

有机平面 pn 异质结发光二极管材料与器件

陈东成*, 苏仕健*, 马於光

华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室, 广州 510640

* 联系人, E-mail: mschencd@scut.edu.cn; mssjsu@scut.edu.cn

2017-07-25 收稿, 2017-08-21 修回, 2017-08-24 接受, 2017-11-02 网络版发表

国家重点研发计划(2016YFB0401000)、国家自然科学基金(51625301, 51603071)和中国博士后科学基金(2016M590775, 2017T100628)资助

摘要 有机发光二极管(OLED)在新型显示和固态照明等领域有着广泛的应用潜力, 在可穿戴设备、手机、电视等显示产品上已经实现了较大规模的商业化应用, 未来预计在柔性显示领域将具有更为突出的应用前景. 为进一步降低OLED材料与器件的制备成本, 近些年来, 大量的研究聚焦于开发不含有稀有金属、兼具低成本和高性能优势的OLED材料与器件. 本文综述了基于纯有机半导体材料、利用层间电荷转移来构筑OLED的研究进展, 着重讨论了有机平面pn异质结发光二极管(pn-OLED)概念的提出, 以及相应的有机半导体材料与器件等方面的进展, 并对该类型器件目前发展中遇到的问题, 以及将来在发光晶体管、电泵浦激光器等领域潜在的应用进行了讨论.

关键词 有机发光二极管, pn 异质结, 三线态激子, 电致发光, 有机半导体

20世纪80年代, Tang和VanSlyke^[1]提出了“三明治”结构的有机发光二极管(OLED). 相比以往已经发现的有机电致发光器件^[2~4], 该OLED表现出了较高的发光效率(外量子效率超过1%)以及较低的驱动电压(10 V以下的驱动电压, 即可实现大于1000 cd/m²的发光亮度). 该“三明治”结构的OLED由阴极、阳极以及中间的有机层所构成, 有机层包括电子传输层(AIq3)和空穴传输层(diamine), 其中电子传输层AIq3同时承担发光层(EML)的功能. 随后迅速衍生出空穴传输层可同时作为发光层的双层器件结构^[5], 以及载流子传输和发光功能相互分离的三层及更多层器件结构^[6], 极大地丰富了OLED的器件结构类型. 大体来说, OLED内的有机层从功能上可以划分为发光层以及辅助的功能层两大类, 功能层又可细分为载流子注入层、传输层、载流子或激子阻挡层等, 部分有机层可以承担多种功能角色. 依据有机层的多少, OLED器件结构可以大略分为单层、双层以及多层等结构. 单层器件结构通常由单一发光层构成, 发光层

通常兼备了发光及双极载流子传输等功能. 双层器件结构通常包括发光层以及任一电子或空穴传输层, 发光层同时具备发光及单极载流子传输功能. 多层器件结构通常至少包括空穴传输层(HTL)、发光层以及电子传输层(ETL)这些特征层. 通常发光层厚度较薄, 主要承担发光功能; 载流子传输层厚度较厚, 承担电荷传输功能. 由于易于调控载流子的平衡注入以及易于实现载流子和激子限制在发光层进行复合发光等优点^[7], 多层器件结构逐渐发展为高性能OLED的主流结构.

无论是单层、双层以及多层器件结构的OLED, 其发光属性主要由EML中的发光材料所决定, 通常表现为单分子发光特征. 一般来说, OLED材料及器件的研究思路在于以发光材料为中心, 再开发与之相匹配的载流子传输材料等辅助材料来使得发光材料功能最大化, 从而获取高性能的OLED. 因而, 发光材料的开发往往在OLED技术中处于最核心的地位. 由于有机半导体材料较小的介电常数, 通常使得

引用格式: 陈东成, 苏仕健, 马於光. 有机平面 pn 异质结发光二极管材料与器件. 科学通报, 2017, 62: 4090–4098

Chen D C, Su S J, Ma Y G. Organic planar pn heterojunction light-emitting diodes: Materials and devices (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 4090–4098, doi: 10.1360/N972017-00805

发光材料所生成的激子静电束缚能较大。依据自旋统计规则,电荷注入生成三线态激子比例约75%,因其受自旋禁阻约束不能进行辐射跃迁,最终以热能的形式消耗掉,使得最早开始发展的传统荧光化合物作为发光材料的OLED的最大内量子效率被限制在25%左右(图1(a))^[8]。1998年,磷光OLED发光材料的研究进展打破了这一效率瓶颈^[9]。对于金属配合物构成的磷光材料,由于重原子引起的自旋-轨道耦合效应,使得电场下产生的激子可100%以磷光辐射发光的形式被利用(图1(b))^[10-14]。因而,磷光OLED器件的内量子效率可以达到100%。由于长寿命深蓝光磷光OLED的研发相对滞后,目前商用OLED产品往往采用“蓝色荧光材料+红绿磷光材料”的技术方案。此外,由于磷光材料中含有较为昂贵的稀有或贵金属,在一定程度上增加了磷光OLED材料的制备成本。近几年发展起来的热活化延迟荧光(TADF)材料为实现低成本、高内量子效率的荧光OLED开辟了新的路径^[15-21]。由于小的单线态和三线态激发态能级劈裂能,使得三线态激子在环境热能的作用下可以实现反向系间跃迁,从而以延迟荧光的方式被利用,利用瞬时荧光和延迟荧光两种途径,可以实现100%的器件内量子效率(图1(c))^[22]。由于这类材料主要是不含有稀有或贵金属元素的纯有机化合物,源合材料来源广泛,有望实现低成本规模化生产。从发展时间上划分,传统荧光材料、磷光材料以及热活化延迟荧光材料可以依次称为第一、二、三代OLED发光材料。此外,研究人员仍然持续在新型发光机制、新型发光材料等方面开展更多的研究工作,冀望开发兼具高性能以及低成本的发光材料。如本研究组^[23-25]提出利用杂化电荷转移态(HLCT)的“热激子”

机制来设计发光分子,探索实现高性能发光材料的新途径。

以统一的观点去看待有机和无机半导体电致发光器件可以发现,OLED异于无机LED的主要特征在于其独特的发光层设计。无机半导体中电子-空穴对的静电束缚能较小,其利用弱关联电子空穴对进行复合发光,可以实现100%的电致发光内量子效率。而OLED器件发光层中有机半导体发光材料有着独特的强束缚激子特性,这是其区别于无机LED的显著特征。无机LED的基本器件结构为阳极/p型半导体层/n型半导体层/阴极(根据需要,也会增加多量子阱等结构),p型和n型材料均是单极传输属性。虽然有机半导体材料中激子的束缚能普遍比无机半导体的弱束缚激子(或弱关联电子空穴对)要大,其激子束缚能事实上也可以通过材料的分子设计来进行调控^[26,27]。例如,在典型的 π 共轭芳香烃化合物中,普遍存在束缚能较大的Frenkel激子,而在含杂原子的给受体(D-A)化合物中主要存在束缚能相对较小的电荷转移态(CT)激子。设想把D-A单元完全分开,分别让D和A单元的功能完全落在不同的两个分子上面。此时,分子间的D-A相互作用半径将可能远大于分子内的D-A作用半径,其分子间所生成的激子有可能具有比较小的激子束缚能;激子的束缚能可能会趋向于类似于无机半导体中弱束缚激子的状态。而给电性的D分子通常体现为空穴传输的p型特性,吸电性的A分子通常体现为电子传输的n型特性,这些特性恰好是常用的空穴传输材料以及电子传输材料所具备的。这启示我们是否可能摒弃发光层,直接从载流子传输材料的角度出发,利用平面pn异质结的层间电荷转移特性构建无传统发光层的高性能OLED器件?

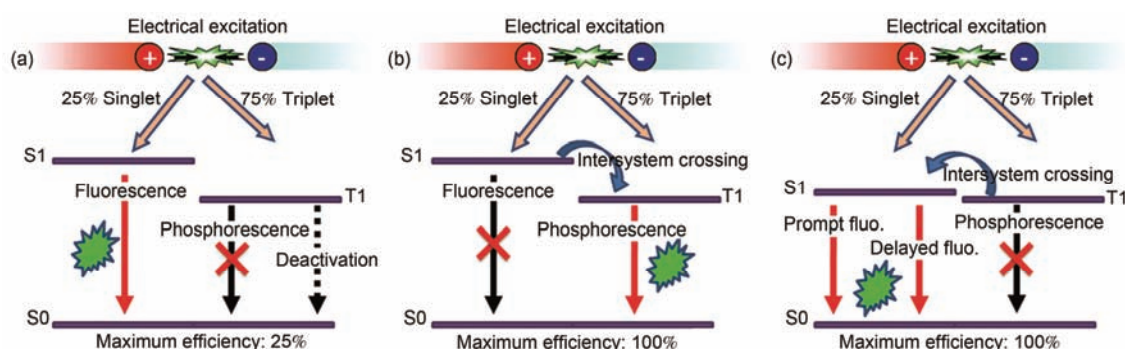


图1 (网络版彩色)传统荧光(a)、磷光(b)及热活化延迟荧光(c)OLED工作时发光层的激子过程示意图

Figure 1 (Color online) Excitonic dynamic processes of the OLEDs employing traditional fluorescence (a), phosphorescence (b) and TADF emitters (c)

基于以上启发, 本研究组^[28]尝试去掉OLED器件中的发光层, p型HTL和n型ETL将会直接接触, 构建平面pn异质结型的器件结构(图2(a)). 经合理搭配p和n型材料的组合, 最终成功地制备出外量子效率超过10%的平面pn异质结结构的荧光OLED器件. 这些器件同时实现了较低的驱动电压, 在低亮度下, 器件的驱动电压甚至接近理论极限的最低值; 较高的外量子效率说明器件内部同时对单线态和三线态激子进行了辐射发光的利用, 其外量子效率数值远高于只利用单线态激子进行发光的传统荧光OLED器件的理论极限值(约5%). 这些器件的发光中心来源于有机p型和n型半导体材料相互接触的界面, 明显不同于发光来源于独立发光层的传统OLED(图2(b)); 发光颜色由pn两种材料的协同作用决定, 从微观上, 体现为p和n型材料的双分子荧光特性. 由于器件的结构具有与无机LED类似的pn结结构, 我们把这类器件称为“平面pn异质结型OLED(pn-OLED)”.

1 基于层间电荷转移的激基复合物型有机发光二极管

两种有机半导体材料在固态下主要存在两种相互接触模式: 一是层间接触, 形成平面异质结, 材料之间的接触面积最小; 二是互相共混, 形成所谓的本体异质结, 结面积较平面异质结大大增加. 两种物理接触的有机半导体材料在光场的激发下发生电荷转移, 生成新的激发态的现象很早就被观测到. 这在光场下生成新的激发态的混合物体系被称为激基复合物(exciplex), 其中, 作为电荷贡献方的材料称为给体, 作为电荷接收方的材料称为受体.

生成激基复合物的现象在有机半导体材料中广泛存在. 激基复合物在某些场合被认为是造成OLED

器件性能下降的不利因素, 同时还会造成发光器件色纯度降低、光谱发生漂移等^[29,30]. 与此同时, 也有大量的研究工作希望利用激基复合物作为发光中心来制备OLED器件. 其中一个思路是利用层间电荷转移的机制, 实现基于平面异质结构造的电致发光器件. 如, Gebler等人^[31]在平面异质结结构的双层聚合物发光二极管中观测到激基复合物发射现象, 利用PPyVP(COOC₁₂H₂₅)₂V作为受体材料, 聚(9-乙烯基咔唑)(PVK)作为给体材料, 实现了较纯的激基复合物发射光谱, 发光效率超过0.1%, 分子结构如图3所示. Chao和Chen^[32]利用2个蓝光聚合物(C12O-PPP和PVK)及平面异质结的器件结构实现了白光发射, 其中蓝光发射来源于C12O-PPP, 长波长发射带来源于激基复合物, 分子结构如图3所示. 研究者^[33]利用小分子的三苯胺类的材料N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(TPD)作为给体以及喹啉类材料(TPBQX和TPPQX)作为受体, 实现了较高效率的双层激基复合物OLED, 其中器件TPD/TPBQX实现了0.65%的发光效率, 最大亮度达到600 cd/m², 分子结构如图3所示.

虽然在平面异质结结构的OLED中观测到激基复合物的电致发射已经是较为普遍的现象, 然而其发光器件的性能往往都是较差的, 如外量子效率普遍较低, 并且驱动电压通常也比较高. 另一个关于激基复合物OLED的研究思路是采用本体异质结作为发光层的形式来开展的, 本体异质结通过物理共混来形成, 其结面积较平面异质结大大增加, 这为激子的复合提供了更多的通道, 有利于降低浓度淬灭效应, 从而提高器件效率^[34-41]. 普遍的观点认为, 利用平面异质结作为发光中心制备OLED器件是不利的, 主要依据在于其结面积较小, 因而发光区域较窄, 激子在此区域大量聚集, 从而产生浓度淬灭效应, 制约器件的发光性能. 要提升基于平面异质结的该类型器件的发光性能, 需要从p, n型材料以及异质结构造、器件机理等方面进行协同研究, 从而促使该类型器件发展成为具有应用前景的OLED类型.

2 平面pn异质结有机发光二极管材料与器件

构成平面pn异质结的材料主要包括p型和n型材料两个类别, 其中p型材料的要求包括: (1) 具有合适的最高占据分子轨道(HOMO), 以利于空穴从阳极注

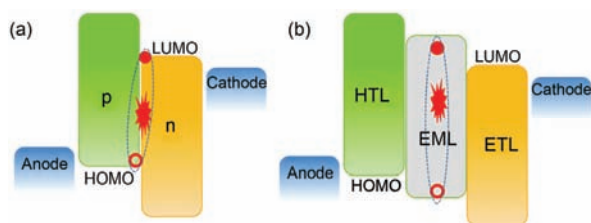


图2 (网络版彩色)无传统发光层的pn-OLED(a)与通常具有独立发光层的OLED(b)器件结构对比图

Figure 2 (Color online) Device configurations of EML-free pn-OLEDs (a) and conventional OLEDs with an independent EML (b)

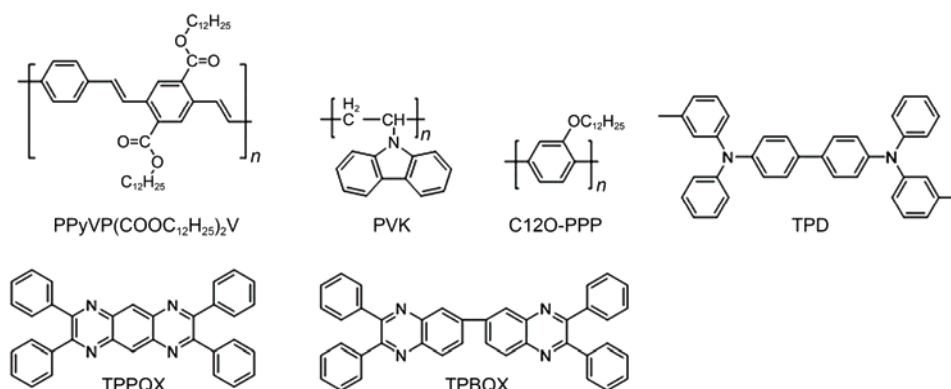


图3 用于研究层间电荷转移激基复合物型OLED的p型或n型材料的分子结构式

Figure 3 Molecular structures of the p-type and n-type organic semiconductors used for layer-to-layer charge transfer exciplex-based OLEDs

入到p型材料中；(2) 具有合适的空穴迁移率，使得空穴能够从阳极界面传输到异质结界面。n型材料的要求包括：(1) 具有合适的最低未占据分子轨道(LUMO)，利于电子从阴极注入到n型材料中；(2) 具有合适的电子迁移率，使得电子能够从阴极界面传输到异质结界面。此外，p型和n型材料均要求具有良好的热稳定性，以保证异质结界面的形貌稳定性。

p型有机半导体是有机光电领域较早就获得充分发展的材料种类之一，各种特性的p型有机半导体材料均被开发出来，材料种类较为丰富。如在HOMO能级4.8~5.8 eV区间，可以选择的材料种类较多。同时，p型有机半导体材料也往往具有较高的空穴迁移率，如很多材料都表现出大于 10^{-4} cm²/(V s)的空穴迁移率。而高性能的n型有机半导体材料的发展是长期滞后的，材料的种类相对较少，并且电子迁移率往往较低。pn异质结发光特性由p型和n型材料协同决定，其材料的搭配对激发态的能级状态起到决定性作用，因而选择合适的p型和n型材料对是获得高性能pn-OLED的关键。近些年来，氮杂环电子传输材料的研究为开发高性能的电子传输材料提供了一条出路，部分开发的氮杂环电子传输材料已经被业内研究人员广泛使用^[10]。这些材料已为高性能pn-OLED的开发做好了准备。

本研究组^[42]前期的工作采用4,4'-环己基二[N,N'-二(4-甲基苯基)苯胺](TAPC)、4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺(TCTA)等作为p型空穴传输材料，TmPyTZ作为n型电子传输材料，制备了一系列高性能的pn-OLED，分子结构式如图4所示。器件关键性能参数见表1。如采用TAPC/TmPyTZ作为异质结单元，通过优化TAPC层的厚度，成功制备了高效率的黄色发光pn-

OLED。器件的发光峰值波长为552 nm，色度坐标为(0.432, 0.548)。该器件实现了最大37.8 cd/A的电流效率，外量子效率达到12.0%，远远大于已经报道的基于层间激基复合物机制的OLED器件效率。同时，该器件的驱动电压较低，其启亮电压(发光亮度为1 cd/m²时的驱动电压)仅为2.14 V，已经可以被认为在低亮度区域实现了极限低的驱动电压。得益于其较低的驱动电压，该器件实现了较高的功率效率，最大的功率效率达到52.8 lm/W。

通过调整p型材料的种类，可以改变器件的发光颜色。采用TCTA作为p型材料，利用TCTA/TmPyTZ作为异质结单元，可以制备黄绿色的pn-OLED。该器件最大电流效率可以达到32.7 cd/A，最大外量子效率达到10.1%。在没有其他空穴注入材料的前提下，该器件的启亮电压仍可以低至2.36 V，最大功率效率达到41.1 lm/W。该器件的发光峰值波长为540 nm，色坐标为(0.374, 0.566)。利用DAB作为p型材料，DAB/TmPyTZ作为异质结单元，可以制备较为饱和的绿色发光pn-OLED。该器件的峰值波长在520 nm，发光峰的半峰宽为90 nm，实现的最大外量子效率为9.6%^[41]。利用p-CzPTZ和m-CzPTZ分别作为p型材料，采用p-CzPTZ/TmPyTZ或m-CzPTZ/TmPyTZ作为发光异质结，可以实现黄色发光的pn-OLED器件。器件p-CzPTZ/TmPyTZ和m-CzPTZ/TmPyTZ的启亮电压分别为2.42, 2.28 V，最大电流效率18.1, 19.8 cd/A，功率效率22.8, 24.9 lm/W，外量子效率则分别为6.53%和7.02%。在电流密度1 mA/cm²下，器件p-CzPTZ/TmPyTZ的发光峰值波长为568 nm，色度坐标为(0.466, 0.517)；器件m-CzPTZ/TmPyTZ的发光峰值波

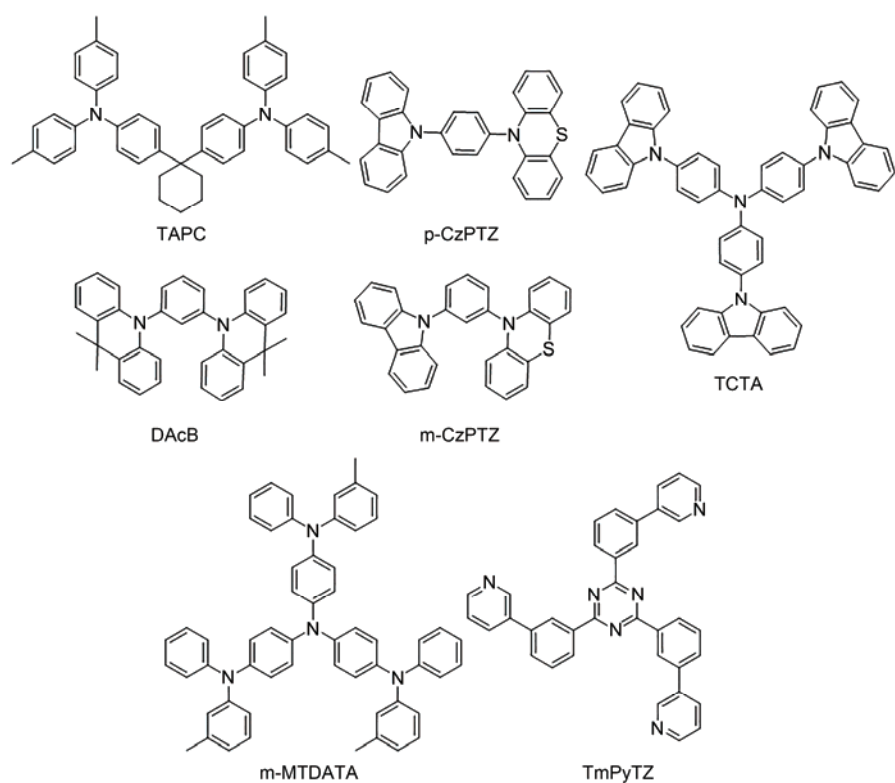


图 4 用于构筑pn-OLED的一些典型的p型和n型材料的分子结构式
Figure 4 Molecular structures of the typical p- and n-type materials used for pn-OLEDs

长为564 nm, 色度坐标为(0.458, 0.523). 采用给电性更强、HOMO能级更浅的p型材料4,4,4-三(*N*-3-甲基苯基-*N*-苯基氨基)三苯胺(m-MTDATA)与TmPyTZ搭配成pn异质结, 其所制备的器件的发光光谱可以覆盖560~770 nm波段, 发光峰值波长为646 nm, 色度坐标为(0.634, 0.362), 表现为深红光发射, 可以实现0.25%的外量子效率.

pn-OLED的驱动电压往往都较低, 主要归因于其无发光层的器件结构. 由于载流子经电极界面注入有机层后, 在电场作用下迁移至pn异质结界面进行复合发光, 其激子生成是无势垒的过程. 而通常具有独立发光层的器件, 需要克服载流子传输层和发光层的层间势垒, 才能使得载流子注入到发光层内进行复合发光, 因而驱动电压往往较高. pn-OLED的

表 1 由不同有机平面pn异质结构成的pn-OLED的典型性能参数, 器件结构为ITO/p型层/n型层/LiF(1 nm)/Al
Table 1 Summary of key performance parameters of pn-OLEDs with different organic planar pn junctions in a configuration of ITO/p-type layer/n-type layer/LiF (1 nm)/Al

p/n结	启亮电压 ^{a)} (V)	最大效率			色坐标 ^{b)}	峰值波长 ^{b)} (nm)
		电流效率 (cd/A)	外量子效率 (%)	功率效率 (lm/W)		
TAPC/TmPyTZ	2.14	37.8	12.02	52.8	(0.432, 0.548)	552
TCTA/TmPyTZ	2.36	32.7	10.10	44.1	(0.374, 0.566)	540
DAcB/TmPyTZ	2.32	30.1	9.60	35.1	(0.314, 0.563)	520
p-CzPTZ/TmPyTZ	2.42	18.1	6.53	22.8	(0.466, 0.517)	568
m-CzPTZ/TmPyTZ	2.28	19.8	7.02	24.9	(0.458, 0.523)	564
m-MTDATA/TmPyTZ	2.49	0.20	0.25	0.18	(0.634, 0.362)	646

a) 对应亮度为1 cd/m²时的驱动电压; b) 在电流密度为1 mA/cm²时的色坐标及发光峰值波长

发光来源于异质结界面的层间电荷转移,其发光光谱相对于单独的p型或n型材料的发光光谱有明显的红移.光致发光瞬态衰减曲线表现出明显的双指数特征,在发光机理上与热活化延迟荧光体系具有相似性.然而,在电致发光瞬态衰减曲线上,没有表现出特别明显的双指数特征,说明在电场激发下,激子的动力学过程与光致激发下存在一定的差异.关于光场和电场激发,激子的动力学差异过程仍然需要进一步研究.基于以上例子的经验,目前开发的高性能pn-OLED表现出来的发光效率,跟直接利用p型和n型材料共混构成发光层的OLED器件相比,其效率水平已经较为接近.这说明如果激发态寿命能够得到合理调控,使其辐射速率常数足够大,即使在较窄的激子复合区域,仍然可以实现高效的电致发光.

3 挑战与展望

3.1 目前存在的问题

前面的工作表明,通过合理搭配材料种类的组合,调控平面pn异质结的激发态特性,采用纯有机半导体材料,利用平面pn异质结的结构可以构筑具有应用前景的高性能电致荧光器件.目前虽然已经实现了数种不同光色的pn-OLED,表现出了初步的、值得期待的器件性能,然而,进一步发展该类型器件,仍然面临诸多挑战.

(1) 高性能n型有机半导体材料的缺乏极大地制约了该类型器件的发展.可以用于制备高性能pn-OLED的n型有机半导体材料,相比于通常在具有独立发光层的OLED器件中作为电子传输层的材料,有更为严苛的要求.除了要具备通常的电子传输材料要求的合适的LUMO能级、电子迁移率等外,用于pn-OLED的n型半导体材料往往还需要具备更强的吸电性,同时还需要与相应的p型材料特性相匹配.目前可供选择的该类型n型材料种类还较少.

(2) 高效率蓝光pn-OLED的开发较为困难.由于蓝色发光要求宽带隙的特性,决定了p和n型材料之间需要较弱的电荷转移相互作用.这往往使得pn异质结界面的荧光效率降低,同时使该类型的pn组合材料较难兼顾良好的载流子注入、迁移等特性,从而制约了高效率蓝光pn-OLED的实现.

(3) pn-OLED器件的稳定性需要进一步研究.实现高稳定的pn-OLED,要求p型材料、n型材料以及两

种材料的接触界面均具备良好的形貌稳定性.目前用于pn-OLED的n型材料的形貌稳定性普遍欠佳,并且pn异质结界面的稳定性研究仍然缺乏.

解决以上问题需要从材料、器件、内在物理机制等方面进行协同研究,特别是新材料的设计与开发会起到关键作用.目前用于pn-OLED的p型和n型有机半导体材料均来自为独立发光层OLED开发的空穴和电子传输材料,因此需要在材料开发上协同考虑面向pn-OLED的p型和n型材料的分子设计新策略.此外,深入的器件和内在物理机制的研究也对pn-OLED的研究进程起到关键作用.

3.2 有机pn异质结在其他发光器件类型的应用拓展

pn-OLED器件结构上的独特性,使其有可能应用于其他电致发光器件中.一是应用在发光晶体管中,可以大大拓宽发光晶体管的有机层的设计策略;二是为设计机电泵浦激光器提供了思路.以往业内研究电泵浦激光的思路均聚焦在设计兼具高荧光效率及高迁移率的晶态发光材料上,目的是希望在晶体发光材料上同时实现电子、空穴的大电流注入,其核心思路是以发光功能为主,然后通过晶体化提升载流子的传输功能^[43-46].然而,事实上,冀望利用一个发光晶体同时实现发光、电子注入及传输、空穴注入及传输三位一体的功能是极其困难的.更重要的是,在发光晶体中,由于有机材料低的介电常数,其激子的束缚能较大,造成单、三线态能级剧烈劈裂,占多数的三线态激子在高电场下会诱发极强的自吸收损失.以上两点成为目前研究机电泵浦激光的思路中较难逾越的障碍.

本研究组提出一种设计机电泵浦激光器的新思路,即利用有机pn异质结作为基本的构筑单元,来构建电泵浦激光器.该思路从载流子传输的角度出发,再在异质结界面调控其发光特性,异于以往以发光功能为中心,再集成传输功能的思路.该思路具有以下几方面的潜在优势:(1) 去除了有机电致发光器件中的发光层,减少了器件内发光层与传输层的注入势垒,利于提高电流密度;(2) 器件内空穴和电子传输层分别由相应的p型和n型材料来承担,p型和n型材料可以更容易地获得高的单极载流子传输能力,也利于实现器件的大电流注入;(3) 增加了激发态的电荷作用半径,使激发态具备更多的弱束缚特征,

单、三线态能量“区分度”降低,可能会利于降低三线态自吸收损耗;(4) 平面异质结的结构有利于采用空间层叠的方式生长晶体. 但该思路也同时存在以下技术难点:(1) 异质结界面的发光特性的调控,需要从材料方面进行合理设计和搭配;(2) 在无定形薄膜难以实现大电流注入的情况下,需要对p, n型材料进行晶体化,因而晶体空间层叠的生长方式是关键技术点,平面pn异质结的构造为晶体空间的层叠生长提供了便利;(3) 在有机薄膜或晶体上集成光学谐振腔的工艺技术,有机薄膜或晶体的机械力学性能相对较差,对其周边光学加工工艺提出了挑战.

相比于共混的本体pn异质结,平面pn异质结在微观分子层面的作用机理上具有一定的关联性,但它在凝聚态的物理构造上却明显异于本体pn异质结. 宏观凝聚态的差异对其电荷传输特性以及光电转换特性会产生影响. 平面pn异质结和共混的本体pn异质结从微观分子层面到宏观凝聚态层面的光电性质的差异是需要深入研究的课题. 有机半导体在非掺杂下表现出p型和n型半导体的特征,是其异于很多无机半导体的一大特点. 从有机pn异质结的角度去探讨有机半导体和无机半导体性质的区别与联系,也是可以深入研究的方向之一.

参考文献

- 1 Tang C W, VanSlyke S A. Organic electroluminescent diodes. *Appl Phys Lett*, 1987, 51: 913–915
- 2 Bernaxose A. Electroluminescence of organic compounds. *Br J Appl Phys*, 1955, 6: S54–S56
- 3 Pope M, Kallmann H P, Magnante P. Electroluminescence in organic crystals. *J Chem Phys*, 1963, 38: 2042–2043
- 4 Helfrich W, Schneider W G. Recombination radiation in anthracene crystals. *Phys Rev Lett*, 1964, 14: 229
- 5 Adachi C, Tsutsui T, Saito S. Organic electroluminescent device having a hole conductor as an emitting layer. *Appl Phys Lett*, 1989, 55: 1489–1491
- 6 Adachi C, Tokito S, Tsutsui T, et al. Electroluminescence in organic films with three-layer structure. *Jpn J Appl Phys*, 1988, 27: L269
- 7 Su S J, Gonmori E, Sasabe H, et al. Highly efficient organic blue-and white-light-emitting devices having a carrier- and exciton-confining structure for reduced efficiency roll-off. *Adv Mater*, 2008, 20: 4189–4194
- 8 Baldo M A, O'Brien D F, Thompson M E, et al. Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic thin film. *Phys Rev B*, 1999, 60: 14422–14428
- 9 Ma Y G, Zhang H Y, Shen J C, et al. Electroluminescence from triplet metal-ligand charge-transfer excited state of transition metal complexes. *Synthetic Met*, 1998, 94: 245–248
- 10 Chen D, Su S J, Cao Y. Nitrogen heterocycle-containing materials for highly efficient phosphorescent OLEDs with low operating voltage. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 9565–9578
- 11 Xiao L X, Su S J, Agata Y, et al. Nearly 100% internal quantum efficiency in an organic blue-light electrophosphorescent device using a weak electron transporting material with a wide energy gap. *Adv Mater*, 2009, 21: 1271–1274
- 12 Jurow M J, Mayr C, Schmidt T D, et al. Understanding and predicting the orientation of heteroleptic phosphors in organic light-emitting materials. *Nat Mater*, 2016, 15: 85–91
- 13 Lee C W, Lee J Y. Above 30% external quantum efficiency in blue phosphorescent organic light-emitting diodes using pyrido[2,3-*b*]indole derivatives as host materials. *Adv Mater*, 2013, 25: 5450–5454
- 14 Lee C W, Lee J Y. High quantum efficiency in solution and vacuum processed blue phosphorescent organic light emitting diodes using a novel benzofuopyridine-based bipolar host material. *Adv Mater*, 2013, 25: 596–600
- 15 Lee S Y, Yasuda T, Nomura H, et al. High-efficiency organic light-emitting diodes utilizing thermally activated delayed fluorescence from triazine-based donor-acceptor hybrid molecules. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 093306
- 16 Uoyama H, Goushi K, Shizu K, et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, 2012, 492: 234–240
- 17 Endo A, Ogasawara M, Takahashi A, et al. Thermally activated delayed fluorescence from Sn⁴⁺-porphyrin complexes and their application to organic light-emitting diodes—A novel mechanism for electroluminescence. *Adv Mater*, 2009, 21: 4802–4806
- 18 Zhang Q S, Li B, Huang S P, et al. Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence. *Nat Photon*, 2014, 8: 326–332
- 19 Mehes G, Nomura H, Zhang Q S, et al. Enhanced electroluminescence efficiency in a spiro-acridine derivative through thermally activated delayed fluorescence. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 11311–11315
- 20 Xie G Z, Li X L, Chen D J, et al. Evaporation- and solution-process-feasible highly efficient thianthrene-9,9',10,10'-tetraoxide-based thermally activated delayed fluorescence emitters with reduced efficiency roll-off. *Adv Mater*, 2016, 28: 181–187

- 21 Li Y C, Li X L, Chen D J, et al. Design strategy of blue and yellow thermally activated delayed fluorescence emitters and their all-fluorescence white oleds with external quantum efficiency beyond 20%. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 6904–6912
- 22 Zhang Q S, Tsang D, Kuwabara H, et al. Nearly 100% internal quantum efficiency in undoped electroluminescent devices employing pure organic emitters. *Adv Mater*, 2015, 27: 2096–2100
- 23 Li W J, Pan Y Y, Xiao R, et al. Employing similar to 100% excitons in OLEDs by utilizing a fluorescent molecule with hybridized local and charge-transfer excited state. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 1609–1614
- 24 Wang C, Li X L, Pan Y Y, et al. Highly efficient nondoped green organic light-emitting diodes with combination of high photoluminescence and high exciton utilization. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 3041–3049
- 25 Zhang S T, Yao L, Peng Q M, et al. Achieving a significantly increased efficiency in nondoped pure blue fluorescent OLED: A quasi-equivalent hybridized excited state. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 1755–1762
- 26 Engel M, Kunze F, Lupascu D C, et al. Reduced exciton binding energy in organic semiconductors: Tailoring the coulomb interaction. *Phys Status Solidi Rapid Res Lett*, 2012, 6: 68–70
- 27 Leblebici S Y, Chen T L, Oalde-Viasco P, et al. Reducing exciton binding energy by increasing thin film permittivity: An effective approach to enhance exciton separation efficiency in organic solar cells. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 10105–10110
- 28 Chen D C, Xie G Z, Cai X Y, et al. Fluorescent organic planar pn heterojunction light-emitting diodes with simplified structure, extremely low driving voltage, and high efficiency. *Adv Mater*, 2016, 28: 239–244
- 29 Chen B J, Zhang X H, Lin X Q, et al. Improved color purity and efficiency of blue organic light-emitting diodes via suppression of exciplex formation. *Synth Met*, 2001, 118: 193–196
- 30 Chan L H, Lee R H, Hsieh C F, et al. Optimization of high-performance blue organic light-emitting diodes containing tetraphenylsilane molecular glass materials. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 6469–6479
- 31 Gebler D D, Wang Y Z, Blatchford J W, et al. Exciplex emission in bilayer polymer light-emitting devices. *Appl Phys Lett*, 1997, 70: 1644–1646
- 32 Chao C I, Chen S A. White light emission from exciplex in a bilayer device with two blue light-emitting polymers. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 426–428
- 33 Wang J F, Kawabe Y, Shaheen S E, et al. Exciplex electroluminescence from organic bilayer devices composed of triphenyldiamine and quinoxaline derivatives. *Adv Mater*, 1998, 10: 230–233
- 34 Mazzeo M, Pisignano D, Della Sala F, et al. Organic single-layer white light-emitting diodes by exciplex emission from spin-coated blends of blue-emitting molecules. *Appl Phys Lett*, 2003, 82: 334–336
- 35 Yang J H, Gordon K C. Organic light emitting devices based on exciplex interaction from blends of charge transport molecules. *Chem Phys Lett*, 2003, 375: 649–654
- 36 Offermans T, van Hal P A, Meskers S C J, et al. Exciplex dynamics in a blend of pi-conjugated polymers with electron donating and accepting properties: MDMO-PPV and PCNEPV. *Phys Rev B*, 2005, 72: 045213
- 37 Zhao D W, Zhang F J, Xu C, et al. Exciplex emission in the blend of two blue luminescent materials. *Appl Surfaces Sci*, 2008, 254: 3548–3552
- 38 Nayak P K, Agarwal N, Periasamy N, et al. Pure exciplex electroluminescence in blended film of small organic molecules. *Synth Met*, 2010, 160: 722–727
- 39 Dou F, Zhang X P. Charge transfer channels in formation of exciplex in polymer blends. *Chin Phys Lett*, 2011, 28: 097802
- 40 Brovelli S, Sforazzini G, Serri M, et al. Emission color trajectory and white electroluminescence through supramolecular control of energy transfer and exciplex formation in binary blends of conjugated polyrotaxanes. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 4284–4291
- 41 Stewart D J, Dalton M J, Swiger R N, et al. Exciplex formation in blended spin-cast films of fluorene-linked dyes and bisphthalimide quenchers. *J Phys Chem A*, 2013, 117: 3909–3917
- 42 Chen D C, Liu K K, Gan L, et al. Modulation of exciton generation in organic active planar pn heterojunction: Toward low driving voltage and high-efficiency OLEDs employing conventional and thermally activated delayed fluorescent emitters. *Adv Mater*, 2016, 28: 6758–6765
- 43 Liu J, Zhang H T, Dong H L, et al. High mobility emissive organic semiconductor. *Nat Commun*, 2015, 6: 10032
- 44 Cheng X, Wang K, Huang S, et al. Organic crystals with near-infrared amplified spontaneous emissions based on 2'-hydroxychalcone derivatives: Subtle structure modification but great property change. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 8369–8373
- 45 Chenais S, Forget S. Recent advances in solid-state organic lasers. *Polym Int*, 2012, 61: 390–406
- 46 Zhang Q, Zeng W J, Xia R D. Current research and future development of organic laser materials and devices. *Acta Phys Sin Chin Ed*, 2015, 64: 094202

Summary for “有机平面 pn 异质结发光二极管材料与器件”

Organic planar pn heterojunction light-emitting diodes: Materials and devices

CHEN DongCheng^{*}, SU ShiJian^{*} & MA YuGuang

State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

^{*} Corresponding authors, E-mail: mschencd@scut.edu.cn; mssjsu@scut.edu.cn

Organic light-emitting diodes (OLEDs) have been widely applicable in the flat-panel display products, such as mobile phones and television. They also possess more outstanding application advantages in the area of wearable display products in the future and have a great potential to serve as a key competitor in the next-generation solid-state lighting technology. For the commercial OLED products, phosphorescent materials that contain the rare metals are essential. This is because that phosphorescent OLEDs can give more efficient radiation, as the result of harvesting both singlet and triplet excitons for radiative utilization, in contrast to traditional fluorescent emitters. However, because of the limited resources of the rare metals, e.g., indium, on the earth, the phosphorescent materials are rather expensive, and their sustainable supply are also questionable. Besides, the long-term stability of blue phosphorescent emitters are also challenging. To further lower the fabrication cost of materials and devices, numerous research efforts have been devoted to developing rare-metal-free, purely organic light-emitting materials, which could be more low-cost and still exhibit excellent electroluminescence performances.

In this review, we firstly introduce the evolution of OLED materials and devices. The OLED materials could be roughly classified into three generations. For the 1st generation traditional fluorescent emitters, three quarters of electro-generated excitons are wasted as heat release, due to the spin forbidden rule of triplets. This suggests that the OLEDs employing traditional fluorescent emitters could only achieve a maximum internal quantum efficiency of 25%. For the 2nd generation phosphorescent emitters, the spin orbital coupling due to heavy atom effect results in the mixing of singlet and triplet energy levels, and make triplet radiative transition feasible. Thereby, phosphorescent OLEDs can obtain a maximum internal quantum efficiency close to 100%. Recently, the 3rd generation hyperfluorescence emitters with the thermally activated delayed fluorescence (TADF) character could also make the devices thereof give an internal quantum efficiency close to 100%. This paves a road to realize low-cost and high-performance OLEDs based on purely organic semiconductors. We also outline the evolution of the OLED device configuration. For single-, double- and multi-layer device configuration of conventional OLEDs, their performances are mainly dependent on the emission layer (EML). The current methodology to develop high-performance OLEDs is to maximize the light emission ability of EML. Based on the understanding of the excitonic property of organic semiconductors, we show that efficient EML-free planar pn heterojunction light-emitting diodes (pn-OLEDs) should be realizable, given that the planar heterojunction property is well modulated. This indicates a way to directly construct efficient fluorescent OLEDs without an EML from the perspective of planar heterojunction composed of p type and n type charge transport materials. As following, the progress of OLEDs based on the layer-to-layer charge transfer mechanism using purely organic semiconductors is introduced. Main discussion focuses on pn-OLEDs, including that how this concept was proposed and the progress of relevant materials and devices. We also discuss the challenges of developing high performance pn-OLEDs and their potential applications in other optoelectronic areas, such as organic light-emitting transistors and electrically-pumped organic laser.

organic light-emitting diodes, pn heterojunction, triplet, electroluminescence, organic semiconductor

doi: 10.1360/N972017-00805