

文章编号: 1000-7032(2025)12-2334-10

漏电流对 p 型掺杂空穴注入层和有机发光二极管性能的影响

刘子辰, 秋梦宇, 秦大山*, 宗 威

(河北工业大学 化工学院, 天津 300401)

摘要: 采用 p 型掺杂层聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS)作为空穴注入层制备了有机发光二极管,考察了漏(电子)电流对 PEDOT:PSS 和器件性能的影响。研究发现,注入的电子可通过阴极在器件中扩散形成的分流通路进入 PEDOT:PSS,将 PEDOT 阳离子还原为 PEDOT 中性分子,从而降低了 PEDOT:PSS 的电导率,导致器件在高驱动电压下出现电流密度和亮度饱和甚至下降的现象。增加发光层或电子阻挡层的厚度、采用表面较平整的电子阻挡层、使用 n 型掺杂电子传输层均有助于抑制阴极原子的扩散,减少分流通路的形成,从而降低漏电流,增加激子生成区宽度,提高器件性能稳定性。本研究为 p-i-n 型有机发光二极管向高亮度应用(如电泵浦有机激光器和微型显示器)的发展提供了一些实用性见解。

关键词: 有机发光二极管; 电子泄露; 电导率降低; p 型掺杂空穴传输层; 器件性能; 稳定性

中图分类号: TN312.8

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250179

CSTR: 32170.14.CJL.20250179

Performance Degradations by Leaking Electrons in Organic Light-emitting Diodes Incorporating A p-doped Hole Transport Layer

LIU Zichen, QIU Mengyu, QIN Dashan*, ZONG Wei

(School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China)

* Corresponding Author, E-mail: qindashan@hebut.edu.cn

Abstract: OLEDs have been prepared using a p-doped layer poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) for hole injection, whereby the effects of leakage (electron) current on the PEDOT:PSS and device performances have been investigated. It is found that some injected electrons leak into PEDOT:PSS via the shunt paths formed due to the inevitable cathode diffusion through device, reducing PEDOT cations to neutral PEDOT molecules. This markedly decreases the conductivity of PEDOT:PSS, causing the saturations and even degradations of the current density and luminance of devices at high driving voltage. Increasing the thickness of either emissive or electron-blocking layer, using the smoother-surface electron-blocking layer and adopting n-doped electron transport layer all help suppress the diffusion of metal atoms and decrease the formation of parallel paths, which will alleviate the electron leakage and thereby increase the width of exciton formation zone and the device stability. The current research provides some useful and practical insights into the development of p-i-n organic light-emitting diodes towards high-luminance applications, such as electrically pumped organic lasers and microdisplays.

Key words: organic light-emitting diodes; electron leakage; conductivity decrease; p-doped hole transport layer; device performance; stability

收稿日期: 2025-06-26; 修订日期: 2025-07-15

基金项目: 河北省重点研发计划项目(21311401D)

Supported by Heibei Provincial Key Research Projects(21311401D)

1 引言

在过去的近四十年里,有机发光二极管(OLED)因其轻、薄且易于与柔性衬底集成的特性在世界范围内引起了广泛的关注^[1-10]。由于在材料和器件工程方面取得的巨大进步,有机发光二极管已被广泛用于生产移动电话和智能手表等中小型显示器。为了稳步推动有机发光二极管向高亮度应用方向发展,例如电泵浦有机激光器、微型显示器、IT 显示器和汽车显示器等,深入研究有机发光二极管性能的退化机制至关重要。

有机发光二极管的性能退化机制可分为光子学和电学两个方面。光子学机制主要与发光分子激发态的寿命有关。短寿命的激子能减缓有机发光二极管性能退化。一般而言,荧光有机发光二极管的稳定性要高于磷光和热激活延迟荧光有机发光二极管。为了探究有机发光二极管退化的电学机制,首先需要了解有机发光二极管中电流产生的方式。图 1 为有机发光二极管的等效电路。可以看出,有两种电流通过有机发光二极管流向外部电路,即复合电流和漏电流(J_r 和 J_l)。

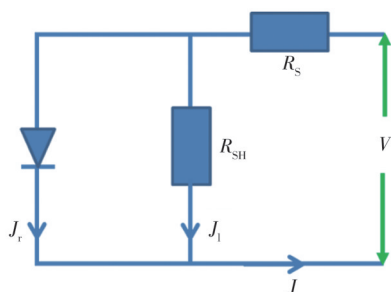


图 1 有机发光二极管的等效电路。 V 、 J 、 J_r 和 J_l 分别表示外加电压、器件电流、载流子复合电流和漏电流, R_s 和 R_{sh} 分别代表串联电阻和并联电阻

Fig.1 The equivalent circuit of OLED. The V , J , J_r and J_l represent the applied voltage, device current, bimolecular recombination current and leakage current, respectively. The R_s and R_{sh} stand for the series and shunt resistances, respectively

复合电流 J_r 是由从电极注入的空穴和电子在发光层中相互捕获形成激子而产生的,激子随后衰变发光或发热。因此, J_r 是有机发光二极管亮度的基础,目前几乎所有关于载流子动力学行为的研究都是围绕器件的 J_r 进行的^[11-16]。近年来,激子生成区宽度已被实验证明是影响有机发光二极管稳定性的一个关键因素^[17-18]:激子生成区越宽,

发光器件的稳定性越好。激子生成区是指发光层中产生 J_r 的区域。材料和器件参数对激子生成区宽度的影响可通过简易或通用载流子器件寿命模型进行模拟^[16,19]。最新的模拟结果表明,激子生成区中的载流子密度是与有机发光二极管稳定性相关的又一关键因素^[20]:激子生成区中的载流子密度越小,有机发光二极管的稳定性越强。

漏电流 J_l 主要是由分流通路引起的。分流通路降低了并联电阻,从而导致 J_l 增加。分流通路是由器件制造过程中产生的缺陷所引起的,例如,电极原子在器件中的扩散与器件设计无关。 J_l 不可能被完全去除,因为电极原子通过有机分子之间的缝隙(自由体积)扩散是不可避免的。在实用亮度如 $100 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 下, J_l 相对于 J_r 可以被控制得足够小。因此, J_l 对有机发光二极管性能退化的影响一直被忽视。

目前,最先进的有机发光二极管采用 p-i-n 结构^[5,21-24],即使用 p 型掺杂空穴传输层和 n 型掺杂电子传输层实现电荷注入。在器件结构中引入电掺杂层具有以下两个优势^[5]。首先,电掺杂层与电极形成欧姆接触,从而实现有效的电荷注入。其次,这些掺杂层具有高电导率,从而减少了电荷传输过程中的欧姆损耗。有机层的 p 型和 n 型掺杂机理分别如图 2(a)、(b)所示。

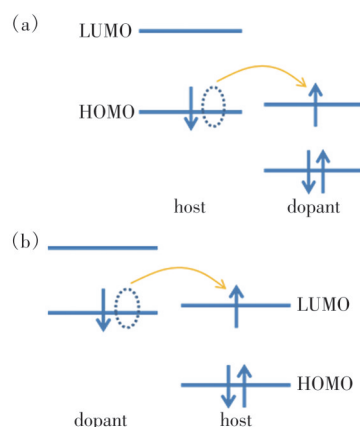


图 2 有机薄膜的 p 型(a)和 n 型(b)掺杂机制。曲线箭头表示自发电子转移;垂直箭头和虚线椭圆分别表示电子和空穴;母体 HOMO 上的空穴和 LUMO 上的电子代表自由载流子

Fig.2 The mechanisms of p- (a) and n-doping (b) of organic thin films. The curved arrows represent the spontaneous electron transfers. The vertical arrows and dotted ellipses signify electrons and holes, respectively. The hole in the HOMO of host and electron in the LUMO of host perform as free charge carriers

当掺杂剂的最低未占据分子轨道(LUMO)能级接近有机母体材料的最高已占据分子轨道(HOMO)能级时,如图 2(a)所示,电子从母体材料的 HOMO 自发地向掺杂剂的 LUMO 转移,形成了母体材料的 p 型掺杂,这导致母体中的自由空穴密度显著增加,从而提高母体材料的空穴电导率^[5]。当掺杂剂的 HOMO 能级接近有机母体材料的 LUMO 能级时,如图 2(b)所示,电子会自发地从掺杂剂的 HOMO 向母体材料的 LUMO 转移,形成了母体材料的 n 型掺杂,这导致母体中的自由电子密度显著增加,从而提高母体材料的电子电导率^[5]。显然, p(n)型掺杂有机层的性能容易受到电子(空穴)进入的影响,因为进入的电子(空穴)能够将母体阳离子(阴离子)还原(氧化)为中性分子,即减少了 p(n)型掺杂有机层的空穴(电子)密度,从而显著降低有机层的电导率,加速器件退化。

本文考察了漏电流对 p 型掺杂空穴注入层 PEDOT:PSS 和有机发光二极管性能的影响。研究发现,分流通路引起的漏(电子)电流通过电化学方法将 PEDOT 阳离子还原成 PEDOT 中性分子,从而降低了 PEDOT:PSS 层的电导率。这导致有机发光二极管在高驱动电压下出现电流密度和亮度饱和甚至下降的情况。增加发光层厚度、增加电子阻挡层厚度并降低表面粗糙度、使用 n 型掺杂电子传输层均有助于抑制漏电流,拓宽激子生成区,提高器件性能稳定性。本研究为提高 p-i-n 有机发光二极管在高亮度下的稳定性提供了一定的借鉴意义。

2 实 验

2.1 实验材料

本实验使用购买的氧化铟锡(ITO)薄膜涂层玻璃作为基底,面电阻为 10 Ω/□;使用 PEDOT:PSS 作为 p 型掺杂空穴注入/传输层;使用 N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPB)和 4,4'-二(9-咔唑)联苯(CBP)作为电子阻挡层;使用 8-羟基喹啉和铝(Alq3)作为发光层以及电子传输层;使用氟化锂(LiF)作为电子注入层;使用碳酸锂(Li₂CO₃)掺杂浴铜灵(BCP)(BCP: Li₂CO₃, 质量比为 4:1)作为 n 型掺杂电子传输层制备有机发光二极管发光器件。实验所用到的材料生产厂家及规格如表 1 所示。PEDOT:PSS、CBP、NPB、BCP 和 Alq3 的分子结构式如图 3 所示。

表 1 实验材料和试剂
Tab. 1 Materials and reagents

名称	生产厂家	规格
磁子	北京天堂河翰博创奇玻璃仪器有限公司	C42
ITO 基片	深圳华南湘城科技有限公司	面电阻~10 Ω/□
钨丝篮	中诺新材有限公司	W17305
无水乙醇	天津市康科德科技有限公司	分析纯
异丙醇	天津科密欧化学试剂有限公司	分析纯
PEDOT:PSS	德国拜耳公司	4083
NPB	吉林奥莱德光电材料股份有限公司	99.5%
CBP	吉林奥莱德光电材料股份有限公司	99.5%
BCP	吉林奥莱德光电材料股份有限公司	99.5%
Alq3	吉林奥莱德光电材料股份有限公司	99.5%
Al	中诺新材有限公司	99.99%
LiF	天津科锐思精细化工有限公司	99.99%
Li ₂ CO ₃	天津科锐思精细化工有限公司	分析纯

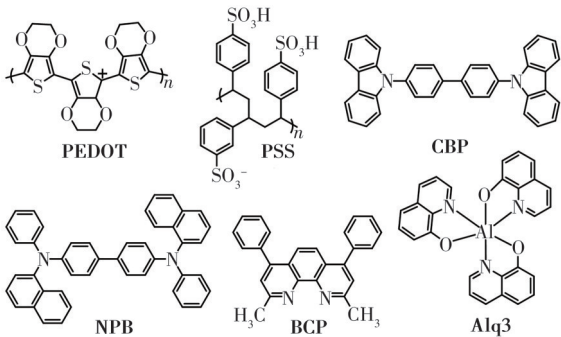


图 3 PEDOT:PSS、CBP、NPB、BCP 和 Alq3 的分子结构式
Fig.3 The molecular structures of PEDOT:PSS, CBP, NPB, BCP and Alq3

2.2 器件制备

实验室中有机发光二极管的制备可分为 ITO 导电基底预处理和功能薄膜制备两部分。

ITO 导电基底预处理步骤如下:(1)将 ITO 薄膜厚度为 110 nm、面电阻为 10 Ω/□的导电玻璃搓洗至表面形成均匀水膜且短时间内不会褪去;(2)超声清洗:无水乙醇(15 min)→异丙醇(15 min)→无水乙醇(15 min)→去离子水(15 min);(3)清洗干净的 ITO 基底放置在盛有去离子水的烧杯中液封,防止灰尘污染;(4)高纯氮气吹干,观察 ITO 基底表面是否有“水渍”污染;(5)臭氧处理:吹干后的 ITO 基底在紫外臭氧清洗机中预处理 25 min。然后进行后续操作。

功能薄膜制备工艺如下:将 PEDOT:PSS 旋涂到经过预处理的 ITO 基片上,转速为 2 000 r·min⁻¹,旋涂时间 30 s,然后在空气中 160 ℃条件下退火 15 min,得到厚度~30 nm 的薄膜,随后将 ITO/PEDOT:PSS 基片转移到真空镀膜机中;当背景真空压力抽至 5.0×10⁻⁴ Pa 时,根据设计好的器件结

构, 先后蒸镀 NPB 层、CBP 层、BCP: Li_2CO_3 (4: 1) 层、Alq3 层、LiF 层和 Al 阴极。通过直流稳压电源加热坩埚蒸发有机材料, 通过变压器加热钼舟和钨丝篮分别蒸发 Li_2CO_3 和 Al, 使用膜厚检测仪监控材料的蒸发速率和厚度, 使用金属掩模板将发光器件面积控制在 8 mm^2 左右。

2.3 器件表征

在空气条件下采用联机 Keithley 2400 型数字源表和 ST-86LA 屏幕亮度计分别测量器件的电流密度-电压特性和亮度。在同样环境条件下, 通过恒定电压模式测试器件的稳定性。利用原

子力显微镜 (AFM, Bruker Dimension Icon) 在轻敲模式下记录器件薄膜的表面形貌。采用 Bruker DektakXT 台阶仪和膜厚监控仪分别测量溶液法和真空蒸镀法制备的薄膜厚度。

3 结果与讨论

3.1 发光层厚度对器件性能的影响

为了研究发光层厚度对器件性能的影响, 制备了三个荧光有机发光器件, 其结构分别为 ITO/PEDOT: PSS 30 nm/NPB 10 nm/Alq3 x ($x=20, 40, 60$) nm/LiF 0.8 nm/Al, 分别表示为器件 A、B 和 C。图 4 比较了器件 A、B 和 C 的光电性能。

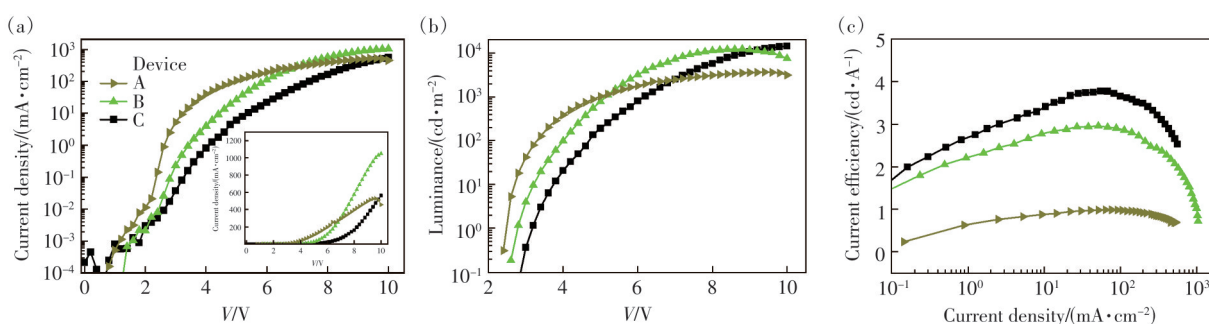


图 4 器件 A~C 的电流-电压(a)、亮度-电压(b)和效率-电流密度(c)特性曲线。(a)中插图为器件 A~C 的电流-电压特性曲线的线性坐标图

Fig.4 The J - V (a), luminance- V (b), and CE- J (c) characteristics for devices A-C. The inset in (a) is the linear J - V plots of devices A-C

从图 4(a)可以看出, 在给定电压下 (2~7 V 之间), 由于较厚的 Alq3 层能够引起较大的欧姆损耗, 所以电流密度按 $A > B > C$ 的顺序减小。然而, 当电压大于 7 V 时, 器件 B 的电流密度大于器件 A。当电压为 9 V 时, 器件 A、B 和 C 的电流密度分别为 496.6, 859.4, 346.7 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。从图 4(a) 的插图可以看出, 器件 A 的电流密度在电压为 9.6 V 时达到最大值, 然后随着电压增大而减小; 器件 B 在电压达到 8.8 V 后电流密度表现出一定的饱和; 器件 C 的电流密度直到电压升至 10 V 时也没有明显的饱和现象。

如图 4(b) 所示, 在给定电压下 ($\leq 5.2 \text{ V}$), 亮度按器件 $A > B > C$ 的顺序递减。而当电压大于 5.2 V 时, 器件 A 的亮度随电压的增加速度远小于器件 B 和器件 C。在电压为 9.4 V 时, 器件 A 的亮度达到最大值 3 667 $\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 。器件 B 的亮度在电压为 8.8 V 时达到最大值 12 300 $\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 。器件 C 的亮度随电压的增加而单调增加, 在电压为 10 V 时达到 14 254 $\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 。从图 4(c) 中可以看出, 在给定的电流密度下, 电流效率按器件 $C > B > A$ 的顺

序降低。器件 A、B 和 C 的最大电流密度分别为 0.98, 2.95, 3.77 $\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。

图 5 描述了由电极注入到发光器件中的载流子动力学行为。如图 5(a) 所示, 大多数注入的空穴和电子进入发光层并在激子生成区中相遇形成激子; 激子生成区宽度由空穴以跳跃方式从阳极输运至激子生成区的渡越时间 (t_h) 和电子以跳跃方式从阴极输运至激子生成区的渡越时间 (t_e) 决定, 注意 $t_h = t_e$ [16-17]。当 PEDOT: PSS 的电导率变小或 NPB 厚度变大时, t_h 随之变大, 为保证 t_h 与 t_e 相等, 激子生成区的右侧边缘向 ITO 方向移动, 激子生成区变窄, 这导致 t_e 变大, 从而实现 $t_h = t_e$ [17]。在复合电流形成的同时, 有一定数量的电子通过分流通路从负极传导至正极, 形成漏电流, 如图 5(b) 所示。

泄漏到 PEDOT: PSS 中的电子可将 PEDOT 阳离子还原为 PEDOT 中性分子, 从而降低 PEDOT: PSS 的电导率 [25]。随着驱动电压的增大, PEDOT: PSS 电导率下降明显, 导致器件在高电压下出现性能饱和。由于分流通路是阴极原子扩散导致

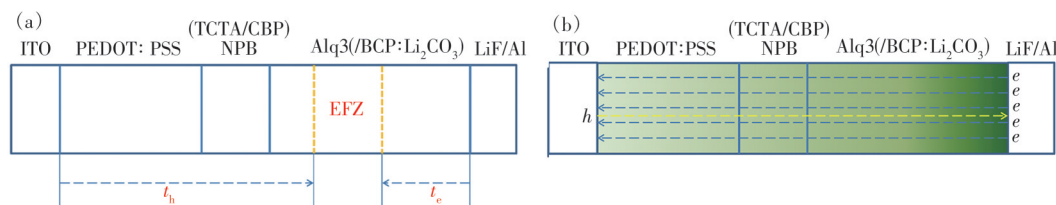


图5 有机发光二极管中复合电流(a)和漏电流(b)的载流子动力学过程。图(a)中,EFZ代表夹在两条黄色垂直虚线之间的激子生成区,位于Alq3发光层中;注意, $t_h=t_e$ 。图(b)中,分流通路是由Al在有机薄膜中扩散而形成的。从阴极到阳极梯度绿色填充逐渐减弱,代表由Al扩散形成的分流通路从阴极到阳极逐渐减少;与蓝色箭头代表的电子漏电流相比,黄色箭头代表的空穴漏电流可以忽略不计

Fig.5 The dynamic behaviors of charge carriers for recombination (a) and leakage current (b) in the OLEDs. In picture (a), the EFZ stands for exciton formation zone sandwiched between two yellow vertical dash lines, which lies within the Alq3 emissive layer; the t_h is equal to t_e . In picture (b), the shunt paths are formed due to the cathode diffusion through organic thin films. The gradient green filling becomes decreased from cathode to anode, implying that the formation of shunt paths due to Al diffusion becomes reduced from cathode to anode. The hole leakage (yellow dashed arrow) is neglected, compared to the electron leakage (blue dashed arrows)

的,所以随着发光层厚度的增加,形成的分流通路会减少。这意味着随着Alq3层厚度的增加,泄露到PEDOT:PSS中的电子数量有所减少,这与图6中并联电阻按器件A<B<C的顺序增加是

一致的,从而解释了图4中器件A~C的电流密度及亮度的比较关系。因此,可以认为厚的发光层有利于p-i-n有机发光二极管在高亮度下稳定工作。

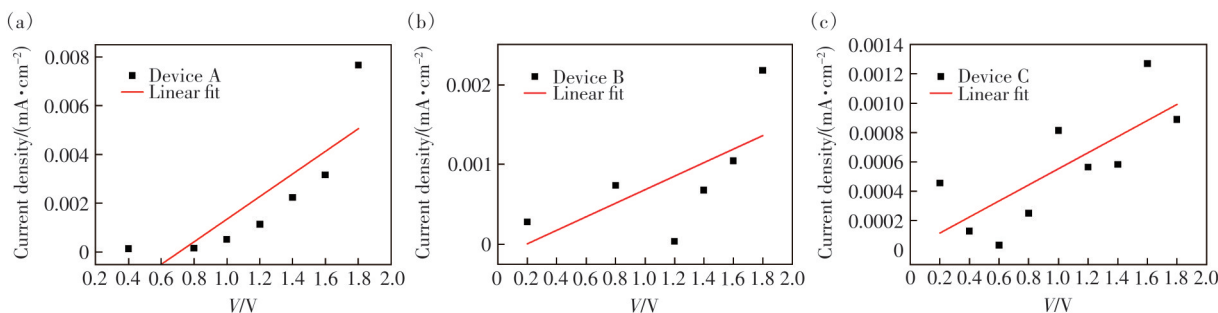


图6 器件A~C的电流-电压特性曲线在欧姆特性区的线性拟合。器件A、B和C的拟合斜率分别为 4.6×10^{-3} , 8.5×10^{-4} , $5.5 \times 10^{-4} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-2}$,由此估算器件A、B和C的并联电阻分别为0.22, 1.18, $1.82 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$

Fig.6 The linear fits of the J - V characteristics in the Ohmic zones of devices A~C. The slopes for the devices A, B and C are fit to be 4.6×10^{-3} , 8.5×10^{-4} , $5.5 \times 10^{-4} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-2}$, respectively. Thus, the shunt resistances for the devices A, B and C are estimated to be 0.22, 1.18, $1.82 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$

3.2 电子阻挡层厚度对器件性能的影响

为了探究电子阻挡层厚度对有机发光二极管性能的影响,制备了结构为ITO/PEDOT:PSS 30 nm/NPB 30 nm/Alq3 20 nm/LiF 0.8 nm/Al的有机发光器件,记为器件D。图7为器件A和D的光电性能。

如图7(a)所示,在给定电压下(位于2.4~4.8 V之间),器件A的电流密度大于器件D,这与较厚的NPB层引起较大的欧姆损耗是一致的。当给定电压大于4.8 V时,器件A的电流密度小于器件D。这是因为较厚的NPB层能更好地抑制漏电流,从而使PEDOT:PSS在高电压时保持较大的

电导率。如图8所示,器件D的并联电阻为 $0.71 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$,大于器件A的并联电阻($0.22 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$),这解释了图7(a)中器件A和器件D的电流密度在较高电压下的比较关系。当驱动电压为9 V时,器件A和器件D的电流密度分别为 $496.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $806.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

如图7(b)所示,在给定电压下($\leq 4.4 \text{ V}$),器件A的亮度大于器件D;当电压大于4.4 V时,器件A的亮度小于器件D。当电压为9 V时,器件A和D的亮度分别为 $3595 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $6501 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 。从图7(c)可以看出,在给定电流密度下,器件A的电流效率低于器件D。器件A和D的最大电流效率

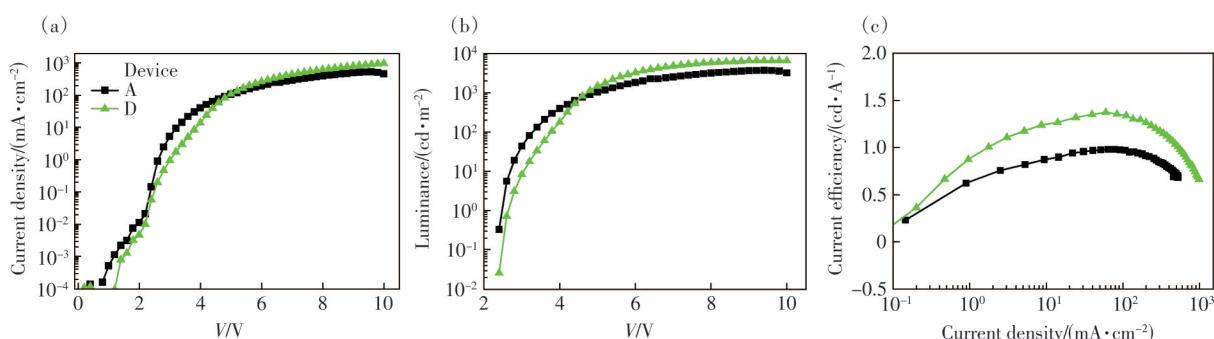
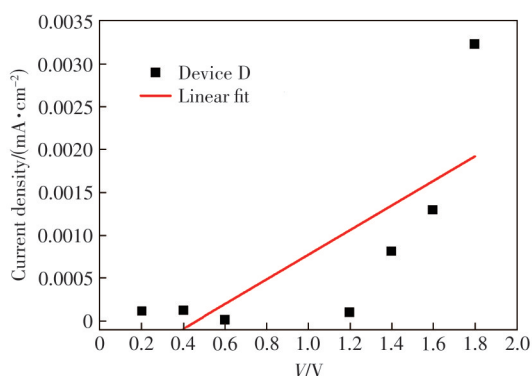


图 7 器件 A 和 D 的电流-电压(a)、亮度-电压(b)和效率-电流密度(c)特性曲线

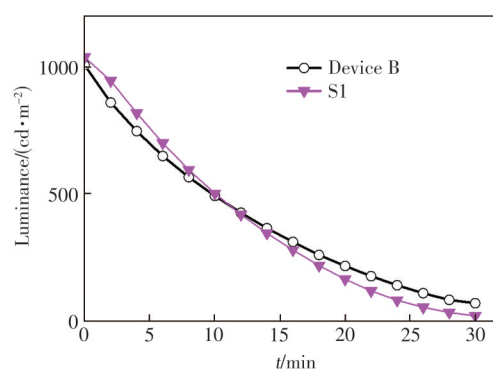
Fig.7 The J - V (a), luminance- V (b), and CE- J (c) characteristics for devices A and D图 8 器件 D 的电流-电压特性曲线在欧姆特性区的线性拟合。器件 D 的斜率拟合为 $1.4 \times 10^{-3} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-2}$, 由此估算器件 D 的并联电阻为 $0.71 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ Fig.8 The linear fit of the J - V characteristics in the Ohmic zone of device D. The slope for the device D is fit to be $1.4 \times 10^{-3} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-2}$. Thus, the shunt resistance for the device D is estimated to be $0.71 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$

分别为 $0.98 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 和 $1.37 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。

3.3 电子阻挡层厚度对器件稳定性的影响

为了探究电子阻挡层厚度对器件稳定性的影响,制备了结构为 ITO/PEDOT:PSS 30 nm/NPB 20 nm/Alq3 40 nm/LiF 0.8 nm/Al 的器件,记作器件 S1。图 9 为器件 B 和 S1 在初始亮度为 $1000 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 下的衰减曲线。可以看到,器件 B 和 S1 的亮度退化到初始值 50% 所需的时间 (T_{50}) 基本一致,均约为 10 min。

从器件结构上看,器件 B 中的 t_h 应小于器件 S1,这使得器件 B 的激子生成区宽度应大于器件 S1^[17-19]。因此,主观推断器件 B 的寿命应该比器件 S1 长。但是,由于器件 B 中的漏电流比器件 S1 中的严重,因此器件 B 中 PEDOT:PSS 电导率下降要快于器件 S1。PEDOT:PSS 电导率降低,一方面使器件在恒定电压下的亮度降低,另一方面增加了 t_h (图 5(a)),从而减小了激子生成区宽度^[19],这些都加速了器件性能退化。因此,器件 B 和 S1 表现

图 9 器件 B 和 S1 在初始亮度为 $1000 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,亮度随时间的衰减曲线。二者的驱动偏压分别为 5.43 V 和 5.77 VFig.9 The degradation curves of luminance with time at initial luminance of $1000 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ for devices B and S1. The biases for driving for devices B and S1 are 5.43 V and 5.77 V, respectively

出几乎相同的稳定性。

3.4 电子阻挡层形貌对器件性能的影响

为了研究电子阻挡层形貌对器件性能的影响,制备了结构为 ITO/PEDOT:PSS 30 nm/CBP 10 nm/Alq3 40 nm/LiF 0.8 nm/Al 的电致发光器件,表示为器件 E。图 10 比较了器件 B 和 E 的光电性能。

从图 10(a)可以看出,当电压 $\geq 3 \text{ V}$ 时,器件 B 的电流密度大于器件 E,这归因于从 PEDOT:PSS 到 NPB 的空穴注入势垒大于从 PEDOT:PSS 到 CBP 的空穴注入势垒。图 10(a)中的插图显示,器件 B 的电流密度在大于 $805.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (对应电压为 8.8 V) 时开始出现一定程度的饱和,而器件 E 的电流密度在超过 $357.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (对应电压为 8.4 V) 就开始出现一定程度的饱和。这表明,相比于 CBP, NPB 能更好地抑制漏电流和 PEDOT:PSS 电导率的降低。如图 11 所示,器件 E 的并联电阻为

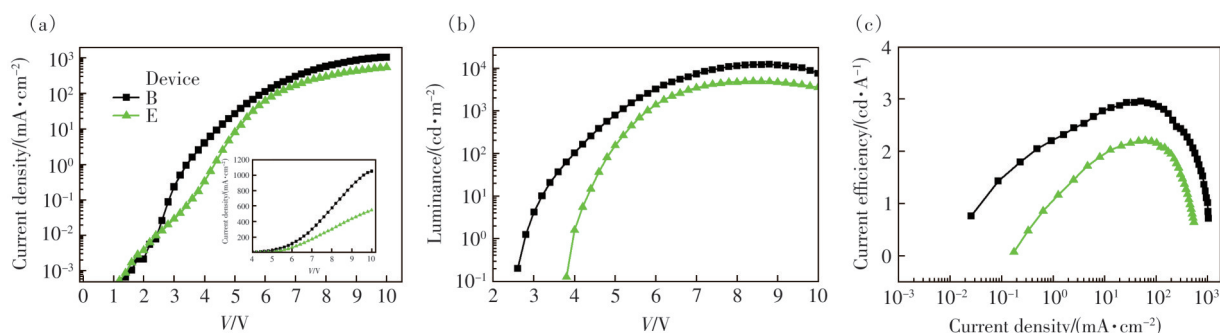


图 10 器件 B 和 E 的电流-电压(a)、亮度-电压(b)和效率-电流密度(c)特性曲线。(a)中插图为器件 B 和 E 的电流-电压特性曲线的线性坐标图

Fig.10 The J - V (a), luminance- V (b), and CE- J (c) characteristics for devices B and E. The inset in (a) is the linear J - V plots of devices B and E

$0.7 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 小于器件 B 的并联电阻 ($1.18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$), 这解释了相比于器件 E, 器件 B 的电流密度在达到较大值后才出现一定程度的饱和。一般认为, 具有光滑表面的薄膜有助于抑制分流通路的形成。图 12 比较了结构为 ITO/PEDOT:PSS/10 nm NPB 的样品和结构为 ITO/PEDOT:PSS/10 nm CBP 样品的表面形貌。可以看出, ITO/PEDOT:PSS/10 nm NPB 样品的均方根粗糙度小于 ITO/PEDOT:PSS/10 nm CBP 样品, 这说明前者比后者更加平整。因此, NPB 比 CBP 能更有效地阻断电子泄漏。在电压为 9 V 时, 器件 B 和 E 的电流密度分别达到了 $859.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $434.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

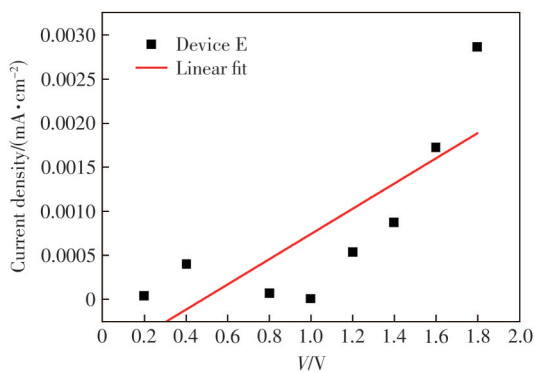


图 11 器件 E 的电流-电压特性曲线在欧姆特性区的线性拟合。器件 E 的拟合斜率为 $1.43 \times 10^{-3} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-2}$, 由此估算器件 E 的并联电阻为 $0.7 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$

Fig.11 The linear fit of the J - V characteristics in the Ohmic zones of device E. The slope for the device E is fit to be $1.43 \times 10^{-3} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-2}$, respectively. Thus, the shunt resistance for the device E is estimated to be $0.7 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$

从图 10(b)可以看出, 在给定电压下, 器件 B 的亮度高于器件 E。器件 B 的亮度在 8.8 V 达到最大值 ($12300 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$), 器件 E 的亮度在 8.4 V 达

到最大值 ($4905 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$)。在电压为 9 V 时, 器件 B 和 E 的亮度分别为 $11750 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $4678 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 。如图 10(c) 所示, 在给定电流密度下器件 B 的电流效率高与器件 E。器件 B 和器件 E 的最大电流效率分别为 $2.95 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 和 $2.21 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。器件 B 比器件 E 表现出更好的发光效率, 这是因为, 器件 B 通过更有效地抑制漏电流、阻止 PEDOT:PSS 电导率降低, 实现了比器件 E 更小的 t_h (图 5(a)), 从而拓宽了激子生成区, 减弱了激子-极化子湮灭效应, 使激子辐射发光效率得到提升。

3.5 n 型掺杂电子传输层对器件性能的影响

为了探究 n 型掺杂电子传输层 (又称为空穴阻挡层) 对发光器件性能的影响, 制备了两个结构为 ITO/PEDOT:PSS 30 nm/NPB x (x 分别为 10 和 30) nm /Alq3 30 nm/BCP: Li_2CO_3 (4:1) 30 nm/Al 的有机发光二极管, 分别表示为器件 F 和器件 G。图 13 比较了器件 C、F 和 G 的光电性能。

从图 13(a) 可以看出, 尽管器件 F 中的 30 nm BCP: Li_2CO_3 (4:1) 比器件 C 中的 30 nm Alq3 具有更高的导电能力, 但器件 C 仍表现出比器件 F 更好的电流-电压特性曲线。这是因为, Li_2CO_3 在热蒸发过程中分解产生的 Li 原子因其尺寸较小从而比 Al 原子更容易扩散进入 PEDOT:PSS, 导致其电导率严重下降。器件 G 的电子阻挡层厚度大于器件 F, Li 原子扩散进入 PEDOT:PSS 有所减弱, 因此器件 G 的电流-电压特性曲线相比于器件 F 有显著改善。在 $2.4 \text{ V} \leq \text{电压} \leq 7.2 \text{ V}$ 时, 器件 G 的电流-电压特性曲线优于器件 C; 而在电压大于 7.2 V 时, 器件 G 的电流-电压特性曲线比器件 C 差。当电压达到 10 V 时, 器件 C、F 和 G 的电流密度分别为 564, 50.1, 352.8 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

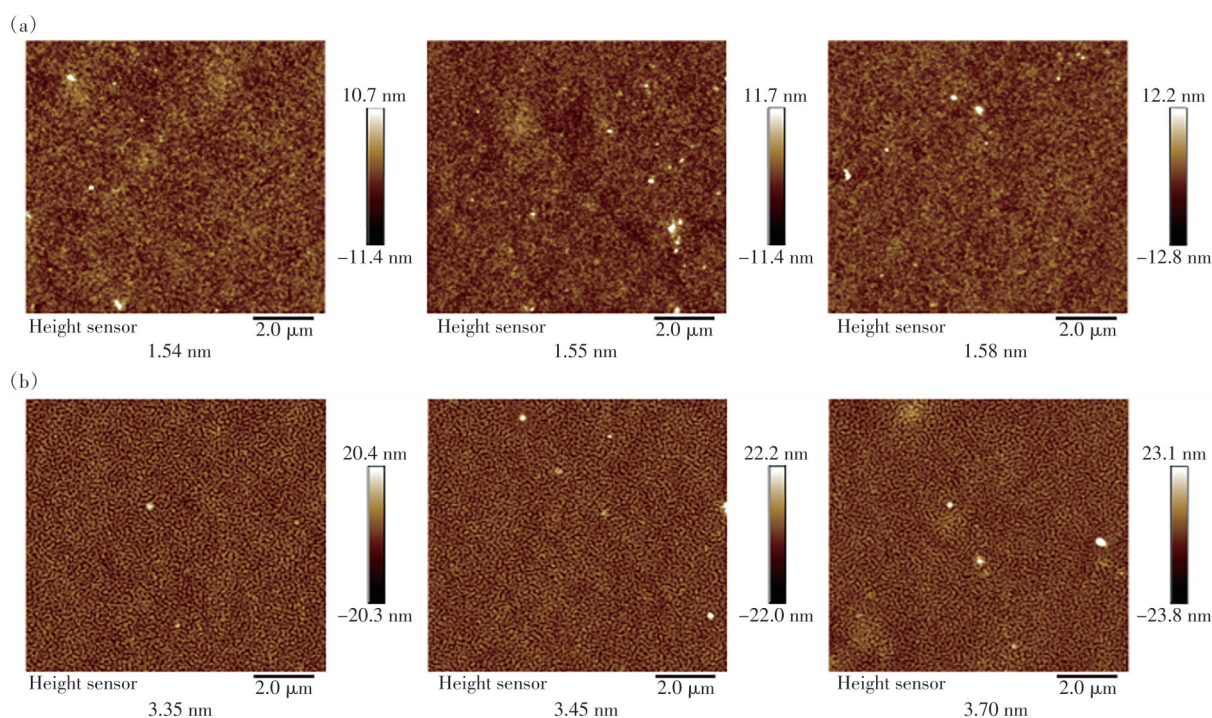


图 12 ITO/PEDOT:PSS/10 nm NPB 样品(a)和 ITO/PEDOT:PSS/10 nm CBP 样品(b)中 3 个不同区域的 AFM 高度图和均方根粗糙度

Fig.12 The AFM height images and root-mean-square roughness of the three different areas in the samples of ITO/PEDOT:PSS/10 nm NPB (a) and ITO/PEDOT:PSS/10 nm CBP (b)

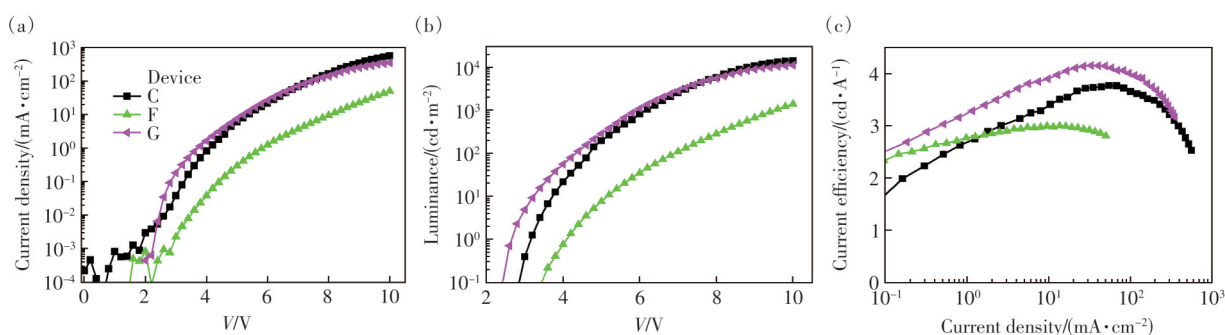


图 13 器件 C、F 和 G 的电流-电压(a)、亮度-电压(b)和效率-电流密度(c)特性曲线

Fig.13 The J - V (a), luminance- V (b), and CE- J (c) characteristics for devices C, F and G

如图 13(b)所示,在给定电压下,器件 C 和 G 的亮度高于器件 F。与器件 C 相比,器件 G 在电压小于 7.8 V 时亮度较大,而在电压大于 7.8 V 时亮度较小。在电压为 10 V 时,器件 C、F 和 G 的亮度分别为 14 254, 1 407, 11 177 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 。图 13(c)显示出在给定电流密度下,器件 G 的电流效率高于器件 C 和 F。器件 C、F 和 G 的最大电流效率分别为 3.77, 3.04, 4.16 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 。

从图 14 可以得到器件 F 和 G 的并联电阻分别为 4.12 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 4.18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 均高于器件 C (1.82 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2$), 这说明 BCP:Li₂CO₃(4:1) 薄膜比

Alq3 薄膜更好地阻挡了 Al 原子的扩散, 抑制了分流通路的形成。因此, 器件 G 在较低电压下的电流密度高于器件 C (部分归因于 BCP:Li₂CO₃(4:1) 的电导率大于 Alq3)。但是, 在较高电压下, BCP:Li₂CO₃(4:1) 薄膜中的轻金属原子 Li 开始向 PEDOT:PSS 扩散, 进一步降低了其电导率, 从而导致器件 G 的电流密度低于器件 C。因此, 抑制 n 掺杂剂的扩散对 p-i-n 有机发光二极管在高亮度下的稳定性至关重要。具有大原子半径的重金属原子如 Cs 在器件中的扩散性弱, 有助于抑制分流通路特别是在高驱动电压下的形成。

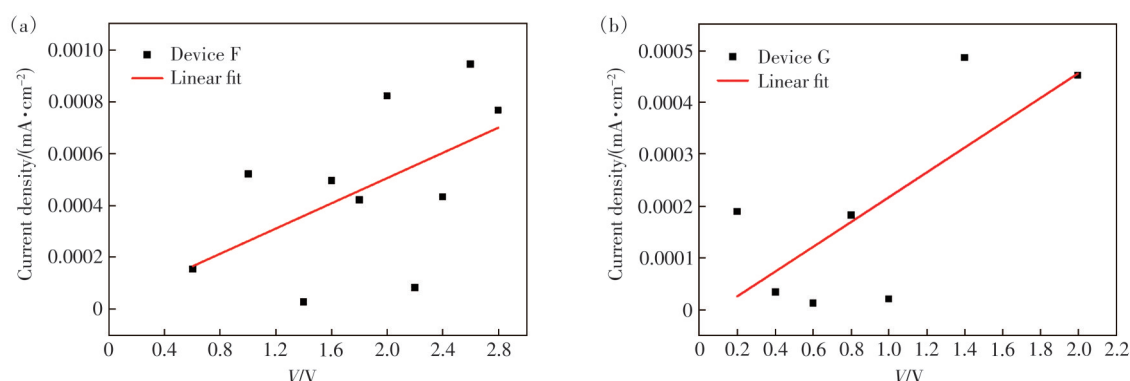


图 14 器件 F(a) 和 G(b) 的电流-电压特性曲线在欧姆特性区的线性拟合。器件 F 和 G 的拟合斜率分别为 $2.43 \times 10^{-4} \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $2.39 \times 10^{-4} \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-2}$, 由此估算器件 F 和 G 的并联电阻分别为 $4.12 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 $4.18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$

Fig. 14 The linear fits of the J - V characteristics in the Ohmic zones of devices F (a) and G (b). The slopes for the devices F and G are fit to be $2.43 \times 10^{-4} \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-2}$ and $2.39 \times 10^{-4} \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectively. Thus, the shunt resistances for the devices F and G are estimated to be $4.12 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ and $4.18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$

4 结 论

本研究考察了有机发光二极管中漏(电子)电流对 PEDOT:PSS 空穴注入层及器件性能的影响。研究发现,漏电流会降低 PEDOT:PSS 的电导率从而导致器件性能退化。金属阴极原子在器件中扩散形成的分流通路是漏电流产生的主要原因。增加电子阻挡层和发光层的厚度、降低电子阻挡层的表面粗糙度均有助于抑制阴极原子在器件中的扩散,减少分流通路的形成,降低漏电流,从而缓解器件在高电压下的性能下降,拓宽激子生成区,提高器件稳定性。 n 型掺杂层 BCP: Li_2CO_3 有利于阻挡阴极 Al 原子的扩散,降

低漏电流,提高器件并联电阻;但是, Li 原子因其小的原子半径在高驱动电压下扩散会加剧,导致器件性能下降。可通过使用大原子半径的重金属原子例如 Cs 作为 n 型掺杂剂来抑制分流通路特别是在高驱动电压下的形成。目前的研究表明,抑制漏电流是开发高稳定性、高亮度 p - i - n 有机发光二极管的关键技术之一。本文的研究结果也适用于磷光和热活化延迟荧光有机发光二极管。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250179>

参 考 文 献:

- [1] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51(12): 913-915.
- [2] 程翠然, 陈玉煊, 秦大山, 等. n 型掺杂 PTCDA 复合材料对有机发光二极管性能的提高 [J]. *发光学报*, 2011, 32(4): 387-392.
 CHENG C R, CHEN Y H, QIN D S, *et al.* Lithium carbonate doped 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride for enhanced performance in organic light emitting diode [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2011, 32(4): 387-392. (in Chinese)
- [3] 崔东岳, 王帅, 李淑红, 等. 调控空穴传输层的分子取向提高有机发光二极管性能 [J]. *发光学报*, 2021, 42(5): 691-699.
 CUI D Y, WANG S, LI S H, *et al.* Improving performance of organic light-emitting diodes by tuning molecular orientation in hole transport layer [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(5): 691-699. (in Chinese)
- [4] 李晓霞, 田甜甜, 杨睿浩, 等. 基于蓝光 HLCT 材料 pCzAnN 作敏化主体的单发光层白光有机发光二极管 [J]. *发光学报*, 2024, 45(11): 1747-1757.
 LI X X, TIAN T T, YANG R H, *et al.* Single-emitting layer white organic light-emitting diodes with blue HLCT material of pCzAnN as sensitizer host [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(11): 1747-1757. (in Chinese)
- [5] WALZER K, MAENNIG B, PFEIFFER M, *et al.* Highly efficient organic devices based on electrically doped transport layers [J]. *Chem. Rev.*, 2007, 107(4): 1233-1271.

- [6] UOYAMA H, GOUSHI K, SHIZU K, *et al.* Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence [J]. *Nature*, 2012, 492(7428): 234-238.
- [7] LI W J, PAN Y Y, YAO L, *et al.* A hybridized local and charge-transfer excited state for highly efficient fluorescent OLEDs: molecular design, spectral character, and full exciton utilization [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2014, 2(9): 892-901.
- [8] JEON S O, LEE K H, KIM J S, *et al.* High-efficiency, long-lifetime deep-blue organic light-emitting diodes [J]. *Nat. Photonics*, 2021, 15(3): 208-215.
- [9] ZHAO H N, ARNESON C E, FAN D J, *et al.* Stable blue phosphorescent organic LEDs that use polariton-enhanced Purcell effects [J]. *Nature*, 2024, 626(7998): 300-305.
- [10] LIU G H, LI Z Y, HU X X, *et al.* Efficient and stable one-micrometre-thick organic light-emitting diodes [J]. *Nat. Photonics*, 2022, 16(12): 876-883.
- [11] NOGUCHI Y, KIM H J, ISHINO R, *et al.* Charge carrier dynamics and degradation phenomena in organic light-emitting diodes doped by a thermally activated delayed fluorescence emitter [J]. *Org. Electron.*, 2015, 17: 184-191.
- [12] WU J H, FISCHER A, REINEKE S. Investigating free charge-carrier recombination in organic LEDs using open-circuit conditions [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(7): 1801426.
- [13] AHMAD V, SOBUS J, GREENBERG M, *et al.* Charge and exciton dynamics of OLEDs under high voltage nanosecond pulse: towards injection lasing [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 4310.
- [14] ZEDER S, KIRSCH C, AEBERHARD U, *et al.* Coupled 3D master equation and 1D drift-diffusion approach for advanced OLED modeling [J]. *J. Soc. Inf. Disp.*, 2020, 28(5): 440-449.
- [15] MIYAMAE T, TAKADA N, OHATA H, *et al.* Direct probing of charge carrier behavior in multilayered organic light-emitting diode devices by time-resolved electric-field-induced sum-frequency generation spectroscopy [J]. *Appl. Phys. Express*, 2017, 10(10): 102101.
- [16] QIN D S. Modeling the width of exciton formation zone in organic light emitting diode [J]. *Displays*, 2023, 76: 102341.
- [17] LIU W X, CUI R Z, GUAN X, *et al.* Investigating the exciton formation zone and its roles in phosphorescent organic light emitting diodes [J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 2021, 36(12): 125014.
- [18] ZHAO H L, LIU W X, CUI R Z, *et al.* Effects of charge mobilities and exciton blocking capabilities of charge blocking layers on the performance of organic light-emitting diodes [J]. *Displays*, 2022, 74: 102287.
- [19] QIN D S, ZHAO H L. Modeling the impacts of energetic disorder and charge transport on the exciton formation zone in organic light-emitting diodes [J]. *Phys. Scr.*, 2023, 98(7): 075944.
- [20] QIN D S. Modeling the carrier density in the exciton formation zone of organic light-emitting diode under high current injection [J]. *Displays*, 2024, 83: 102678.
- [21] YOSHIDA K, GONG J Y, KANIBOLTSKY A L, *et al.* Electrically driven organic laser using integrated OLED pumping [J]. *Nature*, 2023, 621(7980): 746-752.
- [22] HE G F, SCHNEIDER O, QIN D S, *et al.* Very high-efficiency and low voltage phosphorescent organic light-emitting diodes based on a p-i-n junction [J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, 95(10): 5773-5777.
- [23] DUAN Y, MAZZEO M, MAIORANO V, *et al.* Extremely low voltage and high bright p-i-n fluorescent white organic light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(11): 113304.
- [24] SANDANAYAKA A S D, MATSUSHIMA T, BENCHEIKH F, *et al.* Indication of current-injection lasing from an organic semiconductor [J]. *Appl. Phys. Express*, 2019, 12(6): 061010.
- [25] QIN D S, WANG M X, CHEN Y H, *et al.* Electron injection via doped p-n heterojunction for inverted organic light emitting diodes [J]. *Phys. Scr.*, 2014, 89(1): 015802.



刘子辰(2000–),男,河北兴隆人,硕士研究生,2023年于河北工业大学获得学士学位,主要从事有机发光二极管和有机太阳能电池器件制备方面的研究。

E-mail: liul3293269016@126.com



秦大山(1974–),男,吉林辉南县人,博士,教授,硕士生导师,2001年于中国科学院长春应用化学研究所获得博士学位,主要从事有机高分子光电子材料与器件的研究。

E-mail: qindashan@hebut.edu.cn