

交流发光二极管的研究进展

潘飞, 戴一仲, 李明光, 陈润锋

引用本文:

潘飞, 戴一仲, 李明光, 等. 交流发光二极管的研究进展[J]. 液晶与显示, 2021, 36(1): 21–38.

PAN Fei, DAI Yi-zhong, LI Ming-guang, et al. Advances in alternating current-driven light-emitting devices[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2021, 36(1): 21–38.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0265>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氯化铯掺杂PEDOT : PSS助力高效率、高亮度钙钛矿发光二极管

PEDOT: PSS doped with cesium chloride for highly efficient and bright metal halide perovskite light-emitting diodes

液晶与显示. 2021, 36(1): 141–148 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0272>

倒置有机发光二极管ITO阴极电子注入研究进展

Progress of electron injection of ITO cathode for inverted organic light-emitting diodes

液晶与显示. 2021, 36(1): 39–52 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0264>

钙钛矿发光二极管的研究进展

Research progress of perovskite light-emitting diodes

液晶与显示. 2021, 36(1): 105–112 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0284>

无镉无铅环保型蓝光量子点及其发光二极管器件

Cadmium-free and lead-free environment-friendly blue quantum dots and light-emitting diodes

液晶与显示. 2021, 36(1): 203–215 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0271>

基于化学溶液法制备的氧化锌量子点发光二极管研究

Research of zinc oxide quantum dot light-emitting diodes based on preparation of chemical solutions

液晶与显示. 2016, 31(7): 635–642 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20163107.0635>

文章编号:1007-2780(2021)01-0021-18

交流发光二极管的研究进展

潘 飞, 戴一仲, 李明光*, 陈润锋*

(南京邮电大学 有机电子与信息显示国家重点实验室培育基地, 江苏省生物传感材料与技术重点实验室,
信息材料与纳米技术研究院, 江苏先进生物与化学制造协同创新中心, 江苏 南京 210023)

摘要:随着光电信息产业的高速发展,发光二极管(LEDs)作为固态照明和显示设备的核心单元,受到了研究人员的广泛关注。根据驱动方式的不同,一般将 LEDs 分为恒压或直流驱动的 LEDs (DC-LEDs)以及交流驱动的 LEDs (AC-LEDs)。与 DC-LEDs 相比,AC-LEDs 不仅可以避免载流子大量累积所导致的亮度和效率降低,并且无需变压与整流系统即可接入交流电系统中,大幅简化了器件集成工艺,因此 AC-LEDs 展现出更好的应用前景。基于此,本文介绍了 AC-LEDs 的发光机制,总结了包括双绝缘、单绝缘、双注入、串联和平行结构在内的几种常见结构类型;综述了各类 AC-LEDs 的研究进展,探讨了各种结构对器件性能的影响,发现器件内部载流子的传输平衡和绝缘层的高介电性质是实现 AC-LEDs 高性能的关键因素;本文最后探讨了 AC-LEDs 所面临的机遇与挑战。

关键词:交流驱动;有机发光二极管;绝缘层;载流子产生;频率

中图分类号:TP394.1;TN383⁺.1 **文献标识码:**A **doi:**10.37188/CJLCD.2020-0265

Advances in alternating current-driven light-emitting devices

PAN Fei, DAI Yi-zhong, LI Ming-guang*, CHEN Run-feng*

(Key Laboratory for Organic Electronics and Information Display,

Jiangsu Key Laboratory for Biosensors,

Institute of Advanced Materials, Jiangsu National Synergetic Innovation

Center for Advanced Materials, Nanjing University of Posts & Telecommunications,

Nanjing 210023, China)

Abstract: With the rapid development of the optoelectronic information industry, light-emitting diodes (LEDs) as the core unit of solid-state lighting and display equipment, have been widely concerned by researchers. According to the different driving modes, LEDs can be generally divided into constant voltage or direct current driven LEDs (DC-LEDs) and alternating current driven LEDs (AC-LEDs). Compared to DC-LEDs, AC-LEDs can effectively avoid the charge accumulation for the improved device efficiency and operational lifetime. In addition, AC-LEDs can be readily connected to AC power systems without voltage transformation and rectification systems, which greatly simplifies the device integration process with better practical application prospects. This review firstly introduces the light-

收稿日期:2020-10-09; **修订日期:**2020-11-05.

基金项目:国家自然科学基金(No.61704089, No.61875090, No.21674049)

Supported by National Natural Science Foundation of China(No.61704089, No.61875090, No.21674049)

* 通信联系人, E-mail: iamrfchen@njupt.edu.cn; iammgli@njupt.edu.cn

emitting mechanism of AC-LEDs and summarizes several AC-LED device structures including double-insulation, single-insulation, double-injection, tandem and parallel structures. Then, the recent advances of various AC-LEDs are presented and the influences of various factors on device performance are discussed. It is found that the balanced carrier transport and the high dielectric properties of insulator are two key factors in achieving high-performance AC-LEDs. Finally, the opportunities and challenges for the future development of AC-LEDs are discussed.

Key words: alternating current; organic light-emitting diodes; insulator; carrier generation; frequency

1 引言

由于在照明和显示领域的巨大市场价值,发光二极管(LEDs)近些年来一直是研究的热点。基于有机发光二极管(OLEDs)^[1-6]和量子点发光二极管(QLEDs)^[7-11]的照明与显示器件,在大尺寸、宽色域、柔性折叠等方面取得了较大突破。然而,需要指出的是上述器件的复合发光过程都是在恒压或直流(DC)驱动下完成的,恒压或DC驱动的LEDs(DC-LEDs)在高电压下容易发生载流子累积,造成三重态-三重态激子湮灭(TTA)与三重态-极化子湮灭(TPA)^[12-14],从而降低器件的使用寿命。此外,在实际应用中DC-LEDs连接到110/220 V交流(AC)系统中时需要功率转换器和整流器,会导致额外的功率损耗,并使设备尺寸变大。

与DC-LEDs相对应的另一类器件则是AC驱动下工作的LEDs(AC-LEDs)。AC-LEDs不需要昂贵且复杂的功率转换器和整流器,既节能又经济。另外,AC电场的频繁反转可以有效地避免电荷积累,从而提高器件的功率效率和使用寿命^[15-16]。同时,含有绝缘层的AC-LEDs能有效避免电荷的直接注入,防止发光层(EML)与电极之间产生电化学反应,隔绝大气中的水分和氧气以免EML降解。更重要的是,绝缘层引入后,电极与EML之间不再要求严格的能带匹配,即电极与EML之间无需形成能级梯度以注入载流子^[17],这拓宽了EML中的材料选择范围。另外大尺寸显示设备通常是接在交流系统中的,所以引入绝缘层有助于AC-LEDs在大型显示器中的应用。此外,在柔性器件中,电极材料要具备合适的功函数、高导电性、高透明性和良好的机械稳定性等条件^[18]。当电极与EML之间不再要求严格的能带匹配,即电极的功函数不再是考虑因素时,

电极材料的选择范围更大,更利于AC-LEDs在柔性器件中的应用。基于这些优点,AC-LEDs成为继DC-LEDs之后新的研究热潮^[15,19]。

到目前为止,研究人员们在改进器件结构、简化制造工艺、优化绝缘层、开发新电极和新发光材料等方面取得了许多令人鼓舞的进展^[20-24],器件的效率、亮度等有较大提升。本文拟全面综述AC-LEDs的各类结构及其相应的最新研究进展,讨论AC-LEDs的优化策略,为AC-LEDs的技术发展与实际应用提供理论和实验指导。

2 交流发光二极管的发光机理

2000年研究人员报道了第一例AC-LEDs^[25],该结构由中间的EML和上下两层二氧化硅(SiO₂)组成,载流子由EML的杂质电离产生,然后在高电场下进行热电子冲击产生光发射。由于杂质电离产生的载流子数量极少,所以器件亮度很低。AC-LEDs激子的辐射复合的过程与DC-LEDs类似(图1),首先电子通过电子传输层(ETL)进入EML的最低未占分子轨道(LUMO),而空穴则通过空穴传输层(HTL)进入EML的最高占据分子轨道(HOMO),然后电子空穴复合形成激子,激子直接发生辐射跃迁,或者

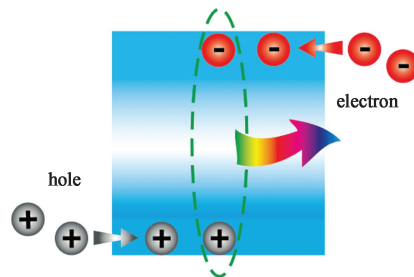


图1 激子复合发光原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of exciton recombination for electroluminescence

激子由主体传递给发光客体,再发生辐射跃迁。在电荷产生方式方面,AC-LEDs 与 DC-LEDs 有

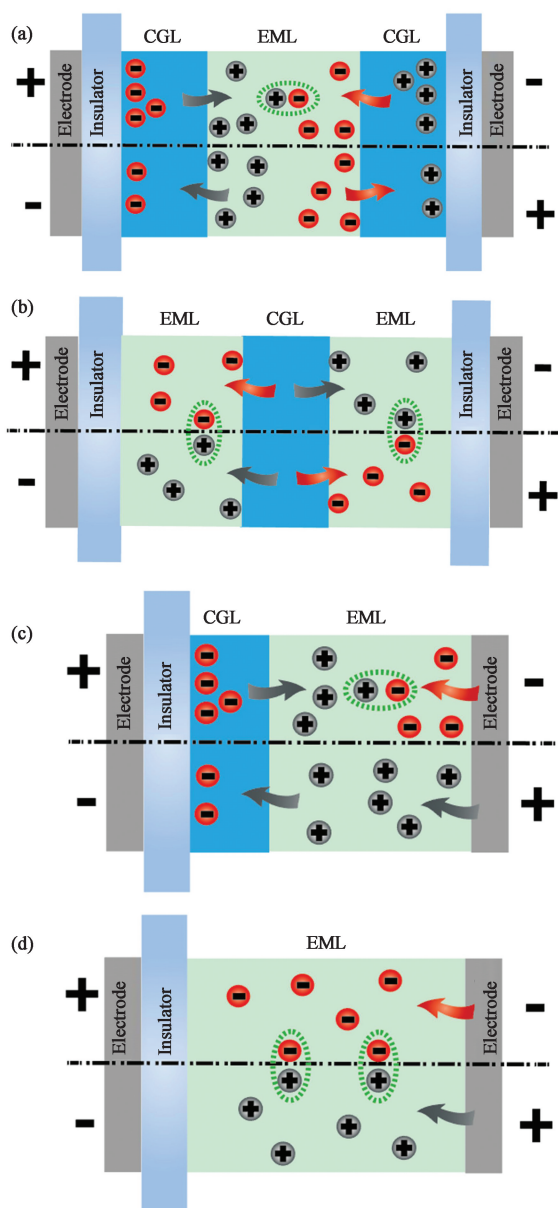


图 2 AC-LEDs 中的电荷产生示意图。(a) 两个 CGL 分别产生电子和空穴; (b) 单个 CGL 同时产生电子和空穴; (c) 电极的电荷注入和 CGL 的电荷产生; (d) 电子和空穴由电极交替注入。

Fig.2 Schematic diagram of charge generation in AC-LEDs. (a) Two CGLs generate electrons and holes, respectively; (b) A single CGL generates electrons and holes simultaneously; (c) Charge injection of electrode and charge generation of CGL; (d) Electrons and holes are alternately injected by the electrode.

所不同。根据 AC-LEDs 器件结构的不同,有以下 3 种电荷产生方式^[26]: (1) 当器件两个电极上都存在绝缘层时,电荷无法从电极注入,需要借助电荷产生层(CGL)的场致电离过程形成电荷。当器件中存在两个 CGL 时,如图 2(a)所示,两个 CGL 分别电离产生电子和空穴;当器件中只有一个 CGL 时,如图 2(b)所示,该 CGL 能同时产生电子和空穴。(2) 当器件中只有一个电极上存在绝缘层时,一种电荷可以从电极直接注入,另一种电荷在 CGL 产生(图 2(c))。(3) 当其中一个电极上存在绝缘层且另一个电极可以实现对 EML 的双极注入时,在 AC 电场极性不断反转的情况下,场致空穴和电子实现轮流注入(图 2(d))。

3 交流发光二极管的结构与性能

AC-LEDs 根据发光材料类型可分为两种,基于有机材料的 AC-LEDs(AC-OLEDs)和基于无机材料的 AC-LEDs(AC-IOLEDs)。根据器件结构分类,AC-LEDs 又可分为双绝缘结构、单绝缘结构、双注入结构、串联结构和平行结构。在双绝缘(图 3(a))和单绝缘(图 3(b))结构中,绝缘层用于阻止外部电极的载流子直接注入,EML 可以置于绝缘层之上、绝缘层之下、或夹在两个绝缘层之间。双注入器件类似于传统的 DC-LEDs,载流子由电极直接注入 EML,如图 3(c)所示。串联结构中,两个发光单元(LEU)通过 CGL 连接,两个 LEU 的发光颜色可以单独调控,如图 3(d)所示。

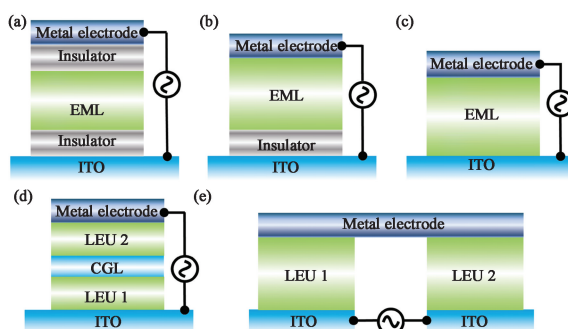


图 3 AC-LEDs 的结构示意图。(a) 双绝缘结构; (b) 单绝缘结构; (c) 双注入结构; (d) 串联结构; (e) 平行结构。

Fig.3 Structure diagram of AC-LEDs. (a) Double-insulation structure; (b) Single-insulation structure; (c) Double-injection structure; (d) Tandem structure; (e) parallel structure.

平行结构指的是将两个 LEU 制备在一个平面上,共用一个电极,在 AC 电场下交替发光,如图 3(e)所示。

3.1 双绝缘交流发光二极管

目前所报道的双绝缘结构主要应用在 AC-OLEDs 中。对于双绝缘 AC-OLEDs,由于器件的有机层与电极完全由绝缘层隔开,如何在器件内部产生电荷是提高双绝缘 AC-OLEDs 性能的关键问题。目前报道了几种在器件内产生载流子的方法,如采用纳米颗粒层(NPLs)^[27]和掺杂电荷传输层(p 型和 n 型掺杂)^[15]。2005 年, Tsutsui 等人首次将 NPLs 用作双绝缘 AC-OLEDs 中的双极 CGL,并观察到均匀的表面发光^[27]。如图 4(a)所示,分别使用两种不同的导电粒子氧化铟锡(ITO)纳米粒子(NPs)和钝化金(Au) NPs 作为双极 CGL。由于绝缘层的存在,所以没有电荷从外部电极注入 EML 中,但可以在光谱中看到位于不同 EML 的两种材

料 DCM 和 TFB 的发光峰,同时观察到 AC 偏压的正反周期内都有器件发光,因此他们提出了图 4(b)所示的双绝缘器件的发光机理。在底部电极上施加正电压后,载流子将在 CGL 中产生,随后空穴和电子分别向顶部电极和底部电极移动。在正向电场下,空穴和电子暂时聚集在绝缘层附近。电压极性反转会使生成的载流子的漂移方向也反转。然后将电子和空穴分别提供给两个 EML。新生成的载流子在上层和下层都遇到返回的带相反电荷的载流子。因此,在电压的每个半周期,两个 EML 中都发生电荷复合。在稳定状态及连续施加 AC 偏压的情况下,电荷复合会在每个正负周期中发生。由于没有电荷从电极注入,因此在 AC-OLEDs 中无电极依赖性,这优于 DC-OLEDs。对于 DC-OLEDs,特别是柔性器件或倒置器件,电极的电荷注入能力、稳定性、粗糙度、柔韧性等极大地影响着器件的性能。

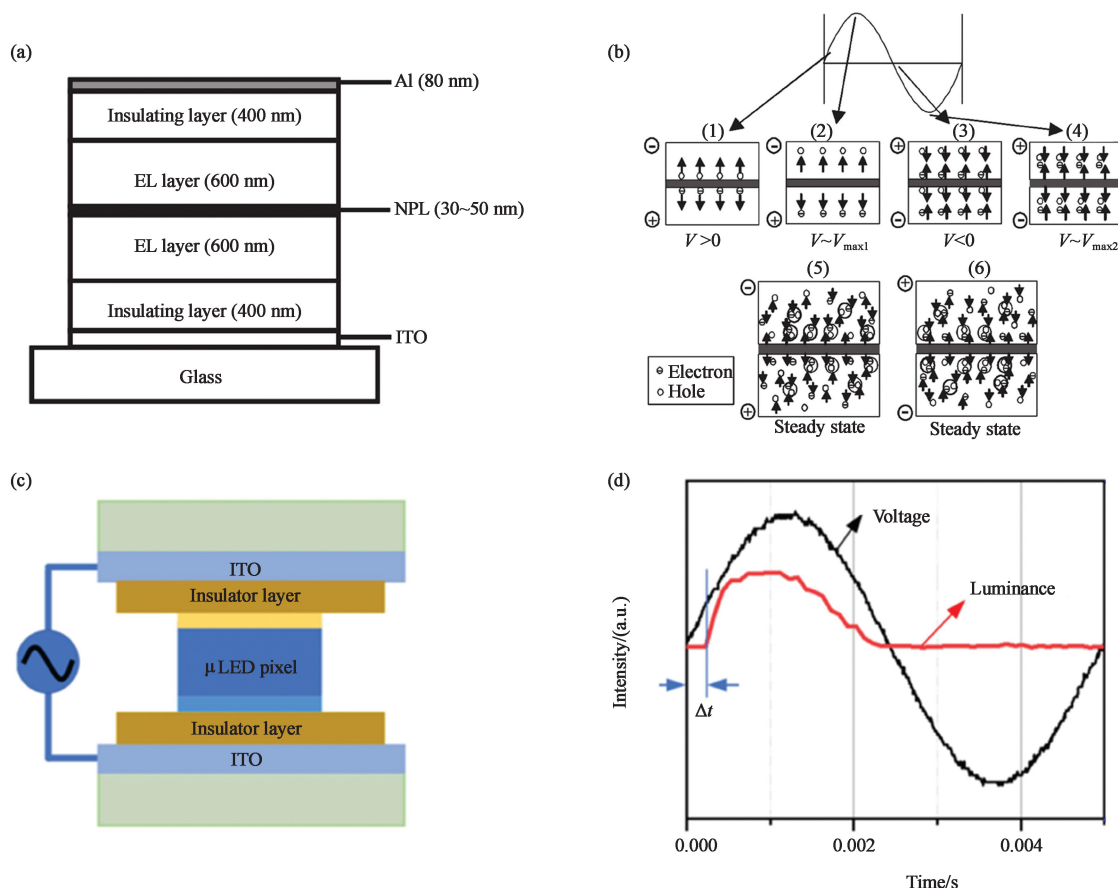


图 4 (a)具有纳米颗粒层的 AC-OLEDs 器件结构;(b)双绝缘 AC-OLEDs 电致发光过程示意图^[27];(c)双绝缘 AC-LEDs 示意图;(d)时间分辨电致发光^[32]。

Fig.4 (a) Structure of a AC-OLEDs with NPLs; (b) Electroluminescence process of double-insulation AC-OLEDs^[27]; (c) Schematic diagram of double-insulation AC-LEDs; (d) Time-resolved electroluminescence^[32].

为了在双绝缘 AC-OLEDs 器件内实现高效的电荷产生,2012 年,Perumal 等人首次采用简单的分子掺杂方法制备 AC-OLEDs 的 CGL^[15]。在正向 AC 电压超过导通电压之后,CGL(这里指 p 型和 n 型掺杂的电荷传输层)发生场致电离产生载流子。随后,载流子传输到 EML 中形成激子,激子发生辐射跃迁,无需通过外部电极注入载流子。在反向偏压下,电离后掺杂层中的电荷通过隧穿机制中和,恢复到初始状态。因此,可以在 AC 驱动下获得周期性的电致发光(EL)。器件最终获得了高达 $1\,000\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的亮度和 $0.37\text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 的最大功率效率。

绝缘层的种类和厚度对双绝缘层 AC-OLEDs 的性能同样重要。2012 年,Perumal 等进一步采用具有高介电常数的绝缘层降低工作电压、提高亮度^[28]。二氧化铪(HfO_2)的介电常数约为 21^[20], SiO_2 介电常数约为 4.5^[20]。高介电常数的绝缘材料的电容更高,在绝缘层的两侧可以容纳更多电荷。因此,使用 HfO_2 绝缘层的器件能够实现更高的亮度和功率效率,同时具有更低的起亮电压和更高的击穿电压。绝缘层除了传统的氧化物外,台湾大学吴志毅教授等人在 2014 年还展示了具有氟化锂(LiF)绝缘层的 AC-OLEDs^[29], LiF 表现出出色的电容和绝缘特性。然而由于 LiF 的介电常数较低,器件性能并不理想,器件亮度不足 $100\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

2014 年,Fröbel 等人系统地研究了绝缘层厚度和有机层厚度对带有 p 型和 n 型掺杂 CGL 的 AC-OLEDs 器件性能的影响^[30],他们以 $\text{MeO-TPD}:\text{F4TCNQ}$ 作为 p 型掺杂空穴产生层,以 $\text{Bphen}:\text{Cs}$ 作为 n 型掺杂电子产生层。他们发现降低有机层和绝缘层的厚度能提高亮度和效率,但绝缘层厚度继续减少到低于 120 nm 时,容易增加漏电流,从而导致电流效率降低。有机层厚度的进一步减小也受到限制,因为 EML 和阻挡层需要设计合理的厚度才能有效地产生激子和阻挡激子。

由于 AC-OLEDs 的电容耦合特性,Fröbel 教授等人研究了频率在提高器件性能方面的作用^[15]。通过优化工作频率和电阻参数(如阻抗、电阻、电抗和相位角),发现当频率为 2 kHz 时,各电阻特性都出现了极值。当器件电压为 24.6 V 、频率为 2 kHz 时,在亮度为 $500\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 下,获得了 2.7

$\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 的最大功率效率。因此,AC-OLEDs 的频率相关电阻特性可能与功率效率有关。

由于双绝缘结构中载流子是通过场致电离过程产生的,载流子浓度远低于电极直接注入,所以双绝缘 AC-OLEDs 亮度较低($<1\,000\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$),限制了其在显示和照明方面的应用。2014 年,Adachi 等人^[31]的研究表明,双绝缘 AC-OLEDs 中掺杂层电离产生的位移电流形成了空间电荷区,削弱了 EL 过程。在发生 EL 后,空间电荷使整个器件的电场重新分布,EL 能够维持一定的时间。这种效应在低频率和高 AC 电压下尤其显著。空间电荷效应是导致双绝缘 AC-OLEDs 在低频率和高 AC 电压下 EL 相移和 EL 分布不对称的原因。

最近,福州大学郭太良等人报道了首例基于双绝缘 pn 结型 AC-IOLEDs^[32]。结构如图 4(c)所示,绝缘层材料为 PET,EML 为基于氮化镓(GaN)的微像素化 LEDs(μLEDs),整个器件夹在两个 ITO 电极之间,可实现两侧发光。发光原理为,正向电场下,p 区的固有空穴和 n 区的固有电子向中间的多量子阱(MQW)扩散,并导致辐射复合;反向电场使载流子漂移到原始状态,为下一个 EL 过程做准备。因此,在 AC 电场下,只有正半周期能观察到发光,如图 4(d)所示。双绝缘层结构能够有效保护 AC-LEDs 器件,有效防止电击穿。

3.2 单绝缘交流发光二极管

单绝缘 AC-LEDs 仅有一个绝缘层,该绝缘层一般位于发光层之下,发光层另一侧与电极直接相连。该类器件电荷产生方式有两种:(1)两种电荷均通过电极注入,电极在不同方向的偏压下注入不同的电荷;(2)一种电荷由电极注入,另一种电荷在 CGL 中产生。

与双绝缘结构不同的是,单绝缘 AC-LEDs 中电极参与了电荷注入,提高了电荷注入浓度,所以单绝缘 AC-LEDs 的亮度和效率较双绝缘器件有很大提升。同样,电荷产生能力及绝缘层性能对单绝缘 AC-LEDs 性能影响很大。

2011 年,Park 和同事发表了首例单绝缘交流驱动聚合物发光二极管(AC-PLEDs)^[33],该 AC-PLEDs 由金属电极、绝缘层、带有少量单壁碳纳米管(SWNTs)的聚合物 EML 和 ITO 电极组成。SWNTs 具有双极传输能力,在正向 AC

电场下通过 SWNTs 注入场致空穴并累积在绝缘层/有机层界面,然后在反向 AC 电场下继续通过 SWNTs 注入电子,电子在聚合物 EML 中与累积的空穴复合形成激子,复合发光。在 SWNTs 的质量分数为 2%、频率为 200 kHz 时,实现了约 $200 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 的最大亮度。同时,他们以聚合物 PVP 为绝缘层,分别在 PFO、F8BT、MEH-PPV 中掺入 SWNTs,实现了具有蓝色、黄色和红色发光的 AC-PLEDs,表明了这种器件结构设计的通用性。这种器件不再需要严格的能级匹配,扩大了材料选择的范围,并降低了全色发光的成本。此外,他们在 2013 年开发了由多壁碳纳米管(MWNTs)和自组装嵌段共聚物胶束组成的纳米复合材料 EML^[34],以实现高亮度、全彩色 AC-OLEDs。他们采用 SiO_2 为绝缘层,利用单独网格化的 MWNTs 提供载流子注入和传输,自组装

的嵌段共聚物胶束有效地分散了 MWNTs,抑制了非辐射猝灭,分别实现了最高亮度约 2 000, 1 000, 1 000 $\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 的蓝色、绿色和红色发光,其中蓝绿混合光能实现 $6\,000 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 的最大亮度。更吸引人的是,这些器件可以稳定工作超过 15 h。

与双绝缘结构一样,高介电常数的绝缘层材料同样对单绝缘 AC-OLEDs 的性能很重要。2014 年,威克森林大学的 Carroll 课题组将高介电常数的铁电聚合物 P(VDF-TrFE-CFE)应用在绝缘层中^[35],通过降低驱动电压来显著改善 AC-OLEDs 的性能,器件结构如图 5(a)所示。p 型掺杂空穴产生层(HGL)产生的空穴和金属电极注入的电子复合产生激子。对于蓝光器件,基于 P(VDF-TrFE-CFE)绝缘层的 AC-OLEDs 显示出最大的亮度、电流效率和功率效率,分别为 3 000

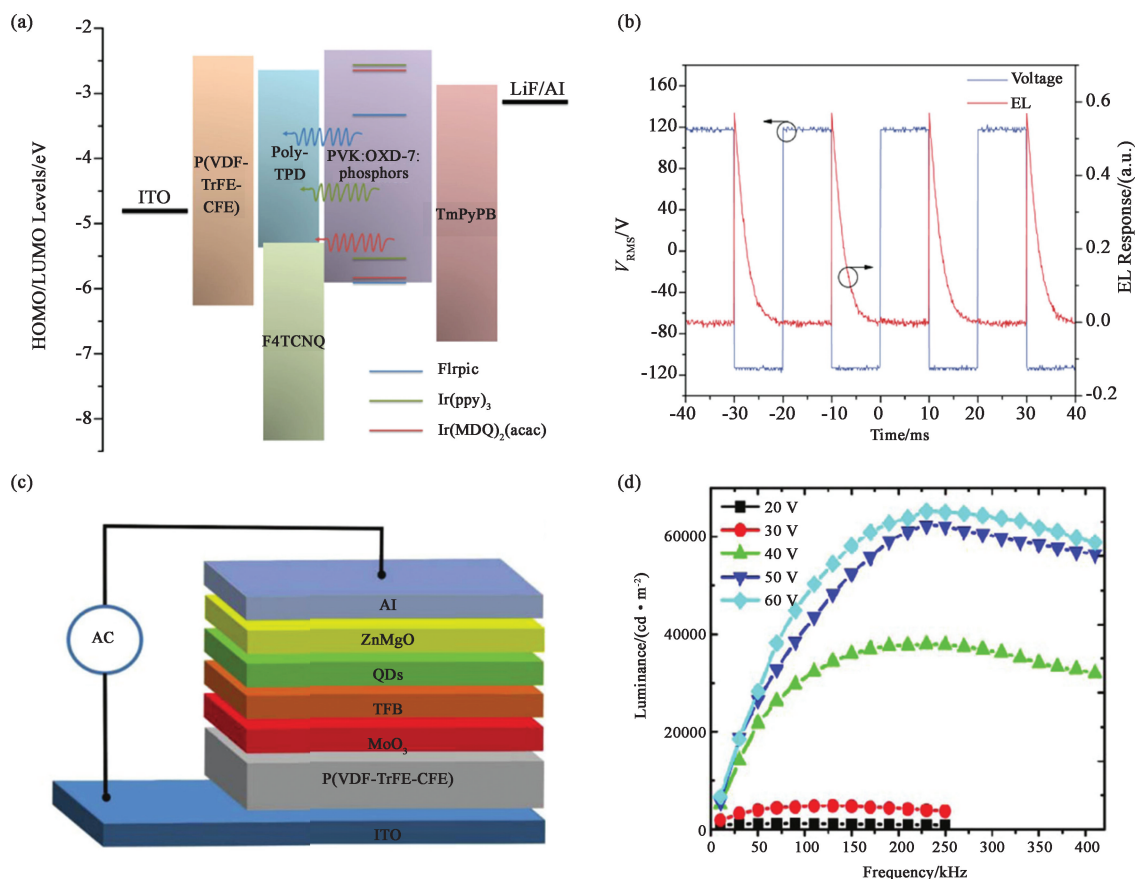


图 5 (a) 单绝缘 AC-OLEDs 结构图;(b) 50 Hz 的时间分辨 AC 偏压脉冲(左轴)和相应的电致发光强度(右轴)^[35];(c) 单绝 AC-QLEDs 结构示意图;(d) 不同电压下的亮度-频率曲线^[36]。

Fig.5 (a) Single-insulation AC-OLEDs structure diagram; (b) 50 Hz time-resolved AC voltage pulse (left axis) and corresponding electroluminescence intensity (right axis)^[35]; (c) Structure diagram of single-insulation AC-QLEDs; (d) Luminance-frequency curves under different voltages^[36].

$\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$, $15.8 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 和 $3.1 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$; 相应的绿光器件性能分别达到 $13\,800 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$, $76.4 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 和 $17.1 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$, 橙红光器件性能分别达到 $1\,600 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$, $8.8 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 和 $1.8 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 。基于时间分辨的 EL 测量结果(图 5(b)), 他们提出了该器件的工作机制。在 AC 偏压正半周期 HGL 中会产生空穴, 空穴向 EML/HTL 界面移动, 同时电子从铝 (Al) 电极注入 EML, 二者在 EML 复合, 发光。在负半周期中, 通过从 Al 电极注入空穴来重新填充耗尽的 HGL, 器件将恢复到初始阶段。单绝缘 AC-OLEDs 的 HGL 和 ETL 等直接关系到空穴产生和电子注入, 最终影响激子浓度。因此, 2014 年, Carroll 和同事就 HGL 的空穴产生能力和 ETL 的电子传输特性对 AC-OLEDs 性能的影响进行了系统的研究^[37]。他们比较了不同 HGL 和不同 ETL 的器件性能。最后, 以 p 型掺杂层 P3HT : F4TCNQ 作为 HGL 和以 TmPyPB 作为 ETL 构筑的 AC-OLEDs 表现出出色的性能。该器件获得了 12 V 的低导通电压、 $20\,500 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 的最大亮度、 $110.7 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 的最大电流效率和 $29.3 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 的最大功率效率。Park 等人在 2016 年比较了传统空穴注入材料 PEDOT : PSS、氧化钼 (MoO_3)、氧化钨 (WO_3) 分别作为单绝缘 AC-OLEDs 的 HGL 时器件性能的差异^[38]。发现以 PEDOT : PSS 为 HGL 的 AC-OLEDs 性能最佳, 实现了约 $1.8 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 的最大电流效率和约 $0.8 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 的最大功率效率。他们还制备了以 PEDOT : PSS 为 HGL 的柔性单绝缘 AC-OLEDs, 实现了超过 $2\,000 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 的亮度。此外 Carroll 和同事还使用 SWNTs 对 P(VDF-TrFE-CFE) 绝缘层进行了优化^[39], 进一步提高绝缘层的介电常数。他们在 P(VDF-TrFE-CFE) 中掺杂了质量分数 0.07% 的 SWNTs, 并以此作为绝缘层构筑了白光 AC-OLEDs, 实现了 $33.8 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 的最大电流效率和 $10.5 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 的最大功率效率, EL 光谱显色指数 (CRI) 为 82, 色坐标 (CIE) 为 (0.43, 0.46)。

除了选择合适材料之外, 调节 AC-LEDs 的驱动频率同样能够提升器件性能。2014 年, Carroll 等人通过器件与驱动频率的阻抗匹配, 显著提高 AC-OLEDs 的功率效率^[40]。通过筛选绝缘聚合物的成分比例来平衡工作频率, 在基于聚合物 (P(VDF-TrFE) 75/25) 的器件中, 驱动频率

为 65 kHz 时, 器件实现了 $34.1 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 的峰值功率效率, 高于绝缘层为 PVDF 或 P(VDF-TrFE-CFE) 的器件性能, 比以前报告的最高效率提高了约 12 倍。与此同时, 该器件的功率效率达到了相应 DC-OLEDs 的 5 倍。

2015 年, Carroll 等人提出了具有下转换结构的单绝缘 AC-OLEDs^[41]。他们将基于聚 9,9-二辛基芴 (PFO) 的蓝光器件与黄色下转换层 (钇铝石榴石) 相结合, 制备了一种高性能 AC 电场诱导色稳定的白光 AC-PLEDs。来自蓝光材料的一些光子被荧光粉吸收后发出黄光, 未吸收的蓝光则混合黄光产生白光。该结构可以避免由于在单个 EML 中混合不同颜色而导致的诸如颜色偏移等问题。这种下转换器件的最大亮度达到 $3\,230 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$, 比没有下转换层的器件高 1.41 倍。此下转换 AC-OLEDs 的最大电流效率在 $3\,050 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 的亮度下可达 $19.7 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$, 最大功率效率在 $2\,310 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 亮度下可达 $5.37 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 。此外, 将下转换层厚度调整到 $30 \mu\text{m}$ 后, 器件的 CIE 坐标达到 (0.28, 0.30), 并在整个 AC 驱动电压范围内保持稳定。这种类型的器件在固态白光光源方面有很大的应用潜力。

单绝缘 AC-IOLEDs 的表现同样出色。2018 年, 南方科技大学陈树明副教授等人报道了一种高亮度的单绝缘交流驱动量子点发光二极管 (AC-QLEDs)^[36], 结构如图 5(c)。使用 P(VDF-TrFE-CFE) 作为绝缘层, 在 AC 驱动下通过 Al 电极注入电子, 通过 MoO_3 /TFB HGL 在器件内部产生空穴, 采用高量子产率 (PLQY) (约 85%) 的量子点 (QDs) $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_y\text{S}_{1-y} @ \text{ZnS}$ 作为 EML。器件的亮度受绝缘层电容、 MoO_3 /TFB 的空穴产生能力以及交流偏压驱动频率的影响很大。通过优化 P(VDF-TrFE-CFE) 和 MoO_3 的厚度以及驱动频率, 实现了亮度为 $65\,760 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 的 AC-QLEDs (图 5(d))。发光原理与单绝缘 AC-OLEDs 类似, 正半周期时, 电子从 Al 电极注入, 由于 MoO_3 导带与 TFB 的 HOMO 能级完美匹配, 来自 TFB 的 HOMO 的电子可以转移到 MoO_3 的导带, 所以在 TFB 中产生空穴。注入的电子与产生的空穴复合发光。当在负半周期时, 累积的空穴和电子在电场下漂移中和, 使该器件恢复其原始的不充电状态。为了提高效率, 他们进一步开发了串联 AC-QLEDs, 该 AC-QLEDs

在正向和负向驱动周期中交替发光。串联 AC-QLEDs 表现出更高的亮度 ($50\,750\text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$) 和电流效率 ($5.1\text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$), 且显著高于单结 AC-QLEDs ($39\,200\text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$, $3.9\text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$)。

3.3 双注入交流发光二极管

双注入 AC-LEDs 的结构与 DC-LEDs 相同。在无绝缘层的情况下, 器件中的电荷直接由电极注入, 空穴和电子的浓度有了很大提升, 亮度和效率进一步提高。目前双注入 AC-LEDs 的结构已应用于多种发光器件, 如: OLEDs、无机 QLEDs、无机钙钛矿发光器件等。

2015 年, Carroll 团队首次报道了采用双注入结构的 AC-OLEDs^[42], 结构如图 6(a) 所示。将 Al/MWNTs/Al 复合电极用在柔性 AC-OLEDs 中。这种复合电极有利于在各种弯曲角度下保持电极无裂纹, 并且实现电极上均匀的电荷分布。

该 AC-OLEDs 在稳定的功率效率下弯曲角度高达 120° 。此外, 该器件并没有使用绝缘层, 而是采用了 PEDOT:PSS 掺杂氧化锌 (ZnO) NPs 的混合层, 该混合层既作栅极, 又作空穴产生层。最终在约 $4\,000\text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 的亮度下, AC-OLEDs 的功率效率约为 $22\text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$, 如图 6(b)。2016 年, 他们直接采用纳米结构的宽禁带半导体 ZnO 层作为栅极来取代典型的单绝缘 AC-OLEDs 中的绝缘层^[43], 以进一步提高器件性能 (图 6(c))。ZnO 的作用机理如图 6(d) 所示, 在正向周期中, 外电场方向从 ITO 指向 Au, HGL 产生的空穴向电场方向漂移。另一方面, 在 HGL 中捕获的多余电子被强电场转移, 在 HGL/ZnO 界面处遇到势垒, 然后隧穿到 ZnO 的导带中, ZnO 中的电子提取极大地促进了从 Poly-TPD 到 F4TCNQ 的电子跳跃速率, 从而产生了更多的空穴。在反向

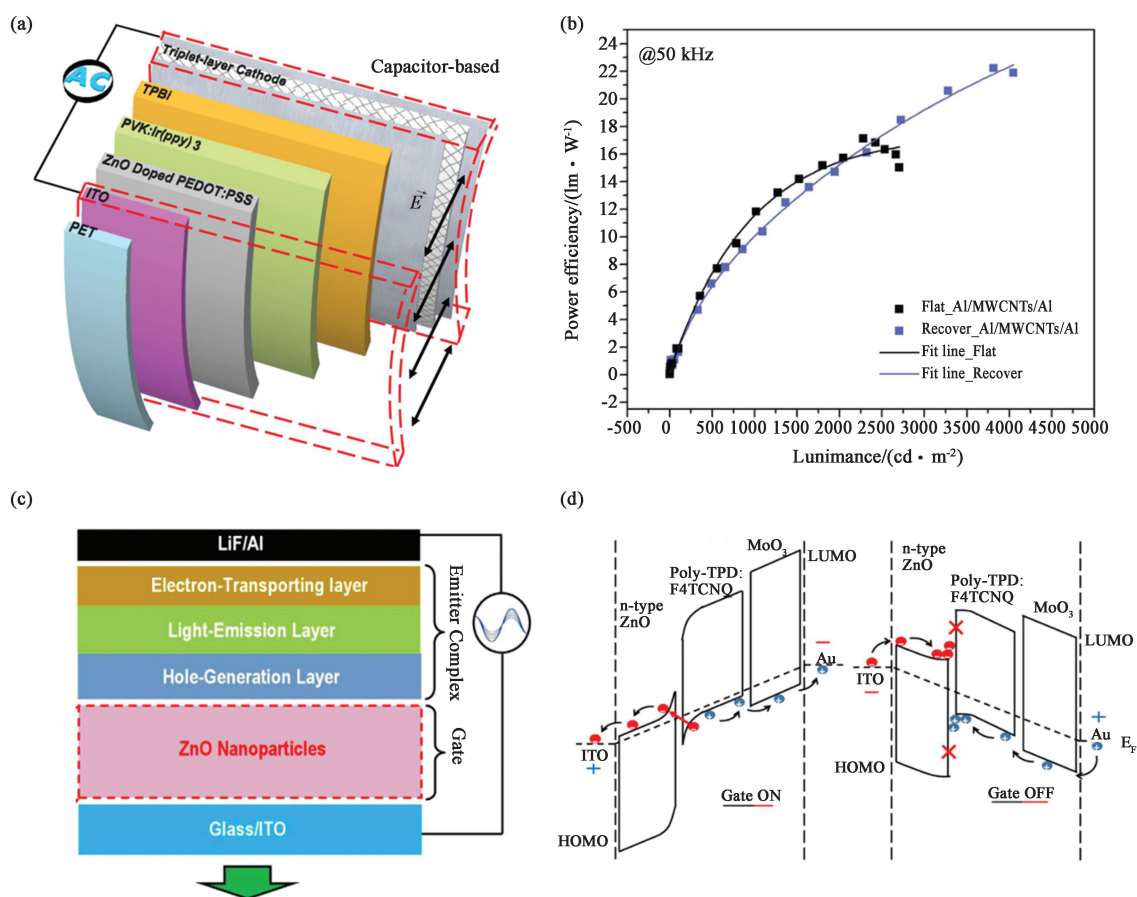


图 6 (a) 柔性双注入 AC-OLEDs 结构示意图; (b) 器件弯曲和恢复状态下的功率效率-亮度特性曲线^[42]; (c) 双注入 AC-OLEDs 结构示意图; (d) ZnO 的作用机理示意图^[43]。

Fig.6 (a) Schematic diagram of flexible double-injection AC-OLEDs; (b) Power efficiency-luminance characteristic curve under device bending and recovery state^[42]; (c) Schematic diagram of double-injection AC-OLEDs; (d) Schematic diagram of the function of ZnO^[43].

周期中,电场会使费米能级发生弯曲。ZnO 禁带宽度大形成高的隧穿势垒(约 2.2 eV),注入进来的空穴在 ZnO 和 HGL 的界面处堆积。并且 ZnO 上的电子遇到高 LUMO 能级的 Poly-TPD,无法注入电子。在下一个充电周期中,被困在 HGL 中的累积载流子将被移动或中和,恢复到初始状态,此过程与单绝缘 AC-OLEDs 一致。因此,ZnO 层在正向偏压中起到电子提取层(栅极打开)的作用,在反向周期中起到绝缘层(栅极关闭)的作用。最终实现了 $25\,900\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的高亮度, $72.9\text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 的高功率效率,超过了使用相同 EML 的单绝缘 AC-OLEDs 和 DC-OLEDs。

为了研究双注入 AC-OLEDs 中栅极层与传统的 HIL 对器件的影响,2017 年,Carroll 等人在 AC-OLEDs 中分别采用了 ZnO 层和 PEDOT:PSS 层^[44]。与具有 PEDOT:PSS 的非栅极器件相比,ZnO 栅极器件在低频范围($<10\,000\text{ Hz}$)具有显著的电流截止现象。但栅极器件中的电流密度在整个频率范围内并没有保持在较低水平,而是在 $50\,000\text{ Hz}$ 的频率下迅速提升至峰值。由于电场与时间相关,这种谐振行为与极化电流的增强相关。由于强的载流子注入,具有 HIL 的非栅极器件的电流密度始终保持较高的水平。因此具有栅极的 AC-OLEDs 对频率的依赖性较大。

在双注入型 AC-OLEDs 中,除了前面提到的 ZnO 和 PEDOT:PSS 掺杂的 ZnO 之外,2017 年,Carroll 等人还利用宽禁带(约 3.62 eV)和柔韧性良好的材料 PFN-Br 作为栅极层在 PET 基板上制造柔性 AC-OLEDs^[45]。这种白色发光柔性 AC-LEDs 器件,在 $2\,800\text{ K}$ 色温下,可从 -90° 弯曲至 $+90^\circ$ 且 CRI 高于 81,在 $1\,000\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 下的最大功率效率为 $2.8\text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 。

另外,2018 年,Carroll 等人采用一种独特的 AC-OLEDs 通过内生磁场改变单重态激子和三重态激子的比率^[46]。该器件以 PEDOT:PSS 和 ZnO NPs 共混薄膜作为栅极-空穴注入层,以 PVK:Ir(MDQ)₂(acac)/PFN-Br 作为 EML。电子和空穴在 AC 电场的正向周期中转移到该 EML 异质界面,在反向周期中沿相反方向漂移。根据麦克斯韦方程,随时间变化的电场在 PVK:Ir(MDQ)₂(acac)/PFN-Br 异质界面处形成界面磁场。在异质界面形成的电子-空穴对(e-h)不仅在外加电场中运动,还受到感应磁场的作用。在

近 DC 驱动(50 Hz)的情况下,几乎无感应磁场,电子空穴对的解离可以忽略,因此,PFN-Br 的荧光导致该器件出现蓝色发光。当这个内部磁场强度处在 1 mT 的数量级时,系间穿越(ISC)过程受到抑制,导致单重态自旋 e-h 的积累。在 PFN-Br 中,许多载流子是通过磁介导的 e-h 解离而产生的,这些解离产生的载流子扩散到 Ir(MDQ)₂(acac)的附近,产生红色磷光。所以随着电场频率的增加,器件的 EL 光谱会发生变化。该器件实现了对单重态/三重态比率(从单个器件中的荧光发光到磷光发光)的有效控制,实现了从蓝到红的颜色调节。

最近,Park 等人报道了一种高性能的柔性双注入 AC-PLEDs^[47]。他们采用高导电性、高光学透明度的 MXenes(Ti₃C₂)作为电极,PEDOT:PSS 作 HIL,黄光聚合物 PDY-132 作 EML,LiF/Al 作顶电极。在最佳条件下,AC-PLEDs 的开启电压、电流效率和亮度分别为 2.1 V 、 $7\text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 和 $12\,547\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 。在 AC 偏压下,得益于极性的交替变化,MXenes 电极缺陷区域的局部电荷积累产生的热被有效地抑制。与此同时,该柔性器件即使在反复的机械变形下,也能获得高效率的可靠发光。

双注入结构在 AC-IOLEDs 中有广泛的应用。双异质结纳米棒(DHNRs)是其中一种新兴光电材料,其由带隙较小的发光材料被具有 II 型交错能带偏移的两种半导体包围组成。发光材料与两种半导体之间会形成 I 型嵌套式能带偏移,可以增强辐射复合,而两种半导体之间的 II 型交错能带偏移可有效分离光生激子。另外,DHNRs 具有各向异性,能够对电子和空穴注入过程独立控制,进而增强光输出耦合。基于以上特点,DHNRs 是电致发光材料的一个很好的候选材料。2017 年,Oh 等人,以如图 7(a)所示的 DHNRs 作为电荷分离和复合中心,设计了一种基于 AC 驱动的双注入型 DHNRs 光响应 LEDs(DHNR-light-responsive LEDs)^[48],实现了高效的光电流产生和 EL。器件结构如图 7(b)所示,DHNRs 光响应 AC-LEDs 由透明 ITO 电极、PEDOT:PSS(HIL)、TFB:F4TCNQ(HTL)、DHNRs(EML)、ZnO(ETL)和 Al 电极组成。与传统的双注入型 AC-LEDs 在 AC 电场循环期间始终产生光发射不同,DHNRs 光响应 AC-LEDs 在发生

正向偏压与反向偏压的转变时器件会由发光模式切换为检测光模式。其中,具有嵌套式能带偏移的 I 型异质结(CdSe/CdS 和 CdSe/ZnSe)可以提高辐射复合效率,而具有交错式能带偏移的 II 型异质结(CdS/ZnSe)可以有效分离光生激子。在正向偏压下,利用 HIL/HTL 降低注入势垒,首次从 ITO 电极上注入空穴。这些空穴随后向活性层 DHNRs 移动,并与从 Al 电极注入的电子复合发光(图 7(c))。DHNRs 光响应 AC-LEDs 的开启电压低至 1.7 V,显示出较窄的 EL 光谱,其带宽小于 30 nm,最大亮度大于 $80\,000\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 。在反向或零偏压下,该器件可以用作光电探测器。光激发载流子以光电流的形式从 DHNRs 输出和转移。在 AC 驱动下 DHNRs 可同时实现光发射和光检测,有利于显示器之间的直接数据通信。随着超高分辨率多色 QDs 图案化技术的发展,具有多功能性的 DHNRs 光响应 AC-LEDs 显示器有望得到应用。

全无机钙钛矿,如铯铅卤化物(CsPbX_3 , $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$),具有优秀的化学稳定性和光电性能,例如较高的 PLQY 和色纯度,高载流子迁移率和寿命等^[49-50],因此在光电器件中有很广泛的应用。2018 年,南京大学徐骏教授等人报道了首例双注入型钙钛矿 QDs AC-LEDs^[51],其中 p 型 Si 为 HTL, ZnO 膜为 ETL,蒸镀的 Al 和磁控溅射的 ITO 薄膜分别为底部和顶部电极(图 8(a))。他们分别使用 CsPbBr_3 QDs 和 CsPbI_3 QDs 作为 EML,成功地实现了绿色和红色的发光。值得注意的是,如图 8(b)所示,基于 CsPbBr_3 QDs 的器件可以在 DC 和 AC 驱动模式下工作,并且产生的 EL 光谱都集中在约 515 nm 处。但是,在 AC 驱动模式下,EL 强度高出 2.56 倍,并且发光强度稳定性和器件寿命都得到了明显改善,这归因于界面处的载流子累积的减少。接着,他们制备了 CsPbI_3 QDs 与 p 型 Si 基板相结合的 AC-LEDs^[52],系统研究了 AC 驱动模式和 DC 驱动模式下器件的发光和电学特性。他们观察到频率依赖性的 EL 行为,即随着交流频率的增加,发光强度降低。AC 驱动下显示出较低的功耗,并且 EL 强度下降的现象得到了明显改善。经过 90 min 后,发光强度的衰减小于 36%,这表明与 DC 驱动相比,AC 驱动具有更高的工作稳定性,这主要得益于器件中的电荷累积的减少。当施加不同的

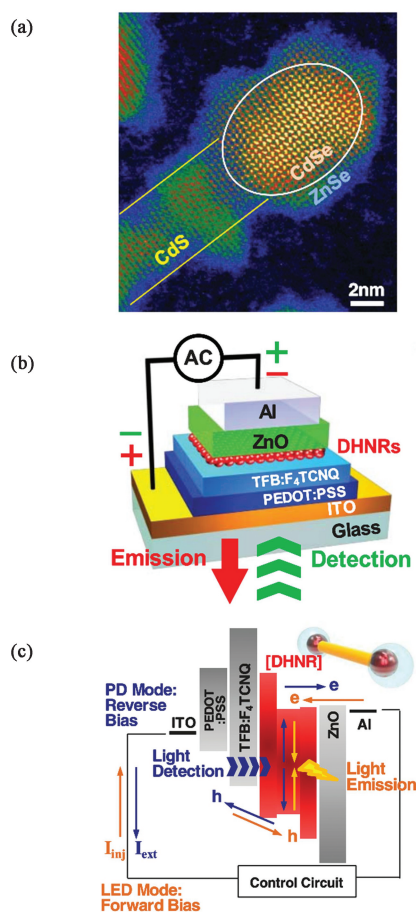


图 7 (a) DHNRs 的扫描透射电镜图像;(b) AC 驱动双异质结纳米棒光响应 LEDs 的原理图;(c) AC 驱动的光响应 LEDs 的能带图^[48]。

Fig.7 (a) Scanning transmission electron microscopy images of DHNRs; (b) Schematic diagram of AC-driven dual heterojunction nanorod light-responsive light-emitting diode; (c) Energy band diagram of AC-driven light response LEDs^[48].

AC 驱动电压时(方形脉冲和正弦脉冲),方形脉冲下器件的集成 EL 强度要比在正弦脉冲下的器件强,因为在方形脉冲驱动下具有较高的注入电流。

2019 年,华中科技大学唐江教授等人,报道了一种双注入型交流钙钛矿发光二极管(AC-PeLED)^[53],器件结构与材料能级见图 8(c)。该器件选择不同功函数的 PEDOT:PSS 作为 HIL, TPBi 作为 ETL, EML 为钝化后的 $\text{CsPbBr}_{1.65}\text{Cl}_{1.35}$ 。这种蓝光钙钛矿的 PLQY 高达 87.5%,最终直流器件的外量子效率(EQE)为 0.71%,最大亮度为

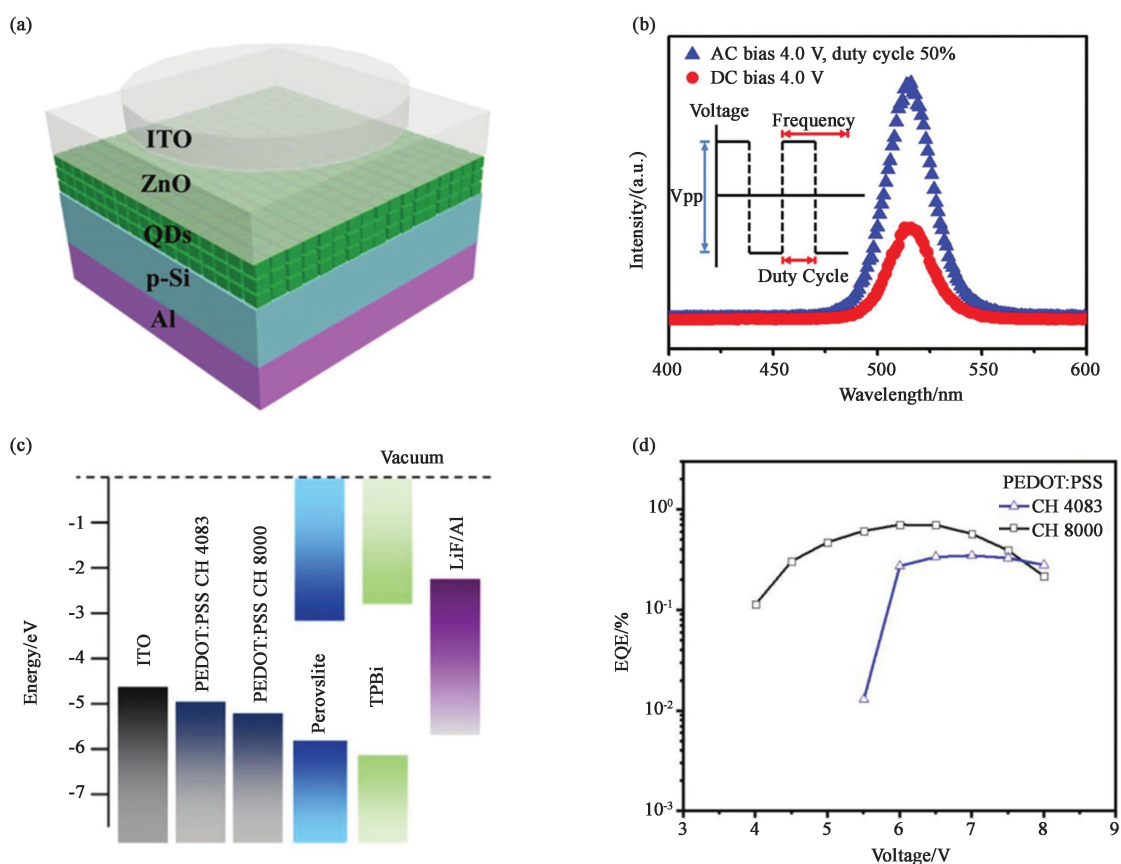


图 8 (a) 基于钙钛矿 QDs 的 AC-LEDs 结构示意图; (b) AC 偏压和 DC 偏压下的发光光谱^[51]; (c) 基于钙钛矿的 AC-LEDs 结构示意图; (d) 不同注入层外量子效率-电压曲线^[53]。

Fig.8 (a) Structure diagram of AC-LEDs based on perovskite QDs; (b) Luminescence spectra under AC bias and DC bias^[51]; (c) Schematic diagram of AC-LEDs structure based on perovskite; (d) External quantum efficiency-voltage curve with different injection layers^[53].

$122 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$, 如图 8(d) 所示。在方波 AC 电压驱动下, 在 466 nm 处获得持续 12 h 的光谱稳定的 EL 发射, 这是迄今为止报道的具有最佳光谱稳定性的蓝色 PeLEDs。光谱的高稳定性是通过抑制卤化物移动和 AC 偏压产生的钙钛矿相分离来实现的。

3.4 串联交流发光二极管

串联 AC-LEDs 的 LEU 通过 CGL 垂直堆叠, 与单一结构 LEDs 相比, 串联 LEDs 可以在相同电流下, 产生更高的电流效率、亮度、EQE, 器件寿命也会提高^[54]。另一个优势在于串联 AC-LEDs 的 LEU 可以产生不同颜色的光, 而且各 LEU 之间相互独立, 互不干扰, 因此串联 AC-LEDs 能够方便地调控各 LEU 以产生优良的白光。

2013 年, Fröbel 等人, 首次基于串联结构提出了一种白光 AC-OLEDs^[55], 暖白光坐标达到 (0.43, 0.44), CRI 为 76.5, 亮度为 $1\,000 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 。该器件为“p-i-n-i-p”结构, 如图 9(a) 所示, 两个独立的 LEU 分别产生不同颜色的光 (绿色和紫色)。通过周期性电压反转, 可以实现 LEU 的交替发光。交替发光的颜色 (绿色和紫色) 在高频下, 人眼无法分开, 因此产生的光被视为白色 (图 9(b))。该器件功率效率为 $1 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 且能够稳定发光。值得注意的是, 这与 DC-OLEDs 的白光发光机制不同。在 DC-OLEDs 中, 为了实现白光发射, 必须同时发出不同颜色的光。而 AC-OLEDs 中, 通过两个独立的 LEU 交替发光形成白光, 每个 LEU 提供不同的颜色且独立运行, 因此更容易对各个 LEU 进行优化。

2013年,南方科技大学孙小卫教授等人展示了由单电子器件构成的具有吸引力的颜色和亮度可调的AC-OLEDs^[19]。在“n-i-p-i-n”结构器件中插入一个CGL。在正半周期,空穴由MoO₃注入到“p-i-n”单元中产生蓝光,而在负半周期,空穴注入“n-i-p”单元中产生红光。因此,该器件可以根据调节所施加电压的极性产生蓝光、红光或白光发射。

2017年,Park等人同样设计了一种AC驱动的单电子串联AC-OLEDs^[56],它垂直地将底部反向LEU和顶部LEU组合在一起,共用的PEDOT:PSS作为场致空穴产生层。在AC电场作用下,分别在正向偏压和反向偏压下交替导通顶部和底部LEU。在正负极性不同的AC电场中,利用不同的上下EML,实现了由混色产生的宽波长可调节发光。在500 Hz的AC偏压下,由蓝/橙光交替实现白光发射。

2015年,Fröbel等人设计了一种新颖的串联AC-OLEDs^[57]。将蓝光LEU与黄光LEU垂直组合,中间以薄金属电极连接,该电极可以通过一个外部接点与两端的ITO电极和Al电极相连,在结构上属于串联结构,但两个LEU在电路上属于并联电路。通过控制中间电极和两端电极之间的极性,蓝色或黄色发光器件导通,蓝黄光的颜色混合在50 Hz的AC偏压下产生白光发射。通过改变电压幅度或改变正负交流周期之间的脉冲宽度比,实现了功率效率为36.8 lm·W⁻¹、色坐标为(0.44,0.45)的暖白光,其发光强度满足基本应用要求(1 000 cd·m⁻²)。

最近,南方科技大学陈树明团队报道了一种多功能杂化LEDs^[58],器件结构为垂直堆叠的黄光量子点发光二极管(Y-QLEDs)和蓝光有机发光二极管(B-OLEDs)。如图9(c)所示,以导电透明的氧化铟锌(IZO)作为中间电极,由红光量子点(R-QDs: CdZnSe/ZnS)和绿光量子点(G-QDs: CdZnSeS/ZnS)混合构成Y-QLEDs的EML。通过IZO中间电极,Y-QLEDs和B-OLEDs可以有效地并联或串联,从而实现双模工作。在并联和交流驱动的情况下,AC-LEDs可以发射多种颜色,包括R、G和B原色以及由原色定义的色坐标内的任意颜色。所构筑的R、G、B原色不仅亮度可以满足显示应用的要求,并且实现了63% NTSC色域的全彩显示。该器件无需滤光片,因此避免了EML图案化问题,提高了像素密度。

AC驱动下还能实现稳定的白色发光(0.34, 0.36),并且具有较宽的亮度范围(1 000~50 000 cd·m⁻²)以及可调的色温(1 500~10 000 K)。在串联和直流驱动的情况下,DC-LEDs表现出高效的白光发射,具有107 000 cd·m⁻²的高亮度和高达26.02%的EQE。这种多功能LEDs可以实现全彩色可调和白光发射,因此在全彩色显示和固态照明中都具有潜在的应用价值。

通过隧道结方案和与纳米线pn结LEDs的集成也可以构建串联AC-LEDs,并且使用隧道结可以显著降低器件电阻、电压损耗和热效应^[61-62]。2015年,Sadaf等人将3 nm厚的Ga_{0.5}N_{0.5}/InGa_{0.5}N_{0.5}/Ga_{0.5}N_{0.5}极化增强型隧道结作为CGL,将数个InGa_{0.5}N_{0.5}/Ga_{0.5}N_{0.5}纳米线LEDs串联起来^[59](图9(d))。隧道结中的电荷转移如图9(e)所示,电子从p-GaN的价带隧穿到n-GaN的导带,并将空穴注入p-GaN以及器件有源区。隧道结的使用增加了p-GaN中空穴的浓度,极大地削弱了宽禁带氮化物材料中低空穴注入效率的限制。注入的空穴与来自有源区域中的n-GaN的注入电子复合发光。该过程在其余的隧道结和堆叠的有源区中重复进行。由于每个隧道结中的载流子能够重复利用,单次电子注入可实现器件中的多个光子发射,通过调节各个隧道结的发光颜色,可以轻松实现白光。通过构造隧道结纳米线LEDs阵列,可以获得无磷光粉、无闪烁、低成本的AC驱动发光面板,得到了首例全无机串联AC-LEDs。

3.5 平行交流发光二极管

平行结构AC-LEDs指的是将两个不同发光颜色的LEDs制备在一个基底上,并共用一个电极,在AC电场下交替发光。目前该结构仅有AC-OLEDs方面的报道。2017年,Kim等人首次报道了平行结构的AC-PLEDs^[60],器件结构包括厚的ZnO/PEI(电子注入层)、PDY-132(黄色荧光聚合物)/MWNTs复合薄膜(EML)、PEDOT:PSS(HGL)和SiO₂绝缘层,顶部Al电极和两个底部分离的ITO电极,如图10(a)所示。载流子可从ITO电极注入PDY-132/MWNTs EML。在施加AC电场时,在每个交流输入端,一半的偏压将施加在ITO和Al触点之间,这相当于垂直的串联结构。光在Al和LEU的重叠区域产生。LEU仅在负半周期下导通发光,连续的交流偏压将导致两个LEU交替发光(图10(b))。在固定频率下,LEU

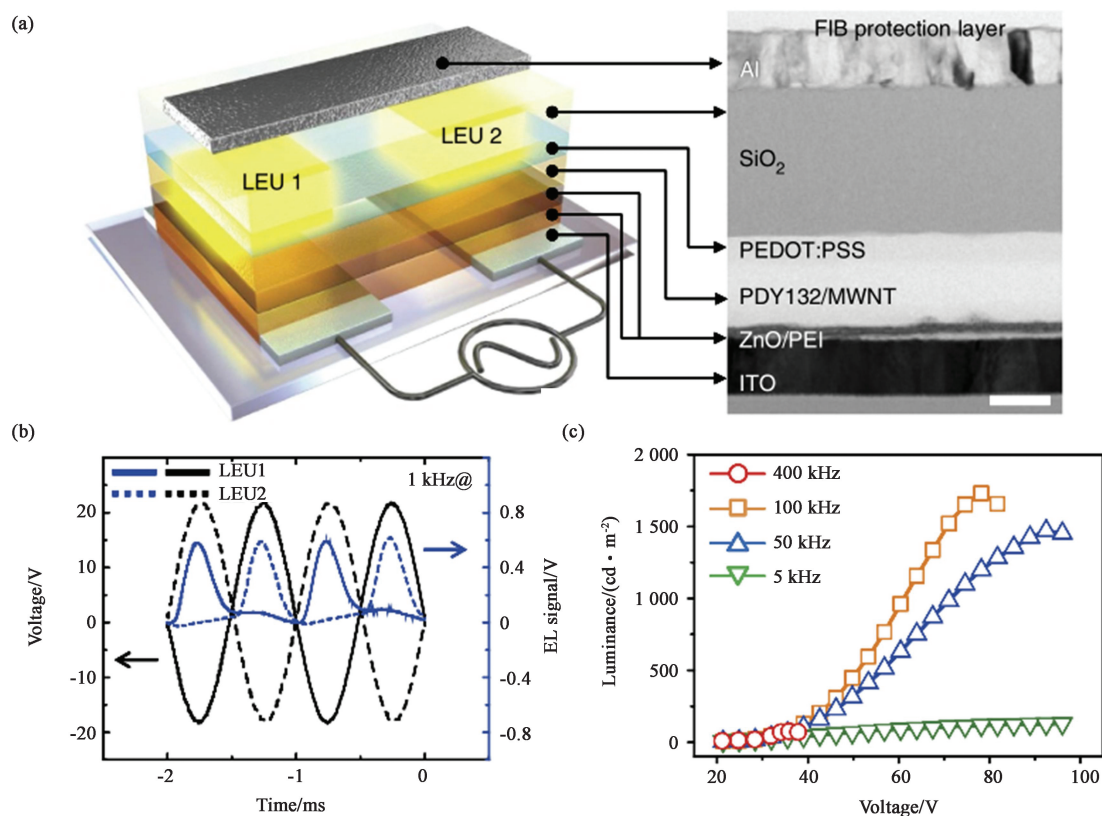


图 10 (a) 平行 AC-OLEDs 结构示意图和该器件的高分辨率横断面透射电子显微镜(TEM)图像;(b) 两个 LEU 时间分辨 EL 信号;(c) 在不同频率下 AC-OLEDs 的亮度与电压(L-V)特性^[60]。

Fig.10 (a) Schematic diagram of parallel AC-OLEDs and high-resolution cross-sectional transmission electron microscope (TEM) image of the device; (b) Time-resolved EL signals of two LEU; (c) Luminance-voltage (L-V) characteristics of AC-OLEDs at different frequencies^[60].

的发光强度随电压强度线性增加,在固定电压偏置下,发光强度随频率线性增加。在 100 kHz 时实现了 $2\,000\text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 的亮度。

另外,2018 年,吉林大学张乐天和谢文法等人提出了一种平行 AC-OLEDs^[63]。通过利用 Mg:Ag 合金薄膜将两个常规的 OLEDs 相连,可以实现高效且易于制造的高亮度、低电压 AC-OLEDs。通过 AC 偏压轻松独立驱动每个 LEU,在正负半周期均只有一个 LEU 发光,并且通过散射仪可以混合产生白光。发光原理为,在蓝光 LEU 为正半周期时,ITO 电极注入的空穴与顶部金属的感应电子传输到 EML 中形成激子,实现辐射发光。同时,在黄色 LEU 中,来自顶部金属的感应空穴通过有机功能层向阴极(ITO)漂移,并实现电荷中和。同理,当电压反转时,黄光 LEU 发光,而蓝光 LEU 进行电荷中和。因此,平行结构的 AC-OLEDs 光源容易调节色温和强度。

2019 年,他们还提出了高效双微腔白光顶发射 AC-OLEDs^[64]。这种 AC-OLEDs 可以优化不同颜色的微腔效应,而不会使制备过程复杂化。同样,色温和强度可以独立调节,因为两个 LEU 分别只对 AC 偏压的正半周期和负半周期作出响应,可以很容易地从蓝色到白色再到黄色进行调节。此外,该器件也突破了衬底的局限性,甚至可以适用于各种柔性不透明衬底,如纸张等。

4 总结与展望

AC-LEDs 是近年照明显示领域的研究热点之一,其最为显著的特点是可以直接在交流驱动下工作,因此在大面积节能显示器、固态照明光源、多功能传感器等方面具有巨大的潜力。本文根据器件结构的不同,分类(双绝缘、单绝缘、双注入、串联和平行结构)叙述了 AC-LEDs 的发展历

程,并讨论了 AC-LEDs 的优化策略。基于此,总结概况了进一步提高 AC-LEDs 器件性能主要的4种途径:(1)利用具有高介电常数的绝缘材料(氧化物或聚合物等)来增强有效电场,以提高击穿电压和降低驱动电压,并有效提升器件寿命;(2)利用高性能发光材料(双异质结纳米棒或钙钛矿等)提高效率;(3)通过平衡载流子的浓度(采用 CGL 或栅极层等)来提高激子的产生效率;(4)通过结构设计(串联结构或平行结构等)来提高器件效率和白光质量。

与 DC-LEDs 相比,AC-LEDs 具有无需附加后端电子器件和易于集成的特点,在产业化上具有先天优势,从而提供了一条通向高性能发光器件的途径。尽管目前 AC-LEDs 的器件效率并不突出,而且目前器件寿命的最高水平仅为稳定工作约 15 h,处于较低水平^[34]。但是相信随着新材料的设计革新以及新器件结构的不断改进优化,AC-LEDs 这一研究领域必将得到进一步发展,在效率和寿命上获得突破,最终在固态照明与显示等领域获得广泛运用。

参 考 文 献:

- [1] CHOU H H, CHEN Y H, HSU H P, *et al.* Synthesis of diimidazolylstilbenes as n-type blue fluorophores: alternative dopant materials for highly efficient electroluminescent devices [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(43): 5867-5871.
- [2] WU S F, LI S H, WANG Y K, *et al.* White organic LED with a luminous efficacy exceeding 100 lm · W⁻¹ without light out-coupling enhancement techniques [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(31): 1701314.
- [3] LUO D X, CHEN Q Z, GAO Y, *et al.* Extremely simplified, high-performance, and doping-free white organic light-emitting diodes based on a single thermally activated delayed fluorescent emitter [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(7): 1531-1538.
- [4] CHAPRAN M, PANDER P, VASYLIEVA M, *et al.* Realizing 20% external quantum efficiency in electroluminescence with efficient thermally activated delayed fluorescence from an exciplex [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(14): 13460-13471.
- [5] 赵紫玉,张方辉,赵会,等. 具有 PEDOT:PSS/HAT-CN 双空穴注入层的高效柔性 OLED 器件[J]. *液晶与显示*, 2020, 35(2): 99-107.
ZHAO Z Y, ZHANG F H, ZHAO H, *et al.* High-efficiency flexible OLED devices with PEDOT:PSS/HAT-CN double hole injection layer [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2020, 35(2): 99-107. (in Chinese)
- [6] 刘伟强,崔荣朕,武瑞霞,等. 蓝色延迟荧光材料及器件的研究进展[J]. *应用化学*, 2019, 36(1): 1-9.
LIU W Q, CUI R Z, WU R X, *et al.* Recent progress on blue delayed fluorescent materials and devices [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2019, 36(1): 1-9. (in Chinese)
- [7] LI X Y, ZHAO Y B, FAN F J, *et al.* Bright colloidal quantum dot light-emitting diodes enabled by efficient chlorination [J]. *Nature Photonics*, 2018, 12(3): 159-164.
- [8] KIM Y H, WOLF C, KIM Y T, *et al.* Highly efficient light-emitting diodes of colloidal metal-halide perovskite nanocrystals beyond quantum size [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(7): 6586-6593.
- [9] ZHANG Z X, YE Y X, PU C D, *et al.* High-performance, solution-processed, and insulating-layer-free light-emitting diodes based on colloidal quantum dots [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(28): 1801387.
- [10] 曹丽娟,江从彪,罗宇,等. 低启亮电压全溶液加工量子点发光器件[J]. *液晶与显示*, 2020, 35(8): 785-794.
CAO L J, JIANG C B, LUO Y, *et al.* All-solution processed quantum dot light-emitting diodes with low turn-on voltage [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2020, 35(8): 785-794. (in Chinese)
- [11] 黄国斌,骆登峰,张茂升. 多色高发光效率 CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) 钙钛矿量子点的制备及其在发光二极管中的应用[J]. *应用化学*, 2019, 36(8): 932-938.
HUANG G B, LUO D F, ZHANG M S. Preparation of CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) Perovskite quantum dots with multicolor and high luminescence efficiency and its application in light emitting diode devices [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2019, 36(8): 932-938. (in Chinese)

- [12] ENGMANN S, BARITO A J, BITTLE E G, *et al.* Higher order effects in organic LEDs with sub-bandgap turn-on [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 227.
- [13] SALEHI A, DONG C, SHIN D H, *et al.* Realization of high-efficiency fluorescent organic light-emitting diodes with low driving voltage [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 2305.
- [14] AHMAD V, SOBUS J, GREENBERG M, *et al.* Charge and exciton dynamics of OLEDs under high voltage nanosecond pulse: towards injection lasing [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 4310.
- [15] PERUMAL A, FRÖBEL M, GORANTLA S, *et al.* Novel approach for alternating current (AC)-driven organic light-emitting devices [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(1): 210-217.
- [16] FRÖBEL M, PERUMAL A, SCHWAB T, *et al.* Enhancing the efficiency of alternating current driven organic light-emitting devices by optimizing the operation frequency [J]. *Organic Electronics*, 2013, 14(3): 809-813.
- [17] AN D, LIU H L, WANG S R, *et al.* Modification of ITO anodes with self-assembled monolayers for enhancing hole injection in OLEDs [J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 114(15): 153301.
- [18] LIANG G J, HU H B, LIAO L, *et al.* Highly flexible and bright electroluminescent devices based on Ag nanowire electrodes and top-emission structure [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2017, 3(3): 1600535.
- [19] ZHAO Y B, CHEN R, GAO Y, *et al.* AC-driven, color- and brightness-tunable organic light-emitting diodes constructed from an electron only device [J]. *Organic Electronics*, 2013, 14(12): 3195-3200.
- [20] WANG L, XIAO L, GU H S, *et al.* Advances in alternating current electroluminescent devices [J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(7): 1801154.
- [21] XU F, ZHU Y. Highly conductive and stretchable silver nanowire conductors [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(37): 5117-5122.
- [22] YANG C H, CHEN B H, ZHOU J X, *et al.* Electroluminescence of giant stretchability [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(22): 4480-4484.
- [23] WANG J X, YAN C Y, CHEE K J, *et al.* Highly stretchable and self-deformable alternating current electroluminescent devices [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(18): 2876-2882.
- [24] JUN S, KIM Y, JU B K, *et al.* Extremely flexible, transparent, and strain-sensitive electroluminescent device based on ZnS: Cu-polyvinyl butyral composite and silver nanowires [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 429: 144-150.
- [25] XU X L, CHEN X H, HOU Y B, *et al.* Blue electroluminescence from tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum thin film [J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 325(4): 420-424.
- [26] PAN Y F, XIA Y D, ZHANG H J, *et al.* Recent advances in alternating current-driven organic light-emitting devices [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(44): 1701441.
- [27] LEE S B, FUJITA K, TSUTSUI T. Emission mechanism of double-insulating organic electroluminescence device driven at AC voltage [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2005, 44(9A): 6607-6611.
- [28] PERUMAL A, LÜSSEM B, LEO K. High brightness alternating current electroluminescence with organic light emitting material [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(10): 103307.
- [29] LIU S Y, CHANG J H, WU I W, *et al.* Alternating current driven organic light emitting diodes using lithium fluoride insulating layers [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4(1): 7559.
- [30] FRÖBEL M, HOFMANN S, LEO K, *et al.* Optimizing the internal electric field distribution of alternating current driven organic light-emitting devices for a reduced operating voltage [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(7): 071105.
- [31] ZHANG L, NAKANOTANI H, YOSHIDA K, *et al.* Analysis of alternating current driven electroluminescence in organic light emitting diodes: a comparative study [J]. *Organic Electronics*, 2014, 15(8): 1815-1821.
- [32] WANG K, LIU Y, WU C X, *et al.* Electroluminescence from μ LED without external charge injection [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 8059.
- [33] SUNG J, CHOI Y S, KANG S J, *et al.* AC field-induced polymer electroluminescence with single wall carbon nanotubes [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(3): 966-972.
- [34] CHO S H, JO S S, HWANG I, *et al.* Extremely bright full color alternating current electroluminescence of solu-

- tion-blended fluorescent polymers with self-assembled block copolymer micelles [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(12): 10809-10817.
- [35] CHEN Y H, XIA Y D, SUN H D, *et al.* Solution-processed highly efficient alternating current-driven field-induced polymer electroluminescent devices employing high-*k* relaxor ferroelectric polymer dielectric [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(11): 1501-1508.
- [36] XIA F T, SUN X W, CHEN S M. Alternating-current driven quantum-dot light-emitting diodes with high brightness [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(12): 5231-5239.
- [37] CHEN Y H, XIA Y D, SMITH G M, *et al.* Solution-processable hole-generation layer and electron-transporting layer: towards high-performance, alternating-current-driven, field-induced polymer electroluminescent devices [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(18): 2677-2688.
- [38] LEE J H, CHO S H, KIM R H, *et al.* A field-induced hole generation layer for high performance alternating current polymer electroluminescence and its application to extremely flexible devices [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(20): 4434-4441.
- [39] XIA Y D, CHEN Y H, SUN H D, *et al.* Alternating current-driven, white field-induced polymer electroluminescent devices with high power efficiency [J]. *Organic Electronics*, 2014, 15(11): 3282-3291.
- [40] CHEN Y H, XIA Y D, SMITH G M, *et al.* Frequency-dependent, alternating current-driven, field-induced polymer electroluminescent devices with high power efficiency [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(48): 8133-8140.
- [41] XIA Y D, CHEN Y H, SMITH G M, *et al.* High-performance alternating current field-induced chromatic-stable white polymer electroluminescent devices employing a down-conversion layer [J]. *Journal of Luminescence*, 2015, 161: 82-86.
- [42] XU J W, SMITH G M, DUN C C, *et al.* Layered, nanonetwork composite cathodes for flexible, high-efficiency, organic light emitting devices [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(28): 4397-4404.
- [43] XU J W, CARROLL D L, SMITH G M, *et al.* Achieving high performance in AC-field driven organic light sources [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 24116.
- [44] XU J W, CARROLL D L, LI P Y, *et al.* Solution processing small-molecule organic emitter in field-induced, carrier gated lighting devices [J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(6): 1600917.
- [45] XU J W, CARROLL D L, SHAO L Q, *et al.* Polymer gating white flexible field-induced lighting device [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2017, 2(8): 1700017.
- [46] XU J W, CUI Y, SMITH G M, *et al.* Tailoring spin mixtures by ion-enhanced Maxwell magnetic coupling in color-tunable organic electroluminescent devices [J]. *Light: Science & Applications*, 2018, 7(1): 46.
- [47] LEE S, KIM E H, YU S, *et al.* Alternating-current MXene polymer light-emitting diodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(32): 2001224.
- [48] OH N, KIM B H, CHO S Y, *et al.* Double-heterojunction nanorod light-responsive LEDs for display applications [J]. *Science*, 2017, 355(6325): 616-619.
- [49] LI X M, WU Y, ZHANG S L, *et al.* CsPbX₃ quantum dots for lighting and displays: room-temperature synthesis, photoluminescence superiorities, underlying origins and white light-emitting diodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(15): 2435-2445.
- [50] YETAPU G R, TALUKDAR D, SARKAR S, *et al.* Terahertz conductivity within colloidal CsPbBr₃ perovskite nanocrystals; remarkably high carrier mobilities and large diffusion lengths [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(8): 4838-4848.
- [51] LIU J J, SHENG X X, WU Y Q, *et al.* All-inorganic perovskite quantum dots/p-Si heterojunction light-emitting diodes under DC and AC driving modes [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(2): 1700897.
- [52] LIU J J, LU Z B, ZHANG X J, *et al.* Low power consumption red light-emitting diodes based on inorganic perovskite quantum dots under an alternating current driving mode [J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(12): 974.
- [53] TAN Z F, LUO J J, YANG L B, *et al.* Spectrally stable ultra-pure blue perovskite light-emitting diodes boosted by square-wave alternating voltage [J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(2): 1901094.
- [54] XU T, ZHOU J G, HUANG C C, *et al.* Highly simplified tandem organic light-emitting devices incorporating a

- green phosphorescence ultrathin emitter within a novel interface exciplex for high efficiency [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(12): 10955-10962.
- [55] FRÖBEL M, PERUMAL A, SCHWAB T, *et al.* White light emission from alternating current organic light-emitting devices using high frequency color-mixing [J]. *Physica Status Solidi (A)*, 2013, 210(11): 2439-2444.
- [56] CHO S H, KIM E H, JEONG B, *et al.* Solution-processed electron-only tandem polymer light-emitting diodes for broad wavelength light emission [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(1): 110-117.
- [57] FRÖBEL M, SCHWAB T, KLIEM M, *et al.* Get it white: Color-tunable AC/DC OLEDs [J]. *Light: Science & Applications*, 2015, 4(2): e247.
- [58] ZHANG H, SU Q, CHEN S M. Quantum-dot and organic hybrid tandem light-emitting diodes with multi-functionality of full-color-tunability and white-light-emission [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 2826.
- [59] SADAF S M, RA Y H, NGUYEN H P T, *et al.* Alternating-current InGaN/GaN tunnel junction nanowire white-light emitting diodes [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(10): 6696-6701.
- [60] KIM E H, CHO S H, LEE J H, *et al.* Organic light emitting board for dynamic interactive display [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 14964.
- [61] AKYOL F, NATH D N, KRISHNAMOORTHY S, *et al.* Suppression of electron overflow and efficiency droop in N-polar GaN green light emitting diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(11): 111118.
- [62] ZHANG K X, LIANG H W, SHEN R S, *et al.* Negative differential resistance in low Al-composition p-GaN/Mg-doped Al_{0.15}Ga_{0.85}N/n⁺-GaN hetero-junction grown by metal-organic chemical vapor deposition on sapphire substrate [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(5): 053507.
- [63] ZHANG X, LIU S H, ZHANG L T, *et al.* In-planar-electrodes organic light-emitting devices for smart lighting applications [J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(3): 1800857.
- [64] ZHANG X, PAN T, ZHANG J X, *et al.* Color-tunable, spectra-stable flexible white top-emitting organic light-emitting devices based on alternating current driven and dual-microcavity technology [J]. *ACS Photonics*, 2019, 6(9): 2350-2357.

作者简介:



潘 飞(1996—),男,湖北大冶人,硕士研究生,2018 年于南京邮电大学获得学士学位,主要从事有机电致发光器件的结构设计与制备的研究。E-mail: 1218063715@njupt.edu.cn



陈润锋(1977—),男,江苏溧阳人,博士,教授,2006 年于复旦大学获得博士学位,主要从事有机半导体材料与功能器件的研究工作。E-mail: iamrfchen@njupt.edu.cn



李明光(1987—),男,山东济宁人,博士,讲师,2016 年于中国科学院长春应用化学研究所获得博士学位,主要从事有机/钙钛矿光电功能器件方面的研究。E-mail: iammgli@njupt.edu.cn