

文章编号: 1000-7032(XXXX)XX-0001-09

芘-咔唑半导体流体分子增塑可拉伸蓝光共轭聚合物薄膜及 柔性PLED

赵锦豪¹, 高一鸣¹, 陈亮琪¹, 马靖尧¹, 黄家龙¹, 林进义^{2*},
徐 曼^{1*}, 解令海¹

(1. 南京邮电大学 化学与生命科学学院, 江苏 南京 210023;
2. 南京工业大学 柔性电子(未来技术)学院, 江苏 南京 210009)

摘要: 深蓝光共轭聚合物由于具有优异的发光性能和可溶液加工特性,在柔性显示与可穿戴电子领域具有重要应用前景。然而,此类材料通常存在主链刚性较强、薄膜脆性较大以及可拉伸性不足等问题,严重限制了其在柔性发光器件中的实际应用。针对上述问题,本工作设计并制备了一种具有芘-咔唑结构的半导体流体分子,并将其引入深蓝光聚(9,9)二芳基芴(PODPF)体系中,用于调控聚合物薄膜的聚集态结构与可拉伸性。由于芘单元具有较强的 π -共轭作用,而咔唑结构具有良好的空穴传输能力和结构稳定性,该流体分子能够有效改善PODPF主链间作用力,提高链段滑移能力,从而增强薄膜柔韧性与可拉伸性,拉伸率提高了70%。同时,该策略能够在一定程度上保持PODPF聚合物薄膜原有的有序堆积结构和发光性能,避免传统增塑剂导致的严重相分离和光学性能下降问题。引入芘-咔唑流体分子后,基于优化后的可拉伸复合薄膜,柔性发光二极管表现良好的深蓝电致发光性能。

关键词: 半导体流体分子; 共轭聚合物; 可拉伸蓝光薄膜; 柔性蓝光发光二极管

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260193

CSTR: 32170.14.CJL.20260193

Stretchable Blue Light-emitting Conjugated Polymer Films Plasticized by Pyrene-Carbazole Semiconducting Fluid Molecules for Flexible PLED

ZHAO Jinhao¹, GAO Yiming¹, CHEN Liangqi¹, MA Jingyao^{1,2}, HUANG Jialong¹,
LIN Jinyi^{2*}, XU Man^{1*}, XIE Linghai¹

(1. Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210023, China.;
2. Nanjing Tech University (Nanjing Tech), Nanjing 210009, China)

* Corresponding Authors, E-mail: iamjylin@njtech.edu.cn, iammanxu@njupt.edu.cn

Abstract: Deep-blue conjugated polymers have attracted significant attention in the fields of flexible displays and wearable electronics owing to their excellent luminescent properties and solution-processability. However, these materials generally suffer from strong backbone rigidity, high film brittleness, and poor stretchability, which severely limit their practical applications in flexible light-emitting devices. To address these issues, in this work, we designed and synthesized a pyrene-carbazole-based semiconducting fluid molecule and incorporated it into the deep-blue conjugated polymer (poly [4-(octyloxy)-9,9-diphenylfluorene-2,7-diyl]-co-[5-(octyloxy)-9,9-diphenylfluorene-2,7-diyl], PODPF) system to regulate the aggregation structure and stretchability of the polymer films. Benefit-

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 国家自然科学基金项目(22505117);江苏省自然科学基金项目(BK20250674);国家自然科学基金面上项目(22375100) supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 22505117) and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (Grant No. BK20250674); General Program of National Natural Science Foundation of China (Grant No.22375100)

ing from the strong π -conjugation interaction of the pyrene unit and the excellent hole-transporting capability and structural stability of the carbazole moiety, the fluid molecule effectively modulates the intermolecular interactions between PODPF backbones and enhances chain-segment mobility, thereby significantly improving the flexibility and stretchability of the films, with the elongation at break increased by 70%. Meanwhile, this strategy largely preserves the original ordered packing structure and luminescent properties of the PODPF films, avoiding the severe phase separation and optical-performance deterioration typically induced by conventional plasticizers. After incorporation of the pyrene-carbazole fluid molecule, the optimized stretchable composite films enabled flexible PLED to exhibit excellent deep-blue electroluminescence performance.

Keywords: Semiconductor fluid molecules; Conjugated polymers; Stretchable blue light-emitting film; Flexible blue light-emitting diodes

1 引 言

近年来,随着柔性电子、可穿戴器件以及智能显示技术的快速发展,柔性有机光电材料受到了广泛关注^[1-5]。其中,以共轭聚合物为代表的高分子半导体由于具有质量轻、可溶液加工、机械柔性好以及适用于大面积印刷制造等优点,在柔性发光二极管(OLED)、柔性显示和电子皮肤等领域展现出重要应用前景^[1-5]。特别是在全彩显示技术中,深蓝光发光材料不仅决定着显示器件的色域范围,同时也是实现高效率白光发射和高分辨率显示的重要基础^[6-7]。然而,与红光和绿光聚合物相比,深蓝光共轭聚合物通常具有宽的带隙和刚性的主链结构,以保证深蓝光发射对宽带隙(> 3.5 eV)的能级要求^[8-10]。为了维持高色纯度和稳定的深蓝发射,其分子设计往往需要较强的主链共轭平面性和较高的分子有序性,但这也使得材料的分子链运动能力下降,链间 π - π 堆积增强,最终导致薄膜脆性较大、延展性较差和可拉伸性有限(< 5%)^[11-13]。但是在实际柔性器件工作过程中,器件中的薄膜往往需要经历反复弯曲、拉伸或压缩等复杂机械形变,而传统深蓝光共轭聚合物薄膜在应力作用下容易出现裂纹导致器件的电学失效等问题,从而严重限制了其在柔性显示和可拉伸电子器件中的应用^[11-14]。因此,如何在保持优异深蓝发光性能的同时,提高共轭聚合物薄膜的柔韧性和可拉伸性,已经成为当前柔性聚合物光电子学研究中的核心科学问题之一。

目前,提高共轭聚合物力学性能的常见方法主要包括引入柔性侧链、构建嵌段共聚结构、与弹性体共混以及添加增塑剂等^[15-18]。其中,外增塑策略因工艺简单、适用范围广而受到广泛关注^[17, 19]。传统增塑剂通常能够降低聚合物链间作用力,提

高链段运动能力,从而改善材料柔韧性和延展性^[19]。然而,对于高性能共轭聚合物体系而言,普通绝缘的小分子增塑剂往往存在与聚合物相容性差、易迁移挥发以及破坏共轭结构有序堆积性等问题,容易导致共混薄膜的载流子传输能力下降、不导电、发光淬灭甚至器件稳定性恶化。因此,发展兼具“增塑”与“光电功能协同”特征的新型功能化流体分子,成为当前柔性聚合物光电子领域的重要研究方向^[15-19]。近年来研究表明,具有 π 共轭结构的功能分子不仅能够改善聚合物链间相互作用,还能够通过分子间 π - π 作用参与聚集态调控,从而在保持光电性能的同时提高薄膜力学稳定性^[20-24]。其中,苊结构具有较大的共轭平面和优异的光电耦合能力,可有效增强分子间相互作用;而咔唑单元则具有良好的空穴传输性能、较高的热稳定性以及优异的结构稳定性^[15-18]。因此,将苊与咔唑结构相结合,有望构建一种兼具流动性、相容性与光电功能的新型流体分子,用于实现深蓝光共轭聚合物的力学性能调控。

基于此,本工作设计并构筑了一种苊-咔唑结构的半导体流体分子,并将其引入深蓝光共轭聚合物(PODPF),用于调控聚合物薄膜的链间作用与聚集态结构。作为一类重要聚芳发光材料,PODPF,英文全称为 poly [4-(octyloxy)-9,9-diphenylfluoren-2,7-diyl]-co-[5-(octyloxy)-9,9-diphenylfluoren-2,7-diyl],具有高发光效率、优异的电荷传输能力以及较高的刚性和结晶倾向,在聚合物发光二极管领域得到广泛研究。然而,PODPF本身固有的刚性主链骨架和紧密的链间堆积作用,使其薄膜呈现脆性力学特性。因此,我们选择以PODPF为典型共轭聚合物半导体,系统研究半导体流体的增塑效果。苊单元具有较大的 π 共轭平

面,可与聚合物主链形成有效的 π - π 相互作用,而咔唑结构则兼具优异的空穴传输能力和较高的热稳定性,使该流体分子不仅能够改善聚合物链段间的滑移能力,降低薄膜脆性,同时还能维持较好的光电性能与薄膜均匀性。该流体分子能够在聚合物链之间起到“分子润滑”和“应力缓冲”的作用,从而提高材料的可拉伸性与机械稳定性。此外,适度的分子间相互作用还有助于维持共轭聚合物的发光特性与载流子传输行为。基于该策略,我们进一步制备了深蓝光可拉伸 PODPF 发光薄膜及其柔性聚合物发光二极管 (PLEDs)。

2 实验

2.1 原料

实验中用到的主要原料有:3,6-二溴咔唑、2,6-二甲氧基苯硼酸、7-溴甲基十五烷、1-溴茈、双

(频哪醇合)二硼、碳酸钾、甲苯、四氢呋喃、三溴化硼和二氯甲烷。

2.2 化合物合成

化合物 Z-4 的合成路线如图 1 所示。实验中以 3,6-二溴咔唑与 2,6-二甲氧基苯硼酸为原料,加入预先配置且鼓泡的四氢呋喃 (THF) 和甲苯 (Tol) 混合溶液,以及 2 mol/L 的碳酸钾的碱溶液,升温至 85°C 反应 12 h,通过 Suzuki 偶联反应生成 Z-1。以 Z-1 为原料加入三溴化硼,0°C 下搅拌 30 分钟,室温反应 10 h,通过去甲基反应生成 Z-2。以 Z-2 为原料加入碳酸钾和 7-溴甲基十五烷,加热至 85°C,反应 15 小时,通过亲核取代反应得到 Z-3。随后,通过 1-溴茈和双(频哪醇合)二硼升温至 100°C,反应 24 小时得到茈硼酸酯 (Py-Bpin),并以 Z-3 和 Py-Bpin 为原料,升温至 85°C 反应 12 h,通过 Suzuki 偶联反应得到最终产物 Z-4。

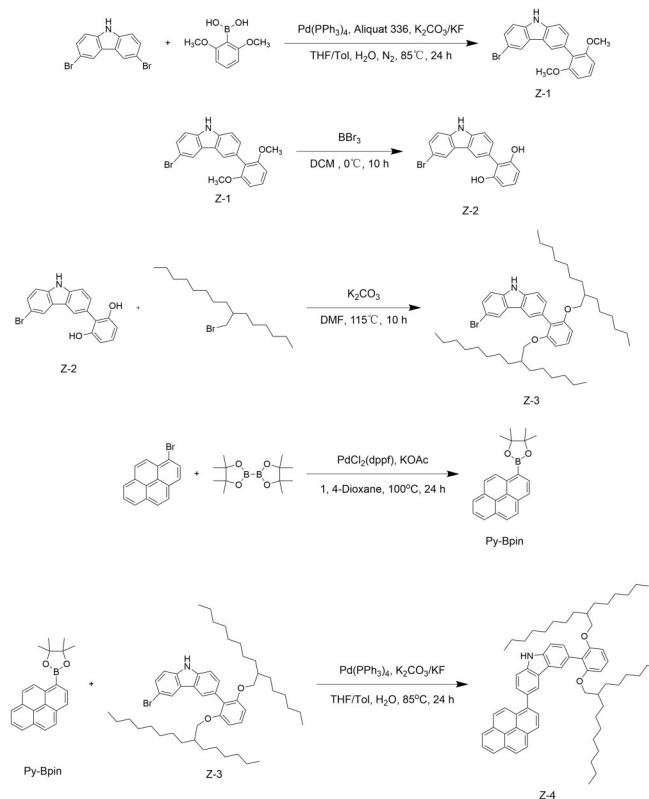


图 1 Z-4 的合成路线

对核磁的描述如下:

Z-1¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.16-7.97 (m, 1H), 7.49-7.40 (m, 1H), 7.35-7.24 (m, 1H), 6.71 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 3.76 (s, 2H).

Z-2¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 11.36 (s, 1H), 8.98 (s, 2H), 8.32 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 8.04 - 8.01 (m, 1H), 7.51 - 7.43 (m, 3H), 7.33 (dd,

J = 8.4, 1.6 Hz, 1H), 6.92 (t, J = 8.1 Hz, 1H), 6.43 (d, J = 8.1 Hz, 2H).

Z-3¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.09 (s, 1H), 8.00 (s, 2H), 7.48-7.40 (m, 2H), 7.37 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.29 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.23 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 6.66 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 4.08 (d, J = 5.8 Hz, 1H), 3.77 (d, J = 5.6 Hz, 4H).

Z-4¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.33-8.07 (m, 10H), 8.00 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.70-7.57 (m, 2H), 7.47 (s, 2H), 7.23 (t, *J* = 8.3 Hz, 1H), 6.66 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 3.78 (d, *J* = 5.5 Hz, 4H), 1.57 (s, 2H), 1.06 (s, 24H), 0.77 (dt, *J* = 33.5, 7.0 Hz, 12H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 156.63, 137.98, 137.94, 137.84, 131.20, 130.56, 130.09, 129.17, 128.80, 127.84, 127.17, 127.11, 127.00, 126.47, 126.12, 126.03, 124.82, 124.52, 124.06, 124.03, 123.79, 123.56, 123.53, 123.16, 122.11, 121.80, 121.14, 120.05, 109.17, 108.26, 104.42, 70.33, 36.84, 30.80, 30.72, 30.26, 28.94, 28.60, 28.47, 28.21, 25.69, 25.64, 21.59, 21.53, 13.06, 12.98.

2.2 自支撑薄膜制备

自支撑薄膜是一种无需依赖外部基底或支撑结构,仅凭自身薄膜的强度和结构特性即可独立存在并保持形态稳定的薄膜材料。自支撑薄膜的制备(如图2):将0 wt%, 20 wt%, 50 wt% Z-4与PODPP共混溶于甲苯中,浓度是50 mg/mL,搅拌10 min,溶解备用。移液枪取10 μL的PSS溶液旋涂在ITO玻璃片上,以转速 $r = 3000 \text{ r/min}$,加速度 $a = 1500 \text{ rpm s}^{-1}$,旋涂时间60 s。待旋涂薄膜晾干后,将整个玻璃片转移到粘有双面胶特制的H型支架上(H型支架是聚甲基丙烯酸甲酯塑料(PMMA),尺寸长24 mm,宽15 mm,购于淘宝店铺亚克力按图加工定制),随后将其轻放入提前准备好的装有水的培养皿中,由于PEDOT:PSS是水溶性的,玻璃片将从薄膜上脱落,用镊子轻轻地将带有薄膜的H型支架从水中捞出晾干薄膜表面水渍,进行下一步的拉伸性能测试。

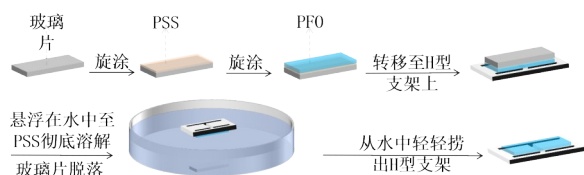


图2 自支撑薄膜制备方法

2.3 器件制备

器件结构:ITO, PEDOT:PSS(40 nm), PODPP/50 wt% Z-4(100 nm), TPBi(20 nm), LiF(1 nm), Al(100 nm)。先用超纯水和乙醇清洗玻璃片,分别超声15 min, 120 °C烘箱烘干,随后用氮气枪吹干ITO表面,紫外臭氧处理10 min之后进行旋涂,以1500 r/min的旋涂速度制备PEDOT:PSS(40

nm),在120 °C下退火30 min。用10 mg/ml的溶液以1500 r/min旋涂上发光层,在氮气氛围中120 °C退火20 min,旋涂薄膜的厚度大概是40 nm,最后,在低于 1×10^{-5} mbar的压力下,通过热蒸发沉积上25 nm TPBi、0.8 nm LiF、100 nm Al,得到 $1.5 \times 1.5 \text{ cm}$ 的器件。器件测试均在空气环境下进行。

2.4 样品表征

在本论文的研究工作中,核磁共振氢谱(¹H NMR)和碳谱(¹³C NMR),以氘代氯仿为溶剂(氢谱溶液浓度为:5 mg/mL,碳谱溶液浓度为:20 mg/mL, *V* = 0.5 mL)。Mod-tof质谱测试则通过Bruker BIFLEX III来确认。合成的单体和产物的氢谱、碳谱、质谱测试均已经表征。(如图S1-S9)所示。紫外可见吸收光谱采用岛津Shimadzu UV-3600,荧光光谱采用日立Hitachi F-4600,甲苯溶液浓度是 10^{-3} mg/ml ,薄膜采用甲苯溶解的5 mg/ml旋涂成膜条件下得到发光性质。自支撑薄膜采用INSTRON 500N力学分析仪进行测试力学性能的应力-应变曲线(拉伸测试速率0.05 mm/s,测试温度25 °C,湿度小于50%)下进行测试。

3 结果与讨论

3.1 光学性质

首先,探究了Z-4发光分子在溶液和薄膜状态下的光物理行为,对其极稀溶液态(Sol.)与薄膜态(Film)的吸收和光致发光(PL)光谱进行表征,结果(如图3)所示。左侧纵坐标为归一化吸收强度,反映分子基态电子跃迁特征;右侧纵坐标为归一化荧光发射强度,表征分子激发态辐射跃迁行为。

在吸收光谱中,Z-4溶液态与薄膜态的最大

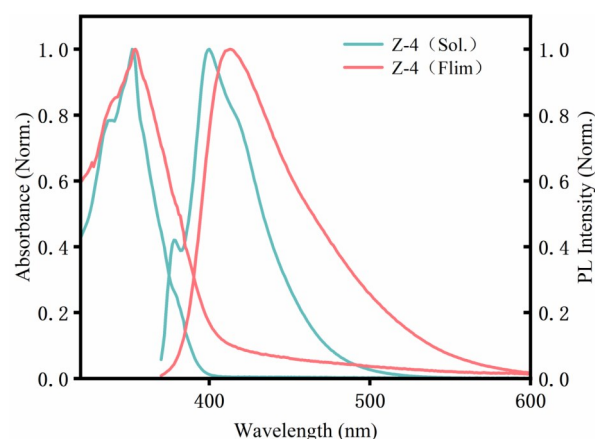


图3 Z-4在稀溶液及薄膜态下的吸收和发射光谱

吸收峰均位于约 353 nm 处, 该吸收归属于分子内 π - π^* 电子跃迁, 如图 3。其中溶液态吸收峰峰形尖锐, 表明稀溶液中分子呈单分散状态, 分子间相互作用较弱; 而薄膜态吸收峰峰形略有宽化, 未出现明显红移或蓝移现象, 说明成膜后分子间距减小, 分子间偶极-偶极作用有所增强, 但未形成强激子耦合效应, 表现出光谱宽化现象。此外, 流体共轭分子在溶液中主要以分散的单分子状态存在, 而在薄膜状态下受到分子间相互作用和局域堆积效应的影响, 导致吸收和发光光谱发生一定变化。因此, Z-4 的稀溶液和薄膜表现出不同的光谱特征。

在光致发光光谱中, 如图 3, Z-4 分子表现出显著的聚集态依赖发光特性。溶液态最大发射峰位于 400 nm 处, 而薄膜态发射峰红移至 413 nm, 红移了 13 nm。发射峰红移主要源于薄膜态下分子间聚集使 π - π 堆积作用增强, 分子间 HOMO-HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)、LUMO-LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) 轨道重叠使激发态电子云离域于多个分子之间, 有效降低了辐射跃迁能级, 薄膜的发光光谱向低能吸收带移动, 薄膜态荧光光谱半峰宽明显大于溶液态, 且长波长方向拖尾延伸至 550-600 nm, 激发态分子与基态分子相结合, 形成激基缔合物, 导致光谱红移, 出现长波段发光。

为探究 Z-4 共混比例浓度对 PODPF 聚合物薄膜光物理行为的调控作用, 对纯 PODPF、共混 20 wt% Z-4+PODPF 及 50 wt% Z-4+PODPF 薄膜的光物理性质进行表征, 吸收光谱与光致发光 (PL) 光谱结果如图 4 所示, 纯 PODPF、20 wt% Z-4 与 50 wt% Z-4 共混薄膜的最大吸收峰均集中在 380-390 nm 区间, 该吸收主要来源于 PODPF 聚合物的

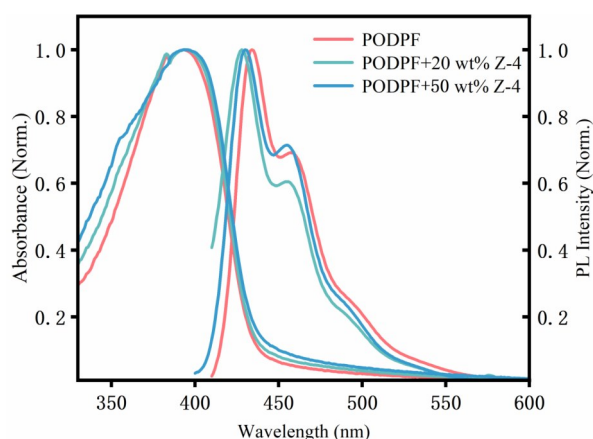


图 4 Z-4/PODPF 共混薄膜的吸收和发射光谱

的 π - π^* 电子跃迁, 三种共混比例的曲线吸收峰位置基本一致, 说明 Z-4 共混未显著改变聚合物 PODPF 的基态电子结构。随 Z-4 共混比例由 0 提升至 50 wt%, 吸收峰峰形略有宽化, 长波侧吸收基线小幅抬升, 归因于 Z-4 分子引入后体系分子间偶极-偶极作用增强, 但未形成强激子耦合效应, 聚合物 PODPF 的本征吸收特征未被破坏。

在光致发光光谱中, 共混体系表现出明显的浓度依赖型发光行为。纯 PODPF 薄膜发射峰位于 434 nm 和 458 nm, 表现出深蓝发光伴随有一定的精细结构和肩峰, 此时 PODPF 的主链呈激发态的本征发光特性。当 PODPF 共混 20 wt% Z-4 时, 随着 Z-4 的加入, 发射峰位置变化不大, 小分子的加入没有明显的影响整个体系的能级结构。小分子均匀分散在 PODPF 聚合物分子链之间, 增大分子链之间的距离, 降低了 PODPF 分子链间的 π - π 聚集堆积, 调控 PODPF 分子的聚集态, 最大发射峰位置是 427 nm (0-0), 肩峰 455 nm (0-1), 发光光谱仅蓝移了 7 nm, 没有表现出 Z-4 发光分子的 413 nm 的发光峰。小分子削弱了 PODPF 分子链间的聚集, 使发射峰轻微蓝移。也说明了小分子的与聚合物完全的 Forster 能量转移行为。同时, 共轭流体分子的引入有效削弱了 PODPF 链间聚集和链间相互作用, 降低了聚集态效应, 使聚合物链段更加分散, 从而减少激基缔合或聚集态发光贡献, 最终导致共混薄膜的发光峰发生一定程度的蓝移。此外, 通过测量, PODPF 原始薄膜、20 wt% t 50 wt% 的共混薄膜的发光效率分别为 42%, 45% 和 48%, 相对于的蓝光寿命分别为 0.42 ns, 0.45 ns 和 0.46 ns, 证明了流体增剂分子的加入提升了共混薄膜发光效率, 不影响激子寿命。图 5 中可以看出小分子 Z-4 发射光谱和聚合

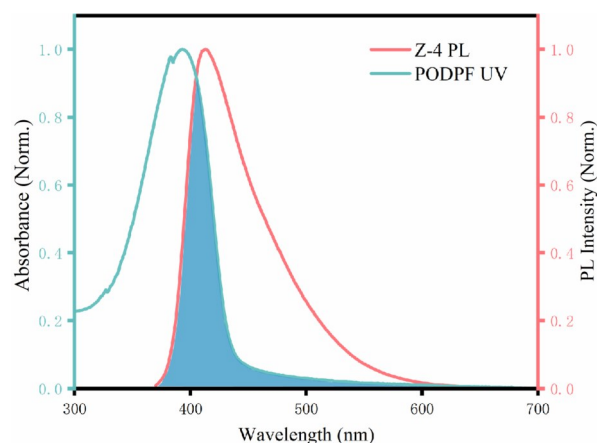


图 5 Z-4 分子与 PODPF 聚合物的吸收和发射光谱

物 PODPF 的吸收光谱重叠,产生了较为完全的 Forest 共振能量转移。当共混比例提升至 50 wt% 时,最大发射峰(0-0)是 430 nm,几乎没有变化,0-1 发射峰是 455 nm,但是 0-1 强度略低于 20 wt% Z-4 的共混比例的 0-1 发射峰。当共混比例提升至 50 wt% 时,最大发射峰(0-0)是 430 nm,几乎没有变化,0-1 发射峰仍是 455 nm,整体发射峰位几乎没有变化,含量的增加,共混薄膜仍然表现的是 PODPF 主导的发光,没有形成明显的低能态发射。0-1 肩峰强度相较于 PODPF 共混 20 wt% Z-4 有所降低,说明发光小分子分散在 PODPF 之间,调控聚合物分子链间的距离和 π - π 堆积程度,抑制了低能聚集态发光,导致发射轻微蓝移和肩峰的强度变化。通过共混 Z4 发光分子,在体系中同时发挥能量供体和聚集态调控作用,实现共混薄膜稳定的深蓝光发射。

3.2 力学性质

为了定量评估聚合物薄膜的固有机械拉伸性能,将 0、20、50 wt% Z-4 与 PODPF 表征原位力学性能,能将制备的自支撑薄膜进行拉伸测试,得到断裂伸长率曲线、杨氏模量与韧性。其中断裂伸长率(ε_b)曲线反映材料在外力作用下的形变与断裂行为(1.1),杨氏模量(Modulus)表征材料硬度(1.2),韧性(Toughness)代表材料吸收断裂能的能力。

L_b 代表拉伸后的长度, L_0 代表的初始的长度。 σ 代表应力, ε 代表应变

$$\text{断裂伸长率 } \varepsilon_b = \frac{(L_b - L_0)}{L_0} \times 100\% \quad (1.1)$$

$$\text{杨氏模量 } E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (1.2)$$

$$U_T = \sum_{i=1}^n \frac{\sigma_{i+1} + \sigma_i}{2} \times (\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i)$$

三种薄膜呈现出不同的力学性能特征,断裂伸长率分别是 9%, 14%, 16%(图 6a)。50 wt% Z-4 共混薄膜展现出优异的抗裂性能,反应聚合物薄膜具有相对更好的延展性。因此也证明了宏观层面上引入 Z-4 流体小分子可在应变和机械刺激下产生动态能量的吸收和释放,并展现出优异的薄膜形貌稳定性和可拉伸性。此外,流体分子的加入一方面提高了 PODPF 聚合物链段运动能力,从而提升薄膜延展性;另一方面,流体分子与聚合物链之间存在较强的分子间作用以及均匀分散效应,在一定掺杂比例下能够增强薄膜整体结构稳

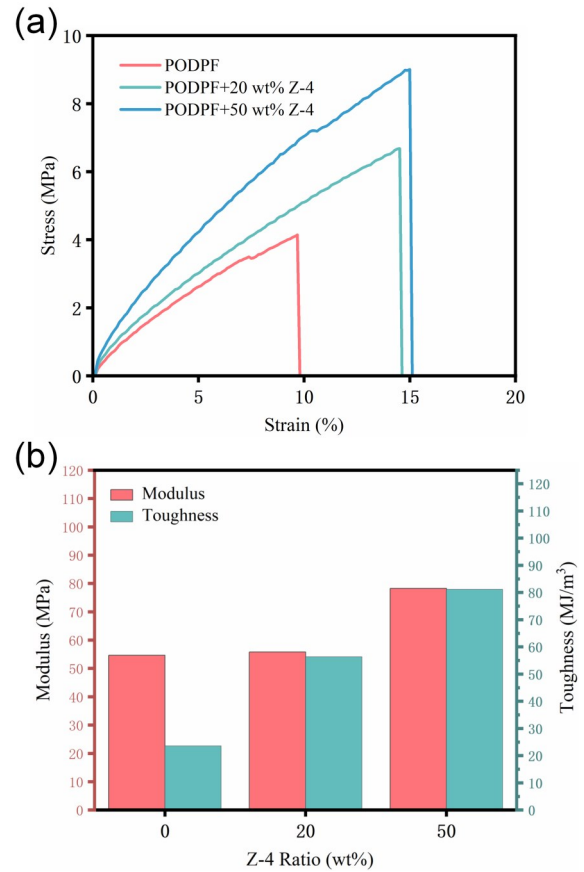


图6 可拉伸 Z-4/PODPF 共混薄膜的(a)应力-应变曲线和 (b)杨氏模量及韧性

定性,因此表现出拉伸率提高的同时模量略有增加的现象。根据应力应变曲线计算,随着共混 Z-4 比例的增加,三种薄膜的模量分别是 55, 57, 80 MPa(如图 6b),共混薄膜的杨氏模量逐渐增加,薄膜硬度提高,同时韧性也显著提高,分别是 23.5 MJ/m³, 56.4 MJ/m³, 81.2 MJ/m³,拉伸模量数据可用于比较聚合物薄膜的硬度,断裂伸长率增加主要归因于 Z-4 小分子咪唑和茈的共轭结构和共轭聚合物 PODPF 可以耗散外界机械应力能量,提高抗裂性能。柔性的烷基链软段提高共混体系的韧性,Z-4 发光分子均匀分散 PODPF 中进一步抑制了应力集中和微裂纹的产生,实现了高硬度高韧性的力学性能。主要由于 π 共轭结构的 Z-4 小分子改善 PODPF 聚合物分子链间相互作用,可实现深蓝光 PODPF 聚集态的结构调控,薄膜在保持光电性能的同时提高力学性能,为该类共混发光薄膜在柔性光电器件、可穿戴传感等领域的实际应用提供了力学性能保障。

3.3 器件性能

为了进一步研究发光分子 Z-4 共混 PODPF 对

发光器件的影响。以 0, 20, 50 wt% Z-4 共混 PODPF 的薄膜作为发光层材料, 制备了具有蓝光的发光器件, 溶液加工法制备的发光层薄膜器件, 我们制备了基于刚性玻璃基底和柔性 PET 基底的发光二极管器件。其刚/柔性器件的结构为 Glass/PET/ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/EML(\approx 30-40 nm)/TP-Bi(25 nm)/氟化锂(0.8 nm)/Al(100 nm)。与发光光谱几乎相似, 电致发光光谱是 434 nm, 459 nm, 没有明显的绿光带发光, 证明了随着共混比例的增加, 薄膜电致发光光谱依然呈现稳定性, EQE 呈现先升高后降低的趋势, 在 20 wt% Z-4 共混比例下 EQE 达到最大值 1.24%, 这种通过引入 Z-4

发光小分子, 由于发光小分子的苊单元的平面结构与聚合物主链的 π - π 相互作用, 且咔唑单元具有良好的载流子传输能力, 使发光小分子与聚合物之间维持较好的光电性能, 实现稳定的蓝光发射。图 7a 展示了刚性器件的电流密度-电压-亮度特性曲线, 随着 Z-4 发光小分子共混比例的增加, 器件开启电压逐渐升高, 亮度呈现逐渐升高的趋势, 关键原因是随着共混 Z-4 比例的增加, Z-4 分子由于咔唑基团在共混发光层薄膜中提高了电子和空穴的复合, 提升了电荷传输能力, 这也是亮度提高的原因。对于原始薄膜的 PLED, 电流效率 (C. E.) 是 0.57 cd/A, EQE 是 0.8%。

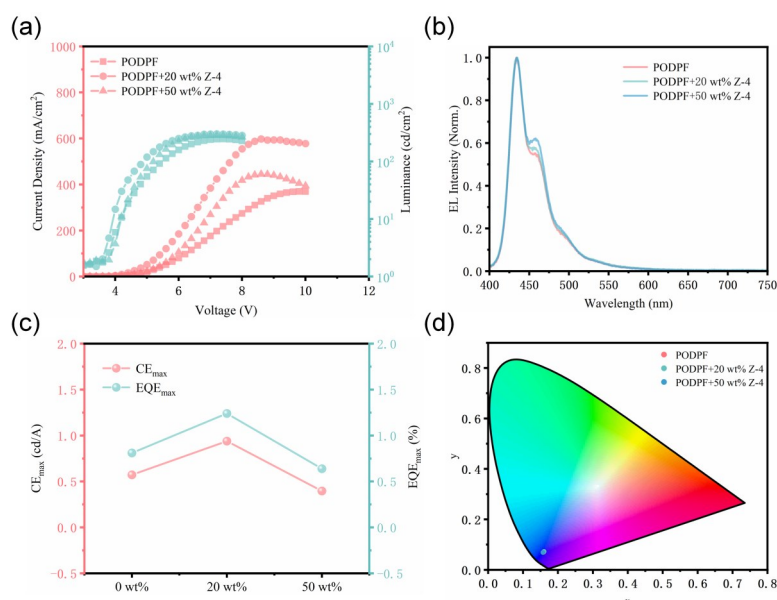


图 7 Z-4/PODPF 刚性器件的 (a) 电流-电压-亮度曲线, (b) EL 光谱, (c) CE 和 EQE (d) CIE 坐标图

在共混比例是 20wt% Z-4 的, 电流效率 (C. E.) 是 0.91 cd/A, EQE 是 1.23%。在共混比例是 50wt% Z-4 的, 电流效率 (C. E.) 是 0.37 cd/A, EQE 是 0.64%。与其他共混比例相比, 20 wt% Z-4 共混薄膜的 EQE 值和电流效率最大。EQE 和 C. E. 先升高后降低的关键原因在于, 发光分子把聚合物 PODPF 分散, 当 Z-4 含量是 20 wt% 的时候, 聚合物发光分子间的距离增大, 有效的抑制了非辐射跃迁, 提高了电流效率和 EQE。随着 Z-4 共混比例增加到 50 wt%, 虽然咔唑基团可具有良好的空穴传输性能, 但过量的 Z-4 的存在使共轭聚合物 PODPF 发光中心距离增大, 阻碍了载流子传输能力, 导致电荷复合下降, 最终使器件整体发光性能电流效率 (C. E.) 和 EQE 下降。而在 20 wt% 时器件表现出相对最优的 EQE 与电流效率; 说明共混

适当的 Z-4 发光小分子可以分散 PODPF 分子链间的堆积而引起的聚集猝灭, 优化激子复合行为, 维持有效的发光分子间的载流子的传输能力。

在柔性器件中, Z-4 共混发光薄膜器件的性能变化趋势与刚性器件基本一致, (图 8g-8i) 最优共混比例均为 20 wt% Z-4。尽管柔性基底 PET 的引入导致器件绝对效率略有降低, 但共混体系却成功将柔性可拉伸特性与优异的发光性能集成于单一薄膜之中, 在不牺牲器件基本光电性能的前提下, 大幅提升了其力学形变耐受能力。根据上述结果共混 Z-4 是制备柔性发光薄膜可拉伸性的重要方法, 然而共混比例影响载流子传输, 一定程度上影响器件的性能。因此仍需进一步探索以同时实现优异的可拉伸性和电学性能。

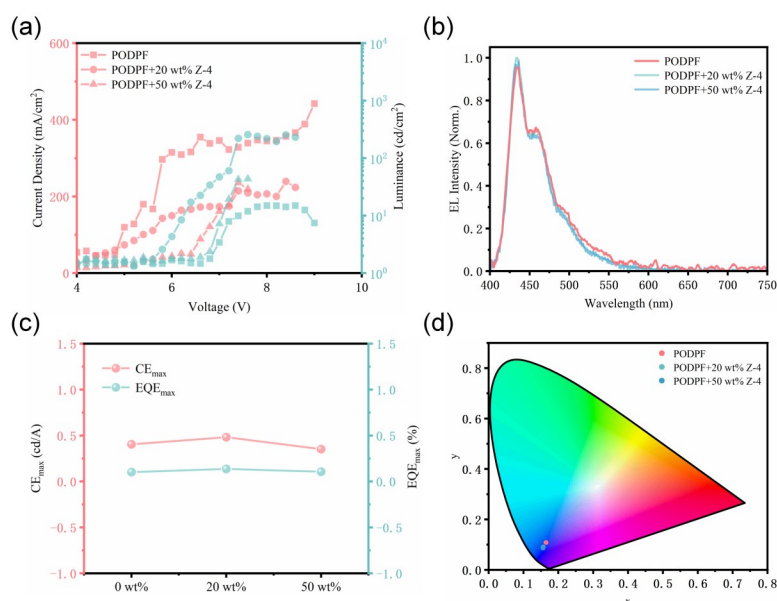


图8 Z-4/PODPF柔性器件(a)电流-电压-亮度曲线,(b)EL光谱,(c)最高CE和EQE和(d)CIE坐标图

4 结 论

本工作设计了一种兼具光电功能与力学调控能力的苊-咪唑流体分子,并成功应用于深蓝光共轭聚合物体系中,实现了聚合物薄膜力学性能与发光性能的协同优化。研究表明,该流体分子能够通过 π - π 相互作用与PODPF主链形成有效耦合,同时利用其流体特性降低链间刚性约束,促进分子链滑移与应力释放,从而

显著提高薄膜的柔韧性和可拉伸性。与传统绝缘增塑剂相比,流体分子自身可导电性的特性,降低了发光淬灭,能够实现深蓝光发光特性,在维持发光性能的同时改善了共混薄膜的力学性能,进一步构筑的柔性PLED表现出稳定的电致发光性能。本研究提出了一种基于功能型流体分子的柔性深蓝光聚合物调控新思路,为实现高性能、可拉伸柔性发光器件提供了新的材料设计策略。

参 考 文 献:

- [1] Zhou H. , et al Toward Intrinsically Stretchable OLEDs with High Efficiency. *Advanced Materials* 2025, 2420008.
- [2] Zhang Z. , et al High-brightness all-polymer stretchable LED with charge-trapping dilution. *Nature* 2022, 603 (7902), 624-630.
- [3] Shi X. , et al Large-area display textiles integrated with functional systems. *Nature* 2021, 591 (7849), 240-245.
- [4] Wang Z. , et al Towards integrated textile display systems. *Nature Reviews Electrical Engineering* 2024, 1 (7), 466-477.
- [5] Chang S. , et al Flexible and Stretchable Light-Emitting Diodes and Photodetectors for Human-Centric Optoelectronics. *Chemical Reviews* 2024, 124 (3), 768-859.
- [6] Van der Zee B. , et al Efficiency of Polymer Light-Emitting Diodes: PerspectiveA. *Advanced Materials* 2022, 34 (13), 2108887.
- [7] Wang T. , et al Effect of molecular weight on photoluminescence and electroluminescence properties of thermally activated delayed fluorescence conjugated polymers. *Chemical Engineering Journal* 2023, 452, 139123.
- [8] Cook J. H. , et al High brightness deep blue/violet fluorescent polymer light-emitting diodes (PLEDs). *Journal of Materials Chemistry C* 2015, 3 (37), 9664-9669.
- [9] Han Y. , et al Self-encapsulated light-emitting conjugated polymers with enhanced spectra aging stability for deep-blue polymer light-emitting diodes. *InfoMat* 2025, e70058.
- [10] Hua T. , et al Deep-blue organic light-emitting diodes for ultrahigh-definition displays. *Nature Photonics* 2024, 18 (11),

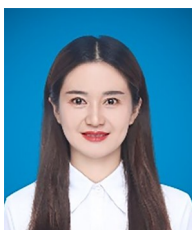
- 1161-1169.
- [11] Yin H. , et al Structures and Materials in Stretchable Electroluminescent Devices. *Advanced Materials* 2022, 34 (22), 2106184.
- [12] Zhang Z. , et al High luminescent polymers for stretchable displays. *National Science Review* 2022, 10 (1), nwac093.
- [13] Zheng Y. , et al Molecular Design of Stretchable Polymer Semiconductors: Current Progress and Future Directions. *Journal of the American Chemical Society* 2022, 144 (11), 4699-4715.
- [14] Ni M. , et al High-Efficiency Intrinsically Thermoplastic Semiconducting Polymer with Excellent Strain-Tolerance Capacity for Flexible Ultra-Deep-Blue Polymer Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials* 2025, 37 (8), 2411547.
- [15] Chen W. , et al Elastic-Plastic Fully π -Conjugated Polymer with Excellent Energy Dissipation Capacity for Ultra-Deep-Blue Flexible Polymer Light-Emitting Diodes with CIE_y=0.04. *Advanced Materials* 2024, 36 (30), 2402708.
- [16] Ni M. , et al Intrinsically stretchable fully π -conjugated polymers with inter-aggregate capillary interaction for deep-blue flexible inkjet-printed light-emitting diodes. *Nature Communications* 2025, 16 (1), 330.
- [17] Ma J. et al Plasticizer Design Principle of "Like Dissolves Like": Semiconductor Fluid Plasticized Stretchable Fully π -Conjugated Polymers Films for Uniform Large-Area and Flexible Deep-Blue Polymer Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials* 2024, 36 (52), 2411449.
- [18] Li M. et al Printable Deep-Blue Fluorescent Light-Emitting π -Conjugated Polymers for All-Organic RGB Visible Light Communication. *Advanced Materials* 2026, 38, e14881. .
- [19] Kim, et al Intrinsically stretchable organic light-emitting diodes. *Science Advances* 2021, 7 (9), eabd9715.
- [20] Tao W. , et al Noncovalent through-space charge transfer enables efficient and stable blue electroluminescence. *Science Advances* 2026, 12 (16), eadz5381.
- [21] 孙静, 等. 诱导非手性有机发光材料实现圆偏振电致发光[J]. *发光学报*, DOI: 10.37188/CJL.20260162 CSTR: 32170.14. CJL.20260162.
- [22] 王晓峰, 等. 基于 α -肉桂酰环乙烯酮二硫缩酮的一类新型D-A有机发光材料的理论[J]. *发光学报*, 2009, 30(5): 649-657.
- [23] 王宝月, 等. 基于喹啉的蓝色热激子荧光材料合成及光电性能研究[J]. *功能材料与器件学报*, 2024, 30(6): 323-329. DOI: 10.20027/j.gncq.2024.0046.
- [24] 李文连. 界面激基复合物或激发二聚体形成和在有机电致发光的应用[J]. *功能材料与器件学报*, 2018, 24(1): 31-55.



林进义(1985-),男,福建莆田人,博士研究生,教授,2014年于南京邮电大学获得博士学位,主要从事有机发光材料及器件的研究。
E-mail: iamjylin@njtech.edu.cn



赵锦豪(2005-),男,江苏无锡人,本科生,主要从事新能源材料与器件的研究。
E-mail: raya47@163.com



徐曼(1989-),女,江苏徐州人,博士研究生,副教授,2022年于南京邮电大学获得博士学位,主要从事有机蓝光发光材料和器件的研究。
E-mail: iammanxu@njupt.edu.cn