

文章编号:1007-2780(2015)03-0421-06

高效暖白光器件的廉价制备及其相关材料研究

叶尚辉*, 胡天庆, 杨 敏, 刘丽萍, 贾振宏, 翟邦成, 黄 维
(南京邮电大学 IAM 团队, 江苏 南京 210023)

摘要:低色温光源由于其对抗黑变激素具有较低的抑制作用而成为生理友好照明的首选。同时,高的能量效率对于节能也至关重要。本课题采用温和的溶液旋涂方法分别制备了含互补色、三基色和四基色磷光染料的单层有机白光二极管(WOLED)。经过优化 WOLED 的结构,实现了宽亮度范围内 $100\sim 10\,000\text{ cd/m}^2$ 的低色温(low-CCT)白光发射。CCT 低至 $2\,500\text{ K}$ 以下、显示指数(CRI)高达到 83、电流效率在亮度为 $1\,000\text{ cd/m}^2$ 时达到了 17.8 cd/A ,与传统的白炽灯功效相当。高发光性能、廉价制备成本及生理友好的特性表明,本工作制备的器件是益于人类健康的照明光源尤其是夜间照明光源的理想选择。

关 键 词:白光照明;低色温;有机发光二极管;溶液加工;磷光

中图分类号: TN141 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/YJYXS20153003.0421

Solution processed high-efficiency low color temperature organic light emitting diodes and related materials

YE Shang-hui*, HU Tian-qing, YANG Min, LIU Li-ping, JIA Zhen-hong,
ZHAI Bang-cheng, HUANG Wei

(Nanjing University of Posts and Telecommunications, IAM Group, Nanjing 210023, China)

Abstract: Low Correlated Color Temperature (CCT) light sources are preferred for physiologically-friendly illumination due to their low suppression of melatonin secretion, and high power efficiency is important in energy-saving applications, too. We fabricated low-CCT white organic light-emitting diodes (WOLEDs) from three and four basic phosphors by spin coating method using a single emission layer. The best device fabricated shows a CT less than $2\,500\text{ K}$ and CRI of 83 in a brightness of about $100\sim 10\,000\text{ cd/m}^2$. Moreover, these devices exhibit a current efficiency of 13.4 cd/A at 100 cd/m^2 or 17.8 cd/A at $1\,000\text{ cd/m}^2$, which is comparable with incandescent bulbs. The high performance, solution processable and physiologically-friendly OLED can be an ideal candidate for a light source designed to safeguard human health, especially at night.

Key words: white light illumination; low color temperature; OLED; solution process; phosphorescence

收稿日期: 2014-12-13; **修订日期:** 2014-12-19.

基金项目: 国家自然科学基金(No. 61106017); 江苏省教育厅自然科学基金(No. 11KJB430010); 江苏省自然科学基金面上项目(No. BK20131375)

* 通信联系人, E-mail: iamshye@njupt.edu.cn

1 引言

近年来关于白光照明光源的研究主要集中于发展节能和环境友好的照明器件^[1]。其中发光二极管(LED)和有机发光二极管(OLED)技术^[2-5]已经达到与日光灯相当的效率。然而,对于生理友好型,尤其是夜间使用的光源,却鲜有相关文献报道^[6-8]。

大量医学研究表明,夜间频繁暴露于高色温或短波长光等不当光源下,会增加人罹患癌症(如乳腺癌、直肠癌、前列腺癌等)的风险。这是由于具有高色温的冷光源对于肿瘤激素抗黑变素(MLT)的分泌具有很强的抑制作用^[6,9]。在照度一定的情况下,如 100 lx,白光 LED 光源对 MLT 的抑制率是色温介于 2 000~2 500 K 之间的白炽灯的 3 倍,是色温介于 1 800~2 000 K 的蜡烛的 5 倍^[6]。因此,要想获得生理友好的白光源,光源必须得具有低的色温。而实际上,具有达到甚至低于蜡烛色温的光源才能称为理想光源^[10]。

本文中,笔者课题组采用温和、简单的旋涂方式,制备了一系列白光器件。通过改变掺杂客体的配比,制备了全磷光型二元互补色白光器件、红绿蓝三基色白光器件、红橙蓝绿四基色有机白光器件(WOLED)。通过对相关材料的特性研究和对器件结构的不断优化、调控,最终成功制备了具有高的发光效率和高显色指数的低色温白光器件;器件色温达到了 2 500 K 以下,同时最大流明效率达到 18.0 cd/A,远远高于蜡烛的流明效率,并与传统白炽灯的功效相当^[10-11]。本研究课题对进一步探寻舒适且有益于健康的夜间光源具有重要的现实指导意义。

2 实验部分

实验研制了 3 种类型的白光器件,即互补色(BO)、三基色(RGB)和四基色(RGBO)。器件分别如下:

BO 型: ITO/PEDOT: PSS (35 nm)/(DTCPFB: OXD-7: FIrpic (19 : 11 : 3)): Ir(bt)₂(acac) (55 nm)/TPBI (35 nm)/Ca : Ag;

RGR 型: ITO/PEDOT: PSS (35 nm)/

(DTCPFB: OXD-7 : FIrpic (19 : 11 : 3)): Ir(ppy)₂(acac) : Ir(MPCPPZ)₃ (55 nm)/TPBI (35 nm)/Ca : Ag;

RGBO 型: ITO/PEDOT: PSS (35 nm)/(DTCPFB: OXD-7 : FIrpic (19 : 11 : 3)): Ir(ppy)₂(acac) : 0.85% Ir(MPCPPZ)₃ : 0.32% Ir(bt)₂(acac) (55 nm)/TPBI (35 nm)/Ca : Ag。

所用到的材料的化学结构式如图 1 所示。其中,氧化铟锡(Indium Tin Oxides,ITO)导电玻璃为器件衬底和阳极;聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT : PSS)和 TPBI 分别作为空穴注入层和电子传输层;DTCPFB 是本课题组之前报道^[12]的一种高性能可湿法加工小分子主体材料,将其与 OXD-7 以适当比例共混作为主体材料;发光客体均为金属铱配合物磷光小分子材料。其中,FIrpic 为蓝光客体,Ir(bt)₂(acac)为橙红光客体,Ir(ppy)₂(acac)为绿光客体,Ir(MPCPPZ)₃为本实验室研制一种高效的红光客体材料^[13],阴极材料采用 100 nm 厚的银膜,在阴极和 TPBI 之间蒸镀 10 nm 的 Ca 用以降低电子的注入势垒。

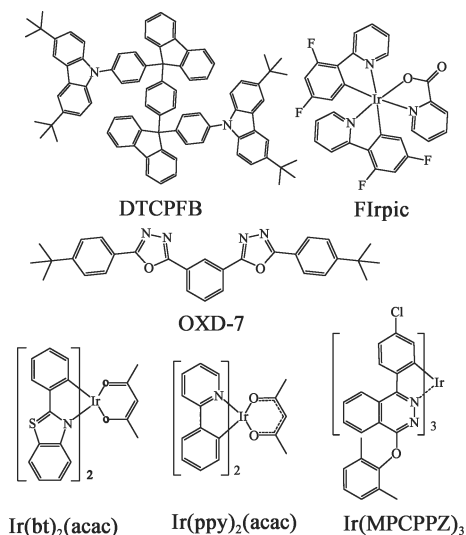


图 1 所使用材料的分子结构式

Fig. 1 Molecular structures of the used compounds

ITO 玻璃在经过裁切和刻蚀,依次经过洗涤剂清洗,超纯水、丙酮、乙醇三步超声处理并照射紫外,然后将 PEDOT : PSS 原液加过滤头,旋涂成 35 nm 的薄膜,并放置 120 °C 烘箱中退火 30 min,之后转入氮气手套箱中,完成后续的器件制

备过程。发光层的制备:将混合物溶于氯苯中配制成 16 mg/mL 溶液,经匀胶机旋涂成膜。电子传输层和电极的蒸镀过程在真空度小于 9×10^{-5} Pa 的多源有机分子气相沉积系统中进行,通过膜厚仪控制材料的生长速率和厚度,制得的器件发光面积为 6 mm^2 。器件的电流密度-电压-亮度特性测量,由硅光电二极管和 Keithley 2636A 可编程电压电流源表、电脑等构成的系统完成;同时采用美国 PR655 光谱辐射扫描分光光度计校正发光亮度,并采集光谱和色坐标等数据。所有实验数据都在室温、无封装条件下测得的。

3 结果与讨论

3.1 互补色白光器件

互补色白光器件只需要蓝光和橙红光两种材料掺杂,通过适当的混合比例,即可获得白光发射;且所用材料种类最少、操作最简便、器件制备廉价、节省材料和易操作方面等优点。我们首先构筑了由 FIrpic 和 Ir(bt)₂(acac)两种材料,分别作为蓝色和橙红色磷光客体的 BO 型白光器件。通过改变客体的掺杂比例,实现了不同的白光发射,并得到了最佳的器件制备参数。

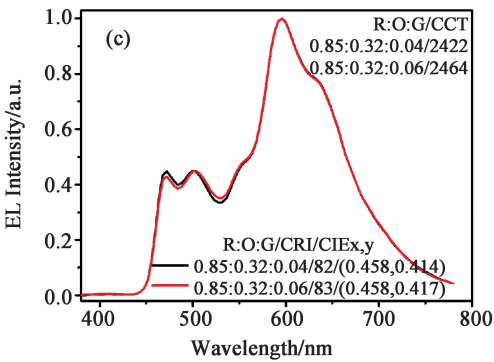
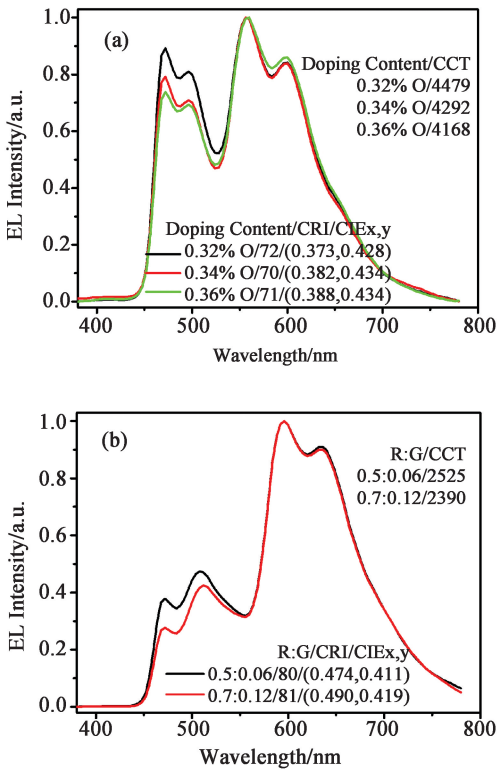


图 2 各器件的电致发光光谱及 CRI、CIE、CCT 参数:(a) BO 器件,(b) RGB 器件,(c) RGBO 器件

Fig. 2 EL spectra and CRI, CIE, CCT of the fabricated devices (a) BO, (b) RGB, (c) RGBO

图 2(a)为 BO 器件的电致发光图谱,器件的电流密度-电压-亮度曲线和效率曲线图见图 3,器件性能数据总结于表 1 中。从图表可以得到,BO 器件的最大流明效率达到了 20.2 cd/A;在亮度为 100 cd/m²时,流明效率为 18.5 cd/A;在亮度达到 1 000 cd/m²时的流明效率保持在 20.0 cd/A。而器件的 CIE 色坐标保持在(0.38 ± 0.01, 0.43 ± 0.01),相应的 CRI 显色指数均在 70 以上,最高达到了 72。调查结果显示,这是目前报道的 BO 型白光器件显色指数最高的水平^[14-17],但是 CCT 却在 4 000 K 以上,有待进一步提高。

3.2 三基色白光器件

在实际的照明中,理想白光光源的 CRI 指数需达到 80 以上^[18],而互补色器件由于其光谱发射峰在 520 nm 处的缺失使其难以满足这个条件,且器件普遍具有较高的色温,因此,我们在此基础上进一步探索了 RGB 三基色白光器件。

在保持主体材料和蓝光客体掺杂比例不变的情况下,通过引入 Ir(ppy)₂(acac)和 Ir(MPCP-PZ)₃两种小分子铱配合物分别作为绿光和红光客体、并通过控制两者的掺杂比例,我们制备了系列 RGB 白光器件,并对该白光体系进行了系统的研究。器件测试结果如图 2(b)所示,RGB 器件相对于 BO 器件,其 CRI 指数得显著提高(CRI > 80,最高达到了 81),而 CCT 也明显降低至 2 500 K 以下。图 3 为器件的电流密度-电压-亮度曲线和效率曲线图,器件的性能数据见表 1。相对于互补色器件而言,RGB 器件在效率方面有所下

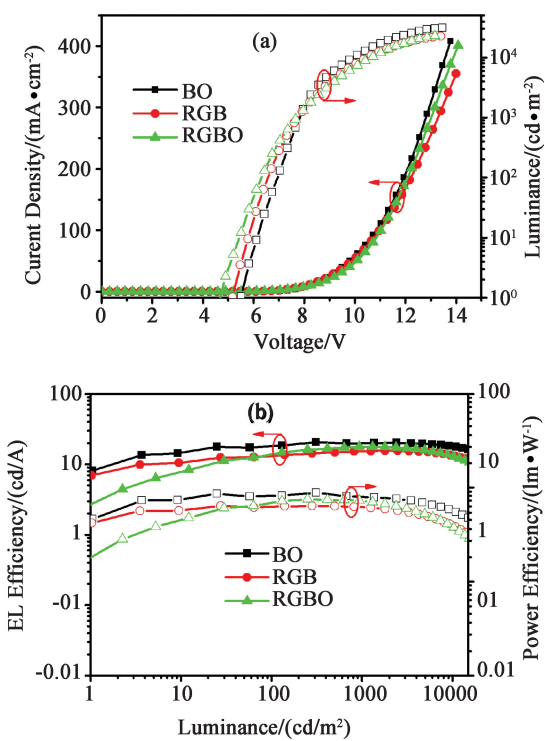


图 3 各器件的电流密度-电压-亮度特性曲线(a)和
流明效率-亮度-功率效率曲线图(b)

Fig. 3 J - V - L characteristics (a) and CE-L-PE (b)
curves for the fabricated devices

降,最大流明效率仅为 15.6 cd/A,在亮度为 100 和 1 000 cd/m² 时,其流明效率分别为 13.0 和 15.4 cd/A。

3.3 四基色白光器件

在 OLED 器件中,蓝光材料和红光材料普遍不如绿光和橙黄光材料的效率高,这些问题也正

是制约 OLED 发展的短板之一^[19]。我们的 RGB 器件在效率方面的下降也归因于红光客体本身的低效率。为了进一步提高器件的效率,针对单发光层中引入了第四种或更多种效率更高的掺杂客体,是一种理论上可行的解决办法。而对于这种单发光层的多组分掺杂(≥ 3 种掺杂客体),采用真空蒸镀法很难以操控;而采用旋涂的方式只需要将各组分调成溶液,使得器件制备过程大大地简化^[14,20]。基于此,我们继续探索了 RGBO 四基色体系白光器件。

我们在之前 RGB 器件的基础上,引入了橙红光材料 Ir(bt)₂(acac)作为第四种掺杂客体。器件测试结果如图 2(c)所示,四基色白光器件显示了良好的色品质。器件在亮度 100~10 000 cd/m² 范围内能够保持 2 500 K 以下的低色温;同时其 CIE 色坐标落在了(0.458, 0.414)附近,接近于标准暖白光点(0.444, 0.410)的色坐标。而且,由于第四种掺杂客体的引入,RGBO 器件的 CRI 指数也相对于 RGB 和 BO 器件而言有了进一步的提升,达到了 83。

由于高效橙红光客体引入,RGBO 器件性能得到了一定程度的改善。最大流明效率由 RGB 器件的 15.6 cd/A 成功提升至 18.0 cd/A,详情参照图 3 和表 1。在 100 和 1 000 cd/m² 的亮度下,流明效率也分别提升至 13.5 和 17.8 cd/A,远高于蜡烛的效率达到了与白炽灯相当的水平。这不仅归因于高效橙红光客体的引入对器件效率的显著提升,同时与本体系在材料选用、器件结构、加工方式等方面的合理设计也是息息相关的。

表 1 白光器件的电致发光性能参数

Tab. 1 EL properties of the white OLEDs

Doping content	V_{on} [V]	L. E. [a] [cd/A]	P. E. [a] [lm/W]	L. max. [b] [cd/m]	L. E. [c] [cd/A]	P. E. [c] [lm/W]	L. E. max. [d] [cd/A]	P. E. max. [lm/W]
蓝/橙(RB)								
10/0.32	5.3	17.6	7.9	25 296.3(353.8)	19.1	7.6	19.3(2 218.8)	8.0
10/0.34	5.3	18.5	8.2	31 421.1(408.1)	20.0	7.9	20.2(2 405.4)	8.8
10/0.36	5.4	17.4	7.8	26 923.1(359.3)	19.2	7.3	19.2(2 258.1)	8.5
蓝/红/绿(RGB)								
10/0.5/0.06	5.0	12.0	5.6	17 963.3(290.5)	15.1	6.0	15.2(1 683.2)	6.1

续 表

Doping content	V _{on} [V]	L. E. [a] [cd/A]	P. E. [a] [lm/W]	L. max. [b] [cd/m]	L. E. [c] [cd/A]	P. E. [c] [lm/W]	L. E. max. [d] [cd/A]	P. E. max. [lm/W]
10/0.7/0.12	4.9	13.0	6.3	23 418.9(355.2)	15.4	6.1	15.6(1 803.0)	6.4
蓝/红/橙/绿(RGBO)								
10/0.85/0.32/0.04	4.2	13.4	6.9	21 715.8(333.4)	16.4	7.0	16.9(2 533.5)	7.3
10/0.85/0.32/0.06	4.7	13.5	6.8	23 659.2(370.0)	17.8	7.2	18.0(1 312.3)	7.6

^a亮度在 100 cd/m²,^b括号中为相应的电流密度值,^c亮度在 1 000 cd/m²,^d为相应的亮度值。

4 结 论

采用温和、简单的溶液旋涂方式,我们制备了 3 类全磷光掺杂型白光器件。经过结构优化,WOLED 在 100~10 000 cd/m²亮度范围内 CCT 达到了 2 500 K 以下,CRI 指数高达到 83。同时,器件在亮度为 100 cd/m²和 1 000 cd/m²时流明效率分别为 13.5 和 17.8 cd/A,与传统的白炽灯功效相当。本工作对白光照明领域进一步地探寻感觉舒适、有益于健康的夜间光源,具有重要的指导作用。

参 考 文 献:

[1] Wang Q, Ma D G. Management of charges and excitons for high-performance white organic light-emitting diodes [J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(7): 2387-2398.

[2] Kido J, Kimura M, Nagai K. Multilayer white light-emitting organic electrolumines cent device [J]. *Science*, 1995, 267(5202): 1332-1334.

[3] So F, Kido J, Burrows P. Organic light-emitting devices for solid-state lighting [J]. *Mrs Bulletin*, 2008, 33(7): 663-669.

[4] Jou J H, Wang C P, Wu M H, *et al.* High-efficiency flexible white organic light-emitting diodes [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(32): 6626-6629.

[5] Jou J H, Wu M H, Shen S M, *et al.* Sunlight-style color-temperature tunable organic light-emitting diode [J]. *Applied Physics Letters*, 2009,95(1): 013307.

[6] Pauley S M. Lighting for the human circadian clock: recent research indicates that lighting has become a public health issue [J]. *Medical Hypotheses*, 2004, 63(4): 588-596.

[7] Sato M, Sakaguchi T, Morita T. The effects of exposure in the morning to light of different color temperatures on the behavior of core temperature and melatonin secretion in humans [J]. *Biological Rhythm Research*, 2005, 36 (4): 287-292.

[8] Lewy A J, Wehr T A, Goodwin F K, *et al.* Light suppresses melatonin secretion in humans [J]. *Science*, 1980, 210(4475): 1267-1269.

[9] Hatonen T, Alila J A. , Mustanoja S, *et al.* Suppression of melatonin by 2000-lux light in humans with closed eye-lids [J]. *Biological Psychiatry*, 1999, 46(6): 827-831.

[10] Jou J H, Tang M C, Chen P C, *et al.* Organic light-emitting diode-based plausibly physiologically-friendly low color-temperature night light [J]. *Organic Electronics*, 2012, 13(8): 1349-1355.

[11] Jou J H, Chen S H, Shen S M, *et al.* High efficiency low color-temperature organic light-emitting diodes with a blend interlayer [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(44): 17850-17854.

[12] Ye S H, Liu Y Q, Chen J M, *et al.* Solution-processed solid solution of a novel carbazole derivative for high-per-

- formance blue phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(37): 4167-4171.
- [13] Tong B H, Mei Q B, Wang S J, *et al.* Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in a polymer light-emitting diode using a new iridium complex phosphor [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(14): 1636-1639.
- [14] Fan C C, Huang M H, Lin W C, *et al.* Single-emission-layer white organic light-emitting devices: Chromaticity and colour-rendering consideration [J]. *Organic Electronics*, 2014, 15(2): 517-523.
- [15] W J S, Xu X J, T Y, *et al.* Obtaining highly efficient single-emissive-layer orange and two-element white organic light-emitting diodes by the solution process [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(25): 5036-5045.
- [16] L B Q, W L, Xu M, *et al.* Simultaneous achievement of low roll-off and stable color in highly efficient single-emitting-layer phosphorescent white organic light-emitting [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(29): 5870-5877.
- [17] Ye J F, Liu C, Ou C J, *et al.* Universal strategy for cheap and color-stable single-EML WOLEDs utilizing two complementary-color nondoped emitters without energy transfer [J]. *Advanced Optical Materials*, 2014, 2(10): 938-944.
- [18] Niu X D, Ma L, Yao B, *et al.* White polymeric light-emitting diodes with high color rendering index [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(21): 013307-213508.
- [19] Zhu M R, Yang C L. Blue fluorescent emitters: design tactics and applications in organic light-emitting diodes [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(12): 4963-4976.
- [20] Yook K S, Lee J Y. Small molecule host materials for solution processed phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(25): 4218-4233.

作者简介:叶尚辉(1976—),男,江西九江人,博士,副教授,主要从事有机光电功能材料的研究、微纳米纤维、薄膜器件的研制及其在传感、检测方面的应用。E-mail:iamshye@njupt.edu.cn

胡天庆(1988—),男,河南南阳人,硕士研究生,主要从事可溶液加工白光 OLED 方面的研究。E-mail:htianqing2010@163.com