

利用电子传输层掺杂改善有机发光器件的效率*

杨惠山^{1,2} 程加力¹ 赵毅¹ 侯晶莹¹ 刘式墉¹

(1 吉林大学 集成光电子学国家重点实验室, 吉林 长春 130023)

(2 泉州师范学院 物理系, 福建 泉州 362000)

摘要 利用 BCP 掺杂到电子传输层 Alq 中, 在掺杂层中阻挡了空穴的迁移, 调整了空穴和电子的平衡, 将激子有效地限制在发光层中发光, 从而增加有机电致发光器件的效率. 器件的最大电流效率在外加电压 9 V 时达到 4.1 cd/A (掺杂浓度 8% 时), 与一般未掺杂器件相比效率提高了 2 倍多. 同时也减少空穴到达阴极, 而减少发光淬灭.

关键词 有机电致发光; 掺杂; 效率

中图分类号 TN383.1 **文献标识码** A

0 引言

由于有机电致发光器件 (OLEDs) 具有高亮度、宽视角、全固化、高分辨率、响应快等特性, 且有机材料价廉、选择余地大、易大规模、大面积生产, 使其在全色平板显示领域中具有巨大的市场潜力和竞争力, 引起人们的广泛关注, 已成为当今显示器件研究的热门. 除了大量的有机发光材料被合成外, 各种结构的有机电致发光器件也被制备出来, 使得其驱动电压, 发光效率, 发光亮度和寿命等性能均有较大的进展^[1-7]. 目前, 在这一领域, 人们仍把热点集中在降低驱动电压、增加器件的发光效率、延长使用寿命、实现全色显示等方面, 通过研究, 人们已认识到, 有机电致发光器件的效率跟载流子的注入效率和注入平衡有很大的关系. 电极/有机层间的势垒高度决定载流子的注入效率, 大多数有机发光材料都分别具有电子或空穴传输特性, 但两者的传输速率相差很大, 空穴传输层的迁移率比电子传输层的迁移率大两个数量级, 导致载流子的复合将会靠近表面电极附近, 而不是在发光区中心, 从而降低了载流子的辐射效率; 而一般空穴注入较容易, 而电子注入较困难, 为了解决载流子的注入不平衡, 通常在有空穴传输层 (HTL), 电子传输层 (ETL) 的结构中采用各种方法. 比如, 在阳极和空穴传输层之间采用缓冲层 CuPc 或量子阱结构^[8]. 在阴极和电子传输层之间采用阴极修饰材料^[9-11], 另外采用掺杂的方法也可以显著提高有机电致发光器件的发光亮度和效率^[12-16]. 本文报道了采用 BCP 掺杂 Alq 作为空穴阻挡层, 调整了空穴和电子的平衡, 从而改善了发光效率, 与无掺杂的器件相比, 电流效率有明显的提

高, 在外加电压 9 V 时达到 4.1 cd/A, 是无掺杂时的 2 倍多.

1 实验

实验中我们选用 N, N'-双(1-萘基)-N, N'-二苯基-1, 1'-二苯基-4, 4'-二胺 (NPB) 作为空穴传输层, 8-羟基喹啉铝 (8-tris-hydroxyquinoline aluminium, Alq) 作为电子传输层, 用 bathocuproine (BCP) 作为电子传输层 Alq 的掺杂剂, 有机材料的分子结构及器件结构如图 1 所示.

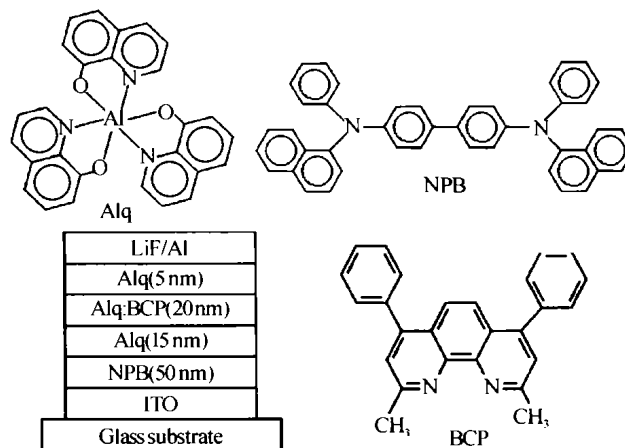


图 1 所用有机材料的化学结构式和器件结构
Fig. 1 Chemical structures of the organic materials and structure of OLEDs

采用 ITO 导电玻璃为衬底和阳极, 其方块电阻为 100 Ω/\square , 制作器件前依次用甲苯、丙酮、乙醇、去离子水反复擦洗, 并进行超声波处理. Al 作阴极, LiF 为电子注入缓冲层, 器件的制备是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温度可以单独控制的不同蒸发源 (石英坩埚) 中. 按设计的结构分别生长不同的有机材料, 在制备过程中系统的真空度维持在 2×10^{-4} Pa 左右. 材料生长的厚度和速率由美国产 IL-400 膜厚控制仪控制, 蒸发速率控制在 0.1 ~ 0.3 nm/S, 掺杂方法以共

*国家自然科学基金资助项目 (60376028, 60207003)
Tel: 0595-2781697 Email: yhsmai101@sohu.com
收稿日期: 2003-10-28

源蒸发的方式进行. 分别制备结构为: ITO/ NPB (50 nm)/ Alq (15 nm)/ BCP: Alq X% (20 nm)/ Alq (5 nm)/ LiF (0.5 nm)/ Al (100 nm), X 取 5, 8, 10 为摩尔比 (对应器件 A, B, C), 作为比较, 我们也在同等条件下制备 ITO/ NPB (50 nm)/ Alq (40 nm)/ LiF (0.5 nm)/ Al (100 nm) 即器件 D, 器件的发光面积 $2 \times 2 \text{ mm}^2$, 亮度-电流-电压曲线由美国 PR650、光谱测量仪和 Keithley-2400 测试仪组成的测试系统测量. 所有的测试都是在室温、大气中进行的.

2 结果与分析

一般来说有机电致发光器件属注入式发光二极管, 电子和空穴分别从器件的阴极和阳极注入到发光层中, 在外加电压所形成的外电场作用下, 电子和空穴相遇形成激子, 激子在发光层中辐射复合而发光, 但由于电子和空穴注入的不平衡以及迁移率的差异, 使得从两极注入的载流子不能有效地限制在发光区而形成激子, 导致部分多余载流子到达电极, 造成电极处发光的淬灭, 引起发光效率的降低.

从图 2 的电流效率-电压曲线可看出, 掺杂 BCP 于电子传输层中, 器件的电流效率有明显的提高. 在外加电压 9 V 时, 器件 A、B、C 和 D 的电流效率分别为 2.9 cd/A , 4.1 cd/A , 2.5 cd/A 和 1.7 cd/A (见表 1), 这可由掺杂材料 BCP 和 Alq 的 HOMO 和 LUMO 能级来说明 (见图 3). 由于 Alq 与 BCP 的 HOMO 能级差 0.9 eV , 当 BCP 掺入 Alq 中, 在 Alq 与 BCP 间形成势垒, 使得空穴的传输跳跃距离增加, 有效地阻挡多子空穴的迁移, 造成空穴在界面形

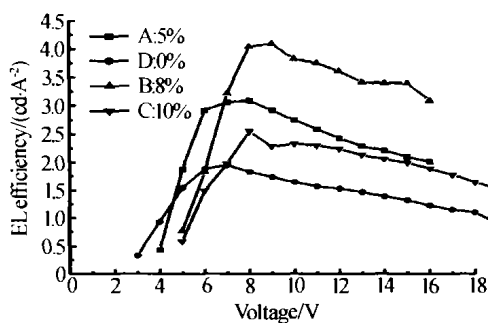


图 2 器件 A、B、C 和 D 的电压-效率曲线
Fig. 2 EL efficiency-voltage characteristics of devices A, B, C and D

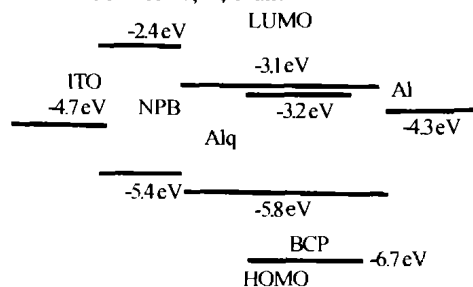


图 3 有机发光器件的能级图
Fig. 3 The energy diagrams of the OLEDs

表 1 不同器件的效率比较

发光器件	A	B	C	D
9 V 下的效率/ $(\text{cd} \cdot \text{A}^{-2})$	2.9	4.1	2.5	1.7
最大效率/ $(\text{cd} \cdot \text{A}^{-2})$	3.1	4.1	2.7	1.9
	(7 V)	(9 V)	(8 V)	(7 V)

成堆积, 从而促进发光层 LUMO 能级上的电子与空穴的复合, 在发光区形成激子而发光. 掺杂浓度为 8% 比 5% 和 10% 的效率低, 这是因为当浓度低时 BCP 不能很有效地阻挡空穴, 而浓度高时会影响电子传输到发光区, 因为电子在 BCP 中的迁移率比 Alq 低.

当 BCP 掺杂到 Alq 中, 由于电子在 BCP 中的迁移率比 Alq 低, 这可引起注入电子迁移的相对困难, 从图 4 中的电流-电压曲线也可看出, 它具有有机电致发光器件的电流-电压关系, 无掺杂器件比掺杂器件有较高的电流, 且掺杂浓度越高时, 电流越小. 这也引起掺杂器件的亮度有所下降, 掺杂 10% 和 8% 比掺杂 5% 时的亮度低. 实验中, A、B、C 和 D 器件在 17 V 下的亮度分别为 11520 cd/m^2 , 7850 cd/m^2 , 5000 cd/m^2 , 13710 cd/m^2 (见图 5).

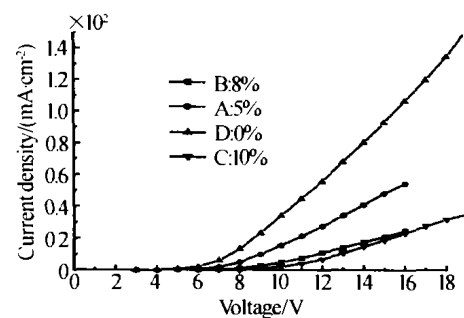


图 4 器件 A、B、C 和 D 的电流-电压曲线
Fig. 4 The current-voltage characteristics of devices A, B, C and D

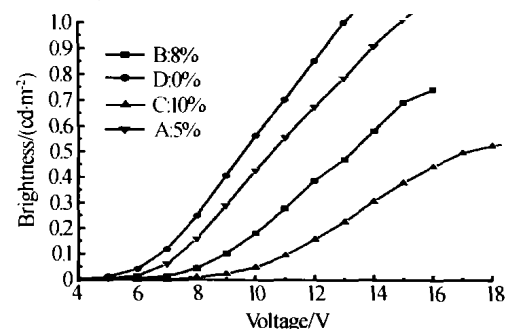


图 5 器件 A、B、C 和 D 的电压-亮度曲线
Fig. 5 Luminance-voltage characteristics of devices A, B, C and D

另外, 由于掺杂在 Alq 中的 BCP 有效阻止了空穴到达阴极, 限制阳离子在 Alq 的形成, 这可减小发光的不稳定, 有利于寿命的提高.

3 结论

制备的 BCP 掺杂到 Alq 作为空穴阻挡层, 有效地改善了有机发光器件的效率, 与无掺杂的器件相

比,电流效率有明显的提高,当掺杂浓度 8% 且在外加电压 9V 时达到 4.1 cd/A,是无掺杂时的 2 倍多。

参考文献

- 1 Tang C W, VanSlyke S A. Organic electroluminescent diodes. *Appl Phys Lett*, 1987, **51**(12):9139~15
- 2 Tang C W, VanSlyke S A, Chen C H. Electroluminescence of doped organic thin films. *J Appl Phys*, 1989, **65**(9):361036~16
- 3 Huang J S, Pfeiffer M, Werner A, et al. Low-voltage organic electroluminescent devices using pin structures. *Appl Phys Lett*, 2002, **80**(1):139~141
- 4 张明龙,夏义本,李敏,等.新型噁二唑有机电致发光小分子光电性质研究.光子学报,2003,**32**(6):672~675
Zhang M L, Xia Y B, Li M, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(6):672~675
- 5 李宏建,易丹青,黄伯云,等.注入和输运对单层有机发光器件复合发光的影响.光子学报,2003,**32**(12):1446~1449
Li H, Yi D, Huang B, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(12):1446~1449
- 6 Mori T, Tsuge H, Mizutani T. Enhancement of electroluminescence efficiency for organic light-emitting diodes due to the introduction of a co-evaporated layer. *J Phys D:Appl Phys*, 1999, **32**(15):65~69
- 7 Huang Q L, Cui J, Yan H, et al. Small molecule organic light-emitting diodes can exhibit high performance without conventional hole transport layers. *Appl Phys Lett*, 2002, **81**(19):3528~3530
- 8 Qiu Y, Gao Y D, Wei P, et al. Organic light-emitting diodes with improved hole-electron balance by using copper phthalocyanine/aromatic diamine multiple quantum wells. *Appl Phys Lett*, 2002, **80**(15):2628~2630
- 9 Hung L S, Tang C W, Mason M G, et al. Application of an ultrathin LiF/Al bilayer in organic light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2001, **78**(4):544~546
- 10 Chan M Y, Lai S L, Fung M K, et al. Efficient CsF/Yb/Ag cathodes for organic light-emitting devices. *Appl Phys Lett*, 2003, **82**(11):1784~1786
- 11 Jabbour G E, Kippelen B, Armstrong N R, et al. Aluminum based cathode structure for enhanced electron injection in electroluminescent organic devices. *Appl Phys Lett*, 1998, **73**(9):1185~1187
- 12 Kido J, Matsumoto T. Bright organic electroluminescent devices having a metal-doped electron-injecting layer. *Appl Phys Lett*, 1998, **73**(20):2866~2868
- 13 Mitsuya M, Suzuki T, Koyama T, et al. Bright red organic light-emitting diodes doped with a fluorescent dye. *Appl Phys Lett*, 2000, **77**(20):3772~3774
- 14 Zhou X, Qin D S, Pfeiffer M, et al. High-efficiency electrophosphorescent organic light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2002, **81**(21):4070~4072
- 15 Aziz H, Popovic Z D. Study of organic light-emitting diodes with a 5, 6, 11, 12-tetraphenylanthracene (rubrene)-doped hole transport layer. *Appl Phys Lett*, 2002, **80**(12):2180~2182
- 16 Hamada Y, Matsusue N, Kanno H, et al. Improved luminous efficiency of organic light-emitting diodes by carrier trapping dopants. *Jpn J Appl Phys, pt 2*, 2001, **40**(7B):753~755

Improved Efficiency of Organic Light-emitting Devices Utilizing Doped in the Electron-transporting Layer

Yang Huishan^{1,2}, Cheng Jiali¹, Zhao Yi¹, Hou Jingying¹, Liu Shiyong¹

1 National Laboratory of Integrate Optoelectronics, Jilin University, Changchun 130023

2 Department of Physics, Quanzhou Normal College, Quanzhou 362000

Received date:2003-10-28

Abstract An organic light-emitting devices (OLED) with improved efficiency utilizing doped electron-transporting layer (ETL) has been fabricated. The BCP was doped into Alq as an ETL and hole-blocking layer. The OLED with BCP doped ETL achieved more charge balance than the usual one owing to the BCP dopant, which does not emit itself but adjust the charge balance in OLEDs by obstructing the passage of the redundant holes to the cathode and confining the exciton in the emitting zone, therefore, resulting in the increased current efficiency of OLED. The cell with 5% BCP doping concentration has the high current efficiency of 4.1 cd/A at 9 V, which is more than twice than that of the undoped one. This is an effective method to improve the current efficiency of OLEDs.

Keywords Organic light-emitting devices; Doping; Efficiency



Yang Huishan an associate professor, was born in 1964, in Huian, Fujian Province. He received B. S. degree in Physics Department, Fujian Normal University in 1985. After graduation he worked in the Department of Quanzhou Normal College. His current research interest is organic electroluminescent devices.