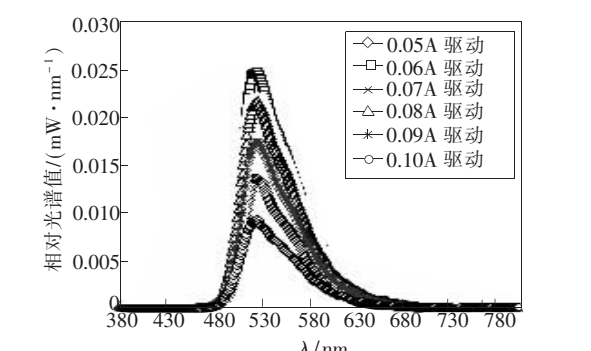


图 7 不同驱动电流下绝对光谱值
Fig. 7 Absolute spectrogram with different drive current

目前有机 EL 器件的阴极一般有以下几种^[11]:

- (1)一般低功函数的金属作为单层金属阴极;
- (2)可以提高器件外量子效率和器件稳定性的合金阴极;
- (3)复合型阴极,即由一层极薄的绝缘材料和外面一层较厚的金属(如 Al)组成的双层电极;
- (4)掺杂性阴极,即将掺有低功函数的有机层

夹在阴极和有机发光层之间。

不论何种阴极,归根结底,其目的都是要尽量降低器件阴极的功函数,减少界面之间的势垒,使界面之间形成欧姆接触;尽量减少阴极对有机发光层的影响,保证器件的稳定性。这是有机发光器件阴极的选取原则。Ca/Al 合金相对于 Al 阴极而言,不仅降低了阴极功函数,而且还避免了单一金属薄膜作为多晶膜的诸多缺陷,两种金属相互扩散到空隙位置,从而使整个金属薄膜变得更稳定^[12]。

4 结 论

在不改变其他功能层的情况下,分别采用不同比例的 Ca/Al 合金和纯 Al 作为器件的阴极制

备了 4 种绿光 OLED 器件,研究了阴极材料对有机电致发光器件的影响,通过对实验结果的分析与讨论,得出以下结论:

(1) 与纯 Al 相比较,Ca/Al 合金作为 OLED 器件的阴极可以降低器件的启亮电压,大幅增加器件的亮度;

(2) 在 Ca 质量分数为 5%、10%、15% 的 3 种 Ca/Al 合金阴极中,10% 的器件性能最好;

(3) 不同比例的 Ca/Al 合金和 Al 作为 OLED 器件的阴极并不会改变器件的发光光谱;

(4) 不同驱动电流下 OLED 器件的绝对光谱值随驱动电流正比例增加,但相对光谱不发生变化。

参 考 文 献:

- [1] Yuan T L, Wang X F, MU Q. Action mechanism of NEA composite cathode influencing electron injection efficiency in OLED [J]. *Materials Review*, 2008, 22(8): 14-15.
- [2] LIU Q, Zhang F H, L Y L. Vacuum evaporation and film properties of Mg/Ag cathodes in organic light emitting display[J]. *Semiconductor Technology*, 2006, 31(10): 743-746.
- [3] Biswas P K, De A, Dua L K, *et al.* Work function of sol-gel indium tin oxide (ITO) films on glass[J]. *Appl. Surface Science*, 2006, 253(4): 1953-1959.
- [4] Naga S, Tamekawa M, Terashita T, *et al.* Electrical properties of organic electroluminescent devices with aluminium alloy cathode [J]. *Synth. Met.*, 1997, (91): 129-130.
- [5] Stossel M, Staudigel J, Steuber F, *et al.* A quantitative numerical model of multilayer vapor-deposited organic light emitting diodes [J]. *Appl. Phys. A*, 1999, (68): 387-390.
- [6] Shi J, Tang C W. Doped organic electroluminescent devices with improved stability [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, (70): 1665-1667.
- [7] Wang H, Yu J S, Li L, *et al.* Effect of BCP layer on organic light-emitting devices performance [J]. *Optoelectronics • Laser*, 2008, 19(11): 1429-1432.
- [8] 姜文龙, 王静, 丁桂英, 等. 电压对有机蓝光器件发光光谱的影响[J]. *液晶与显示*, 2007, 22(3): 235-239.
- [9] 丁桂英, 汪津, 王广德, 等. 基于 rubrene 掺杂剂的高亮度白色有机电致发光器件[J]. *液晶与显示*, 2008, 23(1): 5-10.
- [10] 许慧侠, 陈柳青, 陈简, 等. 两种宽谱带蓝光发射材料的制备、表征及光学特性[J]. *发光学报*, 2008, 29(1): 32-36.
- [11] Huang C H, Li F Y, H W. *Introduction to Organic Light-Emitting Materials and Devices* [M]. Shanghai: Fudan Press, 2005: 87-89.
- [12] 李文连. 用于有机 EL 的电极材料[J]. *液晶与显示*, 2000, 15(2): 108-113.