

高色饱和度的微腔结构蓝色顶发射有机发光器件的光谱分析

刘 向, 白 钰, 曹 进, 委福祥, 张晓波, 朱文清, 蒋雪茵*, 张志林

上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072

摘 要 制作了具有微腔结构的蓝色有机顶发射电致发光器件。利用 TBADN: 3% DSAPh 为发光材料, 结构为 Ag/ITO/CuPc/NPB/TBADN: 3% DSAPh/Alq₃/LiF/Al(Ag)。在玻璃基片上, 制备 Ag 为阳极反射层, CuPc 作为空穴注入层, NPB 作为空穴传输层, ITO 为光程调节层; Al/Ag 作为半透明阴极, 电极的透射率在 30% 左右。得到了半高宽仅为 17 nm 发光光谱, 实现了窄带发射。通过改变 ITO 的厚度, 得到了纯度较高的蓝色发光光谱, 色坐标为 (0.141, 0.049), 实现了高色饱和度的发射。在文章中, 作者研究了微腔器件的发光强度, 当选择合适的阴极透射率时可以使发光强度达到最大。根据相关的公式, 计算出了发光强度随阴极透射率(或者反射率)变化的近似曲线。

关键词 顶发射; 高色饱和度; 微腔结构; 半透明阴极

中图分类号: O482.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)09-1696-04

引 言

有机电致发光器件因其低直流电压、高亮度和高效率、色彩丰富, 在平板显示方面表现出了很好的应用前景。但有机发光器件存在着发射带比较宽的缺陷^[1](光谱峰值半高宽大约在 70~100 nm 之间), 小分子和聚合物的发光都存在这种情况^[2], 这对于实现全色显示所要求的饱和色而言还有一定的差距。如何提高器件发光的色纯度和发光的强度一直是发光领域研究的课题。为了解决这一问题, 人们尝试着采用不同的方法, 如采用滤波片、混合发光层^[3]、掺杂窄带材料^[4]和采用微腔结构等等, 采用微腔结构以其效果显著得到人们的关注。与普通的有机发光器件相比, 具有光学微腔(Cavity)结构的有机发光器件: 可以获得单色性比较好的发光, 实现窄带发射, 发射强度有所增强, 对发射波长有选择性, 其理论依据是微腔能对谐振波长和非谐振波长处的自发辐射起到增强和抑制的作用^[5-7]。谐振波长由微腔的光学厚度决定, 改变光程可以实现发光波长的调谐作用。

对于主动驱动的薄膜晶体管(TFT)显示器件, 顶发射器件因为可以对每个像素具有大的开口率而且可以同时照顾到色纯度, 被认为是可以较好地与薄膜晶体管(TFT)全色显示器件相结合^[8-10]。在本文中, 我们制作具有微腔效应的顶发射器件来得到高色饱和度的发光光谱, 同时改变谐振腔的长度来调节发光光谱。

1 实验部分

微腔器件的结构和所用的发光层材料分别如图 1 和图 2 所示, 器件结构为, Ag/ITO/CuPc/NPB/TBADN: 3% DSAPh/Alq₃/LiF/Al(Ag)。其中 TBADN: 3% DSAPh 为发光层, 金属银(Ag)薄膜为全反射阳极, ITO 为微腔腔长调节层, 酞菁铜(CuPc)为空穴注入层, NPB 为空穴传输层。我们用射频溅射法(250 W)制备 100 nm 厚度的 Ag 薄膜, 再用磁控溅射的方法(200 W)制备不同厚度的 ITO 薄膜, 再用热蒸发方法依次蒸发 CuPc, NPB, TBADN: 3% DSAPh 发光

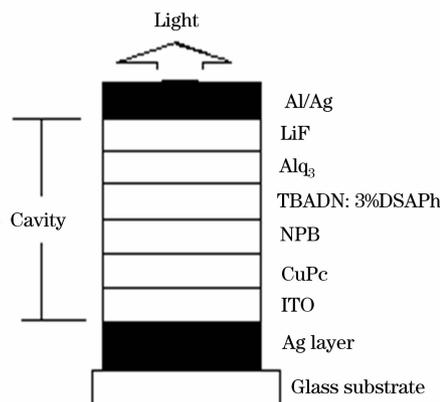


Fig. 1 Schematic structure of the microcavity OLED

收稿日期: 2006-05-15, 修订日期: 2006-08-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(90201034, 60477014, 60577041)和“973”计划项目(2002CB, 613400)资助

作者简介: 刘 向, 1979 年生, 上海大学材料科学与工程学院在读博士生 * 通讯联系人 e-mail: xyjiang@mail.shu.edu.cn

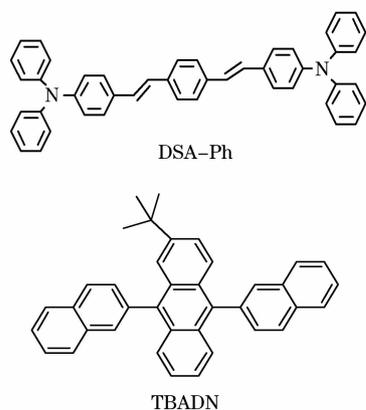


Fig. 2 The materials of the microcavity device

层及 LiF 薄层, 最后, 用热蒸发方法制备 Al/Ag 半透明电极, 通过控制 Al/Ag 的厚度来控制半透明阴极的透过率。当发光层发出光后, 光在全反射层和半反射阴极之间振荡并加强, 然后通过半透明阴极发射出去。

器件测量: 器件的亮度、色度及光谱通过 PR650 光谱扫描色度计进行测量, 亮度、电压、电流电压特性用 Keithley 2400 Source Meter 及 LS110-Minolta Luminance Meter 加上相应的软件测量。

2 结果与讨论

2.1 具有微腔结构的有机电致发光器件

顶发射器件中的微腔是在反射阳极和半穿透的阴极之间形成, 而微腔效应可以视为一种 Fabry-Perot 的共振腔。

由金属和半透金属构成的微腔光学器件的总光学厚度可以用下面的公式表示

$$L = \sum_i n_i d_i + \left| \frac{\phi_m \lambda}{4\pi} \right| \quad (1)$$

其中 λ 为真空波长, ϕ_m 是光在金属和有机界面的相移, n_i 和 d_i 分别是 ITO 及有机层的折射率和厚度, 在微腔中, 满足谐振条件的波长的光会由于相干涉而得到加强, 这一条件是光在腔内往返一周的相位改变是 2π 的整数倍或光程是半波长的整数倍^[11], 即

$$L = m \cdot \frac{\lambda}{2} \quad (m \text{ 为整数}) \quad (2)$$

2.2 实验结果

对应实验所用的器件结构为, Ag/ITO/CuPc/NPB/TBADN : 3% DSAPh/ Alq₃/LiF/Al(Ag), 通过调节 ITO 层的厚度来调节微腔的腔长, 得到了不同厚度下的发光光谱(见图 3)。

图 3 中, 随着 ITO 的厚度增加(从 155 到 210 nm), 器件发射光谱的 4 个峰值分别为 464, 492, 516 和 532 nm, 半高宽在 17 到 21 nm 之间, 显示出明显的微腔(Cavity)效应, 随着 ITO 层的厚度增加, 微腔器的腔长也在增加, 发光光谱的峰值波长增加。图 3 是归一化后的光谱图, 与没有微腔效应的 TBADN : 3% DSAPh 为发光层的底发射器件相比, 四次

微腔效应后的光谱峰值都明显窄化了(图中的虚线表示 TBADN : DSAPh 为发光层的底发射器件的发光光谱)。当 ITO 厚度为 155 nm 时器件实现了纯度较高的蓝色发光(0.141, 0.049); 实验数据如表 1 所示。

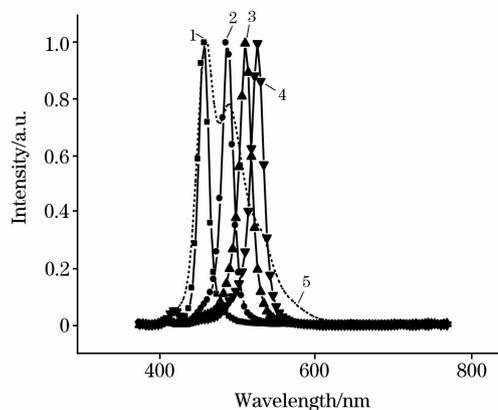


Fig. 3 TBADN : DSAPh EL spectra with four different thickness of ITO (and the dotted line represents EL spectra of bottom emitting device with TBADN : DSAPh as emitting layer)

1: ITO 155 nm; 2: ITO 175 nm; 3: ITO 200 nm;
4: ITO 210 nm; 5: Bottom emitting device

Table 1 EL performance of four different devices

Thickness of ITO/nm	Yield / (cd/A)	CIE _x	CIE _y	λ_{MAX} /nm	FWHM /nm
155	0.32	0.141	0.049	464	17
175	0.79	0.069	0.321	492	18
200	0.858	0.092	0.668	516	20
210	0.832	0.175	0.682	532	21

通过表 1 的数据可以看出, 当 ITO 的厚度在 155 nm 时, 发光为高色纯度的蓝光, 光谱峰值的半高宽值仅为 17 nm, 真正实现了窄带发射。表 1 中还列出了测试得到的电流效率的数据, 四种器件的效率都不算高, 对于影响顶发射器件效率的因素, 将在下面的篇幅中进行详细分析和讨论。

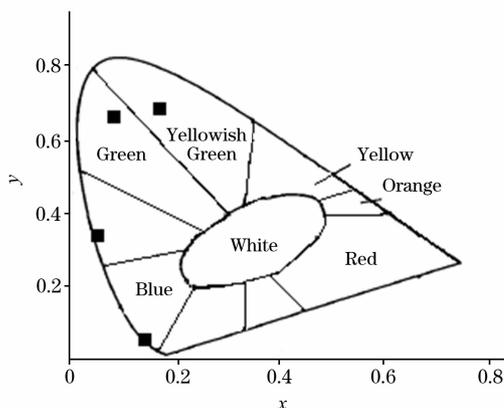


Fig. 4 CIE_{x, y} coordinates with four different thickness of ITO

图 4 是四种不同厚度的 ITO 薄膜所对应的色度坐标图, 4 个点对应 4 个坐标值, 这 4 个点分别落在了不同的色度区域。随着 ITO 厚度的依次增加: 155, 175, 200 和 210 nm, 器件发射光谱的 4 个峰值分别为 464, 492, 516 和 532 nm, 相对应的色度坐标分别为(0.141, 0.049), (0.069, 0.321), (0.092, 0.668), (0.175, 0.682)。发光的峰值和颜色得到了一定的调节。从图 4 的对应颜色来看, 坐标点所落在的区域分别是蓝色区域, 绿色区域和黄绿色区域。实验结果除了蓝色以外, 其它颜色的光谱也具有比较窄的半高宽。

2.3 结果分析讨论

发光强度和发光色度是衡量发光性能的两个重要指标, 下面分别对应相应的公式来分析实验数据。

共振腔发光光谱中波长的强度可以由公式(3)给出^[12, 13]

$$I(\lambda) \propto \frac{|1 + \sqrt{R_1} \exp[j(4\pi n_0 z/\lambda + \phi_1)]|^2}{|1 - \sqrt{R_1 R_2} \exp[j(4\pi n_0 d/\lambda + \phi_1 + \phi_2)]|^2} T_2(\lambda) \quad (3)$$

式中 λ 是发光光谱的波长, R_2 和 T_2 分别是微腔器件半透明阴极的反射率和透过率, R_1 是全反射阳极的反射率(可以近似看为 1)。 z 是发光面与银阳极之间的距离, d 是微腔器件的长度, n_0 为有机层的折射率($n_0 = 1.6 \sim 1.7$)。 ϕ_1 和 ϕ_2 分别是光在阳极和接触层之间以及光在阴极和有机层之间的相移, ϕ_1 和 ϕ_2 的值由(4)式计算得到^[14]

$$\phi = \arctan\left(\frac{2n_m k_m}{n_s^2 - n_m^2 - k_m^2}\right) \quad (4)$$

式中 n_s 为与金属电极接触的薄膜层的折射率; n_m , k_m 分别为金属折射率的实部和虚部。

对应(3)式, 我们把 R_1 近似成为 1(对应全反射阳极), $\exp[j(4\pi n_0 z/\lambda + \phi_1)]$ 和 $\exp[j(4\pi n_0 d/\lambda + \phi_1 + \phi_2)]$ 两项可以看作常数, 因为对于一个固定的微腔器件, 各结构参数(n_0 , z , ϕ_1 , ϕ_2)已经固定。于是, 公式(3)简化为公式(5)

$$I(\lambda) \propto \frac{1}{1 - 2\sqrt{R_2} \cos(4\pi n_0 d/\lambda + \phi_1 + \phi_2) + R_2} T_2(\lambda) \quad (5)$$

简化后的(5)式中, $\cos(4\pi n_0 d/\lambda + \phi_1 + \phi_2)$ 看作常数项, $T_2(\lambda)$ 前面的一项为微腔作用产生的效果项。从(5)式可以看出顶发射微腔器件发光光强主要取决于半透明阴极的反射率和透射率。 R_2 和 T_2 分别是微腔器件半透明阴极的反射率和透射率, 而且 $R_2 + T_2$ 的值接近于 1(电极对光的吸收作用在此可以忽略)。这说明, 光强实际上主要是由半反射膜的透射率(或反射率)决定。

(1) 当 T_2 增大时, 半透明阴极的透射率增大, 相应的反射率减小, 光在微腔中的谐振作用变弱, 结果是微腔效应(Cavity 效应)减弱, 光谱的半高宽变宽, 色纯度降低。

(2) 当 T_2 减小时, 半透明阴极的透射率减小, 相应的反射率增大, 反射光强变强, 光在微腔中的谐振作用增强, 结果是微腔效应(Cavity 效应)变强, 光谱的半高宽变窄, 色纯度提高。最终从微腔中出射的光强既受透射率的作用又受反射率的作用, 选择合适的阴极透射率将使发光强度达到最大值。

由(4)式计算出 ϕ_1 和 ϕ_2 的值, 然后代入(5)式, 通过改变反射率 R_2 (或者透射率 T_2) 的值来求出 $I(\lambda)$ 的相对强度。图 5 是 $I(\lambda)$ 分别与 R_2 和 T_2 的曲线图, 从图可以看出, 当反射率 R_2 接近 60% 时, 器件的发光强度达到最大。

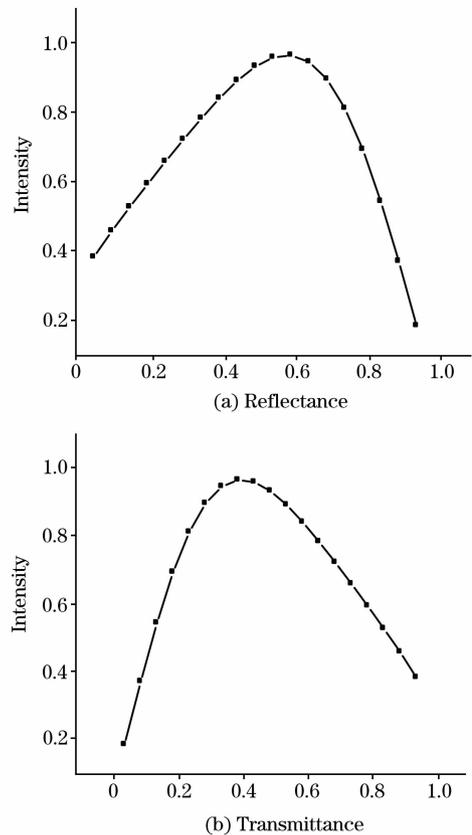


Fig. 5 $I-R_2$ (a) and $I-T_2$ (b) curves of our devices

(a): R_2 ; (b): T_2

经过测试, 我们制备的 Al/Ag 薄膜阴极的透射率在 30% 左右, 反射率在 70% 左右, 对应实验数据可以得到解释: 反射率较大, 微腔效应明显, 光谱的半高宽窄(17~21 nm), 蓝光具有高的色纯度, 但发光的强度(或效率)不高, 这可能是由于阴极的透射率较低同时底发射器件的效率也不高的缘故。

光谱峰值的半高宽公式^[15, 16]

$$\text{FWHM} = \frac{\lambda^2}{2L} \times \frac{1 - \sqrt{R_1 R_2}}{\pi(R_1 R_2)^{1/4}} \quad (6)$$

(6) 式中的各项所表示的物理意义与(3)式的相同, 这里 R_1 是阳极的反射率, R_2 是半透明半反射阴极的反射率, L 是在阳极和阴极之间的光学长度。对于一个结构固定的微腔器件, λ 和 L 的值可以看作常数, (6) 式简化为(7)式

$$\text{FWHM} \propto \frac{1 - \sqrt{R_2}}{\sqrt[4]{R_2}} \quad (7)$$

半高宽的值只与半透明阴极的反射率 R_2 有关, 当反射率越大时, 公式中分子减小而分母增大, 结果是光谱峰宽值变小, 发光的单色性比较好, 是窄带发射。我们的 Al/Ag 薄膜阴极的反射率在 70% 左右, 可以说是比较高的反射率, 实验结果也进一步证实了在这样较高的反射率下获得了高纯度的蓝色光发射。当 ITO 的厚度为 155 nm 时, 光谱的半高宽窄值仅为 17 nm。

3 结 论

制做了结构为: Ag/ITO/CuPc/NPB/TBADN : 3% DSAPh/ Alq₃/LiF/Al 的具有微腔结构的顶发射电致发光器

件,得到了高色饱和度的蓝色发光光谱,光谱的半高宽仅为 17 nm,论述了 Al/Ag 半透明阴极的透射率对器件的发光强度以及发光色度的作用。通过改变 ITO 的厚度,得到不同颜色的发光光谱,实现了对光谱的调节作用。

参 考 文 献

- [1] Djurisić A B, Kwong C Y, Cheung C H, et al. Chemical Physics Letters, 2004, 399: 446.
- [2] Tang C W, VanSlyke S A, Chen C H. J. Appl. Phys., 1989, 65: 3610.
- [3] ZHU Wen-qing, WU You-zhi, ZHENG Xin-you, et al(朱文清, 吴有智, 郑新友, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(4): 509.
- [4] LI Hong-jian, QU Shu, XU Xue-mei, et al(李宏建, 瞿 述, 许雪梅, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(2): 189.
- [5] Burrows P E, Gu G, Bulović V, et al. IEEE Trans. Electron Devices, 1997, 44: 1188.
- [6] Shen Z, Burrows P E, Bulović V, et al. Science, 1997, 276: 2009.
- [7] Burrows P E, Shen Z, Forrest S R, 1997 International Display Research Conference, Record, Toronto, Sept., 1997. 318.
- [8] Hsu S F, Chung-Chun Lee, Andrew T Hu. Current Applied Physics, 2004, 4: 663.
- [9] Lee J H, Nam W J, Han S M, et al. Han, SID 03 Digest, 2003. 490.
- [10] Goh J C, Kim C K, Jang J. SID 03 Digest, 2003, 494.
- [11] Dodabalapur A, Rothberg L J, Jordan R H, et al. J. Appl. Phys., 1996, 80: 6954.
- [12] Neyts K, de Visschere P, Fork D K, et al. Anderson, J. Opt. Soc. Am. B17, 2000. 114.
- [13] Qiu F, Peng H J, Chen H Y, et al. IEEE Trans. Electron Devices, 2004, 51: 1208.
- [14] Dodabalapur A, Rothberg L J, Miller T M, et al. Appl. Phys. Lett., 1994, 64(19): 2486.
- [15] Schubert E F, Hunt N E J, Micovic M, et al. Science, 1994, 265: 943.
- [16] Dodabalapur A, Rothberg J L, Miller T M, et al. Appl. Phys. Lett., 1994, 64: 2486.

Spectrum Study on Highly Saturated Blue Organic Top-Emitting Devices with Microcavity Structure

LIU Xiang, BAI Yu, CAO Jin, WEI Fu-xiang, ZHANG Xiao-bo, ZHU Wen-qing, JIANG Xue-yin*, ZHANG Zhi-lin
College of Material Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China

Abstract The blue top-emitting organic light-emitting devices with cavity effect have been fabricated. The authors used the TBADN : 3% DSAPh as emitting material of blue microcavity OLEDs. The devices consisted of Ag/ITO/CuPc/NPB/TBADN : 3% DSAPh/Alq₃/LiF/Al(Ag) structure. On a patterned glass substrate, silver was deposited as reflective anode, and copper phthalocyanine (CuPc) layer as HIL and 4'-bis[N-(1-Naphthyl)-N-phenyl-amino] biphenyl (NPB) layer as HTL were made. Aluminum and silver thin films were made as semi-transparent cathode. The transmittance of aluminum and silver (Al/Ag) cathode was about 30%. In EL spectrum, the full width at half maximum (FWHM) was only 17 nm. By changing the thicknesses of ITO, highly saturated color with Commission Internationale de L'Éclairage chromaticity coordinates (CIE_{x, y}) of (0.141, 0.049) was obtained. In the present article, the emission intensity of spectrum was studied. An appropriate cathode transmittance will result in maximal emission intensity. By using the formula of microcavity, the approximative curve that describes the change of emission intensity with cathode transmittance (or reflectance) was figured out.

Keywords Top-emitting; Highly saturated; Microcavity; Semi-transparent cathode

(Received May 15, 2006; accepted Aug. 28, 2006)

* Corresponding author