

高效率与高色纯度的顶发射红光器件的研制

郭荣新, 陈燕, 王加贤

(华侨大学 信息科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 以 4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯胺(m-MTDATA)为空穴注入层,N,N'-二-(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPB)为空穴传输层,4-二氰甲基基-2-叔丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久洛尼定-4-乙烯基)-4H-吡喃(DCJTb)为掺杂小分子染料,三(8-羟基喹啉)铝(Alq₃)为电子传输层,采用经紫外臭氧氧化处理的银作为阳极,LiF/Al/Ag 为超薄复合阴极制备微腔顶发射红光器件.通过光学模拟,研究光输出耦合层对器件发光光谱的影响.结果表明:当采用 60 nm 的 Alq₃ 为光输出耦合层时,在不牺牲器件效率的前提下,器件的光谱角度特性得到极大的改善.

关键词: 有机电致发光器件; 红光; 顶发射; 微腔; 光学拟合; 光输出耦合层

中图分类号: TN 383.1

文献标志码: A

近年来,基于有机半导体材料的光电子器件引起越来越多研究者的兴趣.有机电致发光器件(organic light emitting devices,OLED)是最典型的代表^[1].根据光输出方式不同,OLED 可分为底发射器件(BELED)和顶发射器件(TELED).底发射器件不能满足 OLED 将来低成本、大面积且柔性化的要求.顶发射器件一般采用金属作为电极^[2],相对于底发射器件,其制造成本更低,与互补金属氧化物半导体(CMOS)集成电路工艺的兼容性更高,而且可以相对容易制作柔性 OLED.要实现全彩色显示,高效率、高色纯度的红光器件是必不可少的^[3].由于能量转移不充分及在高掺杂浓度下容易发生浓度淬灭,制备高效率且高色纯度的红光器件是很困难的.顶发射红光器件由于微腔效应的作用,其效率及色纯度通常比相同结构的底发射器件高^[4],但顶发射红光器件发光颜色随观察角度变化而变化的现象也比较明显^[5].目前,已有不少关于顶发射器件的报道,而关于红光顶发射器件的报道相对较少.本文研制了高效且高色纯度的顶发射红光器件,并从理论上研究了光输出耦合层对器件光谱亮度的影响.

1 顶发射红光器件的制备

利用丙酮、乙醇及去离子水对玻璃衬底反复擦洗及超声清洗后,将衬底送入 DM-300B 型真空镀膜机(北京科学仪器厂),生长 100 nm 的银作为阳极;然后,送入专用的紫外箱,利用紫外臭氧氧化的方法^[6]在银的表面生长薄的氧化银薄膜,对 Ag 进行表面修饰,处理时间为 30 s.

采用多源有机分子气相沉积系统(沈阳四达真空技术研究所),按设计好的器件结构进行有机薄膜的蒸镀.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 0.4 mPa 左右.蒸发时,将装有有机材料的石英坩埚放入蒸发源中,使有机材料在一定温度下气化并蒸发.衬底置于真空室的上部,距离蒸发源 20 cm,可以自转和公转以保证有机膜的均匀性.

有机材料蒸镀结束后,在 DM-300B 型真空镀膜机上蒸镀 Al(2 nm)/Ag(20 nm)复合阴极,完成器件的制备.蒸发过程中薄膜厚度和生长速率均由美国 IL-400 型膜厚控制仪进行监测.器件的电致发光光谱、亮度、色度坐标(CIE),以及电流、电压特性,由 PR650 型亮度-光谱测试仪、Keithley-2400 型电流-电压测试仪(美国吉时利公司)及实现数据采集的计算机所组成的测试系统进行同步测量.所有的测试都是在室温大气中进行的.

收稿日期: 2012-09-24

通信作者: 王加贤(1955-),男,教授,主要从事光学及光电子器件方面的研究. E-mail: wangjx@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(2012J01277);福建省泉州市重大科技专项(2011ZD01G01)

所制备的微腔顶发射红光器件结构:Glass/Ag(100 nm)/Ag₂O/m-MTDATA(58 nm)/NPB(25 nm)/DCJTB:Alq₃(1%,25 nm)/Alq₃(25 nm)/LiF(1 nm)/Al(2 nm)/Ag(20 nm),其中:4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯胺(m-MTDATA)为空穴注入层;N,N'-二-(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPB)为空穴传输层;4-二氰甲基基-2-叔丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久洛尼定-4-乙烯基)-4H-吡喃(DCJTB)为掺杂小分子染料;三(8-羟基喹啉)铝(Alq₃)为电子传输层.

2 理论与实验结果分析

根据光学微腔理论,顶发射器件的响应波长^[7]为

$$\frac{4\pi \sum n_i d_i}{\lambda} - \varphi_{\text{top}} - \varphi_{\text{bot}} = 2m\pi.$$
 (1)

式(1)中: λ 为响应波长; n_i, d_i 分别为各层有机物的折射率与厚度; $\varphi_{\text{top}}, \varphi_{\text{bot}}$ 分别为光在上、下两个电极的反射相移; m 为模数.

根据式(1),分别计算了光在有机层里往返传播的相移及在两电极处的反射相移,如图 1 所示. 由图 1 可知:两条曲线的交点(630 nm)就是该顶发射器件理论上的发光峰,其位置与相同结构的底发射器件相近,这为提高该顶发射器件的效率打下良好的基础.

顶发射器件的电致光谱^[8]由微腔的结构、发光材料的光谱、发光激子的位置共同决定,即

$$I(\lambda) = \frac{\sum_{i=1}^n T_2 [1 + R_1 + 2 \sqrt{R_1} \cos(\frac{4\pi z_i}{\lambda} - \varphi_{\text{bot}})]}{1 + R_1 + R_2 - 2 \sqrt{R_1 R_2} \cos(\frac{4\pi L \cos \theta_{\text{in}}}{\lambda} - \varphi_{\text{bot}} - \varphi_{\text{top}})} \times I_0(\lambda).$$
 (2)

式(2)中: R_1, T_2, R_2 分别为全反射电极的反射率、半透明阴极的透射率及反射率; $I_0(\lambda)$ 为发光材料的光致发光谱; z_i 为第 i 层发光激子与全反射电极间的光学距离; L 为两电极间有机物的光学长度.

顶发射器件的实际光谱、计算光谱,以及相同结构的底发射器件光谱,如图 2 所示. 由图 2 可知:由于微腔的影响,顶发射器件的光谱要比底发射器件的光谱要窄很多,预示顶发射器件具有较好的色纯度. 实际测量所得顶发射器件与底发射器件的色度坐标(CIE)分别为(0. 677, 0. 321), (0. 654, 0. 342), 证明了顶发射器件在色纯度上的优势.

从图 2 还可看出:顶发射器件实际的响应波长为 636 nm,与理论值非常地吻合. 而且,器件的实际光谱与计算光谱几乎相同,这都说明了器件结构的合理性. 尽管顶发射器件在色纯度方面具有明显的优势,但其发光颜色随着观察角度变化而变化的现象也非常明显,非常不利于在显示领域的应用.

在不同观察角度(θ)下顶发射器件的测量光谱,如图 3 所示. 从图 3 可知:观察角度从 0°到 75°,光谱的峰值由 636 nm 变化到 596 nm,色度坐标(CIE)值由(0. 677, 0. 321)变化到(0. 585, 0. 411).

为进一步研究顶发射红光器件的光谱角度特性,利用微腔理论计算得到了顶发射器件在不同观察角度下的发光光谱 CIE 值,并与实际光谱 CIE 进行比较,结果如表 1 所示. 从表 1 可知:理论计算与实际结果非常吻合,光学模拟有很高的准确性.

顶发射器件的电流密度-亮度曲线,如图 4 所示. 由图 4 可知:在相同电流密度下,顶发射器件的亮度远高于底发射器件,这说明了顶发射器件具有较高的效率,而最终测量所得顶发射器件的最大效率为

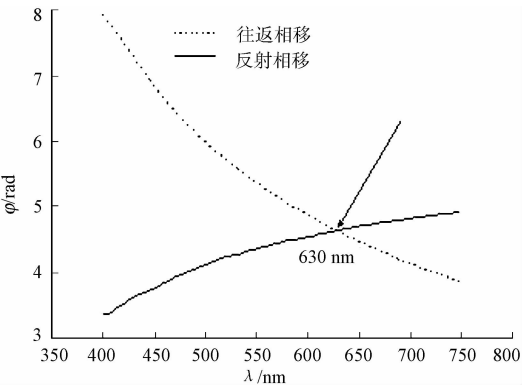


图 1 光的往返相移及在金属界面的反射相移
Fig. 1 Round-trip phase changes for organic layers and phase changes on two electrodes for normal incidence

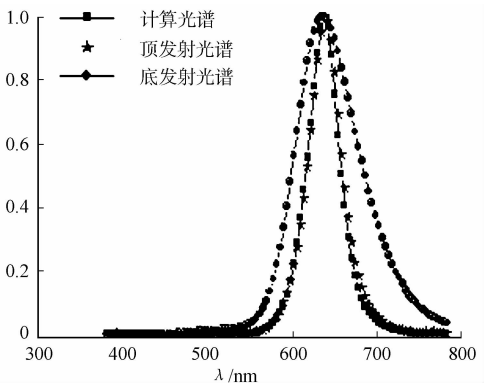


图 2 TEOLED 和 BEOLED 的实际光谱与计算光谱比较
Fig. 2 Spectra characteristics of TEOLED (experimental and calculated) and BEOLED

3.5 cd · A⁻¹, 接近底发射器件效率的 3 倍.

表 1 不同观察角度下 CIE 实际值与计算值的比较

Tab. 1 Calculated and measured CIE coordinates at different viewing angles

项目	CIE(<i>x</i> , <i>y</i>)			
	$\theta=0^\circ$	$\theta=30^\circ$	$\theta=60^\circ$	$\theta=75^\circ$
实验值	(0.677, 0.321)	(0.666, 0.332)	(0.605, 0.392)	(0.585, 0.411)
计算值	(0.679, 0.320)	(0.616, 0.338)	(0.596, 0.402)	(0.573, 0.424)

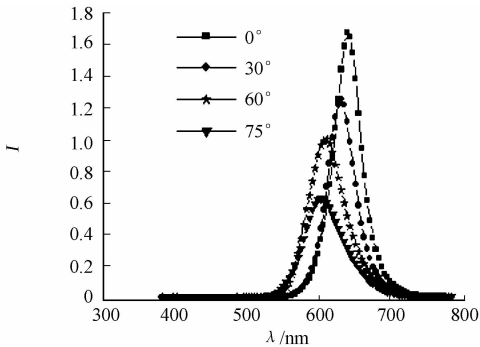


图 3 不同观察角度下顶发射器件的电致发光光谱
Fig. 3 Spectra characteristics of TEOLED at different viewing angles

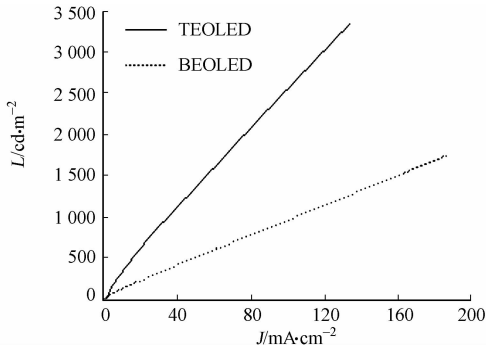


图 4 TEOLED 和 BEOLED 的电流密度-亮度曲线
Fig. 4 J-L characteristics of TEOLED and BEOLED

在超薄复合阴极上生长光输出耦合层,是改善顶发射器件光谱角度特性的有效方法^[9]. 为提供理论上的指导,文中通过光学模拟研究了光输出耦合层对于器件发光光谱的影响. 由于 Alq3 是常见的电子传输层,因此,光学模拟时选择 Alq3 为光输出耦合层.

不同 Alq3 厚度情况下,器件光谱、CIE 及光学亮度的光学模拟结果^[10],如图 5 所示. 从图 5 可知:当厚度增加时,器件的发光峰向短波移动,这是由于反射相移发生了变化;当 Alq3 的厚度从 0 nm 变化到 100 nm 时,器件的 CIE 变化了(0.02, 0.02). 然而,光输出耦合层的厚度对器件的亮度影响不大,这从理论上表明了 Alq3 的厚度对器件效率的影响较小.

在 Alq3 的厚度为 60 nm 情况下,器件各个角度光谱的光学模拟结果,如图 6 所示. 从图 6 可知:观察角度从 0°到 75°,器件的发光峰由 628 nm 变化到 600 nm,CIE 变化了(0.05, 0.05). CIE 的变化量仅仅为无耦合层顶发射器件的一半(0.1, 0.1).

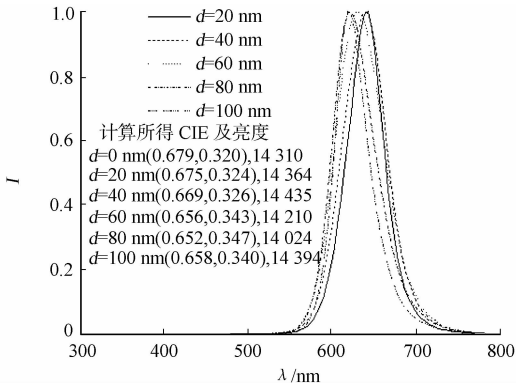


图 5 不同 Alq3 厚度的顶发射器件光学模拟结果
Fig. 5 Optical simulation results of the TEOLED with different thickness of Alq3

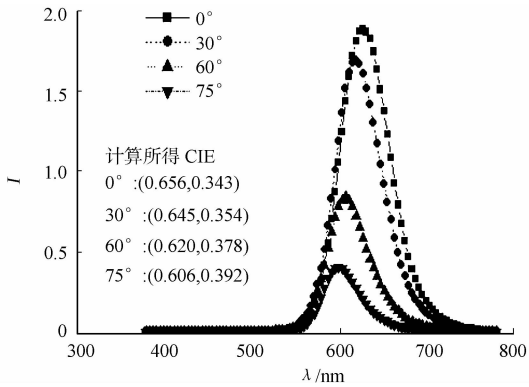


图 6 厚度 60 nm 的 Alq3 顶发射器件光学模拟结果
Fig. 6 Optical simulation results of the TEOLED with 60 nm thick Alq3

3 结束语

制备了高效率高色纯度的顶发射红光器件,相比于相同结构的底发射器件,器件效率及色纯度有显著地提高. 通过光学模拟研究了光输出耦合层对顶发射器件的光谱角度特性的影响,表明当采用 60 nm

的 Alq3 为光输出耦合层时,在不牺牲器件效率的前提下,器件的光谱角度特性将得到极大改善.

参考文献:

[1] TANG C W,VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes[J]. Appl Phys Lett,1987,51(12):913-915.

[2] WANG Qiang,DENG Zao-qi,MA Dong-ge. Realization of high efficiency microcavity top-emitting organic light-emitting diodes with highly saturated colors and negligible angular dependence[J]. Appl Phys Lett,2009,94(23): 233306-233308.

[3] FENG Jing,LI Feng,GAO Wen-bao,et al. Improvement of efficiency and color purity utilizing two-step energy transfer for red organic light-emitting devices[J]. Appl Phys Lett,2002,81(16):2935-2937.

[4] PODE R B,LEE C J,MOON D G,et al. Transparent conducting metal electrode for top emission organic light-emitting devices: Ca-Ag double layer[J]. Appl Phys Lett,2004,84(23):4614-4616.

[5] JI Wen-yu,ZHANG Le-tian,ZHANG Tian-yu,et al. High-contrast and high-efficiency microcavity top-emitting white organic light-emitting devices[J]. Organic Electron,2010,11(2):202-206.

[6] CHEN C W,HSIEH P Y,CHIANG H H,et al. Top-emitting organic light-emitting devices using surface-modified Ag anode[J]. Appl Phys Lett,2003,83(25):5127-5129.

[7] DJURISIC A B,RAKIC A D. Organic microcavity light-emitting diodes with metal mirrors: Dependence of the emission wavelength on the viewing angle[J]. Appl Opt,2002,41(36):7650-7656.

[8] LEE G J,JUNG B Y,YOON J S. Photoluminescence characteristics in metal-distributed feedback-mirror microcavity containing luminescent polymer and filler[J]. J Appl Phys,2002,41(8):5241-5246.

[9] CHEN Shu-fen,XIE Jun,YANG Yang,et al. High-contrast top-emitting organic light-emitting diodes with a Ni/ZnS/CuPc/Ni contrast-enhancing stack and a ZnS anti-reflection layer[J]. J Phys D: Appl Phys,2010,43(36): 365101-365107.

[10] BURROWS P E,FORREST S R. Electroluminescence from trap-limited current transport in vacuum deposited organic light emitting devices[J]. Appl Phys Lett,1994,64(17):2285-2287.

Fabrication of Red Top-Emitting Organic Light-Emitting Devices
with Improved Efficiency and Saturated Color

GUO Rong-xin, CHEN Yan, WANG Jia-xian

(College of Information Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: The red top-emitting organic light-emitting device was fabricated by employing the 4,4',4''-tris(3-methyl-phenylphenylamino)-tri-phenylamine (m-MTDATA) as hole injection layer, N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-(1,1'-bi-phenyl)-4,4'-diamine (NPB) as hole transporting layer, 4-(dicyanomethylene)-2-t-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran (DCJTb) as doping emitting layer, tris(8-hydroxyquinoline) (ALq3) as electronic transporting layer, UV-ozone surface modified Ag as anode and LiF/Al/Ag thin film as cathode, respectively. The effect of out-coupling layer on the emission properties of the TEOLED is discussed in detail through optical simulation. The results illustrate that the spectrum characteristics are improved obviously without sacrificing the efficiency by employing 60 nm thick Alq3 as out-coupling layer.

Keywords: organic light emitting devices; red-emitting; top-emitting; microcavity; optical simulation; out-coupling layer

(责任编辑: 钱筠 英文审校: 熊兴泉)