

电场变化对有机磷光器件中激子形成影响的研究

刘旭东¹, 赵谏玲¹, 宋丹丹¹, 占红明^{1,2}, 袁广才^{1,2}, 徐征^{1*}

1. 北京交通大学发光与光信息技术教育部重点实验室,
北京交通大学光电子技术研究所, 北京 100044
2. 北京京东方科技集团股份有限公司, 北京 100016

摘要 激子形成区域随电场变化的移动会使得有机电致发光器件(OLEDs)的效率和色度发生改变, 从而影响器件的性能。文章首先制备了两种 OLED 器件, 器件 1 为 ITO/PEDOT:PSS/PVK:Ir(ppy)₃:DCJTB (100:2:1 wt)/BCP(10 nm)/Alq₃(15 nm)/Al, 器件 2 为 ITO/PEDOT:PSS/PVK:Ir(ppy)₃(100:2 wt)/BCP(10 nm)/Alq₃(15 nm)/Al, 研究了电场强度对单层多掺杂结构器件激子形成的影响。实验发现在多掺杂发光层中, 随着电压的增加, Ir(ppy)₃, PVK 和 DCJTB 的发光均增强, PVK 和 DCJTB 发光增强更快。对其发光机制进行分析, 认为较高电场下, 载流子获得较高能量, 更容易形成高能量激子, 产生宽禁带材料 PVK 的发光; 另一方面, 从能级结构分析 DCJTB 的带隙较窄, 俘获更多的载流子发光更强。同时, 在器件的电致发光(EL)光谱发现在 460 nm 处一新的发射峰, 发光随着电压的增大相对减弱。为了研究 460 nm 发光的来源, 制备了器件: ITO/PEDOT:PSS/PVK:BCP:Ir(ppy)₃(x:y:2 wt)/Alq₃(15 nm)/Al, 改变 x, y 的比值研究发现, 460 nm 处的发光依然存在, 推测此发光峰应与 PVK 及 BCP 之间有关。

关键词 磷光; 电场; 激子; 形成区域

中图分类号: O482.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)09-2321-04

引言

有机电致发光器件(OLEDs)因为厚度薄, 驱动电压低, 主动发光等优点, 被认为是下一代显示器的主流。制造色度稳定、亮度和效率高的 OLED 器件, 研究色度变化机制已成为众多科研人员努力的方向之一^[1-6]。Dinh 等^[7]从优化各功能层表面性能出发, 在发光层 MEH-PPV 中以及空穴注入层 PEDOT:PSS 中掺入纳米复合薄膜材料 nan-crystalline titanium oxide(nc-TiO₂)。通过 SEM 和 AFM 显微镜观察, 由于 nc-TiO₂ 的加入, 使得 MEH-PPV 和 PEDOT:PSS 的表面更平整, 器件的电流电压特性及发光特性得到了极大的改善。载流子的迁移特性对激子的复合区域影响较大, 显著的影响了器件的发光性能, 尤其白光器件, 面临的主要问题之一是激子复合区域随驱动电压的变化而改变, 器件发光仅在一定的电压范围内色度稳定。Yang 等^[8], 利用 BCP 作为空穴阻

挡层并且用双层 BCP 构成量子阱结构, 调节器件中的载流子的平衡, 获得电流密度小、亮度高, 色度为(0.32, 0.32)的白光器件, 并且在 7 至 13 V 之间随着电压的变化色度变化甚微。Martin 等^[9]通过实验建立模型, 研究了电场在器件中的分布, 以及电场与载流子注入和迁移率的关系。磷光 OLEDs 由于效率较高而被广泛研究, 其理论值可达 100%^[10], 高场下激子形成区域向阳极的移动是引起磷光器件效率下降的重要原因^[11]。同时, 在很多掺杂及多层器件结构中, 降低器件发光的色纯度还有一个重要因素, 就是电场作用下新的发光峰的出现^[12-14], 这些新的发光峰一般被归因于激基复合物或激基缔合物的发光。

本文制备了多掺杂发光体系的磷光 OLEDs, 通过器件在电场变化的过程中发光特性的变化, 分析了激子形成的变化过程及其影响因素, 同时发现了 460 nm 处的新发光峰, 并且对其形成原因进行了研究。

收稿日期: 2009-01-10, 修订日期: 2009-04-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(10774013), 教育部博士点基金项目(20070004024), 博士点新教师基金项目(20070004031), 北京市科技新星计划项目(2007A024), 教育部留学回国科研启动基金项目, 高等学校学科创新引智计划项目(B08002), 第三世界科学院基金项目和北京市教育委员会学科建设与研究生建设项目资助

作者简介: 刘旭东, 1988 年生, 北京交通大学理学院本科生 * 通讯联系人 e-mail: zhengxu@bjtu.edu.cn

1 实验部分

制备三种结构的器件: 器件 1 为 ITO/PEDOT : PSS/PVK : Ir(ppy)₃ : DCJTb/BCP(10 nm)/Alq₃(15 nm)/Al, 器件 2 为 ITO/PEDOT : PSS/PVK : Ir(ppy)₃/BCP(10 nm)/Alq₃(15 nm)/Al, 器件 3 为 ITO/PEDOT : PSS/PVK : BCP : Ir(ppy)₃ (x : y : 2 wt)/Alq₃(15 nm)/Al。PEDOT : PSS 作为空穴注入层, BCP 作为空穴阻挡层, PVK 做主体材料掺杂磷光材料 Ir(ppy)₃ 和荧光染料 DCJTb, 器件 1 中三者以 100 : 2 : 1 比例掺杂溶于氯仿, 器件 2 中 PVK 与 Ir(ppy)₃ 的比例不变, 不掺杂 DCJTb, 器件 3 中 PVK, Ir(ppy)₃ 和 BCP 三者混合, x : y 取值如表 1 所示。首先, 用中性洗涤剂、去离子水、酒精在超声波中洗涤导电玻璃 ITO(约 70 Ω/□), 然后臭氧处理 10 min, 再用旋涂的方法将 PEDOT : PSS 旋涂在 ITO 上, 速度为 1 400 r · min⁻¹, 并在 200 °C 下热退火处理 5 min, 然后旋涂发光层溶液。待放入真空镀膜机中, 在约 2 × 10⁻⁵ Pa 的真空度下依次蒸镀有机层 BCP 和 Alq₃, 以及 Al 电极层。有机层 BCP 和 Alq₃ 的蒸发速率为 0.03 nm · s⁻¹。光谱由 SPEX Fluorolog-2 光谱仪及 CCD 在室温下大气环境中测得。本文中所有用到的掺杂比例为质量比(wt)。

2 实验结果与分析

图 1 和图 2 分别为器件 1 的 EL 光谱图和归一化后的光谱图。由图 1 可以看出, 器件主要发光峰在 510 nm 左右, 是主体发光材料 Ir(ppy)₃ 的发光, 并且随着电压的增大发光不断增强。由图 2 可以看出, 随着电压的增大, 400 nm 处 PVK 的发光增强更快, 同时光谱半波全宽变大。

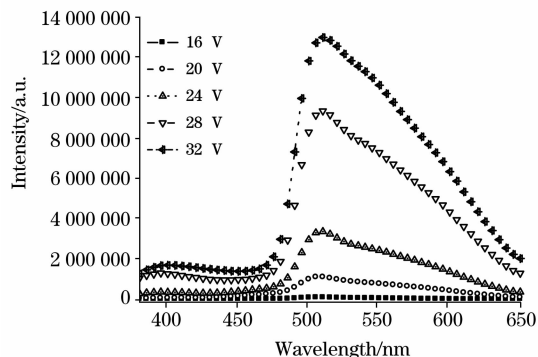


Fig. 1 EL spectrum of the device 1 under different voltages

光谱随电压的这种变化是因为在较低电场下, Ir(ppy)₃ 由于其较高的内量子效率发光很强, 而当电场增大时, 载流子获得较高能量, 更容易形成高能量激子, 产生宽禁带材料 PVK 的发光; 另一方面, 从能级结构分析, 由器件 1 的能级图(图 3)可以看出与 PVK 和 Ir(ppy)₃ 相比, DCJTb 的带隙比较窄, 在掺杂体系中形成陷阱, 易于俘获载流子, 当在高电场时注入的载流子增多, 能够俘获更多的载流子, DCJTb 的发光强度增大, 光谱在长波范围展宽(550 ~ 600 nm)。由

上述分析可知, 禁带宽度影响载流子的复合, 对调节器件的色度有较大的作用。

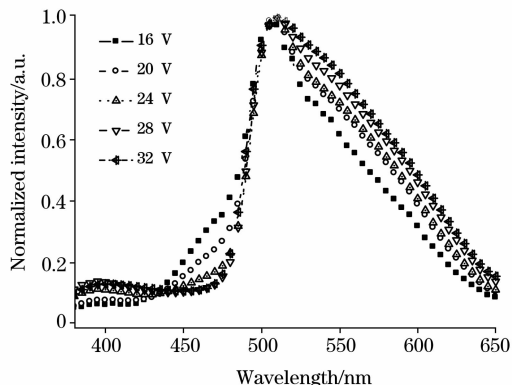


Fig. 2 Normalized EL spectrum of the device 1 under different voltages

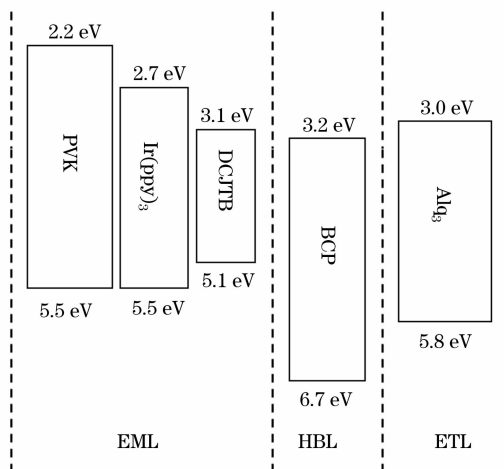


Fig. 3 Energy level diagram of the device 1

从图 2 可以看出电压为 16 V 时, 在 460 nm 处有一强度较弱发光峰, 这一新的发光峰还没有报道过。随着电压的增强, 图 2 中 460 nm 处发光强度相对下降, 在图 1 中当电压高于 28 V 时, 发光强度甚至低于 PVK。

从能级结构(图 3)可以判断, 这个发光峰不可能来自 BCP 与 DCJTb 或 Ir(ppy)₃ 的激基复合物, 只可能与 PVK 及 BCP 之间的作用有关。为研究产生机制, 制备 PVK 与 BCP 混合掺杂 Ir(ppy)₃ 的器件 3。为判断 460 nm 处的发光是否是因为在界面处形成新的物质造成, 对 PVK 和 BCP 的吸收谱(图 4)进行研究, 从图 4 中我们可以看到与 PVK 和 BCP 单独的吸收谱相比, PVK + BCP(PVK 甩膜后镀 8 nm 厚的 BCP)的吸收谱没有新的吸收峰, 所以可以判断不存在新的物质生成, 产生新的发光峰是因为物理原因。

从器件 3 在 20 V 电压下的归一化 EL 光谱图(图 5)中我们可以看出在 460 nm 处依然存在微弱的发光峰, 故可以排除 DCJTb 的影响, 且发光峰的强度不随 PVK 与 BCP 质量比的变化而变化, 这与激基复合物荧光发射带的强度对于样品浓度, 至少其中一种的浓度往往有较强的依赖性矛盾; 其

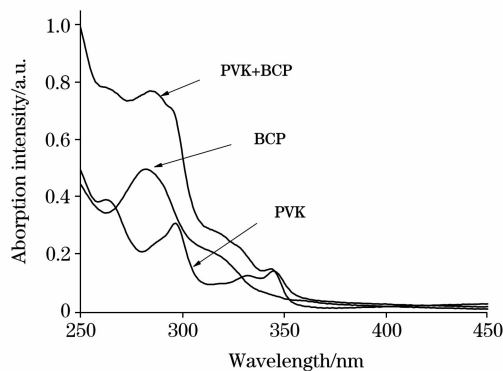


Fig. 4 Absorption spectra of PVK, BCP and PVK+BCP

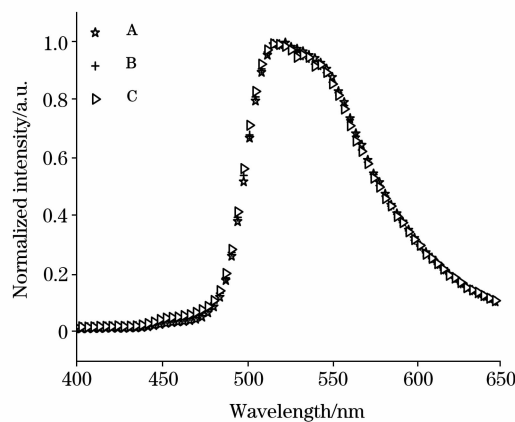


Fig. 5 Normalized EL spectrum of the device 3 under 20 V

Table 1 Mass ratio of the three materials in devices

	PVK	BCP	Ir(ppy) ₃
A	95	5	2
B	90	10	2
C	70	30	2

次激基复合物的发光波长一般随电压变化改变^[15, 16], 当电压增强到一定程度时有可能只有激基复合物的发光^[16, 17], 但从图 1 中可以看到 460 nm 处的发光强度反而相对减小, 当电压大于 28 V 时甚至小于 PVK 的发光。实验的结果与激基复合物的特性不同, 由上述分析可以判定 460 nm 处的发光峰不是激基复合物的发光。在图 5 中处于 595 nm PVK 与 BCP 电致激基复合物的发光消失了。比较可以发现与本实验中制备的器件相差仅为 Ir(ppy)₃, 所以, 猜测造成这一现象的原因与掺杂的 Ir(ppy)₃ 有关。

造成这一现象的具体机制还不是很清楚, 有待进一步研究。

3 结 论

本文制备了三种结构类型的器件, 器件 1 和 2 主要从材料的带隙因素考虑, 讨论了电场变化对激子形成区域的影响。发现在多掺杂体系中, 材料带隙显著影响激子形成区域, 由于较窄带隙的荧光染料 DCJTb 的引入, 器件的 EL 光谱在长波范围展宽, 器件的色度也发生改变。实验结果说明电场变化对激子形成区域影响显著, 各种材料带隙的差异是造成这一影响的重要因素。实验在 460 nm 处发现一新的发射峰, 研究发现发射峰不是激基复合物造成的, 有可能是因为 PVK 和 BCP 中掺杂 Ir(ppy)₃ 的影响, 同时没有观察到 595 nm 激基复合物的发光。

参 考 文 献

- [1] ZHANG Yan-fei, XU Zheng, ZHANG Fu-jun, et al(张妍斐, 徐 征, 张福俊, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(4): 760.
- [2] Lee Jiun-Haw, Huang Chih-Lun, Hsiao Chih-Hung, et al. Appl. Phys. Lett., 2009, 94: 223301.
- [3] Tsuzukia Toshimitsu, Tokito Shizuo. Appl. Phys. Lett., 2009, 94: 033302.
- [4] Fukagawa H, Watanabe K, Tsuzuki T, et al. Appl. Phys. Lett., 2008, 93: 133312.
- [5] Lee Hyunbok, Cho Sang Wan, Han Kyul, et al. Appl. Phys. Lett., 2008, 93: 043308.
- [6] Liaoa L S, Klubek K P. Appl. Phys. Lett., 2008, 92: 223311.
- [7] Dinh Nguyen Nang, Chi Le Ha, Thuy Tran Thi Chung, et al. Journal of Applied Physics, 2009, 105: 093518.
- [8] Yang Suhua, Hong Bochong, Huang Shihfong. Journal of Applied Physics, 2009, 105: 113105.
- [9] Simon J Martin, Geraldine L B. Verschoor Matthew A, et al. Organic Electronics, 2002, 3: 129.
- [10] Meerheim R, Scholz S, Olthof S, et al. J. Appl. Phys., 2008, 104: 014510.
- [11] Kang Jae-Wook, Lee Se-Hyung, Park Hyung-Dol, et al. Appl. Phys. Lett., 2007, 90: 223508.
- [12] Kim Young Min, Park Young Wook, Choi Jin Hwan, et al. Appl. Phys. Lett., 2007, 90: 033506.
- [13] Yang Shengyi, Liu De'ang, Jiang Yan, et al. Journal of Luminescence, 2007, 122-123: 614.
- [14] Cheng Gang, Zhang Yingfang, Zhao Yi, et al. Appl. Phys. Lett., 2005, 87: 013506.
- [15] Itano K, Ogawa H, Shirota Y. Appl. Phys. Lett., 1998, 72: 636.
- [16] Lee D U, Yoon Y B, Baek S H, et al. Thin Solid Films, 2008, 516: 3627.
- [17] Zhang Guang, Li Wenlian, Chu Bei, et al. Organic Electronics, 2009, 10: 352.

Study of Exciton Generation Region of Phosphorescent Light Emitting Devices Based on the Changing Electric Field

LIU Xu-dong¹, ZHAO Su-ling¹, SONG Dan-dan¹, ZHAN Hong-ming^{1, 2}, YUAN Guang-cai^{1, 2}, XU Zheng^{1*}

1. Institute of Optoelectronics Technology, Beijing Jiaotong University, and Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education, Beijing 100044, China

2. BOE Technology Group Co., Ltd, Beijing 100016, China

Abstract The changes of exciton generation region are influenced by varying electric field, which affect the color and efficiency performance of devices. Firstly, The authors fabricated two types of phosphorescent light emitting devices, device 1: ITO/PEDOT:PSS/PVK:Ir(ppy)₃:DCJTb (100:2:1 wt)/BCP(10 nm)/Alq₃(15 nm)/Al, and device 2: ITO/PEDOT:PSS/PVK:Ir(ppy)₃(100:2 wt)/BCP(10 nm)/Alq₃(15 nm)/Al. The authors investigated the influences of electric field on exciton generation region in single-layer and multi-doped structure devices. Analysis of the electroluminescence spectrum under different voltages indicates that the emitting of Ir(ppy)₃, PVK and DCJTb was enhanced with the increase in applied voltages. Compared to Ir(ppy)₃, the emitting of PVK and DCJTb was prominently enhanced. This is because under high electric field it is easier for high energy carrier to generate high energy exciton, and the emitting of wide-band-gap material PVK is stronger; on the other hand, the authors investigated the results from the aspect of energy band gap. DCJTb is narrow-band-gap material, which can capture carrier comparatively easily and emit stronger light. At the same time, we obtained a new emission peak located at 460 nm, which becomes comparatively weak with increasing voltage. In order to explore the reason, we fabricated the device: ITO/PEDOT:PSS/PVK:BCP:Ir(ppy)₃(x:y:2 wt)/Alq₃(15 nm)/Al. The 460 nm emission peak doesn't disappear by changing the mass ratio of x and y. The authors speculate that the emission peak relates to PVK and BCP.

Keywords Phosphorescence; Electric field; Exciton; Generation region

(Received Jan. 10, 2009; accepted Apr. 20, 2009)

* Corresponding author