

倒置有机发光二极管ITO阴极电子注入研究进展

田磊, 李志毅, 刘冠豪, 王鹰

引用本文:

田磊, 李志毅, 刘冠豪, 等. 倒置有机发光二极管ITO阴极电子注入研究进展[J]. 液晶与显示, 2021, 36(1): 39–52.

TIAN Lei, LI Zhi-yi, LIU Guan-hao, et al. Progress of electron injection of ITO cathode for inverted organic light-emitting diodes[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2021, 36(1): 39–52.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0264>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

无镉无铅环保型蓝光量子点及其发光二极管器件

Cadmium-free and lead-free environment-friendly blue quantum dots and light-emitting diodes

液晶与显示. 2021, 36(1): 203–215 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0271>

OLED显示与照明——从基础研究到未来的应用

OLED display and lighting——from basic research to future applications

液晶与显示. 2016, 31(3): 229–241 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20163103.0229>

基于13,13-二甲基N,N-二-对甲苯基-13H-茚并[1,2-B]蒽-2-胺高效长寿命蓝光有机电致发光二极管

High-efficiency long-life blue organic electro-luminescent diode based on 13,13-dimethyl-N,N-di-p-tolyl-13H-indeno[1,2-b]anthracen-2-amine

液晶与显示. 2019, 34(12): 1136–1142 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20193412.1136>

交流发光二极管的研究进展

Advances in alternating current-driven light-emitting devices

液晶与显示. 2021, 36(1): 21–38 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0265>

面向显示应用的量子点发光器件研究进展

Research progress of quantum dot light-emitting devices for display application

液晶与显示. 2021, 36(1): 176–186 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0263>

文章编号:1007-2780(2021)01-0039-14

倒置有机发光二极管 ITO 阴极 电子注入研究进展

田磊^{1,2}, 李志毅^{1,2}, 刘冠豪^{1,2}, 王鹰^{1,2*}

(1. 中国科学院理化技术研究所, 北京 100190; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:在有机发光二极管(OLEDs) 30 多年的发展过程中,器件结构设计和功能材料开发是实现器件高效率发光的关键。倒置结构器件被认为是实现 OLEDs 器件高效率、长寿命的一种可行方案。但倒置器件以 ITO 为阴极造成了器件电子注入势垒过大,限制了倒置器件的进一步发展。本文以实现倒置器件电子注入原理的不同,分别介绍了 n 型掺杂、偶极层修饰和隧穿注入等方法在提高 ITO 阴极电子注入性能的相关研究工作。最后,对提高倒置器件电子注入性能的 3 种不同策略进行了总结和展望。

关键词:有机发光二极管;倒置结构;电子注入;n 型掺杂;偶极层

中图分类号:TP394.1;TN383⁺.1 **文献标识码:**A **doi:**10.37188/CJLCD.2020-0264

Progress of electron injection of ITO cathode for inverted organic light-emitting diodes

TIAN Lei^{1,2}, LI Zhi-yi^{1,2}, LIU Guan-hao^{1,2}, WANG Ying^{1,2*}(1. *Technical Institute of Physics and Chemistry,**Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;*2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)*

Abstract: The design of device structure and the development of functional materials are the keys to achieve high efficiency organic light emitting diodes (OLEDs) over the past 30 years. Inverted structure device is considered to be a feasible solution for OLEDs to realize high efficiency and long lifetime. However, the electron injection barrier from the ITO cathode to organic layer is large, which limits the further development of the inverted device. In this paper, we introduce the related research work of n-type doping, dipole layer modification and tunneling injection, which bases on the different mechanisms of electron injection for inverted devices. Finally, three different strategies to improve the electron injection performance of inverted devices are summarized and prospected.

收稿日期:2020-10-09;修订日期:2020-11-10.

基金项目:国家自然科学基金(No. 9183304, No. 61420106002, No. 21772209);科技部重大专项(No. 2017YFA0204502, No.2016YFB0401004)

Supported by National Natural Science Foundation of China(No.9183304, No. 61420106002, No. 21772209);
National Key Research and Development Project (No.2017YFA0204502, No.2016YFB0401004))

* 通信联系人, E-mail: wang@mail.ipc.ac.cn

Key words: organic light-emitting diodes; inverted structure; electron injection; n-type doping; dipole layer

1 引言

有机发光二极管(OLEDs)作为一种新型的显示、照明器件,因具有自发光、响应时间短、大的可视角等优点得到了学术界和产业界的关注^[1]。OLEDs是一种在电场作用下,空穴、电子越过界面注入势垒分别注入到有机半导体材料最高已占据轨道(HOMO)、最低未占据轨道(LUMO)能级,再经由载流子传输材料运输至发光层中,电子-空穴在发光分子上复合而发光的有机半导体光电子器件。早在1963年有机半导体材料的电致发光现象就被研究者发现^[2-3],但由于当时器件结构设计简单、功能材料缺乏,器件效率低、驱动电压高、寿命短,阻碍了有机发光二极管的发展。邓青云博士在1987年首次提出了以不同功能材料堆叠构建多层发光器件的设计理念^[4]。他以绿色荧光材料 Alq₃ 为电子传输材料和发光材料、TAPC 为空穴传输材料、低功函的镁银合金为阴极,设计制备了荧光器件,其器件效率达到1%、驱动电压低于10 V。此后有机电致发光材料与器件进入大规模研发阶段。

OLEDs 器件效率主要受发光材料性能和器件结构的影响^[5]。在发光材料方面,荧光材料作为最早应用的发光活性材料,一般最大仅能利用25%的单重态激子辐射发光,而75%的三重态激子则无法辐射发光^[4-6]。Forrest 等人合成了含重金属的有机磷光材料,实现了三重态激子的辐射发光,激子利用率达到100%^[7]。目前磷光器件效率已经达到30%^[8-10],磷光材料也作为第二代的有机发光材料得到了广泛的应用和研究。全有机的热激活延迟荧光(TADF)材料作为第三代高效率发光材料在2011年被Adachi等人首次报道^[11-12]。目前以TADF材料制备的荧光器件效率也已经达到了高效率磷光器件的水平^[13-14]。

从器件方面看,OLEDs是以电流驱动的有机半导体器件。载流子(电子和空穴)的有效注入是器件发光的重要前提,而电子、空穴载流子的注入平衡是器件高效率发光的关键因素之一^[15-20]。相比于空穴注入,器件电子注入性能的改善对器

件效率、寿命的提高更具重要意义。首先是因为一般有机半导体材料 HOMO、LUMO 能级范围分别为 5.0~6.0 eV、2.5~3.5 eV。高功函的 ITO 阳极(4.5~4.8 eV)经氧等离子体处理或 PEDOT:PSS 的简单表面修饰后功函数能提高至 5.1 eV, 能够实现器件有效的空穴注入^[21-22]。而常用的金属电极材料如铝、银等金属其功函数均在 4.3 eV 左右,所以一般器件的电子注入势垒更高。其次,一般有机半导体材料的空穴迁移率要高于电子迁移率,提高器件电子注入性能将改善电子-空穴载流子平衡,实现器件高效率发光^[16,23]。目前改善器件电子注入性能常采用的方法有:(1)使用低功函的金属,如钡(2.7 eV)、钙(2.9 eV)、镁(3.7 eV)等作阴极实现电极和有机材料间的能级匹配,提高器件电子注入性^[24];(2)利用偶极材料如 Liq、PEIE 等在阴极/有机界面形成界面偶极层,降低界面电子注入势垒^[25-27];(3)采用 n 型掺杂剂掺杂电子传输材料,降低传输层材料的功函数、提高材料电子迁移率^[28-29]。

但上述方式在降低器件电子注入势垒的同时也会引入不稳定的碱金属材料、n 性掺杂剂等。导致器件对空气中的水、氧敏感,器件对封装要求高,不利于器件的环境稳定性和工作稳定性。

近年来,采用底部电极为阴极的倒置结构器件被认为是一种可以提高器件稳定性的可行方案^[30-32]。一般的倒置结构器件是指以底部 ITO 为阴极,在其上依次沉积电子注入层、电子传输层、发光层、空穴传输层、空穴注入层和阳极材料。因其器件制备过程和一般器件相反故称之为倒置器件。倒置器件的出现一方面能够避免使用不稳定的低功函金属做阴极,有利于器件空气稳定性的提高^[33-34];另一方面倒置器件以底部为阴极方便结合 n 型薄膜晶体管驱动电路,有利于实现大面积高效率 AMOLED 制备^[35-37]。但 ITO 的功函数高达 4.7~5.1 eV,使得倒置器件相比于一般的正向器件具有更高的电子注入势垒,限制了其进一步的发展和应用^[31]。因而降低倒置器件阴极电子注入势垒、提高器件电子注入性能是当前倒置器件发展中亟待解决的问题之一。

本文主要介绍以高功函 ITO 为阴极的倒置

结构 OLEDs 电子注入相关研究。根据实现器件电子注入的不同策略分别分 n 型掺杂、偶极层修饰及隧穿注入讨论,最后对提高倒置器件电子注入性能的研究进行总结和展望。

2 OLEDs 电子注入原理及主要策略

2.1 OLEDs 电子注入原理

在 OLEDs 中,载流子的注入被认为存在两种模式,即 Richardson-Schottky 热注入模式、Fowler-Nordheim 隧穿注入模式^[38-39]。如图 1 (a)所示,在 Richardson-Schottky 热注入模式中,载流子必须获得足够的热能,才能克服界面势垒注入到有机层中。因而在热注入模式中界面能级匹配能有效降低界面载流子注入势垒。常用的策略如 n 型掺杂、偶极层修饰等。Fowler-Nordheim 的电子隧穿注入过程如图 1(b)所示,在界面强电场作用下,金属/有机界面能垒宽度极大地减小,使得界面处电子隧穿效应显著增强,实现了载流子的隧穿注入。

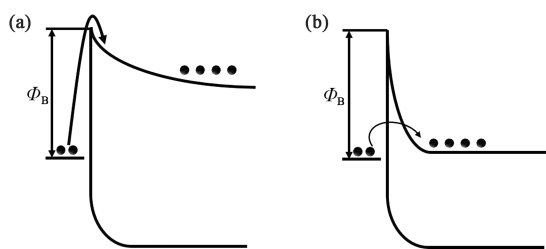


图 1 电子注入理论模型。(a) Richardson-Schottky 热注入模型;(b) Fowler-Nordheim 隧穿注入模型。

Fig.1 Model of electron injection theory. (a) Heat injection model of Richardson-Schottky; (b) Model of Fowler-Nordheim tunneling injection.

2.2 Richardson-Schottky 热注入模式

倒置结构中 n 型金属半导体氧化物修饰、偶极层修饰、n 型掺杂是实现载流子热注入的常用策略。其中 Bolink 等人已经对 n 型金属半导体氧化物(如 ZnO、TiO₂、ZrO₂ 等)修饰降低 ITO 功函数的研究进行了详细的介绍^[31],因此这里将不再赘述。本文着重讨论了热注入中常采用的 n 型掺杂、偶极层修饰策略在倒置有机发光二极管中的应用。

2.2.1 n 型掺杂

半导体掺杂是一种调节材料功函数、改善材料载流子传输能力的常用方法^[29]。如图 2 所示的有机半导体掺杂机理中,掺杂剂和主体材料之间发生电子转移,实现掺杂剂对主体材料的 n 型或 p 型掺杂效果。其中将提高材料电子传输能力、降低材料功函数的掺杂行为称之为 n 型掺杂;提高材料空穴传输能力和材料功函数的掺杂方式称之为 p 型掺杂。n 型掺杂中掺杂剂一般是强的还原剂,材料具有强的给电子能力。如碱金属及其化合物^[40-41]、有机盐^[42]、有机金属化合物^[43]等。n 型掺杂作为一种有效降低材料功函数、提高器件电子注入能力或电子取出能力的策略被广泛地应用于 OLEDs 和有机太阳能电池等有机光电子器件中^[28-29]。

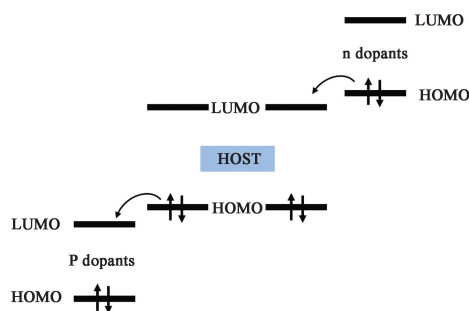


图 2 有机半导体掺杂示意图

Fig. 2 Schematic of the organic semiconductor doping process

在倒置发光二极管中利用 n 型掺杂提高器件电子注入性能主要有两种方式。一是以 n 型掺杂剂掺杂 ZnO 降低 ZnO 材料功函数,实现器件电子注入能力的提高^[44-46]。二是 n 型掺杂剂掺杂电子传输材料,降低电子传输材料的功函数^[36,47-50],降低器件的电子注入势垒。

对 ZnO 的 n 型掺杂中常用的掺杂剂主要有镁、铟、铝、镓、碱金属及其化合物等^[51-54]。其中掺杂镁、铟、铝、镓等金属离子的薄膜具有高的电导率和良好光透过率,多被用于取代 ITO 作为阳极材料,本文将不再进一步阐述。这里主要介绍使用碱金属化合物的 n 型掺杂研究。朱文清等人系统研究了不同碱金属 Li、Na、K、Cs 的碳酸盐掺杂 ZnO 后的倒置器件电子注入性能差异^[45]。如图 3 所示,ZnO 中掺杂 5% K₂CO₃ 后器件电流密度、亮度、效率均高于其他碱金属碳酸盐掺杂效

果,器件最高亮度达到 $22\ 650\ \text{cd}/\text{m}^2$,器件电流效率相比纯 ZnO 电子注入层器件提高了一倍,达到 $6.0\ \text{cd}/\text{A}$ 。UPS 测试结果表明掺杂不同碱金属碳酸盐后薄膜功函数发生不同程度的降低。掺杂 5% 的 K_2CO_3 后 ZnO 功函数降低至 $3.61\ \text{eV}$,说明碱金属碳酸盐掺杂 ZnO 能有效降低 ZnO 功函数提高器件电子注入性能。但是器件操作稳定性差,LT50 仅有 25 h。碱金属及其化合物虽具有高效率的 n 型掺杂效果,但是其材料对空气中的水、氧亲和性高且易于反应,同时碱金属离子在器件工作时容易向发光层中扩散形成发光猝灭中心^[41,55-56]。因而在器件中使用碱金属及其化合物不利于器件稳定性的提高。为替代不稳定的碱金属化合物,有研究者通过采用稳定的有机染料掺杂 ZnO 实现了光激发下的 ZnO n 型掺杂效果,降低了 ZnO 的功函数、提高了混合薄膜的电导率^[46,57-58]。如马於光等人以有机染料 PBI-H 掺杂 ZnO 作为电子注入层制备了绿光 P-PPV 倒置

聚合物发光器件^[46],相比纯 ZnO 电子注入层的倒置器件,有机染料 PBI-H 掺杂的器件开启电压降了 $1.7\ \text{V}$,亮度最大达到 $21\ 050\ \text{cd}/\text{m}^2$,说明有机染料 PBI-H 掺杂 ZnO 有效地实现了器件的电子注入。但该研究没有进一步地分析有机染料掺杂对器件稳定性的影响。

相比于 ZnO 的 n 型掺杂,对电子传输材料的 n 型掺杂更有意义。这是因为对电子传输材料的 n 型掺杂在降低材料功函数实现电极/有机界面能级匹配同时能有效提高电子传输材料的电子迁移率,更有利于实现器件的低电压驱动和高效率发光^[46,59]。实现对电子传输材料高效、稳定的 n 型掺杂是当前研究热点和难点。在如图 2 所示的 n 型掺杂机理中,要求 n 型掺杂剂的 HOMO 能级接近主体材料的 LUMO 能级。但由于有机半导体材料 LUMO 能级一般在 $2.5\sim 3.5\ \text{eV}$,因而内在导致一般的 n 型掺杂剂易被空气中的氧气和水分子氧化^[28]。因而 n 型掺杂剂的开发利用存在挑战。

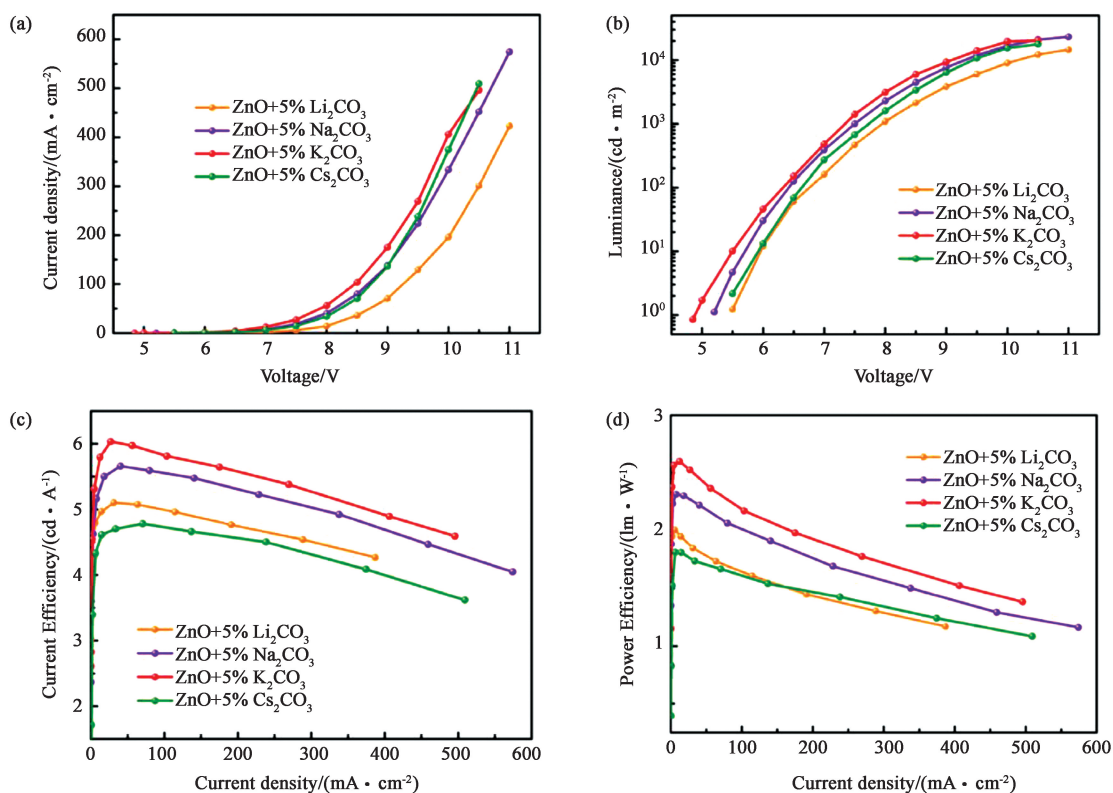


图 3 以 $\text{ZnO}:\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{ZnO}:\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{ZnO}:\text{K}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{ZnO}:\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 为电子注入层的 $\text{ITO}/\text{ZnO}:\text{M}_2\text{CO}_3/\text{Bphen}/\text{Alq}_3/\text{NPB}/\text{MoO}_x/\text{Al}$ 倒置器件性能^[49]。(a) 电流-电压特性;(b) 亮度-电压特性;(c) 电流效率;(d) 功率效率。

Fig.3 Device performance of IOLEDs based on different EILs doped $\text{ZnO}:\text{Li}_2\text{CO}_3$, $\text{ZnO}:\text{Na}_2\text{CO}_3$, $\text{ZnO}:\text{K}_2\text{CO}_3$, and $\text{ZnO}:\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ^[49]. (a) The J - V characteristics; (b) The L - V characteristics; (c) The current efficiency; (d) Power efficiency characteristics of the IOLEDs.

段炼等人以 *o*-MeO-DMBI-I 为 n 型掺杂剂掺杂电子传输材料 Bphen^[60], 掺杂后的器件效率相比未掺杂器件提高近一倍, 且掺杂器件在 1 000 cd/m² 的初始亮度下 LT70 达到 45 h, 而相同条件下的 Cs₂CO₃ 掺杂器件 LT70 仅为 2 h, 可见以稳定 *o*-MeO-DMBI-I 有机盐做 n 型掺杂剂掺杂电子传输层能极大提高器件寿命。但目前倒置器件中使用稳定 n 型掺杂剂的相关研究还很少。Khan 等人以稳定的有机金属化合物二聚体 [RuCp* Mes]₂ 做 n 型掺杂剂^[47]。在紫外光辐照下混合薄膜体系被激活, 激活后的混合薄膜功函数降低至 2.6 eV、电子迁移率提高至 10⁻⁴ S/cm, 制备的倒置磷光 Ir(ppy)₃ 器件效率达到 18%。同时混合薄膜表现出稳定的光激活 n 型掺杂效果, 在黑暗环境下电导率能长时间保持在 10⁻⁴ S/cm。这种光激活的 n 型掺杂过程如图 4 所示。在紫外光辐照下, 电子传输材料 POPy₂ 吸收能量后跃迁至激发态, 处于激发态的二聚体将转移一个电子到基态受体 POPy₂ 上。并且二聚体材料 [RuCp* Mes]₂ 也能够和聚合物材料 F8BT 以溶液发旋涂成膜并实现 n 型掺杂效果^[49]。表明 [RuCp* Mes]₂ 做 n 型掺杂剂具有多样的成膜方式, 存在广泛应用的巨大潜力。

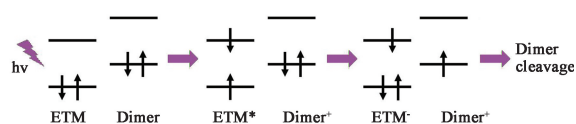


图4 二聚体-电子传输层材料间电子转移过程^[47]

(注: * 代表激发态, + 或 - 代表失去或得到一个电子)

Fig.4 Electron transfer from the dimer to the ETM excited state^[47] (Tips: * refers to excited species and + or - refers to species donate or accept an electron.)

2.2.2 偶极层修饰

偶极层修饰是另一种降低电极/有机界面能级势垒、提高电子注入的常用方法。如以薄层(<10 nm)偶极分子 PEIE、PEI 等修饰 ITO 或高功函的阴极金属 Au、Ag 等形成界面偶极层降低高功函阴极的功函数, 实现了器件有效的电子注入^[25]。偶极层可以被简单理解作为一种正负电荷在一定空间距离下分离的现象。如图 5 所示, 由于偶极层的形成造成电极和有机层界面真空能

级的偏移使得界面电子注入势垒降低或增加^[61-62]。金属/有机界面偶极层的形成方式多种多样, 如镜像力效应、界面材料间的化学反应、偶极分子的偶极定向分布等^[63-65]。

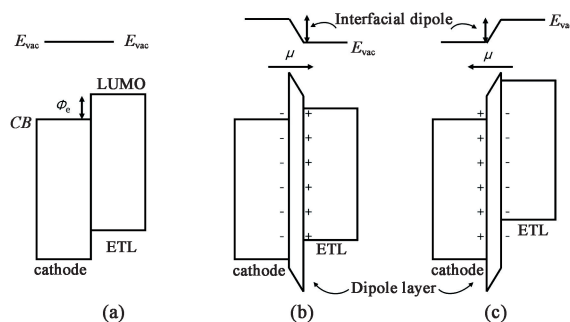


图5 阴极/有机物界面能级示意图^[31]。(a)理想平带模式;(b,c)偶极修饰引起的界面真空能级偏移。

Fig.5 Schematic energy level diagrams of cathode/organic layer interface^[31]. (a) Ideal flat band conditions; (b, c) The shift of interfacial vacuum energy level with dipole layer modified.

含氨基极性基团的化合物是常用的偶极修饰层材料。Lee 等人利用一系列含不同氨基数目的小分子化合物修饰 ZnO 后, 发现修饰后的界面功函数降低程度与偶极分子内氨基数目相关^[66]。分子内氨基数目越多, 其修饰 ZnO 后功函数降低越大。如图 6 所示, 当分子内氨基数目由 2 个增加到 6 个时, 修饰 ZnO 后功函数由 4.08 eV 降低至 3.78 eV、器件效率从 4.1 cd/A 提高至 23.1 cd/A。这可能是由于含氨基数目越多, 氨基上的 N 原子越有利于结合 ZnO 表面的 Zn²⁺, 增强了界面偶极效果, 显著提高 ZnO 的电子注入能力。但在倒置有机发光二极管中常用的偶极材料是脂肪

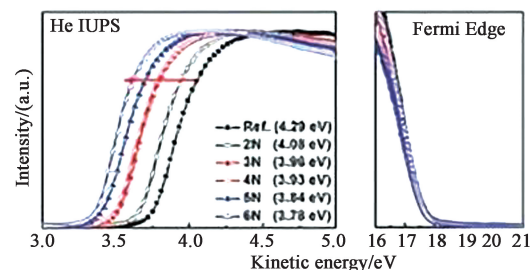


图6 不同氨基数目氨基化合物修饰的 ZnO 功函数^[66]

Fig.6 Work function of ZnO with different amine-based molecules modified^[66]

胺类化合物 PEI 和 PEIE^[67-68]。Fakagawa 等人就采用 PEI 修饰 ZnO 制备了红色磷光 Ir(piq)₃ 倒置器件^[69]。器件效率高达 15%，达到了一般正向器件水平。在器件稳定性方面，以 PEI 为注入层的倒置器件具有更长的存放寿命，但在 1 000 cd/m² 起始亮度下的 LT80 仅为一般正向器件的 1/3。这可能是因为 PEI 材料的电学稳定性差。目前采用稳定偶极材料与 PEIE 共混能进一步改善脂肪胺类化合物电子注入性能并提高器件的操作稳定性^[70-72]。Chiba 等人以稳定的偶极材料 Liq 掺杂 PEIE 作中间层修饰 ZnO，掺杂后的偶极层提高了绿色磷光 Ir(ppy)₃ 倒置器件的电子注入性和操作稳定性^[72-73]。如图 7(a) 所示，50% Liq 浓度掺杂 PEIE 的混合薄膜相比于纯膜 PEIE 修饰的 ZnO 功函数降低了 0.3 eV。同时 Liq 掺杂的倒置器件寿命也明显提高，在图 7(b) 中 90% Liq 掺杂的倒置器件在 1 000 cd/m² 的起始亮度下 LT50 相比于未掺杂器件提高了近 7 倍，达到了 1 000 h。如图 7(c) 所示，在 Liq 掺杂 PEIE 后的混合薄膜吸收光谱仅表现出 Liq 的吸收，没有出现新的吸收峰，说明 Liq 和 PEIE 间没有发生电子转移过程^[72-74]，不属于一般的 n 型掺杂。Liq 掺杂 PEIE 降低薄膜功函数主要是由于混合薄膜中偶极分子间的相互作用增强了偶极层的偶极效果。上述研究结果表明，稳定偶极材料应用在倒置器件中修饰阴极，能显著提高器件寿命。

Fukagawa 等人利用有机合成中常用的有机碱掺杂电子传输材料 spB-BPy₂，实现了 Ir(piq)₃ 红色磷光倒置器件有效的电子注入和良好器件稳定性^[83]。器件效率最高达到 15%，在 1 000 cd/m² 的起始亮度下，器件 LT50 达到 20 000 h。如图 8(a) 所示，有机碱掺杂电子传输材料对器件电子注入性能的提升受到有机碱 pK_a 值影响，表现出有机碱 pK_a 值越大(碱性越强)，器件电流密度越高。说明掺杂的有机碱碱性越强，越有利于倒置器件电子注入性能的提高。如图 8(b) 所示，碱性不同的 2-DMAP、DBN 掺杂 spB-BPy₂ 后界面功函数分别降低了 0.05 eV、0.5 eV。但碱 2-DMAP、DBN 的 HOMO 能级分别为 5.19 eV、5.24 eV，电子传输材料 spB-BPy₂ 的 LUMO 能级为 3.0 eV，有机碱和 spB-BPy₂ 材料间很难发生电子转移实现界面功函数的降低。另一方面有机碱掺杂后的混合薄膜的吸收光谱没有发生变化，

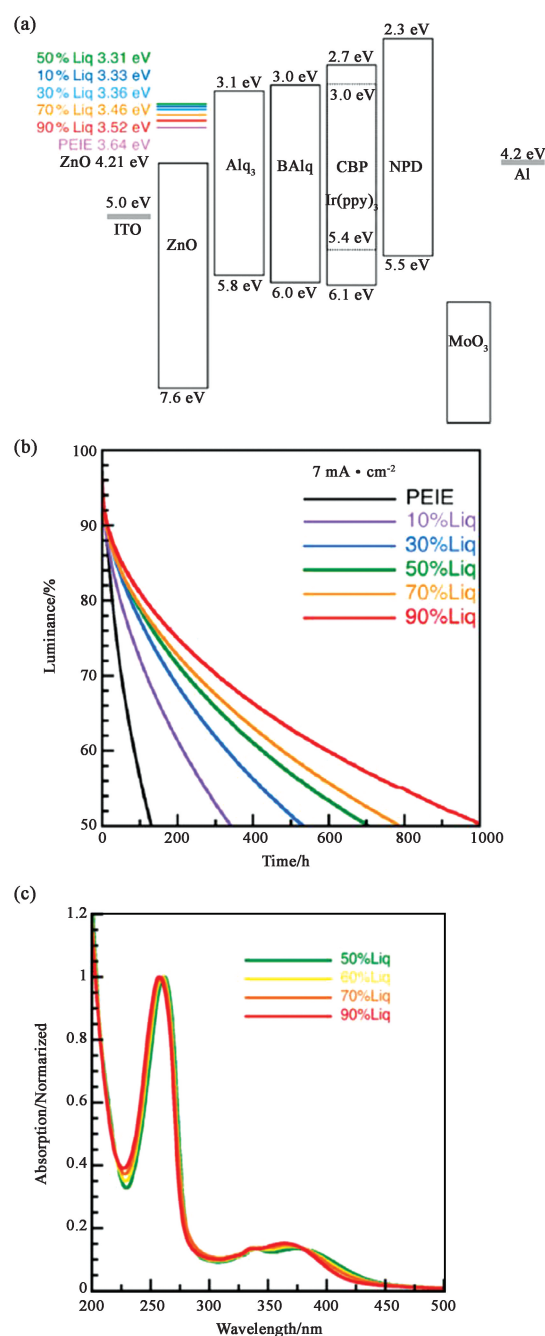


图 7 (a) 器件结构及能级图^[70]; (b) 7 mA/cm² 下器件寿命^[70]; (c) 混合薄膜紫外-可见吸收光谱^[70]。

Fig.7 (a) Device structure and energy diagram^[70]; (b) The lifetime of devices at 7 mA/cm²^[70]; (c) UV-vis absorption spectra of PEIE:Liq mixed film^[70].

进一步说明有机碱和电子传输材料间没有发生电荷转移。因而有机碱掺杂电子传输材料不是一般的 n 型掺杂。

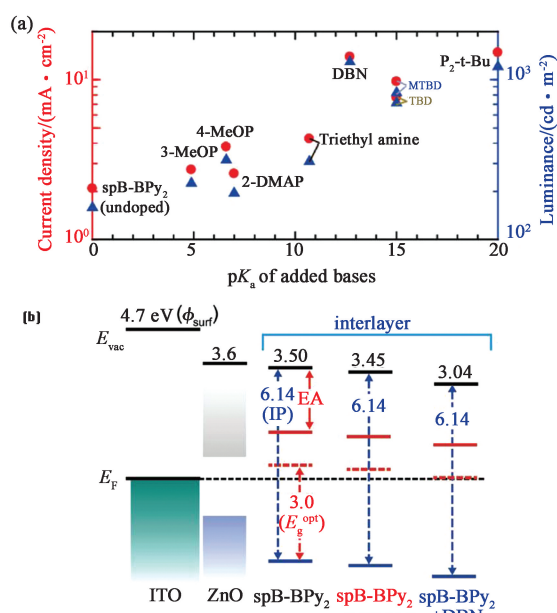


图 8 (a) 碱掺杂倒置器件电流密度、亮度与碱 pK_a 值关系^[75]; (b) 纯膜、碱掺杂中间层能级图^[75]。

Fig.8 (a) Correlation between current density and luminance of iOLED with added different pK_a of bases^[75]; (b) Energy diagram of pristine and base-added interlayers^[75].

碱掺杂 spB-BPy₂ 能显著降低界面电子注入势垒,是因为有机碱的 N 原子和 spB-BPy₂ 上特定位置上的 H 原子间形成了氢键作用,诱导界面电荷发生转移。掺杂碱的碱性越强,越有利于和 spB-BPy₂ 形成强的氢键效应,因而显著降低了界面电子注入势垒。更重要的是,当有机碱 DBN 掺杂到不同 LUMO 能级的主体材料中时,均能实现有效的电子注入,而不受主体 LUMO 能级影响。如 DBN 掺杂不同主体 PIC-TRZ (LUMO=2.9 eV)、DIC-Ph-CN (LUMO=3.3 eV)、PTAA (LUMO=1.8 eV),器件均能实现有效的电子注入。表明这种以有机碱掺杂形成氢键偶极层方式降低界面电子注入势垒的方法对主体材料具有广泛的适用性。

在偶极层材料的选择方面除采用上述极性材料如 PEI、PEIE、有机碱等,目前也在发展使用电子传输材料直接修饰高功函阴极以降低界面电子注入势垒。一些常用的电子传输材料如 Bphen、BCP 等菲罗啉类衍生物能实现对高功函阴极良好的偶极修饰效果。陈永振等人依靠 Bphen 在 ITO、Au、Al 等电极上产生的镜像力效应实现了电极材料 1.4 eV 的功函数降低,显著改善了高功

函阴极材料的电子注入能力^[64]。这是由于电子传输材料 Bphen 的 N 原子上存在孤电子,当 N 原子靠近金属表面时能诱导镜像电荷产生,实现界面偶极层的构建,从而显著降低了界面电子注入势垒。陈永振采用 CS₂CO₃ 掺杂 Bphen 提高电子浓度,进一步地放大镜像力效应,实现阴极 1.8 eV 功函数的降低。依靠掺杂增强的镜像力效应,实现倒置磷光器件 Ir(ppy)₃ 20% 的高效率发射。此外,菲罗啉类衍生物能够和常用的金属材料如银依靠配位效应形成偶极层^[76],实现银电极有效的电子注入。Fukagawa 等人研究了菲罗啉类衍生物与金属材料间的配位反应对阴极电子注入势垒的影响^[77]。Fukagawa 等人以如图 9(a) 中 5 种不同的菲罗啉类衍生物修饰 ITO/ZnO 界面。如图 9(b) 所示,修饰后界面功函数从 4.10 eV 分别降低至 3.29~2.43 eV。界面功函数的降低程

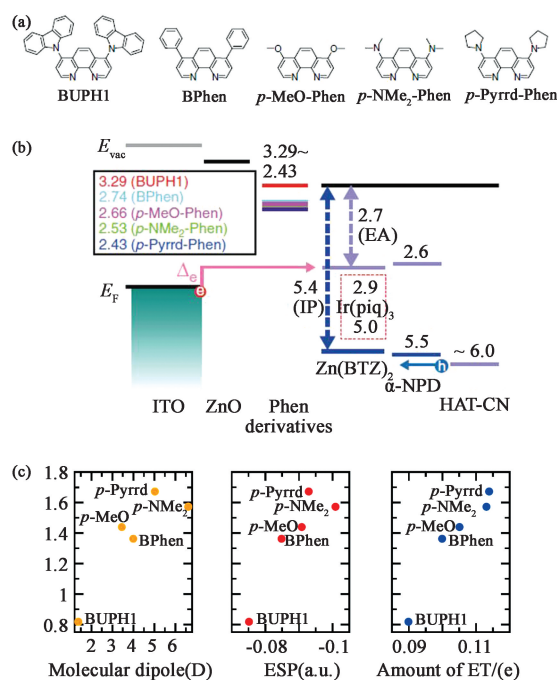


图 9 (a) 菲罗啉衍生物分子结构^[77]; (b) 倒置结构器件能级图^[77]; (c) ITO/ZnO 界面功函数降低值 ΔWF 与分子偶极、分子静电势、配位反应电子转移总数间关系^[77]。

Fig.9 (a) Chemical structure of the Phen derivatives^[77]; (b) Energy-level diagram of inverted OLEDs^[77]; (c) Correlation between ΔWF and molecular dipole, molecular electrostatic potential (ESP) and the amount of electron transfer (ET)^[77].

度与 ZnO/菲罗琳衍生物界面间电荷转移数量相关,如图 9(c)所示,菲罗琳衍生物向 Zn 转移的电荷数量越多,界面功函数的改变量越大,越能有效地提高界面电子注入能力。利用菲罗琳衍生物 p-Pyrrd-Phen 修饰 ZnO 做电子注入层的倒置红色磷光 Ir(piq)₃ 器件效率达到 15%,实现了倒置器件高效率发光。同时菲罗琳衍生物 p-Pyrrd-Phen 应用在正向器件中,性能堪比稳定的偶极修饰材料 Liq。

偶极分子通过和基底材料间共价或非共价作用实现定向分布是常用的偶极层构建方式。例如采用小分子氨基酸或简单的二肽修饰 ITO 表面能显著提高倒置有机太阳能电池效率^[78]。Deng 等人则使用生物小分子精氨酸和赖氨酸修饰 ITO 制备倒置发光器件^[87],赖氨酸修饰的 ITO 其表面功函数降低了 2.2 eV。制备的倒置绿光 P-PPV 器件开启电压低至 2.0 V,器件实现了良好的电子注入。系统研究各种小分子氨基酸化合物修饰 ITO 电极后的功函数变化^[80],发现氨基酸分子是以分子自组装的形式结合在 ITO 电极表面,而功函数的降低程度受到氨基酸分子自身偶极大小影响,其分子偶极愈大界面功函数降低

越大。

2.3 Fowler-Nordheim 隧穿注入模式

有机半导体载流子注入中的 Fowler-Nordheim 隧穿注入模式不同于上述 n 型掺杂、偶极层修饰的热注入模式。区别于热注入模式中的界面能级匹配,在载流子的隧穿注入模式中要求的在界面处形成强的界面电场^[38-39]以实现电子隧穿。目前主要是通过对电极表面进行微纳结构化处理或沉积纳米颗粒构建强的界面电场实现有效的载流子隧穿注入^[81-84]。如图 10 所示,姜霞等人通过在 ITO 基板上蒸镀金属铝纳米颗粒,实现了倒置荧光、磷光器件有效的电子隧穿注入^[82]。ITO 电极蒸镀薄层金属铝后器件电流密度、效率相比于 ITO 阴极器件均明显提高,当金属铝厚度为 0.2 nm 时器件电流密度、效率提高最大。但当金属层厚度进一步增加,器件效率、电流密度逐渐降低。电极 ITO 分别蒸镀 2 nm、0.2 nm 厚的金属铝后薄膜功函数相比 ITO 分别降低了 0.7 eV、0.2 eV。依据载流子注入的能级匹配理论,功函数越低越有利于器件电子注入。但 0.2 nm 厚度的金属铝器件具有更高的电子注入效果。另一方面蒸镀不同层厚金属铝层 ITO 电极

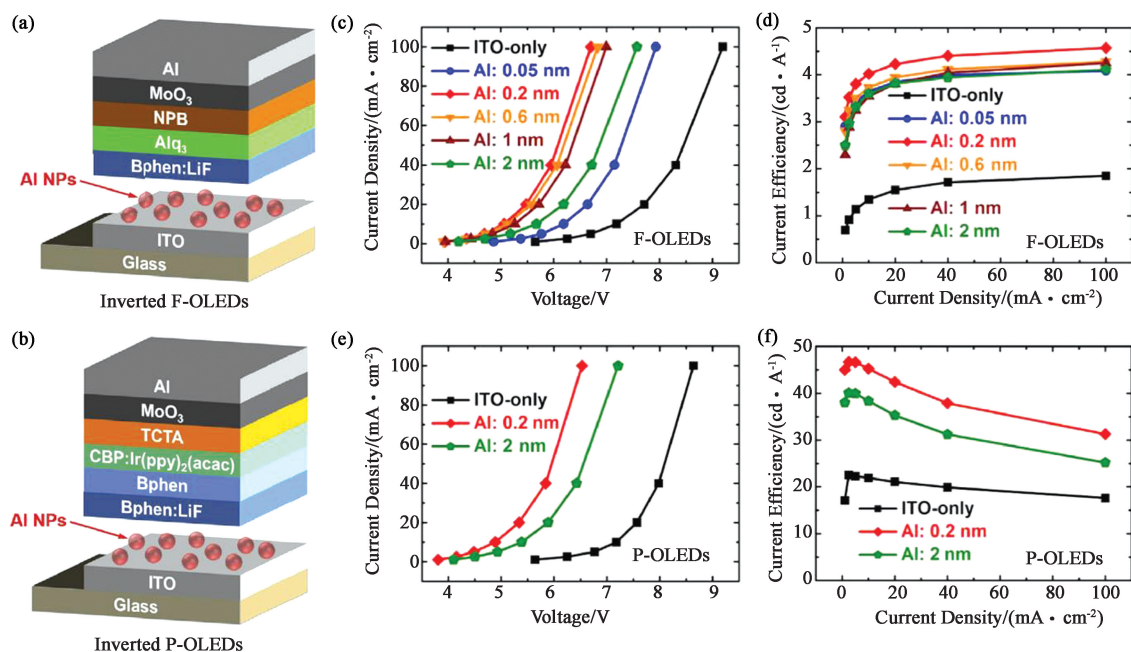


图 10 (a,b)铝纳米颗粒修饰的倒置荧光、磷光器件结构^[82]; (c,d)倒置荧光器件性能^[82]; (e,f)倒置磷光器件性能^[82]。

Fig.10 (a) Device structures of inverted fluorescent OLEDs and (b) inverted phosphorescent OLEDs with Al nanoparticles modified^[82]; (c,d) device performances of inverted fluorescent OLEDs^[82]; (e,f) device performances of inverted phosphorescent OLEDs^[82].

的透光率、表面粗糙度基本没有变化。说明蒸镀薄层金属铝层器件电子注入性提高与电极功函数降低及表面形态无关^[82]。而器件电子注入性能的提高主要是由于小尺寸的金属纳米颗粒在电场下形成了强的局域电场,实现了电子的界面隧穿注入。这种依靠在 ITO 电极表面沉积纳米颗粒实现器件电子隧穿注入的方式,对纳米颗粒材料的选择也具有广泛性。如高功函的金属 Pt、Au、Cu 以及碳纳米材料如 C₆₀、PCBM 均能实现有效的电子隧穿注入^[84]。但在目前报道的有关电子隧穿注入的研究中缺乏对器件稳定性的分析。

2.4 电子注入方式对比

表 1 对 3 种电极修饰策略在材料选择和器件制备等方面进行了对比。可以看到:

(1)倒置器件结构以底部 ITO 为阴极,使用偶极层修饰阴极在制程上较为简单,利于产业化的实现,但目前还缺乏稳定的偶极修饰材料。

(2)n 型掺杂能有效降低器件驱动电压,有利于器件稳定性提高,但以共掺杂方式制备薄膜,使得器件制备过程复杂,对生产要求高。而且目前缺乏稳定的 n 型掺杂剂。

(3)隧穿注入模式下,以热蒸镀形式在电极表面制备纳米颗粒的方法具有简单易操作的优势,

表 1 3 种电极修饰策略对比

Tab.1 Comparison of three different strategies for electrode modification

	偶极层修饰	n 型掺杂	隧穿注入
材料选择	极性材料	强还原性材料	金属或碳纳米材料
材料稳定性	稳定	不稳定	稳定
是否需要 ZnO	一般需要	一般需要	不需要
注入层构建方式	单层或掺杂	掺杂	单层
薄膜制备方法	溶液或蒸镀	溶液或蒸镀	蒸镀
器件稳定性	高	低	无报道

但目前缺乏有关隧穿注入器件寿命的研究。

3 总结与展望

倒置 OLEDs 因其特殊的器件结构被认为是实现 OLEDs 大面积、高效率、长寿命制备的一种可行方案。但倒置器件阴极 ITO 电子注入面临大的注入势垒,限制了倒置器件的进一步发展。本文从提高倒置器件 ITO 阴极电子注入策略的不同,分别讨论了 n 型掺杂、偶极层修饰、隧穿注入。其中,n 型掺杂、偶极层修饰是最为常用的两种策略。

偶极修饰简单易操作且偶极层的形成方式多样,如界面化学反应、偶极分子定向分布、镜像力效应等。因而偶极层修饰在倒置器件中被普遍采用。

在 n 型掺杂方面,开发稳定的 n 型掺杂剂取

代不稳定、易扩散的碱金属及其化合物是目前研究的热点和难点。而掺杂剂的稳定性应主要包含两个方面的内容:一是掺杂剂自身对环境中水、氧的稳定性,二是掺杂体系在器件工作过程中的稳定性。虽然目前已经开发了一些能通过光、热等方式激活的稳定 n 性掺杂剂,如有机盐、有机金属二聚体化合物等,但在倒置器件中的应用还很缺乏。

隧穿注入被认为是通过 ITO 电极表面分布小尺寸纳米颗粒形成强局域电场实现器件电子注入的一种方式,该方法实现电子注入的过程不依赖电极-有机材料间能级匹配。

值得注意的是,提高倒置器件电子注入性能只是一种手段,改善倒置器件电子注入性能的最终目的是为了提高倒置器件效率、改善器件的操作稳定性。因而发展高稳定性、良好电子注入能力的电子注入材料将会是未来发展的主要方向。

参 考 文 献:

- [1] 李继军, 聂晓梦, 李根生, 等. 平板显示技术比较及研究进展[J]. 中国光学, 2018, 11(5): 695-710.
LI J J, NIE X M, LI G S, *et al.* Comparison and research progress of flat panel display technology [J]. *Chinese Optics*, 2018, 11(5): 695-710. (in Chinese)
- [2] POPE M, KALLMANN H P, MAGNANTE P. Electroluminescence in organic crystals [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1963, 38(8): 2042-2043.
- [3] viNCETT P S, BARLOW W A, HANN R A, *et al.* Electrical conduction and low voltage blue electroluminescence in vacuum-deposited organic films [J]. *Thin Solid Films*, 1982, 94(2): 171-183.
- [4] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 1987, 51(12): 913-915.
- [5] JOU J H, KUMAR S, AGRAWAL A, *et al.* Approaches for fabricating high efficiency organic light emitting diodes [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(13): 2974-3002.
- [6] CHEN H W, LEE J H, LIN B Y, *et al.* Liquid crystal display and organic light-emitting diode display: present status and future perspectives [J]. *Light: Science & Applications*, 2018, 7: 17168.
- [7] BALDO M A, O'BRIEN D F, YOU Y, *et al.* Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices [J]. *Nature*, 1998, 395(6698): 151-154.
- [8] KIM K H, KIM J J. Origin and control of orientation of phosphorescent and TADF dyes for high-efficiency OLEDs [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(42): 1705600.
- [9] KIM H G, KIM K H, KIM J J. Highly efficient, conventional, fluorescent organic light-emitting diodes with extended lifetime [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(39): 1702159.
- [10] SHIN H, LEE S, KIM K H, *et al.* Blue phosphorescent organic light-emitting diodes using an exciplex forming Co-host with the external quantum efficiency of theoretical limit [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(27): 4730-4734.
- [11] ENDO A, SATO K, YOSHIMURA K, *et al.* Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(8): 083302.
- [12] UOYAMA H, GOUSHI K, SHIZU K, *et al.* Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence [J]. *Nature*, 2012, 492(7428): 234-238.
- [13] WONG M Y, ZYSMAN-COLMAN E. Purely organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(22): 1605444.
- [14] WANG H, XIE L S, PENG Q, *et al.* Novel thermally activated delayed fluorescence materials-thioxanthone derivatives and their applications for highly efficient OLEDs [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(30): 5198-5204.
- [15] SHAHNAWAZ, SWAYAMPRAKHA S S, NAGAR M R, *et al.* Hole-transporting materials for organic light-emitting diodes: an overview [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(24): 7144-7158.
- [16] ZHANG D D, QIAO J, ZHANG D Q, *et al.* Ultrahigh-efficiency green PHOLEDs with a voltage under 3 V and a power efficiency of nearly 110 lm · W⁻¹ at luminance of 10 000 cd · m⁻² [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(40): 1702847.
- [17] KIM J H, PARK J W. Designing an electron-transport layer for highly efficient, reliable, and solution-processed organic light-emitting diodes [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(12): 3097-3106.
- [18] UDAGAWA K, SASABE H, CAI C, *et al.* Low-driving-voltage blue phosphorescent organic light-emitting devices with external quantum efficiency of 30% [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(29): 5062-5066.
- [19] PU Y J, NAKATA G, SATOH F, *et al.* Optimizing the charge balance of fluorescent organic light-emitting devices to achieve high external quantum efficiency beyond the conventional upper limit [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(13): 1765-1770.
- [20] KULKARNI A P, TONZOLA C J, BABEL A, *et al.* Electron transport materials for organic light-emitting diodes [J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(23): 4556-4573.
- [21] SUGIYAMA K, ISHII H, OUCHI Y, *et al.* Dependence of indium-tin-oxide work function on surface cleaning

- method as studied by ultraviolet and X-ray photoemission spectroscopies [J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, 87(1): 295-298.
- [22] PETROSINO M, RUBINO A. The effect of the PEDOT : PSS surface energy on the interface potential barrier [J]. *Synthetic Metals*, 2012, 161(23/24): 2714-2717.
- [23] ZHANG D D, SONG X Z, LI H Y, *et al.* High-performance fluorescent organic light-emitting diodes utilizing an asymmetric anthracene derivative as an electron-transporting material [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(26): 1707590.
- [24] PARKER I D. Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes [J]. *Journal of Applied Physics*, 1994, 75(3): 1656-1666.
- [25] ZHOU Y H, FUENTES-HERNANDEZ C, SHIM J, *et al.* A universal method to produce low-work function electrodes for organic electronics [J]. *Science*, 2012, 336(6079): 327-332.
- [26] ZHENG X Y, WU Y Z, SUN R G, *et al.* Efficiency improvement of organic light-emitting diodes using 8-hydroxy-quinolino lithium as an electron injection layer [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 478(1/2): 252-255.
- [27] CHIBA T, PU Y J, KIDO J. Solution-processable electron injection materials for organic light-emitting devices [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(44): 11567-11576.
- [28] BIN Z Y, LIU Z Y, QIU Y, *et al.* Efficient n-dopants and their roles in organic electronics [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(18): 1800536.
- [29] JACOBS I E, MOULÉ A J. Controlling molecular doping in organic semiconductors [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(42): 1703063.
- [30] FUKAGAWA H, SASAKI T, TSUZUKI T, *et al.* Long-lived flexible displays employing efficient and stable inverted organic light-emitting diodes [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(28): 1706768.
- [31] SESSOLO M, BOLINK H J. Hybrid organic-inorganic light-emitting diodes [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(16): 1829-1845.
- [32] MORII K, ISHIDA M, TAKASHIMA T, *et al.* Encapsulation-free hybrid organic-inorganic light-emitting diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(18): 183510.
- [33] BOLINK H J, CORONADO E, REPETTO D, *et al.* Air stable hybrid organic-inorganic light emitting diodes using ZnO as the cathode [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(22): 223501.
- [34] MORII K, KAWASE T, INOUE S. High efficiency and stability in air of the encapsulation-free hybrid organic-inorganic light-emitting diode [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(21): 213304.
- [35] HEKMATSHOAR B, KATTAMIS A Z, CHERENACK K, *et al.* A novel TFT-OLED integration for OLED-independent pixel programming in amorphous-Si AMOLED pixels [J]. *Journal of the Society for Information Display*, 2008, 16(1): 183-188.
- [36] CHEN Y Z, WEI X F, LI Z, *et al.* n-Doping-induced efficient electron-injection for high efficiency inverted organic light-emitting diodes based on thermally activated delayed fluorescence emitter [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(33): 8400-8407.
- [37] LV X P, WANG H, MENG L Q, *et al.* Highly efficient inverted organic light-emitting diodes based on thermally activated delayed fluorescence [J]. *Science China Materials*, 2016, 59(6): 421-426.
- [38] LI J, OU-YANG W, WEIS M, *et al.* Electric-field enhanced thermionic emission model for carrier injection mechanism of organic field-effect transistors: understanding of contact resistance [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2016, 50(3): 035101.
- [39] HAN S, LEE M H, IHM J. Dynamical simulation of field emission in nanostructures [J]. *Physical Review B*, 2002, 65(8): 085405.
- [40] 于瑶瑶,喻叶,林雯嫣,等.高效率 N 掺杂有机电致发光器件的研制[J].*发光学报*, 2018, 39(3): 315-321.
- YUY Y, YU Y, LIN W Y, *et al.* Highly efficient N-doped organic light-emitting devices [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2018, 39(3): 315-321. (in Chinese)
- [41] PARTHASARATHY G, SHEN C, KAHN A, *et al.* Lithium doping of semiconducting organic charge transport materials [J]. *Journal of Applied Physics*, 2001, 89(9): 4986-4992.

- [42] WEI P, OH J H, DONG G F, *et al.* Use of a 1*H*-benzoimidazole derivative as an n-type dopant and to enable air-stable solution-processed n-channel organic thin-film transistors [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(26): 8852-8853.
- [43] GAUL C, HUTSCH S, SCHWARZE M, *et al.* Insight into doping efficiency of organic semiconductors from the analysis of the density of states in n-doped C₆₀ and ZnPc [J]. *Nature Materials*, 2018, 17(5): 439-444.
- [44] CHANG J J, LIN Z H, LIN M, *et al.* Solution processed F doped ZnO (ZnO : F) for thin film transistors and improved stability through co-doping with alkali metals [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(8): 1787-1793.
- [45] CHEN G, LIU F Y, LING Z T, *et al.* Efficient organic light emitting diodes using solution-processed alkali metal carbonate doped ZnO as electron injection layer [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2019, 7: 226.
- [46] LUO Y Q, YU T C, NIAN L, *et al.* Photoconductive cathode interlayer for enhanced electron injection in inverted polymer light-emitting diodes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(13): 11377-11381.
- [47] LIN X, WEGNER B, LEE K M, *et al.* Beating the thermodynamic limit with photo-activation of n-doping in organic semiconductors [J]. *Nature Materials*, 2017, 16(12): 1209-1215.
- [48] LIU W B, LIU S H, YU J, *et al.* Efficient inverted organic light-emitting devices with self or intentionally Ag-doped interlayer modified cathode [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(9): 093305.
- [49] SMITH H L, DULL J T, LONGHI E, *et al.* n-Doping of a low-electron-affinity polymer used as an electron-transport layer in organic light-emitting diodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(17): 2000328.
- [50] TANG X, DING L, SUN Y Q, *et al.* Inverted and large flexible organic light-emitting diodes with low operating voltage [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(48): 12399-12402.
- [51] JIANG X, WONG F L, FUNG M K, *et al.* Aluminum-doped zinc oxide films as transparent conductive electrode for organic light-emitting devices [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 83(9): 1875-1877.
- [52] MEYER J, GÖRRN P, HAMWI S, *et al.* Indium-free transparent organic light emitting diodes with Al doped ZnO electrodes grown by atomic layer and pulsed laser deposition [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(7): 073308.
- [53] NAYAK P K, YANG J, KIM J, *et al.* Spin-coated Ga-doped ZnO transparent conducting thin films for organic light-emitting diodes [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, 42(3): 035102.
- [54] SHI Y L, HU Y, WANG S P, *et al.* High transmittance Er-doped ZnO thin films as electrodes for organic light-emitting diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 115(25): 252102.
- [55] ANGEL F A, WALLACE J U, TANG C W. Effect of lithium and silver diffusion in single-stack and tandem OLED devices [J]. *Organic Electronics*, 2017, 42: 102-106.
- [56] CHOONG V E, PARK Y, GAO Y, *et al.* Photoluminescence quenching of Alq₃ by metal deposition: a surface analytical investigation [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1998, 16(3): 1838-1841.
- [57] NIAN L, ZHANG W Q, ZHU N, *et al.* Photoconductive cathode interlayer for highly efficient inverted polymer solar cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(22): 6995-6998.
- [58] XIE Z Q, WÜRTHNER F. Hybrid photoconductive cathode interlayer materials composed of perylene bisimide photosensitizers and zinc oxide for high performance polymer solar cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(16): 1602573.
- [59] LEE H, MAENG M J, HONG J A, *et al.* Highly efficient green, blue, and white phosphorescent inverted organic light-emitting diodes by improving charge injection and balance [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(38): 9911-9919.
- [60] BIN Z Y, DUAN L, QIU Y. Air stable organic salt as an n-Type dopant for efficient and stable organic light-emitting diodes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(12): 6444-6450.
- [61] PARK J S, LEE B R, LEE J M, *et al.* Efficient hybrid organic-inorganic light emitting diodes with self-assembled dipole molecule deposited metal oxides [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(24): 243306.
- [62] ZOJER E, TAUCHER T C, HOFMANN O T. The impact of dipolar layers on the electronic properties of organic/inorganic hybrid interfaces [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(14): 1900581.

- [63] ISHII H, SUGIYAMA K, ITO E, *et al.* Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic interfaces [J]. *Advanced Materials*, 1999, 11(8): 605-625.
- [64] CHEN Y Z, LIU X J, BRAUN S, *et al.* Image-force effects on energy level alignment at electron transport material/cathode interfaces [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(1): 173-179.
- [65] GAO Y L. Surface analytical studies of interfaces in organic semiconductor devices [J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2010, 68(3): 39-87.
- [66] LEE B R, LEE S, PARK J H, *et al.* Amine-based interfacial molecules for inverted polymer-based optoelectronic devices [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(23): 3553-3559.
- [67] HÖFLE 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]. *Advanced Materials*, 2014, 26(17): 2750-2754.
- [68] KIM Y H, HAN T H, CHO H, *et al.* Polyethylene imine as an ideal interlayer for highly efficient inverted polymer light-emitting diodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(24): 3808-3814.
- [69] FUKAGAWA H, MORII K, HASEGAWA M, *et al.* Highly efficient and air-stable inverted organic light-emitting diode composed of inert materials [J]. *Applied Physics Express*, 2014, 7(8): 082104.
- [70] CHIBA T, PU Y J, IDE T, *et al.* Addition of lithium 8-quinolate into polyethylenimine electron-injection layer in OLEDs: not only reducing driving voltage but also improving device lifetime [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(21): 18113-18119.
- [71] OHISA S, KATO T, TAKAHASHI T, *et al.* Conjugated polyelectrolyte blend with polyethyleneimine ethoxylated for thickness-insensitive electron injection layers in organic light-emitting devices [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(20): 17318-17326.
- [72] OHISA S, SUZUKI M, CHIBA T, *et al.* Doping of tetraalkylammonium salts in polyethyleneimine ethoxylated for efficient electron injection layers in solution-processed organic light-emitting devices [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(28): 25351-25357.
- [73] MÉNDEZ H, HEIMEL G, WINKLER S, *et al.* Charge-transfer crystallites as molecular electrical dopants [J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 8560.
- [74] WANG C C, DUONG D T, VANDEWAL K, *et al.* Optical measurement of doping efficiency in poly(3-hexylthiophene) solutions and thin films [J]. *Physical Review B*, 2015, 91(8): 085205.
- [75] FUKAGAWA H, HASEGAWA M, MORII K, *et al.* Universal strategy for efficient electron injection into organic semiconductors utilizing hydrogen bonds [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(43): 1904201.
- [76] BIN Z Y, DONG G F, WEI P C, *et al.* Making silver a stronger n-dopant than cesium via in situ coordination reaction for organic electronics [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 866.
- [77] FUKAGAWA H, SUZUKI K, ITO H, *et al.* Understanding coordination reaction for producing stable electrode with various low work functions [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 3700.
- [78] LI A Y, NIE R M, DENG X Y, *et al.* Highly efficient inverted organic solar cells using amino acid modified indium tin oxide as cathode [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(12): 123303.
- [79] DENG X Y, NIE R M, LI A Y, *et al.* Ultra-low work function transparent electrodes achieved by naturally occurring biomaterials for organic optoelectronic devices [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2014, 1(7): 1400215.
- [80] RITTICH J, JUNG S, SIEKMANN J, *et al.* Indium-tin-oxide (ITO) work function tailoring by covalently bound carboxylic acid self-assembled monolayers [J]. *Physica Status Solidi (B)*, 2018, 255(8): 1800075.
- [81] ZHAO Y Y, NOTHERN D, YADAV A, *et al.* Effects of substrate topography on current injection and light emission properties of organic light emitting devices [J]. *Organic Electronics*, 2014, 15(12): 3529-3537.
- [82] LOU X, WANG X X, LIU C H, *et al.* Small-sized Al nanoparticles as electron injection hotspots in inverted organic light-emitting diodes [J]. *Organic Electronics*, 2016, 28: 88-93.
- [83] ZHOU L, XIANG H Y, ZHU Y F, *et al.* Multifunctional silver nanoparticle interlayer-modified ZnO as the electron-injection layer for efficient inverted organic light-emitting diodes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(9): 9251-9258.

- [84] LU Z H, HU J X, ZHONG Y N, *et al.* Carrier injection in organic electronics: Injection hotspot effect beyond barrier reduction effect [J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 113(4): 043302.

作者简介:



田 磊(1996—),男,安徽亳州人,硕士研究生,2018 年于东北林业大学获得学士学位,主要从事有机发光二极管电子注入及器件稳定性方面的研究。E-mail: tianlei18@mails.ucac.ac.cn



王 鹰(1977—),男,甘肃酒泉人,博士,研究员,2008 年于中国科学院化学研究所获得博士学位,主要从事有机电致发光材料与器件的研究。E-mail: wangy@mail.ipc.ac.cn