

文章编号: 1000-7032(2024)12-1913-09

基于邻苯二甲酰亚胺受体热活化延迟荧光发射体的异构体效应

冯全友*, 操越, 韩秋虎, 常永正*, 虞梦娜,

谭克升, 徐曼*, 解令海

(南京邮电大学 化学与生命科学学院, 有机电子与信息显示国家重点实验室,
信息材料与纳米技术研究院, 江苏 南京 210023)

摘要: 设计合成了3-CzAIAAd和3-DPFCzAIAAd两种新型热活化延迟荧光(TADF)发射体, 并与其异构体4-CzAIAAd和4-DPFCzAIAAd进行了对比研究。唑啉单元的取代位置显著影响着发射体的光物理性质和发光器件性能。同4号位取代的化合物相比, 在3号位取代的相应的发射体表现出较高的三线态能级、较小的 ΔE_{ST} 和荧光量子效率以及相对红移的发光光谱。基于3-DPFCzAIAAd的器件展现出20.8%的最大外量子效率、57.1 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 的最大电流效率和长达260 h的半寿命@500 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$, 而4-DPFCzAIAAd对应的发光器件虽然表现出28.2%的最大外量子效率, 但半寿命@500 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 缩短为178 h, 效率滚降更大, 达到77%。

关键词: 热活化延迟荧光; 发射体; 邻苯二甲酰亚胺; 异构体

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240233

Isomeric Effects in Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters with Phthalimide Acceptors

FENG Quanyou*, CAO Yue, HAN Qiuhu, CHANG Yongzheng*, YU Mengna,

TAN Kesheng, XU Man*, XIE Linghai

(State Key Laboratory of Organic Electronics and Information Displays, Institute of Advanced Materials (IAM), School of
Chemistry and Life Sciences, Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210023, China)

* Corresponding Authors, E-mail: iamqyfeng@njupt.edu.cn; iamyzhang@njupt.edu.cn; iammxu@njupt.edu.cn

Abstract: We designed and synthesized two novel thermally activated delayed fluorescence emitters, 3-CzAIAAd and 3-DPFCzAIAAd, and performed a comparative analysis with their isomeric counterparts, 4-CzAIAAd and 4-DPFCzAIAAd. The substitution position of the carbazole unit plays a critical role in modulating the photophysical properties of the emitters and the device performance of organic light-emitting diodes. Emitters with carbazole units substituted at the 3-position of phthalimide group exhibited higher triplet energy levels, smaller singlet-triplet energy gaps, lower photoluminescence quantum yields, and more red-shifted emission spectra. Devices incorporating 3-DPFCzAIAAd achieved a maximum external quantum efficiency of 20.8%, a peak current efficiency of 57.1 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$, and an operational half-lifetime of 260 h under an initial luminescence of 500 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$. Conversely, while devices based on 4-DPFCzAIAAd exhibited a higher peak EQE of 28.2%, they experienced a shorter operational lifetime of 178 h under an initial luminescence of 500 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ and more pronounced efficiency roll-off of up to 77%.

Key words: thermally activated delayed fluorescence; emitter; phthalimide; isomer

收稿日期: 2024-09-27; 修订日期: 2024-10-11

基金项目: 国家自然科学基金(22375100)

Supported by National Natural Science Foundation of China(22375100)

1 引 言

自 1987 年 Tang 和 VanSlyke 等首次报道有机发光二极管(OLEDs)以来^[1], OLEDs 凭借低成本、轻便、低能耗、高色纯度、快速响应以及易于实现柔性显示等优势,受到了业界和学术界的广泛关注^[2-7]。然而,蓝光 OLED 的器件稳定性或效率问题仍然是制约其广泛应用的主要技术瓶颈。2012 年, Adachi 等提出的第三代 OLED 发光材料——纯有机热活化延迟荧光(TADF)材料,为该难题提供了潜在解决方案^[8]。TADF 材料具有较小的单线态与三线态能级差(ΔE_{ST}),使得三线态激子能够通过环境热活化上转换至单线态并发出延迟荧光。这种机制理论上可以实现 100% 的激子利用率,从而显著提升 OLED 器件的外量子效率(EQE)。

近年来,基于电子给体-电子受体,即 D-A 型蓝光 TADF 发射体的分子设计取得了系列重要进展^[9-12]。其中,取代基策略被证明是一种行之有效的设计方法^[13]。通过引入不同的取代基,如甲基、叔丁基、苯基等,可以有效调节分子的单线态-三线态能级差、前线轨道分布、聚集态结构、电致发光颜色及其性能^[14]。2020 年,本课题组提出了简单高效、普适性强的 TADF 发射体傅克芳甲基化策略^[15]。相比没有芳甲基修饰的 Cz-TRZ 分子, DPFCz-TRZ 具有更强的电化学稳定性和热稳定性;并且基于 DPFCz-TRZ 的深蓝光灯器件在保持良好色纯度的同时,效率和稳定性都得到了显著提升,其 CIE 色坐标为(0.15, 0.10),最大外量子效率(EQE_{max})达 15.5%,起始亮度为 500 cd·m⁻²的器件半寿命(LT50@500 cd·m⁻²)达 78 h。

此外,位置异构等异构体工程也常被用于设计开发高性能电致发光材料^[16-20]。由于电子给体或受体取代位置的不同,异构体之间的分子构型、能级结构、聚集态结构等物化性质可能会有较大的差异,从而显著影响电致发光性能和器件寿命^[21-22]。例如, Lee 等通过改变给体的取代位置实现了对蓝光 TADF 发射体二面角的调节,进而调控了发射体电荷转移态的强度、 ΔE_{ST} 和反系间窜越速率^[23]。Tang 等通过将三苯胺引入吡啶[2', 3': 5, 6]吡啶诺[2, 3-f][1, 10]的不同取代位置,即邻位和间位,获得一对光电特性截然不同的红光 TADF 发射体^[24]。与间位取代异构体相比,邻位取代的异构体 oTPA-PPP 表现出约 2.4 倍的辐射衰减速率和 1.9 倍的光致发光量子产率(PLQY), 以及

2.4 倍的最大器件外量子效率(19.2%)。尽管目前基于 D-A 型蓝光 TADF 材料在器件效率上取得了较大进展^[25-27],但是对应器件寿命研究仍有待深入,因此进一步研究异构体工程对于蓝光 TADF 发射体器件效率和寿命的影响依然十分必要。

前期,我们开发了以茚基功能化咪唑为电子给体、邻苯二甲酸亚胺为电子受体的蓝光材料,其最大外量子效率(EQE_{max})为 28.2%,在初始亮度为 500 cd·m⁻²时,LT50(至初始亮度 50%的时间)长达 178 h^[28]。本工作通过异构体工程,改变了电子给体的取代基位置,设计合成了两对同分异构体即 3-CzAIAAd、4-CzAIAAd 和 3-DPFCzAIAAd、4-DPFCzAIAAd。研究结果表明,咪唑单元的取代位置会显著影响异构体的光物理性质,同时进一步证明了芳基茚可以显著提高发光器件效率和寿命。基于 3-CzAIAAd 和 3-DPFCzAIAAd 的器件呈现蓝绿光发射, EQE_{max} 分别为 12.6% 和 20.8%, 器件寿命 LT50 分别为 49 h 和 260 h, 两者器件稳定性均优于其异构体。

2 实 验

2.1 原料

实验中用到的主要原料有:茚酮、3-溴邻苯二甲酸酐、金刚烷胺、咪唑、二苯甲酮、碳酸钾、三氯化硼乙醚、溴苯、甲苯、二氯甲烷、碘化亚铜、磷酸钾和冰醋酸。

2.2 化合物合成

4-CzAIAAd 和 4-DPFCzAIAAd 根据已报道文献的方法合成^[28], 3-CzAIAAd 和 3-DPFCzAIAAd 的合成路线如图 1 所示。

3-CIAIAAd 的合成:将 3-氯邻苯二甲酸酐(5.00 g, 27.47 mmol, 1.0 当量)和金刚烷胺(4.977 0 g, 32.96 mmol, 1.2 当量)加入到 50 mL 反应瓶中,并在氮气条件下,注入乙酸(15 mL),加热至回流 12 h。将反应混合物冷却至室温,并加入少量的水,有白色沉淀。从悬浊液中抽滤出沉淀物,无需进一步纯化即可获得白色粉末状的产物,3-氯-金刚烷基邻苯二甲酰亚胺(3-BrAIAAd) 8.31 g,产率为 96%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.70~7.64 (m, 1H), 7.59 (s, 1H), 7.58 (s, 1H), 2.51 (s, 6H), 2.17 (s, 3H), 1.82~1.67 (m, 6H)。HR-MS (APCI): m/z calcd for C₁₈H₁₉ClNO₂ [M+H]⁺ 316.110 4, found 316.109 7。

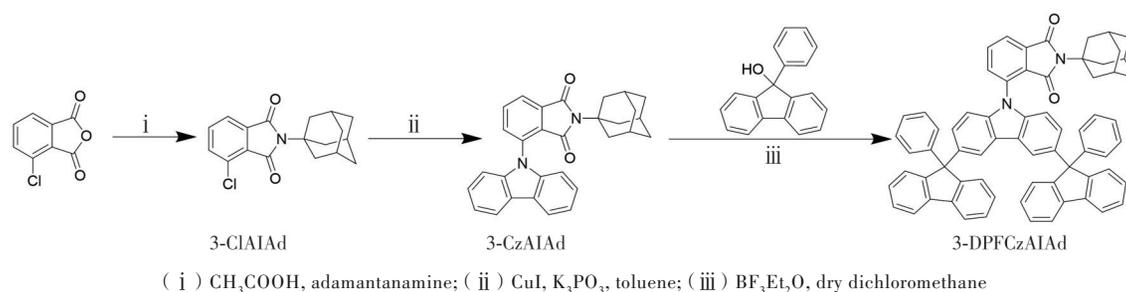


图 1 3-CzAlAd 和 3-DPFCzAlAd 的合成路线

Fig. 1 Synthesis routes of 3-CzAlAd and 3-DPFCzAlAd

3-CzAlAd 的合成: 将 3-氯-金刚烷基邻苯二甲酰亚胺(3-ClAlAd) (1.00 g, 3.17 mmol, 1.0 当量)、咪唑(0.794 g, 4.76 mmol, 1.5 当量)、碘化亚铜(CuI , 0.03 g, 0.16 mmol, 0.05 当量)、 K_3PO_3 (1.68 g, 7.93 mmol, 2.5 当量)和(1R,2R)-*N,N'*-二甲基环己烷-1,2-二胺(0.45 g, 3.17 mmol, 1.0 当量)溶解在无水甲苯(10.0 mL)中并在 120°C 下搅拌 24 h。待反应完成后,冷却,加入水发生猝灭反应,反应液用二氯甲烷($3\times 50\text{ mL}$)萃取,无水硫酸钠干燥后过滤并使用旋蒸仪除去溶剂。残余固体通过快速柱色谱法纯化,用二氯甲烷(DCM)和石油醚(PE) ($V_{\text{PE}}:V_{\text{DCM}}=3:1$)作为洗脱剂,得到淡黄色固体状的 3-CzAlAd 0.57 g,产率为 40%。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.15 (d, $J=7.7\text{ Hz}$, 2H), 7.91 (dd, $J=7.3, 1.2\text{ Hz}$, 1H), 7.86 (t, $J=7.5\text{ Hz}$, 1H), 7.78 (dd, $J=7.7, 1.2\text{ Hz}$, 1H), 7.43~7.37 (m, 2H), 7.34~7.28 (m, 2H), 7.15 (d, $J=8.2\text{ Hz}$, 2H), 2.43 (d, $J=2.6\text{ Hz}$, 6H), 2.09 (s, 3H), 1.74~1.62 (m, 6H)。 $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ 167.82, 165.72, 139.61, 134.05, 133.58, 133.18, 132.65, 125.55, 124.87, 122.74, 121.02, 119.51, 108.89, 76.31, 75.99, 75.67, 59.76, 59.76, 52.41, 39.02, 35.06, 28.72。HR-MS (APCI): m/z calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_2$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 447.2073, found 447.2066。

3-DPFCzAlAd 的合成:将制备的化合物 3-CzAlAd(100 mg, 0.22 mmol, 1.0 当量)、9-苯基-苄基叔醇(PFOH) (289 mg, 1.12 mmol, 5.0 当量)、三氟化硼醚化物($\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$, 63 mg, 0.45 mmol, 2.0 当量)溶于无水二氯甲烷(200 mL)中,在室温(25°C)和氮气下搅拌 4 h。加水猝灭反应,有机层用二氯甲烷($3\times 50\text{ mL}$)萃取,然后经无水硫酸钠干燥,过滤并使用旋转蒸发仪浓缩溶剂。残余固体物通过快速柱色谱法(二氧化硅)纯化,用二氯

甲烷和石油醚($V_{\text{PE}}:V_{\text{DCM}}=2:1$)作为洗脱剂,得到黄色固体 3-DPFCzAlAd 196 mg,产率为 96%。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.83 (dd, $J=8.0, 1.2\text{ Hz}$, 3H), 7.76 (t, $J=8.3\text{ Hz}$, 5H), 7.62 (dd, $J=7.9, 0.9\text{ Hz}$, 1H), 7.47~7.40 (m, 4H), 7.397 31 (m, 4H), 7.26~7.16 (m, 14H), 7.12 (dd, $J=8.7, 1.8\text{ Hz}$, 2H), 6.91~6.86 (m, 2H), 2.41 (d, $J=2.6\text{ Hz}$, 6H), 2.09 (s, 3H), 1.75~1.62 (m, 6H)。MALDI-TOF-MS: m/z calcd for $\text{C}_{68}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_2$ [M] $^+$, 926.39; found, 926.51。

2.3 器件制备

器件制备采用低于 $1\times 10^{-2}\text{ Pa}$ 压力下的真空蒸镀法,在 $15\ \Omega/\text{square}$ 的薄层 ITO 玻璃基板上进行有机物和金属等气相分子沉积,由此可获得有效面积为 4 mm^2 的 OLED 器件。在制备器件之前,先用清洁液清洗 ITO 玻璃基片,然后分别用超纯水和乙醇中各超声 15 min,随后氮气吹干 ITO 玻璃基片并在 UV- O_3 照射 10 min 以上。依次以 $0.05\sim 0.1\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ 的初始蒸发速率将有机物蒸发到 ITO 玻璃基片上来制备器件,分别以 $0.01\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $0.5\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ 的初始蒸发速率蒸镀 LiF 和 Al。

3 结果与讨论

3.1 理论计算

为了更好地对比四种 TADF 分子的分子轨道分布情况,我们采用 Gaussian 09 软件包中的 B3LYP/6-31G* 密度泛函理论方法计算研究 3-CzAlAd 和 3-DPFCzAlAd 的电子云几何分布情况,相关数据收集在表 S1。如图 2 所示,优化后的 TADF 分子的几何构型是明显扭曲的。相对于 4 号取代位置,3-CzAlAd 和 3-DPFCzAlAd 的给体单元 Cz 和受体单元之间的二面角较大,分别为 63.2° 和 60.0° 。根据四种 TADF 分子的 HOMO 和 LUMO 分布情况,对比发现 HOMO 主要分布在咪唑基团上,其 LUMO 主要分布在邻苯二甲酰亚胺

上,这可以实现较小的 ΔE_{ST} 。在受体部分的苯环上,HOMO和LUMO之间存在着很小区域重叠,这表明四种TADF分子可能具有高的发光效率和高的辐射衰减速率(k_r)。一方面,发光分子的HOMO和LUMO能级高度分离有助于减小 ΔE_{ST} 和提高反系间窜越速率(k_{RISC}),但也会降低辐射速率(k_r)。另一方面,通过分子内电子给体、电子受体基团的

密集连接,提高基态电子波函数重叠,可以增加 S_1 态到基态的辐射衰变速率,提升PLQY。因此平衡发光分子的优异TADF特性和高发光效率和辐射衰减速率,精细调控其HOMO和LUMO重叠程度是关键之一^[29]。对于3-CzAIAAd和3-DPFCzAIAAd理论计算出的 ΔE_{ST} 分别为0.11 eV和0.12 eV,较小的 ΔE_{ST} 可以有效实现RISC过程和TADF特性。

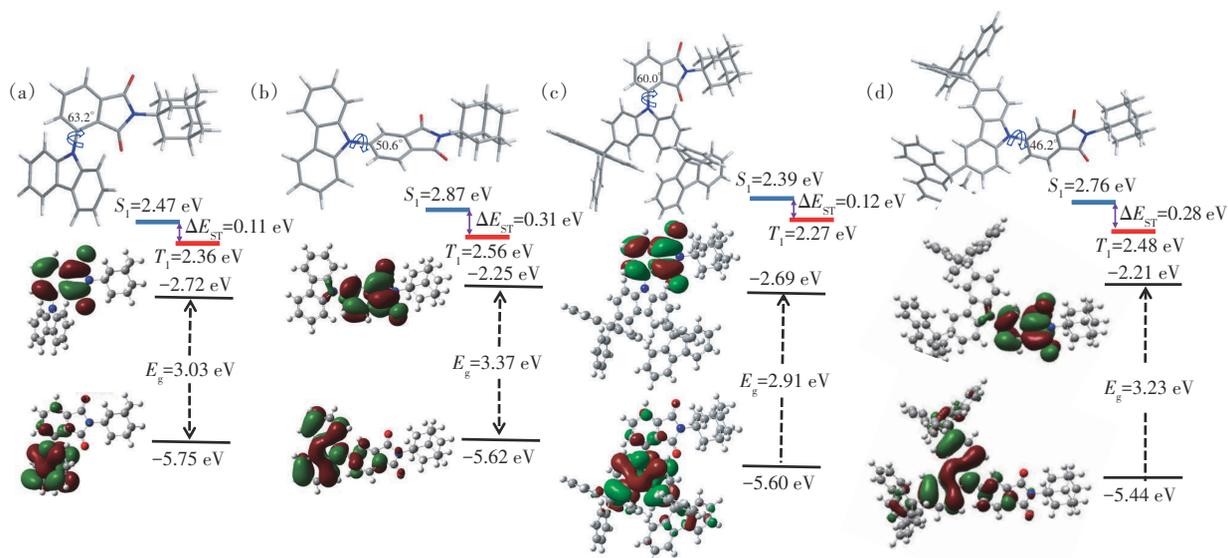


图 2 4个异构体分子的前线轨道分布以及理论计算的能级数值:(a)3-CzAIAAd,(b)4-CzAIAAd,(c)3-DPFCzAIAAd,(d)4-DPFCzAIAAd

Fig. 2 Frontier molecular orbital distributions with calculated energy levels for 3-CzAIAAd (a), 4-CzAIAAd (b), 3-DPFCzAIAAd (c) and 4-DPFCzAIAAd (d)

3.2 化合物合成与表征

如图1所示,3-CzAIAAd和3-DPFCzAIAAd通过商业化3-氯邻苯二甲酸酐经过两步或三步,即酰基化、乌尔曼反应和傅克反应,可高效制备得到。3-CzAIAAd和3-DPFCzAIAAd及其中间体通过核磁共振谱、碳谱和质谱确认(图S1~4)。TADF发射体的热稳定性对OLED器件的工作稳定性至关重要。因此,我们通过热重分析(TGA)和差热扫描测试(DSC),探究3号取代位的TADF分子的热稳定性,如图S7所示。3-CzAIAAd和3-DPFCzAIAAd的热分解温度(T_d)分别为329 °C和494 °C。3-CzAIAAd的熔融温度(T_m)为249 °C,同时没有明显的玻璃化转变温度(T_g);3-DPFCzAIAAd没有明显的 T_m ,但有明显的 T_g (157 °C)。由此可以看出,两对异构体分子均表现出优异的热稳定性。相比于4号取代位置,3号取代位置的TADF分子的热稳定性较4号取代异构体的稍差。此外,9-苯基芴的引入对发射体热稳定性的提升效果显著。

3.3 光物理性质

图3(a)展示了四种TADF分子在稀甲苯($10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)中的紫外-可见吸收(UV-Vis)光谱和荧光发射(PL)光谱,相关数据收集在表S2中。这些分子展现出了相似的吸收特性,尤其是在350 nm以下的强能量吸收带,这主要归因于共轭芳香族部分的 $\pi-\pi^*$ 吸收。而在350~425 nm区间的较弱的吸收带,则是由于咪唑基团和邻苯二甲酰亚胺基团之间存在的分子内电荷转移(ICT)效应所致。通过吸收光谱计算,我们得到了这四种分子的光学带隙(E_g),并将其记录在表S2中。结果显示,3号位取代的发射体展现出更小的 E_g ,这是因为3号位取代时咪唑能与邻苯二甲酰亚胺形成更强的ICT效应,致使光谱发生红移。在ICT吸收激发光后,这些分子在室温下的PL光谱峰值也被记录在表S2中。3-CzAIAAd的PL光谱相较于4-CzAIAAd红移了16 nm,属于天蓝光发射;而3-DPFCzAIAAd相较于4-DPFCzAIAAd红移了23 nm,属于蓝绿光发射。四种TADF分子的薄膜采用质量分

数 30% 的 TADF 分子掺杂于二[2-((氧代)二苯基膦基)苯基]醚(DPEPO)主体材料中,并以 $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 CHCl_3 溶液通过旋涂的方式制备。其薄膜 UV-PL 光谱如图 3(b) 所示,可以发现,3 号位相对于 4 号位的薄膜 PL 光谱整体红移了 11 nm。此外,从溶液和薄膜的 PL 光谱可以看出,3 号位和 4 号位取代化合物聚集态的最大发射波长比溶液态分别红移了 8 nm 和 14 nm。苄基取代后,3-

DPFCzAIAd 的最大发射波长与 3-CzAIAd 几乎一致,4-DPFCzAIAD 的红移也有所降低,为 11 nm,表明苄基取代会影响发射体的聚集态结构,且不同化合物影响程度有所差异。另外,金刚烷取代基具有大的空间体积,能有效降低分子聚集,抑制聚集诱导荧光猝灭现象和发射光谱红移。最后,金刚烷取代基有利于提升分子的 LUMO 能级和三线态能级,从而有助于实现反系间窜越过程和蓝光发射^[30]。

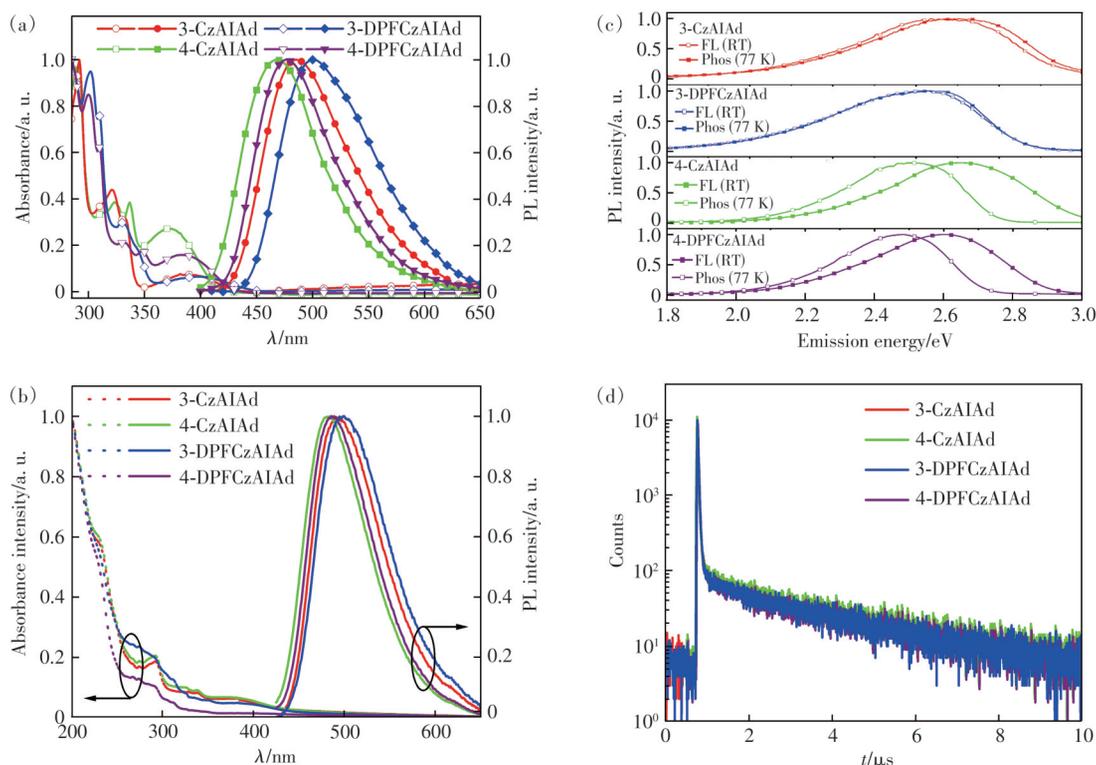


图 3 四种 TADF 发射体在甲苯溶液(约 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) (a) 和 30% 掺杂于 DPEPO 主体材料的薄膜 (b) 中的 UV-PL 光谱; (c) 掺杂薄膜的室温荧光和低温磷光光谱; (d) 延迟衰减曲线

Fig. 3 UV-PL spectra of the four TADF emitters in toluene solution (ca. $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) (a) and films doped with 30% in DPEPO host (b). (c) Room temperature fluorescence and low-temperature phosphorescence spectra. (d) Delayed decay curves of 3-CzAIAd, 3-DPFCzAIAd, 4-CzAIAd and 4-DPFCzAIAd in doped films

为了探究给体单元咔唑的取代位置对分子光物理和 TADF 特性的影响,我们在 298 K 和 77 K 的甲苯溶液中分别测得了 3-CzAIAd 和 3-DPFCzAIAd 的室温荧光和低温磷光光谱(图 3(c))。通过这些光谱数据,计算得到了最低单线态(S_1)能量、最低三线态(T_1)能量以及 ΔE_{ST} 值(表 S2)。值得注意的是,与 4 号取代位置的化合物相比,3 号位的 T_1 能级更高、 ΔE_{ST} 相对更小,这与它们更大的扭转角是一致的。图 3(d) 展示了 3-CzAIAd 和 3-DPFCzAIAd 室温下 30% 掺杂于 DPEPO 主体材料的薄膜的瞬态和延迟荧光寿命衰减曲线。从图中可以清晰地看到,两种 3 号位的邻苯二甲酰亚胺

基 TADF 分子均表现出明显的室温 TADF 特性。同时,这两种分子表现出较高的荧光量子效率 (PLQY),分别为 75.7% 和 80.5%。其原因可能是苄基取代后分子的聚集态结构发生变化,即苄基在一定程度上抑制了分子的聚集从而降低了由浓度造成的荧光猝灭。类似的现象同样存在于 4 号取代位置的化合物。此外,相较于 4 号取代位置,3 号取代位置的 PLQY 略低,这与 3 号取代发射体较大扭转角和较小 HOMO 与 LUMO 重叠有关。这也从侧面证明了取代基策略包括取代基团和取代位点会影响发射体的分子构型和聚集态结构。

为了充分理解四种分子的光致发光物理过

程,我们通过 PL 荧光寿命曲线计算得出瞬时 (Φ_{PF})和延迟 (Φ_{DF})TADF 分量,其数值均记录在表 S3 中。较小的 ΔE_{ST} 将有效确保在四种分子的掺杂薄膜中从 T_1 激子到 S_1 态的高效上转换。相对于 3 号取代位置,4 号取代位置的 TADF 分子展示出更大的辐射衰减速率(k_r)和系间窜越速率(k_{ISC})。同时,四类发射体具有相当的高反系间窜越速率(k_{RISC}),为 $1.6 \times 10^6 \sim 1.9 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 。

3.4 电化学性质

接着通过循环伏安法(CV)研究了 3-CzAIAd 和 3-DPFCzAIAd 的电化学性质,如图 S8 所示。由 CV 图中的两种化合物第一圈的氧化电势计算出各自 HOMO 能级(E_{HOMO}),并由 $E_{LUMO} = E_{HOMO} - E_g$ 公式计算出 LUMO 能级,所有数值记录在表 S2 中。与 3-CzAIAd 相比,引入苄基的 3-DPFCzAIAd 的电化学稳定性有了明显的提高。而与 4 号取代位置相比,3 号取代位的氧化电位有所降低,这与 3 号取代异构体更大的 π 共轭和电荷离域是相关的。另外,从多圈的电化学扫描测试可以看出,不论是 3 号位和 4 号位取代异构体,苄基功能化的发射体电化学稳定性得到了显著增强,这将有利于提升器件稳定性。

3.5 器件性能

参照前期工作^[27],我们选用了相同的掺杂浓度(30%)和器件结构(图 4),用于对比 3 号位和 4 号位取代异构体的器件性能。如图 5 和表 1 所

示,相比于 4-CzAIAd,3-CzAIAd 的器件启亮电压较低,为 4 V,这说明在相同条件下,3-CzAIAd 的器件中电子和空穴的注入与传输所要克服的能垒明显较小。3-CzAIAd 的器件的最大亮度超过了 $10\,000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$,而 4-CzAIAd 的器件最大亮度明显小于 $10\,000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 。器件效率方面,3-CzAIAd 的器件的 EQE_{max} 为 12.6%, CE_{max} 为 $32.6 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$,相比于 4-CzAIAd 的器件效率提升显著,这归因于 3-CzAIAd 较小的 ΔE_{ST} 和较大的反系间窜越速率。经过苄基功能化后,发射体 3-DPFCzAIAd 对应器件 EQE_{max} 达 20.8%, CE_{max} 为 $57.1 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$,器件性能显著优于 3-CzAIAd,但低于 4-DPFCzAIAd。尽管如此,如图 5(b)~(c)所示,3-CzAIAd 和 3-DPFCzAIAd 对应器件的稳定性更加优异,表现出更低的效率滚降和更长的器件寿命。在初始亮度为 $500 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 条件下,3-CzAIAd 和 3-DPFCzAIAd 的 LT50 分别为 49 h 和 260 h,均显著优于其对应异构体。此外,我们测试了不同工作电压下的电致发光光谱(图 S9)。从图中同样可以看出,3-CzAIAd 和 3-DPFCzAIAd 对应器件的光谱稳定性更强。如图 5(d)所示,与 4 号位异构体相比,3-CzAIAd 和 3-DPFCzAIAd 的器件电致发光光谱分别红移了 22 nm 和 16 nm,两者均属于蓝绿光发射。另外,从图 5 和表 1 可以看出,不论是 3 号位和 4 号位取代异构体,苄基功能化后其器件效率和工作寿命都有显著提升,再次证实了芳甲基化策略的普适性。

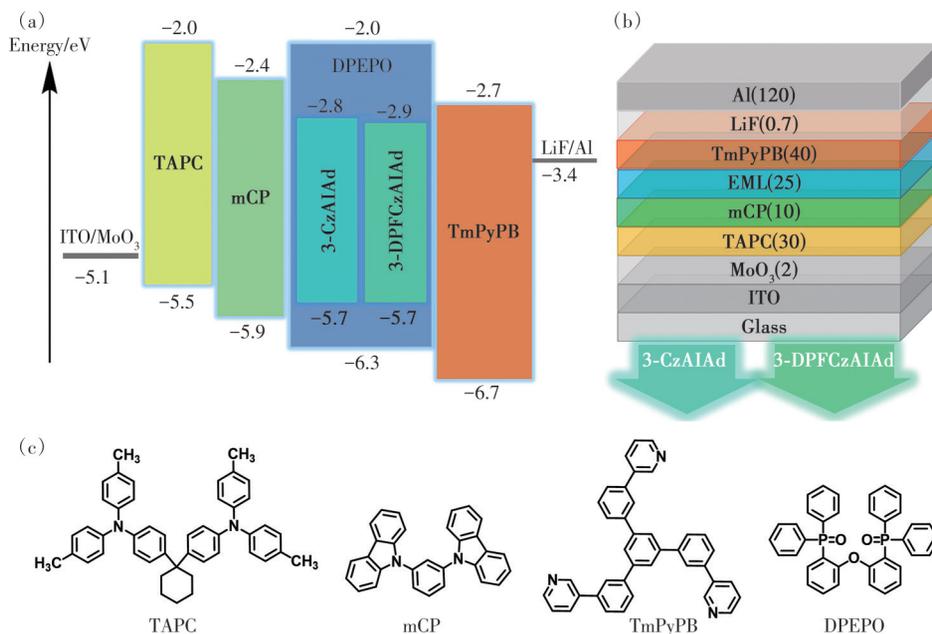


图 4 (a) 器件能级图; (b) 器件结构图; (c) 器件所使用的各功能层材料的化学结构式

Fig. 4 (a) Energy level diagram. (b) Device structure diagram. (c) Chemical structural formula of the materials used in each functional layer of the device

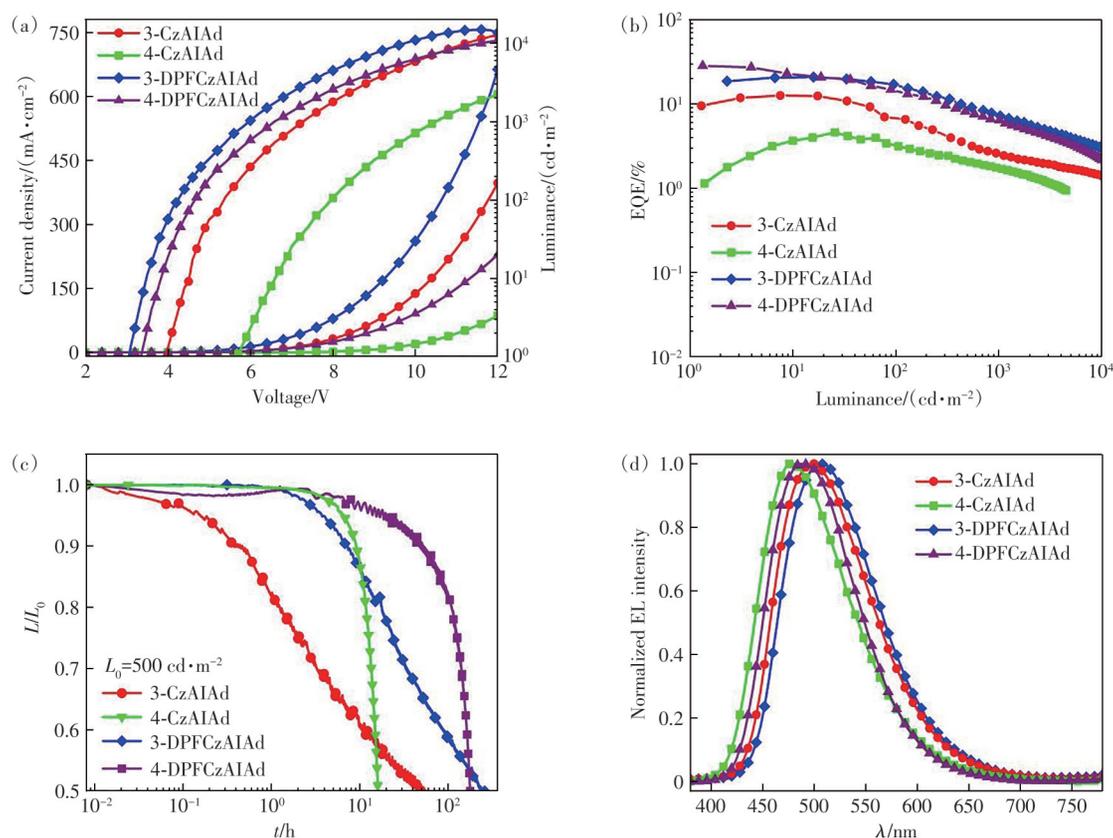


图 5 电致发光器件性能。(a) 电流密度-电压-亮度曲线; (b) 外量子效率-亮度曲线; (c) 器件寿命曲线; (d) 电致发光光谱
Fig. 5 EL performance of devices. (a) Current density and luminance *versus* driving voltage curves. (b) EQE *versus* luminance curves. (c) Device lifetime curves. (d) EL spectra

表 1 电致发光器件性能汇总

Tab. 1 Summary of the device performance

Dopant	V_{on}^a/V	λ_{EL}^b/nm	CIE (x, y) ^b	CE ^c / ($cd \cdot A^{-1}$)	PE ^c / ($lm \cdot W^{-1}$)	EQE ^c /%	LT50 ^d /h
3-CzAIAAd	4.0	500	(0.24, 0.42)	32.6/17.5/6.7/3.5	23.2/9.9/2.9/1.0	12.6/6.5/2.4/1.4	49
4-CzAIAAd	5.8	478	(0.20, 0.31)	9.0/6.1/3.4/—	4.0/2.4/1.0/—	4.6/3.1/1.7/—	16
3-DPFCzAIAAd	3.1	504	(0.26, 0.47)	57.1/46.8/19.7/8.1	51.8/35.0/10.3/2.6	20.8/17.1/7.2/2.9	260
4-DPFCzAIAAd	3.4	488	(0.20, 0.35)	67.1/34.8/15.3/5.1	62.0/22.6/7.1/1.4	28.2/15.0/6.4/2.2	178

^a亮度为 1 $cd \cdot m^{-2}$ 时的开启电压; ^b在电压 10 V 下的 EL 发射峰波长、CIE 坐标; ^c 电流效率、功率效率和 EQE 依次为最大值、100 $cd \cdot m^{-2}$ 、1 000 $cd \cdot m^{-2}$ 和 10 000 $cd \cdot m^{-2}$ 情况下的数值; ^dLT50 是起始亮度为 500 $cd \cdot m^{-2}$ 条件下器件的半寿命。

4 结 论

本工作设计合成了两种新型 TADF 发射体 3-CzAIAAd 和 3-DPFCzAIAAd, 并与其位置异构体 4-CzAIAAd 和 4-DPFCzAIAAd 进行了对比研究。结果表明, 咪唑单元的取代位置对分子的光物理性质、电化学性质和器件性能有显著影响。与 4 号位取代的异构体, 发射体 3-CzAIAAd 和 3-DPFCzAIAAd 具有更大的 π 共轭效应和电荷离域特性, 呈现出更为红移的荧光光谱和电致发光光谱, 且拥有更小

的 ΔE_{ST} 和相对较小的 PLQY。同时, 3 号位取代的发射体展现出更优异的器件稳定性, 表现为更低的效率滚降和更长的器件寿命。基于 3-DPFCzAIAAd 的器件展现出 20.8% 的 EQE_{max} 和 57.1 $cd \cdot A^{-1}$ 的 CE_{max}。此外, 该工作也进一步证实了 TADF 发射体茚基功能化的普适性。

本文补充文件和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.20240233>

参 考 文 献:

- [1] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51(12): 913-915.
- [2] BURROUGHS J H, BRADLEY D D C, BROWN A R, *et al.* Light-emitting diodes based on conjugated polymers [J]. *Nature*, 1990, 347(6293): 539-541.
- [3] ZHAO C X, LIU J N, LI B Q, *et al.* Multiscale construction of bifunctional electrocatalysts for long-lifespan rechargeable zinc-air batteries [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(36): 2003619.
- [4] 边洋爽, 刘凯, 郭云龙, 等. 功能性可拉伸有机电子器件的研究进展 [J]. *化学学报*, 2020, 78(9): 848-864.
BIAN Y S, LIU K, GUO Y L, *et al.* Research progress in functional stretchable organic electronic devices [J]. *Acta Chim. Sinica*, 2020, 78(9): 848-864. (in Chinese)
- [5] BURROWS P E, GU G, BULOVIC V, *et al.* Achieving full-color organic light-emitting devices for lightweight, flat-panel displays [J]. *IEEE Trans. Electron Devices*, 1997, 44(8): 1188-1203.
- [6] 孙静, 樊志杰, 杜纪宽, 等. 一种 Y 型延迟荧光分子及其蓝光和绿光 OLED 应用 [J]. *发光学报*, 2024, 45(1): 78-85.
SUN J, FAN Z J, DU J K, *et al.* A Y-type delayed fluorescence emitter for blue and green OLEDs [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(1): 78-85. (in Chinese)
- [7] 赵祥华, 王莉敏, 马晓, 等. 吩噻嗪功能化的螺-9,9'-氧杂蒽芴的设计、合成及其光电性质与分子结构间的相互关系研究 [J]. *发光学报*, 2019, 40(1): 45-51.
ZHAO X H, WANG L M, MA X, *et al.* Design and synthesis of phenothiazine function-alized spiro (fluorene-9,9'-xanthene) for understanding structure-property relationships in photoelectrical properties [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(1): 45-51. (in Chinese)
- [8] UOYAMA H, GOUSHI K, SHIZU K, *et al.* Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence [J]. *Nature*, 2012, 492(7428): 234-238.
- [9] ZHANG T T, XIAO Y X, WANG H L, *et al.* Highly twisted thermally activated delayed fluorescence (TADF) molecules and their applications in organic light-emitting diodes (OLEDs) [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(39): e202301896.
- [10] SHI Y Z, WU H, WANG K, *et al.* Recent progress in thermally activated delayed fluorescence emitters for nondoped organic light-emitting diodes [J]. *Chem. Sci.*, 2022, 13(13): 3625-3651.
- [11] ZHAO X H, DUAN C B, MA X, *et al.* The coordinated tuning optical, electrical and thermal properties of spiro-configured phenyl acridophosphine oxide and sulfide for host materials [J]. *Org. Electron.*, 2021, 95: 106193.
- [12] 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.
- [13] 周涛, 钱越, 王宏健, 等. 热活化延迟荧光蓝光小分子取代基效应的研究进展 [J]. *化学学报*, 2021, 79(5): 557-574.
ZHOU T, QIAN Y, WANG H J, *et al.* Recent advances in substituent effects of blue thermally activated delayed fluorescence small molecules [J]. *Acta Chim. Sinica*, 2021, 79(5): 557-574. (in Chinese)
- [14] KIM J U, PARK I S, CHAN C Y, *et al.* Nanosecond-time-scale delayed fluorescence molecule for deep-blue OLEDs with small efficiency rolloff [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 1765.
- [15] FENG Q Y, TAN K S, ZHENG X J, *et al.* Simultaneous and significant improvements in efficiency and stability of deep-blue organic light emitting diodes through Friedel-Crafts arylmethylation of a fluorophore [J]. *ChemPhotoChem*, 2020, 4(5): 321-326.
- [16] WU K L, ZHANG T, ZHAN L S, *et al.* Tailoring optoelectronic properties of phenanthroline-based thermally activated delayed fluorescence emitters through isomer engineering [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2016, 4(10): 1558-1566.
- [17] ZHANG D D, SONG X Z, CAI M H, *et al.* Versatile indolocarbazole-isomer derivatives as highly emissive emitters and ideal hosts for thermally activated delayed fluorescent OLEDs with alleviated efficiency roll-off [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(7): 1705406.
- [18] SANTOS P L, WARD J S, DATA, P, *et al.* Engineering the singlet-triplet energy splitting in a TADF molecule [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(17): 3815-3824.

- [19] OLIVIER Y, MÓRAL M, MUCCIOLI L, *et al.* Dynamic nature of excited states of donor-acceptor TADF materials for OLEDs: how theory can reveal structure-property relationships [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(23): 5718-5729.
- [20] CHO Y J, JEON S K, LEE S S, *et al.* Donor interlocked molecular design for fluorescence-like narrow emission in deep blue thermally activated delayed fluorescent emitters [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(15): 5400-5405.
- [21] ETHERINGTON M K, FRANCELLO F, GIBSON J, *et al.* Regio- and conformational isomerization critical to design of efficient thermally-activated delayed fluorescence emitters [J]. *Nat. Commun.*, 2017, 8(1): 14987.
- [22] FENG Q Y, RAO J F, WANG H Y, *et al.* Isomer and substituent engineering of TADF emitters toward tunable room-temperature phosphorescence [J]. *Chem. Eng. J.*, 2023, 471: 144352.
- [23] OH C S, PEREIRA D D S, HAN S H, *et al.* Dihedral angle control of blue thermally activated delayed fluorescent emitters through donor substitution position for efficient reverse intersystem crossing [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(41): 35420-35429.
- [24] YUAN G, YANG Y Z, WANG D H, *et al.* Positional isomeric effect: a simple and feasible strategy for constructing efficient red TADF materials [J]. *Dyes Pigm.*, 2024, 224: 111981.
- [25] TANKELEVICIŪTĖ E, SAMUEL I D W, ZYSMAN-COLMAN E. The blue problem: OLED stability and degradation mechanisms [J]. *J. Phys. Chem. Lett.* 2024, 15(4): 1034-1047.
- [26] YANG X X, MU G, WENG K K, *et al.* Advances in high-efficiency blue OLED materials [J]. *Photonics*, 2024, 11(9): 864.
- [27] HUANG T Y, WANG Q, ZHANG H, *et al.* Delocalizing electron distribution in thermally activated delayed fluorophors for high-efficiency and long-lifetime blue electroluminescence [J]. *Nat. Mater.*, 2024, 23(11): 1523-1530.
- [28] FENG Q Y, ZHENG X J, WANG H J, *et al.* A 9-fluorenyl substitution strategy for aromatic-imide-based TADF emitters towards efficient and stable sky blue OLEDs with nearly 30% external quantum efficiency [J]. *Mater. Adv.*, 2021, 2(12): 4000-4008.
- [29] 谭继华, 霍延平, 蔡宁, 等. 电子给体-受体型热活化延迟荧光蓝光材料研究进展 [J]. *有机化学*, 2017, 37(10): 2457-2480.
TAN J H, HUO Y P, CAI N, *et al.* Progress on donor-acceptor type thermally activated delayed fluorescence based blue emitters [J]. *Chin. J. Org. Chem.*, 2017, 37(10): 2457-2480. (in Chinese)
- [30] WADA Y, KUBO S, KAJI H. Adamantyl substitution strategy for realizing solution-processable thermally stable deep-blue thermally activated delayed fluorescence materials [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(8): 1705641.



冯全友(1986-),男,江西九江人,博士,副教授,2014年于复旦大学获得博士学位,主要从事有机/聚合物宽带隙半导体材料的设计合成、性能调控及其光电子器件应用研究。
E-mail: iamqyfeng@njupt.edu.cn



徐曼(1989-),女,江苏徐州人,博士,讲师,2022年于南京邮电大学获得博士学位,主要从事有机蓝光半导体材料及光电器件应用研究。
E-mail: iammxu@njupt.edu.cn



常永正(1984-),男,安徽阜阳人,博士,高级实验师,2021年于南京邮电大学获得博士学位,主要从事有机半导体材料的设计合成及在光电器件中的应用研究。
E-mail: iamyzchang@njupt.edu.cn