

有机薄膜电致发光器件的光学微腔效应*

刘祖刚 唐春玖 赵伟明 蒋雪茵 张志林 许少鸿

(上海大学材料学院, 上海 201800)

摘 要 制备了以铝掺杂氧化锌(AZO)透明导电膜为阳极的有机薄膜电致发光微腔器件,研究了垂直的光学法布里-珀罗(Fabry-Perot)微共振腔对有机器件的自发发射的微腔效应。发现了光谱窄化、发光强度增加及发射的角度依赖关系等现象。具有微腔结构的器件发射谱半高宽只有 14 nm,而非微腔器件在 100 nm 以上;微腔器件的峰高比非微腔的器件高一倍以上,微腔器件的发射峰随测量角的增大而“蓝移”。用 TiO₂ 作填充调节层或用不同厚度的 AZO 层来改变腔的光学厚度,得到了不同发光颜色。

关键词 法布里-珀罗微腔, 电致发光, 自发发射, 有机薄膜。

1 引 言

近年来,在有机薄膜电致发光(thin film electroluminescence, 简称 TFEL)器件研究方面取得了很大的进展。有机薄膜电致发光器件在低的直流电压驱动下,能产生高亮度、高效率的各种颜色的发光^[1-3]。它在平板显示方面显示出十分诱人的应用前景,但是有机薄膜电致发光器件存在着发射带宽的缺点,峰的半高宽在 100 nm 左右,不利于全色显示。

而尺寸在 0.1~10 μm 的光学微共振腔在凝集态系统中得到了广泛的研究^[4,5]。其中无机半导体量子阱微激光器的演示^[6],显示了基础研究和可能的应用的巨大潜力。在对自发发射的有可能应用的最重要的效应是改变发射的模式和增强发射的强度^[7]。

有人根据有机薄膜器件中各种薄膜的厚度很薄,其总厚度小于发光波长的特点,利用它的金属电极作全反射面,加上多层介质膜作半透镜面,制成光学微腔器件,得到了窄化并加强了的发光^[8-14]。并通过改变腔的总光学厚度,得到了纯色的单模器件、混色的双模以及白色的三模器件^[15-17]。目前这些器件都是用 ITO 作透明电极。作者在用铝掺杂氧化锌(Al·ZnO 以下简称 AZO)作有机电致发光器件的阳极时^[18],发现了 AZO 器件发光效率高,稳定性较好,同时具有使发射光谱窄化的效应。作者试图用 AZO 作阳极来制备具有微腔结构的器件。

本文报道以 AZO 为透明电极的具有微腔结构的有机薄膜电致发光器件。并通过改变填充层的厚度来改变共振腔的光学厚度,进而控制微腔器件的自发发射共振模式,最后控制器件的颜色。

* 上海市科技发展基金资助课题。

收稿日期:1997-06-04; 收到修改稿日期:1997-07-10

2 实 验

2.1 微腔器件的结构

微腔器件具有如图 1 所示的结构。AZO/SA/Alq₃/Al 形成有机电致发光器件。其中透明导电的 AZO 作为阳极, 金属 Al 作为阴极, 苯乙烯胺衍生物(Styrylamine, 简称 SA) 作为空穴传导层, 8-羟基喹啉铝螯合物(Alq₃) 作为发光层。再用 $\lambda/4$ 堆积(Quarter wavelength stacks 简称 QWS) TiO₂/SiO₂ 三层交替层反射膜作为该法布里-珀罗微共振腔的一个半反镜面, 利用有机电致发光器件的金属电极作为微腔的另一个全反镜面。

2.2 微腔器件的制备

在光学玻璃或石英玻璃基片上用电子束蒸发方法交替沉积三层光学厚度为 $\lambda/4$ 的 TiO₂ 和 SiO₂。TiO₂ 和 SiO₂ 的折射率分别为 2.20 和 1.46。选择三层交替层是为了使波长定为有机发光器件的中心波长 550 nm。得到的 TiO₂/SiO₂ 多层反射膜的透射光谱如图 2 所示, 在 460 ~ 620 nm 之间有较小的透过率, 透过率低于 50%。

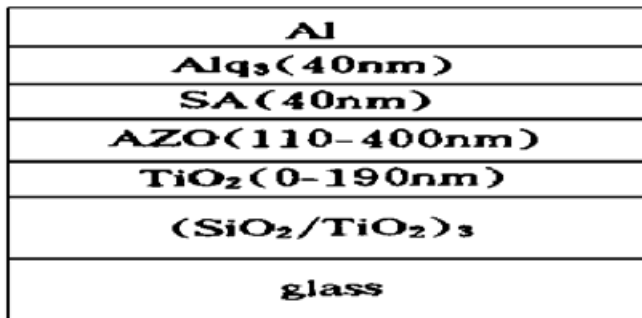


Fig. 1 Structure of microcavity organic

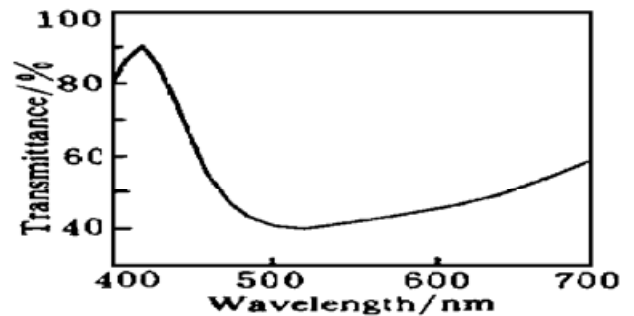


Fig. 2 Transmittance of QWS

在多层发射膜的上面蒸发不同厚度 TiO₂ 作为共振腔光学厚度的调节层, 用溅射的方法沉积不同厚度的 AZO 透明导电膜作为有机电致发光器件的阳极, 同时来调节腔的光学厚度。把 AZO 腐蚀成所需要的 5 nm 宽的条状。然后分别沉积有机空穴传导层 SA 和发光层 Alq₃。两者的厚度均为 40 nm, 使发光层的发光偶极子处在腔中纵共振驻波的波腹。在有机层之上再沉积约 200 nm 厚的金属 Al 作为电致发光器件的阴极和微腔的全反镜面。

为了比较, 同时在没有多层反射膜的基片一同时蒸发 AZO、SA、Alq₃ 和 Al 电极作为没有微腔结构的普通有机发光器件。

2.3 微腔效应的测量

分别测定带微腔结构和不带微腔结构的有机发光器件的电致发光光谱。测量方向垂直于器件表面, 测量仪为日立 850 荧光分光光度计, 器件的驱动电压由双稳直流电源提供。

微腔器件发射的角度关系是这样测量的, 把器件垂直固定在可旋转平台上, 使器件的表面以不同的角度对准光谱仪的探测器。器件表面垂直对立于探测器时的测量角度定为 0°, 转动样品平台, 测定不同测量角度时器件的发射光谱。

3 结果与讨论

3.1 微腔器件的光谱窄化

从垂直于器件表面的方向测量具有微腔结构的有机发光器件和不具有微腔结构的普通有机发光器件的光谱, 如图 3 所示。可见具有微腔结构的器件的光谱明显窄化。非微腔器件的

电子发光光谱是 460 nm~700 nm 之间的宽带, 半高度约为 100 nm。而微腔器件的电子发光光谱是 540 nm 处的窄峰, 峰的半高宽只有 15 nm。另在 460 nm 和 660 nm 处分别出现很弱的窄峰。比较二者的强度也可看出, 微腔器件的峰强比非微腔器件在该处的发光强度高出两倍多。光谱窄化和发光强度的增加, 是光学共振腔对自发发射的两种效应。

3.2 微腔器件的发射随测量角度的变化

具有微腔结构的有机发光器件的发射还有强烈的角度依赖关系。随测量角度的不同, 器件的发射光谱有较大的改变, 如图 4 所示。以垂直于器件表面的方向为 0° 测量角, 随着测量角度的增大, 测量到的峰值向短波方向移动, 这与文献[19]的结论相一致。测量角为 0° 时, 峰值波长为 540 nm; 测量角为 30° 时, 峰值波长移到 520 nm; 测量角超过 45° 时, 出现两个峰, 峰值波长分别在 475 nm 和 580 nm。其中 475 nm 的峰对应于测量角为 0° 的 540 nm, 580 nm 处的峰强度更大, 可能对应于 0° 测量角时的 660 nm 处的弱峰。因为蓝移到了多层的反射膜的低透射区而因多次反射得到加强。

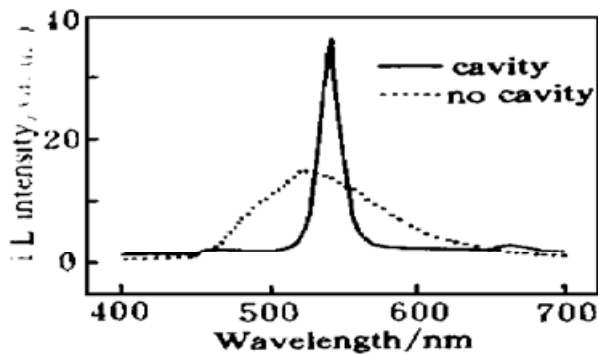


Fig. 3 EL spectra of cavity and non-cavity LED

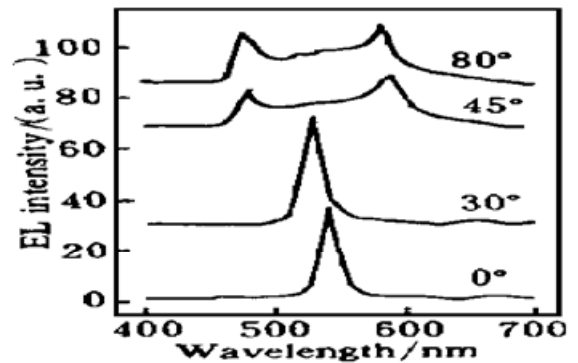


Fig. 4 EL spectra of microcavity LED measured at different direction

3.3 改变腔的光学厚度, 微腔器件的发射光谱变化

光学微腔器件的总光学厚度为

$$L = \frac{\lambda}{2} \left[\frac{n_{\text{eff}}}{\Delta n} \right] + \left| \frac{\Phi_m \lambda}{4\pi} \right| + \sum_i n_i d_i + n_{\text{TiO}_2} d_{\text{TiO}_2} + n_{\text{AZO}} d_{\text{AZO}}$$

式中 λ 为真空波长, n_{eff} 为 $\lambda/4$ 堆积的有效折射率, Δn 为组成 $\lambda/4$ 堆积的两种材料的折射率的差值, n_i 、 n_{TiO_2} 、 n_{AZO} 和 d_i 、 d_{TiO_2} 、 d_{AZO} 分别为有机层、透明电极 AZO 的填充层 TiO_2 的折射率及厚度。式中第一项对应于光在多层反射膜半反射镜中心的有效穿透深度, 三、四、五项分别是有机层的光学厚度, 填充层 TiO_2 和透明电极 AZO 所贡献的光学厚度。第二项是因金属全反射镜的相移而引起的附加光程, 其中 Φ_m 是由下式决定的光在金属/有机界面的相移

$$\Phi_m = \arctan \left[\frac{2n_m k_m}{n_s^2 - n_m^2 - k_m^2} \right]$$

式中 n_m 、 k_m 分别为金属的复数折射率的实部和虚部, n_s 为与金属相接触的有机层材料的折射率。

如果 $\lambda/4$ 的堆积半反镜面、金属全反射面和有机层一定, 则改变 AZO 和填充层 TiO_2 的厚度 d_{AZO} 和 d_{TiO_2} 可以改变总的光学厚度 L 。根据腔的纵模在光腔内稳定存在的驻波谐振关系式有:

$$L = q \frac{\lambda_q}{2}$$

式中 $q = 1, 2, 3, \dots$ 是模的级数, λ_q 为级数为 q 的模的波长。通过改变腔的光学厚度, 可以改变腔的模位置, 从而改变微腔器件的发射波长。

3.3.1 AZO 厚度对发射光谱的影响

固定有机层厚度 SA 和 Alq 均为 40 nm, 不加填充层, 改变 AZO 的厚度, 得到的微腔器件的电激发发射光谱如图 5(a) 所示。图上的数据是 AZO 的厚度, 分别是 110 nm、200 nm 和 400 nm。



Fig. 5 EL spectra of microcavity with different thickness of AZO (a) and TiO₂ filler layer (b)

取有机层折射率^[10]为 $n_i = 1.65$, 金属铝的复折射率^[20]的实部和虚部分别为 $n_m = 0.558$ 、 $k_m = 6.69$, AZO 的折射率^[21]为 $n_{AZO} = 2.0$ 。实测 $n_{TiO_2} = 2.2$, $n_{SiO_2} = 1.46$ 。AZO 厚度为 110 nm 时, 腔的总光学厚度为 $L = 1030$ nm, 对应的 4 级模在 515 nm 与实验值 517 nm 非常吻合。当 AZO 厚度为 200 nm 时, $L = 1170$ nm, 腔的 4 级和 5 级模在 585 nm 和 468 nm, 与实验值 570 nm 及 480 nm 接近。当 AZO 的厚度为 400 nm 时, $L = 1610$ nm。对应的 6 级和 5 级模分别为 537 nm 和 644 nm。而实验值分别为 538 nm 和 630 nm, 只是 630 nm 的峰很弱。这可能是该峰已接近 Alq₃ 发射的边缘的缘故。

3.3.2 填充层 TiO₂ 对发射光谱的影响

固定有机层的厚度均为 40 nm, AZO 的厚度为 110 nm, 添加填充层并改变其厚度, 也得到了不同波长的发射峰[见图 5(b)]。TiO₂ 填充层的厚度分别为 0, 63 nm 和 190 nm。填充层厚度为 0 的器件已在上面讨论。填充层厚度为 63 nm 和 190 nm 的器件的腔总光学厚度为 1167 nm 和 1448 nm。前者的 4 级和 5 级模分别在 584 nm 和 467 nm, 与实验值 565 nm 和 475 nm 比较符合, 后者的 5 级模(597 nm)和 6 级模(483 nm)也与实验值 593 nm 和 485 nm 符合的较好。

结 论 以有机薄膜电致发光器件的金属电极为全反射镜面, 以三层 TiO₂/SiO₂ 交替层 $\lambda/4$ 堆积为半反射面, 制备具有光学微腔结构的有机薄膜电致发光器件。观察到了光谱窄化、发射强度增强和发射角度依赖等自发发射的微腔效应。微腔器件的光谱半高度仅为 14 nm 左右, 而非微腔器件的发射峰半高宽在 100 nm 左右。微腔器件的峰强比非微腔器件高一倍以上。随着测量角度的增加, 微腔器件的发射峰发生“蓝移”。用改变 AZO 的厚度或加入不同厚度的填充层 TiO₂ 的方法, 得到了不同颜色的发光。通过计算腔的总光学厚度和腔的共振模波长, 证实了腔的光学厚度对发射模式的决定作用。

参 考 文 献

- [1] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(12) : 913~ 915
- [2] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradly, A. R. Brown *et al.*, Light-emitting diodes based on conjugated polymer. *Nature*, 1990, **347**(6293) : 539~ 541
- [3] C. W. Tang, S. A. Vanslyke, Organic light emitting diodes for display applications. *Extended Abstracts J. Electrochem. Soc.*, 1995, **95-2**, Fall Meeting, 1215
- [4] H. Yokoyama, Physics and Device Applications of Optical Microcavities. *Science*, 1992, **256**(5053) : 66~ 70
- [5] Y. Yamamoto, R. E. Slusher, Optical Processed in Microcavities. *Phys. Today*, 1993, **46**(6) : 66~ 73
- [6] H. Jeon, V. Kozlov, P. Kelkar *et al.*, Room-temperature optically pumped blue-green vertical cavity surface emitting laser. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**(12) : 1668~ 1670
- [7] N. E. J. Hunt, E. E. Schubert, R. A. Lagan *et al.*, Enhanced spectral power density and reduced linewidth at 1.3 μm in a InGaAsP quantum well resonant-cavity light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**(19) : 2287~ 2289
- [8] T. Nakayama, Y. Itoh, A. Kakuta, Organic photo-and electroluminescent devices with double mirrors. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**(5) : 594~ 595
- [9] N. Takada, T. Tsutsui, S. Saito, Control of emission characteristics in organic thin-film electroluminescent diodes using an optical-microcavity structure. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**(15) : 2032~ 2034
- [10] A. Dodabalapur, L. J. Roghberg, T. M. Miller *et al.*, Microcavity effects in organic semiconductor. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**(19) : 2486~ 2488
- [11] K. Ebina, Y. Okada, A. Yamasaki *et al.*, Spontaneous and stimulated emission by euclidean in a planar microcavity. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**(21) : 2783~ 2785
- [12] T. A. Fisher, D. G. Lidzey, M. S. Weaver *et al.*, Electroluminescence from a conjugated polymer microcavity structure. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**(10) : 1355~ 1357
- [13] U. Lemmer, R. Hennig, W. Guss *et al.*, Microcavity effects in a spin-coating polymer two-layer system. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**(11) : 1301~ 1303
- [14] U. Lemmer, D. Vacar, D. Moses *et al.*, Electroluminescence from poly(phenylene vinylene) in a planar metal-polymer-metal structure. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(21) : 3007~ 3009
- [15] A. Dodabalapur, L. J. Roghberg, T. M. Miller, Color variation with electroluminescent organic semiconductors in multimode resonant cavities. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**(18) : 2308~ 2310
- [16] A. Dodabalapur, L. J. Roghberg, T. M. Miller, Electroluminescence from organic semiconductors in patterned microcavities. *Electronics Lett.*, 1994, **30**(12) : 1000~ 1002
- [17] V. Cimrova, U. Scherf, D. Neher, Microcavity devices based on a ladder-type poly(p-phenylene) emitting blue, green, and red light. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(5) : 608~ 610
- [18] Liu Zugang, Zhao Weiming, Ji Rongbin *et al.*, Organic thin film electroluminescent devices with ZnO:Al as the anode. *J. Phys.: Condensed Matter*, 1996, **8**(18) : 3221~ 3228
- [19] T. Tsutsui, N. Takada, S. Saito, Sharply directed emission in organic electroluminescent diodes with an optical-microcavity structure. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**(15) : 1868~ 1870
- [20] D. Palic Edward, ed., *Handbook of Optical Constants of Solids*, 1985, Orlando, USA, Academic Press, Inc., 369~ 406
- [21] T. Minami, H. Nanto, S. Takata, Optical properties of aluminum doped zinc oxide thin films prepared by EF magnetron sputtering. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1985, **24**(8) : L605~ L606

Optical Microcavity Effects on Electroluminescence of Organic Thin Film Electroluminescent Devices

Liu Zugang Tang Chunjiu Zhao Weiming

Jiang Xueyin Zhang Zhilin Xu Shaohong

(*School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 201800*)

(Received 4 June 1997; revised 10 July 1997)

Abstract The organic thin film optical microcavity electroluminescent (TFEL) devices with aluminium doped zinc oxide (AZO) transparent conducting thin film as anode have been fabricated. Some effects of vertical Fabry-Perot microcavity on spontaneous emission of organic TFEL devices have been observed. These optical microcavity effects are spectral narrowing, enhancement of emission intensity and angle dependence of emission. The half width of electroluminescent spectra of organic TFEL device with microcavity structure is about 14 nm while that of ordinary device without cavity structure is about 100 nm. The emission intensity of the devices with cavity structure is higher than that of device without cavity structure. The emission peaks of cavity devices are shifted to blue side by increasing the detection angle. Different colors are obtained by changing the thickness of AZO layer or inserting different thickness of filler layer TiO_2 .

Key words Fabry-Perot microcavity, electroluminescence, spontaneous emission, organic thin film.