光电器件

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2020.06.007

基于 Alq_3 光耦合层的新型顶发射蓝光有机电致发光器件

王 振[1*]，陈家雯[1]，卢永生[1]，肖 飞[2]，梁真山[1]，彭 悦[1]，张 楠[1]

（1. 重庆邮电大学 光电工程学院 微电子工程重点实验室，重庆 400065；2. 重庆市南岸区教师进修学院，重庆 400060）

摘 要： 研制了一种结构为 Ag/Glass/ITO/TAPC/mCP/mCP：Firpic/TPBi/LiF/Al/Ag/Alq_3 的顶发射有机电致发光器件，通过在 ITO 玻璃衬底背面生长一层 Ag 反射膜，使器件发出的蓝光被反射膜反射到顶电极出射。利用顶电极表面的 Alq_3 光耦合层有效地提升了金属复合阴极的透射率，降低了器件的微腔效应。实验结果表明，当光耦合层厚度为 30 nm 时，获得了最大电流效率和最大亮度分别为 8.91 cd/A 和 5 758 cd/m^2 的蓝光顶发射有机电致发光器件（TEOLED）；同时，在 10 V 电压下，其色坐标为（0.157，0.320），当亮度从 1 cd/m^2 变化到 5 000 cd/m^2 时，其色坐标仅漂移（0.002，0.010），表现出良好的色稳定性。

关键词： 顶发射有机电致发光器件；蓝光；微腔效应；光耦合层；色稳定性

中图分类号： TN383.1 **文章编号：** 1001－5868(2020)06－0794－04

Blue Top-emission Organic Light-emitting Device Based on Alq_3 Light-coupling Layer

WANG Zhen[1], CHEN Jiawen[1], LU Yongsheng[1], XIAO Fei[2],
LIANG Zhenshan[1], PENG Yue[1], ZHANG Nan[1]

(1. Key Laboratory of Microelectronic Engineering, School of Optoelectronics Engineering, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, CHN; 2. Chongqing Nan'an Teacher's Training Academy, Chongqing 400060, CHN)

Abstract: In this article, a top-emitting organic light-emitting device with the structure of Ag/Glass/ITO/TAPC/mCP/mCP:Firpic/TPBi/LiF/Al/Ag/Alq_3 was developed. By growing a layer of Ag reflector on the back of the ITO glass substrate, the blue light emitted by the device was reflected by the reflective film to the top electrode to emit. The Alq_3 light coupling layer on the top electrode effectively improves the transmittance rate of the metal cathode and reduces the microcavity effect of the device. The experimental results show that when the thickness of the optical coupling layer is 30 nm, blue TEOLEDs with a maximum current efficiency of 8.91 cd/A and a maximum brightness of 5 758 cd/m^2 were obtained. Meanwhile, under a voltage of 10 V, the CIE coordinates are (0.157, 0.320), which only drift (0.002, 0.010) when the brightness changes in the range of 1～5 000 cd/m^2, showing good color stability.

Key words: top-emitting organic light-emitting device; blue light; microcavity effect; light-coupling layer; color stability

收稿日期：2020－07－21.

基金项目：国家自然科学基金项目(61804020)；重庆市基础研究与前沿探索项目（cstc2018jcyjAX0462，cstc2018jcyjAX0547）；重庆市教委科学技术研究项目(KJQN201900630).

* **通信作者：**王 振 **E-mail:** wangzhen@cqupt.edu.cn

0　引言

有机发光二极管(Organic Light Emitting Diode,OLED)具有自发光、亮度高、视角广、响应快、能耗低、可制备柔性显示装置等优点,得到了广泛的发展与应用[1-8]。按照出光方向不同,OLED 可以被分为底发射有机发光二极管(BEOLED)和顶发射有机发光二极管(TEOLED)[9]。BEOLED 通常以制备在玻璃衬底上的透明铟锡氧化物(ITO)作为阳极,不透明金属作为阴极,光从 ITO 阳极一侧出射。目前 OLED 的驱动方式大多采用有源驱动,BEOLED 发出的光经过基板时会被基板上的金属线路阻挡,从而影响器件实际的发光面积。TEOLED 的光线是从器件半透明阴极方向出射,面板的线路设计不会影响器件的出光面积。相同亮度下 TEOLED 的工作电压比 BEOLED 更低,可以获得更长的使用寿命[10]。因此,顶发射器件是小屏手机等设备的首选。

制备 TEOLED 的难点是在有机层上直接制备高透射率、高电导率的半透明顶电极。早期,有报道使用 ITO 来制备顶电极[11],然而溅射 ITO 会对有机层造成损伤,导致顶发射器件的外量子效率往往只有常规器件的一半左右,这使得 ITO 作为半透明顶电极的应用受到限制。目前,人们多采用半透明金属作为顶电极,它具有生长容易、工艺简单、破坏性小等优点,但在可见光范围内透射率较低。为提高半透明金属电极的透射率,通常在电极外侧蒸镀高折射率的光耦合层以提高光耦合输出效率[12]。Lim 等[13]在 Ba(3 nm)/Ag(15 nm)半透明阴极上方生长了 100 nm 的 ITO 光耦合层,使电极透射率达到 63%,器件效率为 2.7 lm/W。Chen 等[14]采用以 BCP 作为光耦合输出层,以降低 Sm/Ag 半透明阴极的透射率、抑制器件的多光束干涉并利用广角干涉获得了电流效率为 4.36 cd/A 的顶发射蓝光器件。

因 TEOLED 的电极均采用高反射率的金属材料,器件内不可避免地存在微腔效应[15]。微腔效应的存在使得对应蓝光共振波长的器件微腔腔长过厚或过薄,导致蓝光 TEOLED 的启亮电压过高或者容易被击穿。同时,TEOLED 还存在色坐标漂移、光谱窄化等问题[16]。为了解决上述问题,本文采用 Alq_3 作为光耦合输出材料,有效地降低了金属阴极的反射率,抑制了器件的微腔效应,获得了亮度和发光效率高、色谱稳定的蓝光 TEOLED。

1　实验

本文制备的器件结构如下:Ag(100 nm)/Glass(1 100 μm)/ITO(185 nm)/TAPC(40 nm)/mCP(10 nm)/mCP ∶ Firpic(10%, 20 nm)/TPBi(40 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(1 nm)/Ag(25 nm)/Alq_3(x nm)。

器件制备采用 ITO 玻璃衬底,其玻璃厚度为 1 100 μm,ITO 厚度为 185 nm。首先将衬底依次用丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗以去除表面污渍与灰尘。然后将清洗好的 ITO 衬底烘干后放入等离子清洗机中处理,以提高 ITO 功函数并获得较高的清洁度。处理完成后立即放入真空蒸镀系统,采用真空蒸镀的方式,在 4.0×10^{-5} Pa 真空度下制备器件。

器件结构如图 1 所示。其中,ITO 玻璃衬底背面的 Ag 为反射膜,器件发出的蓝光被 Ag 反射膜反射到半透明阴极出射,TAPC 为空穴传输层,mCP 为激子阻挡层与蓝光发光层主体材料,Firpic 为蓝光发光层客体材料,发光层中客体掺杂的质量分数为 10%,TPBi 为电子传输层,LiF/Al/Ag 为半透明阴极,Alq_3 为光耦合输出层。发光材料蒸镀速率控制在 0.01 nm/s,其余有机材料蒸镀速率控制在 0.09～0.1 nm/s,LiF 蒸镀速率控制在 0.01 nm/s,其余无机材料蒸镀速率控制在 0.2 nm/s。本文所有有机材料均购于广东阿格蕾雅光电材料有限公司,所有器件均未封装;膜层厚度由石英晶振实时监控,器件光电性能由 Keithley2450 电压-电流源和 PR670 光度计组成的光电测试系统测量,所有测试均在大气室温环境下进行。

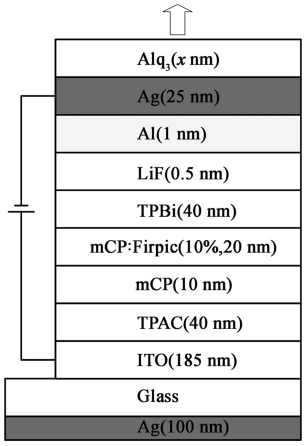


图 1　器件结构图

2 结果与分析

顶发射器件通常由全反射阳极和半透明阴极组成，此结构中不可避免地存在微腔效应。当器件腔长与发射光的波长量级相同时，共振波长处的发射强度则会有所增强，微腔效应对应的共振波长满足式(1)[17-18]：

$$\sum n_m d_m + \frac{\lambda_q}{4\pi}\left|\sum_i \Phi_i(\lambda)\right| = q\frac{\lambda_q}{2} \quad (1)$$

式中，λ_q 为共振波长，n_m 与 d_m 分别为反射镜与半透明阴极之间膜层的折射率与厚度，$\Phi(\lambda)$为反射镜与半透明阴极的相位差，q 为模数，其中 $\Phi(\lambda)$满足式(2)：

$$\Phi(\lambda) = \cot\left(\frac{2n_m b_m}{n_m^2 - a_m^2 - b_m^2}\right) \quad (2)$$

式中，a_m 与 b_m 分别是金属折射率的实部与虚部。

本文采用一种新型顶发射结构，在常规透明蓝光器件玻璃衬底背面蒸镀一层 100 nm 厚的高反射率 Ag 反射膜。100 nm 的 Ag 反射膜在 Firpic 特征发光峰 472 nm 处的反射率约为 97.3%[19]，器件发出的蓝光可有效地被反射膜反射到顶电极出射。由以上公式计算得出本文设计结构的有机层厚度约为 118 nm，与常规底发射蓝光器件有机层厚度大致相同，故可以有效解决蓝光器件腔长过厚或者过薄的问题。

Al/Ag 双金属电极透射率较低导致器件效率不高。为了解决此问题，本文在顶电极的出光面蒸镀一层光耦合层 Alq_3，Alq_3 折射率约为 1.7，可以通过波导模式耦合提高器件的出光效率。利用传输矩阵理论[20]计算并仿真了 Al(1 nm)/Ag(25 nm)/Alq_3(x nm)，x=0，25，30，35，40 nm。膜系的透射率与反射率曲线如图 2 所示。可见，在 Firpic 特征发光峰 472 nm 处，未加 Alq_3 膜系的透射率 T 与反射率 R 分别为 29.03%和 67.61%，随着 Alq_3 厚度的增加，膜系透射率逐渐升高，反射率逐渐降低。在

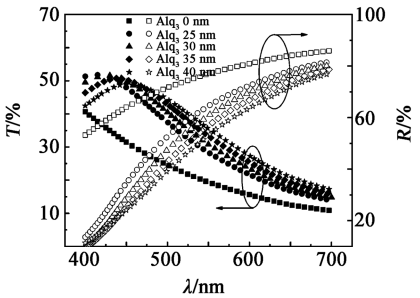


图 2 Al/Ag/Alq_3 透射率/反射率曲线

x=40 nm 时获得膜系最高透射率为 49.39%，最低反射率为 30.55%，相对于未加光耦合层 Alq_3 的膜系分别变化了约 1.7 和 2.2 倍。据此，本文设计了 5 种具有不同 Alq_3 厚度的器件，分别为 0 nm(器件 A)，25 nm(器件 B)，30 nm(器件 C)，35 nm(器件 D)，40 nm(器件 E)。

图 3 为器件 A～E 在 10 V 电压下的正方向出射光归一化电致发光(EL)光谱和拥有相同有机层结构的底发射蓝光器件(Bottom)的归一化 EL 光谱。由图 3 可知，与底发射器件相比，器件 A～E 在 Firpic 特征发光峰 472 nm 处并没有发生漂移，半峰宽仅有微弱的变化，同时在 500 nm 处的 Firpic 固有发光肩峰略微增强。这可能是由于在反射镜与半透明阴极之间包含了较厚的 ITO 玻璃基板，导致器件腔长过长。所以，微腔效应带来的影响可以忽略。图 4 给出了器件的 CIE 随器件亮度的变化曲线。可以看出，随着亮度从 1 cd/m^2 逐渐增强到 5 000 cd/m^2，未沉积 Alq_3 光耦合层器件 A 的 CIE 色坐标值漂移(0.215，0.053)，漂移较为明显；而生长了 Alq_3 光耦合层的器件 B～E 色坐标仅分别漂移了(0.005，0.016)，(0.002，0.010)，(0.007，0.004)，(0.003，0.029)，均表现出较好的色坐标稳定性。由此可以看出，此新型顶发射结构所发射的蓝光具有良好的色谱稳定性。

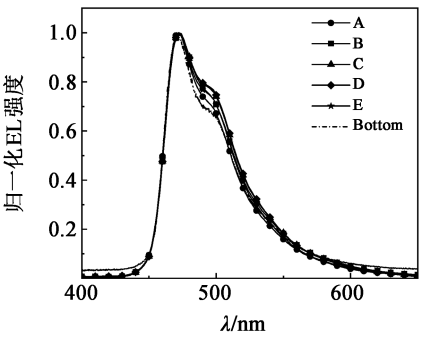


图 3 各器件在 10 V 电压下的 EL 光谱

为了进一步研究器件的色纯度特性，给出了器件 A～E 在 10 V 电压下的 CIE，如图 4 中插图所示。未生长光耦合层的器件 A 色坐标为(0.152，0.302)，器件 B～E 色坐标分别为(0.154，0.303)，(0.157，0.320)，(0.157，0.323)和(0.154，0.312)。随着器件光耦合层 Alq_3 厚度的增加，器件的色坐标越来越靠近具有相同有机层结构的底发射蓝光器件色坐标(0.165，0.329)，这说明生长光耦合层可以有效改善器件的色纯度。当光耦合层 Alq_3 厚度为

40 nm 时，器件 E 的色坐标向绿光发生了漂移。这是由于随着 Alq_3 厚度增加，Alq_3 被器件发出的蓝光激发而产生的绿光强度增强，导致色坐标向绿光漂移。综上所述，获得了厚度为 30～35 nm 的 Alq_3 光耦合层且具有良好色稳定性的顶发射蓝光器件。

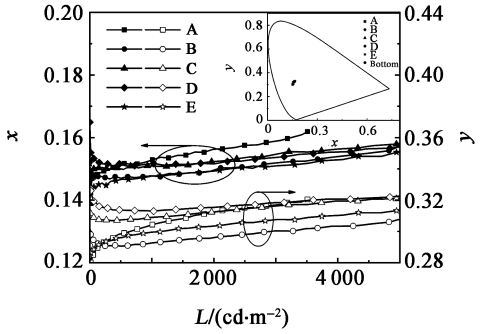
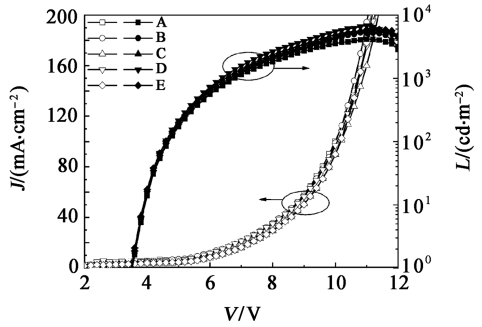


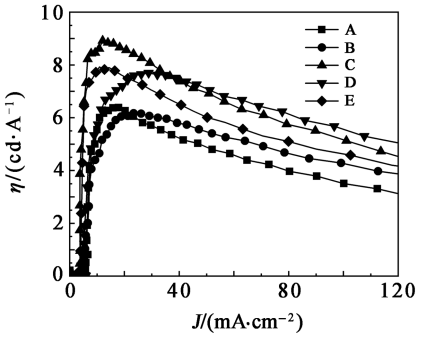
图 4　器件色坐标随亮度变化曲线(插图为器件的 CIE)

器件 A～E 的电流密度-电压-亮度曲线与电流密度-电流效率曲线分别如图 5(a)和(b)所示。由于有机层结构相同且是同时制备的，器件 A～E 具有相同的启亮电压，电流密度也大致相同。因此，光耦合层 Alq_3 厚度的改变对器件的电学性能没有影响。器件电学性能如表 1 所示。

器件 A～E 的最大亮度分别为 4 154，5 247，5 758，6 808 和 5 910 cd/m^2，最大电流效率 η_{max} 分别为 6.38，6.17，8.91，7.69 和 7.92 cd/A。器件 C



(a)　电流密度-电压-亮度曲线



(b)　电流密度-电流效率曲线

图 5　器件 A～E 的两种曲线

表 1　不同 Alq_3 厚度下器件的电学性能

器件	V_{on}/V	L_{max}/(cd·m^{-2})	η_{max}/(cd·A^{-1})
A	3.5	4 154	6.38
B	3.5	5 247	6.17
C	3.5	5 758	8.91
D	3.5	6 808	7.69
E	3.5	5 910	7.92

的最大电流效率是没有生长 Alq_3 光耦合层器件效率的 1.39 倍，最大亮度是器件 A 的 1.38 倍。以上结果表明，Alq_3 作为光耦合层对器件蓝光波段的发光起到了耦合出光作用，大大提高了器件的出光效率，光耦合层的引入可有效改善器件的性能。

3　结论

本文在常规透明蓝光器件背面蒸镀一层 Ag 反射膜，蓝光从顶电极出射，在半透明阴极外侧引入 Alq_3 光耦合层，研究光耦合层厚度对器件色谱以及电学性能的影响。研究发现，光耦合层的厚度对器件的电学性能没有影响。随着光耦合层厚度的增加，电极透射率增加，耦合效率增强，降低了器件微腔效应，器件的光谱与色坐标没有明显漂移。当器件的光耦合层 Alq_3 厚度为 30 nm 时，器件性能最佳，其电流效率为 8.91 cd/A，CIE 色坐标为(0.157，0.320)，具有良好的色稳定性，这为改善顶发射器件性能提供了新的思路。

参考文献：

[1] Sim Y，Lee H，Jung H，et al. Hybrid white organic light emitting diodes using dual core blue fluorescent emitter[J]. J. of Nanoscience and Nanotechnol.，2019，19(2)：1141-1144.

[2] Cheng T，Lee J，Chen C，et al. Carrier transport and recombination mechanism in blue phosphorescent organic light-emitting diode with hosts consisting of cabazole- and triazole-moiety[J]. Scientific Reports，2019，9(1)：3654.

[3] Lee J，Li P，Kung H，et al. Highly efficient top-emission organic light-emitting diode on an oxidized aluminum anode [J]. J. of Appl. Phys.，2019，125(14)：145501.

[4] Thomschke M，Nitsche R，Furno M，et al. Optimized efficiency and angular emission characteristics of white top-emitting organic electroluminescent diodes[J]. Appl. Phys. Lett.，2009，94(8)：83303.

[5] Kim S K，Lampande R，Kwon J H. Electro-optically efficient and thermally stable multilayer semitransparent pristine Ag cathode structure for top-emission organic light-emitting diodes [J]. ACS Photon.，2019，6(11)：2957-2965.

(下转第 849 页)

evanescent field sensor based on new type D-shaped fiber[J]. Optics and Precision Engin., 2008, 16(10): 1936-1941.

[10] 武　睿，王金春，杨　斌. 拉伸对光纤侧发光性能的影响[J]. 纺织学报，2011，32(7)：8-12.
Wu Rui, Wang Jinchun, Yang Bin. Influence of extension on side-glowing properties of polymer optical fiber[J]. J. of Textile Research, 2011, 32(7): 8-12.

[11] Zhong N, Liao Q, Zhu X, et al. High-quality fiber fabrication in buffered hydrofluoric acid solution with ultrasonic agitation[J]. Appl. Opt., 2013, 52(7): 1432-1440.

[12] Zhong N, Zhu X, Liao Q, et al. Effects of surface roughness on optical properties and sensitivity of fiber-optic evanescent wave sensors[J]. Appl. Opt., 2013, 52(17): 3937-3940.

作者简介：

冯利民(1975－)，男，湖北武汉人，硕士，讲师，智能光纤感知技术重庆市高校工程研究中心、重庆市光纤传感与光电检测重点实验室访问学者，研究方向为信息处理技术；

吴德操(1984－)，男，重庆人，博士，高聘副教授，研究方向为光纤传感器。

(上接第 797 页)

[6] Deng L, Shi H, Meng X, et al. Pure and stable top-emitting white organic light-emitting diodes utilizing heterojunction blue emission layers and wide-angle interference[J]. ACS Appl. Mater. & Interfaces, 2014, 6(7): 5273-5280.

[7] Park C H, Lee H J, Hwang J H, et al. High-performance hybrid buffer layer using 1, 4, 5, 8, 9, 11-hexaazatriphenylenehexacarbonitrile/molybdenum oxide in inverted top-emitting organic light-emitting diodes[J]. ACS Appl. Mater. & Interfaces, 2015, 7(11): 6047-6053.

[8] 谢嘉凤，王　振，陈　爱，等. 以 DCJTB 为颜色转换层的三原色 WOLED 研究[J]. 半导体光电，2019，40(5)：620-625.
Xie Jiafeng, Wang Zhen, Chen Ai, et al. Three primary-colored WOLED adopting DCJTB as color conversion layer[J]. Semiconductor Optoelectronics, 2019, 40(5): 620-625.

[9] Lu M H, Weaver M S, Zhou T X, et al. High-efficiency top-emitting organic light-emitting devices[J]. Appl. Phys. Lett., 2002, 81(21): 3921-3923.

[10] Chen S, Zhao Z, Jie Z, et al. A green top-emitting organic light-emitting device with improved luminance and efficiency [J]. J. of Physics D: Appl. Phys., 2006, 39(17): 3738-3741.

[11] Won C H, Young K S, Kim K, et al. Enhancement of hole injection using O_2 plasma-treated Ag anode for top-emitting organic light-emitting diodes[J]. Appl. Phys. Lett., 2005, 86(1): 12104.

[12] Hung L S, Tang C W, Mason M G, et al. Application of an ultrathin LiF/Al bilayer in organic surface-emitting diodes [J]. Appl. Phys. Lett., 2001, 78(4): 544-546.

[13] Lim J T, Lee J H, Yeom G Y, et al. Top-emitting organic light-emitting diodes with Ba/Ag/indium tin oxide cathode and built-in potential analyses in these devices[J]. J. of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films, 2008, 26(4): 961-965.

[14] Chen S, Li X, Huang W. Blue top-emitting organic light-emitting devices using a 2, 9-dimethyl-4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline outcoupling layer[J]. Organic Electron., 2008, 9(6): 1112-1117.

[15] Lee C J, Pode R B, Moon D G, et al. Realization of an efficient top emission organic light-emitting device with novel electrodes[J]. Thin Solid Films, 2004, 467(1): 201-208.

[16] Park M J, Kim S K, Pode R, et al. Low absorption semi-transparent cathode for micro-cavity top-emitting organic light emitting diodes[J]. Organic Electron., 2018, 52: 153-158.

[17] Peng H, Sun J, Zhu X, et al. High-efficiency microcavity top-emitting organic light-emitting diodes using silver anode [J]. Appl. Phys. Lett., 2006, 88(7): 73517.

[18] Han S, Huang C, Lu Z. Color tunable metal-cavity organic light-emitting diodes with fullerene layer[J]. J. of Appl. Phys., 2005, 97(9): 93102.

[19] Wu Y C S, Huang P. Effect of Ni thin film on the reflectivity of ITO/Ag mirrors of GaN light-emitting diodes [J]. Electrochemical and Solid-State Lett., 2008, 11(11): J82.

[20] Chen S, Xie W, Meng Y, et al. Effect of 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1, 10-phenanthroline outcoupling layer on electroluminescent performances in top-emitting organic light-emitting devices[J]. J. of Appl. Phys., 2008, 103(5): 54506.

作者简介：

王　振(1982－)，男，博士，副教授，主要研究方向为半导体光电器件。