

有机发光晶体管的关键材料和器件研究^{*}

高海阔^{a,b} 苗扎根^{a,f} 胡文平^{c,d,e} 董焕丽^{*,a,f}

(^a 中国科学院化学研究所 有机固体实验室 北京分子科学国家实验室 北京 100190)

(^b 滨州学院航空工程学院 山东省航空材料与器件工程技术研究中心 滨州 256600)

(^c 天津大学理学院 天津市分子光电科学重点实验室 天津大学协同创新中心 天津 300072)

(^d 物质绿色创造与制造海河实验室 天津 300072)

(^e 新加坡国立大学与天津大学联合学院 天津大学国际校区 滨海新城 福州 350207)

(^f 中国科学院大学 北京 100049)

摘要 有机发光晶体管(organic light-emitting transistor, OLET)是一种变革性的小型化有机光电器件, 其在一器件中集成了场效应晶体管和发光二极管的两种器件功能, 在材料的基础物性研究、新型柔性显示/照明、有机电泵浦激光以及片上集成光电子器件等方面都具有重要的研究意义. OLET 独特的器件结构及工作模式使其对核心的关键材料和器件制备提出了新的要求, 而高性能 OLET 器件的构筑需要从材料和器件两个方面同时进行优化与改善. 近五年作者课题组和合作者在全面调研和分析 OLET 领域整体研究背景和存在基本科学问题基础上, 聚焦于高迁移率发光有机半导体关键材料的开发和高效 OLET 器件(线光源和面光源发光模式)的构筑两个方面开展了初步的探索性研究, 发展了一系列特别是基于蒽和茈的高迁移率发光/激光有机半导体材料, 构筑了高性能的单组分有机单晶 OLET 器件和新型平面 OLET 面光源发射显示器件, 为进一步推动 OLET 及其相关领域发展奠定了重要的材料和器件研究基础.

关键词 有机发光晶体管; 核心关键材料; 器件结构与工艺; 基础物性研究; 新型显示/照明; 有机电泵浦激光; 片上光电子集成

Research on Key Materials and Devices of Organic Light-emitting Transistors^{*}

Gao, Haikuo^{a,b} Miao, Zhagen^{a,f} Hu, Wenping^{c,d,e} Dong, Huanli^{*,a,f}

(^a Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(^b Shandong Engineering Research Center of Aeronautical Materials and Devices, College of Aeronautical Engineering, Binzhou University, Binzhou 256600, China)

(^c Tianjin Key Laboratory of Molecular Optoelectronic Sciences, Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering, School of Sciences, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

(^d Haihe Laboratory of Green Creation and Manufacturing of Materials, Tianjin 300072, China)

(^e Joint School of National University of Singapore and Tianjin University, International Campus of Tianjin University, Binhai New City, Fuzhou 350207, China)

(^f University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Organic light-emitting transistor (OLET) is a kind of revolutionary miniaturized optoelectronic device which integrates the functions of an organic field-effect transistor and an organic light-emitting diode in a single device. This unique integrated architecture of OLET makes it show great potential for studies of fundamental properties of organic materials, applications in fields of novel organic flexible display/lighting technology, organic electrically-pumped lasers as well as on-chip optoelectronic systems. To realize the full potential of these technologies, the development of key materials and optimization of device fabrication techniques including device structures and processing conditions are highly required. Based on the comprehensive study of the development and basic scientific problems in the OLET field, in the past five years, the authors' research group and collaborators carried out systematical exploratory researches with focuses on the development of high mobility emissive organic semiconductors and construction of high performance OLETs with line- and area-feature emission. Up to now, a series of achievements have been obtained. For instance, we developed a series of anthracene- and

^{*} Dedicated to the 10th anniversary of the Youth Innovation Promotion Association, CAS.

^{*} E-mail: dhl522@iccas.ac.cn; Tel.: 010-62622069; Fax: 010-62622069

Received January 5, 2022; published February 9, 2022.

Project supported by the National Science Fund for Distinguished Young Scholars (No. 51725304), Key special topics of Nanotechnology of National key R & D plan (No. 2017YFA0204503), National Molecular Science Center Project (No. BNLMs-CXXM-202012) and Class B special cultivation project of Chinese Academy of science and technology (No. XDPB13).

^{*} 庆祝中国科学院青年创新促进会十年华诞.

国家自然科学基金委杰出青年科学基金(No. 51725304)、国家重点研发计划纳米科技重点专项课题(No. 2017YFA0204503)、国家分子科学中心项目(No. BNLMs-CXXM-202012)和中国科学院 B 类先导科技专项培育项目(No. XDPB13).

fluorene-based high mobility emissive organic semiconductors from the origin of molecular design innovation, which overcomes the science bottleneck of impossibility for integrating high charge carrier mobility and strong emission in the same molecule. Furthermore, this molecular design concept also shows a certain feasibility for the development of other small molecular systems and high mobility emissive conjugated polymers. Moreover, with the mind of integrating the advantages of area-emission of vertical OLET and good gate-tunability and stability of planar OLET, we propose a new area-emission planar OLET architecture, which exhibits a large aperture ratio of over 80% due to the arbitrary tunability of device structure. These preliminary experimental researches and results will provide valuable guidelines for future research of OLETs and their related fields.

Keywords organic light emitting transistor; key organic materials; device structure and fabrication technology; fundamental studies; novel organic flexible display/lighting technology; organic electrically pumped laser; on-chip integrated optoelectronic

1 引言

有机发光晶体管(organic light-emitting transistor, OLET)是一种在同一个器件中集成了有机场效应晶体管(organic field-effect transistor, OFET)和有机发光二极管(organic light-emitting diode, OLED)两种器件功能的小型化光电子集成器件,一方面具有 OFET 的开关和信号放大功能,同时又具有 OLED 的发光显示功能,因此在很多领域具有着重要的潜在应用^[1-3]. 自第一个概念性的 OLET 器件被报道以来^[4],该类器件受到来自学术界和工业界各方面的关注和研究. 首先,有机半导体材料的基础物性研究(光、电、磁、热及其相关转化机制)一直是有机电子学领域的重要研究方向,正确评估和认识有机半导体材料的本征性能,从多层次和多尺度上揭示有机半导体材料中光电磁热等内在的关联和转化机制,对于进一步指导综合性能优异有机半导体材料的理性设计合成和推动相关领域器件应用研究具有重要的科学意义^[5-9]. 平面型 OLET 器件独特的开放性工作模式为深入研究有机半导体材料中载流子的注入、输运、复合、发光等有机半导体材料中复杂的电光转化机制提供了一个理想的原位在线研究平台^[10-12]. 将来,如果可以进一步在 OLET 器件中集成更多其它的功能特性,譬

如自旋、热电等特性^[13-15],将会进一步丰富该研究平台的科学内涵,帮助认识和揭示有机半导体材料光电磁热转化机制中更多的新现象和新效应,催生其它新概念多功能器件的出现. 在新型显示和照明领域, OLET 器件具有两类器件功能平面集成的特性,相比于目前由晶体管背板驱动 OLED 的立体集成显示器件来讲,其集成更简单、更高效,同时具有大开口率的特性. 因此, OLET 这种电场驱动发光一体化的独特器件结构一直被认为是实现以集成化、高分辨率、节能化和多功能化为特征的下一代柔性显示技术的最佳基元^[16-17]. 此外, OLET 中电荷传输和载流子复合过程可以在几个分子层厚度的范围内完成,这种超薄的沟道可带来超高的电流密度;同时, OLET 器件中通过栅压调控可使发光区域远离电极,可有效减弱电极淬灭和效率滚降,提高发光效率和发光亮度,增强器件稳定性,这些特征对于基于 OLET 器件开展有机电泵浦激光方面研究具有重要的意义^[18-19]. 有机电泵浦激光作为有机电子学领域存在几十年的国际难题,至今也未能实现真正突破^[20-23]. OLET 独特的器件结构和工作模式使其在实现片上集成有机光电子器件方面也展现了独特的优势,在光通信技术和信息技术等方面具有重要潜在应用^[24-27]. 总之, OLET 器件研究具有重要的科学和技术意义(图 1).

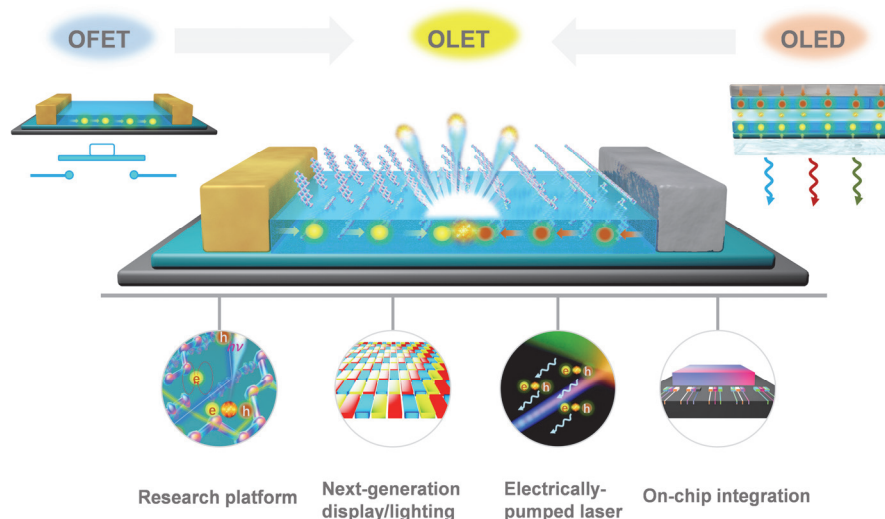


图 1 OLET 器件结构、工作原理及其相关潜在应用领域

Figure 1 Schematic of OLET structure, basic operation principle, and its related potential applications

为了推动 OLET 器件及其相关领域的应用研究,满足不同领域应用需求的高性能 OLET 器件制备是研究的首要目标. OLET 器件作为一种独特的小型化光电子集成器件,其对核心材料体系的设计和器件构筑也提出了新的要求. 譬如,从器件功能集成上来讲,对于 OLET 的核心材料需要其同时具有高的载流子输运特性和强的发光特性,也就是高迁移率发光有机半导体材料,但是这类材料的开发一直面临严重的挑战. 另外,从器件工作模式上来讲,OLET 器件同时具有场效应的调控特性以及 OLED 的电致发光特性,这就要求器件结构设计和构筑时候需要同时考虑输运和发光两方面的影响因素,譬如器件的栅压调控能力,驱动电压大小,光的有效耦合输出和提取等^[9]. 针对以上 OLET 领域存在的科学和技术问题,作者课题组和合作者自 2015 年开始在 OLET 关键材料和器件方面开展了系列探索性研究,取得了一定的成绩. 在下文中,我们将分别介绍这些方面的相关研究进展.

2 高迁移率发光有机半导体材料研究

作为一类独特的多功能集成有机光电器件,高性能 OLET 器件的构筑对核心材料体系提出新的要求. 性能优异的有机半导体材料是制备高性能 OLET 器件的先决条件,而有机半导体材料的发展也将极大地推动高性能 OLET 器件的构筑^[1]. OLET 诸多优异性能和新型功能的实现都离不开优秀材料的使用. 比如单层 OLET 器件,由于其结构简单,容易制备,在实现低成本制备方面极具优势,然而 OLET 自身的功能集成也对材料的迁移率和发光特性提出了双重要求;为实现最终的有机电泵浦激光 OLET 器件,对材料的激光相关性能也提出了额外要求;为了进一步的提升器件效率,如何进一步提高其激子利用率也是在材料开发方面需要特别关注的问题^[28].

同时具有高迁移率和高发光性能的有机半导体材料的应用对于高性能 OLET 器件的构筑至关重要,前者决定了 OLET 器件电学开关能力的强弱,而后者则直接决定了 OLET 器件的光学输出表现. 但从分子设计角度来讲,高迁移率和强发光性能是一对矛盾体,很难实现二者在同一分子体系的有效集成. 这主要是因为,高迁移率的有机半导体材料往往需要分子具有大的共轭结构体系以及紧密的分子堆积结构,譬如,明星高迁移率有机半导体材料并五苯分子和红荧烯分子等^[29-31],但是这些材料往往表现为弱的荧光特性甚至不发光,其主要原因是紧密的分子堆积导致的激发态能级分裂大,进而导致荧光发射难. 反之亦然,对于一些强发光的分子材料,比如八羟基喹啉铝(8-Hydroxyquinoline aluminum, Alq₃)荧光分子,由于其立体的分子结构及疏松的分子堆积模式,导致其载流子的输运性能往往很低,一般仅为 $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 量级. 因此,高迁移率发光/激光有机

半导体材料的开发一直是有机电子学领域中的一个挑战性难题^[22,32-35],从某种程度上也限制了高性能 OLET 器件及其相关应用领域的研究.

2015 年,我们报道了一例新型的 2,6-二苯基蒽(2,6-diphenylanthracene, DPA)分子材料^[36-37],大量实验研究结果表征说明该 DPA 分子实现了高迁移率和强发光的有效集成,基于 DPA 分子晶体的场效应载流子迁移率可以高达 $34 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,同时其粉末和单晶的荧光量子产率也分别达到 48.2%和 41.2%的水平,是目前报道的光电集成性能最好的材料体系. 基于分子堆积结构的深入分析和研究表明,DPA 分子独特的构象结构(中心蒽环和取代苯环间呈现 20.05° 扭转夹角)和堆积模式(典型的 Herringbone 堆积模式,避免了分子间直接的 π - π 堆积的同时保证了分子间通过 C-H- π 作用的强相互作用)是使其能够实现高迁移率和强发光两种性能集成的主要原因. 最近的相关理论研究也从更深层次上对于其光电集成的内在关联机制进行了相关研究,进一步证明了这种独特的分子构象和堆积模式对于光电集成特性的影响^[38]. 为了验证该分子在光电集成器件方面的潜在应用,我们进一步基于该 DPA 分子构筑了其相应的 OFET 驱动 OLED 的显示器件,并实现了一个 5×5 OLED 阵列显示器件的点亮^[37]. 受到该光电集成分子成功设计的启发(图 2a),我们进一步以强发光蒽核为中心,通过在其 2,6-位和 9,10-位进行更多取代共轭基元的衍生,发展了一系列蒽-衍生的高迁移率发光有机半导体材料,并实现了对其光电性能和能级结构的有效调控(图 2c),为后面 OLET 器件构筑奠定了重要材料基础. 譬如,通过进一步把蒽的 2,6 位的苯基替换为萘基,我们设计合成了 2,6-二萘基蒽分子材料(2,6-di(2-naphthyl)-anthracene, dNaAnt),相对于 DPA 分子来讲,该分子呈现了更大的分子共轭体系结构^[21]. 进一步结构分析表明,dNaAnt 分子同 DPA 分子类似,由于萘基和蒽环直接碳-碳单键的旋转效应,该分子也呈现了 35.52° 扭转角度的分子构象,这种独特的分子结构使其也保持了较高的荧光量子产率,其单晶状态下的量子产率为 29.2%. 另外,由于共轭体系的延长和萘基更好的给电子能力,使得 dNaAnt 的最高占有轨道能级(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)相对 DPA 提高了 0.3 eV,达到 -5.3 eV ,而最低空轨道能级(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)降低了 0.17 eV,为 -2.6 eV ,这对于后面 OLET 器件实现更好的双极性注入和高效发光具有重要意义^[39]. 此外,通过把苯基团更换为吡啶基团,我们进一步设计合成了 2,6-二(2-吡啶)蒽(2,6-di(pyridin-2-yl)anthracene, DPy2A)和 2,6-二(3-吡啶)蒽(2,6-di(pyridin-3-yl)anthracene, DPy3A)等分子^[40]. N 原子的引入对分子间的相互作用和耦合特性起到了一定的调控能力,这也进一步实现了对其光电特性的有效调控. 通过在 DPA 分子中进一步引入烷基硅炔基,我们设

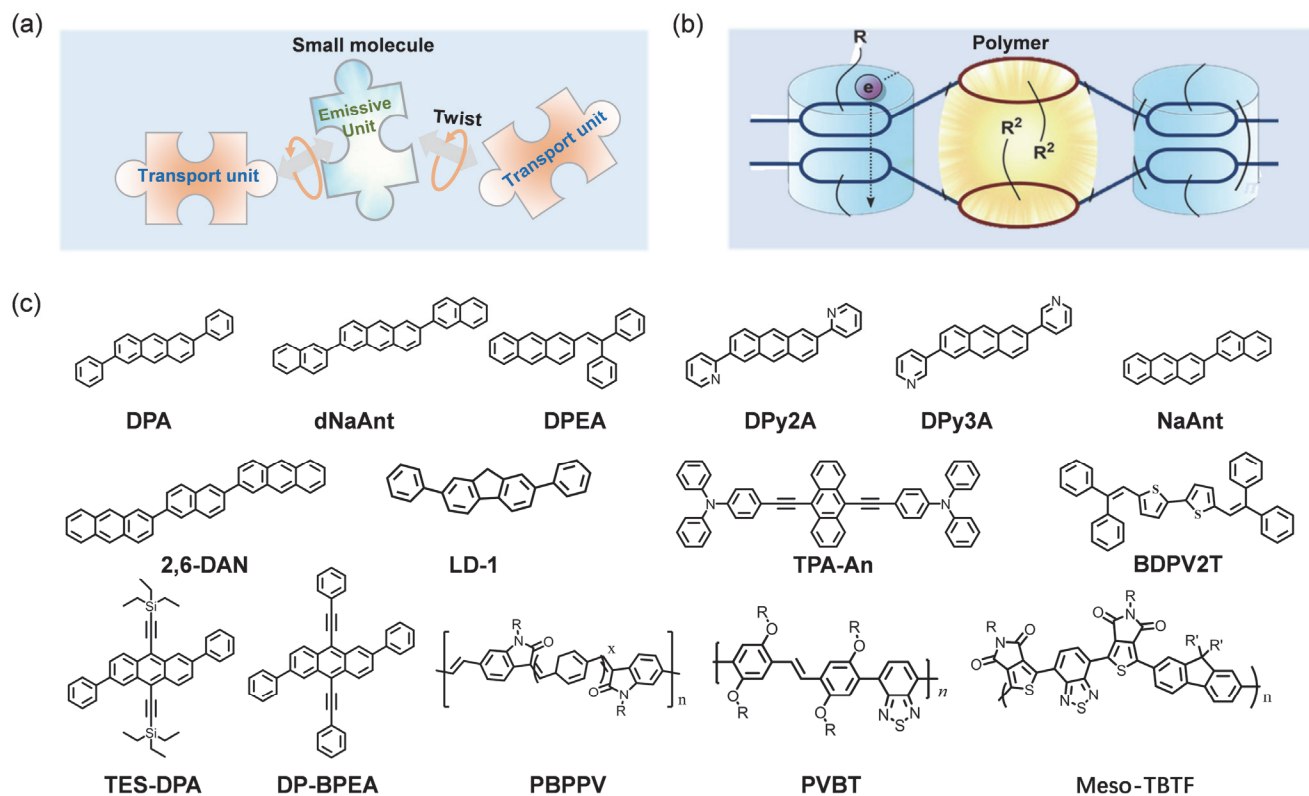


图2 高迁移率发光有机半导体材料设计思想。(a)小分子设计理念, (b)高分子设计理念^[45], (c)目前作者课题组和合作者开发的代表性高迁移率发光/激光有机半导体材料的分子结构式

Figure 2 The proposed molecular design concept for high mobility emissive organic semiconductors. (a) small molecules, (b) conjugated polymers^[45], (c) molecular structures of a series of high mobility emissive organic semiconductors developed by the authors' group and collaborators

计合成了 2,6-二苯基-9,10-双(三乙基硅烷基乙炔基)蒽 ((2,6-diphenylanthracene-9,10-diyl)bis(ethyne-2,1-diyl)bis(triethylsilane), TES-DPA)^[41]. 烷基硅炔基的取代进一步减弱了分子间相互作用, 而乙炔的存在则保证了分子的平面性. TES-DPA 单晶的载流子迁移率达到 $1.47 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 荧光量子产率达到了 77.3%, 这是 X 型堆积结构分子实现高迁移率和强发光的少数例子之一. 吉林大学田文晶团队通过在蒽的 9,10 位引入发光基团三苯胺和 1,3-二苯, 设计合成的 9,10-双([N,N-二苯基]-4'-苯乙炔基)蒽 (9,10-bis([N,N-diphenyl]-4'-phenylethynyl)-anthracene, TPA-An) 和 9,10-双([1',3'-二苯基]-5'-苯乙炔基)蒽 (9,10-bis([1',3'-diphenyl]-5'-phenylethynyl)-anthracene, TBA-An) 分子, 更是实现了接近 100% 的荧光量子产率(98%和 99%), 同时实现了 0.45 和 $0.15 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的载流子迁移率^[42]. 更多的关于蒽衍生高迁移率发光有机半导体材料的设计合成及性能总结可以参考前期我们撰写的相关综述论文^[43]. 当然, 除了在蒽基团发展衍生物之外, 也可以通过其他基团实现高迁移率发光半导体材料, 比如田文晶团队^[44]通过在 π 共轭结构中引入蝴蝶分子构型, 构筑了新的噻吩/苯衍生物, 5,5'-双(2,2-二苯基乙烯基)-双噻吩 (5,5'-bis(2,2-diphenylvinyl)-

bithiophene, BDPV2T), 成功实现了 $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的载流子迁移率和 30% 的荧光量子产率.

受到高迁移率发光小分子有机材料构建思想的启发, 我们进一步提出了基于优异发光基元和传输基元共聚来制备兼具光电属性的有机高分子材料的设计思想. 通过调控基元间连接方式, 同时采用侧链工程控制分子间距, 抑制荧光淬灭; 通过分子共轭骨架, 配合分子间作用, 调控链内和链间的电荷输运(图 2b). 基于这一设计思想, 我们设计发展了以含辛氧基侧链的苯乙烯单元和 BT 单元偶连共聚的 D-A 型共轭高分子材料聚(1,2-双(2,5-双(异辛氧基)亚苯基亚乙烯基)-2,1,3-苯并噻二唑)(poly(1,2-bis(2,5-bis(*iso*-octyloxy) phenylenevinylene-2,1,3-benzothiadiazole)), PVBT) 和聚(1,2-双(2,5-双(正辛氧基)亚苯基亚乙烯基)-2,1,3-苯并噻二唑)(poly(1,2-bis(2,5-bis(*n*-octyloxy)phenylenevinylene-2,1,3-benzothiadiazole)), nPVBT). 研究表明, PVBT 和 nPVBT 均表现了优异的发光特性(固态荧光量子产率 20%)和一定的电荷传输的特性(迁移率为 $1.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), 同时该类材料展现了良好的热稳定性和可溶液加工性^[45]. 类似的, 我们把具有优异发光特性的 PPV 基元并入共轭主链, 使用内酰胺基团作为缺电子单元, 与 PPV 单元构建

D-A 骨架结构, 通过调节双极性电荷传输的分子能级排列, 同时利用 PPV 单元中单键的旋转特性和具有特定扭转构象的共面结构来抑制接触 π - π 堆积, 合成了兼具电荷输运特性和发光特性的聚合物材料聚(苯并吡咯酮对苯撑乙烯基)(poly(benzopyrrolone-*p*-phenylene-vinylene), PBPPV)和聚(苯并吡咯酮二亚苯基乙烯基)(poly(benzopyrrolone-di-*p*-phenylene-vinylene), diPBPPV)^[46]. 研究表明, 两种材料的电子和空穴迁移率分别为 4.5×10^{-4} 和 $3.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 其荧光量子产率为 7%, 是一种具有双极性特征的优异红色发光聚合物材料^[27]. 在前面研究基础上, 近期我们进一步开发了具有噻吩并吡咯二酮-苯并噻二唑重复单元的高迁移发光介观聚合物材料(mesopolymers with thienopyrrolidone-benzothiadiazole repeating units, meso-TBTF), 实现了分子量对聚合物光电性能的有效调控^[47]. 研究结果表明具有 6.7 kDa 分子量的 meso-TBTF-2 具有最佳的发光和传输性能, 其电子、空穴迁移率分别达到 $5.65 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $1.50 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 薄膜荧光量子产率达到 10%, 为目前报道双极性材料的最优值. 此外, 我们对介观聚合物及传统聚合物进行了 OFET 器件表征, 结果表明介观聚合物传输性能总体优于传统聚合物, 其薄膜也呈现出整体更优异的结晶性.

有机固态激光具有高调谐性、制备简单、可拉伸性、受激截面大和光谱范围宽等优点, 一直是研究的热点^[28-32]. 近几年, 光泵浦的有机固态激光器不论是在性能还是在应用方面都得到了长足的发展, 而电泵浦有机固态激光器则相对发展缓慢. 电泵浦有机固态激光器在制备低成本、高兼容性和高集成度光电器件方面有重要

应用前景, 因此其研究具有十分重要的科学和应用价值. OLET 器件的一个重要应用领域为机电泵浦激光. 而如何要想实现这一目标, 对于材料要求方面, 除了上面提到的高迁移率和高发光之外, 还应具有优异的激光属性. 在先前的研究中, 芴核已被证实是一种具有激光属性的构造激光材料的优异构建单元^[20-21]. 此外, 芴核往往呈现深蓝光发光, 其研究不论在显示还是在激光领域都具有重要意义. 基于此认识和前面对于高迁移率发光有机半导体材料方面的研究基础和认识, 我们进一步在芴核的较容易替换的 2,7 位引入苯基, 构建了新型分子材料 2,7-二苯基-9H-芴(2,7-diphenyl-9H-fluorene, LD-1)^[48-49]. 类似设计思想, 以引进 π 共轭并优化分子排布, 以达到增强电荷传输能力的目的, 而发光苯基和芴核间通过可旋转的碳-碳单键连接, 调控分子构象和实现强发光特性. 研究结果表明, LD-1 分子的单晶形态具有高达 60.3% 的荧光量子产率和 $0.25 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的载流子迁移率. 基于此单晶材料, 我们进一步实现了具有较高谐振腔品质因子和较低阈值的回音壁谐振腔, 其在 390 和 410 nm 处谐振腔品质因子分别高达 3100 和 2700, 而阈值则低至 71 和 $53 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$. 这些结果说明, LD-1 是一例优异的高迁移率激光有机半导体材料. LD-1 的成功合成为应用于高集成度和低成本显示器件和激光技术的更高效的有机激光半导体材料开发提供了新思路, 对分子合成和器件优化都具有重要意义. 图 3 为我们所发展高迁移率发光/激光有机半导体材料的光电性能总结, 可以看出, 通过分子结构的设计, 我们实现了对载流子输运性能、荧光量子产率、发光颜色等性能的有效调控, 为后面 OLET 器件研究奠定了一定的材料基础.

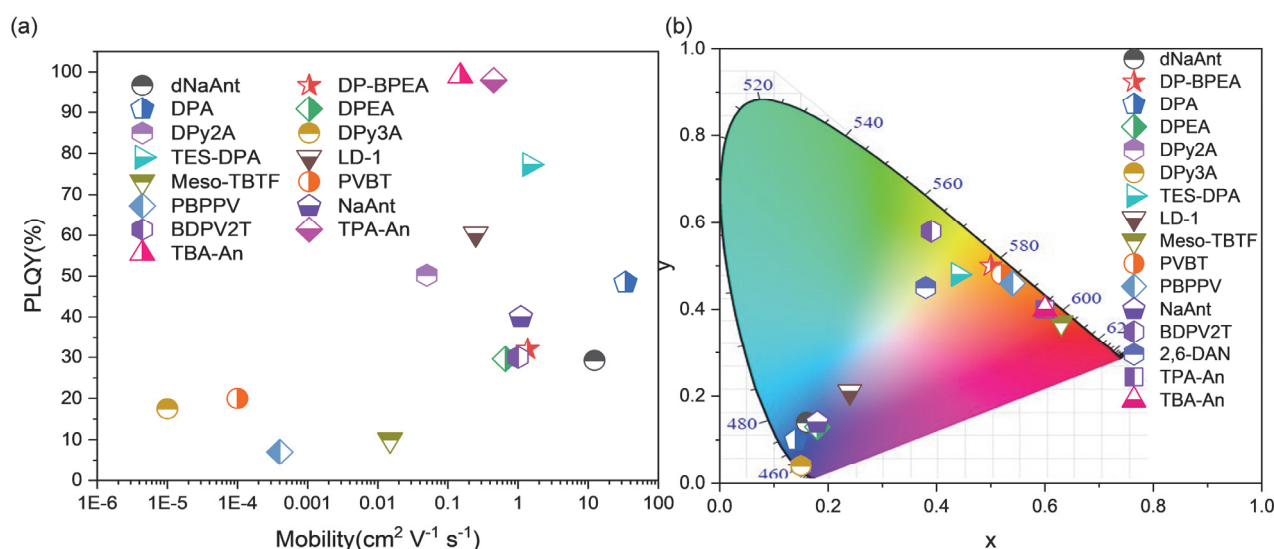


图 3 文中提到的代表性高迁移率发光有机半导体材料的(a)迁移率和荧光量子效率分布图和(b)色坐标分布图

Figure 3 (a) Mobility and fluorescence quantum efficiency and (b) color coordinate of high mobility emissive organic semiconductors mentioned in this paper

3 高效 OLET 器件研究

性能优异的材料是实现高性能 OLET 器件的先决条件,而要真正实现光电性能俱佳的 OLET 器件的构筑,还需要有合理的器件设计. OLET 器件从加电到发光经历了载流子的注入、传输和复合发光以及随后光信号的耦合输出等过程,每一个环节都会对最终的器件性能产生影响. 这些过程除了受到材料本身特性影响之外,还与电极特性、界面特性、介电层特性、材料聚集态和厚度等方面密切相关. 针对不同应用领域的需求,作者课题组近几年在 OLET 器件结构优化和发光行为调控方面开展了一系列相关的研究工作,下面将从线光源出射 OLET 器件和面光源出射 OLET 器件两个方面进行详细介绍.

3.1 线光源出射 OLET 器件

平面 OLET 器件中电荷沟道为水平方向,其器件结构和传统的场效应晶体管类似,制备工艺也与目前工艺相对兼容,在半导体中载流子的基础行为研究、用于芯片内基础光电基元构建乃至电泵浦激光等领域中都有潜在应用,因此得到了众多研究者的关注,是目前研究最多的一类器件.

平面 OLET 器件的载流子从两侧注入,在沟道中间或者电极一侧复合发光,其形式往往为线状或者带状光出射. 这种光源可以通过观察很直观地定位载流子的复合位置,因此平面 OLET 器件是研究有机半导体中载流子传输和复合发光等行为的理想平台. 根据电荷沟道中的主导载流子种类,可以分为单极性平面 OLET 器件和双极性平面 OLET 器件. 单极性平面 OLET 器件中,电荷沟道中往往一种载流子占据主导地位(大部分为空穴),载流子复合发光的位置往往在漏电极的边缘. 由于发光位置靠近金属电极,光强度会由于金属电极淬灭效应大发生明显衰减,另外,单极性器件中存在电子和空穴的严重不平衡,因此其器件效率往往不高.

使用迁移率较为平衡的有机半导体材料,并使用不对称电极实现空穴和电子的有效注入,可以进一步实现双极性平面 OLET 器件的构筑. 通过施加不同的栅压,可以控制电子和空穴在沟道中复合发光的位置. 当发光位置远离电极时,可以有利于实现效率的提升. 这种受栅压调控的发光特性可以直观地看到载流子复合的位置,有利于深入研究和分析器件的工作状态和开展有机半导体材料的基础物性研究. 此外,这种结构的发光路径直接从半导体界面出射到外部环境中,为了进一步提高光的耦合输出效率,耦合出限于衬底模式中的光能量,该 OLET 还可以通过对表面进行进一步处理,比如表面粗化处理、表面加工微透镜阵列、表面图案化以及附加表面散射介质层等来进一步提升光的耦合输出效率,进而实现高的电光转化效率^[1]. 从有机半导体聚集态结构来讲,相比较无定形或多晶形态,有机半导体单

晶具有更优异的光电性能,譬如高的电荷载流子迁移率、大的折射率、低的光损耗和耐受大电流的良好稳定性等,因此是构建高性能有机光电器件的最佳载体^[50-54].

基于前期发展的高迁移率发光有机半导体材料,我们进一步开展了其相应的 OLET 器件研究,特别是关于其高性能单组分有机单晶 OLET 器件的构筑. 图 4a 展示了前面所发展的四种高迁移率发光有机半导体材料的单晶荧光照片. 晶体的形貌和发光颜色直接受到分子本身结构的影响,丰富二维分子间相互作用的体系有利于晶体在二维方向的生长和二维片状晶体的形成,比如对于 DPA, dNaAnt 和 BDPV2T 分子材料体系^[37,39,44]. 而对于 LD-1 分子材料,其在不同组装条件下呈现了不同的堆积模式,在不良溶剂和良溶剂混合使用的条件下,其呈现的是一维纳米线的生长行为,这种多晶态聚集态结构的调控也为其光电性能的调控提供了另外一种途径^[48-49]. 相对于二维片状的晶体,LD-1 这种一维的单晶晶相展现了更为优异的固态发光行为,属于结晶诱导荧光增强的现象,这对于实现性能更为优异的光电材料来讲具有重要的意义^[48]. 为了进一步探究这些高迁移率发光有机单晶材料在单组分 OLET 器件方面的潜在应用,我们进一步构筑了其相应的 OLET 器件. 考虑到这些材料体系均为单极的 p 型电荷传输材料,为了保证 OLET 中高效的电子和空穴的平衡注入和传输,实现高效发光,这里我们引入了不对称的器件结构(图 4b),低功耗电极,譬如 Ca/CsF 的引入有效调控了电子的注入,实现了器件的双极性工作特性. 图 4c, 4d 展示的是基于 DPA 单晶构筑的 OLET 器件的电学性能取向,可以看出,通过控制栅压的极性不同,双极性 OLET 器件可以在 p 沟道和 n 沟道之间切换,其电学输出曲线呈现了类 V 形态. 从图 4e 可以看到, OLET 器件的电致发光光谱和其有机半导体材料的光致发光光谱基本是一致的.

双极性 OLET 器件实现的另一个标志是电压对于沟道中发光区域的有效调控. 不同于单极性 OLET 器件其发光区域主要是局限在少子注入电极的附近,譬如大部分为漏极电子注入一端^[4,55-59],双极性 OLET 器件中由于实现了电子和空穴的同时注入和传输,因此其复合发光区域是可以通过电压在沟道中进行有效调控,如图 5 所示,在不同的操作条件下,电流和发光输出之间有着清晰一致的相关性. 从相应的发光输出图来看,当器件在 p 沟道或 n 沟道中工作时,光出射位置位于沟道时的发光强度要明显高于接近电极时的发光强度,这是由于当发光位置位于沟道中间时避免了淬灭效应引起的. 从扫描过程中外量子效率的变化也可以进一步验证这个结论(图 6a, 6b). 当器件处于 p 型和 n 型的平衡点时,发光位置位于沟道中间的位置,远离两侧电极,避免了淬灭效应,器件具有最高的外量子效率. 基于 DPA 单晶的 OLET 器件外量子效率(external quantum efficiency,

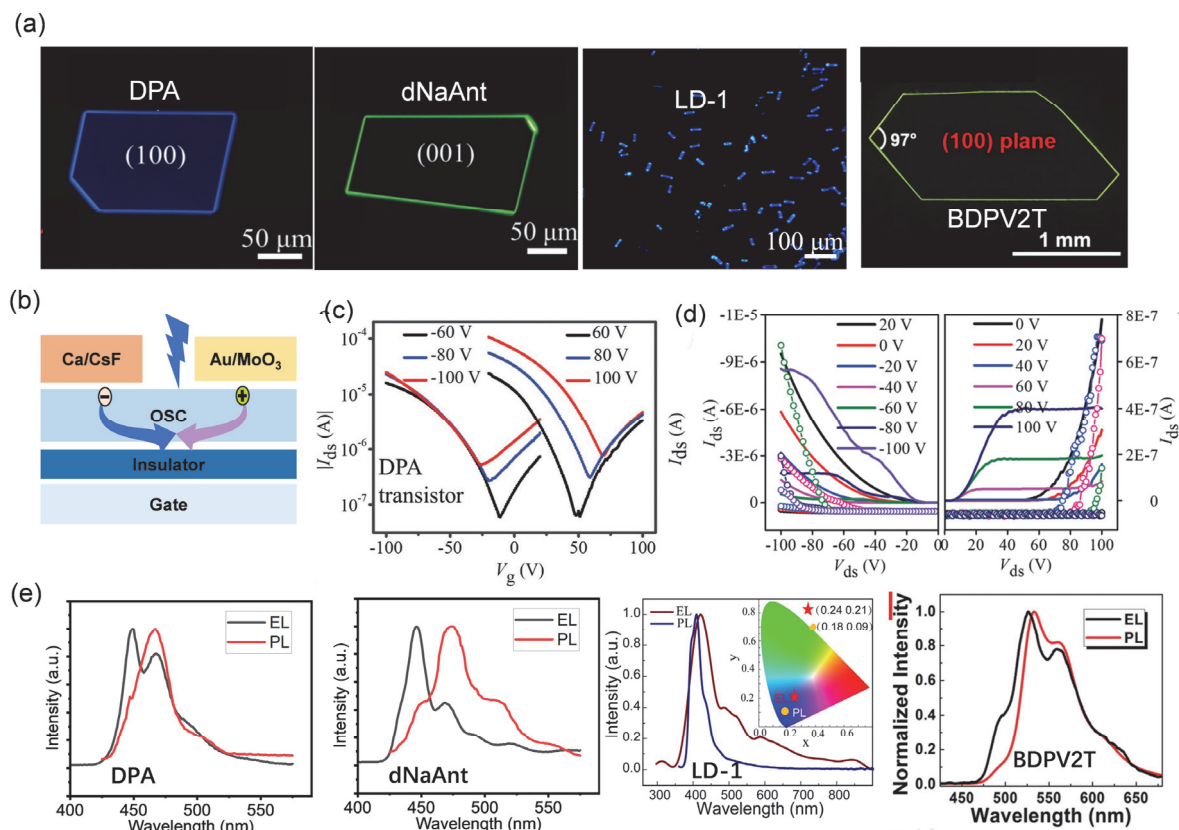


图4 (a)部分高迁移率发光有机半导体材料单晶的荧光照片。(b)不对称双极性 OLET 器件的结构示意图。典型双极性平面 OLET 器件的(c)转移曲线, (d)输出曲线。(e)图展示四种高迁移率发光有机单晶单组分 OLET 器件的电致发光光谱和光致发光光谱的对应曲线^[11,44,48]

Figure 4 (a) Fluorescent images of typical high-mobility emissive organic semiconductor materials. (b) Schematic of ambipolar OLET device. (c) Transfer curves, (d) output curves and (e) the corresponding curves of electroluminescence spectra and photoluminescence spectra of single component OLET devices based on four high-mobility emissive organic single crystal^[11,44,48]

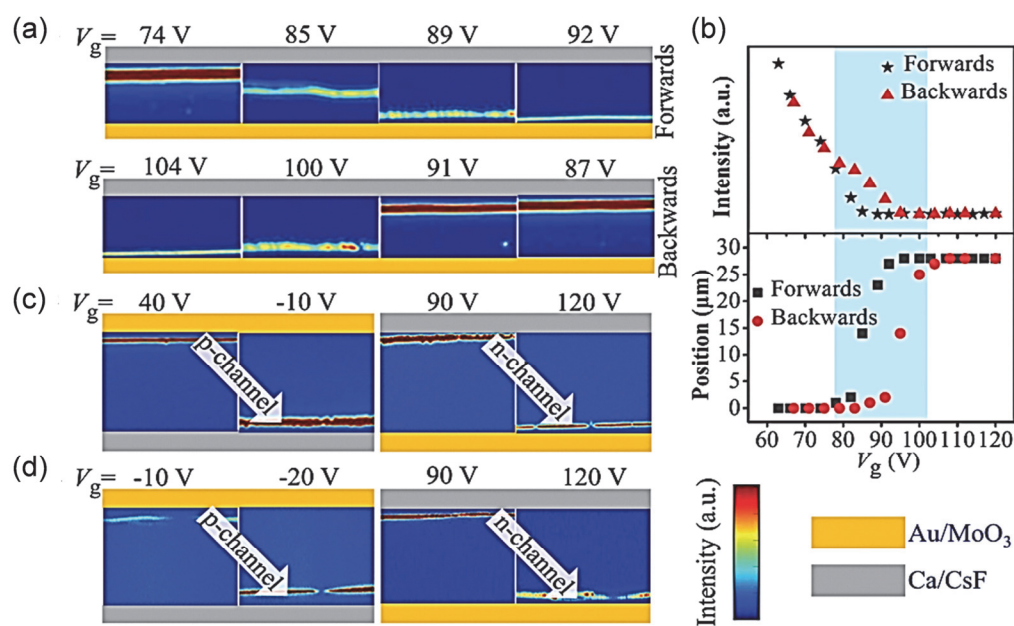


图5 典型双极性 OLET 器件中发光位置在栅压扫描过程中的移动情况^[11]

Figure 5 The movement of luminous position in the gate-sweeping process for a typical ambipolar OLET device^[11]

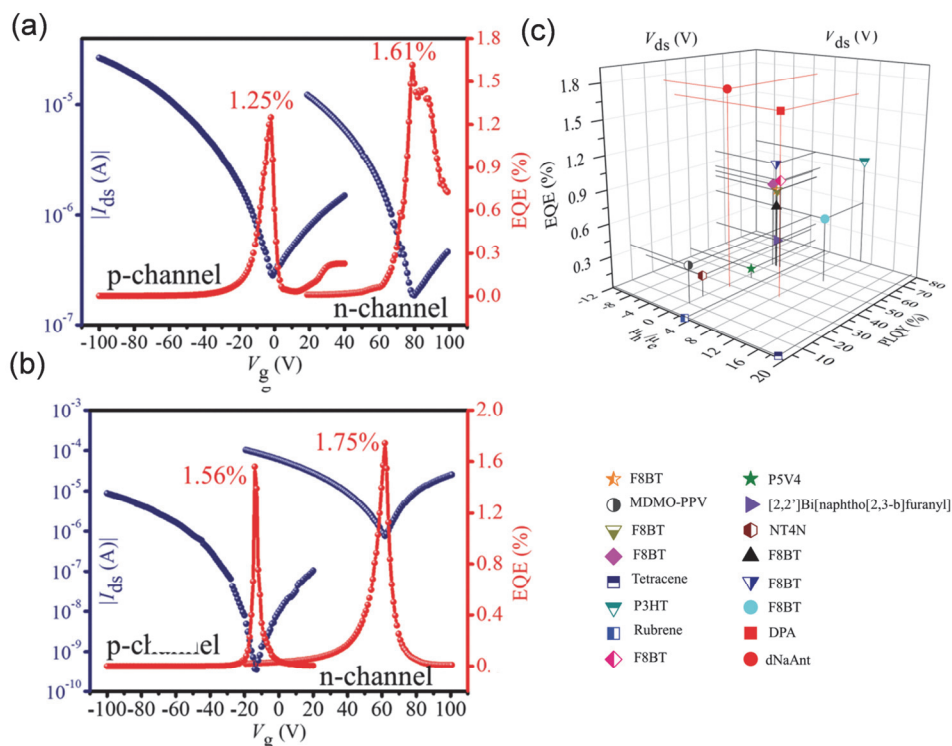


图6 (a, b)典型的双极性 OLET 器件的光学转移曲线. (c)单组分 OLET 器件的性能总结^[11]
Figure 6 (a, b) Optical transfer curve of a ambipolar OLET device. (c) Summary of the performance of the single-component OLET device^[11]

EQE)的最高值为 1.61%, 基于 dNaAnt 单晶的 OLET 器件 EQE 的最高值为 1.75%, 为当时报道 OLET 单组分器件效率的最高值(图 6c). 近期, 随着材料和器件的进一步优化, OLET 器件的效率获得了进一步的提升, 比如, 华南理工大学马光研究团队基于氰基取代苯乙烯衍生物高迁移率发光材料构筑的 OLET 单晶器件进一步实现了 2.02% 和 3.63% 的效率^[60-61].

3.2 面光源出射 OLET 器件

面光源出射 OLET 器件最直接的应用领域是平面显示器件. 与有源矩阵 OLED (Active-matrix organic light-emitting diode, AMOLED) 显示器件相比较, OLET 把 OLED 的发光功能和驱动晶体管的开关功能集成到一个器件中, 其构建的像素结构更加紧凑, 这种高度集成的结构不但可以实现更高分辨率, 而且可以通过卷对卷等更低成本技术来进行制备. 鉴于这种显而易见的器件优势, 在 OLET 器件刚开始提出的几年内, 研究人员针对显示应用领域对 OLET 器件做出了一系列改进^[62-64].

然而, 近二十年过去了, OLET 器件虽然也得到一定发展, 但在显示领域距离真正的产品化仍存在一定距离. 不同的 OLET 器件结构存在各自的问题, 阻碍了其产业化进程. 对于垂直 OLET 器件来说, 其发光功能层架构与传统 OLED 器件类似, 其光出射形式具有天然的面光源出射属性, 然而作为其核心部件源电极较大的粗

糙度和其采用的具有强结晶性的高迁移率沟道材料往往导致器件的稳定性和重现性差, 阻碍了其在显示领域的进一步发展^[39-41]; 对于传统平面 OLET 器件来说, 由于其载流子复合位置往往集中在一个很窄的范围内, 导致其发光形态往往呈现线状或者带状, 这种发光形式会带来开口率的急剧下降, 对器件的亮度要求和稳定性都带来挑战, 显然也不适用于显示应用. 针对这两种器件面向显示应用所面临的问题, 我们课题组也持续性地进行了一系列的工作.

针对垂直器件的源电极粗糙度较高的问题, 我们在 2018 年制备了基于石墨烯和 DPA 单晶的垂直 OFET 器件^[65]. 石墨烯本身是一种以 sp^2 杂化连接的碳原子紧密堆积成二维蜂窝状晶格结构的零带隙半导体材料. 由于其极低的态密度, 其费米能级可以随着所施加电压的大小而发生改变, 进而影响了其和相邻 DPA 半导体之间注入势垒的大小, 最终实现了器件的电流调控功能, 这一研究和认识为后面垂直 OLET 器件研究奠定了一定的基础.

基于这种基于平整石墨烯源电极的垂直场效应器件结构, 如果进一步集成发光单元, 就可以制备垂直 OLET 器件(图 7a). 基于这种器件架构, 同时为了进一步提升器件稳定性, 我们进一步创新性地把无定形有机半导体材料 N,N' -二(1-萘基)- N,N' -二苯基-(1,1'-联苯基)-4,4'-二胺 (N,N' -di(1-naphthyl)- N,N' -diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine, NPB) 和 Alq_3 引入到垂直 OLET 器

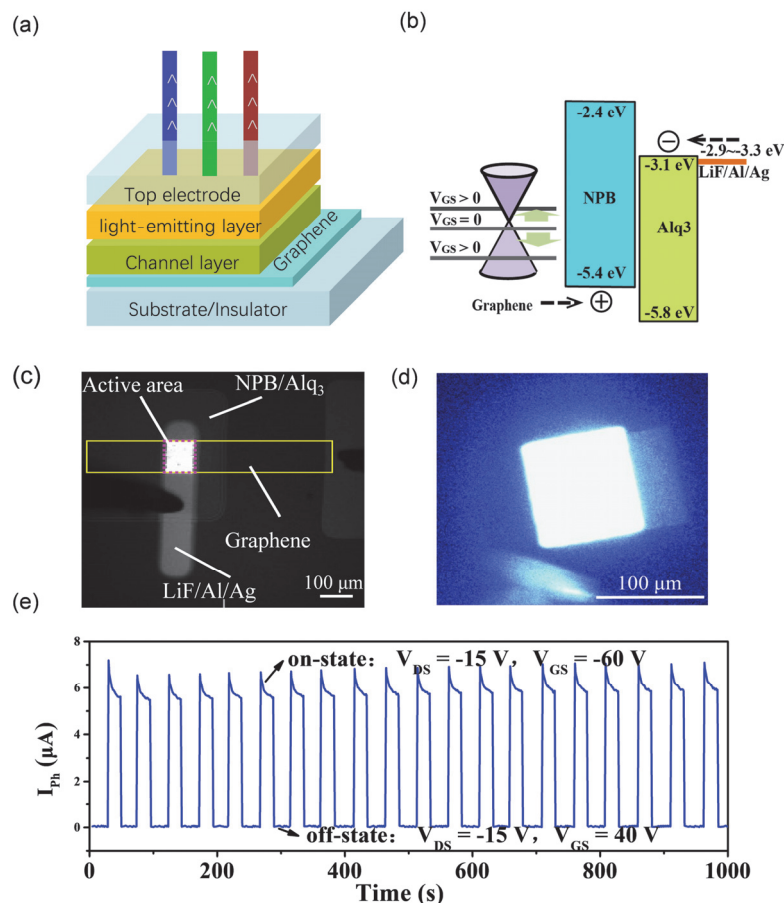


图 7 (a)基于石墨烯 OLET 器件的结构示意图. (b)石墨烯-NPB-Alq₃ 器件的能级结构示意图. (c)石墨烯/NPB-Alq₃ 器件的发光照片. (d)石墨烯/NPB/LD-1/TPBi 器件的发光照片. (e)基于石墨烯-NPB OLET 器件的稳定性测试^[49,66]

Figure 7 (a) Schematic of a graphene based OLET device. (b) Schematic of the energy level for a Graphene-NPB-Alq₃ based OLET device. (c) Luminous image of graphene-NPB-Alq₃ based OLET devices. (d) Luminous image of graphene/NPB/LD-1/TPBi based OLET devices. (e) Stability test of a graphene-NPB based OLET device^[49,66]

件中, 尝试解决传统垂直 OLET 器件沟道层强结晶材料平整度差所引起的稳定性问题^[66](图 7b). 无定形材料具有很好的平整度和稳定性, 然而其迁移率普遍较低, 因此为了保证器件有足够的驱动能力, 我们采用加热还原的方法降低所购置石墨烯的 p 掺杂程度, 提高在器件关态下石墨烯对相邻半导体的注入势垒, 保证了正常关态的实现. 经过以上措施, 我们构筑的垂直器件实现了较高的调控能力(开关比 $> 10^6$), 在 20 Hz 工作频率下器件具有 5 ms 的快速响应速度, 电致发光亮度高达 $126 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$. 得益于其垂直架构, 基于石墨烯-NPB 架构的垂直 OLET 器件都表现了良好的面光源出射特性(图 7c, 7d). 此外, 由于无定形材料良好的成膜特性, 这两种器件都表现出良好的稳定性和重复性(图 7e). 这些结果表明了如果能够开发高效传输的无定形材料, 对于进一步实现高性能稳定垂直 OLET 器件来讲具有重要的意义.

在提高垂直器件性能的同时, 我们也对传统平面 OLET 器件进行结构创新, 尝试改变其现状发光形态为面状发光, 以适应其在显示中的应用. 平面 OLET 器件与传统的 OFET 的结构更加接近, 工艺也更加兼容, 由

于其沟道在水平方向, 也更容易实现较大的开关比. 此外, 平面结构也很容易实现器件稳定工作所需要的饱和态, 而这种饱和态在垂直器件中实现起来并不容易, 需要添加复杂的辅助结构^[62,64,67].

平面 OLET 器件中实现面光源的可能措施之一是把发光位置从沟道中转移到漏电极的下方. 这种器件结构可以集成垂直 OLET 器件面光源的优势, 同时避免其稳定性差的问题, 结合传统 OLET 器件高开关比的特性, 同时可以有效实现饱和态属性, 是一种理想的显示基元(图 8a). 实现面光源需要空穴和电子在整个漏电极范围内实现均匀传输, 而这在传统器件中并不容易实现. 针对这一问题, 我们从理论和实验两方面进行了全面的分析研究^[68]. 通过理论计算分析可知, 在传统 OFET 器件中, 作为等势体的漏电极对下方沟道层的影响是其电流分布不均匀的主要原因. 沟道层紧邻漏电极, 其横向电势差极小, 横向电场较弱, 无法驱动从一侧传输来的载流子向远端运输, 造成电流分布的均衡性较差. 我们提出通过在多层 OLET 器件的发光单元和导电沟道之间插入低迁移率电荷传输缓冲层(charge transfer buffer layer,

CTB layer)的方法打破漏电极对下方沟道层的影响(图 8b). 通过理论计算和劈裂漏电极器件实验都可以证实, 加入电荷传输缓冲层后, 漏电极下方的电流均一性大幅度提高(图 8c). 随后, 我们基于这种架构构筑了 CTB-OLET 器件(图 9), 这种平面 OLET 器件中实现了均

匀的面光源出射. 基于不同发光颜色的磷光材料, 我们成功实现了 RGB 三基色的 CTB-OLET 器件, 证实了该器件结构的普适性. 所有器件均呈现了 10^6 以上的开关比, 以及与栅压无关的面光源特性.

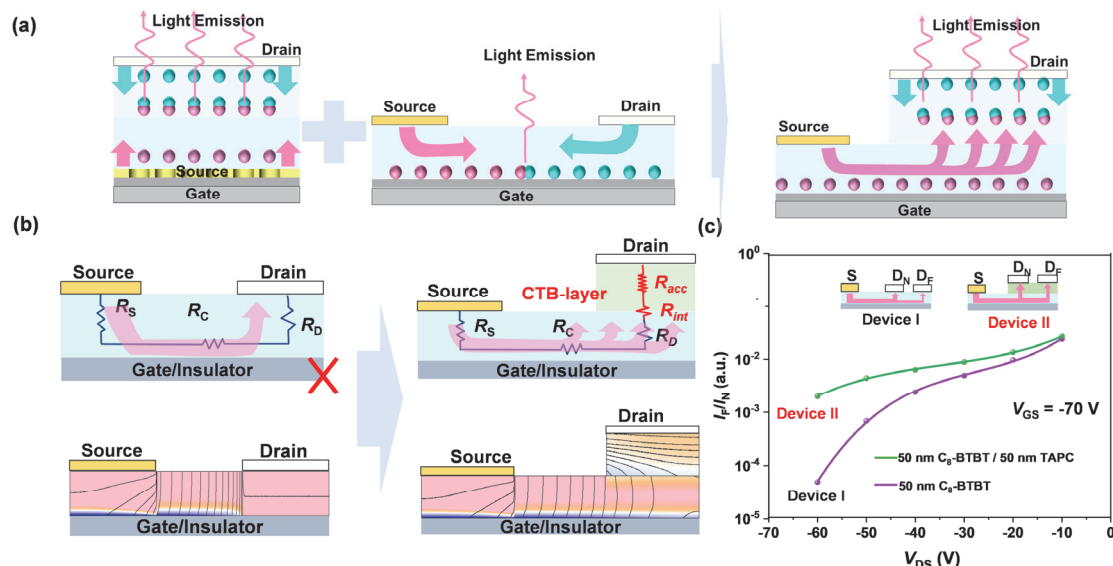


图 8 (a) OLET 器件的结构演变示意图. (b) CTB-OLET 器件中电荷和电势分布的影响. (c) CTB 层对提高电流均一性作用的实验验证^[68]

Figure 8 (a) Structural evolution diagram of the OLET device. (b) Effect of the CTB layer on the distribution of the charge and potential in a OLET device. (c) Experimental verification of the CTB layer to the improvement of charge-uniformity^[68]

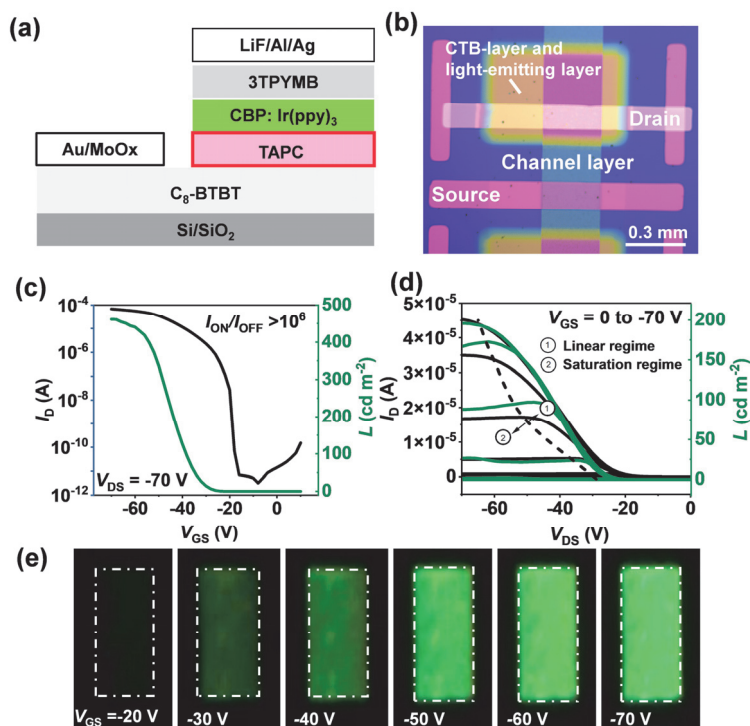


图 9 (a) CTB-OLET 器件的结构示意图. (b) CTB-OLET 器件的光学照片. (c, d) CTB-OLET 器件的转移和输出曲线. (e) 不同栅压下的 CTB-OLET 器件^[68]

Figure 9 (a) Schematic of the CTB-OLET. (b) Photo image of the CTB-OLET. (c, d) Transfer and output curves of the CTB-OLET device. (e) Luminous images of CTB-OLETs under different gate bias^[68]

OLET 器件用作显示基元的另一优势在于其本身具有电容结构, 因此通过合理设计, 可以取代原像素中的储能电容部件, 形成“1T”式的极筒像素结构(图 10a). 而且, 上述缓冲层 OLET 器件的发光区域和漏极区域完全重合, 因此我们可以很容易通过漏极形状的改变来实现发光区域的调整. 基于此理念, 我们把不发光的源电极面积缩小, 同时把漏电极的面积扩大, 制备了 U 型的缓冲层 OLET 器件(图 10b~10d). 这种器件可以实现空间的最大化利用, 获得了 80% 以上的开口率, 远高于在典型 AM-OLED 中约 34% 的开口率, 显示了该器件结构在显示领域的巨大应用前景.

4 结论与展望

本工作主要对本课题组近几年在 OLET 领域的研究进展做了总结和归纳, 主要从材料和器件两个方面进行了介绍. 材料方面, 针对 OLET 的高度集成特性对材料的特殊要求, 我们围绕蒽基团开发了一系列兼具高迁移率和强发光特性的有机小分子半导体材料, 基于优异发光基元和传输基元共聚的思路我们同样也合成了一系列有机高分子半导体材料, 其良好的溶液加工性和热稳定性预示着其在光电集成器件领域有应用前景; 针对 OLET 在有机电泵浦激光领域的潜在应用, 我们开发了以 LD-1 分子为代表的蓝色激光有机半导体材料. 器件方面, 我们针对线光源出射的 OLET 器件和面光源出射的 OLET 器件做了一系列工作. 我们基于高迁移率高发光分子单晶和不对称电极结构制备了一系列双极性 OLET 器件, 均表现了平衡的双极性特征, 在栅压扫描

器件可以明显看到发光区域在沟道中的移动, 是研究有机半导体的载流子特性的绝佳平台. 针对显示应用, 我们开发了基于无定形有机半导体材料的垂直 OLET 器件和引入缓冲层架构的平面 OLET 器件, 前者可以很好地解决垂直 OLET 器件中稳定性和重现性差的问题, 而后者则解决了平面 OLET 器件中不利于显示的线光源形态问题. 虽然 OLET 器件得到了一定发展, 但距离一些实际应用场景仍存在一定差距, 需要通过对材料和器件结构进行持续优化, 进一步提高其性能. (1) 高迁率发光有机半导体材料的综合性能仍需进一步提高, 更高迁移率、更高荧光量子产率和更加平衡双极性特征的有机半导体材料有待于进一步开发. (2) 目前 OLET 器件电光转化效率仍普遍比较低, 同时驱动电压相对比较大. 这些需要从材料和器件两个方面进行优化实现最终高效率器件的获得. 比如, 除了引入高性能有机半导体材料外, 类似于 OFET 器件, 低驱动电压 OLET 的获得可以通过引入高介电常数的绝缘层材料和减小器件沟道长度等策略来优化. 而高的电光转化效率可以借鉴 OLED 器件中对于器件结构和各功能层折射率等特性的调控来获得更优异的光耦合输出效率, 进一步提升器件的性能. (3) 此外, 截至目前, 基于 OLET 的真正意义上的有机电泵浦激光器件并没有实现, 要实现这一目标, 需要多方面的努力, 比如开发更高迁移率更低阈值的有机激光材料和进行更合理的谐振腔设计等. 相信在不久的将来, 随着材料的发展和器件结构的不断改良, OLET 器件必将在显示、有机电泵浦激光、照明和光通信等众多领域大放异彩.

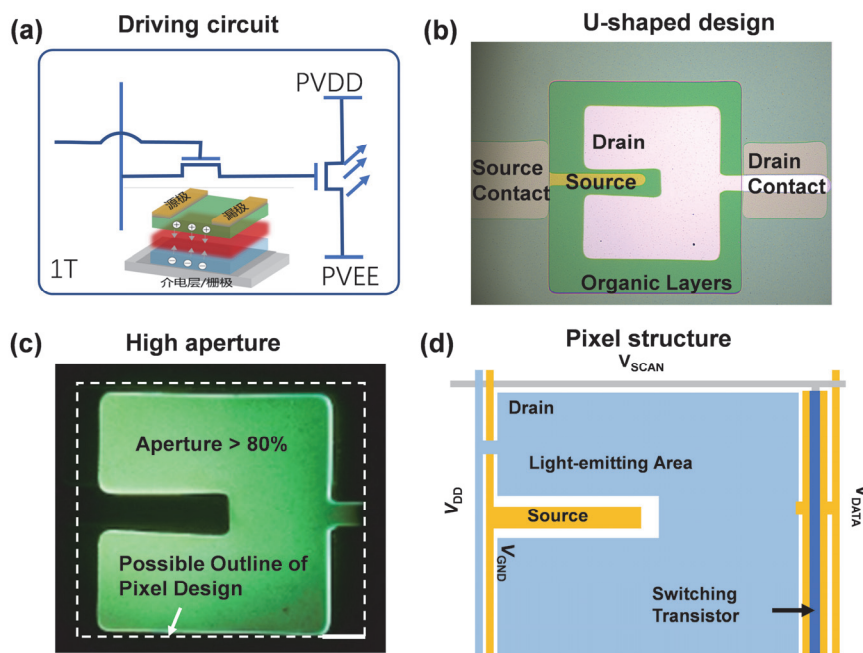


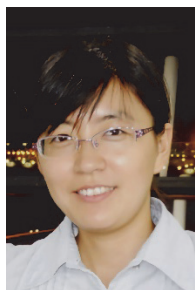
图 10 (a)基于 CTB-OLET 器件的像素驱动电路设计. U 形 CTB-OLET 器件的(b)光学照片, (c)发光照片和(d)像素结构设计^[67]

Figure 10 (a) Design of the driving circuit for a CTB-OLET based pixel. (b) Photo image, (c) luminance image and (d) the design of pixel structure of a U-shaped CTB-OLET^[67]

作者简介



高海阔, 1985 年出生于山东滨州, 2009 年获取北京理工大学光学工程专业硕士学位后, 至北京京东方光电科技有限公司任职光学工程师, 于 2011 年开始任职滨州学院航空工程学院讲师, 2018 年至今在中国科学院化学研究所攻读博士学位(导师: 董焕丽研究员), 主要研究方向为有机发光场效应晶体管, 着重偏重其在显示领域的应用研究。



董焕丽, 中国科学院化学研究所研究员, 2009 年毕业于中国科学院化学研究所物理化学专业, 获得理工学博士学位(导师: 胡文平研究员、朱道本院士), 毕业后留所工作, 先后任助研、副研和项目研究员, 2010~2011 年期间先后到丹麦哥本哈根大学纳米科学中心和美国华盛顿大学等学校进行访问交流。2018 年晋升为中科院化学所研究员, 课题组长, 博士生导师。一直致力于有机光电功能材料与器件的研究, 目前在 *Nature Chem.*、*Nat. Commun.*、*J. Am. Chem. Soc.*、*Angew. Chem. Int. Ed.*、*Adv. Mater.* 等上发表 SCI 论文 260 余篇, 被 SCI 引用 15000 余次。国家优秀青年科学基金(2012)、国家杰出青年科学基金(2017)获得者; 首批中科院青年创新促进会会员(2015 年结题优秀), 先后获得中国化学会青年化学奖(2014)、国家自然科学基金二等奖(5/5, 2016)、国家万人计划青年拔尖人才(2017)、天津市自然科学一等奖(2/12, 2020)等奖励与荣誉, 任《高等学校化学学报》、《中国化学快报》、*InfoMat*、*The Innovation*、《结构化学》、《SmartMat》等期刊编委和青年编委。

References

- [1] Qin, Z.-S.; Gao, H.-K.; Liu, J.-Y.; Zhou, K.; Li, J.; Dang, Y.-Y.; Huang, L.; Deng, H.-X.; Zhang, X.-T.; Dong, H.-L.; Hu, W.-P. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2007149.
- [2] Muccini, M. *Nat. Commun.* **2006**, *5*, 605.
- [3] Kurosaka, Y.; Iwahashi, S.; Liang, Y.; Sakai, K.; Miyai, E.; Kunishi, W.; Ohnishi, D.; Noda, S. *Nat. Photonics*, **2010**, *4*, 447.
- [4] Hepp, A.; Heil, H.; Weise, W.; Ahles, M.; Schmechel, R.; von Seggern, H. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 157406.
- [5] Dong, H.-L.; Hu, W.-P. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2435.
- [6] Xu, X.-M.; Yao, Y.-F.; Shan, B.-W.; Gu, X.; Liu, D.-Q.; Liu, J.-Y.; Xu, J.-B.; Zhao, N.; Hu, W.-P.; Miao, Q. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 5276.
- [7] Yao, Y.-F.; Dong, H.-L.; Liu, F.; Russell, T. P.; Hu, W.-P. *Adv. Mater.* **2017**, *29*.
- [8] Wang, C.; Zhang, X.-T.; Dong, H.-L.; Chen, X.-D.; Hu, W.-P. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2000955.
- [9] Liu, J.; Jiang, L.; Hu, W.-P.; Liu, Y.-Q.; Zhu, D.-B. *Sci. China Chem.* **2019**, *62*, 313.
- [10] Zaumseil, J.; Friend, R. H.; Sirringhaus, H. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 69.
- [11] Qin, Z.-S.; Gao, H.-K.; Liu, J.-Y.; Zhou, K.; Li, J.; Dang, Y.-Y.; Huang, L.; Deng, H.-X.; Zhang, X.-T.; Dong, H.-L.; Hu, W.-P. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1903175.
- [12] Gwinner, M. C.; Khodabakhsh, S.; Song, M. H.; Schweizer, H.; Giessen, H.; Sirringhaus, H. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1360.
- [13] Guo, L.-D.; Qin, Y.; Gu, X.-R.; Zhu, X.-W.; Zhou, Q.; Sun, X.-N. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 428.
- [14] Wang, D.-Y.; Liu, L.-Y.; Gao, X.-K.; Di, C.-A.; Zhu, D.-B. *CCS Chem.* **2021**, *3*, 2212.
- [15] Ding, S.-S.; Tian, Y.; Hu, W.-P. *Nano Res.* **2021**, *14*, 3653.
- [16] Capelli, R.; Toffanin, S.; Generali, G.; Usta, H.; Facchetti, A.; Muccini, M. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 496.
- [17] McCarthy, M. A.; Liu, B.; Donoghue, E. P.; Kravchenko, I.; Kim, D. Y.; So, F.; Rinzler, A. G. *Science*, **2011**, *332*, 570.
- [18] Yamao, T.; Terasaki, K.; Shimizu, Y.; Hotta, S. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2010**, *10*, 1017.
- [19] Verlaak, S.; Cheyngs, D.; Debucquoy, M.; Arkhipov, V.; Heremans, P. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 2405.
- [20] Samuel, I. D.; Turnbull, G. A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1272.
- [21] Yap, B. K.; Xia, R.; Campoy-Quiles, M.; Stavrino, P. N.; Bradley, D. D. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 376.
- [22] Sandanayaka, A. S. D.; Matsushima, T.; Bencheikh, F.; Terakawa, S.; Potscavage, W. J.; Qin, C.-J.; Fujihara, T.; Goushi, K.; Ribierre, J.-C.; Adachi, C. *Appl. Phys. Express*, **2019**, *12*, 061010.
- [23] Wang, K.; Zhao, Y.-S. *Chem.* **2021**, *7*, 3221.
- [24] Zhao, G.-Y.; Dong, H.-L.; Liao, Q.; Jiang, J.; Luo, Y.; Fu, H.-B.; Hu, W.-P. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 4790.
- [25] Lu, S.-Y.; Fang, H.-H.; Feng, J.; Xia, H.; Zhang, T.-Q.; Chen, Q.-D.; Sun, H.-B. *J. Lightwave Technol.* **2014**, *32*, 2415.
- [26] Hu, Y.-W.; Yu, M.-J.; Zhu, D.; Sinclair, N.; Shams-Ansari, A.; Shao, L.-B.; Holzgrafe, J.; Puma, E.; Zhang, M.; Loncar, M. *Nature*, **2021**, *599*, 587.
- [27] Ambrosetti, A.; Ferri, N.; DiStasio, R. A., Jr.; Tkatchenko, A. *Science* **2016**, *351*, 1171.
- [28] Gao, C.; Wong, W. W. H.; Qin, Z.-S.; Lo, S. C.; Namdas, E. B.; Dong, H.-L.; Hu, W.-P. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2100704.
- [29] Takeya, J.; Yamagishi, M.; Tominari, Y.; Hirahara, R.; Nakazawa, Y.; Nishikawa, T.; Kawase, T.; Shimoda, T.; Ogawa, S. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 102120.
- [30] Giri, G.; Verploegen, E.; Mannsfeld, S. C.; Atahan-Evrenk, S.; Kim, D. H.; Lee, S. Y.; Becerril, H. A.; Aspuru-Guzik, A.; Toney, M. F.; Bao, Z.-N. *Nature*, **2011**, *480*, 504.
- [31] Dong, H.-L.; Fu, X.-L.; Liu, J.; Wang, Z.-R.; Hu, W.-P. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6158.
- [32] Ou, Q.; Peng, Q.; Shuai, Z.-G. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 4485.
- [33] Yap, B. K.; Xia, R.-D.; Campoy-Quiles, M.; Stavrino, P. N.; Bradley, D. D. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 376.
- [34] Chan, C.-Y.; Tanaka, M.; Lee, Y.-T.; Wong, Y.-W.; Nakanotani, H.; Hatakeyama, T.; Adachi, C. *Nat. Photonics*, **2021**, *15*, 203.
- [35] Sawabe, K.; Imakawa, M.; Nakano, M.; Yamao, T.; Hotta, S.; Iwasa, Y.; Takenobu, T. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6141.
- [36] Liu, J.; Dong, H.-L.; Wang, Z.-R.; Ji, D.-Y.; Cheng, C.-L.; Geng, H.; Zhang, H.-T.; Zhen, Y.-G.; Jiang, L.; Fu, H.-B.; Bo, Z.-S.; Chen, W.; Shuai, Z.-G.; Hu, W.-P. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11777.
- [37] Liu, J.; Zhang, H.-T.; Dong, H.-L.; Meng, L.-Q.; Jiang, L.-F.; Jiang, L.; Wang, Y.; Yu, J.-S.; Sun, Y.-M.; Hu, W.-P.; Heeger, A. J. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 10032.
- [38] Sun, Q.; Ren, J.-J.; Jiang, T.; Peng, Q.; Ou, Q.; Shuai, Z.-G. *Nano Lett.* **2021**, *21*, 5394.
- [39] Li, J.; Zhou, K.; Liu, J.; Zhen, Y.-G.; Liu, L.; Zhang, J.-D.; Dong, H.-L.; Zhang, X.-T.; Jiang, L.; Hu, W.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17261.
- [40] Liu, J.; Zhu, W.-G.; Zhou, K.; Wang, Z.-R.; Zou, Y.; Meng, Q.; Li, J.; Zhen, Y.-G.; Hu, W.-P. *J. Mater. Chem. C*, **2016**, *4*, 3621.
- [41] Liu, J.; Meng, L.-Q.; Zhu, W.-G.; Zhang, C.-C.; Zhang, H.-T.; Yao, Y.-F.; Wang, Z.-R.; He, P.; Zhang, X.-T.; Wang, Y.; Zhen, Y.-G.; Dong, H.-L.; Yi, Y.-P.; Hu, W.-P. *J. Mater. Chem. C*, **2015**, *3*, 3068.
- [42] Tao, J.-W.; Liu, D.; Jing, J.-B.; Dong, H.-L.; Liu, L.-J.; Xu, B.; Tian, W.-J. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2105466.
- [43] Xie, Z.; Liu, D.; Zhang, Y.-H.; Liu, Q.-Q.; Dong, H.-L.; Hu, W.-P. *Chem. J. Chin. Univ.* **2019**, *41*, 1179 (in Chinese). (谢子仪, 刘单, 张逸寒, 刘情情, 董焕丽, 胡文平, 高等学校化学学报, **2019**, *41*,

- 1179.)
- [44] Ma, S.-Q.; Zhou, K.; Hu, M.-X.; Li, Q.-Y.; Liu, Y.-J.; Zhang, H.-T.; Jing, J.-B.; Dong, H.-L.; Xu, B.; Hu, W.-P.; Tian, W.-J. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1802454.
- [45] Liu, Q.-Q.; Zhang, Y.-H.; Gao, C.; Wang, T.-Y.; Hu, W.-P.; Dong, H.-L. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 945 (in Chinese). (刘情情, 张逸寒, 高灿, 王天禹, 胡文平, 董焕丽, 化学学报, **2020**, *78*, 945.)
- [46] Zhang, Y.-H.; Ye, J.; Liu, Z.-Y.; Liu, Q.-Q.; Guo, X.-F.; Dang, Y.-F.; Zhang, J.-Q.; Wei, Z.-X.; Wang, Z.-X.; Wang, Z.-H.; Dong, H.-L.; Hu, W.-P. *J. Mater. Chem. C*, **2020**, *8*, 10868.
- [47] Guo, X.-F.; Zhang, Y.-H.; Hu, Y.-X.; Yang, J.-X.; Li, Y.; Ni, Z.-J.; Dong, H.-L.; Hu, W.-P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 14902.
- [48] Liu, D.; Liao, Q.; Peng, Q.; Gao, H.-K.; Sun, Q.; De, J.-B.; Gao, C.; Miao, Z.-G.; Qin, Z.-S.; Yang, J.-X.; Fu, H.-B.; Shuai, Z.-G.; Dong, H.-L.; Hu, W.-P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 20274.
- [49] Liu, D.; De, J.-B.; Gao, H.-K.; Ma, S.-Q.; Ou, Q.; Li, S.; Qin, Z.-S.; Dong, H.-L.; Liao, Q.; Xu, B.; Peng, Q.; Shuai, Z.-G.; Tian, W.-J.; Fu, H.-B.; Zhang, X.-T.; Zhen, Y.-G.; Hu, W.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 6332.
- [50] Zhang, X.-T.; Dong, H.-L.; Hu, W.-P. *Adv. Mater.* **2018**, *30*.
- [51] Chen, S.-N.; Li, Z.; Qiao, Y.-L.; Song, Y.-L. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 1126.
- [52] Lin, C.-C.; Peng, B.-Y.; Li, H.-Y. *Chem. J. Chin. Univ.* **2021**, *42*, 1672 (in Chinese). (林城策, 彭博宇, 李寒莹, 高等学校化学学报, **2021**, *42*, 1672.)
- [53] Zhang, C.-C.; Zhang, F.-H.; Ding, L.; Ni, Z.-J.; Jiang, L.; Dong, H.-L.; Zhang, X.-T.; Li, R.-J.; Hu, W.-P. *Chem. J. Chin. Univ.* **2018**, *39*, 102 (in Chinese). (张婵婵, 张方辉, 丁磊, 倪振杰, 江浪, 董焕丽, 张小涛, 李荣金, 胡文平, 高等学校化学学报, **2018**, *39*, 102.)
- [54] Wang, P.; Liu, D.; Wang, Y.-S.; Zhang, P.; Yu, P.-P.; Wang, M.-C.; Zhen, Y.-G.; Dong, H.-L.; Hu, W.-P. *Chin. Chem. Lett.* **2020**, *31*, 2909.
- [55] TKe, T.-H.; Gehlhaar, R.; Chen, C.-H.; Lin, J.-T.; Wu, C.-C.; Adachi, C. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 063303.
- [56] Hsu, B. B.; Seifert, J.; Takacs, C. J.; Zhong, C.; Tseng, H. R.; Samuel, I. D.; Nanddas, E. B.; Bazan, G. C.; Huang, F.; Cao, Y.; Heeger, A. J. *ACS Nano*, **2013**, *7*, 2344.
- [57] Muhieddine, K.; Ullah, M.; Pal, B. N.; Burn, P.; Nanddas, E. B. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 6410.
- [58] Walker, B.; Ullah, M.; Chae, G. J.; Burn, P. L.; Cho, S.; Kim, J. Y.; Nanddas, E. B.; Seo, J. H. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105*, 183302.
- [59] Cui, S.-B.; Hu, Y.-F.; Lou, Z.-D.; Yi, R.; Hou, Y.-B.; Teng, F. *Org. Electron.* **2015**, *22*, 51-55.
- [60] Wan, Y.-J.; Deng, J.; Wu, W.-L.; Zhou, J.-D.; Niu, Q.; Li, H.-Y.; Yu, H.-K.; Gu, C.; Ma, Y.-G. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*, 43976.
- [61] Liu, L.-Q.; Cai, C.; Zhang, Z.-J.; Zhang, S.-T.; Deng, J.; Yang, B.; Gu, C.; Ma, Y.-G. *ACS Mater. Lett.* **2021**, *3*, 428.
- [62] Nakamura, K.; Hata, T.; Yoshizawa, A.; Obata, K.; Endo, H.; Kudo, K. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 103525.
- [63] Liu, B.; McCarthy, M. A.; Yoon, Y.; Kim, D. Y.; Wu, Z.; So, F.; Holloway, P. H.; Reynolds, J. R.; Guo, J.; Rinzler, A. G. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3605.
- [64] Nakamura, K.; Hata, T.; Yoshizawa, A.; Obata, K.; Endo, H.; Kudo, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, *47*, 1889.
- [65] Liu, J.-Y.; Zhou, K.; Liu, J.; Zhu, J.; Zhen, Y.-G.; Dong, H.-L.; Hu, W.-P. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1803655.
- [66] Gao, H.-K.; Liu, J.-Y.; Qin, Z.-S.; Wang, T.-Y.; Gao, C.; Dong, H.-L.; Hu, W.-P. *Nanoscale*, **2020**, *12*, 18371.
- [67] Greenman, M.; Sheleg, G.; Keum, C. M.; Zucker, J.; Lussem, B.; Tessler, N. *J. Appl. Phys.* **2017**, *121*, 204503.
- [68] Gao, H.-K.; Miao, Z.-G.; Qin, Z.-S.; Yang, J.-X.; Wang, T.-Y.; Gao, C.; Dong, H.-L.; Hu, W.-P. *Adv. Mater.* **2021**, 2108795.

(Cheng, B.)