

文章编号: 1000-7032(2025)11-2046-09

基于激发态分子内质子转移橙光热激子材料的 OLED 器件及性质研究

沈 可^{1,2}, 侯 伟^{2,3}, 李毅杰^{2,3}, 刘宇建^{2,3}, 钱 妍^{2,3*}

(1. 南京邮电大学 化学与生命科学学院, 江苏 南京 210023;

2. 南京邮电大学 有机电子与信息显示国家重点实验室, 江苏 南京 210023;

3. 南京邮电大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210023)

摘要: 开发了一种具有热激子性质的激发态分子内质子转移 (Excited-state intramolecular proton transfer, ESIPT) 橙光材料 HBT-TPA, 该材料以 2-(2'-羟基苯基)苯并噻唑 (HBT) 作为 ESIPT 单元, 修饰以强给电子基团三苯胺 (TPA), 赋予材料一定的电荷转移特性, 使分子的醇式和酮式异构体激发态均呈现出混合局域电荷转移态 (Hybridized local and charge transfer state, HLCT) 性质。以 HBT-TPA 为发光材料制备的 OLED 器件呈现出橙光发射, 其电致光谱的发光峰位于 576 nm, 对应的国际发光委员会 (Commission Internationale de l'Eclairage, CIE) 色坐标为 (0.500 7±0.001 6, 0.488 3±0.000 8)。器件的最大外量子效率及最大电流效率分别为 2.0% 和 5.0 cd/A, 并获得了 29.3%~43.9% 的激子利用率。器件中较为高效的激子利用率是利用 ESIPT 发光材料中的酮式异构体通过高能级反向系间窜越 (High-lying reverse intersystem crossing, hRISC) 的热激子机制来实现的。

关键词: 有机电致发光二极管; 激发态分子内质子转移; 热激子; 反向系间窜越

中图分类号: O482.31 文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250164 CSTR: 32170.14.CJL.20250164

Orange-emissive OLEDs Based on An Excited-state Proton Transfer Hot Exciton Fluorophore

SHEN Ke^{1,2}, HOU Wei^{2,3}, LI Yijie^{2,3}, LIU Yujian^{2,3}, QIAN Yan^{2,3*}

(1. School of Chemical and Life Sciences, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China;

2. State Key Laboratory of Organic Electronics and Information Display, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China)

* Corresponding Author, E-mail: iamyqian@njupt.edu.cn

Abstract: An orange-emitting excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) fluorophore, HBT-TPA has been developed, exhibiting hot exciton character. This material utilizes 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole (HBT) as the ESIPT unit, modified with the strong electron-donating group of triphenylamine, enabling the emitter some charge transfer characteristics. This results in the excited states of its enol and keto isomers both exhibiting hybridized local and charge transfer (HLCT) characters. The OLED based on the HBT-TPA emitter presented prominent orange emission, with its electroluminescent (EL) spectrum peaking at 576 nm, corresponding to Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) coordinates of (0.500 7±0.001 6, 0.488 3±0.000 8). The device achieved a maximum external quantum efficiency (EQE) and current efficiency (CE) of 2.0% and 5.0 cd/A, respectively. Notably, the exciton utilization efficiency of the device reaches 29.3%~43.9%, owing to hot exciton mechanism *via* high-lying reverse intersystem crossing (hRISC) in the keto tautomer of HBT-TPA.

收稿日期: 2025-06-03; 修订日期: 2025-06-16

基金项目: 国家自然科学基金 (62175115)

Supported by National Natural Science Foundation of China (62175115)

Key words: organic light-emitting diodes; excited-state intramolecular proton transfer; hot exciton; reverse intersystem crossing

1 引 言

有机发光二极管 (Organic light-emitting diode, OLED) 由于成本低、自发光、高对比度、快速响应、视角宽、质量轻、柔性和可大面积加工等优点^[1-7], 在显示和照明领域展现出巨大潜力, 并逐渐应用于智能手机、电视、可穿戴设备等电子产品中。为了追求高效、稳定的 OLED 材料与器件, 几十年里, OLED 技术经历了快速发展, 从材料设计^[8-10]、器件结构^[11-13]到制造工艺等方面均取得了显著进步。

就 OLED 发光材料而言, 主要经历了以下四个关键发展阶段。第一代荧光 OLED^[14]采用传统荧光发光机制, 受自旋翻转限制, 理论内部量子效率 (Internal quantum efficiency, IQE) 上限为 25%。第二代磷光材料^[15-18]通过引入重金属元素 (如 Ir、Pt、Au 等) 产生强自旋-轨道耦合效应, 使三重态激子可打破自旋禁阻, 跃迁至基态产生磷光发光, 同时实现单重态到三重态激子的高效系间窜越 (Intersystem crossing, ISC), 理论上可使 IQE 达到 100%。然而, 磷光材料面临生产成本高、效率滚降严重等问题。第三代热激活延迟荧光 (Thermally activated delayed fluorescence, TADF) OLED^[19-24]基于扭曲的给体-受体 (D-A) 型分子设计, 以实现最高占据分子轨道 (Highest occupied molecular orbital, HOMO)、最低未占据分子轨道 (Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 的空间分离, 获得完全的电荷转移 (Charge transfer, CT) 特性, 从而缩小单三重态能级差 (ΔE_{ST})^[25]; 利用热激活反向系间窜越 (Reverse intersystem crossing, RISC) 实现三重态激子到单重态激子的上转换发光, 避免了使用昂贵的重金属元素, 是一类可实现 IQE 最高为 100% 的纯有机高效率发光材料。第四代热激子荧光 OLED^[26-29]则通过快速的高能级反向系间窜越 (hRISC) 路径实现激子的高效利用, 该快速的反向系间窜越过程可有效抑制高激子密度下的三重态-三重态湮灭 (Triplet-triplet annihilation, TTA)、三重态-单重态湮灭 (Triplet-singlet annihilation, TSA) 以及三重态-极化子湮灭 (Triplet-polaron annihilation, TPA) 等过程^[30], 从而抑制高电流密度下 OLED 器件的效率

滚降, 有望在高激子利用率与器件稳定性之间取得较好的平衡, 代表了新一代 OLED 材料的发展方向。

激发态分子内质子转移 (ESIPT) 是一种光诱导的质子互变异构过程, 通过分子内氢键诱导激发态分子内的质子从烯醇式向酮式构型进行迁移^[26, 31-34], 该过程通常伴随着酮式构型的荧光发射以及显著的斯托克斯位移^[5]。基于 ESIPT 机制的 OLED 发光材料由于其异构体光物理性质的丰富可调节性, 可分别实现醇式、酮式异构体的独自发光或同时实现两个异构体的双发光^[35-38], 因而受到了学术界的广泛关注。通过 TADF 或热激子机制的引入, 可以进一步提升该类材料激子利用率从而获得更高效的器件^[39-43]。然而, 目前现有的 ESIPT 材料的荧光发射光谱主要集中于蓝绿光波段^[5, 26, 31], 橙红光 OLED 材料相对报道较少, 从而限制了 ESIPT 材料在更宽色域方面的应用。

在本项工作中, 我们开发了一种具有杂化局域-电荷转移激发态特性的 2-(2'-羟基苯基) 苯并噻唑类的热激子 ESIPT 橙色荧光团 HBT-TPA, 通过其酮式异构体中的高能级 RISC 实现了在 OLED 器件中的高效激子利用。

2 实 验

分别使用 Hitachi UH 4150 UV-Vis 光谱仪和 Hitachi F-7000 光谱仪记录吸收和光致发光 (Photoluminescence, PL) 光谱。使用 Edinburgh FLS-920 仪器和单光子计数测量了 PL 衰减光谱, 并结合积分球附件测试发光量子效率, 样品由 LDH-D-C-340 nm 脉冲二极管激光器激发。利用 Gaussian 09 程序包及 M 06-2 X/6-31 G(d, p) 泛函与基组优化分子基态构型并计算激发态能级及自然跃迁轨道 (Natural transition orbitals, NTOs)。自旋轨道耦合 (Spin-orbitcoupling, SOC) 矩阵元值则使用 ORCA 5.0 计算。利用真空蒸镀方法制备 OLED 器件, 使用 Keithley 2400 测量电流和电压, 通过 SpectraScan PR 650 记录电致发光 (Electroluminescent, EL) 光谱和亮度。所有测量均在大气环境下进行。

3 结果与讨论

3.1 光物理性质

HBT-TPA 以 2-(2'-羟基苯基)苯并噻唑(HBT) 作为 ESIPT 核心单元,并用强给电子基团三苯胺(TPA)加以修饰。该材料在纯薄膜和聚苯乙烯(PS)掺杂薄膜中的吸收光谱分别位于 338 nm 和

334 nm,并在 370 nm 附近出现肩峰吸收(图 1(a))。两种薄膜中,均未观察到醇式异构体的发光峰,都是酮式异构体的发光占主导地位,其发光峰分别位于 588 nm(纯薄膜)和 579 nm(PS 薄膜),并在 616 nm 附近伴有肩峰发射(图 1(b))。纯薄膜相比于 PS 掺杂薄膜的发光峰有 9 nm 的红移,可能是由于分子间的相互作用导致的。

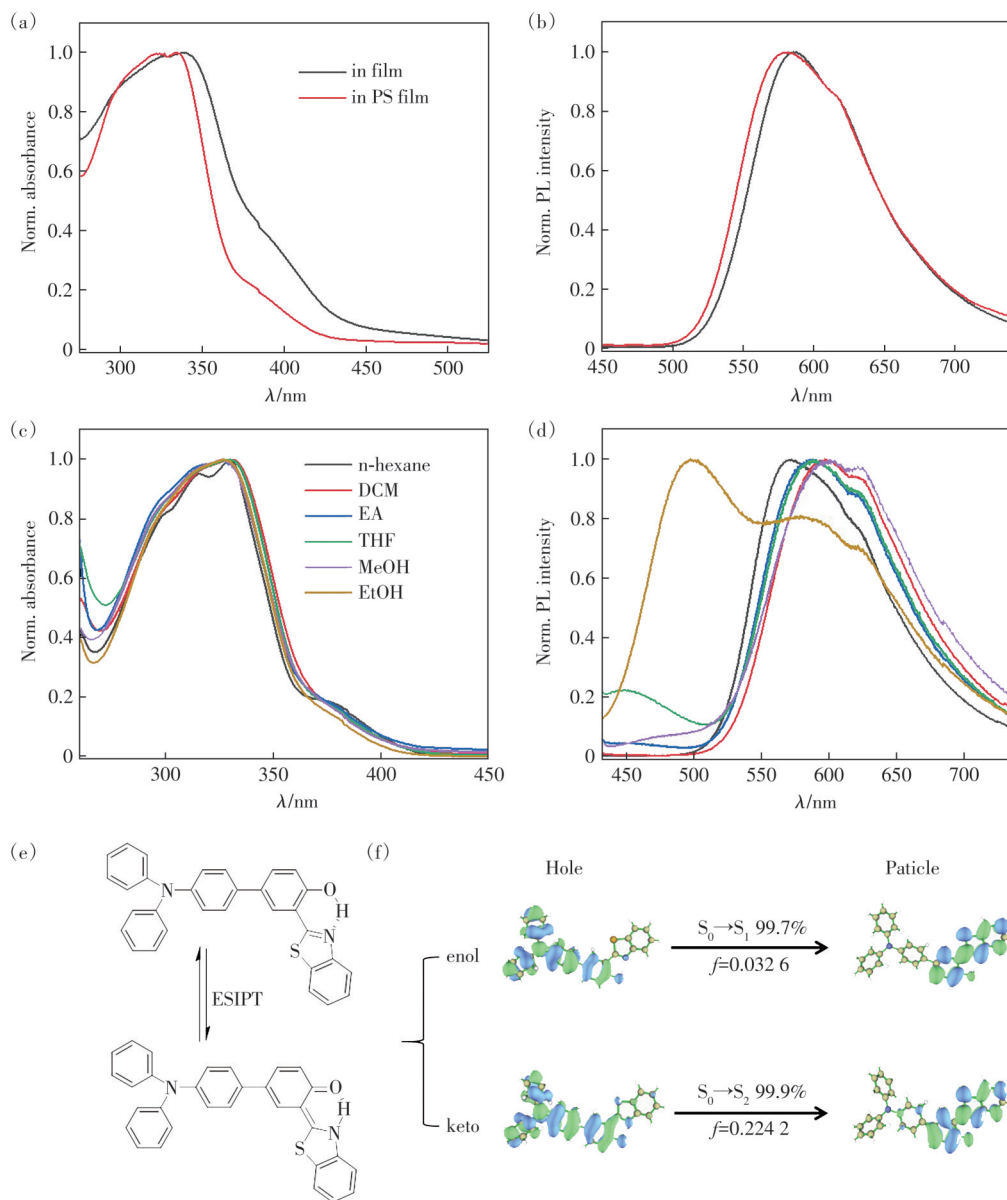


图 1 HBT-TPA 在纯薄膜和掺杂 PS 薄膜中的 (a)UV-Vis 光谱、(b)PL 光谱($\lambda_{\text{ex}}=380$ nm);在不同极性溶剂中的 (c)UV-Vis 光谱、(d)PL 光谱($\lambda_{\text{ex}}=380$ nm);(e)HBT-TPA 的烯醇式通过 ESIPT 形成酮式互变异构体的过程;(f)HBT-TPA 分子的烯醇式和酮式激发态的自然跃迁轨道图

Fig.1 (a) UV-Vis and (b) photoluminescence spectra ($\lambda_{\text{ex}}=380$ nm) of HBT-TPA in neat and PS-doped films. Solvent-dependent (c) UV-Vis and (d) PL spectra ($\lambda_{\text{ex}}=380$ nm) under varying polarity. (e) ESIPT-driven enol-keto tautomerization mechanism in HBT-TPA. (f) Natural transition orbital diagrams for enol and keto excited states

HBT-TPA 在不同极性溶剂中的吸收光谱形状与峰位置均未发生明显变化,最大吸收峰在

330 nm 左右,并在 370 nm 处有一个小的肩峰吸收带(图 1(c)),这与薄膜的吸收光谱类似。然

而,溶液的发射光谱呈现出明显的溶剂依赖性(图 1(d)),与薄膜发射光谱不同的是,溶液的发射光谱主要呈现两个区域的发射峰,分别为处于短波长区域的 420~500 nm 醇式异构体的发射峰,以及处于长波长区域的 520~700 nm 酮式异构体的发射峰。其醇酮互变异构主要是由于典型的 ESIPT 基团 HBT 中的质子通过分子内氢键从酚羟基转移到苯并噻唑环的氮原子上导致的^[1, 44-45](图 1(e))。其中,醇式发光明显弱于酮式发光,这与它们相应的振子强度(f)大小也是一致的($f_{\text{enol}}=0.0326, f_{\text{keto}}=0.2242$)。

随溶剂极性的增加,酮式异构体的发光峰由非极性正己烷(*n*-Hexane)中的 571 nm 红移到极性溶剂乙腈溶液(MeCN)的 600 nm(在 623 nm 处还有一个肩峰),呈现出一定的分子内电荷转移(Intramolecular charge transfer, ICT)特征。而烯醇式发射峰则呈现出更大范围的红移,从 450 nm 跨越至 498 nm(图 1(d)),说明烯醇式异构体的激发态相比于酮式异构体具有更多的 ICT 组分,这与两者的自然跃迁轨道(NTOs, 大于 99% 的百分比代表了主要的跃迁模式)的电荷分布也是一致的。虽然烯醇式和酮式结构的“空穴”都位于左侧的三苯胺和中间的苯酚环,“电子”都主要位于中间的苯酚环和右侧的 HBT 基团上,均呈现出典型的杂

化局域-电荷转移(HLCT)激发态特征(图 1(f))。然而,酮式结构的“电子”和“空穴”分布呈现出更大程度的重叠,烯醇式结构中中与三苯胺直接相连的羟基苯上的碳原子上跃迁前后均未见电荷分布,而酮式结构中该碳原子跃迁前后均明显有电荷分布。因此,酮式结构显现出更多比例的局域激发(Locally excited, LE)特征和更少比例的 CT 特征。这种 HLCT 激发态特性有利于打开发光分子中的高能级 RISC 通道,为实现较高性能的 OLED 器件提供了前期基础。

3.2 热力学和电化学性质

热重分析(Thermogravimetric analysis, TGA)曲线显示 HBT-TPA 的热分解温度(T_d , 对应材料 5% 的热失重)达到 399 °C(图 2(a)),差示扫描量热法(Differential scanning calorimetry, DSC)测试显示其熔点(T_m)为 198 °C(图 2(a)),并且没有呈现出明显的玻璃化转变温度区域。较好的热稳定性表明该材料在高温器件加工过程中有利于形成均匀稳定的薄膜。通过循环伏安法(Cyclic voltammetry, CV)测试其电化学性能,得到材料的氧化和还原电位分别为 1.03 eV 和 -1.13 eV(图 2(b))。据此计算出 HBT-TPA 的 HOMO 和 LUMO 能级分别为 -5.83 eV 和 -3.67 eV,能级位置满足与空穴和电子传输材料的匹配程度,有利于载流子的注入和平衡。

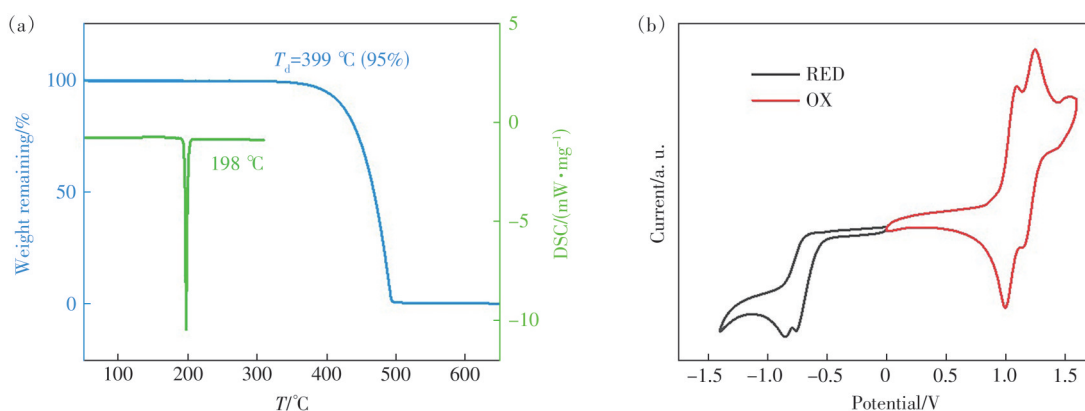


图 2 (a)TGA 曲线(蓝色)和 DSC(第二次循环)曲线(绿色);(b)循环伏安氧化-还原曲线

Fig.2 (a)TGA(blue)/DSC(green, 2nd heat process) curves. (b)Cyclic voltammogram

3.3 OLED 器件性能

由于 HBT-TPA 显著的 HLCT 特性,在 OLED 器件发光过程中可能发生 RISC 过程,实现对三重态激子的有效利用,从而制造高效率的 OLED。基于此,我们制备了一种结构为 ITO/TAPC(35 nm)/TCTA(15 nm)/CBP: 15% HBT-TPA(25 nm)/TPBi(20 nm)/TmPyPB(35 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)的

橙光 OLED 器件(图 3(c)插图)。其中,ITO(氧化铟锡)和 Al(铝)分别作为阳极和阴极, LiF(氟化锂)作为电子注入材料, TAPC(4,4'-环己基二[N,N'-二(4-甲基苯基)苯胺])作为空穴传输材料, TmPyPB(3,3'-[5'-(3-(3-吡啶)苯基)[1,1':3',1''-三(联苯)-3,3''-二基]二吡啶)作为电子传输材料, TC-TA(4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺)和 TPBi(1,3,5-

三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯)分别作为空穴和电子阻挡材料,CBP(4,4'-二(9-咔唑)联苯)和HBT-TPA分别作为主体材料和客体发光材料。该器件的EL光谱表现出优异的光谱稳定性(图3(a))。随着电压增大,EL发光峰位置几乎不变(576 nm),对应 CIE 色坐标也稳定在(0.500 7±0.001 6, 0.488 3±0.000 8)范围内,呈现典型的橙光发射。

器件的启亮电压为4.3 V,最大亮度为2 410 cd/m²,最大外量子效率(External quantum efficiency, EQE)为2.0%,最大电流效率(Current efficiency, CE)和功率效率(Power efficiency, PE)分别为5.0 cd/A和3.4 lm/W。与近年来已报道过的ES-IPT橙光OLED材料相比,该器件性能处于较好的水平^[46]。

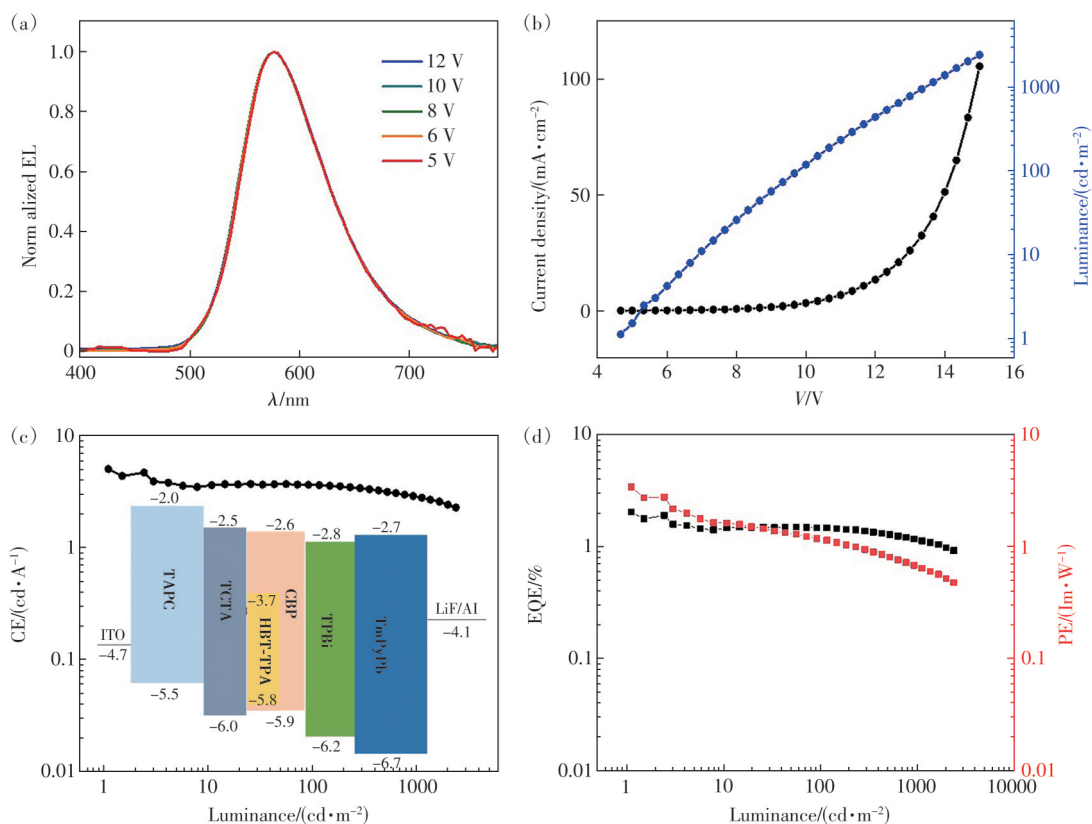


图3 (a)归一化EL光谱;(b) J - V - L 曲线;(c)CE亮度曲线(插图:器件的能级结构图);(d)EQE和PE亮度曲线

Fig.3 (a) Normalized electroluminescence spectra. (b) Current density-voltage-luminance characteristics. (c) Current efficiency vs luminance with energy-level alignment diagram (inset). (d) External quantum efficiency and power efficiency luminance characteristics

3.4 电致发光机制

该 OLED 器件发光层的光致发光量子效率(η_{PL})为22.79%,器件 $\text{EQE}_{\text{max}}(\eta_{\text{EQE}_{\text{max}}})$ 为2.0%。根据公式 $\eta_{\text{r}} = \eta_{\text{EQE}_{\text{max}}} / (\gamma \times \eta_{\text{PL}} \times \eta_{\text{out}})$,其中, $\eta_{\text{EQE}_{\text{max}}}$ 表示最大外部量子效率, γ 表示发光层的电子-空穴复合概率(通常假设为100%), η_{PL} 表示PL量子效率, η_{out} 表示光输出耦合效率(一般为20%~30%),计算出激子利用率(η_{r})为29.3%~43.9%,该数值超过了传统荧光OLED的最大限额25%,说明很可能有三重态激子参与了发光过程。

进一步对比了HBT-TPA在甲苯(TOL)溶液中鼓入氮气前后的PL光谱(图4(a))与其荧光衰减光谱(图4(b))^[47],鼓氮气前后的荧光强度呈现

小幅增强,其荧光寿命也从0.58 ns轻微增长到0.60 ns,除氧以后的发光增强与发光寿命延长都说明了发光过程中确实有三重态激子的参与。另外,考虑到HBT-TPA纳秒时间尺度的发光寿命以及对数 J - L 曲线的线性斜率低于1(0.94)(图4(c)),可以排除TADF和TTA机制的可能性。因此,我们初步推断,器件较为高效的激子利用率可能是由于高能级三重态($T_{n,n \geq 2}$)向单重态(S_1)的超快RISC导致的,这可能与材料分子的HLCT激发态特性有关。通氮气以后,材料溶液的荧光寿命和荧光强度均未观察到显著增强,这可能也是由于反向系间窜越速率较快导致的。

为了在分子水平上研究光物理行为,我们通

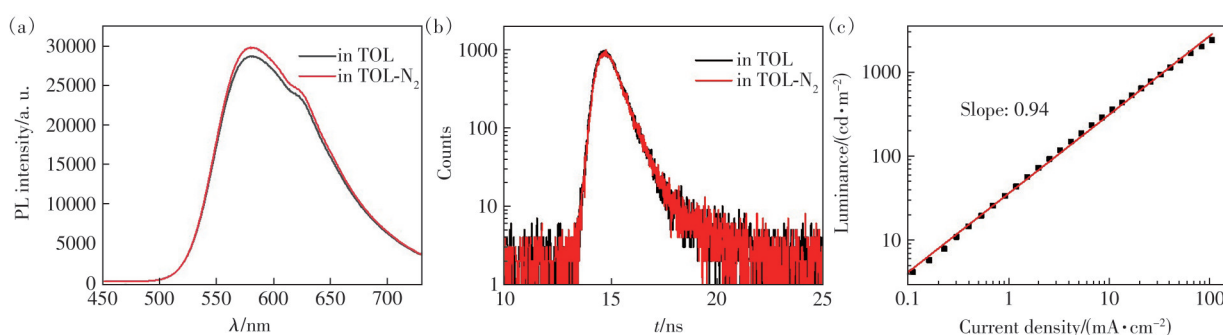


图 4 HBT-TPA 在甲苯中鼓氮气前后的 (a) PL 光谱; (b) 荧光衰减光谱; (c) J - L 曲线

Fig.4 (a) N₂-purged PL emission. (b) Decay-associated spectra. (c) Current-driven luminance response

过密度泛函理论计算了分子单重态和三重态的能级排布及旋轨耦合系数的大小(图 5)。由于 ES-IPT 过程促进的快速醇/酮异构化, 激子被认为会以烯醇式和酮式进行重组。计算结果表明, hRISC 主要发生在酮式异构体上。虽然在烯醇式结构中, S₁ 和 T₂ 的能级差仅为 0.000 2 eV, 相应的自旋轨道耦合 (SOC) 矩阵元可达 2.34 cm⁻¹, 但是 T₂ 和 T₁ 之间的能级差较小 (0.33 eV), 存在较快的

内转换, 因此不太容易实现从 T₂ 到 S₁ 的 hRISC。而在酮式异构体中, 三重态 T₂ 和 T₁ 之间的能级差高达 0.80 eV, 因此从 T₂ 到 T₁ 的内转换受到大幅抑制。另外, T₂ 和 S₁ 之间的 SOC 矩阵元为 0.13 cm⁻¹, 而且 T₂ 的能级比 S₁ 甚至还要高 0.17 eV, 因此可以实现从 T₂ 到 S₁ 的快速 hRISC, 呈现出典型的热激子机制。这也解释了器件发光中激子能够得以高效利用的原因。

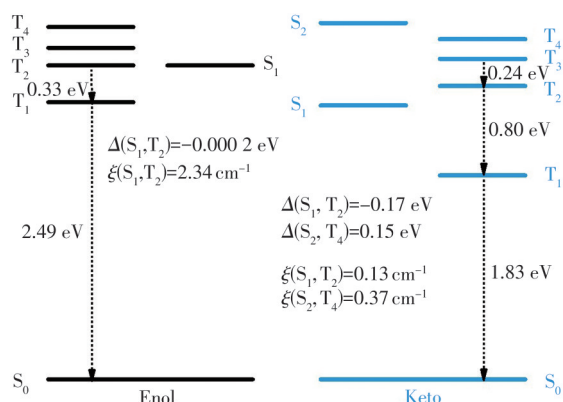


图 5 HBT-TPA 醇式和酮式异构体的激发态能级排布和相应的 SOC 矩阵元 (左: 烯醇式; 右: 酮式)

Fig.5 Excited-state energy level alignment and SOC matrix elements of the enol and keto tautomers in HBT-TPA (left: enol form; right: keto form)

4 结 论

本文发展了一种新型的 ESIPT 热激子材料 HBT-TPA, 并制备了基于该材料的单分子橙光 OLED 器件。器件 CIE 为 (0.500 7±0.001 6, 0.488 3±0.000 8), 最大 EQE 和 CE 分别为 2.0% 和 5.0 cd/A。另外, 器件发光实现了 29.3%~43.9% 的激子利用率, 突破了传统的荧光材料限制, 这主要是由于酮式异构体中从高能级三重态向低能级单重态的快速反向系间窜越引起的。该工作为开发更优性能的橙光 ESIPT 材料提供了前期理论和实验依据。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjil.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250164>

参 考 文 献:

- [1] WANG K M, HU R K, WANG J Y, *et al.* Fine tuning the energetics of 2-(2'-hydroxyphenyl) oxazoles to obtain highly efficient organic white-light-emitting devices [J]. *ACS Mater. Lett.*, 2022, 4(11): 2337-2344.
- [2] CHEN Z, HO C L, WANG L Q, *et al.* Single-molecular white-light emitters and their potential WOLED applications [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(11): 1903269.
- [3] LAI C C, HUANG M J, CHOU H H, *et al.* *m*-Indolocarbazole derivative as a universal host material for rgb and white phosphorescent OLEDs [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2015, 25(34): 5548-5556.
- [4] YANG N J, YUE G C, ZHANG Y, *et al.* Reproducible and high-performance WOLEDs based on independent high-efficiency triplet harvesting of yellow hot-exciton ESIPT and blue TADF emitters [J]. *Small*, 2024, 20(8): 2304615.

- [5] WU Y B, WANG R X, LIN R, *et al.* Excited-state intramolecular proton transfer emitter for efficient violet-blue organic light-emitting diodes with hybridized local/charge transfer channel [J]. *Chem. Eng. J.*, 2023, 465: 142929.
- [6] 王大巍. OLED产业化历程与问题分析[J]. 液晶与显示, 2022, 37(6): 709-717.
WANG D W. OLED industrialization review and issue analysis [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2022, 37(6): 709-717. (in Chinese)
- [7] 马东阁. OLEDs中的激子及其高效利用[J]. 发光学报, 2023, 44(1): 174-185.
MA D G. Excitons and their efficient utilization in OLEDs [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(1): 174-185. (in Chinese)
- [8] GAO Z Q, LI Z H, XIA P F, *et al.* Efficient deep-blue organic light-emitting diodes: arylamine-substituted oligofluorenes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2007, 17(16): 3194-3199.
- [9] ZHANG Q S, LI J, SHIZU K, *et al.* Design of efficient thermally activated delayed fluorescence materials for pure blue organic light emitting diodes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(36): 14706-14709.
- [10] 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]. *Adv. Opt. Mater.*, 2014, 2(10): 938-944.
- [11] ESAKI Y, TANAKA M, MATSUSHIMA T, *et al.* Active control of spontaneous orientation polarization of Tris (8-hydroxyquinolinato) aluminum (Alq₃) films and its effect on performance of organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Electron. Mater.*, 2021, 7(9): 2100486.
- [12] ZHU X Y, LI Y H, WU Z L, *et al.* Anthracene-based bipolar deep-blue emitters for efficient white OLEDs with ultra-high stabilities of emission color and efficiency [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(15): 5198-5205.
- [13] WAN Y J, DENG J, WU W L, *et al.* Efficient organic light-emitting transistors based on high-quality ambipolar single crystals [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(39): 43976-43983.
- [14] CHEN X J, YANG Z, LI W L, *et al.* Nondoped red fluorophores with hybridized local and charge-transfer state for high-performance fluorescent white organic light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(42): 39026-39034.
- [15] YEH S J, WU M F, CHEN C T, *et al.* New dopant and host materials for blue-light-emitting phosphorescent organic electroluminescent devices [J]. *Adv. Mater.*, 2005, 17(3): 285-289.
- [16] KAWAMURA Y, GOUSHI K, BROOKS J, *et al.* 100% phosphorescence quantum efficiency of Ir (Ⅲ) complexes in organic semiconductor films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86(7): 071104.
- [17] SUN Y R, GIEBINK N C, KANNO H, *et al.* Management of singlet and triplet excitons for efficient white organic light-emitting devices [J]. *Nature*, 2006, 440(7086): 908-912.
- [18] ZHANG X P, DU L L, ZHAO W J, *et al.* Ultralong UV/mechano-excited room temperature phosphorescence from purely organic cluster excitons [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1): 5161.
- [19] HASAN M, SHUKLA A, AHMAD V, *et al.* Exciton-exciton annihilation in thermally activated delayed fluorescence emitter [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(30): 2000580.
- [20] CUI L S, GILLET A J, ZHANG S F, *et al.* Fast spin-flip enables efficient and stable organic electroluminescence from charge-transfer states [J]. *Nat. Photonics*, 2020, 14(10): 636-642.
- [21] AHMAD V, SOBUS J, BENCHEIKH F, *et al.* High EQE and high brightness solution-processed TADF light-emitting transistors and OLEDs [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(18): 2000554.
- [22] CHAN C Y, TANAKA M, LEE Y T, *et al.* Stable pure-blue hyperfluorescence organic light-emitting diodes with high-efficiency and narrow emission [J]. *Nat. Photonics*, 2021, 15(3): 203-207.
- [23] NGUYEN T B, NAKANOTANI H, HATAKEYAMA T, *et al.* The role of reverse intersystem crossing using a TADF-type acceptor molecule on the device stability of exciplex-based organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(9): 1906614.
- [24] ENDO A, SATO K, YOSHIMURA K, *et al.* Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98(8): 083302.
- [25] GUO J J, LI X L, NIE H, *et al.* Achieving high-performance nondoped OLEDs with extremely small efficiency roll-off by combining aggregation-induced emission and thermally activated delayed fluorescence [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, 27(13): 1606458.
- [26] LI B J, TANG G Q, ZHOU L S, *et al.* Unexpected sole enol-form emission of 2-(2'-hydroxyphenyl) oxazoles for highly

- efficient deep-blue-emitting organic electroluminescent devices [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, 27(9): 1605245.
- [27] ZHANG H, ZHANG B, ZHANG Y W, *et al.* A multifunctional blue-emitting material designed *via* tuning distribution of hybridized excited-state for high-performance blue and host-sensitized OLEDs [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(35): 2002323.
- [28] ZENG S K, XIAO C, ZHOU J C, *et al.* Deep blue emitter based on tris (triazolo) triazine moiety with $CIE_y < 0.08$ for highly efficient solution-processed organic light-emitting diodes *via* molecular strategy of “hot excitons” [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(20): 2113183.
- [29] LI B X, LOU J L, ZHANG H, *et al.* “Exciton recovery” strategy in hot exciton emitter toward high-performance non-doped deep-blue and host-sensitized organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(12): 2212876.
- [30] MAI V T N, AHMAD V, MAMADA M, *et al.* Solid cyclooctatetraene-based triplet quencher demonstrating excellent suppression of singlet-triplet annihilation in optical and electrical excitation [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 5623.
- [31] LI W, CHASING P, NALAOH P, *et al.* Hydroxy-tetraphenylimidazole derivatives as efficient blue emissive materials for electroluminescent devices [J]. *Chem. Asian. J.*, 2022, 17(14): e202200266.
- [32] SAKAI K I, TSUCHIYA S, KIKUCHI T, *et al.* An esipt fluorophore with a switchable intramolecular hydrogen bond for applications in solid-state fluorochromism and white light generation [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(10): 2011-2016.
- [33] PETDEE S, CHANTANOP N, ARUNLIMSAWAT S, *et al.* Excited-state intramolecular proton-transfer solid-state fluorophores with aggregation-induced emission as efficient emitters for electroluminescent devices [J]. *CrystEngComm*, 2024, 26(34): 4698-4707.
- [34] PETDEE S, CHAIWAI C, BENCHAPHANTHAWEE W, *et al.* Imidazole-based solid-state fluorophores with combined ESIPT and AIE features as self-absorption-free non-doped emitters for electroluminescent devices [J]. *Dyes Pigm.*, 2021, 193: 109488.
- [35] LI B J, ZHOU L S, CHENG H, *et al.* Dual-emissive 2-(2'-hydroxyphenyl) oxazoles for high performance organic electroluminescent devices: discovery of a new equilibrium of excited state intramolecular proton transfer with a reverse inter-system crossing process [J]. *Chem. Sci.*, 2018, 9(5): 1213-1220.
- [36] AZARIAS C, BUDZÁK Š, LAURENT A D, *et al.* Tuning esipt fluorophores into dual emitters [J]. *Chem. Sci.*, 2016, 7(6): 3763-3774.
- [37] KUMSAMPAO J, CHAIWAI C, SUKPATTANACHAROEN C, *et al.* Self-absorption-free excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) emitters for high brightness and luminous efficiency organic fluorescent electroluminescent devices [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2021, 5(16): 6212-6225.
- [38] HUANG Q, GUO Q, LAN J B, *et al.* Tuning the dual emission of keto/enol forms of excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) emitters *via* intramolecular charge transfer (ICT) [J]. *Dyes Pigm.*, 2021, 193: 109497.
- [39] ZHANG Q S, LI B, HUANG S P, *et al.* Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence [J]. *Nat. Photonics*, 2014, 8(4): 326-332.
- [40] TAO Y, YUAN K, CHEN T, *et al.* Thermally activated delayed fluorescence materials towards the breakthrough of organoelectronics [J]. *Adv. Mater.*, 2014, 26(47): 7931-7958.
- [41] GUPTA A K, LI W B, RUSECKAS A, *et al.* Thermally activated delayed fluorescence emitters with intramolecular proton transfer for high luminance solution-processed organic light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(13): 15459-15474.
- [42] MAMADA M, INADA K, KOMINO T, *et al.* Highly efficient thermally activated delayed fluorescence from an excited-state intramolecular proton transfer system [J]. *ACS Cent. Sci.*, 2017, 3(7): 769-777.
- [43] WU K L, ZHANG T, WANG Z A, *et al.* De novo design of excited-state intramolecular proton transfer emitters *via* a thermally activated delayed fluorescence channel [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(28): 8877-8886.
- [44] BARBARA P F, BRUS L E, RENTZEPIS P M. Intramolecular proton transfer and excited-state relaxation in 2-(2-hydroxyphenyl) benzothiazole [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102(17): 5631-5635.
- [45] LOCHBRUNNER S, WURZER A J, RIEDLE E. Ultrafast excited-state proton transfer and subsequent coherent skeletal motion of 2-(2'-hydroxyphenyl) benzothiazole [J]. *J. Chem. Phys.*, 2000, 112(24): 10699-10702.
- [46] NIU Y H, WANG R, PU L, *et al.* Pyrene meets 2-(2-hydroxyphenyl) benzothiazole: creation of highly efficient solid-state

monomeric emitter for organic light-emitting diode [J]. *Dyes Pigm.*, 2019, 170: 107594.

[47] 陈梦亮, 沈可, 赵洋恺, 等. 色坐标可调的单发光体热激子 OLED [J]. 发光学报, 2024, 45(7): 1086-1094.

CHEN M L, SHEN K, ZHAO Y K. *et al.* CIE-tunable OLED based on hot exciton single emitter [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(7): 1086-1094. (in Chinese)



沈可(2000-),女,江苏扬州人,硕士,2025年于南京邮电大学获得硕士学位,主要从事有机光/电功能材料与器件等方面的研究。

E-mail: 2350064951@qq.com



钱妍(1980-),女,安徽安庆人,博士,教授,博士生导师,2007年于中国科学院化学研究所获得博士学位,主要从事凝聚态发光材料、有机光/电功能材料以及发光传感材料的设计及性质的研究。

E-mail: iamyqian@njupt.edu.cn