

# 氯化钠作为阴极缓冲层的有机电致发光器件

牛连斌, 关云霞\*

重庆师范大学物理与电子工程学院, 重庆市光电功能材料重点实验室, 重庆市高校光学工程重点实验室, 重庆 401331

\*联系人, E-mail: [utk\\_lili@126.com](mailto:utk_lili@126.com)

收稿日期: 2017-05-17; 接受日期: 2017-07-03; 网络出版日期: 2017-10-20

国家自然科学基金(编号: 60806047)、重庆市基础科学与前沿技术研究专项(编号: CSTC2017jcyjAX0333, CSTC2015jcyjA70001, CSTC2015jcyjBX0032)、重庆市教委科学技术研究项目(编号: KJ1600327)和重庆高校创新团队建设计划(编号: 201013)资助项目

**摘要** 有机发光二极管(Organic Light-Emitting Diodes, OLED)具有驱动电压低、亮度和电流效率高、响应时间快、易实现大面积柔性等突出优点, 在显示和照明等领域有广阔的应用前景。但是, 由于这种二极管价格高昂, 严重影响了其市场化的步伐。本研究使用价格便宜的氯化钠(NaCl)薄膜作为OLED器件的阴极缓冲层, 以ITO玻璃为衬底, 制作了结构为ITO/NPB (60 nm)/Alq<sub>3</sub> (50 nm)/NaCl ( $x$  nm)/Al (100 nm)的器件, 其中 $x=0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5$  nm。通过分析器件亮度-电压-电流特性, 详细研究了NaCl薄膜厚度变化对OLED性能的影响。在器件阴极和Alq<sub>3</sub>之间加入一层NaCl薄膜后,  $J-V$ 特性曲线明显向左移动, 器件的开启电压明显下降。并且, 随着NaCl薄膜的厚度逐渐增加, 在0–2.0 nm范围, 器件的开启电压随着厚度的增加而明显降低。当NaCl薄膜的厚度为2.0 nm时, 器件的开启电压最低。NaCl薄膜的厚度超过2.5 nm时, 随着NaCl薄膜厚度的增加, 器件的开启电压也缓慢增加。但是, 即使NaCl薄膜的厚度增加到3.5 nm, 器件的开启电压还是远低于没有插入NaCl薄膜器件的开启电压。当插入NaCl薄膜的厚度小于2.5 nm时, 器件的电流效率远大于没有NaCl薄膜的器件。同时, 结合载流子隧穿方程, 深入分析了相关的物理机制。本研究为降低OLED生产成本开辟了一条新的途径。

**关键词** 有机电致发光器件, NaCl, 缓冲层

**PACS:** 78.60.Fi, 78.66.Qn, 78.55.Kz

## 1 引言

1987年, 华裔科学家 Tang 等人<sup>[1]</sup>在美国柯达公司研制成功有机发光二极管(Organic Light-Emitting Diodes, OLED)。由于这种二极管具有驱动电压低、亮度和电流效率高、响应时间快、易实现大面积柔性等突出优点, 在显示和照明等领域有广阔的应用

前景<sup>[2–4]</sup>。并且, 在过去三十几年中, 有机发光二极管的研究越来越受到科研机构和市场的重视<sup>[5–8]</sup>。1990年, 剑桥大学的Burroughes等人<sup>[9]</sup>研制成功聚合物作为发光材料, 结构为ITO/PPV/Al的OLED; 2004年, 柯达(KODAK)公司的Liao等人<sup>[10]</sup>利用Alq<sub>3</sub>:Li/NPB:FeCl<sub>3</sub>作为连接单元, 把两个发射层集成在同一个器件, 成功制成了结构是ITO/NPB (75 nm)/Alq<sub>3</sub> (25 nm)/Alq<sub>3</sub>:Li

**引用格式:** 牛连斌, 关云霞. 氯化钠作为阴极缓冲层的有机电致发光器件. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2017, 47: 127303  
Niu L B, Guan Y X. Organic light-emitting diodes based on sodium chloride buffer layer (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2017, 47: 127303, doi: [10.1360/SSPMA2017-00130](https://doi.org/10.1360/SSPMA2017-00130)

(25 nm)/NPB:FeCl<sub>3</sub> (60 nm)/NPB (25 nm)/Alq<sub>3</sub>:DCJTB (20 nm)/Alq<sub>3</sub> (40 nm)/Mg:Ag的叠层OLED。2012年, 日本九州大学的Uoyama等人<sup>[11]</sup>利用延迟荧光技术, 研制成功结构为ITO/α-NPD/CzIPN/TPBi/LiF/Al的器件; 2012年, 美国犹他大学的Nguyen等人<sup>[12]</sup>研制成功结构为LSMO/Doo-PPV/LiF/Co/Al的自旋阀OLED。2016年以来, 一系列OLED产品也已经被推向市场, 但面临了“叫好不叫座”的窘境。究其客观原因, 主要是两个问题还没有完美解决。(1) 寿命问题。决定OLED寿命的关键是其使用的材料。例如, 电极材料, 为了增强载流子的注入能力, OLED通常使用低功函数的金属(如Mg和Ca等), 但是这些低功函数的金属化学活性比较强, 在现实使用环境中, 很容易与H<sub>2</sub>O和O<sub>2</sub>发生反应, 因而稳定性比较差。(2) 价格问题。例如, 2017年3月27日上市的索尼手机XZ系列, 其OLED屏幕高达866元, 价格是同规格LCD屏幕的4倍。造成OLED价格昂贵的重要原因之一是制造这种器件的材料价格很高。例如, 低功函数的电极材料金属Mg, 价格高达8000元每千克。由于Al价格便宜, 在空气中相对稳定, 为了克服上述不利因素, 很多科学家使用Al作为OLED的阴极材料。

但是, 由于Al的功函数很高(约4.2 eV), 用它作为器件的阴极, 需要在OLED有机材料和电极之间加一个缓冲层。例如, Li等人<sup>[13]</sup>和Niu等人<sup>[14]</sup>使用Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为缓冲层(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al); Wakimoto等人<sup>[15]</sup>使用Li<sub>2</sub>O作为缓冲层(Li<sub>2</sub>O/Al); Niu等人<sup>[16]</sup>使用LiF和CsF作为缓冲层(LiF/Al和CsF/Al)。但是, 这些缓冲层价格也很高, 严重增加了厂家生产OLED的成本。

氯化钠(NaCl)俗称食盐, 是一种离子晶体。在其晶体结构内部, 较大的氯离子排列成立方密堆积结构, 较小的钠离子填充于较大氯离子之间八面体的空位。在800°C以下, 它是一种很好的绝缘材料。而且, NaCl在全球分布很广, 价格非常便宜。本研究以NaCl作为OLED阴极缓冲层, ITO作为器件阳极材料, 八羟基喹啉铝(Alq<sub>3</sub>)作为器件的发光材料和电子传输材料, N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPB)作为器件空穴传输材料, 铝(Al)作为器件阴极金属, 制作了结构是ITO/NPB (50 nm)/Alq<sub>3</sub>(60 nm)/NaCl (x nm)/Al (100 nm)的器件, 其中x=0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5 nm。详细研究了NaCl薄膜厚度变化对OLED性能的影响, 深入分析了相关的物理机制。

## 2 材料和方法

本实验采用蒸镀方法制备研究所需要的器件。镀膜系统使用重庆师范大学和沈阳九达真空研究所联合研制的JD-Future型镀膜专用设备。实验所使用材料NPB, Alq<sub>3</sub>与NaCl从西安瑞联材料有限公司购买, 纯度均大于99.5%。这些材料的分子式结构和OLED结构如图1所示。

器件制备细节如下: 将ITO玻璃衬底用配置好的洗液仔细洗净, 用丙酮(分析纯)、酒精(分析纯)、去离子水(18.25 MΩ·cm)按照顺序分别超声清洗10 min, 然后放入循环热风干燥柜, 在120°C烘干100 min。接着将ITO玻璃基片放入镀膜设备预处理室, 利用氧等离子

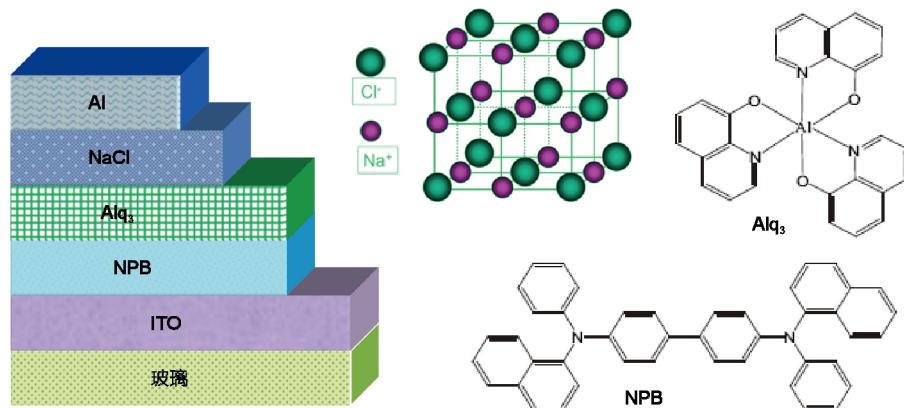


图1 (网络版彩图)器件结构示意和所用材料分子结构图

Figure 1 (Color online) Device structure of ITO/NPB/Alq<sub>3</sub>/NaCl/Al with molecular structure of the materials studied.

体进行清洗(电压为410 V, 电流为162 mA) 12 min; 再用设备机械传动臂把基片自动传递至有机薄膜蒸镀室, 待真空度达到 $9.5 \times 10^{-5}$  Pa时准备开始镀膜. 在各薄膜层生长的过程中, 系统的真空度大约维持在 $1.8 \times 10^{-4}$  Pa; 用石英振荡仪S206同步监测各薄膜层的厚度和成膜速率. 器件空穴传输层NPB薄膜的厚度和成膜速率分别为50 nm和0.08 nm/s, 发光层和电子传输层Alq<sub>3</sub>的厚度和成膜速率分别为60 nm和0.08 nm/s, NaCl的厚度为0~3.5 nm, 其成膜速率分别为0.003 nm/s, Al电极的厚度为100 nm, 成膜速率约为0.04 nm/s. 本实验OLED器件的电压(V)、亮度(cd/m<sup>2</sup>)、电流(A)、电致发光光谱(EL)等参数由电脑智能控制的可编程Keithley-2400数字电源和PR-655光谱仪构成的测量系统自动检测. 所有的测试都是在室温和大气环境下进行.

### 3 结果和讨论

图2是不同厚度NaCl所对应的器件的电流密度-电压(*J-V*)特性曲线. 由图可以看出, 在器件阴极和Alq<sub>3</sub>之间加入一层NaCl薄膜后, *J-V*特性曲线明显向左移动, 器件的开启电压明显下降. 并且, 随着NaCl薄膜厚度的逐渐增加, 在0~2 nm范围, 器件的开启电压随着厚度的增加而明显降低. 当NaCl薄膜的厚度为2.0 nm时, 器件的开启电压最低. NaCl薄膜的厚度超过2.5 nm时, 随着NaCl薄膜厚度的增加, 器件的开启电压也缓慢的增加. 但是, 即使NaCl薄膜的厚度增加到3.5 nm, 器件的开启电压还是远低于没有插入NaCl薄膜器件的开启电压.

在器件阴极和Alq<sub>3</sub>之间加入一层NaCl薄膜使器件的开启电压降低, 主要原因是NaCl薄膜增加了器件阴极电子的注入能力. 由于NaCl是一种极性很强的离子晶体, 在其晶体结构内部, 较大的氯离子排列成立方密堆积结构, 较小的钠离子填充于较大氯离子之间八面体的空位. 这种晶体在常温下电阻率远大于有机薄膜Alq<sub>3</sub>和金属Al电极的电阻率. 根据Parker<sup>[17]</sup>的隧穿能级模型, 电子从器件阴极注入到有机半导体时, 需要隧穿经过一个三角形的势垒. 如图3(a)所示, 对于没有插入NaCl薄膜的器件, 电子从Al电极注入到Alq<sub>3</sub>薄膜时, 需要隧穿一个三角形的能级势垒<sup>[17~19]</sup>. 在器件阴极Al和有机半导体Alq<sub>3</sub>之间插入一层NaCl薄膜, 氯化钠薄膜的电阻率很高, NaCl薄膜内部的电场强度远

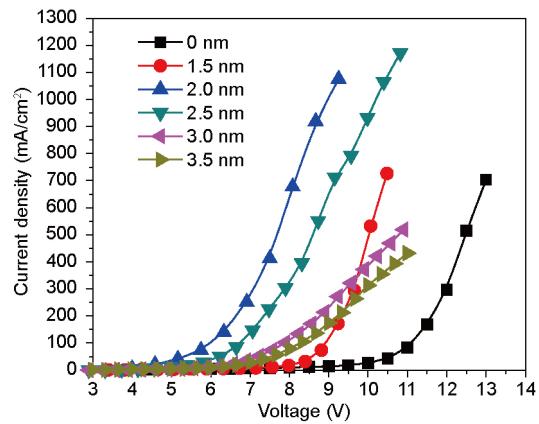


图2 (网络版彩图)不同厚度NaCl器件的电流密度-电压特性曲线

Figure 2 (Color online) Plots of current density vs. operating voltage obtained from OLEDs with various NaCl layers thickness.

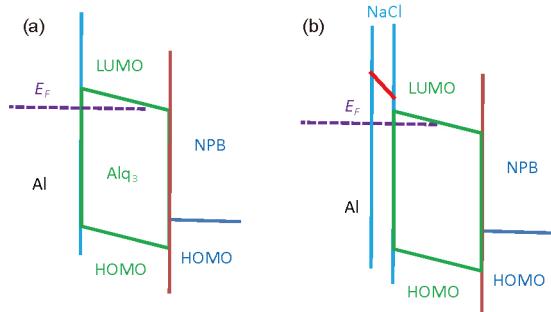


图3 (网络版彩图)器件载流子隧穿模型. (a) 无NaCl; (b) 有NaCl

Figure 3 (Color online) Schematic of the tunneling model. (a) Without NaCl; (b) with NaCl.

高于有机薄膜Alq<sub>3</sub>内部的电场强度. 在这种情况下, 如图3(b)所示, Al电极的费米能级与有机半导体Alq<sub>3</sub>的最低未占分子轨道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)相比, 其位置得到了明显的提升<sup>[20,21]</sup>. 这样, 插入NaCl薄膜就使电子注入有机薄膜所经过的能量势差得到减低, 从而增加了电子注入器件内部的能力. 上述分析在其他材料体系中也被许多科学家证实. 例如, 1998年, 日本科学家Mori等人<sup>[18]</sup>用紫外光电子能谱(Ultraviolet Photoelectron Spectrometer, UPS)和X射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)手段研究了插入LiF后Al/Alq<sub>3</sub>界面的变化. 他们发现, 插入一薄层LiF后的Alq<sub>3</sub>的HOMO能级比没有LiF的HOMO能级向上移动了约-0.4 eV, 这就意味着电子从金属的费米能级注入到有机时所面临的势垒

高度增加了 $-0.4\text{ eV}$ , 因此电子的注入能力大为增强.

对于有机电致发光器件, 根据载流子隧穿理论<sup>[22-24]</sup>, 如果以电子注入器件的方向为 $x$ 轴正方向, 则器件的电流密度可以表示为

$$J(V) = \left(\frac{4\pi kT}{h^3}\right) \int_0^\infty dp_x \cdot p_x Q(p_x, V) \times \ln \left| \frac{1 + \exp \left[ \left( E_{F1} - \left( \frac{p_x^2}{2m^*} \right) \right) / kT \right]}{1 + \exp \left[ \left( E_{F2} - \left( \frac{p_x^2}{2m^*} \right) \right) / kT \right]} \right|, \quad (1)$$

其中

$$Q = \exp \left\{ -2 \int_{x1}^{x2} \left( \frac{8\pi^2 m^* [U(x) - E_x]}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} dx \right\}, \quad (2)$$

其中

$$U(x) = \begin{cases} \Phi_1 - \frac{eV_x}{rd+D} - \frac{e^2}{16\pi\epsilon x}, & x \leq d, \\ \Phi_2 - \frac{eV_{x-d}}{rd+D} - \frac{e^2}{16\pi\epsilon x}, & x > d. \end{cases} \quad (3)$$

方程(1), (2)和(3)中,  $k$ 为玻尔兹曼常数,  $T$ 为器件的温度,  $h$ 为普朗克常数,  $P_x$ 是电子在 $x$ 方向的动量,  $Q$ 为电子的隧穿概率,  $V$ 为加在器件两端的偏压,  $E_{F1}$ 是金属Al电极的费米能级,  $E_{F2}$ 是有机半导体Alq<sub>3</sub>的费米能级,  $m^*$ 为电子的有效质量,  $E_x$ 为电子的能量,  $U(x)$ 是以金属的费米能级作为零点的势垒,  $\Phi_1$ 为金属Al电极的费米能级与NaCl导带底的差值,  $\Phi_2$ 为金属Al费米能级和有机半导体Alq<sub>3</sub>薄膜LUMO的能级差值,  $r$ 为缓冲层电阻率和有机层电阻率之比,  $d$ 为NaCl厚度,  $D$ 为有机层Alq<sub>3</sub>薄膜的厚度, 缓冲层和有机层的介电常数均为 $\epsilon$ . 在这里器件未考虑空间电荷等体限制效应.

针对本实验所使用的器件, 阴极Al的功函数是 $-4.2\text{ eV}$ , 其薄膜厚度为 $100\text{ nm}$ ; 有机半导体Alq<sub>3</sub>的LUMO是 $-3.0\text{ eV}$ , 其薄膜的厚度是 $60\text{ nm}$ ; NaCl的导带底为 $-1.2\text{ eV}$ , 其与Alq<sub>3</sub>有机薄膜的电阻率之比约为 $6:1$ . 由方程可知, 在同一偏置电压下, 随着NaCl厚度 $d$ 的不断增加, 器件电流密度 $J$ 先增大后减小. 当 $d$ 的厚度为 $2\text{ nm}$ 时, 器件的开启电压最小. 这与本实验结果完全一致. 因此, 本实验器件电子注入遵从隧穿电流注入模型. 另外, 当NaCl薄膜的厚度超过 $2.5\text{ nm}$ 时, 随着NaCl

薄膜厚度的增加, 电子通过NaCl薄膜隧穿的几率随着厚度的增大而降低. 因而, 器件的开启电压也缓慢地增加.

图4是器件的亮度-电压曲线. 从图中可以看出, 随着器件偏置电压的增加, 器件的亮度呈指数式不断上升的趋势. 对于没有插入NaCl薄膜的器件, 其最大亮度为 $3055\text{ cd/m}^2$ ; 当器件插入NaCl的厚度为 $2\text{ nm}$ 时, 其亮度达到所有器件的最大值为 $10170\text{ cd/m}^2$ . 并且, NaCl薄膜的厚度在 $2.5\text{--}3.5\text{ nm}$ 时, 器件的最大亮度慢慢减低. 例如, NaCl薄膜的厚度为 $3.5\text{ nm}$ 时, 器件的最大亮度仅为 $1811\text{ cd/m}^2$ . 由此可知, 在器件的阴极和电子传输层之间加入适当厚度的NaCl, 可以大大提高器件的最大亮度. 但是, 当NaCl薄膜的厚度超过 $2.5\text{ nm}$ 时, 反而使得器件的最大亮度降低. 影响OLED最大亮度的因素很多, 器件的稳定性和器件内部载流子注入浓度是其中的两个非常重要的因素. 在绝大多数情况下, 器件的稳定性越好, 器件的最大亮度就越高. 在前期的研究中, 利用光电子能谱表征技术, 发现阴极缓冲层材料与Alq<sub>3</sub>容易发生反应形成稳定新能态<sup>[22,23]</sup>. 在本实验中, 插入器件的NaCl薄膜也会与Alq<sub>3</sub>之间发生化学反应, 即NaCl发生分解反应, Na金属原子和Alq<sub>3</sub>化学反应生成Alq<sub>3</sub>自由基阴离子, 这个新生成的阴离子自由基在有机Alq<sub>3</sub>薄膜的能隙中会形成一个新的能态. 这个新的能态比较稳定, 从而有利于器件的稳定. 另外, 一定数量的Na原子与Al原子也会形成Na-Al合金, 这种新的合金也有利于器件的稳定. 类似的研究结论在其他材料体系中被许多科学家证实. 例如, 2001年, 美国柯达公司Mason等人<sup>[22]</sup>利用UPS和XPS方法研究也发现, 在Alq<sub>3</sub>, Al和LiF共同存在的情况下, LiF发生了分解, Li原子和Al原子发生反应生成Alq<sub>3</sub>阴离子自由基(Radical Anion), 这个阴离子自由基在Alq<sub>3</sub>的能隙当中形成一个新的稳定的能态, 从而有利于电子的注入. 2001年, 德国Heil等人<sup>[23]</sup>利用二次离子质谱仪研究发现, 在Alq<sub>3</sub>/Li界面附近, F的浓度很高, 随着深度加深, F的浓度急剧下降, 而Li的浓度在整个Alq<sub>3</sub>层中始终保持很高, 他们认为, 这是由于F原子在界面附近和Al等发生了反应, 释放出来的Li原子扩散到了有机薄膜内部. 当NaCl的厚度超过 $2\text{ nm}$ 时, 器件的最大亮度开始慢慢降低. 这是因为随着NaCl厚度的增加, 器件阴极电子隧穿注入能力不断降低. 注入器件的载流子数目越少, 器件内部载流子浓度越小, 器件的亮度

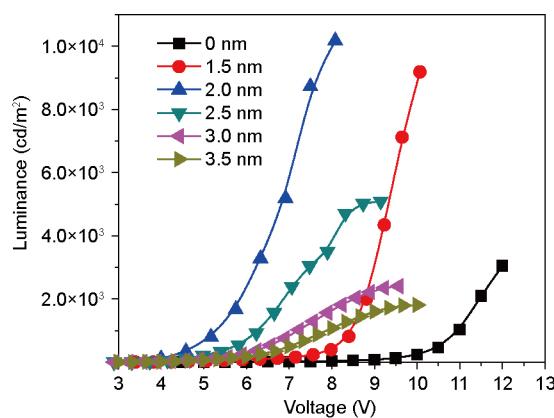


图4 (网络版彩图)不同厚度NaCl器件的亮度-电压特性曲线

Figure 4 (Color online) Plots of luminance vs. operating voltage obtained from OLEDs with various NaCl layers thickness.

就越低。

图5是不同厚度NaCl薄膜器件所对应的效率-电流密度曲线。从图可知,当插入NaCl薄膜的厚度小于2.5 nm时,器件的电流效率远大于没有NaCl薄膜的器件。但是,当插入NaCl薄膜的厚度大于3 nm时,器件的电流效率反而降低。例如,在电流密度200 mA/cm<sup>2</sup>的条件下,本研究的5个器件的电流效率具体数值如表1所示。

我们知道,有机电致发光器件的电流效率与器件内部载流子的平衡有非常密切的关系。具体而言,器件的电流效率 $\varepsilon$ 可以如下方程来表示

$$\varepsilon = P \varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3 \varepsilon_4,$$

其中 $P$ 为比例系数,  $\varepsilon_1$ 为器件发光区域注入的载流子形成激子的效率,  $\varepsilon_2$ 是激子生成能发光的激发单线态或三线态的效率,  $\varepsilon_3$ 为激发态发生辐射跃迁产生发光的效率,  $\varepsilon_4$ 为射出器件的光子数与发光产生的光子数的比值。

对于本研究针对的几个器件,由于NaCl薄膜厚度的变化,使器件阴极注入电子的能力发生变化。在器件中,由于空穴传输材料NPB薄膜的空穴迁移率约为 $4.5 \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/(V S),电子传输材料Alq<sub>3</sub>薄膜的电子迁移率约为 $5.6 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/(V S)。器件空穴传输层空穴迁移率是器件电子传输层电子迁移率的几十倍。因而,在器件发光区域,空穴是多数载流子,电子是少数载流子。在这种情况下,从器件阴极注入电子的浓度越大,器件的载流子浓度就越平衡,即电子和空穴形成激子

的效率就越高,  $\varepsilon_1$ 就越大。由于本研究中,几个器件的基本结构相同,所用材料也一样,因而,  $\varepsilon_2$ ,  $\varepsilon_3$ 和  $\varepsilon_4$ 基本相同。由此可见,适当厚度的NaCl薄膜可以增加器件电子的注入能力。当NaCl薄膜的厚度超过2.5 nm,其电子注入能力降低,器件的效率也开始缓慢下降。另外,我们也制作了LiF薄膜作为缓冲层的同样器件结构,在电流密度200 mA/cm<sup>2</sup>的条件下,其性能如表2所示。

图6是器件的电致发光光谱。从图可知,加入NaCl薄膜缓冲层对器件的电致发光光谱没有明显影响。

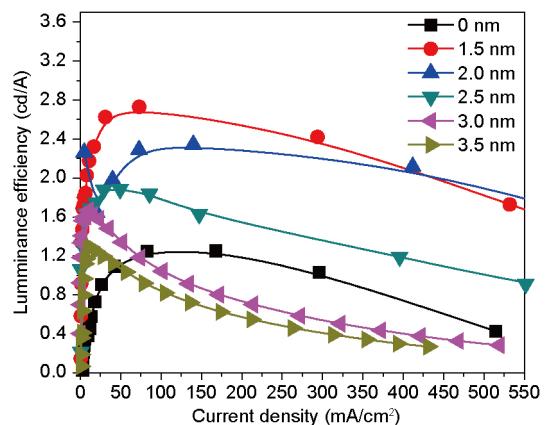


图5 (网络版彩图)不同厚度NaCl器件的效率-电流密度特性曲线

Figure 5 (Color online) Plots of EL efficiencies along with the applied current density obtained from OLEDs with various NaCl layers thickness.

表1 不同厚度的NaCl薄膜所对应的器件的电流效率

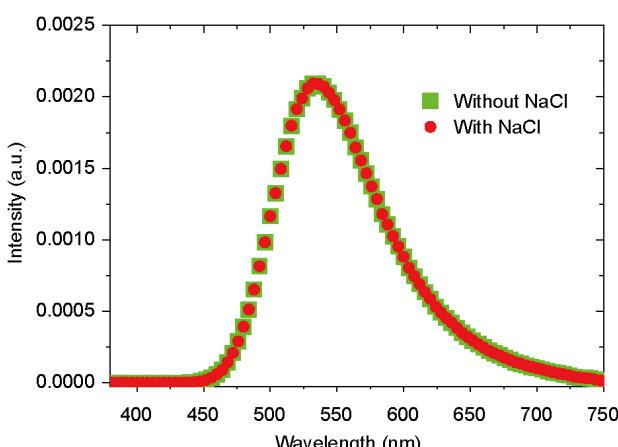
Table 1 Current efficiency obtained from OLEDs with various NaCl layers thickness

NaCl厚度(nm)	电流效率(cd/A)
1.5	2.53
2	2.31
2.5	1.2
3	0.76
3.5	0.58

表2 不同厚度的LiF薄膜所对应的器件的电流效率

Table 2 Current efficiency obtained from OLEDs with various LiF layers thickness

LiF厚度(nm)	电流效率(cd/A)
1.5	2.51
2	2.36
2.5	1.07
3	0.41
3.5	0.12



**图 6** (网络版彩图)器件的电致发光光谱  
**Figure 6** (Color online) EL spectra of the devices.

#### 4 结论

本研究中, 制作了结构是ITO/NPB (50 nm)/Alq<sub>3</sub> (60 nm)/NaCl ( $x$  nm)/Al (100 nm)的器件。NaCl薄膜作为器件的电子注入层。通过研究不同厚度NaCl薄膜器件的电流密度-电压特性、电压-亮度特性和电流密度-效率特性发现, 小于2 nm厚度的NaCl薄膜可以增加器件内部电子的注入浓度, 提高器件的电流效率。当NaCl薄膜厚度大于2.5 nm时, 器件的电流效率开始下降。也就是说, 适当厚度的NaCl薄膜可以增加器件注入电子的能力, 从而提高器件的性能。NaCl薄膜价格低廉, 可以替代目前被OLED生产广泛使用的价格昂贵的氟化物。本研究为降低OLED生产成本开辟了一条新的途径。

致谢 感谢北京交通大学邵明教授对本文的有益建议。

#### 参考文献

- 1 Tang C W, VanSlyke S A. Organic electroluminescent diodes. *Appl Phys Lett*, 1987, 51: 913–915
- 2 Zhou L, Tian X Y, Meng Y, et al. Studying the temperature-dependence of singlet exciton fission by using transient fluorescence technique (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2017, 47: 067301 [周亮, 田晓语, 孟妍, 等. 利用瞬态荧光技术研究单重态激子裂变的温度依赖关系. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2017, 47: 067301]
- 3 Liu D Y, Xiang J, Chen Y B, et al. The competitive behavior of exciton reactions in Rubrene doped system. *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2017, 47: 027001 [刘冬玉, 向杰, 陈颖冰, 等. 红荧烯掺杂体系中激子反应的竞争行为. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2017, 47: 027001]
- 4 Sun L Z, Zhao S L, Xu Z, et al. White light emitting diode based on quantum dots and MEH-PPV (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2016, 65: 067301 [孙立志, 赵謾玲, 徐征, 等. 基于量子点和MEH-PPV的白光发光二极管的研究. 物理学报, 2016, 65: 067301]
- 5 Zhang Y, Liu R, Lei Y L, et al. Prompt fluorescence and delayed fluorescence in Alq<sub>3</sub>-based organic light-emitting diode (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2010, 40: 416–424 [张勇, 刘荣, 雷衍连, 等. 基于Alq<sub>3</sub>的有机发光二极管中的瞬时荧光与延迟荧光. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2010, 40: 416–424]
- 6 Chen P, Yuan D, Niu L, et al. Triplet harvesting in polyfluorene copolymer-based organic light emitting diodes through thermally activated reverse intersystem crossing. *Org Electron*, 2017, 41: 100–106
- 7 Yuan D, Chen Q S, Chen L X, et al. Tuning the magnetoconductance from positive to negative upon the formation competition between exciton and charge-transfer states. *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2016, 46: 037001 [袁德, 陈秋松, 陈历相, 等. 激子态和电荷转移态的竞争对有机磁电导正负效应的调控. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2016, 46: 037001]
- 8 Niu L B, Chen L J, Chen P, et al. Hyperfine interaction vs. spin-orbit coupling in organic semiconductors. *RSC Adv*, 2016, 6: 111421
- 9 Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 1990, 347: 539–541
- 10 Liao L S, Klubek K P, Tang C W. High-efficiency tandem organic light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 167–169
- 11 Uoyama H, Goushi K, Shizu K, et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, 2012, 492: 234–238
- 12 Nguyen T D, Ehrenfreund E, Vardeny Z V. Spin-polarized light-emitting diode based on an organic bipolar spin valve. *Science*, 2012, 337: 204–209
- 13 Li F, Tang H, Anderegg J, et al. Fabrication and electroluminescence of double-layered organic light-emitting diodes with the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al cathode. *Appl Phys Lett*, 1997, 70: 1233–1235
- 14 Niu L, Zhang F. The effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanolayers on the efficiency of organic light-emitting devices. *Semicond Sci Technol*, 2006, 21: 1639–1642
- 15 Wakimoto T, Fukuda Y, Nagayama K, et al. Organic EL cells using alkaline metal compounds as electron injection materials. *IEEE Trans Electron Devices*, 1997, 44: 1245–1248

- 16 Niu L, Guan Y. Which is better as a buffer layer for organic light-emitting devices, CsF or LiF? *Phys Status Solidi*, 2010, 207: 993–997
- 17 Parker I D. Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes. *J Appl Phys*, 1994, 75: 1656–1666
- 18 Mori T, Fujikawa H, Tokito S, et al. Electronic structure of 8-hydroxyquinoline aluminum/LiF/Al interface for organic electroluminescent device studied by ultraviolet photoelectron spectroscopy. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 2763–2765
- 19 Schlaf R, Parkinson B A, Lee P A, et al. Photoemission spectroscopy of LiF coated Al and Pt electrodes. *J Appl Phys*, 1998, 84: 6729–6736
- 20 Ihm K, Kang T H, Kim K J, et al. Band bending of LiF/Alq<sub>3</sub> interface in organic light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 2949–2951
- 21 Wang K L, Lai B, Lu M, et al. Electronic structure and energy level alignment of Alq<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al and Alq<sub>3</sub>/Al interfaces studied by ultraviolet photoemission spectroscopy. *Thin Solid Films*, 2000, 363: 178–181
- 22 Mason M G, Tang C W, Hung L S, et al. Interfacial chemistry of Alq<sub>3</sub> and LiF with reactive metals. *J Appl Phys*, 2001, 89: 2756–2765
- 23 Heil H, Steiger J, Karg S, et al. Mechanisms of injection enhancement in organic light-emitting diodes through an Al/LiF electrode. *J Appl Phys*, 2001, 89: 420–424
- 24 Zhang S T. Research on Carrier Injection and Transport Mechanism in Organic Light Emitting Diodes (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Shanghai: Fudan University, 2004. 39–52 [张松涛. 有机发光二极管中载流子注入和传输机制的研究. 博士学位论文. 上海: 复旦大学, 2004. 39–52]

## Organic light-emitting diodes based on sodium chloride buffer layer

NIU LianBin & GUAN YunXia\*

Chongqing Key Laboratory of Optical Electronic Functional Materials, Optical Engineering Key Laboratory of Chongqing Municipal Education Commission, College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China

Since the organic light-emitting diodes (OLEDs) have broad application prospects in the field of display and lighting due to low drive voltage, high brightness and current efficiency, fast response time, easy to realize large area flexible and other advantages, etc. However, the high price of this diode seriously affected the pace of its market. In this paper, the sodium chloride (NaCl) film was used as a cathode buffer layer of OLED device. The device structure is ITO/NPB (60 nm)/Alq<sub>3</sub> (50 nm)/NaCl ( $x$  nm)/Al (100 nm) devices, including  $x=0, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5$  nm. The influence of the thickness of NaCl film on the performance of OLED was studied by analyzing the voltage and current characteristics of the device. When a layer of NaCl film was inserted between the cathode and the Alq<sub>3</sub>, the  $J-V$  characteristic curve of the device was obviously shifted to the left, and the turn-on voltage of the device decreased obviously. Moreover, with the increase of the thickness of the NaCl film, the turn-on voltage of the device decreased with the increase of the thickness (0–2 nm) film. When the thickness of the NaCl film is 2 nm, the voltage of the device was the lowest. If the thickness of NaCl film was more than 2.5 nm, the turn-on voltage of the device increased slowly with the increase of the thickness of the NaCl film. However, even if the thickness of the NaCl film increased to 3.5 nm, the turn-on voltage of the device was much lower than that of the NaCl thin film device. When the thickness of the NaCl film is less than 2.5 nm, the current efficiency of the device is much larger than that of the device without NaCl film. At the same time, the physical mechanism was analyzed by combining the tunneling equation. This study gives a new way to reduce the cost of OLED production.

**OLED, NaCl, buffer layer**

**PACS:** 78.60.Fi, 78.66.Qn, 78.55.Kz

**doi:** [10.1360/SSPMA2017-00130](https://doi.org/10.1360/SSPMA2017-00130)