

文章编号: 1000-7032(2023)07-1300-08

基于蒽核的高性能深蓝光“热激子”材料

许 雷¹, 俞 越^{1,2*}, 潘玉钰³, 王博涵¹, 应 磊^{1,2*}, 马於光^{1*}

(1. 华南理工大学 发光材料与器件国家重点实验室, 广东 广州 510640;

2. 东莞伏安光电科技有限公司, 广东 广州 510006; 3. 沈阳工业大学 石油化工学院, 辽宁 辽阳 111003)

摘要: 蓝光 OLED 材料是电致发光领域的关键和难点。基于高能激发态转换的“热激子”材料表现出优异蓝光材料的潜能。本文通过调节给受体的推拉电子能力,以蒽为核心构筑单元、三苯基苯为弱给体、苯氰基为受体,设计合成了一种新型 D- π -A 结构分子 TACN。扭曲的三苯基苯提供了高度扭曲的分子构象,有效减弱了聚集态下的猝灭效应,因此 TACN 表现出高的荧光量子产率(聚集态下 47%)。实验结果和理论分析表明,TACN 具备“热激子”特征,其大的 T_2 - T_1 能隙(1.45 eV)有效阻碍了从 T_2 到 T_1 的内转换(IC)过程,而小的 T_2 - S_1 能差(0.18 eV, $T_2 > S_1$)有利于促进反向系间窜越(RISC)过程。基于 TACN 的非掺杂器件表现出深蓝色发射($\lambda_{\max}$ = 444 nm),半峰宽(FWHM)为 59 nm,色坐标为(0.17, 0.13)。其最大外量子效率(EQE_{max})为 8.3%,相应的激子利用率(EUE)最高为 88.7%。

关键词: 有机发光二极管; 热激子; 蓝光材料; 蒽; 反向系间窜越

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230137

High-performance Deep Blue “Hot Exciton” Materials Based on Anthracene

XU Lei¹, YU Yue^{1,2*}, PAN Yuyu³, WANG Bohan¹, YING Lei^{1,2*}, MA Yuguang^{1*}

(1. State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Dongguan Volt-Amp Optoelectronics Technology Co., Ltd., Guangzhou 510006, China;

3. School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China)

* Corresponding Authors, E-mail: yuyue924@scut.edu.cn; msleiyang@scut.edu.cn; ygma@scut.edu.cn

Abstract: The blue OLED material plays a vital role in the field of electroluminescence. Based on high-energy excited state transition, the “hot exciton” materials show the potential of excellent blue light emitting. We designed and synthesized a novel D- π -A structure molecule TACN using anthracene as the core building unit, triphenylbenzene as the weak donor and phenylcyanogen as the acceptor by adjusting the ability of pushing and pulling electrons. Distorted triphenylbenzene provides a highly distorted molecular conformation, which effectively attenuates the quenching effect in the aggregated state. Therefore, TACN exhibits a high fluorescence quantum yield (47% in the aggregated state). The experimental results and theoretical analysis show that TACN has the “hot exciton” characteristic, and its large T_2 - T_1 gap (1.45 eV) effectively hinders the internal conversion (IC) process from T_2 to T_1 , while its small T_2 - S_1 energy difference (0.18 eV, $T_2 > S_1$) facilitates the reverse intersystem crossing (RISC) process. Non-doped devices based on TACN exhibit dark blue emission ($\lambda_{\max}$ = 444 nm), full width at half maximum (FWHM) of 59 nm, and color coordinates of (0.17, 0.13). Its maximum external quantum efficiency (EQE_{max}) is 8.3% and corresponding exciton utilization (EUE) is up to 88.7%.

收稿日期: 2023-05-26; 修订日期: 2023-06-10

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFA0714604); 国家自然科学基金(U20A6002, 91833304, 51521002); 广东省基础与应用基础研究重点项目(2019B030302007); 广州市科技计划研究与发展基金(202007020004); 广东省自然科学基金(2019B121205002); 广东省分子聚集态发光重点实验室(2019B030301003)

Supported by National Key R&D Program of China(2020YFA0714604); National Natural Science Foundation of China(U20A6002, 91833304, 51521002); The Basic and Applied Basic Research Major Program of Guangdong Province(2019B030302007); Research and Development Funds for Science and Technology Program of Guangzhou(202007020004); Natural Science Foundation of Guangdong Province(2019B121205002); Guangdong Provincial Key Laboratory of Luminescence from Molecular Aggregates(2019B030301003)

Key words: organic light emitting diodes; hot exciton; blue emitter; anthracene; reverse intersystem crossing

1 引言

有机电致发光二极管(Organic light-emitting diodes, OLED)具有主动发光、驱动电压低、响应速度快、可实现柔性显示等优势,历经30余年的发展已在全球范围内获得广泛应用^[1-5]。其中,发光材料是OLED显示技术的核心,具有最高的技术壁垒。目前,红光和绿光材料的研究已经趋于成熟,而蓝光/深蓝光材料的研究则相对滞后。高性能的蓝光尤其是深蓝光材料不仅有利于实现更宽广的色域,还能有效降低显示和照明设备的功耗^[6-7],是该领域发展的关键材料。但同时由于带隙较宽,高效蓝光材料的设计与开发受不平衡的载流子注入和传输、光色和高的器件效率难以同时获得等问题制约,已然成为OLED领域发展的难点^[8-10]。

OLED材料效率突破的核心在于三线态激子的利用。受限于自旋统计,传统OLED中75%的激发态为不发光的三线态,仅利用单线态激子的器件效率较低,EQE限制在5%^[11-12]。磷光材料利用贵金属的自旋-轨道耦合效应将不发光的三线态转变成可发光的激发态^[13],已成为目前OLED产线主要使用的材料体系。继磷光材料之后,为了降低成本,国际上陆续提出了利用纯有机荧光分子提高激子利用率,获得廉价、高效率材料的思路。比如三线态-三线态湮灭(TTA)^[14-15]、热活化延迟荧光(TADF)^[16-18]和热激子原理^[19-22]。其中,本课题组提出的热激子机制可以利用高能三线态向单线态的反向系间窜越通道实现电致发光中三线态激子的100%利用。由于热激子机制强调在分子激发态中布居高能级激子转化通道,并提出利用高能级CT态激子弱的束缚能来实现RISC过程,而在低能级的局域态(Locally excited, LE)辐射跃迁不受影响,从而实现激子辐射和激子转化分离。这种设计避免了强的分子内电荷转移态(CT)的形成而导致光色红移,因此在蓝光分子的色度调控方面有着天然优势。另一方面,高能三线态激子快速的反向系间窜越速度也可以避免在高电流密度下因累积导致的效率滚降。同时,这一设计策略使非掺杂器件也能够实现高的电致发光效率,还可以简化器件制造工艺从而降低成本。

蒽核由于具有典型的热激子能级排布特征,常常被用来构筑高性能的蓝光热激子材料。此前,我们基于蒽核,以菲并咪唑为受体、苯咪唑为给体,构筑了一种蓝光热激子材料PAC,电致发光光谱峰位为458 nm,并且实现了高的器件效率。本文以蒽为核心,通过调节给受体(三苯基苯为给体,苯氰基为受体),设计并合成了一种新的发光分子TACN。TACN的非掺杂器件表现出相比PAC更蓝的发射,基于TACN制备的非掺杂器件电致发光光谱峰位为444 nm,半峰宽(FWHM)为59 nm, CIE坐标为(0.17, 0.13)。并且最大外量子效率为8.34%,激子利用率(EUE)为88.7%。实验和理论研究表明,高的器件效率归因于分子的高能热激子通道。

2 实验

2.1 样品制备

TACN由东莞伏安光电科技有限公司合成,为升华样品,测试时未作进一步提纯,分子的¹H NMR光谱如图1所示。分子结构也如图1所示。电致发光器件采用真空蒸镀法制备,制备器件时,蒸镀仓压力低于 2×10^{-4} Pa。有机材料的沉积速率为0.1~0.2 nm/s,氟化锂和铝的沉积速率分别为0.01 nm/s和0.4~0.5 nm/s。

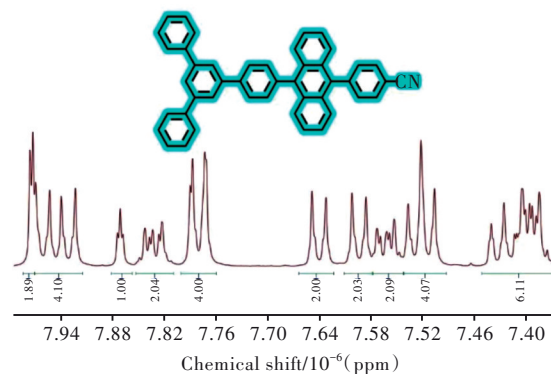


图1 TACN的¹H NMR谱

Fig.1 ¹H NMR spectrum of TACN

2.2 样品表征

所有用于表征的溶剂和材料均是商业化材料,使用时未进一步提纯。¹H NMR和¹³C NMR光谱使用Bruker NMR光谱仪测量。紫外-可见吸收光谱和PL光谱分别用UV-3600分光光度计和RF-5301PC荧光光谱仪测量。低温磷光光谱采用

HORIBA 的 FluoroMax-4 光谱仪测试。纯薄膜和掺杂薄膜样品为真空蒸镀法蒸镀在石英基底上。荧光量子产率采用绝对光致发光量子产率光谱仪 (Quantaaurus_QY C11347) 测试。瞬态 PL 衰减光谱采用 Hamamatsu Quantsurus_Tau C31167 荧光寿命测试系统测试。热失重分析 (TGA) 在氮气吹扫的环境下以 10 °C/min 的加热速率在 Netzsch TG 209 设备上测试。差示扫描量热法 (DSC) 分析使用 Netzsch DSC-209 仪器进行, 加热和冷却速率为 10 °C/min, 氮气流速为 80 mL/min。

材料的电化学性质在手套箱中采用循环伏安法 (CV) 测试, 以 Bu_4NPF_6 作为电解质溶解在乙腈和二氯甲烷溶液中, 在上海振华 CHI760D 电化学工作站上以 50 mV/s 的扫描速率进行。

纳秒瞬态吸收光谱采用中国香港闪光光电公司的 TranSpec-FE 光谱系统采集, 泵浦光源为 OPOTEK 的 Opolette 355 LD 纳秒激光器。探测光

源为激光驱动的高稳定白光 (EQ99X LDLS)。

发光器件的电流密度-电压-亮度 (I - V - L) 曲线测试系统主要由 Keithley 2400 电压电流源表和 C200 色度计组成。EL 光谱通过 PR745 测试采集。所有测试均在室温下完成。

3 结果与讨论

3.1 理论计算

为了理解分子的构效关系, 我们用 Gaussian 03 软件采用 B3LYP/6-31G(d) 方法对 TACN 进行了密度泛函理论计算。TACN 的前线分子轨道如图 2 所示, 最高占有分子轨道 (HOMO) 和最低未占有分子轨道 (LUMO) 能级都分布在中心的蒽基团上, 空间分布显示出明显的 LE 特征。前线分子轨道的结果表明三苯基苯作为比较弱的给体基团并未在分子中引入强的电荷转移态。这种局域态特征有利于提供高辐射跃迁速率及蓝光色纯度。

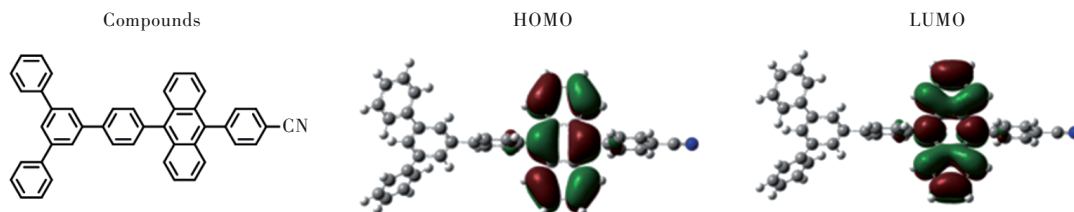


图 2 TACN 分子结构的前线分子轨道

Fig.2 Frontier molecular orbitals and structure of TACN

结合理论计算的结果, 进一步采用 B3lyp 方法计算了 T_2 和 S_1 能级的自旋轨道耦合常数 (SOC)。TACN 的 S_1 和 T_2 的自旋轨道耦合常数为 0.056 cm^{-1} 。此前本课题组合成过两种具有热激子反向系间窜越通道的蓝光分子 PAC 和 mPAC, 二者的 T_2 和 S_1 态之间的自旋轨道耦合常数分别为 0.095 cm^{-1} 和 0.045 cm^{-1} , 能级差分别为 0.33 eV 和 0.18 eV 。并且二者都具有有效的热激子通道和超过 50% 的激子利用率。所以虽然自旋轨道耦合常数的数值不高, 但 SOC 仍是高能反向系间窜越 (hRISC) 通道的重要推动力之一。

3.2 光物理性质

进一步地, 我们对 TACN 进行了基本的光物理表征。TACN 在四氢呋喃 (THF) 溶液和薄膜中的紫外-可见吸收和 PL 光谱如图 3 所示, 最低吸收带在 360 ~ 400 nm 范围内, 归属为蒽基团的 π - π^* 跃迁。从吸收光谱估算的 TACN 的光学带隙为 2.97 eV 。对于 PL 光谱, TACN 在 THF 溶液中显示出发光峰位于 434 nm, 光谱没有表现出精细振动

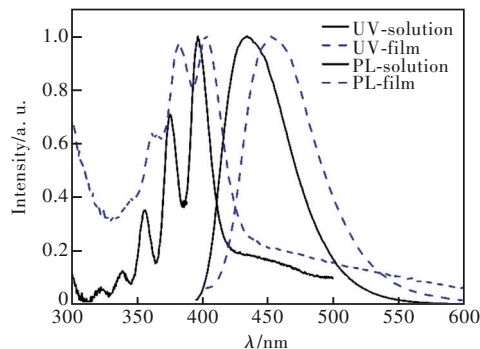


图 3 TACN 在甲苯溶液 (10^{-5} mol/L) 中和在薄膜状态下的吸收和发射光谱

Fig.3 UV-Vis absorption and PL spectra of TACN in the toluene solution (10^{-5} mol/L) and in a film

结构。与溶液中的 PL 相比, TACN 在薄膜中由于分子间相互作用发射峰红移到 454 nm, 但仍位于深蓝色区域。详细的光物理数据总结在表 1 中。

TACN 在不同极性溶剂中的 PL 光谱如图 4 所示, TACN 的光谱在低极性溶剂中没有显示出精细振动结构, 随着溶剂极性的增加发射峰从 427

表 1 TACN 的电化学和光物理性质

Tab. 1 Electrochemical and photophysical properties of TACN

Compound	$\lambda_{\text{abs}}^{(a)}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}^{(b)}/\text{nm}$	$\Phi^{(c)}/\%$	$E_g^{(d)}/\text{eV}$	HOMO/LUMO
TACN	397/404	434/454	75/47	2.70	-5.57/-2.87

(^a) 在四氢呋喃溶液和薄膜中的吸收光谱; (^b) 在四氢呋喃溶液和薄膜中的发射光谱; (^c) 在四氢呋喃溶液和薄膜中的光致发光效率; (^d) 电化学带隙。

nm 红移到 435 nm。和理论计算的结果相符, TACN 的激发态以局域态为主, 只包含少量的电荷转移态组分。

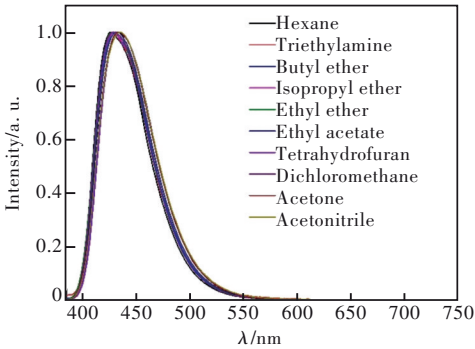


图 4 TACN 在不同极性溶剂中的发射光谱
Fig.4 Solvation effect spectra of TACN

为了更好地理解激发态性质, 我们测试了 TACN 在甲苯溶液和纯膜中的瞬态 PL 衰减光谱。

如图 5 所示, 在甲苯溶液和纯膜中, 荧光寿命的动力学曲线均表现出单一指数的衰减, 在光致激发下并未观察到延迟的荧光衰减信号, 荧光寿命分别为 3.13 ns 和 0.56 ns。另外, 通过量子产率光谱仪, 我们测得 TACN 在甲苯溶液和纯膜中的光致发光效率分别为 75% 与 47%。由此可以计算出 TACN 的辐射跃迁速率为 $2.4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 以及 $8.3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, 快速的辐射跃迁速率有利于荧光发射。为了测定 $S_1(E_{S1})$ 和 $T_1(E_{T1})$ 的能级, 我们测试了 TACN 分子在 77 K 下的甲苯溶液荧光和磷光光谱。

所有的磷光光谱延迟时间皆为 10 ms。如图 6(a) 所示, 根据荧光峰峰值, 可以确定单线态能量为 2.97 eV (417 nm)。但是, 即使是在 77 K 的低温下, 我们还是未能在 TACN 溶液中观察到磷光发射, 这表明 TACN 的单线态激子很难通过系间窜越 (ISC) 过程转移到 T_1 态。

我们判断 TACN 的 ISC 过程跃迁禁阻的原因是由于其 E_{S1} 与 E_{T1} 的能差过大。因此进一步地, 为了增加 TACN 在 T_1 态激子的浓度, 我们采用了磷光敏化剂敏化的辅助方法, 并且采用 PtOEP 作

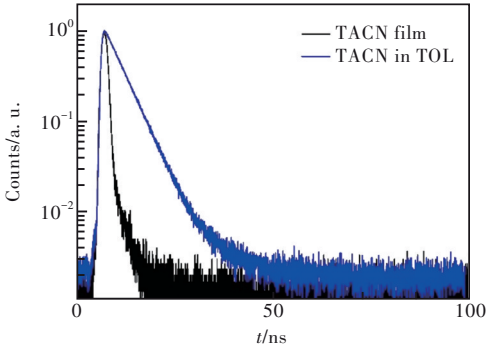


图 5 TACN 在甲苯溶液和薄膜中的瞬态 PL 衰减光谱
Fig.5 Transient PL decay spectra in TOL solution and in film

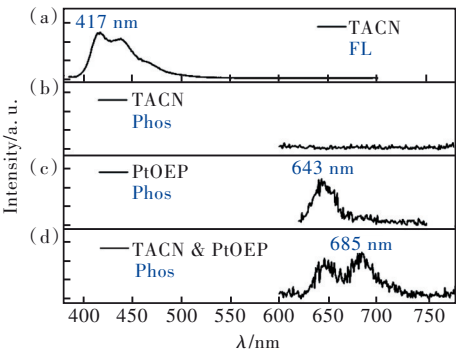


图 6 (a) TACN 溶液在 77 K 下的荧光光谱; (b) TACN 溶液的磷光光谱; (c) PtOEP 溶液的磷光光谱; (d) PtOEP 敏化的 TACN 溶液在 77 K 下延迟 10 ms 的磷光光谱。TACN: 10^{-3} mol/L ; PtOEP: 10^{-5} mol/L ; 甲苯; λ_{ex} : 532 nm。

Fig.6 (a) Fluorescent spectrum of TACN solution at 77 K. (b) Phosphorescent spectrum of TACN solution. (c) Phosphorescent spectrum of PtOEP solution. (d) Phosphorescent spectrum of PtOEP-sensitized TACN solution. TACN: 10^{-3} mol/L ; PtOEP: 10^{-5} mol/L ; toluene; λ_{ex} : 532 nm.

为磷光敏化剂。根据 PtOEP 的吸收, 我们使用 532 nm 的激发光直接激发 PtOEP 分子。

PtOEP 敏化 TACN 混合溶液的低温磷光光谱如图 6(d) 所示, 可以观察到, 除了 PtOEP 本身的磷光峰 (643 nm) 之外还出现了发射峰位于 685 nm 的磷光发射, 这一磷光峰可被归属为 TACN 分子本身 T_1 态的发射。

因此,T₁态的能级可被测定为 1.81 eV。由此可得出 TACN 单三线态能级差达到了 1.16 eV。大的单三线态能级差阻断了 T₁到 S₁的 RISC 过程,TADF 机制很难在这一体系中发挥作用。

3.3 电致发光性能

TACN 分子发光效率高,蓝光色度好,具备作为高性能蓝光 OLED 电致发光材料的潜力。热性质如图 7 所示,5% 热失重温度(T_d)为 405 ℃,玻璃化转变温度为 142 ℃,具有良好的热稳定性。

因此,我们制备了以 TACN 为发光层的非掺杂器件,器件结构为 ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/TC-TA(40 nm)/TACN(20 nm)/TPBi(30 nm)/LiF(1 nm)/Al(120 nm)。其中,ITO 为透明阳极,PEDOT:PSS 作为空穴注入层和空穴传输层,TCTA 作为空穴传输层和电子阻挡层,TPBi 作为电子传输层,TACN 的纯膜作为发光层,LiF 和 Al 分别作为电子阻挡层和阴极。

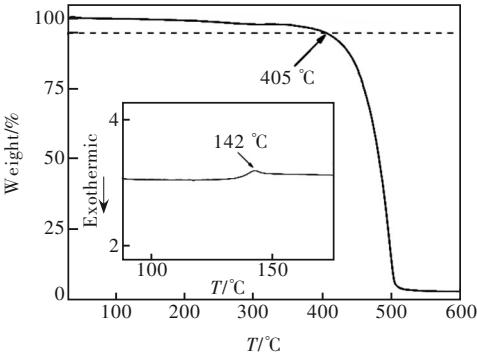


图 7 TACN 的 TG 和 DSC 曲线

Fig.7 TG and DSC curves of TACN

器件的各项性能结果总结在表 2 中。如图 8 所示,器件表现出深蓝色发射,EQE_{max} 为 8.34%,半峰宽为 59 nm,CIE 坐标为(0.17,0.13)。相对较高的开启电压可能来自于作为空穴注入层的 PEDot:PSS 和作为空穴传输层的 TCTA 之间大的势垒(>0.5 eV)。

表 2 TACN 器件的性能结果

Tab. 2 Device performance based on TACN

Device	V _{turn-on} /V	CE _{max} /(cd·A ⁻¹)	PE _{max} /(lm·W ⁻¹)	EQE/%	L _{max} /(cd·m ⁻²)	λ _{EL,max} /nm	CIE
TACN	5.20	9.15	4.78	8.34	5 148	444	0.17, 0.13

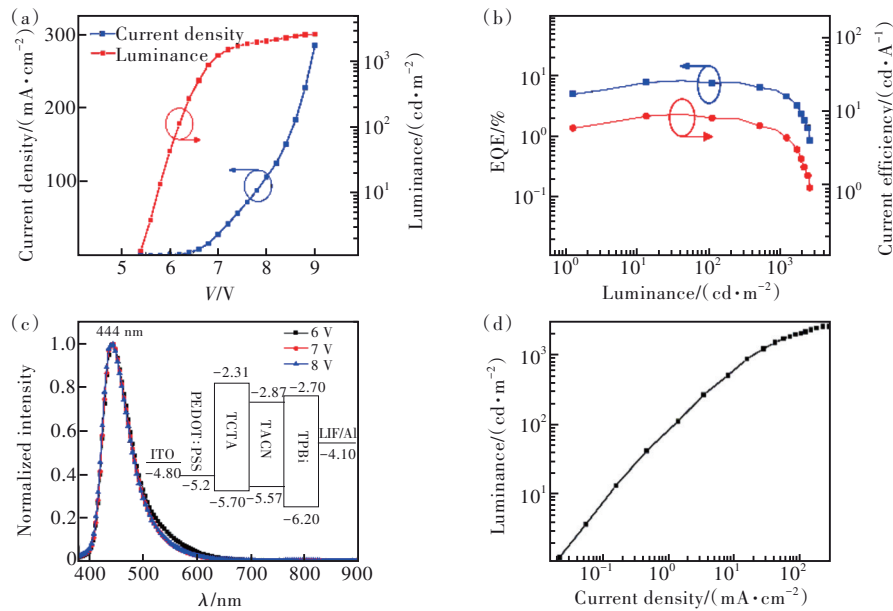


图 8 (a) 器件的电流密度-电压-亮度(J-V-L)曲线;(b)EQE-亮度-电流效率(CE)曲线;(c)器件在不同电压下的 EL 光谱,插图:器件结构;(d)器件的电流密度-亮度(J-L)曲线。

Fig.8 (a) Current density-voltage-luminance(J-V-L) curves of the device. (b)EQE-luminance-current efficiency(CE) characteristics. (c)EL spectra of device at different voltages. Insert: structure of the device. (d) Luminance-current density(L-J) curve of the device.

OLED 器件的 EQE(η_{EQE})可以用以下公式计算^[23]:

$$\eta_{EQE} = \gamma \times \eta_{PL} \times \eta_r \times \eta_{out}, \tag{1}$$

其中 γ 是电荷复合效率, η_{PL} 是薄膜的 PLQY, η_r 是

EUE(对于传统荧光材料为25%), η_{out} 是光输出耦合常数(在未另加光耦合输出层的器件中主要取决于分子的取向程度)。假设光耦合输出常数为20%~30%的条件下,器件的激子利用率可计算为59.1%~88.7%,这表明大量三重态激子参与了辐射跃迁过程。由于大的 ΔE_{ST} 排除了TADF过程,这种高激子利用率可能归因于TTA或热激子通道。

一般来说,在以TTA机制为主导的非掺杂器件中,电流密度和亮度一般呈二次方关系。而在以TACN为发光层的非掺杂器件中,如图8(d)所示,电流密度-电压曲线呈现出线性关系,因此可以认为在该器件中TTA过程并不占主导。结合之前的工作,可以认为从 T_2 到 S_1 的热激子反向系间窜越通道是器件的高性能的潜在发射机制。

3.4 高能三线态能级的测定

构筑热激子分子需要满足两个条件。首先,需要大的 T_2 - T_1 能级差以阻断从 T_2 到 T_1 的内转换过程,从而使电生三重态激子主要布居在 T_2 态^[24-25]。其次,根据费米黄金法则,从 T_2 到 S_1 的RISC过程的速率常数与 S_1 和 T_2 之间的能量差($\Delta E_{S_1-T_2}$)成反比,与 T_2 和 S_1 之间SOC的矩阵元素成正比,因此需要小的 T_2 - S_1 能级差来保证 T_2 态激子可以通过反向系间窜越通道有效地转移到 S_1 态^[26-27]。

前文中我们已经通过低温光谱计算了 S_1 (2.97 eV)和 T_1 (1.81 eV)的能级。进一步地,我们通过对TACN的纳秒瞬态吸收(ns-TA)光谱进行分析得到了T-T吸收信号,计算了 T_2 态的能级。图6所示的低温磷光光谱没有观察到磷光发射表明直接激发的TACN分子,激子在 T_1 能级上的布居数非常的少。因此,我们利用PtOEP作为敏化剂来增加TACN的 T_1 态上分布的激子浓度。由于PtOEP分子有强的SOC性质,其ISC过程非常有效,当激发PtOEP分子时,获得的三线态激子可以通过Dexter能量转移过程转移到TACN分子的 T_1 态来提高相应的激子数。

如图9(a)所示,对于PtOEP敏化的TACN溶液以及纯PtOEP溶液,在延迟1 μ s时,可以在865 nm处观察到明显的激发态吸收(ESA)信号。然而,在延迟5 μ s和10 μ s后,PtOEP溶液的信号消失,但PtOEP敏化的TACN溶液仍然有明显的信号,这一长寿命的吸收信号应该归属为TACN分子的三线态吸收信号。

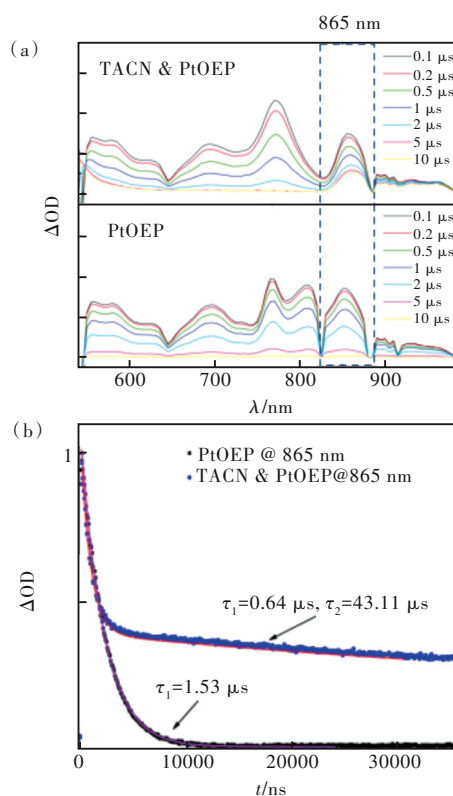


图9 (a) PtOEP敏化的TACN溶液(TACN, 10^{-3} mol/L; PtOEP, 10^{-5} mol/L;甲苯; λ_{ex} : 532 nm)和纯PtOEP溶液在865 nm处不同时间下的TA光谱;(b)PtOEP敏化的TACN溶液(TACN, 10^{-3} mol/L;PtOEP, 10^{-5} mol/L;甲苯; λ_{ex} :532 nm)和纯PtOEP溶液在865 nm处的三线态动力学衰减曲线。

Fig.9 (a) TA spectra of the TACN and PtOEP solution (TACN, 10^{-3} mol/L; PtOEP, 10^{-5} mol/L; toluene; λ_{ex} : 532 nm) and pristine PtOEP solution recorded at 865 nm at different time. (b) Triplet decay trace of the TACN and PtOEP solution and pristine PtOEP solution probed at 865 nm.

为进一步理解这一过程,我们对吸收信号进行了动力学分析。首先对865 nm处的吸收衰减信号进行寿命拟合(图9(b)),结果发现,纯的PtOEP溶液的ESA信号只含有单一激发态组分,可用单指数衰减函数进行拟合,在865 nm处的寿命为1.53 μ s。但是敏化的溶液的ESA衰减曲线在865 nm处表现出双指数衰减行为,其短寿命物种可归属为PtOEP敏化剂的信号,而长寿命物种则来自于TACN自身。因此,这种在865 nm左右的T-T吸收信号归因于TACN从 T_1 到 T_2 的三重态吸收,对应于3.24 eV的 T_2 能量。计算得出TACN的 $\Delta E_{S_1-T_2}$ 值为0.27 eV。

TACN的激发态能级及其反系间窜越过程如

图 10 所示。在电致发光过程中能量转移的过程可表述为在电激发下,电子和空穴复合首先形成高能级的 S_n 和 T_n 激子,然后 S_n 和 T_n 激子迅速通过内转换过程弛豫到更低能级的单线态和三线态。对于热激子材料,由于大的 T_2 和 T_1 能隙,三线态激子主要分布在 T_2 态。同时,由于非常小的 S_1 和 T_2 能级差, T_2 激子可以有效地通过高能反向系间

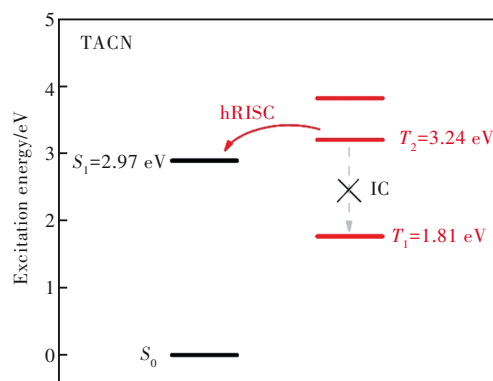


图 10 TACN 的激发态能级及其反系间窜越过程

Fig.10 Energy level of TACN and its hRISC process

窜越通道转移到 S_1 态。利用这一过程就可以实现高的激子利用率和优异的器件效率。

4 结 论

本文以蒽基团为核心,以三苯基苯为给体、苯氰基为受体,对位连接合成了一种新的高效率的深蓝色荧光分子,其非掺杂器件显示出深蓝色发射,最大外量子效率达到了 8.3%,激子利用效率约为 90%。通过对其高能激发态动力学过程的研究,进一步证实分子中存在的热激子通道是高的 EUE 产生的主要原因。热激子机制高的蓝光色纯度和短的激发态寿命,都使其在设计高性能的深蓝材料方面有着独特的优势。

谨以此文表达对徐叙琰先生的敬意与怀念!

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.20230137>.

参 考 文 献:

- [1] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51: 913-915.
- [2] HU Y X, MIAO J S, HUA T, *et al.* Efficient selenium-integrated TADF OLEDs with reduced roll-off [J]. *Nat. Photonics*, 2022, 16(11): 803-810.
- [3] SUN J, AHN H, KANG S, *et al.* Exceptionally stable blue phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *Nat. Photonics*, 2022, 16(3): 212-218.
- [4] JANG H J, LEE J Y, BAEK G W, *et al.* Progress in the development of the display performance of AR, VR, QLED and OLED devices in recent years [J]. *J. Inform. Display*, 2022, 23(1): 1-17.
- [5] 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.
- [6] LIU X K, ZHENG C J, LO M F, *et al.* A multifunctional phosphine oxide-diphenylamine hybrid compound as a high performance deep-blue fluorescent emitter and green phosphorescent host [J]. *Chem. Commun.*, 2014, 50(16): 2027-2029.
- [7] OBOLDA A, PENG Q M, HE C Y, *et al.* Triplet-polaron-interaction-induced upconversion from triplet to singlet: a possible way to obtain highly efficient OLEDs [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(23): 4740-4746.
- [8] MONKMAN A. Why do we still need a stable long lifetime deep blue OLED emitter? [J]. *ACS. Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(18): 20463-20467.
- [9] LIU Y C, LI C S, REN Z J, *et al.* All-organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes [J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2018, 3(4): 18020-1-20.
- [10] JEON S K, LEE H L, YOON K S, *et al.* Recent progress of the lifetime of organic light-emitting diodes based on thermally activated delayed fluorescent material [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(34): 1803524-1-20.
- [11] BALDO M A, O'BRIEN D F, THOMPSON M E, *et al.* Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic thin film [J]. *Phys. Rev. B*, 1999, 60(20): 14422-14428.
- [12] CAO Y, PARKER I D, YU G, *et al.* Improved quantum efficiency for electroluminescence in semiconducting polymers [J]. *Nature*, 1999, 397(6718): 414-417.
- [13] MA Y G, ZHANG H Y, SHEN J C, *et al.* Electroluminescence from triplet metal-ligand charge-transfer excited state of

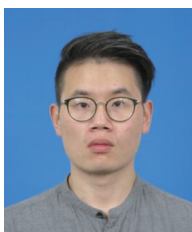
- transition metal complexes [J]. *Synth. Met.*, 1998, 94(3): 245-248.
- [14] QIAO X F, LIU H, XIAO S, *et al.* Observation of vibrational phosphorescence peaks at room temperature and their impacts on triplet-triplet annihilation [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(10): 2200074-1-6.
- [15] WANG C, REICHENAUER F, KITZMANN W R, *et al.* Efficient triplet-triplet annihilation upconversion sensitized by a chromium(III) complex *via* an underexplored energy transfer mechanism [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(27): e202202238-1-8.
- [16] UOYAMA H, GOUSHI K, SHIZU K, *et al.* Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence [J]. *Nature*, 2012, 492(7428): 234-238.
- [17] YANG Z Y, MAO Z, XIE Z L, *et al.* Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46(3): 915-1016.
- [18] HATAKEYAMA T, SHIREN K, NAKAJIMA K, *et al.* Ultrapure blue thermally activated delayed fluorescence molecules: efficient HOMO-LUMO separation by the multiple resonance effect [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(14): 2777-2781.
- [19] 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.
- [20] PAN Y Y, LI W J, ZHANG S T, *et al.* High yields of singlet excitons in organic electroluminescence through two paths of cold and hot excitons [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2014, 2(6): 510-515.
- [21] YU Y, XU P, PAN Y Y, *et al.* Pyrene-based emitters with ultrafast upper-level triplet-singlet intersystem crossing for high-efficiency, low roll-off blue organic light-emitting diode [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(4): 2202217-1-8.
- [22] XU Y W, LIANG X M, ZHOU X H, *et al.* Highly efficient blue fluorescent OLEDs based on upper level triplet-singlet intersystem crossing [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(12): 1807388-1-8.
- [23] ROTHBERG L J, LOVINGER A J. Status of and prospects for organic electroluminescence [J]. *J. Mater. Res.*, 1996, 11(12): 3174-3187.
- [24] PAN Y Y, HUANG J, WANG Z M, *et al.* Computational investigation on the large energy gap between the triplet excited-states in acenes [J]. *RSC Adv.*, 2017, 7(43): 26697-26703.
- [25] 潘玉钰. 热激子反系间窜越实现高效率有机电致发光材料的分子设计原理 [D]. 长春: 吉林大学, 2015.
PAN Y Y. *Molecular Design Principle for High-efficiency Organic Electroluminescent Materials Based on Reverse Intersystem Crossing Process Along “Hot” Exciton Channel* [D]. Changchun: Jilin University, 2015. (in Chinese)
- [26] LAWETZ V, ORLANDI G, SIEBRAND W. Theory of intersystem crossing in aromatic hydrocarbons [J]. *J. Chem. Phys.*, 1972, 56(8): 4058-4072.
- [27] BELJONNE D, SHUAI Z, POURTOIS G, *et al.* Spin-orbit coupling and intersystem crossing in conjugated polymers: a configuration interaction description [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2001, 105(15): 3899-3907.



许雷(1995-),男,山东枣庄人,博士研究生,2020年于青岛科技大学获得硕士学位,主要从事“热激子”发光材料的器件物理与激发态性质的研究。
E-mail: 313437115@qq.com



应磊(1983-),男,安徽阜阳人,博士,研究员,博士生导师,2009年于华南理工大学获得博士学位,主要从事有机光电功能材料研究及产业转化(包括高迁移率有机半导体材料、有机光伏及光探测材料、柔性AMOLED发光层材料的开发及产业化放大关键技术)。
E-mail: msleiyang@scut.edu.cn



俞越(1993-),男,浙江绍兴人,博士,2020年于浙江工业大学获得博士学位,主要从事有机发光材料(包括离子型荧光染料、有机窄发射材料、“热激子”发光材料的光物理与激发态性质)研究及产业转化。
E-mail: yuyue924@scut.edu.cn



马於光(1963-),男,吉林长春人,博士,教授,博士生导师,中国科学院院士,1991年于吉林大学获得博士学位,主要从事有机半导体材料光电、铁磁、热电、场效应晶体管、电化学等性质的研究与应用。
E-mail: ygma@scut.edu.cn