

特约专栏

凹凸界面结构对磷光材料器件性能影响的研究

高志翔¹, 苗艳勤^{2,3}, 郝玉英⁴, 王 华^{2,3}, 许并社^{2,3}

(1. 山西大同大学物理与电子科学学院, 山西 大同 037009)

(2. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024)

(3. 太原理工大学 新材料工程技术研究中心, 山西 太原 030024)

(4. 太原理工大学物理与光电工程学院, 山西 太原 030024)

摘 要: 以有机电致磷光器件ITO/NPB/CBP+Ir(ppy)₃/LiF/Al为研究对象, 在该器件中, CBP(4, 4'-N, N'-二咔唑联苯)为主体材料, Ir(ppy)₃(三(2-苯基吡啶)铱)为磷光掺杂剂, NPB为空穴传输层。然后在参考器件的NPB/CBP+Ir(ppy)₃界面处构建了凹凸结构, 制备了一系列凹凸发光层的磷光器件。通过电流密度-电压-亮度曲线、电流效率-电压曲线考察了不同凹凸发光层磷光器件的电致发光性能, 并分析了这些器件的界面电荷俘获以及注入电荷动力学。研究结果发现, 当凸起个数为3个时, 器件的最大电流效率为22 cd/A, 与传统结构器件相比提高了26%。电流效率的提高主要归结于以下两个原因: 一方面, 凹凸结构拓宽了载流子复合界面的面积, 从而减弱了三线态激子-三线态激子的淬灭; 另一方面, 凹凸结构有利于减弱器件的光波导效应, 增强器件内部的光耦合输出效率。

关键词: 有机电致发光器件; 界面; 磷光材料; 发光效率

中图分类号: TB322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2015)05-0342-04

Influence of Concavo-Convex Interface Structure on Performance of Phosphorescent Material Device

GAO Zhixiang¹, MIAO Yanqin^{2,3}, HAO Yuying⁴, WANG Hua^{2,3}, XU Bingshe^{2,3}

(1. School of Physical Science and Electronics, Datong University, Datong 037009, China)

(2. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(3. Research Center of Advanced Materials Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(4. College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: In this paper, a traditional phosphorescent organic light emitting device (PHOLED) with the structure of ITO/NPB(N, N0-bis(naphthalen-1-yl)-N, N0-bis(phenyl)-benzidine)/CBP(4, 4'-N, N'-two carbazole biphenyl):Ir(ppy)₃(three(2-phenyl pyridine)Iridium)/LiF/Al was selected as reference, in which CBP was used as the host material, Ir(ppy)₃ served as phosphorescent dopant, NPB served as a hole transport layer. Then, the concavo-convex shape was introduced into the NPB/CBP:Ir(ppy)₃ interface of reference device, to structure a series of different concavo-convex emitting layer phosphorescent devices. The electroluminescence performance of above devices was carefully investigated by using the current density-voltage-brightness and current efficiency-voltage curve, with further analysis on device interface charge trapping and injected charge dynamics. The results indicate that when the convex number is 3, the maximum current efficiency of this device is 22 cd/A, 26% higher than traditional structure device. The improvement of efficiency in concavo-convex shape emitting layer devices is attributed to the following reasons: on the one hand, concavo-convex shape emitting layer broadens the carrier recombination zone of device, further suppresses the triplet-triplet (T-T)

annihilation; on the other hand, concavo-convex shape emitting layer can weaken wave guiding effects, inducing an improved light extraction efficiency.

Key words: organic light emitting devices; interface; phosphorescent materials; luminous efficiency

收稿日期: 2014-06-26

基金项目: 国家自然科学基金(21071108, 60976018, 21101111);
教育部长江学者与创新团队发展计划项目(IRT0972);
山西省自然科学基金(2008011008, 2010021023-2)

第一作者: 高志翔, 男, 1980年生, 博士研究生, 讲师

通讯作者: 许并社, 男, 1955年生, 教授, 博士生导师, Email:
xubs@tyut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.05.02

1 前言

有机电致发光器件(OLED: Organic Light Emitting De-

vice)由于其低阈值电压、高亮度、无需背光源而自身发光、宽视角等优点成为现代平板显示研究的热点^[1]。但 OLED 存在发光效率较低、特别是器件寿命较短等问题,成为了制约其推广应用的技术瓶颈,提高发光效率和延长器件寿命成为当今 OLED 研究领域的关键性研究课题^[2-4]。研究表明, OLED 的器件性能取决于各功能层的性质,因此,改善 OLED 中材料界面的物理与化学性质有助于提高其发光效率和延长其器件寿命^[5]。

各功能层所用材料中的界面、以及各功能层之间的界面等,他们承担着物质传输,如原子、电子、空穴以及激子的传输,和能量传输的作用,对 OLED 的发光效率和器件寿命产生着直接影响^[6]。OLED 中的各功能层为无定形薄膜,即非晶态薄膜,存在着大量的晶界,载流子在晶界区域内的易于聚集,一方面阻碍了载流子的注入,另一方面晶界区域成为无辐射复合中心,导致 OLED 发光效率的降低^[7-9]。

近几年,国内外研究机构在 OLED 中的材料界面的研究领域内,取得了一些研究成果:①在电子注入层与金属电极之间添加一层几纳米厚的碱金属卤化物(如氟化锂、氟化钠等)薄膜,降低了 OLED 电子注入的界面势垒,从而提高了发光效率^[10-11];②在载流子传输层与发光层之间添加一层几纳米厚含有两侧材料的掺杂层,一方面增强了层之间的粘合度,另一方面能有效避免载流子在层界面区域内的堆积,有助于提高发光效率和延长器件寿命^[12];③在空穴注入层与阳极间添加一层几纳米厚的金属氧化物薄膜,提高空穴注入效率,对于提高发光效率具有积极的作用。本文从改变器件材料界面结构入手,制作了一系列具有新型结构的 OLED 器件,对比发现:采用这种新结构,不但能使 OLED 提高发光效率,而且还能在一定程度上避免高电流密度下的磷光淬灭以及器件的老化等现象的发生。

本文以具有典型结构的 OLED 为研究对象^[13],开展界面改性研究,在有机/有机界面构筑凸起结构,通过改变凸起个数,研究凸起个数对器件的光电性能的影响,并对产生此现象的机理进行了分析。

2 实验

在制作 OLED 前,根据实验需要作者设计并制作了相应的掩膜,制作了具有凹凸结构的 OLED(图1),其器件结构为:ITO/NPB($x+m$)/CBP:Ir(ppy)₃(6%,30 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)(其中 $x=20$ nm,为 NPB 平直部分的厚度; $m=10$ nm,为 NPB 凸起部分的厚度,凸起部分的宽度为 0.5 mm)。

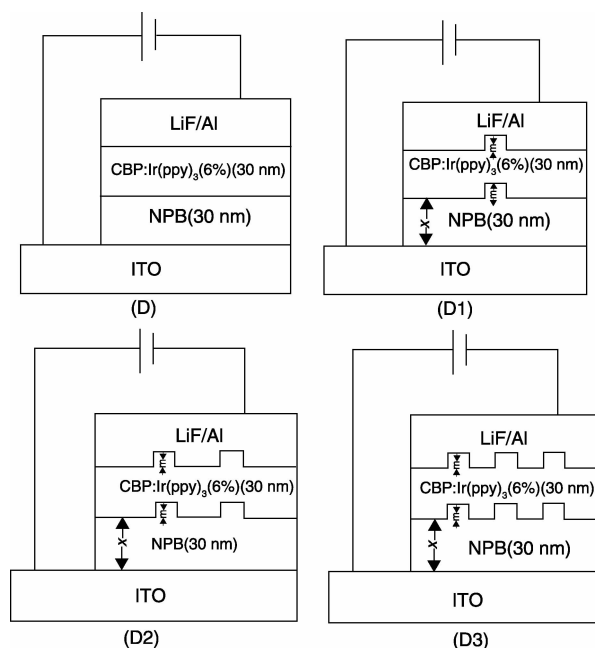


图1 结构示意图:(D)传统结构;(D1)(D2)(D3)凹凸结构
Fig. 1 Schematic diagrams of the devices: (D) the traditional structure and (D1)(D2)(D3) the inter-inserting interface structure

本文所用材料的化学结构式(购自 Nichem Fine Technology Co. Ltd.)如图2所示,本文所用的 ITO 导电玻璃购自深圳南玻公司,表面电阻为 $10\Omega/\square$ 。器件制备采用真空热蒸镀,真空度 $\leq 5 \times 10^{-4}$ Pa。ITO 玻璃采用去离子水、乙醇、丙酮依次进行超声清洗,并通过紫外辐照。有机材料蒸镀速率为 $0.1 \sim 0.2$ nm/s,铝电极蒸镀速率为 $1 \sim 1.5$ nm/s。亮度-电压-电流曲线由 Keithley 2400 数字源表组成的测量系统测量,器件的电致发光光谱是由 PHOTO RESEARCH INC. PR655 测量所得。所有测试均在室温、大气环境中进行。

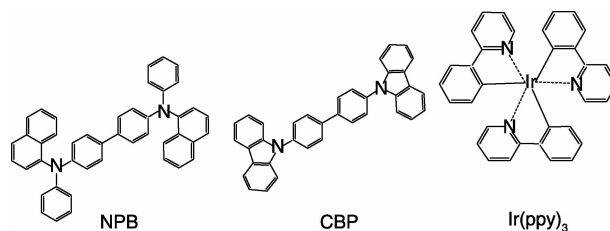


图2 所用材料的化学结构式

Fig. 2 Chemical structure of materials

3 结果与讨论

图3是器件电流密度-电压曲线。由图可以看出,相同驱动电压下,凹凸型界面结构器件的电流密度明显低于传统结构器件。电压 >9 V 时,器件 D1、D2 的电流

密度接近且是最低, D3 次之。电压 < 9 V 时, 器件 D1、D2 电流密度基本一致, D3 电流密度最低。由于在高电流密度下处于激发态的 CBP 分子环外的 C-N 键发生均裂, 生成的副产物形成磷光淬灭中心, 由于凸起改变了器件界面电场效应分布, 凹凸结构相当于把整个器件分割成 NPB 厚度分别为 20 nm、30 nm、20 nm 的 3 个并联器件, 这种并联结构器件的电流密度低于 NPB 厚度为 30 nm 的器件 D, 因此凹凸结构会在一定程度上降低器件的电流密度, 从而有效抑制磷光淬灭中心的形成, 最终提高器件的亮度和延长使用寿命。此外, 还有助于减少高电流密度下三线态—三线态的淬灭的发生, 改善器件的稳定性。器件的最高电流效率基本是在刚起亮时电流密度较低时, 特别是磷光器件, 因为, 在高电流密度下, 磷光存在淬灭问题。

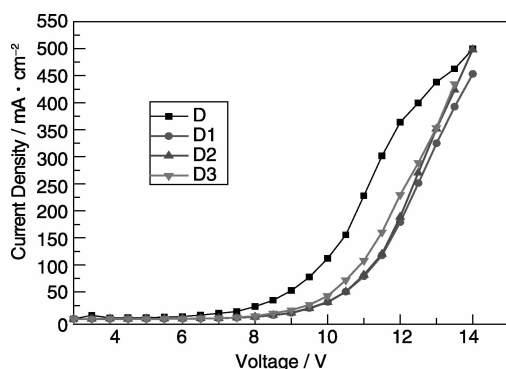


图 3 电流密度—电压曲线

Fig. 3 J - V curves of devices

图 4 是器件的电压—亮度曲线。由图可以看出, 器件 D3 起亮电压最低, 而且亮度最高。而 D1、D2 与 D 基本同时起亮, 但是当电压 > 11 V 时, D 的亮度开始降低, D2、D3 达到最亮。由于低电平处传输过来的电子首先与 NPB 传输过来的空穴在发光层界面形成激子, 因器件 D3 相对界面接触面积大, 再者低电平处的内电场强, 传输载流子的能力也强, 因此, 器件 D3 首先起亮。

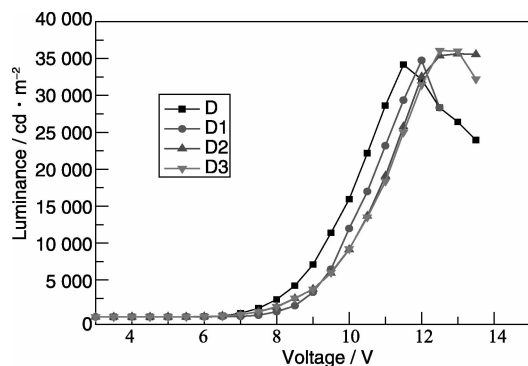


图 4 亮度—电压曲线

Fig. 4 L - V curves of devices

图 5 给出了器件的电流效率与电流效率曲线。由图可以看出: 器件 D3、D2、D1 的最大电流效率分别为 22 cd/A、18.7 cd/A、17 cd/A 与器件 D 相比提高了 26%、16%、6%。随着凸起个数增加, 复合的界面越大, 器件的电流效率越来越高, 这种凹凸型界面结构, 增加的电子传输的效率, 分散了界面累积的电子, 使电子大量传输并与空穴传输层 NPB 传输过来空穴达到平衡, 在发光处界面复合成激子, 因此, 提高了器件的电流效率。由图 5 可以看出器件 D3 最大电流效率为 22 cd/A, 与器件 D 相比提高了 26%。凹凸结构器件电流效率提高的原因: ①对 D1 而言, 凹凸结构相当于把整个器件分割成 NPB 厚度分别为 20 nm、30 nm、20 nm 的 3 个并联器件, 这种并联结构器件的电流密度低于 NPB 厚度为 30 nm 的器件 D; ②凹凸结构增加了载流子复合界面的面积, 分散了 NPB/CBP: Ir(ppy)₃ 界面处三线态激子, 减少了三线态激子淬灭几率, 提高了三线态激子辐射衰减的几率; ③凹凸结构有利于将部分以光波导形式存在于器件内部的光耦合到器件外。对于器件 D, 由于没有凹凸相邻的 NPB, 不能很好起到空穴传输的作用, 致使其电流效率比器件 D1、D2 和 D3 的更低。

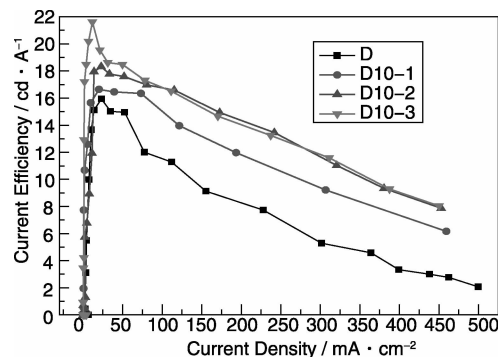


图 5 器件的电流效率—电流密度曲线

Fig. 5 ηA - J curves of devices

4 结 论

本文通过改变传统有机电致磷光器件 NPB/CBP: Ir(ppy)₃ 的界面结构, 制作了凹凸结构的器件。实验发现, 在凹凸结构器件中, 当凸起个数为 3 个时器件的最大电流效率为 22 cd/A, 与传统结构器件相比提高了 26%。

参考文献 References

- [1] Tang C W, Vanslyke S A. Organic Electroluminescent Diodes [J]. *Appl Phys Lett*, 1987, 51: 913-915.
- [2] Song M H, Kabra D, Wenger B, *et al.* Optically-Pumped Lasing in Hybrid Organic-Inorganic Light-Emitting Diodes [J]. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 2 130-2 132.
- [3] Yook S, Jeon S O, Joo C W, *et al.* High Efficiency Deep Blue

- Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes [J]. *Org Electron*, 2009; 170 – 173.
- [4] Huang J, Qiao X F, Xia Y J, *et al.* A Dithienylbenzothiadiazole Pure Red Molecular Emitter with Electron Transport and Exciton Self-Confinement for Nondoped Organic Red-Light-Emitting Diodes [J]. *Adv Mater*, 2008, 20: 4 172 – 4 173.
- [5] Han L L, Yang D F, Li W L, *et al.* Intramolecular Energy Transfer Between the Triplet of Ancillary Ligand and the Metal to Ligand Charge Transfer State Existed in Heterocyclometalated Iridium (III) Complexes Source [J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 163 303.
- [6] D'Andrade B. Lighting: White Phosphorescent OLEDs Offer Efficient Answer. [J] *Nat Photonics*, 2007, 1(1): 33 – 35.
- [7] Hao Y Y, Lei J F, Xu B S, *et al.* Theoretical Studies on Geometrical and Electronic Structure of Electroplex at the NPB/PBD Interface in Organic Light-Emitting Diodes [J]. *Current Applied Physics*, 2010, 10(3): 744 – 748.
- [8] Loy D E, Koene B E, Thompson M E. Thermally Stable Hole-Transporting Materials Based upon a Fluorene Core[J]. *Adv Funct Mater*, 2002, 12: 245 – 247.
- [9] Sebastian R, Frank L, Schwartz G, *et al.* White Organic Light-Emitting Diodes with Fluorescent Tube Efficiency [J]. *Nature*, 2009, 459: 234.
- [10] Papadimitrakopoulos F, Zhang X M, Thomsen D L, *et al.* A Chemical Failure Mechanism for Aluminum(III) 8-Hydroxyquinoline Light-Emitting Devices [J]. *Chemistry of Materials*, 1996, 8(7): 1 363 – 1 365.
- [11] Adachi C, Baldo M A, Thompson M E, *et al.* Nearly 100% Internal Phosphorescence Efficiency in an Organic Light-Emitting Device [J]. *J Appl Phys*, 2001: 5 048 – 5 051
- [12] Lee J, Park Y, Kim D Y, *et al.* High Efficiency Organic Light-Emitting Devices with Al/NaF Cathode [J]. *Appl Phys Lett*, 2003, 82: 173 – 175.
- [13] Liao L S, Slusarek W K, Hatwar T K, *et al.* Tandem Organic Light-Emitting Diode Using Hexaazatriphenylene Hexacarbonitrile in the Intermediate Connector [J]. *Adv Mater*, 2008, 20: 324 – 326.

(编辑 盖少飞)