

文章编号: 1000-7032(2014)12-1464-05

红色磷光微腔有机电致发光器件的发光性能

张春玉^{1*}, 秦 莉², 王洪杰¹

(1. 吉林建筑大学 材料科学与工程学院, 吉林 长春 130118;

2. 发光学及应用国家重点实验室 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: 制备了结构为 G/DBR /ITO /MoO₃ (1 nm)/TcTa(55 nm)/CBP: Ir(piq)₂acac(44 nm, 6%)/TPBI(55 nm)/LiF(1 nm)/Al(80 nm)的红色磷光微腔有机电致发光器件(MOLED),同时制作了无腔对比器件 OLED,研究微腔结构对磷光器件发光性能的影响。研究发现, OLED 的电致发光(EL)峰值为 626 nm,半高全宽(FWHM)为 92 nm;MOLED 的发光峰值为 628 nm, FWHM 为 42 nm,窄化了 1/2。MOLED 的最大亮度、最大电流效率、最大外量子效率(EQE)分别为 121 000 cd/m²、27.8 cd/A 和 28.4%, OLED 的最大亮度、最大电流效率、最大 EQE 分别为 54 500 cd/m²、13.1 cd/A 和 16.6%。结果表明,微腔器件的发光性能与无腔器件相比得到了较大幅度的提升。

关 键 词: 有机电致发光器件; 磷光; 微腔

中图分类号: TN383⁺.1

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20143512.1464

Luminescence Properties of Red Phosphorescent Microcavity Organic Light-emitting Devices

ZHANG Chun-yu^{1*}, QIN Li², WANG Hong-jie¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Jilin Jianzhu University, Changchun 130118, China;

2. State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

* Corresponding Author, E-mail: zhangccy68@163.com

Abstract: Red phosphorescent microcavity organic light-emitting device (MOLED) with structure of Glass/DBR /ITO /MoO₃ (1 nm)/TcTa(55 nm)/CBP: Ir(piq)₂acac(44 nm, 6%)/TPBI(55 nm)/LiF(1 nm)/Al(80 nm) was fabricated. For comparison, an OLED without cavity also was fabricated. The effect of microcavity structure on luminescent properties of phosphorescent devices was studied. The electroluminescence (EL) spectrum peak of OLED is at 626 nm, and the full width at half maximum (FWHM) is 92 nm. The electroluminescence (EL) spectrum peak of MOLED is at 628 nm, and the FWHM is 42 nm which is narrowed half compared with the 92 nm value. The micro cavity structure can narrow the luminescence spectrum of OLED and improve the colour purity. For MOLED, the maximum brightness, the maximum current efficiency, the maximum external quantum efficiency (EQE) are 121 000 cd/m², 27.8 cd/A and 28.4%, respectively. For OLED, its maximum brightness, current efficiency and external quantum efficiency are 54 500 cd/m², 13.1 cd/A and 16.6%, respectively. Comparing with the no cavity device, the luminescence properties of microcavity device have been improved greatly.

Key words: organic light-emitting device(OLED); phosphorescent; microcavity

收稿日期: 2014-09-07; 修订日期: 2014-10-12

基金项目: 国家自然科学基金(10174077,60376029); 吉林省教育厅科研项目(2013-221)资助

1 引 言

有机电致发光器件(OLED)具有质轻、体薄、亮度高、响应快、电压低和可柔性制作^[1-2]等优点,被称为新一代显示技术,并有应用于照明领域的潜力^[3]。有机电致发光的最早报道是 Pope 等^[4]在 1963 年用蒽单晶制备了有机电致发光器件。但是,人们第一次用真空蒸镀成膜方法制备现代意义上的 OLED 是在 1987 年,美国 Kodak 公司的 Tang 和 Slyke 等^[5]首次将空穴传输层引入到有机薄膜发光器件中,用荧光材料 Alq₃ 作为发光层制造了具有双层结构的 OLED。有机发光领域中另一个重大突破是有机磷光器件的出现。1998 年,普林斯顿大学的 Baldo 和 Forrest 等^[6]在室温下将磷光材料掺入发光层,实现了三重态磷光发光。磷光器件可以利用 75% 的三重态能量,理论上可以将内量子效率上限由 25% 提升至近 100%^[7-10],但是磷光材料的不足之处是当掺杂浓度较大时有浓度猝灭现象,还有三重态间猝灭现象发生。为了避免浓度猝灭和三重态-三重态湮灭,通常将磷光发射材料按一定比例掺杂到合适的母体材料中来制得高性能的电致磷光器件。在磷光掺杂体系的研究过程中,人们归纳出两种发光原理:一是载流子在发光材料上的直接复合发光,二是依靠主客体材料之间的能量传递来实现的客体发光^[11-12]。

光学微腔是指腔的尺寸在光波长量级的光学微型谐振腔。微腔结构包括平面微腔、微球和微环等结构,最简单的是具有 F-P 腔结构的一维平面光学微腔,由一组平面反射镜组成。因为 OLED 的总发光层厚度正好也是光波长量级,所以近年来,人们将光学微腔结构应用在 OLED 中来改善器件的发光性能^[13-15]。

本文利用微腔结构和磷光掺杂,制作出红色磷光微腔器件(MOLED),同时制作了一个无微腔红色磷光器件作为对比。结果表明,微腔器件的发光性能与无腔器件相比得到了较大幅度的提升。

2 实 验

实验所制备的 2 个器件具体结构分别为: MOLED: Glass/DBR/ITO(78 nm)/MoO₃(1 nm)/TeTa(55 nm)/CBP: Ir(piq)₂acac(44 nm, 6%)/

TPBI(55 nm)/LiF(1 nm)/Al(80 nm); OLED: Glass/ITO(78 nm)/MoO₃(1 nm)/TeTa(55 nm)/CBP: Ir(piq)₂acac(44 nm, 6%)/TPBI(55 nm)/LiF(1 nm)/Al(80 nm)。其中红色磷光染料 Ir(piq)₂acac 掺杂到母体 CBP 中作为发光层, MoO₃ 为阳极修饰层, TeTa 为空穴注入层, TPBI 为电子传输层,高反射的 Al 和 LiF 作为复合阴极, ITO 为阳极。MOLED 用的透明的分布布拉格反射镜(DBR)和 Al 成为一对平面反射腔镜, DBR 设计的中心波长为 620 nm, 周期为 2(HL)ITO。高折射率材料 H 为 TiO₂, $n = 2.05$; 低折射率材料 L 为 SiO₂, $n = 1.46$; ITO 的折射率为 2.0, 其光学厚度是微腔底部反射镜的 1/4 波长, 物理厚度为 78 nm。器件的发光面积为 1 mm × 1 mm。

制作 MOLED 基片时,采用电子束镀膜机在玻璃基片上按前面的设计制作中心波长为 620 nm 的 DBR 反射镜及阳极 ITO 导电膜;制作 OLED 基片时,只在玻璃基片上镀阳极 ITO 导电膜。ITO 的面电阻约为 100 Ω/□。制作器件前,先对基片进行清洗。用脱脂棉蘸洗涤剂擦洗基片表面的油污,再将基片依次浸入丙酮和去离子水中超声波清洗以去掉表面残留的难溶有机物,用高压氮气吹干后使用氧 Plasma 在 3.2 Pa 下处理 1 min。实验所用的镀膜设备是沈阳真空研究所制备的 OLED 有机多功能镀膜机,在有机材料蒸镀室依次蒸镀不同的有机材料功能层。将发光主体材料和红色磷光发光材料分别放入不同的蒸发舟中(不同加热源共蒸实现掺杂),通过控制舟的温度来调节蒸发速率,进而调节发光层中磷光发光材料的掺杂比例。最后在金属材料蒸镀室,进行 LiF 膜和铝膜的蒸镀,铝膜既是阴极也是微腔器件的另一个反射镜。所有材料的蒸发真空度高于 5×10^{-4} Pa, 沉积速率为 0.1 ~ 0.2 nm/s, 衬底温度为 60 °C。薄膜厚度和生长速度由石英晶体振荡器控制。

器件测试时都未进行封装,在室温大气环境中进行。测试采用的是美国生产的 Keithley Source 2400 和光谱扫描光度计 PR655 构成的测试系统,分别测量得到器件的电致发光光谱、亮度、电流-电压特性等数值。

3 结果与讨论

图 1 为 MOLED 和 OLED 的器件结构示意图

图,为了方便比较,两个器件的有机层结构排列和各层厚度完全一样,制作条件相同,只是 MOLED 比 OLED 多了 DBR 反射镜,即有无微腔的区别。

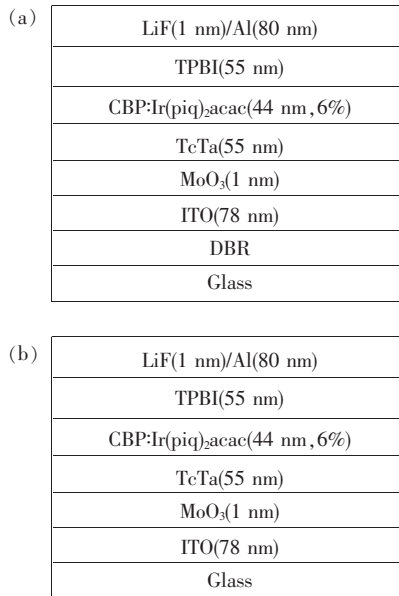


图 1 器件结构示意图。(a) MOLED;(b) OLED。

Fig.1 Schematic of device structures. (a) MOLED. (b) OLED.

图 2 是从顶部测得的 DBR 基片的反射谱。由图可以看出,609 nm 处的反射率最大,为 51%。高反射区的设计是限制在红光波长(610 nm)附近一定的宽度。介质腔镜比金属腔镜的优点就是可以设计并限制高反射率的区域范围,微腔效应可以使红光部分增强,进而提高红光的色纯度和发光性能。

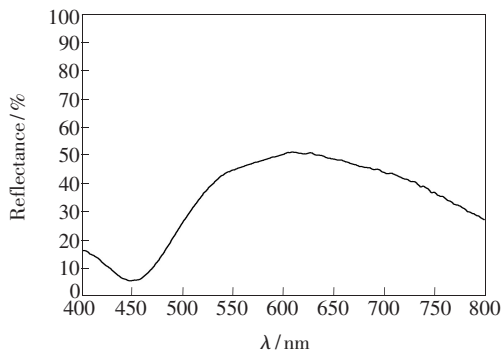


图 2 DBR 的反射谱

Fig.2 Reflectance spectrum of DBR

图 3 是 MOLED 和 OLED 的电致发光(EL)光谱。可以看到,OLED 的发光峰位于 626 nm,半高全宽(FWHM)为 92 nm,在 675 nm 处有一个肩峰;MOLED 只有一个位于 628 nm 的发光峰,

FWHM 为 42 nm。与无腔器件相比,微腔器件的 FWHM 窄化了 1/2,器件的色纯度明显提高。

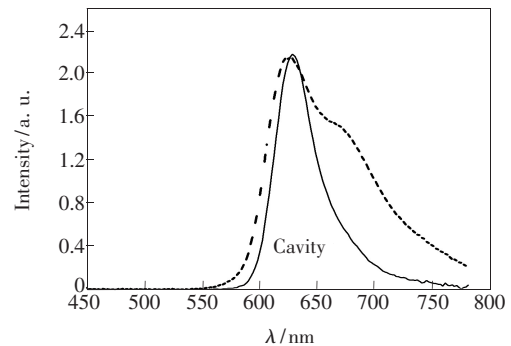


图 3 MOLED 和 OLED 的电致发光光谱

Fig.3 EL spectra of MOLED and OLED

图 4 为 MOLED 和 OLED 的电流密度-电压关系曲线。OLED 的启亮电压为 3.58 V,MOLED 为 1.69 V,表明微腔结构降低了器件的启亮电压。从电流密度随驱动电压的增加趋势可以看出,MOLED 比 OLED 具有更优良的二极管整流特性。

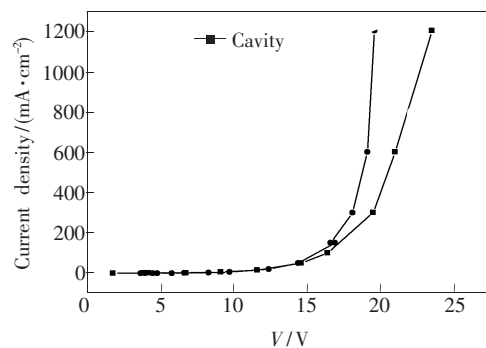


图 4 MOLED 和 OLED 电流密度-电压曲线

Fig.4 Current density-voltage characteristics of OLED and MOLED

图 5 为 MOLED 和 OLED 的亮度-电流密度关系曲线。随着电流密度的升高,两个器件的发光亮度均越来越大。在相同的电流密度下,微腔器件的亮度高于无腔器件。在电流密度为 1 200 mA/cm² 时,两个器件的亮度达到最大,分别为 121 000 cd/m² 和 54 500 cd/m²,微腔器件的最大亮度是无腔器件的 2.2 倍。

图 6 是器件的电流效率-电流密度关系曲线。MOLED 和 OLED 的电流效率都是随着电流密度的增大而逐渐变小。OLED 的电流效率在电流密度为 5 mA/m² 时达到最大,为 13.1 cd/A;MOLED 的电流效率在电流密度为 15 mA/cm² 时达到最大,为 27.8 cd/A。在相同电流密度下,MOLED 的

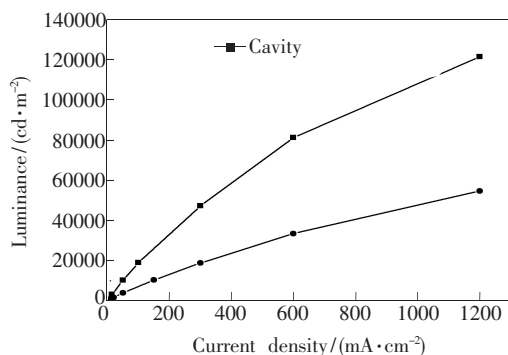


图 5 MOLED 和 OLED 的亮度-电流密度曲线

Fig. 5 Luminance-current density characteristics of OLED and MOLED

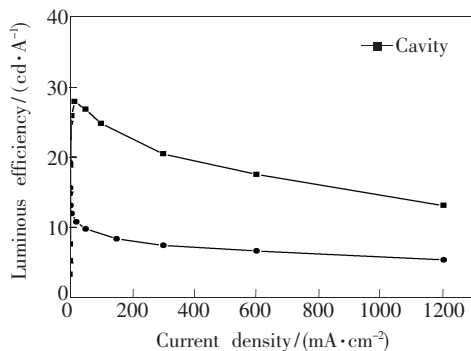


图 6 MOLED 和 OLED 的发光效率-电流密度曲线

Fig. 6 Luminescent efficiency-current density characteristics of OLED and MOLED

电流效率均高于 OLED。

图 7 是器件的电流密度-外量子效率关系曲线。随着电流密度的增大, 器件的外量子效率均逐渐减小。MOLED 的最大外量子效率为 28.4% ,

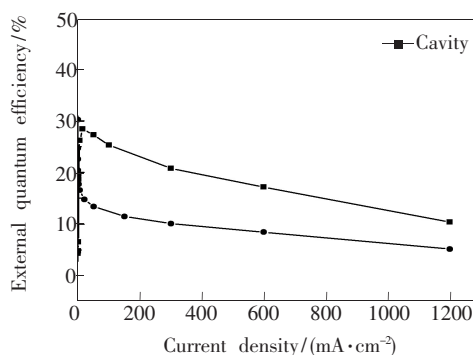


图 7 MOLED 和 OLED 的外量子效率-电流密度曲线

Fig. 7 External quantum efficiency-current density characteristics of OLED and MOLED

OLED 为 16.6%。在相同电流密度下, 微腔器件的外量子效率均高于无腔器件。

4 结 论

设计并制作了微腔红色磷光有机电致发光器件 (MOLED) 和无腔红色磷光有机电致发光器件 (OLED), 研究了微腔结构对红色磷光有机电致发光器件的发光性能的影响。实验结果表明, 微腔结构可以提高 OLED 的发光性能。微腔器件的最大电流效率为 27.8 cd/A, 最大亮度为 121 000 cd/m², 最大外量子效率为 28.4%; 无腔器件的最大电流效率为 13.1 cd/A, 最大亮度为 54 500 cd/m², 最大外量子效率为 16.6%。MOLED 的各项指标均较无腔 OLED 有较大幅度提高。

参 考 文 献:

- [1] Xiao Y, Yang J P, Cheng P P, *et al.* Surface plasmon-enhanced electroluminescence in organic light-emitting diodes incorporating Au nanoparticles [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 100(1):013308-1-3.
- [2] Liu F L, Ruden P P, Camphell L H, *et al.* Exciplex current mechanism for ambipolar bilayer organic light emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 99(12):123301-1-3.
- [3] Yu X D, Wu Z Y. W-OLED lighting technology research [J]. *Adv. Disp.* (现代显示), 2012(11):5-7 (in Chinese).
- [4] Pope M, Kallmann H, Magnante P. Electroluminescence in organic crystals [J]. *J. Chem. Phys.*, 1963, 38: 2042-2043.
- [5] Tang C W, Van Slyke S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51(12):913-915.
- [6] Baldo M A, Brien D F, You Y, *et al.* Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices [J]. *Nature*, 1998, 395(10):151-154.
- [7] Zhang M L, Zhang F H, Zhang W, *et al.* Luminance performances of phosphorescent organic light-emitting diodes based on different Ir(ppy)₂acac doping [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.* (液晶与显示), 2014, 29(3):328-332 (in Chinese).
- [8] Yang S P, Ju X Q, Wang L S, *et al.* Highly color-purified-red phosphorescent organic light-emitting diode using CBP as

- host material [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(1):25-30 (in Chinese).
- [9] Zhng W, Zhang F H, Huang J. Effect of TCTA layer on exciton positions of red and green phosphorescent organic light emitting diodes [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2013, 34(7):877-881 (in Chinese).
- [10] Huang J, Zhang F H, Zhang W. Regulation of carrier in double organic electroluminescent phosphorescent emitting layer (green and red) [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.* (液晶与显示), 2014, 29(1):22-27 (in Chinese).
- [11] Liu Z W, Helander M G, Wang Z B, *et al.* Efficient bilayer phosphorescent organic light-emitting diodes: Direct hole injection into triplet dopants [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94(11):113305-1-3.
- [12] Adachi C, Baldo M A, Thompson M E, *et al.* Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light emitting device [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 90(10):5048-5051.
- [13] Zhang C Y, Wang C, Lu J B, *et al.* Spectral analysis of organic/microcavity organic light-emitting devices with the change of thickness of the organic layer [J]. *Spectrosc. Spect. Anal.* (光谱学与光谱分析), 2012, 32(1):69-73 (in Chinese).
- [14] Tokito S, Taga Y. Microcavity organic light-emitting diodes for strongly directed pure red, green, and blue emissions [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 86(5):2407-2411.
- [15] Zhang C Y, Lu J B, Qin L, *et al.* Design and fabrication of organic light-emitting white-color microcavity device [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2009, 30(5):596-600 (in Chinese).



张春玉(1968 -)女,吉林长春人,副教授,2007年于中科院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事有机发光器件及微腔物理方面的研究。

E-mail: zhangcyy68@163.com

《发光学报》网上在线投稿通知

由于学报发展的需要,《发光学报》网站已经建成开通,欢迎广大作者浏览我们的网页并提出宝贵意见,共同建好这个为广大作者和读者进行交流以及展示作者相关科研成果的平台。《发光学报》网页上建有网上在线投稿平台,我们只接收网上在线投稿,欢迎大家使用。如有问题,请与我们联系:

E-mail: fgxbt@126.com, Tel: (0431)86176862,84613407

《发光学报》网址: <http://www.fgxb.org>

《发光学报》编辑部