

# 苯基磷氧衍生物 在蓝光有机电致发光器件中的应用

陶 冶<sup>1,2</sup>, 李欢欢<sup>1,2</sup>, 陈润锋<sup>2</sup>, 黄 维<sup>1,2</sup>

(1. 南京工业大学先进材料研究院 江苏省柔性电子重点实验室 先进生物与化学制造协同创新中心, 江苏 南京 211816)

(2. 南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院 有机电子与信息显示国家重点实验室培育基地  
江苏省有机电子和信息显示协同创新中心, 江苏 南京 210023)

**摘 要:** 苯基磷氧不仅具有宽的带隙、高的三线态能级、优异的热稳定性、良好的溶解性和吸电子能力, 而且具有很好的化学可修饰性, 通过引入不同的功能单元, 可有效地调节材料的载流子注入与传输, 因此苯基磷氧衍生物在有机光电材料领域得到了广泛研究并展现出良好的应用前景, 近年来苯基磷氧衍生物的合成及应用成为蓝光有机发光二极管研究的热点之一。根据苯基磷氧衍生物在蓝光有机二极管中的作用不同, 综述苯基磷氧衍生物作为蓝光主体材料、电子传输材料、发光材料的研究现状, 对其分子结构设计与合成、热学性质、光物理性质、电化学性质及器件性能等方面作了详细归纳总结, 展望了苯基磷氧衍生物的应用前景和未来研究方向。

**关键词:** 苯基磷氧衍生物; 有机发光二极管; 蓝光主体材料; 电子传输材料; 蓝光发光材料

**中图分类号:** O625.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)06-0432-10

## The Application of Phenyl Phosphine Oxide Derivatives in Blue Organic Light-Emitting Diodes

TAO Ye<sup>1,2</sup>, LI Huanhuan<sup>1,2</sup>, CHEN Runfeng<sup>2</sup>, HUANG Wei<sup>1,2</sup>

(1. Jiangsu Province Key Laboratory of Flexible Electronics, Institute of Advanced Materials, Jiangsu Synergetic Innovation Center for Advanced Materials, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

(2. Key Laboratory for Organic Electronics and Information Displays, Institute of Advanced Materials, Jiangsu Synergetic Innovation Center for Organic Electronics and Information Displays, Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210023, China)

**Abstract:** Phenyl phosphine oxide not only possesses wide band gap, high triplet energy, excellent thermal stability, suitable solubility, strong electron-withdrawing ability, but also allows easy chemical modification to effectively tune the carrier injection and transport. Therefore, the synthesis and application of phenyl phosphine oxide derivatives (PPOs) have attracted great attention and PPOs shows great potential in organic optoelectronic materials, especially in recent research of blue organic light-emitting diodes (OLEDs). In this article, recent progress of PPOs with a particular emphasis of different types of materials are reviewed, according to the different functions in OLED including host materials, electron transport materials, and emitting materials. The design and synthesis, thermal stability, photophysical properties, electrochemical properties and device performance are also summarized. Finally, the perspective and development of PPOs are discussed.

**Key words:** phenyl phosphine oxide derivatives; organic light-emitting diodes; host materials; electron transport materials; emitting materials

收稿日期: 2016-08-30

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 21274065, 21304049, 201604039)

第一作者: 陶 冶, 男, 1989 年生, 博士

通讯作者: 陈润锋, 男, 1977 年生, 教授, Email: iamrfchen@njupt.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.06.06

## 1 前 言

有机发光二极管 (OLED) 由于具有柔性、轻薄、便携、响应快、发光效率高、可大面积制备以及能耗低等优点, 使其在平板显示与固体照明领域有着巨大的应用潜力<sup>[1-3]</sup>。蓝光电致发光器件对实现全彩显示与固体照

明至关重要,但相比较于绿光和红光 OLED 器件,蓝光器件在效率、稳定性以及色纯度等方面仍需提高。由于蓝光材料宽的禁带宽度,导致材料的载流子注入与传输困难,因此为了构建高效的蓝光器件,必须保证材料具有宽的禁带宽度的同时具有高效的载流子注入与传输能力。苯基磷氧(PO)具有宽的带隙、高的三线态能级、优异的热稳定性、良好的溶解性和吸电子能力,同时,PO 具有优异的化学可修饰性,因此其不仅可以作为核连接不同的功能基团,而且也可以作为修饰基团与不同的功能基团相连接,从而构建具有优异载流子传输性质的苯基磷氧衍生物(PPOs)(图 1),使其在蓝光器件中受到了广泛的研究关注<sup>[4-7]</sup>。本文从 PPOs 的设计、合成出发,围绕 PPOs 作为蓝光主体材料、电子传输材料以及发光材料,对 PPOs 的设计、性能和器件应用等方面取得的研究进展进行了综述,并对 PPOs 的应用前景和发展趋势进行了探讨。

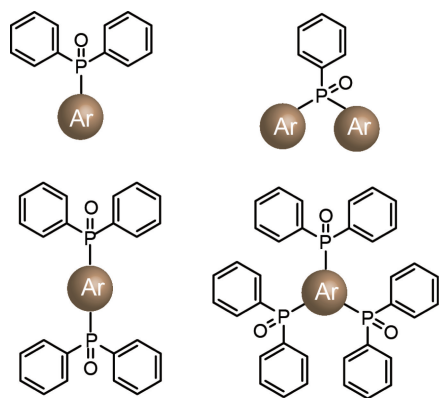


图 1 苯基磷氧衍生物的分子结构<sup>[4-7]</sup>

Fig. 1 Molecular structures of phenyl phosphine oxide derivatives<sup>[4-7]</sup>

## 2 基于 PPOs 的主体材料

### 2.1 咔唑基磷氧主体材料

咔唑由于具有较好的稳定性、优异的空穴传输能力以及高的三线态能级,因此通常将其与电子传输型的 PO 相连来设计,合成双极性的主体材料(图 2)。Burrows 等<sup>[8]</sup>将 9-苯基咔唑与 PO 单元相连构建了蓝光主体材料 **1**,其三线态能级( $E_T$ )为 3.1 eV、最高占有轨道(HOMO)和最低未占有轨道(LUMO)为 -5.7 和 -2.1 eV;以其作为主体材料、FIrpic 作为客体材料的磷光器件最大外量子效率(EQE)为 9.1%。

Lee 等<sup>[9-14]</sup>以 9-苯基咔唑为核,通过改变 PO 基团的取代位点,构建了一系列高性能蓝光主体材料(**2-8**)。这些材料都具有高的  $E_T$ (2.80~3.1 eV)、合适的

HOMO 和 LUMO、良好的热稳定性( $T_g$ : 74~140 °C);以 **5** 作为主体材料,器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/TAPC/mCP/5:FIrpic/TSP01/LiF/Al 的 EQE 高达 31.4%,功率效率(PE)为 53.1 lm/W。该器件表现出了较好的稳定性,当亮度为 1000 cd/m<sup>2</sup> 时, EQE 为 28.6%, PE 为 33.5 lm/W。同时, **4** 也可以作为热激活延迟荧光材料 4CzIPN 的主体材料,器件最大 EQE 高达 24.2%,最大 PE 为 52 lm/W。Wang 等以 9-苯基咔唑为核,制备了星型的主体材料 **9**<sup>[15]</sup>,其  $E_T$  为 3.07 eV、 $T_g$  为 143 °C;以其作为主体材料,器件最大 EQE 为 16.7%。

Wang 等<sup>[16]</sup>利用苯基咔唑与 PO 构建了高三线态能级的聚合物主体材料 **10**,其  $E_T$  高达 2.96 eV,这主要是因为主链中氧原子的引入对共轭起到了一定的抑制作用。该聚合物也表现出了优异的热稳定性,  $T_g$  为 303 °C;将 FIrpic 作为客体材料掺杂在主体材料 **10** 中,器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/10:FIrpic/TPCz/LiF/Al 时,最大的 EQE 为 10.8%, PE 为 10.6 lm/W。同时,该器件也表现出了优异的稳定性,当亮度为 1000 cd/m<sup>2</sup> 时, EQE 仅仅下降到 9.1%。

Chou 等<sup>[17]</sup>以 PO 为核,9-苯基咔唑作为取代基团成功地制备了性能优异的主体材料 **11**,其  $E_T$  为 3.01 eV、 $T_g$  为 137 °C、HOMO 和 LUMO 分别为 -5.76 和 -2.19 eV;以 **11** 作为主体材料的蓝色、绿色、红色磷光器件取得了优异的器件性能,其最大 EQE 分别为 23.5、21.6 和 17.0%, PE 为 40.6、87.5 和 20.4 lm/W,电流效率(CE)为 45.1、83.4 和 19.4 cd/A。Chang 等<sup>[18]</sup>以相似的设计概念构建了主体材料 **12**,其  $E_T$  为 3.03 eV、 $T_g$  为 163 °C、HOMO 和 LUMO 分别为 -5.5 和 -1.8 eV;以其作为主体材料,单层器件的最大 EQE 为 9%, PE 为 10.4 lm/W。

Adachi 等<sup>[19]</sup>将 PO 直接与咔唑 9 位的氮连接,构建了主体材料 **13**,其  $E_T$  为 3.10 eV,  $T_g$  为 68 °C、HOMO 为 -6.20 eV。相比于 **1** 其 HOMO 有着明显的降低,有利于载流子的直接注入,从而提高器件效率;以其作为主体材料、FIr6 作为发光客体,器件的最大 EQE 为 19.7%。

作者课题组也报道了两个通过 N-P 直接连接的智能化主体材料 **14** 和 **15**。该类主体材料具有 N-P=O 共振结构,因此可以利用共振结构调节其对应的带电荷状态,实现了对光电性质的动态地、选择性调控,从而获得了性能优异的主体材料。该类主体材料具有较高的  $E_T$ (>2.9 eV)、较好的热稳定性(熔点>110 °C);以 FIrpic 作为客体材料掺杂在 **15** 中的蒸镀和旋涂器件的最大 EQE 分别为 16.5 和 16.5%, PE 为 37.1 和 19.1 lm/W,

CE 为 32.3 和 29.9 cd/A<sup>[20,21]</sup>；随后，我们发现通过对共振结构的调节，可以进一步地实现对动态选择性调控能力的调节，从而获得更加优异的动态自调节能力<sup>[22]</sup>。

*m*CP、TCTA 等具有典型的空穴传输特性，其作为主体材料的蓝光磷光器件的效率较低。为了提高器件性能，研究人员通过引入 PO 来调节其载流子传输特性。Lee<sup>[23,24]</sup> 和 Qiu<sup>[25]</sup> 等在 *m*CP 的苯环上引入 PO，制备了

主体材料 **16–18**，这三个材料的  $E_T$  为 2.82~3.00 eV、 $T_g$  为 90~111 °C；得益于 PO 的引入，主体材料 **18** 具有平衡的载流子传输，以其作为主体材料，器件的最大 EQE 为 24%。随后，Lee 课题组<sup>[26]</sup> 在 *m*CP 咔唑中的对称位点和不对称位点引入 PO 设计合成了 **19–20**，这两个材料的  $E_T$  分别为 3.00 和 3.01 eV；以 **19** 作为主体材料、FIrpic 作为客体材料的器件最大 EQE 为 24.5%。

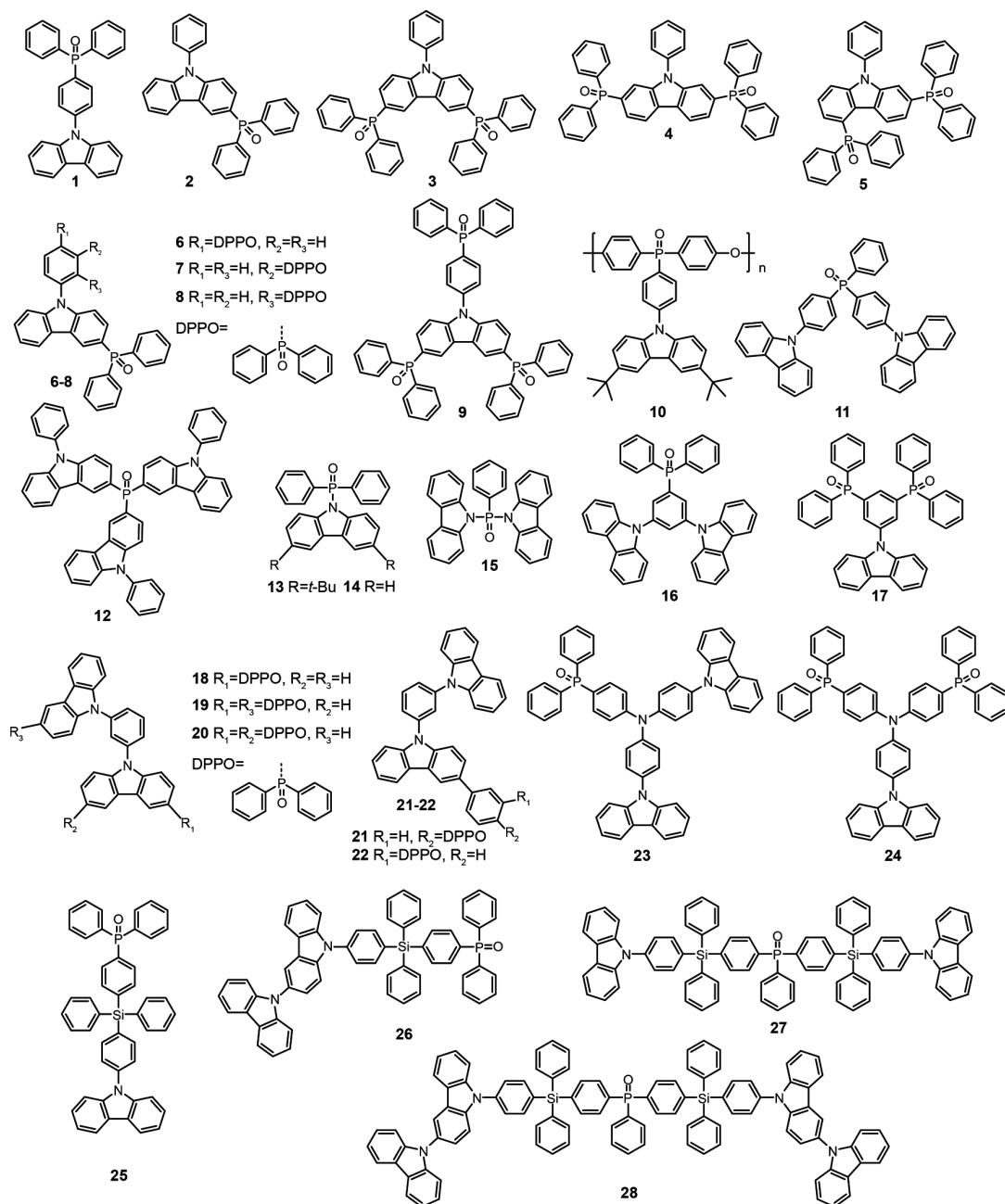


图 2 基于 PPOs 的主体材料 **1–28**<sup>[8–31]</sup>

Fig. 2 Host materials based on PPOs **1–28**<sup>[8–31]</sup>

Huang 等<sup>[27]</sup>在 *m*CP 中咔唑上修饰 PO, 制备了主体材料 **21** 和 **22**,  $E_T$  分别为 2.68 和 2.75 eV、HOMO 分别为 -6.25 和 -6.13 eV、LUMO 分别为 -2.73 和 -2.59 eV、 $T_g$  分别为 135 和 130 °C; 以 **22** 作为主体材料、FIrpic 作为客体材料的器件最大 EQE 为 20.3%。

Wang 等<sup>[28]</sup>利用 PO 取代 TCTA 中的咔唑, 设计合成了主体材料 **23** 和 **24**。这两个材料的  $E_T$  分别为 2.84 和 2.86 eV、 $T_g$  分别为 148 和 122 °C、HOMO 分别为 -5.44 和 -5.53 eV、LUMO 分别为 -2.05 和 -2.12 eV; 将 **23** 和 **24** 作为主体、掺杂客体 FIrpic 的器件最大 EQE 分别为 14.1 和 16.9%, PE 为 24.1 和 36.9 lm/W, CE 为 27.4 和 33.0 cd/A。

$sp^3$  杂化的四苯基硅烷具有宽的带隙, 常用来构建宽带隙的主体材料。Lee 等<sup>[29]</sup>报道了基于咔唑—四苯基硅—PO 的主体材料 **25**, 其  $E_T$  为 3.01 eV、 $T_g$  为 110 °C、HOMO 和 LUMO 分别为 -6.03 和 -2.49 eV; 以 **25** 作为主体材料、FCNlripic 作为客体材料的深蓝光器件最大

EQE 为 22.0%。Lu 等<sup>[30]</sup>报道了与 **25** 相似的主体材料 **26**, 其  $E_T$  为 2.97 eV、 $T_g$  为 140 °C、HOMO 和 LUMO 为 -5.43 和 -2.19 eV; 以 **26** 作为主体材料、FIrpic 作为客体材料的器件最大 EQE 为 27.5%, CE 为 49.4 cd/A, 即使在亮度为 10000 cd/m<sup>2</sup> 时, EQE 和 CE 仍然具有 23.0% 和 41.2 cd/A 的高效率。随后, 该课题组又报道了两个类似的主体材料 **27**—**28**<sup>[31]</sup>, 这两个主体材料的  $E_T$  分别为 3.04 和 2.97 eV、 $T_g$  为 159 和 199 °C、HOMO 分别为 -5.56 和 -5.43 eV、LUMO 分别为 -2.21 和 -2.19 eV; 将 FIrpic 作为客体材料掺杂在主体材料 **28** 的旋涂器件最大 EQE 为 13.6%, CE 为 26.5 cd/A。

## 2.2 苄基磷氧主体材料

Padmaperuma 等<sup>[32]</sup>以苄为核, 在其 2 位和 7 位修饰了 PO, 构建了主体材料 **29** (图 3), 其  $E_T$  为 2.72 eV、 $T_g$  为 105 °C; 以 **29** 作为主体材料、FIrpic 作为客体材料的蓝光器件的最大 EQE 为 8.1%, PE 为 25.1 lm/W。

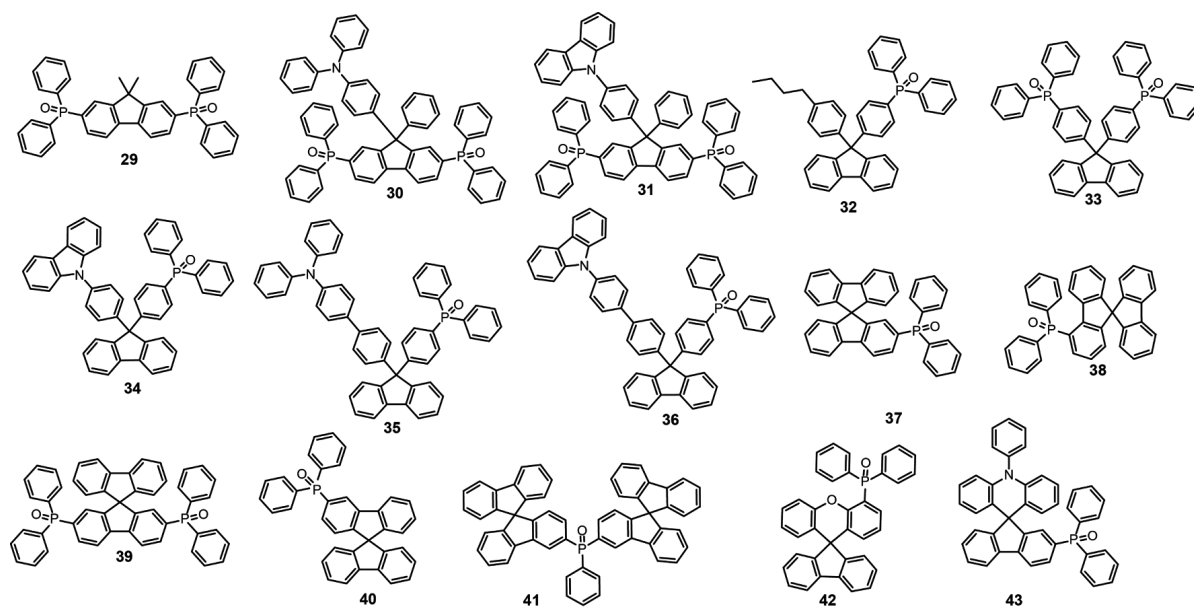


图 3 基于 PPOs 的主体材料 **29**—**43**<sup>[32-46]</sup>

Fig. 3 Host materials based on PPOs **29**—**43**<sup>[32-46]</sup>

Shu 等在 **29** 中苄的 9 位引入空穴传输性的三苯胺<sup>[33]</sup>和苯基咔唑<sup>[34]</sup>构建了主体材料 **30** 和 **31**, 这两个材料  $E_T$  均为 2.75 eV、 $T_g$  分别为 129 和 147 °C、HOMO 分别为 -5.26 和 -5.86 eV、LUMO 分别为 -2.40 和 -2.76 eV; 以 **30** 和 **31** 作为主体材料的蓝光器件最大 EQE 分别为 20.6% 和 14.8%; 以 **30** 作为主体材料的红光和白光器件最大 EQE 分别为 19.9 和 18.4%<sup>[35]</sup>。

Xu 等<sup>[36]</sup>在苄的 9 位引入 PO, 设计合成了主体材料

**32** 和 **33**。这两个材料  $E_T$  均为 2.99 eV、 $T_g$  分别为 97 和 142 °C; 将 FIrpic 掺杂在主体材料 **32** 和 **33** 的器件最大 CE 分别为 14.5 和 14.6 cd/A。由于两个主体材料的电子传输能力远大于他们的空穴传输能力, 导致了发光层激子复合较少, 因此器件效率较低。为了改善传输性质, 该课题组提出了一种新型的主体材料设计理念——三元体系, 构建了主体材料 **34**—**36**<sup>[37]</sup>。这 3 个材料的  $E_T$  均为 3.01 eV、 $T_g$  分别为 118, 141 以及 134 °C; 以 **34**



作为主体材料的器件性能最为优异,其最大 EQE 为 14.4%, PE 为 35.6 lm/W, CE 为 35.5 cd/A。他们随后的研究中,又提出了一种调控主体材料光电性能的方法——四元体系,但是遗憾的是,该类主体材料的器件性能比较一般<sup>[38]</sup>。

由于螺芴结构的高度刚性和大的空间位阻有利于提高材料的稳定性,因此也被用来构建螺芴基的 PO 主体材料。Lee 等用 PO 和螺芴制备了主体材料 **37**<sup>[39]</sup>,其  $E_T$  为 2.77 eV、 $T_g$  为 96 °C、HOMO 和 LUMO 为 -6.55 和 -2.73 eV;以 FIrpic 作为客体材料掺杂在 **37** 的器件最大 EQE 为 16.3%。该课题组利用 **37** 与 mCP 共混作为 4CzIPN 主体材料的器件最大 EQE 和 PE 分别为 24.2% 和 50.5 lm/W<sup>[40]</sup>。进一步调控 PO 的位置,合成了主体材料 **38**<sup>[41]</sup>,其  $E_T$  为 2.78 eV、 $T_g$  为 127 °C、HOMO 和 LUMO 为 -6.57 和 -2.82 eV;以 **38** 作为主体材料、FIrpic 作为发光客体的器件最大 EQE 为 17.2%, CE 为 35.3 cd/A。随后,该课题组通过调控 PO 数量,设计了主体材料 **39**,其  $E_T$  为 2.73 eV、HOMO 和 LUMO 为 -6.56 和 -2.91 eV; **39** 作为主体材料的蒸镀和旋涂器件的最大 EQE 为 20.3<sup>[42]</sup> 和 13.4%<sup>[43]</sup>。

Liao 等<sup>[44]</sup>设计合成了两种螺芴基磷氧主体材料(**40**–**41**),这两个主体材料的  $E_T$  分别为 2.87 和 2.86 eV、 $T_g$  分别为 119 和 189 °C、HOMO 分别为 -6.39 和 -6.23 eV、LUMO 分别为 -2.56 和 -2.40 eV;以 **40** 和 **41** 作为主体材料、FIr6 作为发光客体的深蓝光器件最大 EQE 分别为

13.6 和 10.2%。

为进一步调控螺芴基主体材料的性能,可在螺芴中引入杂原子,诸如氧杂螺芴和氮杂螺芴等。Xu 等<sup>[45]</sup>利用氧杂螺芴与 PO 设计合成了主体材料 **42**,其  $E_T$  为 2.97 eV、 $T_g$  为 183 °C、HOMO 和 LUMO 为 -6.52 和 -2.61 eV;将 TADF 材料 DMAC-DPS 掺杂在主体材料 **42** 制备的蓝光和白光器件最大 EQE 分别为 17.9 和 19.0%, CE 分别为 30.3 和 50.5 cd/A, PE 分别为 30.7 和 40.6 lm/W。Liao 等<sup>[46]</sup>以氮杂螺芴和 PO 构建了主体材料 **43**,这个材料的  $E_T$  为 2.80 eV、 $T_g$  为 119 °C、HOMO 和 LUMO 为 -5.57 和 -2.12 eV;以 **43** 作为主体材料、FIrpic 作为发光客体的蓝光和白光器件最大 EQE 分别为 26.8 和 27.2%, CE 分别为 53.9 和 75.7 cd/A, PE 分别为 50.5 和 64.9 lm/W。

### 2.3 氧/硫芴磷氧主体材料

Burrows 等以氧芴为核,在氧芴的 2, 8 位连接两个 PO,制备了 **44**<sup>[47]</sup>(图 4),该化合物的  $E_T$  为 3.14 eV、 $T_g$  为 105 °C;将 FIrpic 掺杂在主体材料 **44** 制备的器件最大 EQE 为 10.1%。

Xu 等为了保证高的三线态能级,通过在氧芴的短轴方向上修饰 PO<sup>[48,49]</sup>,设计合成了 **45** 和 **46**,这两个材料的  $E_T$  为 3.16 和 3.15 eV、 $T_g$  为 191 和 89 °C、HOMO 为 -6.0 和 -5.96 eV、LUMO 为 -2.9 和 -2.86 eV;以 **46** 作为主体材料、FIrpic 作为客体材料的蓝光和白光器件的最大 EQE 分别为 15.5 和 12.7%, CE 分别为 35.5 和

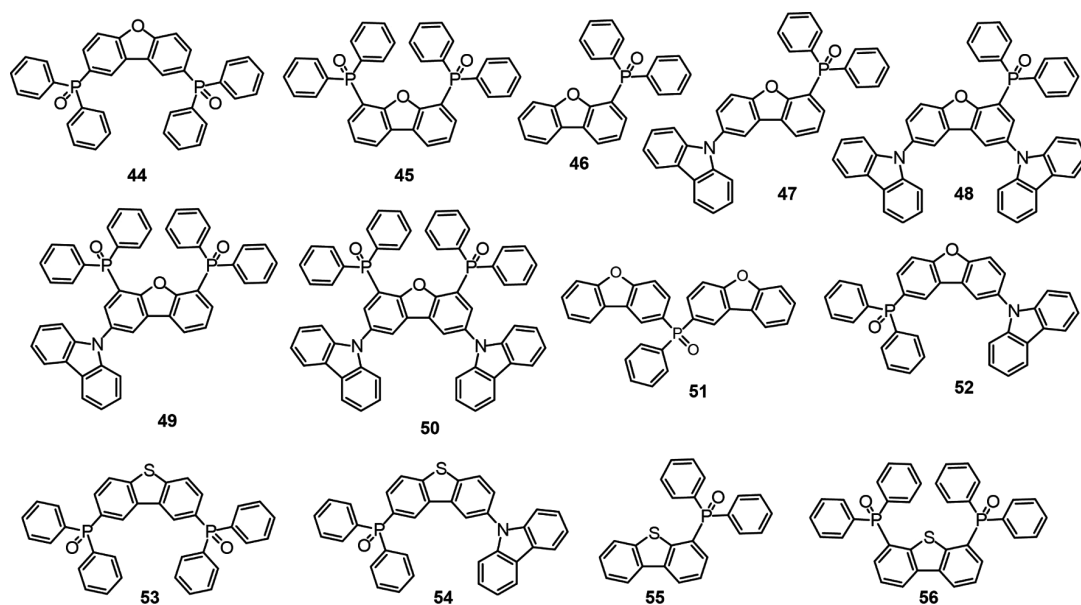


图 4 基于 PPOs 的主体材料 **44**–**56**<sup>[47–55]</sup>

Fig. 4 Host materials based on PPOs **44**–**56**<sup>[47–55]</sup>

34.0 cd/A, PE 分别为 36 和 35.7 lm/W<sup>[50]</sup>。为了进一步提升器件的性能, 该课题组提出三元设计理念, 利用咔唑—氧芴—PO 构建了多种高效的主体材料 **47**—**50**<sup>[51]</sup>, 这 4 个材料的  $E_T$  基本一致 (2.88~2.91 eV), 但是它们的单线态能级相差较大, 呈现如下的趋势: **47**>**48**>**49**>**50**; 由于 **50** 具有小的单三线态能级差, 因此以 **50** 作为主体材料的器件获得了最低的启亮电压 (2.4 V) 和最大 EQE (12.5%)。

通过调节 PO 和氧芴的个数, Lee 等<sup>[52]</sup> 设计合成了主体材料 **51**, 该材料的  $E_T$  为 3.01 eV、HOMO 和 LUMO 为 -6.66 和 -2.70 eV; 将深蓝光客体 FCNlripic 掺杂在主体材料 **51** 制备的器件最大 EQE 为 25.9%。

尽管氧芴基磷氧主体材料取得了不错的器件性能, 但是它们的电子传输能力远大于空穴传输能力。因此, 为了获得载流子传输平衡的主体材料, Kim 等<sup>[53]</sup> 引入了空穴传输基团咔唑, 设计、合成了主体材料 **52**。其  $E_T$  为 3.0 eV、 $T_g$  为 89 °C、HOMO 和 LUMO 为 -6.08 和 -2.56 eV; 以 **52** 作为主体材料的深蓝色磷光器件的最大 EQE 为 21.4%, CE 为 26.4 cd/A, PE 为 22.6 lm/W。

Cai 等<sup>[8,54]</sup> 采用硫芴和 PO 构建了主体材料 **53**, 该主体材料  $E_T$  为 2.96 eV、 $T_g$  为 100 °C、HOMO 和 LUMO

为 -6.69 和 -2.99 eV; 以 **53** 掺杂的器件最大 EQE 为 12.1%。Lee 等<sup>[54]</sup> 用咔唑取代了 **53** 中的一个二苯基氧磷基团制备了主体材料 **54**, 其  $E_T$  为 2.92 eV、 $T_g$  为 115 °C、HOMO 和 LUMO 为 -6.09 和 -2.57 eV; 将 FCNlripic 掺杂在 **54** 制备的器件最大 EQE 为 20.2%; 当器件的亮度为 1000 cd/m<sup>2</sup> 时, EQE 仍然有 17.9%。

Xu 等<sup>[55]</sup> 以硫芴为核, 在其短轴的方向上连接了一个或者两个 PO, 构建了主体材料 **55** 和 **56**。这两个主体材料具有非常接近的  $E_T$  (2.9 eV)、HOMO (-6.05 eV) 和 LUMO (-2.50 eV) 能级。以 **55** 和 **56** 作为主体材料、Flripic 作为客体材料的器件启亮电压分别为 2.6 和 2.4 V, 最大 EQE 为 10.9 和 14.3%, CE 为 21.9 和 28.8 cd/A, PE 为 22.9 和 33.1 lm/W。同时他们以 **55** 和 **56** 作为主体材料制备了白光磷光器件, 器件的最大 EQE 为 13.9 和 13.0%, CE 为 39.6 和 37.6 cd/A, PE 为 43.5 和 41.2 lm/W。

### 3 基于 PPOs 的电子传输材料

由于 PO 基团强的吸电子能力, 因此 PPOs 也用作电子传输材料 (图 5), 尤其是在蓝光磷光和热激活延迟荧光器件中。Lee 等<sup>[24]</sup> 以宽带隙的四苯基硅和 PO 基团构建了电子传输材料 **57**, 该材料的  $E_T$  为 3.36 eV, 可以

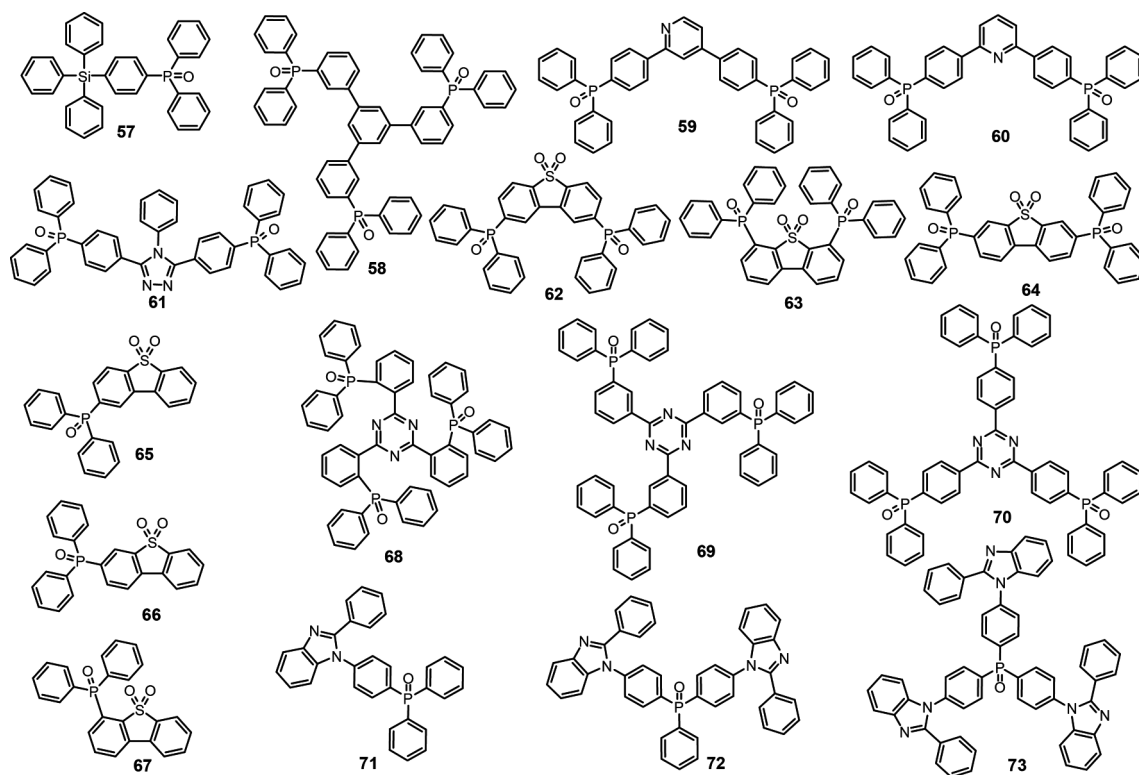


图 5 基于 PPOs 的电子传输材料 **57**—**73**<sup>[24,56-62]</sup>

Fig. 5 Electron transport materials based on PPOs **57**—**73**<sup>[24,56-62]</sup>

有效地将三线态激子限制在发光层, HOMO 和 LUMO 为  $-6.79$  和  $-2.52$  eV, 由于其较低的 LUMO, 因此非常有利于电子的注入, 同时较低的 HOMO 又可以有效地阻挡空穴。以 **57** 作为电子传输和激子阻挡材料的深蓝光器件最大 EQE 为 25.4%。

Yang 等<sup>[56]</sup>制备了星型的电子传输材料 **58**, 其  $E_T$  为 2.78 eV, HOMO 和 LUMO 为  $-6.40$  和  $-2.45$  eV, 可有效地限制三线态激子以及传输电子; 以 **58** 作为电子传输材料的深蓝光磷光器件的启亮电压为 2.6 V, 最大 EQE 为 20.8%, CE 为 37.5 cd/A, PE 为 45.3 lm/W。

Padmaperuma 等<sup>[57]</sup>以吡啶和 PO 基团设计合成了 **59** 和 **60**, 这两个化合物具有较高的  $E_T$  (2.7 eV)、较低的 HOMO ( $-6.8$  eV) 以及 LUMO ( $-3.1$  eV) 能级, 使其非常有利于限制三线态激子和电子的注入以及对空穴的阻挡; 以 **59** 和 **60** 作为电子传输材料, 蓝色磷光器件的最大 EQE 分别为 8.9 和 14.9%, PE 为 21.5 lm/W 和 48.4 lm/W。

Zhou 等<sup>[58]</sup>以 1, 2, 4-三氮唑和 PO 合成了 **61**, 其 HOMO 为  $-6.28$  eV、 $E_T$  为 2.86 eV、 $T_g$  为 133 °C; 以 **61** 作为电子传输材料的器件最大 CE 为 25.3 cd/A, PE 为 19.4 lm/W。

Xu 等<sup>[59]</sup>以氧化硫茛为核, PO 为修饰基团得到了 3 个电子传输材料 **62-64**, 这 3 个材料的  $E_T$  为 2.76 ~ 2.95 eV、LUMO 为  $-3.08$  ~  $-3.54$  eV、电子迁移率分别为  $7.02 \times 10^{-4}$ 、 $1.56 \times 10^{-4}$  和  $3.65 \times 10^{-5}$   $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 高的三线态能级、低的 LUMO 能级以及较高的电子迁移率, 使其成为很好的电子传输材料; 以 **62-64** 作为电子传输材料的蓝光热激活延迟荧光器件的最大 EQE 分别为 16.1, 6.5 以及 10.1%。通过调节 PO 的个数以及取代位置, Xu 等<sup>[60]</sup>设计合成了电子传输材料 **65-67**, 这些材料的  $E_T$  分别为 2.98, 2.99 和 2.97 eV、电子迁移率分别为  $3.96 \times 10^{-3}$ 、 $3.69 \times 10^{-3}$  和  $1.45 \times 10^{-3}$   $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、HOMO 分别为  $-7.10$ 、 $-7.15$  以及  $-7.09$  eV、LUMO 分别为  $-3.29$ 、 $-3.31$  以及  $-3.14$  eV; 以 **67** 作为电子传输材料、DMAC-DPS 作为 TADF 发光客体的器件最大 EQE 为 17.4%, CE 为 33.5 cd/A, PE 为 26.3 lm/W。

Jia 等<sup>[61]</sup>基于三嗪和 PO 基团设计合成了电子传输材料 **68-70**。这些材料的  $E_T$  高达 2.95 eV、LUMO 能级为  $-3.5$  eV、电子迁移率为  $\sim 10^{-4}$   $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 以 **68-70** 作为电子传输材料, 器件结构为 ITO/MoO<sub>3</sub>/TAPC/mCP: Flrpic/ETMs/LiF/Al 时的最大 EQE 分别为 8.3, 11.8 和 19.9%, CE 分别为 16.9, 23.8 和 39.3 cd/A, PE 分别为 14.3, 20.1 和 34.0 lm/W。

Kan 等<sup>[62]</sup>基于二苯基苯并咪唑以及 PO 构建了电子传输材料 **71-73**。**71-73** 具有高的  $E_T$  ( $\sim 3.0$  eV)、低的

HOMO ( $-6.4$  eV) 和 LUMO ( $-2.7$  eV)、电子迁移率分别为  $4.7 \times 10^{-7}$ 、 $4.5 \times 10^{-5}$  和  $5.8 \times 10^{-7}$   $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 以这 3 个材料作为电子传输材料、Flrpic 作为发光客体的磷光器件最大 EQE 分别为 22.0, 8.0 和 17.5%, CE 为 47.3, 15.9 和 35.8 cd/A, PE 为 36.0, 8.2 和 27.0 lm/W。

## 4 基于 PPOs 的蓝光发光材料

由于 PPOs 中的 P=O 键的“绝缘”作用, 可以有效地抑制低能量的电荷转移态的形成, 保证其蓝光或者深蓝光发光; 同时, 其强的吸电子效应, 能够使分子有效的极化, 增强材料的电学传输性质以及提高材料的量子效率; 并且由于其特殊的正四面体构型, 可显著提高材料的热稳定性, 因此 PO 类发光材料受到了较多的研究 (图 6)。Chou 等<sup>[63]</sup>报道了基于蒽和 PO 构建了发光材料 **74**, 该材料的溶液下的发光波长为 435 nm、溶液下的量子效率 (PLQY) 高达 98%、固态下 PLQY 为 71%、 $T_g$  为 146 °C、发光器件的最大 EQE 为 4.3%、色坐标为 (0.15, 0.07)。

Xu 等<sup>[64]</sup>基于 D- $\pi$ -A 分子设计理念, 以具有优异发光性能的茛为核, 在其 9 位上修饰 PO 以及其他给电子基团作为载流子传输基团, 制备了 **75-77**, 这 3 个材料的  $T_g$  大于 110 °C, 溶液下发光波长位于  $\sim 420$  nm、PLQY 分别为 19, 19 以及 46%、发光器件的最大 EQE 为 2.71%。

Zhang 等<sup>[65]</sup>以二苯胺作为给体, 联苯为  $\pi$  共轭单元, PO 为吸电子基团, 制备了 D- $\pi$ -A 型的蓝光材料 **78**, 其发光波长为 433 nm、PLQY 为 80%、 $T_g$  为 75 °C; 以 **78** 作为非掺杂的发光材料的深蓝光器件最大 EQE 为 5.4%, 色坐标为 (0.15, 0.06)。

Yang 等<sup>[66]</sup>也基于 D- $\pi$ -A 分子设计理念, 制备了以萘基苯胺为给电子基团, 苯环、联苯或者是茛为  $\pi$  共轭单元, PO 为核的可旋涂的深蓝光材料 **79-82**。这 4 个材料的发光峰位于 453 ~ 457 nm、PLQY 为 88 ~ 99%、 $T_g$  为 159 ~ 181 °C; 以 **79-82** 为发光材料的非掺杂旋涂器件的 EQE 为 1.79 ~ 2.06%, CE 为 1.70 ~ 2.01 cd/A, PE 为 1.11 ~ 1.86 lm/W。

Liu 等<sup>[67]</sup>以茛为臂, PO 为核, 制备了一系列支化的深蓝光材料 **83-88**。这些材料都具有较好的热稳定性 ( $T_g$ : 66 ~ 104 °C)、高的 PLQY (31 ~ 99%)、旋涂器件的最大 EQE 为 3.39%, CE 为 1.88 cd/A, 色坐标为 (0.16, 0.09)。

Wang 等<sup>[68]</sup>利用四苯基乙烯和 PO 构筑了一系列具有聚集诱导发光的蓝光材料 (**89-91**), 这些材料溶液下的发光波长位于  $\sim 480$  nm、 $T_g$  为 79 ~ 140 °C、非掺杂器

件的最大 CE 为 9.7 cd/A, PE 为 10.23 lm/W, 色坐标为 (0.15, 0.35)。

Xu 等<sup>[69]</sup>利用 PO 作为受体单元, 吩噻嗪作为给体单元, 合成了具有 TADF 效应的蓝光材料(92-94), 这些材料的单线态—三线态能级差为 0.11~0.26 eV、溶

液下的发光峰为 467~474 nm、PLQY 为 45~65%; 以 92-94 作为发光材料的器件最大 EQE 分别为 6.3, 10.6 和 15.3%, CE 分别为 7.3, 16.1 和 26.4 cd/A, PE 分别为 7.6, 16.9 和 23.6 lm/W。

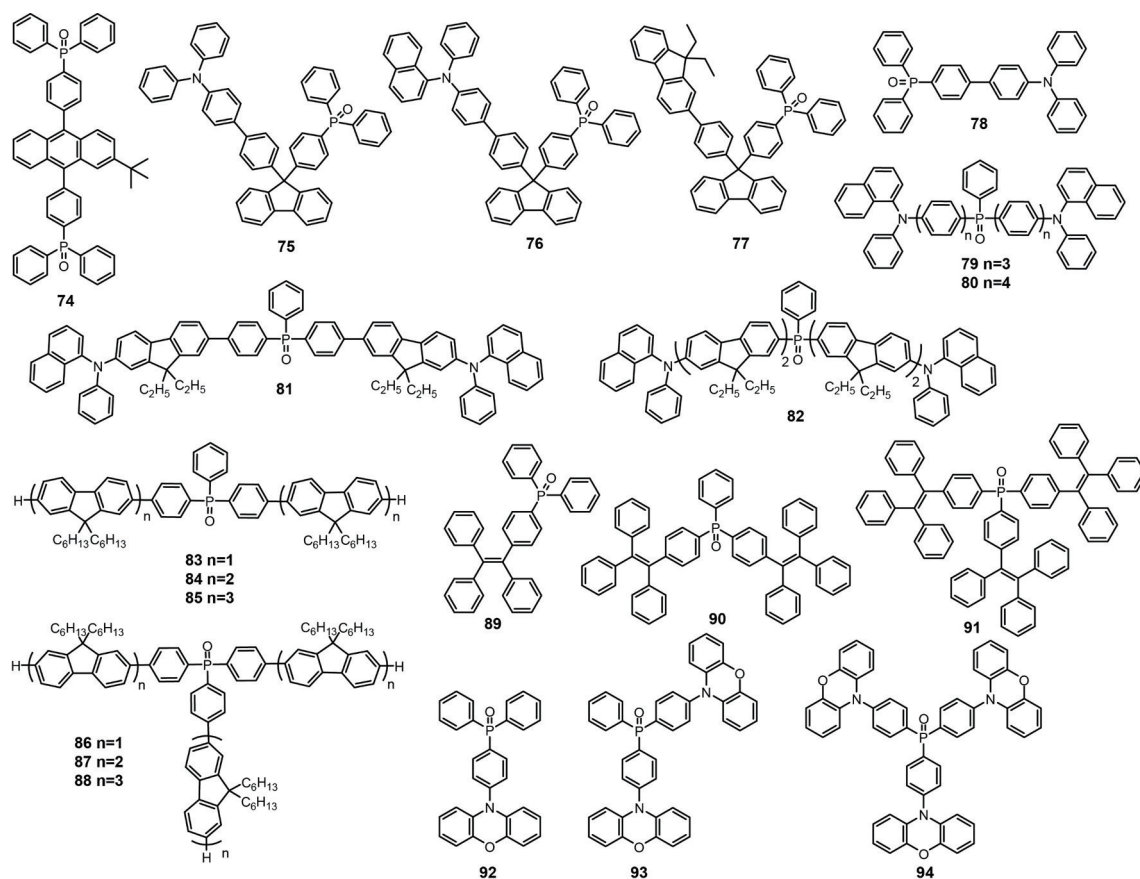


图 6 基于 PPOs 的蓝光发光材料 74-94<sup>[63-69]</sup>

Fig. 6 Blue emitting materials based on PPOs 74-94<sup>[63-69]</sup>

## 5 结 语

PPOs 具有高的三线态能级、优异的热稳定性、良好的电子传输能力以及溶解性、强的极化作用以及高的荧光量子效率, 使其在有机电子学各个领域获得了广泛的应用。本文总结了近几年 PPOs 在蓝光电致发光器件中的应用, 包括主体材料、电子传输材料以及发光材料。尽管基于 PPOs 的有机电致发光器件已经取得了非常优异的器件性能, 但是仍然有诸多问题需要解决:

**新的分子设计理念** 目前常见的调控 PPOs 光电材料性能的手段都是基于静态 D-A 和 D- $\pi$ -A 手段, 然而, 在器件运行中, 包括电子的传输如注入、能量传递等过程都是动态过程, 因此有必要设计合成智能化动态自调

节光电材料, 利用其动态自适应性, 动态地、选择性地调控光电性质, 从而获得性能优异的动态自调节光电材料。

**新型蓝光 TADF 材料的开发** PPOs 是未来蓝光 OLED 材料最有开发前景的材料之一, 其中主体材料和 TADF 材料是最值得深入研究和探索的方向。对于蓝光主体材料而言, 目前已有较多的探索。然而对于热致延迟荧光材料而言, 其研究才刚刚起步, 因此需要合理地调控 PO 与给体材料之间的作用方式, 从而更好地使 TADF 材料在获得小的单线态—三线态能级差的同时获得高的荧光量子效率, 继而获得高效的蓝光 TADF 材料。

**器件稳定性研究** 蓝光器件的稳定性是电致发光器



件走向实际应用的关键。然而就目前的研究来看, 尽管蓝光材料取得了很大进展, 但是其材料与器件的稳定性桎梏其产业化进程, 因此, 解决材料和器件的稳定性将是下一步工作的重点。

## 参考文献 References

- [1] Uoyama H, Goushi K, Shizu K, *et al.* *Nature*[J], 2012, 492(7428): 234–238.
- [2] Xie L, Yin C, Lai W, *et al.* *Progress in Polymer Science*[J], 2012, 37(9): 1192–1264.
- [3] Zhang Dongdong(张东东), Zhao Yan(赵炎), Duan Lian(段炼), *et al.* *Materials China*(中国材料进展)[J], 2014, 33(12): 703–711.
- [4] Jeon S O, Lee J Y. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2012, 22(10): 4233–4243.
- [5] Tao Y T, Yang C L, Qin J G. *Chemical Society Reviews*[J], 2011, 40(5): 2943–2970.
- [6] Joly D, Bouit P A, Hissler M. *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2016, 4(17): 3686–3698.
- [7] Chaskar A, Chen H, Wong K. *Advanced Materials*[J], 2011, 23(34): 3876–3895.
- [8] Cai X, Padmaperuma A B, Sapochak L S, *et al.* *Applied Physics Letters* [J], 2008, 92(8): 833081–833084.
- [9] Jeon S O, Yook K S, Joo C W, *et al.* *Advanced Functional Materials* [J], 2009, 19(22): 3644–3649.
- [10] Jeon S O, Yook K S, Joo C W, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2010, 22(16): 1872–1876.
- [11] Son H S, Seo C W, Lee J Y. *Journal of Materials Chemistry* [J], 2011, 21(15): 5638–5644.
- [12] Son H S, Lee J Y. *Organic Electronics*[J], 2011, 12(6): 1025–1032.
- [13] Kim B S, Lee J Y. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2014, 6(11): 8396–8400.
- [14] Kim M, Lee J Y. *Advanced Functional Materials*[J], 2014, 24(26): 4164–4169.
- [15] Ding J, Wang Q, Zhao L, *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2010, 20(37): 8126–8133.
- [16] Shao S, Ding J, Ye T, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2011, 23(31): 3570–3574.
- [17] Chou H, Cheng C. *Advanced Materials* [J], 2010, 22(22): 2468–2471.
- [18] Chang H, Tsai W, Chang C, *et al.* *Organic Electronics*[J], 2011, 12(12): 2025–2032.
- [19] Wada A, Yasuda T, Zhang Q S, *et al.* *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2013, 1(13): 2404–2407.
- [20] Tao Y, Xiao J, Zheng C, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2013, 52(40): 10491–10495.
- [21] Tao Y, Guo X, Hao L, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2015, 27(43): 6939–6944.
- [22] Tao Y, Xu L, Zhang Z, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2016, 138(30): 9655–9662.
- [23] Cho Y J, Lee J Y. *Chemistry-A European Journal*[J], 2011, 17(41): 11415–11418.
- [24] Jeon S O, Jang S E, Son H S, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2011, 23(12): 1436–1441.
- [25] Jiang W, Duan L, Qiao J, *et al.* *Organic Letters*[J], 2011, 13(12): 3146–3149.
- [26] Jeon S O, Lee J Y. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2012, 22(15): 7239–7244.
- [27] Huang H, Yang X, Wang Y, *et al.* *Organic Electronics*[J], 2013, 14(10): 2573–2581.
- [28] Pan B, Huang H, Yang X, *et al.* *Journal of Materials Chemistry C* [J], 2014, 2(35): 7428–7435.
- [29] Cho Y J, Lee J Y. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2011, 115(20): 10272–10276.
- [30] Liu H, Cheng G, Hu D H, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2012, 22(13): 2830–2836.
- [31] Liu H, Bai Q, Yao L, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2014, 24(37): 5881–5888.
- [32] Padmaperuma A B, Sapochak L S, Burrows P E. *Chemistry of Materials*[J], 2006, 18(9): 2389–2396.
- [33] Hsu F, Chien C, Shu C, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2009, 19(17): 2834–2843.
- [34] Hsu F, Chien C, Shih P, *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2009, 21(6): 1017–1022.
- [35] Chien C H, Hsu F M, Shu C F, *et al.* *Organic Electronics*[J], 2009, 10(5): 871–876.
- [36] Yu D, Zhao Y, Xu H, *et al.* *Chemistry-A European Journal*[J], 2011, 17(9): 2592–2596.
- [37] Yu D, Zhao F, Han C, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2012, 24(4): 509–514.
- [38] Zhang Z, Zhang Z, Chen R, *et al.* *Chemistry-A European Journal*[J], 2013, 19(29): 9549–9561.
- [39] Jeon S O, Yook K S, Joo C W, *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2010, 518(14): 3716–3720.
- [40] Kim O Y, Kim B S, Lee J Y. *Synthetic Metals*[J], 2015, 201: 49–53.
- [41] Jang S E, Joo C W, Jeon S O, *et al.* *Organic Electronics*[J], 2010, 11(6): 1059–1065.
- [42] Jang S E, Joo C W, Lee J Y. *Thin Solid Films*[J], 2010, 519(2): 906–910.
- [43] Yook K S, Jang S E, Jeon S O, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2010, 22(40): 4479–4483.
- [44] Cui L, Dong S, Liu Y, *et al.* *Organic Electronics*[J], 2013, 14(7): 1924–1930.
- [45] Li J, Ding D, Tao Y, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2016, 28(16): 3122–3130.
- [46] Ding L, Dong S, Jiang Z, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2015, 25(4): 645–650.
- [47] Vecchi P A, Padmaperuma A B, Qiao H, *et al.* *Organic Letters*[J],

- 2006, 8(19): 4211–4214.
- [48] Han C, Xie G, Li J, *et al. Chemistry-A European Journal*[J], 2011, 17(32): 8947–8956.
- [49] Han C, Xie G, Xu H, *et al. Chemistry-A European Journal*[J], 2011, 17(2): 445–449.
- [50] Han C, Xie G, Xu H, *et al. Advanced Materials*[J], 2011, 23(21): 2491–2496.
- [51] Han C, Zhang Z, Xu H, *et al. Angewandte Chemie-International Edition*[J], 2012, 51(40): 10104–10108.
- [52] Jeong S H, Lee J Y. *Organic Electronics* [J], 2012, 13(7): 1141–1145.
- [53] Jeong S H, Seo C W, Lee J Y, *et al. Chemistry-An Asian Journal*[J], 2011, 6(11): 2895–2898.
- [54] Jeong S H, Lee J Y. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2011, 21(38): 14604–14609.
- [55] Yoo S, Yun H, Kang I, *et al. Journal of Materials Chemistry C*[J], 2013, 1(11): 2217–2223.
- [56] Gong S L, Chang Y L, Wu K L, *et al. Chemistry of Materials*[J], 2014, 26(3): 1463–1470.
- [57] Von Ruden A L, Cosimbescu L, Polikarpov E, *et al. Chemistry of Materials*[J], 2010, 22(20): 5678–5686.
- [58] Zhuang J, Su W, Wu W, *et al. Tetrahedron*[J], 2013, 69(43): 9038–9044.
- [59] Fan C, Duan C, Wei Y, *et al. Chemistry of Materials*[J], 2015, 27(14): 5131–5140.
- [60] Duan C, Fan C, Wei Y, *et al. Scientific Reports* [J], 2016, 6: 19904–19916.
- [61] Jia J, Zhu L, Wei Y, *et al. Journal of Materials Chemistry C*[J], 2015, 3(19): 4890–4902.
- [62] Kan W, Zhu L, Wei Y, *et al. Journal of Materials Chemistry C*[J], 2015, 3(21): 5430–5439.
- [63] Chien C, Chen C, Hsu F, *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2009, 19(4): 560–566.
- [64] Yu D, Zhao F, Zhang Z, *et al. Chemical Communications*[J], 2012, 48(49): 6157–6159.
- [65] Liu X, Zheng C, Lo M, *et al. Chemical Communications*[J], 2014, 50(16): 2027–2029.
- [66] Liu C, Gu Y, Fu Q, *et al. Chemistry-A European Journal*[J], 2012, 18(43): 13828–13835.
- [67] Liu C, Li Y H, Li Y F, *et al. Chemistry of Materials*[J], 2013, 25(16): 3320–3327.
- [68] Mu G, Zhang W, Xu P, *et al. Journal of Physical Chemistry C*[J], 2014, 118(16): 8610–8616.
- [69] Duan C, Li J, Han C, *et al. Chemistry of Materials*[J], 2016, 28(16): 5667–5679.

(编辑 惠 琼)

## 青年园地



特约撰稿人刘 杰

刘 杰: 男, 1987年生, 博士, 南京理工大学讲师。主要从事含能材料微纳米化制备原理与工艺技术、火炸药先进加工工艺技术、晶体类含能材料本征特性随其颗粒尺寸的变化规律、微纳米单质含能材料在混合炸药和推进剂中的应用, 以及微纳米



特约撰稿人黄 奥

氧化剂、燃烧剂、催化剂、复合粒子等的制备与应用方面的研究工作。作为项目负责人主持科研项目5项, 并以核心成员承担“086”专项项目2项、国防科工局火炸药专项1项、承担中信集团横向项目2项。已发表论文10余篇、获国防技术成果鉴定1项、获



特约撰稿人陈润锋

授权发明专利1项、申请国防发明专利4项。

黄 奥: 男, 1982年生, 武汉科技大学聘任教授, 硕士生导师。2010年获武汉科技大学材料学博士学位, 2012–2014年在奥地利莱奥本大学做博士后研究和访问学者, 2016–2017年获教育部资助的高校青年骨干

教师东北大学访问学者。在国内率先开展耐火材料模拟与控制研究, 逐步突破单凭实验无法透彻了解和探明材料高温行为的难题。承担和参与国家级项目10余项, 在 *Corrosion Science* 和 *J of the American Ceramic Society* 等国际期刊发表论文30余篇, 授权国家发明专利17项, 2项成果经省级鉴定为国际领先水平。获 Hans Theisbacher 杰出科研成果奖及省级科学技术一等奖和三等奖各2项、二等奖1项。

陈润锋: 男, 1977年生, 南京邮电大学教授, 江苏省杰出青年基金获得者。主要从事新型光电功

能材料设计、制备、计算模拟和器件应用方面的研究工作, 在杂原子修饰苂基光电功能材料和高性能电致发光器件等领域取得较为系统的研究成果, 提出了杂苂和动态共振智能调控材料的概念 (Researcher ID: G-4878-2010), 首次报道了纯有机长余辉材料的成功制备。在 *Nature Materials*, *Nature Nanotechnology*, *Journal of the American Chemical Society*, *Angewandte Chemie-International Edition* 等高水平国际期刊发表70余篇SCI学术论文, 授权5项中国专利, 共主持各类研究项目10余项。