

文章编号: 0253-2239(2009)07-1967-06

# 蓝色微腔有机发光器件

张春玉<sup>1</sup> 肖力光<sup>1</sup> 秦丽<sup>2</sup> 林杰<sup>2</sup> 王立艳<sup>1</sup> 李颜涛<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>吉林建筑工程学院 材料科学与工程学院, 吉林 长春 130021)  
(<sup>2</sup>中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033)

**摘要** 实现彩色显示需要高效率和高色纯度的红、绿、蓝三种颜色发光。与红、绿色器件相比, 蓝光有机电致发光器件(OLED)有较低效率和较差的色纯度。为了改善器件性能, 将微腔引入到 OLED 中, 优化设计并制作出蓝色微腔有机电致发光器件(MOLED); Glass/DBR/ITO/NPB/DPVBi/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al。得到蓝光微腔器件电致发光光谱(EL)峰值位于 472 nm, 与无腔器件相比, 峰值强度增强 5.4 倍, 半峰全宽(FWHM)减小 77.1%(仅为 16 nm), 光谱积分强度增加 33%。微腔器件最大亮度 8439 cd/m<sup>2</sup>, 最大发光效率 2.4 cd/A, CIE 色坐标为(X=0.14; Y=0.10)。结果表明, 由于微腔效应的存在, 导致微腔器件的 EL 谱线窄化和峰值强度增强, 可提高器件的色纯度, 改善器件发光性能。

**关键词** 光电子学; 有机电致发光器件; 光学微腔; 蓝光

中图分类号 O482.31 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20092907.1967

## Blue Color Microcavity Organic Light Emitting Device

Zhang Chunyu<sup>1</sup> Xiao Liguang<sup>1</sup> Qin Li<sup>2</sup> Lin Jie<sup>2</sup> Wang Liyan<sup>1</sup> Li Yantao<sup>2</sup>

<sup>1</sup> School of Materials Science and Engineering, Jilin Architectural and Civil Engineering Institute, Changchun, Jilin 130021, China  
<sup>2</sup> Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun, Jilin 130033, China

**Abstract** Red, green, and blue emissions with high efficiency and high color purity are essential for achieving full color displays. Relative to red and green emissions, blue-emitting materials have poor color purity and efficiency. Introducing microcavity structure into organic light emitting device (OLED) can improve the color purity and properties of the device. The microcavity structure of blue light OLED (MOLED) was optimized. MOLED was fabricated and studied with a structure of Glass/DBR/ITO/NPB/DPVBi/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al. Comparing the optimized microcavity (MOLED) to the noncavity devices (OLED) under the same current density, the electroluminescence (EL) peak intensity of the MOLED increased 5.4 times, the spectrum integral intensity increased 33%, while the full width at half maximum (FWHM) decreased 4.4 times (only 16 nm), the maximum luminance of 8439 cd/m<sup>2</sup>, maximum luminous efficiency of 2.4 cd/A, and peak at 472 nm and the CIE coordinates (X=0.14, Y=0.10) were obtained in MOLED. It shows that MOLED can improve not only the color purity, but also the properties of the device. The microcavity effects such as spectra narrowing and intensity enhancement of spontaneous emission have been observed for MOLED.

**Key words** optoelectronics; organic light emitting device (OLED); optical microcavity; blue light

## 1 引言

全色显示是有机电致发光研究的主要目标之一。为实现彩色显示, 需要红、绿、蓝三种颜色<sup>[1,2]</sup>,

或者利用颜色转换介质(CCM)技术把蓝光转换为红光和绿光<sup>[3]</sup>。还可以将发光染料掺杂在蓝色发光材料中获得绿色和红色的发光器件。因此研究蓝色

收稿日期: 2008-08-22; 收到修改稿日期: 2008-10-21

基金项目: 国家自然科学基金(10174077, 60376029)和吉林省科技厅项目(20010578)资助项目。

作者简介: 张春玉(1968—), 女, 博士, 讲师, 主要从事有机发光及微腔物理方面的研究。

E-mail: zhangccy68@163.com

发光材料及器件具有重要意义。迄今,全面满足要求的只有绿光材料及其器件。而红光,特别是蓝光器件,无论色纯度、亮度、效率和寿命均未达到要求,在一定程度上制约了全彩色显示的发展<sup>[4]</sup>。研究高性能的蓝色发光材料和选择合理的器件结构,已经成为解决蓝光 OLED 瓶颈的首要任务。

蓝光 OLED 与绿色器件相比有比较低的亮度,因为人眼对蓝光有较低的敏感度。蓝光器件的性能改进在技术上难度较大。这是因为与其它两种发光颜色的材料相比,蓝光材料载流子尤其是电子的输运差,使得载流子的复合几率减小,并且极微量的杂质也可能产生载流子和激子的陷阱,导致荧光猝灭,效率急剧降低。此外,发光层所处的物理、化学环境对发光性能的影响非常大,往往使旨在改进器件性能而采取的措施顾此失彼。例如,具有空穴传输性能的化合物作为主体蓝光材料能有效抑制有机发光层与金属电极间界面区域的激子猝灭,从而可获得较高的发光效率<sup>[5]</sup>。但是这些化合物的稳定性大多欠佳,不能保证器件足够理想的寿命。改善有机电致发光器件(OLED)效率的方法之一是选择荧光染料掺杂<sup>[6]</sup>。有荧光染料掺杂的蓝光 OLED 器件报道<sup>[7]</sup>,色纯度高的器件的亮度和效率较低,亮度和效率较高的是蓝绿色器件,色纯度极差,就是说亮度和效率的提高是以降低色纯度得到的。并且荧光染料掺杂的浓度不好控制,会导致器件性能不稳定,对于规模生产不合适。总之,蓝光材料和器件仍是电致发光(EL)技术和应用上的一个棘手问题。

到目前为止,已经有多种蓝光材料被开发出来。其中有机发光材料 4,4-bis(2,2-diphenylvinyl)biphenyl(DPVBi)是较好的蓝光材料。其电子迁移率较低,空穴迁移率也不如 NPB 的高对于基本结构的蓝光器件,存在着较好的蓝光发射。但是对于它的亮度和效率,以及色纯度,人们希望同时得到进一步的提高。

具有微腔结构的 OLED 可以明显观察到在法线方向上的光强远大于无微腔结构的 OLED,谱线宽度明显变窄等腔效应<sup>[8,9]</sup>。利用这个效应可以增大 OLED 的效率,提高光的色纯度,使彩色显示的色彩更鲜艳。

把微腔结构引入到蓝光 OLED 中<sup>[10,11]</sup>,都是把红、蓝、绿 OLED 一起讨论的。蓝光与其它两种发光相比,无论在亮度上还是在发光效率上,明显相差很多。

## 2 有机微腔蓝光器件结构设计

通过微腔器件计算公式进行模拟计算,有机微腔的谐振模式满足 Fabry-Pérot 方程<sup>[12]</sup>:

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

其中  $\varphi_1$  和  $\varphi_2$  分别为分布布拉格反射镜(DBR)和金属的反射相移, $\lambda$  是谐振波长, $n_i, d_i$  为腔内各层薄膜的折射率和厚度, $\theta$  是外部探测角, $m$  是模式级数。

理论上垂直表面的有机微腔的发射光谱可以通过下面的方程计算而得<sup>[13]</sup>:

$$\begin{aligned} |E_c(\lambda)|^2 = & \\ \frac{(1 - R_d) \left[ 1 + R_m + 2 \sqrt{R_m} \cos \left( \frac{4\pi x}{\lambda} \right) \right]}{1 + R_m R_d - 2 \sqrt{R_m R_d} \cos \left( \frac{4\pi L}{\lambda} \right)} |E_n(\lambda)|^2, & \quad (2) \end{aligned}$$

其中  $R_d$  和  $R_m$  分别是 DBR 和金属(这里为铝)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。

通过模拟计算设计出电致发光性能最佳的微腔器件,其光学谐振波长在蓝光波长范围,激子的最佳位置在腔内电场强度最大处,此处耦合出去的光子数目应该最多。本实验中发光层在 DPVBi 和 Alq<sub>3</sub> 的界面附近。

具体设计制作了以下器件。为了更好地比较微腔结构对器件的作用效应,选用最简单的材料,及最简单的器件结构。NPB 作为器件的空穴传输层;DPVBi 为蓝光发光层;Alq<sub>3</sub> 作为电子传输层;ITO 为阳极,1 nm 的 LiF 做缓冲层,以利于电子的有效注入,Al 作为阴极和腔镜。微腔器件与无腔器件相比除了在 ITO 和玻璃衬底之间加了一个 DBR 反射镜之外其余完全相同。器件中有 DBR 腔镜的为有腔器件,无 DBR 的为无腔器件,无腔器件是为了比较而制作的。

微腔有机电致发光器件(MOLED)结构:

G/DBR(ITO/NPB(46 nm)/DPVBi(20 nm)/Alq<sub>3</sub>(56 nm))/LiF(1 nm)/Al(150 nm)

无腔(普通)有机电致发光器件(OLED)结构:

G/ITO/NPB(46 nm)/DPVBi(20 nm)/Alq<sub>3</sub>(56 nm)/LiF(1 nm)/Al(150 nm)

微腔器件与无腔器件的结构和所用材料分子式

结构示于图 1。微腔器件衬底结构:G/DBR/ITO,G 是 K9 玻璃,上面的 DBR 和 ITO 是用电子束蒸发镀膜而成的。DBR 由  $\lambda/4$  光学介质材料依照  $[HL]^3$  结构沉积而成。这里符号 H 表示光学厚度为  $\lambda/4$  的高折射率材料,L 表示光学厚度为  $\lambda/4$  的低折射率材料,3 是周期数。DBR 的布拉格波长为 464 nm,高折射率材料 H 是五氧化二钽 ( $Ta_2O_5$ ),折射率为 2.05,厚度 57 nm。L 是低折射率材料二氧化硅 ( $SiO_2$ ),它的折射率为 1.46,厚度 80 nm。ITO 的折射率 2,光学厚度为  $\lambda/4$ ,实际厚度 58 nm,既当作一层高折射率材料同时作为器件的正极。

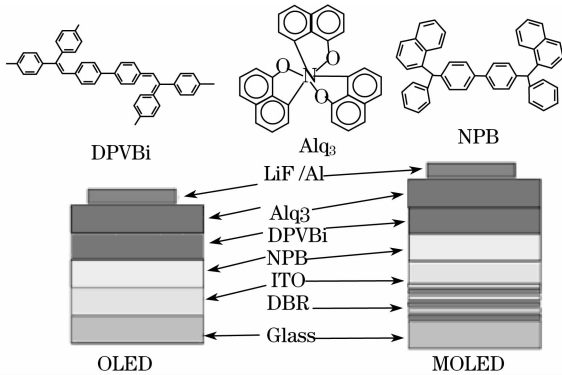


图 1 器件结构与所用材料的分子式结构

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

### 3 实 验

实验选用方块电阻为  $100 \Omega$  的 Glass/ITO 基片作为普通蓝光器件的衬底,选用方块电阻为  $100 \Omega$  的 Glass/DBR/ITO 基片作为有微腔蓝光器件的衬底。在超净室中,进行基片清洗,依次使用加热的去离子水加洗涤剂、去离子水超声清洗各 10 min,以除去油脂和其他表面污染物,吹干。将基片放入 OLED 有机多功能成膜设备中,在 250 V 电压下用氧等离子体处理 3 min,以便降低 ITO 表面碳含量,从而提高 ITO 氧的含量,进一步可以增加 ITO 的功函数。预处理后放入多源有机热沉积系统中。所用的有机材料分别放入不同的蒸发源(石英坩埚)中,每个蒸发源的温度可以单独控制。分别生长不同有机材料层。然后是 1 nm 的 LiF 做缓冲层。在生长过程中系统的真空度维持在  $4 \times 10^{-4}$  Pa 左右,最后蒸发 150 nm 厚的铝作为阴极。膜的厚度和沉积速率均由 ZMK-III 膜厚监控仪进行监测,实际沉积厚度由原子力显微镜校准。有机膜的光学常数由 UVISEL Spectroscopic Phase Modulated

Ellipsometer 测量得到,发光区的面积由 ITO 和金属电极的交叠面积决定,这里为  $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 。薄膜的荧光光谱由 HITACH F-4500 型荧光光谱仪进行测量,是在垂直于器件表面的方向探测得到的。器件的电致发光谱、亮度、色度以及电流、电压特性采用由美国 PR705 光谱扫描色度计和 Keithley-2400 Source meter 数字源表组成的测试系统进行同步测量。反射谱由 Avantes 公司的 Avaspec-2048 光纤光谱仪测定。所有的测试都是在室温大气中进行的。

### 4 结果与分析

微腔发光器件(MOLED)和普通蓝光发光器件(OLED)的电致发光特性比较。两器件的结构厚度完全一样,只是有无 DBR 反射镜即有无微腔的区别。

图 2(a)为 MOLED 所用的 DBR 衬底的从顶部测得的反射谱。由图可以看出,反射谱的中心波长 464 nm 处的反射率约为 86%。高反射区是被设计并限制在蓝光波长范围内的一个区域。图 2(b)为在衬底侧测量的 MOLED 器件的反射谱,有一反射最小,即透射峰位于 470 nm 处,也就是我们设计的微腔器件 1 的谐振波长处,下面可以看到 MOLED

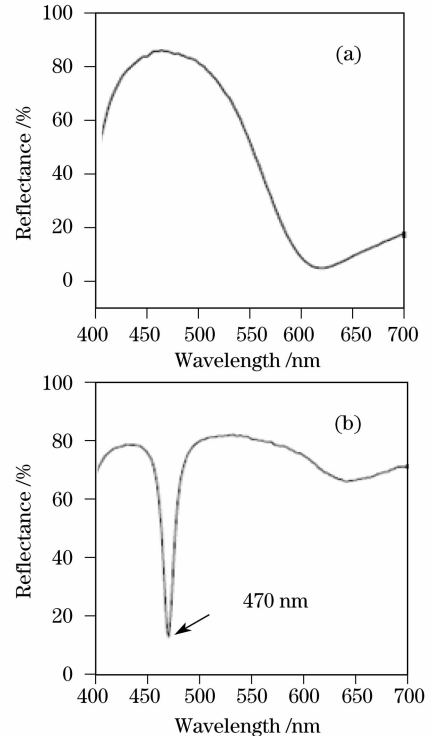


图 2 (a) 带有 DBR 衬底的反射谱,(b) MOLED 的反射谱

Fig. 2 (a) Reflectance spectrum of DBR, (b) reflectance spectrum of MOLED

的发光峰也正是这个位置。

图 3 是在激发波长为 355 nm 下测得的发光层材料 DPVBi 的荧光谱(PL)。峰值位于 448 nm 处,半峰全宽为 57 nm。图 4 是 MOLED 和 OLED 在相同电流密度 100 mA/cm<sup>2</sup> 下测得的电致发光(EL)谱,器件起亮电压都是 3 V。普通蓝光发光器件(OLED)的电致发光(EL)谱是一个很宽的发光谱带,峰值在 452 nm 处,半峰全宽为 70 nm,光谱积分强度为 15,峰高 0.17,与测得的 DPVBi 的荧光谱的峰值位置和光谱整体形状基本一致,说明是发光层 DPVBi 的特征发光谱。EL 谱色坐标为 X=0.18,Y=0.19。微腔发光器件(MOLED)的 EL 谱的峰值在 472 nm 处,与图 2(b)器件的反射极小处相对应,也就是透射峰 470 nm 相对应。与 OLED 相比较,峰值强度增强 5.4 倍(峰高 0.92),半峰全宽减小 4.4 倍(仅为 16 nm),光谱积分强度为 20,比 OLED 增加了 33%。色坐标 X=0.14,Y=0.10,如图 5 所示。微腔器件与无腔器件的 CIE 色坐标,微腔器件的色纯度远好于无腔器件。

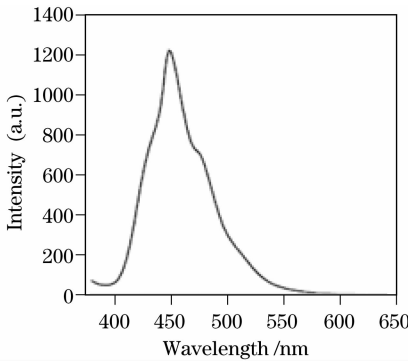


图 3 DPVBi 的荧光(PL)谱

Fig. 3 Photoluminescence (PL) of DPVBi

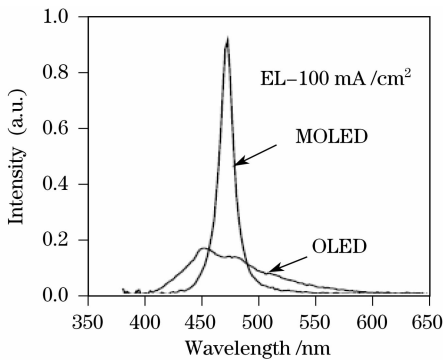


图 4 MOLED 和 OLED 的电致发光谱

Fig. 4 Measured EL spectrum of the MOLED and OLED

图 6(a)(b)分别是微腔器件和无腔器件的发光效率-电流密度关系曲线和亮度-电流密度关系曲线。可以观察到 MOLED 和 OLED 的发光效率都

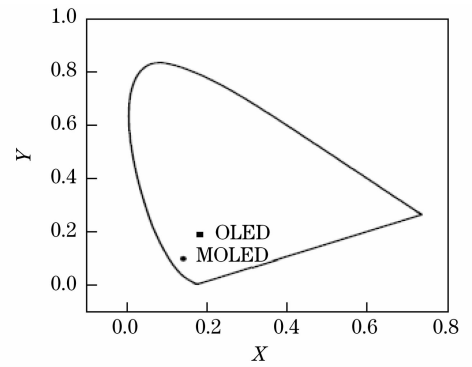


图 5 MOLED 与 OLED 的 CIE 色坐标

Fig. 5 CIE color coordinate of MOLED and OLED

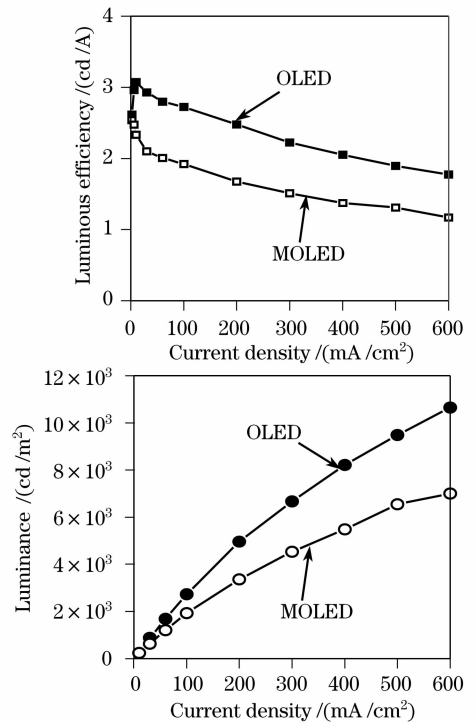


图 6 MOLED 和 OLED 的(a)发光效率-电流密度曲线 (b)亮度-电流密度关系曲线

Fig. 6 Luminous efficiency-current density (a)

Luminance-current density (b) of the MOLED and OLED 是随着电流密度的增加逐渐变小,变化幅度基本一样。OLED 的电致发光最大亮度10650 cd/m<sup>2</sup>,最大发光效率 2.9 cd/A。MOLED 的电致发光最大亮度 8439 cd/m<sup>2</sup>,最大发光效率 2.4 cd/A。相同电流密度下无腔器件的亮度和发光效率高于一微腔器件。

计算并比较相同电流密度 200 mA/cm<sup>2</sup> 下微腔器件和无腔器件电致发光的亮度。图 7 是 200 mA/cm<sup>2</sup> 下微腔器件和无腔器件的电致发光(EL)谱。图 8 为发光波长-亮度贡献百分比关系曲线,即视见函数。视见函数是波长的函数,峰值在 555 nm 处,即在绿光波长区域视见函数最大,红光部分次之,而蓝

光波长区域视见函数最小。

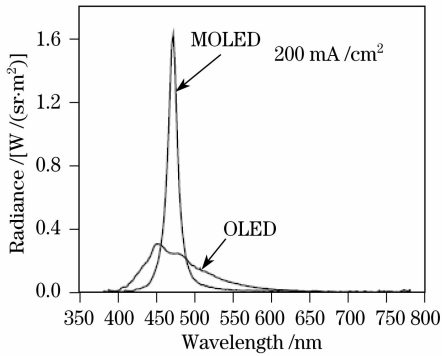


图 7 200 mA/cm<sup>2</sup> 下测得的 MOLED 和 OLED 的 EL 谱  
Fig. 7 Measured EL spectrum of the MOLED and OLED  
at the current density of 200 mA/cm<sup>2</sup>

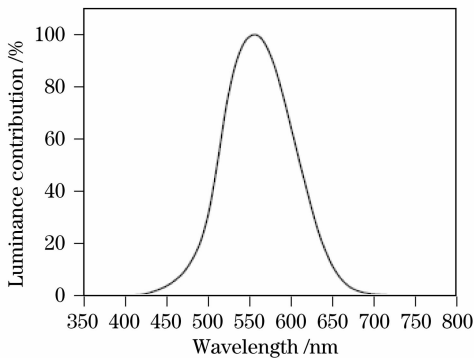


图 8 视见函数  $V(\lambda)$

Fig. 8 Curve of relative sensitivity of the eye  
亮度计算公式:

$$Y = K_m \int L_e(\lambda) V(\lambda) d\lambda, \quad (3)$$

其中最大光功当量  $K_m = 683$  (Lm/W),  $L_e$  [W/(sr·m<sup>2</sup>)] 为光谱辐射亮度,  $V(\lambda)$  为视见函数。

图 9 是计算得到的微腔器件和无腔器件的亮度-发光波长分布曲线, 微腔器件和无腔器件的曲线积分后得到的亮度分别为 3510 cd/m<sup>2</sup> 和 4958 cd/m<sup>2</sup>。与

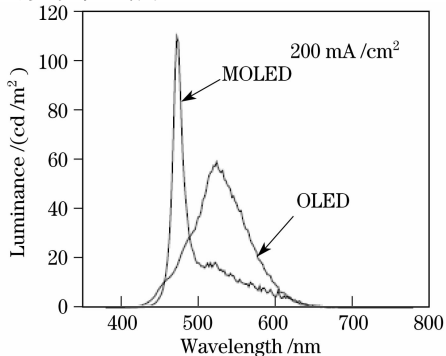


图 9 MOLED 和 OLED 的亮度-发光波长分布曲线  
Fig. 9 Distribution of luminance-luminescence wavelength  
of MOLED and OLED

用光谱仪测得的亮度值一致, 微腔器件小于无腔器件。

而由图 7 微腔器件和无腔器件的 EL 谱曲线积分得到的积分值分别为 35 和 27, 说明微腔器件光功率大于无腔器件。但是, 由于器件发光时, OLED 处于绿光波长范围所占比例大, 处于蓝光范围相对少, MOLED 的大部分出射光子位于蓝光的一个狭窄区域, OLED 亮度自然大于 MOLED, 相对应的发光效率(电流效率)也自然要大。有腔器件的色纯度远好于无腔器件。

## 5 结 论

把微腔引入到蓝光有机电致发光器件中, 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, 而在其他波长处受到抑制。导致微腔的 EL 谱线窄化和峰值强度增强, 纯蓝光微腔电致发光器件的发光(EL)峰位于 472 nm, 半峰全宽(FWHM)仅为 16 nm, 最大亮度 8439 cd/m<sup>2</sup>, 最大电流效率 2.4 cd/A。相同电流密度下, 微腔器件比无腔器件峰值强度增强 5.4 倍, 半峰全宽减小 4.4 倍(16 nm), 光谱积分强度也增加了。色坐标由 ( $X = 0.18$ ;  $Y = 0.19$ ) 改善至 ( $X = 0.14$ ;  $Y = 0.10$ ), 微腔器件的色纯度远好于无腔器件。对于蓝光器件, 其色纯度和电流效率难以同时提高。微腔器件的外量子效率是否大于无腔器件, 需要进一步建立微腔器件发光的理论模型并进行计算来验证, 是我们目前正在进行的研究工作之一。

## 参 考 文 献

- 1 P. E. Burrows, G. Gu and S. R. Forrest. Stacked organic light emitting devices for full color flat panel displays[C]. *SPIE*, 1998, **3363**:269~277
- 2 S. W. Liu, C. A. Huang, J. H. Lee *et al.*. Blue mixed host organic light emitting devices[J]. *Thin Solid Films*, 2004, **453**: 312~315
- 3 Hosokawa C., Eida M., Matsuura M. *et al.*. Organic multi-color electroluminescence display with fine pixels [J]. *Synth. Met.*, 1997, **91**:3~7
- 4 D. F. O'Brien, M. A. Baldo, M. E. Thompson *et al.*. Improved energy transfer in electrophosphorescent devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(3):442~444
- 5 Okumoto K., Shirota Y.. Development of high-performance blue-violet-emitting organic electroluminescent devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**:1231~1233
- 6 C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen. Electroluminescence of doped organic thin films[J]. *J. Appl. Phys.*, 1989, **65**(9): 3610~3616
- 7 Cao Jin, Zhang Xiaobo, Wei Fuxiang *et al.*. Novel blue organic light emitting diode with highly saturated color and weak current-induced quenching[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(2):275~278

- 曹 进, 张晓波, 委福祥 等. 新型高色纯度弱电流猝灭性蓝色有机发光器件[J]. 光学学报, 2006, **26**(2):275~278
- 8 Zhang Chunyu, Liu Xingyuan, Ma Fengying *et al.*. Organic microcavity green color light emitting diode[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(1):111~115
- 张春玉, 刘星元, 马凤英 等. 有机微腔绿光发光二极管[J]. 光学学报, 2006, **26**(1):111~115
- 9 Ma Fengying, Zhang Chunyu, Liu Xingyuan *et al.*. Red emission from microcavity organic light-emitting diode[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(7):835~837
- 马凤英, 张春玉, 刘星元 等. 有机微腔红光发射器件[J]. 光子学报, 2004, **33**(7):835~837
- 10 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**(51):2407~2411
- 11 Jin Cao, Xiang Liu, M. A. Khan *et al.*. RGB tricolor produced by white-based top-emitting organic light-emitting diodes with microcavity structure[J]. *Current Applied Physics*, 2007, **7**:300~304
- 12 Booyoung Jung, Namyoung Kim, Changhee Lee. 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
- 13 D. G. Deppe, C. Lele, C. C. Lin *et al.*. Spontaneous emission from planar microstructures[J]. *Journal of Modern Optics*, 1994, **41**(2):325~344