

使用PTB7作为阳极修饰层提高有机发光二极管的性能*

黄迪¹⁾²⁾ 徐征^{1)2)†} 赵谔玲¹⁾²⁾

1)(北京交通大学, 发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044)

2)(北京交通大学光电子技术研究所, 北京 100044)

(2013年9月3日收到; 2013年10月11日收到修改稿)

采用 poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b : 4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl]] (PTB7) 作为有机发光二极管器件的阳极修饰层, 制备了结构为 indium tin oxide (ITO)/PTB7(不同浓度)/N, N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N, N'-bis(phenyl)benzidine (NPB, 40 nm)/8-hydroxyquinoline (Alq₃, 60 nm)/LiF (1 nm)/Al 的系列器件, 同时研究了不同浓度的 PTB7 对器件性能的影响. PTB7 的最佳浓度为 0.25 mg/mL, 器件性能得到明显的改善, 起亮电压为 4.3 V. 当驱动电压为 14.6 V 时, 最大亮度为 45800 cd/m², 最大电流效率为 9.1 cd/A. 与没有 PTB7 修饰的器件相比, 其起亮电压降低了 1.9 V, 最高亮度提升了 78.5%. 器件性能提高归因于 PTB7 的插入使得空穴注入和传输能力大大改善.

关键词: 有机发光二极管, PTB7, 阳极修饰层, 空穴注入

PACS: 73.21.Ac, 73.61.Ph, 78.60.Fi

DOI: 10.7498/aps.63.027301

1 引言

有机发光二极管 (organic light emitting diode, OLED) 具有自发光、视角广、发光效率高、色域广、面板薄等特性^[1], 成为继液晶之后最具发展前景的显示技术. 为了减少 OLED 界面电荷的堆积, 改善界面的载流子注入性能, 广泛利用了界面修饰及改造的方法. 在金属阴极/有机层界面, 薄的无机修饰层 MnO^[2], LiF^[3], Al₂O₃^[4] 和 SiO₂^[5] 等的加入可以有效地提高载流子注入, 从而提高器件的亮度和效率. 在氧化铟锡 (ITO)/有机界面, 改善 ITO 性能普遍采用的修饰层包括 PEDOT:PSS^[6]、F4-TCNQ^[7] 等也可以有效地改善空穴注入, 从而改善器件的性能. 然而本文中首次将 poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b : 4,5-b'] dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)

carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl]] (PTB7) 应用于有机发光二极管器件, 作为 ITO 阳极的界面修饰层.

目前 PTB7 材料被广泛应用于有机太阳能电池中, 是一种非常高效的给体材料^[8]. C₆₀, PCBM ([6,6]-phenyl-c61-butiricacidmethylester), P3HT (聚-3 己基噻吩) 等有机太阳能材料在 OLED 中的应用已有不少报道^[9-15]. C₆₀ 和 PCBM 是有机太阳能电池中的受体材料, P3HT 和 PTB7 都是有机太阳能电池领域中常用的给体材料^[8,16]. 在之前的报道中^[11], 也有利用 C₆₀ 薄层修饰臭氧处理过的 ITO 电极, 进一步提高了 ITO 的功函数, 降低了空穴从 ITO 向 NPB 层的注入势垒. P3HT 掺杂 BEHP-PPV (poly[2-(2',5'-b : s(2"-ethylhexyl)oxy)phenyl]-1,4-phenylenev : nelene] 混合薄膜的发光性质也已有报道^[15], 而 PTB7 在 OLED 器件中使用还未见报道. 本文使用 PTB7 作

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2010CB327704)、国家自然科学基金 (批准号: 51272022)、教育部新世纪优秀人才支持计划 (批准号: NCET-10-0220) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 2012JBZ001) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zhengxu@bjtu.edu.cn

为 OLED 器件的阳极修饰层, 用来增加空穴的注入能力, 并研究其不同浓度对器件光电性能的影响.

2 实验

为了对比不同浓度的 PTB7 作为阳极修饰层对 OLED 的器件性能的研究, 制备了如下结构的器件:

器件 A, ITO/NPB (40 nm)/Alq₃ (60 nm)/LiF (1 nm)/Al;

器件 B, ITO/PTB7 (0.25 mg/mL)/NPB (40 nm)/Alq₃ (60 nm)/LiF (1 nm)/Al;

器件 C, ITO/ PTB7 (0.5 mg/mL)/NPB (40 nm)/Alq₃ (60 nm)/LiF (1 nm)/Al;

器件 D, ITO/ PTB7 (1 mg/mL)/NPB (40 nm)/Alq₃ (60 nm)/LiF (1 nm)/Al;

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, PTB7 为阳极修饰层, LiF 为电子注入层, Al 和 ITO 分别为器件的阴极和阳极.

实验过程如下: ITO 玻璃, 方阻为 10 Ω/sq, 依次在中性洗涤剂、丙酮、酒精以及去离子水溶液中超声波清洗 20 min. 随后使用纯度为 99.5% 的普通氮气将 ITO 表面吹干, 再将其放在表面皿中 120 °C 加热 20 min 除去多余的水分. 最后, 进行紫外臭氧处理 10 min. PTB7 (其化学结构式如图 1 所示) 用溶液旋涂法制备, 旋涂转速为 1500 r/min, 旋涂时间为 40 s. 在 2×10^{-4} Pa 真空度下, 通过热蒸镀的方式制备, 各有机薄层, 蒸发速率约为 0.05 nm/s, 金属电极蒸发速率约为 0.1 nm/s, 薄膜的厚度通过石英振荡测厚仪实时得到, 电流-电压曲线通过高精度的程控直流电源 Keithley 2400 测得并记录, 亮度通过 PR-650 测得, 电致发光光谱由 ACTON150 型 CCD 光谱仪测得. 器件的发光面积为 3 mm × 3 mm 大小的正方形.

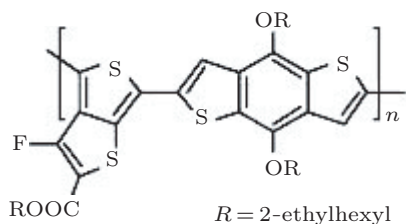


图 1 PTB7 的化学结构式 [8]

3 分析与讨论

图 2 是器件 A, B, C, D 的电致发光光谱. 从图 2 可以看出, 器件 A, B, C 和 D 电致发光光谱的形状完全一致, 其归一化光谱完全重合. 所以它们的发光光谱中只有来源于 Alq₃ 位于 530 nm 的激子发光, PTB7 薄层的插入没有影响器件的发光光谱, 由此可以判断器件的发光复合区位于 Alq₃ 层.

图 3 为器件 A—D 的电流密度与电压的关系 (J - V) 特性曲线. 如图 3 所示, 当驱动电压大于某一值时, 电流密度随电压增大而急剧上升, 呈现出典型的二极管特性. 另外, 还可以看出在相同的驱动电压下, 最优化的器件 B 相对于其他器件有着更大的电流密度.

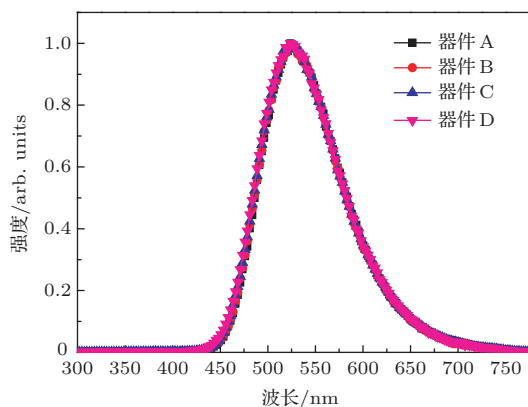


图 2 器件 ITO/PTB7(不同浓度)/NPB(40 nm)/Alq₃ (60 nm)/LiF (1 nm)/Al 的归一化电致发光光谱

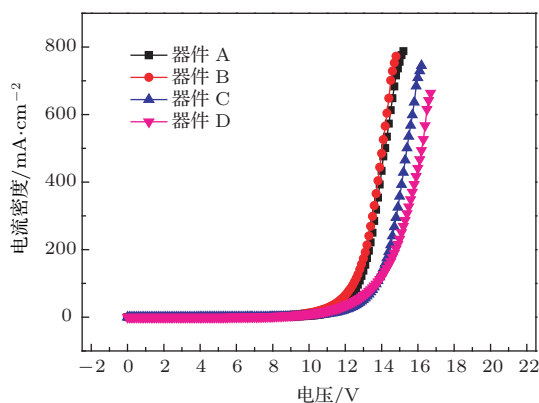


图 3 器件 ITO/PTB7(不同浓度)/NPB(40 nm)/Alq₃ (60 nm)/LiF(1 nm)/Al 的电流密度-电压特性曲线

图 4 是器件 A—D 的亮度-电压特性曲线. 从电压-亮度曲线中可以看出, 以器件发光亮度为 1 cd/m² 作为器件的起亮亮度, 则器件 A 的起亮电压为 6.2 V, 器件 B, C, D 分别为 4.3, 5.6, 4.6 V, 器件 B, C, D 比器件 A 的起亮电压分别降低了 1.9, 0.6, 1.6 V. 当驱动电压为 14.6 V 时, 器件 B 的最高

亮度为 45800 cd/m². 在相同的驱动电压下, 器件 A, C 和 D 分别为 23480, 16024 和 12394 cd/m². 从图 4 中可见, 在同一亮度下, 器件 B 的驱动电压比器件 A, C, D 的驱动电压低, 当 OLED 正常工作亮度为 1000 cd/m² 时, 器件 A, B, C, D 的工作电压分别为 11.5, 10, 11.4, 10.6 V, 器件 B 的工作电压比器件 A, B, C 的电压分别降低了 1.5, 1.4, 0.6 V.

器件电流 J_s 和亮度 B_{EL} 由以下公式决定^[17]:

$$J_s = J_e + J'_h = J_h + J'_e, \quad (1)$$

$$B_{EL} \propto J_e - J'_e = J_h - J'_h, \quad (2)$$

式中 J_e 和 J_h 分别是阴极和阳极注入的电子和空穴的电流密度, J'_e 和 J'_h 是未经过复合而迁移到相反电极的电子和空穴电流密度. 根据上述的结果, 当器件 B 使用 PTB7 作为阳极的修饰层时, 电流密度和亮度都得到了改善. 由于没有对阴极做任何处理, 器件的电子注入密度 J_e 没有变化. 从 (2) 式可得器件亮度 B_{EL} 增加来源于 J'_e 减少. 另外从 (1) 式可以得到从阳极注入的空穴电流密度 J_h 在增大. 这就认证了使用 PTB7 作为阳极改性层增加空穴注入, 漏电流降低. 空穴注入的增强通常归因于阳极/有机界面处形成偶极层^[18,19].

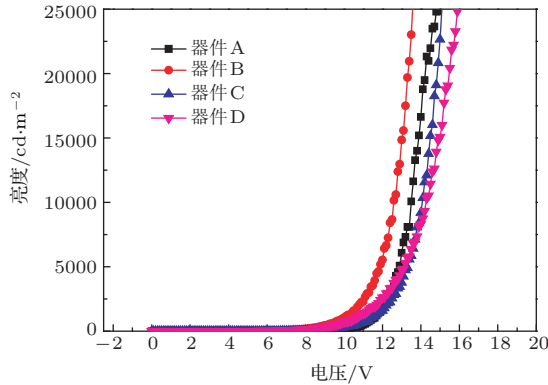


图 4 器件 ITO/PTB7(不同浓度)/NPB(40 nm)/Alq₃(60 nm)/LiF(1 nm)/Al 的亮度-电压特性曲线

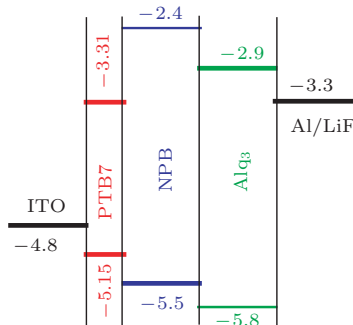


图 5 器件 ITO/PTB7(不同浓度)/NPB(40 nm)/Alq₃(60 nm)/LiF(1 nm)/Al 的能级结构示意图

器件的能级结构示意图如图 5 所示. 从图 5 可以看到, PTB7 的最高被占据分子轨道(HOMO)能级为 -5.15 eV^[8], 恰好介于 ITO 的功函数 (-4.8 eV) 和 NPB 的 HOMO 能级 (-5.5 eV) 之间. 所以适当厚度的 PTB7 插入有利于在 ITO/NPB 之间形成阶梯势垒, 从而减小器件中空穴注入的难度, 增加了空穴的注入数目, 降低了器件的驱动电压, 这从器件的电流密度-电压特性曲线也可以得到证明. 而且 PTB7 的空穴迁移率 ($5.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[8] 与 NPB ($7.64 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[20] 相当, 表明 PTB7 具有良好的空穴注入能力.

然而器件 C 和器件 D 的性能比器件 A 的性能要差. 这是由于当浓度为 0.25, 0.5 和 1 mg/mL 时, 形成的 PTB7 薄层厚度分别约为 1, 3 和 7 nm. 随着 PTB7 浓度的增加, 所形成 PTB7 薄层的厚度越大, 器件的空穴注入和传输能力降低, 使得器件的电流减小, 亮度也有所下降. 所以选择合适的 PTB7 浓度, 对器件性能的提高十分的重要.

图 6 所示为器件的电流密度-电流效率曲线图. 从图中可以看出器件的效率随着 PTB7 的浓度增大有先增大后减小的趋势, 但总体上都优于无 PTB7 的标准器件. 且器件 B 中电子与空穴处于最为平衡的状态, 因此效率最高. 这就说明用 PTB7 作为阳极修饰材料时, 合适的浓度能够提高器件的亮度, 但是浓度较高时对器件的效率有影响. 这是因为 PTB7 是一种良好的光吸收材料, 器件在工作时 PTB7 可以吸收部分 Alq₃ 所发出的光. 如图 7 所示, PTB7 的吸收光谱和 Alq₃ 的电致发光光谱有很大的重叠, 这就导致 Alq₃ 发出的光在穿透 PTB7 薄层时容易被吸收掉一部分, 并且随着 PTB7 厚度的增大, 对 Alq₃ 的吸收增强, 因此过厚的 PTB7 薄膜

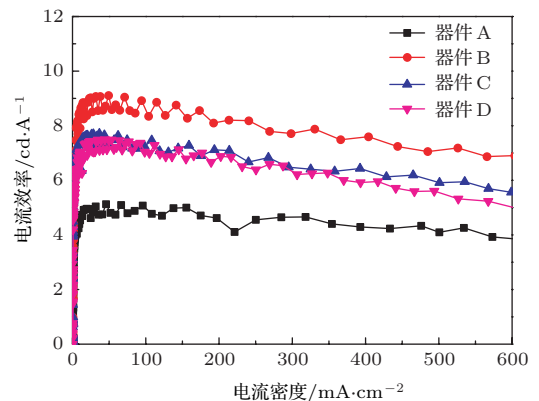


图 6 器件 ITO/PTB7(不同浓度)/NPB(40 nm)/Alq₃(60 nm)/LiF(1 nm)/Al 的电流效率-电流密度特性曲线

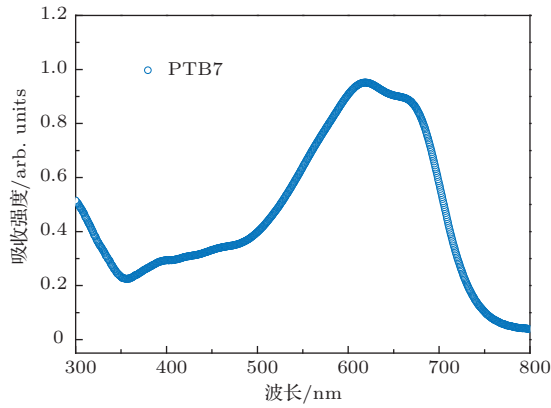


图7 PTB7的吸收光谱图

不利于提高器件的发光性能,使器件的效率随着PTB7的厚度的增大而下降。

4 结 论

本文首次采用PTB7作为阳极修饰层制备了新型OLED。当PTB7薄膜的浓度选择适当时,其性能得到大幅提高。PTB7的最佳浓度为0.25 mg/mL,其起亮电压为4.3 V,最大亮度为45800 cd/m²,最大电流效率为9.1 cd/A。器件性能提高的机理是PTB7的插入不仅能有效降低ITO阳极与空穴传输层之间的势垒,而且空穴迁移率与NPB的相当,从而使得器件的空穴注入和传输能力大大提高。

感谢北京交通大学光电技术研究所孔超博士的讨论。

参考文献

[1] Liu B Q, Lan L F, Zou J H, Peng J B 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 087302 (in Chinese)[刘佰全, 兰林锋, 邹建华, 彭俊彪 2013 物理学报 **62** 087302]

[2] Luo J X, Xiao L X, Chen Z J, Gong Q H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 133301

[3] Hung L S, Tang C W, Mason M G 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 152

[4] Li F, Tang H, Andereg J, Shinar J 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 1233

[5] Kim Y E, Park H, Kim J J 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 599

[6] Li J, Liu J C, Gao C J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 117106 (in Chinese)[李蛟, 刘俊成, 高从塔 2011 物理学报 **60** 117106]

[7] Liang Y, Xu Z, Xia J, Tsai S T, Wu Y, Li G, Ray C, Yu L 2010 *Adv. Mater.* **22** E135

[8] Liu B Q, Tao H, Su Y J, Gao D Y, Lan L F, Zou J H, Peng J B 2013 *Chin. Phys. B* **22** 077303

[9] Romero D, Schaer M, Zuppiroli L, Cesar B, Francois B 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 1659

[10] Roigé A, Campoy Q M, Ossó J, Alonso M, Vega L, Garriga M 2012 *Synth. Met.* **161** 2570

[11] Kim S H, Jang J, Lee J Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 253501

[12] Feng X, Huang C, Liu V, Khangura R, Lu Z 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 143511

[13] Lee J Y, Kwon J H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 183502

[14] Lee J Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 07351

[15] Valadares M, Silvestre I, Calado H D R, Neves B R A, Guimarães P S S, Cury L A 2009 *Mater. Sci. Eng. C* **29** 57

[16] Li G L, He L J, Li J, Li X S, Liang S, Gao M M, Yuan H W 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 197202 (in Chinese)[李国龙, 何力军, 李进, 李学生, 梁森, 高忙忙, 袁海雯 2013 物理学报 **62** 197202]

[17] Liu D A, Fina M, Chen Z Y, Chen X B, Liu G, Johnson S, Mao S S 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 093514

[18] Day S R, Hatton R A, Chesters M A, Willis M R 2002 *Thin Solid Films* **410** 159

[19] Zhang F J, Vollmer A, Zhang J, Xu Z, Rabe J P, Koch N 2007 *Org. Electron.* **8** 606

[20] Song D D 2011 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Beijing Jiaotong University) (in Chinese) [宋丹丹 2011 博士学位论文 (北京: 北京交通大学)]

Enhanced performance of organic light-emitting diodes by using PTB7 as anode modification layer*

Huang Di¹⁾²⁾ Xu Zheng^{1)2)†} Zhao Su-Ling¹⁾²⁾

1) (*Key Laboratory of Luminescence and Optical Information of Ministry of Education, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China*)

2) (*Institute of Optoelectronics Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China*)

(Received 3 September 2013; revised manuscript received 11 October 2013)

Abstract

Poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b : 4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl] (PTB7) is used as an anode modification layer to fabricate organic light-emitting diode (OLED) with the configuration of ITO/PTB7 (with different concentrations)/NPB(40 nm)/Alq₃(60 nm)/LiF(1 nm)/Al, and the effect of PTB7 concentration on the performance of device is investigated. The best concentration of PTB7 is 0.25 mg/mL, while the best device turn-on voltage is 4.3 V. For the best device, its maximum luminance is 45800 cd/m² at a driving voltage of 14.6 V, its maximum current efficiency is 9.1 cd/A, its turn-on voltage is reduced by 1.9 V and the maximum luminance is increased by 78.5% compared with that of the device without PTB7. The improvement of its performance is ascribed to the fact that the hole injection and transport ability are improved by the layer of PTB7.

Keywords: organic light-emitting diode, PTB7, anode modification layer, hole injection

PACS: 73.21.Ac, 73.61.Ph, 78.60.Fi

DOI: 10.7498/aps.63.027301

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2010CB327704), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51272022), the Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China (Grant No. NCET-10-0220) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No. 2012JBZ001).

† Corresponding author. E-mail: zhengxu@bjtu.edu.cn