

# 空穴缓冲层 CuPc 对有机电致发光器件特性的影响 \*

郑代顺<sup>1</sup> 张 旭<sup>2</sup> 钱可元<sup>1</sup>

(1 清华大学深圳研究生院, 深圳 518055)

(2 甘肃联合大学数信学院, 兰州 730000)

**摘要:** 采用旋涂和真空蒸发沉积工艺制备了结构分别为 ITO/PVK:TPD/Alq<sub>3</sub>/Al 和 ITO/PVK:TPD/LiBq<sub>4</sub>/Alq<sub>3</sub>/Al 的绿色和蓝色有机电致发光器件(OLED),并研究了空穴缓冲层 CuPc 对 OLED 特性的影响. 结果发现:对于绿色 OLED,CuPc 的加入提高了器件的电流和亮度,改善了器件的性能;而对于蓝色 OLED,CuPc 的加入则加剧了载流子的不平衡注入,导致器件性能恶化. 这表明空穴缓冲层 CuPc 对不同结构 OLED 的特性具有不同的影响,并通过器件的能级结构对此进行了解释.

**关键词:** 空穴缓冲层; CuPc; 绿色和蓝色 OLED; 注入势垒; 空间电荷

**PACC:** 7860F; 7280L

**中图分类号:** TN383<sup>+</sup>.1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2005)01-0078-06

## 1 引言

自从报道第一个多层有机电致发光器件(OLED)以来<sup>[1]</sup>,由于其亮度高、功耗低、视角宽、响应快并有望实现低廉的价格<sup>[1,2]</sup>,因而受到了极大的关注. 多层 OLED 一般由阳极、空穴传输层、发光层、电子传输层和阴极构成. 通常用 ITO 膜覆盖的玻璃作为阳极(即空穴注入电极),因为 ITO 薄膜具有较高的透明度和较低的电阻率<sup>[3,4]</sup>. 但是,ITO 的功函数只有 4~5eV(其典型值为 4.5~4.8eV),并依赖于表面处理情况<sup>[5]</sup>. 而大多数有机半导体材料的最高占据分子轨道(HOMO)能级处于真空能级下面 5eV 以下. 例如,常用作空穴传输材料的 NPB 和 TPD 的 HOMO 分别位于真空能级下面 5.2eV 和 5.5eV 处<sup>[6,7]</sup>. OLED 的发光效率与界面特性有很大关系,这些界面包括金属阴极/电子传输层/发光层/空穴传输层/ITO 阳极界面等. 由于 ITO 功函数与空穴传输材料的 HOMO 能级不匹配,器件工作过程中会在 ITO 阳极与空穴传输层之间形成注入势垒. 要有效

地注入空穴载流子,该势垒不能太高. 为了提高 OLED 的性能,人们把某些有机材料作为空穴注入缓冲层插入到 ITO 阳极和空穴传输层之间,CuPc 就是常用的一种空穴注入缓冲材料<sup>[8~17]</sup>. 缓冲层能从多方面提高 OLED 的性能,如抑制噪声漏电流,降低工作电压,提高器件的热稳定性和量子效率等<sup>[18]</sup>.

CuPc 被广泛用作空穴注入缓冲层是由于其 HOMO 能级(位于真空能级下 5.1eV 处<sup>[19]</sup>)与 ITO 的功函数可以较好地匹配,同时由于 CuPc 在普通有机溶剂中的溶解度较低,使得一些聚合物材料可以通过旋涂成膜. 此外,CuPc 对波长 400~500nm 的光只有微弱的吸收,非常适用于蓝色和绿色 OLED<sup>[20]</sup>. 近年来,对含有 CuPc 的 OLED 研究较多,尤其是 Scott 及其合作者们<sup>[20]</sup>研究发现,在器件工作过程中,从 ITO 膜中释放出来的氧会使空穴传输材料发生退化,并形成发光淬灭中心,导致器件的工作电压升高,而 CuPc 的加入可以削弱 ITO 对空穴传输层的退化效应. 另外,Nuesch 等人<sup>[21]</sup>研究了 CuPc 在空穴载流子由 ITO 阳极注入空穴传输层的过程中的作用,发现在 ITO 阳极与空穴传输层之间插入 CuPc 缓冲

\*国家自然科学基金资助项目(批准号:60276026)

郑代顺 男,博士后,现在主要从事有机和无机半导体发光二极管的研究.

2003-12-19 收到,2004-02-12 定稿

层后,从 ITO 膜中释放出来的氧扩散进入 CuPc 并形成界面空间电荷层,使得 ITO 的有效功函数被钉扎在 CuPc 的 HOMO 能级处,而载流子的注入效率不再显著依赖于 ITO 的表面处理条件.以上工作对于理解 CuPc 在 OLED 中的作用具有十分重要的参考价值,但尚缺乏系统性.

本文比较系统地研究了 CuPc 对绿色和蓝色 OLED 特性的影响.

## 2 实验

本实验所用样品采用旋涂和蒸发沉积方法制备.实验采用覆盖有铟锡氧化物(ITO)的玻璃基片作为器件的透光窗口,而 ITO 膜同时兼作器件的阳极. ITO 采用磁控溅射成膜,其厚度约为 150nm,薄层电阻约为 60  $\Omega/\square$ .在样品制备前,先用酒精棉球擦拭基片表面,再将基片放在有洗涤剂的去离子水中煮沸,接着用去离子水冲洗干净,然后分别用丙酮、异丙醇和乙醇进行超声清洗,最后用大量去离子水浸洗.将基片放在真空烘烤箱中烘干后对其进行光刻.每个发光单元的面积 为 5mm  $\times$  5mm,连通各单元的 ITO 线宽为 0.5mm.先在 ITO 膜覆盖的玻璃基片上涂光刻胶,再利用掩模将 ITO 薄膜光刻成互相连通的阵列,然后用稀盐酸进行腐蚀,最后用氧等离子体轰击去除光刻胶.光刻后的基片经过再次清洁处理后,将 PVK 和 TPD 的混合溶液旋涂到 ITO 膜上作为空穴传输层,旋涂后立即在 N<sub>2</sub> 保护下烘干以进行后续工艺. Alq<sub>3</sub> 被用作电子传输层,采用真空蒸发成膜.在绿色 OLED 中, Alq<sub>3</sub> 兼作发光材料;而在蓝色 OLED 的制备中,采用 LiBq<sub>4</sub> 作为发光材料.当各有机物成膜完毕,在真空度优于 6.7mPa 的条件下,在电子传输层上蒸发沉积一层金属 Al 作为阴极.最后对器件进行封装.在光刻好的公共阳极和阴极处用导电胶粘上金属丝作为电极引线,并在 N<sub>2</sub> 保护下加热使导电胶固化.最后在 N<sub>2</sub> 保护下用环氧树脂进行密封,并使环氧树脂固化.由于有机材料的玻璃化温度普遍较低,在电极的光刻和器件的封装过程中加热温度不能太高.

此外,为了研究 CuPc 对绿色和蓝色 OLED 特性的影响,将 CuPc 插入到 ITO 阳极和空穴传输层之间作为空穴注入缓冲层.

分别用 JF-1 型晶体管特性图示仪和 SF-86LA 型屏幕亮度测量仪测试了各样品的电流-电压和亮度-

电压特性曲线.

## 3 结果与讨论

### 3.1 CuPc 对绿色 OLED 特性的影响

图 1(a), (b) 分别给出了结构为 ITO/PVK TPD/ Alq<sub>3</sub>/Al 的 OLED 的电流-电压和亮度-电压特性曲线.经测试该器件发绿光,其电致发光峰值波长约为 525nm.由图可见,该器件具有典型的发光二极管 I-V 特性,当电压低于 20V 时,器件电流几乎为 0;当电压高于 20V 时,器件电流逐渐增大;当电压高于 25V 时,器件电流随外加电压的升高而迅速增大.该器件的亮度-电压特性与其 I-V 特性基本一致,器件的启亮电压约为 20V;当外加电压高于 20V 时,该器件的亮度随电压的升高而迅速增大;在 31V 外加电压下器件亮度达到 470cd/m<sup>2</sup>.

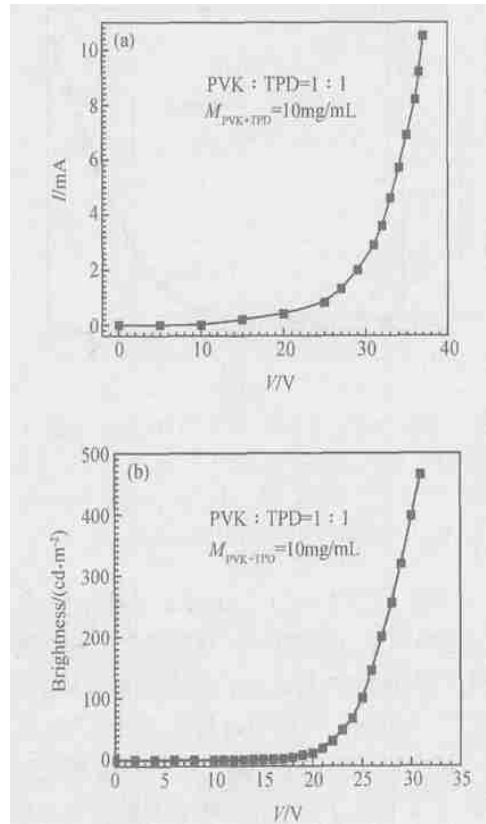


图 1 绿色 OLED ITO/PVK TPD/ Alq<sub>3</sub>/Al 的 I-V (a) 和 B-V (b) 特性

Fig.1 I-V (a) and B-V (b) properties of green OLED ITO/PVK TPD/ Alq<sub>3</sub>/Al

在 ITO 阳极与空穴传输层 PVK TPD 之间蒸发

沉积 CuPc 薄膜作为缓冲层, CuPc 的厚度约为 20nm, 其他条件与图 1 相同. 经测试, 器件 ITO/CuPc/PVK TPD/Alq<sub>3</sub>/Al 仍然发绿光, 而且器件的稳定性有所提高. 图 2 分别给出了该器件的电流-电压和亮度-电压特性曲线.

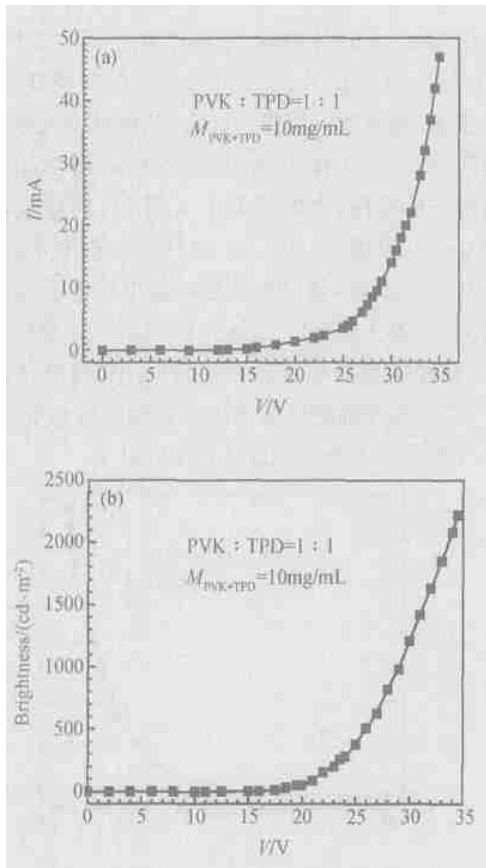


图 2 绿色 OLED ITO/CuPc/PVK TPD/Alq<sub>3</sub>/Al 的  $I$ - $V$  (a) 和  $B$ - $V$  (b) 特性

Fig. 2  $I$ - $V$  (a) and  $B$ - $V$  (b) properties of green OLED ITO/CuPc/PVK TPD/Alq<sub>3</sub>/Al

与器件 ITO/PVK TPD/Alq<sub>3</sub>/Al 相比, 加入 CuPc 缓冲层后, 尽管没有明显降低器件的启亮电压, 但是在相同的外加电压下, 器件的电流和亮度都提高了 5 倍左右. 当外加电压等于 34V 时, 器件 ITO/CuPc/PVK TPD/Alq<sub>3</sub>/Al 的亮度超过 2200 cd/m<sup>2</sup>. 表 1 列出了实验中所用各材料的功函数或能级, 并据此画出了加入 CuPc 前后两种器件结构的能级结构示意图, 如图 3 所示. 实验中 PVK 和 TPD 都起到空穴载流子传输作用, 影响空穴传输特性的主要是有机材料的 HOMO, 而影响电子传输特性的是有机材料的 LUMO (最低空轨道). 由于 PVK 和 TPD 的 HOMO 十分接

近, 分别为 5.4eV 和 5.5eV (见表 1), 因此在表示器件的能级结构时, 我们只画出了 TPD 的 HOMO 和 LUMO. 由这两种不同结构绿色 OLED 的功函数和能级结构可知, CuPc 的加入降低了空穴载流子的注入势垒, 大大提高了空穴注入能力, 同时也增加了空穴与电子的复合几率, 从而增大了器件的电流和亮度.

表 1 实验中所用各材料的功函数或能级

Table 1 Work function or energy level of different materials

所用材料	功函数/eV	LUMO/eV	HOMO/eV
ITO	4.7 <sup>[22]</sup> 或 4.8 <sup>[23]</sup>	—	—
CuPc	—	3.6 <sup>[23]</sup>	5.3 <sup>[23]</sup>
PVK	—	1.8 <sup>[24]</sup>	5.4 <sup>[24]</sup>
TPD	—	2.4 <sup>[22]</sup>	5.5 <sup>[22]</sup>
Alq <sub>3</sub>	—	3.0 <sup>[22]</sup> 或 3.1 <sup>[23]</sup>	5.8 <sup>[22]</sup> 或 5.7 <sup>[23]</sup>
Al	4.2 <sup>[24]</sup> 或 4.3 <sup>[22]</sup>	—	—

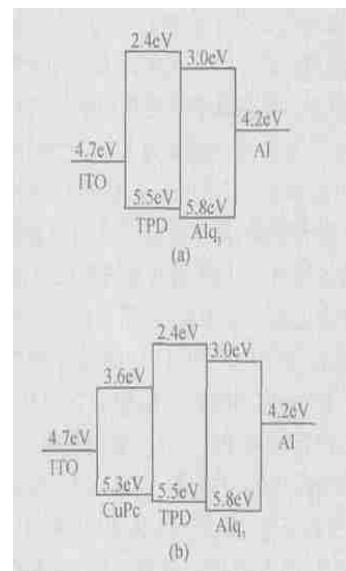


图 3 绿色 OLED 的能带结构示意图 (a) ITO/TPD/Alq<sub>3</sub>/Al; (b) ITO/CuPc/TPD/Alq<sub>3</sub>/Al

Fig. 3 Energy level structure schematics of green OLEDs (a) ITO/TPD/Alq<sub>3</sub>/Al; (b) ITO/CuPc/TPD/Alq<sub>3</sub>/Al

### 3.2 CuPc 对蓝色 OLED 特性的影响

以 PVK 和 TPD 的混合物作为空穴传输材料, 分别以 LiBq<sub>4</sub> 和 Alq<sub>3</sub> 作为发光层和电子传输层, 制备了结构为 ITO/PVK TPD/LiBq<sub>4</sub>/Alq<sub>3</sub>/Al 的蓝光 OLED, 其中 LiBq<sub>4</sub> 是自己合成的. 经测试该器件的电致发光峰值波长约为 475nm. 图 4 给出了该器件的电流-电压和亮度-电压特性曲线.

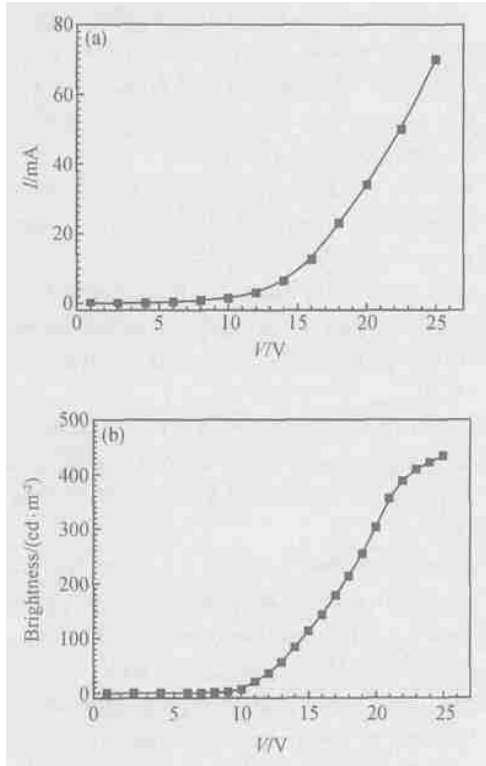


图 4 蓝色 OLED ITO/PVK TPD/LiBq<sub>4</sub>/Alq<sub>3</sub>/Al 的 *I-V* (a) 和 *B-V* (b) 特性  
 Fig. 4 *I-V* (a) and *B-V* (b) properties of blue OLED ITO/PVK TPD/LiBq<sub>4</sub>/Alq<sub>3</sub>/Al

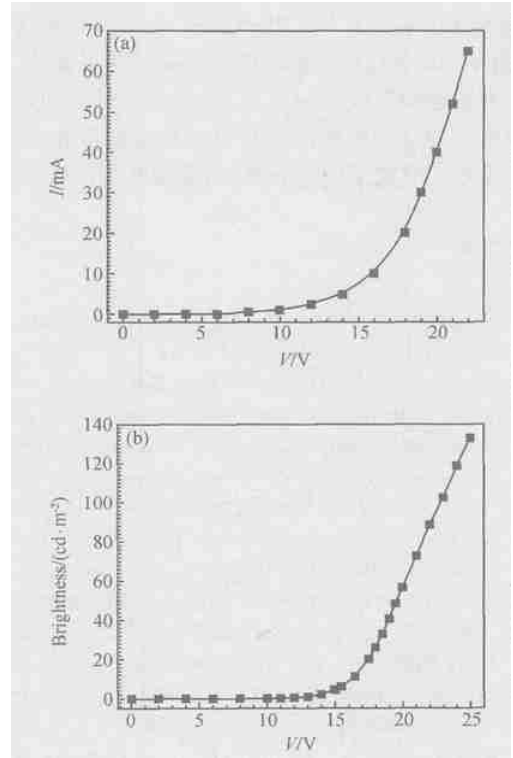


图 5 蓝色 OLED ITO/CuPc/PVK TPD/LiBq<sub>4</sub>/Alq<sub>3</sub>/Al 的 *I-V* (a) 和 *B-V* (b) 特性  
 Fig. 5 *I-V* (a) and *B-V* (b) properties of blue OLED ITO/CuPc/PVK TPD/LiBq<sub>4</sub>/Alq<sub>3</sub>/Al

在蓝色 OLED ITO/PVK TPD/LiBq<sub>4</sub>/Alq<sub>3</sub>/Al 的阳极和空穴传输层之间插入 CuPc 缓冲层,研究了 CuPc 对器件特性的影响. 图 5 给出了器件 ITO/CuPc/PVK TPD/LiBq<sub>4</sub>/Alq<sub>3</sub>/Al 的电流-电压和亮度-电压特性曲线. 研究发现, CuPc 的加入不但没有提高器件 ITO/PVK TPD/LiBq<sub>4</sub>/Alq<sub>3</sub>/Al 的性能,反而使之恶化. 在相同的外加电压下,器件 ITO/CuPc/PVK TPD/LiBq<sub>4</sub>/Alq<sub>3</sub>/Al 的电流强度和亮度都有所降低.

图 6 给出了蓝色有机电致发光器件 ITO/CuPc/TPD/LiBq<sub>4</sub>/Alq<sub>3</sub>/Al 的能级结构示意图. 我们认为, CuPc 的加入进一步降低了器件中空穴载流子的注入势垒,使得空穴比较容易注入有机层,但是由于电子注入势垒很高,空穴与电子注入不平衡,从而在有机层中形成空间电荷. 空间电荷将在有机层中形成与外加电场方向相反的内建电场,注入载流子在此电场的作用下向相反的方向做漂移运动,影响了载流子的有效复合,导致器件性能恶化.

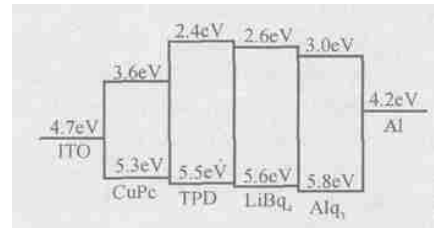


图 6 蓝色 OLED ITO/CuPc/TPD/LiBq<sub>4</sub>/Alq<sub>3</sub>/Al 的能级结构示意图  
 Fig. 6 Energy level structure schematic of blue OLED ITO/CuPc/TPD/LiBq<sub>4</sub>/Alq<sub>3</sub>/Al

### 4 结论

综上所述,空穴缓冲层 CuPc 对不同结构的有机电致发光器件特性具有不同的影响. 对于结构为 ITO/PVK TPD/Alq<sub>3</sub>/Al 的绿色 OLED, CuPc 的加入降低了空穴载流子的注入势垒,有利于提高空穴注入能力,因而提高了器件的电流和亮度;而对于结构为 ITO/PVK TPD/LiBq<sub>4</sub>/Alq<sub>3</sub>/Al 的蓝色 OLED, CuPc 的加入加剧了载流子的不平衡注入,并在有机层中形

成空间电荷,空间电荷在有机层中形成的内建电场使得注入载流子做反向漂移运动,从而影响了载流子的有效复合,导致器件性能恶化.

## 参考文献

- [ 1 ] Tang C W, Van Slyke S A. Organic electroluminescent diodes. *Appl Phys Lett*, 1987, 51(12) :913
- [ 2 ] Mathine D L, Woo H S, He W, et al. Heterogeneously integrated organic light-emitting diodes with complementary metal-oxide-silicon circuitry. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(26) :3849
- [ 3 ] Braun D, Heeger A J. Visible light emission from semiconducting polymer diodes. *Appl Phys Lett*, 1991, 58(18) :1982
- [ 4 ] Xie Zhiyuan, Li Chuannan, Huang Jinsong, et al. Organic multi-layer white LEDs. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2000, 21(2) :184 (in Chinese) [ 谢志元, 李传南, 黄劲松, 等. 有机多层白光发光二极管. *半导体学报*, 2000, 21(2) :184 ]
- [ 5 ] Kim J S, Cacialli F, Cola A, et al. Increase of charge carriers density and reduction of Hall mobilities in oxygen-plasma treated indium-tin-oxide anodes. *Appl Phys Lett*, 1999, 75(1) :19
- [ 6 ] Zhang Zhilin, Jiang Xueyin, Xu Shaohong. Energy transfer and white emitting organic thin film electroluminescence. *Thin Solid Films*, 2000, 363 :61
- [ 7 ] Pyo S W, Lee S P, Lee H S, et al. White-light-emitting organic electroluminescent devices using new chelate metal complexes. *Thin Solid Films*, 2000, 363 :232
- [ 8 ] Hosokawa C, Higashi H, Nakamura H, et al. Highly efficient blue electroluminescence from a distyrylarylene emitting layer with a new dopant. *Appl Phys Lett*, 1995, 67(26) :3853
- [ 9 ] Van Slyke S A, Chen C H, Tang C W. Organic electroluminescent devices with improved stability. *Appl Phys Lett*, 1996, 69(15) :2160
- [ 10 ] Wakimoto T, Fukuda Y, Nagayama K, et al. Organic EL cell using alkaline metal compounds as electron injection materials. *IEEE Trans Electron Devices*, 1997, 44 :1245
- [ 11 ] Shi J, Tang C W. Doped organic electroluminescent devices with improved stability. *Appl Phys Lett*, 1997, 70(13) :1665
- [ 12 ] Choong V E, Shi S, Curless J, et al. Organic light-emitting diodes with a bipolar transport layer. *Appl Phys Lett*, 1999, 75(2) :172
- [ 13 ] Yu Wanglin, Cao Yong, Pei Jian, et al. Blue polymer light-emitting diodes from poly (9, 9-dihexylfluorene-alt-co-2, 5-didecyloxy-para-phenylene). *Appl Phys Lett*, 1999, 75(21) :3270
- [ 14 ] Choong V E, Shi S, Curless J, et al. Bipolar transport organic light emitting diodes with enhanced reliability by LiF doping. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(8) :958
- [ 15 ] Wu Fang, Tian Wenjing, Zhang Zhiming, et al. Organic electroluminescent device based on balanced carriers injection and transportation. *Thin Solid Films*, 2000, 363 :214
- [ 16 ] Jiang Xueyin, Zhang Zhilin, Zhao Weiming, et al. White-emitting organic diode with a doped blocking layer between hole- and electron-transporting layers. *J Phys D:Appl Phys*, 2000, 33 :473
- [ 17 ] Kim S C, Lee G B, Choi M W, et al. Controlling hole injection in organic electroluminescent device by sputter-grown Cu-phthalocyanine thin films. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(10) :1445
- [ 18 ] Jiang Hongjin, Zhou Yan, Ooi B S, et al. Improvement of organic light-emitting diodes performance by the insertion of a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Layer. *Thin Solid Films*, 2000, 363 :25
- [ 19 ] Szuber J, Grzadziel L. Photoemission study of the electronic properties of in situ prepared copper phthalocyanine (CuPc) thin films exposed to oxygen and hydrogen. *Thin Solid Films*, 2001, 391 :282
- [ 20 ] Scott J C, Kaufman J H, Brock P J, et al. Degradation and failure of MEH-PPV light-emitting diodes. *J Appl Phys*, 1996, 79(5) :2745
- [ 21 ] Nuesch F, Carrara M, Schaer M, et al. The role of copper phthalocyanine for charge injection into organic light emitting devices. *Chem Phys Lett*, 2001, 347 :311
- [ 22 ] Zhao Junqing, Xie Shijie, Han Shenhao, et al. Vacuum deposited bilayer organic light emitting diodes. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2001, 22(2) :198 (in Chinese) [ 赵俊卿, 谢士杰, 韩圣浩, 等. 真空蒸镀双层有机电致发光器件及其稳定性. *半导体学报*, 2001, 22(2) :198 ]
- [ 23 ] Zhu Wenqing, Zhang Buxin, Jiang Xueyin, et al. Blue organic light-emitting diodes with block layer structure. *Semiconductor Optoelectronics*, 2001, 22(1) :45 (in Chinese) [ 朱文清, 张步新, 蒋雪茵, 等. 阻挡层结构的蓝色有机发光二极管. *半导体光电*, 2001, 22(1) :45 ]
- [ 24 ] Li Fanghong, Liu Xu, Gu Peifu, et al. The study of structure and electroluminescent characteristics of organic thin film electroluminescent devices. *Acta Optica Sinica*, 1998, 18(2) :217 (in Chinese) [ 李方红, 刘旭, 顾培夫, 等. 有机薄膜电致发光器件结构与发光特性的研究. *光学学报*, 1998, 18(2) :217 ]

## Influence of Hole Buffer Layer CuPc on Properties of Organic Light-Emitting Devices<sup>\*</sup>

Zheng Daishun<sup>1</sup>, Zhang Xu<sup>2</sup>, and Qian Keyuan<sup>1</sup>

(1 Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China)

(2 School of Mathematics and Informations, Gansu United University, Lanzhou 730000, China)

**Abstract :** The green organic light-emitting device(OLED) ITO/ PVK TPD/ Alq<sub>3</sub>/ Al and blue OLED ITO/ PVK TPD/ LiBq<sub>4</sub>/ Alq<sub>3</sub>/ Al are fabricated by spin and vacuum deposition. Influence of hole buffer layer CuPc on the properties of OLED is studied. The results show that for the green OLED ,the electron current and brightness are increased by the addition of CuPc ,and the performance of the green OLED is enhanced. For the blue OLED ,the addition of CuPc induces the imbalance injection of charge carriers ,which deteriorates the properties of the blue OLED. This indicates that the effect of CuPc on the properties of different OLED is different. Theses results are explained with the energy level structure schematics of green and blue OLEDs.

**Key words :** hole buffer layer; CuPc; green and blue OLED; injection barrier; space charge

**PACC :** 7860F; 7280L

**Article ID :** 0253-4177(2005)01-0078-06

---

<sup>\*</sup> Project supported by National Natural Science Foundation of China (No. 60276026)

Zheng Daishun male ,postdoctor. His research fields lie in organic and inorganic light-emitting devices.

Received 19 December 2003 ,revised manuscript received 12 February 2004