

文章编号:1007-2780(2011)04-0496-05

一种新型双空穴注入层微腔 OLED

丁 磊,张方辉,马 颖

(陕西科技大学 电气与信息工程学院,陕西 西安 710021, E-mail:ostrich132@163.com)

摘 要:一种新型机电致发光二极管的阳极结构,在玻璃衬底上以半透明的 Al 膜为出光面,通过在空穴注入层(HAT-CN)和空穴传输层(NPB)中间插入三氧化钼(MoO_3)层,制备了底发射微腔 OLEDs。所制备的器件结构为 Glass/Al(15 nm)/HAT-CN(10 nm)/ MoO_3 (x nm)/NPB(30 nm)/Alq₃ (70 nm)/LiF(1 nm)/Al (150 nm)。通过电流密度-电压-亮度性能说明该结构有利于降低驱动电压和增强器件亮度。器件的最高亮度可以达到 $14\,390\text{ cd/m}^2$,起亮电压为 3.4 V 左右。设计的空穴型器件证明了该器件结构具有很好的空穴注入和传输特性。研究了光谱窄化和峰值偏移的微腔效应。

关 键 词: 机电致发光;双空穴注入层;微腔

中图分类号: TN383+.1 文献标识码: A DOI: 10.3788/YJYXS20112604.0496

Novel Microcavity OLEDs with Double Hole Injection Layer

DING Lei, ZHANG Fang-hui, MA Ying

(School of Electric and Information Engineering, Shanxi University of Science and Technology,
Xi'an 710021, China, E-mail: ostrich132@163.com)

Abstract: A novel anode structure of organic light-emitting diodes was fabricated by inserting a molybdenum trioxide (MoO_3) layer into the interface of hole injection layer(HIL) 1,4,5,8,9,11-hexaazatriphenylene-hexacarbonitrile (HAT-CN) and hole transport layer 4,4'-bis [N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl (NPB). The microcavity OLED with a 150 nm-thick Al top cathode and a transparent Al bottom anode on a glass substrate was fabricated. It has the configuration of Glass/Al(15 nm)/HAT-CN(10 nm)/ MoO_3 (x nm)/NPB(30 nm)/Alq₃ (70 nm)/LiF (1 nm)/Al(150 nm). The current density-voltage-luminance(J - V - L) performances shows that this structure is beneficial to the reduction of the driving voltage and the enhancement of the luminance. The highest luminance of the device is reached to $14\,390\text{ cd/m}^2$ at 13 V, with a turn-on voltage of 3.4 V. “Hole only” devices were fabricated to verify the enhancement of hole injection and transport properties of this structure. The optical characteristics of the microcavity, such as narrowed and peak shift, were examined.

Key words: OLEDs; double HIL; microcavity

1 引 言

目前,在 OLED 器件的阳极部分使用最多的阳极导电体金属氧化物是氧化铟锡(Indium tin

oxide, ITO)。然而,由于铟是稀有金属,ITO 的价格十分昂贵,因此,如何通过结构创新取代 ITO 成为目前国内外研究的热点。科研工作者对金属/金属氧化物阳极结构进行了大量研究,所

收稿日期: 2011-02-21; 修订日期: 2011-04-08

基金项目: 国家自然科学基金(No. 61076066);陕西科技大学博士基金(No. BJ09-07);陕西科技大学自然科学基金(No. ZX09-31)

作者简介: 丁磊(1985—),男,河北衡水人,硕士研究生,主要从事 OLED 显示和照明器件的研究。

采用的金属有 Al、Au 和 Ag 等,金属氧化物有氧化钼 (MoO_x)、氧化钨 (WO_x) 和五氧化二钒 (V_2O_5)^[1-3]等,都获得了比较好的器件性能,有的器件性能甚至超过了 ITO 器件结构。LG 公司设计的金属/HAT-CN 的阳极结构获得了很好的空穴注入效果^[4]。基于 ITO 的 OLED 器件,其双空穴注入层的设计已经证明比某些单空穴注入层的器件性能要好很多^[1];但是基于金属阳极上的双空穴注入层器件,在已查阅的论文中还没有看到有关这方面的研究报导。

在采用微腔结构的 OLED 器件中,微腔效应不仅可以提高器件的亮度,而且是调节器件发光颜色的一种有效方法^[5-7]。本文以半透明的金属 Al 为阳极,HAT-CN 和 MoO_3 作为器件的 HIL,设计了典型的绿色荧光 OLED 器件,通过对器件性能的分析验证了该双空穴注入层阳极结构的空穴注入及传输能力。同时,所设计的器件结构满足微腔结构的特点,可以获得较好的色纯度。

2 实 验

2.1 器件制备

有机材料 NPB 购于吉林奥来德光电材料股份有限公司,Alq₃ 购于西安瑞联近代电子材料有限公司, MoO_3 购于 Sigma-Aldrich 公司,盘状化合物 HAT-CN 购于 Luminescence Technology Corp。镀膜机采用沈阳真空研究所研制的 OLED-V 型有机多功能成膜设备。

将平整度较好的玻璃依次用丙酮、乙醇各超声清洗 15 min 左右,再用纯净水冲洗,然后用氮气枪吹干。将处理过的玻璃基板首先置于预处理室进行等离子轰击 15 min,接着用机械手传递至主真空腔体内,待真空度抽到 6×10^{-4} Pa 左右,依次在玻璃基板上蒸镀阳极 Al(15 nm)、第一空穴注入层 HAT-CN(10 nm)、第二空穴注入层 MoO_3 (x nm)、空穴传输层 NPB(30 nm)、发光层兼电子传输层 Alq₃(70 nm)、电子注入层 LiF(1 nm)和阴极 Al(150 nm)。采用优化第二空穴注入层 MoO_3 的厚度的方式对该新型双空穴注入层阳极结构器件的性能进行研究,同时以无空穴注入层的器件作为参考器件。有机材料分子结构和器件结构如图 1 所示。

本实验制备的器件结构如下:

(A) Glass/Al(15 nm)/NPB(70 nm)/Alq₃

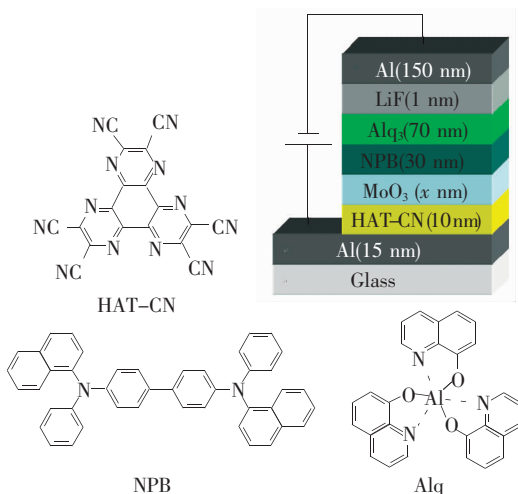


图 1 所用有机材料分子结构和器件结构

Fig. 1 Molecular structures of organic materials used and the configurations of the devices

(70 nm)/LiF(1 nm)/Al(150 nm)

(B) Glass/Al(15 nm)/HAT-CN(10 nm)/ MoO_3 (5 nm)/NPB(30 nm)/Alq₃(70 nm)/LiF(1 nm)/Al(150 nm)

(C) Glass/Al(15 nm)/HAT-CN(10 nm)/ MoO_3 (10 nm)/NPB(30 nm)/Alq₃(70 nm)/LiF(1 nm)/Al(150 nm)

(D) Glass/Al(15 nm)/HAT-CN(10 nm)/ MoO_3 (20 nm)/NPB(30 nm)/Alq₃(70 nm)/LiF(1 nm)/Al(150 nm)

(E) Glass/Al(15 nm)/HAT-CN(10 nm)/ MoO_3 (30 nm)/NPB(30 nm)/Alq₃(70 nm)/LiF(1 nm)/Al(150 nm)

(F) Glass/Al(15 nm)/HAT-CN(10 nm)/ MoO_3 (40 nm)/NPB(30 nm)/Alq₃(70 nm)/LiF(1 nm)/Al(150 nm)

2.2 器件性能表征

器件的电流-电压特性由 Keithley2400 电源进行测量,用经过定标的 Konica Minolta LS-110 亮度计对器件的亮度进行测量,器件的光谱由 PR-655 SpectraScan 采集。该 OLED 器件的发光面积约为 0.72 cm^2 ,器件制备完成后没有进行封装处理,整个测试过程都在室温大气环境下进行。

3 分析和讨论

图 2 为参考器件 A 和双空穴注入型器件 B~F 的电流密度-电压特性曲线。对于双空穴注入

型器件,用不同厚度的 MoO_3 对器件的性能进行优化。双空穴注入层器件的起亮电压均为 3.4 V 左右,而不加空穴注入层的起亮电压为 7.8 V。从图 2 中可以发现引入双空穴注入层可以显著地增强空穴的注入效果。当驱动电压为 10 V 时,双空穴注入型器件所对应的注入电流密度最大值为 252 mA/cm^2 ,而不加空穴注入层的器件电流密度仅为 5 mA/cm^2 。两种不同阳极结构所对应器件的起亮电压和空穴注入能力的差异,可以解释为加入空穴注入层可将基板表面平整化,减少器件短路几率,从而达到降低器件起始电压并延长器件工作寿命的目的^[8]。通过阳极部分的界面能级关系利用电荷产生和能隙状态形成机制也容易解释载流子注入能力增强的情况^[4]。

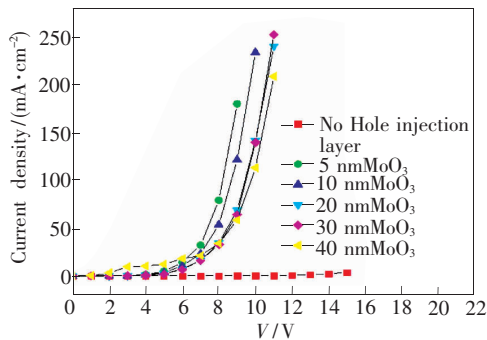


图 2 电流密度-电压曲线

Fig. 2 Current density-voltage characteristics

由图 3 可以看出,相对于没有空穴注入层的器件而言,双空穴注入层型器件明显提高了器件的亮度。其原因是:

(1)引入空穴注入层降低了金属阳极和空穴传输层之间的界面势垒,从而降低了所需电场强度,增强了空穴注入能力^[9-10]。

(2)采用双空穴注入型器件提高了空穴的注入能力,使更多的空穴能够传递到发光层,提高了发光层空穴与电子的复合几率,激子数量增加,激子退激辐射发光的几率增大,器件的发光亮度增加。30 nm MoO_3 的双空穴注入型器件对应的亮度最高,达到 $14\,390 \text{ cd/m}^2$ 。

图 4 为器件的发光效率-电流密度特性曲线。从图 4 可以看出双空穴注入层器件的发光效率并不高,其单位注入电流下的发光强度最大值仅为 1.6 cd/A 。导致双空穴注入型器件的发光效率过低的原因可能是由于空穴注入能力过强,导致电

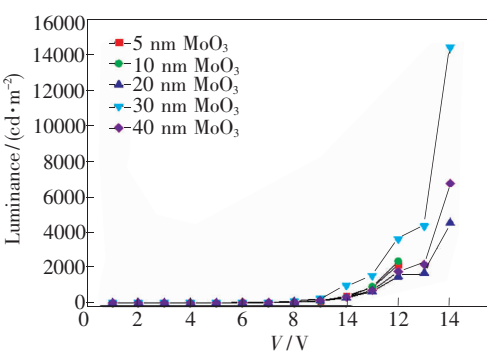


图 3 电压-亮度曲线

Fig. 3 Luminance-voltage characteristics

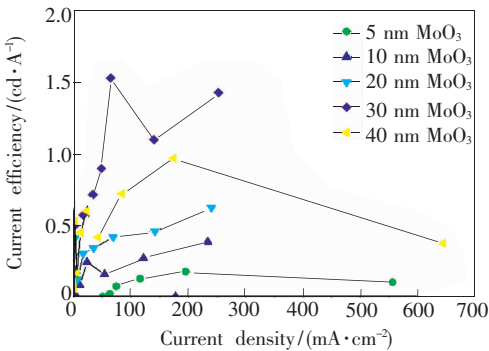


图 4 电流密度-发光效率曲线

Fig. 4 Current density-current efficiency characteristics

子和空穴传输不平衡,使表面等离子体模式增强,器件效率下降。

为了验证上述假设,设计了空穴型器件来分析双空穴注入层对于空穴注入能力的影响。所设计的器件结构为:

双空穴注入层 OLED 的空穴型器件:

Glass/Al(15 nm)/HAT-CN(10 nm)/ MoO_3 (30 nm)/NPB(30 nm)/Al(150 nm)。

无空穴注入层 OLED 的空穴型器件:

Glass/Al(15 nm)/NPB(70 nm)/Al(150 nm)。

图 5 显示了两空穴型器件的电压-电流密度特性。可以看到双 HIL 的空穴型器件与无空穴注入层器件相比,在电流密度大幅度增加的同时,其对应的电压显著降低。该 J - V 特性清楚地说明引入双空穴注入层能够显著增加传统绿色荧光器件的空穴注入能力,同时,该阳极结构可以有效地降低器件的驱动电压。但是,该双空穴注入层器件结构极大地提高了空穴注入数量,使电子和空穴的注入不平衡,从而导致较低的复合率,因此发光效率较低。

图 6 所示为器件的功率效率-电流密度特性曲

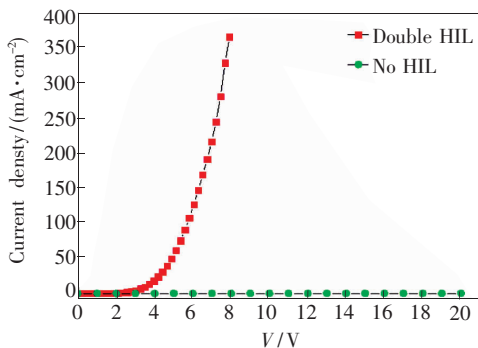


图 5 空穴型器件的电流密度-电压曲线

Fig. 5 Current density-current efficiency characteristics of hole only devices

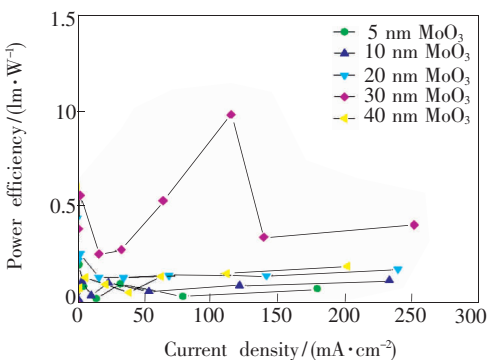


图 6 电流密度-功率效率曲线

Fig. 6 Current density-power efficiency characteristics

线,由于大量的空穴载流子注入到发光层,导致在器件中电子和空穴载流子数量更加不平衡。然而,功率效率往往与驱动电压有关,较低的驱动电压会导致更高的功率效率。可以看出,在相同电流密度下 30 nm MoO₃ 器件结构对应的功率效率最高,这是因为在这一电流密度下,器件(D)与其他器件相比所需的驱动电压最低。

图 7 所示为该双 HIL OLED 器件的电致发光光谱。以 Al 为阳极的双空穴注入型 OLEDs 电致发光光谱的中心波长,随着 MoO₃ 厚度的增加而发生红移。光谱中心波长发生偏移是因为以半透明 Al 膜为阳极和全反射的 Al 膜为阴极的 OLEDs 器件组成了一个微腔结构,由于 MoO₃ 厚度的变化导致该谐振腔的腔长发生改变,总光学厚度以及微腔发光波长峰值满足以下关系式^[11-12]:

$$L = \frac{\theta_{ij}\lambda_m}{4\pi} + \sum_i n_i d_i = m \frac{\lambda_m}{2}$$

这里 L 是微腔的总光程, θ_{ij} 是光分别在阳极和阴极的反射面的相移之和, n_i 、 d_i 分别是有机层的折射率和厚度; m 是发射膜的级数, λ_m 为级数为 m 的模的波长。由上式可知,微腔结构的总腔长 L 可以通过改变有机层的厚度 d 来调节,而腔长 L 又与器件的发光模数 m 和峰值 λ_m 对应。因此,通过改变 MoO₃ 的厚度,调节腔的光学厚度 L ,可以改变发射模数 m 的位置,从而改变微腔器件的发射波长 λ_m ,也即改变器件的发光颜色,使电致发光光谱的中心波长发生移动。

采用半透明 Al 膜为阳极的微腔 OLEDs 的发光峰比常规器件有较明显的窄化。常规器件半高宽约为 100 nm,而此微腔结构的半高宽仅为 60 nm 左右,极大地提高了色纯度。由图 7 可知,30 nm MoO₃ 对应的器件的电致发光光谱强度最大,这可能是由于平面微腔的驻波电场呈正弦函数分布,不同位置处具有不同的强度值,在波腹处具有最大值,在波节处具有最小值。调节 MoO₃ 的厚度使发光层的位置选择在微腔驻波的反节点处,可以形成较高的出光效率^[13]。

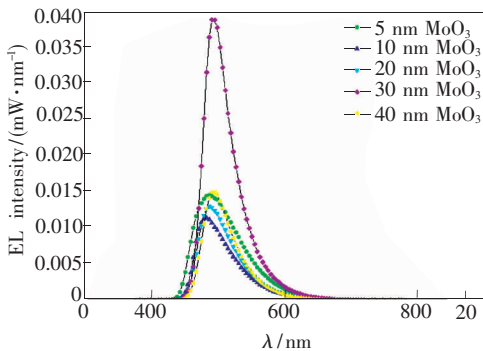


图 7 双空穴注入 OLED 器件的电致发光光谱

Fig. 7 Electroluminescence spectra of the double HIL OLED devices

4 结 论

采用半透明的 Al 膜作为阳极出光面,利用 HAT-CN 和 MoO₃ 为空穴注入层,在玻璃衬底上制备了双空穴注入层的底发射微腔 OLEDs,器件最高亮度为 14 390 cd/m²,起亮电压约为 3.4 V。该双空穴注入层微腔器件的发光峰比常规器件有较明显的窄化,提高了色纯度。

参 考 文 献：

[1] Zou Y, Deng Z B. Reduction of driving voltage in organic light-emitting diodes with molybdenum trioxide in CuPc/NPB interface [J]. *J. Lumin.*, 2010, 130(6):959-962.

[2] Meyer J, Winkler T, Hamwi S, *et al.* Transparent inverted organic light-emitting diodes with a tungsten oxide buffer layer [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(20):3839-3843.

[3] Wang Z B, Helander M G, Qiu J, *et al.* Direct hole injection in to 4, 4-N, N-dicarbazole-biphenyl: A simple pathway to achieve efficient organic light emitting diodes [J]. *J. Appl. Phys.*, 2010, 108(2):024510(1-4).

[4] Park S M, Kim Y H, Hak Y, *et al.* Insertion of an organic interlayer for hole current enhancement in inverted organic light emitting devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 97(6):063308(1-3).

[5] 熊志勇,李宏建,王俊西,等. 可弯曲式微腔有机电致发光器件的光学特性 [J]. *发光学报*, 2009, 30(3):337-343.

[6] 张春玉,陆景彬,秦莉,等. 微腔有机电致发光白光器件设计及制作 [J]. *发光学报*, 2009, 30(5):596-600.

[7] 王洪杰,张春玉. 激子位置不同微腔有机电致发光器件性能模拟 [J]. *发光学报*, 2010, 31(2):167-170.

[8] Matsuo J, Katsumata H, Minami E, *et al.* O₂ cluster ion-assisted deposition for tin-doped indium oxide films [J]. *Methods Phys. Res. B*, 2000, 161-163:952-957.

[9] 刘丁涵,张方辉,牟强,等. DCJTb 掺杂浓度对 OLED 器件性能的影响[J]. *液晶与显示*, 2010, 25(5):672-677.

[10] 蒋谦,张方辉. 2,5,8,11-tetra-terbutylperylene 作为辅助掺杂剂的红色有机电致发光二极管[J]. *液晶与显示*, 2010, 25(5):666-671.

[11] Han S, Huang C J, Lu Z H. Color tunable metal-cavity organic light-emitting diodes with fullerene layer[J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, 97(9):093102(1-3).

[12] Yokoya H. Physics and device application of optical microcavities [J]. *Science*, 1992, 256(5053):66-70.

[13] Jordan R H, Rothberg L J, Dodabalapur A, *et al.* Efficiency enhancement of microcavity organic light emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 69(14):116858(1-3).



SI 词头

代表的因素	词 头 名 称		符 号	代表的因素	词 头 名 称		符 号
	英 文	中 文			英 文	中 文	
10 ²⁴	yotta	尧[它]	Y	10 ⁻¹	deci	分	d
10 ²¹	zetta	泽[它]	Z	10 ⁻²	centi	厘	c
10 ¹⁸	exa	艾[可萨]	E	10 ⁻³	milli	毫	m
10 ¹⁵	peta	拍[它]	P	10 ⁻⁶	micro	微	μ
10 ¹²	tera	太[拉]	T	10 ⁻⁹	nano	纳[诺]	n
10 ⁹	giga	吉[咖]	G	10 ⁻¹²	pico	皮[可]	p
10 ⁶	mega	兆	M	10 ⁻¹⁵	femto	飞[母托]	f
10 ³	kilo	千	k	10 ⁻¹⁸	atto	阿[托]	a
10 ²	hecto	百	h	10 ⁻²¹	zepto	仄[普托]	z
10 ¹	deca	十	da	10 ⁻²⁴	yocto	幺[科托]	y