有机单晶电致发光器件研究进展

朱钦程¹, 安明慧¹, 丁然^{1,2*}, 冯晶^{1*}

1. 吉林大学电子科学与工程学院, 集成光电子学国家重点实验室, 长春 130012;

2. 香港理工大学应用物理系, 香港

* 联系人, E-mail: dingranhf2006@gmail.com; jingfeng@jlu.edu.cn

2020-11-11 收稿, 2020-12-17 修回, 2020-12-18 接受, 2020-12-31 网络版发表

国家自然科学基金(61825402)资助

摘要 有机单晶半导体材料由于分子排列有序、高稳定性和高载流子迁移率等优点, 成为一类具有应用潜力的光电子材料, 在光电器件领域获得了广泛的应用. 特别是其弥补了无定形态有机薄膜在热稳定性和载流子迁移率等方面的不足, 有机单晶在有机电致发光器件(OLED)方面展现了潜在的应用前景. 有机单晶OLED器件从最初的点发光到成功实现了面发光, 器件性能不断提升. 本文聚焦有机单晶OLED, 系统总结了材料和器件制备工艺以及器件性能优化等方面的研究进展, 同时讨论了有机单晶OLED性能进一步提升所面临的瓶颈难题和可行的解决方案.

关键词 有机单晶半导体, 光电性能, 晶体生长, 电致发光器件

有机半导体材料发展至今, 大量具有优良光电性质的有机小分子和聚合物材料被开发出来^[1,2]. 有机半导体材料具有优异的光电特性, 并且具备结构可剪裁、原材料廉价和溶液加工等优势, 使得基于有机半导体的电子器件可以低成本和大规模生产^[3~5], 并应用于轻薄、机械稳定性好的柔性光电器件^[5,6]. 相对于无定形态薄膜, 有机单晶分子排列高度有序, 不仅是研究有机半导体传输机制等材料特性的有力工具, 而且由于低杂质含量、高载流子迁移率和高稳定性等优点使其在光电子领域更具吸引力^[7~11]. 1963年, Pope等人^[7]报道了第一个基于蒽单晶的有机电致发光器件(OLED). 而后, 有机单晶激光器的研究也随之发展起来, 1974年Avanesjan等人^[12]观察到了蒽单晶的光泵浦激光. 随后, 人们在不同的有机晶体中观察到了放大自发辐射(ASE)现象^[13,14]. 虽然目前还没有实现有机单晶电泵激光器, 但有机单晶在OLED器件中的应用充

分表明有机单晶可以有效地进行载流子注入和激子复合, 是实现有机电泵激光器的一类极具潜力的材料. 目前, 有机单晶OLED仍没有走出实验室, 有许多问题亟待解决. 例如, 如何构筑高迁移率和高发光效率的有机单晶材料以及发展有机单晶生长和器件制备工艺等.

本文总结了有机单晶OLED的研究进展, 重点阐述有机单晶的光电性质、有机单晶的生长工艺以及有机单晶OLED器件的制备和结构优化. 在单晶材料设计和合成方面, 需要设计载流子传输平衡并且具有高固态发光效率的材料; 在有机单晶的生长工艺上, 实现大面积、厚度可控和图案化是面向光电器件应用所需满足的必要条件; 在单晶OLED器件方面, 最初的点发光到现在的面发光, 制备技术和器件性能在不断地改进和提升. 本文同时讨论了有机单晶OLED存在的技术障碍、可行的解决策略及其未来的发展前景.

引用格式: 朱钦程, 安明慧, 丁然, 等. 有机单晶电致发光器件研究进展. 科学通报, 2021, 66: 2845–2860

Zhu Q C, An M H, Ding R, et al. Recent developments on organic single crystal-based light-emitting devices (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 2845–2860, doi: 10.1360/TB-2020-1451

1 有机单晶的光电性质

有机单晶的光电性能是决定有机单晶OLED性能的关键因素之一。有机半导体材料按照电荷传输特性分为N型、P型和双极性3种。广泛研究的P型有机单晶包括直线型稠环芳香碳氢化合物、噻吩齐聚物、酞菁化合物等。其中并五苯是典型的稠环芳香烃，有报道并五苯单晶的场效应晶体管迁移率在室温下可达 $35 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，在225 K下高达 $60 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [15]。红荧烯单晶迁移率达 $15 \sim 20 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [16]。噻吩齐聚物是另外一类广泛研究的P型有机半导体材料，其中DH4T是典型的噻吩齐聚物，可以通过在真空蒸镀的方式通过基板加热到 80°C [17] 的方法获得其单晶构型，DH4T单晶的迁移率为 $0.23 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [17]。此外，还有酞菁化合物，通过物理气相传输形成的酞菁铜单晶 [18] 的场效应迁移率为 $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。P型有机半导体材料较为常见，且大多可以生长出单晶形态，图1为几种常见的P型有机单晶材料，其光电性质总结于表S1 [19]。

N型有机半导体材料最低未占据分子轨道(LUMO)能级较低，电子亲和势较大，有利于电子的注入和传输。但是目前N型有机半导体材料的发展远远落后于P型有机半导体材料。虽然通过分子结构裁剪可以使有机材料的电子亲和势增大，增强电子的注入和传输，但是部分基团对水氧环境比较敏感，这就使得材料的电子输运特性在大气环境下不稳定。Okamoto等人 [20] 指出，为保护N型材料不被环境中的 O_2 和 H_2O 破坏，材料的LUMO能级必须低于 -4.0 eV ，这需要新的合成策略，且高迁移率的N型有机半导体材料对OLED高效发光至关重要。为了解决这一问题，科学家们尝试采用基于典型的分子框架对分子末端的吸电子基团进行化学修饰，以获得在空气中稳定的N型有机半导体材料。例如，被氟或氟代烷基取代基修饰的并五苯分子和低聚噻吩衍生物实现优秀的电子传输性能，其中全氟并五苯的电子迁移率达到 $0.11 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [21]；富勒烯及其衍生物也为开发高性能N型材料提供了新颖的分子骨架模型。但是，探索高性能N型有机半导体仍需要众多有效的分子设计策略。常见的N型有机半导体的分子结构如图1所示，其相关的光电性质总结于表S2。

虽然大多数有机单晶表现出P型为主的单极特性，但通过分子设计，可以使部分有机单晶表现出双极性，即均衡的电子和空穴传输能力。例如，基于低聚PPV衍生物P4V3通过场效应晶体管测量得到的空穴迁移率为

$0.12 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，电子迁移率为 $0.13 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，具有明显的双极性电荷传输特性。基于该材料的发光场效应晶体管(LE-FET)可观测到明显的绿色电致发光 [22]。DPA和基于DPA设计的dNaAnt，在最高占据分子轨道(HOMO)和LUMO边缘处的态密度高，因此具有高的迁移率和高发光效率，并且都表现出典型的双极性电荷传输特性 [23]。DPA的空穴和电子迁移率约为 0.79 和 $0.07 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，而dNaAnt空穴和电子迁移率约为 0.29 和 $0.39 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，载流子传输更加平衡，因此基于DPA的LE-FET发光亮度仅为 1210 cd cm^{-2} ，而基于dNaAnt的器件发光亮度提升到 3180 cd cm^{-2} ，是迄今为止发光亮度最高的有机单晶LE-FET。由此可见，通过分子设计发展传输平衡的双极性有机单晶材料对实现高亮度和高效率的OLED器件至关重要 [24]。图1总结了常见的双极性有机单晶材料的分子结构，其光电性质见表S3。

2 有机单晶的生长工艺

生长高质量的有机单晶是获得高亮度和高效率有机单晶OLED的前提条件。与无机单晶材料相比，有机单晶的生长工艺更为简单。经过十几年的发展，有机单晶的生长工艺取得了长足的进步，但大面积可控地生长有机单晶仍然存在挑战。传统的单晶生长工艺主要分为气相法和溶液法两种。由于OLED器件对单晶质量要求更苛刻，目前面向有机单晶OLED应用的单晶生长工艺主要以气相法为主。

2.1 气相法生长有机单晶

通过高压升华的方法，可以得到重新结晶的高纯度材料，物理气相传输法(PVT)就是基于这一基本物理学原理发展而来。由于大部分有机半导体材料具有较低的升华温度，所以物理气相法较为适合有机半导体晶体的生长。Karl [25] 首次引入升华结晶的方法，用于生长厘米尺度的萘单晶；有研究在此基础上发展了现行的PVT装置，并成功制备了高质量低聚噻吩、并五苯、酞菁铜和萘等有机单晶材料 [26,27]。PVT装置主要分为三类：开放式系统(图2(a))、封闭式系统(图2(b))和半开放式系统(图2(c)) [28]。在开放式系统中，惰性气体不仅充当有机分子的载气，而且还充当晶体生长过程中防氧化的保护性气体。原材料放置于水平玻璃管内温度较高区域，借助惰性气体，可以将升华的有机分子转移到较低的温度区域，在该温度区域内晶体缓慢生

图 1 常见的P型、N型及双极性有机单晶材料分子结构

Figure 1 Molecular structures of P-type, N-type, and ambipolar organic single crystal materials

长, 并且具有高动能的分子将通过分子间的相互作用而并入晶格中. 结晶过程中, 生长的晶体会悬挂在管壁内. 在气体选择上, 通常选择高纯度的氩气或氮气等作为气体介质, 通过适当调节气流, 可以相应地控制升华、沉积和晶体生长过程, 甚至可以在数小时内获得

厘米级的晶体. 为获得高质量的晶体, 温度梯度应足够小(约 $5\sim 10^{\circ}\text{C cm}^{-1}$), 升华温度应略高于材料熔点. 使用开放式系统的原因是有些有机分子不能在高真空中结晶, 但是它们可以在惰性气体环境下生长成晶体. 例如红荧烯材料, 在高真空条件下的热蒸发过程中, 红荧烯

图 2 (网络版彩色)气相和液相法生长有机单晶示意图. (a~c) 物理气相传输法(PVT)3种系统装置示意图^[29], Copyright © 2013 Materials Research Society: (a) 开放式系统; (b) 封闭式系统; (c) 半封闭式系统. (d~f) 溶液法生长有机单晶的3种方法: (d) 滴注法的示意图; (e) 溶剂交换法示意图^[24], Copyright © 2019 The Royal Society of Chemistry; (f) 溶剂蒸汽退火处理法示意图^[39], Copyright © 2015 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Chemical Society

Figure 2 (Color online) Scheme illustration of the vapor-processing and solution-processing methods. (a~c) The physical vapor transport growth method^[29], Copyright © 2013 Materials Research Society: (a) Open system; (b) closed system; (c) semi-closed system. (d~f) Three solution-processing methods for growing organic single crystals: (d) Schematic diagram of the drop-casting method; (e) schematic diagram of the solvent-exchange method^[24], Copyright © 2019 The Royal Society of Chemistry; (f) schematic diagram of solvent vapor annealing treatment method^[39], Copyright © 2015 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Chemical Society

形成了准非晶无序的薄膜;在惰性气体条件下,红荧烯会形成几厘米大小的单晶^[29].对于封闭式系统,通常将原材料在真空或惰性气体条件下密封在石英细颈瓶中,在晶体生长过程中,反应物和产物均无法从细颈瓶中逸出.通过仔细调节生长温度并控制气压来调节生长,使用封闭式系统可以制备出萘、C60等晶体材料,但对于有些材料如果使用封闭式系统,则会发生分解、光反应、聚合等化学反应,生成杂质.为了减少这类杂质,设计了半封闭式系统,石英细颈瓶上开有小孔,杂质和部分有机半导体会从小孔上溢出,将管式炉的另一端与真空泵相连,抽去反应中的杂质;例如尿素可在半封闭系统中进行结晶^[30].最近有研究通过PVT方法制备有机单晶阵列,其中采用图案化的十八烷基三氯硅烷(octadecyltrichlorosilane, OTS)标记的基板来控制气相生长过程中的单晶成核^[31].此外,通过PVT方法可以将分子掺杂技术用于晶体生长,通过合理的材料选择和适当的生长条件,可以将客体分子掺杂到主体晶格中,调控晶体的光电性质,包括发射波长、电荷迁移率和晶体结构等.例如,在BSB-Me晶体中掺入不同比

例的并四苯和并五苯材料,可通过能量转移来改变晶体的荧光波长^[32].

2.2 溶液法生长有机单晶

对于晶体生长,溶液法相较于气相法展现出低成本、大面积的优势.溶液法生长有机单晶的原理是通过溶液过饱和而析出单晶,溶剂挥发、缓慢降温以及加入不良溶剂都是加速溶液过饱和的方法^[33-47].在此原理的基础上,针对有机半导体材料的特点又发展出一些改进方法,比如滴注法^[37].滴注法是将有机半导体的浓溶液或饱和溶液滴在衬底上(图2(d)),随着溶剂挥发晶体成核生长.但这种方法对溶剂挥发的方向和速度都无法控制,“咖啡环”现象显著,因此只能生长出取向不均匀的微米级单晶^[33,34].另一种是浸渍法,用一定的速率将衬底从浓溶液或饱和溶液中提拉上来,晶体在固液气的接触线上优先开始成核生长,这种方法对提拉速度有较高的要求.Jang等人^[38]采用优化的浸渍法,在不同形状的衬底上成功生长了高质量、高取向的单晶阵列,最高迁移率达 $1.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.目前常采用

多种复合的溶液法生长手段,例如溶剂交换法将不良溶剂加入到良溶剂中,是加速溶液过饱和的常用方法(图2(e)). Kim等人^[43]利用TIPS-pentacene易溶于甲苯而难溶于乙腈的性质,得到微米级带状单晶,晶体管的迁移率为 $1.42\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$. 此外还有使用溶剂蒸汽退火处理(SVA)的方法^[36],如图2(f)所示. 先在衬底上制备有机半导体的薄膜,由于溶剂蒸汽的加入,薄膜吸收溶剂,部分溶解活化,薄膜的聚集态结构由多晶态转变为运动性更强的半溶解态,半导体分子通过扩散和自组装重新结晶,以此来提高多晶体薄膜结晶度和有序性,在衬底的局部区域实现单晶材料. 研究表明,溶剂蒸汽的温度对生成单晶的面积有很大的影响. 例如使用此方法生长萘单晶,以氯仿为溶剂,温度为 45°C ,单晶生长的面积最大为几十微米^[39]. 以上溶液法生长的有机单晶在生长过程中常有有机溶剂残留表面,导致单晶的

质量有所降低,且生长出来的晶体通常只能达到微米/纳米尺寸,难以用于制备面发光OLED.

2.2.1 大面积有机单晶的溶液法生长

近年来涌现出一些基于溶液法生长有机单晶的新技术,这些技术朝着大面积、图案化生长的方向发展. 胡文平团队^[40,41]提出了“溶液外延”的方法生长二维有机晶体(图3),为获得均匀、大面积、高质量的有机单晶提供了一种简便、通用的策略. 该方法巧妙地以水面作为基底,通过在水中滴加表面活性剂的方式,使得有机溶液中的晶核不再团聚,而是尽可能地平铺在水面上. 由于水面上晶核密度的降低,有利于有机分子的横向自组装生长,从而形成大片的有机单晶. 表面活性剂的加入控制了水/有机溶液体系的界面张力,使得原本滴在液面上呈微球状的液滴(图3(e))得到拉伸,在横向上使得有机溶液的扩散面积增加数十倍,同时在纵

图3 (网络版彩色)“溶液外延”法生长大面积有机单晶示意图. (a~d) 溶液外延法的原理示意图. (e~h) 液滴在不同浓度表面活性剂的液面上扩散的示意图. (i~l) 使用溶液外延法制备的4种有机单晶照片: (i) C6-DPA; (j) perylene; (k) C8-BTBT^[40], Copyright © 2018 American Chemical Society; (l) TFT-CN^[41], Copyright © 2018 Wiley-VCH

Figure 3 (Color online) Schematic diagram of “solution-epitaxy” growth method for large-area organic single crystals. (a~d) Schematic diagram of the principle of solution epitaxy. (e~h) Photographs showing the change of spreading area while surfactant was added in different concentration. (i~l) Different kinds of organic single crystals prepared by solution epitaxy: (i) C6-DPA; (j) perylene; (k) C8-BTBT^[40], Copyright © 2018 American Chemical Society; (l) TFT-CN^[41], Copyright © 2018 Wiley-VCH

向上使得液滴的厚度降低,生成一张超薄扩散的液膜(图3(f),(g)),最终得到二维有机晶体.在水面上采用简易滴注法成功制备出高质量的毫米级有机单晶,通过再次滴注新溶液可获得厘米级C8-BTBT有机单晶;并且在水面上生长的有机单晶可以转移到其他基板上用于器件制备.基于这种方法得到的C6-DPA^[40]的空穴迁移率达到 $1.41\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$,与传统方法得到的空穴迁移率相当.这为利用溶液法生长的有机单晶制备OLED器件提供了一个可行方案.

2.2.2 图案化有机单晶的溶液法生长

有机单晶的图案化生长对单晶材料在光电器件方

面的应用具有重要意义. Zhao等人^[42]通过对硅模板进行表面修饰,使得硅柱的顶端和侧面有不同浸润性,通过覆盖目标基板的方法,将液滴锚定到固液气三相线的接触点上,又由于液滴沿单一方向取向,最终形成条形有机单晶阵列,高度约为120 nm,条宽约为 $3.5\text{ }\mu\text{m}$ (图4).得到的C8-BTBT的场效应迁移率达到 $8.7\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ^[42],充分显示了这种方法在单晶OLED器件中的应用潜力.但该方法对硅柱的垂直性和间隙有一定的要求,目前只能生长宽度小于 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的阵列.另外,通过丝网印刷^[43]和卷对卷的技术来实现液滴锚定和单晶的图案化生长,原理与之类似,也是面向单晶

图4 (网络版彩色)晶体阵列的生长示意图. (a~c) 使用硅模板的方法,改变硅模板顶部和侧壁的浸润性,盖上目标基板,使得单晶在目标基板上有序生长. (d~f) 单晶图案随蒸发时间变化的荧光显微镜照片. (g, h) 单晶阵列的扫描电子显微镜(SEM)照片. (i) 原子力显微镜(AFM)观测单条有机单晶形貌和厚度^[42], Copyright 2018 © Wiley-VCH

Figure 4 (Color online) Schematic diagram of the growth of crystal single crystal arrays. (a~c) Schematic illustration of the method for fabrication of 1D organic single crystal arrays. Suitable amount of liquid is dropped on the asymmetric-wettability template, followed by covering with target substrate. After the complete evaporation, remove the template to obtain 1D C8-BTBT belt arrays. (d~f) *In situ* fluorescence microscopic observation of the dewetting process and the generated fluorescent belt arrays. (g, h) SEM images show the strict alignment and precise positioning of microbelts. (i) AFM image with height diagram of a single C8-BTBT belt^[42], Copyright 2018 © Wiley-VCH

OLED应用的可行方案.

2.2.3 厚度可控的有机单晶生长

对于OLED器件, 单晶厚度会对器件性能产生巨大的影响, 需要精确控制有机晶体的厚度. 目前已有不少研究报道了关于单晶的可控生长, Gao等人^[44]在硅模板的基础上, 使用SU-8制备有弹性的模板(图5(a)~(d)), 通过施加压力的方法能够生长厚度可控的有机单晶阵列. 该方法通过比较不同厚度C8-BTBT单晶的载流子迁移率, 发现在厚度约为100 nm时, 单晶的载流子迁移率最高, 约为 $9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Yao等人^[45]在“溶液外延”方法的基础上(图4(e)~(h)), 通过引入黏流动性衬底-甘油, 控制滴加液滴的浓度和量, 也可以生长出厚度可控的有机单晶, 最薄可以到2个分子层. 使用该种方法制备了不同厚度的C6-DPA单晶及其光电探测器, 发现单晶厚度越薄, 光电探测器的灵敏度越高. He等人^[46]先通过CVD方法在铜箔上生长出石墨烯, 再将带有石墨烯的铜箔放置于特制的PVT管式炉中, 在石墨烯上外延生长出C8-BTBT的单晶, 通过控制气流和生长时间, 可以生长出单层C8-BTBT. 该方法还可以生长C8-BTBT/并五苯和C8-BTBT/PTCDA的异质结^[47]. C8-BTBT/PTCDA的异质结被进一步地应用于制备光电探测器, PTCDA为光敏层, C8-BTBT为空穴传输和电子阻挡层. 当使用

514 nm激光照射时, 观察到显著的光伏响应, 其中开路电压为0.5 V, 光响应约为 0.37 mA W^{-1} . 面向OLED的大面积高质量单晶生长一直是一个难题, 期待有更多新颖的单晶生长方法出现, 这为高性能单晶OLED器件的实现提供了重要的前提条件.

3 有机单晶OLED器件

3.1 有机单晶OLED器件的制备工艺

1963年, Pope等人^[7]首次报道了基于萘单晶的OLED器件, 但是由于晶体厚度大于 $10 \mu\text{m}$, 在驱动电压达到400 V时才能观察到电致发光现象. 2002年, Yanagi等人^[48]报道了一种在KCl衬底上外延生长BP2T针状晶体的方法, 通过在BP2T表面真空热蒸镀一层多晶p-6P, 沉积铝阴极后, 由于KCl可溶于水, 将器件溶于水后再捞出, 可以转移到作为阳极的钢锡氧化物(ITO)玻璃上. 在低驱动电压下, 首先从发生载流子复合的p-6P层观测到均匀的蓝光电致发光, 随着电压的增加变为绿光发射, 对应于BP2T针状晶体发光, 表明随着电压的增加, 复合区转移到单晶内部. 因为p-6P和ITO之间通过湿法转移形成接触, 所以界面接触处形成大量的缺陷, 激子在界面缺陷处大量猝灭, 没有形成光发射.

图 5 (网络版彩色)控制晶体厚度的生长方法. (a~d) 采用弹性SU-8模板, 通过施加压力, 生长厚度可控的有机单晶阵列. (c) 生长出来的单晶阵列的SEM照片. (d) 控制压力和溶液浓度时的单晶厚度曲线^[44]. (e~h) 使用甘油作为液体表面, 限制液滴的移动范围, 通过控制液滴的浓度, 控制单晶的厚度. (g) 生长出来的C6-DPA单晶照片. (h) 控制甘油溶液的体积比, 获得的不同层数的单晶材料^[45]. Copyright © 2019 Wiley-VCH

Figure 5 (Color online) Growth methods for controlling crystal thickness. (a~d) Using the elastic SU-8 template, by applying pressure, an organic single-crystal array with a controllable thickness is grown. (c) The SEM of the grown single crystal array. (d) The single crystal thickness curve as function of the pressure and solution concentration^[44]. (e~h) Use glycerin as the liquid surface to limit the moving range of the droplets, and control the thickness of the single crystal by controlling the concentration of the droplets. (g) The photo of the grown C6-DPA single crystal; (h) the diagram is captured with different layers when the ratio of the glycerin solution is controlled^[45]. Copyright © 2019 Wiley-VCH

因此该种方案只能在针状晶体的部分微区看到零星的光发射,无法做到完整的面发射.Yee等人^[49]提出用切片机将嵌在环氧树脂中的晶体切成小于 $5\ \mu\text{m}$ 薄片,然后将电极热沉积在晶体切片暴露横截面的两侧,从而构成夹心型器件.尽管获得了很强的电致发光强度和较高的外量子效率,但是在室温下,在电压达到 $400\ \text{V}$ 以上时,注入的电流密度仍低于 $0.1\ \text{A cm}^{-2}$,仅在 -190°C 下,电流密度可达到 $0.4\ \text{A cm}^{-2}$.这主要是因为晶体的厚度受到切片工艺的限制,不适合实现更薄的单晶器件.Ichikawa等人^[50]尝试将晶体压在基板上的层压方法来制造基于晶体的OLED.首先在干净的基板上沉积合适的金属电极,然后将生长的晶体转移到金属电极上,两者通过范德华力结合,最后,另一个电极通过热沉积蒸镀到晶体另一侧.在他们的早期工作中,当分别以Li/Al和Au作为阴极和阳极时,对于基于BP3T晶体的OLED,在连续电流驱动下实现了 $15\ \text{A cm}^{-2}$ 的最大电流密度.此后,Li等人^[51]利用该层压方法制备了基于双极性单晶1,4-双(2-氰基-2-苯基乙烯基)苯(BCPEB)的OLED器件,可以在晶体处观测到绿光边发射现象.但是层压方法的问题在于晶体和电极之间通过范德华力接触,这种不良接触导致载流子难以高效均匀注入,

阻碍了有机晶体OLED性能的提升.

随后,Ding等人^[52]提出了用模板剥离法解决单晶和电极之间的接触问题.在单晶器件制备过程中,通过衬底表面修饰,单晶可以从衬底剥离,因此阳极和阴极可通过热蒸发直接沉积在晶体的两侧.图6展示了基于模板剥离法制备有机单晶OLED的工艺流程.将通过PVT生长的有机单晶转移到OTS修饰的 SiO_2/Si 衬底表面(步骤1);通过真空热蒸镀将厚的金阳极沉积在晶体上(步骤2);然后将光刻胶滴注到晶体表面上,并用玻璃覆盖(步骤3);光刻胶将扩散到玻璃的边缘,并最终覆盖整个器件表面(步骤4);紫外光照射后,光刻胶固化并从 SiO_2/Si 衬底上剥离,从而可以将器件转移到玻璃衬底上(步骤5);最后,将Ca/Ag阴极蒸镀到晶体的另一侧(步骤6).晶体两侧电极均通过热蒸发沉积到晶体表面,保证了晶体和电极之间的紧密接触,进而可获得有效且均匀的载流子注入.比较基于模板剥离法和层压法制备的BP2T单晶OLED的电流密度-电压特性^[52],基于模板剥离法制备的OLED的电流密度远高于层压法器件.同时,基于层压方法的器件可以观察到不均匀的发光区域,这是因为将单晶层压到底部电极上时,电极与晶体间不均匀接触导致了器件的局部击穿,而使

图6 (网络版彩色)模板剥离法制备有机单晶发光二极管的示意图^[52]. Copyright © 2014 Wiley-VCH

Figure 6 (Color online) Schematic of the fabrication process for the crystal-based OLEDs based on the template stripping technique^[52]. Copyright © 2014 Wiley-VCH

用模板剥离法时,可以在较高的电流密度下观察到均匀的面发光,表明有效接触可以实现均匀的载流子注入,该方案能够实现电极和单晶的良好接触。

3.2 有机单晶OLED的结构与性能优化

3.2.1 有机单晶厚度对器件光谱的影响

发光层的厚度对OLED的光谱、亮度和效率都会产生显著的影响,因此在单晶OLED中,晶体作为发光层,其厚度是影响器件性能的重要因素之一。Ding等人^[32]研究了BSB-Me晶体厚度对OLED电致发光光谱的影响。随着厚度的增加,发光光谱发生变化,当晶体厚度为1020 nm时,观察到有599、563和463 nm三个发光峰构成的白光发射。不同厚度引起的电致发光光谱的差异,究其原因是两端金属电极之间形成了微腔,由于微腔效应导致光谱的变化。利用传递矩阵法进行理论模拟的微腔吸收光谱和器件电致发光光谱的基本符合,证实了不同厚度晶体OLED光谱的差异来源于微腔结构所引起的微腔效应。

3.2.2 多层结构的有机单晶OLED

虽然模板剥离法可以有效地解决接触问题,提高载流子从电极到晶体的注入效率,实现均匀面发光的有机单晶OLED。但器件开启电压偏高,常在10 V以上,且亮度和效率都较低。究其原因,一方面金阳极和晶体的能级不匹配,导致空穴注入的效率较低;另一方面,由于晶体本身的载流子传输率不平衡,导致激子的复合效率较低。针对晶体本身载流子传输不平衡的问题,Nakanotani和Adachi^[53]提出采用两个晶体堆叠的方案制备OLED器件,其中CH₃-P3V2作为P型晶体在器件中作为空穴传输层,使用Alq₃作为有源发射层,P2TCF3作为N型晶体在器件中用作电子传输层,也获得了基于双异质结构晶体的OLED。尽管异质结构的OLED的总厚度超过1.4 μm,但启亮电压在5 V左右。器件的最高外量子效率约为0.025%,比单层单晶OLED的值高近1个数量级,但是仍然远低于无定形态薄膜器件;并且因为同样采用层压法制备,依然存在晶体与电极接触不良的问题。然而,得益于模板剥离法可在有机单晶双面蒸镀的优势,多层结构有机单晶OLED的制备成为可能,能够有效提高载流子的注入和传输平衡。比如,Dong等人^[54]在模板剥离法的基础上,借鉴了传统OLED的制备工艺,在AC5晶体OLED的阳极和晶体之间加入MoO₃空穴注入层,制备了双层结构的器件,具有5.3 eV HOMO能级的MoO₃,可以有效提高空穴注入效率。对

比于单层器件,开启电压超过64 V,最大亮度仅为1.86 cd cm⁻²,双层器件的开启电压降低到5 V,最大亮度达到28.96 cd cm⁻²。此外,在器件结构中增加电子传输层也非常关键,特别是对于带隙较宽的共轭半导体。TPBi通常用于常规OLED器件中,既作为电子传输层,又用作空穴阻挡层。Ding等人^[32]进一步使用TPBi来改善器件的性能,对比BSB-Me的单层有机单晶OLED,加入MoO₃双层器件和加入TPBi与MoO₃的多层器件,多层器件在电流密度为950 mA cm⁻²处得到最大亮度为66 cd m⁻²,远大于相同电流密度下的单层和双层器件的亮度。此外,多层器件的电流效率也得到了显著改善,在4 mA cm⁻²处获得了0.0246 cd A⁻¹的最大效率,而单层和双层器件的最大效率仅为0.0017和0.0034 cd A⁻¹。多层的器件结构不仅能有效提升空穴注入,而且能实现电子传输和空穴阻挡,从而得到更好的载流子平衡,是改善有机单晶面发光器件性能的重要方法。实现多层结构是朝着高性能单晶OLED迈出的重要一步。

3.2.3 有机单晶的掺杂及其器件应用

OLED应用于显示技术需要基于红绿蓝三基色发光单元。在传统的蒸镀或旋涂无定形态薄膜OLED制备中,常使用掺杂技术来调控器件的发光波长。后来人们发现使用PVT方法也可以制备掺杂有机单晶。Nakanotani等人^[55]通过物理气相传输法在P3V2晶体中掺入了并四苯,不仅可以调节发光波长,还可以显著提高双极性有机发光场效应晶体管的效率。掺杂并四苯后,其有机发光场效应晶体管的外量子效率为0.64%,比P3V2单晶制备的有机发光场效应晶体管高1个数量级。Zhao等人^[56]通过在2-CSB晶体材料中掺入并五苯,发现分子掺杂可有效降低单晶光泵激光器的ASE阈值。

在掺杂晶体的生长工艺上,若主体材料和客体材料的升华温度非常接近,则可以将原材料按一定比例直接混合,在单温区管式炉内进行生长。而对于升华温度相差较大的主客体材料,需要三温区管式炉,将主客体材料放置于不同的升华温区,达到精确控制掺杂浓度的目的。Ding等人^[32]利用BSB-Me作为主体材料,分别掺杂红光材料并五苯和绿光材料并四苯作为客体材料,可以分别得到发射蓝色、绿色和红色的掺杂单晶,其单晶的荧光显微照片如图7((a), (c), (e))所示。因为BSB-Me、并四苯和并五苯的升华温度相差不大,所以通过一定比例掺杂并混合均匀后放入管式炉中,可以生长出不同掺杂比例的掺杂单晶。在紫外灯下光照下,BSB-Me掺杂并四苯的晶体呈现绿色,掺杂并五苯的晶

图 7 (网络版彩色)三基色有机单晶OLED器件. (a, c, e) BSB-Me及掺杂并四苯和并五苯之后的晶体荧光显微镜照片. (b, d, f) 三基色有机单晶电致发光器件照片. (g) BSB-Me及掺杂并五苯和掺杂并四苯之后的晶体荧光光谱图. (h) BSB-Me晶体荧光和并五苯、并四苯材料在四氢呋喃溶液中的吸收光谱图^[32]. Copyright © 2017 Wiley-VCH

Figure 7 (Color online) Organic single crystal-based OLEDs with three primary colors. (a, c, e) Fluorescence optical images of BSB-Me, BSB-Me:Te, and BSB-Me:Pe organic crystals under UV-light irradiation via a microscope. (b, d, f) Photographs of the operating BSB-Me, BSB-Me:Te, and BSB-Me:Pe crystal-based OLEDs. (g) PL spectra of BSB-Me, BSB-Me:Te, and BSB-Me:Pe crystals. (h) Absorption spectra of tetracene and pentacene in THF solution^[32]. Copyright © 2017 Wiley-VCH

体呈现红色. 图7(g)给出了掺杂晶体的PL光谱图, 掺杂并四苯材料晶体共有5个峰位, 主峰位落在绿光发光区, 掺杂并五苯材料中, 609和658 nm是两个主要的红光发光峰, 短波处有主体BSB-Me材料的微弱荧光峰. 同样使用模板剥离法制备器件, 以掺杂晶体作为发光层, 可以制备出红绿蓝三基色的有机单晶OLED(图7(b), (d), (f)).

对于掺杂有机单晶面发光OLED器件, 其性质可从三方面来进行考虑, 其一是晶体掺杂之后的电学性质的变化; 其二是晶体掺杂之后的能量转移对于单晶OLED电致发光光谱的影响; 其三是主客体分子的堆积模式对主客体材料选择和器件结构设计的影响. 首先是掺杂有机单晶的电学性质变化, Zhao等人^[56]探究了DSB和2-CSB中掺杂并五苯对载流子迁移率的影响, 发

现对于DSB和2-CSB单晶, 掺杂并五苯后空穴迁移率都有所下降; 对于DSB单晶而言, 空穴迁移率从掺杂前的 $6.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 下降为 $1.9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ding等人^[32]也发现, 对于未掺杂的BSB-Me晶体其空穴迁移率为 $7.9347 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 而10%并五苯掺杂的晶体空穴迁移率下降到 $1.742 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 载流子迁移率的下降是由于并五苯分子在晶体内部形成载流子陷阱, 进而束缚载流子形成激子并复合发光. 大部分的有机半导体材料都是P型材料, 电子传输能力较弱, 通过掺杂的方式调控有机单晶的空穴和电子传输能力可有效解决晶体电子和空穴传输不平衡问题, 大幅提升有机单晶OLED的性能. An等人^[57]在P型半导体材料BSB-Me中掺入了一定比例的N型半导体材料BTPB(图8), 生长出的混合晶体通过场效应晶体管测量其载流子迁移

图 8 (网络版彩色)双极性有机单晶OLED器件. (a) BSB-Me的分子式及单晶照片. (b) 10%BTPB掺杂的BSB-Me单晶照片, 图中为BTPB的分子式. (c) 不同BTPB掺杂浓度的BSB-Me的单晶迁移率的变化曲线. 在10%掺杂时, 电子和空穴迁移率趋于一致. (d) 制备的掺杂晶体的OLED蓝色电致发光光谱, 插图为低电压和高电压下的电致发光照片. (e) 不同掺杂比例的发光器件, 亮度随电流密度变化的曲线图, 其中10%掺杂时, 最高亮度可以达到 1116 cd cm^{-2} . (f) 不同掺杂比例的OLED器件, 亮度随电流密度变化曲线图, 其中10%掺杂时, 最高效率可以达到 0.64 cd A^{-1} [57].

Copyright © 2020 Wiley-VCH

Figure 8 (Color online) Ambipolar organic single crystals for crystal-based OLEDs. The top-view photographs of the pure BSB-Me (a) and ambipolar crystals (b) with 10% BTPB obtained under UV light irradiation. The inset shows molecular structures of BSB-Me and BTPB. (c) The single crystal mobility curve of BSB-Me with different BTPB doping concentrations. At 10% doping, the mobility of electrons and holes tend to be the equal. (d) EL spectra of ambipolar crystal OLEDs. The inset in (d) shows the photographs of operating the ambipolar crystal OLEDs at the driving voltages of 6 and 12 V. (e) The brightness of light-emitting devices with different doping ratios varied with current density. When 10% doping, the highest brightness can reach 1116 cd cm^{-2} . (f) Current density-current efficiency characteristics of pure and ambipolar crystal OLEDs. The highest efficiency of the ambipolar crystal-based OLEDs can reach up to 0.64 cd A^{-1} [57]. Copyright © 2020 Wiley-VCH

率, 在掺杂比例为10%时, 空穴和电子迁移率分别为 4×10^{-2} 和 $4.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (图8(c)). 由于载流子的传输平衡, 基于混合晶体的OLED相较于纯BSB-Me晶体的OLED, 亮度从132提升到 1116 cd cm^{-2} (图8(e)), 效率从0.16提升到 0.64 cd A^{-1} (图8(f)), 得益于掺杂对于晶体的电学性质的调控.

掺杂单晶通过有效的能量转移可调控单晶OLED的电致发光光谱, 并提高器件发光效率. 对BSB-Me中掺入并五苯的晶体进行分析[58], 可以通过时间相关单光子计数(TCSPC)系统在纳秒时间尺度上测量时间分辨光谱, 得到掺杂和非掺杂晶体在480和610 nm处的荧光寿命. 随着掺杂浓度的升高, 观测480 nm处激子寿命从非掺杂的6.844 ns减少到1%掺杂时的4.457 ns, 3%掺杂时的2.118 ns和10%掺杂时的1.852 ns. 而在610 nm处, 荧光寿命呈上升趋势, 随着掺杂比例的增大, 激子的荧光寿命不断增加, 这种趋势说明能量从BSB-Me分子传递到并五苯分子上, 发生了有效的能量转移. 此外, 根据Förster能量传递公式:

$$E = \frac{k_{\text{ET}}}{\tau_0^{-1} + k_{\text{ET}}} = 1 - \frac{\tau_{\text{DA}}}{\tau_0}, \quad (1)$$

主客体之间的能量传递效率可以由纯晶体和掺杂之后晶体的平均寿命得到纯BSB-Me的晶体寿命为6.837 ns; 当10%掺杂并五苯后, 混合晶体的平均寿命降为1.852 ns, 由此可以计算得到BSB-Me到并五苯分子的能量传递效率为73%. 在器件性能方面, 通过分子掺杂制备的晶体OLED器件的效率远高于未掺杂的器件, 未掺杂的BSB-Me晶体OLED器件的效率为 0.16 cd A^{-1} , 10%并五苯掺杂的蓝光器件效率达到 0.91 cd A^{-1} [32]. 通过掺杂单晶的有效的能量传递不仅可以获得三基色有机单晶OLED器件, 也是优化器件发光性能的重要手段.

对于掺杂单晶来说, 揭示主客体分子的堆积模式, 对于单晶材料的选择及器件结构的设计至关重要. Zhao等人[56]通过分析2-CSB和2-CSB掺杂并五苯的晶体的XRD结果, 证明掺杂分子没有改变主体材料原有的晶体结构, 从而推断并五苯在2-CSB晶体中是替位式掺杂模式. Ding等人[58]通过理论和实验相结合共同揭

示了客体分子在主体单晶材料内部形成一种“完美”的替位式掺杂结构。以荧光偏振光谱为核心技术,用激发光垂直入射水平放置的晶体,改变偏振片角度,从晶体侧面收集、观测主客体材料各自荧光发射随偏振角度的强度变化。当偏振片分别平行于晶体的 bc 平面和 ac 平面时,检测到主客体材料分别对应的荧光峰位处的荧光强度与偏振角之间的关系,分别表现出相同和相反的变化规律。主客体分子的跃迁偶极方向分别平行和垂直于各自的分子主轴方向,结合其偏振发光规律,可以推断客体分子在掺杂晶体内部是沿着主体材料分子平行排列。为进一步验证该结论,他们又利用第一性原理模拟计算客体分子在主体材料晶格位置上,沿分子长轴和 a 、 b 、 c 轴4个方向旋转 180° 的能量分布。结果表明最低能量仅发生在原始角度,即完全沿主体材料分子排列角度。进一步验证间隙式掺杂,其形成能量远大于替位式掺杂,可以排除间隙式掺杂的可能。因此证明掺杂晶体材料内部客体分子处于一种“完美”替位式掺杂结构^[58]。

3.2.4 白光有机单晶OLED

面向照明应用的白光OLED需要具有高显色指数的性能指标。在蓝光BSB-Me晶体中掺少量红光并五苯材料,通过不完全能量转移可以得到白光发射,但显色指数不高^[58]。Ding等人^[59]在有机晶体中引入了“双掺杂”的方案,以BSB-Me蓝光有机晶体作为主体发光材

料,向其中同时掺入不同比例的绿光并四苯和红光并五苯,基于有效的能量转移,可以得到宽光谱的晶体材料。当BSB-Me和并四苯、并五苯之间的掺杂比例为100:5:3.9时,在紫外灯下晶体呈白色(图9(a))。使用模板剥离法,采用 MoO_3 作空穴注入层,TPBi作电子传输和空穴阻挡层,制备了双掺杂晶体的白光器件(图9(b)),测得最高亮度为 793 cd cm^{-2} ,效率为 0.89 cd A^{-1} (图9(d), (e)),显色指数高达89,色坐标为(0.35, 0.36)(图9(f)),获得了单一发光层的白光单晶OLED,充分显示了掺杂有机单晶在固态照明领域的发展前景。

3.2.5 有机单晶偏振电致发光器件

偏振电致发光器件在3D显示中具有重要应用前景。研究发现,基于噻吩苯齐聚物晶体的OLED具有偏振发光特性。BP3T晶体的面发光器件发射主峰位在575和635 nm,加入偏振片后,可以将两个峰位分开,偏振片放置于发光器件与光谱仪之间,平行于器件表面进行旋转,以探测晶体表面沿对应 a 轴和 b 轴方向上的偏振发光光谱。当偏振片方向与晶体表面 a 轴垂直(平行于 b 轴)时,可以观测到575 nm波长为主导的黄绿色的光,对应TE模式。当偏振片方向平行于晶体表面 a 轴时,发射光的颜色变成橙色,发光以635 nm峰为主导,对应TM模式。单晶OLED的偏振发光归因于BP3T晶体内分子的规则排布,从而引起沿晶体不同方向的折射率不同,基于此晶体材料制备的器件所形成的微腔结构具

图9 (网络版彩色)白光有机单晶OLED器件。(a, b) 白光有机单晶荧光照片和白光有机单晶OLED器件电致发光照片。(c) 白光有机单晶OLED的电致发光光谱图。(d, e) 器件的亮度及效率图。(f) 器件的CIE色坐标^[59]。Copyright © 2019 Wiley-VCH

Figure 9 (Color online) Organic single crystal-based WOLEDs. (a, b) Optical photographs of the double-doped crystal under the UV light and the operating crystal-based WOLEDs. (c) EL spectra under different driving current of the double-doped crystal-based WOLEDs. (d, e) The brightness and efficiency graph of the device. (f) CIE color coordinates of the device^[59]. Copyright © 2019 Wiley-VCH

有各向异性特点^[60]。进一步通过计算模拟了微腔吸收光谱图,模拟的TE和TM模式峰值与实验得到的TE和TM峰值基本重合,充分说明了偏振发光可归因于各向异性的微腔^[61,62]。并且值得一提的是,基于BP3T^[63]和BP2T晶体的器件边缘的发光比中心的地方亮,这种边缘发光现象源自晶体的自波导效应,从晶体内部分子堆积方式的角度考虑,是由BP3T晶体内的分子跃迁偶极矩垂直于晶体 ab 面,从而光平行于晶体向边缘传播所导致的。

4 结论与展望

本文围绕有机单晶OLED,从有机单晶的生长工艺、有机单晶OLED的制备以及器件结构优化,对有机单晶OLED近年来取得的进展进行了总结回顾。有机单晶OLED发展至今,在材料生长、器件工艺和器件性能等方面取得了一定的突破,但器件效率仍然远低于传统的无定形态薄膜器件。可以从4个方面来改善单晶OLED的性能:一是开发光电性能更加卓越的有机单晶材料,同时具有高的固态发光效率和平衡的载流子传输。结晶后由于分子间紧密堆积,激子在分子间产生相互作用,导致明显的荧光猝灭现象,近年来通过引入聚集诱导发光等现象,可有效解决猝灭问题,提高有机单晶的发光效率,这为晶体器件性能的进一步提升带来新的曙光;二是探索高质量、大尺寸有机单晶的生长工艺,包括晶体厚度的精确控制、掺杂和图案化单晶

的可控生长等,在晶体的厚度控制方面,将有机单晶与传统的半导体刻蚀工艺和新兴的激光微纳加工工艺相结合,或许能够给精确控制半导体厚度的问题带来一些新的思路;三是掺杂晶体的制备,以往的工作证实掺杂并五苯能有效地提高器件的发光亮度和效率,因此开发更多的主体和客体掺杂体系,对于提升有机单晶OLED的性能具有重要的意义;四是器件的结构优化设计和制备工艺,如利用单晶异质结,或者选用能级更加适合的空穴传输或者电子传输的材料,从器件的角度优化器件能级结构,可有效改善载流子的注入和激子复合。有机单晶异质结的生长目前仍是一个难点,Hotta团队^[64,65]尝试使用AC5和AC5-CF3构筑异质结LE-FET器件。He等人^[46]通过在石墨烯上生长单晶异质结的方法也值得关注,为制备体异质结的单晶OLED器件提供了新思路。结合二维材料成熟的干法和湿法转移工艺,制备具有多层结构的单晶异质结器件,为提高器件性能提供新方案。此外,将P型单晶与N型单晶掺杂制备载流子传输更平衡的单晶材料,也是一种制备有机单晶异质结的可行方案。

综上所述,有机单晶OLED发展至今,取得了显著的进步,但从材料的可控生长到器件的制备工艺仍然面临巨大的挑战,有机单晶OLED的研究还有很长的路要走。由于有机单晶自身的优势,随着单晶材料生长技术到器件制备工艺的不断成熟,相信其在未来的光电领域具有巨大的应用潜力。

参考文献

- 1 Buckley A. Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs): Materials, Devices and Applications. Amsterdam: Elsevier, 2013
- 2 Heeger A J. Semiconducting polymers: The third generation. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 2354–2371
- 3 Krebs F C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2009, 93: 394–412
- 4 Minemawari H, Yamada T, Matsui H, et al. Inkjet printing of single-crystal films. *Nature*, 2011, 475: 364–367
- 5 Søndergaard R, Hösel M, Angmo D, et al. Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells. *Mater Today*, 2012, 15: 36–49
- 6 Siegel A C, Phillips S T, Dickey M D, et al. Foldable printed circuit boards on paper substrates. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 28–35
- 7 Pope M, Kallmann H P, Magnante P. Electroluminescence in organic crystals. *J Chem Phys*, 1963, 38: 2042–2043
- 8 Wang C, Dong H, Jiang L, et al. Organic semiconductor crystals. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 422–500
- 9 Wang H, Xie Z Q, Ma Y G, et al. Progress on the optoelectronic functional organic crystals. *Sci China Ser B*, 2007, 50: 433–452
- 10 Dong H, Fu X, Liu J, et al. Key points for high-mobility organic field-effect transistors. *Adv Mater*, 2013, 25: 6158–6183
- 11 Fang H H, Yang J, Feng J, et al. Functional organic single crystals for solid-state laser applications. *Laser Photon Rev*, 2015, 9: 128
- 12 Avanesjan O S, Benderskii V A, Brikenstein V K, et al. Anthracene crystals under intensive optical pumping. *Mol Crysts Liquid Crysts*, 1974, 29: 165–174
- 13 Fichou D, Delysse S, Nunzi J M. First evidence of stimulated emission from a monolithic organic single crystal: α -Octithiophene. *Adv Mater*, 1997, 9: 1178–1181
- 14 Yanagi H, Ohara T, Morikawa T. Self-waveguided gain-narrowing of blue light emission from epitaxially oriented p-sexiphenyl crystals. *Adv*

- Mater, 2001, 13: 1452–1455
- 15 Jurchescu O D, Baas J, Palstra T T M. Effect of impurities on the mobility of single crystal pentacene. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 3061–3063
- 16 Takeya J, Yamagishi M, Tominari Y, et al. Very high-mobility organic single-crystal transistors with in-crystal conduction channels. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 102120
- 17 Li W, Katz H E, Lovinger A J, et al. Field-effect transistors based on thiophene hexamer analogues with diminished electron donor strength. *Chem Mater*, 1999, 11: 458–465
- 18 Heilmeyer G H, Zanoni L A. Surface studies of α -copper phthalocyanine films. *J Phys Chem Solids*, 1964, 25: 603–611
- 19 Zhang X, Dong H, Hu W. Organic semiconductor single crystals for electronics and photonics. *Adv Mater*, 2018, 30: 1801048
- 20 Okamoto T, Kumagai S, Fukuzaki E, et al. Robust, high-performance n-type organic semiconductors. *Sci Adv*, 2020, 6: eaaz0632
- 21 Sakamoto Y, Suzuki T, Kobayashi M, et al. Perfluoropentacene: High-performance p-n junctions and complementary circuits with pentacene. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 8138–8140
- 22 Nakanotani H, Saito M, Nakamura H, et al. Highly balanced ambipolar mobilities with intense electroluminescence in field-effect transistors based on organic single crystal oligo(p-phenylenevinylene) derivatives. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 033308
- 23 Qin Z, Gao H, Liu J, et al. High-efficiency single-component organic light-emitting transistors. *Adv Mater*, 2019, 31: 1903175
- 24 Wang Y, Sun L, Wang C, et al. Organic crystalline materials in flexible electronics. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 1492–1530
- 25 Karl N. Growth and electrical properties of high purity organic molecular crystals. *J Cryst Growth*, 1990, 99: 1009–1016
- 26 Xie Z, Xie W, Li F, et al. Controlling supramolecular microstructure to realize highly efficient nondoped deep blue organic light-emitting devices: The role of diphenyl substituents in distyrylbenzene derivatives. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 9066–9071
- 27 Ichikawa M, Hibino R, Inoue M, et al. Improved crystal-growth and emission gain-narrowing of thiophene/phenylene co-oligomers. *Adv Mater*, 2003, 15: 213–217
- 28 Wang C, Liu Y, Wei Z, et al. Biphasic micro/nanometer sized single crystals of organic semiconductors: Control synthesis and their strong phase dependent optoelectronic properties. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 143302
- 29 Jiang H, Kloc C. Single-crystal growth of organic semiconductors. *MRS Bull*, 2013, 38: 28–33
- 30 Feigelson R S, Route R K, Kao T M. Growth of urea crystals by physical vapor transport. *J Cryst Growth*, 1985, 72: 585–594
- 31 Gierschner J, Park S Y. Luminescent distyrylbenzenes: Tailoring molecular structure and crystalline morphology. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 5818–5832
- 32 Ding R, Feng J, Dong F X, et al. Highly efficient three primary color organic single-crystal light-emitting devices with balanced carrier injection and transport. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1604659
- 33 Mas-Torrent M, Hadley P, Bromley S T, et al. Single-crystal organic field-effect transistors based on dibenzo-tetrathiafulvalene. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 012110
- 34 Lee W H, Kim D H, Jang Y, et al. Solution-processable pentacene microcrystal arrays for high performance organic field-effect transistors. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 132106
- 35 Lee C H, Schiros T, Santos E J G, et al. Epitaxial growth of molecular crystals on van der Waals substrates for high-performance organic electronics. *Adv Mater*, 2014, 26: 2812–2817
- 36 Wang S, Dössel L, Mavrinskiy A, et al. Self-assembly: Self-assembly and microstructural control of a hexa-peri-hexabenzocoronene-perylene diimide dyad by solvent vapor diffusion. *Small*, 2011, 7: 2840
- 37 Anthony J E, Eaton D L, Parkin S R. A road map to stable, soluble, easily crystallized pentacene derivatives. *Org Lett*, 2002, 4: 15–18
- 38 Jang J, Nam S, Im K, et al. Highly crystalline soluble acene crystal arrays for organic transistors: Mechanism of crystal growth during dip-coating. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 1005–1014
- 39 Wu J H, Yuan Y, Gao M Y, et al. Preparation of single crystals of small molecule organic semiconductor via solvent vapor annealing (in Chinese). *Acta Chim Sin*, 2015, 73: 23–28 [吴君辉, 袁艺, 高明圆, 等. 溶剂蒸汽退火法制备有机小分子半导体单晶. *化学学报*, 2015, 73: 23–28]
- 40 Wang Q, Yang F, Zhang Y, et al. Space-confined strategy toward large-area two-dimensional single crystals of molecular materials. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 5339–5342
- 41 Wang C, Ren X, Xu C, et al. N-type 2D organic single crystals for high-performance organic field-effect transistors and near-infrared phototransistors. *Adv Mater*, 2018, 30: 1706260
- 42 Zhao Y, Fan X, Feng J, et al. Regulated dewetting for patterning organic single crystals with pure crystallographic orientation toward high performance field-effect transistors. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1800470
- 43 Kim K, Rho Y, Kim Y, et al. A lattice-strained organic single-crystal nanowire array fabricated via solution-phase nanograting-assisted pattern transfer for use in high-mobility organic field-effect transistors. *Adv Mater*, 2016, 28: 3209–3215
- 44 Gao H, Qiu Y, Feng J, et al. Nano-confined crystallization of organic ultrathin nanostructure arrays with programmable geometries. *Nat Commun*, 2019, 10: 1–8

- 45 Yao J, Zhang Y, Tian X, et al. Layer-defining strategy to grow two-dimensional molecular crystals on a liquid surface down to the monolayer limit. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 16082–16086
- 46 He D, Zhang Y, Wu Q, et al. Two-dimensional quasi-freestanding molecular crystals for high-performance organic field-effect transistors. *Nat Commun*, 2014, 5: 5162
- 47 Wu B, Zhao Y, Nan H, et al. Precise, self-limited epitaxy of ultrathin organic semiconductors and heterojunctions tailored by van der Waals interactions. *Nano Lett*, 2016, 16: 3754–3759
- 48 Yanagi H, Morikawa T, Hotta S. Electroluminescence from low-dimensionally confined crystals of thiophene/*p*-phenylene co-oligomers. *Appl Phys Lett*, 2002, 81: 1512–1514
- 49 Yee K W, Yokoyama M, Hiramoto M. Very-thin-perylene-crystal-based electroluminescent devices. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 083511
- 50 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. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 221113
- 51 Li X, Xu Y, Li F, et al. Organic light-emitting diodes based on an ambipolar single crystal. *Org Electron*, 2012, 13: 762–766
- 52 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. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 7085–7092
- 53 Nakanotani H, Adachi C. Organic light-emitting diodes containing multilayers of organic single crystals. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 19
- 54 Dong F X, Ding R, Hotta S, et al. Improved performance of organic light-emitting devices based on 1,4-bis(5-phenylthiophen-2-yl)benzene single crystals by using an anodic buffer layer. *Opt Commun*, 2017, 392: 247–251
- 55 Nakanotani H, Saito M, Nakamura H, et al. Emission color tuning in ambipolar organic single-crystal field-effect transistors by dye-doping. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 1610–1615
- 56 Zhao Y, Wang L, Chen X, et al. A high-mobility, high-luminescence and low-threshold pentacene-doped cyano-substituted distyrylbenzene crystal. *J Mater Chem C*, 2019, 7: 13447–13453
- 57 An M H, Ding R, Zhu Q C, et al. Well-balanced ambipolar organic single crystals toward highly efficient light-emitting devices. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 2002422
- 58 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. *Adv Mater*, 2018, 30: 1801078
- 59 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. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1807606
- 60 Ding R, Feng J, Zhou W, et al. Intrinsic polarization and tunable color of electroluminescence from organic single crystal-based light-emitting devices. *Sci Rep*, 2015, 5: 12445
- 61 Virgili T, Lidzey D G, Grell M, et al. Completely polarized photoluminescence emission from a microcavity containing an aligned conjugated polymer. *Chem Phys Lett*, 2001, 341: 219–224
- 62 Theander M, Granlund T, Johanson D M, et al. Lasing in a microcavity with an oriented liquid-crystalline polyfluorene copolymer as active layer. *Adv Mater*, 2001, 13: 323–327
- 63 Bisri S Z, Takenobu T, Yomogida Y, et al. High mobility and luminescent efficiency in organic single-crystal light-emitting transistors. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 1728–1735
- 64 Makino Y, Okada A, Hotta S, et al. Spectrally-narrowed emissions from organic transistors composed of layered crystals laminated on a two-dimensional diffraction grating (spectral narrowing from organic crystal transistors). *Mol Cryst Liquid Cryst*, 2012, 566: 8–12
- 65 Sengoku T, Yamao T, Hotta S. Organic light-emitting diodes based on layered films of thiophene/phenylene co-oligomers. *J Non-Cryst Solids*, 2012, 358: 2525–2529

补充材料

表S1 常见的P型有机单晶及其光电性质

表S2 常见的N型有机单晶及其光电性质

表S3 常见的双极性有机单晶及其光电性质

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “有机单晶电致发光器件研究进展”

Recent developments on organic single crystal-based light-emitting devices

Qin-Cheng Zhu¹, Ming-Hui An¹, Ran Ding^{1,2*} & Jing Feng^{1*}¹ State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China;² Department of Applied Physics, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, China* Corresponding authors, E-mail: dingranhf2006@gmail.com; jingfeng@jlu.edu.cn

Organic single crystals with low impurity content and long-range periodic order usually present high carrier mobility, which have attracted increasing interest in the field of optoelectronic devices, such as organic light-emitting transistors, organic field-effect transistors (OFETs), optically pumped lasers, and organic light-emitting devices (OLEDs). They are recognized as ideal materials for OLEDs because of their better thermal stability and higher carrier mobility compared to their amorphous counterparts. This review focuses on the recent developments of organic single crystal-based OLEDs from four aspects, including a summary of widely used organic single crystals, crystal growth methods, fabrication strategies for organic single-crystal OLEDs, and structure optimizations of the devices. Before the device fabrication, it is very important to choose suitable crystal materials with prominent optoelectronic properties. The crystal materials can be classified into three different subjects according to their charge transporting properties, including P-type, N-type, and ambipolar. These crystal materials are summarized with three major properties of charge mobility, emission peak position, and energy level structure. The second is the growth methods for growing organic single crystals with low impurity and defects. Based on the traditional vapor-processing and solution-processing method, some novel crystal growth strategies have been developed for large-area organic single crystals with controllable thickness down to one molecular layer. In view of the fabrication of organic single crystal-based OLED devices, the template stripping method has been introduced to fabricate organic single crystal-based OLEDs with improved contact between metallic electrodes and crystals. Based on this method, organic single crystal-based OLEDs can be realized with bright surface emission and polarized EL behaviors. Molecular doping technique is also employed for the fabrication of crystal-based OLEDs with three primary colors. In addition, WOLEDs based on double-doped organic single crystals are also discovered with high color rendering index, indicating strong potential in the display and lighting field. Later, ambipolar crystals prepared by doping N-type molecules into a P-type crystal matrix for equal mobility are achieved for OLEDs with a recorded brightness and efficiency. Organic single crystal-based OLEDs have made great progress, however, the device performance still lags far behind the traditional amorphous thin-film OLEDs and faces enormous challenges. This review then introduced several potential strategies that can further improve the performance of organic single crystal-based OLEDs in four aspects: Designing new organic single crystal materials with high solid-state luminous efficiency and balanced carrier transport, exploring new growth strategies for precise control of organic single crystal thickness in combination with the semiconductor manufacturing technology, developing various host-guest doping systems for effectively promoting the efficiency of organic single crystal-based OLEDs, and further optimizing the device structure with improved energy levels. In conclusion, organic single crystals have made remarkable progress in the development of electronic and optoelectronic devices, especially for organic single crystal-based OLEDs, which can be ascribed to the development of new material designs, innovative crystal growth methods, and the revolution of device fabrication. Many efforts are required to seek novel strategies for the improvement of organic single crystal-based OLEDs which are expected to be great potential in optoelectronic devices.

organic single-crystalline semiconductors, optoelectronic properties, crystal growth strategy, organic light-emitting devices

doi: [10.1360/TB-2020-1451](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1451)