[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201505291

www.whxb.pku.edu.cn

介观光学结构提高蓝色顶发射有机电致发光器件效率

钟耀贤¹ 卞梦颖¹ 张明骁¹ 褚赛赛¹ 陈志坚^{1,2,3}
龚旗煌¹ 肖立新^{1,2,3,*}¹北京大学物理学院, 人工微结构和介观物理国家重点实验室, 北京 100871;²北京市有源显示工程技术研究中心, 北京 100871;³海西新型显示器件与系统集成协同创新中心, 福州 350002)

摘要: 利用宽带有机半导体材料(2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲啰啉, BCP)形成无序介观光学结构来提高蓝色顶发射有机电致发光器件(OLED)的出光效率, 从而提升器件的外量子效率. 基于BCP折射率匹配的作用, 在顶电极上增加一层BCP薄膜, 器件内的波导光能够被进一步散射出来, 且由于此材料本身具有低的玻璃化转变温度, 在一定的环境条件下(温度及湿度)下BCP易发生自聚集结晶而形成无序介观光学结构, 藉此结构使原来被限制于表面等离激元(SPP)的能量而耦合成自由光场, 从而被有效提取出来. 通过BCP结构薄膜的作用, 器件最大亮度从4500 cd·m⁻²提升至9840 cd·m⁻², 外量子效率(EQE)从0.42%提升至1.14% (提高了1.7倍), 此外光谱也蓝移12 nm, 实现了蓝色发光光谱的优化.

关键词: 介观光学结构; 有机电致发光器件; 蓝光; 顶发射; 外量子效率

中图分类号: O644

Mesoscopic Optical Structure to Enhance the Out-Coupling Efficiency of Blue Top OLED

CHUNG Yaohsien¹ BIAN Mengying¹ ZHANG Mingxiao¹ CHU Saisai¹
CHEN Zhijian^{1,2,3} GONG Qihuang¹ XIAO Lixin^{1,2,3,*}¹State Key Laboratory for Mesoscopic Physics and Department of Physics, Peking University, Beijing 100871, P. R. China;²Beijing Engineering Research Center for Active Matrix Display, Beijing 100871, P. R. China; ³New Display Device and System Integration Collaborative Innovation Center of the West Coast of the Taiwan Strait, Fuzhou 350002, P. R. China)

Abstract: In this study, mesoscopic optical structured 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenyl-1,10-phenanthroline (bathocuproine, BCP) film was formed to enhance the out-coupling efficiency of a top blue organic light-emitting device (OLED). Based on the refractive index matching layer of BCP on the electrode, the light can be extracted through waveguide mode. Owing to the low glass transition temperature (T_g) of BCP, which easily self-aggregates in a specific environment (controlled temperature and humidity), a mesoscopic optical structure was obtained in 3 h after film formation. Through the nano-aggregated structure, the surface plasmon polariton (SPP) mode can match the free optic field. The efficiency of the device was enhanced: the max brightness increased from 4500 to 9840 cd·m⁻² and the external quantum efficiency (EQE) increased from 0.42% to 1.14%. This leads to a 2.7-fold enhancement of top emission devices. Moreover, the EL spectra of the devices are also optimized by a blue-shift of 12 nm.

Key Words: Mesoscopic optical structure; Organic light-emitting device; Blue light; Top emission; External quantum efficiency

Received: April 13, 2015; Revised: May 29, 2015; Published on Web: May 29, 2015.

*Corresponding author. Email: lxxiao@pku.edu.cn; Tel: +86-10-62767290.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (61177020, 11121091) and National Basic Research Program of China (2009CB30504).

国家自然科学基金(61177020, 11121091)及国家重大科学研究项目(2009CB30504)资助

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

1 引言

有机电致发光器件(OLED)由于自发光、响应时间快、柔性等特性,被誉为下一代平面显示器而受到瞩目.¹⁻⁶ 目前LG等公司正开发大尺寸OLED电视,而三星等公司已推出中小尺寸OLED屏的手机及平板电脑等商品. 对于有源显示来说,传统的底发射器件会受限于开口率的减小,特别对于中小尺寸的面板,更适合采用顶发射的方式. 但是基于平面发光的OLED,偶极子发出的光并不能完全耦合成自由光场而出射,大概有40%的光以波导模式及基板模式(实际上也是一种波导模式)和约40%的以表面等离激元(SPP)模式被限制在器件中而无法导出,大约只有20%的光能逸出器件,因此如何增强光耦合效率已经成为OLED领域研究的一个急需解决的热点问题.⁷⁻¹⁰

目前主要采用微透镜、微腔结构以及光子晶体等方法来改善波导及基板模式的损耗.¹¹⁻¹⁶ 为将SPP模式的光取出,主要采用光栅(一维、二维或多重)和无序微纳结构,¹⁷⁻²² 然而在器件中制作这些结构有可能会损伤器件的电学性质. 因此在不改变器件结构的情况下而提高顶发射器件的出光效率,相对简单的做法是利用在电极上方制作一层光学匹配层增加透射率,²³⁻²⁹ 如Riel等²⁴ 采用折射率为2.6的无机物ZnSe光学覆盖层有效提高阴极的透射率. Huang等²⁵ 在阴极上制备有机薄膜 N,N,N',N' -四甲氧基苯基-对二氨基联苯(MeO-TPD), Chen等²⁶ 采用宽有机半导体材料2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(BCP)做为光学匹配层,使其器件性能有显著提升.

目前可分为三种情况来定量探讨覆盖层与效率提高的关系,第一种为平面结构,第二种为具有一维及二维的周期结构,第三种为无定型薄膜. 如果覆盖层为平面结构,其耦合出光率能提升0.6倍,²⁷ 若要同时提取SPP模式能量,光学覆盖层必须同时具有介观光学结构(波长量级的微纳结构).²⁸ 如果为一维及二维周期结构,器件效率能够提升将近至1倍,¹⁹ 然而此类结构会对视角产生限制;采用第三种无定型结构对波长没有选择,从而可以避免对视角的影响,同时也可以提高出光效率. 我们曾经通过控制BCP薄膜的外界条件如温度及湿度,由于其低的玻璃化转变温度,导致BCP薄膜容易自聚集结晶而形成介观光学结构,不仅提高了器件的波导耦合出光,同时可以散射SPP出光. 我们将这种介观结构应用于绿色OLED器件,其亮度提升了1.1-1.7倍.²⁹

鉴于这种通过BCP薄膜自聚集而形成的无序介观光学结构对波长并没有选择,且为宽带材料(能隙3.5 eV),其光致发光波长不在可见光区域,故本文我们将此介观光学结构用于蓝色顶发射器件上,探讨其对器件出光效率及对光谱影响的机理.

2 实验部分

2.1 实验材料

有机材料BCP(结构见图1), N,N' -二苯基- N,N' -(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPB), 4,4'-二(2,2-二苯乙烯基)-1,1'-联苯(DPVBi), 1,3,5-三(1-苯基-1*H*-苯并咪唑-2-基)苯(TPBi)均为升华提纯物,无机材料 MoO_3 , LiF纯度均为99.0%(有机材料从Nichem Fine Technology Co. Ltd.公司所购入).

2.2 实验设备

真空热蒸镀成膜系统是由中科院沈阳科仪厂制造,膜厚是由台阶仪(美国Dektak)测定,薄膜的形貌图是由扫描电子显微镜(德国Raith)及原子力显微镜(美国Agilent 5500 AFM)测定,电致发光光谱通过亮度色度仪(美国PR650)测定,器件的电学性能采用数字源表(美国Keithley 2611)测试.

2.3 器件制备

2.3.1 蓝色顶发射发光器件制备

透明氧化铟锡(ITO)导电玻璃基板经裁剪为尺寸30 mm × 30 mm的小片,依次用去离子水、丙酮、乙醇顺序超声清洗30 min,接着使用氮气吹干,并置入氧等离子体处理10 min,随后在高真空(10^{-4} Pa)下进行蒸镀,依序蒸镀底电极银100 nm ($0.1 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$),金属氧化物(MoO_3) ($0.03 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$),空穴传输层NPB 40 nm($0.05 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$),蓝色发光材料DPVBi 30 nm ($0.05 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$),电子传输层TPBi 20 nm ($0.05 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$), LiF 1 nm ($0.01 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$), Al 5 nm ($0.05 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$),

图1 材料的化学结构式

Fig.1 Chemical structures of the materials

Ag 20 nm ($0.1 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$).

2.3.2 介观光学结构薄膜制备

在发光器件的阴极上蒸镀BCP($0.03 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$)薄膜, 制备后放置于手套箱(温度 25°C , 湿度低于 5×10^{-4})中一定时间, 让其自聚集形成稳定的介观光学结构.

3 结果与讨论

为探讨无序介观光学结构对蓝色顶发射器件性能的影响, 制作如下结构的器件:

器件A: glass/Ag(100 nm)/MoO₃(2 nm)/NPB(40 nm)/DPVBi(30 nm)/TPBi(20 nm)/LiF(1 nm)/Al(5 nm)/Ag(20 nm).

器件B: glass/Ag(100 nm)/MoO₃(2 nm)/NPB(40 nm)/DPVBi(30 nm)/TPBi(20 nm)/LiF(1 nm)/Al(5 nm)/Ag(20 nm)/BCP(30 nm).

器件采用DPVBi为蓝色发光材料, 器件A与B的区别在于B的顶电极上有介观光学结构的BCP薄膜, 器件结构示意图如图2所示, 器件性能列于表1中.

器件A和器件B的亮度-电压、电流效率-电压和EQE-电流密度特性曲线如图3所示. 由于器件A、B是共用电极, 且同时制备的, 故其电学性能相同. 器件A和B的最大亮度、最大电流效率分别为 $4500 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $0.79 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 和 $9840 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $1.73 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$, 器件B的数值约为A的2.2倍. 而且发现波峰位置蓝移12 nm, 半高宽也由92 nm变窄为85 nm, CIE从(0.15, 0.29)变化至(0.14, 0.24), 这是由于微腔效应对波长的选择而导致的缘故, 从而使得外量子效率增加的比例大于电流效率, 器件B的最大外量子效率增加为器件A的2.7倍. 由此可见, 通过BCP介观光学薄膜不仅可以提高器件的出光耦合率, 而且可以有效地调节光谱. 器件性能如表2所示.

为了考察BCP薄膜对器件出光耦合效率提高的机理, 首先表征BCP薄膜的形貌, 如图4所示. 刚制备的BCP薄膜其表面起伏度在0.2 nm以内, 表示整体薄膜相当平整, 1 h后其起伏度在12 nm以内, 2 h后

图2 器件结构

Fig.2 Device structure

表面呈现波浪型的微结构, 间隔约为400 nm, 超过3 h即形成稳定的微结构.

图5(b)显示放置3 h之后, 30 nm的BCP薄膜已经自聚集形成无规介观光学结构(白色部分是BCP). 根据文献²⁶的结果, 如果只考虑BCP薄膜折射率的影响, 器件亮度能够提升约30%, 也就是通过波导模式耦合提高器件的出光效率. 而本实验结果使得器件亮度提升了1.2倍, 说明其中除了波导模式的能量被耦合出来以外, 还有其他形式的能量被耦合出来. 根据我们以前针对绿光的研究,²⁹ 没有结构的BCP薄膜增加的波导耦合出光效率为30%–50%, 形成介观光学结构之后效率能够提升1.1–1.7倍, 也就是说这是由于增加SPP散射出光. 另外我们曾经对蓝色顶发光器件的光学覆盖层做了一系列研究,²⁷ 如果只考虑折射率匹配的作用, 采用WoO₃ (折射率约2.0), 其效率实验最高提升0.8倍, 而使用小分子NPB (折射率约为1.6), 其效率最高提升0.6倍, 因此我们认为器件B在A的基础上亮度提高了1.2倍, 其中既有波导模式的能量被提取出来, SPP模式能量也同时被提取出来. 由于发光波长因微腔结构而发生蓝移12

表2 器件的电致发光性能参数

Table 2 Electroluminescence characteristic parameters of the devices

Device	FWHM/nm	$\lambda_{\text{peak}}/\text{nm}$	$L_{\text{max}}/(\text{cd} \cdot \text{m}^{-2})$	$\text{CE}_{\text{max}}/(\text{cd} \cdot \text{A}^{-1})$	$\text{EQE}_{\text{max}}/\%$
A	92	488	4500	0.79	0.42
B	85	476	9840	1.73	1.14

表1 采用BCP薄膜的器件性能

Table 1 Device performances with BCP film

Luminescent material (color)	Luminance enhancement/%	Wavelength-shifted/nm	EQE enhancement/%	Reference
Alq ₃ (green, waveguide mode)	30–50			29
Alq ₃ (green, waveguide mode+surface plasmon polariton mode)	110–170			29
DPVBi (blue, waveguide mode)	30	–12		26
DPVBi (blue, waveguide mode+surface plasmon polariton mode)	120	–12	170	this work

EQE: external quantum efficiency; Alq₃: 8-quinolinolato aluminum

图3 器件发光特性曲线

Fig.3 Light-emitting characteristic curves of devices

(a) luminance (L)–voltage; (b) current efficiency (CE)–voltage; (c) EQE–current density; (d) electroluminescence (EL) spectra @10 V

图4 非晶BCP薄膜表面形貌随时间变化的原子力量显微镜图

Fig.4 Atomic force microscopy (AFM) images of amorphous BCP film surface morphologies with time changing

t/h: (a) 0, (b) 1, (c) 2, (d) 3

图5 薄膜的扫描电镜图

Fig.5 Scanning electron microscopy (SEM) images of films

(a) amorphous of BCP film (30 nm) on silver electrode; (b) mesoscopic optical structure of BCP film (30 nm) formed on Ag surface after 3 h

nm, 故外量子效率提升更高达到1.7倍. 所以, 通过有机薄膜自聚集形成的介观光学结构, 不仅可以提取器件内的波导模式能量, 而且可以提取SPP模式能量, 而且并未对器件的电学性能产生影响, 其发光波长还可以因为微腔效应而使得发光波长蓝移, 故这种有机薄膜的介观光学结构有利于改善蓝色顶发射器件的发光性能.

4 结 论

利用有机半导体材料BCP易自聚集结晶的特性, 将其导入顶发射器件的顶部电极而形成介观光学结构, 进而有效提升器件的外量子效率. 研究结果发现, 这种介观光学结构的器件, 不仅可以提取器件内的波导模式能量, 而且可以提取SPP模式能量. 器件最高亮度可由4500 cd·m⁻²增加到9840 cd·m⁻², 器件电流效率提升1.2倍, 外量子效率从0.42%提升到1.14%, 增加约1.7倍. 且该介观光学结构并未影响器件的电学性能, 器件的光谱因微腔结构而蓝移12 nm, 对器件的发光光谱进行了有效调节, 这种通过有机薄膜自聚集的方法可以大规模生产, 有利于改善蓝色顶发射器件的发光性能.

References

- (1) Xiao, L.; Su, S. J.; Agata, Y.; Lan, H.; Kido, J. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (12), 1271. doi: 10.1002/adma.200802034
- (2) Reineke, S.; Lindner, F.; Schwartz, G.; Seidler, N.; Walzer, K.; Lüssem, B.; Leo, K. *Nature* **2009**, *459* (7244), 234. doi: 10.1038/nature08003
- (3) Xing, X.; Xiao, L.; Zheng, L.; Hu, S.; Chen, Z.; Qu, B.; Gong, Q. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (30), 15136. doi: 10.1039/C2JM32512H
- (4) Chung, Y. H.; Sheng, L.; Xing, X.; Zheng, L.; Bian, M.; Chen, Z.; Gong, Q. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 1794. doi: 10.1039/C4TC02669A
- (5) Huang, J.; Sun, N.; Chen, P.; Tang, R. L.; Li, Q. Q.; Ma, D. G.; Li, Z. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (17), 2136. doi: 10.1039/C3CC49313J
- (6) Zhang, M.; Chen, Z.; Xiao, L.; Qu, B.; Gong, Q. *Appl. Phys. Express* **2011**, *4* (8), 082105. doi: 10.1143/APEX.4.082105
- (7) Hobson, P. A.; Wedge, S.; Wasey, J. A.; Sage, I.; Barnes, W. L. *Adv. Mater.* **2002**, *14* (19), 1393. doi: 10.1002/1521-4095(20021002)14
- (8) Smith, L. H.; Wasey, J. A. E.; Barnes, W. L. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84* (16), 2986. doi: 10.1063/1.1712036
- (9) Chen, S.; Kwok, H. S. *Israel Journal of Chemistry* **2014**, *54* (7), 847. doi: 10.1002/ijch.201400028
- (10) Skigin, D. C.; Depine, R. A. *Appl. Optics* **2007**, *46* (9), 1385. doi: 10.1364/AO.46.001385
- (11) Wrzesniewski, E.; Eom, S. H.; Cao, W.; Hammon, W. T.; Lee, S.; Douglas, E. P.; Xue, J. *Small* **2012**, *8*, 2647. doi: 10.1002/sml.201102662
- (12) Pfeifer, R.; Fehse, K.; Vogel, U.; Leo, K. Improved Optical Outcoupling of OLED Microdisplays by Nanostructured Substrates. In *Proceedings of the 2011 Semiconductor Conference Dresden. Technology, Design, Packaging, Simulation and Test (SCD)*; Dresden, Germany, Sept.27–28, 2011; IEEE Electron Devices Soc.,2011, p4. doi: 10.1109/SCD.2011.6068687
- (13) Bjork, G.; Machida, S.; Yamamoto, Y.; Igeta, K. *Phys. Rev. A* **1991**, *44*, 669. doi: 10.1103/PhysRevA.44.669
- (14) Chen, X. W.; Choy, W. C.; Liang, C. J.; Wai, P. K.; He, S. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 221112. doi: 10.1063/1.2819610
- (15) Boroditsky, M.; Kruass, T. F.; Coccioli, R.; Bhat, R.; Yablonovitch, E. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 1036. doi: 10.1063/1.124588
- (16) Do, Y. R.; Kim, Y. C.; Song, Y. W.; Cho, C. O.; Jeon, H.; Lee, Y. J.; Kim, S. H.; Lee, Y. H. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1214. doi: 10.1002/adma.200304857
- (17) Chen, Y. B.; Huang, M. J. *Opt. Soc. Am. B* **2010**, *27* (10), 2078. doi: 10.1364/JOSAB.27.002078
- (18) Feng, J.; Okamoto, T.; Kawata, S. *Optics Lett.* **2005**, *30* (17), 2302. doi: 10.1364/OL.30.002302
- (19) Jin, Y.; Feng, J.; Zhang, X. L.; Bi, Y. G.; Bai, Y.; Chen, L.; Lan, T.; Liu, Y. F.; Chen, Q. D.; Sun, H. B. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 1187. doi: 10.1002/adma.201103397
- (20) Reboud, V.; Khokhar, A. Z.; Sepúlveda, B.; Dudek, D.; Kehoe, T.; Cuffe, J.; Torres, C. M. S. *Nanoscale* **2012**, *4* (11), 3495. doi: 10.1039/C2NR12068B
- (21) Koo, W. H.; Jeong, S. M.; Nishimura, S.; Araoka, F.; Ishikawa, K.; Toyooka, T.; Takezoe, H. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (8), 1003. doi: 10.1002/adma.201003357
- (22) Bi, Y. G.; Feng, J.; Liu, Y. *Scientific Reports* **2014**, *4*, 7108. doi: 10.1038/srep07108
- (23) Zhang, M.; Chen, Z.; Xiao, L.; Qu, B.; Gong, Q. *J. Appl. Phys.* **2013**, *113* (11), 113105. doi: 10.1063/1.4795584
- (24) Riel, H.; Karg, S.; Beierlein, T.; Ruhstaller, B.; Rieß, W. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82* (3), 466. doi: 10.1063/1.1537052
- (25) Huang, Q.; Walzer, K.; Pfeiffer, M.; Leo, K.; Hofmann, M.; Stübinger, T. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100* (6), 064507. doi: 10.1063/1.2338145
- (26) Chen, S.; Li, X.; Huang, W. *Org. Electron.* **2008**, *9* (6), 1112. doi: 10.1016/j.orgel.2008.07.002
- (27) Zhang, M.; Chen, Z.; Xiao, L.; Qu, B.; Gong, Q. *J. Appl. Phys.* **2013**, *113* (11), 113105. doi: 10.1063/1.4795584
- (28) Chung, Y. H.; Yang, H. S.; Xing, X.; Zhang, M. X.; Qu, B.; Chen, Z. J.; Xiao, L. X.; Gong, Q. H. *Scientia Sinica Chimica* **2013**, *43* (4), 418. [钟耀贤, 杨洪生, 邢星, 张明晓, 曲波, 陈志坚, 肖立新, 龚旗煌. 中国科学: 化学, **2013**, *43* (4), 418.] doi: 10.1360/032013-60
- (29) Wang, Z.; Chen, Z.; Xiao, L.; Gong, Q. *Org. Electron.* **2009**, *10* (2), 341. doi: 10.1016/j.orgel.2008.12.008