

新型 TPBI/Ag 阴极结构的红色有机发光二极管*

李 春 彭俊彪† 曾文进

(华南理工大学高分子光电材料与器件研究所, 特种功能材料教育部重点实验室, 广州 510640)

(2008 年 8 月 2 日收到 2008 年 9 月 12 日收到修改稿)

采用可溶液加工的小分子红光材料 2 为发光层 (EML), 制备了不同阴极结构的系列电致发光器件. 结果表明, 空穴阻挡层 (HBL) TPBI 的引入能有效降低高功函数 (Al, Ag, Au) 金属阴极的电子注入势垒, 显著改善器件发光效率. 与传统阴极结构 (Ba/Al) 比较, 采用 TPBI/Ag 阴极结构的器件外量子效率提高了 57%, 主要原因是 TPBI/Ag 阴极界面形成较低电子注入势垒, 有利于电子注入, 使器件发光效率明显提高.

关键词: 电致发光, 电子注入, 阻挡层, 高功函数金属阴极

PACC: 7360R, 7855, 7860F

1. 引 言

自从真空蒸镀小分子电致发光器件 (OLED) 和溶液加工的聚合物电致发光器件 (PLED) 被发明以来^[1,2], 有机电致发光器件由于其在显示、照明等相关领域的潜在应用多年来一直备受人们瞩目, 众多科研机构在提高器件的发光效率及其稳定性方面, 开展了大量的研究工作. 在这些发光器件中, 电子的注入对提高器件的发光性能起着十分重要的作用, 为了提高电子注入效率, 通常采用低功函数的碱土金属如钡 (Ba)、钙 (Ca)、铯 (Cs) 等作为阴极. 但是这些低功函数的金属都非常活泼, 极易与环境中的水、氧发生化学反应, 对器件的封装工艺要求较高, 不利降低器件制备成本. 1997 年 Hung 等^[3]提出了 LiF/Al 不含活泼金属的阴极结构, 获得了高性能发光器件, 引起人们的广泛关注^[4,5]. 随后, Al_2O_3 , Cs_2CO_3 , MgO 等阴极界面修饰材料被相继报道^[6-8]. 在湿法工艺方面, Cao^[9]和 Deng^[10]等人则分别通过在发光层中掺入表面活性剂 (Li-NPTEOS, 含金属离子 Li) 和聚乙二醇 (PEG, 无金属离子), 大大提高了用高功函数金属作阴极的器件发光效率. Wu 等人^[11]通过在发光层表面旋涂一层醇溶性聚电解质, 即使采用更高功函数的金属 (如 Ag, Au) 作阴极, 器件的发光效率均能得到显著提升. 在电致发光器件中, 与 Ag, Au 金

属相比, Al, In, Sn 等金属电极由于具有较低的第一电离能, 极易扩散到有机层中^[12-14], 尤其在器件工作的过程中, 在较高电场诱导下所发生的电迁移现象^[15,16]使得发光层形成大量的结构缺陷, 并导致器件性能的迅速恶化. 本文利用我们合成的一种红光小分子材料, 采用空穴阻挡材料 1,3,5-三(氮-苯基-2-苯并咪唑)苯 (TPBI) 高功函数金属 (Ag) 的阴极结构, 显著改善了器件的发光效率.

2. 实 验

本文设计了三种阴极结构的器件 (如表 1 所示), 发光层采用自己合成的可溶液加工的小分子红光材料 2^[17], 它和空穴阻挡层 TPBI (北京意莱特光电有限公司) 的分子结构式见图 1. 制备器件之前将 ITO 导电玻璃 (深圳南玻公司) 依次用丙酮、洗液、去离子水、异丙醇进行超声波清洗各 10 min, 放入 80 °C 烘箱中干燥, 再采用氧 plasma 对 ITO 表面进行处理, 然后在其表面迅速旋涂一层 50 nm 厚的 PEDOT:PSS 在 120 °C 热台上在空气中加热 15 min 后放入 80 °C 真空烘箱中继续干燥 12 h, 红色发光层 2 在 N₂ 手套箱中用甲苯溶液旋涂制成, 厚度约 80 nm. TPBI (35 nm), 阴极修饰层 LiF (2 nm), 以及不同金属电极 Ba (4 nm), Al (120 nm), Ag (60 nm), Au (60 nm) 依次在真空度为 3×10^{-4} Pa 下通过蒸镀工艺制备, 厚

* 国家自然科学基金 (批准号 50573024, U0634003) 和国家重点基础研究发展计划 (973 项目) (批准号 2009CB623604) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: psjbpeng@scut.edu.cn

度小于 5nm 时蒸发速率控制在 $0.1 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$, 厚度在 5—50 nm 之间时控制在 $1 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ 以下, 50 nm 以上时速率略大于 $1 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$. 薄膜厚度(PEDOT:PSS 以及红色发光层)利用表面轮廓测厚仪(Alpha-step 500, Tencor Company)测定, 蒸镀薄膜的厚度由石英晶体振荡膜厚测试仪监控. 电致发光(EL)光谱采用 Instrapecc IV 型 CCD 光栅光谱仪采集. 器件伏安(J -

V)特性及亮度(L)由程序控制的直流电源表(Keithley 236)和硅-光电二极管测得, 并通过光度计 PR-705 和积分球对所得数据进行校准. 器件开路电压是在 100 mW cm^{-2} (AM1.5)模拟太阳光下测量的. 器件测试中的递进扫描偏压与信号采集由计算机控制的电流源(Keithley 2400)来实现. 所有器件发光面积均为 0.17 cm^2 .

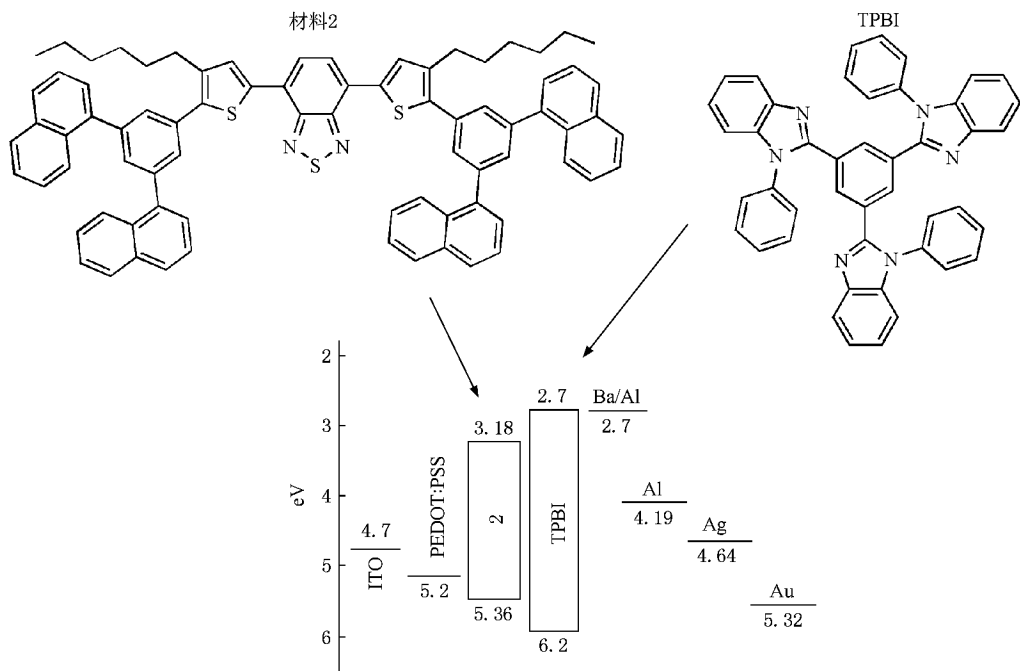


图 1 所用材料的化学结构式及器件能级示意图

表 1 器件结构设计

器件结构	(x, y)	阴极
器件 1	ITO/PEDOT:PSS/发光层/	Ba/Al, Al, Ag, Au
器件 2	TPBI($x \text{ nm}$)LiF($y \text{ nm}$)阴极	Ba/Al, Al, Ag, Au
器件 3		Al, Ag, Au

3. 结果与讨论

图 2(a)是器件 1 系列的 $QE_{\text{ext}}-J$ (量子效率-电流密度)关系曲线, 从图中可以看出, 高功函数的金属

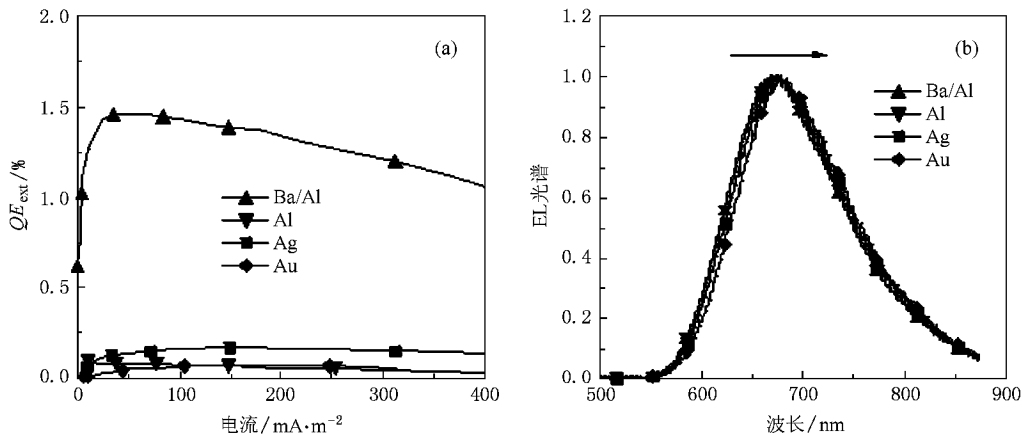


图 2 器件 1 系列的 (a) 外量子效率(QE_{ext})-电流密度和 (b) EL 光谱

阴极由于存在较大的电子注入势垒,器件效率很低,其中 Au 阴极器件量子效率最低,不足 0.1%,而采用活泼碱土金属 Ba 作为阴极的器件外量子效率最高,达到 1.46%。这些结果完全可以与能级图(图 1)中的金属功函数^[9]的数据相对应,即功函数较大的阴极器件电子注入效率较低,器件量子效率较小。图 2(b)是器件 1 系列的 EL 光谱,可以看到光谱与阴极材料无关。

TPBI 有较低的 HOMO 能级,是一种常见的空穴阻挡(电子传输)材料,用于以空穴传输为主的器件,可以显著提高发光性能^[18,19]。图 3(a)是器件 2 系列的性能曲线,对比图 2(a),发现引入 TPBI(35 nm)层,器件 2 系列所有器件发光效率都有了很大提升,特别是 Au 电极器件引入 TPBI 层后,外量子效率从

0.07% 增大到 1.47%,提高了 20 倍,其他如 Ag, Al 及 Ba 阴极器件的量子效率也分别提高了 12.5, 10.3 和 0.5 倍。对发光材料 2 而言,在高功函数的金属电极(如 Au, Ag, Al)前插入一层 TPBI,器件性能达到甚至超过了单纯采用活泼碱土金属阴极的器件性能,其中以 TPBI/Ag 阴极结构的器件效率最优。器件发光效率的改善是由于 TPBI 将空穴载流子阻挡在发光层 2/TPBI 界面,一方面降低了空穴漏电流,另一方面积累在 2/TPBI 界面的空穴载流子容易吸引电子从阴极注入,这样改善了电子和空穴的载流子的平衡注入,另外 TPBI 层也有效避免了金属原子(或离子)进入(基于渗透或电迁移机理)发光层形成猝灭中心的可能,这些都使得器件 2 系列发光效率优于器件 1 的效率。

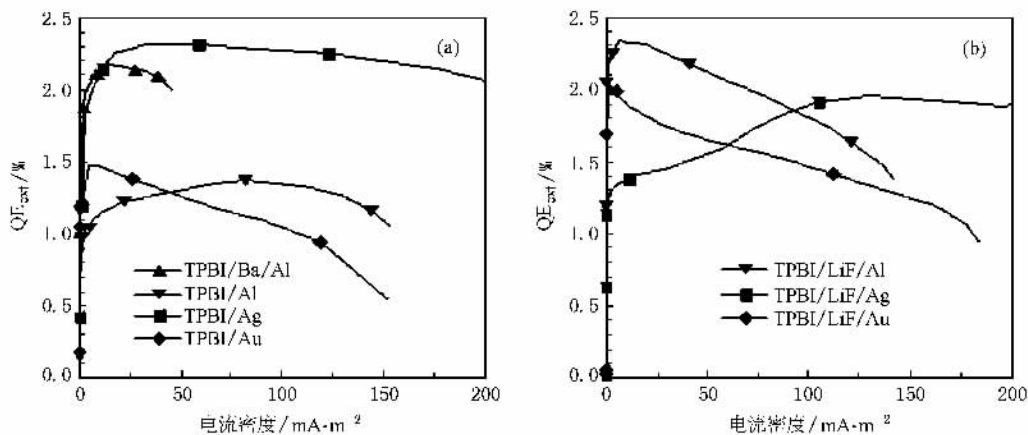


图 3 器件 2 系列(a)和器件 3 系列(b) $QE_{\text{ext}}-J$ 曲线

对于器件 2 系列而言,器件性能的差异应该归因于 TPBI/金属界面的不同。Lee 等人^[20]通过紫外光电子能谱(UPS)研究了 Ag 表面蒸镀一层 TPBI 所形成的有机/金属界面,测得电子的实际注入势垒仅为 0.6 eV,并将势垒的降低归因于所形成的界面偶极层使 TPBI 的最低空轨道(LOMO)能级靠近 Ag 的费米能级。此外,除了在阴极界面形成了偶极层之外^[11,21],从配位化学的角度来看,过渡金属 Ag 中心原子提供空轨道与 Au, Al 相比更易于同 TPBI(多齿配体)中能提供孤对电子的 N 原子(配位原子)发生配位反应,从而形成良好的接触界面,从而使电子更易于经由 TPBI 层注入到发光层中。所以,TPBI/Ag 结构器件的发光效率相比 TPBI(Al, Au)结构的提高了近一倍。

在小分子器件中,TPBI(或 BCP)/LiF/Al 是一种常用的阴极结构,作为对比,我们设计了器件 3,对

比图 3(a)的数据,图 3(b)表明引入 LiF 层的器件量子效率分别提高了 72%(Al 电极器件)和 35%(Au 电极器件),但是对于 Ag 电极而言,引入 LiF 层的器件性能反而下降了 15%。对于 Al 电极器件性能提升的原因通常认为 Al 电极在蒸镀时 LiF 会发生离解,产生的 Li 掺入 TPBI 层,降低了电子注入势垒,促进了电子的注入。但是对于 Au, Ag 等电极而言,通常不能发生离解反应,但是相对 TPBI/Au 而言, LiF 的引入依然提高了器件的性能,这说明了 TPBI/Au 之间存在着较大的电子注入势垒, LiF 绝缘层的引入分担了部分电压,最终通过 LiF 的隧穿机理降低了电子注入势垒^[22]。但是,对于 TPBI/Ag 而言, LiF 的引入使器件性能有所下降,可能的原因是 LiF/Ag 之间接触界面不利电子的注入。表 2 列举了各类器件的具体性能指标。

表 2 器件性能汇总表

器件阴极结构	起亮电压 /V	最大效率			电流密度: 32 mA cm^{-2}		
		电压/V	亮度/ $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$	效率/%	电压/V	亮度/ $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$	效率/%
Ba/Al	3.2	5.8	174.5	1.46	5.2	88.4	1.36
TPBI/Ba/Al	5.3	8.6	51.1	2.17	10.3	116.7	2.10
Al	7.3	7.3	0.9	0.12	9.2	6.0	0.08
TPBI/Al	8.1	14.6	205.7	1.36	12.6	63.9	1.18
TPBI/LiF/Al	5.3	7.7	14.2	2.34	11.3	112.7	2.24
Ag	7.0	9.7	49.5	0.17	8.3	8.4	0.13
TPBI/Ag	6.4	11.1	198.6	2.30	10.4	109.8	2.30
TPBI/LiF/Ag	6.4	13.3	372.1	1.96	10.7	59.5	1.43
Au	7.9	10.2	20.9	0.07	8.3	1.9	0.04
TPBI/Au	12.5	15.2	10.3	1.47	18.3	76.8	1.25
TPBI/LiF/Au	8.0	8.8	3.1	1.99	13.6	85.3	1.74

为了讨论阴极界面势垒变化,我们研究了器件的光伏特性.图 4(a)是在 AM1.5 模拟太阳光下(100 mW cm^{-2})不同阴极结构器件的光伏曲线,其中 TPBI/Ag 结构的开路电压为 1.15 V ,接近 Ba/Al 结构开路电压.图 4(b)表明了所有器件结构的开路电压的变化.从图中可以看出引入 TPBI 层后,所有器件的开路电压都有所提高,其中以 Ag 电极的变化最

大,开路电压提高了 1.1 V ,Ba 电极开路电压只增加了 0.05 V ,表明 TPBI 层在发挥空穴阻挡作用的同时,有效降低了器件的电子注入势垒,因而器件性能得到明显改善.LiF 层引入后,Al 和 Au 电极器件的开路电压进一步提高,但是对应 Ag 电极器件的开路电压反而下降,这从实验上验证了我们上面的推测.

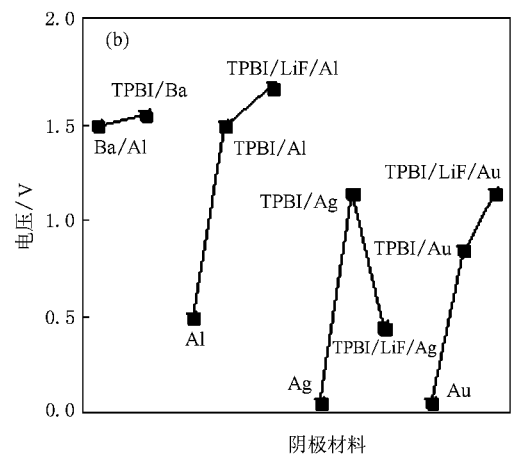
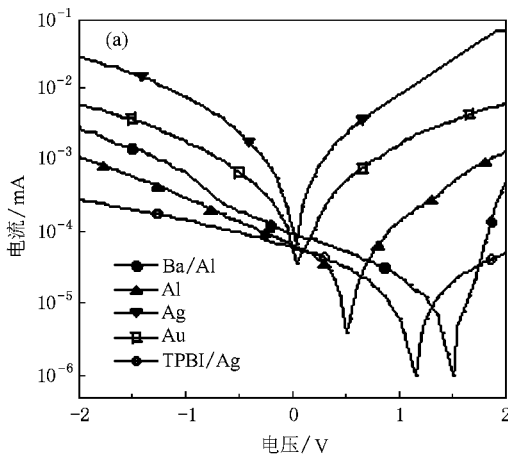


图 4 (a)光辐照时电流-电压曲线 (b)不同阴极材料器件的开路电压

4. 结 论

研究了可溶性红光小分子材料的不同阴极结构的器件性能,在高功函数金属电极(Al, Ag, Au)前引

入 TPBI 可以有效降低器件的电子注入势垒,大大提高器件发光效率,其中 TPBI/Ag 阴极结构在提高器件发光效率方面表现最优,量子效率达到 2.3% ,较不用 TPBI 层器件的效率提高了 1 个数量级.

- [1] Tang C W , VanSlyke S A , Chen C H 1989 *J. Appl. Phys.* **65** 3610
- [2] Burroughes J H , Bradley D D C , Brown A R , Marks R N , MacKay K , Friend R H , Burn P L , Holmes A B 1990 *Nature* **347** 539
- [3] Hung L S , Tang C W , Mason M G 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 152
- [4] Chan M Y , Lai S L , Fung M K , Tong S W , Lee C S , Lee S T 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 1784
- [5] Le Q T , Yan L , Gao Y L , Mason M G , Giesen D J , Tang C W 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 375
- [6] Kurosaka Y , Tada N , Ohmori Y , Yoshino K 1999 *Synthetic Met.* **102** 1101
- [7] Choi H W , Kim S Y , Kim W K , Lee J L 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 082102
- [8] Li Y , Zhang D Q , Duan L , Zhang R , Wang L D , Qiu Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 012119
- [9] Cao Y , Yu G , Heeger A 1998 *J. Adv. Mater.* **10** 917
- [10] Deng X Y , Lau W M , Wong K Y , Low K H , Chow H F , Cao Y 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 3522
- [11] Wu H B , Huang F , Mo Y Q , Yang W , Wang D L , Peng J B , Cao Y 2004 *Adv. Mater.* **16** 1826
- [12] Hirose Y , Kahn A , Aristov V , Soukiassian P 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 217
- [13] Jo S J , Kim C S , Kim J B , Ryu S Y , Noh J H , Baik H K , Kim Y S , Lee S J 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 114502
- [14] Hirose Y , Kahn A , Aristov P , Soukiassian P , Bulovic V , Forrest S R 1996 *Phys. Rev. B* **54** 13748
- [15] Cumpston B H , Jensen K F 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 3941
- [16] Gallardo D E , Bertoni C , Dunn S , Gaponik N , Eychmuller A 2007 *Adv. Mater.* **19** 3364
- [17] Huang J , Li C , Xia Y J , Zhu X H , Peng J B , Cao Y J 2007 *Org. Chem.* **72** 8580
- [18] Lo S C , Male N A H , Markham J P J , Magennis S W M , Burn P L , Salata O V , Samuel D W 2002 *Adv. Mater.* **14** 975
- [19] Du B , Wang L , Wu H B , Yang W , Zhang Y , Liu R S , Sun M L , Peng J B , Cao Y 2007 *Chem. Eur. J.* **13** 7432
- [20] Cheng L F , Hung L M , Ding X M , Gao Z Q , Lee C S , Lee S T 2000 *Displays* **21** 51
- [21] Hill I G , Rajagopal A , Kahn A 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 662
- [22] Wang X J , Zhao J M , Zhou Y C , Wang X Z , Zhang S T , Zhan Y Q , Xu Z , Ding H J , Zhong G Y , Shi H Z , Xiong Z H , Liu Y , Wang Z J , Obbard E G , Ding X M , Huang W , Hou X Y 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3828

Organic red light-emitting diodes with a soluble luminescent compound and a novel TPBI/Ag cathode^{*}

Li Chun Peng Jun-Biao[†] Zeng Wen-Jin

(*Institute of Polymer Optoelectronic Materials and Devices , Key Laboratory of Special Functional Materials of Ministry of Education , South China University of Technology , Guangzhou 510640 , China*)

(Received 2 August 2008 ; revised manuscript received 12 September 2008)

Abstract

Soluble small red molecule No. 2 was introduced as the emitter for light-emitting diodes (PLED) with different cathodes . N-arylbenzimidzoles (TPBI) was used as hole-blocking layer (HBL) to lower cathode barrier and facilitate electron injection . With TPBI/Ag cathode , the quantum efficiency was increased by 57% . The reason for the efficiency increase is that interfacial dipole layer was formed at the interface between TPBI and Ag , and possibly coordinated reaction between Ag and N atom in TPBI leads to a superior contact between TPBI/Ag .

Keywords : electroluminescence , electron injection , hole-blocking layer , high work functional metal cathode

PACC : 7360R , 7855 , 7860F

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50573024 , U0634003) , and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2009CB623604) .

[†] E-mail : psjbpeng@scut.edu.cn