

蓝光热激子材料的研究进展

连铭槟^a 叶泽聪^{*,a} 穆英啸^a 胡德华^a 刘源^a
张浩力^{a,b} 籍少敏^a 霍延平^{*,a}

(^a 广东工业大学轻工化工学院 广州 510006)

(^b 兰州大学化学化工学院 兰州 730000)

摘要 热激子荧光材料由于交错的能级排列, 激子在电致发光过程中可由高位三重态通过反向系间窜跃转换到单重态, 从而最大限度利用三重态激子, 实现理论 100% 的最大内量子效率, 这不仅突破了传统荧光材料和三重态-三重态上转换发光材料在激子利用上的限制, 而且克服了热活化延迟荧光(TADF)材料在高电流密度下效率滚降严重的问题, 因而在电致发光上显现出独特的优势. 蓝光长期以来是有机光电全彩显示的短板. 蓝光显示上, 磷光材料和 TADF 材料的色纯度和稳定性往往不尽如人意, 而热激子材料可实现更高品质的蓝光发射, 即使在深蓝领域也能表现出不俗的器件性能. 系统地综述了蓝光热激子材料的发光机理、设计准则以及近年来具有代表性的研究成果, 并对其发展趋势进行展望.

关键词 热激子; 蓝光材料; 有机电致发光; 有机发光二极管

Progress on Blue-Emitting Hot Exciton Materials

Lian, Mingbing^a Ye, Zecong^{*,a} Mu, Yingxiao^a Hu, Dehua^a Liu, Yuan^a
Zhang, Haoli^{a,b} Ji, Shaomin^a Huo, Yanping^{*,a}

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

(^b School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Abstract In hot exciton materials, the excitons from the high-lying triplet state ($T_n, n \geq 2$) can be efficiently converted into the singlet state ($S_m, m \geq 1$) via reverse intersystem crossing (RISC) process due to the staggered energy level arrangement, which maximizes the use of the triplet exciton and theoretically achieves a maximum internal quantum efficiency (IQE) of 100%. Hot exciton materials not only break the exciton utilization limitation of traditional fluorescent materials and triplet-triplet annihilation materials, but also overcome the serious efficiency roll-off of thermally activated delayed fluorescent (TADF) materials at high current density, exhibiting unique advantages in the electroluminescence. Blue light has long been the short board of the organic photoelectric full-color display. Compared with the phosphorescent and TADF materials with unsatisfying color purity and inferior stability, hot exciton materials can achieve higher-quality emission in blue devices, exhibiting excellent performance even in the deep-blue region. In this review, the representative blue-emitting hot exciton materials reported recently are summarized, the light-emitting mechanism and design strategy are elaborated, and a full vision of its development is made.

Keywords hot exciton; blue emitter; organic electroluminescence; organic light-emitting diodes

有机发光二极管(organic light emitting diodes, OLEDs)是全固态自发光的载流子注入型发光器件, 由于轻质、超薄、宽视角、低功耗、高亮度和对比度以及柔性显示等优点, 被誉为“梦幻显示器”^[1-2]. 典型的 OLED

由阳极、空穴传输层、发光层、电子传输层、阴极依次堆叠组成, 如图 1 和 2 所示. 空穴和电子在外加电场作用下分别由阳极、阴极注入到空穴传输层和电子传输层, 然后在发光层复合形成激子, 激子经辐射或非辐射跃迁

* Corresponding authors. E-mail: yphuo@gdut.edu.cn; yezecong@gdut.edu.cn

Received July 29, 2022; revised September 9, 2022; published online October 14, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. U2001222, 21975055, 21975053), the Natural Science Foundation of Guangdong Province (No. 2021A1515110417), the Guangdong Provincial Basic and Applied Basic Research Foundation (Nos. 2022B1515020041, 2019B-1515120035), and the Basic and Applied Basic Research Foundation of Guangzhou (No. 202102020770).

国家自然科学基金(Nos. U2001222, 21975055, 21975053)、广东省自然科学基金(No. 2021A1515110417)、广东省基础与应用基础研究基金(Nos. 2022B1515020041, 2019B1515120035)和广州市基础研究计划基础与应用基础研究(No. 202102020770)资助项目.

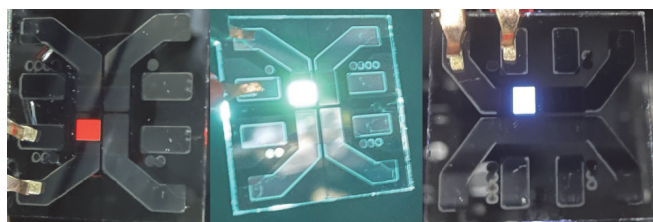


图1 OLED 实验室成品图
Figure 1 OLED devices prepared in the laboratory

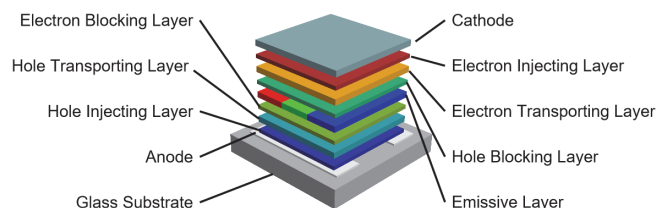


图2 OLED 器件结构示意图
Figure 2 Device structure of OLED

回到基态, 能量以光、热的形式释放。此外, 注入层可以有效降低载流子注入能垒, 阻挡层能提高载流子复合几率, 因此也常常用作 OLED 的功能层。

OLED 显示的核心在于发射层, 目前, 发射层材料的研发和应用历经了传统荧光、磷光^[3-4]、热活化延迟荧光(thermally activated delayed fluorescence, TADF)^[5]材料三个阶段, 对应的发光机理如图 3 所示, 这些发光材料结构各异, 功能多样^[5-9]。

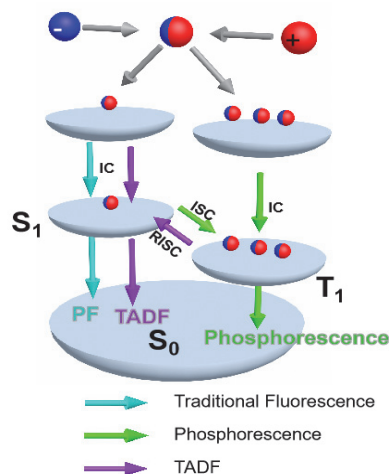


图3 发射层材料发光机理
Figure 3 Luminescence mechanism of emissive layer materials

OLED 由于性能卓越而备受关注, 在显示领域异军突起。三原色光是全彩显示的关键。蓝光作为三原色光之一, 对于实现高分辨率、宽色域和低功耗的固态照明具有重要意义。基于国际照明委员会(Commission Internationale de L'Eclairage, CIE)发布的色度模型, 美国电

视委员会(National Television Systems Committee, NTS-C)规定标准蓝光的 CIE 坐标为(0.14, 0.08), 深蓝光 CIE_y 值小于 0.08^[10], 欧盟广播联盟(European Broadcasting Union, EBU)规定深蓝光的 CIE_y 值小于 0.06^[11-12]。蓝光材料既可作为发射体发出蓝光, 又能作为主体材料, 通过能量转移机制来发出其它色光^[13-14]。遗憾的是, 高性能蓝光有机材料尽管长期以来是 OLED 研发者迫切追求的目标, 却迟迟未能有决定性突破^[15]。目前, 商用的蓝光 OLED 大多为第一代传统荧光材料, 根据自旋统计规律, 传统荧光材料利用的激子数仅占空穴、电子复合总数的 25%, 朗伯发光模式下外量子效率(external quantum efficiency, EQE)理论极限值为 5%, 远远不能满足需要。磷光材料作为已成功商业化的产品, 因单、三重态激子的充分利用, 内量子效率(internal quantum efficiency, IQE)理论上可达到 100%, 但由于短波长发射的非辐射损失相当严重, 其效率很难在深蓝色领域实现突破^[16-18], 尽管过去二十年已付出相当程度的努力, 但器件性能不尽人意^[19]。作为第三代 OLED, TADF 材料着重利用非辐射 T₁ 激子——通过反向系间窜跃(reverse intersystem crossing, RISC)可被转化为辐射 S₁ 激子, 理论上可实现 100% 的激子利用率, 但由于最低单-三线态之间的 RISC 属于缓慢的微秒级过程, T₁ 激子难以避免会累积, 导致器件亮度降低、效率滚降严重、工作寿命缩短^[20-21]。主客体掺杂虽然在一定程度上能解决激子累积问题, 但也使制备工艺复杂化。此外, 蓝光 TADF 材料依旧面临两大问题: (1)因强电荷转移(charge transfer, CT)效应, 激发态不可避免地遭受严重的结构弛豫, 导致光谱展宽, 因而深蓝区域的色纯度一般较差^[22-23]; (2)很难找到与深蓝色 TADF 客体的能级匹配且载流子传输能力优异的主体材料^[24]。Hatakeyama 等^[25]提出将多重共振(multiple resonance, MR)效应引入 TADF 分子设计, 利用缺电、富电原子相反的共振效应实现最高已占分子轨道(HOMO)和最低空分子轨道(LUMO)在 π 共轭骨架内分离, 使分子弛豫最小化, 而且刚性结构有助于抑制振动运动。具有 MR 效应的蓝光 TADF 材料能显示出高效的窄带发射^[26-28], 但由于结构平面化, 往往伴随聚集浓度猝灭的现象, 而且还面临高亮度下效率滚降严重、高度依赖掺杂工艺等问题^[29-32]。三重态-三重态湮灭上转换(triplet-triplet annihilation, TTA)蓝光材料同样表现出对掺杂技术的依赖性, 而且可利用的激子数最高仅占激子总数的 62.5%^[33-34]。

高性能蓝光 OLED 的设计富有挑战性, 根本原因在于蓝光分子设计中一些固有的难题: (1)过宽的能隙不利于载流子注入和传输平衡, 进而制约器件效率的提高; (2)刚性平面有助于减少蓝光发射的非辐射能量损失,

但聚集态下容易发生分子间堆积, 导致固态发射效率大大降低; (3) 为获得短波长发射, 分子设计上应限制长共轭和强 CT 特性, 但这将导致参与辐射跃迁的电子较少且三重态激子利用效率较低, 不利于获得高的光致发光效率(η_{PL})和电致激子利用率(η_r). TTA 材料和 TADF 材料由于激子利用效率不高、效率滚降严重以及对掺杂工艺的高依赖性, 在制备高效蓝光电致发光(electroluminescence, EL)器件上显得不利。

近些年报道的热激子材料(hot exciton materials)因兼具高激子利用率和低效率滚降、不依赖于主客体掺杂, 而且与蓝光分子设计理念相契合, 在高性能蓝光 OLED 的研究和应用上表现出极大的潜力。早期的光物理研究表明, 反向系间窜跃过程不仅可发生在最低单、三重态之间, 还可能发生于单重态和高阶三重态之间, 这种高阶反向系间窜跃(high-lying reverse intersystem crossing, hRISC)常发生于茚、蒽等稠环芳烃及其它一些分子的发光中^[35-37]。Ma 和 Yang 等^[38]开展了深入的研究, 首次提出热激子的概念, 将这种基于 hRISC 以实现高三重态激子利用的机制定义为热激子机制, 制备并报道了一系列具有高电致激子利用率的独特器件^[39-41]。一般地, 由于高阶激发态的能隙较窄, 高能激子(即“Hot”激子)倾向于以非辐射跃迁的方式弛豫到 S_1 和 T_1 态形成“Cold”激子, 然而当 hRISC 在速率上远超过内转换(internal conversion, IC), 将形成 $T_n \rightarrow S_m$ ($n \geq 2, m \geq 1$) 的热激子通道, 高能三重态激子会反向系间窜跃到单重态, 最终以辐射失活方式产生纳秒级荧光, 如图 4 所示。由于高阶能级之间的内转换是非常快速的过程, 目前热激子材料中 S_m 和 T_n 态能量的确定往往基于理论计算, 但对于某些特定的能级也存在可靠的实验测量方法: (1) S_1 态能量可通过测定低温荧光光谱, 根据发射峰来确定; (2) T_n 态能量可藉由敏化和光谱分析技术来测定。具体而言, 通常根据低温磷光光谱或敏化后的延迟磷光光谱确定 T_1 态能量, 然后根据 $T_1 \rightarrow T_n$ 的纳秒瞬态吸收信号, 进而确定对应的 T_n 态能量。机理方面, 热激子和 TADF 都利用了 RISC 过程来实现 $T \rightarrow S$ 的激子转换, 以此打破传统荧光的自旋统计限制。然而, 与 TADF 不同的是, 热激子过程发生在高阶三重态和单重态之间, 因此, 当热激子材料的 T_n 能级被敏化后, 激子经快速的 $T_n \rightarrow S_m$ 热激子通道反向系间窜跃到单重态^[42-46], 最终可观察到非延迟的荧光, 而在外加磁场中的负磁场效应进一步证实其 RISC 过程^[47], 这些性质也很好地证实了热激子发光历程。热激子发光因其独特的机理, 存在以下优势: (1) 不依赖于小 $\Delta E_{S_1-T_1}$, 因此 HOMO 和 LUMO 可适当地重叠以提高光致发光量子产率(photoluminescence quantum yield, PLQY); (2) 由于激子转化发生于高位激发态之间,

热激子过程在动力学上更具优势, hRISC 速率常数(k_{hRISC})往往比 TADF 的 RISC 速率常数(k_{RISC})高出若十个数量级, 因此避免了三重态激子在 T_1 能级上的积累, 进而抑制高电流密度下的效率滚降并延长器件寿命; (3) 快速的激子动力学过程导致发射寿命局限于纳秒尺度, 有效避免延迟荧光的产生; (4) 掺杂工艺上, 一方面热激子 OLED 无需掺杂即可获得高器件性能, 表现出对掺杂工艺的低依赖性, 无需制备一系列器件来确定掺杂浓度, 这有助于简化制备工艺, 有利于商业化; 另一方面, 当热激子材料作为客体用于制备掺杂器件时, 掺杂浓度上远高于一般的 TADF 客体(甚至可高达 80 wt%^[48]), 高掺杂浓度既容易调节, 而且能确保能量转移充分并克服相分离问题; 当热激子材料作为主体时, 从主体 S_1 态到客体 S_1 态的 Förster 共振能量转移(förster resonance energy transfer, FRET)可进一步加快热激子过程, 从而减少三重态激子的损耗。因此, 无论掺杂与否, 基于热激子材料的器件均表现出明显优势。

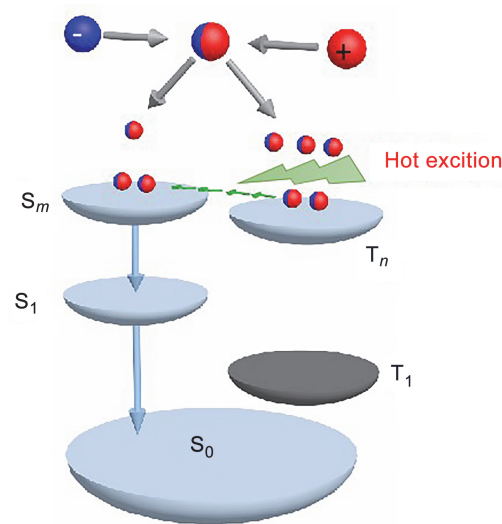


图 4 热激子材料发光机理

Figure 4 Luminescence mechanism of hot exciton materials

S_m : singlet state, $m \geq 1$; T_n : triplet state, $n \geq 2$

考虑到 $T_n \rightarrow S_m$ 与 $T_n \rightarrow T_{(n-1)}$ 共同竞争 T_n 激子, 即热激子材料中 hRISC 过程与 IC 过程存在竞争, 应尽量提高 hRISC 相对于 IC 的速率, 以最大限度利用三线态激子, 从而高效驱动热激子反向系间窜跃。由费米黄金法则^[49-50], 反向系间窜跃速率 k_{RISC} 和内转换速率常数 k_{IC} 表示如下:

$$k_{\text{RISC}} \propto \frac{\left| \langle \psi_{S_m} | \hat{H}_{\text{SO}} | \psi_{T_n} \rangle \right|^2}{\Delta E_{S_m-T_n}}$$

$$k_{IC} \propto \left| \frac{\langle \psi_{T_n} | \hat{T}_N | \psi_{T_{(n-1)}} \rangle}{\Delta E_{T_n-T_{(n-1)}}} \right|^2$$

hRISC 和 IC 的速率常数都正比于两能级的自旋轨道耦合矩阵元 $\langle \psi_{S_m} | \hat{H}_{SO} | \psi_{T_n} \rangle$ 或内转换矩阵元 $\langle \psi_{T_n} | \hat{T}_N | \psi_{T_{(n-1)}} \rangle$, 且反比于能级差 ($\Delta E_{S_m-T_n}$ 或 $\Delta E_{T_n-T_{(n-1)}}$). 对于内转换, 能级差很大程度上决定了 k_{IC} ^[51]. 因此, 为有效驱动 $T_n \rightarrow S_m$ 热激子过程, 分子设计上应满足: 强的单-三线态自旋轨道耦合 (spin orbit coupling, SOC) 以及合理的能级排列. 另一方面, 器件的 EQE 很大程度上由 η_{PL} 和 η_r 共同决定. TADF 分子由于固有的机制, 高 η_{PL} 和高 η_r 理论上是相互矛盾的; 对于热激子材料, 分子设计上通常以适中的共轭长度和电荷转移强度来平衡激发态中局域激发 (locally excited, LE) 组分和 CT 组分, 进而兼有高的 η_{PL} 和 η_r . 一般而言, 共轭长度越长, 越有利于增强 LE 组分; 电荷转移强度越强, 越有利于增强 CT 组分. LE 或 CT 过强的激发态往往难以兼有高的 η_{PL} 和 η_r . 因此, 共轭长度和电荷转移强度要适中, 即平衡好 LE/CT 分量, 通过兼顾 η_{PL} 和 η_r , 进而提高发光性能. 有趣的是, 这与蓝光分子设计理念相契合, 因此热激子分子在实现高效蓝光发射上具有潜在的优势. 近些年来, 越来越多的热激子材料在蓝光显示领域大放异彩.

1 蓝光热激子材料的设计及合成策略

为构建高效热激子通道并形成强有力的驱动力, 提高 hRISC 相对于 IC 的速率是关键, 以下将从能级排布、激发态调控两方面进行考虑.

首先, 能级排布上, $T_n-T_{(n-1)}$ 能级差应尽量大以抑制内转换, S_m-T_n 能级差应尽量小以促进高位反向系间窜跃. 此外, 当三重态能量 (E_{T_n}) 高于单重态能量 (E_{S_m}) 时, 自发放热的 hRISC 过程将在热力学上具有优势, 可以有效减少系间窜跃 (ISC) 和 RISC 动态循环过程中的激子损耗. 根据光致发光效率计算公式:

$$\eta_{PL} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}}$$

$$k_{nr} = k_{IC} + k_{ISC}$$

合理的能级排列可有效抑制 IC 和 ISC 等非辐射过程, 使得非辐射跃迁速率常数 (k_{nr}) 最小化、辐射跃迁速率常数 (k_r) 最大化, 进而获得高的 η_{PL} . 理论和实验表明, 稠环化合物大多具有交错的能级排列, 即大的 $\Delta E_{T_n-T_{(n-1)}}$ 和小的 $\Delta E_{S_m-T_n}$, 能级数据列于表 1. 尽管这些化合物具有潜在的热激子通道, 但重原子效应、形成激基复合物等原因导致其 PL 效率不高. 由于 T_2-T_1 能级差较大 (1.49 eV), 蒽早些年常应用于 TTA 上转换发光,

然而, 越来越多的研究成果表明, 蒽同时也是一种极具吸引力的热激子构建单元: 一方面, 其能级排列与热激子机制高度契合, 基于稠环结构的 T_1 、 T_2 能级的垂直偶极矩可有效抑制 IC 过程, 进而稳定 T_2 态, 而小的 $\Delta E_{S_1-T_2}$ 可有效促进激子从 T_2 态反向系间窜跃到 S_1 态; 另一方面, 蒽的其它性质对分子设计和器件制备是有利的^[42,52-54]: (1) 取代位点多且取代基对单-三重态能级的影响显著, 因此能级排列上具有可调性; (2) 刚性平面既可增大光吸收截面, 进而减少非辐射损失, 也能抑制分子运动, 进而提高色纯度, 因此有利于获得高 η_{PL} 和窄半峰全宽 (full width at half maxima, FWHM) 的蓝光发射; (3) 热稳定性、电化学稳定性和电子传输特性优异, 有利于制备高性能器件.

表 1 苯和稠环化合物的 T_2-T_1 和 S_1-T_2 能隙

Table 1 T_2-T_1 and S_1-T_2 energy gaps of benzene and fused ring compounds

芳环化合物	$\Delta E_{T_2-T_1}^a/\text{eV}$	$\Delta E_{S_1-T_2}^b/\text{eV}$
苯	0.65	0.55
萘	1.07	0.43
菲	0.73	0.54
蒽	1.49	0.05
芘	1.30	0.20
并四苯	1.40	0.07
并五苯	1.30	0.03

^a T_2-T_1 energy gap. ^b S_1-T_2 energy gap.

其次是激发态调控. LE 态和 CT 态是两种基本的激发态. 一般地, 纯粹由碳、氢元素构成的分子呈现显著的 LE 特性. 根据 El-Sayed 规则, 杂原子 (如硼、氮、氧、硫等) 的引入由于提供了孤对电子, 能增加 $n-\pi^*$ 跃迁组分, 从而增强 CT 特性^[55]. 据研究, $^3\text{LE} \rightarrow ^1\text{CT}$ 或 $^3\text{CT} \rightarrow ^1\text{LE}$ 跃迁特性能够有效增强 SOC, 进而提高 k_{RISC} ^[55]. 因此, 对于热激子分子, 可通过调控激发态性质, 使 S_m 呈 CT 态、 T_n 呈 LE 态 (或反之), 藉由 $^3\text{LE} \rightarrow ^1\text{CT}$ (或 $^3\text{CT} \rightarrow ^1\text{LE}$) 跃迁特性对 SOC 的增强来提高 k_{RISC} , 有效地驱动热激子过程, 进而实现更高的激子转化.

根据 EQE 的计算公式^[56]: $\text{EQE} = \gamma \cdot \eta_{PL} \cdot \eta_r \cdot \eta_{out}$. 器件的 EQE 由载流子复合率 γ 、光致发光量子产率 η_{PL} 、激子利用率 η_r 和光学耦合效率 η_{out} 共同决定, 其中, η_{PL} 和 η_r 受激发态性质的影响显著: LE 态分子由于有效的轨道耦合, η_{PL} 较高, 但较大的激子束缚能限制电子的自旋翻转, 因而 η_r 较低; CT 态分子则相反, 表现出较低的 η_{PL} 和较高的 η_r . 因此, 就效率上, 纯 LE 或 CT 态分子难以兼有高 η_r 和高 η_{PL} . Ma 等^[41]在 2011 年的工作给予我们启示: 通过平衡激发态中的 CT 和 LE 分量, 构建一种独特的局域杂化电荷转移激发态 (hybrid local and charge transfer excited state, HLCT 态). 对于 HLCT 态分子, 由于 LE 组分可激活激子辐射, 而 CT 组分可激活激子转

化, η_r 和 η_{PL} 被很好地兼顾, 有利于实现高 EQE. TADF 分子由于 ΔE_{ST} 应尽量小, 要求 HOMO 和 LUMO 在基团或原子上的分布尽可能地分离, 因而激发态具有强 CT 性质, 不利于获得高的 η_{PL} . 而热激子分子由于 RISC 过程发生在高阶能级之间, 不依赖于小的 ΔE_{ST} , 因此, 藉由 HLCT 激发特性来获得高 EQE 是一种理想而可行的策略.

HLCT 激发态是一种性质独特的激发态类别, 根据 LE/CT 的相对分量, 可划分为 LE 主导、CT 主导以及 LE 和 CT 相对平衡的三种激发类型. HLCT 分子在光物理方面具有以下特点: (1) 溶剂化效应中, 斯托克斯位移 ($\nu_a - \nu_f$) 与取向极化率 $f(\epsilon, n)$ 呈现单段线性关系 (跃迁偶极矩介于纯 LE 和纯 CT 之间, 即等效 HLCT 杂化态), 或者呈现分段的线性关系 (偶极矩由小到大依次归属于 LE、HLCT 和 CT 态); (2) 荧光寿命呈现纳秒级单指数衰变特征, 并且随溶剂极性的增加而延长. 为构建 HLCT 激发态, 分子设计上往往会引入强度适中的给电子基 (donor, D) 和吸电子基 (acceptor, A) 以形成有效的分子内电荷转移 (intramolecular charge transfer, ICT), 再引入 π 桥以适当地增强分子共轭, 从而构造 D-A 或 D- π -A 分子结构, 并通过修饰取代基、改变连接方式、调整 D-A 距离等策略, 进一步实现对 LE/CT 分量的精细调控. 近些年, 一种基于“交叉长短轴”结构以实现 HLCT 激发特性的设计理念被提出^[57], 由于结构上 LE 长轴与 CT 短轴相互交叉, 这种 HLCT 分子又被称为“垂直型 HLCT 态分子”. 根据自然跃迁轨道 (natural transition orbit, NTO) 图, 共轭长轴上由于缺乏强的 CT 效应, 电子、空穴存在较大的重叠, 这能有效抑制因 CT 组分的引入导致的光色红移和振子强度降低; 短轴上 D、A 单元适当地诱导了电子或空穴的跃迁, 这种 CT 组分的扰动有助于增强单-三重态的 SOC^[58-60]. 整体上, 由于 LE 长轴与 CT 短轴相互交叉, 电子、空穴波函数既部分分离又部分重叠, 从而促进 HLCT 态的形成. 此外, 相较直线型 D-A 结构、二维垂直型 D-A 结构对激发态中 LE 和 CT 分量的调控也更加灵活.

蓝光发射要求分子具有较宽的 HOMO-LUMO 能级差 (E_g , 一般不小于 3.0 eV), 但过宽的 E_g 往往不利于载流子的注入和传输平衡, 导致器件效率不高. 为实现高效的蓝光发射, 一方面要形成有效的推拉电子体系, 以促进载流子注入和传输平衡; 另一方面, 又应该限制强的共轭和 CT 效应, 以获得短波长发射. 针对传统蓝光 OLED 效率低下的问题, 在分子设计中引入 D-A 结构被视为一种提高发射效率的有效策略. D-A 型分子由于将高空穴、电子传输能力的 D、A 单元结合于同一分子内,

其电化学能隙显著缩小, 从而有效地降低电致发光过程中的电荷注入势垒, 并拓宽载流子复合区域^[61-70], 这对于器件效率的提高至关重要. 然而, 由于分子的电化学带隙和光学带隙往往息息相关, D-A 结构尽管提高了发射效率, 但也导致光学能隙缩短, 进而诱使发射红移. 所以, 分子设计上, 蓝光发射的高效率与短波长在理论上显得相互矛盾. 为此, 关键在于实现电化学带隙与光学带隙的分离. 据研究, 垂直型 D-A 构象或四苯基硅烷桥联的 D- π -A 构象不仅可打断分子共轭、抑制强的 ICT 效应, 这确保了短波发射, 而且由于垂直的 D-A 扭转角或四苯基硅烷的桥接, HOMO $\rightarrow$ LUMO 的电子跃迁在电化学上可行, 但在光学上却是禁阻的, 这导致电化学带隙与光学带隙的分离^[71-72]. 蓝光发射的高效率与短波长之间的矛盾也由此迎刃而解: 一方面, D、A 单元的引入缩短了电化学能隙, 提高了发射效率; 另一方面, 光学能隙不因此减小, 避免光色红移.

总而言之, 为提高 hRISC 相对于 IC 的速率, 蓝光热激子材料在分子设计上侧重于对能级排列和激发态性质的调控: 蒽、菲、芘等一维稠环作为 π 桥或 D、A 的组成单元, 将有助于促成交错的能级排列; 选取强度适中的 D、A 单元, 以扰动激发态并平衡激发态的 LE/CT 分量, 有效增强 SOC 并激发激子辐射、激子转化, 同时确保蓝光发射. 图 5 列出了蓝光热激子发光体具有代表性的构筑单元. 更进一步的光物理性质调控则体现在 D、A 和 π 桥的选取、连接以及修饰上, 这些作为影响分子性质的全局因素, 不仅关系到单分子中 D 和 A 之间的相互作用, 还左右着分子间的堆积排列, 进而表现在光物理性质的变化上^[73]. 一般而言, D 的给电子能力或/和 A 的吸电子能力越强、D-A 扭转角越小, D 和 A 之间的相互作用越强; 此外, D、A 在 π 桥上的对位连接能更好地增强 D-A 相互作用, 而间位连接由于打断了分子共轭, 可实现发射蓝移; 结构修饰 (如在 D 或 A 单元上引入叔丁基, π 基团上引入甲基、三甲基硅基、羟基等) 能诱导分子构型、分子堆积方式发生变化, 从而影响其光物理性质.

目前, 基于芳基并咪唑结构来设计分子并实现精细调控, 是蓝光热激子材料一种常用的设计、调控策略. 一方面, 芳基并咪唑作为构筑单元具有优异的性质: (1) 给电子、吸电子能力不强, 因而既可作为 D 又能作为 A 单元, 分子设计上非常灵活; (2) 具有良好双极性, 可改善载流子的注入和传输平衡; (3) 易于引入稠环单元, 有利于形成交错的能级排列. 另一方面, 芳基并咪唑结构在构筑二维垂直型 D-A 构型上具有优势, 这不仅能分离电化学、光学能隙, 而且有利于形成 HLCT 激发特性并

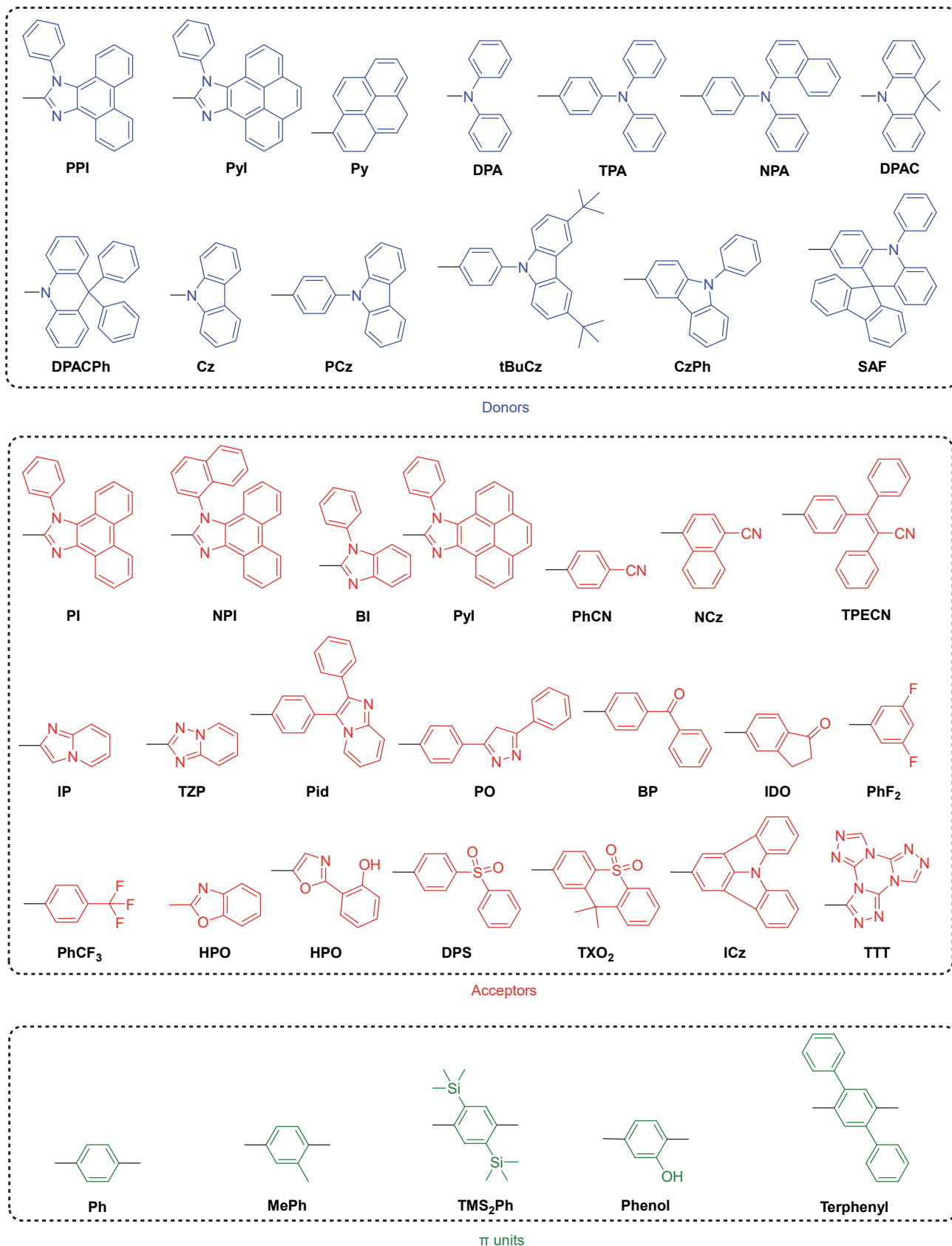


图5 蓝光热激子发光体具有代表性的构筑单元
 Figure 5 Representative units for blue-emitting hot exciton luminogens

实现对 D-A 相互作用的精细调控。

2 蓝光热激子分子及其 OLED

为实现高效蓝光发射, 热激子材料在分子设计上可通过选择合适的电子给受体和桥联基团、利用巧妙的键接、修饰策略, 形成交错的能级排列以高效地驱动热激子过程, 构筑合理的分子构象以分离光学、电化学带隙,

平衡 LE/CT 分量以提高发射效率并优化光色; 在器件设计上应筛选合适的功能层并优化发射层, 从而充分地发掘器件性能。下文将详细介绍近些年来具有代表性的蓝光热激子材料, 主要包括菲并咪唑(PI)类、苯并咪唑(BI)类、茈并咪唑(PyI)类以及其它类型的化合物, 所述材料及其器件的光电数据列于表 2。

表 2 分子在溶液和薄膜中的光致发光波长及器件电致发光波长(λ)、溶液/薄膜中的荧光量子产率(PLQY)、循环伏安法测得的 HOMO/LUMO 能级(CV)、器件的驱动电压(V_{on})、电流效率(CE)、功率效率(PE)、外量子效率(EQE)、CIE 色坐标(CIE)、单-三重态热激子通道(S_m-T_n)

Table 2 Peak (λ) of PL spectrum in solution and film and EL spectrum, photoluminescence quantum yield (PLQY) in solution/film, HOMO/LUMO level (CV) measured by cyclic voltammetry; onset voltage (V_{on}), current efficiency (CE), power efficiency (PE), external quantum efficiency (EQE) corresponding to the value at the maximum, CIE, the singlet-triplet state (S_m-T_n) in hot exciton channel for based blue emitters and OLEDs

Compd.	λ /nm	PLQY/%	CV	V_{on} /V	CE/(cd·A ⁻¹)	PE/(lm·W ⁻¹)	EQE/%	CIE	S_m-T_n	Ref.
1	438/440 ^a /434 ^d	90/90 ^a	-5.22/-2.27	—	5.66 ^d	6.13 ^d	5.02 ^d /3.13 ^{df}	(0.15, 0.11) ^d	—	[79]
2	407/408 ^a /404 ^d	55/35 ^a	-5.23/-2.09	3.2 ^d	0.84 ^d	0.48 ^d	3.33 ^d	(0.161, 0.049) ^d	—	[81]
3	450/470 ^a /443 ^b / 465 ^d /445 ^f	85/45 ^a /72 ^b	-5.57/-2.73	2.8 ^d /3.2 ^f	7.31 ^d /4.64 ^f	6.23 ^d /4.00 ^f	4.95 ^d /4.56 ^{dg} / 6.80 ^e /5.64 ^{ef}	(0.157, 0.206) ^d (0.152, 0.077) ^f	—	[82]
4	437/450 ^a /452 ^d	85/50 ^a	-5.19/-2.29	2.8 ^d	4.76 ^d	3.61 ^d	4.91 ^d /4.56 ^{df}	(0.151, 0.108) ^d	—	[83, 84]
5	424/430 ^a /428 ^d	79/25 ^a	-5.41/-2.31	3.1	2.90 ^d	2.84 ^d	4.57 ^d	(0.156, 0.053) ^d	S ₁ (HLCT)-T ₃	[85]
6	422/434 ^a /432 ^d	67/16 ^a	-5.40/-2.40	2.8	4.23 ^d	4.39 ^d	4.77 ^d	(0.154, 0.092) ^d	S ₁ (HLCT)-T ₄	[85]
7	448/440 ^a /440 ^d	81.7/66.8 ^a	-5.27/-2.27	3.0 ^d	4.40 ^d	4.60 ^d	7.2 ^d /6.30 ^{df}	(0.150, 0.063) ^d	—	[86]
8	443/449 ^a /448 ^d	81.2/68.0 ^a	-5.32/-2.30	3.0	3.98 ^d	3.88 ^d	6.33 ^d /6.32 ^{df}	(0.151, 0.066) ^d	—	[86]
9	408,418/427 ^a / 438/420 ^d /438 ^d	89/40 ^a	-5.59/-2.49	3.2 ^d	2.61 ^d	2.44 ^d	3.39 ^d	(0.157, 0.089) ^d	S ₁ (HLCT)-T ₂	[87]
10	423/435 ^a / 445 ^a /432 ^d	—/88.5 ^a	-5.54/-2.37	3.0 ^d	4.07 ^d	4.11 ^d	5.56 ^d /4.94 ^{df}	(0.15, 0.08) ^d	S ₁ (CT)-T ₄	[88]
11	419/438 ^a /436 ^d	—/77.8 ^a	-5.33/-2.15	3.0	2.79 ^d	2.61 ^d	4.95 ^d /4.36 ^{df}	(0.15, 0.06) ^d	S ₁ (CT)-T ₅	[88]
12	435/412 ^a /428 ^d	35.9/—	-5.44/-2.18	3.6 ^d	1.85 ^d	1.76 ^d	2.31 ^d	(0.165, 0.068) ^d	—	[89]
13	451/428 ^a /436 ^d	35.2/—	-5.43/-2.25	3.3 ^d	3.84 ^d	4.02 ^d	3.51 ^d	(0.160, 0.078) ^d	S ₁ (HLCT)-T ₃ (HLCT)	[89]
14	447/422 ^a /424 ^d	28.7/—	-5.43/-2.21	3.6 ^d	1.51 ^d	1.40 ^d	3.03 ^d	(0.162, 0.057) ^d	S ₁ (HLCT)-T ₅ (HLCT)	[89]
15	454/420 ^c /428 ^d	—/33 ^a /31 ^c	-5.39/-2.44	3.1 ^d	1.77 ^d	1.39 ^d	4.0 ^d	(0.157, 0.053) ^d	—	[90]
16	459/426 ^c /424 ^d	—/20 ^a /19 ^c	-5.16/-2.53	3.1 ^d	0.99 ^d	0.95 ^d	2.6 ^d	(0.158, 0.045) ^d	—	[90]
17	426/474 ^a /452 ^d	93/50 ^a	-5.50/-2.28	2.9 ^d /3.2 ^e	3.96 ^d /3.22 ^{df} / 4.13 ^e /3.38 ^{ef}	—	4.95 ^d /3.88 ^{df} / 6.01 ^e /4.92 ^{ef}	(0.150, 0.092) ^d (0.151, 0.076) ^e	—	[91]
18	416/436 ^a /440 ^d	77/43 ^a	-5.57/-2.34	3.3 ^d /3.3 ^e	2.46 ^d /1.94 ^{df} / 1.82 ^e /1.53 ^{ef}	—	4.51 ^d /3.83 ^{df} / 3.90 ^e /3.63 ^{ef}	(0.152, 0.057) ^d (0.155, 0.052) ^e	—	[91]
19	417/433 ^a /436 ^d	82/47 ^a	-5.58/-2.43	3.1 ^d /3.4 ^e	2.70 ^d /2.20 ^{df} / 1.93 ^e /1.60 ^{ef}	—	4.60 ^d /4.08 ^{df} / 4.28 ^e /3.76 ^{ef}	(0.154, 0.058) ^d (0.153, 0.052) ^e	—	[91]
20	413/—/—	65/35 ^a	—	4.0 ^d	0.40 ^d	0.86 ^d	1.12 ^d	(0.18, 0.14) ^d	—	[59]
21	480/460 ^a /463 ^d	7.8/13 ^a	—	3.5 ^d	2.69 ^d	1.96 ^d	2.20 ^d	(0.15, 0.18) ^d	S ₁ (HLCT)-T ₃ (HLCT)	[59]
22	451/445 ^a /—	79/40 ^a	-5.20/-2.40	—	10.5 ^d	5.5 ^d	7.80 ^d /5.60 ^{df}	(0.16, 0.16) ^d	S ₁ (HLCT)-T ₅ / S ₂ -T ₇	[92]
23	450/449 ^a /—	9/14 ^a	-5.86/-2.61	—	—	—	—	—	—	[70]
24	429/443 ^a /440 ^d	20/72 ^a	-5.72/-2.52	3.4 ^d	3.11 ^d	2.21 ^d	4.71 ^d /4.56 ^{df}	(0.15, 0.08) ^d	—	[70]
25	428/414 ^a / 435 ^d /432 ^e	85.2/64.2 ^a	-5.33/-2.29	3.0 ^d /3.2 ^e	1.70 ^d /2.10 ^e	1.44 ^d /2.20 ^e	3.38 ^d /3.22 ^{df} / 5.46 ^e /4.96 ^{ef}	(0.154, 0.063) ^d / (0.156, 0.047) ^e	S ₁ (HLCT)-T ₅ /T ₆	[93]
26	428/450 ^a / 448 ^d /440 ^e	≈100/90.5 ^a	-5.50/-2.44	3.1 ^d /3.1 ^e	5.00 ^d /3.71 ^e	5.15 ^d /3.71 ^e	5.95 ^d /5.83 ^{df} / 6.96 ^e /6.56 ^{ef}	(0.157, 0.084) ^d / (0.153, 0.059) ^e	S ₁ (HLCT)-T ₇	[93]
27	425/433 ^a / 436 ^d /428 ^e	≈100/96.8 ^a	-5.54/-2.40	3.2 ^d /3.1 ^e	3.29 ^d /2.55 ^e	2.80 ^d /2.24 ^e	5.09 ^d /5.08 ^{df} / 5.99 ^e /5.47 ^{ef}	(0.157, 0.074) ^d / (0.157, 0.051) ^e	S ₁ (HLCT)-T ₉	[93]
28	424/405 ^a /416 ^d	71/35 ^a	-5.30/-2.20	3.0 ^d	1.10 ^d /0.81 ^{df}	0.93 ^d /0.36 ^{df}	4.12 ^d /3.30 ^{df}	(0.160, 0.038) ^d	S ₁ (HLCT)-T ₄ /T ₅	[94]
29	430/433 ^a /430 ^d	76/33 ^a	-5.20/-2.20	2.8 ^d	2.58 ^d /1.72 ^{df}	2.83 ^d /0.93 ^{df}	6.49 ^d /4.36 ^{df}	(0.156, 0.046) ^d	S ₁ (HLCT)-T ₃ /T ₄	[94]

续表

Compd.	λ/nm	PLQY/%	CV	V_{on}/V	$\text{CE}/(\text{cd}\cdot\text{A}^{-1})$	$\text{PE}/(\text{lm}\cdot\text{W}^{-1})$	EQE/%	CIE	S_m-T_n	Ref.
30	453/461 ^a /440 ^d	90/52 ^a	−5.20/−2.30	2.9 ^d	6.47 ^d /5.30 ^{df}	7.00 ^d /3.66 ^{df}	8.47 ^d /6.90 ^{df}	(0.152, 0.083) ^d	S ₁ (HLCT)−T ₃ /T ₄	[94]
31	423/434 ^a /448 ^d	77/—	−5.65/−2.63	5.0 ^d	2.74 ^d /1.54 ^{df}	1.49 ^d /0.53 ^{df}	3.50 ^d /1.95 ^{df}	(0.15, 0.09) ^d	S ₂ (HLCT)−T ₉ (CT)	[95]
32	438/440 ^a /452 ^d	99/—	−5.67/−2.72	4.5 ^d	5.99 ^d /5.29 ^{df}	3.15 ^d /2.12 ^{df}	7.11 ^d /6.16 ^{df}	(0.15, 0.09) ^d	S ₂ (HLCT)/ S ₃ (HLCT)−T ₁₁ (CT)	[95]
33	406/416 ^a / 406 ^d /396 ^e	50/85 ^a	−5.30/−2.02	3.0 ^d /3.6 ^e	1.19 ^d /0.95 ^{df} / 1.07 ^e /0.72 ^{ef}	1.25 ^d /0.51 ^{df} / 0.94 ^e /0.41 ^{ef}	5.3 ^d /4.2 ^{df} / 7.4 ^e /5.0 ^{ef}	(0.16, 0.06) ^d / (0.16, 0.05) ^e	S ₁ (HLCT)−T ₈ (HLCT)	[96]
34	396/407 ^a / 404 ^d /388 ^e	53/82 ^a	−5.65/−2.36	3.2 ^d /4.0 ^e	1.39 ^d /1.02 ^{df} / 0.82 ^e /0.68 ^{ef}	1.28 ^d /0.52 ^{df} / 0.61 ^e /0.39 ^{ef}	7.1 ^d /5.3 ^{df} / 5.2 ^e /4.3 ^{ef}	(0.16, 0.06) ^d / (0.16, 0.05) ^e	S ₁ (HLCT)−T ₈ (HLCT)	[96]
35	444/—/—	99.1/86.2 ^a	−5.24/−1.83	4.60 ^d	19.74 ^d	11.49 ^d	12.5 ^d	(0.163, 0.198) ^d	S ₁ (HLCT)−T ₅	[97]
36	444/—/—	95.4/84.1 ^a	−5.46/−2.06	5.00 ^d	4.98 ^d	4.98 ^d	8.4 ^d	(0.155, 0.146) ^d	S ₁ (HLCT)−T ₅	[97]
37	480/442 ^b /—	55/40 ^b	−5.55/−2.71	4.1 ^e	5.85 ^e	4.65 ^e	6.31 ^e	(0.15, 0.11) ^e	S ₁ (HLCT)−T ₂ (LE)/T ₃ (LE)	[98]
38	450/440 ^b /—	77/47 ^b	−5.54/−2.66	3.7 ^e	7.64 ^e	7.27 ^e	8.82 ^e	(0.15, 0.09) ^e	S ₁ (HLCT)−T ₂ (LE)/T ₃ (LE)	[98]
39	436/457 ^a / 458 ^d /470 ^e	76/48 ^a	−5.54/−2.16	4.0 ^d	12.37 ^d /26.2 ^e	6.94 ^d /12.5 ^e	10.5 ^d /7.53 ^{df} / 17.4 ^e /11.6 ^{ef}	(0.15, 0.13) ^d / (0.14, 0.22) ^e	S ₁ (LE)−T ₂ (LE)	[42] [99]
40	414,434/ 449 ^a /448 ^d	77/38 ^a	−5.54/−2.16	4.3 ^d	5.61 ^d /2.89 ^{df}	3.48 ^d /1.46 ^{df}	6.76 ^d /3.49 ^{df}	(0.16, 0.09) ^d	S ₁ (LE)−T ₂ (LE)	[43]
41	434/452 ^a /448 ^d	83/52 ^a	−5.56/−2.62	4.4 ^d	9.07 ^d	5.76 ^d	9.05 ^d /7.88 ^{df}	(0.16, 0.11) ^d	S ₁ (LE)−T ₂ (LE)	[44]
42	438/454 ^a /452 ^d	82/49 ^a	−5.53/−2.62	5.0 ^d	12.3 ^d	7.4 ^d	12.7 ^d	(0.15, 0.11) ^d	S ₁ (LE)−T ₂ (LE)	[45]
43	470/470 ^a /470 ^d	71/42 ^a	−5.24/−2.59	3.4 ^d	18.09 ^d	12.35 ^d	11.47 ^d /9.70 ^{df}	(0.15, 0.22) ^d	S ₃ (CT)−T ₁₂ (CT)	[100]
44	453/465 ^a / 462 ^b /463 ^e	89/13 ^a /46 ^b	−5.70/−2.97	2.8 ^e	9.78 ^e	8.1 ^e	6.73 ^e /2.92 ^{ef}	(0.14, 0.17) ^e	S ₁ (HLCT)−T ₂	[101]
45	459/477 ^a / 468 ^b /472 ^e	87/16 ^a /43 ^b	−5.64/−2.92	2.8 ^e	12.43 ^e	10.39 ^e	8.13 ^e /3.33 ^{ef}	(0.15, 0.23) ^e	S ₁ (HLCT)−T ₂	[101]
46	456/474 ^a / 462 ^b /467 ^e	76/21 ^a /45 ^b	−5.64/−2.87	3.2 ^e	5.34 ^e	4.72 ^e	3.13 ^e /0.69 ^{ef}	(0.19, 0.25) ^e	S ₁ (HLCT)−T ₂	[101]
47	437/448 ^a /448 ^e	82.8/55.6 ^a	−5.53/−2.56	3.6 ^e	5.83 ^e	5.08 ^e	4.6 ^e /1.84 ^{ef}	(0.150, 0.078) ^e	S ₁ (HLCT)−T ₅ (HLCT)	[102]
48	429/448 ^a /446 ^e	87.9/33.5 ^a	−5.52/−2.51	3.1 ^e	7.61 ^e	7.66 ^e	7.51 ^e /5.21 ^{ef}	(0.150, 0.118) ^e	S ₂ (CT)−T ₇ (CT)	[102]
49	466/467 ^a /467 ^d	80/50 ^a	−5.20/−2.58	2.9 ^d	14.06 ^d	14.81 ^d	8.89 ^d /8.80 ^{df}	(0.15, 0.20) ^d	S ₃ (CT)−T ₁₃ (CT)	[103]
50	450/450 ^a /450 ^d	88/62 ^a	−5.18/−2.54	2.8 ^d	16.83 ^d	15.32 ^d	12.0 ^d /11.9 ^{df}	(0.15, 0.20) ^d	S ₂ (CT)−T ₈ (CT)	[103]
51	465/493 ^a /494 ^d	0.3/88.5 ^a	−5.49/−2.44	2.9 ^d	16.52 ^d	15.55 ^d	6.32 ^d /6.07 ^{df}	(0.226, 0.423) ^d	—	[104]
52	461/503 ^a /506 ^d	0.5/67.2 ^a	−5.54/−2.53	2.9 ^d	18.27 ^d	19.12 ^d	6.71 ^d /6.26 ^{df}	(0.243, 0.447) ^d	S ₂ (CT)−T ₈ (HLCT)/ S ₁ (LE)−T ₅ (HLCT)	[104]
53	460/501 ^a /503 ^d	0.5/659.5 ^a	−5.55/−2.54	3.1 ^d	18.46 ^d	16.32 ^d	7.16 ^d /6.83 ^{df}	(0.211, 0.402) ^d	S ₂ (HLCT)−T ₈ (HLCT)/ S ₁ (HLCT)−T ₄ (HLCT)	[104]
54	410/491 ^a /492 ^d	0.5/47.6 ^a	−5.56/−2.34	3.1 ^d	8.87 ^d	8.70 ^d	3.98 ^d /3.23 ^{df}	(0.201, 0.339) ^d	—	[104]
55	412/493 ^a /493 ^d	0.6/5.6 ^a	−5.63/−2.51	3.5 ^d	5.07 ^d	3.93 ^d	2.27 ^d /2.14 ^{df}	(0.213, 0.345) ^d	—	[104]
56	423/492 ^a /489 ^d	1.2/20.5 ^a	−5.64/−2.50	2.9 ^d	5.44 ^d	5.34 ^d	2.48 ^d /2.04 ^{df}	(0.195, 0.342) ^d	—	[104]
57	434/436 ^a /432 ^d	6.5/21.7 ^a	−5.53/−2.47	3.2 ^d	1.49 ^d	1.23 ^d	2.28 ^d	(0.157, 0.073) ^d	S ₁ (HLCT)−T ₂ (HLCT)	[105]
58	445/453 ^a /456 ^d	35.0/45.2 ^a	−5.41/−2.47	3.4 ⁰	3.7 ^d	2.98 ^d	2.75 ^d	(0.155, 0.164) ^d	S ₁ (LE)−T ₂ (LE)	[105]
59	426/451 ^a / 454 ^d /436 ^e	33.7/25.5 ^a	−5.38/−2.47	3.0 ^d /3.1 ^e	6.65 ^d /7.83 ^e	5.66 ^d /7.68 ^e	5.09 ^d /9.02 ^e	(0.154, 0.143) ^d / (0.155, 0.102) ^e	S ₁ (HLCT)−T ₂ (LE)	[105]
60	426/430 ^a /431 ^d	20/34 ^a	−5.48/−2.40	3.0 ^d	2.03 ^d	1.48 ^d	3.38 ^d /3.26 ^{df}	(0.15, 0.08) ^d	S ₁ (HLCT)−T ₄	[106]
61	442/446 ^a /443 ^d	38/50 ^a	−5.40/−2.38	2.8 ^d	4.82 ^d	3.83 ^d	3.43 ^d /3.40 ^{df}	(0.15, 0.15) ^d	S ₁ (HLCT)−T ₂ (LE)	[106]
62	420/450 ^a /448 ^d	32/28 ^a	−5.33/−2.50	2.8 ^d /2.8 ^e	7.37 ^d /29.43 ^e	6.03 ^d /26.08 ^e	5.98 ^d /5.90 ^{df} / 9.8 ^e /9.06 ^{ef}	(0.15, 0.14) ^d / (0.29, 0.56) ^e	S ₁ (HLCT)−T ₅	[106]
63	443/473 ^a /471 ^d	26/50 ^a	−5.10/−2.48	2.8 ^d	13.43 ^d	11.03 ^d	5.32 ^d /5.12 ^{df}	(0.16, 0.10) ^d	S ₁ (LE)−T ₅	[107]
64	430/459 ^a /457 ^d	43/61 ^a /92 ^b	−5.06/−2.50	2.6 ^d	19.58 ^d	17.82 ^d	8.96 ^d /8.88 ^{df}	(0.16, 0.07) ^d	S ₁ (LE)−T ₅	[107]
65	445/455 ^a /456 ^d	91/62 ^a	−5.74/−2.43	2.7 ^d	8.6 ^d	9.2 ^d /3.9 ^{df}	10.7 ^d /8.3 ^{df}	(0.15, 0.09) ^d	S ₁ (HLCT)−T ₂ (LE)	[108]
66	435/450 ^a / 452 ^d	91.5/81.9 ^a	−5.46/−2.34	2.6 ^d	6.78 ^d /6.31 ^{df}	7.10 ^d /4.33 ^{df}	7.11 ^d /6.59 ^{df}	(0.15, 0.13) ^d	S ₁ (HLCT)−T ₄ (CT)/ T ₅ (CT)/T ₆ (HLCT)	[109]
67	455/448 ^a /—	—/68 ^a	−5.28/−2.33	2.6 ^d	6.8 ^d /6.3 ^{df}	7.3 ^d /5.2 ^{df}	6.1 ^d /5.6 ^{df}	(0.147, 0.134) ^d	S ₁ (HLCT)−T ₃ (CT)	[110]
68	445/451/—	—/57 ^a	−5.20/−2.30	2.7 ^d	5.5 ^d /5.4 ^{df}	5.5 ^d /3.9 ^{df}	4.2 ^d /4.1 ^{df}	(0.149, 0.145) ^d	S ₁ (CT)−T ₃ (HLCT)	[110]
69	426/458 ^a /464 ^d	94/45 ^a	−5.04/−2.30	2.8 ^d	9.16 ^d	—	8.47 ^d /6.84 ^{df}	(0.14, 0.13) ^d	—	[123]

续表

Compd.	λ/nm	PLQY/%	CV	V_{on}/V	$\text{CE}/(\text{cd}\cdot\text{A}^{-1})$	$\text{PE}/(\text{lm}\cdot\text{W}^{-1})$	EQE/%	CIE	S_m-T_n	Ref.
70	450/468 ^a /468 ^d	80/42 ^a	-5.04/-2.47	3.4 ^d	8.74 ^d	—	7.52 ^d /6.74 ^g	(0.15, 0.21) ^d	—	[123]
71	434/445 ^a / 456 ^d /440 ^e	84/72 ^a	-5.58/-2.40	3.1 ^d /3.3 ^e	7.13 ^d /6.97 ^e	5.28 ^d /5.89 ^e	6.87 ^d /6.40 ^{d,f} / 8.09 ^e /4.84 ^{e,f}	(0.15, 0.12) ^d / (0.15, 0.06) ^e	S ₁ (HLCT)-T ₃ (HLCT)	[124]
72	437/449 ^a / 460 ^d /440 ^e	89/69 ^a	-5.55/-2.41	3.2 ^d /3.1 ^e	10.66 ^d /7.36 ^e	8.51 ^d /7.21 ^e	7.04 ^d /6.84 ^{d,f} / 8.44 ^e /5.96 ^{e,f}	(0.16, 0.18) ^d / (0.15, 0.07) ^e	S ₁ (HLCT)-T ₃ (HLCT)	[124]
73	383/454 ^a /485 ^d	71/28 ^a	-5.42/-2.18	3.6 ^d	4.88 ^d	3.84 ^d	2.65 ^d	(0.18, 0.29) ^d	S ₄ (CT)-T ₉ (CT)	[124]
74	457/465 ^a /468 ^d	87/73 ^a	-5.49/-2.46	2.6 ^d	15.74 ^d	12.67 ^d	9.13 ^d /9.05 ^g	(0.16, 0.22) ^d	S ₁ (HLCT)-T ₃ (HLCT)	[125]
75	483/457 ^a /464 ^d	68/23 ^a	-5.62/-2.75	3.5 ^d	4.85 ^d	3.83 ^d	2.72 ^d	(0.17, 0.22) ^d	S ₃ (CT)-T ₄ (CT)	[126]
76	478/451 ^a /452 ^d	89/29 ^a	-5.67/-2.77	3.2 ^d	5.93 ^d	4.91 ^d	4.09 ^d	(0.16, 0.16) ^d	S ₃ (CT)-T ₃ (CT)	[126]
77	433/454 ^a / 452 ^d /436 ^e	—/66.7 ^a	-5.29/-2.31	2.9 ^d /3.5 ^e	9.21 ^d /5.63 ^e	9.25 ^d /4.87 ^e	7.74 ^d /8.3 ^e	(0.155, 0.140) ^d / (0.153, 0.077) ^e	S ₁ (HLCT)-T ₂	[48]
78	434/471 ^a / 455 ^b /452 ^d	90/41 ^a /51 ^b	-5.83/-2.79	4.1 ^e	5.91 ^e	—	7.06 ^e	(0.15, 0.09) ^e	S ₁ (HLCT)-T ₂ (HLCT)/ T ₃ (HLCT)	[131]
79	417/435 ^a /450 ^d	98/32 ^a	-5.58/-2.40	3.2 ^d	3.61 ^d	3.54 ^d	4.32 ^d	(0.15, 0.09) ^d	S ₁ (HLCT)-T ₂ (HLCT)	[132]
80	405/420/424 ^a / 440 ^a /450 ^d	98/16 ^a	-5.61/-2.45	3.4 ^d	3.63 ^d	2.85 ^d	3.06 ^d	(0.15, 0.13) ^d	S ₁ (HLCT)-T ₂ (HLCT)	[132]
81	410/473 ^a / 453 ^b /—	59/35 ^a /27 ^b	-5.76/-2.55	3.3 ^e	4.6 ^e	—	4.0 ^e /3.5 ^{e,f}	(0.154, 0.098) ^e	S ₁ (HLCT)-T ₃ (LE)	[133]
82	410/470 ^a / 443 ^b /—	59/46 ^a /27 ^b	-5.70/-2.45	3.6 ^e	3.0 ^e	—	4.0 ^e /3.4 ^{e,d,f}	(0.160, 0.085) ^e	S ₁ (HLCT)-T ₂ (LE)	[133]
83	418/463 ^a / 437 ^b /—	59/48 ^a /39 ^b	-5.68/-2.56	3.1 ^e	11.1 ^e	—	10.5 ^e /4.6 ^{e,f}	(0.152, 0.065) ^e	S ₁ (HLCT)-T ₂ (LE)	[133]
84	435/433 ^a /432 ^d	84/45 ^a	-5.73/-2.69	3.2 ^d	6.54 ^d	5.63 ^d	4.63 ^d	(0.153, 0.054) ^d	S ₁ (HLCT)-T ₂	[134]
85	418/410 ^a /413 ^d	28/33 ^a	-5.61/-2.46	3.2 ^d	3.86 ^d	2.50 ^d	3.18 ^d	(0.160, 0.046) ^d	S ₁ (HLCT)-T ₂	[134]
86	420/444 ^b /443 ^e	88/41 ^b	-5.32/-2.32	3.1 ^d	5.04 ^e /3.43 ^{e,f}	4.89 ^e /1.89 ^{e,f}	7.1 ^e /4.8 ^{e,f}	(0.15, 0.08) ^e	S ₁ (HLCT)-T ₃	[135]
87	392/-/424 ^e	—/34.5 ^a /45.0 ^b	-5.35/-2.13	3.6 ^e	1.36 ^e	1.06 ^e	5.06 ^e	(0.158, 0.036) ^e	S ₁ (HLCT)-T ₂	[136]
88	405/-/428 ^e	—/14.0 ^a /21.3 ^b	-5.42/-2.18	3.8 ^e	0.77 ^e	0.58 ^e	2.11 ^e	(0.158, 0.046) ^e	S ₁ (HLCT)-T ₂	[136]
89	—/-/450 ^d	—/98.6 ^a	-5.20/-2.00	2.8 ^d	5.57 ^d	5.90 ^d	6.85 ^d	(0.14, 0.09) ^d	S ₁ -T ₂	[48]
90	—/450 ^a / 450 ^d /460 ^e	—/65 ^a /79 ^b	-5.20/-2.00	—	4.1 ^d /9.8 ^e	4.2 ^d /9.1 ^e	6.5/5.0 ^{d,f} / 9.0 ^e /7.9 ^{e,f}	(0.14, 0.07) ^d / (0.14, 0.12) ^e	S ₁ -T ₃	[99]
91	426/443 ^b / 470 ^d /426 ^e	—/86.3 ^b	-5.69/-2.66	4.0 ^d /4.6 ^e	10.68 ^d /3.78 ^e	—	5.84 ^d /10.54 ^e	(0.18, 0.26) ^d / (0.15, 0.05) ^e	S ₁ (HLCT)-T ₄	[137]
92	480/469 ^b / 500 ^d /462 ^e	—/96.3 ^b	-5.60/-2.67	3.8 ^d /4.4 ^e	1.86 ^d /3.22 ^e	—	0.69 ^d /2.51 ^e	(0.23, 0.45) ^d / (0.15, 0.17) ^e	S ₁ (HLCT)-T ₄	[137]
93	440/446 ^b / 468 ^d /438 ^e	—/92.2 ^b	-5.65/-2.67	4.0/4.0 ^e	7.56 ^d /6.74 ^e	—	4.95 ^d /10.25 ^e	(0.16, 0.21) ^d / (0.15, 0.08) ^e	S ₁ (HLCT)-T ₄	[137]

^a Neat film. ^b Doped film. ^c Crystal. ^d Doped device. ^e Non-doped device. ^f External quantum efficiency corresponding to the value at the luminance of 1000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$.

^g External quantum efficiency corresponding to the value at the luminance of 10000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$.

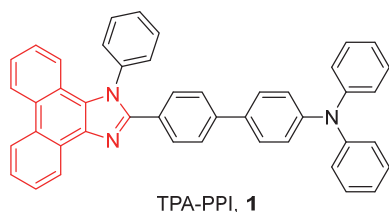
2.1 菲并咪唑类蓝光热激子材料

PI 是由五元氮杂环和菲环构成的、具有宽禁带的蓝紫色发色团, 其 π - π^* 跃迁吸收带位于 300~350 nm, 最大发射峰约为 369 nm. 实验和理论计算表明, PI 的 HOMO、LUMO 能级分别为 -5.58 和 -2.02 eV, 较宽的能级差有利于短波发射; T₁ 态能量较低($\approx$ 2.50 eV), 并表现出明显的 LE 特征; 能级排列上, S₁-T₁ 能隙较大且 S₁-T₂ 能隙较小, 因而具有潜在的热激子通道^[64]. 结构上, 咪唑环上不同电子态的氮原子提供了优异的双极传输能力, 有利于平衡载流子传输和拓宽激子复合区域, 进而降低了驱动电压并抑制效率滚降^[63,74-76]; 刚性的菲环不但有助于提高热稳定性, 而且抑制了非辐射能量损

失, 有利于获得高的 PL 效率^[77]. 有趣的是, PI 不同位点的取代修饰对分子性质具有显著且迥异的影响: N(1)位的芳基取代因位阻影响, 扭转角几乎垂直($\approx$ 85°), 这大大地削弱了分子长轴与 N(1)位短轴之间的共轭及 CT 效应, 但通过合适的基团修饰既可改善热稳定性和溶解性, 还能调控分子的堆积方式^[78]; C(2)位进行芳基取代时, 由于扭转角较小($\approx$ 30°), 取代基与 PI 单元之间的电子跃迁容易发生, 故能显著影响分子的光电性质^[50]. 此外, 这种芳基并咪唑的结构在构筑垂直型 D-A 构象上具有明显优势. 当连接强给体或强受体时, PI 可表现出弱的吸电子或推电子性质, 因此分子设计上也很灵活. 另外, PI 的 N(1)、C(2)位取代修饰采用“一锅法”即可简

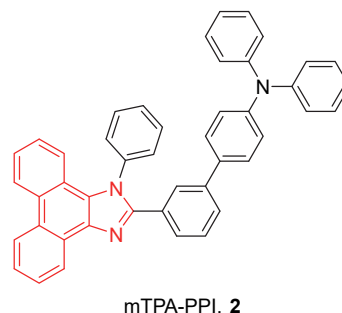
便地实现^[77]. 基于这些原因, PI 被认为是高效蓝光热激子材料的优秀的构建基元.

2012 年, 马於光团队^[79]基于三苯胺(TPA)和 1,2-二苯基菲并咪唑(PPI)合成了具有扭曲的 D-A 结构的分子 **1**, 这是热激子材料的首次报道. 一方面, 由于强给体 TPA 和弱受体 PPI 的链接, 从低极性正己烷到极高性乙腈, 发射红移了 57 nm, 表明其 CT 特性; 另一方面, 溶液和纯薄膜中高达 90% 的 η_{PL} 值表明其 LE 特性. 作者根据 Lippert-Mataga^[80]方程拟合了 $(\nu_a - \nu_f)$ 与 $f(\epsilon, n)$ 的线性关系, 发现 **1** 呈现两段线性关系, 分别对应于低极性溶剂中的 LE 特性和高极性溶剂中的 CT 特征, 而中等极性下则表现出 HLCT 杂化特征. 得益于适中的 D-A 扭转角 ($20^\circ \sim 55^\circ$), HOMO 和 LUMO 在分布上既部分分离又部分重叠, 这有利于 LE 和 CT 组分的充分杂化并形成 HLCT 激发态. 基于 **1** 的非掺杂器件 ITO/MoO₃ (10 nm)/NPB (80 nm)/TCTA (5 nm)/**1** (20 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) 在 434 nm 处呈深蓝发射, 并在 5~11 V 电压范围内表现出优异的稳定性. 器件最大亮度(maximum luminance, L_{max})为 $13675 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$, EQE_{max} 高达 5.02%, 突破传统荧光理论值 5%, 在当时已报道的深蓝非掺杂 OLED 中属于先进水平. 进一步计算 η_r 最大值为 27.9%, 超过了自旋统计规律的极限值 25%, 表明三重态激子参与了发射, 作者认为: 由于高位三线态和单线态能量接近, $^3\text{CT} \rightarrow ^1\text{CT}$ 的激子转变成为可能.

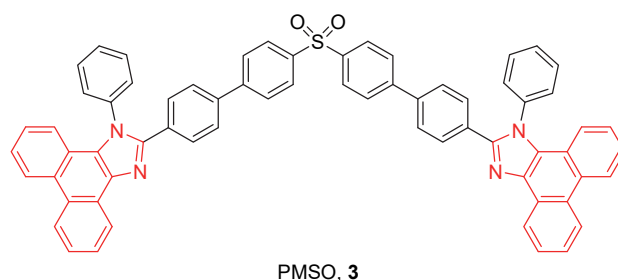


随后, 马於光团队^[81]于 2015 年报道了给受体间位连接的 D-A 型分子 **2**. NTO 图表明, **2** 具有和 PPI 相似的 LE 特征的最低激发态. 考虑到 **2** 在溶剂化效应中表现出两段跃迁偶极矩以及单指数衰减的纳秒时间尺度荧光寿命, **2** 的 S_1 态很可能具备 HLCT 特征. 此外, 间位连接形成了垂直型 D-A 结构, 这有利于光学能隙和电化学能隙的分离, 从而避免因 ICT 效应导致光色红移. 基于 **2** 的器件 ITO/MoO₃ (7 nm)/NPB (80 nm)/TCTA (5 nm)/**2** (20 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) 表现出 404 nm 的发射, FWHM 仅 47 nm, CIE 坐标为 (0.161, 0.049), EQE_{max} 为 3.33%, η_r 值计算约 48%, 数值上二倍于 PPI 作发射层的同类器件. 根据器件亮度与电流密度的线性关系以及较宽的 S_1 和 T_1 态能隙 ($\Delta E_{\text{ST}} = 0.76 \text{ eV}$), TTA 和 TADF 对高 η_r 的贡献被排除. 考虑到纳秒级单指数寿命

以及高位 CT 态之间的 RISC 通道, 高激子利用率可归因于 T_n 激子的贡献.

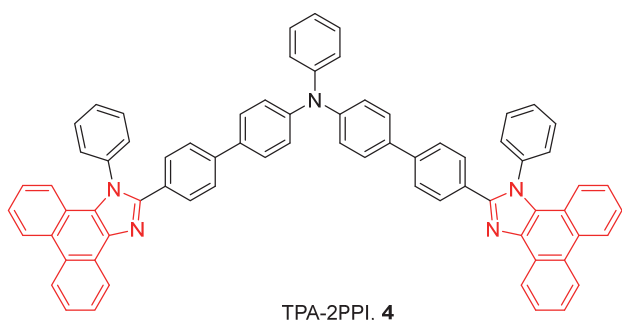


2015 年, 马於光团队^[82]以苯基桥联弱给电子基 PPI 与吸电子能力适中的二苯基砷, 构建了 V 型 D- π -A- π -D 分子 **3**. 循环伏安法(CV)表明该分子具有良好的双极注入特性. 空穴和电子既在 D、A 单元上分离明显, 又在咪唑及联苯基上有所重叠, 而桥联苯基和受体之间的小二面角则有效地促进了 CT 和 LE 的态间耦合, 因此 $S_1 \rightarrow S_0$ 的跃迁呈现出等效 HLCT 杂化特征, 具体体现在斯托克斯位移与溶剂极性的单一线性关系, 以及不同溶剂下的单指数寿命和高 η_{PL} . 基于 **3** 的非掺杂器件 ITO/MoO₃ (6 nm)/NPB (35 nm)/TCTA (10 nm)/**3** (20 nm)/TPBi (50 nm)/LiF (0.8 nm)/Al (100 nm) 及掺杂器件 ITO/MoO₃ (6 nm)/TCTA (40 nm)/CBP:**3** (8~10 wt%, 20 nm)/TPBi (50 nm)/LiF (0.8 nm)/Al (100 nm) 分别发射天蓝光和蓝光, EQE_{max} 分别为 4.95% 和 6.80%, 器件亮度分别高达 35350 、 $15598 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$. 非掺杂器件表现出更优异的电流效率、功率效率、器件亮度以及极平缓的效率滚降, 在 $10000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 下的效率滚降小于 8%; 掺杂器件的 CIE 坐标为 (0.152, 0.077), 接近标准蓝光, 而且 EQE 更高, 效率滚降较低, 其性能是当时 CIE_y < 0.10 的深蓝 OLED 的最佳结果之一.

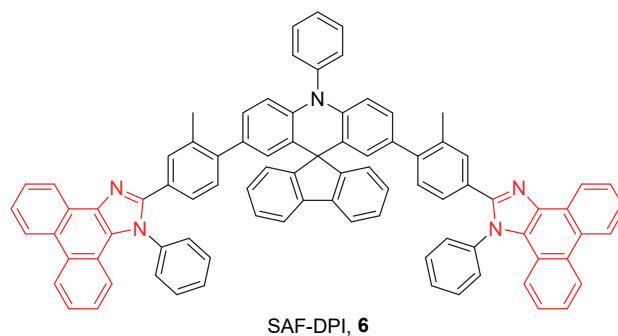
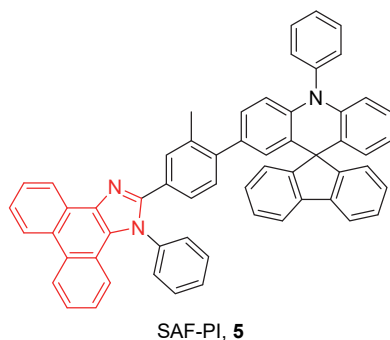


2016 年, 马於光团队^[83]基于 **1**, 以两个 PPI 分别取代 TPA 苯基的对位, 设计并合成了 V 型 A-D-A 分子 **4**. 基于 DFT 优化分子结构, TPA 与 PPI 之间的二面角为 35° , 中等的扭转角不会完全打断分子共轭, 因此电子、空穴在分子上非定域化, 有利于形成 HLCT 激发态. 作者制备了基于 **4** 的非掺杂器件 ITO/MoO₃ (7 nm)/NPB

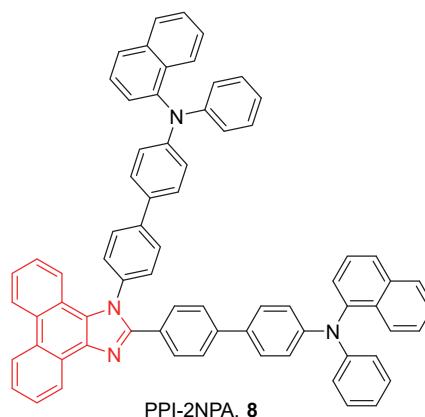
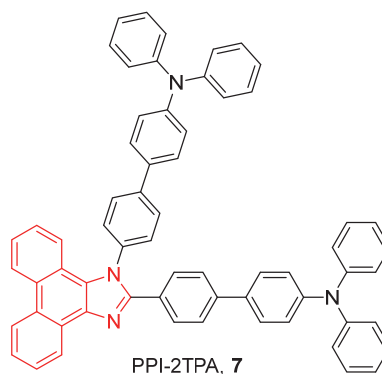
(50 nm)/TCTA (10 nm)/**4** (20 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (120 nm), 发现器件性能上与 **1** 相近, EQE_{max} 为 4.91%, 但色纯度(FWHM=50 nm)和器件稳定性得到改善, 1000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 下的效率滚降仅 7%. 有趣的是, 相较线型分子 **1**, V 型分子 **4** 的 η_{PL} 值更低、 η_{r} 值更高, 这可能归因于更多 A 单元的引入导致 ICT 效应增强. 2020 年, Yang 等^[84]报道了基于 **4** 的非掺杂双层 OLED: ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/**4** (30 nm)/TPBi (50 nm)/LiF/Al, 尽管效率略微下降, 但器件结构更简单, 亮度略有提升且 CIE_y 降低至 0.08. 这些结果揭示了一个行之有效的设计策略: 通过改变 D、A 单元数量以及调整器件结构, 可实现对器件效率、亮度、色纯度以及抗滚降性能的有效调控.



2021 年, Promarak 团队^[85]以螺旋正交的螺[吡啶-9,9'-苄][spiro[acridine-9,9'-fluorene], SAF)作为给体核, 以甲基苯桥接弱受体 PI, 合成了构型扭曲的 HLCT 分子 **5** 和 **6**. 两分子分别具有小的 $\Delta E_{\text{S}_1-\text{T}_3}$ 和 $\Delta E_{\text{S}_1-\text{T}_4}$, 因而存在潜在的热激子通道. PPI 单元的光、电、热性能良好, 其弱的吸电子能力利于深蓝发射; 高度刚性的正交螺环构型可抑制分子间相互作用; 甲基修饰的桥联苯基诱使分子更扭曲, 有利于深蓝发射. 作者利用空间电荷限制电流法(SCLC)研究化合物的载流子迁移率, 发现分子 **6** 的空穴、电子迁移更平衡. 以 ITO/MoO₃ (10 nm)/NPB (80 nm)/TCTA (5 nm)/**5** 或 **6** (40 nm)/TmPyPB (45 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (100 nm)为结构的非掺杂器件呈深蓝发射, FWHM 分别窄至 55 和 61 nm, η_{r} 值分别高达 65%和 91%. **6** 的器件效率更高, EQE_{max} 达到 4.77%, 而 **5** 的器件则表现出更高的颜色纯度, CIE_y 低至 0.053.

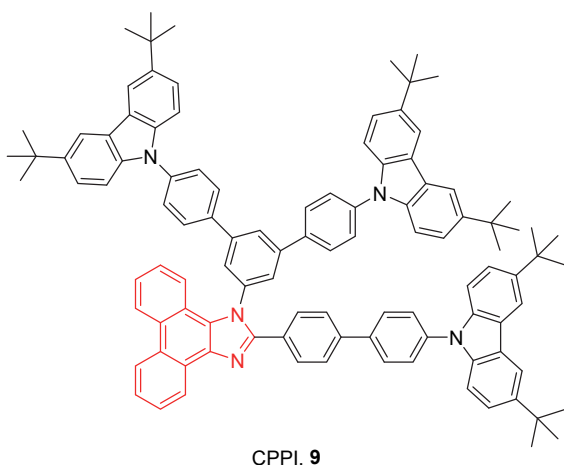


2017 年, 李振声、佟庆笑团队^[86]以 PPI 作为受体核, 分别以 TPA 和蔡基二苯胺(NPA)作给体, 设计合成了正交型 HLCT 分子 **7** 和 **8**, 旨在充分利用长轴 LE 态提供的较大轨道重叠以及短轴对垂直跃迁和轨道耦合的促进, 同时提高辐射跃迁效率和激子利用率. 扭曲的芳胺可有效打断分子共轭并抑制固态下分子的 π - π 堆积, 这有助于提高色纯度和 η_{PL} . 单载波器件测试表明, **7** 和 **8** 的双极性传输能力和空穴导电性能优异, 而对电压更高的响应性表明 **7** 的载流子传输能力可能更加平衡. 双层器件 ITO/MoO₃ (3 nm)/**7** 或 **8** (20 nm)/TPBi (30 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm)实现了深蓝发射, CIE 坐标约为(0.15, 0.06), 与高清晰度电视(High Definition Television, HDTV)的标准蓝色非常匹配, EQE_{max} 分别为 4.69%和 4.10%. 为提高电致发光性能, 作者制备多层非掺杂器件 ITO/HAT-CN (5 nm)/NPB (60 nm)/TCTA (5 nm)/**7**



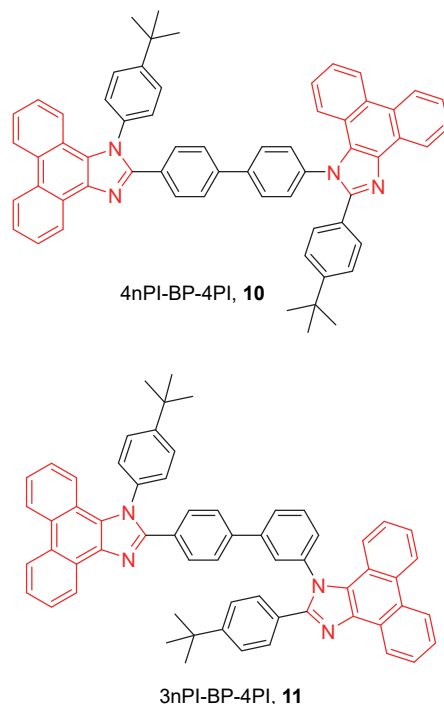
或 **8** (20 nm)/TPBI (40 nm)/LiF (1 nm)/Al, 在保留 CIE 坐标和高色纯度的同时, 器件效率和亮度均得到进一步提高, EQE_{max} 分别提高至 7.60% 和 6.33%.

2021 年, Promarak 团队^[87]报道了一种基于 PI 的新型可溶液处理的非掺杂深蓝光 HLCT 材料 **9**. 3,6-二叔丁基咔唑适当增加 LE 组分, 并且有效地抑制了固态下的分子间相互作用, 从而避免发射红移. N(1)位侧链上的两个 3,6-二叔丁基咔唑提供了良好的空穴传输能力和溶解能力. 作者以 **9** 的甲苯溶液旋涂而成的纯薄膜作为发射层, 制备了非掺杂器件 ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/**9** (40 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (100 nm). 该器件实现了高效、稳定、高色纯度的深蓝色发射, FWHM 和 EQE_{max} 分别为 66 nm 和 3.39%. 能级排列上, **9** 的 T₂—T₁ 能隙较宽(0.86 eV)且 T₂—S₁ 能隙较窄(0.02 eV), 表明很可能存在由高位 T₂ 态到低能级 S₁ 态的热激子过程. 该研究成果为实现可溶液处理的高效深蓝光非掺杂 OLED 提供了一种有价值的设计途径.

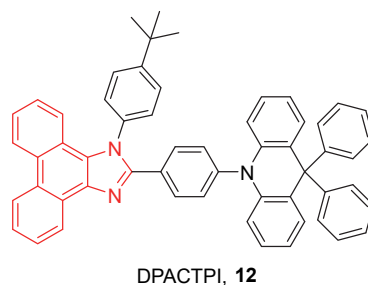


2015 年, 李振声团队^[88]结合了 D-A 和 “二合一” 设计策略, 合成了叔丁基修饰的 PPI 基蓝光分子 **10** 和 **11**, 其中, 联苯基 π 桥一侧连接电子受体的 C(2)位, 一侧连接电子给体的 N(1)位. 得益于 PPI 单元的弱给体、弱受体性质, 两分子的 ICT 特性温和, 从正己烷到乙腈的发射仅红移 30 nm, 不同于纯 LE 态或纯 CT 态分子. 纯薄膜发射高效的深蓝光($\eta_{\text{PL}} = 88.5\%$, 77.8%), 单载波器件表现出高的电压响应特性. 基于这两种化合物的器件 ITO/NPB (70 nm)/TCTA (5 nm)/**10** 或 **11** (30 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) 呈现深蓝色 EL 光谱, CIE 坐标分别为(0.15, 0.08)和(0.15, 0.06), 接近 NTSC 和 HDTV 的蓝光标准, 驱动电压较低, 效率滚降温和, EQE_{max} 分别达到 5.56% 和 4.95%.

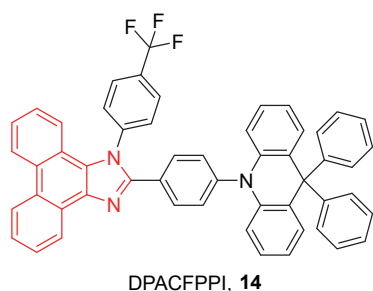
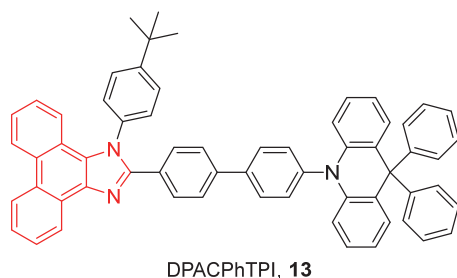
2017 年, 王磊团队^[89]以叔丁基或三氟甲基修饰的 PPI 为受体, 并引入二苯基吡啶(DPAC)作为给体合成了



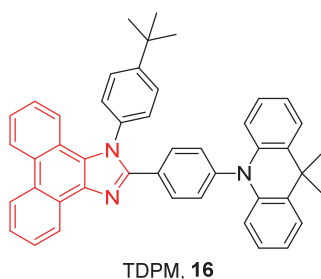
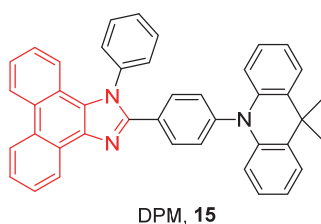
分子 **12**~**14**. 刚性大体积的 DPAC 单元不但有助于抑制分子聚集, 而且作为给体具有良好的空穴传输迁移率. 由于氢原子之间的空间排斥, DPAC 与 PPI 形成了较大的分子内扭转角, 有效打断了分子共轭, 进而避免发射红移. 叔丁基和三氟甲基既提高了溶解性, 又能抑制固态堆积. 因此, **12**~**14** 的纯薄膜较二氯甲烷(DCM)中的发射蓝移明显. 以 ITO/MoO₃ (10 nm)/TAPC (40 nm)/**12** 或 **13** 或 **14** (30 nm)/TmPyPB (20 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) 的非掺杂多层器件均发射深蓝光. **14** 的器件性能良好, CIE_y 低至 0.057, 但由于高电压下电子传输迁移率显著降低, 故器件显示出最低的亮度和较大的效率滚降; **13** 的器件效率最佳, EQE_{max} 达 3.51%. 作者根据亮度与电流密度的变化特性及大的 ΔE_{ST} (0.72 eV) 排除了 TTA 和 TADF, 并基于交错的能级排列($\Delta E_{\text{S}_1-\text{T}_3} = 0.011$ eV), 推测 T₃ 态到 S₁ 态存在热激子通道.



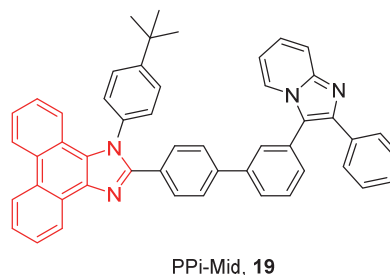
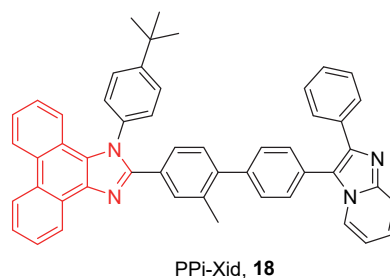
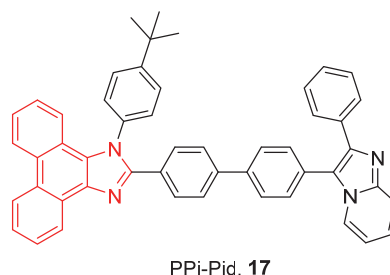
为获得色纯度更高的短波长发射, 2021 年, 杨兵团队^[90]基于分子 **1**, 以刚性的 9,9-二甲基吡啶代替 TPA 作为 D 单元, 合成了 HLCT 分子 **15** 和 **16**. 两分子的 D-A 扭转角几乎垂直, N(1)位苯环与 PI 的二面角也超过 70°,



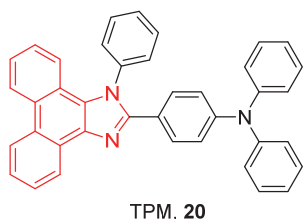
这种扭曲的分子结构可抑制激基复合物的形成,从而避免发射猝灭及色纯度降低,但也导致前线轨道重叠不足,因此 η_{PL} 值较低. 非掺杂器件被制备: ITO/HAT-CN (5 nm)/TAPC (20 nm **15**; 25 nm **16**)/TCTA (10 nm)/**15** 或 **16** (20 nm)/TPBI (40 nm **15**; 35 nm **16**)/LiF (1 nm)/Al (100 nm), 发射分别位于 428 和 424 nm, 对应于 CIE 坐标(0.157, 0.053)和(0.158, 0.045), FWHM 低至 52 和 49 nm, EQE_{max} 分别为 4.0%和 2.6%. 进一步计算 η_{r} 值分别为 61%和 65%, 高激子利用率归因于由小的 $\Delta E_{\text{S}_1-\text{T}_2}$ (0.01 和 0.04 eV)驱动的热激子过程. 单晶结构显示, 叔丁基与 PPI 单元之间存在 C—H $\cdots\pi$ 相互作用, 导致长程有序 π - π 堆积并在一定程度上猝灭了荧光, 但这种额外的 C—H $\cdots\pi$ 相互作用有助于改善电致发光中的效率滚降. 作者指出, 叔丁基修饰可能是调控 OLED 电致发光性能潜在的设计策略.



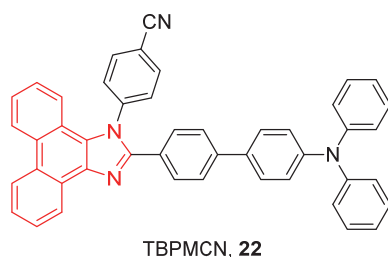
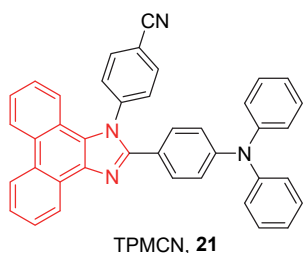
2018 年, 张晓宏团队^[9]报道了以咪唑并[1,2-*a*]吡啶作为电子受体的 D- π -A 型分子 **17**、**18**、**19**. 对位连接有利于共轭的延长和前线轨道的重叠, 因而 **17** 的 PL 效率更高; 甲基修饰、间位连接有利于诱导扭曲的分子构型, 因而 **18** 和 **19** 的发射更蓝. 作者基于三种化合物制备了非掺杂器件 ITO/MoO₃ (1 nm)/TAPC (70 nm)/TCTA (7 nm)/**17** 或 **18** 或 **19** (20 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (0.8 nm)/Al (80 nm), 并以 CBP:**17** 或 **18** 或 **19** (40 wt%, 20 nm)作为发光层优化 CIE 坐标, 制备了同类掺杂器件. 基于 **18** 和 **19** 的器件发射更蓝且 CIE_y 更低, 而 **17** 的器件表现出最优的器件效率和亮度: 非掺杂器件的亮度高达 17100 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$, 掺杂器件的亮度略有下降但 EQE_{max} 提高至 6.01%. 单载波器件测试揭示了器件性能差异的原因: **17** 的载流子综合传输能力最好, 故其 OLED 表现出最低驱动电压和最高器件效率; **18** 由于苯环上引入了甲基, 这种结构的变化不利于载流子(特别是空穴)的传输, 故其 OLED 表现出较差的器件效率; **19** 的空穴、电子传输能力最为平衡, 故其 OLED 表现出最小的效率滚降. 令人在意的是, 无论非掺杂还是掺杂器件, 其效率均随亮度的增强而逐渐提高, 特别是 **17** 的掺杂器件: 1000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 下 EQE 为 4.92%, 而 14350 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 下 EQE 甚至超过了 6%. 这说明咪唑并[1,2-*a*]吡啶修饰的化合物在实现高效、高亮度深蓝 OLED 上具有潜在优势.



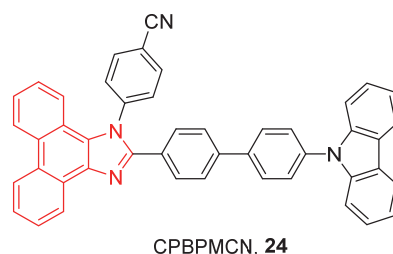
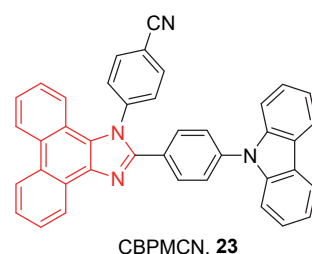
2013年, 马於光团队^[59,92]合成了正交的D-A型分子**20**, 随后基于分子**20**和**1**, 在短轴上引入吸电子氰基, 得到了分子**21**和**22**. 研究发现, **21**和**22**呈现HLCT杂化特征: **21**由于氰基的强吸电性, 表现出CT主导的HLCT态; **22**由于长轴上的桥联苯基增加了LE组分, 表现出LE和CT更平衡的等效HLCT态. 一般而言, π 共轭的延长会导致发射红移, 但相较于**21**, 长共轭的**22**的吸收、发射峰更窄且发射蓝移了25 nm, 这归因于相较于LE组分的增加, CT组分被抑制导致的光谱变化占据更主导的作用. 以ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/NPB (50 nm)/**20**或**21** (30 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (120 nm)以及ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/NPB (80 nm)/TCTA (5 nm)/**22** (20 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (120 nm)为结构的非掺杂器件均呈蓝光发射, **21**的激子利用率高出传统荧光理论极限三倍(85%), 但CT主导的激发特性导致 η_{PL} 值仅有13%, 故 EQE_{max} 值不高, 得益于等性HLCT杂化特性, **22**的 η_{PL} 值高达40%, η_{s} 接近100%, 因而表现出卓越的器件性能, EQE_{max} 高达7.8%. 这展现了交叉长短轴构型在精细调控HLCT激发态中LE/CT组分上的灵活性, 以及通过激发态特性的精细调控以实现EL效率最大化的设计策略的可行性.



2017年, 卞祖强团队^[70]基于**21**和**22**, 以共轭更短、刚性更强的咔唑作给体, 得到新型双极性D- π -A型分子

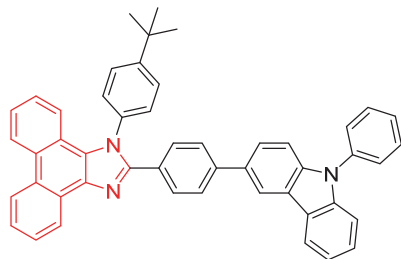
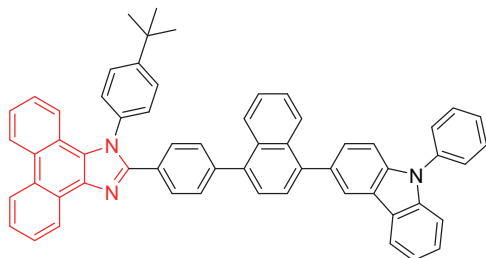
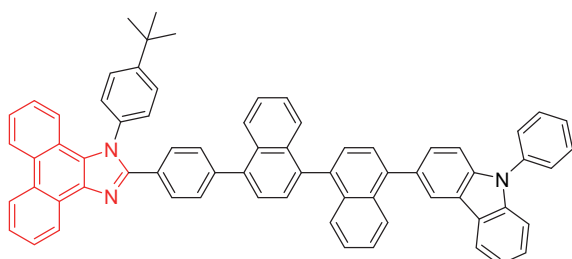


23和**24**. 单晶结构表明, 咔唑平面与相邻苯基以及PI与N(1)位、C(2)位苯基之间的扭转角较大, 弱化了 π - π 堆积相互作用并抑制了固态下的分子堆积, 因而相较溶液, 固态的发射效率大大提升, 特别对于**24** (20% DCM, 72%纯薄膜). 此外, **24**因 π 桥延长而表现出更好的热稳定性、更高的玻璃化转变温度和更高的纯膜PLQY值, 而且由于CT组分的减少, **24**尽管共轭更长, 但发射更蓝. 作者基于分子**24**制备了非掺杂器件ITO/MoO₃ (2 nm)/TCTA:MoO₃ (20 wt%, 40 nm)/TCTA (10 nm)/**24** (20 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm), 1000 cd·m⁻²的亮度下显示出440 nm的深蓝发射以及几乎可忽略的EQE滚降($\eta_{\text{rol-off}}$ =3%). 作者接着以TCTA:MoO₃ (20 wt%, 20 nm)/TCTA (40 nm)优化了空穴传输层, 器件的PE、CE上进一步提高, EQE_{max} 也提高至5.80%.



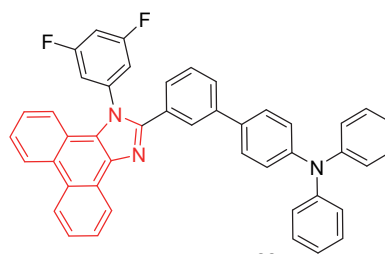
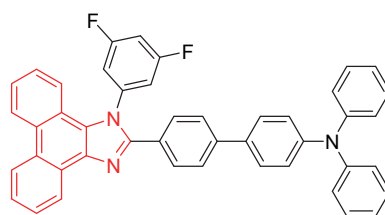
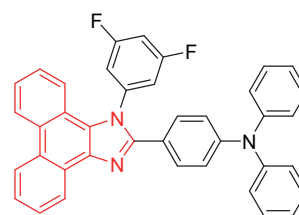
2017年, 李振声团队^[93]通过引入苯基和萘基来调控D、A距离, 设计合成了HLCT蓝光材料**25**、**26**和**27**. 萘或联萘基既提高热稳定性, 作为n型间隔基又有利于电子注入, 而且能增强振子强度. 相较于**25**, 由于萘基的引入, **26**和**27**的分子构象更扭曲、光学能隙更宽, η_{PL} 值也有所提高. 有趣的是, 共轭更长的**27**在发射上较**26**更蓝, 作者认为这是因为联萘之间大的二面角引起的共轭限制效应占据主导作用, 说明萘基、联萘基作为 π 间隔基是一种获得高效蓝光的新颖设计策略. 基于这三种化合物的非掺杂和CBP掺杂器件被制备: ITO/NPB (70 nm或50 nm)/TcTa (5 nm)/EML (30 nm)/TPBi (30 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm). 由于CBP介质极性的降低以及FRET效率的提高, 掺杂器件表现出更蓝的EL光谱和更高的EQE. **25**和**27**的器件发射更蓝, 而**26**的器件无论掺杂与否均表现出更高的器件效能: 非

掺杂器件的 EQE_{max} 接近 6%, $1000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 亮度下效率滚降仅 2%; 20 wt% 的掺杂器件 EQE_{max} 接近 7%, CIE 坐标为 (0.153, 0.059), 是当时已报道同等 CIE_y 水平的器件中效率最高的. 据研究, **25** 的 T_5 和 T_6 、**26** 的 T_7 、**27** 的 T_9 与 S_1 态之间存在热激子通道.

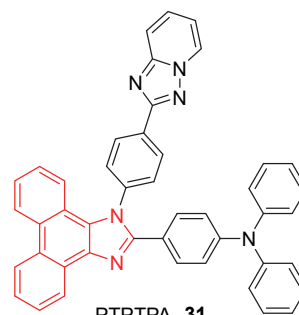
TPIBCz, **25**TPINCz, **26**TPBNCz, **27**

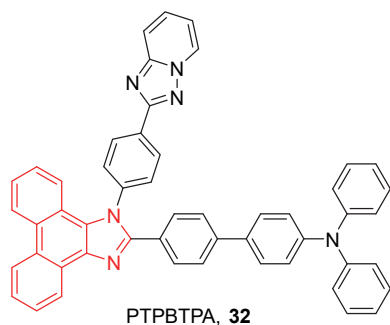
2020 年, 王悦团队^[94]将氟原子引入 PPI-TPA 体系, 通过调控 LE/CT 分量合成了 HLCT 分子 **28**、**29** 和 **30**. 其中, **30** 的 LE、CT 组分最平衡. 氟原子的引入不但诱导更多的 CT 分量, 促进了单-三线态耦合, 而且使分子堆积更紧密, 进而改善载流子迁移率并减少分子振动引起的非辐射衰变. 有趣的是, 氟原子尽管诱导了更强的 CT 性质, 却不会导致光学能隙缩短, 三种分子的溶液和纯膜均发射深蓝光. 单载波器件测试表明这三种材料的空穴传输能力接近甚至优于 NPB. 多层非掺杂器件 ITO/NPB (40 nm)/TCTA (5 nm)/**28** 或 **29** 或 **30** (20 nm)/TPBi (35 nm)/LiF (0.8 nm)/Al (100 nm) 以及简化的双层非掺杂器件 ITO/**28** 或 **29** 或 **30** (50 nm)/TPBi (35 nm)/LiF (0.8 nm)/Al (100 nm) 的发射均位于深蓝色区域, 驱动电压均不超过 3 V. 其中, **28** 的器件发射最蓝, 这归

因于间位连接导致共轭中断; 得益于最强的跃迁偶极各向异性和最高的 η_{PL} , **29** 的多层 OLED 器件效率最佳, EQE、PE、CE 居于同类器件效率的最高水平, EQE_{max} 高达 8.47%; **30** 的双层器件在性能上超过其多层器件, 表现出在制备简单、高效 OLED 上的应用潜力.

2FPPIImTPA, **28**2FPPIITPA, **29**2FPPIIDPA, **30**

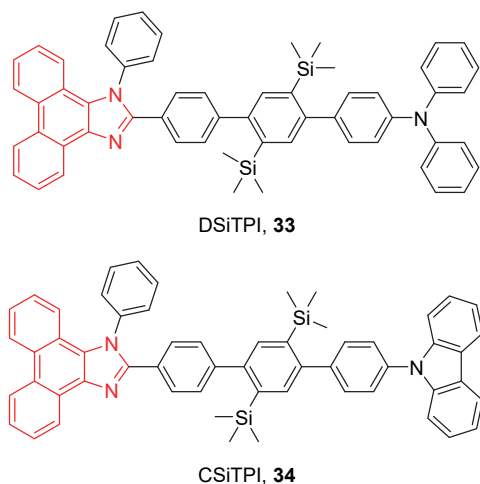
2021 年, 佟庆笑团队^[95]报道了 [1,2,4]三唑并 [1,5-*a*]吡啶 (TP) 修饰的 PI 衍生物 **31** 和 **32**. TP 作为吸电子基, 吸电子能力适中且结构刚性, 既有效增加 CT 组分, 又确保颜色纯度. 由于长轴上桥联苯基的引入, **32** 的振子强度得到提高且固态分子聚集被有效地抑制, 因而在 DCM 中 PL 效率高达 99%, 从 THF 到纯薄膜发射仅红移 2 nm. 能级排列上, **31** 的 T_9 和 S_2 之间因能隙较小 (0.0296 eV), 存在潜在的热激子过程; 由于小的 $\Delta E_{\text{S}_2-\text{T}_{11}}$ 和 $\Delta E_{\text{S}_2-\text{T}_{11}}$, **32** 可能存在更多的热激子通道. 以 ITO/NPB

PTPTPA, **31**



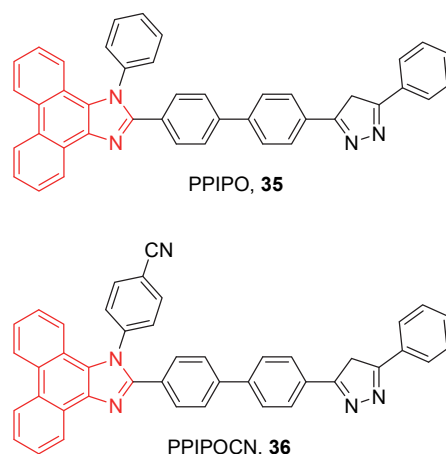
(40 nm)/TCTA (5 nm)/**31** 或 **32** (40 nm)/TPBI (40 nm)/LiF (1.4 nm)/Al (150 nm) 为结构蒸镀的非掺杂器件均获得较理想的发射, 基于 **32** 的器件的 CIE_y 值较低, EQE_{max} 高达 7.11%。此外, 作者以 **32** 掺杂客体 PPYBA、BTPG 获得了 EQE 高达 23.85% 的 WOLED。

同年, 卢华团队^[96]以扭曲的对三联苯桥接芳胺类给体和 PI 受体, 设计了一系列 D- π -A 分子, 这些化合物兼具双极性和短波发射。三甲基硅基修饰的分子构象相较甲基修饰或无取代时扭曲明显, 因而发射更蓝、固态堆积更不显著。研究发现, 分子 **33** 和 **34** 不仅表现出 HLCT 激发特征, 而且 T_8 和 S_1 之间存在潜在的热激子通道。以 ITO/HAT-CN (5 nm)/NPB (60 nm)/TCTA (5 nm)/**33** 或 **34** (20 nm)/TPBI (40 nm)/LiF (1 nm)/Al 为结构的非掺杂器件显示深蓝发射, FWHM 约为 45~46 nm。**34** 的器件表现出 7.1% 的 EQE_{max} , 是迄今为止 CIE_y 小于 0.06 的非掺杂热激子 OLED 器件中最高的。以 CzSi 掺杂 5 wt% 或 10 wt% 的 **33** 或 **34** 作为发光层制备得掺杂器件, EL 峰略有蓝移, 保留窄 FWHM 的同时, CIE_y 值进一步降低至 0.05, EQE_{max} 均超过了 5%, CzSi:10 wt% **33** 的器件实现了最高的 EQE_{max} 值 (7.4%)。掺杂器件效率的提高归因于高掺杂浓度下能量转移充分以及相分离被抑制。以 **33** 和 **34** 作为主体的绿色和橙色磷光 OLED 器件同样表现出优异的发光性能。三甲基硅基修饰的 π 桥连接

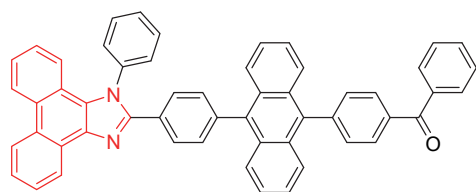


给、受体以建立扭曲的 D- π -A 双极性分子, 被证实是与热激子机制相契合且可获得高效、高色纯、深蓝 EL 材料的有效策略。

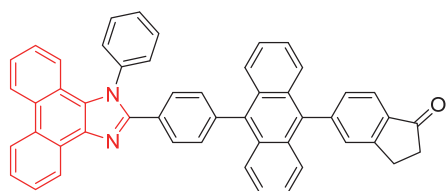
2022 年, 杨文君团队^[97]通过将 PPI 与噁二唑结合, 设计并合成了高效 HLCT 蓝光材料 **35** 和 **36**。两化合物在 THF 溶液中均呈现 444 nm 的深蓝发射, η_{PL} 值超过 90%, 而纯膜的 η_{PL} 值也超过 80%, 表明噁二唑在实现高效深蓝发射上是一种相当优秀的受体单元。此外, 由于分子内氢键, 噁二唑与 PPI 呈现出相对刚性的构象, 有助于提高 PL 效率和水平偶极子比率, 进而获得高的器件效率。以 ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/TCTA (30 nm)/**35** 或 **36** (20 nm)/TmPyPb (30 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) 为结构的非掺杂器件均表现出优异的性能, EQE_{max} 分别为 12.5% 和 8.4%。**35** 的器件在电流效率和功率效率上非常优异, 分别为 $19.74 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 、 $11.49 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$, 而 **36** 的器件则表现出较高的色纯度。考虑到 S_1 和 T_5 的 CT 特性以及狭小的能隙, 很可能由此形成了热激子通道。



2019 年, 马於光团队^[98]设计并合成了以二苯甲酮和 1-茚酮作为电子受体的新型 D- π -A 分子 **37** 和 **38**。蒽的引入有助于构建交错的能级排列, 含孤对电子的酮单元可促进单、三重态的态间耦合。得益于 $T_2 \rightarrow S_1$ 自发放热的 hRISC 过程以及增强的 SOC, 两分子的 k_{hRISC} 分别高达 1.3×10^7 和 $1.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, 是 k_{RISC} 的 4~5 倍, 比常规 TADF 材料的 k_{RISC} 大 1~2 个数量级。基于这两种分子的掺杂器件 ITO/MoO₃ (5 nm)/TAPC (30 nm)/mCP (10 nm)/DPEPO:**37** 或 **38** (20 wt%, 20 nm)/DPEPO (10 nm)/TmPyPb (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) 呈现稳定的深蓝发射, EQE_{max} 分别为 6.31% 和 8.82%, 对应于 78.9% 和 93.8% 的高 η_r 值。计算发现, 两分子的 S_2 和 T_6 之间的 SOC 常数分别为 0.64 和 11.7 cm^{-1} , 由于从高位三重态到单重态的激子转换被更有效地促进, **38** 的器件表现出更高的 η_r 和 EQE 。

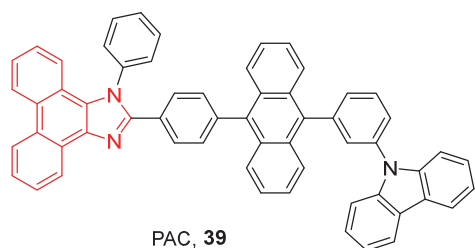


PABP, 37

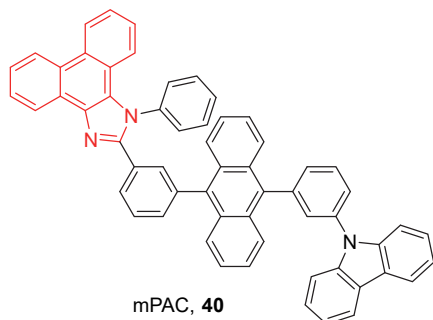


PAIDO, 38

2019年,马於光团队^[42-43]通过改变PPI和蒽在桥联苯基上的连接位点,合成了新型的高效蓝色荧光发射体**39**和**40**,其中基于**39**的器件是第一个EQE_{max}超过10%的热激子OLED. 两分子的单重态和三重态激发态都表现出明显的LE特征. 由于间位连接,**40**显示出更加扭曲的分子构象. 基于**39**和**40**的非掺杂器件被制备:ITO/PEDOT(40 nm)/TCTA(40 nm)/**39**或**40**(20 nm)/TPBi(30 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm),FWHM分别窄至63和56 nm,EQE_{max}分别达到10.5%和6.76%. 为消除TTA, Ma等^[99]在**39**中掺杂2 wt%的BD,制备的掺杂器件EQE_{max}高达17.4%,是迄今为止基于热激子材料的蓝光器件中效率最高的. 结果表明,**40**的器件在蓝光显示上表现更佳,这归因于间位连接有效地打断分子共轭并抑制分子内相互作用;**39**的器件在器件效能上更为出色,作者将其归结于以下因素:(1)分子共轭更长,有利于获得高的PL效率;(2)线性的分子构型可提高光学耦合效率;(3)电子、空穴迁移率更平衡,因而激子复合区更宽;(4)对位



PAC, 39

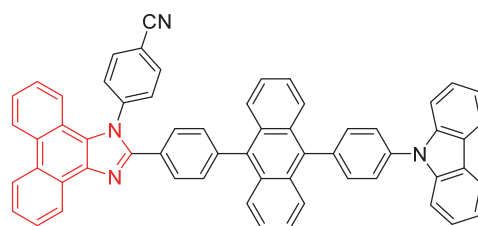


mPAC, 40

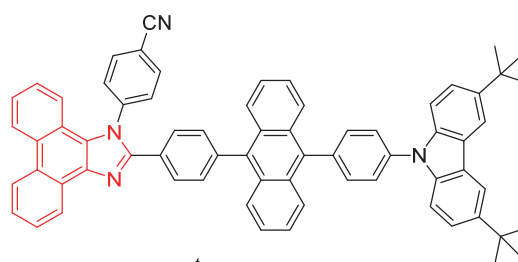
连接促进了S₁和T₂能级的耦合,SOC常数比**40**高出两倍,因此尽管ΔE_{S₁-T₂}更大,**39**却表现出更高的k_{RISC}以及接近100%的激子利用率.

2020年,薛善锋团队^[44-45]报道了一种新型的兼具高EQE和低η_{roll-off}的蓝光热激子材料**41**.PI、蒽、咔唑单元共同构筑了刚性的分子骨架,吸电子氰基的引入能有效降低π-π堆积体系的互斥作用,从而增强超分子相互作用并形成紧密的分子堆叠.同年,Xue等^[103]还报道了叔丁基修饰的分子**42**,由于引入大体积的空间位阻基,强双分子相互作用导致的自猝灭效应得以避免.基于**41**和**42**的非掺杂器件ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/TCTA(30 nm)/**41**或**42**(20 nm)/TPBi(30 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)实现了高效蓝光发射,EQE分别高达9.05%和12.7%.**42**的器件在同等CIE_y水平的非掺杂OLED中EQE_{max}居于最高位,这很大程度上归因于高达34%的超高光学耦合效率.作者以八乙基卟啉铂(PtOEP)敏化**41**和**42**,发现两分子的ΔE_{T₁-T₂}较大(1.43和1.43 eV)且ΔE_{S₁-T₂}较小(0.33和0.37 eV),合理的能级排列驱动了T₂→S₁的热激子过程,从而实现了高效的激子利用(87%和76%).此外,根据NTO图,这两个分子的S₁、T₂态均表现出LE激发特性,这表明对于热激子材料而言,高位CT并非高效率的必要条件,而且CT效应的降低有利于电致发光器件的纯蓝光发射.

2020年,薛善锋团队^[100]还报道了以TPA为给体且无氰基取代的、结构相对扭曲的蓝光HLCT分子**43**.作者制备了基于**43**的简单非掺杂器件ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/TAPC(5 nm)/TCTA(30 nm)/**43**(20 nm)/TPBi(30 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm),并在此基础上,于PEDOT:PSS和TAPC之间插入空穴传输层TAPC(5 nm),制备了优化器件.简单和优化器件的最大发射峰均位于470

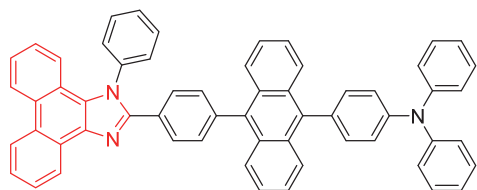


PICNAnCz, 41

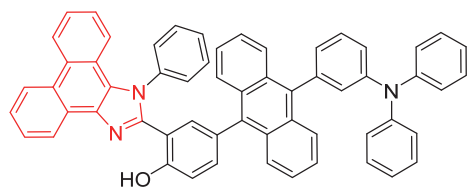
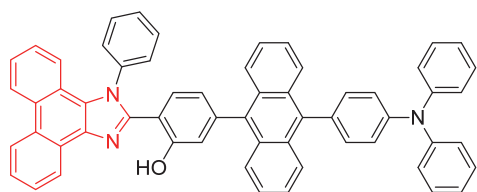
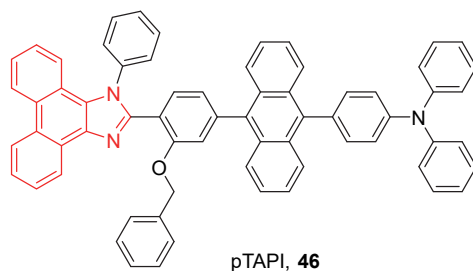


tBuPCAPICN, 42

nm, $CE_{\max}$ 、 $PE_{\max}$ 和 $L_{\max}$ 较 **39** 和 **40** 均有显著的提高, 驱动电压也有所降低. 简单器件的 EQE 最大值为 8.00%, 1000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 下仅有 0.75% 的滚降, 这在蓝光 OLED 中是极为罕见的; 而优化器件的性能也相当出色, $CE_{\max}$ 、 $PE_{\max}$ 、 $L_{\max}$ 分别高达 18.09 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 、12.35 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 、29900 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$, $EQE_{\max}$ 进一步提高至 11.47%, 以 30% 的光耦和效率计算 η_r 值可达 91%. 根据 S_1-T_1 、 T_2-T_1 的能隙较宽而 S_3-T_{12} 的能隙较窄, 作者认为高 η_r 值的原因在于发生了 $T_{12}\rightarrow S_3$ 的热激子过程.

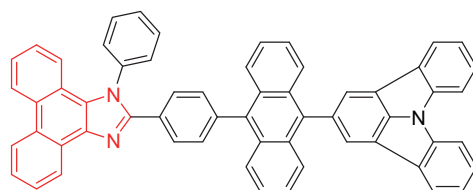
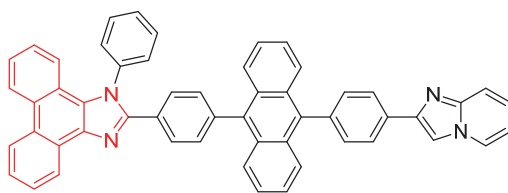
TPAAnPI, **43**

2020 年, Promarak 团队^[101]基于分子 **43**, 于桥联苯基上引入酚羟基以赋予激发态分子内质子转移 (ESIPT) 效应, 合成了 HLCT 分子 **44**、**45** 以及羟基受保护的衍生物 **46**. **44** 和 **45** 的 ^1H NMR 谱中, δ 14.26 和 13.52 低场处的质子信号表明存在分子内氢键. 由于高势垒, S_0 和 S_1 态之间的质子转移 (PT) 难以发生, 但氢键导致咪唑环与相邻苯酚更趋于平面化, 强分子间相互作用抑制了非辐射能量损失并有利于窄波谱发射, 此外还提高化合物的热稳定性. 作者以 CBP 分别掺杂 30 wt% 的 **44**、**45** 和 **46** 作为发射层, 制备了掺杂蓝光器件. **46** 的器件性能相对较差, **44** 和 **45** 的器件色纯度良好, FWHM 分别为 65 和 68 nm, 驱动电压低至 2.8 V, 而 **45** 的器件实现了高达 8.13% 的 EQE 和 94% 的 η_r . 作者认为高阶三线态激子经 $T_2\rightarrow S_1$ 热激子通道转化为单线态激子, 因而器件效率优异. 利用酚羟基激发丰富的分子内氢键和分子间相互作用,

mTAHPI, **44**pTAHPI, **45**pTAPI, **46**

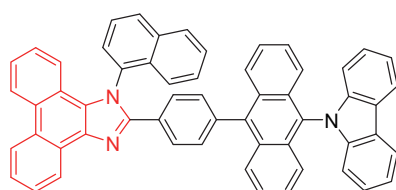
用, 进而改善 EL 发射的色纯度, 为设计窄 FWHM 的高效蓝光材料带来新的思路.

2021 年, 佟庆笑、李久艳团队^[102]以咪唑并吡啶和咪唑并吡啶作为电子受体, 合成了蓝光热激子材料 **47** 和 **48**. 根据时间分辨光谱, 两个化合物的发射寿命不包含延迟组分且符合纳秒级单指数特征. NTO 分析表明, **47** 的 $\Delta E_{S_1-T_3}$ 和 **48** 的 $\Delta E_{S_2-T_7}$ 可忽略不计. 以 ITO/NPB (60 nm)/TCTA (10 nm)/CBP:5 wt% **47** 或 **48** (30 nm)/TmPyPb (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) 为结构的掺杂器件被制备, 由于发生了有效的 FRET, 其效率和光色均优于对应的非掺杂器件. **47** 的掺杂器件色纯度优异, FWHM 低至 52 nm. **48** 的掺杂器件性能最佳, $EQE_{\max}$ 高达 7.51%, 这归功于优异的双极传输能力以及热激子过程的贡献.

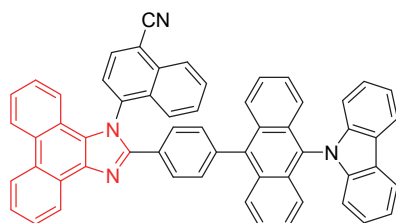
ICz-An-PPI, **47**IP-An-PPI, **48**

2021 年, Jayabharathi 团队^[103]将咪唑与蒽直接相连, 并在 PI 的 N(1) 位分别引入蔡基和蔡甲腈, 合成了 D- π -A 型 HLCT 蓝光发射体 **49** 和 **50**. 研究发现, **49** 的 T_{13} 与 T_1 的能隙较宽 (1.89 eV), 但与 S_3 能量相近; **50** 的 T_8 与 T_1 的能隙较宽 (1.08 eV), 但与 S_2 能量相近, 这有利于抑制三重态的内转换并形成强竞争力的 hRISC 过程, 因而电致发光过程中大部分暗三重态激子可通过 $T_{13}\rightarrow S_3$ 、 $T_8\rightarrow S_2$ 的热激子通道转化为单线态激子并产生强烈发射. 增加的氰基诱使 HOMO 和 LUMO 在蒽基上重叠更充分, 促使 LE 和 CT 组分的杂化更充分, 因此相较于

49, 化合物 50 的 η_{PL} 和 η_{r} 均有所提高. 以这两种化合物作为发光层的非掺杂器件 ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/TCTA (30 nm)/49 或 50 (20 nm)/TPBi (30 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) 表现出非常优异的性能: V_{on} 均低于 3 V, EQE_{max} 分别高达 8.89% 和 12.0%, 且抗滚降性能优良. 50 的器件兼具良好的工作稳定性和 $32546 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的超高亮度, CE_{max} 、 PE_{max} 、 η_{r} 分别高达 $16.83 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 、 $15.32 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 、95%, 1000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 下 EQE 滚降仅 0.83%. 出色的器件效率和稳定性说明 49 和 50 是极具潜力的高性能蓝光材料.

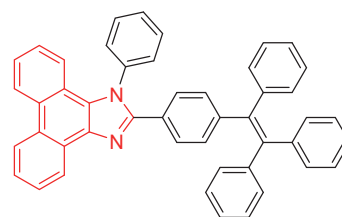


CAPI, 49

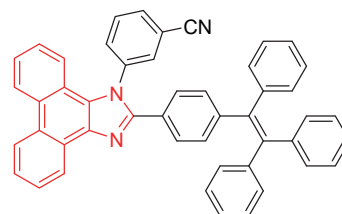


CCAPI, 50

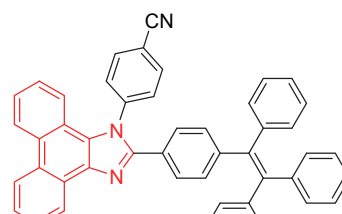
2019 年, 唐本忠团队^[104]将四苯基乙烯(TPE)与 PPI 相结合, 通过调整连接方式合成了一系列具有 AIE 性质的垂直 D-A 型分子 51~56. 其中, 随着 PI 与 TPE 从间位连接转变为对位连接, 由于共轭延长, 发射红移且出现振动精细结构; 随着间位氰基、对位氰基的引入, 由于 CT 特性增强, 发射逐渐红移并伴随波谱展宽. 研究发现, 这些分子均表现出 AIE 特性, 其中, 51 的聚集态较纯 THF 溶液的发射增强了 230 倍. 由于能级接近, 52 的 $T_8 \rightarrow S_2$ 、 $T_5 \rightarrow S_1$ 以及 53 的 $T_8 \rightarrow S_2$ 、 $T_4 \rightarrow S_1$ 是潜在的热激子通道. 基于这六种化合物的非掺杂器件 ITO/HAT-CN (5 nm)/TAPC (40 nm)/TCTA (5 nm)/EML (20 nm)/TmPyPB (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (120 nm) 发射蓝绿光或天蓝光, 驱动电压为 2.9~3.5 V. TPE 对位连接的化合物的器件亮度和效率优异, 51、52、53 的器件依次表现出高达 $40290 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $19.12 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 、 $18.46 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 的超高亮度、功率效率和电流效率; TPE 间位连接的化合物的器件则表现出较低的 CIE_y 值. 由于 AIE 与热激子机制相得益彰, 52 和 53 的器件综合性能最为出色, 53 的器件 EQE_{max} 高达 7.17% 且 1000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 下效率滚降仅 4.6%.



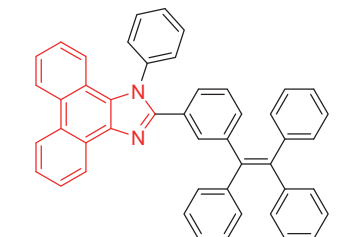
pCTPI, 51



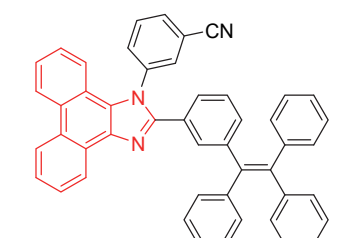
mpCTPI, 52



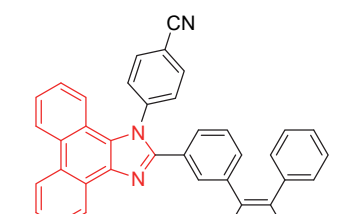
ppCTPI, 53



mCTPI, 54

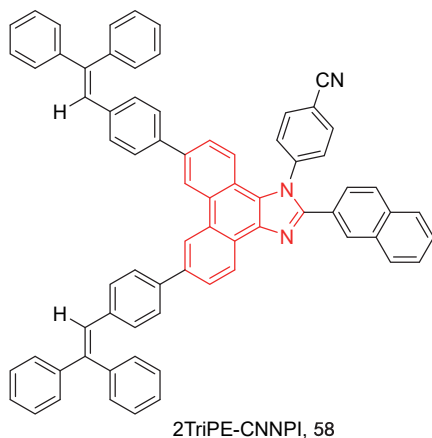
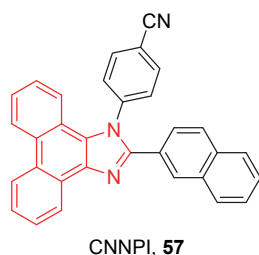


mmCTPI, 55

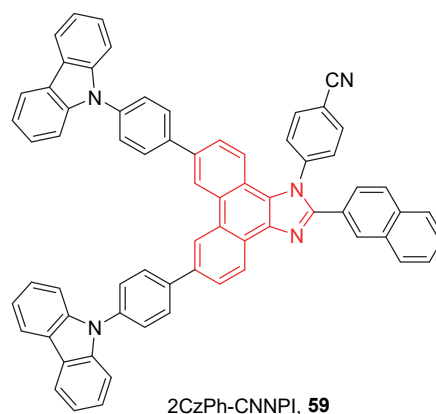


pmCTPI, 56

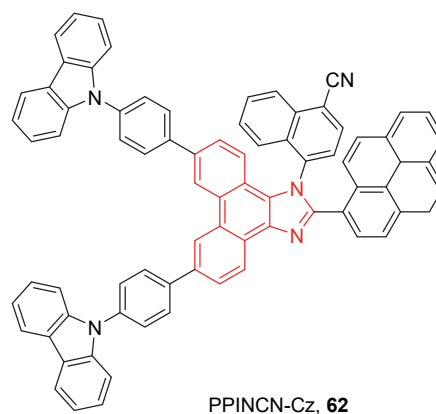
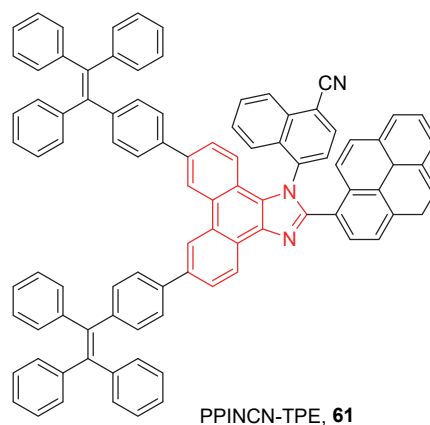
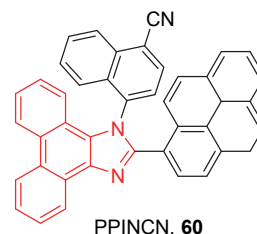
2020 年, 唐本忠团队^[105]基于交叉长短轴设计策略, 将共轭延展至 PI 的 C(6)、C(9)位, 得到了蓝光 HLCT 分子 **57**~**59**, 其中, **57** 和 **58** 的 HLCT 分别由 CT 和 LE 主导, 而 **59** 则表现出等性杂化特征. 在不同比例的 THF/H₂O 溶液中, 随水含量增加, 三种分子的发射强度呈现先降低后升高的现象, 归因于无水环境下的扭曲的分子内电荷转移(TICT)和高水含量下的 AIE. 基于这三种化合物的非掺杂器件 ITO/HAT-CN (5 nm)/TAPC (50 nm)/TCTA (5 nm)/**57** 或 **58** 或 **59** (20 nm)/TmPyPB (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (120 nm)发射蓝光, **57** 的器件发射最蓝(CIE_y=0.073), **59** 的器件则表现出最好的器件性能, EQE_{max} 突破了 5%. 作者以 CBP 作主体分别掺杂 5 wt% 和 10 wt% 的 **59**, 制备的同类掺杂器件发射蓝移至深蓝区域, 器件效率进一步提高, EQE_{max} 分别达到 8.42% 和 9.02%, 激子利用率接近 100%. 计算发现, 这三个分子的 $\Delta E_{T_1-T_2}$ 较大且 $\Delta E_{S_1-T_2}$ 较小; 受益于 ³LE 和 ¹HLCT 态之间增强的 SOC (0.18 cm⁻¹), hRISC 过程被更有效地促进, 故 **59** 表现出最出色的器件效率.



2021 年, Jayabharathi 团队^[106]在 PI 的 N(1)、C(2)位分别引入蔡腈和苊, 并于 C(6)、C(9)位调节分子共轭, 得到兼具 HLCT 和 AIE 特性的蓝光材料 **60**、**61** 和 **62**, 这些分子依次表现出 CT 主导、LE 主导以及准等效杂化的 HLCT 性质. PI 与蔡腈片段之间的静电吸引导致分子有序堆积, 不仅有助于提高固态 PL 效率, 而且由于静电吸引诱导了强的分子间电荷转移, 晶体因机械力作用而破裂时能产生强放电, 电子直接或间接激发分子发光中

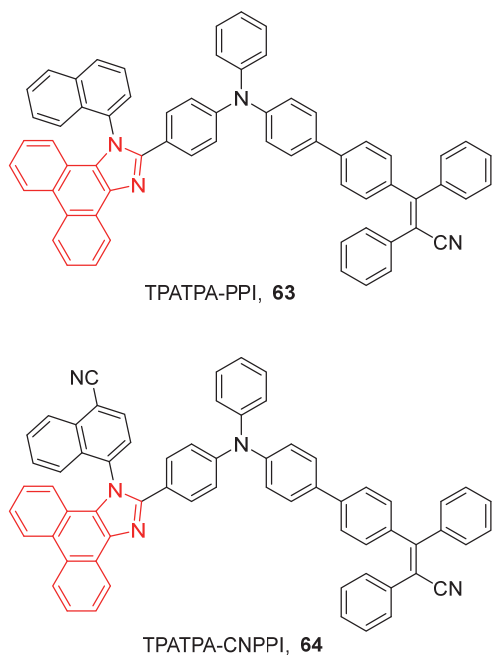


心, 因而这三种化合物均呈现出有趣的力致发光 (mechanoluminescence, ML) 特性. 因双极传输性能出色, 作者制备了非掺杂 OLED: ITO/NPB (40 nm)/**60** 或 **61** 或 **62** (20 nm)/TPBi (25 nm)/LiF (1 nm)/Al (150 nm). 器件 EQE_{max} 分别为 3.38%、3.43% 和 5.98%, 对应于 49.7%、

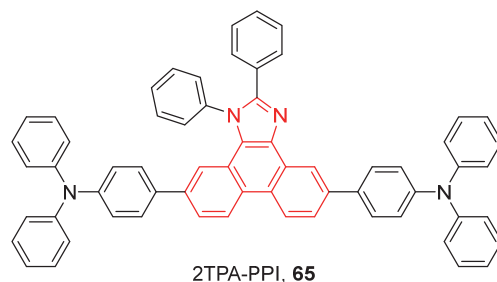


50.4%和99.7%的 η_r 。由于**62**表现出近乎100%的激子利用,作者以**62**掺杂不同浓度的2CNQTPA制备了同类的掺杂器件,其中,2 wt%掺杂浓度的HLCT-SF器件性能最佳,CE、PE和EQE分别达到29.43 cd·A⁻¹、26.08 lm·W⁻¹、9.8%。这些器件均表现出优异的抗滚降性能,1000 cd·m⁻²下的效率滚降可忽略不计。

2022年, Jayabharathi 团队^[107]报道了兼有HLCT、AIE和ML特性的蝶形HLCT分子**63**和**64**,其中,**63**表现出LE主导的HLCT性质,而**64**由于羰基诱导电子更多地分布于垂直方向,本征LE态和本征CT态的能量更加接近,故呈现出等效杂化性质。以ITO/NPB(40 nm)/**63**或**64**(20 nm)/TPBi(25 nm)/LiF(1 nm)/Al(150 nm)为结构的非掺杂器件被制备,并且表现出在已报道的基于三苯基丙烯腈的器件中最佳的EL性能, EQE_{max}分别达到5.36%和8.96%。**64**的器件性能更优异,归因于侧链氰基对分子性质的更合理的调控。研究发现,两分子在S₁和T₁态之间存在小的能级裂分(0.03和0.00 eV)和强的SOC(0.23和0.32 cm⁻¹),说明高阶三重态激子可通过快速hRISC过程被转化为S₁激子。作者以**64**掺杂不同浓度的C545T,制备了HLCT-SF器件:ITO/NPB(40 nm)/**64**: x wt% C545T(20 nm)/TPBi(25 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)。随着掺杂浓度提高,**64**的发射寿命明显衰减,而C545T的发射寿命明显增加,表明主、客体之间发生了FRET,但高浓度下由于DET被增强,效率反而降低。1.0 wt%掺杂浓度的器件性能最佳:最大亮度达26248 cd·m⁻², CE、PE、EQE最高可达30.35 cd·A⁻¹、28.63 lm·W⁻¹、10.03%。这些结果为开发高效能的HLCT-SF OLED提供新的启示。



2021年,王悦团队^[108]延续了在菲环上延长共轭的思想,在PPI的C(5)、C(10)位上以对位形式链接TPA,合成了新型HLCT深蓝光材料**65**。非掺杂器件ITO/NPB(40 nm)/TCTA(5 nm)/**65**(40 nm)/TPBi(40 nm)/LiF(1 nm)/Al(150 nm)发射稳定的深蓝光,FWHM窄至60 nm, EQE_{max}达10.7%,居于CIE_y水平的深蓝热激子非掺杂OLED的最高水平。以**65**(8 nm)/**65**: 5 wt% BTIPG(25 nm)/**65**: 5 wt% PPPBA(15 nm)作为发光层的荧光/磷光(F/P)混合WOLED显示烛光式发射,三个相邻发射带分别对应于**65**、PPPBA和BTIPG的本征发射,EL光谱覆盖了400~750 nm的可见光区,器件的PE_{max}和EQE_{max}分别高达71.0 lm·W⁻¹和25.4%,并在1000~10000 cd·m⁻²的亮度范围内显示出84~92的高CRI值。这些器件的驱动电压低至2.6~2.7 V,效率滚降轻微。作者指出,F/P共混WOLED拥有独特的优势:(1)自非掺杂发光层迁移至掺杂层的高能激子,可通过长程FRET过程敏化掺杂剂,从而形成一种非常有效的激子利用模式;(2)由于发光层彼此独立,优化特定发射层可调控EL相对强度,因而设计上非常灵活。

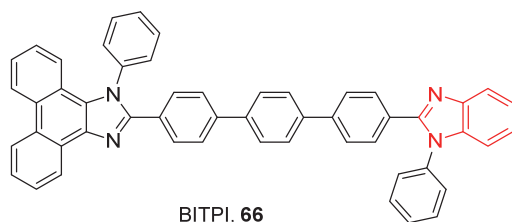


2.2 苯并咪唑类蓝光热激子材料

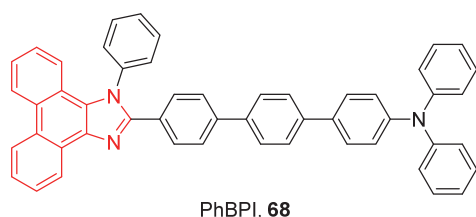
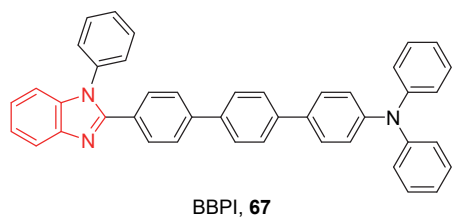
BI由于咪唑环中含有吡咯类富电型氮原子和吡啶类缺电型氮原子,既可作为电子给体,又能作为电子受体,而且这种双极性有助于平衡电致发光过程中载流子的传输。

2017年,李振声、廖良生团队^[109]报道了以PPI为给体、BI为受体、联苯基作 π 桥的D- π -A型分子**66**。根据正己烷到乙腈的发射红移(43 nm)、不同溶剂中较高的 η_{PL} 值以及有别于CT、LE的单一且适中的偶极矩(15 D),该分子很可能具有等性杂化的HLCT激发态。相较NBP等传统空穴传输材料,**66**表现出更为平缓的 η_{PL} 衰减,说明其分子骨架更稳定。作者制备了非掺杂器件ITO/HAT-CN(5 nm)/NPB(70 nm)/TCTA(5 nm)/**66**(25 nm)/TPBi(40 nm)/LiF(1 nm)/Al(150 nm),最大发射峰位于452 nm,驱动电压低至2.6 V, EQE_{max}高达7.11%, 1000 cd·m⁻²下 $\eta_{roll-off}$ 为7.3%,器件在500 cd·m⁻²的初始亮度下的寿命(T₅₀)长达50 h。计算 η_r 值为43.4%,根据电流密度与亮度的线性关系以及无延迟的瞬态PL光谱,TTA

和 TADF 机制被排除, 作者认为 $T_n \rightarrow S_1$ ($n=4, 5, 6$) 的热激子过程是高激子利用率的原因。



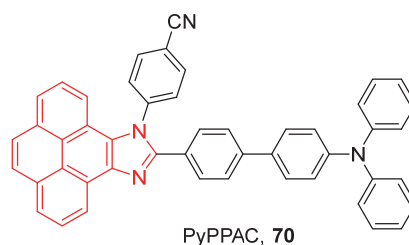
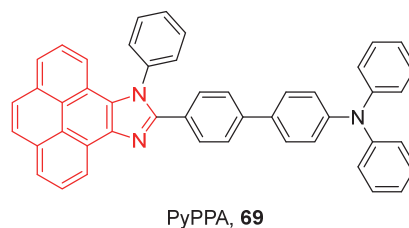
2015 年, 葛子义、苏仕健团队^[110]报道了基于 BI 和 PI 的新型蓝光热激子材料 **67** 和 **68**。两分子的单-三线态劈裂能 $\Delta E_{S_1-T_3}$ 分别低至 0.006 和 0.013 eV, 远小于其 T_3-T_2 的能隙, 因而 RISC 过程($T_3 \rightarrow S_1$)远比 IC 过程($T_3 \rightarrow T_1$)更具竞争力。此外, 根据 NTO 分析和偶极矩计算的结果, 这两分子具有 HLCT 激发特性。以这两种化合物作为发光层的非掺杂器件 ITO (95 nm)/HAT-CN (5 nm)/NPB (40 nm)/TCTA (5 nm)/**67** 或 **68** (20 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) 显示蓝光发射, EQE 分别为 6.1% 和 4.2%, 驱动电压较低且效率滚降轻微。此外, 作者分别以 **67** 和 **68** 为主体并掺杂不同浓度的 Ir(2-phq)₃, 制备了单发射层单掺杂(SEML-SD)的同类器件。其中, 以 **67** 为主体、掺杂剂浓度为 1.0 wt% 的器件实现高效 F/P 混合暖白光发射, CE 和 PE 分别提高至 56.1 cd·A⁻¹ 和 62.9 lm·W⁻¹, EQE 高达 23.8%。由于高阶三线态激子可通过热激子通道反向系间窜跃到单线态, 低阶三线态激子的扩散范围显著减小, 可深化为浓度调节策略, 即以更高的磷光掺杂剂浓度来促进充分的能量转移, 因此基于 **67** 和 **68** 的器件掺杂浓度可高达 1.0 wt%, 十倍于传统的 SEML-F/P 器件。掺杂浓度更高不仅易于调节, 还可确保能量转移充分, 对于规模化生产具有重要意义。



2.3 茈萘咪唑类蓝光热激子材料

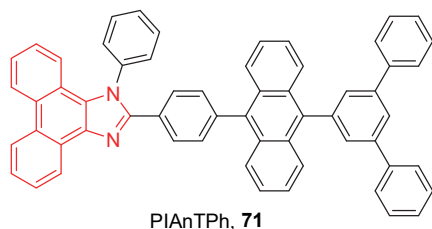
茈萘因光学带隙宽、热稳定性好及 TTA 效率高, 常作为深蓝荧光发射团, 应用于有机光电领域^[7,111-118], 但对称禁阻的 $S_1 \rightarrow S_0$ 跃迁性质导致其辐射跃迁效率低下 ($k_r \approx 10^6$ s⁻¹, $\eta_{PL} \approx 29\%$)^[119], 往往需借助结构修饰来调整 π - π 堆积, 从而避免严重的聚集诱导猝灭 (aggregation induced quenching, ACQ) 效应^[120-122]。考虑到茈萘交错的能级排列 ($\Delta E_{T_2-T_1} = 1.3$ eV, $\Delta E_{S_1-T_2} = 0.2$ eV) 以及优异的深蓝光发射, 近年来有研究者认为茈萘是一种很有潜力的深蓝热激子材料的构建基元。

2020 年, 路萍团队^[123]基于分子 **1** 和 **22**, 以茈萘咪唑代替 PI 单元, 设计并合成了蓝光 HLCT 材料 **69** 和 **70**。因热稳定性出色、固态 PL 效率优异, 这两种化合物的纯薄膜被进一步制备成以 ITO/HAT-CN (5 nm)/TAPC (55 nm)/TCTA (5 nm)/**69** 或 **70** (30 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (100 nm) 为结构的非掺杂 OLED。跟预期一样, 两器件均显示纯蓝光。**69** 的器件表现出更高的 CE_{max} (9.16 cd·A⁻¹)、 EQE_{max} (9.16%) 以及更低的驱动电压 (2.8 V), 而 **70** 的器件则实现了 50046 cd·m⁻² 的超高亮度和 8.74% 的高 EQE。两器件的 η_r 值分别高达 91% 和 86%, 归功于热激子发光机制。接着, 作者制备了多层结构的双色杂化 WOLED: ITO/HAT-CN (6 nm)/TAPC (30 nm)/TCTA (10 nm)/PTZMes2B:PO-01 (12 nm, 8%)/DMAC-DPS (4 nm)/**69** (8 nm)/TmPyPB (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (120 nm), EQE_{max} 、 CE_{max} 和 PE_{max} 分别为 21.19%、62.13 cd·A⁻¹ 和 61.46 lm·W⁻¹, 代表了当时无光学外耦合增强技术的热激子双色杂化 WOLED 的最高水平。

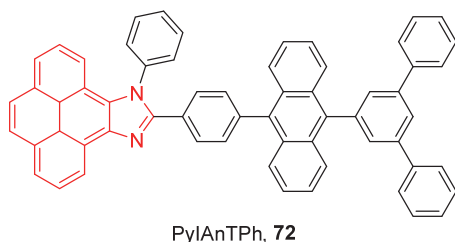


2021 年, 路萍、应磊团队^[124]以蒽基桥联芳基咪唑和间三联苯, 成功获得了深蓝 HLCT 分子 **71** 和 **72**。中性三联苯的引入一方面避免强 CT 效应, 另一方面由于体积大, 能有效抑制分子间 π - π 相互作用并诱导相对扭

曲的分子构型, 从而确保窄波谱的深蓝发射. 研究发现, 两分子的 k_r 值均超过 10^8 s^{-1} , 高出 k_{nr} 值近 10 倍. 作者制备了非掺杂器件 ITO/HAT-CN (6 nm)/TAPC (25 nm)/TCTA (15 nm)/**71** 或 **72** (20 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (100 nm) 以及 CBP:10 wt% **71** 或 **72** (20 nm) 作为发光层的掺杂器件. 所有器件的发射均位于蓝色或深蓝区域, 并表现出高亮度以及优异的色纯度, FWHM 窄至 50~63 nm. 器件效率和抗滚降性能上, 器件 **72** 的性能更为出色: 非掺杂器件的 EQE_{max} 和 L_{max} 分别高达 7.04% 和 $40209 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$, 当掺杂于 CBP 后, 由于 ACQ 被有效抑制, 发射进一步蓝移, CIE_y 值降至 0.07, FWHM 缩短至 52 nm, EQE_{max} 提高到 8.44%. 理论结合实验表明, 高的水平偶极子比率以及 T_3 和 S_1 态之间的热激子过程是高效率的原因. 这些结果说明, 对于实现高效深蓝热激子材料, PyI 是足以媲美 PI 的出色的构筑基元.

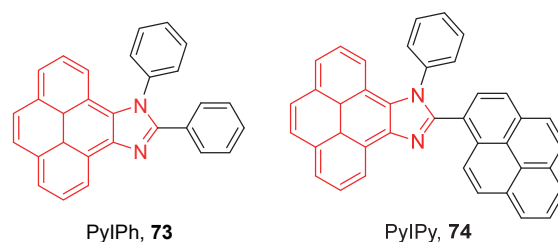


2021 年, 叶非、付颖团队^[125]在 PyI 的 C(2) 位上分别引入苯基和苊基, 合成了新型的蓝光热激子材料 **73** 和 **74**. 由于 T_9-S_4 或 T_3-S_1 之间的能隙较窄, 两分子均存在潜在的热激子通道. 刚性苊基不但有助于提高 PL



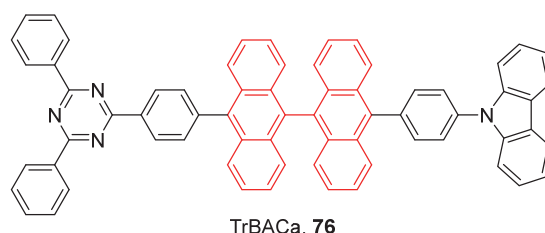
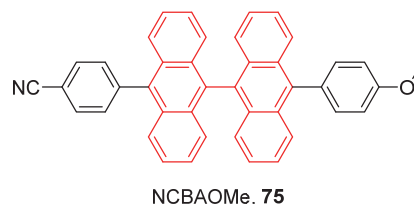
效率, 而且作为弱电子受体平衡了 LE/CT 分量, 因此 **74** 表现出 HLCT 特性. 基于两种化合物的非掺杂蓝光器件被制备: ITO/MoO₃ (10 nm)/TAPC (40 nm)/**73** 或 **74** (30 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (100 nm). 其中, **73** 因固态下分子堆积严重, 器件效率和光色较差, EQE_{max} 仅 2.65%; 相对地, **74** 的非掺杂器件性能相当优异, CE_{max} 、 PE_{max} 、 EQE_{max} 分别高达 $15.74 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 、 $12.67 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 、9.13%, 兼具了 2.6 V 的低驱动电压、 $91097 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的超高亮度以及可忽略的效率滚降, $10000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ ($50000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$) 亮度下 EQE 滚降仅 0.9% (6.9%), 其器件参数足以媲美已报道的基于苊的非掺杂蓝光 OLED 的最佳性能, 这同时也是迄今为止报道的蓝光热激子材料的最佳

结果之一.



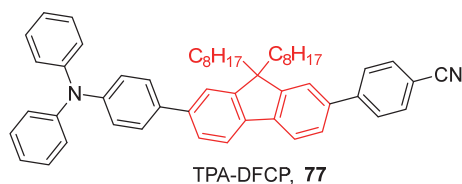
2.4 其它类型的蓝光热激子材料

9,9'-联苊(BA)因几乎垂直的电子结构、高位 TICT 激发性质、LE 态强荧光发射而引起人们关注. 吴朝新团队^[126]在 BA 核的两侧分别修饰 D、A 单元, 于 2018 年报道了新型的 D- π -A 扭曲分子 **75** 和 **76**. 由于激发态中 LE 占据更多分量, **76** 的振子强度和 PL 效率更高. **75** 的 T_4-S_3 、**76** 的 T_3-S_3 能隙较窄, 因而存在潜在的热激子通道; 但 **75** 因 $\Delta E_{T_4-T_3}$ 较小, IC 过程对 T_4 激子的竞争不利于激子转换. 单载波器件测试表明, **76** 的载流子迁移率更高且更平衡. 以 ITO/MoO₃ (3 nm)/NPB (40 nm)/**75** 或 **76** (20 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) 为结构的器件性能优异, EQE_{max} 分别为 2.72% 和 4.09%. 光色和效率上, **76** 的器件明显更佳, 即便 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的高电流密度下, η_r 值依旧高达 70.5%. 有趣的是, **76** 掺杂 C545T 的器件在 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (或 $300 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) 的高电流密度下 EQE 滚降仅 0.9% (或 3.9%). 作者提出: 基于 D-BA-A 结构, 构筑高度扭曲的分子构象并促进电子、空穴有效分离, 进而诱导高位 TICT 中间激发态, 并结合热激子机制构筑 $^3\text{TICT} \rightarrow ^1\text{TICT}$ 热激子通道, 可实现激子利用率高、抗滚降性能优越的蓝光 OLED.

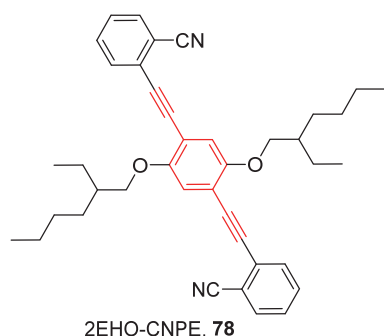


2020 年, 王华团队^[127]报道了以 9,9-二辛基苊作为共轭桥的 D- π -A 型蓝光 HLCT 分子 **77**. 9,9-二辛基苊的引入不但提高溶解性, 增强分子共轭, 改善 PL 性能, 而且由于诱导了适当的分子扭转角, 有利于 HLCT 态的形

成。能级排列上, **77** 的 $\Delta E_{T_1-T_2}$ 较大(0.418 eV)而 $\Delta E_{S_1-T_2}$ 较小(0.047 eV), 表明其热激子发光机制。以 ITO/MoO₃ (3 nm)/TAPC (40 nm)/TCTA (10 nm)/**77** (20 nm)/TmPyPB (30 nm 器件 A)或(40 nm 器件 B)/LiF (1 nm)/Al (120 nm)为结构的非掺杂器件的EQE超过了7%。随后, 作者基于器件 B, 以 CBP 掺杂 **77** (5~80 wt%)作为发光层制备了掺杂器件, 发现 EL 光谱明显蓝移, 并且随掺杂浓度降低, 蓝移愈加明显。5 wt%掺杂浓度的器件发射深蓝蓝光, EQE_{max} 提高到了 8.30%。

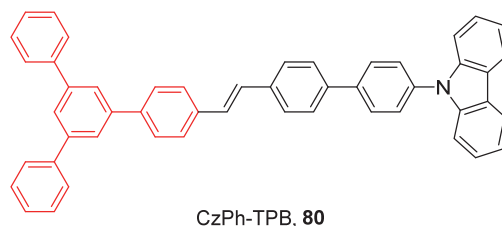
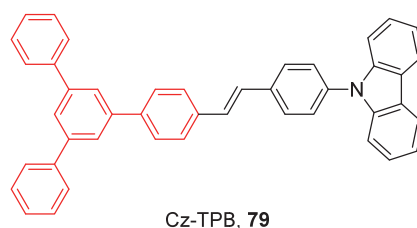


早期的理论和实验指出, 对苯乙炔低聚物具有良好的光物理和电荷传输性质, 但作为蓝绿光 OLED 的发射层时, 发光效率低下(EQE_{max}=0.5%~2.4%)^[127-130]。2019 年, Ust 团队^[131]以烷氧基、氰基作为 D、A 单元来修饰对苯乙炔, 成功获得了新型的可溶液处理的高效深蓝 HLCT 分子材料 **78**。分子呈 A- π -D- π -A 杆状结构, 乙炔作为 π 间隔基, 柔性的 2-乙基己氧基不但提高了溶解性, 而且能有效抑制固态 π - π 相互作用, 有利于深蓝发射。作者基于 **78** 旋涂而成的发射层制备了简单的深蓝掺杂器件 ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/CBP:**78** (4 wt%, 55 nm)/TPBI (40 nm)/Ca (10 nm)/Al (100 nm), EQE_{max} 高达 7.06%, η_r 值约 69%。高的 η_r 值可能归因于 $T_3 \rightarrow S_1$ 、 $T_2 \rightarrow S_1$ 的热激子过程。作者指出: 该器件是首个基于低聚对苯乙炔 π 共轭骨架的深蓝光 OLED, 其性能可媲美当时已报道的最好的溶液处理的深蓝光器件。这些结果说明, D、A 官能化的对苯乙炔对于制备结构简单、性能优异的深蓝光 OLED 具有重要意义。

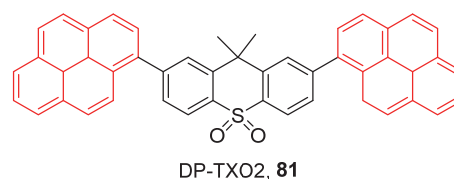


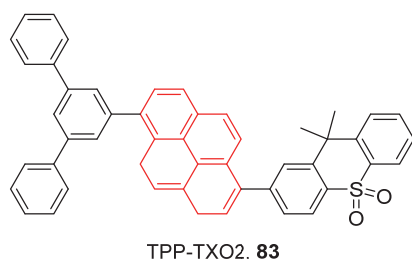
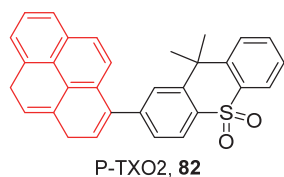
2018 年, 李振、马东阁团队^[132]以兼具宽能隙和高 PL 效率的三苯基苯(TPB)作为构建基元, 成功合成了一系列深蓝荧光分子。研究发现, 当 TPB 与苯基之间由单键连接变为双键连接, $\Delta E_{S_1-T_2}$ 显著减小而 $\Delta E_{T_2-T_1}$ 显著增

大。引入弱电子给体咔唑后, 由于适当增加了 CT 分量, 获得了 HLCT 型热激子材料 **79** 和 **80**。基于这两种化合物的非掺杂标准 OLED 被制备: ITO/TAPC (65 nm)/**79** 或 **80** (15 nm)/TmPyPB (35 nm)/LiF:Al。两器件均发射深蓝蓝光, EQE_{max} 分别为 4.32%和 3.06%, 计算 η_r 值分别为 67.5%和 95.6%。分子 **79** 由于 $\Delta E_{S_1-T_2}$ 更小、 η_{PL} 更高以及 LE/CT 组分更平衡, 尽管激子利用率较低, 但器件效率更出色。作者基于理论计算和实验研究, 最终确定高激子利用率的根本原因在于热激子发光机制。TPB 基材料来源广泛、合成简单、结构-性质关系明了, 以 TPB 修饰的热激子材料为开发高效率的深蓝色 HLCT 材料提供新的途径。

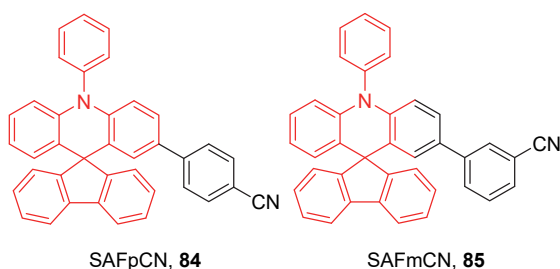


2019 年, 卢志云团队^[133]报道了以茈作为弱电子给体的 HLCT 分子 **81**、**82** 和 **83**。大的 $\Delta E_{T_n-T_{(n-1)}}$ 和小的 $\Delta E_{S_1-T_n}$ ($n=3$ **81**; $n=2$ **82** 和 **83**)表明高位三线态和单线态之间存在潜在的热激子过程, 而且由于 $^3LE \rightarrow ^1HLCT$ 跃迁特性增强了 SOC, hRISC 速率被进一步提高。基于 **81**、**82** 和 **83** 的双发光层掺杂器件被制备: ITO/HAT-CN (6 nm)/HAT-CN (0.2 wt%):TAPC (50 nm)/TcTa:**81** 或 **82** 或 **83** (12 wt%, 10 nm)/26DCzPPy:**81** 或 **82** 或 **83** (12 wt%, 10 nm)/Tm3PyP26PyB (50 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm)。**81**、**82** 因 TcTa 主体与茈之间形成了激基复合物, 器件光色及效率较差; 引入大体积的间三联苯后, 由于分子间相互作用被有效抑制, **83** 的器件显示最蓝的发射以及最佳的效能, CIE 坐标为(0.152, 0.065), 接近 EBU 定义的深蓝标准, CE_{max}、L_{max} 和 EQE_{max} 分别高达 11.1 cd·A⁻¹、10480 cd·m⁻² 和 10.5%, 激子利用率接近 100%。



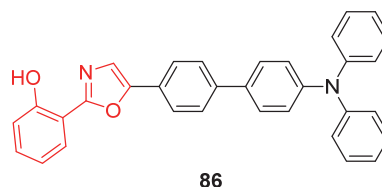


2021 年, Promarak 团队^[134]为获得深蓝光发射, 以氰基苯修饰 SAF, 设计合成了 D-A 型异构体 **84** 和 **85**. 两化合物的溶液和薄膜呈现强烈的超深蓝光发射. 由于氰基取代效应的影响: 对位氰基能有效延长共轭, 有助于提高发射效率; 间位氰基由于共轭中断, 能有效避免发射红移, 因此 **84** 的 PL 效率更高而 **85** 的发射更蓝. 单载波器件研究发现, **84** 的空穴迁移率更高且载流子传输更平衡. 以 ITO/MoO₃ (6 nm)/C₆₀ (3 nm)/TAPC (20 nm)/**84** 或 **85** (40 nm)/TmPyPB (55 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (150 nm) 作为结构的非掺杂 OLED, 实现了超深蓝发射, 最大发射峰分别位于 432 和 413 nm, FWHM 分别窄至 56 和 50 nm, CIE_y 值低至 0.054 和 0.046, EQE_{max} 分别达到了 4.63% 和 3.18%. 据研究, 两分子的 T₂-S₁ 存在潜在的热激子通道.

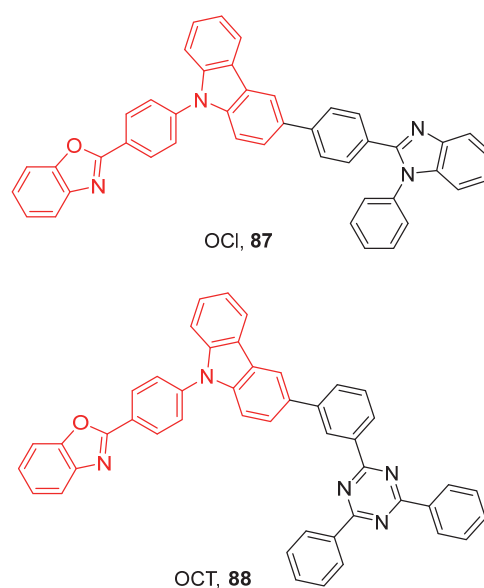


2017 年, 兰静波、周亮、游劲松团队^[135]基于典型的 ESIPT 分子 2-(2'-羟基苯基)恶唑(HPO), 于噻唑一侧连接给体 TPA, 合成了兼具烯醇式单一发射性质和等效 HLCT 激发特性的深蓝光分子 **86**. 酚羟基和噻唑之间的分子内氢键有效抑制了 HPO 的分子内旋转, 进而减少了非辐射能量损失. 不同溶液中的高 η_{PL} 值(74%~99%)和单指数发射寿命表明其酮式发射被完全抑制. 据理论计算, **86** 的激发态酮式能级比烯醇式能级高 26.8 kJ/mol, 因此热力学上烯醇式发射更有利. 掺杂器件 ITO/MoO₃ (3 nm)/TAPC (50 nm)/CBZ2-F1:13 wt% **86** (20

nm)/TmPyPB (50 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) 在 443 nm 处呈烯醇式蓝光发射, FWHM 仅 53 nm, EQE_{max} 为 7.1%, η_r 值高达 94%, 可归因于 T₃→S₁ 的 hRISC 过程. 作者指出, 该器件是首个基于 HPO 获得纯烯醇式发射的高效蓝光 OLED, 同时开创了以 HPO 作为电子受体构筑深蓝热激子材料的先例.

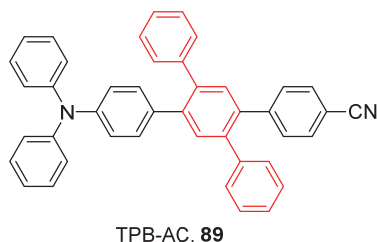


2021 年, 田禾团队^[136]报道了基于咔唑和苯并噻唑的新型 HLCT 材料 **87** 和 **88**. 苯并噻唑作为一种鲜有报道的强受体单元, 由于刚性较强, 有利于获得高的 PL 效率. 此外, 苯并咪唑和三苯基三嗪作为次要的受体, 既可适当地抑制分子间作用, 还能改善双极性和载流子传输平衡. 基于 **87** 和 **88** 的非掺杂 OLED 的发射均位于深蓝区域, 其中, **87** 的器件实现了 52 nm 的窄 FWHM 和 0.051 的低 CIE_y 值. 为消除浓度猝灭, 以 CBP 分别掺杂 **87** 和 **88** 作为发射层的掺杂 OLED 被制备: ITO/MoO₃ (3 nm)/TAPC (40 nm)/TCTA (10 nm)/EML (10 wt%, 20 nm)/TmPyPB (50 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm), 发射分别蓝移至 424 和 428 nm, FWHM 窄至 55 和 57 nm, CIE_y 值低至 0.04 和 0.05, EQE_{max} 也分别提高至 5.06% 和 2.11%. 以 **87** 和 **88** 掺杂 Ir(ppy)₃ 制备的 OLED 实现了高性能的绿光发射: 驱动电压低至 2.7 V, 亮度超过 60000 cd·m⁻², EQE_{max} 分别达到 14.11% 和 15.57%. 这些结果表明 **87** 和 **88** 是很有潜力的深蓝荧光多功能材料.



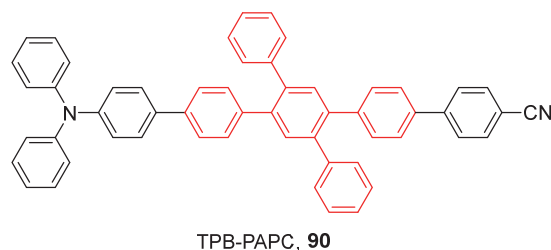
2020 年, 马东阁、唐本忠团队^[137]报道了一种基于

对三联苯的深蓝 AIE 材料 **89**, 并深入地研究其发光机理. 非掺杂器件 ITO/HAT-CN (10 nm)/TAPC (60 nm)/TCTA (5 nm)/**89** (10 nm)/BmPyPb (40 nm)/LiF (1.5 nm)/Al (100 nm) 实现了 6.85% 的高 EQE 值. 磁致电致发光 (magneto-electroluminescence, MEL) 测试呈现出独特的响应特性: 在低磁场区急剧提升, 而在高磁场区平缓地下降, 且斜率与注入电流无关, 这表明高磁场下 MEL 的降低并非由 TTA 主导, 而源于其它机制, 这可能也是器件取得高效率的原因. 为此, 作者测定了纯薄膜的瞬态 PL 光谱, 发现存在一个纳秒级延迟分量, 基于小的 $\Delta E_{S_1-T_2}$ (<0.01 eV), $T_2 \rightarrow S_1$ 的热激子过程得到了佐证. 基于 26DCZPPY:Flrpic (8 wt%, 5 nm)/26DCZPPY (3 nm)/**89** (7 nm) 的同类器件被制备, 由于热激子过程与 Dexter 能量转移 (Dexter) 的结合, 该器件的 EQE 进一步提高至 7.93%, 1000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 下依旧高达 7.57%. 该项工作不仅揭示了热激子机制的 MEL 响应特征, 而且为如何有效利用高能量激子来制备高性能蓝光 OLED 提供了新途径.

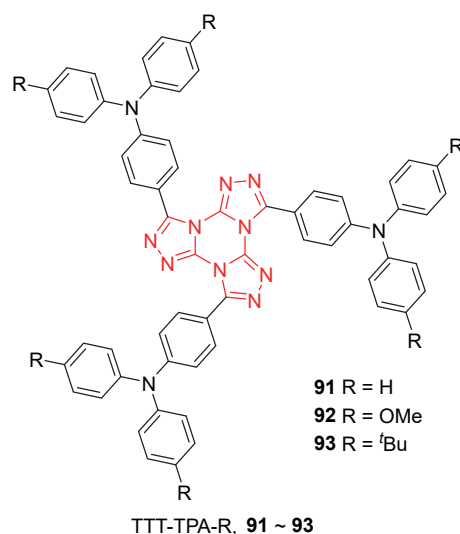


2021 年, 秦安军、马於光等团队^[99]基于分子 **89**, 通过延长 π 共轭桥, 合成了蓝光热激子分子 **90**. 能级的交错排列、纯薄膜的纳秒级延迟衰变、非掺杂器件的 MEL 响应表明 T_3 与 S_1 态之间发生了激子转化过程, 计算 k_{hRISC} 高达 $1.63 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, 远大于传统 TADF 材料的 RISC 速率 ($10^3 \sim 10^6 \text{ s}^{-1}$), 有利于减少三重态激子的积累, 进而抑制效率滚降. 以 ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/TCTA (40 nm)/**90** (10 nm)/TmPyPb (30 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) 为结构的非掺杂器件 EQE_{max} 高达 6.0%. 以 **90**: 2 wt% BD 作为发光层的掺杂 OLED 在器件效率上提升明显, CE_{max}、PE_{max}、和 EQE_{max} 分别提高至 9.8 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 、9.1 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 9.0%. 作者指出, 掺杂器件效率的提升源于 AIE 主体与荧光客体之间发生了有效的 FRET, 这种主客体之间快速的激子过渡既加快了主体的热激子过程, 又能在一定程度上抑制 ISC、IC 和 DET 过程, 从而实现了激子的最大化利用.

2022 年, 王亚飞、马会利等团队^[138]以二苯胺衍生物为给体、三(三唑)并三嗪 (TTT) 为受体, 设计并合成了具有星型结构、可溶液加工的新型深蓝光 HLCT 材料 **91~93**. 作为电子受体, TTA 单元的吸电子能力适中, 而且刚性平面结构有助于抑制非辐射能量损失. 由于



ICT 效应适中, **91~93** 的溶液和 PMMA 薄膜均发射深蓝光, 最大发射峰位于 420~470 nm. 经理论和实验证实, 这三个分子均具有潜在的热激子通道 ($T_4 \rightarrow S_1$). 作者基于这三种材料, 制备了溶液加工型 OLED. 非掺杂器件由于严重的浓度猝灭, EQE 较低; 以 ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/1 wt% **91**:mCP 或 1 wt% **92**:CBP 或 1 wt% **93**:CBP (20 nm)/TmPyPb (45 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (120 nm) 作为结构的掺杂器件表现出蓝移的发射、更小的 CIE_y 和更高的 EQE. 其中, **91** 和 **93** 的器件 EQE_{max} 分别高达 10.54% 和 10.25%, CIE_y 分别低至 0.05 和 0.08. 作者强调, 这是基于 TTT 的 HLCT 兼热激子材料的首次报道, 其器件性能居于可溶液加工的深蓝光 (CIE_y ≤ 0.08) HLCT 型 OLED 的最高水平.



3 总结与展望

热激子材料由于高位三线态和单线态之间能发生激子反向系间窜跃, 三重态激子得以最大限度被利用, 故内量子效率足以媲美 TTA 和 TADF 材料, 而且克服了高电流密度下效率滚降严重的问题, 也不过度依赖于掺杂工艺, 因而在电致发光器件制备上表现出独特的优势; 另一方面, 热激子机制与蓝光分子在设计理念上相契合, 因而在实现高效蓝光发射上具有潜在的优势. 目前, 机理研究方面, MEL 和敏化试验从实验上有效证实了 hRISC 过程的发生; 分子设计方面, 早期的蓝光热激

子材料大多是一些 PI 类型的化合物, 随后 BI 和 PyI 衍生物分子相继出现并展现出优异的发光性质, 此外, 基于 BA、螺芴、对苯乙炔、TPB 等结构的蓝光热激子分子也得到发展, 整体上看, 其分子体系在不断拓宽, 设计策略也呈现多样化; 结构-性质方面, 分子结构与材料性能的关系慢慢被探究和发现, 如双键连接比单键连接更有利于形成交错的能级结构; 材料性能方面, 这些蓝光热激子材料在亮度、光色和效率上越做越好, 其中诸如 AIE、ML、烯醇式发射等有趣的性质也被逐一发掘; 器件开发方面, 蓝光热激子材料作为非掺杂发射层时, 既可通过 $T_n \rightarrow S_m$ 热激子机制发出纯蓝、深蓝即时荧光, 还能通过 Dexter 能量转移, 将 T_n 激子的能量转移到磷光掺杂层的客体来发出磷光, 而作为掺杂层主体时, 既可敏化磷光掺杂剂来发射磷光, 还能通过 FRET 来敏化荧光客体, 这种 FRET 有效能加快主体的热激子过程并抑制 ISC、IC、Dexter 能量转移过程, 从而高效地利用 T_n 高能激子。另外, 蓝光热激子材料在溶液处理器件和 F/P 共混 WOLED 开发上也取得了一定的进展。近些年来, 蓝光热激子材料的报道逐年激增, 这些蓝光 OLED 普遍具有高亮度、高色纯度、低驱动电压等特点, 并表现出优异的器件效率、极佳的工作稳定性、出众的抗滚降性能以及对掺杂工艺的低依赖性^[139]。迄今为止已报道的蓝光热激子 OLED 中, 非掺杂器件的 CE、PE、EQE 分别最高可达 $19.74 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 、 $19.12 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 、12.7%, 最大亮度可达 $91097 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$, 掺杂器件也实现了高达 17.4% 的 EQE_{max} 。随着蓝光热激子材料展现的光彩和潜力逐渐引起了研究者的注目, 越来越多的新型分子被设计和报道, 并作为发光主体、发光客体等在诸多领域得到广泛应用。

尽管蓝光热激子荧光材料在发光颜色和激子动力学上具有明显优势, 但器件的外量子效率不是很高。因此, 设计高效的蓝光热激子材料在 D、A 和桥联基团的选择以及连接、修饰上仍需进一步优化, 以形成交错的能级排列、构筑合理的分子构象、平衡 LE/CT 分量, 进而高效地驱动热激子过程并优化光色, 使器件的效率和色纯度得到进一步提高。此外, 以溶液加工法制备的蓝光热激子材料虽然摆脱了繁琐的工艺和高昂的成本, 但器件效率上较蒸镀器件的最佳水平尚有不小的差距, 这也是 OLED 开发上一大亟待解决的问题。另一方面, PI 衍生物类蓝光 OLED 在器件性能方面独占鳌头, 已报道的蓝光热激子材料也以芳基并咪唑体系的化合物居多, 如何通过合理的设计策略来拓宽分子体系、开发更多、更高效的蓝光热激子材料是当下另一大挑战。未来, 蓝光热激子材料将主要围绕机理研究、分子设计、结构-性质和器件开发, 去深入完善机理的研究、拓展丰富的

分子设计体系、探究分子结构与材料性质的关系、开发更高性能、更低成本的纯蓝、深蓝 OLED。针对蓝光材料在短波发射与载流子注入上的固有矛盾, 基于合理的分子设计和器件结构优化, 开发性能更优的蓝光热激子材料, 或将成为推动全彩显示和固态照明进一步发展的关键。

References

- [1] Tonzola, C. J.; Kulkarni, A. P.; Gifford, A. P.; Kaminsky, W.; Jenekhe, S. A. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *17*, 863.
- [2] Forrest, S. R. *Nature* **2004**, *428*, 911.
- [3] Xiao, L. X.; Chen, Z. J.; Luo, J. X.; Kong, S.; Gong, Q. H.; Kido, J. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 926.
- [4] Xiao, W. P.; Tan, X. F.; Gao, Y.; Dai, L.; Huo, Y. P. *J. Instrum. Anal.* **2022**, *41*, 978 (in Chinese). (肖文平, 檀笑风, 高杨, 霍延平, 分析测试学报, **2022**, *41*, 978.)
- [5] Jeon, S. K.; Lee, H. L.; Yook, K. S.; Lee, J. Y. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1803524.
- [6] Ma, D. X.; Duan, L. *Chem. Rec.* **2019**, *19*, 1483.
- [7] Au, V. K. *Energy Fuels* **2021**, *35*, 18982.
- [8] Feng, Z. J.; Cheng, Z.; Jin, H. X.; Lu, P. *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 4497.
- [9] Zhang, Y. M.; Song, J.; Qu, J. L.; Qian, P. C.; Wong, W. Y. *Sci. China: Chem.* **2021**, *64*, 341.
- [10] Chu, T. Y.; Song, O. K. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 151.
- [11] Goushi, K.; Kou, Y.; Sato, K.; Adachi, C. *Nat. Photonics* **2012**, *6*, 253.
- [12] Lin, M. S.; Chi, L. C.; Chang, H. W.; Huang, Y. H.; Tien, K. C.; Chen, C. C.; Chang, C. H.; Wu, C. C.; Chaskar, A.; Chou, S. H. *J. Chem. Mater.* **2011**, *22*, 870.
- [13] Sun, Y.; Giebink, N. C.; Kanno, H.; Ma, B.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature* **2006**, *440*, 908.
- [14] Yang, X. L.; Xu, X. B.; Zhou, G. J. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 913.
- [15] Lee, J. H.; Chen, C. H.; Lee, P. H.; Lin, H. Y.; Leung, M. K.; Chiu, T. L.; Lin, C. F. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 5874.
- [16] Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature* **1998**, *395*, 151.
- [17] Xiao, L. X.; Su, S. J.; Agata, Y.; Lan, H.; Kido, J. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1271.
- [18] Holmes, R. J.; Forrest, S. R.; Tung, Y. J.; Kwong, R. C.; Brown, J. J.; Garon, S.; Thompson, M. E. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 2422.
- [19] Xu, H.; Chen, R.; Sun, Q.; Lai, W.; Su, Q.; Huang, W.; Liu, X. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3259.
- [20] Chan, C. Y.; Cui, L. S.; Kim, J. U.; Nakanotani, H.; Adachi, C. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1706023.
- [21] Cui, L. S.; Nomura, H.; Geng, Y.; Kim, J. U.; Nakanotani, H.; Adachi, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 1571.
- [22] Suresh, S. M.; Hall, D.; Beljonne, D.; Olivier, Y.; Zysman-Colman, E. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1908677.
- [23] Hirai, H.; Nakajima, K.; Nakatsuka, S.; Shiren, K.; Ni, J.; Nomura, S.; Ikuta, T.; Hatakeyama, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 13581.
- [24] Cai, X. Y.; Su, S. J. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1802558.
- [25] Hatakeyama, T.; Shiren, K.; Nakajima, K.; Nomura, S.; Nakatsuka, S.; Kinoshita, K.; Ni, J.; Ono, Y.; Ikuta, T. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 2777.
- [26] Kondo, Y.; Yoshiura, K.; Kitera, S.; Nishi, H.; Oda, S.; Gotoh, H.; Sasada, Y.; Yanai, M.; Hatakeyama, T. *Nat. Photonics* **2019**, *13*, 678.
- [27] Chen, F.; Zhao, L.; Wang, X. D.; Yang, Q. Q.; Li, W. L.; Tian, H. K.; Shao, S. Y.; Wang, L. X.; Jing, X. B.; Wang, F. S. *Sci. China: Chem.* **2021**, *64*, 547.
- [28] Park, J.; Lim, J.; Lee, J. H.; Jang, B.; Han, J. H.; Yoon, S. S.; Lee, J. Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 45798.

- [29] Kim, J. H.; Chung, W. J.; Kim, J.; Lee, J. Y. *Mater. Today Energy* **2021**, *21*, 100792.
- [30] Bian, J. K.; Chen, S.; Tian, R. D.; Man, Y.; Wang, Y. D.; Chen, S.; Zhang, J.; Duan, C. B.; Han, C. M.; Xu, H. *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2110547.
- [31] Cheon, H. J.; Shin, Y. S.; Park, N. H.; Lee, J. H.; Kim, Y. H. *Small* **2022**, *18*, 2107574.
- [32] Park, J.; Kim, K. J.; Lim, J.; Kim, T.; Lee, J. Y. *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2108581.
- [33] Bian, M. Y.; Zhao, Z. F.; Li, Y.; Li, Q.; Chen, Z. J.; Zhang, D. D.; Wang, S. F.; Bian, Z. Q.; Liu, Z. W.; Duan, L.; Xiao, L. X. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 745.
- [34] Ahn, D. H.; Jeong, J. H.; Song, J.; Lee, J. Y.; Kwon, J. H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 10246.
- [35] Keller, R. A. *Phys. Chem. Lett.* **1969**, *3*, 27.
- [36] Chem. Phys. 1978: Kobayashi, S.; Kikuchi, K.; Kokubun, H. *Chem. Phys.* **1978**, *27*, 399.
- [37] Reindl, S.; Penzkofer, A. *Chem. Phys.* **1996**, *211*, 431.
- [38] Yao, L.; Yang, B.; Ma, Y. G. *Sci. China: Chem.* **2014**, *57*, 335.
- [39] Pan, Y. Y.; Li, W. J.; Zhang, S. T.; Yao, L.; Gu, C.; Xu, H.; Yang, B.; Ma, Y. G. *Adv. Opt. Mater.* **2014**, *2*, 510.
- [40] Yao, L.; Zhang, S. T.; Wang, R.; Li, W. J.; Shen, F. Z.; Yang, B.; Ma, Y. G. *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2151.
- [41] Li, W. J.; Pan, Y. Y.; Yao, L.; Liu, H. C.; Zhang, S. T.; Wang, C.; Shen, F. Z.; Lu, P.; Yang, B.; Ma, Y. G. *Adv. Opt. Mater.* **2014**, *2*, 892.
- [42] Xu, Y. W.; Liang, X. M.; Zhou, X. H.; Yuan, P. S.; Zhou, J. D.; Wang, C.; Li, B. B.; Hu, D. H.; Qiao, X. F.; Jiang, X. F.; Liu, L. L.; Su, S. J.; Ma, D. G.; Ma, Y. G. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1807388.
- [43] Xu, Y. W.; Liang, X. M.; Liang, Y. Q.; Hanif, M.; Zhou, J. D.; Zhou, X. H.; Wang, C.; Yao, J. W.; Zhao, R. Y.; Hu, D. H.; Qiao, X. F.; Ma, D. G.; Ma, Y. G. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 31139.
- [44] Lv, X. H.; Xu, L.; Yu, Y.; Cui, W.; Zhou, H. Y.; Cang, M.; Sun, Q. K.; Pan, Y. Y.; Xue, S. F.; Yang, W. J. *Chem. Eng. J.* **2021**, *408*, 127333.
- [45] Lv, X. H.; Xu, L.; Cang, M.; Wang, R. Z.; Sun, M. Z.; Zhou, H. Y.; Yu, Y.; Sun, Q. K.; Pan, Y. Y.; Xu, Y. W.; Hu, D. H.; Xue, S. F.; Yang, W. J. *CCS Chem.* **2021**, *3*, 2557.
- [46] Ziegenbein, C. T.; Frobel, S.; Gloss, M.; Nobuyasu, R. S.; Data, P.; Monkman, A.; Gilch, P. *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 2314.
- [47] Chen, P.; Chen, P.; Xiong, Z. H.; Peng, Q. M.; Bai, J. W.; Zhang, S. T.; Li, F. *Adv. Opt. Mater.* **2014**, *2*, 142.
- [48] Liu, X.; Liu, W.; Dongyu, W.; Wei, X. Z.; Wang, L.; Wang, H.; Miao, Y. Q.; Xu, H. X.; Yu, J. S.; Xu, B. S. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 14117.
- [49] Lawetz V.; Orlandi G.; Siebrand W. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 4058.
- [50] Beljonne D.; Shuai Z.; Pourtois G. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3899.
- [51] Penfold T. J.; Gindensperger E.; Daniel C.; Marian, C. M. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 6975.
- [52] Hu, J. Y.; Pu, Y. J.; Satoh, F.; Kawata, S.; Katagiri, H.; Sasabe, H.; Kido, J. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 2064.
- [53] Chiang, C. J.; Kimyonok, A.; Etherington, M. K.; Griffiths, G. C.; Jankus, V.; Turksoy, F.; Monkman, A. P. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 739.
- [54] Cao, C.; Yang, G. X.; Tan, J. H.; Shen, D.; Chen, W. C.; Chen, J. X.; Liang, J. L.; Zhu, Z. L.; Liu, S. H.; Tong, T. X.; Lee, C. S. *Mater. Today Energy* **2021**, *21*, 100727.
- [55] El-Sayed M. A. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2834.
- [56] Wang, Q.; Ma, D. *J. Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2387.
- [57] Zhang, H.; Li, A. S.; Li, G. G.; Li, B. X.; Wang, Z. M.; Xu, S. P.; Xu, W. Q.; Tang, B. Z. *Adv. Opt. Mater.* **2020**, *8*, 1902195.
- [58] Pan, Y. Y.; Huang, J.; Li, W. J.; Gao, Y.; Wang, Z. M.; Yu, D. W.; Yang, B.; Ma, Y. G. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 19576.
- [59] Zhang, S. T.; Li, W. J.; Yao, L.; Pan, Y. Y.; Shen, F. Z.; Xiao, R.; Yang, B.; Ma, Y. G. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11302.
- [60] Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. *Nature* **2012**, *492*, 234.
- [61] Fisher, A. L.; Linton, K. E.; Kamtekar, K. T.; Pearson, C.; Bryce, M. R.; Petty, M. C. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1640.
- [62] Zhang, Y.; Lai, S. L.; Tong, Q. X.; Lo, M. F.; Ng, T. W.; Chan, M. W.; Wen, Z. C.; He, J.; Jeff, K. S.; Tang, X. L.; Liu, W. M.; Ko, C. C.; Wang, P. F.; Lee, C. S. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 61.
- [63] Yuan, Y.; Chen, J. X.; Lu, F.; Tong, Q. X.; Yang, Q. D.; Mo, H. W.; Ng, T. W.; Wong, F. L.; Guo, Z. Q.; Ye, J.; Chen, Z.; Zhang, X. H.; Lee, C. S. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 4957.
- [64] Yao, L.; Zhang, S. T.; Wang, R.; Li, W. J.; Shen, F. Z.; Yang, B.; Ma, Y. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 2119.
- [65] Zhang, Q. S.; Tsang, D.; Kuwabara, H.; Hatae, Y.; Li, B.; Takahashi, T.; Lee, S. Y.; Yasuda, T.; Adachi, C. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2096.
- [66] Liu, B.; Yuan, Y.; He, D.; Huang, D. Y.; Luo, C. Y.; Zhu, Z. L.; Lu, F.; Tong, Q. X.; Lee, C. S. *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 12130.
- [67] Jiang, J. X.; Hu, D. H.; Hanif, M.; Li, X. L.; Su, S. J.; Xie, Z. Q.; Liu, L. L.; Zhang, S. T.; Yang, B.; Ma, Y. G. *Adv. Opt. Mater.* **2016**, *4*, 2109.
- [68] Gong, S. L.; Chen, Y. H.; Luo, J. J.; Yang, C. L.; Zhong, C.; Qin, J. G.; Ma, D. G. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1168.
- [69] Eakins, G. L.; Alford, J. S.; Tiegs, B. J.; Breyfogle, B. E.; Stearman, C. J. *J. Phys. Org. Chem.* **2011**, *24*, 1119.
- [70] Tan, Y.; Zhao, Z. F.; Shang, L.; Liu, Y.; Wei, C.; Li, J. Y.; Wei, H. B.; Liu, Z. W.; Bian, Z. Q.; Huang, C. H. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 11901.
- [71] Hu, D. H.; Shen, F. Z.; Liu, H.; Lu, P.; Lv, Y.; Liu, D. D.; Ma, Y. G. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3015.
- [72] Liu, H.; Chen, P.; Hu, D. H.; Tang, X. Y.; Pan, Y. Y.; Zhang, H. H.; Zhang, W. Q.; Han, X.; Bai, Q.; Lu, P.; Ma, Y. G. *Chem.-Eur. J.* **2014**, *20*, 2149.
- [73] Li, Q. Q.; Li, Z. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 962.
- [74] Zhang, Y.; Lai, S. L.; Tong, Q. X.; Chan, M. Y.; Ng, T. W.; Wen, Z. C.; Zhang, G. Q.; Lee, S. T.; Kwong, H. L.; Lee, C. S. *J. Chem. Mater.* **2011**, *21*, 8206.
- [75] Richaud, A.; Barba-Behrens, N.; Méndez, F. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 972.
- [76] Chen W. C.; Zhu Z. L.; Lee C. S. *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6*, 1800258.
- [77] 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.)
- [78] Wang, Z. M.; Feng, Y.; Zhang, S. T.; Gao, Y.; Gao, Z.; Chen, Y. M.; Zhang, X. J.; Lu, P.; Yang, B.; Chen, P.; Ma, Y. G.; Liu, S. Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 20772.
- [79] Li, W. J.; Liu, D. D.; Shen, F. Z.; Ma, D. G.; Wang, Z. M.; Feng, T.; Xu, Y. X.; Yang, B.; Ma, Y. G. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 2797.
- [80] Grabowski, Z. R.; Rotkiewicz, K.; Rettig, W. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3899.
- [81] Liu, H. C.; Bai, Q.; Yao, L.; Zhang, H. Y.; Xu, H.; Zhang, S. T.; Li, W. J.; Gao, Y.; Li, J. Y.; Lu, P.; Yang, B.; Ma, Y. G. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3797.
- [82] Tang, X. Y.; Bai, Q.; Peng, Q. M.; Gao, Y.; Li, J. Y.; Liu, Y. L.; Tao, L.; Lu, P.; Yang, B.; Ma, Y. G. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 7050.
- [83] Liu, H. C.; Bai, Q.; Li, W. J.; Guo, Y. C.; Yao, L.; Gao, Y.; Li, J. Y.; Lu, P.; Yang, B.; Ma, Y. G. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 70085.
- [84] Yu, Y.; Zhao, R. Y.; Liu, H. C.; Zhang, S. T.; Zhou, C. J.; Gao, Y.; Li, W. J.; Yang, B. *Dyes Pigm.* **2020**, *180*, 108511.
- [85] Kaiyasuan, C.; Chasing, P.; Nalaoh, P.; Wongkaew, P.; Sudyoasuk, T.; Kongpatpanich, K.; Promarak, V. *Chem. Asian J.* **2021**, *16*, 2328.
- [86] Liu, B.; Yu, Z. W.; He, D.; Zhu, Z. L.; Zheng, J.; Yu, Y. D.; Xie, W. F.; Tong, Q. X.; Lee, C. S. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 5402.
- [87] Sudyoasuk, T.; Petdee, S.; Chasing, P.; Therdkatanyuphong, P.; Kaiyasuan, C.; Waengdongbung, W.; Namuangruk, S.; Promarak, V. *Dyes Pigm.* **2021**, *195*, 109712.
- [88] Chen, M.; Yuan, Y.; Zheng, J.; Chen, W. L.; Shi, L. J.; Zhu, Z. L.;

- Lu, F.; Tong, Q. X.; Yang, Q. D.; Ye, J.; Chan, M. Y.; Lee, C. S. *Adv. Opt. Mater.* **2015**, *3*, 1215.
- [89] Huang, Z.; Wang, B.; Zhang, Q.; Xiang, S. P.; Lv, X. L.; Ma, L. X.; Yang, B.; Gao, Y.; Wang, L. *Dyes Pigm.* **2017**, *140*, 328.
- [90] Xiao, S. B.; Zhang, S. T.; Gao, Y.; Yang, X. Q.; Liu, H. C.; Li, W. J.; Yang, B. *Dyes Pigm.* **2021**, *193*, 109482.
- [91] Zhao, J. W.; Liu, B.; Wang, Z. Y.; Tong, Q. X.; Du, X. Y.; Zheng, C. J.; Lin, H.; Tao, S. L.; Zhang, X. H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 9629.
- [92] Zhang, S. T.; Yao, L.; Peng, Q. M.; Li, W. J.; Pan, Y. Y.; Xiao, R.; Gao, Y.; Gu, C.; Wang, Z. M.; Lu, P.; Li, F.; Su, S. J.; Yang, B.; Ma, Y. G. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 1755.
- [93] Chen, W. C.; Yuan, Y.; Ni, S. F.; Tong, Q. X.; Wong, F. L.; Lee, C. S. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 3599.
- [94] Li, Z. Q.; Xie, N.; Xu, Y. C.; Li, C. L.; Mu, X. L.; Wang, Y. *Org. Mater.* **2020**, *2*, 11.
- [95] Chen, X.; Zhang, H.; Tan, H. J.; Yang, L.; Qin, P.; Zheng, X. W.; Tang, S. S.; Liu, Y.; Tong, Q. X. *Chem.-Eur. J.* **2021**, *27*, 7275.
- [96] Zheng, Y.; Zhu, X. Y.; Ni, Z. G.; Wang, X. H.; Zhong, Z. T.; Feng, X. J.; Zhao, Z. J.; Lu, H. *Adv. Opt. Mater.* **2021**, *9*, 2100965.
- [97] Zhou, H.; Wang, R.; Zhang, S. T.; Cui, W.; Ying, S.; Sun, Q.; Yang, B.; Xue, S.; Yang, W.; Ma, Y. *Mater. Today Chem.* **2022**, *24*, 100785.
- [98] Xu, Y. W.; Wang, C.; Zhou, X. H.; Zhou, J. D.; Guo, X. M.; Liang, X. M.; Hu, D. H.; Li, F.; Ma, D. G.; Ma, Y. G. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 6878.
- [99] Lin, C. W.; Han, P. B.; Xiao, S.; Qu, F. L.; Yao, J. W.; Qiao, X. F.; Yang, D. Z.; Dai, Y. F.; Sun, Q.; Hu, D. H.; Qin, A. J.; Ma, Y. G.; Tang, T. Z.; Ma, D. G. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2106912.
- [100] Lv, X. H.; Sun, M. Z.; Xu, L.; Wang, R. Z.; Zhou, H. Y.; Pan, Y. Y.; Zhang, S. T.; Sun, Q. K.; Xue, S. F.; Yang, W. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 5058.
- [101] Li, W.; Chasing, P.; Benchaphanthawee, W.; Nalaoh, P.; Chawanpunyawat, T.; Kaiyasuan, C.; Kungwan, N.; Namuangruk, S.; Sudyoasuk, T.; Promarak, V. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 497.
- [102] Zheng, X. H.; Huang, T. T.; Yang, G. X.; Lin, A. Q.; Chen, K.; Chen, X.; Li, J. Y.; Tong, Q. X. *Chem.-Eur. J.* **2021**, *27*, 16181.
- [103] Jayabharathi, J.; Thilagavathy, S.; Thanikachalam, V. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 8606.
- [104] Zhang, H.; Zeng, J. J.; Luo, W. W.; Wu, H. Z.; Zeng, C.; Zhang, K. X.; Feng, W. Q.; Wang, Z. M.; Zhao, Z. J.; Tang, B. Z. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 6359.
- [105] Zhang, H.; Zhang, B.; Zhang, Y. W.; Xu, Z.; Wu, H. Z.; Yin, P. A.; Wang, Z. M.; Zhao, Z. J.; Ma, D. G.; Tang, B. Z. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2002323.
- [106] Jayabharathi, J.; Anudeebhana, J.; Thanikachalam, V.; Sivaraj, S. J. *Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 15683.
- [107] Jayabharathi, J.; Thilagavathy, S.; Thanikachalam, V.; Anudeebhana, J. *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 4342.
- [108] Zhang, H.; Xue, J. N.; Li, C. L.; Zhang, S. T.; Yang, B.; Liu, Y.; Wang, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2100704.
- [109] Chen, W. C.; Yuan, Y.; Ni, S. F.; Zhu, Z. L.; Zhang, J. F.; Jiang, Z. Q.; Liao, L. S.; Wong, F. L.; Lee, C. S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 7331.
- [110] Ouyang, X. L.; Li, X. L.; Ai, L.; Mi, D. B.; Ge, Z. Y.; Su, S. J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 7869.
- [111] Hu, Y. B.; Paternò, G. M.; Wang, X. L.; Wang, X. C.; Guizzardi, M.; Chen, D.; Schollmeyer, D.; Cao, X. Y.; Cerullo, G.; Scotognella, F.; Müllen, K.; Narita, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 12797.
- [112] Cho, Y.; Kim, J.; Elabd, A.; Choi, S.; Park, K.; Kwon, T. W.; Lee, J.; Char, K.; Coskun, A.; Choi, J. W. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1905048.
- [113] Liu, Y. L.; Shan, T.; Yao, L.; Bai, Q.; Guo, Y. C.; Li, J. Y.; Han, X.; Li, W. J.; Wang, Z. M.; Yang, B.; Ma, Y. G. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 6138.
- [114] Ge, Y. P.; Wen, Y. T.; Liu, H. C.; Lu, T.; Yu, Y.; Zhang, X. Y.; Li, B.; Zhang, S. T.; Li, W. J.; Yang, B. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 11830.
- [115] Wang, Y.; Wang, H. M.; Liu, Y. Q.; Di, C. A.; Sun, Y. M.; Wu, W. P.; Yu, G.; Zhang, D. Q.; Zhu, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13058.
- [116] 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.
- [117] Liu, Y. L.; Lu, F.; Lu, P. *Chem. J. Chin. Univ.* **2017**, *38*, 583 (in Chinese).
(刘豫龙, 路芳, 路萍, 高等学校化学学报, **2017**, *38*, 583.)
- [118] Liu, H.; Kang, L. L.; Li, K. Y.; Liu, F. T.; He, X.; Ren, S. H.; Tang, X. Y.; Lv, C. L.; Lu, P. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 10273.
- [119] Nijegorodov, N.; Zvolinsky, V.; Luhanga, P. V. C. *J. Photochem. Photobiol., A* **2008**, *196*, 219.
- [120] Wu, K. L.; Ku, P. J.; Lin, C. S.; Shih, H. T.; Wu, F. I.; Huang, M. J.; Lin, J. J.; Chen, I. C.; Cheng, C. H. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 67.
- [121] Gu, J. F.; Xie, G. H.; Zhang, L.; Chen, S. F.; Lin, Z. Q.; Zhang, Z. S.; Zhao, J. F.; Xie, L. H.; Tang, C.; Zhao, Y.; Liu, S. Y.; Huang, W. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2849.
- [122] Chan, K. L.; Lim, J. P.; Yang, X. H.; Dodabalapur, A.; Jabbour, G. E.; Sellinger, A. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5106.
- [123] Liu, Y. L.; Liu, H.; Bai, Q.; Du, C. Y.; Shang, A. Q.; Jiang, D. A.; Tang, X. Y.; Lu, P. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 16715.
- [124] Liu, F. T.; Cheng, Z.; Wan, L.; Gao, L.; Yan, Z. Y.; Hu, D. H.; Ying, L.; Lu, P.; Ma, Y. G. *Chem. Eng. J.* **2021**, *426*, 131351.
- [125] Liu, Y. L.; Liu, Y.; Bai, Q.; Li, W. B.; Zhang, Y. Q.; Fu, Y.; Ye, F. *Chem. Eng. J.* **2021**, *420*, 129939.
- [126] Yu, Y.; Ma, L.; Yang, X. L.; Zhou, H. X.; Qin, H. L.; Song, J. L. Q.; Zhou, G. J.; Wang, D. D.; Wu, Z. X. *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6*, 1800060.
- [127] Zhao, L.; Perepichka, I. F.; Türksoy, F.; Batsanov, A. S.; Beeby, A.; Findlay, K. S.; Bryce, M. R. *New J. Chem.* **2004**, *28*, 912.
- [128] Mao, G. L.; Orita, A.; Fenenko, L.; Yahiro, M.; Adachi, C.; Otera, J. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *115*, 378.
- [129] Fenenko, L.; Shao, G.; Orita, A.; Yahiro, M.; Otera, J.; Svehnikov, S.; Adachi, C. *Chem. Commun.* **2007**, 2278.
- [130] Ervithayasuporn, V.; Abe, J.; Wang, X.; Matsushima, T.; Murata, H.; Kawakami, Y. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 9348.
- [131] Usta, H.; Alimli, D.; Ozdemir, R.; Dabak, S.; Zorlu, Y.; Alkan, F.; Tekin, E.; Can, A. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 44474.
- [132] Yang, J.; Guo, Q. X.; Wang, J. Q.; Ren, Z. C.; Chen, J. X.; Peng, Q.; Ma, D. G.; Li, Z. *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6*, 1800342.
- [133] Fu, C. X.; Luo, S.; Li, Z. Z.; Ai, X.; Pang, Z. G.; Li, C.; Chen, K.; Zhou, L.; Li, F.; Huang, Y.; Lu, Z. Y. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6317.
- [134] Sudyoasuk, T.; Petdee, S.; Kaiyasuan, C.; Chaiwai, C.; Wongkaew, P.; Namuangruk, S.; Chasing, P.; Promarak, V. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 6251.
- [135] Li, B. J.; Tang, G. Q.; Wu, D.; Lan, J. B.; Zhou, L.; Lu, Z. Y.; You, J. S. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1605245.
- [136] Zhou, H. T.; Yin, M. N.; Zhao, Z. H.; Miao, Y. Q.; Jin, X.; Huang, J. H.; Gao, Z. X.; Wang, H.; Su, S. J.; Tian, H. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 5899.
- [137] Guo, X. M.; Yuan, P. S.; Qiao, X. F.; Yang, D. Z.; Dai, Y. F.; Sun, Q.; Qin, A. J.; Tang, T. Z.; Ma, D. G. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1908704.
- [138] Zeng, S. K.; Xiao, C.; Zhou, J. C.; Dong, Q. W.; Li, Q. Y.; Lim, J.; Ma, H. L.; Lee, J. Y.; Zhu, W. G.; Wang, Y. F. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 2113183.
- [139] Xu, Y. W.; Xu, P.; Hu, D. H.; Ma, Y. G. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 1030.

(Lu, Y.)