

# 发光层厚度变化的高效红色有机电致磷光器件<sup>\*</sup>

张晓波 曹 进 委福祥 蒋雪茵<sup>†</sup> 张志林 朱文清 许少鸿

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 201800)

(2005 年 3 月 10 日收到, 2005 年 5 月 24 日收到修改稿)

以铱配合物红色磷光体为掺杂剂, 制备了基于 TPBi 材料的红色电致磷光器件, 其结构为 ITO/CuPc/NPB/TPBi : Btp<sub>2</sub>Ir(acac)<sub>3</sub>/TPBi/Alq/LiF/Al. 取得了在  $x = 0.62$ ,  $y = 0.35$  的色度下, 效率最高达 2.43 cd/A; 电流密度为 20 mA/cm<sup>2</sup> 时, 亮度 431 cd/m<sup>2</sup>, 电流密度为 400 mA/cm<sup>2</sup> 时, 亮度 4798 cd/m<sup>2</sup> 的结果. 讨论了不同的发光层厚度影响器件色度和效率的主要因素: 当发光层厚度小于 15 nm 时, 发光层中掺杂剂分子不能充分俘获从 NPB HOMO 能级上隧穿的空穴以及三线态激子之间相互作用导致的发光猝灭是影响器件性能的主要原因, 但当发光层厚度大于 20 nm 时, 无效的发光层以及发光层中的猝灭中心可能是造成器件效率下降的重要因素.

关键词: 三线态, 红光掺杂剂, 有机电致磷光, T-T 湮没

PACC: 3250F, 7860F, 3150

## 1. 引 言

有机电致发光以其主动发光、响应速度快、色彩鲜艳等优点极有可能成为下一代显示的主流<sup>[1-4]</sup>. 红色有机电致发光是全彩显示的重要组成部分, 高效率、高色纯度的红光器件是急待解决的课题. 在有机固体发光中, 有机分子激发态分为单线态和三线态. 自旋统计计算表明, 形成单线态和三线态激子的概率分别是 25% 和 75%. 通常认为单线态激子发生辐射弛豫即产生荧光, 而三线态激子根据跃迁选择定则发生无辐射弛豫, 造成大部分激发态能量损失. 利用红色荧光染料得到红光器件已广泛研究了<sup>[5-9]</sup>, 因为这些掺杂剂只包括单线态的弛豫, 内量子效率限制在 25%. 而在实际器件中, 又由于界面的折射, 有机层的发光只有 20% 可以逸出界面, 这样荧光器件的外量子效率不超过 5%, 限制了实际应用. 另外, 荧光染料的色度为不饱和色度, 色度随浓度而变, 好的色度在高浓度下实现, 但由于浓度淬灭, 此时效率下降, 因而荧光染料的器件, 色度与效率的矛盾是严重的.

利用三线态激子产生发光是提高效率的重要途径.

一般而言, 三线态-单线态的跃迁是禁戒的, 但重金属有机化合物有强的自旋-轨道耦合, 使单重态和三重态混合, 致使三重态到单重态的跃迁成为可能. 这样就可能将 75% 的三重态激发利用起来, 大大提高效率. 报道的三线态绿色磷光器件的外量子效率最高已达 19.2%, 考虑到多界面光逸出的损失, 内量子效率已近 100%<sup>[10]</sup>. 在三线态红色磷光器件研究方面, Eu<sup>3+</sup> 的红色磷光体和 PtOEP 磷光材料都存在激发态寿命长, 在高电流密度激发下, T-T 湮没, 效率急剧下降的问题<sup>[11-14]</sup>. Adachi 研究了新型的红色磷光体 Btp<sub>2</sub>Ir(acac)<sub>3</sub><sup>[15]</sup>, 虽然其最高效率 7% 和 PTOEP 差别不大, 但激发态寿命仅几个微秒, 在高驱动电流 100 mA/cm<sup>2</sup> 下, 仍取得外量子效率达到 2.5%, 流明效率 0.56 lm/W 的好结果.

本文中, 红色磷光体 Btp<sub>2</sub>Ir(acac)<sub>3</sub> 以远高于荧光掺杂的比率(一般最高到 2%) 8% 掺杂到 TPBi 基质中, 讨论了 Btp<sub>2</sub>Ir(acac)<sub>3</sub> 在 TPBi 基质中的发光机理, 改变发光层厚度, 分析了在不同的厚度可能影响器件色度和效率的主要因素.

## 2. 实 验

制备了三种基质的三线态红色有机薄膜电致发

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 90201034, 60477014), 国家高技术研究发展计划(批准号: 2001AA313070), 上海市光科技专项(批准号: 012261055), 上海市教委自然科学基金(批准号: 03AK26)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: xyjiang@mail.shu.edu.cn

光器件,其结构为 ITO/CuPc/NPB/TPBi :Btp<sub>2</sub>Ir(acac) /TPBi/Alq/LiF/Al. 这里酞菁铜(CuPc)是空穴注入层; N,N'-Bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine(NPB)是空穴传输层(HTL);器件的发光层基质为 2,2',2''-(1,3,5-benzenetriyl)tris[1-phenyl-H-benzimidazole](TPBi), bis(2-(2'-benzo[4,5- $\alpha$ ]thienyl)pyridinato-N, C3')iridium(acetylacetonate) [Btp<sub>2</sub>Ir(acac)] 是三线态红光染料, 8-羟基喹啉铝(Alq)作为电子传输层(ETL). 发光层与电子传输层之间的 TPBi 为激子限定层, LiF/Al 为复合电极.

器件用如下方法制备:将 ITO 玻璃衬底经清洗及 plasma 处理后放入  $133 \times 10^{-6}$  Pa 的真空室内,相继蒸发空穴注入层、空穴传输层、发光层、激子限定层及电子传输层,然后制作金属电极,其中掺杂的发光层采用双源蒸发的方法,最后器件经密封测量.

器件的亮度、色度及光谱通过 PR650 光谱扫描色度计测量,亮度-电压、电流-电压特性 2400 SourceMeter 及相关线路测量.

磷光染料 Btp<sub>2</sub>Ir(acac) 的 HOMO (highest occupied molecular orbital) 和 LUMO (lowest unoccupied

molecular orbital) 能级用循环伏安法和光学激发谱测量. 首先制备了 Btp<sub>2</sub>Ir(acac) 薄膜,测得其光致激发光谱长波带边约位于 600 nm 处,由此可得 Btp<sub>2</sub>Ir(acac) 能隙约为 2.0eV,再用循环伏安法测量得到其 HOMO 能级为 5.5eV,测量的具体细节如下:电化学测量在 CHI600a 分析仪(上海辰华仪器公司)上进行,采用三电极体系,工作电极为 2mm 直径的铂盘电极,辅助电极是铂丝,参比电极为 232 型饱和甘汞电极,通过盐桥和鲁金毛细管与工作电极相连接. 电化学实验在乙腈(色谱纯)溶液中进行. 使用四丁基高氯酸铵(TBAP)做支持电解质,其浓度为 0.1mol/L. 标准电位用二茂铁离子对 Cp<sub>2</sub>Fe/Cp<sub>2</sub>Fe<sup>+</sup> 作为内标来校准. 实验过程中以 N<sub>2</sub> 作为保护气体,扫描速度为 0.1V/s. 实验所测得的电位与真空能级换算公式  $E_{\text{HOME}} = -4.74 + eE_{\text{ox}}$  ( $E_{\text{ox}}$  为氧化峰起峰电位). 由 Btp<sub>2</sub>Ir(acac) 能隙约为 2.0eV 和 HOMO 能级为 5.5eV 推算出其 LUMO 能级为 3.5 eV. 其余有机材料的 HOMO 和 LUMO 能级根据文献查得. 光致发光用 Model 850 fluorescence spectrometer 测量. 所用有机材料的分子结构及器件结构示于图 1.

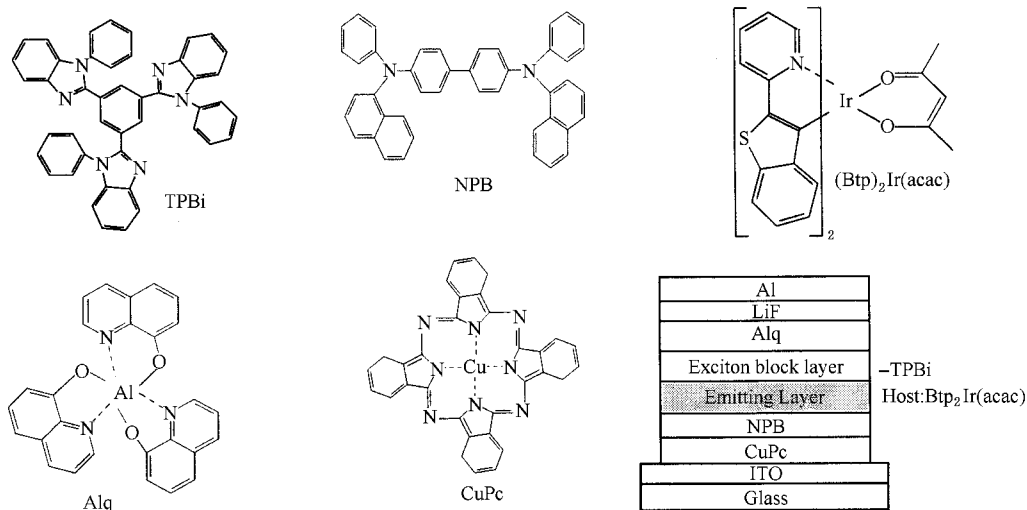


图 1 有机材料分子结构和器件结构

### 3. 实验结果与讨论

以 TPBi 为基质,制备了五种不同激活层厚度的器件,其结构为 ITO/CuPc(10nm)/NPB(30nm)/TPBi( $d$ ):Btp<sub>2</sub>Ir(acac) 8%/TPBi(10nm)/Alq(20nm)/LiF/Al. 其中激活层的厚度  $d$  分别为 25nm, 20nm, 15nm,

10nm, 8nm, 五种器件分别标为 C-T25, C-T20, C-T15, C-T10, C-T8. 红色磷光剂的掺杂比率均为基质质量的 8%. 进行归一化后器件的电致发光光谱示于图 2 (a). 因为五种器件有大致相同的光谱,为简单计,图 2(a) 中只画出发光层厚度为 15nm, 20nm, 25nm 器件分别在较小电流  $4 \text{ mA/cm}^2$  和较大电流  $400 \text{ mA/cm}^2$  激发下的光谱. 由图可见,整个光谱主要由波长为

570—700nm 的红色发光构成. 图 2 (b) 是图 2 (a) 中蓝色发光部分的放大. 其中, 中心位于 440 nm 的发光峰源于 NPB 的发射<sup>[16]</sup>, 峰值在 470 nm 的肩峰可能是 NPB/TPBi 界面的激基复合物所产生的发射. 可以看出, 蓝光部分的发射随着激活层的厚度的减小而相对增强.

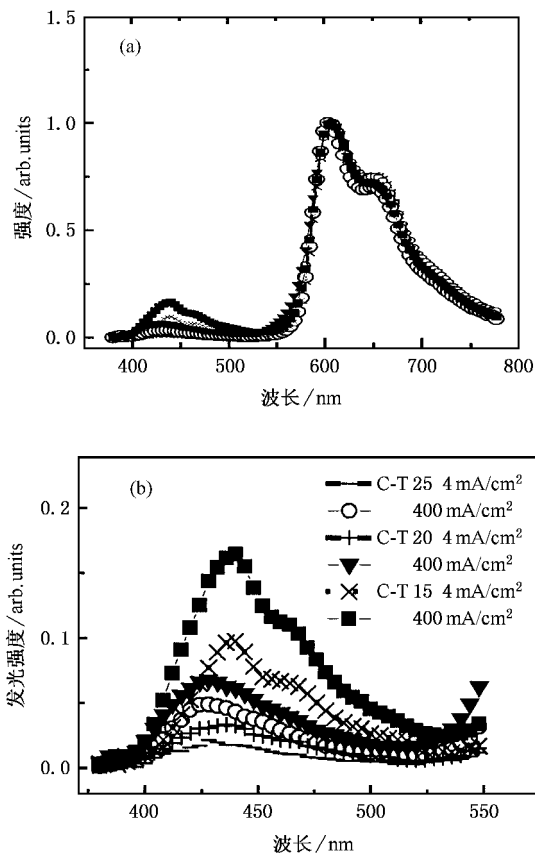


图 2 (a) 发光层厚度为 15nm, 20nm, 25nm 器件分别在较小电流 4 mA/cm<sup>2</sup> 和较大电流 400mA/cm<sup>2</sup> 激发下的电致发光光谱 (b) 图 2 (a) 中蓝光部分的放大

度先增加, 在经历一个极大后, 继续增大厚度, 亮度反而下降. 对所有器件效率随电流的增加下降. 发光层厚度为 20 nm 时, 器件的效率和亮度均最好. 五种器件的主要性能参数列于表 1.

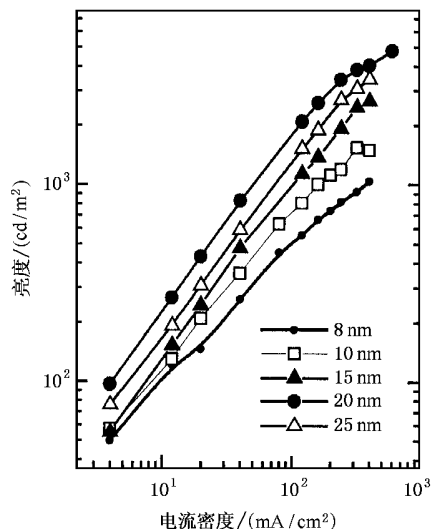


图 3 亮度-电流密度曲线

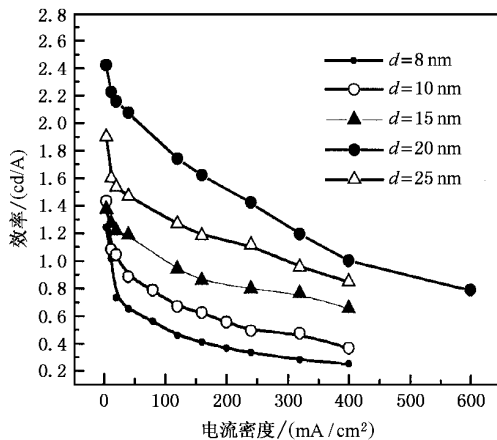


图 4 效率-电流密度曲线

器件的亮度-电流曲线及效率-电流曲线如图 3 和图 4 所示. 由图可见, 随着发光层厚度的增加, 亮

表 1 五种器件主要性能指标

	$\eta_4$ (cd/A)	$\eta_4$ (lm/W)	$B_{20}$ (cd/m <sup>2</sup> )	$B_{400}$ (cd/m <sup>2</sup> )	CIE
C-T25	1.9	0.74	307	3429	0.63, 0.32
C-T20	2.43	0.89	431	4798	0.62, 0.35
C-T15	1.6	0.6	244	2633	0.59, 0.33
C-T10	1.3	0.58	209	1496	0.61, 0.35
C-T8	1.24	0.54	147	1096	0.60, 0.35

表 1 中  $\eta_4$  和 CIE 是激发电流为 4mA/cm<sup>2</sup> 的效率和色坐标,  $B_{20}$  和  $B_{400}$  是激发电流为 20 和

400mA/cm<sup>2</sup> 的亮度.

图 2 (a) 中的红色发光源于 Btp<sub>2</sub>I(acac) 三线态

激子<sup>[15]</sup>. 红光发射的能量来源可能有三种情况: 第一种情况, TPBi 激子向 Btp<sub>2</sub>Ir(acac) 激子的能量传递. 因为 TPBi 激子的电致发光峰值在 400nm 左右<sup>[17]</sup>, 而在本文的实验中(见图 2)始终没有出现这一发光峰, 因而可以肯定没有 TPBi 激子生成, 排除 TPBi 激子向 Btp<sub>2</sub>Ir(acac) 激子能量传递的可能. 第二种情况, NPB 向 Btp<sub>2</sub>Ir(acac) 激子的能量传递. 因为 Btp<sub>2</sub>Ir(acac) 是掺杂在 TPBi 基质材料中, 所以也可以排除这种可能. 第三种情况, 考虑到作为发光层基质 TPBi 的 HOMO 能级高达 6.2eV, 高出空穴传输层 NPB 的 HOMO 能级 1eV(见图 5, 图中 TPBi 和 NPB 的 HOMO 及 LUMO 能级见文献 [16]), 可有效阻挡空穴从 NPB 向 TPBi HOMO 能级的跃迁<sup>[16, 18, 19]</sup>, 而 NPB 与 Btp<sub>2</sub>Ir(acac) HOMO 能级之差大约是 0.3 eV, 因而处于 NPB HOMO 能级的空穴可能直接隧穿到 Btp<sub>2</sub>Ir(acac) 的 HOMO 能级, 然后与电子复合形成 Btp<sub>2</sub>Ir(acac) 单线态激子, 经过系间跨越转换成三线态激子而发出磷光. 此时 Btp<sub>2</sub>Ir(acac) 红色磷光体实际起空穴陷阱的作用.

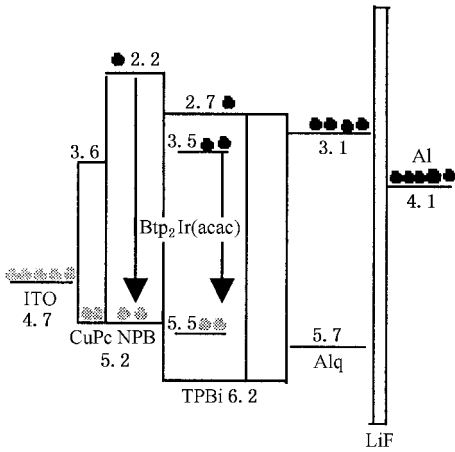
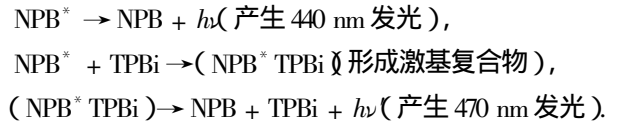


图 5 器件的能级图(NPB 和 Btp<sub>2</sub>Ir(acac) 的发光用箭头表示)

从图 2(a)可以看出, 以 605nm 发光峰的强度进行归一化后, 蓝光部分的强度随发光层厚度的减小而相对增强. 这是因为发光层厚度越小, 发光层内的 Btp<sub>2</sub>Ir(acac) 掺杂剂分子就越少, 俘获的来自 NPB HOMO 能级的空穴就越少, 空穴传输层内 NPB 激子就越多, 因而 NPB 的 440 nm 发光相对较强. 同样的道理, 因为空穴传输层内 NPB 激子越多, 能够形成 (NPB\* TPBi) 激基复合物就越多, 从而导致 470 nm 肩峰发射也相对增强. 蓝光发射过程大致为



从蓝光部分放大(图 2(b))可以看出, 对于发光层厚度为 15nm 的器件, 即使在较小的电流密度 4 mA/cm<sup>2</sup> 激发下, 光谱中蓝色发光也占有了一定的比例, 而对发光层厚度是 20nm, 特别是 25nm 的器件, 即使在 400 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度激发下, 蓝光发射所占比例仍较小. 从上面的分析知道, 在一定的电流激发下, NPB HOMO 能级上的空穴总数是一定的, 而红光的发射是由于 NPB HOMO 能级上的空穴直接隧穿到的 HOMO 能级的结果, 因此红色发光和蓝色发光是实际上相互竞争的过程. 这说明只有当发光层厚度大于 20nm 时, Btp<sub>2</sub>Ir(acac) 空穴陷阱足够多, 红色发光在与 NPB 以及 (NPB\* TPBi) 激基复合物的蓝色发光竞争中才占有较大优势, 这样才能够保证器件红光发射的效率和色纯度.

器件的效率和亮度随发光层厚度的变化而变化, 这一结果在本实验中不可能是微腔效应引起的. 微腔效应一般伴随光谱窄化等明显现象, 图 2(a)中五种器件的归一化光谱几乎完全相同, 因此可以排除微腔效应这一原因. 五种器件的效率都是随电流增加而下降, 这是在高密度激发下三重态-三重态激子相互作用激子湮没的结果. 这种激子-激子相互作用湮没程度可用 roll off 电流  $J_0$  来表征<sup>[20]</sup>.  $J_0$  表示器件效率下降到其最大效率一半时的电流值(本文中的最大效率均指电流密度为 4 mA/cm<sup>2</sup> 时的电流效率). 将五种器件的效率-发光层的厚度拟合曲线示于图 5. 根据  $J_0$  的定义, 即效率降至一半时的电流值, 将五种器件的  $J_0$  与其发光层厚度的关系也示于图 5.

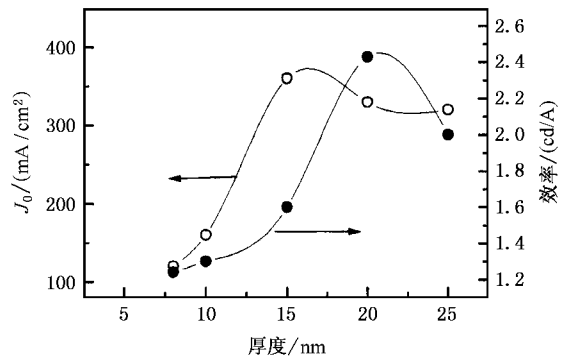


图 6 Roll off 电流密度-厚度-效率特性

首先看效率-厚度曲线,随着发光层厚度的增加,发光效率迅速增大;当发光层厚度约为 20nm 时,器件具有最高效率;发光层厚度继续增加,效率则急速下降.对于 roll off 电流-厚度曲线,随着发光层厚度的增大,roll off 电流增大,在厚度为 15nm 左右达到极大值,厚度继续增大,roll off 电流有所下降,曲线趋于平缓.这说明当器件发光层厚度大于 15nm 时,三线态激子相互作用的自猝灭(T-T 湮没)对器件效率下降已不起主要作用.但当发光层厚度小于 15nm 时,三线态激子局限在小的区域中,激子的扩散被抑制,激子浓度过高,引起激子间相互作用的自猝灭,效率下降.因此可以推断,T-T 湮没的发光层临界厚度为 15nm.显然,发光层厚度越小,T-T 湮没就会在更小电流下出现.当发光层厚度大于 20nm 时,随着厚度的增加,复合发光区域并没有相应增加,也就是增加的厚度是无效的发光层,引起了器件效率下降.器件效率下降的另一个因素可能与发光层中的猝灭中心有关.因为厚度继续增加,发光层中的猝灭中心增多,三线态激子在能量传递过程

中将能量传给猝灭中心的概率也将增大,造成器件效率下降.

## 4. 结 论

制备了以 TPBi 为基质, Btp<sub>2</sub>Li(acac) 磷光体掺杂水平为 8% 的红光器件,在  $x = 0.62$ ,  $y = 0.35$  的色度下,效率达 2.43cd/A. 分析了发光层厚度的变化对器件效率和色度的影响:当发光层厚度小于 15nm 时,由于掺杂剂 Btp<sub>2</sub>Li(acac) 分子数量较少,不能充分俘获从 NPB HOMO 能级上隧穿的空穴,影响器件红光发射的效率和色纯度;另外,当发光层厚度小于 15nm 时,Btp<sub>2</sub>Li(acac) 三线态激子局限在小的区域内,引起激子间相互作用的自猝灭(T-T 湮没),效率下降,这是影响效率的主要原因;但当发光层厚度大于 20nm 时,无效的发光层以及发光层中的猝灭中心可能是造成器件效率下降的重要因素.综合起来,发光层厚度在 20nm 左右时,器件具有较高的效率和较好的色纯度.

[ 1 ] Yang S Y , Wang Z J , Chen X H *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1627 ( in Chinese )  
 [ 2 ] Li H J , Peng J C , Xu X M *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2247 ( in Chinese )  
 [ 3 ] Deng Z B , Lee S T , Chen L C *et al* 1997 *Chin. Phys.* **6** 921  
 [ 4 ] Xie Y Q , Guo J H , Peng J B *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 0  
 [ 5 ] Tang C W , Vanslyke S A , Chen C H 1989 *J. Appl. Phys.* **65** 3610  
 [ 6 ] Liu T H , Lou C-Y , Chen C H 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 5241  
 [ 7 ] Burrows P E , Forrest S R , Sibley S P *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 2959  
 [ 8 ] Hamada Y 1997 *IEEE Trans. Electron Devices* **44** 1208  
 [ 9 ] Sakakibara Y , Okutsu S , Enokida T *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2587  
 [ 10 ] Adachi C , Baldo M A , Thompson M E *et al* 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 5048

[ 11 ] Baldo M A , O'Brien D F , You Y *et al* 1998 *Nature* **395** 151  
 [ 12 ] O'Brien D F , Baldo M A , Thompson M E *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 442  
 [ 13 ] Kido J , Hayasa H , Honggawa K *et al* 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 2124  
 [ 14 ] Adachi C , Baldo M A , Forrest S R 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 8049  
 [ 15 ] Adachi C , Baldo M A , Forrest S R *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1622  
 [ 16 ] Tao Y T , Ko C W , Balasubramaniam E 2002 *Thin Solid Films* **417** 61  
 [ 17 ] Gao Z , Lee C S , Lee S T *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 865  
 [ 18 ] Tao Y T , Balasubramaniam E , Danel A *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 933  
 [ 19 ] Ko C W , Tao Y T , Danel A *et al* 2001 *Chem. Mater.* **13** 2441  
 [ 20 ] Baldo M A , Adachi C , Forrest S R 2000 *Phys. Rev. B* **62** 10967

# High efficiency organic red electrophosphorescence devices with changing thickness of the emitting layer<sup>\*</sup>

Zhang Xiao-Bo Cao Jin Wei Fu-Xiang Jiang Xue-Yin

Zhang Zhi-Lin Zhu Wen-Qing Xu Shao-Hong

( School of Materials Science and Engineering , Shanghai University , Shanghai 201800 , China )

( Received 10 March 2005 ; revised manuscript received 24 May 2005 )

## Abstract

Devices using red phosphorescent dye as dopant with exciton blocking layer were constructed. The device structure is ITO/CuPc/NPB/TPBi :Btp<sub>2</sub>Ir(acac)/TPBi/Alq/LiF/Al. The EL spectra, luminance-current, efficiency-current characteristics of the device have been investigated. At the CIE coordinates  $x = 0.62$ ,  $y = 0.35$ , efficiency 2.43cd/A has been achieved. At 20mA/cm<sup>2</sup> and 400mA/cm<sup>2</sup>, luminance is 431cd/m<sup>2</sup> and 4798 cd/m<sup>2</sup>, respectively. The effects of the emitting layer thickness on efficiency and EL spectra of the device have been studied also. With the decrease of the emitting layer thickness, efficiency decreases and the blue band of the EL spectra increases. For the thickness  $d < 15\text{nm}$ , the efficiency significantly decreases. This is mainly because of pronounced triplet-Triplet (T-T) annihilation. Another factor which reduces the efficiency and impairs the color is incomplete capture of holes channeling from Btp<sub>2</sub>Ir(acac) HOMO energy level. For the thickness  $d > 20\text{nm}$ , the decrease of the efficiency is attributed to the added invalid emitting-layer and more annihilation centers.

**Keywords** : triplet state, red dopant, electrophosphorescence, T-T annihilation

**PACC** : 3250F, 7860F, 3150

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 90201034, 60477014 ), the National High Technology Development Program of China ( Grant No. 2001AA313070 ), the Foundation of the Shanghai Commission of Science and Technology ( Grant No. 012261055 ), and the Natural Science Foundation of Shanghai Education Commission ( Grant No. 03AK26 ).