

NPB:CBP 复合空穴传输层对黄色有机电致发光器件的影响*

陈苏杰 于军胜† 文雯 蒋亚东

(电子科技大学光电信息学院, 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

(2010年1月29日收到; 2010年6月24日收到修改稿)

采用 N, N' -diphenyl- N, N' -bis(1-naphthyl-phenyl)-1, 1'-biphenyl-4, 4'-diamine (NPB):4, 4'- N, N' -dicarbazole-biphenyl (CBP) 掺杂体系为复合空穴传输层, 制备了结构为 indium-tin oxide (ITO)/NPB:CBP/CBP:bis[2-(4-tert-butylphenyl) benzothiazolato- $N, C^{2'}$] iridium (acetylacetonate) [(t-bt)₂Ir(acac)]/2, 9-dimethyl-4, 7-diphenyl-phenanthroline (BCP)/Mg:Ag 的黄色有机电致发光器件 (organic light-emitting devices, OLEDs). 通过调节 NPB:CBP 掺杂体系的组分, 研究了不同掺杂质量比的 OLEDs 的电致发光特性. 结果表明, 将 CBP 掺杂到 NPB 中可调控空穴的传输能力, 对器件的发光效率有显著的影响. 当 NPB 和 CBP 的质量比为 1:3 时, 器件的性能得到最大限度的优化, 最大功率效率达到 18.1 lm/W.

关键词: 有机电致发光器件 (OLEDs), 复合空穴传输层, NPB:CBP, 器件性能

PACS: 72.80.Le, 78.60.Fi

1. 引言

自从 1987 年 Tang 等^[1] 首创双层结构的小分子有机电致发光器件 (organic light-emitting devices, OLEDs) 以来, OLEDs 以其主动发光、驱动电压低、厚度薄、耐高低温、可实现全彩显示等优点受到人们的广泛关注. 由于磷光材料利用三线态发光, 理论上发光效率是荧光材料的四倍, 因此利用磷光材料发光可以提高器件效率, 降低器件的功耗^[2,3].

除了采用磷光材料, 通过改善器件的结构设计也能提高器件的发光效率^[4-9]. 由于目前常用的空穴传输材料的迁移率比电子传输材料的迁移率高, 因此, 复合区域内的空穴和电子的数目不平衡, 造成了大量的热损耗. 为了调节载流子平衡, 提高复合效率, 其中一种方法是结合空穴迁移率低材料和空穴迁移率高的材料, 作为复合空穴传输层来调节空穴的传输速率. 如文献^[4] 报道了采用叠层的 N, N' -diphenyl- N, N' -bis(1-naphthyl-

phenyl)-1, 1'-biphenyl-4, 4'-diamine (NPB)/copper phthalocyanine (CuPc) 作为空穴传输层后降低了空穴的传输速率, 提高器件的发光亮度和发光效率, 但这个器件结构的不足是制备相对复杂. 此外, 在空穴传输层混掺一些具有空穴陷阱的掺杂物, 以俘获空穴来降低传输速率, 也可以用来达到载流子的平衡. 比如 Aziz 等^[5] 将 5, 6, 11, 12-tetraphenyl-naphthacene (rubrene) 掺入 NPB 中, 有效地降低了空穴的传输能力, 提高了器件的效率和寿命.

在本文中, 我们首先制备了常规的黄色 OLEDs, 其中以 NPB 作为空穴传输层, 4, 4'- N, N' -dicarbazole-biphenyl (CBP): bis[2-(4-tert-butylphenyl) benzothiazolato- $N, C^{2'}$] iridium (acetylacetonate) [(t-bt)₂Ir(acac)] 为黄色发光层, 2, 9-dimethyl-4, 7-diphenyl-phenanthroline (BCP) 为电子传输层. 由于 BCP 的电子迁移率为 $6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ^[10], 远远低于常用的空穴传输材料 NPB 的空穴迁移率 ($7.64 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)^[11], 而 CBP 的空

* 国家自然科学基金 (批准号: 60721001, 60736005 和 60425101-1), 国家高技术研究发展规划 (批准号: 2007AA03Z424), 教育部新世纪优秀人才基金 (批准号: NCET-06-0812), 教育部留学归国基金 (批准号: GGRYJJ08-05), 四川省青年基金 (批准号: 09ZQ026-074), 部级基金 (批准号: 9140A02060609DZ0208), 教育部博士点基金 (批准号: 20090185110020) 的资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: jsyu@uestc.edu.cn

穴迁移率为 $4.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}^{[12]}$, 所以, 把 CBP 掺入有机电致发光器件的空穴传输层 NPB, 可以调节空穴的迁移率, 增加器件中电子和空穴的平衡性. 因此, 我们将上述器件的空穴传输层改为 NPB 和 CBP 的复合层, 较为系统地研究了 NPB:CBP 掺杂浓度比对器件性能和发光光谱的影响, 并从理论上对实验结果进行了分析.

2. 实验

本工作所用的有机材料 NPB, CBP, BCP 均购于 Sigma-Aldrich 公司, $(t\text{-bt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 由实验室合成, 其最低未占有分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 和最高占有分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 的能级分别为 2.9 eV 和 5.2 eV, 具体的合成路线和物理化学表征请见参考文献[13]. 所用有机材料的分子结构和器件结构如图 1 所示.

实验所用的 indium-tin oxide (ITO) 玻璃基片购自深圳南玻公司, 方阻为 $12 \Omega/\text{sq}$, 分别用洗涤剂溶液、去离子水、丙酮和乙醇超声清洗 15 min, 各步骤之间用去离子水反复冲洗, 最后用高纯氮气吹干. 移入 OLED-V 型有机多功能真空成膜设备的预处理

室中进行氧等离子体溅射处理, 以提高 ITO 的氧含量, 增加 ITO 的功函数, 进而提高 ITO 的空穴注入能力^[14], 达到改善器件性能的目的. 然后, 在真空室中蒸镀有机材料和金属阴极. 蒸镀有机材料和金属阴极的真空度分别为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 和 $1.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 速率分别为 0.1—0.2 和 1.0—1.2 nm/s. 成膜速率和厚度由石英振荡器实时监控. 我们制备了 I 结构的 ITO/NPB(50 nm)/CBP:(t-bt)₂Ir(acac) (8 wt%, 20 nm)/CBP(30 nm)/Mg:Ag(10:1, 200 nm) 的器件, 标示为器件 A. 同样, 我们制备了 II 结构的 ITO/NPB:CBP(x:y, 50 nm)/CBP:(t-bt)₂Ir(acac) (8 wt%, 20 nm)/CBP(30 nm)/Mg:Ag(10:1, 200 nm) 的器件(x:y = 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 分别标示为器件 B, C, D, E 和 F). 各器件的有效发光面积均为 6 mm × 6 mm. 在大气室温环境下, 采用 KEITHLEY-2400 半导体特性测试仪测试器件的电流密度-亮度-电压 (Current density-Luminance-Bias voltage, *J-L-V*) 特性; 采用激发波长为 365 nm 的紫外灯及 OPT-2000 型光谱光度计测试材料薄膜的光致发光 (photoluminescence, PL) 光谱和器件的电致发光 (electroluminescence, EL) 光谱; 采用紫外—可见 (ultraviolet-visible, UV-vis) 分光光度计 UV1700 测试了材料薄膜的吸收光谱特性.

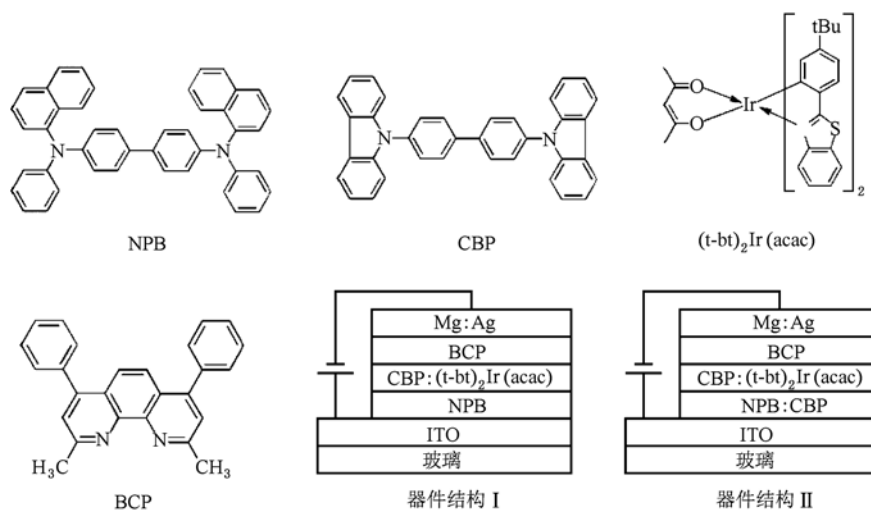


图 1 所用有机材料的化学结构式和器件的结构

3. 结果与讨论

图 2 是 $(t\text{-bt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 薄膜的 UV-vis 吸收光谱和 CBP 的 PL 光谱^[15]. 由图 2 可以看出, $(t\text{-bt})_2\text{Ir}$

(acac) 的吸收光谱主要有两个谱峰, 分别位于 388 nm 和 416 nm. CBP 薄膜的 PL 光谱与 $(t\text{-bt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 在 416 nm 处的吸收峰有较大的重叠, 并且 CBP 薄膜的 PL 峰值位于 410 nm 左右. 由此可以推断, 主体材料 CBP 和客体材料 $(t\text{-bt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 之间

存在有效的能量传递.

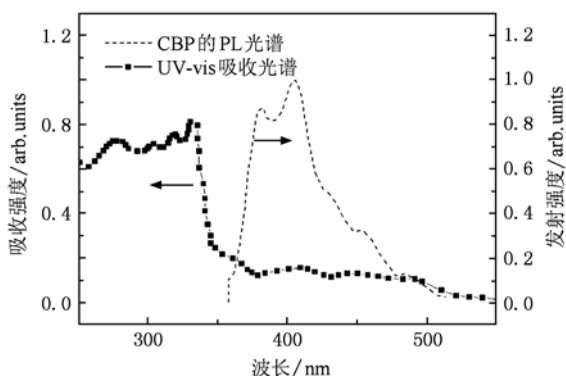


图2 CBP薄膜的PL光谱和(t-bt)₂Ir(acac)的紫外—可见光吸收光谱

图3是器件A,B,C,D,E和F的电流密度-亮度-电压曲线.由图3可以看出,器件B,C,D,E和F的启亮电压(器件亮度为1 cd/m²时的电压)分别为5.9,5.5,4.7,4.7和5.8 V.从中可以看出,随着CBP掺杂比例的增加,启亮电压出现了先减小后增大的趋势,在NPB与CBP的质量比为1:2和1:3时,器件的启亮电压最小为4.7 V.而器件A的启亮电压同样也为4.7 V,并且器件A—F在相同的电压下,器件A的亮度最高,但其电流密度也最大,在18 V的电压下,电流密度达到350 mA/cm².这是由于NPB的空穴迁移率大于BCP的电子迁移率,导致复合区域中空穴和电子的不平衡,使器件中的电流变大.CBP具有双偶极传输的性质^[16],但相比于NPB的空穴迁移率,CBP的空穴迁移率较低.因此,将CBP掺杂到在NPB中可以减缓空穴的传输速度,从而减小电流.因此,相比与器件A的电流密度,器件B,C,D,E和F的电流密度小.但比较器件A和B的电流密度-亮度-电压曲线发现,在电压相同的情

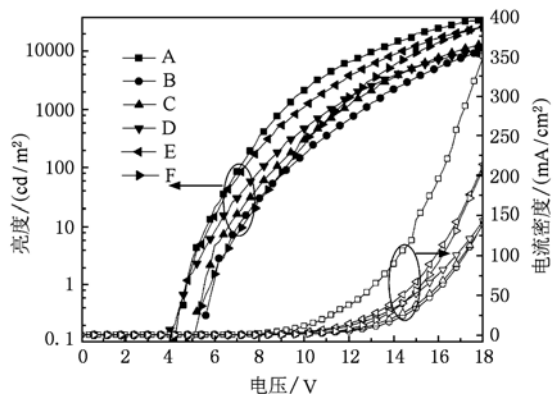


图3 器件的电流-亮度-电压特性曲线

况下,器件B的亮度和电流密度远小于器件A.这可能是器件B的复合区域中空穴的数量少于电子,导致空穴和电子复合形成激子的数量的减少,从而减小了亮度.而随着CBP掺杂质量比例的增加,在电压相同的情况下,器件B,C,D,E和F电流出现了先增大后减小的趋势.

器件B,C,D,E和F的启亮电压和电流趋势可由器件的阳极与空穴传输层之间和空穴传输层与发光层之间不同的势垒加以讨论.图4是器件的能级图,各种有机半导体材料的能级参数见文献^[15].由图4可以看出,ITO的功函数为4.8 eV,CBP的HOMO能级是6.3 eV,比NPB的HOMO能级高0.8 eV.在CBP低掺杂时,随着CBP掺杂质量比例的增加,阳极与空穴传输层之间的势垒增加,空穴由阳极进入有机层的数量有少量的减少,但随着空穴传输层与发光层之间的势垒的降低,在空穴传输层与发光层界面处积累的空穴减少,空穴将更容易进入发光层,使复合区域中的空穴数量增加.而在CBP高掺杂时,虽然在空穴传输层与发光层界面处积累的空穴减少,空穴将更容易从空穴传输层进入发光层,但由于从阳极进入有机层的空穴数量远少于CBP低掺杂时的空穴数量,导致复合区域中空穴数量的减少.因此,我们推测随着CBP掺杂质量比例的增加,空穴注入到发光层的势垒有一个先减小后增加的趋势.根据Fowler-Nordheim隧穿注入理论^[17],注入电流与势垒高度成反比,在电流一定的情况下,高的势垒要求有高的电场强度与之对应,而电场强度是电压的函数.因此,欲获得相同的电流值,高的势垒需要外加高的偏压,所需驱动电压越高,即启亮电压越高.另外,由于器件B的复合区域中的空穴数量少于电子,而在器件C,D,E中,

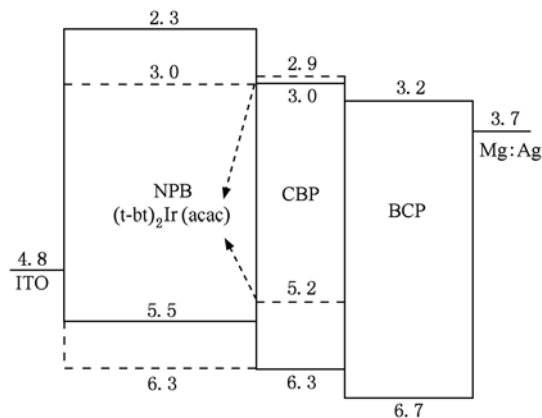


图4 器件的能级结构图

由于 CBP 掺杂质量比的增加,使空穴注入到发光层的势垒减小,注入到发光层中的空穴数量增加,使复合区域中的空穴和电子趋于平衡,增大了器件的发光效率^[18]. 因此,在空穴注入到发光层的势垒先减小后增大的情况下,器件 B, C, D, E 和 F 所需的启亮电压出现了先减小后增大的趋势. 而在电压一定的情况下,高的势垒必然导致电流的降低,因此,在空穴注入到发光层的势垒有一个先减小后增加的情况下,电流出现了先增大后减小的趋势.

图 5 是器件 A, B, C, D, E 和 F 的功率效率 (η_p)-电流密度曲线图. 从图中可以看出,各器件的最大功率效率从 A—F 分别为 8.2, 4.6, 6.3, 8.9, 18.1 和 10.3 lm/W, 其中器件 E 的效率最高,与器件 A 相比提高了 120%. 随着 CBP 掺杂比例的增加,器件 B, C, D, E 和 F 器件的最大功率效率出现了先增大后减小的趋势. 这是由于随着 CBP 掺杂质量比例的提高,在电压相同的情况下,空穴能被更有效的传输到到发光层中,增加了复合区域中空穴和电子的平衡性,使器件中的空穴电子复合形成的激子数量增加,导致器件的发光亮度增大,并且亮度增加的比例大于电流增加的比例,因此,器件的功率效率增加. 在 NPB 与 CBP 的掺杂质量比例为 1:3 时,器件中空穴和电子的平衡性最好,器件的功率效率最大. 而在 NPB 与 CBP 的掺杂质量比例为 1:4 时,由于空穴注入的数量过少,使复合区域中的空穴数量少于电子,导致器件亮度的减小,并且亮度减小的比例大于小于电流减小的比例,使得器件的功率效率出现下降.

图 6 是器件 A, B, C, D, E 和 F 在 9 V 电压下的电致发光光谱特性. 由图 6 可以看出,器件的峰值为

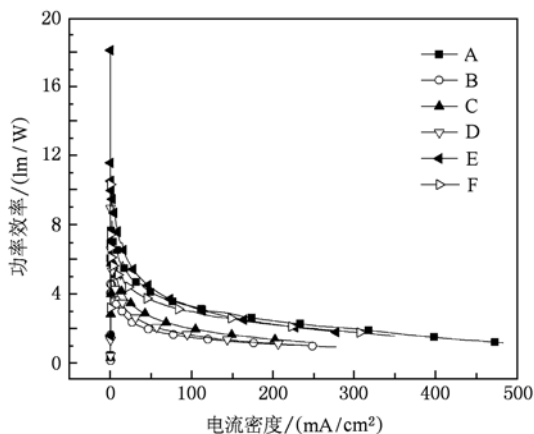


图 5 器件的功率效率-电流密度图

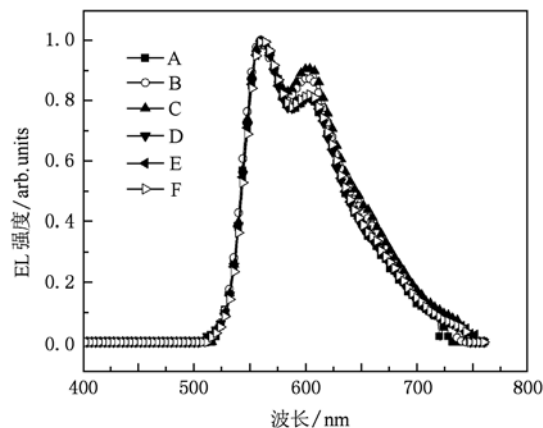


图 6 器件 A, B, C, D, E 和 F 在 9 V 电压下的电致发光光谱

560 nm 左右,同时有一个肩峰为 600 nm 左右,为 $(t-bt)_2Ir(acac)$ 的电致发光特征谱峰^[15]. 各器件谱峰出现的微小偏移是来源于有机半导体材料本身的能级结构特征,即有机半导体只有离散分布的 HOMO 和 LUMO 能态而没有像无机半导体那样具有完整的能带结构,这就决定了其带隙宽度相对分散,而不像无机半导体具有单一能隙值^[19]. 根据半导体本征发射长波限公式

$$\lambda_0 = \frac{1.24}{E_g}, \quad (1)$$

式中 λ_0 为电子从导带到价带跃迁的发射波长; E_g 为带隙宽度. 所以离散的带隙结构将会导致发光波长的偏移. 器件 B 和 C 在 600 nm 位置的肩峰强度大于器件 A, D, E 和 F, 这可能是器件 B 和 C 的发光层中存在微量的 NPB, NPB 的特征谱峰位于 440 nm 处^[20], 相比于 CBP 特征谱峰与 $(t-bt)_2Ir(acac)$ 的吸收光谱的重叠区域, NPB 的特征谱峰与 $(t-bt)_2Ir(acac)$ 的吸收光谱的重叠区域处于长波长位置. 因此,在长波长位置, NPB 向 $(t-bt)_2Ir(acac)$ 能量传递效率大于 CBP^[15], 导致器件 B 和 C 在 600 nm 位置的发光强度较其他器件高.

4. 结 论

通过对基于 NPB:CBP 复合空穴传输层的黄色有机电致发光器件的研究,比较了不同 NPB:CBP 掺杂体系的质量浓度比对器件发光特性的影响. 结果表明,随着 CBP 掺杂比例的增加,空穴注入到发光层中的势垒出现先减小后增加的趋势,使启亮电压先减小后增加. 器件的功率效率随着 CBP 掺杂比

例的增加而先增加后减小,当NPB与CBP的质量比例为1:3时,器件的载流子平衡性最好,最大功率效率达到18.1 lm/W. 该工作为制备由蓝光加黄光的

高性能的白光OLED打下一定的基础,并对复合空穴传输层的构建及器件发光性能的改进有一定的指导意义.

- [1] Tang C W, Vanslyke S A 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913
- [2] Zhang L J, Hua Y L, Wu X M, Wang Y, Yin S G 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3097
- [3] Niu Q L, Zhang Y, Fan G H 2009 *Acta. Phys. Sin.* **58** 8630 (in Chinese)[牛巧利、张勇、范广涵 2009 物理学报 **58** 8630]
- [4] Qiu Y, Gao Y D, Wei P, Wang L D 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2628
- [5] Aziz H, Popovic Z D 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2180
- [6] Tsai C H, Liao C H, Lee M T, Chen C H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 243505
- [7] Lee M T, Liao C H, Tsai C H, Chen C H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 103501
- [8] Lee T H, Huang J C A, Pakhomov G L, Guo T F, Wen T C, Huang Y S, Tsou C C, Chung C T, Lin Y C, Hsu Y J 2008 *Adv. Funct. Mater.* **18** 3036
- [9] Niu L B, Guan Y X 2009 *Acta. Phys. Sin.* **58** 4931 (in Chinese)[牛连斌、关云霞 2009 物理学报 **58** 4931]
- [10] Xie Z Y, Wong T C, Hung L S, Lee S T 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1477
- [11] Chu T Y, Song O K 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 203512
- [12] Hoping M, Schildknecht C, Gargouri H, Riedl T, Tilgner M, Johannes H H, Kowalsky W 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 213306
- [13] Wang J, Yu J S, Lin H, Wei X Q, Jiang Y D 2008 *J. Lumin.* **128** 1379
- [14] Suo F, Yu J S, Deng J, Jiang Y D, Wang R, Wang Z W, Liu T X 2007 *Acta. Phys. Sin.* **56** 6685 (in Chinese)[锁钊、于军胜、邓静、蒋亚东、王睿、汪志伟、刘天西 2007 物理学报 **56** 6685]
- [15] Wang J, Jiang Y D, Yu J S, Lou S L, Lin H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 131105
- [16] Kanai H, Ichinosawa S, Sato Y 1997 *Synth. Met.* **91** 195
- [17] Fowler R H, Nordheim L 1928 *Proc. R. Soc. Lon. Ser. A* **119** 173
- [18] Wen W, Wang B, Li L, Yu J S, Jiang Y D 2009 *Acta. Phys. Sin.* **58** 8014 (in Chinese)[文雯、王博、李璐、于军胜、蒋亚东 2009 物理学报 **58** 8014]
- [19] Koster L J A, Smits E C P, Mihailetschi V D, Blom P W M 2005 *Phys. Rev. B* **72** 085205
- [20] Lebental M, Choukri H, Chénais S, Forget S, Siove A, Geffroy B, Tutiš E 2009 *Phys. Rev. B* **79** 165318

Influence of NPB:CBP modulated hole transporting layer on yellow organic light-emitting device characteristics^{*}

Chen Su-Jie Yu Jun-Sheng[†] Wen Wen Jiang Ya-Dong

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, School of Optoelectronic Information,

University of Electronic Science and Technology of China (UESTC), Chengdu 610054, China)

(Received 29 January 2010; revised manuscript received 24 June 2010)

Abstract

Organic light-emitting devices (OLEDs) with the structure of indium-tin oxide (ITO)/*N, N'*-diphenyl-*N, N'*-bis(1-naphthyl-phenyl)-1, 1'-biphenyl-4, 4'-diamine (NPB):4, 4'-*N, N'*-dicarbazole-biphenyl (CBP)/CBP:bis[2-(4-tert-butylphenyl) benzothiazolato-*N, C*^{2'}] iridium (acetylacetonate) [(t-bt)₂Ir(acac)]/2, 9-dimethyl-4, 7-diphenyl-phenanthroline (BCP)/Mg:Ag were fabricated. A doping system consisting of NPB and CBP was employed as the modulated hole transporting layer. The electroluminescent characteristics of the OLEDs were investigated by adjusting the concentration proportions of NPB:CBP doping system. The results showed that the hole transporting capability can be adjusted and the power efficiency was remarkably affected by different doping concentration of NPB:CBP system. Optimized yellow light OLED with a maximum power efficiency of 18.1 lm/W was obtained with an optimum concentration proportion of NPB:CBP of approximately 1:3. The improved OLED performance was attributed to the reduction of hole injection and low transporting capability by doping bipolar host material CBP in hole transporting layer, which significantly enhanced charge carrier balance and electron-hole recombination probability.

Keywords: organic light-emitting devices (OLEDs), mixed hole transporting layer, NPB:CBP, device performance

PACS: 72.80.Le, 78.60.Fi

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60721001, 60736005 and 60425101-1), "863" Program (Grant No. 2007AA03Z424), Program for the New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education, China (Grant No. NCET-06-0812), Young Excellent Project of Sichuan Province (Grant No. 09ZQ026-074) and Provincial Project (Grant Nos. 9140A02060609DZ0208 and 20090185110020), SRF for ROCS, SEM (Grant No. GGRYJJ08-05).

[†] Corresponding author. E-mail: jsyu@uestc.edu.cn