

采用瞬态EL和延迟EL测试方法研究磷光掺杂体系的内部发光过程*

龙慢慢 赵谔玲[†] 徐征[‡] 申崇渝 张成文 杨照坤 黄迪

(北京交通大学光电子技术研究所, 发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044)

(2014年5月13日收到; 2014年6月17日收到修改稿)

有机磷光发光二极管(OLED)因为理论内量子效率能达到100%而成为研究热点,但是至今有机磷光OLED器件发光机理及过程仍然不完全清楚,需进一步研究.本文中搭建了一套瞬态电致发光和延迟电致发光的测量系统,并首次综合运用瞬态电致发光和延迟电致发光测量来探测有机磷光OLED器件发光层内部电荷载流子的运动,从而分析研究其内部发光过程及机理.研究中首先制备了一种高效红色磷光材料(pbt)₂Ir(acac)衍生物(Irf)掺杂荧光材料作为发光层的器件,对其进行了瞬态EL测量,发现当驱动脉冲信号撤销时瞬态发光强度会突然出现一个瞬时过冲现象(transient overshoot),通过实验分析证实这个发光的瞬时过冲是由于发光层内部电子和空穴累积造成的,还证实了在发光层与空穴传输层界面存在空穴的累积.通过延迟电致发光的研究发现在这种掺杂体系中发光主要来自于客体材料Irf的直接俘获电子空穴复合发光,而不是来自于主客体之间的能量传递,器件中的空穴传输发生在客体材料Irf上,而电子传递则主要在主体材料TAZ上.同时还发现空穴注入是整个掺杂体系中重要的影响因素.

关键词: 瞬态EL, 延迟电致发光, 三线态-三线态湮没, overshoot

PACS: 78.47.jd, 33.50.-j, 81.05.Fb

DOI: 10.7498/aps.63.217801

1 引言

有机电致发光器件(OLED)因其主动发光、响应快速等特点被称为21世纪梦幻显示器件而成为研究的热点,特别是有机电致磷光器件因为其能有效利用三线态激子使其发光效率能打破荧光OLED 25%的效率极限而被广泛的研究.目前的研究主要集中于如何通过开发新材料在直流驱动下提高发光效率及亮度等,但是对于磷光OLED内部发光过程及机理的研究很少,因此相比于稳态电致发光能反应出电荷载流子累积、存储、俘获甚至迁移率的瞬态电致发光(transient electroluminescence, transient EL)测试被广泛应用于研究有机电致发光器件内部的发光过程及原理^[1].延迟电

致发光测试是指驱动电脉冲信号停止之后,器件产生的延迟发光.延迟电致发光能研究主客掺杂体系中发光层内部激子复合、载流子传输与复合和能量传递等等发光过程,还能反应出发光层内部陷阱与缺陷、三线态-三线态湮没(triplet-triplet annihilation, TTA)^[2]、测量发光区域^[3]和载流子迁移率^[4]等.目前对于延迟荧光测量方面的研究主要集中在荧光OLED中TTA的探测、载流子迁移率和磷光OLED中效率滚降(roll-off)^[2]以及发光区内激子的形成方式^[3]和激子之间湮没和激子与极化子之间猝灭对于发光影响^[2,5]等方面.大部分关于瞬态EL的研究都是采用重复的单一矩形脉冲信号来做驱动电源探测器件的电致发光信号变化,2012年Caroline Weichsel等对于磷光OLED

* 国家重点基础研究发展计划(973计划)(批准号: 2010CB327704)、国家自然科学基金(批准号: 51272022)、国家高技术研究发展计划(863计划)(批准号: 2013AA032205)、高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20120009130005)、教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-10-0220)和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 2012JBZ001)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: slzhao@bjtu.edu.cn

[‡] 通讯作者. E-mail: zhengxu@bjtu.edu.cn

瞬态 EL 中出现的当驱动电压突然撤销时出现的瞬态电致发光强度瞬时过冲 (transient overshoot) 现象的解释是发光层内部电荷的累积和存储造成的. 2010 年 Hany Aziz 小组的宋丹丹等通过延迟荧光测量技术 (delay electroluminescence, delay EL) 发现引起磷光 OLED 效率衰退的主要原因不是人们通常理解的三线态-三线态湮没, 而是三线态-极化子猝灭 (triplet-polaron quenching, TPQ). 两年之后同一小组的 Hossein Zamani Siboni 研究发现在磷光 OLED 掺杂体系中三线态-极化子猝灭是发生在客体分子上. 目前还没有综合运用瞬态 EL 测量和延迟荧光测量技术来研究磷光 OLED 内部电荷载流子行为和内部发光机理.

本文将采用矩形脉冲驱动信号之后紧接着直接再施加一个正向或者负向矩形脉冲信号来观察电致发光强度及衰减变化, 通过这种方法可以研究器件发光层内部电荷载流子的累积和存储情况, 以及造成磷光 OLED 出现瞬时过冲现象的原因, 同时研究发光层与空穴传输层以及电子传输层界面处的空穴、电子的累积对于器件发光的影响. 延迟荧光测量技术是在矩形脉冲驱动信号结束之后, 延迟一定时间再施加一个反向的矩形脉冲电压, 观察发光强度在反向脉冲电压施加和撤销时的变化, 来说明其发光的机理和能量传递以及载流子俘获等.

2 实验部分

整个瞬态 EL 和延迟荧光测量系统的时序由一台斯坦福公司的 DG535 信号延迟发生器控制, 矩形脉冲信号源由一台普源精电的 RIGOL DG1022 方波发生器作为驱动脉冲源和一台安捷伦公司生产的 Agilent B114A 信号发生器作为第二脉冲信号的发生器, 两台发生器的时序由 DG535 控制, 器件的电致发光经过一台由 DG535 控制的斩光器后

被一台卓立汉光的 PMTH-S1C1-CR131 型光电倍增管收集, 光电倍增管的输出电信号由美国泰克的 DPO 4104 数字示波器采集. 驱动矩形脉冲信号持续 1 ms 保证器件的发光能达到稳定的激发状态, 然后再施加第二个矩形脉冲电压. 当测量器件延迟发光的光谱时, 斩光器延迟 0.5 ms 打开, 使得延迟发光进入 CCD 光谱仪, 避免了即时发光对于延迟发光光谱的影响. 整个系统的控制时序如图 1 所示, (a) 是延迟荧光测量的时序图, (b) 是瞬态 EL 测量的时序图.

实验中所采用的器件结构与能级图如图 2 所示, 为了研究器件内部载流子的累积和存储情况, 制备了结构为 ITO/PEDOT:PSS/TAZ:Irff/LiF/Al 的器件 (Irff 是红色磷光材料 (pbt)₂Ir (acac) 的衍生物, 是一种高效的红色磷光材料, 其分子结构如图 2(c) 所示), 发光层中 Irff: TAZ 的掺杂比例为 10% (为此种主客材料掺杂器件发光亮度最高的比例), 空穴传输层和发光层采用旋转涂覆法制备, 转速分别为 3000 r/min 和 1300 r/min. LiF 和 Al 采用真空热蒸发制备, 在 2×10^{-4} Pa 真空下制备, Al 的生长速率为 4.5 Å/s, LiF 厚度为 0.8 nm, Al 厚度为 80 nm. 同时我们还制备了加入空穴阻挡层的器件来进一步研究其对于内部发光过程及发光机理的影响, 其中空穴阻挡层为 Bphen [6], 由真空热蒸发

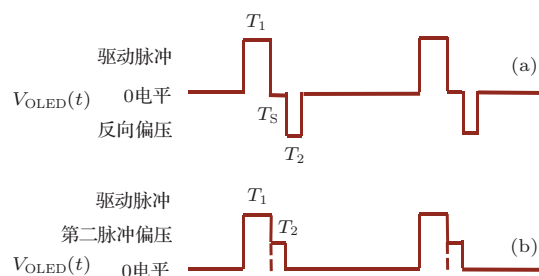


图 1 瞬态 EL 及延迟荧光测量系统时序图 (a) 为延迟荧光测量时序图; (b) 为瞬态 EL 测量时序图

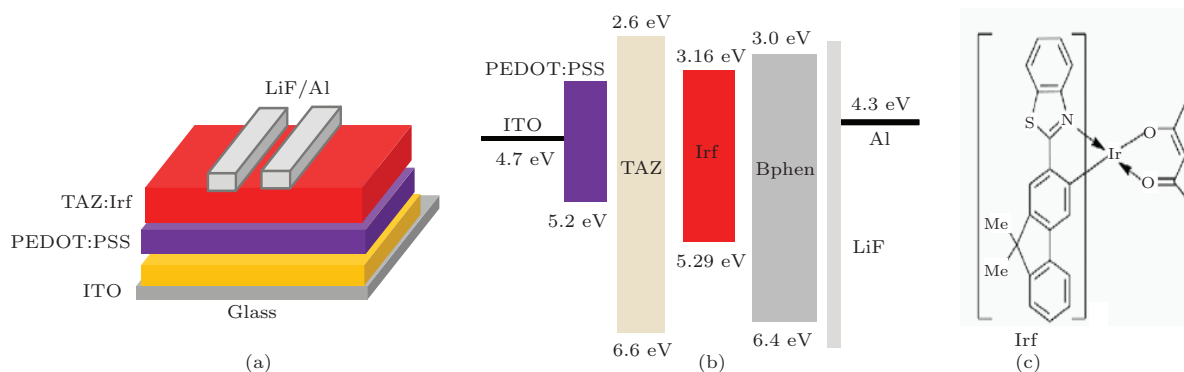


图 2 (网刊彩色) (a) 实验中器件结构图; (b) 器件能级图; (c) 红色磷光材料 Irff 分子结构图

在真空度 8×10^{-5} Pa 条件下制备, 厚度为 30 nm. 器件的光谱都是由 CCD 光谱仪测得, 型号为 ACT-TON 150 型, 瞬态 EL 测量及延迟发光测量由上述系统获得.

3 结果与分析

图 3 是 Irf:TAZ 器件在稳态下和瞬态下的电致发光光谱图, 图中红线是器件稳态下电致发光光谱图, 黑线是器件在脉冲驱动信号停止之后延迟 0.5 ms 采集到的器件的延迟发光光谱图, 这是因为在这段时间以后 Irf 客体材料上的三线态激子已经消耗完毕 (Irf 的三线态激子寿命约为 2 μ s), 避免了即时发光对于测量结果的影响. 从图中可以看出两条谱线都有两个发光峰, 分别位于 596 nm 和 649 nm 处, 没有 350—500 nm 短波段内的发光, 这与 Irf 的光致光谱图一致, 表明器件的稳态和瞬态电致发光都是全部来自于 Irf 的三线态激子跃迁到基态发光, 没有出现主体材料 TAZ 的发光.

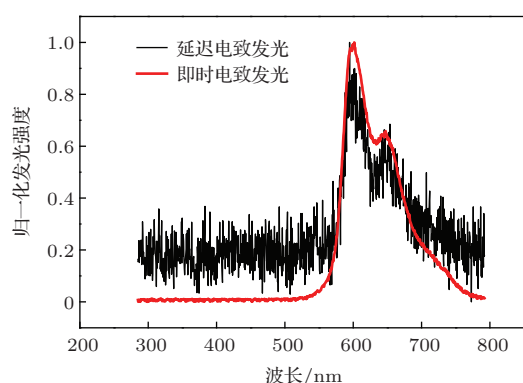


图 3 (网刊彩色) 器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/TAZ:Irf/LiF/Al 主客掺杂比例为 10% 的电致发光光谱图, 红色实线为稳态下器件的电致发光光谱图, 黑色实线为器件在驱动脉冲电压撤销后 0.5 ms 测得器件的延迟发光光谱图

图 4 是 Irf:TAZ 掺杂比例为 10% 的器件在不同脉冲电压驱动下的瞬态 EL, 我们发现当驱动电压较低时, 当驱动脉冲电压撤销时, 发光会出现一个瞬态电致发光瞬时过冲然后很快衰减. 并且随着驱动脉冲电压的增加, 这个瞬态电致发光的瞬时过冲逐渐减弱. 为了研究这个瞬态电致发光的瞬时过冲是与载流子的存储、累积或者陷阱俘获载流子有关还是与其他的什么机理相关, 我们采用了在每个周期内当驱动脉冲信号结束时紧接着施加第二个脉冲电压作为关闭电压 (从 -12 V 到 +12 V) 和延迟 EL 的办法来研究其成因^[7], 并测试其与驱动电压变化的关系. 我们认为这个瞬态电致发光的瞬时过

冲现象可能与掺杂后电子在主体材料 TAZ 上的累积和空穴在客体材料 Irf 上存储或者与缺陷、陷阱俘获的载流子释放有关, 为了说明与电子在 TAZ 上累积和空穴在 Irf 上的存储有关, 我们在驱动脉冲电压结束直接施加一个关闭电压. 从图中可以看出当驱动脉冲电压在器件刚能启亮时, 可以明显的看到驱动脉冲电压撤销时瞬态电致发光的瞬时过冲^[8], 但是当关闭电压施加的是反向电压时, 这个瞬态电致发光的瞬时过冲强度会随着反向电压的增加而增强, 当关闭电压施加的是正向电压, 电压较小时瞬态电致发光的瞬时过冲现象消失发光衰减延迟, 而瞬态电致发光的瞬时过冲现象则延迟到了关闭电压撤销时, 电压继续升高时, 有电流注入后, 器件的发光又会突然增强, 然后快速衰减达到一个稳定的发光状态. 当驱动脉冲电压撤销时, 大量的电子在主体上从阴极一侧向阳极一侧运动, 由于客体材料 Irf 为 10%, 空穴在客体材料上传递较为困难主要被 Irf 俘获, 增加了电子从主体材料分子跳跃到客体 Irf 上的概率, 从而与已经存储在 Irf 上的大量空穴相遇形成激子再复合发光, 因此当关闭电压为负压时, 从主体材料 TAZ 向客体材料 Irf 的跳跃, 使得瞬态电致发光的瞬时过冲的强度增强, 而相反为正电压时, 电子更多的聚集在 TAZ 上, 而空穴积累在 Irf 上, 发光呈现正常的衰减现象. 我们可以从图中看到, 当关闭电压为负压时瞬态电致发光的瞬时过冲增强, 因为负向电压会使得电子在 TAZ 上的运动向相反方向运动回到发光层内部增加了与客体 Irf 分子的接触概率, 从而进入到 Irf 与在 Irf 上的空穴相遇形成激子然后复合发光. 从图 4 中数据可以看出瞬态电致发光的瞬时过冲被施加的一个正向小电压消除, 把瞬态发光峰延迟到关闭电压撤销时, 这是因为当施加一个较小的正向电压时, 由于外加电场的影响使得电子在 TAZ 上继续原来的传输方向运动, 其与客体 Irf 分子接触的概率变小, 从而不能充分的进入到 Irf 分子上与空穴形成激子, 但是当关闭电压撤销时, 电子受到漂移和扩散的影响使得其与 Irf 分子的接触概率变大, 从而与空穴相遇形成激子, 出现复合发光增强. 这与我们假设瞬态电致发光的瞬时过冲现象是由于在器件发光层内部存储空穴和累积电子引起的相符合, 客体材料 Irf 在内部充当了一部分陷阱的作用, 俘获了大量的空穴, 电子却大量的存积在主体 TAZ 上. 从图 4 中数据还可以看出, 随着驱动脉冲电压的升高, 瞬态电致发光的瞬时过冲现象变得不明显, 这也与我们的假设相符, 因为电压的升高, 电子注入

TAZ和直接注入Irf的数量增多, 由于Irf本身是一种猝灭浓度比较高的磷光材料, 使得其自身俘获的电子空穴就复合发光, 对于进入Irf的空穴利用较为充分, 此时空穴的注入成为了限制器件发光的重要因素, 使得电子的影响变小, 瞬态电致发光的瞬时过冲减弱. 从图2中可以看出TAZ的HOMO与PEDOT:PSS的HOMO相差1.4 eV会产生较大的势垒使得空穴不容易注入TAZ, 因此当驱动脉冲电压较低时, 大量的空穴会累积在PEDOT:PSS和TAZ: Irf界面处难以注入, 只能通过Irf直接注入客

体分子中, 使得Irf分子中空穴成为限制器件发光的重要因素. 从图4中数据可以看出PEDOT:PSS和TAZ: Irf界面处空穴的累积造成驱动电压撤销时发光的增强后快速衰减, 这是因为从驱动电压到高关闭电压的突然变化, 使得大量累积在界面处的空穴瞬间进入发光层与电子快速复合发光出现一个瞬态电致发光的瞬时过冲, 当达到稳定的空穴注入之后发光也达到稳定. 但是由于空间电荷限制电流的原因, 继续增大关闭电压时, 瞬态电致发光的瞬时过冲不会继续增强.

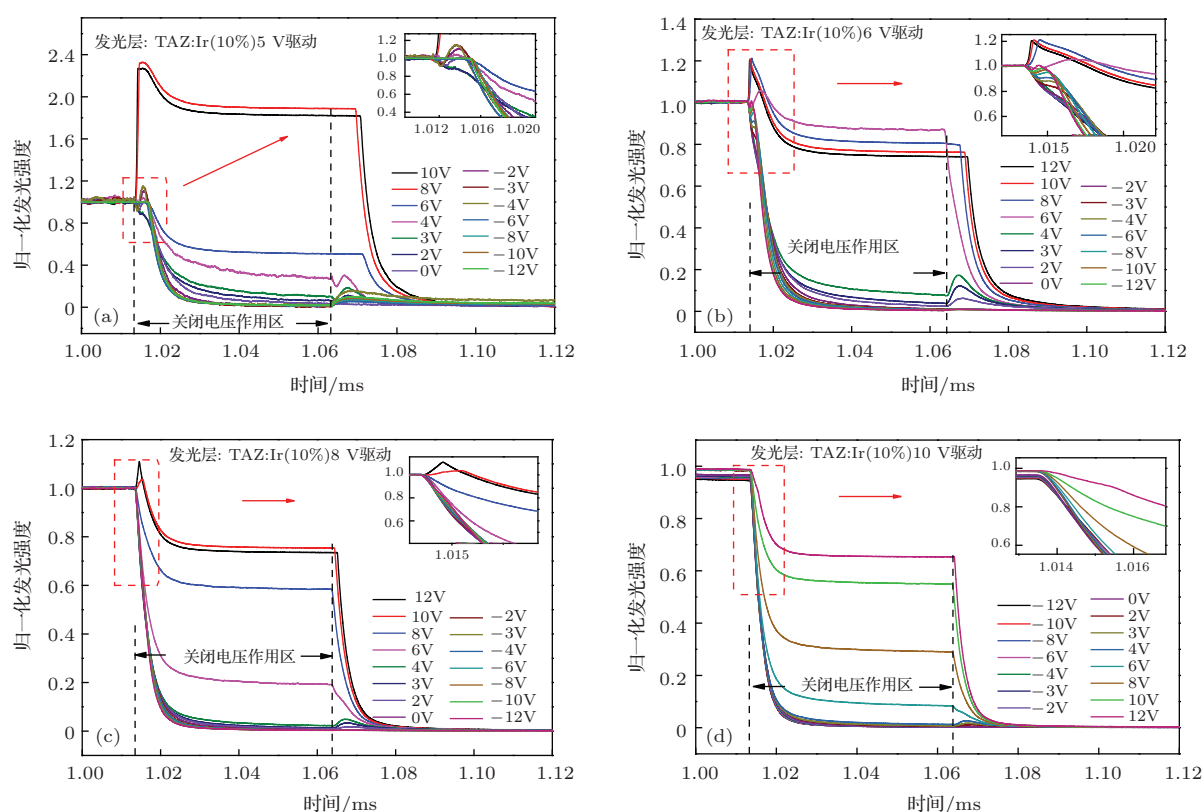


图4 (网刊彩色) 掺杂比例为10%结构为ITO/PEDOT:PSS/TAZ:Ir/LiF/Al的器件在不同驱动脉冲电压下的瞬态EL图, 第二脉冲电压从-12 V变化到12 V持续50 μ s. 驱动脉冲分别为(a) 5 V; (b) 6 V; (c) 8 V; (d) 10 V

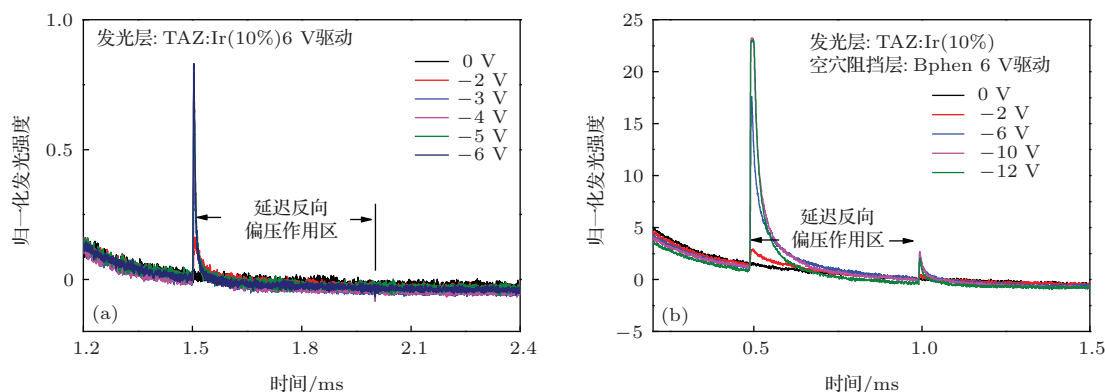


图5 (网刊彩色) 器件的延迟EL图, 在驱动脉冲电压之后0.5 ms施加反向偏压 (a) 无空穴阻挡层器件的延迟电致发光; (b) 添加了空穴阻挡层的器件延迟电致发光

从图4中可以看出在驱动电压较低情况下, 当关闭电压高于驱动脉冲电压时, 器件的发光在关闭电压撤销之后会有一段时间的延迟才开始衰减, 并且随着驱动脉冲电压的升高, 这种延迟逐渐减小. 我们假设驱动脉冲电压较低, 关闭电压较高时, 直接注入Irf分子中的空穴会增多, 同时注入TAZ的概率增加, 使得TAZ上存储的电子能得到充分的利用, 甚至产生从TAZ到Irf的能量传递, 从而引起了发光的延迟. 但是驱动脉冲电压升高时, 本身注入空穴增多, 因此关闭电压的影响减小. 为了证实这个假设是否成立, 同时验证瞬态电致发光的瞬时过冲是否与发光层内部的陷阱、缺陷有关, 我们采用了延迟EL的方法来做进一步的研究. 从图5中可以看出当驱动脉冲电压撤销后0.5 ms施加反向偏压时(电压的施加如图1(a)所示), 会出现一个很强的发光尖峰, 然后又快速的衰减. 发光尖峰的出现, 是因为器件内被俘获载流子在反向电场下快速、大量释放而再复合, 产生的发光. 经过0.5 ms的延迟保证了Irf的三线态激子已经消耗完毕(Irf 三线态激子寿命为2 μ s), 因此当施加反向偏压时出现的发光尖峰是由于陷阱俘获载流子的释放复合发光引起的^[2,3,8], 说明了发光层内部缺陷的存在. 但是在反向偏压撤销时, 没有出现发光的恢复^[10,12], 说明在发光层内部没有从TAZ到Irf的能量传递存在. 因为在这个时间Irf的三线态激子已经消耗完毕, 如果出现恢复只能是主体TAZ的TTA存在使得TAZ到Irf的能量传递^[2,3]. 说明发光的延迟不是由于主客体之间能量传递引起的, 而是由于发光层内部载流子的累积和存储引起, 因为驱动电压较低时, 注入的空穴和电子不平衡, 导致了突然增大电压使得注入增多, 使得关闭电压撤销之后之前存储和累积的载流子还能再维持一段时间的发光. 从图5(b)可以看出当添加空穴阻挡层Bphen之后, 电子更容易注入到发光层, 而空穴则被限制在了发光层内部累积大量的空穴, 使得当反向偏压撤销时出现了延迟发光的明显恢复(延迟磷光的可逆猝灭), 这是反向电场对于单线态激子的猝灭, 因为单线态激子能级位置较高, 更易被离化^[3]. 而这个单线态激子的产生是由两个三线态激子湮灭而产生的, 单线态激子再将能量传递给客体Irf, 使客体发光. 需要说明的是, 相比于单线态激子, 三线态激子由于较低的能级位置比较难于被解离, 因此它们不能引起电场作用下的激子解离的猝灭效应. 然而此时客体Irf上的三线态激子已经消耗完毕(Irf三线态激子寿命2 μ s), 能够存在还没有

发光的只有主体TAZ上的三线态激子. 因此说明了在施加空穴阻挡层之后发光层内部能量传递的存在^[13], 同时说明空穴注入对整个器件的发光性能的具有重要影响.

4 结 论

我们搭建了一套瞬态EL和延迟电致发光测量系统, 并首次用此测量系统综合研究了磷光OLED发光层内部的发光过程及机理. 研究发现当驱动电压撤销时, 瞬态发光会突然增强出现一个瞬时过冲, 然后快速开始衰减. 通过对这个瞬时过冲的研究发现不仅有电荷载流子累积在发光层阳极一侧, 还有电荷载流子存储在发光层内部, 同时还证实了在发光层与空穴传输层界面处存在大量空穴累积. 通过对延迟电致发光的研究证实了在这种掺杂体系下主客体之间的能量传递是否存在与空穴阻挡层有关, 当器件中无空穴阻挡层时发光主要来自于Irf的直接俘获空穴电子复合发光, 而非主客体之间能量传递, 此时空穴主要是在Irf上传递, 电子主要是在主体材料TAZ上传递; 当添加了空穴阻挡层之后发光内部主客体之间能量传递存在, 此时发光层内部存在主体TTA现象.

参考文献

- [1] Chowdhury A, Pal A J 2001 *Synthetic Metals* **122** 243
- [2] Song D D, Zhao S L, Luo Y C, Hany Aziz 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 243304
- [3] Popovic Z D Hany Aziz 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 013510
- [4] Klenkler R A, Xu G, Hany Aziz, Popovic Z D 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 242101
- [5] Hossein Zamani Siboni, Hany Aziz 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 063502
- [6] Jiao Z Q, Wu X M, Hua Y L, Mu X, Bi W T, Bai J J, Yin S G 2012 *Chin. Phys. B Vol.* **21** 067202
- [7] Caroline Weichsel, Lorenzo Burtone, Sebastian Reineke 2010 *Phys. Rev. B* **86** 075204
- [8] Liu R, Gan Zh Q, Rth Shinar, aJoseph Shinar 2011 *Phys. Rev. B* **83** 245302
- [9] Song D d, Zhao S L, Hany Aziz 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 2311
- [10] Luo Y C, Hany Aziz 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 094510
- [11] Gan Z Q, Liu R, Ruth Shinar, Joseph Shinar 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 113301
- [12] Hossein Zamani Siboni, Luo Y C, Hany Aziz 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 044501
- [13] Di B G, Wang Ya-Donga b, Zhang Y L, An Z 2013 *Chin. Phys. B* **22** 067103

Research on the emission process of doped PhOLED by transient EL and delay luminescence measurement*

Long Man-Man Zhao Su-Ling[†] Xu Zheng[‡] Shen Chong-Yu Zhang Cheng-Wen
Yang Zhao-Kun Huang Di

(Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Key Laboratory for Information Storage, Displays and Materials, Beijing 100044, China)

(Received 13 May 2014; revised manuscript received 17 June 2014)

Abstract

The organic phosphorescent OLED (PhOLED) has been widely studied because its inner quantum efficiency can reach 100%, but there has been much debate about the internal luminescence mechanism and process, mainly because they are explained using the luminescence theory of inorganic LED. In this paper, we set up a transient electroluminescence (EL) and delay EL measurement system, and for the first time as far as we know use this measurement system to study the internal luminescence mechanism and process of PhOLED. In these studies we first fabricate a PhOLED which uses a kind of new efficient red-emitting iridium(III) complexes (Bis[2-(9, 9-dimethyl-9H-flouren-2-yl) benzothiazolato-N, C2'] iridium(III) (acetylacetonate)) doped with TAZ as the emitting layer. From the results, we find that there exists an overshoot at the end edge of the driving pulse; through the research we find that this is reasonable for the holes and electrons to accumulate in the object materials Irf and host TAZ, respectively. We also find that at the interface between host transfer layer and emission layer there exist a large number of holes. Through the delay luminescence measurement, we have proved that the emission of this doped system mainly comes from the directly trapped holes and electrons in Irf, and then excitons are formed.

Keywords: transient EL, delay electroluminescent, TTA, overshoot

PACS: 78.47.jd, 33.50.-j, 81.05.Fb

DOI: 10.7498/aps.63.217801

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2010CB327704), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51272022), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2013AA032205), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20120009130005), the Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China (Grant No. NCET-10-0220), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No. 2012JBZ001).

[†] Corresponding author. E-mail: slzhao@bjtu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: zhengxu@bjtu.edu.cn