

基于 mCPPO1 掺杂 26DCzPPy 的近紫外有机发光二极管

李昶兴 张勇 李国庆[†]

(西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715)

[†] 通讯作者(E-mail: gqli@swu.edu.cn Tel: +86-13436025440)

第一作者(E-mail: 2523092018@qq.com)

摘要

当前对有机发光二极管(OLEDs)的研究主要聚焦于可见光性能的提升,近紫外发光器件仍处于起步阶段,其发光效率、性能稳定性和载流子平衡等问题亟待突破。近紫外 OLEDs 面临可选材料少,宽带隙对激子的形成和复合效率构成更多制约,以及载流子注入传输不平衡等关键挑战。本研究通过调控 2,6-双[3-(9H-咔唑-9-基)苯基]吡啶(26DCzPPy)在 9-[3-(9H-咔唑-9-基)苯基]-3-(二苯基磷氧基)-9H-咔唑(mCPPO1)中的掺杂浓度(5-20 wt%),寻找近紫外有机发光二极管(NUV-OLEDs)载流子平衡与激子利用率的优化方案,得到电致发光峰位波长在 374 nm 左右的 NUV-OLEDs 器件,实现了 3.56%的最大外量子效率(EQE_{max}),最大辐射功率达到 57.84 mW·cm⁻²,发射光谱中波长位于 400 nm 以下的能量占比达到 68.37%,相较于未掺杂器件,器件稳定性得到了大幅提高。单极器件分析表明,适当的掺杂可以有效改善发光层两种载流子密度的平衡,从而验证了掺杂提高发光效率策略在近紫外波段的适用性。

关键词: 近紫外有机发光二极管, 掺杂, 外量子效率, 载流子平衡

PACS: 33.50.-j, 78.60.Fi, 78.55.-m, 85.60.Jb

1 引言

有机电致发光二极管(Organic Light-emitting Devices, OLEDs)作为一种新兴固态光源,凭借能够实现柔性显示以及优异的画面清晰度等优势,逐渐成为显示技术领域的主流发展方向^[1-5]。随着 OLEDs 技术的进步,发光波长也逐步拓展至可见光以外的红外与紫外波段^[6-8]。其中,近紫外有机电致发光二极管(Near Ultraviolet OLED, NUV-OLEDs)在消毒杀菌、净化水质、紫外通信等领域有重要的应用价值^[9-11]。目前市场上紫外光源依然主要以紫外 LEDs 和高压汞灯为主,但 OLEDs 与这些光源相比,在低温制备、柔性集成、大面积面光源构筑以及发射波长可设计等方面具有明显特点,因此在可穿戴紫外光源、片上激发源和轻量化光电系统中仍具有独特应用潜力^[12]。同时,尽管有机材料在紫外辐照下更易发生光氧化、键断裂和界面退化,但这并不意味着有机紫外发光器件不可行;已有研究表明,通过选用宽带隙、高刚性且光化学稳定性较好的有机材料,并结合高纯度制备与高阻隔封装等手段,可在一定程度上抑制高能光子诱导的退化,提升器件稳定性^[13-14]。

由于带隙宽,能够实现高效近紫外发光的有机半导体材料较少,且发光效率不高。这类材料的空穴迁移率普遍高于电子迁移率,造成从阳极注入的空穴能够快速到达发光层,而电子注入却传输不畅。这种失衡会导致大量空穴未经复合便进入阴极,或者在发光层与电子传输层的界面处发生堆积,引发严重的激子淬灭,从而降低器件效率^[15]。引入空穴阻挡层,辅以优化各功能层间的能级匹配等手段,可以在一定程度上改善这一问题,但器件结构变复杂,工艺难度加大。

为了提高器件的发光性能,除了合成载流子迁移率更加平衡的宽带隙材料,还可以改进器件结构。其中一种有效的策略是设计掺杂空穴传输材料、掺杂电子传输材料,或掺杂双极传输材料,以改善载流子平衡并扩大载流子复合区^[16-19]。本研究尝试用 9-[3-(9H-吡唑-9-基)苯基]-3-(二苯基磷氧基)-9H-吡唑(mCPPO1)作为掺杂双极传输材料。因分子中同时包含空穴传输单元(吡唑)和电子传输单元(苯

基磷氧), mCPPO1 常被用作高性能深蓝磷光 OLEDs 的双极性主体材料。Lee JY 等首次借此实现了外量子效率(External Quantum Efficiency, EQE, 指器件发射光子数占注入载流子数的百分比)超过 20%, 且在超高亮度下滚降极小的深蓝磷光 OLEDs [20]。其成功的关键在于 mCPPO1 分子内最高占据分子轨道(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)与最低未占据分子轨道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)的分离分布, 以及其优异的空穴和电子双极传输能力。Wang 等[21]采用 mCPPO1-TcTa[4,4',4''-三(咪唑-9-基)三苯胺]共主体, 再引入二[2-(5-氰基-4,6-二氟苯基)吡啶-C2,N)]吡啶甲酰合铱(FCNIrPic)作为第二客体, 通过溶液加工制备蓝磷光 OLEDs, 有效平衡了载流子并抑制了激子淬灭, 也提升了器件效率。从这些文献可以看出, mCPPO1 确实具有优异的双极传输特性。另外, 薄膜状态的 mCPPO1 能在 374 nm 附近发射近紫外荧光[22]。这就为制作 NUV-OLEDs 提供了可能, 实现的关键在于能否控制好载流子传输率。如果能找到一种或几种合适的材料掺杂到 mCPPO1 中实现这一目标, 就有望让 mCPPO1 在近紫外波段实现高效率发光。

为了实现这一构想, 还需要一种能与 mCPPO1 形成高效能量传递, 同时其本身载流子传输特性可与 mCPPO1 产生互补或协同作用的材料。2,6-双[3-(9H-咪唑-9-基)苯基]吡啶(26DCzPPy)是一种经典的双极性材料, 它具有与 mCPPO1 相近的 HOMO 和 LOMO 能级, 咪唑基团提供空穴传输能力, 吡啶基团提供电子传输能力, 被广泛用于蓝色磷光及激基复合物发光器件中[20]。26DCzPPy 能与多种给体材料形成高效的激基复合物[23], 表明其兼容性较好。以 mCPPO1 作为发光材料, 掺杂不同浓度的 26DCzPPy 形成掺杂薄膜, 就可以作为 NUV-OLEDs 的发光层。与纯 mCPPO1 相比, 掺杂薄膜电子传输能力提高, 能够有效解决电子在

发光层-电子传输层界面堆积的问题。同时依靠电子传输速率增强来改善发光层的载流子平衡，从而提高器件的发光效率。

2 器件的制备与测量

OLED 器件的发光机制为在外加偏压驱动下，从阳极和阴极分别向器件内注入空穴与电子，两种载流子各自经对应的注入层与传输层定向迁移，最终在发光层(Emitting Material Layer, EML)中相遇形成激子，使发光分子处于激发态。随后，激发态分子跃迁返回基态，并以光子形式释放能量，实现光辐射输出。所以，OLEDs 结构通常包含阳极、阴极及多层有机功能薄膜。本研究用 mCPPO1 作为发光层，因其 HOMO 能级较深，为避免器件结构过于复杂，用紫外臭氧清洗机对玻璃基片上已经镀好的氧化铟锡(Indium tin oxide, ITO)表面进行处理 5 分钟，提高功函数，优化空穴注入效果，并将其作为阳极兼空穴注入材料。除了发光层 mCPPO1，其他有机层包括：空穴传输层聚乙烯吡啶(PVK)、空穴传输阶梯兼电子阻挡层 3,3'-二(9H-吡啶-9-基)联苯(mCBP)、掺杂材料 26DCzPPy、电子传输兼空穴阻挡层 3,3'-[5'-[3-(3-吡啶基)苯基][1,1':3',1''-三联苯]-3,3''-二基]二吡啶(TmPyPb)、电子注入层 8-羟基喹啉-锂(Liq)。所有材料在使用前都经过真空升华提纯处理，纯度均高于 99%。

在洁净高真空($< 2 \times 10^{-4}$ Pa)环境下，各层用热蒸镀工艺依次沉积在经过预先清洗及紫外-臭氧处理的玻璃/ITO 基板上。除 PVK 外，各有机功能层及金属阴极均通过掩膜板蒸镀。首先制备了发光层为纯 mCPPO1 的器件 ITO/PVK(30 nm)/mCBP(10 nm)/mCPPO1(35 nm)/TmPyPb(30 nm)/Liq(2 nm)/Al(120 nm)。26DCzPPy 的 HOMO 能级与 mCBP 相近，可以替代 mCBP 作为空穴传输阶梯使用。所以掺杂器件结构为 ITO/PVK(30 nm)/26DCzPPy(x wt%):mCPPO1(35

nm)/TmPyPb(30 nm)/Liq(2 nm)/Al(120 nm), 其中 $x = 5, 10, 15, 20$, 代表 26DCzPPy 在 mCPPO1 中的掺杂质量比。

为研究掺杂对载流子传输的影响, 还制备了单极器件, 包括空穴-only 器件 ITO/PVK(30 nm)/mCBP(10 nm)/mCPPO1(35 nm)/MoO₃(1.5 nm)/Al(120 nm) 和 ITO/PVK(30 nm)/26DCzPPy(x wt%):mCPPO1(35 nm)/MoO₃(1.5 nm)/Al(120 nm), 三氧化钼(MoO₃)层用于有效阻挡电子注入; 电子-only 器件 ITO/PEIE(20 nm)/EML/TmPyPB(30 nm)/Liq(2.5 nm)/Al(120 nm), TmPyPB 作为电子注入与传输层, 并阻挡空穴。在单极器件中 EML 为 mCPPO1(35 nm)和 26DCzPPy(x wt%):mCPPO1(35 nm)。

OLEDs 性能测量包括电压(V)-电流密度(J)-辐射功率(R)-外量子效率(EQE)曲线, 稳态光致发光(Photo Luminescence, PL)光谱, 电致发光(Electroluminescence, EL)光谱, 以及瞬态荧光(Transient Fluorescence)衰减曲线。

3 结果与讨论

3.1 发光性能分析

在 NUV-OLEDs 中, 由于近紫外光的光子能量较大, 所以要选择带隙宽度较大的功能层材料来避免发射光被两侧电荷传输材料和掺杂材料吸收。因此, 许多在红绿蓝光 OLEDs 中使用的电荷传输材料在 NUV-OLEDs 中不再适用。

表 1 为实验所用电荷传输材料的能级位置、带隙宽度以及玻璃化转变温度等参数。三种电荷传输材料的带隙宽度都比较大, 适合用在基于 mCPPO1 的 NUV-OLEDs 中。图 1 为 PVK、mCBP、TmPyPb、26DCzPPy 薄膜的吸收光谱, 以及 mCPPO1 薄膜的 PL 发射光谱。可以看出, PVK、mCBP、TmPyPb 和 26DCzPPy 薄膜的吸收光谱与 mCPPO1 薄膜发射光谱的重叠很少。那么选用这

几种材料作为功能层材料，基于 mCPPO1 器件的近紫外光发射损失就会较少。

表 1 实验所用传输材料相关参数

Table 1. Key parameters of transport materials used in this research

材料名称	$E_{\text{HOMO}}/E_{\text{LUMO}}$ (eV)	E_{g} (eV)	μ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	T_{g} ($^{\circ}\text{C}$)
PVK	-5.8/-2.3	3.5	2.5×10^{-6}	200
mCBP	-6.0/-2.4	3.6	1.0×10^{-5}	92
TmPyPb	-6.7/-2.7	4.0	1.0×10^{-3}	79

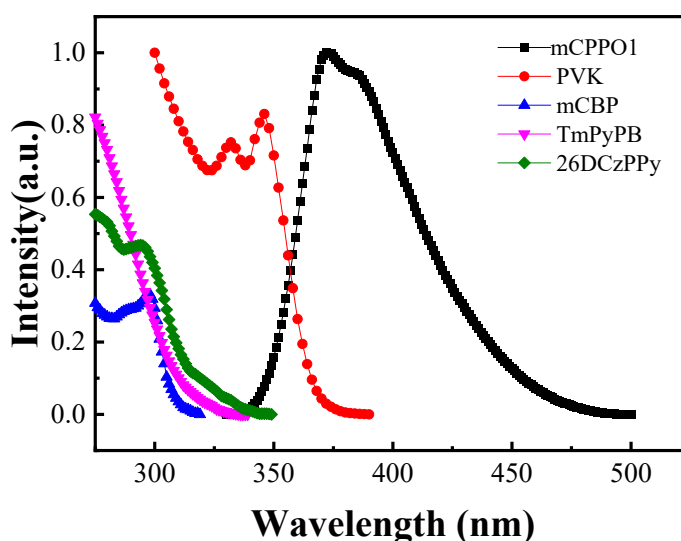


图 1 PVK、mCBP、TmPyPB、26DCzPPy 薄膜的吸收光谱和 mCPPO1 薄膜的发射光谱
Figure 1. Absorption spectra of PVK, mCBP, TmPyPB, 26DCzPPy thin films, and emission spectrum of mCPPO1 film.

图 2 为基于纯 mCPPO1 器件的 EL 光谱(a), J - R - V 曲线(b), EQE- J 曲线(c), 以及器件内各层的能级示意图(d)。研究可见光波段的 OLEDs, 通常用亮度 (Luminance)来表示器件的 EL 强度。但 NUV-OLEDs 很大一部分发射光谱位于波长 400 nm 以下的紫外光区, 用亮度表示电致发光能力不太适宜, 因此本实验改用辐射功率 R 来表示。基于各层 HOMO/LUMO 匹配关系, 空穴由阳极侧 PVK/mCBP 逐级注入至发光层, 电子由阴极侧经 Liq/TmPyPB 注入并在发光层空穴复合, 从而实现近紫外发射。

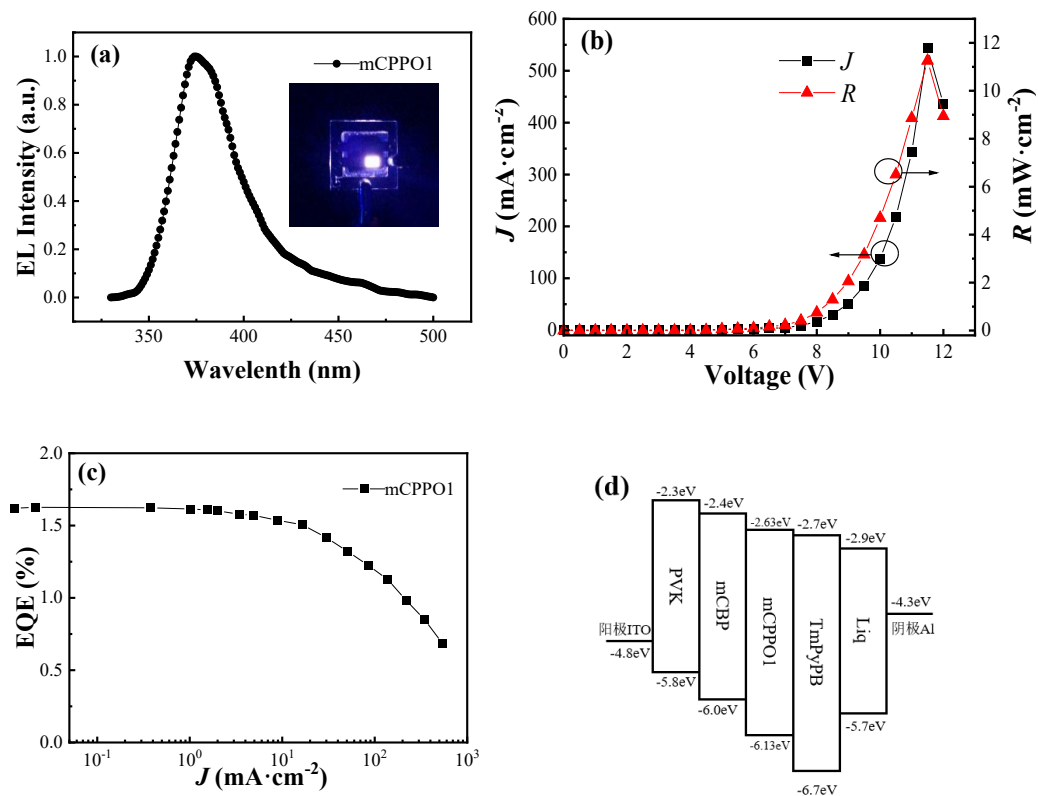


图 2 纯 mCPPO1 器件的 EL 光谱(a), J - V - R 曲线(b), EQE - J 曲线(c), 以及器件能级 (d)

Figure 2. (a) Electroluminescence (EL) spectra and photographs of undoped mCPPO1 device; (b) J - V - R characteristics; (c) EQE - J characteristics; and (d) its schematic energy-level diagram.

如图 2a 所示, 器件在外加电压升高后能够实现稳定的电致发光, EL 峰值位于 374 nm, 峰形与 PL 光谱基本一致, 并且在工作电压范围内未观察到显著的长波寄生发射, 说明 mCPPO1 用于近紫外发光可行。然而, 其电学与效率特性(图 2b 和 c)不理想。器件的启亮电压(Turn-on Voltage, V_{on} 本研究中定义为辐射功率达到 0.01 mW/cm^2 所需电压)高达 4.5 V, 表明电荷注入存在较高势垒。最大辐射功率只有 11.26 mW/cm^2 , 最大外量子效率(EQE_{max})为 1.6%。随着电流密度增加, 效率滚降严重。电流密度达峰值 $543.11 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, EQE 已衰减至初始值的 40% 以下。

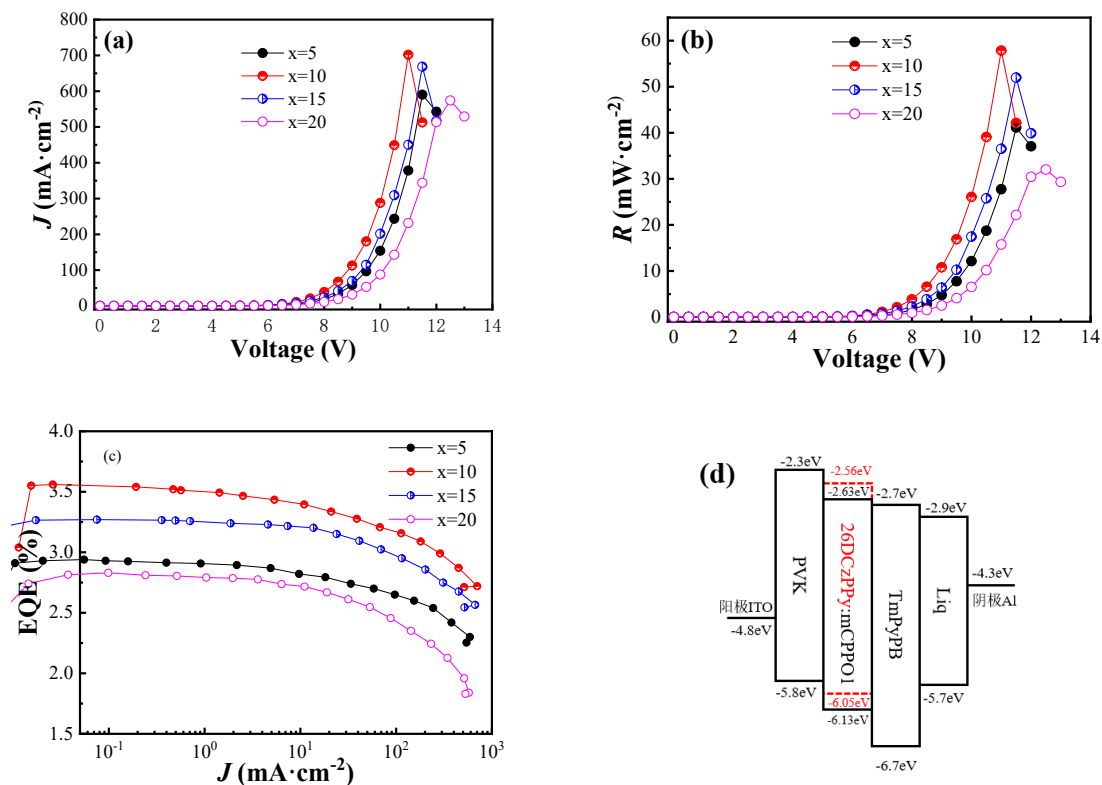


图3 不同发光层器件的 J - V 曲线(a), R - V 曲线(b), EQE- J 曲线(c), 以及器件能级(d)
 Figure 3. characteristic comparison of J - V s(a), R - V (b), EQE- J (c) for devices with different emitting layers, and schematic energy-level diagram(d).

为了改善电学与效率特性, 引入 26DCzPPy(x wt%):mCPPO1 掺杂体系($x = 5, 10, 15, 20$), 结果见图 3。如图 3a 所示, 相较于纯 mCPPO1 器件, 掺杂后器件的峰值电流都有提升, 说明掺杂降低了内阻。随着 x 从 5 增至 10, 器件电流密度进一步提升, 电流密度峰值达到 $701.8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 导电性变得更好。但掺杂浓度继续提高至 15 wt% 与 20 wt%, 电流密度峰值反而回落, 可能是因为过多的掺杂引入了额外的输运阻碍, 电荷贯穿能力被削弱。

对比 R - V 曲线(图 3b)可知, 相较于纯 mCPPO1 器件, 掺杂器件的峰值辐射功率都得到了提高。器件的辐射功率随着掺杂浓度的提升先升再降, 与电流密度变化规律相似。掺杂浓度为 10 wt%, 辐射功率峰值达到 $57.84 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 表明此条件下载流子的注入与复合效率达到最优平衡。随着掺杂浓度增高至 15 wt%和 20 wt%, 辐射功率出现明显下降, 与 J - V 曲线的变化趋势一致, 反映出较高浓度

的掺杂可能导致过多的载流子积累，增加了非辐射复合通道，或加剧了聚集态的形成，导致发光效率下降。

26DCzPPy 的掺杂浓度由 5 wt% 提升至 10 wt%，EQE 提升(见图 3c)， EQE_{max} 达到最佳值(3.56%)。掺杂浓度由 10 wt% 增至 15 wt%，器件行为开始偏离正向趋势。峰值电流密度下降至 $668.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，峰值发光功率轻微下滑至 $51.97 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，最大外量子效率 EQE_{max} 为 3.27%。这表明，高浓度掺杂下载流子平衡被打破，削弱了辐射复合效率，电流密度发光功率下降。掺杂浓度进一步增至 20 wt%，器件性能恶化更加明显。峰值电流密度降至 $574.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，峰值发光功率跌落至 $32.01 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，最大外量子效率 EQE_{max} 也降低到 2.83%。此时，过量的 26DCzPPy 掺杂使得分子间相互作用增强，造成非辐射损耗路径激增。综合比较电流输出、发光功率与外量子效率三个关键指标，可确定 10 wt% 为最佳掺杂浓度。

表 2 具有不同发光层器件的性能对比

Table 2. Performance comparison of devices with different emitting layers.

发光层	V_{on} (V)	R_{max} ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)	EQE_{max} (%)
mCPPO1	4.5	11.26	1.6
26DCzPPy(5 wt%):mCPPO1	3.5	41.14	2.94
26DCzPPy(10 wt%):mCPPO1	3.5	57.84	3.56
26DCzPPy(15 wt%):mCPPO1	4.0	51.97	3.27
26DCzPPy(20 wt%):mVPPO1	4.0	32.01	2.83

图 4 对比了具有不同发光层器件在 8 V 电压下的电致发光光谱图，曲线从上往下依次是 $x = 10, 15, 5, 20$ 和纯 mCPPO1。谱图将纯 mCPPO1 器件的最大发光强度为 1，做了归一化处理。随着 26DCzPPy 掺杂浓度由 0 增加至 20 wt%，器件的电致发光光谱整体形貌基本保持一致，主发射峰位置几乎不发生变化，均位于约 374 nm 附近，表明 26DCzPPy 掺杂并未改变发光中心，器件发射仍主要来源于 mCPPO1。相比未掺杂器件，10 wt% 掺杂器件的发光强度最高，5 wt%、15 wt%

和 20 wt%掺杂器件次之。说明 26DCzPPy 掺杂主要影响了 mCPPO1 周围的局域环境及载流子复合行为，而未引入新的发光通道。

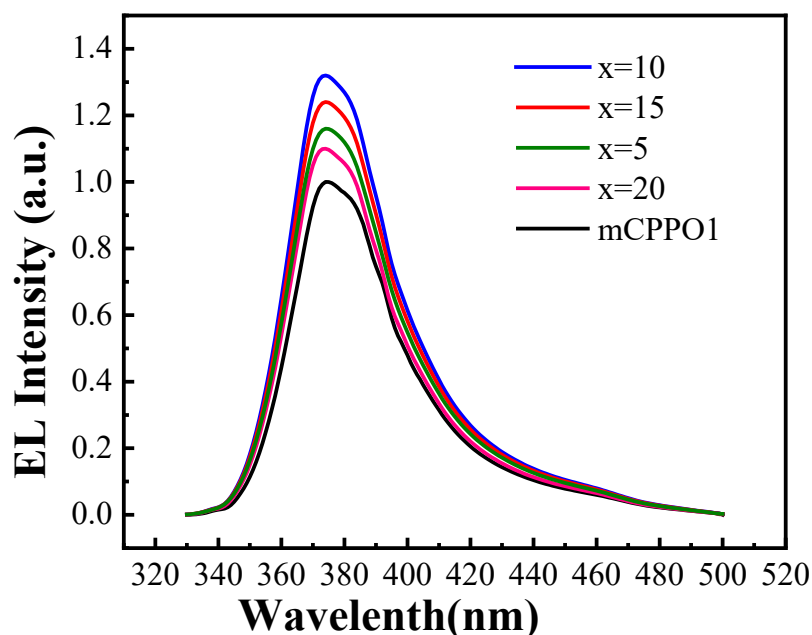


图 4 不同发光层器件电致发光光谱

Figure 4 Electroluminescence spectra of devices with different light-emitting layers

3.2 掺杂对电荷平衡与激子行为的调控作用

为了解释掺杂剂对发光层中载流子平衡的作用机理，构筑了单极空穴和单极电子器件，对比其 $J-V$ 特性变化，结果见图 5。可以看出，纯 mCPPO1 发光层器件中，单空穴器件的电流在全电压范围内显著高于单电子器件，单空穴器件的最大电流密度为 $1.74 \times 10^3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，单电子器件的最大电流密度为 $2.16 \times 10^2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，说明器件在工作过程中空穴占优，电子不足。这意味着电子输运更可能是限制有效复合与效率提升的关键。

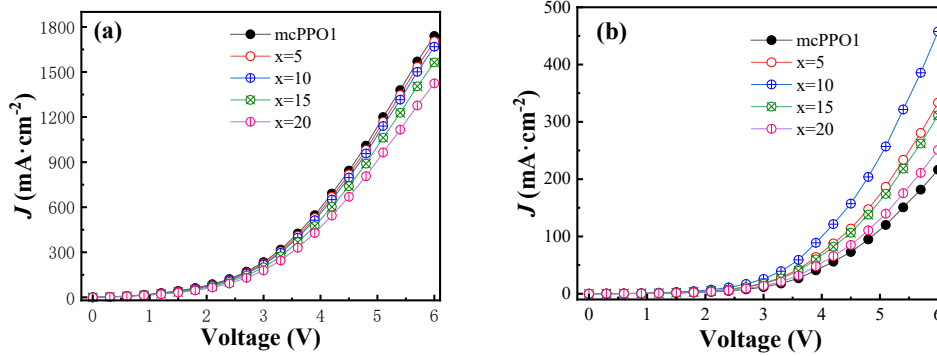


图 5 不同发光层单空穴器件(a)和单电子器件(b)的 J - V 曲线
 Figure 5. J - V characteristics of hole-only devices(a) and electron-only devices(b) with different emitting layers.

如图 5a 所示，当引入 26DCzPPy 作为掺杂剂后，随着掺杂浓度的增加，最大电流密度呈现缓慢下降的趋势，当掺杂浓度为 20 wt % 时，最大电流密度下降到 $1.49 \times 10^3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，说明掺杂带来的稀释效应与分子无序度上升使空穴有效迁移率略受抑制。单极电子器件的电流密度则展示了截然不同的变化趋势(见图 5b)。掺杂浓度为 5 wt %，最大电流密度上升为 $3.33 \times 10^2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。掺杂浓度增加至 10 wt %，最大电流密度进一步上升到 $4.57 \times 10^2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，即 26DCzPPy 较强的电子传输速率使得器件整体电子传输速率得到优化。但是把掺杂浓度增加至 15 wt % 和 20 wt %，发光层内的能级无序增加，电子传输通道连通性变差，器件最大电流密度转而下降。掺杂浓度 20 wt % 时， J - V 曲线已经与未掺杂器件接近。

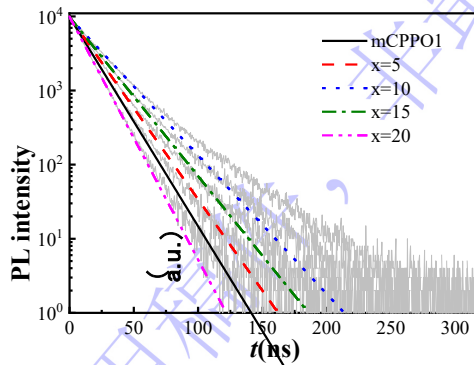


图 6 不同发光层器件时间分辨光致发光光谱指数衰减函数拟合
 Figure 6. Exponential decay fitting of time-resolved photoluminescence (TRPL) spectra for devices with different emitting layers.

为了分析激子寿命，对不同发光层器件进行时间分辨光致发光光谱测试，并采用指数衰减函数对发光衰减曲线的前几十纳秒范围进行拟合(该区间的发光衰减最快，是决定激子寿命的主要部分)，结果见图 6。拟合公式为

$$I(t) = I_0 e^{-(k_r+k_{nr})t} = I_0 e^{-t/\tau}$$

式中 I_0 为初始发光强度， k_r 为辐射复合速率， k_{nr} 为非辐射复合速率， $\tau = 1/(k_r+k_{nr})$ 为激子寿命。通过指数衰减函数拟合，得到不同样品的 τ 值见表 3。

表 3 具有不同发光层的激子寿命
Table 3. Exciton lifetimes of devices with different emissive layers

发光层	τ (ns)
纯 mCPPO1 薄膜	15.38
5 wt% 26DCzPPy 掺杂薄膜	17.65
10 wt% 26DCzPPy 掺杂薄膜	23.28
15 wt% 26DCzPPy 掺杂薄膜	20.25
20 wt% 26DCzPPy	13.26

纯 mCPPO1 薄膜器件的 τ (15.38 ns)代表 mCPPO1 的本征荧光衰减速率(辐射与非辐射的总和)。5 wt%和 10 wt%掺杂时，寿命分别增加到 17.65 ns 和 23.28 ns，说明 26DCzPPy 的引入并没有带来更强的额外淬灭，反而降低了非辐射衰减所占的比例。结合单极器件的规律，26DCzPPy 的双极性会调节局部电荷分布，使得器件工作时更不容易因空穴载流子过量造成极化子积累。由此，在薄膜瞬态荧光衰减图谱里就体现为局域电场内非辐射通道被抑制，激子平均存活时间变长。10 wt%掺杂附近，不仅电学上电子与空穴传输更接近匹配，光物理上激子损耗也更接近最小。所以，在 10 wt%掺杂时激子寿命达到最大。掺杂量继续提高，体系开始出现更强的能级无序与局域态，甚至可能伴随局部聚集或微相分离，使得电荷更易局域化并在特定区域堆积。这不仅会在电学上表现为传输受阻(单极电子器件电流密度下降)，也会在光物理上显著增强激子与极化子的非辐射淬灭通

道，从而导致寿命从 15 wt%起逐步回落，并在 20 wt%时短于纯 mCPPO1 薄膜。

前面的测试中我们可以发现，在最佳掺杂浓度下的器件，当外量子效率达到最大值时，相较于纯 mCPPO1 器件，其外量子效率随电流密度升高而降低的趋势更小。因此，我们对纯 mCPPO1 器件和 x wt% 26DCzPPy 掺杂薄膜器件进行了稳定性测试。我们首先将发光层为纯 mCPPO1 薄膜以及 x wt% 26DCzPPy 掺杂薄膜的器件的初始辐射功率都调至 $2 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，然后在恒定电压下测量器件的辐射功率随时间的衰减。并记录器件的辐射功率衰减到初始值的一半(即 $1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) 时所用的时间，记录为半衰期寿命 τ' ，以此物理量的大小作为对比器件稳定性的依据。表 4 展示了当器件辐射功率为 $2 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，不同结构器件对应的电流电压值及器件半衰期。

表 4 器件稳定性测试的初始参数值及器件半衰期

Table 4 Initial Parameter Values for Device Stability Testing and Device Half-Life

发光层	$R_{\text{初}}(\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2})$	$V_{\text{恒}}(\text{v})$	$J_{\text{初}}(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\tau'(\text{h})$
mCPPO1	2	9	51.31	22
26DCzPPy(5 wt%):mCPPO1	2	8.1	25.25	60
26DCzPPy(10 wt%):mCPPO1	2	7.3	13.63	96
26DCzPPy(15 wt%):mCPPO1	2	7.7	19.48	53
26DCzPPy(20 wt%):mCPPO1	2	8.5	30.69	32

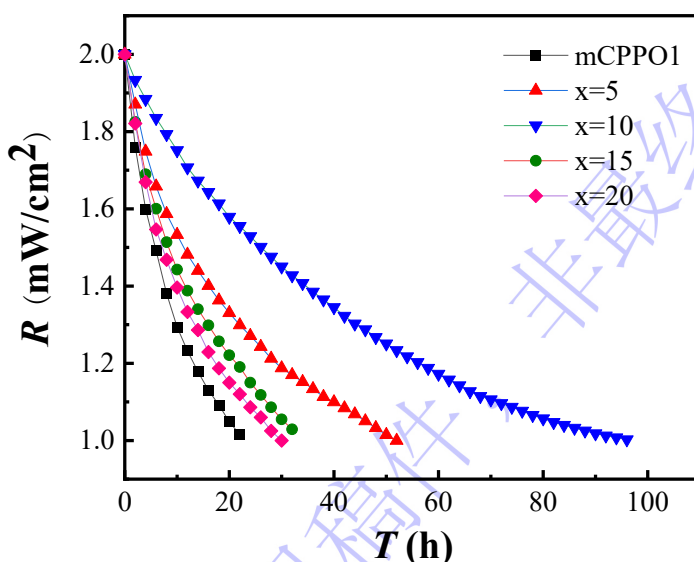


图 7 具有不同发光层器件稳定性曲线

Figure 7 Stability curves of devices with different light-emitting layers

图 7 展示了五种器件的稳定性曲线，可以明显看出，当在发光层中掺杂

26DCzPPy 后，器件的半衰期寿命都有所提升。掺杂器件具有更高稳定性的原因在于，掺杂器件相比于未掺杂器件，在相同的辐射功率下其电流密度更小，当器件长时间工作在较小的电流密度下，它的稳定性会得到明显的改善，这是掺杂器件稳定性提高的主要原因，并且掺杂浓度为 10 wt%时其工作电流密度最小，器件稳定性提升效果最佳。

4 结论

本工作确定常被用于蓝色磷光器件主体材料的 mCPPO1 具有用于开发近紫外荧光器件的潜能，找到一种与 mCPPO1 能级匹配的传输层材料，并设计出合理的发光器件，基本结构为 ITO/PVK(30 nm)/mCBP(10 nm)/mCPPO1(35 nm)/TmPyPb(30 nm)/Liq(2 nm)/Al(120 nm)。器件电致发光光谱峰值为 374 nm，表现出良好的近紫外发光。但这种器件的最大辐射功率(R_{\max})只有 $11.26 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，最大外量子效率(EQE_{\max})为 1.6%，性能表现不佳。为提高器件性能，引入与 mCPPO1 能级相近的双极主体材料 26DCzPPy，掺杂进发光层形成复合薄膜，用于平衡载流子传输。掺杂器件的基本结构为 ITO/PVK(30 nm)/26DCzPPy(x wt%):mCPPO1(35 nm)/TmPyPb(30 nm)/Liq(2 nm)/Al(120 nm)，其中 $x = 5, 10, 15, 20$ 。结果表明，低浓度掺杂时，26DCzPPy 通过改善器件内电子传输速率，使得载流子趋于平衡，使得激子非辐射衰减减少，从而使器件的发光效率得到提升。但是掺杂浓度过高，过量的掺杂剂导致体系开始出现更强的能级无序与局域态，甚至可能伴随局部聚集或微相分离，使得电荷更易局域化并在特定区域堆积，导致电子传输受阻，非辐射猝灭增加，器件发光效率转而下降。掺杂浓度为 10 wt%的器件表现出最佳性能，最大辐射功率为 $57.84 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，最大外量子效率为 3.56%。对比器件稳定性，未掺杂器件半衰期为 22 h，10 wt%掺杂器件的半衰期为 96 h，稳定性大幅提升。本工作表明，利用掺杂剂平衡 NUV-OLEDs 内载流子

传输速率提升器件发光效率及稳定性的方法可行。

录用稿件，非最终出版稿

参考文献

- [1] Yin D, Jia S X, Zhang H Y, Li S H, Liu Y F, Feng J 2025 *Wearable Electron.* **2** 215
DOI:10.1016/j.wees.2025.06.001
- [2] Wang S, Yang J, Tao X, Dou D, Wei B 2019 *Org. Electron.* **64** 146
DOI:10.1016/j.orgel.2018.10.024
- [3] Wang S, Lei Z, Zhang B, Ding J, Xie Z, Wang L, Wai-Yeung W 2018 *iScience.* **6**
128 DOI:10.1016/j.isci.2018.07.016
- [4] Zhou Y B, Gao H Y, Wang J, Yeung F S Y, Lin S H, Li X B, Liao S L, Luo D X,
Kwok H S, Liu B Q 2023 *Electron.* **12** 3164 DOI:10.3390/electronics12143164
- [5] Riahi M, Yoshida K, Samuel I D W 2024 *npj Flex. Electron.* **8** 51
DOI:10.1038/s41528-024-00338-8
- [6] Xu M, Li X, Liu S, Zhang L, Xie W 2023 *Mater. Chem. Front.* **7** 4744
DOI:10.1039/d3qm00585b
- [7] Cho H H, Gorgon S, Londi G, Giannini S, Cho C, Ghosh P, Tonnelé C, Casanova
D, Olivier Y, Baikie T K, Li F, Beljonne D, Greenham N C, Friend R H, Evans E
W 2024 *Nat. Photonics* **18** 905 DOI:10.1038/s41566-024-01458-3
- [8] Wang H Y, Zhu Y Y, Xie F M, Li Y Q, Tang J X 2023 *Chin. J. Lumin.* **44** 140 (in
Chinese) [王瀚洋, 朱元烨, 谢凤鸣, 李艳青, 唐建新 2023 发光学报 **44**
140 DOI:10.37188/cjl.20220276
- [9] Huang H, Chen R, He S, Wang S, Qi H, Peng L, Liu Y, Ying S, Yan S 2024 *Dyes
Pigm.* **231** 112420 DOI:10.1016/j.dyepig.2024.112420
- [10] Zhou H Y, Wang R Z, Sun M Z, Zhou Y N, Zhang L, Song J R, Sun Q K, Zhang

- S T, Yang W J, Xue S F 2024 *Chem. Sci.* **15** 18601 DOI:10.1039/d4sc05625f
- [11] Li G, Xu K, Zheng J, Fang X, Lou W, Zhan F, Deng C, Yang Y F, Zhang Q, She Y
2024 *J. Am. Chem. Soc.* **146** 1667 DOI:10.1021/jacs.3c12517
- [12] Bhattarai T, Ebong A, Raja M Y A 2024 *Photonics* **11** 491 DOI:10.3390/p
hotonics11060491
- [13] Scholz S, Kondakov D, Lussem B, Leo K 2015 *Chem. Rev.* **115** 8449 DOI:10.1021/cr400704v
- [14] Naqvi S M K A, Baig M F, Farid T, Nazir Z, Mohsan S A H, *et al.* 202
3 *Nanomaterials* **13** 3020 DOI:10.3390/nano13233020
- [15] Brütting W, Frischeisen J, Schmidt T D, Scholz B J, Mayr C 2013 *Phys. Status
Solidi A* **210** 44 DOI:10.1002/pssa.201228320
- [16] Chen Y, Chen J, Zhao Y, Ma D 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 213301
DOI:10.1063/1.4720512
- [17] Han T H, Choi M R, Jeon C W, Kim Y H, Kwon S K, Lee T W 2016 *Sci. Adv.* **2**
e1601428 DOI:10.1126/sciadv.1601428
- [18] Liu Y, Wei X, Li Z, Liu J, Wang R, Hu X, Wang P, Yamada-Takamura Y, Qi T,
Wang Y 2018 *ACS Appl. Energy Mater.* **1** 543 DOI:10.1021/acsaem.7b00131
- [19] Zhang L, Ma C, Wang X, Zhou Y, Song J, Sun M, Sun Q, Zhang S, Yang W, Xue
S 2025 *Chem. Sci.* **16** 14478 DOI:10.1039/d5sc03458b
- [20] Jeon S O, Jang S E, Son H S, Lee J Y 2011 *Adv. Mater.* **23** 1436
DOI:10.1002/adma.201004372
- [21] Wang J, Yin J, Li X, Fan B, Zhao L 2022 *Molecules* **27** 6882

DOI:10.3390/molecules27206882

[22]Ihn S G, Lee N, Jeon S O, Sim M, Kang H, Jung Y, Huh D H, Son Y M, Lee S Y, Numata M, Miyazaki H, Gomez-Bombarelli R, Aguilera-Iparraguirre J, Hirzel T, Aspuru-Guzik A, Kim S, Lee S 2017 *Adv. Sci.* **4** 1600502

DOI:10.1002/advs.201600502

[23]Su S J, Sasabe H, Takeda T, Kido J 2008 *Chem. Mater.* **20** 1691

DOI:10.1021/cm703682q

[24]Chen D, Wang Z, Wang D, Wu Y C, Lo C C, Lien A, Cao Y, Su S J 2015 *Org.*

Electron. **25** 79 DOI:10.1016/j.orgel.2015.06.022

mCPPO1-Based Near-Ultraviolet Organic Light-Emitting Diodes by Doping 26DCzPPy

Changxing Li, Yong Zhang, Guoqing Li†

Abstract

Near-ultraviolet organic light-emitting diodes (NUV-OLEDs) with emission below 400 nm are promising candidates for compact ultraviolet light sources, yet their performance is often limited by the scarcity of efficient wide-bandgap emitters and the presence of severe charge-injection/transport imbalance. This work demonstrates an effective strategy for optimizing charge balance for NUV-OLEDs by exploiting 9-[3-(9H-carbazol-9-yl)phenyl]-3-(diphenylphosphoryl)-9H-carbazole (mCPPO1), a bipolar host widely used in deep-blue phosphorescent OLEDs, as a near-ultraviolet fluorescent emitting material and by introducing a bipolar dopant, 2,6-bis[3-(9H-

carbazol-9-yl)phenyl]pyridine (26DCzPPy), to regulate carrier transport in the emitting layer. All devices were fabricated on indium tin oxide (ITO) substrates via high-vacuum ($< 2 \times 10^{-4}$ Pa) thermal evaporation. A reference device employing neat mCPPO1 as the emitting layer exhibited a stable electroluminescence peak at 374 nm with negligible long-wavelength parasitic emission; however, its electrical and efficiency with a maximum radiant power density of $11.26 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ and an external quantum efficiency (EQE) of only 1.6%, showing pronounced efficiency roll-off. To address this limitation, a series of doped emitting layers, 26DCzPPy(x wt%):mCPPO1 ($x = 5, 10, 15, 20$), was constructed, where 26DCzPPy also serves as a hole-transport “ladder” due to its matched frontier orbital levels relative to the adjacent transport layers. Systematic device characterization, including current density–voltage–radiant power–EQE measurements, electroluminescence spectra, single-carrier devices, and transient photoluminescence decay, revealed that moderate 26DCzPPy doping markedly enhances electron transport, mitigates interfacial carrier accumulation, and broadens the effective recombination zone, thereby improving exciton utilization. The optimal doping concentration is 10 wt%, at which the device achieves an EQE of 3.56% and a peak radiant power density of $57.84 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, while maintaining high spectral purity; the integrated spectral contribution below 400 nm reaches 68.37%. Transient photoluminescence analysis further shows that the exciton lifetime increases from 15.38 ns (neat mCPPO1 film) to 23.28 ns at 10 wt% doping, indicating suppression of nonradiative decay channels and improved carrier balance. In contrast, excessive doping (≥ 15 wt%) introduces additional energetic disorder and loss pathways, leading

to reduced current output and degraded efficiency. Finally, the stability of the devices was tested. Compared with the undoped device, the doped devices showed a substantial improvement in stability. These results verify that dopant-enabled carrier-balance engineering is an effective route to enhance NUV-OLEDs performance and highlight a practical approach to repurposing deep-blue bipolar host materials as near-ultraviolet emitters.

Keywords: Near-ultraviolet OLEDs; doping; external quantum efficiency; charge balance

PACS: 33.50.-j, 78.60.Fi, 78.55.-m, 85.60.Jb

录用稿件，非最终出版稿