

文章编号: 1000-7032(2011)08-0803-06

空穴传输层掺杂 SrF₂ 的高效率蓝色磷光 OLED 器件

廖亚琴^{1,2}, 甘至宏¹, 刘星元^{1*}

(1. 中国科学院 激发态物理重点实验室 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要: 通过在 OLED 器件的空穴传输层中掺杂不同比例的 SrF₂ 制作出了高效率蓝色磷光 OLED 器件。这种器件能有效提高蓝色磷光 OLED 器件的空穴注入与传输特性, 降低器件的工作电压, 提高流明效率 (19.1 lm/W)、电流效率 (26.9 cd/A) 以及亮度 (22 220 cd/m²) 和未经掺杂的参比器件相比, 分别提高了 85.4%、45%、80%。

关键词: 蓝色磷光有机电致发光器件; 空穴传输层; 掺杂; SrF₂

中图分类号: TN383.1

PACS: 78.60.Fi

PACC: 7290; 7860F

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20113208.0803

1 引 言

多层结构的有机电致发光器件(OLED)自从1987年诞生以来^[1],在三基色显示和白光照明方面展现出巨大的应用价值^[2-3],受到人们的广泛关注。特别是磷光 OLED 器件的研究,在 OLED 的产业化发展中有着非比寻常的意义^[4-7]。当发光层采用磷光材料时,因为单线态激子和三线态激子都对发光产生贡献,磷光 OLED 的内量子效率在理论上可达到 100%^[4,8],是荧光 OLED 器件的 4 倍。在磷光 OLED 中,绿色和红色器件的效率和亮度等性能已经取得了极大的提高^[4-5,9];但是,由于蓝色磷光材料的禁带宽度过宽,所以蓝色磷光 OLED 器件的效率和性能的提高依然存在很大的挑战^[10]。一方面,磷光 OLED 器件是通过将磷光材料掺杂在主体材料里,再经过分子间的能量传递而发光。由于禁带宽度过宽,使得蓝色磷光材料的合成非常困难,而且对用于蓝色磷光 OLED 的主体材料的合成来说也是个挑战^[11-12]。另一方面,宽禁带的蓝色磷光材料很难和相邻的空穴传输层、发光层形成良好的能级匹配,导致蓝色磷光 OLED 器件中空穴注入能力较差,电子和空穴浓度不平衡,器件的效率较低^[13-14]。在空穴

传输层中进行掺杂可以提高空穴的注入和传输能力。起初使用的空穴传输层掺杂材料是强的电子受体材料,如 F4-TCNQ^[15]、SbCl₅^[16]、FeCl₃^[17]等。但是这些材料的化学稳定性较差,严重影响器件的稳定性。于是,人们使用稳定性较好的金属氧化物进行空穴传输层的掺杂,如 WO₃^[18]、MoO₃^[19-20]、ReO₂^[21]等。实验结果表明,这些金属氧化物在空穴传输层中的掺杂可以有效降低界面的势垒高度,增强空穴的注入和传输能力。最近,人们发现常用于阴极缓冲层材料的金属卤化物同样具备良好的阳极界面修饰特性。例如,将 LiF 蒸镀在氢气等离子处理过的 ITO 表面^[22]可以增强空穴的注入;此外,在 NPB 空穴传输层中掺杂 NaCl 不但可以增强空穴的注入^[23],并且还可以增强器件的稳定性、延长器件的寿命。因此,金属卤化物对 OLED 器件空穴注入特性的影响已受到人们的关注,但目前人们在这方面的研究还不多。

SrF₂ 是一种化学性质稳定,不易和水及空气反应的金属氟化物。理论上而言,其稳定的物理、化学性质非常适合做 OLED 器件的界面缓冲层或掺杂剂。本文报道了 SrF₂ 掺杂的蓝色磷光 OLED 器件,该器件使用 SrF₂ 作为电子受体材料,和空穴

收稿日期: 2011-03-24; 修订日期: 2011-06-20

基金项目: 吉林省科技发展计划项目(20090346, 20100570) 资助项目

作者简介: 廖亚琴(1982-),女,甘肃兰州人,博士研究生,主要从事有机发光二极管及有机太阳能电池的研究。

*: 通讯联系人; E-mail: xingyuanliu@hotmail.com, Tel: (0431) 86176341

传输材料 NPB 共蒸形成 p-型掺杂的空穴传输层。另外,还制备了 0.5 nm 厚的 SrF_2 空穴缓冲层器件,用于和掺杂器件进行比较。实验结果证明, SrF_2 作为空穴缓冲层可以明显提高空穴的注入特性;而其作为 p-型掺杂剂,不但可以增强空穴的注入,更能提高空穴的传输能力。通过优化 SrF_2 的掺杂比例,我们制备出了高效率和高亮度的蓝色磷光 OLED 器件。

2 实 验

器件结构如图 1 所示。图 1 (a) 为参考器件,器件结构为:ITO/NPB(50 nm)/mCP:Flrpic(8%,35 nm)/Bphen(30 nm)/LiF(0.5 nm)/Al;图 1 (b) 为 SrF_2 空穴缓冲层器件,其结构为:ITO/ SrF_2 (0.5 nm)/NPB(50 nm)/mCP:Flrpic(8%,35 nm)/Bphen(30 nm)/LiF(0.5 nm)/Al;图 1 (c) 为 SrF_2 掺杂器件,其结构为:ITO/NPB: SrF_2 (3%,6%,8%,50 nm)/mCP:Flrpic(8%,35 nm)/Bphen(30 nm)/LiF(0.5 nm)/Al。其中,ITO 为阳极;NPB 为空穴传输材料;mCP 为主体材料;Flrpic 为蓝色磷光掺杂材料;Bphen 为电子传输材料;LiF 为电子注入材料;Al 为阴极,其厚度均为 100 nm。

参考器件的制备过程:将清洗过的 ITO 玻璃

放入真空室中,用氧等离子体处理 3 min 后,抽真空至 5.0×10^{-4} Pa。按照 NPB、mCP:Flrpic、Bphen、LiF、Al 的顺序进行蒸镀。mCP:Flrpic 制备过程中,mCP 的蒸镀速率为 0.3 nm/s,Flrpic 的蒸镀速率为 1.5 nm/min。其他有机材料的蒸镀速率均为 0.2 nm/s, LiF 的蒸镀速率为 0.05 nm/s,金属 Al 的蒸镀速率为 1.0 nm/s。

SrF_2 空穴缓冲层器件的制备过程和参比器件相同,只是需要在 ITO 阳极上先蒸镀一层 SrF_2 ,其蒸发速率为 0.02 nm/s。蒸镀 SrF_2 掺杂的空穴传输层的过程中 NPB 的蒸镀速率保持不变(0.2 nm/s),通过改变 SrF_2 的蒸镀速率来控制掺杂比例。其余各层的制备过程和参比器件一致。所有器件的制备中,掺杂比例均是指体积比,其准确度靠蒸发源上方独立的石英膜厚探头控制。

OLED 的电流密度-电压 ($J-V$) 特性使用 Keithley 2400 数字源表测试;薄膜厚度使用 Ambios XP-4 表面形貌仪来测量;OLED 器件的电致发光光谱使用 PR705 光谱仪测量;ITO 透明导电玻璃的功函数使用开尔文探针测试。本实验所有的测试均在常温常压下完成。所有的有机材料都是通过商业化渠道购买,未经过二次提纯。OLED 器件的有效发光面积为 $1 \text{ mm} \times 1.2 \text{ mm}$ 。

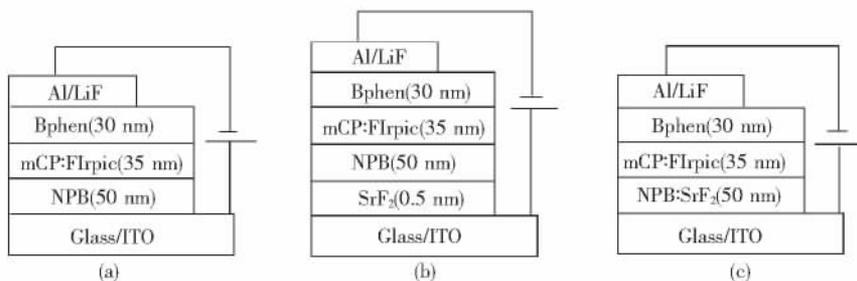


图 1 参比器件(a)、 SrF_2 缓冲层器件(b)及 SrF_2 空穴传输层掺杂器件(c)的结构示意图。

Fig. 1 Configurations of multilayer blue phosphorescent OLEDs, (a) reference device; (b) ITO/ SrF_2 anode device; (c) SrF_2 -HTL doping devices.

3 结果与讨论

为了系统研究 SrF_2 对蓝色磷光 OLED 器件空穴注入、传输特性及器件性能的影响,我们设计了 SrF_2 掺杂器件、 SrF_2 缓冲层器件和参比器件。图 2 为不同比例的掺杂器件、0.5 nm SrF_2 缓冲层器件及参比器件的 $J-V$ 特性曲线。从图中可以看出,不论是 SrF_2 掺杂器件还是阳极缓冲层器件,其 $J-V$

特性都优于参比器件,说明 SrF_2 确实可以有效地增强空穴的注入和传输。OLED 器件的阳极注入能力很大程度上取决于阳极和有机层之间的势垒高度,而这个势垒高度可以通过增强阳极的功函数而降低^[18]。为了研究 SrF_2 对 ITO 功函数的改变,我们测试了蒸镀有 1nm SrF_2 的 ITO 透明导电玻璃的功函数,并和未蒸镀前的 ITO 功函数做对比,如图 3 (a) 所示。图 3 (b) 为 SrF_2 缓冲层器件

的能级示意图,由图 3 (a)、(b)可知:ITO 表面蒸镀一层超薄的 SrF₂ 后,其功函数由 4.9 eV 增长到 5.15 eV,而 NPB 空穴传输层的 HOMO 能级为 5.4 eV,这使得阳极和空穴传输层之间的势垒高度由 0.5 eV 降低至 0.35 eV,从而增强了空穴的注入能力,导致 SrF₂ 缓冲层器件的 $J-V$ 特性优于参比器件。另一方面,我们发现,所有掺杂器件的

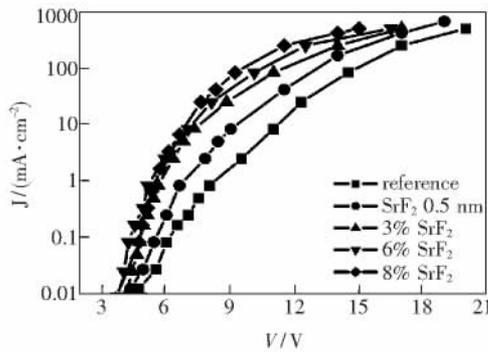


图 2 参比器件、SrF₂ 缓冲层器件及 SrF₂ (掺杂比例为 3%、6%、8%) 空穴传输层掺杂器件的电流密度-电压 ($J-V$) 特性曲线。

Fig. 2 $J-V$ characteristics of reference device, ITO/SrF₂ (0.5 nm) anode device, and SrF₂-HTL doping devices (doping ratios: 3%, 6%, 8%).

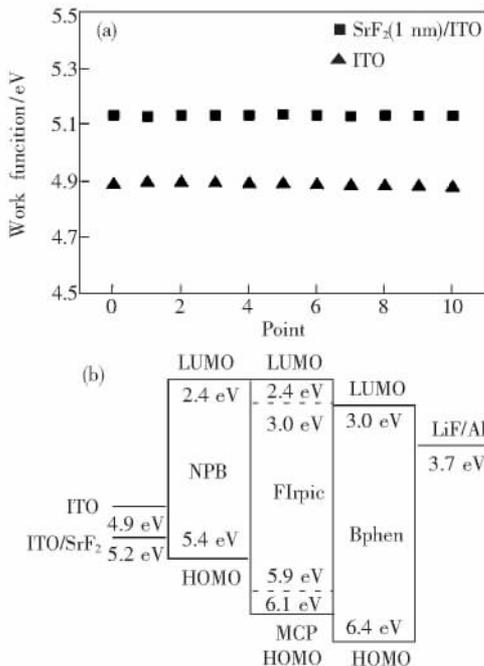


图 3 (a) ITO 和 1 nm SrF₂ 缓冲层修饰过的 ITO 的功函数对比图; (b) ITO/SrF₂ (0.5 nm) 空穴缓冲层器件的能级示意图。

Fig. 3 (a) Work function of ITO anode and SrF₂ (1 nm) / ITO anode; (b) Energy level diagram of ITO/SrF₂ (0.5 nm) anode device.

$J-V$ 特性都比缓冲层器件好,且掺杂比例的增长有效地降低了器件的工作电压。8% 掺杂比例的器件的 $J-V$ 特性最佳。其开启电压 (OLED 在 1 cd/m² 亮度时的驱动电压) 仅为 3.6 V,比参比器件低 1 V。OLED 器件的 $J-V$ 特性和开启电压主要由载流子的注入和传输决定,这说明 SrF₂ 的掺杂起到了增强注入与传输的作用。对于金属化合物在有机半导体材料中掺杂后,对载流子传输特性的增强可理解为金属化合物在有机材料中均匀掺杂后形成了偶极子列阵,改变了材料本身的极化率,增强了有机薄膜的介电常数,从而实现了增强载流子传输特性的目的^[24]。

图 4 为蓝色磷光 OLED 器件的电流密度-电流效率 ($J-\eta_j$) 和电流密度-流明效率 ($J-\eta_p$) 和特性曲线。由图可知,6% SrF₂ 掺杂的器件具有最高的电流效率 (26.9 cd/A) 和流明效率 (19.1 lm/W)。在整个电流密度范围内,该器件都具备最高的 $J-\eta_j$ 和 $J-\eta_p$ 特性。这一结果表明,6% 的掺杂比例为最优化的掺杂比例,器件不仅具备良好的注入

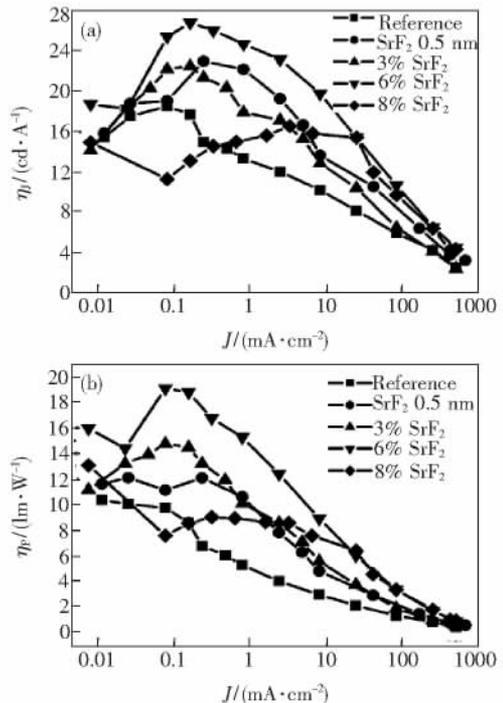


图 4 参比器件、SrF₂ 缓冲层器件及 SrF₂ (3%、6%、8%) 掺杂空穴传输层器件的电流密度-电流效率 ($J-\eta_j$) 特性曲线 (a) 和电流密度-流明效率 ($J-\eta_p$) 特性曲线 (b)。

Fig. 4 $J-\eta_j$ (a) and $J-\eta_p$ (b) characteristics of reference device, ITO/SrF₂ (0.5 nm) anode device and SrF₂-HTL doping devices (3%, 6%, 8%).

传输特性,而且空穴和电子的浓度是平衡的。8% SrF₂ 掺杂的器件虽然具备良好的 $J-V$ 特性,但是其 $J-\eta_j$ 和 $J-\eta_p$ 特性都比较差,在低电流密度下,甚至低于 SrF₂ 缓冲层器件。这说明过高的掺杂浓度会使器件内部存在过剩的空穴,并没有起到增强激子复合的作用,反而因空穴过剩导致了激

子的猝灭。3% SrF₂ 掺杂的器件,其 η_p 特性和 $J-\eta_j$ 特性和 SrF₂ 缓冲层器件的变化趋势接近,说明掺杂比例太低时,无法起到增强载流子传输的作用。不过,由图 4 和表 1 可以看出,所有掺杂器件的最高流明效率和电流效率都要高于参比器件。

表 1 蓝色磷光 OLED 器件的电致发光特性

Table 1 EL properties of the blue phosphorescent OLEDs

器件	亮度为 1 cd/m ² 时的工作电压 / V	最大流明效率 / (lm · W ⁻¹)	最大亮度 / (cd · m ⁻²)	最大电流效率 / (cd · A ⁻¹)
Reference	4.7	10.3	12 320	18.6
SrF ₂ 0.5 nm	4.3	12.1	21 530	23.1
SrF ₂ 3%	4.0	14.8	11 960	22.6
SrF ₂ 6%	3.7	19.1	22 220	26.9
SrF ₂ 8%	3.6	13.1	21 580	16.6

图 5 为所有器件的 $L-V$ 特性曲线。由图可知 6% SrF₂ 掺杂的器件的亮度最高,这个结果和其 $J-V$ 特性,及 η_p , $J-\eta_j$ 特性是一致的。但是,我们发现 8% SrF₂ 掺杂的器件的 η_p 和 $J-\eta_j$ 特性虽然不是非常好,但是其亮度很高(21 580 cd/m²),这是由于其工作电压非常低。低工作电压降低了

器件在较高电流密度时的热效应,减慢了器件的老化速度。这点可由图 4 看到,8% SrF₂ 掺杂的器件的效率在高电流密度下较其他器件下降缓慢,说明该器件在较高电流密度下具备良好的激子辐射跃迁效率,因而其亮度较高。此外,SrF₂ 缓冲层器件的电流效率和亮度都较高,这是因为尽管 SrF₂ 的掺杂提高了载流子在材料中的传输,但是同时不可避免的在材料中形成了陷阱电荷俘获中心,易引起激子的猝灭。

4 结 论

空穴的注入和传输是决定蓝色磷光 OLED 器件工作电压、器件效率的重要参数。使用 SrF₂ 无机金属氟化物作为电子受体掺杂材料,掺杂在 OLED 器件的空穴传输层中,克服了蓝色磷光 OLED 器件空穴注入不足的问题,有效地提高了器件的性能。该器件的最高电流效率为 26.9 cd/A,最高流明效率高达 19.1 lm/W。由于无机金属化合物良好的化学稳定性,因而 SrF₂ 掺杂的器件具有稳定的器件性能。

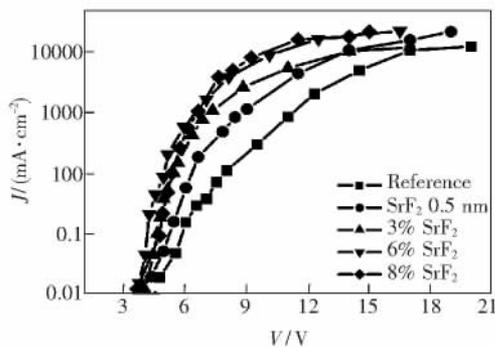


图 5 参比器件、SrF₂缓冲层器件及 SrF₂(3%, 6%, 8%) 掺杂空穴传输层器件的 $L-V$ 特性曲线。

Fig. 5 $L-V$ characteristics of Reference device, ITO/SrF₂ (0.5 nm) anode device, and SrF₂-HTL doping devices (3%, 6%, 8%).

参 考 文 献:

- [1] Tang C W, Vanslyke S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(12): 913-915.
- [2] Zheng X Y, Zhu W Q, Wu Y Z, et al. A white OLED based on DPVBi blue light emitting host and DCJTb red dopant [J]. *Displays*, 2003, **24**(3): 121-124.
- [3] Jiang Xueyin, Zhang Zhilin, Cao Jin, et al. White OLED with high stability and low driving voltage based on a novel buffer

- layer MoO_x [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007, **40**(18): 5553-5557.
- [4] Gong X, Ostrowski J C, Heeger A J, *et al.* Red electrophosphorescence from polymer doped with iridium complex [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(20): 3711-3713.
- [5] Kanno H, Ishikawa K, Nishio Y, *et al.* Highly efficient and stable red phosphorescent organic light-emitting device using bis[2-(2-benzothiazoyl) phenolato] zinc (II) as host material [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(12): 123509-1-3.
- [6] Ikai M, Tokito S, Sakamoto Y. Highly efficient phosphorescence from organic light-emitting devices with an exciton-block layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(2): 156-158.
- [7] Li Hongyan, Zhang Yuxiang, Zhang Hongke, *et al.* Effect of a series of host material on optoelectronic performance of red phosphorescent OLED [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2009, **30**(5): 585-589 (in Chinese).
- [8] Adachi C, Baldo M A, Forrest S R. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**(10): 5048-5051.
- [9] Watanabe S, Ide N, Kido J. High-efficiency green phosphorescent organic light-emitting devices with chemically doped layers [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2007, **46**(3A): 1186-1188.
- [10] Adachi C, Kwong R C, Djurovich P, *et al.* Endothermic energy transfer: A mechanism for generating very efficient high-energy phosphorescent emission in organic materials [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(13): 2082-2084.
- [11] Wong Kentsung, Chen Youming, Lin Yuting, *et al.* Nonconjugated hybrid of carbazole and fluorene: A novel host material for highly efficient green and red phosphorescent OLEDs [J]. *Org. Lett.*, 2005, **7**(24): 5361-5364.
- [12] Zhou Rui, Song Xinchao, Tian Jie, *et al.* Synthesis and spectroscopic properties of new blue-phosphorescent iridium complexes based on 2-difluorophenyl-4-methylpyridine and 2-(pyridyl-2-yl) imidazole as ligands [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, **31**(2): 279-284 (in Chinese).
- [13] Ishii H, Sugiyama K, Ito E, *et al.* Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic interfaces [J]. *Adv. Mater.*, 1999, **11**(12): 972-972.
- [14] Peisert H, Knupfer M, Fink J. Energy level alignment at organic/metal interfaces: Dipole and ionization potential [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(13): 2400-2402.
- [15] Blochwitz J, Pfeiffer M, Fritz T, *et al.* Low voltage organic light emitting diodes featuring doped phthalocyanine as hole transport material [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(6): 729-731.
- [16] Ganzorig C, Fujihira M. Improved drive voltages of organic electroluminescent devices with an efficient p-type aromatic diamine hole-injection layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**(25): 4211-4213.
- [17] Romero D B, Schaefer M. Effects of doping in polymer light-emitting-diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**(12): 1659-1661.
- [18] Chang C C, Hsieh M T, Chen J F, *et al.* Highly power efficient organic light-emitting diodes with a p-doping layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(25): 253504-1-3.
- [19] Ikeda H, Sakata J, Hayakawa M, *et al.* Low drive voltage OLEDs with a buffer layer having molybdenum oxide [J]. *SID*, 2006, **37**(1): 923-926.
- [20] Tu Aiguo, Zhou Xiang. OLEDs with Au/MoO₃ hole injection layer [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, **31**(2): 157-161 (in Chinese).
- [21] Leem D S, Park H D, Kang J W, *et al.* Low driving voltage and high stability organic light-emitting diodes with rhenium oxide-doped hole transporting layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(1): 011113-1-3.
- [22] Zhao J M, Zhang S T, Wang X J, *et al.* Dual role of LiF as a hole-injection buffer in organic light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(15): 2913-2915.
- [23] Kim J, Kim M, Kim J W, *et al.* Organic light emitting diodes using NaCl: N,N'-bis(naphthalene-1-yl)-N,N'-bis(phenyl) benzidine composite as a hole injection buffer layer [J]. *J. Appl. Phys.*, 2010, **108**(10): 103703-1-3.
- [24] Martin R L, Kress J D. Molecular and solid-state properties of tris(8-hydroxyquinolate)-aluminum [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, **61**(23): 15804-15811.

Highly Efficient Blue Phosphorescent Organic Light Emitting Devices with SrF₂ Doped Hole Transporting Layer

LIAO Ya-qin^{1,2}, GAN Zhi-hong¹, LIU Xing-yuan¹

(1. Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Strontium fluoride (SrF₂) was used as the p-type dopant in hole transporting layer (HTL) of blue phosphorescent OLEDs with different doping ratios. The hole injection and transporting of devices have been significantly improved. The 6% doping ratio device showed a high power efficiency (19.1 lm/W), current efficiency (26.9 cd/A), and luminance (22 220 cd/m²), which was superior to those for traditional ITO anode reference device with the data of 10.3 lm/W, 18.6 cd/A, and 12 320 cd/m², respectively.

Key words: blue phosphorescent OLED; hole transporting layer; doping; SrF₂

CLC number: TN383. 1

PACS: 78.60.Fi

PACC: 7290; 7860F

Document code: A

DOI: 10.3788/fgxb20113208.0803

Received date: 2011-03-24

《发光学报》成为美国《EI》收录源期刊

2010年3月25日,《发光学报》接到EI中国信息部通知:从2010年第1期起正式被《EI》(《工程索引》)收录为刊源。

EI作为世界领先的应用科学和工程学在线信息服务提供者,是全世界最早的工程文摘来源,一直致力于为科学研究者和工程技术人员提供最专业、最实用的在线数据、知识等信息服务和支持。《发光学报》进入EI收入系统,对加强我国发光学研究领域及论文作者开展更广泛的国内外交流,提升我国技术人员学术声誉具有积极的促进作用。

《发光学报》由中国物理学会发光分会、中国科学院长春光学精密机械与物理研究所主办,徐叙瑗院士和范希武研究员任名誉主编,申德振研究员担任主编。《发光学报》自1980年创刊以来,业内专家的大力支持下,得到了健康、快速的发展。《发光学报》2010年度影响因子为1.12,已成为我国物理学领域有较大影响的学术刊物。

《发光学报》能够进入《EI》,是国际社会对工作在发光学科研领域里的我国科学工作者学术水平的认可,是对长春光机所主办期刊的认可。《发光学报》成为《EI》源期刊后,将获得更好的办刊平台,为将《发光学报》办成有特色的精品期刊创造了良好的条件。