

文章编号: 0253-2239(2007)09-1687-4

# 利用缓变结提高蓝色有机发光二极管的寿命\*

刘善鹏<sup>1</sup> 白 钰<sup>1</sup> 刘 向<sup>1</sup> 朱文清<sup>1,2</sup> 蒋雪茵<sup>1</sup> 张志林<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> 上海大学材料学院电子信息材料系, 上海 201800  
<sup>2</sup> 上海大学新型显示技术与应用集成教育部重点实验室, 上海 200072)

**摘要:** 在空穴传输层(HTL)和发光层(EML)界面加入缓变结的蓝色有机电致发光器件(Cell-GJ)。与传统的异质结结构的有机电致发光器件(Cell-HJ)相比,寿命有了明显的提高:半寿命在初始亮度为 100 cd/m<sup>2</sup> 的条件下达到了 8460 h,比 Cell-HJ 的半寿命长 6 倍。寿命的延长归功于穿过非突变界面的局部电场的消除,减少了焦耳热的产生从而提高了器件的寿命。但是实验证实 Cell-GJ 的效率比 Cell-HJ 的效率低。为了提高 Cell-GJ 的效率在其 TBADN/AIQ 交界处蒸镀 GaQ 薄层制得一种新型器件 Cell-GJGaQ。由于 GaQ 的最低未占有轨道能级介于 AIQ 和 TBADN 之间,从 AIQ 到 GaQ 再到 TBADN 形成的多阶势垒可以极大地提高电子(少子)注入,从而使发光效率也有了明显改善。研究结果表明 Cell-GJGaQ 的效率比 Cell-GJ 的效率 20%,半寿命同时也达到了 6998 h,比 Cell-HJ 长 5 倍,整体性能有了较大提高。

**关键词:** 光学器件; 蓝色有机发光二极管; 缓变结; 半寿命; 效率

中图分类号: TN383 文献标识码: A

## Lifetime Prolongation by Graded Junction for Blue Organic Light Emitting Diodes

Liu Shanpeng<sup>1</sup> Bai Yu<sup>1</sup> Liu Xiang<sup>1</sup> Zhu Wenqing<sup>1,2</sup> Jiang Xueyin<sup>1</sup> Zhang Zhilin<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> Department of Electronic Information Materials, School of Material Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 201800  
<sup>2</sup> Key Laboratory of Advanced Display and System Application, Ministry of Education, Shanghai University, Shanghai 200072)

**Abstract:** Blue organic light emitting diode (OLED) with a graded junction at hole transporting layer (HTL) and emitted layer (EML) interface was constructed (Cell-GJ). Compared with conventional heterojunction OLED (Cell-HJ), it exhibited significantly improved lifetime, and the half lifetime achieved 8460 h at initial luminance 100 cd/m<sup>2</sup>, more than 6 times longer than that of Cell-HJ. This improvement is attributed to the elimination of local electric field across the non-abrupt heterojunction, which thereby decreases the production of Joule heat and enhances the lifetime of device. However, the efficiency of Cell-GJ is lower than that of Cell-HJ. In order to redeem the decrease in efficiency of Cell-GJ, another device with a GaQ thin layer inserted in the TBADN/AIQ interface was made (Cell-GJGaQ). For the LUMO energy level of GaQ is between the energy level of AIQ and TBADN, the multi-step energy barrier between AIQ-GaQ-TBADN improves the electron (minority) injection greatly, so the luminescence efficiency is greatly improved. This Cell-GaQ shows efficiency 20% higher than that of Cell-GJ and also 5 times longer half lifetime than that of Cell-HJ. The whole performance is greatly improved.

**Key words:** optical device; blue organic light emitting diode (OLED); graded junction; half lifetime; efficiency

\* 国家自然科学基金(90201034,60477014,60577041)和国家 973 计划(2002CB,613400)资助课题。

作者简介: 刘善鹏(1982-),男,山东临沂人,博士研究生,主要从事有机发光器件的研究。E-mail: rocsky@shu.edu.cn

导师简介: 蒋雪茵(1942-),女,江苏人,教授,博士生导师,主要从事电致发光、平板显示方面的研究。

E-mail: xyjiang@mail.shu.edu.cn

收稿日期: 2006-08-15; 收到修改稿日期: 2007-03-14

## 1 引 言

蓝色发光是实现全彩显示的重要部分,获得高效率、高色纯度蓝色发光器件具有重要意义<sup>[1~3]</sup>。但是寿命问题一直没有得到很好的解决,达不到产业化的要求。限制有机发光二极管(OLED)器件寿命提高的主要因素之一是电荷在异质界面的累积。1987年C. W. Tang<sup>[4]</sup>研制的异质结有机发光二极管极大的提高了器件的效率,因为异质界面电荷的累积能促进激子的形成和复合。但是这些积聚电荷形成的局部强电场却又会降低器件的寿命。利用缓变结和混合基质来消除突变空穴传输层/电子传输层界面是提高有机发光二极管器件寿命的重要突破口<sup>[5~8]</sup>。

文献报道了有机发光二极管器件的老化机理<sup>[9~11]</sup>,Adachi<sup>[10]</sup>报道说在较高的势垒下载流子注入要产生更多的焦耳热,这会引入分子的局部聚合;

Aziz<sup>[11]</sup>证实 AlQ 中空穴的注入形成的阳性 AlQ 是老化的主要原因。

上述关于老化机理的研究都是基于空穴传输层(HTL)和发光层(EML)异质界面,实际工作中空穴传输层和发光层界面以及发光层和电子传输层(ETL)界面对器件的寿命和发光效率的影响都需要考虑。本文制备了一种新型蓝色有机发光器件,在该器件的空穴传输层/发光层界面加入了缓变结,发光层/电子传输层之间蒸镀了一层 GaQ 薄膜,有效的提高了器件的寿命和效率。

## 2 实 验

分别制备了常规异质结蓝光器件(Cell-HJ),具有缓变结的蓝光器件(Cell-GJ)和加入 GaQ 薄膜层的缓变结蓝光器件(Cell-GJGaQ)。器件的结构如下:

ITO/CuPc/NPB(20 nm)/TBADN:DSA(60 nm)/AlQ(12 nm)/LiF(4 nm)/Al (Cell-HJ)

ITO/CuPc/NPB(20 nm)/NPB+TBADN(20 nm)/TBADN:DSA(40 nm)/AlQ(12 nm)/LiF(4 nm)/Al (Cell-GJ)

ITO/CuPc/NPB(20 nm)/NPB+TBADN(20 nm)/TBADN:DSA(40 nm)/GaQ(6 nm)AlQ(6 nm)/LiF(4 nm)/Al (Cell-GJGaQ)

其中,CuPc 作为缓冲层,NPB 作为空穴传输层,2-叔丁基-9,10-二-(2-萘基)蒽(TBADN)是蓝色发光层,8-羟基喹啉铝(AlQ)和 8-羟基喹啉镓(GaQ)共同作为电子传输层,DSA 是一种蓝色掺杂剂,在三种器件中它的质量分数均为 3%。

图 1 是各相关有机材料的分子结构图和器件的能级结构图。用超声波清洗玻璃衬底上的 ITO 薄膜(表面电阻为 20  $\Omega$ ),然后放入洗涤液和去离子水中清洗,再放入密闭的容器中干燥。用真空蒸镀法在同一蒸镀室里依次蒸镀有机层和 LiF/Al 复合阴极,蒸镀室的真空度维持在  $1.33 \times 10^{-4}$  Pa。把 NPB 和 TBADN 按照 1:1 的比例共蒸在衬底上构成缓变结。有机层和 LiF/Al 复合阴极的沉积速率分别为 0.4 nm/s 和 2.5 nm/s。有效发光面积为 0.25 cm<sup>2</sup>。

电致发光光谱(EL)和 CIE 色坐标用 PR650 光谱扫描色度计测量。电流-电压特性(I-V)用 Keithley 2400 Source Meter 程控数字电源表和 LS110-Minolta Luminance Meter 亮度计进行测量。

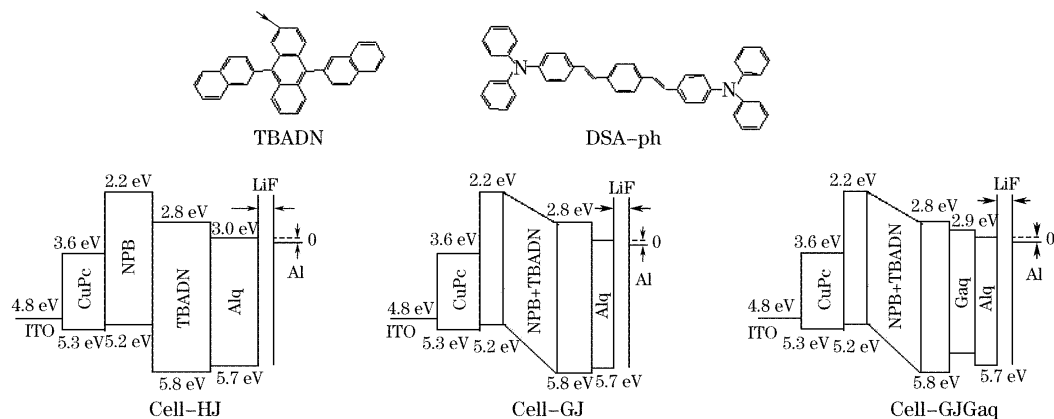


图 1 器件结构和实验用到的有机发光材料的分子式

Fig. 1 Configuration of devices and molecular structure of organic luminescence materials used in experiments

### 3 结果与讨论

图 2 是 Cell-HJ、Cell-GJ 和 Cell-GJGaQ 的电流-电压 ( $I-V$ ) 特性曲线和亮度-电流 ( $L-I$ ) 特性曲线。从图 2 可以看到 Cell-GJ 和 Cell-GJGaQ 的  $I-V$  曲线与 Cell-HJ 的  $I-V$  曲线相比稍稍的往低电压方向偏移,但是 Cell-GJ 和 Cell-GJGaQ 的电流密度的增加却没有引起器件效率的增加。如图 2 插图上所示,具有缓变结的器件的流明效率 ( $L-I$  曲线的斜率) 要比 Cell-HJ 的低。说明电流的增加是由多子 (该器件中为空穴) 的增加引起的。基于缓变结结构的器件,由于消除了异质结界面中存在的巨大的空穴注入势垒而使得空穴注入更容易。空穴的增加使得电流密度增大但是却降低了器件的效率。

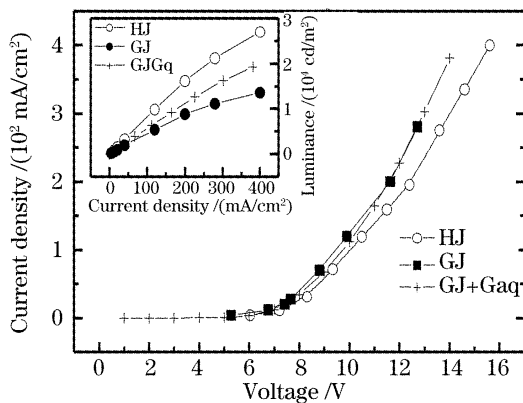


图 2 Cell-HJ, Cell-GJ 和 Cell-GJGaQ 的  $I-V$  和  $L-I$  曲线特性  
Fig. 2 Current-voltage ( $I-V$ ) and luminance-current ( $L-I$ ) characteristics of Cell-HJ, Cell-GJ and Cell-GJGaQ

为了补偿由于使用缓变结而导致的效率的降低,可以增加少子 (该器件中为电子) 的注入,这可以通过在电子传输层和发光层之间蒸镀一薄层来实现。该薄层的分子最低未占有轨道 (LUMO) 能级需在电子传输层和发光层之间。根据载流子注入的隧道理论,阶梯状势垒 (电子传输层-插入层-发光层) 下的电子注入要比直接从电子传输层注入发光层更有效。GaQ 就是制作该薄层的理想材料,如图 1 所示 GaQ 的最低未占有轨道能级是  $2.9 \text{ eV}^{[12]}$ ,介于 TBADN ( $2.8 \text{ eV}$ ) 和 AlQ ( $3.0 \text{ eV}$ ) 之间。由 GaQ 的介入而形成的阶梯状势垒能很好的促进电子注入,实验结果表明 Cell-GJGaQ 的效率要比 Cell-GJ 的效率高 20%。

三种器件的性能参量如表 1 所示,其中  $\eta_{\text{MAX}}$  是最大流明效率,  $L_{20}$  和  $L_{400}$  分别是电流密度在  $20 \text{ mA/cm}^2$  和  $400 \text{ mA/cm}^2$  的亮度,  $CIE_4$  是电流密度为  $4 \text{ mA/cm}^2$  的色坐标。

图 3 是 Cell-HJ、Cell-GJ 和 Cell-GJGaQ 三种器件

在电流密度为  $12 \text{ mA/cm}^2$  的直流电压驱动下亮度衰减曲线。初始亮度分别为  $1444 \text{ cd/m}^2$ ,  $903 \text{ cd/m}^2$  和  $1128 \text{ cd/m}^2$ , 对应的半亮度寿命分别为 82 h, 775 h 和 750 h。假设半寿命和初始亮度的关系为线性关系可以推算,初始亮度为  $100 \text{ cd/m}^2$  情况下三种器件的寿命分别为 1184 h、8460 h 和 6998 h, 具有缓变结结构的器件的寿命明显要长于常规的异质结器件。这主要是由于缓变结消除了穿过非突变界面的局部强电场,从而降低了焦耳热的产生,极大的提高了器件的寿命。

表 1 三种器件的性能对比

Table 1 Performance of the three devices

Device	$\eta_{\text{MAX}}$ /( $\text{lm/W}$ )	$L_{20}$ /( $\text{cd/m}^2$ )	$L_{400}$ /( $\text{cd/m}^2$ )	$CIE_4(x, y)$
Cell-HJ	3.85	1597	26961	0.154, 0.312
Cell-GJ	3.06	1124	20324	0.159, 0.333
Cell-GJGaQ	3.11	1265	21815	0.158, 0.317

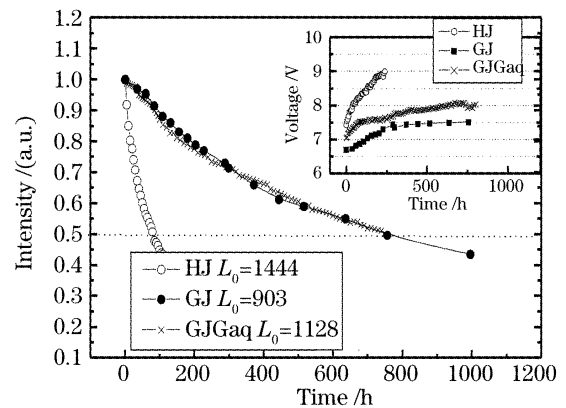


图 3 Cell-HJ、Cell-GJ 和 Cell-GJGaQ 三种器件在电流密度为  $12 \text{ mA/cm}^2$  的直流电压驱动下亮度衰减曲线  
Fig. 3 Degradations curves of luminance at an operation of direct current driven  $12 \text{ mA/cm}^2$  for Cell-HJ, Cell-GJ and Cell-GJGaQ

从图 3 的插图中可以明显地看出,在老化过程中 Cell-HJ 器件伴随有明显的电压增加 ( $2.5 \text{ V}$ ), 而 Cell-GJ 和 Cell-GJGaQ 的电压增加不明显 (小于  $1 \text{ V}$ )。表 2 列出了器件寿命的具体参量,其中  $L_0$  为初始亮度,  $T_{\text{meas}}$  为半寿命,  $T_{1/2}$  是推算出的亮度为  $100 \text{ cd/m}^2$  情况下的半寿命。

表 2 器件寿命的具体参量

Table 2 Detailed lifetime parameters of Cell-HJ, Cell-GJ and Cell-GJGaQ

Device	$L_0$ /( $\text{cd/m}^2$ )	$T_{\text{MEAS}}$ /h	$T_{1/2}$ /h/( $100 \text{ cd/m}^2$ )
Cell-HJ	1444	82	1184
Cell-GJ	903	775	8460
Cell-GJGaQ	1128	750	6998

从表 2 可以看出缓变结结构的器件 (Cell-GJ 和

Cell-GJGaQ)比异质结结构的器件(Cell-HJ)具有更高的稳定性。Cell-GJ 和 Cell-GJGaQ 的半寿命分别比 Cell-HJ 的半寿命长 6 倍和 5 倍,虽然 Cell-GJGaQ 的半寿命稍稍比 Cell-GJ 短一些,但是它的效率要比 Cell-GJ 的效率 20%左右。尽管异质结交界面对提高器件的效率很有帮助,但是积聚电荷在异质结界面形成的强电场会产生焦耳热,影响器件的寿命。而基于缓变结的器件由于复合区的扩展而降低了穿过非突变界面的电场,也就降低了焦耳热的产生,从而提高了器件的寿命。

## 4 结 论

与传统的异质结结构有机发光二极管器件相比,在空穴传输层/发光层之间加入缓变结的蓝色有机发光二极管器件寿命有了很大提高。初始亮度为  $100 \text{ cd/m}^2$  时半亮度寿命达到 8460 h,比 Cell-HJ 长 6 倍。这归因于缓变结消除了穿过非突变界面的局部强电场,因此降低了焦耳热的产生,极大的提高了器件的寿命。但是由于缓变结同时也促进了作为多子的空穴的注入,而使得 Cell-GJ 的效率比 Cell-HJ 的效率低。为了提高 Cell-GJ 器件的效率就要增加作为少子的电子的注入,在 TBADN/AlQ 之间插入了一层 GaQ 薄膜。TBADN、GaQ 和 AlQ 的最低未占有轨道能级分别为 2.8、2.9 和 3.0,形成的多阶能级增强了电子的注入。实验证明 Cell-GJGaQ 的效率比 Cell-GJ 的效率 20%,半寿命为 6998 h 与 Cell-HJ 相比也有了很大提高。

## 参 考 文 献

1 C. C. Wu, Y. T. Lin, H. H. Chiang *et al.*. Highly bright blue organic light-emitting devices using spirobifluorene core

- conjugated compounds[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(4): 577~579
- 2 Zheng Xinyou, Zhu Wenqing, Wu Youzhi *et al.*. A white organic light emitting diode based on blue emitting material DPVBi[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(1): 70~74 (in Chinese)  
郑新友,朱文清,吴有智等. 以蓝色发光材料 DPVBi 为基质的白色发光器件[J]. *光学学报*, 2004, **24**(1): 70~74
- 3 Mengting Lee, Hsianhung Chen, Chih-hung Liao. Stable styrylamine-doped blue organic electroluminescent device based on 2-methyl-9,10-di(2-naphthyl) anthracene[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(15): 3301~3303
- 4 C. W. Tang, S. A. Vanslyke. Organic electroluminescent diodes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **57**(12): 913~915
- 5 Zhong Jian, Cheng Jianbo, Chen Wenbin *et al.*. Study on optoelectronic performance of highly bright red doping organic light emitting devices[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(9): 1392~1396 (in Chinese)  
钟建,成建波,陈文彬等. 高亮度掺杂红色有机电致发光器件的制备与光电性能研[J]. *光学学报*, 2006, **26**(9): 1392~1396
- 6 Anna B. Chwang, Raymond C. Kwong, Julie J. Brown. Graded mixed-layer organic light-emitting devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(5): 725~727
- 7 Wu Youzhi, Zheng Xinyou, Sun Runguang *et al.*. Highly efficient distyryl arylene (DSA) derivative blue organic electroluminescent device with improved color purity[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(8): 1120~1124 (in Chinese)  
吴有智,郑新友,孙润光. 色纯度改进的苯乙烯衍生物高效蓝色有机电致发光器件[J]. *光学学报*, 2004, **24**(8): 1120~1124
- 8 Yan Shao, Yang Yang. Naturally formed graded junction for organic light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(12): 2453~2455
- 9 S. T. Lee, Z. Gao, L. S. Huang. Metal diffusion from electrodes in organic light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(10): 1404~1406
- 10 Chihaya Adachi, Kazukiyo Nagai, Nozomu Tamoto. Molecular design of hole transport materials for obtaining high durability in organic electroluminescent diodes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**(20): 2679~2681
- 11 Hany Aziz, Zoran D. Popovic, Nan-Xing Hou *et al.*. Degradation mechanism of small molecule based organic light-emitting devices[J]. *Science*, 1999, **283**: 1900
- 12 Jing Feng, Feng Li, Wenbao Gao *et al.*. Improvement of efficiency and color purity utilizing two-step energy transfer for red organic light-emitting devices[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(16): 2935~2937