文章编号: 0253-2239(2010)06-1788-04

# 不同厚度红色有机微腔电致发光器件性能研究

张春玉1,2 肖力光1 陆景彬2 秦 莉3 王 成3 黄德馨1

<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>吉林大学物理学院,吉林 长春 130021 <sup>3</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 设计并制作了三个不同厚度的红色有机微腔电致发光器件,器件结构是: Glass/DBR/ITO(厚度分别为 150, 182,196 nm)/NPB(82 nm)/DCM-Alq<sub>3</sub>(71 nm)/Mg-Ag(70 nm)。实验结果表明,随着氧化铟锡(ITO)的厚度增加,导致整个微腔器件的腔长度增加,器件的谐振模式(发光峰值)改变,由 604 nm 红移到 640 nm 最后到 656 nm。CIE 色坐标由(0.52,0.48)变至(0.61,0.37)至(0.61,0.38),色纯度逐渐提高。性能较好的是 ITO 厚度为 150 nm 的微腔器件,中心波长位于 604 nm 处,最大亮度达到 32008 cd/m²,最大电流效率为 3.15 cd/A。这表明 ITO 厚度对微腔有机电致发光器件的发光性能有着很大影响。

关键词 光电子学;有机电致发光器件;光学微腔;氧化铟锡(ITO)厚度

中图分类号 O482.31 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103006.1788

## Study on Luminescence Properties of Red Color Microcavity Organic Light Emitting Device with Different Thicknesses

Zhang Chunyu<sup>1,2</sup> Xiao Liguang<sup>1</sup> Lu Jingbin<sup>2</sup> Qin Li<sup>3</sup> Wang Cheng<sup>3</sup> Huang Dexin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> School of Materials Science and Engineering, Jilin Architectural and Civil
Engineering Institute, Changchun, Jilin 130021, China

<sup>2</sup> College of Physics, Jilin University, Changchun, Jilin 130021, China

<sup>3</sup> Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun, Jilin 130033, China

Abstract Three red microcavity organic electroluminescent devices (MOLED) with different thicknesses were designed and fabricated, the device structure was as follows: Glass/DBR/ITO (thickness of 150, 182, and 196 nm respectively) / NPB (82 nm) / DCM-Alq $_3$  (71 nm) / Mg-Ag (70 nm). With the increase of ITO layer, the cavity length of microcavity devices increased accordingly, and the devices resonant mode (light-emitting peak) changed from 604 nm to 640 nm and then to 656 nm, CIE color coordinate changed from (0.52, 0.48) to (0.61, 0.37) and then to (0.61, 0.38), indicating that the color purity increased gradually. The optimal electroluminescent performance was observed in the sample with the ITO thickness of 150 nm, the emitting center wavelength was 604 nm, the maximum brightness reached 32008 cd/m $^2$ , and the maximum current efficiency was 3.15 cd / A. It shows that the ITO thickness of the microcavity light-emitting devices affects the microcavity OLED's light-emitting properties a lot due to the micro-cavity effect.

Key words optoelectronics; organic light emitting device; optical microcavity; thickness of ITO

### 1 引 言

全色显示是有机电致发光(OLED)研究的主要目标之一。实现全色显示,需要红、绿、蓝三种颜色

发光<sup>[1~3]</sup>,目前,采用八羟基喹啉铝(Alq<sub>3</sub>)和其他发 光材料已经实现了高效、高色纯度的绿光发射。但 是在红光和蓝光方面相差很多,急需改进。

收稿日期: 2009-07-10; 收到修改稿日期: 2009-11-17

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

作者简介: 张春玉(1968—),女,博士,讲师,主要从事有机光电子及微腔物理方面的研究。E-mail;zhangccy68@163.com

当前实现红色发光的途径:1)掺杂可发光的红色 染料,利用能有效进行能量传递的染料掺杂,来实现 红色发光[4~6];2)用有机稀土配合物作基质或激活 剂,利用稀土离子的发光而获得光谱线宽较窄而色纯 度高的器件,但性能稳定性欠佳,成膜性较差,发光效 率不高[7]。因此,制备红色 OLED 器件往往采用掺杂 法,最先使用的染料是激光染料 DCM<sup>[4]</sup>,DCM 类化 合物能够发生分子内电荷转移过程,具有长波长的荧 光发射,是一类很好的红色发光染料。但这一类发光 染料仍存在一些缺点:化合物的合成复杂,纯化分离 困难;发光波长不是很理想,发光颜色偏黄;具有严重 的浓度猝灭效应,即器件的效率随掺杂浓度的增大而 降低。因此出现了一个矛盾: 当染料的掺杂浓度太小 时,客体发光材料不能够有效地猝灭 Alg。的荧光,使 得器件的对外发光颜色偏黄色(如 DCM1 的掺杂浓度 为 0.5%时,发光 CIE 坐标为 X=0.56,Y=0.44),得 不到真正的红光;而当掺杂浓度较大时器件效率却由 干浓度猝灭效应而降低。

引入微腔结构是一种有效地提高红光器件的发光效率和色纯度的方法<sup>[8,9]</sup>。国际上对有机微腔的腔量子电动力学效应进行了广泛的研究,并获得了三基色发光的有机微腔发光二极管<sup>[10,11]</sup>。虽然利用微腔效应已明显提高了有机发光峰值强度和色纯度,且有半峰全宽窄化等效应<sup>[12,13]</sup>,但在提高总发光性能方面仍有许多问题有待解决,需要在有机微腔的结构设计、发光性质和激发态动力学过程等方面进行深入研究。在微腔方面的研究不但能深化人们对空间限域条件下光与物质相互作用规律的认识,而且对推动有机发光器件的实用化进程和研制微腔激光器<sup>[14,15]</sup>等方面具有非常重要的意义。

本文采用微腔结构以及染料掺杂来实现红光, 重点通过改变微腔长度来进行颜色调制并考察发光 效率和亮度的变化,红光染料采用 DCM,基质材料 为 Alq<sub>3</sub>,制成器件 Glass/DBR/ITO/NPB/DCM-Alq<sub>3</sub>/Mg-Ag,随氧化铟锡(ITO)厚度改变,观察红 色微腔器件的各项发光性能的变化趋势。

### 2 有机微腔红光器件结构设计

采用典型的法布里-珀罗(F-P)平面微腔有机电致发光器件(MOLED)结构:Glass/DBR/ITO/有机发光层/金属电极,金属电极和DBR(分布式布拉格反射镜)是F-P腔的两个反射镜,它们之间形成微型的谐振腔,ITO是正极,光从玻璃基板,DBR一侧射出。

微腔的发光在谐振模式(峰值波长)处因相长干

涉而得到加强。谐振模式满足的条件是:光在腔内 往返一周的相位改变是 2π 的整数倍或光程是波长 的整数倍,即有机微腔的谐振模式满足 F-P 方程[16]

$$\lambda_{\scriptscriptstyle m} = rac{4\pi n_{\scriptscriptstyle i} d_{\scriptscriptstyle i} {\cos} heta}{arphi_{\scriptscriptstyle a} + arphi_{\scriptscriptstyle b} - 2\pi m},$$

式中  $\varphi_a$  和  $\varphi_b$  分别为 DBR 和金属反射镜的反射相移, $\lambda_m$  是谐振波长, $\theta$  是外部探测角,m 是模式级数,是整数, $n_i$ 和  $d_i$  为腔内(两反射镜间)各层薄膜的折射率和厚度。如果是在垂直于微腔器件的方向上测试,整个腔内的光学长度为  $L = \sum_i (n_i \times d_i)$ ,i 代表 ITO 和各个有机层。改变 ITO 的厚度,进而改变腔内的光学长度,来调整谐振波长,观测谐振波长的变化,对 OLED 性能影响。进行了几组实验,结果变化趋势一致,选取其中有代表性的,红光范围内的一组实验数据来说明。

#### 3 实 验

共制作了3个微腔器件,具体结构为

器件 a:Glass/DBR/ITO(150 nm)/NPB(82 nm)/DCM-Alq<sub>3</sub>(71 nm)/Mg-Ag(70 nm)。

器件 b:Glass/DBR/ITO(182 nm)/NPB(82 nm)/DCM-Alq<sub>3</sub>(71 nm)/Mg-Ag(70 nm)。

器件 c:Glass/DBR/ITO(196 nm)/NPB(82 nm)/DCM-Alq<sub>3</sub>(71 nm)/Mg-Ag(70 nm)。

器件结构和所用材料分子式如图 1 所示。衬底采用抛光的普通玻璃,DBR 和不同厚度的 ITO 均是采用电子束蒸发的方法沉积在玻璃衬底上,DBR 的中心波长为 600 nm,镀层结构为 $[HL]^2H$ ,其中 H 为高折射率材料  $Ta_2O_5$ (折射率 2.1),L 为低折射率材料  $SiO_2$ (折射率 1.46),厚度分别为 71 mm 和102 nm。

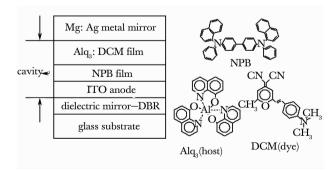


图 1 器件结构和所用材料分子式

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

Mg-Ag 和 Alq<sub>3</sub>-DCM 由真空热蒸发采用双源同时蒸镀的的方法获得,其中 Mg 和 Ag 的蒸发速率为

10:1, Alq。和 DCM 的蒸发速率之比为 100:2, 膜厚和沉积速率均由 ZMK-Ⅲ膜厚监控仪进行监测。

该组器件的发光面积均为 2 mm×1.9 mm。测量时将 ITO 与 DF1730SB5A 型直流稳压电源的正极相连, Mg-Ag 电极与电源的负极相连; 电致发光谱(EL)是采用 PR650 荧光光谱仪在垂直于器件表面的方向测得的。

#### 4 结果与讨论

图 2 为微腔器件 a,b,c 的电致发光光谱图。由图 2 可知,器件 a 的发光峰位于 604 nm,半峰全宽为 32 nm;器件 b 的发光峰位于 640 nm,半峰全宽为 36 nm;器件 c 的发光峰位于 656 nm,半峰全宽为 32 nm。随着 ITO 层厚度由 150 nm(器件 a)增加至 196 nm(器件 c),引起微腔器件的总体腔长增加,导致发光峰值由 604 nm 红移至 656 nm。并且 3 个微腔器件的电致发光(EL)谱中的半峰全宽都较窄,基本一样。器件的 CIE 色坐标为:a:(0.52,0.48),b:(0.61,0.37),c:(0.61,0.38),从中可知,随厚度增加,色纯度得到进一步改善。这说明 ITO 的厚度变化引起微腔器件整体腔长的改变,进而导致器件发光峰值以及 CIE 色坐标的变化。

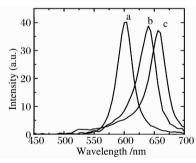


图 2 测量的器件 a,b,c 的电致发光光谱

Fig. 2 Measured EL spectrum of device a, b and c

图 3 为微腔器件 a,b,c 的亮度一电流密度关系曲线。由图可以看到,相同电流密度下,器件 a 的亮度好于 b,c,其最大亮度为 32008 cd/m²。

图 4 是器件 a,b,c 的发光效率-电流密度关系曲线,可以看到,这几个微腔器件都是随着电流密度的增加发光效率变化比较平稳,说明器件性能稳定。器件 a 的发光效率远好于 b,c。最大效率为 3.15 cd/A。

图 5 是微腔器件的折射率分布和电场强度分布 图,可以看到,器件 a 的电场强度最大值正好在界面 处,也就是激子复合发光处。而器件 b,c 的电场强 度的峰值远离了界面处,所以器件 a 的性能好于器 件 b,c。另外,器件的亮度和电流效率与 EL 谱的峰

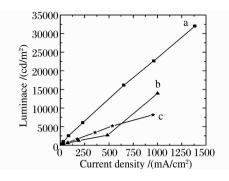
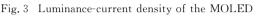


图 3 微腔器件的亮度-电流密度关系曲线



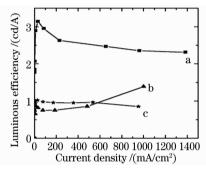


图 4 微腔器件的发光效率-电流密度关系曲线 Fig. 4 Luminous efficiency-current density of the

MOLED

值位置是否更靠近绿光以及积分面积中绿光所占比例是否更多有直接关系,人眼对绿光最敏感,即绿光的视见函数最大,所以导致峰值位置更靠近绿光波长范围的器件 a 的发光亮度和电流效率最高。但对色纯度而言,器件 c 最好。因此,在应用微腔结构来提高器件的色纯度的同时,制作红、蓝光器件时也必须要考虑器件的亮度和效率,把器件的发光峰设计到一个更合适的位置。

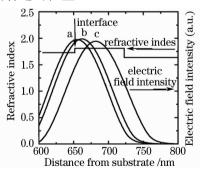


图 5 微腔器件的折射率分布和电场强度分布 Fig. 5 Refractive index and electrical field distribution in MOLED

### 5 结 论

通过改变 ITO 的厚度来改变微腔的腔长度,设计并制作了3个红光有机微腔电致发光器件。性能

较好的红光微腔发光器件[Glass/DBR/ITO (150 nm)/NPB (82 nm)/DCM-Alq<sub>3</sub> (71 nm)/Mg-Ag(70 nm)]的电致发光(EL)峰位于604 nm,半峰全宽仅为32 nm,最大亮度32008 cd/m²,最大发光效率3.15 cd/A。通过ITO厚度的增加(改变微腔长度),微腔器件EL峰(谐振波长)可从604 nm调节到656 nm,色纯度进一步改善,但亮度和电流效率有所降低。这表明ITO厚度的变化对微腔有机电致发光器件的发光特性有着很大的影响。

#### 参考文献

- 1 P. E. Burrows, G. Gu, 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 Suo Fan, Yu Junsheng, Deng Jing et al.. Study on high-brightness green organic light-emitting devices using PS-TPD as hole transporting layer [J]. Acta Optica Sinica, 2007, 27 (11): 2021~2026
  - 锁 钒,于军胜,邓 静等,PS-TPD 空穴传输层的高亮度绿光有机电致发光器件的研究[J]. 光学学报,2007,27(11): 2021~2026
- 4 C. W. Tang, S. A. Van Slyke, C. H. Chen. Electroluminescence of doped organic thin films [J]. J. Appl. Phys., 1989, 65 (9), 3610~3616
- 5 A. O' Riordan, E. O' Connor, S. Moynihan *et al.*. Narrow bandwidth red electroluminescence from solution-processed lanthanide-doped polymer thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 1 (49):264  $\sim$ 269
- 6 Zhong Jian, Cheng Jianbo, Chen Wenbin et al.. Study on optoelectronic performance of highly bright red doping organic light emitting devices[J]. Acta Optica Sinica, 2006, 26(9): 1392~1396
  - 钟 建,成建波,陈文彬等. 高亮度掺杂红色有机电致发光器件的制备与光电性能研究[J]. 光学学报,2006,**26**(9) 1392~1396
- 7 Song Lin, Xu Zheng, Huang Jinzhao *et al.*. Organic electroluminescent device using a novel coprecipitate rare earths complexes as red emitting layer [J]. *Journal of Optoelectronics Laser* , 2008, **19**(3):308~311

- 宋 林,徐 征,黄金昭等.新型稀土配合物红色有机电致发光器件[J]. 光电子·激光,2008,**19**(3);308~311
- 8 Ma Fengying, Su Jianpo, Cheng Dongming *et al.*. High efficiency high brightness red emission microcavity organic light-emitting diode [J], *Acta Photonica Sinica*, 2007, 36(8): 1397~1399 马凤英, 苏建坡, 程东明等. 高效高亮度有机红色微腔发光二极管 「J], 光子学报, 2007, 36(8): 1397~1399
- 9 Ma Fengying, Zhang Chunyu, Liu Xingyuan *et al.*. Red emission f rom microcavity organic light-emitting diode [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(7):835~838
  - 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):835~838
- 10 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
- 11 S. Tokito, T. Tsutsui, Y. Taga. Microcavity organic light-emitting diodes for strongly directed pure red, green, and blue emissions [J]. J. Appl. Phys., 1999, 86(5): 2407~2411
- 12 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、马凤蓝等 有机微胶绿光发光一极管[I] 来受学
  - 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
- 13 Zhang Chunyu, Xiao Liguang, Qin Li *et al.*. Blue color microcavity organic light emitting device[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(7):1967~1972
  - 张春玉,肖力光,秦丽等. 蓝色微腔有机发光器件[J]. 光学学报, 2009,**29**(7):1967~1972
- 14 Li Te, Ning Yongqiang, Sun Yanfang et al.. Beam quality of 980 nm high power vertical-cavity surface-emitting laser[J]. Chinese J. Lasers, 2007, 34(5) 641~645
  - 李 特,宁永强,孙艳芳等. 980 nm 高功率 VCSEL 的光束质量 [J]. 中国激光,2007,**34**(5):641~645
- 15 Ma Jianli, Hao Yongqin, Zhong Jingchang *et al.*. Study on stability of selective oxidation invertical cavity surface emitting laser[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(8) 1055~1058

  马建立,郝永芹,钟景昌等. 垂直腔面发射激光器中选择性氧化工艺稳定性研究[J]. 中国激光,2007,**34**(8):1055~1058
- 16 B. Y. Jung, N. Y. Kim, C. Lee *et al.*. Control of resonant wavelength from organic light-emitting materials by use of a Fabry-Pérot microcavity structure [J]. *Applid Optics*, 2002, 41(16): 3312~3318