

溶液加工型自主体热活化延迟荧光材料的研究进展

刘振宇 饶俊峰 祝守加 王兵洋 余帆
冯全友* 解令海*

(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 南京 210023)

摘要 十年来,作为第三代有机发光二极管(organic light-emitting diodes, OLED)发光材料的热活化延迟荧光(thermally activated delayed fluorescence, TADF)材料备受学术界和产业界的广泛关注. TADF 分子由于单重态与三重态之间的能级差较小,当受到环境热激活时,三重态激子可以通过反系间窜越转化为单重态,从理论上讲,可以实现 100%的激子利用率.这一特性使得 OLED 器件外量子效率显著提高.溶液加工法具有成本低、方法简单、材料利用率高、可大面积生产等优势,是柔性及印刷 OLED 器件制备工艺的理想候选.具有良好的电荷传输能力的主体材料能有效降低激子密度和促进能量高效传递.利用自主体 TADF 材料制备的溶液加工型器件能有效平衡载流子传输和提升器件性能,同时在使用过程中可避免相分离,保持薄膜的均匀性和提高器件的稳定性.本综述总结了溶液加工型自主体 TADF 材料的研究进展.首先介绍了 TADF 材料的基本原理和研究意义,强调了溶液加工型自主体 TADF 材料在显示器件和照明器件等方面的应用潜力.然后详细讨论了溶液加工型自主体 TADF 材料的不同分类(小分子、树枝状和聚合物)、材料结构及器件性能等方面的研究进展.最后,分别从自主体 TADF 材料当前的不足、存在的问题和可能解决方案等方面对其发展趋势进行了展望.本综述旨在为相关领域的研究人员提供参考,并促进 TADF 材料的进一步发展和应用.

关键词 有机发光二极管;热活化延迟荧光;溶液加工;自主体;非掺杂

Research Progress of Solution-Processed Self-Host Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials

Liu, Zhenyu Rao, Junfeng Zhu, Shoujia Wang, Bingyang Yu, Fan
Feng, Quanyou* Xie, Linghai*

(State Key Laboratory of Organic Electronics and Information Displays & Institute of Advanced Materials (IAM), Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210023)

Abstract Over the past decade, thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials have gained widespread attention within both the academic and industrial domains as the third-generation organic light-emitting diode (OLED) emitters. TADF molecules exhibit a small energy gap between the lowest singlet and triplet excited states (ΔE_{ST}), thereby facilitating the conversion of triplet excitons to singlet states through reverse intersystem crossing (RISC) upon thermal activation. This characteristic presents the theoretical possibility of achieving 100% exciton utilization, thereby substantially enhancing the external quantum efficiency of OLED devices. Solution processing offers several advantages, such as low cost, simple methods, high material utilization, and large-scale production, rendering it an ideal candidate for the fabrication of flexible and printable OLED devices. The host material with excellent charge transfer capabilities can effectively reduce exciton density and facilitate efficient energy transfer. Consequently, solution-processed devices constructed using self-host TADF materials can effectively balance charge carrier transport and avoid phase separation, thereby maintaining film uniformity, enhancing device performance and improving device stability. This review provides a comprehensive summary of the advancements made in the field of solution-processed self-host TADF materials. First, the basic principles and research significance of TADF materials are introduced, highlighting the potential applications of solution-processed self-host TADF materials in display and lighting devices. Subsequently, an overview of the current research progress on various classifications of solution-processed self-host TADF materials, including small molecules, dendrimers, and polymers are presented. Special emphasis is placed on elucidating the material structures and their performance within devices. Finally, a future outlook is provided regarding the development trend of self-host TADF materials, including their current deficiencies, existing issues, and potential solutions. The review aims to serve as a valuable reference for researchers in related fields, while simultaneously fostering further advancement and application of TADF materials.

Keywords organic light-emitting diode; thermally activated delayed fluorescence; solution-processed; self-host; non-doped

* E-mail: iamqyfeng@njupt.edu.cn; iamlhxie@njupt.edu.cn

Received April 7, 2023; published May 17, 2023.

Project supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No. BK20190090) and State Key Laboratory of Organic Electronics and Information Displays (No. GZR2022010020).

项目受江苏省自然科学基金(No. BK20190090)和有机电子与信息显示国家重点实验室(No. GZR2022010020)资助.

1 引言

有机发光二极管(OLED)具有重量轻、厚度薄、自发光、低功耗、宽视角、低成本、响应速度快以及易于实现柔性等优势,在全色信息显示和固态照明等领域有着广泛的应用前景^[1-3],已成功应用于智能手机、超薄电视等领域,且市场份额呈逐年增长态势.随着 OLED 技术的快速发展,基于不同发光机制的有机发光材料被相继开发^[4-11].从只能利用单重态激子的第一代 OLED 荧光材料^[12]到第二代金属有机磷光材料^[13],器件性能得到了显著提升.这是因为钕、铂等过渡族金属离子具有较强的自旋轨道耦合效应,使得单重态和三重态激子都能被利用.然而,由于含有贵金属,这类器件的价格昂贵且存在环境污染等问题,因此无金属的高效热活化延迟荧光(Thermally activated delayed fluorescence, TADF)发射体正成为一个有吸引力的替代品^[14].

2009 年, Yersin 等^[15]首次将兼具 TADF 和磷光性质的过渡金属配合物应用于 OLED 器件中.他们通过配合物的结构设计,实现分子内部自旋轨道耦合的增强,同时这些过渡金属配合物具有较小的单重态-三重态能级差(ΔE_{ST}),这大大提升了激子的利用率,从而有效提高了器件的发光效率.这项研究成果对 OLED 显示材料与器件的发展产生了很大的推动作用.2012 年, Adachi 课题组^[6]研发出了 ΔE_{ST} 小于 0.2 eV、外量子效率(EQE)大于 19%的高性能 TADF 材料.他们指出当 ΔE_{ST} 足够小时,三重态激子从外界环境获得能量,通过反向系间穿越(reverse intersystem crossing, RISC)转化为单重态激子(图 1).理论上,这种机制可以完全利用单重态和三重态激子,从而实现 100%的内部量子效率(IQE).TADF 发射体通常采用给体-受体(D-A)^[16]或 D-A-D^[17]结构,具有强烈的分子内电荷转移(ICT)特征.为了保证有效的 RISC 过程,必须尽量减小分子的 ΔE_{ST} ,一般要小于 0.3

eV.在设计 TADF 发射体时,可以通过适当增大电子给体和受体单元之间的扭转角^[18]或增大它们之间的距离^[19]来降低最高占据分子轨道(HOMO)与最低未占据分子轨道(LUMO)电子云的重叠程度,从而获得较小的 ΔE_{ST} .近年来,各类不同发光颜色的 TADF 材料通过真空蒸镀^[20]和溶液加工工艺^[21]被成功应用于 OLED 器件中,包括小分子^[22-24]、树枝状分子^[25]、聚合物^[26]等.目前,红、绿、蓝 TADF 型 OLED 的 EQE 分别可达 25.2%^[27]、39.1%^[28]、38.2%^[29],这已经能够比肩甚至超过第二代磷光 OLED,备受学术界和产业界的期待.在这些 OLED 器件中, TADF 材料既可作为发射体单独使用制备非掺杂器件,也可以作为主体或客体材料构筑主客体掺杂体系.此外,近来利用 TADF 材料作为荧光染料的敏化主体应用于热活化敏化荧光(又称超荧光)器件,可实现高效稳定的全荧光,也受到了人们的极大关注^[30-31].

尽管基于这些策略的 TADF 发光器件在效率上取得了不错的进展,但它们大多为真空蒸镀器件.真空蒸镀方法有利于实现高效率多层发光器件,但其对真空环境要求高,工艺复杂、成本高、材料利用率偏低(约 20%),制备大尺寸 OLED 时容易出现薄膜不均匀、牢固性差等缺点,因此在大面积显示和商业化应用方面有所限制^[32].相反,溶液加工法制备 OLED 器件制作成本低、方法简单、材料利用率高、可大面积生产,成为当前研究热点^[33-37].旋涂、丝网印刷或喷墨打印等溶液制备工艺是 OLED 器件未来大规模生产的发展趋势^[38-39].近年来,溶液加工型 TADF 发射体已被广泛应用于掺杂^[40-41]和非掺杂 OLED^[42-46],表现出了不错的器件性能,但在拓展溶液加工型 TADF 发射体的结构多样性和提高器件性能方面仍有很大空间.因此,设计开发高效、非掺杂、溶液加工型的 TADF 发射体具有重要意义.

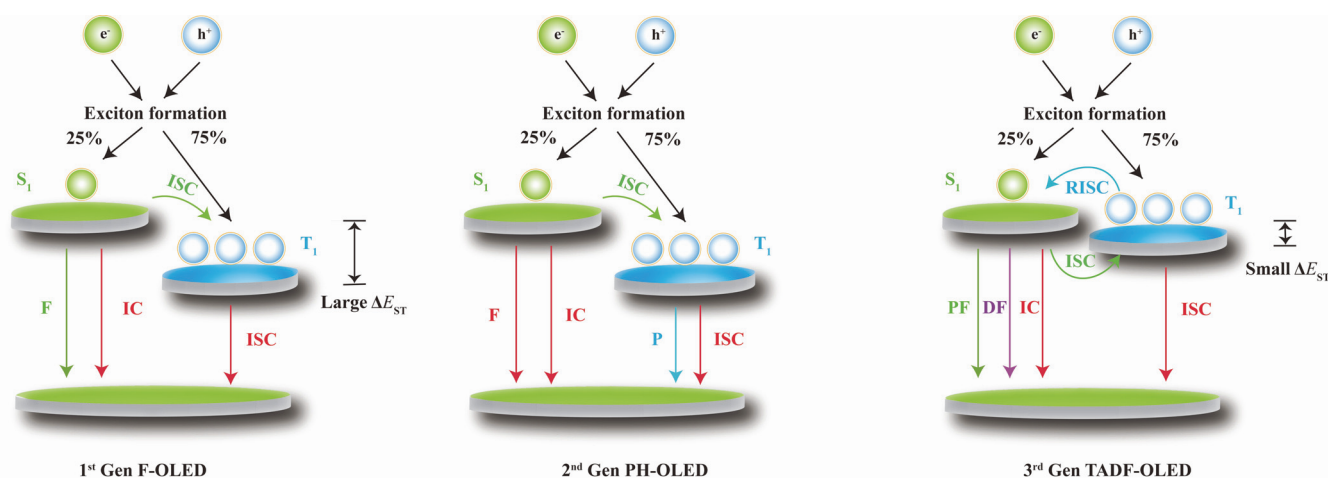


图 1 三代有机发光二极管发光材料的光物理过程

Figure 1 Photophysical processes of three generations OLED emissive materials

2 自主体 TADF 材料的优势

在传统的发光器件中,发光材料作为发光层(EML)单独使用容易导致激子浓度过高而引起聚集诱导淬灭(ACQ)效应,降低发光效率,加剧器件效率滚降^[47].因此,常常将TADF发光材料作为客体掺杂到主体材料中,以减少分子间相互作用,抑制发光层内的激子猝灭等不利过程^[48].主客体掺杂体系能够捕获载流子,限制激子复合区域,从而避免激子扩散^[49].然而,掺杂浓度需要精确控制,也可能存在主客体匹配性不佳和能量传递不完全以及相分离等问题,严重影响器件的发光性能和工作寿命^[50].此外,主体材料一般为小分子材料,其玻璃化转变温度较低,在溶液加工时一定程度上限制了溶剂的选择范围.而非掺杂 OLED^[51]只使用本征发光材料,发射层是单组分,不存在相分离.其制造工艺更简单,成本低,非掺杂体系能够保持薄膜的均匀性,增强器件稳定性.但目前非掺杂体系由于 ACQ 效应和载流子传输不平衡等原因,器件效率仍相对较低.

考虑到掺杂和非掺杂体系各自的优势和不足,将主体材料和客体 TADF 发射体结合形成新的“自主体”发光材料,是一种行之有效的材料设计策略^[52-53].自主体发光材料能够克服 OLED 器件的制备复杂性和运行稳定性等关键问题.目前,自主体 TADF-OLED 中已经实现了近 23% 的 EQE^[54],但与掺杂器件相比还有一定的差距.为了实现高性能溶液加工型非掺杂 OLED 发光器件,开发易于合成、热稳定性高、成膜性好、光电性能优异的新型自主体 TADF 发光材料是关键.

3 自主体 TADF 材料的设计规则

主体材料的选择是影响器件性能的关键因素.在传统主客体掺杂体系中,优异的主体材料需要满足以下几点(图 2): (1)主体材料须具备平衡空穴和电子的传输特性以及相邻空穴和电子传输层(ETL)激子的注入特性,以扩大激子复合区域,降低激子密度; (2)主体材料的三重态能量必须高于掺杂剂,这样三重态激子才能在发光客体中稳定存在,防止能量回传; (3)主体材料的 HOMO 和 LUMO 能级必须与功能层及客体相匹配,以降低载流子注入势垒,降低器件驱动电压; (4)主体材料须具备优良的热稳定性和成膜性能^[55-56].

自主体 TADF 材料是一种单个分子中同时包含 TADF 发射体和主体单元的材料系统.例如,树枝状自主体 TADF 分子的中心核作为固定的发射核,以共轭或非共轭连接的方式键连树枝,避免了发射体的聚集,有效降低了浓度猝灭^[57].通过合理选择主体单元的策略,自主体 TADF 材料可以拥有双极性电荷输运能力,以保证载流子输运平衡,拓宽载流子的复合区域和改善发射层中的激子复合.由于主体三重态能级大于发射体的三重态能级,因此抑制了反向能量传递和发射体激子的不

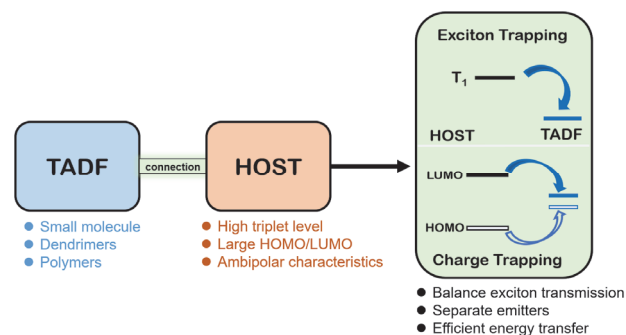


图2 自主体 TADF 分子的设计策略
Figure 2 Design strategy for self-host TADF molecules

必要的猝灭.主体单元产生的三重态激子能够通过有效能量转移到 TADF 发射核, TADF 主体上产生的所有三重态激子都能被用于发光过程,最终可以获得较高的 IQE^[58].另外,自主体 TADF 分子作为发光层时,因为没有主体分子的存在,在聚集状态下容易形成较强的 π - π 堆积会造成 ACQ,因而在设计自主体分子的时候常常引入吡啶等具有聚集诱导发光增强(AIE)特性^[59-62]的功能基团.由于 AIE 分子具有扭曲几何结构,可以通过限制分子内旋转、分子内振动、激发态分子内质子转移等机理削弱分子间 π - π 相互作用,从而缓解由聚集引起的激子猝灭,限制了快速的非辐射跃迁^[63],实现了固体状态下的高效荧光发射^[64].有鉴于此,理想的自主体 TADF 材料首先要满足 TADF 特性;由于没有额外的主体掺杂,单独作为发光层时需要具备双极性特性,以平衡载流子传输;在设计时往往引入 AIE 基团,缓解由聚集引起的激子猝灭,增强荧光发射.另外,理想的可溶液加工的自主体 TADF 材料还应具备以下特征:高荧光量子产率和短延迟荧光寿命、适当的电离能(IE)和电子亲和能(EA)以允许电荷注入、良好的溶液成膜性和热稳定性^[65].本文将自主体 TADF 材料分为小分子、树枝状大分子、聚合物三个类别,总结了其分子结构与性质及其器件性能的关系规律,所述的自主体 TADF 分子的热学、光物理性质和非掺杂 OLED 器件数据列于表 1.

4 自主体 TADF 材料的研究进展

4.1 自主体 TADF 小分子

小分子 TADF 发光材料具有结构明确、可修饰性强、发光效率高等优点,通常引入 AIE 基团构建自主体 TADF 小分子用于非掺杂 OLED 器件^[66-67].但是小分子通常溶液成膜性较差,基于溶液加工法的发光器件性能欠佳.目前大多数 TADF 小分子的发光器件是通过多层真空蒸镀工艺制备的.因此,迫切需要开发可溶液加工的高效非掺杂 TADF 材料.

1,3-二-9-咔唑基苯(mCP)由于其高三重态能级通常作为自主体 TADF 分子的主体部分.最近,唐本忠团队^[68]设计合成了两种以 mCP 作为主体单元、2,1,3-苯并

表1 自主体 TADF 分子的热学、光物理性质和非掺杂 OLED 器件性能

Table 1 Thermal and photophysical properties and non-doped OLED performance of self-host TADF molecules

Emitter	T_g/T_d /°C	λ_{PL}/nm	PLQY ^d /%	$\Delta E_{ST}/eV$	λ_{EL}/nm	CIE	EQE/%	Ref.
S1	—/419	650 ^a /634 ^c	—	0.16 ^{bf}	652	(0.63, 0.32)	2.3	[68]
S2	—/394	558 ^a /555 ^c	—	—	540	(0.38, 0.52)	0.3	[68]
S3	171/450	498 ^a /526 ^b	80 ^e /100 ^e	0.4 ^{af}	520	(0.30, 0.58)	4.9	[70]
S4	211/516	473 ^a /495 ^b	11 ^e /46 ^e	0.39 ^{af}	520	(0.31, 0.54)	8.3	[70]
S5	218/505	504 ^a /522 ^b	36 ^e /89 ^e	0.166 ^{bf}	524	(0.33, 0.54)	13.4	[71]
S6	72/309	518 ^b	—	0.1 ^{bf}	522	(0.28, 0.59)	8.15	[72]
S7	158/435	514 ^a	—/92.3	0.02 ^{af}	494	(0.21, 0.43)	23.0	[54]
S8	144/459	576 ^a /530 ^b	3.9/69	0.024 ^{bf}	548	(0.39, 0.57)	22.6	[73]
S9	155/537	575 ^a /532 ^b	3/71.6	0.02 ^{bf}	546	(0.39, 0.57)	21.4	[73]
S10	136/469	575 ^a /529 ^b	3.1/66	0.024 ^{bf}	542	(0.39, 0.57)	22.1	[73]
S11	141/452	574 ^a /530 ^b	2.8/71.2	0.016 ^{bf}	542	(0.38, 0.57)	21.8	[73]
S12	173/528	537 ^b	—/40	0.08 ^{bf}	520	(0.32, 0.56)	13.9	[74]
S13	161/484	537 ^b	—/47	0.05 ^{bf}	520	(0.32, 0.56)	14.7	[74]
S14	174/507	548 ^b	—/55	0.03 ^{bf}	523	(0.34, 0.56)	17.1	[74]
S15	—/507	548 ^b	—/56	0.03 ^{bf}	521	(0.34, 0.56)	18.1	[74]
D1	—/388	667 ^a /715 ^b	6/—	0.17 ^{af}	728	(0.70, 0.29)	0.064	[76]
D2	—/427	667 ^a /708 ^b	8/—	0.16 ^{af}	715	(0.69, 0.30)	0.254	[76]
D3	—/400	667 ^a	—/10	0.17 ^{af}	698	(0.67, 0.31)	0.62	[77]
D4	—/388	594 ^a /545 ^b	—/56	0.17 ^{af}	550	(0.41, 0.54)	5.5	[79]
D5	—/427	591 ^a /541 ^b	—/71	0.20 ^{af}	546	(0.39, 0.56)	11.8	[79]
D6	96/382	535 ^a /490 ^b	—/58	0.20 ^{af}	520	(0.24, 0.51)	6.5	[80]
D7	128/407	535 ^a /487 ^b	—/76	0.20 ^{af}	520	(0.24, 0.51)	10.1	[80]
D8	—/—	517 ^a /520 ^b	—/69.2	0.079 ^{bf}	520	(0.32, 0.57)	9.5	[81]
D9	—/—	495 ^a /494 ^b	—/56.4	0.134 ^{bf}	496	(0.22, 0.43)	8.1	[81]
D10	128/402	—/—	88/52	0.17 ^f	510	(0.25, 0.52)	15.5	[82]
D11	135/419	527 ^a /548 ^b	—/—	0.09 ^{af}	552	(0.46, 0.52)	0.5	[83]
D12	141/382	527 ^a /548 ^b	—/—	0.08 ^{af}	548	(0.42, 0.55)	16.5	[83]
D13	80/380	475 ^a /440 ^b	—/—	0.21 ^{af}	464	(0.16, 0.19)	2.6	[84]
D14	113/410	475 ^a /458 ^b	—/—	0.11 ^{af}	480	(0.18, 0.27)	6.2	[84]
D15	145/450	490 ^a /460 ^b	—/61	0.23 ^{af}	480	(0.18, 0.30)	7.3	[85]
D16	—/592	473 ^a	94/52	0.03 ^{bf}	470	(0.25, 0.49)	2.4	[87]
D17	—/620	473 ^a	100/31	0.06 ^{bf}	508	(0.27, 0.49)	3.4	[87]
D18	—/633	473 ^a	94/8.5	0.06 ^{bf}	480	(0.23, 0.37)	1.5	[87]
D19	—	—	94/52	0.13 ^{bf}	—	—	6.0	[88]
D20	—	—	92/40	0.07 ^{bf}	—	—	9.4	[88]
D21	—	—	96/45	0.07 ^{bf}	—	—	9.5	[88]
D22	—	—	95/49	0.08 ^{bf}	—	—	8.2	[88]
D23	—	461 ^a /493 ^b	23.6/33.4	0.12 ^{bf}	500	(0.25, 0.44)	5.7	[89]
D24	—	461 ^a /500 ^b	14.7/21.1	0.10 ^{bf}	516	(0.31, 0.50)	2.9	[89]
D25	—	473 ^a /501 ^b	47/74	0.08 ^{bf}	500	(0.27, 0.52)	17	[90]
D26	—	473 ^a /501 ^b	48/34	0.08 ^{bf}	500	(0.28, 0.48)	9	[90]
D27	—	497 ^a /539 ^b	74/17	0.11 ^{bf}	550	(0.44, 0.51)	6.4	[90]
D28	—	464 ^a /507 ^b	32/41	0.14 ^{bf}	500	(0.30, 0.48)	8.8	[90]
D29	283/471	520 ^b	—/77	0.11 ^{bf}	552	(0.40, 0.54)	13.8	[91]

续表

Emitter	T_g/T_d /°C	λ_{PL}/nm	PLQY ^d /%	$\Delta E_{ST}/eV$	λ_{EL}/nm	CIE	EQE/%	Ref.
D30	289/507	499 ^b	—/75	0.15 ^{b,f}	522	(0.32, 0.51)	5.2	[91]
D31	272/459	492 ^b	—/67.5	0.09 ^f	492	(0.22, 0.44)	12.2	[92]
D32	274/479	464 ^b	—/48.2	0.20 ^f	464	(0.18, 0.27)	2.2	[92]
D33	242/372	426 ^a /438 ^b	64/58	0.25 ^{b,f}	426	(0.15, 0.12)	—	[86]
D34	325/425	439 ^a /451 ^b	52/22	0.17 ^{b,f}	439	(0.19, 0.15)	—	[86]
D33	207/394	490 ^b	—/47	0.10 ^{a,f}	510	(0.28, 0.53)	7.65	[96]
D35	213/427	400 ^b	—/33	0.22 ^{a,f}	410	(0.26, 0.31)	2	[96]
P1	122/338	491 ^a /470 ^b	27.5/—	—	478	(0.19, 0.25)	1.2	[100]
P2	122/320	491 ^a /479 ^b	27.2/—	—	492	(0.21, 0.32)	1.1	[100]
P3	129/336	491 ^a /491 ^b	33.6/—	—	498	(0.22, 0.37)	4.0	[100]
P4	126/342	491 ^a /494 ^b	33.7/—	—	506	(0.24, 0.43)	4.3	[100]
P5	—/—	507 ^a /497 ^b	50/39	—	—	—	—	[101]
P6	—/—	511 ^a /500 ^b	67/74	—	496	(0.29, 0.47)	2.8	[101]
P7	—/—	512 ^a /506 ^b	66/70	—	—	—	—	[101]
P8	—/—	513 ^a /509 ^b	60/59	0.02 ^{b,f}	—	—	—	[101]
P9	—/456	596 ^a /523 ^b	—/68	—	540	(0.37, 0.54)	5.5	[102]
P10	—/456	596 ^a /530 ^b	—/71	—	547	(0.40, 0.54)	7.0	[102]
P11	—/454	596 ^a /531 ^b	—/70	0.06 ^{b,f}	550	(0.41, 0.54)	7.0	[102]
P12	—/457	596 ^a /533 ^b	—/64	—	552	(0.42, 0.54)	6.9	[102]
P13	142/292	527 ^b	35/—	0.09 ^{b,f}	539	(0.33, 0.51)	13.0	[103]
P14	146/297	533 ^b	48/—	0.06 ^{b,f}	543	(0.34, 0.51)	13.9	[103]
P15	148/318	540 ^b	57/—	0.06 ^{b,f}	546	(0.35, 0.53)	15.3	[103]
P16	149/318	544 ^b	47/—	0.05 ^{b,f}	548	(0.38, 0.54)	8.3	[103]
P17	199/388	535 ^b	18/—	0.07 ^{a,f}	548	(0.38, 0.53)	0.6	[104]
P18	218/389	538 ^b	25/—	0.06 ^{a,f}	552	(0.40, 0.55)	1.2	[104]
P19	226/389	543 ^b	22/—	0.05 ^{a,f}	556	(0.42, 0.54)	1.0	[104]
P20	176/375	538 ^b	31/—	0.13 ^{b,f}	536	(0.36, 0.49)	3.5	[104]
P21	180/378	541 ^b	52/—	0.11 ^{a,f}	540	(0.36, 0.50)	5.2	[104]
P22	181/379	542 ^b	39/—	0.09 ^{a,f}	544	(0.37, 0.51)	4.1	[104]
P23	93/441	495 ^a /496 ^b	—	0.02 ^{b,f}	498	(0.23, 0.39)	9.0	[105]

^a Dispersed in solution. ^b Dispersed in a solid film. ^c Dispersed in powder. ^d Under N₂ conditions. ^e Absolute PLQY from integrating sphere measurement. ^f Energy split between S₁ and T₁ estimated from the fluorescence and phosphorescence spectra at 77 K.

噻二唑(BTD)为电子受体、9,10-二氢-9,9-二甲基吡啶和咪唑为电子给体的自主体 TADF 分子 **S1** 和 **S2** (图 3)。吡啶与刚性平面电子受体 BTD 形成较大的扭转角,实现了 HOMO 和 LUMO 的有效分离,因此化合物 **S1** 具有小的 ΔE_{ST} (0.12 eV)。化合物 **S1** 制备的非掺杂蒸镀型 OLED 器件,最大发光峰为 652 nm,开启电压(V_{on})为 3.6 V,最大亮度(L_{max})为 1728.9 cd·m⁻², EQE_{max} 为 2.3%。

由于氰基具有较强的吸电子能力和直线构型,常以芳族化合物氰基取代的形式广泛应用于构建具有高荧光辐射衰减率(k_r)和小 ΔE_{ST} 的 TADF 分子^[69]。王强团队^[70]采用咪唑或三苯胺(TPA)作为给体,氰基作为受体,以 mCP 作为主体部分,合成了两种自主体 TADF 绿光分子 **S3** 和 **S4**。这两种化合物均表现出良好的热稳定性和

形貌稳定性。纯膜中分子的堆积比稀溶液中更紧密,显著促进了分子间的电荷转移,从而增强了分子间 CT。此外,这两种发光体具有 AIE 特性。与掺杂器件相比,非掺杂器件的性能有了明显的提高。化合物 **S4** 的非掺杂器件的最大电流效率(CE_{max})为 26.6 cd·A⁻¹,功率效率(PE_{max})为 22.4 lm·W⁻¹,外部量子效率(EQE_{max})为 8.3%。而用 DPEPO 作为主体材料掺杂器件的 CE_{max} 为 9.1 cd·A⁻¹, PE_{max} 为 4.9 lm·W⁻¹, EQE_{max} 为 4.2%,这些结果进一步证实了其 AIE 特性。随后,Choi 团队^[71]也采用同样的给受体设计了一种自主体 TADF 分子 **S5**。相比母体分子 4,5-双(3-苯基-9H-咪唑-9-基)邻苯二甲腈(BPCP),由于两端添加的苯基咪唑主体单元,化合物 **S5** 表现出高 PLQY(光致发光量子产率)、高反系间窜越速率、低三重

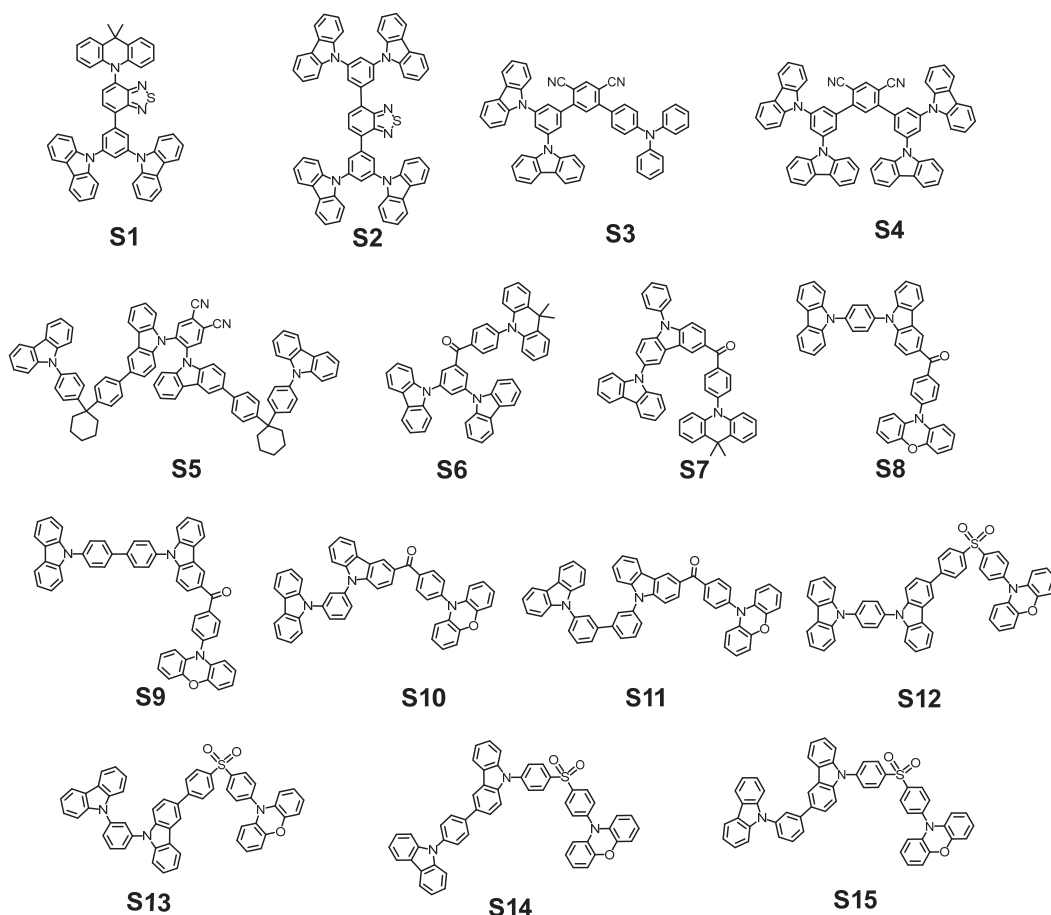


图3 自主体 TADF 小分子
Figure 3 Self-host TADF small molecules

态非辐射跃迁速率和强 AIE 特性, 有利于提高器件的 EL 性能. **S5** 和 BPCP 的 EL 光谱几乎相同, BPCP 的发射并不依赖于其主体部分, 表明环己烷 sp^3 连接是一种高效能量转移的非共轭连接方式. 采用化合物 **S5** 的溶液加工非掺杂 OLED 器件, $CE_{\max}$ 为 $40.8 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$, $EQE_{\max}$ 为 13.4%. 结果表明, TADF 材料和主体单元相结合相比 BPCP 的器件效率提升近乎一倍. 通过开发包含有效主体和发射材料的自主体 TADF 发射体, 可以进一步推动溶液加工型非掺杂 OLED 器件的发展.

吡啶单元是一种具有平面刚性和强的供电子能力等特点的电子给体. 此外, 基于吡啶的 TADF 分子通常表现出 AIE 效应, 这进一步提高了材料的稳定性和发光效率. 含有缺电子羰基的二苯甲酮由于羰基与苯环存在较大的扭转角, 是一种常见的构建 TADF 分子的电子受体. 唐本忠团队^[72]使用咔唑作为骨架, 9,9-二甲基-9,10-二氢吡啶作为给体, 二苯甲酮作为受体, 成功地合成了一种自主体 TADF 分子 **S6**. 该化合物具有较小的 ΔE_{ST} 值, 表现出良好的热稳定性、电化学稳定性以及 AIE 和 TADF 特性. 基于该化合物的非掺杂 OLED 器件, 器件 V_{on} 为 3.2 V, $L_{\max}$ 为 $123371 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$, $CE_{\max}$ 为 $26.88 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$, $EQE_{\max}$ 为 8.15%. 这些结果表明, 主体材料与 TADF 分子相结合, 可以开发新型高效自主体 TADF 发

射体. 最近, 李久艳课题组^[54]将 9-苯基-9H-3,9"-二咔唑 (PBCz) 主体单元引入到相同 TADF 发射核(4-(9,9-二甲基吡啶-10(9H)-基)苯基)苯基甲酮(BP-DMAC)中, 合成了一种自主体蓝绿光 TADF 小分子 **S7**. 加入 PBCz 基团可以保留原有的 AIE 和 TADF 特性, PBCz 的空穴传输特性也可以增强发射体的电荷传输和平衡能力. PBCz 的体积特性有利于形成三维非平面构象, 有效抑制了薄膜中发射体分子间相互作用和 ACQ 效应. 他们使用该化合物作为发光层, 制备了结构为 ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/TAPC (5 nm)/**S7** (60 nm)/TAPC (5 nm)/Al (200 nm) 非掺杂 OLED, 呈现天蓝色发射, $EQE_{\max}$ 为 23.0% (图4), 高于母体分子掺杂和非掺杂的器件性能, 并且在 $1000 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 下的效率滚降仅为 6%, 这主要得益于其自主体 TADF 特性. 研究表明, 自主体 TADF 材料在 OLED 显示和照明领域具有实际应用价值.

同样以二苯甲酮为受体, 以吩噻嗪为给体, 唐本忠课题组^[73]将聚集诱导的延迟荧光(AIDF)的部分 4-(吩噻嗪-10-基)苯甲酰整合到 1,4-二(咔唑-9-基)苯(DCB)、4,4'-双(咔唑-9-基)联苯(CBP)等主体材料中, 制备了一系列具有 AIE 性质的自主体 TADF 绿光小分子 **S8**~**S11**. 这些分子具有高度扭曲的几何结构, 分子的运动受到物理约束较大, 阻碍了 **S1** 的非辐射衰减, 使它们的纯薄膜表

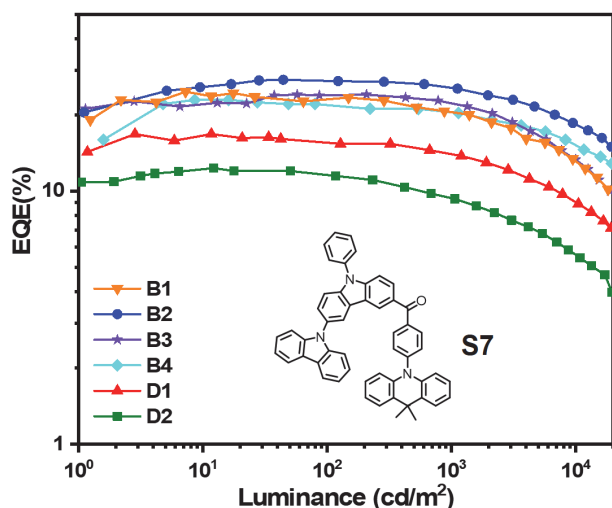


图4 化合物 S7 和 BP-DMAC 的掺杂和非掺杂器件的 EQE-亮度曲线 (S7 掺杂浓度变化为 5%、10%、20% 和 100% (w), 对应器件 B1、B2、B3 和 B4, BP-DMAC 掺杂浓度变化为 10% 和 100% (w), 对应器件 D1、D2)^[54]

Figure 4 EQE-luminance curves of doped and non-doped devices of compound S7 and BP-DMAC (The doping concentration of S7 varies from 5%, 10%, 20%, and 100% (w), corresponding to devices B1, B2, B3, and B4, and the doping concentration of BP-DMAC varies from 10% to 100% (w), corresponding to devices D1, D2)^[54]

现出高的 PLQY. 分子不仅表现抑制 ACQ 现象, 并且阻止位于中心苯甲酰受体的激子进行短程 Dexter 能量转移. 因此, 在高电压下可以有效地利用高浓度的激子进行光发射, 无需在薄膜中进行远距离扩散防止严重的激子湮灭. 此外, 激子能量有效地从外围咪唑部分转移到苯甲酰部分, 有助于 EL 效率的提高. 这些自主体 TADF 绿光分子作为发光层, 其非掺杂 OLED 器件实现了接近 100% 的高激子利用率, 显示出极高的亮度 (约 100000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$), 突出的 EQE (22.1%~22.6%) 和可忽略的效率滚降以及器件稳定性的提高.

与二苯甲酮类似, 二苯砜具有优异的吸电子能力, 常被用于构建蓝光 TADF 分子. 郭闰达课题组^[74]在具有相同给体的吩噻嗪-二苯砜 (DPS-PXZ) 聚集诱导热活化延迟荧光发射体中, 通过主体取代基的修饰合成了四个自主体绿光 TADF 小分子 S12~S15. 由于化合物 S12~S15 给受体之间的扭转角度大, 导致 HOMO 和 LUMO 轨道之间的重叠较小, 从而实现小的 ΔE_{ST} , 促进了 RISC 过程. 主体分子赋予化合物扭曲的几何结构, 增加了分子间的距离从而起到分散激子的作用. 这些化合物表现出了 AIE 性质, 抑制了 ACQ 效应从而促进高效器件的实现. 随着分子扭转角度的增加, 化合物 S13 和 S14 的 AIE 性能增强, PLQY 提高, ΔE_{ST} 降低, k_{RISC} 升高. 此外, DPS-PXZ 具有良好的热稳定性和形貌稳定性, 将有助于提升 OLED 的稳定性. 对于它们的非掺杂 OLED 器件, 化合物 S13 和 S14 的 EQE_{max} 分别为 17.1% 和 18.1%. 因此, 通过适当改变主体取代基类型和连接位点, 对 AIE-TADF 发射体进行精细修饰, 有助于实现具有低效

率滚降的高效非掺杂 OLED 器件.

4.2 自主体 TADF 树枝状大分子

树枝状大分子具有较大的空间位阻、较低的结晶度和高热稳定性, 可以实现良好的发光层薄膜. 另一方面, 相比聚合物的宽分子量分布和不均匀性, 树枝状大分子具有绝对分子量. 通过使用树枝状大分子作为 TADF 发射体, 实现从主体材料向发射体单元有效的能量转移和隔离核心发色团以防止浓度猝灭, 已经成为实现高效溶液加工型 OLED 的有效途径^[75].

4.2.1 非共轭型自主体 TADF 树枝状大分子

对于非掺杂的 TADF-OLED, 不可避免地存在三重态浓度猝灭会抑制器件的效率. 但是, 掺杂 TADF 的 OLED 器件又很难实现近红外发光^[76]. 目前, 高效深红/近红外 TADF 发射体非常有限且报道很少. 三苯胺是一种常用于构筑长波段发光分子的强给电子基团. 孙岳明课题组^[76]设计并合成了基于 2,6-二(4-(4-甲氧基苯基)氨基)苯)蒽-9,10-二酮发射核 (MPPA) 的自主体 TADF 树枝状大分子 D1 和 D2. 它们的延迟荧光寿命比核心 MPPA 的长, 分别为 0.56 和 0.93 μs , 表明将树枝引入 TADF 核心可以促进 RISC 过程. 此外, MPPA 薄膜发射非常弱, PLQY 几乎为零. 引入咪唑树枝后, 化合物 D1 和 D2 的发射强度和 PLQY 均有所提高, 表明这一策略能够有效抑制激子浓度猝灭. 化合物 D1 (0.454 nm) 和 D2 (0.487 nm) 的均方根粗糙度比 MPPA (1.075 nm) 更小, 外围柔性烷基链的确能有效提高旋涂形成均匀薄膜的能力. 基于化合物 D2 溶液加工的非掺杂 OLED 器件, EQE_{max} 为 0.254%, EL 光谱的峰值为 715 nm. 此后, 他们团队^[77]又设计合成了用 CBP 主体修饰的相同发射核的自主体 TADF 树枝状大分子 D3, 引入双极性 CBP 主体分子以实现平衡的电荷传输. 这种结构使树枝状分子被柔性烷基链很好地束缚, 可以有效地减少发射核之间的分子相互作用, 并确保了解液加工器件能够稳定运行. 与 MPPA 掺杂器件相比, 溶液加工的非掺杂 OLED 表现出更好的器件性能, EQE_{max} 提高至 0.62%, EL 光谱的峰值为 698 nm. 这表明, 包含柔性烷基链的双极性自主体 TADF 树枝状分子的策略为设计高效的无掺杂溶液加工型深红/近红外 OLED 提供了新的思路.

由于 1,3,5-三嗪基团中含有三个亚胺氮键, 这使其呈现出高度缺电子的特性, 并且在分子环上含有三个反应活性位点, 可进行不同的化学修饰^[78]. 孙岳明团队^[79]基于 D1~D2 相同的非共轭烷基链和三苯胺给体基团, 将 1,3,5-三嗪基团作为中心核受体制备了两个自主体 TADF 树枝状分子 D4 和 D5. 同样在 TADF 核中引入非共轭脂肪链可以有效地包裹发射核, 抑制浓度猝灭效应, 使核的荧光发射独立. 这两种树枝状大分子都具有优异的热稳定性和形貌稳定性, 引入的苯基桥增加给体和受体之间的距离, 同时减小了 ΔE_{ST} 和提高了 PLQY. 以化合物 D5 作为发射体, 其溶液加工型器件 EQE 为

11.8%, $L_{\max}$ 可达 $23145 \text{ cd}\cdot\text{cm}^{-2}$. 虽然化合物 **D4** 作为发射体的 EL 效率远高于母体 **TA**(图 5), 但与化合物 **D5** 相比较低, 这表明加入单咔唑烷基链并不能完全避免浓度猝灭效应. 因此, 合理选择外围树枝状主体是制备高效非掺杂溶液加工自主体 TADF 大分子的关键因素之一.

班鑫鑫团队^[80]也设计了相同树枝基团的化合物, 将发射核的给体改为常见的咔唑基团, 合成了两种具有自主体 TADF 性质的树枝状分子 **D6** 和 **D7**. 通过非共轭脂肪链将咔唑树枝引入到 TADF 核中, 化合物 **D6** 和 **D7** 的荧光光谱相比于母体 **TZ**(图 5)产生了蓝移且半峰宽变窄. 引入咔唑树枝限制了 π 共轭, 抑制了发射核之间的分子间相互作用, 减弱了浓度猝灭效应, 使分子保持了较小的 ΔE_{ST} , 同时提高了 PLQY. 化合物 **D7** 相比 **D6** 具有更刚性的非平面结构, 外围的三咔唑基团延缓了烷基链的分解, 使得 **D7** 具有更好的热稳定性. 以化合物 **D7** 为发射体的溶液加工非掺杂 OLED 的 EQE 高达 10.1%, 几乎是发射核 **TZ** (1.09%) 的 10 倍. 随后, Choi 团队^[81]以 1,3,5-三嗪作为发射核受体, 不同的是使用更强的给电子基团吡啶, 制备了两个咔唑树枝化自主体 TADF 发射体 **D8** 和 **D9**. 这两种化合物使用不同大小的叔丁基咔唑主体单元作为 TADF 核的封装基团. 由于吡啶基团的

供电子能力更强, 且与 1,3,5-三嗪受体形成几乎垂直的扭转结构, 化合物 **D8** 和 **D9** 的 ΔE_{ST} 极小, 分别为 0.079 和 0.134 eV. 它们的溶液加工型非掺杂器件分别表现出 9.5% 和 8.1% 的 $\text{EQE}_{\max}$, 而使用简单小分子发射体 2,7-二苯基-10-(4-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-苯基)-9,9-二甲基-9,10-二氢吡啶)制备的器件的 EQE 只有 1.2%.

大多数用于真空蒸镀器件的 TADF 材料由于分子量小、成膜性差以及高结晶率等原因, 不适用于溶液加工. 此外, 发射层对于邻层加工溶剂的抵抗性较差, 所以多数溶液加工型 TADF-OLED 使用真空蒸镀而非溶液加工制造 ETL. 为了解决这一问题, 班鑫鑫团队^[82]设计合成了一种基于咔唑给体和氰基受体单元的 TADF 自主体树枝状分子 **D10**, 其外围是非共轭的咔唑烷基链功能基团. 该材料不仅可以通过溶液法形成均匀的薄膜, 还可以通过正交溶剂沉积 ETL. 利用这种自主体材料作为发射层, 制备了器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/**D10**/PHPO/Al 的全溶液加工多层 OLED, 非掺杂器件的 $\text{CE}_{\max}$ 、 $\text{PE}_{\max}$ 和 $\text{EQE}_{\max}$ 分别为 $46.3 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 、 $39.3 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 15.5% (图 6). 这远高于基于传统荧光全溶液加工 OLED 的效率, 甚至比肩同结构真空蒸镀 ETL 的 TADF 器件.

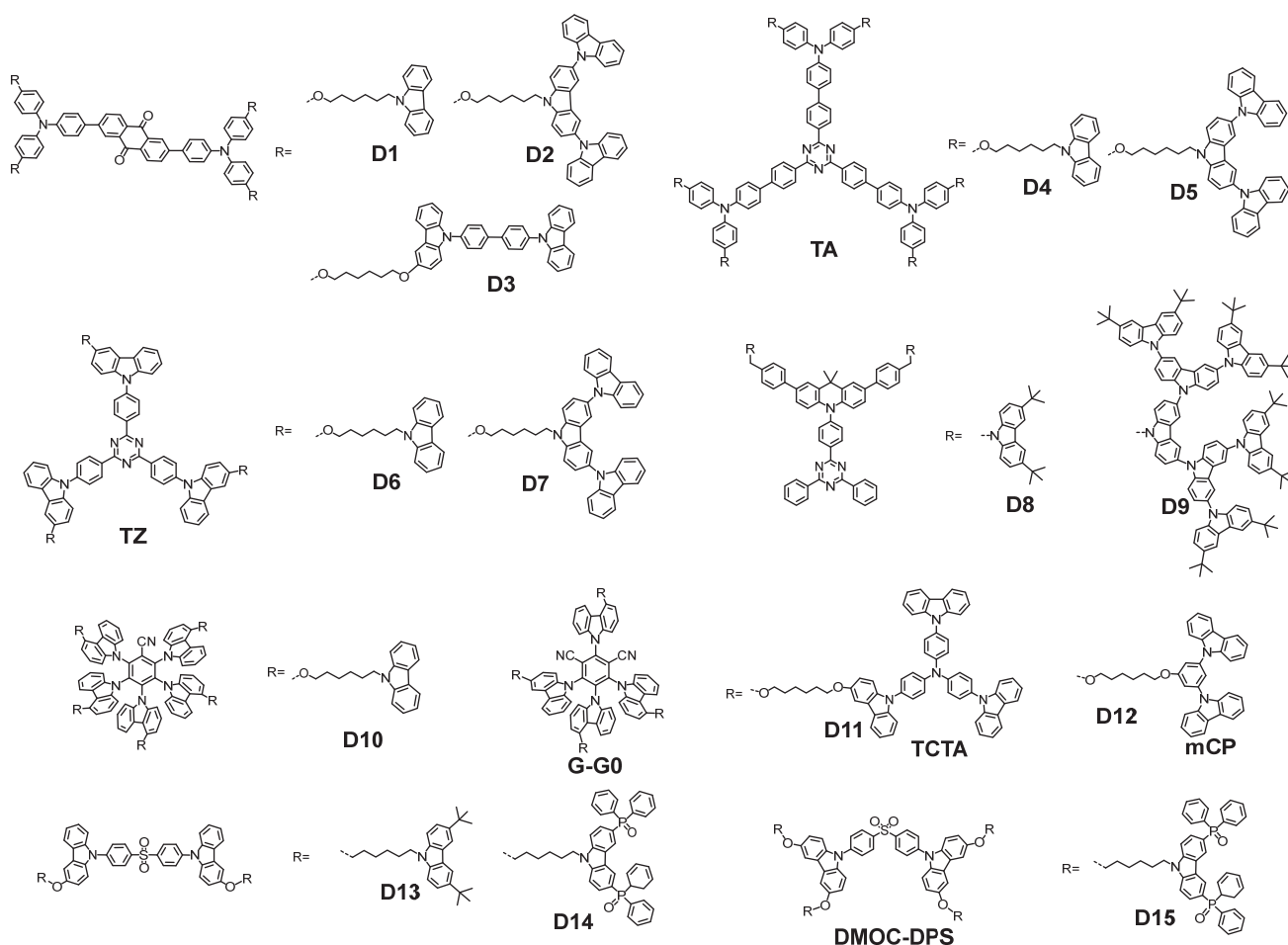


图 5 非共轭型自主体树枝状 TADF 大分子

Figure 5 Non-conjugated self-host TADF dendrimeric molecules

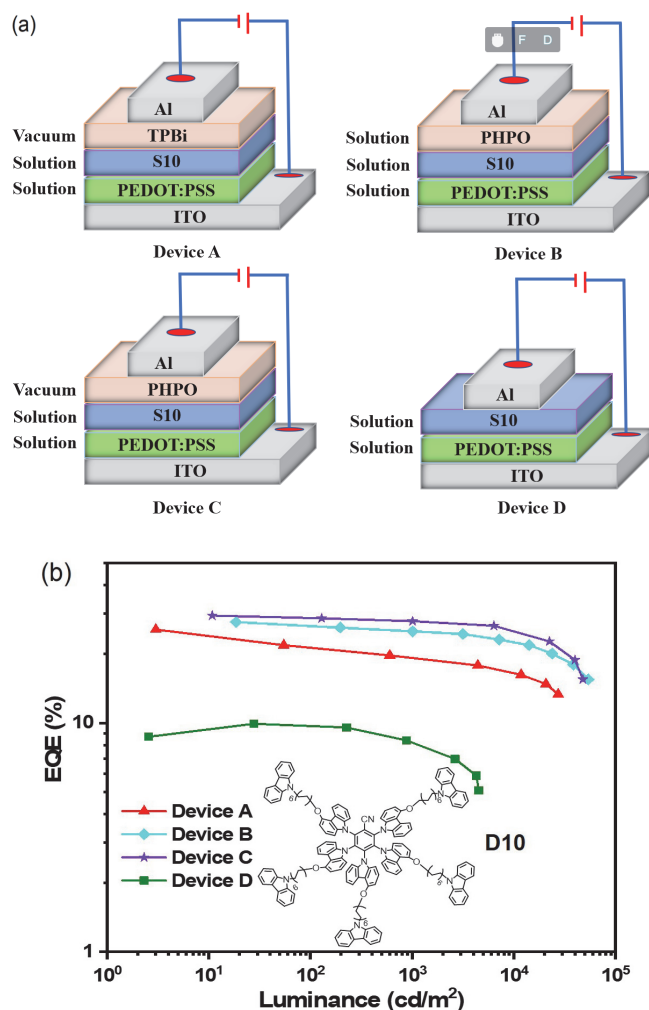


图6 (a)器件A~D的器件结构和制造工艺; (b) EQE-亮度曲线^[82]
Figure 6 (a) The device structure and fabrication processes of device A~D; (b) EQE-luminance curves^[82]

在 $100 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的显示亮度和 $1000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的照明亮度下, 该器件分别保持了 $42.9 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 和 $39.0 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 的高电流效率。这种自主体 TADF 发射体具有良好的电致发光性能和较小的效率滚降。因此, 灵巧地构建自主体 TADF 材料, 可以进一步提高器件效率并丰富全溶液加工荧光发射体的种类。

随后, 孙岳明团队^[83]设计合成两个具有类似发射核的非共轭自主体 TADF 树状大分子 **D11** 和 **D12**。它们在甲苯中具有较小的 ΔE_{ST} , 分别为 0.09 和 0.08 eV 。TCTA/mCP (图 5) 作为外围树枝具有高的三重态能量。化合物 **D11** 的 TCTA 树枝和发射核之间形成了激基复合物, 导致 PLQY 较小(8%), 而化合物 **D12** 树枝上的注入空穴和 ETL 上的注入电子结合形成了界面激子, 保证了有效的电荷注入和传输, 将能量转移到 TADF 发射核心, 分子的 PLQY 提高到了 90%。 **D11** 和 **D12** 树状大分子在普通有机溶剂中均具有良好的溶解度, 均方根粗糙度较小为 0.566 和 0.512 nm , 能够通过溶液过程使薄膜均匀化。制备了基于母体分子 G-G0(图 5)主客体掺杂

器件, 与化合物 **D12** 相比, 掺杂膜表面更为粗糙, 均方根粗糙度为 2.174 nm , 这主要是由于主体分子自身聚集导致相分离所致, 表明自主体体系比主客体掺杂具有更好的均相膜形貌。采用化合物 **D12** 的溶液加工非掺杂 OLED 实现了 2.7 V 的 V_{on} , $46.6 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 的 PE 和 16.5% 的 EQE_{max} , 而基于母体掺杂 OLED 仅显示 6.9% 的 EQE。研究表明, 利用空穴传输树枝和相邻的 ETL 形成激基复合物, 保证了有效的电荷注入和传输, 使单重态和三重态能量从激基复合物转移到 TADF 核心。树枝上的注入空穴和 ETL 上的注入电子结合形成界面激子, 此策略可以开发自主体 TADF 树状大分子, 从而实现节能溶液加工型 OLED。

为了实现高性能和简单的器件结构, 必须开发具有双极特性的功能树枝, 以促进电荷传输和电荷平衡性能。班鑫鑫团队^[84]将叔丁基咔唑或二苯基氧化膦引入到咔唑-二苯砜的 TADF 发射核中, 合成了两个自主体特性的蓝光分子 **D13** 和 **D14**。化合物 **D14** 相比 **D13** 在甲苯中的 ΔE_{ST} 更低为 0.11 eV , 延迟组分更多, 表明外围二苯基氧化膦枝状体有利于促进 TADF 发射核的 RISC 过程。然而, 化合物 **D13** 主要传输空穴, 导致载流子平衡降低, 使 EML 的载流子复合区域变窄, 进而导致严重的激子猝灭效应, 以致化合物 **D13** 作为发射体的溶液加工非掺杂 OLED 的 EQE 只有 2.6%。而化合物 **D14** 的二苯基氧化膦外围树枝的双极性传输能力会促进发光层的电荷平衡, 其器件 CE 可达 $10.5 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$, EQE 达到了 6.2%。为了进一步提高电荷传输和电荷平衡性能, 研究人员通过增加烷基链个数^[85], 合成了一种基于 DMOC-DPS(图 5)发射核的 TADF 自主体树枝状分子 **D15**。与母体分子 DMOC-DPS 相比, 化合物 **D15** 的热稳定性得到了提升, ΔE_{ST} 几乎没有变化。同时, 化合物 **D15** 薄膜态的 PLQY 相比 DMOC-DPS 提高了近 20%。周围树枝的有效包裹降低了分子间相互作用, 使得它的薄膜态(460 nm)的 PL 光谱相对于母体(470 nm)蓝移了 10 nm , 并且表现出相对较弱的溶剂依赖性。将化合物 **D15** 用于溶液加工型非掺杂 OLED, 相较于母体分子的掺杂或非掺杂器件, 器件的外部量子效率(7.3%)和色纯度均有所提高。可见通过引入烷基链将具有电荷传输和平衡功能的主体单元和 TADF 发射体相结合, 可以获得多功能自主体树枝状大分子, 进一步提高了溶液加工型非掺杂器件的效率。

4.2.2 共轭型自主体 TADF 树枝状大分子

与非共轭树枝状大分子相比, 共轭型树枝状大分子能够通过调节树枝的共轭长度来抑制分子间的相互作用, 进一步调节分子的 ΔE_{ST} , 从而减轻非掺杂 OLED 器件的效率滚降^[86]。Yamamoto 课题组^[87]制备了一系列高分子量的非掺杂 TADF 发射体 **D16**~**D18** (图 7), 其中咔唑-三嗪作为发射核心。随着分子的共轭长度依次增加, 它们的 ΔE_{ST} 依次降低: **D18** (0.07 eV) > **D17** (0.05 eV) >

D16 (0.03 eV). 因此较小的 ΔE_{ST} 使得三重态激子可以有效地通过 RISC 过程从最低的三重态转移到最低的单重态. 在无氧甲苯溶液中, 化合物 **D16**~**D18** 的 PLQY 分别为 94%、100%和 94%, 而在纯膜状态下较低(52%、31%和 8.5%). 高代树状大分子的薄膜 PLQY 较低可能是其延迟寿命较长所导致的, 这一结果表明了发射核之间的分子间相互作用会随着代数的增加而减少. 基于化合物 **D16**~**D18** 的溶液加工型非掺杂 OLED 显示出 2.4%、3.4%和 1.5%的 EQE_{max} . 为了提高非掺杂器件的效率, 他们团队^[88]又通过改变咔唑树枝 3、6 位上的修饰基团, 合成了另一系列基于咔唑-三嗪发射核的绿色非掺杂 TADF 发射体 **D19**~**D22**, 所有树状大分子纯膜态下的 ΔE_{ST} 为 0.07~0.13 eV. 化合物 **D19**~**D22** 纯膜的 PLQY 分别为 52%、40%、44%和 49%. 利用它们制备的溶液加工型非掺杂 OLED, 发射体 **D19**~**D22** 的 EQE_{max} 值分别为 6.2%、7.5%、8.1%和 6.6%, 化合物

D21 的 LT85 (达到初始亮度的 85%的时间)最高, 在 100 $cd \cdot m^{-2}$ 亮度下接近 60 min, 在 1000 $cd \cdot m^{-2}$ 亮度下下降到约 10 min. 当旋涂 ETL 时, 全溶液 OLED 的 EQE_{max} 分别为 6.0%、9.4%、9.5%和 8.2%, 略优于真空蒸镀 ETL.

通常情况下, 由于浓度猝灭的原因, 发射分子在薄膜(聚集态)中的光致发光比在溶液(分子分散态)中要弱. 因此, 使用常规的非掺杂发射层不能像掺杂发射层那样具有竞争力. 为解决这个问题, Yamamoto 团队^[89]报道了基于二苯甲酮和咔唑树枝状的两个 TADF 大分子 **D23**~**D24**, 它们具有 AIE 特性和良好的耐醇性, 使其能够进一步实现优异的溶液加工器件. 在纯膜态下, 化合物 **D23** 和 **D24** 的 ΔE_{ST} 分别为 0.12 和 0.10 eV. 与甲苯溶液相比, 化合物 **D23** 和 **D24** 的薄膜表现出更高的延迟荧光组分, 分别为 13.4%和 13.6%. 在掺杂薄膜中, 母体分子的 ΔE_{ST} 相对更大(0.21 eV), 这表明随着树枝状分子共轭长度的增加, 化合物 **D24** 的 HOMO 和 LUMO 分子轨道

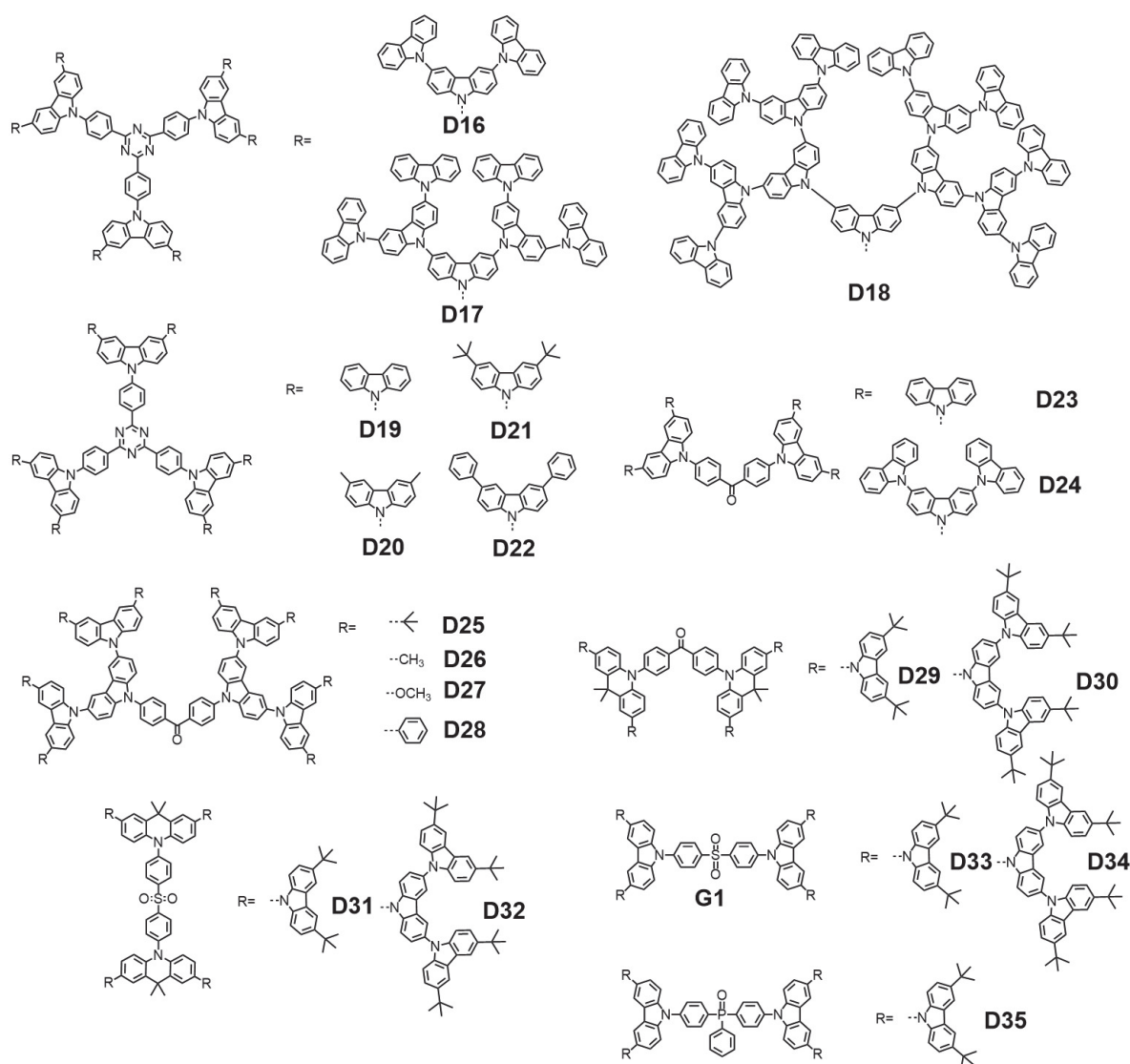


图7 共轭型自主体 TADF 树枝状大分子

Figure 7 Conjugated self-host TADF dendrimer molecules

电子云的重叠程度降低,使分子 ΔE_{ST} 变小. 化合物 **D23** 和 **D24** 在纯膜中的 PLQY 是甲苯溶液的 1.4 倍,证实了其 AIE 特性. 利用这两种功能树枝状发射体作为非掺杂发射层,溶液加工法制备了非掺杂的 OLED 器件,当蒸镀 ETL 时,发射体 **D23** 和 **D24** 的 EQE 分别为 4.8% 和 3.6%. 当 ETL 采用旋涂法时,发射体 **D23** 和 **D24** 的 EQE 分别为 5.7% 和 2.9%. 与非掺杂器件相比, **D23** 和 **D24** 的主体(mCP)掺杂器件也没有表现出更大的 EQE. 随后他们团队^[90]通过对化合物 **D23** 进行取代基修饰开发了一系列非掺杂 TADF 树枝状大分子 **D25**~**D28**. 这些化合物中的咔唑树枝上的取代基可以显著改变树枝状 TADF 发射体的光物理性质. 纯膜状态下,与化合物 **D23** 相比,化合物 **D25** 和 **D28** 具有更高的 PLQY, 分别为 74% 和 41%, 而化合物 **D27** 的 PLQY 降低至 17%. 利用化合物 **D25**~**D28** 制备了结构为 ITO/PEDOT:PSS/PVK/**D25**~**D28**/LiF/Al 全溶液加工型 OLED, 这些化合物的 EQE 分别为 17.0%、9.0%、6.4% 和 8.8% (图 8). 蒸镀 ETL 时,化合物 **D25**~**D28** 非掺杂 OLED 的 EQE 仅为 4.3%~8.9%, 表明旋涂过程中通过 EML/ETL 界面的混合改善了载流子平衡. 化合物 **D25** 的全溶液 OLED 在 1000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的高亮度下仍保持了 13.8% 的高 EQE. 因此,将 TADF 材料赋予 AIE 特性和进一步努力了解界面问题,将有利于开发树枝状分子的高效溶液加工 OLED.

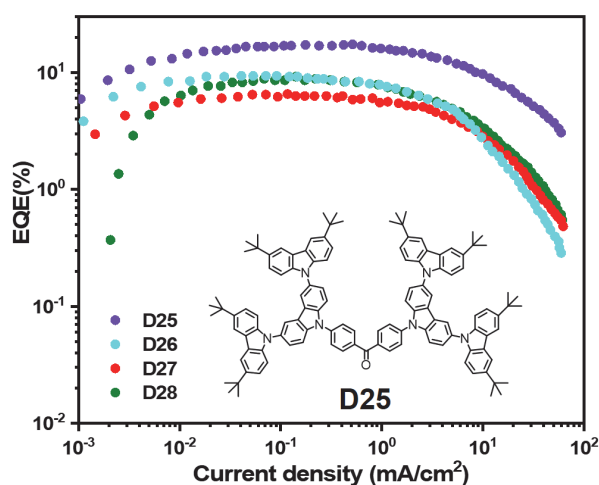


图 8 化合物 **D25**~**D28** 非掺杂 OLED 的 EQE-电流密度曲线^[90]
Figure 8 EQE-current density curves of compound **D25**~**D28** non-doped OLEDs^[90]

相对于咔唑单元,吡啶单元具有更强的供电子能力,并且基于吡啶的 TADF 分子也常表现出 AIE 特性,能进一步提高材料的稳定性和发光效率. 杨楚罗课题组^[91]将咔唑树枝引入到 TADF 发射核双(4-(9,9-二甲基吡啶-10(9*H*)-基)苯基)甲酮(DMAC-BP)中,制备了两个非掺杂的 TADF 分子 **D29** 和 **D30**. 咔唑树枝单元具有优异的空穴传输能力和非晶成膜性能,而叔丁基修饰则可以最大限度地减少分子间的浓度猝灭,从而降低器件的效率滚降. 由于周围叔丁基的引入,这两种化合物在通

常的有机溶剂中表现出优异的溶解度. 化合物 **D29** 和 **D30** 的分解温度(T_d)分别为 471 和 507 $^{\circ}\text{C}$, 较 DMAC-BP 更高, 它们的玻璃化转变温度(T_g)也分别高达 283 和 289 $^{\circ}\text{C}$. 随着咔唑类树枝共轭长度的增加,发射峰发生蓝移,这表明化合物 **D29** 的给体-受体特征要强于 **D30**. 由于化合物 **D29** 具有更匹配的 HOMO 和 LUMO, 降低了器件的空穴和电子注入势垒的能级,使其具有更加优异的器件性能. 其溶液加工非掺杂 OLED 显示出 13.8% 的最大外部量子效率. 在 1000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的高亮度下, EQE 仍高达 13.3%. 从 1000 到 5000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的亮度范围内具有较小的效率滚降. 随后,他们课题组^[92]将发射核受体换为二苯砜并采用相同的外围树枝结构,制备了两个具有蓝光发射的非掺杂 TADF 分子 **D31** 和 **D32**, 同样具有良好的溶解性和优异的热稳定性. 随着共轭长度的增加,分子也表现出蓝移特性,化合物 **D31** 与 10,10'-(磺酰基双(4,1-亚苯基))双(9,9-二甲基-9,10-二氢吡啶)(DMAC-DPS)相比,也具有较小的 ΔE_{ST} (0.01 eV), 并且它们都表现出明显的 TADF 特征和较高的 PLQY, 通过溶液加工制备的 OLED 器件也表现出优异的性能. 其中,发射体 **D31** 作为发射层制备的非掺杂 OLED, CE_{max} 为 30.6 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$, PE_{max} 为 24.0 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$, EQE_{max} 为 12.2%, 相比于同器件结构的 DMAC-DPS, 具有更优异的器件性能. 上述这些结果表明, 外围的吡啶和咔唑基团具有主体性质,可以有效降低激子猝灭的过程, 同时还能提高化合物的溶解度和热稳定性. 这为形成均匀稳定的非晶薄膜提供了保证, 并且在溶液加工 OLED 器件的开发和优化过程中起着至关重要的作用.

相比咔唑基团, 强给电子能力的吡啶基团易产生红移发射, 此前 Adachi 团队^[93-95]报道了几种基于二苯砜受体的高效蓝色 TADF 发射器. 尤其是双[4-(3,6-二叔丁基咔唑)苯基]砜(G1)展现出深蓝色发光^[94], 使用该发射体的 OLED 的 EQE 可达 10%, 但是 OLED 器件在高电流密度下出现了严重的效率滚降. 因此, 为了获得高效蓝光 TADF 发射体, 李杰团队^[86]将吡啶给体基团换成咔唑, 采用相同的树枝基团合成了两个非掺杂 TADF 树状大分子 **D33** 和 **D34**. 这些树状大分子发光体继承了母体 G1 的蓝色发射特性, 具有与母体 G1 相似的三重态能级, 但其更小的 ΔE_{ST} 更有利于促进 RISC 过程, 抑制分子间的相互作用, 具有更高的热稳定性和非晶稳定性, 以及优良的溶液加工性能. 采用化合物 **D33** 制备的溶液加工非掺杂 OLED 器件呈深蓝光发射, CE_{max} 为 4.1 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$, PE_{max} 为 1.6 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$, CIE 坐标为(0.15,0.12). 并且随着电流密度的增加, 两种器件的效率下降都非常缓慢, 基于化合物 **D34** 的非掺杂 OLED 在最大电流密度下的 PE 高达 PE_{max} 的 56%. 同年, 姚闯团队^[96]构建了与化合物 **D33** 同样结构的 TADF 分子, 不同的是以三苯膦氧化物为受体制备了另一种 TADF 分子 **D35**. 三苯膦氧化物和二苯砜都具有良好的空穴传输能力, 作为受体单元引

入以提高HOMO能级,从而促进了空穴注入的过程.两种荧光发射体具有良好的溶液可加工性、优异的热稳定性和较高的PLQY.相比之下,化合物**D33**的 ΔE_{ST} 较小,仅为0.10 eV.基于化合物**D33**的溶液加工OLED表现出高效的绿光发射,其 CE_{max} 和 EQE_{max} 分别为15.5 $cd \cdot A^{-1}$ 和7.65%.由于材料 ΔE_{ST} 小,使其三重态激子衰减寿命缩短,在3000 $cd \cdot m^{-2}$ 下CE略微下降到14.8 $cd \cdot A^{-1}$,并有4.5%的超低滚降,这几乎是TADF当前效率的最低滚降值.这些研究证明,使用咪唑类树枝包裹电子受体核是一种用于构建溶液加工型非掺杂TADF树枝状分子的可行方法.通过引入咪唑树枝,可以降低 ΔE_{ST} 并抑制分子间相互作用,从而降低了三-单重态和三-三重态湮灭.

4.3 自主体 TADF 聚合物

聚合物材料因可采用旋涂或喷墨打印等简单的溶液工艺进行大面积生产,从而降低成本,被认为是溶液加工器件的理想材料^[97-98].但是,聚合物OLED存在效率低和寿命短的问题,并且器件结构受到溶液法的限制,因此聚合物必须同时满足良好的空穴/电子输运、PLQY和薄膜形态的聚合物性能,因而TADF聚合物面临更大挑战^[99].一般来说,TADF聚合物是通过将TADF部分插入聚合物主链或将其作为侧链接枝方式来设计的.而自主体TADF聚合物是将TADF发色团和具有主体功能的单元一起引入到聚合物,由于其主体单元高三重态能量可以抑制反向能量转移,主体和发射体大位阻基团可以进行封装防止分子的聚集,改善聚合物TADF分子的PLQY和发射体器件的效率.

聚咪唑具有优良的空穴输送能力和较高的三重态能量(2.6 eV).因此,聚咪唑骨架拥有电荷传输和主体的功能,而接枝单元则可在不影响聚合物骨架的电子性能的情况下实现其他功能.杨楚罗课题组^[100]将已知的TADF发射体10-(4-(5-苯基-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基)-10H-吩噻嗪接枝到聚咪唑主体的骨架上,通过改变三种不同单体的物质的量比,成功开发了一系列蓝绿光发射的TADF自主体聚合物**P1**~**P4**.这些聚合物的重均分子量(M_w)分别为7358、5530、6273和5806.它们具有较高的热稳定性,均方根粗糙度较小(0.385~0.412 nm),具有平滑均匀的膜层形貌,有利于溶液加工特性.在薄膜状态下,聚合物**P1**~**P4**的PLQY分别为27.5%、27.2%、33.6%和33.7%.它们的溶液加工型非掺杂OLED器件的EQE分别为1.2%、1.1%、4.0%和4.3%.然后,他们课题组^[101]用强受体二苯砜取代噁二唑,并结合不同的侧链,制得另一系列聚合物**P5**~**P8**.它们的 M_w 分别为11347、8370、15980和9205, T_d (367~449 °C)和 T_g (144~173 °C)均有所提升,也展现出良好的溶解性.在甲苯中的RISC过程非常快(高达 $8.6 \times 10^5 s^{-1}$),延迟荧光组分比例高达72%.它们在甲苯中的PLQY在50%~67%之间,薄膜状态下的为39%~74%,甚至高

于对应的TADF小分子.而且聚合物**P8**的 ΔE_{ST} 非常小(0.02 eV),明显小于母体10-(4-(4-(9H-咪唑-9-基)苯基)-磺酰基)苯基)-10H-吩噻嗪(0.08 eV).将这些聚合物应用于溶液加工非掺杂OLED器件,其最大的EQE为2.8%.为了改善电荷传输性能,他们团队^[102]进一步设计了一种由非共轭四苯基硅部分和共轭咪唑单元组成的共聚物主骨架,以确保更高的三重态能级(2.75 eV),通过在侧链中引入TADF单元10,10'-(2-(4-(9H-咪唑-9-基)噻啉-4,6-二基)双(4,1-亚苯基))双(10H-苯噻嗪),合成了一系列绿光TADF聚合物**P9**~**P12**.尽管加入了非共轭烷基链作为悬挂链,但链间和链内的能量转移依然发生在主链和TADF单元之间.随着TADF单位物质的量比的增加,TADF单元通过 π - π 相互作用增强了聚集效应,聚合物在薄膜中的最大发射峰从**P9**的523 nm到**P12**的533 nm,呈现出逐渐红移的趋势.对于它们的溶液加工非掺杂OLED器件,基于**P9**的器件的 EQE_{max} 为5.5%, CE_{max} 为16.8 $cd \cdot A^{-1}$.当TADF单元的含量增加到6%(**P10**)时,器件的性能显著提高, CE_{max} 为21.2 $cd \cdot A^{-1}$, EQE_{max} 为7.0%,**P11**~**P12**器件表现出与**P10**的器件几乎相同的效率,这表明提高TADF单元含量对于器件性能的改善具有积极作用.

由于共聚单体反应活性比的差异,在通过自由基共聚制备TADF聚合物时,很难精确控制TADF单元的含量.TADF聚合物的发展仍存在种类有限、制备复杂和合成重复性低等问题.为了克服这些问题,最近,曹少魁团队^[103]利用后功能化策略将TADF单元PxxTrz和主体单元mCP(图9)引入到预合成的聚咪唑基骨架中,成功制备了一系列自主体TADF聚合物**P13**~**P16**.含有咪唑的主链和含有mCP的侧链作为“封装剂”,拥有运输载流子的作用,并且能够防止TADF单元发光的浓度淬灭.制备的TADF聚合物具有良好的溶解性和较高的热稳定性.由于TADF单元与聚合物主链之间的非共轭键连接,PxxTrz单元可以有效地保持其光物理和电化学性能.同时,空穴输运主链与主体单元可以形成有效封装,隔离发射体,降低浓度猝灭效应.以聚合物**P13**~**P16**为发射体制备结构为ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/PVK:polyTPD(4:1)(35 nm)/**P13**~**P16**(30 nm)/TmPyPB(55 nm)/CsF(10 nm)/Al(100 nm)的溶液加工非掺杂OLED,基于**P15**器件的 EQE_{max} 为15.3%(图10).因此,后功能化策略是设计TADF自主体聚合物的一种有效方法,特别是对于含有多种功能组分的聚合物,也是未来开发高效非掺杂溶液加工器件的一种新的方向.

一般激子复合发生在EML/ETL的界面附近,而基于空穴传输的TADF聚合物通常在此界面处以空穴注入为主,会使OLED器件中电子和空穴注入不平衡,从而导致激子猝灭,电致发光效率低.解决这一问题的方法之一是利用电子传输材料作为主体,降低电子的注入能垒.任忠杰团队^[104]为了考察共聚物中空穴和电子传输间隔层对TADF共聚物性质和器件效率的影响,他们设

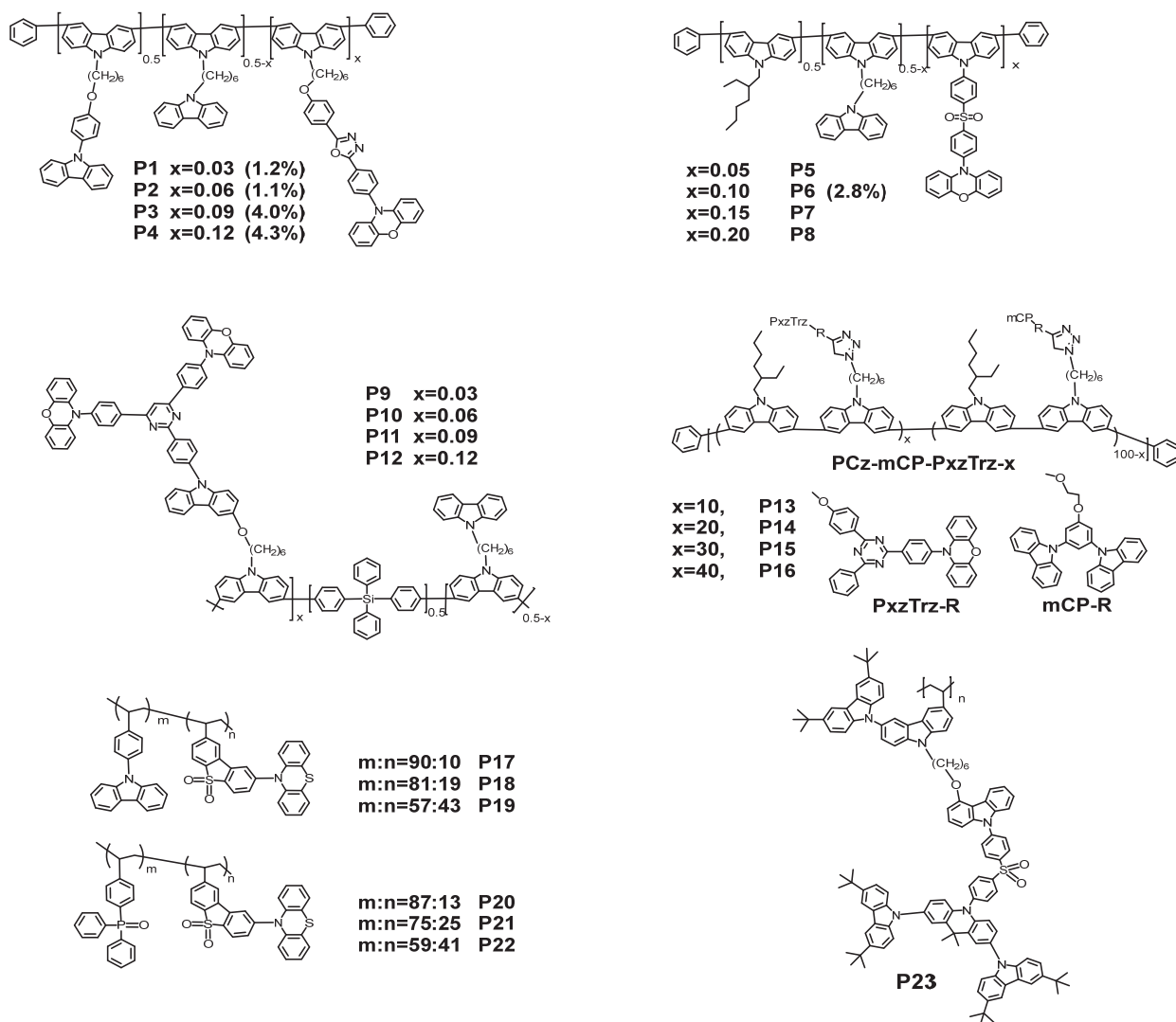


图9 自主体 TADF 聚合物
 Figure 9 Self-host TADF polymers

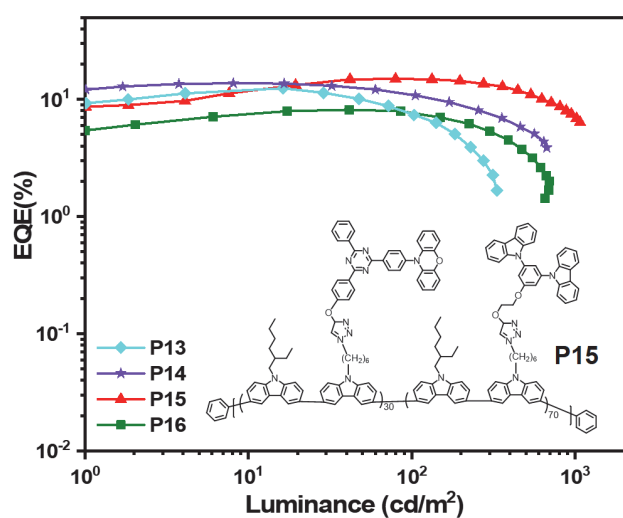


图10 聚合物 P13~P16 非掺杂 OLED 的 EQE-亮度曲线^[103]
 Figure 10 EQE-luminance curve of polymer P13~P16 non-doped OLEDs^[103]

计合成了两个系列的自主体 TADF 聚合物 **P17~P19** 和 **P20~P22**。这些聚合物中 2-(10*H*-吩噻嗪-10-基)-*S,S*-二氧-二苯并噻吩形成了黄绿光的 TADF 发射体, 其中 9-(4-乙烯基苯基)-9*H*-卡唑基和二苯(4-乙烯基苯基)氧化膦主体单元分别用于实现空穴传输和电子传输。这些聚合物都是无定形的, 表现出良好的热稳定性。聚合物 **P17~P19** 和 **P20~P22** 的 ΔE_{ST} 值分别在 0.05~0.07 eV 和 0.09~0.13 eV 范围内, ΔE_{ST} 值随着 TADF 单元含量的增加而降低。聚合物 **P20~P22** 在甲苯中的 PLQY 为 31%~52%, 比聚合物 **P17~P19** 高(18%~25%), k_{RISC} 也均相对较高。基于这些聚合物的溶液加工非掺杂 OLED 器件, 聚合物 **P21** 的黄光器件的 EQE_{max} 为 5.2%, CE 为 16.8 $cd \cdot A^{-1}$ 。而聚合物 **P17~P19** 制备的非掺杂器件性能欠佳, 说明主体单元的选择及其物质的量比与自主体 TADF 聚合物的器件性能密切相关。吡啶可以作为 TADF 单元供体部分, 赋予聚合物 AIE 特性, 从而提高器件性能。

最近,任忠杰团队^[105]设计合成了一种基于乙烯基具有AIE特性的自主体TADF聚合物.他们将TADF发射体与叔丁基修饰的咪唑烷基链主体单元结合,引入聚乙烯主链中,制备出自主体聚合物 **P23**. 缠结的聚合物主链增加了薄膜密度,减少氧气的进入,抑制荧光的浓度猝灭,因此聚合物 **P23** 表现出优异的TADF性能.此外,聚合物 **P23** 具有明显的AIE特性,最大限度地减少了聚集态激子的猝灭,提高了器件效率,其溶液加工型OLED器件的EQE_{max}达9.0%.因此,将主体单元和具有AIE特性TADF发射体引入到聚合物主链是自主体TADF聚合物的另一种设计策略,这为TADF聚合物及其高效非掺杂溶液加工器件的发展提供了新的方向.图11展示了本文讨论的自主体TADF材料的EQE统计情况.

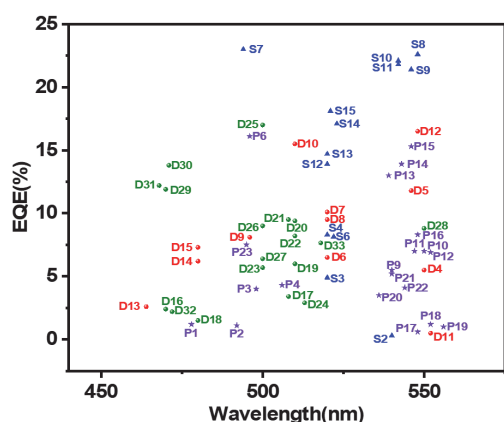


图11 上述OLEDs的EQE随EL发射波长的变化图
Figure 11 EQE versus EL peak wavelength of the above OLEDs

5 总结与展望

综上所述,本文概述了不同类型的自主体TADF分子,包括小分子、共轭和非共轭树枝状大分子以及聚合物.小分子TADF型中引入的主体单元包括mCP、mCBP、CBP等,增强了发射体的电荷传输和平衡能力,有效抑制了发射体薄膜的分子间相互作用和ACQ效应.通常将咪唑等主体单元通过非共轭等连接方式引入到TADF母体分子上形成非共轭树枝状TADF大分子,非共轭树枝状TADF大分子具有本质上的HOMO-LUMO分离电子结构,这种结构可以有效封装发射核,提高电荷传输能力,抑制浓度猝灭效应,提高PLQYs.通过碳氮单键桥连咪唑、吡啶及其衍生物等富电子主体单元形成共轭型TADF树枝状大分子,这种结构具有良好的空穴输送能力、非晶成膜性能、高三重态能量和高载流子迁移率等优点.共轭型TADF树枝状大分子通过调节树枝的共轭长度,可以抑制分子间相互作用,调节分子的 ΔE_{ST} ,进一步降低非掺杂OLED器件的效率滚降.自主体TADF聚合物大多数是基于聚咪唑和乙烯基TADF聚合物,将TADF发色团和具有主体功能的单元结合到聚合物中,主体单元作为主链/侧链基团其高三重态能量

防止反向能量转移,体积庞大基团可以有效防止分子的聚集,改善聚合物分子的PLQY和发射体器件的效率.无论是自主体TADF小分子、树枝状大分子和聚合物,通过本文的数据说明,它们在溶液加工高效非掺杂的OLED器件中是有巨大发展潜力的材料之一.然而,要达到掺杂器件的性能,还需要在自主体OLED方面取得进一步的研究进展.在此背景下,本文的综述将有助于研究人员设计各种性能优越的非掺杂发射体.

目前溶液加工型自主体TADF材料报道的还比较少,离掺杂型TADF-OLED或真空蒸镀型TADF-OLED达到的器件性能仍有一定的差距.非掺杂溶液加工器件仍然面临挑战,想要达到高效稳定可商业化的标准尚需更深一步研究探索.首先,尽管有大量高效的TADF分子被开发出来,但其中只有少数可以用于溶液加工方法,并长时间保持高性能,特别对于蓝色和深蓝发射.此外,几乎所有溶液加工的TADF器件都存在严重的效率滚降问题.一方面,效率的下降也可以归因于空穴和电子的不平衡,这种不平衡可以通过开发新的材料和器件结构来改善,比如具有双极性电荷传输的TADF材料或探索更匹配的电子、空穴传输层.另一方面,效率的下降可以归因于溶液加工方法的内在问题,比如薄膜形态对溶液加工器件至关重要.通过探索正交溶剂或其他方法,可以获得更多的器件结构来提高性能^[99].最后,真空蒸镀工艺能够在制备器件过程中减少有害杂质的污染和氧化等现象,从而提高了器件的稳定性和寿命^[106].此外,还可以更好地控制器件的厚度,从而更好地保护其内部结构,使其具有更高的耐久性和可靠性.相比之下,溶液加工型器件制备过程中往往需要在溶液中加入一定的有机材料,其中可能存在一些杂质或者不纯的成分,这些杂质和不纯物质可能会在器件工作时引起氧化、分解和不稳定等现象,从而降低器件的稳定性和寿命.因此,为了实现溶液加工TADF-OLED的商业化,效率滚降、器件寿命和稳定性是亟待解决的最重要的问题.我们相信,通过将性能优良的材料与改进的制造工艺相结合,稳定高效的溶液加工型自主体TADF-OLED在不久的将来是可以实现的.这有望获得新的突破,并促进自主体TADF有机发光器件的商业化.

作者简介



刘振宇,南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院/材料科学与工程学院2020级研究生,导师为冯全友副教授.主要从事有机发光材料的设计合成及其性能研究.



冯全友, 南京邮电大学化学与生命科学学院副教授、硕士生导师。2005 至 2009 年就读于西南大学化学与化工学院, 获得学士学位。2009 至 2014 年就读于复旦大学先进材料实验室, 获得博士学位(导师:周刚教授、王忠胜教授)。随后加入南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院/材料科学与工程学院。2015 至 2017 年在弗吉尼亚理工大学从事博士后研究(导师:Tong Rong 教授)。目前主要研究方向为有机/聚合物宽带隙半导体材料及其光电子器件。



解令海, 南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院/化学与生命科学学院教授、博士生导师, 国家自然科学基金优秀青年科学基金获得者。2000 年和 2003 年分别获得东北师范大学学士学位和汕头大学硕士学位。2003 至 2006 年就读于复旦大学先进材料研究院, 获得博士学位(导师:黄维院士)。长期从事多功能有机半导体材料的设计合成及其在有机发光、有机激光、有机存储和忆阻器等领域的应用研究。

References

- [1] Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539.
- [2] Feng, Q. Y.; Li, B.; Zuo, Z. Y.; Xie, S. L.; Yu, M. N.; Liu, B.; Wei, Y.; Xie, L. H.; Xia, R. D.; Huang, W. *Chin. J. Polym. Sci.* **2019**, *37*, 11.
- [3] Bian, Y.; Liu, K.; Guo, Y.; Liu, Y. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 848. (in Chinese). (边洋爽, 刘凯, 郭云龙, 刘云圻, 化学学报, **2020**, *78*, 848.)
- [4] Ai, X.; Evans, E. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- [5] Ma, Y.; Zhang, H.; Shen, J.; Che, C. *Synth. Met.* **1998**, *94*, 245.
- [6] Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. *Nature* **2012**, *492*, 234.
- [7] Ai, X.; Evans, E. W.; Dong, S. Z.; Gillett, A. J.; Guo, H. Q.; Chen, Y. X.; Hele, T. J.; Friend, R. H.; Li, F. *Nature* **2018**, *563*, 536.
- [8] Xu, Y.; Xu, P.; Hu, D.; Ma, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 1030.
- [9] Wang, L. D.; Zhao, Z. F.; Zhan, G.; Fang, H. Y.; Yang, H. N.; Huang, T. Y.; Zhang, Y. W.; Jiang, N.; Duan, L.; Liu, Z. W.; Bian, Z. Q.; Lu, Z. H.; Huang, C. H. *Light Sci. Appl.* **2020**, *9*, 157.
- [10] Yao, L.; Yang, B.; Ma, Y. *Sci. China: Chem.* **2014**, *57*, 335.
- [11] Yang, C. *Sci. China: Chem.* **2021**, *64*, 165.
- [12] Wang, Z. Q.; Cai, J. L.; Zhang, M.; Zheng, C. J.; Ji, B. M. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 263 (in Chinese). (王志强, 蔡佳林, 张明, 郑才俊, 吉保明, 化学学报, **2019**, *77*, 263.)
- [13] Kim, K. H.; Kim, J. J. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1705600.
- [14] Adachi, C. *SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap.* **2013**, *44*, 513.
- [15] Yersin, H.; Monkowius, U. *US 200913001703*, **2016**.
- [16] Wang, H.; Xie, L.; Peng, Q.; Meng, L.; Wang, Y.; Yi, Y.; Wang, P. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5198.
- [17] Zhang, Q.; Tsang, D.; Kuwabara, H.; Hatae, Y.; Li, B.; Takahashi, T.; Lee, S. Y.; Yasuda, T.; Adachi, C. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2096.
- [18] Tanaka, H.; Shizu, K.; Nakanotani, H.; Adachi, C. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 15985.
- [19] Zhang, Q.; Kuwabara, H.; Potscavage, W. J.; Huang, S.; Hatae, Y.; Shibata, T.; Adachi, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 18070.
- [20] Cho, Y. J.; Jeon, S. K.; Lee, J. Y. *Adv. Opt. Mater.* **2016**, *4*, 688.
- [21] Liu, J. P.; Chen, L.; Zhao, L.; Tong, C. Y.; Wang, S. M.; Shao, S. Y.; Wang, L. X. *Chin. J. Polym. Sci.* **2023**, *41*, 802.
- [22] Yu, T.; Liu, L.; Xie, Z.; Ma, Y. *Sci. China: Chem.* **2015**, *58*, 907.
- [23] Zhang, Y.; Zhang, D.; Tsuboi, T.; Qiu, Y.; Duan, L. *Sci. China: Chem.* **2019**, *62*, 393.
- [24] Ning, W.; Wang, H.; Gong, S.; Zhong, C.; Yang, C. *Sci. China: Chem.* **2022**, *65*, 1715.
- [25] Ma, Z.; Wan, Y.; Dong, W.; Si, Z.; Duan, Q.; Shao, S. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, *32*, 703.
- [26] Chen, F.; Zhao, L.; Wang, X.; Yang, Q.; Li, W.; Tian, H.; Shao, T.; Wang, L.; Jing, X.; Wang, F. *Sci. China: Chem.* **2021**, *64*, 547.
- [27] 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.
- [28] Chen, Y.; Zhang, D. D.; Zhang, Y. W.; Zeng, X.; Huang, T. Y.; Liu, Z. Y.; Li, G. M.; Duan, L. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2103293.
- [29] Ahn, D. H.; Kim, S. W.; Lee, H.; Ko, I. J.; Karthik, D.; Lee, J. Y.; Kwon, J. H. *Nat. Photonics* **2019**, *13*, 540.
- [30] Zhang, D.; Duan, L.; Li, C.; Li, Y.; Li, H.; Zhang, D.; Qiu, Y. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5050.
- [31] Nakanotani, H.; Higuchi, T.; Furukawa, T.; Masui, K.; Morimoto, K.; Numata, M.; Tanaka, H.; Sagara, Y.; Yasuda, T.; Adachi, C. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4016.
- [32] Lu, T. H.; Huo, Y. P.; Fang, X. M.; Ouyang, X. H. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 2063 (in Chinese). (陆天华, 霍延平, 方小明, 欧阳新华, 有机化学, **2013**, *33*, 2063.)
- [33] Chen, L.; Lv, J.; Wang, S.; Shao, S.; Wang, L. *Adv. Opt. Mater.* **2021**, *9*, 2100752.
- [34] Wang, X.; Hu, J.; Lv, J.; Yang, Q.; Tian, H.; Shao, S.; Wang, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 16585.
- [35] Xu, T.; Xie, G.; Huang, T.; Liu, H.; Cao, X.; Tang, Y.; Yang, C. *Org. Electron.* **2021**, *96*, 106184.
- [36] Tseng, Z. L.; Huang, W. L.; Yeh, T. H.; Xu, Y. X.; Chiang, C. H. *Polymers* **2021**, *13*, 1668.
- [37] Gupta, A. K.; Li, W.; Ruseckas, A.; Lian, C.; Carpenter-Warren, C. L.; Cordes, D. B.; Zysman-Colman, E. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 15459.
- [38] Godumala, M.; Choi, S.; Kim, S. K.; Kim, S. W.; Kwon, J. H.; Cho, M. J.; Choi, D. H. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 10000.
- [39] Zou, Y.; Gong, S.; Xie, G.; Yang, C. *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6*, 1800568.
- [40] Wang, F.; Cao, X.; Mei, L.; Zhang, X.; Hu, J.; Tao, Y. *Chin. J. Chem.* **2018**, *36*, 241.
- [41] Cho, Y. J.; Chin, B. D.; Jeon, S. K.; Lee, J. Y. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 6786.
- [42] Luo, J.; Gong, S.; Gu, Y.; Chen, T.; Li, Y.; Zhong, C.; Xie, G. H.; Yang, C. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2442.
- [43] Albrecht, K.; Matsuoka, K.; Fujita, K.; Yamamoto, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 5677.
- [44] Sun, K. Y.; Liu, D.; Tian, W. W.; Gu, F.; Wang, W. X.; Cai, Z. S.; Jiang, W.; Sun, Y. M. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 11850.
- [45] Ma, F.; Zhao, G.; Zheng, Y.; He, F.; Hasrat, K.; Qi, Z. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *12*, 1179.
- [46] Li, C.; Ren, Z.; Sun, X.; Li, H.; Yan, S. *Macromolecules* **2019**, *52*, 2296.
- [47] Murawski, C.; Leo, K.; Gather, M. C. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6801.
- [48] Kim, M.; Jeon, S. K.; Hwang, S. H.; Lee, S. S.; Yu, E.; Lee, J. Y. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2515.
- [49] Chaskar, A.; Chen, H. F.; Wong, K. T. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3876.
- [50] Godumala, M.; Choi, S.; Cho, M. J.; Choi, D. H. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 2172.
- [51] Shi, Y. Z.; Wu, H.; Wang, K.; Yu, J.; Ou, X. M.; Zhang, X. H. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 3625.
- [52] Ban, X. X.; Chen, F.; Liu, Y.; Pan, J.; Zhu, A. Y.; Jiang, W.; Sun, Y. M. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3054.
- [53] Wang, S.; Zhang, H.; Zhang, B.; Xie, Z.; Wong, W. Y. *Mater. Sci. Eng. R. Rep.* **2020**, *140*, 100547.

- [54] Dong, R.; Li, J.; Liu, D.; Li, D.; Mei, Y.; Ma, M.; Jiang, J. *Adv. Opt. Mater.* **2021**, *9*, 2100970.
- [55] Chatterjee, T.; Wong, K. T. *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7*, 1800565.
- [56] Wang, F.; Tao, Y.; Huang, W. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 9 (in Chinese). (王芳芳, 陶友田, 黄维, 化学学报, **2015**, *73*, 9.)
- [57] Ban, X. X.; Zhu, A. Y.; Zhang, T. L.; Tong, Z. W.; Jiang, W.; Sun, Y. M. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 11834.
- [58] Li, C.; Duan, L.; Zhang, D.; Qiu, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 15154.
- [59] Rizzo, F.; Cucinotta, F. *Isr. J. Chem.* **2018**, *58*, 874.
- [60] Furue, R.; Nishimoto, T.; Park, I. S.; Lee, J.; Yasuda, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 7171.
- [61] Mao, X.; Xie, F.; Wang, X.; Wang, Q.; Qiu, Z.; Elsegood, M. R.; Bai, J.; Feng, X.; Redshaw, C.; Huo, Y.; Hu, J.; Chen, Q. *Chin. J. Chem.* **2021**, *39*, 2154.
- [62] Huang, R.; Yang, Z.; Chen, H.; Liu, H.; Tang, B. Z.; Zhao, Z. *Chin. J. Chem.* **2023**, *41*, 527.
- [63] Xu, S.; Liu, T.; Mu, Y.; Wang, Y. F.; Chi, Z.; Lo, C. C.; Liu, S. W.; Zhang, Y.; Lien, D. A.; Xu, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 874.
- [64] Luo, J. D.; Xie, Z. L.; Lam, J. W.; Cheng, L.; Chen, H. Y.; Qiu, C. F.; Kwok, H. S.; Zhan, X. W.; Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2001**, *18*, 1740.
- [65] Jhulki, S.; Cooper, M. W.; Barlow, S.; Marder, S. R. *Mater. Chem. Front.* **2019**, *3*, 1699.
- [66] Liu, D.; Wei, J. Y.; Tian, W. W.; Jiang, W.; Sun, Y. M.; Zhao, Z.; Tang, B. Z. *Chem. Sci.* **2022**, *11*, 7194.
- [67] Zhou, X.; Xiang, Y.; Ni, F.; Zou, Y.; Chen, Z.; Yin, X.; Xie, G.; Gong, S.; Yang, C. *Dyes Pigm.* **2020**, *176*, 108179.
- [68] Huo, J. N.; Zheng, Y. N.; Zhang, D.; Xu, H. X.; Li, Y. B.; Miao, Y. Q.; Shi, H. P.; Tang, B. Z. *Dyes Pigm.* **2021**, *196*, 109781.
- [69] Zhou, T.; Qian, Y.; Wang, H. J.; Feng, Q. Y.; Xie, L. H.; Huang, W. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 557 (in Chinese). (周涛, 钱越, 王宏伟, 冯全友, 解令海, 黄维, 化学学报, **2021**, *79*, 557.)
- [70] Wu, C.; Wu, Z.; Wang, B.; Li, X.; Zhao, N.; Hu, J.; Ma, D.; Wang, Q. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 32946.
- [71] Kim, H. J.; Kim, S. K.; Godumala, M.; Yoon, J.; Kim, C. Y.; Jeong, J. E.; Woo, H. Y.; Kwon, J. H.; Cho, M. J.; Choi, D. H. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 9475.
- [72] Zhao, Y. D.; Wang, W. G.; Gui, C.; Fang, L.; Zhang, X. L.; Wang, S. J.; Chen, S. M.; Shi, S. P.; Tang, B. Z. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 2873.
- [73] Liu, H.; Zeng, J.; Guo, J.; Nie, H.; Zhao, Z.; Tang, B. Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 9290.
- [74] Leng, P. P.; Sun, S. Q.; Guo, R. D.; Zhang, Q.; Liu, W.; Lv, X. L.; Ye, S. F.; Wang, L. *Org. Electron.* **2020**, *78*, 105602.
- [75] Albrecht, K.; Matsuoka, K.; Fujita, K.; Yamamoto, K. *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2*, 1097.
- [76] Sun, K. Y.; Chu, D.; Cui, Y. D.; Tian, W. W.; Sun, Y. M.; Jiang, W. *Org. Electron.* **2017**, *48*, 389.
- [77] Sun, K. Y.; Sun, Y. M.; Liu, D.; Feng, Y. L.; Zhang, X. H.; Sun, Y. M.; Jiang, W. *Dyes Pigm.* **2017**, *147*, 436.
- [78] Konidena, R. K.; Lee, J. Y. *Chem. Rec.* **2019**, *19*, 1499.
- [79] Sun, K. Y.; Sun, Y. B.; Huang, T. Y.; Luo, J. R.; Jiang, W.; Sun, Y. M. *Org. Electron.* **2017**, *42*, 123.
- [80] Ban, X. X.; Jiang, W.; Lu, T. T.; Jing, X. F.; Tang, Q. F.; Huang, S. L.; Sun, K. Y.; Huang, B.; Lin, B. P.; Sun, Y. M. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 8810.
- [81] Godumala, M.; Choi, S.; Kim, H. J.; Lee, C.; Park, S.; Moon, J. S.; Woo, S. J.; Hyuk, J.; Choi, D. H. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 1160.
- [82] Ban, X. X.; Zhu, A. Y.; Zhang, T. L.; Tong, Z. W.; Jiang, W.; Sun, Y. M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 21900.
- [83] Sun, K. Y.; Sun, Y. M.; Tian, W. W.; Liu, D.; Feng, Y. L.; Sun, Y. M.; Jiang, W. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 43.
- [84] Ban, X. X.; Lin, B. P.; Jiang, W.; Sun, Y. M. *Chem. - Asian J.* **2017**, *12*, 216.
- [85] Ban, X. X.; Jiang, W.; Sun, K. Y.; Lin, B. P.; Sun, Y. M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 7339.
- [86] Li, J.; Liao, X.; Xu, H.; Li, L.; Zhang, J.; Wang, H.; Xu, B. *Dyes Pigm.* **2017**, *140*, 79.
- [87] Albrecht, K.; Matsuoka, K.; Fujita, K.; Yamamoto, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 5677.
- [88] Albrecht, K.; Matsuoka, K.; Yokoyama, D.; Sakai, Y.; Nakayama, A.; Fujita, K.; Yamamoto, K. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 2439.
- [89] Matsuoka, K.; Albrecht, K.; Yamamoto, K.; Fujita, K. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1.
- [90] Matsuoka, K.; Albrecht, K.; Nakayama, A.; Yamamoto, K.; Fujita, K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 33343.
- [91] Li, Y.; Xie, G.; Gong, S.; Wu, K.; Yang, C. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 5441.
- [92] Luo, J. J.; Gong, S. L.; Gu, Y.; Chen, T. H.; Li, Y. F.; Zhong, C.; Xie, G. H.; Yang, C. L. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2442.
- [93] Zhang, Q.; Li, B.; Huang, S.; Nomura, H.; Tanaka, H.; Adachi, C. *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 326.
- [94] Zhang, Q.; Li, J.; Shizu, K.; Huang, S.; Hirata, S.; Miyazaki, H.; Adachi, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14706.
- [95] Wu, S.; Aonuma, M.; Zhang, Q.; Huang, S.; Nakagawa, T.; Kuwabara, K.; Adachi, C. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *2*, 421.
- [96] Wang, J.; Peng, J.; Yao, W.; Jiang, C.; Liu, C.; Zhang, C.; Yao, C. *Org. Electron.* **2017**, *48*, 262.
- [97] Nikolaenko, A. E.; Cass, M.; Bourcet, F.; Mohamad, D.; Roberts, M. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 7236.
- [98] Shao, S.; Ding, J.; Wang, L.; Jing, X.; Wang, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15189.
- [99] Huang, T. Y.; Jiang, W.; Duan, L. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 5577.
- [100] Luo, J.; Xie, G.; Gong, S.; Chen, T.; Yang, C. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2292.
- [101] Xie, G.; Luo, J.; Huang, M.; Chen, T.; Wu, K.; Gong, S.; Yang, C. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1604223.
- [102] Zhou, X.; Huang, M.; Zeng, X.; Chen, T.; Xie, G.; Yin, X.; Yang, C. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 4201.
- [103] Zong, W. S.; Qiu, W. D.; Yuan, P.; Wang, F. F.; Liu, Y. L.; Xu, S. G.; Su, S. J.; Cao, S. K. *Polymer* **2022**, *240*, 124468.
- [104] Li, C.; Wang, Y. K.; Sun, D. M.; Li, H. H.; Sun, X. L.; Ma, D. G.; Ren, Z. J.; Yan, S. K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 5731.
- [105] Li, C. S.; Harrison, A. K.; Liu, Y. C.; Zhao, Z. N.; Dias, F. B.; Zeng, C.; Yan, S. K.; Bryce, M. R.; Ren, Z. J. *Chem. Eng. J.* **2022**, *435*, 134924.
- [106] Kang, J. A.; Lim, J.; Lee, J. Y. *Mater. Chem. Front.* **2021**, *5*, 7259.

(Cheng, F.)