

电致发光色纯度增强的硅基有机微腔^{*}

熊祖洪[†] 史华忠 樊永良 张松涛 詹义强 何 钧 钟高余 徐少辉
柳 毅 王晓军 王子君 丁训民

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

黄 维

(复旦大学先进材料与技术研究院和高分子科学系, 上海 200433)

侯晓远

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室和先进材料与技术研究院, 上海 200433)

(2002 年 4 月 14 日收到, 2002 年 10 月 31 日收到修改稿)

报道了硅基有机微腔的电致发光(EL). 该微腔由上半透明金属膜、中心有源多层膜和多孔硅分布 Bragg 反射镜(PS-DBR)组成. 半透明金属膜由 Ag (20 nm) 构成, 充当发光器件的负电极和微腔的上反射镜. 有源多层膜由 Al (1 nm) / LiF (0.5 nm) / Alq_3 / Alq_3 : DCJTB/NPB/CuPc/ITO/ SiO_2 组成, 其中的 Al/LiF 为电子注入层, ITO 为正电极, SiO_2 为使正、负电极电隔离的介质层. 该 PS-DBR 是采用设备简单、成本低廉且非常省时的电化学腐蚀法用单晶 Si 来制备的; 该 PS-DBR 的反射谱的高反射区(阻止带)宽 160 nm 且其反射率可达 99%. 此硅基有机多层膜的反射谱图中出现了标志此结构为微腔的共振腔膜. 被测样品 EL 谱的半高宽可由无微腔的 70 nm 窄化为有微腔时的 12 nm, 且为单峰发射, 非共振模得到有效抑制; 与非微腔器件相比, 该微腔在谐振波长处 EL 的强度增强了 4 倍; 对微腔器件的电流-亮度-电压特性以及影响器件寿命的因素也进行了讨论. 制作有机微腔并提高其色纯性的方法可能是实现全硅基有机光子器件或光电子器件集成较有效的一种新途径.

关键词: 电化学腐蚀, 电致发光, 窄峰发射, 硅基有机微腔

PACC: 7280L, 7860F, 7865P, 8280F

1. 引言

自从 1987 年 Tang 等人报道了有实用前景的有机光发射器件(organic light-emitting devices, OLED)以来^[1], OLED 就因其发光效率高、驱动电压低、视角大、成本低、重量轻、制备工艺简单、超薄以及具有面发射和全色显示等特点成为光电子器件和平板显示领域中最有前景的技术之一^[2,3]. 虽然经过世界各国科学家十几年的共同努力, 有机发光在某些方面(如小尺寸、低分辨率的显示屏)已经进入实用阶段, 而且随着相关技术的进一步发展和完善其市场占有率还会越来越大, 但是有机发光在器件寿命^[4,5]、显示色纯度^[6,7]以及阵列主动显示所需的驱动电路^[8-10]等方面仍需要大量的研究工作. 本文就是针对提高有机发光的显示色纯度(chromaticity)进行

的. 因为常用作 OLED 的有机材料(如 Alq_3)本身发光光谱的半高宽(FWHM)约为 100 nm(稀土材料的发光除外^[11-14]), 这对制造基于红、绿、蓝三原色的平板彩色显示器和光纤通讯用的光发射二极管(LED)很不利. 为了窄化宽的有机发光峰(即提高其发光色纯度), 除了通过掺杂(doping)可以使有机发光峰的 FWHM 减少约 30 nm 左右外, 文献[15—24]中主要采用线度在光波长量级的光学微腔结构来改变有机发光的自发辐射, 达到共振波长处的光得到增强, 其他地方的光发射受到抑制, 从而实现了有机发光的窄峰发射.

光学微腔是一种多层膜系结构, 其主要组成部分常采用的形式是分布 Bragg 反射镜(DBR), 目前制备 DBR 国际上大都采用磁控溅射或电子束蒸发. 要使该 DBR 具有好的光学特性(如反射率高、阻止带(stop-band)宽), 则要求不仅层数要多, 而且还要严

^{*} 国家自然科学基金(批准号 69976010)和上海市科委重点科技项目(批准号 99JC14007)和上海市博士后基金资助的课题.

[†] Tel.: 021-65642131(O); FAX 021-65104949; E-mail: zuhongxiang@yahoo.com.

格控制其每层的几何厚度,使其高、低折射率层的光学厚度都为要选择发射波长的四分之一.然而,这种采用光学镀膜的方法来获得完美的 DBR 并非易事,因为这不仅要求较复杂的真空镀膜系统,工艺要求苛刻,而且还非常费时.在最近的工作中,我们采用计算机控制的电化学脉冲腐蚀方法不仅很容易得到了光学特性好的多孔硅 DBR(PS-DBR)和微腔^[25],而且把该全硅 PS-DBR 与有机发光材料(Alq_3 或 Alq_3 :DCM)和半透明金属反射镜相结合,还得到了光致发光(PL)为窄峰(FWHM 窄至 4nm)发射的全硅基有机微腔^[26-27].在这些工作的基础上,本文报道了硅基有机微腔的电致发光(electroluminescence, EL),微腔中的 DBR 结构是采用设备简单和非常省时的电化学腐蚀法用单晶 Si 来制备的;对微腔器件的电流-亮度-电压(I - B - V)特性和影响器件寿命的因素也进行了讨论.这种把高效的有机发光和制备简单的 Si 基 DBR 结合起来,实现硅基有机微腔并提高其色纯性的方法,很可能也是一种工艺简单、成本低廉的实现硅基有机光子器件或光电子器件集成较有效的新途径.

2. EL 为窄峰发射的全硅基有机微腔结构及其参数的设计

2.1. 微腔结构的设计

相对于从全硅基有机微腔中获得窄的 PL 来讲,要得到窄的 EL 发射较难.从文献^[24-28]和我们最近的工作中^[26-27]可以看出,当 DBR 反射谱的阻止带与有机发光层的 PL 谱在波长坐标上有较大重叠时,只要把一定厚度(约 400nm)的一种有机激活层(如 Alq_3 或 acridina orange)真空热蒸发在 DBR 上,再在有机膜上蒸镀一层半透明的 Ag 或 Al 金属反射镜(约 20nm)一般就可以得到窄的 PL 发射.但要从硅基有机微腔中得到驱动电压(或开启电压)和所得亮度与常规 OLED 差不多的窄 EL 发射,除了要在呈高阻特性的 PS-DBR 上沉积一层透明的正电极(一般为 ITO)外,其中心有源多层膜的总厚度不仅应该降到 200 nm 左右,而且其结构也应该与常规的 OLED 相似(CuPc/NPB/Alq_3 (或 Alq_3 :掺杂剂)/LiF(0.5 nm)/Al(1 nm))^[29-33],这样才有可能得到开启电压和所得亮度有实用价值的发光器件.因此,相对于获得窄 PL 的单层激活层而言,要得到窄的 EL 需要多

层有机功能材料(如空穴注入层和传输层、电子注入层、以及电子传输与发光层),这无疑为器件制备提出了较高实验条件的要求.另外,由于 PS-DBR 膜的机械强度不如单晶硅,为了在测试或引线时不至于把电极压断从而损坏器件,正、负电极的引线(都为 ITO)应该沉积在坚硬的硅衬底上.但衬底 p^+ 型硅片却是导电的(ρ 约为 $0.01\Omega\cdot\text{cm}$),为了把正、负电极电隔离开来,在沉积 ITO 之前还必须在 Si 衬底上沉积一层介质层(如 SiO_2 膜).这样就得到的了如图 1 的器件结构,从下往上依次为:全硅基 DBR/介质层 SiO_2 /正电极 ITO/中心有源多层膜(CuPc/NPB/Alq_3 (或 Alq_3 :掺杂剂)/LiF(0.5 nm)/Al(1 nm))/负电极兼上反射镜 Ag.图中的 $\times 15$ 表示从 Si 衬底由下往上看该 DBR 结构还有 15 对高(H)低(L)折射率层,加上图中另外的两对高(H)低(L)折射率层和最上一层高(H)折射率层,该 DBR 结构共有 18 层高(H)折射率层和 17 层低(L)折射率层.

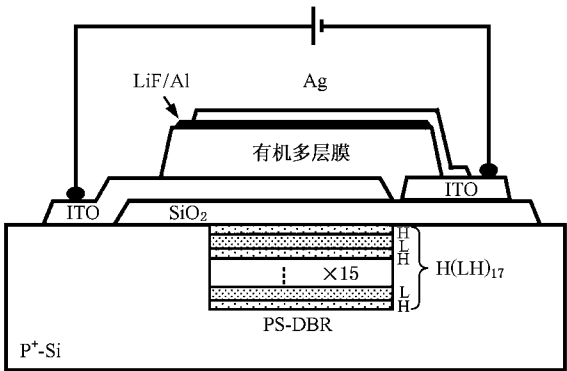


图 1 EL 为窄峰发射的硅基有机微腔的器件结构示意图 PS-DBR 为多孔硅分布 Bragg 反射镜; H 为高折射率层; L 为低折射率层;ITO 为氧化铟锡透明电极.

2.2. 微腔的结构参数设计

正如图 1 所示,微腔是一种典型的三明治结构,即上、下反射镜和中心的有源多层膜.要使该多层膜系成为微腔,则下面三式中的(1)(3)式必须得到满足,即

$$n_H d_H = n_L d_L = \lambda/4, \quad (1)$$

$$L_{\text{eff}} = \frac{\lambda}{2} \left| \frac{n_{\text{eff}}}{\Delta n} \right| + n_{\text{SiO}_2} d_{\text{SiO}_2} + n_{\text{ITO}} d_{\text{ITO}} + n_{\text{org}} d_{\text{org}} + \left| \frac{\Phi_A}{4\pi} \right| \lambda, \quad (2)$$

$$2L_{\text{eff}} \cos(\theta_{\text{org}}) = m\lambda/2 \quad (m = 1, 2, 3, \dots). \quad (3)$$

(1) 式是针对 PS-DBR 结构的,其中 n_H (n_L), d_H (d_L)

分别是高(低)折射率层的折射率和厚度;此式得到满足的结果是该 PS-DBR 的反射谱会在某一波段范围内出现高反射率的平带(阻止带)。(2)式中的 L_{eff} 为有效腔长,(3)式是腔长应该满足的条件^[34]。(2)式等号右边的五部分分别是 PS-DBR 结构、介质层 SiO_2 、正电极 ITO、有机多层膜和 Ag 镜对腔长的贡献(忽略了超薄电子注入层 LiF (0.5 nm)/ Al (1 nm)的影响); n_{eff} 为 PS-DBR 中高、低折射率层的有效折射率; Δn 为 n_{H} 与 n_{L} 的差值; n_{SiO_2} (n_{ITO} , n_{org}), d_{SiO_2} (d_{ITO} , d_{org}) 分别为 SiO_2 (ITO、有机多层膜)的折射率和厚度; Φ_{Ag} 为光在有机/银的界面的相移; θ_{org} 为有机膜内光与界面法线的夹角; m 为模式级数。(1),(2)和(3)式的 λ 是微腔的共振发射波长.由文献[26]可知(2)式等号右边的第五项 Ag 镜在可见光范围内对腔长的贡献不大于 5 nm,所以可以忽略.

首先应根据 PS-DBR 的反射谱与有机激活层的 PL 谱来共同决定 λ 应该所在的范围,它必须满足两个条件:一是 λ 要处在 PS-DBR 反射谱的高反射区(阻止带)之内,二是尽量把 λ 选在有机发光 PL 谱的 FWHM 之内(特殊设计除外^[34]);最理想的情况是 PS-DBR 反射谱的阻止带中心与有机发光 PL 谱的中心重合且共振发射就在此处产生,这样就可能从微腔中得到强度较大且为单窄峰发射的 EL 谱,其色纯度会明显高于无微腔结构器件所发射光的颜色.由文献[35]可知, p^+ 型单晶 Si (ρ 约为 $0.01\Omega\cdot\text{cm}$) 在电解液 (HF (48%): $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: H_2O = 1:1:2) 里连续交替通电 $6.7\text{ mA}/\text{cm}^2$ 和 $50\text{ mA}/\text{cm}^2$ 就可得到折射率分别为 2.0 和 1.5 的高、低交替排列的全硅多层膜系;当两种电流密度分别持续一定时间使(1)式满足后,就可以得到在 λ (如 650 nm) 周围约 160 nm 或更宽的范围内呈高反射的 PS-DBR 结构;而且,适当调节电流密度或腐蚀时间,还可以得到在不同 λ 处(如 600—760 nm) 呈高反射的 PS-DBR. 本文在上述的电化学条件和高、低电流密度的持续一定时间后就可得到在 650 nm 波长处约 160 nm 范围(570—730 nm) 内成高反射的 DBR 结构. Alq_3 的发光峰约在 530 nm 处, 掺 DCJTb [2-(1,1-dimethylethyl)-6-[2-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,7,7-tetramethyl-1H,5H-benz[*ij*]quinolin-9-yl)ethenyl]-4H-pyran-4-ylidene]propanedinitrile^[36] 后的 Alq_3 :DCJTb 依 DCJTb 的浓度不同可发射橙色至红色的光.很显然,一定浓度的 Alq_3 :DCJTb 体系的发光峰与该 DBR 的阻止带有较大的交叠甚至完全重合;因此,该微腔的激活层就选为一

定掺杂浓度的 Alq_3 :DCJTb,且设计的共振发射波长为 650 nm.

如上所述,有机多层膜的总体厚度应该设计成 200 nm 左右,这样才有可能得到驱动电压和发光亮度与在涂有 ITO 的玻璃上制备的常规 OLED 相比拟的微腔器件.本文设计它们的厚度为 CuPc (20 nm)/ NPB (100 nm)/ Alq_3 :DCJTb (50 nm)/ Alq_3 (30 nm).各有机层的折射率尽管略有不同,但为使问题简单化,都把它们看作一样,且设为 1.7.这样,有机多层膜的光学常数约为 340 nm.另外,在 Alq_3 之后还生长了 LiF (0.5 nm)/ Al (1 nm) 作为有效的电子注入层,忽略它们对腔长的贡献.

ITO 的折射率为 $1.9^{[37]}$,厚度为 100 nm 左右时其透射率和导电率可分别为 $>85\%$ 和 $20\Omega/\square$,这也是大多数常规 OLED 器件中所采用的.本文也采用这样的厚度,即 100 nm.这样 ITO 对腔长的贡献为 190 nm. SiO_2 的折射率为 $1.5^{[34]}$,其厚度由(2)式决定;当 $m=3$ 时,其厚度为 175 nm.这样,经过上面的设计,就确定了微腔结构中各层的几何厚度.这些厚度就是下面实验制备样品的依据.

3. 实 验

3.1. 样品的制备

制备样品分为三步:一是用单晶硅制备 PS-DBR 结构;二是用磁控溅射法沉积介质层 SiO_2 和正电极 ITO 和负电极 Ag 的引线(也为 ITO);三是用有机分子束外延系统生长有机多层膜、电子注入层 LiF/Al 和上反射镜兼负电极 Ag.

通过计算机控制的电化学脉冲腐蚀方法制备 PS-DBR 较详细的实验步骤在文献[25]中有描述,可概括为:单面抛光且背面蒸镀有 Al 电极的高掺(ρ 约为 $0.01\Omega\cdot\text{cm}$)单晶硅(晶向为(100)),用体积比为 1:1:2 的 HF (48%), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O 的混合溶液作为电解液,由计算机控制的脉冲电化学腐蚀装置交替提供各层所需的腐蚀电流密度与时间,这样沿纵深方向就可以得到一定厚度且折射率呈现高、低交替变化的 PS-DBR 结构.本文的 DBR 结构为 $\text{H}(\text{LH})_7$.硅片的腐蚀过程在黑暗中进行,腐蚀结束后用氮气吹干.

磁控溅射法沉积介质层 SiO_2 和电极 ITO.把制备好 PS-DBR 的硅片送入国产的磁控溅射系统,待

系统预抽至 2×10^{-4} Pa 后,在溅射介质膜 SiO_2 和电极 ITO 之前,使该 PS-DBR 结构在此真空条件下经历 12h 以上的真空干燥.溅射前,通过漏阀通入高纯氩气到系统约为 1Pa 的溅射氛围,在溅射功率为 400W 和靶源与样品的距离为 30 cm 的条件下,可以得到 0.05 nm/s 的生长速率.生长完介质膜 SiO_2 后,从溅射系统中取出样品,加上 ITO 掩膜板后再送入此溅射系统生长阳极 ITO 和负电极 Ag 的引线(也为 ITO).溅射 ITO 与 SiO_2 的条件几乎一样,而且生长过程中衬底都加热到 300 $^{\circ}\text{C}$.

器件制备的第三步是把已经制备 PS-DBR 和沉积有 SiO_2 与 ITO 的基片送入到超高真空腔体中,在本底真空优于 133.322×10^{-8} Pa 的条件下,采用分子束外延的方法沉积中心有源多层膜和上反射镜兼负电极.束源的温度由计算机通过自适应(用于生长温度较低的有机材料生长)和 PID 算法(用于生长温度较高的 LiF 和金属膜生长)严格控制,精度为 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$.生长速率和膜厚由石英晶体振荡器监测,有机膜的生长速率一般为 0.1—0.3 nm/s(掺杂剂的速率为 0.3—0.4 nm/min,但其精确度可控制为 0.1 nm/min),金属膜的速率约为 0.5 nm/s.本文中 DCJTb:Alq₃ 的摩尔浓度为 8%.

3.2. 测量

微腔样品中 PS-DBR 结构的反射谱和硅基有机微腔的反射谱与 EL 谱的测量是在一套 ARC Spectra-Pro-275 光栅光谱仪上进行的.反射谱的测试过程是这样的:即白光光源通过光阑照在 PS-DBR 样品上,反射光经过单色仪分光和光电倍增管转成相应的电信号后,由计算机记录数据.在保证光路和光源功率等条件不变的情况下以相同的方法测得商用参考 Al 镜的数据(即只在样品架上把 DBR 样品换成 Al 镜),然后把前后测得的数据相除就可得到 DBR 的反射谱.EL 谱的测试则不需要此白光光源和光阑,当把一定电压加在器件的正、负电极上,器件就可自身发光,把此光收集到单色仪的狭缝里,并经过单色仪分光和光电倍增管转成电信号后,由计算机记录数据.该微腔 LED 的 I - B - V 特性是由计算机控制的 Keithley 电源和数字万用表以及亮度计组成的专门用于测试 OLED 的光电特性的系统采集到的.器件是在大气环境中进行测试的,即并没有对器件进行封装.

4. 结果与讨论

4.1. 微腔结构中硅基 DBR 的反射谱

图 2 中的实线是该 Si 基有机微腔中 PS-DBR 结构的反射谱.它是典型的多层膜系的反射谱,即在设计的某一波长处、宽度约为 160 nm 的范围内呈现出高反射特性,其他地方的反射率则明显较低.而且,与商业制备的 Al 反射镜的反射谱相比,该 PS-DBR 反射谱的高反射区可高达 99% 以上的反射率.这些结果说明:相对于设备复杂且费时的真空镀膜法来制备介质层 DBR,虽然电化学腐蚀的设备简单、成本低廉且非常省时,但它同样可以制备出反射率高、阻止带宽的全硅基 DBR,这也正是本文研究工作的特点.图中的虚线是采用传输矩阵理论计算该 PS-DBR 结构得到的反射谱,比较实线与虚线可知,两者在高反射区吻合得较好.

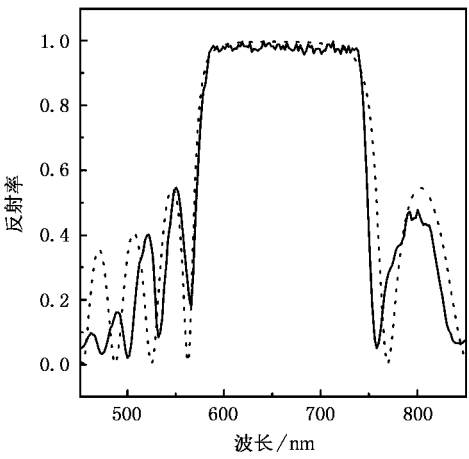


图 2 硅基有机微腔中 PS-DBR 结构的反射谱 实线为实验所测,虚线为由传输矩阵法计算所得

4.2. 硅基有机微腔的反射谱

该硅基有机微腔的反射谱示于图 3.此反射谱的主要部分即宽的平带是此器件上反射镜 Ag 镜的反射情况,其反射率不够高是由于此银镜较薄,因为需要它能部分透出器件中间部分的有机发光.此反射谱中有意义的是箭头所指凹坑(tip),它的出现是此硅基有机多层膜为微腔结构的标志^[25,28].当在这反射谱的阻止带中出现了类似的凹坑,则说明此多层结构的确为微腔结构.否则,前面的设计参数或制备参数就不正确.因此,图 3 反射谱宽的平带中出

现凹坑是证明此硅基有机多层膜结构为微腔结构的一个直接证据.比较图 2 与图 3 可知:DBR 结构反射谱的特点是在一定波长范围内出现高反射率的阻止带(阻止此波段里的光在 DBR 结构中的传播),而微腔结构的反射谱则是在高反射区的某一位置处出现反射率相对较低的凹坑,此凹坑就是共振腔膜的波长.也正是由于此凹坑较低的反射率即较高的投射率,据光路可逆原理才可能从微腔结构中得到后面如图 4(b)所示的窄化的 EL 谱.本文 PS-DBR 的反射谱和由此 PS-DBR 以及半透明金属 Ag 镜与中心有源层组成的硅基有机微腔的反射谱的区别(如反射率的高低、阻止带的宽窄、凹坑的出现与否以及阻止带外的反射区的不同)是由各自的结构特点所决定的.

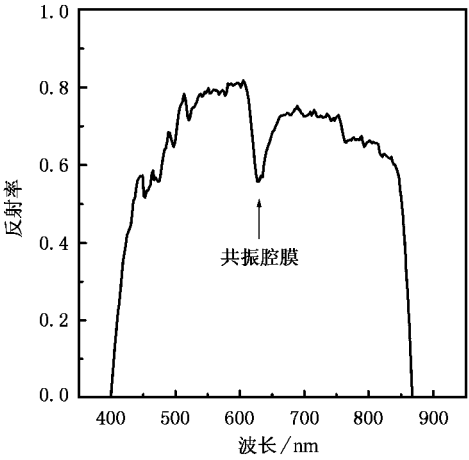


图 3 硅基有机微腔器件的反射谱(反射谱图中的凹坑标志着此硅基有机多层膜结构的确为微腔结构)

4.3. 硅基有机微腔的窄 EL 发射

图 4 的(a)和(b)分别为无 PS-DBR 结构的常规硅基 OLED 和有 PS-DBR 结构的硅基有机微腔器件的 EL 谱,两条曲线都是在 10V 偏压下测得的.曲线 a 的波形为类高斯型且有 70 nm 的峰宽(Alq_3 :DCJTb 的发光峰较 Alq_3 的窄约 30 nm 且有较大红移),这与在玻璃衬底上溅射 ITO 后制备的常规 OLED(发光层同样为掺杂剂发光)的 EL 谱一样,原因是该硅基有机微腔器件中的中心有源多层膜与上反射镜构成的就是一个常规的 OLED.当器件结构变成微腔时,由图 4(b)可以看出,微腔器件发光的色纯度得到了很大提高,体现在峰宽由没有微腔的 70 nm 变窄至有微腔时的 12 nm;测试时凭肉眼也可

以看出从微腔器件中发出的光颜色更纯.共振峰的存在说明微腔结构起到了很好的限模作用.而且,值得一提的是,由于把 PS-DBR 的高反射带设计成与 Alq_3 :DCJTb 在自由空间的 PL 谱几乎完全重叠,该 PS-DBR 宽的高反射带又涵盖了此整个 PL 谱(对 Alq_3 的掺杂进一步降低了有机发光的宽度),且共振发射又选在重叠部分的中心位置附近产生,所以得到了单窄峰的 EL 谱.微腔的另一个效应即在共振发射波长处发光增强的特点在此硅基有机微腔中也观察到了.比较图 4(b)和(a)两者在共振发射波长 660 nm 处的强度可知,微腔器件 EL 谱的峰值强度相对于常规硅基 OLED 的强度增加了 4 倍.由品质因子 $Q = \lambda/\Delta\lambda$,可得该硅基有机微腔的 Q 为 55.

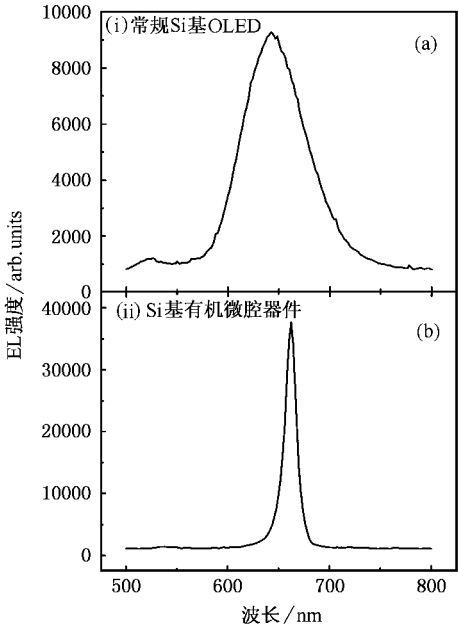


图 4 常规硅基 OLED(a)和硅基有机微腔器件(b)的 EL 谱,测试时器件的偏压都为 10V

4.4. 硅基有机微腔的 I-B-V 特性

图 5 是该微腔器件的 I-B-V 特性曲线,其中曲线 a 为 I-V 关系,曲线 b 为 B-V 关系(亮度的单位为 cd/m^2 ,该器件的发光面积为 $3\text{mm} \times 3\text{mm}$).由图 5 可以看出,微腔器件的 I-B-V 特性与常规 OLED 的完全相似,即呈现典型的二极管特性:小于一定电压时流过器件的电流很小不开启,只有在偏压高于某一值时电流呈指数增加才驱动器件发光.这也是由器件结构本身决定的,因为除了 DBR 和介质层 SiO_2 外,该微腔的其他部分与常规器件一样:ITO/NPB/

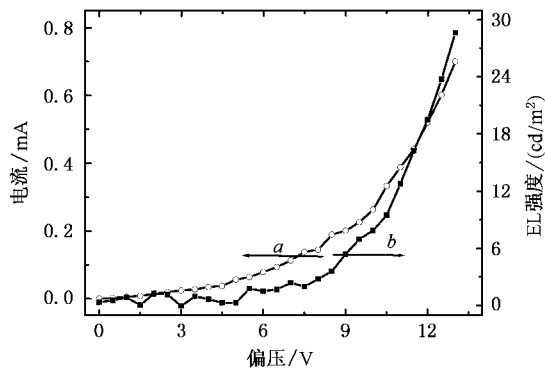


图5 硅基有机微腔器件的 I - B - V 特性曲线 曲线 a 为 I - V 关系,曲线 b 为 B - V 关系

Alq_3 :DCJTB/ Alq /LiF/Al.而且,正如前面的设计部分所提及的,只有该微腔器件的有源多层膜的结构及其参数与在玻璃衬底上制备的常规OLED类似时,才可能得到驱动电压(或开启电压)与所得亮度有实用价值的硅基有机微腔器件.图5的结果直接证实了这一设计思想,尽管该微腔器件的亮度还需要进一步提高.从我们的对比实验中可知,微腔的有源多层膜与常规 OLED 的相同时,其亮度比常规玻璃衬底上制备的 OLED 的低的主要原因是该微腔的上反射镜 Ag 膜的透射率小于常规 OLED 中 ITO 的透射率,这也是以半透明金属膜为出光面的常规硅基 OLED 所面临的一个普遍问题.相应的一个改进措施就是优化上反射镜 Ag 膜的厚度.

尽管本文的微腔器件的上反射镜采用的是 Ag 膜,但在我们的尝试实验中发现用 Al 膜也有相似的结果.采用 Ag 膜的目的是因为它相对于 Al 膜较稳定(不易受 O_2 和 H_2O 的影响),这一特点在金属膜较薄时对器件的稳定性特别重要;而且,相同条件(生长温度除外)制备的 Al 镜和 Ag 镜相比,Ag 镜的反射率略高一些.很显然,相对于常规 OLED,尽管

该微腔结构器件多出了 DBR 结构,但器件寿命仍然是由 DBR 结构上面 OLED 的稳定性决定的,与引入该 DBR 结构的关系不大.这是因为不仅在溅射介质膜 SiO_2 和电极 ITO 之前,该 DBR 结构在 2×10^{-4} Pa 的真空条件经历了 12h 的真空干燥(实际中还可伴以 300—500℃的加热),而且在溅射该 SiO_2 和 ITO 时,该 DBR 都经历了 300℃持续 1h 以上的加热,这样就使该多孔的 DBR 结构中的水、氧成分很少.另外 SiO_2 膜还会起到钝化(Passivation)该 DBR 结构的作用^[38,39],从而使 DBR 免受外界的水、氧的不利影响.从器件结构和尝试实验来看,相对于常规玻璃衬底上制备的 OLED 而言,该微腔结构的上反射镜不能太厚是影响它寿命的主要原因.改进措施之一是在此金属膜上再溅射一层 ITO 膜,即制备金属膜/ITO 的复合负电极,从而达到稳定器件的电学特性和延长寿命的作用^[40].微腔在其他波长处的选频(通过调节 PS-DBR 的反射谱和改变有效腔长)以及它的 EL 随角度的色散关系也正在研究之中.

5. 结 论

通过对硅基有机微腔器件的结构及其参数的设计,采用电化学脉冲腐蚀方法制备了在一定波长处 160 nm 范围内反射率可达 99% 的硅基 DBR,并以此为衬底制作了介质层反射镜/有机 LED/金属反射镜结构的硅基有机微腔光发射二极管.该微腔器件 EL 谱的半高宽由 70 nm 窄化到 12 nm,且为单峰发射;与非微腔器件的 EL 谱相比,该微腔在谐振波长处 EL 的强度增强了 4 倍;其电流-亮度-电压特性与常规 OLED 的类似,且其开启电压和所得亮度与常规 OLED 的也可比.通过调节 PS-DBR 的反射谱和改变有效腔长,有望实现在其他波长处发射窄 EL 的硅基有机微腔.

[1] Tang C W and Van Slyke S A 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913

[2] Forrest S R 1997 *Chem. Rev.* **97** 1793

[3] Friend R H, Gymer R W, Holmes A B, Burroughes J H, Marks R N, Taliani C, Bradley D D C, Dossantos D A, Bredas J L, Logdlund M and Salaneck W R 1999 *Nature* **397** 121

[4] Aziz H, Popovic Z D, Hu N X, Hor A M and Xu G 2000 *Science* **287** 1022

[5] Wang Y P, Zhou X, He J, Liao L S and Wu Z Q 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1911 (in Chinese) 王晓平、周 翔、何 钧、廖良生、吴自勤 1999 物理学报 **48** 1911]

[6] Chen B J, Lin X Q, Cheng L F, Lee C S, Gambling W A and Lee S T 2001 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** 30

[7] Yang S Y, Xu Z, Liu S S, Dong J F, Zhang T, Xu X R, Zhang L, Yang Z L and Wu J G 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 973 (in Chinese) [杨盛谊、徐 征、刘姗姗、董金凤、章 婷、徐叙谔、张 莉、杨展澜、吴谨光 2001 物理学报 **50** 973]

[8] Wu C C, Theiss S D, Gu G, Lu M H, Sturm J C, Wagner S and Forrest S R 1997 *IEEE Electron Device Lett.* **18** 609

- [9] Dodabalapar A , Bao Z , Makhija A , Laguindanmm J G , Raju V R , Feng Y , Katz H E and Rogers J 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 142
- [10] Mathine D L , Woo H S , He W , Kim T W , Kippelen B and Peyghambarian N 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3849
- [11] Zhu W G , Jiang Q , Lu Z Y , Wei X Q , Xie M G , Zou D C and Tsutsui T 2000 *Synthetic Metals* **111 – 112** 445
- [12] Kido J J , Hayase H M , Hongawa K C , Nagai K S and Okuyama K S 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 2125
- [13] Bekiari V and Lianos P 1998 *Adv. Matter.* **10** 1455
- [14] Yu G , Liu Y Q , Wu X , Zhu D B 2000 *Chem. Mater.* **12** 2537
- [15] Tsutsui T , Takada N , Saito S G and Ogino E 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 1868
- [16] Lidzey D G , Bradley D D C , Skolnick M S , Virgili T , Walker S and Whittaker D M 1998 *Nature* **395** 53
- [17] Bulovic V , Kozlov V G , Khalfin V B and Forrest S R 1998 *Science* **279** 553
- [18] Heeger A J 1998 *Solid State Comm.* **107** 673
- [19] Dirr S , Wiese S , Johannes H H and Kowalsky W 1998 *Adv. Matter.* **10** 167
- [20] Kozlov V G , Bulovic V , Burrows P E , Maldo , Khalfin V B , Parthasathy G , Forrest S F , You Y and Thompson M E 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 4096
- [21] Liu Z G , Tang C J , Zhao W M , Zhang Z L , Jiang X Y , Xu S H and Maria H N 1998 *J. Phys. :Condens. Matt.* **10** 6019
- [22] Hopmeier M , Guss W , Deussen M , Gobel E O and Mahrt R F 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 4118
- [23] Wu D J , Wang L J , Liu Y , Ning Y Q , Zhao J M , Liu X Y , Wu S L , He X D , Liu J L and Wang L X 2000 *Synthetic Metals* **111 – 112** 563
- [24] Chu G Q , Liu X Y , Liu Y , Zhu W B , Zhao J M , Wang Z J , Ma F Y and Wang L J 2000 *Chin. J. Lumin.* **21** 104 [in Chinese] 初国强、刘星元、刘 云、朱万彬、赵家民、王子君、马凤英、王元军 2000 发光学报 **21** 104]
- [25] Xiong Z H , Liao L S , Ding X M , Xu S H , Liu Y , Gu L L , Hou X Y and Lee S T 2002 *Appl. Phys. A* **74** 807
- [26] Lu M , Xu S H , Zhang S T , He J , Xiong Z H , Deng Z B and Ding X M 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2083 [in Chinese] 吕 明、徐少辉、张松涛、何 钧、熊祖洪、邓振波、丁训民 2000 物理学报 **49** 2083]
- [27] Zhan Y Q , Deng Z B , Zheng W M , Xiong Z H , Xu S H and Hou X Y 2000 *Chin. J. Lumin.* **21** 11 [in Chinese] 詹义强、邓振波、郑为民、熊祖洪、徐少辉、侯晓远 2000 发光学报 **21** 11]
- [28] Arena A , Patane S , Saitta G , Savasta S , Girlanda R and Rinaldi R 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2571
- [29] Jabbour G E , Kippelen B , Armstrong N R and Peyghambarian N 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1185
- [30] Matsumura M , Furukawa K C and Jinde Y S 1998 *Thin Solid Films* **331** 96
- [31] Rieß W , Riel H K , Seidler P F and Vestweber H 1999 *Synthetic Metals* **99** 213
- [32] Hung L S , Tang C W , Mason M G , Raychaudhuri P and Madathil J 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 544
- [33] Heil H , Steiger J , Karg S , Gastel M , Ortner H and Seggern H V 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 420
- [34] Dodabalapur A , Rothberg L J , Jordan R H , Miller T M , Slusher R E and Phillips J M 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 6954
- [35] Pavesi L and Dubos P 1997 *Semicon. Sci. Technol.* **12** 570
- [36] Chen C H , Tang C W , Shi J and Klubek K P 1997 *Macromol. Symp.* **125** 49
- [37] Tokito S Z , Noda K J and Taga Y N 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 2633
- [38] Chen H J , Hou X Y , Li G B , Zhang F L , Yu M R and Wang X 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 3282
- [39] Liu X B , Xiong Z H , Shi X H , Yuan S and Liao L S 2000 *Chin. J. Semicon.* **21** 38 [刘小兵、熊祖洪、史向华、袁 帅、廖良生 2000 半导体学报 **21** 38]
- [40] Burrows P E , Gu G , Forrest S R , Vicenzi E P and Zhou T X 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 3080

Enhanced chromaticity of organic electroluminescence from silicon-based organic microcavity^{*}

Xiong Zu-Hong Shi Hua-Zhong Fan Yong-Liang Zhang Song-Tao Zhan Yi-Qiang
He Jun Zhong Gao-Yu Xu Shao-Hui Liu Yi Wang Xiao-Jun Wang Zi-Jun Ding Xun-Min
(*Surface Physics Laboratory (National Key Laboratory) , Fudan University , Shanghai 200433 , China*)

Huang Wei

(*Institute of Advanced Material and Technology and Department of Macromolecule Science , Fudan University , Shanghai 200433 , China*)

Hou Xiao-Yuan

(*Surface Physics Laboratory (National Key Laboratory) and Institute of Advanced Material and Technology , Fudan University , Shanghai 200433 , China*)

(Received 14 April 2002 ; revised manuscript received 31 October 2002)

Abstract

Electroluminescence (EL) from Si-based organic microcavity has firstly been reported in the literature. The microcavity is made up of the central active multilayers sandwiched between a silver film and a porous silicon Bragg reflector (PS-DBR) , formed by electrochemical etching of p^+ -Si substrate in the electrolyte of $\text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$. The central active multilayers consist of $\text{Al} (1 \text{ nm}) / \text{LiF} (0.5 \text{ nm}) / \text{Alq}_3 / \text{Alq}_3 : \text{DCJT}B / \text{NPB} / \text{CuPc} / \text{ITO} / \text{SiO}_2$. The reflectivity (relative to an Al mirror) of the PS-DBR is up to 99% , and the stopband is about 160 nm wide. Resonant cavity mode appears as a tip in the reflectivity spectrum of the Si-based organic multilayer films , indicating that the Si-based organic multilayer structure is indeed a microcavity. The peak widths of the EL spectra are greatly reduced from 70 nm to 12 nm as compared with those measured from non-cavity structures. Note that the EL emission from the cavity devices is single-mode , and the off-resonant optical modes are highly suppressed. Moreover , an increase of a factor of about 4 of the resonant peak intensity is observed. In addition , the current-brightness-voltage characteristics and the effect of parameters on the lifetime of the cavity devices are also discussed. The present technique for obtaining enhanced EL emission from Si-based organic microcavity may also be another novel effective method for realizing all-Si-based photonic devices and optoelectronics device integration.

Keywords : electrochemical etching , electroluminescence , narrowed emission , Si-based organic microcavity

PACC : 7280L , 7860F , 7865P , 8280F

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 69976010) , by the Science Committee of Shanghai (Grant No. 99JC14007) , and by the Postdoctoral Science Foundation of Shanghai.