

CsF/Al 阴极对提高苝基饱和红光器件性能的研究^{*}

田仁玉¹⁾ 阳仁强²⁾ 彭俊彪^{2)†} 曹 镛^{2)‡}

1) 华南理工大学物理科学与技术学院, 广州 510640)

2) 华南理工大学高分子光电材料与器件研究所, 广州 510640)

3) 华南理工大学特种功能材料及其制备新技术教育部重点实验室, 广州 510640)

(2006 年 9 月 12 日收到, 2006 年 12 月 15 日收到修改稿)

从聚合物/电极界面修饰的角度对基于饱和红光聚合物 PFO-SeBT(9,9-二辛基芴与 4,7-二硒吩-2,1,3-苯并噻二唑的无规共聚物)的发光二极管的性能进行了改进,通过采用 CsF/Al 阴极并优化 CsF 的厚度以及在 PFO-SeBT/Al 阴极界面插入聚乙烯基吡啶(PVK)层,使器件的最大电致发光外量子效率达到 1.79%,比采用低功函数的金属 Ba/Al 阴极器件的效率提高了两倍多.器件的性能得以改善的原因是 CsF/Al 阴极能有效提高电子注入能力以及 PVK 层对电子的阻挡作用.

关键词: 聚合物发光二极管, 聚合物/电极界面, CsF/Al 阴极, 电子注入

PACC: 7360R, 7860F

1. 引 言

近年来,由于在大面积平板信息显示领域的潜在应用,聚合物发光二极管(PLED)得到了广泛的研究.全彩色 PLED 需要高效稳定的红、绿、蓝三基色发光.聚苝是一种光、热性能都比较稳定的蓝光材料^[1,2].将宽带隙的苝单体与窄带隙单体共聚,通过调节窄带隙单体的共轭长度可有效调控聚合物的发光颜色,实现苝基材料在整个可见光范围,甚至近红外波段的有效发光^[2-8].

载流子在金属电极与有机半导体形成的界面间均衡注入对 PLED 的器件性能起着至关重要的作用^[9,10].铟锡氧化物(ITO)是 PLED 中广泛采用的阳极,而磺化聚苯乙烯掺杂的聚噻吩衍生物(PEDOT)^[11]和聚乙烯基吡啶(PVK)^[12]等材料则被广泛用作阳极缓冲层,以修饰 ITO 表面并进一步增强空穴的注入.K, Li, Ba 和 Ca 等低功函数的金属常被用作 PLED 的阴极^[13],虽然这些阴极可使电子有效地注入到发光聚合物层中,提高器件的发光效率,但是,由于上述金属具有很高的活性,极易与环境中的水、氧气等反应,使器件快速失效,这对器件的封

装提出了很高的要求,并且这些金属还易与有机层反应,使发光猝灭^[14].

随 4,7-二硒吩-2,1,3-苯并噻二唑(SeBT)含量的增加,基于新型共聚物 PFO-SeBT(9,9-二辛基芴与 4,7-二硒吩-2,1,3-苯并噻二唑的无规共聚物)的器件(结构为 ITO/PEDOT/PFO-SeBT/Ba/Al)的电致发光(EL)光谱的峰值从 661 nm 逐渐红移到 708 nm,发饱和红光.PFO-SeBT 器件的最大 EL 效率为 0.75%,随 SeBT 含量的增加,发光效率逐渐减小^[8].由于 PFO-SeBT 的最高被占轨道(HOMO)能级和最低未占轨道(LUMO)能级分别为 -5.70 eV 和 -2.13 eV^[8],因此,在 PEDOT/PFO-SeBT 和 PFO-SeBT/Ba 两个界面间的能级失配均在 0.5 eV 左右,电子和空穴的注入均较困难.但大量的实验表明,对于苝基 PLEDs,改善电子的注入可同时增强空穴的注入,进而提高器件性能^[15,16],因此电子注入能力的改善很可能进一步提高基于 PFO-SeBT 器件的性能.

本文针对基于新型共聚物 PFO-SeBT 常规器件的效率相对较低以及通过增强电子注入可以改善苝基 PLEDs 器件性能的事实,从阴极界面修饰的角度进行了改善基于 PFO-SeBT 器件性能的尝试,主要考察了 CsF/Al 阴极对器件性能的影响.通过器件结构

^{*} 国家自然科学基金(批准号:50573024)、教育部科学技术研究重点项目(批准号:104208)和国家重点基础研究发展规划(批准号:2002CB61340205)资助的课题.

[†] E-mail: psjbpeng@scut.edu.cn

的优化,使最大 EL 效率达到了 1.79%,较常规金属阴极 Ba/Al 器件的发光效率(0.74%)提高了两倍以上.

2. 实 验

本文采用的是自行合成的发光材料 PFO-SeBT1,

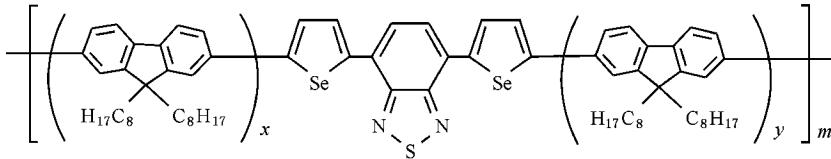


图 1 PFO-SeBT1 的化学结构

最近有报道^[17-19]指出,CsF/Al 阴极具有很强的电子注入能力,能显著提高器件的效率、降低器件的工作电压.为此,本研究采用 CsF/Al 阴极以改善 PFO-SeBT1 器件的性能,为便于比较,同时还制备了常规金属阴极器件 ITO/PEDOT/PFO-SeBT1/Ba/Al 作比较标准.在 CsF/Al 器件中,采用 ITO/PEDOT/PFO-SeBT1/CsF/Al (PEDOT 器件)和 ITO/PEDOT/PVK/PFO-SeBT1/CsF/Al (PVK 器件)两种结构.器件的制备过程如下:ITO 衬底依次经丙酮、去离子水、异丙醇超声清洗,完全干燥后用氧等离子体处理 ITO 表面.此后在其上旋涂 80 nm 厚的 PEDOT 薄膜(PEDOT 水分散体系购自德国 Bayer 公司),放入 80 °C 的真空烘箱中干燥 24 h,然后移入氮气保护的手套箱内,再旋涂 PVK(40 nm)或 PFO-SeBT1(90 nm).制备 PVK 器件时,PVK 薄膜在加热台上加热 3 h 后才旋涂 PFO-SeBT1 薄膜.最后以热蒸镀方式制备阴极,本底真空度优于 2×10^{-4} Pa,各阴极材料的厚度由 Sycon 公司生产的 STM-100 型石英晶振膜厚监测仪进行实时监控,其中 Ba 和 Al 的厚度分别控制在 3.0 和 200 nm,CsF 的厚度根据需要改变,具体厚度将在下面给出.

器件的 EL 光谱用 Oriel 公司生产的 INTASPEC IV 型光纤探头 CCD 光栅光谱仪采集,电流-电压($I-V$)和亮度-电压($L-V$)特性用 Keithley 公司生产的 263 型电流电压源和校准的硅光电二极管来测试,器件的测量在充满氮气保护的手套箱内在室温下进行.

3. 结果及讨论

在表 1 中,我们将 CsF 厚度为 2.5 nm 的器件

其化学结构见图 1.实验室共合成了 6 种不同共聚比率的共聚物,9-二辛基芴与 SeBT 的投料比分别为 99:1(PFO-SeBT1),95:5(PFO-SeBT5),90:10(PFO-SeBT10),85:15(PFO-SeBT15),70:30(PFO-SeBT30)和 50:50(PFO-SeBT50)具体的合成方法和材料的物理化学性质表征见文献[8],本文的研究内容主要集中在基于共聚物 PFO-SeBT1 器件的性能改善上.

ITO/PEDOT/PFO-SeBT1/CsF/Al 的性能与常规器件 ITO/PEDOT/PFO-SeBT1/Ba/Al 的性能进行了比较,表中每种阴极有两行数据,其中第一行是发光效率最大时的性能参数,第二行是发光亮度最大时的性能参数.从表 1 中可以发现,相对于器件 ITO/PEDOT/PFO-SeBT1/Ba/Al 而言,CsF/Al 器件的外量子效率和发光亮度均得到显著提高,CsF/Al 器件的最高量子效率为 1.11%,明显高于 Ba/Al 器件的最高量子效率(0.74%),CsF/Al 器件的最大发光亮度为 625 cd/m^2 ,高于 Ba/Al 器件的最大发光亮度(583 cd/m^2),但前者达到最大亮度所需的电压却比后者低了近 3 V.

表 1 器件 ITO/PEDOT/PFO-SeBT1/阴极的性能

阴极	电压/V	电流/mA	发光亮度/ $\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$	量子效率/%
Ba/Al	9.60	5.78	82	0.74
	10.95	60.92	583	0.50
CsF/Al	5.44	1.39	30	1.11
	8.00	65.58	625	0.50

图 2 比较了器件 ITO/PEDOT/PFO-SeBT1/CsF/Al 和 ITO/PEDOT/PFO-SeBT1/Ba/Al 的伏安特性和亮度-电压特性.从图 2 可见,要发出相同亮度的光,驱动 CsF/Al 器件的电压比驱动 Ba/Al 器件的电压低,并且随电压的增加前者亮度增加的速度也比后者快.在 CsF/Al 器件中,器件的亮度达到 100 cd/m^2 所需的电压为 5.8 V,而在 Ba/Al 器件中,达到相同亮度所需的电压为 9.7 V.由于两种器件除阴极不同外,其他结构完全相同,因此上述性能的差异应源于电子注入的差异.比较两者的伏安特性曲线,当外加电

压低于 2 V 时,两种器件的伏安特性曲线基本重合,且没有光输出,这主要是器件中存在的少量导电通道而致的短路电流的贡献。随着电压的增大,流过 CsF/Al 器件的电流明显高于流过 Ba/Al 器件的电流,当外加电压高于 5 V 时,两者的差别可达两个数量级。很明显,与 Ba/Al 阴极相比,CsF/Al 阴极显著增强了电子的注入。

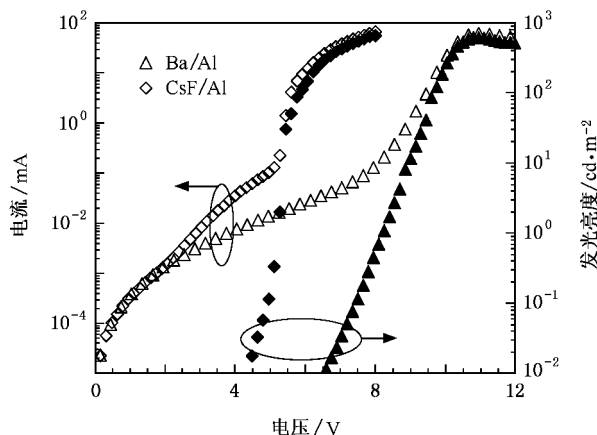


图 2 不同阴极器件的电流-电压-亮度特性

图 3 比较了 Ba/Al 器件和 CsF/Al 器件的 $\ln(I/V^2) - 1/V$ 特性。从图 3 可见,在外加电压较高时,Ba/Al 器件的 $\ln(I/V^2)$ 与 $1/V$ 间存在着很好的线性关系,即流过器件的电流与工作电压符合 Fowler-Nordheim(F-N)理论($I \propto V^2 \exp(-\kappa/V)$),其中 κ 是与势垒形状有关的参数^[20,21],表明流过器件的电流受载流子注入的影响。然而在外加电压较高时,CsF/Al 器件的 $\ln(I/V^2)$ 与 $1/V$ 间却没有明显的线性关系,但进一步分析 CsF/Al 器件在双对数坐标下的电压-电流特性(图 4)发现,在较低的电压范围内,电流随电压的增加以幂指数规律增长($I \propto V^{5.06}$),即流过器件的电流表现为陷阱电荷限制传导(trap charge limited conduction, 简记为 TCL)模式^[22,23],主要受载流子传输的影响,说明此时已有足够多的载流子注入到发光层 PFO-SeBT1 中。

至于器件 ITO/PEDOT/PFO-SeBT1/CsF/Al 中载流子能有效注入到发光层的原因,Brown 等^[17]用电吸收技术测量了结构 ITO/PEDOT/PFO/CsF/Al 中的内建势,发现 CsF 夹层可大大降低电子的注入势垒,使电子有效注入到发光层中。CsF 夹层使电子的注入势垒大大降低的原因可能在于 CsF 具有较大的偶极矩。虽然目前我们尚不确定 CsF 的偶极矩值,但是,LiF 的偶极矩为 $2.112 \times 10^{-29} \text{ Cm}$ ^[24],Cs 的电负性比

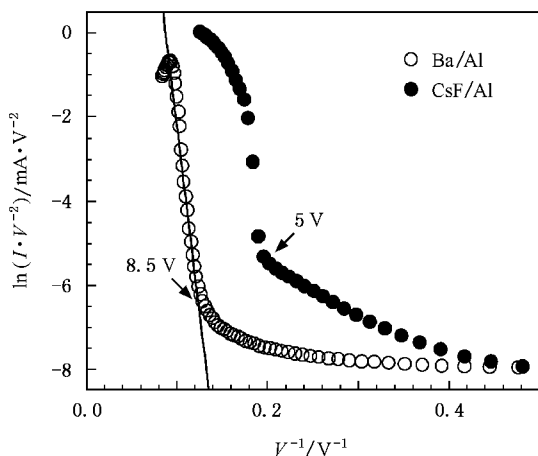


图 3 器件的 F-N 特性

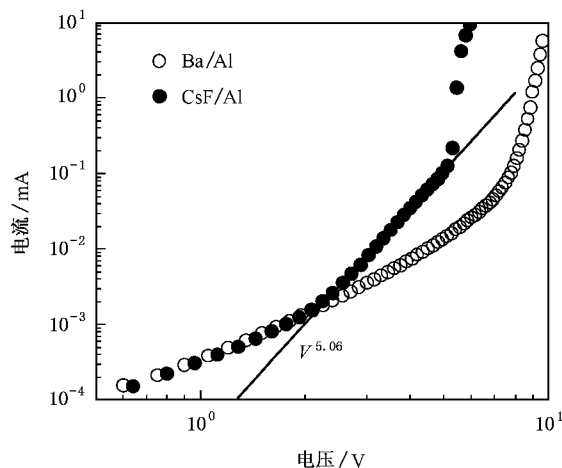


图 4 双对数坐标下器件的电压-电流特性

Li 小,由金属氟化物的偶极矩大小对金属离子 Pauling 电负性的依赖关系^[25]推测,CsF 的偶极矩应大于 $2.112 \times 10^{-29} \text{ Cm}$,较大的偶极矩可使 Al 的功函数显著降低。CsF 夹层使电子注入势垒大大降低的另一个原因可能在于 CsF 的离解。虽然根据体材料计算, $\text{Al} + 3\text{CsF} \rightarrow \text{AlF}_3 + 3\text{Cs} + 150.0 \text{ kJ/mol}$ ^[26],应为吸热反应,但是在真空热蒸镀过程中,CsF 与 Al 可能具有比各自体材料更高的热活性,从而使上述 Al 致 CsF 离解反应得以进行。在 Al/CsF/PFO 结构的光电子能谱中,就确实观察到了 Al 致 CsF 离解,且 Cs 对发光聚合物在界面附近的 n 型掺杂($\text{Cs}^+ - \text{PFO}^-$),以及 Al 与 F 反应生成 AlF_3 的证据^[27]。因此,也有越来越多的作者认为,CsF/Al 阴极使电子注入显著增强的原因是由于 Al 致 CsF 的离解和 Cs 对发光聚合物的掺杂^[17-19]。而随着电子效率的增强,空穴的注

入也将随之增强^[15,16].

下面,进一步考察 CsF 厚度对器件性能的影响.表 2 比较了 CsF 厚度不同时器件 ITO/PEDOT/PFO-SeBT1/CsF/Al 的最大量子效率和启亮电压.从表 2 可以发现,器件的最大量子效率先是随 CsF 厚度的增加而增加,在 CsF 厚度为 3.5 nm 左右时达到最大,然后又随 CsF 厚度的增加而降低,即器件的最大量子效率对 CsF 厚度变化存在着明显的依赖性. Piromreun 等^[18]曾报道,在器件 ITO/MEHPPV/CsF/Al 中,CsF 的厚度在很大范围内变化时,器件的发光效率几乎与 CsF 的厚度无关.我们也曾考察了 CsF 厚度对器件 ITO/PEDOT/MEHPPV/CsF/Al 性能的影响,发现当 CsF 的厚度为 1.0 nm 时性能最好,最大量子效率高达 3.68%,随着 CsF 厚度的增加最大量子效率不断降低,当 CsF 的厚度为 7.0 nm 时,最大量子效率仅为 0.94%.因此我们推测,上述不同器件的最大量子效率对 CsF 厚度的变化具有不同依赖关系可能源于器件结构和制备过程的差异,也有可能在于电极与发光材料间的协同作用.

表 2 器件 ITO/PEDOT/PFO-SeBT1/CsF/Al 的性能比较

CsF 厚度/nm	0.0	1.0	2.0	3.5	5.0	7.0
最大量子效率/%	0.107	0.755	0.893	1.450	0.907	0.777
启亮电压/V	10.9	8.1	7.5	6.8	5.3	3.8

注:启亮电压是发光亮度为 0.1 cd/m² 时的电压.

在表 2 中,还比较了 CsF 的厚度不同时器件 ITO/PEDOT/PFO-SeBT1/CsF/Al 的启亮电压.从表 2 可知,器件的启亮电压随 CsF 厚度的增加不断降低,CsF 厚度为零时,启亮电压为 10.9 V,随 CsF 厚度的增加启亮电压逐渐减小,依次为 8.1, 7.5, 6.8, 5.3 V,当 CsF 厚度达到 7.0 nm 时,启亮电压降为 3.8 V.这表明,随着 CsF 厚度的增加电子的注入能力不断增强.因此我们认为,在 CsF 厚度大于 3.5 nm 后,器件效率降低的原因是由于随着电子注入的不断增强,导致流过器件的电子电流太大而致.为此,我们在 PFO-SeBT1 成膜前,先在 PEDOT 膜层上旋涂了一层厚度为 40 nm 的 PVK 薄层,制备了结构为 ITO/PEDOT/PVK/PFO-SeBT1/CsF/Al 的器件.由于 PVK 的 HOMO 能级为 -6.1 eV, LUMO 能级为 -1.2 eV^[28],因此,能对电子形成很好的阻挡作用.

CsF 厚度不同时,器件 ITO/PEDOT/PVK/PFO-SeBT1/CsF/Al 的电压-电流特性见图 5(a).从图 5(a)可见,流过器件的电流明显增加时所对应的电压随 CsF 厚度的增加不断降低,与此相对应的是器件的

启亮电压亦随 CsF 厚度的增加不断降低.这与器件 ITO/PEDOT/PFO-SeBT1/CsF/Al 的情形类似,表明随 CsF 厚度的增加电子的注入不断增强.但是,与 PEDOT 器件在 CsF 厚度为 3.5 nm 时取得最大量子效率(表 2)不同的是,PVK 器件的最大量子效率却随 CsF 厚度的增加一直增大(图 5(b)),在 CsF 厚度为 7.0 nm 时达最大,为 1.79%(此时的亮度为 86 cd/m²).从图 5(b)还可看出,CsF 厚度为 5.0 和 7.0 nm 的两个器件的量子效率差别很小,表明量子效率接近饱和.由此可见,由于 PVK 薄层对电子的限制作用,使注入的电子与空穴能充分复合,因而器件的量子效率不断增加,但由于注入的空穴数一定,因此当空穴被完全复合掉后,器件的量子效率趋于饱和.

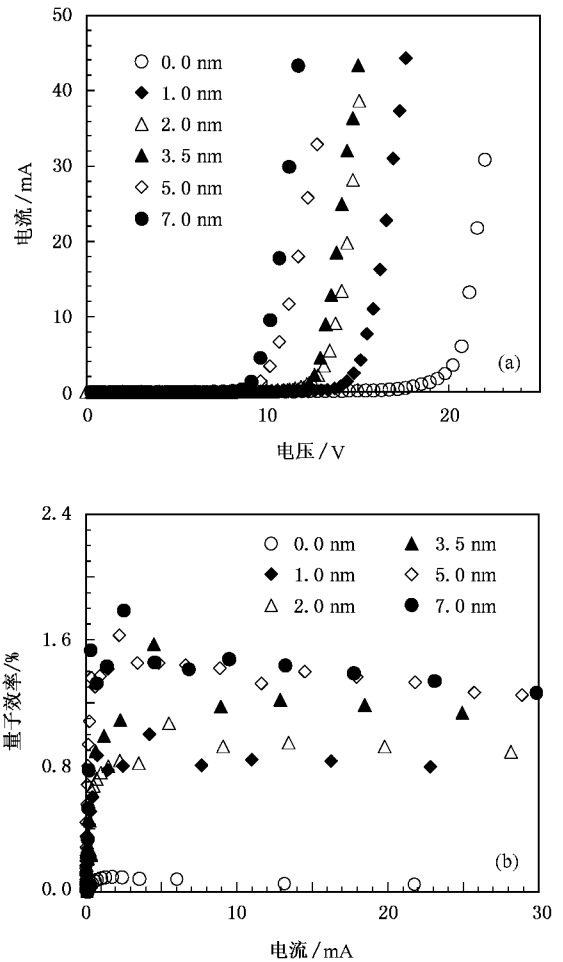


图 5 器件 ITO/PEDOT/PVK/PFO-SeBT1/CsF/Al 的电压-电流特性(a)和效率-电流特性(b)

4. 结 论

在基于 PFO-SeBT1 的饱和红光器件中,研究了

CsF/Al 阴极对器件性能的影响. 通过优化 CsF 厚度并在阳极界面加入电子阻挡层 PVK, 使流过器件的电流密度为 35 mA/cm^2 时, 光强为 86 cd/m^2 , EL 外量子效率达到 1.79% , 与比较标准 Ba/Al 阴极器件相

比, 器件的 EL 效率提高了两倍多. CsF/Al 阴极器件性能较好的原因主要在于电子注入的改善以及 PVK 层对电子的阻挡作用.

- [1] Bernius M T, Inbasekaran M, O'Brien *et al* 2000 *Adv. Mater.* **13** 1737
- [2] Inbasekaran M, Woo E, Wu W *et al* 2000 *PCT Patent* WO 00/46321
- [3] Millard I S 2000 *Syn. Met.* **111—112** 119
- [4] Beaupre S, Leclerc M 2002 *Adv. Funct. Mater.* **12** 192
- [5] Yang R Q, Tian R Y, Hou Q *et al* 2003 *Macromolecules* **36** 7453
- [6] Yang J, Jiang C Y, Zhang Y *et al* 2004 *Macromolecules* **37** 1211
- [7] Hou L T, Hou Q, Peng J B *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5377 (in Chinese)[侯林涛、侯 琼、彭俊彪等 2005 物理学报 **54** 5377]
- [8] Yang R Q, Tian R Y, Yan J A *et al* 2005 *Macromolecules* **38** 244
- [9] Xu X M, Peng J C, Li H J *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2380 (in Chinese)[许雪梅、彭景翠、李宏建等 2002 物理学报 **51** 2380]
- [10] Li Y, Chou W, Lin S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 071108
- [11] Carter S A, Angelopoulos M, Karg S *et al* 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 2067
- [12] Chao C I, Chen S A 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 426
- [13] Cao Y, Yu G, Parker I D *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 3618
- [14] Stoessel M, Wittmann G, Staudigel J *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 4467
- [15] Woudenbergh T, Wildeman J, Blom P W M *et al* 2004 *Adv. Funct. Mater.* **14** 677
- [16] Brewer P J, Lane P A, Huang J S *et al* 2005 *Phys. Rev. B* **71** 205209
- [17] Brown T M, Friend R H, Millard I S *et al* 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 6159
- [18] Piromreun P, Oh H, Shen Y *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2403
- [19] Chan M Y, Lai S L, Fung M K *et al* 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 5397
- [20] Parker I D 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 1656
- [21] Braun D 2003 *J. Poly. Sci. B* **41** 2622
- [22] Burrows P E, Shen Z, Bulovic V *et al* 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 7991
- [23] Peng Y Q, Zhang F J, Song C A 2003 *Chin. Phys.* **12** 796
- [24] Winkler R, Pantelides S T 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 7714
- [25] Fujikawa H, Mori T, Noda K *et al* 2000 *J. Lumin.* **87—89** 1177
- [26] Fung M K, Tong S W, Lai S L *et al* 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 2686
- [27] Greczynski G, Fahlman M, Salaneck W R 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 8628
- [28] Parker I D, Pei Q, Marrocco M 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 1272

Performance improvement of polymer light-emitting diodes based on fluorene copolymer with cesium fluoride/aluminum cathode^{*}

Tian Ren-Yu¹⁾ Yang Ren-Qiang²⁾ Peng Jun-Biao^{2)†} Cao Yong^{2)§}

¹⁾ School of Physics, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

²⁾ Institute of Polymer Optoelectronic Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

³⁾ Key Laboratory of Specially Functional Materials and Advanced Manufacturing Technology of Ministry of Education, Guangzhou 510640, China)

(Received 12 September 2006 ; revised manuscript received 15 December 2006)

Abstract

Polymer light-emitting diodes with saturated red emission were fabricated using the copolymer, poly[2,7-(9,9-dioctyl)fluorene-co-5,5'-(4,7-diselenophenyl)-2,2'-yl-2,1,3-benzothiadiazole] (PFO-SeBT). Special attention was paid to polymer/electrode interface modification. The highest electroluminescence external quantum efficiency of 1.79%, which was more than twice that of devices with low work function metal cathode Ba/Al, was achieved by incorporation of CsF/Al cathode with carefully optimized thickness of CsF, and insertion of PVK layer in the PFO-SeBT1/anode interface. Efficient improvement of electron injection of CsF/Al cathode and blocking effect of PVK to electrons were proposed to be responsible for the improved performances of the device.

Keywords : polymer light-emitting diodes, polymer/electrode interface, CsF/Al cathode, electron injection

PACC : 7360R, 7860F

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50573024), the Key Program of Science and Technology Research of Ministry of Education, China (Grant No. 104208) and the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2002CB61340205).

[†] E-mail : psjbpeng@scut.edu.cn