文章编号:1000-7032(2015)11-1294-06

# 基于 Ag/Ge/Ag 阳极的蓝光顶发射有机电致发光器件

张乐天\*, 刘士浩, 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:** 通过在 Ag 层中引入一层 Ge 薄膜,获得了具有低反射率和高反射相移的 Ag/Ge/Ag 复合阳极,并制备 了基于该阳极的蓝光顶发射有机电致发光器件。阳极高的反射相移使得器件在有机层厚度为 100 nm 时获得 了顶发射蓝光发射,且阳极较低的反射率减弱了器件内的微腔效应,使得其电致发光光谱在不同视角下具有 良好的稳定性。当 Ge 的厚度为 20 nm 时,器件性能表现最为优良,最高亮度和最大电流效率分别可达 3 612 cd/m<sup>2</sup> 和 5.4 cd/A,且色坐标在视角从 0°变化到 60°时仅移动了(0.007, 0.006)。

**关 键 词:**有机发光器件;顶发射;蓝光 中图分类号:TN383<sup>+</sup>.1 **文献标识码:**A **DOI**:10.3788/fgxb20153611.1294

## Blue Top-emitting Organic Light-emitting Devices Based on Ag/Ge/Ag Anode

ZHANG Le-tian\*, LIU Shi-hao, 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: zlt@jlu.edu.cn

**Abstract**: The low-reflectivity Ag/Ge/Ag anode obtained by inserting germanium into sliver is used to fabricate the blue top-emitting organic light-emitting devices. Top-emitting blue emission can be achieved in the device with 100 nm organic layers due to the high phase change on reflection of the anode. The low reflectivity of the anode is helpful to weaken the microcavity existing in the devices, resulting in the angle-stable blue emission. When Ge thickness is 20 nm, the performance of the device is the best. The maximum luminance and current efficiency of the device are 3 612 cd/m<sup>2</sup> and 5.4 cd/A, respectively, and its chromaticity coordinates only shift (0.007,0.006) with the view angle from 0° to 60°.

Key words: organic light-emitting device; top-emitting; blue

1引言

有机电致发光器件(Organic light-emitting device, OLED)具有薄、轻、视角宽、主动发光、响应 速度快、易于实现柔性显示等优点,得到科学界和 产业界高度的关注,是具有很强竞争力和市场潜 力的新一代平板显示技术<sup>[16]</sup>。根据光的出射方 向,OLED 可分为底发射型和顶发射型<sup>[7]</sup>。由于 光从顶部电极发射,顶发射器件的驱动晶体管可 以置于器件下方,使显示器能够获得高的开口率。 此外,在顶发射结构中,光不通过衬底发射,扩大 了衬底材料的选择范围,使衬底材料不再局限为 高透光的材料。因此,顶发射器件的研究是目前 OLED 研究的重要研究方向<sup>[8-10]</sup>。

收稿日期: 2015-08-04;修订日期: 2015-09-01

基金项目:国家自然科学基金(61474054,61475060,61177026)资助项目

由于 Ag 薄膜具有良好的导电特性、简易的 制备工艺,常常作为顶发射器件中的半透明顶电 极;但由于银具有较高的反射率,使得顶发射器件 存在较强的微腔效应。虽然微腔效应在顶发射器 件的许多研究中被证实有利于绿光器件实现更高 的效率,但是它不利于蓝、白光顶发射器件的实 现,因此关于蓝、白光顶发射器件的报道相对较 少<sup>[11-14]</sup>。通常而言,有机发光器件在厚度为100 nm 时具有较好的性能,但为了获得在蓝光波段 (约为470 nm)共振的器件,器件厚度必须减少或 增加到一定厚度。膜层太薄时,器件很容易短路, 稳定性差;而膜层太厚时,器件开启电压很高,效 率低。此外,微腔效应的存在也使顶发射器件光 谱在不同视角下难以保持稳定,存在明显的角度 依赖性。

目前,蓝光顶发射器件的研究主要致力于提 高半透膜顶电极的透射率,减弱器件的微腔效应, 如在半透膜顶电极上生长一层具有高折射率的电 介质材料以及减薄银膜厚度等。2011年,南京邮 电大学的陈淑芬等在半透明 Sm: Ag 电极上引入 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline(BCP) 作为光取出层,获得了最高亮度为8029 cd/m<sup>2</sup>、 最高电流效率为 4.02 cd/A 的蓝光顶发射器件, 器件也可获得较高的色彩饱和度,其 CIE 色坐标 为(0.17,0.40)<sup>[15]</sup>。我们课题组在 2014 年实现 了厚度仅为10 nm 的半透明复合阴极,并基于该 电极实现了性能优良、角度稳定的顶发射器 件<sup>[16]</sup>。然而,由于生长模式的限制,Ag 必须达到 一定厚度才能够形成连续导电膜,因此难以进一 步通过提高半透明 Ag 电极的透过率来改善器件 的微腔效应。为了进一步改善器件的微腔效应, 采用不同材料、不同结构底电极的蓝光顶发射器 件已有相关的报道。2013年,纪文宇等[17]研究 了 Ag、Al、Au 电极对蓝光器件的影响,结果表明, 采用AI作为底部阳极的器件可以拥有更高的效 率和更厚的有机层。2014年,李爱武等[18]在具 有光栅结构的衬底上制备了蓝光顶发射器件,其 光谱没有明显的角度依赖性,发光特性与朗伯体 相近。我们前期的研究工作表明,在 Ag 膜中引 入一层半导体材料 Ge 可以有效地改变 Ag 的光 学性能<sup>[19]</sup>。本文通过在阳极 Ag 中引入 Ge,改变 了阳极的反射率等光学特性,并基于该阳极实现 了性能优良、光谱稳定的蓝光顶发射器件。

## 2 实 验

在本实验中,各有机功能层及电极皆采用真 空蒸镀的方式制备。器件的衬底透明为光学玻 璃,使用迪康90清洁液、去离子水进行超声清洗 并经烘干箱干燥之后,被放置在真空度低于4× 10<sup>-4</sup>Pa的多源有机分子气相沉积系统中。采用 石英晶体膜厚监测仪对各层薄膜的蒸镀速度及厚 度进行实时监测,各金属、有机薄膜以0.1~0.2 nm/s左右的速率依次沉积于玻璃衬底上。阳极、 阴极由相应的掩模版进行定形,形成4个发光面 积为10 mm<sup>2</sup>的发光器件。器件的亮度-电流-电 压、电致发光光谱和色坐标由吉时利-2400、柯尼 卡美能达 LS-110亮度计和 Maya Pro 2000光纤光 谱仪所构成的 OLED 器件光电性能集成测试系统 在室温条件大气环境中完成<sup>[4]</sup>。

### 3 结果与讨论

为了研究 Ag 薄膜阳极引入不同厚度的 Ge 对器件性能的影响,我们按照常规器件的有机层 厚度(100 nm)设计并制备了相关蓝光顶发射器 件,其器件结构如图 1 所示,其中 MoO<sub>3</sub> 为空穴注 入层, Di-[4-(N, N-ditolyl-amino)-phenyl] cyclohexane (TAPC)和4,4',4"-tris (carbazol-9-yl)-triphenylamine (TCTA)为空穴传输层同时起到阻挡 电子的作用,4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline (Bphen)为电子传输层,8-Hydroxy- quinolinolatolithium (Liq)为电子注入层,22 nm Ag 电极为半 透明阴极。蓝光器件发光层为主客体掺杂结构, 其中主体为 2,7-bis (diphenylphosphoryl)-9-[4-(N,N-dipheny-lamino) phenyl]-9-phenylfluorene





- 图 2 (a)器件在 1 000 cd/m<sup>2</sup> 亮度下的归一化发光光谱, 插图为 Ag/Ge/Ag 电极的反射率及反射相移理论 模拟曲线;(b) 100 nm 有机层中的相位变化及两电 极处的反射相移曲线。
- Fig. 2 (a) Normalized EL spectra of the devices at 1 000 cd/m<sup>2</sup>. Insets are the simulation results of the refelction of Ag/Ge/Ag and phase shifts. (b) Calculated round-trip phase changes for 100 nm organic layers and phase shifts on reflection at anode and cathode.

(POAPF),客体为 bis(3,5-difluoro-2-(2-pyridyl) phenyl-(2-carboxypyridyl) iridium(Ⅲ)(Firpic), 各器件发光层客体掺杂比例都为 8% 的质量比。 阳极为采用不同厚度 Ge 的 Ag/Ge/Ag 电极,Ge 的厚度分别为 0,10,20,30 nm,对应的器件命名 为器件 A、B、C 和 D。

首先,我们研究了在阳极引入不同厚度 Ge 对器件发光光谱的影响。图 2 为 4 个器件在 1 000 cd/m<sup>2</sup> 亮度下的归一化电致发光光谱,插图 为不同厚度 Ge 电极的反射率及反射相移理论模 拟曲线。从器件光谱图中可以看出,4 个器件的 电致发光光谱都存在 2 个波峰,引入 Ge 的 3 个器 件的发光主峰都在 475 nm 左右,与基于 Firpic 底 发射器件的发光主峰 473 nm 相近<sup>[19]</sup>;而没有引 入 Ge 的器件的发光主峰在 508 nm 左右。此外, 随着 Ge 厚度的增加,器件在 500 nm 处侧峰的发 光强度逐渐变弱。由于各个器件发光客体掺杂浓 度相同,因此我们可以排除 Firpic 自吸收现象及 激基复合物发光对光谱产生的影响<sup>[20]</sup>。以上现 象可以从 Ge 对阳极反射率及反射相移的影响来 考虑。由图可以看出,相对于 Ag 电极,引入 10 nm Ge 的电极在 450~550 nm 波长范围内的反射 相移变化较小,因此引入 10 nm Ge 的 Ag/Ge/Ag 电极的共振峰与 Ag 电极器件相近,维持在 500 nm 左右;但由于引入 10 nm Ge 后其反射率发生 显著变化,因此该器件光谱中 475 nm 的本征峰仍 占主导。引入 20 nm 及 30 nm Ge 后,阳极的反射 相移显著增加,意味着器件共振峰将发生明显蓝 移,且阳极反射率随着引入 Ge 厚度增加而增加, 导致了侧峰随引入 Ge 厚度的增加而减弱。根据 法布里-珀罗谐振方程<sup>[21]</sup>:

$$\sum_{i} \frac{4\pi d_{i} n_{i}(\lambda)}{\lambda} - \varphi_{t}(\lambda) - \varphi_{b}(\lambda) = 2m\pi,$$
(1)

其中,2m<sup>π</sup>为谐振条件,m 为整数的模数,d<sub>i</sub>为有 机层厚度,n<sub>i</sub>为有机材料折射率, $\varphi_i$ 为在顶电极处 相移, $\varphi_b$ 为在底电极处相移。我们计算了在两电 极之间 100 nm 有机层中光传播产生的相位变化 以及阴极和阳极产生的反射相移,如图 2(b)所 示。根据曲线交点得到器件 A、B、C 和 D 的共振 峰理论值分别为 502.7,488.6,470.6,470.0 nm, 其中器件 A、C、D 的共振峰与它们的发光主峰 508.4,470.5,470.3 nm 相近,器件 B 则与它的侧 峰 491.8 nm 相近。结果表明理论分析与实验结 果符合得很好。

为了研究 Ge 的引入对器件电致发光光谱角 度依赖特性的影响,我们对器件在 0°~60°视角 下的光谱进行了研究。图 3 为具有不同厚度 Ge 的顶发射蓝光器件在不同视角下的归一化电致发 光光谱。由图可以看出,Ge 的引入对器件电致发 光光谱的角度依赖性有着明显的改善作用,当视 角从 0°增加到 60°时,器件 A 的光谱发生了明显 的蓝移,其主峰从 508 nm 移动到 475 nm,色坐标 由(0.135, 0.507)移动到(0.123, 0.231)。当我 们在 Ag 电极中引入 Ge 后,器件光谱的角度依赖 性则得到了明显的改善,当视角从 0°增加到 60° 时,器件 B、C、D 的光谱都保持非常稳定,主峰始 终维持在 475 nm 左右,没有发生明显的蓝移。此 外,从图中还可以看到,当 Ge 厚度在 20 nm 时,器 件光谱的视角稳定性最好,视角从 0°变化到 60° 时,器件的色坐标变化仅为(0.007,0.006); 而 在 Ge 厚度为 10 nm 或 30 nm 时,器件的色坐标也 仅分别变化了(-0.001,-0.036)和(0.011, -0.020)。器件良好的光谱角度稳定特性主要归 因于 Ag/Ge/Ag 复合阳极较低的反射率。

图 4 所示为具有不同厚度锗的顶发射蓝光器 件在不同电压下的归一化电致发光光谱。从图中 可以看出,随着电压的升高,蓝光顶发射器件的电 致发光光谱都保持非常稳定,没有发生明显的变





Fig. 4 Normalized EL spectra of the devices at different bias voltages

化。未引入 Ge 的蓝光顶发射器件的发光主峰始 终保持在 520 nm 左右,而引入 Ge 的 3 个器件的 发光主峰则都稳定在 475 nm 处,与底发射表现相 同。结果表明,以上顶发射器件中的载流子和激 子都被很好地限制在发光层中。



图 5 器件的亮度-电流密度特性曲线,插图为器件的电流密度-电压特性曲线。

Fig. 5 Luminance-current density characteristics of the devices. Inset is the current density-voltage characteristics.

接着,我们又研究了在阳极引入不同厚度的 Ge 对器件电学性能的影响。图 5 为器件的亮度-电流密度特性曲线,插图为器件的电流密度-电压 特性曲线。由图可以看出,器件的电流密度在阳 极引入 Ge 后明显减小,且随着 Ge 厚度的增加而 越来越小。以8V驱动电压为例,器件A、B、C、D 的电流密度依次为76.4,15.7,9.9,6.7 mA/cm<sup>2</sup>。 Ge 的引入造成的电流密度的减小是由于 Ge 的半 导体材料特性所导致的,相对于金属 Ag,半导体 材料 Ge 具有更低的电导率,因此 Ge 的引入将会 影响器件空穴的注入。从图中还可以看出,器件 A 具有最高的亮度,其最高亮度达到 14 520 cd/ m<sup>2</sup>,器件 B、C、D 的最高亮度则分别为 4 696, 3 612,2 959 cd/m<sup>2</sup>。器件 A 的亮度明显高于其他 几个引入 Ge 的器件,这是由于器件 A 的主发光 峰为 508 nm, 即其发光为蓝绿色发光, 而其他 3 个器件的发光则集中在蓝光区域。此外, Ag/Ge/ Ag复合阳极较低的反射率,导致器件的微腔效应 较弱也是器件亮度低的原因。

图 6 所示为器件的电流效率-亮度特性曲线, 插图为器件的 CIE 色坐标。从图中可以看出,器 件 A 具有最高的效率,其最高电流效率可达 16.5 cd/A,器件 B、C、D 的最高电流效率则分别为5.5, 5.4,3.8 cd/A。器件 A 的效率明显高于其他几个 引入 Ge 的器件,这是由于器件 A 的发光强度主 要集中在绿光区域,而其他 3 个器件则集中在蓝光 部分。此外,由于 Ge 对于蓝光的吸收较强,随着引 入 Ge 厚度的增加,器件 D 的效率也出现明显下 滑。从插图器件的色坐标可以看出,随着引入 Ge 厚度的增加,尽管器件的效率出现了下降,但是器 件的蓝光色纯度也逐渐提高,当 Ge 的厚度为 20 nm 时,器件的色坐标为(0.143, 0.292),是有报道 的色纯度较高的蓝光顶发射器件。



图 6 器件的电流效率-亮度特性曲线,插图为器件的 CIE 色坐标。

Fig. 6 Current efficiency-luminance characteristics of the devices. Inset is their CIE coordinates.

#### 4 结 论

采用 Ag/Ge/Ag 复合电极作为阳极制作了蓝 光顶发射有机电致发光器件,并详细研究了其光 电性能。相对于银阳极的器件,基于 Ag/Ge/Ag 阳极的蓝光顶发射器件具有色纯度更高的蓝光发 射,并且其电致发光光谱在不同视角下保持非常 稳定。当在 Ag 电极中引入 Ge 的厚度为 20 nm 时,器件性能表现最为优良,其最高亮度为 3 612 cd/m<sup>2</sup>,最高电流效率为 5.4 cd/A,色坐标在视角 从 0°变化到 60°时仅移动(0.007, 0.006)。

#### 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

- [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] Ji Y C, Liu S H, Liu W B, et al. One-direction-emission red transparent organic light-emitting devices [J]. Chin. J. Lumin. (发光学报), 2014, 35(11):1354-1358 (in Chinese).
- [6] 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.
- [7] Lee C J, Pode R B, Moon D G, et al. On the problem of microcavity effects on the top emitting OLED with semitransparent metal cathode [J]. Phys. Stat. Sol. (a), 2004, 201(5):1022-1028.
- [8] Riell H, Karg S, Beierlein T, et al. Phosphorescent top-emitting organic light-emitting devices with improved light outcoupling [J]. Appl. Phys. Lett., 2003, 82(3):466-468.
- [9] Liu S H, Wen X M, Liu W B, et al. Angle-stable top-emitting white organic light-emitting devices employing a down-conversion layer [J]. Curr. Appl. Phys., 2014, 14(11):1451-1454.
- [10] Wang Q, Chen Y H, Chen J S, et al. White top-emitting organic light-emitting diodes employing tandemstructure [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101(13):133302-1-3.
- [11] Liu W B, Liu S H, Yu J, et al. Efficient inverted organic light-emitting devices with self or intentionally Ag-doped interlayer modified cathode [J]. Appl. Phys. Lett., 2014, 104(9):093305-1-3.
- [12] Liu Y F, Feng J, Yin D, et al. Viewing-angle independence of white emission from microcavity top-emitting organic lightemitting devices with periodically and gradually changed cavity length [J]. Org. Electron., 2013, 14(6):1597-1601.
- [13] Freitag P, Reineke S, Olthof S, et al. White top-emitting organic light-emitting diodes with forward directed emission and high color quality [J]. Org. Electron., 2010, 11(10):1676-1682.
- [14] Xie G H, Zhang Z S, Xue Q, et al. Highly efficient top-emitting white organic light-emitting diodes with improved contrast and reduced angular dependence for active matrix displays [J]. Org. Electron., 2010, 11(12):2055-2059.
- [15] Xie J, Chen C Y, Chen S F, et al. Blue top-emitting organic light-emitting devices based on wide-angle interference enhancement and suppression of multiple-beam interference [J]. Org. Electron., 2011, 12(2):322-328.
- [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):835-840.
- [17] Wang J, Ji W Y, Zhu H B, et al. Metal-anode-dependent spectra and efficiency in blue top-emitting organic light-emitting devices [J]. Org. Electron., 2013, 14(3):723-729.
- [18] Wang Y H, Cui H F, Zhang Y F, et al. Eliminate the angular dependence of blue emission top-emitting organic lightemitting devices by integrating gratings [J]. Optik, 2014, 125(6):1711-1714.
- [19] 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.
- [20] Wang J, Zhang F, Wang Y, et al. Emission colour-tunable phosphorescent organic light-emitting diodes based on the selfabsorption effect and excimer emission [J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 2013, 46 (1):015104-1-6.
- [21] Xie W F, Chen S F, Zhang L T, et al. Top-emitting organic light-emitting devices with different-thickness top silver cathodes [J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 2007, 40(19):5888-5891.



**张乐天**(1977 -),女,吉林长春人, 博士,副教授,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: zlt@ jlu. edu. cn