

空穴注入层对蓝色有机电致发光器件性能的影响

高利岩, 赵谔玲*, 徐征, 张福俊, 孙钦军, 张天慧, 孔超

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 以 DPVBi 为发光层, NPB 为空穴传输层, 在阳极 ITO 和 NPB 之间分别插入不同的空穴注入层 CuPc 和 PEDOT: PSS, 制备了两种结构的蓝色有机电致发光器件(OLEDs): ITO/CuPc/NPB/DPVBi/BCP/Alq₃/Al 和 ITO/PEDOT: PSS/NPB/DPVBi/BCP/Alq₃/Al, 研究了不同空穴注入材料对蓝色 OLEDs 发光性能的影响, 并与没有空穴注入层的器件进行了比较。其中 CuPc 分别采用旋涂和真空蒸镀两种工艺, 比较了不同成膜工艺对器件发光特性的影响。结果表明: 加入空穴注入层的器件比没有空穴注入层器件性能要好, 其中插入水溶性 CuPc 的器件, 其发光亮度和效率虽然比蒸镀 CuPc 器件要低, 但比插入 PEDOT: PSS 器件发光性能要好。又由于水溶性 CuPc 采用旋涂工艺成膜, 与传统 CuPc 相比, 制备工艺简单, 所以为一种不错的空穴注入材料。

关键词 空穴注入层; CuPc; PEDOT: PSS; 蓝色有机电致发光

中图分类号: O482.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)04-0886-04

引言

近年来, 有机电致发光器件(OLEDs)由于具有驱动电压低、发光亮度和效率高、视角宽、响应速度快, 较容易实现全彩色平板显示等优点^[1, 2], 受到了极大的关注, 具有广阔的应用前景。目前, 由于大多数有机材料为单极性材料, 对电子和空穴传输能力差异较大, 在单层器件中容易导致电子和空穴注入不平衡, 降低了器件效率, 因此多层器件结构被广泛采用^[3, 4]。为此, 要获得好的发光效率, 必须使载流子注入平衡。现在普遍采用在器件中引入不同功能层的方法^[5-7]来改善电子空穴的注入和输运情况, 增加激子生成和复合的概率, 以提高器件的发光性能。

氧化铟锡(ITO)由于具有较高的透明度和较低的电阻率^[8], 在 OLEDs 中普遍作为阳极使用, 但由于 ITO 功函数与空穴传输层(HTL)的最高占据分子轨道(HOMO)能级相差比较大, 工作时会在 ITO 与 HTL 之间形成注入势垒, 影响器件发光效率。为了提高 OLEDs 性能, 一般在 ITO 与 HTL 之间插入空穴注入层^[9-11], 来降低空穴的注入势垒。CuPc 在 OLEDs 中常被用作空穴注入层, 可以抑制 ITO 释

出的氧对 HTL 的退化效应, 减少猝灭中心, 从而降低器件启亮电压^[12]。传统上 CuPc 一般都采用真空蒸镀的方法生长, 这对真空腔污染比较严重, 另外与 PEDOT: PSS 相比, 制备过程要复杂得多, 不符合现行大规模生产要求。

本文以旋涂的方法制备了两种具有不同空穴注入层的蓝色 OLEDs。首先以 DPVBi 为发光层, 制备了蓝色器件 ITO/NPB/DPVBi/BCP/Alq₃/Al, 在此基础上分别插入水溶性 CuPc, PEDOT: PSS 及蒸镀的 CuPc, 做为器件的空穴注入层修饰 ITO 阳极, 并研究了不同空穴注入层对器件发光及电学性能影响, 做了分析比较。

1 实验

实验中所用的有机材料分子结构如图 1 所示。其中水溶性 CuPc 为本实验室合成, 其他材料均为商业购买。实验中所用的 ITO 玻璃衬底方块电阻为 60 Ω/□, 在使用前依次用洗涤剂、去离子水、无水乙醇、丙酮等进行超声波清洗 15 min, 而后用高纯氮气吹干; 再对清洗好的、干燥的 ITO 表面进行臭氧处理 10 min, 从而有利于除去 ITO 表面的碳污染, 并提高其功函数, 有利于空穴从 ITO 注入到有机层中。

收稿日期: 2010-06-08, 修订日期: 2010-09-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(10974013, 10804006, 10774013), 教育部博士点基金项目(20090009110027, 20070004024), 北京市自然科学基金项目(1102028), 国家杰出青年科学基金项目(60825407), 国家(973 计划)项目(2010CB327705)和优秀博士生导师科技创新基金项目(141106522)资助

作者简介: 高利岩, 1980 年生, 北京交通大学光电子技术研究所博士研究生 e-mail: 08118355@bjtu.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: slzhao@bjtu.edu.cn

水溶性 CuPc, PEDOT: PSS 均以 $3\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速旋涂于处理好的 ITO 衬底上, 旋涂时间为 60 s, 膜厚约为 20 nm。PEDOT: PSS 在旋涂之前, 先用孔隙为 $0.45\ \mu\text{m}$ 的水系过滤头进行过滤。有机层 NPB, DPVBi, BCP, Alq₃ 均通过热蒸发的方法沉积, 分别做为空穴传输层、发光层、空穴阻

挡层、电子传输层, 真空度保持在 $2\times 10^{-4}\text{ Pa}$ 左右, 同时用晶振监测其厚度和生长速率, 沉积速率约为 $0.02\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。最后 Al 也通过热蒸发的方法沉积在有机层上作为阴极, 电极的有效发光面积为 $3\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 。

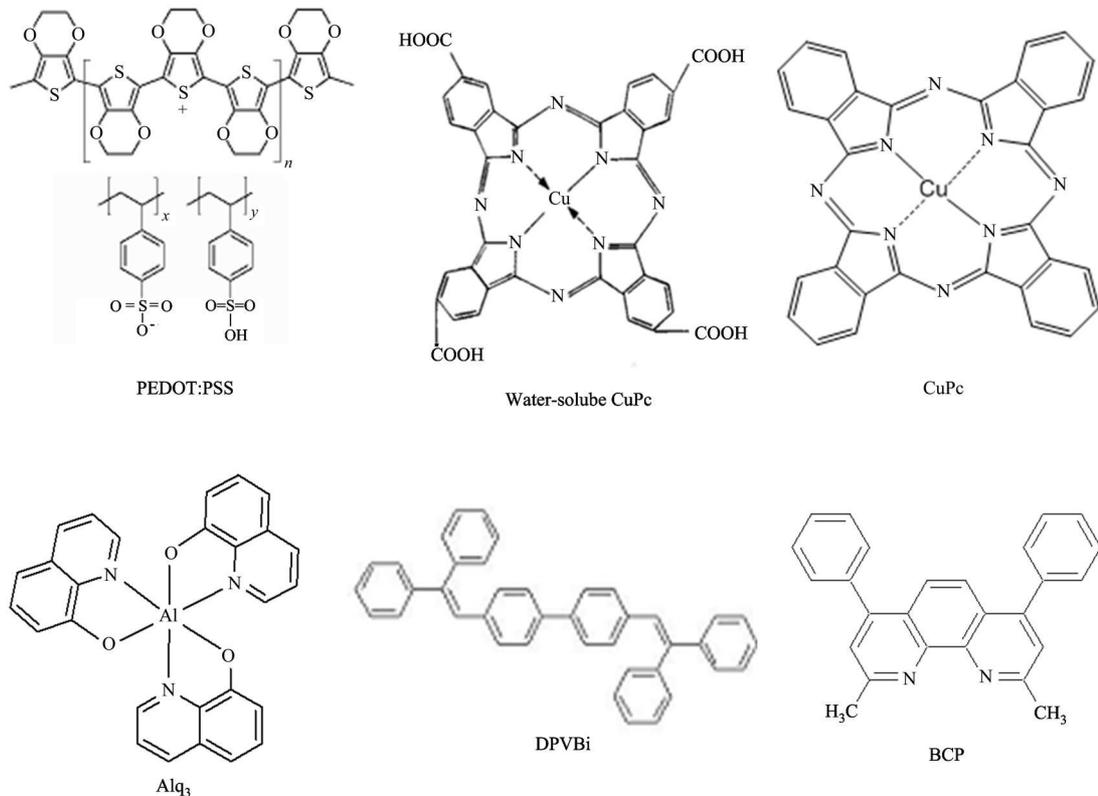


Fig 1 Molecular structures of chemical materials used in this study

实验中制备了四个器件, 其中器件 A 作为一个基本器件, 用于比较不同空穴注入层对器件发光性能的影响。为了更好的比较不同空穴注入层对器件性能的影响, 我们分别对水溶性 PEDOT: PSS, CuPc 的转速及蒸镀 CuPc 的厚度进行优化, 水溶性 PEDOT: PSS 及 CuPc 转速分别为 $2\,000$, $3\,000$, $4\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 其中 $3\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 器件性能最好。蒸镀的 CuPc 厚度分别为 5, 10, 15, 20 nm, 其中 10 nm 时器件性能最好。在以上工作的基础上制备了以下器件 B, C, D 器件结构如下。

A: ITO/NPB(20 nm)/DPVBi(40 nm)/BCP(15 nm)/Alq₃(10 nm)/Al;

B: ITO/PEDOT: PSS(20 nm)/NPB(20 nm)/DPVBi(40 nm)/BCP(15 nm)/Alq₃(10 nm)/Al;

C: ITO/CuPc(蒸镀 10 nm)/NPB(20 nm)/DPVBi(40 nm)/BCP(15 nm)/Alq₃(10 nm)/Al;

D: ITO/CuPc(旋涂 20 nm)/NPB(20 nm)/DPVBi(40 nm)/BCP(15 nm)/Alq₃(10 nm)/Al。

器件的电流-电压-亮度特性用 New pot 1830C 进行测量, Keithley Source 2400 做为直流电源。电致发光光谱都是采用 SPEX Fluorolog-3 分光光度计进行测量得到的。实验中

所有测试均用未封装的器件在室温和空气环境下进行的。

2 结果与讨论

图 2 给出了 17 V 时器件的归一化电致发光(EL)光谱图, 光谱峰值位于 465 nm, 发光来自 DPVBi, 为典型的蓝光发射。NPB, DPVBi, BCP, Alq₃ 厚度均为优化后的厚度, 其中 15 nm 的 BCP 能有效阻挡空穴向 Alq₃ 的传输, 避免 Alq₃ 发光。可见, 在器件 A 的基础上, 插入 PEDOT: PSS 和 CuPc

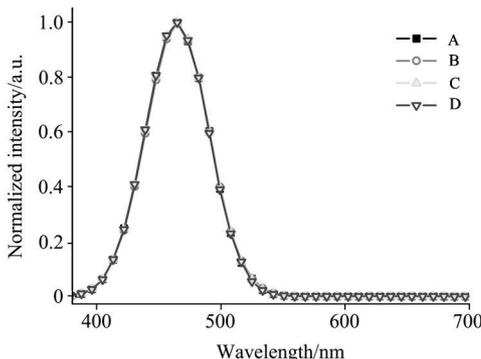


Fig 2 EL spectra of devices at 17 V

空穴注入层后, 器件的 EL 光谱没有发生变化。

图 3(a), (b)和(c)所示分别为器件的电流密度-电压($J-V$)、亮度-电压($L-V$)和电流效率关系曲线。由图 3(a)可以看出, 器件都具有很好的整流特性, 当驱动电压小于启亮电压时, 电流都很小; 当超过启亮电压后, 电流都随电压升高而迅速增大。电流密度与器件空穴注入缓冲层关系很大, 加入空穴注入层的器件与未加空穴注入层的器件相比, 电流密度明显增加。在相同驱动电压下, 器件 C 电流密度最大, 而器件 A 电流密度最小。从图 3(b)可以看出, 插入空穴注入层的器件亮度也明显得到提高。在相同驱动电压下, 器件 C 亮度最大, 17 V 时为 $1994 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$, 而器件 A, B, D 亮度分别为

$426, 1142, 1690 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 。器件 A, B, C, D 启亮电压(亮度达到 $1 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$)分别约为 8, 7.6, 7.7, 7.4 V, 可见加入空穴注入层后器件启亮电压降低了。

由以上实验结果发现, PEDOT:PSS 和 CuPc 的加入, 使器件的电流密度和发光亮度都得到了提高。图 4 给出了分别插入 PEDOT:PSS 和 CuPc 的器件能级结构示意图, PEDOT:PSS 和 CuPc 的 HOMO 能级介于 ITO 和 NPB 的 HOMO 能级之间, 所以都能进一步降低器件中空穴载流子注入势垒, 大大提高空穴注入能力, 使空穴比较容易注入到有机层中, 使载流子更加平衡, 增加空穴与电子的复合概率, 从而增大了器件的亮度和效率。

但加入水溶性 PEDOT:PSS 和水溶性 CuPc 器件发光亮度没有蒸镀 CuPc 器件好, 这可能是由于水溶性 PEDOT:PSS 的 PH 值在室温下约为 1.5~2.0, 为强酸性^[13], 与 CuPc 相比, 除了对 ITO 玻璃存在一定的腐蚀作用之外, 可能对有机层也存在一定的破坏作用, 从而导致插入 PEDOT:PSS 器件发光亮度没有插入 CuPc 器件高。同时, 由于水溶性 CuPc 采用旋涂方式成膜, 在成膜质量上没有蒸镀的 CuPc 好, 从而导致了旋涂 CuPc 器件的发光亮度没有蒸镀 CuPc 器件的高, 但要比插入 PEDOT:PSS 器件发光亮度高。

由图 3(c)可以看出, 器件 B 的电流效率最高, 为 $1.7 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。由于发光效率不仅与载流子注入有关, 还与电子、空穴注入平衡程度有关^[14, 15]。从图 4 中可以看出, 加入 PEDOT:PSS 后, 增加了空穴的注入, 从而提高了器件效率。

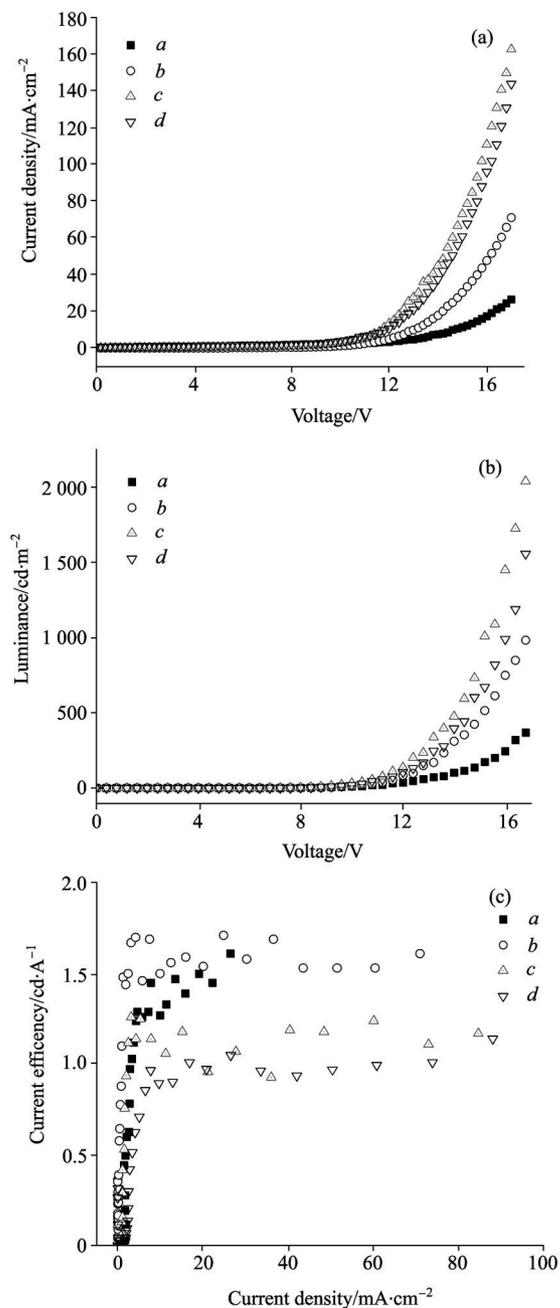


Fig 3 (a): $J-V$ curves of devices; (b): $L-V$ curves of devices; (c): current efficiency-current density of devices

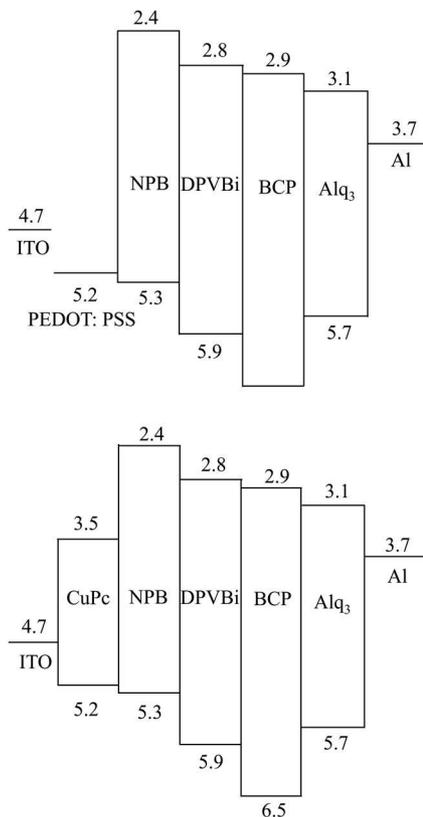


Fig 4 Schematic energy diagrams of devices

但加入 CuPc 器件效率比较低,可能是由于空穴注入过多,使电子空穴注入不平衡,从图 3(a)也可以看出,加入 CuPc 器件电流密度比较大,从而可以证明加入 CuPc 后器件中空穴注入过多,所以导致器件效率下降。

3 结 论

综上所述,在以 DPVBi 为发光层的蓝色 OLED 中,分别

加入 PEDOT:PSS 和 CuPc 空穴注入层后,器件启亮电压都降低了,发光亮度和电流都得到了一定程度上的提高。其中,水溶性 CuPc 发光强度虽然没有蒸镀 CuPc 的器件高,但比插入 PEDOT:PSS 器件发光强度高。同时,由于水溶性 CuPc 采用旋涂方式成膜,与蒸镀 CuPc 的制备过程相比要简单,比较符合现行大面积生产需要,因此水溶性 CuPc 为一种很好的空穴注入材料,具有一定的发展前景。

References

- [1] Wang Jun, Yu Junsheng, Li Lu, et al. Appl. Phys. Lett., 2008, 92: 133308.
- [2] Sedat N, Hilmi V D. Appl. Phys. Lett., 2009, 95: 151111.
- [3] Lee Hyunkoo, Park Insun, Kwak Jeonghun, et al. Appl. Phys. Lett., 2010, 96: 153306.
- [4] Zou Ye, Deng Zhenbo, Lü Zhaoyue, et al. J. Lumin., 2010, 130: 959.
- [5] NIU Lia-bin, GUAN Yun-xia(牛连斌,关云霞). Acta Phys. Sin.(物理学报), 2009, 58: 4931.
- [6] Hao Jingang, Deng Zhenbo, Yang Shengyi. Journal of Luminescence, 2007, 122-123: 723.
- [7] QIAN Jin-cheng, JIA Kun-peng, YU Jun-sheng, et al(钱锦程,贾鲲鹏,于军胜,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2010, 30(3): 625.
- [8] Braun D, Heeger A. J. Appl. Phys. Lett., 1991, 58: 1982.
- [9] Van Slyke S A, Chen C H, Tang C W. Appl. Phys. Lett., 1996, 69: 2160.
- [10] Zhang Xiaowen, Li Jun, Zhang Liang, et al. Synth. Met., 2010, 160: 788.
- [11] Jiang Xueyin, Zhang Zhilin, Cao Jin, et al. Solid-State Electron., 2008, 52: 952.
- [12] Scott J C, Kaufman J H, Brock P J, et al. J. Appl. Phys., 1996, 79: 2745.
- [13] Zhao D W, Sun X W, Jiang C Y, et al. Appl. Phys. Lett., 2008, 93: 083305.
- [14] Chen P Y, Ueng H Y, Yokoyama M. J. Phys. Chem. Solids, 2010, 71: 922.
- [15] Su S H, Yokoyama M, Li J F, et al. J. Electrochem. Soc., 2006, 153: H51.

Effects of Hole-Injection Layers on the Performance of Blue Organic Light-Emitting Diodes

GAO Li-yan, ZHAO Su-ling*, XU Zheng, ZHANG Fei-jun, SUN Qin-jun, ZHANG Tian-hui, KONG Chao

Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education, Institute of Optoelectronics Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China

Abstract The present work investigates the effects of different buffer layers on the performance of blue organic light-emitting diodes (OLEDs), and compares them with the device with no buffer layer. Two kinds of blue OLEDs with 4,4'-bis(2,2'-diphenyl vinyl)-1,1'-biphenyl (DPVBi) as the emitting layer, N,N'-bis(1-naphthyl)-N,N'-1-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (NPB) as the hole transporting layer, and copper phthalocyanine (CuPc) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulphonate) PEDOT:PSS as the hole injection layer respectively were fabricated with the structures of ITO/CuPc/NPB/DPVBi/BiCP/Alq₃/Al and ITO/PEDOT:PSS/NPB/DPVBi/BiCP/Alq₃/Al. Moreover, the effects of different preparation technology of CuPc on the performance of OLEDs were also investigated. It was found that the performance of the devices with a hole injection layer is better than that of the device without any hole-injection layer. Although the luminance and efficiency of the water-soluble CuPc based device are worse than that of the device with thermally evaporated CuPc, but better than that of the device with water-soluble PEDOT:PSS. So the water-soluble CuPc is a good hole injection material because it is easier to fabricate the film than traditional CuPc.

Keywords Hole injection layer; CuPc; PEDOT:PSS; Blue OLEDs

* Corresponding author

(Received Jun. 8, 2010; accepted Sep. 16, 2010)