

文章编号 1000-5013(2001) 03-0253-04

提高有机发光二极管性能的互掺过渡层

杨特宁 郭享群

(华侨大学信息科学与工程学院, 泉州 362011)

摘要 研究互掺过渡层对有机电致发光器件性能的影响. 在有机发光二极管(OLED)的电子传输层(ETL)与空穴传输层(HTL)、空穴传输层与空穴注入缓冲层之间, 加入由这两层材料组成的浓度渐变互掺过渡层. 它消除有机层间的界面, 减少有机层间的缺陷, 且与没有过渡层的器件相比, 器件性能明显提高.

关键词 有机发光二极管, 电致发光, 掺杂, 激基复合物

中图分类号 TN 383

文献标识码 A

自从Tang和VanSlyke制造出高效有机发光二极管(OLED)以来^[1], 由于有机/聚合物发光器件具有高的光电导率、电致发光效率^[1]和非线性光学效应等独特性质而倍受关注. 有机/聚合物发光是目前显示领域比较活跃的课题. 以有机/聚合物材料作为源层制造出来的电致发光(EL)器件, 其驱动电压低、发光面积大、发光波长能覆盖整个可见光区, 并可制造在柔软衬底上. 它在实现全色大面积显示领域, 具有很大的优势. 要提高有机电致发光器件的发光亮度和效率, 除了材料因素外, 器件的结构设计是至关重要的. Tang和VanSlyke的主要贡献是改变了器件结构, 即增加了空穴传输层(HTL), 而使用的材料则是在其它领域早已使用的Alq(8-羟基喹啉铝)和TPD(一种二胺衍生物). 在材料基本相同的情况下, 通过改变器件的结构, 即采用掺杂高荧光效率的染料或增加某种功能层等方法, 可以显著提高OLED的发光亮度和效率. 最近的文献资料表明, 掺杂是得到目前性能最好的OLED的最佳办法^[2]. 本文在OLED的ETL与HTL之间、HEL与空穴注入缓冲层之间, 加入由这两种材料组成的互掺过渡层. 研究电压-电流、电压-亮度的特性, 观察到器件性能的提高, 并对机理进行评述.

1 器件结构及实验

一般认为有机/聚合物EL器件属于注入式发光二极管, 电子和空穴分别从电极注入到有机/聚合物发光层中, 电子和空穴在外电场的作用下发生移动并形成激子. 激子在发光层中发生辐射复合而发光. 以有机小分子材料制成的发光二极管一般采用多层结构, 典型结构如图1所示. 以金属Al作阴极, 氟化锂(LiF)作电子注入缓冲层, Alq作电子传输层兼发光层, 芳香族二胺类衍生物NPB作空穴传输层, 酞菁铜(CuPc)作为空穴注入缓冲层, 导电玻璃

收稿日期 2001-03-12

作者简介 杨特宁(1976-), 男, 助教

基金项目 国家自然科学基金资助项目

© 1994-2006 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

ITO 作阳极. 在制作器件前, ITO 玻璃衬底依次用丙酮, 乙醇和去离子水超声清洗, 以除去表面的油污和灰尘. 器件的制作在多源有机气相沉积系统中进行, Alq, NPB 等有机物放在不同

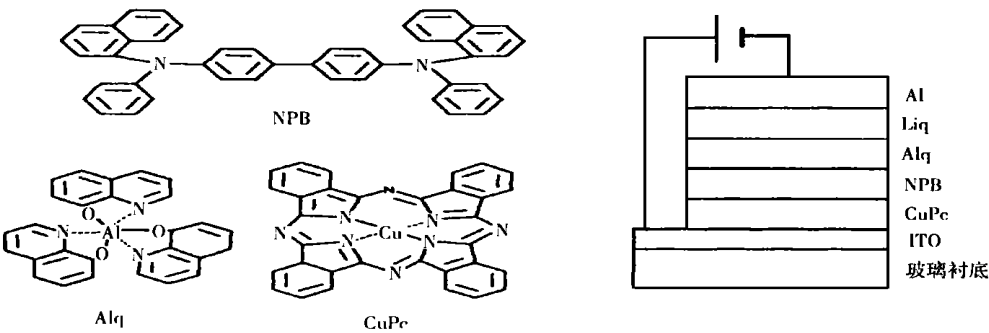


图 1 有机小分子材料的分子结构和器件结构

的蒸发源(石英坩埚)中, 蒸发源温度可以单独控制. 真空度保持在 $200\text{ }\mu\text{Pa}$ 左右, 将有机层一层层蒸镀在 ITO 玻璃衬底上, 用膜厚仪监控膜厚. 有机层, LiF 的膜增长率分别为 $0.1, 0.01\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$, 制作出 4 种结构, 列于表 1.

表 1 4 种器件结构

编号	器件层结构及层厚/nm
a	ITO/CuPc(15)/NPB(45)/Alq(50)/LiF(0.5)/Al
b	ITO/CuPc(15)/NPB(45)/Alq NPB(5)/Alq(45)/LiF(0.5)/Al
c	ITO/CuPc(13)/CuPc NPB(2)/NPB(45)/Alq(45)/LiF(0.5)/Al
d	ITO/CuPc(13)/CuPc NPB(2)/NPB(45)/Alq NPB(5)/Alq(45)/LiF(0.5)/Al

过渡层是由相邻的两种有机材料, 以浓度梯度共掺形成的渐变连续层. 例如, NPB 与 Alq 间的互掺过渡层, 是采用 NPB 浓度逐渐下降而 Alq 逐渐上升的方法制备的.

对 4 组样品进行 EL 实验, 分别测出电压-电流($U-I$), 电压-亮度($U-B$) 曲线. 器件没有封装, 所有测量均在室温和空气中进行, 发光面积 $2\times 2\text{ (mm}^2\text{)}$.

2 结果讨论

图 2 为器件 a 与器件 b 的曲线图, 图中虽然开启电压相同(约 8 V), 但当电压大于开启电压时, 有 NPB-Alq 互掺过渡层的器件 b 的 $U-I$ 曲线和 $U-B$ 曲线都在器件 a 的上方, 说明在相同的驱动电压下, 器件 b 与器件 a 相比, 有较大的电流和亮度, 说明载流子在器件 b 中传输得较顺畅. 在空穴传输层与空穴注入缓冲层间插入相应的过渡层, 也能提高器件的性能. 图 3 为有 CuPc-NPB 互掺过渡层的器件 c 与器件 a 的比较图. 有互掺过渡层的器件有较好的 EL 性能, 其中性能最好的是有两个过渡层的器件 d. 图 4 为器件 d 与器件 a 的比较图, 14

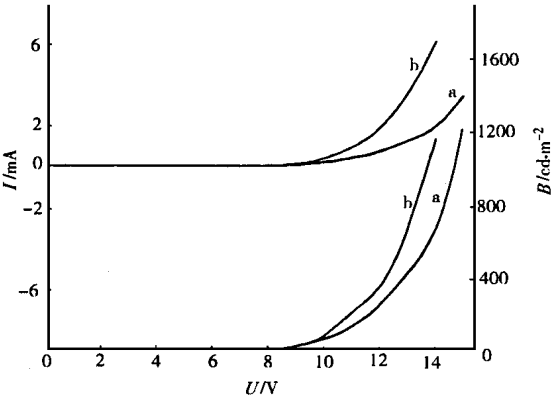


图 2 器件 a 和 b 的 EL 特性比较

V 时的亮度由 $667.7 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 提高到 $1722 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$.

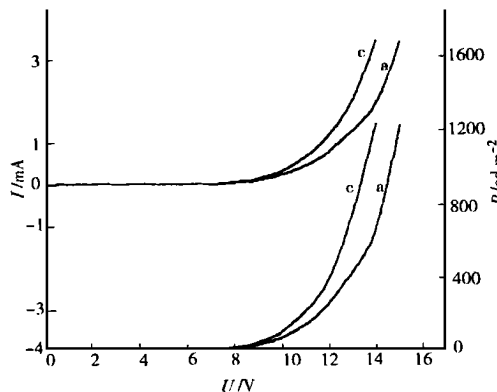


图 3 器件 a 和 c 的 EL 特性比较

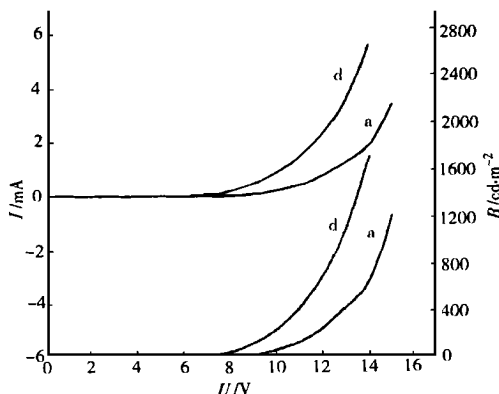


图 4 器件 a 和 b 的 EL 特性比较

当有机层间存界面时, 交界处由于晶格的不连续性, 缺陷比内部相对多一些. 这些缺陷都可能形成非辐射复合中心, 成为载流子传输的陷阱, 导致器件性能的下降. 由于有机材料间的最高占据分析轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)不同, 引起有机层界面间的电荷积累. 同时, 有机层与有机层间的界面影响了电子与空穴载流子的顺畅流动, 加剧了电荷积累, 形成空间电荷区. 虽然这会增加界面处电子与空穴的复合辐射发光的几率, 但也产生了不利的影响. 例如, 产生强的内建电场阻碍电子和空穴载流子的注入及传输, 增加了电阻. 所以, 在相同电流下, 器件 a 比其它器件需要较大驱动电压. 界面与界面之间会产生激基复合物^[6], 引起界面发射, 会影响 OLED 发光的稳定性. 而且, 界面的存在会引起光的散射损耗, 多界面时容易形成波导, 这将影响光从有机层中输出. 因此我们认为, 实验中消除一个或两个有机层间界面是器件 b, c, d 性能提高的原因.

在互掺过渡层中, 由于弱的范德华耦合, NPB 与 Alq 的 HOMO 和 LUMO 仍保持在原来的能级. 电子仍然在 Alq 的 LUMO 中跳跃, 空穴也仍然在 NPB 的 HOMO 中跳跃. 所以, 控制过渡层的成分比, 就能控制电子和空穴的跳跃距离^[6]. 实验中, 由于过渡层采用互掺浓度渐变的方法, 使 Alq 侧往 NPB 层方向上, 电子因跳跃距离的不断变长, 跳跃越来越困难; NPB 侧往 Alq 层方向, 跳跃的空穴也是如此. 于是电子和空穴在过渡层中积累、相遇, 形成激子, 复合辐射发光. 由于发光区在 Alq 和 NPB 的互掺过渡层中, 所以过渡层厚度的选择很重要. 它既要防止两种载流子经过过渡层而不发生辐射复合, 又要防止它们因为跳跃困难而不能相遇. 我们选择的 NPB-Alq 过渡层厚度只有 5 nm, 远小与 NPB 和 Alq 层的厚度. 这是因为复合区要尽可能的窄. 虽然过渡层的加入使发光区扩大, 但扩大发光区不能提高效率或降低开启电压. 因而从图 5 中, 没有看到器

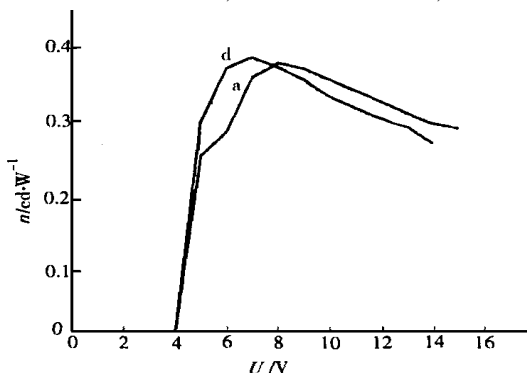


图 5 器件 a 和 b 的流明效率比较

件 d 流明效率的提高. 图 4 中开启电压也没有明显降低.

没有互掺过渡层的器件, 由于浓度差的存在, NPB 会扩散到 Alq 层中. 同样, Alq 也会扩散到 NPB 层中, 出现层间互扩散. 在强电场的作用下非辐射复合以及其它一些去活化过程都会造成器件焦耳热的增加, 使分子热运动加剧了这一扩散过程, 这样就在界面附近也会形成很薄的过渡层. 这自发形成的过渡层由于产生的缺陷多, 增加了陷阱和非辐射复合中心产生的几率, 导致器件的失效. 人为地加入互掺过渡层, 由于形成的缺陷少, 因而能提高器件的性能.

3 结束语

在 OLED 加入窄的互掺过渡层, 明显提高了器件的性能. 其中有两个互掺过渡层器件 d, 14 V 时的亮度由没有过渡层器件 a 的 $667.7 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 提高到 $1722 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$. 我们认为, 器件性能的提高是由于消除了有机层间的界面, 降低了电阻, 减少了有机层间的缺陷, 消除由原来界面产生的其它不良影响.

参 考 文 献

- 1 Tang C W, VanSlyke S A. Organic electroluminescent diodes [J]. Appl. Phys. Lett., 1987, 51(12): 913~915
- 2 Zhou X, Pfeiffer M, Blochwitz J, et al. Very low operating voltage organic light-emitting diodes using a p-doped amorphous hole injection layer [J]. Appl. Phys. Lett., 2001, 78(4): 410~413
- 3 Bulovic V, Shoustikov A, Baleo M A, et al. Bright saturated red-to-yellow organic light-emitting devices based on polarization-induced spectral shifts [J]. Chem. Phys. Lett., 1998, 287(3): 455~460
- 4 Choong V E, Shi S, Curless J, et al. Organic light-emitting diodes with a bipolar transport layer [J]. Appl. Phys. Lett., 1999, 75(2): 172~174

A Mutual Doped Transitional Layer for Improving the Performance of Organic Light-Emitting Diode

Yang Tening Guo Hengqun

(College of Info. Sci. & Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract A study is devoted to the effect of a mutual doped transitional layer on the performance of organic electroluminescent device. The conventional organic light-emitting diode consists of electron transport layer (ETL) and hole transport layer (HTL). The authors suggest to add a mutual doped transitional layer which is made up by the material of ETL and HTL with a concentration of gradually changing. By adding this mutual doped transitional layer to the interspace of ETL and HTL and to the interspace of HTL and a buffer layer of hole injection, the interface of ETL and HTL will be eliminated and the defect of them will be reduced and thus the performance of the device will be evidently improved as compared with that of conventional device.

Keywords organic light-emitting diode, electroluminescence, doping, exciplex