

深陷阱对有机磷光双掺杂体系电致发光器件效率衰退的影响

王浩^{1,2}, 赵谡玲^{1,2*}, 徐征^{1,2}, 宋丹丹^{1,2}, 乔泊^{1,2}, 王鹏^{1,2}, 郑伟业^{1,2}, 魏鹏^{1,2}

1. 北京交通大学发光与光信息教育部重点实验室, 北京 100044
2. 北京交通大学光电子技术研究所, 北京 100044

摘要 研究利用溶液法制备的有机磷光双重掺杂体系电致发光器件的光致发光特性与电致发光特性, 并研究了在这种体系中深能级陷阱导致的器件效率衰退现象。首先利用紫外光谱仪和光致瞬态寿命测试系统对基于旋涂法制备的以宽带隙材料 4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl(CBP)为主体, 绿色磷光材料 tris(2-phenylpyridine) iridium(III)(Ir(ppy)₃)和红色磷光材料 tris(1-phenylisoquinolino-C2,N) iridium(III)(Ir(piq)₃)为客体材料的薄膜进行了光致发射光谱测试和薄膜在 Ir(ppy)₃ 发光峰 516 nm 处的光致发光寿命测试, 实验发现在 Ir(ppy)₃ 掺杂比例保持定值时, 随着深能级掺杂材料 Ir(piq)₃ 的引入, 其光致发光光谱中 Ir(ppy)₃ 的相对发光强度减弱且发光寿命变短, 当 Ir(piq)₃ 掺杂浓度继续提高时, 薄膜光致发光光谱基本保持不变且 Ir(ppy)₃ 的发光寿命基本不变。实验说明在低浓度掺杂下两者的三线态能级之间存在着能量传递, 但当掺杂浓度达到高浓度时, 能量传递主要来自于主客体之间的传递, 两者作为独立的发光中心发光。然后利用溶液法制备了发光层分别为 CBP: Ir(ppy)₃, CBP: Ir(ppy)₃: Ir(piq)₃ 和 CBP: Ir(ppy)₃: PTB7 的三组器件, 器件结构为 ITO/PEDOT: PSS/Poly-TPD/EML/TPBi(15 nm)/Alq₃(25 nm)/LiF(0.6 nm)/Al(80 nm)。在 Ir(ppy)₃ 和 Ir(piq)₃ 共掺杂器件和 Ir(ppy)₃ 单掺杂器件的对比实验中发现, 加入一定比例的深能级材料后, 器件的电致发光光谱发生改变, Ir(piq)₃ 的相对发光强度增强, 器件发光效率下降且效率滚降现象明显。通过对器件进行 J-V 测试, 发现在 Ir(ppy)₃ 单掺杂器件中陷阱填充电流随着掺杂材料浓度的提高而提高, 但在加入等浓度深能级材料 Ir(piq)₃ 后, 陷阱填充电流基本保持一致。瞬态电致发光测试表明, 随着 Ir(ppy)₃ 掺杂比例的提高, 器件内由于陷阱载流子释放而产生的瞬时发光强度降低, 这是由于 Ir(ppy)₃ 具有一定的传导电荷作用, 会减少器件中的陷阱载流子, 这进一步说明了具有较深能级的 Ir(piq)₃ 是限制载流子的主要能级陷阱。同时发现随反向偏压的增大, 瞬态发光强度增大且发光衰减加速, 这是因为位于深能级陷阱的载流子在高电压下被释放, 重新复合发光, 说明深能级陷阱的确限制住了大量载流子, 而由于主体三线态激子具有较长的寿命, 激子间相互作用产生的单线态激子在高反压下解离, 而引起三线态激子-极化子相互作用的加剧, 导致发光衰减加速。在窄带隙聚合物材料 PTB7 与 Ir(ppy)₃ 共掺杂器件实验中发现, 随着 PTB7 掺杂浓度提高, 陷阱浓度变大且器件效率降低, 具有较深能级的 PTB7 成为了限制载流子的深能级陷阱。因此说明在双掺杂有机磷光电致发光器件中, 深能级材料会成为限制载流子的能级陷阱, 引起载流子大量堆积, 从而导致三线态激子与极化子相互作用加剧, 使器件的发光效率衰退。

关键词 有机磷光电致发光器件; 双掺杂; 陷阱电荷; 瞬态电致发光

中图分类号: O482.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)04-1018-07

引言

磷光有机材料自发现以来在有机电致发光领域的受到广泛研究, 磷光有机电致发光器件(phosphorene organic light

emitting diodes, PhOLEDs)的内量子效率(internal quantum efficiency, IQE)理论上可以达到 100%^[1], 远远超过了传统荧光材料的 25%, 目前已被应用于有机电致发光(organic light emitting diode, OLED)平板显示技术中。白光有机电致发光器件(white organic light emitting diode, WOLED)^[2]是

收稿日期: 2018-01-24, 修订日期: 2018-06-07

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0404501)资助

作者简介: 王浩, 1992年生, 北京交通大学光电子技术研究所硕士研究生 e-mail: 15121628@bjtu.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: slzhao@bjtu.edu.cn

当前有机电致发光领域的一个非常重要的研究方向。在磷光有机电致发光体系中,实现白光发射通常有两种方式,一种将红色单元(R)、绿色单元(G)、蓝色单元(B)通过串联^[3-4]的方式组合起来实现白光发射,但这种器件制备方式复杂,且发光光谱不易控制。另一种实现白光发射的方式是通过多重掺杂的方式,通过将红、绿、蓝三种磷光掺杂材料按照一定比例共同掺杂到具有较宽带隙的主体材料中实现白光发射。Forrest 最早在 2004 年报道了通过三重掺杂的方式实现高效率 WOLEDs^[5]。Tang 课题组在 2016 年通过红(R)、绿(G)双掺杂单元与蓝色(B)发光单元串联的方式实现了外量子效率高达 20% 的白光发射^[6]。但在多重掺杂体系 PhOLEDs 中,通过蒸镀法需要同时控制多个蒸发源,器件制备成本较高,同时在这种多重掺杂体系的 PhOLEDs 中存在着掺杂材料之间的能量传递,发光光谱随着电压变化,以及器件效率衰退严重等多种问题,这限制了多掺杂体系 PhOLEDs 的进一步应用,而这些问题,都和器件内部的载流子行为有关。瞬态电致发光测量技术(Transient electroluminescence measurements)可以用来观测器件内部的载流子传输、累积、俘获甚至迁移率等特性,因而被应用于研究有机电致发光器件内部的发光过程及原理^[7-14]。2012 年 Weichsel 报道磷光有机电致发光器件中的瞬态发光主要来源于发光层内部电荷积累^[15]。在本文中,为了研究在双重掺杂体系 PhOLEDs 中存在的蒸镀条件复杂、光谱不稳定、共掺杂导致的效率严重衰退等问题^[16],通过将发光的红色磷光材料 Ir(piq)₃ 和发光极弱的窄带隙聚合物材料 PTB7 与绿色磷光材料 Ir(ppy)₃ 利用溶液法分别共同掺杂到主体材料 CBP 中,利用光致瞬态发光测试系统研究在这种双重掺杂体系中的主要发光机制,并通过瞬态有机电致发光测试系统研究在这种双重掺杂体系中深能级材料会限制大量载流子从而导致的效率衰退问题。

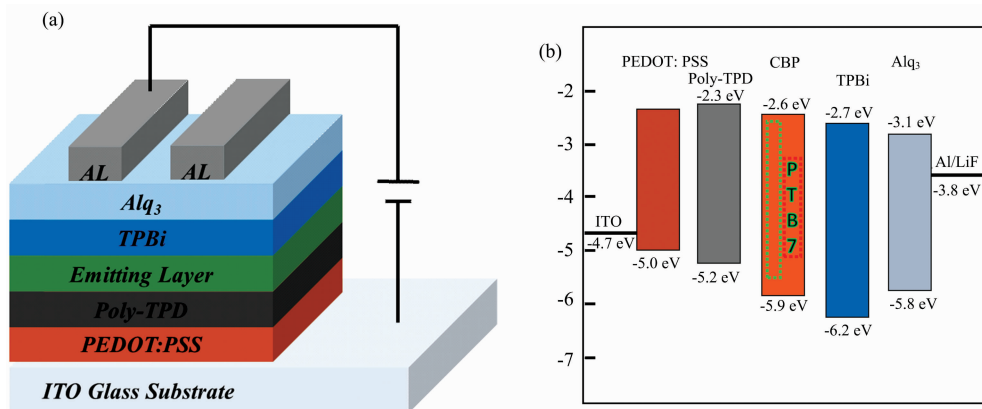


图 1 (a) 器件结构示意图; (b) 器件能级示意图

Fig. 1 (a) The structure of the device; (b) Energy band diagram of each layer

1.2 器件性能表征

薄膜的光致发光光谱由 HORIBA 公司的紫外光谱仪测量的;薄膜的光致发射光谱是通过 HORIBA JobinYvon 公司的单光子计数器组成的瞬态光致发光系统测量的;器件的亮度、电流、电压特性、电致发光光谱是通过由亮度计 Spectroradiometer CR-250, Keithley 2410 和卓立汉光生产的光分

1 实验部分

1.1 材料与器件制备

基于结构 ITO/PEDOT : PSS/Poly-TPD/CBP : Ir(ppy)₃(x) : Ir(piq)₃(y)/TPBi(15 nm)/Alq₃(25 nm)/LiF(0.6 nm)/Al(80 nm) 和 ITO/PEDOT : PSS/Poly-TPD/CBP : Ir(ppy)₃(x) : PTB7(y)/TPBi(15 nm)/Alq₃(25 nm)/LiF(0.6 nm)/Al(80 nm) 制备了单重掺杂体系(y=0)和双重掺杂体系三组器件,器件结构如图 1(a),能级示意图如图 1(b)。其中 poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrene-sulfonate)(PEDOT : PSS)为阳极修饰层, poly[bis(4-phenyl)(4-butylphenyl)amine](Poly-TPD)作为空穴传输层, 1, 3, 5-tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl) benzene (TPBi) 作为空穴阻挡层, aluminum tris(8-hydroxyquinolate) (Alq₃) 电子传输层。PEDOT : PSS, Poly-TPD 以及发光层是利用匀胶凝胶机依次高速旋涂在 ITO 玻璃衬底上, PEDOT : PSS 以 3 500 r · min⁻¹ 旋涂 40 s 后在 120 °C 下退火 20 min; Poly-TPD 溶解在氯苯溶剂中, 浓度是 10 mg · mL⁻¹, 以 3 000 r · min⁻¹ 旋涂 40 s, 而后 80 °C 退火 20 min; 主体材料 CBP 溶解在氯仿中, 浓度为 10 mg · mL⁻¹, Ir(ppy)₃, Ir(piq)₃ 和 PTB7 三种客体材料分别溶解在氯仿中, 浓度分别是 5, 10 和 5 mg · mL⁻¹, 而后按一定比例配成混合溶液, 在 2 500 r · min⁻¹ 转速下旋涂 40 s, 而后 120 °C 退火 15 min。TPBi, Alq₃, LiF 和 Al 层则是通过高真空热蒸发的方式制备, 其中 TPBi 和 Alq₃ 的蒸发速率为 0.5 Å · s⁻¹, LiF 和 Al 的蒸发速率分别为 0.2 和 2 Å · s⁻¹, 蒸发真空条件均为 4 × 10⁻⁴ Pa, 薄膜的厚度由装有晶体振荡器的膜厚分析仪监测。

光谱仪组成的测试系统测量的;瞬态电致发光特性主要是由普源精电的 DG1022 方波脉冲信号发生器、斯坦福公司的 DG 535 信号延迟发生器和安捷伦公司的 Agilent B114A 信号发生器作为驱动电源模块, 卓立汉光的 PMTH-S1C1-CR131 型光电倍增管(PMT)和美国泰克公司的 DPO4104 数字示波器作为数据采集模块组成的瞬态发光测试系统测量

的。导电 ITO 玻璃的方块电阻为 $15 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ ，器件的发光面积为 0.09 cm^2 。

2 结果与讨论

2.1 光致发光特性

首先测试了掺杂深能级红光材料 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 对 $\text{CBP}:\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 光致发光的影响，如图 2(a) 所示。 CBP 与 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 掺杂比例保持 100:3，掺杂不同浓度的 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 时，光致发光光谱发生明显变化，随着 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 掺杂浓度提高， $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 发光峰减弱，当 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 相对 CBP 的质量比由 100:3 提高到 100:5 时，发光光谱基本不再变化。图 2(b) 为掺杂不同浓度 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 时测得的 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的发光寿命，激

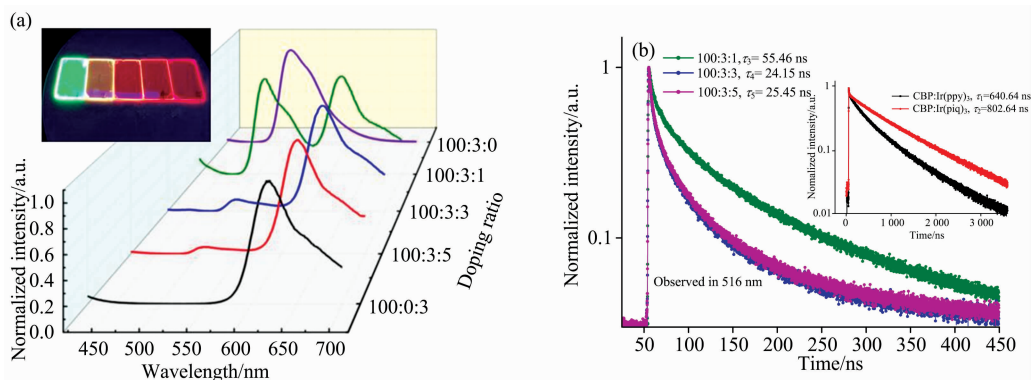


图 2 (a) 不同掺杂比例薄膜光致发光光谱; (b) 不同掺杂比例薄膜光致发光寿命, 内附图为 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 单掺杂薄膜寿命, 所有薄膜均由 373 nm Nano-LED 激发, 除 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 单掺杂样品在 620 nm 处采集, 其余薄膜在 516 nm 处采集

Fig. 2 (a) Photoluminescence spectrum of films of CBP doped with $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ and $\text{Ir}(\text{piq})_3$ at different doping ratio; (b) The photoluminescence decay of CBP doped with $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ and $\text{Ir}(\text{piq})_3$ at different doping ratio. Inset is about CBP doped with $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ and CBP doped with $\text{Ir}(\text{piq})_3$ films. The film at 100:0:3 was observed at 620 nm and the other films were observed at 516 nm under excitation from a 340 nm pulse Nano LED source

2.2 电致发光特性

根据光致测试表明, 当 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 和 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 二者浓度比例一定时, 它们的发光主要来自主体之间的能量传递, 客体之间的能量传递基本可以忽略, 但红光 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 的能级位置比较低, 因此更容易获得能量被激发而发光。在相应电致发光器件中, 这种深能级的客体也更容易俘获载流子, 这些载流子或者形成激子而复合发光, 或者形成空间电荷影响器件的性能。为了研究深能级客体在电致发光器件中的影响, 我们制备了两种共掺杂客体的器件, 一种是深能级客体为红色磷光材料 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 和 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 共掺杂, 另外一种深能级客体不发光或者发光很弱的窄带隙聚合物 PTB7 和 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 共掺杂, 研究这两种器件深能级客体对器件发光性能的影响。图 3(a) 为 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 和 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 共掺杂器件的电致发光光谱, 保持深能级客体 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 和主体 CBP 的掺杂比例是 100:3, 改变 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的掺杂比例从 $\text{CBP}:\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 为 100:1 提高到 100:5, 并对比了没有掺杂深能级客体器件的发光特性。从图中可以看出, $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 的引入使器件电致发光光谱中出现了 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 发光峰, 即使 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的掺杂浓度已经超过 $\text{Ir}(\text{piq})_3$, $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 发光强度仍明显强于 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 发光强度,

发波长为 373 nm, 采集波长为 516 nm。 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 的微量掺杂, $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的发光寿命变短, 由于 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的三线态能级高于 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 的三线态能级, $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 会将能量传递至 $\text{Ir}(\text{piq})_3$, 因而绿光的光致发光寿命变短, 这种掺杂材料之间的能量传递会导致器件的效率下降。当 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 掺杂比例从 100:3 提高到 100:5, $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的发光寿命并未发生明显变化, 均约为 21 ns, 因为 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 的发光更多来源于主体的能量传递, 而 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 和 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 之间的能量传递基本可以忽略, 因此绿光的寿命变化不大。由此说明, 光致激发主体材料 CBP , $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 和 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 之间存在着竞争, 当 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 的浓度比较小时, $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 也可以向 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 能量传递, 当 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 浓度大时, 主要是主体向 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 能量传递, 对 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 发光的影响不大, 两种客体的发光相对独立。

这是因为 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 具有更低的三线态能级, 更容易俘获载流子。随着 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 掺杂比例的提高, 绿色发光增强, 在相同电压下, 器件电流也略有增大, 如图 3(c) 和 (d) 所示, 这说明 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 能传输载流子。对比两种器件发现, 绿光随着 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 浓度增大而增强, 其增强的幅度并没有因为掺杂 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 而变弱, 这说明 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 和 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 的成光是相互独立的, 这在光致发光部分也得到了证实。

图 4(a) 和 (b) 为单掺杂和共掺杂器件的电流效率, $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 的引入使器件的效率降低, 并且从达到最高效率后效率滚降明显。这说明具有较深能级的 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 可以发光, 但也能充当载流子深能级陷阱, 俘获载流子, 这可以从图 4(c) 与 (d) 为器件的 J-V 数据进一步得到证实。在低电流密度下, 随着电压增加, 由热激发而注入的载流子一部分填充器件中的陷阱, 一部分形成传导电流, 当器件中的陷阱完全被填充完毕, 器件的电流随着电压的增大急剧增加, 电流密度在某一电压下发生明显变化为转变电压 U_{TFL} , 转变电压后电流密度与电压的平方近似成正比的关系。实验发现, 没有掺杂 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 前, $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的 LUMO 能级位置与主体材料 CBP 的相同, 可以传导电荷, 器件随着掺杂 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 比例的

增大, 转变电压 U_{TFL} 变低, 而在加入红色磷光材料 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 后, 可以观察到器件的 J-V 曲线在不同 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 掺杂比例下并未发生明显变化, 此时能级更深的 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 成为限制载流子的主要陷阱, 因为在所制备的器件中, $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 的掺杂量相对是一定的, 则深陷阱浓度可以认为是相同的, 这部分深

陷阱的作用占了主导, 因此器件的转变电压不再随着另外一种客体 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 比例的变化而变化。在高电流密度下, 由 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 能级陷阱限制的载流子和激子发生激子-极化子相互作用, 导致器件效率下降且器件效率滚降明显。

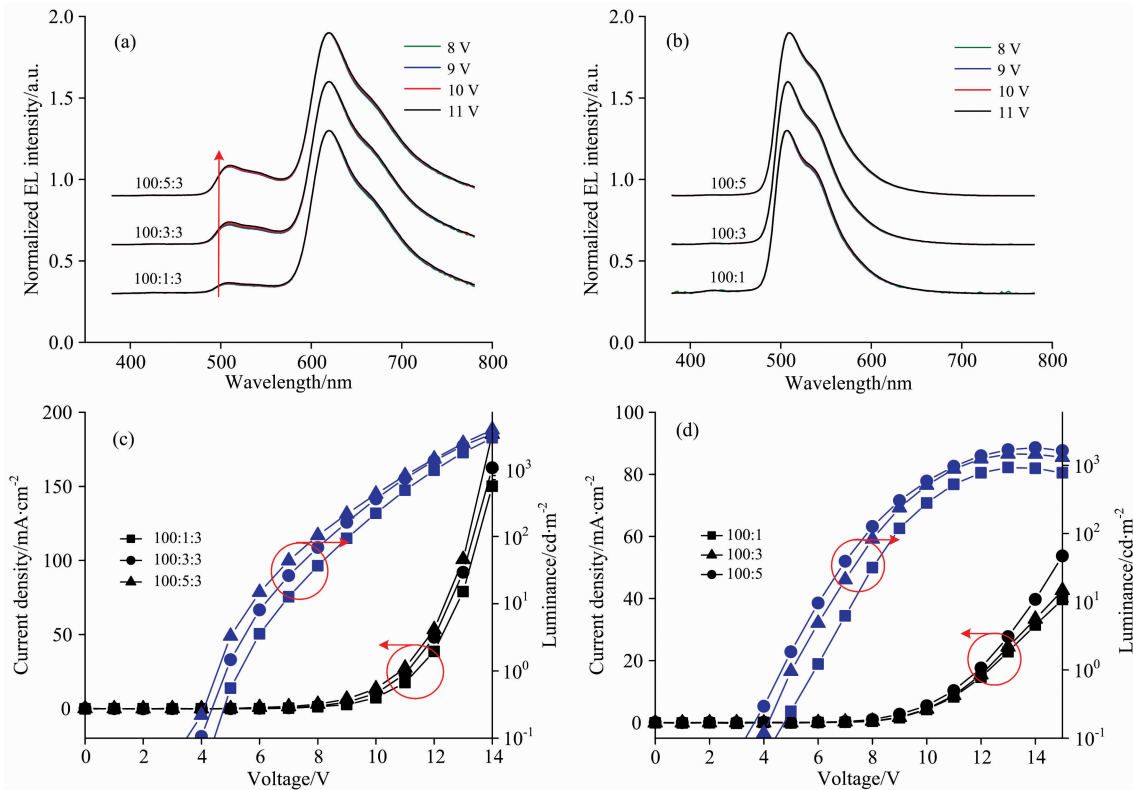


图 3 (a) $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 与 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 共掺器件在不同电压下电致发光光谱; (b) $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 单掺器件电致发光光谱; (c) $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 与 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 共掺器件电流密度-电压-亮度曲线; (d) $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 单掺器件电流密度-电压-亮度曲线

Fig. 3 (a) Normalized EL spectrum of $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ and $\text{Ir}(\text{piq})_3$ doped devices; (b) Normalized EL spectrum of $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ doped only devices; (c) Current density-Voltage-Luminance properties of $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ and $\text{Ir}(\text{piq})_3$ doped devices; (d) Current density-Voltage-Luminance properties of $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ doped only devices

2.3 瞬态电致发光特性

为了证明深能级陷阱对载流子的限制作用, 通过瞬态电致发光系统测试了其瞬态发光特性, 在如图 5 所示脉冲时序下, 首先给器件 $500 \mu\text{s}$ 的正向偏压使其发光稳定, 正向偏压结束 $40 \mu\text{s}$ 后加反向偏压, 此时器件发光主要来源于主体三线态激子间相互作用产生的单线态激子重新传递能量至客体发光, 在反向偏压的作用下处于陷阱中的载流子会被激发出陷阱重新复合发光, 数据全部为平均取样, 各个周期发光独立, 如图 5(a), 在反向偏压开始时被束缚在陷阱的载流子释放重新复合参与发光, 随着 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 掺杂比例提高, 器件的瞬态发光强度降低, 并且达到峰值的时间变短, 这说明随着 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 比例的增大, 减少了陷阱载流子, 这主要是因为 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 可以传导电荷。在反向偏压结束后, 还可以探测到微弱的发光恢复现象, 这证明在这种发光体系中, 还存在着主体材料向客体之间的能量传递过程, 尤其是在瞬态电致发光中, 因为主体材料的三线态激子寿命很长, 由主体材料三线态激子之间相互作用 (triplet-triplet annihilation, TTA)^[11]

而产生的单线态激子会将能量传递至客体材料而发光, 这部分内容在这里不再详细叙述。图 5(b) 为掺杂比例为 100 : 1 : 3 的器件在不同反压下的瞬态电致发光, 随着反压的增加, 会释放更多深陷阱中的载流子, 因此器件的瞬态发光增强, 如内附图所示, 但瞬态发光的衰减变得更加迅速, 这主要是因为由主体三线态激子湮灭而形成的单线态激子在反向电场下会解离, 反向电场越强, 解离越迅速, 因此会产生大量的极化子, 这时就会与从陷阱激发出并重新复合形成的磷光三线态激子相互作用, 因而导致发光衰减加剧。以上分析证明了深能级陷阱的存在的确会俘获更多载流子, 这部分陷阱载流子和激子之间的相互作用 (tripled-polaron quenching, TPQ) 是器件效率衰退的主要原因。

2.4 PTB7 对器件效率衰退的影响

为了进一步探究深能级材料在双掺杂体系中对载流子传输和器件发光效率的影响, 将具有更深能级且不发光的聚合物材料 PTB7 作为陷阱掺杂到器件中, 如图 6(a) 所示, 随着 PTB7 掺杂浓度的提高, 器件的性能下降明显, 说明 PTB7

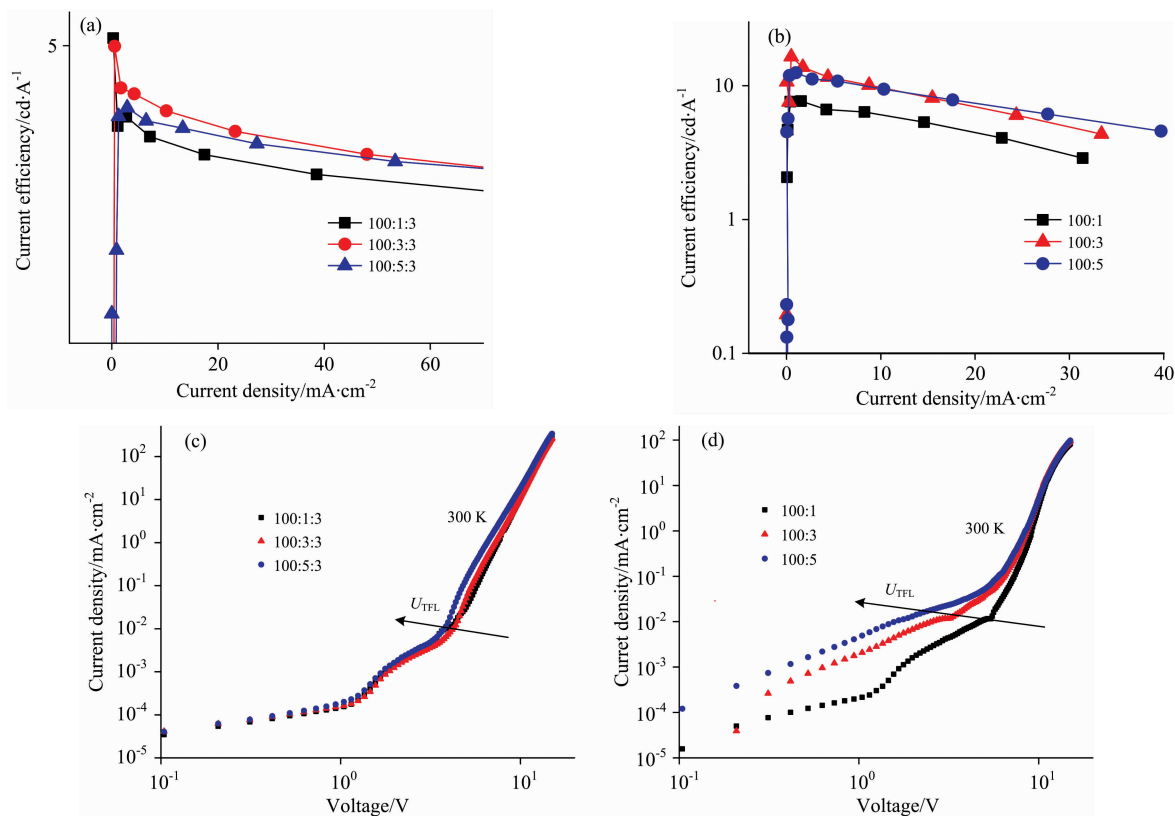


图 4 (a)不同掺杂比例 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 和 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 共掺器件电流效率-电流密度曲线; (b)不同掺杂比例 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 单掺杂器件电流效率-电流密度曲线; (c)不同掺杂比例 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 和 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 共掺器件电流密度-电压曲线; (d)不同掺杂比例 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 单掺杂器件连续电流密度-电压曲线

Fig. 4 (a) Current efficiency-Current density properties of $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ and $\text{Ir}(\text{piq})_3$ doped devices; (b) Current efficiency-Current density properties of $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ doped only devices; (c) Current Density-Voltage properties of $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ and $\text{Ir}(\text{piq})_3$ doped devices; (d) Current Density-Voltage properties of $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ doped only devices

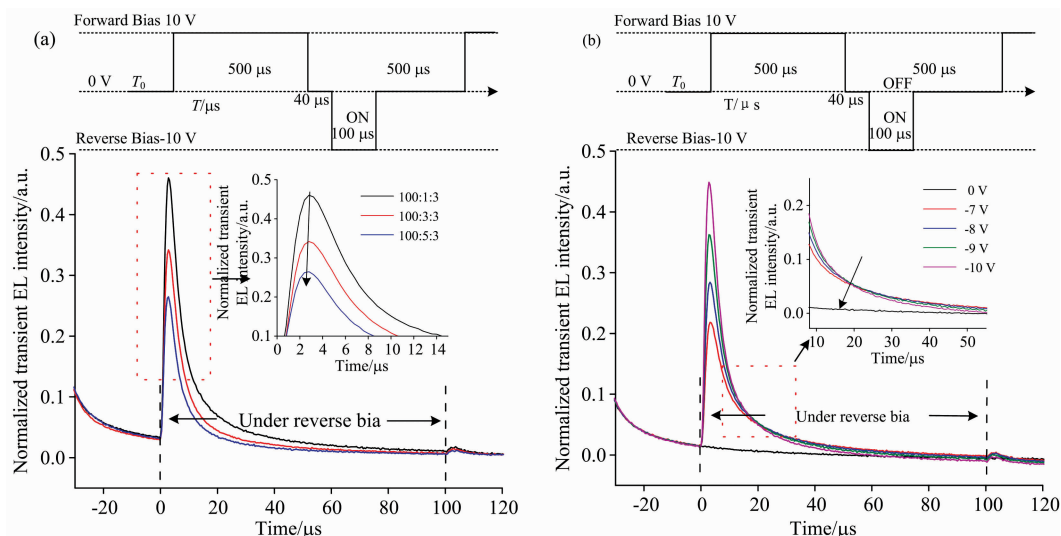


图 5 (a)不同掺杂比例 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 和 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 共掺器件加反向偏压时瞬态特性; (b)掺杂比例为 100 : 1 : 3 器件在不同反向偏压下瞬态发光特性

Fig. 5 (a) Transient EL properties of $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ and $\text{Ir}(\text{piq})_3$ doped devices under reverse bias; (b) Transient EL properties of $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ and $\text{Ir}(\text{piq})_3$ doped device at 100 : 1 : 3 under reverse bias

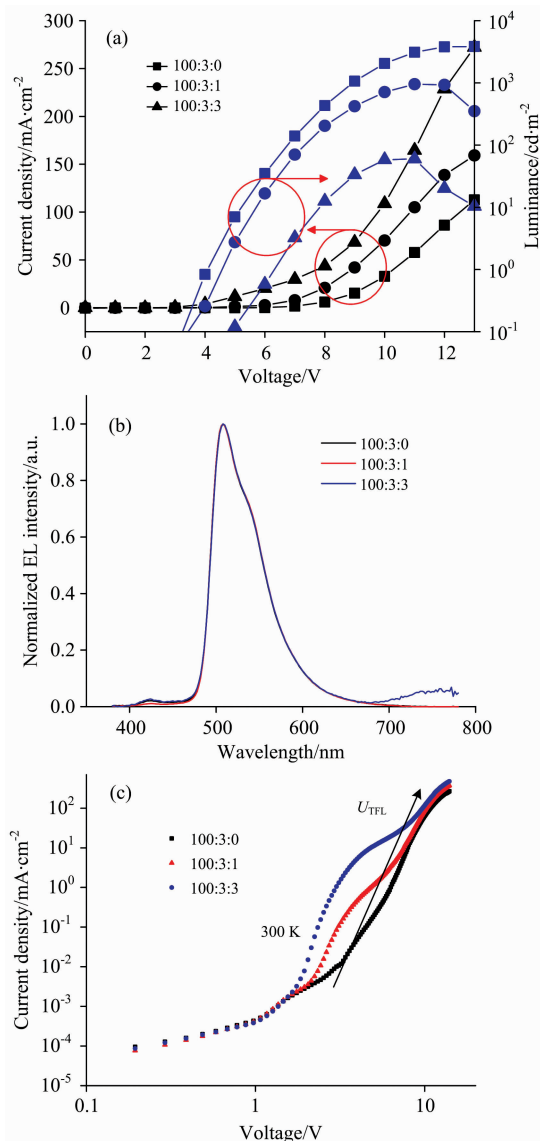


图 6 不同掺杂比例下 Ir(ppy)₃ 与 PTB7 共掺杂器件的电致发光性能

(a): 电流密度-电压-亮度曲线; (b): 电致发光光谱;
(c): 电流密度-电压曲线

Fig. 6 EL-properties of PTB7 and Ir(ppy)₃-based devices

(a): Current density-Voltage-Luminance properties of the devices;
(b): EL spectrum of the devices; (c): J-V properties of the devices

References

- [1] Baldo M A, O'Brien D F, You Y, et al. Nature, 1998, 395(6698): 151.
- [2] D'Andrade B W, Forrest S R. Advanced Materials, 2004, 16(18): 1585.
- [3] Chiba T, Pu Y J, Kido J. Advanced Materials, 2015, 27(32): 4681.
- [4] Sun Y, Forrest S R. Applied Physics Letters, 2007, 91(26): 263503.
- [5] D'Andrade B W, Holmes R J, Forrest S R. Advanced Materials, 2004, 16(7): 624.
- [6] Xu L, Tang C W, Rothberg L J. Organic Electronics, 2016, 32: 54.
- [7] Song D, Wang Q, Zhao S. Organic Electronics, 2011, 12(4): 582.
- [8] Song D, Zhao S, Luo Y. Applied Physics Letters, 2010, 97(24): 243304.
- [9] Long Z, Zhao S, Xu Z, et al. Organic Electronics, 2016, 28: 225.

成为了掺杂陷阱因而引起了器件的性能急剧下降。在不同的掺杂比例下,器件的发光光谱如图 6(b)并未发生明显变化,但在高浓度掺杂下光谱中出现了 PTB7 的微弱发光峰,说明随着掺杂浓度的提高,限制在 PTB7 上的受限电荷增多,由于 PTB7 的低发光效率,因而会出现一个较弱的发光峰。从图 6(c)所示的连续 J-V 中可以看出,随着 PTB7 掺杂浓度提高,转变电压 U_{TFL} 明显提高,器件中的陷阱填充电流增大,说明器件中的陷阱密度相较于单纯掺杂 Ir(ppy)₃ 器件的陷阱密度提高,这就证明了我们在之前实验中得到的结论,在多重掺杂体系的器件中,能级较深的材料会成为能级陷阱,进而促进载流子堆积,加剧 TPQ 等猝灭过程的产生,导致器件的效率下降。

3 结 论

研究了在有机磷光双重掺杂体系电致发光器件中深能级陷阱导致的器件效率衰退现象,分析了主体材料为 CBP,客体材料为深能级有机磷光材料 Ir(piq)₃ 和窄带隙聚合物材料 PTB7 分别与 Ir(ppy)₃ 共掺杂的两组器件相对于 Ir(ppy)₃ 单掺杂器件的发光效率衰退问题。通过光致瞬态发光测试表明,掺杂具有较低三线态能级的 Ir(piq)₃,在低浓度时会加快 Ir(ppy)₃ 的发光衰减,证明了 Ir(ppy)₃ 向 Ir(piq)₃ 能量传递,但当掺杂比例达到一定值后,两种材料会作为独立的发光中心参与发光。对比 Ir(piq)₃ 在较高浓度下两组共掺杂器件和 Ir(ppy)₃ 单掺杂器件的电致发光参数,加入一定比例的深能级材料后,器件效率明显下降且效率滚降现象明显。由瞬态电致发光测试表明,深能级材料 Ir(piq)₃ 成为束缚载流子的能级陷阱,随着 Ir(ppy)₃ 掺杂比例的提高,由于 Ir(ppy)₃ 具有一定的传导电荷作用,会减少器件中的陷阱载流子,因而器件内由于陷阱载流子释放而产生的发光强度降低,随施加反向偏压的增大,深能级陷阱载流子被释放,瞬态发光强度增大,这证明了大量陷阱载流子的存在。由此也说明,在有机磷光双掺杂体系电致发光器件中,深能级陷阱的存在的确会俘获大量载流子,使载流子聚集,增加了三线态激子与载流子相互作用概率,这是导致有机磷光双掺杂体系电致发光器件效率衰退的主要原因。

- [10] Liu R, Gan Z, Shinar R, et al. *Physical Review B*, 2011, 83(24): 245302.
- [11] Luo Y, Aziz H. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(8): 1285.
- [12] Zhang C, Qiao B, Zhao S, et al. *Organic Electronics*, 2016, 39: 348.
- [13] Zhang C, Zhao S, Xu Z, et al. *Organic Electronics*, 2015, 27: 114.
- [14] Popovic Z D, Aziz H. *Proc SPIE*, 2005, 5937: 593705.
- [15] Weichsel C, Burtone L, Reineke S, et al. *Physical Review B Condensed Matter*, 2012, 86(7): 075204.
- [16] Zhang D, Cai M, Zhang Y, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(51): 28693.

The Influence of Deep Trap on the Efficiency Decrease in PhOLEDs Based on Double Dopants Strategy

WANG Hao^{1,2}, ZHAO Su-ling^{1,2*}, XU Zheng^{1,2}, SONG Dan-dan^{1,2}, QIAO Bo^{1,2}, WANG Peng^{1,2}, ZHENG Wei-ye^{1,2}, WEI Peng^{1,2}

1. Key Laboratory of Luminescence and Optical Information (Beijing Jiaotong University), Ministry of Education, Beijing 100044, China
2. Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China

Abstract In this paper, in order to study the effect of trapped carrier on the efficiency decrease in PhOLEDs based on double dopants strategy, three groups of devices, in which the host was 4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP) and the guests were tris(2-phenylpyridine) iridium(III) (Ir(ppy)₃), tris(1-phenylisoquinolino-2, N) iridium(III) (Ir(piq)₃) and poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl]] (PTB7), with the emitting layer of CBP : Ir(ppy)₃, CBP : Ir(ppy)₃ : Ir(piq)₃ or CBP : Ir(ppy)₃ : PTB7 were prepared by spin-coating method utilizing the double dopants strategy to realize high performance PhOLEDs. Transient photoluminescence measurement was used to test the lifetime of the films with different doping ratios. As the concentration of Ir(piq)₃ increased, the lifetime of green emission became shorter which indicated that internal energy transfer between the dopants existed when the doping ratio of the Ir(piq)₃ was at a low value. When the concentration of Ir(piq)₃ increased to 100 : 3 and 100 : 5, the luminescence of the dopants became independent, in which the internal energy transfer could be neglected. The devices with PTB7 or Ir(piq)₃ performed significantly lower power efficiency compared with Ir(ppy)₃ only devices, in which the PTB7 and Ir(piq)₃ had become the traps which would influence the performance of the devices. Transient electroluminescence was investigated to penetrate how the trapped charges work in the double doped devices. When the device was driven by a pulse power, a spike occurred when the reverse bias turned on. This was because that the trapped charges were released and then recombined under a high reverse bias. The results showed that the device with more Ir(ppy)₃ showed weaker spike which indicated that charges trapped by the Ir(piq)₃ reduced, and as the concentration of the Ir(ppy)₃ increased, the spike became weaker. This was mainly because that the Ir(ppy)₃ could transmit charges, which would reduce the trapped charges in Ir(piq)₃. Through the transient electroluminescence measurement, we also found that the spike would decay faster when supplied a higher reverse bias which was caused by the deep trapped charges releasing and then exacerbate the triplet-polaron quenching (TPQ) effect. Hence, the material with deep energy level would trap a large number of charges and then aggravate the interaction between the triplet exciton and polaron, causing the efficiency decrease and roll-off in the PhOLEDs based on double dopants strategy.

Keywords PhOLEDs; Double dopants strategy; Trapped charges; Transient electroluminescence measurement

(Received Jan. 24, 2018; accepted Jun. 7, 2018)

* Corresponding author