



倒置有机发光二极管中电子注入的研究及发展

姜慧慧^{1,2}, 肖静^{1*}, 殷照洋^{1,2}, 张连¹, 杨红芳¹, 高旭², 王穗东²

1. 泰山学院物理与电子工程学院, 泰安 271000;

2. 苏州大学功能纳米与软物质研究院, 江苏省碳基功能材料与器件重点实验室, 苏州 215123

* 联系人, E-mail: xiaojingzx@163.com

2020-09-13 收稿, 2020-10-22 修回, 2020-11-03 接受, 2020-11-04 网络版发表

国家自然科学基金(61204051, 61574098)和山东省重点研发计划(2019GGX101016)资助

摘要 在文化和科技迅速发展的时代, 信息显示广泛应用于社会生活的各个领域. 在众多新型显示技术中, 有机发光二极管(organic light-emitting diodes, OLEDs)凭借高对比、广视角、高显色等优势成为新一代显示技术. 多样的有机材料、简单的器件结构和制备技术给予它更多的发展可能. 其中, 倒置结构的OLEDs(inverted organic light-emitting diodes, iOLEDs)因与基于n型薄膜晶体管(thin film transistors, TFTs)的驱动电路具有更好的兼容性而备受关注. 然而, iOLEDs器件中氧化铟锡(indium tin oxide, ITO)阴极与有机发光层的最低未占据分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)之间存在较大能级差, 较低的电子注入效率严重限制了器件性能. 针对这一问题, 本文综述了提升iOLEDs电子注入效率的研究进展, 主要围绕Richardson-Schottky(RS)热注入和Fowler-Nordheim(FN)量子隧穿两种电子注入模型展开讨论.

关键词 倒置有机发光二极管, 低功函数, 界面偶极层, 电子注入, 掺杂, 界面修饰

互联网的诞生预示着信息时代的到来. 随着社会的发展, 我们经历由书籍转向手机、电脑等平板显示器的变更, 传播信息的媒介变得越来越轻便. 在不断获取信息的同时, 我们也要求快速准确地传递信息, 清晰且还原度高地读取信息以及健康地阅读信息. 有机发光二极管(organic light-emitting diodes, OLEDs)作为一种新型的显示照明技术, 极大地占据了信息显示技术的市场.

众所周知, 20世纪末出现的传统阴极射线管(cathode ray tube, CRT)存在显著的功耗高、体积大等不足, 继而被液晶显示(liquid crystal display, LCD)技术所取代, LCD因此成为第二代平板显示技术. LCD在日常生活中被广泛应用已接近20年, 它的高成本以及较为平庸的响应速度等缺陷也越来越明显. 随后, OLEDs以其

低功耗、节能环保等特点进入人们的视野, 它在显示上视觉更广, 色彩对比度更高, 响应速度更快. 由于人们视觉上更偏爱直接有效地获取信息, OLEDs的这些特点恰好迎合了21世纪信息爆炸所带来的显示需求, 因此, OLEDs成为平面显示技术的重要发展方向之一. 这不仅提高了人们在日常生活中学习、办公的效率, 而且在同等参数下, 以OLEDs为光源的屏幕相比LCD含有的短波长蓝光更少, 更符合人们对健康生活的需求.

通过在塑料薄膜等柔性衬底上制备OLEDs, 可以很容易地实现合成显示器和照明等柔性光电器件. 自1987年Tang和VanSlyke^[1]首次报道以来, OLEDs得到了极快速的发展, 目前正蓬勃发展于固态照明和有源矩阵(active matrix, AM)平板显示器市场^[2,3]. 然而,

引用格式: 姜慧慧, 肖静, 殷照洋, 等. 倒置有机发光二极管中电子注入的研究及发展. 科学通报, 2021, 66: 2105–2116

Jiang H H, Xiao J, Yin Z Y, et al. Progress and outlook on electron injection in inverted organic light-emitting diodes (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 2105–2116, doi: 10.1360/TB-2020-1157

OLEDs中载流子注入机制和激子形成过程等基本问题^[4-6], 以及与薄膜晶体管(thin film transistors, TFTs)背板的兼容性等技术挑战^[7], 仍然需要进一步解决. 非晶硅或氧化物TFTs阵列组成的AM-OLEDs商用背板通常具有n型半导体特性^[8-11], 当以氧化铟锡(indium tin oxide, ITO)为底部阳极的传统OLEDs(conventional organic light-emitting diodes, cOLEDs)由n型TFTs驱动时, ITO阳极与TFTs的源电极相连. 这种结构可能会导致TFTs中的源电压不稳定, 从而出现显示器中的图像粘贴问题^[10-12]. 因此, 倒置结构的OLEDs(inverted organic light-emitting diodes, iOLEDs)在实际显示应用中更具优势: 以ITO为底部阴极连接到n型TFTs漏极上制备的iOLEDs可以更好地与驱动电路集成, 同时以其作为光源的显示屏拥有更高的像素密度^[12,13]. 对iOLEDs的研究也由此在业内掀起了热潮.

根据iOLEDs的实际应用前景, 针对其发光机制的缺陷, 本文总结和讨论了目前报道的iOLEDs中实现高效电子注入的方法, 并对iOLEDs的发展前景予以展望.

1 iOLEDs的结构特点及机理

cOLEDs的结构如图1(a)所示, 一般以透明玻璃为基底, 依次是透明阳极ITO、空穴传输层(hole transporting layer, HTL)、发射层(emitting layer, EML)、电子传

输层(electron transporting layer, ETL)以及金属阴极^[14-16]. 本文所述倒置底发射OLEDs(inverted bottom-emission organic light-emitting diodes, iBOLEDs)的器件结构如图1(b)所示, 恰恰与cOLEDs相反, 以ITO作为阴极, 随后的结构依次是电子传输层、发射层、空穴传输层, 并以金属作为阳极^[17,18].

高性能的iOLEDs实现需要克服的主要障碍是载流子的注入困难问题. 其中, 有效的电子注入对于iBOLEDs非常关键, 因为目前稳定性高、导电性好, 同时又与有机传输层材料之间能级匹配度高的阴极材料很少. 在众多透明电极中, ITO被广泛地用作阴极^[19-21], 但它具有较高的表面功函数(约4.8 eV), 而大多数有机ETL材料的最低未占据分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)为2.5~3.5 eV^[22]. 因此, 在ITO/ETL界面上存在如图1(c)所示非常高的电子注入势垒(约2 eV), 这会导致在器件发光时出现由载流子不平衡引起的发光减弱现象.

载流子一般以Richardson-Schottky(RS)热注入^[23-25]和Fowler-Nordheim(FN)量子隧穿^[26-28]两种方式注入.

在Richardson-Schottky(RS)模型中(图1(d)), 电子通过吸收热获得能量而越过注入势垒. 目前所报道的很多研究工作是通过修饰ITO底部阴极, 降低其功函数,

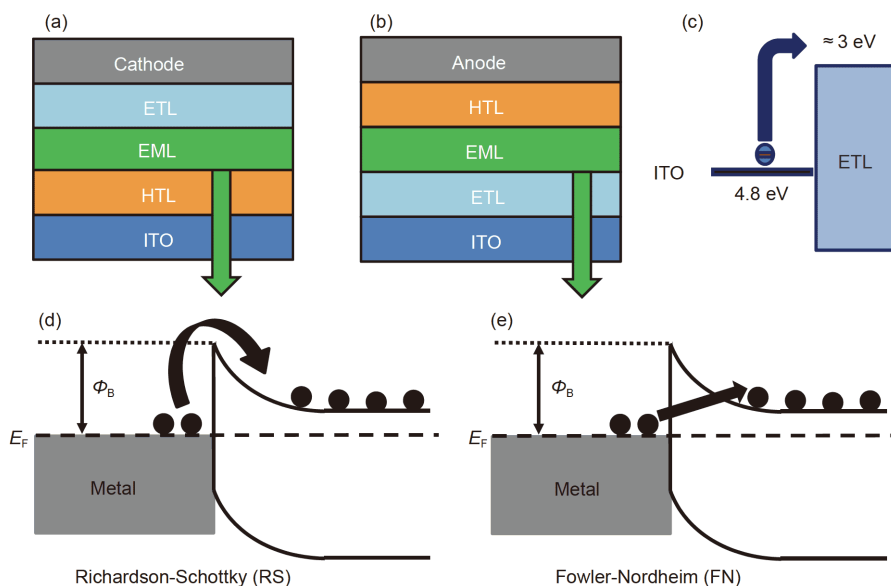


图1 (网络版彩色)iOLEDs的原理. (a) cOLEDs的器件结构; (b) iOLEDs的器件结构; (c) iOLEDs中ITO/ETL界面电子注入能级示意图; (d) Richardson-Schottky(RS)热注入原理示意图; (e) Fowler-Nordheim(FN)量子隧穿原理示意图

Figure 1 (Color online) Principle of iOLEDs. (a) cOLEDs structure; (b) iOLEDs structure; (c) electron injection energy level diagram at the ITO/ETL interface of iOLEDs; (d) schematic diagram of Richardson-Schottky (RS) thermal injection principle; (e) schematic diagram of Fowler-Nordheim (FN) tunneling principle

实现RS电子热注入原理. 其公式表达如下:

$$J_{RS} = AT^2 \exp\left(-\frac{A\beta_{RS}\sqrt{E}}{k_B T}\right), \quad (1)$$

其中, A 是Richardson常数($A=4\pi em^*k_B^2/h^3$, m^* 是有效电子质量, h 是普朗克常数), T 是热力学温度, A 是电场强度为零时(即没有外加电场)的注入势垒, E 是电场强度, k_B 是玻尔兹曼常数, $\beta_{RS} = (e^3 / 4\pi\epsilon\epsilon_0)^{1/2}$ (ϵ 是有机材料的相对介电常数, ϵ_0 是真空介电常量).

在如图1(e)所示的Fowler-Nordheim(FN)隧穿模型中, 当电场强度增大到一定程度时, 能带宽度的减小使得电子有更大的概率隧穿能级障碍, 从而增强电子的注入. 其表达式如下:

$$J_{FN} = \frac{Ae^2E^2}{\alpha^2k_B^2A} \exp\left(-\frac{2\alpha A^{3/2}}{3eE}\right), \quad (2)$$

其中, $\alpha = (4\pi/h)(2m_0)^{1/2}$.

基于上述两种载流子注入原理, 在iOLEDs中实现ITO界面高效电子注入的研究工作陆续被报道.

2 高性能iOLEDs中的电子注入

关于实现高性能iOLEDs中高电子注入的手段, 目前主要分为两类: 一是基于RS热注入理论, 通过材料的选择达到电子注入势垒的调控, 如在ITO/ETL界面涂覆低功函数且高活性的金属材料(如Mg和Li掺杂的ETL^[29,30]), 或者引入合适的金属氧化物作为界面偶极层^[31~39]. 同时, 掺杂手段也可以通过不同的材料组合实现电子注入势垒的降低^[37~41]. 如今, 仍不断有新型材料被研发出来以降低势垒, 增强电子注入. 二是基于FN量子隧穿理论, 减小电子注入势垒的宽度, 使电子在特定条件下发生隧穿, 从而提高注入. 在这种情况下, 掺杂技术不仅增强了电子注入, 同时可保证势垒不会发生明显变化^[42,43]. 此外, 在ITO界面构建微米-纳米尺寸的结构也可以通过增强局部场强实现电子隧穿^[44~53].

2.1 基于RS热注入的增强电子注入方法

基于RS热注入的方法可以从不同的材料选择进行分类.

(1) 使用高活性、低功函数的金属(如Ba或Mg)作为电子注入层材料是传统iOLEDs器件结构的一个主要关注点. 2006年, Chu等人^[30]报道了一种高效的iBOLEDs. 这个工作将金属Mg以及Cs₂O:Bphen掺杂层作为

电子注入层, 制备了如图2(a)所示的白光OLEDs, 并比较了单发射层(single-emission layer, SEL)和多发射层(multi-emission layer, MEL)对倒置器件性能的影响. 结果如图2(b)和(c)所示, SEL器件的最大电流效率和功率效率分别为13 cd/A和10.6 lm/W; MEL器件的最大电流效率和功率效率分别为11.3 cd/A和7.3 lm/W. 这表明, 在同等条件下, 将特定的材料以一定比例掺杂制备单发射层可以得到效率更高的器件. 因此, 将具有低功函数的金属Mg作为电子注入层制备得到的SEL和MEL器件, 性能相较于以往都有了明显的提高, 而SEL器件的制备方法更适合载流子的复合, 也因此得到了更高效且寿命更长的白光iOLEDs.

利用具有低功函数的金属修饰ITO界面可以提高iOLEDs的性能, 一度成为界内的研究热点. 然而, 高活

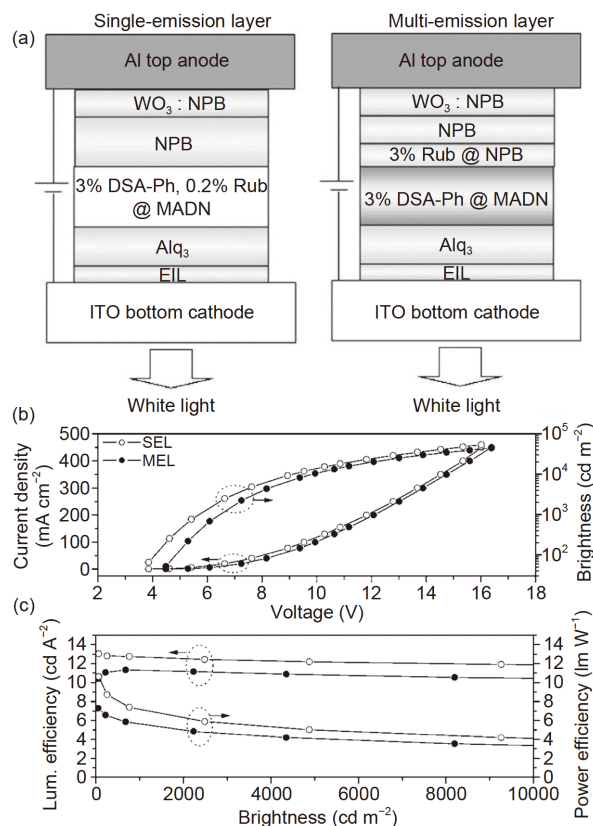


图2 以金属Mg作为EIL的iOLEDs器件^[30]. (a) SEL器件和MEL器件的结构; (b) SEL器件和MEL器件的电流密度-电压-亮度(J - V - L)性能图; (c) SEL器件和MEL器件的亮度效率-亮度-功率效率(L - B - W)性能图. Copyright © AIP Publishing

Figure 2 iOLEDs devices with metal Mg as EIL^[30]. (a) Structures of devices with SEL or MEL; (b) current density-voltage-luminance (J - V - L) diagram of SEL device and MEL device; (c) luminance efficiency-luminance-power efficiency (L - B - W) diagram of SEL device and MEL device. Copyright © AIP Publishing

性、低功函数的金属由于在水氧环境中很容易降解,会影响器件稳定性;制备过程中很难控制薄层,增加了操作难度.此外,金属的沉积也会降低器件的透明度.因此,设计更稳定的电极系统和新的器件结构对实现稳定高效的iOLEDs至关重要.众多材料中,金属氧化物由于具备众多优势,例如良好的机械和电气稳定性、低成本、超高的可见光透明度、优异的环境稳定性、良好的电荷输运特性以及纳米到微米尺度上薄膜形态的可控性等,在显示照明领域特别受欢迎.

2009年, Tokmoldin等人^[33]研究了基于不同无机金属氧化物薄膜作为电荷注入层的无机-有机半导体发光二极管.其中,金属氧化物选择了导带(conduction band, CB)为3.0 eV、价带(valence band, VB)为8.7 eV的二氧化锆(ZrO_2),以及CB为3.8 eV、VB为7 eV的二氧化钛(TiO_2)作为对照组.与 TiO_2 相比, ZrO_2 的导带较高,更接近真空水平,可以促进电子更有效地注入到发光层中.另外,深价带的能量被预测可以提供有效的空

穴阻挡,从而减少空穴泄漏电流,提高器件效率.如图3(a)所示,该器件的结构为ITO/金属氧化物/聚合物/ MoO_3 /金(Au).

由图3可以看出,未退火器件(结构为ITO/ ZrO_2 /F8BT/ MoO_3 /Au)在9.8 V电压下的亮度为9920 cd/m^2 ,电流密度为1485 mA/cm^2 ,对应的电流效率为0.7 cd/A ,功率效率为0.2 lm/W .将F8BT聚合物层退火至高于其熔化温度(290°C)会导致最大亮度在9 V下进一步增加至25970 cd/m^2 ,同时电流效率提高到4倍以上.对于 TiO_2 器件,退火前9 V时亮度达到1000 cd/m^2 .但是,与 ZrO_2 器件相比,这种器件类型的热退火会导致性能显著下降.驱动电压为9 V时,最大亮度从1000 cd/m^2 (电流效率0.02 cd/A ,功率效率 7.8×10^{-4} lm/W)降至10 cd/m^2 (电流效率104 cd/A ,功率效率 3.5×10^{-4} lm/W).图3(c)和(d)分别为电流密度和亮度变化时电流效率的变化曲线.此处温度退火几乎没有导致旋涂的F8BT薄膜吸收和发光性能改变,证实了聚合物发射层几乎不受退火影

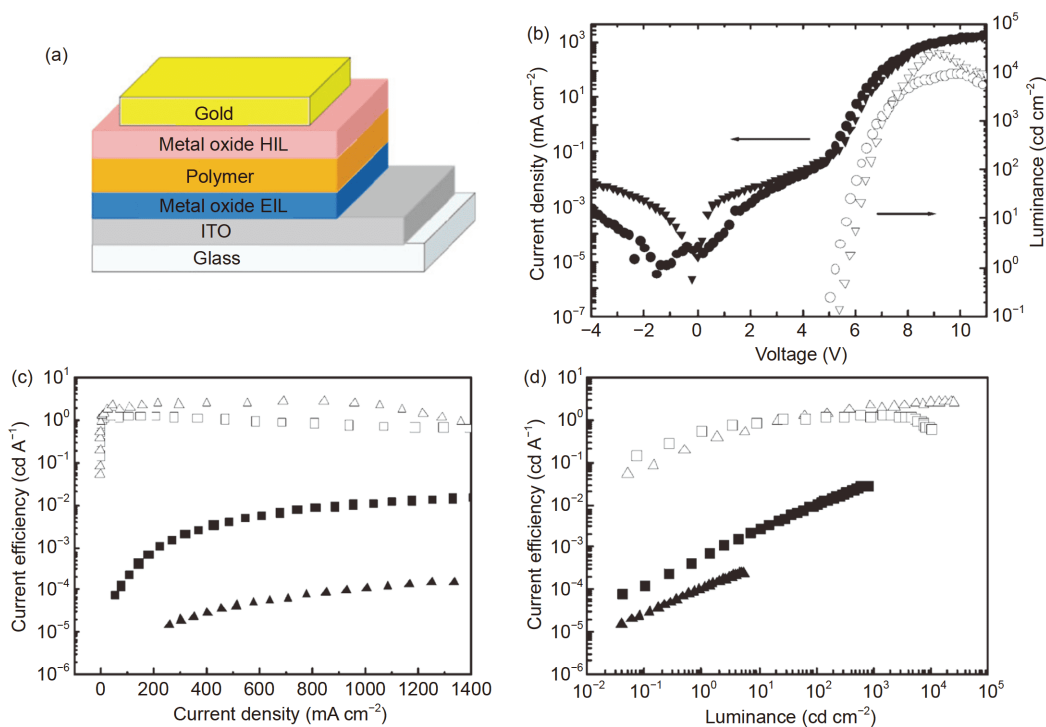


图3 (网络版彩色)以不同金属氧化物作为EIL的iOLEDs器件^[33]. (a) 器件结构; (b) ITO/ ZrO_2 /F8BT/ MoO_3 /Au器件未退火聚合物(○、●)和熔点以上退火聚合物(△、▲)的电流密度-电压-亮度特性图; (c) 使用 TiO_2 (▲、■)或 ZrO_2 (△、□)电子注入层的器件在退火前(□、■)和退火后(△、▲)的电流效率-电流密度图; (d) 使用 TiO_2 (▲、■)或 ZrO_2 (△、□)电子注入层的器件在退火前(□、■)和退火后(△、▲)的电流效率-亮度图. Copyright © Wiley-VCH

Figure 3 (Color online) iOLEDs devices with different metal oxides as EIL^[33]. (a) Device structure; (b) current density-voltage-luminance diagram of ITO/ ZrO_2 /F8BT/ MoO_3 /Au devices with unannealed polymers (○, ●) and annealed polymers above melting point (△, ▲); (c) current efficiency-current density diagram of devices before annealing (□, ■) and after annealing (△, ▲) with TiO_2 (▲, ■) or ZrO_2 (△, □) EIL; (d) current efficiency-luminance diagram of devices before annealing (□, ■) and after annealing (△, ▲) with TiO_2 (▲, ■) or ZrO_2 (△, □) EIL. Copyright © Wiley-VCH

响。对基于 ZrO_2 的器件进行退火可提高效率(特别是在高亮度下),但电流密度会降至最低。Tokmoldin等人^[33]将器件性能的提高归因于两个方面:(1) ZrO_2 较深的价带具有更好的空穴阻挡能力;(2) ZrO_2 较高的导带可以使更多的电子注入F8BT的LUMO,器件因此具有更高的电子注入效率。

金属氧化物如氧化锌(ZnO),作为cOLEDs中碱金属的替代品,在OLEDs中经常使用。但由于 ZnO 具有较高的功函数(4.1 eV),它和相邻有机层之间的注入势垒只允许制备特定的OLEDs。2014年,Höfle等人^[34]设计了一个有效且空气环境下保持稳定的两步电子注入结构。他们采用溶液法,以 ZnO /聚乙烯亚胺(PEI)作为电子注入层,使电子从高功函数的ITO阴极经PEI物理吸附层与高偶极矩 ZnO 缓冲层注入发光层。图4(b)和(c)的结果表明,由于电子注入势垒的减小,以ITO/ ZnO /PEI作为阴极的器件电流密度显著增加,其器件性能明显优于所有的参考倒置器件,在0~6000 cd m^{-2} 发光亮度内,其最大电流效率达到22 cd/A 。因此,以ITO/ ZnO /PEI作为阴极的iOLEDs的性能与常规正置器件(ITO/ MoO_3 /Super yellow/LiF/Al)相当。

随后几年,基于ITO/ ZnO 阴极结构的iOLEDs研究

陆续出现。2014年,Höfle等人^[35]报道了另外个工作,在两种OLEDs中均采用超黄聚合物作为发射材料,制备得到了高效单色叠层OLEDs,并采用溶液法(电极除外)制备了倒置结构的叠层OLEDs。2018年,Hirohiko等人^[36]利用插入中间层实现了高效电子注入与长寿命的柔性显示器。在ITO/ ZnO 基底上,通过溶液法制备的硼化合物薄膜作为金属氧化物/ETL的中间层,可以显著降低iOLEDs的驱动电压。优化后的iOLEDs几乎实现了所有从电极注入的载流子复合并发射。另外,2014年, Lee等人^[37]通过引入自发形成的 ZnO 纳米波纹结构以及对 ZnO 纳米结构进行胺基极性溶剂处理来提高聚合物iOLEDs的效率。2018年,Zhou等人^[38]在ITO/ ZnO : CsCO_3 基底上研究多层PEI薄膜作为界面层应用到iOLEDs中,以解决不同功能层之间的混合问题。2019年,Zhou等人^[39]提出ITO/ ZnO /Ag纳米颗粒的电子注入结构,该结构简单且独特,能够使得iFOLEDs(inverted fluorescence organic light emitting diodes)和iPOLEDs(inverted phosphorescence organic light emitting diodes)中ITO阴极底部的注入电子更加有效。

(2) 除了选择金属或金属氧化物,通过不同的材料组合进行掺杂也被认为是一种显著提高iOLEDs性能

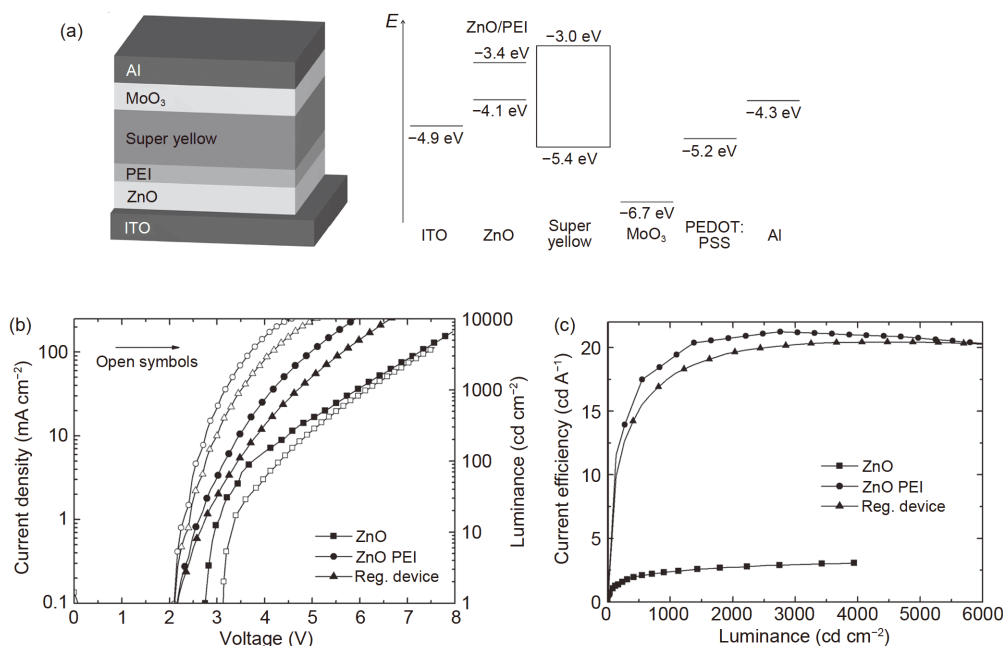


图4 以 ZnO /PEI作为EIL的iOLEDs器件^[34]。(a) iOLEDs的器件结构以及相应能级图;(b) cOLEDs以及不同阴极iOLEDs的电流密度-电压-亮度曲线;(c) cOLEDs以及不同阴极iOLEDs的电流效率-亮度曲线。Copyright © Wiley-VCH

Figure 4 iOLEDs devices with ZnO /PEI as EIL^[34]. (a) Structure and corresponding energy level diagram of iOLEDs; (b) current density-voltage-luminance diagram of cOLEDs and iOLEDs with different cathodes; (c) current efficiency-luminance diagram of cOLEDs and iOLEDs with different cathodes. Copyright © Wiley-VCH

的手段. 在非掺杂器件中, 载流子的复合需要克服较高的势垒, 因此, 非掺杂的iOLEDs性能通常与接触界面材料的电子性质紧密相关. 通常, ITO作为阴极必须经过特殊处理才能调节功函数, 例如前文提及的低功函数的金属、金属氧化物, 以及利用特定掺杂法制得的电子注入层.

2002年, Zhou等人^[40]通过在传输材料Bphen中掺杂Li, 实现了高效的iOLEDs. 所述器件以Alq₃为发光层, 该发射层夹在n型掺杂电荷传输层和p型掺杂电荷传输层之间(Li:Bphen, F₄-TCNQ:m-MTDATD). 实验结果表明, 该器件具有较低的驱动电压(4 V)和较高的亮度(100 cd/m²). 具有掺杂层的倒置器件与非掺杂倒置器件的*J-V*曲线对比明显, 在相同的电流下, 具有掺杂层倒置器件的工作电压明显小了很多.

2011年, n-ETL/ETL结构被提出, 用于增强电子的注入^[41], 其中, n-ETL是指n型掺杂的ETL. 该工作以Rb₂CO₃为n型掺杂剂, 以ReO₃为p型掺杂剂, 器件结构为ITO/n-ETL(20 nm)/ETL(30 nm)/8wt% Ir(ppy)₃:CBP(15 nm)/TAPC(30 nm)/8wt% ReO₃:TAPC(20 nm)/Al. 结果显示, n-ETL与ETL之间的能量势垒显著影响iOLEDs的性能, 当电子注入的能量势垒极小甚至不存在时, 可以有效降低注入电压, 提高倒置器件的功率效率. 因此, 降低n-ETL与ETL之间的能量势垒是实现高性能iOLEDs的重要因素之一.

2012年, Chen等人^[42]提出, 掺杂锂盐(Li₂CO₃)的PEI的引入可能使电子转移, 引起界面偶极子的形成, 大大降低电子的注入势垒, 有利于共主体系统中的电荷注入平衡, 使基于高质量溶液法制备的小分子薄膜iOLEDs实现了高效率 and 低滚降. 2014年, Liu等人^[43]发表了以Bphen掺杂Ag作为界面修饰阴极的绿色磷光iOLEDs的研究. 经过优化的掺杂体系可使磷光iOLEDs的驱动电压降低, 效率提升. 2018年, Zhou等人^[38]在ITO/ZnO:CsCO₃基底上研究多层PEI薄膜作为界面层, 并将其应用到iOLED器件中, 以解决不同功能层之间的混合问题. 他们提出, 薄的Cs₂O掺杂Bphen层可以提供增强电子注入的陷阱态, 且分子Cs₂O会消除Cs原子在有机层中的扩散, 产生非辐射复合, 从而制备出具有高效、低电压、长寿命等优良性能的iBOLED.

2.2 基于FN量子隧穿的增强电子注入法

基于FN量子隧穿原理, 可以采用不同的方法对ITO电极进行修饰, 实现电子注入的增强.

(1) 除前文所述基于RS热注入原理, 利用掺杂方法实现电子注入势垒的减小外, 还可以基于FN量子隧穿原理进行掺杂, 实现电子注入的增强, 即在EIL中通过掺杂具有高电导率特性的材料, 在电极/EIL界面产生自由基阳离子或阴离子, 形成欧姆接触. 有机半导体中掺杂的基本原理与无机材料中类似: 在掺杂主体中加入掺杂客体, 使其将电子转移到LUMO能级(n型掺杂), 或者从HOMO能级中移出一个电子, 形成一个自由空穴. 以往的研究已经证明, 当有机染料具有较弱的供体性质时, 该材料具有很高的电导率, 如酞菁暴露在强氧化气体(如碘或溴)中. 然而, 这种小的掺杂剂很容易在掺杂层中扩散, 因此不适合制备具有热稳定性的双极性器件, 如p-n或p-i-n结, 而使用更大的芳香分子掺杂作为强p-电子给体或受体可以得到更高的电导率. 这种掺杂法制得的EIL通过隧穿空间电荷层形成的薄势垒产生欧姆接触, 在有机半导体器件中可以实现非常有效的载流子注入, 使器件达到非常低的工作电压, 同时保持较高的量子效率.

Pfeiffer等人^[44]提出了实现理想p-n结构器件的3个步骤: 实现p型掺杂HTL、实现n型掺杂ETL、在发射层两侧设计合适的阻挡层. 对于p型掺杂, 尽管在微观行为上存在差异, 无机半导体所有掺杂的基本效应在有机物中也能发现, 因此, 各种多晶和非晶材料都可能实现高效掺杂. 然而, 稳定分子形成的n型高效掺杂仍然是一个挑战. 具有导电掺杂传输层的OLEDs显示出明显的性能改善. 例如, 在Pfeiffer参与的2001年的工作中, 制备的器件具有2.55 V的开启电压, 100 cd/m²亮度时的工作电压仅为3.4 V, 该电压值远低于之前没有掺杂的器件. 而且, 在给定电压下, 掺杂样品的器件电流比非掺杂样品大得多. 掺杂HTL、ETL在改善传输层中载流子的注入方面非常有效^[45].

(2) 除了掺杂手段以外, 利用微纳结构进行电极界面修饰也可大幅提高电子的注入. 事实上, 在iOLEDs结构中引入界面偶极层以及利用掺杂工艺制备电子传输层, 已经成为iOLEDs制备中较为成熟的工艺. 然而, 该方法会导致由金属氧化或掺杂物扩散引起的器件运行不稳定. 因此, 研究者开始尝试在电子注入界面增加微纳尺寸的结构进行修饰, 实现器件性能的提高^[46-53].

由于ZnO纳米颗粒层带隙较宽, 具有良好的电子传输性能和较低的功函数, 它可以作为一个有效的高透明度EIL层应用在基于小分子有机溶液法制备的聚合物OLEDs中^[48]. 2014年, Lee等人^[37]通过引入自发形成

的ZnO纳米波纹结构(ZnO-R),并对ZnO-R进行胺基极性溶液(2-ME+EA)处理,提高了聚合物iOLEDs的效率.纳米结构的ZnO层提高了器件内的波导模式结构,增强了光提取,而2-ME+EA溶液处理的ZnO-R增强了电子的注入和空穴的阻挡行为,同时减少了极性溶剂处理的ZnO和发射层之间的激子淬灭.

2016年, Lou等人^[49]指出降低功函数并不是在iOLEDs中实现有效电子注入的必要条件,并提出了一种纳米尺度的电子注入热点效应(electron injection hot-spots effect).该研究将小尺寸Al纳米颗粒(Al nanoparticles, Al NPs)沉积至ITO,形成电子注入热点,大大降低了器件的驱动电压,提高了iFOLEDs和iPOLEDs的发光效率.其中,纳米颗粒的大小是热点效应的关键.

基于式(2)中Fowler-Nordheim量子隧穿原理,当Al NPs表面电荷密度满足 $\sigma_1 > \sigma_2 \geq \sigma_0$ 时,其所处的电场强度满足 $E_1 > E_2 \gg E_0$.这表明,ITO上的Al NPs,尤其是小尺寸的Al NPs,可以作为电子注入的热点.足够强的电场强度可以使电子通过隧穿效应穿过注入势垒,因此,Al NPs的局部电子注入可以提高iOLEDs效率.iFOLEDs和iPOLEDs经单层Al修饰后显示出一致的器件行为,并在Al修饰层的厚度为0.2 nm时,器件的性能达到最优.因此,这成为小尺寸Al NPs才可以形成电子注入热点的有力证据,使局部电场增强,实现电子有效地注入到有机活性层中.

2018年, Lu等人^[50]发表了关于电子注入热点效应的进一步研究成果.该工作采用C₆₀/PCBM分子作为注入热点.以上两个工作证实了电子注入热点增大局部电场强度是一种普遍的效应,适用于iFOLEDs和iPOLEDs.

2017年, Zhao等人^[51]在ZnO层上刻印非周期的纳米结构,进行不受角度影响的光外耦合,并用n型掺杂Cs₂CO₃:Alq₃中间层修饰ZnO层,使注入势垒降低到具有平衡电荷复合的有EML的LUMO能级.优化后,倒置WOLEDs(white organic light emitting diodes)的外部量子效率(external quantum efficiency, EQE)为42.4%,功率效率为85.4 lm W⁻¹.

2019年, Zhou等人^[39]提出由纳米尺度Ag颗粒修饰的溶胶凝胶ZnO层组成的电子注入结构,该结构能够在iFOLEDs和iPOLEDs中实现从ITO阴极底部有效注入电子.改进后的器件与对照器件相比具有良好的性能,其中,0.2 nm Ag NPs修饰的iOLEDs性能最好.这是因为,Ag NPs会产生局域表面等离子体共振效应

(local surface plasmon polarity, LSPR),即入射光与金属纳米颗粒自身的振动频率一致时,金属纳米颗粒会对光子能量产生很强的吸收作用.这种强吸收作用诱导并加强了局域激子等离子体耦合电场,是电子注入增强和器件效率大幅提高的主要原因;同时,还抑制表面等离子极化激元模式(surface plasmon polariton mode, SPP)引起的光子能量的损耗,调谐能级匹配.此外,光散射效应也被认为有助于恢复捕获的光通量,从而提高器件的效率.

通过建立电子注入模型,iFOLEDs和iPOLEDs的最大电流效率分别为8.4和95.3 cd/A, EQEs分别为4.0%和21.2%.总而言之,利用简单热蒸发制备Ag NPs可得到高效的iOLEDs,这十分适用于成本、效益兼收的工业制造.

由于范德华力的作用,二硫化钼(MoS₂)在热蒸镀时可形成纳米阵列结构,其产生的光提取效应被认为是柔性iOLED性能提高的主要原因^[52].薄MoS₂层提供了优越的电子注入性能,使载流子注入平衡,可实现较高的电子/光子转换效率.同时,当电流效率从14.0 cd A⁻¹仅略微提高至14.6 cd A⁻¹时,亮度可从100 cd m⁻²大幅增加至5000 cd m⁻²,并且经过500次弯曲后亮度仍然可以保持在97%(初始为500 cd m⁻²),展现了所制器件优异的机械稳定性.

2.3 小结

以上所述器件结构如表1所示.针对iOLEDs中目前存在的问题,如电子注入困难、驱动电压高、器件效率低下等,通过传统工艺在ITO/ETL界面蒸镀或旋涂低功函数的材料、界面偶极层或采用掺杂手段,都可以有效地增强电子的注入,改善器件的性能,这无论对科学研究,还是对商业应用都很有价值.但是,利用溶液法制备的界面偶极层通常需要300°C以上的高温退火才能获得较好的电子注入能力,增加了工艺上的繁琐程度.并且,金属氧化物的表面粗糙度较大,如实现完全覆盖需要较大的厚度,这将导致器件工作电压升高.掺杂法通常使用热蒸镀的手段实现,可以降低电子注入势垒的高度,或者使能带弯曲以减小势垒的宽度,从而形成欧姆接触,可以在一定程度上优化器件的界面性能,这也说明了iOLEDs器件中界面性能决定了电荷注入、传输和重组的效率.如今,通过掺杂ETL提高电子注入已经被广泛应用到各种iOLEDs结构中.随着发展出现的各种微纳结构,在已有的引入界面偶极层

表 1 文献中的iOLEDs器件结构

Table 1 Device structures of iOLEDs in papers

类别	年份	器件结构	参考文献
势垒调控	2006	ITO/EIL/Alq ₃ /DSA-Ph,Rub@MADN/NPB/WO ₃ :NPB/Al ITO/EIL/Alq ₃ /DSA-Ph@MADN/Rub@NPB/NPB/WO ₃ :NPB/Al	[30]
	2009	ITO/TiO ₂ /F8BT/MoO ₃ /Au ITO/ZrO ₂ /F8BT/MoO ₃ /Au	[33]
	2014	ITO/ZnO/PEI/Super yellow/MoO ₃ /Al	[34]
	2014	ITO/ZnO/PEI/Super yellow/WO ₃ /PEDOT:PSS/ZnO/PEI/Super yellow/WO ₃ /Al	[35]
	2018	ITO/ZnO/interlayer/Zn(BTZ) ₂ /DBTPB/ α -NPB/HAT-CN/Al	[36]
	2002	ITO/Li:Bphen/Bphen/Alq ₃ /TPD/F ₄ -YCNQ:TDATA/Au	[40]
	2011	ITO/n-ETL/ETL/Ir(ppy) ₃ :CBP/TAPC/ReO ₃ :TAPC/Al	[41]
	2012	ITO/EIL/SPPO13:TCTA:Firpic/TCTA/MoO ₃ /Al	[42]
	2014	ITO/Interlayer/Bphen/CBP:Ir(ppy) ₃ /TCTA/TAPC/TAPC:MoO ₃ /Ag	[43]
	2018	ITO/ZnO:CsCO ₃ /Bphen/CBP:Ir(ppy) ₃ /Tapc/MoO ₃ /Al	[38]
		ITO/ZnO:CsCO ₃ /PEI/Bphen/CBP:Ir(ppy) ₃ /Tapc/MoO ₃ /Al	
		ITO/ZnO:CsCO ₃ /PEI/Bphen/PEI/CBP:Ir(ppy) ₃ /Tapc/MoO ₃ /Al	
电子隧穿	2001	ITO/F ₄ -YCNQ:TDATA/TPD/Alq ₃ /LiF/Al	[45]
	2014	FTO/ZnO-F/2-ME+EA/F8BT/MoO ₃ /Au	[37]
		FTO/ZnO-R/2-ME+EA/F8BT/MoO ₃ /Au	
	2016	ITO/Al NPs/Bphen:LiF/Alq ₃ /NPB/MoO ₃ /Al ITO/Al NPs/Bphen:LiF/Bphen/CBP:Ir(ppy) ₂ (acac)/TCTA/MoO ₃ /Al	[49]
	2018	ITO/C ₆₀ /Bphen:LiF/Alq ₃ /NPB/MoO ₃ /Al	[50]
		ITO/C ₆₀ /Bphen:LiF/Bphen/CBP:Ir(ppy) ₂ (acac)/TCTA/MoO ₃ /Al	
	2017	ITO/Inprinted ZnO/PEI/Organic/MoO ₃ /Al	[51]
	2019	ITO/ZnO/Ag NPs/Bphen/Alq ₃ /NPB/MoO ₃ /Al	[39]
	2016	ITO/MoS ₂ /Bphen:Cs ₂ CO ₃ /Bphen/ADN:DSA-ph/NPB/MoO ₃ /Al	[52]
	2017	ITO/ZnO:PEI NC/Emissive layer/V ₂ O ₅ /Al	[53]

及掺杂工艺的基础上,通过对电极的修饰可以进一步提高器件的性能,为在多种有机电子/光电器件中实现高效的载流子注入开辟了更多的新途径。

3 iOLEDs的发展趋势与展望

如今,OLEDs屏幕以高对比、广视角的显示特性走进人们的生活。自2017年9月美国苹果(Apple)公司发布以OLEDs面板作为屏幕的旗舰机iPhone X以来,OLEDs屏幕俨然成为了各大品牌高端产品旗舰机型的首选。中国日报网(*China Daily*)发表的报道称,根据群智咨询的统计,2019年AM-OLEDs智能手机面板全球的出货量约4.7亿片,同比增长约8%。在各级政府的大力支持下,中国的OLEDs产业作为高科技新型产业得到了快速的发展,具有OLEDs屏幕的电子产品得到了广泛的普及。

大多数商业化的AM-OLEDs都采用了低温多晶硅

(low temperature poly-silicon, LTPS)TFT背板。尽管LTPS TFT因其高载流子迁移率、高可用性和高稳定性而可作为p型晶体管使用,但它存在工艺复杂、均匀性难以保证等问题,影响OLEDs屏幕的显示性能。因此,为了追求高分辨率且稳定的显示,对iOLEDs的研究是十分必要的。发展至今,基于Richardson-Schottky热注入和Fowler-Nordheim量子隧穿原理的iOLEDs已有了很大的突破。就发光效率而言,经过电子注入层修饰的iOLEDs的器件效率可与使用相同发射层材料的正置结构OLEDs相媲美。此外,也有不少研究针对iOLEDs结构中的其他功能层展开,如通过掺杂HTL层、增加缓冲层等措施增强空穴注入^[54~56];研究发光层材料以提高器件EQE^[57~59];合成新型电极,使载流子复合更加平衡等^[60~64]。

对iOLEDs器件的研究目前存在以下几个问题:(1)各种修饰方法的普遍性还未得到广泛证实及认可,即

同种界面修饰方法对全光谱材料的可行性研究十分稀少; (2) 对iOLEDs的研究仅局限于应用不同的电子注入层修饰ITO阴极, 使器件效率、寿命可与正置结构相媲美, 仍然缺少确定某种修饰方法后iOLEDs器件拓展性研究. 例如, 针对效率、寿命进一步提高, 合成具有合适LUMO能级、适合倒置结构器件的新型传输材料, 并运用至目前十分受业内瞩目的红光、蓝紫光倒置器

件研究.

作为OLEDs高级形式的主动矩阵OLEDs已经广泛应用于智能手机、平板电脑等终端产品, 而市面上主流的非晶硅(a-Si)TFT背板与iOLEDs更加兼容. 由此可见, 集成电路的需求推动了它在显示市场的发展. 相信在未来, iOLEDs能够凭借其优越的性能受到青睐, 给人类提供更低耗、更高清且更健康的显示设备技术.

参考文献

- 1 Tang C W, VanSlyke S A. Organic electroluminescent diodes. *Appl Phys Lett*, 1987, 51: 913–915
- 2 Tang C W, VanSlyke S A, Chen C H. Electroluminescence of doped organic thin films. *J Appl Phys*, 1989, 65: 3610–3616
- 3 Baldo M A, Thompson M E, Forrest S R. High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer. *Nature*, 2000, 403: 750–753
- 4 Helander M G, Wang Z B, Qiu J, et al. Chlorinated indium tin oxide electrodes with high work function for organic device compatibility. *Science*, 2011, 332: 944–947
- 5 Ford W E, Gao D, Knorr N, et al. Organic dipole layers for ultralow work function electrodes. *ACS Nano*, 2014, 8: 9173–9180
- 6 Yang J S, Choo D C, Kim T W, et al. Electron injection mechanisms of green organic light-emitting devices fabricated utilizing a double electron injection layer consisting of cesium carbonate and fullerene. *Thin Solid Films*, 2010, 518: 6149–6152
- 7 Nomura K, Ohta H, Takagi A, et al. Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors. *Nature*, 2004, 432: 488–492
- 8 Wu C C, Chen C W, Lin C L, et al. Advanced organic light-emitting devices for enhancing display performances. *J Display Technol*, 2005, 1: 248–266
- 9 Liu J, Liu C H, She X J, et al. Organic field-effect transistor nonvolatile memories utilizing sputtered C nanoparticles as nano-floating-gate. *Appl Phys Lett*, 2014, 105: 163302
- 10 Liu J, Wu X, Shi X, et al. Highly efficient and stable electron injection layer for inverted organic light-emitting diodes. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 6438–6443
- 11 Jung S H, Nam W J, Han M K. A new voltage-modulated AMOLED pixel design compensating for threshold voltage variation in poly-Si TFTs. *IEEE Electron Device Lett*, 2004, 25: 690–692
- 12 Xu X, Cui Q, Chen S, et al. Integration of solution processed oxide TFTs with normal structure OLEDs for low-voltage operated top-emitting AMOLEDs. *SID Symp Dig Tech Pap*, 2013, 44: 1044–1046
- 13 Hosono H, Kim J, Kamiya T, et al. Novel inorganic electron injection and transport materials enabling large-sized inverted OLEDs driven by oxide TFTs. *SID Symp Dig Techn Pap*, 2016, 47: 401–404
- 14 Baldo M A, O'Brien D F, You Y, et al. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature*, 1998, 395: 151–154
- 15 Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 1990, 347: 539–541
- 16 Ikai M, Tokito S, Sakamoto Y, et al. Highly efficient phosphorescence from organic light-emitting devices with an exciton-block layer. *Appl Phys Lett*, 2001, 79: 156–158
- 17 Wang X, Shi C, Guo Q, et al. Highly efficient inverted organic light-emitting diodes using composite organic heterojunctions as electrode-independent injectors. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 8731–8737
- 18 Lee H, Kang C M, Park M, et al. Improved efficiency of inverted organic light-emitting diodes using tin dioxide nanoparticles as an electron injection layer. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 1977–1981
- 19 Dobbertin T, Werner O, Meyer J, et al. Inverted hybrid organic light-emitting device with polyethylene dioxythiophene-polystyrene sulfonate as an anode buffer layer. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 5071–5073
- 20 Gao X D, Zhou J, Xie Z T, et al. Mechanism of charge generation in p-type doped layer in the connection unit of tandem-type organic light-emitting devices. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 083304
- 21 Zhang Y, Aziz H. Very high efficiency phosphorescent organic light-emitting devices by using rough indium tin oxide. *Appl Phys Lett*, 2014, 105: 013305
- 22 Wu Q H. Progress in modification of indium-tin oxide/organic interfaces for organic light-emitting diodes. *Crit Rev Solid State Mat Sci*, 2013, 38: 318–352

- 23 Simmons J G. Richardson-Schottky effect in solids. *Phys Rev Lett*, 1965, 15: 967–968
- 24 Wintlet H J. Schottky injection currents in insulators: The effect of space charge on the time dependence. *IEEE Trans Elect Insul*, 1977, EI-12: 424–428
- 25 Lenz T, Richter M, Matt G J, et al. Charge transport in nanoparticulate thin films of zinc oxide and aluminum-doped zinc oxide. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 1468–1472
- 26 Lenzlinger M, Snow E H. Fowler–Nordheim tunneling into thermally grown SiO₂. *J Appl Phys*, 1969, 40: 278–283
- 27 Hattori Y, Taniguchi T, Watanabe K, et al. Determination of carrier polarity in Fowler–Nordheim tunneling and evidence of Fermi level pinning at the hexagonal boron nitride/metal interface. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 11732–11738
- 28 Tian Y, Jiang L, Zhang X, et al. Trap-assisted transition between Schottky emission and Fowler–Nordheim tunneling in the interfacial-memristor based on Bi₂S₃ nano-networks. *AIP Adv*, 2018, 8: 035105
- 29 Hung L S, Tang C W. Interface engineering in preparation of organic surface-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 3209–3211
- 30 Chu T Y, Chen J F, Chen S Y, et al. Comparative study of single and multiemissive layers in inverted white organic light-emitting devices. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 113502
- 31 Bolink H, Coronado E, Repetto D, et al. Inverted solution processable OLEDs using a metal oxide as an electron injection contact. *Adv Funct Mater*, 2008, 18: 145–150
- 32 Meyer J, Winkler T, Hamwi S, et al. Transparent inverted organic light-emitting diodes with a tungsten oxide buffer layer. *Adv Mater*, 2008, 20: 3839–3843
- 33 Tokmoldin N, Griffiths N, Bradley D D C, et al. A hybrid inorganic-organic semiconductor light-emitting diode using ZrO₂ as an electron-injection layer. *Adv Mater*, 2009, 21: 3475–3478
- 34 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. *Adv Mater*, 2014, 26: 2750–2754
- 35 Höfle S, Schienle A, Bernhard C, et al. Solution processed, white emitting tandem organic light-emitting diodes with inverted device architecture. *Adv Mater*, 2014, 26: 5155–5159
- 36 Hirohiko F, Tsubasa S, Toshimitsu T, et al. Long-lived flexible displays employing efficient and stable inverted organic light-emitting diodes. *Adv Mater*, 2018, 30: 1706768
- 37 Lee B R, Jung E D, Park J S, et al. Highly efficient inverted polymer light-emitting diodes using surface modifications of ZnO layer. *Nat Commun*, 2014, 5: 4840
- 38 Zhou T, Ling Z T, Tang Z Y, et al. Efficient solution-processed inverted organic light-emitting diodes by using polyethyleneimine as interface layer. *Phys Status Solidi A-Appl Mat*, 2018, 215: 1800138
- 39 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. *ACS Appl Mater Inter*, 2019 11: 9251–9258
- 40 Zhou X, Pfeiffer M, Huang J S, et al. Low-voltage inverted transparent vacuum deposited organic light-emitting diodes using electrical doping. *Appl Phys Lett*, 2002, 81: 922–924
- 41 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. *Org Electron*, 2011, 12: 1763–1767
- 42 Chen J, Shi C, Fu Q, et al. Solution-processable small molecules as efficient universal bipolar host for blue, green and red phosphorescent inverted OLEDs. *J Mater Chem*, 2012, 22: 5164–5170
- 43 Liu W, Liu S, Yu J, et al. Efficient inverted organic light-emitting devices with self or intentionally Ag-doped interlayer modified cathode. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 093305
- 44 Pfeiffer M, Leo K, Zhou X, et al. Doped organic semiconductors: Physics and application in light emitting diodes. *Org Electron*, 2003, 4: 89–103
- 45 Zhou X, Pfeiffer M, Blochwitz J, et al. Very-low-operating-voltage organic light-emitting diodes using a p-doped amorphous hole injection layer. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 410–412
- 46 Kiy M, Biaggio I, Koehler M, et al. Conditions for ohmic electron injection at the Mg/Alq₃ interface. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 4366–4368
- 47 Yao L, Li L, Qin L, et al. Efficient small molecular organic light emitting diode with graphene cathode covered by a Sm layer with nano-hollows and n-doped by Bphen:Cs₂CO₃ in the hollows. *Nanotechnology*, 2016, 28: 105201
- 48 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. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 153306
- 49 Lou X, Wang X X, Liu C H, et al. Small-sized Al nanoparticles as electron injection hotspots in inverted organic light-emitting diodes. *Org Electron*, 2016, 28: 88–93
- 50 Lu Z H, Hu J X, Zhong Y N, et al. Carrier injection in organic electronics: Injection hotspot effect beyond barrier reduction effect. *Appl Phys Lett*, 2018, 113: 043302

- 51 Zhao X D, Li Y Q, Xiang H Y, et al. Efficient color-stable inverted white organic light-emitting diodes with outcoupling-enhanced ZnO Layer. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 2767–2775
- 52 Guo K, Si C, Han C, et al. High-performance flexible inverted organic light-emitting diodes by exploiting MoS₂ nanopillar arrays as electron-injecting and light-coupling layers. *Nanoscale*, 2017, 9: 14602–14611
- 53 Kacar R, Mucur S, Yildiz F, et al. Highly efficient inverted organic light emitting diodes by inserting zinc oxide/polyethyleneimine (ZnO:PEI) nano-composite interfacial layer. *Nanotechnology*, 2017, 28: 245204
- 54 Hou J, Wu J, Xie Z, et al. Efficient inverted top-emitting organic light-emitting diodes using ultrathin MoO₃/C₆₀ bilayer structure to enhance hole injection. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 203508
- 55 Small C E, Tsang S W, Kido J, et al. Origin of enhanced hole injection in inverted organic devices with electron accepting interlayer. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 3261–3266
- 56 Zhou X, Blochwitz-Nimoth J, Pfeiffer M, et al. Inverted transparent multi-layered vacuum deposited organic light-emitting diodes with electrically doped carrier transport layers and coumarin doped emissive layer. *Synth Met*, 2003, 138: 193–196
- 57 Wang Z, Lou Y, Naka S, et al. High efficiency rubrene based inverted top-emission organic light emitting devices with a mixed single layer. *J Lumin*, 2010, 130: 1198–1202
- 58 Wang Q, Deng Z, Chen J, et al. Realization of blue, green, and white inverted microcavity top-emitting organic light-emitting devices based on the same emitting layer. *Opt Lett*, 2010, 35: 462–464
- 59 Liu J, Shi X, Wu X, et al. Achieving above 30% external quantum efficiency for inverted phosphorescence organic light-emitting diodes based on ultrathin emitting layer. *Org Electron*, 2014, 15: 2492–2498
- 60 Yanagi H, Kim K B, Koizumi I, et al. Low threshold voltage and carrier injection properties of inverted organic light-emitting diodes with [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺(4e⁻) cathode and Cu_{2-x}Se anode. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 18379–18384
- 61 Jeong J A, Lee J Y, Kim H K. Inverted OLED with low resistance IZO–Ag–IZO top anode prepared by linear FTS system at room temperature. *Electrochem Solid State Lett*, 2009, 12: J105–J108
- 62 Lu M, De Bruyn P, Nicolai H T, et al. Hole-enhanced electron injection from ZnO in inverted polymer light-emitting diodes. *Org Electron*, 2012, 13: 1693–1699
- 63 Najafabadi E, Knauer K A, Haske W, et al. High-performance inverted top-emitting green electrophosphorescent organic light-emitting diodes with a modified top Ag anode. *Org Electron*, 2013, 14: 1271–1275
- 64 Liu S W, Su T H, Chang P C, et al. ITO-free, efficient, and inverted phosphorescent organic light-emitting diodes using a WO₃/Ag/WO₃ multilayer electrode. *Org Electron*, 2016, 31: 240–246

Summary for “倒置有机发光二极管中电子注入的研究及发展”

Progress and outlook on electron injection in inverted organic light-emitting diodes

Huihui Jiang^{1,2}, Jing Xiao^{1*}, Zhaoyang Yin^{1,2}, Lian Zhang¹, Hongfang Yang¹, Xu Gao² & Suidong Wang²

¹ School of Physics and Electronic Engineering, Taishan University, Taian 271000, China;

² Jiangsu Key Laboratory for Carbon-Based Functional Materials & Devices, Institute of Functional Nano & Soft Materials (FUNSOM), Soochow University, Suzhou 215123, China

* Corresponding author, E-mail: xiaojingzx@163.com

With the rapid development of science and technology, the traditional cathode ray tube (CRT) that was invented at the end of the 20th century has revealed significant deficiencies such as high power consumption and large volume. In the second-generation flat panel display technology, i.e., liquid crystal display (LCD) technology, deficiencies related to high cost and relatively mediocre response speed still exist. Users' dissatisfaction with LCDs subsequently led to the invention of organic light-emitting diode (OLED) displays. They were introduced to the public with wide-angle vision, high color contrast, fast response speed, low power consumption, and low cost. Most commercial active matrix OLEDs use low-temperature polysilicon (LTPS) thin-film transistor (TFT) backplanes. Although LTPS TFT can be used as a p-type transistor owing to its high carrier mobility, high availability, and high stability, it has problems of complex processing and uniformity being difficult to guarantee, which affect the display performance of OLEDs screens. Therefore, to pursue high resolution and stable display, research on inverted OLEDs (iOLEDs) is vital. The bottom cathodes of iOLEDs are connected to the drains of n-type TFTs for realizing better integrated circuits. In addition, indium tin oxide (ITO) has a high surface work function (approximately 4.8 eV), and for most organic electron transport layer (ETL) materials, the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) is 2.5–3.5 eV. Therefore, for the structure of inverted bottom cathode OLEDs, there is an extremely high electron injection barrier (approximately 2 eV at the ITO/ETL interface), which becomes the main factor hindering the realization of high-performance iOLEDs. Based on two injection theories, i.e., Richardson–Schottky (RS) thermal injection and Fowler–Nordheim (FN) quantum tunneling, three methods have been introduced to achieve high-performance iOLEDs: (1) The most conventional method is barrier regulation, which involves the insertion of a low-work-function material at the ITO/ETL interface to reduce the electron injection barrier, and then coating of the surface with highly active metal materials such as Mg- and Li-doped ETL or with metal oxides as the interfacial dipole layer. However, metals with high activity and low work functions are easily degraded in water and oxygen environments, thereby affecting device stability. Moreover, metal oxides have advantages such as good mechanical and electrical stability, low cost, visible light transparency, excellent environmental stability, and good charge-transport characteristics. Barrier regulation has developed into a mainstream modification method. (2) The use of doping technology enhances electron injection to ensure that the injection barrier is reduced or does not change significantly. On the later, an electron injection layer (EIL) prepared by the doping method generates ohmic contacts by tunneling through the thin barrier formed by the space charge layer, which can achieve very effective carrier injection in organic semiconductor devices, allowing the device to reach a very low operating voltage while maintaining high quantum efficiency. (3) The construction of micro- and nano-sized structures at the interface based on the interfacial dipole layer or doping system enables electron tunneling under certain conditions, thereby improving injection. Finally, a brief view of the development trend of iOLEDs is presented.

inverted organic light-emitting diodes, low work function, interface dipole layer, electron injection, doping, interface modification

doi: [10.1360/TB-2020-1157](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1157)