

新型有机白光器件的初步研究*

段羽[†] 陈平 赵毅 刘式墉

(集成光电子学国家重点联合实验室吉林大学实验区, 吉林大学电子科学与工程学院, 长春 130012)

(2010 年 10 月 8 日收到; 2010 年 10 月 21 日收到修改稿)

白光有机电致发光器件(WOLED)具备很多天然的技术优点,可以应用在下一代照明设备上,因此正成为研究的新热点.但是由于传统的多层或单层WOLED结构受染料浓度和载流子传输难以控制等因素的限制,使进一步优化器件效率和白光色度稳定成为WOLED发展的瓶颈.本工作针对传统WOLED存在的上述问题,设计制备了新型的具有颜色互补的黄色和蓝色发光条纹,交替排列所组成的WOLED器件,并且分析了黄光—蓝光条纹尺寸和改变照射角度对器件光照稳定性的影响.

关键词: 白光, 色度稳定, 效率, 条纹结构

PACS: 78.60.Fi, 72.80.Le

1. 引言

自1880年爱迪生成功地发明了第一盏商业化电灯以来,日新月异的科学技术把电光源的开发与研究持续不断地向前推进.近年来,因白光有机电致发光器件(white organic light emitting device, WOLED)既可以作为平面显示的背光源,还可成为潜在的白光照明与成熟、廉价的照明产品如白炽灯泡相竞争,而成为OLED领域的新热点^[1-5].

有机物的发光由于光谱较宽,所以在制作白光器件上具有一些天然的优势.随着新材料的合成和对OLED器件机理研究的不断深入,WOLED的性能得到了很大的提高.到目前为止,国际上许多研究小组开发出了WOLED.尽管使用的材料不尽相同,但是器件结构基本上都可以归入为以下几种:1)采用多发光层结构,每层发一种颜色的光,进而合成白光^[6];2)采用单发光层结构,发光层中掺杂多种染料,这些染料各自发光,形成白光^[7];3)利用相邻两层材料在能级结构上的差异有时会形成激基复合物或发光材料本身容易形成激基缔合物的特点,使激基复合物或激基缔合物的发光与发光材料本身的发光混合形成白光^[8];

4)在出光面制作特殊的结构,利用微腔效应实现对发射光谱的展宽,使之能够覆盖整个可见光范围,从而得到白光^[9];5)使用光谱极宽的材料作为发光层,直接得到白光^[10];6)三基色器件沿厚度方向垂直堆叠结构^[11].以上WOLED结构中,结构5)最简单,但是具有如此宽的电致发光光谱的材料,即使在光谱普遍较宽的有机材料中也是罕见的,所以鲜有报道,而在有限的报道中提到的这方面材料也都由于亮度或者效率很低而不适用于照明.结构3)一般不需要掺杂,在结构的简单性方面具有一定的优势,但是激基复(缔)合物的形成通常会降低器件的效率,所以在需要高效率的场合也是不适用的.对于4)而言,由于微腔的设计和制作都很复杂,而且微腔白光出光效率低,所以也没有被广泛地采用^[12].结构6)叠层结构制作工艺的复杂性会带来的器件性能的下降,例如溅射中间电极时容易导致有机层的损坏.相对上面的4种结构,结构1)和2)由于具有较好的效果而受到了广泛的重视,也是被报道次数较多的两种结构.然而无论是采用多发光层结构还是单发光层结构,都涉及到器件内同时存在多种颜色染料的问题^[12],最近有研究表明,在白光器件工作一段时间后,内部会产生大量的焦耳热,由于不同染料耐温

* 国家重点基础研究发展计划(批准号:2010CB327701),国家高科技研究发展计划(批准号:2011AA03A110),国家自然科学基金(批准号:60706018, 60906021, 60977024, 60876032, 60907013, 41001302)和教育部高等学校博士学科点专项科研基金(批准号:20070183088)资助的课题.

[†] E-mail: duanyu@jlu.edu.cn

特性的差异,导致器件内部各种色光随时间的退化或亮度下降速度各不相同,从而引起白光色度的不断改变,一般照明白光色度偏离白光等能区或 CRI 指数小于 65,认为器件失效. 另一方面,对于小分子体系 OLED 的制备而言,目前的掺杂工艺通常是采用多种材料在不同的坩埚中通过共蒸发的方式进行,因此,每增加一种掺杂材料就会导致工艺难度和设备要求上的大幅度提高以及器件重复性的降低^[13].

2. 实 验

实验中采用多源有机分子束沉积(OMBD)系统进行有机薄膜的蒸镀,该系统的真空度可以达到 10^{-5} Pa,在蒸发有机小分子材料时系统的真空度维持在 4×10^{-4} Pa 左右. 将 ITO 玻璃衬底或石英衬底用甲苯、丙酮、乙醇、去离子水反复擦洗,然后将 ITO 基片置于丙酮中超声清洗,再换用乙醇,再用去离子水反复超声清洗多次;然后用高速喷出的 N_2 吹干基片上的去离子水,最后在真空干燥箱中烘干;再对清洁而且干燥的 ITO 玻璃基片进行臭氧处理这样有利于除去 ITO 表面的污染,并提高 ITO 的功函数,有利于空穴从 ITO 电极注入到有机材料中. 有机膜在多源有机分子气相沉积系统中生长. 按设计的结构分别生长不同的有机材料,在生长的过程中系统的真空度维持在 4×10^{-4} Pa 左右.

本工作中我们提出一种新型的 WOLED 结构,即将不同单色光的条纹状发光器件交替并列排列(Alternant stripe-WOLED (AS-WOLED))(器件结构和制备方法如图 1 所示),通过空间混色的方法得到白光器件. 选用基于荧光蓝色与磷光黄色光器件组合得到 AS-WOLED;通过优化白光的光谱构成,得到最佳的蓝光和黄光的匹配(主要包括发光峰位和相对光强度的匹配),获得具有高效率、优良色纯度的白光.

这种结构的潜在优点如下:

1) AS-WOLED 由两种单色器件组成,每种颜色的器件只涉及一种掺杂染料,结构简单,避免了一种母体掺杂多种染料或在多层中进行掺杂的器件结构,简化了白光器件制备,提高了器件制备的可重复性.

2) 在特殊照明应用中可以根据需求调节照明光色度,该特点具有广泛实用性.

3) 由于每种颜色的条纹都是单色发光器件,可以在单色光器件设计中选择能级匹配的主客体材料,而不必考虑对其他颜色材料的影响. 例如,目前效果很好的蓝色荧光材料 4,4-bis-2,2-diphenylvinyl-1,1-spirobiphenyl (Spiro-DPVBi),由于其带隙较宽,影响整个器件载流子分布,在多发光层白光结构中影响其他颜色发光区域内载流子的复合.

4) 通过调整器件厚度,掺杂浓度,使单色发光器件的性能参数得到最佳值. 通常多种染料同时存在时,必须同时兼顾浓度或厚度调节发光色度. AS-WOLED 避免为了得到白光而使其中的一种或多种染料的掺杂浓度或厚度偏离最佳值.

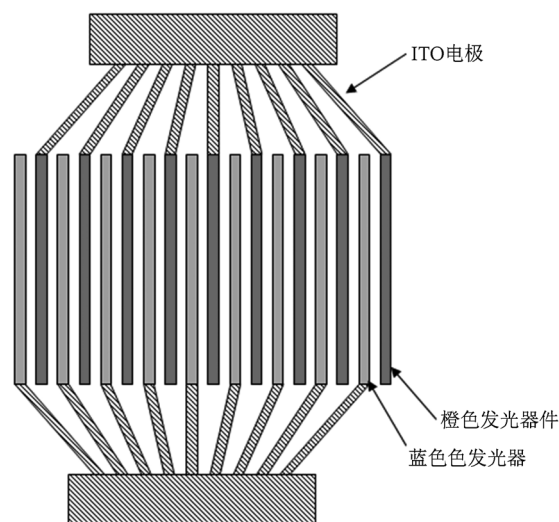


图 1 AS-WOLED 器件结构图 (AS-WOLED 制备方法: 1) 光刻出 ITO 条纹形状. 2) 大面积生长空穴注入层和空穴传输层. 3) 采用掩模的方式依次生长不同颜色发光层, 电子传输层, 电子注入层. 4) 大面积蒸铝)

2.1. 黄光器件

我们采用磷光材料 iridium (III) bis (2-(9,9'-spirobi [fluorene]-7-yl) pyridine-N, C2') acetylacetonate ((SBFP)₂Ir(acac)) 作为黄光染料, 将其掺杂在 CBP 母体中, 制备了一系列掺杂浓度不同的黄光器件(器件结构如图 2 所示).

图 3 为 (SBFP)₂Ir(acac) 磷光染料不同掺杂浓度时的电致发光光谱, 其主峰位于 550 nm, 其中 600 nm 和 650 nm 位置各有一处肩峰. 其主要发光区域覆盖 550—650 nm 部分的可见光区, 这样的光谱构型, 有利于与其互补的蓝光器件配合形成高显色指

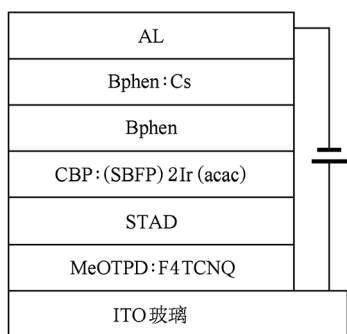
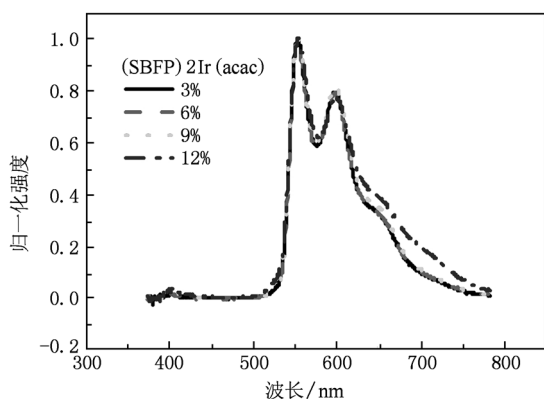
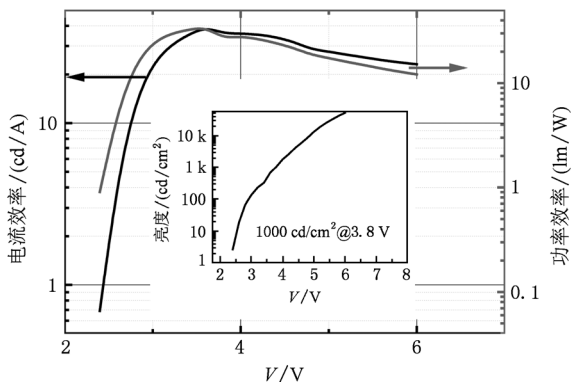


图2 实验中采用的黄光器件结构

图3 磷光染料(SBFP)₂Ir(acac)掺杂浓度变化时的电致发光光谱

数的白光发射. 而且当(SBFP)₂Ir(acac)的掺杂浓度为6%时,该器件表现出最佳的发光特性:3.8 V下亮度 1065 cd/cm² 电流效率 35.3 cd/A, 功率效率 26.2 lm/W(电流和功率效率如图4所示), 其 CIE 色度坐标为(0.49, 0.45).

图4 (SBFP)₂Ir(acac)的掺杂浓度为6%时黄光器件的电流和功率效率-电压(插图:器件的亮度-电压曲线)

2.2. 蓝光器件

接下来,我们制备了基于 Sprio-DPVBi 的非掺杂蓝光器件,其结构为:ITO/MeOTPD:F4TCNQ(50 nm)/STAD(10 nm)/Sprio-DPVBi(20 nm)/Bphen(10 nm)/Bphen:Cs(50 nm)/Al(150 nm).

器件的发光光谱和电学性能如图5所示,其中最大电流效3.0 V时为6.8 cd/A,功率效率2.9 V时7.2 lm/W;蓝光发光主峰位于480 nm处,半峰宽为80 nm.

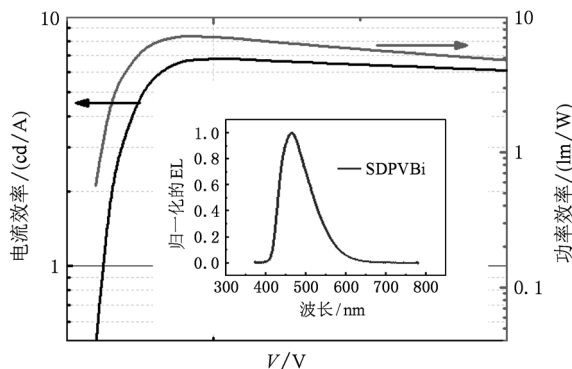


图5 基于 Sprio-DPVBi 蓝光器件的电流和功率效率(插图:蓝光器件在4 V 电压下的光谱)

3. 实验结果及讨论

在以上工作的基础之上,我们制备了条纹状的白光 OLED 器件 AS-WOLED,该器件的蓝色光和黄色光条纹尺寸相同分别为长5 mm,宽2 mm 间隔0.2 mm(如图6所示,为从光谱仪观察口中拍摄的照片).(蓝光~3.0 V,黄光~3.7 V 驱动电压下,此时器件的黄光和蓝光部分发光亮度相当,电流效率和功率效率以及外量子效率分别为22.1 cd/A, 18.5 lm/W, 10.3%).

3.1. AS-WOLED 器件照明性能的表现

由于 AS-WOLED 不同于传统的 OLED 器件,两种颜色的发光条纹在空间上的分立,使其光谱的表征成为一个棘手的问题. 分别测量单一色光的光谱然后进行简单叠加,对于整体 AS-WOLED 器件的色度表征没有实际的物理意义,这里我们利用如图7所示的测量平台解决这个问题. AS-WOLED 光源竖直放置,光线照射在其前方的墙面上,在墙面与光源中心相对应的位置,放置光纤导入口,光纤的

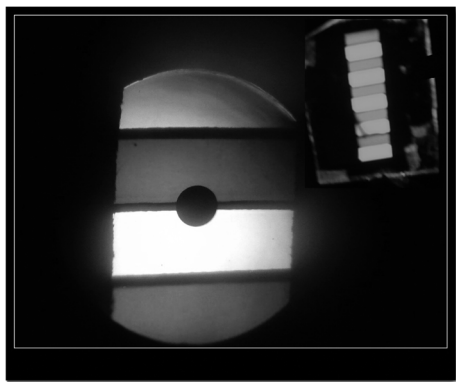


图6 光谱仪观察口中拍摄的 AS-WOLED 照片(插图: AS-WOLED 器件在(蓝光~3.0 V, 黄光~3.7 V)驱动电压下点亮时的照片)

导出口端连接积分球, 积分球的出口端接入光谱仪. 实验中积分球的目的是为了使混合的光能均匀的被探测, 积分球内壁表面镀有均匀的高反射率漫反射镀层, 被测器件发射的蓝光和黄光辐射经积分球壁的多次反射, 产生与光通量成比例的均匀的面出光度, 这个面出光度被位于球壁的探测器测量到, 同时位于球内的一漫射屏挡住光线, 避免探测器直接接收到被测器件的光辐射. 实验时, 对光谱的测量分为2次, 第一次将 AS-WOLED 光源放入积分球中, 将积分球的出口端直接导入光谱仪, 得到均匀混色后的光谱; 另外一次, 将待测的 AS-WOLED 光源放于距离光纤的导出口端 8 cm 的装夹装置上, 将光纤的出口端直接导入积分球通过积分球导入光谱仪, 得到原始的 AS-WOLED 出光光谱. 整个实验过程, 固定 AS-WOLED 蓝光和黄光部分的驱动电压. 测量完毕, 比较两次光谱, 发现光谱没有明显的变化, 说明被照射点是能够正确的(无色偏差)接受到 AS-WOLED 光源发出的白光. 实验中测

量环境周围无杂散光, AS-WOLED 已进行器件封装.

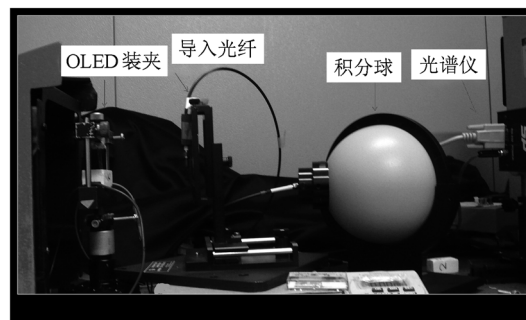


图7 AS-WOLED 器件测试设备图

3.2. 黄光-蓝光条纹相对尺寸和照射角度对器件光照稳定性的影响

3.2.1. 制备不同条纹尺寸的 AS-WOLED 光源

我们发现, 在照明距离 10 cm 以上, 蓝黄条纹的宽度从 2 mm 变化到 10 mm, 对于被照射物体的色偏差影响很小, 肉眼很难察觉, 如图 8 利用 Tracepro 软件进行的模拟光路分析可以看到, 从不同条纹出射的光线, 在空间上无规则分布, 没有物像共扼的产生, 被照明区域中任意一点的照度都是由光源上许多点发出的光能叠加形成的. 这种现象可以解释为由于 OLED 具有朗勃体的面发光特性, 即满足 $I_{\theta} = I_0 \cos \theta$ 关系的余弦辐射体, 本身不具有指向性, 所以导致了条纹出射的不同颜色光在空间上形成混合, 这一点与无机 LED 有明显的区别.

3.2.2. 评估 AS-WOLED 光源随位置变换时对被照射点的色度影响

实验采用蓝色光和黄色光条纹尺寸相同分别为长 5 mm, 宽 2 mm 间隔 0.2 mm 的 AS-WOLED 作

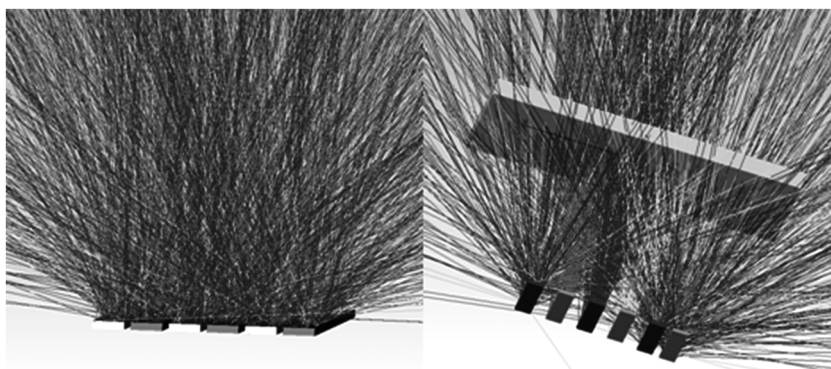


图8 AS-WOLED 光源出射光线的 3D 模拟视图

为研究光源(蓝光 ~ 3.0 V, 黄光 ~ 3.7 V 驱动电压下). 光谱特性如图 9 所示, 黑色的实线为将 AS-WOLED 光源整体置于积分球内, 积分球收集到的光谱, 其 CIE 色坐标为 (0.326, 0.314), CRI 值达到 74, 说明光源表现出标准的白光发射; 红色虚线为将待测的 AS-WOLED 光源放于距离光纤的导出口端 8 cm 的装夹装置上时, 光纤导入端接收到的光谱, 其 CIE 色坐标为 (0.317, 0.306). 随后我们以被照射点为圆心, 移动半径保持 8 cm, 测量得到了角度变化为 20° , 40° 和 60° 的光谱, 其色度坐标分别为 (0.334, 0.322), (0.355, 0.342) 和 (0.367, 0.355). 可以看到光源照射角度变化位置时, 基本保持了对被照射物体色度较为稳定的照射. 但是蓝色发光强度有逐渐减弱的现象, 这可能是由于黄光在玻璃内部形成了轻微波导, 导致 AS-WOLED 光源的边缘有黄光出射(如图 6 中插图所示), 当器件旋转到大角度时, 黄光会更接近光纤入口端, 所以造成黄光的相对增强(即蓝光减弱).

3.2.3. 在 AS-WOLED 与光纤导出口之间加入弥散导光板

我们还尝试在 AS-WOLED 光源与被照射点之

间加入导光板(导光板为亚克力板材料, 厚度 5 mm)的办法来增强光源发光的均匀性. 发现导光板有利于减小随光源角度变化时, 光纤接受到的光谱相对移动的现象(器件产生的发光, 被均匀的分散在导光板上, 如图 10 所示). 而且加入导光板以后, 对于观察者, 光源的光线变得更加柔和. 但是由于导光板产生的散射和反射影响, 使光源的量子效率减少了近 70% (器件的外量子效率由 10.3% 下降到 3.5%).

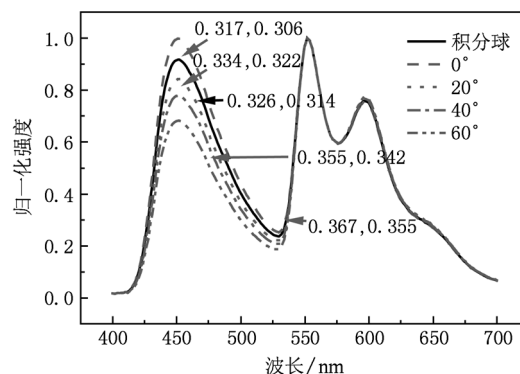


图 9 AS-WOLED 光源在不同角度测量条件下的白光光谱

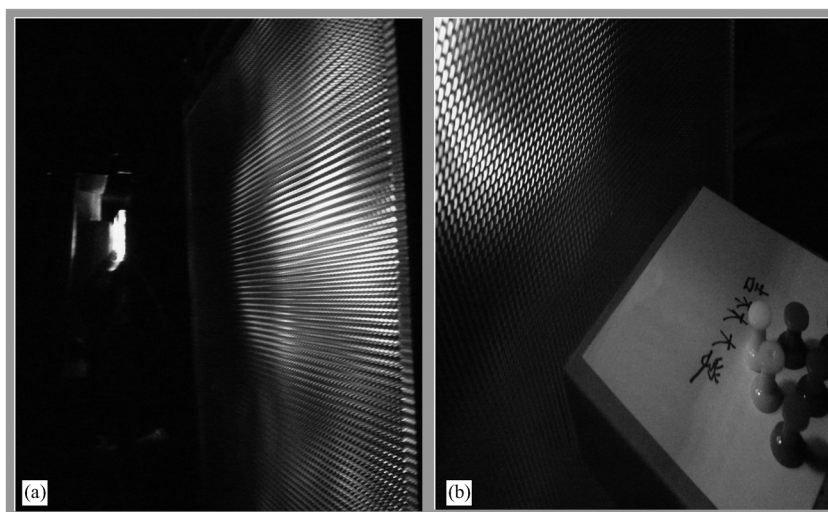


图 10 在 AS-WOLED 光源与被照射物体之间加入弥散导光板后的照明特点 (a) AS-WOLED 光源照射到弥散导光板; (b) 从弥散导光板侧观察到的光出射

4. 结 论

综上, 我们设计并制备了一种黄色和蓝色发光条纹交替排列所组成的白光 OLED 器件, 利用空间混色原理, 通过分别调节不同颜色部分的驱动电

压, 得到了效率高, 色度纯正的白光, 被照明区域中任意一点的照度都是由光源上许多点发出的光能叠加形成的. 在进一步分析中, 研究了黄光-蓝光条纹尺寸和照射角度以及引入导光板对器件光照稳定性的影响, 发现 AS-WOLED 光源照射角度变化位置时, 基本保持了对被照射物体色度较为稳定的照

射. 实验中发现, 目前采用的亚克力导光板主要是用在无机 LED 的三基色照明上, 没有专门针对 OLED 的产品, 所以在光学设计上会存在很大的缺

陷, 我们会在以后的工作中进行有关增强混光同时减少光损失的导光板的研究.

- [1] Tang C W, Vanslyke A 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913
- [2] Cao J, Jiang X Y, Zhang Z L 2007 *Acta Phys. sin.* **56** 3493 (in Chinese) [曹进、蒋雪茵、张志林 2007 物理学报 **56** 3493]
- [3] Kido J, Hongawa K, Okuyama K, Nagai K 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 815
- [4] Wu X M, Hua Y L, Yin S G, Zhang G H, Hui J L, Zhang L J, Wang Y 2008 *Acta Phys Sin.* **57** 1150 (in Chinese) [吴晓明、华玉林、印寿根、张国辉、惠娟利、王宇 2007 物理学报 **57** 1150]
- [5] Ma D G 2007 *J. Mol. Sci.* **23** 224 (in Chinese) [马东阁 2007 分子科学学报 **23** 224]
- [6] Duan Y, Hou J, Wu Z, Cheng G, Zhao Y, Liu S Y 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 534
- [7] Duan Y, Zhao Y, Cheng G, Jiang W L, Wu Z, Hou J Y 2004 *Semicond. Sci. Technol.* **19** L31
- [8] Chen FP, Xu B, Zhao Z J, Tian W J, Lü P, Chan Im 2010 *Chin. Phys. B* **19** 037801
- [9] Dodabalapur A, Rothberg L, Miller T E 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 2486
- [10] Duan Y, He F, Chen P, Zhao Y, Liu S Y, Ma Y G 2008 *Optic. Quan. Elec.* **40** 57
- [11] Gu G, Parthasarathy G, Tian P, Burrow P E, Forrest S R 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 4076
- [12] Zhang Z, Jiang X, Xu S 2000 *Chin. Phys. Lett.* **17** 534
- [13] Mazzeo M, Sala F, Mariano F, Melcarne G, D'Agostino S, Duan Y, Gigli G, Cingolani R 2010 *Adv. Mat.*

A novel alternant-stripe white light emitting device^{*}

Duan Yu[†] Chen Ping Zhao Yi Liu Shi-Yong

(State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

(Received 8 October 2010; revised manuscript received 21 October 2010)

Abstract

White organic light-emitting devices (WOLEDs) have a few technical merits for lighting application. Generally, doping-concentration and carriers-transporting effect inherent in traditional WOLEDs, however, complicate the optimization of device efficiency and color-stability characteristics. In this paper, we design and fabricate a novel WOLED concept, in which an alternant yellow and blue lighting stripe structure is used. We analyze the emission characteristic of this alternate stripe WOLED (AS-WOLED) as a function of yellow and blue stripe size and lighting angle. From the comprehensive analysis, trend in the dependence of emission characteristic on device structure is extracted, and accordingly, a general method for optimizing color characteristics of AS-WOLEDs is suggested.

Keywords: white light-emitting, color-stability, efficiency, alternatant-stripes

PACS: 78.60.Fi, 72.80.Le

^{*} Project supported by the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2010CB327701), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2011AA03A110), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60706018, 60906021, 60977024, 60876032, 60907013 and 41001302), and the Research fund for the Doctoral Program of Higher Education (Grant No. 20070183088).

[†] E-mail: duanyu@jlu.edu.cn