

具有新型双空穴注入层的有机发光二极管*

刘佰全¹⁾²⁾ 兰林锋¹⁾²⁾ 邹建华^{1)2)†} 彭俊彪¹⁾²⁾

1) (华南理工大学高分子光电材料与器件研究所, 广州 510640)

2) (发光材料与器件国家重点实验室, 广州 510640)

(2012年11月30日收到; 2012年12月17日收到修改稿)

采用新型双空穴注入层 N, N, N', N'-tetrakis(4-Methoxy-phenyl)benzidine/Copper phthalocyanine(MeO-TPD/CuPc) 及器件结构: ITO/MeO-TPD(15 nm)/CuPc(15 nm)/ N, N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N, N'-bis(phenyl)benzidine (NPB, 15 nm)/8-hydroxyquinoline (Alq₃, 50 nm)/LiF(1 nm)/Al(120 nm), 研制出高效有机发光二极管(器件 D), 与其他器件(器件 A, 没有空穴注入层的器件; 器件 B, MeO-TPD 单空穴注入层; 器件 C, CuPc 单空穴注入层) 相比, 其性能得到明显改善. 器件 D 的起亮电压降至 3.2 V, 比器件 A, B, C 的起亮电压分别降低了 2, 0.3, 0.1 V. 器件 D 在 10 V 时, 其最大亮度为 23893 cd/m², 最大功率效率为 1.91 lm/W, 与器件 A, B, C 的最大功率效率相比, 分别提高了 43% (1.34 lm/W), 22% (1.57 lm/W), 7% (1.79 lm/W). 性能改善的主要原因是由于空穴注入和传输性能得到了改善, 通过单空穴型器件的 J-V 曲线对这一现象进行了分析.

关键词: 有机发光二极管, 空穴注入层, 功率效率, 势垒

PACS: 73.21.Ac, 73.40.Lq, 73.40.Jn, 73.61.Ph

DOI: 10.7498/aps.62.087302

1 引言

由于有机发光二极管(OLED)具有亮度高、功耗低、视角广以及响应速度快等优异性能^[1], 并在显示和照明领域有广阔应用前景, 受到学者和业界的广泛重视而成为研究热点. 20多年来, 众多的科研工作者为了提高OLED的性能, 对OLED进行了大量的探索和研究^[2-6]. 进一步提高效率、降低功耗一直是OLED研究的主题. 为了使OLED器件获得较低的驱动电压, 改善空穴注入对提升OLED器件的性能至关重要. 文献里报道过多种空穴注入层, 如 MoO₃^[7], CuPc^[8], m-MTDATA^[9] 等. 对降低器件工作电压, 提高器件效率和稳定性具有很大影响. 双空穴注入层能在器件阳极和空穴传输层之间形成阶梯势垒, 这样更能有利于空穴的注入和传输, 进而提高器件的发光性能^[10-12]. 因此, 具有双空穴注入层结构的OLED器件引起了人们的重视. 最近, Zhang等^[10]使用两种无机物(Au/V₂O₅)做双

空穴注入层, 研究了器件的发光性能, 发现单空穴注入层 V₂O₅ 和双空穴注入层 Au/V₂O₅ 导致器件的性能差异较大, 具有双空穴注入层 Au/V₂O₅ 的器件效率较高. Hou等^[11]在倒置型顶发射OLED器件中, 使用无机/有机(MoO₃/C₆₀)作为双空穴注入层, 器件与单空穴注入层 MoO₃ 或 C₆₀ 相比, 其性能也得到较大提高. Lin等^[12]也报道了两种无机物 Ag₂O/MoO_x 作双空穴注入层的OLED器件, 该器件的工作电压得到降低, 电流效率和功率效率均得到很大提高. 另外, 双空穴注入层 Pt/Pr₂O₃^[13], PEDOT/MoO₃^[14] 等也能很好地提高OLED器件性能.

尽管众多科研工作者对具有双空穴注入层结构的OLED器件进行了大量的研究, 但从未使用过“有机物/有机物”双空穴注入层来提高器件的性能. 本文将使用 N, N, N', N'-tetrakis(4-Methoxy-phenyl)benzidine/Copper phthalocyanine (MeO-TPD/CuPc) 构成新型双空穴注入层,

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2009CB623604)、国家自然科学基金(批准号: 61204087, 51173049, U0634003, 61036007, 60937001)和中央高校基本科研业务费(批准号: 2011ZB0002, 2011ZM0009)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zou1007@gmail.com

并应用在绿色荧光 OLED 中. 通过对比研究发现, 使用该新型双空穴注入层的 OLED 器件的空穴注入能力得到很大提高, 器件的亮度、功率效率等大幅上升. 该器件的起亮电压为 3.2 V, 亮度在 10 V 时有最大值 23893 cd/m², 并且器件的最大的功率效率达到 1.91 lm/W.

2 实验

为了对比研究具有新型双空穴注入层 OLED 的器件性能, 设计了如下器件结构:

A, ITO/NPB(45 nm)/Alq₃(50 nm)/LiF(1 nm)/Al(120 nm);

B, ITO/MeO-TPD(15 nm)/NPB(30 nm)/Alq₃(50 nm)/LiF(1 nm)/Al(120 nm);

C, ITO/CuPc(15 nm)/NPB(30 nm)/Alq₃(50 nm)/LiF(1 nm)/Al(120 nm);

D, ITO/MeO-TPD(15 nm)/CuPc(15 nm)/NPB(15 nm)/Alq₃(50 nm)/LiF(1 nm)/Al(120 nm)

其中, Alq₃(8-hydroxyquinoline) 为电子传输层兼发光层, NPB (N, N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N, N'-bis(phenyl)benzidine) 为空穴传输层, MeO-TPD, CuPc 为空穴注入层, LiF 为电子注入层, Al 和 ITO 分别为器件的阴极和阳极. 器件 D 的结构及其对应的能级图, 如图 1 所示.

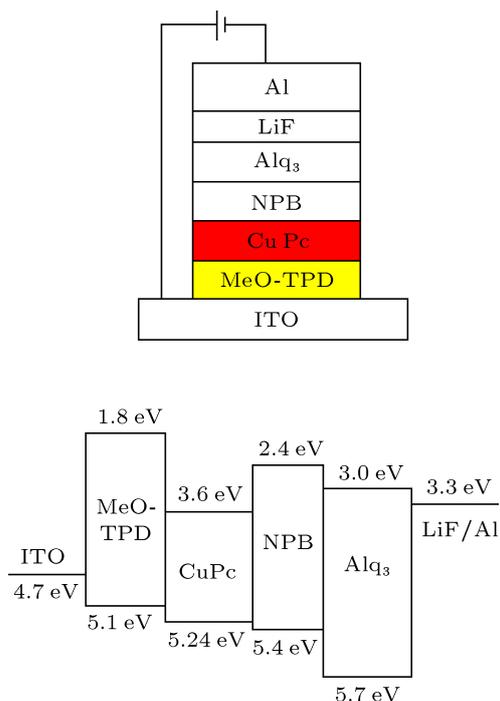


图 1 器件 D 的结构和能级图

器件的制备过程如下: 将 ITO 玻璃片依次用丙酮、异丙醇、洗液、水、异丙醇各超声 10 min, 然后置于 80 °C 的烘烤箱中干燥 12 h. 放入真空室, 在 10⁻⁴ Pa 真空度下, 通过热蒸镀方式制备各层有机薄膜, 蒸发速率分别为: LiF 和 CuPc 为 0.02 nm/s, 其他有机层为 0.1 nm/s, 金属 Al 在厚度小于 10 nm 时蒸发速率控制在 0.05 nm/s, 厚度大于 10 nm 时速率为 0.5 nm/s. 器件的各层厚度由 Sycon 公司生产的 STM-100 型石英晶体振荡膜厚测试仪进行实时监控, 电压 - 电流 (*V-I*) 和亮度 - 电压 (*L-V*) 特性用 Keithley 公司生产的 236 型电流电压源和硅 - 光电二极管完成, 并通过光度计 PR-705 对所得到的数据进行校准. 器件制备完成后没有进行封装处理, 器件的测量均在充满氮气保护的手套箱内在室温下进行. 所有器件的有效发光面积为 0.15 cm².

3 分析和讨论

图 2 和图 3 分别是器件 A, B, C, D 的 *L-V* 曲线和电流密度 - 电压 (*J-V*) 曲线. 从电压 - 亮度曲线中

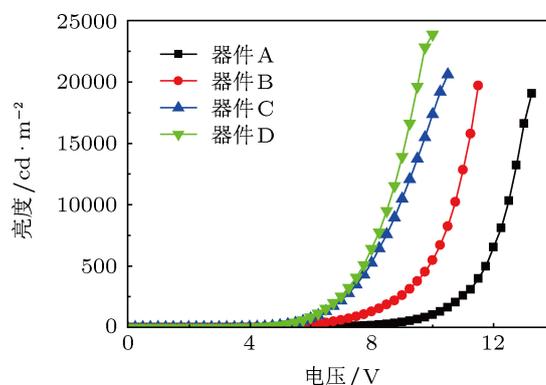


图 2 电压 - 亮度曲线

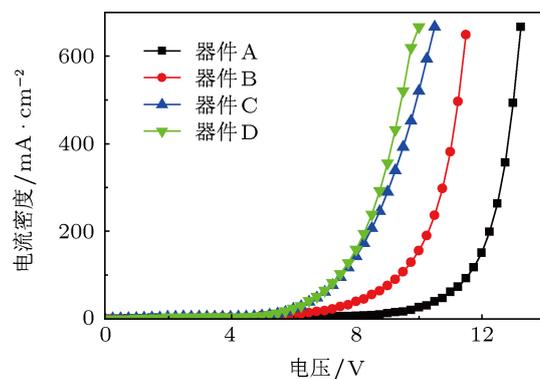


图 3 *J-V* 曲线

可以看出, 器件 D 的起亮电压为 3.2 V, 器件 A, B, C 分别为 5.2, 3.5, 3.3 V, 器件 D 比器件 A, B, C 的起亮电压分别降低了 2, 0.3, 0.1 V. 在 10 V 时, 器件 D 具有最大亮度为 23893 cd/m^2 , 而器件 A, B, C 的最大亮度为 19065, 19699, 20608 cd/m^2 , 对应的电压分别为 13.25, 11.5, 10.5 V. 器件 D 的最大亮度比器件 A, B, C 的最高亮度分别提高了 25%, 21%, 16%. 从图 2 中可见, 在同一亮度下, 驱动器件 D 的电压比驱动器件 A, B, C 的电压低. 在发光亮度为 1000 cd/m^2 时, 器件 A, B, C, D 的工作电压分别为 10, 7.75, 6.3, 6.1 V. 器件 D 的工作电压比器件 A, B, C 的电压分别降低了 3.9, 1.65, 0.2 V. 从 J - V 曲线中可以看出, 由于 ITO/NPB 界面的空穴注入势垒较大, 因此没有空穴注入层的器件 A 的电流密度较小. 在相同电压下, 器件 B, C 与 A 相比, 都具有更大的电流密度, 说明通过引入空穴注入层, 器件的空穴注入能力得到较大提高. 而该新型双空穴注入层更有利于空穴的注入, 因此在相同电压下器件 D 的电流密度最大, 这也导致器件 D 有最高的亮度.

图 4 和图 5 分别是器件 A, B, C, D 的电流密度 - 发光效率和电流密度 - 功率效率曲线. 由于在该材料和结构的有机发光器件中, 空穴是主要的载流子^[15], 加入空穴注入层后, 空穴的注入能力将得到很大提高, 这导致器件中的空穴和电子浓度将更加不平衡^[16], 因此器件 B, C, D 的最大发光效率都低于器件 A 的最大发光效率 (4.37 cd/A). 但是当电流密度较大时, 器件 A 的发光效率衰减最快, 器件 B, C, D 的发光效率相对稳定, 并且当电流密度大于 230 mA/cm^2 以后, 器件 D 的发光效率比器件 A 高, 这是因为阳极 ITO 薄膜中释放的氧原子会使空穴传输材料性能变差, 最终导致器件性能变差^[17]. 在阳极 ITO 与空穴传输层之间插入空穴注入层, 能有效降低 ITO 对空穴传输材料的影响, 使得器件稳定性提高^[18,19], 因此器件 B, C, D 的性能都比器件 A 稳定. 另外, 器件 D 的发光效率比器件 B, C 的发光效率高, 原因可能是具有新型双空穴注入层的器件 D 能有效提高空穴的注入和传输 (下文将进行分析), 这将减少界面间的载流子积累以及降低空穴陷阱, 因此有更高的发光效率^[20], 这些结果与文献中报道的一致^[12,16]. 从图 5 中可以看出, 在相同电流密度下, 器件 D 的功率效率都比 A, B, C 的要高, 这是因为器件的功率效率与工作电压有关, 较低的工作电压可产生较高的功率效率. 具有新型双空穴注入层 (MeO-TPD/CuPc) 的器件 D

由于具有最低的工作电压, 所以具有最大的功率效率 1.91 lm/W , 与器件 A, B, C 的最大功率效率相比, 分别提高了 43% (1.34 lm/W), 22% (1.57 lm/W), 7% (1.79 lm/W). 器件功率效率的提高可以大幅降低器件的功耗, 有利于延长器件的寿命.

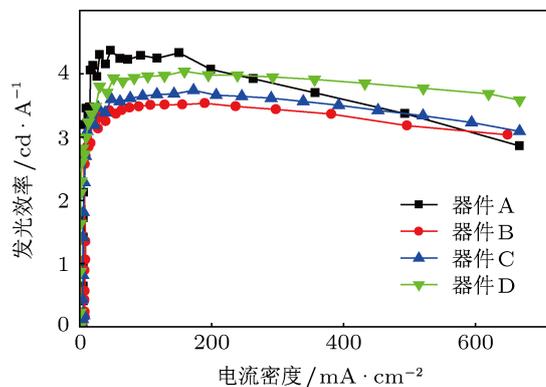


图 4 电流密度 - 发光效率曲线

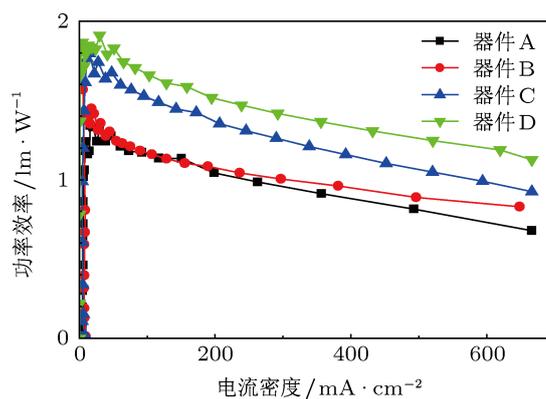


图 5 电流密度 - 功率效率曲线

对于器件性能提高的原因, 可以从图 1 中知道, ITO 的功率函数为 4.7 eV ^[17], MeO-TPD, CuPc, NPB 的 HOMO 能级分别为 5.1^[18], 5.24^[19], 5.4 eV ^[20]. 通过在阳极 ITO 和空穴传输层 NPB 之间引入双空穴注入层, 器件的 HOMO 能级上形成了阶梯势垒, 这更有利于空穴的注入, 因此降低了器件的工作电压和提高了器件的亮度.

为了探索空穴注入和传输特性提高的原因, 我们制备了以下单空穴型器件:

E, ITO/NPB(45 nm)/Al(120 nm);

F, ITO/MeO-TPD (15 nm)/NPB(30 nm)/ Al (120 nm);

G, ITO/CuPc(15 nm)/NPB(30 nm)/Al(120 nm);

H, ITO/MeO-TPD(15 nm)/CuPc(15 nm)/NPB (15 nm)/Al(120 nm).

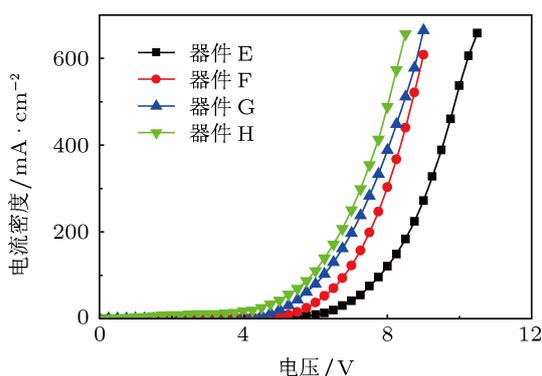
图6 单空穴型器件的 J - V 曲线

图6是空穴型器件的 J - V 曲线,从图6中可以看出,当电压低于4V时,四种器件的 J - V 曲线相差不多.但是随着电压的增大,流过器件H的电流明显高于其他器件.在相同工作电压下,具有 MeO-TPD/CuPc 的器件H和器件E, F, G相比,其电流密

度最大.该 J - V 特性清楚地说明,该新型双空穴注入层能更有效地提高传统绿色荧光器件的空穴注入能力,同时也表明这种结构对降低电压很有帮助.

4 结论

本文首次研究了采用两种有机物 MeO-TPD/CuPc 作为双空穴注入层的新型 OLED. 该新型器件与分别使用 MeO-TPD 或 CuPc 做单空穴注入层,以及没有空穴注入层的器件相比,其性能得到大幅提高,起亮电压为 3.2 V,最大亮度为 23893 cd/m^2 ,最大功率效率为 1.91 lm/W . 器件性能提高的机理是该新型双空穴注入层能有效降低 ITO 阳极与空穴传输层之间的势垒,从而使得器件的空穴注入和传输能力大大提高.同时,本文研究也为 OLED 结构设计提供了一定的参考价值.

- [1] Tang C W, Vanslyke S A 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913
- [2] Zou J H, Tao H, Wu H B, Peng J B 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1224 (in Chinese) [邹建华, 陶洪, 吴宏滨, 彭俊彪 2009 物理学报 **58** 1224]
- [3] Zou J H, Lan L F, Xu R X, Yang W, Peng J B 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1275 (in Chinese) [邹建华, 兰林峰, 徐瑞霞, 杨伟, 彭俊彪 2010 物理学报 **59** 1275]
- [4] Li C, Peng J B, Zeng W J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1992 (in Chinese) [李春, 彭俊彪, 曾文进 2009 物理学报 **58** 1992]
- [5] Zou J H, Liu J, Wu H B, Yang W, Peng J B, Cao Y 2009 *Org. Electron.* **10** 843
- [6] Wang X P, Mi B X, Gao Z Q, Guo Q, Huang W 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 087808 (in Chinese) [王旭鹏, 密保秀, 高志强, 郭晴, 黄维 2011 物理学报 **60** 087808]
- [7] Toshinori M, Yoshiki K, Hideyuki M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 253504
- [8] Lee Y H, Kim W J, Kim T Y, Jung J, Lee J Y, Park H D, Kim T W, Hong J W 2007 *Current Appl. Phys.* **7** 409
- [9] Chen S F, Wang C W 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 765
- [10] Zhang H M, Choy W C H 2008 *IEEE Trans. Electron Dev.* **55** 2517
- [11] Hou J, Wu J, Xie Z, Wang L 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 203508
- [12] Lin H P, Yu D, Zhang B, X W, Li J, Zhang L, Jiang X Y, Zhang Z L 2010 *Solid State Commun.* **150** 1601
- [13] Qiu C F, Peng H J, Chen H Y, Xie Z L, Wong M, Kwok H S 2004 *IEEE Trans. Electron Dev.* **51** 1207
- [14] Zhao Y B, Chen J S, Chen W, Ma D G 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 043716
- [15] Lee H, Lee J, Jeon P, Jeong K, Yi Y, Kim T G, Kim J W, Lee J W 2012 *Org. Electron.* **13** 820
- [16] Zou Y, Deng Z, Lv Z, Chen Z, Xu D, Chen Y, Yin Y, Du H, Wang Y 2010 *J. Lumin.* **130** 959
- [17] Scott J C, Kaufman J H, Brock P J, Dipietro R, Salem J, Goitia J A 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 2745
- [18] Vanslyke S A, Chen C H, Tang C W 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 2160
- [19] Shi C W, Tang C W 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 1665
- [20] Adachi C, Nagai K, Tamoto N 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 2679

A novel organic light-emitting diode by utilizing double hole injection layer*

Liu Bai-Quan¹⁾²⁾ Lan Lin-Feng¹⁾²⁾ Zou Jian-Hua^{1)2)†} Peng Jun-Biao¹⁾²⁾

1) (*Institute of Polymer Optoelectronic Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*)

2) (*State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, Guangzhou 510640, China*)

(Received 30 November 2012; revised manuscript received 17 December 2012)

Abstract

Highly efficient organic light-emitting diode is fabricated with a novel double hole injection layer consisting of MeO-TPD/CuPc. We observe that the insertion of such a double hole injection layer leads to a striking enhancement in the electrical property: higher luminance, power efficiency and lower driving voltage. It has the configuration of ITO/MeO-TPD (15 nm)/CuPc(15 nm)/NPB(15 nm)/Alq₃ (50 nm)/LiF(1 nm)/Al(120 nm). Its turn-on voltage is 3.2 V, which is 2, 0.3 and 0.1 V lower than those of the device without hole injection layer (device A) and the devices using MeO-TPD (device B), CuPc (device C) as hole injection layer, respectively. The highest luminance of the novel device reaches 23893 cd/m² at a driving voltage of 10 V. The maximum power efficiency of the novel device is 1.91 lm/W, which is 43% (1.34 lm/W), 22% (1.57 lm/W) and 7% (1.79 lm/W) higher than those of devices A, B and C, respectively. The improvement is ascribed to its high hole injection and transport ability. The results are verified by using the *J-V* curves of "hole-only" devices.

Keywords: organic light emitting diodes, hole injection layer, power efficiency, barrier

PACS: 73.21.Ac, 73.40.Lq, 73.40.Jn, 73.61.Ph

DOI: 10.7498/aps.62.087302

* Project supported by the National Basic Research Program Project of China (Grant No. 2009CB623604), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61204087, 51173049, U0634003, 61036007, 60937001), and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant Nos. 2011ZB0002, 2011ZM0009).

† Corresponding author. E-mail: zou1007@gmail.com