

文章编号: 1000-7032(2014)11-1354-05

单向发射的透明红光有机发光器件

纪永成, 刘士浩, 刘文博, 谢文法*

(集成光电子学国家重点联合实验室 吉林大学实验区, 吉林大学电子科学与工程学院, 吉林 长春 130012)

摘要: 采用双层银膜夹入有机物薄膜形成的复合阳极结构, 结合具有高透射率的银锗银复合阴极制备了单向发射的半透明红光有机电致发光器件。由于共振隧穿效应使得复合电极对不同波段可见光具有选择性透过特点, 制备的器件表现出单向发射特征。在相同偏压下, 器件在非发射方向的亮度始终在发射方向的3%以下。器件在9.5 V电压下达到最大亮度, 在发射方向和非发射方向上的亮度分别为15 550 cd/m²和387 cd/m²。在7.5 V电压下, 器件达到其最高电流效率7.01 cd/A。在该偏压下, 其发射与非发射方向亮度分别为4 968 cd/m²和151.7 cd/m²。器件光谱的稳定性很好, 随着电压的增加, 没有发生明显的变化。此外, 随着视角的变化, 器件的光谱也无明显的角度特性。当视角从0°增加到60°时, 其色坐标仅改变(-0.002, 0.001), 这是由于银锗银复合阴极具有较高的透射率和低的反射率。

关键词: 有机发光器件; 透明; 单向发射

中图分类号: TN383⁺. 1

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20143511.1354

One-direction-emission Red Transparent Organic Light-emitting Devices

Ji Yong-cheng, Liu Shi-hao, Liu Wen-bo, Xie Wen-fa*

(State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, Jilin University Region,
College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

* Corresponding Author, E-mail: xiewf@jlu.edu.cn

Abstract: One-direction-emission red transparent organic light-emitting device employing Ag/organic/Ag anode and Ag/Ge/Ag cathode was fabricated. The photonic tunneling effect existing in the multilayer electrode results in the alternative transmission property of the electrode, and the device employing the multilayer electrode exhibits one-direction-emission property. At the same bias voltage, the brightness of the non-emission side is less than 3% of that of the emission side. The brightness from emission side and non-emission side are 15 550 and 387 cd/m² at 9.5 V, respectively. The devices attain its maximum current efficiency of 7.01 cd/A at 7.5 V, and the brightness from emission side and non-emission side are 4 968 and 151.7 cd/m², respectively. Besides, the device also shows an excellently angle-stable characteristic. As the viewing angle increases from 0° to 60°, the chromaticity coordinate only shift (-0.002, 0.001), which should be attributed to the relatively high transmission and low reflectivity of the Ag/Ge/Ag cathode.

Key words: organic light-emitting device; transparent; one-direction-emission

收稿日期: 2014-08-14; 修订日期: 2014-09-10

基金项目: 国家自然科学基金 (61474054, 61475060, 61306054, 61306055) 资助项目

1 引言

有机电致发光器件(OLED)具有全固化显示、轻薄、自发光、功耗低、响应速度快等优点,可实现重量轻、易携带、可弯曲的柔性显示。诸多迹象表明,OLED技术将有望成为下一代平板显示和照明的主流技术之一。近年来,OLED在照明显示领域的市场占有率逐渐提高。1987年,美国柯达公司的C. W. Tang等首次制备出三明治结构的OLED器件^[1]。此后,OLED技术得到了长足的发展^[2-7]。目前,OLED器件效率已经可以媲美甚至超过了荧光灯。2011年,德国德累斯顿工业大学的Leo教授等在nature杂志上报道了在1 000 cd/m²亮度下,功率效率达90 lm/W的白光OLED^[8]。到2012年为止,日本的Lumitec公司基于OLED技术已成功研制出在1 000 cd/m²下效率达到90 lm/W及寿命超过十万小时的白光照明面板,并且已经开始发售。根据光的出射方向,OLED器件可以分为三类:底发射器件(Bottom-emitting OLEDs, BOLEDs)、顶发射器件(Top-emitting OLEDs, TOLEDs)以及透明器件(Transparent OLEDs, TOLEDs)。在科技蓬勃发展的当今,人们对具有特殊功能的电子产品的需求日益增加。相对于其他两种结构,阴极、阳极皆采用半透明电极的透明OLED在照明应用上有着独特的用途,例如可以用于汽车车窗挡风玻璃、房屋窗玻璃、玻璃墙、眼镜、透明手机及手表等。迄今为止,一系列性能优良的透明OLED已被报道^[9-14],这些器件通常采用透明的铟锡氧化物(ITO)作为阳极,半透明的各种金属薄层作为阴极,都有着对称性或近似对称性的双向发射的特点,所产生的光在阴极和阳极两方向同时发射出来。2009年,我们课题组报道了基于银铟电极的透明白光OLED器件^[9],在10 V偏压时,顶部及底部方向的发光亮度分别为1 173 cd/m²及1 488 cd/m²。2013年,香港浸会大学的Zhu Furong教授等报道了在两个方向上发光亮度和发光光谱都具有较好对称性的白光透明器件,在6 V驱动电压下,阳极方向的发光亮度为1 173 cd/m²,色坐标为(0.35, 0.43),对应的阴极方向则分别为1 158 cd/m²和(0.36, 0.46)^[11]。

然而,在汽车车窗挡风玻璃、房屋窗玻璃、透明手机手表以及眼镜等应用条件下,双向发射的

透明器件会存在一定的资源浪费问题,甚至可能产生相当的光污染。因此,进行单向发射的半透明OLED器件研究是很有必要的。氧化铟锡(ITO)是常用的OLED电极材料,但由于其昂贵的价格、较差的柔韧性,研究人员正积极研发其他各种代替的电极材料。现在,具有制作工艺简单、导电性较好以及透过率较高等特点的金属半透明薄膜电极已被广泛使用于OLED器件。本文采用双层银(Ag)膜夹入有机物薄膜作为复合阳极,利用微腔效应使其对不同波段可见光具有选择性透过的特点来实现光的单向发射。在我们之前的研究中,仅有10 nm厚的Ag(1 nm)/Ge(1 nm)/Ag(8 nm)(AGA)复合电极已被证实为透射率高、导电性好的性能优良的电极^[15-16]。本文采用上述两种性能优良的复合电极制备了单向发射的半透明红光有机电致发光器件,其中Ag(25 nm)/4,7-二苯基-1,10-邻菲咯啉(Bphen, 70 nm)/Ag(25 nm)复合电极为阳极,10 nm的AGA为阴极,器件表现出良好的单向发射特性和光谱稳定性。

2 实验

透明玻璃衬底经过Decon90清洁液、去离子水超声清洗、干燥、紫外臭氧处理等步骤处理之后,置于多源有机分子气相沉积系统的腔室内,腔室真空度保持在 4×10^{-4} Pa左右。将各金属薄膜或有机功能层依次沉积于玻璃之上,蒸镀速率控制在0.1 nm/s左右,蒸镀过程中采用石英晶体膜厚监测仪对金属薄膜和有机功能层的厚度进行实时监测。阳极、阴极由金属掩模版定形,形成的器件的发光面积为10 mm²。样品的透射率采用Woollam公司M2000椭偏仪进行测试。器件的亮度-电流-电压、电致发光光谱、色度通过由计算机控制的Keithley 2400、柯尼卡美能达LS-110亮度计和Maya Pro2000光纤光谱仪所构成的测试系统进行测量。所有的测量均在室温大气环境中进行。

3 结果与讨论

图1所示为透明红光器件结构示意图。器件结构为玻璃衬底/Ag/Bphen/Ag/MoO₃/4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺](TAPC)/4,4',4'-三(咔唑-9-基)三苯胺(TCTA)/发光层/Bphen/8-羟基喹啉-锂(Liq)/AGA,其中MoO₃、

TAPC、TCTA 分别为阳极缓冲层、空穴注入层、空穴传输层/电子阻挡层, Bphen 为电子传输层, Liq 为阴极缓冲层。将红光磷光染料(乙酰丙酮)双(2-甲基二苯并[f, h]喹啉)合铱[$\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$]以 10% 的重量比均匀掺入到双极性主体 2,7-二(二苯基磷酰)-9-(4-二苯基胺)苯基-9'-苯基芴(POAPF)中, 形成掺杂性发光层。各功能层的厚度如图 1 所示。器件的阴极材料为 AGA, 阳极由两层 25 nm 的 Ag 层中夹入一层 70 nm 的 Bphen 构成, 即 Ag(25 nm)/Bphen(70 nm)/Ag(25 nm)(简称为 ABA 阳极)。

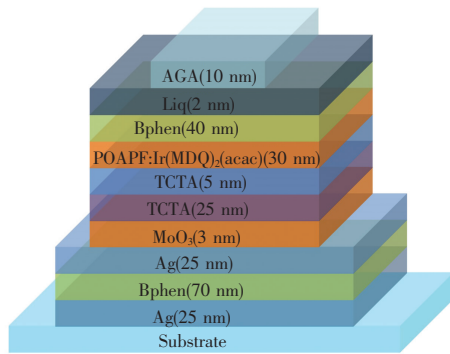


图 1 器件结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the device

首先, 我们研究了 ABA 阳极的光学特性。作为比较, 我们制备了具有相同金属厚度的银薄膜电极。图 2 为 ABA 阳极, 50 nm Ag 电极的实验和理论模拟透射率特性曲线, 以及实验测试的透明 OLED 器件的透射率。电极光学特性采用基于传输矩阵法的光学模型以及 Matlab 软件进行模拟分析。由图可以看出, 实验测试结果与理论模拟结果基本相符。50 nm 纯银薄膜在可见光区域透射率很低, 然而当这 50 nm Ag 被 70 nm Bphen 分开形成复合电极时, 复合电极在特性波段的透射率得到了明显改善。ABA 电极在 425 nm 处具有最大的透射率 55%, 在波长大于 600 nm 时的透射率几乎为零, 从而保证了红光器件的单向发射。复合电极所具有的光学特性是由于两层 Ag 膜形成的谐振腔存在共振隧穿效应所致, 满足共振条件的频率的光能够在 Bphen 中存在高增益的局域光场, 从而使得复合电极在此波长具有较高的透射率。并且此共振波长可以随着其腔长的改变而改变, 因而可以通过调整腔长来实现其他颜色的单向发射透明器件。由图还可以看出, 采用 ABA 阳极和 AGA 阴极的透明 OLED 在波长小于 550

nm 时都具备一定的透射率, 其在 400 ~ 500 nm 波长范围内的透射率约为 35%。

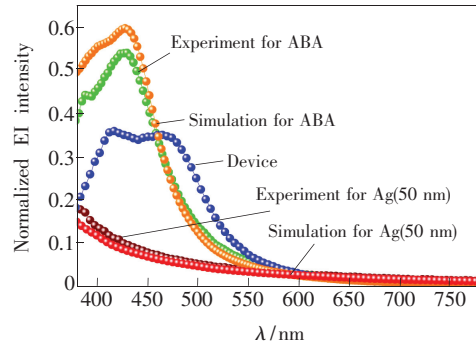


图 2 模拟仿真和实验测试的 50 nm Ag 薄膜和 ABA 微腔电极的透过率, 以及实验所测器件整体的透过率。

Fig. 2 Simulated and experimental transmissions of Ag (50 nm) and ABA, and experimental transmission of the device.

图 3 所示为透明器件的电流密度-电压以及发光亮度-电压特性曲线。在 3 V 驱动电压下, 器件在发射方向上的亮度达到 5 cd/m^2 , 高迁移率电子传输材料 Bphen、高迁移率空穴传输层材料 TAPC、合适的阳极和阴极缓冲层以及双极传输母体 POAPF 的使用保证了器件具有良好的载流子注入和传输特性, 导致器件具有低的开启和工作电压。在 9.5 V 驱动电压下, 器件在发射方向和非发射方向上都达到其最大亮度, 发射方向上器件的最大亮度可达 15550 cd/m^2 , 而非发射方向的亮度仅为 387 cd/m^2 。在正常工作电压下, 非发射方向上的亮度皆不到发射方向上的 3%, 表明该透明器件是单向发射性器件。

图 4 为器件的电流效率-发光亮度特性曲线。在 7.5 V 驱动电压下, 器件达到其最大效率, 发射

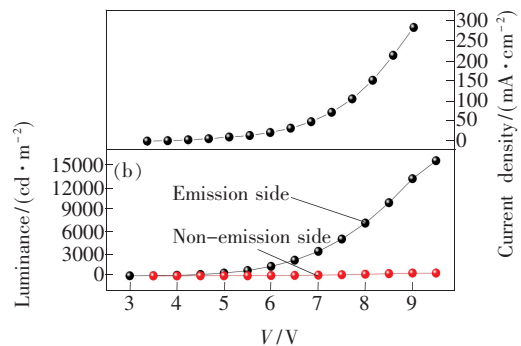


图 3 器件的电流密度-电压 (a) 以及发光亮度-电压 (b) 特性曲线

Fig. 3 Current density-voltage (a) and luminance-voltage (b) characteristics of the device

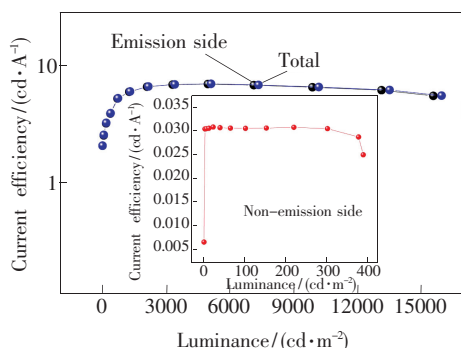


图 4 器件的电流效率-发光亮度特性曲线

Fig. 4 Current efficiency-luminance characteristic of the device

方向上可达 6.98 cd/A , 非发射方向为 0.03 cd/A , 总的电流效率为 7.01 cd/A , 可与我们之前报道的基于红光磷光材料 $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ 的顶发射红光器件的性能相媲美^[15]。由图 4 还可以看出, 器件有着较缓慢的效率滚降特性。在发射方向上, 从最高效率时的亮度到 $10\,000 \text{ cd/m}^2$ 亮度, 效率滚降只有 6.8% , 意味着其在高亮度下也能保持较好的效率。我们认为器件效率滚降的改善可归因于以下两点: 首先, POAPF 双极传输母体可以拓宽激子的复合区域, 降低激子在复合区的猝灭; 其次, 器件中的微腔效应会缩短三线态激子的寿命。

图 5 所示为器件在不同电压下的归一化电致发光光谱。器件的发光特征峰在 615 nm 左右, 对应于染料 $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ 的特征发光, 并且未观察到传输层材料及母体材料的发光, 说明主客体之间的能量转移是充分的。随着驱动电压的变化, 器件光谱没有发生明显改变, 有着良好的稳定性。当驱动电压从 4 V 增加到 8 V 时, 器件色坐标仅从 $(0.626, 0.375)$ 变化到 $(0.622, 0.376)$, 即仅移动了 $(-0.004, 0.001)$ 。

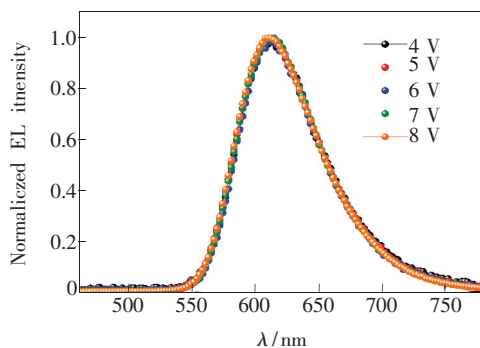


图 5 器件归一化电致发光光谱随电压的变化特性

Fig. 5 Normalized EL spectra of the device at different bias

器件光谱也有着良好的角度稳定性。图 6 所示为当驱动电流为 1 mA/cm^2 时, 器件在不同视角下的归一化电致发光光谱。从图中看出器件没有明显的角度特性, 当视角从 0° 变化到 60° 时, 器件的色坐标仅从 $(0.624, 0.375)$ 变化到 $(0.622, 0.376)$, 即仅改变了 $(-0.002, 0.001)$ 。该器件如此良好的角度稳定性, 应归功于 AGA 阴极和 ABA 阳极在可见光区域的低反射率。与常规金属电极形成的谐振腔相比, 这两种电极形成的谐振腔中存在的微腔效应较弱, 因此器件的光谱随视角的变化未发生明显的变化。此外, 在图 6 中还可以看到, 器件中较弱的微腔效应在保证光谱良好的角度稳定性的同时, 仍然可以使器件发光强度主要集中在 30° 视角范围内, 所以此器件结构可以有效避免侧向损耗, 从而提高了光取出效率。

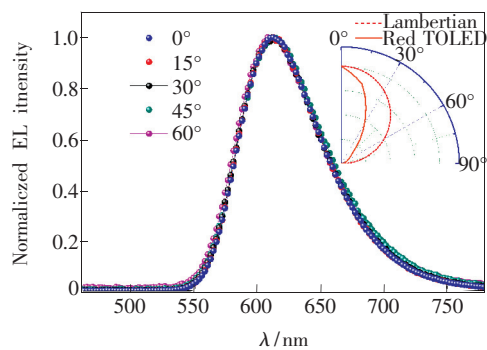


图 6 器件在不同视角下的归一化电致发光光谱, 插图为发光强度随角度的变化特性。

Fig. 6 Normalized EL spectra of the device under different view angle. Inset is the emission intensity variation with the view angle.

4 结 论

采用 Ag/Bphen/Ag 复合阳极和 Ag/Ge/Ag 复合阴极结构, 成功制备了单向发射性的红光透明有机发光器件。器件在非发射方向的最大亮度为 387 cd/m^2 , 远小于发射方向的最大亮度 $15\,550 \text{ cd/m}^2$, 而且在相同偏压下, 其非发射方向的亮度始终小于发射方向 3% 的亮度。该红光器件最大电流效率为 7.01 cd/A , 且效率滚降缓慢。器件光谱有着良好的稳定性, 并且随着驱动电压或视角变化, 器件的光谱也没有明显的变化。本文的工作将为实现光谱稳定、单向发射的透明器件提供了一种可行的方法。

参 考 文 献:

- [1] Tang C W, VanSlyke S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51(12):913-915.
- [2] Chen Y, Zhao F, Zhao Y, *et al.* Ultra-simple hybrid white organic light-emitting diodes with high efficiency and CRI trade-off: Fabrication and emission-mechanism analysis [J]. *Org. Electron.*, 2012, 13(12):2807-2815.
- [3] Gao Q, Yin Y M, Yu J, *et al.* High efficiency phosphorescent organic light emitting devices based on bipolar host [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2014, 35(6):717-721 (in Chinese).
- [4] Liu J, Xie W F. Integrated optoelectronic performance test system for OLEDs [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.* (液晶与显示), 2013, 28(1):132-137 (in Chinese).
- [5] Baldo M A, O'Brien D F, You Y, *et al.* Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices [J]. *Nature*, 1998, 395(6698):151-154.
- [6] Jou J H, Hsieh C Y, Tseng J R, *et al.* Candle light-style organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, 23(21):2750-2757.
- [7] Chang Y L, Song Y, Wang Z, *et al.* Highly efficient warm white organic light-emitting diodes by triplet exciton conversion [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, 23(6):705-712.
- [8] Reineke S, Lindner F, Schwartz G, *et al.* White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency [J]. *Nature*, 2009, 459(7244):234-238.
- [9] Zhang T, Zhang L, Ji W, *et al.* Transparent white organic light-emitting devices with a LiF/Yb:Ag cathode [J]. *Opt. Lett.*, 2009, 34(8):1174-1176.
- [10] Liang T J, Zhang F H, Ding L. Transparent organic light emitting diodes using a multilayer oxide as a composite cathode [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.* (液晶与显示), 2012, 27(1):43-46 (in Chinese).
- [11] Hong C W, Lam T H, Zhu F, *et al.* High performance semitransparent phosphorescent white organic light emitting diodes with bi-directional and symmetrical illumination [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 102(15):153308-1-3.
- [12] Zhang Z, Yan P, Yue S, *et al.* High performance top-emitting and transparent white organic light-emitting diodes based on Al/Cu/TcTa transparent electrodes for active matrix displays and lighting applications [J]. *Org. Electron.*, 2013, 14(6):1452-1457.
- [13] Yamamori A, Hayashi S, Koyama T, *et al.* Transparent organic light-emitting diodes using metal acetylacetonate complexes as an electron injective buffer layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78(21):3343-3345.
- [14] Lee J, Hofmann S, Furno M, *et al.* Systematic investigation of transparent organic light-emitting diodes depending on top metal electrode thickness [J]. *Org. Electron.*, 2011, 12(8):1383-1388.
- [15] Liu S, Liu J, Wen X, *et al.* Angle-stable RGBW top-emitting organic light-emitting devices with Ag/Ge/Ag cathode [J]. *Opt. Lett.*, 2013, 38(10):1742-1744.
- [16] Liu S, Liu W, Yu J, *et al.* Silver/germanium/silver: An effective transparent electrode for flexible organic light-emitting devices [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2(5):835-839.



纪永成(1981 -),男,吉林长春人,工程师,2011年于吉林大学获得硕士学位,主要从事半导体器件测试方面的研究。
E-mail: jiyce@jlu.edu.cn



谢文法(1978 -),男,福建三明人,教授,博士生导师,2004年于吉林大学获得博士学位,主要从事有机光电器件方面的研究。
E-mail: xiewf@jlu.edu.cn