科学通报 2019 年 第 64 卷 第 7 期: 663 ~ 681
评 述
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

膦基电致发光材料及器件的研究进展

韩春苗, 许辉*

黑龙江大学化学化工与材料学院, 功能无机材料化学教育部重点实验室, 哈尔滨 150080

* 联系人, E-mail: hxu@hlju.edu.cn

2018-11-12 收稿, 2019-01-03 修回, 2019-01-03 接受, 2019-01-30 网络版发表

长江学者奖励计划青年学者项目(Q2016208)、国家自然科学基金(51873056, 21672056, 61605042, 21602048)、中国博士后创新人才支持计划(BX201600048)、中国博士后科学基金(2017M621314)、黑龙江省博士后青年英才支持计划(LBH-TZ1617)和黑龙江省自然科学基金(QC2017008)资助

摘要 芳香膦(氧)基团具有可打断共轭、电子效应适中、位阻大、便于多功能修饰和配位能力强等特点, 是少数几个兼具多种功能的基团之一. 通过综合运用这些功能, 芳香膦(氧)基团在选择性调节分子光电特性等方面显示出了独特的优势. 因此, 芳香膦(氧)基团不仅适于构建综合性能优异的光电功能材料, 进而实现高效的有机电致发光器件, 而且能够为选择性研究单一性质变化对材料光电性能的影响提供平台. 近年来, 膦基光电功能材料逐渐发展成为有机电致发光(organic light-emitting diode, OLED)领域的热点之一, 其所展现出的优异性能和清晰的构效关系在丰富OLED材料库、明确材料设计和优化途径, 乃至推动OLED技术创新等方面具有重要的理论意义和实际应用价值. 我们在膦基电致发光材料及其器件方面开展了比较系统的研究. 从材料的设计策略出发, 分别开发了膦基主体材料、发光材料和电子传输材料, 对这类材料的光物理性质、激发态特性、电学性能以及电致发光器件性能等进行深入研究. 本文对这些工作进行了较为系统的总结, 以期为今后膦基光电功能材料的开发提供借鉴和参考.

关键词 膦基材料, 电致发光, 主体材料, 发光材料, 电子传输材料

进入信息时代, 人们对随时获取信息的要求越来越迫切. 现有传统显示技术已经不能满足人们对超轻、超薄、超便携乃至柔性显示设备的需求. 在此背景下, 有机电致发光器件(organic light-emitting diodes, OLED)应运而生, 逐渐发展成为第三代信息显示终端[1]. OLED显示设备具有自发光、响应速度快、成像视角广、超轻薄、柔性可弯曲以及节能环保等突出优点, 在电视、智能手机、可穿戴等显示及固态照明领域展现出了广阔的应用前景, 因此已成为国内外高校和科研机构的研究热点, 并已经发展成为数百亿美元规模的高新科技产业[2,3]. 随着苹果公司在其里程碑产品iphone X手机上全面使用AMOLED屏幕, OLED技术已经成为主流的信息显示技术, 市场占有率已超过40%, 其取代液晶显示技术的趋势已经越来越明显. 尽管如此, OLED技术仍然面临着成品率低、价格昂贵、寿命短、环境友好度有待提高等难题, 迫切需要在材料开发和器件设计等方面开展更为深入细致的研究.

OLED最常采用的是“三明治”式结构, 即在电极之间夹入有机功能层. 用于制备OLED的材料主要包括阳极、空穴注入材料、空穴传输材料、发光层(包括主体和客体材料)、电子传输材料、电子注入材料以及阴极. 从邓青云博士报道首例OLED器件以来, OLED技术已经从第一代的荧光(fluorescence, FL)技术[1], 第二代的磷光(phosphorescence, PH)技术[4,5]发展到第三代

引用格式: 韩春苗, 许辉. 膦基电致发光材料及器件的研究进展. 科学通报, 2019, 64: 663–681
Han C M, Xu H. Recent progress of phosphine electroluminescent materials and devices (in Chinese). Chin Sci Bull, 2019, 64: 663–681, doi: 10.1360/N972018-01115

© 2019《中国科学》杂志社

的热激发延迟荧光(thermally activated delayed fluorescence, TADF)技术[6,7](图1). 在磷光技术中磷光材料一般为重金属配合物, 其三重态激发态是主要的辐射激发态, 理论上可以利用100%的电生激子. 这与第一代荧光材料只能利用25%的单重态电生激子相比, 电光转化效率有了大幅度的提高[8~11]. 然而, 磷光材料中的重金属离子不仅增加了成本, 而且存在一定的环境污染隐患. 第三代TADF技术提出通过反向系间窜越(reverse ISC, RISC)过程实现非辐射三重态激子向可辐射单重态激子的转化, 从而实现100%的激子利用率[12]. TADF材料通常为基于推拉电子体系的纯有机分子, 从而弥补了磷光材料的缺陷[13,14]. 可见, 作为一类分子发光器件, 材料体系创新是OLED技术发展的基础.

基于不同电致发光机理的发光材料表现出不同的激发态跃迁特性, 同时伴随其他性质的改变, 包括载流子注入传输特性、分子间相互作用等. 因此, 不同的发光体需要不同的主体材料和载流子传输材料与之匹配[3]. 近年来, 围绕第二代和第三代OLED技术, 我们开发了一系列膦基光电材料, 分别作为主体材料、发光材料和电子传输材料应用于磷光和TADF器件(尤其是蓝光和白光器件)中, 不仅获得了顶尖的器件效率, 而且多次刷新驱动电压记录. 这些工作在充分展示膦基电致发光材料在实现超低压驱动高效OLED器件方面的突出优势和应用潜力的同时, 成功验证了主体三重态激子-极化子猝灭效应(triplet-polaron quenching, TPQ)和主体偶极场效应等, 针对性地提出了“激子-电荷分离”等材料设计策略. 在这些工作的基础上, 我们进一步提出了“双发射电致发光材料(dual-emissive materials)”作为潜在的第四代OLED材料, 并通过铜配合物和激基复合物等体系成功验证了此类材料在OLED应用

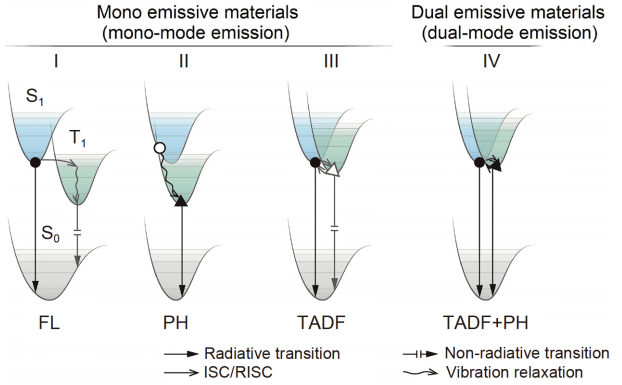

图 1 (网络版彩色)现有的OLED技术(荧光、磷光和热激发延迟荧光技术)和双发射技术中发光材料的发光机理对比

Figure 1 (Color online) Luminescence mechanisms of luminescent materials in existing OLED technologies (fluorescence, phosphorescence and TADF) and dual-mode emission technology

方面的优势. 下面, 我们将根据材料类型和构建策略对这些工作进行详细的梳理.

1 芳香膦(氧)基团的功能优势及其在构建OLED材料的设计策略

芳香膦(氧)基团是一种打断共轭型电活性基团, 其在选择性调控材料的光电特性方面具有独特的优势. 因而, 非常适合用于构建综合性能优异的有机电致发光材料及器件. 芳香膦(氧)功能基团的独特性主要体现在集多种调控功能于一身, 主要包括以下6个方面(图2): (1) 配位能力. 膦(氧)基团具有很强的配位能力, 可与过渡金属和稀土离子等形成稳定的配位结构, 且配位模式多样. 因此, 常用以赋予配合物以多种光电功能; (2) 功能调控. 芳香膦(氧)基团中的3个芳基可以提供丰富的修饰位点和基团比例的组合, 从而实现多功

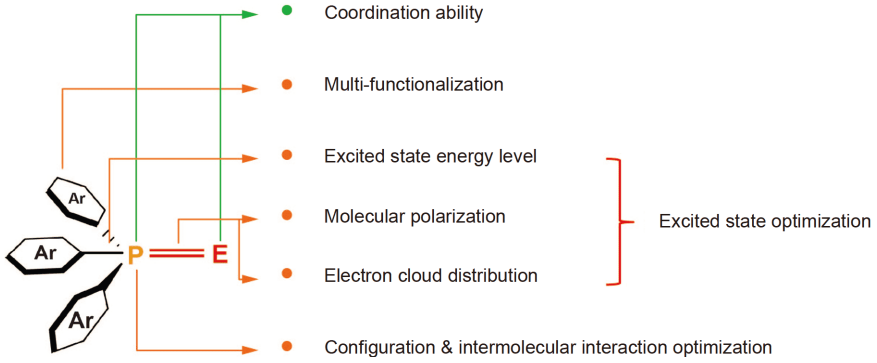

图 2 (网络版彩色)膦(氧)基团的结构及调控功能示意图. E=O, S, Se, 金属离子, 或不存在…

Figure 2 (Color online) Structure and regulating function of phosphine (oxide) group. E=O, S, Se, metal ion, or null…

能一体化的设计; (3) 激发态能级调控. 作为一种打断共轭连接, 与磷原子相连的芳香基团通过饱和C−P键连接, 分子内的共轭作用等电子效应被有效抑制, 从而在扩展和功能化分子体系的同时能够最大程度地防止激发态能级下降等负面影响. 这对于构建光子能较高的蓝光和白光体系尤为重要; (4) 分子极性调控. P原子和P=O键分别具有适中的给电子和吸电子诱导效应, 可有效极化分子, 从而增强材料的载流子传输能力; (5) 电子云分布调控. P=O键的吸电子诱导效应足以影响分子电子云分布, 从而实现对前线轨道和激发态定域位置的调控. 这一效应在不对称修饰膦氧基团时尤为明显; (6) 分子构型及分子间相互作用调控. 芳香膦(氧)基团具有典型的三角锥型立体构型, 位阻效应显著. 选取不同的修饰位置可针对性地改变分子构型, 进而改变基团间的空间效应和分子间的堆积形式. 除分子构型调节外, 芳香膦氧基团中外突的氧原子及P=O极性键可以形成分子内和分子间氢键、偶极作用等非键相互作用, 这为进一步精确调控分子内和分子间相互作用提供了有效手段.

因此, 芳香膦(氧)基团是少有的可同时调控电子效应和空间效应的多功能基团, 可以提供丰富的功能选择. 通过综合运用膦(氧)基团在光电特性调控方面的独特功能, 可以分别用以构建主体材料、发光材料和载流子传输材料等.

2 芳香膦(氧)功能材料在OLED中的应用

2.1 主体材料

电致PH和TADF材料是现有技术中可实现高效有机电致发光器件的主要材料体系. 然而, 三重态激子具有寿命长、浓度猝灭和三重态-三重态湮灭效应严重等问题, 往往导致PH和TADF器件的效率滚降明显. 少数具有聚集诱导发光性质的材料可改善浓度猝灭效应及器件效率滚降[15~17]. 研究表明, 采用合适的主体材料以分散发光客体, 可有效抑制猝灭效应, 显著提高器件的效率[18,19]. 因此, 设计开发高效的主体材料是提升电致发光器件性能的关键. 为保证充分有效地能量传递, 往往要求主体材料具有高于客体的三重态激发态能级(The first triplet energy lever, T_1). 如蓝光PH和TADF染料的T_1能级约为2.7 eV, 因此, 蓝光主体材料的T_1能级应处于3.0 eV[20~23]. 另一方面, 良好的载流子注入传输平衡则要求较小的前线轨道能级差, 其对应于低激发态能级[24]. 如何协调二者之间的矛盾是实现高效主体材料, 尤其是蓝光主体材料的关键科学问题. 芳香膦氧基团适中的吸电子诱导效应、打断共轭以及大位阻效应等特性使其非常适于构建高能隙和良好载流子传输能力兼备的主体材料, 并用以实现高效蓝光和白光PH和TADF器件.

膦氧基团最早于2006年被Sapochak等人[25]用于构建蓝光PHOLED的主体材料. 他们在联苯的4,4′位进行二苯基膦氧(diphenylphosphine oxide, DPPO)基团的修饰, 得到了膦氧主体材料PO1(图3). 以FIrpic为蓝光磷光客体和PO1为主体构建的蓝光器件实现了7.8%的外量子效率(external quantum efficiency, EQE). 随后, 将联苯替换为电活性更强的9,9-二甲基芴基团, 该课题组又报道了主体材料PO6, 并制得了最大EQE为8.1%的蓝光OLED[26]. 这些工作的报道验证了膦氧类材料在构建蓝光PH主体材料方面的潜在优势. 然而, 基于PO1和PO6的OLED并没有实现性能上的实质性突破, 这与PO1和PO6的T_1(≈2.72 eV)与蓝光客体FIrpic的T_1≈(2.70 eV)相当而导致的主客体间能量传递效率低有关. 其后, Sapochak课题组[27~29]和Lee课题组[30]等选择了具有高T_1能级的杂环分子作为母体, 进行DPPO基团修饰, 获得了一系列具有较高T_1的主体材料, 如PO10, PO14, PO15, PPO21等. 然而, 值得注意的是, 在杂环的长轴方向上引入P=O基团仍会导致一定程度的共轭扩展, 从而降低材料的T_1. 尽管降低幅度很小(0.1~0.2 eV), 但对于蓝光主体材料而言, 仍足以影响器件的性能.

针对上述设计上的缺陷, 本课题组提出了3种修饰策略, 即短轴修饰(short-axis substitution)[31~33]、多重共轭打断(multi-insulating linkage)[34]和间接连接(indirect linkage)[35,36], 来构建高能隙的芳香膦氧主体材料. 并进一步通过综合运用3个策略在获得高T_1的同时, 对其单重态激发态能级(the first singlet excited energy level, S_1)、最高被占据轨道(HOMO)、最低未被占轨道(LUMO)、三重态定域位置、聚集形态等实现了单一选择性调控, 最终获得了一批高能隙高电活性的主体材料, 分别用以构建高效PH和TADF器件, 在提高器件效率、降低效率滚降和实现超低压驱动等方面多次实现突破.

2.1.1 短轴修饰策略

短轴修饰策略是通过在杂环母体分子的对称短轴方向上引入DPPO基团来调控P=O基团的电子效应和空间效应(图4)[31]. 这一策略的特点在于: (1) 有效抑制

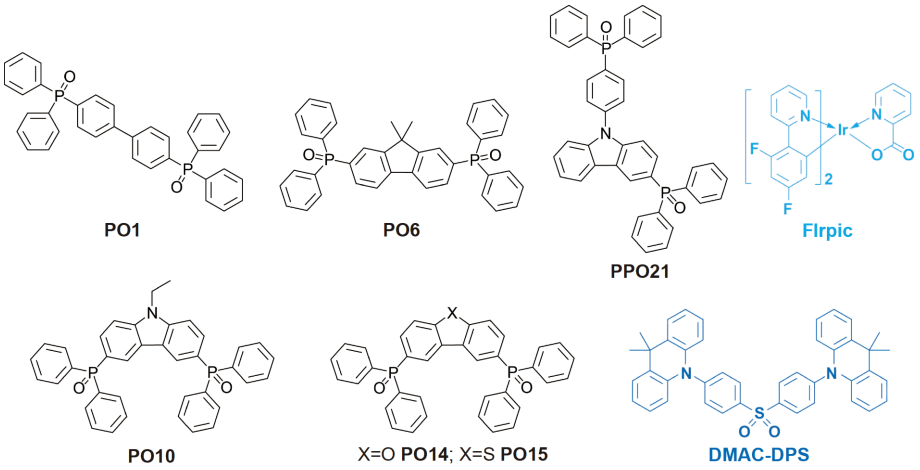

图 3 (网络版彩色)几种典型的膦氧主体材料、蓝光磷光客体FIrpic和蓝光TADF客体DMAC-DPS的结构式

Figure 3 (Color online) Structures of some kind of typical phosphine oxide host materials, blue phosphorescence guest FIrpic and blue TADF guest DMAC-DPS

P=O基团对材料激发态能级的影响, 更有利于保留生色团高的T_1; (2) P=O基团往往在分子同侧, 可更有效极化分子, 增强材料的电活性; (3) 更利于形成不对称结构, 从而有效抑制分子间聚集所导致的激子猝灭.

以二苯并呋喃(dibenzofuran, DBF)为生色团, 分别在其短轴方向即邻位上引入一个或两个DPPO基团, 我们获得了主体材料DBFPPO和DBFDPO(图4)[31,32]. 两化合物的T_1都高达3.15 eV, 与其生色团DBF的T_1(3.16 eV)一致, 这也证明了短轴修饰策略在保留高T_1方面的优势. 同时, 邻位引入P=O基团切实增强了材料的载流子注入和传输能力, 从而降低器件的驱动电压, 抑制效率滚降. 以DBFPPO为单一主体的白光OLED获得了及其优异的性能: 在1000 cd m^{-2}的室内照明亮度下, 驱动电压仍低于3.4 V, 功率效率(power efficiency, PE)可高达30 lm W^{-1}, 而效率滚降仅为3%[33]. 这是首例基于单一主体的超低压驱动高效电致白光器件(white organic light-emitting diode, WOLED).

与DBFPPO相比, DBFDPO的蓝光器件性能反而下降[32]. 主要归因于两个DPPO基团吸电子诱导作用的叠加效应使得DBFDPO的HOMO和LUMO能级同时降低约0.1 eV, 从而导致其载流子传输能力失衡. 这一现象促使我们开始研究材料光电性质的选择性调控策略. 进一步采用二苯并噻吩(dibenzothiophene, DBT)为母体分子, 对其邻位进行DPPO的修饰, 得到了DBTSPO和DBTDPO[37]. 尤其重要的是, 我们发现DBT中硫原子与相邻磷原子之间存在长程硫-磷反馈键作用. 同时, 硫原

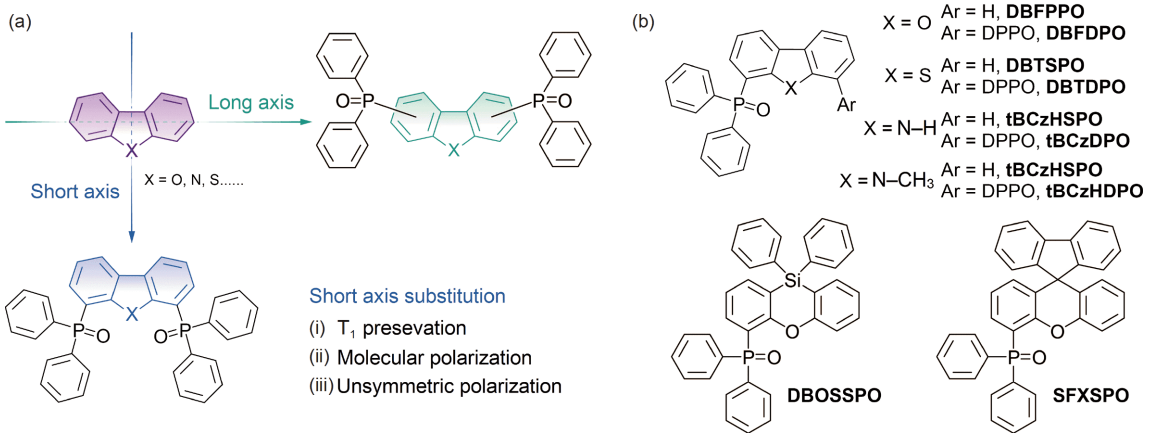

图 4 (网络版彩色)短轴修饰策略及其膦氧主体. (a) 短轴修饰策略示意图; (b) 短轴修饰型芳香膦氧主体材料的分子结构

Figure 4 (Color online) Short axis subsititution design strategy and the corresponding phosphine oxide hosts. (a) Short axis substitution design strategy; (b) chemical structures of short axis substituted phosphine oxide host materials

子对HOMO具有较大贡献，但几乎不参与形成LUMO. 因此，在不改变母体光学性质和HOMO能级的基础上，首次实现了对LUMO能级的专一选择性调控. 因此，与DBTSPO相比，以DBTDPO为主体构建的蓝光器件性能有明显提高，不仅获得了当时文献报道最低的驱动电压(2.4 V启亮，1000 cd m^{-2}时器件驱动电压小于3.2 V)，而且最大EQE增加了40%，最大PE也达到33 lm W^{-1}. 当以叔丁基咔唑(3,6-di-*tert*-butylcarbazole，tBCz)为母体，在其1,8-位引入DPPO基团时观察到了类似的效果，即：当生色团具有电子给体特性时，短轴修饰的P=O基团对其HOMO能级影响较小. 由此获得的tBCzMSPO和tBCzMDPO同样实现了低压驱动高效蓝光OLED[38].

最近，本课题组[39]进一步证明了这一策略同样适于构建TADF主体材料. 与磷光材料所不同的是，蓝光TADF材料的S_1和T_1相当，这对其主体材料的T_1能级提出了更为苛刻的要求. 例如，常用的蓝光TADF材料DMAC-DPS的T_1能级达到2.9 eV. 显然，膦氧主体材料在此方面具有明显的优势. 据此，我们构建了结构刚性更强的DBOSSPO主体分子，以抑制分子间相互作用和激发态结构松弛等猝灭通道. 以DMAC-DPS为客体，基于DBOSSPO的TADF器件表现出深蓝光发射(发光波长在460 nm)，其最大EQE达到19%. 而以DBTSPO和DBTDPO为主体，以DMAC-DPS为客体的蓝光TADF器件同样实现了约19%的最大EQE[40~42].

与电致磷光器件不同，TADF主客体材料在分子结构和性质上的高度相似性容易导致主客体分子间的猝灭效应，这进一步加大了高效TADF主体材料开发的难度. 由于不同发光颜色的TADF染料具有不同的分子极性，因此，相比于单色器件，开发用于全色TADF器件的普适性主体材料就尤为困难. 针对这一难题，我们将主体设计的思路聚焦到主体功能的本源，即充分抑制分子间相互作用. 在短轴修饰策略基础上，本课题组[43]设计合成了一种新型的螺环芳香膦氧化合物SFXSPO. 在螺芴-9,9′-氧杂蒽(Spiro[fluorene-9,9′-xanthene，SFX)中氧杂蒽的柔性结构有利于实现扭曲构型，为进一步调整分子构型保留了较大空间. 利用处于邻位的DPPO基团的位阻效应成功获得了高度扭曲的SFX核，不仅破坏了氧杂蒽基团的平面性，而且迫使芴基倒向分子的一侧. 因此，SFXSPO的高度扭曲构型能够有效抑制其掺杂薄膜中客体间、主体间和主客体间可能存在的所有分子间相互作用，从而在最大程度上抑制碰撞导致的猝灭效应. 加上其刚性结构对结构松弛的有效抑制、高T_1(2.97 eV)以及良好电学性能，SFXSPO成为首个通用型全色TADF主体基质，并实现了首个全TADF白光器件. 其全色器件的最大EQE均超过13%，其中黄光和白光器件的EQE分别达到创纪录的22.5%和19.0%.

TADF材料都表现出明显的溶致变色效应，即其器件的发光颜色依赖于主体材料的分子极性[44]. 根据这一特性，开发了一类基于“场致溶致变色”全新工作原理的TADF变色器件[45]. 其工作原理为通过电场作用下主体分子的构象变化来调控基质极性，进而实现器件发光颜色的变化. 据此，设计了*t*BCzHSPO和*t*BCzHDPO两个主体分子. *t*BCzHDPO分子存在两种稳定的构象，即外旋和内旋构象. 这两种构象的P=O键朝向相同或相反，从而产生不同的分子极性，二者的差别达到5.5 Debye. 值得注意的是，施加适当的能量以克服活化能后，内旋构型可转化为外旋构型，并通过形成分子内氢键加以固定. 这一过程所引起的偶极矩变化足以导致蓝光TADF器件发光颜色的改变. 而电致发光过程中产生的焦耳热即可作为克服活化能的能量来源，从而赋予了*t*BCzHDPO场诱导极性变化的特性. 以*t*BCzHDPO为主体，以DMAC-DPS为客体所构建的TADF器件表现出典型的电致发光变色行为. 随着电压增加，其发光从蓝绿光逐渐变为深蓝光，波长变化范围达到20 nm，色坐标*y*变化达到0.15. 同时，这一变色器件具有优异的电致发光性能，最大EQE达到15%. 尤其是，此器件发光变色幅度具有显著的电压依赖特性，而且变色过程不可逆，为构建可视化加密信息存储器件奠定了基础.

2.1.2 多重共轭打断策略

多重共轭打断是构建高T_1主体材料的另一有效策略，其特征在于运用多个打断共轭连接将共轭体系加以分割以实现高T_1[34]. 根据这一策略，我们设计制备了DPEPO分子. DPEPO中的6个苯基被两种电活性打断共轭连接所彻底分隔，即两个吸电子的P=O和一个给电子的–O–键，从而获得高达3.1 eV的T_1. P=O和–O–键截然相反的电子效应进一步极化分子，使DPEPO仍然具有一定的电荷注入传输能力. 同时，DPEPO的单轴对称结构破坏了分子间的有序堆积，进而有效抑制分子间相互作用导致的猝灭. 这些特点使DPEPO不仅可作为蓝光PH器件的主体材料，而且成为目前最主流的蓝光TADF主体材料.

可见，作为载流子传输通道的二苯醚(diphenylether，DPE)单元具有3种修饰位置，其中邻位和对位引

入的DPPO基团分别在增大空间位阻和增强分子内电子耦合效应等方面具有优势(图5)[46]. 前者更有利于抑制分子间碰撞所导致的激子猝灭, 而后者可促进载流子注入传输平衡. 据此, 构建了两个不对称的DPEPO型主体分子24DPEPO和24′DPEPO. 其中, 24′DPEPO成功整合了其邻位和对位DPPO基团的位阻效应和电子耦合效应, 并成功实现了顶尖性能的深蓝光TADF器件. 最高EQE超过20%, 同时, 在1000 cd m^{-2}亮度下, EQE滚降仅为32%.

借助多重共轭打断连接在保持T_1能级方面的优势, 本课题组[47]构建了多膦氧主体材料DPETPO和DPEQPO, 期望通过增加DPPO的数量来进一步调节材料的载流子注入和传输能力以及分子间相互作用. 多个DPPO基团的引入并未影响DPETPO和DPEQPO的T_1能级, 其仍保持在3.1 eV. 尽管DPETPO具有双轴不对称的分子构型, 但其分子呈现出有序排列. 尤其是作为电荷传输通道的DPE单元被适当暴露并规则排布, 从而有效增强了DPETPO的空穴和电子迁移率, 分别达到2.96×10^{-8}和1.96×10^{-6} cm^{-2} V^{-1} s^{-1}. 这与DPEPO相比增加了1~2个数量级. 同时, DPETPO不对称的分子构型有效抑制了分子间相互作用而导致的聚集猝灭效应. 以DPETPO为主体, 以DMAC-DPS为客体, 我们成功构建了首个超低压驱动的高效蓝光TADF器件. 与DPEPO的器件相比, DPETPO将其器件的启亮电压降低了整整1 V(仅为2.8 V), 最大EQE则高达23%, 同时在1000 cd m^{-2}的亮度下效率滚降仅为15%. 该工作为突破驱动电压高和效率滚降严重这两个蓝光TADF器件的关键瓶颈提供了有效地解决途径.

为了在增强载流子传输的同时, 最大限度地抑制猝灭效应, 我们提出了一种“紧密球状堆积”策略, 即相邻分子间通过有限的点接触形成相互作用网络, 从而既抑制强相互作用, 又为电荷提供有效的传输通道. 基于此策略, 我们构建了具有球形结构的主体材料$DPDPO_2A$[48]. 在利用分子内氢键形成球状分子的同时, 通过分子间氢键构建紧密球状堆积和载流子传输网络. 因此, $DPDPO_2A$的电子和空穴迁移率达到10^{-4}和10^{-5} cm^2 V^{-1} s^{-1}, 与电子和空穴传输层材料的迁移率相匹配, 而且其DMAC-DPS掺杂的薄膜具有高达84%的荧光量子效率. 这表明$DPDPO_2A$成功实现了高电活性和低猝灭效应兼备的主体特性. 以DPDPO2A和DMAC-DPS分别作为主客体制备的蓝光TADF器件刷新了超低启亮电压的记录, 达到了理论极限的2.5 V. 在100 和1000 cd m^{-2}下驱动电压也仅为3.6和4.9 V. 同时, 器件的最大PE超过了50 lm W^{-1}. 这是迄今为止整体性能最佳的超低压驱动高效蓝光TADF器件.

2.1.3 间接连接策略

虽然膦氧基团是一种打断共轭基团, 但P=O双键仍然会略微扩展共轭, 加上其吸电子诱导作用, 直接取代P=O基团仍会导致T_1能级降低. 为了减少膦氧基团对生色团母体的影响, 我们提出了一种间接连接的设计策略, 其核心在于膦氧基团与生色团之间以非共轭基团加以隔断, 在保留P=O基团对整个分子极化作用的同时, 降低其对生色团激发态的影响(图6)[35,49,50].

以芴基的9位饱和碳作为非共轭连接位点, 我们制备了多个间接连接型香膦氧主体材料[35]. 结果表明, 这种分子设计策略确实能够完全保留生色团的T_1. 其中, FSPO和FDPO的T_1达到2.99 eV, 与Padmaperuma等人[26]报道的2,7-DPPO修饰芴衍生物(PO6, T_1 = 2.77 eV)相比提高了0.22 eV, 已经与芴的T_1(3.00 eV)基本相同. 同时, 9-位修饰增大了分子的空间位阻, 从而有效抑制分子间

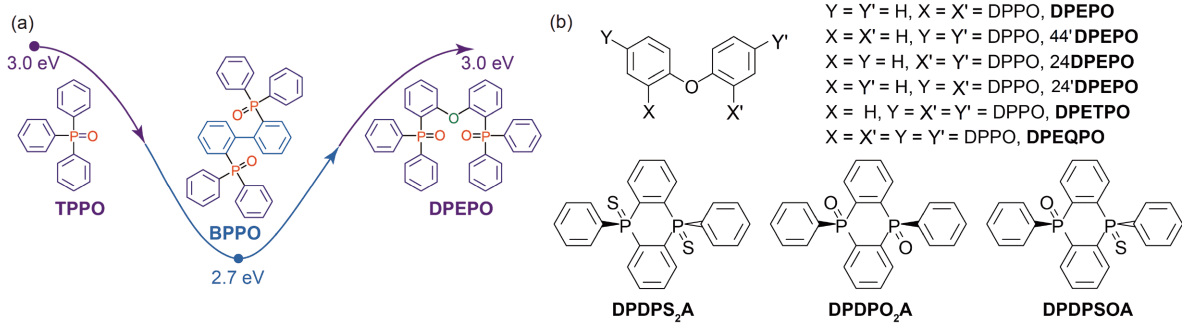

图 5 (网络版彩色)多重共轭打断策略及其膦氧主体. (a) 多重共轭打断策略示意图; (b) 多重共轭打断型芳香膦氧主体材料的分子结构

Figure 5 (Color online) Multi-insulating linkage design strategy and the corresponding phosphine oxide hosts. (a) Multi-insulating linkage design strategy; (b) chemical structures of phosphine oxide host materials with multi-insulating linkage

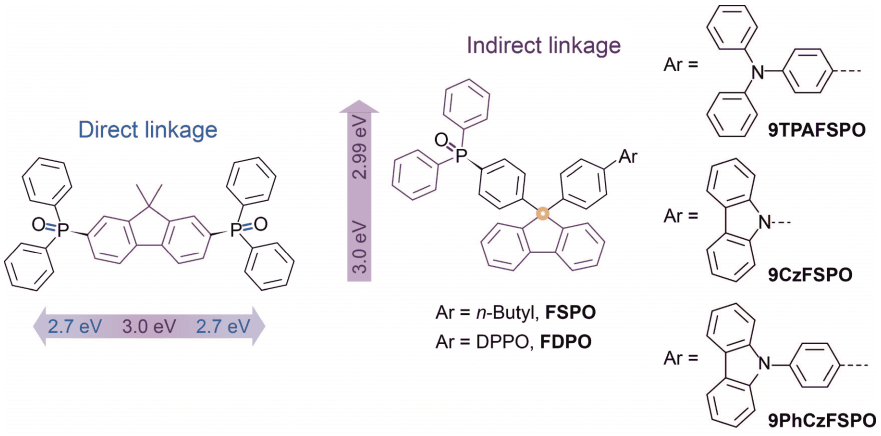

图 6 (网络版彩色)间接连接策略示意图及此类膦氧主体材料的分子结构

Figure 6 (Color online) Indirect linkage design strategy and chemical structures of this type of phosphine oxide host materials

相互作用. 单晶结构表明FSPO和FDPO的分子间不存在π-π相互作用, FDPO分子间仅存在弱的氢键作用, 而FSPO分子间除范德华力外再无其他作用力. 这些结果表明间接连接的分子设计模式能够有效地抑制分子间相互作用所导致的猝灭.

基于此类材料结构, 在FSPO中引入电子给体基团, 进一步构建了三元双极主体材料9TPAFSPO, 9CzFSPO和9PhCzFSPO[36]. 通过间接连接的策略有效抑制了电子给受体和生色团之间的相互影响, 使各基团独立实现各自的功能. 因此, 9TPAFSPO, 9CzFSPO和9PhCzFSPO中的给受体基团在分别发挥着各自的空穴和电子传输特性, 使材料整体表现出双极特性的同时, 其芴基生色团提供了高达3.01 eV的T_1能级. 进而, 通过调整电子给体的推电子能力, 实现了对HOMO能级的单一性调控. 当用作蓝光磷光器件的主体材料时, 9CzFSPO实现了35.6 lm W^{-1}的PE, 35.5 cd A^{-1}的流明效率(current efficiency, CE)以及14.4%的EQE, 达到相同结构的FSPO器件效率的2.5倍.

2.1.4 基于多种连接策略的芳香膦氧主体材料

短轴修饰、多重共轭打断和间接连接策略可与其他连接策略或彼此之间复合使用以达到进一步精确调控光电性质的目的[51]. 据此, 我们设计开发了一系列多功能一体化的高能隙双极芳香膦氧主体材料, 验证了优化拼接方式是抑制主体分子内各功能基团间的相互干扰, 强化复杂分子体系中各组分的独立功能体现和实现单一性质的选择性调控的有效途径.

在DBFPPO和DBFDPO的基础上, 通过短轴修饰和间位连接混合修饰策略引入具有空穴传输特性的咔唑基团, 构建了DBF_xPOCz_n系列双极性三元芳香膦氧主体材料体系(图7)[52,53]. 有趣的是, 随着结构中DPPO和咔唑基团数目的增加, DBF_xPOCz_n的S_1能级逐渐降低, 但其T_1能级保持不变(~2.9 eV), 从而实现了对S_1能级的选择性调控. 由于S_1能级与HOMO-LUMO能级差大致相当, DBF_xPOCz_n验证了在不改变T_1能级的前提下, 可以实现对材料的载流子传输特性进行单一优化. 最终, 基于DBFDPOCz主体的电致磷光蓝光器件实现了超低压驱动. 器件的启动电压仅为2.4 V, 在1000 cd m^{-2}的照明亮度下, 驱动电压仍低于3.2 V.

更进一步地, 利用多重共轭打断和间位连接策略的协同作用, 通过在DPEPO体系中DPPO基团的间位引入咔唑基团构建了DPE_xPOCz_n体系[54]. 咔唑基团的引入一方面增强了分子内ICT作用, 导致S_1能级下降, 另一方面配合P=O基团对T_1定域位置的调控作用, 将T_1激发态从低能量的DPE单元迁移到高能量的咔唑单元, 导致T_1能级升高, 从而实现了最理想的主体激发态调控, 即对S_1和T_1的汇聚式调控以同时促进载流子和激子传输. 为了证明调控T_1定域位置确能决定T_1能级, 将DPE_xPOCz_n体系中的咔唑基团替换为苯基咔唑基团, 从而在得到的$DPE_xPOPhCz_n$体系中同时引入了具有高T_1的咔唑基团和低T_1的联苯基团[55]. 结果显示, P=O基团取代确能导致T_1定域位置的变化, 这主要源于P=O基团的诱导作用对电子云分布的影响. 同时, 当T_1定域位置处于咔唑基团时, 分子确实获得了与之相应的T_1能级. 这进一步显示了P=O基团在调控分子激发态特性上的作用.

TPQ效应被认为是导致器件效率滚降的主要原因

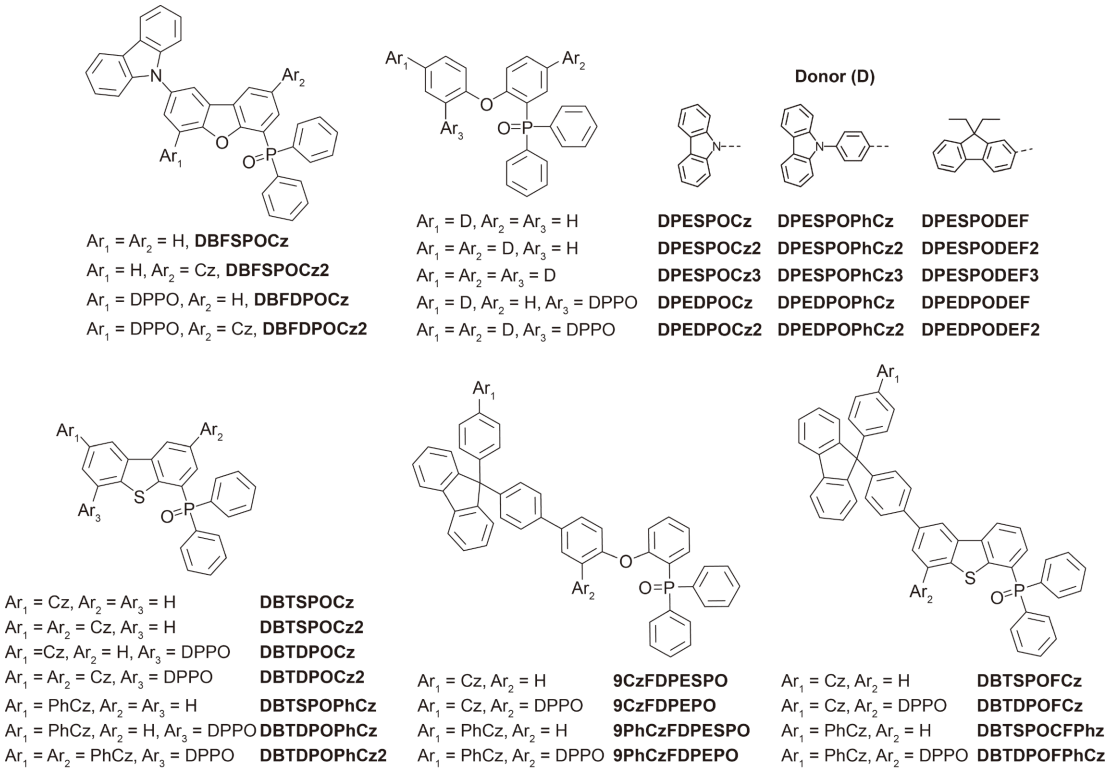

图 7 基于短轴修饰、多重共轭打断、间接连接和间位连接等策略混合构建的膦氧主体材料的分子结构

Figure 7 Structures of phosphine oxide host materials based on the mixing strategies of short-axis substitution, multi-insulating linkage and indirect linkage

之一[56]. 一般认为TPQ效应主要发生在客体之间. Siboni 和Aziz[57]利用瞬态电致发光光谱技术验证了主客体之间同样存在TPQ效应导致的激子猝灭. 然而, 是否存在主体TPQ效应却一直没有定论. 针对这一难题, 我们利用P=O基团的三重态定域效应来控制主体分子上T_1态与电荷传输态之间的相互作用, 从而确定主体上的TPQ效应, 进而提出“电荷-激子分离策略”以抑制主体TPQ效应对器件性能的影响. 通过在DPEPO体系中引入9,9-二乙基芴(9,9-Diethylfluorene, DEF)基团, 我们构建了DPE$_x$PODEF$_n$主体材料[58]. 借助P=O基团的T_1定域效应, DPE$_x$PODEF$_n$的T_1激发态均被限制在DPPO间位的DEF基团上. 因此, 与其他衍生物的电荷和激子传输通道相重叠不同, DPESPODEF2和DPESPODEF3中另两个DEF基团可独立担负电荷传输, 从而将激子传输和电荷传输通道加以区分和隔离. 器件结果表明, DPESPODEF2和DPESPODEF3的器件效率远高于其衍生物. 由于DPE$_x$PODEF$_n$的其他光电性质极为类似, 这一性能提升显然源于DPESPODEF2和DPESPODEF3中独立的传输通道有效降低了激子和极化子的碰撞几率, 因此显著抑制了TPQ效应. 其中, 同时具有两个电荷传输通道的DPESPODEF3将TPQ效应显著降低了30%.

相对于其他颜色的TADF材料, 蓝光TADF材料的激发态偶极矩较低(约为11 Debye), 因此大部分蓝光TADF器件采用单极性主体材料, 以最大限度抑制主客体相互作用所导致的激子猝灭[59~61]. 然而, 这不仅容易使得发光层中载流子传输失衡, 进而部分导致蓝光TADF器件更为显著的效率滚降等问题, 而且大大限制了蓝光TADF主体材料的选择余地和优化空间. 为了更系统和清晰地认知TADF主客体相互作用的本质和作用渠道, 我们设计了一组11种由相同给受体基团构成的双极膦氧主体材料[62]. 通过改变功能基团的数量和拼接方式使这一组材料的激发态偶极矩从21 Debye逐步降低到仅为2 Debye. 实验结果表明, 通过主客体偶极-偶极相互作用, 主体激发态偶极场能够明显恶化蓝光TADF发光体的激子猝灭现象. 随着主体激发态偶极矩的增加, 蓝光TADF器件的最大EQE线性降低, 最大降幅达到75%. 通过在给受体之间插入打断基团, 成功地将这一类双极主体分子的激发态偶极矩降低至2 De-

bye, 仅比其基态偶极矩高约0.5 Debye, 且明显低于常用蓝光TADF材料的激发态偶极矩(大于10 Debye), 从而将双极特性和低激发态偶极矩这两个看似相互矛盾的性质成功整合在一起. 其中DBTDPOFCz的蓝光TADF器件的最大EQE达到21.6%, 是目前基于双极主体材料的蓝光TADF器件所实现的最好结果. 特别是, 在1000尼特的照明亮度下, DBTDPOFCz将其器件的效率滚降控制在创纪录的9%, 充分体现了双极主体材料在平衡载流子和提高效率稳定性等方面的优势.

2.2 发光材料

2.2.1 TADF发光材料

P=O基团作为电子受体, 可以与常用的电子给体形成有效的推拉电子体系, 即给受体(Donor-Acceptor, D-A)分子. 这使得膦氧基团适于构建TADF发光材料. 特别是, 高色纯度蓝光TADF发光材料的缺乏一直是制约TADF器件走向实际应用的瓶颈问题之一, 而P=O基团的吸电子诱导作用适中, 使其成为构建蓝光TADF染料的理想受体基团.

为了实现蓝光TADF发射, 必须要抑制ICT效应导致的光谱红移现象, 而这与必须通过有效的ICT作用降低单重态三重态劈裂能(singlet-triplet splitting, ΔE_{ST})来实现TADF发射是矛盾的. 通常采用的方法是降低给体的给电子能力, 通过控制构型来强化电荷分离. 虽然这一策略能够获得蓝光发射, 但是因给体基团的可选择余地小制约了材料设计. 针对这一问题, 我们提出了“弱受体-强给体”策略以构建蓝光TADF体系[63]. 我们分别以吩噁嗪和膦氧基团为给受体, 构建了从深蓝光到蓝光的TADF染料SPXZPO, DPXZPO和TPXZPO, 在不改变发光颜色的前提下, 通过多重推拉电子体系的累积偶极效应来显著增强RISC(图8). 其中, TPXZPO具有峰值在464 nm的纯蓝光发射, 其蓝光器件的EQE高达15.3%, 白光器件的EQE也达到16%. TPXZPO作为蓝光TADF染料的高性能源于其膦氧的打断共轭效应对分子内电子相互作用的调控, 也得益于其自身的多重偶极结构增强了ICT效应.

对ICT效应进行精确微调以促进辐射跃迁并避免影响蓝光发射是构建高效TADF染料的必然途径. 据此, 提出了“第二受体策略”来实现具有“全激子辐射”特性的蓝光TADF材料[64]. 在咔唑-三苯基三嗪(triphenyltriazine, TPTZ)TADF体系中我们引入DPPO基团作为第二受体, 从而构建了一系列的三元蓝光TADF材料x*t*BCz$_n$PO$_{3-n}$TPTZ. 通过改变咔唑和DPPO基团的数量和比例, 对ICT效应进行了系统的调控. DPPO基团的引入使得分子的发光峰红移至485 nm附近, 仍然对应于天蓝光发射. 同时, 与二元母体相比, x*t*BCz$_n$PO$_{3-n}$TPTZ的延迟荧光发射明显增强. 其中, *t*BCzPO$_2$TPTZ表现出最显著提升的TADF特性, 其单重态辐射跃迁速率增加了1个数量级, 同时单重态和三重态非辐射跃迁速率显著降低了5倍, 尤其是其RISC效率达到了100%. 全面优化的TADF跃迁特性使得*t*BCzPO$_2$TPTZ具备了实现“全激子辐射”的潜力. 仅通过三层的简单结构, 以*t*BCzPO$_2$TPTZ为客体制备的天蓝光TADF器件实现了2.9 V的启亮电压. 在100和1000 cd m^{-2}下驱动电压也仅为4.4和6.4 V. 同时, 器件的最大EQE接近30%. 与二元母体相比, *t*BCzPO$_2$TPTZ的器件效率跃升了5倍, 成为迄今报道的少数几个高效蓝光TADF染料之一.

芳香膦氧材料所兼具的高效蓝光发射和优异主体特性等特点, 使其特别适合作为蓝光主体材料实现简单结构的WOLED. 为了验证这一优势, 我们以咔唑为给体, 以DPPO基团为受体构建了一系列蓝光TADF材料x2ArPO[65]. 通过调节给受体之间的相对取代位置对ICT效应和位阻效应进行调控, 其中*m*2*t*BCzPO的ΔE_{ST}仅为0.02 eV, RISC效率达到88%, 使其荧光量子产率达到75%, 表现出优异的蓝光TADF发光性能. 值得注意的是, 与氰基取代的衍生物相比, 尽管P=O基团在吸电子能力上处于劣势, 但DPPO基团的位阻效应增加了给受体之间的扭转角, 加大了分子扭曲程度, 从而优化了前线轨道分布并促进TADF发射, 因此, x2ArPO的TADF性能更为优异. 以*m*2*t*BCzPO为客体的蓝光TADF器件获得了13.8%的最大EQE. 同时, 以*m*2*t*BCzPO为主体的黄光磷光器件也获得了高达22.2%的最大EQE. 降低黄光磷光客体的掺杂浓度以削弱主客体能量传递后, 基于同样的器件结构, 我们成功实现了高效的暖白光WOLED, 其最大EQE保持在21%, 最大PE接近70 lm W^{-1}, 其性能处于目前WOLED的前沿水平.

2.2.2 双发射材料

在本课题组前期工作中, 通过膦氧配体的功能化修饰, 构建了单齿[66,67]、双齿[68~73]和高分子[74,75]等成系列的高性能配合物电致发光材料, 并较为系统地研究了芳香膦氧配体在电致发光配合物中的特殊光电协同效应. 这为我们进一步理解激发态跃迁过程和调控手段, 并最终形成“双发射材料”设计思路打下了基础.

现有的荧光、磷光和TADF材料的辐射跃迁过程

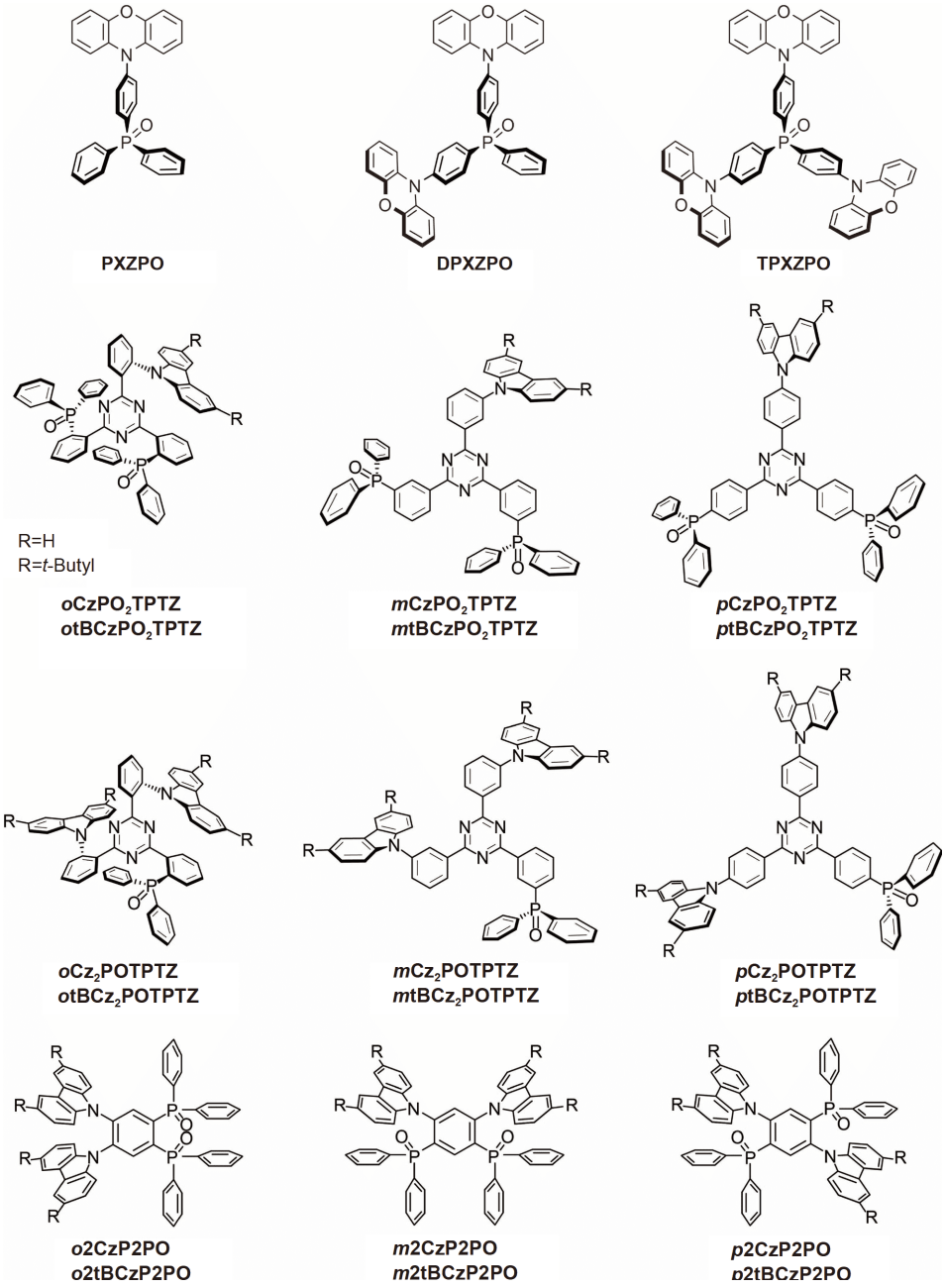

图 8 基于膦氧受体的TADF发光材料分子结构式

Figure 8 Chemical structures of TADF emitters based on phosphine oxide acceptor

均只涉及一种激发态, 即S_1或T_1. 由于所有激子都必须汇集到一个辐射通道中, 倍增的激子浓度显然加剧了浓度猝灭等非辐射过程. 因此, 能否设计一种S_1和T_1均可辐射跃迁的材料, 即所谓的双发射材料? 从机理上看, 双发射材料可以为激子提供两个辐射跃迁通道, 因而必将大大缩短激子辐射周期, 显著降低瞬时激子浓度. 特别是, 双发射材料可以通过ISC和RISC实现激子类型的实时转化和辐射跃迁通道的动态分配, 从而最大限度地抑制浓度猝灭导致的器件效率降低等问题. 因此, 双发射材料有希望支撑第四代OLED技术.

铜(I)配合物因其适中的自旋轨道耦合效应(spin-orbital coupling, SOC)而具备构建双发射材料的潜力. 虽然, 铜(I)配合物发光材料由于其成本低等优点在OLED应用上早有研究[76~80], 但激发态结构松弛、稳

定性差等问题一直制约其发展. 要想实现双发射铜(I)配合物电致发光材料, 其关键在于调节SOC效应和ΔE_{ST}, 前者保证有效的磷光发射和快速的ISC/RISC过程, 后者保证有效的TADF发射. 根据这一思路, 我们采用一个三齿的膦配体TTPP构建了四配位单核的铜配合物TTPPCuX(X=Cl, Br, I), 是一个极其稳定的四面体几何构型[81]. 通过增强配体和金属之间的相互作用同时利用重原子效应, 调控分子的SOC, 对激发态特性和跃迁过程进行合理优化, TTPPCuI最终成功实现了PH所占比例高达40%的真正意义上的双发射行为. 其简单的3层黄光器件获得了高达16.3%的EQE, 对应内量子效率达到100%, 并且在1000 cd m^{-2}下效率滚降仅为6%, 器件的猝灭效应得到有效抑制. 这项工作体现了双发射材料在激子利用率方面令人信服的优越性, 同时也证明了发射比例调制的可行途径, 这为此类材料的进一步发展和应用奠定了基础.

Cu_4X_4簇合物(X为卤素)的正交型配位结构刚性强于单核和双核铜(I)配合物, 因此其稳定性有显著提升. 然而, 簇合物的电学性能不足、跃迁过程复杂难控、加工性能差等问题使其鲜有用于OLED器件的报道. 通过配体工程设计, 我们采用DBFDP为双齿膦配体构建了第一个电致发光Cu_4I_4簇合物$[DBFDP]_2Cu_4I_4$[82]. DBFDP中P–P键之间距离为5.8 Å, 恰好可与Cu_4I_4形成稳定的配位结构. 值得注意的是, 在室温下其发光寿命仅为1.9 μs, 是目前为止铜(I)配合物中寿命最小的结果之一. 如此短的寿命有助于抑制单线态/三线态-三线态湮灭等碰撞猝灭效应. 同时, $[DBFDP]_2Cu_4I_4$的瞬态光谱衰减特性具有显著的温度依赖性, 表现出典型的双发射行为. 因此, DBFDP的主体特性显著提升了材料的溶液可加工性和电活性, 并且增强了双发射特性和簇内辐射跃迁概率. 除了源于配位作用的电荷转移跃迁引起的蓝绿光发射外, 低能量的簇内三重态跃迁导致$[DBFDP]_2Cu_4I_4$的发光峰变宽, 其半峰宽达到95 nm. 电生激子中三重态激子占75%, 这进一步增加了电致发光光谱中的长波长成分. 因此, 通过双层旋涂器件结构, $[DBFDP]_2Cu_4I_4$实现了单分子白光电致发光, 半峰宽达到190 nm, 对应色坐标为(0.37, 0.45), 且器件的激子利用率高达80%.

为了开发具有双发射行为的新型材料, 并将蓝光发射和主体特性统一起来, 我们将关注点集中到激基复合物体系. 激基复合物中给受体间的排列取向与其优势激发态直接相关, 即面对面和面对边排列分别对应于单重态和三重态激基复合物. 利用这一性质, 我们以*m*CP和*p*TPOTZ为给受体构建了首个具有双发射特性的蓝光激基复合物*m*CP:*p*TPOTZ[83]. *m*CP:*p*TPOTZ的薄膜表现出典型的双发射行为. 其蓝光发光中自激荧光、延迟荧光和PH比例约为4:5:3. *m*CP:*p*TPOTZ的光致发光和电致发光效率分别达到65%和11%, 成为少数几个高效蓝光激基复合物体系之一. 同时, *m*CP:*p*TPOTZ表现出突出的主体性能, 其以PO-01为客体的黄光磷光器件取得了91.8 lm W^{-1}和23.4%的最大效率. 最为重要的是, 以*m*CP:*p*TPOTZ为蓝光主体、以PO-01为客体构建的3层WOLED实现了基于激基复合物体系的WOLED所取得的最佳性能. 这一简单器件具有极低的驱动电压, 达到1000 cd m^{-2}的照明亮度仅需4.3 V, 使其能够应用于便携式照明设备. 同时, 最大功率效率达到91 lm W^{-1}, 与无机LED相当. 由于*m*CP:*p*TPOTZ的S_1和T_1态和PO-01的T_1态均参与白光发射, 器件的激子利用效率达到了100%. 与黄光器件相比, 白光OLED的效率滚降有显著改善, 进一步证明了在“全辐射白光”机理中*m*CP:*p*TPOTZ的T_1态对于激子动态分配的重要作用.

2.3 电子传输材料

常用的空穴传输层材料的迁移率往往比电子传输层材料的大1~2个数量级, 从而导致大部分OLED器件中电荷传输的不平衡. 因此, 开发高性能电子传输材料对于实现高效OLED具有重要意义. 蓝光OLED器件对电子传输材料的要求更为苛刻, 包括: (1) 低的前线轨道能级(−3.0 和−6.0 eV)以提供有效的电子注入和空穴阻挡能力; (2) 高的电子迁移率(10^{-4} cm^2 V^{-1} s^{-1}); (3) 高的T_1(>2.8 eV)以阻挡激子扩散. 低的前线轨道能级和高的电子迁移率要求高的分子极性和大共轭结构, 而高T_1则要求限制分子极性和共轭程度, 二者之间的矛盾制约着高能隙电子传输材料的分子设计和性能提升.

针对这一矛盾, 利用P=O基团能够有效极化分子, 提高电子注入传输能力, 且不影响激发态能级的特点, 构建了一系列电子传输材料. 我们以强电子受体2,4,6-三苯基三嗪(TPTZ)为核, 分别在其邻、间、对位引入DPPO基团增强电子传输能力, 构建了*x*TPOTZ[84](图9). *x*TPOTZ的T_1均达到2.95 eV, 可以有效抑制三重态激子向电子传输层的扩散. 其中, 得益于对位取代的P=O基团具有最强吸电子诱导作用, 并充分暴露作为电子传输通道的TPTZ单元, 因此, *p*TPOTZ获得了最低的

LUMO能级(−3.46 eV), 其电子迁移率更达到3.4×10^{-4} cm^2 V^{-1} s^{-1}, 使其成为少数几个迁移率达到10^{-4} cm^2 V^{-1} s^{-1}的高能隙电子传输材料之一. 以*p*TPOTZ为电子传输层, 以*m*CP为主体, FIrpic为客体的蓝光PHOLED在实现23%效率的同时, 具有超低驱动电压, 启亮电压仅为2.5 V, 与常用高能隙电子传输材料TmPyPB的同型器件相比降低了1.0 V.

尽管部分电子传输材料(如*p*TPOTZ)的迁移率可以达到10^{-4} cm^2 V^{-1} s^{-1}, 与常用空穴传输材料的10^{-3} cm^2 V^{-1} s^{-1}相比, 仍然低了一个数量级, 往往导致电荷复合区域处于发光层和电子传输层界面处. 因此, 激子和电子在发光层和电子传输层界面处的同时积累, 增加了二者相互作用导致激子猝灭的几率, 对器件性能有显著影响, 表现为"界面偶极效应". 为了抑制这一效应, 我们以苯基苯并咪唑(phenylbenzimidazole, PBI)为电子传输单元, 以P=O为桥连基团, 分别制备了具有1, 2和3个PBI单元的PBIPO, DPBIPO和TPBIPO[85](图10). 借助P=O基团的吸电子诱导能力和打断共轭效应, 这些分子具有相同的前线轨道能级(−2.7和−6.4 eV)和T_1能级(3.0 eV), 表现出一致的良好电子注入/空穴阻挡能力和有效的激子阻挡性能. DFT计算显示由于P=O基团与蓝光染料FIrpic之间具有更强的相互作用, 因此, 在发光层和PBIPO层界面处, PBIPO优先以其DPPO基团朝向发光层. 由于DPPO基团并不参与电荷传输, 这种分子取向实际上使电荷极化的PBI部分远离发光层界面, 从而有效抑制了界面偶极效应导致的TPQ效应. 因此, 尽管PBIPO的电子迁移率比DPBIPO低了2~3个数量级, 以FIrpic为发光体, 以PBIPO为电子传输层的蓝光OLED器件仍然实现了顶尖的器件效率, 最大效率分别达到47.3 cd A^{-1}, 36.0 lm W^{-1}和22.2%. 实际上, PBIPO的优异性能是"电荷激子分离策略"的抑制TPQ效应的优势在电子传输材料设计上的一个具体体现.

蓝光TADF器件对于载流子传输平衡和界面优化这两方面更为苛刻的要求反映在电子传输层材料上就是如何在获得高载流子迁移率的同时更有效抑制分子间相互作用. 我们仍然以PBI为电子传输单元, 利用在其1-苯基和N-苯基上不同位置各取代一个DPPO基团, 制备了一系列双包封苯基苯并咪唑电子传输材料*xy*P-BIDPO[86]. 结果显示, N-苯基上间位取代的DPPO基团能够在有效包封PBI的同时最大限度增强材料的电学性能, 从而使*mm*PBIDPO不仅具有2.8 eV的电子亲和势, 而且电子迁移率达到10^{-6} cm^2 V^{-1} s^{-1}. 良好的界面效应和均衡的载流子传输性能使得*mm*PBIDPO能够通过更为简单的3和4层结构赋予其蓝光TADF器件高达20%的EQE. 这一工作再次验证了电荷-激子分离策略在构建高性能TADF电子传输层材料上的有效性和独特优势.

为了弄清楚主客体间的相容性和发光层与电子传输层间的界面效应对蓝光TADF器件的影响, 分别使用DBTSPO和DBTDPO作为主体材料, *m*DBSOSPO[41]作为电子传输材料制备了一系列蓝光TADF器件. 这些材料均具有3.0 eV左右的T_1, 从而将激子利用效率的决定因素控制在主客体相容性和界面效应这两个方面. 结果表明, 由于构型和分子极性上的相似性, DMAC-DPS能够更好地分散在DBTDPO中, 使其器件具有最高达到17%的EQE. 然而, DBTSPO和*m*DBSOSPO更为优化的界面效应赋予其器件更低的效率滚降. 因此, 主客体相容性决定了器件的最高效率, 而界面效应主要影响效率的稳定性. 进而, 构建了一系列具有对称和不对称结构的双DPPO基团取代二苯并噻吩砜电子传输

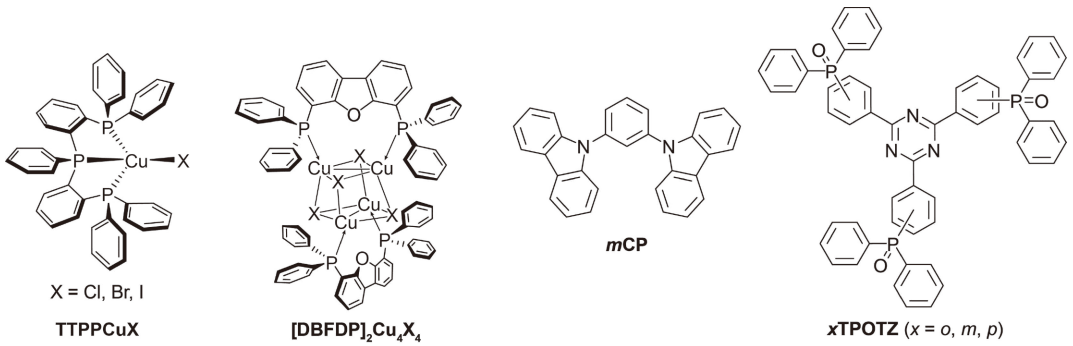

图 9 双发射材料的分子结构

Figure 9 Structures of dual emissive materials

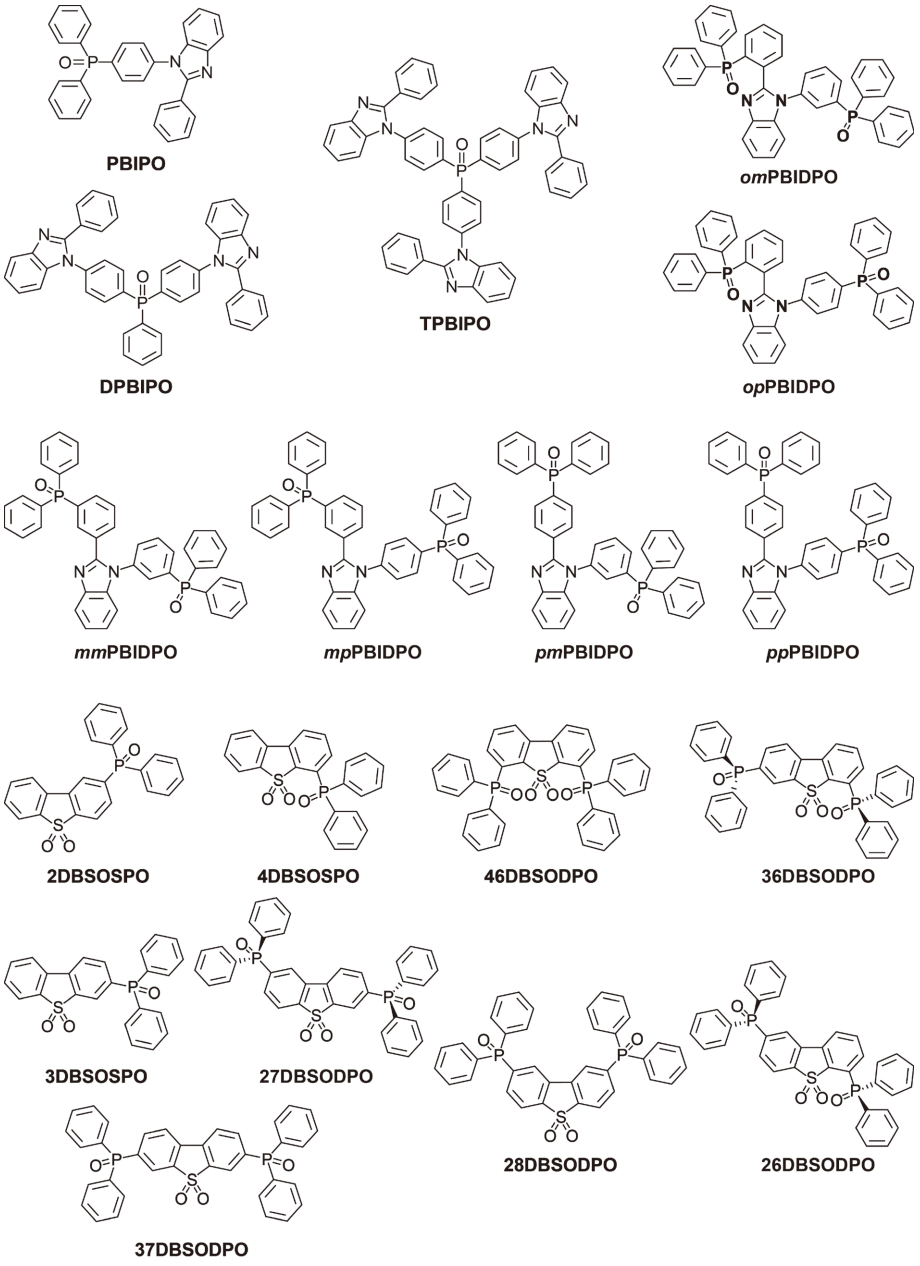

图 10 膦氧电子传输材料的分子结构式

Figure 10 Structures of phosphine oxide electron transporting materials

材料*mn*DBSODPO[40,42](图10). 利用DPPO基团的诱导效应和位阻效应与修饰位置之间的关系, 对其电学性能和界面效应进行了细致调节. 其中, 36DBSOSPO通过邻位DPPO基团的位阻效应有效抑制了界面偶极的形成, 同时实现了高达2.85×10^{-4} cm^2 V^{-1} s^{-1}的电子迁移率. 因此, 以DMAC-DPS为客体, 36DBSOSPO的4层蓝光TADF器件获得了19%的最大EQE, 且100 cd m^{-2}亮度下效率滚降仅为9%.

3 芳香膦(氧)材料的器件寿命及稳定性

电致发光器件的亮度一般随着操作时间的延长而下降. 一般定义, 器件的亮度下降到初始亮度的一半的时间为器件的寿命. 器件的稳定性决定了器件的使用寿命, 而器件的稳定性主要受外部环境、电极材料和有机材料的稳定性以及各层材料的界面相互作用等因素影响.

对于芳香膦(氧)材料的稳定性一直存在争议. 特别是在膦氧分子中, C–P键的键强较低被认为是影响其器件稳定性的潜在因素. Lin等人[87,88]通过激光解吸电离飞行时间质谱、单载流子器件及理论计算等手段对芳香膦氧材料的光、电稳定性进行了研究. 结果显示与C=O基团相比, P=O基团会引起C–P键离解能降低, 进而导致膦氧分子的激发态和电荷态的稳定性均下降. 据此, 芳香膦氧材料对器件稳定性的影响受到了一定程度的质疑, 并认为在主要的OLED材料中, 芳香膦氧材料的器件稳定性弱于咔唑类和碳氢类材料. 实际上, 器件稳定性是一个多种因素综合作用的结果, 这是有OLED器件的多材料、多界面等特点决定的. 除了单分子的化学稳定性外, 聚集态和界面稳定性对器件的影响同样至关重要. 在构成器件的多个材料中, 一种材料的化学稳定性是否与整个器件的稳定性存在必然关系还是一个需要系统全面研究的问题. 就芳香膦氧材料而言, 为了验证其对器件稳定性的影响, 我们对DPESPODEF3的器件寿命进行了测试(图11)[58]. 结果表明, 相对于化学稳定性更好的常用咔唑类主体CBP, 器件亮度衰减至初始亮度的75%时, DPESPODEF3的器件寿命是CBP的2~3倍. 朱旭辉课题组[89]同样证明了基于相同器件结构时, 与常用的电子传输材料TPBi相比, 膦氧电子传输材料可将器件寿命延长7~10倍.

显然, 芳香膦(氧)材料的化学稳定性在上述器件中并不是导致器件老化的主要原因. 需要注意的是, 激子非辐射跃迁和载流子失衡等因素导致器件运行过程中产生热等非辐射能量, 其所对应的热效应对器件的聚集态和界面稳定性影响显著, 进而导致器件老化. 芳香膦(氧)材料在促进载流子复合和激子辐射跃迁, 进而抑制热效应等方面发挥了重要的作用, 从而在这些方面弥补了其自身化学稳定性不足的短板. 可见, 应该从整个器件中材料之间和光电效应之间的协同作用等角度去认识影响器件稳定性的主要因素, 进而加以优化.

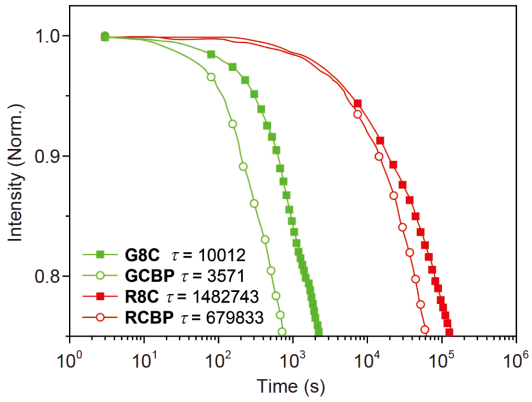

图 11 (网络版彩色)分别以CBP和DPESPODEF3为主体的器件亮度衰减曲线. 其中GCBP和RCBP以CBP为主体, G8C和R8C以DPESPODEF3为主体[58]. Copyright© 2014 Wiley

Figure 11 (Color online) Luminance decay of CBP and DPESPODEF3 based devices. GCBP and RCBP are based on CBP host; G8C and R8C are based on DPESPODEF3 host[58]. Copyright© 2014 Wiley

4 结论

综上, 我们较系统研究了磷光、TADF和双发射电致发光器件中所存在的制约器件性能提升的关键科学问题, 尤其是光学、电学和凝聚态性质之间的矛盾, 验证了芳香膦(氧)基团在光电功能调控方面的独特作用和优势. 通过采取合适的修饰策略, 利用芳香膦(氧)基团成功构筑了一系列高性能主体、客体及电子传输材料, 并获得了一批超低压驱动的高效OLED器件, 进一步证实了膦(氧)基团在开发OLED关键材料方面的突出优势和应用前景. 然而, 芳香膦(氧)光电功能材料仍然面临着结构和功能相对单一的问题, 如何进一步丰富此类材料, 尤其是膦氧基团的类型、结构和功能是膦基功能材料化学亟待研究和解决的问题. 同时, 对该类材料的稳定性仍需开展更细致的研究, 如何提高其器件的寿命和稳定性, 使器件真正投入使用是今后的主要发展方向. 相信芳香膦(氧)光电功能材料必将逐步在有机光电子学和柔性电子学领域的方方面面充分展示其独特功能和优势.

参考文献

1 Tang C W, VanSlyke S A. Organic electroluminescent diodes. Appl Phys Lett, 1987, 51: 913–915
2 Schubert E F. Light-emitting Diodes. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2006
3 Huang W, Mi B, Gao Z. Organic Electronics. Beijing: Science Press, 2011
4 Baldo M A, O'Brien D F, You Y, et al. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent device. Nature, 1998, 395: 151–154
5 Ma Y, Zhang H, Shen J, et al. Electroluminescence from triplet metal-ligand charge-transfer excited state of transition metal complexes. Synthet Met, 1998, 94: 245–248

6 Endo A, Ogasawara M, Takahashi A, et al. Thermally activated delayed fluorescence from Sn^{4+}-porphyrin complexes and their application to organic light-emitting diodes—A novel mechanism for electroluminescence. Adv Mater, 2009, 21: 4802

7 Uoyama H, Goushi K, Shizu K, et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. Nature, 2012, 492: 234−238

8 Chi Y, Chou P T. Transition-metal phosphors with cyclometalating ligands: Fundamentals and applications. Chem Soc Rev, 2010, 39: 638–655

9 Yang X, Zhou G, Wong W Y. Functionalization of phosphorescent emitters and their host materials by main-group elements for phosphorescent organic light-emitting devices. Chem Soc Rev, 2015, 44: 8484–8575

10 Xu H, Chen R, Sun Q, et al. Recent progress in metal-organic complexes for optoelectronic applications. Chem Soc Rev, 2014, 43: 3259−3302

11 Xu H, Sun Q, An Z, et al. Electroluminescence from europium(III) complexes. Coord Chem Rev, 2015, 293-294: 228–249

12 Tao Y, Yuan K, Chen T, et al. Thermally activated delayed fluorescence materials towards the breakthrough of organoelectronics. Adv Mater, 2014, 26: 7931−7958

13 Wong M Y, Zysman C E. Purely organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes. Adv Mater, 2017, 29: 160544

14 Yang Z, Mao Z, Xie Z, et al. Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials. Chem Soc Rev, 2017, 46: 915−1016

15 Song F, Xu Z, Zhang Q, et al. Highly efficient circularly polarized electroluminescence from aggregation-induced emission luminogens with amplified chirality and delayed fluorescence. Adv Funct Mater, 2018, 28: 1800051

16 Hong Y, Lam J W Y, Tang B Z. Aggregation-induced emission: Phenomenon, mechanism and applications. Chem Commun, 2009, 1: 4332–4353

17 Hong Y, Lam J W Y, Tang B Z. Aggregation-induced emission. Chem Soc Rev, 2011, 40: 5361–5388

18 Baldo M A, Lamansky S, Burrows P E, et al. Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence. Appl Phys Lett, 1999, 75: 4−6

19 Chatterjee T, Wong K T. Perspective on host materials for thermally activated delayed fluorescence organic light emitting diodes. Adv Opt Mater, 2018, 6: 1800565

20 Adachi C, Kwong R C, Djurovich P, et al. Endothermic energy transfer: A mechanism for generating very efficient high-energy phosphorescent emission in organic materials. Appl Phys Lett, 2001, 79: 2082−2084

21 Kawamura Y, Yanagida S, Forrest S R. Energy transfer in polymer electrophosphorescent light emitting devices with single and multiple doped luminescent layers. J Appl Phys, 2002, 92: 87–93

22 Holmes R J, Forrest S R, Tung Y J, et al. Blue organic electrophosphorescence using exothermic host-guest energy transfer. Appl Phys Lett, 2003, 82: 2422−2424

23 Tokito S, Iijima T, Suzuri Y, et al. Confinement of triplet energy on phosphorescent molecules for highly-efficient organic blue-light-emitting devices. Appl Phys Lett, 2003, 83: 569−571

24 Xiao L, Chen Z, Qu B, et al. Recent progresses on materials for electrophosphorescent organic light-emitting devices. Adv Mater, 2011, 23: 926−952

25 Burrows P E, Padmaperuma A B, Sapochak L S, et al. Ultraviolet electroluminescence and blue-green phosphorescence using an organic diphosphine oxide charge transporting layer. Appl Phys Lett, 2006, 88: 183503

26 Padmaperuma A B, Sapochak L S, Burrows P E. New charge transporting host material for short wavelength organic electrophosphorescence: 2,7-bis(diphenylphosphine oxide)-9,9-dimethylfluorene. Chem Mater, 2006, 18: 2389–2396

27 Sapochak L S, Padmaperuma A B, Cai X, et al. Inductive effects of diphenylphosphoryl moieties on carbazole host materials: Design rules for blue electrophosphorescent organic light-emitting devices. J Phys Chem C, 2008, 112: 7989−7996

28 Vecchi P A, Padmaperuma A B, Qiao H, et al. A dibenzofuran-based host material for blue electrophosphorescence. Org Lett, 2006, 8: 4211−4214

29 Cai X, Padmaperuma A B, Sapochak L S, et al. Electron and hole transport in a wide bandgap organic phosphine oxide for blue electrophosphorescence. Appl Phys Lett, 2008, 92: 083308

30 Jeon S O, Yook K S, Joo C W, et al. High-efficiency deep-blue-phosphorescent organic light-emitting diodes using a phosphine oxide and a phosphine sulfide high-triplet-energy host material with bipolar charge-transport properties. Adv Mater, 2010, 22: 1872−1876

31 Han C, Xie G, Xu H, et al. Towards highly efficient blue-phosphorescent organic light-emitting diodes with low operating voltage and excellent efficiency stability. Chem Eur J, 2011, 17: 445−449

32 Han C, Xie G, Li J, et al. A new phosphine oxide host based on ortho-disubstituted dibenzofuran for efficient electrophosphorescence: Towards high triplet state excited levels and excellent thermal, morphological and efficiency stability. Chem Eur J, 2011, 17: 8947−8956

33 Han C, Xie G, Xu H, et al. A single phosphine oxide host for high-efficiency white organic light-emitting diodes with extremely low operating voltages and reduced efficiency roll-off. Adv Mater, 2011, 23: 2491−2496

34 Han C, Zhao Y, Xu H, et al. A simple phosphine-oxide host with a multi-insulating structure: High triplet energy level for efficient blue electrophosphorescence. Chem Eur J, 2011, 17: 5800−5803

35 Yu D, Zhao Y, Xu H, et al. Fluorene-based phosphine oxide host materials for blue electrophosphorescence: An effective strategy for a high triplet

energy level. Chem Eur J, 2011, 17: 2592-2596
36 Yu D, Zhao F, Han C, et al. Ternary ambipolar phosphine oxide hosts based on indirect linkage for highly efficient blue electrophosphorescence: Towards high triplet energy, low driving voltage and stable efficiencies. Adv Mater, 2012, 24: 509–514
37 Han C, Zhang Z, Xu H, et al. Short-axis substitution approach selectively optimizes electrical properties of dibenzothiophene-based phosphine oxide hosts. J Am Chem Soc, 2012, 134: 19179−19188
38 Yang W, Zhang Z, Han C, et al. Controlling optoelectronic properties of carbazole-phosphine oxide hosts by short-axis substitution for low-voltage-driving PHOLEDs. Chem Commun, 2013, 49: 2822−2824
39 Li J, Ding D, Wei Y, et al. A “Si-locked” phosphine oxide host with suppressed structural relaxation for highly efficient deep-blue TADF diodes. Adv Opt Mater, 2016, 4: 522−528
40 Fan C, Duan C, Han C, et al. Dibenzothiophene sulfone-based phosphine oxide electron transporters with unique asymmetry for high-efficiency blue thermally activated delayed fluorescence diodes. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8: 27383−27393
41 Duan C, Fan C, Wei Y, et al. Optimizing the intralayer and interlayer compatibility for high-efficiency blue thermally activated delayed fluorescence diodes. Sci Rep, 2016, 6: 19904
42 Fan C, Duan C, Wei Y, et al. Dibenzothiophene-based phosphine oxide host and electron-transporting materials for efficient blue thermally activated delayed fluorescence diodes through compatibility optimization. Chem Mater, 2015, 27: 5131−5140
43 Li J, Ding D, Tao Y, et al. A significantly twisted spirocyclic phosphine oxide as a universal host for high-efficiency full-color thermally activated delayed fluorescence diodes. Adv Mater, 2016, 28: 3122−3130
44 Ishimatsu R, Matsunami S, Shizu K, et al. Solvent effect on thermally activated delayed fluorescence by 1,2,3,5-tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene. J Phys Chem A, 2013, 117: 5607−5612
45 Han C, Duan C, Yang W, et al. Allochroic thermally activated delayed fluorescence diodes through field-induced solvatochromic effect. Sci Adv, 2017, 3: e1700904
46 Zhang J, Ding D, Wei Y, et al. Extremely condensing triplet states of DPEPO-type hosts through constitutional isomerization for high-efficiency deep-blue thermally activated delayed fluorescence diodes. Chem Sci, 2016, 7: 2870–2882
47 Zhang J, Ding D, Wei Y, et al. Multiphosphine-oxide hosts for ultralow-voltage-driven true-blue thermally activated delayed fluorescence diodes with external quantum efficiency beyond 20%. Adv Mater, 2016, 28: 479−485
48 Yang H, Liang Q, Han C, et al. A phosphanthrene oxide host with close sphere packing for ultralow-voltage-driven efficient blue thermally activated delayed fluorescence diodes. Adv Mater, 2017, 29: 1700553
49 Fan C, Wei Y, Ding D, et al. Linkage engineering in hosts for dramatic efficiency enhancement of blue phosphorescent organic light-emitting diodes. Opt Express, 2015, 23: 12887−12899
50 Zhang Z, Zhang Z, Ding D, et al. Selectively investigating molecular configuration effect on blue electrophosphorescent host performance through a series of hydrocarbon oligomers. J Phys Chem C, 2014, 118: 20559–20570
51 Zhang Z, Zhang Z, Chen R, et al. Modulating the optoelectronic properties of large, conjugated, high-energy gap, quaternary phosphine oxide hosts: Impact of the triplet-excited-state location. Chem Eur J, 2013, 19: 9549−9561
52 Han C, Zhang Z, Xu H, et al. Controllably tuning excited-state energy in ternary hosts for ultralow-voltage-driven blue electrophosphorescence. Angew Chem Int Ed, 2012, 51: 10104−10108
53 Han C, Zhang Z, Xu H, et al. Elevating the triplet energy levels of dibenzofuran-based ambipolar phosphine oxide hosts for ultralow-voltage-driven efficient blue electrophosphorescence: from D-A to D-π-A systems. Chem Eur J, 2013, 19: 1385−1396
54 Han C, Zhang Z, Xu H, et al. Convergent modulation of singlet and triplet excited states of phosphine-oxide hosts through the management of molecular structure and functional-group linkages for low-voltage-driven electrophosphorescence. Chem Eur J, 2013, 19: 141−154
55 Han C, Zhu L, Li J, et al. Rationally investigating the influence of T_1 location on electroluminescence performance of aryl amine modified phosphine oxide materials. Chem Eur J, 2014, 20: 16350−16359
56 Reineke S, Walzer K, Leo K. Triplet-exciton quenching in organic phosphorescent light-emitting diodes with Ir-based emitters. Phys Rev B, 2007, 75: 125328
57 Zamani Siboni H, Aziz H. Triplet-polaron quenching by charges on guest molecules in phosphorescent organic light emitting devices. Appl Phys Lett, 2012, 101: 063502
58 Han C, Zhu L, Li J, et al. Highly efficient multifluorenyl host materials with unsymmetrical molecular configurations and localized triplet states for green and red phosphorescent devices. Adv Mater, 2014, 26: 7070−7077
59 Zhang Q, Li B, Huang S, et al. Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence. Nat Photon, 2014, 8: 326−332
60 Hirata S, Sakai Y, Masui K, et al. Highly efficient blue electroluminescence based on thermally activated delayed fluorescence. Nat Mater, 2015, 14: 330−336

61 Wada Y, Kubo S, Kaji H. Adamantyl substitution strategy for realizing solution-processable thermally stable deep-blue thermally activated delayed fluorescence materials. Adv Mater, 2018, 30: 1705641

62 Han C, Zhang Z, Ding D, et al. Dipole-dipole interaction management for efficient blue thermally activated delayed fluorescence diodes. Chem, 2018, 4: 2154−2167

63 Duan C, Li J, Han C, et al. Multi-dipolar chromophores featuring phosphine oxide as joint acceptor: A new strategy toward high-efficiency blue thermally activated delayed fluorescence dyes. Chem Mater, 2016, 28: 5667−5679

64 Li C, Duan C, Han C, et al. Secondary acceptor optimization for full-exciton radiation: Toward sky-blue thermally activated delayed fluorescence diodes with external quantum efficiency of ~30%. Adv Mater, 2018, 30: 1804228

65 Liang Q, Han C, Duan C, et al. Blue thermally activated delayed fluorescence-emitting phosphine oxide hosts for ultrasimple and highly efficient white organic light-emitting diodes. Adv Opt Mater, 2018, 6: 1800020

66 Xu H, Yin K, Huang W. Highly improved electroluminescence from a series of novel Eu(III) complexes with functional single-coordinate phosphine oxide ligands: Tuning the intramolecular energy transfer, morphology, and carrier injection ability of the complexes. Chem Eur J, 2007, 13: 10281–10293

67 Xu H, Yin K, Huang W. Comparison of the electrochemical and luminescence properties of two carbazole-based phosphine oxide Eu(III) complexes: Effect of different bipolar ligand structures. ChemPhysChem, 2008, 9: 1752–1760

68 Xu H, Wang L H, Zhu X H, et al. Application of chelate phosphine oxide ligand in Eu-III complex with mezzo triplet energy level, highly efficient photoluminescent, and electroluminescent performances. J Phys Chem B, 2006, 110: 3023−3029

69 Xu H, Yin K, Wang L, et al. Bright electroluminescence from a chelate phosphine oxide Eu(III) complex with high thermal performance. Thin Solid Films, 2008, 516: 8487−8492

70 Xu H, Wei Y, Zhao B, et al. Influence of bidentate structure of an aryl phosphine oxide ligand on photophysical properties of its Eu(III) complex. J Rare Earths, 2010, 28: 666−670

71 Xu H, Yin K, Huang W. Novel light-emitting ternary Eu^{3+} complexes based on multifunctional bidentate aryl phosphine oxide derivatives: Tuning photophysical and electrochemical properties toward bright electroluminescence. J Phys Chem C, 2010, 114: 1674–1683

72 Xu H, Yin K, Huang W. Synthesis, photophysical and electroluminescent properties of a novel bright light-emitting Eu^{3+} complex based on a fluorene-containing bidentate aryl phosphine oxide. Synth Met, 2010, 160: 2197–2202

73 Wang J, Han C, Xie G, et al. Solution-processible brilliantly luminescent Eu(III) complexes with host-featured phosphine oxide ligands for monochromic red-light-emitting diodes. Chem Eur J, 2014, 20: 11137−11148

74 Xu H, Zhu R, Zhao P, et al. Photophysical and electroluminescent properties of a series of monochromatic red-emitting europium-complexed nonconjugated copolymers based on diphenylphosphine oxide modified polyvinylcarbazole. Polymer, 2011, 52: 804−813

75 Xu H, Wang J, Wei Y, et al. A unique white electroluminescent one-dimensional europium(III) coordination polymer. J Mater Chem C, 2015, 3: 1893−1903

76 Zhang Q, Zhou Q, Cheng Y, et al. Highly efficient green phosphorescent organic light-emitting diodes based on CuI complexes. Adv Mater, 2004, 16: 432−436

77 Hashimoto M, Igawa S, Yashima M, et al. Highly efficient green organic light-emitting diodes containing luminescent three-coordinate copper(I) complexes. J Am Chem Soc, 2011, 133: 10348−10351

78 Liu Z, Qayyum M F, Wu C, et al. A codeposition route to CuI-pyridine coordination complexes for organic light-emitting diodes. J Am Chem Soc, 2011, 133: 3700−3703

79 Chen X L, Yu R, Zhang Q K, et al. Rational design of strongly blue-emitting cuprous complexes with thermally activated delayed fluorescence and application in solution-processed OLEDs. Chem Mater, 2013, 25: 3910−3920

80 Volz D, Chen Y, Wallesch M, et al. Bridging the efficiency gap: Fully bridged dinuclear Cu(I)-complexes for singlet harvesting in high-efficiency OLEDs. Adv Mater, 2015, 27: 2538−2543

81 Zhang J, Duan C, Han C, et al. Balanced dual emissions from tridentate phosphine-coordinate copper(I) complexes toward highly efficient yellow OLEDs. Adv Mater, 2016, 28: 5975−5979

82 Xie M, Han C, Zhang J, et al. White electroluminescent phosphine-chelated copper iodide nanoclusters. Chem Mater, 2017, 29: 6606−6610

83 Duan C, Han C, Du R, et al. High-efficiency blue dual-emissive exciplex boosts full-radiative white electroluminescence. Adv Opt Mater, 2018, 6: 1800437

84 Jia J, Zhu L, Wei Y, et al. Triazine-phosphine oxide electron transporter for ultralow-voltage-driven sky blue PHOLEDs. J Mater Chem C, 2015, 3: 4890−4902

85 Kan W, Zhu L, Wei Y, et al. Phosphine oxide-jointed electron transporters for the reduction of interfacial quenching in highly efficient blue PHOLEDs. J Mater Chem C, 2015, 3: 5430−5439

86 Kan W, Duan C, Sun M, et al. Dual encapsulation of electron transporting materials to simplify high-efficiency blue thermally activated delayed

fluorescence devices. Chem Mater, 2016, 28: 7145–7157
87 Lin N, Qiao J, Duan L, et al. Molecular understanding of the chemical stability of organic materials for OLEDs: A comparative study on sulfonyl, phosphine-oxide, and carbonyl-containing host materials. J Phys Chem C, 2014, 118: 7569–7578
88 Lin N, Qiao J, Duan L, et al. Achilles heels of phosphine oxide materials for OLEDs: Chemical stability and degradation mechanism of a bipolar phosphine oxide/carbazole hybrid host material. J Phys Chem C, 2012, 116: 19451–19457
89 Tan W Y, Zou J H, Gao D Y, et al. Promising operational stability of potentially high power efficiency organic light-emitting diodes utilizing a simple and versatile electron-transport/hole-blocking layer. Adv Electron Mater, 2016, 2: 1600101

Summary for “膦基电致发光材料及器件的研究进展”

Recent progress of phosphine electroluminescent materials and devices

Chunmiao Han & Hui Xu*

Key Laboratory of Functional Inorganic Material Chemistry, School of Chemistry and Materials, Heilongjiang University, Harbin 150080, China
*Corresponding author, E-mail: hxu@hlju.edu.cn

Organic light emitting diodes (OLEDs) have been attracting much attention and have been studied extensively by scientists and engineers in both academic and industrial communities, due to their great advantages of self-emitting, fast response, wide view-angle, full color capacity, high efficiency, low power consumption, ultra-thinness, lightness and flexibility for the applications of new generation flat panel displays and solid-state lighting sources. With the full use of active-matrix OLED (AMOLED) screen in iPhone X, OLED technology has become the mainstream information display technology and has gained more than 40% of market share. In the era of information, liquid crystal display technology will be gradually replaced by OLED technology. However, OLEDs technology still faces many challenges, including low yield, high cost, short service life, environmentally unfriendly and so on, which urgently requires more in-depth and detailed research in material development and device design.

Since the first OLED reported by Tang, OLED technology has developed from the first generation of fluorescence (FL) technology, the second generation of phosphorescence (PH) technology to the third generation of thermally activated delayed fluorescence (TADF) technology. In general, PH materials are heavy metal complexes, in which triplet excited state is the main radiative excited state. Since singlet exciton can translate into triplet exciton through intersystem crossing (ISC) process, therefore, in theory, 100% electrogenerated excitons can be used in phosphorescence materials. Compared with the first generation of fluorescence materials, which can only use 25% single state electrogenerated excitons, the electro-optic conversion efficiency is greatly improved in phosphorescence materials. However, heavy metal ions in PH materials not only increase the cost, but also bring some potential environmental pollution. TADF technology can realize the transformation of non-radiative triplet excitons into radiative singlet excitons through reverse ISC (RISC) process, and thus achieving 100% exciton utilization. TADF material is usually pure organic molecule based on a push-pull electron system, thus making up for the defects of phosphorescent material. Therefore, as a kind of molecular electroluminescent devices, innovation of material system is the foundation for the development of OLED technology.

With the insulating effect, moderate electronic effect, large steric hindrance, multi-functionalizability and coordination effect, aryl phosphine (oxide) group is one of the few groups with multiple functions. Through comprehensively utilizing these functions, aryl phosphine (oxide) group reveal the unique advantage in selectively optimizing molecular optoelectronic properties, further realizing high-efficiency OLED, and providing a platform for selective investigation of the influence of single property variation on optoelectronic performance. Recently, phosphine optoelectronic materials have been gradually developed as one of the focuses in OLED field, whose excellent performance and clear structure-property relationship reveal the significant theoretical and application values regarding to enriching OLED material, suggesting the methods in material design and optimization and promoting the OLED technology innovation. Based on material design strategy, we developed phosphine host materials, emitters and electron transporting materials and deeply investigated the photophysical properties, excited-state characteristics, electrical properties and OLED performance. In this paper, the main works are summarized, with the expectation to provide reference for the subsequent study on phosphine optoelectronic materials.

phosphine material, electroluminescence, host materials, emitter, electron transporting materials

doi: 10.1360/N972018-01115