

〈材料与器件〉

顶发射绿光 OLED 器件制备及其光电性能研究

王光华^{1,2}, 周芳¹, 陈雪梅^{1,2}, 高思博¹, 张杰¹, 段瑜^{1,2},
段良飞¹, 钱福丽¹, 杨启鸣¹, 武艳鸣¹, 赵孟玲¹, 季华夏¹

(1. 云南北方奥雷德光电科技股份有限公司, 云南 昆明 650223; 2. 昆明物理研究所, 云南 昆明 650223)

摘要: 实验制备了结构为多层阳极/EHI608/NPB/Alq₃:ELL/ETL1/LiF/Mg:Ag/CPL 的硅基绿光有机电致发光 OLED 器件, 研究了不同掺杂浓度对器件驱动电压、亮度、发光效率和 EL 光谱影响。在此基础上, 通过在阴极上制备了一定厚度的阴极耦合层 CPL, 并研究了阴极耦合层对 OLED 器件微腔效应影响。结果表明, 随着发光层掺杂浓度的增大, 器件驱动电压、发光亮度和效率逐渐增加, 并出现 EL 光谱发光峰位红移。同时, 随着 CPL 厚度增加, 多层膜系 ETL/EIL/Mg:Ag/CPL 透过率逐渐增加, 当阴极耦合层 CPL 厚度在 30 nm 时候, 多层膜系结构的透过率和透过频带较高, 多层膜系透过率光谱坐标接近白光(0.33,0.33)等能点。此时, 顶发射绿光 OLED 器件在不同视角下 EL 光谱的蓝移现象最大限度得到了抑制, 且 EL 光谱半峰宽明显增加。

关键词: 有机发光二极管; 转移矩阵; 阴极耦合层; 硅基

中图分类号: TN383.1; TN873.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-8891(2020)09-0817-06

Preparation and Performance of Top-Emitting Organic Green Light Emitting Devices

WANG Guanghua^{1,2}, ZHOU Fang¹, CHEN Xuemei^{1,2}, GAO Sibol¹, ZHANG Jie¹, DUAN Yu^{1,2},
DUAN Liangfei¹, QIAN Fuli¹, YANG Qiming¹, WU Yanming¹, ZHAO Mengling¹, JI Huaxia¹

(1. Yunnan Olightek Opto-electronic Technology Co., Ltd., Kunming 650223, China;

2. Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China)

Abstract: Green light devices with a top multilayer anode/EHI608/NPB/Alq₃:ELL/ETL02/LiF/Mg:Ag/out-capping layer configuration were experimentally prepared on silicon substrate. The doping concentrations of emitting layer have strict effects on the driving voltages, luminances, efficiencies and electroluminescent(EL) spectra of OLED devices. Further, the microcavity characteristics of top-emitting green OLED devices were examined. Based on the transfer matrix theory and optical constants of materials, the transmission of multilayer thin films (ETL/EIL/Mg:Ag/CPL) are numerically calculated with matlab program. The experimental results demonstrated that based on an increase in the dopant concentration of the guest materials, the electroluminescent (EL) efficiency, driving voltage and luminance of the organic light-emitting device increased. And the doped concentration of the guest is controlled at 3.5%, the efficiency of the device remained stable, the transmission of multilayer thin films (ETL/EIL/Mg:Ag/CPL) gradually increased, according to the increase in the CPL thickness of the cathode refractive index matching layers. When the CPL thickness is controlled at approximately 30 nm, the transmission in the entire visible range is maximized, and the transmission spectrum (CIE_x, CIE_y) value of multilayer thin films (ETL/EIL/Mg:Ag/CPL) are extremely near to the white equal energy (0.33, 0.33).

Key words: organic emitting diode, transfer matrix, outcapping layer, silicon substrate

收稿日期: 2020-03-02; 修订日期: 2020-09-08.

作者简介: 王光华 (1984-), 男, 博士, 云南丽江人, 主要从事光电材料与器件研究. E-mail: wgh3068@163.com.

基金项目: 云南省“新型硅基 OLED 微型显示技术开发”创新团队项目、云南省应用基础研究面上项目 (2016FB112)、国家自然科学基金 (61604064) 项目、云南省技术创新人才培养项目 (2017HB111)、云南省“万人计划”产业技术领军人才培养项目等资助。

0 引言

硅基 OLED (Organic Light-Emitting Diode) 微型显示器是硅基 CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) 技术和顶部发光 OLED 结构的结合, 电极对器件性能具有重要的影响。顶发射 OLED 结构含有反射阳极和金属半透明阴极, 两者在可见光波段均具有较强的反射率, 高反射特性电极会形成明显的一维共振腔效应。这种共振腔结构的光学特性受干涉光学现象的影响, 发光光谱在空间进行重新分布分配, 进而直接影响器件的光学性能^[1-3]。综上, 顶发光 OLED 器件内部光学现象会影响器件的外量子效率, 还会使发光光谱在不同视角下产生峰位蓝移、半峰宽变窄, 色坐标漂移等。因此, 在制作 OLED 器件时需要调整器件结构和参数来优化器件光电指标。针对以上问题, 本文以硅为基底, Alq₃ 为发光层主体材料, 掺杂 ELL 制备了 3 种不同掺杂浓度的器件, 研究了掺杂浓度对器件驱动电压、电致发光光谱 (EL)、发光效率的影响。在此基础上, 基于矩阵传输理论, 计算阴极耦合层的最佳厚度, 并通过实验验证在阴极上覆盖了一定厚度电介质层, 并研究了阴极覆盖层对器件 EL 性能与观察视角的关系, 实验结果有望为顶发射 OLED 器件研发和产品生产奠定理论和技术基础。

1 实验

基于器件光电性能测试和评价需要, 实验制备共阴极 OLED 器件结构, 每个单元上有两个 10 mm×10 mm 的发光区域, 制备方法见参考文献[4-5]。待金属阳极制备好后, 将依次蒸镀空穴注入层、空穴传输层、发光层 (掺杂)、电子传输层、电子注入层、半透明阴极以及阴极覆盖层, 其中发光层 Alq₃ 为主体材料, 掺杂为 ELL, 制备根据实验优选出来的了 3 种不同浓度的器件,

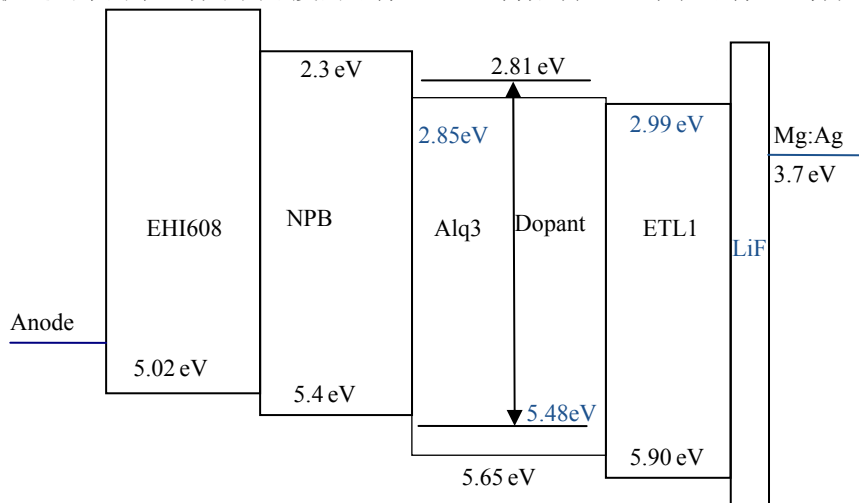


图 1 顶发光 OLED 器件能级图

Fig.1 The energy level sketch of top-emitting organic light emitting devices

发光层厚度统一为 400 Å。蒸镀过程中, 系统真空度保持在 $<2 \times 10^{-4}$ Pa, 材料的蒸发速率控制 ~ 2 Å/s, 膜层厚度由石英晶体振荡仪监控, 其器件 OLED 能级结构如图 1 所示。

实验采用了椭圆偏振光谱仪 (UVISEL/460-VIS-AGAS, JOBIN YVON) 对金属阳极的反射率进行测试, 采用四探针电阻测试仪测试了表面金属电学性质。制备的多层金属阳极在 450 nm~780 nm 的可见光波段范围内, 其综合反射率大于 55%, 方块电阻小于 $4 \Omega/\square$, 而且薄膜均匀性好, 满足器件制备要求。OLED 器件的电致发光 (EL) 光谱、亮度、色度、电压/电流密度-电压之间的关系, 采用计算机控制的可编程的 Keithley 2400 数字源表和 Photo Research PR-650 光谱扫描计同步测量, 整个测试过程由电脑程序控制, 器件发光亮度、发光效率、EL 光谱、色坐标等指标均在常温、常湿条件下测试完成。

2 结果和讨论

OLED 器件 I - V 特性具有整流效应 (图 2)。在外加电场作用下, 电子和空穴分别从器件的阴极和阳极注入相遇形成激子, 激子在发光层中复合发光。

OLED 器件的 I - V 特性关系类似 e 指数递增, 可以采用 e 指数关系^[6]进行拟合:

$$I = C \exp(\beta V) + D \quad (1)$$

式中: C 和 D 为比例常数, β 为陡度因子。采用式(1)拟合得到器件 β 值分别为 0.268、0.260 和 0.219。结果表明, 低电压时由于本征激发的载流子足以满足器件所需电流, 电流主要受电极注入电流限制; 随着电极注入电流的逐渐增加, 有机光电材料中的电荷不能与异种电荷中和, 从而产生绝对电荷浓度, 空间电荷形成的电场阻碍了载流子的贯穿及运动, 从而形成空间电荷限制^[6-7]。单从器件 I/V 特性来说, 由于在有机材

料中电子的迁移率远小于空穴的迁移率,而且电子是少数。因此,在器件结构不变的情况下,影响器件 I/V 特性主要取决于注入的空穴数量。从发光层掺杂关系看出,3个器件的 I/V 曲线存在差异,这主要是由空穴传输层与发光层界面能级差异造成,随着掺杂浓度的提高,在空穴和发光层界面处形成 Dopant 能级几率增大, Dopant 能级 5.48 eV 与空穴传输层能级 5.40 eV 更接近,更有利于空穴的进一步注入,因此随着掺杂浓度的增加,导致器件 I/V 曲线 β 值有差异。

从器件的亮度-电流密度特性(如图3所示)可以看出:随着电流密度的增大,亮度逐渐增大,基本满足线性增加关系。另外,从图中可以看出,在 40 mA/cm^2 电流密度下,随着掺杂量的增大,其亮度逐渐增大。但当电流密度增大到 40 mA/cm^2 以后,掺杂浓度为 3.5% 的器件具有较高亮度。随着掺杂量的增加, Alq_3 激子将能量转移到客体上,器件效率和亮度随之增加。但掺杂浓度过大时,荧光发射强度与浓度

不成比例,引起浓度猝灭效应,发光效率降低。当 ELL 掺杂浓度较大时物质的吸收与浓度不成比例,导致激发效率降低,另外,高浓度时分子通过其他途径耗散能量的可能性也加大^[8]。

图4为器件电流效率和流明效率曲线。从图4(a)可以看出,随着电流密度的增加,电流效率逐渐降低,在 40 mA/cm^2 电流密度下,掺杂量为 6.0%,器件具有较大电流效率值;在电流密度超过 40 mA/cm^2 以后,3.5%掺杂的器件具有较高的电流效率和流明效率,电子和空穴的平衡对器件效率具有很大关系^[11]。从发光机理来看,电子和空穴这两种载流子越平衡,器件的效率越高,两种载流子就越不平衡,器件效率必然越低。随着外电压增加,器件内电场迅速增大,载流子的迁移率也相应增大。迁移率越大,复合的几率越小,流明效率降低^[12]。器件电致发光光谱归一化如图5所示,随着掺杂浓度的增加,发光峰位红移,半峰宽 FWHM (full width at half maxima) 减小,色纯度提高。

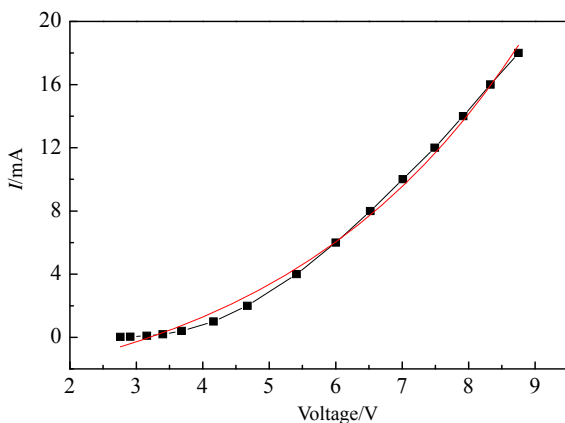


图2 发光层掺杂量 1.5% OLED 的器件 I/V 曲线

Fig.2 Relationship between the voltage and electrical current of device (1.5%)

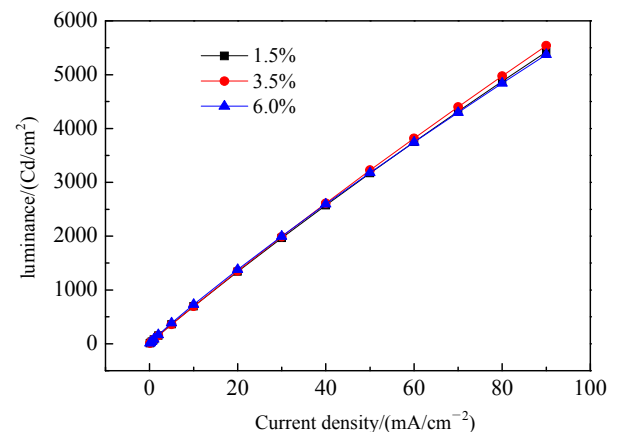
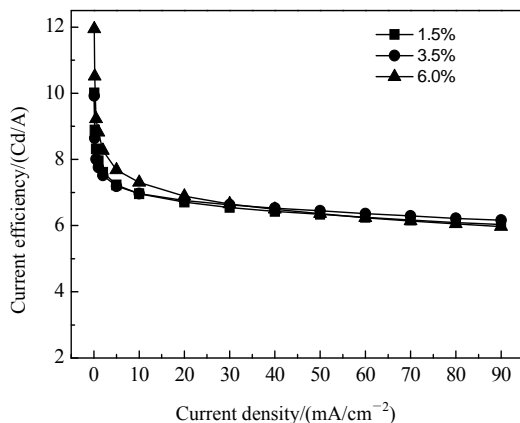
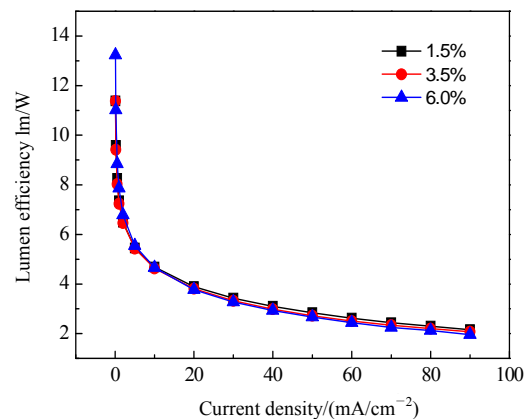


图3 OLED 器件亮度与电流密度关系

Fig.3 Relationship between the luminance and the current density the of devices with different doped concentration



(a) 电流效率 (a) Current efficiency



(b) 流明效率 (b) Lumen efficiency

图4 电流密度与器件发光效率的关系

Fig.4 Relationship between the luminescent efficiency and the current density of devices with different doped concentration

1.5%掺杂时,由于掺杂比例较小,客体分子不能充分利用主体的能量导致绿光发光峰弱;随着浓度的增加,发光强度也随之增加,当 3.5%掺杂时发光强度达到最高。在掺杂浓度从 1.5%提高到 3.5%过程中发光强度逐渐增加,没有出现因客体的掺杂浓度过高,分子聚集引起的相互作用导致出现浓度猝灭的现象,说明主体与客体材料的能量转移效率不高,这可能导致器件驱动电压随着掺杂浓度增加而提高。但当掺杂浓度达到 6%时,发光强度出现降低趋势,这是由于随着掺杂浓度增加,客体分子相互作用加强,产生了浓度猝灭现象,导致发光效率降低。另外,从表 1 可以看出,在 20 mA/cm² 电流密度下,3 种不同掺杂浓度器件色坐标大于 (0.60,0.34),随着掺杂浓度增大,产生了很强的局域自发极化场^[10],色坐标逐渐增大,光谱红移^[9]。故客体材料 ELL 所发射的波长随着掺杂浓度的增加而向长波方向移动。

为了提高器件出光效率,减少 EL 光谱随视角漂移的问题,实验采用了 CPL 作为阴极耦合层材料,采用菲涅耳系数矩阵法对 CPL 作为多层膜体系的透过率进行计算,计算时各材料的光学常数是通过椭圆偏振光谱测试得到的,其中 CPL 的 *n* 和 *k* 值如图 6 所示。通过菲涅耳系数矩阵法计算得到 ETL/EIL/Mg:Ag/CPL 的多层膜系透过率曲线如图 7 所示。从图中可以看出,随着 CPL 厚度增加,多层膜系透过率逐渐增加,并且透过率高频带也逐渐展宽。当 CPL 厚度增加到 30nm 后,多层

膜系透过率逐渐降低,尤其是在短波方向降低明显。

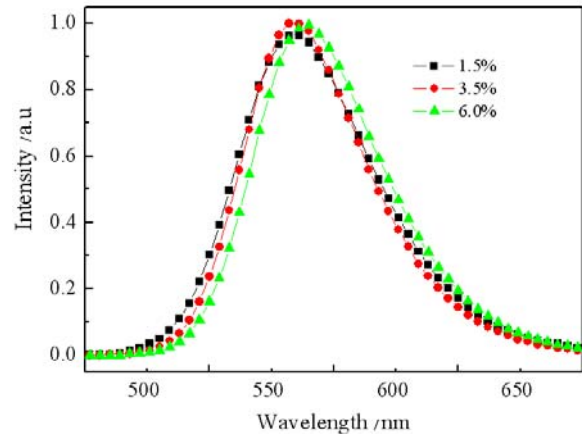


图 5 OLED 器件归一化电致发光光谱

Fig.5 Normalized electroluminescent spectrum of devices with different doped concentration

表 2 为计算所得 ETL/EIL/Mg/Ag/CPL 的多层膜系透过率曲线色坐标值。从色坐标值与多层膜系中 CPL 厚度关系可以看出,随着 CPL 厚度的增加,透过率曲线 (CIE_x, CIE_y) 坐标值逐渐增加,并靠近白光等能点(0.33, 0.33),在 CPL 厚度超过 30 nm 后,(CIE_x, CIE_y) 坐标值又逐渐偏离了白光等能点,即红光透过率较大影响了透过率光谱色坐标。因此,从色坐标值与多层膜系中阴极耦合层 CPL 厚度关系可以得知,调整阴极耦合层厚度变化还可以改变顶部发光 OLED 器件光谱比例,进而调整色坐标值。

表 1 器件在 20 mA/cm² 电流密度下光电性能

Table 1 The electro-optical performance of OLED at the current density of 20 mA/cm²

Number	Doping amount/%	Voltage/V	Brightness/(Cd/m ²)	Current efficiency/(Cd/A)	CIE _x	CIE _y	β
Y-1#	1.5%	5.41	1341	6.71	0.308	0.645	0.268
Y-2#	3.5%	5.57	1351	6.76	0.310	0.641	0.260
Y-3#	6.0%	5.73	1377	6.89	0.330	0.634	0.219

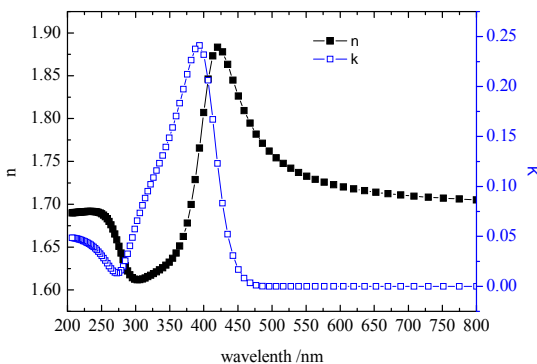


图 6 阴极耦合层光学常数 (椭圆偏振光谱测试)

Fig.6 The extinction coefficient (*k*) and refractive index (*n*) of CPL thin films

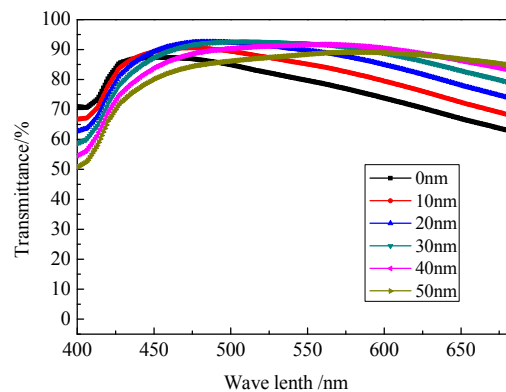


图 7 采用菲涅耳系数矩阵法计算得到多层膜系结构透过率曲线 (不同 CPL 厚度)

Fig.7 The transmission spectrum of multilayer (ETL/EIL/Mg : Ag/CPL) at different thickness of CPL thin films

表2 不同 CPL 厚度下多层膜系结构透过率谱色坐标值 (计算)

Table 2 The chromaticity coordinates of transmission spectrum of multilayer (ETL/EIL/Mg:Ag/CPL) at different thickness of CPL

Number	ETL Thickness/nm	EIL Thickness/nm	Cathode Thickness/nm	CPL Thickness/nm	CIE _x	CIE _y
1	15	10	10	0	0.317	0.326
2	15	10	10	10	0.321	0.332
3	15	10	10	20	0.327	0.338
4	15	10	10	30	0.333	0.343
5	15	10	10	40	0.338	0.346
6	15	10	10	50	0.342	0.347

基于对多层膜系 (ETL/EIL/Mg:Ag/CPL) 透过率以及色坐标的分析, 可知当阴极耦合层 CPL 厚度在 30 nm 时候, 多层膜系结构透过率和透过频带较高。根据这一计算得到结果, 在发光层掺杂 ELL 绿光器件的阴极上制备一层 30 nm 厚的 CPL, 并对在阴极沉积 30 nm CPL (outcoupling layer) EL 光谱进行实验和理论分析, 其结果如图 8 所示。从实验结果分析可知, 在阴极表面没有覆盖层时, 器件的 EL 光谱随着视角的增大, 逐渐产生蓝移, 而且半峰宽 FWHM 减小, 这是由于微腔效应所导致的。

在顶发射 OLED 器件中金属阳极半透明 Mg:Ag 阴极形成一个光学微腔, 沿着微腔光轴正方向能够显著地提高发光强度, 半峰宽变窄^[14]。近似表达式为:

$$FWHM = \frac{\lambda_{\max}^2}{2L} \times \frac{1 - \sqrt{R_1 R_2}}{\pi^4 R_1 R_2} \quad (2)$$

式中: R_1, R_2 分别是两个电极的反射率; λ_{\max} 为波长; L 为光程。从上式可知, 波长较长的发射半高宽较大, 顶发射器件在正前方 EL 强度增强, 在大的观察角度下 EL 强度得到抑制, 呈现出典型的 sub-Lambertian 分布 (如图 8)。通过在阴极表面沉积耦合层后提高了外量子效率, 同时器件在不同视角下 EL 稳定性也有较大提高, 光谱半峰宽和蓝移现象减弱, 并有利于抑制微腔效应对发光光谱的影响。

3 结论

通过制备了结构为金属阳极 EHI608/NPB/Alq₃: ELL/ETL02/LiF/Mg:Ag/CPL 的硅基顶发光绿光有机电致发光器件, 并分析了不同掺杂浓度对器件 I-V 曲线、电致发光光谱、发光效率的影响。

基于菲涅耳系数矩阵法计算了 ETL/EIL/Mg:Ag/CPL 的多层膜系透过率光谱和色坐标值, 从计算结果看出, 随着 CPL 厚度增加, 多层膜系透过率逐渐增加, 并且透过率高频带也逐渐展宽。

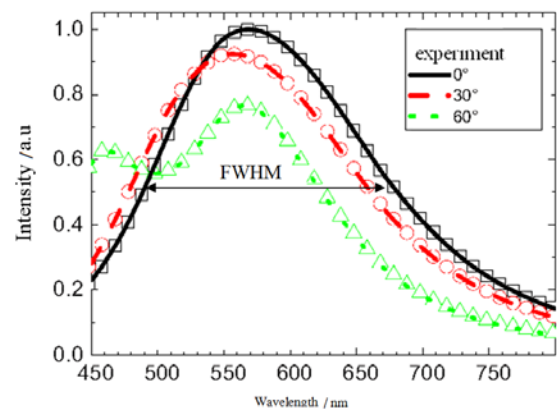


图8 不同观察视角下器件归一化电致发光光谱

Fig.8 Normalized electroluminescent spectrum of devices with different viewing angle

当 CPL 厚度增加到 30 nm 后, 多层膜系透过率逐渐降低, 尤其是在短波方向降低明显; 当阴极表面没有 CPL 层覆盖层时, 器件的 EL 光谱随着视角的增大, 逐渐产生蓝移, 而且半峰宽减小, 在阴极表面沉积一层 30 nm 厚的有机 CPL 层后, 提高了器件外量子效率同时, 改善器件在不同视角下 EL 电致发光光谱随着视角改变的不足, 即不同视角下器件光谱的稳定性得到了进一步提高。

参考文献:

- [1] 郑华靖, 阮政, 蒋亚东. 芴类有机电致发光器件材料特性的分析[J]. 功能材料, 2011, 42(9):1698-1703.
ZHENG Huajing, RUAN Zheng, JIANG Yadong, et al. Characteristic analysis of fluorene OLEDs material[J]. *Journal of Functional Materials*, 2011, 42(9): 1698-1703.
- [2] Mengting Lee, Meirung Tseng. Efficient, long-life and Lambertian source of top emitting white OLEDs using low-reflectivity molybdenum anode and co-doping technology[J]. *Current Applied Physics*, 2008(8): 616-619.
- [3] JI Wenyu, ZHANG Letian, XU Kai, et al. Semitransparent white organic light-emitting devices with symmetrical electrode structure [J]. *Organic Electronics*, 2011(12): 2192-2197.

- [4] 邓荣斌, 季华夏. 顶部发光有机显示器的阳极结构及其制造工艺[P]. [2009-6-1], 200810233758.4.
DENG Rongbin, JI Huaxia. The anode structure and manufacturing process of top led organic display[P]. [2009-6-17], 200810233758.4.
- [5] 于晓辉, 季华夏. 顶部发光全彩色微型有机显示器结构及其制备工艺[P]. 200810233759.9, 2009-6-3.
YU Xiao-hui, JI Hua-xia. Structure and fabrication process of full - color top luminescent micro-organic display[P]. 200810233759.9, 2009-6-3.
- [6] 钟建, 成建波, 陈文斌, 等. 多层结构红色 OLED 器件的制备与光电性能研究[J]. 半导体光电, 2006, 27(4): 153-156.
ZHONG Jian, CHENG Jianbo, CHEN Wenbin, et al. Preparation and Optoelectronic Performance of Red OLED with Multilayer Structure[J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2006, 27(4): 153-156.
- [7] 牛晶华, 彭俊彪. 电压控制发光颜色的有机电致发光器件[J]. 功能材料, 2010, 41(1): 15-20
NIU Jinghua, PENG Junbiao. Voltage controlled color tunable organic light-emitting diodes[J]. *Journal of Functional Materials*, 2010, 41(1): 15-20
- [8] Book K, Nikitenko V R, Bessler H, et al. Optical detection of charge carriers in multilayer organic light-emitting diodes: Experiment and theory [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, 89 (5): 2690-2698
- [9] Kalinowski J, Murata H, Picciolo L C, et al. Voltage evolution of their combination zone and emission quantum yield in organic light-emitting diodes with doped and undoped emitter layers[J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2001, 34(8): 3130-3138
- [10] ZHENG X Y, WU Y Z, SUN R G, et al. Efficiency improvement of organic light-emitting diodes using 8-hydroxy-quinolinato lithium as an electron injection layer [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 478(33): 252-255.
- [11] ZHANG Q S, ZHOU Q G, CHENG Y X, et al. Highly Efficient Green Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Based on CuI complexes[J]. *Adv. Mater.*, 2004(16): 432.
- [12] SUN X Y, LI W L, HONG Z R, et al. Investigation of dye-doped red emitting organic electroluminescent devices with metal-mirror microcavity structure[J]. *J. Appl. Phys.*, 2005(97): 109-112.
- [13] Patricia Freitag, Sebastian Reineke, Selina Olthof, et al. White top-emitting organic light-emitting diodes with forward directed emission and high color quality[J]. *Organic Electronics*, 2010(11): 1676-1682.
- [14] MA Jian, PIAO Xuecheng, LIU Jian, et al. Optical simulation and optimization of ITO-free top-emitting white organic light-emitting devices for lighting or display[J]. *Organic Electronics*, 2011(12): 923-935
- [15] WU Zhijun, ZHAI Yun, GUO Rongxin, et al. Red top-emitting organic light-emitting device with improved efficiency and saturated color[J]. *Journal of Luminescence, Journal of Luminescence*, 2011(131): 2042-2045.