

文章编号: 1000-7032(2024)01-0078-08

## 一种 Y 型延迟荧光分子及其蓝光和绿光 OLED 应用

孙 静<sup>1,2\*</sup>, 樊志杰<sup>1</sup>, 杜纪宽<sup>1</sup>, 董海亮<sup>1,2</sup>, 王 华<sup>1,2\*</sup>

(1. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024;

2. 山西浙大新材料与化工研究院, 山西 太原 030024)

**摘要:** 以噻吨酮作为受体、3,6-(二咪唑基)三咪唑作为给体设计合成了一种具有延迟荧光特性的 Y 型分子 (TX-TCz)。模拟计算表明化合物 HOMO 和 LUMO 能级完全分离且在苯环上存在较小的重叠, 有助于获得小的  $S_1$  和  $T_1$  的能级差  $\Delta E_{ST}$ 。随着溶剂极性的增加, 化合物发射峰发生明显的红移且由于电荷转移态和局域激发态的共存产生了双峰发射。在纯膜中 TX-TCz 的发射峰位于 513 nm, 量子产率为 11.5%。基于低温下荧光和磷光发射峰, 计算得到化合物的  $\Delta E_{ST}$  为 0.03 eV, 并且检测到  $\mu s$  级的寿命, 说明化合物具有延迟荧光发射。与此同时, 化合物展示了良好的热稳定性和电化学性能, 有助于制备高性能 OLED 器件。其在掺杂浓度为 5% (wt) 的器件中展示了良好的蓝光性能, 发射峰位于 463 nm, 最大外量子效率为 1.53%; 在非掺杂器件中展示了良好的绿光发射 (522 nm), 最大外量子效率达到 1.81%。

**关键词:** OLED; Y 型分子; 蓝光/绿光; 延迟荧光

中图分类号: O625.6; TN383

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230261

## A Y-type Delayed Fluorescence Emitter for Blue and Green OLEDs

SUN Jing<sup>1,2\*</sup>, FAN Zhijie<sup>1</sup>, DU Jikuan<sup>1</sup>, DONG Hailiang<sup>1,2</sup>, WANG Hua<sup>1,2\*</sup>

(1. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education,

Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Shanxi-Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering, Taiyuan 030024, China)

\* Corresponding Authors, E-mail: sunjing@tyut.edu.cn; wanghua001@tyut.edu.cn

**Abstract:** A novel Y-type emitter (TX-TCz) with delayed fluorescence characteristic was designed and synthesized using thioxanthone group as the acceptor and 6-(9H-carbazol-9-yl)-9H-3,9'-bicarbazole moiety as the donor. Theoretical calculations showed the prominent separation of HOMO and LUMO levels with only a small overlap on the benzene ring, which helped to achieve the small energy band gap  $\Delta E_{ST}$  between the  $S_1$  and  $T_1$ . With the increasing polarities of solvents, the emission peaks of TX-TCz exhibited an obvious red shift and dual emission peaks generated because of the coexistence of charge transfer state and locally excited state. In the pure film, the emission peak of TX-TCz was located at 513 nm with the photoluminescence quantum yields (PLQY) of 11.5%. According to the fluorescence and phosphorescence emission at low temperature,  $\Delta E_{ST}$  of 0.03 eV between  $S_1$  and  $T_1$  was calculated, at the same time  $\mu s$  magnitude lifetime was also detected. It indicated that TX-TCz had the considerable delayed fluorescence characteristic. In addition, TX-TCz had good thermal stability and electrochemical properties, which was helpful for the preparation of high-performance OLED devices. In the doped devices with the doping concentration of 5% (wt), TX-TCz showed excellent blue light performance with the emission peak at 463 nm and the maximum external quantum efficiency (EQE) of 1.53%. In the non-doped device, good green emission at 522 nm was obtained with a maximum EQE of 1.81%

**Key words:** OLED; Y-type structure; blue/green light; delayed fluorescence

收稿日期: 2023-10-27; 修订日期: 2023-11-15

基金项目: 国家自然科学基金 (62074109, 6207031407)

Supported by National Natural Science Foundation of China (62074109, 6207031407)

## 1 引言

有机电致发光器件(Organic light emitting diodes, OLEDs)具有轻薄美观、对比度高、环境友好等优点,在柔性照明和显示领域展示了广阔的应用前景<sup>[1-4]</sup>。作为备受瞩目的第三代 OLEDs 发光材料,热活化延迟荧光材料(Thermally activated delayed fluorescence, TADF)具有较小的单线态和三线态能隙( $\Delta E_{ST}$ ),在其受激发后三线态激子能够快速上转化为单线态激子,理论上可实现100%的激子利用率<sup>[5-8]</sup>。为了获得较小的 $\Delta E_{ST}$ ,分子中给体与受体之间需要形成较大的扭曲,从而使得最高分子占有轨道(Highest occupied molecular orbital, HOMO)和最低分子未占有轨道(Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)充分分离,但是这样的分子结构降低了单线态激子的辐射跃迁速率。根据费米黄金法则,反向系间窜越速率不仅和 $\Delta E_{ST}$ 息息相关,而且也受自旋轨道耦合系数的影响<sup>[9-11]</sup>。研究证明,适当增大自旋轨道耦合系数有助于提高分子的反向系间窜越速率<sup>[12-13]</sup>,同时缩短三线态激子的寿命,减少三线态激子的猝灭。

目前,重原子效应被证明是提高分子自旋轨道耦合作用的有效方法,例如在分子中引入硫、硒、卤素等元素<sup>[14-16]</sup>。此外,由于杂原子(如氧、氮等原子)具有n轨道,有助于调节分子激发态轨道的组分,获得强的分子自旋轨道耦合作用<sup>[17-19]</sup>。研究发现,噻吨酮及其衍生物中由于含有硫、氧等杂原子,一般具有强的自旋轨道耦合作用,有助于三线态激子实现快速的反向系间窜越,获得高发光效率。近年来,科研工作者利用噻吨酮作为受体基团构建了一系列高性能的热活化延迟荧光分子<sup>[20-23]</sup>。2023年,Kaji教授课题组通过在噻吨酮3位上引入3,9'-联咪唑给体得到一种蓝色热活化延迟荧光分子<sup>[24]</sup>,该分子的反应系间窜越速率和

单线态辐射跃迁速率都非常迅速。利用其制备的OLED的最大外量子效率可以达到19%。此外,噻吨酮基团不仅3位易于修饰,其2位也非常易于修饰,且其衍生物也表现出良好的发光性能<sup>[25-26]</sup>。

本文通过芳香族亲核取代反应将噻吨酮受体的2位和3,6-(二咪唑基)三咪唑给体上中心咪唑的9位连接,获得一种Y型的延迟荧光材料(TX-TCz)。通过结构表征确认该分子的结构,并对其在不同条件下的发光性质进行了研究。此外,还对其进行了热稳定性能、电化学性能表征。将其作为发光层制备了掺杂型和非掺杂型电致发光器件,研究其电致发光性能。

## 2 实验

### 2.1 试剂和仪器

本实验中所使用的化学药剂均从安耐吉化学购买,甲苯需要经过蒸馏处理,其他没有特殊要求的溶剂直接使用。核磁共振氢谱和碳谱是采用Bruker公司的DRX 600进行测试。质谱利用Bruker公司的ultraflex MALDI-TOF/TOF进行测试。紫外-可见吸收光谱和发射光谱分别通过PerkinElmer Lambda 950和Hitachi F-7000进行测试。热失重曲线利用Netzsch公司的TG 209F测试。差示扫描量热曲线通过DSC Q2000表征。循环伏安曲线通过CHI 660Ed电化学工作站表征。电致发光光谱利用PR-655表征,电流密度-电压-亮度曲线利用Keithley 2400和ST-900M设备测量。除特殊强调的测试外,其他测试均在室温下进行。

### 2.2 化合物TX-TCz的合成

在100 mL双口瓶中依次加入原料3,6-(二咪唑基)三咪唑(1.41 mmol, 0.7 g),2-溴-9-噻吨酮(1.55 mmol, 0.45g),叔丁醇钠(2.82 mmol, 0.27 g)和三叔丁基膦四氟硼酸盐(0.282 mmol, 0.082

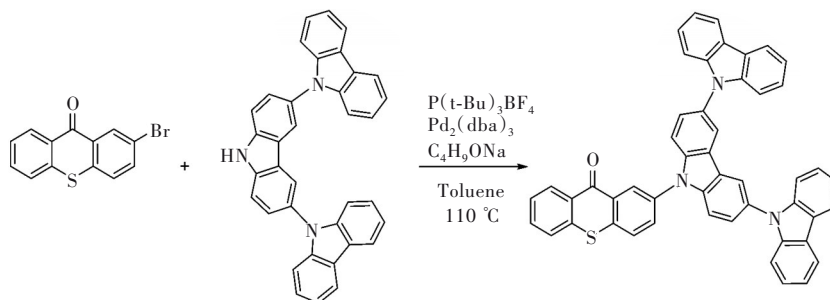


图1 TX-TCz的合成路线

Fig.1 Synthesis route of TX-TCz

g), 并进行抽真空通氮气各 3 次的处理。随后, 向反应瓶中加入催化剂三(二亚苺基丙酮)二钪(0.141 mmol, 0.129 g)和超干甲苯溶液 20 mL, 并进行搅拌。将反应液缓慢升高温度至 110 °C, 反应 24 h。待反应结束冷却至室温后, 利用二氯甲烷和去离子水对反应液进行萃取。分离出有机层后, 依次进行干燥、过滤和浓缩。最后将粗产物进行柱层析处理, 淋洗液为二氯甲烷和石油醚, 比例为 1:3。终产物为黄色固体粉末, 产率为 47.6%。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, Chloroform-d)  $\delta$  9.03 (d,  $J$  = 2.4 Hz, 1H), 8.71 (ddd,  $J$  = 8.1, 1.4, 0.6 Hz, 1H), 8.32 ~ 8.30 (m, 2H), 8.17 (dt,  $J$  = 7.8, 0.9 Hz, 4H), 8.03 (dd,  $J$  = 8.5, 2.4 Hz, 1H), 7.95 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 1H), 7.73 ~ 7.69 (m, 4H), 7.64 (dd,  $J$  = 8.7, 2.0 Hz, 2H), 7.59 (ddd,  $J$  = 8.2, 6.7, 1.6 Hz, 1H), 7.43 ~ 7.40 (m, 8H), 7.29 (ddd,  $J$  = 8.0, 4.6, 3.6 Hz, 4H)。<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, Chloroform-d)  $\delta$  140.69, 139.40, 135.92, 131.80, 129.83, 129.09, 127.82, 127.23, 127.00, 125.88, 125.48, 125.19, 124.90, 123.24, 122.16, 119.27, 118.83, 118.71, 110.12, 108.66. MS (EI, C<sub>49</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>OS):  $m/z$  [M<sup>+</sup>] calcd 707.2031; found 707.1550.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 模拟计算

基于密度泛函理论 (Density functional theory, DFT), 在 Gaussian 09 软件上采用 B3LYP/6-31G (d) 基组对化合物 TX-TCz 的基态结构进行模拟优化, 如图 2 所示。化合物具有较大的扭曲结构, 噻吨酮与中间共轭咪唑的扭转角为 55.20°, 两个咪唑与中间咪唑的扭转角分别为 61.18° 和 61.30°, 有助于 HOMO 和 LUMO 能级的分离。分子的 HOMO 能级主要分布在 3 个咪唑给体, 其中很小一部分在受体噻吨酮的苯环上; LUMO 能级主要分布在受体噻吨酮基团上, 且 HOMO 与 LUMO 能级具有很小的重叠。为了进一步研究其激发态性质, 采用含时密度泛函理论 (Time-dependent density functional theory, TD-DFT) 基于 B3LYP/6-31G (d) 基组计算了化合物 TX-TCz 的激发态特性。结果显示, 激发态 S<sub>1</sub> 是从三联咪唑到噻吨酮受体的电荷转移跃迁。然而, 其振子强度仅有 0.0012, 这说明该分子对光的吸收比较弱。其最低单线态能级 S<sub>1</sub> 和最低三线态能级 T<sub>1</sub> 分别为 2.02 eV 和 2.04 eV, 能级差  $\Delta E_{ST}$  为 0.02 eV, 小的带隙有利于三线态

激子发生系间窜越转变为单线态激子。自旋轨道耦合 (Spin-orbit coupling, SOC) 系数  $\langle S_1 | \hat{H}_{soc} | T_1 \rangle$  为 5.476 cm<sup>-1</sup>, 说明 S<sub>1</sub> 和 T<sub>1</sub> 间具有较强的激子系间窜越。

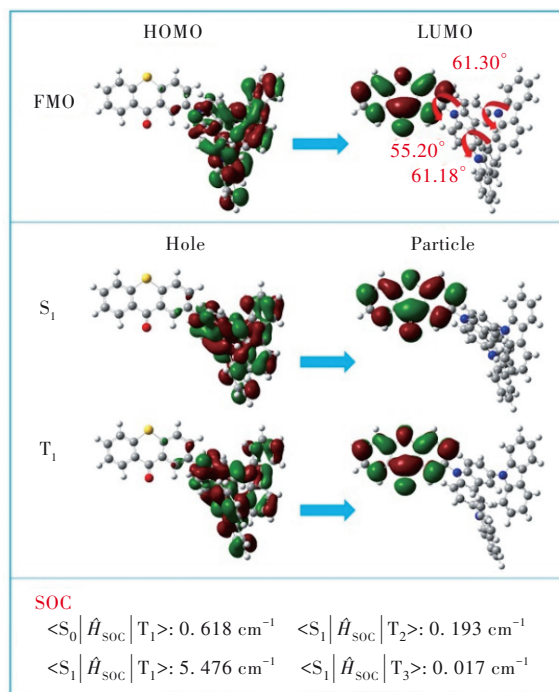


图 2 TX-TCz 的 HOMO/LUMO 分布、S<sub>1</sub> 和 T<sub>1</sub> 及 SOC 分析  
Fig.2 HOMO/LUMO distributions, S<sub>1</sub>, T<sub>1</sub> and SOC analysis of TX-TCz

#### 3.2 溶剂化效应

为了研究化合物在溶液中的光物理性能, 将化合物分别溶于不同极性的溶剂 (依次为: 正己烷 Hexane、甲苯 TOL、四氢呋喃 THF、二氯甲烷 DCM、二甲基亚砷 DMSO 和乙腈 ACN) 中, 浓度为 10<sup>-5</sup> mol/L。图 3 为在不同极性溶剂中的紫外-可见吸收光谱。图中显示, 不同极性溶剂中的吸收

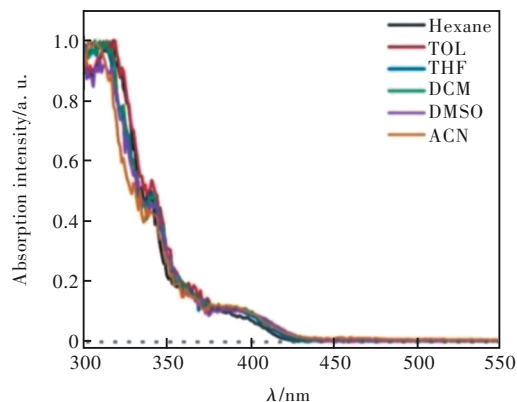


图 3 TX-TCz 在不同极性溶剂中的紫外-可见吸收光谱  
Fig.3 UV-Vis absorption spectra of TX-TCz in different solvents with various polarities

峰变化不大,说明分子的基态跃迁方式基本相同。位于 312 nm 和 341 nm 处的吸收峰归属于共轭咪唑结构上的  $\pi-\pi^*$  跃迁;位于 380~420 nm 范围内的吸收峰属于给体到受体电荷转移态的吸收峰。图 4 为不同极性溶剂中的发射光谱及其图片。在低极性溶剂中,发射峰主要位于 380~

500 nm 范围。随着溶剂极性的增加,电荷转移峰出现并逐渐红移。在中极性溶剂中,化合物展示出双发射峰,这是由于电荷转移态和局域激发态同时发射引起的。在高极性溶剂中,电荷转移发射峰会被猝灭,发射峰只显示蓝光峰,且发射强度很低。

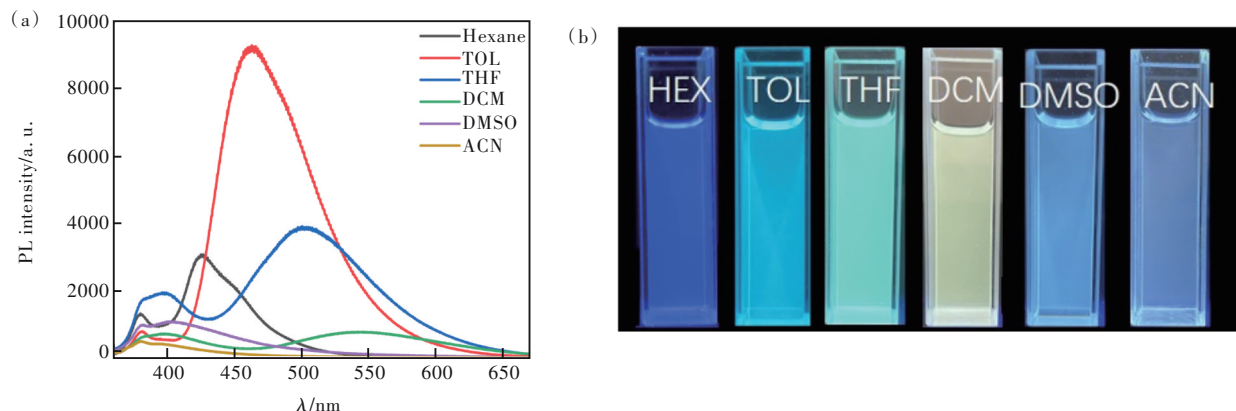


图 4 TX-TCz 在不同极性溶剂中的发射光谱(a)及其图片(b)

Fig.4 Photoluminescence(PL) spectra of TX-TCz in different solvents with various polarities(a) and its photographs(b)

### 3.3 固体光物理性能

通过真空蒸镀工艺将化合物蒸镀到石英片上得到 TX-TCz 薄膜(约 100 nm),并表征其发射光谱和低温磷光光谱(图 5)。室温下薄膜发射峰位于 513 nm,属于绿光发射。相比于溶液,固体下分子紧密堆积,大共轭结构聚集引起发射峰红移。同时薄膜的光致量子产率( $\Phi_{PL}$ )为 11.5%,可能是由于化合物振子强度较低。低温(77 K)下化合物的磷光峰位于 518 nm。根据荧光和磷光的发射峰计算得到化合物的  $S_1$  和  $T_1$  能级,分别为 2.42 eV 和 2.39 eV。基于此,化合物的能级差  $\Delta E_{ST}$  为 0.03 eV,小的能隙有助于化合物发生快速的反向系间窜越。为了进一步验证化合物的延迟荧光性质,我们对其进行了延迟荧光寿命测试。图 6 显示延迟荧光曲线具有两段寿命,一段为 ns 级寿命,一段为  $\mu$ s 级寿命。根据公式<sup>[27]</sup>:

$$\Phi_{\text{prompt}} = \Phi_{\text{PL}} \times R_{\text{prompt}}, \quad (1)$$

表 1 TX-TCz 的光物理性能总结

Tab. 1 Summary of photophysical properties, thermal stability and electrochemical properties

Compounds	$\lambda_{\text{abs}}^a/\text{nm}$	$\lambda_{\text{PL}}/\text{nm}$		$S_1^b/\text{eV}$	$T_1^b/\text{eV}$	$\Delta E_{ST}/\text{eV}$	$\tau^c/\mu\text{s}$	$R_d/\%$	$\Phi_{\text{PL}}^c/\%$	$k_r/$ ( $10^6 \text{ s}^{-1}$ )	$k_{\text{RISC}}/$ ( $10^6 \text{ s}^{-1}$ )
		solution	film								
TX-TCz	312, 341, 396	381, 463	513	2.42	2.39	0.03	0.25/12.11	78.28	11.5	0.1	0.38

<sup>a</sup> in toluene; <sup>b</sup> in solid; <sup>c</sup> in pure film.

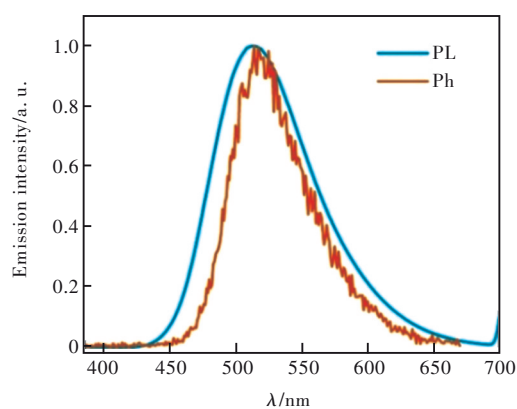


图 5 TX-TCz 在薄膜中的发射光谱及其低温磷光光谱

Fig.5 PL spectra and phosphorescence spectrum of TX-TCz in the films

$$\Phi_{\text{TADF}} = \Phi_{\text{PL}} \times R_{\text{RISC}}, \quad (2)$$

$$k_r = \Phi_{\text{prompt}}/\tau_{\text{prompt}}, \quad (3)$$

$$k_{\text{RISC}} = \Phi_{\text{TADF}}/\tau_{\text{RISC}}, \quad (4)$$

计算获得化合物的辐射跃迁速率  $k_r$  为  $0.1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ , 反向系间窜越速率  $k_{\text{RISC}}$  为  $0.38 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (表 1)。

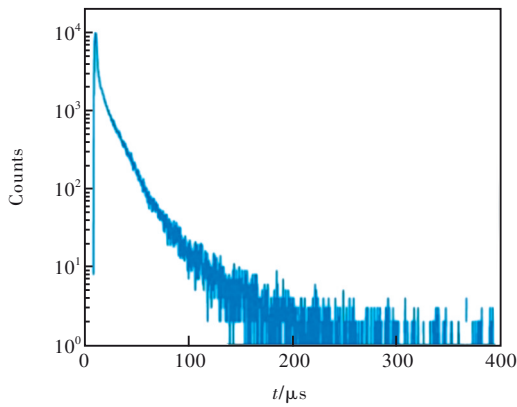


图 6 TX-TCz的延迟曲线

Fig.6 Delayed curve of TX-TCz in the pure film

### 3.4 热稳定性能

图7为化合物的热失重曲线(Thermogravimetric analysis, TGA)和差示扫描量热曲线(Differential scanning calorimetry, DSC)。从TGA曲线中可以看出,化合物在失重5%(wt)时的热分解温度( $T_d$ )为445 °C。而在其DSC曲线中没有明显的拐点,说明化合物在50~250 °C区间内没有检测到玻璃化转变温度。由此可见,化合物TX-TCz具有很好的热稳定性能,在热蒸镀过程中不会产生热分解且在高温下不容易产生相转变,有利于形成良好的蒸镀薄膜,其在OLED中具有良好的应用前景。

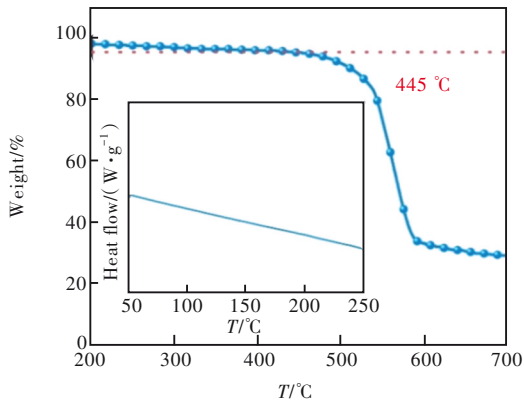


图 7 TX-TCz的TGA和DSC曲线

Fig.7 TGA and DSC curves of TX-TCz

### 3.5 电化学性能

图8是化合物的循环伏安(Cyclic voltammetry, CV)曲线。图中显示化合物的起始氧化峰为0.78 V,二茂铁(Fc)的起始氧化峰为0.42 V。按照公式  $E_{\text{HOMO}} = -[E_{\text{OX}} - E_{\text{Fc}} + 4.8]^{[28]}$  计算得到化合物的HOMO能级为-5.15 eV。根据最大吸收带边( $\lambda = 430$  nm)得到化合物的带隙  $E_g$  为2.88 eV,进而通过公式  $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + E_g$  计算得到LUMO能级为-2.27 eV。

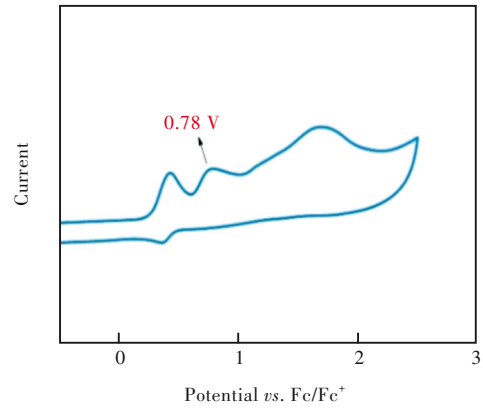


图 8 TX-TCz的循环伏安曲线

Fig.8 CV curve of TX-TCz

### 3.6 电致发光性能

基于化合物TX-TCz固体良好的发光性能和热稳定性能,利用真空蒸镀方法,采用ITO/MoO<sub>3</sub> (3 nm)/TAPC(40 nm)/TCTA(10 nm)/CBP:0, 3%, 5%, 8% (wt)TX-TCz(20 nm)/TmPyPB(50 nm)/LiF(1 nm)/Al的器件结构制备了掺杂和非掺杂器件。其中,TAPC和TCTA层作为空穴注入层,CBP为主体材料,TX-TCz作为发光材料,TmPyPB作为电子注入层。图9展示了化合物在不同掺杂浓度器件中的电致发光光谱。掺杂器件表现出蓝光发射,其电致发光峰均位于463 nm;而非掺杂器件则表现出绿光发射,其电致发光峰位于522 nm。此外,在掺杂器件中化合物的最大半峰宽为70 nm,而在非掺杂器件中最大半峰宽(116 nm)明显增大。发射峰的红移和展宽可能是由于三联咪唑给体具有大的共轭结构,在非掺杂薄膜中分子聚集产生强的相互作用,从而引起发射峰红移。

由表2中数据可知,化合物在不同掺杂浓

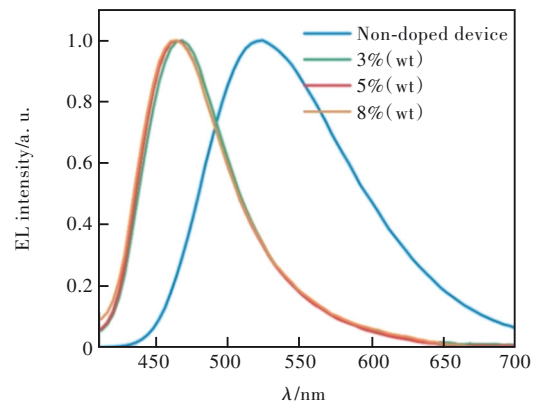


图 9 不同掺杂浓度器件的电致发光光谱

Fig.9 EL spectra of TX-TCz in the doped devices with different doped concentration

度的器件中均表现出较低的启亮电压,特别是掺杂器件中具有更低的启亮电压(3.9 V),这是由于掺杂器件具有更好的载流子传输性能。图10为不同器件的外量子效率(External quantum efficiency, EQEs)随亮度变化的曲线。在掺杂器件中, TX-TCz的掺杂浓度为5%(wt)的器件表现出最好的电致发光性能,最大EQE为1.53%,最大电流效率(Current efficiency, CE)为2.26 cd/

A,最大功率效率(Power efficiency, PE)为1.98 lm/W。基于TX-TCz的非掺杂器件的最大EQE为1.81%,最大电流效率为4.88 cd/A,最大功率效率为3.35 lm/W。对比分析化合物的电致与光致发光性能,发现化合物虽然具有延迟荧光特性,但是其电致发光效率并不高。这是由于化合物的量子产率较低,发生反向系间窜越,三线态激子产生了严重的猝灭。

表2 TX-TCz的电致发光性能总结

Tab. 2 Summary of EL properties for TX-TCz

Devices	$\lambda_{EL}/$ nm	$V_{on}/$ V	$L_{max}/$ ( $cd \cdot m^{-2}$ )	$CE_{max}/$ ( $cd \cdot A^{-1}$ )	$PE_{max}/$ ( $lm \cdot W^{-1}$ )	$EQE_{max}/$ %	CIE ( $x, y$ )	FWHM/ nm
TX-TCz	522	4.5	1 850	4.88	3.35	1.81	(0.33, 0.51)	116
CBP:3% TX-TCz	467	3.9	683	1.99	1.60	1.32	(0.15, 0.16)	70
CBP:5% TX-TCz	463	3.9	686	2.26	1.98	1.53	(0.15, 0.15)	70
CBP:8% TX-TCz	463	3.9	699	1.60	1.29	1.08	(0.15, 0.16)	70

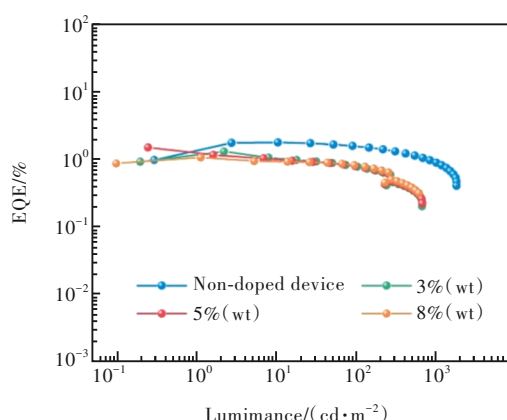


图10 不同掺杂浓度器件的亮度-外量子效率变化曲线

Fig.10 Luminance-EQEs curves of compound TX-TCz in the doped devices with different doped concentration

## 4 结 论

本文选用噻吨酮作为受体,3,6-(二咪唑基)三咪唑作为给体,设计合成了一种具有延迟荧光

特性的Y型分子(TX-TCz),并对其性能进行了详细的研究。结果表明, TX-TCz随着溶剂极性的增加,发射峰依次为单发射峰、双发射峰、单发射峰,这是由于不同极性的溶剂可以诱导分子电荷转移峰红移,但是溶剂极性太大时电荷转移峰消失,局域态发射占主导。TX-TCz在固体中的荧光峰位于513 nm,磷光峰为518 nm,  $\Delta E_{ST}$  仅有0.03 eV,但是其量子产率仅为11.5%。延迟荧光寿命曲线中检测到 $\mu s$ 级的寿命,说明化合物具有延迟荧光特性。在掺杂浓度为5%(wt)的器件中,化合物展示了良好的蓝光性能,发射峰位于463 nm,最大EQE为1.53%。在非掺杂器件中,展示了良好的绿光发射(522 nm),最大EQE达到1.81%。

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.20230261>.

## 参 考 文 献:

- [1] TAO P, LÜ X Q, ZHOU G J, *et al.* Asymmetric *tris*-heteroleptic cyclometalated phosphorescent iridium(III) complexes: an emerging class of metallophosphors [J]. *Acc. Mater. Res.*, 2022, 3(8): 830-842.
- [2] 崔江峰, 孙静, 王国良, 等. 通过拓展D- $\pi$ -A结构中的 $\pi$ 桥实现高效紫蓝光有机发光器件(CIE<sub>y</sub>=0.046) [J]. *发光学报*, 2022, 43(7): 1102-1113.  
CUI J F, SUN J, WANG G L, *et al.* Achieving efficient violet-blue organic light emitting devices (CIE<sub>y</sub>=0.046) by extending  $\pi$ -conjugation in D- $\pi$ -A structure [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(7): 1102-1113. (in English)
- [3] MIZUKAMI M, CHO S I, WATANABE K, *et al.* Flexible organic light-emitting diode displays driven by inkjet-printed

- high-mobility organic thin-film transistors [J]. *IEEE Electron Device Lett.*, 2018, 39(1): 39-42.
- [ 4 ] SASABE H, KIDO J. Recent progress in phosphorescent organic light-emitting devices [J]. *Eur. J. Org. Chem.*, 2013, 2013(34): 7653-7663.
- [ 5 ] UOYAMA H, GOUSHI K, SHIZU K, *et al.* Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence [J]. *Nature*, 2012, 492(7428): 234-238.
- [ 6 ] CHEN X L, JIA J H, YU R M, *et al.* Combining charge-transfer pathways to achieve unique thermally activated delayed fluorescence emitters for high-performance solution-processed, non-doped blue OLEDs [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2017, 56(47): 15006-15009.
- [ 7 ] IM Y, KIM M, CHO Y J, *et al.* Molecular design strategy of organic thermally activated delayed fluorescence emitters [J]. *Chem. Mater.*, 2017, 29(5): 1946-1963.
- [ 8 ] WANG Z H, SUN J, CUI J F, *et al.* Achieving a stable dual-emission emitter with the asymmetric D-A-D' structure [J]. *Dyes Pigments*, 2023, 217: 111393.
- [ 9 ] SAMANTA P K, KIM D, COROPCEANU V, *et al.* Up-conversion intersystem crossing rates in organic emitters for thermally activated delayed fluorescence: impact of the nature of singlet *vs* triplet excited states [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(11): 4042-4051.
- [ 10 ] CHEN X K, ZHANG S F, FAN J X, *et al.* Nature of highly efficient thermally activated delayed fluorescence in organic light-emitting diode emitters: nonadiabatic effect between excited states [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119(18): 9728-9733.
- [ 11 ] GIBSON J, MONKMAN A P, PENFOLD T J. The importance of vibronic coupling for efficient reverse intersystem crossing in thermally activated delayed fluorescence molecules [J]. *ChemPhysChem*, 2016, 17(19): 2956-2961.
- [ 12 ] WADA Y, NAKAGAWA H, MATSUMOTO S, *et al.* Organic light emitters exhibiting very fast reverse intersystem crossing [J]. *Nat. Photonics*, 2020, 14(10): 643-649.
- [ 13 ] KUSAKABE Y, WADA Y, NAKAGAWA H, *et al.* Conformation control of iminodibenzyl-based thermally activated delayed fluorescence material by tilted face-to-face alignment with optimal distance (tFFO) design [J]. *Front. Chem.*, 2020, 8: 530.
- [ 14 ] BHARDWAJ A, KAUR J, WUEST M, *et al.* *In situ* click chemistry generation of cyclooxygenase-2 inhibitors [J]. *Nat. Commun.*, 2017, 8(1): 1.
- [ 15 ] DRUMMOND B H, HOOVER G C, GILLETT A J, *et al.* Selenium substitution enhances reverse intersystem crossing in a delayed fluorescence emitter [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2020, 124(11): 6364-6370.
- [ 16 ] REN Y X, WADA Y, SUZUKI K, *et al.* Efficient blue thermally activated delayed fluorescence emitters showing very fast reverse intersystem crossing [J]. *Appl. Phys. Express*, 2021, 14(7): 071003.
- [ 17 ] LEE J, AIZAWA N, NUMATA M, *et al.* Versatile molecular functionalization for inhibiting concentration quenching of thermally activated delayed fluorescence [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(4): 1604856.
- [ 18 ] KIM C Y, LEE C, KIM H J, *et al.* Achievement of high efficiency with extremely low efficiency roll-off in solution-processed thermally activated delayed fluorescence OLEDs manufactured using xanthone-based bipolar host materials [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(20): 6780-6787.
- [ 19 ] ZHANG D D, WADA Y, WANG Q, *et al.* Highly efficient and stable blue organic light-emitting diodes based on thermally activated delayed fluorophor with donor-void-acceptor motif [J]. *Adv. Sci.*, 2022, 9(12): 2106018.
- [ 20 ] LI Z Y, WEI X F, YI Y P, *et al.* Stable organic light-emitting diodes based on thioxanthone derivative with shortened photoluminescence delayed lifetime [J]. *Org. Electron.*, 2022, 104: 106490.
- [ 21 ] YIU T C, GNANASEKARAN P, CHEN W L, *et al.* Multifaceted sulfone-carbazole-based D-A-D materials: a blue fluorescent emitter as a host for phosphorescent OLEDs and triplet-triplet annihilation up-conversion electroluminescence [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, 15(1): 1748-1761.
- [ 22 ] LI Y C, LI X L, CHEN D J, *et al.* Design strategy of blue and yellow thermally activated delayed fluorescence emitters and their all-fluorescence white OLEDs with external quantum efficiency beyond 20% [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26(38): 6904-6912.
- [ 23 ] HAN X C, WANG X, WU Y L, *et al.* Modulation of triplet-mediated emission from selenoxanthene-9-one-based D-A-D type emitters through tuning the twist angle to realize electroluminescence efficiency over 25% [J]. *J. Mater. Chem. C*,

- 2022, 10(19): 7437-7442.
- [ 24 ] KANNO N, REN Y X, KUSAKABE Y, *et al.* Thioxanthone-containing blue thermally activated delayed fluorescent emitter [J]. *Appl. Phys. Express*, 2023, 16(1): 011006.
- [ 25 ] WANG Z H, LI Y C, CAI X Y, *et al.* Structure-performance investigation of thioxanthone derivatives for developing color tunable highly efficient thermally activated delayed fluorescence emitters [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(13): 8627-8636.
- [ 26 ] WEN Y T, LIU H C, ZHANG S T, *et al.* Achieving highly efficient pure organic single-molecule white-light emitter: the coenhanced fluorescence and phosphorescence dual emission by tailoring alkoxy substituents [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(7): 1901995.
- [ 27 ] 王琪, 黄天宇, 张东东, 等. 基于热活化敏化荧光的蓝光材料与器件研究进展 [J]. *发光学报*, 2023, 44(1): 77-89.
- WANG Q, HUANG T Y, ZHANG D D, *et al.* Research progress of blue emission materials and devices based on TADF sensitized fluorescence [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(1): 77-89. (in Chinese)
- [ 28 ] SUN J, JIA J S, ZHAO B, *et al.* A purely organic D- $\pi$ -A- $\pi$ -D emitter with thermally activated delayed fluorescence and room temperature phosphorescence for near-white OLED [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2021, 32(4): 1367-1371.



孙静(1987-),女,山东潍坊人,博士,讲师,2016年于太原理工大学获得博士学位,主要从事有机光电功能材料的研究。  
E-mail: sunjing@tyut.edu.cn



王华(1977-),男,山西平定人,博士,教授,博士生导师,2007年于太原理工大学获得博士学位,主要从事有机半导体光电材料与器件的研究。  
E-mail: wanghua001@tyut.edu.cn