

文章编号: 1000-7032(2025)02-0315-11

利用叠层结构提高近紫外有机发光二极管的电致发光效率与稳定性

于宏宇, 张宝文, 陈平, 张勇*

(西南大学物理科学与技术学院, 微纳结构光电子学重庆市重点实验室, 重庆 400715)

摘要: 在过去十年中, 近紫外有机发光二极管(NUV-OLEDs)因其具有近紫外光子发射能力而受到研究者的广泛关注。然而, 当器件的电致发光波长降至 400 nm 以下时, 如何提升器件的辐射功率成为技术挑战。本研究采用 BCPO 和 TAZ 作为 NUV 发光材料, 制备了单层和叠层 NUV-OLEDs, 并比较了它们的电致发光性能。结果表明, 叠层器件的性能显著优于单层器件。其中, BCPO 单层器件的发光峰位波长为 384 nm, 近紫外光占比 56.9%, 外量子效率 2.91%, 辐射功率 34.2 mW/cm²; 而 BCPO 叠层器件的近紫外光占比提高到 60.5%, 外量子效率提高到 5.73%, 辐射功率达到 52.8 mW/cm²。TAZ 单层器件的发光峰位波长为 377 nm, 近紫外光占比 79.1%, 外量子效率 3.65%, 辐射功率 15.7 mW/cm²; 而 TAZ 叠层器件的近紫外光占比略增至 79.6%, 外量子效率提高到 7.21%, 辐射功率达到 29.4 mW/cm²。此外, 叠层器件在相同辐射功率下所需电流密度更低, 这使得叠层器件能够展现出比单层器件更好的发光稳定性。

关键词: 有机发光二极管; 近紫外光; 叠层结构; 电荷生成层

中图分类号: O473; O475 文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240293 CSTR: 32170.14.CJL.20240293

Boosting Electroluminescence Efficiency and Stability of Near Ultraviolet Organic Light-emitting Diodes by Using Tandem Structure

YU Hongyu, ZHANG Baowen, CHEN Ping, ZHANG Yong*

(Chongqing Key Laboratory of Micro & Nano Structure Optoelectronics, School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China)

* Corresponding Author, E-mail: yzh6127@swu.edu.cn

Abstract: During the last ten years, near ultraviolet organic light-emitting diodes (NUV-OLEDs) have been widely concerned by researchers due to their NUV photon-emitting capability. However, when the electroluminescence (EL) wavelength is extended below 400 nm, how to increase the radiance of devices has become a technical challenge. In this research, small molecules of BCPO and TAZ with wide bandgap were used as the luminescent material. Then, NUV-OLEDs based on BCPO and TAZ with single unit and tandem structure were fabricated, respectively. And their EL properties were compared. The measurement results show that the EL performance of double unit tandem NUV-OLEDs is significantly better than that of single unit NUV-OLEDs. Single unit BCPO-based NUV-OLEDs showed the maximum external quantum efficiency (EQE_{max}) of 2.91% and the maximum radiance (R_{\max}) of 34.2 mW/cm². The peak wavelength (λ_{EL}) was 384 nm and the proportion of NUV light with wavelength below 400 nm (P_{NUV}) was 56.9% in their EL spectra. In comparison, double unit BCPO-based tandem NUV-OLEDs showed EQE_{max} = 5.73%, R_{\max} = 52.8 mW/cm², λ_{EL} = 384 nm, and P_{NUV} = 60.5%. Single unit TAZ-based NUV-OLEDs showed EQE_{max} = 3.65%, R_{\max} = 15.7 mW/cm², λ_{EL} = 377 nm, and P_{NUV} = 79.1%. In comparison, double unit TAZ-based tandem NUV-OLEDs showed EQE_{max} = 7.21%, R_{\max} = 29.4 mW/cm², λ_{EL} = 377 nm, and P_{NUV} = 79.6%. In

收稿日期: 2024-11-10; 修订日期: 2024-11-25

基金项目: 重庆 CSTC 自然科学基金(CSTB2022NSCQ-MSX0438)

Supported by Natural Science Foundation Project of CQ CSTC (CSTB2022NSCQ-MSX0438)

addition, tandem NUV-OLEDs exhibited better luminescence stability than that of single unit devices because of the significantly lower current density required for tandem NUV-OLEDs compared to single unit NUV-OLEDs.

Key words: organic light-emitting diode; near ultraviolet light; tandem structure; charge generation layer

1 引 言

近紫外光(NUV)在医疗、检测、激发光照明、高密度信息存储以及化学传感器等领域具有广泛的应用前景。传统上,可将汞原子通过电离碰撞从基态激发至激发态,其在退激跃迁时即可发射出含有多个波长的近紫外光,常见于各类汞灯、日光灯和紫外消毒灯等。然而,汞是一种有毒重金属,因此开发替代的近紫外光源显得尤为重要^[1-2]。相比于传统照明和显示设备,有机发光二极管(OLEDs)具有自发光、视角广、响应时间短和发光效率高等优点,因而受到广泛关注。在过去十年中,研究者们积极致力于发展近紫外有机发光二极管(NUV-OLEDs),研究工作取得了长足的进步^[3-4]。

迄今已有国内外多个研究团队致力于开发宽带隙小分子材料作为近紫外光发射光源^[5-22],用于制备 NUV-OLEDs。在这一领域报道了一些比较显著的研究成果。2021年,华南理工大学王志明研究组与中国香港中文大学唐本忠研究组合作,开发了具有长短轴结构的热激子型宽带隙小分子 2BuCz-CNCz,基于该材料的 NUV-OLEDs 电致发光(EL)峰位波长为 396 nm,最大外量子效率(EQE_{max})达到 10.79%^[12]。2024年,浙江工业大学余远斌研究组合成了具有高位反向系间窜越(hRISC)特性的宽带隙小分子 BO-bPh,其 EL 峰位波长为 394 nm, EQE_{max} 为 11.3%^[19]。同年,常州大学朱卫国、刘煜研究组与华南理工大学马东阁、苏仕健研究组合作,开发了具有线性高水平偶极比特点的宽带隙小分子 CDFDB,其 EL 峰位波长为 398 nm, EQE_{max} 为 12.0%^[20]。2023年,黑龙江大学韩春苗、许辉研究组合成了具有 hRISC 特性的热延迟荧光型宽带隙小分子 tBCzP2PO,其 EL 峰位波长为 384 nm, EQE_{max} 高达 15.1%^[18],这是目前所有 NUV-OLEDs 器件中效率最高的。上述 NUV-OLEDs 的共同特点是其 EQE_{max} 均超过 10%,且它们的 EL 峰位波长均小于 400 nm。若峰位波长大于 400 nm,则表明器件的 EL 光谱将主要集中于紫光区和蓝光区,而近紫外部分的发光占比会显

著减少。

为了实现近紫外光发射,通常需要有有机材料最高占据的分子轨道(HOMO)和最低未占据的分子轨道(LUMO)能级之间的带隙宽度超过 3.5 eV,以确保 EL 光谱中 400 nm 以下的 NUV 光占比较高(一般大于 50%)。随着器件发光波长的缩短,提升 NUV 光输出强度成为进一步研究的挑战。除了开发具有优良电子和空穴传输性能的宽带隙发光材料外,采用叠层结构也是提升 NUV-OLEDs 性能的有效途径。叠层 OLEDs 通过电荷产生层(CGL)联接多个发光单元^[23-26]。相较于单层器件,叠层器件在相同电流密度下能够实现更高的发光效率和更大的发光强度,或在相同发光强度下所需电流密度更低,但目前尚未有应用于 NUV-OLEDs 的实例。此外,不同于将多个单层器件简单串联,叠层器件的启亮电压也低于单层器件的整数倍。本实验利用 CGL 联接两个近紫外发光单元,制备的叠层 NUV-OLEDs 展现出了较高的电致发光效率和良好的发光稳定性,尤其是其 NUV 光发射强度表现优异。

2 实 验

本实验中采用 PEDOT:PSS 作为空穴注入材料(购自德国 Heraeus 公司,溶液型号 AI 4083)。其他有机材料包括:电子传输兼空穴注入材料 HATCN、空穴传输兼电子阻挡材料 TAPC、空穴传输材料 CBP、近紫外发光材料 BCPO 和 TAZ、电子传输兼空穴阻挡材料 TmPyPB、电子注入材料 Liq。上述材料购自西安浴日光能科技有限公司,材料纯度~99.5%。有关材料的详细信息参见补充文件第 1 部分。制备器件所用衬底为 ITO 导电玻璃,购自合肥单晶材料科技有限公司。使用沈阳亚润丰科技有限公司生产的 LN-1123SC 型有机/金属复合多源蒸发系统制备 NUV-OLEDs。制备器件时,首先将 PEDOT:PSS 溶液旋涂(3 500 r/min, 90 s)在经过清洗和臭氧处理过的 ITO 导电玻璃上,在 120 °C 的温度下加热 20 min 以去除薄膜中的水分,所得 PEDOT:PSS 层的厚度经台阶仪测量约 30 nm。而后在 1.0×10^{-4} Pa 的真空中分别蒸镀

NUV-OLEDs各有机层(蒸发速率约0.05 nm/s)和Al电极(蒸发速率约0.25 nm/s)。完成器件制备后在手套箱中对器件进行封装处理。采用由Labview程序控制的Keithley 2400数字源表和硅光电探测器,在大气环境中对封装后的器件测量其电流密度-辐射功率-电压特性,以及器件的发光稳定性。硅光电探测器的测量值经过积分球(Lab-sphere illumia plus, PM-100-600)标定以获得准确的测量结果。采用Ocean Optics USB4000光纤光谱仪测量单层与叠层OLEDs的电致发光谱。

3 结果与讨论

3.1 电荷生成层材料组合

采用CGL联接多个发光单元制备叠层器件,CGL的电荷产生效率及其内阻对叠层器件的电学与发光性能将有直接影响。一般采用一层n型传输材料与一层p型传输材料的组合,而两种材料最关键的要求在于n型材料的LUMO能级与p型材料的HOMO能级必须相当接近,以保证n-p材料的界面展现出欧姆接触特性,否则将产生较大的界面电阻并严重影响电荷生成效率。

在本实验中,使用了电子导电的HATCN(n型)和空穴导电的TAPC(p型)组合来构建CGL异质结^[24]。如图1所示,HATCN的HOMO和LUMO能级分别为-9.6 eV和-5.3 eV,而TAPC的对应能级分别为-5.5 eV和-2.0 eV。由于HATCN的LUMO能级与TAPC的HOMO能级仅相差0.2 eV,在热激发的作用下,电子可以由TAPC的HOMO能级跃迁至HATCN的LUMO能级,而空穴可以由HATCN的LUMO能级跃迁至TAPC的HOMO能级,从而在HATCN/TAPC界面附近形成具有一定厚度的n型和p型的空间电荷区。在低驱动电压下,电子和空穴能够迅速分离并朝相反方向迁移,

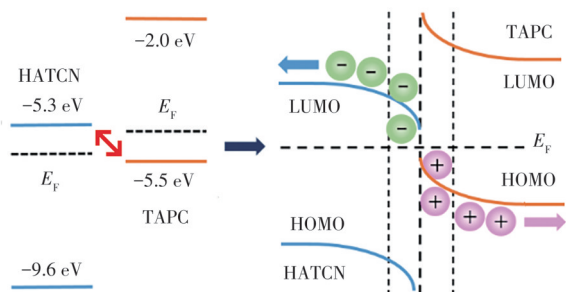


图1 以HATCN/TAPC双层结构作为CGL的电荷产生机制
Fig.1 Diagram of charge generation mechanism of CGL using HATCN/TAPC double layers

其特点类似于“电荷喷泉”,因此在HATCN/TAPC界面处能有效产生电荷载流子。一般来说,CGL部分n型层和p型层的厚度应与空间电荷区的宽度相当或略大,以有效储存界面正负电荷。但若厚度过大,则CGL部分又会带来较大的电压降,使得叠层器件的启亮电压超过单层器件的整数倍,不利于提高器件发光的功率效率。

本实验制备了4种不同结构的CGL器件,通过测量其电流密度-电压(J - V)曲线检验其电荷生成效果与电阻特性,并估测空间电荷区的厚度。器件CGL-1的结构为ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/HATCN(30 nm)/TAPC(30 nm)/MoO₃(2 nm)/Al(120 nm)。器件CGL-2的结构为ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/HATCN(15 nm)/TAPC(15 nm)/HATCN(15 nm)/TAPC(15 nm)/MoO₃(2 nm)/Al(120 nm)。器件CGL-3的结构为ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/HATCN(10 nm)/TAPC(10 nm)/HATCN(10 nm)/TAPC(10 nm)/HATCN(10 nm)/TAPC(10 nm)/MoO₃(2 nm)/Al(120 nm)。器件CGL-4的结构为ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/HATCN(7.5 nm)/TAPC(7.5 nm)/HATCN(7.5 nm)/TAPC(7.5 nm)/HATCN(7.5 nm)/TAPC(7.5 nm)/MoO₃(2 nm)/Al(120 nm)。上述4个器件中都保持HATCN/TAPC异质结的总厚度为60 nm。图2对比了它们的 J - V 曲线。其中器件CGL-3的内电阻最小,且在小电压范围内展现出最明显的欧姆接触特性。其原因是HATCN/TAPC异质结的厚度(20 nm)刚好和空间电荷区的宽度基本相当,这样既能较大限度地储存所产生的正负电荷,又不会引起太大的联接电阻,有利于降低叠层器件的启亮电压。

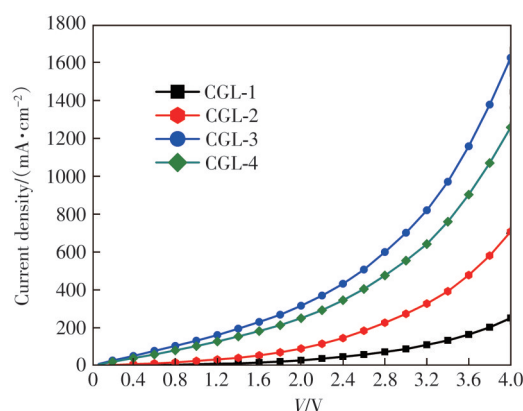


图2 不同CGL结构的 J - V 曲线对比
Fig.2 Comparison of J - V curves of different CGL structures

3.2 以 BCPO 为发光材料的单层和叠层 NUV-OLEDs 的制备与测量

本实验首先制备了以宽带隙小分子 BCPO 为 NUV 发光材料的单层和叠层 NUV-OLEDs。BCPO 的 HOMO 能级为 -5.76 eV, LUMO 能级为 -2.19 eV, 带隙宽度 $E_g=3.57$ eV^[22,27]。如补充文件图 1 所示, 在 BCPO 的分子结构中包含一个苯基磷氧基团和两个苯基咪唑基团。众所周知, 苯基磷氧基团具有较好的受电子能力, 而苯基咪唑基团具有良好的给电子能力, 二者的结合使得 BCPO 具有非常好的双极传输特性。与具有高载流子迁移率的电荷传输材料搭配, 有助于器件获得较大的电流密度, 并同时获得较大的发光强度。在此前的实验中已测得 BCPO 薄膜具有 $\sim 50\%$ 的光致发光量子效率^[22], 显示其 NUV 发光性能较好。基于 BCPO 发光材料的单层器件结构为: ITO/PEDOT: PSS (30 nm)/TAPC (25 nm)/BCPO (40 nm)/TmPyPB (35 nm)/LiQ (2.5 nm)/Al (120 nm)。而后以 HATCN/TAPC 作为连接层, 制备了基于 BCPO 发光层的叠层器件, 器件结构为: ITO/PEDOT: PSS (30 nm)/TAPC (25 nm)/BCPO

(40 nm)/TmPyPB (35 nm)/LiQ (2.5 nm)/Al (1 nm)/HATCN (10 nm)/TAPC (25 nm)/BCPO (40 nm)/TmPyPB (35 nm)/LiQ (2.5 nm)/Al (120 nm)。在右侧的发光单元中, 10 nm 的 TAPC 充当 CGL 部分的 p 型层, 另 15 nm 的 TAPC 作为空穴传输层, 以平衡右侧发光单元中的电子和空穴传输。有关 BCPO 器件的能级结构见补充文件图 2(a)。

图 3 展示了单层 (图上标为 S) 和叠层 (图上标为 D) BCPO 器件的电学和发光性能测量结果, 图中 V (V) 为外加电压, J (mA/cm^2) 为电流密度, R (mW/cm^2) 为辐射功率, EQE (%) 为外量子效率。图 3(a)、(b) 为器件的 J - V 、 R - V 曲线对比。对于单层器件, 当外加电压为 12.0 V 时, 器件最大电流密度 J_{max} 达到 634.1 mA/cm^2 , 此时驱动功率为 7.609 W/cm^2 , 而器件发光的最大辐射功率 R_{max} 达到 34.2 mW/cm^2 。对于叠层器件, 当外加电压为 18.0 V 时, 器件最大电流密度达到 341.7 mA/cm^2 , 此时驱动功率为 6.151 W/cm^2 , 而器件发光的最大辐射功率 R_{max} 达到 52.8 mW/cm^2 。此外, 本实验中使用高灵敏硅光电探测器来测量器件的 NUV 发光

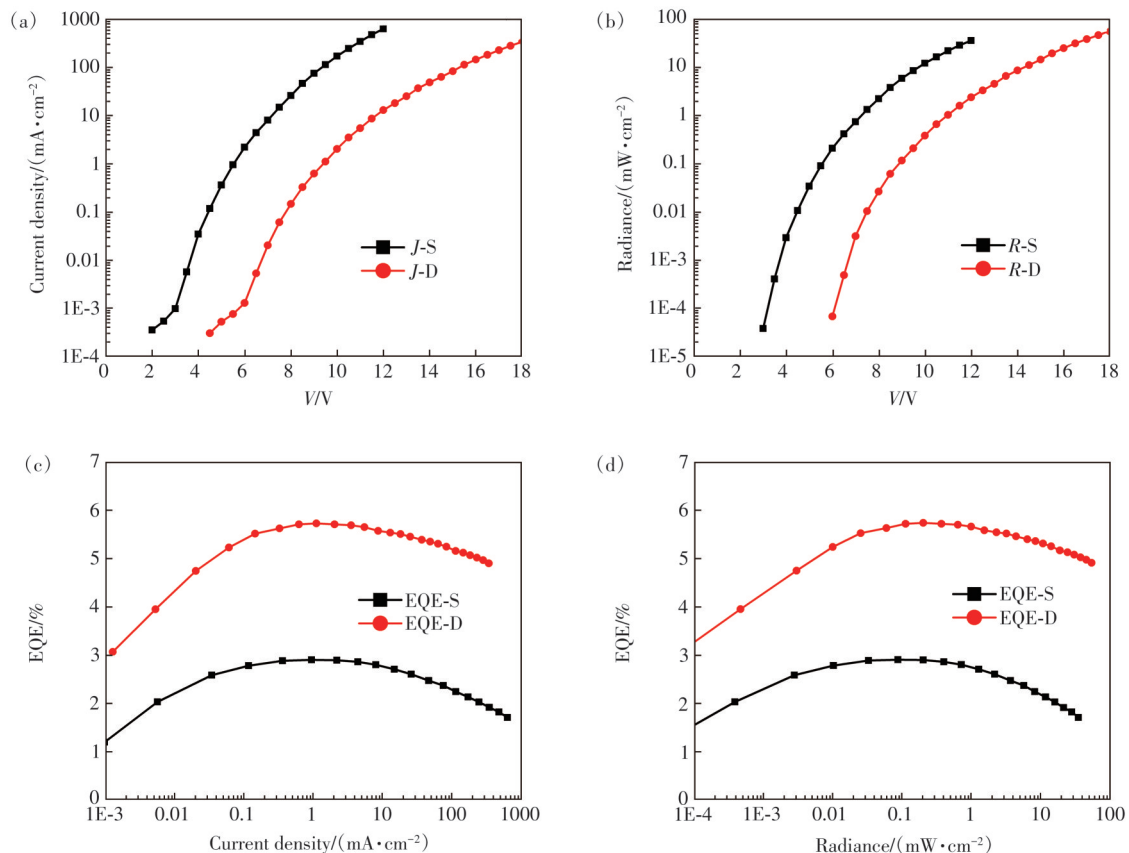


图 3 单层(S)与叠层(D)BCPO 器件的性能对比: (a) J - V 曲线, (b) R - V 曲线, (c)EQE- J 曲线, (d)EQE- R 曲线

Fig.3 Performance comparison of single (S) and tandem (D) BCPO devices: (a) J - V curves, (b) R - V curves, (c) EQE- J curves, (d) EQE- R curves

强度,设定当辐射功率超过 0.0001 mW/cm^2 时,将此时的电压确定为器件的启亮电压 V_{on} 。由图 3(b) 可见,单层 BCPO 器件的启亮电压约 3.2 V ,而叠层 BCPO 器件的启亮电压约 6.0 V 。叠层器件的启亮电压比单层器件的启亮电压的两倍略小,说明叠层器件结构中 CGL 部分引起的电压降基本可以忽略不计。上述结果清晰地表明,与单层器件相比,叠层器件既显示出了更好的发光电流效率,也显示出了更好的发光功率效率,并使得叠层器件获得了比单层器件更大的辐射功率输出,这对于 NUV-OLEDs 的应用十分重要。

图 3(c)、(d) 展示了单层与叠层 BCPO 器件的 EQE- J 曲线和 EQE- R 曲线。从图中可以清楚地看到,随着电流密度 J 或辐射功率 R 的增加,外量子效率总是先增加而后出现效率滚降的现象。造成效率滚降现象的原因有很多,其中最常见的是激子-电荷猝灭反应与激子-激子猝灭反应:(1) 随外加电压的增加,器件内建电场增大,发光层中两种载流子迁移率的差别愈加明显,一种载流子相对较多而另一种载流子相对较少,多余载流子会与激子发生猝灭反应,造成发光激子的非辐射复合,从而降低器件的发光效率;(2) 随着电流密度越来越大,发光层中的激子浓度也随之增大,出现激子与激子之间的猝灭反应,同样也会导致发光激子的非辐射复合。如补充文件图 1 所示,BCPO 的分子结构中含有两个空穴传导的苯基咪唑基团,但是只有一个电子传导的苯基磷氧基团,所以 BCPO 分子的电子导电性比它的空穴导电性稍弱^[27]。发光层中电子迁移速率慢、电子密度高,而空穴迁移速率快、空穴密度低,故电子会成为发光层中的多余载流子,必然会产生对激子的猝灭作用,造成器件发光效率下降。

前述提到,制备叠层器件的目的就是利用两个发光单元共同发光,以此来提高器件的发光效率。图 3(c)、(d) 都显示叠层器件的 EQE 值明显高于单层器件,其中单层器件的 $\text{EQE}_{\max} \sim 2.91\%$,而叠层器件的 $\text{EQE}_{\max} \sim 5.73\%$,为单层器件的 1.97 倍。在单层器件中,从 Al 阴极注入的电子传输到 BCPO 发光层的 LUMO 能级,从 ITO 阳极注入的空穴传输到 BCPO 发光层的 HOMO 能级,器件两侧注入一对电子和空穴只能形成一个激子,激子发生辐射复合产生光发射。在叠层器件中,从 HATCN/TAPC 界面附近产生的空穴直接流向右

侧的发光单元,与从 Al 阴极注入的电子在右侧的 BCPO 发光层中形成激子并辐射复合,而界面附近产生的电子经过 1 nm 厚的中间铝层流向左侧的发光单元,与从 ITO 阳极注入的空穴在左侧的 BCPO 发光层中形成激子并辐射复合,器件两侧注入一对电子和空穴可以形成两个激子。这是叠层器件相对于单层器件其电致发光效率可以成倍增加的根本原因。

另外,图 3(c)、(d) 也显示叠层器件的效率滚降相对于单层器件有比较明显的改善。在任意电流密度或任意辐射功率下,叠层器件的 EQE 值都高于单层器件。例如,当电流密度同为 10 mA/cm^2 时,单层和叠层器件的 EQE 值分别为 2.77% 和 5.52% ,叠层值为单层值的 1.99 倍。再如,当辐射功率同为 10 mW/cm^2 时,单层和叠层器件的 EQE 值分别为 2.21% 和 5.30% ,叠层值为单层值的 2.40 倍。上述现象在以往的类似实验中也屡有报道^[23-24],其产生原因可以大致分析如下:(1) 为获得相同的辐射功率,叠层器件所需的电流密度大致仅为单层器件的一半,由于 OLEDs 器件普遍存在效率滚降现象,对于叠层器件中的两个发光单元,小电流密度下的发光效率总是会高于大电流密度下的发光效率;(2) 在叠层器件中,CGL 层总是成对地产生正负载流子,使得左右两个发光单元中电子与空穴两种载流子的传输更加均衡,这有利于减少发光层中的多余载流子,提高器件的发光效率;(3) 在单层器件中,金属电极表面的等离激元会对发光层中的激子产生猝灭作用。而在叠层器件中,靠近 ITO 阳极一侧的发光层远离金属电极,使表面等离激元对激子的猝灭作用减弱,也有助于提高器件的发光效率^[28]。

图 4 展示了 BCPO 单层器件(BCPO-S)与叠层器件(BCPO-D)归一化的 EL 光谱。二者的谱线形状基本相似,其峰位波长 λ_{EL} 都位于 384 nm 。二者的差异主要体现在波长范围为 $420 \sim 500 \text{ nm}$ 之间的部分,叠层器件的谱线强度弱于单层器件的谱线强度。由器件结构可知,单层器件中有机层的总厚度为 130 nm ,而叠层器件中有机层的总厚度为 240 nm ,由于叠层器件的厚度较厚,当发光层产生的辐射光在器件中反射时会出现所谓的“微腔效应”^[23-24]。微腔效应使器件 EL 光谱中的长波部分(可见光)强度稍微减弱,但对 EL 光谱中的短波部分(紫外光)基本没有影响。对谱线下的面

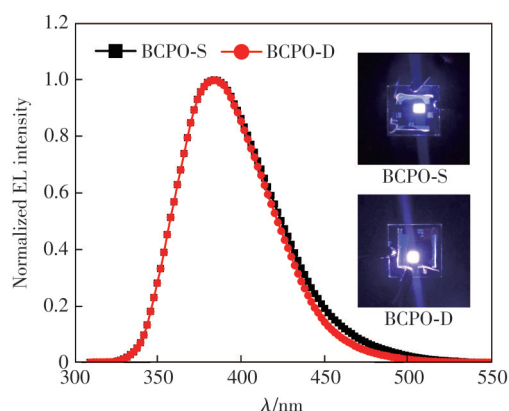


图4 单层(S)与叠层(D)BCPO器件的EL光谱与发光照片
Fig.4 EL spectra and luminescence pictures of single (S) and tandem (D) BCPO devices

积进行分析得到,BCPO单层器件EL光谱中波长在400 nm以下的NUV光占比约56.9%,而叠层器件EL光谱中的NUV光占比约60.5%。图4中的插图展示了两个器件的发光照片。单层器件EL光谱中存在较多的紫光 and 蓝光,因此器件发光在视觉效果上略微偏蓝。叠层器件因微腔效应造成蓝光部分强度减弱,所以器件发光在视觉效果上略微偏紫。

3.3 以TAZ为发光材料的单层和叠层NUV-OLEDs的制备与测量

为了继续验证叠层结构对提高NUV-OLEDs发光效率的效果,本实验还制备了以宽带隙小分子TAZ为发光材料的单层和叠层NUV-OLEDs。TAZ分子的HOMO能级为 -6.6 eV,LUMO能级为 -2.6 eV,带隙宽度 $E_g=4.0$ eV^[6]。补充文件图1展示了TAZ的分子结构,它是一种唑类衍生物,具有~74%的光致发光量子效率,表明TAZ是一种非常高效的NUV发光材料。同时其发光的峰位波长通常在380 nm附近,也表明它的发光谱中NUV光占比更高。然而,TAZ的HOMO能级较深,与绝大多数的空穴传输材料都难以匹配,导致向TAZ中传输空穴困难,严重影响器件的发光效率。为此,本实验采用CBP材料进行空穴传输,其HOMO能级为 -6.1 eV,与TAZ的HOMO能级最接近。基于TAZ发光材料的单层器件结构为:ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/TAPC(15 nm)/CBP(10 nm)/TAZ(40 nm)/TmPyPB(35 nm)/Liq(2.5 nm)/Al(120 nm)。而后以HATCN/TAPC作为连接层,制备了基于TAZ发光层的叠层器件,器件结构为:ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/TAPC(15 nm)/CBP(10 nm)/TAZ(40 nm)/

TmPyPB(35 nm)/Liq(2.5 nm)/Al(1 nm)/HATCN(10 nm)/TAPC(15 nm)/CBP(10 nm)/BCPO(40 nm)/TmPyPB(35 nm)/Liq(2.5 nm)/Al(120 nm)。与BCPO叠层器件类似,在右侧的发光单元中,10 nm的TAPC充当CGL部分的p型层,另5 nm的TAPC作为空穴传输层,以平衡右侧发光单元中的电子和空穴传输。有关TAZ器件的能级结构见补充文件图2(b)。

图5展示了单层(图上标为S)和叠层(图上标为D)TAZ器件的电学和发光性能测量结果。图5(a)、(b)为器件的 J - V 、 R - V 曲线对比。对于单层器件,当外加电压为14.0 V时,器件的最大电流密度 J_{\max} 达到254.4 mA/cm²,此时驱动功率为3.562 W/cm²,而最大辐射功率 R_{\max} 达到15.7 mW/cm²。对于叠层器件,当外加电压为20.0 V时,器件的最大电流密度达到164.5 mA/cm²,此时驱动功率为3.290 W/cm²,而最大辐射功率达到29.4 mW/cm²。由图5(b)可见,单层TAZ器件的启亮电压约为3.5 V,叠层TAZ器件的启亮电压约为6.5 V。显然,叠层TAZ器件的发光电流效率、发光功率效率、最大辐射功率都超过了单层TAZ器件。上述结果再次证明,采用叠层结构提高NUV-OLEDs的发光效率效果显著。图5(c)、(d)展示了单层与叠层TAZ器件的EQE- J 曲线和EQE- R 曲线,其中单层器件的EQE_{max}~3.65%,叠层器件的EQE_{max}~7.21%,为单层器件的1.97倍。从图中可以清楚地看到,TAZ器件发光的效率滚降现象较之BCPO器件更明显。这是由于TAZ的HOMO能级位置较深,尽管采用CBP作为空穴传输层,在CBP/TAZ界面处仍然存在~0.5 eV的空穴传输势垒,而另一侧TAZ/TmPyPB界面处的电子传输势垒仅为~0.1 eV,这会导致TAZ发光层中电子和空穴两种载流子传输不平衡,影响发光效率的提高。同时,由于空穴传输电阻太大,也限制了器件电流密度的提高,导致器件不易获得更大的辐射功率输出。此外,在任意电流密度或任意辐射功率下,叠层TAZ器件的EQE值也都高于单层TAZ器件,原因同上不再赘述。

图6展示了TAZ单层器件(TAZ-S)与叠层器件(TAZ-D)归一化的EL光谱,它们的峰位波长 λ_{EL} 都位于377 nm。其中,TAZ单层器件的EL光谱中NUV光占比达到79.1%,而TAZ叠层器件的EL光谱中NUV光占比达到79.6%,二者差别不

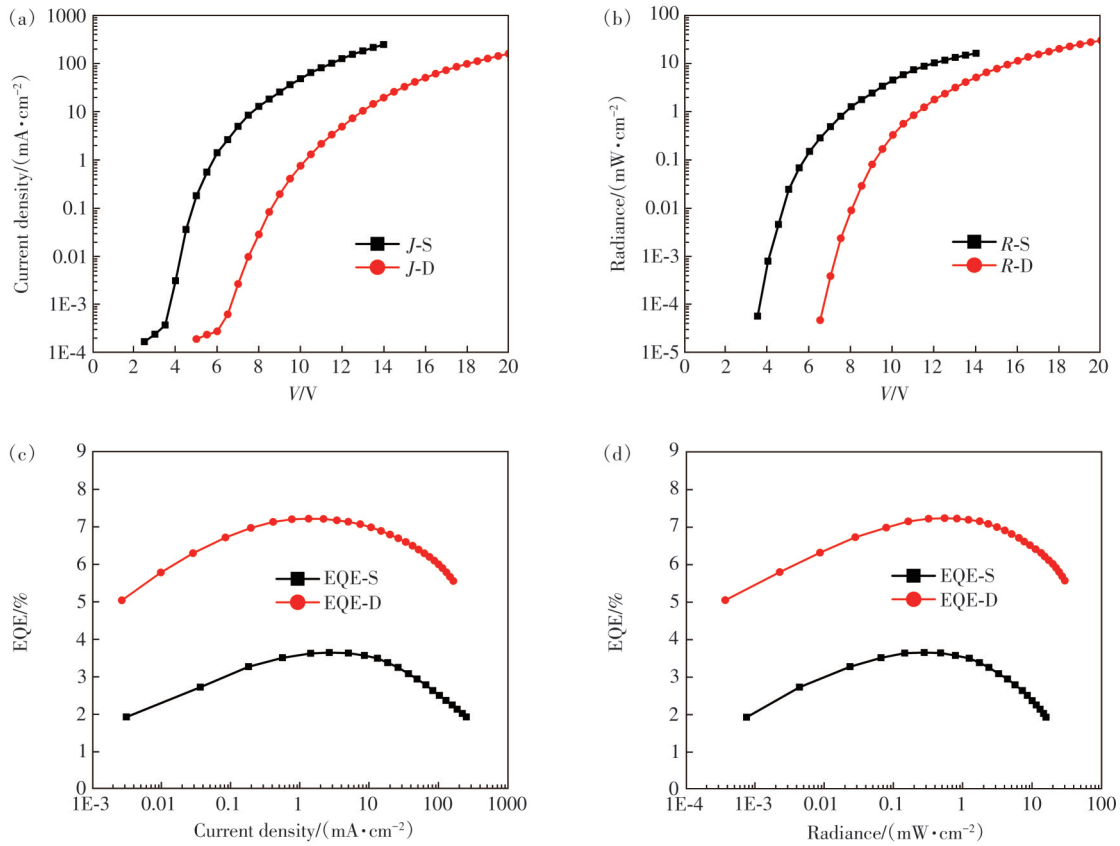


图 5 单层(S)与叠层(D)TAZ器件的性能对比:(a) J - V 曲线,(b) R - V 曲线,(c)EQE- J 曲线,(d)EQE- R 曲线

Fig.5 Performance comparison of single (S) and tandem (D) TAZ devices: (a) J - V curves, (b) R - V curves, (c)EQE- J curves, (d)EQE- R curves

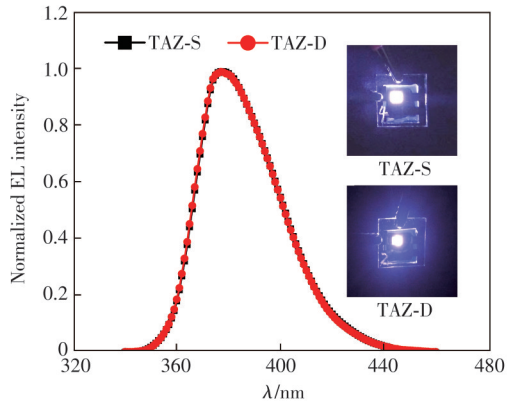


图 6 单层(S)与叠层(D)TAZ器件的EL光谱与发光照片

Fig.6 EL spectra and luminescence pictures of single (S) and tandem (D) TAZ devices

大,前述的微腔效应不明显。图6中的插图展示了两个器件的发光照片。由于二者的EL谱线形

状基本相似,故两个器件在视觉效果上都呈现明亮的蓝紫色。

表1对基于BCPO与TAZ发光材料的单层和叠层器件的性能进行了总结。其中 P_{NUV} 表示器件EL光谱中近紫外部分($\lambda < 400 \text{ nm}$)的占比。与单层器件相比,叠层器件具有合理的器件结构设计、较小的工作电流密度、均衡的载流子传输等优势,因而能展现出更佳电致发光效率和更大的辐射功率输出。虽然BCPO叠层器件的 EQE_{max} 仅有5.73%,但得益于材料良好且均衡的电子/空穴导电性,器件在最大电流密度下可获得 $52.8 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 的最大辐射功率。相比之下,TAZ叠层器件由于空穴传输困难的缘故,导致其最大电流密度难以提高。尽管TAZ叠层器件的 EQE_{max} 可达7.21%,

表 1 单层与叠层器件的性能对比

Tab. 1 Performance comparison of single and tandem devices

器件名称	$\lambda_{\text{EL}}/\text{nm}$	V_{on}/V	$\text{EQE}_{\text{max}}/\%$	$J_{\text{max}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_{\text{max}}/(\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2})$	$P_{\text{NUV}}/\%$
BCPO-S	384	3.2	2.91	634.1	34.2	56.9
BCPO-D	384	6.0	5.73	341.7	52.8	60.5
TAZ-S	377	3.5	3.65	254.4	15.7	79.1
TAZ-D	377	6.5	7.21	164.5	29.4	79.6

但受制于电流密度小以及效率滚降明显等因素,器件只获得 29.4 mW/cm^2 的最大辐射功率。有关本工作与其他已有实验结果的比较,详见补充文件第 3、4 部分。有关本实验中器件外量子效率 EQE 的确定方法,详见补充文件第 5 部分。

3.4 单层与叠层 NUV-OLEDs 器件发光稳定性对比与分析

发展 NUV-OLEDs 的最终目标无疑是早日实现其商业化应用。因此,除了提高器件发光的辐射功率外,维持器件在长时间工作下的发光稳定性也是极其重要的要求,迄今对于 NUV-OLEDs 稳定性的研究仍然比较匮乏。一般来说,评估 OLEDs 的发光稳定性都是通过对器件进行加速老化实验,其中多采用恒压模式测量器件的 T_{50} 寿命,即器件的电致发光强度从某一初始值 L_0 下降到初始亮度的 50% 的过程所持续的时间。OLEDs 的老化机制基本分为非本征老化和本征老化^[29]。所谓非本征老化指的是由外部因素引起的器件发光失效,例如由于阳极基板不平整、微小颗粒引入造成的局部短路,或由于金属阴极表面微小孔洞导致的水氧入侵等。可以通过对器件进行封装、改善器件制备条件等手段从技术层面上有效抑制这些外部因素对器件寿命的影响。而本征老化指的是器件在施加电应力的条件下电致发光亮度逐渐下降的过程。

本实验分别测量了 4 个器件(BCPO-S、BCPO-D、TAZ-S、TAZ-D)在较低辐射功率下的发光 T_{50} 寿命。实验时,将 4 个器件的初始辐射功率都调至 2.0 mW/cm^2 ,而后保持恒定电压并测量器件发光随时间的衰减。由图 7 可见,当器件的辐射功率由 2.0 mW/cm^2 缓慢衰减至 1.0 mW/cm^2 时,BCPO

单层器件的发光 T_{50} 寿命约 58 h,而 BCPO 叠层器件的发光 T_{50} 寿命约 97 h,TAZ 单层器件的发光 T_{50} 寿命约 24 h,而 TAZ 叠层器件的发光 T_{50} 寿命约 43 h,叠层器件的发光稳定性均明显好于单层器件。对于具有多层结构的 OLEDs 来说,老化机制比较复杂,针对本实验的结果可以从有机材料的玻璃化转变温度(通常表示为 T_g 温度)与分子结构的稳定性两方面来具体分析。

一方面,为了提高 OLEDs 的发光稳定性应尽量使用 T_g 温度较高的有机材料。反之,若有机材料的 T_g 温度低(一般指 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下),当器件在持续通电时,有机薄膜内产生的焦耳热会导致局部晶化现象,引发膜面出现细微孔洞,这些孔洞既可阻碍薄膜内的电荷传输,也容易造成器件内的水、氧入侵,从而降低器件的稳定性。本实验中使用 TAPC($T_g \sim 78 \text{ }^\circ\text{C}$)作为空穴传输材料(空穴迁移率约 $1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$),使用 TmPyPB($T_g \sim 79 \text{ }^\circ\text{C}$)作为电子传输材料(电子迁移率约 $1.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$),虽然这两种材料都有非常好的电荷传输能力,但二者的玻璃化转变温度都不高,这对于提高器件的发光稳定性是个明显的制约因素。另外,BCPO 材料的 T_g 温度约 $137 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[27],而 TAZ 材料的 T_g 温度仅为 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[6],导致 TAZ 器件的发光稳定性明显差于 BCPO 器件。如前所述,叠层器件具有比单层器件更好的发光功率效率。当产生同样强度的发光时,叠层器件的驱动功率明显小于单层器件的驱动功率,因而叠层器件在通电状态下产生的焦耳热也明显小于单层器件,这对于减缓器件长时间工作时产生的有机层晶化现象是一个非常有利的因素,因而有助于提高器件的发光稳定性。

另一方面,器件的老化过程与有机分子中共价键结合的稳固程度密切相关。有机分子通常依靠 C—C、C—N、C—P、C—O 等共价键结合而成,当分子处于中性状态(分子上无电荷传输)时,分子中各主要共价键的结合能一般在 3.0 eV (对应光子的波长为 413 nm)左右或者更高,对于发光波长大于 400 nm 的可见光波段 OLEDs,它们的化学稳定性能够满足需要。然而,当有机分子上有电荷传输时,分子中某些共价键的结合能就会急剧降低,甚至会锐减至约 $1.0 \sim 2.0 \text{ eV}$ 之间^[30],当受到发光层发射的光子辐照时,极易发生化学键断裂而形成自由基。这一问题对 NUV-OLEDs 器件则更加严重,因为紫外光子的波长更短、能量更

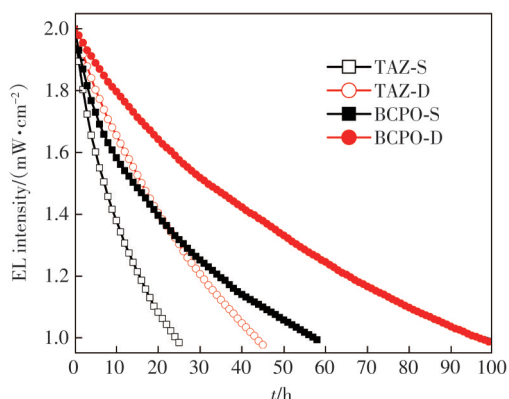


图7 单层(S)与叠层(D)器件的发光稳定性对比

Fig.7 Comparison of luminescence stability of single (S) and tandem (D) devices

高。发光层两侧的电荷传输层完全暴露于发光层发射的紫外光辐照之下,有机材料持续受到紫外光子的激发,极易通过光诱导氧化、裂解过程发生化学老化,导致分子失去电荷传输能力,令电荷传输层内的载流子迁移率降低,进而影响器件两侧的载流子传输平衡。有机分子在电化学老化或光化学老化过程中容易出现化学键断裂,是目前各种深蓝光、紫光、近紫外光 OLEDs 发光稳定性难以提高的最普遍和最主要的因素。与单层器件相比,叠层器件在产生同样强度的发光时,所需电流密度不到单层器件的一半,这样就减缓了电荷传输层的电化学老化和光化学老化过程的速度,使得器件的发光稳定性得到明显提高。由此亦可见,设计并合成导电性能好、带隙宽度大、 T_g 温度高($>100\text{ }^\circ\text{C}$)、化学键稳固的新材料,是提高 NUV-OLEDs 发光稳定性最根本的解决办法。

4 结 论

本研究设计并制备了基于宽带隙小分子 BCPO 和 TAZ 的单层与叠层 NUV-OLEDs,以

HATCN/TAPC 双层结构作为叠层 NUV-OLEDs 的电荷生成层,有效降低了器件内阻和启亮电压,提高了器件的电致发光效率和辐射功率。具体来说,BCPO 单层器件实现了 2.91% 的最大外量子效率(EQE_{max})和 $34.2\text{ mW}/\text{cm}^2$ 的最大辐射功率(R_{max}),发射峰位波长 384 nm,NUV 光占比 56.9%。而 BCPO 叠层器件的 EQE_{max} 提升至 5.73%, R_{max} 达到 $52.8\text{ mW}/\text{cm}^2$,NUV 光占比增至 60.5%。TAZ 单层器件的 EQE_{max} 为 3.65%, R_{max} 为 $15.7\text{ mW}/\text{cm}^2$,发射峰位波长 377 nm,NUV 光占比 79.1%。而 TAZ 叠层器件的 EQE_{max} 提升至 7.21%, R_{max} 达到 $29.4\text{ mW}/\text{cm}^2$,NUV 光占比略增至 79.6%。叠层器件在恒压老化测试中显示出比单层器件更好的发光稳定性,这主要归因于其可以在较低电流密度下工作,减缓了电荷传输层的老化速度。

本文补充文件和专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20240293>

参 考 文 献:

- [1] 杨文静,孙玥,叶丹,等. 废弃荧光灯汞污染及其环境健康风险管理对策 [J]. 环境与健康杂志, 2017, 34(12): 1100-1102.
YANG W J, SUN Y, YE D, *et al.* Mercury pollution from discarded fluorescent lamps and its environmental health risk management strategies [J]. *J. Environ. Health*, 2017, 34(12): 1100-1102. (in Chinese)
- [2] LI Z G, JIA P Q, ZHAO F, *et al.* Mercury pollution, treatment and solutions in spent fluorescent lamps in mainland China [J]. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2018, 15(12): 2766.
- [3] 姜敬丽,黎刚刚,王志明,等. 紫外/深蓝 OLED 发光材料研究进展 [J]. 发光学报, 2023, 44(1): 37-60.
LOU J L, LI G G, WANG Z M, *et al.* Progress of ultraviolet/deep-blue OLED luminescent materials [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(1): 37-60. (in Chinese)
- [4] 王瀚洋,朱元辉,谢凤鸣,等. 紫外和近紫外有机电致发光二极管研究进展 [J]. 发光学报, 2023, 44(1): 140-162.
WANG H Y, ZHU Y Y, XIE F M, *et al.* Recent progress of ultraviolet and near-ultraviolet organic light-emitting diodes [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(1): 140-162. (in Chinese)
- [5] LIU H C, BAI Q, YAO L, *et al.* Highly efficient near ultraviolet organic light-emitting diode based on a *meta*-linked donor-acceptor molecule [J]. *Chem. Sci.*, 2015, 6(7): 3797-3804.
- [6] ZHANG X W, YOU F J, LIU S Q, *et al.* Exceeding 4% external quantum efficiency in ultraviolet organic light-emitting diode using PEDOT:PSS/MoO_x double-stacked hole injection layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2017, 110(4): 043301.
- [7] XUE S F, QIU X, YING S A, *et al.* Highly efficient nondoped near-ultraviolet electroluminescence with an external quantum efficiency greater than 6.5% based on a carbazole-triazole hybrid molecule with high and balanced charge mobility [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2017, 5(21): 1700747.
- [8] LIN J, GUO X Y, LV Y, *et al.* Highly efficient microcavity organic light-emitting devices with narrow-band pure UV emission [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(9): 10717-10726.
- [9] LEE H L, CHUNG W J, LEE J Y. Narrowband and pure violet organic emitter with a full width at half maximum of 14 nm

- and y color coordinate of below 0.02 [J]. *Small*, 2020, 16(14): 1907569.
- [10] LUO Y J, LI S B, ZHAO Y H, *et al.* An ultraviolet thermally activated delayed fluorescence OLED with total external quantum efficiency over 9% [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(32): 2001248.
- [11] ZOU S N, CHEN X, YANG S Y, *et al.* Efficient violet organic light-emitting diodes with CIE y of 0.02 based on Spiro skeleton [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(24): 2001074.
- [12] ZHANG H, LI G G, GUO X M, *et al.* High-performance ultraviolet organic light-emitting diode enabled by high-lying reverse intersystem crossing [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60(41): 22241-22247.
- [13] LI G G, LI B X, ZHANG H, *et al.* Efficient ultraviolet organic light-emitting diodes with a CIE y of 0.04 and negligible efficiency roll-off [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(8): 10627-10636.
- [14] CHEN J K, LIU H, GUO J J, *et al.* Robust luminescent molecules with high-level reverse intersystem crossing for efficient near ultraviolet organic light-emitting diodes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(10): e202116810.
- [15] ZHONG Z T, ZHU X Y, WANG X H, *et al.* High steric-hindrance windmill-type molecules for efficient ultraviolet to pure-blue organic light-emitting diodes *via* hybridized local and charge-transfer excited-state [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(26): 2112969.
- [16] PENG L, LV J C, XIAO S, *et al.* High-performance non-doped near ultraviolet OLEDs with the EQE \sim 6% and CIE y \sim 0.03 from high-lying reverse intersystem crossing [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 450(4): 138339.
- [17] GUO X C, LI G G, LOU J L, *et al.* New-fashioned universal and functional host-material from a near-ultraviolet organic emitter for high-efficiency organic light-emitting diodes with low efficiency roll-offs [J]. *Small*, 2022, 18(41): 2204029.
- [18] MA P, CHEN Y Y, MAN Y, *et al.* High-efficiency ultraviolet electroluminescence from multi-resonance phosphine oxide polycyclic aromatics [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63(5): e202316479.
- [19] LI G J, XU K W, ZHENG J B, *et al.* High-performance ultraviolet organic light-emitting diodes enabled by double boron-oxygen-embedded benzo[m]tetraphene emitters [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2024, 146(2): 1667-1680.
- [20] ZHANG K, ZHOU Z X, LIU D H, *et al.* Boosting external quantum efficiency to 12.0% of an ultraviolet OLED by engineering the horizontal dipole orientation of a hot exciton emitter [J]. *Angew. Chem.*, 2024, 63(3): e202407502.
- [21] ZHONG Z T, LIU Z S, WANG X H, *et al.* Weak-conjugation linked donor-acceptor emitters for efficient near-ultraviolet organic light-emitting diodes with narrowed full width at half maximum [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2023, 11(46): 16271-16279.
- [22] 任兴, 于宏宇, 张勇. 基于 BCPO 发光材料近紫外有机发光二极管的电致发光效率与稳定性 [J]. *物理学报*, 2024, 73(4): 047801.
REN X, YU H Y, ZHANG Y. Electroluminescence efficiency and stability of near ultraviolet organic light-emitting diodes based on BCPO luminous materials [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2024, 73(4): 047801. (in Chinese)
- [23] GUO Q X, DAI Y F, SUN Q, *et al.* Properties of highly efficient charge generation and transport of multialternating organic heterojunctions and its application in organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Electron. Mater.*, 2018, 4(9): 1800177.
- [24] DAI Y F, ZHANG H M, ZHANG Z Q, *et al.* Highly efficient and stable tandem organic light-emitting devices based on HAT-CN/HAT-CN:TAPC/TAPC as a charge generation layer [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3(26): 6809-6814.
- [25] SASABE H, MINAMOTO K, PU Y J, *et al.* Ultra high-efficiency multi-photon emission blue phosphorescent OLEDs with external quantum efficiency exceeding 40% [J]. *Org. Electron.*, 2012, 13(11): 2615-2619.
- [26] SUN H D, CHEN Y H, ZHU L P, *et al.* Realization of optimal interconnector for tandem organic light-emitting diodes with record efficiency [J]. *Adv. Electron. Mater.*, 2015, 1(11): 1500176.
- [27] CHOU H H, CHENG C H. A highly efficient universal bipolar host for blue, green, and red phosphorescent OLEDs [J]. *Adv. Mater.*, 2010, 22(22): 2468-2471.
- [28] 廖良生, 王强, 李述汤. 高效叠层有机发光二极管及其制备技术 [J]. *中国材料进展*, 2018, 37(10): 745-755.
LIAO L S, WANG Q, LI S T. High-efficiency tandem organic light-emitting diodes and their fabrication techniques [J]. *Mater. China*, 2018, 37(10): 745-755.
- [29] 牛泉, 郝洪敏, 林雯欣, 等. 有机发光二极管老化机制 [J]. *发光学报*, 2023, 44(1): 186-197.
NIU Q, HAO H M, LIN W X, *et al.* Degradation mechanism of organic light-emitting diodes [J] *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(1): 186-197. (in Chinese)

- [30] SONG W, LEE J Y. Degradation mechanism and lifetime improvement strategy for blue phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2017, 5(9): 1600901.



于宏宇(1999-),男,湖北仙桃人,硕士研究生,2022年于中国地质大学获得学士学位,主要从事近紫外发光器件的研究。

E-mail: yuhongyu2022@163.com



张勇(1974-),男,天津人,博士,教授,2005年于美国达特茅斯学院获得博士学位,主要从事有机发光材料与器件、量子点发光器件的研究。

E-mail: yzh6127@swu.edu.cn