

文章编号: 0253-2239(2006)01-0111-5

有机微腔绿色发光二极管*

张春玉^{1,2} 刘星元^{1,2} 马凤英^{1,2} 朱万彬^{1,2} 王立军^{1,2}

(1 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所激发态物理开放实验室, 长春 130033)
(2 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 光学微腔是指尺寸在光波长量级的光学微型谐振腔。微腔结构可以使腔内物质和光场的相互作用与体材料相比发生很大变化,出现了自发辐射谱线窄化和增强等腔效应。利用这些腔效应,可以改善有机发光器件的性能。采用微腔结构,优化设计并研制了有机微腔绿色发光二极管,器件结构为 Glass/DBR/ITO/NPB/Alq: Rubrene/Alq/MgAg,获得了最大亮度 40100 cd/m²、最大发光效率为 6.44 cd/A、半峰全宽为 28 nm 的纯绿色有机微腔电致发光器件。而与之比较的无腔器件最大亮度为 22580 cd/m²、最大发光效率为 2.98 cd/A、半峰全宽为 120 nm。相同电流密度下微腔电致发光谱的峰值发射强度是无腔器件的 4.2 倍。结果表明将微腔结构引入有机电致发光器件中,不但改善了发光的色纯度,而且使器件的发光效率和亮度都得到明显增强。

关键词: 发光学; 有机发光器件; 光学微腔; 绿光; 发光效率

中图分类号: O482.31 文献标识码: A

Organic Microcavity Green Color Light Emitting Diode

Zhang Chunyu^{1,2} Liu Xingyuan^{1,2} Ma Fengying^{1,2} Zhu Wanbin^{1,2} Wang Lijun^{1,2}

(1 Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, The Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033)
(2 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract: An optical microcavity is a structure with at least one dimension on the order of an optical wavelength. The interaction between material and light within microcavity was changed greatly compared with the condition of free space. Cavity effects such as spectral narrowing and intensity enhancement of spontaneous emission have been observed. These effects can be used to improve the electroluminescence (EL) performances of organic light emitting device (OLED). The microcavity structure of green light OLED was optimized. The device was fabricated and studied with a structure of Glass/DBR/ITO/NPB/Alq: Rubrene/Alq/MgAg. The maximum luminance of 40100 cd/m², maximum luminous efficiency of 6.44 cd/A, and a full width at half maximum (FWHM) of 28nm were obtained in microcavity OLED, whereas the maximum luminance of a noncavity device is 22580 cd/m², maximum luminous efficiency — 2.98 cd/A, and FWHM — 120 nm. The EL peak intensity of the microcavity device is 4.2 times stronger than that of noncavity device of the same current density. It shows that introduction of microcavity into OLED improves not only the color purity, but also the luminous efficiency and luminance of the device.

Key words: luminescence; organic light emitting device; optical microcavity; green light; luminous efficiency

1 引 言

有机电致发光器件(OLED)是近年来发展起来的一种令人瞩目的固体化平板显示技术^[1~3]。与其他显示技术相比,有机电致发光器件具有驱动电压低、功耗小、成本低、发光效率高、发光颜色可覆盖整

个可见光谱区等优点^[2~4]。有机电致发光器件发光层采用的有机材料由于各种非均匀展宽效应而具有很宽的发光谱带,无法满足彩色显示所要求的色纯度。这是进入商品化阶段的有机电致发光器件技术需要解决的一个问题。目前人们提出以下三个解决

* 国家自然科学基金(10174077, 60376029)和吉林省科技厅项目(20050108)资助课题。

作者简介: 张春玉(1968~),女,吉林长春市人,博士研究生,主要从事有机发光以及微腔物理方面的研究。

E-mail: zhangcyy68@163.com

收稿日期: 2005-01-10; 收到修改稿日期: 2005-04-28

途径: 1) 使用滤色镜; 2) 采用窄带发光材料; 3) 采用微腔结构。其中采用滤色镜的方法最为简便, 但具有 20%~30% 的损耗; 采用窄带发光材料需要考虑如何合成并获得性能稳定、荧光效率高的这类材料。与前两种相比, 在器件中引入光学微腔结构的第三种方法被证明是一种很好的方法^[5~9]。

光学微腔是指尺寸在光波长量级的光学微型谐振腔。一维平面光学微腔具有法布里-珀罗(F-P)腔结构, 是最简单的微腔。有机发光器件夹在两个电极间的有机层的总厚度处于可见光波长的量级, 因此很容易引入微腔结构。有机微腔电致发光器件最早是日本九州大学在 1993 年完成的^[10]。此后, 关于有机材料微腔发光的研究在许多研究小组中相继开展起来。到目前为止, 已经相继报道了谱线窄化程度不同的三基色有机微腔发光二极管以及可调谐微腔发光器件^[11~13]。微腔的反射镜可以采用分布式布拉格反射镜(DBR)或金属镜。通常分布式布拉格反射镜制备在透明衬底一侧, 作为输出反射镜, 而金属镜作为另一个反射镜以及器件的阴极。优化设计的微腔结构不但能提高发光的色纯度, 而且能提

高发光效率。虽然有机微腔器件具有很多优点, 但是国内外关于有机微腔器件的电致发光亮度和效率的报导一直很少, 这是因为制备微腔器件要解决分布式布拉格反射镜以及阳极材料氧化铟锡(ITO)的沉积等技术问题, 具有相当的难度。利用本实验室的条件, 设计研制了有机微腔绿色电致发光器件。和无腔器件相比, 微腔器件的效率和亮度得到明显提高。

2 结构设计

有机微腔的谐振模式满足法布里-珀罗方程^[14]:

$$(\varphi_1 + \varphi_2) + \frac{4\pi}{\lambda} \sum_i n_i d_i \cos \left[\arcsin \left(\frac{\sin \theta}{n_i} \right) \right] = 2m\pi, \quad (1)$$

其中 φ_1 和 φ_2 分别为分布式布拉格反射镜和金属的反射相移, λ 为谐振波长, n_i 、 d_i 为腔内各层薄膜的折射率和厚度, θ 为外部探测角, m 为模式级数。采用的微腔器件结构与所用有机材料的分子结构见图 1。

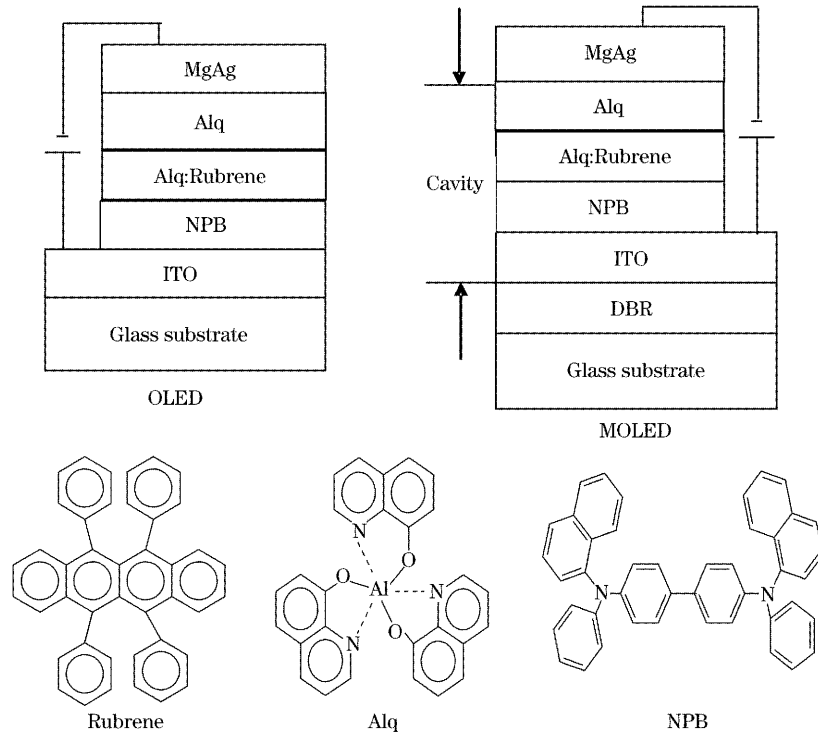


图 1 器件结构与所用材料的分子式结构

Fig. 1 Schematics of device structures and chemical structures of materials

有机微腔器件具有如下的结构: Glass/DBR/ITO (140 nm)/NPB (74 nm)/Alq: Rubrene (20 nm)/Alq(43 nm)/MgAg(150 nm)。其中 NPB

是空穴传输层 (HTL), Alq: Rubrene 为发光层 (EML), Alq 作为电子传输层 (ETL), ITO 为阳极, MgAg 薄膜作为阴极和顶部反射镜。衬底侧的分布

式布拉格反射镜是底部反射镜,由光学厚度为 $\lambda/4$ 的两种介质材料 Ta_2O_5 (折射率为 2.1) 和 SiO_2 (折射率为 1.46) 组成的,中心波长为 550 nm。它的结构为 $[\text{HL}]^2\text{H}$, 其中 H、L 分别代表高低折射率材料。腔长被设计为 $3\lambda/2$ ($\lambda=550$ nm)。ITO 的厚度为 140 nm, 在 550 nm 处的折射率为 1.98。NPB 和 Alq 在 550 nm 处的折射率分别为 1.8 和 1.72, 厚度为 74 nm 和 63 nm。作为对比无腔器件的结构也示于图 1。两个器件不同之处是微腔器件在 ITO 和玻璃衬底之间比无腔器件多了一个分布式布拉格反射镜。

3 实 验

衬底采用的是抛光的 BK7 光学玻璃。分布式布拉格反射镜和 ITO 均是采用电子束蒸发的方法获得。NPB, MgAg 和 Alq: Rubrene 由高真空热蒸发的方法获得。其中 Alq 和 Rubrene 的蒸发速率之比为 100:2, Mg 和 Ag 的蒸发速率比为 10:1。膜厚和沉积速率均由 ZMK-III 膜厚监控仪进行监测, 发光区的面积由 ITO 和金属电极的交叠面积决定, 这里为 $(1.9 \times 1.65) \text{ mm}^2$ 。电源为 DF1730SB5A 直流稳压电源。发射光谱是采用 PR650 荧光光谱仪在垂直于器件表面的方向测得的。

4 结果讨论

图 2 所示为 Alq 薄膜、NPB 薄膜的吸收谱以及 Alq、NPB、Alq: Rubrene 薄膜的光致发光(PL)谱。由图 2 可知, 作为空穴传输层的 NPB 是一个可发出蓝光的材料, 其荧光主峰位于 454 nm, 紫外区的吸

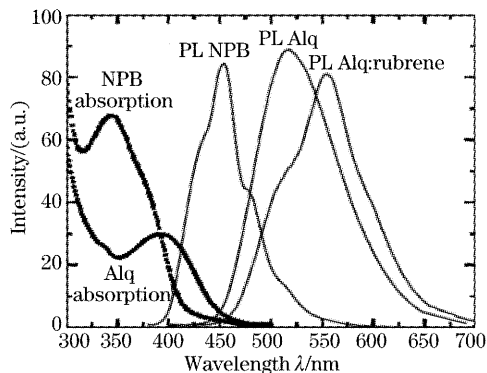


图 2 NPB、Alq、Alq: Rubrene 薄膜的光致发光谱及吸收谱

Fig. 2 Photoluminescent (PL) and absorption spectra of NPB, Alq and Alq: Rubrene

收峰在 345 nm。作为电子传输层的 Alq 也是常用的发光材料, 其荧光峰位于 518 nm, 紫外区的吸收峰在 394 nm。本文中的发光层材料采用的是 Alq: Rubrene。由图可知, 掺杂后 Alq: Rubrene 的荧光峰偏移到 552 nm, 这主要是来自于 Rubrene 分子的发光, 表明 Alq: Rubrene 薄膜是一个有效的能量传递体系。Alq: Rubrene 薄膜荧光谱在 516 nm 处有一个肩峰。这说明光致发光过程中, 大部分 Alq 分子把激子能量传递给了 Rubrene 分子, 而少部分 Alq 分子直接发光。Alq: Rubrene 谱线的半峰全宽比 Alq 稍大一些, 约为 97 nm。图 3 为实验测得的分布式布拉格反射镜的透射光谱。分布式布拉格反射镜透射峰位于 552 nm。分布式布拉格反射镜采用的两种光学介质材料在可见区无吸收, 由此可知中心波长处的反射率约为 73%。

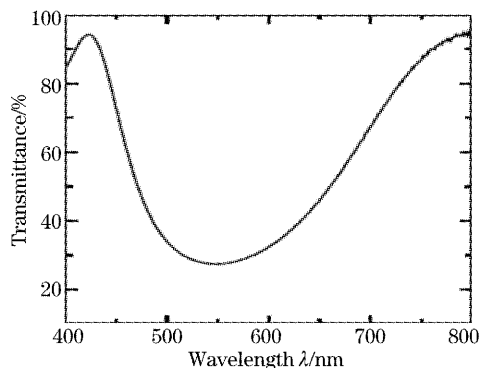


图 3 分布式布拉格反射镜的透射谱

Fig. 3 The transmittance spectrum of distributed Bragg reflector

理论上垂直表面的有机微腔的发射光谱可以近似通过下面的方程计算而得^[15]:

$$|E_c(\lambda)|^2 = \frac{(1 - R_d)[1 + R_m + 2\sqrt{R_m} \cos(4\pi x/\lambda)]}{1 + R_m R_d - 2\sqrt{R_m R_d} \cos(4\pi L/\lambda)} \times |E_n(\lambda)|^2, \quad (2)$$

其中 R_d 和 R_m 分别为分布式布拉格反射镜和金属的反射率, x 为激子与金属电极间的有效光学距离, L 为有效腔长, $|E_n(\lambda)|^2$ 为发光材料在自由空间的光谱分布。图 4 给出了利用上式模拟的微腔器件的电致发光谱, 同时也给出了相同电流密度 600 mA/cm^2 下测量的有腔和无腔器件的电致发光谱。它们的起亮电压均为 3 V。无腔器件的电致发光谱的峰值位于 550 nm, 半峰全宽为 120 nm, 比 Alq: Rubrene 薄膜的光致发光谱宽很多。可能的原因是发光层 Alq: Rubrene 分子掺杂的不均匀, 以及

发光层的激子扩散到电子传输层使器件的发光也有 Alq 的贡献。模拟的微腔器件电致发光峰位于 550 nm, 而测量的电致发光峰位于 564 nm, 两者相差近 14 nm。这主要是因为实验中 ITO 薄膜的沉积厚度很难精确控制。微腔器件的半峰全宽为 28 nm, 约为无腔器件的四分之一左右, 相同电流密度下峰值发光强度是无腔器件的 4.2 倍。图 4 的结果表明与无腔器件相比, 微腔器件的发光具有明显的腔效应。微腔的电致发光峰对应微腔的谐振波长。根据腔量子电动力学效应, 腔内光场的模式密度受到调制, 在谐振波长处得到增强, 而在其他波长处的受到抑制。这是导致微腔的电致发光谱线窄化和增强的主要原因。

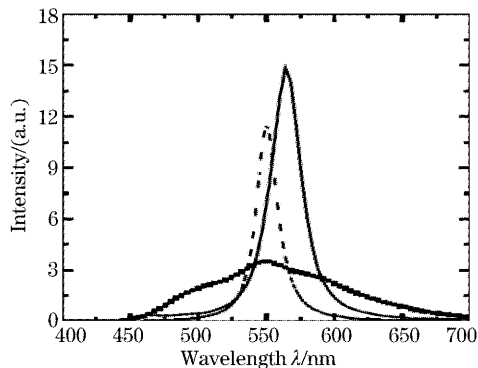


图 4 微腔(实线)和无腔(方块)器件的电致发光谱(600 mA/cm²), 模拟的微腔电致发光谱(虚线)

Fig. 4 Simulated EL spectrum of the microcavity (dash) measured EL spectra of the microcavity (solid line) and noncavity (square) devices at the current density of 600 mA/cm²

图 5 比较了微腔和无腔器件的发光效率和亮度随电流密度的变化。两种器件的亮度均随着电流密度的增加而提高, 发光效率则是在小电流密度下较高而后随着电流密度的增加而逐渐变小。可能的原因是在较低的电流密度下, 电极注入的电子和空穴复合形成激子的几率较高, 器件发光效率较大; 而当电流密度进一步增大时, 虽然总电流增加, 但由于界面场强同时增强, 使得载流子跃穿能力增加, 导致漏电流的增加和复合电流的减小, 即载流子复合发光几率降低。同时大量未复合的载流子很容易猝灭激子, 而进一步降低发光效率。较高的电流密度还会加剧器件发热, 所以器件应在一个较好的工作电压范围内工作, 这样可同时保证一定的亮度和效率。由图 5 可知, 与无腔器件相比, 微腔器件的亮度和发光效率都得到了明显提高。微腔器件的最高亮度为 40100 cd/m², 而普通器件的最大亮度为

25520 cd/m²。无腔器件的最大发光效率为 2.98 cd/A, 而微腔器件为 6.44 cd/A。以上结果表明, 通过引进微腔结构, 可以使有机电致发光器件的各项性能得到优化, 不但使电致发光光谱变窄, 使器件发光颜色更纯, 而且发光亮度和效率都得到明显增强。值得指出的是, 微腔器件虽然有很多优点, 但其发光具有角度依赖性, 即发射光谱随着观察角度而变化, 因而在显示方面存在视角问题。目前研究人员针对这一问题正在开展研究。

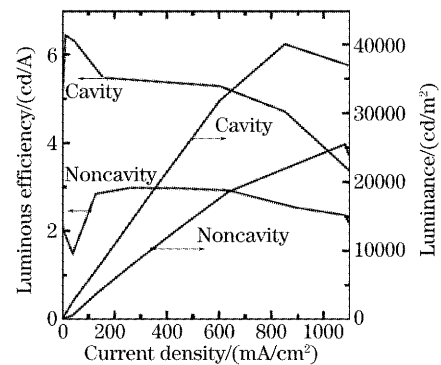


图 5 微腔和无腔器件的发光效率-亮度-电流密度之间的关系

Fig. 5 Luminous efficiency-luminance-current properties of the microcavity and noncavity devices

5 结 论

微腔结构对实现高效率、高亮度和高色纯度彩色平板显示有重要意义。本文通过将微腔结构引入有机电致发光器件, 观察到了一系列的腔效应如谱线窄化、光谱强度增强、发光效率和亮度的增强效应等。微腔器件电致发光谱为峰值位于 564 nm 的纯绿色发光谱, 最大亮度为 40100 cd/m², 最大发光效率为 6.44 cd/A, 与无腔器件相比有了明显提高。

参 考 文 献

- 1 C. W. Tang, S. A. Vanslyke. Organic electroluminescent diodes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(12): 913~915
- 2 Heinz Bassler. Injection, transport and recombination of charge carriers in organic light-emitting diodes [J]. *Polym. Adv. Technol.*, 1998, **9**(7): 402~418
- 3 M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest. High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer[J]. *Nature*, 2000, **403**(6771): 750~753
- 4 Wu Youzhi, Zheng Xinyou, Sun Runguang *et al.*. Highly efficient distyryl arylene (DSA) derivative blue organic electroluminescent device with improved color purity[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(8): 1120~1124 (in Chinese)
吴有智, 郑新友, 孙润光等. 色纯度改进的苯乙烯衍生物高效蓝色有机电致发光器件[J]. *光学学报*, 2004, **24**(8): 1120~1124

- 5 Ma Fengying, Jin Changqing, Qin Li. Double mode emitting from a novel organic microcavity diode[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(1): 75~78 (in Chinese)
马凤英, 金长清, 秦莉等. 一种新型有机电致微腔结构的双模发射[J]. *光学学报*, 2004, **24**(1): 75~78
- 6 Noriyuki Takada, Tetsuo Tsutsui, Shogo Saito. Strongly-directed emission from microcavity structure in electroluminescent diodes with europium complex as an emitter[J]. *Synth. Met.*, 1995, **71**(1~3): 2099~2100
- 7 R. H. Jordan, L. J. Rothberg, A. Dodabalapur *et al.*. Efficiency enhancement of microcavity organic light emitting diodes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(14): 1997~1999
- 8 A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, R. H. Jordan *et al.*. Physics and applications of organic microcavity light emitting diodes[J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, **80**(12): 6954~6964
- 9 Chunyu Zhang, Fengying Ma, Yongqiang Ning *et al.*. Full metal organic microcavity emitting device [C]. *Proc. SPIE*, 2004, **5280**: 477~480
- 10 Noriyuki Takada, Tetsuo Tsutsui, Shogo Saito. Control of emission characteristics in organic thin-film electroluminescent diodes using an optical-microcavity structure[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**(15): 2032~2034
- 11 Zhao Jiamin, Ma Fengying, Liu Xingyuan *et al.*. Three color single mode electroluminescence from Alq₃ tuned by microcavities [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2002, **19**(10): 1447~1449
- 12 Shizuo Tokito, Tetsuo Tsutsui, Yasunori Taga. Microcavity organic light-emitting diodes for strongly directed pure red, green, and blue emissions[J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, **86**(5): 2407~2411
- 13 Haixing Chen, Jianpu Wang, Weidong Shen *et al.*. Design of tunable wavelength microcavity organic electroluminescent diode with liquid crystal[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2003, **1**(9): 550~552
- 14 Boo Young Jung, Nam Young Kim, Changhee Lee *et al.*. Control of resonant wavelength from organic light-emitting materials by use of a Fabry - Perot microcavity structure[J]. *Appl. Opt.*, 2002, **41**(16): 3312~3318
- 15 D. G. Deppe, C. Lei, C. C. Lin *et al.*. Spontaneous emission from planar microstructures [J]. *J. Modern Optics*, 1994, **41**(2): 325~344

第八届全国激光科学技术青年学术交流会在福州召开

第八届全国激光科学技术青年学术交流会在 2005 年 11 月 14~17 日在福州举行。来自全国从事强激光、惯性约束聚变(ICF)和高功率微波的科技工作者会聚一堂,交流在近两年来科技攻关中辛勤研究刻苦努力取得的科研成果、学术心得和经验体会,切磋技术问题,引发思想碰撞,启发创新思想。参会人员共计 181 人,是历届参加人数最多的一次,其中青年代表 118 人,包括 10 位院士在内的 49 位专家领导。会上杜祥琬院士等 6 位专家作了精彩的特邀报告,会议收到论文 135 篇,内容涉及强激光、惯性约束聚变和高功率微波等技术领域近年来取得的新成果和新进展。

整个会议开得生动活泼、充满青年人的朝气。会上,大家报告认真,思想活跃,提出了很多创新的思想和方法,会下,互相学习,交流经验,广交朋友,共同提高,许多青年科技人员已逐渐成长为科研攻关的骨干,为今后激光技术的可持续发展奠定了良好的人才基础。

本次会议由国家高技术 863-802,803,804 主题专家组,806,807 重大专项专家组和中国物理学会主办,中国光学学会激光专业委员会、中国电子学会量子电子学和光电子学分会和中科院福建物构所协办。

(薛慧彬)