

文章编号: 1000-7032(2024)11-1819-09

基于苯并噻二唑的红光材料合成及其光电性质

祝杰记^{1*}, 杨国喜², 佟庆笑^{2*}

(1. 韩山师范学院 化学与环境工程学院, 广东 潮州 521041;

2. 汕头大学 化学化工学院, 广东 汕头 515063)

摘要: 开发新型有机红光材料对于制备高效红光电致发光器件以及全彩显示具有重要意义。以三苯胺为电子给体(D), 苯并噻二唑和2,6-二苯基-3,5-二氰基吡啶为电子受体(A), 设计并合成了两个D-A-A'型红光材料TPA-BT-S和TPA-BT-D。作为电致发光器件的发光层, 两个材料的电致发光波长分别为618 nm和610 nm, 处于标准红光区; 非掺杂器件的最大功率效率分别为11.9 lm·W⁻¹和12.0 lm·W⁻¹; 最大外量子效率为6.36%和5.32%, 其中TPA-BT-S在器件中的激子利用率达到33.7%。实验结果表明, 遵循杂化激发态机理并采用D-A-A'型分子结构的设计策略具有可行性, 这为开发高效红光材料提供了参考。

关键词: 苯并噻二唑; 红光材料; 杂化激发态; 发光二极管

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240207

Synthesis and Photoelectric Properties of Benzothiadiazole Based Red Emitters

ZHU Jieji^{1*}, YANG Guoxi², TONG Qingxiao^{2*}

(1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Hanshan Normal University, Chaozhou 521041, China;

2. School of Chemistry and Engineering, Shantou University, Shantou 515063, China)

* Corresponding Authors, E-mail: jieji@hstc.edu.cn; qxtong@stu.edu.cn

Abstract: The development of new organic red emitters is of great importance for OLEDs and full-color displays. Two D-A-A' type red emitters, named TPA-BT-S and TPA-BT-D, were designed and synthesized with triphenylamine as the electron donor (D), benzothiadiazole and 2,6-diphenyl-3,5-dicyanopyridine as the electron acceptors (A). In non-doped devices, the electroluminescent wavelengths of the two emitters are 618 nm and 610 nm, respectively, which are in the standard red light region. The maximum power efficiencies of the devices are 11.9 lm·W⁻¹ and 12.0 lm·W⁻¹, respectively; with maximum external quantum efficiencies of 6.36% and 5.32%, respectively. The exciton utilization of TPA-BT-S in the device reaches 33.7%. Those results demonstrate that emitters with hybrid local and charge-transfer states characteristic and D-A-A' structure will exhibit high efficiency. Those provides a reference for the development of high-efficiency red emitters.

Key words: benzothiadiazole; red emitter; HLCT; OLED

1 引言

近年来,有机光电材料由于其优良的光电特性广泛应用于有机发光二极管(OLED)、有机太阳

能电池、荧光传感器和细胞成像等领域而倍受关注。红光(波长大于600 nm)是全彩显示三原色之一,不可或缺;通常红光材料是基于电子给体-受体(D-A)结构来实现红光发射,可调节D/A基

收稿日期: 2024-09-11; 修订日期: 2024-09-22

基金项目: 2022年度广东省普通高校青年创新人才类项目(2022KQNCX047); 韩山师范学院2021年校级项目(XZ202105); 韩山师范学院博士启动项目(QD202209); 大健康产业校企共建协同创新中心(2022凯普专项, B22088)
Supported by 2022 Guangdong Province Youth Innovation Talent Project for Colleges and Universities(2022KQNCX047); Project of Hanshan Normal University of Year 2021(XZ202105); Hanshan Normal University PhD Startup Funding(QD202209); University-enterprise Collaborative Innovation Center for Big Health Industry(2022 Hybridio Special Project, B22088)

团的强弱来精细地调节发射波长;然而,D-A结构导致的激发态分子内电荷转移也会降低材料的荧光量子效率(PLQY),材料还往往存在分子间强 π - π 相互作用以及偶极-偶极相互作用,这导致它们在分散状态下原本有效的红光发射在聚集态和固态下表现为弱荧光或荧光猝灭^[1]。由于这些原因,设计高效的纯有机红光材料是一个挑战^[2]。为了提高红光材料在薄膜态的PLQY和其在OLED中的激子利用率,一个策略是设计热活化延迟荧光(TADF)材料,通过上转换实现100%的激子利用,已报道的一些TADF材料最大外量子效率(EQE_{max})超过了20%^[3-5]。然而,TADF材料也存在明显的缺点,比如高度扭曲的分子结构导致电荷传输困难、较长的荧光寿命易产生三线态-三线态激子湮灭,不平衡的电荷传输导致效率滚降等。为了克服以上缺点,马於光等^[6]提出了杂化局域态(LE)和电荷转移态(CT)的方法,在分子中形成杂化激发态(HLCT),该类材料也是上转换材料中的一种,“热激子”通过返系间窜越,从 T_n 回到 S_1 ,理论激子利用率可达到100%。与TADF材料相比,HLCT材料的荧光寿命较短,有利于抑制三线态-三线态激子湮灭导致的效率滚降。此外,TADF材料要求最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)高度分离^[7],而HLCT允许一定程度的轨道重叠,因此HLCT材料更容易设计。

2,1,3-苯并噻二唑(Benzo-2,1,3-thiadiazole, BT)是一个高效稳定的荧光团,在光电器件^[8]及生物成像领域中^[9]的应用已有诸多报道。2018年,Jiang等^[10]报道了D-A-A型红光材料TPA-BT-CN,掺杂器件EQE_{max}高达10.3%;然而,该器件需要将TPA-BT-CN以0.5%的比例掺杂到主体材料中,并在发光层加入敏化剂才能获得高效率,这种低掺杂比率在器件制备过程中很难控制,也增加了制作成本。2020年,Wong等^[11]报道了2MeTPA-BT,通过在D-A之间引入甲基为位阻基团,调节了D-A之间的二面角,从而调节 T_2 与 S_1 之间的能级差,实现了HLCT特性;掺杂器件的EQE_{max}为8.47%,电致发光波长560 nm,处于橙光区。2021年,Miao等^[12]报道了含有BT和葱的红光材料TBAN,利用葱的位阻效应抑制TBAN在薄膜态的 π - π 堆积;其非掺杂器件的EQE_{max}为5.7%,电致发光波长596 nm,未实现标准红光发射;基于BT母核的高效非掺杂红光材料依然稀缺。

为设计具有HLCT特性的高效红光材料,我们

选用三苯胺为D,BT为A,形成D-A结构,保证红光发射。由于BT母核的 T_1 能级为1.7 eV, T_2 能级为2.3 eV,较大的能隙抑制了 $T_2 \rightarrow T_1$ 内转换过程^[13],增加了返系间窜越($T_n \rightarrow S_1$)概率,具有潜在的HLCT特性。通常,纯有机发光材料的电子传输能力远弱于空穴传输能力,高亮度下载流子传输不平衡,导致器件的发光区域减少并出现效率滚降。为克服该缺点,一个有效的策略是在D-A基础上再引入吸电子基团^[13],提高电子传输能力。考虑到吡啶衍生物有良好的电子传输能力,在D-A的基础上我们选择了2,6-二苯基-3,5-二氰基吡啶(CPC)为A',以期得到D-A-A'型红光材料。利用CPC的强吸电子效应和扭曲结构^[14-16],用于增强材料的电子传输能力、抑制薄膜态中分子间 π - π 堆积、提高材料的热稳定性;此外,将分子的D/A片段设计成直线排布,最终得到了TPA-BT-S和TPA-BT-D(图1)。这种直线型分子在蒸镀过程中具有水平排布倾向^[17],有利于提高器件的光耦合效率^[18]。实验结果表明,基于TPA-BT-S的非掺杂器件EQE_{max}为6.36%,最大亮度(L_{max})为8 230 cd·m⁻²,电致发光波长618 nm,为设计高效红光材料提供了参考。

2 实 验

2.1 化合物合成

两个目标化合物的合成路线如图1所示,中间体TPA-BT-Br的合成按照文献方法^[19]。目标化合物TPA-BT-S的合成:在150 mL双口瓶中,依次加入1 mmol(0.46 g)中间体TPA-BT-Br,2 mmol(0.96 g)2,6-二苯基-4-(4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-2-基)苯基)吡啶-3,5-二腈,0.20 g四三苯基磷钼,60 mL二氧六环,最后加入15 mL浓度为2 mol·L⁻¹的K₂CO₃水溶液;通氮气除氧后升温至90 °C反应,12 h后停止加热,分液,水相用二氯甲烷(DCM)萃取2次;合并有机相,减压蒸馏后得到粗产物,经硅胶柱色谱纯化,洗脱剂为石油醚:DCM=1:6(V/V),得到红色固体,产率72%。¹H NMR(400 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.20(d, J = 8.3 Hz, 2H), 8.00(dd, J = 7.5, 2.0 Hz, 4H), 7.85(d, J = 7.3 Hz, 3H), 7.74(d, J = 8.3 Hz, 3H), 7.59~7.45(m, 6H), 7.22(t, J = 7.4 Hz, 4H), 7.05(d, J = 40.5 Hz, 8H)。¹³C NMR(101 MHz, CD₂Cl₂) δ 163.3, 159.7, 154.0, 154.0, 140.1, 136.6, 133.3, 131.3, 130.8, 130.2, 129.7, 129.5, 129.3, 129.2, 128.9, 127.1, 124.9, 123.5, 122.6, 116.0, 106.1。 m/z (MALDI-TOF)734.551。

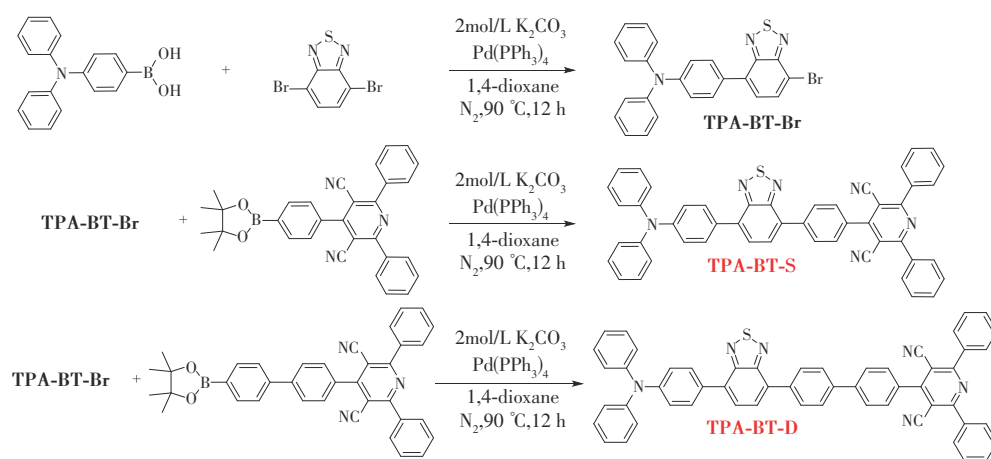


图 1 TPA-BT-S 和 TPA-BT-D 的合成路线

Fig. 1 The synthesize route of TPA-BT-S and TPA-BT-D

目标化合物 TPA-BT-D 的合成方法与 TPA-BT-S 相同, 反应条件不变, 只是硼酸衍生物改成了 2,6-二苯基-4-(4'-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-2-基)-[1,1'-联苯]-4-基)吡啶-3,5-二腈, 产物为红色固体, 产率 64%。 ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.06 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.99 (dd, $J = 7.5, 1.9$ Hz, 4H), 7.89 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.86~7.76 (m, 5H), 7.70 (t, $J = 8.1$ Hz, 3H), 7.60~7.44 (m, 6H), 7.22 (t, $J = 7.7$ Hz, 4H), 7.09 (d, $J = 7.3$ Hz, 6H), 6.99 (s, 2H)。 ^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 163.3, 159.7, 154.1, 143.1, 139.3, 137.4, 136.6, 132.8, 131.3, 129.8, 129.6, 129.5, 129.3, 128.7, 128.2, 127.5, 124.9, 123.3, 122.6, 116.0, 106.1。 m/z (MALDI-TOF) 810.637。

2.2 表征方法

材料表征所用的仪器分别为: 测定 NMR 采用 Bruker Advance 400 MHz 核磁共振波谱仪; 测定质谱采用 Bruker MALDI-TOF autoflex 时间分辨飞行质谱仪; 测量 UV-Vis 光谱采用 Shimadzu UV2600 光谱仪; 测定荧光光谱采用 Hitachi F7000 光谱仪; 测量荧光寿命以及薄膜光致发光绝对荧光量子产率采用爱丁堡 FLS-1000 瞬态-稳态荧光光谱仪; 测量循环伏安曲线采用上海辰华 CHI660E 型电化学分析仪 (三电极系统: 玻碳电极为工作电极, 铂丝电极为对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极; 二茂铁为外标, 将样品溶解在 DCM 中, 配成 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, 并以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的六氟磷酸四丁基铵作为支持电解质, 测试前通氮气 15 min 除氧)。测定玻璃化转变温度 (T_g) 和熔点 (T_m) 采用 Shimadzu DSC60 差示量热分析仪, 测定热分解温度 (T_d) 采用 Shimadzu TA50 热重分析仪。

分子结构的优化、前线轨道分布、自然轨道跃迁分析、能级分析采用 Gaussian 09 软件包和 B3LYP/6-311g(d, p) 算法。电致发光光谱、色坐标和电流密度-电压-亮度 (J - V - L) 曲线在 PR655 光谱光度计和 Keithley 2400 数字源表上测定。器件未经封装, 所有测量都是在大气环境下进行。

3 结果与讨论

3.1 理论计算

为了更好地探索取代基 CPC 对衍生物的电荷分布影响, 运用理论计算对 TPA-BT-S 和 TPA-BT-D 进行了几何构型优化和前线轨道分析 (图 2(a))。两个材料的 HOMO 分布非常相似, 由于三苯胺具有较强的给电子能力, HOMO 主要分布于三苯胺和 BT 母核的苯环上, 没有 CPC 基团的贡献。两个材料的 LUMO 分布略有不同: 对于 TPA-BT-S, LUMO 分布在整个 BT 母核以及 CPC 的吡啶环和氰基上, 说明 BT 与 CPC 都起到吸电子的作用, 符合 D-A-A' 的设计构想; 对于 TPA-BT-D, 其 LUMO 主要分布在 BT 母核上, 少量分布在 BT 与 CPC 之间的苯环上, 极少量分布在 CPC 基团上, 这是由于 BT 母核与 CPC 基团相隔了两个苯环, CPC 的吸电子效应被削弱。两个材料的 HOMO 和 LUMO 均有较大程度的电子云重叠, 意味着这两个材料具有高的振子强度, 可以获得高 PLQY^[18]。通过自然轨道跃迁分析 (图 2(b)), 观察到两个材料处于 S_1 或 T_1 时, 空穴和电子少量重叠, 呈现弱 HLCT 态特征; 比较特别的是, TPA-BT-S 的 T_2 态有明显的 HLCT 特征, 且空穴和电子呈直线型分布, 有利于电生激子快速结合, 减少器件在高电流密度下的三重态-三重态激子湮灭, 提高发光效率。

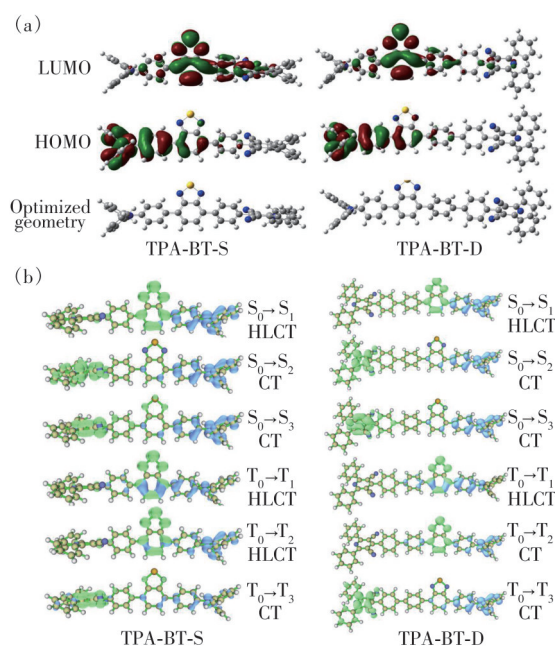


图2 TPA-BT-S和TPA-BT-D的前线轨道分布图(a)和自然轨道跃迁分析(b)

Fig. 2 Frontier orbitals distributions (a) of TPA-BT-S and TPA-BT-D and natural transition orbital analysis (b)

为进一步探究各个激发态的能级,计算了两个材料的S/T态能级(图3),两个材料的 T_1 能级在1.68~1.69 eV之间,原因是构筑化合物的三苯胺、BT、CPC三个片段中,BT母核的 T_1 能级最低^[14],因此BT母核决定了衍生物的 T_1 能级。两个材料 $T_2 \rightarrow T_1$ 的能隙均为0.69 eV,根据能隙规则, $T_2 \rightarrow T_1$ 的内部转换将被抑制^[18];而 $T_2 \rightarrow S_1$ 的能隙分别为0.22 eV和0.19 eV,明显小于 $T_2 \rightarrow T_1$ 的能隙;这样的能级分布符合“热激子”机制的要求^[20-21],表明TPA-BT-S和TPA-BT-D均具有 $T_2 \rightarrow S_1$ 返系间窜越的可能性,有望突破非掺杂器件EQE为5%的极限。

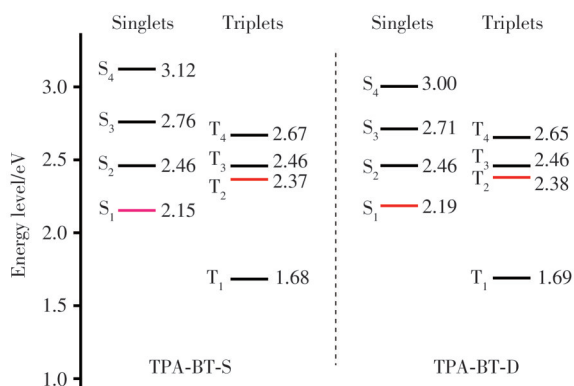


图3 TPA-BT-S和TPA-BT-D的S/T态能级图

Fig. 3 The energy level of TPA-BT-S and TPA-BT-D

3.2 光物理性质

为了研究TPA-BT-S和TPA-BT-D的光物理性质,测试了其在DCM溶液中的吸收与发射光谱(图4)。两个材料呈现出相似的吸收光谱:275~375 nm区间的吸收带属于 $\pi-\pi^*$ 跃迁;375~500 nm区间的吸收带属于三苯胺到BT母核之间的CT态吸收。通过溶液态的吸收起始波长,计算出TPA-BT-S和TPA-BT-D的光学能隙分别为2.26 eV和2.30 eV^[22]。两个材料在DCM溶液中的荧光发射峰分别为604 nm和598 nm(表1),产生差异的原因是TPA-BT-S的LUMO分布范围大于TPA-BT-D,其共轭程度更大,因此光学能隙减小,发射峰波长更长。两个材料在DCM中的荧光光谱半峰宽分别为93 nm和89 nm,较大的半峰宽是由于两个材料都含有D-A结构,具有较大的激发态结构弛豫。在薄膜态,荧光发射峰分别为616 nm和605 nm(图4),相比于DCM溶液中的发射峰,红移不明显;通过积分球测得两个材料薄膜态的PLQY分别为0.63和0.69(表1),说明CPC基团能有效抑制分子间的 $\pi-\pi$ 堆积,减少荧光猝灭^[19]。两个材料均具有作为红光器件发光层材料的潜力。

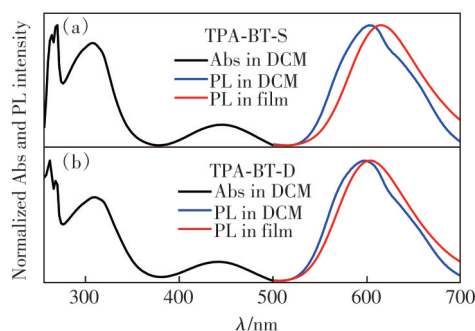


图4 TPA-BT-S(a)和TPA-BT-D(b)的归一化吸收和发射光谱
Fig. 4 Normalized UV/Vis absorption and PL spectra of TPA-BT-S(a) and TPA-BT-D(b)

为进一步明确两个材料的光物理性质,测试了其瞬态光谱衰减曲线(图5(a)),得出荧光寿命分别为6.49 ns和5.69 ns,对应的辐射跃迁速率为 $1.54 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 和 $1.76 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$,较快的辐射跃迁速率可以保证材料有效发光;由于TPA-BT-S的CT态更明显,其荧光寿命略长,将导致PLQY略小,与实测结果一致。两个材料的瞬态光谱均为单指数衰减,未观测到延迟荧光,说明其不是TADF材料。为了分析激发态性质与溶剂极性之间的关系,测试了其在不同极性溶剂中的吸收与发射光谱,拟合斯托克斯位移($\nu_a - \nu_f$)与方向极化率 $f(\epsilon$,

表 1 三个化合物的光物理和热分析参数
Tab. 1 Key physical data of the three compounds

Compounds	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{PL}}^{\text{b}}/\text{nm}$	$\Phi_{\text{f}}^{\text{c}}$	$E_{\text{HOMO}}^{\text{d}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}^{\text{d}}/\text{eV}$	$E_{\text{g}}^{\text{e}}/\text{eV}$	$E_{\text{T}}^{\text{f}}/\text{eV}$	$\tau^{\text{g}}/\text{ns}$	$T_{\text{g}}^{\text{h}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{d}}^{\text{h}}/^{\circ}\text{C}$
TPA-BT-S	308, 444	604(616)	0.63	-5.04	-2.78	2.26	1.80	6.45	168	463
TPA-BT-D	309, 433	598(605)	0.69	-5.07	-2.77	2.30	1.81	5.69	184	490

a 在二氯甲烷中的吸收光谱, 浓度为 $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; b 化合物分别在二氯甲烷中和薄膜态的荧光峰; c 薄膜态的荧光量子效率; d 经过循环伏安法氧化峰计算出的 HOMO 能级, LUMO 能级通过公式 $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + E_{\text{g}}$ 计算得出; e 由薄膜态的吸收起始波长折算成的光学能隙; f 由理论计算得到的 T_1 能级; g 薄膜态的荧光寿命; h T_{g} 表示玻璃化转变温度, T_{d} 为失重 5% 时的分解温度。

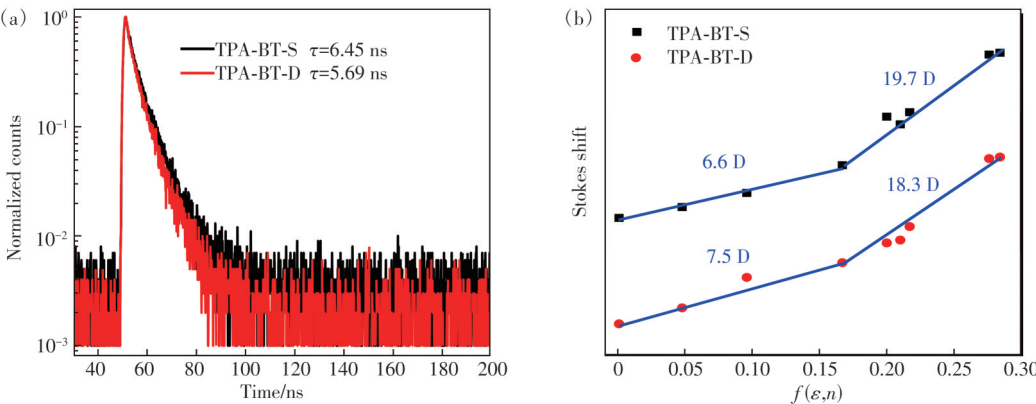


图 5 TPA-BT-S 和 TPA-BT-D 的瞬态光谱衰减曲线 (a) 和 Lippert-Mataga 溶剂化模型 (b)
Fig. 5 Transient decay spectra (a) and Lippert-Mataga model (b) of TPA-BT-S and TPA-BT-D

n) 的线性关系得到了 Lippert-Mataga 溶剂化模型 (图 5(b))。两个材料在低极性溶剂中偶极矩分别为 6.6 D 和 7.5 D, 表明其在低极性溶剂中 LE 态占主导地位; 而在高极性溶剂中的偶极矩分别为 19.7 D 和 18.3 D, 可归因于此时 CT 态占主导作用; 这种 LE 和 CT 态交叉与共存说明两个材料属于 HLCT 分子, 与理论计算结果相符。

3.3 热稳定性分析

在氮气氛围下, 测试了两个材料的热稳定

性, 详细结果列于表 1 中。DSC 曲线如图 6(a) 所示, 测得 TPA-BT-S 和 TPA-BT-D 的 T_{g} 分别为 168°C 和 184°C , T_{m} 分别为 282°C 和 294°C 。由于引入 CPC 取代基增加了衍生物的分子量, 它们的 T_{d} 分别达到 463°C 和 490°C 。这些结果表明, 两个材料均具有良好的形态学稳定性和热稳定性, 并且可以降低在器件工作时由于发热给材料带来的影响, 有利于制备性能优异的 OLED 器件。

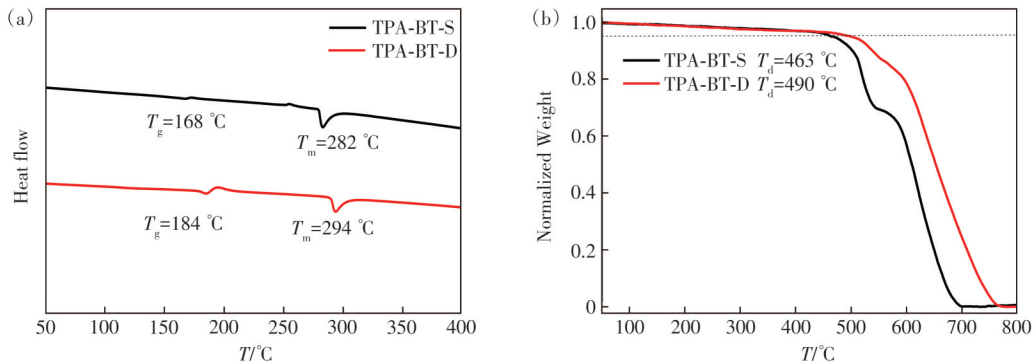


图 6 TPA-BT-S 和 TPA-BT-D 热稳定性分析。(a) DSC; (b) TGA
Fig. 6 DSC (a) and TGA (b) curves of TPA-BT-S and TPA-BT-D

3.4 电化学分析

为提高器件效率, 多层器件的层与层之间需要进行能级匹配, 以减少空穴注入和电子传输能垒。以二茂铁作为外标 (真空解离能为 -4.8 eV), 将材料溶解在 DCM 中进行循环伏安扫描, 通过氧

化峰电位计算材料的 HOMO 能级, 所得曲线如图 7 所示。TPA-BT-S 和 TPA-BT-D 的氧化电位经二茂铁校正后分别为 0.242 V 和 0.271 V , 推测氧化峰来自于三苯胺基团的氧化^[23]。根据氧化电位, 按照公式 $E_{\text{HOMO}} = -(E_{\text{on, set}} + 4.8)$ 可计算出 TPA-

BT-S 和 TPA-BT-D 的 HOMO 能级分别为-5.04 eV 和-5.07 eV;按照公式 $E_{\text{LUMO}}=E_{\text{HOMO}}+E_{\text{g}}$ 可算出其 LUMO 能级分别为-2.78 eV 和-2.77 eV。较低的 LUMO 能级易与电子传输材料相匹配(B4PYMPM 的 LUMO 为-3.2 eV),有利于减小电子传输能垒^[24],提高器件效率。

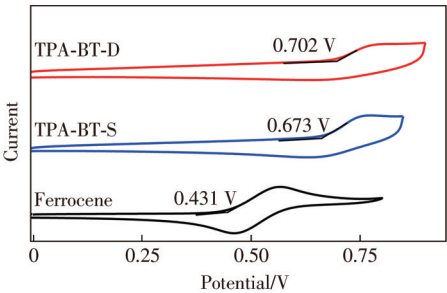


图 7 化合物 TPA-BT-S 和 TPA-BT-D 以及参比材料二茂铁的循环伏安曲线

Fig. 7 Cyclic voltammetry curves of TPA-BT-S, TPA-BT-D and ferrocene

3.5 电致发光性质

为了更好地说明 CPC 基团的引入对 BT 衍生物电致发光性能的影响,制作了非掺杂器件。器

件结构为 ITO/HAT-CN(5 nm)/TAPC(45 nm)/TC-TA(10 nm)/EML(20 nm)/B4PYMPM(55 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)(图 8)。其中 ITO 为阳极, HAT-CN 为空穴注入层, TAPC 为空穴传输层, TC-TA 为电子阻挡层, B4PYMPM 为电子传输层和空穴阻挡层, LiF 为电子注入层, 金属铝为阴极, 分别以 TPA-BT-S 和 TPA-BT-D 作为发光层, 得到非掺杂器件 1 和 2, 相关的器件性能数据总结于表 2 中。器件 1 和 2 的电流密度-电压-亮度(J - V - L)曲线如图 9(a)所示, 启动电压分别为 2.10 V 和 2.05 V, L_{max} 分别为 8 230 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 10 985 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 。器件的启动电压低, 说明各功能层 HOMO/LUMO 之间的能级接近, 并且载流子传输相对平衡; 高亮度是受益于发光层材料优异的 PLQY。器件 1 和 2 显示出红光发射, 电致发光峰分别为 618 nm 和 610 nm(图 9(d)); 这与纯膜的光致发光光谱非常接近, 说明器件的发光来自于发光层材料。

器件 1 和 2 的电流效率-电流密度-功率效率关系如图 9(b)所示, 最大电流效率(CE_{max})分别为 7.93 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 和 8.46 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$, 最大功率效率(PE_{max})

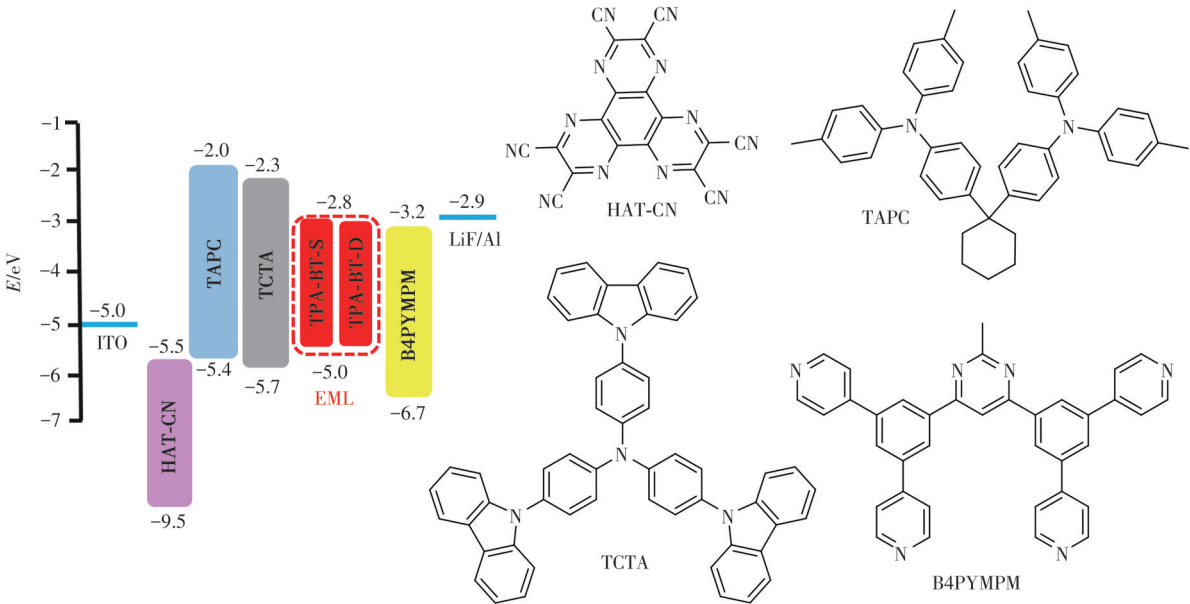


图 8 器件结构和各材料能级图与分子式

Fig. 8 The device structure and chemical structures of the materials used in the device

表 2 TPA-BT-S 和 TPA-BT-D 的光电器件性质汇总

Tab. 2 EL performances of devices based on TPA-BT-S and TPA-BT-D

Device	Compound	V_{on}^a/V	$\lambda_{\text{el}}^b/\text{nm}$	$L_{\text{max}}^c/(\text{cd}\cdot\text{m}^{-2})$	$\text{CE}^d/(\text{cd}\cdot\text{A}^{-1})$	$\text{PE}^e/(\text{lm}\cdot\text{W}^{-1})$	$\text{EQE}^f/\%$	$\text{CIE}^g(x, y)$
1	TPA-BT-S	2.10	618	8 230	7.93/6.45/3.53	11.9/6.30/2.31	6.36/4.50/2.33	(0.61, 0.39)
2	TPA-BT-D	2.05	610	10 985	8.46/8.25/5.78	12.0/8.64/4.32	5.32/5.03/3.40	(0.59, 0.40)

a 亮度为 1 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 时的电压; b 电致发光峰; c 最大亮度; d 亮度分别为最大/100/1 000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 时的电流效率; e 亮度分别为最大/100/1 000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 时的功率效率; f 亮度分别为最大/100/1 000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 时的外量子效率; g 5 V 电压下的电致发光色坐标。

分别为 $11.9 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 和 $12.0 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 。两个器件的 PE_{max} 非常接近, 但是在高亮度下, 器件 2 的 PE 值高于器件 1, 推测是由于 TPA-BT-D 的分子长度大于 TPA-BT-S, 蒸镀过程中水平取向度更高, 一方面提高了出光效率, 另一方面是沉积过程中分子有序排列增强了分子间作用力^[25], 进而提高了载流子传输速率。器件 1 和 2 的 EQE_{max} 分别为 6.36% 和 5.32% (图 9(c)), 非掺杂器件性能可与已报道的高效 BT 材料相媲美^[10,12]。假定器件的出光效率为 30%, 计算出两个器件的激子利用率分

别达到 33.7% 和 25.8%, 超过了常规荧光材料 25% 的激子利用极限, 说明存在 T 态激子通过返系间窜越过程参与到荧光发射, 符合 HLCT 机理。器件 2 的效率虽然不是很突出, 但是器件效率滚降较小, 亮度从 $1 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 增加到 $100 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$, EQE 只降低了 5%, 推测是受益于平衡的电荷传输能力、线型分子结构和 HLCT 特性, 多种因素共同作用下实现了良好的器件性能。这些结果表明, 基于 HLCT 机理的直线型 D-A-A' 分子设计策略是有效的。

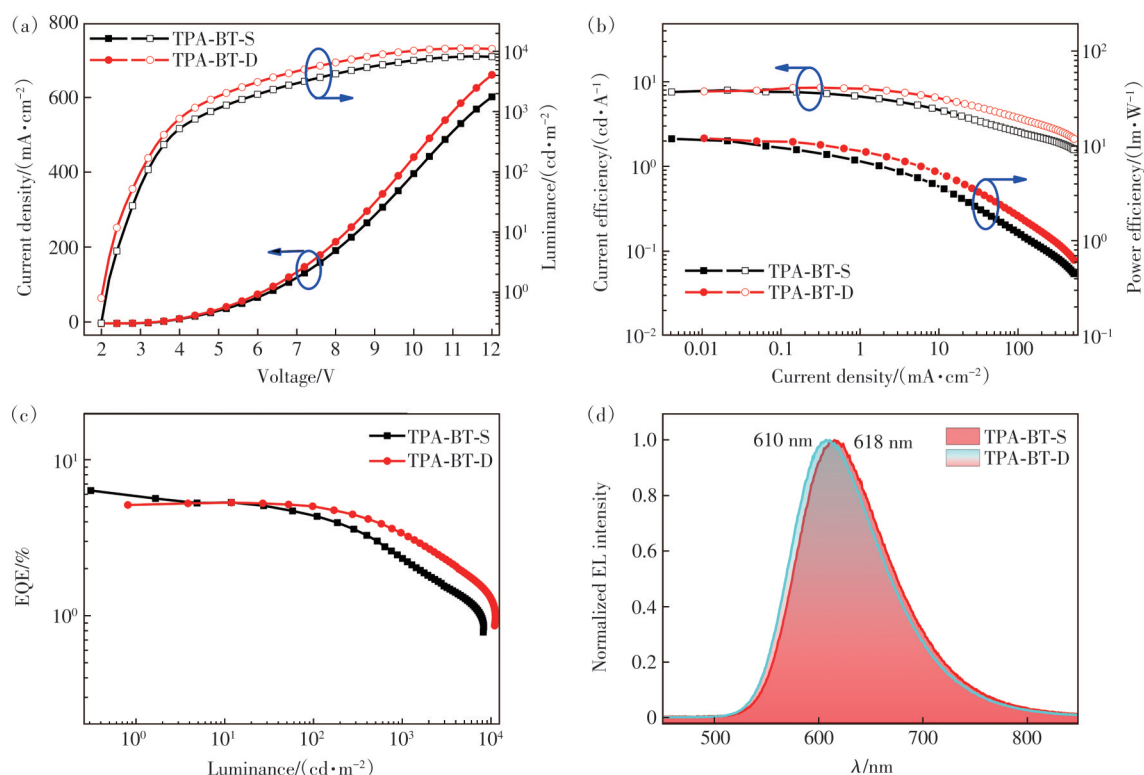


图 9 (a) 器件的电流密度-电压-亮度关系; (b) 器件的电流效率-电流密度-功率效率关系; (c) 器件的 EQE 与亮度关系曲线; (d) 5 V 电压下的电致发光光谱

Fig. 9 J - V - L curves (a), CE and PE curves (b), EQE curves (c) of device 1 and 2. (d) The electroluminescence spectra of device 1 and 2 at 5 V voltage

4 结 论

本文以三苯胺为电子给体(D), BT 和 CPC 为电子受体(A), 设计并合成了两个 D-A-A' 型红光材料 TPA-BT-S 和 TPA-BT-D。两个材料的 T_g 分别为 168°C 和 184°C , T_m 分别为 282°C 和 294°C , 热稳定性良好。作为非掺杂器件的发光层, 电致发光峰分别为 618 nm 和 610 nm, CIE 坐标为 (0.61, 0.39) 和 (0.59, 0.40), 处于标准红光区; CE_{max} 分别为 $7.93 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 和 $8.46 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$; PE_{max} 分别为

$11.9 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 和 $12.0 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$, EQE_{max} 分别为 6.36% 和 5.32%, TPA-BT-S 在器件中的激子利用率达到 33.7%, 突破了常规荧光材料 25% 的激子利用率极限。实验结果表明, 遵循 HLCT 机理并采用 D-A-A' 型结构的设计策略具有可行性, 为开发高效红光材料提供了参考。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjil.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20240207>

参 考 文 献:

- [1] 邢艺凡, 石明恺, 李芷君, 等. 以二苯并吩嗪为核心的聚集诱导发光材料制备及表征 [J]. 发光学报, 2023, 44(9): 1588-1596.
- XING Y F, SHI M K, LI Z J, *et al.* Synthesis and characterization of aggregation-induced red Emitter based on dibenzophenazine core [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(9): 1588-1596. (in Chinese)
- [2] LEDWON P, ZASSOWSKI P, JAROSZ T, *et al.* A novel donor-acceptor carbazole and benzothiadiazole material for deep red and infrared emitting applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(11): 2219-2227.
- [3] DENG M J, CHENG J X, CAI Z J, *et al.* Design and synthesis of efficient red space-confined thermally activated delayed fluorescence emitter [J]. *Dyes Pigm.*, 2024, 231: 112398.
- [4] XIAO Y X, WANG H L, XIE Z L, *et al.* NIR TADF emitters and OLEDs: challenges, progress, and perspectives [J]. *Chem. Sci.*, 2022, 13(31): 8906-8923.
- [5] 陆梦瑶, 宋祥安, 邹盛南, 等. 基于嘧啶及其衍生物受体的热激活延迟荧光材料研究进展 [J]. 发光学报, 2022, 43(12): 1892-1904.
- LU M Y, SONG X A, ZOU S N, *et al.* Recent progress of thermally activated delayed fluorescent materials based on pyrimidine and its derivative acceptors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(12): 1892-1904. (in Chinese)
- [6] 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.
- [7] 吴育南, 何缘, 靳焘, 等. 空间电荷转移热活性延迟荧光化合物合成和应用 [J]. 发光学报, 2023, 44(8): 1398-1403.
- WU Y N, HE Y, JIN T, *et al.* Synthesis and application of thermally activated delayed fluorescence compounds with space charge transfer characteristic [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(8): 1398-1403. (in Chinese)
- [8] LEE W W H, ZHAO Z, CAI Y J, *et al.* Facile access to deep red/near-infrared emissive AIEgens for efficient non-doped OLEDs [J]. *Chem. Sci.*, 2018, 9(28): 6118-6125.
- [9] LUO Q, LI L, MA H L, *et al.* Deep-red fluorescence from isolated dimers: a highly bright excimer and imaging *in vivo* [J]. *Chem. Sci.*, 2020, 11(23): 6020-6025.
- [10] WANG Y K, HUANG C C, KUMAR S, *et al.* Thermally activated delayed fluorescence sensitizer for D-A-A type emitters with orange-red light emission [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(37): 10030-10035.
- [11] ZHANG Y M, ZHOU X, ZHOU C J, *et al.* High-efficiency organic electroluminescent materials based on the D-A-D type with sterically hindered methyl groups [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(20): 6851-6860.
- [12] ZHANG D, YANG T T, XU H X, *et al.* Triphenylamine/benzothiadiazole-based compounds for non-doped orange and red fluorescent OLEDs with high efficiencies and low efficiency roll-off [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(14): 4921-4926.
- [13] WANG X X, ZHONG C, XIE G H, *et al.* Ester-substituted thiophene-fused benzothiadiazole as a strong electron acceptor to build D-A red emitters for highly efficient solution-processed OLEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(3): 1127-1135.
- [14] JAYAKUMAR J, WU T L, HUANG M J, *et al.* Pyridine-carbonitrile-carbazole-based delayed fluorescence materials with highly congested structures and excellent OLED performance [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(23): 21042-21048.
- [15] LI J F, CHEN W C, LIU H, *et al.* Double-twist pyridine-carbonitrile derivatives yielding excellent thermally activated delayed fluorescence emitters for high-performance OLEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(2): 602-606.
- [16] LIU H, LI J F, CHEN W C, *et al.* Modulating the acceptor structure of dicyanopyridine based TADF emitters: nearly 30% external quantum efficiency and suppression on efficiency roll-off in OLED [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 401: 126107.
- [17] XIANG S P, LV X L, SUN S Q, *et al.* To improve the efficiency of thermally activated delayed fluorescence OLEDs by controlling the horizontal orientation through optimizing stereoscopic and linear structures of indolocarbazole isomers [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(21): 5812-5820.
- [18] XIE W T, LI B B, CAI X Y, *et al.* Thiophene disubstituted benzothiadiazole derivatives: an effective planarization strategy

- toward deep-red to near-infrared (NIR) organic light-emitting diodes [J]. *Front. Chem.*, 2019, 7: 276.
- [19] ZHU J J, LIU G H, LIAN X, *et al.* Benzothiadiazole based “hot exciton” materials for red electroluminescence with the maximum external quantum efficiency approaching 10% [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(22): 8684-8693.
- [20] TANG X H, LI X L, LIU H C, *et al.* Efficient near-infrared emission based on donor-acceptor molecular architecture: the role of ancillary acceptor of cyanophenyl [J]. *Dyes Pigm.*, 2018, 149: 430-436.
- [21] LIU J J, LI Z Y, HU T P, *et al.* Experimental evidence for “Hot Exciton” thermally activated delayed fluorescence emitters [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(4): 1801190.
- [22] 贾钧森, 王飞, 赵波, 等. D- π -A- π -D 型小分子红光材料的制备及其性能 [J]. *发光学报*, 2020, 41(1): 9-15.
- JIA J S, WANG F, ZHAO B, *et al.* Design, synthesis and properties of D- π -A- π -D type organic red light luminogens [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(1): 9-15. (in Chinese)
- [23] QUINTON C, ALAIN-RIZZO V, DUMAS-VERDES C, *et al.* Redox-controlled fluorescence modulation (electrofluorochromism) in triphenylamine derivatives [J]. *RSC Adv.*, 2014, 4(65): 34332-34342.
- [24] CHEN Y Z, WEI X F, LI Z Y, *et al.* n-Doping-induced efficient electron-injection for high efficiency inverted organic light-emitting diodes based on thermally activated delayed fluorescence emitter [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(33): 8400-8407.
- [25] YU Y, XING H, ZHOU Z C, *et al.* How do molecular interactions affect fluorescence behavior of AIEgens in solution and aggregate states? [J]. *Sci. China Chem.*, 2022, 65(1): 135-144.



祝杰记(1987-),男,江西鹰潭人,博士,讲师,2020年于汕头大学获得博士学位,主要从事有机光电材料的合成研究。

E-mail: jiejizhu@hstc.edu.cn



佟庆笑(1974-),男,山东济宁人,博士,教授,2004年于中国科学院理化技术研究所获得博士学位,主要从事有机光电材料、有机光催化研究。

E-mail: qxtong@stu.edu.cn