

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

任兴 于宏宇 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)

(2023 年 8 月 10 日收到; 2023 年 12 月 5 日收到修改稿)

近十年来, 制备近紫外有机发光二极管成为有机电子学领域的研究热点之一. 但是当器件的电致发光波长延伸到 400 nm 以下后, 对器件中各功能层的材料选择提出了更高要求. 本实验中, 以宽带隙小分子材料 BCPO (bis-4-(N-carbazolyl)phenyl)phenylphosphine oxide) 为发光层, 基于 BCPO 的发射光谱确定了电子传输材料和空穴传输材料, 制备了电致发光峰位波长在 384 nm 附近的近紫外有机发光二极管. 在最佳的器件结构下, 器件的最大外量子效率达到 2.98%, 最大辐射功率达到 38.2 mW/cm². 电致发光谱中波长在 400 nm 以下的近紫外光占比为 57%. 结果表明器件在恒压模式下展示了良好的稳定性, 此外, 对影响器件稳定性的多个关键因素给予了深入的分析.

关键词: 有机发光二极管, 近紫外光, 辐射功率, 外量子效率

PACS: 78.30.Jw, 78.40.-q, 78.55.-m, 78.60.Fi

DOI: 10.7498/aps.73.20231301

1 引言

有机发光二极管 (organic light-emitting diodes, OLEDs), 因其具有自发光、视角广、响应时间短、发光效率高、可用于曲面与柔性设备等优点, 吸引了科研工作者的广泛关注. 随着人们对 OLEDs 研究的不断深入, 目前发光区位于可见光波段的 OLEDs 的发光效率都已达到了极限. 因此, 一些研究者开始致力于发展近紫外有机发光二极管 (near ultraviolet organic light-emitting diodes, NUV-OLEDs)^[1-4]. 在光谱学上通常以 400 nm 为分界线, 波长在 400—450 nm 范围的发光称为紫光, 而波长在 200—400 nm 范围的发光称为近紫外光. 近紫外光的用途非常广泛, 在照明、消毒、医疗、检测等方面都需要用到近紫外光. 迄今为止, 获得近紫外光的传统方法仍然是利用汞原子, 例如常见的各

种玻璃管式汞灯、紫外消毒灯、照明用日光灯等, 其发光原理是通过电离碰撞将汞原子激发至高能级, 当汞原子从高能级退激时即可发射出不同波长的近紫外光. 但汞是一种毒性较强的重金属污染物, 随着对环境保护的不断关注, 采用新方法获得近紫外光来替代传统的基于汞原子的近紫外光源, 已成为一个亟待解决的重要问题^[5,6].

有机小分子材料具有熔点低、带隙可调、易于化学合成等优点, 迄今已有国内外多个研究组尝试合成宽带隙小分子材料来作为近紫外光发射光源. 2008 年, Mikami 等^[7]报道了一种宽带隙小分子材料 TAZ, 其光致发光量子产额 (photoluminescence quantum yield, PLQY) 约 75%, 以 TAZ 作为发光层制备的 NUV-OLEDs, 电致发光 (electroluminescence, EL) 的峰位波长在 380 nm 附近, 器件的最大外量子效率 (external quantum efficiency, EQE) 达到 4.1%. 2017 年, Zhang 等^[8]

[†] 通信作者. E-mail: yzh6127@swu.edu.cn

使用 MoO_x 材料提高器件的空穴注入能力, 成功地使基于 TAZ 发光层的 NUV-OLEDs 的最大 EQE 达到 4.6%. 2020 年, Lin 等^[9] 合成了热延迟荧光 (thermally activated delayed fluorescence, TADF) 型宽带隙小分子 Tol-PPI, 其 PLQY 约为 36%, 以 Tol-PPI 为发光层制备的 NUV-OLEDs, EL 峰位波长为 392 nm, 器件的最大 EQE 达到 5.43%. 2020 年, Luo 等^[10] 合成了 TADF 型宽带隙小分子 CZ-MPS, 其 PLQY 约为 69%, 以 CZ-MPS 为发光层制备的 NUV-OLEDs, EL 峰位波长为 389 nm, 器件的最大 EQE 达到 9.3%. 2021 年, Zhang 等^[11] 设计并合成了一种长短轴架构 TADF 型宽带隙小分子 2BuCz-CNCz, 其 PLQY 约为 70.6%, 将 2BuCz-CNCz 掺杂在另一种宽带隙主体材料 CsSi 中作为发光层制备 NUV-OLEDs, EL 峰位波长为 396 nm, 器件的最大 EQE 达到 10.79%, 这是迄今为止所有 NUV-OLEDs 器件中效率最高的报道. 除了上述这些代表性的工作, 近几年来科研工作者还先后研发出了多种效率较高的 NUV 发光材料与器件, 如 2Na-CNCz ($\lambda_{\text{EL}} = 392 \text{ nm}$, $\text{EQE}_{\text{max}} = 6.15\%$)^[12], POPCN-2CP ($\lambda_{\text{EL}} = 400 \text{ nm}$, $\text{EQE}_{\text{max}} = 8.2\%$)^[13], mP2MPC ($\lambda_{\text{EL}} = 398 \text{ nm}$, $\text{EQE}_{\text{max}} = 6.09\%$)^[14] 等. 此外, 对于那些 EL 峰位波长大于 400 nm 的近紫外发光材料与器件, 由于其发射光谱中近紫外部分的占比较少, 其 EL 发光大部分集中于紫光和深蓝光区, 故在此不再赘述.

采用有机材料发射近紫外光, 通常要求其最高占据的分子轨道 (highest occupied molecular orbitals, HOMO) 能级与最低未占据的分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbitals, LUMO) 能级之间的带隙宽度 E_g 需要达到 3.5 eV 以上, 这样才可以基本保证材料发射光谱的峰位波长在 400 nm (400 nm 波长对应的光子能量为 3.1 eV) 以下. 此前为了制备蓝光和深蓝光 OLEDs, 有机发光领域的研究者设计合成了大量的宽带隙主体材料^[15,16], 通常这些材料都具备良好的电子和空穴传输能力, 较高的玻璃化转变温度 T_g , 以及较宽的带隙, 但这些材料的 PLQY 普遍不高, 难以作为发光材料使用, 如果用这些材料作为 NUV-OLEDs 的发光层, 其较大的非辐射复合速率将严重限制激子的发光效率.

2 制备 NUV-OLEDs 材料的选择

2010 年, Chou 和 Cheng^[17] 合成了一种名为 BCPO (bis-4-(N-carbazolyl)phenyl)phenylphosphine oxide) 的宽带隙小分子材料, 其 HOMO 能级为 -5.76 eV , LUMO 能级为 -2.19 eV , 带隙宽度 $E_g = 3.57 \text{ eV}$, 玻璃化转变温度 $T_g = 137 \text{ }^\circ\text{C}$. 如图 S1 (见补充材料 (online)) 所示, 在 BCPO 的分子结构中包含两个咔唑基团和一个苯基磷氧基团. 众所周知, 咔唑基团通常具有良好的给电子能力, 而苯基磷氧基团通常具有较好的受电子能力, 二者的结合使得 BCPO 具有非常好的电子和空穴双极传输特性. 对于制备 NUV-OLEDs, 如果将 BCPO 作为 NUV 发光层, 对器件 EQE 的上限可进行如下估算, 即 $\text{EQE} = \eta \times \text{PLQY} \times 1/4$. 其中 η 为衬底的光输出系数, 对 ITO 玻璃衬底 η 约为 30%, 本实验中测得 BCPO 薄膜 (厚度 50 nm) 的 PLQY 约为 50%, BCPO 属于荧光材料, 其激子利用率为 25%, 由此算得基于 BCPO 发光材料的 NUV-OLEDs 的 EQE 上限可达到 3.75%.

在 NUV-OLEDs 中, 由于发光层发射的光子能量较大, 为了避免发射光被发光层两侧的电荷传输材料吸收, 这就要求器件中的电子传输材料与空穴传输材料的带隙宽度要尽量大一些. 或者说, 器件中电荷传输材料的吸收光谱与发光层的发射光谱之间应避免有较大的重叠. 因此, 许多应用在红光、绿光、蓝光 OLEDs 器件中的电荷传输材料, 在制备 NUV-OLEDs 时都变得不再适用. 基于 BCPO 材料的发射光谱, 本实验中针对电荷传输材料的选择进行如下的对比和测量.

首先是电子传输材料的选择. 一般常用于制备 OLEDs 的宽带隙电子传输材料主要有 TPBi (1, 3, 5-Tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzene)^[18], TpPyPB (1,3,5-tri(p-pyrid-3-yl-phenyl)benzene)^[19], TmPyPB (3, 3'-[5'-[3-(3-pyridinyl)phenyl][1, 1':3', 1''-terphenyl]-3, 3''-diyl]bispyridine)^[20], 它们的分子结构见补充材料中的图 S1. 这些材料的性能参数, 即 HOMO/LUMO 能级位置 $E_{\text{HOMO}}/E_{\text{LUMO}}$, 带隙宽度 E_g , 电子迁移率 μ_e 和玻璃化转变温度 T_g 列于表 1 中. 由表 1 可见, TpPyPB 的电子迁移率最高, 而 TmPyPB 的带隙宽度最大. 图 1 展示了 BCPO 薄膜的 PL 发射光谱与 TPBi, TpPyPB,

表 1 三种电子传输材料的性能参数对比

Table 1. Comparison of property parameters of three electron-transporting materials.

材料名称	$E_{\text{HOMO}}/E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	E_g/eV	$\mu_e/(10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$T_g/^\circ\text{C}$
TPBi	-6.2/-2.7	3.5	0.1	76
TpPyPB	-6.65/-3.04	3.61	3.4-7.9	79
TmPyPB	-6.7/-2.7	4.0	1.0	79

表 2 三种空穴传输材料的性能参数对比

Table 2. Comparison of property parameters of three hole-transporting materials.

材料名称	$E_{\text{HOMO}}/E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	E_g/eV	$\mu_h/(10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$T_g/^\circ\text{C}$
NPB	-5.5/-2.0	3.5	1.0	95
TCTA	-5.7/-2.3	3.4	0.19	151
TAPC	-5.5/-2.0	3.5	10	78

TmPyPB 薄膜的吸收光谱的对比, 图上显示 TmPyPB 的光吸收与 BCPO 的光发射重叠最少, 因此本实验中选择 TmPyPB 材料制备 NUV-OLEDs 的电子传输层 (electron-transporting layer, ETL). 为了与 TmPyPB 的 LUMO 能级相匹配, 本实验中选择 Liq 材料作为 NUV-OLEDs 的电子注入层. 由于器件中 Liq 薄膜的厚度仅为 2.5 nm, 故 Liq 层对 BCPO 光发射的吸收不需要考虑.

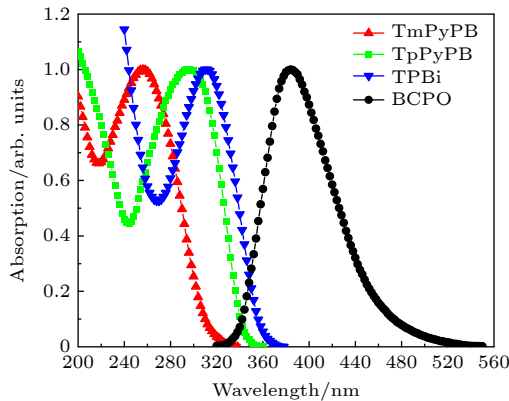


图 1 BCPO 薄膜的发射光谱与 TPBi, TpPyPB, TmPyPB 薄膜的吸收光谱对比

Fig. 1. Comparison between emission spectrum of BCPO film and absorption spectra of TPBi, TpPyPB and TmPyPB films.

然后是空穴传输材料的选择. 以往制备 OLEDs 时常被使用的宽带隙空穴传输材料主要包括 NPB(N, N'-bis-(1-naphthalenyl)-N, N'-bis-phenyl-(1, 1'-biphenyl)-4, 4'-diamine)^[21], TCTA^[22], TAPC (4, 4'-cyclohexylidenebis[N, N-bis(4-methylphenyl) aniline])^[23], 它们的分子结构见补充材料中的图 S1. 这些材料的性能参数, 即 HOMO/LUMO 能级位

置 $E_{\text{HOMO}}/E_{\text{LUMO}}$, 带隙宽度 E_g , 空穴迁移率 μ_h 和玻璃化转变温度 T_g 列于表 2 中. 由表 2 可见, TAPC 的空穴迁移率最大, 且 TAPC 的带隙宽度最大. 图 2 展示了 BCPO 薄膜的 PL 发射光谱与 NPB, TCTA, TAPC 薄膜的吸收光谱的对比, 可以看出 TAPC 的光吸收与 BCPO 的光发射重叠最少, TCTA 与 BCPO 的重叠也不太多, 因此本实验中选择 TAPC 和 TCTA 材料制备 NUV-OLEDs 的空穴传输层 (hole-transporting layer, HTL).

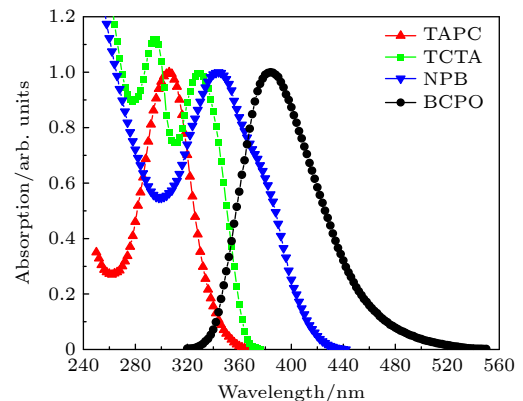


图 2 BCPO 薄膜的发射光谱与 NPB, TCTA, TAPC 薄膜的吸收光谱对比

Fig. 2. Comparison between emission spectrum of BCPO film and absorption spectra of NPB, TCTA and TAPC films.

在以往的研究中, PEDOT:PSS 聚合物仍然是最被广泛使用的空穴注入材料, 对 NUV-OLEDs 器件而言, EL 发光区越往紫外短波方向扩展, 就越需要考虑 PEDOT:PSS 层对近紫外光的吸收问题. 图 3 为约 90 nm 厚的 PEDOT:PSS 层与约 100 nm 厚的铟锡氧化物 (indium tin oxide, ITO) 阳极的透射光谱, 衬底为高紫外透过石英玻璃. 图 3 同时

呈现了 BCPO 的 PL 光谱作为对比, BCPO 的 PL 峰位波长在 384 nm 附近, 发光集中在 340—500 nm 波长范围, 在这一范围内 ITO 阳极的透射率基本保持在 80% 以上. 而对于 PEDOT:PSS 层, 其在波长 400 nm 以上的可见光波段的透射率均在 90% 以上. 在 375 nm 处, PEDOT:PSS 层的透射率下降到 80% 左右. 当波长进一步降至 340 nm 处时, PEDOT:PSS 层的透射率快速下降到 50% 左右. 随着波长继续减小, 透射率随之急剧下降. 根据上述情况, 当以 BCPO 作为发光层时, 仍然可以使用 PEDOT:PSS 作为 NUV-OLEDs 器件的空穴注入材料. 但如果发光层的发射光子能量更大, 明显可以看出 PEDOT:PSS 将不再适合作为 NUV-OLEDs 器件的空穴注入材料.

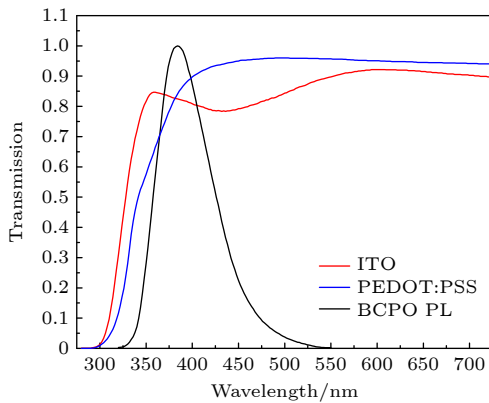


图 3 ITO 阳极与 PEDOT:PSS 薄膜的透射率

Fig. 3. Transmission of ITO anode and PEDOT:PSS films.

3 空穴传输材料对 NUV-OLEDs 发光性能的影响

实验中分别制备了 3 种不同的基于 BCPO 发光层的 NUV-OLEDs, 器件的基本结构分别为: ITO(100 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/HTL/BCPO(45 nm)/TmPyPB(35 nm)/Liq(2.5 nm)/Al(120 nm). 其中, 器件 1(DEV1) 中 HTL = TAPC(40 nm), 器件 2(DEV2) 中 HTL = TCTA(30 nm), 器件 3(DEV3) 中 HTL = TAPC(25 nm)/TCTA(10 nm). 通过对比这三种器件的发光性能以及器件的稳定性, 发现空穴传输材料的选择与搭配对 NUV-OLEDs 器件的发光性能有较大的影响, 其中 DEV3 能同时获得较好的电致发光效率与较高的器件稳定性. 有关器件的制备过程以及后续的实验测量过程详见补充材料 (online).

图 4(a) 展示了器件 DEV1, DEV2, DEV3 的电流密度 J 随外加电压 V 的变化曲线. 由图 4(a) 可见, 由于 TAPC 的空穴迁移率高于 TCTA, 使得 DEV1 表现出最小的器件内电阻. 当外加电压为 10.5 V 时, DEV1 的电流密度最大达到 869.7 mA/cm², 这同时也说明制备器件时选用的有机材料的导电性非常好. 相比之下, 由于 TCTA 材料的空穴迁移率不高, 同样在 10.5 V 的电压下, DEV2 的电流密度仅有 359.6 mA/cm². 对 DEV3, 其 J - V 曲线介于 DEV1 与 DEV2 之间, 符合实验预期. 图 4(b) 展示了 3 个器件的辐射功率 R 随外加电压 V 的变化曲线. 对于可见光波段 OLEDs 的研究, 通常采用亮度 L 来表示器件的 EL 强度. 但对于 NUV-OLEDs 而言, 由于发射光谱中很大一部分发光位于波长 400 nm 以下的紫外光区, 用亮度 L 来表示 NUV-OLEDs 电致发光能力的好坏已不太适宜, 因此本实验中用辐射功率 R 来表示器件的发光强度. 与图 4(a) 不同的是, 尽管 DEV3 的内电阻略高于 DEV1, 但二者的最大辐射功率几乎相同, 都超过了 38 mW/cm². 而对 DEV2, 器件的最大辐射功率仅有 22.6 mW/cm², 明显差于 DEV1 与 DEV3. 图 4(c) 比较了 3 个器件的外量子效率 EQE 随电流密度 J 的变化曲线. 前述分析指出, 由于 BCPO 属于荧光材料, 估算得出基于 BCPO 的 NUV-OLEDs 的 EQE 上限为 3.75%. 如图 4(c) 所示, DEV3 的发光效率最高, EQE_{max} 达到 2.98%, 略低于理论上限值, DEV1 的 EQE_{max} 达到 2.69%, 而 DEV2 的 EQE_{max} 只有 2.08%. 图 4(c) 展示的结果说明, 采用 TAPC/TCTA 双空穴传输层组合后, DEV3 中电子和空穴两种载流子的注入和传输最均衡, 这使得器件的发光区域可以更靠近发光层的中心, 有利于减轻多余载流子对发光激子的淬灭作用, 提高器件的电致发光效率. 有关 3 个器件的电致发光性能参数, 即启亮电压 V_{on} , 最大辐射功率 R_{max} 和最大外量子效率 EQE_{max} 列于表 3 中. 有关 BCPO 器件的 EL 光谱与 PL 光谱的对比, 以及器件发光的照片, 详见补充材料中的图 S2. 由图 S2 可见, 器件的 EL 光谱与 PL 光谱没有太大的差别. 实际上由图 2 和图 3 可知, PEDOT:PSS, TCTA 可造成少量的短波吸收, 而 ITO 可造成少量的长波吸收, 最终器件 EL 透射光的光谱和 BCPO 无吸收的 PL 光谱几乎相同. 器件发光的视觉效果呈现出明亮的蓝紫色.

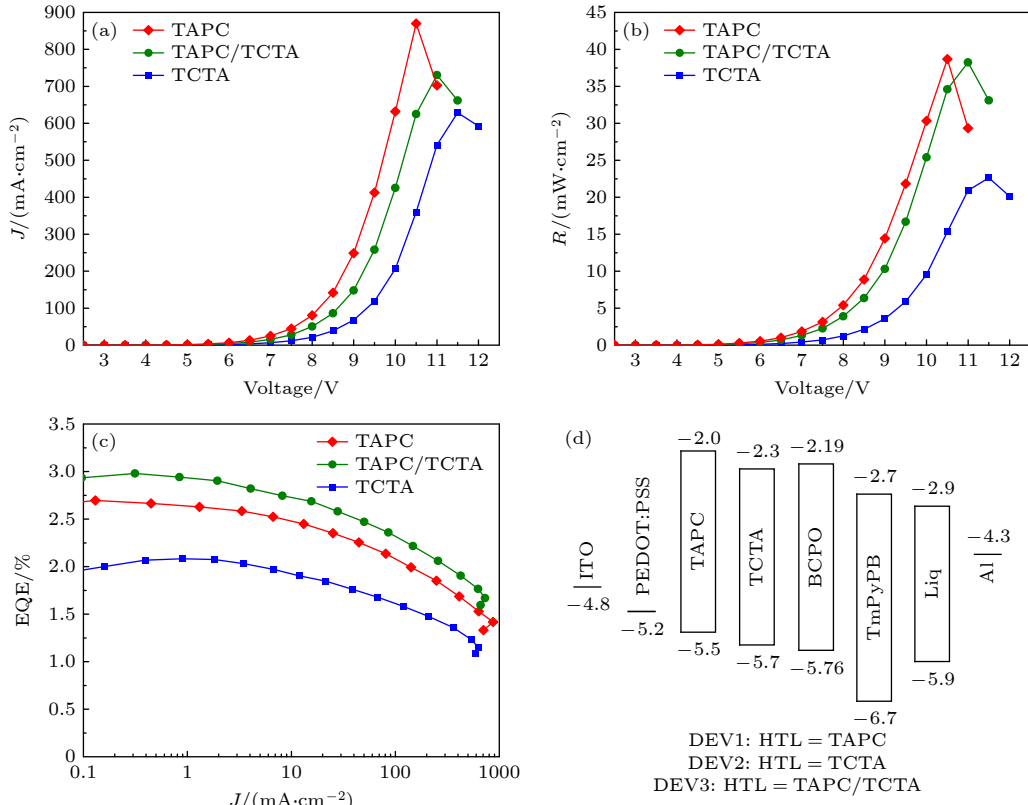

 图 4 具有不同空穴传输层器件的性能对比 (a) J - V 曲线; (b) R - V 曲线; (c) EQE- J 曲线; (d) 器件结构图

 Fig. 4. Performance comparison of devices with different hole-transporting layers: (a) J - V curves; (b) R - V curves; (c) EQE- J curves; (d) diagram of device structure.

表 3 具有不同空穴传输层器件的性能对比

Table 3. Performance comparison of devices with different hole-transporting layers.

器件名称	V_{on}/V	$R_{max}/(mW\cdot cm^{-2})$	$EQE_{max}/\%$
DEV1	3.5	38.7	2.69
DEV2	4.0	22.6	2.08
DEV3	3.5	38.2	2.98

4 实验结果与讨论

4.1 与已有实验结果的比较

对于 NUV-OLEDs 的应用,除了外量子效率 EQE,另一个重要的指标就是器件的辐射功率 R . 在已有报道中,有些研究直接用 R 来表示器件的发光强度. 然而其他研究仍然使用亮度 L 来表示器件的发光强度. 有鉴于此,可以使用一个简单方法来估算这些器件的辐射功率,即 $R = J \times EQE \times \bar{E}_{hv}/100$, 其中 \bar{E}_{hv} 为器件 EL 光谱的平均光子能量. 对图 4 展示的 DEV3 器件,在最大发光处有 $J = 730.6 \text{ mW/cm}^2$, $EQE = 1.67\%$, $\bar{E}_{hv} = 3.14 \text{ eV}$, 由此可算得器件的最大发光功率为 38.3 mW/cm^2 ,

此计算值与前面图 4(b) 展示的测量值一致. 以下将本实验得到的器件的最大发光功率与其他几个比较典型的 NUV-OLEDs 实验进行比较.

1) TAZ 是一种较早被研究的宽带隙近紫外发光材料,迄今已被多次用来制备 NUV-OLEDs. 2017 年, Zhang 等^[8]采用 PEDOT:PSS/ MoO_x 双层膜来提高阳极的空穴注入效率,器件结构为: ITO/PEDOT:PSS/ MoO_x /CBP/TAZ/Bphen/LiF/Al, 该器件的 EQE_{max} 达到了 4.6%, 器件的最大辐射功率 $R_{max} = 13.0 \text{ mW/cm}^2$. 然而, TAZ 的 T_g 温度低于 $70 \text{ }^\circ\text{C}$, 这对于维持器件的稳定性非常不利.

2) 2020 年, Lin 等^[9]合成了宽带隙发光材料 Tol-PPI, 并基于 Tol-PPI 材料制备了 NUV-OLEDs, 器件结构为: ITO/ MoO_3 /TCTA/CBP/Tol-PPI/TPBi/LiF/Al, 该器件的 EQE_{max} 达到 5.43%, 器件的最大辐射功率 $R_{max} = 13.4 \text{ mW/cm}^2$. 但是 Tol-PPI 材料的 T_g 温度也不高, 文献报道只有 $64 \text{ }^\circ\text{C}$.

3) 2020 年, Luo 等^[10]报道了 TADF 型宽带隙发光材料 CZ-MPS, 他们分别将 CZ-MPS 掺

杂于 TCTA 与宽带隙主体材料 CzSi 中, 器件结构为: ITO/HATCN/HATCN:TAPC/TCTA:CZ-MPS/CzSi:CZ-MPS/Tm3PyP26PyB/LiF/Al, 该器件的 EQE_{max} 达到 9.3%, 但是器件的效率滚降比较明显, 根据文献报道的结果可估算出该器件的最大辐射功率 R_{max} 约为 29.0 mW/cm². 有关最大辐射功率的估算详见补充材料 (online), 功率输出不高的主要原因是器件的效率滚降太过严重.

4) 2021 年, Zhang 等^[1] 报道了基于 2BuCz-CNCz 材料的 NUV-OLEDs, 器件制备时同样将 2BuCz-CNCz 材料掺杂在 CzSi 中, 器件结构: ITO/HATCN/TAPC/TCTA/CzSi:2BuCz-CNCz/TPBi/LiF/Al, 该器件的 EQE_{max} 达到 10.79%, 文献^[11] 报道的结果可估算出该器件的最大辐射功率 R_{max} 约为 49 mW/cm². 有关辐射功率的估算过程详见补充材料, 这一功率输出水平是目前报道的最高的. 然而美中不足的是, 该器件中波长在 400 nm 以下的 NUV 发光部分在整个 2BuCz-CNCz 的 EL 谱中占比仅有约 40%, 这意味着总辐射功率中 NUV 光的辐射功率约为 19.6 mW/cm². 相较之下, 波长在 400 nm 以下的 NUV 发光部分在整个 BCPO 的 EL 谱中占比达到 57%. 相应地, 在基于 BCPO 的 NUV-OLEDs 器件中, 总辐射功率中 NUV 光的辐射功率约为 21.8 mW/cm², 略高于 2BuCz-CNCz 器件.

4.2 对器件稳定性的对比与分析

对于 NUV-OLEDs 的商业化应用, 其基本要求是辐射功率 $R > 10$ mW/cm², 且外量子效率 $EQE > 1\%$ ^[1]. 此外, 器件在发光条件下长时间工作的稳定性也是极其重要的要求, 而迄今对于 NUV-OLEDs 稳定性的研究仍然比较匮乏. 为此, 本实验分别测量了上述三个器件在低辐射功率 ($R_0 = 2$ mW/cm²) 和高辐射功率 ($R_0 = 10$ mW/cm²) 下的发光半衰期.

首先, 将分属于 DEV1, DEV2, DEV3 不同结构的 3 个器件的初始辐射功率都调至 2 mW/cm² (低辐射功率), 而后保持恒定电压并测量器件发光随时间的衰减 (恒压模式). 由图 5(a) 可见, 当器件的发光强度由 2 mW/cm² 缓慢衰减至 1 mW/cm² 时, DEV1 器件的发光半衰期约 58 h, DEV2 器件的发光半衰期约 70 h, 而 DEV3 的发光半衰期达到约 114 h, 远高于 DEV1 和 DEV2. 同时, 当器件

发光衰减至 1 mW/cm² 时, DEV1 的发光衰减速率为 8.06 μ W/(cm²·h), DEV2 的发光衰减速率为 6.77 μ W/(cm²·h), 而 DEV3 的发光衰减速率为 3.65 μ W/(cm²·h), 明显慢于 DEV1 和 DEV2. 而后, 再次将分属于 DEV1, DEV2, DEV3 不同结构的 3 个器件的初始辐射功率都调至 10 mW/cm² (高辐射功率), 仍保持恒压模式. 由图 5(b) 可见, 当器件的发光强度由 10 mW/cm² 缓慢衰减至 5 mW/cm² 时, DEV1 器件的发光半衰期约 25 h, DEV2 器件的发光半衰期约 22 h, 而 DEV3 器件的发光半衰期达到约 65 h, 同样明显高于 DEV1 和 DEV2. 同时, 当器件发光衰减至 5 mW/cm² 时, DEV1 的发光衰减速率为 86.3 μ W/(cm²·h), DEV2 的发光衰减速率为 73.2 μ W/(cm²·h), 而 DEV3 的发光衰减速率为 28.5 μ W/(cm²·h), 同样明显慢于 DEV1 和 DEV2.

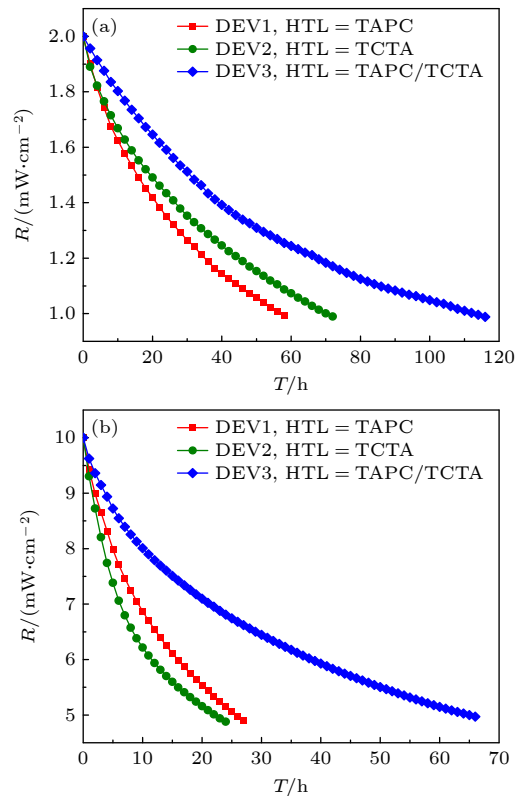


图 5 DEV1, DEV2, DEV3 在两种恒压模式下的稳定性对比 (a) $R_0 = 2$ mW/cm²; (b) $R_0 = 10$ mW/cm²

Fig. 5. Comparison of stabilities of DEV1, DEV2 and DEV3 under two constant voltage modes: (a) $R_0 = 2$ mW/cm²; (b) $R_0 = 10$ mW/cm².

一般来说, 评估 OLED 的稳定性都是通过对器件进行加速老化实验, 通常采用恒流模式或恒压模式. OLED 的老化机制基本分为非本征老化和本

征老化^[24]. 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. 对于具有多层结构的小分子 OLED 来说老化机制比较复杂, 以下主要从 TAPC 与 TCTA 两种材料在玻璃化转变温度、能级位置、分子结构的稳定性 3 个方面来分析本实验的测量结果.

如表 2 所列, TAPC 与 TCTA 两种空穴传输材料的玻璃化转变温度 T_g 相差较大, 其中 TAPC 的 T_g 温度为 78 °C, 而 TCTA 的 T_g 温度为 151 °C, 明显高于 TAPC. 有机材料的 T_g 温度低容易造成的后果, 主要是器件在持续通电时材料容易出现局部晶化现象, 这会导致膜面出现细微孔洞, 既影响器件中的电荷传输, 也容易造成器件内的水、氧入侵, 因而降低器件的稳定性. 图 5(a) 中 DEV1 的稳定性在 3 个器件中最差, 在图 5(b) 中 DEV1 的稳定性也不佳, 这与 TAPC 的 T_g 低紧密相关.

从图 5 可以看出, 当把器件的初始辐射功率偏置在 2 mW/cm² 时, DEV2 的稳定性略优于 DEV1. 但当器件的初始辐射功率被偏置在 10 mW/cm² 时, DEV2 器件的发光急剧下降, 其初始阶段的发光衰减速度甚至超过了 DEV1. 比较 3 个器件的 L - V 曲线可见, 当把器件偏置在 10 mW/cm² 时, DEV1 所需电压约 8.6 V, DEV2 所需电压约 10.0 V, DEV3 所需电压约 8.9 V. DEV2 需要更大的电压驱动, 对于保持器件的稳定性非常不利. 此外, TAPC 的 LUMO 能级为 -2.0 eV, 而 TCTA 的 LUMO 能级为 -2.3 eV, 表明 TAPC 比 TCTA 有更好的电子阻挡能力. 由于在本实验中使用 PEDOT:PSS 聚合物作为空穴注入材料, 这就要求空穴传输层必须兼具很好的空穴传输和电子阻挡能力. 此前已有实验发现, 经空穴传输层泄漏的电子会轰击界面附近的 PEDOT:PSS, 使得聚合物上的化学键断裂并释放出 O, S 原子^[25,26]. 一方面, 化学键断裂导致 PEDOT:PSS 的成分改变, 既改变了材料的功函数也降低了材料的空穴导电性; 另一方面, 由 PEDOT:PSS 上释放的 O, S 原子还会与空穴传输材料分子发生氧化反应. 以上两个因素都会阻碍空

穴在空穴注入层/空穴传输层界面附近的传输. 因此, 提高空穴传输材料的 LUMO 能级的位置, 增强空穴传输层的电子阻挡能力, 对于提高 OLED 的稳定性也是非常重要的途径.

除上述因素外, 有机半导体材料分子的光电稳定性是制约器件寿命的最根本原因, 材料或器件的老化过程与有机分子的化学键解离能 (bond dissociation energy, BDE) 密切相关^[24,27]. 图 6 展示了 TAPC 与 TCTA 分子在中性状态下主要的 C—C 键与 C—N 键的 BDE, 数值参考文献^[28–30]. 在 TCTA 分子上, ⑤号 C—N 键的 BDE 数值是 2.36 eV, 这一数值不高, 表明 TCTA 分子并不太稳固. 而 TAPC 分子在中性状态下 C—C 键与 C—N 键的 BDE 数值均在 3.0 eV 以上, 似乎其化学稳定性优于 TCTA. 然而当 TAPC 分子上传导空穴时, 分子就会处于极不稳定状态. Dong 等^[29] 通过 DFT 理论计算发现, 当 TAPC 分子变成阳离子 (携带正电荷) 时, 环己烷上的④号 C—C 键的 BDE 值会锐减至 1.40 eV, 在器件的运行过程中极易发生化学键断裂造成环己烷破裂, 形成自由基. Dong 等^[29] 对 TAPC 材料的光化学老化过程产物进行了实验测量并证实了各种自由基的存在. 有机分子的 BDE 值不高, 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, 是目前蓝光器件稳定性难以提高的最主要因素^[27]. 这一问题对 NUV-OLED 器件

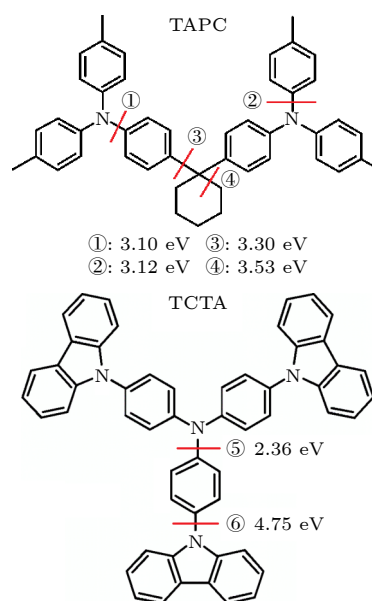


图 6 TAPC 与 TCTA 的分子结构与化学键解离能
Fig. 6. Molecular structures and bond dissociation energies of TAPC and TCTA molecules.

则更加严重, 由于整个空穴传输层完全暴露于发光层发射的近紫外光辐照之下, 有机材料持续受到紫外光子的激发, 极易通过光诱导氧化、裂解过程发生老化. 空穴传输层内部分子化学键断裂后形成的各种自由基会成为散射中心, 降低层内的空穴迁移率进而影响器件两侧的载流子传输平衡. 而空穴传输层/发光层界面附近的自由基产物则会进一步演变为激子淬灭中心, 造成附近发光层内激子的非辐射复合导致器件的发光效率降低. 与 TAPC 相比, 尽管 TCTA 的空穴迁移率不占优势, 但是 TCTA 分子结构的稳定性好于 TAPC^[29].

综合以上分析, 与 DEV1 和 DEV2 相比, DEV3 器件同时利用了 TAPC 空穴迁移率高、电子阻挡能力强的优势与 TCTA 玻璃化剪度高、化学结构稳固的优点, 因而获得了最佳的稳定性.

5 总 结

本文采用宽带隙的小分子 BCPO 作为近紫外发光材料, 制备了基于 BCPO 发光层的近紫外 OLEDs 器件. 为了获得最佳的器件性能, 对比了 TAPC 单层、TCTA 单层、TAPC/TCTA 双层空穴传输结构对器件电流与发光的影响. 实验结果表明, 采用 TAPC/TCTA 双空穴传输层结构, 既能获得较好的空穴传输特性, 同时也能较好地平衡器件中电子与空穴两种载流子的传输与复合. 与已有的文献报道结果相比, 本实验中所制备的基于 BCPO 发光的 NUV-OLEDs 器件, 具有较大的辐射功率, 较大的近紫外光输出占比, 较好的电致发光效率, 以及较好的器件稳定性. 目前针对近紫外有机发光器件的研究在材料工程和器件物理领域都取得了丰富的成果, 本实验也证明了在未来大规模应用中近紫外有机电子学仍然有着良好的前景.

参考文献

- [1] Lian J R, Zeng P J 2010 *Adv. Disp.* **118** 35 (in Chinese) [连加荣, 曾鹏举 2010 *现代显示* **118** 35]
- [2] Chen M Y, Liao Y J, Lin Y, Xu T, Lan W X, Wei B, Yuan Y F, Li D L, Zhang X W 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 14665
- [3] Lou J L, Li G G, Wang Z M, Tang B Z 2023 *Chin. J. Lumin.*

- 44 37 (in Chinese) [娄敬丽, 黎刚刚, 王志明, 唐本忠 2023 *发光学报* **44** 37]
- [4] 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, 朱元焯, 谢凤鸣, 李艳青, 唐建新 2023 *发光学报* **44** 140]
- [5] Yang W J, Sun Y, Ye D, Wang J, Zhang W, Li X L, Wang X L 2017 *J. Environ. Health* **34** 1100 (in Chinese) [杨文静, 孙玥, 叶丹, 王姣, 张伟, 李晓蕾, 王先良 2017 *环境与健康* **34** 1100]
- [6] Li Z G, Jia P Q, Zhao F, Kang Y K 2018 *Int. J. Environ. Res. Public Health* **15** 2766
- [7] Mikami A, Mizuno Y, Takeda S 2008 *SID Symp. Dig. Tech. Pap.* **39** 215
- [8] Zhang X W, You F J, Liu S Q, Mo B J, Zhang Z L, Xiong J, Cai P, Xue X G, Zhang J, Wei B 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 043301
- [9] Lin J, Guo X Y, Lü Y, Liu X Y, Wang Y 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 10717
- [10] Luo Y J, Li S B, Zhao Y H, Li C, Pang Z G, Huang Y, Yang M H, Zhou L, Zheng X J, Pu X M, Lu Z Y 2020 *Adv. Mater.* **32** 2001248
- [11] Zhang H, Li G G, Guo X M, Zhang K, Zhang B, Guo X C, Li Y X, Fan J Z, Wang Z M, Ma D G, Tang B Z 2021 *Angew. Chem.* **133** 22415
- [12] Li G G, Li B X, Zhang H, Guo X C, Lin C W, Chen K Q, Wang Z M, Ma D G, Tang B Z 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 10627
- [13] Chen J K, Liu H, Guo J J, Wang J H, Qiu N L, Xiao S, Chi J J, Yang D Z, Ma D G, Zhao Z J, Tang B Z 2022 *Angew. Chem.* **61** e202116810
- [14] Peng L, Lü J C, Xiao S, Huo Y M, Liu Y C, Ma D G, Ying S A, Yan S K 2022 *Chem. Eng. J.* **450** 138339
- [15] Ma Z J, Lei T, Pei J, Liu C J 2013 *Prog. Chem.* **25** 961 (in Chinese) [马治军, 雷霆, 裴坚, 刘晨江 2013 *化学进展* **25** 961]
- [16] Wang F F, Tao Y T, Huang W 2015 *Acta Chim. Sinica* **73** 9 (in Chinese) [王芳芳, 陶友田, 黄维 2015 *化学学报* **73** 9]
- [17] Chou H H, Cheng C H 2010 *Adv. Mater.* **22** 2468
- [18] Yan F, Xing G C, Chen R, Demir H V, Sun H D, Sum T C, Sun X W 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 023302
- [19] Knauer K A, Najafabadi E, Haske W, Kippelen B 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 103304
- [20] Wang S M, Wang X D, Yao B, Zhang B H, Ding J Q, Xie Z Y, Wang L X 2015 *Sci. Rep.* **5** 12487
- [21] Chu T Y, Song O K 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 203512
- [22] Gao C H, Zhou D Y, Gu W, Shi X B, Wang Z K, Liao L S 2013 *Org. Electron.* **14** 1177
- [23] Kim J H, Chen Y, Liu R, So F 2014 *Org. Electron.* **15** 2381
- [24] Niu Q, Hao H M, Lin W X, Huang J X 2023 *Chin. J. Lumin.* **44** 186 (in Chinese) [牛泉, 郝洪敏, 林雯欣, 黄江夏 2023 *发光学报* **44** 186]
- [25] Van Der Gon A W D, Birgersson J, Fahlman M, Salaneck W R 2002 *Org. Electron.* **3** 111
- [26] So F, Kondakov D 2010 *Adv. Mater.* **22** 3762
- [27] Song W, Lee J Y 2017 *Adv. Optical Mater.* **5** 1600901
- [28] Lee H L, Lee K H, Lee J Y 2019 *Dyes and Pigments* **171** 107714
- [29] Dong S C, Xu L S, Tang C W 2017 *Org. Electron.* **42** 379
- [30] Kondakov D 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 084520

Electroluminescence efficiency and stability of near ultraviolet organic light-emitting diodes based on BCPO luminous materials

Ren Xing Yu Hong-Yu Zhang Yong[†]

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

(Received 10 August 2023; revised manuscript received 5 December 2023)

Abstract

To date, in the traditional method of obtaining near-ultraviolet (NUV) light, mercury atoms, which can create a highly toxic heavy metal contaminant, have been used. Therefore, it is an important issue to obtain NUV light by using new environmentally friendly devices. In the last decade, the fabrication of near ultraviolet organic light-emitting diodes (NUV-OLEDs) has become a research hotspot in the field of organic electronics. However, when the electroluminescence wavelength is extended to shorter than 400 nm, higher requirements are put forward for the materials used for each functional layer in these devices. In this work, a wide bandgap small molecule material of BCPO is used as the luminescent layer. The electron-transporting and hole-transporting materials are determined based on the overlaps between absorption spectra of these materials and emission spectrum of BCPO. And NUV-OLEDs with electroluminescent peak wavelength at 384 nm are prepared. By using the optimal device structure, the maximum external quantum efficiency of the device reaches 2.98%, and the maximum radiance of the device reaches 38.2 mW/cm². In the electroluminescence spectrum, NUV light with wavelengths below 400 nm accounts for 57% of the light emission. In addition, the device demonstrates good stability when biased at two different constant voltage modes. The multiple key factors which affect the stability of the device are analyzed in detail. Firstly, it is found that the high glass transition temperature (T_g) of hole-transporting material is very important for the long-time stability of this device. The poor device stability is closely related to the low T_g temperature of hole-transporting material. Secondly, due to the widespread use of PEDOT:PSS as hole injection material in OLEDs, the electron leakage from the hole-transport layer into the PEDOT:PSS layer may cause significant damage to the conducting polymer. When bombarded with low energy electrons, bond breakage occurs on the surface of PEDOT:PSS, followed by the release of oxygen and sulfur, resulting in changes in conductivity and oxidation reactions with molecules of hole transport material. Thirdly, the photoelectrical stability of organic molecules is the most fundamental reason that restricts the device lifetime. The aging process of material or device is directly relevant to the bond dissociation energy (BDE) of organic molecule. Generally, the BDE value of organic molecule is not high enough. As a result, molecules are prone to chemical bond breakage during electrochemical or photochemical aging. In summary, highly stable NUV-OLEDs should be fabricated by using hole-transporting materials with high T_g temperature, sufficient electron-blocking capacity, and large BDE value.

Keywords: organic light-emitting diode, near ultraviolet light, radiances, external quantum efficiency

PACS: 78.30.Jw, 78.40.-q, 78.55.-m, 78.60.Fi

DOI: 10.7498/aps.73.20231301

[†] Corresponding author. E-mail: yzh6127@swu.edu.cn

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

任兴 于宏宇 张勇

Electroluminescence efficiency and stability of near ultraviolet organic light-emitting diodes based on BCPO luminous materials

Ren Xing Yu Hong-Yu Zhang Yong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 047801 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231301

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231301>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

非周期微纳结构增强有机发光二极管光耦合输出的研究进展

Research progress of light out-coupling in organic light-emitting diodes with non-period micro/nanostructures

物理学报. 2018, 67(20): 207801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181209>

利用银纳米立方增强效率的多层溶液加工白光有机发光二极管

Efficiency improvement in solution-processed multilayered phosphorescent white organic light emitting diodes by silica coated silver nanocubes

物理学报. 2020, 69(4): 047801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191526>

蓝色荧光有机发光二极管中的激子-电荷相互作用

Exciton-polaron interaction in blue fluorescent organic light-emitting diodes

物理学报. 2020, 69(16): 167101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191930>

有机添加剂在金属卤化钙钛矿发光二极管中的应用

Applications of organic additives in metal halide perovskite light-emitting diodes

物理学报. 2019, 68(15): 158505 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190307>

基于激子阻挡层的高效率绿光钙钛矿电致发光二极管

High efficiency green perovskite light-emitting diodes based on exciton blocking layer

物理学报. 2020, 69(3): 038501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191263>

蓝光钙钛矿发光二极管: 机遇与挑战

Blue perovskite light-emitting diodes: opportunities and challenges

物理学报. 2019, 68(15): 158503 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190745>