

文章编号: 1000-7032(2023)01-0012-14

过渡金属配合物 TADF 发光材料研究进展

张靖羚, 李 凯*, 杨楚罗*

(深圳大学 材料科学与工程学院, 深圳市新型信息显示与存储材料重点实验室, 广东 深圳 518055)

摘要: 高效率利用三重态激子发光是制备高性能有机发光二极管(OLED)的关键。除磷光过渡金属配合物外,具有热活化延迟荧光(TADF)特性的过渡金属配合物能够将三重态激子上转换为单重态激子,进而通过单重态激子辐射发光,为开发金属配合物发光材料提供了新的途径。然而,过去十年来 OLED 发光材料的研究主要聚焦在纯有机 TADF 体系上,过渡金属配合物 TADF 材料的研究投入相对偏少。但是,已有研究表明金属配合物能够利用金属的重原子效应促进反向系间窜越(RISC)过程,提升 TADF 发光效率并缩短 TADF 寿命,有利于制备高效率、低滚降的 OLED。本文根据金属中心不同的 d 电子构型分类筛选了 TADF 金属配合物研究领域代表性的材料体系,对其激发态属性、光物理和器件性能进行了概括和讨论。通过对不同类型的 TADF 金属配合物发光性能的归纳和比较,揭示了金属中心和配体结构对配合物发光性质的影响规律,对进一步开发高性能的金属配合物 TADF 材料,尤其是基于廉价金属元素的 TADF 配合物具有重要的指导意义。

关键词: 热活化延迟荧光金属配合物; 有机发光二极管; 发光材料; 廉价金属
中图分类号: O482.31 **文献标识码:** A **DOI:** 10.37188/CJL.20220308

Advances in Thermally Activated Delayed Fluorescence of Transition Metal Complexes

ZHANG Jingling, LI Kai*, YANG Chuluo*

(Shenzhen Key Laboratory of New Information Display and Storage Materials, College of Materials Science and Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518055, China)

* Corresponding Authors, E-mail: kaili@szu.edu.cn; clyang@szu.edu.cn

Abstract: Efficient harvesting of triplet excitons is crucial to the development of high-performance organic light-emitting diodes(OLEDs). Other than phosphorescence, the thermally activated delayed fluorescence(TADF) mechanism enables the upconversion of triplet excitons to singlet ones *via* reverse intersystem crossing(RISC), followed by fluorescent radiation from the spin-allowed singlet excited states, providing another pathway to transition metal complexes for utilizing triplet excitons. However, the past decade has witnessed a blooming research interest in the purely organic TADF materials while the TADF metal complexes has only received much less attentions. Whereas, it has been shown that the presence of metal atom can boost the RISC rate through its heavy atom effect, leading to improved TADF emissions with high efficiencies and short lifetimes. Therefore, TADF metal complexes hold advantageous for the fabrication of high-performance OLEDs in terms of high-efficiency and small efficiency roll-off. This article summarizes the advances in TADF metal complexes by focusing on the excited state nature related to different electronic configurations, the photophysical and electroluminescence performance of representative TADF metal complexes. The structure-property relationship has been discussed which is conceived to provide useful guidelines for further design of TADF metal complexes, particularly those based on inexpensive metal elements.

Key words: thermally activated delayed fluorescence of metal complexes; organic light-emitting diodes; luminescent materials; non-precious metal

收稿日期: 2022-08-26; 修订日期: 2022-09-19

基金项目: 国家自然科学基金(21801170); 广东省基础与应用基础研究委员会面上项目(2021A1515010175)

Supported by National Natural Science Foundation of China(21801170); Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation(2021A1515010175)

1 引 言

自二十世纪八十年代末邓青云博士在以 8-羟基喹啉铝 (Alq_3) 薄膜为发光层的三明治构型器件中观测到有机电致发光以来^[1], 有机发光二极管 (Organic light-emitting diode, OLED) 的研究受到了广泛的关注。与液晶显示 (Liquid crystal display, LCD) 技术相比, OLED 显示具有诸多优势, 例如结构简单、色纯度高、能耗低以及响应速度快等。而可弯折等柔性特点则能够拓宽 OLED 在汽车智能座舱、医疗影像、照明等领域的应用, 并且有望使 OLED 显示在增强现实 (AR) 和虚拟现实 (VR) 应用方面大放异彩。因此, 开发高效、色纯度更好、成本更低的 OLED 材料成为近三十多年来材料科学领域的研究焦点之一。

在电场的作用下, 电子与空穴复合产生 25% 的单重态激子和 75% 的三重态激子。传统的有机荧光 OLED 仅能利用单重态激子发光, 最高实现 25% 的内量子效率 (IQE) 和 5% 左右的外量子效率 (EQE)^[2]。1998 年, Baldo 等利用铂 (Pt) 的重原子效应诱导产生强自旋轨道耦合 (SOC) 效应, 促进单重态激子通过系间窜越 (ISC) 生成三重态激子, 首次实现了磷光电致发光, 器件的内量子效率 (IQE) 达到了 100%^[3]。与此同时, Ma 等采用铱 (II) 配合物 $\text{Os}(\text{CN})_2(\text{PPh}_3)X$ 也获得了三重态发光的 OLED^[4], 自此开启了基于过渡金属配合物的第二代磷光 OLED 的研究。需要指出的是, 第三过渡系金属 (如铱、铂) 由于显著的 SOC 常数, 在磷光 OLED 材料研究领域获得了巨大的关注。尤其是, 目前已商业化的红光和绿光 OLED 材料均采用铱 (Ir) 配合物。然而, 贵金属材料的稀缺性一直以来被认为是限制磷光 OLED 广泛应用的一个瓶颈。因此, 开发新型发光材料具有重要的意义。由日本科学家 Adachi 教授引领的纯有机热活化延迟荧光 (Thermally activated delayed fluorescence, TADF) 材料的研究在过去 10 年里受到了该领域科学家的极大关注^[5]。其机理是, 三重态激子通过反向系间窜越

(RISC) 过程上转换为单重态激子, 随后经单重态发射延迟荧光, 从而可以实现理论上 100% 的 IQE。目前, 基于纯有机 TADF 发光分子的 OLED 外量子效率已经和高效率磷光铱 (III) 和铂 (II) 配合物分子相当。然而, 由于不存在重原子且 RISC 是自旋禁阻的过程, 纯有机 TADF 分子的 RISC 速率通常较慢, 其延迟荧光寿命相对较长, 导致严重的效率滚降, 且不利于器件的运行稳定性^[6]。

关于配合物 TADF 现象的报道可以追溯到 40 年前^[7-8]。McMillin 研究组发现当温度从室温降至 4 K 时, 铜 (I) 配合物的发光颜色从绿色红移至黄色, 发光寿命从 30 μs 延长至 250 μs , 具有典型的 E 型延迟荧光特征 (即 TADF)。2010 年, Deaton 等^[9]报道了具有高效率 TADF 特性的双核铜 (I) 配合物, 并基于该配合物制造了绿光 OLED 器件, EQE 高达 16.1%, 领先于当时已报道的铜配合物 OLEDs。与此同时, Yersin 等开始了铸币金属配合物 TADF 的深入研究^[10-12]。特别需要指出的是, 与纯有机 TADF 材料相比, 通过合适的分子设计能够利用金属的重原子效应促进快速的 RISC 过程, 从而缩短配合物分子的延迟荧光寿命^[13-14]。

近年来, 对金属配合物 TADF 发光材料的研究主要集中于 d^{10} 铸币金属以及少量 d^8 、 d^0 金属配合物^[15-19]。与磷光铱、铂配合物相比, 金属配合物 TADF 材料所采用的金属元素在地壳中丰度更高, 具有成本优势。通过合理的配体选择与分子结构设计调控配合物的激发态性质, 得到高效率、短激发态寿命、色纯度高、光色可调的金属配合物 TADF 材料, 对拓展其在 OLED 及其他智能光电功能材料等领域的应用具有重要意义。

本文选择近年来报道的代表性的 d^{10} 、 d^8 和 d^0 电子构型的 TADF 过渡金属配合物^[9-10, 20-43], 对其激发态属性与光物理性质进行总结与讨论 (具体数据见表 1), 尝试揭示不同配合物的金属中心和配体结构与光物理性质之间的关系, 希望为设计具有高效 TADF 性质的过渡金属配合物提供有指导意义的研究思路。

表 1 文献中相关配合物的光物理数据以及 OLED 数据

Tab. 1 Physical data and OLED data of the complexes reviewed in this paper

Complex	In solution/RT			In film/RT			$T_d/^\circ\text{C}$	OLED performance			Ref.
	Solvent	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\Phi/\%$	Host	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\Phi/\%$		$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	EQE _{max} /%	CIE	
Cu-1	2-MeTHF	—	58	—	—	—	—	—	16.10	—	[9]
Cu-2	CH_2Cl_2	498	8	PMMA	466	41	—	—	—	—	[10]

表 1(续)

Complex	In solution/RT			In film/RT			$T_d/^\circ\text{C}$	OLED performance			Ref.
	Solvent	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\Phi/\%$	Host	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\Phi/\%$		$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\text{EQE}_{\text{max}}/\%$	CIE	
Cu-3	CH ₂ Cl ₂	602	4.9	PMMA	570	22	—	574	15.64	(0.48, 0.51)	[20]
Ag-1	2-MeTHF	568	6	PS	512	79	—	—	—	—	[21]
Au-1	MCB	550	—	—	—	—	334	500	26.30	—	[22]
Cu-4	2-MeTHF	492	100	PS	474	100	—	460	9.00	—	[23]
Cu-5	2-MeTHF	542	55	PS	506	90	—	543	19.40	—	[24]
Ag-2	2-MeTHF	512	95	PS	472	100	—	—	—	—	[25]
Au-2	Toluene	505	89.6	PS	464	65.5	322	500	5.80	(0.15, 0.24)	[26]
Cu-6	Toluene	638	12	CBP	599	65	—	628	21.10	(0.58, 0.42)	[27]
Au-3	2-MeTHF	650	—	mCP	562	75	249	—	—	—	[28]
Au-4	2-MeTHF	650	—	mCP	565	94	332	579	12.75	(0.48, 0.50)	[29]
Cu-7-1	Toluene	624	29	mCP	567	88	325	582	18.70	(0.51, 0.48)	[30]
Cu-7-2	Toluene	555	58	mCP	508	89	346	521	20.60	(0.27, 0.57)	[30]
Cu-7-3	Toluene	660	14	mCP	581	66	377	619	14.40	(0.58, 0.42)	[30]
Cu-7-4	Toluene	635	15	mCP	568	76	350	—	—	—	[30]
Cu-7-5	Toluene	502	74	mCP	470	52	312	474	23.60	(0.14, 0.22)	[30]
Au-5-1	2-MeTHF	587	—	DPEPO	525	66	395	531	23.90	(0.37, 0.57)	[31]
Au-5-2	2-MeTHF	612	—	DPEPO	529	66	311	—	—	—	[31]
Cu-8	CH ₂ Cl ₂	518	19	mCP	492	74.6	347	501	7.42	(0.21, 0.43)	[32]
Ag-3	CH ₂ Cl ₂	500	59.6	PMMA	471	99.1	328	—	—	—	[33]
Ag-4	CH ₂ Cl ₂	533	—	mCP	—	62	332	560	8.76	(0.45, 0.62)	[34]
Pd-1	CH ₂ Cl ₂	534	—	PMMA	—	72	—	—	20.00	(0.30, 0.61)	[35]
Pd-2	CH ₂ Cl ₂	472	70	—	—	—	—	476	25.10	(0.14, 0.25)	[36]
Pt-1	MCH	654	—	TPP	—	31	—	607	7.40	(0.62, 0.37)	[37]
Au-6	Toluene	524	79	PMMA	517	84	228	500	23.80	(0.27, 0.51)	[38]
Au-7	Toluene	594	25	TCTA/TPBi	568	80	347	—	23.40	(0.40, 0.55)	[39]
Au-8	Toluene	612	49	TCTA	568	89	—	—	25.03	(0.43, 0.54)	[40]
Au-9	Toluene	599	7	mCP	535	79	399	544	15.00	(0.40, 0.55)	[41]
W-1	Toluene	554	14.7	mCP	554	84	—	580	15.60	—	[42]
Zr-1	THF	581	45	—	—	—	—	—	—	—	[43]

2 过渡金属配合物 TADF 发光材料

2.1 过渡金属配合物激发态属性分类

根据金属中心和配体的电子结构不同,过渡金属配合物具有丰富多样的激发态属性,所涉及的前线轨道主要有金属的 d 轨道、配体的 π (或者主要为 p 轨道) 和 π^* 轨道(图 1)。根据激发过程中电子跃迁所涉及的轨道类型^[17],金属配合物激发态属性主要有金属-配体的电荷转移(Metal-to-ligand charge transfer, MLCT)、配体-配体的电荷转移(Ligand-to-ligand charge transfer, LLCT)、配体内电荷转移(Intraligand charge transfer, ILCT)和配体-金属电荷转移(Ligand-to-metal charge transfer,

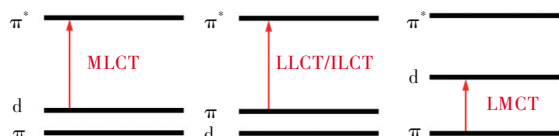


图 1 过渡金属配合物的不同激发态类型与跃迁轨道
Fig.1 Various types of excited states for transition metal complexes and the involved frontier molecular orbitals

LMCT)。当电子给体主要分布在金属上,电子受体主要分布在配体上,则表现为 MLCT;LLCT 表示给体和受体主要分布在与金属配位的不同配体上;ILCT 则表示给体和受体分布在与金属配位的同一配体的不同片段上;LMCT 表示给体主要分布在配体上,受体主要分布在金属上。需要指出

的是,配合物的磷光和 TADF 发射是相互竞争的过程,因此激发态前线轨道的金属成分对于激发态失活途径具有重要影响。过多的金属 d 轨道成分(如 MLCT 激发态)有利于促进其 T_1 态辐射跃迁过程,从而实现磷光为主的发射。因此目前报道的 TADF 金属配合物以 LLCT 和 ILCT 激发态为主。

2.2 d^{10} 金属配合物

铜(I)配合物多采用四面体配位构型,激发态常表现为 LLCT/MLCT 混合属性,其中, HOMO 主要由配体的 π 轨道和铜原子的 d 轨道构成,而 LUMO 常位于配体的 π^* 轨道上(如经典的铜(I)配合物 $[\text{Cu}(\text{P}^*\text{P})(\text{N}^*\text{N})]^+$ 离子型配合物)^[44]。2010 年, Deaton 等合成了一种通过 $\text{P}^*\text{N}^*\text{P}$ 型配体桥联的双核铜(I)分子(Cu-1, 图 2)^[9]。作者发现尽管室温下分子的发光寿命比传统的荧光寿命(通常为纳秒级别)长,与磷光寿命相当,但过大的摩尔吸光度与较小的斯托克斯位移都表明发射光谱更符合单重态激发态特性。通过进一步对比不同温度下的发光寿命和辐射跃迁速率,作者证实了该双核

铜配合物在室温下为 E-型延迟荧光发射,即 TADF(图 2)。作者采用该配合物制备的 OLED 展示出了高达 16% 的最大 EQE,并且效率率降小,是铜配合物 OLED 研究领域的一个重要突破。与此同时, Yersin 研究组通过分子设计构建 LLCT 激发态,也开发了一类电中性的 TADF 铜(I)配合物(如 Cu-2, 图 3)^[10]。上述工作的一个重要意义是明确地揭示了激发态的电荷转移特性使铜(I)配合物激发态单重态-三重态能级差(ΔE_{ST})减小,有利于促进 RISC 过程,实现高效率的 TADF 发射。这为解决磷光铜配合物长期以来所面临的辐射跃迁速率慢和发射寿命长的难题提供了一个极其可行的思路。领域内研究人员后续开发了一系列高效的 TADF 铜(I)和银(I)配合物(如 Cu-3 和 Ag-1, 图 3)^[20-21]。需要指出的是,传统四面体构型的铜(I)配合物常伴随激发态的 Jahn-Teller 结构扭转形变,可能会影响配合物的发光效率。因此,配体中通常需要引入大位阻基团来抑制分子的激发态畸变。

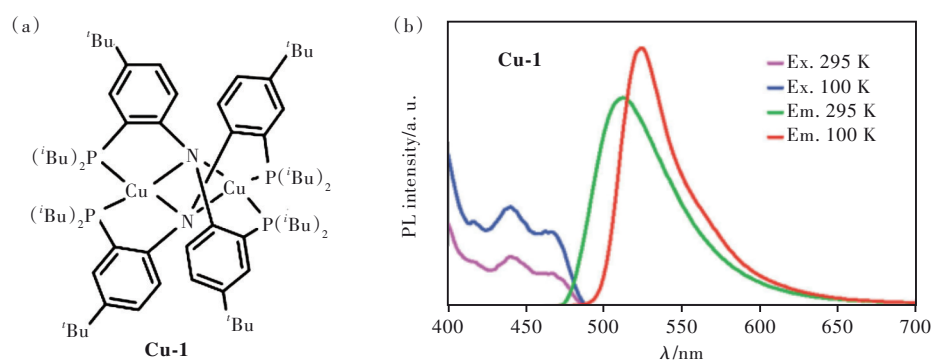


图 2 (a) Cu-1 分子结构式; (b) 295 K 与 100 K 温度下 1% Cu-1/4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺](TAPC)真空蒸镀薄膜的激发与发射光谱^[9]。

Fig.2 (a) Chemical structure of Cu-1. (b) Excitation and emission spectra of the vapor-deposited 1% Cu-1/1,1-bis(4-bis(4-methylphenyl)aminophenyl)cyclohexane (TAPC) film at 295 K and 100 K^[9].

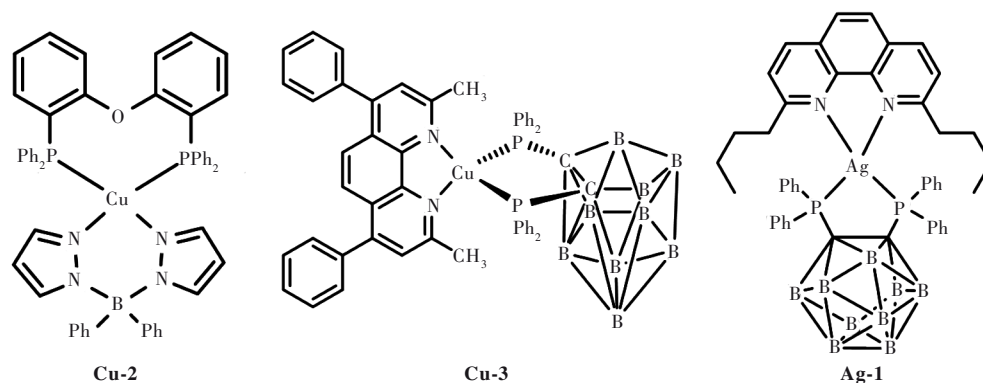


图 3 Cu-2、Cu-3、和 Ag-1 分子结构式。

Fig.3 Chemical structures of Cu-2, Cu-3 and Ag-1.

2017年,Di等^[22]报道了一类基于直线型二配位结构的卡宾-金属-酰胺(CMA)类金(I)配合物(Au-1,图4),延迟荧光寿命短至0.35 μs 。其中,具有强给电子特性的咪唑作为电子给体,具有 π -吸电子特性的环(烷基)(氨基)卡宾(CAAC)作为电子受体,使得配合物激发态具有显著的LLCT

属性,是获得高效率TADF的关键(图4)。与此同时,作者提出配合物的给、受体在基态下几乎处于共平面的构型,有利于保持配体-配体间的电荷转移跃迁的振子强度,确保配合物分子 S_1 态具有大的辐射跃迁速率。作者采用该类型配合物获得了最大EQE超过25%的OLED。

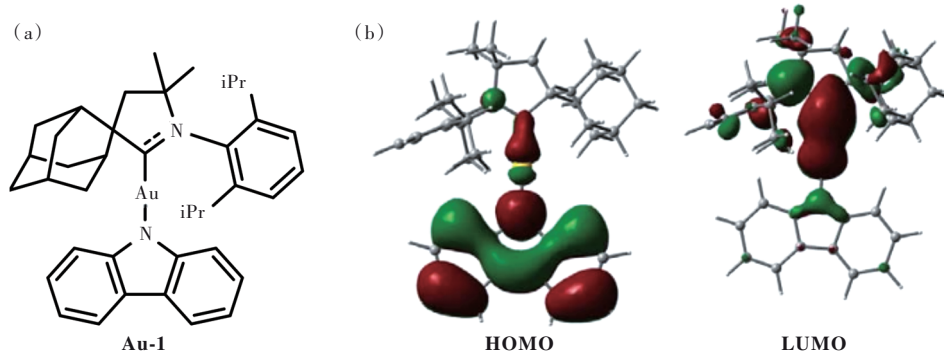


图4 (a)Au-1分子结构式;(b)Au-1配合物分子的HOMO、LUMO分布^[22]。

Fig.4 (a)Chemical structure of Au-1. (b)Calculated HOMO and LUMO for Au-1^[22].

2019年,Hamze等基于上述设计思路开发了一类高效率的TADF铜(I)配合物(如Cu-4,图5),其PLQY接近100%,但在蓝光OLED中仅获得了约9%的EQE^[23]。同年,该团队报道的卡宾-铜-咪唑绿光配合物(Cu-5,图5)在薄膜中的PLQY和发光寿命分别为90%和1 μs ,在OLED器件中展示出近20%的最大EQE^[24]。该分子设计策略同样适用于银(I)配合物^[25,45]。尤其是,Hamze等发现银(I)配合物(Ag-2,图5)与金(I)和铜(I)配合物相比具有更短的TADF发射寿命,通过结构分析和理论研究揭示了其快速的RISC源自于HOMO和LUMO更远的空间分离^[25]。除咪唑外,Romanov^[26]和Ying^[27]等采用其他酰胺类配体也开发了发光性质优异的CMA型配合物(如Au-2和Cu-6,图5)。关于该类型配合物的一系列研究表明保持HOMO和LUMO空间分离的同时,调控激发态前线轨道中金属成分的合理占比对于实现高效率TADF是分子设计的关键。采用具有电子给体和受体特性的配体分别与金属配位构建金属微扰的LLCT激发态,是设计TADF金属配合物的一个有效的思路。特别需要指出的是,过多的金属轨道占比会增强SOC效应,且MLCT激发态因为HOMO和LUMO的空间分离程度小,而不利于TADF发射。

近期,Yang等采用吡嗪稠环的卡宾配体开发了一系列高效率的TADF金(I)配合物(如Au-3、Au-4,图6)^[28-29]。尤其需要指出的,通过在咪唑配体上引入位阻基团,作者从实验上明确地证实了该类型配合物具有扭曲的基态构型,且同样能够

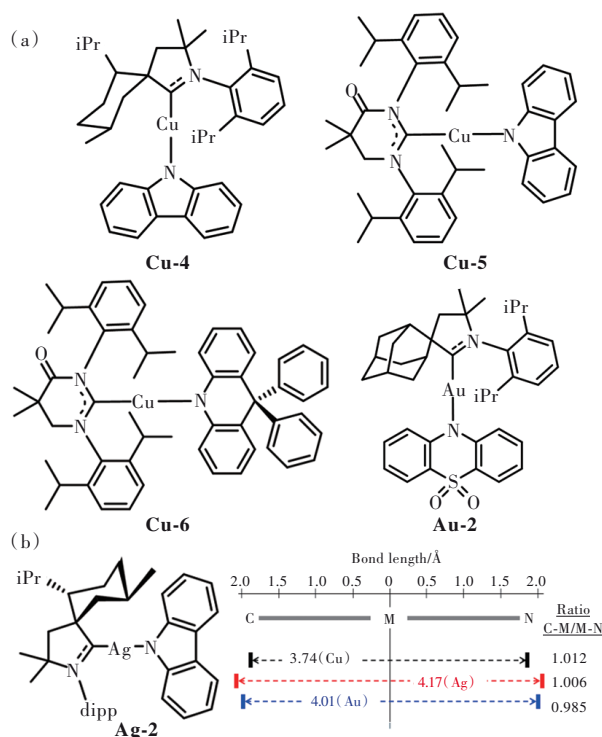


图5 (a)Cu-4、Cu-5、Cu-6、Au-2分子结构式;(b)Ag-2分子结构式(左)及其配位键长参数(右)^[25]。

Fig.5 (a)Chemical structures of Cu-4, Cu-5, Cu-6 and Au-2. (b)Chemical structure of Ag-2(left) and the coordination bond lengths of Ag-2(right)^[25].

获得优异的TADF性能。空间位阻的存在能够进一步减小 ΔE_{ST} ,促进RISC,以此来平衡 $S_1 \rightarrow S_0$ 跃迁振子强度,并同时抑制非辐射跃迁。这一研究结果为解决CMA类型配合物的TADF激发态机理争

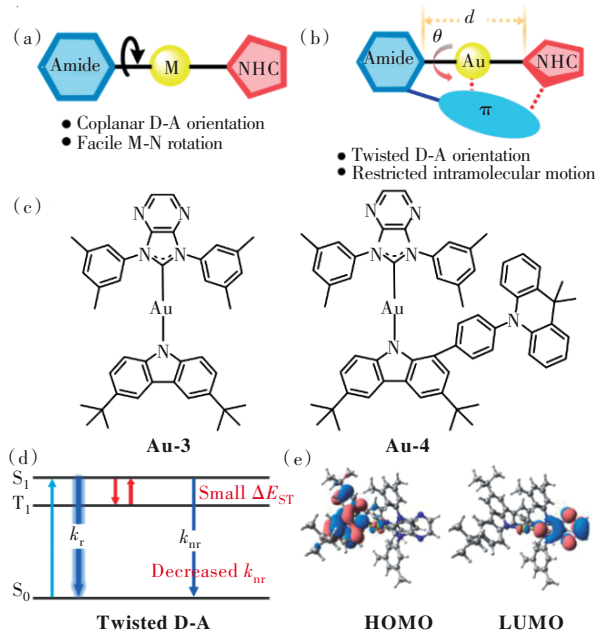


图 6 (a) CMA 型配合物结构示意图; (b) 扭曲型 CMAs 结构示意图; (c) Au-3、Au-4 分子结构式; (d) Au-4 配合物 TADF 机制示意图; (e) 密度泛函理论计算 Au-4 配合物 HOMO、LUMO 分布^[29]。

Fig.6 (a) Sketches of reported carbene-metal-amide (CMA) complexes. (b) Design concept of twisted CMAs. (c) Chemical structures of Au-3 and Au-4. (d) Schematic three-state TADF mechanisms of Au-4. (e) Calculated HOMO and LUMO for Au-4 based on DFT^[29].

议提供了充分的实验依据,并在理论计算上得到了有力的支持。Tang 等采用同类型的卡宾配体开发了一系列稳定性显著提升的 TADF 铜(I)配合物分子(Cu-7, 图 7)^[30],所制备的 OLED 的最大 EQE 超过 20%,初始亮度 $1000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 下的运行寿命(LT₉₀)超过 1300 h,是该领域的一个重大突破。通过理论计算,作者指出卡宾配体的缺电子特性能够与金属中心形成反馈 π 键,有助于增强配位作用,提升配合物的稳定性。同时,卡宾配体的大位阻对于金属中心起到屏蔽作用,也有利于分子稳定性。需要指出的是,文献中虽然关于铜(I)配合物 OLED 的研究已有大量报道,但是有关其器件运行稳定性的数据罕有提及,是开发廉价金属配合物发光材料的一个严峻的挑战。该工作有力地证明了铜(I)配合物同样可以获得优异的器件稳定性,为该领域人员继续探索提供了强大的信心。

除了采用酰胺类配体, Li 等采用含胺取代基的芳基配体同样实现了基于 LLCT 激发态的直线型 TADF 金(I)配合物^[46]。作者通过增强配体刚性抑制激发态 Renner-Teller 形变,获得了最高

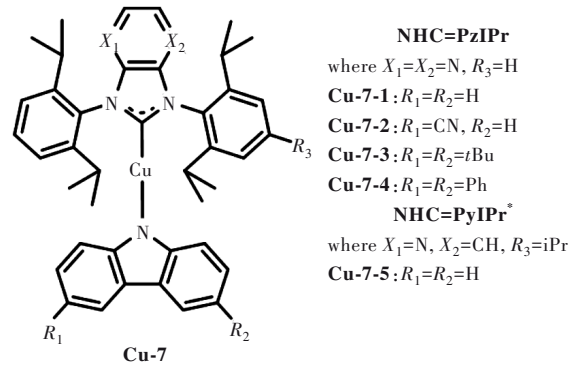


图 7 Cu-7 分子结构式

Fig.7 Chemical structures of Cu-7

77% 的 PLQY。最近, Feng 等采用高度刚性的富电子芳基配体开发了一类性能优异的 TADF 金(I)配合物(Au-5-1, 图 8)。作者巧妙地选用具有凹槽形状的大位阻芳基配体,与 Au 原子之间形成了额外的双重 $\text{Au}\cdots\text{H}-\text{C}$ 作用,并同时导致其与卡宾配体之间形成大的扭转角。相较于对比分子 Au-5-2, 配合物 Au-5-1 的光和热稳定性得到了显著的提升^[31];其 OLED 器件在 $10000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的亮度下 EQE 高达 23% 且效率滚降较低,当初始亮度为 $100 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 时, LT₅₀ 运行寿命估算超过 77000 h。直线型二配位金(I)配合物,尤其是基于金-金作

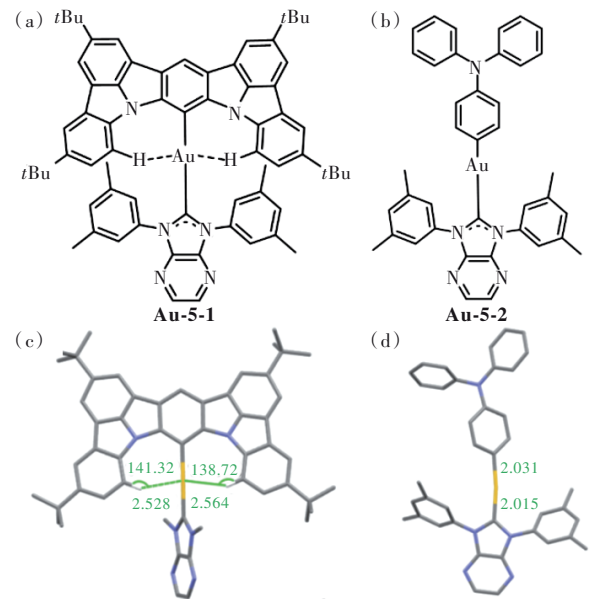


图 8 (a) 含 $\text{Au}\cdots\text{H}-\text{C}$ 氢键的 Au-5-1 分子结构式; (b) 对比分子 Au-5-2 分子结构式; (c) Au-5-1 单晶结构图; (d) Au-5-2 单晶结构图^[31]。

Fig.8 (a) Chemical structure of Au-5-1 containing $\text{Au}\cdots\text{H}-\text{C}$ bonds. (b) Chemical structure of Au-5-2. (c) Perspective view of crystal structure of Au-5-1. (d) Perspective view of crystal structure of Au-5-2^[31].

用的双核或者聚集体系,具有丰富的光物理性质,在无机光物理、发光材料和光化学领域均受到了科学家的广泛关注。然而,单核金(I)配合物在光电器件方面的应用却远远滞后于同属于第三过渡系的铱(III)和铂(II)配合物。其中一个关键原因是二配位构型的金(I)配合物由于螯合效应弱,在稳定性方面存在劣势。该研究工作在共价配位键的基础上引入非共价次级配位作用,为开发稳定的金(I)配合物发光体系提供了一个崭新的思路,并能够拓展应用于其他金属元素。

除 LLCT 激发态外,采用具有给-受体性质的配体能够获得 ILCT 激发态的 d^{10} 铸币金属配合物,并实现高效的 TADF 发光。2016 年, Liang 等在 N^*N 配体上引入吡啶基团作为强电子给体,合成了铜(I)配合物 **Cu-8**(图 9)。由于位阻效应,修饰后的 N^*N 配体具有扭曲的给体-受体构型,配合物因此获得了 74% 的 TADF 效率与良好的电致发光性能^[32]。2020 年,该研究组基于相同的思路同样获得了高效率的 TADF 银(I)配合物(**Ag-3**,图 9),然而并未报道其 OLED 性能^[33]。

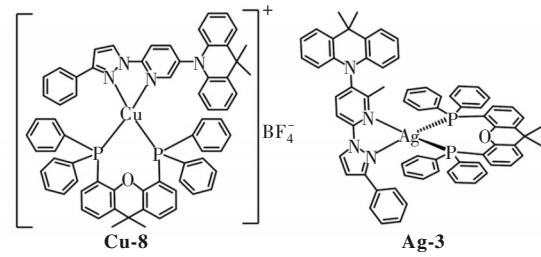


图 9 **Cu-8**、**Ag-3** 分子结构式。

Fig.9 Chemical structures of **Cu-8** and **Ag-3**

近期, Teng 等详细报道了一类具有 ILCT 激发态的 TADF 银(I)配合物(如 **Ag-4**,图 10)的设计、合成、光物理和器件性能研究^[34]。根据理论计算, N^*N 配体虽然具有最低的 ILCT 单重态激发态,但是其 ΔE_{ST} 大于 0.4 eV,不具有 TADF 特性。与 Ag(I)配位后,尽管配合物分子的最低激发态仍然主要是基于亚胺配体的 ILCT 态,但是变温寿命的测试结果证实 **Ag-4** 分子具有明显的 TADF 性质,表明银的配位作用诱导产生了配体的 TADF。究其原因,银离子的配位作用降低了 ILCT 激发态的能级,但是对亚胺配体的局域激发态能级的影响

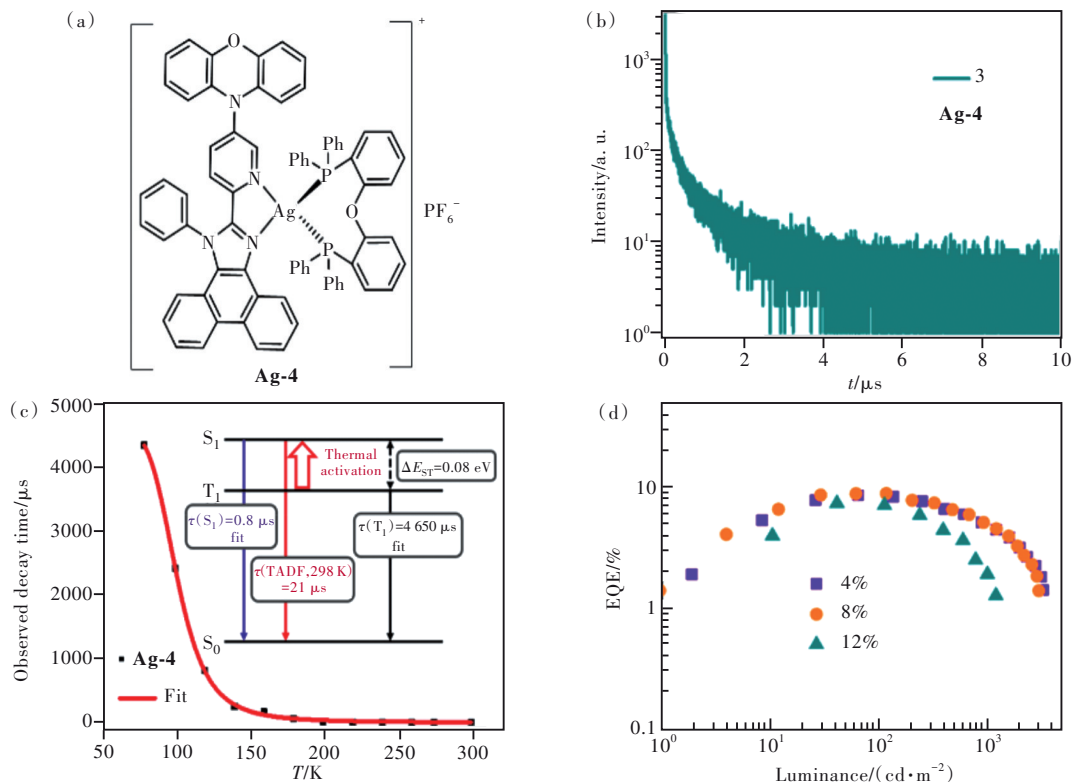


图 10 (a)**Ag-4** 分子结构式; (b) 室温下 10% **Ag-4**/二[2-((氧代)二苯基磷基)苯基]醚(DPEPO)掺杂膜瞬态 PL 衰减曲线; (c) **Ag-4** 配合物光致变温寿命曲线; (d) **Ag-4** 配合物器件外量子效率与亮度关系^[34]。

Fig.10 (a) Chemical structure of **Ag-4**. (b) Transient PL decay curve of **Ag-4** doped into a bis[2-[(oxo)diphenylphosphino]phenyl](DPEPO) film (10%) at 298 K. (c) Temperature dependence of the decay time for a powder of **Ag-4**. (d) Plots of external quantum efficiency vs luminance of **Ag-4**^[34].

极小,从而将配合物的 ΔE_{ST} 缩小至 0.16 eV。通过溶液法制备的该银(I)配合物的 OLED 器件获得了最大 EQE 约为 8.76% 的器件,是当时文献报道中为数不多的 OLED 性能数据。

综上,通过采用具有合适电子结构的配体开发一价铸币金属配合物的 TADF 分子具有合成简便以及激发态属性可调性强的优点。尤其是,由于金属中心的满 d 电子构型,该类配合物不存在非辐射的 dd 激发态。这一特性所带来的一个有利的结果是只要充分抑制分子激发态的结构畸变,就能够获得高效率的 TADF 发射。另一方面,这一特性极大地减小了分子设计对配体选择的限制。因此,过去十年来涌现了一系列基于铸币金属的 TADF 分子的文献报道。然而,与其他电子构型的金属配合物(如基于环金属配体的铱(III)、铂(II)配合物等)相比,正一价铸币金属配合物的稳定性有待提高。虽然具有高 PLQY 和高 EQE 的器件已经有广泛的报道,但运行稳定性优异的器件尚未实现,是该领域亟待解决的一个难题。

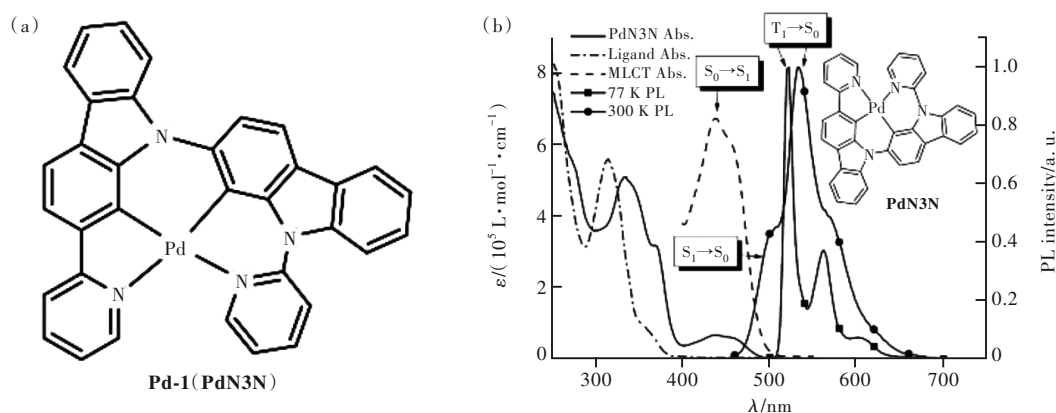


图 11 (a)Pd-1 (PdN3N) 分子结构式; (b)N3N 配体与 Pd-1 在二氯甲烷中的吸收光谱, Pd-1 在 2-甲基四氢呋喃(77 K)、二氯甲烷(300 K)中的光致发光光谱^[35]。

Fig.11 (a)Chemical structure of Pd-1 (PdN3N). (b)The molar absorptivity of ligand N3N and Pd-1 in CH_2Cl_2 , the PL spectra of Pd-1 in 2-Me-THF(77 K) and CH_2Cl_2 (300 K)^[35].

2021 年, Fernando 团队在双核铂(II)配合物(Pt-1, 图 12)中发现引入第二金属中心能减小 ΔE_{ST} , 从而促进铂(II)配合物的 TADF 发射^[37]。在甲基环己烷溶液中, 配合物 Pt-1 的 PLQY 高达 83%。变温光谱和瞬态光谱测试证实室温下 Pt-1 的发射以 TADF 为主, 是文献报道中的首例高效率 TADF 铂(II)配合物。与上述 TADF 钯(II)配合物不同, 尽管 Pt-1 的光谱也具有精细的振动结构, 但是其 ΔE_{ST} 仅为 66 meV, 故而将其延迟荧光寿命缩短至 2.1 μs (图 12)。由于其良好的溶解性, 由溶液法制备的 Pt-1 的红光 OLED 器件最大 EQE 达到了 7.4%, 且在高

2.3 d⁸金属配合物

一价铸币金属配合物的 TADF 性能得到了广泛研究, 而具有 TADF 特性的平面四配位构型的 d⁸配合物却罕有报道。2015 年, Zhu 等发现四齿钯(II)配合物(Pd-1, 图 11)在室温下表现出 TADF 和磷光的双重发射特征^[35]。在溶液中, 配合物 Pd-1 的 PLQY 达到了 77%, 绿光掺杂器件的最大 EQE 达到了 21%。然而, 如图 11 所示, 室温下 Pd-1 的光致发光以磷光为主, TADF 发射占比小。另一方面, 处于热力学平衡的 S₁ 和 T₁ 态的发光寿命达到了 140 μs , 明显长于绝大多数的铸币金属配合物 TADF 分子。长激发态寿命表明从 T₁ 态到 S₁ 态反向系间窜越的过程缓慢, 这与 T₁ 态的失活以磷光发射为主相符。同样的现象在 Zach 等报道的钯(II)(Pd-2)和铂(II)的卟啉配合物中也有所体现^[36]。究其原因, 所述配合物分子设计中均采用了传统的 π -共轭配体, 激发态具有显著的局域特性, 因此 ΔE_{ST} 较大, 不利于 RISC 过程。这一推断可以从发射光谱的精细结构得到佐证。

亮度下随电流密度的增大其效率滚降较低。

对于金(III)配合物, 由于金(III)离子的 d_π 轨道能级低, 其最低激发态通常为配体的局域态, 因此 T₁ 态辐射跃迁速率小; 另一方面, 金原子的 dσ* 能级较低, 容易引起其 T₁ 态快速的非辐射跃迁。这两种因素共同导致了大部分金(III)配合物的磷光发光效率低。2017 年, To 等采用含强给电子基团的芳基配体合成了一类具有 LLCT 激发态的 TADF 金(III)配合物(如 Au-6, 图 13)^[38]。这些配合物分子在溶液和薄膜中的发光量子产率分别达到了 79% 和 84%。更重要的是, Au-6 的发光寿命

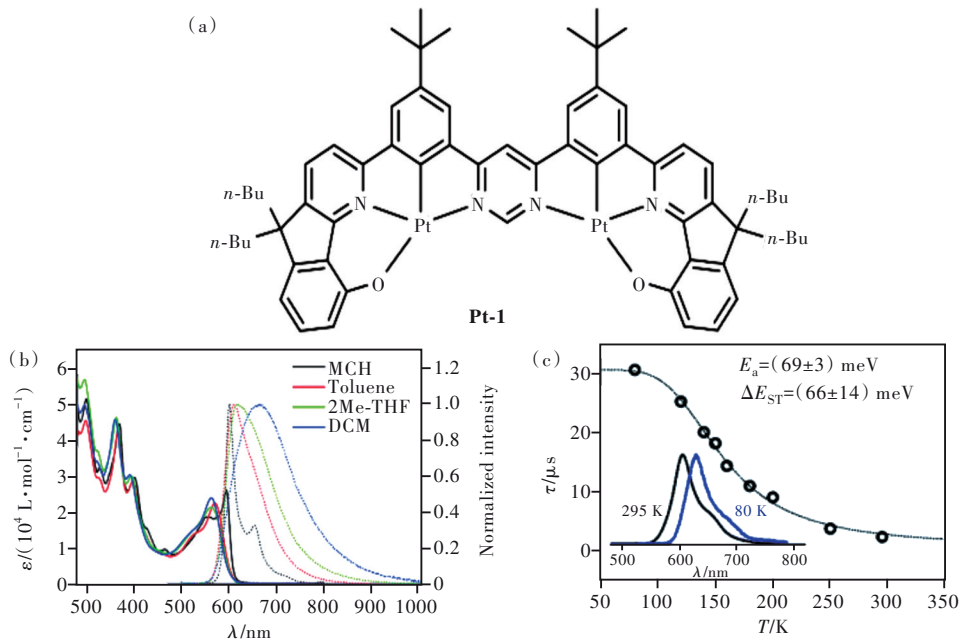


图 12 (a)Pt-1 分子结构式;(b)室温下 Pt-1 在不同溶剂中的吸收与光致发光光谱;(c)Pt-1 的变温光致发光寿命^[37]。

Fig.12 (a)Chemical structure of Pt-1. (b)Absorption and photoluminescence spectra of Pt-1 in various solvents at room temperature. (c)Temperature dependent lifetime of Pt-1^[37].

缩短到了 $1 \mu\text{s}$ 以下,具备了作为优异的 OLED 发光材料的潜力。通过溶液法所制备的 OLEDs 器件最高 EQE 达到了 23.8%。基于相同的思路,该研究组选用炔类配体获得了稳定性更好的 TADF 金(III)配合物(Au-7,图 13)^[39]。通过真空蒸镀法制备的 OLED 器件最大亮度达到 $70\,300 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$,

最大 EQE 达到了 23.4%。

2020 年,为了结合四齿 d^8 配合物的稳定性优势,该研究组设计了一类给体-受体型的负三价四齿配体,并用于合成了 TADF 金(III)配合物(如 Au-8,图 13)^[40]。这些金(III)配合物在溶液中的 PLQY 高达 94%,在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)薄膜中 PLQY

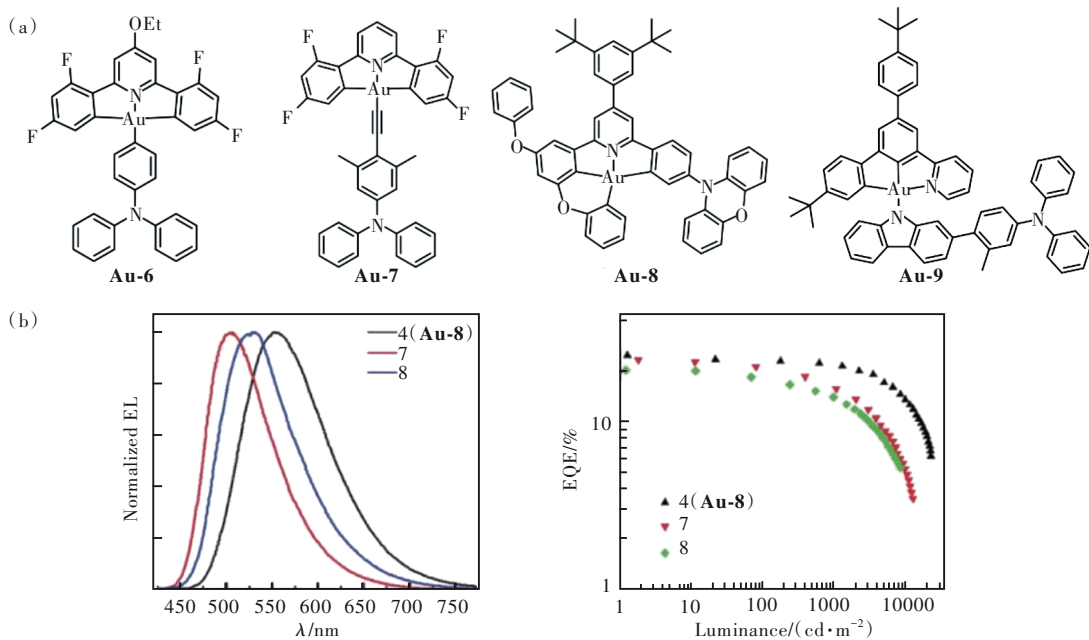


图 13 (a)Au-6、Au-7、Au-8、Au-9 分子结构式;(b)基于 Au-8 分子 OLED 器件发射光谱(左)及配合物器件外量子效率与亮度关系(右)^[40]。

Fig.13 (a)Chemical structures of Au-6, Au-7, Au-8 and Au-9. (b)Normalized EL spectra of OLEDs based on Au-8(left) and EQE-luminance characteristics of OLEDs based on Au-8(right)^[40].

也达到了 89%。通过真空蒸镀法制备的 OLEDs 最大 EQE 高达 25.03%。在 $1\,000\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的亮度下, EQE 仍然维持在 22.01%, 效率滚降小。尤其是, 在 $100\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的初始亮度下运行寿命 (LT_{95}) 达到 5 280 h。以上器件性能代表了文献报道中的金(III)配合物 OLEDs 的最高水平。最近, Wong 等通过在卟啉给体上修饰给电子/吸电子基团, 设计合成了一系列具有 LLCT/ILCT 激发态的金(III)配合物, 通过激发态属性的调控, 实现了在薄膜中的高效率 TADF 发射。其中, Au-9 的 PLQY 率达到了 79%(图 13), 在 $1\,000\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的亮度下器件效率滚降低于 1%, 并且器件的稳定性得到了较好的提升^[41]。

需要指出的是, 尽管上述研究已经表明钇(II)和铂(II)配合物同样可以发射 TADF, 但是采用 π -共轭配体对于获得 TADF 具有很大的不确定性。因为局域激发态(如 $\pi\pi^*$)的 ΔE_{ST} 通常比较大, 不利于 TADF。分子的前线轨道分布对于 ΔE_{ST} 具有决定性影响, 比如近年来流行的多重共振体系^[47]和上述双核铂(II)配合物都具有小的 ΔE_{ST} , 但是其在配合物分子中难以精准调控。这也解释了文献报道中 TADF 钇(II)和铂(II)配合物数量少的原因。相比

之下, 金(III)配合物采用 LLCT 和 ILCT 激发态的思路更具可行性, 容易通过合理的分子设计实现。然而, 对于铂(II)配合物, 即便采用与金(III)配合物类似的配体结构, 其 SOC 效应往往也更突出, 更容易发射磷光。这一因素对于钇(II)配合物影响比较小, 因此, 研究人员采用该策略有望获得 TADF 钇(II)配合物。总之, 我们认为对于设计 TADF 金属配合物而言, 除了构建电荷转移激发态(LLCT 或 ILCT), 精准地调控金属原子的参与程度是一个关键因素。未来, 对于不同的金属中心建立像纯有机 TADF 材料一样具有普适性的分子设计策略具有重要意义。

2.4 d⁰金属配合物

在第三过渡系金属元素中, 由于地壳中的钨元素储量丰富, 其配合物分子的发光研究也因此备受关注^[48-49]。Chan 等通过在 salen 配体外围修饰具有给电子性能的胺基取代基, 合成了一类顺式结构的钨(VI)配合物分子(如 W-1, 图 14), 在空气中具有良好的稳定性^[42]。配合物 W-1 在 PMMA 薄膜中的 PLQY 达到 84%, 激发态寿命为 $1\ \mu\text{s}$ 。光谱探测证实了该配合物的 TADF 发光机理。理论计算表明该体系配合物具有 ILCT 激发态。需

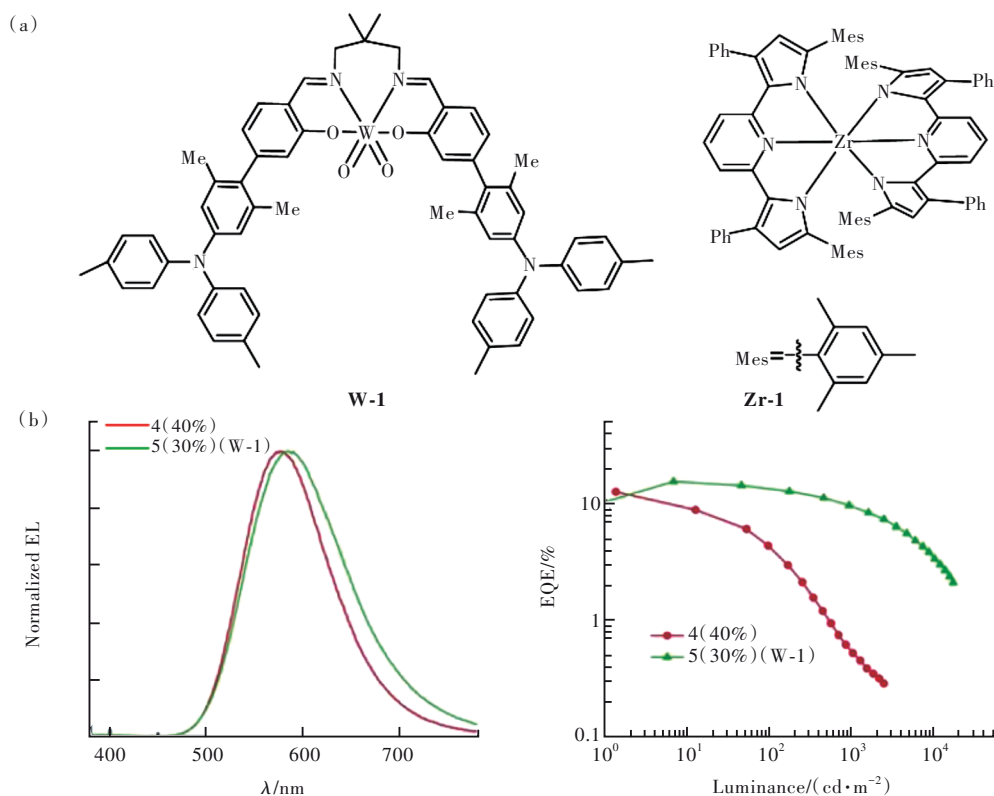


图 14 (a) W-1 与 Zr-1 分子结构式; (b) 基于 W-1 分子的 OLED 器件发射光谱(左)及器件外量子效率与亮度关系(右)^[42]。

Fig.14 (a) Chemical structures of W-1 and Zr-1. (b) Normalized EL spectra of OLEDs based on W-1 (left) and EQE-luminance characteristics of OLEDs based on W-1 (right)^[42].

要指出的是,连接外围二芳基胺与 salen 配体的间二甲苯对于减小分子的 ΔE_{ST} 是必要的,其位阻效应能够使 HOMO 和 LUMO 有效地分离。作者利用 **W-1** 作为发光分子,首次实现了基于钨(VI)配合物的高性能 OLED,其最大 EQE 和最大亮度分别达到 15.8% 和 $16\,890\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

d^0 过渡金属配合物由于全空的 d 轨道,存在低能级的 LMCT 激发态。由于激发过程中金属中心的广泛参与,该类型配合物具有丰富的光化学反应活性^[50-51]。Zhang 等在铈(IV)配合物分子(**Zr-1**, 图 14)中发现了 TADF 现象^[43]。然而,所述配合物具有长达 $350\ \mu\text{s}$ 的激发态寿命,且发光效率低,不适于制备高性能 OLED。需要注意的是,虽然激发态前线轨道含有金属 d 轨道成分,但如此长的延迟荧光寿命表明除金属原子外的其他因素亟待优化调控。前线轨道的空间分离不充分是潜在的原因之一。结合理论计算进行分子结构设计,进一步缩短分子的发光寿命,是获得高效率、短寿命 TADF 铈(IV)配合物的必要前提。考虑到地壳中铈元素的储量丰富,开发基于铈配合物的光电材料具有重要价值。

3 结 论

本文总结了 TADF 过渡金属配合物的研究进展,根据金属中心 d 轨道电子构型和激发态属性的不同对配合物分子进行了分类,对代表性的 d^{10} 铊金属配合物、平面构型的 d^8 金属配合物、 d^0 钨(VI)和铈(IV)配合物的光物理性质及其 OLED 性能进行了总结、对比和讨论。已有研究表明,通过合理的配体设计调控分子的激发态,同时借助金

属中心对于激发态的调控作用,能够促进过渡金属配合物的 RISC 过程,使得原来衰减较慢的三重态激发态转换为单重态激发态,进而辐射高效率的 TADF。因此,与纯有机 TADF 材料相比,金属配合物 TADF 材料的延迟荧光寿命通常较短,凸显了金属原子的显著调控作用。

目前,具有 TADF 性质的过渡金属配合物主要集中在 d^{10} 铊金属元素上。其简单、高效的配位反应条件、简易可调的 LLCT 激发态属性、以及能够避免 dd 激发态猝灭发光的结构特点使得该类金属配合物获得了广泛的关注。研究人员通过对激发态的精准调控,在基于多齿配体的 d^8 金属配合物方面也获得了非常优异的光物理和器件性能。然而,其发光颜色的调控目前比较有局限性。尤其是相关的文献报道数量少,激发态的调控难度大,尚未建立可行性强的分子设计思路。具有 d^0 电子构型的金属配合物面临同样的研究现状。

相比于开发高效率的磷光分子,TADF 机制为开发基于非贵金属元素的发光配合物提供了一种可行的思路。已报道的研究工作表明除了铂、金、钯等稀缺元素外,基于铜、银、和钨的配合物同样能够获得高效率、短延迟寿命的 TADF,以及高效率的 OLEDs。因此,TADF 过渡金属配合物值得研究人员进一步深入探索,在发光贵金属配合物的研究基础上取得突破。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220308>.

参 考 文 献:

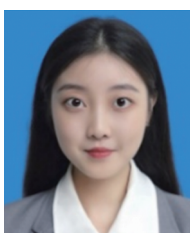
- [1] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51(12): 913-915.
- [2] 马东阁. OLEDs 中的激子及其高效利用 [J]. *发光学报*, 2023, doi: 10.37188/CJL.20220259.
MA D G. Excitons and their efficient utilization in OLEDs [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, doi: 10.37188/CJL.20220259. (in Chinese)
- [3] BALDO M A, O'BRIEN D F, YOU Y, *et al.* Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices [J]. *Nature*, 1998, 395(6698): 151-154.
- [4] MA Y G, ZHANG H Y, SHEN J C, *et al.* Electroluminescence from triplet metal-ligand charge-transfer excited state of transition metal complexes [J]. *Synth. Met.*, 1998, 94(3): 245-248.
- [5] UOYAMA H, GOUSHI K, SHIZU K, *et al.* Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence [J]. *Nature*, 2012, 492(7428): 234-238.
- [6] JEON S K, LEE H L, YOON K S, *et al.* Recent progress of the lifetime of organic light-emitting diodes based on thermally activated delayed fluorescent material [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(34): 1803524-1-20.

- [7] KIRCHHOFF J R, GAMACHE JR R E, BLASKIE M W, *et al.* Temperature dependence of luminescence from Cu(NN)²⁺ systems in fluid solution. Evidence for the participation of two excited states [J]. *Inorg. Chem.*, 1983, 22(17): 2380-2384.
- [8] BLASSE G, MCMILLIN D R. On the luminescence of bis (triphenylphosphine) phenanthroline copper (I) [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1980, 70(1): 1-3.
- [9] DEATON J C, SWITALSKI S C, KONDAKOV D Y, *et al.* E-type delayed fluorescence of a phosphine-supported Cu₂(μ-NAr₂)₂ diamond core: harvesting singlet and triplet excitons in OLEDs [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132(27): 9499-9508.
- [10] CZERWIENIEC R, YU J B, YERSIN H. Blue-light emission of Cu(I) complexes and singlet harvesting [J]. *Inorg. Chem.*, 2011, 50(17): 8293-8301.
- [11] CZERWIENIEC R, LEITL M J, HOMEIER H H H, *et al.* Cu(I) complexes—Thermally activated delayed fluorescence. Photophysical approach and material design [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2016, 325: 2-28.
- [12] YERSIN H, CZERWIENIEC R, SHAFIKOV M Z, *et al.* TADF material design: photophysical background and case studies focusing on Cu^I and Ag^I complexes [J]. *ChemPhysChem*, 2017, 18(24): 3508-3535.
- [13] WANG J L, CHEN H Y, XU S X, *et al.* Highly effective luminescence stemmed from thermally activated delayed fluorescence (TADF) and phosphorescence for the new four-coordinate copper(I) complexes containing N-heterocyclic carbene (NHC) ligands [J]. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2020, 387: 112104-1-7.
- [14] CHEN J, TENG T, KANG L J, *et al.* Highly efficient thermally activated delayed fluorescence in dinuclear Ag(I) complexes with a bis-bidentate tetraphosphane bridging ligand [J]. *Inorg. Chem.*, 2016, 55(19): 9528-9536.
- [15] LI G J, ZHU Z Q, CHEN Q D, *et al.* Metal complex based delayed fluorescence materials [J]. *Organ. Electron.*, 2019, 69: 135-152.
- [16] HAN Z, DONG X Y, ZANG S Q. Crystalline metal-organic materials with thermally activated delayed fluorescence [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(23): 2100081-1-46.
- [17] LI K, CHEN Y, WANG J, *et al.* Diverse emission properties of transition metal complexes beyond exclusive single phosphorescence and their wide applications [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2021, 433: 213755-1-15.
- [18] MAHORO G U, FERNANDEZ-CESTAU J, RENAUD J L, *et al.* Recent advances in solid-state lighting devices using transition metal complexes exhibiting thermally activated delayed fluorescent emission mechanism [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(16): 2000260-1-36.
- [19] TO W P, CHENG G, TONG G S M, *et al.* Recent advances in metal-TADF emitters and their application in organic light-emitting diodes [J]. *Front. Chem.*, 2020, 8: 653-1-7.
- [20] CHENG G, SO G K M, TO W P, *et al.* Luminescent zinc(II) and copper(I) complexes for high-performance solution-processed monochromatic and white organic light-emitting devices [J]. *Chem. Sci.*, 2015, 6(8): 4623-4635.
- [21] SHAFIKOV M Z, SULEYMANOVA A F, CZERWIENIEC R, *et al.* Design strategy for Ag(I)-based thermally activated delayed fluorescence reaching an efficiency breakthrough [J]. *Chem. Mater.*, 2017, 29(4): 1708-1715.
- [22] DI D W, ROMANOV A S, YANG L, *et al.* High-performance light-emitting diodes based on carbene-metal-amides [J]. *Science*, 2017, 356(6334): 159-163.
- [23] HAMZE R, PELTIER J L, SYLVINSON D, *et al.* Eliminating nonradiative decay in Cu(I) emitters: >99% quantum efficiency and microsecond lifetime [J]. *Science*, 2019, 363(6427): 601-606.
- [24] SHI S Y, JUNG M C, COBURN C, *et al.* Highly efficient photo- and electroluminescence from two-coordinate Cu(I) complexes featuring nonconventional N-heterocyclic carbenes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141(8): 3576-3588.
- [25] HAMZE R, SHI S Y, KAPPER S C, *et al.* “Quick-silver” from a systematic study of highly luminescent, two-coordinate, d¹⁰ coinage metal complexes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141(21): 8616-8626.
- [26] ROMANOV A S, JONES S T E, GU Q Y, *et al.* Carbene metal amide photoemitters: tailoring conformationally flexible amides for full color range emissions including white-emitting OLED [J]. *Chem. Sci.*, 2020, 11(2): 435-446.
- [27] YING A, HUANG Y H, LU C H, *et al.* High-efficiency red electroluminescence based on a carbene-Cu(I)-acridine complex [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(11): 13478-13486.
- [28] YANG J G, SONG X F, WANG J, *et al.* Highly efficient thermally activated delayed fluorescence from pyrazine-fused carbene Au(I) emitters [J]. *Chem. Eur. J.*, 2021, 27(71): 17834-17842.

- [29] YANG J G, SONG X F, CHENG G, *et al.* Conformational engineering of two-coordinate Gold(I) complexes: regulation of excited-state dynamics for efficient delayed fluorescence [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(11): 13539-13549.
- [30] TANG R, XU S, LAM T L, *et al.* Highly robust Cu^I-TADF emitters for vacuum-deposited OLEDs with luminance up to 222 200 cd·m⁻² and device lifetimes (LT₉₀) up to 1 300 hours at an initial luminance of 1 000 cd·m⁻² [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(33): e202203982.
- [31] FENG X Y, YANG J G, MIAO J S, *et al.* Au···H-C interactions support a robust thermally activated delayed fluorescence (TADF) Gold(I) complex for OLEDs with little efficiency roll-off and good stability [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(40): e202209451.
- [32] LIANG D, CHEN X L, LIAO J Z, *et al.* Highly efficient cuprous complexes with thermally activated delayed fluorescence for solution-processed organic light-emitting devices [J]. *Inorg. Chem.*, 2016, 55(15): 7467-7475.
- [33] JIA J H, LIANG D, YU R M, *et al.* Coordination-induced thermally activated delayed fluorescence: from non-TADF donor-acceptor-type ligand to TADF-active Ag-based complexes [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(1): 620-629.
- [34] TENG T, LI K, CHENG G, *et al.* Lighting silver(I) complexes for solution-processed organic light-emitting diodes and biological applications *via* thermally activated delayed fluorescence [J]. *Inorg. Chem.*, 2020, 59(17): 12122-12131.
- [35] ZHU Z Q, FLEETHAM T, TURNER E, *et al.* Harvesting all electrogenerated excitons through metal assisted delayed fluorescent materials [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(15): 2533-2537.
- [36] ZACH P W, FREUNBERGER S A, KLIMANT I, *et al.* Electron-deficient near-infrared Pt(II) and Pd(II) benzoporphyrins with dual phosphorescence and unusually efficient thermally activated delayed fluorescence: first demonstration of simultaneous oxygen and temperature sensing with a single emitter [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(43): 38008-38023.
- [37] PANDER P, DANIELS R, ZAYTSEV A V, *et al.* Exceptionally fast radiative decay of a dinuclear platinum complex through thermally activated delayed fluorescence [J]. *Chem. Sci.*, 2021, 12(17): 6172-6180.
- [38] TO W P, ZHOU D L, TONG G S M, *et al.* Highly luminescent pincer Gold(III) aryl emitters: thermally activated delayed fluorescence and solution-processed OLEDs [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56(45): 14036-14041.
- [39] ZHOU D L, TO W P, KWAK Y, *et al.* Thermally stable donor-acceptor type (alkynyl)gold(III) TADF emitters achieved EQEs and luminance of up to 23.4% and 70 300 cd·m⁻² in vacuum-deposited OLEDs [J]. *Adv. Sci.*, 2019, 6(18): 1802297-1-10.
- [40] ZHOU D L, TO W P, TONG G S M, *et al.* Tetradentate gold(III) complexes as thermally activated delayed fluorescence (TADF) emitters: microwave-assisted synthesis and high-performance OLEDs with long operational lifetime [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(16): 6375-6382.
- [41] WONG C Y, TANG M C, LI L K, *et al.* Carbazolygold(III) complexes with thermally activated delayed fluorescence switched on by ligand manipulation as high efficiency organic light-emitting devices with small efficiency roll-offs [J]. *Chem. Sci.*, 2022, 13(34): 10129-10140.
- [42] CHAN K T, LAM T L, YU D H, *et al.* Strongly luminescent tungsten emitters with emission quantum yields of up to 84%: TADF and high-efficiency molecular tungsten OLEDs [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(42): 14896-14900.
- [43] ZHANG Y, LEE T S, FAVALE J M, *et al.* Delayed fluorescence from a zirconium(IV) photosensitizer with ligand-to-metal charge-transfer excited states [J]. *Nat. Chem.*, 2020, 12(4): 345-352.
- [44] ZHANG Y, SCHULZ M, WÄCHTLER M, *et al.* Heteroleptic diimine-diphosphine Cu(I) complexes as an alternative towards noble-metal based photosensitizers: design strategies, photophysical properties and perspective applications [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2018, 356: 127-146.
- [45] ROMANOV A S, JONES S T E, YANG L, *et al.* Mononuclear silver complexes for efficient solution and vacuum-processed OLEDs [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2018, 6(24): 1801347-1-5.
- [46] LI T Y, RAVINSON D S M, HAIGES R, *et al.* Enhancement of the luminescent efficiency in carbene-Au^(I)-aryl complexes by the restriction of renner-teller distortion and bond rotation [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142(13): 6158-6172.
- [47] KIM H J, YASUDA T. Narrowband emissive thermally activated delayed fluorescence materials [J]. *Adv. Opt. Mater.*,

2022, 10(22): 2201714.

- [48] SATTLER W, ENER M E, BLAKEMORE J D, *et al.* Generation of powerful tungsten reductants by visible light excitation [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135(29): 10614-10617.
- [49] SATTLER W, HENLING L M, WINKLER J R, *et al.* Bespoke photoreductants: tungsten arylisocyanides [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137(3): 1198-1205.
- [50] ZHANG Y, PETERSEN J L, MILSMANN C. A luminescent zirconium(IV) complex as a molecular photosensitizer for visible light photoredox catalysis [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(40): 13115-13118.
- [51] ZHANG Y, LEE T S, PETERSEN J L, *et al.* A zirconium photosensitizer with a long-lived excited state: mechanistic insight into photoinduced single-electron transfer [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(18): 5934-5947.



张靖羚(1999-),女,四川绵阳人,硕士研究生,2021年于西华大学获得学士学位,主要从事光电功能材料的研究。
E-mail: 2100341014@email.szu.edu.cn



杨楚罗(1966-),男,湖南岳阳人,博士,教授,博士生导师,1997年于武汉大学获得博士学位,主要从事有机高分子光电功能材料及器件的研究。
E-mail: clyang@szu.edu.cn



李凯(1986-),男,安徽亳州人,博士,副教授,2013年于中国香港大学获得博士学位,主要从事金属-有机发光材料与有机发光二极管的研究。
E-mail: kaili@szu.edu.cn