



主管:中国科学院 主办:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 中国物理学会发光分会 主编:申德振

倒置结构白光有机电致发光器件

张小亮, 徐亚楠, 陈月花

引用本文:

张小亮, 徐亚楠, 陈月花. 倒置结构白光有机电致发光器件[J]. 发光学报, 2020, 41(11): 1397–1402. ZHANG Xiao-liang, XU Ya-nan, CHEN Yue-hua. Inverted White Light Organic-emitting Diodes[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(11): 1397–1402.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.37188/CJL.20200197

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

有机/无机复合双层电子传输层的量子点发光二极管

QLEDs with Organic/Inorganic Hybrid Double Electron Transport Layers 发光学报. 2018, 39(10): 1439-1444 https://doi.org/10.3788/fgxb20183910.1439

非掺杂型高效绿色磷光有机电致发光器件

High Efficiency Green Phosphorescent Organic Light Emitting Diodes Using An Ultrathin Nondoped Emitting Layer 发光学报. 2016, 37(8): 961–966 https://doi.org/10.3788/fgxb20163708.0961

发光层位置对白光有机发光二极管的影响

Influence of Light-emitting Layer Position on White Organic Light-emitting Diodes 发光学报. 2015(7): 821-828 https://doi.org/10.3788/fgxb20153607.0821

氟化钇电子注入层对OLED器件性能的影响

Effect of YF3 Electron Injection Layer on The Performance of Organic Light-emitting Devices 发光学报. 2015(8): 912-916 https://doi.org/10.3788/fgxb20153608.0912

IPTO薄膜制备及其在有机光电器件中的应用

Preparation of Transparent Conductive Praseodymium Titanate Doped Indium Oxide Film and Its Application in Organic Optoelectronic Devices

发光学报. 2015(10): 1162-1166 https://doi.org/10.3788/fgxb20153610.1162

文章编号:1000-7032(2020)11-1397-06

倒置结构白光有机电致发光器件

张小亮,徐亚楠,陈月花*

(南京邮电大学有机电子与信息显示国家重点实验室培育基地, 江苏南京 210023)

摘要:研究了在倒置白光有机电致发光器件(Organic light-emitting diodes,OLEDs)ITO/ZnO/PEI/EML/TAPC/MoO₃/Al 中引入 Polyethylenimine(PEI)修饰层对器件性能的影响。研究发现,PEI 修饰层的引入可以有效降低 ZnO 电子注入层的功函数,调控器件的电子注入,改善空穴和电子注入平衡,钝化 ZnO 表面缺陷态,减少激子猝灭。当 PEI 浓度为 1.0 mg/mL 时,倒置白光 OLED 器件性能达到最佳,其亮度和效率分别为 11 720 cd · m⁻²和 16.0 cd · A⁻¹。本研究为后期倒置结构高性能 OLED 器件的研发奠定了一定的基础。

关 键 词: PEI; 界面修饰; 溶液法; 倒置白光 OLED
 中图分类号: TN383.1
 文献标识码: A
 DOI: 10.37188/CJL.20200197

Inverted White Light Organic-emitting Diodes

ZHANG Xiao-liang, XU Ya-nan, CHEN Yue-hua*

(Key Laboratory for Organic Electronics and Information Displays, Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210023, China) * Corresponding Author, E-mail: iamyhchen@njupt.edu.cn

Abstract: In this paper, polyethylenimine (PEI) was introduced into inverted white light-emitting diodes (IOLEDs) with the structure of ITO/ZnO/PEI/EML/TAPC/MoO₃/Al. The effects of PEI as a surface modification layer on the performance of devices were investigated. It is found that the introduction of PEI can effectively reduce the work function of ZnO electron injection layer and control the electron injection of devices, improving the hole and electron injection balance. At the same time, it can passivate the surface defect states of ZnO and reduce exciton quenching. When the concentration of PEI is 1.0 mg/mL, white IOLEDs possess the optimal performance, with the largest brightness of 11 720 cd \cdot m⁻² and efficiency of 16.0 cd \cdot A⁻¹ respectively. The introduction of PEI modified layer lays a foundation for the further research of inverted OLEDs with high performance.

Key words: polyethylenimine(PEI); interface modification; solution processing; inverted white OLED

1引言

白光有机电致发光器件(White organic lightemitting diodes, WOLEDs)因其在固体照明、背光 板等方面的应用潜力,受到研究人员的广泛关 注,已成为光电领域的研究热点^[13]。在大尺寸 显示领域中,OLED由于高对比度、超广视角和 大面积柔性显示等优点表现出很大的应用潜 力^[46]。有源矩阵 OLED(AMOLED)技术在大面 积、低功耗和高质量显示器中具有广阔的应用前

收稿日期: 2020-07-08;修订日期: 2020-08-27

基金项目:国家自然科学基金(61705112);江苏省自然科学基金(BK20170913);江苏高校优势学科建设工程(YX03001)资助项目 Supported by National Natural Science Foundation of China (61705112); Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20170913); Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions(YX03001)

景。由于倒置 OLED (Inverted OLED, IOLED)相 比传统 OLED 可以与目前技术成熟的 n 沟道非晶 硅薄膜晶体管(a-Si TFTs)直接集成,因而获得了 广泛关注^[78]。但对于倒置 OLED 器件而言,仍面 临着一系列的问题,如传统的电子注入层与发光 层间存在较大的注入势垒,导致电子注入效率低。 人们通常引入具有优越光学及电学特性的金属氧 化物(ZnO、TiO₂、SnO₂等)^[9-14]修饰 ITO,可有效 降低电子注入势垒,提高电子注入效率。但与此 同时,金属氧化物薄膜的表面缺陷过多,会导致界 面激子猝灭严重。为解决这一问题,本文尝试引 入界面修饰层以钝化 ZnO 表面缺陷态,减少激子 猝灭,提高电子注入效率,平衡电子和空穴的注 入,进而提升 IOLED 器件的性能^[15-17]。

金属氧化物 ZnO 是一种典型的 n 型半导体 材料,由于其高的可见光透过率、电子迁移率和合 适的导带能级(4.1~4.3 eV),常用于有机半导 体光电子器件的电子注入层^[18-21]。此外,ZnO具 有较深的价带能级,能有效阻挡空穴,抑制器件的 漏电流,提升电子和空穴的复合效率。然而,溶 胶-凝胶方法制备的 ZnO 薄膜,表面往往存在一定 的陷阱,会引起激子猝灭,降低器件性能。由于 polyethyleneimine(PEI)分子的主链和侧链上都含 有胺基,因此在 PEL/ZnO 界面可以形成偶极 子^[22],这些偶极子可以改变 ZnO 的真空能级,降 低 ZnO 功函数,从而有效降低电子注入势垒,增 强电子从 ZnO 层注入到发光层。本文引入 PEI 修饰 ZnO 薄膜,钝化其表面缺陷,降低粗糙度,减 少激子猝灭。同时,PEI修饰层可有效降低 ZnO 向发光层注入电子的势垒,提高载流子注入平衡。

另外,我们还详细研究了 PEI 在不同浓度下对器 件性能的影响,最终获得高性能的倒置 WOLED 器件。

2 实 验

本实验所用二水合醋酸锌购买于 Sigma Aldrich 公司,4,4',4"-Tris(carbazol-9-yl)-triphenylamine (TCTA), N, N-bis (4-methylphenyl) benzenamine(TAPC) 2,6-bis(3-(9H-carbazol-9-yl) phenyl) pyridine (26-Dczppy)、蓝色磷光染料 bis [2-(4,6-difluorophenyl) pyridinato-C2, N] (picolinato) iridium(Ⅲ)(FIrpic)和橙色磷光染料 IridiuM(Ⅲ) bis (4-phenylthieno [3, 2-c] pyridinato-N, C2') acetylacetonate(PO-01)购自 Nichem 公司,分子结 构如图1(a)所示。实验采用倒置器件结构 ITO/ ZnO/PEI/EML/TAPC/MoO₃/Al,如图1(b)所示。 将二水合醋酸锌溶解在乙醇溶剂中(0.1 g/mL), 乙醇胺为稳定剂(比例为2.8%),配制成前驱体 溶液。氧化铟锡(ITO)玻璃基板依次通过洗涤 剂、有机溶剂、去离子水严格清洗后置于120 ℃ 的真空干燥箱中干燥。烘干的 ITO 玻璃基片紫 外臭氧处理(UVO)8 min 以增强其表面的亲水 性。然后将 ZnO 前驱体溶液旋涂在 ITO 玻璃基 板上,以200 ℃退火1h形成ZnO(25 nm)薄膜。 接下来依次将浓度分别为 0.5,0.8,1.0,1.3 mg/mL的PEI 溶液旋涂在 ZnO 表面,以100 ℃ 退火30 min。然后将样品移入手套箱内,旋涂 发光层并以 80 ℃ 退火 30 min.发光层(EML)为 TCTA: 26-Dczppy (2:8) + 10% FIrpic + 0.5% PO-01_o 最后将样品移入真空蒸发腔室内,在真空度为



图1 (a)分子结构;(b)器件结构图。

Fig. 1 Schematic diagram of molecular structure(a) and device structure(b)

(2~3)×10⁻⁴ Pa 的条件下依次沉积 40 nm TAPC、 8 nm MoO₃、100 nm Al。电流-电压-亮度特性通过 Keithley 2602 型数字源表和 ST-86LA 亮度计进行 测试,电致发光(EL)光谱通过 PR-655 分光光度 计测试。

3 结果与讨论

本文使用 ZnO 作为电子注入层可以将电子 注入到发光层中,但由于 ZnO 薄膜表面陷阱的存 在,导致界面激子猝灭严重,引入 PEI 层可有效钝 化其表面陷阱,减少激子猝灭,同时改善器件的电 子和空穴注入平衡,进一步提升器件效率。

为了选取合适的溶剂使 PEI 在 ZnO 表面具 有良好的成膜性,先后测试了水和乙醇在 ZnO 表 面的接触角,结果如图 2 所示。水在 ZnO 表面的 接触角为 19.2°,乙醇在 ZnO 表面的接触角为 8.9°。实验结果表明,ZnO 表面具有一定的疏水 性,因此 PEI 的水溶液在 ZnO 薄膜表面具有较大 的接触角,表面附着力较小,不利于 PEI 在 ZnO 表面形成超薄的均匀薄膜;而 PEI 的乙醇溶液在 ZnO 薄膜表面接触角小,表面附着力较大,易旋涂 形成均匀的超薄薄膜。



图 2 ZnO/水(a)和ZnO/乙醇(b)的接触角 Fig. 2 Contact angles of ZnO/water(a) and ZnO/ethanol(b)

为了研究 PEI 修饰层对 ZnO 表面功函数和 电子注入能力的影响,表征了不同浓度 PEI 修饰 ZnO 的紫外光电子能谱(UPS)光谱,如图 3(a)所 示。随 PEI 浓度的增加,其表面功函数从4.16 eV 降低到 3.60 eV(PEI 浓度为 1.0 mg/mL)。实验 结果表明,引入 PEI 修饰层可有效降低 ZnO 表面 功函数,降低 ZnO 与发光层之间的电子注入势 垒,提高电子注入效率。为了进一步说明不同厚 度 PEI 对 ZnO 电子注入能力的增强,制备了器件 结构为 ITO/ZnO(25 nm)/PEI(x mg/mL)/Alq₃ (100 nm)/LiF(1.0 nm)/Al(100 nm)的单电子器 件,电流密度-电压特性如图 3(b)所示。由结果 可以看出,引入 PEI 界面修饰层可以明显提高电 子电流,当 PEI 浓度为 1.0 mg/mL 时,相比未修 饰的 ZnO 器件,电流密度提高了 3 个数量级。实 验结果表明,引入 PEI 修饰层可有效提高电子注 入效率。



- 图 3 (a) ZnO 和 ZnO/PEI(0.5,0.8,1.0,1.3 mg/mL) 的 UPS 光谱;(b) 单电子器件的电流密度-电压 特性。
- Fig. 3 (a) UPS spectra of ZnO and ZnO/PEI (0.5, 0.8, 1.0, 1.3 mg/mL) were determined. (b) Current density versus voltage characteristics of electron-only devices.

众所周知,薄膜形态和粗糙度是限制器件性 能的关键问题^[23]。为研究 PEI 对 ZnO 薄膜表面 形貌的影响,本实验使用原子力显微镜(AFM)对 不同浓度 PEI 修饰的 ZnO 薄膜表面进行了表征, 结果如图 4(a)~(e)所示。ZnO 薄膜(图 4(a)) 的表面粗糙度为 1.44 nm,ZnO(25 nm)/PEI(0.5 mg/mL)、ZnO(25 nm)/PEI(0.8 mg/mL)、ZnO (25 nm)/PEI(1.0 mg/mL)、ZnO(25 nm)/PEI (1.3 mg/mL)薄膜的粗糙度分别为1.30,1.26, 1.03,0.98 nm。结果表明,未修饰的ZnO薄膜表 面粗糙度较大,这可能是由于表面陷阱的存在。 在引入PEI修饰层后,对ZnO薄膜表面陷阱起到 钝化作用,有效降低了 ZnO 薄膜的表面粗糙度, 且随着 PEI 浓度的逐渐增加,其表面粗糙度逐渐 减小,更有利于减少因 ZnO 表面陷阱而导致的激 子猝灭,进而提升器件性能。



Fig. 4 AFM images of ZnO film(a) and ZnO/PEI films((b) - (e))

为了进一步研究 PEI 修饰层对器件性能的影响,我们制备了不同厚度 PEI 修饰层的 IOLED 器件。实验结果如图 5(a)~(c)所示,PEI 浓度分

別为0.5,0.8,1.0,1.3 mg/mL,当 PEI 浓度为1.0 mg/mL 时,器件性能达到最好,最大亮度和最高效率分别为11 722 cd・m⁻²和16.0 cd・A⁻¹。在



图 5 器件的电流密度-电压(a)、亮度-电压(b)、电流效率-电压(c)和电致发光光谱(d)特性图。

Fig. 5 Current density-voltage(a), luminance-voltage(b), current efficiency-voltage(c) and electroluminescence spectra(d) characteristics of the device.

亮度为2000 cd · m⁻²时,器件的显色指数(CRI) 为55。当PEI的浓度小于该值(即厚度较小)时, 器件性能提升较小,这可能是由于过薄的 PEI 修 饰层对空穴阻挡能力较弱,无法有效地阻挡空穴 向阴极传输,导致部分空穴发生泄露,无法和电子 在发光层进行复合。当 PEI 浓度逐渐增大(即厚 度逐渐增大)时,器件性能提升较大,这是由于适 宜厚度的 PEI 可以有效地阻挡空穴,平衡电子和 空穴注入。除此之外,器件性能提升也可归因于 PEI 修饰层对 ZnO 表面陷阱的钝化,减少了激子 在 ZnO/EML 界面的猝灭。但是当 PEI 浓度大于 1.0 mg/mL时,器件效率又开始下降。虽然较厚 的 PEI 层可以很好地阻止空穴在传输过程中发生 猝灭,但由于 PEI 自身的绝缘特性,厚度较大的 PEI 层在阻挡空穴的同时也阻挡了电子向发光层 传输,导致激子辐射复合率下降,器件性能降 低^[24-25]。图 5(d)为 PEI 浓度为 1.0 mg/mL 的电 致发光光谱(EL),发光层使用主客体掺杂体系, 由蓝色磷光和橙色磷光形成互补色白光。由图 5(d)可知,主客体材料发生了完全的能量转移, 器件显示暖白光发射。

为了研究 PEI 修饰层对 ZnO 表面缺陷的钝 化作用,测试了石英衬底/EML、石英衬底/ZnO (25 nm)/EML 和石英衬底/ZnO(25 nm)/PEI (1.0 mg/mL)/EML 的稳态光致发光光谱(PL), 结果如图 6 所示。与石英衬底/EML 相比,增加 ZnO 层后,发光层的 PL 强度明显降低,在 ZnO 薄 膜表面引入 PEI 进行修饰后,发光层的 PL 强度又 得到了提高。这是由于 ZnO 薄膜表面缺陷的存 在,导致激子严重猝灭,抑制了 EML 的发射,引入 PEI修饰层可以有效钝化 ZnO 表面陷阱,减少激子猝灭,提高 EML 的发射强度。

因此,PEI 修饰层的引入不仅降低了 ZnO 表面功函数,促进了电子注入,实现载流子注入平衡;同时对 ZnO 表面陷阱进行了钝化,减少了激子猝灭,提高了 WOLED 的效率。



图 6 EML、ZnO/EML 和 ZnO/PEI/EML 薄膜的光致发光 光谱。

4 结 论

本文使用溶液法制备了高效倒置白光 OLED,以ZnO作为电子注入层,引入PEI层作为 界面修饰层,有效钝化其表面陷阱,降低了ZnO 表面的粗糙度,提高了电子注入能力,使得电子注 入和空穴注入更加平衡,从而提高了器件性能。 在PEI最优浓度为1.0 mg/mL时,倒置白光OLED 器件性能达到最佳,最大亮度和最高效率分别为 11 722 cd·m⁻²和16.0 cd·A⁻¹,为后期倒置结构 OLED 器件的深入研究奠定了一定的基础。

参考文献:

- [1] 由雪萌,张新稳,陈月花,等. 非掺杂型高效绿色磷光有机电致发光器件[J]. 发光学报, 2016,37(8):961-966.
 YOU X M, ZHANG X W, CHEN Y H, et al. . High efficiency green phosphorescent organic light emitting diodes using an ultrathin nondoped emitting layer [J]. Chin. J. Lumin., 2016,37(8):961-966. (in Chinese)
- [2] 武明珠,郭闰达,张振松,等. 面向彩色有机微显示的有机白光顶发射器件 [J]. 液晶与显示, 2015,30(5):790-795.
 WU M Z,GUO R D,ZHANG Z S, *et al.*. Top emitting white organic light emitting diodes towards full color organic microdisplay [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2015,30(5):790-795. (in Chinese)
- [3] SHEN J L, LI F, CAO Z H, et al. Light scattering in nanoparticle doped transparent polyimide substrates [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017,9(17):14990-14997.
- [4] CAO Y, YU G, PARKER I D, et al. Ultrathin layer alkaline earth metals as stable electron-injecting electrodes for polymer light emitting diodes [J]. J. Appl. Phys., 2000,88(6):3618-3623.
- [5] GONG X, LIM S H, OSTROWSKI J C, et al. Phosphorescence from iridium complexes doped into polymer blends [J]. J. Appl. Phys., 2004,95(3):948-953.

Fig. 6 Photoluminescence spectra of EML, ZnO/EML and ZnO/PEI/EML films.

- [6] WU H B,ZOU J H, LIU F, et al. Efficient single active layer electrophosphorescent white polymer light-emitting diodes [J]. Adv. Mater., 2008,20(4):696-702.
- [7] KIM H D, YOO K J, KIM M H, et al. Challenges to AM-OLED technology for mobile display [C]. Proceedings of The 12th International Display Workshops in Conjunction with Asia Display, Takamatsu, Japan, 2005;267-270.
- [8] RJOUB A, TARAWNEH B, ALGHSOON R. Active matrix organic light emitting diode displays(AMOLED) new pixel design [J]. Microelectron. Eng., 2019,212:42-52.
- [9] WANG D B, WU Y W, BI R, et al. Solution-processed sodium hydroxide as the electron injection layer in inverted bottomemission organic light-emitting diodes [J]. J. Mater. Chem. C, 2015,3(16):3922-3927.
- [10] LEE J H, WANG P S, PARK H D, et al. A high performance inverted organic light emitting diode using an electron transporting material with low energy barrier for electron injection [J]. Org. Electron., 2011,12(11):1763-1767.
- [11] LEE B R, JUNG E D, PARK J S, et al. . Highly efficient inverted polymer light-emitting diodes using surface modifications of ZnO layer [J]. Nat. Commun. , 2014, 5:4840.
- [12] ZHOU X, PFEIFFER M, HUANG J S, et al. Low-voltage inverted transparent vacuum deposited organic light-emitting diodes using electrical doping [J]. Appl. Phys. Lett., 2002,81(5):922-924.
- [13] LEE B R, CHOI H, SUNPARK J, et al. Surface modification of metal oxide using ionic liquid molecules in hybrid organicinorganic optoelectronic devices [J]. J. Mater. Chem., 2011,21(7):2051-2053.
- [14] BOLINK H J, CORONADO E, REPETTO D, et al. Inverted solution processable OLEDs using a metal oxide as an electron injection contact [J]. Adv. Funct. Mater., 2008,18(1):145-150.
- [15] HO S, LIU S Y, CHEN Y, et al. Review of recent progress in multilayer solution-processed organic light-emitting diodes [J]. J. Photonics Energy, 2015,5(1):057611.
- [16] CHEN J S, SHI C S, FU Q, et al. Solution-processable small molecules as efficient universal bipolar host for blue, green and red phosphorescent inverted OLEDs [J]. J. Mater. Chem., 2012,22(11):5164-5170.
- [17] YEOH K H, TALIK N A, WHITCHER T J, et al.. The efficiency enhancement of single-layer solution-processed blue phosphorescent organic light emitting diodes by hole injection layer modification [J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 2014,47(20):205103.
- [18] YIP H L, HAU S K, BAEK N S, et al. Self-assembled monolayer modified ZnO/metal bilayer cathodes for polymer/ fullerene bulk-heterojunction solar cells [J]. Appl. Phys. Lett., 2008,92(19):193313-1-3.
- [19] SUN Y M, SEO J H, TAKACS C J, et al. Inverted polymer solar cells integrated with a low-temperature-annealed sol-gelderived ZnO film as an electron transport layer [J]. Adv. Mater., 2011,23(14):1679-1683.
- [20] LEE H, PARK I, KWAK J, et al. . Improvement of electron injection in inverted bottom-emission blue phosphorescent organic light emitting diodes using zinc oxide nanoparticles [J]. Appl. Phys. Lett., 2010,96(15):153306-1-3.
- [21] POURRAHIMI A M, HOANG T A, LIU D M, et al.. Highly efficient interfaces in nanocomposites based on polyethylene and ZnO nano/hierarchical particles: a novel approach toward ultralow electrical conductivity insulations [J]. Adv. Mater., 2016,28(39):8651-8657.
- [22] MORII K, ISHIDA M, TAKASHIMA T, et al. Encapsulation-free hybrid organic-inorganic light-emitting diodes [J]. Appl. Phys. Lett., 2006,89:183510.
- [23] CASTAN A, KIM H M, JANG J. All-solution-processed inverted quantum-dot light-emitting diodes [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2014,6(4):2508-2515.
- [24] HÖEFLE S, SCHIENLE A, BRUNS M, et al. Enhanced electron injection into inverted polymer light-emitting diodes by combined solution-processed zinc oxide/polyethylenimine interlayers [J]. Adv. Mater., 2014,26(17):2750-2754.
- [25] KIM Y H, HAN T H, CHO H, et al. Polyethylene imine as an ideal interlayer for highly efficient inverted polymer lightemitting diodes [J]. Adv. Funct. Mater., 2014,24(24):3808-3814.



张小亮(1995-),男,宁夏中卫人, 硕士研究生,2018年于天津工业大 学获得学士学位,主要从事高效稳 定的有机电致发光器件的研究。 E-mail: 2504326602@qq.com



陈月花(1980 -), 女, 河南驻马店人, 博士, 助理研究员, 2014 年于西安交 通大学获得博士学位, 主要从事有机 半导体光电子器件方面的研究。 E-mail: iamyhchen@ njupt. edu. cn