

# 富勒烯掺杂 NPB 空穴传输层的有机电致发光器件<sup>\*</sup>

牛连斌<sup>†</sup> 关云霞

(重庆市高校光学工程重点实验室, 重庆师范大学物理学与信息技术学院, 重庆 400047)

(2008 年 8 月 3 日收到, 2008 年 12 月 10 日收到修改稿)

报道了不同掺杂浓度 NPB :C<sub>60</sub>(富勒烯)作为空穴传输层对有机电致发光器件性能的影响. 采用真空热蒸镀方法, 制作了 ITO/NPB :C<sub>60</sub>(*x* %)/Alq<sub>3</sub>/LiF/Mg:Ag 结构的四种有机电致发光器件. 当 NPB :C<sub>60</sub> 的掺杂浓度是 15% 时, 器件的启亮电压是 4 V, 最大亮度是 11000 cd/m<sup>2</sup>. 然而, 当 NPB :C<sub>60</sub> 的掺杂浓度是 20% 时, 器件的最大亮度降低到 6500 cd/m<sup>2</sup>, 启亮电压升高到 6 V. 通过对器件发光机理的分析, 掺杂浓度不同, 空穴传输层的空穴迁移率不同. 迁移率的不同是造成四种器件性能不同的主要原因.

关键词: 有机电致发光器件, NPB :C<sub>60</sub>, 空穴迁移率

PACC: 7280L, 7860F

## 1. 引 言

有机电致发光器件 (organic light emitting devices, OLED) 技术已经成为最具发展前景的高技术领域之一<sup>[1,2]</sup>. 从研究的角度来讲, 作为一种新型的显示技术, 现在 OLED 研究的核心问题是提高发光效率和寿命等器件性能<sup>[3,4]</sup>. OLED 性能主要依赖于器件的电荷注入层、传输层和光发射层. 尤其是器件的驱动电压、流明效率和寿命与电极直接接触的电荷传输层有很大关系. 一般情况下, 电荷传输材料与电极之间的势垒应该保持足够低, 这样电荷就更容易从电极注入器件发射层. 与此同时, 为了提高器件的效率和降低器件的驱动电压, 注入器件的电子和空穴数量应该尽可能达到平衡.

在过去的研究中, 为了得到更高的空穴迁移率, 科研人员通常的做法是把很强的电子受体分子(如 F<sub>4</sub>-TCNQ)掺进空穴传输材料里. 例如 Pfeiffer 等人<sup>[5]</sup>把 F<sub>4</sub>-TCNQ 掺入 ZnPc, 通过适当控制掺杂比率得到空穴迁移率提高两个数量级的结果. 通过这种掺杂方式, Forrest 等<sup>[6]</sup>研制成功驱动电压很低的磷光器件(驱动电压 2 V 时, 器件的亮度达到 1000 cd/m<sup>2</sup>). Blochwitz<sup>[7]</sup>和 Leo 等<sup>[8,9]</sup>也报道了类似的结果. 另一种提高迁移率的方法是在空穴传输层中掺入金属离

子. 例如, Kido 等<sup>[10]</sup>利用把 FeCl<sub>3</sub> 掺入空穴传输层的方法增加空穴迁移率, 降低了器件的驱动电压.

自 Kroto 等人<sup>[11]</sup>采用激光轰击石墨靶法制备出富勒烯 C<sub>60</sub> 以来, 一度掀起了研究 C<sub>60</sub> 性质和微结构的热潮<sup>[12,13]</sup>. 由于 C<sub>60</sub> 和导电聚合物之间可以实现电荷转化, Ariciftei 等把它大量使用于太阳能电池<sup>[14-16]</sup>. 后来, Yoshino 等<sup>[17]</sup>发现在导电聚合物中 C<sub>60</sub> 也是一种弱的电子受体. 但是, 由于 C<sub>60</sub> 和导电聚合物之间会发生电荷转移对发光产生猝灭作用. 因此, C<sub>60</sub> 不能用在有机电致发光器件的发光层. Feng 等<sup>[18]</sup>发现在 C<sub>60</sub> 分子中存在类原子轨道, 通过大量的波函数轨道重叠, 在某种特定条件下, C<sub>60</sub> 分子中的电子可以像金属中的电子一样自由运动. 并且, C<sub>60</sub> 的带隙仅有 2.3 eV, 最低分子未占据轨道 (LUMO) 是 4.4 eV. 这样 C<sub>60</sub> 就很容易从普通的电荷传输材料接受电子. 这就意味着 C<sub>60</sub> 这种材料有可能作为弱的电子受体掺入有机电致发光器件的空穴传输层, 提高空穴迁移率, 降低器件驱动电压, 改善器件性能.

我们研究小组在提高电荷注入器件能力和载流子平衡方面做了很多努力<sup>[19,20]</sup>. 在本文中, 我们把 C<sub>60</sub> 掺入有机电致发光器件的空穴传输层 NPB, 比较系统地研究了弱的电子受体 C<sub>60</sub> 掺杂对器件性能的

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 60806047)、重庆市教委科学技术研究项目(批准号: KJ080816)和重庆师范大学自然科学基金(批准号: 07XLB015, 08XLS12)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: prof\_niu@yahoo.cn

影响.

## 2. 实 验

电致发光器件结构和所用材料的分子结构如图 1 所示. 我们制作了 ITO/ NPB :C<sub>60</sub>( *x*% )Alq<sub>3</sub>/LiF/Mg :Ag 结构 *a* , *b* , *c* , *d* 四种类型的器件. 其中 : *a* , *x*% = 0% ; *b* , *x*% = 10% ; *c* , *x*% = 15% ; *d* , *x*% = 20%. 实验中选用 NPB [ N , N'-双( 1-萘基 )N , N'-二苯基-1 , 1'-二苯基-4 , 4'-二胺 ] 作为空穴传输层 , Alq<sub>3</sub>( 8-羟基喹啉铝 ) 作为电子传输层和发光层 , ITO ( 铟锡氧化物 ) 及 Mg : Ag( 质量比 1 : 10 ) 为正负电极 . 器件制备过程如下 .

将 ITO 玻璃衬底用甲苯、丙酮、乙醇、去离子水反复擦洗 , 接着对 ITO 玻璃衬底进行紫外臭氧照射处理 . 器件的制备在多源有机分子气相沉积系统中进行 . 将所用材料分别放在不同的蒸发源( 石英坩埚 ) 中 , 每个蒸发源的温度可以单独控制 . 按设计的结构分别生长不同的有机材料层 , 最后生长 LiF 和 Mg : Ag 作为负电极 , 有掺杂剂时用共蒸发的方法 , Mg : Ag 合金电极用双源蒸发方法制得 . 用石英振荡仪监测各薄膜层的厚度和成膜速率 . 在生长的过程中系统的真空度维持在  $4 \times 10^{-4}$  Pa 左右 . 空穴传输层的厚度和成膜速率分别是 60 nm 和 0.2 nm/s , 电子传输层的厚度和成膜速率分别是 55 nm 和 0.2 nm/s , LiF 的厚度和成膜速率分别是 1 nm 和 0.01 nm/s , 电极的厚度和成膜速率分别是 70 nm 和 0.4 nm/s . 器件的电流-电压-亮度特性用计算机控制的 PR 650-KEITHLEY 2400 系统测量和记录 .

## 3. 结果分析及讨论

在本实验数据测量过程中 , 定义启亮电压为亮度计探测到光发射( 其值大约是  $1 \text{ cd/m}^2$  ) 时的电压 .

图 2 是薄膜 NPB :C<sub>60</sub> 不同掺杂浓度的四种发光器件的电流密度-电压曲线 . 它与发光二极管的电流密度-电压的关系类似 , 具有整流特性 . 在低电压 6 V 时 , 电流密度随电压增加而缓慢增加 , 当超过 8 V 时 , 电流密度随电压增加而急剧上升 . 考虑器件发光的实际物理机理 , 从相反电极注入的电子和空穴在有机层中形成复合电流 , 则器件的总电流由下式决定 :

$$j = j'_h + j_e = j'_e + j_h , \quad (1)$$

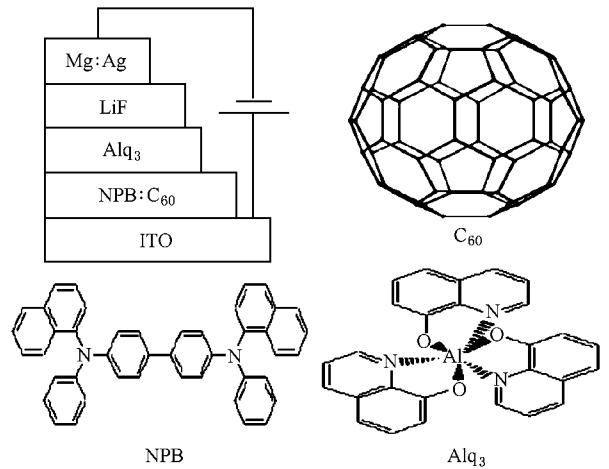


图 1 器件结构和所用有机材料的分子结构式

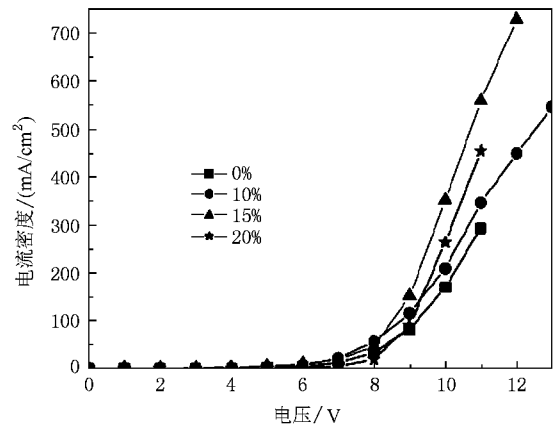


图 2 NPB :C<sub>60</sub> 不同掺杂浓度所对应电致发光器件的电压-电流密度关系曲线

其中  $j_h$  和  $j_e$  分别是器件空穴电流和电子电流 ,  $j'_h$  和  $j'_e$  分别是空穴和电子漏电流 . 由( 1 )式可知 , 这四种器件的总电流分别随着电压的增大而增大的最根本原因是由空穴注入电流的增大而引起的 .

图 3 是 *a* , *b* , *c* 和 *d* 这四种器件的亮度-电压曲线 . 所有器件在 7 V 时全部启亮 . 在 8 V 时 , 器件亮度随电压是按照指数规律上升 . 在 10 V 时 , 器件 *a* , *b* , *c* 和 *d* 的亮度分别达到  $3180 \text{ cd/m}^2$  ,  $3926 \text{ cd/m}^2$  ,  $7359 \text{ cd/m}^2$  和  $6481 \text{ cd/m}^2$  , 在大于 15 V 时 , 所有器件表现出衰减迹象 .

有机电致发光是一个双分子发光过程 . 在外电场作用下 , 向有机层最低分子未占据轨道 LUMO 注入电子 , 向最高分子占据轨道( HOMO )注入空穴 , 其发光亮度与电子和空穴浓度的乘积成正比 . 通常 , 复合发光强度可以表示为

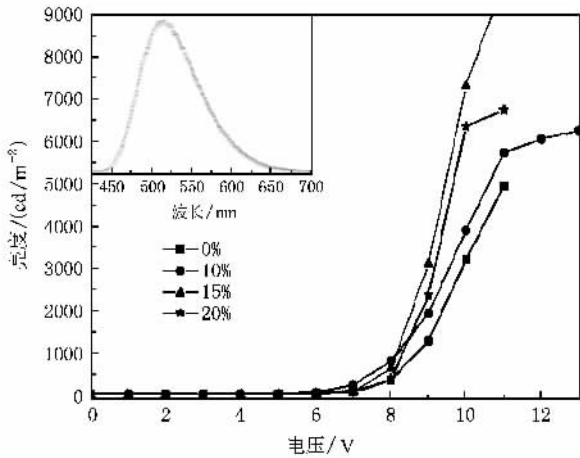


图3  $C_{60}$ 不同掺杂浓度所对应电致发光器件的电压-亮度关系曲线(插图为器件的电致光谱)

$$B = P\eta_e\eta_n, \quad (2)$$

其中,  $P$  是电子-空穴对的辐射复合概率;  $\eta_e$  和  $\eta_n$  分别为电子和空穴载流子浓度。

由(2)式可知,注入发光层的空穴浓度越大,器件的亮度越高。从图3还可以明显看出,器件  $a, b, c$  的启亮电压逐渐降低。在这四种器件中,器件  $c$  的起亮电压最低(其值为  $4\text{ V}$ ),器件  $a$  的启亮电压最高。在有机电致发光器件中,载流子的浓度越高,器件的启亮电压越低。器件  $a, b, c$  和  $d$  的不同在于空

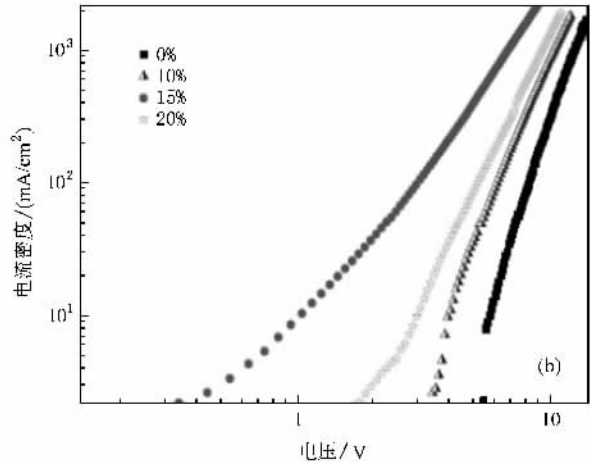
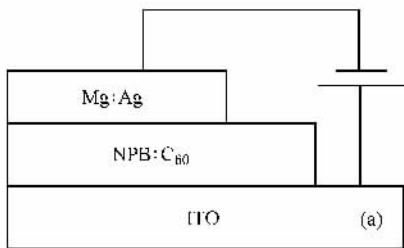


图4 (a) 对比 NPB: $C_{60}$ 不同掺杂浓度薄膜迁移率不同所运用的器件结构 (b) 相应器件的电流密度-电压曲线

与此同时,利用图4的实验结果,结合空间电荷限制传导模型可以计算出不同浓度 NPB: $C_{60}$ 薄膜的空穴迁移率,计算结果分别为  $a: 2.26 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ;  $b: 3.79 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ;  $c: 5.02 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ;  $d: 4.37 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。

图5是电致发光器件  $a, b, c$  和  $d$  器件的效率。

穴传输层  $C_{60}$ 的掺杂浓度不同。由于器件  $c$  的启亮电压最低,结合(2)式可以推断器件  $c$  中的空穴浓度最高。进一步而言,不同的掺杂浓度造成 NPB: $C_{60}$ 薄膜空穴迁移率的不同, NPB: $C_{60}$ 薄膜较高的空穴迁移率会使相应器件的空穴浓度较高。

为了证实上面对器件 NPB: $C_{60}$ 薄膜不同掺杂浓度对应不同的空穴迁移率的推断,我们制作了如图4(a)结构的器件。其中器件中间部分的 NPB: $C_{60}$ 薄膜的掺杂浓度和厚度与上面四种 OLED 的 NPB: $C_{60}$ 薄膜完全一致。为研究方便,命名掺杂浓度  $x\% = 0\%, 10\%, 15\%$  和  $20\%$  的四种这类器件分别为  $a, b, c$  和  $d$ 。图4(b)是这些器件的电流密度-电压曲线。在这类结构的器件中,空穴是主要载流子。在同一电压下,薄膜 NPB: $C_{60}$ 的迁移率越高,器件电流密度越大。从图可知,在电压是  $7\text{ V}$  时,器件  $a, b, c$  和  $d$  分别对应的电流密度是  $98 \text{ mA}/\text{cm}^2, 395 \text{ mA}/\text{cm}^2, 1054 \text{ mA}/\text{cm}^2$  和  $687 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。与没有掺杂  $C_{60}$  ( $x\% = 0\%$ ) 相比,掺杂浓度由  $10\%$  增加到  $15\%$ ,器件电流密度一直增大,薄膜 NPB: $C_{60}$ 迁移率逐渐增大。而 NPB: $C_{60}$ 掺杂浓度是  $20\%$  时,器件的电流密度明显下降。上述结果表明,薄膜 NPB: $C_{60}$ 较低掺杂浓度时,空穴迁移率随着掺杂浓度的增大而增加,而掺杂浓度增加到  $20\%$  时出现拐点,空穴迁移率不增反降。

电流曲线(a)和电流-亮度曲线(b)。众所周知,在有机电致发光器件中,器件的电流效率与电子和空穴的平衡有很大关系。从有机电致发光的产生机理来看,电流效率  $\eta_{qe}$  可表示为

$$\eta_{qe} = p\eta_1\eta_2\eta_3\eta_4, \quad (3)$$

式中  $p$  为比例系数,  $\eta_1$  为注入载流子形成激子的效

率  $\eta_2$  为激子生成能发光的激发单重态或三重态的效率 ;  $\eta_3$  为激发态发生辐射跃迁产生发光的效率 ;  $\eta_4$  为射出器件的光子数与发光产生的光子数的比值 .

从 (3) 式可知 , 电子和空穴这两种载流子越平衡 , 器件的效率越高 . 而在这四种器件中 , 空穴是多子 . 空穴越容易注入 , 两种载流子就越不平衡 , 器件效率必然越低 . 但是 , 不同的掺杂浓度也会引起薄膜势垒的一定变化 . 但在这组器件的电流密度-电压曲线图 4 (b) 可知 , 电流是超线性增加的 , 幂指数明显大于 2 , 表明器件电流的传导机理不是单纯常规的空间电荷限制电流 (SCLC) , 而应属于陷阱电荷限制电流 (TCLC) 和空间电荷限制电流的共同作用 . 在这种条件下势垒的变化对器件的电流效率会产生一定的影响 [21, 22] .

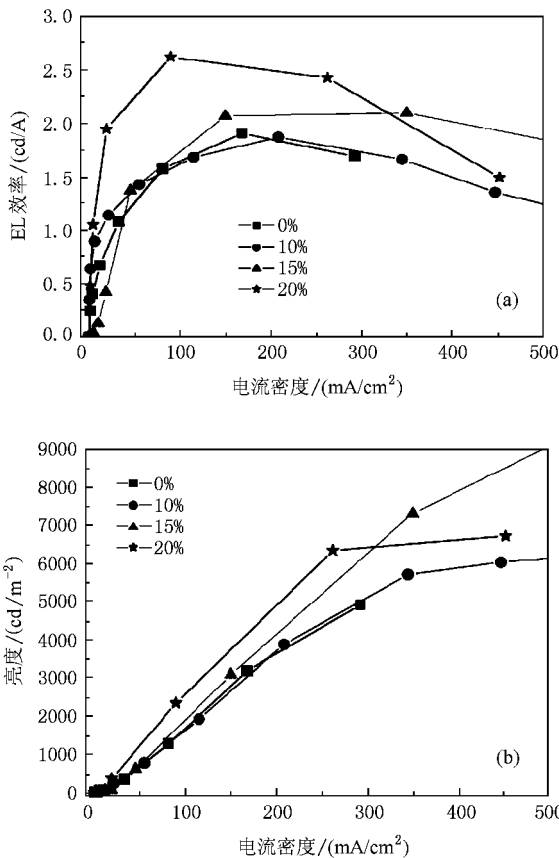


图 5 (a)  $C_{60}$  不同掺杂浓度所对应电致发光器件的电流密度-效率关系曲线 (b) 电流密度-亮度关系曲线

级结构图 . 从图可以知道 ,  $C_{60}$  的带隙仅有 2.3 eV , LUMO 是 4.4 eV [23] . 在  $C_{60}$  分子中存在类原子轨道 , 通过大量的波函数轨道重叠 , 在某种特定条件下 ,  $C_{60}$  分子中的电子可以像金属中的电子一样自由运动 . 这样  $C_{60}$  就很容易从普通的电荷传输材料接受电子 . 这就意味着  $C_{60}$  这种材料作为弱的电子受体掺入有机电致发光器件的空穴传输层 NPB , 提高空穴迁移率 , 降低器件驱动电压 , 改善器件性能 .

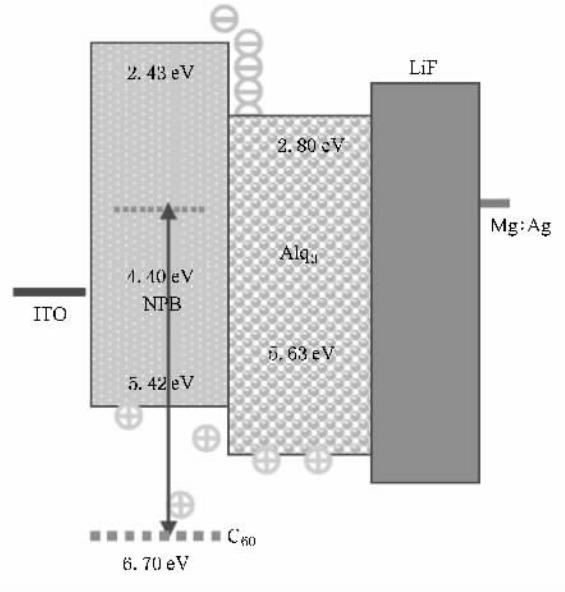


图 6 器件 ITO/NPB : $C_{60}$ /Alq<sub>3</sub>/LiF/Mg :Ag 的能级结构图

### 4. 结 论

采用真空热蒸镀方法 , 制作了不同 NPB : $C_{60}$  掺杂浓度的四种绿色有机电致发光器件 . 当  $C_{60}$  掺杂浓度从 0% 增加到 15% 的过程中 , 器件的亮度随着掺杂浓度的增加而不断增大 ; 器件的启亮电压随着掺杂浓度的增加而逐渐减小 . 然而 , 当掺杂浓度是 20% 时 , 器件的亮度降低 , 启亮电压升高 . 通过分析相应器件的光电特性曲线发现 , NPB : $C_{60}$  较低掺杂浓度时 , 空穴迁移率随着掺杂浓度的增大而增加 , 而掺杂浓度增加到 20% 时 , 空穴迁移率不增反降 . 实验结果表明 , 利用适当浓度掺杂的 NPB : $C_{60}$  薄膜作为空穴传输层可以降低 OLED 的启亮电压和提高器件的亮度 .

图 6 是器件 ITO/NPB : $C_{60}$ /Alq<sub>3</sub>/LiF/Mg :Ag 的能



- [ 1 ] Robert F 2005 *Science* **310** 1762
- [ 2 ] S R Forrest 2004 *Nature* **428** 911
- [ 3 ] Huang C H , Li F Y , Huang W 2005 *Introduction to Organic Light emitting Materials and Devices* ( Shanghai : Fudan University Press ) p2 ( in Chinese ) [ 黄春辉、李富友、黄 维 2005 有机电致发光材料与器件导论 上海 : 复旦大学出版社 第 2 页 ]
- [ 4 ] Daisaku T , Hisahiro S , Yan J L , S J S , Takashi T , Junji K 2007 *Jpn . J . Appl . Phys . Part 2* **46** L10
- [ 5 ] Pfeiffer M , Leo K , Zhou X , Huang J S , Hofmann M , Werner A , Blochwitz J 2003 *Org . Electron .* **4** 89
- [ 6 ] Pfeiffer M , Forrest S R , Leo K , Thompson M E 2002 *Adv . Mater .* **14** 1633
- [ 7 ] Blochwitz J , Pfeiffer M , Fritz T , Leo K 1998 *Appl . Phys . Lett .* **73** 729
- [ 8 ] Pfeiffer M , Beyer A , Fritz T , Leo K 1998 *Appl . Phys . Lett .* **73** 3202
- [ 9 ] Blochwitz J , Fritz T , Pfeiffer M , Leo K , Alloway D M , Lee P A , Armstrong N R 2001 *Org . Electron .* **2** 97
- [ 10 ] Endo J , Matsumoto T , Kido J 2002 *Jpn . J . Appl . Phys . Part 2* **41** L358
- [ 11 ] Kroto H W , Heath J R , Obrein S C 1985 *Nature* **318** 162
- [ 12 ] Jiang Y L , Fu S Y , Deng K M , Tang C M , Tan W S , Huang D C , Liu Y Z , Wu H P 2008 *Acta Phys . Sin .* **57** 3690 ( in Chinese ) [ 蒋岩玲、付石友、邓开明、唐春梅、谭伟石、黄德财、刘玉真、吴海平 2008 物理学报 **57** 3609 ]
- [ 13 ] Ning D , Lou Q H 1998 *Acta Phys . Sin .* **47** 632 ( in Chinese ) [ 宁东、楼祺洪 1998 物理学报 **47** 632 ]
- [ 14 ] Aricifci N S , Braun D , Zhang C , Srdranov V , Heeger A J , Wudl F 1992 *Science* **258** 1474
- [ 15 ] Romero D B , Carrard M , Heer W D , Zuppiroli L 1996 *Adv . Mater .* **8** 899
- [ 16 ] Aricifci N S , Braun D , Zhang C , Srdranov V , Heeger A J , Wudl F 1993 *Appl . Phys . Lett .* **62** 385
- [ 17 ] Yoshino K , Yin X H , Morita S , Kawai T , Zakhidov A A 1993 *Jpn . J . Appl . Phys . Part 2* **32** L537
- [ 18 ] Feng M , Zhao J , Petek H 2008 *Science* **320** 359
- [ 19 ] Niu L B , Zhang F J 2006 *Semi . and Tech .* **21** 1639
- [ 20 ] Niu L B , Zhang F J 2007 *Physica Status Solidi ( a )* **204** 900
- [ 21 ] Shen J , Yang J 1998 *J . Appl . Phys .* **83** 7706
- [ 22 ] Lampert M A 1956 *Phys . Rev .* **103** 1648
- [ 23 ] Rogero C , Pascual J I , Go' mez J H 2002 *J . Chem . Phys .* **116** 832

## Fullerene-doped hole transport NPB layer in organic light-emitting devices<sup>\*</sup>

Niu Lian-Bin<sup>†</sup> Guan Yun-Xia

( Key Laboratory of Optical Engineering , College of physics and information technology , Chongqing Normal University , Chongqing 400047 , China )

( Received 3 August 2008 ; revised manuscript received 10 December 2008 )

### Abstract

The effect of C<sub>60</sub> doping in the hole transport NPB layer on the performance of the device was investigated by changing the C<sub>60</sub> content from 0 to 20 wt% . The OLEDs had a structure of ITO/NPB :C<sub>60</sub>( 0 , 10 , 15 , and 20 wt % )/Alq<sub>3</sub>/LiF/Mg : Ag . The doping led to higher hole mobility in C<sub>60</sub>-doped NPB layer from 5 wt% to 15wt% . Moreover , the hole mobility decreased when the doping content is 20% . The higher hole mobility resulted in efficient hole injection and low driving voltage at high luminance . For example , the driving voltage is about 4V and the maximum luminance of the OLEDs is 11000 cd/m<sup>2</sup> when the doping content is 15% . However , the driving voltage is about 6V and the maximum luminance of the OLEDs is 6500 cd/m<sup>2</sup> when the doping content is 15% . The hole mobility change resulted in the different performance in the devices .

**Keywords :** organic light-emitting device ( OLED ) , NPB : C<sub>60</sub> , hole mobility

**PACC :** 7280L , 7860F

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 60806047 ) , the Research Program for Science and Technology of Chongqing Municipal Education Commission ( Grant No. KJ080816 ) and the Natural Science Foundation of Chongqing Normal University ( Grant Nos. 07XLB015 08XLS12 ) .

<sup>†</sup> E-mail : prof . niu . yahoo . cn