色彩还原-高显色指数有机单晶白光发光二极管器件

丁然¹, 冯晶^{1*}, 孙洪波^{2*}

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. 清华大学精密仪器系, 精密测试技术及仪器国家重点实验室, 北京 100084

* 联系人, E-mail: jingfeng@jlu.edu.cn; hbsun@tsinghua.edu.cn

Color reduction–high-color-rendering white organic single crystal-based light-emitting devices

Ran Ding¹, Jing Feng^{1*} & Hong-Bo Sun^{2*}

¹ State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China;

² State Key Lab of Precision Measurement Technology and Instruments, Department of Precision Instrument, Tsinghua University, Beijing 100084, China

* Corresponding authors, E-mail: jingfeng@jlu.edu.cn; hbsun@tsinghua.edu.cn

doi: 10.1360/TB-2020-0641

宋·苏轼《题西林壁》诗:“横看成岭侧成峰,远近高低各不同.不识庐山真面目,只缘身在此山中.”光线对于视觉观察至关重要,如何才能更真切地辨识事物的精美细节及璀璨色彩呢?对于照明设备而言,需要高显色指数的光源才能更纯正地还原事物的色彩,令其更饱和、更透彻.白光有机发光二极管(white organic light-emitting diodes, WOLED)具有高亮度、低功耗、响应速度快、超薄质轻及可柔性化等优点,在显示和照明领域具有广阔的应用前景,近些年成为科研和工业界的研究热点^[1].对于WOLED器件应用,高显色指数(CRI)作为一项重要的指标受到人们广泛的关注.它是一种用于描述光源呈现真实物体颜色能力的量值,光源的CRI越高,其颜色表现能力就越接近理想的自然光.随着研究的深入,红绿蓝三色共混方案被认为是实现WOLED高CRI的重要手段之一.

目前,在WOLED中的有源层材料多以非晶和多晶有机半导体材料为主,由于这两类材料中存在大量杂质和缺陷,不可避免地会导致材料具有较低的载流子迁移率,进而严重影响器件的光电性能.近年来,由共轭分子构成的有机单晶半导体材料,因其晶体内具有规则分子排布、较低的杂质含量和较高的载流子迁移率,在有机光电子器件领域展现出了巨大的应用潜力^[2].吉林大学冯晶教授和清华大学孙洪波教授^[3,4]开展合作研究,利用双分子掺杂手段成功合成了白光有机单晶材料,同时基于前期器件制备和结构优化上的经验,制备了具有高效率高显色指数的有机单晶WOLED器件,相关成果发表于 *Advanced Functional Materials* (图1).

在有机电致发光器件领域,染料分子掺杂技术被广泛用于改变器件的发光颜色,基于偶极与偶极间 Förster 或者电子间 Dexter 能量传递机制,通过激子在客体分子上直接复合或者能量从主体分子向客体分子传递的方式,实现颜色改变.并通过减小材料聚集提高荧光内量子效率,可有效提高发光器件的外量子效率.研究团队考虑基于此技术按照一定比例对晶体进行掺杂,依靠能量传递的方式从主体材料到客体材料,荧光峰的位置发生移动,从而改变晶体的颜色.

选用BSB-Me蓝光晶体材料作为主体材料,并四苯绿光染料和并五苯红光染料分别作为客体材料,由于两种染料分子材料的吸收峰与主体材料的荧光峰位置有交叉重叠,将更益于能量传递.主客体材料按高掺杂比例共混研磨后,利用物理气相输运方法,将并四苯和并五苯分子材料分别掺入宽带隙BSB-Me主体材料中,客体分子能级较窄,在晶体内形成势阱,对载流子具有束缚作用,获得最优的主体/客体匹配方案,可提高复合发光效率,以提高器件的性能.同时,控制能量传递比例,将能量完全转移给客体材料,制备颜色纯净的蓝色、绿色、红色的有机单晶材料.

为了实现白光有机单晶材料,研究团队考虑采用双掺杂的方式,通过在蓝光有机单晶主体材料中同时掺杂绿光和红光染料分子,精确控制掺杂比例,当主体荧光峰强度与客体荧光峰强度相当时,红绿蓝三个互补色将会复合成白光荧光.利用时间相关单光子计数手段,研究主体到客体分子材料间属于部分能量转移过程,实现均匀发光并覆

图 1 (网络版彩色)有机单晶 WOLED 发光器件及性能^[4]. (a) 物理气相输运方法制备双掺杂有机单晶材料; (b) 白光有机单晶材料荧光照片; 有机单晶 WOLED 发光照片(c)及器件结构(d); 白光电致发光光谱图(e)及 CIE 坐标图(f)

Figure 1 (Color online) Characteristics of crystal-based WOLEDs^[4]. (a) Schematics of the growth of double-doped crystals by the physical vapor transport method. (b) Optical photograph of the double-doped crystal under the UV light. (c) Photographs of the operating crystal-based WOLEDs, and (d) device structure. (e) EL spectra and (f) CIE coordinates of the operating crystal-based WOLEDs varied with the increasing of the current density

盖红绿蓝波段的宽光谱的白光有机单晶材料。

利用这种双掺杂的白光有机单晶材料作为有源层, 结合前期在器件制备方法和器件结构优化上的经验, 为促进载流子的传输和注入, 采用过渡金属氧化物 MoO_3 作为阳极修饰层, TPBi 作为电子传输层及空穴阻挡层, 成功制备了具有高效率和高显色指数的有机单晶 WOLED 器件。随着驱动电流的增加, CRI 指数在 80~89 之间变化, 充分满足照明应用的高显色指数需求。其最大亮度和电流效率分别达到 793 cd/m^2 和 0.89 cd/A , 这是迄今报道的最优的有机

单晶 WOLED 发光性能。

合理选择主客体材料是实现晶体掺杂的重要条件, 首先, 选用适合气相升华的小分子材料, 在升华过程中性质稳定。其次, 保证选用的主客体材料的升华温度和结晶温度必须相同或相近。最后, 客体材料的吸收峰必须与主体材料的荧光峰位置具有重叠和交叉, 在掺杂晶体内部客实现完全或部分能量转移。该研究着眼于拓展晶体材料在光电器件领域的应用, 探索提高有机晶体发光二极管器件性能的关键技术, 为缩小与传统电致发光器件的差距作出贡献。

推荐阅读文献

- 1 Fan C, Yang C. Yellow/orange emissive heavy-metal complexes as phosphors in monochromatic and white organic light-emitting devices. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 6439–6469
- 2 Ding R, An M H, Feng J, et al. Organic single-crystalline semiconductors for light-emitting applications: Recent advances and developments. *Laser Photon Rev*, 2019, 13: 1900009
- 3 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
- 4 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