

文章编号: 1000-7032(2026)01-0001-09

C6 和 C9 位取代基对菲并咪唑衍生物光电性质的影响

祝杰记^{1,2}, 陈玉文^{3,4}, 佟庆笑^{2*}, 马东阁^{3*}

(1. 韩山师范学院 化学与环境工程学院, 广东 潮州 521041;

2. 汕头大学 化学化工学院, 广东 汕头 515063;

3. 华南理工大学 发光材料与器件国家重点实验室, 广东 广州 510641;

4. 华东交通大学 材料科学与工程学院, 江西 南昌 330013)

摘要: 为探索菲并咪唑的 C6 和 C9 位取代基对衍生物光电性质的影响, 设计合成了三个热激子蓝光材料 TPA-PPI-Py、TPAPPI-mPy 和 TPAPPI-Qu。以此三种材料作为发光层制备了电致发光器件, 器件的最大外量子效率分别为 4.80%、5.25% 和 3.29%; 最大电流效率分别为 5.46、5.05、3.75 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$; 对应的色坐标是 (0.14, 0.14)、(0.15, 0.11) 和 (0.16, 0.13)。结果表明, 在菲并咪唑的 C6 及 C9 位引入弱吸电子取代基不影响其发光波长, 但能显著提升材料载流子传输能力, 在 1~1 000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的亮度区间内, 器件的外量子效率滚降均不超过 10%, 器件发光稳定。

关键词: 菲并咪唑; 热激子; 取代基; 电致发光器件

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250222

CSTR: 32170.14.CJL.20250222

Influence of C6- and C9-substituents on Photoelectric Properties of Phenanthroimidazole Derivatives

ZHU Jieji^{1,2}, CHEN Yuwen^{3,4}, TONG Qingxiao^{2*}, MA Dongge^{3*}

(1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Hanshan Normal University, Chaozhou 521041, China;

2. School of Chemistry and Engineering, Shantou University, Shantou 515063, China;

3. State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;

4. School of Materials Science and Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

* Corresponding Authors, E-mail: qxtong@stu.edu.cn; msdgm@scut.edu.cn

Abstract: To explore the influence of substituent at C6 and C9 positions of phenanthroimidazole, three hot exciton blue emitters TPAPPI-Py, TPAPPI-mPy and TPAPPI-Qu were synthesized. Based on TPAPPI-Py, TPAPPI-mPy and TPAPPI-Qu as the emitting layers in OLEDs, the EQE_{max} of the devices are 4.80%, 5.25% and 3.29% with CE_{max} of 5.46, 5.05, 3.75 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$, respectively. Those results indicated that the weak electron-withdrawing substituents at the C6 and C9 positions did not affect the emission wavelength, but was beneficial for enhancing carrier transport capability. The efficiency roll-off of the device remains below 10% in the luminance range from 1~1 000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$, indicating their excellent electroluminescence.

Keywords: phenanthroimidazole; hot exciton; substituent; organic light-emitting device(OLED)

收稿日期: 2025-09-25; 修订日期: 2025-10-14

基金项目: 2022 年度广东省普通高校青年创新人才类项目(2022KQNCX047); 韩山师范学院博士启动项目(QD202209); 大健康产业校企共建协同创新中心(2022 凯普专项, B22088); 华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室开放基金(2024-skllmd-21); 广东省基础与应用基础研究基金项目(2024A1515012339)

Supported by 2022 Guangdong Province Youth Innovation Talent Project for Colleges and Universities (2022KQNCX047); Hanshan Normal University PhD Startup Funding (QD202209); University-enterprise Collaborative Innovation Center for Big Health Industry (2022 HybriBio Special Project, B22088); The Open Fund of the State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices (South China University of Technology) (2024-skllmd-21); Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation (2024A1515012339)

1 引 言

有机电致发光器件(OLED)具有轻薄、响应快、可折叠等优点^[1],蓝光材料是OLED实现全彩显示的三原色之一,其光电性质对OLED的能耗和寿命具有重要影响^[2]。菲并咪唑(Phenanthroimidazole, PI)是重要的蓝光材料之一,其由五元氮杂环和菲共轭单元组成(图1),未取代的PI由于其平面结构存在 π - π 作用,降低了荧光效率,为此需要引入取代基调控其光电性质。PI母核可衍生的位点有N1、C2、C5、C6、C9和C10位^[3],早期研究较多的是N1和C2位^[4-6]。华南理工大学马於光等^[7]已探索出在C2位引入给电子取代基、N1引入吸电子取代基的杂化局域电荷转移激发态(HLCT)分子设计策略,在分子的激发态中布局高能级激子转化通道($T_m \rightarrow S_n$),并提出利用高能级电荷转移激发态(CT态)激子弱的束缚能来实现反向系间窜越(RISC)。这类材料被称为热激子材料^[8],理论激子利用率可达100%,已报道的部分热激子材料器件外量子效率(EQE)已突破传统荧光材料5%的限制^[9-11]。相比于热活化延迟荧光材料,热激子材料高能三线态(T_m 态)激子的RISC速度明显提高,可以避免在高电流密度下因激子累积导致的效率滚降^[12-13],较好地平衡了器件的高效率以及效率衰减^[14],因此备受关注。

本课题组和中国香港城市大学李振声等合作^[15],在PI的C6及C9位以苯、萘、菲、苝为取代基,其中以苝为取代基的衍生物效率最高,EQE_{max}为5.67%;对比发现,随着取代基的共轭程度增大,衍生物的器件效率增大,但也带来发射光谱逐渐红移的缺点。吉林大学杨兵等^[16]以三苯胺(TPA)为电子给体,PI为电子受体,并在PI的C6及C9位引入氰基苯为辅助电子受体,得到蓝光材料TPM2CN,其EQE_{max}为4.63%,实现了高亮度($L_{max}=26\,377\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$),但发光波长为470 nm,属于天蓝光。目前,C6和C9位取代基的影响还较少研究,未形成普适性的分子设计策略。为获得高效的PI类热激子蓝光材料并探索C6及C9位取代基的影响,本文遵循HLCT的设计策略,以TPA为C2位电子给体,并在TPA与PI之间插入苯环,形成D- π -A结构,提升荧光量子效率(PLQY)^[16]。受经典电子传输材料Alq₃和TmPyPB启发^[17-18],选用了吡啶、苯基吡啶和喹啉作为PI的C6及C9位取代基,这类弱吸电子基团有望增强衍生物的载流子传输性能,进而减少高亮度

下的器件效率滚降;此外,取代基与PI母核采用间位连接方式,可以减弱分子内电荷转移效应,保证蓝光发射。最终得到三个蓝光材料TPAPPI-Py、TPAPPI-mPy和TPAPPI-Qu(图1)作为器件发光层材料,EQE_{max}分别为4.80%、5.25%和3.29%,在1~1 000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 亮度区间效率滚降均不超过10%,器件显示出良好的发光稳定性。

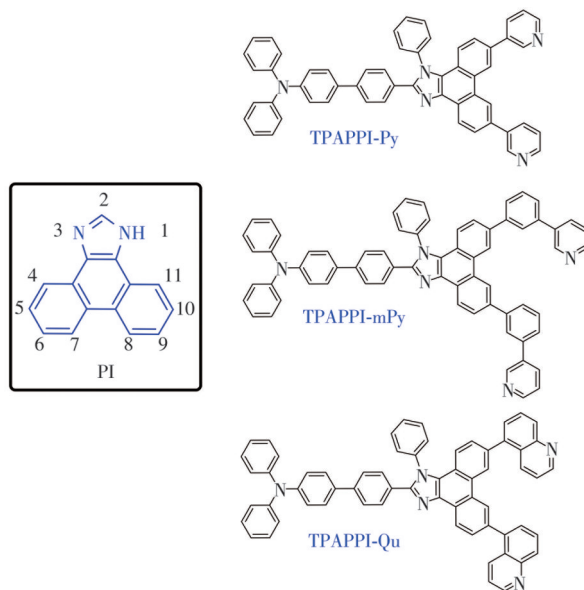


图1 PI及三个目标化合物的分子结构

Fig.1 The molecule structures of PI and target compounds

2 实 验

2.1 化合物合成

目标化合物的合成路线如补充文件图S1所示,中间体TPAPPI-DBr采用Debus-Radziszewski一锅法合成^[16],目标化合物TPAPPI-Py通过Suzuki偶联反应制备:向100 mL三口瓶加入1 mmol (0.77 g)中间体TPAPPI-DBr、3 mmol (0.37 g) 2-吡啶硼酸、0.20 g四(三苯基磷)钯,以及60 mL 1,4-二氧六环,待原料完全溶解后,加入15 mL $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的碳酸钾溶液;氮气置换后升温至90 $^{\circ}\text{C}$,反应12 h后停止加热,分液并保留有机相,去除溶剂后得到粗产物。粗产物经硅胶色谱柱纯化,洗脱剂为正己烷:二氯甲烷=1:3(V/V),最终得到浅黄色固体,产率75%。¹H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 9.10 (s, 1 H), 9.03 (s, 1 H), 8.98 (s, 2 H), 8.94 (d, $J=8.2\text{ Hz}$, 1 H), 8.64 (s, 1 H), 8.60 (s, 1 H), 8.14 (d, $J=7.9\text{ Hz}$, 1 H), 8.02 (t, $J=9.2\text{ Hz}$, 2 H), 7.75~7.59 (m, 8 H), 7.58~7.45 (m, 7 H), 7.42 (dd, $J=7.7, 4.8\text{ Hz}$, 1 H), 7.29 (dd, $J=15.8, 7.9\text{ Hz}$, 5 H), 7.15~

7.08 (m, 5 H), 7.06 (t, $J=7.4$ Hz, 2 H)。 ^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ 151.1, 148.5, 148.5, 148.4, 148.4, 147.7, 147.5, 140.8, 138.7, 137.5, 136.9, 136.3, 135.1, 134.6, 134.4, 134.2, 133.5, 132.1, 132.1, 132.0, 130.3, 130.0, 129.6, 129.3, 129.3, 129.1, 128.8, 128.7, 128.6, 128.5, 128.5, 127.5, 127.1, 126.9, 126.7, 126.6, 126.0, 125.5, 124.6, 123.6, 123.4, 123.1, 122.8, 122.5, 121.9, 121.7。 m/z (MALDI-TOF) 767.632。

TPAPPI-mPy 的合成方法与 TPAPPI-Py 的相同, 硼酸衍生物用 3-(吡啶-2-基) 苯硼酸, 产物为浅黄色固体, 产率 62%。 ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 9.08 (s, 2H), 9.01 (s, 2H), 8.68 (s, 2H), 8.12~7.99 (m, 4 H), 7.95~7.84 (m, 2 H), 7.83~7.66 (m, 8 H), 7.61 (dd, $J=21.2, 8.0$ Hz, 8 H), 7.48 (ddd, $J=20.8, 16.0, 8.2$ Hz, 7 H), 7.33 (dd, $J=31.8, 7.6$ Hz, 4 H), 7.16~7.02 (m, 6 H)。 ^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ 150.9, 150.8, 148.5, 148.3, 148.2, 147.6, 147.5, 142.6, 142.0, 140.6, 138.8, 138.5, 138.1, 137.4, 137.2, 136.5, 136.4, 134.4, 134.4, 133.6, 130.3, 130.0, 129.6, 129.6, 129.4, 129.3, 129.1, 128.8, 128.5, 127.5, 127.3, 127.1, 126.9, 126.7, 126.4, 126.2, 126.0, 125.8, 124.6, 123.6, 123.5, 123.3, 123.1, 122.6, 121.9, 121.5。 m/z (MALDI-TOF) 919.211。

TPAPP-Qu 的合成方法与 TPAPPI-Py 的相同, 硼酸衍生物用喹啉-5-硼酸, 产物为白色固体, 产率 67%。 ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 9.01 (d, $J=8.2$ Hz, 1 H), 8.91 (s, 1 H), 8.87 (s, 2 H), 8.80 (s, 1 H), 8.36 (d, $J=8.6$ Hz, 1 H), 8.24 (d, $J=8.6$ Hz, 1 H), 8.12 (dd, $J=18.9, 8.5$ Hz, 2 H), 7.90 (d, $J=8.2$ Hz, 1 H), 7.79 (t, $J=7.8$ Hz, 1 H), 7.77~7.67 (m, 9 H), 7.67~7.60 (m, 1 H), 7.60~7.54 (m, 3 H), 7.51 (d, $J=8.5$ Hz, 2 H), 7.49~7.33 (m, 4 H), 7.30 (dd, $J=16.8, 9.5$ Hz, 4 H), 7.15~7.09 (m, 5 H), 7.06 (t, $J=7.8$ Hz, 2 H)。 ^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ 151.1, 150.22, 148.5, 147.7, 147.5, 141.4, 140.9, 140.8, 140.3, 140.0, 138.8, 137.6, 136.7, 135.9, 134.3, 134.0, 133.5, 130.4, 130.0, 129.6, 129.5, 129.3, 129.1, 129.1, 129.0, 128.8, 128.8, 128.5, 128.5, 128.2, 127.7, 127.6, 127.5, 126.9, 126.8, 126.7, 126.1, 125.6, 124.8, 124.6, 123.5, 123.1, 122.7, 122.6, 121.2,

121.2, 121.0。 m/z (MALDI-TOF) 887.816。

2.2 表征方法

材料表征所使用的仪器分别为: 氢谱和碳谱采用布鲁克 AVANCE 500 MHz 核磁共振波谱仪; 质谱采用布鲁克 MALDI-TOF autoflex 质谱仪; 紫外-可见吸收光谱采用岛津 UV2600 光谱仪; 荧光光谱、寿命和 PLQY 采用爱丁堡 FLS-1000 光谱仪; 循环伏安曲线采用辰华 CHI660E 电化学工作站; 玻璃化转变温度 (T_g) 和热分解温度 (T_d) 采用岛津 DTG60 同步差热-热重分析仪; 理论计算采用 Gaussian 09 软件包和 B3LYP/6-311g(d,p) 算法; 电致发光性质采用 PR655 光谱光度计和 Keithley 2400 数字电源表。

3 结果与讨论

3.1 理论计算

为分析 TPAPPI-Py、TPAPPI-mPy 和 TPAPPI-Qu 的电子分布, 对其进行了理论计算, 结果如图 2 所示。优化后的基态构型与初步设计预期一致, C6 及 C9 位取代基与 PI 母核之间存在一定的扭曲, 其中 C6 位二面角分别为 38.5° 、 39.8° 和 55.9° ; C9 位二面角分别为 37.8° 、 38.0° 和 54.2° , 这种适度的扭曲有利于抑制分子间的 π - π 堆积。由于三个材料都是以 TPA 为电子给体, 其最高占据分子轨道 (HOMO) 分布很相似, 主要分布在 TPA、苯环以及咪唑环上。最低空轨道 (LUMO) 分布在苯环、PI 和 C9 位取代基上, 因咪唑环中的 N3 为富电子态, 导致 C6 位取代基对 LUMO 贡献很小^[19]。三者的 HOMO 与 LUMO 都存在适度分离, 其中 TPAPPI-Qu 的 HOMO-LUMO 分离程度大于 TPAPPI-Py 和 TPAPPI-mPy, 这将导致荧光寿命延长, 不利于实现高 PLQY^[20]。

理论计算得到了 TPAPPI-Py、TPAPPI-mPy 和 TPAPPI-Qu 的前十个 S/T 态能级, 列于表 S1~S3 中。S₁ 能级分别为 3.12, 3.12, 3.09 eV, T₁ 能级分别为 2.48, 2.47, 2.47 eV, S₁ 与 T₁ 均存在较大的能级差 (约 0.6 eV); 然而, 三者的 T₅ 与 S₁ 能级差均小于 0.1 eV, 为 T₅→S₁ 的 RISC 提供了可能, 属于潜在的热激子材料^[8]。为了解三者的激发态性质, 通过自然轨道跃迁分析 (图 3), 观察到三者的 S₁ 和 S₂ 态有明显的 HLCT 特征^[9], 即空穴和电子呈现出分离的趋势, 同时又保留了较大的重叠。这种分布有利于 T_m 激子通过 RISC 回到 S_n 并参与发光, EQE 有望突破 5%^[7]。

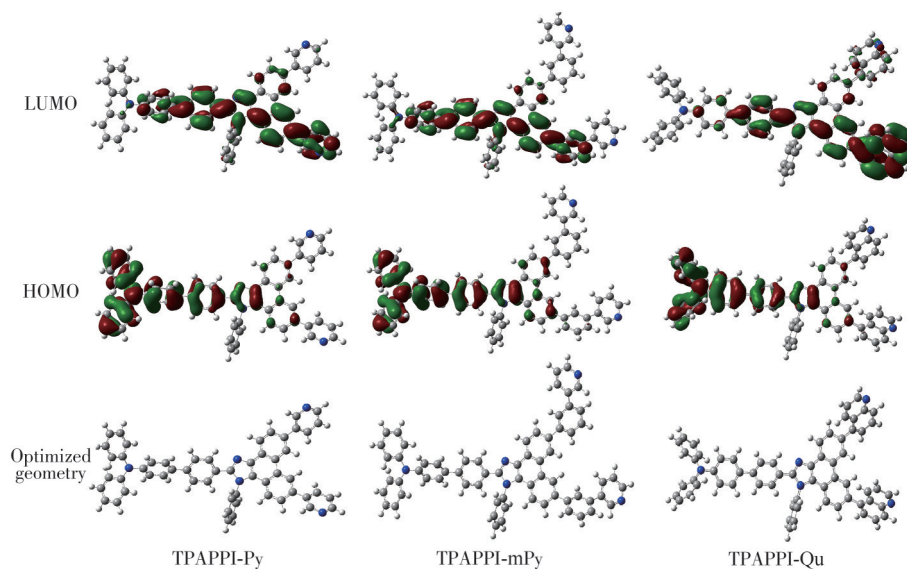


图2 三个化合物的前线轨道分布

Fig.2 Frontier orbitals distributions of three compounds

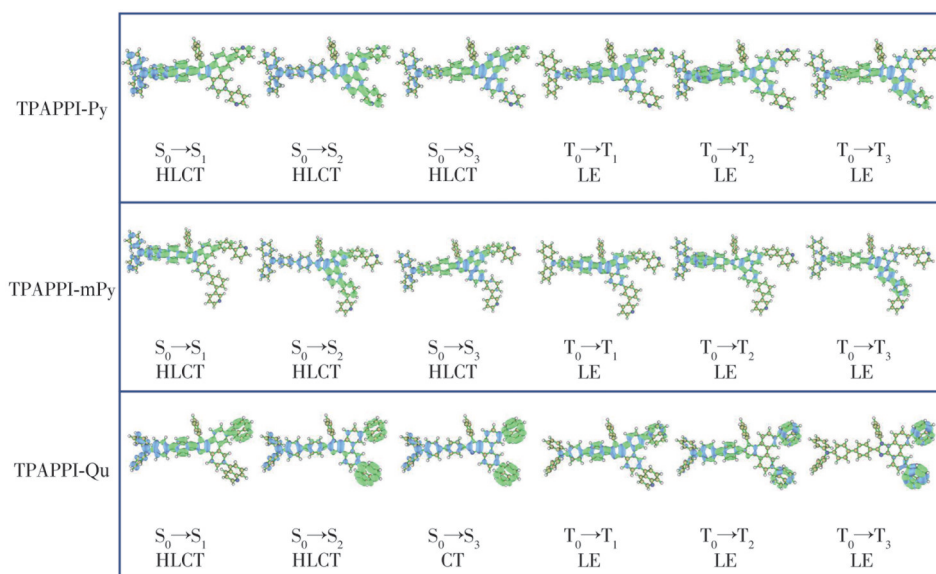


图3 三个化合物的自然轨道跃迁性质(蓝色:空穴,绿色:电子)

Fig.3 The transitions character of three compounds (blue: holes, green: electrons)

3.2 晶体结构

通过溶剂扩散法得到 TPAPPI-Py 的单晶结构 (CCDC 编号: 2380714, 晶体学数据见图 S2), 如图 4(a) 所示。TPA 基团呈现“螺旋桨”状扭曲构型, 有效抑制了分子间堆积; 而 PI 的 C2、C6 和 C9 位环与 PI 母核的二面角分别为 35.0° 、 27.6° 和 31.0° , 与理论计算结果接近。从晶体堆积图 (图 4(b)) 可以看到, 相邻分子以“头对尾”方式错位平行堆积, C—H $\cdots$ N 氢键长度分别为 0.251 nm 和 0.249 nm, 属于较强的氢键作用, 这些氢键提供了潜在的载流子传输通道^[21], 有利于提高器件效率并降低效率滚降。

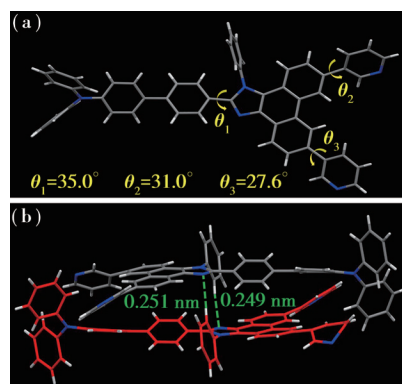


图4 TPAPPI-Py 的晶体结构(a)和堆积图(b)

Fig.4 Molecular structure (a) and packing arrangement (b) of TPAPPI-Py in crystal

3.3 光物理性质

三个化合物的光物理性质数据列于表 1 中。图 5 为化合物在 DCM 溶液和薄膜态的吸收及发射光谱, 显示出相似的峰型。在溶液中, 260~275 nm 的强吸收带来自苯环的 π - π^* 跃迁, 而 310~360 nm 的较低强度吸收带归属于 PI 母核的 CT 态吸收。通过发射光谱可看到, TPAPPI-Py、TPAPPI-mPy 和 TPAPPI-Qu 在 DCM 溶液中的最大发射波长非常接近, 分别为 452, 450, 451 nm; 薄膜中的最大发射波长分别为 448, 451, 445 nm, 无明显的红移, 说明在 PI 各位点取代基的共同作用下, 抑制了分子间的 π - π 堆积, 有利于减少荧光猝灭。为了进一步探索三

者的光物理性质, 测试了在不同极性溶剂中的发射光谱(图 S3)。以 TPAPPI-Py 为例, 在低极性的正己烷中, 发射波长为 421 nm, 并伴有 PI 母核的精细结构峰, 说明在低极性溶剂中主要为局域态; 随着溶剂极性增大, 发射光谱逐渐红移, 在乙腈中的发射光谱为 471 nm, 红移 50 nm, 且半峰宽由 51 nm(正己烷)增加到 87 nm(乙腈中), 说明在高极性溶剂中 TPAPPI-Py 主要为 CT 态。进一步地, 我们建立了它们的 Lippert-Mataga 溶剂化模型(图 6(a)), 均显示出 HLCT 的特性。以 TPAPPI-Py 为例, 在低极性溶剂中, 激发态偶极矩为 $6.7 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$; 在高极性溶剂中, 偶极矩为 $7.0 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$, 属于热激子材料^[22]。

表 1 三个化合物的光物理和热分析参数

Tab. 1 Key physical data of the three compounds

Compounds	$\lambda_{\text{abs}}^{[a]}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{PL}}^{[b]}/\text{nm}$	$\Phi_{\text{f}}^{[c]}$	HOMO ^[d] /eV	LUMO ^[d] /eV	$E_{\text{g}}^{[e]}/\text{eV}$	$E_{\text{T}}^{[f]}/\text{eV}$	$\tau^{[g]}/\text{ns}$	$T_{\text{g}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{d}}^{[h]}/^{\circ}\text{C}$
TPAPPI-Py	275, 357	450(448)	0.66	-5.31	-2.31	3.00	2.48	2.28	168	505
TPAPPI-mPy	275, 349	449(457)	0.73	-5.32	-2.30	3.02	2.47	2.23	ND	493
TPAPPI-Qu	267, 291, 354	450(448)	0.58	-5.34	-2.32	3.02	2.47	2.44	ND	508

^[a]在 DCM 中的吸收光谱, 浓度为 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; ^[b]在 DCM 和薄膜中的荧光峰; ^[c]薄膜态 PLQY; ^[d]由氧化峰得到的 HOMO 能级, LUMO 能级由公式 $\text{LUMO} = \text{HOMO} + E_{\text{g}}$ 计算; ^[e]由薄膜态吸收起始波长折算的 E_{g} ; ^[f]理论计算得到的 T_{f} 能级; ^[g]薄膜态的荧光寿命; ^[h]失重 5% 时的温度。

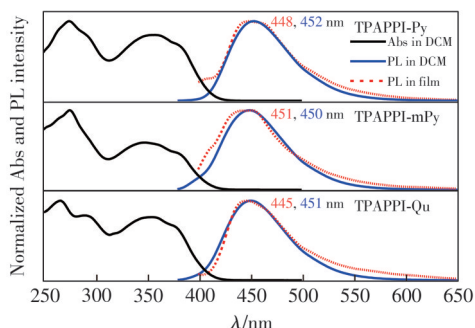


图 5 三个化合物的归一化吸收和发射光谱

Fig.5 Normalized UV/Vis absorption and PL spectra of three compounds

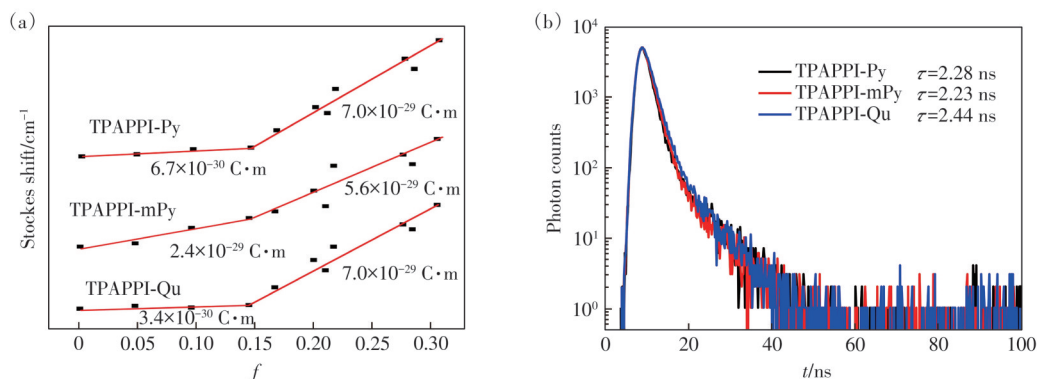
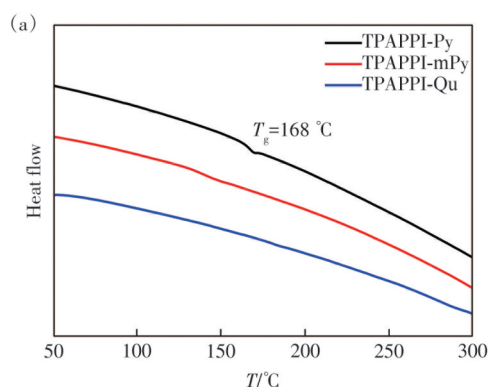


图 6 Lippert-Mataga 溶剂化模型(a)和三个化合物的瞬态光谱衰减曲线(b)

Fig.6 Lippert-Mataga model(a) and transient decay spectra(b) of three compounds

3.4 热稳定性分析

三个化合物的DSC曲线如图7(a)所示,TPAPPI-Py的 T_g 为168 °C,满足器件点亮时的发光层形态学稳定要求;TPAPPI-mPy和TPAPPI-Qu均未检测出 T_g ,说明在薄膜中为不定形态。由于在PI母核中



引入了C2、C6和C9位取代基,显著增加了PI衍生物的分子量,它们的 T_d 都超过490 °C(表1),TPAPPI-Qu的 T_d 更是达到了508 °C(图7(b))。高的 T_d 可以保证化合物在高温蒸镀时不会发生氧化或热分解,进而有利于制备性能优异的OLED器件^[23]。

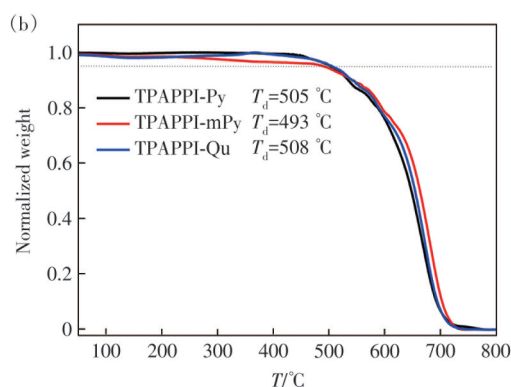


图7 三个化合物的热稳定性分析。(a)DSC;(b)TGA

Fig.7 DSC(a) and TGA(b) curves of three compounds

3.5 电化学分析

为减少OLED中的空穴注入和电子传输能垒,器件的各层材料之间需要能级匹配。以二茂铁为内标物,通过循环伏安法分析了TPAPPI-Py、TPAPPI-mPy和TPAPPI-Qu的氧化电位(图8)。三者都以TPA为电子给体,PI为电子受体,氧化过程中均为TPA优先氧化^[24],因此氧化电位相接近,介于0.51~0.54 eV之间。由氧化电位可得HOMO能级分别为-5.31,-5.32,-5.34 eV,均高于常用的空穴传输材料,能减少空穴注入能垒。结合三个化合物各自的 E_g ,折算出LUMO能级分别是-2.31,-2.30,-2.32 eV,表明LUMO能级主要由PI母核决定,C6及C9位取代基无明显影响。

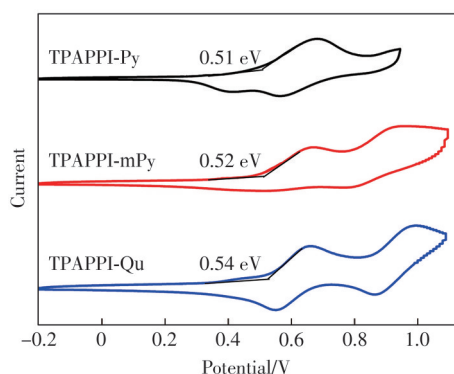


图8 三个化合物的循环伏安氧化曲线

Fig.8 Oxidation curves of three compounds

3.6 电致发光性质

为了更好地说明C6及C9位取代基对PI衍生物的光电性质影响,分别以TPAPPI-Py、TPAPPI-

mPy和TPAPPI-Qu作为发光层,制作了器件,其结构为:ITO/HAT-CN(5 nm)/TAPC(45 nm)/TCTA(10 nm)/EML(20 nm)/TPBi(55 nm)/Liq(1 nm)/Al(100 nm)(图9),得到非掺杂器件1、2和3,相关的器件性能数据总结于表2中。器件1~3的电流密度-电压-亮度(J - V - L)曲线如图10(a)所示,启动电压在2.6~2.8 V之间,略低于各自的 E_g 值,说明发光层的载流子传输平衡;EQE_{max}分别4.80%、5.25%和3.29%;对应的CIE坐标为(0.14,0.14)、(0.15,0.11)和(0.16,0.13),处于蓝光区。器件1~3的 L_{max} 分别为9 235,8 723,8 406 cd·m⁻²,低于不含C6或C9位取代基的蓝光材料TPAPPI(L_{max} =13 675 cd·m⁻²)^[25]。根据相关文献^[26],可能是由于吡啶及喹啉基团中存在较弱的C=N键,分子处于激发态时该键的稳定性不足,亮度超过8 000 cd·m⁻²后出现C=N键断裂,所以三个材料的 L_{max} 相接近。值得注意的是器件工作亮度一般为1~1 000 cd·m⁻²,在该亮度区间内器件1~3展现了良好的发光稳定性,EQE滚降分别为5.8%、10%和0.3%,而TPAPPI在该亮度区间的滚降为40%^[25],这可能是由于PI的C6及C9位弱吸电子基能有效提高衍生物的载流子传输能力。与薄膜态的光致发光相比,电致发光(图10(d))分别红移15,1,9 nm,红移程度小于激基复合物^[27],说明发射峰来自发光层化合物。三个器件中器件2的效率最优,推测是相对较长的取代基有利于突破位阻作用,形成了分子间的载流子传输通道,因而载流子传输更平衡。

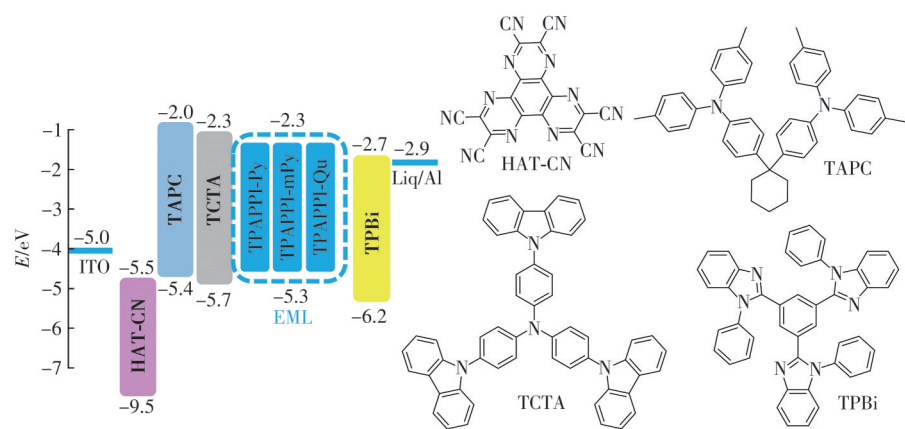


图 9 器件结构和各层能级图与分子式

Fig.9 The device structure and chemical structures of the materials used in the device

表 2 三个化合物的光电器件性质汇总表

Tab. 2 EL performances of devices based on three new compounds

Device	Compound	$V_{on}^{[a]}/V$	$\lambda_{El}^{[b]}/nm$	$L_{max}^{[c]}/(cd \cdot m^{-2})$	$CE^{[d]}/(cd \cdot A^{-1})$	$PE^{[e]}/(lm \cdot W^{-1})$	$EQE^{[f]}/\%$	$CIE^{[g]}(x,y)$
1	TPAPPI-Py	2.6	463	9 235	5.46/5.52/5.10	5.62/5.06/3.11	4.80/4.77/4.52	(0.14, 0.14)
2	TPAPPI-mPy	2.8	458	8 723	5.05/5.05/4.38	5.04/4.62/2.60	5.25/5.24/4.70	(0.15, 0.11)
3	TPAPPI-Qu	2.8	457	8 406	3.75/3.67/3.69	3.31/3.07/2.04	3.29/2.92/3.28	(0.16, 0.13)

^[a]启动电压; ^[b]电致发光峰; ^[c]最大亮度; ^[d]亮度分别为最大/100/1 000 $cd \cdot m^{-2}$ 时的电流效率; ^[e]亮度分别为最大/100/1 000 $cd \cdot m^{-2}$ 时的功率效率; ^[f]亮度分别为最大/100/1 000 $cd \cdot m^{-2}$ 时的 EQE; ^[g]5 V 电压下的色坐标。

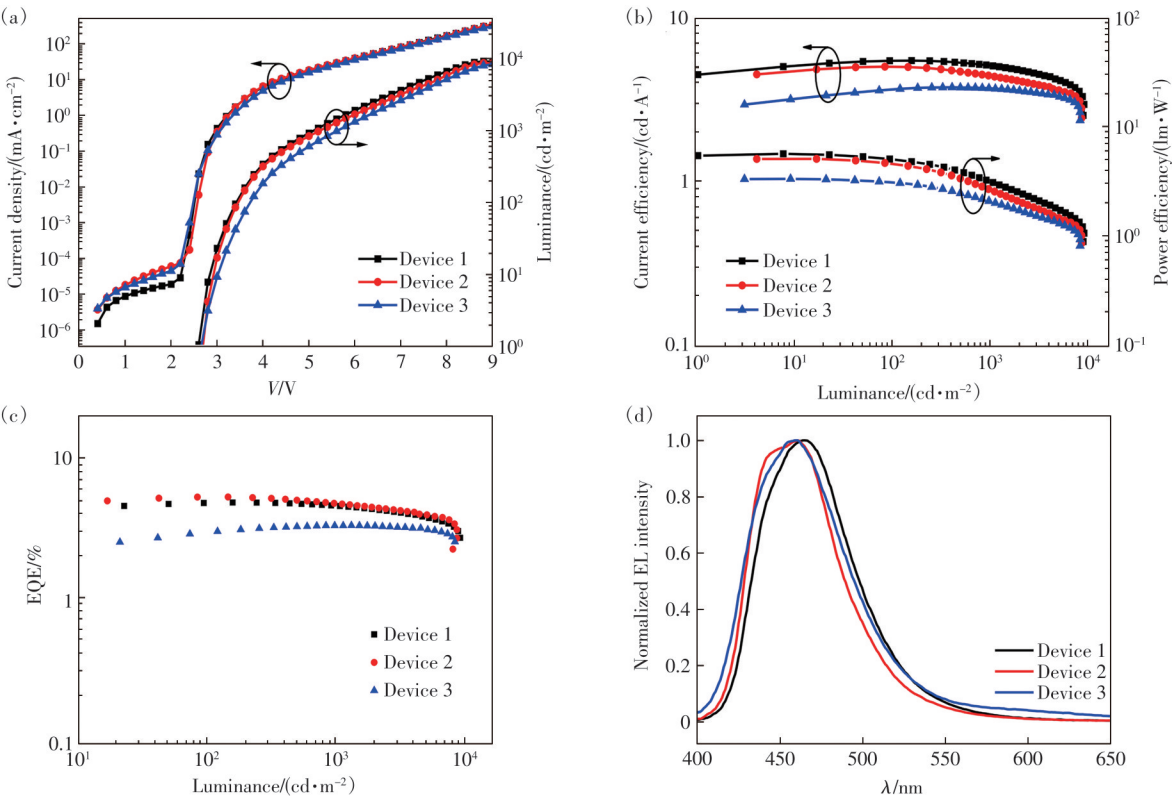


图 10 (a)器件的电流密度-电压-亮度关系;(b)器件的电流效率-电流密度-功率效率关系;(c)器件的 EQE 与亮度关系曲线;(d)5 V 电压下的电致发光光谱

Fig.10 J - V - L curves(a), CE and PE curves(b), EQE curves(c), the electroluminescence spectra at 5 V voltage of device 1, 2 and 3

器件 3 的效率略差,主要原因是 TPAPPI-Qu 的 PLQY 只有 0.58,降低了器件效率。

4 结 论

本文以弱吸电子基团吡啶、苯基吡啶和喹啉作为 PI 的 C6 及 C9 位取代基,得到三种热激子蓝光材料 TPAPPI-Py、TPAPPI-mPy 和 TPAPPI-Qu。作为器件发光层,EQE_{max} 分别为 4.80%、5.25% 和 3.29%;CE_{max} 分别为 5.46、5.05、3.75 cd·A⁻¹;对应的 CIE 坐标是 (0.14, 0.14)、(0.15, 0.11) 和 (0.16, 0.13)。

结果表明,在 PI 的 C6 及 C9 位引入弱吸电子取代基不影响发光波长,但有利于调控衍生物的弱分子间作用,从而提升载流子传输能力。在 1~1 000 cd·m⁻² 的亮度区间内,器件的效率滚降均不超过 10%,其中 TPAPPI-Qu 的滚降低至 0.3%,显著改善了 PI 类蓝光材料普遍存在的效率滚降问题。

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://cjil.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250222>

参 考 文 献:

- [1] YANG H R, SUN Y T, REN G Z, *et al.* Efficient hybrid white organic light-emitting diodes with superior color quality and low efficiency roll-off by exciton manipulation and energy transfer [J]. *Chem. Eng. J.*, 2025, 519: 165051.
- [2] 李梦柯, 陈子健, 邱伟栋, 等. 纯有机电致室温磷光材料与器件研究进展 [J]. 发光学报, 2023, 44(1): 90-100.
LI M K, CHEN Z J, QIU W D, *et al.* Progress of purely organic room-temperature electrophosphorescent materials and devices [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(1): 90-100. (in Chinese)
- [3] TAGARE J, VAIDYANATHAN S. Recent development of phenanthroimidazole-based fluorophores for blue organic light-emitting diodes (OLEDs): an overview [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(38): 10138-10173.
- [4] ZURNACI M, ŞENER I, GÜR M, *et al.* Organic fluorescent compounds based on phenanthroimidazole: a review of high-light studies [J]. *Luminescence*, 2023, 38(10): 1690-1701.
- [5] SHAN T, LIU Y L, TANG X Y, *et al.* Highly efficient deep blue organic light-emitting diodes based on imidazole: significantly enhanced performance by effective energy transfer with negligible efficiency roll-off [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(42): 28771-28779.
- [6] ZHAO J W, LIU B, WANG Z Y, *et al.* EQE climbing over 6% at high brightness of 14 350 cd/m² in deep-blue OLEDs based on hybridized local and charge-transfer fluorescence [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(11): 9629-9637.
- [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] XU Y W, XU P, HU D H, *et al.* Recent progress in hot exciton materials for organic light-emitting diodes [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2021, 50(2): 1030-1069.
- [9] ZHANG S T, YAO L, PENG Q M, *et al.* Achieving a significantly increased efficiency in nondoped pure blue fluorescent OLED: a quasi-equivalent hybridized excited state [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2015, 25(11): 1755-1762.
- [10] CAO C, CHEN W C, CHEN J X, *et al.* Bipolar blue host emitter with unity quantum yield allows full exciton radiation in single-emissive-layer hybrid white organic light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(12): 11691-11698.
- [11] CHEN W C, YUAN Y, NI S F, *et al.* Achieving efficient violet-blue electroluminescence with CIE_y<0.06 and EQE>6% from naphthyl-linked phenanthroimidazole-carbazole hybrid fluorophores [J]. *Chem. Sci.*, 2017, 8(5): 3599-3608.
- [12] YANG J, GUO Q X, WANG J Q, *et al.* Rational molecular design for efficient exciton harvesting, and deep-blue OLED application [J]. *Adv. Optical. Mater.*, 2018, 6(15): 1800342.
- [13] 许雷, 俞越, 潘玉钰, 等. 基于蒽核的高性能深蓝光“热激子”材料 [J]. 发光学报, 2023, 44(7): 1300-1307.
XU L, YU Y, PAN Y Y, *et al.* High-performance deep blue “hot exciton” materials based on anthracene [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(7): 1300-1307. (in Chinese)
- [14] 陈梦量, 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)

- [15] CHEN W C, YUAN Y, XIONG Y, *et al.* Aromatically C6- and C9-substituted phenanthro[9,10-*d*]imidazole blue fluorophores: structure-property relationship and electroluminescent application [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(31): 26268-26278.
- [16] ZHANG S T, BAI X X, LI X L, *et al.* Assistant acceptor induced hybrid local and charge transfer blue-emissive electrofluorescent materials based on locally excited triphenylamine-phenanthroimidazole backbone [J]. *Org. Electron.*, 2019, 75: 105404.
- [17] SU S J, CHIBA T, TAKEDA T, *et al.* Pyridine-containing triphenylbenzene derivatives with high electron mobility for highly efficient phosphorescent OLEDs [J]. *Adv. Mater.*, 2008, 20(11): 2125-2130.
- [18] 唐振宇, 郭浩清, 肖静, 等. OLED 电子传输材料研究进展 [J]. *发光学报*, 2023, 44(1): 26-36.
TANG Z Y, GUO H Q, XIAO J, *et al.* Recent advances on electronic transport materials in OLEDs [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(1): 26-36. (in Chinese)
- [19] 邱志明, 谭继华, 蔡宁, 等. 菲并咪唑类衍生物蓝光材料的研究进展 [J]. *有机化学*, 2019, 39(3): 679-696.
QIU Z M, TAN J H, CAI N, *et al.* Progress on phenanthroimidazole derivatives in blue-emitting materials [J]. *Chin. J. Org. Chem.*, 2019, 39(3): 679-696. (in Chinese)
- [20] WANG Y X, DU C Y, CHENG Z, *et al.* Rational molecular design of phenanthroimidazole-based fluorescent materials toward high-efficiency deep-blue OLEDs by molecular isomer engineering [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2024, 16(38): 51201-51211.
- [21] WANG Z Y, LIU B, ZHAO J W, *et al.* Bipolar deep-blue phenanthroimidazole derivatives: structure, photophysical and electroluminescent properties [J]. *Org. Electron.*, 2018, 52: 89-97.
- [22] 祝杰记, 杨国喜, 佟庆笑. 基于苯并噻二唑的红光材料合成及其光电性质 [J]. *发光学报*, 2024, 45(11): 1819-1827.
ZHU J J, YANG G X, TONG Q X. Synthesis and photoelectric properties of benzothiadiazole based red emitters [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(11): 1819-1827. (in Chinese)
- [23] SHI W, YUE Y Q, ZHAO B J, *et al.* Effect of the glass transition temperature of organic materials on exciton recombination region of deep blue OLED under thermal stress [J]. *Adv. Eng. Mater.*, 2024, 26(5): 2301584.
- [24] QUINTON C, ALAIN-RIZZO V, DUMAS-VERDES C, *et al.* Redox-controlled fluorescence modulation (electrofluorochromism) in triphenylamine derivatives [J]. *RSC Adv.*, 2014, 4(65): 34332-34342.
- [25] LI W J, LIU D D, SHEN F Z, *et al.* A twisting donor-acceptor molecule with an intercrossed excited state for highly efficient, deep-blue electroluminescence [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2012, 22(13): 2797-2803.
- [26] SCHMIDBAUER S, HOHENLEUTNER A, KÖNIG B. Chemical degradation in organic light-emitting devices: mechanisms and implications for the design of new materials [J]. *Adv. Mater.*, 2013, 25(15): 2114-2129.
- [27] ZHANG T M, YAO J W, ZHANG S, *et al.* Highly efficient and low efficiency roll-off organic light-emitting diodes with double-exciplex forming co-hosts [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(18): 6062-6067.



祝杰记(1987-), 男, 江西鹰潭人, 博士, 讲师, 2020 年于汕头大学获得博士学位, 主要从事有机光电材料的合成研究。

E-mail: jieyizhu@hstc.edu.cn



马东阁(1967-), 男, 辽宁兴城人, 博士, 教授, 博士生导师, 1995 年于吉林大学获得博士学位, 主要从事有机光电器件与物理及其应用研究。

E-mail: msdgm@scut.edu.cn



佟庆笑(1974-), 男, 山东梁山人, 博士, 教授, 博士生导师, 2004 年于中国科学院理化技术研究所获得博士学位, 主要从事有机光电材料、有机光催化研究。

E-mail: qxtong@stu.edu.cn