

文章编号: 1000-7032(2011)10-1041-05

DPVBi 空穴阻挡层对 OLED 性能的优化

廖亚琴^{1,2}, 甘至宏¹, 刘星元^{1*}

(1. 中国科学院 激发态物理重点实验室 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要: 研究了宽带隙有机小分子材料 DPVBi 作为空穴阻挡层对 OLED 器件效率和亮度的优化作用。DPVBi 的引入有效地改善了以 PEDOT: PSS 做空穴注入层的 OLED 器件的空穴过剩问题。实验结果表明: 通过优化 DPVBi 的厚度, 插入 30 nm 厚的 DPVBi 空穴阻挡层可以有效地平衡 OLED 器件的电子和空穴浓度, 降低器件的工作电压, 优化器件的各项性能。该器件的效率和亮度分别是器件结构为 ITO/PEDOT: PSS/NPB/Alq₃/LiF/Al 参比器件的 1.2 倍和 1.87 倍。

关键词: 机电致发光器件; 空穴阻挡层; DPVBi

中图分类号: TN383. 1

PACS: 78. 66. Qn; 72. 80. Le

PACC: 7340; 7860F

文献标识码: A

DOI: 10. 3788/fjxb20113210. 1041

1 引 言

高效率机电致发光器件(OLED)要求具备低的工作电压、高的电流效率以及相对良好的稳定性^[1-2]。然而由于存在电子和空穴注入效率低且浓度不平衡等问题,使得 OLED 器件的效率和稳定性很难得到提高。有机半导体材料中,通常空穴的迁移率要比电子迁移率高很多^[3]。例如在典型的绿光 OLED 器件 ITO/NPB/Alq₃/LiF/Al 中,空穴传输材料 NPB 的空穴迁移率为 $10^{-5} \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ 量级^[4],而电子传输材料 Alq₃ 的电子迁移率为 $10^{-6} \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ 量级^[5]。这将导致 OLED 器件的电子和空穴在发光层中的注入不平衡,而且由于电子和空穴的迁移率差距较大,容易使发光区域靠近迁移率较小的电子传输层及阴极一侧引起激子的猝灭,使 OLED 器件的效率和亮度下降^[6]。为了优化器件性能,增强载流子的注入和平衡,人们做了大量的工作。一方面,通过修饰 OLED 器件的阴极界面,例如在阴极表面蒸镀一层超薄的金属盐(LiF 等)^[7-9]作为界面缓冲层,降低界面势垒,增强电子注入;另一方面,为了增强空穴和电子浓度的平衡,插入一层空穴阻挡层

(HBL)来平衡载流子浓度,防止激子猝灭^[10-12]。普通的空穴阻挡层位于发光层和电子传输层之间。空穴阻挡层材料需满足稳定性强、成膜性好以及最高分子占有轨道(HOMO)足够高等条件。此外,通过向空穴传输层中掺入强的电子受体材料(例如 F4-TCNQ),向电子传输层中掺入强的电子给体材料(例如碱金属 Li),构造出 p-i-n 结构的 OLED 也是调节器件中电子和空穴的浓度平衡的一个办法,器件的亮度在 2.9 V 的驱动电压下达到 $1\ 000 \text{ cd/m}^2$ ^[13]。但是这些掺杂材料的化学稳定差,容易和空气中的水、氧气等发生化学反应,导致器件的寿命和稳定性变差。

电子注入材料和空穴注入材料对 OLED 的性能都有重要影响^[14-15]。PEDOT: PSS 导电聚合物是最常用的空穴注入材料,它具有良好的导电性,较高的功函数(5.2 eV),并可以平滑 ITO 阳极界面^[16]。但是,该材料常用于聚合物电致发光,很少用于小分子电致发光器件中。这是因为 PEDOT: PSS 的导电性过高,而目前又没有电子迁移率非常高的电子传输材料与之匹配,从而会造成有机小分子 OLED 中空穴过剩,导致器件过早老化^[17]。为了平衡 PEDOT: PSS 做空穴注入层的

收稿日期: 2011-03-20; 修订日期: 2011-06-16

基金项目: 吉林省科技发展计划(20090346, 20100570)资助项目

作者简介: 廖亚琴(1982-),女,甘肃兰州人,博士研究生,主要从事有机发光二极管及有机太阳能电池的研究。

*: 通讯联系人; E-mail: xingyuanliu@hotmail.com, Tel: (0431) 86176341

OLED 器件的电子和空穴浓度,人们将 BCP 插在发光层和电子传输层之间,以此提高器件的电流效率,但是由于 BCP 的电子迁移率太低^[10]导致过高的器件工作电压^[11]。

为了在不明显增强器件工作电压的情况下,提高器件电流效率,我们在 PEDOT:PSS 空穴注入层和电子传输层 Alq₃ 之间插入了一层 DPVBi 作为空穴阻挡层。DPVBi 是一种常见的蓝色有机电致发光材料,其 HOMO 能级高达 5.9 eV,由于带隙较宽,也常用作磷光 OLED 器件的主体材料^[18]。通过优化 DPVBi 的厚度,并和参比器件 ITO/PEDOT:PSS/NPB/Alq₃/LiF/Al 比较发现,DPVBi 空穴阻挡层的插入可以调节器件中电子和空穴的浓度平衡。在空穴注入层和电子传输层间插入 30 nm 厚 DPVBi 空穴阻挡层可使得 OLED 器件的效率和亮度分别提高 20% 和 87%。

2 实 验

器件的能级结构如图 1 所示。图 1(a) 为参比器件,器件结构为: ITO/PEDOT:PSS (30 nm) / NPB (60 nm) / Alq₃ (60 nm) / LiF (0.5 nm) / Al (100 nm)。图 1(b) 为 DPVBi 作为空穴阻挡层器件,器件结构为: ITO/PEDOT:PSS (30 nm) / DPVBi (0, 50, 40, 30 nm) / Alq₃ (60 nm) / LiF (0.5 nm) / Al (100 nm)。其中 ITO 为阳极, NPB 为空穴传输层, Alq₃ 为电子传输层及发光层, LiF 为电子注入层

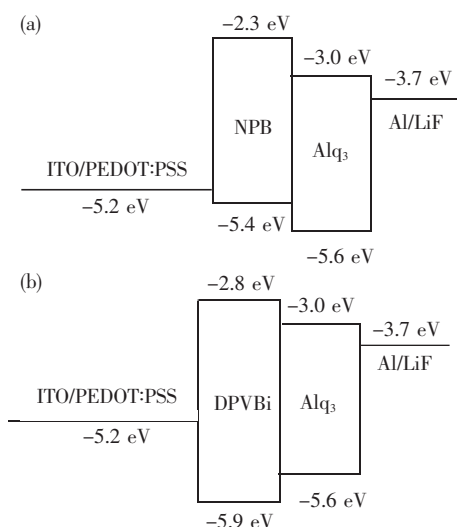


图 1 参比器件与 DPVBi 空穴阻挡层器件的能级结构示意图

Fig. 1 Energy level diagram of reference device and DPVBi HBL device

层, Al 为阴极, PEDOT:PSS 为空穴注入层, DPVBi 为空穴阻挡层。DPVBi 空穴阻挡层器件的制备过程如下: 将清洗过的 ITO 玻璃放入真空室中, 用氧气等离子体处理 3 min 后, 取出放在匀胶机托架上, 使用水相的滤头将 PEDOT:PSS 均匀地涂在 ITO 玻璃基底上, 将转速调至 2 000 r/min, 旋转时间为 1 min。然后, 将基片转移至烘箱中, 设置烘烤温度为 120 °C, 烘烤 30 min。取出后, 放入真空室中, 抽真空至 5.0×10^{-4} Pa。按照 DPVBi、Alq₃、LiF、Al 的顺序依次进行蒸镀。所有有机物的蒸发速率都为 0.2 nm/s, 所有缓冲层的蒸发速率都为 0.05 nm/s, 金属 Al 的蒸发速率为 1.0 nm/s。参比器件制备过程同上。

OLED 的电流-电压 (J - V) 特性使用 Keithley 2400 数字源表测试, 薄膜的厚度使用 Ambios XP-4 表面轮廓仪来测量, OLED 器件的电致发光光谱使用 PR705 光谱仪测量。本实验所有的测试均在常温常压下完成。OLED 器件的有效发光面积为 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 。

3 结果与讨论

为了研究 DPVBi 空穴阻挡层对 OLED 器件性能的影响, 我们制作了不同厚度的 DPVBi 空穴阻挡层器件, 并和参比器件进行了对比。图 2 给出了 OLED 器件的 J - V 特性曲线。由图 2 可知, 所有器件的 J - V 特性曲线的变化趋势接近, 最高工作电压都在 15 V 以下。这些器件良好的 J - V 特性归功于 PEDOT:PSS 空穴注入层的加入。一方面, 相对于普通的有机材料, PEDOT:PSS 具有良好的导电特性^[19], 可以有效地运输外部注入的空

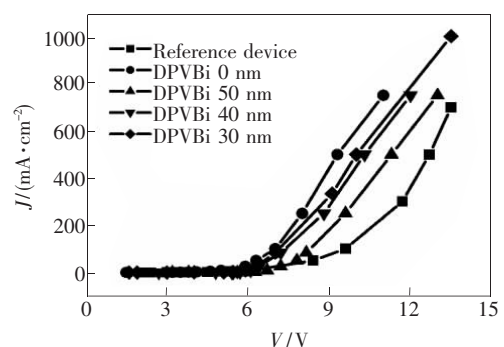


图 2 参比器件与 DPVBi 空穴阻挡层器件的 J - V 特性曲线

Fig. 2 J - V characteristics of Reference device and DPVBi HBL device

穴;另一方面, PEDOT: PSS 的功函数高达 5.2 eV, 可以和有机材料形成良好的能级匹配。但是 DPVBi 器件的 $J-V$ 特性要略优于参比器件, 这可能是因为 DPVBi 空穴阻挡层的厚度比 NPB 空穴传输层薄的原因。DPVBi 和 NPB 都是有机半导体材料, 其本征载流子浓度非常低, 载流子迁移率

很低, 电阻和厚度成反比。因而 0 nm 的 DPVBi 的器件, 其工作电压最低。30 nm 的 DPVBi 器件, 虽然不具备最优的 $J-V$ 特性, 但是其最高电流密度高达 1 000 mA/cm², 明显优于其他器件, 说明此厚度下, 器件具有良好的载流子注入特性和载流子平衡特性。

表 1 OLED 器件的电致发光特性

Table 1 EL properties of OLEDs

| 器件 | 1 cd/m ² 的工作电压 / V | 最大电流密度 / (mA · cm ⁻²) | 最大亮度 / (cd · cm ⁻²) | 最大电流效率 / (cd · A ⁻¹) |
|-------------|-------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| Reference | 2 | 700 | 13 010 | 4.3 |
| DPVBi 0 nm | 1.5 | 750 | 16 530 | 2.6 |
| DPVBi 50 nm | 3.2 | 750 | 15 530 | 3.2 |
| DPVBi 40 nm | 2.7 | 750 | 20 840 | 3.6 |
| DPVBi 30 nm | 1.6 | 1 000 | 24 350 | 5.2 |

图 3 给出了器件的电流密度-电流效率 ($J-\eta_{CE}$) 曲线, 由表 1 和图 3 可知, 30 nm 的 DPVBi 器件的最高电流效率为 5.2 cd/A, 是参比器件最高电流效率 (4.3 cd/A) 的 1.2 倍。尽管参比器件的最高电流效率要高于 0, 40, 50 nm 的 DPVBi 作为空穴阻挡层的器件, 但是, 其电流效率的稳定性很差, 电流效率迅速下降。这一现象说明, 参比器件中的载流子浓度不平衡, 在发光层中形成了大量的猝灭中心, 降低了激子有效地辐射跃迁效率。40 nm 的 DPVBi 作为空穴阻挡层的器件, 其最高电流效率 (3.6 cd/A) 尽管低于参比器件, 但是其在高电流密度下 (200 mA/cm² 以上) 的电流效率却明显高于参比器件。这说明当 DPVBi 的厚度为 40 nm 时, 器件发光层中的空穴和电子的注入

平衡在高电流密度下要优于参比器件。由图 1 可知, DPVBi 的 HOMO 能级为 5.9 eV, 比 PEDOT: PSS 的功函数 (5.2 eV) 高出了 0.7 eV, 可以有效阻挡多余的空穴。30 nm 的 DPVBi 空穴阻挡层器件相比于其他器件性能最佳, 这说明该器件发光层内部的空穴和电子注入平衡较好, 因此器件具有最高的电流效率。

图 4 为器件的电压-亮度 ($V-L$) 曲线。如图所示, 由于良好的 $J-V$ 特性和 $J-\eta_{CE}$ 特性, 30 nm 的 DPVBi 空穴阻挡层器件具有所有器件中的最高亮度 (24 350 cd/m²), 比参比器件 (13 010 cd/m²) 提高了 87%。此外, 40 nm 的 DPVBi 器件由于在高电流密度下良好的 $J-CE$ 特性, 其 $V-L$ 特性曲线也明显优于参比器件, 其最高亮度 (20 840 cd/m²) 比参比器件提高了 60%。

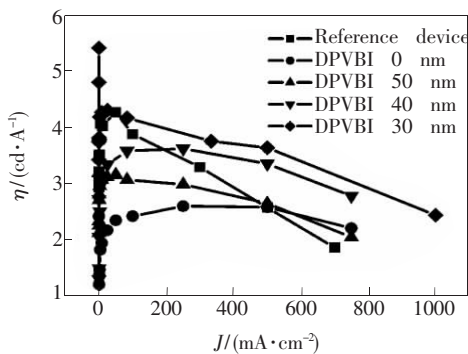


图 3 参比器件与 DPVBi 空穴阻挡层器件的 $J-\eta_{CE}$ 特性曲线

Fig. 3 $J-\eta_{CE}$ characteristics of reference device and DPVBi HBL device

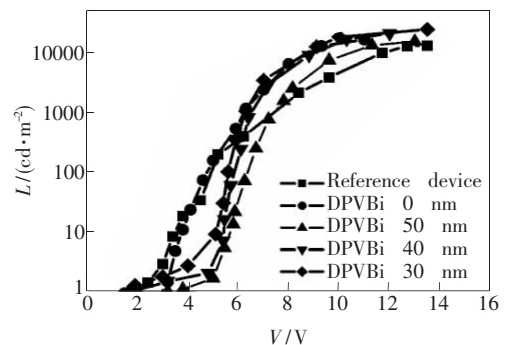


图 4 参比器件与 DPVBi 空穴阻挡层器件的 $V-L$ 特性曲线

Fig. 4 $V-L$ characteristics of Reference device and DPVBi HBL device

4 结 论

在 PEDOT: PSS 空穴注入层和 Alq₃ 发光层 (电子传输层) 中插入 DPVBi 空穴阻挡层可以有效地阻挡 OLED 器件中多余的空穴。调节 DPVBi 的厚度可以优化器件发光层中的电子和空穴的浓度, 增强激子的复合效率, 达到提高器件亮度和效

率的目的。30 nm 厚的 DPVBi 器件具有最佳的性能, 相对于参比器件, 其电流效率和亮度分别提高了 20% 和 87%。尽管 DPVBi 空穴阻挡层的插入有效地控制了发光层中电子和空穴的注入平衡, 但是如果进一步降低 OLED 器件的工作电压, 则需要开发具有高电子迁移率的有机电子传输材料。

参 考 文 献:

- [1] Benor A , Takizawa S Y. Energy barrier , charge carrier balance , and performance improvement in organic light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 2010 , **96**(24) : 243310-1-3.
- [2] Chou H H , Cheng C H. A highly efficient universal bipolar host for blue , green , and red phosphorescent OLEDs [J]. *Adv. Mat.* , 2010 , **22**(22) : 2468-2471.
- [3] Tutis E , Berner D , Zuppiroli L. Internal electric field and charge distribution in multilayer organic light-emitting diodes [J]. *J. Appl. Phys.* , 2003 , **93**(8) : 4594-4602.
- [4] Chu T Y , Song O K. Hole mobility of N,N'-bis(naphthalen-1-yl) -N,N'-bis(phenyl) benzidine investigated by using space-charge-limited currents [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 2007 , **90**(20) : 203512-1-3.
- [5] Naka S , Okada H , Onnagawa H , et al. Carrier transport properties of organic materials for EL device operation [J]. *Synth. Met.* , 2000 , **111**: 331-333.
- [6] Tang C W. 2-layer organic photovoltaic cell [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 1986 , **48**(2) : 183-185.
- [7] Kang S J , Park D S , Kim S Y , et al. Enhancing the electroluminescent properties of organic light-emitting devices using a thin NaCl layer [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 2002 , **81**(14) : 2581-2583.
- [8] Jabbour G E , Kippelen B , Armstrong N R , et al. Aluminum based cathode structure for enhanced electron injection in electroluminescent organic devices [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 1998 , **73**(15) : 2218-2218.
- [9] Hung L S , Tang C W , Mason M G. Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 1997 , **70**(2) : 152-154.
- [10] Divayana Y , Chen B J , Sun X W , et al. Organic light-emitting devices with a hole-blocking layer inserted between the hole-injection layer and hole-transporting layer [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 2006 , **88**(8) : 083508-1-3.
- [11] Ben Khalifa M , Vaufrey D , Tardy J. Opposing influence of hole blocking layer and a doped transport layer on the performance of heterostructure OLEDs [J]. *Organic Electronics* , 2004 , **5**(4) : 187-198.
- [12] Hsiao C C , Hsiao A E , Chen S A. Design of hole blocking layer with electron transport channels for high performance polymer light-emitting diode [J]. *Adv. Mater.* , 2008 , **20**(10) : 1982-1988.
- [13] Huang J S , Pfeiffer M , Werner A , et al. Low-voltage organic electroluminescent devices using pin structures [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 2002 , **80**(1) : 139-141.
- [14] Cheng Cuiran , Chen Yuhuan , Qin Dashan , et al. Highly efficient blue phosphorescent organic light emitting devices with a SrF₂ doped hole transporting layer [J]. *Chin. J. Lumin. (发光学报)* , 2011 , **32**(4) : 387-392 (in Chinese) .
- [15] Tu Aiguo , Zhou Xiang. OLEDs with Au/MoO₃ hole injection layer [J]. *Chin. J. Lumin. (发光学报)* , 2010 , **31**(2) : 157-161 (in Chinese) .
- [16] Jang J , Ha J , Kim K. Organic light-emitting diode with polyaniline-poly(styrene sulfonate) as a hole injection layer [J]. *Thin Solid Films* , 2008 , **516**(10) : 3152-3156.
- [17] Helander M G , Wang Z B , Greiner M T , et al. The effect of UV ozone treatment on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrenesulfonate) [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 2009 , **95**(17) : 173302-1-3.
- [18] Li G , Shinar J. Combinatorial fabrication and studies of bright white organic light-emitting devices based on emission from rubrene-doped 4,4'-bis(2,2'-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 2003 , **83**(26) : 5359-5361.
- [19] Makinen A J , Hill I G , Shashidhar R. Hole injection barriers at polymer anode/small molecule interfaces [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 2001 , **79**(5) : 557-559.

Improvement of OLED Performance by Using DPVBi as Hole-blocking Layer

LIAO Ya-qin^{1,2}, GAN Zhi-hong, LIU Xing-yuan¹

(1. *Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;*

2. *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)*

Abstract: High performance organic light emitting devices (OLEDs) should have a low operating voltage, high efficiency and relatively good stability. Inserting of a hole blocking layer (HBL) between hole transporting layer (HTL) and electron transporting layer (ETL) is one of the effective method to improve device performances. In this paper, a DPVBi HBL was incorporated in OLED between the PEDOT: PSS hole injection layer (HIL) and Alq₃ ETL. Such a structure helps to reduce the hole-leakage of the cathode, which resulting an enhanced device performances. The optimized device with a thickness of 30 nm DPVBi HBL shows a significantly improved current efficiency (5.2 cd/A) and luminance (24 350 cd/m²), which is 20% and 87% higher compared with those data of reference device with the structure of ITO/PEDOT: PSS/NPB/Alq₃/LiF/Al.

Key words: OLED; hole blocking layer; DPVBi

CLC number: TN383.1

PACS: 78.66. Qn; 72.80. Le

PACC: 7340; 7860F

Document code: A

DOI: 10.3788/fgxb20113210.1041