

文章编号:1007-2780(2014)01-0022-06

绿红双发光层有机电致磷光器件的载流子调控研究

黄 晋*, 张方辉, 张 微
(陕西科技大学 电信学院, 陕西 西安 710021)

摘要:制备了结构为 ITO/MoO₃(40 nm)/NPB(40 nm)/TCTA(10 nm)/CBP:GIR₁(14%)(x)/CBP:R-4B(6%)(30- x)/BCP(10 nm)/AlQ(40 nm)/LiF(1 nm)/AL(100 nm)的绿红磷光器件。通过调节红绿发光层的相对厚度,对器件的发光性能进行了研究。结果表明: x 为 15 nm,电压为 6 V,电流密度为 255.6 mA/cm²,得到最高电流效率为 15.4 cd/A,红色发光峰值强度相对较大,绿色峰值稍弱的电致发光光谱。分析原因可能是掺杂染料与临近层的能级匹配和浓度等会影响发光层载流子注入与传输;空穴及电子阻挡层对发光层内载流子和激子的有效限制作用会提高掺杂染料在发光层的复合几率;另外,CBP 的空穴迁移率大于电子迁移率,发光的主要区域位于发光层与 BCP 界面,掺杂于该区域的 R-4B 具有较高的发光强度。

关 键 词:BCP;有机电致发光;磷光

中图分类号:TN383.1;TH691.9 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20142901.0022

Regulation of carrier in double organic electroluminescent phosphorescent emitting layer(green and red)

HUANG Jin*, ZHANG Fang-hui, ZHANG Wei

(School of Electric and Information Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The phosphorescent devices(green and red), which structure was ITO/MoO₃(40 nm)/NPB(40 nm)/TCTA(10 nm)/CBP:GIR₁(14%)(x)/CBP:R-4B(6%)(30- x)/BCP(10 nm)/AlQ(40 nm)/LiF(1 nm)/AL(100 nm), were prepared. Double emitting layer(green and red) is organic electroluminescent phosphorescent devices, which was regulated at carrier. The results showed that doping order was green, red, (green (red) was 15 nm (15 nm)), at 6 V, current density was 255.6 mA/cm², the maximum current efficiency was 15.4 cd/A. In addition, because of utilization the green red doping behavior, red (R-4B) emitting peak was easier to appear, and ultimately the red dye possessed relatively large emitting intensity and weak green light-emitting. Analysis of the reason may be carrier injection and carrier mobility of balance and BCP control effect.

Key words: BCP; electroluminescent; phosphor

收稿日期:2013-07-04;修订日期:2013-10-26.

基金项目:国家自然科学基金(No. 61076066);陕西省科技统筹创新工程计划项目(No. 2011KTCQ01-09)

* 通信联系人, E-mail: 271807716@qq.com

1 引言

机电致发光器件(OLED)因其具有主动发光、高效率、广视角、高对比度、柔性显示等优点,被认为是继液晶显示之后的新一代显示技术^[1-2]。尤其是白光 OLED 在照明和液晶背光源领域的应用,使其成为近年来的研究热点之一。然而,因其在效率、寿命、大面积显示方面等问题制约着产业化进程。其中在效率方面的研究,因电激发磷光(electronphorescence)材料的研制,器件内部量子效率由 25% 提升至 100%^[1-3],进而使器件外量子效率 η_{ext} 也突破荧光的 5% 的上限(假定器件光输出耦合常数或出光率介于 0.20 至 0.24 之间),加之随后对于器件的进一步优化使它的效率有上升至 20% 或更高的机会^[4]。

对于光效的提升除了通过研制新型材料,还可以对器件结构进行优化。如采用微腔、叠层、P-I-N 结构、掺杂等方式。采用微腔的方法,是利用光子束干涉原理,得到某一特定波长在特定角度发射的光谱,可以得到色纯度和效率较高的器件,该方法的缺点是发光强度和颜色随视角改变^[5-6];对于串联式 OLED,利用电荷产生层将多个发光组件连接,提高器件亮度,光效等参数,然而驱动电压会增加;P-I-N 结构是通过提高载流子在传输层的注入和迁移率,降低驱动电压,提高复合几率,电性掺杂物却容易形成激子猝灭中心;主体中掺杂发光染料的方式,提高主客体间的能量传递效率及减小三线态激子浓度猝灭几率^[7-8]。其中掺杂的方法是目前使用较多、工艺较简单的一种方法。又由于红光和绿光是白光的重要组成部分,因而高效红绿磷光的获得也具有重要意义。本文主要通过主体中依次掺入绿色磷光染料 GIR_1 和红光染料 R-4B,通过简单调节绿光和红光发光层的相对厚度,来研究红绿磷光器件的光效、光谱等光电特性及产生种特性的相关机理^[1]。

2 实验

2.1 实验准备

本实验所用的材料来源为: MoO_3 来源于 Sigma-Aldrich 公司,有机材料 NPB、TCTA、CBP 和 R-4B 来源于长春市阪和激光科技有限公司,

BCP 来源于 Luminescence Technology Corp, AlQ 来源于西安瑞联近代电子材料有限责任公司, ITO 玻璃来源于深圳莱宝集团。

镀膜机使用沈阳真空研究所研制的 OLED-V 型有机多功能成膜设备。将刻蚀好的 ITO 玻璃依次用丙酮、乙醇进行超声清洗 10 min,然后在红外箱内进行烘干。将处理过的 ITO 玻璃基板放置于预处理室进行等离子轰击 15 min;再用机械手传递至真空蒸镀室,待真空度抽到 6×10^{-4} Pa 左右进行蒸镀。

2.2 实验

实验之前已对 MoO_3 的厚度和红绿染料的掺杂比例进行过优化。本文主要针对红绿发光层的厚度对比来研究器件性能,以便得知在绿红发光层相接的过程中载流子的传输、发光和能量传递特性。实验做出了 5 种绿红发光层在不同厚度下的器件,实验设计使用的器件结构为:ITO/ MoO_3 (40 nm)/NPB(40 nm)/TCTA(10 nm)/CBP : GIR_1 (14%)/CBP : R-4B(6%)/BCP(10 nm)/AlQ(40 nm)/LiF(1 nm)/AL(100 nm),其中绿红的厚度分别取(5 nm 25 nm),(10 nm 20 nm),(15 nm 15 nm),(20 nm 10 nm),(25 nm 5 nm)。为了验证发光层内激子的主要复合区域位于 BCP 与发光层界面附近,制备了对比器件,其器件结构为 ITO/ MoO_3 (40 nm)/NPB(40 nm)/TCTA(10 nm)/CBP : R-4B(6%)(15 nm)/CBP : GIR_1 (14%)(15 nm)/BCP(10 nm)/AlQ(40 nm)/LiF(1 nm)/AL(100 nm),其中 MoO_3 、NPB、TCTA、CBP : R-4B、CBP : GIR_1 、BCP 分别作为空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、红光发光层、绿光发光层、空穴阻挡层^[9]。

2.3 器件性能测试

器件的电压、亮度、电流、色坐标、电致发光光谱、膜厚等参数,分别用电脑控制的可编程的电流-电压源 Keithley Source 2400 和光谱扫描光度计 PR655 所构成的测试系统测量,有机膜的厚度由石英晶体膜厚监测仪进行监测。器件未进行封装,且均在室温下测试。

3 分析与讨论

图 1 为实验所制备的器件能级结构图,其中 NPB 和 MoO_3 的能级值引自文献^[10-11], TC-

TA 和 CBP 的能级值引自文献[10],BCP 的能级值引自文献[12],红光掺杂材料 R-4B 的能级值

来源于长春市阪和机光科技有限公司提供的数据。

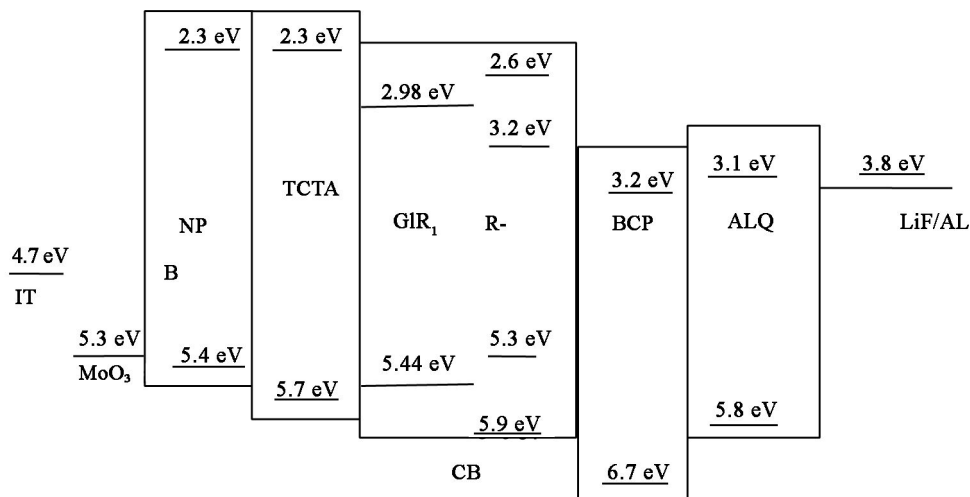


图 1 能级图

Fig. 1 Schematic of energy level diagram

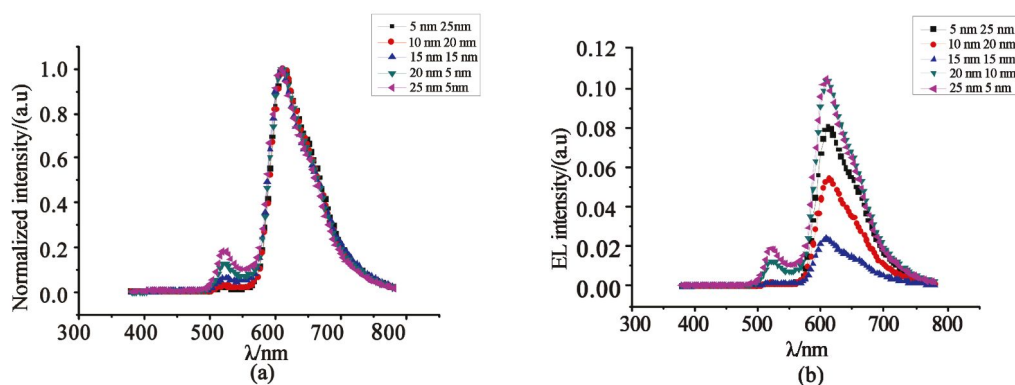


图 2 (a)和(b)为绿红有机电致发光器件在 8 V 时的归一化和相对光谱图

Fig. 2 Green red of the normalized spectrum diagram(a) and (b), at 8 V

图 2(a)和(b)分别为器件在 8 V 时的归一化和相对电致发光光谱图。从图 2(a)可以看出红光的发光峰值远高于绿光,并且随着绿色发光层厚度相对增加,绿光发光强度呈相对增长趋势。分析原因可能是一方面 CBP 的空穴迁移率为 $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$,电子迁移率为 $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$,激子的主要复合区域在 CBP 与 BCP 界面附近(红光掺杂区域),因而红光发光强度远大于绿光;另一方面,由图 1 能级结构图可知, R-4B 的 LUMO(3.2 eV)、GIR1(2.98 eV)时,电子在红绿掺杂界面处会形成一定的电荷累积,从而形成新的复合区域,最终引起复合区

域向阳极的移动。由图 2(b)可以看出随着绿色发光层厚度的相对增加,器件的发光光谱整体呈现先减弱后增强的趋势,分析原因应该是 R-4B 与 BCP 的 LUMO 能级重合,电子更容易注入到 R-4B 中,与 GIR₁ 的 LUMO 存在一定势垒,随着绿色发光层相对增加,电流密度减小(如图 3(a)),光谱强度减弱;然而绿光的掺杂浓度(14%)大于红光的掺杂浓度(6%),载流子在掺杂染料上的迁移率随掺杂浓度的增加而增加,绿色发光层的电子迁移率更高,因而随着绿色发光层厚度的进一步增加,电流密度增加,光谱整体又呈增长趋势。

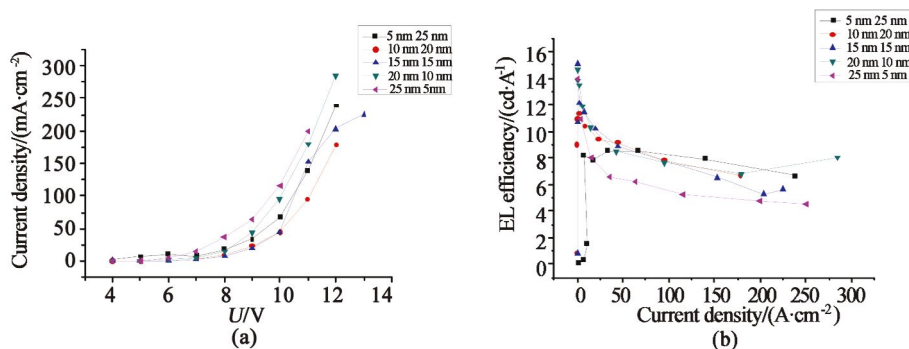


图 3 电流密度-电压图和电流效率-电流密度图

Fig. 3 Current intensity against voltage and EL efficiency against current density

图 3(a)和图 3(b)分别为器件的电流密度-电压图和电流效率-电流密度图,图 3(a)可以看出随着绿光层厚度的增加电流密度呈现先减小后增加的趋势,且发现绿光厚度为 25 nm 时,电流密度随电压的增长趋势较大,原因是红光层厚为 5 nm 时,可能有部分电子直接注入到 GIR_1 上,加上电子在绿色掺杂染料上的传输速度更快,因而电流密度更大。图 3(b)可以看出在电流密度较小时,随着绿光层厚度的增加效率呈先增加后减小的趋势,当红绿均为 15 nm 时,在 6 V,电流密度为 255.6 mA/cm²,器件获得最高电流效率 15.4 cd/A;且随着绿光层厚度的增加,器件效率滚降更大。分析原因是在电流密度较小时,电流密度以注入电荷限制为主,BCP 和 R-4B 的 LUMO 能级均为 3.2 eV,电子

更容易注入到发光层内,而 TCTA、CBP 与 GIR_1 的 HOMO 能级分别为 5.7、5.9 和 5.44 eV,较低电流密度下,空穴对 CBP 的注入较少,则在发光层内空穴与电子的注入平衡性更好;TCTA、BCP 和 CBP 的三线态能量分别为 2.75、2.6 和 2.56 eV, TCTA 与 GIR_1 、CBP 的 LOMO 能级差为 0.3、0.68 eV, BCP 与 R-4B、CBP 的 HUMO 能级差 0.8、1.4 eV,则载流子和激子被有效地限制在发光层内。电流密度较大时,电流以空间限制电流为主,且 CBP 的空穴迁移率高于电子迁移率,则器件主要复合区域为 CBP 与 BCP 界面,然而随着绿光厚度增加,该区域红光层厚度减小,主要的复合区域减小,造成三线态浓度猝灭,因而器件的效率减小。^[13-16]

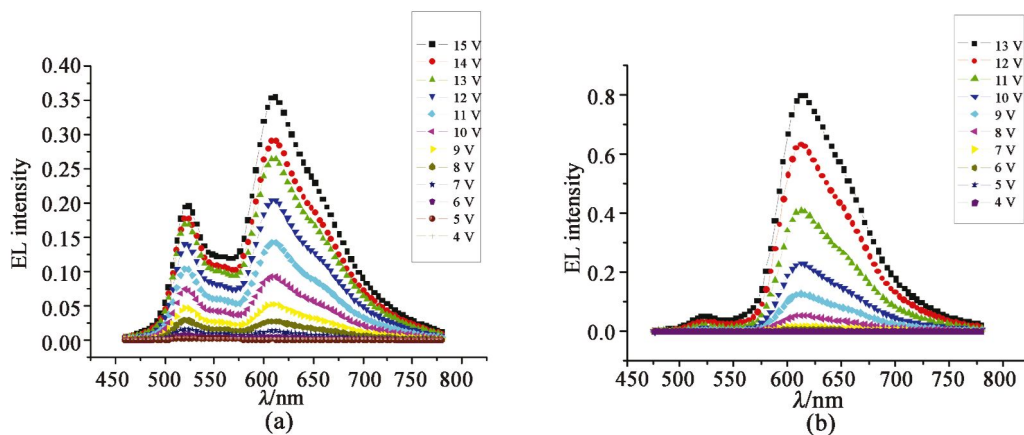


图 4 发光层顺序为红绿(15nm,15nm)和绿红(15nm,15nm)的相对光谱图

Fig. 4 EL spectrum of red green (15 nm, 15nm) and green red (15 nm, 15nm) phosphorescence OLED

另外,为验证 CBP 和 BCP 界面为器件重要复合区域,制作了掺杂顺序为红绿的器件,图 4 (a)和(b)分别为该器件和绿红器件(厚度分别为 15 nm、15 nm),在不同电压下的电致发光光谱

图,由图可知红光的发光强度均高于绿光,然而图 (a)的绿光强度相对于红光明显强于图(b),说明了机电致发光光谱与发光层掺杂顺序有关,靠近 BCP 的掺杂染料容易发光,其主要原因是 CBP

的空穴迁移率大于电子迁移率^[17-18],发光的主要区域位于发光层与 BCP 界面,掺杂于该区域的 R-4B 具有较高的发光强度。

4 结 论

通过使用 GIr₁ 和 R-4B2 种磷光染料,采用绿红的掺杂顺序,并结合 TCTA 和 BCP 对载流子与激子的有效限制作用,研究了不同红绿发光层

相对厚度的器件性能。结果显示,在绿红掺杂顺序情况下,绿红分别为 15 nm 与 15 nm 时,器件在 6 V,电流密度为 255.6 mA/cm²,达到了最高电流效率 15.4 cd/A。另外,由于采用绿红掺杂方式,电致发光谱上比较容易出现红色(R-4B)的发光峰值,最终得到红色发光峰值强度相对较大,绿色峰值稍弱的电致发光光谱图,并制作了红绿掺杂顺序的器件,验证了在 BCP 与发光层界面为激子的重要复合区域。

参 考 文 献:

- [1] 吴空物,华玉林,牛飞剑,等.以 Zn(BTZ)2:rubrene 为发光层的一种新型白色有机电致发光液晶显示背光源[J].液晶与显示,2005,20(5):419-421.
Wu K W, Hua Y L, Niu F J. A kind of novel white organic electroluminescence device based on Zn(BTZ)2:rubrene emitting layer for LCD backlighting [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2005, 20(5): 419-421. (in Chinese)
- [2] Najafabadi E, Knauer K A, Haske W, et al. Highly efficient inverted top-emitting green phosphorescent organic light-emitting diodes on glass and flexible substrates [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 023304: 101-104.
- [3] 赵娟,于君生,李璐,等.铱配合物磷光材料(t-bt) 2 Ir(acac)的厚度对有机电致发光器件的影响[J].光电子·激光, 2011, 22(2): 170-174.
Zhao J, Yu J S, Li L, et al. Effects of ultrathin layer thickness of iridium complex phosphor(t-bt) 2 Ir(acac) on the performance of organic light emitting devices [J]. *Journal of Optoelectronics Laser*, 2011, 22(2): 170-174. (in Chinese)
- [4] Tae J P, Woo S J, Park J J, et al. Efficient simple structure red phosphorescent organic light emitting devices with narrow band-gap fluorescent host [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(11): 178-183.
- [5] 陈金鑫,陈锦地,吴忠帆.白光 OLED 照明[M].上海:上海交通大学出版社,2011.
Chen J X, Chen J D, Wu Z Z. *White OLED for Lighting* [M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2011. (in Chinese)
- [6] Liu Z W, Helander M G, Wang Z B, et al. Efficient bilayer phosphorescent organic light-emitting diodes: Direct hole injection into triplet dopants [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94: 123-127.
- [7] Adachi C, Baldo M A, Forrest S R, et al. High-efficiency organic electrophosphorescent devices with tris(2-phenylpyridine)iridium doped into electron-transporting materials [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77(6): 904-906.
- [8] O'Brien D F, Baldo M A, Thompson M E, et al. Improved energy transfer in electrophosphorescent devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74(3): 442-446.
- [9] 杨少鹏,居秀琴,赵方超,等.掺杂与空穴阻挡对蓝光有机电致发光性能的影响[J].功能材料,2009,40(9): 1422-1424.
Yang S P, Ju X Q, Zhao F C, et al. Influence of doping and hole-blocking on the luminescent performance of blue OLED [J]. *Journal of Function Materials*, 2009, 40(9): 1422-1424. (in Chinese)
- [10] 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 [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93: 698-701.
- [11] 李红艳,张玉祥,张宏科.不同主体材料对红光 OLED 磷光器件性能的影响[J].发光学报,2009,30(5): 585-589.
Li H Y, Zhang Y X, Zhang H K, et al. Effect of a series of host material on optoelectronic performance of red phosphorescent OLED [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2009, 30(5): 585-589. (in Chinese)

- [12] 张雷,吴华夏,胡俊涛,等.一种基于FPGA的OLED显示系统[J].液晶与显示,2011,26(4):538-543.
Zhang L, WU H X, HU J T, *et al.* Display system of OLED based on FPGA [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2011, 26(4): 538-543. (in Chinese)
- [13] 范昭奇,程传辉,申人升,等.基于四取代铜酞菁的有机近红外电致磷光器件[J].光电子·激光,2010,21(4):524-528.
Fan ZH Q, Cheng CH H, Shen R SH, *et al.* Near-infrared organic electrophosphorescent diodes based on Tetra-substituted copper phthalocyanine [J]. *Journal of Optoelectronics Laser*, 2010, 21(4): 524-528. (in Chinese)
- [14] 王红,于君生,李璐,等.BCP对有机发光器件性能的影响[J].光电子·激光,2008,19(11):1429-1431.
Wang H, Yu J S, LI L, *et al.* Effect of BCP layer on organic light emitting devices performance [J]. *Journal of Optoelectronics Laser*, 2008, 19(11): 1429-1431. (in Chinese)
- [15] Han L L, Yang D F, Li W L, *et al.* The reduced triplet-triplet annihilation of electrophosphorescent device doped by an iridium complex with active hydrogen [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93:568-671.
- [16] Zhao Y B, Chen J SH, Ma D. Realization of high efficiency orange and white organic light emitting diodes by introducing an ultra-thin undoped orange emitting layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 99:871-874.
- [17] Zhao Y, Duan L, Zhang D Q, *et al.* Small molecular phosphorescent organic light-emitting diodes using a spincoated hole blocking layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 100:942-946.
- [18] Teng M Y, Zhang S, Sheng W, *et al.* Electron mobility determination of efficient phosphorescent iridium complexes with tetraphenylimidodiphosphinate ligand via transient electroluminescence method [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 100:320-324.

作者简介:黄晋(1987—),男,河南许昌人,硕士研究生,主要从事有机电致发光器件研究。E-mail:271807716@qq.com