

有机微腔红光发射器件*

马凤英^{1,2} 张春玉¹ 刘星元^{1,2} 刘云¹ 秦丽¹
初国强¹ 任新光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, 长春 130022)

(2 中国科学院激发态物理开放实验室, 长春 130033)

摘要 通过将微腔引入有机掺杂红光 OLED 器件, 获得了半宽(FWHM)仅为 27 nm 的纯红光发射, 器件色度为(0.6497, 0.3488). 另外通过改变基质材料, 制作了不同的掺杂器件, 发现除了器件的发光颜色有了很大变化外, 器件的性能也有很大不同, 采用宽能隙材料作为基质的器件无论在 J-V 特性还是在器件效率上均不如窄能隙材料器件, 说明在选基质材料时, 除了一些必须考虑的因素外, 材料的能隙也是决定器件性能的一个重要指标.

关键词 有机发光二极管; 红光发射; 微腔; 掺杂

中图分类号 TN383 **文献标识码** A

0 引言

自从 C. W. Tang^[1] 和 Friend^[2] 小组分别于 1987 年和 1990 年报道了他们在小分子和聚合物发光二极管研究上的突破性进展以来, 基于 OLED 的平板显示技术获得了突飞猛进的发展. 目前, OLED 技术已成为传统平板显示技术最有力的竞争者. 采用八羟基喹啉铝(Alq₃)已经实现了高效、高色纯度、长寿命的绿光发射^[3]. 由于有机材料的发光光谱一般都很宽^[4] (50 ~ 200 nm), 实现色纯度较好的单色有机电致发光器件仍是一个极大的挑战. 高效纯红光聚合物 LEDs 尤其难于实现, 因为人眼对橙光的反应比红光更敏感^[4], 滤掉橙光又会损失一部分能量, 因此器件的效率会降低. 针对提高红光器件的发光效率和色纯度这点, 人们提出了很多方法, 包括采用新型器件结构^[3]、辅助掺杂^[5] 和开发性能更好的基质材料^[6] 等. 近来 J. Qiao^[6] 等人报道了一种纯红光发光二极管, 器件的色度为 $x=0.675, y=0.322$, 光

谱半高宽(FWHM, Full width at half maximum)为 80 nm. 这里我们采用微腔结构来实现颜色调制, 器件结构为 G/DBR/ITO/NPB/DCM: Alq₃/Alq₃/LiF/Al, 获得了纯红光发射, 发光峰值为 621 nm, 光谱半高宽仅为 27 nm, 色度为 $x=0.6497, y=0.3488$.

1 实验

图 1 为器件结构及所用材料的分子式结构图. 其中 DBR(Distributed Bragg Reflector)是采用电子束蒸发的方法(2×10^{-4} Pa)沉积在玻璃衬底上的, 它的中心波长为 620 nm, 高低折射率材料分别为 ZrO₂ ($n=2.35$) 和 MgF₂ ($n=1.38$), 图 2 为 DBR 的透射谱, 可以看到 DBR 在 580 ~ 680 nm 之间的平均反射率为 85% 以上. NPB、Alq₃ 和 LiF 采用真空热蒸发的方法获得, 真空度为 1.3×10^{-3} Pa, 蒸发速率分别为 0.1 nm/s, 0.2 nm/s 和 1×10^{-3} nm/s; Al 电极也是采用真空热蒸发的方法获得, 真空度为 6.5×10^{-3} Pa, 蒸发速率为 1 nm/s; DCM: Alq₃ 和

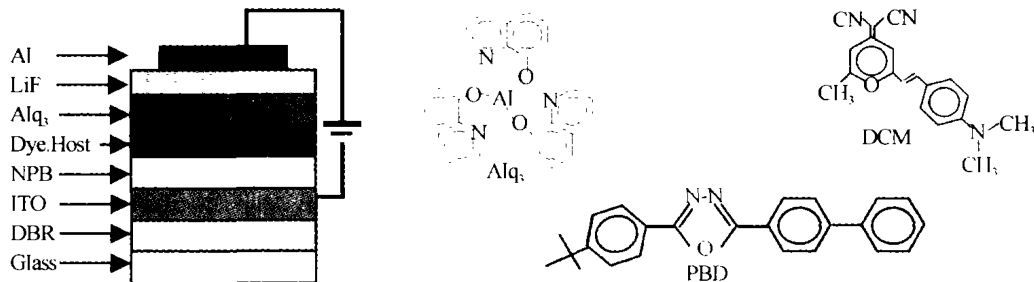


图 1 有机微腔电致发光器件结构和材料化学分子式图

Fig. 1 Schematics of microcavity organic light-emitting diode and chemical structures of Alq₃, DCM and PBD

DCM; PBD 采用双源同时蒸镀的方法获得, 蒸发速率之比分别为 1:50 和 1:250. 光谱采用 HITACH F-4000 荧光光谱仪测得; 膜厚监测采用 ZMK-III 型膜厚监控仪; 亮度测量采用 ST-86LA 型屏幕亮度计.

*国家自然科学基金重大研究计划项目(90101017)、国家自然科学基金项目(10174077)资助

Tel: 0431-4627013 Email: fengyingma@163.com

收稿日期: 2003-05-30

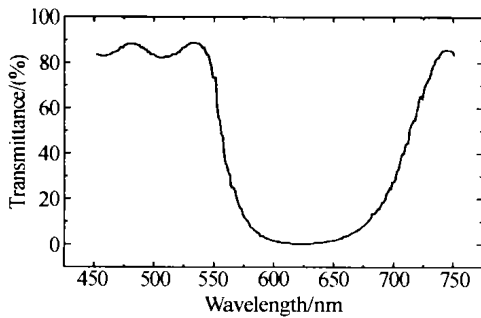


图2 DBR的透射谱

Fig. 2 The transmittance spectrum of DBR

2 结果讨论

本实验共制作了四个器件,结构分别为:

器件 A: Glass/ITO/NPB/DCM: Alq₃/Alq₃/LiF/Al;

器件 B: Glass/DBR/ITO/NPB/DCM: Alq₃/Alq₃/LiF/Al;

器件 C: Glass/ITO/NPB/DCM: Alq₃/DCM: PBD/Alq₃/LiF/Al;

器件 D: Glass/DBR/ITO/NPB/DCM: Alq₃/DCM: PBD/Alq₃/LiF/Al;

其中器件 C 和 D 中 DCM: Alq₃ 和 DCM: PBD 的总厚度与器件 A、B 中 DCM: Alq₃ 的厚度相同,均为 55 nm,其他对应的厚度也相同,分别为 NPB (25 nm), Alq₃ (20 nm), LiF (1.2 nm). 图 3 为 DCM、PBD 和 Alq₃ 的吸收、光致发光谱. 由图可知, PBD 和 Alq₃ 的发射谱与 DCM 的吸收谱之间有较好的重叠,满足 Förster 能量传递的要求. 图 4 为器件 A、B、C、D 的归一化电致发光光谱图. 由图可知,器件 A 的发光

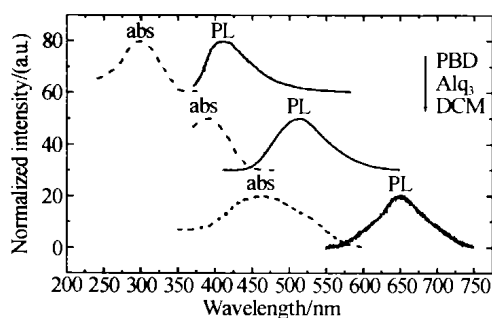
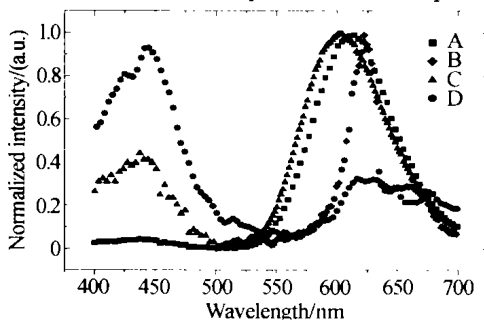
图3 PBD、Alq₃和DCM的吸收、光致发光光谱Fig. 3 Absorbance and PL spectra of PBD, Alq₃ and DCM

图4 器件 A、B、C、D 的电致发光光谱图

Fig. 4 EL spectra of device A, B, C and D

峰位于 615 nm, 光谱半高宽为 80 nm, 而器件 B 的发光峰位于 621 nm, 光谱半高宽仅为 27 nm, 这是我们所了解的目前有机红光器件半宽最小的; 另外, 在 665 nm 附近有一强度较小的侧肩. 这可以从两种器件的结构不同来解释: 在器件 B 的衬底和 ITO 电极之间引入了 DBR, 由于 DBR 在红光波段的平均反射率在 85% 以上, 而作为阴极的 Al 膜在从紫外区到红外区均有平坦而且很高的反射率, 因此 DBR 和 Al 镜及之间的有机层组成微腔结构, 由于微腔结构具有可以改变腔内材料的自发发射进而改变器件的发光光谱形状的性能, 它可以使处于谐振波长处的光强得到增强而使非谐振波长处的光强得到抑制, 因此器件 B 的发光光谱与器件 A 相比有较大不同, 我们可以看到器件 B 在 621 nm 处的光强得到了很大增强, 该峰位于 DBR 的高反区, 因而是微腔的有效谐振模式. 另外, 通过计算可以得到器件 A 的色度为 (0.5873, 0.3811), 而器件 B 的色度为 (0.6497, 0.3488), 即除了器件的光谱半宽得到很大降低之外, 通过引入微腔器件发光的色度也有了很大变化, 器件 B 的发光相对于器件 A 而言更“红”了, 也就是说色纯度得到了很大提高. 器件 C 有两个发光峰, 强度较大的一个位于 604 nm, 另一个位于 430 nm 处, 其中 430 nm 处的峰可能来自于 PBD, 这可以从 A 和 C 两种器件结构的不同分析, NPB 的载流子迁移率比 Alq₃ 高大约两个数量级, 对于器件 C 而言, 从阳极注入的空穴经 NPB 进入 DCM 掺杂 Alq₃ 层后, 与从阴极注入的电子在那里复合, 另有一部分未被复合的空穴进入 DCM: Alq₃ 与 DCM: PBD 的界面, 与那里的电子复合, 因为掺杂浓度很小, 界面处聚集了大量的 PBD 分子, 因此表现为 PBD 的发光. 另外, 器件 C 位于红光波段的发光峰相对于器件 A 有一定的红移, 这一点可以这样解释: 对于掺杂红光器件而言, 器件的颜色与掺杂浓度和发光区的厚度有关^[3], 掺杂浓度越大, 器件就“越红”; 同样对于发光区较薄的器件, 染料分子较少, 复合中心相对就较少, 因此器件的发光就会有一定的蓝移. 器件 D 有两个峰, 其中位于蓝光波段峰可能来自于器件的透射峰, 而红光波段的峰为谐振峰. 图 5 为四种器件的电流密度-电压曲线, 由图可知器件 A 的开启电压仅为 5 V, 低于器件 C 的开启电压 8 V. 图 6 为器件 A 和器件 C 的 EL 效率-电压曲线, 可见器件 A 的性能要比器件 C 好, 这是因为 PBD 的能隙 (4.04 eV) 比 Alq₃ (2.7 eV) 宽很多, 因此虽然 PBD 也是一种很好的基质材料, 而且成膜性能也不错, 但对于电致发光器件而言, 采用它作为基质材料无疑会提高器件的工作电压^[7], 进而器件的效率就会降低, 因此在

选用基质材料的时候,除了要考虑成膜性能和载流子迁移率外,材料的能隙也是一个重要的因素^[6].

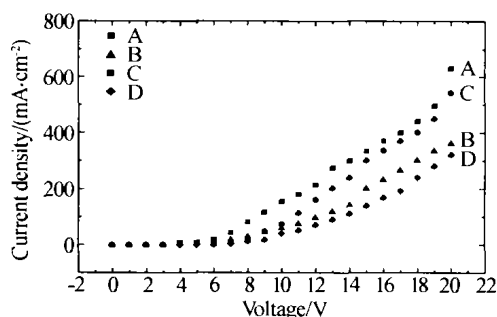


图5 器件A、B、C和D的J-V曲线图

Fig. 5 J-V characteristics of device A, B, C and D

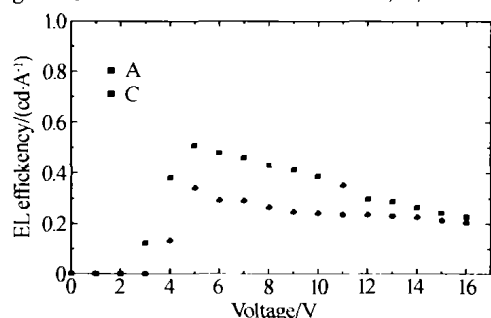


图6 器件A和C的电致发光效率图

Fig. 6 EL efficiency of device A and C

3 结论

本实验制作了四种结构的器件,通过将微腔引入掺杂红光 OLED,得到了颜色较为纯正的红光,器件发光光谱的色纯度为 $x = 0.6497$, $y = 0.3488$,半

宽仅为 27 nm,这是目前报道的有机染料掺杂红光器件中最小的.另外通过改变基质材料,得出在选用基质材料的时候除了要考虑材料的成膜性能和载流子迁移率外,材料的能隙也是决定器件性能的一个重要因素的结论.

参考文献

- 1 Tang C W, VanSlyke S A. Organic electroluminescent diodes. *Appl Phys Lett*, 1987, **51**(12):913~915
- 2 Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* (London), 1990, **347**(11):539~541
- 3 Xie Z Y, Hung L S, Lee S T. High-efficiency red electroluminescence from a narrow recombination zone confined by an organic double heterostructure. *Appl Phys Lett*, 2001, **79**(7):1048~1050
- 4 Hamada Y, Kanno H. Red organic light-emitting diodes using an emitting assist dopant. *Sanyo Technical Review*, 2002, **34**(1):9~14
- 5 Hamada Y, Kanno H, Tsujioka T, et al. Red organic light-emitting diodes using an emitting assist dopant. *Appl Phys Lett*, 1999, **75**(12):1682~1684
- 6 Juan Qiao, Yong Qiu, Liduo Wang, et al. Pure red electroluminescence from a host material of binuclear gallium complex. *Appl Phys Lett*, 2002, **81**(26):4913~4915
- 7 Granström M, Inganäs O. White light emission from a polymer blend light emitting diode. *Appl Phys Lett*, 1995, **68**(2):147~149

Red Emission from Microcavity Organic Light-emitting Diode

Ma Fengying^{1,2}, Zhang Chunyu¹, Liu Xingyuan^{1,2}, Liu Yun¹, Qin Li¹,
Chu Guoqiang¹, Ren Xinguang², Wang Lijun^{1,2}

1 Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022

2 Laboratory of Excited Processes, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033

Received date: 2003-06-30

Abstract By introducing microcavity to dye doped red emitting organic light-emitting diode, the pure red emission was obtained and the full width at half maximum of which was only 27 nm. The different dye doped OLEDs was fabricated by using the other host material and found that in addition to the color modulation the performance of the device was changed greatly. Using large band gap material as host material the device had poor performance both in J-V characteristics and in EL efficiency. It showed that when choosing the host materials the band gap is as important as the other factors such as the film formation and higher carrier mobility.

Keywords Organic light-emitting; Red emission; Microcavity; Dopant

Ma Fengying was born in December, 1975, Henan Province. She is a doctor student. She majors in micro-cavity organic light emitting diode and polymer laser.

