

· 成果快报 ·

纯有机长余辉：现象、机理及应用

亓媛媛¹ 安众福² 陈润锋^{1*} 黄 维^{1,2*}

(1. 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, 南京 210023;
2. 南京工业大学先进材料研究院, 南京 211816)

[关键词] 纯有机长余辉; 长寿命发光; 激发态调控; 光电应用

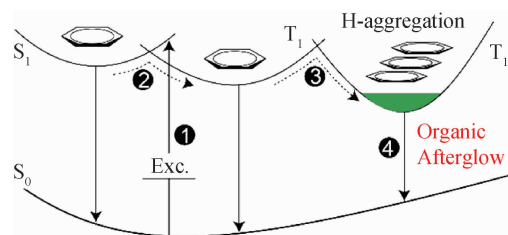
长余辉发光材料在激发源停止激发后, 仍然能够持续发光^[1], 在弱光照明、应急指示、建筑节能、智能交通、信息存储和显示等领域, 特别是能在“免激发”条件下实现生物传感和成像以及多重数据加密和防伪方面, 具有广泛的应用前景。与无机长余辉材料的悠久历史和如火如荼的研究现状相比, 有机长余辉材料的发展甚晚, 这是因为有机分子的激发态高度活泼, 辐射和非辐射跃迁、激子转化和迁移、能量传输和转移等多种过程并存^[2-4], 激发态寿命的有效调控手段缺乏。传统有机荧光分子的发光寿命仅为几个到几十纳秒, 含重金属的磷光配合物发光寿命为几个到几十微秒, 纯有机磷光分子的发光在室温下非常弱, 寿命在 10 ms 以下。能否在单组分的纯有机分子中实现发光寿命超过 1 s 的有机长余辉成为一个重要的科学问题。本课题组围绕有机光电材料的杂原子修饰和激发态调控展开了系统研究^[5-7], 发现可以借鉴无机长余辉发光中的捕获机制^[1,8-10], 通过稳定纯有机分子的三线态来获得具有超长寿命的稳定三线态激子^[11,12], 实现单组分纯有机长余辉发光。我们详细研究了单组分纯有机长余辉的发光现象、特性和机理, 提出了设计单组分纯有机长余辉分子的基本方法和策略, 并进一步地根据该分子结构设计方法成功获得了多种长余辉分子, 实现了长余辉发光颜色多样化(从绿色到红色); 发现 H 聚集体能够有效捕获和稳定三线态激子, 构建的含 H 聚集结构的单组分纯有机磷光分子成功实现了室温发光寿命长达 1.35 s^[13], 比传统的有机荧光和磷光分别高出了 8 个和 3 个数量级^[14,15]; 基

于此独特的有机长余辉现象, 我们将该类材料应用到数据加密和防伪领域, 发展可兼具发光颜色、发光寿命等多重加密和防伪手段, 并可无需借助精密仪器通过肉眼实现直接观察。研究成果为单组分纯有机长余辉发光材料的设计开发和应用奠定了基础。

1 纯有机长余辉现象与机理

与无机长余辉现象类似, 有机长余辉材料能够在室温条件下当激发光源关闭后持续发光, 其发光寿命大于 100 ms, 持续时间在 1 s 以上。由于有机激子的 Frenkel 紧束缚特性, 其结合能很高(>0.2 eV), 常温下激子很难分离成空穴和电子, 因此有机长余辉的机理不同于无机长余辉的激子分离、捕获、热释放、再复合过程, 而是源于分子中的长寿命三线态激发态, 即属于有机超长室温磷光(organic ultralong room-temperature phosphorescence, OURTP)^[4]。

我们深入研究了纯有机长余辉的发光现象, 通过系统的实验验证和理论计算, 提出了产生 OURTP 效应的可能机理, 如图 1 所示^[13]: (1) 有机分子受到光激发(Exc.)由基态 S_0 跃迁到最低单重激发态 S_1 ; (2) 处于 S_1 态的分子通过系间窜越转化



1 室温有机长余辉(organic afterglow)的发光机理

收稿日期: 2016-04-01; 修回日期: 2016-05-24

* 通信作者, Email: iamrfchen@njupt.edu.cn; wei-huang@njtech.edu.cn

为三重激发态 T_1 ; (3) T_1 态分子因 H 聚集作用(H-aggregation)被俘获并生成稳定的三重激发态 T_1^* ; (4) T_1^* 态以很低的辐射衰变速率($k_r^{Phos} \approx 10^{-3} \cdot s^{-1}$)和非辐射衰变速率($k_{nr}^{Phos} \approx 1 \cdot s^{-1}$)产生 OURTP 效应,在室温条件下发出有机长余辉。

2 纯有机长余辉分子的结构设计策略

室温有机长余辉发光存在两个关键过程:一是系间窜越以形成三线态激子;二是 H 聚集作用以捕获和稳定三线态激子。前者可通过在有机分子中引入 O、N 和 P 等含有孤对电子的杂原子,构建 $n-\pi^*$ 跃迁促进窜越跃迁;后者,需通过引入合适的取代基团构建稳定的 H 聚集体,通过 H 聚集的强耦合效应有效稳定三重激发态。

依据以上设计规则,我们设计制备了一系列具有 OURTP 效应的纯有机分子(图 2)。这些分子中均含有杂原子,在晶体结构中均存在明显的 H 聚集,发光寿命均大于 100 ms,长余辉发光峰相比于相应的荧光和磷光峰红移 100~250 nm。在常温条件下,长余辉发光颜色可以从绿色调控至红色,发光寿命可长达 1.35 s,持续时间可达 56 s。OURTP 效应对温度敏感

性很高,在低温下有机长余辉发光增强、寿命延长,而高温会导致长余辉变弱并最终消失。由于 H 聚集结构对氧、水等具有隔绝作用,OURTP 效应受气氛影响比较小,但是研磨、熏蒸等能诱发固体发生聚集状态改变的可轻易开启或关闭 OURTP 现象^[16-18]。

3 有机长余辉材料的应用

有机长余辉材料具有独特的激发态结构和超长寿命发光,集成了有机材料的柔性和透明与余辉材料长寿命发光等优点,在生物成像和防伪等光电子学各领域均具有重要应用价值。我们利用有机长余辉可辨识的发光寿命编码体系,开发了其在数据加密与安全方面的应用。如图 3 所示^[13],数字编码“8888”采用短寿命荧光聚合物材料 PFB 绘制,然后采用纯有机长余辉分子 DPhCzT 绘出数字“2014”。在紫外光激发下由于 PFB 染料分子的荧光发射和 DPhCzT 一致,只有数字“8888”被显示。关掉激发源后,经长余辉分子加密的数字“2014”会清晰呈现,在肉眼可辨识的强度级别($\geq 0.32 \text{ mcd/m}^2$)下可持续 7 s 和 9 s(254 和 365 nm 激发,激发强度为 $1000 \pm 5\% \text{ lx}$)。

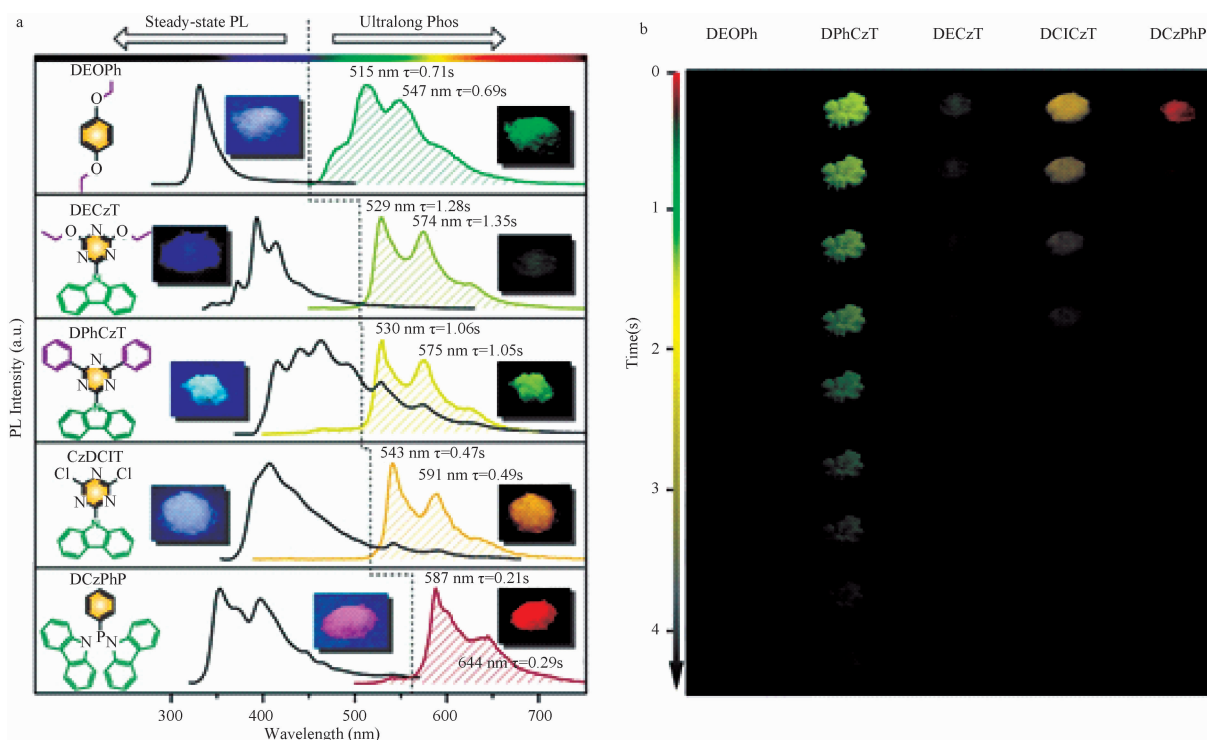


图 2 单组分纯有机长余辉分子及其发光性质:a. 有机长余辉材料及其稳态光致发光和长余辉发光光谱,插图为激发光源关闭前(左)后(右)拍摄的照片^[13]; b. 不同分子长余辉发光随时间的衰减情况

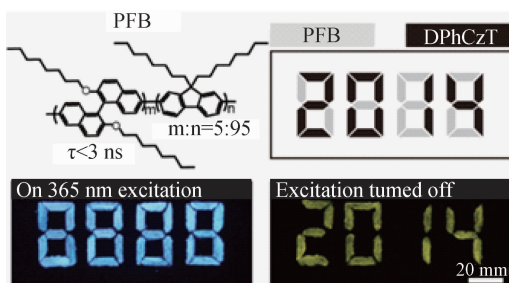


图3 有机长余辉材料在数据加密方面的应用^[4]

4 小结与展望

我们致力于有机光电材料的设计制备及其激发态结构调控的研究,在单组分纯有机长余辉分子的开发方面进行了一系列深入研究并取得进展。成功实现了无金属和其它重元素修饰的纯有机材料激发态寿命调控,并对其控制机制、实现条件、材料分子设计和发光机理等进行了系统深入的研究;发现在磷光发光中引入H聚集结构对实现单组分纯有机长余辉发光具有重要作用,进一步通过分子设计实现了有机长寿命发光颜色从绿色到红色大范围可调,获得了世界上首例室温单组分纯有机长余辉材料。研究成果为有机光电功能材料的激发态调控提供了一条新的思路和途径,对深入了解有机光电功能材料的发光行为具有重要的科学意义,同时也拓展了有机光电功能材料在数据加密方面的新应用,促进了有机电子学的发展。

致谢 本研究项目得到了国家自然科学基金(项目批准号:21274065,21304049,61204048,61136003和51173081),国家基础研究计划(973项目)(项目批准号:2012CB933301,2012CB723402,2015CB932200和2014CB648300)的资助。

参 考 文 献

- [1] Van den Eeckhout K, Smet P, Poelman D. Persistent luminescence in Eu^{2+} -doped compounds: A review. *Materials*, 2010, 3: 2536—2566.
- [2] Vura-Weis J, Abdelwahed, S, Shukla R, et al. Crossover from single-step tunneling to multistep hopping for molecular triplet energy transfer. *Science*, 2010, 328: 1547—1550.
- [3] Lakowicz J. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3rd ed. New York: Springer, 2006.
- [4] Yuan J, Tang Y, Xu S, et al. Purely Organic Optoelectronic Materials with Ultralong-lived Excited States under Ambient Conditions. *Sci Bull*, 2015, 19: 1631—1637.
- [5] Tao Y, Xiao J, Zheng C, et al. Dynamically adaptive characteristics of resonance variation for selectively enhancing electrical performance of organic semiconductors. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 10491—10495.
- [6] Tao Y, Yuan K, Chen T, et al. Thermally activated delayed fluorescence materials towards the breakthrough of organo-electronics. *Adv Mater*, 2014, 26: 7931—7958.
- [7] Tao Y, Guo X, Hao L, et al. A Solution-Processed Resonance Host for Highly Efficient Electrophosphorescent Devices with Extremely Low Efficiency Roll-off. *Adv Mater*, 2015, 27: 6939—6944.
- [8] Sharma P, Haranath D, Chander H, Singh S. Green chemistry-mediated synthesis of nanostructures of afterglow phosphor. *Appl Surf Sci*, 2008, 254: 4052—4055.
- [9] Bartwal K, Ryu H. Long persistence in $\text{Sr}/\text{BaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}: \text{Dy}^{3+}$ green phosphor. *Resour Process*, 2008, 55: 120—123.
- [10] Zhan T, Xu C, Yamada H, et al. Enhancement of afterglow in $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}$ long-lasting phosphor with swift heavy ion irradiation. *RSC Adv*, 2012, 2: 328—332.
- [11] Chen T, Zheng L, Yuan J, et al. Understanding the Control of Singlet-Triplet Splitting for Organic Exciton Manipulation: A Combined Theoretical and Experimental Approach. *Sci Rep*, 2015, 5: 10923.
- [12] Li H, Bi R, Chen T, et al. Selectively Modulating Triplet Exciton Formation in Host Materials for Highly Efficient Blue Electrophosphorescence. *ACS Appl Mater Inter*, 2016, 8: 7274—7282.
- [13] An Z, Zheng C, Tao Y, et al. Stabilizing triplet excited states for ultralong organic phosphorescence. *Nat Mater*, 2015, 14: 685—690.
- [14] Baldo M, O'brien D, You Y, et al. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature*, 1998, 395: 151—154.
- [15] Lakowicz J. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3rd ed. New York: Springer, 2006.
- [16] Gong Y, Zhao L, Peng Q, et al. Crystallization-induced dual emission from metal-and heavy atom-free aromatic acids and esters. *Chem Sci*, 2015, 6: 4438—4444.
- [17] Li C, Tang X, Zhang L, et al. Reversible luminescence switching of an organic solid: controllable on-off persistent room temperature phosphorescence and stimulated multiple fluorescence conversion. *Adv Opt Mater*, 2015, 3(9): 1184—1190.
- [18] Xue P, Sun J, Chen P, et al. Luminescence switching of a persistent room-temperature phosphorescent pure organic molecule in response to external stimuli. *Chem Commun*, 2015, 51: 10381—10384.

Purely organic afterglow emission: phenomenon, mechanism and applications

Qi Yuanyuan¹ An Zhongfu² Chen Runfeng^{1*} Huang Wei^{1,2}

(1. Key Laboratory for Organic Electronics & Information Displays and Institute of Advanced Materials, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023;

2. Institute of Advanced Materials, Nanjing Tech University, Nanjing 211816)

Key words OURTP; long-lived luminescence; excited state tuning; optoelectronic applications