

· 研究论文 ·

空间位阻封装实现稳定深蓝光聚芴半导体及光电性能提升

孙宁 高强 郑东阳 孙丽燕 白鲁冰 林进义 韩亚敏*

(南京工业大学柔性电子(未来技术)学院 柔性电子全国重点实验室 南京 211816)

摘要 针对聚芴在实际应用中面临的分子链聚集、发光薄膜厚度依赖性等问题,本研究基于空间位阻封装策略,设计并制备了一种新型聚芴基深蓝光半导体材料 PHDPF-DPA. 实验结果表明,侧链二苯胺基团的空间位阻效应赋予材料良好的热稳定性,能够有效抑制分子链间聚集,减少低能缺陷态发射,并避免水氧侵蚀,从而显著提升蓝光发射稳定性. 该材料的光物理性质无明显膜厚依赖性. 瞬态吸收测试进一步表明,位阻基团可有效削弱激子湮灭,提高激子利用率. 在光泵浦条件下,薄膜呈现出深蓝光放大自发辐射(ASE)发射,阈值为 $6.17 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, 半峰宽仅 1.4 nm. 以其为发光层构筑的聚合物发光二极管(PLED)实现了稳定的深蓝光电致发光. 本研究验证了空间位阻封装策略在制备高性能、稳定聚芴蓝光半导体方面的有效性,为印刷工艺在有机光电子器件制备中的应用提供了重要研究基础.

关键词 发光共轭聚合物; 聚芴蓝光半导体; 位阻封装; 放大自发辐射; 有机发光二极管

引用: 孙宁, 高强, 郑东阳, 孙丽燕, 白鲁冰, 林进义, 韩亚敏. 空间位阻封装实现稳定深蓝光聚芴半导体及光电性能提升. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26092.

Citation: Sun, N.; Gao, Q.; Zheng, D. Y.; Sun, L. Y.; Bai, L. B.; Lin, J. Y.; Han, Y. M. Steric-hindrance encapsulation for stable deep-blue polyfluorene semiconductors and improved optoelectronic properties. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26092.

发光共轭聚合物 (light-emitting conjugated polymers, LCP) 因其优异的电致发光性能、良好的溶液加工性、优异的柔韧性以及可调控的光电性质,在显示技术、固体照明、光电探测等领域展现出广阔的应用前景^[1-6]. 作为一类重要的发光材料,聚芴及其衍生物因其高荧光量子效率、良好的热稳定性以及易于功能化修饰的特点,成为最具潜力的蓝光半导体材料之一^[7-10]. 然而,聚芴类材料在实际应用中仍面临两大关键挑战:一是分子链间易发生聚集,形成激基缔合物或低能缺陷态,导致蓝光发射不稳定甚至出现绿光带,严重影响器件的色纯度与寿命^[11-14];二是其发光薄膜光物理与电学性能常表现出明显膜厚依赖性,给印刷电子的工艺窗口调控与器件重复性带

来不利影响^[15,16]. 因此,如何通过合理的分子设计,在保持聚芴优异光电性能的同时,抑制链间聚集、提升薄膜稳定性,对于高性能有机光电器件的合理设计和开发至关重要.

为解决上述问题,研究者提出了多种策略,如引入大体积侧链、构建交联网络、设计刚性主链等,以调控分子链间的相互作用与凝聚态结构^[17-22]. 其中,空间位阻封装策略通过在聚芴主链周围引入大体积取代基团,可以在分子层面有效阻隔链间相互作用,抑制激基缔合物形成,同时提升材料的环境稳定性^[23-28]. 该策略不仅能够保持聚芴本征的蓝光发射特性,还可改善其薄膜形貌与加工适应性,为开发适用于溶液加工工艺的高性能蓝光半导体材料提供了新思路.

2026-03-26 收稿, 2026-05-26 录用, 网络出版.

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 62105262, 62205141, 20230119).

* 通信联系人, E-mail: iamymhan@njtech.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26092; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7639

基于此,本研究设计并合成了一种新型聚芴衍生物 PHDPF-DPA,合成路线如图1,利用侧链二苯胺的空间位阻效应实现对聚芴主链的“自封装”.系统研究了该材料的热稳定性、光物理性质、激子动力学行为及光学增益性能,评估了其在聚合物发光二极管(PLED)中的应用潜力.通

过对比不同侧链结构的聚芴材料,验证空间位阻封装策略在抑制链间聚集、提升蓝光稳定性及激子利用率方面的有效性.本研究旨在为开发适用于印刷工艺的高性能、高稳定性聚芴蓝光半导体材料提供实验依据与理论支持,推动有机光电子器件向高分辨率、高稳定性方向发展.

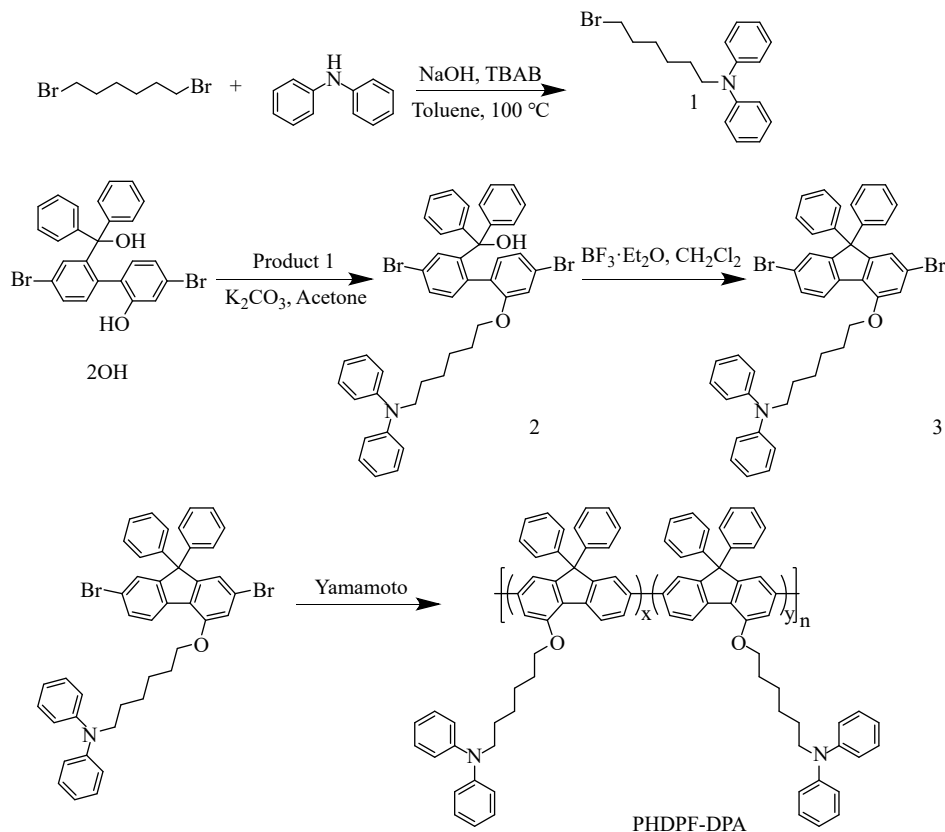


Fig. 1 The synthetic route to the diarylfluorene-based polymer: PHDPF-DPA.

1 实验部分

1.1 材料制备

产物1 (Br-C₆H₁₂-DPA): 在干燥的三口圆底烧瓶中加入二苯胺(1.40 g, 8.00 mmol), 用 30 mL 甲苯将其溶解, 然后加入氢氧化钠(1.60 g)和相转移催化剂四丁基溴化铵(0.80 g)并充分搅拌 30 min, 继续加入 1,6-二溴己烷(2.75 g, 11.27 mmol). 反应液在 100 °C 下搅拌回流, 反应 24 h, 然后将反应降至室温, 用二氯甲烷(CH₂Cl₂)和水(H₂O)萃取分液, 用无水硫酸钠(Na₂SO₄)干燥, 之后将有机层进行减压蒸馏除去有机溶剂, 粗产物用硅胶柱、使用石油醚(PE)和 CH₂Cl₂ 的混合溶液进行提纯(V(PE):V(CH₂Cl₂)=6:1), 得到白色粉状产物, 产率 80%.

产物2: 将制备好的产物1 (0.65 g, 1.96 mmol)、二醇(2OH: 0.50 g, 0.98 mmol)及 K₂CO₃ (1.00 g) 加入两口圆底烧瓶, 然后加入丙酮搅拌溶解, 并在 30 °C 加热搅拌条件下反应 24 h. 反应完成后, 用 H₂O 冲洗混合物并用 CH₂Cl₂ 萃取. 然后用无水 Na₂SO₄ 干燥得到有机层, 减压蒸馏除去溶剂. 粗产物经硅胶柱(V(PE):V(CH₂Cl₂)=6:1)提纯, 得到白色固体, 产率 85%.

MC6-4-DPA (产物3): 将得到的产物2溶解在干燥的 CH₂Cl₂ 中, 加入三氟化硼乙醚(0.20 mL), 在 25 °C 下搅拌 24 h. 然后用水淬灭反应, 用 CH₂Cl₂ 萃取 3 次, 再用无水 Na₂SO₄ 干燥有机层, 减压蒸馏除去有机溶剂. 粗产物经硅胶柱(V(PE):V(CH₂Cl₂)=3:1)纯化, 得到白色固体, 产率 90%.

聚合物 PHDPF-DPA: 具体制备过程参照

文献^[2,3,29]. 最终得到丝状聚合物, 经真空干燥后, 产率在70%~80%. PHDPF-DPA的数均分子量(M_n)和多分散性指数(PDI)分别为20 kDa和2.65.

1.2 样品表征

核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)和碳谱($^{13}\text{C-NMR}$)采用德国Bruker 400 MHz型核磁共振仪进行测试, 以氘代试剂 CDCl_3 为溶剂. 聚合物的数均分子量(M_n)和分散指数(PDI)是以聚苯乙烯(PS)为分子筛, 色谱级四氢呋喃(THF)为洗脱剂, 采用凝胶渗透色谱仪(GPC)测试得到. 聚合物的热分解温度采用热重分析法(TGA, TGA2, Mettler Instruments), 在氮气(N_2)保护下测试得到. 玻璃化转变温度采用示差扫描量热法, 在DSC214 Polyma (NETZSCH Instruments)型示差扫描量热仪, N_2 保护下测试得到, 温度范围30~300 $^\circ\text{C}$, 升温速率10 $^\circ\text{C}/\text{min}$. 紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)和荧光光谱(PL)分别采用Shimadzu UV-1750型紫外-可见分光光度计和Hitachi F-4600型荧光光谱仪进行测试. 荧光量子效率(PLQY)数据通过C11347光谱仪(日本Hamamatus)获得. PLQY数据通过装有氙灯(Xe900)的爱丁堡FLSP920荧光分光光度计获得. 荧光寿命通过FLS980瞬态荧光光谱仪测试得到. 薄膜形貌通过原子力显微镜(Bruker's Dimension 3100 Icon)测试. 掠入射X射线衍射(GIXRD)数据通过上海同步辐射光源(SSRF) BL14B1线站测试. 动态光散射(DLS)通过ALV/CGS-3一体式激光光散射仪进行测试.

1.3 聚合物结构特征对比

PODPF(参比材料): 侧链为正辛基, 直链结构, 取代体积较小, 空间位阻较弱.

PHDPF-Cz(参比材料): 侧链为咔唑基团, 具有刚性平面共轭结构, 构象自由度低, 主要提供静态位阻, 能够一定程度抑制分子链聚集, 但分子平面性强、立体扭曲程度不足.

PHDPF-DPA: 侧链为二苯胺基团, 具有刚性非平面结构, 其2个苯环在空间上呈“蝶形”展开, 其有效占据体积显著大于平面型咔唑基团. 2个苯环可绕N-C键发生扭转, 能够更有效地阻隔不同方向的链间接近, 在聚芴主链周围形成更有效的分子级空间隔离层, 理论上可最大程度阻隔分子链间面对面堆积与激基缔合物生成.

1.4 发光薄膜的制备

首先, 称取10 mg的PHDPF-DPA固体, 将其溶于1 mL甲苯(用于光物理性质、薄膜形貌表征及PLED器件制备)或氯苯(用于ASE测试), 加热台上80 $^\circ\text{C}$ 加热搅拌至完全溶解, 直至形成澄清溶液(10 mg/mL). 然后, 以旋涂速度1500 r/min, 加速度1500 r/(min·s), 旋涂60 s, 获得发光薄膜, 在惰性气体环境下80 $^\circ\text{C}$ 退火15 min, 用于后续测试.

1.5 放大自发辐射(ASE)测试

首先将聚合物的氯苯溶液旋涂在石英衬底上, 制备薄膜. 使用飞秒再生放大器(Clark-MXR, CPA-1)的二次谐波(355 nm)对样品进行光泵浦, 以1 kHz的重复频率提供150 fs持续时间脉冲, 用柱面透镜聚焦泵浦光束, 通过可调节缝隙对其进行空间过滤, 在样品上形成110 $\mu\text{m} \times 3 \text{ mm}$ 的激发光斑. 用配备液氮冷却装置的光度计(SP2500, Acton Research)采集从样品边缘发射的光谱. 阈值(E_{th})被定义为, 当最大半峰宽(FWHM)衰减到一半时对应的泵浦光能量.

1.6 PLED器件制备与表征

PLED器件的结构为: ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/EML (40~50 nm)/TPBi (20 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm). 其中, ITO导电玻璃为阳极, PEDOT:PSS为空穴注入层(HIL), TPBi为电子传输层(ETL), LiF为电子注入层(EIL), Al为阴极. 制备过程如下: 分别用洗涤剂、乙醇、丙酮、异丙醇和超纯水对ITO玻璃基片依次超声清洗, 用氮气枪吹干表面溶剂并在紫外灯箱中处理10 min. 首先, 将PEDOT:PSS在空气中以旋涂速度3000 r/min, 加速度1500 r/(min·s), 旋涂60 s, 并在120 $^\circ\text{C}$ 下退火处理20 min. 然后, 将PHDPF-DPA在甲苯中充分溶解(10 mg/mL), 以旋涂速度1500 r/min, 加速度1500 r/(min·s), 旋涂60 s, 获得发光薄膜, 将样品转移到手套箱中, 在惰性气体环境下80 $^\circ\text{C}$ 退火15 min. 最后, 在真空度为 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 蒸发腔室中, 依次分别沉积TPBi (0.03~0.05 nm/s)、LiF (0.02 nm/s)和Al (0.05~0.15 nm/s), 完成器件制备, PLED器件的有效发光面积为4 mm^2 .

2 结果与讨论

2.1 热力学性质和薄膜形貌表征

共轭聚合物的热力学性质对器件的稳定性

至关重要. 我们首先通过热重分析仪(TGA)和示差扫描量热仪(DSC)分别测试了 PHDPPF-DPA 的热分解温度(T_d)和玻璃化转变温度(T_g). 如图 2(a)和 2(b)所示, PHDPPF-DPA 的 T_d 约为 406 °C, T_g 约为 139 °C, 表明该材料具有较好的热稳定性, 有利于薄膜在退火处理过程中保持形貌稳定. 随后, 通过 AFM 对旋涂薄膜形貌进行了表征(图 2(c)), 薄膜表面相对光滑, 粗糙度低于 0.5 nm, 且为无规相态. 此外, 通过掠入射 X 射线衍射(GIXRD)对薄膜的凝聚态堆积

结构进行表征. 如图 2(d)所示, GIXRD 图谱中, PHDPPF-DPA 薄膜在约 4 和约 10 nm^{-1} 处呈现明显宽弥散环, 分别归属于烷基侧链的无定形堆积以及聚芴侧链无序堆积特征. 值得注意的是, 约 15 nm^{-1} 处对应 π - π 堆积特征间距的衍射信号极为微弱且弥散, 表明薄膜中几乎不存在有序的 π - π 堆积. 尽管 GIXRD 无法排除局域、短程或非晶态聚集的存在, 但是结合 DLS 和 PL 光谱数据(无低能绿光带)可以共同佐证链间聚集被有效抑制.

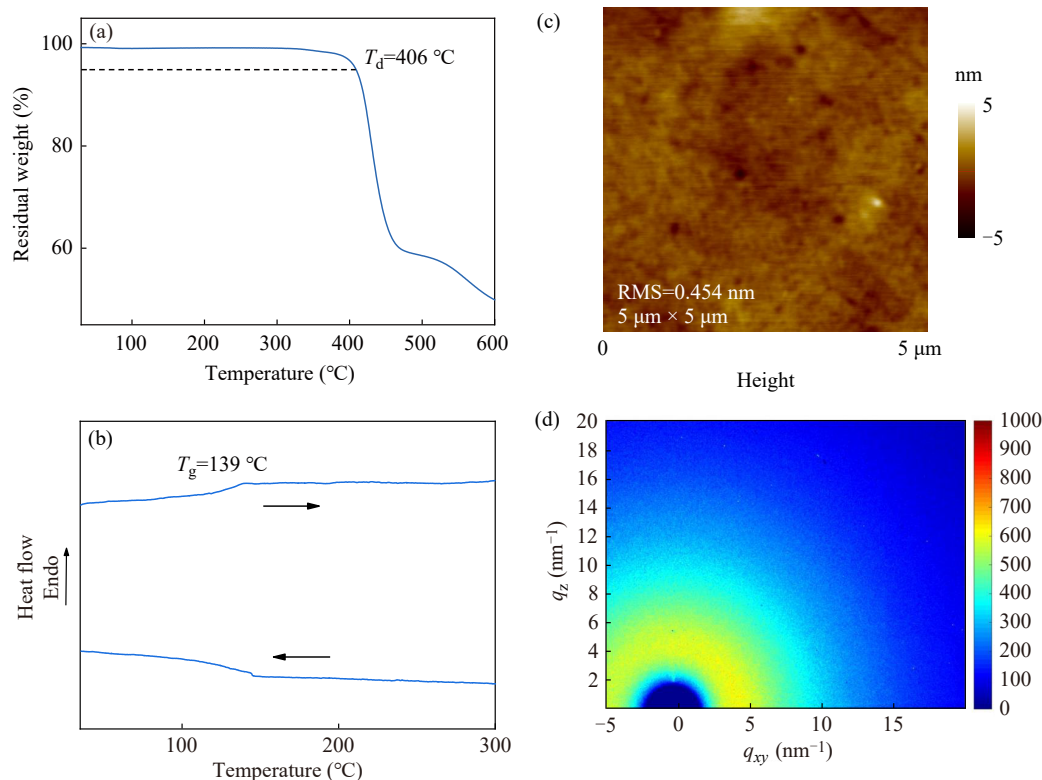


Fig. 2 (a) TGA and (b) DSC curves of the polymer; (c) AFM image and (d) GIXRD pattern of PHDPPF-DPA pristine film.

2.2 光物理性质

为了研究 PHDPPF-DPA 的吸收和荧光发射性质, 本文首先对其甲苯稀溶液和薄膜进行了 UV-Vis 吸收和 PL 测试. 如图 3(a)所示, 稀溶液和薄膜表现出相似的吸收行为, 吸收峰分别位于 305 和 390 nm, 其中, 305 nm 处的吸收归属于二苯胺的 π - π^* 电子跃迁. PL 测试发现(图 3(b)), PHDPPF-DPA 稀溶液呈现 3 个裂分明显的发射峰, 峰值分别位于 424、448 和 488 nm, 依次归属于聚芴主链的 0-0、0-1 和 0-2 振动能级发射. 当溶液(10 mg/mL)旋涂成膜后, 其 PL 曲线峰型与稀溶液基本一致, 峰值分别位于 436、458 和 498 nm,

相对稀溶液有轻微的红移, 但并未出现明显的聚集缺陷态发射. 通过表征薄膜的荧光量子效率, 测得其 PLQY 值为 41.5%. 荧光寿命测试表明, PHDPPF-DPA 薄膜寿命(τ)值为 0.35 ns. 此外, 对 PHDPPF-DPA 在氯仿溶剂中的 UV-Vis 吸收和 PL 进行了测试, 如图 3(a)和 3(b), 无论是在甲苯还是氯仿溶剂中, 溶液与薄膜均表现出相似的吸收和发射特性, 表明 PHDPPF-DPA 的光物理性质不具有溶剂依赖性.

为了进一步探究 PHDPPF-DPA 薄膜光学性质的膜厚依赖性, 表征了不同膜厚薄膜的 UV-Vis 吸收和 PL 发射行为. 如图 3(c)和 3(d), 随着膜厚

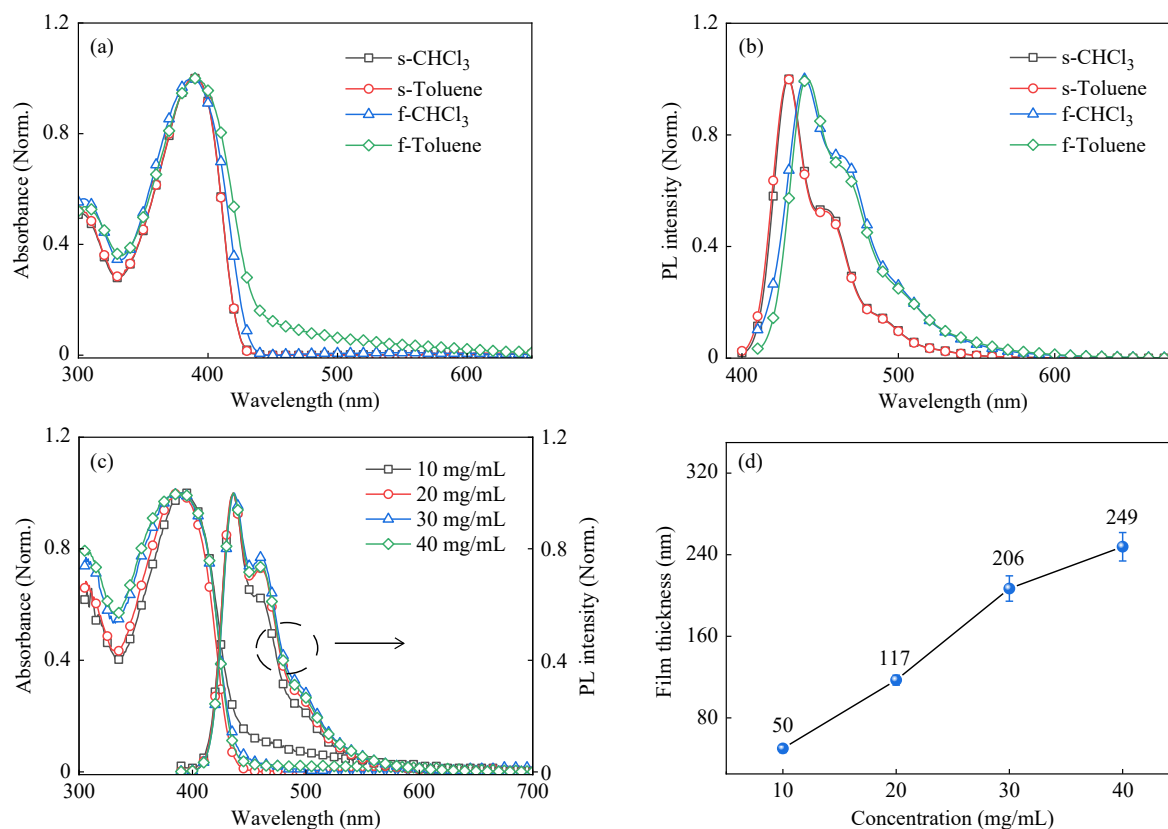


Fig. 3 (a) UV spectra of PHDPPF-DPA solution and film in different solvents; (b) PL spectra of PHDPPF-DPA solution and film in different solvents; (c) UV and PL spectra of PHDPPF-DPA film with different film thicknesses; (d) The film thickness of the films prepared with different concentrations of PHDPPF-DPA solutions.

从 50 nm 增加到 249 nm，薄膜的 UV-Vis 吸收光谱基本没有发生变化，PL 发射也未出现明显的红移和聚集态发射，仅 0-1 发射峰略微升高，且仍低于 0-0 发射峰，以上结果表明，PHDPPF-DPA 薄膜的光致发光行为对膜厚变化不敏感。这一特性为印刷工艺中发光层厚度的调控提供了光学层面的灵活性。

2.3 薄膜蓝光稳定性研究

发光聚合物薄膜的空气稳定性，与有机光电器件的性能稳定性密切相关。为了评估该新型自封装聚芴的空气稳定性，我们将旋涂薄膜（甲苯溶液）在空气中放置老化（室温，日光照射），如图 4(a)~4(c)所示，并与前期所制备的聚合物 PHDPPF-Cz 和 PODPF 进行对比^[8,9]。参比样品 PODPF 的 PL 发射发生显著变化，长时间老化后，在 550 nm 附近出现了低能绿光带发射，并且随着老化时间的延长，薄膜在紫外灯照射下从深蓝色变为黄绿色。PHDPPF-Cz 老化后，PL 中 0-1、0-2 峰强度略有升高，但未出现明显的绿光带，表现出相对稳定性。对于 PHDPPF-DPA，在

相同的老化条件下，PL 发射基本上没有发生变化，薄膜呈现出更加稳定的蓝光发射。由氯仿溶液制备的旋涂薄膜老化后表现出相同的结果。

薄膜 PL 发射的热稳定性同样影响器件性能。因此，对旋涂薄膜在空气中进行 220 °C 热退火处理，然后进行 PL 测试(图 4(d)~4(f))。结果显示，随着热退火时间的增加，PODPPF 薄膜在 550 nm 处出现了绿光带，而 PHDPPF-DPA 和 PHDPPF-Cz 高温退火 2 h 后依然保持稳定的蓝光发射，说明 PHDPPF-DPA 具有优异的发光热稳定性。此外，将 3 种聚合物薄膜用 365 nm 紫外灯照射不同时间，发现 PHDPPF-DPA 和 PHDPPF-Cz 薄膜在 4 h 后依然没有出现绿光带。以上结果充分表明，侧链二苯胺基团的引入能够显著改善薄膜的热稳定性和蓝光稳定性。

3 种聚合物薄膜在蓝光老化性能上的显著差异，本质上源于侧链基团的构型与空间位阻效应。参比材料 PODPF 侧基立体位阻最弱，分子链在空气与热应力下易发生链间堆积与构象弛豫，快速形成激基缔合物及链间缺陷态，导致老化后

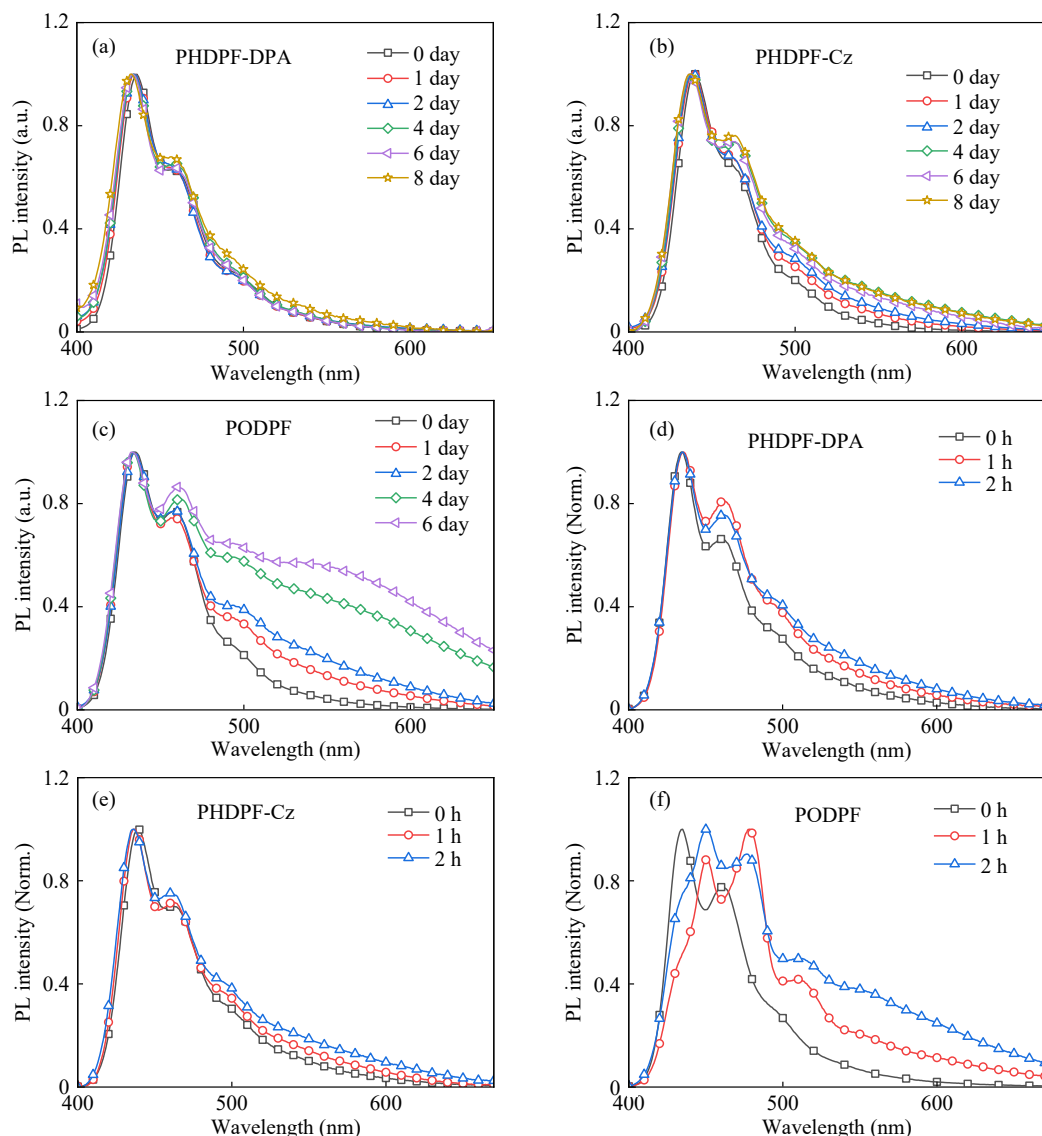


Fig. 4 (a-c) PL spectra of PHDPPF-DPA, PHDPPF-Cz and PODPPF spin-coated films with different aging time; (d-f) PL spectra of PHDPPF-DPA, PHDPPF-Cz and PODPPF spin-coated films after thermal annealing at 220 °C for different time with solution concentration of 10 mg/mL.

在 550 nm 处出现明显绿光杂质发射. PHDPPF-Cz 中咪唑基团仅能提供平面型中等位阻, 对分子链聚集的抑制能力有限, 老化后 PL 光谱中 0-1、0-2 振动发射峰相对强度仍有抬升, 蓝光稳定性有待提升. 相比之下, PHDPPF-DPA 凭借二苯胺的侧基强三维立体位阻与扭曲非平面构型, 能够有效锁定分子链构象、阻隔链间紧密接触, 在室温空气老化及高温热退火条件下均保持光谱轮廓稳定, 无低能绿光带产生. 上述结果充分证明, 更大空间位阻与非平面侧链构型是实现聚芴薄膜高稳定深蓝发射的关键.

2.4 激子动力学研究

为了评估自封装型聚芴在稀溶液中的分子链

行为, 对其甲苯稀溶液(0.5 mg/mL)进行了 DLS 测试. 图 5(a)为 PHDPPF-DPA 在甲苯溶液中的流体力学半径(R_h)分布. 结果显示单峰且窄分布, 其 R_h 值为 10.6 nm, 主要归因于单个聚芴分子链的平移扩散, 未观察到明显的链间聚集. 此外, 通过对 R_h 和 R_g (均方回转半径)值进行分析, 得到 $R_h/R_g=2.32$, 符合共轭聚合物半刚性单分子链的理论构象特征. 以上结果表明, 二苯胺侧链的引入能够有效减弱聚芴分子链间的相互作用, 减少由链间聚集引起的激发态不稳定行为.

进一步采用飞秒瞬态荧光技术对薄膜在室温下的时间分辨 PL 行为进行了表征, 如图 5(b)和 5(c)所示. 可以发现, PHDPPF-DPA 薄膜呈现 2 个

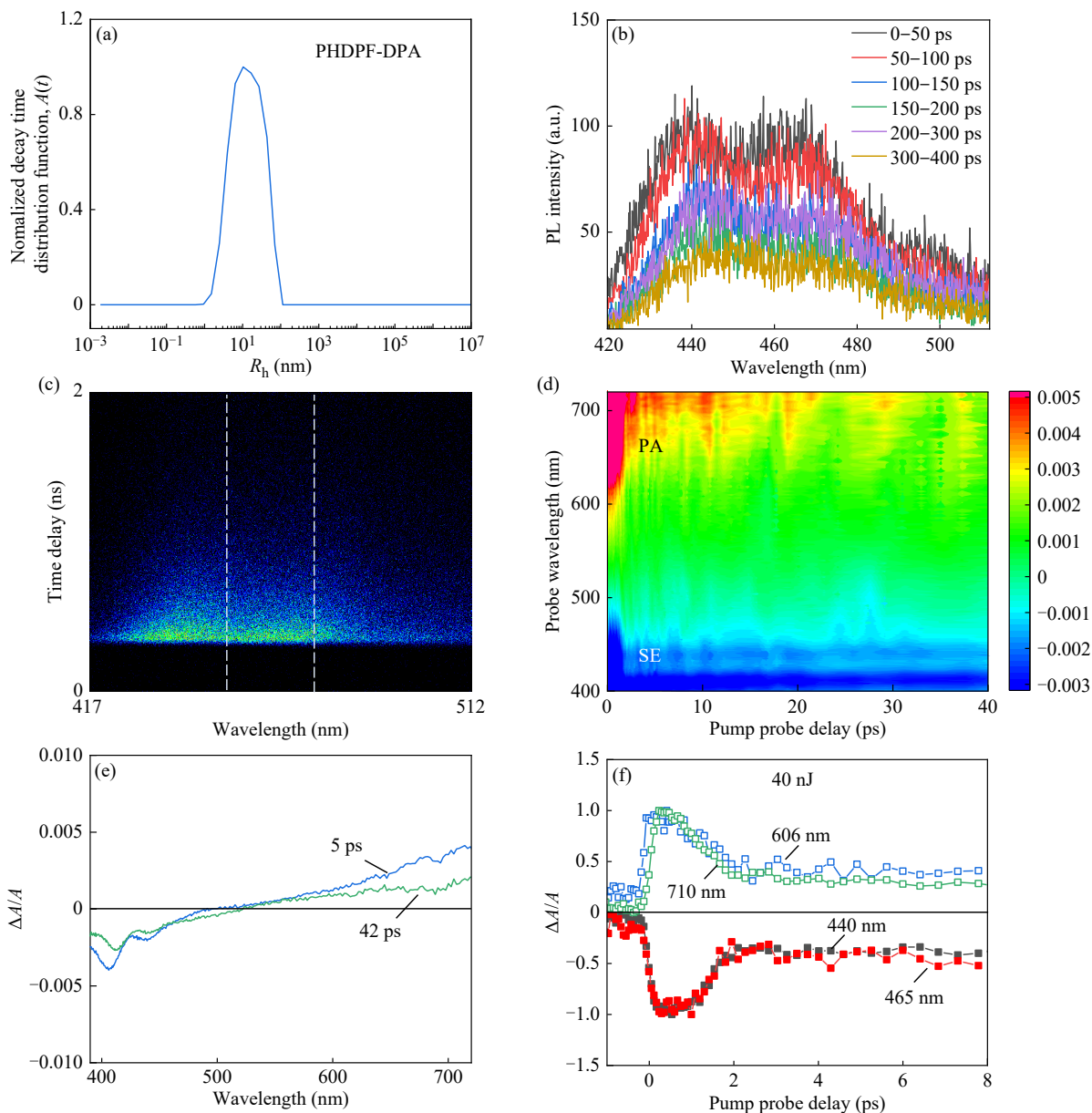


Fig. 5 (a) The hydrodynamic radius (R_h) distribution of PHDPF-DPA toluene solution (0.5 mg/mL); (b, c) Ultrafast time-resolved PL spectra and image of the polymer; (d) Two-dimensional TA spectra of the film and (e) the corresponding $\Delta A/A$ spectra at different pump-probe delays of the film (the differential absorbance change ($\Delta A/A$) is defined as the relative change in optical absorbance induced by the pump pulse, normalized by the probe pulse intensity); (f) Normalized time-decay dynamics for the SE emission signal and the PA signal in PHDPF-DPA film.

明显的发射带，峰值分别在 438 和 461 nm. 并且随着时间的延长，发射峰波长几乎没有变化，证实苄基 4 位的二苯胺取代基团可以抑制激子-激子湮灭，赋予 PHDPF-DPA 单分子激发态行为。

为了进一步探究 PHDPF-DPA 聚集态结构中的激子动力学，我们对旋涂薄膜进行了飞秒瞬态吸收(fs-TA)测试. 图 5(d)为薄膜 TA 光谱的二维(2D)等高线图，其中包含受激辐射(SE)信号和光诱导吸收(PA)信号，薄膜在 520 nm 以下呈现很

强的 SE 信号带，表明它具有较好的受激放大辐射性能. 图 5(e)为不同延迟时间下的瞬态 TA 光谱，从中可以看出，薄膜呈现出明显的振动结构，峰值分别为 406 和 435 nm，与 PL 中的 0-0、0-1 振动发射峰基本一致，而且在 40 ps 后裂分峰仍然清晰可辨，表明侧链二苯胺基团能够抑制分子间聚集对激子行为的影响. 图 5(f)为 PHDPF-DPA 薄膜在不同波长下的时间衰减动力学曲线，SE 和 PA 衰减曲线沿 x 轴两侧呈现出近乎完美的

镜像对称,表明两者源自同一单线态激子群体.而且,SE与PA信号在时间尺度上没有明显光谱与动力学重叠,这一特征对光学增益至关重要.因为PA是SE的主要竞争损耗通道:若PA与SE存在时间重叠,激发态粒子会通过向上跃迁消耗本该用于SE的粒子数,同时增加光子传播损耗,从而降低甚至完全抑制净增益^[30].本研究中SE与PA的时间分离意味着在ps时间窗口内,SE过程不受PA过程的竞争干扰,有利于实现低阈值放大自发辐射(ASE)行为.

2.5 光学增益性能表征

材料的光学增益性能是评估其作为有机激光增益介质的重要参考指标.为了探究 PHDPF-

DPA 的光学增益性能及其在有机激光器中应用的可能性,在真空(10^{-4} Pa)条件下,对 PHDPF-DPA 薄膜进行放大自发辐射(ASE)性能表征,如图 6 所示.该测试条件旨在排除氧气、水汽等对激子的淬灭,以评估材料本征的光学增益性能.测试结果显示,纯薄膜表现出深蓝光 ASE 发射,最大发射峰为 459 nm,位于 0-0 和 0-1 振动发射之间,符合有机激光典型的四能级工作机制.ASE 阈值(E_{th})为 $6.17 \mu\text{J}/\text{cm}^2$,最大半峰宽(FWHM)仅为 1.4 nm.需要指出的是,该阈值是在真空条件下测得的本征值,不代表空气或器件实际工作环境下的性能.尽管如此,上述结果仍表明 PHDPF-DPA 具备作为有机激光增益介质的本征潜力.

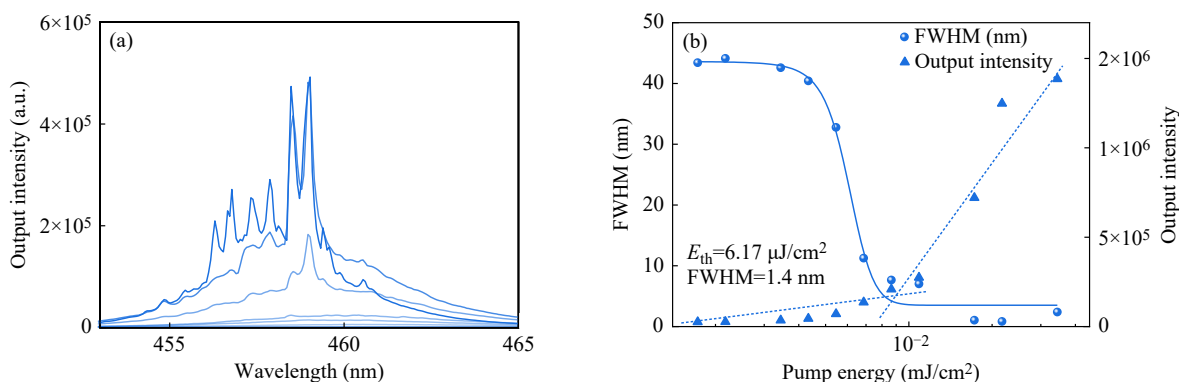
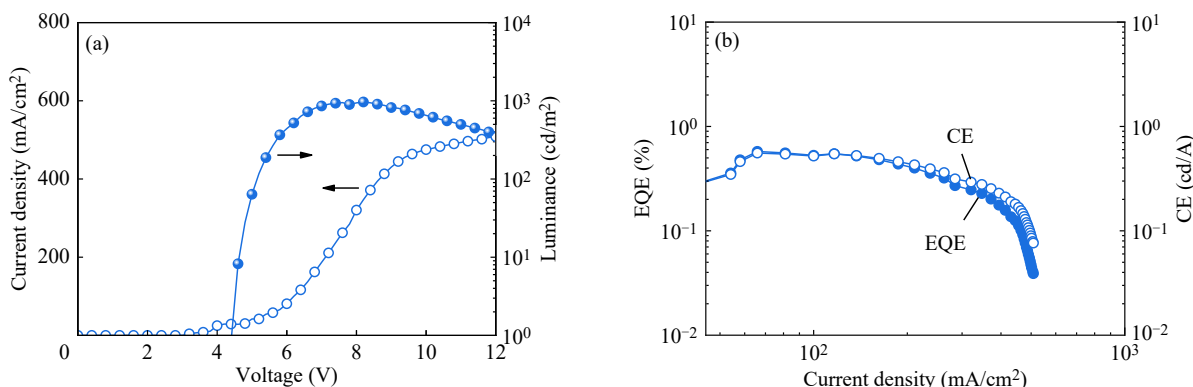


Fig. 6 (a) ASE spectra of PHDPF-DPA neat film; (b) The FWHM and output intensity of the film versus pump energy.

2.6 PLED 器件性能表征

聚合物发光半导体除在有机激光领域具有广泛应用外,在电致发光器件领域同样展现出广阔的应用前景.为了进一步探究 PHDPF-DPA 的电致发光性能,采用溶液加工(旋涂)的方式制备了聚合物发光二极管(PLED),器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/EML/TPBi/LiF/Al. 通过对 J - V - L 曲线数据分析(图 7(a)),器件的最大亮度为 $965 \text{ cd}/\text{cm}^2$,最大电流密度为 $508 \text{ mA}/\text{cm}^2$.亮度

较低的原因可能是旋涂薄膜表面析出了颗粒,使薄膜内部产生缺陷,导致激子猝灭.电致发光光谱(EL)如图 7(c)所示,器件呈现深蓝光发射,发射峰分别为 435、461 和 500 nm,与 PL 发射峰位一致.随着电压从 5 V 增加到 7 V,EL 发射峰几乎没有发生变化,而且在电压为 7 V 时,色坐标(CIE 坐标)之和仍然小于 0.3 (图 7(e)),表明器件具有良好的蓝光稳定性.此外,对 10 个 PLED 器件的性能数据进行统计(表 1),器件的 CIE 坐



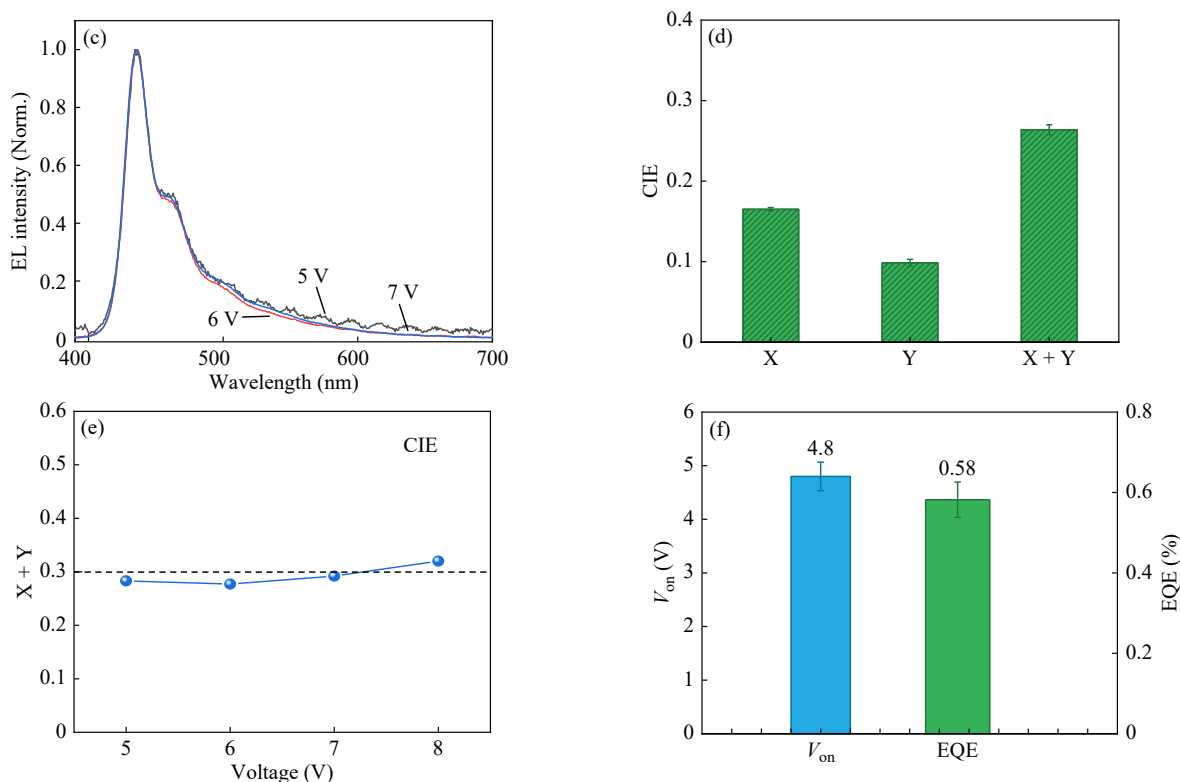


Fig. 7 (a) The current density (J)-voltage (V)-Luminance (L) curves of the PLED device; (b) The curves of current efficiency (CE) and external quantum efficiency (EQE) with current density; (c) Electroluminescence (EL) spectra of the PLED device; (d) CIE coordinate values of the device (6 V); (e) The CIE coordinate value of the PLED device under different driving voltage; (f) The turn-on voltages (V_{on}) and the maximum external quantum efficiency (EQE).

Table 1 Summary of PLED device performance data.

Sample	V_{on} ^a (V)	L_{max} ^b (cd/m ²)	CE_{max} ^c (cd/A)	J_{max} ^d (mA/cm ²)	EQE_{max} ^e (%)	CIE ^f (x, y)
1	4.4	965	0.55	508	0.58	0.170, 0.107
2	5.4	855	0.56	447	0.60	0.164, 0.100
3	5.0	853	0.53	482	0.55	0.162, 0.097
4	4.8	942	0.44	642	0.53	0.164, 0.091
5	4.8	800	0.45	446	0.51	0.163, 0.095
6	4.6	865	0.54	440	0.59	0.166, 0.101
7	4.6	872	0.55	426	0.58	0.167, 0.102
8	4.8	820	0.59	407	0.65	0.165, 0.098
9	4.8	766	0.55	409	0.59	0.165, 0.098
10	4.8	805	0.57	447	0.64	0.165, 0.097

^a The voltage (open-circuit voltage) when the luminous intensity is 1 cd/m²; ^b Maximum luminous brightness; ^c Maximum current efficiency (CE); ^d Maximum current density; ^e Maximum external quantum efficiency; ^f Color coordinates at a voltage of 6 V.

标为(0.17, 0.10), 属于典型的深蓝光发射. 平均启动电压为4.8 V, 平均最大外量子效率(EQE)为0.58% (图7(f)). 以上结果充分说明, 基于位阻封装策略构筑的聚芴材料可以有效应用于深蓝光PLED器件的制备.

3 结论

基于空间位阻封装策略, 设计并合成了一种

新型聚芴基深蓝光半导体材料PHDPF-DPA, 系统研究了其热稳定性、光物理性质、激子动力学行为、光学增益性能及电致发光特性. 研究表明, 侧链二苯胺基团独特的非平面扭曲构型与强三维空间位阻效应, 不仅赋予材料优异的热稳定性, 还可有效抑制分子链间 π - π 堆积与低能缺陷态形成; 相较于同构型取代的咪唑基聚合物PHDPF-Cz及弱位阻参比材料

PODPF, PHDPF-DPA 表现出更优异的链间聚集抑制能力与环境/热诱导蓝光稳定性, 薄膜光物理性质无明显膜厚依赖性. 瞬态吸收测试进一步表明, 位阻基团可有效削弱激子湮灭, 提高激子利用率. 在光泵浦条件下, 薄膜呈现出深蓝 ASE 发射, 阈值为 $6.17 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, 半峰宽仅 1.40 nm , 展现出在有机激光器中的应用潜力. 以其为发光层构筑的 PLED 实现了稳定的深蓝光电致发光, CIE 坐标为 (0.17, 0.10), 最大亮度为 $965 \text{ cd}/\text{cm}^2$, 平均最大外量子效率为 0.58%. 综上所述, 相较于柔性烷基链 (PODPF) 和刚性平面型咪唑基团 (PHDPF-Cz), 具有非平面动态构型的

大体积二苯胺侧链 (PHDPF-DPA) 能够提供更强的三维空间封装效果, 是抑制链间聚集、提升蓝光稳定性的关键结构因素. 该空间位阻封装策略在抑制聚芴分子链聚集、提升蓝光稳定性方面具有显著优势, 为制备高性能、高稳定性聚芴蓝光半导体提供了有效途径. 本工作仅验证了 PHDPF-DPA 的光学性能膜厚不敏感性, 尚未系统研究电学性能的膜厚依赖性. 为全面评估该材料面向印刷电子的工艺适应性, 后续工作将系统开展不同膜厚下的空间电荷限制电流 (SCLC) 迁移率测试、单载流子器件注入效率评估以及瞬态电致发光分析.

REFERENCES

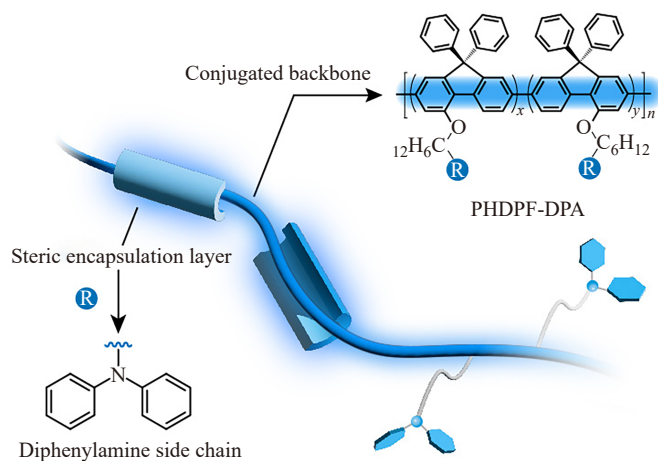
- 1 White, M. S.; Kaltenbrunner, M.; Głowacki, E. D.; Gutnichenko, K.; Kettlgruber, G.; Graz, I.; Aazou, S.; Ulbricht, C.; Egbe, D. A. M.; Miron, M. C.; Major, Z.; Scharber, M. C.; Sekitani, T.; Someya, T.; Bauer, S.; Sariciftci, N. S. Ultrathin, highly flexible and stretchable PLEDs. *Nat. Photonics*, **2013**, 7(10), 811–816.
- 2 Zhuo, Z. Q.; Ni, M. J.; An, X.; Bai, L. B.; Liang, X. Y.; Yang, J.; Zheng, Y. Y.; Liu, B.; Sun, N.; Sun, L. L.; Wei, C. X.; Yu, N. N.; Chen, W. Y.; Li, M. Y.; Xu, M.; Lin, J. Y.; Huang, W. Intrinsically stretchable and efficient fully π -conjugated polymer via internal plasticization for flexible deep-blue polymer light-emitting diodes with $\text{CIE}_y=0.08$. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(40), 2303923.
- 3 Li, M. Y.; Liu, P. Z.; Wang, J. M.; Pu, C. P.; Miao, Y. H.; Ren, H.; Gao, R.; Sun, Z. Y.; Lu, Q. Q.; Liu, J. B.; He, D. L.; Wu, B. S.; Bao, C. X.; Han, Y. M.; An, X.; Bai, L. B.; Xu, M.; Lin, J. Y.; Wang, Y. J.; Huang, W. Printable deep-blue fluorescent light-emitting π -conjugated polymers for all-organic RGB visible light communication. *Adv. Mater.*, **2026**, 38(16), e14881.
- 4 Kim, J. H.; Park, J. W. Intrinsically stretchable organic light-emitting diodes. *Sci. Adv.*, **2021**, 7(9), eabd9715.
- 5 Zheng, H.; Zheng, Y. N.; Liu, N. L.; Ai, N.; Wang, Q.; Wu, S.; Zhou, J. H.; Hu, D. G.; Yu, S. F.; Han, S. H.; Xu, W.; Luo, C.; Meng, Y. H.; Jiang, Z. X.; Chen, Y. W.; Li, D. Y.; Huang, F.; Wang, J.; Peng, J. B.; Cao, Y. All-solution processed polymer light-emitting diode displays. *Nat. Commun.*, **2013**, 4, 1971.
- 6 Su, R. T.; Park, S. H.; Ouyang, X.; Ahn, S. I.; McAlpine, M. C. 3D-printed flexible organic light-emitting diode displays. *Sci. Adv.*, **2022**, 8, eabl8798.
- 7 Liu, A. L.; Liu, Z.; Lin, H.; Tang, W. W.; Lin, Z. S.; Zhang, W. N.; Qi, Z. J.; Gu, X. F.; Mo, Y. Q.; Hou, L. T. Novel thermally self-crosslinkable diarylfluorene-based copolymers for efficient and stable blue light-emitting diodes. *J. Mater. Chem. C*, **2020**, 8(27), 9303–9312.
- 8 Lin, J. Y.; Zhu, W. S.; Liu, F.; Xie, L. H.; Zhang, L.; Xia, R. D.; Xing, G. C.; Huang, W. A rational molecular design of β -phase polydiarylfluorenes: synthesis, morphology, and organic lasers. *Macromolecules*, **2014**, 47(3), 1001–1007.
- 9 Lin, J. Y.; Liu, B.; Yu, M. N.; Wang, X. H.; Lin, Z. Q.; Zhang, X. W.; Sun, C.; Cabanillas-Gonzalez, J.; Xie, L. H.; Liu, F.; Ou, C. J.; Bai, L. B.; Han, Y. M.; Xu, M.; Zhu, W. S.; Smith, T. A.; Stavrinou, P. N.; Bradley, D. D. C.; Huang, W. Ultrastable supramolecular self-encapsulated wide-bandgap conjugated polymers for large-area and flexible electroluminescent devices. *Adv. Mater.*, **2019**, 31, 1804811.
- 10 Ego, C.; Grimsdale, A. C.; Uckert, F.; Yu, G.; Srdanov, G.; Müllen, K. Triphenylamine-substituted polyfluorene: a stable blue-emitter with improved charge injection for light-emitting diodes. *Adv. Mater.*, **2002**, 14(11), 809–811.
- 11 Wu, Y. S.; Li, J.; Ai, X. C.; Fu, L. M.; Zhang, J. P.; Fu, Y. Q.; Zhou, J. J.; Li, L.; Bo, Z. S. Interplay between the keto defect and the interchain interaction on the green emission of fluorene-based polymer. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111(45), 11473–11479.
- 12 Nakamura, T.; Sharma, D. K.; Hirata, S.; Vacha, M. Intrachain aggregates as the origin of green emission in polyfluorene studied on ensemble and single-chain level. *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122(15), 8137–8146.

- 13 陈凯锋, 刘赞, 沈志豪, 范星河, 原小涛. 空间位阻对氢键构筑的嵌段共聚物微相分离结构的影响. *高分子学报*, **2023**, 54(11), 1681–1696.
- 14 Honmou, Y.; Hirata, S.; Komiyama, H.; Hiyoshi, J.; Kawauchi, S.; Iyoda, T.; Vacha, M. Single-molecule electroluminescence and photoluminescence of polyfluorene unveils the photophysics behind the green emission band. *Nat. Commun.*, **2014**, 5, 4666.
- 15 Wang, B. J.; Ye, H.; Riede, M.; Bradley, D. D. C. Chain conformation control of fluorene-benzothiadiazole copolymer light-emitting diode efficiency and lifetime. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(2), 2919–2931.
- 16 Nagai, M.; Liu, J.; Huang, W.; Kikuchi, M.; Kawaguchi, S.; Xie, L. H. Molecular weight induced conformational change and its impact on β -phase formation of polydiaryluorene in dilute solution. *J. Phys. Chem. C*, **2020**, 124(11), 6304–6310.
- 17 Naimovicus, L.; Wolek, L.; Zhang, S. K.; Kim, J. E.; Tauber, M. J.; Pun, A. B. Activating solid-state triplet-triplet annihilation upconversion via bulky annihilators. *J. Am. Chem. Soc.*, **2026**, 148(3), 3811–3819.
- 18 万一, 李祥春, 薛倩, 赖文勇. 氢键侧链修饰共轭聚合物骨架的自愈合发光弹性体的设计合成与性能研究. *高分子学报*, **2024**, 55(6), 688–697.
- 19 Liu, W.; Zhang, C.; Alessandri, R.; Diroll, B. T.; Li, Y.; Liang, H. Y.; Fan, X. C.; Wang, K.; Cho, H.; Liu, Y. D.; Dai, Y. H.; Su, Q.; Li, N.; Li, S. S.; Wai, S.; Li, Q.; Shao, S. Y.; Wang, L. X.; Xu, J.; Zhang, X. H.; Talapin, D. V.; de Pablo, J. J.; Wang, S. H. High-efficiency stretchable light-emitting polymers from thermally activated delayed fluorescence. *Nat. Mater.*, **2023**, 22(6), 737–745.
- 20 Zhang, Z. T.; Wang, W. C.; Jiang, Y. W.; Wang, Y. X.; Wu, Y. L.; Lai, J. C.; Niu, S. M.; Xu, C. Y.; Shih, C. C.; Wang, C.; Yan, H. P.; Galuska, L.; Prine, N.; Wu, H. C.; Zhong, D. L.; Chen, G.; Matsuhisa, N.; Zheng, Y.; Yu, Z. A.; Wang, Y.; Dauskardt, R.; Gu, X. D.; Tok, J. B. H.; Bao, Z. N. High-brightness all-polymer stretchable LED with charge-trapping dilution. *Nature*, **2022**, 603(7902), 624–630.
- 21 Yao, W. J.; Sui, X. Q.; Yang, D.; Hu, X. G.; Huang, J.; Tian, Q. Y.; Liu, X. Y. Versatile photoluminescence polymers for printed transparent self-healing optical devices. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(17), 2313842.
- 22 Xie, R. X.; Weisen, A. R.; Lee, Y.; Aplan, M. A.; Fenton, A. M.; Masucci, A. E.; Kempe, F.; Sommer, M.; Pester, C. W.; Colby, R. H.; Gomez, E. D. Glass transition temperature from the chemical structure of conjugated polymers. *Nat. Commun.*, **2020**, 11, 893.
- 23 Wang, T. S.; Sabatini, R. P.; Chan, B.; Hou, J. W.; Huynh, V. T.; Proschogo, N.; Xie, Z. X.; Wang, T.; Gao, L.; Zhang, J. Q.; Hawkett, B. S.; Clarke, R. J.; Kepert, C. J.; Chen, V.; Lakhwani, G.; D'Alessandro, D. M. Fluorescence enhancement through confined oligomerization in nanochannels: an anthryl oligomer in a metal-organic framework. *ACS Mater. Lett.*, **2021**, 3(11), 1599–1604.
- 24 Samal, S.; Thompson, B. C. Influence of alkyl chain spacer length on the charge carrier mobility of isotactic poly(*N*-carbazolylalkyl acrylates). *ACS Macro Lett.*, **2021**, 10(6), 720–726.
- 25 Royackers, J.; Guo, K. P.; Toolan, D. T. W.; Feng, L. W.; Minotto, A.; Congrave, D. G.; Danowska, M.; Zeng, W. X.; Bond, A. D.; Al-Hashimi, M.; Marks, T. J.; Facchetti, A.; Cacialli, F.; Bronstein, H. Molecular encapsulation of naphthalene diimide (NDI) based π -conjugated polymers: a tool for understanding photoluminescence. *Angew. Chim. Int. Ed.*, **2021**, 60(47), 25005–25012.
- 26 Rui, X. T.; Ota, W.; Sato, T.; Furukori, M.; Nakayama, Y.; Hosokai, T.; Hisamura, E.; Nakamura, K.; Matsuda, K.; Nakao, K.; Monkman, A. P.; Albrecht, K. Carbazole-dendronized luminescent radicals. *Angew. Chim. Int. Ed.*, **2023**, 62(28), e202302550.
- 27 Hua, B.; Zhou, W.; Yang, Z. L.; Zhang, Z. H.; Shao, L.; Zhu, H. M.; Huang, F. H. Supramolecular solid-state microlaser constructed from pillar [5] arene-based host-guest complex microcrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140(46), 15651–15654.
- 28 Kong, F. K.; Tang, M. C.; Wong, Y. C.; Chan, M. Y.; Yam, V. W. Design strategy for high-performance dendritic carbazole-containing alkynylplatinum(II) complexes and their application in solution-processable organic light-emitting devices. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(19), 6281–6291.
- 29 Han, Y. M.; Bai, L. B.; An, X.; Xu, M.; Wei, C. X.; Lin, Z. Q.; Yu, M. N.; Lin, J. Y.; Sun, L. L.; Sun, N.; Wei, C. T.; Xie, L. H.; Ding, X. H.; Wei, Q.; Yin, C. R.; Li, C. H.; Su, W. M.; Huang, W. Intrinsically viscoelastic supramolecular conjugated polymer toward suppressing coffee-ring effect. *CCS Chem.*, **2022**, 4(11), 3529–3539.
- 30 Sun, C.; Bai, L. B.; Roldao, J. C.; Burgos-Caminal, A.; Borrell-Grucero, O.; Lin, J. Y.; Huang, W.; Gierschner, J.; Gawelda, W.; Bañares, L.; Cabanillas-González, J. Boosting the stimulated emission properties of host: guest polymer blends by inserting chain twists in the host polymer. *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, 32(48), 2206723.

Steric-hindrane Encapsulation for Stable Deep-blue Polyfluorene Semiconductors and Improved Optoelectronic Properties

Ning Sun, Qiang Gao, Dong-yang Zheng, Li-yan Sun, Lu-bing Bai, Jin-yi Lin, Ya-min Han*
(State Key Laboratory of Flexible Electronics, School of Flexible Electronics (Future Technologies),
Nanjing Tech University, Nanjing 211816)

Abstract To address the issues of molecular chain aggregation and film thickness-dependent luminescence encountered by polyfluorenes in practical applications, a novel polyfluorene-based deep-blue semiconductor material PHDPPF-DPA was designed and synthesized *via* a steric hindrance encapsulation strategy in this work. The results demonstrated that the steric hindrance effect of the diphenylamine side chains endowed the material with excellent thermal stability, which could effectively suppress interchain aggregation, reduce low-energy defect emission, and prevent erosion by water and oxygen, thereby significantly improving the stability of blue-light emission. The photophysical properties of this material showed no obvious dependence on film thickness. Transient absorption measurements further revealed that the steric groups can efficiently weaken exciton annihilation and enhance exciton utilization. Under optical pumping, the film exhibited deep-blue amplified spontaneous emission (ASE) with a threshold of $6.17 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ and a full width at half maximum (FWHM) of only 1.4 nm. Polymer light-emitting diodes (PLED) fabricated with this material as the emitting layer achieved stable deep-blue electroluminescence. This work verifies the effectiveness of the steric hindrance encapsulation strategy for constructing high-performance and stable polyfluorene-based blue-light semiconductors, and provides an important foundation for the application of printing techniques in the preparation of organic optoelectronic devices.



Keywords Light-emitting conjugated polymers; Polyfluorene-based blue light semiconductor; Steric hindrance encapsulation; Amplified spontaneous emission; Organic light-emitting diode

* Corresponding author: Ya-min Han, E-mail: iamymhan@njtech.edu.cn