聚集诱导延迟荧光材料及器件研究进展

黄 酬^{†,a} 邱志鹏^{†,a} 高 杨^a 陈文铖^{*,a}
籍少敏^a 霍延平^{*,a,b}

(^a 广东工业大学轻工化工学院 广州 510006)

(^b 广东省分子聚集发光重点实验室(华南理工大学) 广州 510640)

摘要 热活化延迟荧光(TADF)材料无需贵金属参与即可实现单线态和三线态激子的全利用,成为了有机电致发光的研究热点.但是目前大部分 TADF 材料都表现出严重聚集诱导发光猝灭现象,这对其应用和发展不利.聚集诱导延迟荧光材料作为一种新型 TADF 材料,具有独特的聚集诱导荧光增强现象引起科研工作者极大兴趣.基于聚集诱导延迟荧光材料分子设计及其光物理性能和器件研究具有重要意义.将依据不同电子受体单元,对聚集诱导延迟荧光材料的发光原理、设计策略及其有机发光器件的最新进展进行简要综述,并对其发展做出展望.

关键词 聚集诱导发光;热活化延迟荧光;D-A 型分子;有机发光二极管

Research Progress on Aggregation-Induced Delayed Fluorescence in Materials and Devices

Huang, Chou^{†,a} Qiu, Zhipeng^{†,a} Gao, Yang^a Chen, Wen-Cheng^{*,a}
Ji, Shaomin^a Huo, Yanping^{*,a,b}

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

(^b Guangdong Provincial Key Laboratory of Luminescence from Molecular Aggregates (South China University of Technology), Guangzhou 510640)

Abstract Thermally activated delayed fluorescent (TADF) materials can fully harvest both singlet and triplet excitons for light emission, becoming a research hot topic in the field of organic electroluminescence. However, the majority of fluorescent materials often suffers from aggregation-caused quenching, which is unfavorable for their application and development. As a new type of TADF material, aggregation-induced delayed fluorescence (AIDF) material exhibits aggregation-induced fluorescence enhancement, which has drawn great interest of researchers. The molecular design of AIDF materials, its photophysical properties and device research are of great significance. In this review, the recent progress of the donor-acceptor type AIDF materials based on different electron acceptors is summarized. The light-emitting mechanism, design strategy as well as the latest developments of the of AIDF materials and organic light-emitting diodes are elaborated, and their prospects in the future are also forecasted.

Keywords aggregation-induced emission; thermally activated delayed fluorescence; D-A type molecule; organic light-emitting diode

有机电致发光二极管(Organic Light-Emitting Diodes, OLEDs)由于其轻、薄、能耗低、色彩绚丽、响应

快、可柔性化等优点,在平板显示和固态照明领域表现出巨大的应用前景^[1-3].自1987年邓青云博士^[4]利用真

* Corresponding author. E-mail: wencchen@gdut.edu.cn (W.-C. Chen), yphuo@gdut.edu.cn (Y. Huo)

Received January 29, 2021; revised April 6, 2021; published online April 25, 2021.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. U2001222, 21975055, 52003058 and 21975053), the Science and Technology Planning Project of Guangdong Province (No. 2019A050510042), Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation (Nos. 2019B1515120023, 2019B1515120035, 2021A1515010607), the Key Project of Educational Commission of the Open Fund of Guangdong Provincial Key Laboratory of Luminescence from Molecular Aggregates (No. 2019-klma-06).

国家自然科学基金(Nos. U2001222, 21975055, 52003058, 21975053)、广东省科技计划(No. 2019A050510042)、广东省基础与应用基础研究基金(Nos. 2019B1515120023, 2019B1515120035, 2021A1515010607)、广东省分子聚集发光重点实验室开放基金(No. 2019-klma-06)资助项目.

[†] 共同第一作者(These authors contributed equally to this work).

空热蒸镀技术发明了三明治式多层结构的电致发光(electroluminescence, EL)器件, OLED 技术蓬勃发展. 经过多年的研究, 电致发光材料 OLED 领域经历了高速发展, 从第一代传统荧光材料, 第二代贵金属类磷光配合物, 再到如今以热活化延迟荧光(thermally activated delayed fluorescence, TADF)材料为代表的第三代有机发光材料. 一直以来, 更加高效、更低成本、色彩更鲜艳的新型 OLED 材料都是人们追寻的热点.

根据自旋量子统计^[5], 电激发产生的电子/空穴对以 1 : 3 的比例产生单重态和三重态激子. 在闭壳纯有机体系, 单重态激子能迅速退激发出荧光, 三重态激子由于自旋禁阻限制^[6-7]而只能以非辐射跃迁的方式回到基态. 因此, 传统荧光材料只能利用 25% 的单重态激子发光, 75% 的三重态激子以非辐射的方式失活. TADF 材料由于其最低激发单重态(S_1)和最低激发三重态(T_1)存在较小的能级差 ΔE_{ST} , 如图 1 所示. 当 ΔE_{ST} 足够小时, T_1 态激子吸收环境热^[8-10]通过反向系间窜跃(reverse inter-system crossing, RISC), 高效地转换为 S_1 态激子, 再通过辐射跃迁返回基态, 发出延迟荧光. 在一定条件下,

图 1 热活化延迟荧光和磷光的发光机理

Figure 1 TADF/Phosphorescence light-emitting mechanism

其内量子效率(internal quantum efficiency, IQE)几乎达到 100%, 远超传统荧光材料^[11]. 原 S_1 态激子辐射将产生的纳秒级别的瞬时荧光(prompt fluorescence, PF), 而由 T_1 态经 RISC 上转换得到的激子辐射能产生微秒甚至毫秒级别的延迟荧光(delayed fluorescence, DF). 由于光子发射通道一样($S_1 \rightarrow S_0$), 所以二者在发光光谱上完全一致, 热活化延迟荧光寿命比传统荧光高两至三个数量级.

虽然第二代磷光 OLED 采用贵金属发光配合物^[12-13], 在自旋耦合作用下分子内部系间窜跃(inter-system crossing, ISC)得以加强, 也能获得理论上 100% 的 IQE^[14-17], 但贵金属的添加提高了成本^[18-19], 限制了 OLED 的进一步推广和商业化. 因此, TADF 材料已成为有机电致发光领域的研究热点, 众多新型 TADF 分子被相继报道, 推动着 OLED 领域的发展.

然而, TADF 材料也并非完美无缺, 在该领域仍有不少问题亟待解决. 首先, 由于 TADF 分子设计过程中需要小的 ΔE_{ST} 以进行高效的 RISC^[11], 最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)和最低未占据分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)需要充分分离^[14,20], 这将导致跃迁偶极矩减小, 辐射效率下降, 所以 TADF 分子的光致发光量子产率(photoluminescence quantum yield, PLQY)总体并不高. 其次, 由于其本身的共轭结构, 大部分传统 TADF 分子在聚集之后因分子之间的 $\pi-\pi$ 堆积而发生猝灭, 即产生聚集诱导猝灭(aggregation-caused quenching, ACQ)效应^[21-22], 因此需要利用复杂手段和掺杂技术将发光材料分散到主体基质中^[23-24], 以抑制 ACQ 带来的负面影响. 而且, 由于掺杂器件在高亮度下激子浓度过高而带来的单重态-三重态湮灭(singlet-triplet annihilation, STA)、三重态-三重态湮灭(triplet-triplet annihilation, TTA)、三重态-极化子湮灭(Triplet-Polaron Annihilation, TPA)效应依然显著, 电致发光效率随亮度的提升而急剧下降^[25]. 总之, 由于激发态的长寿命, 聚集态下的浓度猝灭和激子湮灭效应, 极大地限制了 TADF 材料的发展应用.

聚集诱导发光(Aggregation-Induced Emission, AIE)概念的提出为解决上述问题提供可行的思路. AIE 最早由唐本忠课题组^[26]在 2001 年提出, 他们在研究 1-甲基-1,2,3,4,5-五苯基噻咯分子时, 发现该分子在稀溶液中发光微弱, 而聚集态发光却显著增强, 并把这种与 ACQ 效应相反的发光现象命名为 AIE. 为研究 AIE 机理, 许多科研工作者提出解释, 例如分子内运动受限(restriction of intramolecular motion, RIM)^[27]、E/Z 异构化^[28]、J-聚集体形成^[29]、分子构象平面化^[30]、激发态分子内质子转移^[31-32]、扭曲的分子内电荷转移^[33]等, 其中

唐本忠团队提出的 RIM 机理被广大同行认可. 该机理认为, 稀溶液状态下分子内运动活跃, 不断进行旋转和振动, 激发态分子主要以非辐射跃迁的方式释放能量, 荧光微弱; 在分子形成聚集态后, 因空间位阻以及分子间的相互作用, 分子运动受限, 包括分子内旋转和分子内振动受限, 非辐射跃迁通道关闭, 激发态分子以辐射跃迁的形式回到基态, 从而发出强烈荧光.

将 AIE 机制引入 TADF 材料中, 不仅能够解决 TADF 器件中浓度猝灭和激子湮灭效应带来的困扰, 还可以简化器件制作流程, 避免使用复杂掺杂技术在商业推广中带来的困扰. 此外, 因为许多具有 AIE 性质的分子在本质上归属于传统荧光分子, 它们只能利用 25% 的单重态激子进行发光, 根据朗伯发光模式以 20%~30% 的光取出效率计算, 它们的最大外量子效率(external quantum efficiency, EQE)也只有 5%~7.5%^[34], 将 TADF 机制引入 AIE 分子中, 也能解决传统 AIE 分子电致发光效率低下的问题.

研究发现, AIE 分子通常具有扭曲的分子结构, 聚集态下分子间 π - π 相互作用减弱, 有利于抑制荧光猝灭和激子湮灭. 同时, 扭曲结构降低了分子之间的电子耦合, 并导致弱的电子云轨道重叠. 由此可见, AIE 分子与 TADF 分子确有共通之处——它们都具有高度扭曲的分子构型^[35], 某些 TADF 分子在本质上也具有 AIE 特性^[4]. 在这种情况下, 若 AIE 分子中存在电子给体(D)和电子受体(A)的单元部分, 其给体 D 上的 HOMO 和受体 A 上的 LUMO 电子云能够有效分离, 从而诱导其产生较小的 ΔE_{ST} 值.

在 AIE 分子的基础上, 通过选取特定的给受体单元, 满足单重态和三线态激发态的能级接近(<0.30 eV)的前提下, 便能使这些分子展现出 AIE 和 TADF 的现象. 这种同时具有 TADF 和 AIE 性质的材料被命名为聚集诱导延迟荧光(Aggregation-Induced Delayed Fluorescence, AIDF)材料. 具有 AIDF 的分子在稀溶液状态下发出微弱荧光或不发射荧光, 其延迟组分可忽略不计; 而在聚集态下(不良溶剂比例升高或者无定形薄膜)发出强烈荧光, 伴随显著的延迟荧光寿命组分. 唐本忠课题组^[27]研究指出, AIDF 现象的产生依赖内部转换(intramolecular charge, IC)的抑制以及反向系间窜跃(RISC)的促进. 具体机理如图 2 所示, 在稀溶液状态时, 分子内的运动导致其激发态能量主要通过 IC 等非辐射跃迁通道散失, 在此情况下 IC 的速率(k_{IC})一般可达到 10^8 到 10^{10} 数量级, 大大超过其自身的荧光辐射速率(k_F), 从而发光微弱. 此外, 由于系间窜越过程(intersystem crossing, ISC)的速率(k_{ISC})同样远远小于 IC 速率, 无法形成有效的 ISC 通道, 致使 RISC 通道同样被抑制, 无法产生延迟荧光. 而

当 AIDF 分子处于聚集态时, 由于空间位阻增大, 分子内运动受到了限制, 致使 IC 的速率大大降低. 此时 k_F 与 k_{IC} 接近, 较之前能够形成有效辐射跃迁过程, 发光较稀溶液状态下大大增强; 与此同时, ISC 与 IC 过程相互竞争, 促使 ISC、RISC 过程的产生, 从而形成延迟荧光.

图 2 聚集诱导热活化延迟荧光机理

Figure 2 Aggregation-induced delayed fluorescence mechanism

目前常用于构筑 AIDF 分子的给体单元主要为给电子能力较强、三线态能级较高的芳胺类基团, 如咔唑、吡啶、苯胺、吩噻嗪及其后修饰基团等. 相比之下, 受体单元可选择范围更广, 不但有二苯甲酮、二苯砜、三嗪、喹啉等作为受体单元构筑的衍生物, 还有基于氰基苯、萘啶、邻碳硼烷等各种新型分子. 本文以受体单元的不同为分类依据, 下文将对各类分子展开介绍.

1 二苯甲酮及其衍生物

二苯甲酮(Benzophenone, BP)的中心是一个吸电子

羰基, 它与两个苯基直接相连, 赋予整个基团吸电子能力, 易于引入具有不同电子给体, 因而被广泛应用于 TADF 分子设计. 且因为两个苯环与羰基以单键连接, 连接供体时更易获得大的扭转角. 该类分子多采用 D-A-D'型设计方案, 在构建扭曲构象获得较小 ΔE_{ST} 的同时保证其拥有 AIE 性能(Scheme 1), 相关性质见表 1.

图式 1 二苯甲酮类 AIDF 分子设计策略

Scheme 1 Molecular design strategy of benzophenone-based AIDF compounds

表 1 二苯甲酮类 AIDF 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})、荧光量子产率(PLQY), 纯膜中荧光寿命(τ_{PF} , τ_{DF})、单重态-三重态能级差(ΔE_{ST})、非掺杂或掺杂器件电致发光波长(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 (PLQY), lifetime in neat film (τ_{PF} , τ_{DF}), singlet-triplet energy gap (ΔE_{ST}) of benzophenone-AIDF, EL peak (λ_{EL}) and maximum EQE, CIE for nondoped or doped devices, respectively

Compd.	λ_{PL}/nm	PLQY/%	τ_{PF}/ns	$\tau_{DF}/\mu s$	$\Delta E_{ST}/eV$	λ_{EL}/nm	EQE/%	CIE	Ref.
1	509/505	8.3/80.2	40.4	2.9	0.08	516/508	14.2/17.9	(0.26, 0.55)/(0.23, 0.51)	[36]
2	582/530	2.2/58.0	23.5	2.1	0.024	548/528	18.4/22.3	(0.40, 0.57)/(0.32, 0.57)	[37]
3	567/538	1.2/45.3	19.1	5.7	0.033	554/528	15.3/22.7	(0.42, 0.55)/(0.33, 0.58)	[37]
4	518/490	18.2/67.4	21.9	5.5	0.016	502/542	15/19.1	(0.23, 0.49)/(0.37, 0.57)	[37]
5	550/524	0.8/22.0	53.5	0.94	0.08	549/—	5.9/15.9	(0.41, 0.54)/(0.37, 0.53)	[38]
6	543/520	1.9/24.2	40.8	0.91	0.09	541/—	6/15.4	(0.38, 0.55)/(0.34, 0.53)	[38]
7	535/518	—	34.2	8.1	0.1	522/522	8.15/19.67	(0.28, 0.59)/(0.26, 0.56)	[39]
8	595/548	2.6/45.4	30.2	1.4	—	560/—	13.3/18.6	(0.44, 0.54)/(0.40, 0.57)	[27]
9	596/550	2.8/48.7	27.9	1.1	—	560/—	14.3/19	(0.46, 0.53)/(0.40, 0.56)	[27]
10	596/551	1.8/45.5	27.5	1.1	—	560/—	12.3/19.4	(0.46, 0.53)/(0.42, 0.56)	[27]
11	474/480	—/38.6	6.8	1.6	0.18	494/489	4.4/7.1	(0.21, 0.42)/(0.18, 0.39)	[40]
12	533/527	—/60.5	17.8	2.4	0.17	555/540	8.2/13.6	(0.41, 0.55)/(0.36, 0.59)	[40]
13	508/498	—/78.0	13	1870	0.4	534/520	3.8/18.8	(0.35, 0.56)/(0.30, 0.53)	[41]
14	563/535	—/65.0	18.4	2.3	0.07	580/550	7.5/16.6	(0.49, 0.49)/—	[41]
15	—/518	23.5/72.1	22.1	4.9	0.06	528/560	20.1/26.8	(0.32, 0.58)/(0.48, 0.52)	[42]
16	576/530	3.9/69.0	22.4	2.6	0.024	548/—	22.6/—	(0.39, 0.57)/—	[45]
17	575/532	3.0/71.6	21.1	2.4	0.02	546/—	21.4/—	(0.39, 0.57)/—	[45]
18	575/529	3.1/66.0	23.7	2.3	0.024	542/—	22.1/—	(0.39, 0.57)/—	[45]
19	574/530	2.8/71.2	23	2.4	0.016	542/—	21.8/—	(0.38, 0.57)/—	[45]
20	568/530	2.2/66.5	412.8	1.58	0.021	538, 544/—	17.3、16.3/—	(0.39, 0.57)、(0.37, 0.57)/—	[46]
21	569/533	2.7/67.9	388.9	1.68	0.013	542, 540/—	16.1、16.5/—	(0.38, 0.57)、(0.37, 0.58)/—	[46]
22	404、430/—	—/30.4	—	2.4	0.262	460, 600/—	0.7/—	—	[47]
23	476/—	—/45.2	—	4	0.264	460, 600/—	1.6/—	—	[47]
24	624/574	3.3/30.2	21.4	0.8	0.045	570/545	7.04/15.77	(0.42, 0.55)/(0.31, 0.57)	[48]
25	637/586	1.2/20.5	22.3	0.7	0.078	576/548	6.9/11.7	(0.51, 0.48)/(0.42, 0.57)	[48]
26	560/520	8.8/15.2	24.8	1.7	0.27	528/513	2.58/5.05	(0.39, 0.54)/(0.28, 0.57)	[48]
27	600/580	0.51/31.48	10.4	0.79	0.03	592/550	4.94/13.31	(0.54, 0.45)/(0.45, 0.53)	[49]
28	610/589	1.14/32.32	10.2	0.52	0.02	606/562	3.71/13.75	(0.57, 0.42)/(0.44, 0.53)	[49]
29	582/547	4.1/38.3	22.9	1.2	0.02	505/499	9.02/10.03	(0.27, 0.50)/(0.24, 0.48)	[50]
30	525/510	11.7/59.5	25.7	2.9	0.04	568/524	7.73/12.13	(0.45, 0.52)/(0.34, 0.56)	[50]
31	501/510	14.0/51.0	14.2	0.79	0.06	530/—	6.4/—	—	[51]
32	498/512	15.2/44.0	14.9	0.54	0.09	530/—	9.8/—	—	[51]
33	—/480	2.3/39.8	25.4	1.7	0.1	482/—	2.9/—	(0.19, 0.30)/—	[52]
34	—/490	1.6/55.7	23.7	1.5	0.07	494/—	3.7/—	(0.24, 0.41)/—	[52]
35	—/528	0.8/58.6	24.3	1.6	0.05	529/—	4.3/—	(0.36, 0.56)/—	[52]
36	—/475	2.4/46.6	13.3	1.1	0.07	486/—	4.8/—	(0.22, 0.31)/—	[52]
37	—/487	1.9/64.8	11.7	0.9	0.06	502/—	8.2/—	(0.27, 0.46)/—	[52]
38	—/525	1.1/66.5	12.5	0.8	0.04	535/—	12.1/—	(0.38, 0.56)/—	[52]

2017 年, 赵祖金课题组^[36]通过将二苯并噻吩(dibenzothiophene, DBT)和 9,9-二甲基-9,10-二氢吡啶(9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine, DMAC)连接到苯甲酰基(benzoyl, BZ)上构建了不对称 D-A-D'分子 **1**. 不对称的 D-A-D'结构由于其双给体的存在, 可通过引入不同的给体, 从而调控材料的光学性质、能级、载流子输运以及分子间距离和相互作用. 采用平面二苯并噻吩(DBT)作为固定给体, 提高了材料的电荷输运能力. DMAC 也具有好的给电性和空穴输运能力, 能够促进 HOMO 和 LUMO 与 BZ 受体的分离. 得益于合理的分子设计, HOMO 和 LUMO 的重叠程度被有效控制, 该分子在纯膜中的 ΔE_{ST} 仅为 0.08 eV. 它在四氢呋喃(THF)溶液中发光微弱, PLQY 仅有 8.3%, 但在纯膜中却能发出强绿光, PLQY 高达 80.2%, 较掺杂薄膜更高, 且纯膜中表现出明显的延迟寿命(2.9 μ s), 表现出 TADF 性能. 结构为 ITO/TAPC (25 nm)/EML (35 nm)/TmPyPB (55 nm)/LiF (1 nm)/Al 的非掺杂器件, 最大电流效率(Maximum current efficiency, CE)和最大功率(Maximum power efficiency, PE)效率分别为 43.3 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 和 35.7 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$, EQE 为 14.2%, 并在 1000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 下表现出极低的效率滚降, 仅为 0.46%. 这是当时效率滚降最低的非掺杂的 TADF-OLED 之一, 证明将 AIE 和 TADF 优点的结合是一种可行的分子设计策略, 用于探索高效稳定、无需掺杂的 OLED 理想发光材料.

同年, 为进一步探索 AIE-TADF 结合的可行性及优势, 赵祖金课题组^[37]利用 BP 作受体, 在分子 **1** 的基础上, 将固定给体 DBT 换为给电子能力更加匹配和平面性更好的 9-苯基-9-氢咔唑(9-Phenyl-9H-carbazole, Ph-Cz), 选取吩噻嗪(phenoxazine, PXZ)、吩噻嗪(phenothiazine, PTZ)和 DMAC 分别作供体, 设计了分子 **2**、**3**、**4**. 由于 Ph-Cz 和苯酰基之间更大的二面角, 分子 **2**、**3** 的 HOMO 和 LUMO 分离程度较分子 **1** 的大, 它们的 ΔE_{ST} 低至 0.024、0.033、0.016 eV. 上述分子在 THF 溶液中的 PLQY 分别为 2.2%、1.2%、18.2%, 在纯膜中则分别提升至 58.0%、45.3%、67.4%, 具有明显的延迟寿命(分别为 2.1、5.7、5.5 μ s), 表现出典型的 AIDF 现象. 以 **2** 为发射层的非掺杂器件表现出优良的 EL 性能, 最大外部量子效率、电流效率和功率效率分别为 18.4%、59.1 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$, 65.7 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$, 在 1000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的效率滚降仅为

1.2%, 这是当时器件效率滚降最低的非掺杂 OLED. 基于上述分子非掺杂器件性能的优异表现, 作者在此明确提出 AIDF 的概念.

2018 年, 王利祥等^[38]利用 Triazatruxene (TAT)构建了 **5** 和 **6**, TAT 是由 3 个咔唑单元组成的大刚性芳香苯环, 具有对称平面 π 延伸共轭结构, 是一个强给体单元. 两个分子同时具有 TADF、AIE、力致发光变色(Mechanochromic luminescence, MCL)的特性. 相似的扭曲构型以及能级分布使两个分子表现出类似的 TADF 现象, 两个分子的 ΔE_{ST} 分别为 0.08、0.09 eV, 在纯膜中的荧光量子产率为 22.0%、24.2%, 延迟寿命为 0.94、0.91 μ s. 由于己基和苯基的差别, 两者表现出不同的 AIE 和 MCL 现象. 分子 **5** 以随机的方式聚集成团, 形成具有小的分子间阻力和较高分子重组能的无定形松散状态, 导致了发射红移, 而苯基取代的分子 **6** 则由于庞大的苯基取代增加了空间位阻, 减少了分子间相互作用, 降低了堆积效率, 更倾向于随机聚集, 仅导致发光亮度增强, 没有改变发射波长. 以 ITO/PEDOT:PSS (25 nm)/**5** 或 **6** (25 nm)/TmPyPB (55 nm)/LiF (1 nm)/Al (150 nm)为结构制备了非掺杂 OLED, 其中以 **6** 为发射层的器件表现出更好的 EL 性能, CE、PE 和 EQE 分别为 18.9 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$, 19.21 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 6.0%, 在亮度为 1000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 下也有 5.8% 的 EQE, 效率滚降为 3.3%.

随后, 施和平课题组^[39]以咔唑(Cz)为骨架, BP 作受体, DMAC 作供体设计了 AIDF 分子 **7**, 由于 DMAC 的给电子能力较 PXZ 弱, HOMO 和 LUMO 电子云分布仍存在部分重叠, 延迟寿命较上述分子长(8.1 μ s). 以 ITO/HATCN (20 nm)/TAPC (30 nm)/EML (25 nm)/TmPyPB (40 nm)/LiF (1 nm)/Al 为结构的非掺杂器件有着 26.88

$\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$, $15.63 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 以及 8.15% 的 EQE. 掺杂器件 ITO/HATCN (20 nm)/TAPC (30 nm)/EML ($w=20\%$): CBP (25 nm)/TmPyPB (40 nm)/LiF (1 nm)/Al 同样显示出良好 EL 性能, CE、PE 和 EQE 分别为 $61.83 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$, $40.45 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 19.67%.

AIDF 材料在非掺杂 OLED 应用领域已展现出独特的优势, 但其机制还有待深入研究. 2019 年, 赵祖金课题组^[27]通过 Bz、PTZ 以及茚的衍生物设计了 **8~10**, 以解释 AIDF 产生的机制. 通过溶液和纯膜中光物理参数的比较, 作者指出, AIDF 的产生归因于聚集态下 IC 的抑制和 ISC 的促进, 其实质则是聚集态下分子内运动受限和分子结构的刚性所致. 且作者还发现分子 **8** 表现出反“卡莎”(Kasha's rule)规则行为. 卡莎规则指出, 多重态分子的激发态电子仅能由最低激发态发射, 而分子 **8** 的有效发射并不源于 S_1 , 而是来自于更高的能级, 例如 S_2 . 三个分子的固态 PLQY 分别为 45.4%、48.7%、45.5%, 延迟寿命为 1.4、1.1、1.1 μs . 非掺杂器件结构为 ITO/TAPC (25 nm)/EML (35 nm)/TmPyPB (55 nm)/LiF (1 nm)/Al, 三种器件都具有良好的 EL 性能, 尤以 **9** 为最佳, 最大 EQE 为 14.3%.

祁争健课题组^[40]以三苯胺为给体, BP 衍生物为受体, 设计了 **11** 和 **12**, 它们同时具有分子内化学键电荷转移(through-bond charge transfer, TBCT)与空间电荷转移(through-space charge transfer, TSCT)双属性. 与 TBCT 不同的是, TSCT 通过供体和受体单元之间的 π - π 空间相互作用发生电荷转移. 一方面, TSCT 增强了 CT 过程, 使 HOMO 和 LUMO 分离从而减小 ΔE_{ST} ; 另一

方面, TBCT 促使 HOMO 和 LUMO 在桥联基团重叠, 得益于给受体间 p-p 轨道的重叠, 使 LUMO 电子云部分迁移至给体, 从而促进辐射跃迁的产生, 有利于获得高的激子利用率. 两个分子的 ΔE_{ST} 分别为 0.18 和 0.17 eV. **12** 由于拥有两个受体单元, 不仅增强了分子内 D-A 的相互作用, 也因为较高程度的构型扭曲而减弱了分子间的相互作用, 从而获得更高的 PLQY (60.5%). 相比之下, **11** 的 PLQY 为 38.6%. 非掺杂器件结构为 ITO/HATCN (5 nm)/TAPC (30 nm)/EML (35 nm)/TmPyPB (40 nm)/LiF (1

nm)/Al (100 nm), 基于 **12** 的器件获得最好的 EL 性能, 最大 CE、PE 和 EQE 分别为 $25.6 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$, $15.2 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 以及 8.2%. 这种基于 AIDF 的策略为开发新型高效的 TADF 材料制造非掺杂 OLED 提供了可能.

杨楚罗课题组^[41]利用一个新的受体 5,6-二氢吡咯并 [2,1-*a*] 异喹啉-1,3-二苯甲酮设计了 **13** 和 **14**. **14** 具有小的 ΔE_{ST} (0.06 eV), 确保了高效的 TADF 过程, 延迟寿命 2.3 μs . 相比之下, **13** 的 ΔE_{ST} 较大 (0.33 eV), 延迟寿命高达 1.87 ms. 此外, **13** 因为 DMAC 给体部分的非紧密堆积模式以及 π - π 相互作用, 使其容易在外加力作用下无序排列, 是表现出多色 MCL 现象的内在原因, 而 PTZ 较为刚性的结构使其分子间相互作用较少, 从而形态转变较难发生. 掺杂器件结构为 ITO/TAPC (30 nm)/TCTA (5 nm)/CBP:EML ($w=9\%$, 15 nm)/TmPyPB (65 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm), 基于 **13** 的器件显示出更好的 EL 性能, 最大 EQE 为 18.8%. 非掺杂 OLED 中, 得益于较小的 ΔE_{ST} , 基于 **14** 的器件获得了 7.5% 的最大 EQE.

赵祖金课题组^[42]利用 DMAC 作供体, Bz 作受体设计了分子 **15**. 其 ΔE_{ST} 为 0.059 eV, 在纯膜中的 PLQY 为 72.1%, 延迟寿命为 4.9 μs . 由于引入了大体积的螺二苊结构, 聚集后分子间相互作用被抑制, 进而减弱 TTA、TPA 等影响, 有利于获得更高的 EQE. 非掺杂器件结构为 ITO/HATCN (5 nm)/NPB (30 nm)/mCP (10 nm)/SBF-BP-DMAC (30 nm)/TPBi (50 nm)/LiF (1 nm)/Al (120 nm), 最大 CE、PE、EQE 分别为 $67.2 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$, $65.9 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 以及 20.1%. 基于该分子的掺杂器件获得 26.8% 的 EQE. 同时, 由于该分子具有双极传输能力, 将其作为主体材料制备的器件收获了 21.0% 的 EQE.

由于高电流密度引起高激子浓度, 掺杂技术常常伴随着双分子猝灭过程, 导致掺杂 OLED 的效率急剧下降^[43-44]. 赵祖金课题组^[45]提出一种新型的 AIDF 分子设计, 将主体材料片段接枝到 AIDF 体系中, 以抑制荧光分子的浓度猝灭, 为上述问题提供了可行的解决思路. 为了验证该猜想, 他们以吩噻嗪苯酰基为固定单元, 分别与不同主体材料如 CBP (4,4'-bis(carbazol-9-yl)biphenyl) 和 mCBP (1,3-bis(carbazol-9-yl)benzene) 等分子结合, 合成了一系列新型荧光分子 **16**~**19**. 根据理论计算, 四个分子前线轨道分布充分分离, 即 HOMO 主要集中在 PXZ 上, 而 LUMO 则位于苯甲酰和部分咔唑上. 外周咔唑和苯基对 HOMO 和 LUMO 几乎没有贡献. 在 THF 溶液中它们表现出弱的荧光 (PLQY 2.8%~3.9%), 延迟荧光可忽略不计; 但在纯膜中显示强荧光, 高的 PLQY (66%~71.6%) 以及足够小的 ΔE_{ST} (0.016~0.024 eV), 伴随着微秒级的延迟荧光寿命 (2.3~2.6 μs), 证实了 AIDF 性质. 以四种材料为发光层 (EML) 制备的非掺杂 OLED, 结构为 ITO/TAPC (25 nm)/EML (35 nm)/TmPyPB (55 nm)/LiF (1 nm)/Al, 都表现出了出色的 EL 效率, 成为了当时最高效的非掺杂 OLED. 以 **16** 为例, 它的最大亮度达 $95577 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$, EQE、CE、PE 分别为 22.6%, $72.9 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$, $81.8 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$, 在 $5000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的亮度下效率滚降仅为 11.4%. 四种器件还收获了将近 100% 的激子, 进一步的研究分析表明, 接枝主体材料基团后, 载流子的注入、传输和复合能力大大提升, 证实该策略可靠. 此外, 高度扭曲的分子几何结构不仅抑制了聚集引起的发射猝灭, 而且阻止了位于中心接受电子的苯甲

酰部分的激子短程 Dexter 能量转移,从而提高了器件的发光效率和高亮度下的稳定性。

以上文献证明双极性载流子传输材料与 AIDF 部分相结合是一种可行的策略,2020 年,赵祖金课题组^[46]利用 Bz 作受体,PXZ 作给体,将二者接枝到双极性载流子传输材料上,设计了 **20** 和 **21**。其 ΔE_{ST} 分别为 0.021 和 0.013 eV,纯膜中的 PLQY 分别为 66.5% 和 67.9%,具有明显的延迟寿命,分别为 1.58 和 1.68 μs 。非掺杂器件结构为 ITO/HATCN (5 nm)/TAPC (30 nm)/TCTA (5 nm)/EML (20 nm)/TmPyPB (50 nm)/LiF (1 nm)/Al, 基于 **20** 的器件获得最好的 EL 性能,最大 CE、PE 和 EQE 分别为 $57.6 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$, $49.7 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 17.3%。在不同的电压下,在 EL 光谱中没有观察到载流子传输材料片段(35DCZPP 和 26DCZPP)的发射,说明其光谱十分稳定。且因为引入了双极性载流子传输基团,两个器件都显示出极高的效率稳定性,基于 **20** 的器件在 1000、5000、10000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的亮度下表现出的效率滚降分别为 0.6%, 7.5%, 16.2%。这些结果进一步验证了组合 AIDF 基团与双极载流子传输基团的分子设计策略的可行性。

最近,本课题组^[47]设计合成了两个具有双重发射

的 AIE 分子 **22** 和 **23**, 分子内 TADF 和分子间 TADF/室温磷光(room-temperature phosphorescence, RTP)同时出现,显示出双发射带的白光发射,在制造高显色指数的白光 OLED 上显示出巨大潜力。在纯 THF 溶液中,分子 **22** 在 404 和 430 nm 处显示双峰,**23** 在 476 nm 处观察到红移的无精细振动峰,且两个分子都在溶液中表现出典型的溶剂化发光变色效应,表明其具有 ICT 性质。在 THF 和水的混合溶液中,当含水量体积分数小于 50% 时,两个分子的 PL 强度在减弱的同时发生了红移,这是典型的 TICT,但当含水量超过 50% 后,两个分子表现出 AIE 性质,PL 强度大大增强。在瞬态 PL 光谱的测量中,两个分子的磷光寿命随着温度的升高而降低,而 **23** 有着延迟荧光,其比例随温度的升高而增加。**22**、**23** 的 ΔE_{ST} 分别为 0.262、0.264 eV, 固态 PLQY 为 30.4%、45.2%, 延迟寿命为 2.4、4.0 μs 。非掺杂器件结构为 ITO/TAPC (30 nm)/mCP (10 nm)/EML (25 nm)/3TPYMB (45 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm), 两种器件都在 460 和 600 nm 处显示双 EL 发射峰,基于 **22** 和 **23** 的器件发出的白光分别有 88.80 和 89.05 的高显色指数。

我们课题组^[48]也利用自主研发的新型含氮杂环的二芳基酮受体设计了三个分子 **24**~**26**, 扭曲的构象使其具有较低的 ΔE_{ST} , 分别为 0.045、0.078 和 0.27 eV。在纯 THF 溶液中,三个分子荧光微弱,PLQY 也较低,分别为 3.2%, 1.2% 和 8.8%, 表现出纳秒级的荧光寿命,观察不到延迟荧光。而在纯膜中,荧光强度显著增强,延迟寿命明显增加(分别为 0.8、0.7 和 1.7 μs), 固态 PLQY 提升较大(分别为 55.8%、38.2%、13.5%), 表现出 AIDF 性质。非掺杂器件结构为 ITO/HATCN (5 nm)/TAPC (25 nm)/TCTA (5 nm)/EML (35 nm)/TmPyPB (55 nm)/LiF (1 nm)/Al, 基于 **24** 的器件获得最好的 EL 性能,分别为 $19.86 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$, $17.35 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 7.04% 的 EQE, 在 1000 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 下的效率滚降仅为 2.3%, 效率稳定性高。

为进一步探索该二芳基酮受体体系, 在 **24** 的基础上通过在受体不同位置引入氰基的策略设计了分子 **27** 和 **28**, 以研究分子结构与性质的关系^[49]. 两个分子 ΔE_{ST} 分别为 0.03 和 0.02 eV, 在 THF 溶液中测得 PLQY 分别为 0.51% 和 1.14%, 而在纯膜中 PLQY 分别为 31.48% 和 32.32%, 延迟寿命为 0.79 和 0.52 μs . 氰基的引入增强了二芳基酮受体的吸电子能力, LUMO 进一步降低并均匀分散于受体部分, 分子共轭程度增加, 发光红移, 在聚集态时 **27**、**28** 显示出 580 和 589 nm (**24** 为 544 nm) 的红光发射. 氰基的引入也使分子内部 CT 过程增强, 一定程度上抑制了 TTA, 器件效率能保持相对稳定. 对比上述三个分子, 我们发现氰基的引入能加强 S_1 和 T_1 轨道的耦合, 提高 RISC 速率, 一定程度上缩短了延迟寿命, 这对于 TADF 器件的制造是有利的. 非掺杂器件结构为 ITO/TAPC (25 nm)/emitter (35 nm)/TmPyPB (55 nm)/LiF (1 nm)/Al, 基于 **27** 和 **28** 的器件获得更好的 EL 性能, 最大 CE、PE、EQE 分别为 $7.15 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$, $2.20 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$, 4.94%.

基于真空蒸镀的 AIDF-OLED 取得很大进展, 但是基于溶液加工型 AIDF-OLED 仍然处于空白. 为探究 AIDF 分子在溶液加工 OLED 上的应用, 2019 年, 赵祖金课题组^[50]通过将 Bz 接入由长链烷基取代的 Cz 中设计一个新的受体, 以便提高它们在溶液处理过程中的成膜能

力. 基于该受体的两个长链烷基 AIDF 小分子 **29** 和 **30** 由于给体和苯环近乎垂直的二面角表现出高度扭曲构象, ΔE_{ST} 分别低至 0.02 和 0.04 eV. 纯膜中的 PLQY 分别为 38.3%、59.5%, 延迟寿命为 1.2、2.9 μs . 以 ITO/PEDOT:PSS (50 nm)/PVK (30 nm)/EML/TmPyPB (40 nm)/LiF (1 nm)/Al 为结构制备出系列器件. 基于 **29** 和 **30** 的非掺杂 OLED 表现出小的效率滚降(在 $5000 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-2}$ 下的效率下降为 2.8%~9.6%). 在掺杂器件中, 基于以 **29** ($w=10\%$):CBP 组成的 EML (50 nm) 获得了最好的 EL 性能, 最大 CE、PE 和 EQE 分别为 $37.62 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$, $17.76 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 12.13%. 这对溶液加工 OLED 而言是一个明显的进步, 因为高电压下的高激子浓度往往会通过双分子猝灭过程(TTA、STA 等)引起激子湮没. 这些过程通常涉及分子之间的短程 Dexter 能量转移(DET). 在这种情况下, 通过延长激子之间的距离, 可以有效地减少高浓度的激子湮灭. 对于分子 **29** 和 **30**, 其激子主要位于中心羰基单元上, 因为它的能级较低. 这两种化合物都是高度扭曲的, 在聚合状态下采用松散的堆积方式, 可以防止激子相互靠近, 从而大大降低了激子湮灭带来的效率滚降.

同年, 为了探究溶液加工 AIDF-OLED 器件, 王利祥课题组^[51]设计了两个荧光分子 **31** 和 **32**, 由于大平面刚性的给体 TAT 和受体 BP 之间高度扭曲的构型以及大的二面角, 有利于 HOMO 和 LUMO 的分离, 两者都具有小的 ΔE_{ST} (分别为 0.06、0.09 eV), 并在纯膜中表现出高的 PLQY(分别为 51%、44%), 得益于额外的芳酮单元的加入, 分子 **32** 具有更短的延迟寿命(0.54 μs), 有利于抑制 STA 和 TTA 的猝灭过程. 非掺杂器件结构为 ITO/PEDOT:PSS (25 nm)/EML (25 nm)/TmPyPB (55 nm)/LiF (1 nm)/Al, 基于 **32** 的器件获得了更好的 EL 性能, 分别为 $20.9 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$, $21.8 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 以及 9.8% 的 EQE, 在 $2000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 下效率滚降仅为 2%. 作者认为这是由于引入更多的 BP 受体单元而改善了电子与空穴的传输速率, 导

致 EML 中的载流子传输更加平衡, 电子与空穴的复合率提高, 从而提高了器件的 EQE 与稳定性。

2020 年, 祁争健课题组^[52]利用 BP、DMAC、9,9-二苯基-9,10-二氢吡啶、PXZ 以及三苯胺设计合成了一系列树状与非树状的新型荧光分子(分子 33~38)。以三苯胺为中心, 引入近似正交的三元结构的树状分子拥有更扭曲的构型, ΔE_{ST} 更小(0.04~0.07 eV), 能进行更有效的 RISC。此外, 树枝状大分子的对称几何结构通过增加多个跃迁通道的跃迁积分, 有利于增大辐射跃迁速率常数。且由于聚集态下分子间 π - π 相互作用得到抑制, 它们的固态 PLQY 值更高, 36、37、38 的 PLQY 分别为 46.1%、64.8%、66.5%。六个分子都具有较长的延迟荧光, 在 0.8~1.7 μ s 之间, 但树状分子 RISC 速率与辐射跃迁速率都高于非树状分子, 表现出更快的 TADF 过程。非掺杂器件结构为 ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/EML (40 nm)/TPBi (30 nm)/Cs₂CO₃ (2 nm)/Al (100 nm), 基于 35 的器件获得最好的 EL 性能, 最大 CE、PE、EQE 分别为 13.0 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 、7.0 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 4.3%。以树状分子制造的器件具有更高的 EL 性能, 基于 38 的器件最大 CE、PE、EQE 分别为 37.2 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 、14.6 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 12.1%。值得一提的是, 由于树状分子中引入了支链烷基而增强它们的溶解性, 可以旋涂形成高质量且无针孔的均匀薄膜, 这些分子在溶液加工制备大面积 OLED 上显示出巨大潜力。

2 二苯砜及其衍生物

二苯甲酮类分子由于结构调控上的简易快捷而受到广泛关注, 且由于引入 AIE 而克服了因系间跃迁速率大于荧光速率而导致的荧光量子产率较低^[53]的缺点, 但其形成的 D-A-D' 型分子扭转角并不大, 可能会在一

定程度上限制 HOMO、LUMO 的分离和获得小的 ΔE_{ST} , 从而抑制 AIDE。不同于二苯甲酮, 二苯砜基团的中心是一个磺酰基, 基团中的两个 O 原子赋予它较强的吸电子能力(Scheme 2)。同时, 因其具有四面体的几何构型, 将不同给体连接上苯环, 形成的给受体间的扭转角将更大, 在一定程度上中断了两端的 π - π 共轭, 抑制激子猝灭, 因此在 AIDE 分子设计上也颇受关注。基于二苯砜及其衍生物的相关性质见表 2。

图式 2 二苯砜类 AIDE 分子设计策略

Scheme 2 Molecular design strategy of diphenylsulfone-based AIDE compounds

表 2 二苯砜类 AIDF 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})、荧光量子产率(PLQY), 纯膜中荧光寿命(τ_{PF} , τ_{DF})、单重态-三重态能级差(ΔE_{ST}), 非掺杂或掺杂器件的电致发光波长(λ_{EL})、最大外量子效率(EQE)以及 CIE 色坐标

Table 2 PL peak (λ_{PL}) in solution or dispersed in a host film or in neat film, photoluminescence quantum yield (PLQY), lifetime in neat film (τ_{PF} , τ_{DF}), singlet-triplet energy gap (ΔE_{ST}) of diphenylsulfone-AIDF, EL peak (λ_{EL}) and maximum EQE, CIE for nondoped or doped devices, respectively

Compd.	$\lambda_{\text{PL}}/\text{nm}$	PLQY/%	$\tau_{\text{PF}}/\text{ns}$	$\tau_{\text{DF}}/\mu\text{s}$	$\Delta E_{\text{ST}}/\text{eV}$	$\lambda_{\text{EL}}/\text{nm}$	EQE/%	CIE	Ref.
39	—/547	9.9/10.4	—	—	0.09	—	—/1.1	—/(0.46, 0.43)	[54]
40	—/542	16.1/23.5	—	—	0.06	—	—/4.5	—/(0.45, 0.40)	[54]
41	—/535	15.9/19.5	—	—	0.04	—	—/10.4	—/(0.37, 0.38)	[54]
42	537/523	0.8/1.0	—	—	0.14	—	—/14	—/(0.35, 0.58)	[55]
43	566/530	25/55	—	—	0.18	—/532	—/15.4	—/(0.40, 0.54)	[55]
44	556/522	16/69	—	—	0.03	—/540	—/16.3	—/(0.37, 0.55)	[55]
45	486/512	68.8/61.5	16.1	2.49	0.02	504/500	16.4/16.3	(0.27, 0.50)/ (0.24, 0.44)	[56]
46	—/520	0.9/91.9	4.4	19.1	0.32	524/—	28.7/—	—	[57]
47	—/530	—/97.3	6.3	62.2	0.25	518/—	20.7/—	—	[57]
48	516/502	0.5/59	—	3.2	0.02	—/504	—/13	—/(0.23, 0.43)	[58]
49	505/499	0.41/65	—	3.8	0.03	—/498	—/12.8	—/(0.20, 0.39)	[58]
50	464/476	0.53/77	—	5.4	0.09	—/480	—/20.5	—/(0.17, 0.29)	[58]

2017 年, 闫寿科课题组^[54]利用两种不同颜色的荧光基团合成了一系列共聚物 **39**~**41**. 尽管其 AIE 性质并不显著, 荧光量子产率从甲苯溶液到薄膜提高不多, 但制备出的共聚物能通过调节两种基团的比例而改变发光波长, 其中分子 **41** 实现了暖白光的发射, 作者认为通过将具有高能隙和低能隙的不同基团进行共聚是一种实现白光发射的有效手段. 结构为 ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/polymer:TCTA:TAPC (10 : 65 : 25, 质量分数之比)/(45 nm)/TmPyPB (50 nm)/LiF (0.8 nm)/Al (80 nm) 的掺杂器件中, **41** 取得最好的 EL 性能, 最大 CE、PE、EQE 分别为 23.0 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$, 32.8 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 以及 10.4%. 这是报道的首例暖白色 TADF 聚合物 OLED, 也证明了 AIE 效应在调控聚合物分子发光波长的可行性.

位置异构被证明是一种简单而有效的调节发光分子发光特性的方法. 在之前的工作中, 证明了通过位置异构策略, 无论是真空蒸镀器件还是溶液加工器件, 都可以实现高 PLQY 和高 EL 效率. 王鹰课题组^[55]利用噻吨酮(Thioxanthone, TXO)和 *N*-苯基咔唑合成了三个分子异构体 **42**、**43**、**44**, 研究 *N*-苯基咔唑的不同取代位置导致不同的性质. **42** 由于 V 形结构降低了共轭程度, 无

法进行有效的电子云跃迁导致其振子强度较低, 在纯膜和掺杂膜的 PLQY 都不高; 3 号位取代的 **41** 由于电子云重叠较大导致大的 ΔE_{ST} , **43** 和 **44** 在掺杂膜下的荧光量子产率比纯膜中有了显著提高, 分别为 55%、69%. 与 **43** 不同, 4 号位取代的 **44** 由于强的自旋轨道耦合, 在 300 K 下表现出显著的磷光发射. 基于 ITO/HAT-CN (5 nm)/TAPC (40 nm)/mCP (10 nm)/PPO21:**42** ($w=6\%$) (20 nm)/TmPyPB (45 nm)/LiF (0.9 nm)/Al 的器件最大 CE、PE、EQE 分别为 49.2 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$, 47.7 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 16.3%.

2018 年, 王雷课题组^[56]以吩噻嗪氧化物为受体, 以吩噻嗪为给体设计出分子 **45**. 因分子内存在两个近乎垂直的二面角, 使该分子呈现高度扭曲的构型, 形成低至 0.02 eV 的 ΔE_{ST} . 在 $w=80\%$ 的掺杂膜和纯膜中, PLQY 分别为 68.75% 和 61.54%, 延迟寿命为 2.61 和 2.49

μs . 在结构为 ITO/MoO₃ (10 nm)/TAPC (40 nm)/mCP(20 nm)/EML (30 nm)/DPEPO (20 nm)/TPBi (15 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) 的非掺杂器件中, 最大 CE、PE、EQE 分别为 44.9 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$, 32.0 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 16.4%, 掺杂器件 EL 性能与之相当。

2019 年, 池振国课题组^[57]通过将给体和受体分别定位于苯基的邻位和对位设计了两个分子 **46** 和 **47**. 在邻位取代的 **46** 中, 紧密的空间 D-A 相互作用使之在产生空间共轭的同时降低了分子振动并抑制了非辐射跃迁. 此外, 该分子还具有 TBCT 和 TSCT 双重电荷转移途径, ΔE_{ST} 分别为 0.32 和 0.25 eV. 在薄膜中, **46** 和 **47** 的 PLQY 达 91.9% 和 97.3%, 延时寿命分别为 19.1 μs 和 62.2 μs . 非掺杂器件结构为 ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/MCP (20 nm)/EML (30 nm)/TPBI (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm), 基于 **46** 的器件获得更好的 EL 性能, 最大 CE、PE、EQE 分别为 82.3 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$, 51.8 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 28.7%.

同样是调整给受体位置, 杨楚罗课题组^[58]利用 DMAC 以及二苯砜设计了三个同分异构体 **48**、**49**、**50**. 作者系统地研究了给受体相对位置的差异对分子性质及器件性能的影响, 并指出取代基的微调有助于平衡小 ΔE_{ST} 与高 PLQY 之间的矛盾. 由于高度扭曲的二面角, 三个分子显示出低的 ΔE_{ST} , 分别为 0.02、0.03 和 0.09 eV. 在 $w=10\%$ 的 DPEPO 掺杂薄膜中, 其 PLQY 分别为 59%、65%、77%, 延迟寿命分别为 3.2、3.8、5.4 μs . 值得注意的是, **50** 显示出较小扭转角, 且其 LUMO、HOMO 轨道重叠程度更高, 因此, 其性能要优于其余两个分子. 结构为 ITO/HATCN (5 nm)/TAPC (30 nm)/mCP (10 nm)/EML (20 nm)/DPEPO (10 nm)/TmPyPB (30 nm)/LiQ (1.5 nm)/Al (100 nm) 的掺杂器件中, 基于 **50** 的器件呈现天蓝色发射, 色坐标为 (0.17, 0.29), 最大 CE、PE、EQE 分别为 40.7 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$, 36.3 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 20.5%, 这是当时器件性能较好的天蓝光 TADF-OLED. 结果表明,

这种简单的异构化策略对于探索分子结构和功能之间的关系具有重要的指导意义, 并且可以利用这种简单的异构化策略调控 PL 和 EL 的性质, 从而开发出更高效的 AIDF 发光材料.

3 三嗪及其衍生物

二苯砜本身四面体的构型利于扭曲构象的形成, 并且能够与苯环连接时产生较大的扭转二面角, 以获得较低的 ΔE_{ST} 值, 但也限制了其在 HOMO、LUMO 上进一步分离. 三嗪作为含三个 N 原子的芳香族化合物, 它具有缺电子的特性, 因而也被用作 TADF 受体单元. 该类分子的设计多采用 1,3,5-三嗪 (1,3,5-Triazine, TRZ) 及其衍生物作受体. TRZ 具有对称的平面结构, 有三个可供修饰的位点, 容易引入不同给体进行分子调控. 不同于二甲砜或二苯砜, 该类分子扭曲构象的形成多依赖于空间上的巧妙设计, 由于给受体空间位置的紧密相连, 电子直接通过空间 $\pi-\pi$ 共轭进行电荷转移, 经常引入苯基增大共轭程度 (Scheme 3). 相关性质见表 3.

图式 3 三嗪类 AIDF 分子设计策略

Scheme 3 Molecular design strategy of triazine-based AIDF compounds

表 3 三嗪类 AIDF 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})、荧光量子产率(PLQY), 纯膜中荧光寿命(τ_{PF} , τ_{DF})、单重态-三重态能级差(ΔE_{ST}), 非掺杂或掺杂器件的电致发光波长(λ_{EL})、最大外量子效率(EQE)以及 CIE 色坐标

Table 3 PL peak (λ_{PL}) in solution or dispersed in a host film or in neat film, photoluminescence quantum yield (PLQY), lifetime in neat film (τ_{PF} , τ_{DF}), singlet-triplet energy gap (ΔE_{ST}) of triazine-AIDF, EL peak (λ_{EL}) and maximum EQE, CIE for based nondoped or doped devices, respectively

Compd.	$\lambda_{\text{PL}}/\text{nm}$	PLQY/%	$\tau_{\text{PF}}/\text{ns}$	$\tau_{\text{DF}}/\mu\text{s}$	$\Delta E_{\text{ST}}/\text{eV}$	$\lambda_{\text{EL}}/\text{nm}$	EQE/%	CIE	Ref.
51	562/566	7.7/66	—	3.3	0.001	—/584	—/10	—	[59]
52	419/418	5.9/—	—	—	0.008	—	—	—	[59]
53	451/453	6.0/35	—	4.1	0.007	—/488	—/4	—	[59]
54	486/505	20/54	—	3.54	0.08	520/492	3.5/11	(0.30, 0.54)/(0.22, 0.42)	[60]
55	508/518	36/63	—	3.16	0.04	538/503	3.1/14.2	(0.26, 0.48)/(0.25, 0.47)	[60]
56	507/524	32.8/47.7	12.9	1.3	0.052	524/—	4.1/17.53	(0.35, 0.57)/(0.29, 0.54)	[61]
57	515/525	30.4/64.5	26.8	1.6	0.069	532/—	11.75/18.43	(0.36, 0.58)/(0.33, 0.58)	[61]
58	—/538	—/67	81	0.64	0.15	548/520	12.8/22	(0.42, 0.55)/(0.33, 0.58)	[62]
59	—/556	—/42	55	0.75	0.12	576/540	5.9/13.2	(0.50, 0.49)/(0.40, 0.56)	[62]
60	565/534	—/50.5	—	1.52	0.05	—	—	—	[63]
61	555/521	—/48.7	—	1.54	0.05	—	—	—	[63]
62	—/581	—/12.8	—	1.12	0.04	—	—	—	[63]

2017 年, Tsujimoto 等^[59]利用 TRZ 衍生物, 以 D-A 结构, 采用空间电荷转移策略设计了 3 个 U 型分子 **51**、**52**、**53**, 通过在中间桥连结构(9,9-二甲基杂蒽)上引入不同的给体组合, 调控发射波长, 并兼具 AIE 和 TADF 特性. 在获得小的 ΔE_{ST} (0.001~0.008 eV)的同时, 抑制了聚集态下分子间的 π - π 相互作用, 表现出 AIE 性质. 从甲苯溶液到薄膜, **51** 和 **53** 的 PLQY 分别从 7.7%提高至 65%, 6.0%提高至 35%, 在掺杂膜中的延迟寿命分别为 3.3、4.1 μs . 掺杂器件结构为 ITO (100 nm)/TAPC (70 nm)/DPEPO:Dopant ($w=10\%$) (30 nm)/DPEPO (2 nm) TmPyPb (45 nm)/LiF (1 nm)/Al 的器件, 基于 **51** 的器件获得 10%的 EQE.

2019 年, Wang 等^[60]通过将三个 DMAC 衍生物给体以及三个三苯基均三嗪受体引入六苯基苯, 设计了两个新的分子 **54** 和 **55**, 其 ΔE_{ST} 分别为 0.04 和 0.08 eV. 由于空间上的紧密联系, 两个分子产生明显的空间电荷转移

现象, 促进辐射跃迁的产生. 两个分子的平面非螺旋结构使其在固态时抑制分子内运动, 产生 AIE. 从纯膜到掺杂膜, **54**、**55** 的 PLQY 分别从 20%提至 54%, 36%提至 63%, 在掺杂膜中的延迟寿命分别为 3.54 μs 和 3.16 μs . 通过溶液加工的方法制备了结构为 ITO/PEDOT: PSS (40 nm)/EML (40 nm)/TSPO1 (8 nm)/TmPyPB (42 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm)的器件, 使用 Ac6:**54** (10 wt%)为发射层的掺杂器件显示出最好的 EL 性能, 其 EQE 为 14.2%, 是当时溶液加工制备性能最好的器件之一, 再一次显示出 AIDF 材料在溶液加工器件的巨大潜力.

2018 年, Choi 等^[61]利用三苯基均三嗪作受体, 吡啶衍生物作供体合成了两个“三臂”发光体 **56** 和 **57**. 其

ΔE_{ST} 分别为 0.052 和 0.069 eV, 从溶液到薄膜, PLQY 值分别由 32.8% 增至 47.7%, 由 30.4% 增至 64.5%. 在薄膜中具有明显的延迟荧光, 分别为 1.3 和 1.6 μs . 利用溶液加工制备了非掺杂器件, 结构为 ITO/PEDOT:PSS (50 nm)/PVK (30 nm)/EML(35 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (0.8 nm)/Al (100 nm), 其中, **57** 经混合溶液处理后获得最好的 EL 性能, 最大 CE、PE、EQE 分别为 39.31 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$, 27.45 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 11.75%. 此外, 还将两个分子掺入 mCP 中制备了掺杂器件, **57** 的 EQE 提升至 18.43%.

王雷课题组^[62]用吡啶-咪唑杂化作为供体, 噻啉或三苯基均三嗪作受体设计了两个分子 **58**、**59**. 其 ΔE_{ST} 分别为 0.15 和 0.12 eV, 在非掺杂膜中的 PLQY 为 67% 和 42%, 延迟寿命为 0.64 和 0.75 μs . 实验结果表明, AIDF 发射体的 AIE 特性可以通过受体种类的选择来调节, 以三嗪为受体的分子 **59** 具有更显著的 AIE 效应. 器件结构为 ITO/MoO₃ (10 nm)/TAPC/TCTA/EML/TmPy-PB/LiF (1 nm)/Al, 由于更加突出的 AIE 性质, 基于 **58** 的器件 EL 性能优于 **59**, 在掺杂器件中, 它的最大 CE 和 EQE 分别为 73.3 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 和 22.6%, 在非掺杂器件中为

45.2 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 和 14.1%.

陈传峰课题组^[63]利用草酸和 TRZ 衍生物设计了三个分子 **60**、**61**、**62**. 它们显示出小的 ΔE_{ST} (0.04~0.05 eV). 在水和四氢呋喃的混合介质中, 它们表现出 AIE 性质; 纯膜下三个分子都具有微秒级的延迟寿命, 且随着温度的降低而降低, 表现出典型的 TADF 效应. 这是第一个同时具有 TADF 和 AIE 性质的草酸芳烃型分子, 虽然该工作未将材料运用于器件上, 但为后续科研工作者开发大环类 AIDF 分子提供了可行的思路, 而且在超分子化学和材料科学方面具有潜在的应用前景.

4 喹啉及其衍生物

上述各分子及器件已能涵盖较宽色域, 但基于 AIDF 分子设计的能高效发射红光的分子或器件依然不多. 这是因为发光红移导致带隙减小, 非辐射跃迁几率将增加, 从而抑制辐射跃迁^[64-65], 同时也因为红光分子设计上 HOMO、LUMO 的分离, 导致电子跃迁几率降低, PLQY 降低. 喹啉因其具有 sp^2 杂化的 N 原子, 整体拥有较强的吸电子能力, 且具有良好的平面性, 有六个可

供修饰的位点,因而被用作受体核心. 喹喔啉类分子往往设计成具有大平面共轭和刚性的结构,更长的共轭有利于实现红光发射,刚性结构有利于抑制非辐射跃迁,所以该类分子多被利用于调控以发射红光或橙红光 (Scheme 4). 相关性质见表 4.

图式 4 喹喔啉类 AIDF 分子设计策略

Scheme 4 Molecular design strategy of quinoxaline-based AIDF compounds

2018 年, 杨楚罗课题组^[66]将 DMAC 和 PXZ 作给体连接上喹喔啉受体, 设计了四个分子(分子 63~66), 由于给体具有大的空间位阻, HOMO 和 LUMO 被有效分离, 获得的 ΔE_{ST} 分别为 0.06、0.06、0.07、0.03 eV. 在

纯膜中四个分子发射波长分别为 541、551、594 和 618 nm. 掺杂膜中, 以 PXZ 为供体的分子延迟寿命要比 DMAC 的短得多(分子 65、66 为 2.4、1.9 μ s, 分子 63、64 为 8.3、6.5 μ s). 在掺杂膜中四个分子的 PLQY 分别

表 4 喹喔啉类 AIDF 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})、荧光量子产率(PLQY), 纯膜中荧光寿命(τ_{PF} , τ_{DF})、单重态-三重态能级差(ΔE_{ST}), 非掺杂或掺杂器件的电致发光波长(λ_{EL})、最大外量子效率(EQE)以及 CIE 色坐标

Table 4 PL peak (λ_{PL}) in solution or dispersed in a host film or in neat film, photoluminescence quantum yield (PLQY), lifetime in neat film (τ_{PF} , τ_{DF}), singlet-triplet energy gap (ΔE_{ST}) of quinoxaline-AIDF, EL peak (λ_{EL}) and maximum EQE, CIE for nondoped or doped devices, respectively

Compd.	λ_{PL}/nm	PLQY/%	τ_{PF}/ns	$\tau_{DF}/\mu s$	$\Delta E_{ST}/eV$	λ_{EL}/nm	EQE/%	CIE	Ref.
63	—/541	—/74	23	25.7	0.06	544/532	10.1/13	(0.39, 0.58)/(0.34, 0.60)	[66]
64	—/551	—/84	28	33	0.06	548/536	12/22.4	(0.40, 0.57)/(0.35, 0.59)	[66]
65	—/594	—/73	20	2.86	0.07	608/572	5.6/11.1	(0.56, 0.43)/(0.49, 0.50)	[66]
66	—/618	—/76	8.7	1.38	0.03	616/572	3.3/14.1	(0.60, 0.40)/(0.50, 0.49)	[66]
67	546/556	13.8/43.4	57	3.4	0.04	584/548	10.1/23.5	—	[67]
68	551/561	11.2/33.2	68	3.3	0.04	588/548	9.8/16.8	—	[67]
69	584/567	—/19	4.3	1340	0.1	544/544	0.77/10.53	(0.43, 0.54)/(0.37, 0.57)	[68]
70	601/563	—/17	4.9	1422	0.06	548/535	0.64/4.95	(0.40, 0.54)/(0.34, 0.56)	[68]
71	572/576	10.5/76	26.2	2.3	0.16	626/604	5.6/15.4	(0.61, 0.38)/(0.56, 0.44)	[69]
72	601/593	8.3/62	36.6	1.51	0.1	641/611	2.9/9.2	(0.64, 0.35)/(0.58, 0.41)	[69]
73	594/—	—	26	5.8	0.04	—	—	—	[70]
74	604/—	—	26	2	0.03	—	—	—	[70]
75	—/573	—	—	—	0.02	567/554	7.2/5	—	[71]
76	—	—	—	—	0.04	—	—	—	[71]
77	—	—	—	—	0.05	—	—	—	[71]
78	—	—	—	—	0.02	—	—	—	[71]

为 74%、84%、73%、76%。结构为 ITO/MoO₃ (10 nm)/TAPC (50 nm)/mCP (10 nm)/CBP:TADF EML (10%, 20 nm)/Bphen (45 nm)/LiF (1 nm)/Al 的掺杂器件中, **64** 获得了最好的 EL 性能, 最大 CE、PE、EQE 分别为 80.3 cd·A⁻¹, 64.1 lm·W⁻¹ 和 22.4%。**66** 显示出橙光发射, EQE 为 14.1%, 是当时性能较高的橙光 OLED。非掺杂器件 ITO/MoO₃ (10 nm)/TAPC (50 nm)/mCP (10 nm)/EML (20 nm)/Bphen (45 nm)/LiF/Al, **66** 获得最好的 EL 性能, 最大 CE、PE、EQE 分别为 41.2 cd·A⁻¹, 45.4 lm·W⁻¹ 和 12.0%。

随后, 该课题组^[67]通过将氟原子引入喹喔啉设计了两个分子 **67**、**68**, 利用吸电子能力较弱的氟原子, 增强其分子间电子偶联能力。其 ΔE_{ST} 都为 0.04 eV, 在纯膜中的延迟寿命分别为 3.4 和 3.3 μ s, 从溶液到纯膜, PLQY 分别从 13.8% 提高到 43.4%, 从 11.2% 提高到 33.2%, 掺杂膜中达 99.6%、68.3%。掺杂器件结构为 ITO/MoO₃ (10 nm)/TAPC:MoO₃ (20%, 50 nm)/TAPC (20 nm)/CBP:TADF (10%, 20 nm)/Bphen (45 nm)/LiF (1 nm)/Al, 基于 **67** 的器件获得了最好的 EL 性能分别为 78.3 cd·A⁻¹, 91.1 lm·W⁻¹ 和 23.5% 的 EQE, 体现了氟原子取代后对于增强掺杂器件发光效率的作用。非掺杂器件结构为 ITO/MoO₃ (10 nm)/TAPC (50 nm)/mCP (10 nm)/EML (30 nm)/Bphen (45 nm)/LiF (1 nm)/Al, **67**、**68** 都显示出橙色发光, EQE 分别为 10.1% 和 9.8%。

2020 年, Grazulevicius 等^[68]通过将甲氧基、叔丁基等连接到咔唑上调节给电子能力, 设计了两个不对称 D-A-D' 型结构的新型多功能材料分子 **69**、**70**, 由于给体的不同显示出不同的刺激响应变化及 AIE 效应。含有未修饰咔唑取代的 **69** 具有较强的偶极矩和分子间的相互作用, 而 **70** 中叔丁基咔唑单元的结合产生了更有效的热激活延迟荧光, 提高了热稳定性和更强的刺激响应变化。其 ΔE_{ST} 分别为 0.10 和 0.06 eV, 在掺杂膜中的 PLQY 分别为 19% 和 17%。掺杂器件结构为 ITO/MoO₃ (0.5 nm)/NPB (35 nm)/OTQx or OCQx ($w=10\%$):TCTA (20 nm)/TSPO1 (7 nm)/TPBi (30 nm)/LiF (0.5 nm)/Al, **69** 获得了最好的 EL 性能, 最大 CE、PE、EQE 分别为 33.6

cd·A⁻¹, 21.1 lm·W⁻¹ 和 10.5%。

在上述分子的基础上, 王利祥课题组^[69]耦合了喹喔啉下方两个游离的苯环, 合成新的喹喔啉衍生物受体 (DBPZ)。利用 TAT 和 DBPZ 分别作供体和受体设计了分子 **71**、**72**。大的空间位阻产生了小的 ΔE_{ST} , 分别为 0.16 和 0.10 eV。由于两个基团的刚性和大平面共轭结构, 两个分子拥有高的 PLQY, 分别为 76% 和 62%。由于咔唑杂环上烷基链的引入, 两个分子具有良好的溶解度, 用溶液加工的方法制备结构为 ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/EML (50 nm)/TmPyPB (42 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) 的掺杂器件。基于 **71** 的器件发射出 604 nm 的红光, 最大 CE、PE、EQE 分别为 29.7 cd·A⁻¹, 23.3 lm·W⁻¹ 和 15.4%。基于 **71**、**72** 溶液加工的非掺杂红光 OLED 的 EQE 分别为 5.6% 和 2.9%。

同样基于二苯基-喹喔啉受体, 杨楚罗课题组^[70]通过将两个氰基引入喹喔啉, 并且将其与苯或氰基苯相连作为受体, 增大受体的吸电子能力, 以DMAC作为供体设计了两个分子 **73**、**74**, 其 ΔE_{ST} 分别为 0.04 和 0.03 eV. 溶液中表现出 AIE 和 TADF 性质, 粉末态时呈现多色 MCL 和 TADF 特征, 晶态时表现出同质多晶依赖的 TADF 特征. 两个分子在粉末态时表现出多色力致变色性质. 其初始状态下的黄绿色(或橙色)固体, 经研磨后表现出红橙光发射, 再经二氯甲烷熏蒸后又恢复至黄色发光, 且经不同处理的固体均表现出典型的 TADF 发射. 同质多晶现象为进一步探究聚集态和 TADF 性质提供了独特的视角. 每种聚集态都表现出不同的 TADF 发射波长、寿命和发光效率. 单晶衍射数据显示二者结构具有多重易变构象, 且含有多种形式和作用强度的分子间作用力. DMAC 更加扭曲的构象具有更高的激发态, 常出现在黄色单晶结构中; 分子间存在较多而且较强的 π - π 作用则会导致光谱的红移和发光效率的降低. 从分子水平到聚集态: 分子结构决定了 TADF 的特性, 聚集态中不同的构象和分子间作用方式进一步影响了发射波长、寿命和发光效率.

随后, 该课题组^[71]将二苯基-喹喔啉受体中苯环替换为吡啶环设计合成 DPQ、DPP 两个不同受体, 利用 DMAC、PXZ 作给体设计了四个 AIDF 分子 **75**~**78**. 新受体中额外的氮原子可以提供多个分子间/分子内氢键, 实现多色刺激响应 MCL 现象. 其 ΔE_{ST} 分别为 0.02、0.04、0.05、0.02 eV. 基于 **75** 制备了两个器件, 结构为 ITO/HAT-CN (5 nm)/TAPC(30 nm)/mCP(10 nm)/DPEPO: **75** ($w=10\%$) EML (20 nm)/DPEPO (10 nm)/TmPyPB (30 nm)/LiQ (1.5 nm)/Al 的掺杂器件, 最大 CE、PE、EQE 分别为 $35.3 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$, $31.8 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 11.3%. 结构为 ITO/HAT-CN (15 nm)/TAPC (60 nm)/TCTA (10 nm)/**75** (20 nm)/BPhen (45 nm)/LiF (1 nm)/Al 的非掺杂器件, 最大 CE、PE、EQE 分别为 $20.5 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$, $20.2 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 7.2%.

5 其他受体

除了以上四类常见的受体外, 近年来, 一些新颖的受体相继被开发, 在 AIDF 分子的设计上自成体系. 其中, 比较典型的受体分子有基于蒽醌的衍生物、基于萘啉的衍生物、邻碳硼烷等. 相关性质见表 5.

早在 2017 年, 蒋伟课题组^[72]便利用咔唑和蒽醌设计了分子 **79**, 同时具有 ML、TADF 和 AIE. 其在不同的溶液中形成不同的晶体 Y、R. Y 晶体显示出 541 nm 的黄光发射, R 晶体显示出 604 nm 的红光发射, 延迟荧光寿命分别为 1.76 和 1.92 μs . 溶液加工制备非掺杂器件, ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/Cz-AQ (40 nm)/TPBI (30 nm)/Cs₂CO₃ (2 nm)/Al (120 nm), 用不同的溶液沉积时显示出不同发射峰, Y、R 晶体的电致发光波长分别为 600 和 680 nm.

Grazulevicius 课题组^[73]使用全氟联苯作为受体设计了 4 个分子 **80**~**83**. 其 ΔE_{ST} 分别为 0.16, 0.06, 0.03, 0.06 eV. 四个分子都显示出蓝光发射, 从溶液到薄膜 **81** 的 PLQY 从 3%升到 61%. 四个分子都表现出蓝色或天蓝色发光. 基于 **83** 制备了结构为 ITO/MoO₃/NPB/**83**: TCz1/TPBi/Ca/Al 的掺杂器件, EL 性能为 $30.8 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$, $22.7 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 16.3% 的 EQE, 由其制备的同样结构的非掺杂器件 EQE 为 6.6%.

表5 其他 AIDF 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})、荧光量子产率(PLQY), 纯膜中荧光寿命(τ_{PF} , τ_{DF})、单重态-三重态能级差(ΔE_{ST}), 非掺杂或掺杂器件电致发光波长(λ_{EL})、最大外量子效率(EQE)以及 CIE 色坐标

Table 5 PL peak (λ_{PL}) in solution or dispersed in a host film or in neat film, photoluminescence quantum yield (PLQY), lifetime in neat film (τ_{PF} , τ_{DF}), singlet-triplet energy gap (ΔE_{ST}), EL peak (λ_{EL}) of other AIDF, maximum EQE, CIE for based nondoped or doped devices, respectively

Compd.	$\lambda_{\text{PL}}/\text{nm}$	PLQY/%	$\tau_{\text{PF}}/\text{ns}$	$\tau_{\text{DF}}/\mu\text{s}$	$\Delta E_{\text{ST}}/\text{eV}$	$\lambda_{\text{EL}}/\text{nm}$	EQE/%	CIE	Ref.
79	—/541	0.35/0.59	77.3	1.71	—	600/—	1.15/—	(0.50, 0.42)/—	[68]
79	—/604	0.12/0.28	81.6	1.92	—	680/—	0.75/—	(0.68, 0.30)/—	[68]
80	493/418	—/27	—	—	0.16	—/480	—/3.3	—/(0.178, 0.27)	[69]
81	497/482	—/34	—	—	0.06	—/487	—/3.9	—/(0.20, 0.29)	[69]
82	528/463	3/61	—	—	0.03	499/—	6.6/—	(0.22, 0.39)/—	[69]
83	516/494	8/46	—	—	0.06	—/499	—/16.3	—/(0.20, 0.42)	[69]
84	495/520	—/38.7	22.3	1.67	0.15	537/496	3.5/9.3	—	[70]
85	530/538	—/19.6	12.6	1.43	0.11	563/527	2.3/6.3	—	[70]
86	531/553	—/22.1	11.3	1.33	0.02	550/547	2.9/3.5	—	[70]
87	585/580	—/5.3	12.6	0.46	0.11	597/571	0.6/1.7	—	[70]
88	—/516	—/40.82	—	1.37	0.06	514/488	11/14.1	(0.28, 0.52)/(0.19, 0.41)	[71]
89	—/539	—/36.05	—	1.26	0.07	534/528	9.7/13	(0.36, 0.55)/(0.30, 0.50)	[71]
90	—/566	—/13.4	—	0.97	0.09	568/544	3.7/13.4	(0.48, 0.48)/(0.40, 0.55)	[71]
91	556/551	—/55	40	2.98	0.03	558/542	12/16.8	(0.43, 0.54)/(0.38, 0.57)	[72]
92	643/632	—/5	26.8	0.77	0.02	—/588	—/8.4	—/(0.47, 0.49)	[72]
93	588/593	—/26	—	—	0.15	628/602	1.53/7.21	(0.65, 0.34)/(0.59, 0.41)	[73]
94	592/555	—/55	—	—	0.12	583/538	1.39/7.59	(0.53, 0.46)/(0.35, 0.60)	[73]
95	—/557	—	—	—	0.006	—	—	—	[74]
96	—	—	—	—	0.012	—	—	—	[74]
97	—/551	—	—	—	0.009	—	—	—	[74]
98	—/626	—	—	—	0.023	—	—	—	[74]
99	—/727	—	—	—	0.052	—	—	—	[74]
100	—/946	—	—	—	0.09	—	—	—	[74]
101	—/469	46/74	0.95	2.3	0.08	473/478	20.9/27.6	(0.14, 0.20)/(0.14, 0.26)	[75]
102	—/473	27/11,	1.3	1.7	0.06	—/484	—/23.9	—/(0.14, 0.32)	[75]
103	—/464	42/83	0.95	3.2	0.11	473/476	17.4/15.7	(0.14, 0.20)/(0.14, 0.22)	[75]
104	—/465	22/23	0.54	1.8	0.11	—/478	—/21.6	—/(0.14, 0.26)	[75]
105	—/444	—/32	—	—	0.09	449/—	3.5/—	(0.17, 0.13)/—	[76]
106	—/453	—/37	—	—	0.09	451/—	3.8/—	(0.18, 0.17)/—	[76]
107	—/448	—/44	—	—	0.06	453/—	5.2/—	(0.17, 0.16)/—	[76]
108	—/455	—/48	—	—	0.07	455/—	6.1/—	(0.18, 0.20)/—	[76]
109	—/471	—/65	—	—	0.01	471/—	14.4/—	(0.15, 0.21)/—	[76]
110	—/480	—/70	—	—	0.02	474/—	15/—	(0.16, 0.27)/—	[76]
111	473/502	—/38.7	38	3.1	0.16	508/—	7.3/—	(0.28, 0.54)/—	[77]
112	476/504	—/45.7	56	3.8	0.15	508/—	13.9/—	(0.27, 0.54)/—	[77]
113	480/504	—/69.6	77	4.5	0.13	508/—	20.1/—	(0.27, 0.53)/—	[77]
114	531/572	—/35	22.8	0.85	0.09	574/—	5.6/—	(0.48, 0.54)/—	[78]
115	489/513	—/86	10.7	0.32	0.01	536/496	14.5/16.2	(0.34, 0.56)/(0.22, 0.39)	[78]

唐本忠课题组^[74]开发了系列可用于圆偏振有机发光二极管(CPOLED)的含双蔡发光对映体分子 **84~87**. 在纯膜中, 其 PLQY 分别为 38.7%、19.6%、22.1%、5.3%, 延迟寿命为 1.67、1.43、1.33、0.46 μs . 基于 **84** 制备结

构为 ITO/HATCN (10 nm)/TAPC:HATCN (5 : 2 w/w, 60 nm)/TCTA (20 nm)/mCP:10% S-BN-CF (20 nm)/BmPy-

PB (10 nm)/BmPyPB:8% Liq (40 nm)/Liq (1.5 nm)/Al 的掺杂器件, 最大 CE、PE、EQE 分别为 $24.6 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$, $19.6 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 9.3%。基于其制备的非掺杂器件获得了 3.5% 的 EQE。

2019 年, 陈传峰课题组^[75]利用 1,8-萘啶作受体设计三个分子 **88**、**89**、**90**。其 ΔE_{ST} 分别为 0.06、0.07、0.09 eV, 纯膜中, 其 PLQY 分别为 40.8%、36.1% 和 13.4%, 延迟寿命为 1.37、1.26、0.97 μs 。器件结构为 ITO/TAPC (30 nm)/TCTA (5 nm)/EML (20 nm)/Tm₃PyPB (60 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm), 在掺杂于 mCP 主体材料的器件中, 三个分子都有较高的 EQE, 分别为 14.1%、13.0%、13.4%。在非掺杂器件中, 基于 **88** 的器件获得了最好的 EL 性能, 分别为 $34.7 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$, $32.0 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 11.0% 的 EQE。

同样是用萘啶作受体, 杨楚罗课题组^[76]设计了分子 **91**、**92**。两个分子拥有近乎正交的分子构型, **92** 由于在受体中引入氰基, HOMO 与 LUMO 都更低, 同时给受体间的二面角也更大, 经密度泛函理论(DFT)计算得到其 ΔE_{ST} 分别为 0.03 和 0.02 eV。在纯膜中, **91** 和 **92** 的 PLQY 分别为 55% 和 5%, 延迟寿命为 2.98 和 0.77 μs , 发光波长为 551 和 632 nm。**92** 更低的 PLQY 归因于氰基对

激子的猝灭效应以及长波长发射导致的非辐射跃迁速率加快。掺杂器件结构为 ITO/TAPC (30 nm)/TCTA (5 nm)/EML (15 nm)/TmPyPB (65 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm), **91** 获得了最好的 EL 性能, 最大 CE、PE、EQE 分别为 $58.1 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$, $50.7 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 16.8%, 在同样结构的非掺杂器件中, 最大 CE、PE、EQE 分别为 $38.5 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$, $30.2 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 12.0%。

随后, 彭争春课题组^[77]利用中央萘二甲酰亚胺作受体, 芳胺作给体设计了两个发射橙红光的分子 **93**、**94**。其 ΔE_{ST} 分别为 0.15、0.12 eV, 纯膜的 PLQY 分别为 26%、55%, 掺杂膜中 PLQY 则为 62%、87%。两个分子具有大的空间位阻, 聚集态下 π - π 相互作用和分子间作用被抑制, 从而产生 AIE。器件结构为 ITO/HAT-CN (15 nm)/TAPC (40 nm)/TCTA (5 nm)/EML (20 nm)/TmPyPB (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm)。在非掺杂器件中 **93** 表现出红光发射, 波长为 628 nm, 色坐标为 (0.64, 0.35), EL 性能为 $2.44 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$, $1.85 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 。基于 **94** 的掺杂器件获得最好的 EL 性能为 $27.95 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$, $20.97 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 7.59% 的 EQE, 但发射波长为 538 nm。

苏忠民课题组^[78]合成并系统研究了系列邻碳硼烷衍生物 **95**~**100**。分子 **95** 和 **96** 的 HOMO、LUMO 几乎没有重叠, 其余四个分子重叠也极小, 因此这六个分子 ΔE_{ST} 都很小, 在 0.006~0.09 eV 之间。作者研究了邻碳硼烷对 AIE 性质的影响, 指出邻碳硼烷上给受体可以

自由旋转, 因此分子在溶液中的 CT 过程被减弱, 聚集后则增强, 这对其产生 AIE 有利. 作者指出聚集态下的分子, S_1 到 S_0 的结构弛豫显著降低, 减少了能量损失和非辐射跃迁, 从而产生 AIE. 六个分子都具有 TADF 和 AIE 性质, 但由于分子 **97**~**100** 在水中观测不到 AIE, 作者认为这是由于其受体部分存在氰基或酮基而具有一定的亲水性.

Yasuda 课题组^[79]以吩噻嗪衍生物为受体设计了系列 TADF 蓝光材料(分子 **101**~**104**). 其中, **101** 和 **103** 具有 AIE 性质. 四个分子的 ΔE_{ST} 分别为 0.08、0.06、0.11、0.11 eV, 在掺杂膜中 PLQY 为 100%、100%、92%、92%. **101** 和 **103** 在纯膜中 PLQY 为 74%、83%. 掺杂器件结构为 ITO (50 nm)/HAT-CN (10 nm)/TAPC (50 nm)/CCP (10 nm)/EML (20 nm)/PPF (10 nm)/B3PyPB (30 nm)/LiQ (1 nm)/Al (100 nm), 基于 **101** 的器件最大 CE、PE、EQE 分别为 $48.7 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 、 $48.7 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 27.6%. 基于 **101** 和 **103** 的非掺杂器件, 发射蓝光波长都为 473 nm, EQE 分别为 20.9% 和 17.4%.

2020 年, 王利祥课题组^[80]通过在聚苯乙烯链上连接带有叔丁基、氢、氟取代基的氧桥联三苯基硼受体和苯基连接的 9,10-二氢吡啶供体, 控制受体含量合成了系列通过 TSCT 发光的蓝光聚合物(分子 **105**~**110**). 六个分子表现出 444~480 nm 的蓝光发射, ΔE_{ST} 小于 0.10 eV, 延迟荧光在 0.11~0.25 μs 之间. 用溶液加工的方法制备结构为 ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/TSCT polymer (40 nm)/TSPO1 (8 nm)/TmPyPB (42 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) 的非掺杂器件, **110** 获得了最好的 EL 性能, 最大 CE、PE、EQE 分别为 $30.7 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 、 $30.2 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 、15.0%, 其发

射波长为 474 nm, 色坐标为(0.16, 0.27), 这是目前性能最优异的蓝光 TADF-OLED 之一。

孙岳明课题组^[81]以具有 TADF 性质的 5CzBN 为受体设计了三个分子 **111** 到 **113**。随着给体数量的增加, 受体部位的 ACQ 被抑制且产生显著的 AIE。三个分子的 ΔE_{ST} 分别为 0.16、0.15、0.13 eV, 纯膜中的 PLQY 为 38.7%、45.7%、69.6%, 延迟寿命为 3.1、4.8、3.5 μs 。溶液加工制备了结构为 ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/EML (40 nm)/PO-T2T (40 nm)/Cs₂CO₃ (2 nm)/Al (100 nm) 的非掺杂器件, 基于 **113** 的器件获得了最好的 EL 性能, 最大 CE、PE、EQE 分别为 58.7 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$, 46.2 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$, 20.1%。这是溶液加工的性能最优异的非掺杂 AIDF-OLED 之一。

随后, 该课题组^[82]以 4CzIPN 为受体, 通过在给体上加入甲氧基以及插入苯基等手段设计了两个分子 **114**、**115**。114 仅展现出 TADF 效应, 115 因为在给体受体之间插入了苯基, 减弱了给体间的空间阻力, 产生了 AIE。两个分子的 ΔE_{ST} 分别为 0.09、0.01 eV, 在纯膜中的 PLQY 为 35% 和 86%, 延迟寿命为 0.85、0.32 μs 。溶液加工制备结构为 ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/EML (40 nm)/TPBi (30 nm)/Cs₂CO₃ (2 nm)/Al (100 nm) 的非掺杂

器件, **115** 获得更好的 EL 性能为 45.1 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$, 36.0 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 14.5%, 其在掺杂器件中的最大 CE、PE、EQE 分别为 44.2 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$, 16.9 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 16.2%。

6 总结和展望

综上, AIDF 分子拥有 TADF 的性质, 能同时利用单线态和三线态发光实现 100% 的内量子效率, 加以独特的 AIE 现象, 能够有效抑制浓度猝灭和激子猝灭, 从而获得极高的固态 PLQY。此外, AIDF 材料在聚集态下, 由于分子内运动受限导致内转化通道等非辐射跃迁途径被限制, 激子可以历经 ISC 和 RISC 通道回到基态发出显著的延迟荧光; 并且相对于主客体掺杂薄膜中, 在纯膜中没有主客体能量转移过程, 有利于降低 ΔE_{ST} 并且缩短寿命。因此, AIDF 分子可以克服掺杂 OLED 中传统 TADF 发光材料在高亮度下效率大幅降低的瓶颈问

题,能够同时兼具优异的固态发光和较高的激子利用率,其高度扭曲的分子构型和弱的分子间相互作用使得高浓度激子的 Dexter 能量转移猝灭效应大大降低,三重态激子能够高效快速地转换为单重态激子,从而降低效率滚降,获得优异的电致发光性能.以此制备的非掺杂器件制造工艺简单,EL 性能优异,在高亮度下的效率滚降极低,显示出较高的效率稳定性等优点,从而在 OLED 应用领域上表现出巨大的潜力^[83-84].

基于不同的受体设计, AIDF 分子体系已得到众多研究,从最典型的二苯甲酮体系,到具有特殊四面体结构的二苯砷,通过空间进行电荷转移的三嗪,具有大共轭平面和刚性结构的喹啉,以及其他各类新型受体等,在选择合适给受体进行分子调控的过程中,始终坚持以下原则:使 HOMO、LUMO 充分分离以获得小的 ΔE_{ST} ,实现高效 RISC;使 HOMO、LUMO 有一定程度的重叠,以保较大电子跃迁几率,获得高的 PLQY;使用巧妙的给受体连接方式以获得扭曲的构象,保证 AIE 的产生.

自 2017 年 AIDF 被明确提出后,这一领域发展时间并不长,存在某些不足,例如目前被报道的 AIDF 体系较少,可供选择的给受体不多,且大多是基于已有的 TADF 分子体系派生而来.如何开发更具特色,性能更优异的分子体系是进一步发展的突破口.与此同时,随着越来越多 AIDF 分子被开发, RIM 机理尽管具有普适性,却并不能完全解释其独特现象的产生,虽然已有诸多关于阐释特定 AIDF 分子机理的报道,但关于 AIDF 机理的研究还需要进一步的探索.

由于 D-A 型 AIDF 在设计原则上的固有矛盾:采用强给受体单元通过扭曲的分子构象实现有效的前线轨道分离,这将不可避免地加重其分子内电荷转移效应,从而致使发光光谱红移,难以实现深蓝发射;此外,由于分子结构具有非刚性的外部基团或强振动的官能团等结构,并受限于“能隙定律”,激发态能量更容易通过非辐射跃迁形式散失,导致其难以实现红光或近红外 AIDF 分子发射.以上原因导致 AIDF 分子在深蓝光、深红光上难以实现高效电致发光.这需要设计开发新型的能级适配的电子供体和受体单元,以及合理的给受体连接方式及位点调控.

此外, AIDF 分子因其独特的聚集诱导荧光增强性质而在非掺杂 OLED 领域有巨大潜力,不仅简化器件制备工艺,同时节约制造成本,造价更低.但是,即便是上述 EL 性能最优异的非掺杂器件(分子 16, EQE 22.6%)和掺杂器件相比依然有一定差距(分子 46, EQE 28.7%).提高 AIDF 材料在纯膜状态下的 PLQY 和提高其水平取向偶极矩从而提升其光输出耦合系数(突破现有的

20%~30%)可以很好地解决这一问题.同时,开发高效的可溶加工热活化延迟荧光材料以摆脱只能通过传统的真空热蒸镀工艺加工的困境,亦是降低制作 OLED 器件工艺成本的重要任务.结合最近热门的空间限制电荷转移效应以及大刚性平面的多重共振效应,可预见为设计更高效 AIDF 分子的良好选择,并提升 AIDF 分子在非掺杂器件上的 EL 性能,是实现其真正应用于商业化 OLED 上的关键.

References

- [1] Qiu, Z. P.; Tan, J. H.; Cai, N.; Wang, K.; Ji, S. M.; Huo, Y. P. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 679 (in Chinese). (邱志鹏, 谭继华, 蔡宁, 王凯, 籍少敏, 霍延平, 有机化学, **2019**, *39*, 679.)
- [2] Tonzola, C. J.; Kulkarni, A. P.; Gifford, A. P.; Kaminsky, W.; Jenekhe, S. A. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 863.
- [3] Han, C. M.; Xu, H. *Chin. Sci. Bull.* **2019**, *64*, 663 (in Chinese). (韩春苗, 许辉, 科学通报, **2019**, *64*, 663.)
- [4] Tang, C. W.; Vanslyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- [5] Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 14422.
- [6] Turro, N. J.; Ramamurthy, V.; Scaiano, J. C. *Photochem. Photobiol.* **2012**, *88*, 1033.
- [7] Tan, J. H.; Huo, Y. P.; Cai, N.; Ji, S. M.; Li, Z. Z.; Zhang, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 2480 (in Chinese). (谭继华, 霍延平, 蔡宁, 籍少敏, 李宗植, 张力, 有机化学, **2017**, *37*, 2480.)
- [8] Zhang, Q. S.; Li, B.; Huang, S. P.; Nomura, H.; Tanaka, H.; Adachi, C. *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 326.
- [9] Sato, K.; Shizu, K.; Yoshimura, K.; Kawada, A.; Miyazaki, H.; Adachi, C. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 247401.
- [10] Baleizão, C.; Nagl, S.; Borisov, S. M.; Schäferling, M.; Wolfbeis, O. S.; Berberan-Santos, M. N. *Chem.-Eur. J.* **2007**, *13*, 3643.
- [11] Tao, Y.; Yuan, K.; Chen, T.; Xu, P.; Li, H. H.; Chen, R. F.; Zheng, C.; Zhang, L.; Huang, W. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7931.
- [12] Zheng, C. J.; Liu, C. L.; Wang, K.; Tao, S. L.; Lin, H.; Lee, C. S. *Sci. China: Chem.* **2017**, *60*, 504.
- [13] Zhao, Z. F.; Wang, L. D.; Zhan, G.; Liu, Z. W.; Bian, Z. Q.; Huang, C. H. *Natl. Sci. Rev.* **2021**, *8*.
- [14] Guo, J. J.; Zhao, Z. J.; Tang, B. Z. *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6*, 1800264.
- [15] Adachi, C.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5048.
- [16] Sasabe, H.; Kido, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 7653.
- [17] Minaev, B.; Baryshnikov, G.; Agren, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 1719.
- [18] Zhao, J.; Feng, Z.; Zhong, D. K.; Yang, X. L.; Wu, Y.; Zhou, G. J.; Wu, Z. X. *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 929.
- [19] Zhao, J.; Dang, F. F.; Feng, Z.; Liu, B. A.; Yang, X. L.; Wu, Y.; Zhou, G. J.; Wu, Z. X.; Wong, W. Y. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 7581.
- [20] Sagara, Y.; Shizu, K.; Tanaka, H.; Miyazaki, H.; Goushi, K.; Kaji, H.; Adachi, C. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 360.
- [21] Birks, J. B. *Science* **1971**, *174*, 580.
- [22] Jenekhe, S. A.; Osaheni, J. A. *Science* **1994**, *265*, 765.
- [23] Zhu, M. R.; Yang, C. L. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4963.
- [24] Im, Y.; Byun, S. Y.; Kim, J. H.; Lee, D. R.; Oh, C. S.; Yook, K. S.; Lee, J. Y. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1603007.
- [25] Cao, X. D.; Zhang, D.; Zhang, S. M.; Tao, Y. T.; Huang, W. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 7699.
- [26] Luo, J. D.; Xie, Z. L.; Lam, J. W. Y.; Cheng, L.; Chen, H. Y.; Qiu, C. F.; Kwok, H. S.; Zhan, X. W.; Liu, Y. Q.; Zhu, D. B.; Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2001**, *381*, 1740.

- [27] Guo, J. J.; Fan, J. Z.; Lin, L. L.; Zeng, J. J.; Liu, H.; Wang, C. K.; Zhao, Z. J.; Tang, B. Z. *Adv. Sci.* **2019**, *6*, 1801629.
- [28] Xie, Z. Q.; Yang, B.; Cheng, G.; Liu, L. L.; He, F.; Shen, F. Z.; Ma, Y. G.; Liu, S. Y. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1287.
- [29] Choi, S.; Bouffard, J.; Kim, Y. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 751.
- [30] Sonoda, Y.; Tsuzuki, S.; Goto, M.; Tohnai, N.; Yoshida, M. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 172.
- [31] Mutai, T.; Sawatani, H.; Shida, T.; Shono, H.; Araki, K. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 2482.
- [32] Ding, D.; Li, K.; Liu, B.; Tang, B. Z. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2441.
- [33] Hu, R. R.; Lager, E.; Aguilar-Aguilar, A.; Liu, J. Z.; Lam, J. W. Y.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Zhong, Y. C.; Wong, K. S.; Pena-Cabrera, E.; Tang, B. Z. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15845.
- [34] Kondakov, D. Y. *J. Soc. Inf. Disp.* **2009**, *17*, 137.
- [35] Yang, C. L. *Sci. China: Chem.* **2021**, *64*, 165 (in Chinese). (杨楚罗, 中国科学: 化学, **2021**, *64*, 165).
- [36] Guo, J. J.; Li, X. L.; Nie, H.; Luo, W. W.; Gan, S. F.; Hu, S. M.; Hu, R. R.; Qin, A. J.; Zhao, Z. J.; Su, S. J.; Tang, B. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1606458.
- [37] Huang, J.; Nie, H.; Zeng, J. J.; Zhuang, Z. Y.; Gan, S. F.; Cai, Y. J.; Guo, J. J.; Su, S. J.; Zhao, Z. J.; Tang, B. Z. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2017**, *56*, 12971.
- [38] Chen, Y. H.; Wang, S. M.; Wu, X. F.; Xu, Y. X.; Li, H.; Liu, Y.; Tong, H.; Wang, L. X. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 12503.
- [39] Zhao, Y. D.; Wang, W. G.; Gui, C.; Fang, L.; Zhang, X. L.; Wang, S. J.; Chen, S. M.; Shi, H. P.; Tang, B. Z. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 2873.
- [40] Ma, F. L.; Cheng, Y.; Zheng, Y.; Ji, H. F.; Hasrat, K.; Qi, Z. J. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 9413.
- [41] Zheng, K. L.; Yang, H. N.; Ni, F.; Chen, Z. X.; Gong, S. L.; Lu, Z. H.; Yang, C. L. *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7*, 1900727.
- [42] Zeng, J. J.; Guo, J. J.; Liu, H.; Zhao, Z. J.; Tang, B. Z. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2000019.
- [43] Lee, J.; Aizawa, N.; Numata, M.; Adachi, C.; Yasuda, T. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1604856.
- [44] Zhang, D. D.; Wei, P. C.; Zhang, D. Q.; Duan, L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 19040.
- [45] Liu, H. J.; Zeng, J. J.; Guo, J. J.; Nie, H.; Zhao, Z. J.; Tang, B. Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 9290.
- [46] Fu, Y.; Liu, H. J.; Zhu, X. Y.; Zeng, J. J.; Zhao, Z. J.; Tang, B. Z. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 9549.
- [47] Tan, J. H.; Chen, W. C.; Ni, S. F.; Qiu, Z. P.; Zhan, Y. Y.; Yang, Z. W.; Xiong, J. W.; Cao, C.; Huo, Y. P.; Lee, C. S. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 8061.
- [48] Yang, Z. W.; Zhan, Y. Y.; Qiu, Z. P.; Zeng, J. J.; Guo, J. J.; Hu, S.; Zhao, Z. J.; Li, X. W.; Ji, S. M.; Huo, Y. P.; Su, S. J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 29528.
- [49] Qiu, Z. P.; Xie, W. T.; Yang, Z. W.; Tan, J. H.; Yuan, Z. X.; Xing, L. J.; Ji, S. M.; Chen, W. C.; Huo, Y. P.; Su, S. J. *Chem. Eng. J.* **2021**, *415*, 128949.
- [50] Huang, J.; Xu, Z.; Cai, Z. Y.; Guo, J. J.; Guo, J. L.; Shen, P. C.; Wang, Z. M.; Zhao, Z. J.; Ma, D. G.; Tang, B. Z. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 330.
- [51] Liu, Y.; Wu, X. F.; Chen, Y. H.; Chen, L.; Li, H.; Wang, W. J.; Wang, S. M.; Tian, H. K.; Tong, H.; Wang, L. X. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 9719.
- [52] Ma, F. L.; Zhao, X. X.; Ji, H. F.; Zhang, D. D.; Hasrat, K.; Qi, Z. J. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 12272.
- [53] Dorman, G.; Prestwich, G. D. *Biochemistry* **1994**, *33*, 5661.
- [54] Li, C. S.; Nobuyasu, R. S.; Wang, Y. K.; Dias, F. B.; Ren, Z. J.; Bryce, M. R.; Yan, S. K. *Adv. Opt. Mater.* **2017**, *5*, 1700435.
- [55] Wei, X. F.; Chen, Y. Z.; Duan, R. H.; Liu, J. J.; Wang, R. F.; Liu, Y. W.; Li, Z. Y.; Yi, Y. P.; Yamada-Takamura, Y.; Wang, P. F.; Wang, Y. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 12077.
- [56] Xiang, S. P.; Huang, Z.; Sun, S. Q.; Lv, X. L.; Fan, L. W.; Ye, S. F.; Chen, H. T.; Guo, R. D.; Wang, L. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 11436.
- [57] Yang, Z.; Mao, Z.; Xu, C.; Chen, X. J.; Zhao, J.; Yang, Z. Y.; Zhang, Y.; Wu, W.; Jiao, S. B.; Liu, Y.; Aldred, M. P.; Chi, Z. G. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 8129.
- [58] Zhan, L. S.; Xiang, Y. P.; Chen, Z. X.; Wu, K. L.; Gong, S. L.; Xie, G. H.; Yang, C. L. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 13953.
- [59] Tsujimoto, H.; Ha, D. G.; Markopoulos, G.; Chae, H. S.; Baldo, M. A.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4894.
- [60] Wang, X. D.; Wang, S. M.; Lv, J. H.; Shao, S. Y.; Wang, L. X.; Jing, X. B.; Wang, F. S. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 2915.
- [61] Park, S. Y.; Choi, S.; Park, G. E.; Kim, H. J.; Lee, C.; Moon, J. S.; Kim, S. W.; Park, S.; Kwon, J. H.; Cho, M. J.; Choi, D. H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 14966.
- [62] Zhang, Q.; Sun, S. Q.; Liu, W.; Leng, P. P.; Lv, X. L.; Wang, Y. X.; Chen, H. T.; Ye, S. F.; Zhuang, S. Q.; Wang, L. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 9487.
- [63] Wang, Y. F.; Lu, H. Y.; Shen, Y. F.; Li, M.; Chen, C. F. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 9559.
- [64] Pope, M.; Kallmann, H. P.; Magnante, P. J. *J. Chem. Phys.* **2004**, *38*, 2042.
- [65] Kim, M.; Jeon, S. K.; Hwang, S. H.; Lee, S. S.; Yu, E.; Lee, J. Y. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 339.
- [66] Yu, L.; Wu, Z. B.; Xie, G. H.; Zeng, W. X.; Ma, D. G.; Yang, C. L. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 1385.
- [67] Yu, L.; Wu, Z. B.; Xie, G. H.; Zhong, C.; Zhu, Z. C.; Ma, D. G.; Yang, C. L. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1379.
- [68] Pashazadeh, R.; Sych, G.; Nasiri, S.; Leitonas, K.; Lazauskas, A.; Volyniuk, D.; Skabara, P. J.; Grazulevicius, J. V. *Chem. Eng. J.* **2020**, *401*, 125962.
- [69] Liu, Y.; Chen, Y. H.; Li, H.; Wang, S.; Wu, X. F.; Tong, H.; Wang, L. X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 30652.
- [70] Zheng, K. L.; Ni, F.; Chen, Z. X.; Zhong, C.; Yang, C. L. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2020**, *59*, 9972.
- [71] Yang, W.; Yang, Y. Y.; Zhan, L. S.; Zheng, K. L.; Chen, Z. X.; Zeng, X.; Gong, S. L.; Yang, C. L. *Chem. Eng. J.* **2020**, *390*, 124626.
- [72] Huang, B.; Li, Z. J.; Yang, H.; Hu, D.; Wu, W. J.; Feng, Y.; Sun, Y. M.; Lin, B. P.; Jiang, W. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 12031.
- [73] Hladka, I.; Volyniuk, D.; Bezvikonny, O.; Kinzhybalov, V.; Bednarchuk, T. J.; Danyliv, Y.; Lytvyn, R.; Lazauskas, A.; Grazulevicius, J. V. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 13179.
- [74] Song, F. Y.; Xu, Z.; Zhang, Q. S.; Zhao, Z.; Zhang, H. K.; Zhao, W. J.; Qiu, Z. J.; Qi, C. X.; Zhang, H.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Lam, J. W. Y.; Zhao, Z. J.; Qin, A. J.; Ma, D. G.; Tang, B. Z. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1800051.
- [75] Chen, C.; Lu, H. Y.; Wang, Y. F.; Li, M.; Shen, Y. F.; Chen, C. F. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 4673.
- [76] Zhou, X.; Yang, H. N.; Chen, Z. X.; Gong, S. L.; Lu, Z. H.; Yang, C. L. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 6607.
- [77] Chen, S.; Zeng, P. J.; Wang, W. G.; Wang, X. D.; Wu, Y. K.; Lin, P. J.; Peng, Z. C. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 2886.
- [78] Duan, Y. C.; Gao, Y.; Geng, Y.; Wu, Y.; Shan, G. G.; Zhao, L.; Zhang, M.; Su, Z. M. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 2699.
- [79] Matsuo, K.; Yasuda, T. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 10687.
- [80] Chen, F.; Hu, J.; Wang, X. D.; Shao, S. Y.; Wang, L. X.; Jing, X. B.; Wang, F. S. *Sci. China: Chem.* **2020**, *63*, 1112.
- [81] Liu, D.; Wei, J. Y.; Tian, W. W.; Jiang, W.; Sun, Y. M.; Zhao, Z.; Tang, B. Z. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 7194.
- [82] 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.
- [83] Zhang, Q. S.; Zhou, Q. G.; Cheng, Y. X.; Wang, L. X.; Ma, D. G.; Jing, X. B.; Wang, F. S. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 432.
- [84] Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. *Nature* **2012**, *492*, 234.

(Cheng, F.)