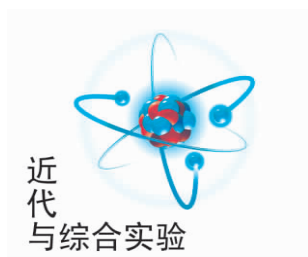


文章编号:1005-4642(2021)08-0012-06



Li₂CO₃ 电子注入层改善有机 发光二极管性能的研究

吕昭月, 谢海芬, 牟海川, 张彤蕾, 陆 劼

(华东理工大学 物理系, 上海 200237)

摘 要:常规有机发光二极管发光层中载流子浓度的不平衡, 导致器件发光亮度、效率等性能不能达到最优. 为了改善电子的注入和传输, 采用 Li₂CO₃ 作为电子注入层, 并将其掺入 4,7-二苯基-1,10 菲罗啉(Bphen)电子传输材料中, 研究电子注入和传输能力的变化及其对器件发光性能的影响. 结果表明:Li₂CO₃ 作为有效的电子注入层, 使器件的驱动电压降低 1.0 V, 发光亮度提高 3 倍, 电流效率提高 1 倍. Li₂CO₃ 掺杂 Bphen 能进一步改善电子传输性能, 提高发光层中的电子浓度, 进而改善发光亮度和效率.

关键词:Li₂CO₃; 电子注入; 载流子平衡; 有机发光二极管

中图分类号:TN383.1

文献标识码:A

DOI:10.19655/j.cnki.1005-4642.2021.08.002

有机发光二极管(Organic light-emitting diode, OLED)作为新型显示技术, 具有响应速度快, 视角大, 能耗低, 对比度高, 轻、薄、透明以及可弯曲等优点, 已被广泛用于手机和电视等中小屏幕, 如:苹果 iPhone 12 系列、华为 Mate 40 系列的手机以及小米大师系列的电视. OLED 同时也是一种柔和的固态平面光源, 在照明领域, 展现了面发光、超轻、超薄、柔性、透明等特点. “十二五”“十三五”期间, OLED 照明技术得到极大地推动, 白光 OLED 照明面板的发光效率获得大幅度提升. 总的说来, 不管 OLED 应用于显示还是照明, 发光效率、色稳定性和寿命都是其关键性的技术指标.

OLED 是有机功能层夹在 2 个电极间的三明治结构, 其发光机理为:外加电场下, 载流子(电子和空穴)从电极注入, 在传输层中扩散迁移, 然后在发光层中相遇形成激子, 激子辐射复合发光. 发光层中电子和空穴的浓度以及电子-空穴数量上的平衡度都是影响发光效率的关键因素, 同时也制约着器件的寿命^[1-2].

载流子的注入和传输, 与电极-有机界面有关^[3-4], 可通过界面工程改善; 也与有机材料的载

流子迁移率有关^[5-8], 可通过合成新材料或者采用掺杂工艺改善. Li₂CO₃ 的熔点为 720 °C, 可以通过热蒸发方式成膜. 本文通过界面工程和掺杂工艺研究 Li₂CO₃ 对 OLED 器件性能的影响. 界面工程是把 Li₂CO₃ 插入铝电极和电子传输层之间作电子注入层, 掺杂工艺则把 Li₂CO₃ 掺入电子传输材料 4,7-二苯基-1,10 菲罗啉(Bphen)中.

1 实 验

1.1 实验材料

采用氧化铟锡(Indium-tin oxide, ITO)导电玻璃(方块电阻为 10 Ω)做衬底, 制备器件前用去离子水、无水乙醇、异丙醇等溶剂对其超声清洗.

所用有机材料包含:NPB[N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺], Alq₃[三(8-羟基喹啉)铝], Bphen, BCP(2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10 菲罗啉), 纯度均高于 99%. 其中, NPB 为空穴传输材料, Alq₃ 为发光材料, Bphen 和 BCP 分别为电子传输材料和空穴阻挡材料. 有机材料的分子结构如表 1 所示.

无机材料包括:Li₂CO₃ 和 Al, 纯度均在 99.9%以上.

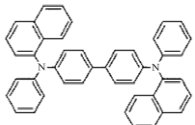
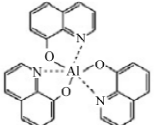

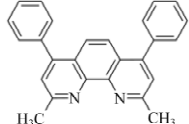
收稿日期:2021-04-30; 修改日期:2021-06-16

基金项目:上海高校市级重点课程“有机光电器件”虚拟仿真实验教学项目(沪教委[2020]58号)

作者简介:吕昭月(1983-), 女, 云南镇雄人, 华东理工大学物理系副教授, 博士, 主要从事有机光电器件的研究. E-mail:lvzhaoyue@ecust.edu.cn



表 1 有机材料的分子结构和英文名称

简写	分子结构	英文名称
NPB		N,N'-bis(naphthalene-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine
Alq ₃		Tri(8-hydroxyquinoline) aluminum
Bphen		4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline
BCP		2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline

1.2 器件制备

为探究 Li₂CO₃ 对 OLED 器件性能的影响,采用真空蒸镀制备了 3 批器件:

1)第 1 批器件研究 Li₂CO₃ 作为电子注入层(Electron injection layer, EIL)对器件性能的影响,包括 A₀ 和 A₁. A₀:ITO/NPB(40 nm)/Alq₃(45 nm)/Bphen(15 nm)/Al; A₁:ITO/NPB(40 nm)/Alq₃(45 nm)/Bphen(15 nm)/Li₂CO₃(1 nm)/Al.

2)第 2 批器件在 Li₂CO₃ 电子注入层的基础上,把 Li₂CO₃ 掺入电子传输层 Bphen 中,器件的结构为:ITO/NPB(40 nm)/Alq₃(45 nm)/x Li₂CO₃(x=0.03,0.06):Bphen(15 nm)/Li₂CO₃(1 nm)/Al,对应器件命名为 A₂ 和 A₃.

3)第 3 批器件探究掺杂对电子注入和传输的影响,把第 2 批器件的空穴传输层 NPB 换为空穴阻挡层 BCP,制备单一电子注入器件:ITO/BCP(40 nm)/Alq₃(45 nm)/xLi₂CO₃(x=0,0.03,0.06):Bphen(15 nm)/Li₂CO₃(1 nm)/Al,对应器件命名为 B₁~B₃.

实验器件的剖面结构如图 1 所示.所有材料在真空度为 10⁻⁴ Pa 的腔体中通过热蒸发制备薄膜,用 6 MHz 石英晶体振荡器监测沉积速率和厚度.NPB,Alq₃,Bphen 和 BCP 的沉积速率约为 0.1 nm/s,Li₂CO₃ 的沉积速率约为 0.01 nm/s,通过双源共蒸沉积 Li₂CO₃:Bphen 掺杂层,掺杂

比例由蒸镀速率决定,Al 电极的蒸镀速率为 0.1~0.2 nm/s.通过掩模版控制发光面积,即 Al 电极与 ITO 电极的重叠区域,实验中有效发光面积为 2 mm×2 mm.

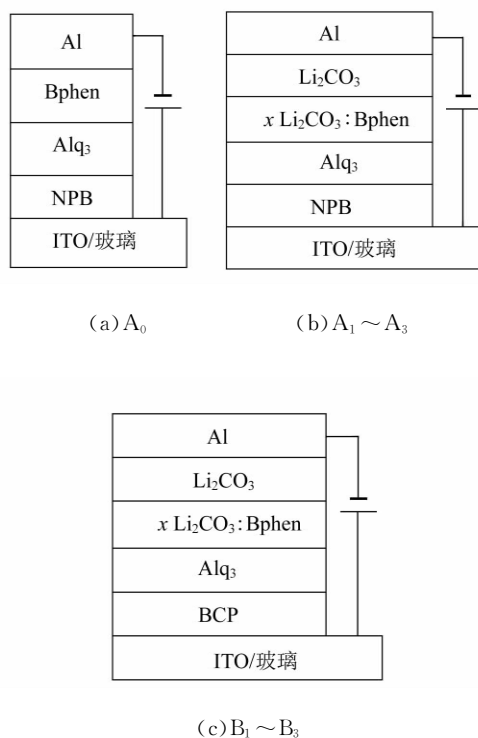


图 1 实验器件结构剖面图

1.3 性能测试

通过软件控制 Keithley 2410 电源和 CS2000 分光光度计测量器件的电流密度-电压-亮度和电致发光光谱特性.测试环境:室温、大气环境,器件未封装.

2 实验结果与分析

2.1 Li₂CO₃ 做电子注入层

器件 A₀ 和 A₁ 的电流密度-电压-亮度曲线如图 2 所示,是典型的二极管特性.图 2 表明:器件 A₁ 的驱动电压比 A₀ 低约 1.0 V;相同驱动电压下,器件 A₁ 的电流密度和亮度远高于未加入电子注入层的器件 A₀.如 6.5 V 电压下,器件 A₀ 和 A₁ 的发光亮度分别为 1 081 cd/m²,4 380 cd/m²,器件 A₁ 的亮度是 A₀ 的 4 倍.相应地,器件 A₁ 的电流效率也明显高于 A₀,如图 3 所示.

以上实验结果表明:Li₂CO₃ 作为电子注入层可以有效改善 OLED 的驱动电压、发光亮度、电流效率等性能.原因是:未加入 Li₂CO₃ 时,即器

件 A_0 , 电子由 Al 电极注入到 Bphen 需要克服 1.2 eV 的势垒, 而空穴从 ITO 电极注入 NPB 只需克服 0.6 eV 的势垒, 因此注入到发光层 Alq_3 中的空穴数多于电子数, 发光层中载流子严重不平衡, 导致其发光亮度和效率都比较低; 而加入 Li_2CO_3 后, Al 电极与 Bphen 之间电子注入势垒大大降低, 可有效促进电子注入, 改善空穴-电子的平衡度, 从而使得器件的发光亮度和效率大幅提升.

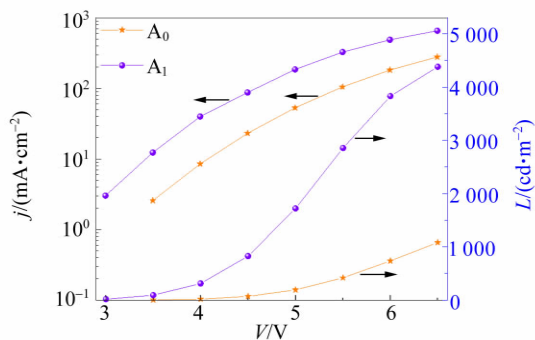


图 2 器件 A_0 和 A_1 的电流密度-电压-亮度曲线

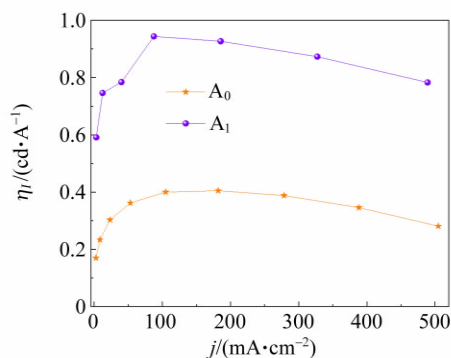


图 3 器件 A_0 和 A_1 的电流效率-电流密度曲线

2.2 Li_2CO_3 : Bphen 做电子传输层

图 4 所示是器件 $A_1 \sim A_3$ 的电流密度-电压-亮度曲线, 器件采用 Li_2CO_3 : Bphen 作电子传输层. 相同驱动电压下, 掺杂器件的电流密度高于未掺杂器件, 并且 Li_2CO_3 掺杂质量分数为 0.03 的器件 A_2 的电流密度大于掺杂质量分数为 0.06 的器件 A_3 . 比如, 8 V 电压下, 器件 $A_1 \sim A_3$ 的电流密度分别为 97.9, 182.7, 115.2 mA/cm^2 . 亮度随电压的变化趋势与电流密度随电压的变化趋势类似, 即: 器件 A_2 的亮度最高, A_3 其次, A_1 最低. 在驱动电压为 8.5 V 时, 器件 $A_1 \sim A_3$ 的亮度分

别为 4 431.8, 6 952.5, 5 232.7 cd/m^2 . 这是器件中不同载流子的传输差异导致的, Li_2CO_3 的掺杂能够提高 Bphen 的电子迁移率, 因此掺杂器件 A_2 和 A_3 的电流密度高于非掺杂器件 A_1 . 另一方面, 掺杂会引入少量陷阱, 掺杂浓度越高陷阱浓度也越高, 陷阱会捕获载流子, 不利于载流子传输, 因此掺杂浓度升高, 电流密度反而降低.

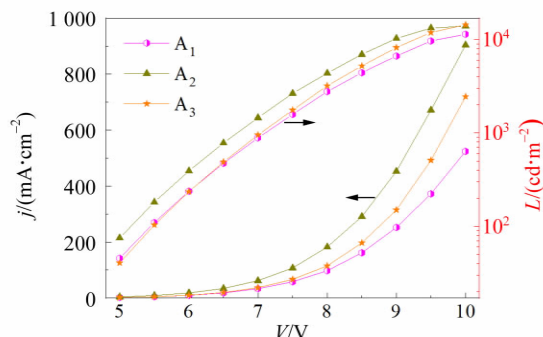


图 4 器件 $A_1 \sim A_3$ 的电流密度-电压-亮度曲线

器件 $A_1 \sim A_3$ 的电流效率-电流密度、功率效率-电流密度曲线分别如图 5~6 所示. 图 5~6 表明: 器件 A_2 的电流效率与器件 A_1 相差无几, 但是由于驱动电压低, A_2 的功率效率略优于 A_1 . 在相同电压下, 器件 A_3 的电流密度比器件 A_2 略低, 其电流效率和功率效率则更优.

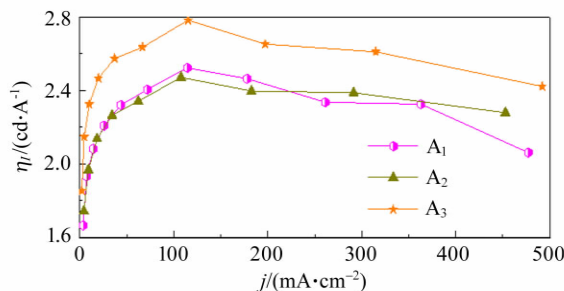


图 5 器件 $A_1 \sim A_3$ 的电流效率-电流密度曲线

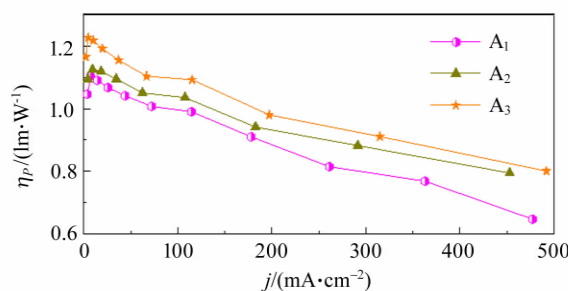


图 6 器件 $A_1 \sim A_3$ 的功率效率-电流密度曲线

为了探究 Li₂CO₃ 掺杂 Bphen 对器件性能的影响机制,把器件 A₁~A₃ 中空穴传输材料 NPB 换成空穴阻挡材料 BCP,制备单一电子器件 B₁~B₃,其能级结构如图 7 所示. 由于 BCP 具有较高的最高分子占有轨道,空穴不能由 ITO 阳极注入至发光层 Alq₃ 中,使得器件中只有电子注入和传输,从而不能发光,其电流密度-电压曲线如图 8 所示.

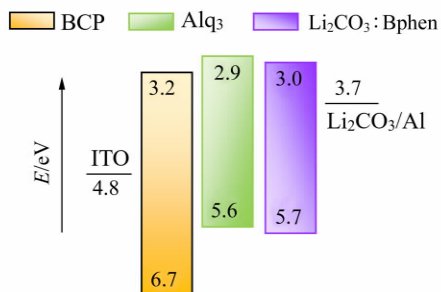


图 7 器件 B₁~B₃ 的能级结构

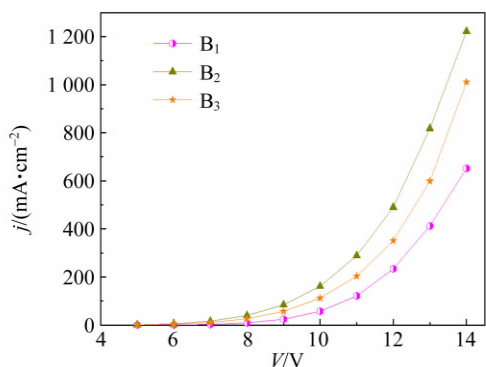


图 8 器件 B₁~B₃ 的电流密度-电压曲线

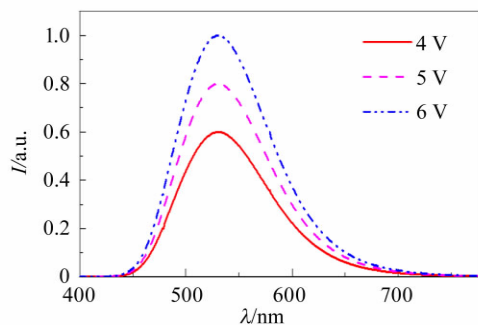
对比图 8 与图 4 发现,单一电子器件 B₁~B₃ 和发光器件 A₁~A₃ 的电流密度-电压曲线规律一致,即:相同外电压下,掺杂器件的电流密度高于未掺杂器件. 原因是 Li₂CO₃ 的掺杂提高了 Bphen 的电子迁移率,增强其电子传输能力,类似 Cs₂CO₃ 掺杂 Bphen^[9-10] 和 Li₂CO₃ 掺杂 Alq₃^[11]. 掺杂器件中, Li₂CO₃ 掺杂质量分数为 0.03 的器件 B₂(或 A₂)电子注入和传输能力优于掺杂质量分数为 0.06 的器件 B₃(或 A₃).

2.3 电子注入和传输对光谱的影响

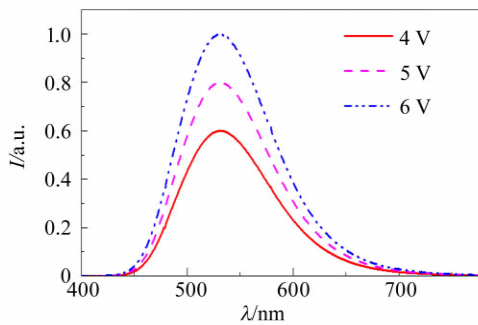
光谱的峰值、半高全宽是表征器件发光特性的参量,受发光物质所处的物理状态、运动状态及周围环境等因素的影响. 在 OLED 中,器件结构

的变化常常会影响激子复合区域的空间位置,导致发光光谱发生变化^[12];外加电场同样会导致材料自身发光性质的变化^[13]. 实际应用时,要求 OLED 具有优异的色稳定性. 因此,外加电场或改进器件结构对器件发光光谱的影响也是 OLED 研究中的热点.

图 9 是 Li₂CO₃ 作为电子注入层对器件电致发光光谱的影响,可见 Li₂CO₃ 电子注入层的加入,不影响器件的电致发光光谱;同时,无论是否加入 Li₂CO₃,器件的电致发光光谱不随外加电压变化而变化. 说明器件具有优异的色稳定性,这源于器件结构中激子复合区域和发光材料 Alq₃ 的稳定性.



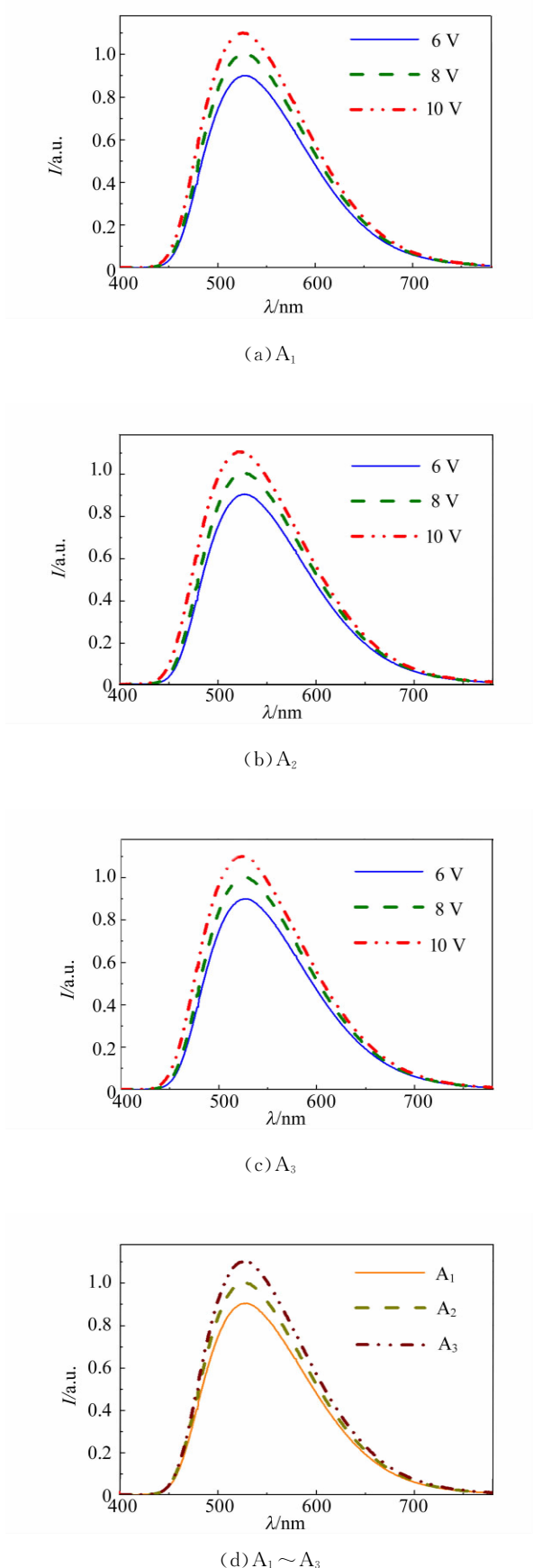
(a) A₀



(b) A₁

图 9 器件 A₀ 和 A₁ 在不同电压下的电致发光光谱

下面分析 Li₂CO₃ 掺杂 Bphen 对器件电致发光光谱的影响. 图 10(a)~(c)分别为器件 A₁~A₃ 在不同电压下的电致发光光谱,(d)为 A₁~A₃ 在 8 V 驱动电压下的电致发光光谱. 图中显示器件 A₁~A₃ 的电致发光光谱的峰值、半高全宽不随电压变化而变化,也不因 Bphen 中 Li₂CO₃ 的掺杂质量分数改变而改变,器件总是具有优异的色稳定性.

图 10 器件 $A_1 \sim A_3$ 的电致发光光谱

3 结 论

通过界面工程和掺杂工艺探究了 Li_2CO_3 作为电子注入层以及将其掺入电子传输材料 Bphen 中对器件光电性能的影响。 Li_2CO_3 作为电子注入层能有效降低有机发光二极管的驱动电压, 提高其发光亮度和效率, 同时不改变器件的光谱特性, 是有效的电子注入材料。 Li_2CO_3 掺入电子传输材料 Bphen 中时, 可以改善电子的迁移率, 并且进一步增加发光层中的电子浓度, 因而提高发光效率。

参考文献:

- [1] Kim D H, Lee W H, Jesuraj P J, et al. Improved charge balance in phosphorescent organic light-emitting diodes by different ultraviolet ozone treatments on indium tin oxide [J]. *Organic Electronics*, 2018, 61:343-350.
- [2] Zhang T M, Shi C S, Zhao C Y, et al. Extremely low roll-off and high efficiency achieved by strategic exciton management in organic light-emitting diodes with simple ultrathin emitting layer structure [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2018, 10 (9): 8148-8154.
- [3] 林雯嫣, 陈宁, 吴志军, 等. 基于 $\text{B}_3\text{P}_y\text{MPM}:\text{Cs}$ 高效叠层 OLED 器件的制备[J]. *光子学报*, 2020, 49 (1):18-25.
- [4] 林志超, 张方辉, 王江南, 等. 在 Liq 中掺杂 Yb 作为电子注入层修饰电极 Yb/Al[J]. *液晶与显示*, 2020, 35(3):189-197.
- [5] 杨魏强, 张彤蕾, 陆勃, 等. 利用 Cs_2CO_3 和 $\text{Cs}_2\text{CO}_3:\text{Bphen}$ 改善 OLED 的光电性能[J]. *光电子·激光*, 2015, 26(4):671-675.
- [6] Yang Q, Hao Y Y, Wang Z G, et al. Double-emission-layer green phosphorescent OLED based on LiF-doped TPBi as electron transport layer for improving efficiency and operational lifetime [J]. *Synthetic Metals*, 2012, 162(3/4):398-401.
- [7] Lü Z Y, Lü Z, Xiao J. Effect of charge carrier behaviours in LiF-doped bathophenanthroline (LiF : Bphen) on the performance of organic light-emitting diodes [J]. *Vacuum*, 2016, 128:240-243.
- [8] Walzer K, Maennig B, Pfeiffer M, et al. Highly efficient organic devices based on electrically doped transport layers [J]. *Chemical Review*, 2007, 107 (4):1233-1271.

- [9] Cai Y, Wei H X, Li J, et al. Mechanism of Cs₂CO₃ as an n-type dopant in organic electron-transport film [J]. Applied Physics Letters, 2011, 98: 113304.
- [10] Earmme T, Jenekhe S A. Solution-processed, alkali metal-salt-doped, electron-transport layers for high-performance phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(24): 5126-5136.
- [11] Kao P C, Lin J H, Wang J Y, et al. Li₂CO₃ as an n-type dopant on Alq₃-based organic light emitting devices [J]. Journal of Applied Physics, 2011, 109(9): 094505.
- [12] Lü Z Y, Yin Y H, Xiao J. Manipulation of recombination zone by utilizing the donor of electroplex as a spacer [J]. Journal of Luminescence, 2016, 179: 469-473.
- [13] 张力江, 赵饶缘, 刘博旭, 等. TCTA 在外场下的双分子发光现象 [J]. 发光学报, 2020, 41(6): 700-706.

Study of improved performance of organic light-emitting diodes via utilizing Li₂CO₃ as electron injection layer

LYU Zhao-yue, XIE Hai-fen, MU Hai-chuan, ZHANG Tong-lei, LU Qing
(Department of Physics, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: In the conventional organic light-emitting diode, injection and transport ability of holes are superior to electrons, which results in poor luminance and efficiency due to the unbalance of holes and electrons in the luminescent layer. In order to improve the injection and transport of electrons, Li₂CO₃ was introduced as electron injection layer (EIL) and doped in 4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline (Bphen) as electron transport layer. The effect of electron injection and transfer ability on the luminescence performance of the device were studied. The experiments results showed that the operational voltage was reduced by 1.0 V, the luminance was increased by about 3 times, and the current efficiency was increased by 1 time via introducing Li₂CO₃ as EIL compared with the device without EIL. Through dopping Li₂CO₃ into Bphen, the electron transport performance could be improved, which increased the electron concentration in the luminescent layer, and thus improved luminance and efficiency.

Key words: Li₂CO₃; electron injection; charge carrier balance; organic light-emitting diode

[责任编辑:任德香]