

圆偏振热活化延迟荧光材料及其器件的研究进展

杨晓东^a 郑小康^a 董海亮^a 孙静^{*,a,b} 王华^a^(a) 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室 太原 030024)^(b) 山西浙大新材料与化工研究院 太原 030024)

摘要 圆偏振热活化延迟荧光材料具有分子结构易修饰、激子利用率高及圆偏振发光等特点, 在光学信息存储、3D 显示、发光器件和数据加密等领域具有广阔应用前景. 利用此类材料作为发光层制备的圆偏振有机发光二极管, 能够同时实现高发光不对称因子和理论上达 100% 的激子利用率, 对发展低功耗和高性能有机发光二极管至关重要. 近年来, 通过不断的分子结构设计与优化, 该类材料在有机发光二极管中的电致发光效率不断提高, 但是仍然存在不对称因子低及效率滚降严重等问题. 基于此, 整理了目前已报道的圆偏振热活化延迟荧光化合物, 重点讨论了其分子结构设计、光物理性质、圆偏振特性以及电致发光性能的关系规律, 并对高性能圆偏振热活化延迟荧光材料的制备及其在有机发光二极管中的应用进行了展望.

关键词 手性有机发光材料; 圆偏振光; 热活化延迟荧光; 有机发光二极管

Research Progress of Circularly Polarized Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials and Devices

Yang, Xiaodong^a Zheng, Xiaokang^a Dong, Hailiang^a Sun, Jing^{*,a,b} Wang, Hua^a^(a) Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024)^(b) Shanxi-Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering, Taiyuan, Shanxi 030024)

Abstract Circularly polarized thermally activated delayed fluorescence (CP-TADF) materials have the characteristics of easily modified molecular structure, high exciton utilization and circularly polarized luminescence, which are the promising luminescent materials for the application of optical information storage, 3D displays, light-emitting devices and data encryption. The circular-polarized organic light-emitting diodes (CP-OLED) prepared by using such materials as emitting layers can simultaneously achieve high luminescence dissymmetry factor and theoretical 100% exciton utilization, which is crucial for the development of low-power and high-performance OLED. Recently, through the design and optimization of molecular structure, electroluminescence efficiency of CP-TADF materials were improved, but the problems of low luminescence dissymmetry factor and serious efficiency roll-off still existed. On this basis, the reported CP-TADF materials is reviewed and the relationship between the design strategies of molecular structure and the characters of excellent photophysical properties, circular polarization properties and electroluminescent properties is summarized. Furthermore, the preparation of high-performance of CP-TADF materials and their applications in OLEDs are prospected.

Keywords chiral organic luminescent material; circularly polarized light; thermally activated delayed fluorescence; organic light-emitting diode

偏振光是指光矢量的振动方向不变, 或具有某种规律性变化的光波. 根据电振动矢量端点的轨迹形状不同, 可以划分为线偏振光、椭圆偏振光和圆偏振光^[1-2]. 相比于其它偏振光, 圆偏振光(circularly polarized luminescence, CPL)更接近于自然光, 可以减轻视觉疲劳, 在

固态 3D 显示、发光器件和电子技术等领域有广阔的应用前景. 有机发光二极管(organic light-emitting diode, OLED)^[3-8]具有能耗低、自发光、轻薄美观、柔性及环保等优点, 被认为是最具前景的新一代固态照明^[9]和发光显示^[10]技术. 基于此, 圆偏振发光二极管(CP-OLED)的

* Corresponding author. E-mail: sunjing@tyut.edu.cn

Received August 19, 2022; revised November 2, 2022; published online December 21, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 62074109, 6207031407), and the Natural Science Foundation of Shanxi Province (No. 201901D211090).

国家自然科学基金(Nos. 62074109, 6207031407)和山西省自然科学基金(No. 201901D211090)资助项目.

研究对于实现绿色健康的发光器件具有重要的作用. 为了实现发光器件的圆偏振发光, 传统的方法是利用线偏振器和 $1/4$ 波片将线偏振光转换为圆偏振光, 但该方法存在亮度损失严重和器件结构复杂的问题. 研究发现, 手性发光材料由于具有特殊的手性结构, 可以直接发出左、右旋圆偏振光, 有效避免上述问题. 因此, 开发高性能手性发光材料对于制备高效的 CP-OLED 具有重要的研究意义.

自 Meijer 团队^[11]报道了第一个以手性聚合物为发光客体的 CP-OLED 以来, 基于 CP-OLED 获取圆偏振电致发光(CP electroluminescence, CPEL)的策略受到了广泛关注. 目前, 已报道的应用于 OLED 的手性发光材料主要有手性聚合物^[12-13]、手性金属配合物^[14-16]和手性有机小分子^[17]三种类型. 基于传统荧光发射的手性聚合物和小分子材料, 虽然能够获得较好的不对称因子, 但却不能有效利用三线态激子, 导致其电致发光效率不高. 目前通过聚集诱导策略设计的手性荧光材料, 可以有效提高材料的光致发光效率, 但是 OLED 器件的发光效率还有待进一步提高. 手性金属配合物是利用重金属元素来提高分子旋轨偶合作用, 获得高的发光效率, 但是提高了材料的制备成本, 且存在生物毒性和环境不友好等问题. 相比之下, 热活化延迟荧光(thermally activated delayed fluorescence, TADF)材料无需贵金属元素, 发光效率高, 结构易修饰, 其在 OLED 中的发光性能可以媲美金属配合物^[18-21]. 因而, 兼具 TADF 与 CPL 特性的圆偏振热活化延迟荧光(CP-TADF)材料成为制备无金属、低成本和高效率 CP-OLED 的最具前景的材料体系.

CP-TADF 材料的发光机理与传统 TADF 材料类似(图 1), 其最大的不同在于材料的手性特点使其发出的荧光为圆偏振光. 从分子结构设计上来说, 材料的手性

特征可以通过引入手性元素(中心手性、轴手性、面手性和螺旋手性)来获得. 由于不同手性元素诱导分子手性的能力不同, 材料的不对称因子存在很大的差别. 此外, 手性元素在分子中的成键方式或取代位置也会对给受体间的电荷转移态产生影响, 改变分子的电子结构. 基于此, 高效 CP-TADF 材料的分子结构设计策略需要综合多个因素对材料性能的影响. 其一是考察手性元素对分子的手性诱导能力以及外部因素对分子手性特征的影响, 从而获得高的不对称因子. 其二是考察三线态激子的利用率, 获得高的发光效率. 这方面可以借鉴 TADF 材料的一般设计方法, 如筛选性能优良的给受体结构、优化功能基团的取代位置、设计空间电荷转移或者多重共振等方法.

根据手性元素的不同, 已报道的 CP-TADF 材料可以分为碳手性、轴手性、面手性和螺旋手性四类^[22-23]. 目前, 利用该类材料作为发光层制备的 CP-OLED 的最大外量子效率(EQE)已经达到 37.2%, 电致发光不对称因子($|g_{EL}|$)可以达到 0.091. 随着研究的深入, CP-TADF 分子的发射波长覆盖了 468~716 nm 的范围, 其优良的光学性能、电致发光性能以及圆偏振发光的特性吸引了越来越多的关注. 然而, 由于光致发光与电致发光的激发机制不同, 高效的圆偏振光致发光(CP photoluminescence, CPPL)不一定能获得高效的 CPEL 信号. 此外, 在电致发光过程中发光材料的载流子传输性能以及器件的结构等都会影响 OLED 的发光性能, 并且器件热蒸镀工艺也会产生外消旋作用, 导致很难获得高 $|g_{EL}|$ 和高效率的 CP-OLED. 目前有关 CPPL 材料的研究已经取得了很大的进展^[24-25], 但有关 CPEL 材料的研究相对滞后. 因此, 开发高性能的 CP-OLED 器件仍是一个巨大的挑战.

基于此, 本文调研了近几年有关 CP-TADF 材料的报道, 综述了该类材料的分子设计策略、热活化延迟荧光性能、圆偏振性能以及电致发光性能, 总结了其分子结构与性质的关系规律, 期望为制备高品质圆偏振热活化延迟荧光材料及其 OLED 器件提供有价值的参考.

1 小分子 CP-TADF 材料

有机小分子 TADF 材料具有结构明确、可修饰性强及发光效率高等优点, 是构建无金属、低成本和高性能 OLED 的理想材料. 特别是, TADF 材料能够同时利用单线态激子和三线态激子, 获得 100%理论内量子效率, 利用其制备高效的 OLED 可以媲美金属配合物. 结合手性和 TADF 特性, 有机小分子发光材料有望实现高效的圆偏振光(图 1), 这也是目前制备高效 CP-OLED 的最具前景的发光材料之一. 根据手性元素的不同, CP-TADF 分子可以分为碳中心手性、轴手性、面手性和螺旋手性.

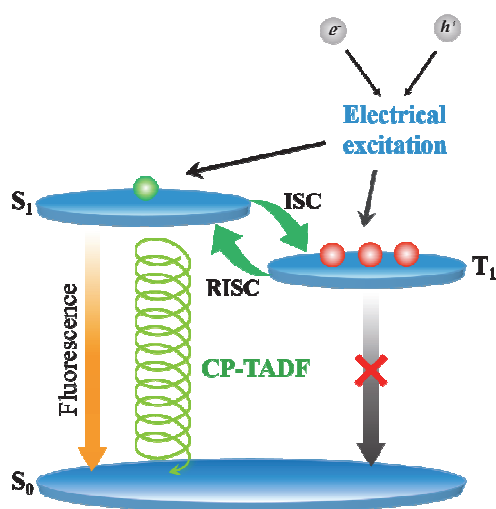


图 1 CP-TADF 分子的能级示意图

Figure 1 Energy level diagram of CP-TADF molecules

1.1 碳手性 CP-TADF 分子

手性碳原子^[26]是指连有 4 个不同原子或基团(包括未成键的电子对)的四面体碳原子,是目前唯一报道的应用于光学材料的中心手性原子.含有手性碳的有机分

子一般具有可调控的圆偏振特性^[27],在 CPL 发光材料中具有广泛应用.将手性碳与 TADF 性质相结合,设计合成高激子利用率的 CP-TADF 分子(表 1)是一种制备高效 CPL 材料的可行策略.

表 1 CP-TADF 分子 1~69 的光物理、电致发光和手性光学性能
Table 1 Photophysical, electroluminescent and chiral optical properties of CP-TADF emitters 1~69

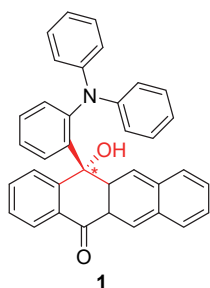
Compound	$\lambda_{\text{PL}}/\text{nm}$	Host/[$\omega(\text{emitter})/\%$]	$\Delta E_{\text{ST}}/\text{eV}$	$\tau_d/\mu\text{s}$	PLQY/%	$ g_{\text{lum}} /10^{-3}$	$\lambda_{\text{EL}}/\text{nm}$	EQE/%	$ g_{\text{EL}} /10^{-3}$	Ref.
1	519 ^a	mCP (9)	0.14 ^b	—	26% ^a	1.1 ^b	—	—	—	[28]
2	533 ^c	mCBP (15)	0.06 ^a	130 ^a	98 ^a	1.1 ^a	520	19.8	2.3	[29]
3	597 ^b	CBP (6)	0.07 ^a	37.4 ^a	39.9 ^a	0.92 ^a	592	12.4	—	[30]
4	512 ^b	mCBP (30)	0.052 ^b	6.78 ^a	53.1 ^a	2.2 ^b	508	12.5	1.3	[31]
5	512 ^b	mCBP (30)	0.053 ^b	7.98 ^a	89.0 ^a	3.4 ^b	508	23.1	1.0	[31]
6	470 ^b	DPEPO (25)	0.022 ^b	4.7 ^a	81.2 ^a	3.0 ^b	472	20.0	3.1	[32]
7	473 ^a	mCPCN (12)	0.19 ^a	2.3 ^b	89 ^a	0.59 ^b	494	20.3	0.74	[35]
8	565 ^a	mCPCN (6)	0.22 ^a	9.7 ^b	86 ^a	2.0 ^b	591	23.7	2.4	[35]
9	451 ^a	DPEPO (12)	0.05 ^a	3.4 ^a	86 ^a	0.3 ^b	458	18.5	—	[36]
10	541 ^c	—	0.03 ^c	1.1 ^c	85 ^c	1.9 ^c	534	25.5	1.5	[38]
11	497 ^b	DMIC-TRZ (1)	0.01 ^b	28.1 ^a	96 ^a	0.25 ^b	504	37.2	0.27	[41]
12	517 ^b	mCP (20)	—	2.9 ^b	53 ^b	1.3 ^b	540	9.1	—	[49]
13	493 ^a	mCP (10)	0.15 ^b	24.3 ^a	32 ^a	1.2 ^b	496	9.3	60	[50]
14	571 ^a	mCP (10)	0.11 ^b	1.07 ^a	38 ^a	0.5 ^b	571	1.7	91	[50]
15	534 ^a	mCP (10)	0.11 ^b	2.51 ^a	12.5 ^a	1.1 ^b	527	6.3	63	[50]
16	540 ^a	mCP (10)	0.02 ^b	1.77 ^a	45 ^a	0.7 ^b	547	3.5	82	[50]
17	516 ^a	mCP (10)	0.08 ^g	15 ^a	20 ^a	0.37 ^c	496	10.1	3.7	[51]
18	529 ^a	mCP (10)	0.03 ^g	8 ^a	55 ^a	0.58 ^c	516	10.6	3.9	[51]
19	568 ^a	TCTA (15)	0.059 ^b	1.03 ^a	18.5 ^a	1.6 ^b	580	1.8	1.0	[52]
20	600 ^a	mCP (10)	0.14 ^b	5.5 ^a	15.8 ^a	2.2 ^b	600	2.0	2.1	[53]
21	469 ^b	—	0.054 ^f	10 ^a	7 ^a	2.1 ^b	—	—	—	[54]
22	490 ^b	—	0.051 ^f	45 ^a	16 ^a	1.6 ^b	—	—	—	[54]
23	506 ^b	—	0.017 ^f	39 ^a	18 ^a	0.2 ^b	—	—	—	[54]
24	516 ^b	—	0.022 ^f	16 ^a	30 ^a	<0.1 ^b	—	—	—	[54]
25	481 ^b	—	0.013 ^f	6 ^a	29 ^a	1.1 ^b	—	—	—	[54]
26	504 ^b	—	0.053 ^f	19 ^a	46 ^a	1.0 ^b	—	—	—	[54]
27	510 ^b	mCP	0.009 ^f	17 ^a	42 ^a	1.1 ^b	510	0.8	1.0	[54]
28	493 ^b	—	0.136 ^f	18 ^a	25 ^a	<0.1 ^b	—	—	—	[54]
29	511 ^b	—	0.07 ^f	40 ^a	31 ^a	<0.1 ^b	—	—	—	[54]
30	519 ^b	—	0.075 ^f	22 ^a	47 ^a	0.7 ^b	—	—	—	[54]
31	612 ^b	—	—	0.46 ^h	5.3 ^h	0.31 ^h	—	—	—	[55]
32	670 ^c	—	0.28 ^b	0.9 ^b	1 ^c	0.25 ^d	716	1.9	—	[56]
33	662 ^c	—	0.23 ^b	1.2 ^b	2 ^c	0.15 ^d	700	0.7	—	[56]
34	537 ^a	TCTA (8)	0.18 ^b	170 ^a	86 ^a	0.3 ^b	530	27.6	—	[57]
35	503 ^a	2,6-DCzPPy (8)	0.12 ^b	75 ^a	77 ^a	5.3 ^b	506	20.5	—	[57]
36	503 ^b	2,6-DCzPPy (10)	0.037 ^b	7.7 ^a	92 ^a	0.56 ^b	501	32.6	2.34	[59]
37	538 ^b	2,6-DCzPPy (10)	0.09 ^b	13.5 ^a	85 ^a	1.88 ^b	544	12.3	2.3	[60]
38	504 ^b	mCP (15)	0.04 ^b	3.2 ^a	73 ^a	0.7 ^b	502	15.0	0.8	[64]
39	520 ^b	mCP (15)	0.05 ^b	2.7 ^a	87 ^a	0.39 ^b	514	20.3	0.5	[64]
40	589 ^b	CBP (15)	0.16 ^b	3.6 ^a	92 ^a	1.9 ^b	548	28.3	0.6	[65]
41	630 ^b	CBP (7)	0.07 ^b	3.7 ^a	89 ^a	0.4 ^b	600	20.3	2.4	[65]
42	509 ^a	mCBP (13)	0.08 ^c	4.0 ^a	81 ^a	2.6 ^b	514	19.0	0.47	[72]
43	493 ^b	PhCzBCz (3)	0.12 ^b	95.3 ^a	99 ^b	0.91 ^a	496	29.4	1.4	[73]
44	500 ^b	PhCzBCz (3)	0.13 ^b	97.4 ^a	96 ^b	1.04 ^a	508	24.5	0.46	[73]
45	505 ^c	CBP (25)	0.067 ^c	12.9 ^a	79.7 ^c	2.2 ^b	522	17.1	1.5	[76]
46	458 ^b	DPEPO (20)	0.029 ^a	12.6 ^a	68.2 ^a	4.8 ^a	468	12.7	14	[77]
47	497 ^b	DPEPO (25)	0.05 ^a	4.0 ^a	74 ^a	5.4 ^b	500	20.8	—	[78]

续表

Compound	λ_{PL}/nm	Host/[ω (emitter)/%]	$\Delta E_{ST}/eV$	$\tau_d/\mu s$	PLQY/%	$ g_{lum} /10^{-3}$	λ_{EL}/nm	EQE/%	$ g_{EL} /10^{-3}$	Ref.
48	543 ^b	2,6-DCzPPy (8)	0.04 ^b	1.1 ^b	86.1 ^b	9.7 ^b	537	17.8	—	[79]
49	485 ^a	DPEPO (25)	0.09 ^b	6.4 ^a	64 ^a	7.09 ^b	483	16.7	5.5	[80]
50	482 ^a	DPEPO (25)	0.05 ^b	7.0 ^a	76 ^a	5.05 ^b	480	18.3	3.8	[80]
51	529 ^b	mCP (1)	0.00 ^f	0.78 ^a	11 ^b	0.7	—	—	—	[81]
52	530 ^b	mCP (1)	0.00 ^f	0.95 ^a	29 ^b	2.0	—	—	—	[81]
53	492 ^b	mCP (1)	0.22 ^f	0.57 ^a	23 ^b	0.8	—	—	—	[81]
54	482 ^a	DPEPO (10)	0.16 ^a	65 ^a	70 ^a	1.3 ^b	480	17.0	—	[84]
55	527 ^a	CBP (10)	0.03 ^b	12.1 ^a	60 ^a	2.3 ^b	560	7.8	4.3	[85]
56	565 ^b	CBP (10)	0.19 ^f	75 ^a	78 ^a	1.9 ^b	557	20.1	1.5	[86]
57	522 ^a	mCPCN (3)	0.14 ^b	8.3 ^b	96 ^a	1.5 ^b	510	20.6	3.7	[88]
58	512 ^a	mCPCN (1)	0.14 ^b	23.1 ^b	92 ^a	1.5 ^b	506	26.5	1.9	[88]
59	660 ^b	—	0.22 ^b	16.4 ^b	100 ^b	2.0 ^e	—	—	—	[89]
60	684 ^b	—	0.21 ^b	43.9 ^b	99 ^b	2.0 ^e	—	—	—	[89]
61	696 ^b	—	0.18 ^b	26.8 ^b	90 ^b	1.5 ^e	—	—	—	[89]
62	461 ^b	mCBP (5)	0.11 ^b	40.3 ^a	46.6 ^a	1.1 ^b	467	14.0	1.5	[90]
63	446 ^b	DPEPO (18)	0.23 ^b	536 ^a	51.0 ^a	1.2 ^e	488	10.6	1.6	[91]
64	473 ^b	mCP (1)	0.15 ^a	4.37 ^a	4.1 ^a	0.4 ^b	—	—	—	[92]
65	539 ^c	CBP (5)	—	1.35 ^c	6.7 ^c	2.01 ^c	529	0.37	—	[94]
66	542 ^c	CBP (5)	—	1.37 ^c	10.3 ^c	1.39 ^c	528	0.87	—	[94]
67	487 ^a	mCP (15)	0.03 ^a	1.07 ^a	63 ^a	1.4 ^a	496	12.0	1.1	[95]
68	532 ^a	mCP (10)	0.01 ^a	1.75 ^a	92 ^a	1.0 ^a	534	22.1	1.0	[95]
69	547 ^b	mCP (10)	0.061 ^f	2.3 ^a	76 ^a	1.9 ^a	544	15.8	1.6	[96]

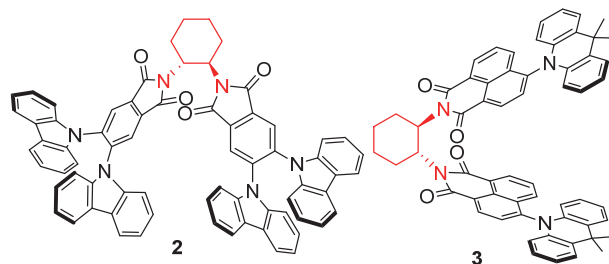
^a 掺杂薄膜; ^b 甲苯溶液; ^c 纯膜; ^d 1,4-二氧六环溶液; ^e 二氯甲烷溶液; ^f 二甲基四氢呋喃; ^g 四氢呋喃; ^h 环己烷。

2015 年, Hirata 等^[28]利用分子结构的不对称性形成手性碳原子(化合物 **1**), 打破了三苯胺和并四苯衍生物之间的共轭, 使分子在甲苯溶液中具有较小的单三线态能级差($\Delta E_{ST}=0.07$ eV)。该化合物在掺杂 mCP 薄膜中的荧光量子产率(PLQY)达到了 26%, 其中, 延迟荧光的比例占据了 15%, 表明分子在掺杂薄膜中具有明显的 TADF 特性。另外, 化合物具有镜像的圆二色谱(Circular dichroism, CD)和 CPL 光谱, $|g_{lum}|$ 为 1.1×10^{-3} 。遗憾的是没有制备相应的 OLED 器件。利用非共轭的手性碳原子打破给体和受体间的共轭, 形成空间电荷转移(through-space charge transfer, TSCT), 有助于分子实现 TADF 特性, 但是给受体的空间构象成为影响分子光物理性能的关键因素。

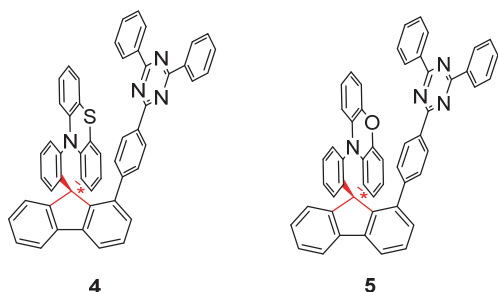


2018 年, 陈传锋等^[29]报道了第一个基于手性 TADF 分子的 CP-OLED 器件, 其利用 1,2-二氨基环己烷作为手性单元, 邻苯二甲酰亚胺作为受体合成化合物 **2**。化

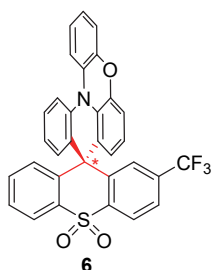
合物在纯膜状态下的发射峰为 533 nm。在掺杂 3,3'-二(9H-咪唑-9-基)-1,1'-联苯(mCBP)薄膜中, 化合物的 ΔE_{ST} 只有 0.06 eV, PLQY 为 98%, 延迟荧光寿命为 130 μs 。利用该化合物制备结构为氧化铟锡(ITO)/1,4,5,8,9,11-六氮杂苯甲腈(HAT-CN) (10 nm)/1,1-双[4-[N,N-二对甲苯氨基]苯基]环己烷(TAPC) (25 nm)/三(4-咪唑-9-基苯基)胺(TCTA) (10 nm)/mCBP (10 nm)/mCBP:化合物 **2** ($\omega=15\%$, 20 nm)/1,3,5-三((3-吡啶基)-3-苯基)苯(TmPyPB) (45 nm)/8-羟基喹啉-锂(Liq) (1 nm)/Al (90 nm)的 OLED, 其最大 EQE 为 19.8%, $|g_{EL}|$ 为 2.3×10^{-3} 。随后, 该课题组^[30]基于同样的分子设计策略, 选用蔡二甲酰亚胺作为受体合成了化合物 **3**, 其在甲苯溶液中发光峰为 597 nm。在掺杂 CBP 薄膜后, 化合物的 ΔE_{ST} 为 0.07 eV, 延迟荧光寿命为 37.4 μs , PLQY 为 39.9%。利用该化合物制备结构为 ITO/HAT-CN (10 nm)/TAPC (30 nm)/TCTA (5 nm)/CBP (5 nm)/CBP:化合物 **3** ($\omega=6\%$, 25 nm)/TmPyPB (50 nm)/LiF (0.9 nm)/Al (90 nm)的器件, 其最大 EQE 为 12.4%, 但并没有检测到相应的 CPEL 信号。



2020 年, 蒋佐权课题组^[31]将吩噻嗪衍生物与茱桥连接形成包含手性碳原子的刚性螺环结构, 分子内的给体与受体可以形成面对面排列, 得到了具有 TSCT 作用的化合物 **4** 和 **5**. 化合物 **4** 和 **5** 在甲苯溶液中的发射峰都位于 512 nm, ΔE_{ST} 分别为 0.052 和 0.053 eV. 掺杂 mCBP 薄膜中, 化合物的 PLQY 分别为 53.1% 和 89%. 利用两个化合物制备了结构为 ITO/HAT-CN (10 nm)/TAPC (40 nm)/TCTA (10 nm)/mCBP: 化合物 **4/5** ($\omega=30\%$, 20 nm)/TmPyPB (45 nm)/LiQ (2 nm)/Al (120 nm) 的器件. 其中, 化合物 **5** 的最大 EQE 为 23.1%, 化合物 **4** 的最大 EQE 仅为 12.5%. 两种化合物的 OLED 都具有明显的 CP-EL 信号, $|g_{EL}|$ 分别为 1.3×10^{-3} 和 1.0×10^{-3} . 由于受体单元与桥连基团之间可旋转的 C—C 单键会导致较快的非辐射衰减, 因此器件产生较严重的效率滚降.

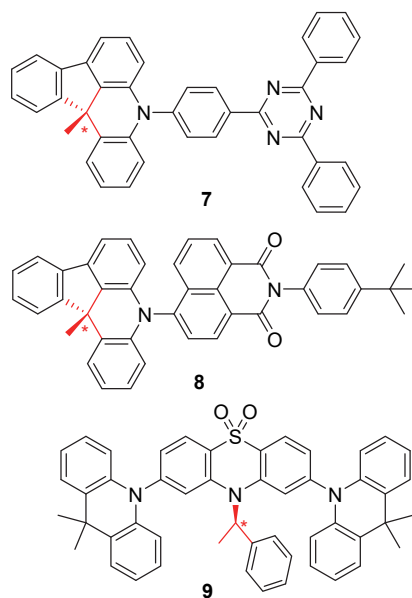


2021 年, 郑佑轩课题组^[32]通过手性碳原子将受体与给体相连接形成螺环结构, 制备了化合物 **6**. 在掺杂二[2-((氧代)二苯基磷基)苯基]醚(DPEPO)的薄膜中, PLQY 可以达到 81.2%, 延迟荧光寿命为 4.7 μ s. 利用该分子制备结构为 ITO/HAT-CN (10 nm)/TAPC (40 nm)/TCTA (10 nm)/化合物 **4** ($\omega=25\%$):TCTA (5 nm)/化合物 **6** ($\omega=25\%$):DPEPO (15 nm)/DPEPO (5 nm)/TmPyPB (50 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) 的 OLED, 其发光波长为 472 nm, 最大 EQE 为 20.0%, $|g_{EL}|$ 能够达到 3.1×10^{-3} . 另外, 器件表现出非常低的效率滚降, 当亮度达到 1000 cd/m^2 时, EQE 为 19.3%, 效率滚降只有 3.5%.

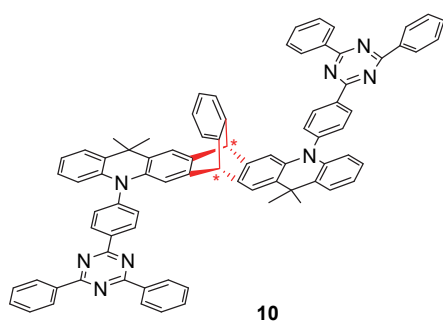


由此可见, 基于手性碳原子的分子结构优化有效提高了 CP-TADF 分子的发光效率, 但是给受体间的电荷转移作用较弱, 导致材料的发射波长受到限制^[33-34]. 因

此, 增强给受体间的推拉电子能力, 对于进一步调控该类材料的光物理性质具有重要的意义. 2021 年, 杨楚罗课题组^[35]在吡啶衍生物中引入手性碳原子, 选用不同吸电子能力的三苯基三嗪和蔡二甲酰亚胺衍生物作为受体, 分别合成了化合物 **7** 和 **8**. 由于蔡二甲酰亚胺衍生物具有刚性的平面结构和更强的吸电子能力, 化合物 **8** (565 nm) 比化合物 **7** (473 nm) 的发射波长红移 92 nm. 化合物 **7** 和 **8** 在掺杂 9-[3-(9H-吡啶-9-基)苯基]-9H-吡啶-3-腈(mCPCN)薄膜中的 PLQY 分别为 89% 和 86%. 采用两个化合物制备结构为 ITO (80 nm)/MoO₃ (1 nm)/TAPC (45 nm)/mCP (10 nm)/mCPCN: 化合物 **7** ($\omega=12\%$)/**8** ($\omega=6\%$) (20 nm)/三[2,4,6-三甲基-3-(3-吡啶基)苯基]硼烷(3TPYMB) (50 nm)/LiF/Al 的 OLED 器件表现出优良的电致发光性能, 化合物 **7** 的电致发光波长为 494 nm, 最大 EQE 为 20.3%; 化合物 **8** 的电致发光波长为 591 nm, 实现了橙红光发射, 最大 EQE 为 23.7%. 此外, 两器件都具有明显的 CP-EL 信号, $|g_{EL}|$ 分别为 7.4×10^{-4} 和 2.4×10^{-3} . 理论上化合物 **8** 具有更高的磁跃迁偶极矩, 表明通过设计具有刚性结构和强电荷转移特性的分子, 可以同时抑制非辐射过程并获得较强的 $|g|$ 值. 在此研究基础上, 该课题组^[36]利用蓝光 TADF 分子(双二甲基吡啶二苯砜)和手性单元(*S*)-/(*R*)-1-苯乙胺合成了手性化合物 **9**. 其甲苯溶液在光致激发下的 $|g_{lum}|$ 为 3.0×10^{-4} , 在掺杂 DPEPO 薄膜中的延迟荧光寿命为 3.4 μ s, PLQY 为 86%. 利用该化合物制备结构为 ITO (60 nm)/MoO₃ (1 nm)/TAPC (35 nm)/mCP (10 nm)/DPEPO: 化合物 **9** ($\omega=12\%$, 20 nm)/3TPYMB (50 nm)/LiF (1 nm)/Al (120 nm) 的 OLED, 其发光波长为 458 nm, 最大 EQE 为 18.5%, 但未检测到器件的 CP-EL 信号.



目前, CP-OLEDs 大多采用真空沉积技术制备, 这种技术需要高温蒸发材料, 在加热过程容易使手性 *R/S*-分子形成外消旋体, CPL 特性消失. 而溶液法的热处理温度低^[37], 可以有效避免这一问题. 2021 年, 陈传锋课题组^[38]将 TADF 片段与含有手性中心的三蝶烯连接得到化合物 **10**. 化合物在纯膜中的 ΔE_{ST} 只有 0.03 eV, 延迟荧光寿命为 1.1 μ s, PLQY 可以达到 85%. 重要的是, 通过溶液法制备结构为 ITO/聚二氧乙基噻吩/聚苯乙烯磺酸钠(PEDOT:PSS) (40 nm)/化合物 **10** (30 nm)/1,3,5-三(1-苯基-1*H*-苯并咪唑-2-基)苯(TPBi) (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm)的 OLED 表现出相当优异的性能, 其电致发光波长为 534 nm, 最大 EQE 为 25.5%. 此外, 器件具有明显的 CPEL 信号, $|g_{EL}|$ 为 1.5×10^{-3} .



上述 CP-TADF 分子同时具备了 CPL 和 TADF 特性, 但分子内电荷转移使它们具有大的半峰宽(70~130 nm). 为了满足实际应用中高的色纯度, 需要在显示设备中加入光学微腔和滤光器, 但这些元件会降低器件的效率和亮度. 因此, 设计出具有窄半峰宽的 CP-TADF 分子非常重要. 目前, 新型的多重共振热活化延迟荧光(multiple resonance thermally activated delayed fluorescence, MR-TADF)材料具有窄的半峰宽^[39-40], 将 MR-TADF 和 CP 相结合成为一种新的分子设计策略.

2022 年, 杨楚罗课题组^[41]在 MR-TADF 分子的外围进行修饰, 诱导出手性碳原子, 得到化合物 **11**. 由于 B、N 原子诱导的多重共振特性, 分子在甲苯溶液中的 ΔE_{ST} 只有 0.01 eV, 掺杂薄膜中的 PLQY 达到 96%. 利用该化合物制备结构为 ITO/HAT-CN (5 nm)/TAPC (30 nm)/TCTA (15 nm)/mCBP (10 nm)/5-(3'-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-[1,1'-联苯]-3-基)-7,7-二甲基-5,7-二氢吡咯并[2,1-*b*]咪唑(DMIC-TRZ):化合物 **11** ($\omega=1\%$, 40 nm)/2,4,6-三[3-(二苯基膦基)苯基]-1,3,5-三嗪(POT2T) (20 nm)/1-(4-(10-([1,1'-联苯]-4-基)蒽-9-基)苯基)-2-乙基-1*H*-苯并[d]咪唑(AN-BIZ) (30 nm)/LiQ (0.5 nm)/Al 的 OLED, 其发光波长为 504 nm, 最大 EQE 为 37.2%, 半峰宽只有 33 nm(图 2). 遗憾的是, 器件的 CPEL 信号相对较弱, $|g_{EL}|$ 只有 2.7×10^{-4} .

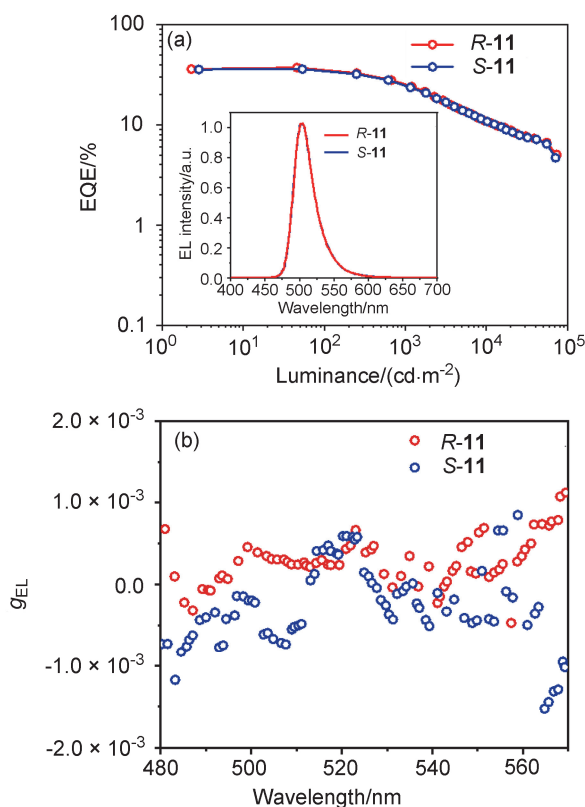
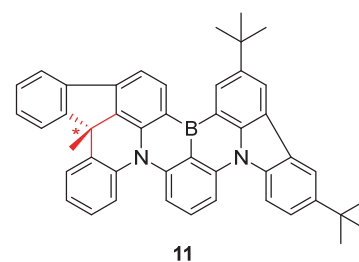


图 2 化合物 **11** 的(a) EQE-亮度曲线及电致发光光谱和(b) g_{EL} 曲线

Figure 2 (a) EQE-luminance curves and electroluminescence spectrum and (b) g_{EL} curves of compound **11**

1.2 轴手性 CP-TADF 分子

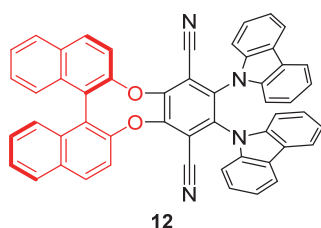
手性轴^[42]是在某些手性分子中存在的一根轴, 使分子内的轴两侧的共轭基团旋转受阻而形成对映异构体. 轴手性荧光化合物在 CP-OLED^[43]中具有广泛应用, 但是只能利用单线态激子, 其电致发光性能有待提高. 因此, 将手性轴与 TADF 性质相结合成为制备高效的 CP-TADF 分子的可行方法. 受到其它领域中的轴向手性化合物的影响, 最常见的联萘类化合物、联苯类化合物和联咪唑类化合物成为构建轴手性 CP-TADF 分子的最佳选择.

1.2.1 基于 1,1'-联萘酚的 CP-TADF 分子

1,1'-联萘酚(BINOL)是含有两个相同联萘环的 C_2 对称体, 其刚性结构和 C_2 对称性在手性导入中起到重要

作用, 可以作为结构单元、手性配体和催化剂^[44-45]用于对映选择性识别和不对称催化^[46]. 此外, BINOL 具有稳定的手性构型和强的手性诱导能力, 并且灵活的 C—O 单键很容易修饰^[47-48], 这些优点使其可以用于构建 CPL 光学材料.

2016 年, Pieters 等^[49]利用 BINOL 作为手性单元合成了化合物 **12**. 化合物 **12** 在甲苯溶液中的发光峰为 517 nm, PLQY 为 53%, 延迟荧光寿命为 2.9 μ s, 并且具有明显的 CPPL 信号, $|g_{lum}|$ 为 1.3×10^{-3} . 利用该化合物制备结构为 ITO/酞菁铜(CuPc) (10 nm)/N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(α -NPB) (40 nm)/TCTA (10 nm)/mCP: 化合物 **12** ($\omega = 20\%$, 20 nm)/TmPyPB (50 nm)/LiF (2 nm)/Al (100 nm) 的 OLED, 最大 EQE 为 9.1%. 虽然化合物在 OLED 的制备过程中没有发现外消旋化, 但同样没有检测到 CPEL 信号, 这可能是因为不对称因子较小并且在 CP-OLED 和检测器之间使用 1/4 波片和线偏振器使得系统的灵敏度较低.



在上述分子结构的基础上, 研究者进行了进一步的结构优化. 2018 年, 唐本忠课题组^[50]通过改变给体种类和数量或者增大分子位阻, 设计合成了化合物 **13~16**. 四种化合物在甲苯溶液中都具有较小的 ΔE_{ST} (0.15、0.11、0.11 和 0.02 eV). 在掺杂 mCP 后, 化合物的 PLQY 分别为 32%、12.5%、37.9% 和 44.8%. 利用以上化合物制备了结构为 ITO/HAT-CN (10 nm)/TAPC:HAT-CN (5:2, 60 nm)/TCTA (20 nm)/mCP: 化合物 **13~16** ($\omega = 10\%$, 20 nm)/BmPyPB (10 nm)/BmPyPB:Liq ($\omega = 8\%$, 40 nm)/Liq (1.5 nm)/Al 的 OLED. 四个化合物电致发光波长分别为 496、571、527 和 547 nm, 最大 EQE 分别具有 9.3%、1.7%、6.3% 和 3.5%. 使用四分之一波片和线偏振器对 CPEL 信号进行检测, $|g_{EL}|$ 分别为 0.06、0.091、0.063 和 0.082 (图 3). 有趣的是, 在非掺杂和掺杂器件中 $|g_{EL}|$ 值表现出很大差异. 在非掺杂器件(纯膜)中手性聚集体的数量较多, 可以实现激发态的手性光学放大, 获得较高的 $|g_{EL}|$ 值; 而掺杂器件中分散的 CP-TADF 分子以孤立和随机的状态存在, $|g_{EL}|$ 值代表了所有可能的取向以及与主体的相互作用的加权平均值, 因此在掺杂器件中不同取向间的抵消效应导致较低的 $|g_{EL}|$ 值.

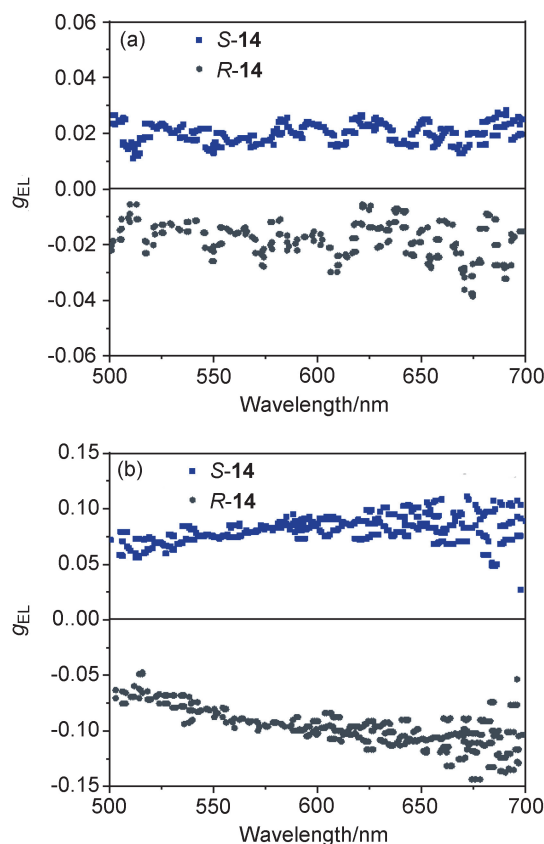
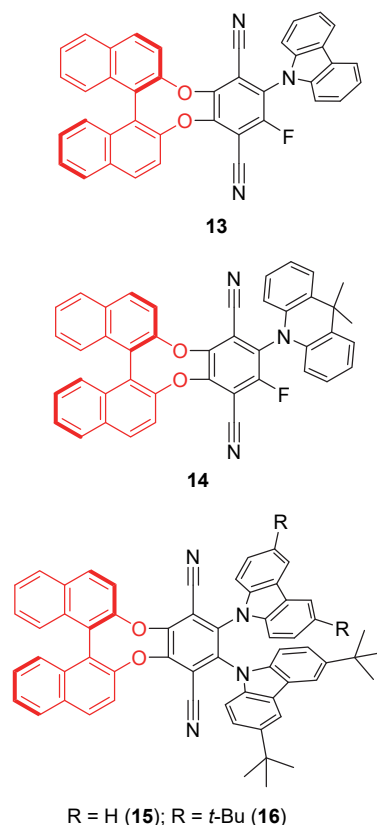
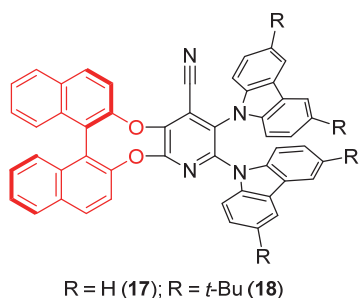
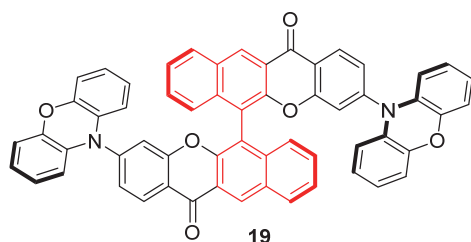


图 3 化合物 **14** 在(a)掺杂薄膜和(b)纯膜状态下的 g_{EL} 曲线
Figure 3 g_{EL} curves of compound **14** in (a) doped film and (b) neat film

2019 年, 黄维课题组^[51]对该体系分子的受体进行了优化, 选用氰基吡啶作为受体, 咪唑或者叔丁基咪唑作为给体, 制备了化合物 **17** 和 **18**. 两个化合物在四氢呋喃溶液中的 ΔE_{ST} 分别为 0.08 和 0.03 eV, 在掺杂 mCP 薄膜中的 PLQY 分别为 20% 和 55%. 采用真空蒸镀和溶液加工两种工艺制备 OLED, 结构分别为 ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/TAPC (20 nm)/mCP: 化合物 **17/18** ($\omega=10\%$, 20 nm)/TmPyPB (30 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) 和 ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/mCP: 化合物 **17/18** ($\omega=10\%$, 40 nm)/DPEPO (10 nm)/TmPyPB (50 nm)/LiQ (1 nm)/Al (100 nm). 采用真空蒸镀法制备的器件, 最大 EQE 分别为 8.4% 和 12.4%, 电致发光波长为 492 和 515 nm, $|g_{EL}|$ 为 5.5×10^{-4} 和 8.6×10^{-4} . 采用溶液加工法制备的器件, 最大 EQE 分别为 10.1% 和 10.6%, 电致发光波长为 496 和 516 nm, $|g_{EL}|$ 为 3.7×10^{-3} 和 3.9×10^{-3} . 值得注意的是, 溶液法制备 CP-OLED 的 $|g_{EL}|$ 值几乎比真空沉积法制备器件的 $|g_{EL}|$ 高一个数量级, 这可能归因于旋涂过程中的离心力能够固定手性分子的取向.

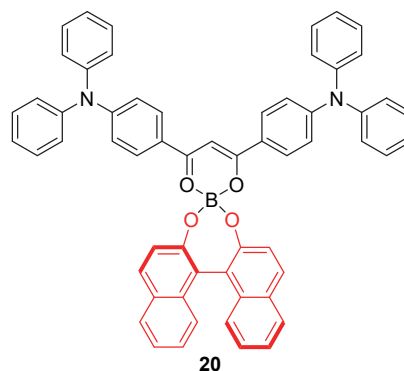


同年, 成义祥课题组^[52]以 1,1'-联萘酚作为骨架, 与吩噻嗪相连得到化合物 **19**. 由于给受体之间近乎垂直, 化合物在甲苯溶液中的 ΔE_{ST} 只有 0.059 eV. 在掺杂 TCTA 的薄膜中, 化合物的 PLQY 为 18.5%, 延迟荧光寿命为 1.03 μ s. 利用该化合物制备结构为 ITO/PEDOT:PSS (25 nm)/TCTA: 化合物 **19** ($\omega=15\%$, 35 nm)/TPBi (35 nm)/Ca (10 nm)/Ag (100 nm) 的 OLED, 发光波长为 580 nm, 最大 EQE 只有 1.8%, $|g_{EL}|$ 为 1.0×10^{-3} . 为了进一步提高器件效率, 选择了三线态能级更高的 CBP 作为主体材料, 最大 EQE 升至 4.1%.

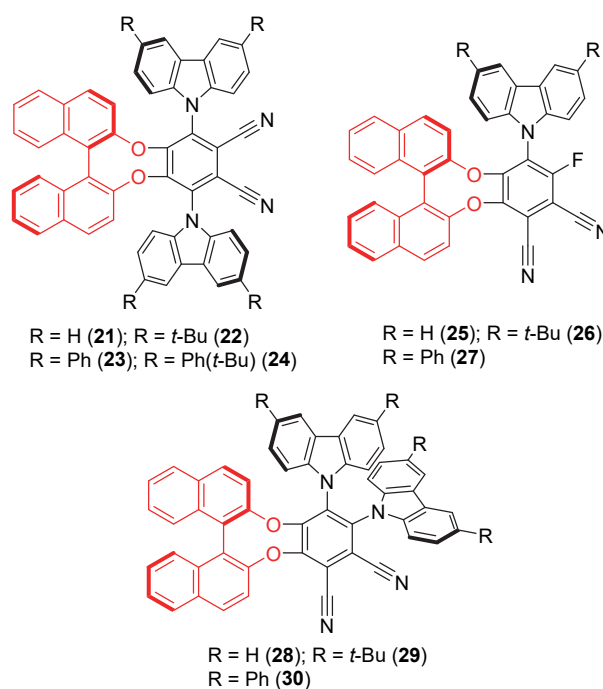


随后, 陈润峰课题组^[53]选择三苯胺作为给体, 强吸

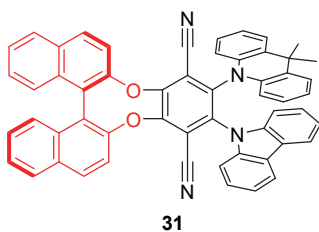
电子能力的硼 β -二酮作为受体, 并连接联萘酚骨架, 合成了化合物 **20**. 由于分子内存在强的电荷转移, 化合物在掺杂 mCP 薄膜中的发光波长达到 600 nm, PLQY 为 15.8%, 延迟荧光寿命为 5.5 μ s. 利用该化合物制备结构为 ITO/PEDOT:PSS (70 nm)/CzAcSF: 化合物 **20** ($\omega=10\%$, 40 nm)/DPEPO (10 nm)/TmPyPB (50 nm)/LiQ (1 nm)/Al (100 nm) 的 OLED, 发光波长为 600 nm, 最大 EQE 为 2.0%, $|g_{EL}|$ 为 2.1×10^{-3} .



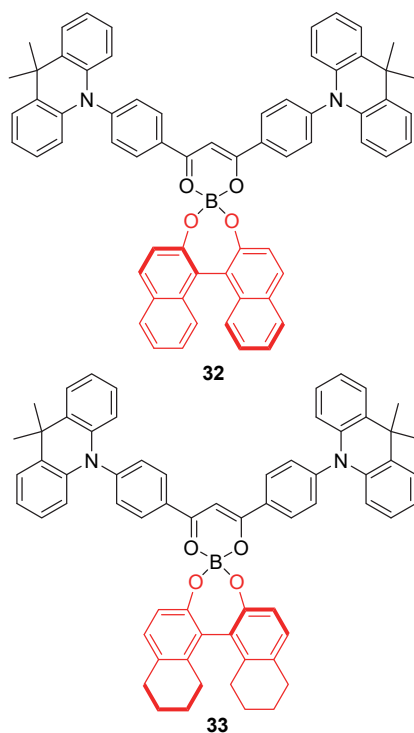
2020 年, Pieters 等^[54]通过改变给体咪唑基团的连接位点和外围修饰单元, 合成了化合物 **21~30**, 系统地探讨了分子结构与材料性能之间的关系. 咪唑位置发生改变的异构体仍表现出 TADF 特性, 但手性特征产生明显变化. 当分子为 C_2 对称时, 磁跃迁偶极矩和电跃迁偶极矩呈现平行取向, 表现出最强的手性扰动和手性光学性能, 因此化合物 **21~24** 具有更高的 $|g_{lum}|$ 值. 之后, 该课题组选用化合物 **27** 作为发光层制备了第一个顶发射 CP-OLED, 其 $|g_{EL}|$ 达到 1.0×10^{-3} .



2021 年, 许炳佳等^[55]为了制备高性能的红光 CP-TADF 分子, 利用吡啶和咪唑作为给体制备了化合物 **31**. 化合物在甲苯溶液中的发射峰为 612 nm, 延迟荧光寿命为 0.46 μs , 并且检测到 CPPL 信号, $|g_{\text{lum}}|$ 为 3.12×10^{-4} . 有趣的是, 吡啶给体的苯环在聚集态中可以产生不同夹角, 使得该化合物具有两种晶体结构, 并且可以产生可逆的转变. 在退火处理时, 其光致光谱由橙色 (592 nm) 转变到红色 (636 nm). 随后经过二氯甲烷熏蒸后, 晶体结构会复原到初始状态. 而当化合物的两种异构体形成外消旋体共晶后, 却表现出相反的热致变色行为.

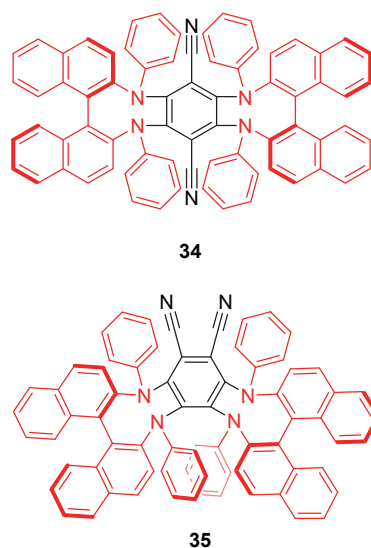


最近, 杨楚罗课题组^[56]采用硼 β -二酮单元作为受体, 给电子能力更强的吡啶作为给体, 联萘酚或者八氢-联萘酚作为骨架, 制备了具有 TADF 和 CPL 特性的化合物 **32** 和 **33**. 化合物 **32** 的扭曲结构使其具备力致变色及压致变色特性, 而化合物 **33** 只具备压致变色特性. 利用化合物 **32** 和 **33** 制备结构为 ITO/PEDOT:PSS (70 nm)/化合物 **32/33** (50 nm)/DPEPO (10 nm)/TmPyPB (50 nm)/LiQ (1 nm)/Al (100 nm) 的 OLED 的最大 EQE 分别为 1.9% 和 0.7%, 电致发光波长分别为 716 和 700 nm.



1.2.2 基于 1,1-联萘胺的 CP-TADF 分子

类似于 BINOL, 1,1-联萘胺(BAM)同样是具有光活性 C_2 轴的不对称联芳香化合物, 不过 BAM 具有更强的给电子能力, 可以充当手性给体构建 CPL 光学材料. 2021 年, 郑佑轩课题组^[57]利用 BAM 作为给体, 氰基作为受体构建了棒状化合物 **34** 和螺旋状化合物 **35**. 两种化合物在甲苯溶液中的 ΔE_{ST} 分别为 0.18 和 0.12 eV, 在掺杂薄膜中, 化合物 **34** 和 **35** 的 PLQY 分别为 86% 和 77%. 器件结构为 ITO/HAT-CN (6 nm)/HAT-CN:TAPC ($\omega=0.2\%$, 50 nm)/化合物 **34/35** ($\omega=8\%$):TCTA (10 nm)/化合物 **34/35** ($\omega=8\%$):2,6-双[3-(9H-咪唑-9-基)苯基]吡啶 (26DCzPPy) (10 nm)/1,3,5-三(6-(3(吡啶-3-基)苯基)吡啶-2-基)苯(Tm3PyP26PyB) (60 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm), 两个化合物的电致发光波长分别为 530 和 506 nm, 最大 EQE 分别为 27.6% 和 20.5%. 化合物 **34** 展示了更优的电致发光性能, 这是由于棒状结构具有更大的水平偶极取向. 遗憾的是, 两个化合物的 CPEL 性能都较差, 一方面是因为它们本身具有弱的 CPEL 信号, 并且客体手性分子存在向主体潜在手性转移的倾向; 另一方面是因为器件底部金属电极上反射的 CPEL 光影响了器件的 CPEL 性能.

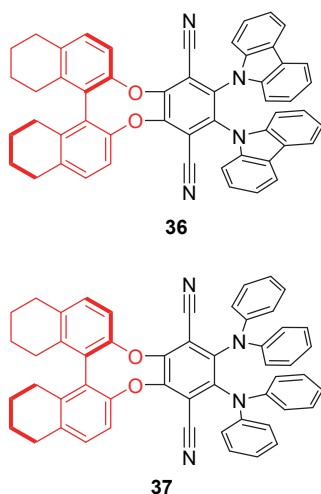


1.2.3 基于八氢-联萘酚的 CP-TADF 分子

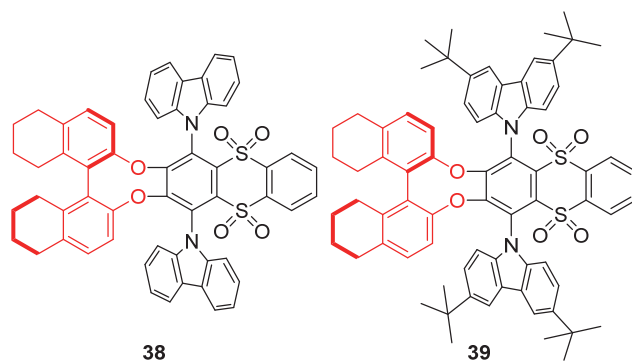
八氢-联萘酚(H8BINOL)将联萘酚中的两个外围苯环用环己烷代替, 使得分子外围有 16 个氢原子^[44], 这些氢原子能够显著增加分子的空间位阻, 抑制分子间的堆积, 从而减弱浓度猝灭, 提高发光效率. 此外, H8BINOL 具有更大的扭转角, 有利于抑制分子的外消旋作用, 更好地保持分子的稳定性和光学活性^[58].

2019 年, 郑佑轩课题组^[59]在化合物 **12** 的基础上选用 H8BINOL 手性单元替换 BINOL 手性单元, 合成了化

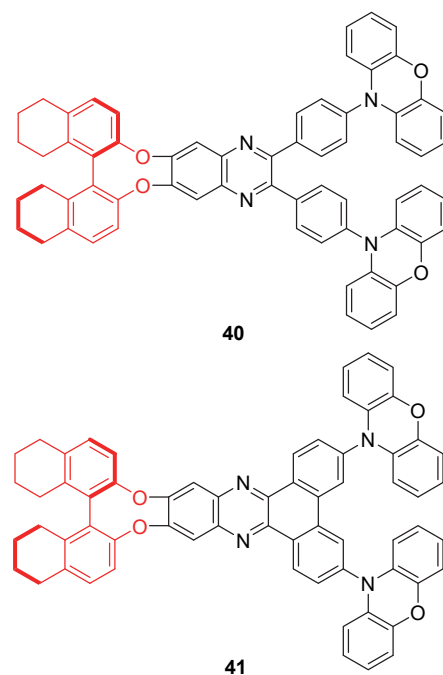
合物 **36**. 在掺杂 2,6DCzPPy 后, 化合物的 PLQY 达到 92%, 延迟荧光寿命为 7.7 μs . 利用该化合物制备结构为 ITO/HAT-CN (10 nm)/TAPC (60 nm)/TCTA: 化合物 **36** ($\omega=10\%$, 5 nm)/26DCzPPy: 化合物 **36** ($\omega=10\%$, 15 nm)/TmPyPB (60 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) 的 OLED, 其发光波长为 501 nm, 最大 EQE 为 32.6%, $|g_{\text{EL}}|$ 为 2.3×10^{-3} . 之后, 该课题组^[60]又选用二苯胺作为给体取代咪唑基团得到了化合物 **37**. 在掺杂 2,6-DCzPPy 后, PLQY 仅为 85%, 延迟荧光寿命为 13.5 μs . 利用该化合物制备的结构为 ITO/HAT-CN (10 nm)/TAPC (60 nm)/TCTA: 化合物 **37** ($\omega=10\%$, 5 nm)/26DCzPPy: 化合物 **37** ($\omega=10\%$, 15 nm)/TmPyPB (60 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) 的 OLED 具有 12.3% 的最大 EQE, 电致发光波长为 544 nm, $|g_{\text{EL}}|$ 为 2.3×10^{-3} . 相对于化合物 **36**, 化合物 **37** 的分子刚性减弱, 降低了其电致发光效率.



在上述分子结构设计中, 研究者侧重于实现高的外量子效率, 并没有改善 TADF 分子在 OLED 中的效率滚降问题. 研究发现, 通过对受体结构的筛选^[61-63]可以获得较快的反向系间窜越速率, 很大程度地避免了三线态激子聚集引起的效率滚降. 基于此, 2021 年, 郑佑轩课题组^[64]选用 H8BINOL 作为手性单元、噻蒽四氧化物作为受体, 合成了化合物 **38** 和 **39**. 化合物在甲苯溶液中的 ΔE_{ST} 分别为 0.04 和 0.05 eV, 在掺杂 mCP 中的 PLQY 为 73% 和 87%, 延迟荧光寿命为 3.2 和 2.7 μs . 利用两种化合物制备结构为 ITO/HAT-CN (10 nm)/TAPC (40 nm)/mCP: 化合物 **38/39** ($\omega=15\%$, 20 nm)/TmPyPB (50 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) 的 OLED, 其电致发光波长分别为 502 和 514 nm, 最大 EQE 为 15.0% 和 20.3%, $|g_{\text{EL}}|$ 为 0.8×10^{-3} 和 0.5×10^{-3} . 重要的是, 器件具有非常低的效率滚降, 当亮度达到 1000 cd/m^2 时, EQE 只降低了 3.3% 和 1.0%.

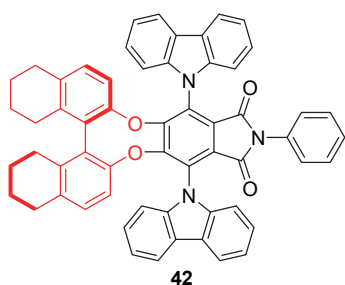


同年, 唐建新课题组^[65]选择强给电子能力的噻喔啉衍生物作为受体、吩噻嗪作为给体并连接手性单元 H8BINOL, 期望获得长波段的 CP-TADF 分子(化合物 **40** 和 **41**). 两个化合物在甲苯溶液中的发光峰为 589 和 630 nm, ΔE_{ST} 分别为 0.16 和 0.07 eV. 在掺杂 CBP 薄膜中 PLQY 分别为 92% 和 89%, 延迟荧光寿命为 3.6 和 3.7 μs . 利用两种化合物制备结构为 ITO/HAT-CN (10 nm)/TAPC (45 nm)/TCTA: 化合物 **40** ($\omega=15\%$)/**41** ($\omega=7\%$, 5 nm)/CBP: 化合物 **40** ($\omega=15\%$)/**41** ($\omega=7\%$) (20 nm)/4,6-双(3,5-二(3-吡啶)基苯基)-2-甲基噻啉(B3PYMPM) (45 nm)/Liq (2 nm)/Al (100 nm) 的 OLED, 其电致发光波长分别为 548 和 600 nm, 最大 EQE 分别为 28.3% 和 20.3%, $|g_{\text{EL}}|$ 分别为 0.6×10^{-3} 和 2.4×10^{-3} , $|g_{\text{EL}}|$ 的差异可能与受体的刚性骨架有关, 轴向手性的锁定提高了材料的手性光学强度.

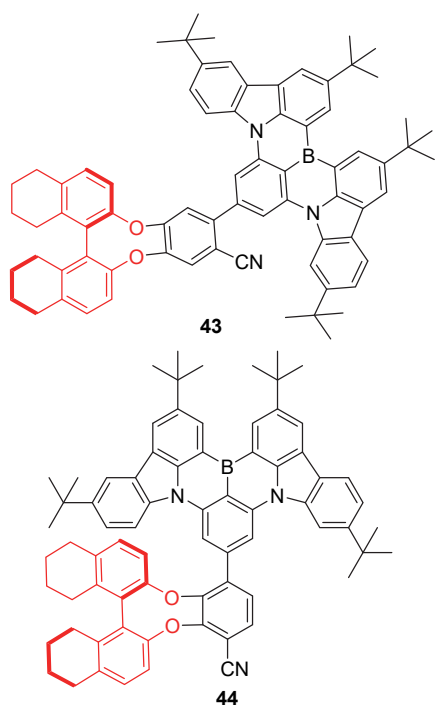


芳香酰亚胺类分子具有良好的共轭结构和强吸电子能力^[66], 作为受体构筑的 TADF 分子可以实现优异的光物理和化学稳定性、高的荧光量子产率以及优良的电

荷传输能力, 可以应用于有机光伏器件和电致发光领域^[67-71]。最近, 陈传锋课题组^[72]将芳香酰亚胺受体和咪唑给体连接手性单元 H8BINOL, 合成了化合物 **42**。该化合物具有大的位阻, 在纯膜状态下的 ΔE_{ST} 只有 0.08 eV。掺杂 mCBP 薄膜中, 化合物的 PLQY 为 81%, 延迟荧光寿命为 4.0 μ s。利用该化合物制备结构为 ITO/TAPC (40 nm)/mCBP (10 nm)/mCBP: 化合物 **42** (ω = 13%, 20 nm)/TmPyPB (50 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) 的 OLED, 其最大 EQE 为 19.0%, 电致发光波长为 514 nm, $|g_{EL}|$ 为 4.7×10^{-4} 。



为了获得具有窄半峰宽的 CP-TADF 分子, 王悦课题组^[73]将八氢-联萘酚与 MR-TADF 分子结合得到化合物 **43** 和 **44**。利用已知的 MR-TADF 分子作为骨架, 赋予分子窄带发射和 TADF 的特性。两个化合物在甲苯溶液中的发光峰分别为 493 和 500 nm, 半峰宽为 22 和 27 nm, ΔE_{ST} 为 0.12 和 0.13 eV, PLQY 为 99% 和 96%。利用两种化合物制备的结构为 ITO/TAPC (50 nm)/TCTA (5 nm)/9-(2-(9-苯基-9H-咪唑-3-基)苯基)-9H-3,9'-二咪唑 (PhCzBCz): 化合物 **43/44** (ω = 3%)/TmPyPB (30 nm)/LiF



(1 nm)/Al (100 nm) 的 OLED 表现出优良的性能。其电致发光峰的半峰宽仅为 30 和 33 nm, 最大 EQE 分别为 29.4% 和 24.5%, $|g_{EL}|$ 为 1.4×10^{-3} 和 4.6×10^{-4} (图 4)。手性单元的引入在一定程度上降低了 MR-TADF 分子在激发态下的刚性, 从而影响了分子的 CPEL 强度。

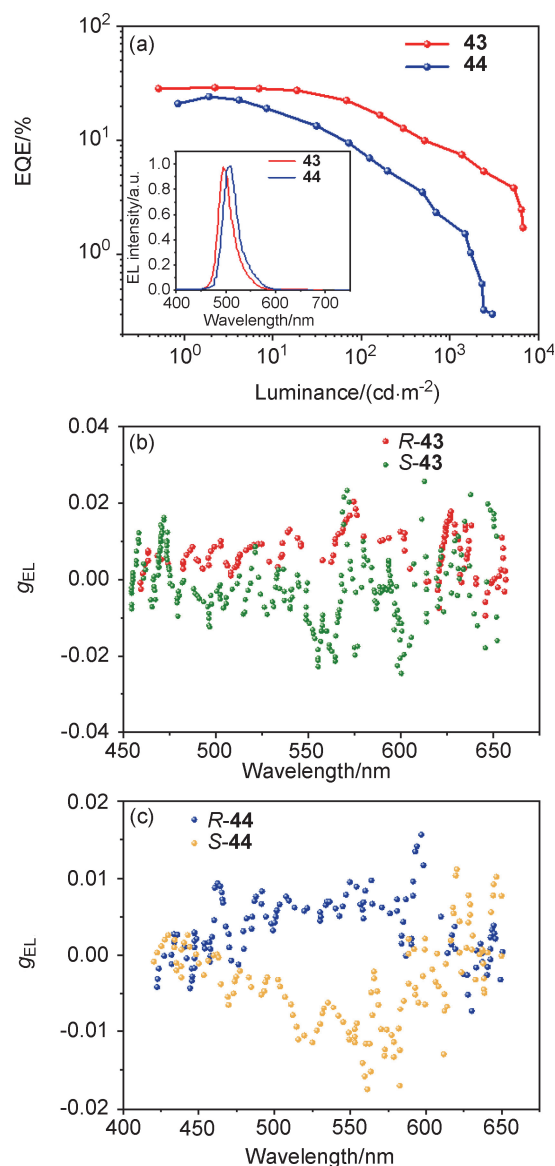
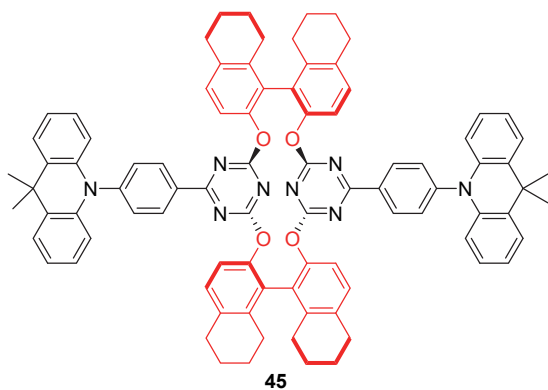


图 4 化合物 **43** 和 **44** 的(a) EQE-亮度曲线、电致发光光谱以及(b, c) g_{EL} 曲线

Figure 4 (a) EQE-luminance curves, electroluminescence spectrum, and g_{EL} curves of compounds **43** (b) and **44** (c)

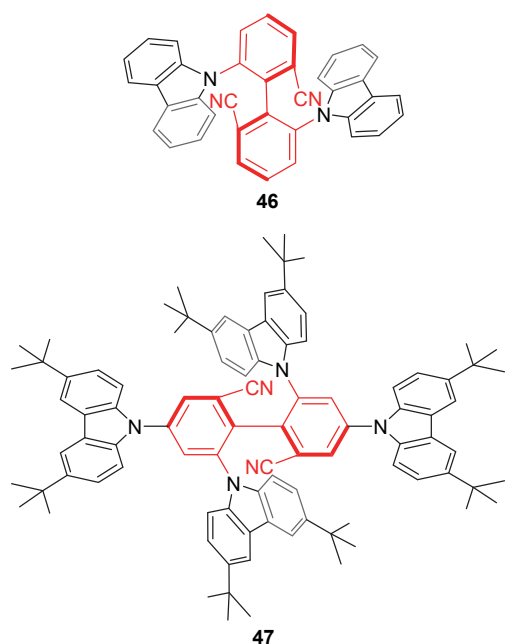
手性大环分子在设计和构建手性超分子材料^[74]和手性光电材料^[75]等方面表现出潜在的应用价值, 但该类材料具有较高的设计难度和低的 EQE, 导致具有 CPEL 特性的手性大环分子很难获得。最近, 陈传锋课题组^[76]利用两组 TADF 分子和手性单元构建出手性大环分子 **45**。化合物在纯膜状态下的 ΔE_{ST} 为 0.067 eV,

PLQY 可以达到 79.7%. 利用该化合物制备了结构为 ITO/PEDOT:PSS (50 nm)/CBP:化合物 **45** ($\omega=25\%$, 40 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) 的 OLED, 其电致发光波长为 522 nm, 最大 EQE 为 17.1%. 当亮度达到 1000 cd/m² 时, EQE 为 16.5%, 仅降低了 3.5%, 并且器件具有明显的 CPEL 信号, $|g_{EL}|$ 为 1.5×10^{-3} .



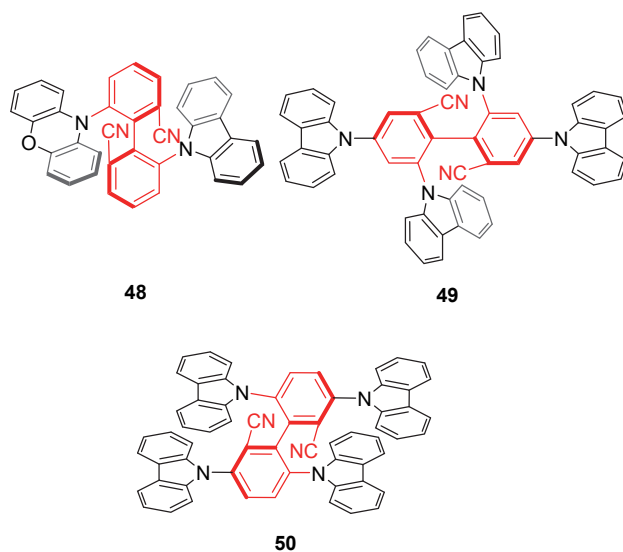
1.2.4 基于联苯单元的 CP-TADF 分子

相比于联萘基团, 联苯单元不仅可以引入手性, 还可以充当 TADF 分子中连接给受体的桥梁. 2020 年, 陈传锋课题组^[77]将两个苯甲腈咪唑通过其苯环连接, 形成以联苯为骨架的化合物 **46**. 由于给受体之间存在较大的空间位阻, 化合物在掺杂薄膜中的 ΔE_{ST} 只有 0.029 eV, PLQY 达到 68.2%, 延迟荧光寿命为 12.6 μ s. 利用该化合物制备器件结构为 ITO/HAT-CN/TAPC/mCP/化合物 **46** ($\omega=20\%$):DPEPO/二苯基[4-(三苯基硅烷基)苯基]氧磷(TSPO1)/TPBi/LiF/Al 的 OLED, 发光波长为 468 nm, 最大 EQE 为 12.7%, 并且器件具有明显的 CPEL 信号, $|g_{EL}|$ 为 1.4×10^{-2} . 之后, 该课题组^[78]通过连接具有



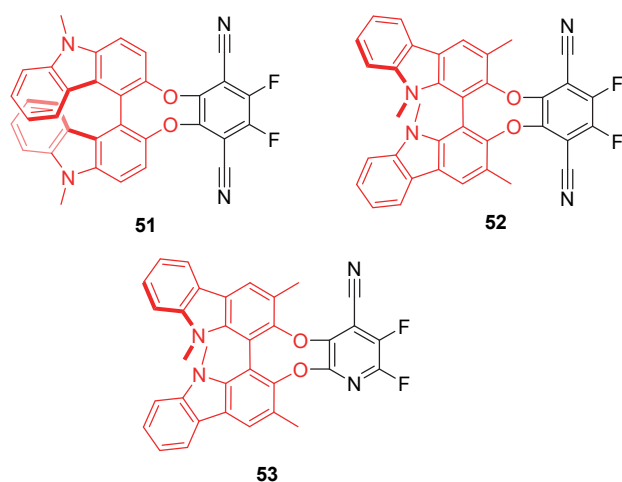
其在掺杂薄膜中的 ΔE_{ST} 为 0.05 eV, PLQY 为 74%, 延迟 TADF 特性的二叔丁基咪唑苯甲腈, 合成了化合物 **47**. 荧光寿命为 4.0 μ s, 证明了化合物存在 TADF 特性. 同时化合物具有镜像的 CPL 光谱, $|g_{lum}|$ 为 5.4×10^{-3} . 利用该分子制备器件结构为 ITO/PEDOT:PSS (60 nm)/TAPC (20 nm)/mCP (10 nm)/DPEPO:化合物 **47** ($\omega=25\%$, 25 nm)/TsPO1 (5 nm)/TPBi (35 nm)/LiF (0.8 nm)/Al (100 nm) 的 OLED, 发光波长为 500 nm, 最大 EQE 为 20.8%, 但器件却不具备 CPEL 特性. 化合物虽然具有高的外消旋吉布斯自由能势垒, 但真空蒸镀过程中的极高温度仍然会引起严重的对映体的外消旋化.

同年, 郑佑轩课题组^[79]选用给电子能力更强的吩噻嗪作为给体, 与 2,2-二氰基联苯连接, 合成了化合物 **48**. 化合物在甲苯溶液中的 ΔE_{ST} 为 0.04 eV; 在掺杂 2,6-DczPPy 主体后, PLQY 为 86.1%. 利用该化合物制备结构为 ITO/HAT-CN (6.5 nm)/TAPC (30 nm)/化合物 **48** ($\omega=8\%$):26DCzPPy (20 nm)/TmPyPB (70 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) 的 OLED, 发光波长为 537 nm, 最大 EQE 为 17.8%, $|g_{EL}|$ 可以达到 4.5×10^{-3} . 随后, 该课题组^[80]调控咪唑基团在 2,2-二氰基联苯基团上的取代位置, 得到化合物 **49** 和 **50**. 它们在甲苯溶液中的 ΔE_{ST} 分别为 0.05 和 0.09 eV. 由于化合物 **50** 具有更强的结构刚性, 其掺杂 DPEPO 薄膜具有更高的 PLQY (76%). 利用两个化合物制备结构为 ITO (100 nm)/HAT-CN (5 nm)/TAPC (50 nm)/mCP (5 nm)/mCP:化合物 **49/50** ($\omega=15\%$, 5 nm)/DPEPO:化合物 **49/50** ($\omega=25\%$, 20 nm)/TmPyPB (50 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) 的 OLED. 化合物 **49** 的电致发光波长为 483 nm, 最大 EQE 为 16.7%. 化合物 **50** 展示了更好的电致发光性能, 发光波长为 480 nm, 最大 EQE 为 18.3%. 两个化合物的 $|g_{EL}|$ 分别达到 3.8×10^{-3} 和 5.5×10^{-3} .



1.2.5 基于联吡唑单元的 CP-TADF 分子

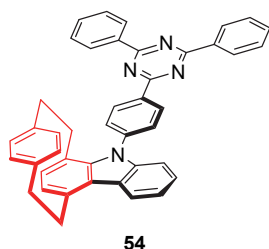
Pieters 等^[81-82]选用联吡唑作为给体, 对苯二甲腈或氰基吡啶作为受体合成化合物 **51**~**53**. 三种化合物在二甲基四氢呋喃溶液中都具有较小的 ΔE_{ST} (0.00、0.00 和 0.22 eV); 在掺杂 mCP 主体后, 化合物的 PLQY 分别为 11%、29%和 23%; 在甲苯溶液中的延迟荧光寿命分别为 0.78、0.953 和 0.569 μs , 表明化合物具有明显的 TADF 特性. 另外, 三种化合物具有镜像的圆二色谱和 CPL 光谱, $|g_{lum}|$ 分别为 0.7×10^{-3} 、 2.0×10^{-3} 和 0.8×10^{-3} . 对比化合物 **51**, 化合物 **52** 的 $|g_{lum}|$ 和 PLQY 值都有两倍以上提高, 而选用弱受体的化合物 **53** 仅展示了较高的发光效率.



1.3 面手性 CP-TADF 分子

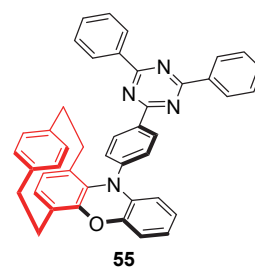
手性面是在手性分子内存在的一个扭曲的面, 使分子呈现一种螺旋状的结构, 形成互为异构体的左手螺旋和右手螺旋. 在手性面体系中, 最具代表性的是[2.2]对环芳烷(PCP)^[83]. PCP 具有多样的分子合成和结构调控方法, 在新型有机光电材料领域具有广泛的应用.

2019 年, Colman 等^[84]将含有手性 PCP 基团的吡唑作为给体, 与作为受体的三嗪衍生物连接, 得到化合物 **54**. 手性 PCP 基团的引入增大了吡唑与相邻苯环间的扭转角, 化合物在掺杂薄膜中的 ΔE_{ST} 只有 0.16 eV, PLQY 为 70%, 延迟荧光寿命为 65 μs . 基于该化合物制备结构为 ITO/NPB (30 nm)/TCTA (20 nm)/mCP (10 nm)/化合物 **54** ($\omega=10\%$)/DPEPO (20 nm)/DPEPO (10 nm)/TmPyPB

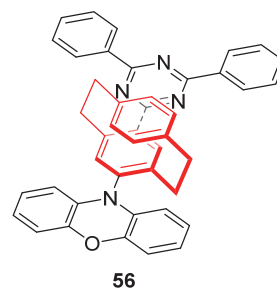


(40 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm)的 OLED 的发光波长为 480 nm, 最大 EQE 为 17.0%. 但是, 并未检测到器件的 CP-EL 信号.

在上述分子的基础上, 2021 年郑文华课题组^[85]利用含有 PCP 基团的大空间位阻的吩噻嗪衍生物作为给体, 与三嗪衍生物连接合成了化合物 **55**. 大空间位阻的吩噻嗪不仅可以抑制外消旋体的生成, 而且使化合物在甲苯溶液中具有较小的 ΔE_{ST} (0.03 eV). 在掺杂 CBP 薄膜中, 化合物的 PLQY 为 60%, 延迟荧光寿命为 12.1 μs . 利用湿法工艺制备结构为 ITO/PEDOT:PSS (25 nm)/CBP:化合物 **55** ($\omega=10\%$, 35 nm)/TPBI (35 nm)/Ca (10 nm)/Ag (100 nm)的 OLED, 其发光波长为 560 nm, 最大 EQE 为 7.8%, $|g_{EL}|$ 为 4.3×10^{-3} .



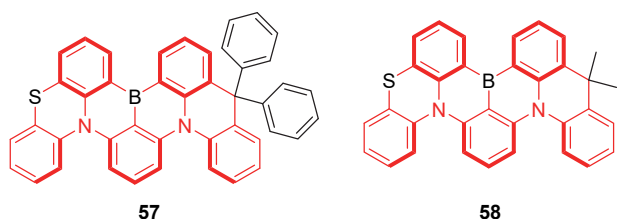
含手性框架 PCP 的 CP-TADF 材料展示了良好的 TADF 和 CPL 的特性, 但在高温时容易产生外消旋体, 不适合采用真空蒸镀的方法制备 OLED 器件, 导致器件效率低. 为了解决上述问题, 陈传锋课题组^[86]在 PCP 基吩噻嗪的基础上将 PCP 引入到 π 桥上, 得到化合物 **56**. 该化合物中给受体间形成较大的位阻, 有效限制了 PCP 的旋转, 因此化合物不仅具有较高的 PLQY, 而且可以避免外消旋作用. 化合物在掺杂 CBP 薄膜中的延迟荧光寿命为 75 μs , PLQY 为 78%. 利用该化合物制备器件结构为 ITO/TAPC (40 nm)/mCP (10 nm)/CBP:化合物 **56** ($\omega=10\%$, 20 nm)/4,7-二苯基-1,10-菲啰啉(Bphen) (40 nm)/LiF (1 nm)/Al 的 OLED, 最大 EQE 为 20.1%, 发光波长为 557 nm, $|g_{EL}|$ 为 1.5×10^{-3} .



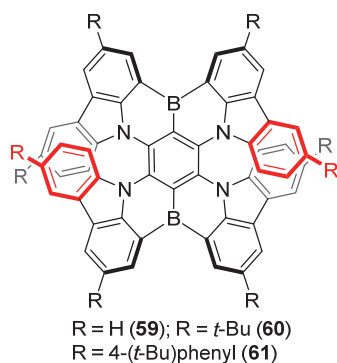
1.4 螺旋手性 CP-TADF 分子

螺旋型分子具有独特的螺旋手性构型和共轭结构,

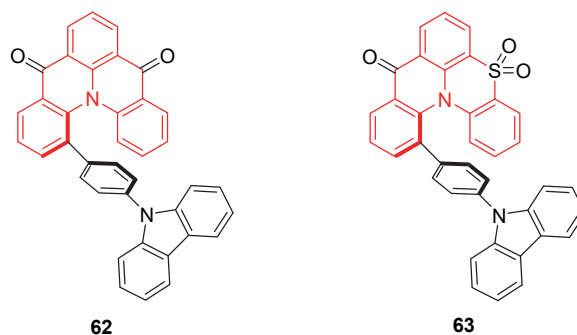
在不对称催化、手性光学探针和传感、光电材料及手性光学开关等领域具有广阔的应用空间. 螺烯类化合物^[87]是一类典型的共轭螺旋手性分子, 一般是由芳(杂)环邻位稠合而成的具有螺旋手性的非平面多环芳烃. 然而, 该类材料的激子利用率低、激发波长和发射波长较短等不足制约了其在电致发光领域中的应用. 研究发现在螺烯骨架中引入 S、B、N 或 O 等主族元素形成多重共振, 诱导分子产生热活化延迟荧光是一种提高激子利用率的可行方法. 2022 年, 朱卫国课题组^[88]构筑了两种不对称外围锁(苯环、甲基)增强手性硼氮螺烯类圆偏振 MR-TADF 分子(化合物 **57** 和 **58**). 化合物在掺杂的 mCPCN 薄膜中的半峰宽均为 50 nm, PLQY 在 90% 以上. 利用两个化合物制备结构为 ITO/PEDOT:PSS (35 nm)/PVK (20 nm)/mCPCN:化合物 **57** ($\omega=3\%$)/**58** ($\omega=1\%$) (30 nm)/DPEPO (9 nm)/TmPyPB (50 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (120 nm) 的 OLED, 发光波长分别为 510 和 506 nm, 半峰宽为 49 和 48 nm, 最大 EQE 为 20.6% 和 26.5%, 并且器件具有明显的 CPEL 信号, $|g_{EL}|$ 分别为 3.7×10^{-3} 和 1.9×10^{-3} .



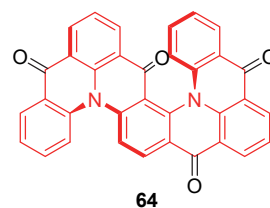
2021 年, 王小野课题组^[89]通过苯环结合两个硼氮螺烯分子, 设计合成了一类新型硼氮杂双重[7]螺烯化合物(**59~61**). 由于分子的刚性结构和硼氮原子间强的推拉电子效应, 化合物在甲苯溶液中的 PLQY 达到 90% 以上, 发射光谱达到深红光范围(>660 nm), 且具有微秒级别的延迟荧光寿命, 表明其具备 TADF 特性. 更为重要的是, 硼氮原子的多重共振效应和 X 型的双重螺烯构型有助于提高螺烯分子的吸收不对称因子, $|g_{abs}|$ 最高达到 0.033, 同时 $|g_{lum}|$ 可以达到 4×10^{-3} . 但没有制备相应的 OLED 器件.



随后, 蒋佐权课题组^[90-91]利用 N、羰基修饰的[4]螺烯作为骨架, 制备了化合物 **62** 和 **63**. 在掺杂到主体材料后, 化合物的 PLQY 分别为 46.6% 和 51%. 利用两种化合物制备了结构分别为 ITO/HAT-CN(10 nm)/TAPC (40 nm)/TCTA (10 nm)/mCBP:化合物 **62** ($\omega=5\%$, 20 nm)/TmPyPB (40 nm)/LiQ (2 nm)/Al (120 nm) 和 ITO/HAT-CN (10 nm)/TAPC (45 nm)/TCTA (10 nm)/mCP (8 nm)/DPEPO:化合物 **63** ($\omega=18\%$, 20 nm)/DPEPO (8 nm)/TmPyPB (40 nm)/LiQ (2 nm)/Al (120 nm) 的 OLED, 分别表现出 467 和 488 nm 的天蓝光发射、36 和 72 nm 较窄的半峰宽以及 14.0% 和 10.6% 的最大 EQE. 同时, 在器件中检测到明显的 CPEL 信号, $|g_{EL}|$ 分别为 1.5×10^{-3} 和 1.6×10^{-3} .



最近, Colman 等^[92]报道了一种利用双螺烯构建的 MR-TADF 分子(化合物 **64**). 该分子在甲苯溶液中的发射峰为 473 nm, 半峰宽为 44 nm, $|g_{lum}|$ 为 4×10^{-4} . 在掺杂到 mCP 后, 化合物的 PLQY 为 4.1%, 半峰宽只有 50 nm, 但并未制备相应的 OLED 器件.



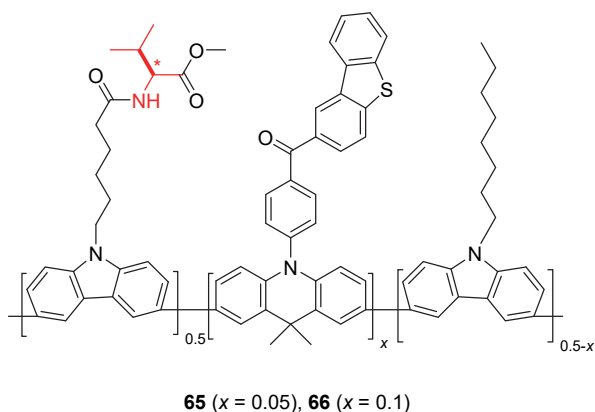
目前, 兼具 TADF 和 CPL 特性 CP-TADF 分子引起了科研工作者的广泛关注. 其优良的光物理性能、高效的激子利用率和低成本等优势, 使得该类材料成为制备 CP-OLEDs 最具前景的材料体系, 但该体系的发展同样面临问题. 在 TADF 分子上直接接入手性单元在合成方面较为简便, 但手性源一般离发光基团较远, 导致相应材料的发光不对称因子普遍较小, 且其分子内的结构弛豫导致发光光谱一般较宽. 而通过诱导手性元素得到的 CP-TADF 分子需要利用高效液相色谱法进行手性对映异构体的分离, 导致材料制备成本增加. 因此, 开发新

型 CP-TADF 分子应用于制备高效 CP-TADF 器件具有重要的研究意义。

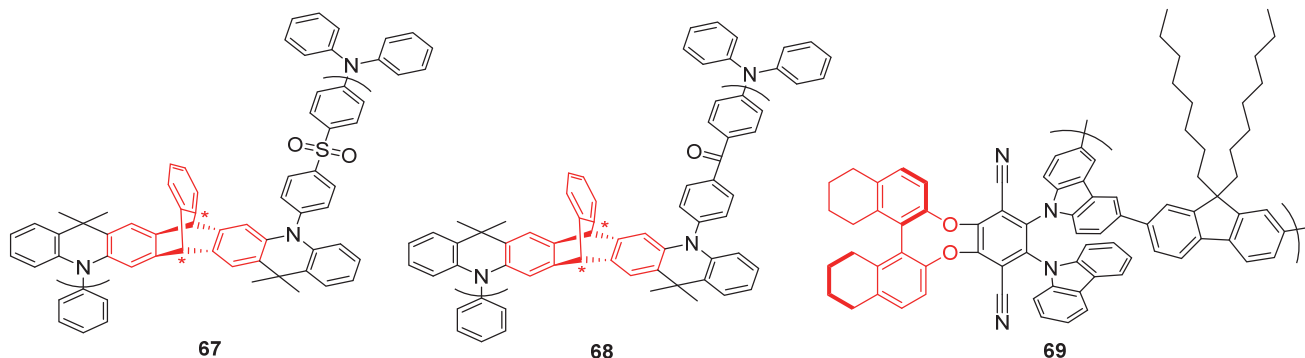
2 聚合物 CP-TADF 材料

相比于小分子材料, 聚合物可以采用溶液法制备大面积、轻量化的器件, 极大地降低器件的制备成本^[93]。为了得到具有圆偏振特性的聚合物, 研究者借鉴小分子 CP-TADF 材料的设计策略制备聚合物 CP-TADF 材料(表 1)。

2019 年, 唐本忠课题组^[94]将 TADF 片段嵌入咔唑主链, 并将手性丙氨酸基团通过烷基链连接到主链中, 得到聚合物 **65** 和 **66**。纯膜状态下聚合物的发射峰为 539 和 542 nm, PLQY 为 6.7%和 10.3%, 延迟荧光寿命为 1.358 和 1.366 μs 。同时聚合物具有明显的 CPPL 信号, 其 $|g_{\text{lum}}|$ 分别为 2.01×10^{-3} 和 1.39×10^{-3} , 这是因为手性丙氨酸基团对咔唑和 TADF 片段具有很好的手性诱导能力。利用两种聚合物制备的结构为 ITO/PEDOT:PSS (50 nm)/CBP: 聚合物 **65/66** ($\omega = 5\%$, 50 nm)/TmPyPB (45 nm)/LiF (1 nm)/Al 的 OLED 具有 0.37%和 0.87%的最大 EQE, 但未研究聚合物的 CPEL 性能。



2021 年, 陈传锋课题组^[95]选用三蝶烯吡啶作为手性给体, 二苯砜或二苯甲酮作为受体, 给受体通过交替共聚合成了聚合物 **67** 和 **68**。聚合物掺杂到 mCP 薄膜中的发光峰分别为 487 和 532 nm, PLQY 分别为 63%和



92%, 延迟荧光寿命为 1.07 和 1.75 μs 。利用两种聚合物制备结构为 ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/mCP: 化合物 **67** ($\omega = 15\%$)/**68** ($\omega = 10\%$) (30 nm)/TmPyPB (50 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) 的 OLED, 其最大 EQE 分别为 12.0%和 22.1%, 电致发光波长为 496 和 534 nm, $|g_{\text{EL}}|$ 分别为 1.1×10^{-3} 和 1.0×10^{-3} 。最近, 该课题组^[96]借助手性微扰策略, 利用化合物 **36** 作为 CP-TADF 单体与 9,9-二辛基芴交替共聚, 得到聚合物 **69**。在掺杂 mCP 薄膜中, 聚合物的 PLQY 为 76%, 延迟荧光寿命为 2.3 μs 。利用该聚合物制备了结构为 ITO/PEDOT:PSS (50 nm)/mCP: 化合物 **69** ($\omega = 10\%$, 30 nm)/TPBi (50 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) 的 OLED, 其发光波长为 544 nm, 最大 EQE 为 15.8%, $|g_{\text{EL}}|$ 为 1.6×10^{-3} 。

目前, 关于聚合物 CP-TADF 材料的报道很少, 这是因为该类材料的设计合成难度大, 纯度低, 导致器件效率和 $|g_{\text{EL}}|$ 信号均较低, 甚至不具有 CPEL 特性。已报道的聚合物 CP-TADF 材料主要是将手性单元或者手性 TADF 片段直接引入到 TADF 聚合物侧链或者主链, 但其电致发光性能还有待进一步提高。

3 结论

综上所述, 虽然 CP-TADF 材料起步晚, 但是其在有机光电领域取得了令人瞩目的成绩。科研人员通过不断的探索新型分子结构, 有效调控了 CP-TADF 材料的光物理性能、圆偏振性能以及电致发光性能。对比目前已报道的 CP-TADF 材料, 大部分 CP-TADF 分子的最大外量子效率位于 10%~25%的范围内, 电致发光波长大部分位于 450~550 nm(图 5)。有趣的是, 位于长波段的 CP-TADF 分子大多为轴手性分子, 这是由于轴手性分子具有更好的分子刚性和共轭结构, 以及多通道电荷转移作用。此外, 含有 B、N 核心单元的多重螺烯类 CPMR-TADF 分子也能实现长波发射。这种结构具有强的分子内 B、N 原子间的推拉电子效应, 分子内存在更强的电荷转移, 从而促使发射光谱红移, 而适当地调控分子的空间位阻可以有效提高器件的发光效率, 降低器

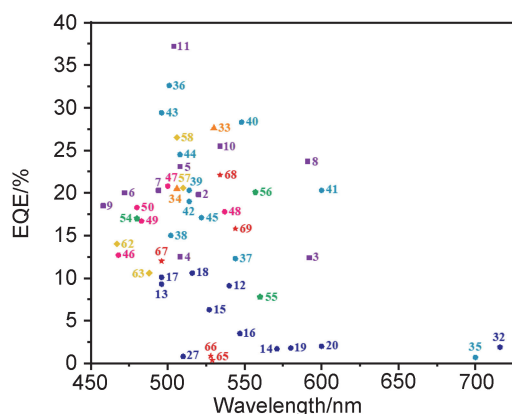


图5 上述 CP-OLEDs 的 EQE 随 EL 发射波长的变化图
Figure 5 EQE versus EL peak wavelength of the above CP-OLEDs

件的效率滚降。值得一提的是, 基于多重共振特性的 CP-TADF 材料, 不仅可以获得高的电致发光效率, 还可以实现窄带隙发射, 在 3D 显示方面具有潜在的应用前景。

虽然目前 CP-TADF 材料在 CP-OLED 的应用中取得了不错的研究结果, 但仍然存在一些问题。其一, 高效的深蓝光和橙红光 CP-TADF 材料相对较少。由于深蓝光和橙红光对分子的电子结构要求高, 较大或者较小的带隙使得激子很难实现高效的辐射跃迁。通过分子结构设计策略的优化, 实现高效的深蓝光、橙红光或者近红外光对于扩展 CP-TADF 材料在有机电子、生物传感及信息防伪等领域中的应用具有重要的意义。其二, 高 EQE 和 $|g_{EL}|$ 值、低效率滚降的 CP-TADF 材料很难获得。从分子结构上来说, 科研工作者也在不断地探索新的分子结构, 调整分子激发态的跃迁方式、分子空间位阻以及强手性诱导能力的手性单元, 使材料获得高的发光效率和 $|g_{EL}|$ 值、低的效率滚降。从器件上来说, $|g_{EL}|$ 值低一方面是因为 Al 阴极反射导致圆偏振光的螺旋方向发生逆转, 影响圆偏振光强度, 另一方面是真空蒸镀工艺在制备器件过程中产生高温, 引起外消旋。通过对器件结构进行优化或者改变器件制备工艺可以提高 $|g_{EL}|$ 值。随着广大科研工作者的不断努力, CP-TADF 材料在发光波长范围、发光效率、不对称因子等方面不断提高, 不断地探索新型高性能的 CP-TADF 材料对于推动新一代 CP-OLED 快速发展提供材料支持。

References

- [1] Zhang, D. W.; Li, M.; Chen, C. F. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 1331.
- [2] Brandt, J. R.; Salerno, F.; Fuchter, M. J. *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 0045.
- [3] Jeong, S. M.; Ohtsuka, Y.; Ha, N. Y.; Takanishi, Y.; Ishikawa, K.; Takezoe, H. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 211106.
- [4] Tang, C. W.; Vanslyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- [5] Tao, P.; Zheng, X. K.; Wei, X. Z.; Lau, M. T.; Lee, Y. K.; Li, Z. K.;

- Guo, Z. L.; Zhao, F. Q.; Liu, X.; Liu, S. J.; Zhao, Q.; Miao, Y. Q.; Wong, W. Y. *Mater. Today Energy*, **2021**, *21*, 100773.
- [6] Cui, J. F.; Sun, J.; Wang, G. L.; Wang, Z. H.; Yang, X. D.; Xu, H. X.; Miao, Y. Q.; Wang, L.; Yu, J. S.; Wang, H. *Chin. J. Lumin.* **2022**, *43*, 1102 (in Chinese).
(崔江峰, 孙静, 王国良, 王智恒, 杨晓东, 许慧侠, 苗艳勤, 王龙, 于军胜, 王华, 发光学报, **2022**, *43*, 1102.)
- [7] Yang, H. Y.; Zhang, M.; Zhao, J. W.; Pu, C. P.; Lin, H.; Tao, S. L.; Zheng, C. J.; Zhang, X. H. *Chin. J. Chem.* **2022**, *40*, 911.
- [8] Tao, P.; Li, W. L.; Zhang, J.; Guo, S.; Zhao, Q.; Wang, H.; Wei, B.; Liu, S. J.; Zhou, X. H.; Yu, Q.; Xu, B. S.; Huang, W. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 881.
- [9] Ma, D. G. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.* **2016**, *31*, 229 (in Chinese).
(马东阁, 液晶与显示, **2016**, *31*, 229.)
- [10] Li, J. J.; Nie, X. M.; Zhen, W.; Du, Y. G. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.* **2018**, *33*, 74 (in Chinese).
(李继军, 聂晓梦, 甄威, 杜云刚, 液晶与显示, **2018**, *33*, 74.)
- [11] Peeters, E.; Christiaans, M. P. T.; Jassen, R. A. J.; Schoo, H. F. M.; Dekkers, H. P. J. M.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9909.
- [12] Nuzzo, D. D.; Kulkarni, C.; Zhao, B. D.; Smolinsky, E.; Tassinari, F.; Meskers, S. C. J.; Naaman, R.; Meijer, E. W.; Friend, R. H. *ACS Nano* **2017**, *11*, 12713.
- [13] Yang, L.; Zhang, Y.; Zhang, X. Y.; Li, N. Q.; Quan, Y. W.; Cheng, Y. X. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 9663.
- [14] Zinna, F.; Pasini, M.; Galeotti, F.; Botta, C.; Bari, L. D.; Givoanella, U. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1603719.
- [15] Yan, Z. P.; Liao, K.; Han, H. B.; Su, J.; Zheng, Y. X.; Zuo, J. L. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 8215.
- [16] Tao, P.; Lu, X. Q.; Zhou, G. J.; Wong, W. Y. *Acc. Mater. Res.* **2022**, *3*, 830.
- [17] Zhang, Y.; Zhang, X. Y.; Zhang, H. P.; Xiao, Y. P.; Quan, Y. W.; Ye, S. H.; Cheng, Y. X. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 24746.
- [18] Chen, Y. K.; Jayakumar, J.; Hsieh, C. M.; Wu, T. L.; Liao, C. C.; Pandidurai, J.; Ko, C. L.; Hung, W. Y.; Cheng, C. H. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2008032.
- [19] Jeon, S. O.; Lee, K. H.; Kim, J. S.; Ihn, S. G.; Chung, Y. S.; Kim, J. W.; Lee, H.; Kim, S.; Choi, H.; Lee, J. Y. *Nat. Photonics* **2021**, *15*, 208.
- [20] Jiang, P. C.; Miao, J. S.; Cao, X. S.; Xia, H.; Pan, K.; Hua, T.; Lv, X. L.; Huang, Z. Y.; Zou, Y.; Yang, C. L. *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2106954.
- [21] Hong, X. C.; Zhang, D. D.; Yin, C.; Wang, Q.; Zhang, Y. W.; Huang, T. Y.; Wei, J. B.; Zeng, X.; Meng, G. Y.; Wang, X.; Li, G. M.; Yang, D. Z.; Ma, D. G.; Duan, L. *Chem* **2022**, *8*, 1705.
- [22] Frédéric, L.; Desmarchelier, A.; Favereau, L.; Pieters, G. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2010281.
- [23] Li, M.; Chen, C. F. *Org. Chem. Front.* **2022**, *9*, 6441.
- [24] Zhao, W. L.; Li, M.; Lu, H. Y.; Chen, C. F. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 13793.
- [25] Sang, Y. T.; Han, J. L.; Zhao, T. H.; Duan, P. F.; Liu, M. H. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1900110.
- [26] Mizutani, T.; Yagi, S.; Morinaga, T.; Nomura, T.; Takagishi, T.; Kitagawa, S.; Ogoshi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 754.
- [27] Gautier, R.; Klingsporn, J. M.; Van, D. R. P.; Poeppelmeier, K. R. *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 591.
- [28] Imagawa, T.; Hirata, S.; Toanti, K.; Watanabe, T.; Vacha, M. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13268.
- [29] Li, M.; Li, S. H.; Zhang, D. D.; Cai, M. H.; Duan, L.; Fung, M. K.; Chen, C. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 2889.
- [30] Wang, Y. F.; Lu, H. Y.; Chen, C.; Li, M.; Chen, C. F. *Org. Electron.* **2019**, *70*, 71.

- [31] Yang, S. Y.; Wang, Y. K.; Peng, C. C.; Wu, Z. G.; Yuan, S.; Yu, Y. J.; Li, H.; Wang, T. T.; Li, H. C.; Zheng, Y. X.; Jiang, Z. Q.; Liao, L. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 17756.
- [32] Zhang, Y. P.; Liang, X.; Luo, X. F.; Song, S. Q.; Li, S.; Wang, Y.; Mao, Z. P.; Xu, W. Y.; Zheng, Y. X.; Zuo, J. L.; Pan, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 8435.
- [33] Cai, Z. Y.; Wu, X.; Liu, H.; Guo, J. J.; Yang, D. Z.; Ma, D. G.; Zhao, Z. J.; Tang, B. Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 23635.
- [34] Chen, J. X.; Xiao, Y. F.; Wang, K.; Sun, D. M.; Fan, X. C.; Zhang, X.; Zhang, M.; Shi, Y. Z.; Yu, J.; Geng, F. X.; Lee, C. S.; Zhang, X. H. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2021**, *60*, 2478.
- [35] Ni, F.; Huang, C. W.; Tang, Y. K.; Chen, Z. X.; Wu, Y. X.; Xia, S. P.; Cao, X. S.; Hsu, J. H.; Lee, W. K.; Zheng, K. L.; Huang, Z. Y.; Wu, C. C.; Yang, C. L. *Mater. Horiz.* **2021**, *8*, 547.
- [36] Huang, Z. Y.; Huang, C. W.; Tang, Y. K.; Xiao, Z. Q.; Li, N. Q.; Hua, T.; Cao, X. S.; Zhou, C. J.; Wu, C. C.; Yang, C. L. *Dyes Pigm.* **2022**, *197*, 109860.
- [37] Jiang, T. C.; Liu, Y. C.; Ren, Z. J.; Yan, S. K. *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 1555.
- [38] Wang, Y. F.; Li, M.; Teng, J. M.; Zhou, H. Y.; Chen, C. F. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2106418.
- [39] Kothavale, S. S.; Lee, J. Y. *Adv. Opt. Mater.* **2020**, *8*, 2000922.
- [40] Ma, P.; Han, C. M.; Xu, H. J. *Eng. Heilongjiang Univ.* **2021**, *12*, 63 (in Chinese).
(马鹏, 韩春苗, 许辉, 黑龙江大学学报, **2021**, *12*, 63.)
- [41] Yang, Y. Y.; Li, N. Q.; Miao, J. S.; Cao, X. S.; Ying, A.; Pan, K.; Lv, X. L.; Ni, F.; Huang, Z. Y.; Gong, S. L.; Yang, C. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202202227.
- [42] Wencel, D. J.; Panossian, A.; Leroux, F. R.; Colobert, F. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3418.
- [43] Wang, Y. B.; Tan, B. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 534.
- [44] Pu, L. *Acc. Mater. Res.* **2014**, *47*, 1523.
- [45] Pereira, M. M.; Calvete, M. J.; Carrilho, R. M.; Abreu, A. R. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6990.
- [46] Zhu, S. F.; Zhou, Q. L. *Acc. Chem. Res.*, **2012**, *45*, 1365.
- [47] Wang, Y. X.; Li, Y. Z.; Liu, S.; Li, F.; Zhu, C. J.; Li, S. H.; Cheng, Y. X. *Macromolecules* **2016**, *49*, 5444.
- [48] Jones, B. A.; Balan, T.; Jolliffe, J. D.; Campbell, C. D.; Smith, M. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 4596.
- [49] Feuillastre, S.; Pauton, M.; Gao, L. H.; Desmarchelier, A.; Riives, A. J.; Prim, D.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Muller, G.; Clavier, G.; Pieters, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3990.
- [50] Song, F. Y.; Xu, Z.; Zhang, Q. S.; Zhao, Z.; Zhang, H. K.; Zhao, W. J.; Qiu, Z. J.; Qi, C. X.; Zhang, H.; Sung, H. H. Y.; Williams, L. D.; Lam, J. W. Y.; Zhao, Z. J.; Qin, A. J.; Ma, D. G.; Tang, B. Z. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1800051.
- [51] Sun, S. B.; Wang, J.; Chen, L. F.; Jin, J. B.; Chen, C. L.; Chen, S. F.; Xie, G. H.; Zheng, C.; Huang, Wei. *J. Mater. Chem. C*, **2019**, *7*, 14511.
- [52] Wang, Y. X.; Zhang, Y.; Hu, W. R.; Quan, Y. W.; Li, Y. Z.; Cheng, Y. X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 26165.
- [53] Xue, P. R.; Wang, X.; Wang, W. J.; Zhang, J. Y.; Wang, Z. J.; Jin, J. B.; Zheng, C.; Li, P.; Xie, G. H.; Chen, R. F. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 47826.
- [54] Frédéric, L.; Desmarchelier, A.; Plais, R.; Lavnech, L.; Muller, G.; Villafuerte, C.; Clavier, G.; Quesnel, E.; Racine, B.; Gatta, S. M. D.; Dognon, J. P.; Thuéry, P.; Crassous, J.; Favereau, L.; Pieters, G. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2004838.
- [55] Xu, B. J.; Song, Z. C.; Zhang, M. M.; Zhang, Q. Q.; Jiang, L.; Xu, C.; Zhong, L. J.; Su, C. L.; Ban, Q. Q.; Liu, C.; Sun, F. Q.; Zhang, Y.; Chi, Z. G.; Zhao, Z. J.; Shi, G. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 15556.
- [56] Zhou, L.; Ni, F.; Li, N.; Wang, K.; Xie, G. H.; Yang, C. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202203844.
- [57] Yan, Z. P.; Liu, T. T.; Wu, R. X.; Liang, X.; Li, Z. Q.; Zhou, L.; Zheng, Y. X.; Zuo, J. L. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2103875.
- [58] Liang, Z. P.; Tang, R.; Qiu, Y. C.; Wang, Y.; Lu, H. B.; Wu, Z. G. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 1401 (in Chinese).
(梁志鹏, 唐瑞, 邱雨晨, 王阳, 陆洪彬, 吴正光, 化学学报, **2021**, *79*, 1401.)
- [59] Wu, Z. G.; Han, H. B.; Yan, Z. P.; Luo, X. F.; Wang, Y.; Zheng, Y. X.; Zuo, J. L.; Pan, Y. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1900524.
- [60] Wu, Z. G.; Yan, Z. P.; Luo, X. F.; Yuan, L.; Liang, W. Q.; Wang, Y.; Zheng, Y. X.; Zuo, J. L.; Pan, Y. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 7045.
- [61] Xie, G. Z.; Li, X. L.; Chen, D. J.; Wang, Z. H.; Cai, X. Y.; Chen, D. C.; Li, Y. C.; Liu, K. K.; Cao, Y.; Su, S. J. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 181.
- [62] Wang, K.; Liu, W.; Zheng, C. J.; Shi, Y. Z.; Liang, K.; Zhang, M.; Ou, X. M.; Zhang, X. H. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 4797.
- [63] Li, X.; Wang, K.; Shi, Y. Z.; Zhang, M.; Dai, G. L.; Liu, W.; Zheng, C. J.; Ou, X. M.; Zhang, X. H. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 9152.
- [64] Liu, T. T.; Yan, Z. P.; Hu, J. J.; Yuan, L.; Luo, X. F.; Tu, Z. L.; Zheng, Y. X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 56413.
- [65] Xie, F. M.; Zhou, J. X.; Zeng, X. Y.; An, Z. D.; Li, Y. Q.; Han, D. X.; Duan, P. F.; Wu, Z. G.; Zheng, Y. X.; Tang, J. X. *Adv. Opt. Mater.* **2021**, *9*, 2100017.
- [66] Waang, Z. W.; Liu, L. Y.; Chen, R. F.; Zheng, C.; Su, H. Q.; Huang, W. *Chin. Sci. Bull.* **2013**, *58*, 2690.
- [67] Hendsbee, A. D.; McAfee, S. M.; Sun, J. P.; McCormick, T. M.; Hill, L. G.; Welch, G. C. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 8904.
- [68] Li, M.; Liu, Y. W.; Duan, R. H.; Wei, X. F.; Yi, Y. P.; Wang, Y.; Chen, C. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 8818.
- [69] Liu, X.; Wang, Y. F.; Li, M.; Zhu, Y. H.; Chen, C. F. *Org. Electron.* **2021**, *88*, 106017.
- [70] Zhang, X.; Liu, X.; Taddei, M.; Bussotti, L.; Kurganskii, I.; Li, M. J.; Jiang, X.; Xing, L. J.; Li, S. M.; Huo, Y. P.; Zhao, J. Z.; Donato, M. D.; Wan, Y.; Zhao, Z. J.; Fedin, M. V. *Chem.-Eur. J.* **2022**, *28*, e202200510.
- [71] Tavakoli, M.; Ahmadvand, H.; Alaei, M.; Ranjbari, M. A. *Spectrochim. Acta, Part A* **2021**, *246*, 118952.
- [72] Wang, Y. F.; Liu, X.; Zhu, Y. Z.; Li, M.; Chen, C. F. *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 4805.
- [73] Xu, Y. C.; Wang, Q. Y.; Cai, X. L.; Li, C. L.; Wang, Y. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2100652.
- [74] David, A. H. G.; Casares, R.; Cuerva, J. M.; Campana, A. G.; Blanco, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18064.
- [75] Qiao, W. G.; Xiong, J. B.; Yuan, Y. X.; Zhang, H. C.; Yang, D.; Liu, M. H.; Zheng, Y. S. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 3427.
- [76] Zhao, W. L.; Wang, Y. F.; Wan, S. P.; Lu, H. Y.; Li, M.; Chen, C. F. *CCS Chem.* **2022**, *4*, 3540.
- [77] Li, M.; Wang, Y. F.; Zhang, D. D.; Duan, L.; Chen, C. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 3500.
- [78] Wang, Y. F.; Li, M.; Zhao, W. L.; Shen, Y. F.; Lu, H. Y.; Chen, C. F. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 9380.
- [79] Tu, Z. L.; Yan, Z. P.; Liang, X.; Chen, L.; Wu, Z. G.; Wang, Y.; Zheng, Y. X.; Zuo, J. L.; Pan, Y. *Adv. Sci.* **2020**, *7*, 2000804.
- [80] Tu, Z. L.; Lu, J. J.; Luo, X. F.; Hu, J. J.; Li, S.; Wang, Y.; Zheng, Y. X.; Zuo, J. L.; Pan, Y. *Adv. Opt. Mater.* **2021**, *9*, 2100596.
- [81] Tani, K.; Imafuku, R.; Miyana, K.; Masaki, M. E.; Kato, H.; Hori, K.; Kubono, K.; Taneda, M.; Harada, T.; Goto, K.; Tani, F.; Mori, T. *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 2057.
- [82] Poulard, L.; Kasemthavechok, S.; Coehlo, M.; Kumar, R. A.; Frédéric, L.; Sumsalee, P.; d'Anfray, P.; Wu, S.; Wang, J. X.; Matulaitis, T.; Crassous, J.; Zysman-Colman, E.; Favereau, L.; Pieters, G. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 6554.

- [83] Hassan, Z.; Spulnig, E.; Knoll, D. M.; Lahann, J.; Brase, S. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 6947.
- [84] Sharma, N.; Spuling, E.; Mattern, C. M.; Li, W. B.; Fuhr, O.; Tsuchiya, Y.; Adachi, C.; Brase, S.; Samuel, I. D. W.; Colman, E. Z. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 6689.
- [85] Liao, C.; Zhang, Y.; Ye, S. H.; Zheng, W. H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 25186.
- [86] Zhang, D. W.; Teng, J. M.; Wang, Y. F.; Han, X. N.; Li, M.; Chen, C. F. *Mater. Horiz.* **2021**, *8*, 3417.
- [87] Mori, T. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 2373.
- [88] Wu, X. G.; Huang, J. W.; Su, B. K.; Wang, S.; Yuan, L.; Zheng, W. Q.; Zhang, H.; Zheng, Y. X.; Zuo, J. L.; Chou, P. T. *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2105080.
- [89] Li, J. K.; Chen, X. Y.; Guo, Y. L.; Wang, X. C.; Sue, A. C. H.; Cao, X. Y.; Wang, X. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 17958.
- [90] Yang, S. Y.; Zou, S. N.; Kong, F. C.; Liao, X. J.; Qu, Y. K.; Feng, Z. Q.; Zheng, Y. X.; Jiang, Z. Q.; Liao, L. S. *Chem. Commun.* **2021**, 57, 11041.
- [91] Yang, S. Y.; Tian, Q. S.; Liao, X. J.; Wu, Z. G.; Shen, W. S.; Yu, Y. J.; Feng, Z. Q.; Zheng, Y. X.; Jiang, Z. Q.; Liao, L. S. *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 4393.
- [92] Santos, J. M. D.; Sun, D. M.; Naranjo, J. M. M.; Hall, D.; Zinna, F.; Ryan, S. T. J.; Shi, W. D.; Matulaitis, T.; Cordes, D. B.; Slawin, A. M. Z.; Belojonne, D.; Warriner, S. L.; Olivier, Y.; Fuchter, M. J.; Colman, E. Z. *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 4861.
- [93] Zou, Y.; Gong, S.; Xie, G.; Yang, C. *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6*, 1800568.
- [94] Hu, Y.; Song, F.; Xu, Z.; Tu, Y. J.; Zhang, H. K.; Cheng, Q.; Lam, J. W. Y.; Ma, D. G.; Tang, B. Z. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *1*, 221.
- [95] Wang, Y. F.; Li, M.; Teng, J. M.; Zhou, H. Y.; Zhao, W. L.; Chen, C. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 23619.
- [96] Teng, J. M.; Zhang, D. W.; Wang, Y. F.; Chen, C. F. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 1578.

(Zhao, C.)