

文章编号: 1000-7032(XXXX)XX-0001-09

基于咔唑衍生物手性主体材料的制备及其光电性能研究

董兴悦¹, 董奇伟², 华磊^{1*}, 王亚飞^{1*}

(1. 常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164;
2. 常州工业职业技术学院 材料工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 手性发光材料因独特的光学性能,在安全防伪、生物成像和光学显示等方面具有广泛的应用前景,已成为当前光学领域的研究热点。然而,实现兼具高发光效率与高发光不对称因子的圆偏振有机发光二极管(CP-OLED)仍面临巨大挑战。本论文采用手性微扰策略,将9,9'-(1,3-苯基)二-9-氢-咔唑(mCP)与点手性(R/S)-2-甲基丁醇以非共轭的方式连接,构筑了一对手性主体材料(R/S)-MB-mCP。论文详细研究了材料的光物理性质,并将其作为发光层主体材料应用于溶液加工型CP-OLED磷光器件。在器件中,通过磷光敏化磷光策略实现了26.6%的最大外量子效率(EQE_{max})、接近20000 cd m⁻²的最大亮度和高达 $-1.07\times 10^{-3}/1.33\times 10^{-3}$ 的电致发光不对称因子。实验结果表明通过手性主体的构筑和磷光敏化磷光策略可有效实现高性能圆偏振电致发光器件。

关键词: 咔唑衍生物; 手性主体; 溶液加工; 圆偏振发光; 有机电致发光二极管

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260198

CSTR: 32170.14.CJL.20260198

Synthesis and Optoelectronic Properties of Carbazole Derivatives-Based Chiral Host Materials

Dong Xingyue¹, Dong Qiwei², Hua Lei^{1*}, Wang Yafei^{1*}

(1. Changzhou University, School of Materials Science and Engineering, Changzhou, Jiangsu 213164;
2. Changzhou Institute of Industrial Technology, School of Materials Engineering, Changzhou, Jiangsu 213164)

* Corresponding Authors, E-mail: qiji830404@hotmail.com; hualei@cczu.edu.cn

Abstract: Chiral luminescent materials possess unique optical properties and exhibit great research potential in information security anti-counterfeiting, biological imaging, optical display and other fields, which have become a research hotspot in the current optoelectronics area. Nevertheless, it remains a huge challenge to realize circularly polarized organic light-emitting diodes (CP-OLEDs) with both high luminescence efficiency and high luminescence dissymmetry factor. In this thesis, adopting a chiral perturbation strategy, a pair of chiral host materials (R/S)-MB-mCP were constructed by non-conjugated linkage between 9,9'-(1,3-phenylene)bis-9H-carbazole (mCP) and point-chiral (R/S)-2-methylbutanol. The photophysical properties of the as-prepared materials was systematically investigated. Then they were used as host materials for the emissive layer in solution-processed CP-OLED phosphorescent devices. The CP-OLED devices were fabricated via a phosphorescence-sensitized phosphorescence strategy, achieving a maximum external quantum efficiency (EQE) of 26.6%, a maximum luminance nearly 20000 cd·m⁻², and an electroluminescence dissymmetry factor up to $-1.07\times 10^{-3}/1.33\times 10^{-3}$. The experimental results demonstrate that the construction of chiral host materials combined with the phosphorescence-sensitized phosphorescence strategy can ef-

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(22371020, 52411540231, 22405027); 江苏省教育厅项目(24KJB150003)常州市科技局项目(CZ20250018, CJ20241082, CQ20250034)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos. 22371020, 52411540231, 22405027), the Natural Science Foundation of the Jiangsu Higher Education Institutions of China (24KJB150003), the International Cooperation Foundation of Changzhou (CZ20250018), and the Changzhou Science and Technology Bureau's Applied Basic Research Program (CJ20241082, CQ20250034)

fectively realize high-performance circularly polarized electroluminescent devices.

Keywords: carbazole-based hosts; chiral alkyl chains; solution processing; circularly polarized luminescence; organic light-emitting diodes

1 引 言

圆偏振有机发光二极管(CP-OLED)具有直接发射圆偏振光的优势,在光学数据存储、光学识别传感器、量子计算、自旋电子学、光通信及三维显示等领域展现出广阔的应用前景^[1,2]。

自 1997 年 Meijer 团队^[3]首次报道圆偏振 OLED 以来,手性发光材料及其 CP-OLED 均获得了飞速发展。其中,实现圆偏振发光(CPL)最直接、最有效的方法是在发光分子中引入手性基团,构筑手性发光分子。根据文献报道,通常有两种方法可有效构筑 CPL 材料:第一种是手性微扰策略,即通过共价键将手性源直接键合在非手性发光单元上,实现圆偏振发光(CPL)^[4-8];第二种方法是基于固有手性源构筑手性发光分子,即直接将手性中心融入发光单元构筑手性发光骨架,实现高强度 CPL 信号^[9-12]。尽管如此,报道的大部分手性发光分子都局限于发光材料,对手性主体材料的报道很少,这限制了 CP-OLED 的发展。

主体材料作为 OLED 器件发光层的重要组成部分,其自身性能在一定程度上决定了 OLED 的发光效率。因此,将手性中心引入主体材料中构筑手性主体材料,可有效改善 CP-OLED 发展中面临的问题——(1) 尽管近年来部分手性发光材料已能兼顾高发光效率和高不对称因子,但其往往依赖于复杂的分子设计与繁琐的合成拆分,且通常只能实现单一的发光颜色;(2) 非手性主体本身不具有手性特征,不能有效实现手性能量传递。显然,针对手性主体材料的研究对实现高性能 CP-OLED 具有重要研究意义。

2022 年,深圳大学杨楚罗教授课题组利用手性发光材料(*R/S*-CzOBN)与非手性受体 POT2T 分子构筑了一类手性激基复合物主体材料^[13],通过福斯特共振能量转移(Förster resonance energy transfer, FRET)敏化非手性多重共振发光材料 BN1,实现了最大外量子效率($EQE_{\max}$)为 33.2%,半峰宽(FWHM)为 42 nm,以及电致发光不对称因子(g_{EL})为 $\pm 2.8 \times 10^{-3}$ 的 CP-OLED,这是首次采用手性激基复合主体材料获得 CP-OLED 的报道。随

后,该课题组通过类似的策略利用手性受体材料(*R/S*-TRZOBN)与非手性给体材料 TCTA 形成手性激基复合物主体,以磷光材料 Ir1 为客体材料,获得了 $EQE_{\max}$ 为 32%, g_{EL} 为 $\pm 3.1 \times 10^{-3}$ 的 CP-OLED^[14]。2023 年,华南理工大学赵祖金教授课题组利用近紫外 CPL 材料作为 CP-OLED 的主体材料或敏化剂,对各种非手性发光客体材料进行敏化,提出了构筑圆偏振电致发光器件的“一对多”策略^[15],并获得了 g_{EL} 为 10^{-3} 的 CP-OLED,证实了手性主体材料的可行性。南京大学成义祥教授课题组提出了一种手性共组装主体材料策略^[16],即通过苯基咪唑衍生物的手性供体 *S*/*R*-2Cz 和非手性共轭聚合物受体共组装有效实现良好性能的 CP-OLED。最近,论文作者研究团队以联萘为手性单元,1,3-双(*N*-咪唑基)苯(mCP)或 9-[3-(9H-咪唑-9-基)苯基]-9H-咪唑-3-腈(mCPCN)为发光骨架,构筑了两类手性主体材料(*R/S*)-BN-mCP^[17]和(*R/S*)-L-2mCPCN^[18];分别以磷光材料和多重共振热活化延迟荧光材料为掺杂客体,实现了 $EQE_{\max} > 10\%$ 和 $|g_{EL}|$ 为 10^{-3} 的溶液加工 CP-OLED。尽管手性主体材料近两年来获得了科研工作者的关注,但其分子结构设计和性能研究仍处于早期阶段^[19-21],难以满足 CP-OLED 发展的实际需求。

前期研究表明咪唑衍生物因其较强的给电子能力、高效的空穴传输能力、相对较深的 HOMO/LUMO 能级以及较高的 T_1 能级,常被用作主体材料的结构设计^[22-25]。因此,本论文在传统主体材料 1,3-Bis(*N*-carbazolyl)benzene (mCP) 结构中,引入商业易得的(*R/S*)-2-甲基丁醇作为手性源。该柔性手性链的引入不仅显著提升了材料的溶解度以满足溶液加工需求,且通过醚键非共轭连接有效避免了对双咪唑共轭体系的破坏,保留了 mCP 骨架的高三重态能级特性,以此构筑了有机小分子手性主体材料(*R/S*)-MB-mCP (图 1)。这对手性化合物均表现出高的三重态能级和较强的 CPL 信号,其溶液中的光致发光不对称因子 $|g_{PL}|$ 达到 10^{-3} 。基于这对手性主体材料的溶液加工型 CP-OLED 磷光器件的 $EQE_{\max}$ 高达 26.6%、最大亮度约为 20000 cd m^{-2} 、 g_{EL} 分别为 $-1.07 \times 10^{-3}/1.33 \times 10^{-3}$ 。

2 实验

2.1 分子设计

以(*R/S*)-2-甲基丁醇为手性源,采用非共轭的方式连接 mCP 单元,设计并合成了一对有机小分子点手性主体材料(*R/S*)-MB-mCP(图1)。将这对手性材料与非手性磷光客体材料共混构筑器件发光层,并通过磷光敏化磷光(Phosphorescent sensitized phosphorescent, PSP)成功制备了溶液加工型 CP-OLED 磷光器件。

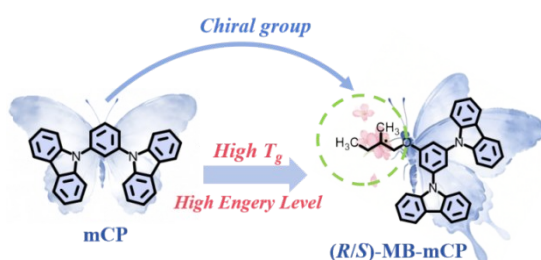


图1 分子设计示意图

Fig. 1 Molecular Design Diagram

2.2 实验步骤

化合物(*R/S*)-MB-mCP的合成路线如图2a所

示,具体的合成步骤如下:

化合物 F-mCP 的合成:

将 1,3-二溴-5-氟苯(5.00 g, 19.70 mmol)、咪唑(6.59 g, 39.40 mmol)、碘化亚铜(0.38 g, 1.97 mmol)、18-冠醚-6(0.78 g, 2.96 mmol)、碳酸钾(8.17 g, 59.10 mmol)和 100 mL 邻二氯苯加入 250 mL 单口瓶中,在氮气保护下升温至 180 °C 反应 24 小时。冷却至室温,反应液用 CH₂Cl₂ 萃取;有机相加入无水 Mg₂SO₄ 进行干燥,减压抽滤,去除溶剂;剩余物以石油醚(PE)和 CH₂Cl₂ 为洗脱剂(体积比 20:1)进行柱层析分离,得到白色固体 F-mCP (1.87 g, 产率 45%)。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ(ppm) 8.15 (d, *J* = 7.7 Hz, 4H), 7.67 (s, 1H), 7.57 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 7.48 – 7.44 (m, 6H), 7.33 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ(ppm) 165.03, 163.05, 140.64, 140.55, 140.25, 126.39, 123.83, 120.78, 120.59, 113.05, 112.87, 109.69, 77.33, 77.08, 76.83.

化合物(*R/S*)-MB-mCP的合成:

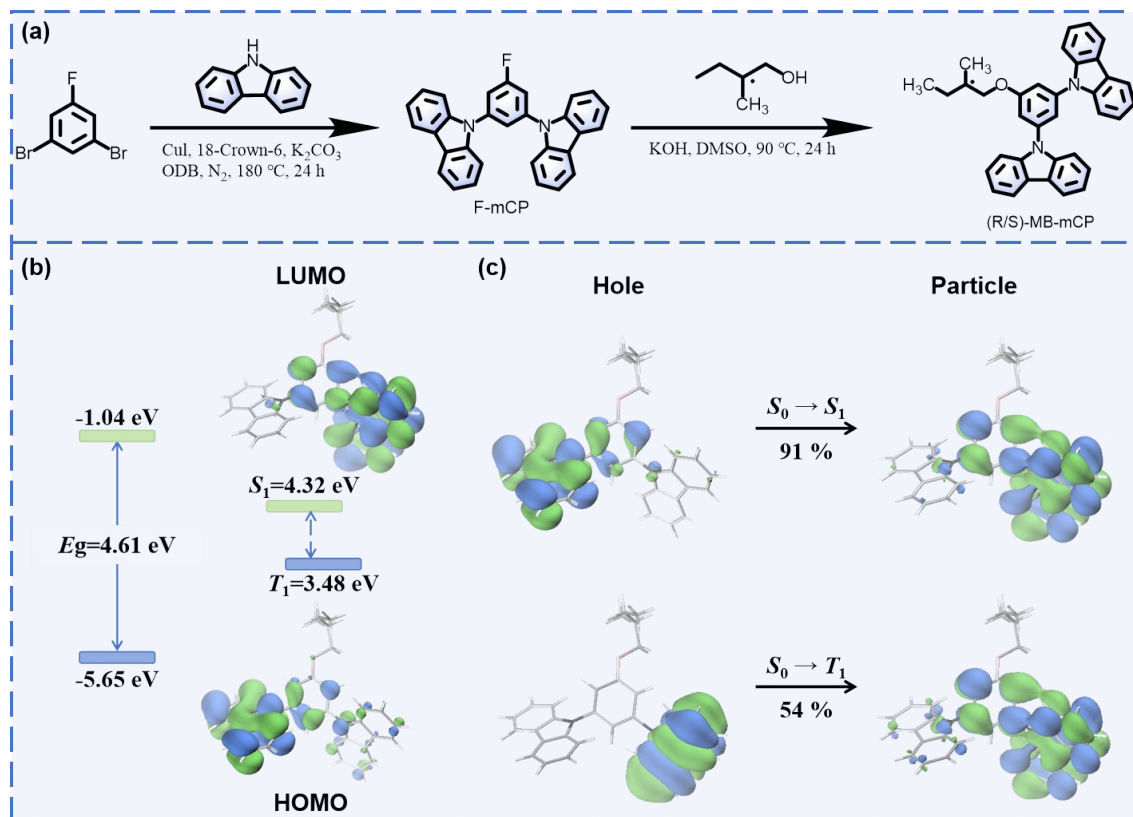


图2 (a) (*R/S*)-MB-mCP的合成路线;(b)分子前沿分子轨道分布以及(c) S₁和T₁的能级

Fig. 2 (a) Synthetic route of the (*R/S*)-MB-mCP; (b) Frontier molecular orbital distribution and (c) the energy levels of S₁ and T₁.

将化合物 F-mCP (713.60 mg, 1.672 mmol)、(R/S)-2-甲基丁醇(294.99 mg, 3.35 mmol)、氢氧化钾(187.77 mg, 3.35 mmol)和 15 mL 二甲基亚砜加入 100 mL 单口瓶中,在氮气保护下升温至 90 °C 反应 16 小时。冷却至室温,反应液用 CH₂Cl₂ 萃取;有机相加入无水 Mg₂SO₄ 进行干燥,减压抽滤,去除溶剂;剩余物以 PE 和 CH₂Cl₂ 为洗脱剂(体积比 10:1)进行柱层析分离,得到白色黏状物(541 mg, 产率 65%)。

(R) -MB-mCP: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.15 (d, *J* = 7.7 Hz, 4H), 7.59 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 7.45 (t, *J* = 8.3 Hz, 4H), 7.39 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.31 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H), 7.23 (d, *J* = 1.8 Hz, 2H), 3.93 (dd, *J* = 8.9, 5.9 Hz, 1H), 3.84 (dd, *J* = 8.9, 6.6 Hz, 1H), 1.94 (h, *J* = 6.6 Hz, 1H), 1.36 - 1.23 (m, 2H), 1.06 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H), 0.97 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ(ppm) 160.54, 139.53, 138.92, 125.09, 122.53, 119.38, 119.21, 116.25, 111.19, 108.85, 72.56, 33.72, 25.09, 15.51, 10.33. MS (MALDI-TOF) *m/z* calcd for C₃₅H₃₀N₂O [M]⁺: 494.638; found: 494.235.

(S) -MB-mCP: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.14 (d, *J* = 7.7 Hz, 4H), 7.58 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 7.47 - 7.38 (m, 5H), 7.30 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H), 7.23 - 7.22 (m, 2H), 3.91 (dd, *J* = 8.8, 6.0 Hz, 1H), 3.83 (dd, *J* = 8.7, 6.7 Hz, 1H), 1.93 (dq, *J* = 13.0, 6.4 Hz, 1H), 1.65 - 1.55 (m, 1H), 1.33 - 1.26 (m, 1H), 1.05 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H), 0.96 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 160.51, 139.51, 138.90, 125.08, 122.51, 119.36, 119.20, 116.23, 111.16, 108.84, 33.71, 25.08, 15.50, 10.32. MS (MALDI-TOF) *m/z* calcd for C₃₅H₃₀N₂O [M]⁺: 494.638; found: 494.290.

3 结果与讨论

3.1 理论计算

以 b3lyp/def2SVP 为计算基组,通过密度泛函理论(DFT)和时变密度泛函理论(TD-DFT)模拟计算化合物(S)-MB-mCP(论文中仅详细讨论 S 构型化合物,下同)的基态、空间几何结构和激发态等数据。如图 2b 所示,(S)-MB-mCP 表现出明显的扭曲分子构型,其最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)分别分布在两个咔唑基团。计算结果表明化合物(S)-MB-mCP 的 HOMO/

LUMO 能级分别为 -5.65/-1.04 eV,能隙(*E_g*)为 4.61 eV。自然跃迁轨道(NTO)分析表明(S)-MB-mCP 在单线态(S₁)态中呈现空穴和电子轨道的显著分离(图 2c),表明以电荷转移(¹CT)为主导的特性。相反,空穴和电子在三线态(T₁)中表现出明显的重叠,表明其发射是以局部激发态(LE)为主导的特性。计算结果显示 S₁ 和 T₁ 态能级分别为 4.23 和 3.48 eV。较高的单三线态能级赋予了(S)-MB-mCP 具备作为主体材料的显著优势。进一步提取并计算了分子在激发态弛豫过程中的电跃迁偶极矩 (3.00×10⁻¹⁸ esu cm) 和磁跃迁偶极矩 (2.39×10⁻²¹ erg G⁻¹),基于此计算所得的理论发光不对称因子(*g_{lum}*)约为 2.97×10⁻³,证明了通过非共振方式引入手性微扰策略的有效性。

3.2 热力学和电化学性质

热重分析(Thermogravimetric analysis, TGA)曲线显示(S)-MB-mCP 的热分解温度(*T_d*, 对应材料 5% 的热失重)为 355 °C (图 S9),表明这对手性化合物具有优异的热稳定性,满足电致发光器件的制备要求。

采用循环伏安法测试了化合物(S)-MB-mCP 的电化学性能。在 0~2 V 的范围内,化合物仅表现出不可逆的氧化电位。如图 S10 所示,(S)-MB-mCP 的氧化电位(*E_{ox}*)为 1.26 V,利用公式 $E_{HOMO} = -(E_{ox} + 4.8 - E_{Fc/Fc^+})$ (其中 $E_{Fc/Fc^+} = 0.48$ eV), 计算得到化合物(S)-MB-mCP 的 HOMO 能级为 -5.58 eV。化合物的 LUMO 能级根据其 HOMO 能级和光学带隙(E_g^{opt} , $E_g^{opt} = 1240/\lambda$, 其中 λ 为紫外光谱的边缘吸收波长),结合公式 $E_{LUMO} = E_g^{opt} + E_{HOMO}$, 计算得化合物的 LUMO 的能级为 -2.01 eV。与经典的咔唑主体材料 mCP 和 CBP 相比(mCP 和 CBP 的 HOMO 与 LUMO 能级分别为 -5.9/-2.4 eV 和 -6.0/-2.9 eV),化合物(S)-MB-mCP 表现出更高的 HOMO 和更浅的 LUMO 能级。这使得化合物(S)-MB-mCP 的 HOMO 能级与 PEDOT: PSS 能级 (-5.1 eV) 之间的能量势垒较小,有利于实现空穴的有效注入,同时更浅的 LUMO 能级使化合物能够与后续实验选用的客体材料实现更好的能级匹配。

3.3 光物理性能

论文分别研究了化合物在甲苯溶液中的紫外吸收(UV)光谱、光致发光(PL)光谱以及在溶液中的低温荧光和磷光光谱,相关光物理参数汇总于表 1。如图 3(a)所示,化合物(S)-MB-mCP 在 280-

表 1 化合物(R/S)-MB-mCP的光物理数据汇总

Tab. 1 Photophysical data of the compound (R/S)-MB-mCP.

Compounds	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	τ_p /ns	S_1 /eV	T_1 /eV	ΔE_{ST} (eV)	E_{HOMO}^d eV	E_{LUMO}^d eV	T_d^f /°C	T_g^f /°C	g_{PL} (10^{-3})
R-MB-mCP	293, 326, 340	345, 361	8.6	3.62	3.06	0.56	-5.62	-2.05	341	99.8	-2.42
S-MB-mCP	292, 326, 340	345, 361	9.4	3.62	3.06	0.56	-5.58	-2.01	355	-	2.28

(a)室温下甲苯溶液中的吸收、发射波长(λ_{ex} =295 nm);(b)在室温下用甲苯薄膜测量(λ_{ex} =365 nm);(c)基于 77 K 荧光和磷光谱计算单/三线态能级(λ_{ex} =295 nm);(d)HOMO 由电化学(CV)测试获得,LUMO 由 HOMO 及光学带隙计算;(e)在 N_2 氛围下以 20 °C/min 的加热速率测得;(f)在 N_2 氛围下以 10 °C/min 的加热速率测得。

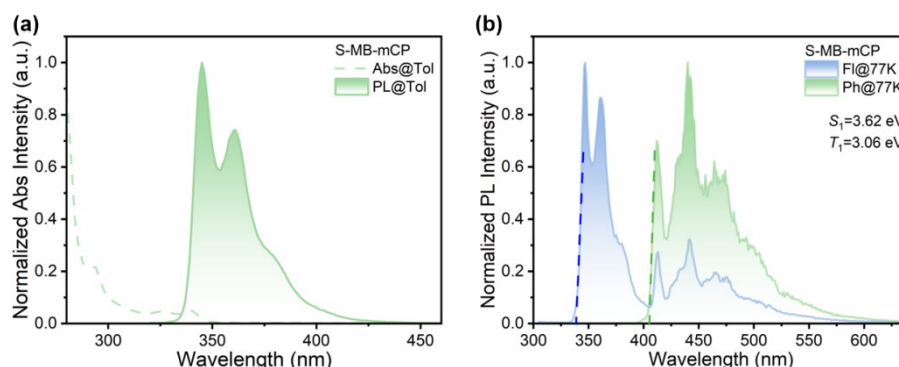


图 3 化合物(S)-MB-mCP 光物理性能图: (a)在室温稀甲苯溶液(1×10^{-5} M)中的紫外吸收(UV)光谱和光致发光(PL)光谱(λ_{ex} =295 nm); (b)在稀甲苯溶液(1×10^{-5} M)中的低温荧光和磷光谱(λ_{ex} =295 nm)

Fig. 3 Photophysical Properties Diagram of Compound (S)-MB-mCP: (a) Normalized UV-Vis absorption (UV) and fluorescence (PL) spectrum in diluted toluene solution (1×10^{-5} M) at room temperature (λ_{ex} =295 nm); (b) Low-temperature fluorescence and phosphorescence spectra in dilute toluene solution (1×10^{-5} M) at 77 K (λ_{ex} =295 nm).

350 nm 范围内观察到两个不同的吸收带,其中 293 nm 是来自 π - π^* 跃迁的强吸收带,而 326 和 340 nm 的弱吸收带则归因于分子内电荷转移 (ICT)^[26]。化合物在甲苯溶液中表现出精细结构的发射,发射峰位于 345 和 362 nm,其发射特性与 mCP 的发射特性相似。与溶液中的 PL 光谱相比,薄膜态的 PL 光谱呈现显著红移,其最大发射峰为 400 nm,这主要归结于聚集态下较强的分子间相互作用。如图 3(b)为 (S)-MB-mCP 在 77 K 下测量的低温荧光和磷光谱。根据起始峰位置,化合物的 S_1 和 T_1 值分别计算为 3.62 和 3.06 eV。与已报道的咔唑衍生物主体材料相比,化合物 (S)-MB-mCP 具有更高的 T_1 能级 (mCP 的 T_1 为 2.90 eV, CBP 的 T_1 为 2.60 eV)^[27],这能够更好地将三重态激子限制在发光层中,进而提升器件性能。

随着溶剂极性的变化,化合物 (S)-MB-mCP 在不同溶剂中呈现相对稳定的 PL 光谱(图 S12),表明化合物以 LE 发射为主。在纯膜中,化合物 (S)-MB-mCP 的瞬态荧光光谱仅呈现单指数衰减特性,发光寿命 (τ_p) 为 9.4 ns(图 S13),表明源自单线态发射。

论文分别测试了手性主体材料 (R/S)-MB-mCP 在甲苯溶液和掺杂薄膜中的 CPL 光谱(图 S14(a, b))。实验结果表明手性化合物均呈现出镜像对称的 CPL 光谱。其中, (R/S)-MB-mCP 在甲苯溶液中的 g_{PL} 分别为 $-2.42 \times 10^{-3}/2.28 \times 10^{-3}$ 。当以 (R/S)-MB-mCP 为主体材料,磷光分子 Bis(4-phenylthieno [3, 2-c]pyridinato-N, C2') (acetylacetonate) iridium (III) (PO-01) 为客体材料,磷光分子 Tris[2-(p-tolyl) pyridine]iridium(III) (Ir(mppy)₃) 为敏化剂时,其掺杂薄膜的 g_{PL} 分别为 $-1.28 \times 10^{-3}/3.78 \times 10^{-3}$,表明手性主体材料的 CPL 信号可有效通过敏化剂分子传递到非手性终端发光材料 PO-01。

3.4 电致发光性能

为研究 (S)-MB-mCP 作为主体的电致发光 (EL) 性能,论文选择磷光材料 (PO-01) 作为客体材料 (掺杂浓度为 20、25 和 30 wt%),较高的客体掺杂浓度保证了有足够的客体分子捕获电荷和激子。如图 S15,主体的 PL 光谱与 PO-01 客体材料的 UV 光谱之间有明显重叠,表明主客体间可能存在有效的 Förster 共振能量转移 (FRET)。论文采用溶液加工工艺制备了结构为 ITO/PEDOT:PSS(35 nm)/EML

(35 nm)/DPEPO(9 nm)/TmPyPB(50 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)的器件,其结构示意图和相关材料化学结构汇总于图 S16,器件数据总结见表 S1。在该器件中,PEDOT:PSS用作空穴注入层,LiF用作电子注入层,Al用作阴极,TmPyPB用作电子传输层。为了避免空穴和电子在电子传输层一侧复合,导致激子淬灭引起的器件效率降低,论文在发光层与电子传输层间加入空穴阻挡层 DPEPO。所有器件均表现出橙黄光发射,EL 光谱的最大发射峰位于 566 nm 左右,这与 PO-01 的 PL 光谱高度吻合(如图 S15),表明器件发光来自客体材料的本征发射;并且 EL 光谱未呈现主体材料的发射峰,说明主客体间发生完全的能量转移(图 S17,表 S1)。器件的启亮电压(V_{on} , @ 1 cd m⁻²)为 3.4±0.2 V, EQE 和亮度呈现先增加再降低的趋势,这是由激子浓度淬灭导致器件效率下降。如表 S1 所示,器件性能在掺杂浓度为 20 wt% 时表现最佳,其中基于化合物 (R)-MB-mCP 的器件最大亮度为 12330 cd m⁻², EQE_{max} 为 7.3%; 基于化合物 (S)-MB-mCP 的器件最大亮度为 7835 cd m⁻², EQE_{max} 为 8.1%。

近年来,磷光敏化已成为实现高效率真空蒸发 OLED 的有效策略^[28]。与传统荧光敏化剂不同,磷光敏化剂可以通过系间窜跃(ISC)捕获单重态和三重态激子,从而实现敏化剂与终端发光材料之间的 FRET 过程,进而抑制激子淬灭和效率滚降。基于以上考虑,本文进一步采用 PSP 策略以提升器件性能^[29]。

鉴于磷光材料 Ir(mppy)₃ 的 PL 光谱与 PO-01 的 UV 光谱有明显重叠(图 S15), 可望实现高效的 FRET 过程。因此, Ir(mppy)₃ 被选择为敏化剂。敏化器件的结构为: ITO/PEDOT:PSS(35 nm)/EML(35 nm)/DPEPO(9 nm)/TmPyPB(50 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)(器件: S1-S6)。其中, 发光层结构为手性主体材料: 20 wt% Ir(mppy)₃: x wt% PO-01 (x = 3 wt%、5 wt%、7 wt%), 敏化剂的最佳浓度为 20 wt%。在敏化器件中, 由于敏化剂分子承担了主要的电荷传输和激子捕获作用, 客体 PO-01 仅需保持较低浓度即可通过高效的能量转移接收能量发光, 低浓度同时还能有效抑制三重态-三重态湮灭(TTA)和浓度淬灭。相应器件性能见图 4 和图 S18, 器件性能数据总结于表 2。

表 2 敏化器件(S1-S6)和未敏化器件(D1-D6)的数据汇总

Tab. 2 Data Summary of Sensitized Devices (S1-S6) and Unsensitized Devices (D1-D6)

Devices	Dopant (wt%)	^a V_{ON} (V)	^b CE_{max} (cd A ⁻¹)	^c L_{max} (cd m ⁻²)	^d $EQE_{max, 1000, 5000}$ (%)	^e Peak (nm)	^f CIE (x, y)
ⁱ S1	3	2.8	80.2	13820	23.8, 13.9, 12.3	558	(0.45, 0.52)
ⁱ S2	5	2.8	86.3	19110	26.6, 17.2, 10.2	562	(0.47, 0.51)
ⁱ S3	7	2.8	56.9	12330	17.4, 13.2, 7.70	560	(0.47, 0.51)
ⁱ S4	3	2.8	63.1	13880	19.2, 16.3, 9.81	560	(0.45, 0.52)
ⁱ S5	5	2.8	81.2	12770	25.2, 16.9, 12.4	562	(0.47, 0.51)
ⁱ S6	7	2.8	48.8	13980	14.9, 11.3, 5.26	560	(0.47, 0.51)
ⁱⁱ D1	3	5.6	15.2	2246	4.55, 4.51	558	(0.46, 0.52)
ⁱⁱ D2	5	4.8	17.6	3451	5.33, 5.13	560	(0.47, 0.51)
ⁱⁱ D3	7	4.4	18.5	4556	5.66, 5.39	562	(0.48, 0.50)
ⁱⁱ D4	3	5.2	13.0	2585	3.95, 3.87	558	(0.47, 0.51)
ⁱⁱ D5	5	4.8	15.4	4702	4.64, 4.58	560	(0.47, 0.51)
ⁱⁱ D6	7	4.4	18.6	7153	5.64, 5.34, 4.35	562	(0.48, 0.50)

(ⁱ敏化器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/Host:20 wt% Ir(mppy)₃: x wt% PO-01(50 nm)/DPEPO(9 nm)/TmPyPB(50 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm))(S1-S3 主体为 R-MB-mCP, S4-6 为 S-MB-mCP); (ⁱⁱ非敏化器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/Host: x wt% PO-01(50 nm)/DPEPO(9 nm)/TmPyPB(50 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)) a: 开启电压(亮度大于 1 cd m⁻²); b: CE_{max} : 最大电流效率; c: L_{max} : 最大亮度; d: $EQE_{max, 1000, 5000}$: 最大外量子效率及 1000、5000 cd m⁻² 亮度下的外量子效率; e: 器件最大 EQE 时测量; f: 器件最大 EQE 时测量的国际照明委员会(CIE)坐标。

敏化器件的 EL 光谱最大发射峰位于 560 nm 左右, 与未敏化器件相似, 表明器件发射峰来源于客体材料。当发光材料掺杂浓度为 3 wt% 时, EL 光谱呈现出微弱的敏化剂发射峰, 随着客体掺杂浓度的提高, 敏化剂的发射峰明显减弱至消失, 表明主体、敏化剂、客体之间发生有效的能量转移(图 4

(b)和图 S18(b))。当掺杂浓度为 5 wt% 时, 器件性能最佳, 基于 (R)-MB-mCP 的器件最大亮度达到 19110 cd m⁻², EQE_{max} 为 26.6%; 基于 (S)-MB-mCP 的器件最大亮度达到 12770 cd m⁻², EQE_{max} 为 25.2%。

敏化器件的开启电压稳定在 2.8 V, 这可能是敏化剂的加入进一步平衡载流子传输, 从而使

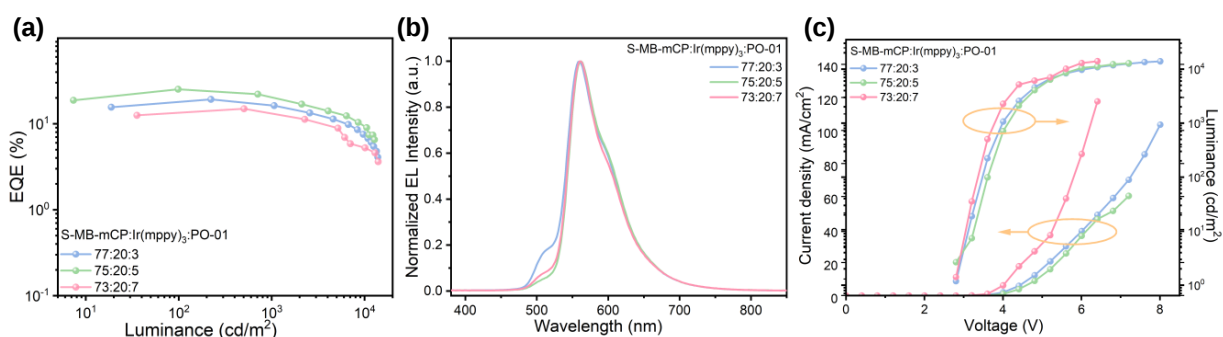


图4 基于化合物(S)-MB-mCP制备的敏化器件(S4-S6)的性能图:(a) EQE-L曲线、(b) EL光谱和(c) J - V - L 曲线
Fig. 4 Performance diagrams of sensitized devices (S4-S6) prepared based on the compound (S)-MB-mCP: (a) EQE-L, (b) EL spectra, and (c) J - V - L curves of the devices.

器件的开启电压降低。与未敏化器件相比,敏化器件的性能得到极大提升,最大亮度是未敏化器件的3倍,最大EQE是未敏化器件的5倍,这证明了磷光敏化磷光机制适用于基于手性主体材料的CP-OLED器件,可显著提升器件性能。根据已报道文献^[29],器件的能量转移路径为:手性主体材料(R/S)-MB-mCP中产生的单重态激子可通过FRET过程转移到敏化剂的单重态上,然后从敏化剂传递至PO-01。另一方面,主体产生的三重态激子可通过Dexter能量转移(DET)过程到敏化剂上,然后通过FRET过程转移到客体PO-01上实现高效发光。

进一步探究器件的圆偏振电致发光性能,基于手性主体(R/S)-MB-mCP的敏化器件进行了CPEL光谱测试。如图5所示,器件呈现出明显的CPEL信号,且在568 nm处达到最强。其中基于化合物(R/S)-MB-mCP制备的CP-OLED器件的 g_{EL} 分别为 $-1.07 \times 10^{-3}/1.33 \times 10^{-3}$,这表明磷光敏化磷光策略能将手性主体的圆偏振信号有效转移至非手性客体上。与掺杂薄膜的 g_{PL} 相比,器件呈现出略低的 g_{EL} 值,这主要归因于:1)金属铝阴极对发光的反射作用导致了圆偏振手性的反转与信号抵消;和2)电致发光过程中复杂的载流子动力学使得激子复合区域内的手性诱导与传递效率相对降低。

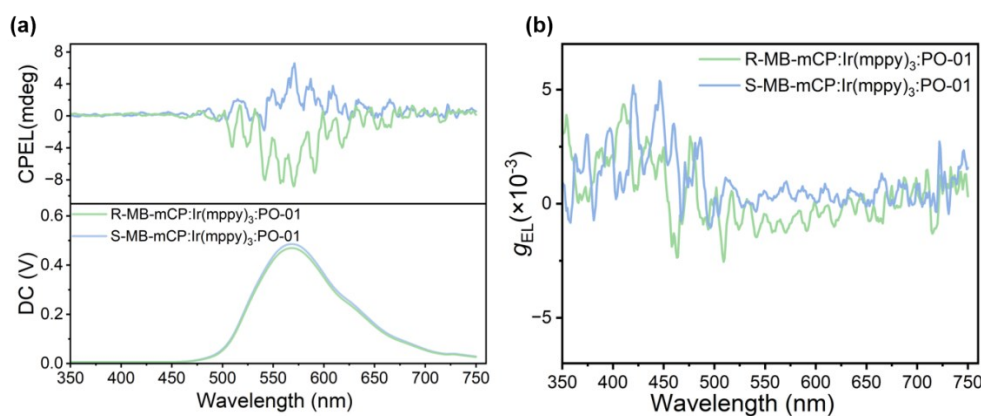


图5 敏化器件的(a) CPEL曲线和(b) g_{EL} 曲线

Fig. 5 (a) CPEL curve and (b) g_{EL} curve of the sensitized device.

4 结 论

本文以手性烷基链(R/S)-2-甲基丁醇为手性构筑源,通过手性微扰的策略,以非共轭的方式链接咪唑衍生物,设计合成了一对有机主体材料(R/S)-MB-mCP。该手性材料具有较好的热稳定性;其溶液中的最大发射波长为345 nm,且呈现出较高的单三线态能级。采用(R/S)-MB-mCP作为主

体材料,以磷光分子PO-01为掺杂剂,采用磷光敏化磷光策略制备了溶液加工器件;器件的 EQE_{max} 高达26.6%,亮度近20000 $cd \cdot m^{-2}$, g_{EL} 分别为 $-1.07 \times 10^{-3}/1.33 \times 10^{-3}$ 。相较于未敏化器件,敏化器件的效率提升了5倍,亮度提升了3倍。该论文为手性主体材料的构筑提供了简单有效的方法,并证实了磷光敏化磷光机制有效适用于基于手性

主体材料的溶液加工器件。

下载地址: [http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.2024****\(2024****为文章稿号\)](http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.2024****(2024****为文章稿号))。

本文(补充文件及)专家审稿意见和作者回复内容

参 考 文 献:

- [1] FRÉDÉRIC L, DESMARCHELIER A, FAVEREAU L, *et al.* Designs and Applications of Circularly Polarized Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(20) : 2010281.
- [2] ZHANG D-W, LI M, CHEN C-F. Recent advances in circularly polarized electroluminescence based on organic light-emitting diodes [J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(5) : 1331-43.
- [3] PEETERS E, CHRISTIAANS M P T, JANSSEN R A J, *et al.* Circularly Polarized Electroluminescence from a Polymer Light-Emitting Diode [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, 119(41) : 9909-10.
- [4] FEUILLASTRE S, PAUTON M, GAO L, *et al.* Design and Synthesis of New Circularly Polarized Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(12) : 3990-3.
- [5] YAN Z-P, LIAO K, HAN H-B, *et al.* Chiral iridium(III) complexes with four-membered Ir-S-P-S chelating rings for high-performance circularly polarized OLEDs [J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(57) : 8215-8.
- [6] WANG Y, ZHANG Y, HU W, *et al.* Circularly Polarized Electroluminescence of Thermally Activated Delayed Fluorescence-Active Chiral Binaphthyl-Based Luminogens [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(29) : 26165-73.
- [7] WU Z G, HAN H B, YAN Z P, *et al.* Chiral Octahydro-Binaphthol Compound-Based Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Circularly Polarized Electroluminescence with Superior EQE of 32.6% and Extremely Low Efficiency Roll-Off [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(28) : 1900524.
- [8] ZHOU L, NI F, LI N, *et al.* Tetracoordinate Boron-Based Multifunctional Chiral Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(28) : e202203844.
- [9] LI M, WANG Y F, ZHANG D, *et al.* Axially Chiral TADF-Active Enantiomers Designed for Efficient Blue Circularly Polarized Electroluminescence [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(9) : 3500-4.
- [10] TU Z L, YAN Z P, LIANG X, *et al.* Axially Chiral Biphenyl Compound-Based Thermally Activated Delayed Fluorescent Materials for High-Performance Circularly Polarized Organic Light-Emitting Diodes [J]. *Advanced Science*, 2020, 7(15) : 2000804.
- [11] YANG S-Y, WANG Y-K, PENG C-C, *et al.* Circularly Polarized Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters in Through-Space Charge Transfer on Asymmetric Spiro Skeletons [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(41) : 17756-65.
- [12] ZHANG Y P, LIANG X, LUO X F, *et al.* Chiral Spiro-Axis Induced Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Material for Efficient Circularly Polarized OLEDs with Low Efficiency Roll-Off [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(15) : 8435-40.
- [13] CHEN Z, ZHONG C, HAN J, *et al.* High-Performance Circularly Polarized Electroluminescence with Simultaneous Narrowband Emission, High Efficiency, and Large Dissymmetry Factor [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(17) : 2109147.
- [14] CHEN Z, HUANG M, ZHONG C, *et al.* Cascade Chirality Transfer Through Diastereomeric Interaction Enables Efficient Circularly Polarized Electroluminescence [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(21) : 2215179.
- [15] XU L, LIU H, PENG X, *et al.* Efficient Circularly Polarized Electroluminescence from Achiral Luminescent Materials** [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(20) : e202300492.
- [16] ZHANG Y, LI D, LI Q, *et al.* High Comprehensive Circularly Polarized Electroluminescence Performance Improved by Chiral Coassembled Host Materials [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(44) : 2309133.
- [17] DONG Q, HE B, QIAO W, *et al.* A chiral bipolar host for efficient solution-processed circularly polarized OLEDs via a chirality energy transfer process [J]. *Chemical Communications*, 2024, 60(25) : 3421-4.
- [18] DONG Q, XIAO C, HE B, *et al.* Binaphthol-based chiral host molecules for efficient solution-processed circularly polarized OLEDs [J]. *Chemical Communications*, 2023, 59(11) : 1473-6.
- [19] HONG J, KIM S, PARK G, *et al.* Chiral polymer hosts for circularly polarized electroluminescence devices [J]. *Chemical Science*, 2021, 12(25) : 8668-81.

- [20] ZHANG Y, LI Y, QUAN Y, *et al.* Remarkable White Circularly Polarized Electroluminescence Based on Chiral Co-assembled Helix Nanofiber Emitters [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 62(1): 9053-6.
- [21] XIE Y, ZENG S, HUANG W, *et al.* Amplifying Circularly Polarized Luminescence with High Dissymmetry Factor over 10–2 Based on Robust Point Chirality Triptycene Derivatives [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(36): e202511414.
- [22] LIU X-Y, LIANG F, DING L, *et al.* The study on two kinds of spiro systems for improving the performance of host materials in blue phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(35): 9053-6.
- [23] CHIU T-L, CHEN H-J, HUNG Y-H, *et al.* Structural Optimizing Carrier Recombination for Efficient Blue Phosphorescence Organic Light-Emitting Diode With Ambipolar Host [J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2016, 22(1): 54-9.
- [24] ADACHI C, KWONG R C, DJUROVICH P, *et al.* Endothermic energy transfer: A mechanism for generating very efficient high-energy phosphorescent emission in organic materials [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 79(13): 2082-4.
- [25] REN X, LI J, HOLMES R J, *et al.* Ultrahigh Energy Gap Hosts in Deep Blue Organic Electrophosphorescent Devices [J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(23): 4743-7.
- [26] FENG Z Q, YU Y J, SONG Z Y, *et al.* Modulating the Locally Excited States with a Regulating Substituent for Highly Efficient Red/Near-Infrared Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(40): 2403831.
- [27] TSAI M H, HONG Y H, CHANG C H, *et al.* 3-(9-Carbazolyl)carbazoles and 3,6-Di(9-carbazolyl)carbazoles as Effective Host Materials for Efficient Blue Organic Electrophosphorescence [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(6): 862-6.
- [28] ZHANG D, DAI H, ZHANG H, *et al.* Stable deep-blue organic light-emitting diodes based on sensitized fluorescence [J]. *Nature Photonics*, 2026, 20(2): 136-50.
- [29] DONG X, DONG Q, ZHU Q, *et al.* Dual core host engineering for high efficiency phosphorescent OLED through phosphor sensitized phosphorescence strategy [J]. *Dyes and Pigments*, 2026, 251: 113684.



董兴悦(1999—),女,江苏连云港人,硕士研究生,主要从事有机电致发光器件的制备及性能优化。

E-mail: 2448240344@qq.com



王亚飞(1983—),男,湖南攸县人,博士研究生,教授,2011年获湘潭大学理学博士学位,并留校任教;2012年在马普高分子研究所从事博士后研究工作;2013年至2015年在伯明翰大学从事液晶发光材料的研究,2016年加入常州大学;主要从事有机发光材料及器件及性能研究,相关研究以通讯作者在 *Adv. Mater.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *Materials Today*, *Adv. Funct. Mater.* 等刊物上发表学术论文 80 余篇;兼任学术期刊《*Journal of Industrial and Engineering Chemistry*》编辑和《*Journal of Information Display*》副编辑等。

E-mail: qiji830404@hotmail.com



华磊(1996—),男,江苏淮安人,博士研究生,讲师。2023年获北京化工大学理学博士学位,2024年加入常州大学;主要从事有机发光材料与器件相关研究,以第一或通讯作者在 *Nat. Commun.*, *Adv. Mater.*, *Materials Today*, *Adv. Funct. Mater.* 等刊物上发表学术论文 10 余篇。

E-mail: hualei@cczu.edu.cn