

# 混合界面对溶液制备的磷光 OLED 器件性能的影响

宋丹丹, 赵谔玲\*, 徐征, 张福俊, 卢丽芳, 张妍斐, 孔超, 闫光

北京交通大学发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京交通大学光电子技术研究所, 北京 100044

**摘要** 利用混蒸的方法, 将空穴阻挡材料 2, 9-Dimethyl-4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline 及电子传输材料 Tris(8-hydroxy-quinolinato)aluminium 混合, 在电子传输层及空穴阻挡层之间制备了薄层的混合界面。在相同驱动电压下, 采用混合界面的器件比常规器件的电流密度和亮度都有明显提高, 在电压为 10 V 时, 常规器件的电流密度和发光功率分别为  $5.13 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  和  $1.03 \mu\text{W}$ , 而采用混合界面的器件可以分别达到  $18.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  和  $3.64 \mu\text{W}$ 。通过分析认为, 引起这些提高的原因主要来自于混合界面的存在提高了电子在界面附近的传输和注入, 也增大了到达发光层的电子数目, 从而增大了发光几率, 引起了电流密度和发光功率的共同增长。

**关键词** 混合界面; 磷光; 电子注入; 电子传输

中图分类号: O482.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)06-1454-04

## 引言

有机电致发光(OLEDs)具有低功耗、可制作柔性显示、可喷墨打印等优势被认为是下一代显示发展的方向<sup>[1, 2]</sup>。磷光发光材料可以同时利用单线态激子和三线态激子, 为 OLED 效率的进一步提高提供了有效的途径<sup>[3-6]</sup>。实验证明, 采用磷光材料的 OLED (PhOLEDs) 的外量子效率可以达到 23.4%<sup>[7]</sup>。而实现喷墨打印, 需要采用可溶液制备的发光层。一般情况下, 制作溶液制备的发光层时, 需要将磷光材料掺杂进聚合物主体中, 以提高薄膜的质量、抑制磷光三线态激子之间的猝灭以及提高发光层的载流子传输性能<sup>[8, 9]</sup>。但是大部分聚合物材料都是空穴传输材料, 导致电子、空穴在发光层中的分布很不平衡, 降低了发光效率。因此如何增多发光层中电子的数目, 进而提高器件的效率, 是一个很重要的问题。一些研究者提出采用界面改造来提高载流子的注入和传输的方法<sup>[10-12]</sup>。通过喷墨打印的方法制作了栅形金属阴极, Mao<sup>[10]</sup>及其合作者发现电子注入和器件亮度都有了非常大的提高。他们把这一提高归因于栅形电极的存在增大了局域电场强度, 从而使得电子从电极向聚合物的隧穿注入更为有利。也有一些其他的报道中, 采用共掺杂的办

法<sup>[13-15]</sup>, 例如, 将富勒烯掺入到空穴传输材料 TDAPB 中<sup>[13]</sup>, 空穴的迁移率从  $1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  增大到  $9.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。

为了提高电子的注入和传输, 制作了混合界面层, 即在电子传输层(ETL)及空穴阻挡层(HBL)界面将两种材料掺杂。通过器件电流-电压-发光功率( $J-V-P$ )、电致发光(EL)光谱特性及理论分析, 我们对混合界面的作用效果及原理进行了研究和探讨。

## 1 实验部分

工作中制备了两种类型的器件, 即采用传统结构的器件和采用混合界面层的器件。器件结构及能级示意图如图 1 所示。在这些器件中, 都包含 ITO 阳极, 100 nm 的 PEDOT:PSS 空穴注入层, 100 nm 左右的发光层, 0.8 nm 的 LiF 阴极修饰层, 120 nm 的 Al 阴极。发光层为聚合物主体 polyvinylcarbazole(PVK)掺杂 2% 的磷光客体 tris(1-phenylisoquinoline)iridium(III) ( $\text{Ir}(\text{piq})_3$ )。在传统器件中, 采用 10 nm 2, 9-Dimethyl-4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline(BCP)作为空穴阻挡层, 20 nm tris(8-hydroxy-quinolinato)aluminium ( $\text{Alq}_3$ )作为电子传输层。在混合界面层中, 保持整个层厚度不变,

收稿日期: 2010-11-10, 修订日期: 2011-01-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(60978060, 10974013, 10804006), 教育部博士点基金项目(20090009110027), 北京市自然科学基金项目(1102028), 科技部国际合作计划(2008DFA61420), 北京交通大学“红果园双百计划”项目, 国家杰出青年科学基金项目(60825407)和国家(973计划)项目(2010CB327704)资助

作者简介: 宋丹丹, 1985年生, 北京交通大学光电子技术研究所博士研究生 e-mail: dandson@gmail.com

\* 通讯联系人 e-mail: slzhao@center.njtu.edu.cn

改变掺杂浓度及各单层的厚度, 具体结构如表 1 所示。PEDOT:PSS 及发光层采用旋涂法制备, 其他有机层及金属电极采用真空热蒸发制备, 真空度为  $4 \times 10^{-5}$  Pa。混合界面层两种材料的掺杂浓度为摩尔比。

器件制备完成后, 进行了电流-电压(I-V)、发光功率-电压(P-V)及 EL 光谱的测试。I-V-P 特性采用 Keithley 2410 和光功率计测得, EL 谱由 CCD 测得。所有的测试均在空气环境中进行的。

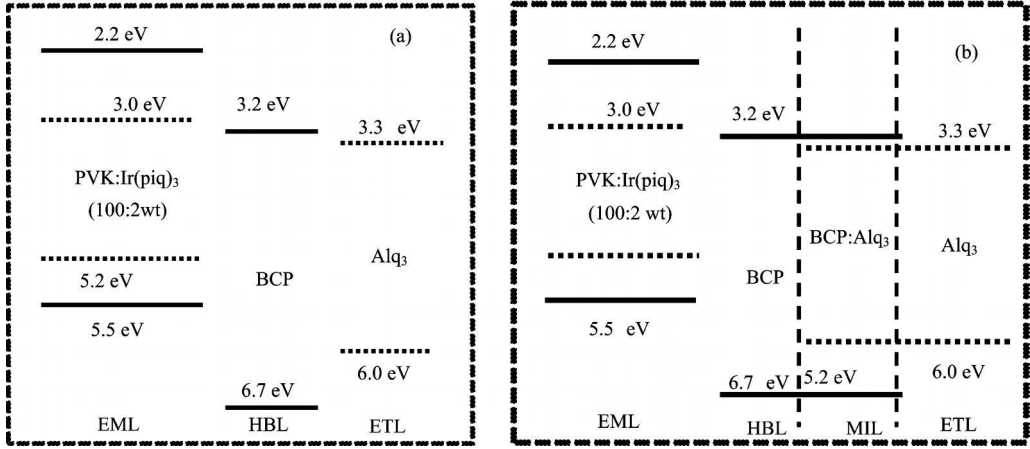


Fig 1 Energy scheme of devices

(a): Standard device with typical interface; (b): Devices with mixed interface

Table 1 Detailed structure of different devices

Device	( BCP and Alq <sub>3</sub> ) ( 30nm ) structure e
1	BCP ( 10 nm ) / Alq <sub>3</sub> ( 20 nm )
2	BCP ( 2 nm ) / BCP : Alq <sub>3</sub> ( 8 : 2, 10 nm ) / Alq <sub>3</sub> ( 18 nm ), x = 2
3	BCP ( 4 nm ) / BCP : Alq <sub>3</sub> ( 6 : 4, 10 nm ) / Alq <sub>3</sub> ( 16 nm ), x = 4
4	BCP ( 5 nm ) / BCP : Alq <sub>3</sub> ( 5 : 5, 10 nm ) / Alq <sub>3</sub> ( 15 nm ), x = 5

## 2 结果与讨论

图 2 给出了器件的电流密度-电压(J-V)及发光功率-电压(P-V)特性曲线。很明显, 采用混合界面的器件 2, 3 和 4, 相对于传统器件 1, 无论是电流密度还是发光功率都有了很

大提高。例如, 在 10 V 电压下, 器件 1 的发光功率和电流密度分别为  $1.03 \mu\text{W}$  和  $5.13 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 而器件 2 分别为  $3.64 \mu\text{W}$  和  $18.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

当采用混合界面时, Alq<sub>3</sub> 距离发光层也更近, 因此从这一点看来, 器件的电流密度和发光功率的提高可能是 Alq<sub>3</sub> 作用的结果。为了研究是否如此, 我们测试了器件的 EL 光谱, 如图 3 所示。发光的主峰位于 622 nm 左右, 是来自于 Ir ( piq )<sub>3</sub> 的三线态激子的磷光发射。在 520 nm 左右有小的发光峰是来自于 Alq<sub>3</sub> 单线态激子的荧光发射。通过比较归一化后的光谱可以看出, 采用不同结构的器件, 其发光光谱变化非常小。这个结果证明了器件的发光被限制在发光层中, 同时, 也排除 Alq<sub>3</sub> 的靠近介入发光过程的可能性。

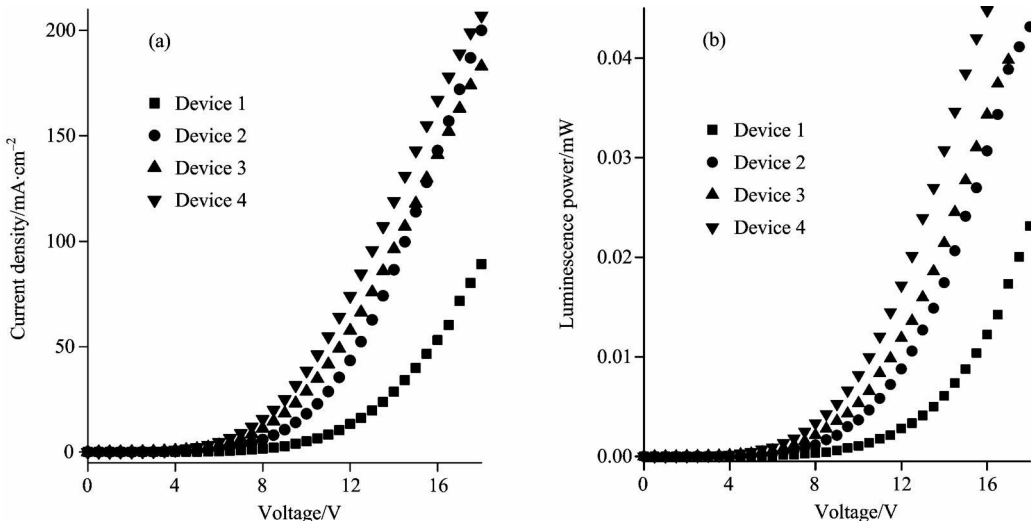


Fig 2 Forward bias J-V and P-V characters in the devices

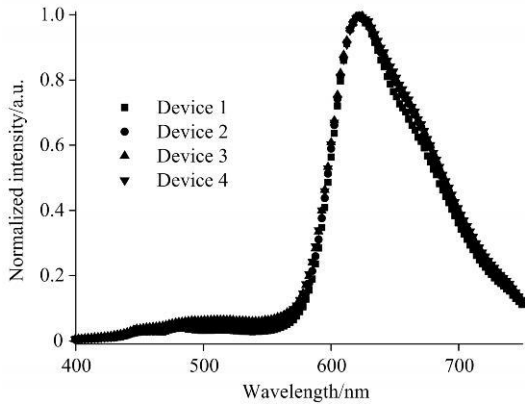


Fig 3 Normalized EL spectra of all devices

在相同电压下, 考虑到此处的情况并结合 Langevin 复合公式, 电流密度及发光功率可由下两式决定<sup>[16]</sup>

$$J \propto n_e(x)\mu_e + n_h(x)\mu_h \quad (1)$$

$$P \propto \int_{\text{EML}} n_e(x)n_h(x)(\mu_e + \mu_h) dx \quad (2)$$

此处  $n_e$  和  $h(x)$  分别指代距离电极  $x$  处的电子及空穴浓度,  $\mu_e$  和  $h$  分别表示在相应位置的电子和空穴迁移率。从前面  $EL$  光谱的分析可知, 器件的发光区域被限制在发光层, 因此发光功率正比于整个发光层的激子的总数目。由于采用混合界面时对空穴浓度  $n_h(x)$  及 EML 中的  $\mu_e$  和  $h$  并无影响, 因此, 从(2) 式可知, 在相同电压下发光功率的增加必然是由于发光层中电子浓度  $n_e(x)$  增大引起的。同时, 混合界面层的使用也不会影响电极的注入效果, 因而电极处电子的注入式没有改变的, 因此发光层中  $n_e(x)$  的增大的原因应该来自于混合界面的使用使得内部电子的传输或者电子的注入增加而增大了到达 EML 的电子数目。

混合界面在此处可能起到两种作用。由图 1 可以看出, 在 BCP 和  $Alq_3$  之间有电子注入的势垒, 当采用混合界面时, 这一注入势垒被分散和消除, 对电子的注入比较有利。另一方面, BCP 的电子迁移率(约  $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>[17]</sup>) 相对  $Alq_3$ (约  $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>[18]</sup>) 低许多, 当电子被传输到 BCP/ $Alq_3$  界面时, 电子的传输速度下降, 因而可能引起界面附近电子的堆积; 而这些堆积的电子对后来的电子起到排斥作用, 这一不利更多的电子注入和传输。当采用混合界面时, 掺杂层的电子传输速度相对纯 BCP 层必然有所改善, 因而电荷堆积的情况也会有所改善。改善的电子注入和传输也使得到达发光层的电子数目增加, 从而增大了发光几率, 提高了器件的电流密度和发光功率。

### 3 结 论

提供了一种有效提高器件电流密度和亮度的途径, 即采用混合界面层。与传统器件相比, 采用混合界面的器件比常规器件的电流密度和亮度都有明显提高, 在电压为 10 V 时, 常规器件的电流密度和发光功率分别为  $5.13 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  和  $1.03 \mu\text{W}$ , 而采用混合界面的器件可以分别达到  $18.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  和  $3.64 \mu\text{W}$ 。我们通过分析认为引起这些提高的原因主要来自于两方面。(1) 混合界面没有严格的界面注入势垒, 电子从 ETL 向 HBL 的注入更容易; (2) 高电子迁移率的  $Alq_3$  向 BCP 中的掺杂, 减少了因 HBL 中电子传输速度减慢引起的电子堆积, 从而对电子的注入和传输也更为有利。由于电子在器件内注入和传输的改善, 也增大了到达发光层的电子数目, 从而增大了发光几率, 引起了电流密度和发光功率的共同增长。

### References

- [ 1 ] Reineke S, Lindner F, Schwartz G, et al. Nature(London), 459(2009) 234.
- [ 2 ] Gu G, Burrows P E, Venkatesh S, et al. Thompson, Optics Letters, 1997, 22: 172.
- [ 3 ] Baldo M A, O' Brien D F, You Y, et al. Nature(London), 1998, 395: 151.
- [ 4 ] O' Brien D F, Baldo M A, Thompson M E, et al. Appl. Phys. Lett., 1999, 74: 442.
- [ 5 ] Cleave V, Yahioglu G, Le Barny P, et al. Adv. Mater., 1999, 11: 285.
- [ 6 ] He G, Pfeiffer M, Leo K, et al. Appl. Phys. Lett., 2004, 85: 3911.
- [ 7 ] Tao Y, Wang Q, Yang C, et al. Adv. Funct. Mater., 2010, 20: 2923.
- [ 8 ] Lee C H, Lee K B, Kim J J. Appl. Phys. Lett., 2000, 77: 2280.
- [ 9 ] Vaeth K M, Tang C W. J. Appl. Phys., 2002, 92: 3447.
- [ 10 ] Liu D A, Fina M, Chen Z Y, et al. Appl. Phys. Lett., 2007, 91: 093514.
- [ 11 ] Liu D A, Fina M, Guo J H, et al. Appl. Phys. Lett., 2009, 94: 013110.
- [ 12 ] Vaynzof Y, Dennes T J, Schwartz J, et al. Appl. Phys. Lett., 2008, 93: 103305.
- [ 13 ] Lee J Y, Kwon J H. Appl. Phys. Lett., 2006, 88: 183502.
- [ 14 ] Wang Y, Hua Y L, Wu X M, et al. Appl. Phys. Lett., 2008, 93: 113302.
- [ 15 ] Lee C B, Uddin A, Andersson T G. Solid State Communications, 2007, 142: 206.
- [ 16 ] Pope M, Swenberg C E. Electronic Processes in Organic Crystals, Clarendon: Oxford, 1982.
- [ 17 ] Fung M K, Xie Z, Lee S T, et al. Adv. Mater. Weinheim, Ger., 2002, 14: 1317.
- [ 18 ] Park H, Shin D S, Yu H S, et al. Chae, Appl. Phys. Lett., 2007, 90: 202103.

# Effect of Mixed Interface on the Performance of Solution-Processed Phosphorescent OLEDs

SONG Dan-dan, ZHAO Se-ling\*, XU Zheng, ZHANG Fu-jun, LU Li-fang, ZHANG Yan-fei, KONG Chao, YAN Guang  
Key Laboratory of Luminescence and Optical Information (Beijing Jiaotong University), Ministry of Education, Beijing 100044, China

**Abstract** In the present work, in order to improve electron injection and transport at the interface of the hole blocking layer (HBL) and the electron transport layer (ETL) in the hole-domain solution processed phosphorescent organic light emitting devices (PhOLEDs), the mixed interface layer (MIL) was fabricated by partially co-doping hole blocking material 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP) and electron transport material tris(8-quinolinolato) aluminum (Alq<sub>3</sub>) between HBL/ETL. The MIL thickness was kept at 10nm, while the doping ratio of these two materials varied. Under a given electric field, the devices with the MIL at any mixed ratios all show much higher luminance and current density than those with a typical interface. For example, the luminance power and current density at 10 V for a typical device are 1.03 μW and 5.13 mA · cm<sup>-2</sup>, while in case of mixed interface are 3.64 μW and 18.1 mA · cm<sup>-2</sup>, respectively. From data results and theoretical analysis, the possible derivation of these improvements is considered to be the reduced electron accumulation at the interface resulting from the reduced electron injection energy barrier and lowered transport mobility by BCP material, which leads to an increase in electron amount in the emission layer and therefore the higher luminance and current density.

**Keywords** Mixed interface; Phosphorescence; Electron injection; Electron transport

(Received Nov. 10, 2010; accepted Jan. 20, 2011)

\* Corresponding author

## 《光谱学与光谱分析》对来稿英文摘要的要求

来稿英文摘要不符合下列要求者,本刊要求作者重写,这可能要推迟论文发表的时间。

1. 请用符合语法的英文,要求言简意明、确切地论述文章的主要内容,突出创新之处。

2. 应拥有与论文同等量的主要信息,包括四个要素,即研究目的、方法、结果、结论。其中后两个要素最重要。有时一个句子即可包含前两个要素,例如“用某种改进的 ICP-AES 测量了鱼池水样的痕量铅”。但有些情况下,英文摘要可包括研究工作的主要对象和范围,以及具有情报价值的其他重要信息。在结果部分最好有定量数据,如检测限、相对标准偏差等;结论部分最好指出方法或结果的优点和意义。

3. 句型力求简单,尽量采用被动式,通常应有 2000 个印刷字符,300 个英文单词为宜,不能太短;也不要太长。用 A4 复印纸单面隔行打印。

4. 摘要不应有引言中出现的内容,换言之,摘要中必须写进的内容应尽量避免在引言中出现。摘要也不要对论文内容作解释和评论,不得简单重复题名中已有的信息;不用非公知公用的符号和术语;不用引文,除非该论文证实或否定了他人已发表的论文。缩略语、略称、代号,除相邻专业的读者也能清楚地理解外,在首次出现时必须加以说明,例如用括号写出全称。