

文章编号: 1000-7032(2023)10-1803-08

具有二聚喹啉结构的有机电致发光材料的构性关系

刘腾霄*

(长江工程职业技术学院, 湖北 武汉 430200)

摘要: 采用Suzuki耦合反应将两个喹啉受体连接在一起成为电子受体(acceptor),通过连接给电子能力不同的给体基团(donor),合成出三个新型的线性二聚体发光材料: BtCzPPQ、DCPPQ和PZPPQ。三个材料均具有良好的刚性、热稳定性($T_g > 220$ °C),以及较高的光致发光量子产率(70%以上)。通过对材料轨道分布、热稳定性、光物理性质的表征,分析了分子的刚性、线性长度和给受体基团等结构因素对材料电致发光性能的影响。

关键词: 双喹啉结构; 刚性; 电子给体; 电致发光

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230139

Structure-property Relationship of Organic Electroluminescent Materials with Dimeric Quinoline Structure

LIU Tengxiao*

(Changjiang Institute of Technology, Wuhan 430200, China)

* Corresponding Author, E-mail: 20221028@cjit.edu.cn

Abstract: Three novel linear dimeric luminescent materials, BtCzPPQ, DCPPQ and PZPPQ, were synthesized by linking two quinoline receptors together into an electron acceptor (A) using the Suzuki coupling reaction, and by linking donor groups (D) with different electronic donated moiety. All the three materials have good rigidity, thermal stability ($T_g > 220$ °C), and high photoluminescence quantum yields (PLQYs more than 70%). The effects of structural factors such as the rigidity of molecules, linear length, and the donor group on the electroluminescence properties of the materials were analyzed by characterizing the orbital distribution, thermal stability, and photophysical properties of the materials.

Key words: bisquinoline structures; rigidity; donor; electroluminescence

1 引 言

二聚体结构是一类有机电致发光材料中的常用结构,通常由两个相同或不同的单体通过共轭桥连接而成,如最近报道的联苯结构、S-杂环二聚体结构和H型新型二聚体等^[1-4]。二聚体结构具有分子结构稳定性强、热分解温度高、易于合成,以及可以通过调节分子结构获得不同光电性能等优点。

二聚体发光材料的发光性能受到分子内结构

中多种因素的影响:首先,分子的三维空间构型和排布方式将直接影响电子传输过程、电荷寿命和激发态密度等物理性质。之前的报道证明,分子的三维空间结构能直接影响材料分子的取向,从而对器件的器件光耦合常数 η_v 造成影响,最终影响器件的效率^[5]。其次,分子的刚性可以增加分子内部的 π 共轭面积,增加激子的扩散长度,提高载流子的注入效率,减少非辐射跃迁和载流子复合等器件效率损失。此外,刚性分子有助于提高材料的热稳定性和光稳定性,从而提高器件的稳

收稿日期: 2023-05-29; 修订日期: 2023-06-15

基金项目: 浙江省自然科学基金(LQ19E030015)

Supported by Natural Science Foundation of Zhejiang Provincial(LQ19E030015)

定性和寿命^[6]。再次,电子给体单元的给电子能力直接决定了发光材料的最高占据轨道(HOMO)能级的高低和分布,从而影响材料的发射光谱和光致发光量子产率。同时,电子给体的取代基和空间结构也会影响电子传输的效率和稳定性^[7]。最后,电子受体单元能够影响材料受到能量激发后释放电荷的速度,影响载流子的注入能力。而且,与给体类似,受体的空间结构及极性大小会影响材料的电子亲和力和电子迁移速率,从而影响器件的电子传输性能和效率的稳定性^[8-10]。

本文利用 Suzuki 反应将两个喹啉核联结到一起,形成一个双聚喹啉结构。以该双聚喹啉结构为核,与给电子能力不同的三个电子给体(给电子能力:1<2<3)进行联结,构建了三个具有给受体结构的双极二聚体荧光化合物 BtCzPPQ、DCPPQ

和 PZPPQ,我们希望能达成以下目标:通过增加分子线性长度,优化材料的分子取向。通过增加分子刚性,优化材料的载流子迁移效率,最终提高材料的电致发光效率。此外,通过调节分子给体,调节材料的前线轨道分布和发光光谱,使得三个材料分别在蓝、绿和红光区均获得较高的光致发光量子产率。除此之外,以三个材料为发光层,制备旋涂型非掺杂器件。通过对材料光物理性质和器件发光效率的表征和分析,找出材料的构性关系,为二聚体发光材料的研发提供有益的思路。

2 实 验

2.1 合成与表征

三个化合物的结构如图 1 所示,合成及结构表征如下。

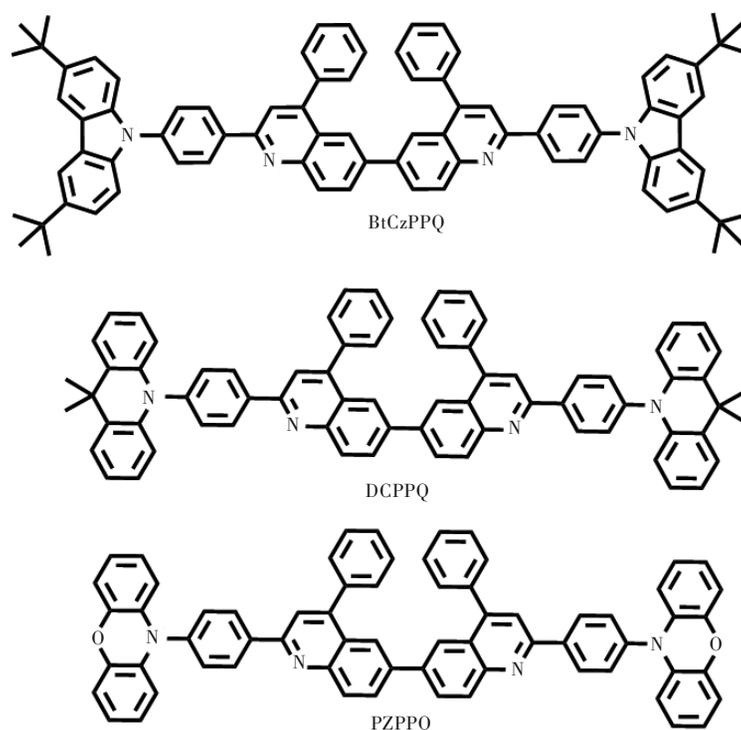


图 1 BtCzPPQ、DCPPQ 和 PZPPQ 的结构分子式。

Fig.1 Molecular structures of BtCzPPQ, DCPPQ and PZPPQ.

9,9-(4,4'-二苯基-[6,6 双喹啉]2,2'-二)双(4,1-亚苯基)双(3,6-二叔丁基-9H-咔唑)(BtCzPPQ)的合成:将二(4,4'-二酰肼基-[1,1'-联苯]基)双(苯基甲酮)(0.64 g; 1.5 mmol)与 4-(3,6-二叔丁基-9H-咔唑基)苯乙酮(0.72 g; 1.8 mmol)加入 100 mL 圆底烧瓶中,加入间甲酚 5 mL,二苯基膦(DPP)20 mL,140 °C 加热搅拌 36 h。反应结束后使用饱和氯化铵溶液淬灭反应,二氯甲烷萃取,正

己烷/二氯甲烷($v/v=1:2$)为淋洗剂进行柱层析纯化,得到水绿色固体(816 mg; 47%)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS, $\delta(10^{-6})$): 8.43 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 8.35 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 8.23 (s, 2H), 8.17 (s, 4H), 8.11~8.08 (m, 2H), 7.96 (s, 2H), 7.77~7.75 (m, 4H), 7.65~7.61 (m, 10H), 7.52~7.45 (m, 8H), 1.48 (s, 36H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ): 143.1, 139.4, 139.0, 130.9, 129.6, 129.3,

129.0, 128.8, 126.9, 124.0, 123.7, 123.6, 119.8, 116.3, 34.8, 32.0。 Anal. calcd for $C_{82}H_{74}N_4$ (%). Found: C 88.29, H 6.69, N 5.02; C 88.21, H 6.71, N 4.93。 MS (EI, m/z): $[M]^+$ calcd for $C_{82}H_{74}N_4$, 1114.59; found: $[M]^+$, 1114.37。

10,10'-(4,4'-二苯基-[6,6'-双喹啉]2,2'-二)双(4,1-亚苯基)双(9,9-二甲基-9,10-2H-吡啶)(DCPPQ)的合成:将4-(3,6-二叔丁基-9H-咪唑基)苯乙酮换成1-(4-(9,9-二甲基吡啶-10(9H)基)苯乙酮(490 mg; 1.5 mmol),其余条件如 BtCzPPQ,最终得到浅绿色固体(745 mg; 51%)。 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS, $\delta(10^{-6})$): 8.46(d, $J = 8.0$ Hz, 4H), 8.35(d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.24(s, 2H), 8.11~8.08(m, 2H), 7.96(s, 2H), 7.65~7.47(m, 20H), 7.01~6.93(m, 8H), 6.99~6.94(m, 4H), 1.59(s, 12H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ): 140.8, 131.9, 130.2, 130.0, 129.6, 128.8, 126.4, 125.4, 120.7, 120.0, 114.2, 36.0, 31.4。 Anal. calcd for $C_{72}H_{54}N_4$ (%). Found: C 88.67, H 5.58, N 5.74; C 88.59, H 5.64, N 5.69。 MS (EI, m/z): $[M]^+$ calcd for $C_{72}H_{54}N_4$, 974.43; found: $[M]^+$, 974.36。

10,10'-(4,4'-二苯基-[6,6'-双喹啉]2,2'-二)双(4,1-亚甲基)双(10H-吩恶嗪)(PZPPQ)的合成:将4-(3,6-二叔丁基-9H-咪唑基)苯乙酮换成4-吩恶嗪基苯乙酮(452 mg; 1.5 mmol),其余条件如 BtCzPPQ,最终得到黄绿色固体(636 mg; 46%)。 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, TMS, $\delta(10^{-6})$): 8.43(d, $J = 8.0$ Hz, 4H), 8.34(d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 8.23(s, 2H), 8.10~8.08(m, 2H), 7.89(s, 2H), 7.78~7.76(m, 2H), 7.68~7.45(m, 26H), 6.07~6.03(m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ): 141.7, 132.3, 131.3, 130.5, 128.8, 128.6, 127.3, 124.3, 121.6, 118.9, 113.3。 Anal. calcd for $C_{66}H_{42}N_4O_2$ (%). Found: C 85.88, H 4.59, N 6.07; C 85.79, H 4.64, N 5.99。 MS (EI, m/z): $[M]^+$ calcd for $C_{66}H_{42}N_4O_2$, 922.34; found: $[M]^+$, 922.36。

2.2 测试与表征

在氩气氛围中,分别将甲苯、四氢呋喃、乙醚溶液在含有钠钾合金的回流装置中进行脱氧脱水处理,并且使用蒸馏的方法进行纯化。去离子水通过通入氩气鼓泡半小时,除去其中的氧气。合成实验中所使用的试剂以及药品如无特别说明,

均为药品公司出售,纯度为化学或者分析纯,并没有经过进一步纯化而直接用于化学反应或者性质测试。

核磁共振谱图(1H NMR, ^{13}C NMR)测试所使用的仪器为 Bruker Advanced II (400 MHz)型核磁共振仪,在室温下,使用 $CDCl_3$ 为溶剂,内标为四甲基硅(TMS)。质谱(MS)使用的是 VJ-ZAB-3F-Mass 型质谱仪。元素分析(EA)测试使用的仪器为 Perkin-Elmer 204B 型元素分析仪,对样品中 C、H、N 元素进行测定。热分解温度(T_d)使用热重分析法(TGA),玻璃化转变温度(T_g)使用时差扫描量热法(DSC),所用仪器均为 NETZSCH DSC 200 PC 示差扫描量热仪。测试条件:TGA:氮气保护下进行升温,升温速率为 $15\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,测试范围为 25~450 $^\circ\text{C}$ 。DSC:氮气保护下进行升温,进行二次升温,升温速率为 $15\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,测试范围为 25~350 $^\circ\text{C}$ 。紫外-可见吸收光谱:岛津公司 UV-2700 型紫外-可见光谱仪。荧光、低温磷光发射光谱:日立公司 F-4600 型发射光谱测量仪。量子产率在 Quantaaurus-QY 系统操作下的滨松量子产率仪进行测试,仪器型号为 C11347-11。循环伏安曲线(CV):CHI600A 电化学工作站(上海华辰仪器公司)。测量使用电化学软件进行操作,所用体系为三电极体系:铂丝工作电极(GC),银/氯化银(Ag/AgCl)参比电极,铂柱对电极,内标物为二茂铁,电解质为四丁基六氟磷酸铵($0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)。

2.3 样品表征

以化合物为发光客体的有机电致发光器件的制备采用旋涂方法,且所用过程均采用标准程序。器件采用氧化铟锡(ITO)作为阳极,衬底为玻璃,电阻为 $10\ \Omega/\square$ 。首先将 ITO 玻璃进行四次严格清洗,所用清洗溶剂依次为:丙酮、专用 ITO 洗液、清水和去离子水。洗涤结束后将 ITO 放于氧气等离子体环境中处理 10 min。将 30 nm 厚的 PEDOT:PSS 混合层旋涂于 ITO 玻璃上,之后在 110 $^\circ\text{C}$ 焙干 10 min。冷却后,将化合物的邻二氯苯溶液(10 mg/mL)旋涂于 PEDOT:PSS 混合层上。为了增强电子的注入作用,分别使用 TmPyPB 作为电子传输层,将其蒸镀于发光层上。最后将阴极 Liq/Al 蒸镀于电子传输层上,对器件进行封装。器件的电流-电压-亮度曲线和电致发光光谱使用在相关软件操作下的 PR735 光谱扫描光谱仪和吉时利 2400 源测量单元同时进行测量。

3 结果与讨论

3.1 产物合成与结构表征

双聚喹啉为核的最终产物采用如图 2 所示方

法进行合成,该方法可以有效地提高整个合成过程中中间体的溶解性,增加反应产率。产物均经过了氢谱、碳谱、质谱以及元素分析测试,与所给结构式相同。

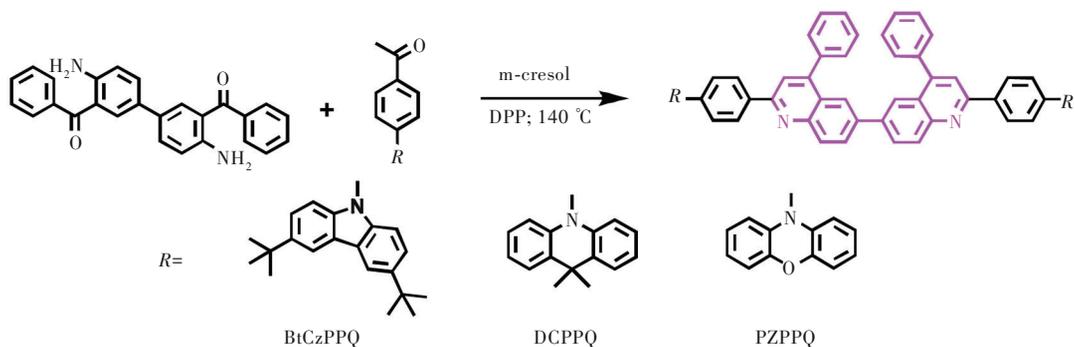


图 2 化合物 BtCzPPQ、DCPPQ 和 PZPPQ 的合成路线。

Fig.2 Synthetic routines of compounds BtCzPPQ, DCPQ and PZPPQ.

3.2 光物理性质

图 3 所示为目标化合物 BtCzPPQ、DCPPQ 和 PZPPQ 在甲苯溶液中测量的荧光发射光谱和紫外可见吸收光谱,以及在 2-MeTHF 溶剂中, 77 K 温度下测试的低温磷光发射光谱。其中, BtCzPPQ 的发射光谱为 430 nm, DCPQ 的发射光谱为 479 nm, PZPPQ 的发射光谱为 527 nm。三个化合物的荧光光谱逐渐红移,这是由于材料的给电子基团的给电子能力不同,给电子能力越强的基团越有利于材料发光光谱的红移。值得注意的是,三个材料具有相近的三线态能级。因材料具有相同的受体,说明在该类材料中,电子受体对于三线态能级高低的影响起到了决定性的作用。在采用

相同受体的情况下,给体的变更对于单三线态能级差(ΔE_{ST})的调节将更加有效。此外,三个材料均具有较高的光致发光量子产率(81%, 71% 和 70%)。三个材料均未表现出热激发延迟荧光性质,其荧光发射寿命分别为 15, 18, 26 ns; 相比之下,具有热激发延迟荧光效应的单喹啉荧光材料,其荧光发射寿命为 12 ns(短寿命)和 1.3 μ s(长寿命)^[11]。

3.3 热力学性质

三个最终产物的热力学性质采用热重分析法(TGA)和差示扫描量热法(DSC)进行表征测试(图 4)。三个化合物的热分解温度 T_d (失重达到 5% 时的温度)分别为: BtCzPPQ(432 $^{\circ}$ C)、DCPPQ(418 $^{\circ}$ C)以及 PZPPQ(425 $^{\circ}$ C)。说明它们作为客

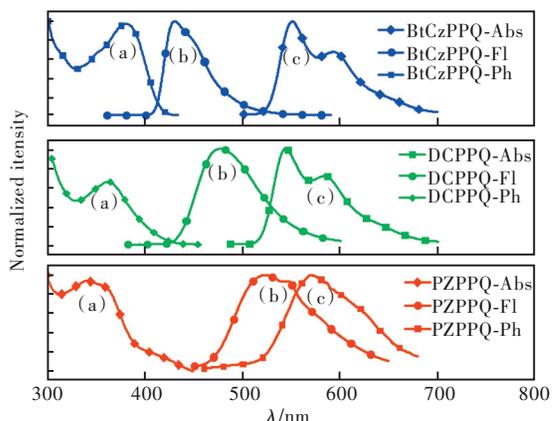


图 3 最终产物 BtCzPPQ、DCPPQ 和 PZPPQ 在甲苯溶液中的紫外可见吸收光谱(a)和荧光发射光谱(b),以及以 2-MeTHF 为溶剂在 77 K 时的磷光测试光谱(c)。

Fig.3 UV-Vis absorption spectra (a), fluorescent emission spectra (b) and phosphorescent spectra (c) of the final products.

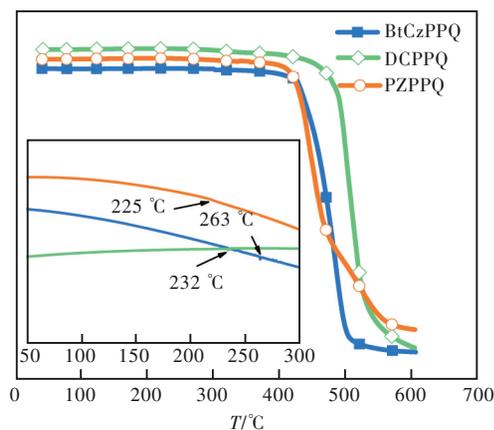


图 4 化合物 BtCzPPQ、DCPPQ 以及 PZPPQ 的热重分析和差示扫描量热法曲线(插图)。

Fig.4 Thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry curves of compounds BtCzPPQ, DCPQ and PZPPQ(inner panel).

体材料具有较高的热稳定性。DSC 测试结果表明,三个目标化合物都具有较高的玻璃化转变温度(T_g),分别为 263, 225, 232 °C。因为双聚喹啉核的存在,三个化合物都具有极强的刚性,尤其对化合物 BtCzPPQ 来说,其以叔丁基咔唑为给体,大大增加了分子量,使得材料的热稳定性最为优越。更重要的是,三个化合物的热分解温度和玻璃化转变温度均远远高于之前报道的以单喹啉为核的化合物(140 °C)^[11]。

3.4 电化学性质

最高占有分子轨道(HOMO)和最低未占有分子轨道(LUMO)的能级直接影响到器件中相邻功能层的能级匹配度,进而影响器件的载流子注入和传输平衡,最终影响器件的发光效率和稳定性。测量化合物 HOMO 和 LUMO 能级的常用方法是通过循环伏安法结合材料的光学能隙来计算。根据 Leeuw 的经验计算公式:

电离势能

$$E_{IP} = -[4.8 \text{ eV} + (E_{1/2(\text{reversible})} - E_{1/2(\text{Fc}/\text{Fc}^+)}), \quad (1)$$

电子亲和能

$$E_A = E_{\text{HOMO}} + E_{(\text{energy gap})}, \quad (2)$$

其中 $E_{1/2(\text{reversible})}$ 和 $E_{1/2(\text{Fc}/\text{Fc}^+)}$ 分别是指参照于在测试条件下化合物的半波电位和二茂铁的半波电位。

表 1 荧光化合物的热力学、光物理以及电化学数据

Tab. 1 Thermodynamic, photophysical and electrochemical data of fluorescent compounds

Compound ^a	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_d/^\circ\text{C}$	$\lambda_{\text{abs,max}}^b/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em,max}}^b/\text{nm}$	HOMO/LUMO ^c /eV	$\Delta E_{\text{ST}}/\text{eV}^d$	PLQY/ $\%$ ^e
a	263	432	416	430	-5.35/-2.36	0.52	81
b	225	418	439	479	-5.22/-2.39	0.25	71
c	232	425	456	527	-5.13/-2.40	0.03	70
d ^[11]	176	259	389	476	-5.14/-2.35	0.09	65

^a材料分子 BtCzPPQ、DCPPQ、PZPPQ 和 QLPXZ; ^b在甲苯溶液中测量的材料的紫外吸收峰和荧光发射峰; ^cHOMO 值经氧化还原曲线的起始峰估算, LUMO 值根据 HOMO 和光学带隙计算得出; ^d根据单三线态测试值的计算结果; ^e材料在甲苯溶液中的光致发光量子产率。

3.5 理论计算结果

为了能够深入探究三个目标分子的结构和电子分布之间的关系,使用 Gaussian 09 程序进行了理论上的计算。目标分子的构型使用 m06/6-311G(d,p) 进行优化。图 6 为优化后的分子构型图和 HOMO/LUMO 轨道分布图。分子 BtCzPPQ 的 HOMO 轨道大部分分布在给体单元上,少部分分布在受体单元上,因此其 HOMO 和 LUMO 存在较大重叠。而 DCPPQ 和 PZPPQ 的 HOMO 被限制在

如图 5 所示, BtCzPPQ、DCPPQ 以及 PZPPQ 的 HOMO 值经公式计算分别为 -5.35, -5.22, -5.13 eV, 同时根据紫外吸收光谱计算出两者的 LUMO 能级分别为 -2.36, -2.39, -2.40 eV。三个发光材料具有相近的 LUMO 能级,这是由于它们具有相同的受体核,而 HOMO 能级是由分子中的给体决定,因此,由于三个分子给体的给电子能力逐渐增加,其 HOMO 能级也逐渐升高,这与光谱测试的结果相符合。材料的光物理和电化学数据见表 1。

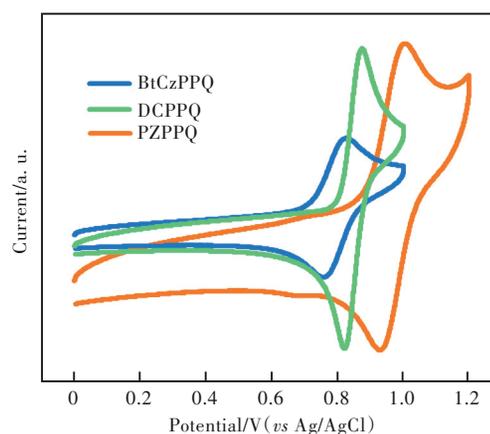


图 5 化合物 BtCzPPQ、DCPPQ 以及 PZPPQ 的氧化电位测试曲线。

Fig.5 Oxidation potential test curves of compounds BtCzPPQ, DCPPQ and PZPPQ.

了给体单元上,而 LUMO 则集中于受体单元,因此 DCPPQ 和 PZPPQ 的 HOMO 和 LUMO 分离程度较高。三个材料的给受体间的夹角均近似垂直,因此造成前线轨道分布差异的原因可以归结为分子给电子基团的给电子能力不同。相较于 BtCzPPQ, DCPPQ 和 PZPPQ 采用了给电子能力更强的电子给体基团,因此给受体间相互作用更加明显,这也造成了后两者前线轨道的分离。值得注意的是,当受体单元为其他单元、给体单元为叔丁基咔

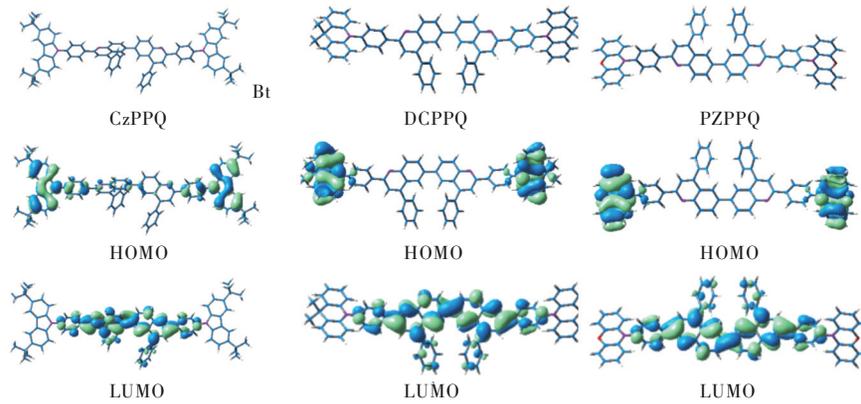


图 6 化合物BtCzPPQ、DCPPQ和PZPPQ的分子结构、前线轨道分布图。

Fig.6 Molecular structures and front orbital distribution of compounds BtCzPPQ, DCPQ and PZPPQ.

啞时,材料分子的前线轨道也会出现较大分离^[12]。因此,对于前线轨道分布的调节,应同时考虑给/吸电子基团的作用。

3.6 有机电致发光器件性质表征

分别以三个材料作为发光层,进行了三个非掺杂旋涂型电致发光器件的制备。器件结构如下(图7): Al(100 nm)/Ca(20 nm)/TmPyPB(30 nm)/ETL(30 nm)/Poly-TPD(30 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/ITO,其中 ETL 分别为本文中报道的三个发光材料(BtCzPPQ、DCPPQ和PZPPQ)。

以寡聚双噻啉结构为核的三个化合物,其作为发光材料的器件的效率并不高(图8),器件具体数据见表2。这可能是由以下原因造成的:在发光机理方面,三个化合物均没有TADF效应,

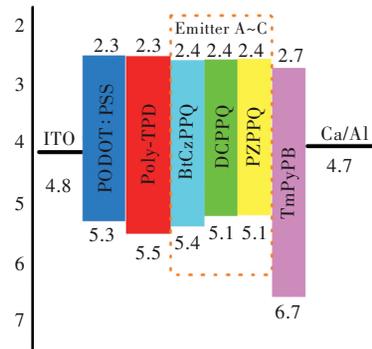


图 7 器件 A~C 的结构和材料能级示意图

Fig.7 Configuration and energy levels of the devices A-C

属于第一代传统荧光材料,也因此无法利用所有激子实现器件效率的突破。在器件工艺方面,采用非掺杂方法制备器件,由于浓度猝灭的因素,

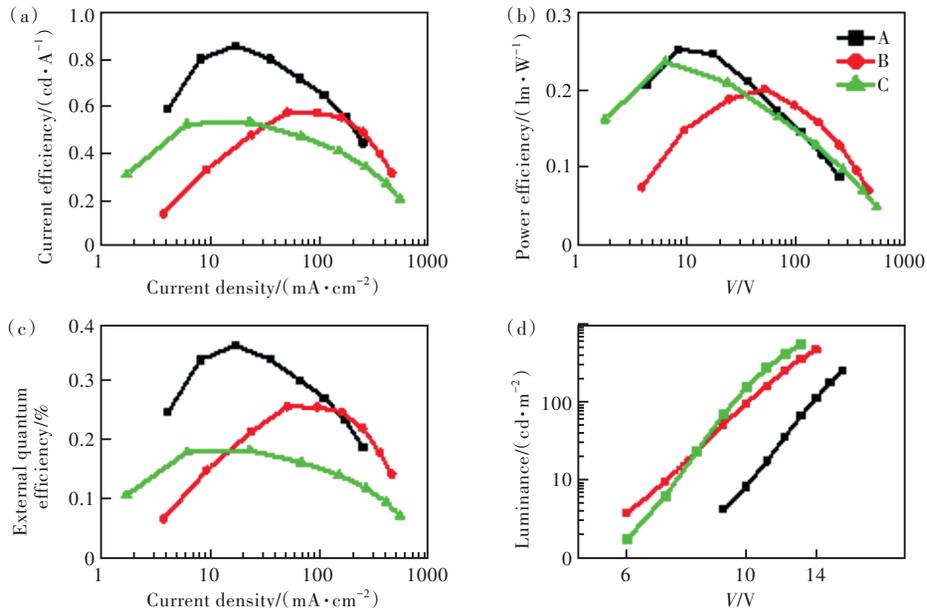


图 8 器件 A、B 和 C 的 CE(a)、PE(b)、EQE(c)以及 L-V(d) 曲线。

Fig.8 Current efficiencies(CE)(a), power efficiencies(PE)(b), external quantum efficiencies(EQE)(c) and L-V(d) curves of devices A, B and C.

表 2 器件 A、B 和 C 表征性能总结

Tab. 2 Summary of characterization performance of devices A, B and C

Device	$L_{\max}/$ ($\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$) ^a	$\text{EQE}_{\max}/$ % ^b	$\text{CE}_{\max}/$ ($\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$) ^c	$\text{PE}_{\max}/$ ($\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$) ^d
A	250	0.36	0.86	0.25
B	458	0.26	0.58	0.20
C	544	0.18	0.53	0.23

^a最大亮度；^b最大外量子效率；^c电流效率最大值；^d功率效率最大值。

会导致器件效率下降。此外,三个材料分子刚性较强,严重影响了材料的溶解性,在旋涂过程中会有颗粒析出,使得器件漏电流非常大,严重影响了器件效率;而且由于制作工艺的限制,非掺杂旋涂器件比蒸镀器件的效率要低。

而且由图 9 中我们可以看出,器件 A 的电致

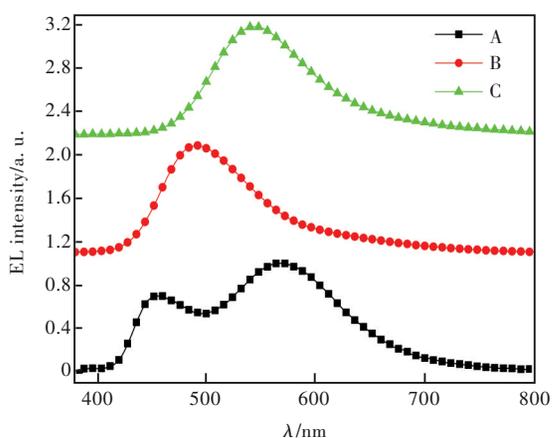


图 9 器件 A、B 和 C 的电致发光光谱。

Fig.9 The electroluminescence spectra (EL) of devices A, B and C.

发射光谱表现出两个峰,其中前者为发光客体本征发光,后者可能为发光层化合物自身平面性强聚集所致。

4 结 论

本文设计并合成了三个以寡聚双喹啉为核的荧光发光化合物。因为给体给电子能力的不同,三个化合物的荧光光谱有很大区别,从蓝光(430 nm)到黄光(527 nm)。所有目标化合物均经过了¹H NMR、¹³C NMR 和高分辨质谱等结构鉴定。研究发现,三个分子较强的刚性使得材料获得了较好的热稳定性(玻璃化转变温度>220 °C),而较长的线性则保证了分子取向更加合理,从而使得三个材料均具有较高的光致发光量子产率(>70%),这符合我们的预期。三个分子中给电子基团的给电子能力为:叔丁基咔唑<DMAC<PXZ,这使得分子 BtCzPPQ 的 HOMO 轨道分布(分布在整个分子上)与 DCP PQ 和 PZPPQ 的 HOMO 轨道分布(只分布在给电子基团上)有非常大的差别,由于 BtCzPPQ 的前线轨道分布重叠度最高,使得其具有三个材料中最高的光致发光量子产率和最大外量子效率。遗憾的是,由于三个材料分子无法有效利用三线态激子,且器件制备采用了非掺杂旋涂工艺,以及材料自身较差的溶解性等因素都严重影响了器件效率,因此三个材料的电致发光效率均未取得理想效果。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230139>.

参 考 文 献:

- [1] CHEON H J, WOO S J, BAEK S H, *et al.* Dense local triplet states and steric shielding of a multi-resonance TADF emitter enable high-performance deep-blue OLEDs [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(50): 2207416-1-9.
- [2] WRIGHT I A, DANOS A, MONTANARO S, *et al.* Conformational dependence of triplet energies in rotationally hindered N- and S-heterocyclic dimers: new design and measurement rules for high triplet energy OLED host materials [J]. *Chem. Eur. J.*, 2021, 27(21): 6545-6556.
- [3] SU R C, HUANG Z M. “H-Type” like constructed dimer: another way to enhance the thermally activated delayed fluorescence effect [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(47): 11497-11502.
- [4] DAYNEKO S V, CIEPLECHOWICZ E, BHOJGUDE S S, *et al.* Improved performance of solution processed OLEDs using N-annulated perylene diimide emitters with bulky side-chains [J]. *Mater. Adv.*, 2021, 2(3): 933-936.
- [5] NALAOH P, SUNGWORAWONGPANA N, CHASING P, *et al.* A dimeric π -stacking of anthracene inducing efficiency enhancement in solid-state fluorescence and non-doped deep-blue triplet-triplet annihilation organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(17): 2100500-1-13.

- [6] YU Y, XING H, LIU D, *et al.* Solution-processed AIEgen NIR OLEDs with EQE approaching 15% [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(26): e202204279.
- [7] CHAPRAN M, SAHALIANOV I, KARAUSH-KARMAZIN N N, *et al.* Electronic structure of exciplexes and the role of local triplet states on efficiency of thermally activated delayed fluorescence [J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2023, 5(3): 1489-1501.
- [8] HU X X, AIZAWA N, KIM M, *et al.* Dual-acceptor thermally activated delayed fluorescence emitters: Achieving high efficiency and long lifetime in orange-red OLEDs [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 434: 134728-1-9.
- [9] 侯林涛, 王标, 王二刚. 共轭聚合物作为有机光电池电子受体的特性研究 [J]. *发光学报*, 2012, 33(3): 322-327.
HOU L T, WANG B, WANG E G. Study of conjugated polymer as electron-acceptor in organic photovoltaic solar cells [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2012, 33(3): 322-327. (in Chinese)
- [10] 曹云锋, 李旭萍, 卢建军. 基于热活化延迟荧光双发射的有机电子给体-受体型材料研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(9): 1386-1395.
CAO Y F, LI X P, LU J J. Research progress of thermally activated delayed fluorescence materials with dual-emission based on donor-acceptor system [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(9): 1386-1395. (in Chinese)
- [11] LIU T X, XIE G H. Exploiting new feasibility of a phenylquinoline unit for establishing efficient green thermally activated delayed fluorescent emitter with short delayed fluorescent lifetime [J]. *Org. Electron.*, 2022, 106: 106518-1-5.
- [12] HU J J, LUO X F, ZHANG Y P, *et al.* Green multi-resonance thermally activated delayed fluorescence emitters containing phenoxazine units with highly efficient electroluminescence [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(2): 768-773.



刘腾霄(1990-),男,河北保定人,博士,副教授,2017年于武汉大学获得博士学位,主要从事有机电致发光材料的研究。

E-mail: 20221028@cjit.edu.cn