

PS : NPB 复合空穴传输层的有机电致发光特性*

锁 钺 于军胜[†] 邓 静 娄双玲 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)

摘要: 制备了结构为 indium-tin-oxide (ITO)/polystyrene (PS) : N, N'-bis-(3-Naphthyl)-N, N'-biphenyl-(1, 1'-biphenyl)-4, 4'-diamine (NPB)/tris-(8-hydroxyquinoline)-aluminum (Alq₃) /Mg : Ag 的绿光双层有机电致发光器件(OLED). 空穴传输层采用复合结构, 为有机小分子空穴传输材料 NPB 与聚合物母体材料聚苯乙烯(PS)的掺杂体系, 并利用旋涂工艺简化了薄膜制备. 通过调节该体系的组分, 制备出具有不同 PS : NPB 浓度比的 OLED 器件, 并对器件的电致发光特性进行了表征. 研究发现, 不同的 NPB 掺杂浓度对复合空穴传输层以及器件的光电特性具有显著影响. 当 PS 和 NPB 的组分浓度比为 1 时, 可以最大限度地优化该器件的性能. 该项研究有助于 OLED 器件复合功能层的构建以及工艺方法的改进.

关键词: 有机电致发光器件; 聚苯乙烯; 复合空穴传输层; 器件性能

PACC: 7860F; 7360R

中图分类号: TN383⁺.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)08-1232-05

1 引言

有机电致发光器件(OLED)是将电能直接转换成有机分子光能的器件, 它具有驱动电压低、发光亮度和效率高、视角宽、响应速度快、制作工艺简单、可以较为容易地实现全彩色平板显示^[1~4]等突出的优点, 因此其应用前景广阔. 经过近 20 年的发展, 它已成为平板信息显示领域的研究热点之一^[5,6]. 一般认为其发光机制为: 由阴极注入的电子和阳极注入的空穴在电场作用下相向跳跃传输, 当两种电荷到达发光层相遇时, 就可能形成分子的激发态(激子). 激子从激发态回到基态辐射失活, 并将能量差以光子的形式释放出来.

为了提高 OLED 的效率, 人们以单层结构为基础发展出了单异质结的双层结构和双异质结的多层结构器件, 平衡了载流子的注入, 使复合更加有效, 从而大大改善了器件的性能. 此外, 采用复合有机功能层(如复合空穴传输层^[7~9])结构也可以获得优异的器件性能. 例如文献[7]报道了引入交互叠层的 TPD/m-MTDATA 作为复合空穴传输层后提高了异质结器件的发光亮度和发光效率, 并对 TPD/m-MTDATA 交互叠层改善器件性能机理进行了讨论. 此外, 将小分子空穴传输材料分散在聚合物电介质中形成掺杂体系, 再利用旋转涂敷或喷墨打印法实现薄膜化, 既可以简化薄膜制备工艺, 又可以通过

调节复合层的材料组分比例来控制薄膜的流变学和光电特性, 这样便可以将小分子和聚合物各自的优点结合起来. 因此, 复合功能层的采用成为了 OLED 器件薄膜制备工艺中的常用手段. 鉴于此点, 在本文中, 我们将小分子空穴传输材料 NPB 掺入到聚合物母体聚苯乙烯(PS)中, 通过旋涂工艺制备器件的复合空穴传输层(HTL), 再蒸镀小分子 Alq₃ 作为电子传输层(ETL)和发光层; 测试了器件的电致发光特性, 着重研究了不同 PS : NPB 浓度比的空穴传输层对器件性能的影响, 并从理论上对实验结果进行了探讨.

2 实验

2.1 实验材料

本实验中所用各有机材料均购于 Sigma-Aldrich 公司, 其化学结构式如图 1 所示. PS 为通用型聚苯乙烯树脂(GPPS), 它具有良好的透明度、耐水、耐光、电绝缘性能和低吸湿性, 加工流动性好、易于成型等优点. NPB 是常用的空穴传输材料, 具有较好的成膜性和稳定性.

2.2 器件制备

采用 PS : NPB 掺杂体系做复合空穴传输层, Alq₃ 兼做电子传输层和发光层, 所制作的器件为典

* 国家杰出青年基金(批准号:60425101), 教育部新世纪优秀人才计划(批准号:NCET-06-0812)和电子科技大学中青年学术带头人计划(批准号:060206)资助项目

[†] 通信作者. Email: jsyu@uestc.edu.cn

2006-11-28 收到, 2007-04-11 定稿

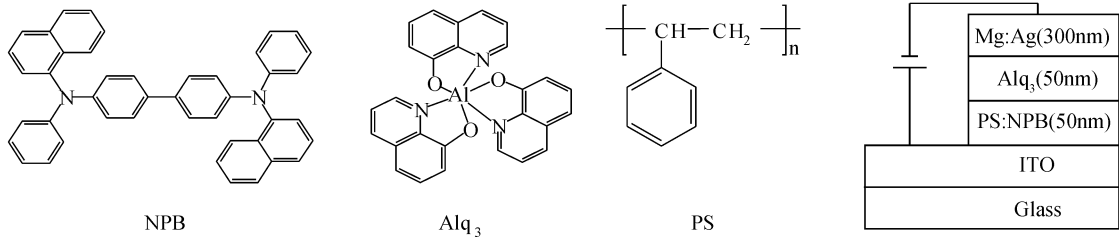


图 1 材料的化学结构式和器件结构图

Fig. 1 Chemical structures of materials and device configuration

型的异质结双层结构(见图 1),有效发光面积为 $0.5\text{cm} \times 0.6\text{cm}$ 。将 PS 和 NPB 分别按 1 : 9, 3 : 7, 1 : 1, 7 : 3 和 9 : 1 的质量比配成浓度为 15mg/mL 的氯仿溶液,然后用 DF-101B 型集热式恒温磁力搅拌器搅拌一昼夜备用。选用方阻为 $15\Omega/\square$ 的氧化铟锡(ITO)导电玻璃基片做阳极,再依次使用洗涤剂水、去离子水、丙酮、无水乙醇擦洗和超声清洗 20min,再用高压氮气吹干后,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 10min,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^[10,11],达到改善器件性能的目的。然后将基片置于 KW-4A 型台式匀胶机上进行 PS : NPB 薄膜旋涂,涂层膜厚约 50nm。涂后将基片再次放入真空沉积设备,蒸镀有机层和金属电极。蒸镀的真空度分别为 1.0×10^{-4} 和 $1.3 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 。利用石英晶体振荡器原位(in situ)监控成膜速率和厚度,将 Alq_3 (厚度约 50nm)和金属电极(厚度为 300nm、比例为 10 : 1 的 Mg : Ag 合金)的蒸发速率分别控制在 0.1~0.2 和 ~2nm/s。

2.3 器件表征

在大气、室温环境下,用 KEITHLEY-4200 半导体特性测试仪和 ST-86LA 亮度计对以上未封装器件的电流密度-电压(J - V),亮度-电压(L - V)特性进行了测试,驱动电压变化范围为 0~20V;用 OPT-2000 型光谱光度计测试了器件的电致发光(EL)光谱特性。

3 实验结果与讨论

3.1 电致发光光谱测量

为了便于描述,将 PS 与 NPB 的浓度比记作为 $x : y$,A~E 各器件分别标识如下:ITO/PS : NPB ($x : y$) ($x : y = 1 : 9, 3 : 7, 1 : 1, 7 : 3, 9 : 1$)/ Alq_3 /Mg : Ag。图 2(a)为各器件在 15V 电压下的

电致发光光谱图。从图中可以看到,5 个器件的 EL 曲线谱峰偏移很小,大致均位于 525nm 处,与 Alq_3 的特征光谱值 520nm ^[12] 非常接近,且各器件发光的 CIE 色坐标值也很相近(见表 1),表明发光均来自 Alq_3 ,小分子 NPB 只起空穴传输的作用,并没有参与发光。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: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。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。此外,各器件的发光区域都位于 Alq_3 层内 PS : NPB/ Alq_3 异质结界面处,这一现象可以从器件的能级结构图(图 2(b))得到解释。图中 5.2eV 表示纯 NPB 层的 HOMO 能级,虚线表示 PS : NPB 复合层的 HOMO 能级。随着 PS : NPB 体系掺杂浓度的变化,其 HOMO 能级将发生移动(如图中箭头所示)。这种能级的变动一方面是由于不同掺杂比例的薄膜的空穴迁移率会发生改变,导致空穴传输能力产生差异;另一方面,不同浓度比的复合层与 Alq_3 层之间形成的异质结界面特性会有差别,间接影响到空穴的注入水平。这些因素的影响反映到能级图上,可以近似认为其空穴注入势垒的升高或降低。但总的来说,该处的空穴注入势垒与电子注入势垒(0.9eV)相对而言较低(大于 0.5eV 而小于 0.9eV),这就有利于空穴从 PS : NPB 层注入到 Alq_3 层中,而电子要隧穿该界面的高势垒进入 NPB 层很困难,所以大部分电子都被束缚在 Alq_3 层中而在发光层内靠近 PS : NPB/ Alq_3 界面处累积形成空间电子电荷,并与因受到空间电子电荷的库仑静电引力作用而从 PS : NPB 传输过来的空穴发生复合形成激子,然后通过辐射性衰减发出 Alq_3 的特征光谱。PS : NPB 的加入在一定程度上调节了空穴载

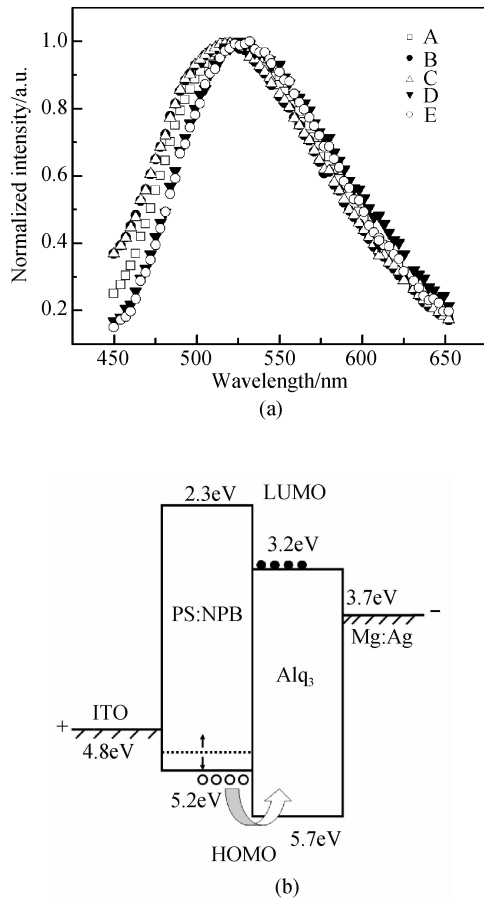


图 2 器件的 EL 光谱图(a)和能级结构图(b)

Fig. 2 EL spectra (a) and energy level diagram (b) of the devices

流子的注入和传输水平,平衡了正负载流子在 Alq₃ 层的分布,但对发光层的位置并没有影响,因此所有器件均表现出 Alq₃ 的特征发光.以上对于复合空穴层能级的分析采取了简化的模型,没有考虑 PS 和 NPB 之间的内部微观相互作用.事实上,由于有机半导体材料本身结构的复杂性,PS 与 NPB 复合后作空穴传输介质,其效应并不是两者性能简单的线性叠加.有关其内部物理机制的分析,还需做进一步的深入研究.

3.2 电流密度-亮度-电压特性

图 3 为各器件的电流密度-电压($J-V$),亮度-电压($L-V$)特性测试曲线.图 4 为各器件在 20V 电压驱动下的电流密度和亮度特性.从图 3(a)可以看出,A~E 5 种器件的电流密度值均随驱动电压的增加而增大,并且在高电场强度范围内($>10V$),电流密度与正偏电压呈指数关系,表现出典型的二极管整流特性.同时,从图 4(a)中看到,器件 B 的电流密度最高(约 $400\text{mA}/\text{cm}^2$),器件 A,C,D,E 的电流密

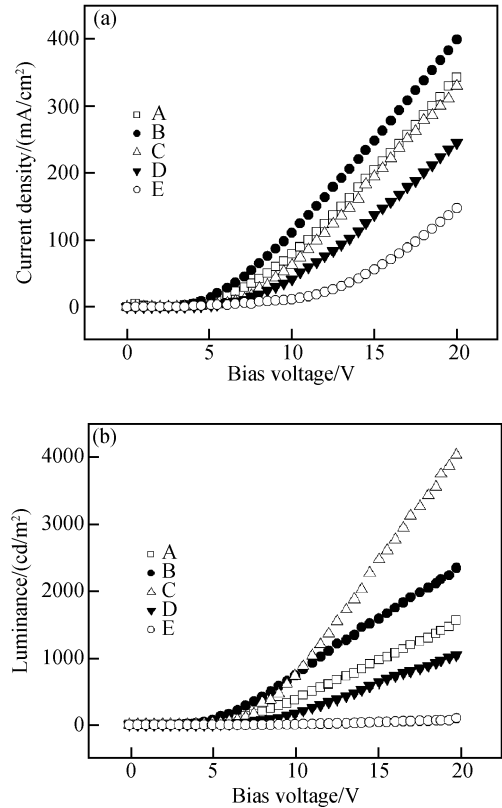


图 3 器件的 $J-V$ 特性曲线(a)和 $L-V$ 特性曲线(b)

Fig. 3 Current density-voltage ($J-V$) (a) and luminance-voltage ($L-V$) (b) curves of the devices

度依次降低.在其他条件完全相同的情况下,器件的电流特性变化与其复合空穴传输层的组分浓度比($x:y$)有密切关系.PS 是电绝缘性的高分子聚合物,其本身的绝缘性会引入串联电阻而降低有机薄膜的导电能力.随着 PS 在体系中比例的增加,PS:NPB 混合薄膜的平均空穴迁移率不断降低,导致空穴传输层的载流子传输能力相对下降,因此器件的电流密度也相应降低.但从图 4(a)中也看到, $x:y=1:9$ 时器件 A 的电流密度却小于 $x:y=3:7$ 时的器件 B,其原因可能是太低的 PS 浓度使得小分子 NPB 在聚合物母体中的分布不均匀,影响了旋涂成膜的质量,导致器件的空穴传输层与发光层之间的传输通道不完整,增加了异质结界面的接触电阻,从而使电流密度降低.目前,关于各种浓度下所成薄膜表面形态的表征工作正在进行中.

从图 3(b)可以看出,随驱动电压增加,A~D 各器件的亮度相应增大,但各器件的亮度增幅有所不同.器件 C 具有最大增幅,在 20V 电压时其最大亮度为 $4025\text{cd}/\text{m}^2$.器件 E 的 $L-V$ 曲线在该坐标尺度下几乎成水平状,表明其亮度远远低于其他浓度的器件.同时如图 4(a)所示,器件的亮度先是随着 PS 浓度比例的增长而增加,在 $x:y=1:1$ 的器件

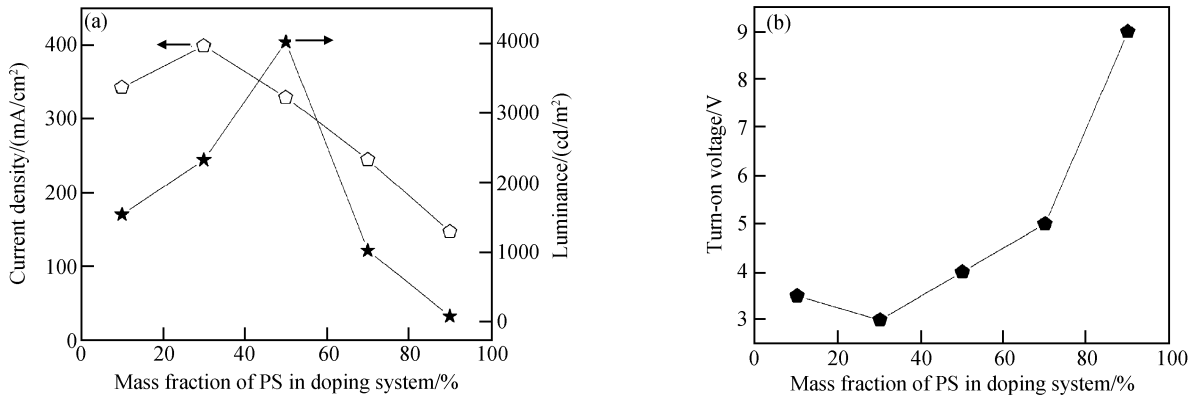


图 4 驱动电压 20V 时器件的电流密度、亮度(a)和启亮电压(b)随 PS 浓度的变化关系

Fig. 4 Current density and luminance at 20V (a) and turn-on voltage (b) versus mass fraction of PS

C 时达到最大值,然后其亮度迅速降低,在 $x : y = 9 : 1$ 的器件 E 时降到最低值 (95cd/m^2),说明从亮度指标衡量,PS 与 NPB 的浓度比既不能太高,也不能太低,而是存在一个最佳值 ($x : y = 1 : 1$).若 PS 浓度太低,PS : NPB 掺杂体系中因聚合物母体的载体能力受限而使小分子分布不均匀,在进行旋涂操作时导致成膜质量问题,进而影响了器件的发光亮度;若 PS 浓度太高,PS 良好的绝缘性降低了空穴在 NPB 分子间的跳跃式迁移运动,使 NPB 的空穴传输能力严重下降.尤其当 PS 的浓度高达 90% 以上时,PS : NPB 混合膜的空穴迁移率大为降低,使得大部分空穴无法通过阳极输运到 Alq_3 发光层,从而大大减小了空穴与电子发生辐射性复合的几率,因此器件发光亮度极低.

3.3 启亮电压和流明效率

从图 4(b)可以看出,各器件的启亮电压 (V_T) 从 A~E 分别为 3.5, 3.0, 4.0, 5.0 和 9.0V, 其变化规律基本遵循随着 PS 浓度比的增大,启亮电压相应升高,在 $x : y = 9 : 1$ 时, V_T 高达 9.0V. 其原因可能在于随着 PS 比例的增加,空穴传输层的电荷传输能力降低,空穴注入到发光层的势垒增大.根据 Fowler-Nordheim 隧穿注入理论^[13]:

$$J_T = BF^2 \exp \left[- \frac{4(2m_{\text{eff}})^{1/2} \Delta^{3/2}}{3 \hbar e F} \right] \quad (2)$$

其中 J_T 为电流密度; F 为电场强度,是电压的函数; Δ 是势垒高度; m_{eff} 为载流子有效质量; \hbar 为普朗克常数; B 由材料本身决定的常数.可见,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,为了隧穿势垒获得相同的电流值,高的势垒需要高的外加偏压,即启亮电压越高.另外,太低的 PS 浓度引起的成膜质量变差,也会增加空穴传输层的空穴注入势垒,这可以解释为何器件 A 的启亮电压反而比器件 B 的启亮电压高.

根据流明效率的计算公式得到了各器件的最大流明效率值:

$$\eta_m = \frac{I\pi}{10 V_{\text{bias}} i} \quad (3)$$

式中 η_m 为发光的流明效率; I 为发光亮度; i 为器件电流值; V_{bias} 为测量所加的偏置电压.计算所得的 A~E 各器件在启亮后的最大流明效率分别为 0.24, 0.38, 0.57, 0.03 和 0.02 lm/W .可见,流明效率也是随着 PS 浓度比的增加先升高,在器件 C 处达到最大值,之后迅速降低,在器件 E 处达最低.说明从效率指标看, $x : y = 1 : 1$ 的浓度比也是最佳值.表 1 列出了各器件的具体性能参数值.

4 结论

利用旋涂法制备了双层绿光 OLED 器件,其具

表 1 各器件的主要性能参数

Table 1 Main parameters of device performance

器件	PS : NPB 比例 ($x : y$)	启亮电压 /V	20V 时电流密度 /(mA/cm ²)	最大亮度 /(cd/m ²)	流明效率 /(lm/W)	色坐标 CIE
A	1 : 9	3.5	344	1555	0.24	(0.34, 0.55)
B	3 : 7	3.0	400	2338	0.38	(0.33, 0.54)
C	1 : 1	4.0	330	4025	0.57	(0.33, 0.56)
D	7 : 3	5.0	245	1039	0.03	(0.34, 0.56)
E	9 : 1	9.0	147	95	0.02	(0.32, 0.55)

有不同 PS : NPB 浓度比的复合空穴传输层. 对器件电致发光特性的测试表明, 器件的电流密度基本上随 PS 比例的增加而减小, 启亮电压基本随 PS 的增加而上升, 亮度和流明效率随 PS 的增加先增大后减小, 当 PS 和 NPB 的组分浓度比为 1 时具有最大亮度和流明效率. 说明在该结构器件中, PS : NPB 浓度比存在一个最佳值. 选择最佳浓度比, 不仅可以降低器件的生产成本, 而且还可最大限度地优化该器件的性能. 这项研究对于复合空穴传输层的构建以及利用旋涂技术制备新型 OLED 器件的工艺方法具有一定的指导意义和参考价值.

参考文献

- [1] Denis S. Organic devices; A review. Microelectronic Engineering Research Conference, 2001
- [2] Tang C W, Vanslyke S A, Chen C H. Electroluminescence of doped organic thin films. *J Appl Phys*, 1989, 65(9): 3610
- [3] Qu B, Chen Z, Xu F, et al. Green light-emitting organic material with narrow FWHM and high electroluminescence. *Mater Lett*, 2006, 60: 1927
- [4] Vanslyke S A, Chen C H, Tang C W. Organic electroluminescent devices with improved stability. *Appl Phys Lett*, 1996, 69(15): 2160
- [5] Suzuki H, Hoshino S. Effects of doping dyes on the electroluminescent characteristics of multilayer organic light-emitting diodes. *J Appl Phys*, 1996, 79(27): 8816
- [6] Xiong S Z, Zhao Y, Wu C Y, et al. Simulation analysis of the transport performance of PLED. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2001, 22(9): 1176 (in Chinese) [熊绍珍, 赵颖, 吴春亚, 等, 聚合物发光器件中输运特性的模拟分析. *半导体学报*, 2001, 22(9): 1176]
- [7] Wei H Z, Li W L, Su W M, et al. Efficient organic light emitting diodes with europium complex by using alternate multilayer hole-transporting layer. *Chin J Lumin*, 2004, 25(3): 329 (in Chinese) [魏晗志, 李文连, 苏文明, 等. 应用交互叠层空穴传输层的高效铕配合物发光二极管. *发光学报*, 2004, 25(3): 329]
- [8] Lee C H, Kang G W, Jeon J W, et al. Blue electroluminescence and dynamics of charge carrier recombination in a vacuum-deposited poly(p-phenylene) thin film. *Thin Solid Films*, 2000, 363: 306
- [9] Khalifa M B, Vaufrey D, Tardy J. Opposing influence of hole blocking layer and a doped transport layer on the performance of heterostructure OLEDs. *Organic Electronics*, 2004, 5: 187
- [10] Kim J S, Cacialli F, Cola A, et al. Hall measurements of treated indium tin oxide surfaces. *Synthetic Metals*, 2000, (111/112): 363
- [11] Nguyen T P, Rendu P L, Dinh N N, et al. Thermal and chemical treatment of ITO substrates for improvement of OLED performance. *Synthetic Metals*, 2003, 138 (1/2): 229
- [12] Ravi Kishore V V N, Aziz A, Narasimhan K L, et al. On the assignment of the absorption bands in the optical spectrum of Alq₃. *Synthetic Metals*, 2002, 126: 199
- [13] Fowler R H, Nordheim L W. Electron emission in intense electric fields. *Proc R Soc, London, Ser A*, 1928, 119(781): 173

Organic Electroluminescent Characteristics of Compound PS : NPB Hole Transporting Layer*

Suo Fan, Yu Junsheng[†], Deng Jing, Lou Shuangling, and Jiang Yadong

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: Green organic light-emitting devices with the structure of indium-tin-oxide (ITO)/polystyrene(PS) : N,N'-bis-(3-naphthyl)-N,N'-biphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPB)/tris-(8-hydroxyquinoline)-aluminum (Alq₃)/Mg : Ag were fabricated. A doping system consisting of small-molecular hole transporting material NPB and polymeric matrix polystyrene (PS) was employed as the compound hole transporting layer (HTL), and the thin film preparation was simplified via the spin-coating technique. By adjusting the component ratio of the system, we constructed several devices with different concentration proportions of PS : NPB. The electroluminescent characteristics of the devices were investigated and discussed. The results demonstrate that the doping concentration of NPB has a remarkable impact on the optoelectric performance of both the HTL and the device. Optimum device performance could be obtained by choosing the best concentration proportion of PS : NPB to be 1 : 1. This contributes to the construction of compound functional layers of OLED devices and to the technical improvement.

Key words: organic light-emitting device; polystyrene; compound hole transporting layer; device performance

PACC: 7860F; 7360R

Article ID: 0253-4177(2007)08-1232-05

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60425101), the Plan for New Century Excellent Talents in University (No. NCET-06-0812), and the Young Excellence Project of UESTC (No. 060206)

[†] Corresponding author. Email: jsyu@uestc.edu.cn

Received 28 November 2006, revised manuscript received 11 April 2007

©2007 Chinese Institute of Electronics