

文章编号: 1000-7032(2009)02-0162-05

# CBP 有机薄膜对 MEH-PPV 聚合物发光二极管性能的影响

万 晖<sup>1</sup>, 李 博<sup>2</sup>, 孙三春<sup>2</sup>, 魏 斌<sup>2</sup>, 张俊英<sup>1</sup>

(1. 北京航空航天大学 材料物理与化学中心, 北京 100083;

2. 上海大学 新型显示技术实验室, 上海 200072)

**摘要:** 以聚合物发光材料 MEH-PPV 为发光层的聚合物发光二极管的 ITO 阳极与发光层之间, 加入一层溶解于氯仿中的有机小分子 CBP, 能显著改善发光器件的电流特性。在电压较低的时候能提高电流, 在电压较高的时候能抑制电流, 从而增加工作电压范围。此外, 器件的电流效率也能得到显著的提高。实验结果表明, 加入 CBP 层后, 在低电压时, CBP 层能够减缓空穴注入到发光层中, 将其限制在 CBP 层, 从而在器件中形成一个内电场, 有助于电子的传输, 降低开启电压, 提高发光亮度。在电压较高时, CBP 作为电子阻挡层, 能阻挡电子漏泄到阳极, 从而使在复合区的空穴与少数载流子电子的复合效率提高, 改善器件的性能。

**关 键 词:** CBP; MEH-PPV; 聚合物发光二极管; 电流效率

**中图分类号:** TN383.1; TN873.3

**PACS:** 78.60.Fi

**PACC:** 7860F

**文献标识码:** A

## 1 引言

聚合物发光二极管 (PLEDs) 由于它在全色显示方面的应用潜力, 近些年吸引了众多科学工作者的注意力, 越来越多的研究工作者投入到了这一领域的科学的研究之中<sup>[1~6]</sup>。自从聚合物 poly (p-phenylene vinylene) (PPV) 出现以后, 很大一部分研究工作致力于提高器件的性能, 如稳定性、寿命、发光效率等, 并极力扩展器件的发光谱段, 以覆盖整个可见区满足产业化的应用要求。聚合物发光二极管的工作原理是用 ITO 透明电极和金属电极分别作为器件的阳极和阴极, 有机聚合物为发光层, 在一定电压驱动下, 电子和空穴分别从阴极和阳极注入到电子和空穴传输层, 然后分别迁移到发光层, 形成激子使发光分子激发, 经过辐射跃迁发出可见光<sup>[7]</sup>。

目前广泛使用的 PLEDs 的发光层是聚对亚苯基亚乙烯基及其衍生物 (MEH-PPV), 聚噻吩以及其衍生物, 聚𫫇二唑以及其衍生物, 聚三苯胺类聚合物等<sup>[8]</sup>。

另外, 一般的 PLEDs 器件都有一功函数较高的阳极 ITO 和另一功函数较低的阴极 (碱金属或

碱土金属), 并在两极中间夹着一层或多层聚合物, 所以载流子的行为过程直接决定着器件的性能。目前多数以 MEH-PPV 作为发光层器件使用的空穴注入和传输层是 PEDOT-PSS, PVK 等<sup>[9]</sup>。由于电子在半导体聚合物中是少数载流子, 所以提高有效电子的注入数量, 提高电流效率以提高器件的发光效率, 是现在的主要研究方向<sup>[10]</sup>。

然而, 由于高分子材料的成本相对较高, 材料的纯度和制作程序要求也较高, 因此本文主要研究通过加入一层小分子电子阻挡层以提高器件的发光性能。初步研究表明, 在 ITO 阳极和 MEH-PPV 发光层之间加入一层 CBP (4,4'-N,N'-二咔唑-联苯), 能提高电流效率, 改善器件的性能。

## 2 实验

器件的基本结构和传统制备的器件结构相同, 即阳极、发光层、阴极三层结构<sup>[11]</sup>。首先对表面电阻为  $20 \Omega/\square$  的 ITO 基片清洗, 然后依次在丙酮、无水乙醇、去离子水中超声清洗 10 min, 烘干后再进行臭氧处理 5 min。然后用匀胶机以 2 000 r/min 的速度在 ITO 上旋涂一层 CBP。CBP 溶于氯仿中, 浓度分别为 10, 20, 25 mg/mL。旋涂

收稿日期: 2008-08-25; 修订日期: 2008-11-24

基金项目: 教育部新世纪优秀人才计划 (NCET-06-0179); 上海市教育委员会科研创新重点 (08ZZ42) 资助项目

作者简介: 万晖 (1983-), 男, 四川人, 主要从事聚合物电致发光的研究。

E-mail: shmilywh@163.com

后放置于烘箱中 80 ℃ 烘干。待 CBP 烘干后, 在 CBP 上以 2 000 r/min 的速度旋涂一层厚度为 60 nm 的 MEH-PPV, MEH-PPV 溶于氯苯中。因为 CBP 不溶于氯苯, 所以两层薄膜之间不会有太大的相互影响。之后将其放入烘干箱, 在 120 ℃ 的条件下烘干 60 min。随后在 MEH-PPV 上蒸镀 LiF/Al 阴电极, 其中 LiF 厚度约为 1.0 nm, Al 厚度约为 150 nm。另外, 我们也制作了一个对比器件, 其制作过程和上述过程相同, 只是不加 CBP 层。所有器件的发光面积均为 2 mm × 5 mm。两种器件的能带图如图 1 所示。

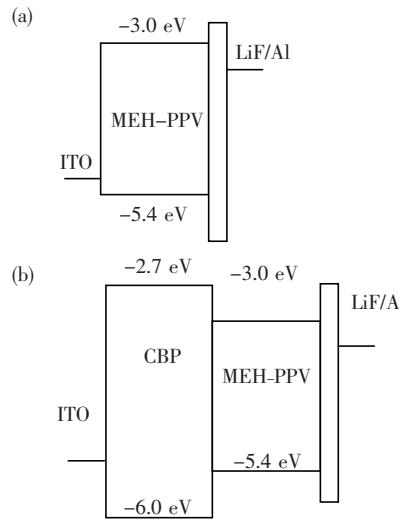


图 1 MEH-PPV 作为发光层器件的能级示意图,(a)未使用 CBP;(b)使用 CBP

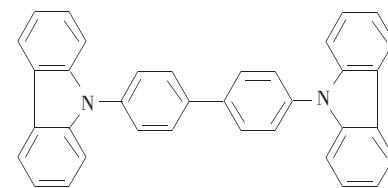
Fig. 1 Energy level diagram of EL device with MEH-PPV as a luminous layer, (a) without CBP; (b) with CBP.

蒸镀阴极膜采用的是德国 MBRAUN 公司的 MB-MO-SE1 型带手套箱的真空蒸发镀膜机。膜的厚度是采用热蒸发镀膜器自带的石英震荡式膜厚监视器控制, 并使用膜厚仪 Alphastep 500 Surface Profiler 进行校对。

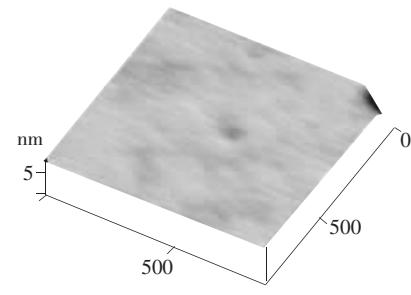
所有器件的电压-电流-发光强度是由 KEITHLEY 2400 Source Meter 型数字源表和一个标定过的硅光二极管来测量的。器件的表面形貌使用 Nanonavi SPA-400sPM 型原子力显微镜进行测量。

### 3 结果与讨论

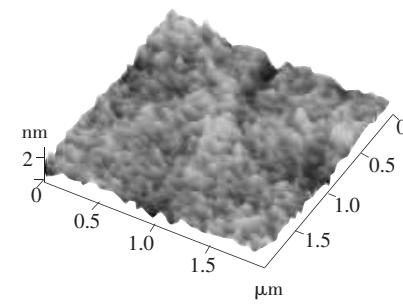
CBP 的分子结构如图 2 所示, 它易溶于氯仿<sup>[12]</sup>。通过甩胶成膜, 能够制备物理性能较好的有机薄膜。我们用原子力显微镜(AFM)对 CBP 层



CBP 的分子结构



CBP 膜的表面形貌图



CBP 膜的三维表面形貌图

图 2 CBP 的分子结构和成膜后的表面形貌

Fig. 2 The molecular structure and the surface morphology of CBP film

进行表面形貌的测量。CBP 层形貌平整, 表面光滑, 粗糙度仅为 0.174 4 nm。随着浓度的增加, CBP 膜厚也略微增大, 三种浓度的 CBP 膜厚度约为 7~10 nm (浓度低的膜较薄, 浓度高的膜稍厚)。

我们对四个器件的电压-电流特性进行了测量, 图 3 为各器件在低电压情况下的电压-电流特性曲线对比图。从图中我们可以看到, 在电压较低, 或者说电流较低的情况下, 加入 CBP 的器件电流均略高于基本器件。并且随着 CBP 浓度的增加, 电流略微增大。

图 4 为各器件在高电压情况下的电压-电流特性曲线对比图。从图中我们可以看到, 随着电压的增大, 加入 CBP 层的器件电流增加的幅度较之基本器件更平稳。其中, 当 CBP 质量浓度为 10 mg/mL 时, 器件电流减小并不明显, 当质量浓度增大到 20 mg/mL 时, 器件电流减小比较显著, 当

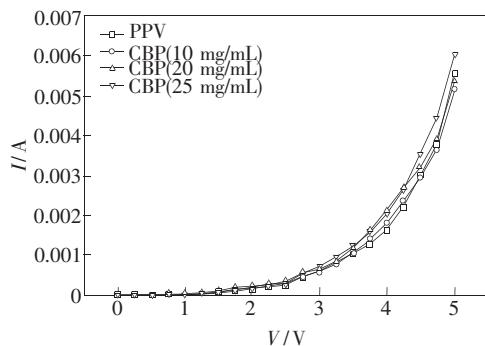


图3 各器件在低电压情况下的电压-电流特性曲线

Fig. 3 *I-V* curves of PLEDs with different concentrations of CBP at low voltage

CBP质量浓度再增大时,器件电流将会变得过低。对于有机聚合发光器件,电流过高,容易加速器件的老化,甚至烧穿发光层。因此,在不影响发光亮度的情况下,降低电流,能提高器件寿命,增加工作电压范围<sup>[13]</sup>。

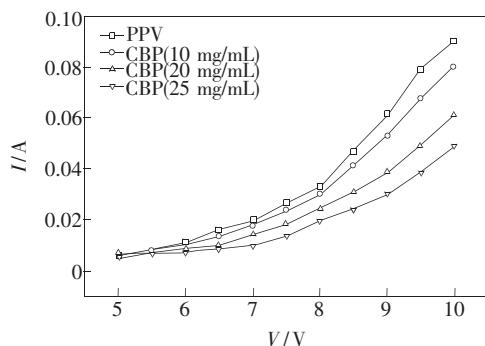


图4 各器件在高电压情况下的电压-电流特性曲线对比图

Fig. 4 *I-V* curves of PLEDs with different concentrations of CBP at high voltage

但是,CBP修饰的ITO通过分子的自组装作用,在克服能量障碍之后,有利于空穴的注入,进入到发光层中;而且在CBP与MEH-PPV界面,有可能形成CBP的偶极子间的相互作用,通过无辐射能量传递将能量转移到MEH-PPV分子,从而提高器件的电流效率和发光亮度。

图5给出了各器件的电压-发光亮度的曲线。从图中可以看到,在低电压时,加入CBP层的器件的发光亮度高于基本器件,但是当电压增大到接近6 V时,基本器件的发光亮度开始略微高于加入CBP的器件。而且随着CBP浓度的增大,这个发光亮度差别越明显。当CBP浓度大于20 mg/mL时,器件的发光亮度明显下降。

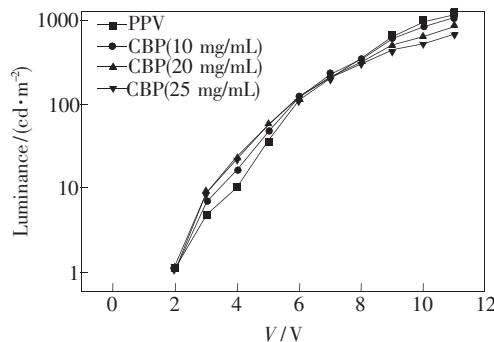


图5 各器件与基本器件的电压-发光亮度关系曲线

Fig. 5 Voltage-luminance relation of PLEDs with different concentrations of CBP

从图6我们可以看到。添加CBP层的器件的电流效率明显高于基本器件。在电流密度为100 mA/cm<sup>2</sup>的情况下,未引入CBP层器件、以及CBP的浓度为10,20,25 mg/mL四个器件的电流效率分别为1.15,1.28,1.58,1.61 cd/A。加入CBP层的器件电流效率高于基本器件,并且随着CBP浓度的增大,器件的电流效率也增大。

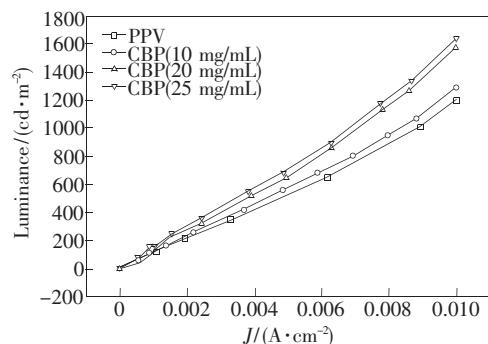


图6 各器件与基本器件的电流效率关系曲线

Fig. 6 Current efficiency curves of PLEDs with different concentrations of CBP

综合以上结果我们可以看到。在器件加入CBP后。其电流特性表现为,在低电压时,电流增大,在高电压时,电流减小。这是由于在低电压时,由于ITO与CBP的空穴注入能级障碍(0.8 eV),要高于ITO与MEH-PPV的空穴注入能级障碍(0.2 eV),因此,CBP与ITO之间存在一个能量障碍,将空穴限制在阻挡层,使CBP层与MEH-PPV发光层之间产生一个内电场,有助于少数载流子电子的传输,增大了电流,从而增大了器件的发光强度。在高电压时,CBP作为电子阻挡层的作用占主导地位,限制了电子漏泄到阳极,降低了电流。同时,由于空穴是多数载流子,所以少

数载流子电子仍然能较为充分的与空穴形成激子, 发光强度并未受太大的影响。同时, 由于在相同电压下, 加入 CBP 器件的电流小于基本器件, 所以器件的最大工作电压和最大发光强度提高了。通过实验我们可以看见, 随着 CBP 浓度的增加, CBP 层的作用越明显, 电流效率越高。但是器件发光亮度也略有下降, 在 CBP 质量浓度为 20 mg/mL 时, 电流效率和发光亮度均比较理想。

## 4 结 论

在 PLEDs 的 ITO 阳极与发光聚合物 MEH-PPV 之间插入一层电子阻挡层 CBP, 使发光器件具有较好的电压电流特性, 改善发光性能。在低电压下, 器件电流增大; 在高电压下, 器件电流减小, 电流效率增加。其中, CBP 质量浓度为 20 mg/mL 时效果最好, 电流效率较高, 而且亮度也较高。

## 参 考 文 献:

- [1] Köhler A, Dos Santos D A, Beljonne D, et al. Charge separation in localized and delocalized electronic states in polymeric semiconductors [J]. *Nature*, 1998, **392**(6679):903-906.
- [2] Friend R H, Gymer R W, Holmes A B, et al. Electroluminescence in conjugated polymers [J]. *Nature*, 1999, **397**(6715):121-128.
- [3] Li Qing, Yu Junsheng, Li Weizhi, et al. Fabrication and characterization of blue organic light-emitting diodes based on N, N'-bis(1-naphthyl)N,N'-biphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(2):184-188 (in Chinese).
- [4] Yang Jianxian, Wen Jinxia, Xu Longhe. The studies of synthesis and electroluminescence of 4-phenylethynyl-1,8 naphthalimides [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(4):498-504 (in Chinese).
- [5] Wu Jun, Zhong Guolun, Sun Jianzhong, et al. Luminescent properties of porphyrin doped poly[2-methoxy-5-(i-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(2):259-263 (in Chinese).
- [6] Tang Rong, He Zhiqun, Mu Linping, et al. Electroluminescence from conjugated polyphenylenebenzobisoxazole [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(6):950-956 (in Chinese).
- [7] Di Yunsong, Lei Wei, Zhang Xiaobing, et al. Development and trend of organic light emitting diodes technology [J]. *Vacuum Electronics* (真空电子技术), 2004, (5):7-11 (in Chinese).
- [8] Zhang Tianlin, Li Haihong, Yuan Zhongli, et al. Synthesis and light-emitting characters of 2,5-bis[4-(2-arylvinyl)phenyl]-1,3,4-oxadiazoles [J]. *Chin. J. Organic Chem.* (有机化学), 2005, **25**(8):997-1000 (in Chinese).
- [9] Zhao Haiying, Gao Jianrong, Wang Shuying, et al. Study on organic electroluminescent material [J]. *Bulletin of Science and Technology* (科技通讯), 2005, **21**(3):347-350 (in Chinese).
- [10] Li Wenlian. Organic electroluminescent efficiency [J]. *Chin. J. Liquid Crystals and Display* (液晶与显示), 2001, **16**(8):120-123 (in Chinese).
- [11] Liu Shiyong, Zhao Yi, Li Feng, et al. Advances in organic light-emission [J]. *Phys. High-tech.*, 2003, **32**(5):315-318.
- [12] Besbes S, Ouada H Ben, Dvenas J, et al. Effect of surface and functionalization on the ITO properties for OLEDs [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2006, **26**(2-3):505-510.
- [13] Zhong Zhiyou, Jang Yadong, Wang Tao, et al. Study of the electroluminescence materials for organic LEDs [J]. *Advanced Display* (现代显示), 2005, (5):27-31 (in Chinese).

# Performance Improvement of Polymer Light-emitting Diodes with An Organic Small Molecule Layer (CBP)

WAN Hui<sup>1</sup>, LI Bo<sup>2</sup>, SUN San-chun<sup>2</sup>, WEI Bin<sup>2</sup>, ZHANG Jun-ying<sup>1</sup>

(1. Center of Materials Physics and Chemistry, School of Science, Beihang University, Beijing 100083, China;

2. New Display Technology Laboratory, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

**Abstract:** Generally in semiconducting polymers, holes are majority carriers while electrons as minority, the carrier misbalance between electrons and holes further deteriorate in the fact that hole usually take possession of higher mobility and smaller injection barrier. To balance the electrons and holes in luminous layer, there are two commonly used stratagems. One is to improve the injection of electrons such as employ low work function metals such as barium and calcium as cathode though they are susceptible to degradation upon water vapor and oxygen or proposed to inser an insulating thin layer usually metal fluoride between polymer/electrode interfaces to build a bilayer cathode. Another is adding a layer into the polymer light-emitting diode such as hole buffer layer or electron-blocking layer. In this work, a layer of small organic molecule (CBP, dissolved in chloroform) was added into the polymer light-emitting diode between the anode (ITO) and luminous layer (MEH-PPV), using spin-coating method. The influence of different CBP concentrations was investigated. A typical single-organic-layer polymer light-emitting diode device which were constituted with anode (ITO), luminous layer (MEH-PPV) and cathode (LiF/Al) was employed as reference one. The layer of CBP acts as the hole buffer layer at low voltage and electron-blocking layer at high voltage. Comparing with the single-organic-layer (MEH-PPV) devices, the current efficiency of the composite structure devices is significantly enhanced. The experimental results showed that, below the voltage of 5 V, the current of the composite structure device is higher than that of the single-organic-layer device resulting in the reduction of the turn-on voltage of device. However, when the voltage is higher than 5 V, the current of the composite structure device is lower than that of the single-organic-layer device. That was because, in the low voltage, the CBP layer can slow down the injection speed of the holes into the luminous layer and restricted the holes in the CBP buffer layer. Thus, a built-in electric field was formed in the device, which could improve the transmission of electrons from the cathode to the anode, resulting in the increasing of current, reduce the turn-on voltage and improve the luminous efficiency. However, with increasing of voltage, the CBP layer acts as electron-blocking layer, which limits the electron leaking to the anode. Moreover, as the hole acts as majority carrier, the minority carrier, *i.e.* electrons, can still combine with holes efficiently which had little influence on the luminance intensity. Therefore, the electron-hole current density balance is improved, luminous efficiency is enhanced. When the CBP concentration is 20 mg/mL, the optimum of current efficiency and luminous intensity is achieved.

**Key words:** CBP; MEH-PPV; polymer light-emitting diodes; current efficiency

**CLC number:** TN383.1; TN873.3      **PACS:** 78.60. Fi      **PACC:** 7860F      **Document Code:** A