

文章编号:1007-2780(2015)06-0960-05

高效高亮度硅基顶发射有机电致发光器件的研制

陈燕^{1,2}, 陈星明¹, 胡胜坤¹, 金玉¹, 吴志军^{1*}

(1. 华侨大学 信息科学与工程学院, 福建 厦门 361021;
2. 厦门市移动多媒体通信重点实验室, 福建 厦门 361021)

摘要:以半透明超薄金属银作为阴极, 紫外臭氧处理的厚金属银作为阳极, 制备了高效率高亮度的黄光硅基顶发射有机发光器件。当电压为 9 V 时, 器件的最大电流效率为 4.9 cd/A, 当电压为 17 V 时, 器件的亮度达到 14 040 cd/m²。通过增加掺杂浓度及阳极厚度对器件结构进一步优化后, 器件性能显著提高, 其电流效率在外加电压为 10 V 时达到 11 cd/A, 相应亮度为 21 748 cd/m²。顶发射器件中存在的微腔效应能有效提高器件的发光效率以及亮度, 但是也会使器件的共振波长随着观察视角的增大而蓝移。由于采用合适的发光材料, 本实验制备的器件的发光峰值在 0°~75°视角范围内几乎没有变化。

关键词: 顶发射; 有机电致发光器件; 表面修饰; 亮度; 电流效率

中图分类号: TN383⁺.1; TN312⁺.8 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/YJYXS20153006.0960

Top-emitting organic light-emitting devices based on silicon substrate with high efficiency and luminance

CHEN Yan^{1,2}, CHEN Xing-ming¹, HU Sheng-kun¹, WU Zhi-jun^{1*}

(1. College of Information Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China;
2. Xiamen Key Lab of Mobile Multimedia Communication, Xiamen 361021, China)

Abstract: Adopting semi-transparent thin silver as cathode and UV-ozone surfaced-modified thick silver as anode, top-emitting organic light-emitting device (TEOLED) on silicon substrate with high luminance and efficiency was fabricated. The maximum current efficiency was 4.9 cd/A when the voltage was 9 V and the luminance reaches 14 040 cd/m² at 17 V. The device structure is further optimized by increasing the doping concentration and the anode thickness. By optimizing the device structure, a TEOLED with high current efficiency (11 cd/A at 10 V with luminance of 21 748 cd/m²) had been reported. Due to the microcavity effect, the efficiency and luminance of TEOLED are relatively high, but the blue-shift of the resonant wavelength (RW) with increasing view angles is obvious. By employing the suitable emitting material, the blue-shift of the RW is nearly negligible in our device when the viewing angles moved from 0° to 75°.

Key words: top-emitting; organic light-emitting devices; surface-modified; luminance; current efficiency

收稿日期: 2015-07-01; 修订日期: 2015-09-14.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 61404053)

Supported by National Natural Science Foundation of China (No. 61404053)

* 通信联系人, E-mail: quantumoed@126.com

1 引 言

自从 Tang 和 VanSlyke 于 1987 年首次报道高效率的双层结构有机电致发光器件 (Organic Light Emitting Device, OLED) 以来^[1], 由于 OLED 具有低电压、低成本、宽视角、响应快、面发光等优势,因而在平板显示领域有着广泛的应用前景。如今平板显示大多为有源矩阵 (Active Matrix) 驱动方式, 早先报道的 AMOLED 都是用 TFT 作为驱动元件的底发射结构,这就存在一个开口率的问题。因为底发射 AMOLED 的显示发光区域会与驱动电路相互竞争,其像素开口率一般较低,特别是对于那些像素极小的微型显示来说更为明显。而顶发射器件就不存在这种情况,因为光向上射出,不受下面的驱动电路的影响,从而提高了像素的开口率,所以顶发射器件逐渐成为 OLED 研究领域的一大热点^[2]。

顶发射有机发光器件的电极选择至关重要,一般阳极是高反射率的金属电极 (Ag、Al 等),阴极是半透明的金属电极,考虑到出光的效果,金属阴极厚度一般为 20 nm。本文采用的是高反射率、在可见光范围内低吸收以及良好的导电性的金属 Ag 作为电极材料。为了改善载流子的注入效率,实验中对阳极 Ag 的表面进行紫外处理^[3],生长一层超薄的 Ag₂O 薄膜,同时对于阴极,热蒸镀一层超薄的 LiF/Al 以利于电子的注入。顶发射器件中存在的微腔效应对器件影响非常大,可以利用微腔效应来增大器件的发光效率以及色纯度^[4],但是也会使发光颜色随着观察视角的变化而变化^[5],显然这对于实际的应用是不利的。如何能使顶发射器件获得高发光效率的同时又能避免光谱角度性的问题,众多学者对此进行了很多研究,并取得一系列的成果。如 Chen 等人^[6]采用光输出耦合层来改善光谱的角度性问题。本文在硅衬底上制备了一种结构简单的黄光顶发射器件,通过对器件结构的优化设计,在获得高效率、高亮度的同时,器件的发光峰值随着观察视角的增大几乎没有蓝移。

2 实 验

制备的器件结构为: Si/SiO₂/Ag/Ag₂O /m-

MTDATA /NPB/Rubrene : Alq/Alq/LiF-Al/Ag。其中 Ag/Ag₂O 作为阳极, LiF-Al/Ag 作为复合阴极, 4, 4', 4''-tris (3-methylphenylphenylamino)-triphenylamine (m-MTDATA) 作为空穴注入层, N, N'-Bis (naphthalene-1-yl)-N, N'-bis (phenyl)-benzidine (NPB) 作为空穴传输层, 5, 6, 11, 12-tetraphenyl naphthacene (Rubrene) 掺杂到 tris (8-hydroxyquinoline) aluminium (Alq) 作为发光层, 未掺杂的 Alq 作为电子传输层, 材料的化学分子式如图 1 所示, 器件结构如图 2 所示。

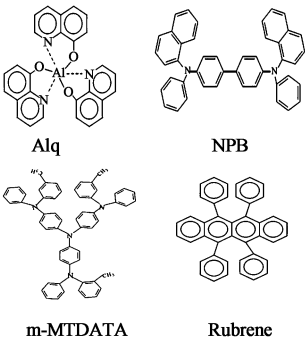


图 1 材料的化学结构式

Fig. 1 Chemical structures of materials

Ag 20 nm
LiF 1 nm/Al 2 nm
Alq 20 nm
Rubrene:Alq1% 30 nm
NPB 5 nm
m-MTDATA 45 nm
Ag ₂ O
Ag 45 nm
SiO ₂ 1 600nm
Si

图 2 顶发射器件结构

Fig. 2 The structure of the TEOLED

制作器件之前,将表面镀有 1 600 nm 的 SiO₂ 的硅片依次用丙酮、乙醇以及去离子水各超声清洗 15 min,烘干后用氧等离子清洗机对衬底表面再处理 10 min,放置于 LN-1103SA 多源气相沉积系统中,热蒸镀 45 nm 的 Ag,然后送入紫外臭氧清洗仪,对 Ag 表面进行紫外照射处理,处理时间为 2 min。这样可在 Ag 的表面生长一层超薄的 Ag₂O 以利于空穴的注入。表面处理后再用多源气相沉积系统按照器件的结构依次生长不同的材料。蒸镀过程中,系统真空度始终保持在 2.5×10⁻⁴ Pa,薄膜生长的速率及厚度均可以通过控制

面板来控制。有机材料的蒸镀速率为 0.1 nm/s, LiF 蒸镀速率为 0.003 nm/s, 金属 Al 及 Ag 蒸镀速率为 0.3 nm/s。OLED 有效发光面积为 3 mm×3 mm。器件的电致发光光谱、电压、亮度、电流密度、效率等是由 MAYA2000PRO、keithley 2400 程控电源以及 LS-110 亮度计组成测试系统进行同步测量。所有测量都是在室温大气中进行。

3 结果与分析

图 3 是顶发射器件在 11 V 电压下的归一化电致发光光谱,从图中可以看出,光谱有两个发射峰,Alq 的 530 nm 以及 Rubrene 的 560 nm。制备的器件发光层中 Rubrene 不仅可以直接捕获载流子形成激子,还可以通过 Förster 能量转移机制^[7],从 Alq 形成的激子中获得能量从而发光,显然光谱中出现 Alq 发射峰说明发光染料 Rubrene 掺杂的浓度较低,从而 Alq 中会产生过剩的激子并发光。

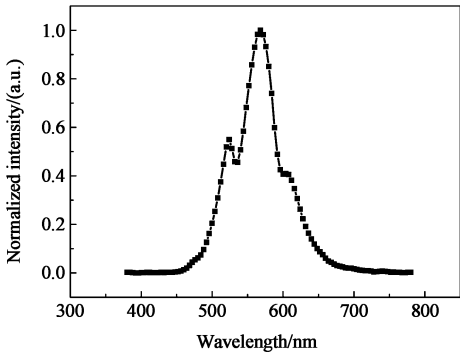


图 3 器件在 11 V 时的归一化电致发光光谱
Fig. 3 Normalized EL spectra of the device at 11 V

图 4 给出了器件的电流密度-电压-亮度特性曲线。从图中数据可以看出,器件的开启电压为 4 V,当电压为 17 V 时,器件的亮度达到 14 040 cd/m²。器件较高的亮度以及电流密度主要是由于 Ag 表面的一层超薄的 Ag₂O 显著改善了空穴的注入,Ag₂O 具有 P 型半导体的特性,其禁带宽度为 1.3 eV,电离能为 -5.3 eV,电离能与空穴注入层 m-MTDATA 的 HOMO 能级(-5.1 eV)非常接近,有利于空穴的注入。图 5 是单独制备的单载流子器件 Ag/Ag₂O/NPB/Al 和 Ag/NPB/Al 的电流密度-电压特性曲线,从图中可以明显看出,Ag₂O

的引入明显改善了空穴从阳极注入的效率。图 6 给出了器件的电流效率-电压特性曲线,当电压为 9 V 时,器件电流效率达到最大值 4.8 cd/A。

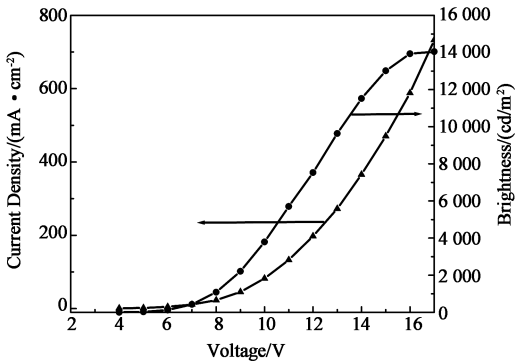


图 4 器件的电流密度-电压-亮度特性曲线
Fig. 4 Current density-voltage-luminance characteristics of device

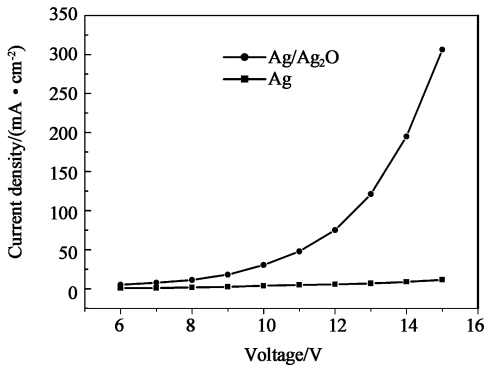


图 5 结构为 Ag/Ag₂O/NPB/Al 和 Ag/NPB/Al 的器件电流密度-电压曲线
Fig. 5 Current density-voltage characteristics of the devices with the structure of Ag/Ag₂O/NPB/Al and Ag/NPB/Al

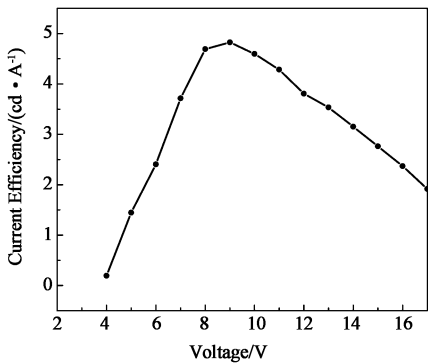


图 6 器件电流效率-电压特性曲线
Fig. 6 Current efficiency-voltage characteristic of the device

顶发射器件存在较强的微腔效应,由微腔理论可知,顶发射器件中有机层以及电极的厚度对器件的光电性能有着很大的影响^[8]。对此,我们对已制备的顶发射器件结构进一步优化,将阳极 Ag 的厚度从 45 nm 增大到 70 nm,阴极厚度不变,同时增大发光层中发光染料 Ru-brene 掺杂的浓度至 5%,从而抑制发光层中 Alq 发光带来的影响。基于 Rubrene 的底发射器件的发光峰值位于 560 nm 处,因此,为了在此发光峰值处实现增益,可通过调节顶发射器件有机层厚度来调节器件的共振波长。当电子传输层 Alq 厚度从先前的 20 nm 增大到 65 nm 时,顶发射器件的共振峰位于 560 nm 附近,从而提高了器件的发光效率。图 7 为优化及未优化的两个顶发射器件电流密度-亮度特性曲线。从图 7 中可以看出,在相同的电流密度下,优化后的器

件显示出更高的亮度。图 8 为优化后器件的电流效率-电压特性曲线,当电压为 10 V 时,电流效率达到最大值 11 cd/A,是未优化器件的电流效率两倍多。

当电压为 11 V 时,我们比较了优化后的器件在不同观察视角下的光谱。从图 9 中可以明显看出,不同于以往有关 TEOLED 光谱角度性的报道^[9],优化后的顶发射器件的发光峰值并未随着观察视角的增大而出现明显的蓝移现象,其峰值仅仅位移了 8 nm,半高宽(FWHM)从 32 nm 仅增大到 44 nm。TEOLED 的发光光谱与发光材料本身的发光特性关系紧密,由于 Rubrene 本身的光致发光谱较窄^[10],使得相应的 TEOLED 具有良好的光谱角度特性,随视角变化,光谱峰值变化较小。

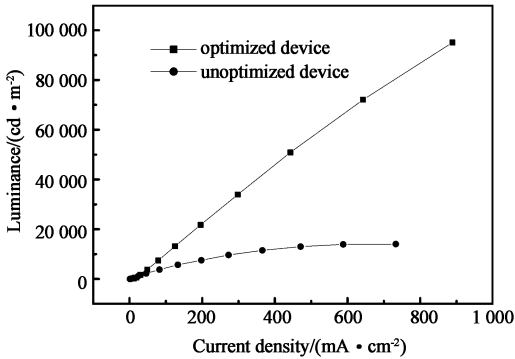


图 7 器件电流密度-亮度特性曲线

Fig. 7 Current density-luminance characteristics of the devices

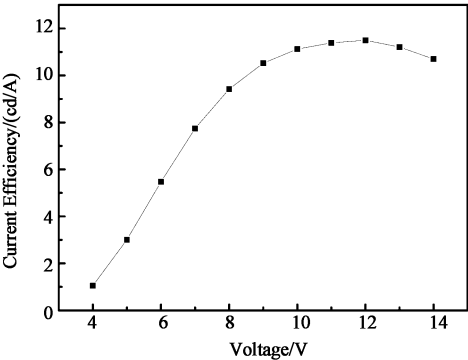


图 8 优化后器件的电流效率-电压特性曲线

Fig. 8 Current efficiency-voltage characteristic of the optimized device

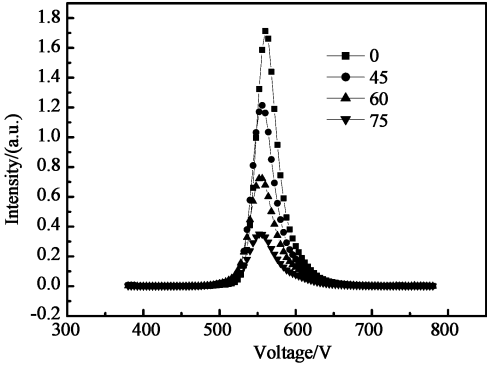


图 9 不同视角下的顶发射器件光谱

Fig. 9 Spectrum characteristics of TEOLED at different view angle

4 结 论

采用半透明超薄金属银作为阴极,紫外臭氧处理的厚金属银作为阳极制备了一种硅基顶发射黄光器件。当电压为 9 V 时,器件的最大电流效率为 4.9 V,当电压为 17 V 时,器件的亮度达到 14 040 cd/m²。对器件结构进一步优化,器件亮度与效率进一步提高,同时,器件发光峰值在 0°~75°的观察视角范围内几乎没有变化。研究表明,采用合适的发光材料,通过合理的器件结构设计可以获得高效率、高亮度、光谱角度特性良好且结构简单的顶发射有机发光器件。

参 考 文 献:

- [1] Tang C W, VanSlyke S A. Organic electroluminescent diodes[J]. *Applied Physics Letters*, 1987, 51(12): 913-915.
- [2] 胡胜坤, 金玉, 吴志军, 等. 低电压有机薄膜晶体管驱动顶发射有机发光二极管的集成像素的研制[J]. *发光学报*, 2014, 35(11): 1370-1375.
Hu S K, Jin Y, Wu Z J, *et al.* Top-emitting organic light-emitting device integrated pixel driven by low voltage organic thin film transistor[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2014, 35(11): 1370-1375. (in Chinese)
- [3] 杨惠山, 陈淑芬, 吴志军, 等. 硅片上顶发射的有机电致发光器件[J]. *发光学报*, 2005, 26(2): 242-246.
Yang H S, Chen S F, Wu Z J, *et al.* Top-emitting Organic Light-emitting Devices Based on Silicon Substrate[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2005, 26(2): 242-246. (in Chinese)
- [4] 陈俊江. 利用光学微腔效应调节顶发射蓝光器件的色纯度[J]. *发光学报*, 2012, 33(5): 545-548.
Chen J J. Improvement of the color purity of organic blue top-emitting devices by using optical microcavity[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2012, 33(5): 545-548. (in Chinese)
- [5] 张春玉, 陆景彬, 孙成林, 等. 微腔有机电致发光器件的角度依赖性[J]. *发光学报*, 2009, 30(6): 734-737.
Zhang C Y, Lu J B, Sun C L, *et al.* Angle dependence of microcavity organic light-emitting device[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2009, 30(6): 734-737. (in Chinese)
- [6] Chen S, Xie W, Huang W, *et al.* Improvement of viewing angle and pixel contrast ratio in green top-emitting organic light-emitting devices[J]. *Optics Express*, 2008, 16(12): 8868-8875.
- [7] Murata H, Merritt C D, Kafafi Z H. Emission mechanism in rubrene-doped molecular organic light-emitting diodes: direct carrier recombination at luminescent centers[J]. *Selected Topics in Quantum Electronics IEEE Journal of*, 1998, 4(1): 119-124.
- [8] 谢泽锋, 袁永波, 陈树明, 等. 高效率金属微腔 OLEDs 性能[J]. *发光学报*, 2008, 29(1): 37-40.
Xie Z F, Yuan Y B, Chen S M, *et al.* Study on metal microcavity OLEDs with improved efficiency[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2008, 29(1): 37-40. (in Chinese)
- [9] 熊志勇, 李宏建, 王俊西, 等. 可弯曲式微腔有机电致发光器件的光学特性[J]. *发光学报*, 2009, 30(3): 337-343.
Xiong Z Y, Li H J, Wang J X, *et al.* Optical characteristics of flexible microcavity organic light-emitting diodes[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2009, 30(3): 337-343. (in Chinese)
- [10] Wu Z, Guo H, Wang J, *et al.* Top-emitting organic light-emitting devices with improved light outcoupling and angle-independence[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2006, 39(24): 5160-5163.

作者简介: 陈燕(1981—), 女, 福建泉州人, 讲师, 2003 年于南京邮电学院电子信息工程系获工学学士学位, 2006 年于北京大学信息科学技术学院获工学硕士学位。当前主要从事有机电致发光器件、有机光伏器件及有机薄膜晶体管方面研究。E-mail: goldency@hqu.edu.cn

吴志军(1977—), 男, 福建泉州人, 副教授, 2000 年于吉林大学电子工程系获工学学士学位, 2006 年于吉林大学电子科学与工程学院获理学博士学位。当前主要从事有机电致发光器件、有机光伏器件及有机薄膜晶体管方面研究。E-mail: quantumoed@126.com