

文章编号: 1000-7032(2023)01-0129-11

## 基于弱取向生长多晶薄膜的 OLED 研究进展

刘奕君<sup>1,2</sup>, 朱 峰<sup>1,2\*</sup>, 闫东航<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室, 吉林 长春 130022;

2. 中国科学技术大学 应用化学与工程学院, 安徽 合肥 230026)

**摘要:** 有机晶体材料中分子排列规则,形成长程有序、缺陷态密度低的结构,相对于非晶态材料具有很好的热稳定性、化学稳定性以及高的载流子迁移率,使得有机晶体材料在发展高性能 OLED 方面具有巨大的潜力。本文总结了近期利用弱取向生长技术发展的多晶薄膜 OLED(C-OLED)系列工作。从最初单晶层绿光器件发展到多层掺杂深蓝光器件,C-OLED 证实晶态有机半导体路线可以实现有效发光,器件表现出低启亮电压、低工作电压、高光输出、高功率效率和低焦耳热损耗等优越特性。

**关键词:** 有机发光二极管; 多晶薄膜; 弱取向生长

中图分类号: TN312.8 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20220315

## Research Progresses on Polycrystalline Thin-film Organic Light-emitting Diodes Based on Weak-epitaxy-growth Technique

LIU Yijun<sup>1,2</sup>, ZHU Feng<sup>1,2\*</sup>, YAN Donghang<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

2. School of Applied Chemistry and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

\* Corresponding Author, E-mail: zhufeng@ciac.ac.cn

**Abstract:** Organic crystalline materials possess ordered molecular arrangement, forming structures with long-range order and low density of defect states. These properties result in good thermal stability, chemical stability and high carrier mobility compared to organic amorphous materials, making organic crystalline materials have great potential in developing high-performance OLEDs. This paper reviews the recent progress on crystalline thin-film OLEDs (C-OLEDs) based on weak-epitaxy-growth(WEG) technique. From the initial single crystalline layer green-emission device to multi-layer doped deep-blue-emission device, C-OLEDs have proved the crystalline organic semiconductor route is capable of realizing efficient light emitting, and the devices have achieved superior characteristics of low turn-on voltage, low operating voltage, high photon output, high power efficiency and low Joule heat loss.

**Key words:** organic light-emitting diodes; crystalline thin-films; weak-epitaxy-growth

### 1 引 言

有机发光二极管(Organic light-emitting diodes, OLED)具有自发光、轻薄、柔性、节能、响应快、色域广等优势,是一种极具竞争力的新型显

示技术。有机电致发光现象可追溯到20世纪60年代,1963年,Pope等<sup>[1]</sup>首次在单晶蒽及其掺杂体系中观察到有机电致发光现象。由于蒽单晶的厚度达到几十微米,只有当驱动电压施加到400 V时才能观察到微弱的蓝光。有机单晶制备方法

收稿日期: 2022-08-30; 修订日期: 2022-09-13

基金项目: 科技部重点研发计划(2017YFA0204704)

Supported by the National Key R&D Program of China (2017YFA0204704)

和单晶发光所需的高工作电压使得早期的有机单晶发光器件没有得到工业界的密切关注。直到 1987 年,美国科达实验室的 Tang 和 VanSlyke<sup>[2]</sup>发明了以有机无定形(非晶态)材料 8-羟基喹啉铝( $\text{Alq}_3$ )为发光层的新型三明治器件结构,器件表现出低电压、高亮度的特征,其功率效率和外量子效率分别达到  $1.5 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$  和  $1.0\%$ ,引起了学术界和工业界的广泛兴趣。随后非晶材料以其成膜性好、利于大面积加工的特点成为极具竞争力的显示技术方案。相对于非晶态材料,有机晶态材料分子空间排布规则有序,具有很好的热稳定性和化学稳定性,具有远高于非晶材料的载流子迁移率。这些优良的特性使有机晶态材料在光电器件领域具有巨大的应用潜力,是先进光电器件的优良载体。

目前基于有机晶态材料的发光器件工作主要集中在单晶 OLED<sup>[1, 3-10]</sup>、多晶薄膜 OLED<sup>[11-16]</sup>、有机发光晶体管(Organic light-emitting transistors, OLET)<sup>[17-21]</sup>、有机光电泵浦激光<sup>[22-24]</sup>和光电性质研究<sup>[25-33]</sup>等。弱取向外延生长(Weak-epitaxy-growth, WEG)<sup>[34-36]</sup>是 2007 年闫东航研究组提出的一种基于真空物理气相沉积技术制备有机多晶薄膜的方

法。如图 1 所示,WEG 是在有机半导体和非晶衬底(如  $\text{SiO}_2$ 、导电聚合物等)之间引入一层能够层状生长的有机棒状小分子诱导层(如六联苯( $p$ -6P)等),使半导体层分子受诱导作用进行取向生长。传统有机外延生长早期借鉴无机分子束外延,使用单晶衬底在低温和室温下进行,衬底与分子间的相互作用强于分子与分子间的相互作用。WEG 则是在非晶衬底高温条件下进行分子生长,外延层分子与基底之间的相互作用小于分子与分子之间的作用力,即“弱”外延,使得沉积的有机分子在服从“扩散-聚集限制”生长规律的同时受诱导层作用进行取向生长,形成大面积、连续、高质量的多晶有机薄膜。外延层需要满足与诱导层匹配的要求,实现有晶格匹配关系的有公度外延或沟道匹配关系的无公度外延。WEG 方法是一种真空沉积技术,可以精确控制薄膜生长的厚度,形成具有分子级平滑度的多晶薄膜,并且可以直接连接后续的电极蒸镀和器件集成。所以,WEG 与现有的 OLED 工业制备方法和高真空蒸镀设备有很好的兼容性,利于实现工业级大面积制备,利用 WEG 方法制备的多晶薄膜 OLED 有望发展成为器件技术。

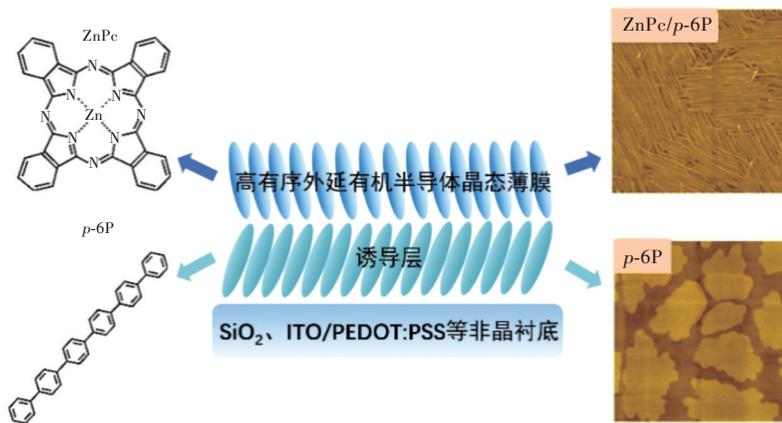


图 1 分子弱取向外延生长示意图<sup>[34-36]</sup>

Fig.1 Schematic of weak-epitaxy-growth<sup>[34-36]</sup>

基于 WEG 方法,不同光色、不同器件结构的多晶薄膜 OLED 在近几年得到系列探索,该类器件不但实现了有效发光,而且展现出低工作电压、高光子输出等优越特性。本文聚焦基于 WEG 方法制备的多晶有机薄膜 OLED (Crystalline OLED, C-OLED),总结了 WEG C-OLED 的早期工作和研究进展,包括 WEG C-OLED 发光路线的器件结构设计、器件性能优化、器件评估方法等。

## 2 WEG C-OLED 的器件结构发展

8-羟基喹啉铝( $\text{Alq}_3$ )是一种经典的绿色荧光发射有机材料。Yang 等利用 WEG 方法<sup>[13]</sup>以  $p$ -6P 为诱导层(图 2(a))成功外延生长了  $\text{Alq}_3$  高质量连续多晶薄膜(图 2(b)~(e)),并基于该多晶薄膜首次制备了 WEG C-OLED 器件。器件采用简单的单发光层结构,结构如图 2(g)所示,在 ITO/PEDOT:PSS(氧化锡锡/聚(3,4-乙炔二氧噻吩)-

聚苯乙烯磺酸)导电基底上外延生长  $\text{Alq}_3$  多晶薄膜后,直接蒸镀 LiF 和 Al 电极形成完整的 OLED 器件。这样保证了有机多晶薄膜与两个电极之间的有效接触,可以实现载流子均匀而高效的注入。 $p$ -6P 诱导层与  $\text{Alq}_3$  的 HOMO (Highest occupied molecular orbital,最高占据分子轨道)能级匹配良好,有利于空穴传输。器件启亮电压仅为 2.8 V,归因于对晶体发光层厚度的精确控制以及有效的

载流子注入。如图 2(h)、(i)所示,器件在 518 nm 处表现出稳定均匀的面发光,外量子效率(External quantum efficiency, EQE)最高达到 1.44%,实现了有效的绿色发光。更重要的是,与同时制备的相同结构的非晶 OLED (Amorphous OLED, A-OLED) 相比,器件  $T_{50}$  (亮度衰减到一半的时间)提高了两个量级(图 2(j)),表现出有机晶态材料在提升 OLED 稳定性方面的潜在优势。

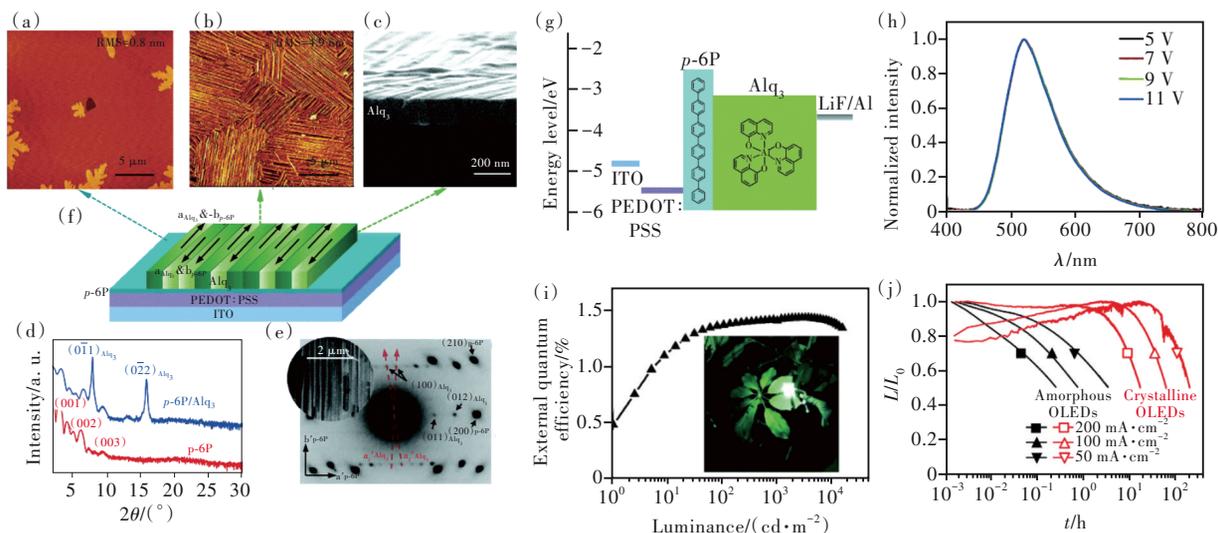


图 2 (a)~(b) $p$ -6P 和 6 nm  $p$ -6P/80 nm  $\text{Alq}_3$  多晶薄膜的 AFM 图;(c)6 nm  $p$ -6P/150 nm  $\text{Alq}_3$  多晶薄膜的扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)横截图;(d)多晶薄膜的面外 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)图;(e)多晶薄膜的选区电子衍射(selected area electron diffraction, SAED)图;(f) $p$ -6P/ $\text{Alq}_3$  多晶薄膜的堆叠模式示意图;(g)C-OLED 的材料分子结构式和能级图;(h)不同电压下多晶薄膜 OLED 的电致发光光谱;(i)多晶薄膜 OLED 的 EQE 随亮度变化,插图为  $\text{Alq}_3$  C-OLED 发光状态的照片;(j)不同电流密度下非晶器件和多晶薄膜器件的亮度衰减曲线<sup>[13]</sup>。

Fig. 2 (a)–(b) Atomic force microscope (AFM) images of  $p$ -6P and 6 nm  $p$ -6P/80 nm  $\text{Alq}_3$  crystalline thin film. (c) Scanning electron microscope (SEM) image of 6 nm  $p$ -6P/80 nm  $\text{Alq}_3$  crystalline thin film. (d) Out-of-plane XRD patterns of crystalline thin films. (e) Selected area electron diffraction (SAED) patterns of the crystalline film. (f) Schematic packing diagram of the  $p$ -6P/ $\text{Alq}_3$  crystalline film. (g) Molecular structures and energy band diagram of the C-OLED. (h) Electroluminescence (EL) spectra of  $\text{Alq}_3$  C-OLED. (i) EQE as a function of luminance. The inset shows a photograph of an operating  $\text{Alq}_3$  C-OLED. (j) Time-dependent luminance evolutions of amorphous OLEDs and C-OLEDs<sup>[13]</sup>.

虽然单层 C-OLED 器件的制备过程简单,但往往面临着载流子传输不平衡、载流子复合区域靠近电极、易发生激子猝灭等问题,而多层结构可以有效克服这些困难<sup>[6]</sup>。如前所述,WEG 方法可以逐层生长不同晶体材料,并保证晶体发光部分与电极的良好接触,因此适合用来制备多层结构的多晶薄膜器件。如图 3(a)~(d)所示,在 WEG  $\text{Alq}_3$  器件中引入了  $\text{AlmND}_3$  晶态薄膜层后, $\text{AlmND}_3$  与  $\text{Alq}_3$  可以进行良好的异质外延交替生长,形成高质量大面积连续的外延多晶薄膜,并制备 C-OLED 发光器件<sup>[14]</sup>。 $\text{AlmND}_3$  多晶薄膜的最

低未占据分子轨道(Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)能级可以在晶态器件中形成一个电子势阱来减弱电子传输能力(图 3(e)),进而改善  $\text{Alq}_3$  晶态薄膜中的电子空穴平衡传输。更重要的是, $\text{AlmND}_3$  晶态薄膜层的加入可以将激子限制在远离电极的区域以减少激子的猝灭。优化后的晶态器件电流效率为  $7.80 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ ,EQE 达到 2.41%(图 3(f)~(i)),器件表现出均匀明亮的绿光发射,说明多层晶态薄膜结构能够有效调节器件的载流子传输过程,实现电子空穴的相对平衡传输。

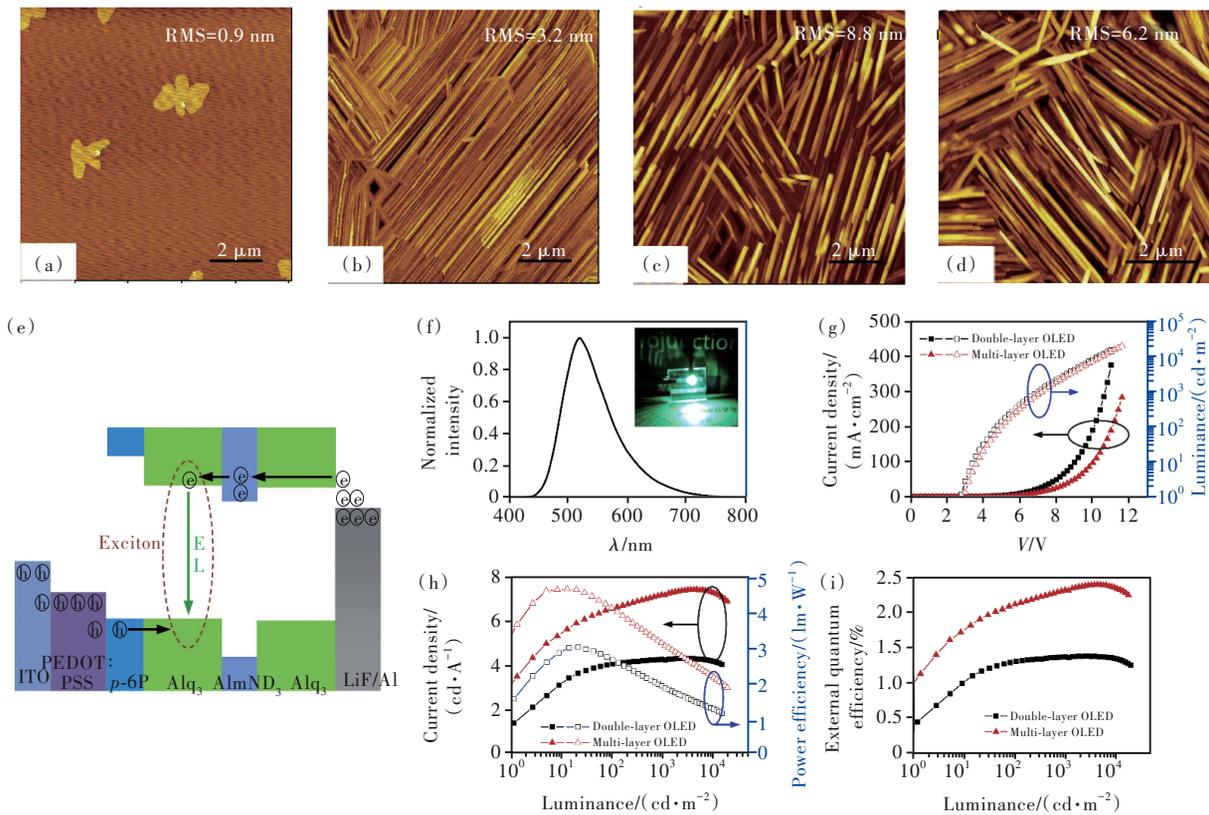


图3 (a)~(d)弱取向向外延生长  $\text{Alq}_3$  多晶薄膜的 AFM 图;(e)多层 C-OLED 中的载流子和激子示意图;(f)C-OLED 的电致发光光谱,插图为工作状态下多晶薄膜器件的照片;(g)C-OLED 的  $J$ - $V$ - $L$  性能特征;(h)C-OLED 的电流效率-亮度曲线和功率效率-亮度曲线;(i)C-OLED 的 EQE-亮度曲线<sup>[14]</sup>。

Fig. 3 (a)–(d) Atomic force microscope (AFM) images of WEG  $\text{Alq}_3$  crystalline thin films. (e) Schematic diagram of carriers and excitons' processes in the multi-layer C-OLED. (f) Electroluminescence spectra of C-OLED. The inset shows photograph of an operating multi-layer crystalline OLED. (g)  $J$ - $V$ - $L$  characteristics of C-OLED. (h) Current efficiency (CE) and power efficiency (PE) of C-OLED as a function of luminance. (i) EQE of C-OLED as a function of luminance<sup>[14]</sup>.

### 3 WEG 深蓝 OLED 及器件结构优化

由于蓝光材料的宽带隙特征,蓝光 OLED 的性能(效率、稳定性等)通常不如红光和绿光 OLED,因此开发高效蓝光 OLED,尤其是深蓝 OLED 是发展 OLED 显示技术的紧迫问题。

2020 年, Liu 等<sup>[15]</sup>设计了基于蓝光  $\rho$ -DPPI 荧光分子(图 4(a)、(b))的多层结构 WEG C-OLED 器件。该器件采用 BP1T 作为诱导层, BP1T 在硅片和 ITO/PEDOT:PSS 上都呈现良好的层状生长规律。除此之外,如图 4(c)、(d)所示,它具有合适的 HOMO 能级和良好的空穴传输性能<sup>[37]</sup>,不仅可以诱导后续多晶薄膜生长,更能作为空穴传输层来提升空穴注入效率。如图 4(e)~(j)所示,  $\rho$ -DPPI 分子在诱导层上生长出高质量的多晶薄膜。相比于非晶的  $\rho$ -DPPI,多晶薄膜 OLED 表现出窄化的光谱和蓝移现象,有利于制备深蓝光器件。电子

传输层和空穴传输层的存在可以解决正负电极的功函与有机材料载流子能级的双向匹配问题,使得电子和空穴的注入更加高效。类似地,基于  $\rho$ -DPPI 的 WEG C-OLED 器件额外引入了电子传输层以解决负电极的费米能级与有机材料 LUMO 的匹配问题,使得电子注入更加高效。由于 WEG 多晶薄膜是在高温下直接蒸镀而成,器件能够直接在生长完多晶薄膜后进行电子传输层的蒸镀。如图 4(k)~(n)所示,该多晶薄膜器件表现出明亮的深蓝光发射,国际照明委员会(Commission Internationale de l'Eclairage, CIE)色坐标约为(0.15, 0.11),接近标准蓝光。得益于合适的能级设计构建,器件的启亮电压低至 2.80 V,实现了高效的载流子注入,同时器件呈现出低驱动电压的特征。器件最大亮度约为  $15\,000\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ ,最大电流效率为  $4.5\text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ ,功率效率为  $4.1\text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ ,EQE 为 4.1%。即使在  $1\,000\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$  亮度下,电流效率、功率效率和

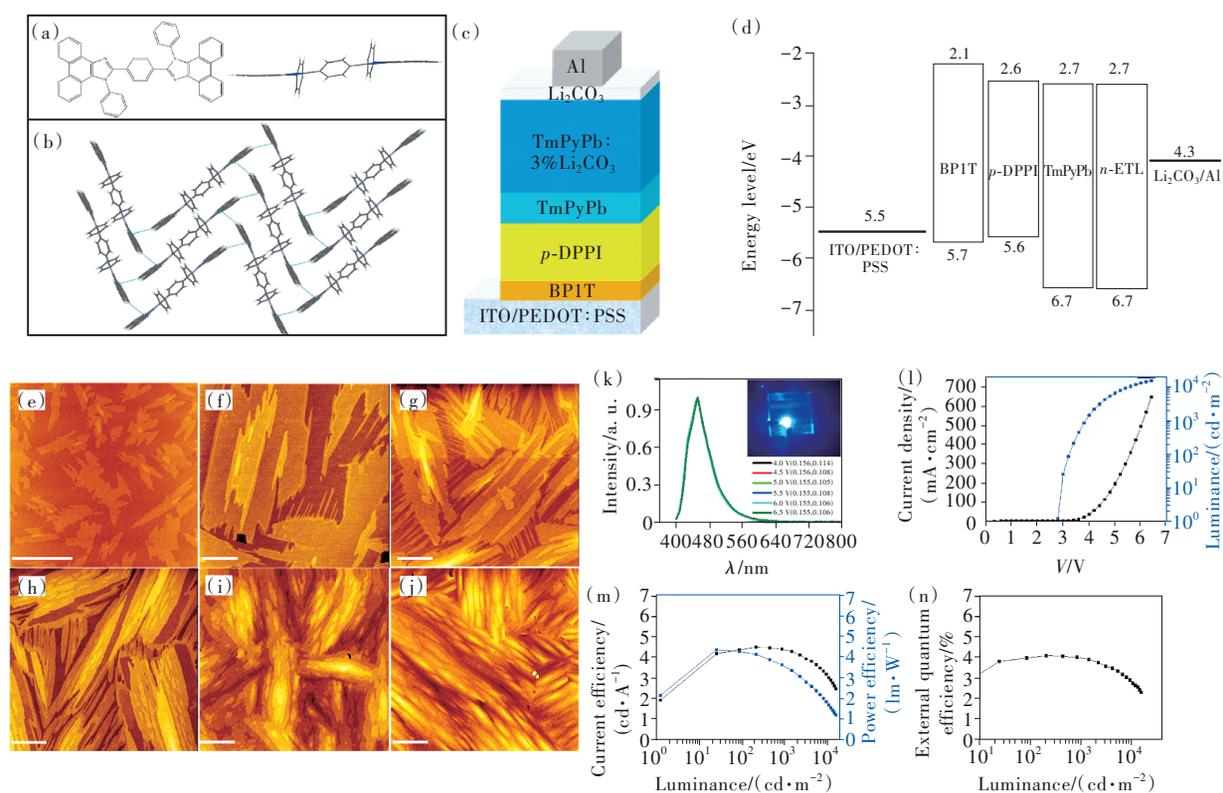


图 4 (a) $\rho$ -DPPI 分子结构式和分子构象; (b) $\rho$ -DPPI 的晶体堆积形式; (c)C-OLED 的器件结构示意图; (d)C-OLED 的器件能级示意图; (e)6.6 nm 厚的 BP1T 多晶薄膜 AFM 图; (f)~(j) 不同厚度的  $\rho$ -DPPI 多晶薄膜 AFM 图; (k) 不同电压下 C-OLED 的电致光谱, 插图为工作状态下多晶薄膜 C-OLED 器件的照片, 照片中的样品尺寸为 30 mm  $\times$  30 mm; (l) C-OLED 的  $J$ - $V$ - $L$  曲线; (m) C-OLED 的电流效率-亮度曲线和功率效率-亮度曲线; (n) C-OLED 的 EQE-亮度曲线<sup>[15]</sup>。

Fig. 4 (a) Chemical structure and molecular conformation of  $\rho$ -DPPI. (b) Interlayer herringbone packing of  $\rho$ -DPPI molecules. (c) Schematic illustration of the device architecture. (d) Schematic illustration of the energy level diagram. (e) AFM images of 6.6-nm thick BP1T film. (f)~(j) AFM images of  $\rho$ -DPPI film with different thickness grown on BP1T inducing layer. (k) Normalized EL spectra of C-OLED at different driving voltages. The inset: photograph of C-OLED operating under ambient conditions. The size of the sample shown in the inset is 30 mm  $\times$  30 mm. (l) Current density-voltage-luminance ( $J$ - $V$ - $L$ ) characteristics of C-OLED. (m) Current efficiency and power efficiency versus luminance curves of C-OLED. (n) EQE-luminance of C-OLED<sup>[15]</sup>.

EQE 依然可以保持在  $4.5 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 、 $3.4 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$  和 3.9%。该工作说明多晶薄膜作为发光层可以实现有效的蓝光发射。

#### 4 掺杂 WEG 深蓝光 OLED

主客体掺杂体系可以有效提高 OLED 器件的性能以及调控发光器件的光色, 是半导体科学技术与非晶薄膜 OLED 器件发展中形成的重要方法<sup>[38-39]</sup>。将掺杂方法引入晶态 OLED 器件的制备能大幅拓宽多晶薄膜路线的适用范围, 提高发光性能<sup>[40]</sup>。

Xin 等<sup>[16]</sup>利用 WEG 方法制备了一种基于氟代菲并咪唑化合物 2FPPICz<sup>[41]</sup>的多晶薄膜。如图 5(a)~(b), 在 BP1T 诱导层上, 2FPPICz 可以外延

生长出连续的多晶薄膜, 单个 BP1T 晶畴内生长的 2FPPICz 晶条只有单一取向, 不同晶畴之间的 2FPPICz 条状晶体可以实现平滑的融合、连接。XRD 表征结果(图 5(d))证明了外延薄膜的结晶性。图 5(c)说明在经过 PEDOT:PSS 修饰的 ITO 基底上, 2FPPICz 外延晶态薄膜即使在近  $1 \mu\text{m}$  的厚度下依然可以保持充分融合连接的晶条形状。如图 5(f)、(g)所示, 经过飞行时间法(Time of light, TOF)测试, 2FPPICz 多晶薄膜的空穴和电子迁移率分别约为  $0.10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  和  $0.015 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 远高于一般非晶态薄膜的迁移率 ( $10^{-8} \sim 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )。高迁移率能够促进载流子运输过程, 提高激子复合效率, 进而带来高电导率, 降低整个器件的串联电阻和驱动电压, 有利于

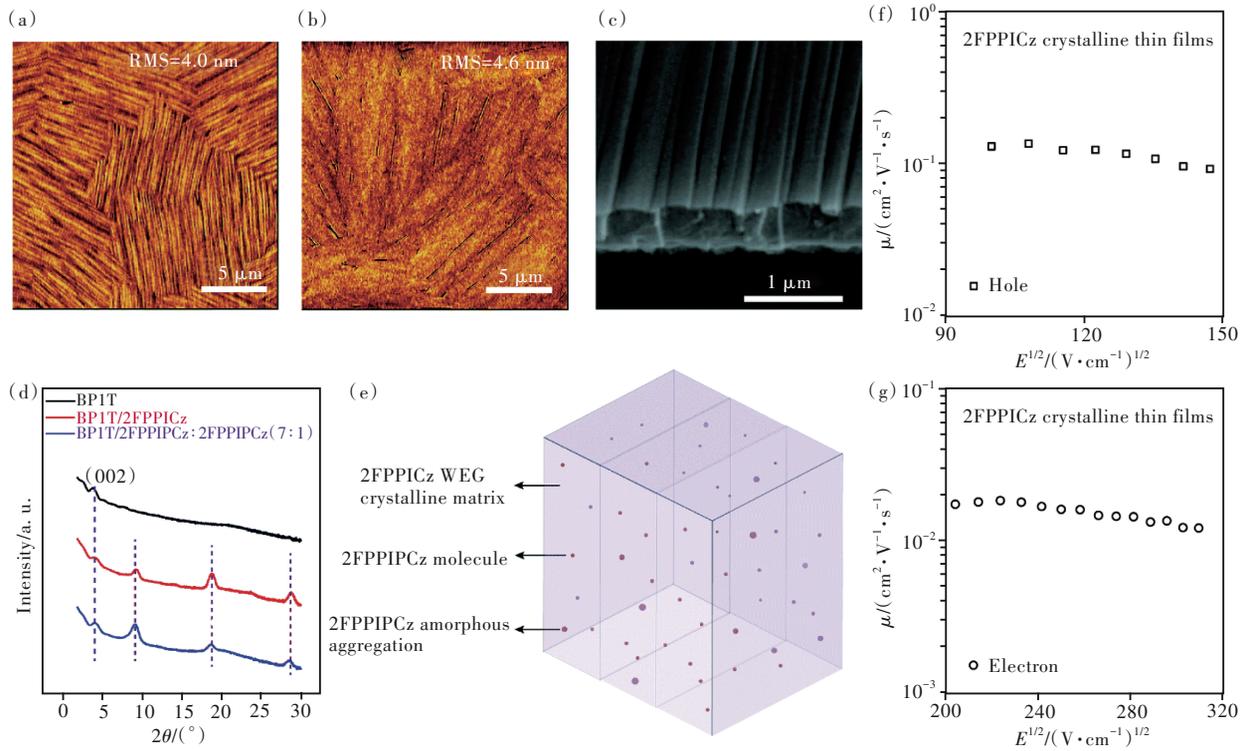


图 5 (a)40 nm 2FPPICz 外延多晶薄膜的 AFM 图; (b)40 nm 掺杂外延多晶薄膜的 AFM 图; (c)约 0.6  $\mu\text{m}$  厚 2FPPICz 外延多晶薄膜的 SEM 横截图; (d)BP1T、外延 2FPPICz 和掺杂多晶 2FPPICz 薄膜的面外 XRD 图; (e)掺杂外延多晶薄膜示意图; (f)空穴迁移率对电场强度的依赖关系曲线; (g)电子迁移率对电场强度的依赖关系曲线<sup>[16]</sup>。

Fig. 5 (a) AFM images of the 40 nm WEG 2FPPICz crystalline thin films. (b) AFM images of the doped crystalline thin films. (c) Scanning electron microscope (SEM) image of a cross-section profile of the 0.6  $\mu\text{m}$  thick 2FPPICz crystalline thin film. (d) Out-of-plane XRD patterns of BP1T, WEG 2FPPICz, and doped WEG 2FPPICz crystalline thin films. (e) Schematic illustration of the doped WEG crystalline thin film. (f) Hole mobility plotted with respect to  $E^{1/2}$ . (g) Electron mobility plotted with respect to  $E^{1/2}$ <sup>[16]</sup>.

构筑高效 OLED 器件。如图 6(a)~(e) 所示, 基于 2FPPICz 的多晶薄膜 OLED 表现出明亮均匀的深蓝光发射, CIE 坐标为 (0.162, 0.029), 最大 EQE 为 1.6%。

如前所述, 掺杂是非晶器件中常用的一种制备器件策略, 引入合适的高效客体材料能够显著提升器件效率。2FPPICz 材料的分子结构与 2FPPICz 类似, 且具有更高的荧光量子产率, 适合作为客体材料进行掺杂。高效率客体与深蓝光高迁移率主体的结合更有利于实现有效发光。由于利用 WEG 方法制备掺杂多晶薄膜只需要在制备过程中使不同材料共蒸发即可, 因此选择的材料不受升华温度的限制, 掺杂浓度也可以通过蒸发设备的晶振进行精确控制。图 5(d) 描绘了掺杂薄膜和未掺杂薄膜的 XRD 曲线, 二者的一致性说明在进行掺杂后, 薄膜依然保持着高度有

序的特征, 掺杂并未改变薄膜的晶体结构。如图 7(a)~(d) 所示, 进行掺杂后, 器件的最大亮度和 EQE 分别由 1 100  $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$  和 1.6% 上升到 8 007  $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$  和 2.68%。器件呈现明亮的深蓝色发射, 开启电压仅为 3.0 V, 即使在 1 000  $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$  亮度下驱动电压也仅为 4.1 V, CIE 色坐标为 (0.158, 0.034), 是深蓝光 OLED 中 CIE<sub>y</sub> 最小值之一。相比于传统的非晶 OLED, 该掺杂 OLED 具有更低的驱动电压。这说明 WEG C-OLED 可以实现主客体掺杂路线, 为未来高效器件的制备打下了良好的基础。晶态有机材料的高迁移率一方面可以提高载流子输运效率, 使得发光区的电子空穴可以快速复合形成激子; 另一方面, 高迁移率带来了高电导的优势, 因此多晶薄膜器件大多表现出低启亮电压并且在低电压区亮度快速上升的特点。

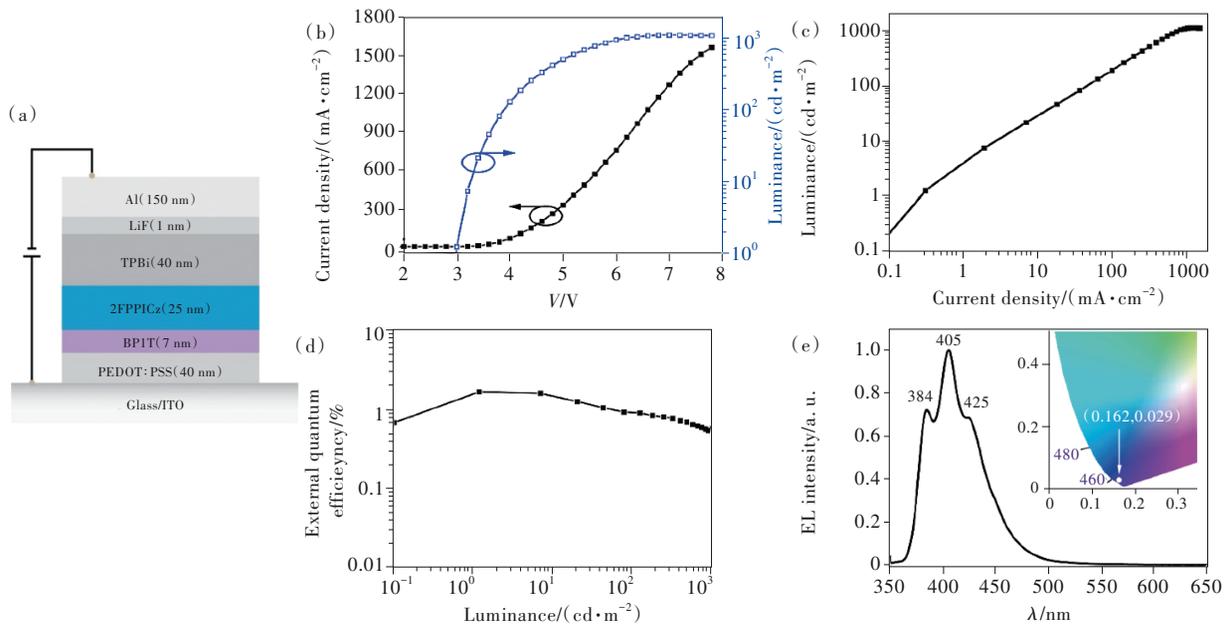


图 6 (a)2FPPIcZ 纯层多晶薄膜器件结构图;(b)C-OLED 的电流密度-电压-亮度曲线;(c)C-OLED 的亮度-电流密度曲线;(d)C-OLED 的 EQE-亮度曲线;(e)C-OLED 在 5.0 V 下的归一化器件电致光谱,插图为 1931CIE 色坐标图<sup>[16]</sup>。

Fig. 6 (a) Device structure of C-OLED based on non-doped 2FPPIcZ WEG crystalline thin film. (b) Voltage dependent of current density and luminance characteristics of C-OLED. (c) Luminance-current density characteristics of C-OLED. (d) EQE-Luminance-curves of C-OLED. (e) Normalized EL spectra of C-OLED at 5.0 V of C-OLED. The inset is CIE1931 chromaticity diagram<sup>[16]</sup>.

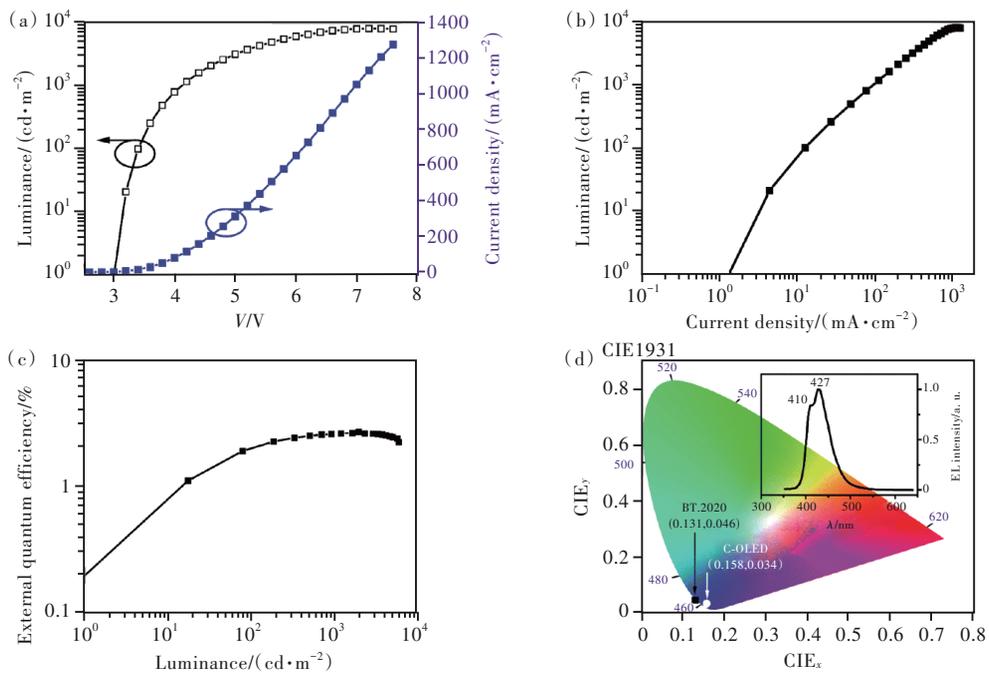


图 7 (a)C-OLED 的电压-电流密度曲线(右)和电压-亮度曲线(左);(b)C-OLED 的电流密度-亮度曲线;(c)C-OLED 的 EQE-亮度曲线;(d)C-OLED 和 ITU-R BT.2020-标准蓝光的色坐标图以及其色坐标值,插图为驱动电压 5.0 V 时的电致发光光谱<sup>[16]</sup>。

Fig.7 (a) Voltage-dependent current density (right) and luminance (left) characteristics of C-OLED. (b) Current-density-dependent luminance characteristics of C-OLED. (c) EQE-luminance curves of C-OLED. (d) The CIE1931 chromaticity diagram, including the chromaticity coordinates of the EL spectrum from the doped C-OLED and ITU-R BT.2020-Standard, the inset is the EL spectra at 5.0 V<sup>[16]</sup>.

## 5 C-OLED 的光输出特征

晶体的高迁移率会降低器件的串联电阻,因而带来低驱动电压以及低焦耳热损耗等优势。目前非晶 OLED 的通常评价参数并不能完全反映多晶薄膜器件的这些特征。为了能够更客观地描述多晶薄膜器件的性能, Xin 等<sup>[16]</sup>计算了多晶薄膜器

件的一系列电学参数如电压差、电导、输入功率和焦耳热等。计算结果表明,相对于目前报道的基于传统荧光、热活化延迟荧光(Thermal activated delayed fluorescence, TADF)、三线态-三线态湮灭(Triplet-triplet annihilation, TTA)和磷光材料的相似光色的非晶器件( $CIE_y \leq 0.05$ )来说,掺杂 C-OLED 器件具有最高的发光亮度(图 8(a)) and 最小

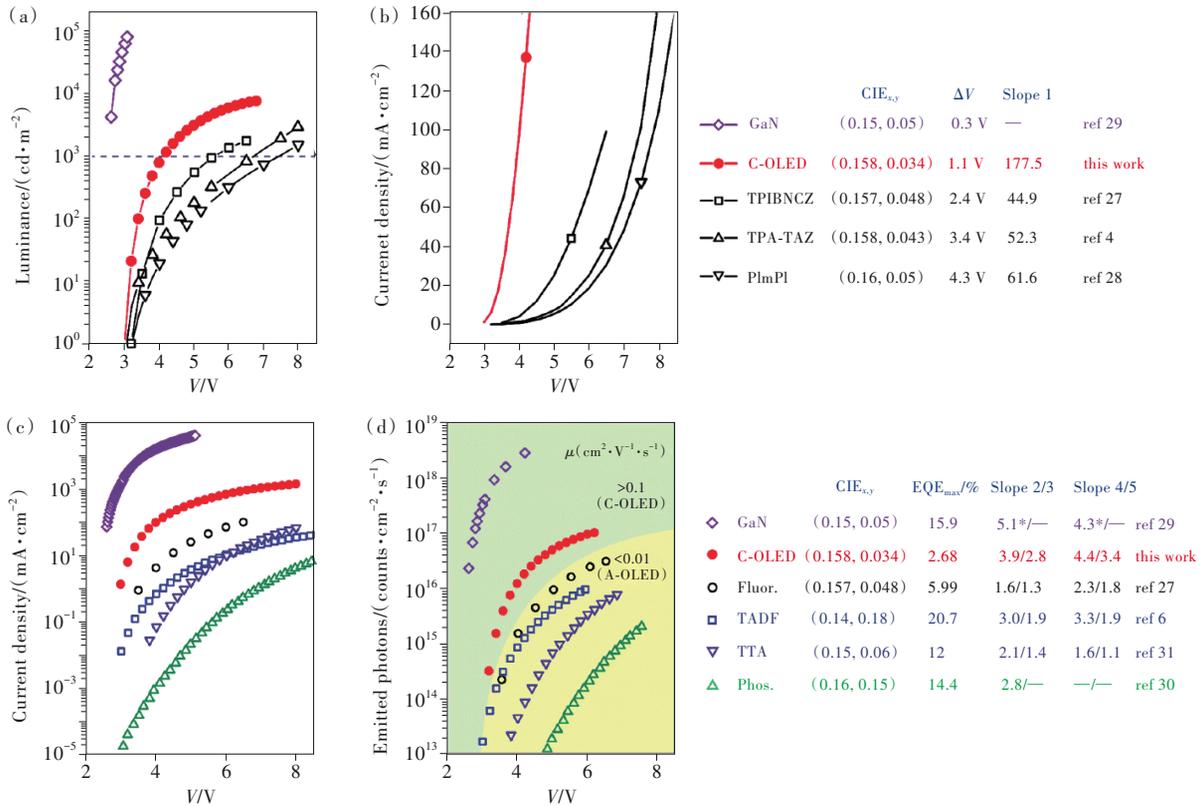


图 8 (a) 掺杂 C-OLED 和已报道的相似色纯度深蓝 OLED 的电压-亮度曲线对比; (b) 掺杂 C-OLED 和已报道的相似色纯度深蓝 OLED 的电压-电流密度曲线对比; (c) 掺杂 C-OLED 和已报道的相似色纯度深蓝 OLED 的电压-电流密度半对数曲线对比; (d) 掺杂 C-OLED 和已报道的相似色纯度典型深蓝 OLED 的电压-光子数曲线 ( $N$ ) 对比, 包括传统荧光、磷光材料、TADF、TTA 和钢镓氮 (InGaN)/氮化镓 (GaN) 无机 LED 的深蓝 OLED。Slope 2/3: 定义为  $\lg J-V$  的关系图中当亮度为  $1 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$  时所对应的电压下的瞬时斜率/当亮度为  $1 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$  和  $100 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$  时所对应的电压下的平均斜率; Slope 4/5: 定义为  $\lg N-V(N)$ , 单位时间单位面积内 OLED 所发射出的光子数) 的关系图中当亮度为  $1 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$  时所对应的电压下的瞬时斜率/当亮度为  $1 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$  和  $100 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$  时所对应的电压下的平均斜率。所有这些数据是从相应参考文献的图中提取出来的<sup>[16]</sup>。

Fig. 8 (a) A comparison of voltage ( $V$ )-dependent luminance between doped C-OLED and reported deep-blue OLEDs with similar color purity. (b) A comparison of voltage ( $V$ )-dependent current density ( $J$ ) between doped C-OLED and reported deep-blue OLEDs with similar color purity. An inorganic LED based on InGaN/GaN is also plotted.  $\Delta V = V_1 (1000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}) - V_0 (1 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2})$ . Slope 1 ( $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-2}$ ): defined as the instantaneous slope of  $J-V$  curves at  $1000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ . (c) A comparison of voltage-dependent semi-log current density between doped C-OLED and reported deep-blue OLEDs. (d) A comparison of voltage-dependent semi-log emitted photons ( $N$ ) between doped C-OLED and reported deep-blue OLEDs based on typical fluorescent and phosphorescent materials, TADF, TTA, and InGaN/GaN LED. Slope 2/3: defined as the instantaneous slope of the  $\lg J-V$  curve at a voltage relating to about  $1 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$  (Slope 2); and the average slope at a voltage relating to about  $1 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$  to  $100 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$  (Slope 3). Slope 4/5: defined as the instantaneous slope of the  $\lg N-V$  curve at a voltage relating to about  $1 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$  (Slope 4); and the average slope at a voltage relating to about  $1 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$  to  $100 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$  (Slope 5). All reference data for comparison are extracted from the corresponding literature<sup>[16]</sup>.

的电压差( $\Delta V$ , 定义为亮度为  $1\ 000\ \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$  和  $1\ \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$  所对应的驱动电压差, 表征发光器件平均启亮速度)。同时, 该类 C-OLED 器件具有最高的微分电导和最低的串联电阻焦耳热比例, 说明晶体的高迁移率特性能够减小焦耳热带来的能量损失, 降低器件的驱动电压和能量损耗。同样地, 多晶薄膜器件更高的斜率 2 (Slope2, 当亮度为  $1\ \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$  时所对应的电压下的瞬时斜率) 和 Slope3 (亮度为  $1\ \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$  和  $100\ \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$  时所对应的电压下的平均斜率) 数值, 说明其具有超越其他同光色的非晶器件的载流子迁移率和更快的开启速度。单位时间、单位面积发射的光子数 ( $N_p^{\text{out}}$ ) 是评价 LED 等发光器件光输出能力的一项重要参数, 根据 EQE ( $\eta_{\text{EQE}}$ ) 和电流  $I$  的定义 (公式 (1)、(2)) 可以推导出发射的光子数 ( $N_p^{\text{out}}$ ) 计算公式 (公式 (3)):

$$\eta_{\text{EQE}} = \frac{N_p^{\text{out}}}{N_e^{\text{in}}}, \quad (1)$$

$$I = \frac{Q}{t} = \frac{N_e^{\text{in}} e}{t}, \quad (2)$$

$$N_p^{\text{out}} = \eta_{\text{EQE}} \times \frac{J}{e}, \quad (3)$$

其中,  $N_e^{\text{in}}$  为注入的电子数,  $Q$  为电荷量,  $e$  为自由电荷的电量,  $t$  为时间,  $J$  为电流密度。人眼对不同颜色的光的灵敏度不同, 而且具有不同色坐标数值的光的亮度也不同, 参数  $N_p^{\text{out}}$  可以排除人眼视觉函数对不同颜色光带来的差异, 评估具有不同色纯度的 OLED 的发光能力。如图 8(d) 所示, 在相同的驱动电压下, 掺杂的 C-OLED 具有最大的  $N_p^{\text{out}}$ , 远高于其他基于传统荧光、TADF、TTA 和磷光材料的非晶器件的  $N_p^{\text{out}}$ 。计算光子数变化曲线在低电压区的斜率, 可以发现掺杂晶态器件的斜

率更高, 说明晶态器件确实具有更高发射的光子数变化率, 因而带来了更快的开启速度这一优势。

## 6 结论与展望

本文重点总结了 WEG 方法制备的多晶薄膜 OLED (C-OLED) 器件研究进展。结果显示 WEG C-OLED 可以实现有效发光, 目前已成功发展出绿光和蓝光发射器件。WEG C-OLED 包括多晶薄膜发光层、空穴传输层和电子传输层等, 整体器件结构类似于传统非晶薄膜 OLED 器件。由于晶态有机材料具有高载流子迁移率和良好的热稳定性、化学稳定性等特征, 器件表现出低启亮电压、低工作电压、高光输出、高功率效率和低焦耳热损耗的优越特性, 展示出 C-OLED 在 OLED 领域中的巨大潜力。WEG C-OLED 的制备方法可以兼容现有的 OLED 工业制备方法和高真空蒸镀设备, 利于实现工业级大面积加工, 具有良好的应用前景。目前, C-OLED 器件的外量子效率仍然有待提高, 在以下几方面我们将继续探索和完善: 一是在发光区引入高激子利用率的发光材料改善发光过程; 二是进行新的器件结构设计, 在晶态框架结构中利用掺杂工程等来增强和平衡载流子传输能力; 三是开发新的电子和空穴传输能力平衡的高迁移率晶态主体材料。综上所述, 区别于传统的有机非晶薄膜路线, 利用有机晶态材料的本征性质开发的多晶薄膜 OLED 有望发展成为新一代 OLED 器件技术。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220315>.

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] POPE M, KALLMANN H P, MAGNANTE P. Electroluminescence in organic crystals [J]. *J. Chem. Phys.*, 1963, 38 (8): 2042-2043.
- [ 2 ] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51(12): 913-915.
- [ 3 ] GU J, KAWABE M, MASUDA K, *et al.* Electroluminescence of anthracene with powdered graphite electrodes and ambient gas effects on the electrodes [J]. *J. Appl. Phys.*, 1977, 48(6): 2493-2494.
- [ 4 ] YANAGI H, MORIKAWA T, HOTTA S, *et al.* Electroluminescence from low-dimensionally confined crystals of thiophene/*p*-phenylene co-oligomers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81(8): 1512-1514.
- [ 5 ] YEE K W, YOKOYAMA M, HIRAMOTO M. Very-thin-perylene-crystal-based electroluminescent devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(8): 083511-1-3.
- [ 6 ] NAKANOTANI H, ADACHI C. Organic light-emitting diodes containing multilayers of organic single crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 96(5): 053301-1-3.

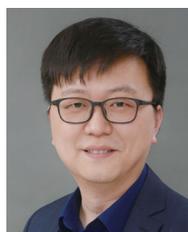
- [ 7 ] LI X J, XU Y X, LI F, *et al.* Organic light-emitting diodes based on an ambipolar single crystal [J]. *Org. Electron.*, 2012, 13(5): 762-766.
- [ 8 ] DING R, FENG J, ZHANG X L, *et al.* Fabrication and characterization of organic single crystal-based light-emitting devices with improved contact between the metallic electrodes and crystal [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, 24(45): 7085-7092.
- [ 9 ] DING R, DONG F X, AN M H, *et al.* High-color-rendering and high-efficiency white organic light-emitting devices based on double-doped organic single crystals [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(12): 1807606-1-8.
- [ 10 ] ZHU Q C, LIU Y, AN M H, *et al.* Enhanced performance of white organic light-emitting devices based on ambipolar white organic single crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2021, 118(16): 163301-1-5.
- [ 11 ] LIU J, ZHANG H T, DONG H L, *et al.* High mobility emissive organic semiconductor [J]. *Nat. Commun.*, 2015, 6: 10032-1-8.
- [ 12 ] KIM K H, LIAO J L, LEE S W, *et al.* Crystal organic light-emitting diodes with perfectly oriented non-doped Pt-based emitting Layer [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(13): 2526-2532.
- [ 13 ] YANG X X, FENG X, XIN J H, *et al.* Highly efficient crystalline organic light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(33): 8879-8884.
- [ 14 ] YANG X X, FENG X, XIN J H, *et al.* High-performance crystalline organic light-emitting diodes based on multi-layer high-quality crystals [J]. *Org. Electron.*, 2019, 64: 236-240.
- [ 15 ] LIU L, LI C L, LI Z Q, *et al.* Highly oriented crystalline thin film with high electroluminescence performance fabricated by weak epitaxy growth [J]. *Org. Electron.*, 2020, 84: 105806-1-7.
- [ 16 ] XIN J H, SUN P F, ZHU F, *et al.* Doped crystalline thin-film deep-blue organic light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(7): 2236-2242.
- [ 17 ] TAKAHASHI T, TAKENOBU T, TAKEYA J, *et al.* Ambipolar light-emitting transistors of a tetracene single crystal [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2007, 17(10): 1623-1628.
- [ 18 ] QIN Z S, GAO H K, LIU J Y, *et al.* High-efficiency single-component organic light-emitting transistors [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(37): 1903175-1-8.
- [ 19 ] WAN Y J, DENG J, WU W L, *et al.* Efficient organic light-emitting transistors based on high-quality ambipolar single crystals [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(39): 43976-43983.
- [ 20 ] QIN Z S, GAO H K, DONG H L, *et al.* Organic light-emitting transistors entering a new development stage [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(31): 2007149-1-17.
- [ 21 ] LIU L Q, CAI C, ZHANG Z J, *et al.* Lamellar organic light-emitting crystals exhibiting spectral gain and 3.6% external quantum efficiency in transistors [J]. *ACS Mater. Lett.*, 2021, 3(4): 428-432.
- [ 22 ] ICHIKAWA M, HIBINO R, INOUE M, *et al.* Improved crystal-growth and emission gain-narrowing of thiophene/phenylene co-oligomers [J]. *Adv. Mater.*, 2003, 15(3): 213-217.
- [ 23 ] ZHANG T J, ZHOU Z H, LIU X L, *et al.* Thermally activated lasing in organic microcrystals toward laser displays [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, 143(48): 20249-20255.
- [ 24 ] WANG K, ZHAO Y S. Pursuing electrically pumped lasing with organic semiconductors [J]. *Chem*, 2021, 7(12): 3221-3231.
- [ 25 ] ICHIKAWA M, NAKAMURA K, INOUE M, *et al.* Photopumped laser oscillation and charge-injected luminescence from organic semiconductor single crystals of a thiophene/phenylene co-oligomer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87(22): 221113-1-3.
- [ 26 ] WARTA W, KARL N. Hot holes in naphthalene: high, electric-field-dependent mobilities [J]. *Phys. Rev. B*, 1985, 32(2): 1172-1182.
- [ 27 ] FICHO D, BACHET B, DEMANZE F, *et al.* Growth and structural characterization of the quasi-2D single crystal of  $\alpha$ -octithiophene [J]. *Adv. Mater.*, 1996, 8(6): 500-504.
- [ 28 ] FICHO D, DELYSSE S, NUNZI J M. First evidence of stimulated emission from a monolithic organic single crystal:  $\alpha$ -octithiophene [J]. *Adv. Mater.*, 1997, 9(15): 1178-1181.
- [ 29 ] LUO J D, XIE Z L, LAM J W Y, *et al.* Aggregation-induced emission of 1-methyl-1, 2, 3, 4, 5-pentaphenylsilole [J]. *Chem. Commun.*, 2001, (18): 1740-1741.

- [ 30 ] YAMAGISHI M, TAKEYA J, TOMINARI Y, *et al.* High-mobility double-gate organic single-crystal transistors with organic crystal gate insulators [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90(18): 182117-1-3.
- [ 31 ] YUAN W Z, SHEN X Y, ZHAO H, *et al.* Crystallization-induced phosphorescence of pure organic luminogens at room temperature [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114(13): 6090-6099.
- [ 32 ] SCHMIDT T D, LAMPE T, SYLVINSON M R D, *et al.* Emitter orientation as a key parameter in organic light-emitting diodes [J]. *Phys. Rev. Appl.*, 2017, 8(3): 037001-1-28.
- [ 33 ] DING R, WANG X P, FENG J, *et al.* Clarification of the molecular doping mechanism in organic single-crystalline semiconductors and their application in color-tunable light-emitting devices [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(43): 1801078-1-11.
- [ 34 ] WANG H B, ZHU F, YANG J L, *et al.* Weak epitaxy growth affording high-mobility thin films of disk-like organic semiconductors [J]. *Adv. Mater.*, 2007, 19(16): 2168-2171.
- [ 35 ] 闫东航, 王海波, 杜宝勋. 有机半导体异质结导论 [M]. 北京: 科学出版社, 2008.  
YAN D H, WANG H B, DU B X. *Introduction to Organic Semiconductor Heterojunctions* [M]. Beijing: Science Press, 2008. (in Chinese)
- [ 36 ] YANG J L, YAN D H. Weak epitaxy growth of organic semiconductor thin films [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38(9): 2634-2645.
- [ 37 ] HASHIMOTO K, SASAKI F, HOTTA S, *et al.* Amplified emission and field-effect transistor characteristics of one-dimensionally structured 2, 5-bis(4-biphenyl)thiophene crystals [J]. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2016, 16(4): 3200-3205.
- [ 38 ] TANG C W, VANSLYKE S A, CHEN C H. Electroluminescence of doped organic thin films [J]. *J. Appl. Phys.*, 1989, 65(9): 3610-3616.
- [ 39 ] KIDO J, KIMURA M, NAGAI K. Multilayer white light-emitting organic electroluminescent device [J]. *Science*, 1995, 267(5202): 1332-1334.
- [ 40 ] AN M H, DING R, ZHU Q C, *et al.* Well-balanced ambipolar organic single crystals toward highly efficient light-emitting devices [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(49): 2002422-1-8.
- [ 41 ] XIN J H, LI Z Q, LIU Y J, *et al.* High-efficiency non-doped deep-blue fluorescent organic light-emitting diodes based on carbazole/phenanthroimidazole derivatives [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(30): 10185-10190.



刘奕君(1996-),女,江西南昌人,博士研究生,2018年于浙江大学获得学士学位,主要从事晶态有机电致发光器件的研究。

E-mail: osc6@ciac.ac.cn



朱峰(1982-),男,山东淄博人,博士研究生,2009年于中国科学院长春应用化学研究所获得博士学位,主要从事有机固体薄膜电子学、晶态有机电致发光器件、软物质微纳器件与集成加工技术的研究。

E-mail: zhufeng@ciac.ac.cn