

# 有机电致蓝光器件激发 YAG : Ce 荧光粉光谱特性研究

席俭飞<sup>1,2</sup>, 张方辉<sup>1,2</sup>, 牟强<sup>1</sup>, 张麦丽<sup>1,2</sup>

1. 陕西省显示器件工程研究中心, 陕西 西安 710021

2. 陕西科技大学电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021

**摘要** 模拟无机大功率白光 LED 由蓝光芯片激发荧光粉形成白光的发光方式, 基于有机电致蓝光器件激发黄色的 YAG : Ce 荧光粉来实现全色器件。采用真空蒸镀法, 制备了 ITO/2T-NATA(30 nm)/AND : TB-Pe(50 Wt%, 40 nm)/Alq<sub>3</sub>(100 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)的蓝光器件, 然后在出光面用点胶机均匀涂覆一层不同厚度的黄色的 YAG : Ce 荧光粉制备出了不同色坐标的全色器件。用蓝光器件激发黄色 YAG : Ce 荧光粉可以减少有机电致发光全色器件的制备工艺和难度, 并且可以利用已经非常成熟的荧光粉技术。通过实验发现, 涂覆荧光粉得到了光谱稳定的白光器件, 涂覆荧光粉层器件的最高亮度为 13 840 cd · m<sup>-2</sup>, 相比蓝色器件可以提高接近 2 倍, 涂覆荧光粉器件的发光效率最高可达到 17.3 cd · A<sup>-1</sup>, 相比蓝色器件的最高光度效率提高了 2 倍多。对涂覆荧光粉层器件的光谱特性进行了讨论, 荧光粉的浓度和厚度会影响器件的光谱特性, 并存在最佳工艺参数, 在荧光粉层浓度和厚度既定的情况下, 器件的绝对光谱值与驱动电流成正比。

**关键词** 有机电致蓝光器件; YAG : Ce 荧光粉; 白光器件

**中图分类号**: O482.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)09-2337-04

## 引言

有机电致发光器件是一种将电能转化成光能的器件, 有如下的优点: (1)主动发光, 宽视角; (2)高分辨率; (3)高亮度; (4)高发光效率; (5)快的响应速度; (6)宽的工作温度范围; (7)低的驱动电压和功率损耗; (8)超轻和超薄; (9)有机材料的机械性能好, 易加工成各种形状和面积制作<sup>[1-4]</sup>, 被誉为未来的“梦幻显示器”, 是未来重要的固态平板显示技术之一。实现全色显示则是有机电致发光器件的终极目标, 现阶段实现全色显示的最成熟方法是利用白光 OLEDs 加上滤波片来实现, 而制备白光 OLEDs 主要的方法则有以下四种: (1)多发光层结构<sup>[5, 6]</sup>; (2)掺杂单发光层结构<sup>[4]</sup>; (3)叠层结构<sup>[7]</sup>; (4)微腔结构<sup>[8]</sup>; (5)量子阱结构<sup>[9]</sup>; (6)下转换结构<sup>[10]</sup>。本文模拟无机大功率白光器件由蓝色芯片激发荧光粉形成白光器件的发光方式, 用有机电致蓝光器件去激发 YAG : Ce 荧光粉来实现全色器件, 这种方法具有制备全色器件工艺简单, 可以利用现有的已经成熟的荧光粉技术的特点, 有利于工业化大规模生产。只要突破了蓝光器件的瓶

颈, 就可以实现全色器件, 不需要对绿光、红光、材料和器件投入大量的研发精力。本文研究了有机电致蓝光器件激发 YAG : Ce 荧光粉器件的特性, 重点对光谱特性进行了讨论。

## 1 实验

### 1.1 主要材料

有机材料 2T-NATA, AND, TBPe 及 UV 胶均购买于西安瑞联近代电子材料有限责任公司, 为光谱纯试剂。Alq<sub>3</sub> 为实验室使用沈阳慧宇公司的有机发光材料提纯系统提纯后使用, 纯度为 99.999%。YAG : Ce 荧光粉为陕西彩虹荧光材料有限公司生产, 型号为 MLY-02D, 激发波长为 465 nm。ITO 玻璃为深圳南玻集团生产, 基板厚度为 1.1 mm, 方块电阻为 15~20 Ω 的 ITO 玻璃作为衬底。

### 1.2 器件制备

首先进行划片, 然后加热到 50°置于质量比为 1 : 1 的 HCl : H<sub>2</sub>O 溶液中刻蚀大约 15 min 左右。依次用丙酮, 乙醇各超声洗涤 5 min 左右, 用无尘布擦拭干净。取出样片在润湿角测试仪上观察基板表面蒸馏水的润湿角如比较小, 则可

收稿日期: 2010-02-06, 修订日期: 2010-05-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(50372038), 浙江省温州市科技局项目(H20080004), 陕西科技大学科研启动基金项目(BJ09-07)和陕西科技大学研究生创新基金项目资助

作者简介: 席俭飞, 1983 年生, 陕西科技大学电气与信息工程学院研究生 e-mail: xjf605@yahoo.com.cn

以使用。否则继续用丙酮和乙醇进行超声清洗。最后置于烤箱中进行烘干。

将清洗好且干燥的 ITO 基板首先置于预处理室进行等离子轰击,以提高 ITO 基板的表面功函数,降低驱动电压,达到更好的注入效率<sup>[11]</sup>。轰击完毕后用机械手传递至主真空腔体内,待真空度抽到  $5 \times 10^{-4}$  Pa 左右时进行蒸镀,依次在 ITO 表面蒸镀 2T-NATA, NPB, ADN:TBPe, Alq<sub>3</sub>, LiF 和 Al。蒸镀速率用 SI-206 六通道膜厚监测仪监测,主体材料和掺杂材料采用双源共蒸,各有机层的沉积速率控制在  $0.2 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ , TBPe 掺杂浓度通过控制蒸发速率来控制,阴极 Al 的沉积速率为  $1 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。即可制备出蓝光器件。然后将 UV 胶与荧光粉搅拌均匀后在真空箱中进行脱泡处理,然后编辑程序使用香港益达生产的 Y&D 2000 点胶机在蓝光器件出光面进行均匀涂覆,用紫外灯固化处理后即可在蓝光器件基础上制备出全色器件。

本实验分别制备了以下三种结构的器件:

(1) ITO/2T-NATA (30 nm)/AND:TBPe (50%, 40 nm)/Alq<sub>3</sub> (100 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm);

(2) 较厚的 YAG:Ce 荧光粉涂层/ITO 基板/2T-NATA (30 nm)/AND:TBPe (50%, 40 nm)/Alq<sub>3</sub> (100 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm)/YAG:Ce;

(3) 较薄的 YAG:Ce 荧光粉涂层/ITO 基板/2T-NATA (30 nm)/AND:TBPe (50%, 40 nm)/Alq<sub>3</sub> (100 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm)/YAG:Ce。

### 1.3 器件性能表征

对以上未封装的器件在室温 (24°) 和大气环境下从真空室取出后立即进行测试,器件发光面积为  $1.82 \text{ cm}^2$ 。电流-电压特性由 DC power supply ps-3003D 型直流电源测量;器件的亮度使用 ST-900B 光度计测量;器件的电致发光 (EL) 光谱通过杭州远方光电信息公司生产的 WY 精密数显直流稳压电源、PMS-80 紫外-可见-近红外光谱分析系统测量。

## 2 实验结果与讨论

图 1 所示为所制备的三种器件的电流-电压特性曲线,由图中可以看出,三种器件的电流-电压特性包括启亮电压基本上都没有改变,这是由于在制备的蓝光器件的出光面上

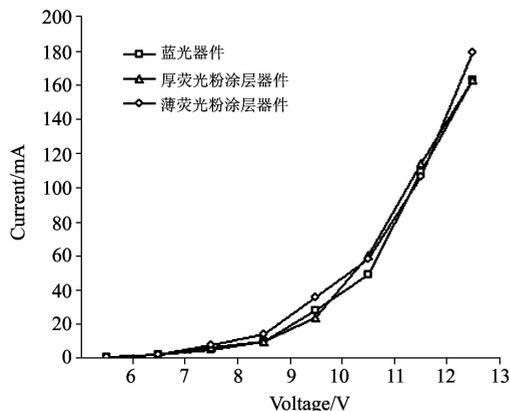


Fig. 1 Current vs voltage

涂覆的荧光粉层不会影响到电致发光中载流子的传输,复合,与激子退激发光的过程。

YAG:Ce 荧光粉温度和化学稳定性高,腐蚀性低,具有无缺陷的结构,量子效率接近 100%。图 2 所示为器件的亮度-电压特性曲线,由图中可以看出,涂覆荧光粉涂层器件相对蓝光器件而言,器件的发光亮度增加了,而且荧光粉涂层的厚度较厚,器件的亮度相应更高。实际测试的数据为,蓝光器件的最高亮度为  $7070 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ ,驱动电流为 163 mA。荧光粉涂层较薄的器件在 163 mA 驱动电流下,亮度为  $8930 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ ,荧光粉涂层较厚的器件同样在 163 mA 电流驱动下,亮度为  $12850 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ ,而涂覆荧光粉涂层较厚的器件驱动电流为 197 mA,最高亮度为  $13840 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ ,器件的最高亮度几乎提高了 2 倍。说明制备的有机电致蓝光器件的蓝光能量大于 YAG:Ce 荧光粉中价带与导带间的能隙,荧光粉被激发了。器件的光度效率  $\eta = AB/I$ ,其中  $A$  为器件有效发光面积 ( $\text{m}^2$ ),  $B$  为发光亮度 ( $\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ ),  $I$  为测量亮度时所加的驱动电流 (A)。图 3 为据此算出的三种器件的效率-电压特性曲线,可以看出,相对于蓝光器件而言,涂覆荧光粉涂层后器件的效率变高,而且所涂覆荧光粉涂层较厚,器件的效率较高。对荧光粉涂层较厚的器件,在 9 V 时达到最高效率,为  $17.3 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ ,相比蓝色器件的最高光度效

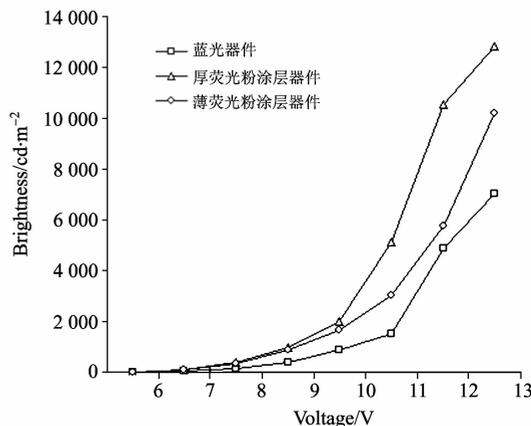


Fig. 2 Brightness vs voltage

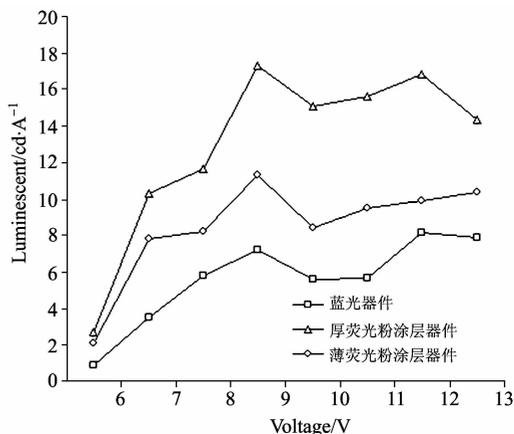


Fig. 3 Luminescent vs voltage

率提高了 2 倍多。亮度与效率的大幅度提高证明了 YAG : Ce 荧光粉层受蓝光激发通过托克斯克转换发光是一种高效率的转换层。

本次试验制备的蓝光器件主波长为 460 nm, 黄色 YAG : Ce 荧光粉的激发波长为 465 nm, 发射波长为 520 nm。涂覆荧光粉层器件的 YAG : Ce 荧光粉受到蓝光能量的激发, 发出黄光后与剩余的蓝光混合形成最终器件的光线。蓝色器件的色坐标为 (0.141 0, 0.195 4); 荧光粉涂层较薄的器件色坐标为 (0.223 8, 0.364 7), 色温为 11 237 K; 荧光粉涂层较厚的器件色坐标为 (0.300 7, 0.487 3) 色温为 6 257 K。下一步可以在不改变有机电致蓝光器件结构的情况下, 选择激发波长在 460 nm 左右, 而发射波长在 570 nm 左右的荧光粉。根据普朗克轨迹和连接有关色坐标的直线的交点可以推算出色温 4 000 K 以上的白光是能实现的。

发射光谱代表了各具体组分的相对强度随波长的分布。图 4 为三种器件均在 0.04 A 的驱动电流下的相对光谱图, 从图中可以看出, 有荧光粉涂层的器件相对于蓝光器件而言, 光谱的范围变宽了, 即黄色的 YAG : Ce 荧光粉被蓝光器件的蓝光激发了, 产生了光致激发。图 5 为三种器件在 0.04 A 驱动电流下的绝对光谱图。结合图 4 与图 5 可以看出, 器件涂覆荧光粉厚度较厚时, 激发荧光粉的蓝光成分更多, 同时被激发出了更多 520 nm 左右波长的光谱。但是显

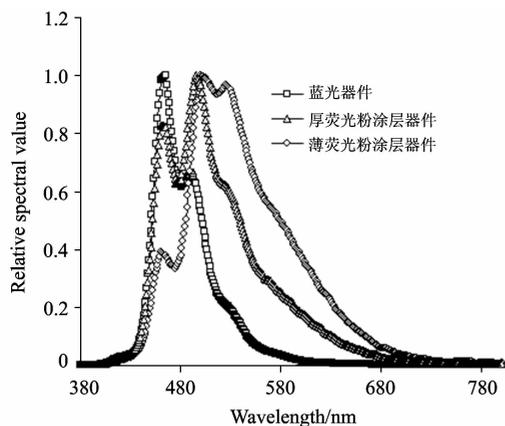


Fig. 4 Relative spectrogram of devices

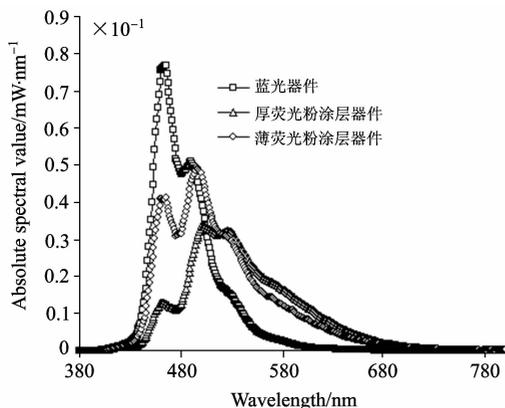


Fig. 5 Absolute spectrogram of devices

而易见, 用于激发荧光粉的蓝光能量与激发出的能量并不是成正比例的。这说明不仅可以通过控制荧光粉层的厚度来达到控制白光器件的色温, 色坐标和光谱的目的, 同时为了得到高的激发效率, 存在着一个在荧光粉浓度值一定的情况下涂覆荧光粉层最佳厚度的工艺参数。关于涂覆荧光粉层浓度和厚度的最佳工艺参数, 将另文论述。

图 6 为在不同驱动电流下薄荧光粉涂层器件的相对光谱图, 可以看出, 随着驱动电流的增加, 器件的相对光谱没有任何变化。图 7 为在不同驱动电流下器件的绝对光谱值。结合图 6 和图 7 可以看出, 对于荧光粉涂层厚度一定的器件, 随着驱动电流的增加, 器件的光谱强度也随之正比例的增加。

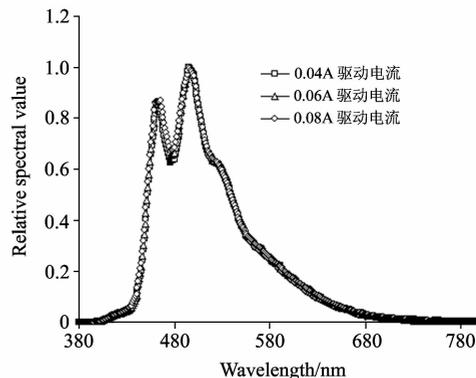


Fig. 6 Relative spectrogram with different drive current

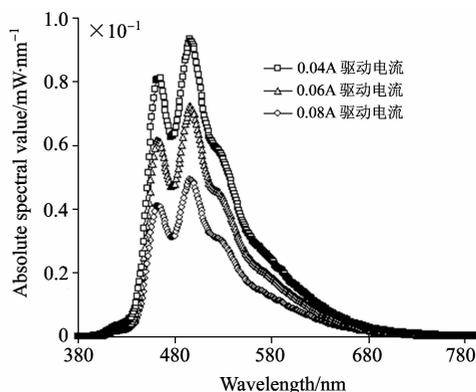


Fig. 7 Absolute spectrogram with different drive current

### 3 结论

在制备的有机电致蓝光器件的出光面上均匀涂覆一层黄色的 YAG : Ce 荧光粉, 与有机电致蓝光器件相比较而言, 最高亮度提高了近 2 倍, 最高的光度效率也提高了 2 倍多。在一定浓度下, 通过涂覆不同厚度的荧光粉层可以得到不同色坐标和光谱的全色器件。在荧光粉层浓度和厚度既定的情况下, 器件的绝对光谱值与器件的驱动电流成正比例。下一步工作将通过选择具有三重态的磷光材料来激发光谱更匹配, 荧光粉发射光谱在 570 nm 左右的荧光粉来制备白光有机电致发光器件, 并找出最佳的浓度和厚度工艺参数。

## References

- [ 1 ] Tang C W, Vanslyke S A A. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51(12): 913.
- [ 2 ] Forrest S R, *Org. Electron.*, 2003, 4: 45.
- [ 3 ] Sun Y R, Giebink N C, Kanno H, et al. *Nature*, 2006, 440: 908.
- [ 4 ] Huang J S, Hou W J, Li J H, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(3): 133509(1-3).
- [ 5 ] Sun Y R, Giebink N C, Kanno H, et al. *Nature*, 2006, 440: 908.
- [ 6 ] CHENG Bao-mei, DENG Zhen-bo, XU Deng-hu, et al(程宝妹, 邓振波, 徐登辉). *Optoelectronics • Laser(光电子 • 激光)*, 2007, 18(7): 896.
- [ 7 ] Chang C C, Chen J F, Hwang S W, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87(25): 253501.
- [ 8 ] Lu M H, Weaver M S, Zhou T X, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81: 3921.
- [ 9 ] Xie Z Y, Huang J S, Li C N, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74: 641.
- [ 10 ] Duggal A R, Shiang J J, Heller C M, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80: 3470.
- [ 11 ] Biswas P K, De A, Dua L K, et al. *Applied Surface Science*, 2006, 253(4): 1953.

## The Spectrogram Characteristics of Organic Blue-Emissive Light-Emitting Excitated YAG : Ce Phosphor

XI Jian-fei<sup>1,2</sup>, ZHANG Fang-hui<sup>1,2</sup>, MU Qiang<sup>1</sup>, ZHANG Mai-li<sup>1,2</sup>

1. Shaanxi Engineering Center for Display Devices, Xi'an 710021, China

2. School of Electrical & Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China

**Abstract** It is demonstrated that the panchromatic luminescence devices with organic blue-emissive light-emitting was fabricated. This technique used down conversion, which was already popular in inorganic power LEDs to obtain white light emission. A blue OLED device with a configuration of ITO/2T-NATA(30 nm)/AND : TBPc(50 Wt%, 40 nm)/Alq<sub>3</sub>(100 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm) was prepared via vacuum deposition process, and then coated with YAG : Ce phosphor layers of different thicknesses to obtain a controllable and uniform shape while the CIE coordinates were fine tuned. This development not only decreased steps of technics and degree of difficulty, but also applied the mature technology of phosphor. The results showed that steady spectrogram was obtained in the devices with phosphor, with a best performance of a maximum luminance of 13 840 cd • m<sup>-2</sup> which was about 2 times of that of the devices without phosphor; a maximum current efficiency of 17.3 cd • A<sup>-1</sup> was increased more two times more than the devices without phosphor. The emission spectrum could be adjusted by varying the concentration and thickness of the phosphor layers. Absolute spectrogram of devices was in direct proportion with different driving current corresponding.

**Keywords** Organic blue-emissive light-emitting; YAG : Ce Phosphor; Full color device

(Received Feb. 6, 2010; accepted May 8, 2010)