

文章编号: 1000-7032(2013)07-0877-05

# TCTA 对红绿磷光有机电致发光器件 发光层激子的调控作用

张 微, 张方辉\*, 黄 晋

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:** 制备了结构为 ITO/MoO<sub>3</sub> (50 nm)/NPB(40 nm)/TCTA(10 nm)/CBP: 14% GIr1 (30 nm)/TCTA(x)/CBP: 2% R-4B(10 nm)/BCP(10 nm)/Alq<sub>3</sub> (40 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm) 的红绿磷光有机电致发光器件, GIr1 和 R-4B 分别为红、绿磷光染料。通过在红绿间插入较薄间隔层 TCTA 的方法, 调节载流子、激子在红绿发光层中的分布, 并结合 TCTA 和 BCP 对发光层内载流子和激子的有效阻挡作用, 研究了载流子调控层 TCTA 在不同厚度下对器件发光性能的影响。结果表明, TCTA 为 1 nm 时, 器件的发光性能得到了很好的提升。电压为 6 V 时, TCTA 为 1 nm 器件的电流密度、亮度、最大电流效率分别为 0.509 mA/cm<sup>2</sup>、69.91 cd/m<sup>2</sup> 和 13.72 cd/A, 而 TCTA 为 0 nm 器件的电流密度、亮度、最大电流效率分别为 1.848 mA/cm<sup>2</sup>、215.7 cd/m<sup>2</sup> 和 11.67 cd/A。

**关键词:** 有机电致发光器件; 磷光; 阻挡层; 间隔层

中图分类号: TN383+.1

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20133407.0877

## Effect of TCTA Layer on Exciton Positions of Red and Green Phosphorescent Organic Light Emitting Diodes

ZHANG Wei, ZHANG Fang-hui\*, HUANG Jin

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

\* Corresponding Author, E-mail: zhangfanghui@sust.edu.cn

**Abstract:** Red and green phosphorescent organic light emitting diodes were fabricated, utilizing GIr1 and R-4B (novel red and green) phosphorescent materials. Device structure was ITO/MoO<sub>3</sub> (50 nm)/NPB(40 nm)/TCTA(10 nm)/CBP: 14% GIr1 (30 nm)/TCTA(x)/CBP: 2% R-4B(10 nm)/BCP(10 nm)/Alq<sub>3</sub> (40 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm). The luminescent properties were studied by inserting different thickness of TCTA (regulation of carrier) spacer layer between red and green emitting layer to adjust the distribution of carriers and excitons. The results showed that the optimum performance of OLED was achieved when the thickness of TCTA spacer layer is 1 nm. The maximum the device performance reached 13.72 cd/A, 0.509 mA/cm<sup>2</sup> and 69.91 cd/m<sup>2</sup> at 6 V. While for 0 nm (none spacer), the device performance reached 11.67 cd/A, 1.848 mA/cm<sup>2</sup> and 215.7 cd/m<sup>2</sup> at 6 V.

**Key words:** organic light emitting diodes; phosphorescence; blocking layer; spacer

收稿日期: 2013-03-15; 修订日期: 2013-05-06

基金项目: 国家自然科学基金(61076066); 陕西省科技统筹创新工程计划项目(2011KTCQ01-09)资助项目

作者简介: 张微(1987-), 女, 陕西咸阳人, 主要从事有机电致发光方面的研究。

E-mail: 469886150@qq.com

## 1 引 言

有机电致发光器件(OLED)具有高效、固态面发光、广视角、可柔性显示等优点<sup>[1-3]</sup>,广泛应用于照明和显示领域<sup>[4-5]</sup>,尤其是白色有机电致发光器件在液晶背光源和照明方面的应用,得到了广泛的关注。1998年,普林斯顿大学的 Baldo 和 Forrest 教授等在室温下发现三重态磷光<sup>[6]</sup>,由于磷光是利用了75%的三重态能量,可以将内量子效率上限由25%提升至近100%,因此磷光材料和相关的磷光组件成为各研究团队的研究热点。白光可以通过蓝黄互补和三波段(红、绿、蓝)或多波段方法获得。人们对新世纪新光源的要求是高效率、高显色性和环保<sup>[7]</sup>,而三波段或多波段的方法更利于获得高的显色指数。近年来,OLED红、绿磷光染料的研究已经比较成熟,而对于蓝色磷光染料的研究还比较滞后。20世纪90年代,日本日亚公司就已经研制成功了高效的蓝光LED,且已实现商业化的白光LED。它采用蓝黄互补的方式,具有高光效率,但显色指数却比较低。所以可以考虑将红绿磷光OLED器件与二基色LED相结合,获得高效率、高显色指数的四波段白光。然而,磷光OLED在效率、寿命、成本等<sup>[8-9]</sup>方面尚存在问题,因而需要从材料合成和器件结构等方面进行研究<sup>[10-11]</sup>,使红绿磷光器件的性能得到改善。

本文通过改变器件结构的方法来改善红绿磷光器件性能,制备了以CBP为主体,GIr1和R4B为绿、红磷光掺杂的OLED器件。利用红绿双发光层间加入较薄间隔层的方法,得到了发光性能较好的器件,并结合电子TCTA和空穴BCP阻挡层及间隔层性能,对器件发光层载流子和激子调控机理进行研究。

## 2 实 验

实验所制备的器件结构为:ITO/MoO<sub>3</sub>(50 nm)/NPB(40 nm)/TCTA(10 nm)/CBP:14% GIr1(30 nm)/TCTA(*x*)/CBP:2% R4B(10 nm)/BCP(10 nm)/Alq<sub>3</sub>(40 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm),间隔层TCTA的厚度*x*=0,1,2,3,4 nm,分别命名为器件A、B、C、D、E。

ITO 购买于深圳莱宝高科技股份有限公司,MoO<sub>3</sub> 购买于 Sigma-Aldrich 公司,NPB 购买于吉林

奥来德光电材料股份有限公司,R4B、BCP 及 Alq<sub>3</sub> 均购于西安瑞联近代电子材料有限责任公司,TCTA 及 GIr1 购于广东阿格雷亚光电材料有限公司,CBP 购买于长春市阪和激光科技有限公司。

实验室所采用的镀膜设备是沈阳真空研究所制备的 OLED-V 型有机多功能成膜设备,在真空度为  $6.0 \times 10^{-4}$  Pa 时,依次蒸镀不同的功能层。将发光主体材料和红绿发光材料分别放入不同的蒸发舟中(不同加热源共蒸),通过控制舟的温度来调节蒸发速率,进而调节发光层的掺杂比例。采用美国生产的 Keithley Source 2400 和光谱扫描光度计 PR655 构成的测试系统测量电致发光光谱、亮度、色坐标、电流-电压特性。测试时器件都未进行封装,在室温大气环境中进行。

## 3 结果与讨论

图1(a)为器件A、B、C、D、E的电流密度-电压关系曲线,可以看到随着TCTA厚度的增加电流密度先减小后增加再减小。分析原因:一方面,由图2(器件能级结构图)可知,阻挡层TCTA与CBP的HOMO能级差为0.2 eV,空穴是以在CBP

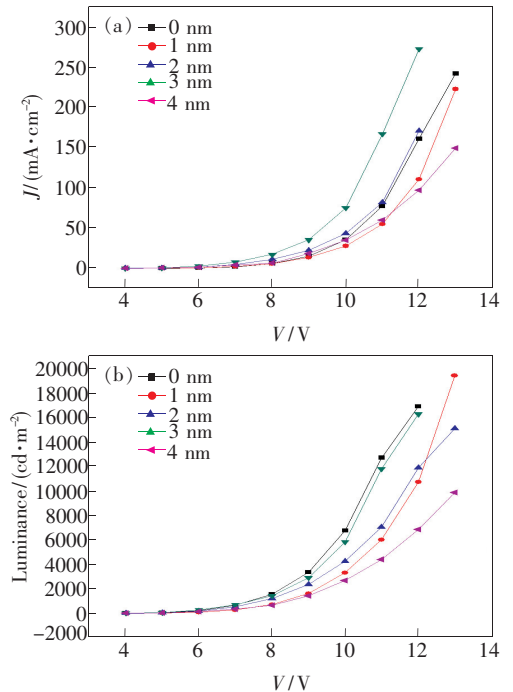


图1 器件A、B、C、D、E的电流密度-电压曲线(a)和亮度-电压曲线(b)。

Fig. 1 Characteristics of current density -voltage (a) and luminance-voltage(b) for device A, B, C, D, E.

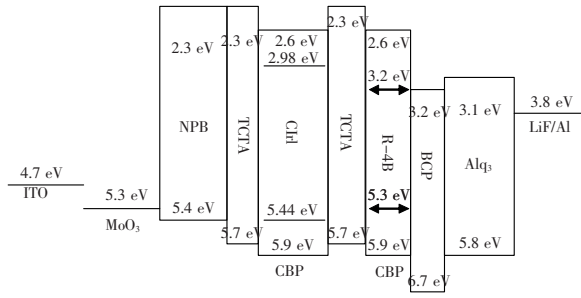


图 2 器件的能级图

Fig. 2 Energy diagram of device

上传递为主, 而 CBP、R-4B、Glr1 与 BCP 的 LUMO 能级差分别为 0.6, 0, 0.22 eV, CBP 与 BCP 的 LUMO 能级相差较大, 电子是在掺杂染料上传输为主<sup>[12]</sup>; 另一方面, TCTA 与 CBP 的 HOMO 和 LUMO 能级分别为 5.7 eV、5.9 eV 和 2.3 eV、2.6 eV, 构成 2 个周期的量子阱结构, 电子和空穴被限制在 CBP 势阱层和 TCTA 势垒层中<sup>[13]</sup>, 空穴被有效限制在 TCTA 层中, CBP 为空穴传输型材料 (器件 B, 电流密度减小), 然而随着 TCTA 厚度的增加, 势阱对空穴阻挡能力增强, 更多的空穴累积形成更强的空间电场有利于电子的注入 (器件 C 和 D, 电流密度增加趋势), 当 TCTA 厚度增加时, 器件的串联电阻也会增加, 成为影响电流密度的主要因素 (器件 E, 电流密度减小趋势)。图 1(b) 为器件亮度-电压曲线, 可以看出变化趋势与图 1(a) 大致相同。

图 3(a) 为器件 A、B、C、D、E 的相对光谱图, 可以看出在 520 nm 和 608 nm 处有 2 个明显的发光峰, 分别为 Glr1 和 R-4B 的主要发光峰, 其中红色发光峰强度明显超过绿色发光峰。由内插图可以看出, R-4B 与 Glr1 的吸收光谱与 CBP 的 PL 光谱均有较好的重叠, 而 R-4B 的重叠面积更大些, 因而 CBP 对 R-4B 的能量转移效率更高 (根据 Forster 能量传递理论<sup>[14]</sup>, 光谱重叠面积越大, 能量转移概率越高)。另外, BCP 与 CBP 的界面 (发光层内 CBP 和 TCTA 为空穴传输型材料)、间隔层 TCTA 与 CBP 界面 (量子阱复合区域) 附近为重要的复合区域, 该位置均为 R-4B 红光染料的掺杂区域, 因而红光强度超过绿光。图 3(b) 为器件在 380 ~ 480 nm 波段的相对光谱图, 可以看出器件 A、B、C、D、E 在 420 nm 处均有微弱的深蓝色发光峰存在。由图 2 能级图可知, NPB、TCTA 和 CBP、Glr1 的 LUMO 能级差分别为 0 eV 和

0.38 eV, CBP 与 Glr1 上的电子会越过势垒进入 TCTA 电子阻挡层, 再传输至 NPB, 与 NPB 上的电子复合发光; 器件 E 在 390 nm 处存在微弱的深蓝色发光峰, 可以看出其与 CBP 的 PL 光谱相似, 应该为 CBP 的 EL 光谱, CBP 对掺杂染料能量传递不充分。图 3(c) 为器件的归一化光谱图, 可以得知 TCTA 厚度的增加, 绿色相对红色光谱峰值呈减小趋势, 主要原因是随着 TCTA 厚度的增加, 更多空穴被限制在 TCTA 势阱中, 更多的电子被阻挡在 R-4B 红光掺杂区域, 电子和空穴的复合在势阱层和势垒层的界面附近, 载流子复合区域发生红移。

图 4(a) 为器件的电流效率-电流密度曲线,

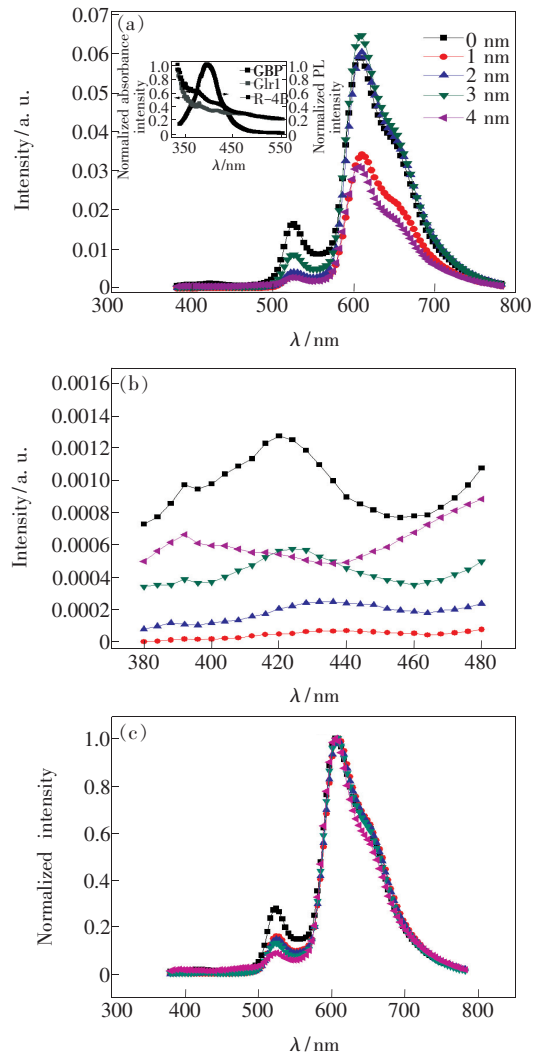


图 3 器件 A、B、C、D、E 的相对光谱 (a), 在 380 ~ 480 nm 波段的相对光谱 (b), 以及归一化光谱 (c)。

Fig. 3 EL spectra (a), EL spectra at 380 ~ 480 nm at 8 V (b), and normalized EL spectra (c) of device A, B, C, D, E.

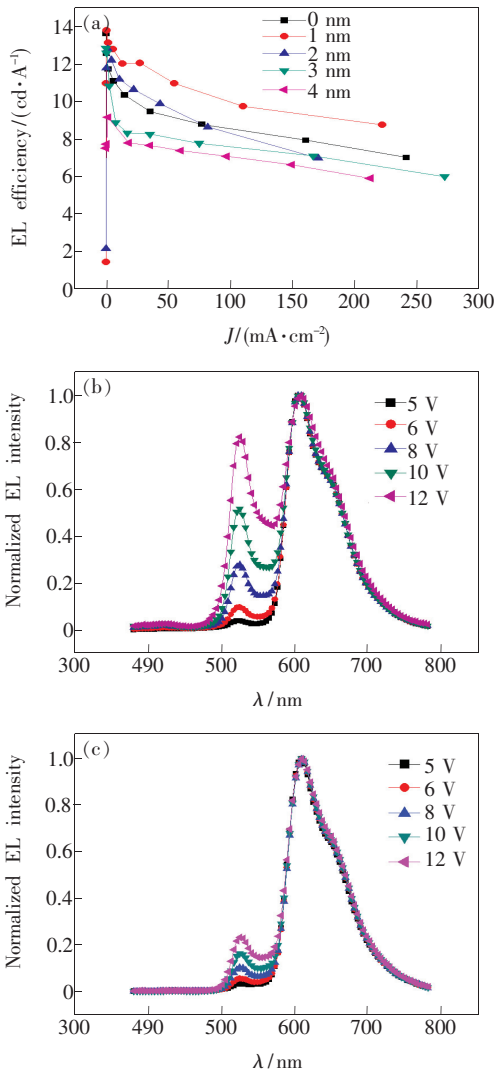


图 4 (a) 器件的电流效率-电流密度曲线; (b) 器件 A 的归一化光谱; (c) 器件 B 的归一化光谱。

Fig. 4 (a) Characteristics of EL efficiency with current density for device A, B, C, D, E. (b) Normalized EL spectra of device A. (c) Normalized EL spectra of device B.

由图可知 5 个器件的电流效率随 TCTA 厚度的增加呈先增大后减小的趋势, 其中以器件 B 的效率为最高。分析原因, 一方面是载流子阻挡层对发光层内载流子及激子有效阻挡作用, 提高激子在发光区的辐射复合 (CBP、R-4B 与 BCP 的 HOMO 能级差为 0.8 eV、1.4 eV, 有效阻挡了空穴对电子传输层的泄漏); 另一方面量子阱的结构增加了复合区域 (间隔层 TCTA 捕获部分空穴, 与累积于

间隔层和红色发光层界面的电子形成新的复合区域), 拓宽复合区域提高了器件效率; 另外, GIr1 和 R-4B 吸收谱与 CBP 的 PL 光谱较好的重叠, 即 CBP 对 GIr1 和 R-4B 有较好的能量传递。然而, TCTA 厚度的增加, 红色掺杂区域内载流子、激子浓度增加, 造成三线态激子浓度猝灭。因而在间隔层厚度为 1 nm 时, 得到发光性能较好的器件 (器件 B), 且在电压为 6, 10, 13 V 时, 亮度分别为 69.91, 3 296, 19 390  $\text{cd}/\text{m}^2$ , 电流效率分别为 13.72, 11.99, 8.73  $\text{cd}/\text{A}$ 。相比而言, 不加间隔层的器件 A 的电流效率分别为 11.67, 8.75, 6.99  $\text{cd}/\text{A}$ 。图 4(b) 和 (c) 分别为器件 A 和 B 的归一化光谱图, 可知随着电压的增加, 绿色光谱相对红色光谱均呈现增长趋势, 器件 A 的增长趋势更显著, 说明 TCTA 的加入对载流子的复合区域位置进行了调控。还可以看出, 随着电压的增加, 器件 A 在 420 nm 左右的微弱蓝色发光峰的强度也在增大, 而器件 B 在该处峰值几乎不存在。其原因是 TCTA 与 CBP、R-4B 的 LUMO 能级相差 0.3 eV 和 0.9 eV, TCTA 与 CBP 的三线态能级 T1 相差 0.24 eV, 间隔层 TCTA 的加入对电子和激子有一定阻挡作用, 使传输至 GIr1 掺杂区域的电子和激子数目更少。

## 4 结 论

通过在红绿磷光器件的发光层中间加入 TCTA 薄层, 利用 TCTA 和 BCP 对载流子与激子的有效阻挡功能, 对器件的发光性能和载流子调控机理进行了研究。间隔层 TCTA 的加入可以俘获部分空穴, 与部分红色磷光染料 R-4B 上的电子复合, 一定程度拓宽了复合区域, 提高了激子在发光区域的复合几率。在 TCTA 为 1 nm 时, 得到了发光性能较好的器件。在电压为 6 V、亮度为 69.9  $\text{cd}/\text{m}^2$  时, 得到最高电流效率为 13.72  $\text{cd}/\text{A}$ , 而无间隔层器件的电流效率为 11.67  $\text{cd}/\text{A}$ 。在电压为 13 V 时, 得到最高亮度为 19 390  $\text{cd}/\text{m}^2$ , 电流效率为 8.73  $\text{cd}/\text{A}$ ; 而无间隔层器件分别为 16 870  $\text{cd}/\text{m}^2$  和 6.99  $\text{cd}/\text{A}$ 。本文的研究结果对获得高效率、高显色指数的四波段白光照明器件有重要意义。

## 参 考 文 献:

[ 1 ] Xiao Y, Yang J P, Cheng P P, *et al.* Surface plasmon-enhanced electroluminescence in organic light-emitting diodes

- incorporating Au nanoparticles [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 100(1):013308-1-3.
- [ 2 ] Li Q, Zhao J, Wang Q, *et al.* Effect of spacer on white organic light-emitting devices consisted of double light-emitting layers [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(1):45-49 (in Chinese).
- [ 3 ] Liu F L, Ruden P P, Campbell L H, *et al.* Exciplex current mechanism for ambipolar bilayer organic light emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 99(12):123301-1-3.
- [ 4 ] Yook K S, Kim O K, Lee J Y. Lifetime study of single layer and stacked white organic light-emitting diodes [J]. *Synthetic Met.*, 2012, 161(10):2671-2681.
- [ 5 ] Han C M, Xie G H, Zhang Z S, *et al.* A single phosphine oxide host for high-efficiency white organic light-emitting diodes with extremely low operating voltages and reduced efficiency roll-off [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2011, 23(4):2491-2496.
- [ 6 ] Zhang G H, Chou H H, Jiang X Q, *et al.* Highly efficient organic light-emitting diodes (OLEDs) based on an iridium complex with rigid cyclometalated ligand [J]. *Org. Electron.*, 2010, 11(4):632-640.
- [ 7 ] Fang Z L. *Semiconductor Lighting Technology* [M] Beijing: Electronics Industry Press, 2010:164.
- [ 8 ] Moraes I R, Schol S, Lussem B, *et al.* Analysis of chemical degradation mechanism within sky blue phosphorescent organic light emitting diodes by laser-desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry [J]. *Org. Electron.*, 2011, 12(2):341-347.
- [ 9 ] Liu C B, Zhao J, Su B, *et al.* Research progress of Re (I) complexes in OLEDs [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.* (液晶与显示), 2012, 27(6):742-751 (in Chinese).
- [ 10 ] Ding L, Zhang F H, Ma Y, *et al.* Novel microcavity OLEDs with double hole injection layer [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.* (液晶与显示), 2011, 26(4):496-500 (in Chinese).
- [ 11 ] Seo H J, Yoo K M, Song M, *et al.* Deep-blue phosphorescent iridium complexes with picolinic acid N-oxide as the ancillary ligand for high efficiency organic light-emitting diodes [J]. *Org. Electron.*, 2010, 11(4):564-572.
- [ 12 ] Seo C W, Yoon J H, Lee J Y. Engineering of charge transport materials for universal low optimum doping concentration in phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *Org. Electron.*, 2012, 13(2):413-469.
- [ 13 ] Zhu H N, Xu Z, Zhao S L, *et al.* Influence of well structure on efficiency of organic light-emitting diodes [J]. *Acta Phys. Sinica* (物理学报), 2010, 59(11):8093-8096 (in Chinese).
- [ 14 ] Gao L Y, Zhao S L, Xu Z, *et al.* Luminescence characteristics of PVK doped with Ir(Fppy)<sub>3</sub> [J]. *Spectrosc. Spect. Anal.* (光谱学与光谱分析), 2011, 31(9):2328-2331 (in Chinese).