

组合空穴注入层在有机电致蓝光器件中的应用

刘亚东 田 杰 宋新潮 李继超 张 倩

西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065

摘要 采用 HAT-CN/CuPc 作为有机电致发光二极管(OLED)蓝光 ADN 器件的组合空穴注入层(HIL)。通过采用该组合 HIL 后,在保证器件电流效率不下降的情况下有效地降低器件的驱动电压。一方面,这是利用 HAT-CN 可以大幅提高 CuPc 薄膜的有序度,有效地降低 CuPc HIL 的电阻;另一方面是因为 HAT-CN/CuPc 可以实现空穴的有效注入。这两方面因素最终使得 ADN 蓝光器件的启亮电压降低至 3.4 V,较采用 CuPc HIL 的 ADN 蓝光器件低 0.5 V。

关键词 光电子学;有机电致发光二极管;蓝光器件;组合空穴注入层;启亮电压

中图分类号 TN383.1 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP52.102301

Applications of Combination Hole Injection Layer in Blue OLED

Liu Yadong Tian Jie Song Xinchao Li Jichao Zhang Qian

Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an, Shaanxi 710065, Chian

Abstract HAT-CN/CuPc is adopted as hole injection layer (HIL) in organic light-emitting diodes (OLEDs). While this combination is inserted in the ADN blue device, the driven voltage is lower down efficitively without losing the current efficiency. This result is caused by two reasons. The one is the improved crystallinity of CuPc film that is induced by the HAT-CN thin film, which can decrease the electric resistance of HIL effectively. And the other one is the efficacious hole injection efficiency that is achieved by HAT-CN/CuPc. The turn-on voltage of HAT-CN/CuPc device can reduce to 3.4 V, which is 0.5 V lower than that with CuPc as HIL.

Key words optoelectronics; organic light-emitting diode; blue device; combination hole injection layer; turn-on voltage

OCIS codes 230.0250; 230.3670; 310.6845

1 引 言

自 1987 年,美国柯达公司的 Tang 等^[1]首次研制出具有实用价值的低驱动电压有机电致发光器件。此后经过众多科学工作者的努力研发,有机电致发光器件的性能不断取得突破,使得有机电致发光二极管(OLED)已在市场中初步取得了应用。在实际应用中,蓝光器件相对红光、绿光器件的性能较差,是影响 OLED 在照明显示应用领域进一步发展的瓶颈。

在对蓝光器件性能提高的研究中,空穴注入层是影响器件性能的重要因素。已有研究表明,通过改变优化空穴注入层,可以有效地改善器件的起亮电压、发光效率、寿命等^[2-3]。

其中常用到的空穴注入层材料包括:CuPc^[4]、m-TDATA^[5]、CF_x^[6]、2-TNATA^[7]、MoO₃^[8]、TAPC^[9]、PEDOT:PSS^[10]等。其中 CuPc 是常用的一类空穴注入材料,最早是由 Slyke 等^[11]将其应用于 OLED,它可形成一个超分子结构的薄膜,具有各向异性的导电性。

Forrest 等^[12]曾采用 HAT-CN 在小分子太阳能电池中使得 CuPc 分子形成垂直取向薄膜,从而有效地改善了器件的光电性能。Park 等^[13]曾采用 HAT-CN 在倒置的有机电致发光器件中有效地增加了器件的空穴注入效率,这说明 HAT-CN 与电极间可形成有效的空穴传输。

为此采用 HAT-CN/CuPc 作为蓝光 ADN 器件的组合空穴注入层,通过实验发现该组合空穴注入层确实

收稿日期:2015-05-05;收到修改稿日期:2015-05-07;网络出版日期:2015-09-24

基金项目:国家自然科学基金(61177031)、陕西省科技厅工业攻关计划(2014K08-04)

作者简介:刘亚东(1986—),男,硕士,助理工程师,主要从事有机电致发光器件方面的研究。

E-mail: ndyadong@126.com

可以有效地改善器件性能,尤其是显著降低器件的驱动电压,最终使得 HAT-CN/CuPc 组合空穴注入层器件启亮电压较 CuPc 空穴注入层 ADN 蓝光器件低 0.5 V。

2 实验

实验所用阳极 ITO 的方块电阻为 $10 \Omega/\square$,所有有机材料均为商业购买,未经进一步提纯。ITO 玻璃在放进真空腔之前经过乙醇、丙酮超声清洗各 30 min,再经氧等离子体以 75 W 的功率处理 20 min。器件采用高真空热蒸发沉积方法制备,真空度为 2×10^{-4} Pa,器件有效面积为 $3 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 。有机材料蒸发速率为 0.1 nm/s , LiF 蒸发速率为 0.1 \AA/s , Al 阴极蒸发速率为 1 nm/s 。各层薄膜的沉积速率和厚度由石英晶振膜厚仪监测。器件结构为 ITO/C-HIL or HIL($d \text{ nm}$)/NPB(40 nm)/ADN(35 nm)/TPBi(16 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm),其中 d 为组合空穴注入层(C-HIL)或者空穴注入层(HIL)的厚度,其他功能层厚度为未加入空穴注入层时对器件优化后的结果。图 1 为实验所用有机材料的分子结构图。图 2 为实验所用器件结构能级图。器件的电流-电压-亮度(J - V - L)特性曲线的测量由 Keithley2400 型数字源表、DLM-1000S 亮度测量仪完成。所有测试均在室温下大气环境中完成。

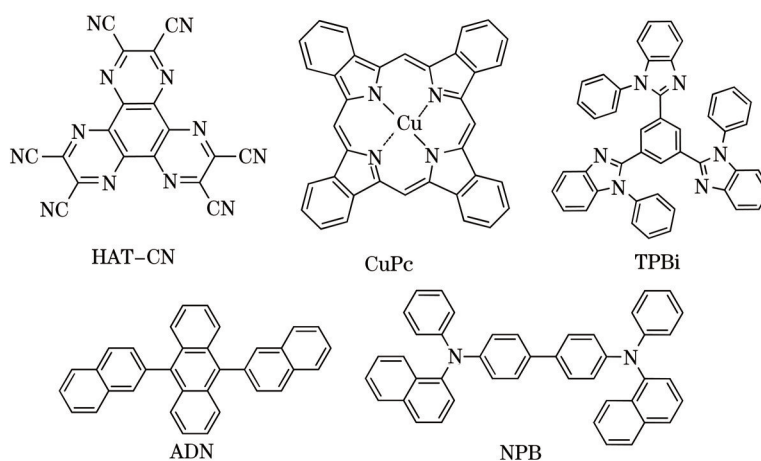


图 1 所用有机材料的分子结构

Fig.1 Molecular structures of the used organic materials

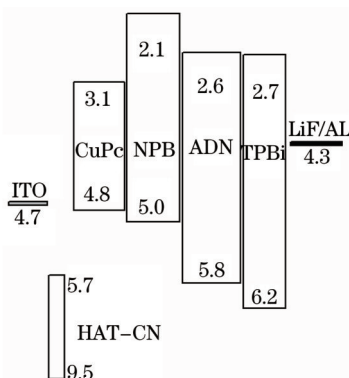


图 2 器件结构 ITO/HAT-CN/CuPc/NPB/ADN/TPBi/LiF/Al 能级图

Fig.2 Schematic energy level diagram of ITO/HAT-CN/CuPc/NPB/ADN/TPBi/LiF/Al device.

3 结果与讨论

图 3 为采用 CuPc 空穴注入层与采用 HAT-CN/CuPc 组合空穴注入层后对蓝光 ADN 器件性能改善的亮度-电压(L - V)曲线图。在不改变其他功能层厚度的情况下,对 CuPc 空穴注入层的厚度进行了优化,最终发现当 CuPc 的厚度为 25 nm 时,器件的性能最佳,电流效率为 1.6 cd/A ,这与文献[14]报导的结果相近。表 1 列出了 CuPc 最佳厚度下器件的性能参数,其中启亮电压为 3.9 V,说明 CuPc 可以有效降低器件的启亮电压。

在此基础上,采用 HAT-CN/CuPc 作为器件的空穴注入层,对 CuPc 的厚度未作改变,对 HAT-CN 厚度

进行器件性能优化后,所得器件 L - V 曲线见图3蓝色曲线。

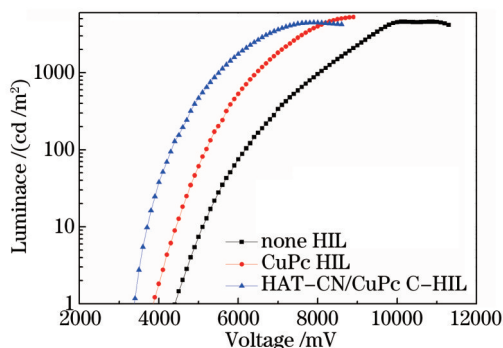


图3 采用不同HIL后ADN蓝光器件 L - V 曲线

Fig.3 L - V curves of blue OLED devices with different HILs

表1 采用不同HIL后器件性能对比

Table.1 Performances of the devices with different HILs

HIL	d /nm	$V_{\text{turn-on}}^a$ /V	CE_{max}^a /(cd/A)	CE^b /(cd/A)	Luminance ^b /(cd/m ²)	Voltage ^b /V
/	0	4.5	1.31	1.07	217	6.7
CuPc	25	3.9	1.59	0.63	148	5.7
HAT-CN/CuPc	5/25	3.4	1.60	1.5	701	4.8

a: 1.0 cd/m²; b: 20 mA/cm², Current efficiency (CE)

由图3与表1可知,采用组合HIL后器件的启亮电压降低至3.4 V,较采用CuPc HIL的器件降低了0.5 V,较未加HIL的器件降低了1.1 V。而且在驱动电流20 mA/cm²时,器件的驱动电压可下降至4.8 V,亮度增加至701 cd/m²,电流效率增加至1.5 cd/A。

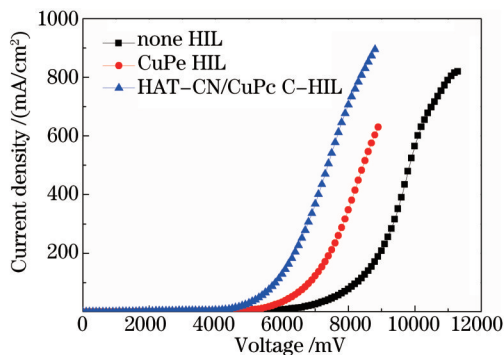


图4 采用不同HIL后ADN蓝光器件 J - V 曲线

Fig.4 J - V curves of blue OLED devices with different HILs

图4为实验所用器件电流密度-电压(J - V)曲线图。从中看出在同样大小的驱动电压下,HAT-CN/CuPc组合HIL器件的电流密度更大,这有利于在低驱动电压下增加器件的发光亮度及效率。由图2能级结构可知,对于空穴注入传输而言,HAT-CN与ITO存在较大能级差,为4.7 eV。然而实验表明,该能级结构并不会阻碍空穴的注入,反而有效地降低了器件的启亮电压,进而相对使得器件的驱动电流得到了提高。注意到能级差会导致在ITO/HAT-CN/CuPc界面处形成界面偶极层。Di等^[15]曾采用F₁₆CuPc在Alq₃器件中形成ITO/F₁₆CuPc/NPB的结构,该结构通过界面偶极子有效降低了Alq₃器件的空穴注入势垒,进而降低了器件的驱动电压。ITO/HAT-CN/CuPc与ITO/F₁₆CuPc/NPB的能级结构极其相似,并且其对器件起到的效果也相近,都可以有效降低器件的驱动电压。故认为在本实验器件中,ITO/HAT-CN/CuPc界面偶极层可以有效地降低空穴的注入势垒,进而降低了器件的驱动电压。另有Forrest等^[12]曾在小分子太阳能电池中采用HAT-CN作为给体分子CuPc的衬底薄膜,发现HAT-CN薄膜可使得CuPc分子形成垂直取向排列的薄膜,在不影响空穴传输的情况下可以有效地提高CuPc薄膜的空穴迁移率,降低CuPc薄膜的电阻。这在组合空穴注入层中也可以起到降低空穴传输电阻的效果,进而增加ADN蓝光器件中的电流密度。以上两个作用使得采用了HAT-CN/CuPc组合空穴注入层可以有效地降低器件的驱动电压,使得蓝光ADN器件在20 mA/cm²的

电流密度下,电子空穴在发光层的复合近乎达到平衡,电流效率达到 1.5 cd/A。而且值得注意的是由于 HAT-CN 与阳极 ITO 在实现有效空穴注入的过程中并未受到能级差的影响。为此,也进一步地研究该组合在不同阳极衬底情况下对器件性能的影响。

4 结 论

通过采用 HAT-CN/CuPc 组合 HIL,一方面可以有效降低器件空穴注入势垒;另一方面可以使得 CuPc 薄膜的有序度提高,降低 CuPc 薄膜的电阻,进而有效提高器件的空穴注入效率。这两方面因素可有效降低器件的启亮电压至 3.4 V。而且使得器件在 20 mA/cm² 的电流密度下近乎达到了载流子注入复合的平衡,电流效率达到 1.5 cd/A。

参 考 文 献

- 1 Tang C W, Slyke S A V. Organic electroluminescent diodes[J]. Appl Phys Lett, 1987, 51(12): 913.
- 2 Park Y, Kim B, Lee C, *et al.*. Highly efficient new hole injection materials for OLEDs based on dimeric phenothiazine and phenoxazine derivatives[J]. J Phys Chem C, 2011, 115(11): 4843-4850.
- 3 Wang H, Klubek K P, Tang C W. Current efficiency in organic light-emitting diodes with a hole-injection layer[J]. Appl Phys Lett, 2008, 93(9): 093306.
- 4 Li L S, Guan M, Cao G H, *et al.*. Low operating-voltage and high power-efficiency OLED employing MoO₃-doped CuPc as hole injection layer[J]. Displays, 2012, 33(1): 17-20.
- 5 Chen S F, Wang C W. Influence of the hole injection layer on the luminescent performance of organic light-emitting diodes[J]. Appl Phys Lett, 2004, 85(5): 765-767.
- 6 Hung L S, Zheng L R, Mason M G. Anode modification in organic light-emitting diodes by low-frequency plasma polymerization of CHF₃[J]. Appl Phys Lett, 2001, 78(5): 673.
- 7 Cho I, Kim S H, Kim J H, *et al.*. Highly efficient and stable deep-blue emitting anthracene-derived molecular glass for versatile types of non-doped OLED applications[J]. J Mater Chem, 2012, 22(1): 123-129.
- 8 Wang F X, Qiao X F, Xiong T, *et al.*. The role of molybdenum oxide as anode interfacial modification in the improvement of efficiency and stability in organic light-emitting diodes[J]. Organic Electronics, 2008, 9(6): 985-993.
- 9 Lee J, Lee J I, Lee J Y, *et al.*. Enhanced efficiency and reduced roll-off in blue and white phosphorescent organic light-emitting diodes with a mixed host structure[J]. Appl Phys Lett, 2009, 94(19): 193305.
- 10 Koh T, Choi J, Lee S, *et al.*. Optical outcoupling enhancement in organic light-emitting diodes: Highly conductive polymer as a low-index layer on microstructured ITO electrodes[J]. Adv Mater, 2010, 22(16): 1849-1853.
- 11 Slyke S A V, Chen C H, Tang C W. Organic electroluminescent devices with improved stability[J]. Appl Phys Lett, 1996, 69(15): 2160.
- 12 Yook K S, Chin B D, Lee J Y, *et al.*. Vertical orientation of copper phthalocyanine in organic solar cells using a small molecular weight organic templating layer[J]. Appl Phys Lett, 2011, 99(4): 043308.
- 13 Park S M, Kim Y H, Yi Y, *et al.*. Insertion of an organic interlayer for hole current enhancement in inverted organic light emitting devices[J]. Appl Phys Lett, 2010, 97(6): 063308.
- 14 Shi J M, Tang C W. Anthracene derivatives for stable blue-emitting organic electroluminescence devices[J]. Appl Phys Lett, 2002, 80(17): 3201.
- 15 Di C G, Yu G, Liu Y Q, *et al.*. High-efficiency low operation voltage organic light-emitting diodes[J]. Appl Phys Lett, 2007, 90(13): 133508.

栏目编辑: 张浩佳