

# 提高有机发光二极管发光性能的阳极修饰方法

夏树针 王文军 杜倩倩 李淑红 张栋 高学喜 王青如 张丙元

聊城大学物理科学与信息工程学院山东省光通信科学与技术重点实验室, 山东 聊城 252059

**摘要** 通过在有机发光二极管(OLED)的阳极与空穴传输层 NPB 之间加入 m-MTDATA 作为缓冲层来研究缓冲层对器件性能的影响。制备了 ITO/m-MTDATA( $d$  nm)/NPB(40- $d$  nm)/Alq<sub>3</sub>(70 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(40 nm)、ITO/MoO<sub>3</sub>(15 nm)/NPB(25 nm)/Alq<sub>3</sub>(70 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(40 nm) 结构的器件, 研究不同 m-MTDATA 厚度对 OLED 发光亮度、电流密度、电流效率等性能的影响。实验发现, 当缓冲层的厚度为 15 nm 时, 器件的启亮电压从未加缓冲层的 13 V 降到了 9 V, 最大发光亮度从未加缓冲层的 5900 cd/m<sup>2</sup> 增加到 16300 cd/m<sup>2</sup>, 是原来的 2.76 倍。最高的电流效率也由未加缓冲层的 1.8 cd/A 变为 3.5 cd/A, 是原来的 1.94 倍。然后在器件的氧化铟锡(ITO)与 NPB 之间插入了厚度为 15 nm 的 MoO<sub>3</sub> 缓冲层。与同厚度的 m-MTDATA 器件相比, 插入 MoO<sub>3</sub> 缓冲层器件的启亮电压降低为 8 V, 最大亮度为 13320 cd/m<sup>2</sup>, 最大电流密度为 6030.74 A/m<sup>2</sup>, 最大的电流效率为 3.06 cd/A。

**关键词** 光学器件; 有机发光二极管; 缓冲层; 发光亮度; 电流效率

**中图分类号** TN383+.1 **文献标识码** A

**doi:** 10.3788/LOP53.082302

## Anode Modification Method for Improving Light Emission Performance of Organic Light Emitting Diode

Xia Shuzhen Wang Wenjun Du Qianqian Li Shuhong Zhang Dong Gao Xuexi  
Wang Qingru Zhang Bingyuan

*Key Laboratory of Optics Communication Science and Technology of Shandong Province, School of Physics Science and Information Technology, Liaocheng University, Liaocheng, Shandong 252059, China*

**Abstract** This research investigates the effect of buffer layer on the performance of organic light emitting diodes (OLED) by adding m-MTDATA as buffer layer between anode and hole transport layer NPB. The devices with ITO/m-MTDATA( $d$  nm)/NPB(40- $d$  nm)/Alq<sub>3</sub>(70 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(40 nm) and ITO/MoO<sub>3</sub>(15 nm)/NPB(25 nm)/Alq<sub>3</sub>(70 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(40 nm) structures are prepared. The effects of m-MTDATA thickness on OLED brightness, current density, current efficiency and other properties are studied. It is found that the turn-on voltage of the device reduces from 13 V to 9 V when the thickness of the buffer layer is 15nm, and the maximum brightness of the device increases from 5900 cd/m<sup>2</sup> to 16300 cd/m<sup>2</sup>, which is about 2.76 times as much as that of the device without buffer layer. The highest current efficiency also increases from 1.8 cd/A to 3.5 cd/A, which is 1.94 times as much as the device without buffer layer. Then the MoO<sub>3</sub> buffer layer with the thickness of 15 nm is inserted in the device as a buffer layer between indium tin oxide(ITO) and NPB. Compared to m-MTDATA device with the same thickness, the turn-on voltage of the device with MoO<sub>3</sub> buffer layer declines to 8 V, the maximum brightness is 13320 cd/m<sup>2</sup>, the maximum current density is 6030.74 A/m<sup>2</sup>, and the maximum current efficiency is 3.06 cd/A.

**收稿日期:** 2016-02-04; **收到修改稿日期:** 2016-04-19; **网络出版日期:** 2016-07-20

**基金项目:** 国家自然科学基金(61275147, 61405085)、山东省科技攻关计划(2010GGX10127)、山东省自然科学基金(ZR2012AL11, ZR2013EML006)、山东省“泰山学者”建设工程专项经费、聊城大学重点科研基金

**作者简介:** 夏树针(1992—), 男, 硕士研究生, 主要从事光电子材料与器件方面的研究。E-mail: 442994791@qq.com

**导师简介:** 王文军(1962—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事光电子材料与器件等方面的研究。

E-mail: phywwang@163.com(通信联系人)

**Key words** optical devices; organic light emitting diodes; buffer layer; luminance; current efficiency

**OCIS codes** 230.3670;250.5230;310.6854

## 1 引言

有机发光器件由于具有工艺简单、可实现柔性显示、视角宽、超薄、成本低等众多其他材料发光器件所不具备的优点,近几年来受到人们的广泛关注,发展极为迅速<sup>[1-2]</sup>。被人们看作最有可能成为下一代的显示和照明技术。通常情况下,当有机发光二极管(OLED)电极上所加电压超过启亮电压时,发光层就会产生光辐射。其发光机理是由正极和负极产生的空穴和电子在发光材料中复合成激子,激子的能量转移到发光材料分子,发光材料分子中的电子被激发到激发态,而电子在激发态很不稳定,极易跃迁到基态,跃迁分为辐射跃迁和非辐射跃迁,辐射跃迁过程产生光辐射。为增强电子和空穴的注入和传输能力,通常又在氧化铟锡(ITO)和发光层之间增加一层有机空穴传输层或在发光层与金属电极之间加一层电子传输层,以提高发光效率<sup>[3]</sup>。影响 OLED 性能的因素有很多,比如电子注入材料和空穴注入材料以及材料间的缓冲层都对发光性能有重要影响<sup>[4-5]</sup>。在有机电致发光器件的研究中,提高器件的发光效率和降低启亮电压成为了一项重要工作。

4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯胺(m-MTDATA)具有良好的空穴注入能力<sup>[6-8]</sup>。Gui T L 等<sup>[9]</sup>将 m-MTDATA 作为空穴注入缓冲层三苯基胺衍生物(TPD)为空穴传输层,Alq<sub>3</sub> 为发光层制备了绿光 OLED 器件,成功将启亮电压降到 8 V,最大亮度到达 14300 cd/m<sup>2</sup>。张春玉等<sup>[10]</sup>将微腔引入到 OLED 中设计出蓝色微腔有机电致发光器件。本文在 ITO 与 N,N'-双(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺(NPB)之间插入了一层 m-MTDATA 作为器件的缓冲层,并且保持 m-MTDATA 的厚度与 NPB 厚度之和不变。通过改变 m-MTDATA 有机层和 NPB 层的厚度,研究 m-MTDATA 缓冲层厚度对给定结构 OLED 的发光特性的影响,并对所得结构进行了分析,可为提高 OLED 器件的性能提高实验数据和理论参考。

## 2 样品的制备与测量

图 1 为器件的结构示意图,制备了 ITO/m-MTDATA( $d$  nm)/NPB(40- $d$  nm)/Alq<sub>3</sub>(70 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(40 nm)、ITO/MoO<sub>3</sub>(15 nm)/NPB(25 nm)/Alq<sub>3</sub>(70 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(40 nm)结构的 OLED 器件,根据 m-MTDATA 厚度的不同,将其厚度是 0、10、15、20 nm 的 4 个器件依次标记为 A、B、C、D。其中 ITO 为阳极,m-MTDATA 为缓冲层和空穴注入层,MoO<sub>3</sub> 为对照缓冲层,NPB 为空穴传输层,Alq<sub>3</sub> 为发光层和电子传输层,LiF 为电子注入层,Al 为阴极。实验工艺为:首先,将刻蚀好的 ITO 用玻璃清洗剂反复清洗干净并放入丙酮、酒精中反复超声,洗净后将其吹干放入多源有机分子热蒸发系统的真空室中,然后抽真空至  $3 \times 10^{-4}$  Pa 以下,依次对材料进行蒸镀,NPB 和 Alq<sub>3</sub> 的蒸镀速率控制在 0.04 nm/s 左右,m-MTDATA、MoO<sub>3</sub> 和 LiF 的蒸镀速率控制在 0.02 nm/s 左右。Al 电极的蒸镀速率控制在 0.1 nm/s 左右。器件的 J-V 曲线使用 Ke-2400 数字源表测试,电致发光光谱用美国光子研究公司生产的 PR655 光谱仪测量,器件发光面积为 2 mm×2 mm,所有测试均在大气室温条件下进行。

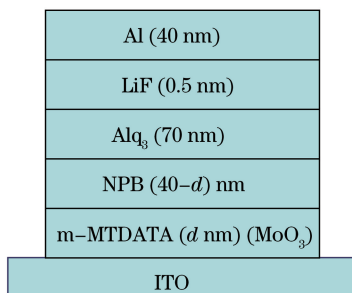


图 1 OLED 器件结构

Fig. 1 OLED device structure

## 3 测量结果及数据分析

图 2 给出了 4 种不同缓冲层厚度的电压与器件亮度的关系曲线。由图可见,在未加 m-MTDATA 层时,器件 A 的发光亮度在电压相同的情况下最低,在电压为 20V 时亮度最大为 5900 cd/m<sup>2</sup>,启亮电压也比较高,大约为 13 V 左右。在 m-MTDATA 厚度为 15 nm 时,器件 C 在同等电压情况下亮度最大,并且在工作电压为 20 V 时最大亮度达到了 16300 cd/m<sup>2</sup>,器件 C 的启亮电压也降到了 9 V。但是,继续增加 m-MTDATA 的厚度到 20 nm 时,器件 D 启亮电压没有明显的变化,而最大发光亮度不但没有增加反而明显减少,工作电压 20V 时得到最大亮度仅为 13100 cd/m<sup>2</sup>,产生这种现象的原因如下:OLED 为注入式复合发光,空穴和电子分别从阳极和阴极出发到达发光层并复合形成激子发生辐射跃迁,由于 m-MTDATA 具有良好的空穴注入能力,随着 m-MTDATA 厚度的增加,器件的空穴密度会增加,在一定情况下会提高空穴与电子的结合几率,发生辐射跃迁的概率也会增大,从而实现了发光强度的增强;随着 m-MTDATA 的厚度继续增加到 20 nm,实验发现其亮度不但没有增加反而降低,可以认为,此时注入的空穴数量超出了从阴极注入的电子数量,多余的空穴通过发光层到达阴极一侧发生激子猝灭<sup>[11-13]</sup>,影响器件性能。图 3 给出了器件各有机功能层的最高占据轨道(HOMO)和最低未占轨道(LUMO)的能级分布示意图,从图上可以看出,m-MTDATA 作为缓冲层将 ITO 与 NPB 间的能级势垒降低了 0.3 eV,因而能级匹配降低了器件的启亮电压<sup>[14-17]</sup>,进而提高器件的性能。

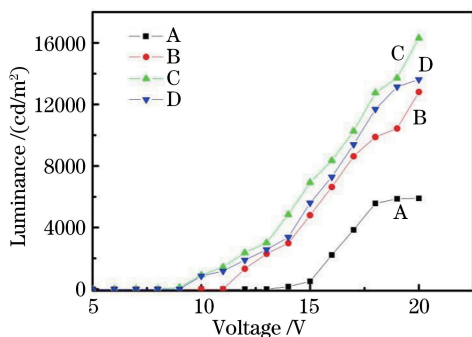


图 2 4 种器件发光亮度随电压变化曲线

Fig. 2 Luminance of four devices varies with voltage

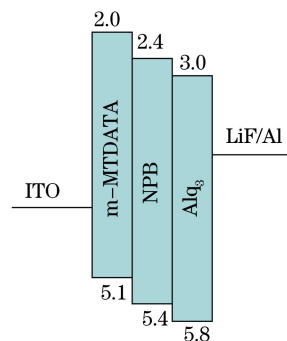


图 3 OLED 能级示意图

Fig. 3 Schematic diagram of OLED energy level

图 4 给出了不同厚度 m-MTDATA 层器件的电流密度随电压变化曲线,由于 m-MTDATA 的加入能够有效地增加空穴的注入,获得更高的空穴电流,从而增加器件的电流密度。图 4 中也可以看出当缓冲层 m-MTDATA 与 NPB 各 20 nm 也就是 m-MTDATA 厚度最大的时候电流密度也最大,而对应器件 D 的亮度不是最大,这说明随着空穴注入能力的提高,器件的电流密度增加,空穴的密度与电子的密度失去了平衡,因而尽管电流密度增加器件的亮度并不增加,进一步验证了图 2 中给出的结论。

图 5 是 4 种器件的电流效率随电压的变化曲线,由图 5 可以看出,器件 A 的发光效率相对较低,最高只有 1.89 cd/A,随着 m-MTDATA 层的加入,效率有所提高,器件 B 的最高效率能达到 3.4 cd/A,此时的工作电压较高,为 17 V,而且器件效率的稳定性也比较差。当 m-MTDATA 厚度为 15 nm 时,器件 C 的最高效率为 3.5 cd/A,和器件 B 的最高电流效率相当,但是工作电压较低,为 12 V,而且器件的效率稳定性也有明显提高。当 m-MTDATA 厚度为 20 nm 时,器件 D 的最高电流效率有所降低,而且稳定性也不如器件 C,这应该是由空穴与电子密度失衡引起的激子猝灭导致的,另外器件 D 的电流密度较大,对于器件的稳定性也会有较大的影响。

表 1 列出了 OLED 器件的电致发光特性,器件 C 和器件 D 的启亮电压最低达到了 9 V,比未加 m-MTDATA 层时的启亮电压降低了 4 V,器件 C 的最大亮度、最大效率和效率稳定性都明显高于器件 D。与器件 B 相比,器件 C 又有较低的启亮电压、较高的最大亮度和高而稳定的器件效率。因此认为对于该种结构设计的 OLED 器件,m-MTDATA 缓冲层的厚度为 15 nm 最佳。

图 6 给出了 4 种器件工作电压为 13 V 时的电致发光光谱图。由图可知,4 种器件的发光光谱峰值波长都在 540 nm,都是来自 Alq<sub>3</sub>所发出的绿光。当 m-MTDATA 缓冲层的厚度为 15 nm 时,其峰值波长的发光强度大约是没有缓冲层的 15.5 倍,极大提高了峰值波长的发光强度。而 m-MTDATA 缓冲层的厚度为

10 nm和 20 nm 时,其发光强度较厚度为 15 nm 时都有明显的减弱,说明缓冲层的厚度最佳值为 15 nm。

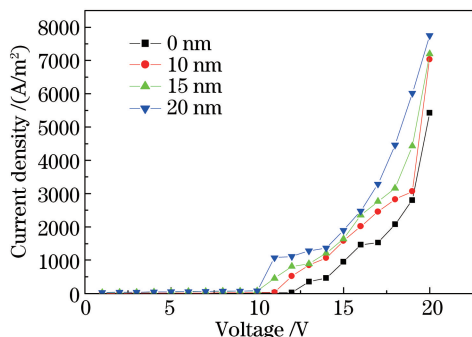


图 4 4 种器件的电流效率随电压变化曲线

Fig. 4 Current efficiency of four devices varies with voltage

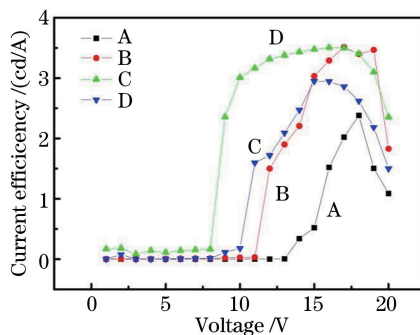


图 5 4 种器件的电流效率随电压变化曲线

Fig. 5 Current efficiency of four devices varies with voltage

表 1 OLED 电致发光特性

Table 1 OLED luminescence characteristics

Device	Turn-on voltage /V	Maximum luminance /(cd/m <sup>2</sup> )	Maximum current efficiency /(cd/A)
A	13	5900	1.89
B	11	12600	3.4
C	9	16300	3.5
D	9	13100	2.9

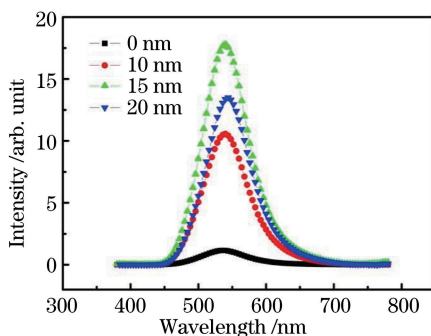


图 6 4 种器件在 13 V 工作电压时的发光光谱

Fig. 6 Luminescence spectra of four devices under 13 V working voltage

图 7 给出了 2 种不同缓冲层材料下器件的发光亮度、电流密度和电流效率随电压的变化曲线。由图 7 可知,加入  $\text{MoO}_3$  缓冲层的器件的启亮电压为 8 V,而加入 m-MTDATA 缓冲层的器件的启亮电压为 9 V。其原因是  $\text{MoO}_3$  的 MOMO 能级为 5.43 eV,与 NPB 的 HOMO 能级(5.40 eV)非常接近,较小的能级势垒形成了更加理想的能级匹配,从而降低器件的启亮电压。但是从发光亮度、电流密度和电流效率上看,加入  $\text{MoO}_3$  缓冲层的器件不如加入 m-MTDATA 缓冲层器件,其原因是由于  $\text{MoO}_3$  缓冲层的加入只能降低 ITO 和 NPB 之间的能级势垒,而 m-MTDATA 缓冲层的加入既可以降低 ITO 和 NPB 之间的能级势垒,又可以增加器件的空穴密度,原因是由于 m-MTDATA 具有优良的空穴注入能力。

## 4 结 论

在 OLED 中加入了 m-MTDATA 缓冲层,其中当 m-MTDATA 厚度为 15 nm,NPB 厚度 25 nm 时,OLED 器件的启亮电压从最初 13 V 降到 9 V,最高电流效率为 3.5 cd/A,是未加 m-MTDATA 层的电流效率的 1.94 倍,且器件的效率稳定性也有明显提高,最高的发光亮度为 16300 cd/m<sup>2</sup>,是未加 m-MTDATA 层的最高亮度的 2.76 倍。加入  $\text{MoO}_3$  的器件,由于良好的能级匹配使得启亮电压降低到 8 V,但是由于  $\text{MoO}_3$  不具备空穴传输能力导致器件的其他性能(发光亮度、电流密度和电流效率)提高不如同样厚度条件下加入

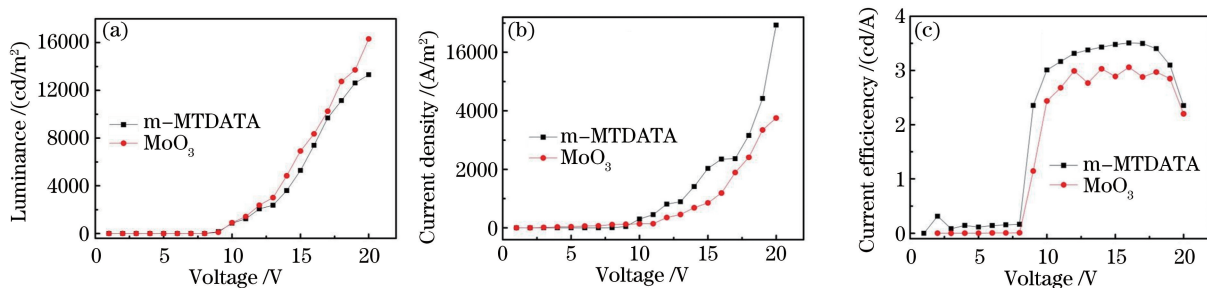


图 7 2 种不同阳极缓冲层材料器件的 (a) 发光亮度、(b) 电流密度和 (c) 电流效率随电压变化的曲线

Fig. 7 (a) Luminance, (b) current density and (c) current efficiency of two different anode buffer layer devices vary with voltage

m-MTDATA 缓冲层器件。实验证明, OLED 器件中加入 HOMO 和 LUMO 匹配的缓冲层可以降低器件的启亮电压, 选择合适厚度的缓冲层对于提高器件的发光性能具有较大的帮助。这为今后的研究工作提供了实验数据和理论分析依据。

### 参 考 文 献

- Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, *et al.* Light-emitting diodes based on conjugated polymers[J]. *Nature*, 1990, 347 (6293): 539-541.
- Tang C W, Vanslyke S A. Organic electroluminescent diodes[J]. *Appl Phys Lett*, 1987, 51 (12): 913-915.
- Yao Huawen, Wang Guangyu. Fundamental principle and progress in organic light emitting diode(OLED)[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2003, 40(12): 31-37.  
姚华文, 汪光裕. 有机电致发光显示器件基本原理与进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2003, 40(12): 31-37.
- Liao Yaqin, Gan Zhihong, Liu Xingyuan. Highly efficient blue phosphorescent organic light emitting devices with a SrF<sub>2</sub>doped hole transporting layer[J]. *Chin J Lumin*, 2011, 32(8): 387-392.  
廖亚琴, 甘至宏, 刘星元. 空穴传输层掺杂 SrF 的高效率蓝色磷光 OLED 器件[J]. *发光学报*, 2011, 32(8): 387-392.
- Tu Aiguo, Zhou Xiang. OLEDs with Au/MoO<sub>3</sub>hole injection layer[J]. *Chin J Lumin*, 2010, 31(2): 157-161.  
涂爱国, 周翔. 具有 Au/MoO<sub>3</sub>空穴注入层的有机发光二极管[J]. *发光学报*, 2010, 31(2): 157-161.
- Chang C Y, Tsai F Y, Jhuo S J, *et al.* Enhanced OLED performance upon photolithographic patterning by using an atomic-layer-deposited buffer layer[J]. *Org Electron*, 2008, 9(5): 667-672.
- Lin H P, Zhou F, Zhang X W, *et al.* Efficient hole injection in blue organic light-emitting devices by using a double hole injection layer to improve chromaticity and electrical characteristics[J]. *Curr Appl Phys*, 2011, 11(3): 853-859.
- Lee H, Lee J, Jeon P, *et al.* Highly enhanced electron injection in organic light-emitting diodes with an n-type semiconducting MnO<sub>2</sub> layer[J]. *Org Electron*, 2012, 13(13): 820-825.
- Gui T L, Dong X L, Wu F M, *et al.* Optical and electrical properties of OLED with the structure of ITO/ m-MTDATA/ Meo-TPD/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al[C]. *Journal of Physics Conference Series*. 2011, 276(1): 012076.
- Zhang Chunyu, Xiao Liguang, Qin Li, *et al.* Blue color microcavity organic light emitting devices[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, 29(7): 1967-1972.  
张春玉, 肖力光, 秦丽, 等. 蓝色微腔有机发光器件[J]. *光学学报*, 2009, 29(7): 1967-1972.
- Zhong Yaoxian, Yang Hongsheng, Xing Xing, *et al.* Progress of efficiency enhancement of organic light-emitting diodes via surface plasmon[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2013(4): 418-426.  
钟耀贤, 杨洪生, 邢星, 等. 应用表面等离激元提高有机发光器件效率的研究进展[J]. *中国科学: 化学*, 2013(4): 418-426.
- Wang Xupeng, Mi Baoxiu, Gao Zhiqiang, *et al.* Progress of white organic light-emitting device[J]. *Acta Physica Sinica*, 2011, 60(8): 843-857.  
王旭鹏, 密保秀, 高志强, 等. 白光有机发光器件的研究进展[J]. *物理学报*, 2011, 60(8): 843-857.
- Chen Shufen, Li Xue, Liu Shiyong. Blue, top emissive organic light-emitting diodes[J]. *Chinese J Lasers*, 2008, 35(12): 2005-2010.

- 陈淑芬, 李 雪, 刘式墉. 蓝光波段顶发射有机发光二极管[J]. 中国激光, 2008, 35(12): 2005-2010.
- 14 Adachi C, Naqai K, Tamoto N. Molecular design of hole transport materials for obtaining high durability in organic electroluminescent diodes[J]. Appl Phys Lett, 1995, 66(20): 2679-2681.
- 15 Mitsui C, Tanaka H, Tsuji H, *et al.* Bis(carbazolyl) benzodifuran has a high triplet energy level for application in blue phosphorescent OLED[J]. Chemistry An Asian Journal, 2011, 6(9): 2296-2300.
- 16 Shen Shuo, Pu Donglin, Hu Jin, *et al.* Fabrication of microlens arrays based on spatial light modulator[J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(3): 0316003.
- 申 溯, 浦东林, 胡 进, 等. 一种基于空间光调制器的微透镜阵列制备技术[J]. 中国激光, 2012, 39(3): 0316003.
- 17 Levell J W, Gunning J P, Burn P L, *et al.* A phosphorescent poly (dendrimer) with increased viscosity for solution-processed OLED devices[J]. Org Electron, 2010, 11(9): 1561-1568.