

喹喔啉类红光热活化延迟荧光材料研究进展

周路 陈嘉雄 籍少敏 陈文钺* 霍延平*

(广东工业大学轻工化工学院 广州 510006)

摘要 红光材料是显示三基色材料之一,具有发射能量小、穿透能力强和背景荧光干扰小等优点,被广泛应用于全彩显示、生物传感和光动力治疗等领域。红光材料目前存在的问题主要有:(1)跃迁能级小,其非辐射跃迁速率快,导致量子效率普遍较低;(2)分子共轭较大,存在较强的 π - π 堆积作用,容易导致荧光淬灭;(3)分子设计需要更大的共轭,在分子合成上较为困难。热活化延迟荧光(thermally activated delayed fluorescence, TADF)材料作为具有全新的发光机制的材料能够通过反向系间窜越过程利用三重态激子发射荧光,极大地提高了量子效率,因此,基于 TADF 机制的红光材料成为了近年来人们研究的热点。由于结构的特点,喹喔啉及其衍生物非常适合用来构建红光 TADF 分子。从喹喔啉类 TADF 红光材料的分子结构视角出发,对红光 TADF 材料的近年来的研究进行概述,讨论分子结构对材料性能影响,并且对其发展进行展望。

关键词 喹喔啉; 红光; 热活化延迟荧光; 有机发光二极管

Research Progress of Red Thermally Activated Delayed Fluorescent Materials Based on Quinoxaline

Zhou, Lu Chen, Jia-Xiong Ji, Shaomin Chen, Wen-Cheng* Huo, Yanping*

(School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006)

Abstract Red emitter is one of the three primary materials for display, which is widely used in full-color display, biosensing and photodynamic therapy due to the advantages of small emission energy, strong penetrating ability and low background fluorescence interference. At present, the main bottlenecks for the development of red emitters are as follows. (1) The narrow energy gaps of red emitters often lead to serious non-radiative transition and low quantum efficiency. (2) The largely conjugated structure of red emitters results in strong π - π stacking for emission quenching. (3) Molecular design requires greater conjugation, which is difficult in molecular synthesis. Red thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials, as a new type of red emitters, can use triplet excitons to release fluorescence through reverse intersystem crossing process, which greatly improves the quantum efficiency. Therefore, red TADF materials have become a hot topic in recent years. Because of the structural advantages, quinoxaline and its derivative are promising building blocks for the construction of red TADF emitters. The research progress of the quinoxaline-based red TADF materials in recent years is summarized, the influence of molecular structure on the properties of materials is discussed, and the prospect is also provided.

Keywords quinoxaline; red emission; thermally activated delayed fluorescence; organic light-emitting diode

1 引言

有机发光二极管(organic light-emitting diodes, OLEDs)凭借广视角、高效率、高对比度、响应速度快以及柔性等优点在数码产品、汽车显示以及医疗器械等领域具有广泛的应用^[1-6]。经过几十年研发和商业化, OLED 的发展朝着更加精细、智能和更高品质的方向发展。目前 OLED 显示行业中,国内著名厂商有京东方、华星光电、维信诺、天马以及上海和辉等,其 OLED 面板模组工艺已经取得较大突破。OLED 的发光机理如图

1 所示,在通电的条件下, OLED 正极传输的空穴和负极传输的电子在发光层相遇形成激子,其组成为 25% 的单重态激子和 75% 的三重态激子。激子会以如下两种方式进行光辐射跃迁:第一种是最低单重态(S_1)激子以荧光的方式进行辐射跃迁到基态(S_0)(图 1A);第二种是最低三重态(T_1)激子以磷光的方式进行辐射跃迁到 S_0 (图 1B)。在 OLED 中,红光材料是显示三基色材料之一,同时,因其自身的发光特性,被广泛应用于光电器件、生物传感和光动力治疗等领域^[7-8],近年来引起广泛关注。美国电视标准委员会(national television standards com-

* E-mail: wencchen@gdut.edu.cn; yphuo@gdut.edu.cn

Received December 27, 2021; published February 8, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 52003058, U2001222, 21975053, 21975055, 52003059), the Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation (Nos. 2019B1515120023, 2019B1515120035, 2021A1515010607) and the Open Fund of Guangdong Provincial Key Laboratory of Luminescence from Molecular Aggregates (No. 2019-klma-06).

项目受国家自然科学基金(Nos. 52003058, U2001222, 21975053, 21975055, 52003059)、广东省基础和应用基础研究基金(Nos. 2019B1515120023, 2019B1515120035, 2021A1515010607)和广东省分子聚集发光重点实验室开放基金(No. 2019-klma-06)资助。

mittee, NTSC)标准下的标准红光色坐标(chromaticity coordinate, CIE)为(0.670, 0.330), 而根据最新的 Rec. 2020 标准, 标准的红光波长为 630 nm, CIE 坐标为(0.708, 0.292).

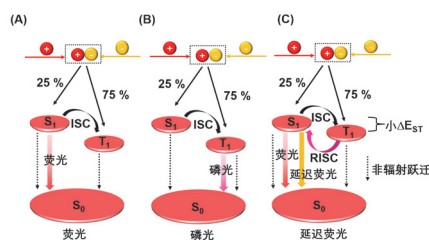


图1 OLED 发光机理示意图

Figure 1 Schematic diagram of OLED luminescence mechanism

最早的红光材料研究可以追溯到 1989 年邓青云等^[9]报道的 4-(二氰基亚甲基)-2-甲基-6-(4-二甲氨基苯基)-4H-吡喃(DCM). 将 DCM 掺杂在主体材料 8-羟基喹啉铝(Alq₃)中, 得到了性能良好的红光 OLED. 然而, DCM 类红光材料仍存在严重的荧光淬灭问题, 为此 Leung 等^[10]对 DCM 类的红光材料进行了改进, 他们设计了改良的 DCM 4-(二氰基亚甲基)-2-叔丁基-6-(4-二苯氨基苯基)-4H-吡喃(PCF), 用 PCF 代替 DCM 作为掺杂材料有效地解决了高电流荧光淬灭的问题. Forrest 等^[11]首次报道了 Ir 的有机配合物红光材料, 得到了实现 100% 内量子效率的红色磷光器件, 使红色材料得到极大的发展. 2006 年邱勇等^[12]报道了新型噻二唑衍生物, 设计合成了高效非掺杂类的红光材料, 以此作为发光层制备了非掺杂 OLED, 从而简化了制备过程, 降低了 OLED 的生产成本. 但基于红色荧光材料的 OLED 受到激子的利用的限制, 外量子效率(external quantum efficiency, EQE)始终被局限于 5% 到 7.5%^[13]; 基于红色磷光材料的 OLED 虽然效率可以远远突破此限制, 但由于合成磷光材料需要价格高昂的贵金属, 生产成本始终居高不下^[14-15]. 因此, 开发高效、低成本的红光材料是亟待解决的问题. 自 2012 年 Adachi 等^[16]报道了开创性工作——热活化延迟荧光(thermally activated delayed fluorescence, TADF)材料以来, 红光材料的研究进入了一个新的高度. TADF 机制的发现可以有效地弥补荧光和磷光材料的局限性, 因此近年大量的红光 TADF 材料被报道.

TADF 材料无需贵金属, 与传统荧光材料相比, 极大地提高了器件的 EQE, 远远超出了传统荧光 OLED 的 5% 到 7.5% 理论 EQE 极限, 这是因为 75% 的 T₁ 激子通过反系间窜越(reverse intersystem crossing, RISC)过程转移至 S₁ 态发射出延迟荧光, 使激子的理论利用率达到 100%(图 1C)^[17]. TADF 材料发射的延迟荧光组分受温度的影响而发生变化, 随着温度的升高, 延迟荧光强度逐渐增强, 这是 TADF 一个显著的特性^[18-19]. TADF 材料的给体(donor, D)-受体(acceptor, A)纯有机体系有着更多

的选择性和调控性, 因此 TADF 材料被认为是新一代荧光材料, 它可以替代含有贵金属如铱和铂的磷光有机金属配合物, 能大大降低 OLED 的成本.

通常情况下, 要获得高效的 TADF 发光材料, 需要分子具有高效的 RISC 过程, 而 RISC 速率由下式(Eq. 1)决定:

$$k_{\text{TADF}} = \frac{1}{3} k_{\text{F}} \exp\left(\frac{-\Delta E_{\text{ST}}}{k_{\text{B}} T}\right) \quad (1)$$

ΔE_{ST} 是单重态-三重态能级差, k_{F} 是荧光发射速率, k_{B} 是玻尔兹曼常数, T 是开尔文温度. 由 Eq. 1 可知 ΔE_{ST} 越小 k_{TADF} 就越大, 所以 TADF 分子通常需要有一个小 ΔE_{ST} . 而 ΔE_{ST} 可以由下式(Eq. 2)表示:

$$\Delta E_{\text{ST}} = 2J_{\text{if}} \quad (2)$$

J_{if} 是重叠波函数的重叠积分.

由 Eq. 2 可知, J_{if} 越小, 即最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO)的重叠程度越小, ΔE_{ST} 就越小. 因此, 可以通过搭建扭曲的 D-A 结构来实现 HOMO 和 LUMO 的分离, 从而获得小的 ΔE_{ST} , 并最终实现 TADF 特性.

然而, 许多基于 D-A 框架的红光 TADF 分子, 尤其是深红光分子, 未能实现较高的荧光效率^[20], 最主要的原因是受到能隙定律的约束. 如 Eqs. 3 和 4 所示:

$$k_{\text{IC}} \approx 10^{13} \exp(-\alpha \Delta E) \quad (3)$$

$$\Phi_{\text{F}} = \left(\frac{k_{\text{F}}}{k_{\text{F}} + k_{\text{IC}} + k_{\text{ISC}}} \right) \quad (4)$$

α 是一个与分子刚性有关的比例常数, k_{IC} 是 S₁ 到基态(S₀)的内转换(internal conversion, IC)的速率, ΔE 是 S₁ 与 S₀ 的能量差, Φ_{F} 是荧光量子产率, 对于荧光材料常写为 Φ_{PL} (光致发光量子产率), k_{ISC} 是 S₁ 到 T₁ 态的系间窜越(intersystem crossing, ISC)速率. 分子的荧光波长越长, ΔE 越小, 导致 k_{IC} 越大, 最终量子产率降低.

为了抑制非辐射跃迁, 引入刚性分子结构是一种行之有效的策略, 因为一个大刚性共轭结构可以减少分子的振动和转动. 设计红光 TADF 分子既要遵循设计 TADF 的一般原则, 还要考虑到发射红光所需要的条件——具有比较小的单重态能级. 通常可以通过调节分子的受体和给体的强度来增强电荷转移(CT)特性, 从而实现红光发射. 增强 CT 特征可以通过引入给电子能力强的给体或吸电子能力强的受体来实现. 此外, 多个给体或受体也可以增加 CT 特征. 强给体可以提高 HOMO 能级, 强受体可以降低 LUMO 能级, 从而获得小的能隙(E_{g}), 实现小的单重态发射能量. 降低受体的 LUMO 能级, 可以通过增加受体的 π -共轭长度, 或者引入氰基等吸电子能力强的取代基. 激发态一般分为电荷转移态(CT)和局域激发态(LE), 由于 TADF 材料的单重态存在强的 CT, 其单重激发态就可以归属为 ¹CT. TADF 材料的 RISC 过程是由 T₁ 向 S₁ 的反系间窜越过程, 根据 El-Sayed 规则^[21], ¹CT 与 ³CT 之间是跃迁禁阻的, 而与

^3LE 或者 ^3LE 和 ^3CT 构成的混合态是跃迁允许的, 因此 TADF 的 ΔE_{ST} 主要取决于 ^3LE 和 ^1CT 的能级差^[22-23].

将发光材料应用于 OLED 器件中, 是评价发光材料的光电性能最直接的方法. EQE 为器件将电能转为光能的转化率. EQE 的表达式如 Eq. 5 所示:

$$\text{EQE} = \gamma \eta_{\text{PL}} \eta_{\text{r}} \eta_{\text{out}} \quad (5)$$

γ 是电荷载流子平衡因子, η_{PL} 是光致发光量子产率, η_{r} 是辐射激子产生的比例(荧光材料为 0.25, 磷光材料和 TADF 材料为 1)^[24-25], η_{out} 是器件的光输出耦合效率.

γ 可通过选用合适的空穴/电子传输层材料、主体材料达到最优(1), η_{PL} 主要依靠于发光材料的本身的性质, 对于 TADF 材料而言, η_{PL} 也等价于 Φ_{F} (Φ_{PL}). 光从发光层发出时由于发光的方向, 各层的材料性质不一样, 光在器件中容易被吸收、反射和折射, 从而产生损耗. 光输出耦合效率(η_{out})是指在器件对光从器件内部的发光层中的提取效率, 也称光取出效率. 增加分子的水平偶极取向是增加 η_{out} 有效的方法, 通常通过构造大而长的平面分子结构来增加水平偶极取向^[26-28]. 因此无论是从发光材料本身的 Φ_{PL} 考虑还是从器件的 EQE 考虑, 提高发光材料的性能关键在于分子的设计上. 化合物结构的微小变化, 都有可能造成光电性能的改变, 但是笔者认为这种改变也是有章可循, 本文以经典的喹喔啉类衍生物为例, 通过总结其近年前沿的红光 TADF 电致发光应用研究, 将这些规律进行归纳与剖析.

2 喹喔啉类 TADF 红光材料

以喹喔啉为核心的有机化合物是目前使用最广、种类最多的一类 TADF 红光材料. 其原因为: (1)喹喔啉拥有类似萘环的大共轭结构, 如图 2A 所示, 有六个位点可以进行扩展, R1 类的基团主要是增强受体的吸电子能力并进一步降低其 LUMO 能级, R2 类基团可以增加受体的电子容纳能力, 增加共轭长度, 增加受体的刚性; (2)喹喔啉的关键合成步骤是二胺类衍生物和二酮类衍生物进行的缩合成环反应, 反应简单, 产率较高(图 2B)^[29-32]; (3)喹喔啉本身也有较强的吸电子能力, 喹喔啉类发光材料作为受体其 LUMO 能级都较小. 喹喔啉并上 R2 基团(菲、芘、苯、茚等)后具有更大的共轭平面结构, 可以保持高的刚性, 从而有效地减少波长红移(能隙定律)带来的非辐射跃迁. 但这样大平面、大刚性的发光材料在聚集态中, 很容易发生 π - π 堆积, 从而导致荧光淬灭, 而通过主客掺杂的手段可以很好地解决此问题. 此外, 还可以在受体分子中增加一些位阻基团(叔丁基和苯基等)来抑制 π - π 堆积. 红色 TADF 分子常用的给体有二苯胺、二甲基吡啶、三苯胺及吩噻嗪等^[33]. 给体的给电子能力越强就越有利于获得长波长发射. 另外, 给体的尺寸大小和数量也会影响整个分子的 HOMO 和效率.

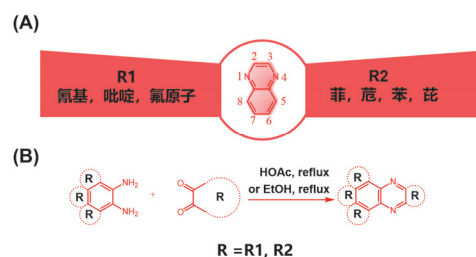


图2 喹喔啉类受体及其合成方法
Figure 2 Quinoxaline acceptors and their synthetic methods

为了比较本文提及到的喹喔啉类的受体的吸电子能力和所用给体的给电子能力, 我们采用了 B3LYP/6-31G(d)基组的密度泛函理论计算了本文所讨论的喹喔啉受体的 LUMO 能级和给体的 HOMO 能级(图 3). 通过此图可以预测相同受体, 选择更强给电子能力的给体将会增长 TADF 发光材料的发射波长, 对于相同受体亦有同样功能. 例如在喹喔啉上引入氨基, 不仅可以增加吸电子能力, 还可以增加受体的共轭长度. 如图 3A 的 A7、A14 和 A15 所示, 在相同条件下引入氨基、吡啶和氟原子, 引入氨基的 LUMO 能级要远远小于引入吡啶和氟原子, 这归因于氨基更强的吸电子效应.

2.1 含菲基团的喹喔啉类红光 TADF 分子

含菲基团的喹喔啉类红光 TADF 分子的特征在于菲与喹喔啉稠合成环, 构成更大的受体结构, 是发表最早且被研究得最多的红光 TADF 材料(图 4).

王悦等^[34]在 2015 年报道了一种以 A10 为受体, 三苯胺(D8)为给体的红光 TADF 分子 1. 这种喹喔啉类衍生物具有较大的平面共轭结构, 有较强的吸电子能力, 受体结构中氨基的存在进一步加深了受体的 LUMO 能级, 因此适合用作红光 TADF 分子受体; 三苯胺具有良好的空穴传输能力, 结合中间的苯环能够构成一种扭曲的结构, 独特的分子设计使其具有一个较强的分子内电荷转移(ICT)特征和聚集诱导发光(AIE)性质. 该分子获得了一个很小的 ΔE_{ST} , 在溶液/纯膜下的发光峰与 Φ_{PL} 分别为 588 nm/708 nm 和 84%/14%. 它的非掺杂 OLED 器件的最大 EQE 为 2.1%, 其 CIE 坐标为(0.70, 0.29). 他们同样也制备了两个掺杂器件, 其中 R1 器件的发光层为 TPBi 掺杂质量分数(w)为 10% 的分子 1, R2 器件的发光层为 TPBi 掺杂 $w=20\%$ 的分子 1, 两个器件的最大 EQE 分别为 9.6% 和 9.8%, 电致发光峰为 648 和 668 nm, CIE 坐标分别为(0.64, 0.35)和(0.68, 0.32). 分子 1 在掺杂膜中具有较长的 TADF 寿命, 因此其容易诱发三重态-三重态激子湮灭(triplet-triplet annihilation, TTA)或单重态-三重态激子湮灭(singlet-triplet annihilation, STA)过程. 2017 年, 该课题组^[35]在 A10 受体的基础上, 通过连接不同的给体——咔唑(D14)、二苯胺(D12)和二甲基吡啶(D5), 探讨了 D- π -A 和 D-A 结构对材料性能的影响, 开

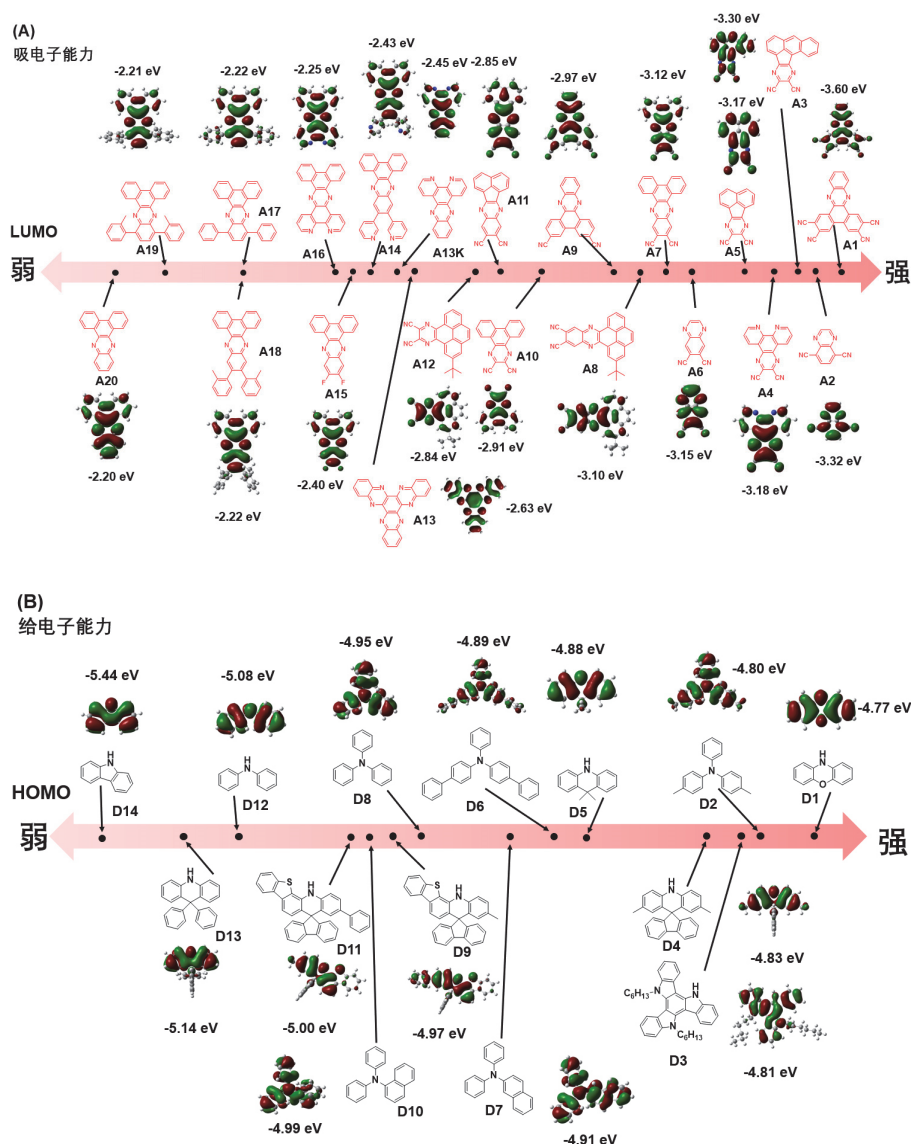


图3 本文讨论到的喹喔啉类受体的吸电子能力和芳胺类给体给电子能力

Figure 3 Electron-withdrawing and donating abilities for the discussed quinoxaline acceptors and arylamine donors, respectively

发了一系列黄光-红光 TADF 材料 **2**、**3**、**4**、**1**、**5** 和 **6**。通过对比三个 D-A-D 型分子和三个相应的 D- π -A- π -D 型分子,证明了引入 π 桥可能增大了给体和受体之间旋转,这样会造成能量损耗,从而导致较低的 Φ_{PL} ^[36]。分子 **3** 和 **1** 相比于 **2** 和 **4** 的发光峰波长逐渐红移, Φ_{PL} 也随之变小,而 **6** 相较于 **5** 发射蓝移, Φ_{PL} 变大。分子 **2** 和 **5** 相比于分子 **3** 和 **6**, ΔE_{ST} 均减小,其中分子 **5/6** 的 ΔE_{ST} 非常小,其原因是化合物 **5/6** 的给体与受体/ π 桥之间的二面角几乎为 90° ,这样使得分子间的 HOMO 和 LUMO 有效分离。该课题组^[37]在 2018 年报道了与分子 **1** 类似的分子 **7**,在分子 **1** 的受体上多并了一个苯基(**A7**),增加了共轭长度。基于分子 **7** 制备了掺杂浓度为质量分数 5%~50% 的掺杂器件,器件发光峰随着分子 **7** 掺杂浓度的增加,从 665 nm 红移至 732 nm。其中 $w=15\%$ 为最佳掺杂浓度,器件的最大 EQE 为 7.68%,对应的发光峰为 698 nm。

掺杂浓度为质量分数 50% 的分子 **7** 的光致发光光谱相对纯膜状态下的分子 **1** 红移,增长含菲基团的喹喔啉红光 TADF 分子的共轭长度有利于将发光材料的发光波长红移。

Yasuda 等^[36]在 2018 年报道了与王悦课题组类似的分子 **8**、**9**、**10** 和 **11**,采用相同的受体 **A7** 和 **A10**,给体则采用了给电子能力更强的二甲基三苯胺(**D2**)和 9,10-二甲基吡啶(**D5**),因此可以采用单给体的 D-A 结构来达到理想的长波长发射目标。两个受体不同之处在于延长的共轭使受体的 LUMO 能级变小。分子 **8**、**9** 的 ΔE_{ST} 分别为 0.11 和 0.03 eV,相比 **10** 和 **11** 更小;掺杂薄膜下的 Φ_{PL} 分别为 72%、67%、85%和 75%;给体为二甲基苯胺的分子 **8** 和 **10** 具有更长的延迟寿命(49 和 60 μs)。基于四个分子的器件的最大 EQE 分别为 15.0%、16.2%、20.0%和 14.0%,发光峰分别为 670、630、617 和 585 nm,

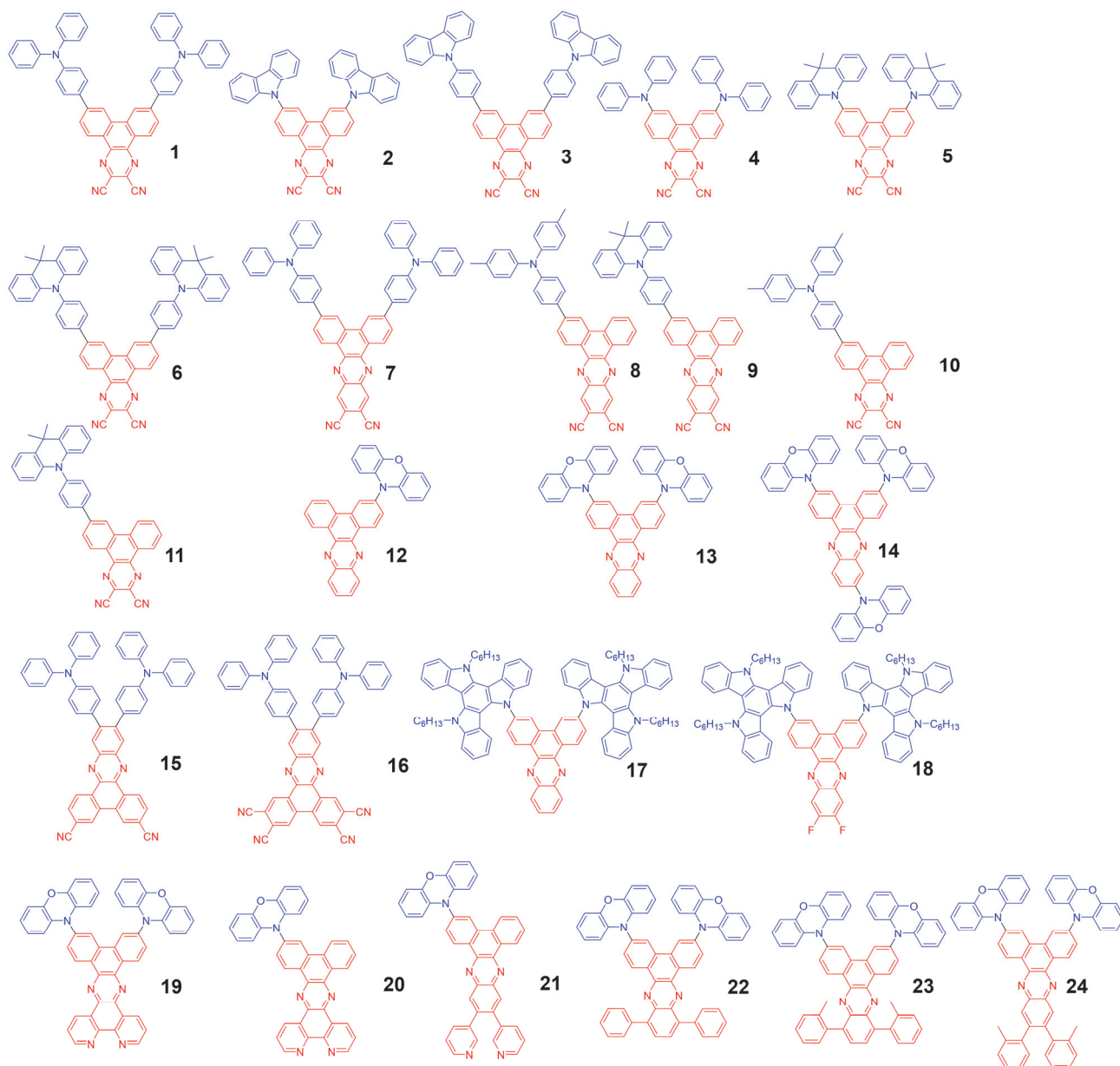


图4 含菲基团的喹喔啉类红光 TADF 分子

Figure 4 Quinoxaline red TADF molecules containing phenanthrene groups

CIE 坐标为(0.66, 0.34)、(0.61, 0.39)、(0.59, 0.41)和(0.51, 0.48)。具有更长共轭结构的红光分子9比分子11不仅拥有更长的发射波长, 而且 EQE 得到提升, 而分子8相比于分子10有更长的发射波长, 但由于能隙定律的影响, EQE 相对较小。

为了探究给体数量对发光材料的发射波长、TADF 性质和外量子效率的影响, 赵鑫等^[38]在 2019 年报道了采用 A20 作为受体, D1 作为给体的一系列 TADF 分子。该课题组在分子设计上, 采用一至三个给体(12、13 和 14)。随着 D1 基团数量的增加, 溶液中的发射光谱从 602 nm 红移到 682 nm, 如表 1 所示, 12、13 和 14 的 ΔE_{ST} 值分别为 0.25、0.10 和 0.03 eV。随着给体数量增加, 分子发射波长逐渐红移, ΔE_{ST} 也逐渐变小, 这表明给体数

量能够很好地调控光色和 TADF 性质。基于该系列发光材料的器件发光峰分别为 590、606 和 634 nm, 最大 EQE 分别为 26.3%、19.2%和 7.1%。随着发光材料的给体数量增加, 器件的发射波长依次红移, 最大 EQE 依次减弱, 这也说明随着给体数量增加, 分子的非辐射跃迁也相应的增加, 因此利用增加给体分子数量来获得长波长的发射是个有效的设计思路, 但同时也要考虑非辐射跃迁的增加。除了给体的数量会影响材料的发光性能, 给体或者取代基团的位置也会对材料的发光性能有影响。廖良生等^[39]在 2019 年报道了以 A9 为受体, 2 个三苯胺基团为给体的红光 TADF 分子 15。与 A7 相比, A9 中氰基的连接位置发生改变, 其 LUMO 能级变大。该分子具有较小的 ΔE_{ST} (0.13 eV), 在掺杂薄膜下的 Φ_{PL} 高达 97%。

同时, 该分子具有极高的水平偶极取向, 这有利于获得高的 EQE. 基于该分子制备了掺杂浓度为质量分数 2%~15% 的掺杂器件, 器件的发光峰从 595 nm 红移至 628 nm, 其中掺杂浓度为质量分数 15% 的器件的最大 EQE 高达 27.4%, 相应的 CIE 坐标为(0.65, 0.35). 基于分子 **15** 也制备了非掺杂器件, 器件发光峰为 680 nm, 对应的 CIE 坐标为(0.69, 0.30), 其最大 EQE 达 5.3%. 为了进一步提升器件性能, 采用激基复合物为主体制备了红光器件, 获得了 28.1% 的最大 EQE, 其发光峰为 648 nm, 对应的 CIE 坐标为(0.66, 0.34), 相比前一种器件, 发光峰发生了 20 nm 的红移, 最大 EQE 也得到了提升. 相比于分子 **7**, 氰基位置改变后, 分子 **15** 的受体 **A9** 的 LUMO 能级比分子 **7** 的受体 **A7** 大, 因此分子 **15** 在相同状态下的发光波长比分子 **7** 短. 分子的给-受体之间的连接位置也发生改变, 分子 **15** 两个给体连接同一苯环上, 旋转受到限制, 有利于减少非辐射跃迁, 而分子 **7** 两个给体连接于更大的菲上, 容易发生旋转造成能量损耗, 在掺杂薄膜下, 分子 **15** 表现出更高的 Φ_{PL} , 因此可以通过改变氰基的位置来改变分子的受体 LUMO 能级来调控光色和 Φ_{PL} . Adachi 等^[40]在 2021 年报道了分子 **16**, 该分子与分子 **15** 相比, 受体上多了两个氰基(**A1**). 该分

子在甲苯溶液的发光峰为 674 nm, Φ_{PL} 为 77.7%, 在掺杂浓度为质量分数 1% 和 10% 的掺杂薄膜的发光峰为 672 和 729 nm, Φ_{PL} 为 78.1% 和 40.8%, 其 ΔE_{ST} 为 0.14 eV. 基于该分子的掺杂器件($w=1\%$ 、3% 和 6%), 其器件发光峰分别为 651、671 和 712 nm, 最大 EQE 分别为 19.3%、17.7% 和 15.8%. 相比于分子 **15**, 在器件中的发射波长更长, 因此类似于氰基这类吸电子的基团越多, 红光材料发光波长更长. 王利祥等^[41]在 2020 年报道了分子 **17** 和 **18**, 受体为 **A20** 和 **A15**, 给体选用了特殊合成的三个咔唑并在一起的结构(**D3**), 这个给体比普通的咔唑拥有更强给电子能力和更大的共轭平面. **18** 相比于 **17** 多引入了两个氟原子, 增强了受体 **A15** 的吸电子能力, 这将导致分子 **18** 比分子 **17** 有更长的发射波长. 分子 **17** 和 **18** 具有 AIE 性质, 在溶液状态下的发光峰分别为 572 和 601 nm, Φ_{PL} 为 10.5% 和 8.3%, 而在掺杂薄膜状态下发光峰分别为 576 和 593 nm, Φ_{PL} 提高到 76% 和 63%. 基于两个分子的器件发光峰为 604 和 611 nm, 最大 EQE 为 12.3% 和 9.1%. 红光材料结合 AIE 性质可以在聚集态中有效限制非辐射跃迁的影响, 因此, 构造具有 AIE 性质的红光材料是一种新的思路.

表 1 分子在溶液中或分散在主体薄膜或非掺杂成膜中光致发光波长(λ_{PL})、氮气环境下荧光量子产率(Φ_{PL})、室温环境下延迟荧光寿命(τ_{DF})、单重态-三重态能级差(ΔE_{ST})、电致发光波长(λ_{EL})、最大外量子效率(EQE)以及 CIE 色坐标

Table 1 PL peak (λ_{PL}) in solution or dispersed in a host film or in neat film, photoluminescence quantum yield (Φ_{PL} , under nitrogen), delayed fluorescence lifetime at room temperature (τ_{DF}), singlet-triplet energy gap (ΔE_{ST}), EL peak (λ_{EL}) and maximum EQE, CIE for TADF based red emitters and OLEDs

Emitter	$\lambda_{\text{PL}}/\text{nm}$	$\Phi_{\text{PL}}/\%$	$\tau_{\text{DF}}/\mu\text{s}$	$\Delta E_{\text{ST}}/\text{eV}$	Host (emitter, w)	$\lambda_{\text{EL}}/\text{nm}$	EQE/%	CIE (x, y)	Ref
1	588 ^a /708 ^b	84 ^a /14 ^b	0.76 ^b	0.13	Nondoped/TPBi (20%)	710/668	2.1/9.8	0.70, 0.29/0.68, 0.32	[34]
2	531 ^a /560 ^c	88 ^a /61 ^c	130 ^c	0.12	mCPPy2PO (10%)	560	14.8	0.44, 0.54	[35]
3	520 ^a /552 ^c	63 ^a /54 ^c	140 ^c	0.16	mCPPy2PO (10%)	564	11.6	0.46, 0.52	[35]
4	566 ^a /606 ^c	63 ^a /64 ^c	579 ^c	0.28	mCPPy2PO (10%)	616	10.4	0.61, 0.38	[35]
1	588 ^a /628 ^c	84 ^a /55 ^c	82.1 ^c	0.10	mCPPy2PO (10%)	644	15.1	0.64, 0.36	[35]
5	678 ^a /618 ^c	12 ^a /33 ^c	2.4 ^c	0.08	mCPPy2PO (10%)	624	10.1	0.60, 0.40	[35]
6	531 ^a /560 ^c	88 ^a /61 ^c	130 ^c	0.12	mCPPy2PO (10%)	596	14.8	0.44, 0.54	[35]
7	618 ^a /765 ^b	91 ^a /2 ^b	145.8 ^c	0.23	mCPPy2PO (15%)	689	7.68	0.68, 0.30	[37]
8	640 ^a /688 ^c	85 ^a /72 ^c	49 ^c	0.11	CBP (6%)	670	15.0	0.66, 0.34	[36]
9	624 ^a /615 ^c	31 ^a /67 ^c	6.9 ^c	0.03	CBP (6%)	630	16.2	0.61, 0.39	[36]
10	613 ^a /633 ^c	97 ^a /85 ^c	60 ^c	0.18	CBP (6%)	617	20.0	0.59, 0.41	[36]
11	595 ^a /561 ^c	31 ^a /75 ^c	9.3 ^c	0.10	CBP (6%)	585	14.0	0.51, 0.48	[36]
12	602 ^a	40 ^b /73 ^c	—	0.25	CBP (7%)	590	26.3	0.52, 0.46	[38]
13	625 ^a	37 ^b /63 ^c	—	0.10	CBP (7%)	606	19.2	0.57, 0.42	[38]
14	682 ^a	11 ^b /22 ^c	—	0.03	CBP (7%)	634	7.1	0.62, 0.37	[38]
15	585 ^a	97 ^c	132.98 ^c	0.13	Nondoped/CPBP (15%)/ CBP:PO-T2T (15%)	680/628/628	5.3/27.4/28.1	0.69, 0.30/0.65, 0.35/0.66, 0.34	[39]
16	674 ^a /672 ^c	77.7 ^a /78.1 ^c	19.2 ^c	0.14	mCBP (1%)/mCBP (3%)/ mCBP (6%)	651/671/712	19.3/17.7/15.8	—	[40]
17	576 ^a	10.5 ^a /0.76 ^c	2.30 ^c	0.16	CBP (20%)	604	—	—	[41]
18	593 ^a	8.3 ^a /0.62 ^c	1.51 ^c	0.10	CBP (20%)	611	9.1	—	[41]
19	610 ^a	97.1 ^a	10.3 ^a	0.03	CBP (18%)	612	20.1	0.60, 0.40	[42]
20	607 ^a	16 ^b /100 ^c	3.6 ^c	0.03	Nondoped/CPBP (14%)	656/604	2.5/ 25.2	0.65, 0.35/0.57, 0.43	[43]

续表

Emitter	λ_{PL}/nm	$\Phi_{PL}/\%$	$\tau/\mu s$	$\Delta E_{ST}/eV$	Host (emitter, w)	λ_{EL}/nm	EQE/%	CIE (x, y)	Ref
21	638 ^a	33 ^a /95 ^c	7.4 ^c	0.04	Nondoped/CBP (14%)	680/624	5.2/ 2.5	0.68, 0.32/0.65, 0.38	[43]
22	622 ^a	49 ^a	53.5 ^c	0.23	CBP (8%)	608	8.0	0.58, 0.40	[44]
23	621 ^a	66 ^a	5.6 ^c	0.10	CBP (8%)	604	16.0	0.58, 0.41	[44]
24	622 ^a	87 ^c	3.3 ^c	0.04	CBP (8%)	604	20.1	0.59, 0.41	[44]
25	639 ^a /756 ^b /687 ^c	17 ^b /63 ^c	—	0.14	Nondoped/TPBi (10%)	777/693	2.19/10.19	—	[45]
26	656 ^a	75 ^a	—	0.48	Nondoped	838	0.58	—	[46]
27	672 ^a	73 ^a	—	0.30	Nondoped	916	0.07	—	[46]
28	716 ^b	16.3 ^b	8.12 ^b	0.19	Nondoped/TPBi (10%)	711/630	3.5/ 15.8	—	[47]
29	777 ^b	20.3 ^b	10.4 ^b	0.33	Nondoped/TPBi (5%)/TPBi (15%)	765/700/657	5.1/14.1/14.1	—	[47]
30	628 ^a /596 ^c	95 ^c	3.1 ^a /4.2 ^c	0.06	CBP:TPBi (1.5%)	615	27.5	0.58, 0.41	[48]
31	647 ^a /6.4 ^c	77 ^c	1.2 ^a /2.8 ^c	0.05	CBP:TPBi (1.5%)	614	26.3	0.60, 0.40	[48]
32	653 ^a /623 ^c	0.06 ^a /0.65 ^c	3.4 ^c	0.07	CBP:TPBi (1.5%)	622	21.8	0.61, 0.38	[49]
33	653 ^a /618 ^c	0.09 ^a /0.72 ^c	3.7 ^c	0.08	CBP:TPBi (1.5%)	622	24.7	0.61, 0.38	[49]
34	598 ^a /606 ^c /692 ^b	82 ^a /90 ^c /13 ^b	42.7 ^c	0.07	Nondoped/CBP (3%)	716/606	1.9/ 31.5	0.69, 0.30/0.58, 0.42	[53]
35	612 ^a /612 ^c /710 ^b	74 ^a /77 ^c /7 ^b	28.2 ^c	0.08	Nondoped/CBP (3%)	748/616	1.4/ 27.1	0.68, 0.28/0.59, 0.40	[53]
36	606 ^a /610 ^c /702 ^b	83 ^a /76 ^c /11 ^b	50.5 ^c	0.08	Nondoped/CBP (3%)	734/616	1.4/ 27.5	0.70, 0.29/0.59, 0.41	[53]
37	620 ^a /630 ^c /702 ^b	72 ^a /73 ^c /6 ^b	35.6 ^c	0.08	Nondoped/CBP (3%)	748/622	1.0/ 25.4	0.70, 0.28/0.59, 0.40	[53]
38	584 ^a /733 ^b	21 ^b	0.8 ^b	0.23	Nondoped/TPBi (15%)	728/644	3.9/ 14.5	0.69, 0.31/0.62, 0.38	[56]
39	724 ^b /691 ^c	31 ^b /90 ^c	—	0.07	Nondoped/CBP (50%)	700/660	4.62/ 30.3	0.70, 0.30/0.69, 0.31	[57]
40	556 ^a /625 ^b	27.2 ^a /67.1 ^b	4.36 ^a /12.0 ^b	—	—	—	—	—	[54]
41	620 ^a /644 ^b	81.3 ^a /87.2 ^b	4.65 ^a /5.03 ^b	0.10	Nondoped (HTL:NPB)	636	3.27±0.27	0.65, 0.35	[54]
					Nondoped (HTL:TAPC)	637	6.30±0.70	0.66, 0.34	
					Nondoped (HTL:mCP)	654	10.6±0.95	0.66, 0.34	
					Nondoped (HTL:TCTA)	652	12.3±1.0	0.67, 0.33	
42	583 ^a /576 ^c	90 ^a /65 ^c	107.1 ^c	0.11	Bepp2 (10%)	676	18.3	0.67, 0.32	[55]
43	613 ^a /725 ^b	21 ^b /87 ^c	1.96 ^b	0.23	CBP (10%)	664	20.2	0.68, 0.32	[58]
44	599 ^a /601 ^c	43 ^a /78 ^c	1.59 ^c	0.16	mCBP (10%)	596	22.62	0.54, 0.46	[59]
45	675 ^a /649 ^c	10 ^a /12 ^c	1.15 ^c	0.02	mCBP (10%)	648	3.52	0.66, 0.34	[59]
46	638 ^a /640 ^c	56 ^a /89 ^c	0.88 ^c	0.05	mCBP (10%)	640	26.26	0.62, 0.37	[59]
47	726 ^a /689 ^c	12 ^a /14 ^c	0.94 ^c	0.02	mCBP (10%)	684	3.13	0.67, 0.31	[59]

^a In toluene solution. ^b Neat film. ^c Dispersed in a host film.

张晓宏等^[42]在 2018 年报道了一种以 **A16** 为受体的红光 TADF 分子 **19**, **A16** 在结构上与 **A7** 最大的不同在于用并吡啶方式代替氨基, 分子 **19** 的给体为 **D1**. **A16** 所有原子处于同一平面, 具有大刚性和长共轭的结构, 喹啉和吡啶的协同作用使得受体具有较强的吸电子能力, 受体 **D1** 强的给电子能力可以更好地构造红光材料. 大刚性的结构能够很大程度上抑制非辐射跃迁过程, 此外, 给体-受体较大的扭曲结构使分子具有小的 ΔE_{ST} (0.03 eV), 在无氧甲苯溶液中的发光峰为 610 nm, Φ_{PL} 高达 97.1%. 基于该化合物的器件表现出良好的红光器件效率, 发光峰为 612 nm, CIE 坐标为(0.60, 0.40), 最大 EQE 为(20.1±0.2)%. 在这个受体核基础上, 该课题组^[43]探讨了取代基团的连接形式对分子发光性能的

影响, 在 2019 年报道了以 **D1** 为给体的红光 TADF 分子 **20** 和 **21**. 分子的受体分别为 **A14** 和 **A16**, 其区别在于两个吡啶基团的连接方式不同, 一个以 σ 键相连, 一个以共轭的形式并环. 研究发现这样设计虽然降低了分子刚性, 但 σ 键相连的吡啶具有一定旋转性, 可以有效抑制分子严重的 π - π 堆积, 有利于非掺杂薄膜的发光, 分子 **20** 吡啶有 LUMO 分布, 而分子 **21** 的吡啶是由 σ 键相连的缘故, LUMO 没有在其吡啶基团上分布. 分子 **20** 和 **21** 在甲苯溶液中的发光峰分别为 607 和 638 nm. 它们在掺杂薄膜下的 Φ_{PL} 高达(100±0.8)%和(95±1.3)%, 而在纯膜下的 Φ_{PL} 降低到(16±1.9)%和(33±2.0)%, 分子 **20** 和 **21** 均表现出高的 Φ_{PL} , 分子 **20** 只有一个连接 D-A 的单键, 在掺杂薄膜表现更好的性能, 而分子 **21** 的两个可旋

转的吡啶单元在纯膜状态下抑制严重的 π - π 堆积, 因此在此状态保持更少的 Φ_{PL} 减少. 基于分子 **20** 和 **21** 的器件获得的最大 EQE 分别为 25.2% 和 21.7%, 器件发光峰分别为 604 和 624 nm. 此外以两种分子为发光层组成的非掺杂 OLED 器件获得的最大 EQE 分别为 2.5% 和 5.2%, 其中器件发光峰分别为 656 和 680 nm, 对应的 CIE 坐标分别为 (0.65, 0.35) 和 (0.68, 0.32). 分子 **20** 在掺杂器件表现出较高效率, 而分子 **21** 在非掺杂器件中表现出良好的深红光-近红外性能. 两个分子各有自己的优点, 原因在于大刚性平面的分子设计可以有效抑制单分子的非辐射跃迁, 而在聚集态时会发生严重的 π - π 堆积, 而可旋转的位阻基团能在聚集态的时候减少严重的 π - π 堆积, 但这种设计会增加非辐射跃迁, 总而言之需要一个平衡或者一种双向有利的策略. 在随后的工作当中, 该课题组为了找到一种更佳的调控策略, 将设计思路放在三重态的调控上. 该课题组^[44]在 2021 年以 **A17**、**A18** 和 **A19** 为受体, **D1** 为给体设计了一系列 TADF 红光材料 **22**、**23** 和 **24**. 通过在受体上不同位置引入苯基和甲基, 实现了 $^3\text{LE} \rightarrow ^1\text{CT}$ 的能隙调控, 三个分子的修饰基团与受体核旋转依次增大 (44° 、 64° 和 71°), 修饰基团和受体的旋转角度逐渐趋向于正交, 修饰基团的受体的 CT 性质就会相应减少, 从而使得 $^3\text{LE}_D$ 的能级增加, 三个分子的 $^3\text{LE} \rightarrow ^1\text{CT}$ 的能隙大小为 **22** > **23** > **24**, 因此 RSIC 的速率大小为 **22** < **23** < **24**. 三个分子在掺杂薄膜中的 Φ_{PL} 依次

增大 (49%, 66%, 87%), 实现了取代基和取代位置对量子产量的调控. 基于三个发光材料器件的发光峰分别为 608, 604 和 604 nm, 器件最大 EQE 分别为 8.0%, 16.0% 和 20.1%. 通过调控 ^3LE 能级, 在不改变发光波长情况下对器件效率进行了优化.

2.2 含苣基团的喹喔啉类红光 TADF 分子

含苣结构的喹喔啉类红光 TADF 分子相比于含菲基团的分子具有更小的 LUMO, 受体具有更强的吸电子能力, 此类分子的薄膜发光峰通常可以达到 700 nm 以上 (图 5).

2017 年廖良生等^[45]报道了分子 **25**, 其以 **A5** 为受体, 两个三苯胺为给体. 该分子的纯薄膜发光峰为 756 nm, 量子产率为 17%, 掺杂薄膜发光峰则蓝移至 687 nm, 量子产率提高到 63%. 采用 D- π -A- π -D 使得给受体之间的 LUMO 和 HOMO 发生有效的分离, 同时也获得较小的 ΔE_{ST} (0.14 eV), 表现出良好的 TADF 性质. 基于该分子的非掺杂器件, 发光峰可达 777 nm, 最大 EQE 为 2.19%, 而掺杂器件发光峰可达 693 nm, 最大 EQE 达 10.19%. 该发光材料是当时深红光/近红外材料当中性能最优异的材料. 2020 年该课题组^[46]在原有 **A5** 受体的基础上, 并上一个苯环, 合成出了 **A3** 受体, 这样增加了受体的共轭范围, 再与给体三苯胺和二苯基三苯胺 (**D6**) 连接, 合成出了分子 **26** 和 **27**. 两个分子的 ΔE_{ST} 分别为 0.48 和

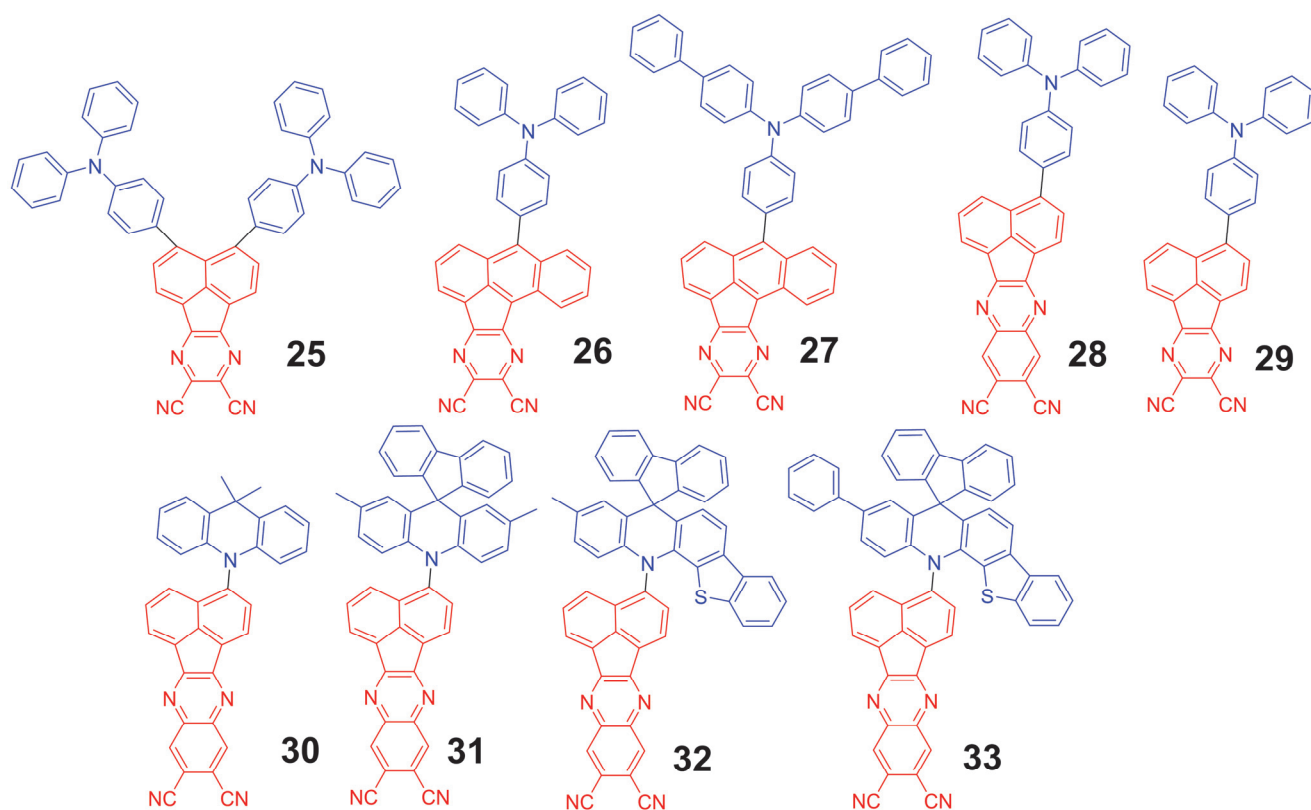


图 5 含苣基团的喹喔啉类红光 TADF 分子

Figure 5 Quinoxaline red TADF molecules containing acenaphthene groups

0.30 eV, 寿命分别为 7.3 和 7.7 ns. 较大的 ΔE_{ST} 和纳秒级的短寿命都表明这两个分子无 TADF 性质, 这归因于受体基团低的 T_1 能级. 分子 **27** 相比于分子 **26** 拥有更小的 ΔE_{ST} , 这是因为苯基可以进一步分散三苯胺的 HOMO. 基于这两个发光材料的非掺杂器件发光峰为 838 和 916 nm, 最大 EQE 为 0.58% 和 0.07%. 由于器件发光波长到了近红外区域, 非辐射跃迁常数急剧升高, 导致 EQE 效率急剧下降. 此分子策略为深红光或近红外光材料的设计提供了良好的思路, 也同样对 TADF 性质设计提供了启发.

2019 年乔娟等^[47]报道了以 **A11** 和 **A6** 为受体, 三苯胺为给体的红色 TADF 分子 **28** 和 **29**. 在溶液中分子 **28** 和 **29** 发光峰分别为 609 和 560 nm, Φ_{PL} 为 97.7% 和 93.0%, ΔE_{ST} 分别为 0.19 和 0.33 eV, 但在此状态下无法检测到延迟荧光. 因此作者测试了两个分子以质量分数 0.1%~100% 的浓度掺杂在 TPBi 中的薄膜, 随着掺杂浓度的增加, 分子 **28** 和 **29** 的发射峰发生了 597~777 nm 和 538~716 nm 的红移, 且随着掺杂浓度的增加分子 **28** 和 **29** 的 ΔE_{ST} 逐渐变小, 掺杂浓度在 $w=1\%$ 时, 两个分子的 Φ_{PL} 最高(97.7% 和 94.6%), 延迟荧光寿命开始出现而且此时寿命最长(5530 和 35700 μs), 1% 之后, Φ_{PL} 越来越低, 寿命越来越短. 这是由于 J -聚集体和 π - π 堆积的相互作用的结果, 浓度开始增大时, J -聚集起主导作用, 当掺杂浓度到达质量分数 1% 时 π - π 堆积作用起主导作用, 使得分子发射波长开始红移, Φ_{PL} 开始下降. 基于分子 **28** 和 **29** 的非掺杂器件, 最大 EQE 分别为 14.1% (700 nm) 和 15.8% (630 nm). 此外, 分子 **28** 和 **29** 的非掺杂器件表现出强的近红外发射, 最大 EQE 分别为 3.5% (711 nm) 和 5.1% (765 nm). 根据单晶分析结果和理论计算, 这两种分子在聚集体的时候能够形成 J -聚集. J -聚集体的形成可以更好地得到红光材料, 此外还可以增强 TADF 性质, 实现高效的激子的利用率. 为设计红光 TADF 材料提供了一种新的策略.

杨楚罗等^[48]在 2020 年报道了以 **A11** 为受体, 9,10-二甲基吡啶(**D5**)和 **D4** 为给体的红光 TADF 分子 **30** 和 **31**, 分子受体与乔娟等在 2019 年报道分子 **28** 的相同. **D5** 为一个常用的给体, 具备较强的给电子能力和刚性, **D4** 具有更强的给电子能力以及大的体积. 分子 **30** 和 **31** 的给-受体之间存在一个较大的扭转角(86.7° 和 82.1°), 这样的分子设计保证了小的 ΔE_{ST} (0.06 和 0.05 eV), 有利于实现 TADF 特性. 两个分子掺杂在 4,4'-二(9-咔唑)联苯:1,3,5-三(1-苯基-1*H*-苯并咪唑-2-基)苯(CBP:TPBi)中的水平偶极取向分别为 $\theta_H=79\%$ 和 82%, 数值接近 100%, 有利于 OLEDs 器件对光的利用, 提高器件的 EQE. 基于分子 **30** 和 **31** 的器件采用 CBP:TPBi 作为主体材料, 空穴注入材料为 MoO_3 , 其中 $w=1.5\%$ 的掺杂浓度最佳, 器件发光峰分别为 607 和 609 nm, 最大 EQE 为 26.2% 和 21.1%. 为了优化器件性能, 将聚(3,4-亚乙基二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS)代替 MoO_3 作

为空穴注入材料, 改良后器件的发光峰分别为 615 和 614 nm, 最大 EQE 提高到 27.5% 和 26.3%. 改良后的器件性能提高归因于 PEDOT:PSS 具有较低的折射率, 有利于减少光能的损耗, 通过此策略优化, 不仅将使器件发射波长进一步红移, 而且使器件效率得到显著提高. 该课题组^[49]在随后的工作中, 在 **D5** 的基础上继续扩展给体的共轭平面, 合成出了独特的大平面大刚性的螺环给体 **D9** 和 **D11**, 受体为 **A11**, 分别构建了分子 **32** 和 **33**. 相比于该课题组 2020 年报道的分子, 给体上增加了苯并噻吩单元, 苯并噻吩单元有利于增加分子的刚性^[50], 由图 3A 可知, 甲基的给电子能力要强于苯基. 分子由于大刚性给受体设计, 给受体直接呈现正交的结构, 有利于 LUMO 和 HOMO 电子云的分离, 同时分子 ΔE_{ST} 分别为 0.07 和 0.08 eV, 有利于高效的 RISC. 两个化合物在甲苯溶液的发光峰均为 653 nm, Φ_{PL} 分别为 6% 和 9%. 两个化合物以 CBP 和 TPBi 混合物作为主体材料的掺杂薄膜的发光峰分别为 623 和 618 nm, Φ_{PL} 分别为 65% 和 72%, 水平偶极取向(θ_H)均约为 85%, 聚集态中表现出高的量子效率, 归因于固体中分子大刚性可以有效抑制非辐射跃迁, 而高的水平偶极取向, 有利于制备高效的器件. 基于两个分子的掺杂器件发光峰均为 622 nm, 最大 EQE 分别为 21.8% 和 24.7%, 基于这两个发光材料的器件表现出优异的红色 TADF 性能. 线性长共轭的给体使得整个分子具有高的水平偶极取向, 大的分子刚性也有利于提高器件效率, 对于分子中的甲基和苯基, 苯基有利于增加分子的共轭, 提高分子的 Φ_{PL} .

含萘基团的喹喔啉类红光 TADF 分子相比于含菲基团类的分子更容易实现深红光或近红外光的发射, 这可能归因于萘衍生物比菲衍生物更缺电子^[51-52]. 含萘基团的喹喔啉 TADF 红光材料相比于含菲类材料, 增长共轭长度对发射波长有不一样的影响, 含菲的分子增加一个苯环之后波长会红移, 而萘类的则会蓝移(图 6).

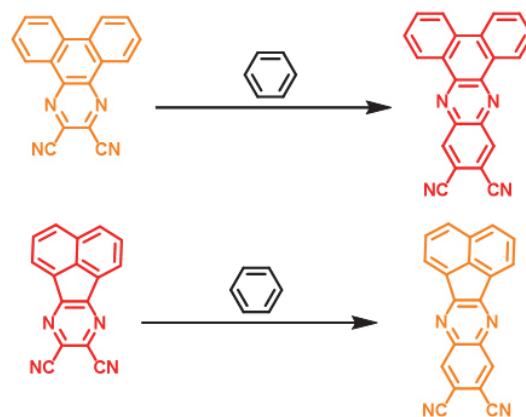


图 6 含萘基团与菲基团的喹喔啉类红光 TADF 分子的区别
Figure 6 Difference between quinoxaline red TADF molecules containing acenaphthene unit and phenanthrene unit

2.3 含氮杂芳稠环的喹喔啉类红光 TADF 分子

从结构上对比, 含氮杂芳稠环的喹喔啉类红光

TADF 分子是含菲基团系列分子的衍生物, 将氮原子取代其中的碳原子, 在结构上将会带来一些特殊的性质, 比如说形成分子间的氢键, 增大分子刚性, 在器件中提高载流子的传输. 利用氮杂的方式设计合成喹喔啉类红光 TADF 分子有利于扩展喹喔啉类红光 TADF 分子的多元性, 增加红光分子的多样性(图 7).

2021 年, 赵祖金等^[53]采用 **A4** 结构为受体制备了四个红光 TADF 分子 **34**、**35**、**36** 和 **37**, 与 **A10** 相比, **A4** 中的两个吡啶基团可以构建分子内氢键, 有效地增加了分子的平面性和刚性, 从而有效抑制非辐射跃迁, 此外 **A4** 的 LUMO 能级更小. 给体为三苯胺, 以及将三苯胺中的一个苯替换成萘(**34** 为 α 位, **35** 为 β 位. 萘的 α 位呈现缺电子性, 而 β 位呈现富电子性), 或者将两个苯替换成联苯(**37**), 这有利于增加分子的长度, 从而增加水平偶极取向. 增加分子的刚性和促进水平偶极取向, 都是获得高效率的有效策略. 四个分子在溶液和掺杂薄膜中均表现出较高的 Φ_{PL} , 如分子 **34** 在溶液和掺杂薄膜的发光峰分别为 598 和 606 nm, Φ_{PL} 分别为 82% 和 90%, 而在纯膜状态下的发光峰红移至 692 nm, Φ_{PL} 为 13%. 纯膜状态下的荧光量子产率较小, 这可能归因于纯膜状态下分子间存在较严重的 π - π 堆积带来的荧光淬灭, 此外严重的 π - π 堆积会使发光材料发射波长红移, 效率会进一步下降. 相比于分子 **1**, 此体系分子的 ΔE_{ST} 均较小(**34** 为 0.07 eV, 其他分子均为 0.08 eV), 所有分子都拥有约为 80% 的水平偶极取向. 基于 4 个分子的掺杂器件(掺杂浓

度为 $w=3\%$) 的发光峰分别为 606、616、616 和 633 nm, 最大 EQE 分别为 31.5%、27.1%、27.5% 和 25.4%, 随着掺杂比的增加该系列每种材料对应的器件发光峰都发生红移, 而最大 EQE 降低.

2020 年许辉等^[54]采用 **A13K** 为受体, 两个三苯胺单元为给体制备了 TADF 分子 **40** 和 **41**. 二者为给体与受体连接位置不同的同分异构体. **40** 在分子结构上呈现“Y 型”, 两个体积较大的基团只在一个方向上存在空间位阻, 使得 Y 型受体允许多种分子间的堆积方式, **41** 呈现“T 型”, 受体两侧的两个三苯胺基团大的空间位阻, 导致了只有一种分子间的堆积方式, 这种堆积方式是取向完全相反的分子间的堆积, 而这种三苯胺的空间效应将有利于固体状态下分子进行有序的堆积. Y 型分子会形成类似“双绞线”的分子间堆积方式, 不连续的三苯胺基团缠绕在受体上堆叠, 使得分子 **40** 的空穴传输能力较弱. 相反, 相邻的 **41** 分子的受体基团完全重叠, 形成密集而连续受体堆积, 有利于电子输运. 在纯膜下两个分子都达到了红光的发射范围, 分别为 625 和 644 nm. 其中分子 **41** 具有 87.2% 的 Φ_{PL} , 基于高荧光量子产率的分子 **41** 的四种非掺杂器件的分别采用四种不同的空穴传输层 [*N,N'*-二苯基-*N,N'*-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPB)、4,4'-环己基二 [*N,N'*-二(4-甲基苯基)苯胺](TAPC)、9,9'-(1,3-苯基)二-9*H*-咔唑(mCP)和 4,4',4'-三(咔唑-9-基)三苯胺(TCTA)]. 四种器件的发光峰分别为 636、637、654 和 652 nm, 对应的 CIE 坐标分别为

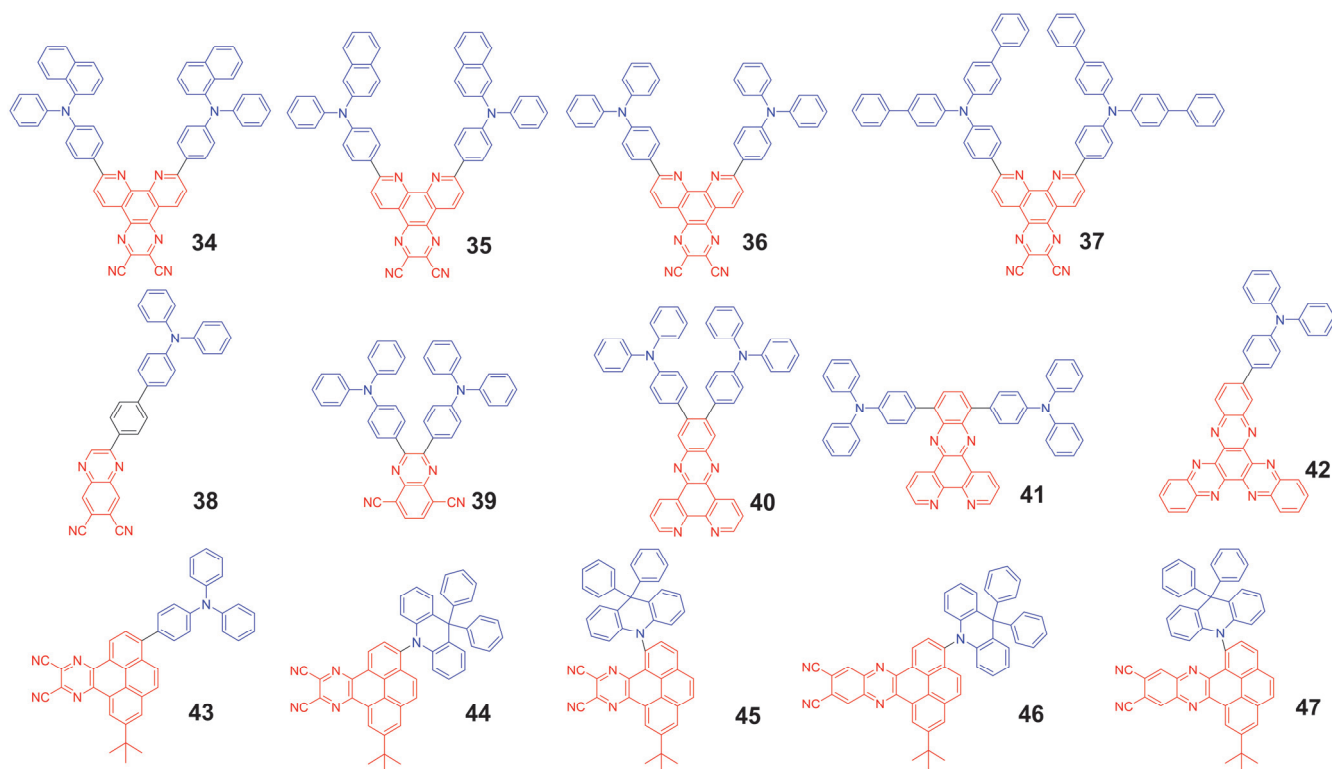


图 7 含氮杂芳稠环的喹喔啉类红光 TADF 分子和含其他基团的喹喔啉类红光 TADF 分子

Figure 7 Quinoxaline red TADF molecules containing nitrogen heteroaromatic ring & Quinoxaline red TADF molecules containing other groups

(0.65, 0.35)、(0.66, 0.34)、(0.66, 0.34)和(0.67, 0.33), 不同的空穴传输层对发光峰的影响较小, 对发光波长无明显影响. 四个器件的 EQE 分别为 $(3.27 \pm 0.27)\%$ 、 $(6.3 \pm 0.70)\%$ 、 $(10.6 \pm 0.95)\%$ 和 $(12.3 \pm 1.0)\%$, 这结果表明 mCP 和 TCTA 作空穴传输层产率与分子 41 的能级可能更加匹配, 可以支持无间隔的空穴注入, 从而改善载流子传输平衡, 提高效率. 其中采用 TCTA 作为空穴传输层的非掺杂器件 EQE 高达 12.3%, 这是目前效率最高的非掺杂的红光 TADF 器件.

李成龙等^[55]在 2020 年报道了分子 42, 受体为三个喹啉单元均匀地并在同一苯环上(A13), 给体为三苯胺. 该分子在溶液和掺杂薄膜中的发光峰分别为 583 和 576 nm, 对应的 Φ_{PL} 分别为 90% 和 65%, ΔE_{ST} 为 0.11 eV. 基于该分子制备了三个不同掺杂浓度的器件($w=5\%$ 、 10% 、 15%), 其中最佳的掺杂浓度为 $w=10\%$, 器件发光峰为 676 nm, 最大 EQE 为 18.3%. 采用由三个喹啉单元组合的受体的分子, 在此体系中的掺杂浓度也存在一个最佳的比例, 这种构造理念为喹啉 TADF 红光材料的设计提供更宽的思路.

2.4 含其他基团的喹啉类红光 TADF 分子

最后一个系列涵盖了氰基修饰的喹啉红光 TADF 分子和含茈萸基团类的喹啉红光 TADF 分子, 代表了本文所综述结构最小与最大的两类分子. 含茈萸基团类的喹啉红光 TADF 分子受体核增加一个苯环, 整个分子的发射波长会红移, 此结果与含菲基团系列的分子具有一致性.

王悦等^[56]在 2017 年报道了一种以 A2 为受体(喹啉的氰基在 6 号和 7 号位置上), 三苯胺为给体, 苯环为桥连基团的 D- π -A 结构的红光 TADF 分子 38. 通过单晶分析, 二氰基喹啉片段边缘处的分子间相互作用力使分子 38 采用边对边的堆积方式, 可以有效抑制 π - π 堆积, 减少分子的非辐射能量损失. 该分子在溶液中测得的光谱发光峰为 584 nm, 该分子在掺杂薄膜中的光谱随着掺杂浓度增大, 发光峰呈现红移的趋势, 其中纯膜为 733 nm; Φ_{PL} 呈现先上升后下降的趋势, 其中纯膜下的 Φ_{PL} 为 21%, 掺杂浓度为 $w=10\%$ 的 Φ_{PL} 最大, 为 82%; 延迟荧光寿命呈现逐渐变小的趋势, 其中纯膜的寿命为 0.8 μs . 在低掺杂浓度薄膜中, 该分子与主体材料 TPBi 分子诱导的激发态振动引起了非辐射跃迁增强, 从而导致 Φ_{PL} 降低. 分子 38 在低掺杂浓度的薄膜中, 可能采用更扭曲的分子构型, 以促进电荷转移激发态更长的寿命. 该分子的器件在掺杂浓度为 $w=15\%$ 时出现最高效率器件性能, 最大 EQE 为 14.5%, 掺杂浓度为 $w=20\%$ 时的最大 EQE 为 12.8%. 两个浓度下相应的电致发光峰分别为 644 和 656 nm, CIE 坐标分别为(0.62, 0.38)和(0.64, 0.35).

2021 年许辉等^[57]报道了分子 39, 受体为 A2(氰基连接在喹啉的 5 号和 8 号位置上, 如图 7 所示). 在甲苯

溶液中发光峰为 624 nm, 此发射波长远长于分子 7 的 584 nm, A20 对应的 Φ_{PL} 为 94%, 该分子拥有一个很小的 ΔE_{ST} (0.07 eV). 他们将分子 39 制备成掺杂薄膜, 筛选出最优的掺杂浓度为 $w=50\%$, 发光峰为 691 nm, Φ_{PL} 为 90%(所有掺杂比中最大的 Φ_{PL}). 基于分子 39 的掺杂器件发光峰为 660 nm, 最大 EQE 为 30.3%. 理论模拟表明, 相比于单分子, 二聚体的空穴和电子更加均匀地分布在前线轨道中, 二聚体存在两种形式(二聚体 1 和二聚体 2, 二聚体 1 模拟发光峰为 691 nm, 振子强度为 0.0005; 二聚体 1 模拟发光峰为 711 nm, 振子强度为 0.00014, 此外二聚体 1 有更强的 ICT). 随着掺杂浓度升高, 二聚体 1 占主导, 在发光峰红移的情况下, Φ_{PL} 也逐渐增加, 当掺杂比达到 $w=50\%$ 时, 得到最佳的效果, 当继续增大掺杂浓度, 二聚体 2 和分子间堆积作用开始占主导, Φ_{PL} 开始下降. 通常的红光分子随着掺杂比例增加, 发射峰红移, 而 Φ_{PL} 会随之下降, 在这个体系中的荧光量子产率与通常的实验结果不一样, 原因在于在薄膜中形成了二聚体 1, 这种二聚体类似于 J-聚集体. 分子 39 相比于分子 38, 通过改变氰基的连接位点, 在器件的发射波长未改变太多情况下, 将器件最大 EQE 提高至 30.3%, 有效地解决从分子 2 到分子 16, 发射波长红移和 EQE 降低的矛盾.

王悦等^[58]在 2019 年报道了以 A8 为受体, 三苯胺为给体的红光 TADF 分子 43. 刚性平面框架受体并喹啉有利于减少非辐射跃迁过程, 从而获得高的 Φ_{PL} , 加入叔丁基或给体采用大体积的三苯胺可以增加空间位阻, 减少 π - π 堆积, 进而降低荧光淬灭. 该分子具有一个合适的 ΔE_{ST} (0.23 eV), 在溶液/纯膜中的发光峰为 613/725 nm, 其中以 $w=10\%$ 的浓度掺杂在 CBP 中的 Φ_{PL} 为 87%. 基于该分子制备了四个不同浓度($w=5\%$ 、 10% 、 15% 和 20%)的器件 A、B、C 和 D, 它们的最大 EQE 分别为 18.8%、20.2%、18.8% 和 16.4%; 电致发光峰分别为 648、664、676 和 692 nm; 对应的 CIE 坐标分别为(0.65, 0.35)、(0.68, 0.32)、(0.68, 0.31)和(0.70, 0.30). 这个红光分子在增大掺杂浓度时, 发光峰红移, 但仍保持高的 EQE. 该课题组在此受体核心基础上进一步研究了给体与受体不同位置连接对发光性能的影响, 在 2020 年, 以 A12 和 A8 为受体, 9,10-二苯基吡啶(D13)为给体, 通过改变给体连接位置和扩展受体核 π 共轭设计合成了四个红光 TADF 分子 44、45、46 和 47^[59]. 其中 44 和 46 为反式构型, 45 和 47 为顺式构型. 四个分子中最大的 ΔE_{ST} 仅为 0.16 eV, 这个体系中分子 46、47 相比于分子 44、45 拥有更长的共轭度, 因此发光峰相对红移, 其中顺式异构体分子 47 因有较强的 ICT 特征而使发射光谱红移. 两个反式异构体在掺杂薄膜中的 Φ_{PL} 值高达 78% 和 89%, 而两个顺式异构体在掺杂薄膜中的 Φ_{PL} 值只有 12% 和 14%. 对于具有 ICT 特征的红色发光分子, 给体和受体单元的反式构型比顺式构型更有利于获得高效率. 这是因为: (1)反式排列方式降低了 S_1 态和 S_0 态

之间重组能,从而降低非辐射跃迁的能量,获得更高效的荧光辐射过程;(2)反式排列方式能够适当地增加分子间的 π - π 相互作用,从而提高发光材料的 Φ_{PL} 和器件效率.其中**46**在 $w=10\%$ 掺杂浓度下的器件发光峰达到了640 nm,最大EQE可以达到26.26%,表现出优异的红光器件性能.

3 喹喔啉红光 TADF 材料的构效关系

对于D-A型的喹喔啉类TADF材料,分子的给体和受体修饰基团会影响到材料的光色、TADF性质、 Φ_{PL} 和器件EQE.对于喹喔啉红光TADF材料的能效和构效有如下结论:(1)氰基、氟原子及吡啶这类具有吸电子效应的单元,数量越多使得材料的发光波长越长.分子**12**和分子**21**相比分子给体相同,分子**21**的受体多修饰了两个吡啶,同在溶液状态下分子的发射光(638 nm)较分子**12**更红(602 nm).分子**17**相比分子**18**,在受体结构上少了两个氟原子,在溶液状态下,分子**17**的发射波长(576 nm)相比分子**18**(593 nm)更短,而分子**17**的器件效率(12.3%)较分子**18**(9.1%)更大.分子**16**和分子**15**给体和受体的核心相同,但分子**16**的受体核上修饰的氰基数量为4个,而分子**15**为2个,同在溶液状态下,分子**16**的发光峰为674 nm,相比于分子**15**(585 nm)显著地红移.(2)给体的HOMO越大,给体的数量越多,会使得发光材料发光波长越长.在给体上修饰给电子基团使得给体的HOMO增加,不同基团增大的强度为:甲基>苯基>氢原子,增加共轭稠环能增大给电子能力.例如分子**10**与分子**1**的受体相同,分子**10**的给体为**D2**,分子**1**的给体为**D8**,**D2**相比于**D8**多修饰了两个甲基,同在甲苯溶液中分子**10**的发射波长为613 nm,较分子**1**(588 nm)红移.分子**27**和**26**以及分子**37**和**36**都表明在受体相同情况下,增加给体的苯基,分子的HOMO增大,相同状态下的发射波长更长,对应的器件的发射光谱发生红移.分子**32**和**33**差别在给体的修饰基团不同,分子**32**为甲基而分子**33**为苯基,在溶液状态和相同掺杂比的器件表现出相同的发光峰,而在相同掺杂比的薄膜中分子**32**的发射波长(623 nm)较分子**33**(618 nm)红移,此外分子**32**表现更大的HOMO.分子**12**、**13**和**14**表明,随着给体吩噻嗪数目的增加,同在溶液状态下分子的发射光谱逐渐红移(602、625和682 nm),在相同器件中量子产率逐渐变小(26.3%、19.2%和7.1%).(3)给体和修饰基团的位置会影响分子的电子云分布,从而影响分子的性能,因此可以在分子设计上通过不同取代位置来对分子性能进行调控.从分子**23**到**24**,两个甲基的修饰位由对位变为邻位,分子**24**的 ^3LE 的能级变得更小,增强RISC过程使分子**24**相比**23**在不改变发光峰的情况下其EQE从16.0%提升至20.1%.分子**40**与**41**受体与给体的连接方式可分为Y字型 and T字型,在相同

状态下**41**分子的发射光谱红移,而且 Φ_{PL} 更大,其中溶液状态下发光峰红移和量子产率提升更为显著.

4 总结与展望

红光TADF材料相比于传统的荧光材料和磷光材料有很大的优势,但仍然面临许多挑战.相比于荧光材料,红光TADF材料的激子利用率可以达到100%,但是TADF材料的HOMO和LUMO的分离程度通常较大,这样不利于获得大的荧光量子产率.与磷光材料一样,TADF材料也存在浓度淬灭和激子湮没的过程,如TTA、STA等,这些过程阻碍了OLED效率的提高,在高亮度下会导致严重的效率降低.为了解决这个问题通常需要在适当的基质中掺杂TADF材料,以减弱分子间的相互作用,并减轻上述不利于提高发光效率的过程,这个规律在红光材料中同样适用,通常掺杂的器件效率都要比非掺杂的效率更高.红光TADF材料最关键的一点是大多数红色TADF材料仍然存在非辐射损耗机制导致的器件EQE较低.此外,在红色和近红外发射器的器件应用中,严重的效率滚降、宽的发光光谱和短的寿命仍然是具有挑战性的问题.红光TADF材料的延迟荧光寿命较长,导致在器件中的三重态激子发生激子湮灭,这样就会导致器件的效率滚降严重,器件使用寿命变短.红光TADF材料采用给-受体的结构,给体的给电子能力和受体的吸电子能力都很强,这样的分子会有强CT作用,这会使得发射光谱变宽.

能隙定律使红色TADF材料的荧光量子产率和外量子产率都较低,人们一般通过下面五种策略来应对.(1)通过分子设计,设计刚性大共轭链长,吸电子能力大的受体,结合给电子能力更强给体,在保证长波长发射的同时,又进一步提高了 Φ_{PL} 和器件的效率.其中的刚性增大,可以使得发射光谱变窄,增加器件色纯度.(2)通过设计结构更长的分子,增加发光材料的水平偶极取向,使器件的光取出效率提高,从而增加器件外量子效率.(3)通过调控取代基(给体)的类型和取代位置,对分子的三重态能级、分子的堆积状态以及空穴传输的能力进行调控,进而调控 Φ_{PL} 和器件的效率.(4)通过设计使分子具有J-聚集性质,不仅可以使发射光谱红移和 ΔE_{ST} 降低,而且可以增加辐射跃迁的速率.(5)在器件中选择最佳的掺杂浓度和合适的主体材料也是提升器件效率关键的步骤.红光TADF材料如果要做到和绿光材料那样成熟,还有很长的路要走,对科研人员是机遇也是挑战.预期在未来有更多新的红光TADF分子被人们合成出来,更多巧妙的红光TADF分子策略会被挖掘出来,实现高效红光TADF器件也是TADF材料用于全彩显示的关键的一步,相信未来TADF显示器以及相关的照明技术都会成为现实.

作者简介



周路, 广东工业大学轻工化工学院 2019 级硕士研究生, 化学工程与技术专业。主要从事有机发光材料的设计合成及其性能研究。



陈嘉雄, 广东工业大学化工与轻工学院副教授、硕士生导师, 有机光电材料与功能高分子团队骨干成员。2010 年获得广东工业大学学士学位, 并分别在汕头大学(2013 年)和苏州大学(2018 年)获得硕士和博士学位, 2018 年~2021 年在苏州大学能源学院从事博士后工作。2018 年~2021 年在香港城市大学超金刚石及先进薄膜研究中心进行访问学习。目前主要研究方向为有机光电功能材料及基于热活化延迟荧光材料的有机发光二极管。



陈文斌, 广东工业大学化工与轻工学院副教授、硕士生导师, 有机光电材料与功能高分子团队骨干成员。2011 年获得北京化工大学学士学位, 并分别在汕头大学(2014 年)和香港城市大学(2018 年)获得硕士和博士学位。2018 年 5 月~2019 年 11 月在香港城市大学超金刚石及先进薄膜研究中心进行博士后研究。目前研究方向主要包括有机光功能材料的设计合成及其在发光二极管、光学防伪与加密、生物医疗等领域的应用。



霍延平, 广东工业大学化工与轻工学院教授、博士生导师, 现任学院副院长, 有机光电材料与功能高分子团队负责人。

2006 年获得中国科学院广州化学研究所博士学位。广东省“千百十工程”省级培养对象、广东省有机化学专业委员会委员及国家自然科学基金通讯评审专家。目前研究方向为有机电致发光材料和有机功能材料的绿色合成方法。

References

- [1] Forrest, S. R. *Nature* **2004**, 428, 911.
- [2] Luo, J.; Xie, G.; Gong, S.; Chen, T.; Yang, C. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 2292.
- [3] Wong, M. Y.; Zysman-Colman, E. *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1605444.
- [4] Hong, G.; Gan, X.; Leonhardt, C.; Zhang, Z.; Seibert, J.; Busch, J. M.; Brase, S. *Adv. Mater.* **2021**, 33, 2005630.
- [5] Cao, H.; Li, B.; Wan, J.; Yu, T.; Xie, L.; Sun, C.; Liu, Y.; Wang, J.; Huang, W. *Acta Chim. Sinica* **2020**, 78, 680 (in Chinese). (曹洪涛, 李波, 万俊, 余涛, 解令海, 孙辰, 刘玉玉, 王锦, 黄维, 化学学报, **2020**, 78, 680.)
- [6] Liang, Z.-P.; Tang, R.; Qiu, Y.-C.; Wang, Y.; Lu, H.; Wu, Z.-G. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 1401 (in Chinese). (梁志鹏, 唐瑞, 邱雨晨, 王阳, 陆洪彬, 吴正光, 化学学报, **2021**, 79, 1401.)
- [7] Fang, F.; Zhu, L.; Li, M.; Song, Y.; Sun, M.; Zhao, D.; Zhang, J. *Adv. Sci.* **2021**, 8, 2102970.
- [8] Fang, F.; Yuan, Y.; Wan, Y.; Li, J.; Song, Y.; Chen, W. C.; Zhao, D.; Chi, Y.; Li, M.; Lee, C. S. *Small* **2022**, 18, 2106215.
- [9] Tang, C. W.; VanSlyke, S. A.; Chen, C. H. *J. Appl. Phys.* **1989**, 65, 3610.
- [10] Leung, M.-K.; Chang, C.-C.; Wu, M.-H.; Chuang, K.-H.; Lee, J.-H.; Shieh, S.-J.; Lin, S.-C.; Chiu, C.-F. *Org. Lett.* **2006**, 8, 2623.
- [11] Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature* **1998**, 395, 151.
- [12] Qiu, Y.; Wei, P.; Zhang, D. Q.; Qiao, J.; Duan, L.; Li, Y. K.; Gao, Y. D.; Wang, L. D. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 1607.
- [13] Su, S.-J.; Gonmori, E.; Sasabe, H.; Kido, J. *Adv. Mater.* **2008**, 20, 4189.
- [14] Tan, J.; Huo, Y.; Cai, N.; Ji, S.; Li, Z.; Zhang, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, 37, 2457 (in Chinese). (谭继华, 霍延平, 蔡宁, 籍少敏, 李宗植, 张力, 有机化学, **2017**, 37, 2457.)
- [15] Zhou, T.; Qian, Y.; Wang, H.; Feng, Q.; Xie, L.; Huang, W. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 557 (in Chinese). (周涛, 钱越, 王宏健, 冯全友, 解令海, 黄维, 化学学报, **2021**, 79, 557.)
- [16] Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. *Nature* **2012**, 492, 234.
- [17] Endo, A.; Ogasawara, M.; Takahashi, A.; Yokoyama, D.; Kato, Y.; Adachi, C. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 4802.
- [18] Chen, X. K.; Tsuchiya, Y.; Ishikawa, Y.; Zhong, C.; Adachi, C.; Bredas, J. L. *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1702767.
- [19] Ohsawa, T.; Sasabe, H.; Watanabe, T.; Nakao, K.; Komatsu, R.; Hayashi, Y.; Hayasaka, Y.; Kido, J. *Adv. Opt. Mater.* **2019**, 7, 1801282.
- [20] Tao, Y.; Yuan, K.; Chen, T.; Xu, P.; Li, H.; Chen, R.; Zheng, C.; Zhang, L.; Huang, W. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 7931.
- [21] El-Sayed, M. A. *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2834.
- [22] Zhang, Q.; Kuwabara, H.; Potscavage, W. J. Jr.; Huang, S.; Hatae, Y.; Shibata, T.; Adachi, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 18070.
- [23] Zeng, W.; Zhou, T.; Ning, W.; Zhong, C.; He, J.; Gong, S.; Xie, G.; Yang, C. *Adv. Mater.* **2019**, 31, 1901404.
- [24] Zhao, J.; Yang, Z.; Chen, X.; Xie, Z.; Liu, T.; Chi, Z.; Yang, Z.; Zhang, Y.; Aldred, M. P.; Chi, Z. *J. Mater. Chem. C* **2018**, 6, 4257.
- [25] Chen, S.; Dai, J.; Zhou, K.; Luo, Y.; Su, S.; Pu, X.; Huang, Y.; Lu, Z. *Acta Chim. Sinica* **2017**, 75, 367 (in Chinese). (陈仕琦, 代军, 周凯峰, 罗艳菊, 苏仕健, 蒲雪梅, 黄艳, 卢志云, 化学学报, **2017**, 75, 367.)
- [26] Lin, T. A.; Chatterjee, T.; Tsai, W. L.; Lee, W. K.; Wu, M. J.; Jiao, M.; Pan, K. C.; Yi, C. L.; Chung, C. L.; Wong, K. T.; Wu, C. C. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 6976.
- [27] Zeng, W.; Lai, H. Y.; Lee, W. K.; Jiao, M.; Shiu, Y. J.; Zhong, C.; Gong, S.; Zhou, T.; Xie, G.; Sarma, M.; Wong, K. T.; Wu, C. C.; Yang, C. *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1704961.
- [28] Wu, T.-L.; Huang, M.-J.; Lin, C.-C.; Huang, P.-Y.; Chou, T.-Y.; Chen-Cheng, R.-W.; Lin, H.-W.; Liu, R.-S.; Cheng, C.-H. *Nat. Photonics* **2018**, 12, 235.
- [29] Deol, H.; Singh, G.; Kumar, M.; Bhalla, V. *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 11080.
- [30] Hogan, D. T.; Gelfand, B. S.; Spasyuk, D. M.; Sutherland, T. C.

- Mater. Chem. Front.* **2020**, *4*, 268.
- [31] Oliveira, P. F. M.; Haruta, N.; Chamayou, A.; Guidetti, B.; Baltas, M.; Tanaka, K.; Sato, T.; Baron, M. *Tetrahedron* **2017**, *73*, 2305.
- [32] Hussain, H.; Specht, S.; Sarite, S. R.; Saefel, M.; Hoerauf, A.; Schulz, B.; Krohn, K. *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 4913.
- [33] Zhang, Y.; Zhang, D.; Cai, M.; Li, Y.; Zhang, D.; Qiu, Y.; Duan, L. *Nanotechnology* **2016**, *27*, 094001.
- [34] Wang, S.; Yan, X.; Cheng, Z.; Zhang, H.; Liu, Y.; Wang, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 13068.
- [35] Wang, S.; Cheng, Z.; Song, X.; Yan, X.; Ye, K.; Liu, Y.; Yang, G.; Wang, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 9892.
- [36] Furue, R.; Matsuo, K.; Ashikari, Y.; Ooka, H.; Amanokura, N.; Yasuda, T. *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6*, 1701147.
- [37] Wang, S.; Miao, Y.; Yan, X.; Ye, K.; Wang, Y. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 6698.
- [38] Xie, F. M.; Wu, P.; Zou, S. J.; Li, Y. Q.; Cheng, T.; Xie, M.; Tang, J. X.; Zhao, X. *Adv. Electron. Mater.* **2019**, *6*, 1900843.
- [39] Zhang, Y. L.; Ran, Q.; Wang, Q.; Liu, Y.; Hanisch, C.; Reineke, S.; Fan, J.; Liao, L. S. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1902368.
- [40] Balijapalli, U.; Nagata, R.; Yamada, N.; Nakanotani, H.; Tanaka, M.; D'Aleo, A.; Placide, V.; Mamada, M.; Tsuchiya, Y.; Adachi, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 8477.
- [41] Liu, Y.; Chen, Y.; Li, H.; Wang, S.; Wu, X.; Tong, H.; Wang, L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 30652.
- [42] Chen, J. X.; Wang, K.; Zheng, C. J.; Zhang, M.; Shi, Y. Z.; Tao, S. L.; Lin, H.; Liu, W.; Tao, W. W.; Ou, X. M.; Zhang, X. H. *Adv. Sci.* **2018**, *5*, 1800436.
- [43] Chen, J. X.; Tao, W. W.; Chen, W. C.; Xiao, Y. F.; Wang, K.; Cao, C.; Yu, J.; Li, S.; Geng, F. X.; Adachi, C.; Lee, C. S.; Zhang, X. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 14660.
- [44] Chen, J. X.; Xiao, Y. F.; Wang, K.; Sun, D.; Fan, X. C.; Zhang, X.; Zhang, M.; Shi, Y. Z.; Yu, J.; Geng, F. X.; Lee, C. S.; Zhang, X. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 2478.
- [45] Yuan, Y.; Hu, Y.; Zhang, Y.-X.; Lin, J.-D.; Wang, Y.-K.; Jiang, Z.-Q.; Liao, L.-S.; Lee, S.-T. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1700986.
- [46] Yu, Y. J.; Hu, Y.; Yang, S. Y.; Luo, W.; Yuan, Y.; Peng, C. C.; Liu, J. F.; Khan, A.; Jiang, Z. Q.; Liao, L. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 21578.
- [47] Xue, J.; Liang, Q.; Wang, R.; Hou, J.; Li, W.; Peng, Q.; Shuai, Z.; Qiao, J. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1808242.
- [48] Gong, X.; Li, P.; Huang, Y. H.; Wang, C. Y.; Lu, C. H.; Lee, W. K.; Zhong, C.; Chen, Z.; Ning, W.; Wu, C. C.; Gong, S.; Yang, C. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1908839.
- [49] Gong, X.; Lu, C.-H.; Lee, W.-K.; Li, P.; Huang, Y.-H.; Chen, Z.; Zhan, L.; Wu, C.-C.; Gong, S.; Yang, C. *Chem. Eng. J.* **2021**, *405*, 126663.
- [50] Hu, X.; Zhong, C.; Li, X.; Jia, X.; Wei, Y.; Xie, L. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 953 (in Chinese). (胡鑫明, 钟春晓, 李晓艳, 贾雄, 魏颖, 解令海, 化学学报, **2021**, *79*, 953.)
- [51] Yuan, Y.; Chen, J.-X.; Lu, F.; Tong, Q.-X.; Yang, Q.-D.; Mo, H.-W.; Ng, T.-W.; Wong, F.-L.; Guo, Z.-Q.; Ye, J.; Chen, Z.; Zhang, X.-H.; Lee, C.-S. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 4957.
- [52] Yuan, Y.; Chen, J.-X.; Chen, W.-C.; Ni, S.-F.; Wei, H.-X.; Ye, J.; Wong, F.-L.; Zhou, Z.-W.; Tong, Q.-X.; Lee, C.-S. *Org. Electron.* **2015**, *18*, 61.
- [53] Cai, Z.; Wu, X.; Liu, H.; Guo, J.; Yang, D.; Ma, D.; Zhao, Z.; Tang, B. Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 23635.
- [54] Zhao, B.; Wang, H.; Han, C.; Ma, P.; Li, Z.; Chang, P.; Xu, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 19042.
- [55] Yu, H.; Song, X.; Xie, N.; Wang, J.; Li, C.; Wang, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *31*, 2007511.
- [56] Li, C.; Duan, R.; Liang, B.; Han, G.; Wang, S.; Ye, K.; Liu, Y.; Yi, Y.; Wang, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 11525.
- [57] Li, Z.; Yang, D.; Han, C.; Zhao, B.; Wang, H.; Man, Y.; Ma, P.; Chang, P.; Ma, D.; Xu, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 14846.
- [58] Yang, T.; Liang, B.; Cheng, Z.; Li, C.; Lu, G.; Wang, Y. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 18585.
- [59] Yang, T.; Cheng, Z.; Li, Z.; Liang, J.; Xu, Y.; Li, C.; Wang, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2002681.

(Zhao, C.)