

〈材料与器件〉

光学微腔调节顶发射单色绿光 OLED 微显示器件色纯度研究

秦国辉¹, 于晓辉^{1,2}, 钱福丽¹, 段瑜^{1,2}, 杨启鸣¹, 苟国汝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: 有机电致发光器件的发光颜色与色纯度在很大程度上受限于有机材料本身特性, 而通过光学微腔效应可以从器件结构的改变来进行色纯度的调节。本文介绍了一种通过调节有机结构中空穴传输层和电子阻挡层厚度, 从而改变器件微腔腔长, 获得高纯度顶发射单色发光器件的方法。利用这种方法制作的有机顶发射绿色磷光器件结构为 Si Substrate/Ag/ITO/NPB:F16CuPc(10 nm,3%)/NPB(x nm)/TCTA(y nm)/mCP:Ir(ppy)₃(40 nm,6%)/Bphen:Liq(30 nm,40%)/Mg:Ag(12 nm,10%)/Alq₃(35 nm), 改变NPB和TCTA的厚度, 获得了高色纯度发光器件, 正向出射绿光的色坐标达到(0.2092, 0.7167), 接近标准绿光(0.21, 0.71)。

关键词: OLED 微显示器; 绿光; 色纯度; 光学微腔

中图分类号: TN214 文献标识码: A 文章编号: 1001-8891(2022)07-0652-07

Improvement of Color Purity of Organic Monochromatic Green Top-emitting Micro-display Devices by Using Optical Microcavity

QIN Guohui¹, YU Xiaohui^{1,2}, QIAN Fuli¹, DUAN Yu^{1,2}, YANG Qiming¹, GOU Guoru¹

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

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

Abstract: The color purity of organic light-emitting devices is restricted mostly by the intrinsic character of the emitting material; however, the optical microcavity can improve the color purity by changing the structure of the devices. In this study, we demonstrated that a high color purity monochromatic top-emitting device can be obtained by changing the length of the microcavity. By adjusting the thicknesses of the hole transport layer and electron barrier layer, high color purity organic green phosphorescent top-emitting electroluminescent devices were fabricated. The structure of the devices was an Si substrate/Ag/ITO/NPB:F₁₆CuPc (10 nm, 3%)/NPB (x nm)/TCTA (y nm)/mCP:Ir(ppy)₃ (40 nm, 6%)/Bphen:Liq (30 nm, 40%)/Mg:Ag (12 nm, 10%)/Alq₃ (35 nm). Direct green emission with chromaticity coordinates of (0.2092, 0.7167) was obtained by changing the thicknesses of NPB and TCTA; this resulted in standard green light (0.21, 0.71).

Key words: micro-OLED, green light, color purity, optical microcavity

0 引言

有机电致发光器件(Organic Light Emitting Device, OLED)具有发光亮度高、响应时间短、可视范围大和可柔性化等优点, 被称为“梦幻般的显示器”, 被视为液晶显示后的下一代主流显示器, 并初步应用于装饰和室内照明^[1-6]。近年来, 高性能顶发射器件逐渐成为研究热点, 诸多科研工作者投身于实现高性能器件

的研究中, 目前主要从两个方面入手: 一是新材料的研发, 如新型有机发光分子材料^[7]; 二是新结构的开发, 如超薄结构^[8]、量子阱结构^[9]和微腔结构^[10]等。在微腔结构方面, 主要是通过理论计算改变有机结构层厚度, 进而调节器件的微腔长度, 获得不同模数的微腔, 使器件处于不同微腔加强区, 从而提升器件性能。

光学微腔是一种光学微型谐振腔, 尺寸在光波长量级。有机微腔电致发光器件最早是日本九州大学在 1993

收稿日期: 2022-04-19; 修订日期: 2022-06-29.

作者简介: 秦国辉 (1987-), 男, 云南曲靖人, 硕士, 主要从事 OLED 器件性能测试。E-mail: qinguohui@oleid.com.

通信作者: 段瑜 (1981-), 女, 云南曲靖人, 研究员级高级工程师, 硕士, 主要从事 OLED 器件开发。E-mail: duanyu@oleid.com.

基金项目: 云南省技术创新人才培养项目 (2017HB111; 2018CX069SQ)。

年完成的^[11]。当前关于有机微腔发光的大部分研究致力于提升器件效率^[12-14]，而对具有微腔效应顶发射器件的色纯度及稳定性的研究存在不足。因此，本文在现有器件研究的基础上，通过引入二阶微腔结构^[15-16]，制备了一系列顶发射微型器件，验证二阶微腔长度范围内器件的光电性能，最终获得优化后的稳定绿光顶发射器件，实现标准绿光显示。

1 实验

本文所制备的顶发射器件，微腔结构为简单的 FP (Fabry-Perot) 微腔结构^[17-19]，底部全反射电极采用 Ag，顶部光出射端采用半透明的金属阴极 Mg/Ag 作为半反射镜。器件各膜层通过蒸镀设备依次完成，主要膜层及所用材料见表 1，其中阳极为 ITO，空穴注入层 (Hole Injection Layer, HIL) 为有机材料 F₁₆CuPc

和 NPB，F₁₆CuPc 为掺杂料；空穴传输层 (Hole Transport Layer, HTL) 为有机材料 NPB；电子阻挡层 (Electron Blocking Layer, EBL) 为有机材料 TCTA；有机发光层 (Emitting Layer, EML) 为有机材料 mCP 和 Ir(ppy)₃，mCP 为绿色发光基质，Ir(ppy)₃ 掺杂料；电子传输层 (Electron Transport Layer, ETL) 为有机材料 Bphen 和 Liq，Liq 为掺杂料；光输出耦合层 (Capping Layer, CPL) 为有机材料 Alq₃。器件中涉及的有机材料分子结构如图 1 所示。

该器件采用云南北方奥雷德光电股份有限公司开发的硅基 CMOS 基板作为器件衬底，依次蒸镀各层有机材料，蒸发速率保持在 0.1 nm/s，真空度保持在 2×10⁻⁴ Pa。器件的亮度及光谱通过 PR-655 测量，电流和电压采用搭载 Keithley 2400 测试仪的测试系统进行测量。

表 1 器件主要膜层及所用材料

Table 1 Layers and materials of device

| Layer | Material |
|---------|---|
| anode | ITO |
| HIL | Copper(II)1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17, 18,22,23,24,25-hexadecafluoro-29H,31H-phthalocyanine (F ₁₆ CuPc) |
| HTL | N,N'-Di-[(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl]-1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPB) |
| EBL | 4,4',4''-tris(carbazol-9-yl)-triphenylamine (TCTA) |
| EML | 1,3-bis(9-carbazolyl)benzene (mCP) Iridium, tris[2-(2-pyridinyl-kN)phenyl-kC] (Ir(ppy) ₃) |
| ETL | 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline (Bphen) 8-hydroxyquinoline lithium (Liq) |
| cathode | Mg/Ag |
| CPL | 8-Hydroxyquinoline aluminum salt (Alq ₃) |

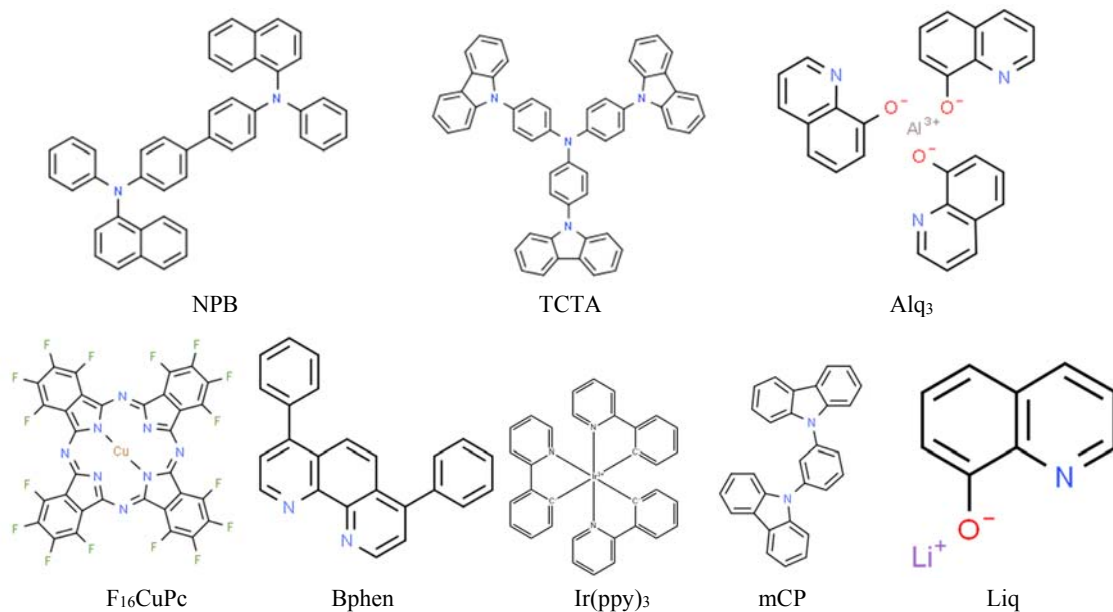


图 1 器件中涉及的有机材料分子结构

Fig.1 Molecular structures of the materials in the OLED devices

2 结果讨论

2.1 微腔长度对色纯度影响

一般来说, 顶发射器件都存在微腔效应, 器件发出的光谱强度 $I(\lambda)$ 如式(1)^[20]:

$$I(\lambda) = \frac{(1 + R_h) \left[1 + R_f + 2\sqrt{R_f} \cos\left(\frac{4\pi Z}{\lambda}\right) \right]}{1 + R_f R_h - 2\sqrt{R_f R_h} \cos\left(\frac{4\pi L}{\lambda}\right)} I_0(\lambda) \quad (1)$$

式中: R_f 为全反射镜的反射率; R_h 为半透明反射镜的反射率; $I_0(\lambda)$ 为自由空间的光谱强度; L 为器件微腔光学长度; Z 为全反射镜与有机发光层之间的距离。其中, 微腔的光学长度 L 计算式为:

$$L = \sum n_m d_m + n_{ITO} d_{ITO} + \left| \frac{\lambda_q}{4\pi} \sum_i \phi_i(\lambda) \right| = q \frac{\lambda_q}{2} \quad (2)$$

式中: n_m 、 d_m 分别为有机材料的折射率和厚度; n_{ITO} 、 d_{ITO} 分别为 ITO 的折射率和厚度; q (1, 2, 3, 4, ...) 是发射模的模(阶)数; λ_q 是模(阶)数为 q 的共振

发射波长; $\phi_i(\lambda)$ 为光在有机界面/金属镜面之间的相移, i 为阳极/有机界面或阴极/有机界面。由式(1)、(2)可知, 通过调节有机材料膜层厚度, 可以改变器件微腔长度, 使腔模 q 的位置产生移动, 从而改变微腔器件的出射光波长。为了使器件微腔的谐振波长与发光层电致发光光谱的峰值波长相匹配以实现增益, 利用公式(2)计算得到一阶腔长对应的有机层总厚度约为 100 nm, 二阶腔长对应的有机层总厚度约为 250 nm。

通过调整空穴传输层和电子阻挡层厚度, 实验中制作了 5 种不同微腔长度的器件 A~E, 如图 2 所示。其结构为: Si Substrate/Ag/ITO/ NPB:F16CuPc(10 nm, 3%)/NPB(x nm)/TCTA(y nm)/ mCP:Ir(ppy)₃(40 nm, 6%)/ Bphen:Liq(30 nm, 40%) / Mg/Ag(12 nm) / Alq₃(35 nm), x 表示空穴传输层 (NPB) 的膜层厚度, y 表示电子阻挡层 (TCTA) 的膜层厚度。其中 x 分别为 30、30、60、20、120, y 分别为 20、15、20、15、40, 器件有机层厚度依次为 130 nm、125 nm、160 nm、115 nm、240 nm。

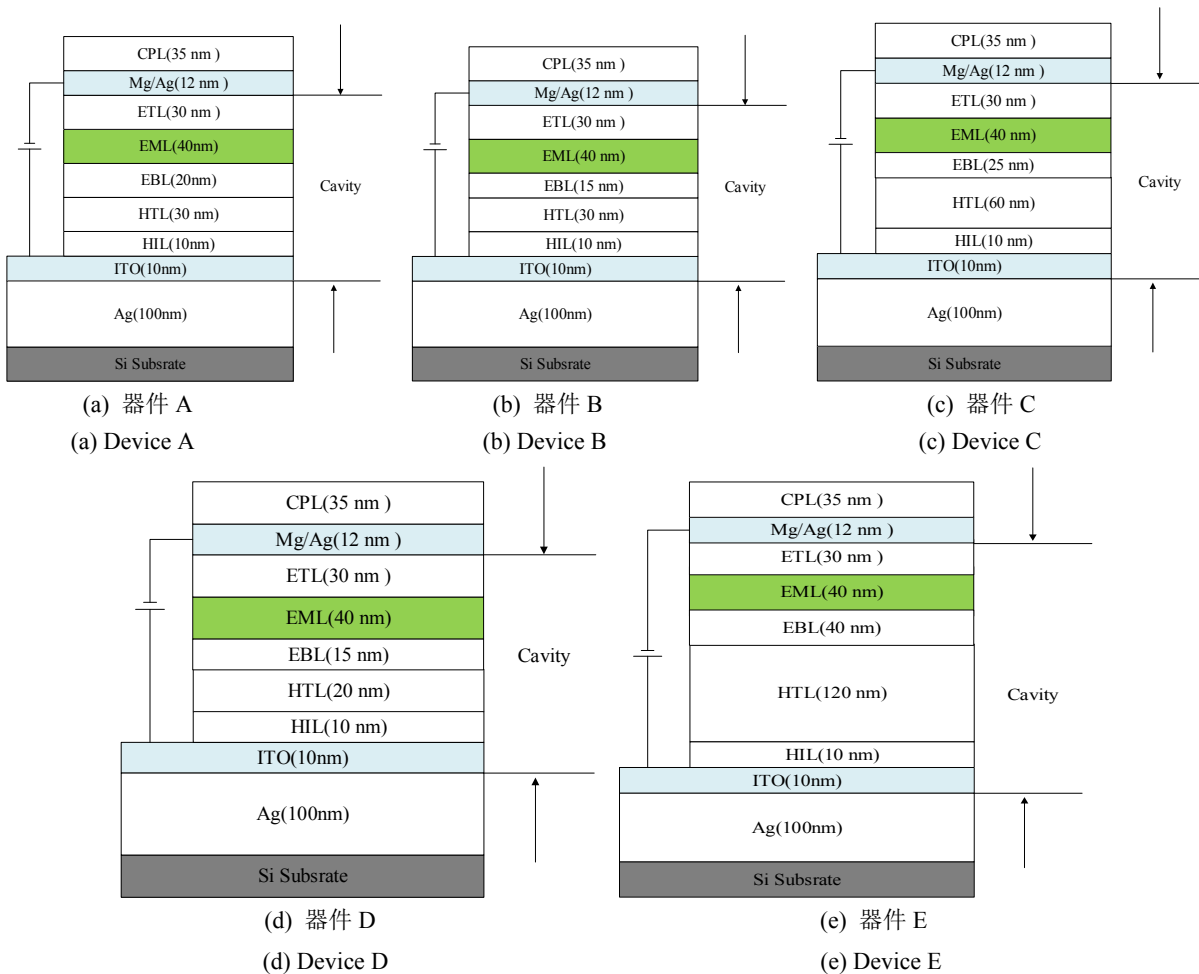


图 2 5 种不同微腔长度器件结构图

Fig.2 Schematics of device structure with five microcavity lengths

图3为不同腔长器件EL光谱。器件A、B、C、D在524 nm处有一强峰, 556 nm、552 nm、560 nm、560 nm处出现一弱峰, 器件E为520 nm处唯一单峰。从图中可以看出, 器件C→A→B→D→E长波一侧出现明显的窄化趋势, 向短波一侧移动, 出现蓝移, 560 nm处的肩峰逐渐减弱至消失。这一现象是器件微腔效应导致的, 根据腔量子电动力学效应, 腔内光场的模式密度受到调制, 在谐振波长处得到增强, 而在其他波长处受到抑制, 光谱得到窄化^[21]。微腔效应的强弱常通过半高宽(FWHM, full width at half maximum)来衡量, 计算得到器件C→A→B→D→E半高宽从84 nm减小到33 nm, 微腔效应逐渐增强。

不同腔长器件的发光性能如表2所示。在A~E中, D在亮度、电流效率与外量子效率等方面表现较佳, B次之, C表现最差, 而E色坐标偏移最小。这主要是因为, D位于一阶加强区, E位于二阶加强区, C远离加强区。可以看出, 当器件腔长位于一阶加强

区时, 器件的光电效率会得到加强; 当位于二阶加强区时, 器件效率会低于一阶加强区^[22-23], 但器件色纯度明显高于一阶加强区, 说明处于二阶加强区对器件的色纯度有显著的提升作用。

通过进一步的测试发现, 制作得到的器件色坐标都具有很好的稳定性, 如图4所示。A~E色坐标CIE_x, CIE_y在低电压阶段经过短暂上升, 电压达到2.8 V后, 色坐标保持平稳。从整个变化情况来看, 器件E色坐标出现了明显的突变, CIE_x骤降到0.2左右, CIE_y骤升到0.71左右, 出现该现象的原因是器件A~D分别在556 nm、552 nm、560 nm、560 nm处存在一弱峰, 导致色坐标产生偏离, 发光时表现出黄绿光, 而器件E为唯一单峰, 在器件正常启亮后就表现出近乎接近标准绿光(0.21,0.71)显示, 如图4(c)所示。这一结果也再次表明微腔长度处于二阶加强区, 对器件发光色纯度有明显的提升作用。

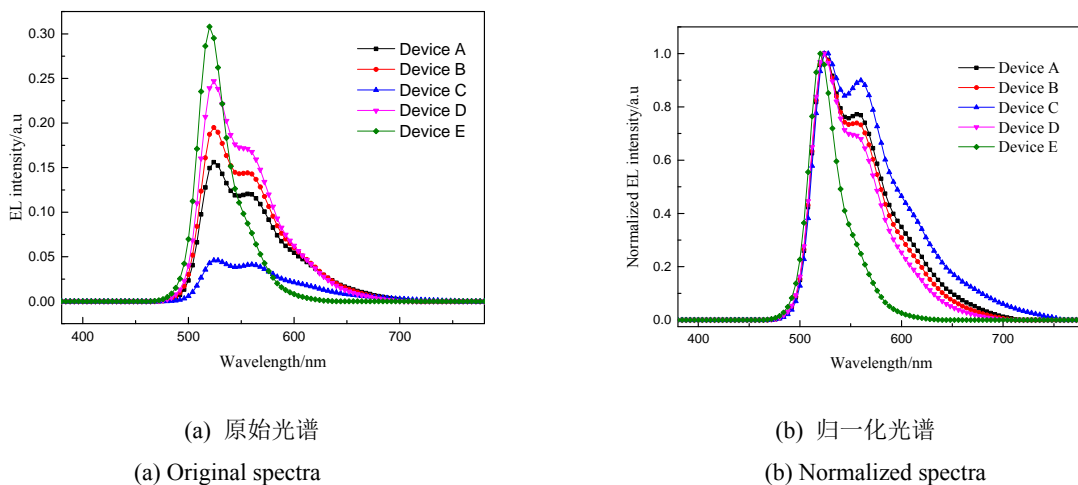


图3 不同腔长器件EL光谱
Fig.3 EL spectrum of device with different cavity lengths

表2 不同腔长器件的光电特性

Table 2 Optoelectronic performance of device with different cavity lengths

| Device | Luminance/(cd/m ²) | Current efficiency/(cd/A) | Peak wavelength/nm | FWHM/nm | External quantum efficiency/% | CIE _{x,y} | Color shift [CIE 1931] |
|--------|--------------------------------|---------------------------|--------------------|---------|-------------------------------|--------------------|------------------------|
| A | 6330 | 33.80 | 524 | 73 | 9.19% | (0.3713,0.6019) | (0.1613,0.1081) |
| B | 7439 | 39.73 | 524 | 70 | 10.59% | (0.3601,0.6110) | (0.1501,0.0990) |
| C | 2198 | 11.74 | 524 | 84 | 3.39% | (0.3959,0.5821) | (0.1859,0.1279) |
| D | 9123 | 48.72 | 524 | 66 | 12.75% | (0.3436,0.6243) | (0.1336,0.0857) |
| E | 5477 | 29.25 | 520 | 33 | 7.67% | (0.2092,0.7167) | (0.0008,0.0067) |

2.2 空穴传输层和电子阻挡层厚度对腔长影响

前述结果表明,当器件微腔长度位于二阶加强区时,器件的色纯度会得到明显提升。为了验证器件处于二阶加强区时,空穴传输层和电子阻挡层厚度是否对微腔长度改变起同等作用,制作了器件E₁。在其他条件保持不变的情况下,空穴传输层厚度为40 nm,电子阻挡层厚度为120 nm。从表3可以看出,E、E₁

在亮度、电流效率、外量子效率等性能方面表现相当,差异很小。通过光谱图(图5)和色坐标(图6)也可以看出,两者EL光谱基本重合,且CIE_x、CIE_y未发生较大改变。这一结果表明,空穴传输层与电子传输层厚度在微腔长度改变中作用相同,均能有效调节色纯度。

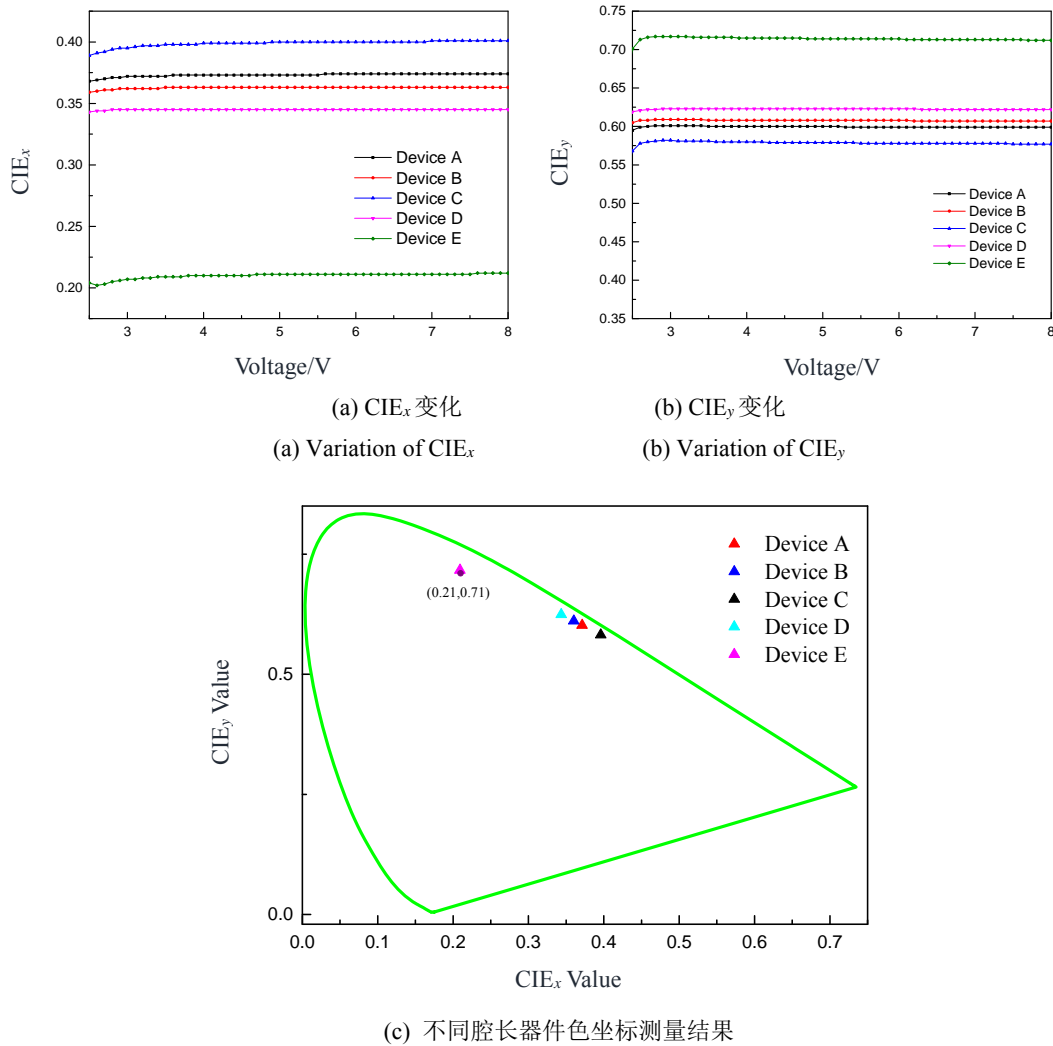


图4 不同腔长器件色坐标变化

Fig.4 Color coordinate variation of device with different cavity lengths

表3 不同HTL&EBL厚度器件的光电特性

Table 3 Optoelectronic performance of device with different HTL&EBL thickness

| Device | Luminance /(cd/m ²) | Current efficiency /(cd/A) | Peak wavelength/nm | FWHM/nm | External quantum efficiency/% | CIE _{x,y} | Color shift [CIE 1931] |
|--------|------------------------------------|----------------------------------|-----------------------|---------|----------------------------------|--------------------|---------------------------|
| E | 5477 | 29.25 | 520 | 33 | 7.67 | (0.2092,0.7167) | (0.0008,0.0067) |
| E1 | 5261 | 28.09 | 520 | 32 | 7.58 | (0.2079,0.7173) | (0.0021, 0.0073) |

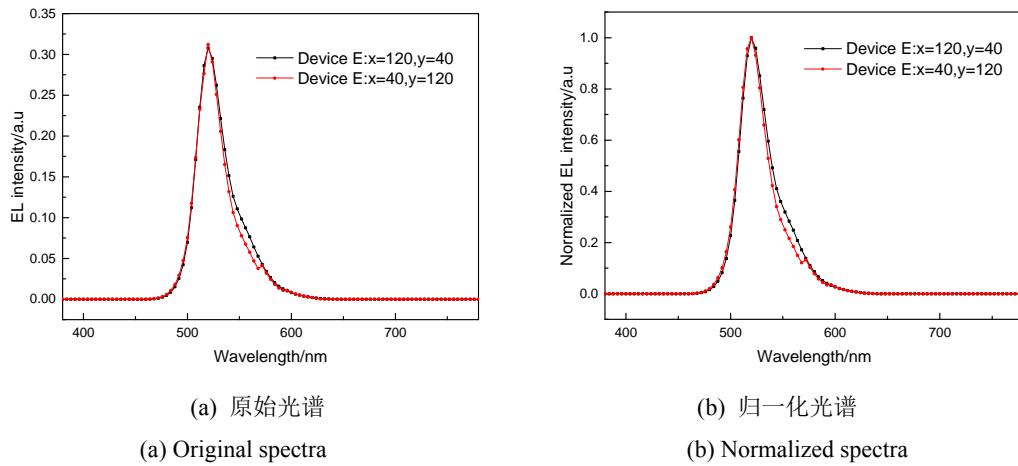


图5 不同 HTL&EBL 厚度器件 EL 光谱

Fig.5 EL spectra of device with different HTL&EBL thickness

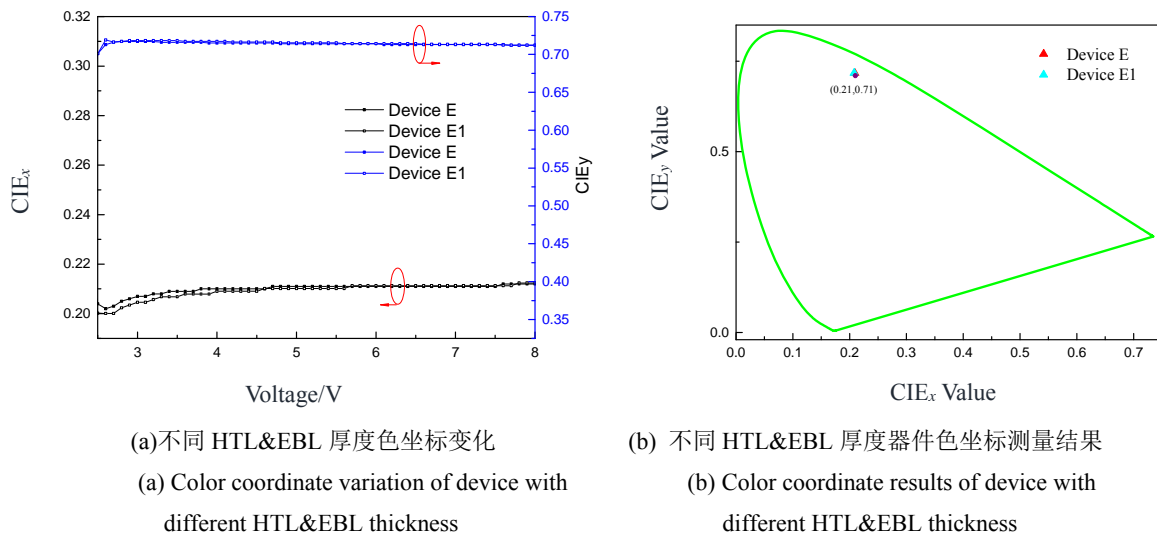


图6 HTL&EBL 厚度对色坐标影响

Fig.6 Color coordinate variation of device with different HTL&EBL thickness

3 结论

研究发现器件结构为 Si Substrate/Ag/ITO/NPB:F₁₆CuPc(10 nm, 3%)/NPB(x nm)/TCTA(y nm)/mCP:Ir(ppy)₃(40 nm,6%)/Bphen:Liq(30 nm,40%)/Mg/Ag(12 nm)/Alq₃(35 nm)的顶发射绿光器件, 通过调节器件空穴传输层和电子阻挡层的厚度使器件处于第二阶微腔加强区, 可以使光谱明显窄化, 器件色纯度得到极大提升, 进一步研究发现, 空穴传输层与电子阻挡层在微腔长度改变中作用相同, 均能有效调节色纯度。器件在腔长为 240 nm 时, 能实现稳定的高色纯度绿光显示, 正向出射绿光的色坐标达到了(0.2092, 0.7167), 接近标准绿光(0.21, 0.71), 该结果对二阶腔长绿光器件的应用有较好的参考意义。

参考文献:

- [1] 段炼, 邱勇. 有机发光材料与器件研究进展[J]. 材料研究学报, 2015, 29(5): 321-336.
DUAN Lian, QIU Yong. Recent advances in organic electroluminescent materials and devices[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2015, 29(5): 321-336.
- [2] CHENG Tianyou, LEE Jiunhaw, CHEN Chiahsum, et al. Carrier transport and recombination mechanism in blue phosphorescent organic light-emitting diode with hosts consisting of Cabazole- and Triazole-Moiety[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 3612-3654.
- [3] LEE Jaemin, LI Peicheng, KUNG Haoting, et al. Highly efficient top-emission organic light-emitting diode on an oxidized aluminum anode[J]. *Journal of Applied Physics*, 2019, 125(14): 145501.

- [4] SIM Y, LEE H, JUNG H, et al. Hybrid white organic light emitting diodes using dual core blue fluorescent emitter [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2019, **19**(2): 1141-1144.
- [5] Thomschke M, Nitsche R, Furno M, et al. Optimized efficiency and angular emission characteristics of white top-emitting organic electroluminescent diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, **94**(8): 83303.
- [6] 林雯嫣, 陈宁, 吴志军, 等. 基于B3PyMPM:Cs 高效叠层OLED 器件的制备[J]. *光子学报*, 2020, **49**(1): 0123003.
LIN Wenyang, CHEN Ning, WU Zhijun, et al. Preparation of highly-efficient tandem OLED based on B3PyMPM : Cs[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2020, **49**(1):0123003.
- [7] Uoyama H, Goushi K, Shizu K, et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence [J]. *Nature*, 2012, **492**(7428): 234-238.
- [8] ZHAO Yongbiao, CHEN Jiangshan, MA Dongge. Ultrathin nondoped emissive layers for efficient and simple monochrome and white organic Light-Emitting diodes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, **5**(3): 967-971.
- [9] ZHAO Bo, SU Zisheng, LI Wenlian, et al. High efficient white organic light-emitting diodes based on triplet multiple quantum well structure [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, **101**(5): 053310.
- [10] Nakayama T, Itoh Y, Kakuta A. Organic photo- and electroluminescent devices with double mirrors[J]. *Applied Physics Letters*, 1993, **63**(5): 594-595.
- [11] Takada N, Tsutsui T, Saito S. Control of emission characteristics in organic thin-film electroluminescent diodes using an optical-microcavity structure[J]. *Applied Physics Letters*, 1993, **63**(15): 2032-2034.
- [12] MAN J X, HE S J, SHI C S, et al. Optical design of connecting electrodes for tandem organic light-emitting diodes [J]. *Optics Letters*, 2020, **45**(13): 3561-3564.
- [13] CHEN Shufen, ZHAO Zhenyuan, JIE Zhonghai, et al. A green top-emitting organic light-emitting device with improved luminance and efficiency [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2006, **39**(17): 3738-3741.
- [14] CHEN Shufen, LI Xue, XIE Wenfa, et al. Improved performances in a top-emitting green organic light-emitting device with light magnification [J]. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(10): 3364-3367.
- [15] Hofmann S, Thomschke M, Freitag P, et al. Top-emitting organic light-emitting diodes Influence of cavity design [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, **97**(25): 253308.
- [16] Song Y H, Park M J, Pode R, et al. High efficiency top-emission organic light emitting diodes with second and third-order microcavity structure [J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2016, **5**(1): R3131-R3137.
- [17] Deppe D G, LEI C, LIN C C, et al. Spontaneous emission from planar microstructures[J]. *Mod. Opt.*, 1994(41): 325-344.
- [18] Thomschke M, Nitsche R, Furno M, et al. Optimized efficiency and angular emission characteristics of white top-emitting organic electroluminescent diodes[J]. *Appl. Phys. Lett*, 2009(94): 083303.
- [19] CHO H, YUN C, YOO S. Multilayer transparent electrode for organic light-emitting diodes: tuning its optical characteristics[J]. *Opt. Express*, 2010(18): 3404-3414.
- [20] JI Wenyu, ZHANG Letian, ZHANG Tianyu, et al. Top-emitting white organic light-emitting devices with a one-dimensional metallic-dielectric photonic crystal anode [J]. *Optics Letters*, 2009, **34**(18): 2703-2705.
- [21] 张春玉, 刘星元, 马凤英, 等. 有机微腔绿色发光二极管[J]. *光学学报*, 2006(1): 111-115.
ZHANG Chunyu, LIU Xingyuan, MA Fengying, et al. Organic microcavity green color light emitting diode [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006(1): 111-115.
- [22] 张娟, 焦志强, 闫华杰, 等. 微腔效应对顶发射串联蓝光有机电致发光器件性能的影响[J]. *物理学报*, 2020, **69**(9): 229-243.
ZHANG Juan, JIAO Zhiqiang, YAN Huajie, et al. Influence of microcavity effect on the performance of top emission tandem blue organic light emitting device [J]. *Acta Physica Sinica*, 2020, **69**(9): 229-243.
- [23] MAN J X, HE S J, SHI C S, et al. Optical design of connecting electrodes for tandem organic light-emitting diodes [J]. *Optics Letters*, 2020, **45**(13): 3561-3564.