

近红外有机小分子电致发光材料研究进展

常鹏, 韩春苗, 许辉

引用本文:

常鹏, 韩春苗, 许辉. 近红外有机小分子电致发光材料研究进展[J]. 液晶与显示, 2021, 36(1): 62-77.

CHANG Peng, HAN Chun-miao, XU Hui. Research progress of near infrared organic small-molecule electroluminescent materials[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2021, 36(1): 62-77.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0207>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

近红外光的可视化及其应用

Visualization of near-infrared light and applications

液晶与显示. 2021, 36(1): 78-104 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0287>

钙钛矿发光二极管的研究进展

Research progress of perovskite light-emitting diodes

液晶与显示. 2021, 36(1): 105-112 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0284>

一种含液晶基元的新型铱配合物的合成与发光性能研究

Synthesis and electrophosphorescence of a novel Iridium(III) complex containing liquid-crystal fragment

液晶与显示. 2015(5): 752-756 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20153005.0752>

基于13,13-二甲基N,N-二-对甲苯基-13H-茚并[1,2-B]蒽-2-胺高效长寿命蓝光有机电致发光二极管

High-efficiency long-life blue organic electro-luminescent diode based on 13,13-dimethyl-N,N-di-p-tolyl-13H-indeno[1,2-b]anthracen-2-amine

液晶与显示. 2019, 34(12): 1136-1142 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20193412.1136>

芳基取代蒽衍生物的合成及发光性能研究

Synthesis and properties of anthracene derivatives using as electroluminescent materials in OLEDs

液晶与显示. 2016, 31(12): 1105-1111 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20163112.1105>

文章编号:1007-2780(2021)01-0062-16

近红外有机小分子电致发光材料研究进展

常 鹏, 韩春苗*, 许 辉*

(黑龙江大学 功能无机材料化学教育部重点实验室 化学化工与材料学院, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘要:近红外有机发光材料与器件在信息安全、光纤通信、生物成像、医学诊断等重要领域具有广阔的应用前景。近几年, 基于热激发延迟荧光、局域电荷转移杂化态、发光自由基的双重态激子发光等机理, 电致发光过程中激子的利用率已达到 100%, 大幅提高了近红外有机电致发光器件的性能。本文综述了近红外有机小分子电致发光材料的研究进展。根据不同的发光机理对材料进行了分类, 对各类发光机理及材料与器件的性能进行了总结, 并对未来的发展前景进行了展望。

关键词:近红外; 电致发光; 热激发延迟荧光; 局域电荷转移杂化态; 发光自由基

中图分类号:TP394.1; TN383+.1 **文献标识码:**A **doi:**10.37188/CJLCD.2020-0207

Research progress of near infrared organic small-molecule electroluminescent materials

CHANG Peng, HAN Chun-miao*, XU Hui*

(Key Laboratory of Functional Inorganic Material Chemistry,
School of Chemistry and Materials, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract: Near-infrared (NIR) emitting materials and devices have broad application prospects in fields of information security, optical fiber communication, bioimaging and medical diagnosis. In recent years, new mechanisms based on thermally activated delayed fluorescence (TADF), hybridized local and charge-transfer excited state (HLCT) and radical-based doublet emission, make the NIR devices full exciton utilization and high electroluminescent performance. In this paper, the progress of NIR organic small-molecule electroluminescent materials is reviewed. These materials are classified with different luminescent mechanism, and their electroluminescent performances and further development prospects are summarized.

Key words: near-infrared; electroluminescence; TADF; HLCT; luminescent radical

1 引言

有机发光二极管 (Organic light emitting di-

ode, OLED) 具有响应速度快、效率高、能耗低、超轻薄及可柔性显示等独特优点, 近些年引起了学术界和商业界的极大关注, 并已经在智能手机、手表、电视屏幕等产品中得到了广泛的应用。

收稿日期: 2020-08-19; 修订日期: 2020-09-28.

基金项目: 长江学者奖励计划青年学者项目 (No. Q2016208); 国家自然科学基金 (No. 21672056, No. 21602048, No. 51873056)

Supported by Changjiang Scholar Program of Chinese Ministry of Education (No. Q2016208); National Natural Science Foundation of China (No. 21672056, No. 21602048, No. 51873056).

* 通信联系人, E-mail: hanchunmiao@hlju.edu.cn; hxu@hlju.edu.cn

近红外 OLED 由于自身波长的特点,使其在信息安全、光纤通信、生物成像、医学诊断等重要领域表现出独特的优势和广阔的应用前景^[1-4]。如利用近红外光的肉眼不可见性,可以实现对重要信息的保护和加密;基于近红外区域对光纤通信的损耗较低,可实现高效的光纤通信材料;生物组织对近红外区域的吸收和散射都较弱,有利于实现生物成像诊断。

近几十年来,稀土^[5]、过渡金属配合物^[2,6]、钙钛矿^[7-8]、量子点^[9-11]、有机小分子^[12-14]、聚合物^[15]等不同类型的材料均被用于构建近红外电致发光材料与器件,并不断优化其电致发光性能。在众多材料类型中,有机小分子材料具有结构和发光特性易于调节、发光效率高、成本低及环境友好等独特优势。早在 1996 年,Fujii 等人^[16]将无金属的酞菁分子 H_2Pc 作为发光体,利用酞菁 Q 带的发射实现了 $>800\text{ nm}$ 的电致发光光谱。随后,研究者们逐渐开始了对有机小分子近红外发光材料与器件的研究,通过分子结构设计、发光机理探究、器件优化等策略,实现了高效的近红外 OLED。

目前已报道的有机小分子近红外材料主要包括传统荧光型材料、局域电荷转移杂化态(Hybridized local and charge-transfer excited state, HLCT)材料、热激发延迟荧光(Thermally activated delayed fluorescence, TADF)材料以及发光自由基。在电致发光过程中,传统荧光材料只利用单重态激子辐射发光,获得 25% 的内量子效率。HLCT 和 TADF 型材料的出现,突破了 25% 内量子效率的极限。HLCT 型材料的特点为 T_n 与 T_1 能级之间的带隙较大,减缓或抑制了三重态激子的弛豫;而 T_n 与 S_1/S_n 能级非常接近,使得三重态激子可以通过反向系间窜越(Reverse intersystem crossing, RISC)转化为单重态激子,从而实现 100% 的激子利用率。对于 TADF 型材料,通常具有很小的 S_1-T_1 能级差($\Delta E_{ST} < 0.2\text{ eV}$),使三重态激子在热辅助作用下,能够通过 RISC 转化为单重态激子,实现 100% 的激子利用率和内量子效率。不同于以上 3 类材料,发光自由基为双重态发射。在电致发光过程中,电子和空穴的注入发生在自由基的单

电子占据轨道(Singly occupied molecular orbital, SOMO)和最高占据轨道(Highest occupied molecular orbital, HOMO)上,形成了双重激发态,双重态激子 $SOMO \rightarrow HOMO$ 的跃迁以实现 100% 的内量子效率。

2 传统荧光型材料

2.1 离子型荧光材料

菁类材料是典型的离子型分子,通常包含两个氮杂环基团,氮原子间由多个亚甲基链相连接。亚甲基的数量可以调控菁染料的发射波长,使其覆盖可见光到近红外区域。因此,一些菁染料被用于构建近红外电致发光器件。

2000 年,Suzuki^[17]将离子型材料 LDS 821 (1)作为发射体,如图 1 所示,与电子传输材料 PBD 一起掺杂在 PVK 主体中,制备了单层的近红外电致发光器件。并通过增加 PBD 的掺杂浓度,优化了器件的性能,得到了 0.015% 的外量子效率(External quantum efficiency, EQE),最大发射波长为 800 nm。随后,几种结构类似的离子型染料(2~5)(图 1)也被 Suzuki 用于制备近红外电致发光器件,获得的最大发射波长为 990~1100 nm^[18]。由于化合物 3 具有相对较高的光致发光量子产率(Photoluminescence quantum yield, PLQY)和激子俘获效率,其器件获得了最高的 EQE,为 0.036%。

2008 年,Ma 等人^[19]将 ADS830AT(6)(图 1)掺杂在 PVK 主体中,实现了发射波长在 890 nm 处的近红外电致发光,器件的最大 EQE 和辐照度分别为 0.015% 和 58 mW。将具有较好电子传输能力的 CdSe/CdS 半导体量子点引入到发光层时,器件的最大 EQE 和辐照度分别提高至 0.02% 和 96 mW^[20]。2013 年,Stender 等人^[21]报道了一种方酸类离子型分子 7(图 1)作为发射体,以荧光共聚物 SY-PPV 作为主体,通过溶液加工的方法制备了电致发光器件,并证明了近红外电致发光的过程决定于电荷载流子动力学。器件的发射波长范围为 700~850 nm,启亮电压为 2 V,最大 EQE 达 0.65%。

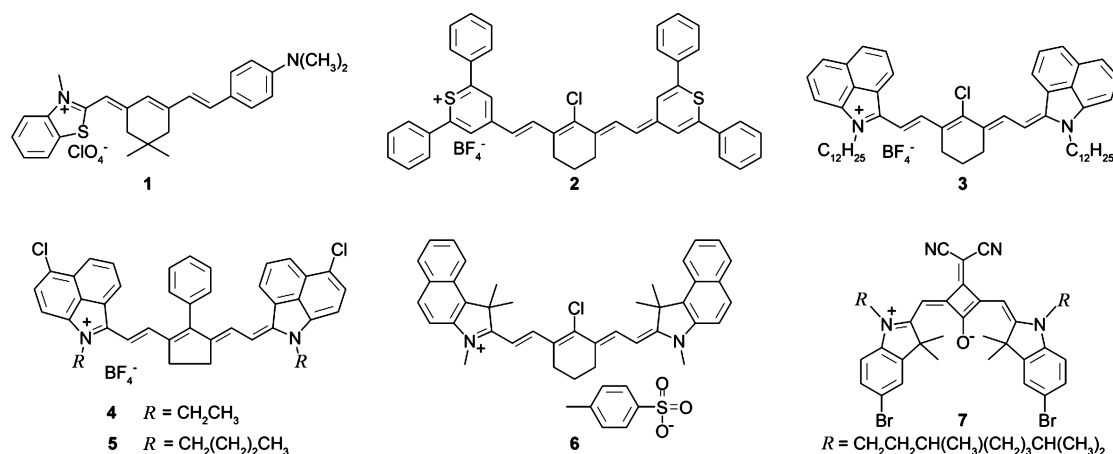


图 1 离子型近红外荧光材料的结构式

Fig.1 Molecular structures of ionic NIR fluorescence materials

2.2 D-A 结构型荧光材料

通过连接强的电子给体 (Donor, D) 和受体 (Acceptor, A), 构建具有大的 π -共轭体系的 D-A 型分子, 是实现近红外发射的有效设计策略。通过改变给受体基团的强度、连接基团和连接方式, 可以实现对 D-A 型分子发射波长的调节。

2008 年, Wang 团队^[22] 采用苯并二(噻二唑)及其硒类似物作为中心受体单元, 三苯胺、苋类衍生物为给体, 苯、噻吩作为 π 桥连基团, 构建了一

系列 D- π -A- π -D 型分子 8~18(图 2), 并用于制备近红外电致发光器件。这些化合物的光致发光范围为 900~1 600 nm, PLQY 为 1%~18.5%。研究表明, 用硒代替硫原子可以减小带隙, 进而获得更长波的发射。以 17 为发射体的器件实现了 1 050 nm 的电致发光峰, 0.05% 的 EQE 以及 60 mW $\text{Sr}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ 的辐射率。以化合物 18 为发射体的器件获得了最大发射波长为 1 115 nm 的电致发光光谱。

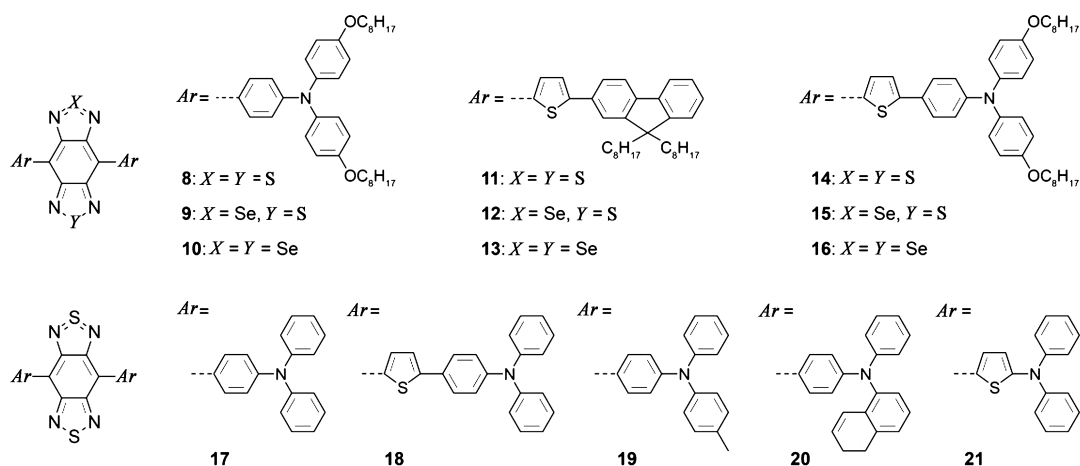


图 2 化合物 8~21 的结构式

Fig.2 Molecular structures of compound 8~21

为了增强 D-A 体系的电荷转移效应并进一步提高电致发光效率, 该团队^[23] 将给体与受体直接相连, 又设计了一系列 D-A-D 型的化合物 19~

21(图 2)。化合物 19~21 的最大电致发光波长分别为 1 080, 1 050, 1 220 nm。在化合物 19 的芳氨基团中引入甲基后, 增大了固态分子间的距

离,减弱了猝灭效应。因此其非掺杂器件获得了最佳的性能,获得了 0.28% 的最大 EQE 和 $200 \text{ mW} \cdot \text{Sr}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ 的辐射率。随后,他们^[24]以噻二唑并喹啉(TQ)及其衍生物为中心受体,三苯胺为给体,报道了一系列的 D-A-D 型分子(22~24)(图 3)。随着受体单元共轭程度的增大,化合物 22~24 的发射峰逐渐发生了红移(784~868 nm)。作为发光客体,这些化合物的前线轨道能级与 Alq_3 主体的能级相匹配,能够保证从主体到客体的能量传递及电荷俘获。通过改变发光客体 22~24 的掺杂浓度,器件获得的最大 EQE 和辐射率分别为 1.12% 和 $2880 \text{ mW} \cdot \text{Sr}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$,电致发光峰的最大波长由 752 nm 红移至 870 nm。

2012 年,Wang 团队^[25]将四苯乙烯类基团作为给体,继而开发了一系列 D-A-D 型分子(25~28)(图 4)。给-受体之间强的电荷转移作用,使化合物 25~28 表现出 600~1100 nm 范围的近红外发射。四苯乙烯类给体的引入使化合物表现

出典型的聚集诱导发射增强效应(Aggregation-induced emission enhancement, AIEE),提高了分子在固态中的 PLQY。因此,以化合物 25~28 为发光体,通过非掺杂的结构制备了一系列器件。其中基于化合物 26 的器件获得了较好的性能,最大 EQE 和辐射率分别为 0.89% 和 $2917 \text{ mW} \cdot \text{Sr}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$,最大发射波长为 760 nm。2018 年,Tang 团队^[26]利用四苯乙烯取代的芳胺基团作为给体,与苯并噻二唑受体结合,合成了一系列具有 AIE 效应的化合物,并通过改变取代基团实现了对发射波长的调节。其中,BT-2ATPE(29)和 BT-2NATPE(30)在固态中具有较强的分子内的电荷转移作用及分子结构刚性,因此,表现出了 674 nm 和 658 nm 的发射,PLQY 分别为 44% 和 30%。基于化合物 29 为发光体的非掺杂器件,实现了最大发射峰为 684 nm 的近红外发射,最大 EQE 和辐射率分别为 1.73% 和 $5772 \text{ mW} \cdot \text{Sr}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

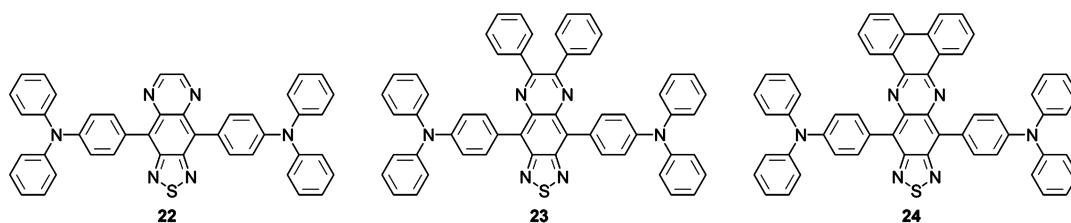


图 3 化合物 22~24 的结构式

Fig.3 Molecular structures of compound 22~24

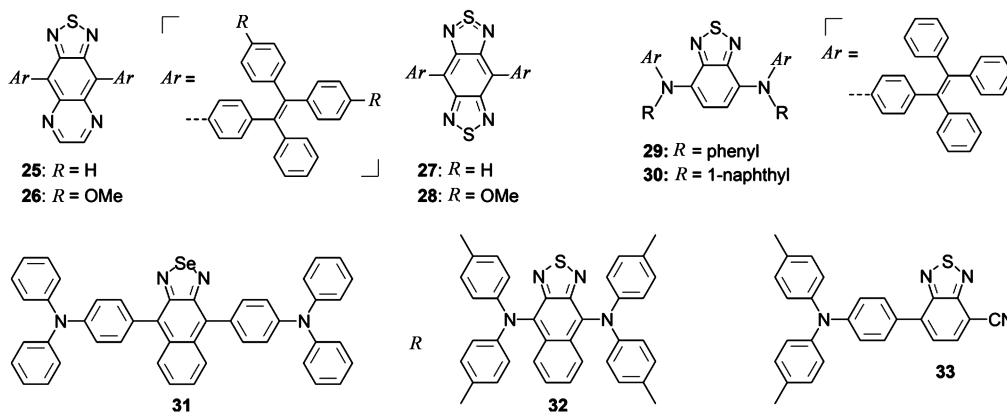


图 4 化合物 25~33 的结构式

Fig.4 Molecular structures of compound 25~33

2017 年, Qiao 团队^[27]以蔡并噻二唑为受体, 三苯胺为给体, 设计制备了 D-A-D 型化合物 TPANSeD(31)(图 4)。该分子的 HOMO/LUMO(HOMO, 最高已占据轨道; LOMO, 最低未占据轨道)具有较大程度的重叠, 并表现出聚集诱导发射(Aggregation induced emission, AIE)特性。因此在甲苯和掺杂膜中, 均实现了较高效的近红外发射, 发射峰位于 743 nm 和 723 nm, 对应的 PLQY 分别为 27% 和 29%。通过以 TADF 型主体, 掺杂化合物 31 作为发光层, 所制备的器件获得了 2.65% 的 EQE, 最大发射波长为 730 nm。随后, Yang 团队^[28]以蔡并噻二唑为受体, 二(4-甲基)苯胺为给体, 合成了具有 AIE 特性的化合物 NZ2mDPA(32)(图 4)。通过采用 CBP 作为主体, Ir(bt)₂(acac)作为敏化剂, 化合物 32 作为发射体, 构建了三元共混的发光体系, 形成了逐级能量传递通道, 提高了单重态和三重态激子的利用率。优化后的溶液加工型器件实现了 0.77% 的 EQE, 发射峰位于 768 nm 处。

2017 年, Liao 团队^[29]以氰基和苯并噻二唑作为串联受体, 以 4,4'-二甲基三苯胺作为给体, 设计合成了 D-A-A 型分子 MeTPA-BT-CN(33)。这种结构设计策略不仅可以使 D/A 保持其固有的给电子/吸电子特性, 还可以保持较高的 PLQY。因此, 其掺杂型器件的 EQE 为 3.8%, 发射峰波长为 692 nm; 非掺杂器件也实现了 3.1% 的 EQE 和 708 nm 的发射峰。

3 HLCT 型材料

对于 D-A 型分子, 若其 S₁ 为 HLCT 态, 则有利于通过 RISC 过程将三重态激子转化为可辐射跃迁的单重态激子, 实现高效的电致发光器件。

2014 年, Ma 等人^[30]以吩噻嗪(PTZ)为给体, 苯并噻二唑为受体, 设计合成了一种蝴蝶状的 D-

A-D 型材料 PTZ-BZP(34)(图 5)。分子中给体-受体之间存在着 145° 的二面角, 使得给体和受体呈现空间分离状态, 化合物 34 在低极性溶剂和薄膜中表现出了明显的 HLCT 特征。HLCT 态有利于辐射跃迁过程, 使得化合物 34 在聚集态时具有很强的近红外发射, 并表现出 AIE 特性。其非掺杂器件获得的最大 EQE 和亮度分别为 1.54% 和 780 cd · m⁻², 最大发射波长为 700 nm。该器件的激子利用率为 48%, 大于传统荧光器件的极限值 25%; 这主要归因于 HLCT 态和热激子过程提供了有效的 RISC, 提高了三重态激子的利用率。

2015 年, Lu 团队^[31]报道了一种以三苯胺为给体, 二苯基反丁烯二腈为受体的 D-A-D 型有机小分子 TPATCN(35)(图 5)。化合物 35 也具有 HLCT 态及热激子特性, 其在薄膜中的 PLQY 为 33%。基于化合物 35 为发光体的非掺杂器件表现出最大波长为 675 nm 的近红外电致发光, 器件的最大 EQE 值为 2.58%。通过促进热激子过程, 该器件的内量子效率也突破了 25%, 达到 39%。

2017 年, Yang 等人^[32]以蔡并噻二唑作为受体, 三苯胺作为给体, 设计合成了一种 D-π-A-π-D 型近红外发射体 NZ2TPA(36)(图 6)。分子 36 表现出明显的 HLCT 特征和 AIE 效应, 在纯薄膜中获得了 60% 的 PLQY。通过条件优化, 基于化合物 36 的非掺杂器件实现了 6 330 cd · m⁻² 的亮度和 3.9% 的 EQE, 最大发射峰位于 696 nm 处。用苯腈基团替换 36 分子中的一个三苯胺给体, 作为辅助受体, Yang 团队^[33]报道了 D-A 型化合物 TPA-NZC(37)(图 6)。实验和理论研究均证实了化合物 37 的热激子和 HLCT 特性。基于该分子的非掺杂器件表现出 702 nm 处的近红外发射, 最大 EQE 为 1.2%; 而掺杂器件表现出 656 nm 处的深红色发射, 最大 EQE 为 3.2%。该团队^[34]采用吩噻嗪(PXZ)作为给体, 通过不同连接方式, 制备了另外两种 D-A 型材

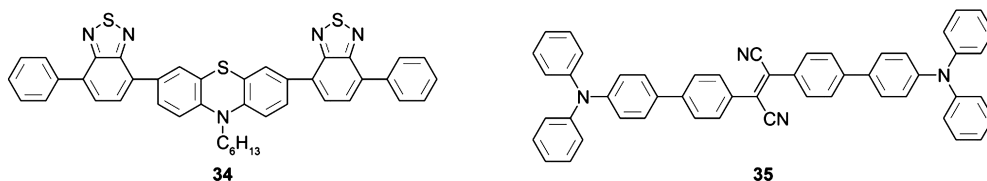


图 5 化合物 34~35 的结构式

Fig.5 Molecular structures of compound 34~35

料 PXZ-3-NZP(38)和 PXZ-10-NZP(39)(图 6)。不同的给受体间连接方式使两化合物表现出不同的激发态特性,化合物 38 表现为 HLCT 激发态,而化合物 39 为混合的 LE 和 CT 态。因此,基于化合物 38 为发光体的器件获得了更优的电致发光性能。其掺杂和非掺杂器件的最大发射峰值为 676 nm 和 738 nm,获得的最大 EQE 为 2.03% 和 0.82%,对应的激子利用率分别为 100% 和 74%。基于以上的分子结构,近期 Ma 等人^[35]将噻啉和苯环作为 π 桥连基团引入到 D-A 结构中,得到了两种 D- π -A- π -D 型材料 2TPA-NZN(40)和 2TPA-BZN(41)(图 6)。两化合物都具有 HLCT 特性,在溶液和掺杂膜中表现出 38~82% 的 PLQY。基于两化合物的掺杂器件获得了 5.06% 和 5.35% 的 EQE,最大发射峰在 666 nm 和 665 nm。吡啉的缺电子性比苯强,使得吡啉并噻二唑(PT)受体的吸电子能力要强于苯并噻二唑受体,因此也被用于构建近红外发光材料。2017 年,

Ma 团队^[36]以 PT 作为受体,苯腈作为取代基,三苯胺为给体,设计合成了分子 p-TPA-PT-CN(42)(图 6)。吡啉分子中的氮原子减小了给-受体间的空间位阻,从而增加了分子的平面性,增强了 CT 和 π - π 态之间的杂化。苯腈的引入可以影响化合物在固态中的构型,使其形成更平面的构型。这些因素使化合物表现出 PLQY 为 0.28 的近红外发射。其非掺杂器件实现了最大波长为 700 nm 的近红外发射,获得的最大 EQE 和亮度分别为 1.47% 和 $640 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 。随后,该团队^[37]基于 PT 受体与二苯胺-噻吩(TPS)给体,报道了一种 D-A-D 型分子 DTPS-PT(43)。噻吩基团较小的位阻效应,使分子构型的平面性增强。因此,43 表现出明显的 HLCT 特征,在低极性溶剂四氯甲烷中具有 79% 的 PLQY。其掺杂和非掺杂型器件均实现了近红外的发射;在掺杂浓度为 40% 时,器件的最大发射峰位于 840 nm,最大辐射强度为 $2\,202 \text{ mW} \cdot \text{Sr}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

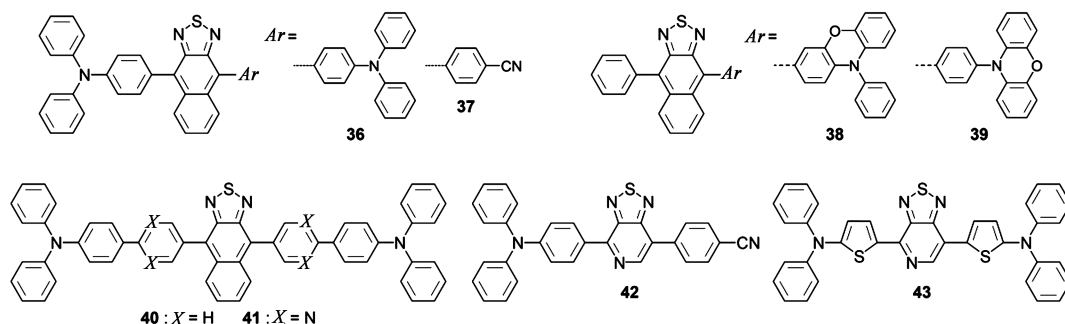


图 6 化合物 36~43 的结构式

Fig.6 Molecular structures of compound 36~43

4 TADF 型材料

2012 年,Adachi 团队^[38]将 TADF 型材料用于制备有机电致发光器件,并实现了 100% 的激子利用率和内量子效率。自此,引起了该类材料的研究热潮。

2015 年,Wang 课题组^[39]报道了第一个近红外 TADF 分子 TPA-DCPP(44)(图 7)。该分子以二苯胺为给体,2,3-二氰基吡啉并菲(DCPP)为受体,通过苯基 π 共轭桥连接形成了 D- π -A- π -D 的结构。化合物 44 的 ΔE_{ST} 为 0.13 eV,表现出典型的 TADF 特性,其薄膜的光致发光光谱中心位

于 708 nm,PLQY 为 14%。以化合物 44 为发射体所构建的掺杂型器件实现了 9.8% 的 EQE,发光峰值波长为 668 nm;非掺杂器件获得了 2.1% 的 EQE,发光峰值波长为 710 nm。其中,非掺杂器件所对应的激子利用率为 75%,远大于传统荧光器件的 25%,这是因为热辅助了三重态激子的俘获。随后,该团队^[40]将受体更换为二苯并[a,c]吩噻-11,12-二氰(DBPzDCN),报道了另一种 D- π -A- π -D 型分子 DPA-Ph-DBPzDCN(45)。与 DCCP 相比,DBPzDCN 受体具有更强的吸电子能力,同时延长了分子的 π 共轭长度。最终制备的掺杂器件实现了 698 nm 处的发光峰,最大 EQE 值为 7.68%。

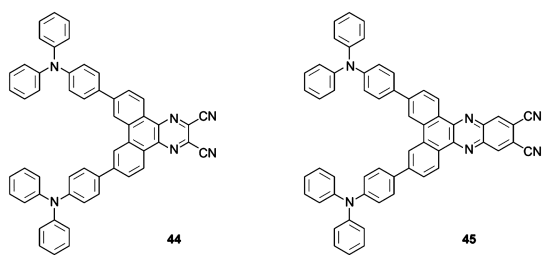


图 7 化合物 44~45 的结构式

Fig.7 Molecular structures of compound 44~45

2017 年, Liao 等人^[41]以茚并吡嗪-8,9-二腈(APDC)为受体,两个二苯胺基团为给体,通过苯基桥连,报道了 D- π -A- π -D 型分子 APDC-DTPA(46)(图 8)。与茚并吡嗪相比,中心为五元环的茚并吡嗪更缺电子,因此 APDC 受体的吸电子能力强于 DCCP 受体。所以,化合物 46 实现了更长波长的发射,其在薄膜态的发射峰红移至 756 nm。该分子的 ΔE_{ST} 为 0.14 eV,具有 TADF 性质。以 46 为发射体的非掺杂器件获得了 2.19% 的 EQE,电

致发光峰的最大发射波长为 777 nm;掺杂器件的最大 EQE 为 10.19%,最大发射波长为 693 nm。

2019 年, Bronstein 课题组^[42]报道了一种新型的 TADF 分子设计策略。他们用氰基受体替代化合物 46 中的一个三苯胺给体,构建了给体-二元受体结构的 TADF 分子 CAT-1(47)(图 8)。氰基基团的引入增强了受体的吸电子能力,并稳定了分子内的电荷转移作用;使得化合物 47 的发射光谱发射了明显的红移,薄膜状态下最大发射波长为 950 nm。其非掺杂型器件实现了最大发射波长为 904 nm 的近红外电致发光。2020 年, Promarak 团队^[43]设计了一种强吸电子的受体 5,6-二氰[2,1,3]苯并噻二唑(CNBz),结合三苯胺给体,报道了一种 D-A-D 型近红外分子 TPACNBz(48)(图 8)。该分子具有很小的 ΔE_{ST} , 为 0.06 eV。以 48 为发射体制备的掺杂器件,实现了发射峰为 712 nm 的近红外发射,最大辐射率和 EQE 分别为 $10\,020\text{ mW} \cdot \text{Sr}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 6.57%。

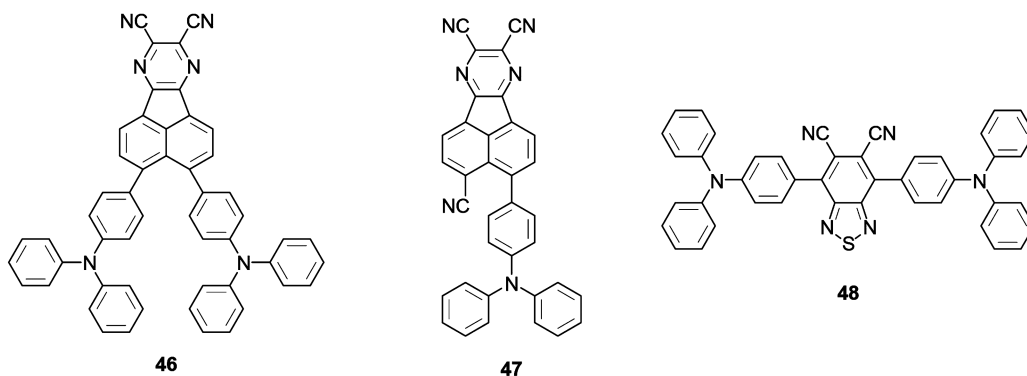


图 8 化合物 46~48 的结构式

Fig.8 Molecular structures of compound 46~48

另外几种具有大共轭结构的氮杂环型受体也被用于构建近红外 TADF 发射体。2019 年, Wang 团队^[44]以刚性结构的菲咯[4,5-abc]吩嗪-11,12-二甲双-腈作为受体,与三苯胺给体结合,合成了 TADF 发射体 TPA-PPDCN(49)(图 9)。受体的平面刚性结构有利于分子的辐射跃迁,两个氰基的引入可以增强氮杂环受体的吸电子能力。以该分子制备的深红色 OLED 和近红外 OLED 分别实现了在 664 nm 和 692 nm 的电致发光峰,最大 EQE 分别为 20.2% 和 16.4%。基于此类受体,该团队^[45]又以 9,9-二苯基-9,10-

二氢吡啶(DPAC)作为给体,设计合成了两对 TADF 异构体 T-DA-1(50)、C-DA-1(51)、T-DA-2(52)和 C-DA-2(53)(图 9)。在 4 个分子中,给体与受体单元呈线性排列时有利于促进辐射跃迁过程。化合物 52 在单晶堆积结构中表现出较强的分子间 π - π 相互作用,有效抑制了非辐射跃迁;因此获得了最高的发光效率。基于 52 发射体的器件在 640 nm 处显示出 26.26% 的最大 EQE。化合物 53 具有最大的 π -共轭程度,其器件实现了最大发射波长为 684 nm 的近红外发射,最大 EQE 为 3.13%。

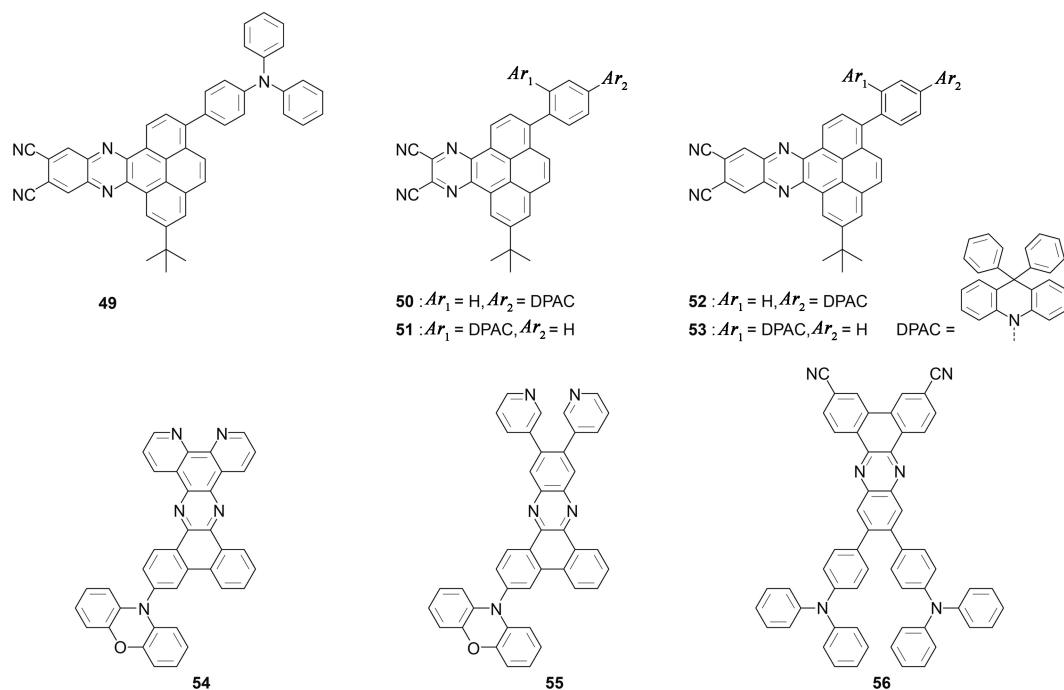


图 9 化合物 49~56 的结构式

Fig.9 Molecular structures of compound 49~56

2019 年,Zhang 团队^[46]以氮杂环受体与吩噻嗪给体,设计合成了两个 TADF 分子 BPPZ-PXZ (54)和 mDPBPZ-PXZ(55),并通过调节分子刚性和分子间堆积的关系,对材料与器件的性能进行了优化。两化合物都表现出很小的 ΔE_{ST} ,为 0.03 eV 和 0.04 eV。BPPZ 受体为刚性的平面大环,可以减弱非辐射跃迁过程,因此化合物 54 得到了 100%的 PLQY。mDPBPZ 受体中包含两个可旋转的吡啶基团,可以抑制分子的堆积与聚集;使得基于化合物 55 发射体的非掺杂器件实现了 5.2%的 EQE,其最大发射波长位于 680 nm 处^[26]。随后,Liao 团队^[47]采用二苯并[a,c]吩噻嗪-3,6-二氰(PZCN)作为受体,报道了具有 TADF 性质的分子 TPA-PZCN(56)(图 9)。PZCN 受体大的平面型结构,增强了化合物 56 的辐射跃迁;受体中的两个氰基可以增强受体的吸电子性,使化合物 56 实现了长波长的发射。由于位阻效应,给体-受体间呈现扭曲的连接方式,可以抑制发射体的浓度猝灭并实现较小的 ΔE_{ST} 。综上,化合物 56 的 ΔE_{ST} 为 0.13 eV,PLQY 达 97%。其非掺杂器件表现出最大发射波长为 680 nm 的近红外发射,获得的最大 EQE 值为 5.3%。

基于分子间电荷转移作用,也可以实现

TADF 特性。2017 年,Wang 团队^[48]基于 6,7-二甲腈-喹啉啉(QCN)受体设计合成了 D-A 型 TADF 分子 TPA-QCN(57)(图 10)。化合物 57 在固态中所表现出的超分子结构及分子间的相互作用,使其具有典型的 TADF 特性。其不同质量分数(1%~100%)的掺杂薄膜表现出不同范围的发射光谱(558~733 nm),对应于 20%~82%的 PLQY。当以不同掺杂浓度的化合物 57 作为发光层时,获得了从深红色(644 nm)到近红外区域(728 nm)的电致发光光谱。其中,30%质量分数掺杂和非掺杂的器件实现了最大波长位于 700 nm 和 728 nm 的近红外发射,对应的最大 EQE 分别为 9.4%和 3.9%。

2019 年,我们课题组^[49]以具有多氰基的线性受体、咪唑衍生物给体、苯乙烯桥连基团,构建了两种 D- π -A 结构的化合物 CzTCF(58)和 tBzTCF(59)。多个氰基在受体上的线性分布,增强了受体的吸电子能力;苯乙烯桥连基团延长了分子的 π 共轭长度,使其发射光谱发射红移。固态分子中强的分子间电荷转移作用使两个化合物都表现出 TADF 与 AIE 特性。以化合物 58 和化合物 59 作为发射体,通过旋涂的方法制备了非掺杂器件,分别获得了 683 nm 和 715 nm 的最大发射峰。

同年, Lee 等人^[50]开发了一类基于单组分电荷转移配合物的近红外 TADF 器件。他们以菲并[9,10-d]咪唑(PI)为给体, 蒽醌(AQ)为受体, 设计合成了具有分子内电荷转移作用的 PIPAQ(60)分子。化合物 60 在单体中表现出黄光 TADF 发射,

而在二聚体中则表现为深红/近红外的 TADF 发射行为。这主要是因为化合物 60 在二聚体中形成了头尾相接的构型及分子间的电荷转移作用。这些特性使得化合物 60 的非掺杂型器件获得了 2.1% 的 EQE, 最大发射波长位于 656 nm。

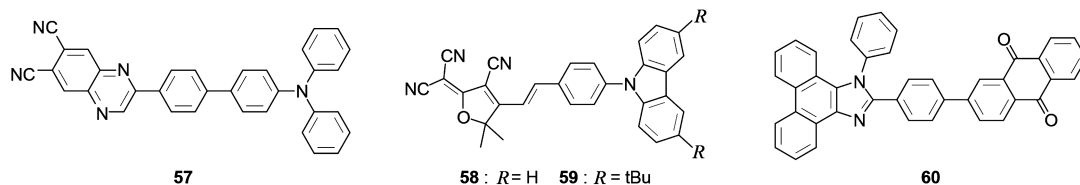


图 10 化合物 57~60 的结构式

Fig.10 Molecular structures of compound 57~60

2019 年, Qiao 团队^[51]利用苾并吡嗪-8,9-二腈(AP)和苾并喹啉-8,9-二腈(AQ)类受体, 合成了两种基于 *J*-聚集实现 TADF 的分子 TPAAP(61)和 TPAAQ(62)(图 11)。两个化合物分别以平面型的强吸电子受体与一个三苯胺给体结合, 构筑了 D-A 结构的单体。通过 *J*-聚集体的形成, 增强分子间电荷转移相互作用, 使化合物表现出近红外区域的 TADF 发射。同时, *J*-聚集抑制了非辐射跃迁, 使两化合物在固态膜中的 PLQY 达到 90% 以上。最终, 以 61 为发光体的掺杂器件获得了 14.1% 的 EQE, 最大发射波长为 700 nm; 非掺杂器件的 EQE 为 5.1%, 发射峰为 765 nm。基于 62 的非掺杂器件也实现了 711 nm 的近红外发射, 最大 EQE 为 3.5%。2020 年, 该团队^[52]将吡嗪引入到 AP 受体中, 进一步增强其吸电子能力, 构建了发射波长红移至近红外 II 区的分子 TPAAZ(63)(图 11)。基于 TPAAZ 为发射体的掺杂器件获得了发射峰为 722 nm 的近红外发射, 最大 EQE 为 1.35%。其非掺杂器件的电致发光峰值波长红移至 1 010 nm, 是目前

发光波长最长的近红外 TADF 器件。

2020 年, Liao 团队^[53]用苾并吡嗪代替苾并吡嗪, 得到了具有更大 π -共轭程度及更强吸电子能力的苾醌[1,2-b]吡嗪-2,3 二甲腈(DCPA)受体, 通过与芳胺类给体连接, 制备了两种 D-A 型近红外分子 DCPA-TPA(64)和 DCPA-BBPA(65)。芳胺给体和 DCPA 受体之间强的分子内电荷转移作用, 使两种分子都表现出较大的偶极矩; 因此, 可以通过提高发射体的掺杂比例来增强其周围环境的极性, 进而实现更长波长的近红外发射。另外, 受体中苾核的引入增加了分子结构的不对称性, 使 64 在晶体中表现出 X-聚集堆积模式。化合物 64 和 65 在纯膜中的 PLQY 分别为 8% 和 3%。基于发射体 64 和 65 的非掺杂器件的最大 EQE 分别为 0.58% 和 0.07%, 最大发射波长分别位于 838 nm 和 916 nm。通过进一步优化结构, 基于 64 的非掺杂器件实现了 20 707 $\text{mW} \cdot \text{Sr}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ 的最大辐射率, 最大发射峰为 826 nm, 对应的最大 EQE 为 0.53%。

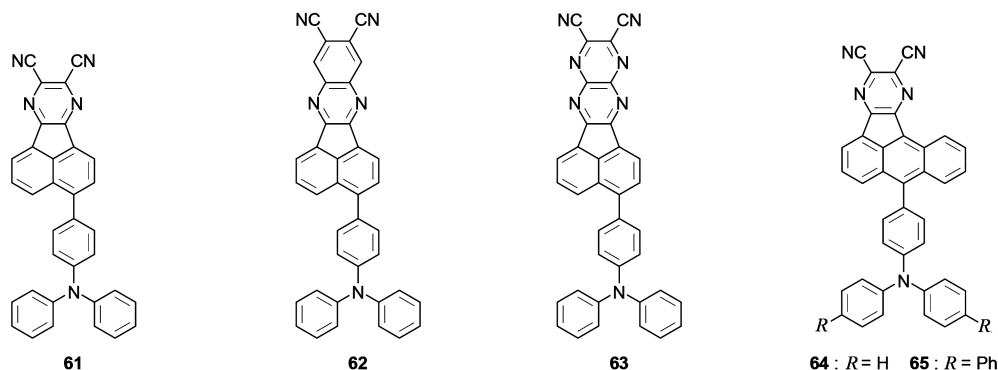


图 11 化合物 61~65 的结构式

Fig.11 Molecular structures of compound 61~65

另外,二氟化硼配合物类受体也被用于构建 TADF 发射体。2017 年,Adachi 团队^[54]报道了一种基于二氟化硼配合物的近红外 TADF 材料(66)(图 12),分子以三苯胺作为给体,乙酰丙酮-二氟化硼基团作为强受体。在二氯甲烷溶液中,化合物 66 的光致发光峰位于 736 nm 处,PLQY 为 0.028。以其为发射体,制备了一系列掺杂型器件。通过调节掺杂浓度实现了从红光到近红外的发射,峰值范围为 635~716 nm,最大 EQE 为 2.1%~0.4%。随后,该团队^[55]基于相同的给受

体基团,又设计合成了一种 D-A-D 结构的 TADF 发光体 67。其掺杂型器件也表现出掺杂浓度依赖的电致发光光谱和 EQE。随着掺杂质量分数从 2% 逐渐增加到 100% 时,电致发光峰从 705 nm 红移至 782 nm。其中,6% 掺杂的器件获得了最高的 EQE 为 9.69%,最大发射波长为 721 nm。在上述研究的基础上,该团队^[56]又开发了一种基于二氟化硼配合物二聚体的 TADF 发射体 68,并获得了最大 EQE 为 5.1% 的近红外 OLED,最大发射波长为 758 nm。

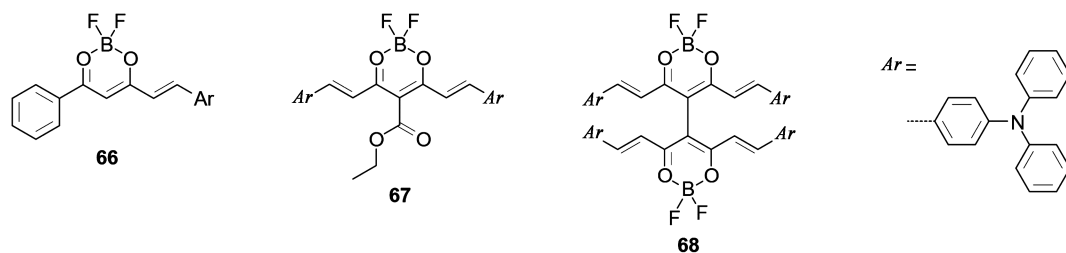


图 12 化合物 66~68 的结构式

Fig.12 Molecular structures of compound 66~68

2017 年,Jiang 团队^[57-58]报道了一系列自主主体型 TADF 分子(69~71)(图 13)。他们将具有主体特性的树枝状咪唑类衍生物,通过烷基链与 TADF 分子相结合,实现了主体-客体一体化的功能。外围基团的修饰增强了 TADF 分子的溶解性和形态稳定性,同时,对中心核有很好的包封作

用,可以有效抑制浓度猝灭。基于此,该系列化合物被用于发光体,通过溶液加工的方法制备了非掺杂器件。其中,化合物 70 的非掺杂器件获得了 0.254% 的 EQE,峰值波长为 715 nm;化合物 71 的非掺杂器件获得了 0.62% 的 EQE,峰值波长为 698 nm。

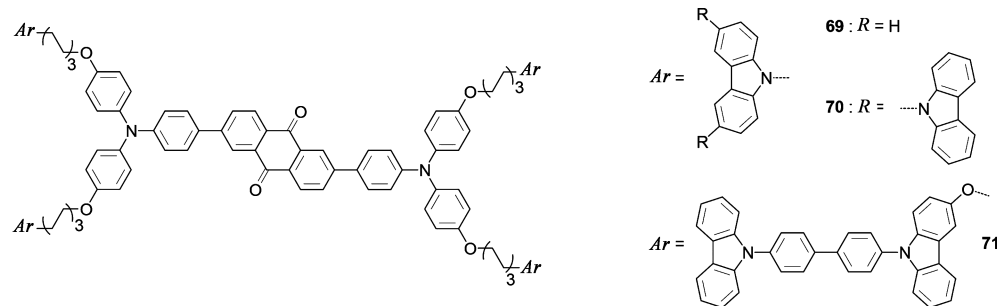


图 13 化合物 69~71 的结构式

Fig.13 Molecular structures of compound 69~71

利用两个分子分别作为给体和受体,以形成激基复合物,是实现近红外 TADF 分子的一种有效策略。Data 等人^[59]以 POZ-DBPHZ(72)(图 14)为受体,m-MTDATA(73)为给体,构筑了近红外 TADF 器件。器件的最大 EQE 为 5%,最大发射波长为 741 nm。Cacialli 和 Mateo-Alonso

等人^[60-61]利用 HATNA* 衍生物(74,75)与 TFB(76)在异质结处形成的激基复合物,实现了峰值波长为 816 nm 和 848 nm 的近红外 OLED。Liao 团队^[62]合成了一个具有较低 LUMO 和较高 HOMO 的受体分子 APDC-tPh(77),用于构建近红外激基复合物。给体分子在传统荧光材料和一

些 TADF 材料中优化筛选。最终,以 TADF 型激基复合物 TXO-TPA(78) : APDC-tPh 作为发射

层时,制备的器件实现了最高的 EQE 为 1.27%,电致发光峰位于 704 nm^[51]。

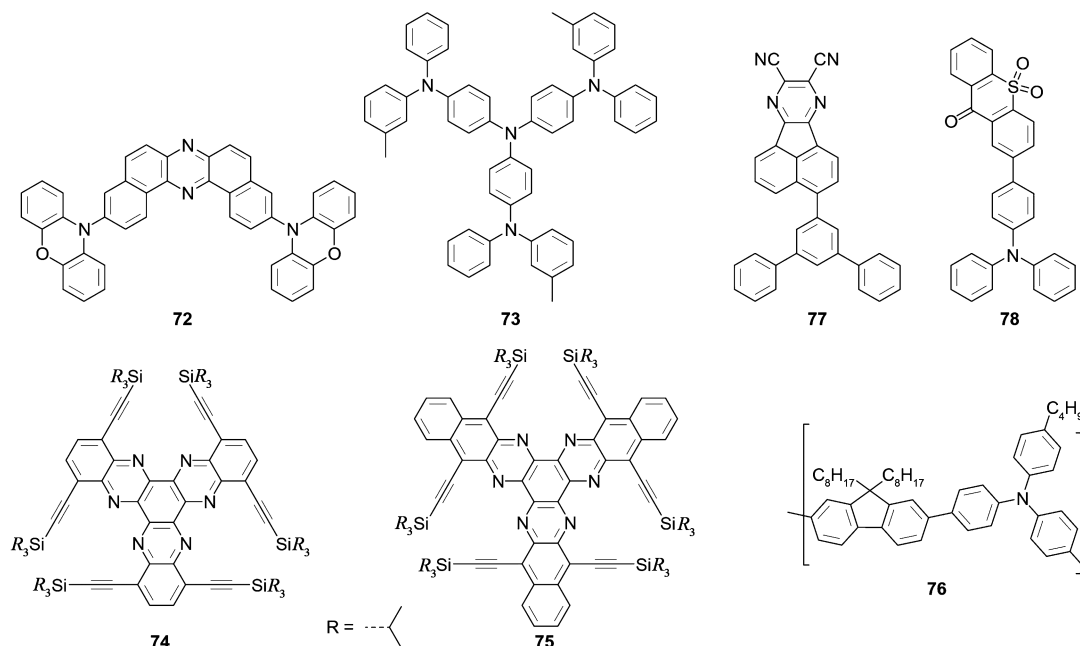


图 14 化合物 72~78 的结构式

Fig.14 Molecular structures of compound 72~78

5 自由基型材料

Li 团队将自由基类发光材料作为发射体,提出了双重态激子发光的电致发光原理;利用自由基发光材料形成双重态激子,解决了跃迁过程中自旋禁阻的问题,实现了 100% 的理论内量子效率。2015 年,他们^[63]报道了一种有机发光自由

基 TTM-1Cz(79)(图 15),以其作为发光体制得了红光器件,并证实了器件的发光来源于双线态激子。基于 79 的器件获得了最大波长为 660 nm 的电致发光光谱,与光致发光光谱相一致,并获得了 2.4% 的 EQE。随后,通过优化器件结构,将化合物 79 掺杂器件的 EQE 提高到 4.3%。同时证实了基于有机发光自由基的 OLED 可以实现 100% 的双线态激子生成比率^[64]。

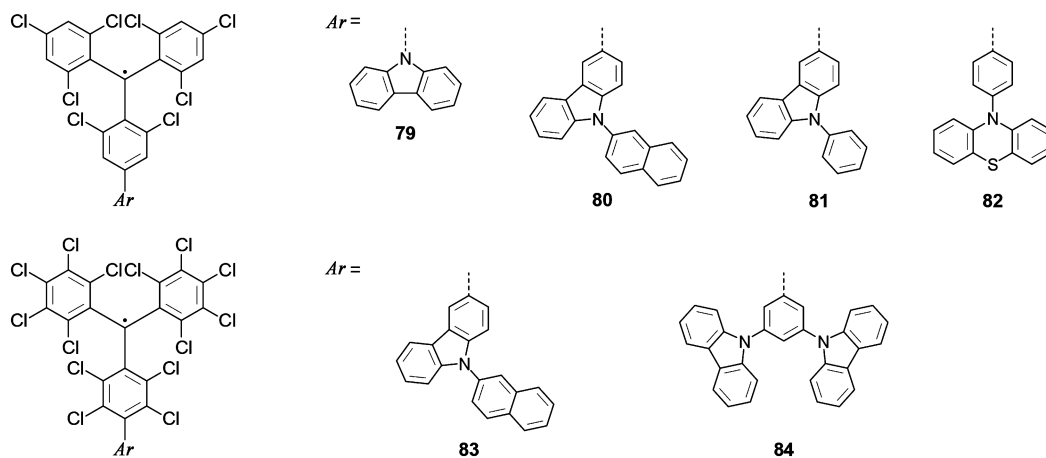


图 15 化合物 79~84 的结构式

Fig.15 Molecular structures of compound 79~84

在前期的研究基础上, Li 团队^[65]于 2018 年, 以 TTM 自由基为核心, 两个唑类衍生物作为给体, 设计合成了两种电荷转移态的自由基 TTM-3NCz(80) 和 TTM-3PCz(81) (图 15)。这种给体-自由基的结构设计提高了发光自由基分子的稳定性和发光效率。自由基 80 和 81 在甲苯溶液中的 PLQY 为 49% 和 46%, 掺杂薄膜的 PLQY 分别达到 90% 和 60%。以自由基 80 和 81 为发光体, 所制备的掺杂器件获得了 27% 和 17% 的最大 EQE, 对应的最大发射波长分别为 710 nm 和 703 nm。其中, 27% 的 EQE 几乎达到 100% 的内量子效率。瞬态光谱和理论计算结果证明了器件的发光来自于自由基发光体双重态激子 SOMO→HOMO 的跃迁。

为了进一步提高发光自由基分子的稳定性, 他们^[66]以 TTM 或 PTM 自由基为受体, 与 PDCz、PPTA、3NCz 等唑类衍生物给体相结合, 得到了一系列 D-A 型发光自由基分子(82~84) (图 15)。这种 D-A 分子结构设计使该类自由基具有反构造原理的电子结构, 从原理上大幅度提高了发光自由基分子的稳定性, 且保持了高的 PLQY (~54%)。相较于 TTM 自由基, 这种反

构造原理的 D-A 自由基稳定性提高了 2~4 个数量级。其中, 以 PTM-3NCz(83) 作为发光体, 通过溶液加工法制备的器件获得了 5.3% 的 EQE, 最大发射波长为 700 nm。

6 工作展望

近红外发光材料与器件因其在通讯、军事、医学等领域的特殊应用, 而备受关注和研究。有机小分子近红外发光材料与器件在优化性能、简化工艺及降低成本等方面具有独特的优势。随着近些年的研究和发展, 有机小分子近红外发光材料已经取得了一些进展, 如通过新型发光机理, 突破了传统荧光材料激子利用率的极限, 使得材料的光致发光和电致发光性能都有了大幅度的提高。然而, 相对于可见光材料与器件, 近红外材料和器件的研究仍不够系统和深入。因此, 仍然有必要继续建立新的设计策略和理论模型, 深入系统的研究材料与性能之间的构效关系, 优化器件结构和工艺, 以构建高效的有机近红外材料和器件, 推动其在各个领域的实际应用。

参 考 文 献:

- [1] QIAN G, WANG Z Y. Near-infrared organic compounds and emerging applications [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2010, 5(5): 1006-1029.
- [2] XIANG H F, CHENG J H, MA X F, *et al.* Near-infrared phosphorescence: materials and applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(14): 6128-6185.
- [3] QI J, QIAO W Q, WANG Z Y. Advances in organic near-infrared materials and emerging applications [J]. *The Chemical Record*, 2016, 16(3): 1531-1548.
- [4] 杨梦园, 杨潇, 封伟, 等. 近红外光响应液晶纳米智能材料[J]. 液晶与显示, 2020, 35(7): 631-644.
YANG M Y, YANG X, FENG W, *et al.* Near-infrared light-responsive intelligent liquid crystal nanocomposites [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2020, 35(7): 631-644. (in Chinese)
- [5] KIDO J, OKAMOTO Y. Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials [J]. *Chemical Reviews*, 2002, 102(6): 2357-2368.
- [6] TAO P, MIAO Y Q, WANG H, *et al.* High-performance organic electroluminescence: design from organic light-emitting materials to devices [J]. *The Chemical Record*, 2019, 19(8): 1531-1561.
- [7] CAO Y, WANG N N, TIAN H, *et al.* Perovskite light-emitting diodes based on spontaneously formed submicrometre-scale structures [J]. *Nature*, 2018, 562(7726): 249-253.
- [8] 刘王宇, 陈斐, 孔淑祺, 等. 全无机钙钛矿量子点的合成、性质及发光二极管应用进展[J]. 发光学报, 2020, 41(2): 117-133.
LIU W Y, CHEN F, KONG S Q, *et al.* Synthesis, properties and application of all-inorganic perovskite quantum dots [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(2): 117-133. (in Chinese)
- [9] TESSLER N, MEDVEDEV V, KAZES M, *et al.* Efficient near-infrared polymer nanocrystal light-emitting diodes

- [J]. *Science*, 2002, 295(5559): 1506-1508.
- [10] GONG X W, YANG Z Y, WALTERS G, *et al.* Highly efficient quantum dot near-infrared light-emitting diodes [J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(4): 253-257.
- [11] 叶芸, 喻金辉, 林淑颜, 等. 量子点背光技术的研究进展[J]. *中国光学*, 2020, 13(1): 14-27.
YE Y, YU J H, LIN S Y, *et al.* Progress of quantum dot backlight technology [J]. *Chinese Optics*, 2020, 13(1): 14-27. (in Chinese)
- [12] WEI Q, FEI N N, ISLAM A, *et al.* Small-molecule emitters with high quantum efficiency: mechanisms, structures, and applications in OLED devices [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(20): 1800512.
- [13] ZHANG Y M, WANG Y F, SONG J, *et al.* Near-infrared emitting materials *via* harvesting triplet excitons: molecular design, properties, and application in organic light emitting diodes [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(18): 1800466.
- [14] KIM J H, YUN J H, LEE J Y. Recent progress of highly efficient red and near-infrared thermally activated delayed fluorescent emitters [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(18): 1800255.
- [15] YANG R Q, TIAN R Y, YAN J A, *et al.* Deep-red electroluminescent polymers: synthesis and characterization of new low-band-gap conjugated copolymers for light-emitting diodes and photovoltaic devices [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(2): 244-253.
- [16] FUJII A, YOSHIDA M, OHMORI Y, *et al.* Two-band electroluminescent emission in organic electroluminescent diode with phthalocyanine film [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1996, 35(1A): L37-L39.
- [17] SUZUKI H. Self-enhancement in the electroluminescence of a near-infrared ionic dye [J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 76(12): 1543-1545.
- [18] SUZUKI H, OGURA K, MATSUMOTO N, *et al.* Polymethine dyes as novel efficient infrared electroluminescence materials [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2006, 444(1): 51-59.
- [19] XUAN Y, QIAN G, WANG Z Y, *et al.* Near-infrared polymer light-emitting diodes based on infrared dye doped poly(*N*-vinylcarbazole) film [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(21): 7891-7893.
- [20] XUAN Y, ZHAO N N, PAN D C, *et al.* Near infrared light-emitting diodes based on composites of near infrared dye, CdSe/CdS quantum dots and polymer [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2007, 22(9): 1021-1024.
- [21] STENDER B, VÖLKER S F, LAMBERT C, *et al.* Optoelectronic processes in squaraine dye-doped OLEDs for emission in the near-infrared [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(21): 2943-2947.
- [22] QIAN G, DAI B, LUO M, *et al.* Band gap tunable, donor-acceptor-donor charge-transfer heteroquinoid-based chromophores: near infrared photoluminescence and electroluminescence [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(19): 6208-6216.
- [23] QIAN G, ZHONG Z, LUO M, *et al.* Simple and efficient near-infrared organic chromophores for light-emitting diodes with single electroluminescent emission above 1 000 nm [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(1): 111-116.
- [24] QIAN G, ZHONG Z, LUO M, *et al.* Synthesis and application of thiadiazoloquinoxaline-containing chromophores as dopants for efficient near-infrared organic light-emitting diodes [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(4): 1589-1595.
- [25] DU X B, QI J, ZHANG Z Q, *et al.* Efficient non-doped near infrared organic light-emitting devices based on fluorophores with aggregation-induced emission enhancement [J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(11): 2178-2185.
- [26] LEE W W H, ZHAO Z, CAI Y J, *et al.* Facile access to deep red/near-infrared emissive AIEgens for efficient non-doped OLEDs [J]. *Chemical Science*, 2018, 9(28): 6118-6125.
- [27] XUE J, LIANG Q X, ZHANG Y G, *et al.* High-efficiency near-infrared fluorescent organic light-emitting diodes with small efficiency roll-off: a combined design from emitters to devices [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(45): 1703283.
- [28] LIU T X, XIE G H, ZHONG C, *et al.* Boosting the efficiency of near-infrared fluorescent OLEDs with an electroluminescent peak of nearly 800 nm by sensitizer-based cascade energy transfer [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(18): 1706088.

- [29] WANG Y K, WU S F, LI S H, *et al.* D-A-A-type emitter featuring benzo[c][1,2,5]thiadiazole and polar C-N Bond as tandem acceptor for high-performance near-infrared organic light-emitting diodes [J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(24): 1700566.
- [30] YAO L, ZHANG S, WANG R, *et al.* Highly efficient near-infrared organic light-emitting diode based on a butterfly-shaped donor-acceptor chromophore with strong solid-state fluorescence and a large proportion of radiative excitons [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(8): 2119-2123.
- [31] HAN X, BAI Q, YAO L, *et al.* Highly efficient solid-state near-infrared emitting material based on triphenylamine and diphenylfumaronitrile with an EQE of 2.58% in nondoped organic light-emitting diode [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(48): 7521-7529.
- [32] LIU T X, ZHU L P, ZHONG C, *et al.* Naphthothiadiazole-based near-infrared emitter with a photoluminescence quantum yield of 60% in neat film and external quantum efficiencies of up to 3.9% in nondoped OLEDs [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(12): 1606384.
- [33] TANG X H, LI X L, LIU H C, *et al.* Efficient near-infrared emission based on donor-acceptor molecular architecture: The role of ancillary acceptor of cyanophenyl [J]. *Dyes and Pigments*, 2018, 149: 430-436.
- [34] WANG C, LI X L, GAO Y, *et al.* Efficient near-infrared (NIR) organic light-emitting diodes based on donor-acceptor architecture: an improved emissive state from mixing to hybridization [J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(20): 1700441.
- [35] LI Y, YAO J W, WANG C, *et al.* Highly efficient deep-red/near-infrared D-A chromophores based on naphthothiadiazole for OLEDs applications [J]. *Dyes and Pigments*, 2020, 173: 107960.
- [36] JIANG J X, LI X L, HANIF M, *et al.* Pyridal[2,1,3]thiadiazole as strong electron-withdrawing and less sterically hindered acceptor for highly efficient donor-acceptor type NIR materials [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(42): 11053-11058.
- [37] JIANG J X, XU Z, ZHOU J D, *et al.* Enhanced π conjugation and donor/acceptor interactions in D-A-D type emitter for highly efficient near-infrared organic light-emitting diodes with an emission peak at 840 nm [J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(17): 6499-6505.
- [38] UOYAMA H, GOUSHI K, SHIZU K, *et al.* Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence [J]. *Nature*, 2012, 492(7428): 234-238.
- [39] WANG S P, YAN X J, CHENG Z, *et al.* Highly efficient near-infrared delayed fluorescence organic light emitting diodes using a phenanthrene-based charge-transfer compound [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(44): 13068-13072.
- [40] WANG S P, MIAO Y, YAN X J, *et al.* A dibenzo[a,c]phenazine-11,12-dicarbonitrile (DBPzDCN) acceptor based thermally activated delayed fluorescent compound for efficient near-infrared electroluminescent devices [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(25): 6698-6704.
- [41] YUAN Y, HU Y, ZHANG Y X, *et al.* Over 10% EQE near-infrared electroluminescence based on a thermally activated delayed fluorescence emitter [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(26): 1700986.
- [42] CONGRAVE D G, DRUMMOND B H, CONAGHAN P J, *et al.* A simple molecular design strategy for delayed fluorescence toward 1000 nm [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(46): 18390-18394.
- [43] KUMSAMPAO J, CHAIWAI C, CHASING P, *et al.* A simple and strong electron-deficient 5,6-dicyano[2,1,3]benzothiadiazole-cored donor-acceptor-donor compound for efficient near infrared thermally activated delayed fluorescence [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2020, 15(19): 3029-3036.
- [44] YANG T, LIANG B Y, CHENG Z, *et al.* Construction of efficient deep-red/near-infrared emitter based on a large π -conjugated acceptor and delayed fluorescence OLEDs with external quantum efficiency of over 20% [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(30): 18585-18592.
- [45] YANG T, CHENG Z, LI Z Q, *et al.* Improving the efficiency of red thermally activated delayed fluorescence organic light-emitting diode by rational isomer engineering [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(34): 2002681.
- [46] CHEN J X, TAO W W, CHEN W C, *et al.* Red/near-infrared thermally activated delayed fluorescence OLEDs

- with near 100 % internal quantum efficiency [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(41): 14660-14665.
- [47] ZHANG Y L, RAN Q, WANG Q, *et al.* High-efficiency red organic light-emitting diodes with external quantum efficiency close to 30% based on a novel thermally activated delayed fluorescence emitter [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(42): 1902368.
- [48] LI C L, DUAN R H, LIANG B Y, *et al.* Deep-red to near-infrared thermally activated delayed fluorescence in organic solid films and electroluminescent devices [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(38): 11525-11529.
- [49] ZHAO B J, XIE G H, WANG H Q, *et al.* Simply structured near-infrared emitters with a multicyano linear acceptor for solution-processed organic light-emitting diodes [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2019, 25(4): 1010-1017.
- [50] CHEN W C, HUANG B, NI S F, *et al.* Deep-red/near-infrared electroluminescence from single-component charge-transfer complex via thermally activated delayed fluorescence channel [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(38): 1903112.
- [51] XUE J, LIANG Q X, WANG R, *et al.* Highly efficient thermally activated delayed fluorescence via J-aggregates with strong intermolecular charge transfer [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(28): 1808242.
- [52] LIANG Q X, XU J Y, XUE J, *et al.* Near-infrared-II thermally activated delayed fluorescence organic light-emitting diodes [J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(63): 8988-8991.
- [53] YU Y J, HU Y, YANG S Y, *et al.* Near-infrared electroluminescence beyond 800 nm with high efficiency and radiance from anthracene cored emitters [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, doi: 10.1002/anie.202006197.
- [54] DALÉO A, SAZZAD M H, KIM D H, *et al.* Boron difluoride hemicurcuminoid as an efficient far red to near-infrared emitter; toward OLEDs and laser dyes [J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(52): 7003-7006.
- [55] KIM D H, D'ALÉO A, CHEN X K, *et al.* High-efficiency electroluminescence and amplified spontaneous emission from a thermally activated delayed fluorescent near-infrared emitter [J]. *Nature Photonics*, 2018, 12(2): 98-104.
- [56] YE H, KIM D H, CHEN X K, *et al.* Near-infrared electroluminescence and low threshold amplified spontaneous emission above 800 nm from a thermally activated delayed fluorescent emitter [J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(19): 6702-6710.
- [57] SUN K Y, CHU D, CUI Y D, *et al.* Near-infrared thermally activated delayed fluorescent dendrimers for the efficient non-doped solution-processed organic light-emitting diodes [J]. *Organic Electronics*, 2017, 48: 389-396.
- [58] SUN K Y, SUN Y B, LIU D, *et al.* CBP derivatives dendronized self-host TADF dendrimer: achieving efficient non-doped near-infrared organic light-emitting diodes [J]. *Dyes and Pigments*, 2017, 147: 436-443.
- [59] PRZEMYSŁAW D, PIOTR P, MASATO O, *et al.* Dibenzo[*a,j*]phenazine-cored donor-acceptor-donor compounds as green-to-red/NIR thermally activated delayed fluorescence organic light emitters [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(19): 5739-5744.
- [60] TREGNAGO G, FLÉCHON C, CHOUDHARY S, *et al.* virtually pure near-infrared electroluminescence from exciplexes at polyfluorene/hexaazatrinaphthylene interfaces [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(14): 143304.
- [61] CORTIZO-LACALLE D, PERTEGÁS A, MARTINEZ-SARTI L, *et al.* Twisted hexaazatrianthrylene: synthesis, optoelectronic properties and near-infrared electroluminescent heterojunctions thereof [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(35): 9170-9174.
- [62] HU Y, YU Y J, YUAN Y, *et al.* Exciplex-based organic light-emitting diodes with near-infrared emission [J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(7): 1901917.
- [63] PENG Q M, OBOLDA A, ZHANG M, *et al.* Organic light-emitting diodes using a neutral π radical as emitter; the emission from a doublet [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(24): 7091-7095.
- [64] OBOLDA A, AI X, ZHANG M, *et al.* Up to 100% formation ratio of doublet exciton in deep-red organic light-

- emitting diodes based on neutral π -radical [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(51): 35472-35478.
- [65] AI X, EVANS E W, DONG S Z, *et al.* Efficient radical-based light-emitting diodes with doublet emission [J]. *Nature*, 2018, 563(7732): 536-540.
- [66] GUO H Q, PENG Q M, CHEN X K, *et al.* High stability and luminescence efficiency in donor-acceptor neutral radicals not following the Aufbau principle [J]. *Nature Materials*, 2019, 18(9): 977-984.

作者简介:



常 鹏(1996—),男,山西忻州人,硕士研究生,2018 年于黑龙江大学获得学士学位,主要研究方向为芳香膦氧类近红外电致发光材料。E-mail: 1270628585@qq.com



许 辉(1978—),男,湖北宜昌人,博士,教授,2006 年于复旦大学获得博士学位,主要从事磷基光电功能材料与器件方面的研究。E-mail: hxu@hlju.edu.cn



韩春苗(1987—),女,黑龙江尚志人,博士,教授,2016 年于复旦大学获得博士学位,主要从事红光至近红外光电功能材料方面的研究。E-mail: hanchunmiao@hlju.edu.cn