

文章编号: 1000-7032(2011)12-1257-05

白光微腔有机电致发光器件的结构设计与制备

李颜涛^{1,2}, 罗劲松¹, 范 翊¹, 褚明辉^{1*}

(1. 中国科学院 激发态物理重点实验室 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要: 采用一种宽谱带绿光发光材料, 通过两个颜色互补的谐振模式结构设计实现了白光发射的微腔 OLED。与普通结构的 OLED 相比, 器件的电致发光效率提高了 0.7 倍。优化后的白光微腔 OLED 的色坐标为 (0.34, 0.33), 且颜色不随工作电压变化。进一步改善显色指数性能则需要构建多个模式的微腔结构。

关 键 词: 微腔; 白光; 有机电致发光; 结构设计

中图分类号: TN383.1

PACS: 78.60.Fi

PACC: 7860F

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20113212.1257

1 引 言

利用有机发光材料已经可以制备实用化的红、蓝、绿色以及白色有机发光二极管(OLED)^[1-5], 其中白色 OLED 在照明、液晶背光源等方面具有重要的应用。大多数有机小分子和高分子发光材料具有很宽的发光谱带(典型的半峰全宽约为 100 nm), 因此它们的发光颜色既不是纯单色, 也不是白色。白色 OLED 的主要制备方法是在发光层中掺入红、蓝、绿等多种有机荧光或磷光材料, 或采用红、蓝、绿多个发光层组合而成^[4-5]。这些方法虽然能够实现白光, 但存在一些问题, 如白光的色纯度有待改善, 颜色不够稳定, 工作电压易发生变化, 而且器件的发光亮度和发光效率要低于单色的 OLED。

将微腔引入 OLED 结构中, 可以有效地控制有机材料的发光特性, 能对材料发射光谱进行调制并在谐振模式处实现发光的增强。这是因为微腔器件厚度在光波长量级可以极大地改变腔内的光子态密度, 使得腔内的电磁场模式呈现出不同于自由空间中那样的连续分布, 而是呈离散型分布^[6-7]。光子态密度在微腔谐振模式处得到增强, 在其它非谐振模式处则受到抑制。微腔内发光物质的自发辐射速率不仅由腔内的光子态密度

决定, 而且还取决于辐射偶极子与受限电磁场之间的耦合强度, 即辐射偶极子在腔中不同位置时, 其自发辐射速率也将不同, 发光效率随之改变。本文从微腔的结构设计角度研究了如何控制有机材料的发射光谱形状以及发光强度, 实现颜色稳定的白光 OLED。

2 实 验

微腔的介质反射镜利用电子束沉积方法制备。首先将器件制作腔体内的真空度抽至 1.0×10^{-3} Pa, 然后通入氧气, 流速控制在 $7.0 \text{ cm}^3/\text{min}$, 通过压控仪调节腔体的真空度并使之维持在 1.8×10^{-2} Pa。OLED 采用真空热蒸发(本底真空度为 5.0×10^{-4} Pa)的方法制备。其中, 有机薄膜的蒸发速率为 0.2 nm/s , 金属阴极 MgAg 的蒸发速率为 1 nm/s 。膜厚由石英晶体振荡器实时监控。材料的折射率由椭偏仪测量。采用 Keithley 2400 数字源表作为 OLED 的恒流源, 薄膜的厚度通过 Ambios XP-4 表面轮廓仪校正, 电致发光光谱和色坐标采用光谱扫描色度计 PR705 测量。本实验所有测试均在常温下空气中完成。OLED 器件的有效发光面积为 $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 。

3 结果与讨论

微腔 OLED 可以实现只有 1 个谐振模式的光

收稿日期: 2011-09-27; 修订日期: 2011-10-11

基金项目: 国家自然科学基金(51102228); 吉林省科技发展计划(20090346)资助项目

作者简介: 李颜涛(1981-), 男, 黑龙江哈尔滨人, 博士研究生, 主要从事有机半导体光电子技术研究。

* : 通讯联系人; E-mail: chumh@ciomp.ac.cn; Tel: (0431) 86176341

发射,从而获得纯单色的发光。而获得白光则需要多个谐振模式的光发射。微腔反射镜(DBR)是由高折射率光学材料H和低折射率光学材料L构成的光学厚度相同的多个周期的光学介质薄膜,基本结构为 $[HL]^n$ 或 $[HL]^nH$ 。为了实现白光,发光层材料应选择在可见光谱区具有宽谱带的有机发光材料。微腔的谐振模式满足 Fabry-Perot 方程:

$$[\varphi_1 + \varphi_2] \times \frac{\lambda}{2\pi} - 2\sum_i n_i d_i = m\lambda, \quad (1)$$

其中 n_i 和 d_i 表示腔内各层薄膜的折射率和厚度, n_i 和 d_i 的乘积是薄膜的光学厚度,方程中的 $\sum n_i d_i$ 是腔内各层薄膜的总光学厚度。 φ_1 和 φ_2 是两个反射镜即DBR与金属阴极的反射相移, m 是模式级数, λ 是谐振模式的波长。从方程可知,改变有机薄膜的厚度或者反射镜的反射相移,就可以控制微腔的谐振模式。

白光微腔OLED至少需要两个谐振模式。在最简单的情况下,可采用蓝绿光及其互补色黄红光。因此,微腔的两个谐振模式可分别位于短波长区域 λ_1 (450~490 nm)和长波长区域 λ_2 (580~630 nm),这两个谐振模式的发光谱的适当匹配可以产生不同色纯度的白光。为了获得这样的两个谐振模式,以常见的绿光发光材料为例,结构设计中可将微腔的腔长控制在长波长谐振模式位置的 $3/2 \sim 5/2$ 倍左右,同时需选用适当的H和L光学材料来调节DBR的反射相移,从而调整微腔两个谐振模式的间距,使它们的发射光谱匹配成白光。

在结构设计中如能使发光层处于腔内两个谐振模式的驻波场强的波腹位置附近,则两个谐振模式的发光强度都能得到增强,从而使白光的发光效率得到提高。在保持微腔腔长不变的情况下,调节发光层在微腔内部的相对位置,两个谐振模式之间的相对发光强度会随之改变,进而可以优化调节白光的色纯度。因此,当发光材料是红光材料时,腔长控制可类比于绿光材料,但是短波长的谐振模式应该位于其驻波场强的波腹位置,长波长的谐振模式应该适当偏离其驻波场强的波腹位置,这样两个谐振模式的匹配将产生色纯度更好的白光。而发光材料是蓝光材料时,腔长控制同样可类比于绿光材料,但是为了获得色纯度更好的白光,短波长的谐振模式应该适当偏离其

驻波场强的波腹位置,长波长的谐振模式应该位于其驻波场强的波腹位置。当只采用一个发光层并且发光层只采用一种宽谱带有机发光材料时,微腔器件产生的白光将是稳定的,色纯度可不随工作电压的变化而发生明显改变。优化光输出效率要求DBR的最高反射率要小于阴极的反射率。

本文设计并制备了如下结构的微腔OLED:玻璃衬底/DBR/ITO/NPB/Alq/F-TBB/OXD-7/MgAg。其中DBR的结构是HLH,共3层,H层材料为 TiO_2 ,厚度为57.3 nm;L层材料为LiF,厚度为97.5 nm。DBR的最大反射率约为70%。透明导电薄膜ITO作阳极,厚度为300 nm。空穴传输层采用NPB材料,厚度为83 nm。发光层采用Alq材料,厚度为20 nm。发光层材料Alq是一个荧光峰位于510 nm、谱线半峰全宽为90 nm的宽谱带发光材料。空穴阻挡层采用F-TBB材料,

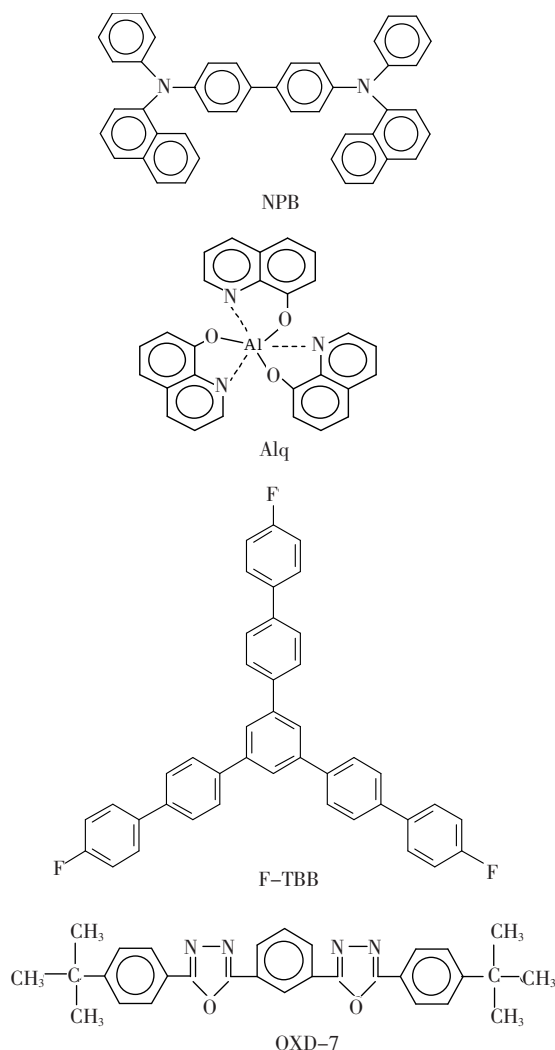


图1 有机材料的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of organic materials

厚度为 20 nm。电子传输层采用 OXD-7 材料,厚度为 40 nm。阴极采用的是 MgAg 合金薄膜,厚度为 150 nm。为了比较器件性能,我们制备了没有 DBR 的普通结构 OLED。图 1 给出了所用有机材料的分子结构。

图 2 为微腔中各层的折射率分布,其中纵坐标为折射率,横坐标为从 DBR 开始各层与衬底之间的距离,图中虚线把各层隔开。由图 2 可知,由有机薄膜构成的空穴传输层 NPB、发光层 Alq、空穴阻挡层 F-TBB、电子传输层 OXD-7 的折射率分别是 1.81、1.72、1.65、1.71。

图 3 是微腔两个谐振模式的驻波场分布情况,其中实线是 601 nm 谐振模式的驻波场,虚线是 482 nm 谐振模式的驻波场,阴影部分是发光层位置。图 3 表明发光层位于 601 nm 谐振模式的驻波场波腹位置,同时也接近 482 nm 谐振模式驻波场的波腹位置。

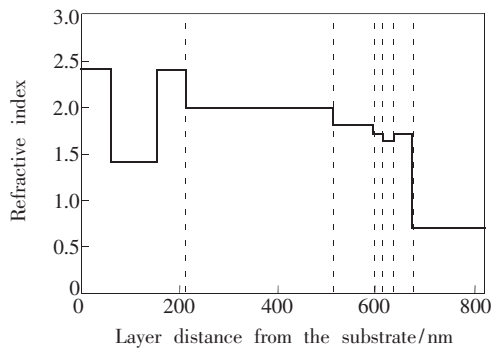


图 2 微腔中各层的折射率分布

Fig. 2 Refractive index distribution of microcavity layers

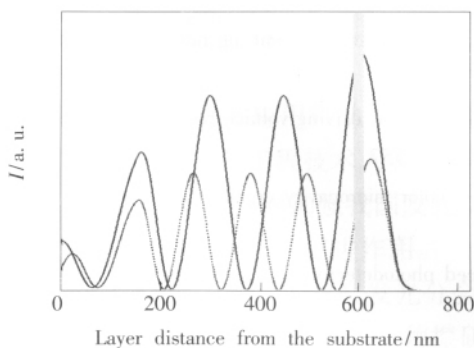


图 3 微腔谐振模式的驻波场分布

Fig. 3 Distribution of standing wave field in microcavity

图 4 所示为外加电压 12 V 时的微腔器件和普通器件的电致发光谱。微腔的发光颜色是白色。EL 光谱由两个发射峰构成,分别位于 482 nm 和 601 nm,它们是微腔的谐振模式。该 EL 光

谱几乎不随外加电压而变化,其 1931 CIE 色坐标为 (0.34, 0.33)。普通器件的发光颜色是黄绿色,EL 峰位于 510 nm,谱线半峰全宽约为 90 nm,1931 CIE 色坐标为 (0.27, 0.55)。两个器件的起亮电压均为 4 V。

图 5 比较了微腔器件和普通器件的 EL 效率,可知微腔 OLED 的 EL 效率比普通器件高约 0.7 倍。

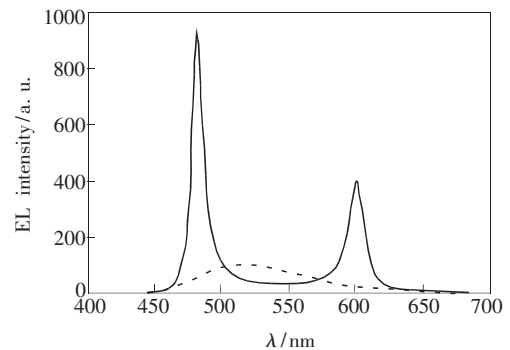


图 4 微腔器件(实线)和普通器件(虚线)的电致发光光谱

Fig. 4 EL spectra of microcavity OLED (line) and normal OLED (dash)

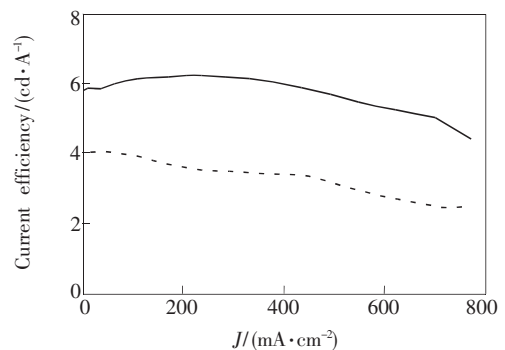


图 5 微腔器件(实线)和普通器件(虚线)的电致发光效率

Fig. 5 EL efficiency of microcavity OLED (line) and normal OLED (dash)

图 6 给出了腔长不变而发光层的相对位置改变后微腔两个谐振模式的发光强度的相对变化。5 个微腔器件的玻璃衬底、DBR 反射镜、ITO 阳极及 MgAg 阴极完全相同,微腔总腔长也控制成相等,其余各层的结构分别是:

- 1: NPB (99 nm) / Alq (20 nm) / F-TBB (15.5 nm) / OXD-7 (28 nm);
- 2: NPB (74 nm) / Alq (20 nm) / F-TBB (20 nm) / OXD-7 (49.5 nm);
- 3: NPB (110 nm) / Alq (20 nm) / F-TBB (15 nm) /

OXD-7(16.5 nm) ;

4: NPB (63 nm) /Alq (20 nm) /F-TBB (21 nm) /OXD-7(61 nm) ;

5: NPB (46 nm) /Alq (20 nm) /F-TBB (30 nm) /OXD-7(69 nm) .

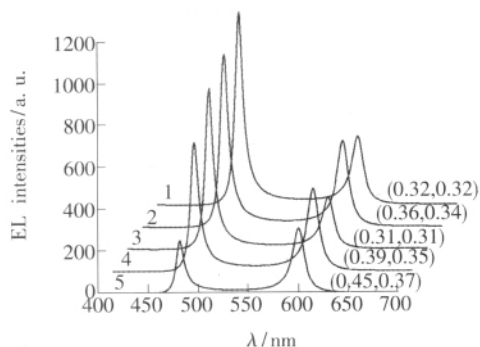


图 6 发光层位置不同时微腔器件的电致发光光谱

Fig. 6 EL spectra of microcavity OLEDs with different locations of emitting layer

曲线右侧给出了每个光谱对应的色坐标。图 6 表明,在保持微腔腔长不变的情况下,调节发光层在微腔内部的相对位置,两个谐振模式之间的相对发光强度会发生变化,从而可以优化调节白

光的色纯度。需要指出的是,微腔器件的白光发射是在垂直衬底的法线方向上获得的。在有一定的观察角度时,通常会观察到两个谐振模式的蓝移。根据微腔的不同结构,还可能在长波位置出现新的谐振模式,因此发光的颜色会偏离白光。而如何解决这个问题,是微腔结构设计面临的一大挑战,值得人们深入研究下去。

4 结 论

探讨了白光微腔 OLED 的设计方法,制备了白色发光的微腔 OLED。与普通结构的 OLED 相比,器件的电致发光从典型的绿光转换成了白光。由于采用了一种发光材料,因此微腔器件的输出光谱比较稳定。白光微腔 OLED 的色坐标可调节到(0.34, 0.33)。当发光层位于腔内驻波场的波腹位置时,微腔器件的发光效率明显提高。本文设计的两个谐振模式的白光微腔 OLED,虽然色坐标经过优化可以接近纯白点,但是这种方法不利于显色指数的调节。进一步改善色温性能则需要设计多个模式的微腔结构。

参 考 文 献:

- [1] Tang C W, Vanslyke S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(12): 913-915.
- [2] Wong K T, Chen Y M, Lin Y T, *et al.* Nonconjugated hybrid of carbazole and fluorene: A novel host material for highly efficient green and red phosphorescent OLEDs [J]. *Org. Lett.*, 2005, **7**(24): 5361-5364.
- [3] Jia Yong, Deng Zhenbo, Xiao Jing, *et al.* The effect of PBD as electron transporting layer in Alq₃: DCJTb organic light emitting devices [J]. *Chin. J. Lumin. (发光学报)*, 2008, **29**(1): 23-26(in English).
- [4] Zheng X Y, Zhu W Q, Wu Y Z, *et al.* A white OLED based on DPVBi blue light emitting host and DCJTb red dopant [J]. *Displays*, 2003, **24**(3): 121-124.
- [5] Jiang X Y, Zhang Z L, Cao J, *et al.* White OLED with high stability and low driving voltage based on a novel buffer layer MoOx [J]. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2007, **40**(18): 5553-5557.
- [6] Ma F, Liu X, Zhang C, *et al.* Design and fabrication of pure green color microcavity organic light emitting device [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006, **45**(12): 9224-9227.
- [7] Green A M, Gevaux D, Roberts C, *et al.* Resonant-cavity-enhanced photodetectors and LEDs in the mid-infrared [J]. *Physica E*, 2004, **20**(3-4): 531-535.

Design and Fabrication of White Light Microcavity Organic Electroluminescent Device

LI Yan-tao^{1,2}, LUO Jin-song¹, FAN Yi¹, CHU Ming-hui¹

(1. Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: A white light microcavity organic light-emitting device (WOLED) was fabricated and characterized. Design method of WOLED has been studied. This microcavity has two color matched cavity modes structure and a wide band green organic luminous material. Comparing with the normal structural OLED, EL efficiency of microcavity WOLED was improved by 0.7 times. Optimized microcavity structure can lead to a color coordinator of (0.34, 0.33). The CIE of microcavity OLED was stable at different voltage. Further study should focus on multi mode cavity structure for optimizing color rendering index.

Key words: microcavity; white light; organic light-emitting device; structure design

CLC number: TN383.1

PACS: 72.60.Fi

PACC: 7860F

Document code: A

DOI: 10.3788/fgxb20113212.1257

Received date: 2011-09-27

《发光学报》成为美国《EI》收录源期刊

2010年3月25日,《发光学报》接到EI中国信息部通知:从2010年第1期起正式被《EI》(《工程索引》)收录为刊源。

EI作为世界领先的应用科学和工程学在线信息服务提供者,是全世界最早的工程文摘来源,一直致力于为科学研究者和工程技术人员提供最专业、最实用的在线数据、知识等信息服务和支持。《发光学报》进入EI收入系统,对加强我国发光学研究领域及论文作者开展更广泛的国内外交流,提升我国技术人员学术声誉具有积极的促进作用。

《发光学报》由中国物理学会发光分会、中国科学院长春光学精密机械与物理研究所主办,徐叙瑗院士和范希武研究员任名誉主编,申德振研究员担任主编。《发光学报》自1980年创刊以来,业内专家的大力支持下,得到了健康、快速的发展。《发光学报》2010年度影响因子为1.12,已成为我国物理学领域有较大影响的学术刊物。

《发光学报》能够进入《EI》,是国际社会对工作在发光学科领域的我国科学工作者学术水平的认可,是对长春光机所主办期刊的认可。《发光学报》成为《EI》源期刊后,将获得更好的办刊平台,为将《发光学报》办成有特色的精品期刊创造了良好的条件。