

具有复合空穴传输层的高效低压有机电致发光器件

俞东斌¹, 林华平¹, 张小文¹, 周帆¹, 李俊¹, 张良¹, 蒋雪茵^{1,2,*}, 张志林^{1,2}

(1. 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072; 2. 上海大学新型显示技术及应用集成教育部重点实验室, 上海 200072)

摘要:报道了用 *m*MTDATA 掺杂 NPB 作复合空穴传输层 (*c*-HTL) 的高效率、低电压有机电致发光器件 (OLED), 器件的最高发光效率达到了 5.3 cd/A, 比 NPB 作 HTL 的器件 (3.4 cd/A) 提高了约 50%。这是由于 *c*-HTL 具有较低的空穴迁移率, 改善了发光层中两种载流子的平衡, 从而提高了器件性能。进一步在 ITO 与 *c*-HTL 间插入 MoO_x 层, 可以减小空穴注入势垒, 使得器件在保持较高发光效率 (5.1 cd/A) 的情况下其驱动电压降低了近 1 V, 对应的功率效率达到了 4.6 lm/W, 比未加 MoO_x 层的器件 (3.5 lm/W) 提高了约 30%。

关键词:有机电致发光器件 (OLED); 复合空穴传输层 (*c*-HTL); 载流子平衡; 迁移率

中图分类号: TN383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-0086(2011)01-0034-04

High efficiency and low voltage organic light-emitting device with a composite hole transport layer

YU Dong-bin¹, LIN Hua-ping¹, ZHANG Xiao-wen¹, ZHOU Fan¹, LI Jun¹, ZHANG Liang¹, JIANG Xue-yin^{1,2,*}, ZHANG Zhi-lin^{1,2}

(1. Department of Materials Science, Shanghai University, Shanghai 200072, China; 2. Key Laboratory of Advanced Display and System Applications, Ministry of Education, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: High efficiency and low voltage organic light-emitting device (OLED) with a composite hole transport layer (*c*-HTL) of *m*MTDATA doped into NPB was demonstrated. With Alq₃ as the emitting and electron transport layer, the maximum luminous efficiency of OLED using *c*-HTL reached 5.3 cd/A which was much higher than that (3.4 cd/A) of the device with NPB as HTL. The *c*-HTL can improve the device efficiency by a factor of ~1.5, which is because the dopant of *m*MTDATA (5 wt %) reduced the hole mobility of *c*-HTL and thereby promoted carrier balance. Moreover, with the incorporation of MoO_x between ITO and *c*-HTL, the driving voltage of the device was reduced by ~1 V as a result of the reduced hole-injection barrier while the luminous efficiency was negligibly affected (5.1 cd/A). The low voltage contributed to the improved power efficiency of 4.6 lm/W (enhanced by ~30% compared with the device without MoO_x layer), which was even higher in Alq₃-based OLED.

Key words: organic light-emitting device (OLED); composite hole transport layer (*c*-HTL); carrier balance; mobility

1 引言

自从 1987 年 Tang 等人^[1]发明有机电致发光器件 (OLED) 以来, OLED 以其优异的性能在平板显示上逐渐获得了应用, 成为当今炙手可热的研究领域之一^[2,3]。作为一种新型显示技术, OLED 研究的核心主要集中于提高发光效率、降低驱动电压从而降低功率消耗以及提高器件稳定性等^[4,5]。

为了提高器件的发光效率, 应尽量使发光层中的电子和空穴相匹配^[6,7]。而在 OLED 中, 空穴数目通常远大于电子, 其主

要原因是最常用的空穴传输材料 (如 NPB) 的空穴迁移率要远高于电子传输材料 (如 Alq₃) 的电子迁移率。因此, 提高电子迁移率或减小空穴迁移率成为改善 OLED 发光效率的重要方法之一。Ma 等^[8]利用高电子迁移率材料 BPhen 使 OLED 的发光效率得到提高。而降低空穴迁移率, 通常利用不同空穴迁移率的材料掺杂制备复合空穴传输层 (*c*-HTL) 来改善载流子的平衡。Liao 等^[9]采用 [NPB:CuPc] 作为 *c*-HTL, 通过优化载流子的平衡, 制备了高效率的 OLED; Wen 等^[10]制备了 [NPB:PS] *c*-HTL 的器件, 提高了发光效率。Lee 等^[11]报道了 vinyl

* Email: xyjiang@mail.shu.edu.cn

收稿日期: 2010-04-13 修订日期: 2010-08-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (60777018, 60776040); 国家“863”计划资助项目 (2008AA03A336)

copolymers 掺杂 MeONPA 和 OXAh 的 c-HTL; Zhang 等^[12] 在 TPD 中掺杂 rubrene 形成 c-HTL 均改善了器件的性能。

本文采用[NPB:mrMTDATA]作为 c-HTL,详细研究了不同 mrMTDATA 掺杂浓度的 c-HTL 对器件性能的影响,得到了 c-HTL 的最佳 mrMTDATA 掺杂浓度,制备了性能优异的 Alq₃ 基 OLED。在此基础上,进一步对 ITO 表面用 MoO_x 进行修饰,器件在保持较高发光效率的同时又能有效的降低驱动电压,进而提高功率效率。

2 实验

器件结构如图 1 所示。根据 mrMTDATA 在 c-HTL 中的掺杂浓度不同,制备了 6 种器件,其结构组成如下:

D_A:ITO/NPB (60 nm)/Alq₃ (60 nm)/LiF (0.7 nm)/Al (140 nm);

D_{B-E}:ITO/[NPB:mrMTDATA (1,3,5,7 wt%)] (60 nm)/Alq₃/LiF/Al;

D_F:ITO/MoO_x (2 nm)/[NPB:mrMTDATA (5 wt%)] (60 nm)/Alq₃/LiF/Al。

其中,D_A为参考器件;D_{B-E}为采用[NPB:mrMTDATA]作为 c-HTL 的器件;器件 D_F 是用 MoO_x 修饰 ITO 的器件;Alq₃ 作为发光兼作电子传输层;LiF/Al 为器件的复合阴极。

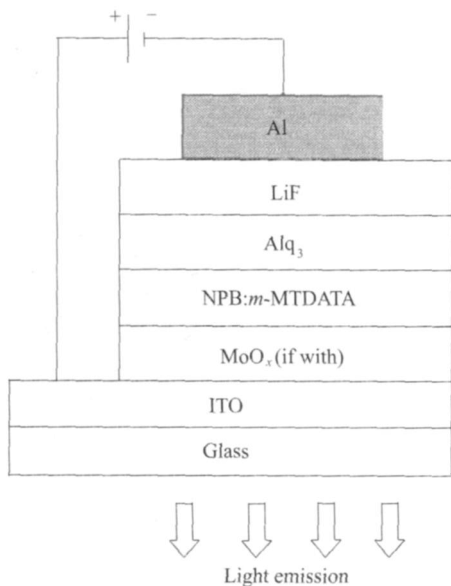


图 1 器件结构示意图

Fig.1 Schematic structure of devices and molecular structures of organic materials

器件的工艺流程如下:首先依次用丙酮、乙醇和去离子水对 ITO 玻璃(方阻为 20 /)超声清洗 10 min,烘干后用 UV-Ozone 处理 6 min。然后在真空度为 3 × 10⁻⁴ Pa 条件下制备 OLED。有机材料的沉积速率约为 0.2 nm/s,MoO_x 和 LiF 的沉积速率约为 0.05 nm/s,沉积速率和各膜层的厚度用石英晶振监测。器件的发光面积为 5 mm × 5 mm。器件的电流密度-电压-亮度特性(J-V-L)用 Keithley 2400 数字源表和 Minolta LS-110 亮度计同时测量。

3 结果与讨论

图 2 为器件 D_{A-E} 的发光效率(η_L)和功率效率(η_P)与电流密度曲线。实验中,当 c-HTL 中 mrMTDATA 的掺杂浓度由 1 wt% 增加到 5 wt% 时,在相同 J 下,器件 D_{B-D} 的 η_L 逐渐增大;当 mrMTDATA 的掺杂浓度为 5 wt% 时,D_D 的 η_L 达到了最大值(5.3 cd/A),这充分说明了 c-HTL 能够显著提高器件的 η_L。与传统的 NPB 做 HTL 的 D_A (3.4 cd/A) 相比,其 η_L 提高了约 50%。这是由于在 NPB 中掺入 mrMTDATA 时 c-HTL 的空穴迁移率下降了(其原因将在后面进行分析),从而改善了器件中载流子的平衡。用一简单的近似进行分析。器件的 η_L 直接与外部量子效率相关,可以表示为^[13]

$$\eta_L = \gamma \cdot \tau \cdot \epsilon \cdot c \quad (1)$$

其中:γ、τ、ε 和 c 是与发光层材料本身的性质有关的常数;为注入比或称为发光层中电子与空穴的平衡因子,如果电子与空穴任意一方过多时,γ 值便小于 1。对于本文中 Alq₃ 基器件,空穴为多子。当在 NPB 中掺杂 mrMTDATA 时,c-HTL 的空穴迁移率下降,使得发光层中的空穴数量减少,γ 值逐渐趋近于 1。当 mrMTDATA 的掺杂浓度为 5 wt% 时,空穴-电子对达到了最佳的平衡,对应的 D_D 的 η_L 最高(5.3 cd/A)。继续增加 mrMTDATA 的浓度时(D_E) c-HTL 的空穴迁移率持续降低,导致原先空穴-电子平衡遭到破坏,D_E 的 η_L (4.4 cd/A) 明显要比 D_D 低很多。

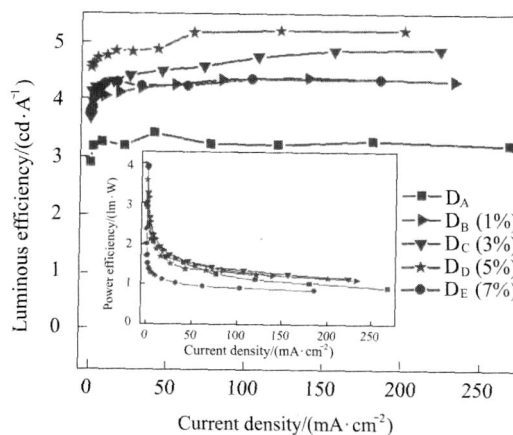


图 2 D_{A-E} 的发光效率与电流密度的特性曲线以及功率效率与电流密度特性曲线

Fig.2 Luminous efficiency-current density characteristics of D_{A-E}, inset is power efficiency-current density characteristics of D_{A-E}

图 3 为 D_{A-E} 的 J-V-L 曲线。在相同驱动电压下,器件的 J 随着 c-HTL 中 mrMTDATA 浓度的增加逐渐减少;而若要达到相同 J,其驱动电压却随之升高,这充分说明了 c-HTL 的空穴迁移率是随着 mrMTDATA 浓度的增加而降低。同时也注意到,η_L 最高的 D_D 的 η_P 并不是最高(如图 2 的插图所示)。这是因为 c-HTL 致使器件的驱动电压升高的原故。为了尽量弥补 c-HTL 所造成器件驱动电压升高,在 ITO 与 c-HTL 间插入

MoO_x 层作为 ITO 的修饰层(D_F),降低空穴注入势垒,从而降低其驱动电压。图 4 为 D_B 和 D_F 的 L-J 和 L-V 曲线的比较。由图可以看出,在 L 基本不变的情况下,D_F 的驱动电压要比 D_B 小得多(在相同 L 下降了近 1 V)。这是由于在 ITO 与 c-HTL 间通过 MoO_x 空穴注入层,降低了 ITO 与 c-HTL 的接触电阻^[14]。

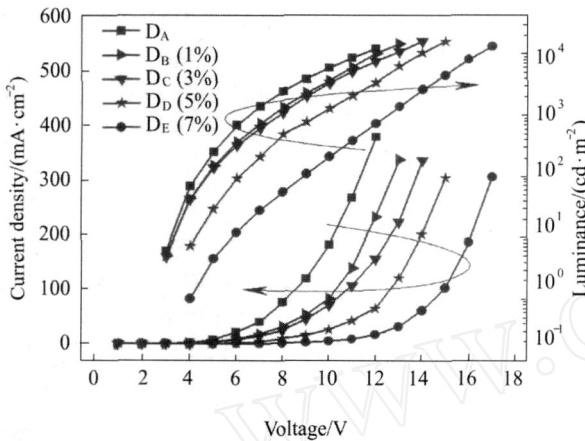


图 3 OLED 的 J-V-L 特性曲线

Fig. 3 J-V-L characteristics of OLED

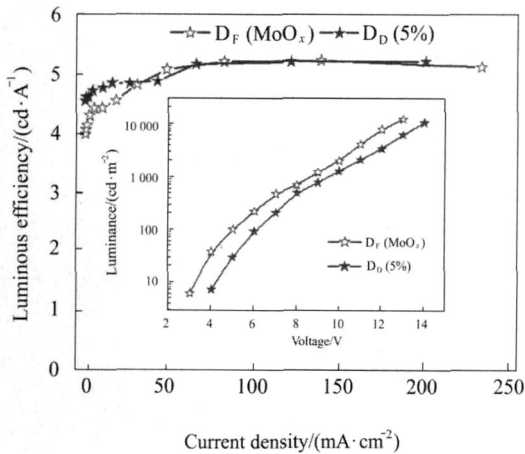


图 4 D_B 和 D_F 的 L-J 的特性曲线和 L-V 的特性曲线

Fig. 4 L characteristics of D_B and D_F, inset is L-V characteristics of devices D_B and D_F

为了进一步验证不同 *m*MTDATA 掺杂浓度对 c-HTL 空穴迁移率的影响,制备了系列单空穴(hole-only)器件,其组成如下:

- H_A: ITO/ NPB (90 nm)/ Al (140 nm);
- H_{B-E}: ITO/ [NPB: *m*MTDATA (1, 3, 5, 7 wt %)] (60 nm)/ NPB (30 nm)/ Al;
- H_F: ITO/ MoO_x (2 nm)/ [NPB: *m*MTDATA (5 wt %)] (60 nm)/ NPB (30 nm)/ Al.

其中, H_{B-E} 中 30 nm 的 NPB 起到电子阻挡层的作用,因为 NPB 的 LUMO 能级较浅(2.2 eV)。由图 5 可知,相同电压下, *m*MTDATA 掺杂的 c-HTL 比单空穴传输层 NPB(H_A) 具有更低的电流密度,而且随着 *m*MTDATA 的掺杂浓度的增加, H_{B-E} 的电流密度逐渐减小。这说明 c-HTL 的空穴迁移率能够通过 *m*MTDATA 的掺杂浓度得到有效的调节,从而控制器件中空穴-电子的平衡。当插入 MoO_x 作为阳极修饰层时(H_F),降低了从 ITO 到 c-HTL 的空穴注入势垒(在相同 V 下, H_F 的 J 要比 H_B 大很多)。

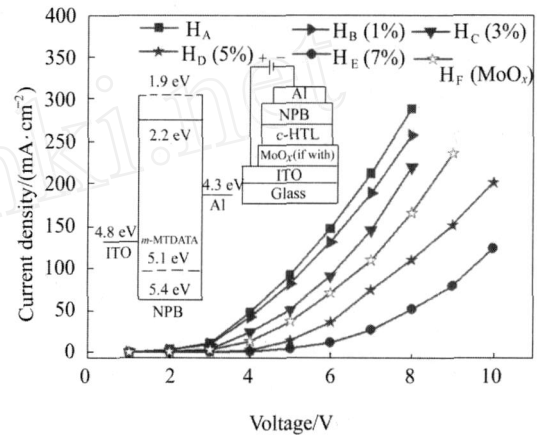


图 5 Hole-only 器件的 J-V 特性曲线以及 hole-only 器件结构和能级示意图

Fig. 5 J-V characteristics of hole-only devices, inset is the hole-only device structure and energy level diagram

对于 *m*MTDATA 掺杂 NPB 所形成 c-HTL,其空穴迁移率降低可归因于以下两个方面的原因:一方面由于 *m*MTDATA 的空穴迁移率比 NPB 低 1 个数量级^[15],因此 *m*MTDATA 在 c-HTL 中起到空穴缓冲的作用,导致了 c-HTL 空穴迁移率的下降,而且 *m*MTDATA 的掺杂浓度越高,这种缓冲作用越明显;另一方面,c-HTL 的空穴迁移率通常不能简单地看成两种材料空穴迁移率的线性叠加取平均值,在 c-HTL 中,部分空穴的传导是通过在 *m*MTDATA 的 HOMO 能级与 NPB 的 HOMO 能级间的跳跃方式进行。由于 *m*MTDATA 的 HOMO 能级(5.1 eV)与 NPB 的 HOMO 能级(5.4 eV)存在较大的势差(如图 5 的插图所示)。空穴每一次从 *m*MTDATA 的 HOMO 能级到 NPB 的 HOMO 能级都要克服一定的势垒,消耗了空穴的能量,降低了空穴的迁移率。这相当于在 c-HTL 中形成了较多的陷阱,空穴要跳出陷阱,需要一定的能量。而且, *m*MTDATA 的掺杂浓度越高,c-HTL 中的陷阱密度越大,对空穴的阻碍作用越强。这解释了随着 *m*MTDATA 的浓度升高 c-HTL 的迁移率下降的原因。D_{B-E} 的主要性能见表 1,从表可以看出, D_B 具有最高的 L (5.3 cd/A),而 D_F 由于 MoO_x 降低了空穴注入势垒,在保持较高 L (5.1 cd/A) 时具有最高的 P 为 4.6 lm/W,比 D_B 高出了约 30%。对于 D_F 的优异性能得益于 c-HTL 平衡载流子使 L 得到提高以及通过 MoO_x 修饰 ITO 降低空穴注入势垒的结果。

表1 OLED的主要性能

Tab.1 Device performances of turn-on voltage(V_{on}), driving voltage at 20 mA/cm²(V_{20}), luminance at 20 mA/cm²(L_{20}), maximum luminous efficiency(L_{max}) and power efficiency(P_{max})

Devices	V_{on}	V_{20}	L_{20}	L_{max}	P_{max}
	/V	/V	/(cd/m ²)	/(cd·A ⁻¹)	/(lm·W ⁻¹)
D _A	2.7	6.9	680	3.4	3.0
D _B (1%)	2.8	7.5	841	4.3	3.9
D _C (3%)	3.0	7.8	890	4.8	3.8
D _D (5%)	3.6	9.3	978	5.3	3.5
D _E (7%)	3.9	12.2	849	4.4	2.9
D _F (MoO _x)	2.9	8.8	971	5.1	4.6

4 结论

制备了以[NPB: mMTDATA]为c-HTL的Alq₃基OLED,其发光效率达到了5.3 cd/A,比用NPB作HTL的器件(3.4 cd/A)提高了约50%。这是由于c-HTL中空穴迁移率的降低平衡了器件中的载流子。在此基础上,进一步采用MoO_x修饰ITO,使器件在基本保持高发光效率(5.1 cd/A)的情况下其驱动电压降低了近1V,并使其功率效率提高了约30%。这对通过简单的制备工艺提高OLED的发光效率和功率效率,降低驱动电压,具有一定的借鉴意义。

参考文献:

- [1] Tang C W, VanSlyke S A. Organic electroluminescent diodes [J]. Appl. Phys. Lett., 1987, **51**(12):913-915.
- [2] Park G Y, Ha Y. Red phosphorescent iridium(III) complexes containing 2,3-diphenylquinoline derivatives for OLEDs [J]. Synth. Metals, 2008, **158**(3-4):120-124.
- [3] Lee Y, Kim J, Kwon S, et al. Interface studies of aluminum-8-hydroxyquinolitolithium (Liq) and Alq₃ for inverted OLED application [J]. Organic Electronics, 2008, **9**(3):407-412.
- [4] He G, Pfeiffer M, Leo K, et al. High-efficiency and low-voltage p-i-n electrophosphorescent organic light-emitting diodes with double-emission layers [J]. Appl Phys Lett., 2004, **85**(17):3911-3913.
- [5] Meerheim R, Walzer K, Pfeiffer M, et al. Ultrastable and efficient red organic light emitting diodes with doped transport layers [J]. Appl Phys Lett., 2006, **89**(6):061111.
- [6] Hung L S, Tang C W, Mason M G. Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode [J]. Appl Phys Lett., 1997, **70**(2):152-154.
- [7] Naka S, Okada H, Onnagawa H, et al. High electron mobility in bathophenanthroline [J]. Appl Phys Lett., 2000, **76**(2):197-199.
- [8] MA Jun-wei, ZHANG Liang, CAO Jin, et al. White OLEDs with efficient hole injection layer MoO₃ and high-mobility electron transport layer [J]. Journal of Optoelectronics · Laser, 2009, **20**(3):308-312.
马军伟, 张良, 曹进, 等. 具有高效空穴注入的高电子传输层的白光电致发光器件 [J]. 光电子 · 激光, 2009, **20**(3):308-312.
- [9] Liao C H, Lee M T, Tsai C H. Highly efficient blue organic light-emitting devices incorporating a composite hole transport layer [J]. Appl Phys Lett., 2005, **86**(20):203507.
- [10] WEN Wen, YU Jurr sheng, LI Lu, et al. Influence of PVK:NPB hole transporting layer on organic light-emitting devices characteristics [J]. Journal of Optoelectronics · Laser, 2008, **19**(8):1145-1149.
文雯, 于军胜, 李璐, 等. PVK:NPB 复合空穴传输层对有机电致发光器件的影响 [J]. 光电子 · 激光, 2008, **19**(8):1145-1149.
- [11] Lee H T, Lai K M, Leung L M. Hole-limiting conductive vinyl copolymers for Alq₃-based OLED applications [J]. Polymer, 2009, **50**(19):4602-4611.
- [12] Zhang Z L, Jiang X Y, Xu S H, et al. Stability enhancement of organic electroluminescent diode through buffer layer or rubrene doping in hole-transporting layer [J]. Synth. Metals., 1997, **91**(1-3):131-132.
- [13] Adachi C, Baldo MA, Thompson M E, et al. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light emitting device [J]. J. Appl. Phys., 2001, **90**(10):5048-5051.
- [14] Lee H, Cho S W, Han K, et al. The origin of the hole injection improvements at indium tin oxide/molybdenum trioxide/N,N-bis(1-naphthyl)-N,N-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine interfaces [J]. Appl Phys Lett., 2008, **93**(4):043308.
- [15] CHEN Jir-xin, HUANG Xiao-wen, TIAN Min-bo. Organic electroluminescent material & devices [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2007. 64-70.
陈金鑫, 黄孝文, 田民波. OLED 有机电致发光材料和器件 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2007. 64-70.

作者简介:

蒋雪茵 (1942 -), 女, 主要从事薄膜电致发光研究。