

基于混合空穴注入层的湿法制备高效蓝光热激活延迟有机发光二极管

杨 剑^{1,2}, 赵谖玲^{1,2*}, 宋丹丹^{1,2}, 徐 征^{1,2}, 乔 泊^{1,2}, 王 鹏^{1,2}, 魏 鹏^{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

摘 要 在溶液法制备有机电致发光器件(OLEDs)的研究中, PEDOT:PSS 由于具有较好的成膜性与高透光性而常被用作器件的空穴注入层。但相关研究表明, PEDOT:PSS 本身稳定性较差以及功函数较低, 这使得溶液法制备 OLEDs 的性能差且不稳定。蓝色作为全彩色的三基色之一, 制备高效的蓝光器件对于实现高质量显示器件和固态照明装置必不可少。而目前溶液法制备蓝光 OLEDs 的器件效率普遍较差, 针对此问题, 本文利用传统的蓝光热激活延迟荧光发光(TADF)材料 DMAC-DPS 作为发光层, 用溶液法制备了蓝光 TADF OLEDs, 通过在 PEDOT:PSS 中掺杂 PSS-Na 制备混合空穴注入层(mix-HIL)来提高空穴注入层的功函数, 研究其对于蓝光 TADF OLEDs 器件性能的影响。首先在 PEDOT:PSS 水溶液中掺入不同体积的 PSS-Na 溶液, 在相同条件下旋涂制膜, 进行器件制备。通过观测各个实验组器件的电致发光(EL)光谱, 发现掺入 PSS-Na 后器件 EL 谱存在光谱蓝移的现象, 这是由于掺入 PSS-Na 水溶液后, mix-HIL 层的厚度有所降低, 使得在微腔效应作用下, EL 光谱发生蓝移。通过对比各组器件的电流密度-电压-亮度(J - V - L)曲线及其计算所得器件的电流效率, 结果显示随着 PSS-Na 的掺入, 器件的亮度和电流都有所增大, 器件的电流效率也得到了提升, 当掺杂比例为 0.5:0.5(PEDOT:PSS/PSS-Na)时提升幅度最大(亮度提升 86.7%, 电流效率提升 34.3%)。通过在瞬态电致发光测试过程中施加或撤去驱动电压观测了器件 EL 强度的变化, 分析了在混合空穴注入层/发光层(mix-HIL/EML)界面处的电荷积累情况。实验证明, 通过在 PEDOT:PSS 中掺杂 PSS-Na 制备 mix-HIL 获得了蓝光 TADF OLEDs 器件性能的提升, 这是一个获得高效率溶液法制备 OLEDs 的可行方法。

关键词 蓝光; 功函数; 载流子积累; 瞬态电致发光

中图分类号: O482.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)04-1028-06

引 言

有机电致发光器件(organic light emitting devices, OLEDs)由于其优异的器件性能, 如低驱动电压、发光颜色生动、高效率以及响应速度快等, 在固态照明和平板显示领域显示出巨大的优势^[1]。为提升器件性能, 开展了许多利用三线态激子发光的研究, 如制备了磷光材料^[2]、通过三线态-三线态湮灭(triplet-triplet annihilation, TTA)^[3]转换成单线态激子、通过回避卡莎规则调整自旋耦合轨道, 杂化局部和电荷转移(HLCT)^[4]及热激活延迟荧光发光(thermally activated delayed fluorescence, TADF)^[5]等策略来实现内量子

效率为 75% 的三线态激子发光。自 2012 年日本 Adachi 教授研究组报道了基于有机热激活延迟荧光发光(TADF)发光体(carbazolyl dicyanobenzene, CDCB 衍生物)实现了外量子效率超过 5% 的发光以来^[6], TADF 最近取得了快速的发展, 尤其是蓝光 TADF 器件, 也展示了独特的器件性能但其效率和稳定性还有待进一步提高。TADF 蓝光目前高效率的 OLED 器件主要通过高真空蒸镀的方式进行制备, 溶液法制备器件效率相对较低, 其中蓝光 TADF OLEDs 蒸镀法制备的最高外量子效率(EQE)可达 37%^[7], 而溶液法制备的蓝光 TADF OLEDs 最高仅为 20%^[8]。溶液法器件的效率受许多因素的影响, 如在有机溶剂中发光材料溶解度差而导致成膜质量不好^[9]、器件制备过程中的界面互溶等问题^[10]。在溶液

收稿日期: 2019-04-09, 修订日期: 2019-08-06

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFB0401302), 国家自然科学基金项目(61775013, 11474018), 中央高校基本科研业务费专项资金项目(2017JBZ105, 2017RC034)资助

作者简介: 杨 剑, 1994 年生, 北京交通大学光电子技术研究所硕士研究生 e-mail: 16121690@bjtu.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: slzhao@bjtu.edu.cn

法制备器件中, PEDOT:PSS 由于其较好的成膜性、高的光透过率以及热稳定性好^[11]而在器件制备中被广泛用作空穴注入层,但相较蓝光有机发光材料的最高占据轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)能级(如蓝光 TADF 材料 DMAC-DPS 的 HOMO 约为 5.9 eV), PEDOT:PSS 本身的 HOMO 能级比较浅。同时在溶液法制备多层结构器件过程中,层间互溶、界面不完整等问题会严重影响器件性能^[12],因此在溶液法 OLEDs 的空穴注入层与发光层界面经常存在着严重的电荷积累,影响了器件的性能^[13]。

针对改善 PEDOT:PSS 性能已经有很多研究报道,如在 PEDOT:PSS 里面掺入甲醇^[14]、掺入无机物^[15]等来改善功函数,韩国 Lee 教授等在 PEDOT:PSS 里面掺入 PFI^[13],利用表面能的差异,在成膜过程中实现分层从而改善 PEDOT:PSS 层的 HOMO 能级。本文利用传统高效率的蓝光 TADF 发光材料 DMAC-DPS,通过溶液法制备了蓝光器件,通过在 PEDOT:PSS 中掺杂 PSS-Na 形成混合空穴注入层,来改善器件的发光性能。并借助瞬态电致发光测试,改变器件的驱动状态来观察掺入 PSS-Na 后器件内部的界面电荷的变化情况,并分析了内部机制。

1 实验部分

实验中采用的器件结构为:ITO/mix-HIL/20 Wt% DMAC-DPS: C_zSi/DPEPO (10 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (1 nm)/Al(100 nm),其中采用 indium tin oxide(ITO)作为器件阳极,混合空穴注入层 mix-HIL 由 PEDOT:PSS 与 PSS-Na 所构成,其中 PEDOT:PSS 的英文全称为 poly(3,4-ethylenedioxythio-phenylene)-poly(styrenesulfonate) dry-re-dispers-

iblepellets), PSS-Na 为 poly(sodium 4-styrenesulfonate),将 PSS-Na 溶解配置成 15 mg·mL⁻¹的水溶液,在实验中根据需要按照体积比进行混合配置,之后在通风橱中取 100 μL 溶液以 3 500 r·min⁻¹的转速旋涂 40 s,以 150 °C 退火 20 min 后制备成 mix-HIL,发光层采用三氯甲烷(氯仿)作为溶剂,其中氯仿购买自天津市富余精细化工有限公司,在手套箱氮气氛围中取 100 μL 溶液以 2 000 r·min⁻¹的转速旋涂 40 s,以 55 °C 退火 20 min。后续的激子阻挡层 DPEPO、电子传输层 TPBi、阴极修饰层 LiF 和 Al 阴极在 5×10⁻⁴ Pa 的高真空条件下进行蒸镀制备。此外实验中所用材料的化学名称分别为 DMAC-DPS (bis[4-(9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine)phenyl]sulfone), DPEPO (bis[2-(diphenylphosphino)phenyl] ether oxide), TPBi (1,3,5-tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzene), C_zSi (9-(4-tert-butylphenyl)-3,6-bis(triphenylsilyl)-9H-carbazole), LiF (lithium fluoride)。

器件的电致发光光谱和电流密度-电压-亮度曲线是由 Keithley 2410、spectroradiometer CR-250 和光功率计组成的测试系统测量的,薄膜的厚度由台阶仪进行观测,瞬态电致发光由实验室所搭建的一个测试系统进行的测试^[16],其结构示意图如图 1 所示,其中系统由一台斯坦福公司的 DG535 信号延迟发生器提供测试及信号时序,控制一台普源精电的 RIGOL DG1022 方波发生器和一台安捷伦公司生产的 Agilent B114A 信号发生器合成器件的测试电压,器件发出的信号借助单色仪和光电倍增管进行放大转化为电信号,测试信号在美国泰克公司的 DPO 4104 数字示波器上进行显示存储。本论文中所有的器件皆未封装,在室温下进行实验操作。

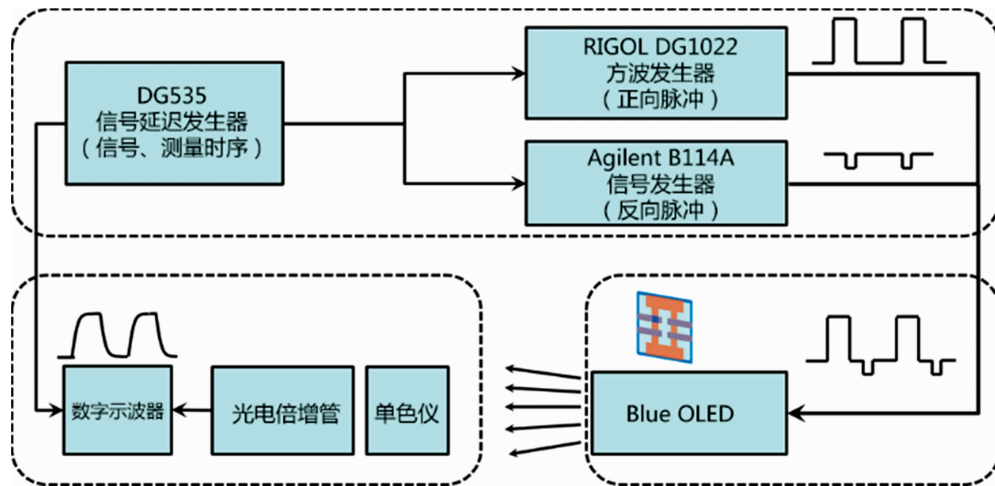


图 1 瞬态电致发光测试系统结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of transient electroluminescence test system

2 结果与讨论

在所制备的蓝光 TADF OLEDs 器件中,蓝光 TADF 材料 DMAC-DPS 有着较高的 HOMO 能级(约 5.9 eV),且器

件采用掺杂体系结构,蓝光主体材料 C_zSi 的 HOMO 能级高达 6.0 eV,而传统的空穴注入层 PEDOT:PSS 的功函数较低(4.9~5.2 eV),使得器件中的空穴注入层/发光层(HIL/EML)界面容易产生空穴的积累,如图 2(a)所示,这与器件效率和效率衰退存在联系。另外在溶液法制备器件中,严重

的层间互溶问题使得很难通过添加合适空穴传输层来改善空穴注入到发光层中的界面势垒。有文献报道 PEDOT:PSS 的功函数主要与 PSS 基团相关联, 并验证了 PSS-Na 的加入可以提升 PEDOT:PSS 的功函数^[17], 因此我们尝试在蓝光 TADF OLEDs 中通过向 PEDOT:PSS 里掺杂 PSS-Na 制备混合空穴注入层(mix-HIL), 提高 PSS 基团的浓度, 进而提高 HIL 层的功函数。在 mix-HIL 中, 根据体积比将 m-PEDOT:PSS (PEDOT:PSS/PSS-Na) 配置四组, 其中分别包括 1:0, 0.7:0.3, 0.5:0.5, 0.3:0.7 (vol:vol)。在器件制备中采用的 PEDOT:PSS 为质量分数为 1.5 Wt% 的水溶液, PSS-Na 水溶液的溶液浓度选用 $15 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ (约对应质

量分数 1.5 Wt% 的水溶液)进行器件制备。器件的能级结构如图 2(b)所示。

图 3(a)所示为器件的电致发光(electroluminescence, EL)光谱, 表 1 为采用不同比例的混合空穴注入层的蓝光 OLEDs 的 EL 数据。在 PEDOT:PSS 中掺入 PSS-Na 后, 蓝光器件的电致发光光谱有所移动。当 PEDOT:PSS 和 PSS-Na 掺杂比例为 1:0 时器件的发光峰是 478 nm, 为 0.7:0.3, 0.5:0.5 和 0.3:0.7 时器件的发光峰分别是 470, 465 和 474 nm。可以看出, 当混合空穴注入层的掺杂比例为 0.7:0.3 和 0.5:0.5 的器件同标件(比例为 1:0)相比, 光谱存在轻微蓝移现象。通过台阶仪对各混合空穴注入层进行

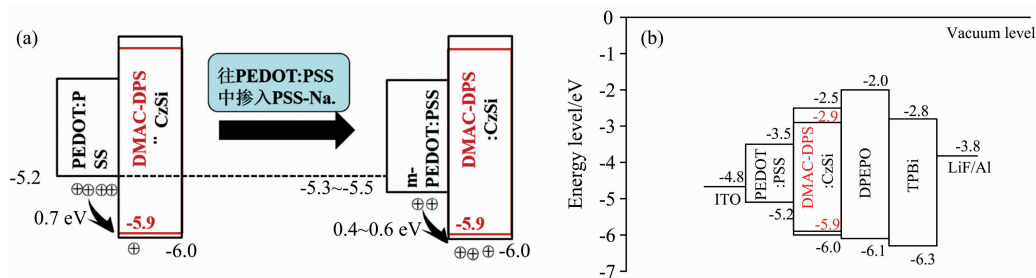


图 2 (a)混合空穴注入层提升功函数的原理图; (b)器件能级示意图

Fig. 2 (a) Schematic diagram of the mix-HILs to enhance the work function; (b) Schematic energy level diagram of the device

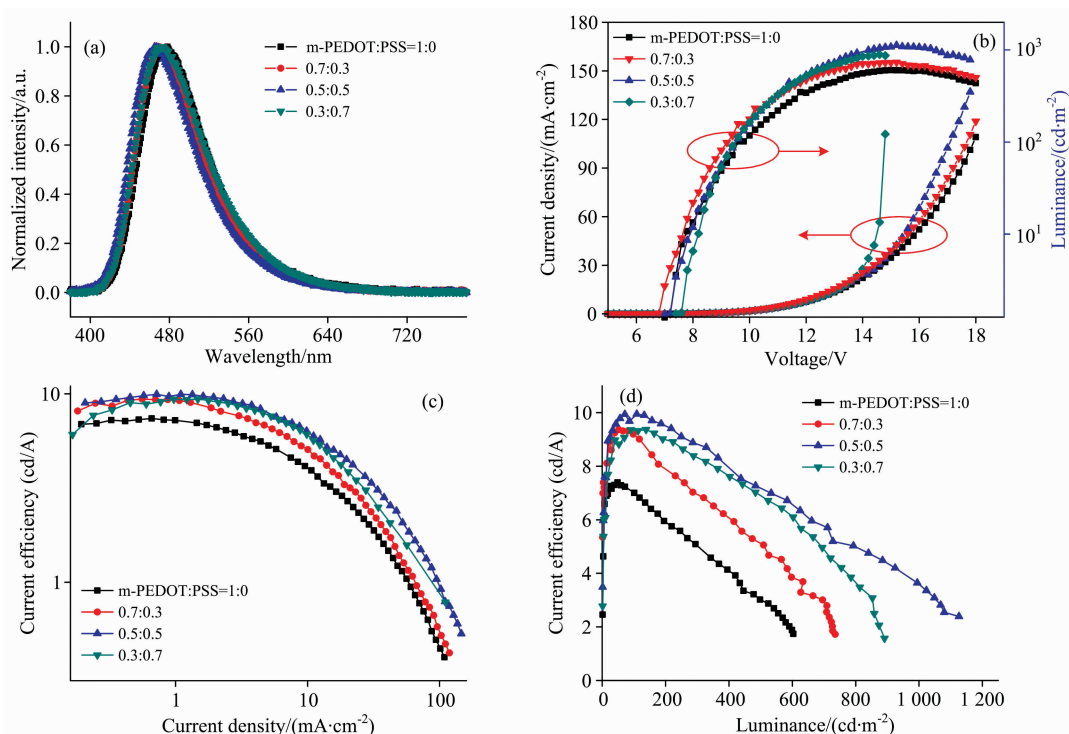


图 3 采用不同比例的混合空穴注入层的蓝光 OLEDs 的 (a)电致发光光谱; (b)电流密度-电压-亮度特性曲线; (c)电流效率-电流密度和 (d)电流效率-亮度特性曲线

Fig. 3 (a) The normalized EL spectra; (b) the current density-voltage-luminance (J - V - L) characteristics; (c) the current efficiency versus current density, and (d) current efficiency versus luminance characteristics of the blue OLEDs based on the mix-HIL with different ratios

薄膜厚度的测量对比,如表 1 所示,发现随着 PSS-Na 的掺入,薄膜厚度有所下降,器件的微腔效应使得器件 EL 光谱发生蓝移现象^[18]。图 3(b), (c)和(d)分别为器件的电流密度-电压-亮度、电流效率-电流密度和电流效率-亮度特性曲线。器件的启亮电压变化不明显,但发光亮度随着掺入 PSS-Na 从标件 1 : 0 的 $603 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 增大至器件 0.5 : 0.5 的 $1126 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 。在高电压的情况下,随着 PSS-Na 掺杂比例的提升,器件的电流密度随之增大。侧面反映了 PSS-Na 的

加入,提升了空穴注入层的功函数,促进了空穴的注入。从各器件的电流效率-电流密度,电流效率-亮度的曲线图可以看出,器件的电流效率有所提升,其最大值从标件 1 : 0 的 $7.40 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 增大至掺杂比为 0.5 : 0.5 器件的 $9.94 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$,对应的外量子效率(EQE)约为 6.45%,突破了荧光材料器件 5%的外量子效率的上限。当 PEDOT : PSS 和 PSS-Na 掺杂比例为 0.5 : 0.5 时,蓝光 OLED 展现出了最好的器件效率。

表 1 采用不同比例的混合空穴注入层的蓝光 OLEDs 的 EL 数据整理

Table 1 Summary of the EL data of blue OLEDs based on mix-HIL with different ratios

m-PEDOT : PSS 掺杂比例 /(vol:vol)	mix-HIL 层厚度 /nm	EL 谱峰值 /nm	最大亮度 /($\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$)	最大电流效率 /($\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$)
1 : 0	39.35 ± 1	478	603	7.40
0.7 : 0.3	33.75 ± 1	470	736	9.37
0.5 : 0.5	29.60 ± 2	465	1126	9.94
0.3 : 0.7	25.68 ± 2	474	891	9.36

我们通过瞬态 EL 测试系统测量了器件的瞬态发光特性,分析了器件内部 HIL/EML 界面处的电荷积累状态的变化情况。器件测试的电压时序如图 4 所示。通过观测正向脉冲以及刚施加反向脉冲后,器件瞬时 EL 情况变化。

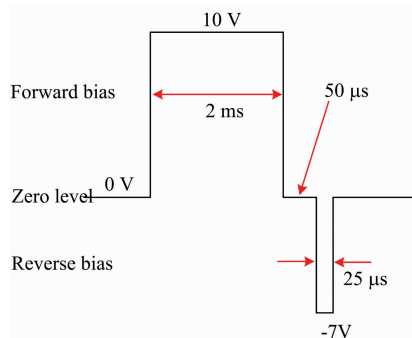


图 4 系统测试电压时序图

Fig. 4 Voltage timing diagram of the drive system

当正向电压脉冲刚结束时,器件产生了一个发光尖峰,如图 5(a)所示,正如我们以前研究工作所分析的,这个尖峰的产生主要源于在空穴注入层 HIL 与发光层 EML 界面处积累的空穴^[16, 19]。在撤去正向电压时,在内建电场的作用下,快速注入进发光层中,与器件内部的陷阱载流子复合而发光。从图 5(a)中的插图可看出,随着 PSS-Na 的掺杂比例的提升,器件的发光尖峰随之减小,说明 HIL/EML 界面处积累的空穴有所减缓,证明了 PSS-Na 的加入的确提升了空穴的注入。

在撤去正向电压 $50 \mu\text{s}$ 之后,再施加一个反向电压时,器件产生了一个发光尖峰,如图 5(b)所示。这个尖峰不同之前的尖峰,它的大小主要源于注入电荷的多寡。在发光层中,发光客体 DMAC-DPS 相较空穴传输型的主体材料 C₆₀,其载流子传输特性近乎双极性^[20],且 DMAC-DPS 的 LUMO 能级 (2.9 eV) 相较 C₆₀ 的 LUMO 能级 (2.5 eV) 更深,在载流子传输中可能会俘获电子。因此在施加反向电压时,如图

5(b)中的插图所示,发光尖峰越大,表明注入进发光层的空穴越多,可看出相较标件(1 : 0),掺入 PSS-Na 的器件的发光尖峰有明显提升,表明掺入了 PSS-Na 的确提升空穴注入层的功函数,降低了空穴的注入势垒。

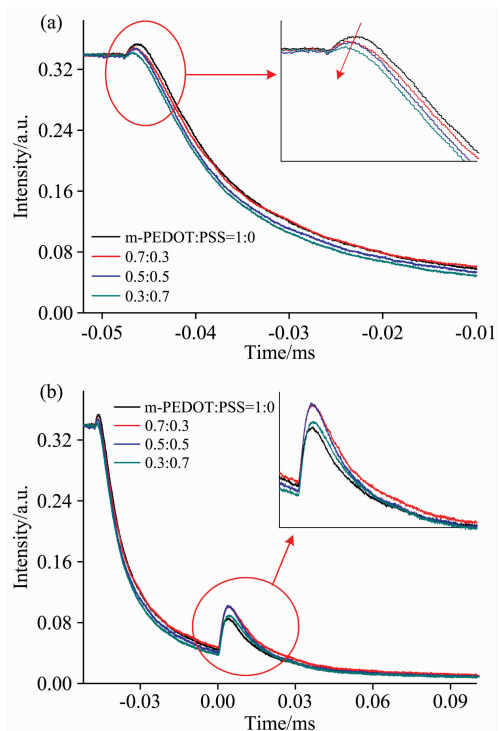


图 5 各掺杂比例制备混合空穴注入层的蓝光 OLED 的 (a) 刚撤去正向脉冲时,和 (b) 刚施加反向脉冲时器件的瞬态 EL 强度变化曲线

Fig. 5 The transient EL intensity of blue OLEDs based on mix-HILs with different ratio when (a) the forward bias has just been removed, and when (b) the reverse bias has just been applied

3 结 论

通过在 PEDOT : PSS 里掺杂 PSS-Na 制备了混合空穴注入层来提升空穴注入层的功函数,降低了空穴注入进发光层的注入势垒,所制备的蓝光 TADF OLEDs 在高电压下的

亮度与电流密度都有所提高,并且在空穴注入层与发光层界面处的电荷累积情况有所改善,器件的电流效率得到了提升,当 PEDOT : PSS 掺杂 PSS-Na 的比例为 0.5 : 0.5 时,器件的电流效率最大值为 $9.97 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。这项工作为基于溶液法制备的高效率蓝光 TADF OLEDs 提供了一个可行的优化方案。

References

- [1] McCarthy M A, Liu B, Donoghue E P, et al. *Science*, 2011, 332: 570.
- [2] Baldo M A, O'Brien D F, You Y, et al. *Nature*, 1998, 395: 151.
- [3] Kondakov D Y, Pawlik T D, Hatwar T K, et al. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106: 124510.
- [4] Li W, Liu D, Shen F, et al. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22: 2797.
- [5] Endo A, Ogasawara M, Takahashi A, et al. *Advanced Materials*, 2009, 21: 4802.
- [6] Uoyama H, Goushi K, Shizu K, et al. *Nature*, 2012, 492: 234.
- [7] Lin T A, Chatterjee T, Tsai W L, et al. *Advanced Materials*, 2016, 28: 6976.
- [8] Cho Y J, Chin B D, Jeon S K, et al. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25: 6786.
- [9] Luo J, Gong S, Gu Y, et al. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4: 2442.
- [10] Duan L, Hou L, Lee T W, et al. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20: 6392.
- [11] Ma H, Yip H L, Huang F, et al. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20: 1371.
- [12] Pu Y J, Chiba T, Aizawa N, et al. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2013, 26: 403.
- [13] Kim Y H, Wolf C, Cho H, et al. *Advanced Materials*, 2016, 28: 734.
- [14] Alemu D, Wei H Y, Ho K C, et al. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5: 9662.
- [15] Chen Y, Hao L, Zhang X, et al. *Journal of Applied Physics*, 2017, 122: 065304.
- [16] Zhang C, Qiao B, Zhao S, et al. *Organic Electronics*, 2016, 39: 348.
- [17] Zuo C, Ding L. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7: 1601193.
- [18] Lee S S, Ko D, Chung C H, et al. *Synthetic Metals*, 2002, 128: 51.
- [19] YANG Zhao-kun, ZHAO Su-ling, XU Zheng, et al(杨照坤, 赵凌玲, 徐 征, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2016, 36(10), 3134.
- [20] Wei P, Zhang D, Cai M, et al. *Organic Electronics*, 2017, 49: 242.

Highly Efficient Solution Processed Blue Thermally Activated Delayed Fluorescent Organic Light-Emitting Devices with a Mixed Hole Injection Layer

YANG Jian^{1,2}, ZHAO Su-ling^{1,2*}, SONG Dan-dan^{1,2}, XU Zheng^{1,2}, QIAO Bo^{1,2}, WANG Peng^{1,2}, WEI Peng^{1,2}

1. Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Institute of Optoelectronic Technology, Beijing 100044, China
2. Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China

Abstract In the study of the solution-processed organic light-emitting devices (OLEDs), PEDOT : PSS is often used as a hole injection layer (HIL) in OLEDs due to its good film-forming property and high light transmittance. However, related studies have shown that PEDOT : PSS itself has defects, such as poor stability and low work function, which may result in poor and unstable device performance. At the same time, blue light is one of the three primary colors of the display, and the preparation of high efficient blue light OLEDs is indispensable for realizing high-quality white light and solid-state lighting devices. At present, most solution-processed blue OLEDs suffer from poor device performance, hence the research on the highly efficient solution-processed blue OLEDs will be of great significance. In this paper, we applied an efficient blue thermally activated delayed fluorescent (TADF) emitter DMAC-DPS to fabricate solution-processed blue TADF OLEDs, and the mixed hole injection layers (mix-HILs) were prepared by doping PEDOT : PSS with PSS-Na and its effect on device performance of blue-light TADF OLEDs was investigated. First, we mixed different volumes of PSS-Na solution in PEDOT : PSS aqueous solution and the mix-HILs were spin-casted under the same conditions to fabricate blue OLEDs. The electroluminescence (EL) spectrum is blue-shifted after the

incorporation of PSS-Na, which can be attributed to the decrease in the thickness of the mix-HIL layer. The reduction in the thickness of the mix-HIL layer results in a blue shift in the EL spectrum under the effect of the microcavity. By comparing the current density-voltage-luminance (J - V - L) curves and its calculated current efficiency of each device, the results show that with the incorporation of PSS-Na, the brightness and current of the device increase, and the current efficiency of the device is also improved. The increase is the highest when the doping ratio is 0.5 : 0.5 (PEDOT : PSS/PSS-Na) of which the device brightness is increased by 86.7% and the current efficiency is increased by 34.3%. Finally, the behavior of internal carriers of blue OLEDs based on mix HILs with different doping ratios was observed by means of transient electroluminescence (EL) test system. Forward bias of 10 V was applied to the blue OLEDs. When the electroluminescence of the device reached a steady-state, the bias was removed, and the intensity of the delayed EL peak was observed. After a time delay of 50 μ s, a reverse bias of 7 V was applied to observe the intensity of transient EL peak. It shows that after the removal of the forward bias, the EL spike of the device decreases as the PSS-Na incorporation ratio increases, indicating that the accumulated charge at the internal interface of the device is reduced. And the increase in the EL spike of the device after application of the reverse bias indicates that the injection of holes is more efficient after the incorporation of PSS-Na, and the injection barrier at the mix-HIL/EML interface is decreased. With the help of transient EL test system, the change of EL intensity of the device was observed by applying or removing the driving voltage, and the charge accumulation at the mix-HIL/light-emitting layer (mix-HIL/EML) interface was analyzed. The incorporation of PSS-Na increases the work function of the hole injection layer, and the accumulation of charge at the interface is reduced. By preparing the mix-HIL with doping PSS-Na into PEOT : PSS, the device performance of blue TADF OLEDs is improved, which is a feasible method for obtaining high efficient solution-processed OLEDs.

Keywords Blue light; Work function; The carrier accumulation; Transient electroluminescence

(Received Apr. 9, 2019; accepted Aug. 6, 2019)

* Corresponding author