

基于螺芴基团的红光热激活延迟荧光材料

高珊, 巩世烜, 靳雨鑫, 陈子奇, 马金珠, 冯敏强, 樊健

(苏州大学功能纳米与软物质研究院, 江苏省碳基功能材料与器件重点实验室, 苏州 215123)

摘要 在常用的三苯胺给体单元和二苯并[a,c]吩嗪受体单元的基础上, 利用螺芴基团的空间位阻效应, 设计并合成了TPA-DSP和SPTPA-DSP两种红光热激活延迟荧光(TADF)材料. 螺芴基团凭借自身较大的空间位阻增加了分子的刚性, 避免了发光核心基团的紧密堆积, 减少了非辐射跃迁能量损失, 有利于提升器件性能. 在掺杂到4,4'-二(9-咔唑)联苯(CBP)中作为有机发光层时, TPA-DSP和SPTPA-DSP在有机电致发光器件(OLED)中表现出优异的性能. TPA-DSP和SPTPA-DSP均发射红光, TPA-DSP在7%(质量分数)掺杂浓度下在580 nm处实现了17.8%的最大外量子效率(EQE), SPTPA-DSP在7%(质量分数)掺杂浓度下在580 nm处实现了19.3%的最大EQE. TPA-DSP和SPTPA-DSP的最大亮度分别达到了11800和12650 cd/m², 最大电流效率(CE)均达到了40.0 cd/A, 最大功率效率(PE)分别达到了44.3和47.2 lm/W. 由于具有更大的空间位阻, 多螺芴基团的SPTPA-DSP展现出更加优异的器件性能. 该研究表明, 螺芴基团通过空间位阻的多重作用能够有效提高热激活延迟荧光材料的性能, 可进一步利用与开发.

关键词 热激活延迟荧光; 红光; 空间位阻; 螺芴

中图分类号 O621.22

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240494

Red Light Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials Based on Spirofluorene Units

GAO Shan, GONG Shixuan, JIN Yuxin, CHEN Ziqi, MA Jinzhu,
FUNG ManKeung*, FAN Jian*

(*Jiangsu Key Laboratory for Carbon-Based Functional Materials & Devices,
Institute of Functional Nano & Soft Materials, Soochow University, Suzhou 215123, China*)

Abstract On the basis of commonly used triphenylamine donor units and dibenzo [a, c] phenazine acceptor units, two red light thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials TPA-DSP and SPTPA-DSP were designed and synthesized by the steric hindrance effect of spirofluorene group. The spirofluorene group, known for its large steric hindrance, increases the rigidity of the molecule, avoids tight packing between emissive cores and effectively reduces non-radiative transition energy loss, which is crucial for improving device performance. When doping in 4,4'-bis(*N*-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP) as organic light emitting layer, TPA-DSP and SPTPA-DSP exhibited excellent performance in organic light-emitting diodes (OLEDs). Both materials emitted red light, with TPA-DSP achieving a maximum external quantum efficiency (EQE) of 17.8% at 580 nm with a 7% doping concentration (mass

收稿日期: 2024-11-06. 网络首发日期: 2025-01-16.

联系人简介: 冯敏强, 男, 博士, 教授, 主要从事有机电致发光材料和器件方面的研究. E-mail: mkfung@suda.edu.cn

樊健, 男, 博士, 教授, 主要从事有机光电材料理论与实验方面的研究. E-mail: jianfan@suda.edu.cn

基金项目: 国家重点研究发展计划项目(批准号: 2020YFA0714604)、国家自然科学基金(批准号: 22005184)和江苏省国际科技合作/港澳台科技合作项目(批准号: BZ2023053)资助.

Supported by the National Key Research and Development Program of China(No. 2020YFA0714604), the National Natural Science Foundation of China(No. 22005184) and the International Science and Technology Innovation Cooperation/Hong Kong, Macao and Taiwan Science and Technology Innovation Cooperation Project of Jiangsu Province, China(No. BZ2023053).

fraction). SPTPA-DSP, featuring multiple spirofluorene groups, demonstrated superior device performance, achieving a maximum EQE of 19.3% at 580 nm with a 7% doping concentration (mass fraction). The maximum luminance of TPA-DSP and SPTPA-DSP reached 11800 and 12650 cd/m², the maximum current efficiency (CE) both reached 40.0 cd/A, and the maximum power efficiency (PE) reached 44.3 and 47.2 lm/W, respectively. Notably, SPTPA-DSP, featuring multiple spirofluorene groups, demonstrated superior device performance due to its greater steric hindrance. Our findings underscore the potential of the spirofluorene group to enhance the performance of TADF materials through steric hindrance effects, which not only contributes to understanding the effect of steric hindrance in TADF but also paves the way for further advancements and applications.

Keywords Thermally activated delayed fluorescence; Red luminescence; Steric hindrance; Spirofluorene

有机电致发光器件(OLED)具有色彩质量高、结构简单、成本低及环保节能的特点^[1,2],是下一代显示和照明技术极具希望的发展方向.最简单的OLED结构由阴极、电子传输层、有机发光层、空穴传输层和阳极组成^[3,4],而有机发光层是OLED的关键^[5].在传统的荧光材料中,单线态激子通过辐射跃迁回到基态发出荧光,内量子效率(IQE)被限制在25%以下^[6].在磷光材料中,通过掺入稀有金属实现单线态(S₁)到三线态(T₁)的系间窜越过程,由T₁态至基态跃迁发出磷光,IQE可达100%^[7].然而,由于磷光材料成本高、器件稳定性差^[8,9],实际应用还有更优的选择.在热活化延迟荧光(TADF)材料中,三线态激子可以通过反向系间窜越(RISC)过程至S₁态发光,可实现100%的激子利用率^[10].目前,与磷光材料相比,TADF材料凭借成本低及环保的优点在OLED领域已经得到了广泛的研究和应用^[11-15].

TADF分子的设计通常遵循以下策略:(1) TADF分子需拥有小的单线态-三线态能级差(ΔE_{ST}),以实现RISC过程.在分子设计上,引入空间位阻基团可以控制有效共轭长度^[16,17],促进最高占据分子轨道(HOMO)与最低占据分子轨道(LUMO)有效分离,以实现小的 ΔE_{ST} ;(2) TADF分子需拥有高的荧光量子产率(PLQY),以便在器件中提高效率.在分子设计上,引入空间位阻基团可以抑制分子的振动和转动,减少非辐射跃迁能量衰减^[18,19],提高辐射跃迁效率,提高PLQY.同时,引入空间位阻基团可以避免发光核心基团的紧密堆积,避免浓度淬灭^[20,21].

目前,已有多篇文章报道了螺苈基团的空间位阻作用.Zhang等^[22]合成了具有单螺苈基团的TADF分子,螺苈基团的空间位阻有效避免了发光核心基团的紧密堆积,在掺杂质量分数5%~60%的区间,仍能保持20%以上的外量子效率(EQE).螺苈结构有利于获得高刚性的分子,通过抑制振动和旋转,减少非辐射跃迁能量损失.Wang等^[23]在MR-TADF分子骨架上引入了螺苈基团,在溶液处理的器件中实现了20% EQE的纯绿光发射.Yang等^[24]引入螺苈基团获得了高刚性的TADF分子,器件在深蓝光区域实现了39%的EQE.螺苈基团具有较大的空间位阻,对TADF材料发光性能的提高具有研究价值.

在本课题组的前期工作中,以三苯胺为给体、二苯并[a,c]吩嗪为受体单元的红光TADF分子取得了较好的器件性能.如,W1分子在二苯[a,c]并吩嗪受体部分附加氰基,增强了吸电子能力和分子内电荷转移特性,促进了发光红移,并且在10%掺杂浓度(质量分数)下于608 nm处实现了24.97%的最大EQE^[25];CN-TPA分子在2.5%掺杂浓度(质量分数)下于668 nm处实现了22.8%的最大EQE^[26];在Py-Ph-TPA分子中,引入了更多的吸电子基团,实现了更加优异的性能,在5%掺杂浓度(质量分数)下于648 nm处实现了32.5%的最大EQE^[27].在三苯胺给体上引入稠环体系可以避免发光核心基团的紧密堆积^[28-30].此前,将螺苈基团引入三苯胺给体的DCN-DSP分子,有效避免了发光核心基团的紧密堆积,减少了非辐射跃迁能量损失,实现了优异的器件性能^[30].

在此基础上,本工作将螺苈基团引入常用的以三苯胺为给体、二苯并[a,c]吩嗪为受体的TADF分子中,设计合成了分别具有双螺苈和三螺苈基团的化合物TPA-DSP和SPTPA-DSP.SPTPA-DSP分子在TPA-DSP分子的基础上,在三苯胺给体部分引入了螺苈结构.掺杂到4,4'-二(9-咔唑)联苯(CBP)中作为有机发光层后,基于TPA-DSP和SPTPA-DSP的OLED器件均实现了优异的电致发光性能.在7%掺杂浓度(质量分数)下,基于TPA-DSP的OLED器件发光波长为580 nm,最大EQE为17.8%,基于SPTPA-DSP的OLED器件发光波长为580 nm,最大EQE为19.3%.

1 实验部分

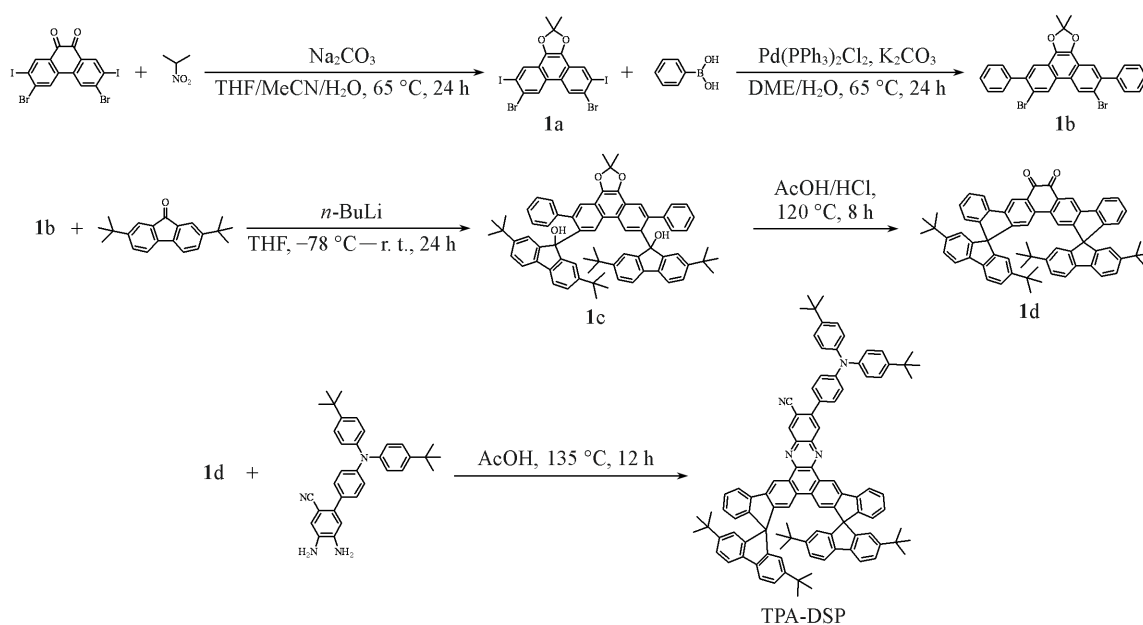
1.1 试剂与仪器

2-溴-9,9'-螺二芴、4-叔丁基二苯胺、对溴碘苯、二(4-叔丁基苯基)胺、*N*-溴代丁二酰亚胺(NBS)、5,6-二溴-2,1,3-苯并噻二唑、3,6-二溴-2,7-二碘菲醌、2,7-二叔丁基-9*H*-芴-9-酮、4-叔丁基苯硼酸、9-芴酮和苯硼酸,化学纯,上海毕得医药科技有限公司;三(二亚苄基丙酮)二钯[Pd₂(dba)₃]、四(三苯基膦)钯[Pd(PPh₃)₄]、1,1'-二(二苯膦基)二茂铁二氯化钯[Pd(dppf)Cl₂]、双三苯基膦二氯化钯[Pd(PPh₃)₂Cl₂]、正丁基锂和超干*N*-甲基吡咯烷酮,优级纯,北京百灵威科技有限公司;氰化亚铜(CuCN),分析纯,苏州苏凯路化学公司;冰醋酸,分析纯,江苏永华科技公司;二氯甲烷、无水乙醇、超干甲苯、超干1,4-二氧六环、乙二醇二甲醚和四氢呋喃,优级纯,江苏强盛有限公司。

AVANCE NEO 400 MHz 型核磁共振波谱仪(NMR),瑞士 Bruker 公司; Ultraflex extreme MALDI-TOF/TOF 型基质辅助激光解析电离飞行时间质谱仪(MALDI-TOF-MS),德国 Bruker 公司; SDT2960 型热重分析仪(TGA),美国 TA 公司; CH1600E 型电化学分析仪,上海辰华仪器公司; UV3600 型紫外-可见近红外分光光度计(UV-Vis NIR),日本岛津公司; FLS1000 型荧光光谱仪(PL),英国爱丁堡公司。

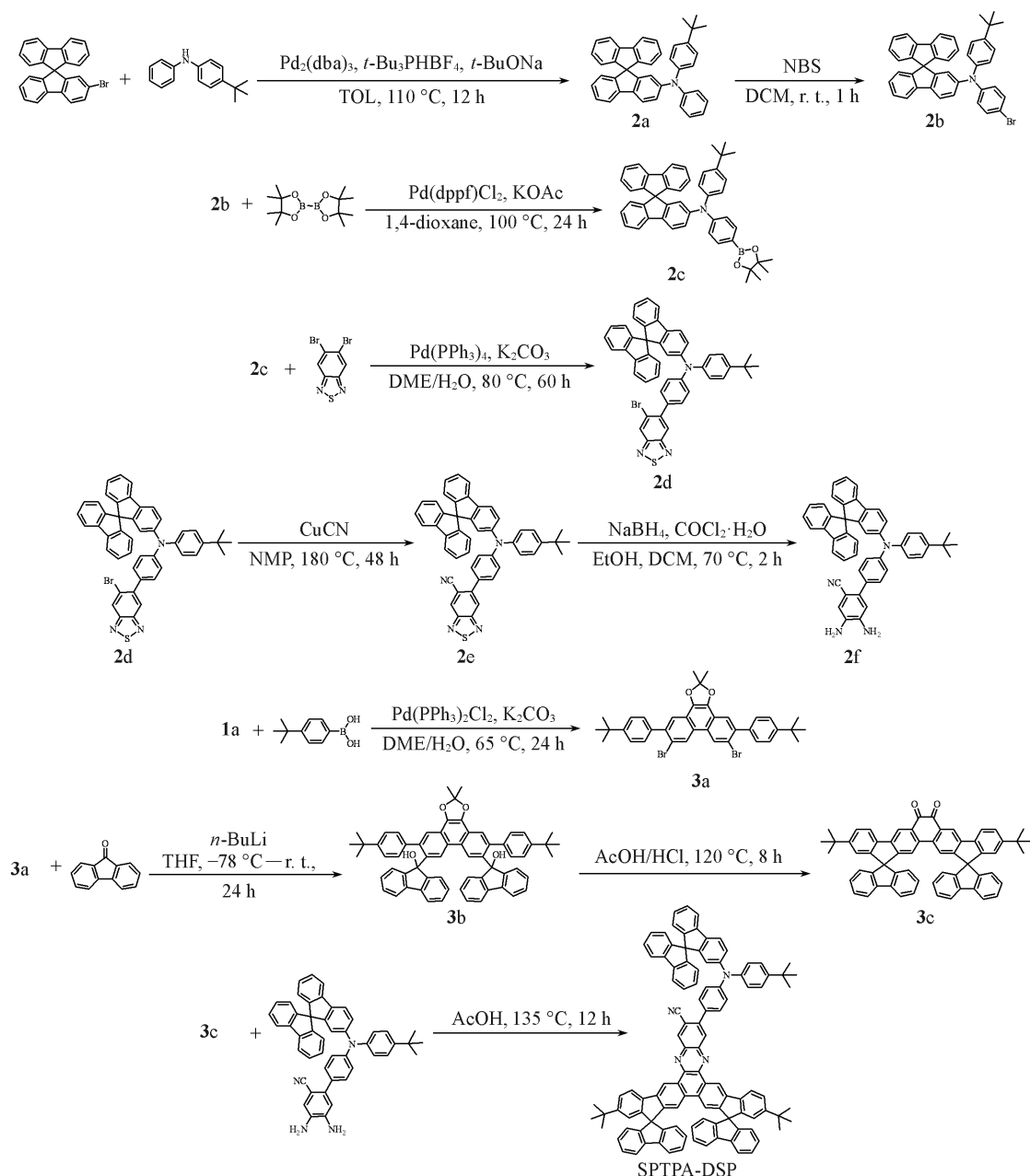
1.2 实验过程

化合物 TPA-DSP 和 SPTPA-DSP 的合成路线分别见 Scheme 1 和 Scheme 2。通过层析柱色谱对目标产物进行了分离和提纯,并经 ¹H NMR, ¹³C NMR 和 MALDI-TOF 测试进行了结构确认,谱图见本文支持信息图 S1~S6。



Scheme 1 Synthetic routes of compound TPA-DSP

1.2.1 TPA-DSP 的合成 在氮气气氛下,将 200 mg(0.4 mmol) 4,5-二氨基-4'-(双(4-(叔丁基)苯基)氨基)-[1,1'-联苯]-2-腈和 300 mg(0.32 mmol) 2',11'-二叔丁基二吡啶并[芴-9,13'-二茛并[1,2-b:2',1'-h]菲-16',9'-芴]-6',7'-二酮加入 20 mL 冰醋酸中,在 135 °C 下搅拌 12 h。冷却至室温后,加入大量水过滤,将所得的固体溶于二氯甲烷中,用水洗涤并合并有机相。有机相以石油醚和二氯甲烷(体积比 3:2)作为洗脱剂经柱色谱法纯化,得到红色固体 320 mg,收率为 73%。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃), δ: 9.84(d, *J*=4.0 Hz, 2H), 8.94(s, 1H), 8.55(s, 1H), 8.16(dd, *J*=19.1, 7.6 Hz, 2H), 7.70(d, *J*=8.0 Hz, 6H), 7.65(s, 2H), 7.45~7.32(m, 10H), 7.23(s, 2H), 7.18(d, *J*=8.6 Hz, 4H), 7.11(m, *J*=7.8, 3.3 Hz, 2H), 6.67~6.59(m, 6H), 1.36(s, 18H), 1.02(d, *J*=2.0 Hz, 36H); ¹³C NMR(101 MHz, CDCl₃), δ: 153.06, 152.66, 151.04, 150.94, 149.33, 148.79, 148.74, 146.79, 145.41, 144.63,



Scheme 2 Synthetic routes of compound SPTPA-DSP

144.25, 143.55, 143.16, 142.83, 142.71, 140.23, 140.21, 139.95, 139.43, 137.47, 133.51, 133.00, 130.02, 129.90, 129.82, 129.75, 129.70, 128.77, 127.78, 126.46, 125.20, 125.10, 124.11, 121.53, 120.99, 120.89, 120.68, 119.55, 118.80, 117.80, 117.54, 113.13, 66.84, 34.88, 34.56, 31.62, 31.49; MALDI-TOF-MS ($C_{101}H_{92}N_4$ 理论值), m/z : 1361.818(1361.736) $[M]^+$.

1.2.2 SPTPA-DSP的合成 在氮气气氛下,将268 mg(0.4 mmol) 4'-(9,9'-螺[芴]-2-基(4-(叔丁基)苯基)氨基)-4,5-二氨基-[1,1'-联苯]-2-腈和250 mg(0.4 mmol) 2',11'-二叔丁基二吡啶并[芴-9,13'-二萘并[1,2b:2',1'-h]菲-16',9'-芴]-6',7'-二酮加入20 mL冰醋酸中,在135 °C下搅拌12 h.冷却至室温后,加入大量水过滤,将所得固体溶于二氯甲烷中,用水洗涤并合并有机相.有机相以石油醚和二氯甲烷(体积比7:4)作为洗脱剂经柱色谱法纯化,得到红色固体325 mg,收率为70%. 1H NMR(400 MHz, $CDCl_3$), δ : 9.71(d, $J=35.5$ Hz, 2H), 8.80(s, 1H), 8.42(s, 1H), 7.94(dd, $J=25.6, 8.0$ Hz, 3H), 7.78(p, $J=6.6, 5.8$ Hz, 6H), 7.66(d, $J=7.6$ Hz, 4H), 7.55(d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.44~7.32(m, 7H), 7.24~7.15(m, 7H), 7.14~7.00(m, 5H), 6.96~6.90(m, 3H), 6.86(d, $J=7.6$ Hz, 2H), 6.78~6.61(m, 6H),

6.52(dd, $J=7.9, 1.7$ Hz, 2H), 1.31(s, 9H), 1.10(d, $J=6.9$ Hz, 18H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3), δ : 152.70, 152.32, 152.17, 150.43, 150.24, 150.07, 149.02, 148.81, 148.71, 148.64, 148.60, 147.20, 146.89, 145.32, 144.25, 144.16, 143.38, 142.57, 142.48, 141.86, 141.58, 141.41, 141.37, 139.79, 137.91, 137.53, 136.62, 133.47, 132.88, 130.06, 129.87, 129.19, 127.91, 127.86, 127.78, 127.61, 127.30, 126.35, 124.99, 124.90, 124.07, 121.64, 120.94, 120.35, 120.23, 119.67, 119.47, 118.74, 117.70, 112.91, 66.55, 66.48, 66.08, 35.00, 34.92, 34.49, 31.54, 31.42, 31.36; MALDI-TOF-MS ($\text{C}_{108}\text{H}_{78}\text{N}_4$ 理论值), m/z : 1432.256(1432.629)[$\text{M}+\text{H}$] $^+$.

2 结果与讨论

2.1 理论计算

为了深入评估 TPA-DSP 和 SPTPA-DSP 的电子特性, 基于 B3LYP/6-31G(d) 基组, 采用密度泛函理论(DFT)和含时密度泛函理论(TD-DFT)进行模拟计算, 计算结果如图 1 和表 1 所示.

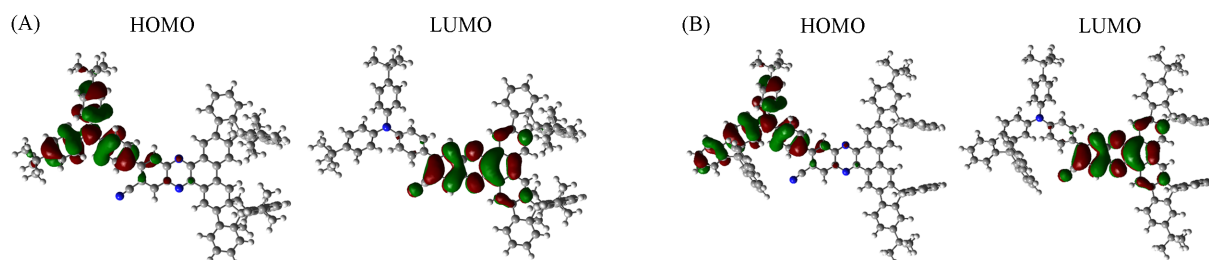


Fig. 1 LUMO and HOMO electron cloud distribution of TPA-DSP(A) and SPTPA-DSP(B)

Table 1 Theoretical calculation data of TPA-DSP and SPTPA-DSP

Compound	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	E_{g}/eV	E_{S1}/eV	E_{T1}/eV	$\Delta E_{\text{ST}}/\text{eV}$	f
TPA-DSP	-4.91	-2.50	2.40	2.07	1.91	0.17	0.11
SPTPA-DSP	-4.84	-2.50	2.35	2.04	1.89	0.16	0.11

在 TPA-DSP 和 SPTPA-DSP 分子中, 氰基分别与三苯胺、螺芴三苯胺基团相邻, 导致给-受体之间产生高度的扭转角, 使 HOMO 和 LUMO 充分分离, ΔE_{ST} 理论值分别为 0.17 和 0.16 eV, 与文献报道的 TADF 分子的理论计算 ΔE_{ST} 值比较, 如 (R/S)-C-DpCpN-Trz, B-DpCpN-Trz 和 (R/S)-C-DpCpCz-Trz 分子的理论计算 ΔE_{ST} 分别为 0.26, 0.39 和 0.25 eV^[31], ACR-IPTZ, TerCz-IPTZ, SACR-IPTZ 和 SMAT-IPTZ 分子的理论 ΔE_{ST} 分别为 0.16, 0.50, 0.29 和 0.29 eV^[32], TPA-DSP 与 SPTPA-DSP 的理论计算 ΔE_{ST} 满足 TADF 分子设计要求. 与 TPA-DSP 相比, SPTPA-DSP 在给体部分引入螺芴结构后, HOMO 和 LUMO 的分布无明显变化. HOMO 基本分布在三苯胺给体部分, LUMO 主要分布在稠环体系部分, 而非片段连接的螺芴部分无 LUMO 分布. TPA-DSP 和 SPTPA-DSP 具有相似的给体和受体, 其 HOMO 和 LUMO 能级极为相近. 由于螺芴基团的空间位阻作用, 分子的振动和转动被锁定^[19-21], 减少了非辐射跃迁能量损失, 表现出较高的振子强度(f), 理论上可实现更高的器件效率.

2.2 电化学性能和热学稳定性

在室温下, 对分子 TPA-DSP 和 SPTPA-DSP 进行循环伏安(CV)测试. 测试过程中保持无氧状态, 测得的 CV 曲线如本文支持信息图 S7(A)~(C) 所示. 通过起始氧化电位计算 HOMO 能级, 结果如表 2 所

Table 2 Summary of the physical properties of TPA-DSP and SPTPA-DSP

Compound	$\lambda_{\text{abs}}^a/\text{nm}$	$\lambda_{\text{ex}}^a/\text{nm}$	$\Phi_{\text{PL, tol}}^a(\%)$	$\text{PL}_{\text{1/2}}^b/\text{nm}$	$(E_{\text{HOMO}}/E_{\text{LUMO}})/\text{eV}$	E_{g}^d/eV	$(E_{\text{S1}}/E_{\text{T1}})^e/\text{eV}$	$\Delta E_{\text{ST}}^f/\text{eV}$
TPA-DSP	467	595	84.6	563/630	-5.19/-2.91	2.28	2.36/2.11	0.25
SPTPA-DSP	473	604	88.5	564/620	-5.15/-2.94	2.21	2.33/2.12	0.21

a . Measured in oxygen-free toluene solution (10^{-5} mol/L) at 298 K; b . measured in oxygen-free toluene solution (10^{-5} mol/L) at 77 K; c . HOMO levels were calculated from CV data, LUMO levels were calculated from the HOMO and E_{g} ; d . calculated from the corresponding absorption edge of the UV-Vis spectra; e . estimated from onsets of the fluorescence and phosphorescence spectra at 77 K; f . $\Delta E_{\text{ST}}=E_{\text{S1}}-E_{\text{T1}}$.

示,基本符合理论计算结果.热重分析(TGA)结果显示,在氮气气氛下,TPA-DSP和SPTPA-DSP分子都具有高热稳定性,热分解温度(T_d)分别为505和532 °C[见本文支持信息图S7(D)],材料满足真空蒸镀法制备OLED的要求.

2.3 光物理性能

详细研究了TPA-DSP和SPTPA-DSP的光物理性能,结果如图2所示.由于结构相似,2个分子在甲苯溶液中表现出非常相似的紫外-可见吸收光谱和室温荧光光谱[图2(A)和(B)].紫外-可见吸收光谱在300~400 nm附近的高能吸收来自局部激发的 $n-\pi^*$ 和 $\pi-\pi^*$ 跃迁.在400~500 nm之间,由于给体与受体片段之间电荷转移态的吸收,分子具有弱而宽的吸收带.在室温荧光光谱中,TPA-DSP和SPTPA-DSP的发光峰十分接近,分别为595和604 nm.在低温(77 K)下,测试了TPA-DSP和SPTPA-DSP在甲苯溶液中的荧光和磷光光谱[图2(C)和(D)],以评估激发态的能级.根据相应的光谱起始边位置,计算得出TPA-DSP和SPTPA-DSP的 S_1/T_1 能级分别为2.36/2.11 eV和2.33/2.12 eV, ΔE_{ST} 分别为0.25和0.21 eV,与文献报道的TADF分子以相同实验条件和相同方法计算的 ΔE_{ST} 相比,如DB-SF1和DB-SF2分子的实测 ΔE_{ST} 分别为0.20和0.17 eV^[24]; (R/S)-C-DpCpN-Trz, B-DpCpN-Trz和(R/S)-C-DpCpCz-Trz分子的实测 ΔE_{ST} 分别为0.26, 0.20和0.46 eV^[31]; ACR-IPTZ, TerCz-IPTZ, SACR-IPTZ和SMAT-IPTZ分子的实测 ΔE_{ST} 分别为0.20, 0.40, 0.33和0.40 eV^[32], TPA-DSP和SPTPA-DSP分子较小的 ΔE_{ST} 可以促进 T_1 激子通过RISC过程转换为 S_1 激子.相似的给-受体结构使得TPA-DSP和SPTPA-DSP的 E_g 和 ΔE_{ST} 非常接近.TPA-DSP和SPTPA-DSP在稀甲苯溶液(10^{-5} mol/L)中的PLQY分别为84.6%和88.5%,由于在SPTPA-DSP中,较大的空间位阻和刚性使分子的振动和转动受限,抑制了非辐射跃迁,显示出了更大的PLQY.测试结果汇总在表2中,与理论计算结果基本一致.

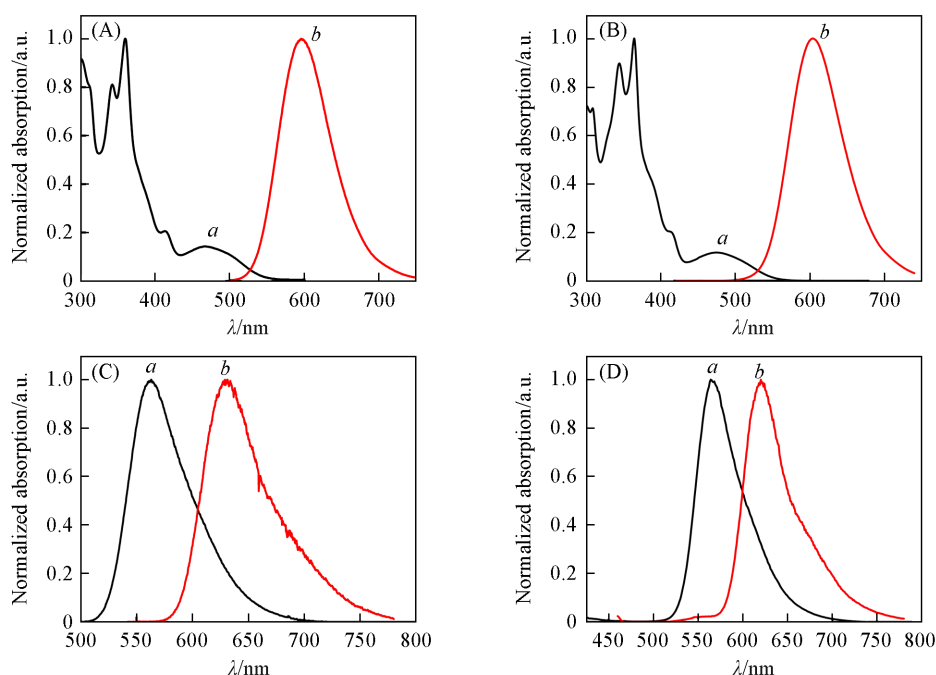


Fig. 2 UV-Vis absorption(*a*) and emission(*b*) spectra of TPA-DSP(A) and SPTPA-DSP(B), fluorescence(*a*) and phosphorescence(*b*) spectra of TPA-DSP(C) and SPTPA-DSP(D)

In toluene. (A, B) At 298 K; (C, D) at 77 K.

2.4 电致发光性能

为了评估OLED器件性能,将TPA-DSP和SPTPA-DSP分子掺杂到主体材料CBP中,制备器件结构如下:氧化锡铟(ITO)/1,4,5,8,9,11-六氮杂三苯基六腈(HAT-CN)(10 nm)/4,4'-环己基二[*N,N*-二(4-甲基苯基)苯胺](TAPC)(40 nm)/三(4-咔唑-9-基苯基)胺(TCTA)(10 nm)/4,4'-二(9-咔唑)联苯(CBP): Emitter(3%, 5%, 7%)(25 nm)/4,6-双[3,5-二(4-吡啶)基苯基]-2-甲基嘧啶(B4PyMPM)(55 nm)/8-羟基

喹啉锂(Liq)(2 nm)/Al(140 nm). ITO为阳极, HAT-CN为空穴注入层, TAPC为空穴传输层, TCTA是电子阻挡层, 发光层由CBP主体和TPA-DSP掺杂剂组成, 其掺杂浓度分别为3%, 5%和7%, B4PyMPM为电子传输层, Liq为电子注入层, Al为阴极.

TPA-DSP和SPTPA-DSP器件的电致发光特性曲线分别示于图3和图4中, 相关数据列于表3中. 基于TPA-DSP和SPTPA-DSP的OLED器件具有较低开启电压, 在2.7~2.9 V之间, 表明功能层之间和

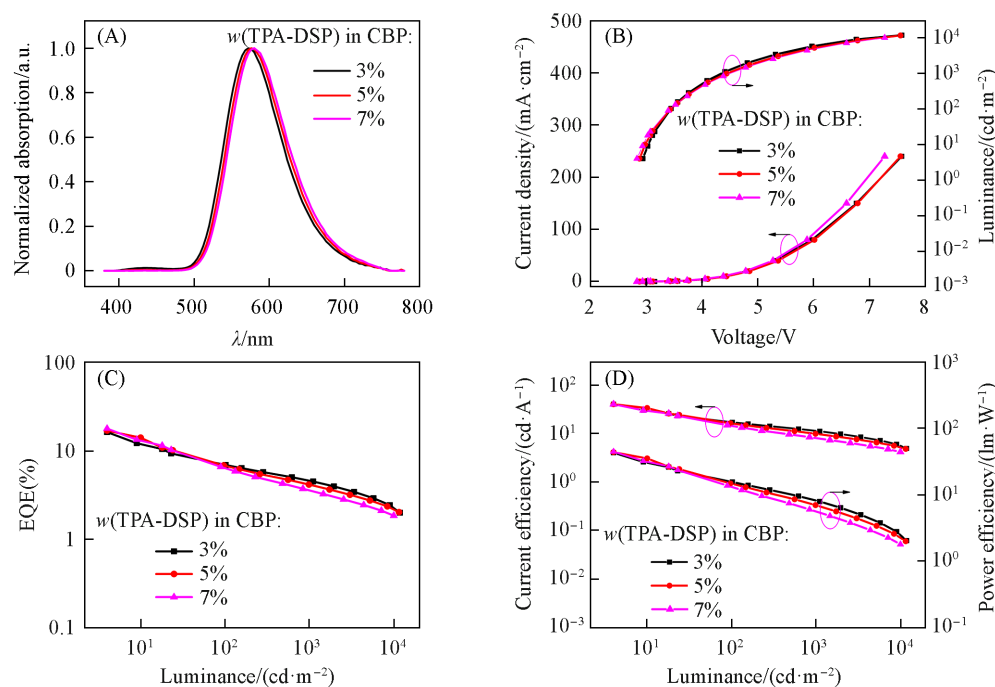


Fig. 3 EL performance of TPA-DSP based OLEDs

(A) Normalized EL spectra; (B) current density-voltage-luminance characteristics; (C) EQE-luminance characteristics; (D) current efficiency-luminance-power efficiency characteristics.

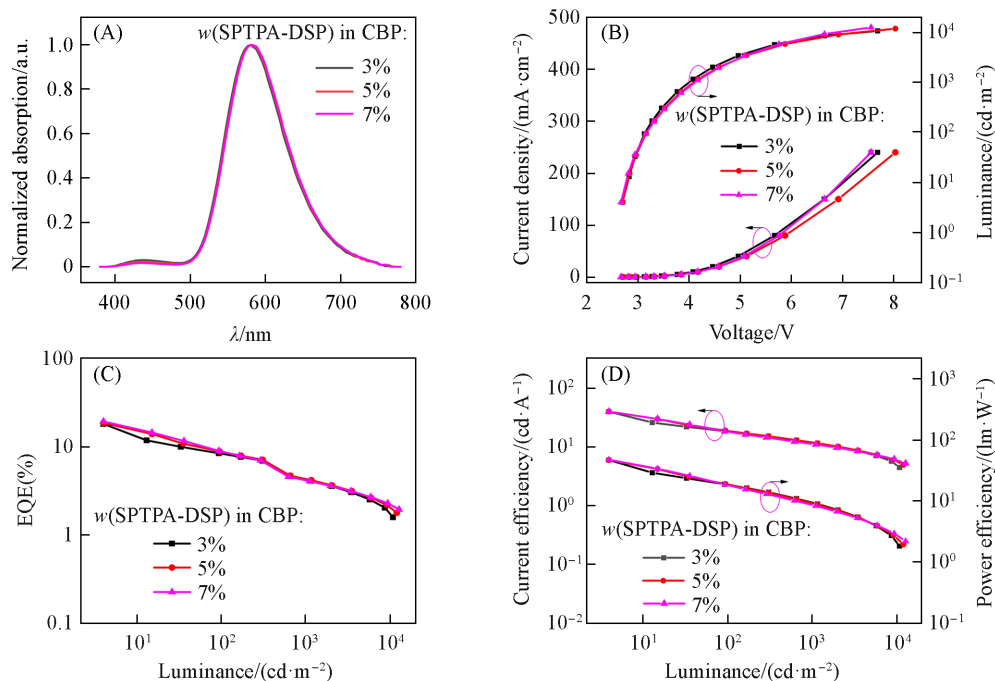


Fig. 4 EL performance of SPTPA-DSP based OLEDs

(A) Normalized EL spectra; (B) current density-voltage-luminance characteristics; (C) EQE-luminance characteristics; (D) current efficiency-luminance-power efficiency characteristics.

功能层内部的电荷注入和传输效率高. 当掺杂浓度(质量分数)由3%增加到7%时, TPA-DSP器件的电致发光光谱出现了8 nm的红移, SPTPA-DSP器件并未出现红移. 通常情况下, 随着掺杂浓度的增加, 发光层中发射体的分子间相互作用增强, 非辐射跃迁能量损失增大, 光谱红移. 在低掺杂的红光OLED器件中, TPA-DSP和SPTPA-DSP实现了较小的红移^[33-35], 表明螺芴的空间位阻一定程度上避免了发光核心基团的紧密堆积, 削弱了分子间相互作用, 避免了因此产生的非辐射能量损失^[28-30], 实现了较好的器件性能. TPA-DSP在7%掺杂浓度下于580 nm处实现了17.8%的最大EQE, SPTPA-DSP器件在7%掺杂浓度下在580 nm处实现了19.3%的最大EQE. TPA-DSP和SPTPA-DSP器件的最大亮度分别达到了11800和12650 cd/m², 最大电流效率均达到了40.0 cd/A, 最大功率效率分别达到了44.3和47.2 lm/W. 然而, 当亮度达到1000 cd/m²时, 器件效率迅速降低, 效率滚降比例达到了70%以上, 这可能是由于在高电流密度下, 高浓度的三线态激子极易引起激子淬灭, 与三线态-三线态湮灭(TTA)、三线态-极化子湮灭(TPA)和单线态-三线态湮灭(STA)过程有关^[36,37]. 拥有多螺芴基团的SPTPA-DSP分子具有更好的刚性和避免聚集的能力, 从而表现出优异的器件性能.

Table 3 Device performances of OLEDs based on TPA-DSP and SPTPA-DSP

Compound	Doping rate(mass fraction in CBP, %)	V_{on}^a/V	$L_{max}^b/(cd\cdot m^{-2})$	$CE^c/(cd\cdot A^{-1})$	$PE^d/(lm\cdot W^{-1})$	λ_{max}^e/nm	$EQE^f(\%)$	Roll-off ^g (%)
TPA-DSP	3%	2.9	11800	40.0	42.8	572	16.2	71.6
	5%	2.9	11540	40.0	43.6	576	16.9	75.1
	7%	2.8	9988	40.0	44.3	580	17.8	79.8
SPTPA-DSP	3%	2.7	10730	40.0	46.6	580	18.2	76.9
	5%	2.7	11910	40.0	47.2	580	18.6	76.9
	7%	2.7	12650	40.0	46.7	580	19.3	78.2

a. Turn-on voltage at 1 cd/m²; b. maximum luminance; c. maximum current efficiency; d. maximum power efficiency; e. electroluminescence peaks; f. maximum external quantum efficiency; g. roll-off = $[1 - (EQE \text{ at } 1000 \text{ cd/m}^2/EQE_{max})] \times 100\%$.

3 结 论

通过在TADF分子骨架上引入空间位阻结构, 制备了高效率的红光TADF材料. 掺杂到CBP中后, 2个分子均具有优异的电致发光性能. 在低掺杂的情况下, 2个分子均未观察到明显的浓度淬灭. 基于SPTPA-DSP的OLED器件表现出最佳的器件性能, 在7%掺杂浓度下于580 nm处实现了19.3%的最大EQE. SPTPA-DSP器件的最大亮度达到了12650 cd/m², 最大电流效率达到了40.0 cd/A, 最大功率效率达到了47.2 lm/W. SPTPA-DSP的多螺芴结构更有利于避免发光核心基团的紧密堆积, 有利于减少非辐射跃迁能量损失, 实现了更优秀的器件性能. 该研究表明具有空间位阻的螺芴基团对提高TADF材料性能极具潜力, 将为开发高效率的OLED提供实际指导.

感谢山东师范大学物理与电子科学学院张凯博士在分子计算方面提供的支持.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/20240494>.

参 考 文 献

- [1] Huang Y. G., Hsiang E. L., Deng M. Y., Wu S. T., *Light Sci. Appl.*, **2020**, *9*, 105
- [2] Salehi A., Fu X. Y., Shin D. H., So F., *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, *29*(15), 1808803
- [3] Wu Z. X., Zhu Y. J., Wang H. Z., Wang J. A., He Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, *43*(11), 20220371(伍泽鑫, 朱渊杰, 王泓中, 王均安, 贺英. 高等学校化学学报, **2022**, *43*(11), 20220371)
- [4] Sharma G., Ritu, Quraishi A. M., Kattayat S., Josey S., Hashmi S. Z., Ezzeldien M., Tripathi S. L., Alvi P. A., *Opt. Quant. Electron.*, **2022**, *54*(5), 284
- [5] Wang T., Cheng Y. X., Yang C. L., *Prog. Polym. Sci.*, **2024**, *158*, 101892
- [6] Tao Y., Yuan K., Chen T., Xu P., Li H. H., Chen R. F., Zheng C., Zhang L., Huang W., *Adv. Mater.*, **2014**, *26*(47), 7931—7958
- [7] Baldo M. A., O'Brien D. F., You Y., Shoustikov A., Sibley S., Thompson M. E., Forrest S. R., *Nature*, **1998**, *395*(6698), 151—154

- [8] Podes R., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2020**, *133*, 110043
- [9] Bizzarri C., Spuling, E., Knoll D. M., Volz D., Bräse S., *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, *373*, 49—82
- [10] Uoyama H., Goushi K., Shizu K., Nomura H., Adachi C., *Nature*, **2012**, *492*(7428), 234—238
- [11] Kant C., Shukla A., McGregor S. K. M., Lo S. C., Namdas E. B., Katiyar M., *Nat. Commun.*, **2023**, *14*(1), 7220
- [12] Cao Q. P., Zhang W. H., Xu H., Wang J. Y., Pei M., Qian Y. Q., Zhou T., Zhang K. Z., Ban X. X., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *466*, 143088
- [13] Wang X. J., Liu Y. X., Li Y., Yang C. Z., Fung M. K., Fan J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(12), 20230274(王霄靖, 刘艺霞, 李阳, 杨陈宗, 冯敏强, 樊健. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(12), 20230274)
- [14] Wang Q. S., Zhang F. J., Xu H. H., Chen S. H., Zhang Q. F., Tong B. H., Chen P., Kong H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(3), 20230470(汪青松, 张富俊, 徐慧慧, 陈思谔, 张千峰, 童碧海, 陈平, 孔辉. 高等学校化学学报, **2024**, *45*(3), 20230470)
- [15] Wei Y. X., Yi K., Duan D. D., Xu X. S., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(10), 20240282(魏亚雄, 易凯, 段豆豆, 许新胜. 高等学校化学学报, **2024**, *45*(10), 20240282)
- [16] Wang K., Liu W., Zheng C. J., Shi Y. Z., Liang K., Zhang M., Ou X. M., Zhang X. H., *J. Mater. Chem. C*, **2017**, *5*(19), 4797—4803
- [17] Wang J. Y., Li N. Q., Chen Q. D., Xiang Y. P., Zeng X., Gong S. L., Zou Y., Liu Y., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *450*, 137805
- [18] Zhong Z. T., Zhu X. Y., Wang X. H., Zheng Y., Geng S. N., Zhou Z. K., Feng X. J., Zhao Z. J., Lu H., *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, *32*(26), 2112969
- [19] Lei D., Song J. H., Wu Z. L., Hu J. X., Wang Y. S., Zhang D. H., Meng L. Y., Chen X. L., Lu C. Z., *J. Mater. Chem. C*, **2023**, *11*(25), 8626—8633
- [20] Luo X. F., Ni H. X., Liang X., Yang D. Z., Ma D. G., Zheng Y. X., Zuo J. L., *Adv. Opt. Mater.*, **2023**, *11*(8), 2203002
- [21] Yang H., Li M. Q., Li C., Luo Q. F., Zhu M. Q., Tian H., Zhu W. H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*(22), 8560—8570
- [22] Chen J. X., Wang H., Xiao Y. F., Wang K., Zheng M. H., Chen W. C., Zhou L., Hu D. H., Huo Y. P., Lee C. S., Zhang X. H., *Small*, **2022**, *18*(21), 2201548
- [23] Zhuang X. M., Liang B. Y., Jiang C., Wang S. P., Bi H., Wang Y., *Adv. Opt. Mater.*, **2024**, *12*(21), 2400490
- [24] Xu K., Li N. Q., Ye Z. Y., Guo Y. X., Wu Y. X., Gui C. H., Yin X. J., Miao J. S., Cao X. S., Yang C. L., *Chem. Sci.*, **2024**, *15*(43), 18076—18084
- [25] Wang Y. Y., Zhang Y. L., Tong K. N., Ding L., Fan J., Liao L. S., *J. Mater. Chem. C*, **2019**, *7*(48), 15301—15307
- [26] He J. L., Kong F. C., Sun B. J., Wang X. J., Tian Q. S., Fan J., Liao L. S., *Chem. Eng. J.*, **2021**, *424*, 130470
- [27] Yang C. Z., Pan Z. H., Zhang K., Tai J. W., Wang C. K., Ding L., Fung M. K., Fan J., *Mater. Horiz.*, **2023**, *10*(3), 945—951
- [28] Wang H., Chen J. X., Zhou L., Zhang X., Yu J., Wang K., Zhang X. H., *Mater. Horiz.*, **2023**, *10*(8), 2997—3004
- [29] Zhao M. Y., Li M. K., Li W., Du S. Y., Chen Z. Y., Luo M., Qiu Y., Liu X. M., Yang S. Y., Wang Z. C., Zhang J. S., Su S. J., Ge Z. Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*(42), e202210687
- [30] Wang H., Wang K., Chen J. X., Zhang X., Zhou L., Fan X. C., Cheng Y. C., Hao X. Y., Yu J., Zhang X. H., *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, *33*(41), 2304398
- [31] Gong M. H., Yuan L., Zheng Y. X., Zheng W. H., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, *34*(47), 2314205
- [32] Hojo R., Bergmann K., Elgadi S. A., Mayder D. M., Emmanuel M. A., Oderinde M. S., Hudson Z. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145*(33), 18366—18381
- [33] Kothavale S., Kim S. C., Cheong K., Zeng S. K., Wang Y. F., Lee J. Y., *Adv. Mater.*, **2023**, *35*(13), 2208602
- [34] Hu J. X., Jiang S. S., Zhang D. H., Zhao T. X., Lin F. L., Meng L. Y., Chen X. L., Lu C. Z., *Adv. Sci.*, **2023**, *10*(23), 2300808
- [35] Cai Z. Y., Wu X., Liu H., Guo J. J., Yang D. Z., Ma D. G., Zhao Z. J., Tang B. Z., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*(44), 23635—23640
- [36] Diesing S., Zhang L., Colman-Zysman E., Samuel I. D. W., *Nature*, **2024**, *627*(8005), 747—753
- [37] He Y. H., Xie F. M., Zhang K., Yang D. Z., Shen Y., Li H. Z., Ma D. G., Li Y. Q., Tang J. X., *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, *33*(41), 2304006

(Ed.: L, V, K, M)