

文章编号:1007-2780(2014)04-0527-06

具有凹凸界面结构的有机发光器件的性能研究

王 华^{1,2}, 杜晓刚^{1,2}, 郝玉英^{1,3*}, 杨 倩³, 崔艳霞³, 张 叶³

(1. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024;

2. 太原理工大学 新材料工程技术研究中心, 山西 太原 030024;

3. 太原理工大学 物理与光电工程学院, 山西 太原 030024)

摘要:通过采用毫米尺度的凹凸界面结构实现了有机发光器件(Organic Light Emitting Device, OLED)发光效率的提高。在制备 OLED 器件过程中使用双狭缝模板,在发光层的界面处构建了高度为 10 nm 的凸起,获得最大功率效率为 23.9 lm/W,最大电流效率为 45.6 cd/A,与传统的平直界面的 OLED 相比,分别提高了 70%和 36%。经过实验数据分析与理论模拟得出初步结论:OLED 发光效率提高主要归因于金属界面处局域表面等离子体共振激发,提高了金属阴极界面的远场散射,从而提高 OLED 的出光效率;另外适当凹凸深度也改善了器件的电学性能。

关 键 词: OLED; 凹凸界面; 发光效率

中图分类号: TP394.1; TH691.9 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/YJYXS20142904.0527

Concavo-convex interface for enhancing efficiency in organic light emitting diodes

WANG Hua^{1,2}, DU Xiao-gang^{1,2}, HAO Yu-ying^{1,3*}, YANG Qing³, CUI Yan-xia³, ZHANG Ye^{1,3}

(1. *Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Taiyuan University of Technology, Ministry of Education, Taiyuan 030024, China;*

2. *Research Center of Advanced Materials Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;*

3. *College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)*

Abstract: High electroluminescence intensity based organic light emitting diodes (OLEDs) with millimeter-scale concavo-convex interface were addressed. Using template with double-slits up to 10 nm-height-protrusion, a maximum power and current efficiency of 23.9 lm/W and 45.6 cd/A were achieved, enhancing 70% and 36% compared with the optimized general planar device structure, respectively. The enhancement in luminescence intensity can mainly be attributed to the localized surface plasmons (LSPs) induced by the metallic corner because the effective scattering of the LSP-metallic corner

收稿日期: 2014-03-17; **修订日期:** 2014-03-27.

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划(No. NCET-13-0927); 国家国际科技合作专项(No. 2012DFR50460); 国家自然科学基金(No. 21101111, No. 61274056, No. 11204205); 山西省科技创新团队(No. 2012041011); 太原理工大学专项基金(No. 2012L033)

* 通信联系人, E-mail: haoyuyinghy@sina.com

would result in enhancement in light extraction efficiency. More detail enhancement mechanism of the EL intensity was also argued.

Key words: OLED; concavo-convex interface; efficiency

1 引言

外量子效率是衡量有机发光器件 (Organic Light Emitting Device, OLED) 性能的一个重要参数,它不仅取决于器件的内量子效率,也取决于器件的出光率。具有传统平直界面的 OLED 的外量子效率往往不高,主要是因为 OLED 发出的光大部分被限制或损耗在器件内部,能直接耦合出器件外部的光仅 20% 左右^[1-2]。在 OLED 内部,大约 30% 的光损失是由衬底与空气界面存在的全内反射造成的^[2],此外,限制在有机层内的波导模和存在于金属/有机层界面的表面等离子体模 (Surface Plasmon, SP) 也是造成器件内部光损失的主要原因。已有研究结果表明:在平直结构的 OLED 中,表面等离子体模造成的光损失往往大于 30%。因而抽取 SP 模成为提高 OLED 外量子效率的重要途径。目前,抽取 SP 模的主要方法是在 OLED 中引入亚波长的金属光栅^[3-7]。报道的具有周期性光栅结构的 OLED 的制作方法主要有纳米压印光刻^[3,6]、紫外刻蚀^[4]和全息光刻^[5]等技术,然而在实际的器件制备过程中,这些技术往往工序复杂,对精度要求很高,而且设备昂贵,不利于规模化生产。通常采用的光栅的周期一般为 300~600 nm。Frischeisen 等人则证明了周期为微米尺度的光栅,也可有效地抽取表面等离子体模^[6]。除了利用金属光栅抽取 SP 波,从而提高 OLED 的光抽取效率外,利用贵金属纳米颗粒的局域表面等离子体效应 (Localized Surface Plasmonics, LSP) 来提高 OLED 器件的内量子效率也有报道^[8-12],但有研究表明,这种方法仅对发光较弱的 OLED 有效^[13]。

本文采用了一种制备工艺简单、低成本的方法来有效提高 OLED 的效率。通过使用具有双狭缝的掩模板在 OLED 的有机/有机、有机/金属界面处构造了宽度为 0.5 mm 的凹凸界面。在器件制备过程中,凹凸界面处突起的高度可以通过控制蒸镀的速率和时间而达到纳米级别。通过实验发现,这种基于毫米尺度的凹凸界面结构能明

显改善 OLED 的发光效率。但发光效率提高的机理完全不同于上述光栅及金属纳米颗粒。由于我们构建的凹凸界面尺度大,不具有上述光栅的 SP 波抽取作用。类似于金属纳米颗粒,具有纳米深度的金属拐角虽然可以激发 LSP 共振,但由于金属拐角与发光层的距离较大,金属拐角处产生的 LSP 共振不会影响荧光分子的自发辐射速率。我们认为此器件发光效率的提高一方面归因于金属拐角处产生的 LSP 效应,是金属拐角处的 LSP 效应提高金属电极的远场散射,从而提高了器件的出光率。另一方面,适当高度的凹凸界面有助于提高电子的注入效率,从而提高器件的内量子效率。

2 实验

在器件制作过程中使用 N,N'-双-3-(奈基)-N,N'-二苯基-(1,1'-二苯基)-4,4'二胺 (NPB) 作为空穴传输层,掺有三(2-苯基吡啶基-N,C') 铱 (III) (Ir(ppy)₃) 的 CBP 和 1,3,5-三(N-苯基-2-苯并咪唑-2) 苯 (TPBi) 层同为发光层,此外我们使用 TPBi 和 8-羟基喹啉铝 (Alq₃) 分别作为电子阻挡层和电子传输层。

我们首先制备了平直结构的器件 A,器件结构为:ITO / NPB (30 nm) / CBP : Ir(ppy)₃ (20 nm, 6%) / TPBi : Ir(ppy)₃ (10 nm, 6%) / TPBi (10 nm) / Alq₃ (40 nm) / LiF (1.2 nm) / Al (150 nm)。其次,制备了在发光层界面处具有凹凸界面结构的器件 B,器件结构为:ITO/NPB (*d* nm)/NPB(*h* nm)/CBP : Ir(ppy)₃ (20 nm, 6%)/TPBi : Ir(ppy)₃ (10 nm, 6%)/TPBi (10 nm)/Alq₃ (40 nm)/LiF (1.2 nm)/Al (150 nm),其中:*d* 为 NPB 平面层的膜厚,*h* 为突起部分的膜厚,*d* 和 *h* 的总厚度为 30 nm。器件 A 和 B 的结构示意图如 1 所示。

器件的制备过程如下:首先将 ITO 玻璃分别用丙酮、去离子水清洗,然后在异丙醇溶液中进行 15 min 的超声,用氮气枪吹干,并在紫外灯下进行紫外照射处理。器件中的各种材料均在真空度

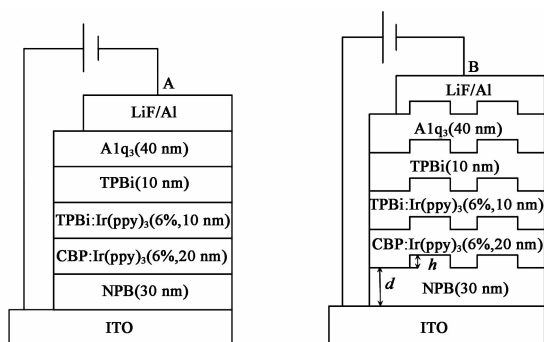


图1 器件A和B的结构示意图

Fig. 1 Structures of devices A and B in this study

为 5×10^{-4} Pa 的真空腔体内,以热蒸镀的方法沉积在ITO玻璃上。此外,LiF/Al作为复合阴极,CBP和TPBi中Ir(ppy)₃的掺杂浓度(质量分数)为6%,在器件B中,在保持NPB层总厚度不变的前提下,突起部分的高度($h = 5, 10, 15, 20$ nm)通过选用不同的掩模板来实现,器件分别对应于器件B5、B10、B15和B20。各有机层、LiF和Al的蒸镀速率分别为0.1、0.05、0.3 nm/s。蒸镀过程中,有机层的膜厚通过石英膜厚监控仪来控制,器件的电流-亮度曲线和电致发光(EL: Electroluminescence)光谱分别由Keithley 2400数字源表和PR-655光谱仪测量。所有的测试均无封装的条件下于室温环境下完成。

3 结果与讨论

3.1 EL光谱

图2所示为器件A和B的EL光谱,从光谱中看到,器件A和B的发光峰均位于516 nm处,对应于Ir(ppy)₃的三线态激子发光。器件B的发光强度明显大于器件A。其中凹凸深度为10 nm的器件B10发光强度最大。

3.2 电流密度-电压-亮度特性

图3为器件A和B的电流密度-电压曲线,从图中我们看到:与器件A相比,在相同的驱动电压下,随着凸起高度的增加,器件B的电流密度增加,器件B10的电流密度达到最大,但凸起高度继续增加,器件B电流密度下降。其原因有以下几点:由于NPB的总厚度($h + d$)不变,当NPB凸起高度 h 增加时, d 值会相应减小,降低了器件的电阻;凹凸界面增加了有机/金属的接触

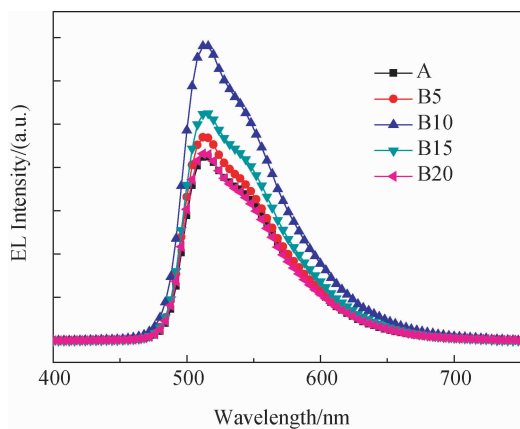


图2 工作电压为10 V时,器件A和B的EL谱

Fig. 2 EL spectra of devices A and B at 10 V

面积,有效改善阴极电子的注入能力。但是凸起高度 h 值太大,由于在镀膜过程中有机分子沉积的无序性,界面的凹凸处会形成大量缺陷,成为俘获载流子“陷阱”,影响载流子的注入和传输,从而导致载流子密度的下降^[14]。另外太小的 d 值也影响着空穴的传输。

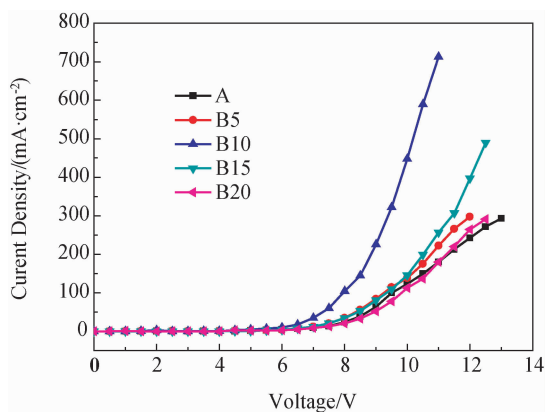


图3 器件A和B的电流密度-电压特性

Fig. 3 J - V characteristics of devices A and B

图4为器件A和B电流密度-发光亮度曲线,如图所示:当电流密度为100 mA/cm²时,器件A的亮度为27 127 cd/m²,器件B5、B10、B15和B20的发光亮度分别为27 893、33 150、33 150和28 879 cd/m²,相比器件A,分别提高了3%、22%、22%和6%。图5中的为器件亮度-电压曲线,当亮度为10 000 cd/m²时,器件A、器件B5、B10、B15和B20的工作电压分别为8.23、6.68、7.70和8.25 V,可以看出,器件B10的工作电压最低,而且在电流密度为713 mA/cm²时,

器件 B10 的发光亮度可达到 $108\,281\text{ cd/m}^2$,是所有器件中发光亮度最高的。

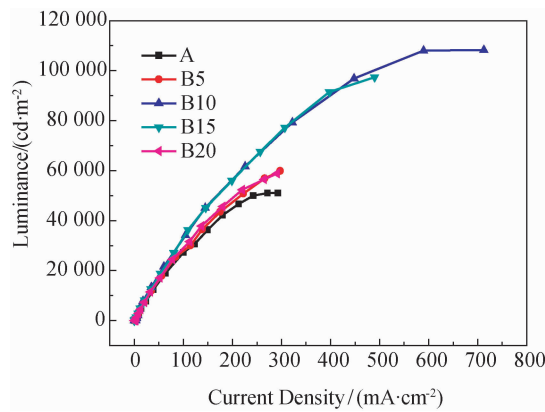


图 4 器件 A 和 B 的发光亮度-电流密度特性
Fig. 4 L - J characteristics of devices A and B

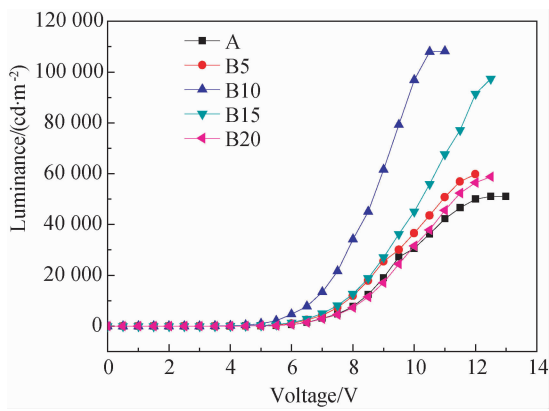


图 5 器件 A 和 B 的发光亮度-电压特性
Fig. 5 L - V characteristics of devices A and B

3.3 发光效率

图 6 为器件的流明效率曲线图, 如图所示: 器件 B5、B10、B15 和 B20 的最大功率效率分别为 15.7、23.9、18.1 和 14.8 lm/W, 与器件 A 相比, 分别提高了 11%、70%、28% 和 5%; 当凹凸界面结构的突起高度为 10 nm 时(即器件 B10), 器件达到最大的功率效率 23.9 lm/W, 随着突起高度的继续增加, 器件的功率效率会出现下降。图 7 给出了器件的电流效率图, 器件 B5、B10、B15 和 B20 的最大电流效率分别为 35.2、45.6、40.4 和 35.1 cd/A, 与器件 A 相比, 分别提高了 5%、36%、20% 和 4%。器件 B10 的电流效率最大。

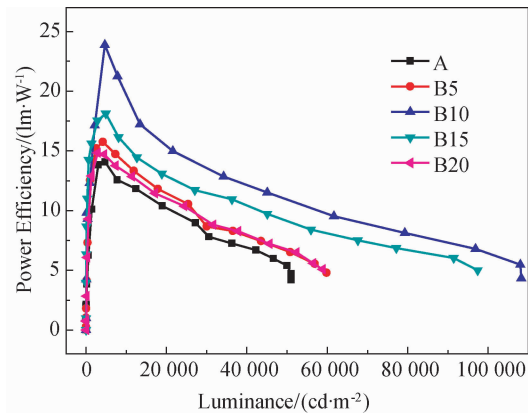


图 6 器件 A 和 B 的功率效率-发光亮度曲线
Fig. 6 η_L - L characteristics of devices A and B

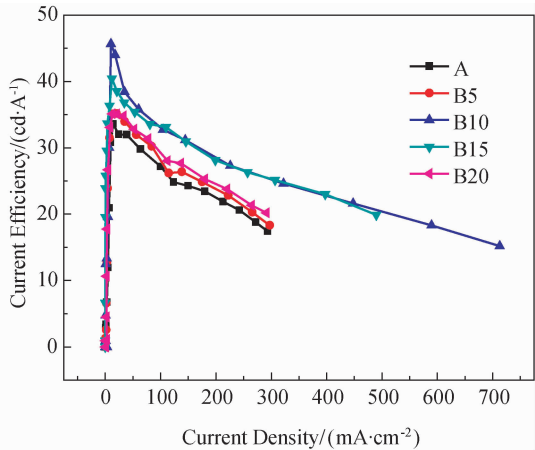


图 7 器件 A 和 B 的电流效率-电流密度曲线
Fig. 7 η_A - J characteristics of devices A and B

3.4 器件发光效率提高的机理分析

我们通过有限元的方法研究了凹凸界面对 OLED 出光率的影响。建立一个二维的 OLED 结构模型, Al 电极的折射率设为 $n_{Al} = 0.826 + i \times 6.28^{[15]}$, 其他材料的折射率分别设为 $n_{Alq3} = 1.70$, $n_{TPBi} = 1.90$, $n_{CBP} = 1.786$, $n_{NPB} = 1.84$, $n_{ITO} = 2$ 。假设发光层是由许多可发射波长为 520 nm 偏振光的点光源组成, 在模拟中, 我们将大量振幅相同、位置随机分布的点光源分散在发光层中, 计算 OLED 内外的磁场分布。图 8 显示了器件 A 以及突起高度从 0 到 20 nm 的器件 B 的磁场分布, 可以清楚地看到: 与平直结构的 OLED 相比(图 8a), 对于有界面突起的器件 B(图 8b~8e), 在金属拐角处激发了很强局域表面等离子体(LSP)共振, 而且随着突起高度的增加, 这种

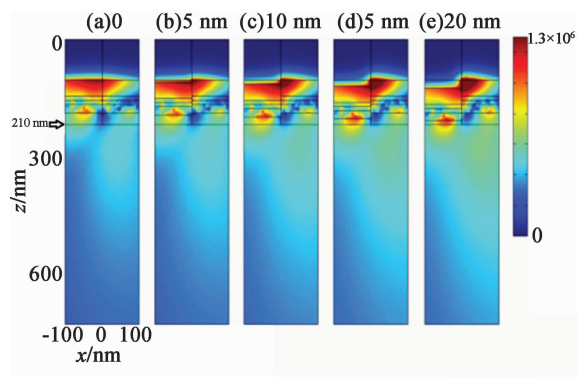


图8 拐角高度 h 从 0 增加到 20 nm 时, OLED 内部磁场分布变化示意图

Fig. 8 Images of magnetic field distribution inside the OLED structure when the height of the corner is tuned to be: (a) 0 (b) 5 nm (c) 10 nm, (d) 15 nm, and (e) 20 nm, respectively

效应更加明显。

利用金或银纳米颗粒的局域表面等离子效应来提高 LED 效率的方法,其原理是通过发光分子和局域表面等离子激元之间的谐振耦合有效提高了发光分子的自发辐射效率,从而提高器件的内量子效率^[16-17]。然而在我们设计的 OLED 中,由于发光层与金属电极之间的距离达 50 nm,超过了这种谐振耦合效应的作用范围,因此,我们认为金属拐角处的局域表面等离子效应提高了金属电极的远场散射,从而提高了器件的出光率。从图 7 我们可以看到:随着突起高度逐渐从 0 增加到 20 nm, ITO 区域($z > 210$ nm)的磁场强度变得

越来越强,说明金属拐角的深度越深,激发的局域表面等离子体共振越强,可以更有效地将电磁能量向远场散射。通过计算 $z = 210$ nm 处的功率流,我们可以获得器件的出光率。与器件 A 相比,器件 B5~B20 的出光率分别提高了 15.2%、31.6%、47.8% 和 62.0%。即有机/金属凹凸深度越大,远场散射效应越强。这与实验测得的器件的发光效率不一致,这也是可以理解的。金属拐角的构造有助于提高器件的出光率,但金属界面处突起越高,就会在界面处产生越多的缺陷,这些缺陷又影响了器件的电学性能,折中的凹凸深度为 10 nm。

4 结 论

我们使用双狭缝掩模板制备了宽度为毫米尺度具有凹凸界面结构的 OLED,相比平直结构的 OLED,器件发光效率提高明显。实验中发现,当界面处突起的高度值较大时,由于沉积分子结构的无序性,界面会产生较多的载流子陷阱,影响载流子的注入和传输,降低了器件的效率。当突起高度为 10 nm 时,得到了最大的功率效率 23.9 lm/W 和最大的电流效率 45.6 cd/A,与相比平直结构 OLED,分别提高了 70% 和 36%。这归因于金属界面局域表面等离子体的激发,局域表面等离子体效应提高了金属电极的远场散射,从而有效提高器件的出光率。另外,具有适当凹凸高度的界面还可以有效地改善器件的电学性能。

参 考 文 献:

- [1] Nowy S, Krummacher B C, Frischeisen J, *et al.* Light extraction and optical loss mechanisms in organic light-emitting diodes: influence of the emitter quantum efficiency [J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, 104(12): 123109-123109-9.
- [2] Nowy S, Frischeisen J, Brütting W. Simulation based optimization of lightoutcoupling in organic light-emitting diodes [J]. *Proc. SPIE*, 2009, 7415: 74151C.
- [3] Frischeisen J, Scholz B J, Arndt B J, *et al.* Strategies for light extraction from surface plasmons in organic light-emitting diodes [J]. *Journal of Photonics for Energy*, 2011, 1(1): 011004.
- [4] Altun A O, Jeon S, Shim J, *et al.* Corrugated organic light emitting diodes for enhanced light extraction [J]. *Organic Electronics*, 2010, 11(5): 711-716.
- [5] Jin Y, Feng J, Zhang X L, *et al.* Solving efficiency-stability tradeoff in top-emitting organic light-emitting devices by employing periodically corrugated metallic cathode [J]. *Adv. Mater.*, 2012, 24(9): 1187-1191.
- [6] Frischeisen J, Niu Q, Abdellah A, *et al.* Light extraction from surface plasmons and waveguide modes in an organic light-emitting layer by nanoimprinted gratings [J]. *Optics Express*, 2011, 19(S1): A7-A19.
- [7] 罗跃川,张志友,石莎,等. 提高 OLED 光导出效率的异形金属光栅的设计与优化[J]. *发光学报*, 2010, 31(6):

784-790.

Luo Y C, Zhang Z Y, Shi S, *et al.* Design and optimizing of an abnormal metal grating used to enhance the light-output efficiency of organic light-emitting diode [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2010, 31 (6): 784-790. (in Chinese)

- [8] Sung J H, Kim B S, Choi, C H, *et al.* Enhanced luminescence of GaN-based light-emitting diode with a localized surface plasmon resonance [J]. *Microelectron Eng.*, 2009, 86(4-6): 1120-1123.
- [9] Kim B H, Cho C H, Mun J S, *et al.* Enhancement of the external quantum efficiency of a silicon quantum dot light-emitting diode by localized surface plasmons [J]. *Adv. Mater.*, 2008, 20(16): 3100-3104.
- [10] Qiu T, Kong F, Yu X Q, *et al.* Tailoring light emission properties of organic emitter by coupling to resonance-tuned silver nanoantenna arrays [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 95(21): 213104-213104-3.
- [11] Gu X, Qiu T, Zhang W, *et al.* Light-emitting diodes enhanced by localized surface plasmon resonance [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2011, 6(1):199-211.
- [12] 乔小平, 袁永波, 周翔. 利用微球层提高有机发光二极管出光效率[J]. *发光学报*, 2010, 31(2):171-175.
Qiao X P, Yuan Y B, Zhou X. Improvement of OLED outcoupling efficiency using microsphere monolayer [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2010, 31 (2): 171-175. (in Chinese)
- [13] Takuji K, Yoshihiko S, Kenichi K, *et al.* Effect of surface plasmon on 4,4'-N,N'-Dicarbazolylbiphenyl:Tris(2-phenylpyridinate) Iridium(III)-based phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2009, 48(9R): 090210.
- [14] 周永丰, 张存, 郝玉英, 等. 具有穿插界面结构的高效绿光有机电致磷光器件[J]. *发光学报*, 2011, 32 (8): 839-843.
Zhou H F, Zhang C, Hao Y Y, *et al.* High efficient green-light organic phosphorescent device with interinserting interface structure [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2011, 32 (8): 839-843. (in Chinese)
- [15] Palik D E. *Handbook of Optical Constants of Solids* [M]. New York: Academic Press, 1998.
- [16] Neogi A, Lee C W, Everitt H O, *et al.* Enhancement of spontaneous recombination rate in a quantum well by resonant surface plasmon coupling [J]. *Phys. Rev. B*, 2002, 66:153305.
- [17] Okamoto K, Niki I, Scherer A, *et al.* Surface plasmon enhanced spontaneous emission rate of InGaN/GaN quantum wells probed by time-resolved photoluminescence spectroscopy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87(7):071102 (1-3).

作者简介:王华(1977—),男,山西平定人,博士,副教授,主要从事有机发光材料与器件的研究。E-mail: wanghua001@tyut.edu.cn

郝玉英(1966—),女,山西大同人,博士,教授,主要从事有机光电器件的研究。E-mail: haoyuyinghy@sina.com