

引文格式：

江如明, 刘昊, 徐静文, 等. 基于蒽醌的红色延迟荧光材料的设计合成及光电性质 [J]. 集成技术, 2023, 12(6): 1-13.

Jiang RM, Liu H, Xu JW, et al. Design, synthesis and optoelectronic properties of red delayed fluorescence materials based on anthraquinone [J]. Journal of Integration Technology, 2023, 12(6): 1-13.

基于蒽醌的红色延迟荧光材料的设计合成及光电性质

江如明¹ 刘昊¹ 徐静文¹ 赵祖金^{1*} 唐本忠^{1,2}

¹(华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室 广州 510640)

²(香港中文大学科学与工程学院 深圳 518172)

摘要 由于受到能隙定律的严重约束, 激发态的有机红光材料的非辐射衰减较大, 从而导致其荧光量子产率普遍较低。该文利用电子给/受体 (donor-acceptor, D-A) 之间不同的连接方式, 在有无苯环作为 π 桥的情况下合成了 AQ-2DPAC 和 AQ-2PDPAC 两种红光蒽醌材料。并系统地研究了上述两种材料的电子结构、热性能、光物理性能和电致发光性能, 以评估苯环作为 π 桥对材料发光性能的影响。两种蒽醌材料采取高度扭曲构造, 均具有优良的聚集诱导发光和延迟荧光特性。该研究表明, 就两种电荷转移发光材料而言, 苯环作为 π 桥的引入使 D-A 得到了更有效的分离, 并减小了最低单重态和三重态激发态之间的能级差, 提高了辐射复合速率, 从而提高荧光量子产率。因此, 荧光量子产率从 D-A 型分子 AQ-2DPAC 的 19% 显著提升至上 D- π -A 型分子 AQ-2PDPAC 的 52%。采用 AQ-2PDPAC 发光材料的有机发光二极管器件性能更为优异, 最大外量子效率为 13.7%, 最大亮度为 12 260 cd·m⁻²。

关键词 有机红光材料; 延迟荧光; 聚集诱导发光; 荧光量子产率; 蒽醌; 有机发光二极管

中图分类号 TG 156 文献标志码 A doi: 10.12146/j.issn.2095-3135.20221008001

Design, Synthesis and Optoelectronic Properties of Red Delayed Fluorescence Materials Based on Anthraquinone

JIANG Ruming¹ LIU Hao¹ XU Jingwen¹ ZHAO Zujin^{1*} TANG Benzong^{1,2}

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

²(School of Science and Engineering, The Chinese University of Hong Kong, Shenzhen 518172, China)

*Corresponding Author: mszjzhao@scut.edu.cn

Abstract Organic red luminogens are seriously bound by that of the energy gap law, giving rise to severe nonradiative decay of excited state and consequently low photoluminescence quantum yield (Φ_{PL}). Herein, two

收稿日期: 2022-10-08 修回日期: 2023-02-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(21788102); 广东省自然科学基金面上项目(2022A1515010315)

作者简介: 江如明, 博士研究生, 研究方向为有机光电分子的设计合成与应用; 刘昊, 博士研究生, 研究方向为有机发光二极管制备工艺; 徐静文, 博士, 研究方向为有机光电分子的设计合成与应用; 赵祖金(通讯作者), 教授, 研究方向为有机光电功能材料和器件, E-mail: mszjzhao@scut.edu.cn; 唐本忠, 教授, 研究方向为高分子合成方法论的探索、先进功能材料的开发以及聚集诱导发光现象的研究。

red anthraquinone-based luminogens, AQ-2DPAC and AQ-2PDPAC, are synthesized by using different linking modes between the electron donor and the electron acceptor (D-A) with or without the phenyl ring as π -bridge. Their electronic structures, thermal properties, photophysical properties, and electroluminescent properties are investigated systematically to assess the impact of the phenyl bridge on their photoluminescence properties. Both highly twisted luminogens exhibit obvious aggregation-induced emission and delayed fluorescence features, and the elongation of D-A separation distance via the introduction of phenyl bridge can simultaneously decrease singlet-triplet energy splitting, enhance fluorescence decay rate and consequently increase Φ_{PL} . Therefore, the Φ_{PL} of D- π -A-type AQ-2PDPAC (52%) is much larger than that of D-A-type AQ-2DPAC (19%). The organic light-emitting diode employing AQ-2PDPAC as emitter realizes a high maximum external quantum efficiency of 13.7%, and a maxima luminance of 12 260 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$.

Keywords organic red luminogens; delayed fluorescence; aggregation-induced emission; photoluminescence quantum yield; anthraquinone; organic light-emitting diodes

Funding This work is supported by National Natural Science Foundation of China (21788102), Natural Science Foundation of Guangdong Province (2022A1515010315)

1 前 言

有机发光二极管 (organic light-emitting diode, OLED) 因具有对比度高、自发光、结构轻薄、响应快速、色域广、可柔性化等优点而备受关注, 是目前最有前途的新一代显示和照明技术^[1-4]。目前, OLED 器件中使用的红光发光层主要是铱、铂配合物等贵金属基磷光材料。然而, 使用昂贵的磷光材料会使 OLED 显示的成本较高, 且这些发光寿命较长的磷光材料在高亮度下通常会有严重的效率滚降等问题^[5]。与磷光材料相比, 可替代的无贵金属的有机发光材料更加便宜、丰富, 但它们大多不能捕获三重态激子, 导致其理论的内量子效率只有 25%^[6]。除此之外, 当发射波长延伸到红光区域时, 根据能隙定律, 有机发光材料的内转换速率显著增加, 往往会导致荧光量子产率 (photoluminescence quantum yield, Φ_{PL}) 相对较低^[7-8]。对于光取出效率一般在 20%~30% 的底发射 OLED 器件而言, 其最大外量子效率 (maximum external quantum

efficiency, $\eta_{\text{ext,max}}$) 主要取决于内量子效率和 Φ_{PL} 。因此, 提高有机红光材料的内量子效率和 Φ_{PL} 是获得高效率 OLED 器件的关键。

近年来, 许多有机热活化延迟荧光 (thermally activated delayed fluorescence, TADF) 材料相继被研究者们开发出来。该类材料的最低单重激发态和最低三重激发态之间的能级差 (singlet-triplet energy splitting, ΔE_{ST}) 较小, 因此允许利用反向系间窜越 (reverse intersystem crossing, RISC) 过程一并收割单重激发态和三重激发态激子, 用于发射荧光, 理论上的内量子效率可达 100%^[9-10]。TADF 材料的设计策略通常是通过调控最高占据分子轨道 (the highest occupied molecular orbital, HOMO) 和最低未占据分子轨道 (the lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 的分离来降低 ΔE_{ST} , 实现 TADF 性能^[11]。因此, 大多数 TADF 材料是具有分子内电荷转移 (charge-transfer, CT) 特性的高度扭曲的给体/受体 (donor-acceptor, D-A) 型化合物^[12]。其中, D-A 型蓝、绿光 TADF 材料的 OLED 器件性能

已取得了较大进展, 器件的 $\eta_{\text{ext,max}}$ 甚至超过了 38%^[13-15]。相比之下, 基于红光 TADF 材料的 OLED 器件的发展却较落后。造成这一现象的因素包括多个方面。原则上, 为达到高的 Φ_{PL} , 辐射复合速率应高于内转换速率^[16]。然而, 对于红光 TADF 材料而言: 一方面, 电子给体和受体之间的强电子耦合通常会导致前沿分子轨道的空间重叠程度减小, 从而降低振子强度, 根据费米黄金规则可知, 辐射复合速率也会随之下降; 另一方面, 根据能隙定律可知, 内转换速率随波长的红移而增加, 因此, 辐射复合速率无法与内转换速率相抗衡, 成为影响其 Φ_{PL} 及器件性能的重要因素。

本研究以葱醌为电子受体, 9,9-二苯基-9,10-二氢吡啶为电子给体, 苯环为 π 桥, 策略性地合成了对称的 D- π -A 型发光材料, 命名为 AQ-2PDPAC。将葱醌和 9,9-二苯基-9,10-二氢吡啶直接连接在一起, 合成了 D-A 型发光材料, 命名为 AQ-2DPAC。AQ-2DPAC 和 AQ-2PDPAC 均表现出红光发射、良好的热稳定性、明显的聚集诱导发光 (aggregation-induced emission, AIE) 和 TADF 特性。通过引入 π 桥, D-A 之间的距离得到增大, 辐射复合速率增加, 进而掺杂膜的 Φ_{PL} 从 AQ-2DPAC 的 19% 提升至 AQ-2PDPAC 的 52%。以 D-A 型 AQ-2DPAC 为发光层制备的掺杂 OLED 器件的 $\eta_{\text{ext,max}}$ 为 4.9%, 电致发光性能较一般。基于 AQ-2PDPAC 的掺杂 OLED 器件的 $\eta_{\text{ext,max}}$ 为 13.7%, 高于 AQ-2DPAC 器件。

2 材料和方法

2.1 实验材料和实验设备

根据 He 等^[17]的方法合成了 10-(4-硼酸频哪醇酯苯基)-9,9-二苯基-9,10-二氢吡啶 (PDPAC-Bpin)。其他实验药品和试剂均为商业来源, 购买后直接使用, 未进一步纯化。所使用的实验设备 (型号, 厂家) 及条件: 核磁共振波

谱仪 (Bruker AM-500, 瑞士布鲁克), 内标为四甲基硅烷; 紫外分光光度计 (Lambda 750, 美国珀金埃尔默); 高分辨质谱 (GCT Premier CAB048, 美国 Waters); 荧光光谱仪 (Horiba Fluoromax-4, 日本 HORIBA); 绝对荧光量子产率光谱仪 (Hamamatsu C11347, 日本滨松), 激发波长为 365 nm; 瞬态荧光衰变光谱仪 (Hamamatsu C11367-11, 日本滨松), 激发波长为 340 nm, 探测波长为样品各自的光致发光发射波长; 热重分析仪 (TA-TGA Q5000, 德国耐驰), 升温速率为 20 °C·min⁻¹; 差示扫描量热仪 (DSC Q100, 德国耐驰), 升温速率为 10 °C·min⁻¹。理论计算均使用 Gaussian16 软件进行。

OLED 器件是用真空沉积系统 (方昇 FS-450) 真空镀膜仪制备的; OLED 器件的光谱由海洋光学 USB2000+ 光纤光谱仪采得, 电流密度-电压-亮度特性曲线和外量子效率由 PIN-25D 硅光二极管和双通道的 Keithley2614B 测试源表联用测得, 效率测试均在室温和大气环境下进行, 未进行任何封装等特殊处理。

2.2 合成与表征

AQ-2DPAC 和 AQ-2PDPAC 的合成路线如图 1 所示。

2.2.1 AQ-2DPAC 的合成与表征

将化合物 2,6-二溴葱醌 (0.73 g, 2 mmol)、9,9-二苯基-9,10-二氢吡啶 (1.47 g, 4.4 mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钨 (55.0 mg, 0.06 mmol)、四氟硼酸三叔丁基膦 (69.6 mg, 0.24 mmol)、叔丁醇钠 (0.58 g, 6 mmol) 和无水甲苯 (80 mL) 的混合物在氮气保护下加热回流 24 h。反应完成后, 将混合物冷却至室温, 倒入 50 mL 水中, 用二氯甲烷 (每次 100 mL) 提取 3 次。有机相收集浓缩后, 以石油醚/二氯甲烷 ($V(\text{石油醚}) : V(\text{二氯甲烷}) = 2 : 1$) 为洗脱剂, 通过硅胶柱纯化得到红色粉末 AQ-2DPAC (1.31 g, 产率 75%)。用氘代氯仿 (CDCl_3) 作溶剂时, 各组核磁峰

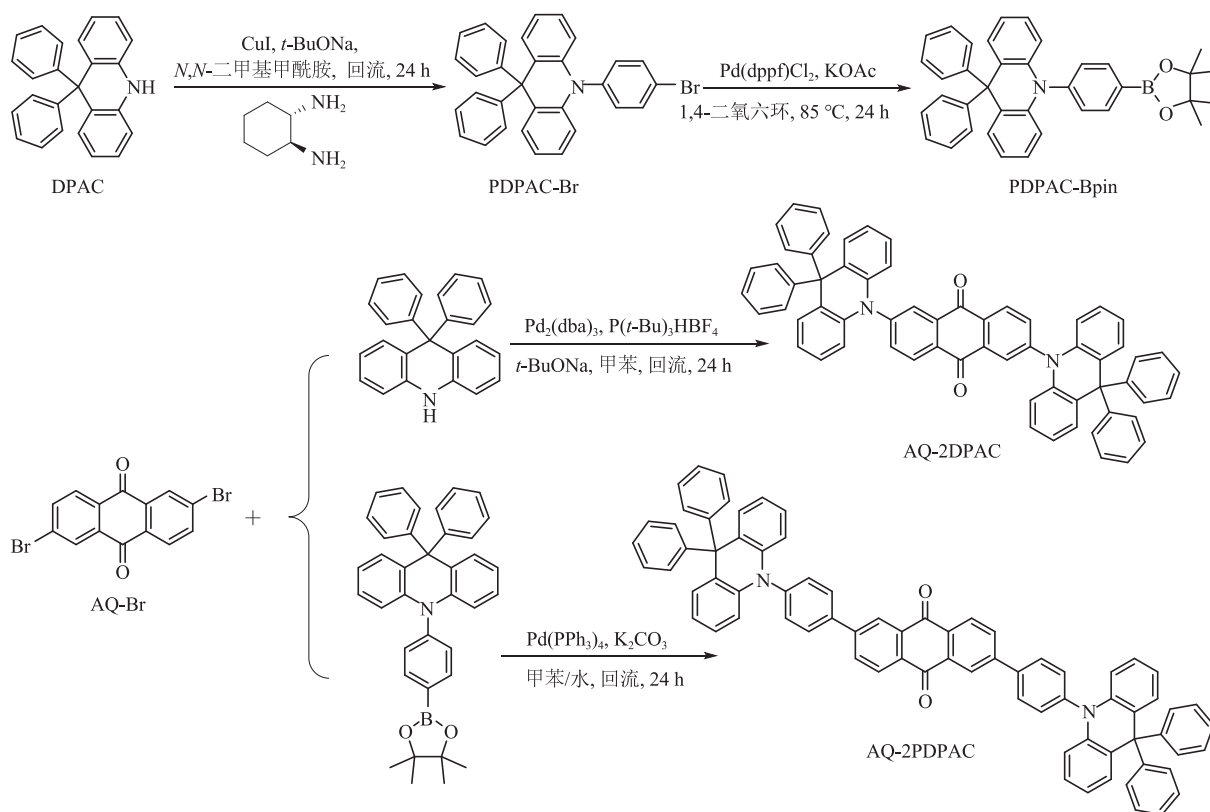


图1 AQ-2DPAC和AQ-2PDPAC的合成路线

Fig. 1 Synthetic routes of AQ-2DPAC and AQ-2PDPAC

的化学位移值(δ),多重态(s-单重峰、d-双重峰、m-多重峰),积分,耦合常数(J)分别为: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz) 8.28 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 8.04 (d, $J=2.3$ Hz, 2H), 7.34 (dd, $J=8.3, 2.2$ Hz, 2H), 7.27~7.19 (m, 12H), 7.17~7.12 (m, 4H), 7.03~6.93 (m, 16H), 6.70~6.68 (m, 4H)。 $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz) 181.65, 147.56, 145.52, 141.36, 135.43, 133.56, 132.90, 131.14, 130.36, 130.16, 129.78, 127.73, 126.99, 126.55, 125.91, 121.93, 116.67, 57.26。 $\text{C}_{64}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 的高分辨质谱(m/z)实验值为871.3323, 实验值为871.3319。

2.2.2 AQ-2PDPAC的合成与表征

将2,6-二溴蒽醌(0.37 g, 1 mmol)、PDPAC-Bpin(1.18 g, 2.2 mmol)、四(三苯基膦)钯(110 mg, 0.08 mmol)、碳酸钾(1.10 g, 8 mmol)、水(20 mL)和甲苯(40 mL)的混合物在氮气保护下加热回流24 h。然后将混合物倒入水中,用二氯甲烷(每次

100 mL)提取3次。有机相收集浓缩后,以石油醚/二氯甲烷($V(\text{石油醚}):V(\text{二氯甲烷})=2:1$)为洗脱剂,通过硅胶柱纯化得到橙红色粉末AQ-2PDPAC(0.68 g, 产率67%)。用氘代四氯乙烷($\text{C}_2\text{D}_4\text{Cl}_4$)作溶剂时,各组核磁峰的化学位移值(δ),多重态(s-单重峰、d-双重峰、m-多重峰),积分,耦合常数(J)分别为: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz) 8.69 (s, 2H), 8.52 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 8.19 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.98 (d, $J=8.2$ Hz, 4H), 7.61~6.79 (m, 36H), 6.58~6.56 (d, 4H)。 $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz) 153.52, 152.25, 142.98, 140.95, 140.62, 137.23, 136.21, 136.02, 135.51, 135.41, 133.72, 132.80, 132.68, 130.13, 127.31, 22.36。 $\text{C}_{76}\text{H}_{51}\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 的高分辨质谱(m/z)实验值为1223.2643, 实验值为1223.2480。

2.3 器件的制备

将预涂有90 nm的氧化铟锡层(薄膜电阻为

15~20 $\Omega \cdot \text{m}^{-2}$) 的玻璃基板依次在丙酮、异丙醇和去离子水中超声清洗 10 min 后, 放置于 70 $^{\circ}\text{C}$ 的干燥箱中完全干燥。然后, 用臭氧等离子对基板进行 10 min 的预处理, 并将处理后的基板转移至蒸镀设备内。器件各功能层均需真空 ($<5 \times 10^{-4}$ Pa) 蒸镀制备。有机材料、LiF 和 Al 分别以 1~2 $\text{\AA} \cdot \text{s}^{-1}$ 、0.1 $\text{\AA} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 5 $\text{\AA} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速率沉积 (1 $\text{\AA} = 10^{-10}$ m)。最终由金属阳极和阴极十字交叉重叠的面积计算得到发光器件的有效发射面积为 9 mm^2 。

3 结果

该研究所设计的 AQ-2DPAC 和 AQ-2PDPAC

的分子结构如图 2 所示, 它们的合成路线如图 1 所示。简要地说, 将 AQ-Br 和 DPAC 通过 Buchwald-Hartwig 偶联反应合成了 AQ-2DPAC, 而 AQ-2PDPAC 则通过中间体 PDPAC-Bpin 与 AQ-Br 之间进行 Suzuki 偶联反应获得。两个反应的产率均较高。随后通过核磁共振波谱和高分辨率质谱对两种化合物进行表征, 结果表明, 均与它们的分子结构相吻合。

本文首先利用热重分析和差示扫描量热法对 AQ-2DPAC 和 AQ-2PDPAC 的热稳定性进行研究。如图 3(a) 所示, AQ-2DPAC 和 AQ-2PDPAC 的热分解温度 (T_d , 失重为 5% 时的温度) 较高, 分别为 453 $^{\circ}\text{C}$ 和 492 $^{\circ}\text{C}$, 说明两者均具有较好的热稳定性。良好的热稳定性说明 AQ-2DPAC

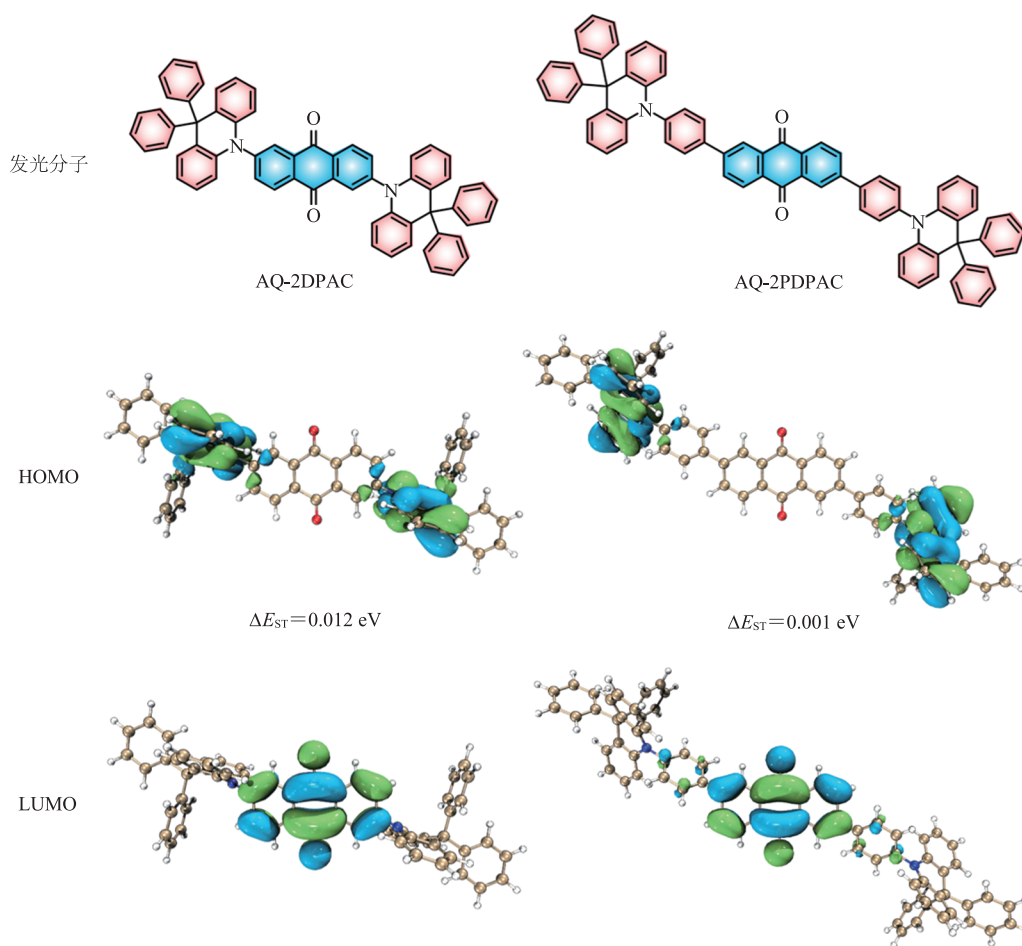


图 2 AQ-2DPAC 和 AQ-2PDPAC 的分子结构, 计算的 HOMO、LUMO 分布和 ΔE_{ST}

Fig. 2 Molecular structures, calculated HOMO and LUMO electron distribution, and ΔE_{ST} values of AQ-2DPAC and AQ-2PDPAC

和 AQ-2PDPAC 适用于制备 OLED 器件的热沉积工艺。但并未观察到明显的玻璃化转变温度, 如图 3 (b) 所示。随后利用光电子产率谱 (AC-3) 获得 AQ-2DPAC 和 AQ-2PDPAC 的 HOMO 能级, 分别为 -5.95 eV 和 -5.88 eV (图 4)。根据 $LUMO = (HOMO + E_g)$ 方程可以计算出 AQ-2DPAC 和 AQ-2PDPAC 的 LUMO 能级分别为 -3.63 eV 和

-3.27 eV。其中, E_g 为从吸收光谱开始时计算出的光学带隙。

为深入了解电子结构, 本研究采用密度泛函理论计算方法模拟出它们优化后的基态几何结构和前沿分子轨道分布。计算所用的泛函是 PBE0, 基组选用 6-31G**。如图 2 所示, 这两种分子呈现出高度扭曲的几何形状, 9,9-二苯

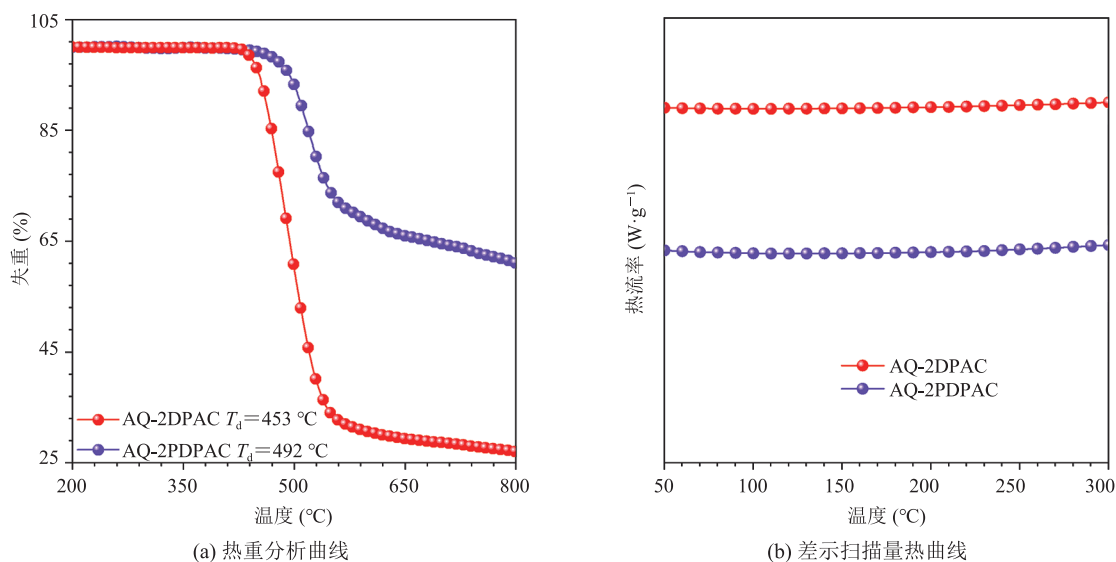


图 3 AQ-2DPAC 和 AQ-2PDPAC 的热重分析和差示扫描量热曲线

Fig. 3 Thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry curves of AQ-2DPAC and AQ-2PDPAC

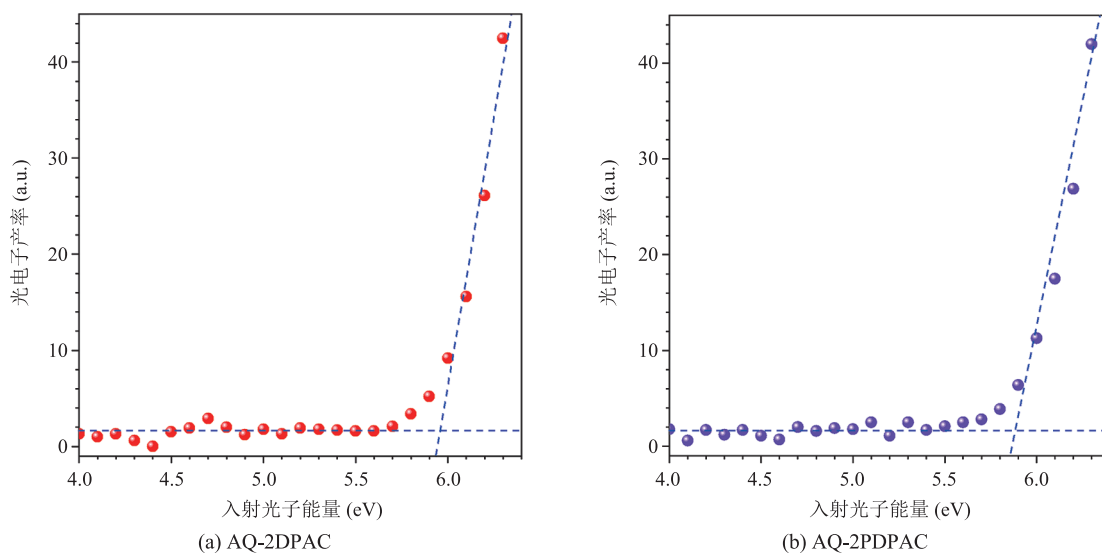


图 4 AQ-2DPAC 和 AQ-2PDPAC 的光电子产率光谱

Fig. 4 Photoelectron yield spectra of AQ-2DPAC and AQ-2PDPAC

基-9,10-二氢吡啶与相邻苯环之间的扭转角 $>80^\circ$, 有利于它们的 HOMO 和 LUMO 分离。因此, AQ-2DPAC 和 AQ-2PDPAC 的 HOMOs 和 LUMOs 主要分别位于 9,9-二苯基-9,10-二氢吡啶和葱醌上, 表明两者均具有 CT 特征。除此之外, 可以看出 AQ-2PDPAC 轨道间的重叠程度更小, 是苯环的加入使 D-A 间距离更大所致。随后, 基于时间依赖密度泛函理论计算可得 AQ-2DPAC 和 AQ-2PDPAC 的 ΔE_{ST} 值分别为 0.012 eV 和 0.001 eV。极小的 ΔE_{ST} 有利于 RISC 过程, 从而产生延迟荧光。

两个分子在甲苯溶液中的紫外可见吸收光谱如图 5(a)所示。AQ-2DPAC 在 461 nm 处有一个明显的 CT 吸收峰, 而 AQ-2PDPAC 的 CT 吸收峰则更蓝, 位于 398 nm 附近, 表明 AQ-2DPAC 的 CT 效应更强。它们在甲苯溶液中都表现为红光发射, 光致发光发射峰位于 649 nm (AQ-2DPAC) 和 600 nm (AQ-2PDPAC)。在甲苯溶液中, 分子的运动比较活跃, 非辐射衰减严重。因此, AQ-2DPAC 的 Φ_{PL} 值仅为 1%, AQ-2PDPAC 的 Φ_{PL} 值为 13%。当将测试溶剂由低极性的甲苯更换为较高极性的四氢呋喃时(图 6), 由于溶剂化变色

效应, AQ-2DPAC 和 AQ-2PDPAC 在四氢呋喃溶液中的 Φ_{PL} 接近 0。它们的最低单重激发态和最低三重激发态能级可以从 77 K 下的荧光和磷光谱开始处做切线获得, 如图 5(b)所示。通过进一步计算可知, AQ-2DPAC 和 AQ-2PDPAC 具有较小的 ΔE_{ST} 值, 分别为 0.06 eV 和 0.02 eV。较小的 ΔE_{ST} 使两个发光分子都可以有高效的 RISC 过程, 因此, 可以预料它们的三重激发态激子可以上转化到单重激发态, 从而实现高的激子利用率^[18]。为进一步探索它们聚集过程中的光物理性质, 本研究测试了不同比例的水/四氢呋喃混合溶剂的发光光谱(图 6)。AQ-2DPAC 和 AQ-2PDPAC 在纯四氢呋喃和低含水量的四氢呋喃溶液中没有荧光; 当水含量达到一定比例时, 分子逐渐开始发生聚集, 分子的运动因此受到限制, 从而开始发光, 并随着溶液中水含量的不断增加, 发光增强, 表现出明显的聚集诱导发光性质^[19]。

为抑制浓度猝灭效应, 本研究将这两种发光材料掺杂在 4,4'-双(*N*-咔唑)-1,1'-联苯(4,4'-bis(*N*-carbazolyl)-1,1'-biphenyl, CBP)主体中, 客体发光材料的质量分数为 3%。AQ-2DPAC 和 AQ-2PDPAC 掺杂薄膜的发射波长分别为 596 nm 和

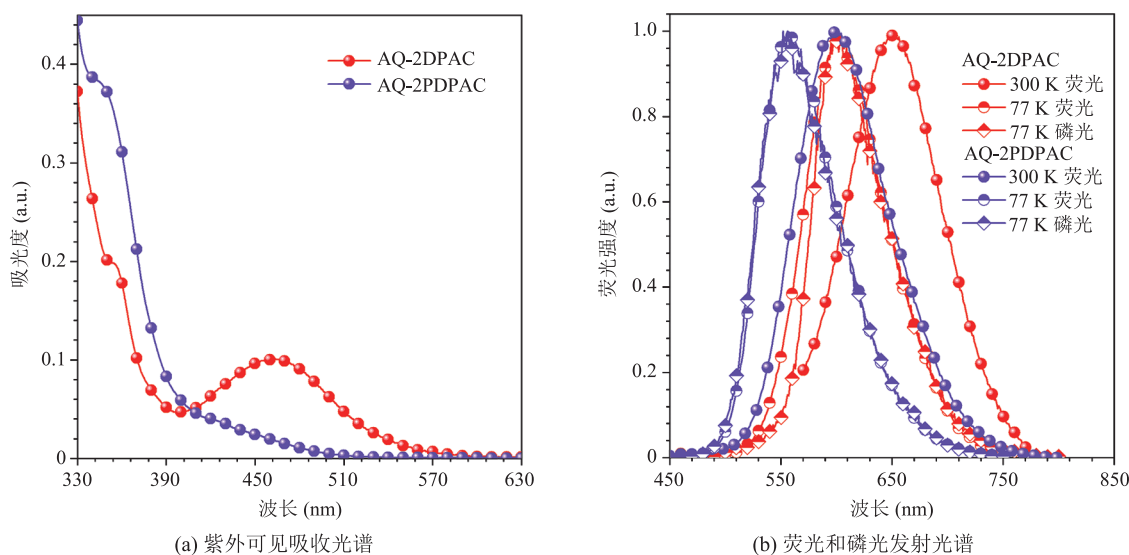


图 5 AQ-2DPAC 和 AQ-2PDPAC 在甲苯溶液中的紫外可见吸收光谱及荧光和磷光发射光谱

Fig. 5 UV-vis absorption spectra, and fluorescence and phosphorescence spectra of AQ-2DPAC and AQ-2PDPAC in toluene solution

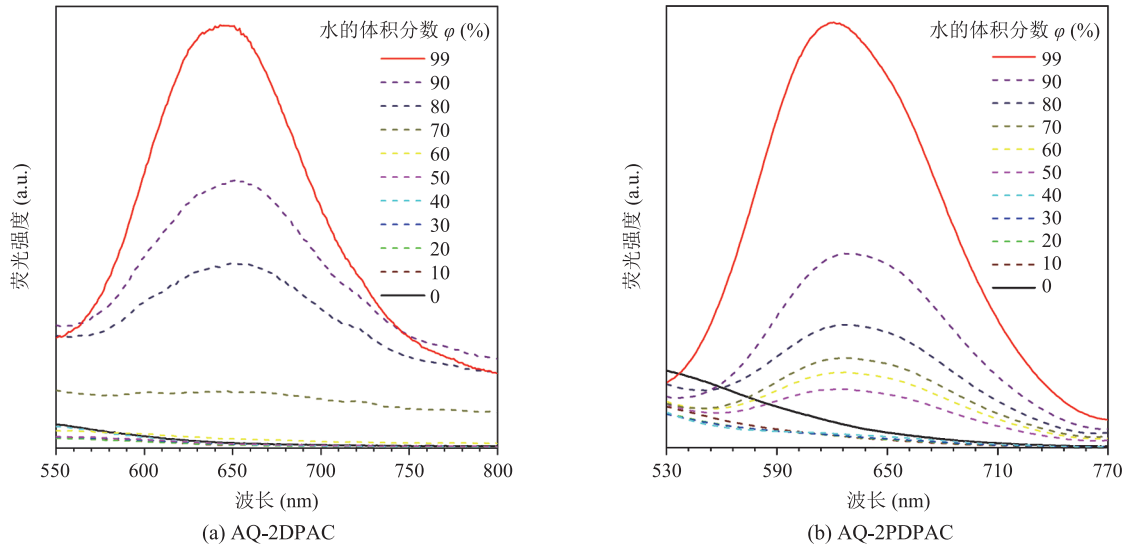
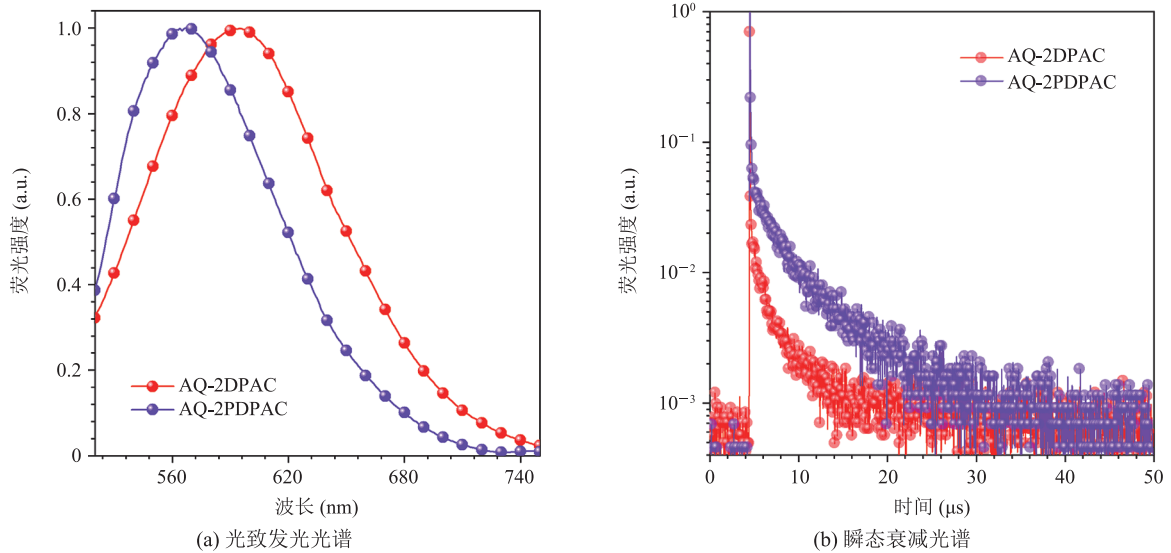


图6 AQ-2DPAC 和 AQ-2PDPAC 在不同水/四氢呋喃比例的混合溶剂中的光致发光光谱

Fig. 6 Photoluminescence spectra of AQ-2DPAC and AQ-2PDPAC in THF/water mixtures with different water fractions



注: AQ-2DPAC 和 AQ-2PDPAC 的质量分数为 3%

图7 AQ-2DPAC 和 AQ-2PDPAC 掺杂薄膜的光致发光光谱和瞬态光致发光衰减光谱

Fig. 7 Photoluminescence spectra and transient photoluminescence decay spectra of AQ-2DPAC and AQ-2PDPAC

doped into CBP films

表1 AQ-2DPAC 和 AQ-2PDPAC 的光物理参数、能级和热稳定性

Table 1 Photophysical properties, energy levels and thermal stabilities of AQ-2DPAC and AQ-2PDPAC

发光分子	λ_{PL} (nm)	Φ_{PL} (%)	τ_{p} (ns)	τ_{d} (μs)	k_{F} (s^{-1})	k_{IC} (s^{-1})	k_{RISC} (s^{-1})	ΔE_{ST} (eV)	HOMO/LUMO (eV)	T_{d} ($^{\circ}\text{C}$)
AQ-2DPAC	596	19	21.6	2.5	4.6×10^6	20.1×10^6	7.4×10^5	0.06	-5.95/-3.63	453
AQ-2PDPAC	570	52	37.0	4.1	9.0×10^6	8.2×10^6	3.9×10^5	0.02	-5.88/-3.27	492

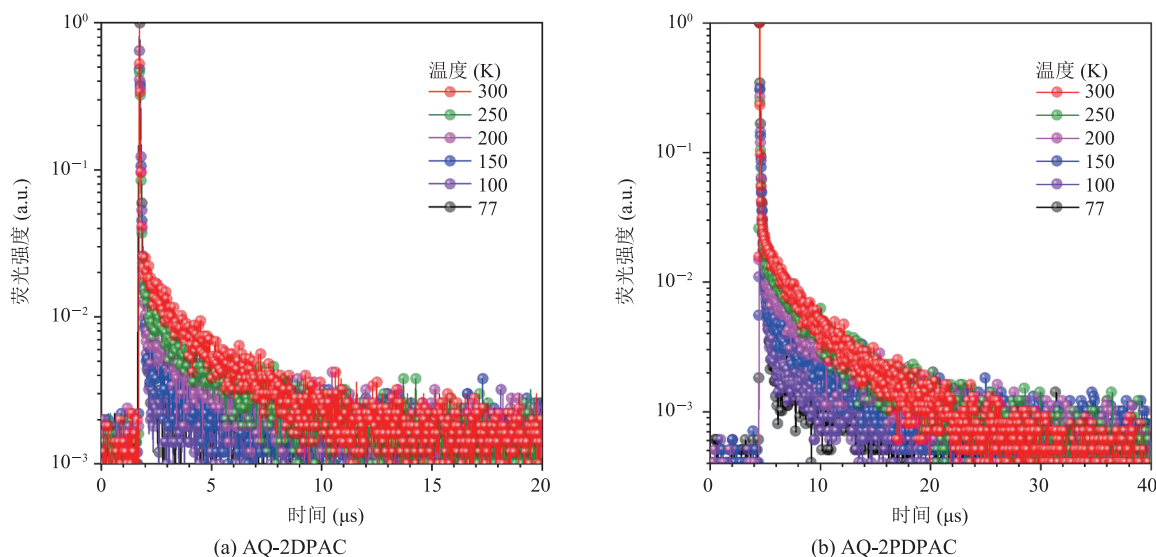
注: λ_{PL} 为掺杂膜的发射波长; Φ_{PL} 为氮气条件下掺杂膜的绝对量子产率; τ_{p} 为掺杂膜的瞬态荧光寿命; τ_{d} 为掺杂膜的延迟荧光寿命; ΔE_{ST} 为 77 K 时, 根据掺杂膜的荧光和磷光光谱估算所得; T_{d} 为失重 5% 时的温度

570 nm, 如图 7(a)所示; 明显地, AQ-2PDPAC 的 Φ_{PL} 为 52%, 大于 AQ-2DPAC 的 19%, 如表 1 所示。这可能是由于苯环作为 π 桥的引入增加了 D-A 分离距离, 促进了辐射衰减, 从而提高了材料的发光效率。此外, 与 AQ-2DPAC 和 AQ-2PDPAC 的甲苯和四氢呋喃溶液相比, 由于 AQ-2DPAC 和 AQ-2PDPAC 的聚集诱导发光性能, 发光分子在薄膜中的运动受限, 因此, AQ-2DPAC 和 AQ-2PDPAC 薄膜的 Φ_{PL} 得到了明显的提升。同时, 通过测试掺杂薄膜在真空常温环境下的瞬态光致发光衰减光谱, 获取它们的荧光寿命。如图 7(b)所示, AQ-2DPAC 和 AQ-2PDPAC 均清晰地呈现出双指数衰减, 这分别属于瞬态荧光和延迟荧光衰减。瞬态荧光是单重激发态激子直接衰变到基态而产生的, 而延迟荧光是三重激发态激子经 RISC 过程上转化到单重激发态, 再衰变到基态而产生的^[20]。AQ-2DPAC 的瞬态荧光寿命是 21.6 ns, 延迟荧光寿命是 2.5 μs ; AQ-2PDPAC 的瞬态和延迟荧光寿命分别是 37.0 ns 和 4.1 μs 。因此, 它们都具有延迟荧光性能。图 8 是材料随温度变化的瞬态光致发光衰减光谱, 以验证其

TADF 发光机制。不难发现, 随着温度从 77 K 升高到 300 K, 延迟组分逐渐增加, 证实了它们是典型的 TADF 材料。

为进一步了解光物理过程, 根据 Zhao 等^[21]的方程式和掺杂薄膜的实测光物理数据可计算出相关的光物理速率常数, 如表 1 所示。结果表明: AQ-2DPAC ($7.4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$) 和 AQ-2PDPAC ($3.9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$) 的 RISC 速率较大, 易发生 RISC 过程。此外, AQ-2PDPAC 的辐射复合速率 ($9.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$) 约是 AQ-2DPAC ($4.6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$) 的两倍, 说明增大 D-A 之间的分离距离可增加辐射复合速率。同时, AQ-2PDPAC 的内转换速率 ($8.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$) 低于 AQ-2DPAC ($20.1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$)。因此, 与 AQ-2DPAC 相比, AQ-2PDPAC 的发光效率更高, 更多的激子通过有效辐射衰减到基态, 有利于获得更好的器件性能。

为研究这两种新 TADF 材料的电致发光性能, 本研究以 2,3,6,7,10,11-六氰基-1,4,5,8,9,12-六氮杂苯并菲为空穴注入材料, 4-[1-[4-[二(4-甲基苯基)氨基]苯基]环己基]-N-(3-甲基苯基)-N-(4-甲基苯基)苯胺为空穴传输材料, 4,4',4''-三



注: AQ-2DPAC 和 AQ-2PDPAC 的质量分数为 3%

图 8 AQ-2DPAC 和 AQ-2PDPAC 掺杂薄膜的变温瞬态光致发光衰减光谱

Fig. 8 Temperature dependent photoluminescence decay spectra of AQ-2DPAC and AQ-2PDPAC doped into CBP films

(咪唑-9-基)三苯胺为电子阻挡材料, 3,3'-[5'-[3-(3-吡啶基)苯基][1,1':3',1''-三联苯]-3,3''-二基]二吡啶为电子传输材料, 氟化锂为电子注入材料, 采用的器件结构为: 氧化铟锡/2,3,6,7,10,11-六氰基-1,4,5,8,9,12-六氮杂苯并菲(5 nm)/4-[1-[4-[二(4-甲基苯基)氨基]苯基]环己基]-*N*-(3-甲基苯基)-*N*-(4-甲基苯基)苯胺(50 nm)/4,4',4''-三(咪唑-9-基)三苯胺(5 nm)/客体发光材料以质量分数为3%掺杂在CBP主体中(20 nm)/3,3'-[5'-[3-(3-吡啶基)苯基][1,1':3',1''-三联苯]-3,3''-二基]二吡啶(40 nm)/氟化锂(1 nm)/铝, 制备了两个分子的掺杂器件。所得器件的表征数据如表2所示。

AQ-2DPAC 和 AQ-2PDPAC 掺杂器件显示出较低的启亮电压, 分别为 3.5 V 和 3.4 V, 说明两种发光材料的能级均可较好地与传输层材料相匹配。如图9所示, AQ-2DPAC 和 AQ-2PDPAC 器件的电致发光发射波长分别为 616 nm 和 584 nm,

相较于甲苯溶液中的发光波长(649 nm 和 600 nm)蓝移, 这是主体掺杂材料造成的光谱蓝移。器件结果表明: AQ-2DPAC 器件的最大亮度、最大电流效率、最大功率效率、 $\eta_{\text{ext,max}}$ 分别为 $7\,360\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $7.7\text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 、 $6.7\text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 、4.9%; AQ-2PDPAC 器件的最大亮度、最大电流效率、最大功率效率、 $\eta_{\text{ext,max}}$ 分别为 $12\,260\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $36.2\text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 、 $31.6\text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 、13.7%; 在蒽醌类器件中表现出较好的性能(表3)。与器件 AQ-2DPAC 相比, 器件 AQ-2PDPAC 的电致发光性能较好, 这主要是因为 AQ-2PDPAC 的 Φ_{PL} 较高。

4 讨论与分析

近年来, D-A 型的蓝、绿光 TADF 材料的性能已取得较大进展。然而, 这种构造对于红光 TADF 材料而言, 通常不太理想, 探索高效的红

表2 AQ-2DPAC 和 AQ-2PDPAC 器件的电致发光性能

Table 2 Electroluminescence performance of AQ-2DPAC and AQ-2PDPAC devices

发光分子	V_{on} (V)	L_{max} ($\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$)	$\eta_{\text{C,max}}$ ($\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$)	$\eta_{\text{P,max}}$ ($\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$)	$\eta_{\text{ext,max}}$ (%)	λ_{EL} (nm)	CIE
AQ-2DPAC	3.5	7 360	7.7	6.7	4.9	616	(0.58, 0.41)
AQ-2PDPAC	3.4	12 260	36.2	31.6	13.7	584	(0.49, 0.50)

注: V_{on} 为启亮电压; L_{max} 为最大亮度; $\eta_{\text{C,max}}$ 为最大电流效率; $\eta_{\text{P,max}}$ 为最大功率效率; $\eta_{\text{ext,max}}$ 为最大外量子效率; λ_{EL} 为发射波长; CIE 为国际照明委员会标准色坐标

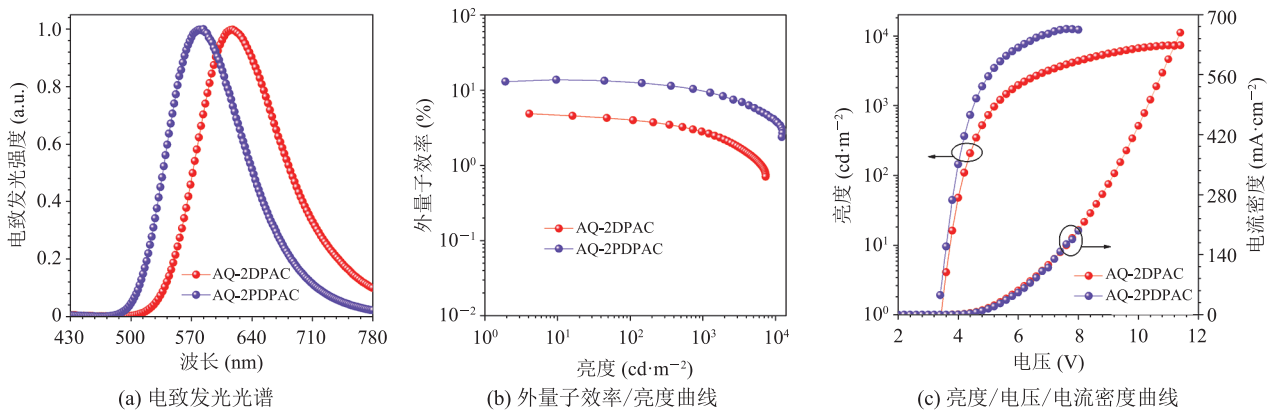


图9 AQ-2DPAC 器件和 AQ-2PDPAC 器件的电致发光光谱、外量子效率/亮度曲线、亮度/电压/电流密度曲线

Fig. 9 Electroluminescence spectra, plots of external quantum efficiency–luminance and luminance–voltage–current density of AQ-2DPAC and AQ-2PDPAC devices

表 3 一些典型的蒽醌类器件的电致发光性能

Table 3 Electroluminescence performance of representative anthraquinone-based OLED

发光分子	λ_{EL} (nm)	V_{on} (V)	$\eta_{\text{ext,max}}$ (%)	CIE	参考文献
AQ-2PDPAC	584	3.4	13.7	(0.49, 0.50)	本研究
AQ-2DPAC	616	3.5	4.9	(0.58, 0.41)	本研究
Cz-AQ	572	3.5	5.8	(0.50, 0.49)	[22]
TPA-AQ	612	3.8	7.5	(0.60, 0.40)	[22]
AQ-S-DPA	606	3.5	4.7	(0.53, 0.45)	[23]
AQ-S-DMAC	586	3.5	7.2	(0.49, 0.47)	[23]
AQ-S-Cz	582	3.5	5.7	(0.49, 0.49)	[23]
b1	624	-	12.5	(0.61, 0.39)	[16]
b2	637	-	9.0	(0.63, 0.37)	[16]
b3	574	-	9.0	-	[16]
b4	584	-	6.9	-	[16]

注: V_{on} 为启亮电压; $\eta_{\text{ext,max}}$ 为最大外量子效率; λ_{EL} 为发射波长; CIE 为国际照明委员会标准色坐标

光 TADF 材料仍是一个较大的挑战。由于平面、刚性的蒽醌具有较强的吸电子性, 因而常被用作制备 TADF 材料中的电子受体。日本九州大学的 Adachi 等率先利用蒽醌制备了一种高效的红光 TADF 分子 b1^[16]。该分子的掺杂膜中具有较大的 ΔE_{ST} 和较长的延迟荧光寿命, 分别为 0.24 eV 和 416 μs , 以及较亮的红光 (594 nm, Φ_{PL} : 80%)。基于 b1 分子制备了高效的掺杂 OLED, 电致发光发射波长为 624 nm, $\eta_{\text{ext,max}}$ 为 12.5%。东南大学的 Sun 等通过一步反应合成了同时具有聚集诱导发光和 TADF 性能分子 Cz-AQ^[22]。Cz-AQ 纯膜的 ΔE_{ST} 和 Φ_{PL} 分别是 0.11 eV 和 28%。基于 Cz-AQ 分子制备的溶液加工 OLED 的最大亮度、最大电流效率、 $\eta_{\text{ext,max}}$ 分别为 3 200 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 、10.8 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 、5.8%。苏州科技大学的 Zhao 等以蒽醌为受体, 硫醚键为 σ 键, 设计并合成了 3 种 D- σ -A 型 TADF 材料 (AQ-SCz、AQ-S-DPA 和 AQ-S-DMAC)^[23]。基于 AQ-S-Cz、AQ-S-DPA 和 AQ-S-DMAC 的掺杂 OLED 的 $\eta_{\text{ext,max}}$ 分别为 5.7%、4.7%、7.2%。Adachi 等^[16]、Sun 等^[22]、Zhao 等^[23] 的研究大大丰富了红光 TADF 材料体系, 但红光 TADF 材料的性能还有较大提升空间。本研

究合成的对比分子 AQ-2DPAC 和目标分子 AQ-2PDPAC 的结构相似。AQ-2DPAC 直接将蒽醌和 9,9-二苯基-9,10-二氢吡啶接在一起, 与之相比, AQ-2PDPAC 则在蒽醌和 9,9-二苯基-9,10-二氢吡啶间引入苯环作为 π 桥, 增大了 D-A 之间的有效分离距离。两种发光材料都具有良好的热稳定性。但与 AQ-2DPAC 相比, AQ-2PDPAC 的 T_{d} 提高了 39 $^{\circ}\text{C}$, 这可能是因为 AQ-2PDPAC 的分子量更大。两个分子高度扭曲的 CT 结构特性是导致它们的 ΔE_{ST} 较小 (<0.1 eV), 并产生延迟荧光的原因。此外, 苯环的引入增大了 D-A 距离, 有利于 HOMOs 和 LUMOs 的分离, 导致 AQ-2PDPAC 的 ΔE_{ST} 更小, 这被理论计算结果和 77 K 荧光磷光发射光谱证实。由光物理速率常数可知, AQ-2PDPAC ($9.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$) 的辐射复合速率约是 AQ-2DPAC ($4.6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$) 的两倍, 同时 AQ-2PDPAC ($8.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$) 的内转换速率明显小于 AQ-2DPAC ($20.1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$)。因此, AQ-2PDPAC 的 Φ_{PL} 为 52%, 大于 AQ-2DPAC 的 19%。AQ-2PDPAC 的发光性能较好与其分子结构有关。苯环作为 π 桥引入可增加 D-A 分离距离、减小 ΔE_{ST} 、增大辐射复合速率, 对于 AQ-

2PDPAC 分子而言, 更多的激子能够通过有效的辐射过程衰减到基态, 从而实现比 AQ-2DPAC 高的发光效率。最终, D- π -A 型分子 AQ-2PDPAC 取得了较高的 $\eta_{\text{ext,max}}$, 为 13.7%。与上述几个工作相比, 本文所制备的红光 TADF 分子 AQ-2PDPAC 的 ΔE_{ST} 较小, Φ_{PL} 较高, 从而使分子的 $\eta_{\text{ext,max}}$ 较高, 为 13.7%。然而, 苯环的引入在一定程度上减弱了 D-A 间的 CT 作用, 导致 AQ-2PDPAC 比 AQ-2DPAC 的发光蓝移。因此, 后期的研究将致力于实现红光 TADF 材料发光效率高的同时保持其较长的发光波长。

5 结 论

本文通过调控平面、刚性的电子受体蒽醌和电子给体 9,9-二苯基-9,10-二氢吡啶之间的连接方式, 设计合成了两种新型的红光延迟荧光分子 AQ-2DPAC 和 AQ-2PDPAC。这两种分子具有高度扭曲的构象, 表现出良好的热稳定性和发光性能。本研究表明: 与 D-A 型 AQ-2DPAC 相比, D- π -A 型 AQ-2PDPAC 具有较高的辐射复合速率和 Φ_{PL} , 这可能是因为苯环作为 π 桥的引入增大了 D-A 的有效分离距离, 降低了 ΔE_{ST} , 抑制了内转换速率, 促进了辐射复合速率。最终, 基于 D- π -A 型 AQ-2PDPAC 的器件表现较优异, $\eta_{\text{ext,max}}$ 为 13.7%, 轻松突破常规发光材料 5% 的 $\eta_{\text{ext,max}}$ 限制。本研究希望该工作提供一个简便的分子设计方法, 以获得发光效率高的有机红光 TADF 材料。

参 考 文 献

- [1] Tang CW, VanSlyke SA. Organic electroluminescent diodes [J]. Applied Physics Letters, 1987, 51(12): 913-915.
- [2] Uoyama H, Goushi K, Shizu K, et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence [J]. Nature, 2012, 492(7428): 234-238.
- [3] Chen B, Liu BQ, Zeng JJ, et al. Efficient bipolar blue AIEgens for high-performance nondoped blue OLEDs and hybrid white OLEDs [J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(40): 1803369.
- [4] 张贾伟, 张国平, 孙蓉, 等. 基于 OLED 器件的封装材料研究进展 [J]. 集成技术, 2014, 3(6): 92-101.
- [5] Zhang JW, Zhang GP, Sun R, et al. Research progress of encapsulation materials for OLED [J]. Journal of Integration Technology, 2014, 3(6): 92-101.
- [6] Park IS, Min H, Yasuda T. Phenyl-triggered photophysical switching between normal fluorescence and delayed fluorescence in phthalonitrile-based luminophores [J]. Aggregate, 2021, 2(1): 145-150.
- [7] Zhang PP, Zeng JJ, Guo JJ, et al. New aggregation-induced delayed fluorescence luminogens with through-space charge transfer for efficient nondoped OLEDs [J]. Frontiers in Chemistry, 2019, 7: 199.
- [8] Wang SP, Yan XJ, Cheng Z, et al. Highly efficient near-infrared delayed fluorescence organic light emitting diodes using a phenanthrene-based charge-transfer compound [J]. Angewandte Chemie (International Edition), 2015, 54(44): 13068-13072.
- [9] Cai ZY, Wu X, Liu H, et al. Realizing record-high electroluminescence efficiency of 31.5% for red thermally activated delayed fluorescence molecules [J]. Angewandte Chemie (International Edition), 2021, 60(44): 23635-23640.
- [10] Liu H, Li JF, Chen WC, 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]. Chemical Engineering Journal, 2020, 401: 126107.
- [11] Liu HJ, Zeng JJ, Guo JJ, et al. High-performance non-doped OLEDs with nearly 100% exciton use and negligible efficiency roll-off [J]. Angewandte Chemie (International Edition), 2018, 57(30): 9290-9294.
- [12] Jiang RM, Wu X, Liu H, et al. High-performance

- orange-red organic light-emitting diodes with external quantum efficiencies reaching 33.5% based on carbonyl-containing delayed fluorescence molecules [J]. *Advanced Science*, 2022, 9(3): e2104435.
- [12] Im Y, Kim M, Cho YJ, et al. Molecular design strategy of organic thermally activated delayed fluorescence emitters [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(5): 1946-1963.
- [13] Li W, Li MK, Li WQ, et al. Spiral donor design strategy for blue thermally activated delayed fluorescence emitters [J]. *American Chemical Society Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(4): 5302-5311.
- [14] Chen YK, Jayakumar J, Hsieh CM, et al. Triarylamine-pyridine-carbonitriles for organic light-emitting devices with EQE nearly 40% [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(35): e2008032.
- [15] Fu Y, Hiu H, Yang DZ, et al. Boosting external quantum efficiency to 38.6% of sky-blue delayed fluorescence molecules by optimizing horizontal dipole orientation [J]. *Science Advances*, 2021, 7(43): eabj2504.
- [16] Zhang QS, Kuwabara H, Potscavage WJ, et al. Anthraquinone-based intramolecular charge-transfer compounds: computational molecular design, thermally activated delayed fluorescence, and highly efficient red electroluminescence [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(52): 18070-18081.
- [17] He X, Gao L, Liu H, et al. Highly efficient red fluorescent OLEDs based on diphenylacridine-naphthothiadiazole derivatives with upper level intersystem crossing [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 127055.
- [18] Leitl MJ, Krylova VA, Djurovich PI, et al. Phosphorescence versus thermally activated delayed fluorescence. Controlling singlet-triplet splitting in brightly emitting and sublimable Cu(I) compounds [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(45): 16032-16038.
- [19] Luo JD, Xie ZL, Lam JWY, et al. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole [J]. *Chemical Communications*, 2001, (18): 1740-1741.
- [20] Gupta AK, Li W, Ruseckas A, et al. Thermally activated delayed fluorescence emitters with intramolecular proton transfer for high luminance solution-processed organic light-emitting diodes [J]. *American Chemical Society Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(13): 15459-15474.
- [21] Chen JK, Zeng JJ, Zhu XY, et al. Versatile aggregation-enhanced delayed fluorescence luminogens functioning as emitters and hosts for high-performance organic light-emitting diodes [J]. *Chinese Chemical Society Chemistry*, 2021, 3(12): 230-240.
- [22] Huang B, Ji YG, Li ZJ, et al. Simple aggregation-induced delayed fluorescence materials based on anthraquinone derivatives for highly efficient solution-processed red OLEDs [J]. *Journal of Luminescence*, 2017, 187: 414-420.
- [23] Huang FX, Wu P, Li HZ, et al. Novel D- σ -A type thermally activated delayed fluorescence emitters with C-S σ bond for the orange-red OLEDs [J]. *Organic Electronics*, 2021, 96: 106245.