

Мультирезонансные люминофоры, основанные на эффекте термически активированной задержанной флуоресценции, для органических светодиодов третьего и четвертого поколений (обзор)

© Д.И. Доминский^{1,2}, О.Г. Харланов¹, Д.Ю. Парацук^{1,¶}

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет, Москва, Россия

² Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова, Москва, Россия

¶e-mail: paras@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 07.07.2024 г.

В окончательной редакции 07.07.2024 г.

Принята к публикации 29.07.2024 г.

Представлен обзор последних достижений в области наиболее перспективных люминофоров, проявляющих эффект задержанной флуоресценции, для органических светодиодов — мультирезонансных люминофоров, которые отличает от других типов органических люминофоров узкая ширина полосы излучения. Дан краткий обзор поколений органических светодиодов, изложены принципы работы мультирезонансных люминофоров, особенности их строения и их фотофизические и люминесцентные свойства. Проанализированы достижения и проблемы в области мультирезонансных люминофоров и обсуждаются подходы к их молекулярному дизайну.

Ключевые слова: органический полупроводник, органический светодиод, ОСД, термически активируемая замедленная флуоресценция, ТАЗФ, флуоресценция, мультирезонансный, внешняя квантовая эффективность.

DOI: 10.61011/OS.2024.08.59031.6867-24

Введение

Органические светодиоды (ОСД; organic light emitting diode, OLED) выступают одним из наиболее перспективных типов светоизлучающих электронных устройств благодаря низкому рабочему напряжению, быстрому отклику, высокой яркости, а также возможности достижения механической гибкости и/или полупрозрачности при исполнении на гибких и/или прозрачных подложках. ОСД в последние десятилетия служат основой быстро развивающихся современных светодиодных дисплейных технологий, которые постепенно вытесняют традиционные ЖК-дисплеи. В перспективе ОСД могут стать источниками света для задач освещения, в т.ч. конформными произвольной неплоской поверхности и гибкими, при этом излучающая площадка ОСД может быть практически любого размера, что сильно контрастирует с популярными неорганическими светодиодами, обладающими малой излучающей площадкой.

Светодиоды основаны на явлении электролюминесценции (ЭЛ), эффективность которой определяется вероятностью излучательной рекомбинации электрон-дырочных пар, инжектированных с противоположных электродов светодиода. В органических материалах низкими электронными возбужденными состояниями выступают экситоны, которым в терминах физики полупроводников отвечают связанные кулоновским притяжением состояния электрон-дырочных пар. Энергия свя-

зи экситонов в органических материалах существенно выше тепловой энергии при комнатной температуре, что и делает их низшими возбужденными состояниями. Физику экситонов активно стали изучать в 60-е годы XX века: первая посвященная им монография В.М. Аграновича — одного из пионеров теории экситонов — вышла в 1968 году [1]. Экситоны играют ключевую роль в функционировании ОСД, поскольку процессы их формирования, транспорта, рекомбинации, а также взаимодействия с другими квазичастицами определяют эффективность ОСД.

Повышение эффективности и срока службы ОСД — основная задача в области. Кроме того, для дисплейных технологий важно достичь как можно более высокой чистоты цвета ЭЛ ОСД (т.е. монохроматичности) для каждого из трех основных цветов — красного, зеленого и синего — для достижения более полноценной цветопередачи. Настоящий обзор посвящен анализу последних достижений и проблем в одном из наиболее перспективных, динамичных и молодых направлений в области ОСД, стартовавшем в 2016 г. и основанном на т.н. мультирезонансных (МР) люминофорах [2]. Люминофоры такого типа потенциально имеют 100% квантовый выход (КВ) флуоресценции (ФЛ), узкую полосу ФЛ, сравнимую с таковой для полупроводниковых квантовых точек. Настоящий обзор в большей степени сфокусирован на принципах, подходах и проблемах в области МР-люминофоров, и в меньшей мере — на самих МР-

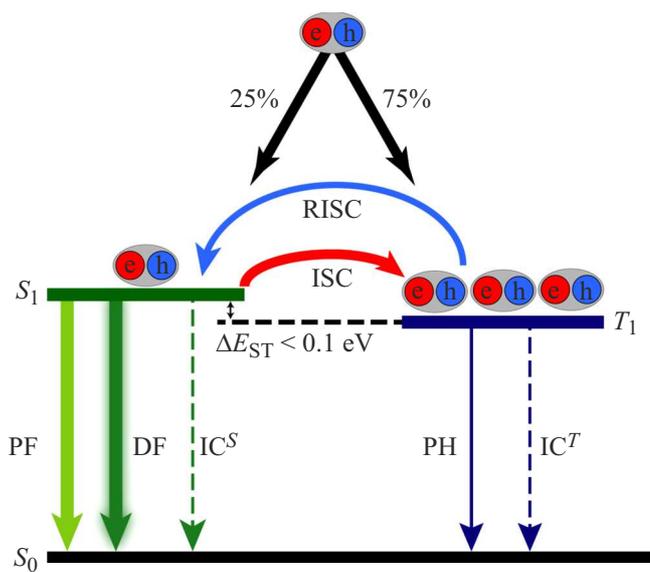


Рис. 1. Диаграмма Яблонского со схемой основных релаксационных процессов при электрическом возбуждении люминофора, обладающего термически-задержанной флуоресценцией (ТАЗФ). S_0 и S_1 — синглетные основное и возбужденное состояния, T_1 — триплетное состояние, ΔE_{ST} — разность энергий состояний S_1 и T_1 . PF (prompt fluorescence) — быстрая ФЛ, DF (delayed fluorescence) — задержанная ФЛ, IC^S и IC^T — процессы внутренней конверсии (internal conversion) соответственно $S_1 \rightarrow S_0$ и $T_1 \rightarrow S_0$, ISC (intersystem crossing) — интеркомбинационная конверсия (ИКК), RISC (reverse ISC) — обратная интеркомбинационная конверсия (ОИК), PH (phosphorescence) — фосфоресценция.

люминофорах, которым посвящен ряд недавних обзоров [3–5].

Поколения ОСД

В состав светоизлучающего слоя ОСД входят органические люминофоры, характерной чертой которых выступает наличие триплетного состояния (T_1), уровень которого обычно располагается на $\Delta E_{ST} \sim 0.3–0.6$ eV ниже первого синглетного возбужденного состояния (S_1) (рис. 1). Одним из ключевых факторов, определяющих энергоэффективность ОСД, является КВ ЭЛ — отношение числа излученных фотонов к числу инжектированных в ОСД электрон-дырочных пар. Различают внутренний и внешний КВ ЭЛ: первый описывает общее число излученных фотонов ЭЛ в активном слое ОСД, а второй — число фотонов ЭЛ, вышедших из ОСД в телесный угол 2π , ограниченный плоскостью выходного окна ОСД. Если внутренний КВ ЭЛ может достигать 100%, то внешний КФ ФЛ всегда существенно ниже за счет относительно низкой эффективности световывода в силу эффектов полного внутреннего отражения ЭЛ в слоях ОСД, а также неоптимальной ориентации излучающих ЭЛ диполей, которые в идеальном случае должны

быть ориентированы в плоскости слоев ОСД. Поэтому в реальности, если не принимать специальных мер по ориентации светоизлучающих диполей и снижению потерь на волноводные эффекты, внешний КВ ЭЛ при 100% внутреннем КВ ЭЛ не превышает 20–30% [6,7].

Как правило (если не применять специальные спин-селективные электроды), в силу случайной спиновой статистики инжектированных с электродов электрон-дырочных пар 75% этих пар могут образовать триплетные экситоны, из которых излучательный переход в основное состояние (S_0) запрещен в дипольном приближении и поэтому имеет весьма малую константу скорости, так что большинство органических люминофоров обычно релаксирует из этого состояния безызлучательно. ОСД 1-го поколения, работающие на явлении ФЛ (переход $S_1 \rightarrow S_0$), таким образом теряют 75% в КВ ЭЛ, поскольку его теоретический предел составляет 25%, отвечающий вероятности образования синглетных электрон-дырочных пар при их случайной спиновой статистике. Вероятность излучения из триплетного состояния T_1 при переходе в основное S_0 ($T_1 \rightarrow S_0$), т.е. фосфоресценции, существенно возрастает при наличии в люминофоре тяжелых атомов (например, иридия); такие молекулы являются основой для активного слоя многих коммерциализированных ОСД 2-го поколения (рис. 2). В принципе КВ ЭЛ ОСД на основе фосфоров с тяжелыми атомами может достигать 100%, однако они обладают рядом недостатков. Например, не удаётся получить стабильные синие и фиолетовые ОСД, по-видимому, в силу относительной слабости соответствующих металл-углеродных связей; кроме того, наиболее удачные иридиевые фосфоресцентные люминофоры весьма дороги и обладают относительно широкой полосой люминесценции, т.е. недостаточной чистотой цвета, высокая степень которой необходима для современных и перспективных дисплейных технологий. Сложности создания эффективных и долговечных синих люминофоров для ОСД привели к тому, что синий пиксель в современных трехцветных экранах смартфонов занимает более 50% от суммарной площади всех пикселей (синий, зеленый, красный) для обеспечения приемлемой яркости [8], что, в частности, может ограничивать разрешение экранов на основе ОСД.

Внимание научного сообщества в настоящее время сосредоточено во многом на ОСД 3-го поколения (рис. 2), которые работают на основе люминофоров, обладающих эффектом термически-активированной задержанной ФЛ (ТАЗФ; thermally assisted delayed fluorescence, TADF) (рис. 1). Такие люминофоры были известны ранее, но старт бурному развитию ОСД на основе ТАЗФ дала работа группы Adachi в 2012г. [9], и к настоящему времени опубликовано более 3000 статей по тематике ТАЗФ. В ТАЗФ-люминофорах уровни S_1 и T_1 находятся настолько близко по энергии, что высока вероятность термически-активированной обратной интеркомбинационной конверсии (ОИК) из триплетного состояния в

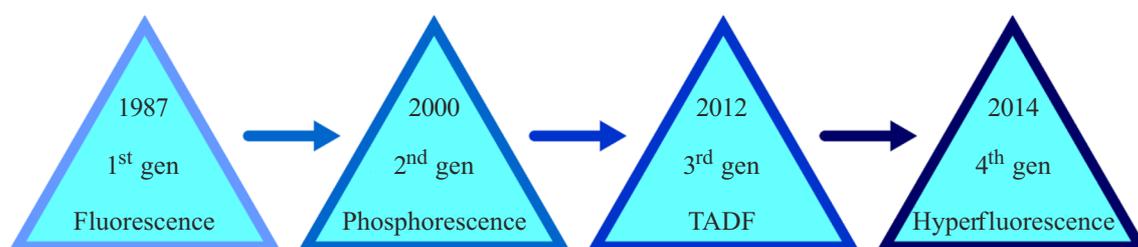


Рис. 2. Поколения ОСД.

синглетное ($T_1 \rightarrow S_1$), которое флуоресцирует при переходе в основное состояние ($S_1 \rightarrow S_0$) с некоторой задержкой, определяемой скоростью процесса ОИК. Как и в ОСД 2-го поколения, как триплетные, так и синглетные экситоны дают вклад в ЭЛ, так что теоретически КВ ЭЛ ОСД 3-го поколения может достигать 100%. Так, например, в 2023 г. появилось сообщение о достижении почти 100% внутреннего КВ ЭЛ для синего однослойного ТАЗФ-ОСД [10]. Основной задачей молекулярного дизайна ТАЗФ-молекул выступает уменьшение ΔE_{ST} до величины порядка тепловой энергии для комнатной температуры (25 meV) при сохранении заметной силы осциллятора перехода $S_1 \rightarrow S_0$, чтобы конкурирующие безызлучательные процессы не успевали деактивировать состояния S_1 и T_1 .

В самое последнее время формируется концепция ОСД 4-го поколения, где пытаются компенсировать недостатки ТАЗФ-материалов. Например, наиболее „проблемное“ свойство ТАЗФ-люминофоров — длительное время высвечивания ФЛ, являющееся следствием малого дипольного момента перехода $S_1 \rightarrow S_0$ и/или сравнительно медленного процесса ОИК. Последний ведет к повышенной концентрации триплетных экситонов в активном слое ОСД, что приводит к ограничению срока службы ОСД. Действительно, т.к. время жизни триплетных экситонов относительно велико, их повышенная концентрация приводит к увеличению вероятности процессов триплет-триплетной, синглет-триплетной и триплет-поляронной аннигиляции. Эти процессы, в свою очередь, приводят к выделению значительной энергии, в частности, на молекуле матрицы или допанта активного слоя ОСД, что повышает вероятности различных деструктивных процессов, таких как, например, диссоциация химических связей молекул допанта или/и матрицы [11]. Этот недостаток ТАЗФ-материалов пытаются компенсировать в рамках концепции так называемой гиперфлуоресценции, которую относят к ОСД 4-го поколения. Идея последней состоит в добавлении к излучающему слою, допированному ТАЗФ-люминофором, дополнительного, т.н. терминального эмиттера (terminal emitter), который получает энергию из состояния S_1 ТАЗФ-люминофора путем переноса энергии [12]. Таким образом, в гиперфлуоресцентных ОСД функции формирования экситонов, их динамики и излучательной релаксации выполняют различные материалы. Однако

обратной стороной такого разделения функций по различным материалам выступает усложненная структура излучающего слоя, что может оказаться определенным барьером на пути к их коммерциализации. Наконец, одна из захватывающих и контринтуитивных идей, которую следует отнести к концепциям ОСД 4-го поколения, состоит в создании люминофоров с инверсной ST -щелью ($E(T_1) > E(S_1)$), что позволяет в принципе также добиться 100% КВ ФЛ и ЭЛ без ТАЗФ. Хотя эта идея противоречит простейшей версии правила Хунда, она была недавно экспериментально реализована в работе японских авторов [13]. Однако инверсная ST -щель пока экспериментально подтверждена только для пары производных *DABNA* [14] и одного весьма сложного по синтезу типа соединений [15], а подходы к молекулярному дизайну таких люминофоров только начинают формироваться [16].

Строение и свойства мультирезонансных люминофоров

ТАЗФ-люминофоры

Общей чертой молекулярной структуры ТАЗФ-люминофоров выступает наличие донорных и акцепторных фрагментов. При этом высшая заполненная молекулярная орбиталь (ВЗМО или НОМО) локализована в основном на донорных фрагментах, а низшая свободная молекулярная орбиталь (НСМО или LUMO) — в основном на акцепторных (рис. 3). В результате степень перекрытия граничных орбиталей (т.е. LUMO и НОМО) получается относительно небольшой, что позволяет значительно уменьшить расщепление уровней энергии S_1 и T_1 состояний (ΔE_{ST}) и обеспечить эффективную задержанную ФЛ.

Наиболее исследованы ТАЗФ-люминофоры, состоящие как минимум из одного донорного и акцепторного молекулярных фрагментов, их называют обычно донорно-акцепторными. Среди донорных фрагментов ТАЗФ-люминофоров наиболее часто используют карбазол, спиро-акридин, трифениламин и их производные. В качестве акцепторных фрагментов обычно используют бензонитрил, триазин, бифенилсульфон, бензофенон и их производные. Малое перекрытие граничных орбиталей часто достигают путем поворота акцепторных фраг-

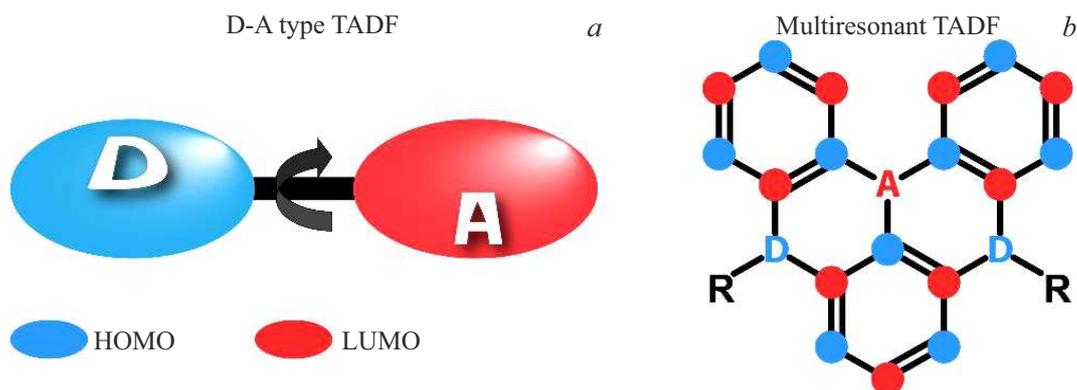


Рис. 3. Иллюстрации концепций молекулярного дизайна ТАЗФ-люминофоров. (а) Донорно-акцепторные ТАЗФ-люминофоры, как правило, состоят из ковалентно-связанных донорного и акцепторного молекулярных фрагментов, обычно повёрнутых друг относительно друга на значительный угол для уменьшения перекрытия НОМО и LUMO. (б) В МРТАЗФ-люминофорах электрон-донорные атомы располагаются в орто-положениях сопряжённого кольца по отношению к электрон-акцепторному атому в аннелированной ароматической структуре, порождая локализацию НОМО и LUMO в основном соответственно на донорных и акцепторных атомах.

ментов молекулы относительно донорных (они обычно плоские) на относительно большой угол, позволяющий сильно уменьшить перекрытие π -орбиталей указанных фрагментов. Реже используют концепцию донорно-акцепторных комплексов с переносом заряда, где донорные и акцепторные фрагменты примерно параллельны друг другу и взаимодействуют в основном „через пространство“ (through space) [17–23], т.е. аналогично тому, как взаимодействуют донорные и акцепторные молекулы в межмолекулярных комплексах с переносом заряда. Однако в таких донорно-акцепторных ТАЗФ-люминофорах малое перекрытие граничных орбиталей обычно приводит к малой силе осциллятора перехода S_0-S_1 , что сильно увеличивает излучательное время релаксации люминофора, позволяя различным безызлучательным процессам деактивировать S_1 состояние и тем самым снижать КВ люминесценции. Таким образом, своеобразной платой за малое расщепление ΔE_{ST} часто выступает малая сила осциллятора перехода S_1-S_0 , которая является существенным недостатком донорно-акцепторных ТАЗФ-люминофоров.

Еще одним существенным недостатком донорно-акцепторных ТАЗФ-люминофоров выступает широкая полоса люминесценции (более 50 nm на полувысоте), что существенно снижает чистоту цвета, высокая степень которой важна для современных и перспективных дисплейных технологий. С целью преодоления указанных недостатков японские исследователи под руководством Т. Natakeyama предложили в 2015–2016 гг. новый тип ТАЗФ-люминофоров, названных мультирезонансными [2,24], где пространственное разделение граничных молекулярных орбиталей реализовано на чередующихся донорных и акцепторных атомах, а не на многоатомных донорных и акцепторных молекулярных фрагментах¹ [2].

¹ Термин „мультирезонансный“ отвечает так называемой теории резонанса, предложенной Л. Полингом и являющейся интуитивным

МР-молекулы представляют собой полициклические углеводороды с акцепторными и донорными гетероатомами, например, соответственно бора и азота, отвечающими орто-заместителям бензольного кольца (D и A по отношению к трем внешним бензольным кольцам на рис. 3, b). При этом в структуре МР-молекул сами донорные и акцепторные атомы по отношению друг к другу оказываются в пара-положении. Такая структура приводит к преимущественной локализации НОМО/LUMO на донорных/акцепторных атомах и углеродных атомах, находящихся по отношению к данным атомам в мета-положениях. В альтернативных углеводородах, к которым обычно принадлежат МР-люминофоры, все атомы можно разделить на две группы — „синие“ и „красные“ на рис. 3, b (обычно их называют отмеченными и неотмеченными [25]) — так что синие/красные атомы соединены связями только соответственно с красными/синими. В результате в МР-люминофорах одна граничная орбиталь (НОМО) локализована в основном, например, на синих атомах, а другая (LUMO) — преимущественно на красных (рис. 3, b).

По сравнению с донорно-акцепторными ТАЗФ-люминофорами, обладающими широкой полосой люминесценции, МР-люминофоры демонстрируют, как правило, узкую полосу [5]: типичные ширины полосы ФЛ составляют 20–40 nm [26–28] и в рекордных случаях — до 14 nm [26] (рис. 4). Это достигается за счет следующих двух обстоятельств. Во первых, граничные молекулярные орбитали в МР-люминофорах в идеальном случае являются несвязывающими [25], поскольку они зануляются на ближайших атомах по отношению к данному, т.е. между синими и красными атомами на

развитием метода валентных связей. Наличие донорных и акцепторных атомов в соответствующих положениях ароматических колец позволяет изобразить много различных резонансных структур в рамках теории резонанса.

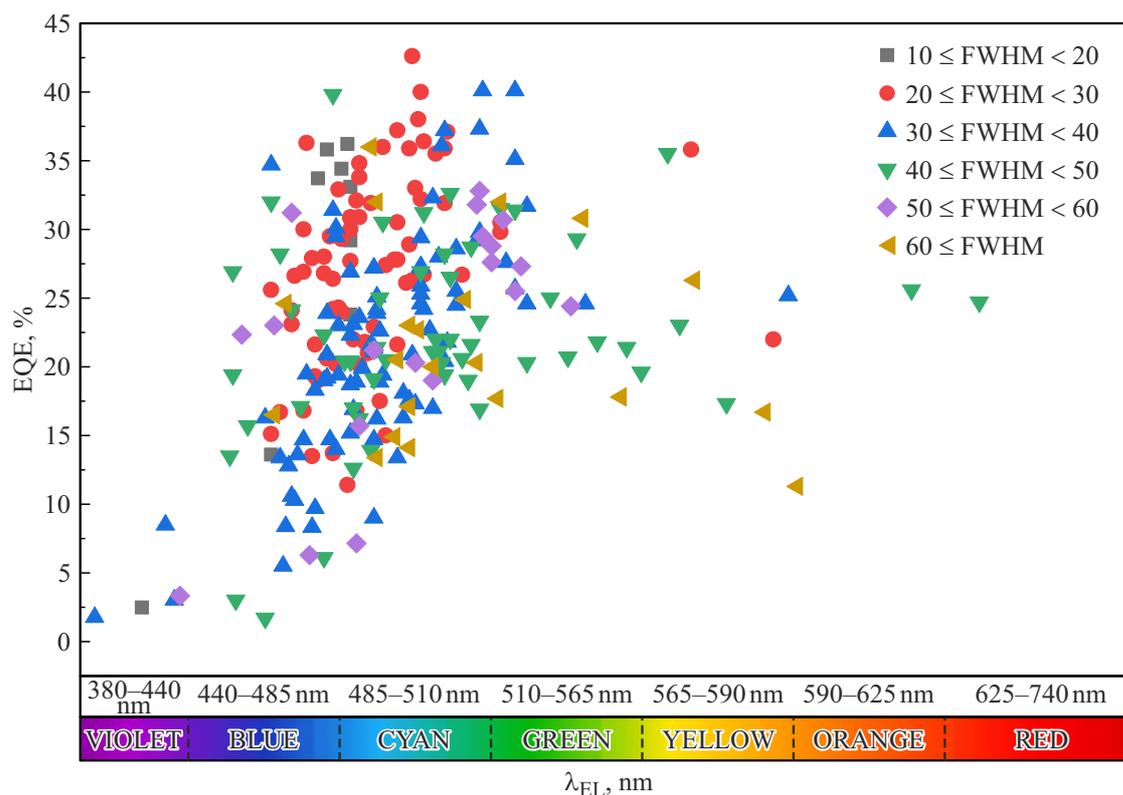


Рис. 4. Внешняя квантовая эффективность ОСД, EQE, с активным слоем на основе МР-люминофоров для различных длин волн ЭЛ, λ_{EL} [4,41-92]. Ширина на полувысоте FWHM (full width at half maximum) указана в нанометрах.

рис. 3, *b*. Это приводит к тому, что электронная плотность между этими ближайшими атомами, задаваемая граничными орбиталями, обращается в ноль, и, следовательно, порядок соответствующих π -связей также равен нулю [29], поскольку эта электронная плотность в основном состоянии сосредоточена главным образом на группе синих или красных атомов. В результате изменение длин связей, в частности, за счет колебаний, не влияет энергию граничных орбиталей и на их вклад в электрон-колебательное взаимодействие. Такая альтернативная особенность топологии граничных орбиталей приводит к сильно подавленной колебательной структуре полос поглощения и люминесценции МР-молекул, а следовательно, может обеспечить узкую ширину линии люминесценции. Во-вторых, жесткая молекулярная структура МР-люминофора позволяет избавиться от характерных низкочастотных колебательных мод, которые характерны для донорно-акцепторных ТАЗФ-люминофоров. Действительно, донорные и акцепторные фрагменты часто соединяют одной ковалентной связью (обычно одинарной), вокруг оси которой возможны низкочастотные колебания, сильно модулирующие степень перекрытия граничных орбиталей и тем самым обеспечивающие сильную электрон-колебательную связь, что приводит к большим факторам Хуанга–Риса, а значит, к широким спектрам поглощения и люминесценции. Аналогичные низкочастотные колебания возможны при

взаимодействии донорного и акцепторного фрагментов молекулы „через пространство“.

Общей особенностью донорно-акцепторных ТАЗФ-люминофоров выступает малая сила осциллятора перехода S_1-S_0 , что является следствием малого перекрытия их граничных орбиталей — НОМО и LUMO. Однако за счет множественного, но сравнительно небольшого перекрытия граничных орбиталей в МР-люминофорах сила осциллятора перехода S_0-S_1 для них может быть весьма значительна, например, для самых первых МР-люминофоров она была в диапазоне 0.2–0.4 [2,5], для др. люминофоров она достигала 0.7 [30]. В результате значительной силы осциллятора перехода S_0-S_1 и ослабленной электрон-колебательной связи, способствующей снижению эффективности безызлучательной релаксации, КВ ФЛ МР-люминофоров может достигать 90% и выше [2,5]. Стоит отметить, что за счет указанного множественного перекрытия граничных орбиталей следует ожидать уменьшения эффектов электронного отталкивания, что должно способствовать уменьшению ΔE_{ST} в сравнении с донорно-акцепторными ТАЗФ-люминофорами.

Наиболее выраженная альтернативная топология граничных орбиталей реализуется при замещении ряда отмеченных и неотмеченных атомов полициклического скелета МР-люминофоров атомами с наиболее акцепторными и донорными свойствами, т. е. соответственно бора

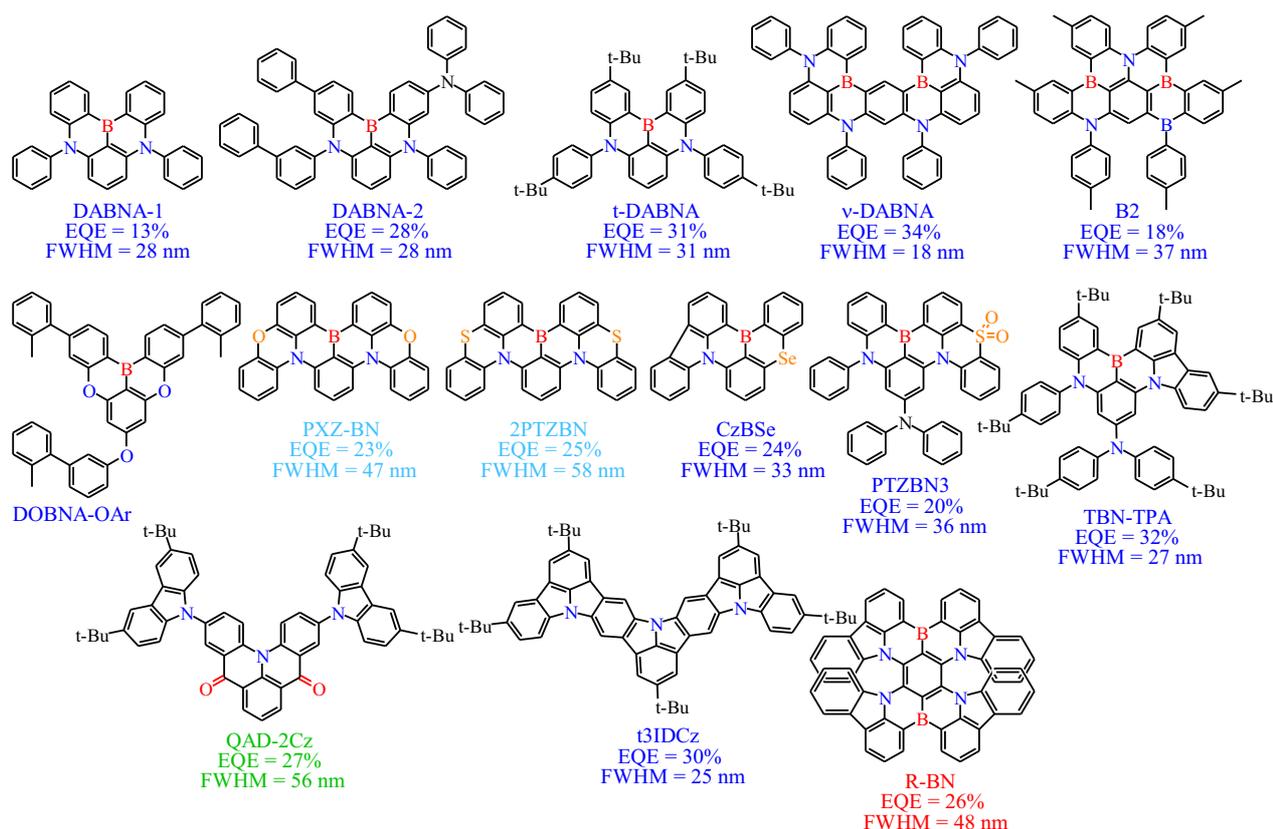


Рис. 5. Примеры МРТАЗФ-люминофоров. Цвет названия отвечает спектру люминесценции [4].

и азота. Так, например, степенью замещения углеродных атомов в графене атомами азота и бора можно менять ширину запрещенной зоны материала от нулевой (графен), где нет гетероатомов, до ~ 6 eV (гексагональный нитрид бора) [31], где углеродных атомов нет, а НОМО сосредоточена только на атомах азота [32].

Помимо бора, в качестве акцепторного атома может выступать углерод в составе карбонильной группы ($>C=O$), двухвалентный характер которой диктует её расположение только на периферии полициклического МР-люминофора (*QAD-2Cz*, рис. 5). Помимо азота, в качестве донорного атома может выступать кислород в составе простой эфирной группы (*PXZ-BN*, рис. 5), а также другие элементы из группы халькогенов, например сера (*2PTZBN*, рис. 5), селен (*CzBSe*, рис. 5). Включение в молекулярную структуру МРТАЗФ-люминофоров атомов (в соответствующие положения, см. рис. 3, *b*) с более сильными донорными свойствами приводит к повышению энергии НОМО, а с более выраженными акцепторными свойствами обеспечивает снижение уровня LUMO. Таким образом, можно регулировать оптическую щель МР-люминофора. МР-люминофоры иногда классифицируют на следующие группы в соответствии с типами включенных в их состав электрон-акцепторных и электрон-донорных атомов: бор/азот (B/N) [2,33], бор/кислород (B/O) [26,34], карбонил/азот ($>C=O/N$) [35,36], т.н. мультигетероатомные системы,

где используются более двух различных типов гетероатомов [27,37], и совсем новые π -системы на основе индокарбазола (*t3IDCz*, рис. 5) [38,39], где нет явных акцепторных гетероатомов. Следует отметить, что не все МР-люминофоры проявляют эффект ТАЗФ, как, например, индокарбазольные люминофоры [40]. Возможно, это связано со слишком большой щелью ΔE_{ST} , составляющей величину около 0.3 eV [40], которую можно объяснить тем, что степень перекрытия граничных орбиталей в них больше, чем в донорно-акцепторных МРТАЗФ-люминофорах.

Как и в области неорганических светодиодов, ключевой задачей выступает разработка эффективного, яркого и долговечного ОСД, излучающего узкополосную ЭЛ в синей и фиолетовой областях, поскольку из такого коротковолнового излучения сравнительно несложно получить все другие цвета видимого спектра с помощью подходящих люминофоров. Рисунок 4 показывает значения внешнего КВ ЭЛ, которые сообщали авторы соответствующих работ для большинства известных МР-люминофоров различных спектральных диапазонов. Как видно из рисунка, более всего работ посвящено синим люминофорам, для которых сообщают о внешнем КВ ЭЛ до 40%. При этом далеко не все МР-люминофоры имеют узкую ширину полосы ЭЛ, указывая на недостаточную степень изученности связи молекулярной структуры с шириной линии люминесценции.

Наиболее исследованы МР-люминофоры из В/Н группы (рис. 5), для которой были синтезированы первый МРТАЗФ-люминофор, называемый *DABNA* (5,9-diphenyl-5,9-diaza-13b-boranaphtho[3,2,1-de]anthracene, *DABNA-1*) и его производные [2,26,93,94]. На одно из первых сообщений о люминофорах типа *DABNA* в 2016 г. [2] насчитывается более 1200 цитирований. Сейчас в области разработки люминофоров типа *DABNA* в мире работают немногим более 10 научных групп преимущественно из Юго-Восточной Азии, в частности Китая и Японии. Люминофоры *DABNA-1* и *DABNA-2* продемонстрировали фиолетовое и синее (400–469 nm) излучение с КВ ФЛ 88% и 90% соответственно при ΔE_{ST} в 0.18 и 0.15 eV в пленке (при уровне допинга 1 мас.%) хорошо известного соединения *mCBP*, широко применяемого в качестве матрицы для люминофоров различных типов ОСД. Эти пленки в составе активного слоя ОСД показали высокие значения внешнего КВ ЭЛ в 13.5% и 20.2% с координатами фиолетового цвета (0.13, 0.09) и (0.12, 0.13) соответственно наряду с узкими спектрами ЭЛ (ширина на полувысоте 28 nm). Хотя ОСД на основе *DABNA-1* и *DABNA-2* показали очень высокий спад яркости с увеличением тока ОСД (roll-off), они являются многообещающими кандидатами для разработки ТАЗФ-материалов с чистым фиолетовым цветом.

Ещё одним ярким представителем группы бор-азотных МР-люминофоров является производное *DABNA-1*, названное *t-DABNA* [33]. Авторы сообщили, что образцы ОСД на основе *t-DABNA* имели максимальный КВ ЭЛ 31%. В другой работе добавление карбазола к атому бора в пара-положении в структуре *t-DABNA* (*TBN-TPA*) повысило КВ ФЛ до 97% и понизило ΔE_{ST} до 0.03 eV в растворе толуола [95]. Синий ОСД на основе *TBN-TPA* показал очень высокий внешний КВ ЭЛ в 32% с максимумом на 447 nm и шириной на полувысоте 27 nm [95]. В 2018 г. были продемонстрированы производные *DABNA* с двумя и тремя атомами бора (*B1-4*) [96]. Все материалы показывали фиолетовое и синее излучение в диапазоне от 441 до 455 nm с шириной на полувысоте 32–34 nm в пленках *ПММА* с уровнем допинга 1 мас.%. КВ ФЛ находился в диапазоне 33–57%, а ΔE_{ST} лежал в диапазоне 0.15–0.18 eV в пленках *ПММА*. ОСД с одним из полученных материалов (*B2*, рис. 5) в концентрации 1 мас.% в матрице *mCBP* продемонстрировали максимальный внешний КВ ЭЛ в 18% с максимумом пика ЭЛ 460 nm и шириной на полувысоте 37 nm. В 2019 г. появилось сообщение о димере ядра *DABNA-1* (*v-DABNA*) с двумя атомами бора и двумя донорными группами на основе дифениламина, присоединенными к ядрам *DABNA* в пара-положениях относительно атома бора. (рис. 5) [26]. Люминофор *v-DABNA* в матрице *DOBNA-OAr* (1 мас.%) показал КВ ФЛ 90% с максимумом на 467 nm и $\Delta E_{ST} = 17$ meV. Хотя область π -сопряжения у *v-DABNA* увеличилась примерно вдвое по сравнению с *DABNA-1*, пик излучения сохранился в синей области, как и у *DABNA-1*. Возможно это связано

с несколько неплоской конформацией полициклического скелета молекулы, что приводит к ограничению характерной длины делокализации π -электронов и не способствует сокращению оптической щели. Однако, по сравнению с *DABNA-1*, у *v-DABNA* наблюдаются увеличение КВ ФЛ и снижение ΔE_{ST} . ОСД на основе *v-DABNA* показал рекордно высокий внешний КВ ЭЛ (34.4%) с координатами синего цвета (0.12, 0.11) и очень узкой шириной ЭЛ (18 nm на полувысоте) [26]. Кроме того, это устройство показало весьма низкий спад эффективности с яркостью, составляющий менее 10% при 1000 cd/m². В настоящее время это самая высокая эффективность и наиболее низкий спад эффективности с яркостью среди ОСД на основе МРТАЗФ-люминофоров. Хотя большая часть работ по МР-люминофорам нацелена на синюю часть спектра излучения, предпринимались попытки получить люминофоры зеленого и красного свечения. Например, соединение *QAD-2Cz*, использующее донорно-акцепторную пару карбонил/азот, при достаточно высокой $\Delta E_{ST} = 170$ meV показало длину волны излучения 530 nm при максимальном КВ ЭЛ в 27% [97]. А в работе [98] были продемонстрированы МР-люминофор *R-BN* и его производное с трет-бутильными заместителями *R-TBN* красного диапазона. Авторы утверждают, что создали наиболее длинноволновые ОСД на основе МРТАЗФ-люминофоров со максимумами спектров ЭЛ на 664 и 686 nm при КВ ЭЛ до 28%.

Следует отметить, что относительно плоские МР-люминофоры склонны к агрегации с образованием Н-агрегатов, которые характеризуются малой силой осциллятора перехода S_0-S_1 , что может приводить к понижению эффективности люминесценции. Для уменьшения эффектов агрегации МР-люминофоров в их молекулярную структуру добавляют объемные алкильные (метилы, трет-бутилы) или π -сопряженные (фенил, карбазол и др.) заместители. Заместители последнего типа стремятся расположить под большим углом (обычно более 60°) к плоскости π -сопряженного ядра молекулы, как правило, за счет стерических эффектов. Кроме того, молекулярные орбитали π -сопряженных заместителей даже при их ориентации под большим углом могут частично перекрываться с таковыми π -сопряженного ядра МР-люминофора, что используют для смещения спектра излучения в более длинноволновую область.

Скорость ОИК

Один из основных недостатков всех типов ТАЗФ-люминофоров — относительно малая скорость ОИК, что, во-первых, может снижать эффективность ТАЗФ, а, во-вторых, приводит к относительно высокой концентрации триплетных экситонов, которые обладают долгим временем жизни и, как отмечено выше, выступают прекурсорами различных процессов деградации ОСД. В связи с этим внимание научного сообщества в плане

молекулярного дизайна МРТАЗФ-люминофоров направлено во многом на увеличение скорости ОИК (рис. 1), задаваемой константой скорости k_{RISC} .

ОИК — безызлучательный переход, индуцируемый спин-орбитальным взаимодействием с соответствующим матричным элементом $\langle S_1 | \hat{H}_{\text{SO}} | T_1 \rangle$ для двух электронных состояний $|S_1\rangle$ и $|T_1\rangle$, где \hat{H}_{SO} — оператор спин-орбитального взаимодействия, так что $k_{\text{RISC}} \propto |\langle S_1 | \hat{H}_{\text{SO}} | T_1 \rangle|^2$, согласно золотому правилу Ферми. В рамках наиболее популярного подхода для расчета k_{RISC} используют полуклассическую теорию Маркуса (модель Маркуса–Левича–Джортнера) [99,100]:

$$k_{\text{RISC}} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle S_1 | \hat{H}_{\text{SO}} | T_1 \rangle|^2 \times \text{FCWD}, \quad (1)$$

где \hbar — приведённая постоянная Планка, а FCWD (Franck–Condon weighted density of states) — плотность состояний, взвешенная по факторам Франка–Кондона, которую рассчитывают по спектру колебательных состояний $|T_1\rangle$. Отметим, что FCWD содержит экспоненциальный множитель с показателем экспоненты, включающим ΔE_{ST} , что обуславливает существенный рост k_{RISC} с уменьшением ΔE_{ST} .

Матричный элемент оператора спин-орбитального взаимодействия

Оператор спин-орбитального взаимодействия в приближении центрального поля, которое считают разумным для многих органических молекул, записывается как

$$\hat{H}_{\text{SO}} = \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \sum_I \sum_i \frac{Z_I^{\text{eff}}}{r_{iI}^3} \hat{\mathbf{l}}_{iI} \cdot \hat{\mathbf{s}}_i \quad (2)$$

где m_e — масса электрона, e — его заряд, c — скорость света, Z_I^{eff} — эффективный безразмерный заряд ядра I , r_{iI} — расстояние между валентным электроном i и ядром I , $\hat{\mathbf{l}}_{iI}$ — оператор орбитального момента электрона i относительно ядра I , $\hat{\mathbf{s}}_i$ — спиновый оператор электрона i .

Поскольку выражение (2) отвечает неподвижной конфигурации ядер, матричный элемент $\langle S_1 | \hat{H}_{\text{SO}} | T_1 \rangle$, вообще говоря, зависит от координат ядер Q и в приближении двухуровневой модели выглядит как

$$\langle S_1 | \hat{H}_{\text{SO}} | T_1 \rangle = \langle S_1 | \hat{H}_{\text{SO}} | T_1 \rangle \Big|_{Q=0} + \sum_k \frac{\partial \langle S_1 | \hat{H}_{\text{SO}} | T_1 \rangle}{\partial Q_k} \Big|_{Q=0} Q_k, \quad (3)$$

где Q_k — колебательная координата, соответствующая нормальной моде k , а конфигурация $Q = 0$ отвечает некоторому фиксированному положению ядер, например, равновесной геометрии $|T_1\rangle$. Первый член в (3) отвечает приближению Кондона, на основании которого получают уравнение (1), а второй член — приближению Герцберга–Теллера. Данные кондоновский и герцберга–теллеровский вклады аналогичны таковым в

описании оптических переходов, где вместо \hat{H}_{SO} фигурирует оператор электродипольного взаимодействия с электромагнитным излучением. Вместе с тем для ряда МРТАЗФ-люминофоров уравнение (3), где во втором члене учтено электрон-колебательное взаимодействие, недостаточно для корректного описания спин-орбитального взаимодействия в них, поскольку требуется учет более высоколежащих синглетных и триплетных состояний, чем S_1 и T_1 [101], т.е. необходим выход за пределы двухуровневой модели, см., например, [30,102]. Такие высоколежащие состояния могут быть учтены в $\langle S_1 | \hat{H}_{\text{SO}} | T_1 \rangle$ путем включения спин-вибронного взаимодействия, где во втором порядке теории возмущений учитывается смешивание электронных состояний одной мультиплетности за счет оператора кинетической энергии ядер [101].

Так, например, в люминофорах типа ν -DABNA и их аналогах BOBO-Z, BOBS-Z, BSBS-Z, содержащих такой же полициклический π -сопряженный каркас, но в котором атомы N заменены атомами O и/или S, экспериментальные данные по k_{RISC} лучше всего согласуются с теоретическими при учете в $\langle S_1 | \hat{H}_{\text{SO}} | T_1 \rangle$ вкладов Кондона и Герцберга–Теллера согласно уравнению (3), а также вклада спин-вибронного взаимодействия [102]. В частности, теоретические расчеты авторов показывают, что для ν -DABNA более 80% вклада в $\langle S_1 | \hat{H}_{\text{SO}} | T_1 \rangle$ даёт переход по пути $T_1 \rightarrow T_2 \rightarrow S_1$ за счет спин-вибронного взаимодействия, тогда как в люминофорах с атомами серы (BOBS-Z, BSBS-Z) 97–98% вклада в $\langle S_1 | \hat{H}_{\text{SO}} | T_1 \rangle$ даёт двухуровневая модель, описывающая переход $T_1 \rightarrow S_1$.

Существенное более сильное спин-орбитальное взаимодействие непосредственно между $|S_1\rangle$ и $|T_1\rangle$ и высокое k_{RISC} в BOBS-Z и BSBS-Z, содержащих соответственно один и два атома S, в сравнении с ν -DABNA и BOBO-Z [102] связано с эффектом тяжелого атома — серы. Действительно, спин-орбитальное взаимодействие резко возрастает с ростом заряда ядра [103,104], что и называют эффектом тяжелого атома. Поэтому включение в структуры МРТАЗФ-люминофоров тяжелых атомов, в частности серы и более тяжелых, должно существенно ускорять скорость ОИК, т.е. увеличивать k_{RISC} , что и наблюдается в эксперименте (см. рис. 6, черные точки). Казалось бы, увеличение содержания тяжелых атомов в молекулярной структуре люминофоров — хорошая стратегия для молекулярного дизайна МРТАЗФ-люминофоров. Однако этот подход может приводить к сокращению срока службы ОСД, поскольку тяжелые атомы образуют более слабые химические связи, т.е. обладающие относительно малой энергией диссоциации связи по сравнению с таковой для связи C–C. Особенно этот эффект слабой связи проблематичен для синих иридиевых люминофоров, для которых, несмотря на очень большие усилия, не удалось достичь приемлемой стабильности для применения в светодиодных технологиях.

При учете спин-орбитального взаимодействия в ведущем порядке теории возмущений в состояниях S_1

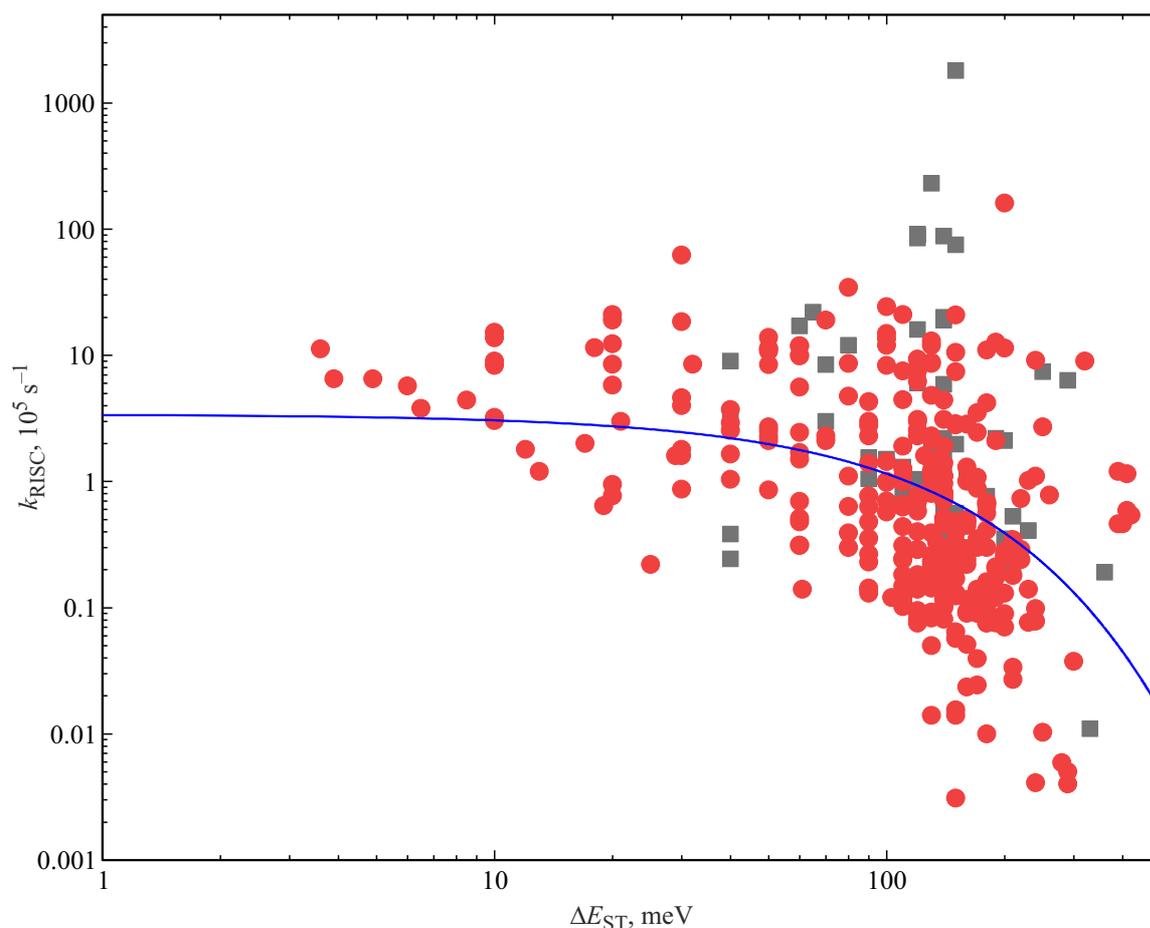


Рис. 6. Корреляция между экспериментальными значениями k_{RISC} и ΔE_{ST} для МР-люминофоров по данным из работ [5,55,61,64,69,72,79,81–92,121,122]. Гладкая линия соответствует линейной регрессии в координатах $(\log k_{\text{RISC}}, \Delta E_{\text{ST}})$, которой отвечает коэффициент корреляции Пирсона -0.39 ; p -значение для t -теста 7×10^{-15} . Черные точки выделяют МР-люминофоры, содержащие один или более тяжелых атомов, принадлежащих третьему и следующим периодам.

и T_1 координатные части волновых функций отвечают одной и той же электронной конфигурации с одним электроном на НОМО и одним на LUMO. В низшем приближении они строятся из произведений волновых функций этих двух орбиталей, $(\psi_{\text{НОМО}}(\mathbf{x}_1)\psi_{\text{LUMO}}(\mathbf{x}_2) \mp \psi_{\text{НОМО}}(\mathbf{x}_2)\psi_{\text{LUMO}}(\mathbf{x}_1))/\sqrt{2}$, где знак плюс соответствует S_1 , минус — T_1 , а $\mathbf{x}_{1,2}$ — пространственные координаты пары электронов, занимающей НОМО и LUMO. Как результат, например, в планарной молекуле S_1 и T_1 обладают одинаковыми свойствами при отражении относительно плоскости молекулы, поэтому кондоновский вклад в $\langle S_1 | \hat{H}_{\text{SO}} | T_1 \rangle$ (первый член в уравнении (3)) должен быть нулевым. Это правило отбора отражают правила Эль-Сайеда [105], согласно которым скорость ИКК между состояниями, отвечающими молекулярным орбиталям одного типа (например, $S_1 \rightarrow T_1$), значительно меньше, чем между состояниями с орбиталями различного типа (например, $S_1 \rightarrow T_2$)².

² В данном контексте иногда говорят, что, согласно правилам Эль-Сайеда, изменение спина от 0 к 1 при ИКК должно сопровождаться

Более того, точечная группа симметрии молекулы может накладывать дальнейшие ограничения на $\langle S_1 | \hat{H}_{\text{SO}} | T_1 \rangle$ [104,106]. Так, правила отбора, связанные с пространственной симметрией молекулы, диктуются орбитальной частью \hat{H}_{SO} в уравнении (2), т.к. спиновые переменные — внутренние, а невозмущенный спин-орбитальным взаимодействием гамильтониан их не затрагивает. В частности, в плоских π -сопряженных углеводородах, где вклад в граничные молекулярные орбитали дают только атомные p_z -орбитали, чисто электронный вклад в $\langle S_1 | \hat{H}_{\text{SO}} | T_1 \rangle$, т.е. без учета электрон-колебательной и/или спин-вибронной связи (см. уравнение (3)), очень мал [103,104]. Действительно, действие оператора орбитального момента \hat{I}_l , входящего в гамильтониан (2), на p_z -орбиталь своего же атома l дает $\hat{I}_{l,z} | p_{z,l} \rangle = 0$, действие же $\hat{I}_{l,y}$ ($\hat{I}_{l,x}$) сводится к

изменению орбитального момента соответствующих состояний. Мы здесь избегаем подобной терминологии, так как S_1 и T_1 , вообще говоря, не обладают определенным орбитальным моментом (хоть и характеризуются собственным значением оператора отражения относительно молекулярной плоскости для планарных молекул).

повороту p_z -орбитали на $\pi/2$ вдоль оси y (x), т.е. к её преобразованию в p_x (p_y)-орбиталь, и умножению на $i\hbar$ ($-i\hbar$) [103,104], или в общем случае

$$\hat{I}_{I,\alpha}|p_{\beta,I}\rangle = i\hbar e_{\alpha\beta\gamma}|p_{\gamma,I}\rangle, \quad (4)$$

где индексы α, β, γ пробегает значения x, y, z , а $e_{\alpha\beta\gamma}$ — символ Леви-Чивиты (полностью антисимметричный единичный псевдотензор). Из уравнения (4) следуют матричные элементы \hat{I}_I : $\langle p_{\alpha,I}|\hat{I}_{I,\beta}|p_{\gamma,I}\rangle = i\hbar e_{\alpha\beta\gamma}$. В частности, все диагональные матричные элементы равны нулю, $\langle p_{z,I}|\hat{I}_I|p_{z,I}\rangle = 0$, более того, аналогичным образом зануляются и матричные элементы вида $\langle p_{z,I}|r_I^{-3}\hat{I}_I|p_{z,I}\rangle$, где r_I — расстояние от электрона до I -го ядра. Образно говоря, взаимодействие орбитального движения p_z -электрона со своим спином обращается в ноль. Более строго, матричный элемент \hat{H}_{SO} между состояниями S_1 и T_1 с одинаковой электронной конфигурацией сводится к одноэлектронным координатным средним значениям $\langle \psi_{\text{НОМО}}|r_I^{-3}\hat{I}_{I,z}|\psi_{\text{НОМО}}\rangle$, $\langle \psi_{\text{ЛУМО}}|r_I^{-3}\hat{I}_{I,z}|\psi_{\text{ЛУМО}}\rangle$ по состояниям, являющимся линейными комбинациями атомных орбиталей $|p_{z,J}\rangle$, при этом одноцентровые вклады, отвечающие $I = J$ в суммах по последним, исчезают. Фактически, переход $S_1 \rightarrow T_1$ не включает в себя взаимодействия спина электрона с внутриатомным орбитальным моментом, а только с моментом движения электрона по молекуле, подавленным пропорционально малому перекрытию атомных орбиталей $\langle p_{z,J}|p_{z,J'}\rangle$, $J \neq J'$ [103,104]. На самом деле, вклад во взаимодействие дают лишь трехцентровые интегралы $\langle p_{z,J}|r_I^{-3}\hat{I}_{I,z}|p_{z,J'}\rangle$, т.е. с $I \neq J \neq J' \neq I$. Важно отметить, что величины трехцентровых интегралов сильно подавлены за счет степенного множителя r_I^{-3} , что приводит к крайне слабому спин-орбитальному взаимодействию в плоских π -сопряженных углеводородах [103].

Существенно, что полициклический каркас МР-люминофоров часто содержит атомы N (см., например, рис. 5), находящиеся не в чистом sp^2 -гибридизованном состоянии, а с небольшим вкладом sp^3 -гибридизованных орбиталей, что приводит к тому, что атомы N несколько выходят из плоскости молекулы, которая становится непланарной. В результате такого нарушения симметрии π -орбитали содержат небольшую примесь σ -орбиталей, так что в π -орбитали входят не только p_z -компоненты атомных орбиталей, но и с небольшим весом p_x - и p_y -компоненты. В результате вклад в матричный элемент \hat{H}_{SO} уже могут вносить отличные от нуля матричные элементы \hat{I}_I , относящиеся к одному атому (см. уравнение (4)), например $\langle p_{x,I}|r_I^{-3}\hat{I}_{I,y}|p_{z,I}\rangle$, так что спин-орбитальное взаимодействие может существенно усилиться в сравнении со случаем плоской молекулы [107,108]. Таким образом, атомы азота, включенные в полициклическую структуру МР-люминофора, должны способствовать увеличению k_{RISC} . Кроме того, в спин-орбитальном взаимодействии могут активно принимать участие неподелённые электронные пары n -орбиталей атомов азота, а также, например, кислоро-

да и серы за счет следующего. Во-первых, соответствующие $n\pi$ -переходы могут давать ощутимый вклад в возбужденные состояния различной мультиплетности. Во-вторых, n -орбитали ориентированы в плоскости π -сопряженной молекулы, т.е. перпендикулярно p_z -орбитали, что обеспечивает заметную величину матричного элемента $\langle n_I|r_I^{-3}\hat{I}_{I,y}|p_{z,I}\rangle$ (см. уравнение (4)), где I отвечает атому азота, т.к. повернутая p_z -орбиталь, отвечающая состоянию $\hat{I}_{I,y}|p_{z,I}\rangle$, существенно перекрывается с n -орбиталью [104,106]. В итоге величины матричных элементов синглет-триплетных переходов между $\pi\pi$ - и $\pi\pi^*$ -состояниями, $\langle S_{\pi\pi^*}|\hat{H}_{SO}|T_{\pi\pi^*}\rangle$, могут многократно превышать таковые, связывающие состояния, определяемые только π -электронами, $\langle S_{\pi\pi^*}|\hat{H}_{SO}|T_{\pi\pi^*}\rangle$, согласно правилам Эль-Сайеда [104,105,108]. Полагают, что в полигетероциклических соединениях $\pi\pi^*$ -переходы дают заметные вклады в высоколежащие состояния, в частности в S_2 и T_2 , и могут давать существенный вклад в ИКК и ОИК [104,106]. Вместе с тем для МРТАЗФ-люминофоров без тяжелых атомов характерные величины матричного элемента спин-орбитальной связи, согласно данным квантовохимических расчетов в рамках двухуровневой модели, весьма невелики для $\langle S_1|\hat{H}_{SO}|T_1\rangle$ ($\sim 0.01 \text{ cm}^{-1}$), но многократно выше для $\langle S_1|\hat{H}_{SO}|T_n\rangle$ ($\sim 0.5 \text{ cm}^{-1}$, $n = 2, 3$) [30,82], что находится в соответствии с правилами Эль-Сайеда. Отметим, что характерные величины $\langle S_1|\hat{H}_{SO}|T_1\rangle$ для иридиевых фосфоров, используемых в ОСД 2-го поколения, на 2–3 порядка больше и превышают 100 cm^{-1} [99].

Константа скорости ОИК: экспериментальные подходы

В ряде случаев k_{RISC} можно извлечь из экспериментальных кинетик ФЛ и КВ ФЛ $\Phi = \Phi_p + \Phi_d$, где индексы „p“ и „d“ относятся соответственно, к быстрой и задержанной ФЛ, с помощью трехуровневой кинетической модели, которой отвечают фотофизические процессы, обозначенные на рис. 1 [109]. Кинетика ФЛ ТАЗФ-люминофоров обычно имеет характерный двухэкспоненциальный профиль с временами затухания τ_p и τ_d , отвечающими соответственно быстрой и задержанной ФЛ (PF и DF на рис. 1). Поскольку времена τ_p и τ_d обычно лежат соответственно в наносекундном и микросекундном (иногда и субмиллисекундном [110]) диапазонах, из экспериментальной кинетики легко извлечь соотношение Φ_d/Φ_p как отношение площадей под замедленной и быстрой компонентами кинетики.

Указанной кинетической модели отвечают два связанных линейных дифференциальных уравнения первого порядка с пятью константами скоростей, отвечающими ИКК (k_{ISC}), ОИК (k_{RISC}), излучательной (k_r^S) и безызлучательной (k_{IC}^S) релаксации для перехода $S_1 \rightarrow S_0$, а также сумме констант скоростей фосфоресценции и соответствующей безызлучательной релаксации ($k^T = k_r^T + k_{IC}^T$) для перехода $T_1 \rightarrow S_0$ (рис. 1). Кроме того, поскольку процессы ИКК и ОИК носят

циклический характер ($S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_1 \rightarrow \dots$, рис. 1) с утечкой энергии возбуждения на каждом цикле из S_1 со скоростью $k_r^S + k_{IC}^S$ и из T_1 со скоростью k^T , то Φ_p и Φ_d связаны с КВ ИКК, Φ_{ISC} , и КВ ОИК, Φ_{RISC} , следующим соотношением: $\Phi_d + \Phi_p = \Phi_p / (1 - \Phi_{ISC}\Phi_{RISC})$ [111]. Учитывая, что k_r^S можно получить из определения КВ быстрой ФЛ, $\Phi_p = k_r^S \tau_p$, путем экспериментального измерения Φ_p и τ_p , а КВ всех процессов определяются соответствующими константами, для нахождения пяти указанных констант скоростей имеется только четыре уравнения. Поэтому в общем случае из экспериментальных кинетик ФЛ и КВ ФЛ однозначно найти все константы скоростей возможно только при дополнительных допущениях. В частности, для наиболее эффективных люминофоров, например, для которых $\Phi_p > 90-95\%$, пренебрегают внутренней конверсией при переходе $S_1 \rightarrow S_0$, т.е. полагают $k_{IC}^S = 0$ [109,112]. Также в ряде случаев пренебрегают релаксацией $T_1 \rightarrow S_0$, т.е. полагают $k^T = 0$ [7,109], а значит и $\Phi_{RISC} = 1$, что, по-видимому, не всегда достаточно обосновано. Для полного определения всех параметров кинетической модели можно было бы измерять время жизни фосфоресценции ($1/k^T$), однако таких данных в литературе по МРТАЗФ-люминофорам обычно не приводят, что, возможно, связано с очень слабой интенсивностью фосфоресценции.

Отметим, что ОИК в ряде МРТАЗФ-люминофоров, по-видимому, реализуется с участием более высоких триплетных состояний T_n ($n = 2, 3, \dots$), см. следующий раздел. Поэтому трехуровневая модель может оказаться неадекватной и следует использовать, например, четырехуровневую модель [109]. Однако последняя содержит больше неизвестных параметров, чем трехуровневая, что снижает ценность четырехуровневой модели для интерпретации экспериментальных данных.

Цель ΔE_{ST}

Одним из ключевых факторов, определяющих величину k_{RISC} , является ΔE_{ST} , поэтому поиск эффективных ТАЗФ-люминофоров ведут среди молекул с как можно более узкой щелью ΔE_{ST} , которую можно определить из экспериментальных данных следующими двумя методами. В первом методе необходимо записать спектры ФЛ и фосфоресценции люминофора в растворе или подходящей матрице и выявить разность их энергетических положений [26]. Обычно это удаётся сделать для МР-люминофоров при низких температурах (как правило, азотных). Во-вторых, можно измерить зависимость интенсивности ФЛ от температуры, а затем из её аппроксимации с помощью функции $\exp(\Delta E_{ST}/k_B T)$ найти ΔE_{ST} [9]. В ряде случаев эти два метода дают различные значения ΔE_{ST} . В частности, для *v-DABNA* второй метод даёт существенно большее значение ΔE_{ST} (70 meV) чем первый (17 meV), что связывают с участием более высоких триплетных состояний (T_1 , T_2 и т.д.) в ОИК [26], вовлекаемых за счет спин-вибронного взаимодействия.

В принципе ΔE_{ST} можно получить из квантовохимических расчетов, что особенно ценно для молекулярного дизайна ТАЗФ-люминофоров, однако наиболее часто используемые расчеты методом теории функционала плотности дают весьма ненадежные оценки для малых $\Delta E_{ST} < 1$ eV, которые сильно зависят от используемого функционала [113–115]. В связи с этим предсказательная сила расчетов ΔE_{ST} методами теории функционала плотности, а тем более полуэмпирическими методами, весьма ограничена. С другой стороны, *ab initio* методы, такие как метод связанных кластеров, дают намного более точные результаты [116], требуя, однако, очень значительных вычислительных ресурсов, а их возможности сильно ограничены количеством атомов люминофора, так что молекулы размеров, подобных *DABNA-1*, уже с трудом поддаются точным расчётам такими методами.

Малая величина ΔE_{ST} — важный, но не единственный параметр, определяющий k_{RISC} . Это иллюстрирует рис. 6, показывающий корреляцию между k_{RISC} и ΔE_{ST} , полученную из экспериментальных данных по положению спектров ФЛ и фосфоресценции, как это описано выше. Как следует из данного рисунка, k_{RISC} в целом растет с уменьшением ΔE_{ST} , однако, степень корреляции этих двух величин отвечает среднему уровню. Такая невысокая степень корреляции может быть связана со следующими причинами. Во первых, возможно эффективное участие более высоколежащих триплетных состояний в ОИК, где в показателе экспоненты должна стоять щель $E(T_n) - E(T_1)$, где $n = 1, 2, \dots$ — номер триплетного возбужденного состояния, вовлеченного в процесс ОИК. На это указывает ряд исследований, в которых несмотря на сравнительно небольшую ΔE_{ST} , k_{RISC} относительно невелика (рис. 6), см., например, [80,117–120]. Действительно, как обсуждалось выше, матричный элемент спин-орбитального взаимодействия между *S*- и *T*-состояниями с одной электронной конфигурацией, например, $\langle S_1 | \hat{H}_{SO} | T_1 \rangle$ или $\langle S_3 | \hat{H}_{SO} | T_3 \rangle$, должен быть мал в приближении Кондона согласно правилу Эль-Сайеда [105]. Во-вторых, величина $\langle S_1 | \hat{H}_{SO} | T_1 \rangle$ в принципе может сильно отличаться для различных МР-люминофоров. Наконец, возможно неточное определение k_{RISC} из экспериментальных данных ввиду допущений относительно k_{IC}^S и/или k^T (см. выше). Отметим, что о наивысших значениях k_{RISC} сообщалось для МРТАЗФ-люминофоров с тяжелыми атомами (рис. 6, черные точки), что является вполне ожидаемым.

Стабильность ТАЗФ-ОСД

Одним из серьезных недостатков ТАЗФ-ОСД выступают их недостаточная стабильность в рабочих условиях (ресурс), особенно для синих и более коротковолновых ОСД, и её повышение выступает одной из актуальных задач, требующих решения [11]. Опубликованные данные по стабильности ТАЗФ-ОСД весьма скудны и не

полны, что, возможно, связано со следующими обстоятельствами. Во-первых, данные по низкостабильным образцам ОСД, по-видимому, часто не публикуют по „маркетинговому“ соображению, чтобы не снижать публикационный потенциал полученных результатов. Кроме того, высока вероятность, что результаты по наиболее стабильным ТАЗФ-люминофорам не публикуют, а придерживаются для патентования и коммерциализации. Во-вторых, параметры стабильности ОСД сильно зависят не только от самого ТАЗФ-люминофора, но и от ряда других параметров образцов ОСД и условий их измерений, в частности архитектуры устройства, применения дополнительных слоев, наличия и качества герметизации ОСД, атмосферы (инертный газ, естественная атмосфера, температура и т.д.) [11]. А эти параметры и условия часто сильно отличаются в публикациях различных научных групп, что сильно затрудняет сравнение результатов по стабильности. В-третьих, для повышения стабильности ОСД прежде всего необходима идентификация механизмов деградации ОСД [123], для чего требуются целенаправленные фото/электрофизические и ЭЛ исследования, подкрепленные моделированием работы устройств, например, с помощью дрейф-диффузионных моделей. Таких исследований по ТАЗФ-ОСД очень мало, но они важны, поскольку позволяют выявить главных „виновников“ деградации — различные возбужденные состояния — в частности, синглетные, триплетные и/или поляронные. Например, спадание яркости с увеличением тока часто связывают с триплет-триплетной аннигиляцией, а за необратимую деградацию может отвечать триплет-поляронная аннигиляция [124]. Стабильность ОСД обычно измеряют по времени падения яркости до 50% от её исходного уровня (LT50), за который часто берут 1000 cd/m². Первые варианты МРТАЗФ-ОСД на *DABNA-1* и её производного *t-DABNA* показывали очень непродолжительные времена работы LT50 = 36.5 и 135 h при 1000 cd/m² соответственно [11] (пересчёт на уровень LT50 при яркости 1000 cd/m² проводился по методике из [125]). Были предприняты попытки использовать МРТАЗФ в качестве терминального эмиттера в излучающем слое ОСД, как например в [126], где *t-Bu-v-DABNA* как терминальный эмиттер для *pMDBA-DI* показал LT50 = 440 h при 1000 cd/m². Согласно работе [127], наиболее долгоживущим МРТАЗФ-ОСД выступает ОСД на базе люминофора *DBA-DI* в смешанной матрице *mCBP-CN:DDbFT*, для которого авторы сообщили о LT50 = 540 h при 1000 cd/m².

Заключение

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что наиболее „узкими местами“ ОСД 3-го поколения выступают слишком широкая полоса ЭЛ, что ведет к пониженной чистоте цвета, и недостаточная стабильность. При этом МРТАЗФ-люминофоры, в частности

класса *DABNA*, выступают одним из самых перспективных типов материалов для ОСД 3-го поколения. Хотя эти люминофоры показывают высокую эффективность ЭЛ, увеличение срока службы ТАЗФ-ОСД и повышение их яркости остается сложной и актуальной задачей, требующей выявления связей молекулярной структуры люминофора и матрицы с фото/электрофизическими и ЭЛ свойствами как на уровне изолированного люминофора, так и в матрице или в пленке люминофора, где существенны эффекты взаимодействия экситонов и зарядов матрицы/люминофора с различными возбужденными состояниями. Представляется, что наиболее перспективный подход к поиску наиболее подходящих для светодиодных технологий ТАЗФ-люминофоров состоит в сочетании теоретических расчетов молекулярной структуры и электронных свойств на уровне изолированной молекулы, детального экспериментального и теоретического исследования фотофизических процессов, прежде всего методами люминесцентной спектроскопии, и моделирования работы ОСД с помощью дрейф-диффузионных моделей, учитывающих динамику экситонов различной мультиплетности.

Благодарности

Авторы благодарят Н.О. Дубинца и А.Ю. Сосорева за ценные обсуждения.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках гранта №24-49-02038.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.М. Агранович. *Теория экситонов* (Наука, М., 1968). [V.M. Agranovich. *Theory of excitons* (Nauka, M., 1968).]
- [2] T. Hatakeyama, K. Shiren, K. Nakajima, S. Nomura, S. Nakatsuka, K. Kinoshita, J. Ni, Y. Ono, T. Ikuta. *Adv. Mater.*, **28** (14), 2777 (2016). DOI: 10.1002/adma.201505491
- [3] S. Madayanad Suresh, D. Hall, D. Beljonne, Y. Olivier, E. Zysman-Colman. *Adv. Funct. Mater.*, **30** (33), 1908677 (2020). DOI: 10.1002/adfm.201908677
- [4] H.J. Kim, T. Yasuda. *Adv. Opt. Mater.*, **10** (22), 2201714 (2022). DOI: 10.1002/adom.202201714
- [5] M. Mamada, M. Hayakawa, J. Ochi, T. Hatakeyama. *Chem. Soc. Rev.*, **53** (3), 1624 (2024). DOI: 10.1039/D3CS00837A
- [6] M. Furno, R. Meerheim, S. Hofmann, B. Lÿsem, K. Leo. *Phys. Rev. B*, **85** (11), 115205 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.85.115205
- [7] H. Kaji, H. Suzuki, T. Fukushima, K. Shizu, K. Suzuki, S. Kubo, T. Komino, H. Oiwa, F. Suzuki, A. Wakamiya, Y. Murata, C. Adachi. *Nat. Commun.*, **6** (1), 8476 (2015). DOI: 10.1038/ncomms9476

- [8] H. Yersin, L. Mataranga-Popa, R. Czerwieniec, Y. Dovbii. *Chem. Mat.*, **31** (16), 6110 (2019). DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b01168
- [9] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi. *Nature*, **492** (7428), 234 (2012). DOI: 10.1038/nature11687
- [10] O. Sachnik, Y. Li, X. Tan, J.J. Michels, P.W.M. Blom, G.-J.A.H. Wetzelaer. *Adv. Mater.*, **35** (26), e2300574 (2023). DOI: 10.1002/adma.202300574
- [11] E. Tankelevičiūtė, I.D.W. Samuel, E. Zysman-Colman. *J. Phys. Chem. Lett.*, **15** (4), 1034 (2024). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.3c03317
- [12] H. Nakanotani, T. Higuchi, T. Furukawa, K. Masui, K. Morimoto, M. Numata, H. Tanaka, Y. Sagara, T. Yasuda, C. Adachi. *Nat. Commun.*, **5** (1), 4016 (2014). DOI: 10.1038/ncomms5016
- [13] N. Aizawa, Y.-J. Pu, Y. Harabuchi, A. Nihonyanagi, R. Ibuka, H. Inuzuka, B. Dhara, Y. Koyama, K.I. Nakayama, S. Maeda, F. Araoka, D. Miyajima. *Nature*, **609** (7927), 502 (2022). DOI: 10.1038/s41586-022-05132-y
- [14] Y. Lee, J. Kim, S. Lee, E. Sim, J.-I. Hong. *Chem. Eng. J.*, **476** 146659 (2023). DOI: 10.1016/j.ccej.2023.146659
- [15] R. Pollice, P. Friederich, C. Lavigne, G.d.P. Gomes, A. Aspuru-Guzik. *Matter*, **4** (5), 1654 (2021). DOI: 10.1016/j.matt.2021.02.017
- [16] R. Pollice, B. Ding, A. Aspuru-Guzik. *Matter*, **7** (3), 1161 (2024). DOI: 10.1016/j.matt.2024.01.002
- [17] S. Shao, J. Hu, X. Wang, L. Wang, X. Jing, F. Wang. *J. Am. Chem. Soc.*, **139** (49), 17739 (2017). DOI: 10.1021/jacs.7b10257
- [18] S. Shao, L. Wang. *Aggregate*, **1** (1), 45 (2020). DOI: 10.1002/agt2.4
- [19] X. Lv, Y. Wang, N. Li, X. Cao, G. Xie, H. Huang, C. Zhong, L. Wang, C. Yang. *Chem. Eng. J.*, **402**, 126173 (2020). DOI: 10.1016/j.ccej.2020.126173
- [20] T. Huang, Q. Wang, G. Meng, L. Duan, D. Zhang. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61** (12), e202200059 (2022). DOI: 10.1002/anie.202200059
- [21] Z. Zhao, C. Zeng, X. Peng, Y. Liu, H. Zhao, L. Hua, S.-J. Su, S. Yan, Z. Ren. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61** (39), e202210864 (2022). DOI: 10.1002/anie.202210864
- [22] Q. Zheng, X.-Q. Wang, Y.-K. Qu, G. Xie, L.-S. Liao, Z.-Q. Jiang. *npj flex. electron.*, **6** (1), 83 (2022). DOI: 10.1038/s41528-022-00212-5
- [23] J. Liu, Z. Feng, C. Peng, Y. Yu, S. Yang, Z. Jiang, L. Liao. *Chin. Chem. Lett.*, **34** (6), 107634 (2023). DOI: 10.1016/j.ccllet.2022.06.057
- [24] M.Y. Wong, E. Zysman-Colman. *Adv. Mater.*, **29** (22), 1605444 (2017). DOI: 10.1002/adma.201605444
- [25] P. Догерти, М. Дьюар. *Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии* (Мир, М., 1977) [M.J.S. Dewar, R.C. Dougherty. *The PMO Theory of Organic Chemistry* (Springer US, 1975)].
- [26] Y. Kondo, K. Yoshiura, S. Kitera, H. Nishi, S. Oda, H. Gotoh, Y. Sasada, M. Yanai, T. Hatakeyama. *Nat. Photonics*, **13** (10), 678 (2019). DOI: 10.1038/s41566-019-0476-5
- [27] I.S. Park, M. Yang, H. Shibata, N. Amanokura, T. Yasuda. *Adv. Mater.*, **34** (9), 2107951 (2022). DOI: 10.1002/adma.202107951
- [28] K. Rayappa Naveen, H. Lee, R. Braveenth, K. Joon Yang, S. Jae Hwang, J. Hyuk Kwon. *Chem. Eng. J.*, **432**, 134381 (2022). DOI: 10.1016/j.ccej.2021.134381
- [29] C.A. Coulson, J.E. Lennard-Jones. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A-Contain. Pap. Math. Phys.*, **169** (938), 413 (1939). DOI: 10.1098/rspa.1939.0006
- [30] R. Keruckiene, A.A. Vaitusionak, M.I. Hulnik, I.A. Berezianko, D. Gudeika, S. Macionis, M. Mahmoudi, D. Volyniuk, D. Valverde, Y. Olivier, K.L. Woon, S.V. Kostjuk, S. Reineke, J.V. Grazulevicius, G. Sini. *J. Mater. Chem. C*, **12** (10), 3450 (2024). DOI: 10.1039/D3TC04397E
- [31] T.P. Kaloni, R.P. Joshi, N.P. Adhikari, U. Schwingenschlögl. *Appl. Phys. Lett.*, **104** (7), 073116 (2014). DOI: 10.1063/1.4866383
- [32] H. Li, S. Zhu, M. Zhang, P. Wu, J. Pang, W. Zhu, W. Jiang, H. Li. *ACS Omega*, **2** (9), 5385 (2017). DOI: 10.1021/acsomega.7b00795
- [33] S.H. Han, J.H. Jeong, J.W. Yoo, J.Y. Lee. *J. Mater. Chem. C*, **7** (10), 3082 (2019). DOI: 10.1039/C8TC06575F
- [34] H. Hirai, K. Nakajima, S. Nakatsuka, K. Shiren, J. Ni, S. Nomura, T. Ikuta, T. Hatakeyama. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54** (46), 13581 (2015). DOI: 10.1002/anie.201506335
- [35] Y. Yuan, X. Tang, X.-Y. Du, Y. Hu, Y.-J. Yu, Z.-Q. Jiang, L.-S. Liao, S.-T. Lee. *Adv. Opt. Mater.*, **7** (7), 1801536 (2019). DOI: 10.1002/adom.201801536
- [36] X. Li, Y.-Z. Shi, K. Wang, M. Zhang, C.-J. Zheng, D.-M. Sun, G.-L. Dai, X.-C. Fan, D. Q. Wang, W. Liu, Y.-Q. Li, J. Yu, X.-M. Ou, C. Adachi, X.-H. Zhang. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11** (14), 13472 (2019). DOI: 10.1021/acsami.8b19635
- [37] R.K. Konidena, K.R. Naveen. *Adv. Photon. Res.*, **3** (11), 2200201 (2022). DOI: 10.1002/adpr.202200201
- [38] H.L. Lee, W.J. Chung, J.Y. Lee. *Small*, **16** (14), 1907569 (2020). DOI: 10.1002/sml.201907569
- [39] V.V. Patil, H.L. Lee, I. Kim, K.H. Lee, W.J. Chung, J. Kim, S. Park, H. Choi, W.-J. Son, S.O. Jeon, J.Y. Lee. *Adv. Sci.*, **8** (20), 2101137 (2021). DOI: 10.1002/advs.202101137
- [40] G. Meng, D. Zhang, J. Wei, Y. Zhang, T. Huang, Z. Liu, C. Yin, X. Hong, X. Wang, X. Zeng, D. Yang, D. Ma, G. Li, L. Duan. *Chem. Sci.*, **13** (19), 5622 (2022). DOI: 10.1039/D2SC01543A
- [41] G. Meng, X. Chen, X. Wang, N. Wang, T. Peng, S. Wang. *Adv. Opt. Mater.*, **7** (11), 1900130 (2019). DOI: 10.1002/adom.201900130
- [42] Y. Lee, J.-I. Hong. *Adv. Opt. Mater.*, **9** (15), 2100406 (2021). DOI: 10.1002/adom.202100406
- [43] J. Wei, C. Zhang, D. Zhang, Y. Zhang, Z. Liu, Z. Li, G. Yu, L. Duan. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60** (22), 12269 (2021). DOI: 10.1002/anie.202017328
- [44] X. Cao, K. Pan, J. Miao, X. Lv, Z. Huang, F. Ni, X. Yin, Y. Wei, C. Yang. *J. Am. Chem. Soc.*, **144** (50), 22976 (2022). DOI: 10.1021/jacs.2c09543
- [45] H.-J. Cheon, S.-J. Woo, S.-H. Baek, J.-H. Lee, Y.-H. Kim. *Adv. Mater.*, **34** (50), 2207416 (2022). DOI: 10.1002/adma.202207416
- [46] T. Fan, Y. Zhang, L. Wang, Q. Wang, C. Yin, M. Du, X. Jia, G. Li, L. Duan. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61** (52), e202213585 (2022). DOI: 10.1002/anie.202213585
- [47] X. He, J. Lou, B. Li, H. Wang, X. Peng, G. Li, L. Liu, Y. Huang, N. Zheng, L. Xing, Y. Huo, D. Yang, D. Ma, Z. Zhao, Z. Wang, B.Z. Tang. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61** (48), e202209425 (2022). DOI: 10.1002/anie.202209425
- [48] H. Lee, R. Braveenth, J.D. Park, C.Y. Jeon, H.S. Lee, J.H. Kwon. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14** (32), 36927 (2022). DOI: 10.1021/acsami.2c10127

- [49] Y.-T. Lee, C.-Y. Chan, M. Tanaka, M. Mamada, K. Goushi, X. Tang, Y. Tsuchiya, H. Nakanotani, C. Adachi. *Adv. Opt. Mater.*, **10** (17), 2200682 (2022). DOI: 10.1002/adom.202200682
- [50] J. Liu, L. Chen, X. Wang, Q. Yang, L. Zhao, C. Tong, S. Wang, S. Shao, L. Wang. *Macromol. Rapid Commun.*, **43** (16), 2200079 (2022). DOI: 10.1002/marc.202200079
- [51] T. Liu, C. Cheng, W. Lou, C. Deng, J. Liu, D. Wang, T. Tsuboi, Q. Zhang. *J. Mater. Chem. C*, **10** (20), 7799 (2022). DOI: 10.1039/D2TC00921H
- [52] X.-F. Luo, H.-X. Ni, A.-Q. Lv, X.-K. Yao, H.-L. Ma, Y.-X. Zheng. *Adv. Opt. Mater.*, **10** (16), 2200504 (2022). DOI: 10.1002/adom.202200504
- [53] J. Park, J. Moon, J. Lim, J. Woo, S.S. Yoon, J.Y. Lee. *J. Mater. Chem. C*, **10** (34), 12300 (2022). DOI: 10.1039/D2TC02283D
- [54] H.-J. Tan, G.-X. Yang, Y.-L. Deng, C. Cao, J.-H. Tan, Z.-L. Zhu, W.-C. Chen, Y. Xiong, J.-X. Jian, C. S. Lee, Q.-X. Tong. *Adv. Mater.*, **34** (18), 2200537 (2022). DOI: 10.1002/adma.202200537
- [55] S. Wu, A. Kumar Gupta, K. Yoshida, J. Gong, D. Hall, D.B. Cordes, A.M.Z. Slawin, I.D.W. Samuel, E. Zysman-Colman. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61** (52), e202213697 (2022). DOI: 10.1002/anie.202213697
- [56] C. Cao, J.-H. Tan, Z.-L. Zhu, J.-D. Lin, H.-J. Tan, H. Chen, Y. Yuan, M.-K. Tse, W. C. Chen, C.-S. Lee. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62** (10), e202215226 (2023). DOI: 10.1002/anie.202215226
- [57] Y. Chang, Y. Wu, X. Wang, W. Li, Q. Yang, S. Wang, S. Shao, L. Wang. *Chem. Eng. J.*, **451** (1), 138545 (2023). DOI: 10.1016/j.ccej.2022.138545
- [58] G. Chen, J. Wang, W.-C. Chen, Y. Gong, N. Zhuang, H. Liang, L. Xing, Y. Liu, S. Ji, H. L. Zhang, Z. Zhao, Y. Huo, B.Z. Tang. *Adv. Funct. Mater.*, **33** (12), 2211893 (2023). DOI: 10.1002/adfm.202211893
- [59] H. Dai, J. Zhou, G. Meng, L. Wang, L. Duan, D. Zhang. *Chin. J. Chem.*, **41** (6), 657 (2023). DOI: 10.1002/cjoc.202200693
- [60] C.-Z. Du, Y. Lv, H. Dai, X. Hong, J. Zhou, J.-K. Li, R.-R. Gao, D. Zhang, L. Duan, X. Y. Wang. *J. Mater. Chem. C*, **11** (7), 2469 (2023). DOI: 10.1039/D2TC04952J
- [61] X.-C. Fan, F. Huang, H. Wu, H. Wang, Y.-C. Cheng, J. Yu, K. Wang, X.-H. Zhang. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62** (35), e202305580 (2023). DOI: 10.1002/anie.202305580
- [62] Y.-N. Hu, X.-C. Fan, F. Huang, Y.-Z. Shi, H. Wang, Y.-C. Cheng, M.-Y. Chen, K. Wang, J. Yu, X. H. Zhang. *Adv. Opt. Mater.*, **11** (3), 2202267 (2023). DOI: 10.1002/adom.202202267
- [63] Y. Hu, J. Miao, C. Zhong, Y. Zeng, S. Gong, X. Cao, X. Zhou, Y. Gu, C. Yang. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62** (19), e202302478 (2023). DOI: 10.1002/anie.202302478
- [64] Y. Hu, M. Huang, H. Liu, J. Miao, C. Yang. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62** (46), e202312666 (2023). DOI: 10.1002/anie.202312666
- [65] F. Huang, X.-C. Fan, Y.-C. Cheng, H. Wu, X. Xiong, J. Yu, K. Wang, X.-H. Zhang. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62** (32), e202306413 (2023). DOI: 10.1002/anie.202306413
- [66] Z. Huang, H. Xie, J. Miao, Y. Wei, Y. Zou, T. Hua, X. Cao, C. Yang. *J. Am. Chem. Soc.*, **145** (23), 12550 (2023). DOI: 10.1021/jacs.3c01267
- [67] J. Jin, C. Duan, H. Jiang, P. Tao, H. Xu, W.-Y. Wong. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62** (18), e202218947 (2023). DOI: 10.1002/anie.202218947
- [68] H.S. Kim, H.J. Cheon, D. Lee, W. Lee, J. Kim, Y.-H. Kim, S. Yoo. *Sci. Adv.*, **9** (22), eadfl388 (2023). DOI: doi:10.1126/sciadv.adfl388
- [69] X.-J. Liao, D. Pu, L. Yuan, J. Tong, S. Xing, Z.-L. Tu, J.-L. Zuo, W.-H. Zheng, Y. X. Zheng. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62** (6), e202217045 (2023). DOI: 10.1002/anie.202217045
- [70] B. Lei, Z. Huang, S. Li, J. Liu, Z. Bin, J. You. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62** (12), e202218405 (2023). DOI: 10.1002/anie.202218405
- [71] M. Luo, W. Li, L. Lyu, D. Li, S. Du, M. Zhao, Z. Wang, J. Zhang, Y. Li, Z. Ge. *Adv. Opt. Mater.*, **11** (2), 2202176 (2023). DOI: 10.1002/adom.202202176
- [72] S. Luo, J. Wang, N. Li, X.-F. Song, X. Wan, K. Li, C. Yang. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62** (49), e202310943 (2023). DOI: 10.1002/anie.202310943
- [73] S. Madayanad Suresh, L. Zhang, D. Hall, C. Si, G. Ricci, T. Matulaitis, A.M.Z. Slawin, S. Warriner, Y. Olivier, I.D.W. Samuel, E. Zysman-Colman. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62** (8), e202215522 (2023). DOI: 10.1002/anie.202215522
- [74] G. Meng, H. Dai, J. Zhou, T. Huang, X. Zeng, Q. Wang, X. Wang, Y. Zhang, T. Fan, D. Yang, D. Ma, D. Zhang, L. Duan. *Chem. Sci.*, **14** (4), 979 (2023). DOI: 10.1039/D2SC06343C
- [75] C. Qu, Y. Zhu, L. Liang, K. Ye, Y. Zhang, H. Zhang, Z. Zhang, L. Duan, Y. Wang. *Adv. Opt. Mater.*, **11** (8), 2203030 (2023). DOI: 10.1002/adom.202203030
- [76] E. Ravindran, H.E. Baek, H.W. Son, J.H. Park, Y.-H. Kim, M.C. Suh. *Adv. Funct. Mater.*, **33** (35), 2213461 (2023). DOI: 10.1002/adfm.202213461
- [77] Z. Wang, Z. Yan, Q. Chen, X. Song, J. Liang, K. Ye, Z. Zhang, H. Bi, Y. Wang. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **15** (11), 14605 (2023). DOI: 10.1021/acsami.2c23278
- [78] Y. Wang, R. Guo, A. Ying, K. Di, L. Chen, H. Gu, S. Liu, Y. Duan, H. Su, S. Gong, L. Wang. *Adv. Opt. Mater.*, **11** (1), 2202034 (2023). DOI: 10.1002/adom.202202034
- [79] K. Zhang, X. Wang, Y. Chang, Y. Wu, S. Wang, L. Wang. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62** (47), e202313084 (2023). DOI: 10.1002/anie.202313084
- [80] Y. Zou, M. Yu, J. Miao, T. Huang, S. Liao, X. Cao, C. Yang. *Chem. Sci.*, **14** (12), 3326 (2023). DOI: 10.1039/D3SC00246B
- [81] Y.-K. Chen, J. Lei, T.-L. Wu. *Chem. Sci.*, **15** (26), 10146 (2024). DOI: 10.1039/D4SC02351J
- [82] Y.-C. Cheng, X. Tang, K. Wang, X. Xiong, X.-C. Fan, S. Luo, R. Walia, Y. Xie, T. Zhang, D. Zhang, J. Yu, X.-K. Chen, C. Adachi, X.-H. Zhang. *Nat. Commun.*, **15** (1), 731 (2024). DOI: 10.1038/s41467-024-44981-1
- [83] W.-C. Guo, W.-L. Zhao, K.-K. Tan, M. Li, C.-F. Chen. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **63** (18), e202401835 (2024). DOI: 10.1002/anie.202401835
- [84] X. Huang, J. Liu, Y. Xu, G. Chen, M. Huang, M. Yu, X. Lv, X. Yin, Y. Zou, J. Miao, X. Cao, C. Yang. *National Science Review*, **11** (6), nwae115 (2024). DOI: 10.1093/nsr/nwae115
- [85] H. Miranda-Salinas, J. Wang, A. Danos, T. Matulaitis, K. Stavrou, A.P. Monkman, E. Zysman-Colman. *J. Mater. Chem. C*, **12** (6), 1996 (2024). DOI: 10.1039/D3TC04394K
- [86] J. Ochi, Y. Yamasaki, K. Tanaka, Y. Kondo, K. Isayama, S. Oda, M. Kondo, T. Hatakeyama. *Nat. Commun.*, **15** (1), 2361 (2024). DOI: 10.1038/s41467-024-46619-8

- [87] Y. Qi, Z. Zhang, W. Sun, S. Wu, J. Liu, Z. Lin, P. Jiang, H. Yu, L. Zhou, G. Lu. *J. Mater. Chem. C*, **12** (17), 6319 (2024). DOI: 10.1039/D4TC00429A
- [88] R.W. Weerasinghe, J.M. dos Santos, Y. Chitose, T. Matulaitis, S.L. Warriner, D. Barman, C. Y. Chan, Y. Tsuchiya, E. Zysman-Colman, C. Adachi. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **26** (32), 21337 (2024). DOI: 10.1039/D4CP02664K
- [89] J. Xu, M. Wang, J. Chen, Z. Wu, T. Guo, B.Z. Tang, Z. Zhao. *Adv. Opt. Mater.*, **12** (23), 2400739 (2024). DOI: 10.1002/adom.202400739
- [90] L. Yuan, J.-W. Xu, Z.-P. Yan, Y.-F. Yang, D. Mao, J.-J. Hu, H.-X. Ni, C.-H. Li, J.-L. Zuo, Y.-X. Zheng. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **63** (32), e202407277 (2024). DOI: 10.1002/anie.202407277
- [91] T.-Y. Zhang, Y.-C. Cheng, H. Wang, F. Huang, X. Xiong, X.-C. Fan, J. Yu, K. Wang, X. H. Zhang. *J. Mater. Chem. C*, **12** (15), 5386 (2024). DOI: 10.1039/D3TC04771G
- [92] Y. Zou, M. Yu, Y. Xu, Z. Xiao, X. Song, Y. Hu, Z. Xu, C. Zhong, J. He, X. Cao, K. Li, J. Miao, C. Yang. *Chem.*, **10** (5), 1485 (2024). DOI: 10.1016/j.chempr.2024.01.018
- [93] J. Park, K.J. Kim, J. Lim, T. Kim, J.Y. Lee. *Adv. Mater.*, **34** (21), 2108581 (2022). DOI: 10.1002/adma.202108581
- [94] S. Oda, B. Kawakami, R. Kawasumi, R. Okita, T. Hatakeyama. *Org. Lett.*, **21** (23), 9311 (2019). DOI: 10.1021/acs.orglett.9b03342
- [95] X. Liang, Z.-P. Yan, H.-B. Han, Z.-G. Wu, Y.-X. Zheng, H. Meng, J.-L. Zuo, W. Huang. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57** (35), 11316 (2018). DOI: 10.1002/anie.201806323
- [96] K. Matsui, S. Oda, K. Yoshiura, K. Nakajima, N. Yasuda, T. Hatakeyama. *J. Am. Chem. Soc.*, **140** (4), 1195 (2018). DOI: 10.1021/jacs.7b10578
- [97] F. Huang, K. Wang, Y.-Z. Shi, X.-C. Fan, X. Zhang, J. Yu, C.-S. Lee, X.-H. Zhang. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13** (30), 36089 (2021). DOI: 10.1021/acsami.1c09743
- [98] Y. Zhang, D. Zhang, T. Huang, A.J. Gillett, Y. Liu, D. Hu, L. Cui, Z. Bin, G. Li, J. Wei, L. Duan. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60** (37), 20498 (2021). DOI: 10.1002/anie.202107848
- [99] P.K. Samanta, D. Kim, V. Coropceanu, J.-L. Brédas. *J. Am. Chem. Soc.*, **139** (11), 4042 (2017). DOI: 10.1021/jacs.6b12124
- [100] X.-K. Chen, D. Kim, J.-L. Brédas. *Acc. Chem. Res.*, **51** (9), 2215 (2018). DOI: 10.1021/acs.accounts.8b00174
- [101] T.J. Penfold, E. Gindensperger, C. Daniel, C.M. Marian. *Chem. Rev.*, **118** (15), 6975 (2018). DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00617
- [102] M. Hagai, N. Inai, T. Yasuda, K.J. Fujimoto, T. Yanai. *Sci. Adv.*, **10** (5), eadk3219 (2024). DOI: 10.1126/sciadv.adk3219
- [103] D.S. McClure. *J. Chem. Phys.*, **20** (4), 682 (1952). DOI: 10.1063/1.1700516
- [104] С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита. *Молекулярная спектроскопия триплетного состояния* (Мир, М., 1972). [S.P. McGlynn, T. Azumi, M. Kinoshita. *Molecular Spectroscopy of the Triplet State* (Prentice-Hall, 1969)].
- [105] M.A. El'Sayed. *J. Chem. Phys.*, **38** (12), 2834 (1963). DOI: 10.1063/1.1733610
- [106] D.S. McClure. *J. Chem. Phys.*, **17** (7), 665 (1949). DOI: 10.1063/1.1747359
- [107] В.М. Комаров, В.Г. Плотников, Л.Г. Белоусова. *Опт. и спектр.*, **29** (5), 1006 (1970). [V.M. Komarov, V.G. Plotnikov, L.V. Belousova. *Opt. Spectrosc.*, **29** (5), 533 (1970)].
- [108] В.Г. Плотников. *Усп. хим.*, **49** (2), 327 (1980). DOI: 10.1070/RC1980v049n02ABEH002452 [V.G. Plotnikov. *Russ. Chem. Rev.*, **49** (2), 172 (1980). DOI: 10.1070/RC1980v049n02ABEH002452].
- [109] Y. Tsuchiya, S. Diesing, F. Bencheikh, Y. Wada, P.L. dos Santos, H. Kaji, E. Zysman-Colman, I.D.W. Samuel, C. Adachi. *J. Phys. Chem. A*, **125** (36), 8074 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpca.1c04056
- [110] J. Liu, Y. Zhu, T. Tsuboi, C. Deng, W. Lou, D. Wang, T. Liu, Q. Zhang. *Nat. Commun.*, **13** (1), 4876 (2022). DOI: 10.1038/s41467-022-32607-3
- [111] C. Baleizão, M.N. Berberan-Santos. *J. Chem. Phys.*, **126** (20), 204510 (2007). DOI: 10.1063/1.2734974
- [112] K. Masui, H. Nakanotani, C. Adachi. *Org. Electron.*, **14** (11), 2721 (2013). DOI: 10.1016/j.orgel.2013.07.010
- [113] T. Froitzheim, S. Grimme, J.-M. Mewes. *J. Chem. Theory Comput.*, **18** (12), 7702 (2022). DOI: 10.1021/acs.jctc.2c00905
- [114] M. Kondo. *Chem. Phys. Lett.*, **804**, 139895 (2022). DOI: 10.1016/j.cplett.2022.139895
- [115] J. Liang, X. Feng, D. Hait, M. Head-Gordon. *J. Chem. Theory Comput.*, **18** (6), 3460 (2022). DOI: 10.1021/acs.jctc.2c00160
- [116] A. Pershin, D. Hall, V. Lemaire, J.-C. Sancho-Garcia, L. Muccioli, E. Zysman-Colman, D. Beljonne, Y. Olivier. *Nat. Commun.*, **10** (1), 597 (2019). DOI: 10.1038/s41467-019-08495-5
- [117] J. Bian, S. Chen, L. Qiu, N. Zhang, J. Zhang, C. Duan, C. Han, H. Xu. *Research*, **2022**, 9838120 (2022). DOI: 10.34133/2022/9838120
- [118] J. Bian, S. Chen, L. Qiu, R. Tian, Y. Man, Y. Wang, S. Chen, J. Zhang, C. Duan, C. Han, H. Xu. *Adv. Mater.*, **34** (17), 2110547 (2022). DOI: 10.1002/adma.202110547
- [119] H. Chen, T. Fan, G. Zhao, D. Zhang, G. Li, W. Jiang, L. Duan, Y. Zhang. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62** (20), e202300934 (2023). DOI: 10.1002/anie.202300934
- [120] Y. Sano, T. Shintani, M. Hayakawa, S. Oda, M. Kondo, T. Matsushita, T. Hatakeyama. *J. Am. Chem. Soc.*, **145** (21), 11504 (2023). DOI: 10.1021/jacs.3c02873
- [121] Y. Xu, Q. Wang, X. Cai, C. Li, Y. Wang. *Adv. Mater.*, **33** (21), 2100652 (2021). DOI: 10.1002/adma.202100652
- [122] Y. Yang, N. Li, J. Miao, X. Cao, A. Ying, K. Pan, X. Lv, F. Ni, Z. Huang, S. Gong, C. Yang. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61** (30), e202202227 (2022). DOI: 10.1002/anie.202202227
- [123] J. Jiang, J.Y. Lee. *Mater. Today*, **68**, 204 (2023). DOI: 10.1016/j.mattod.2023.06.016
- [124] B. van der Zee, Y. Li, G.-J.A.H. Wetzelaer, P.W.M. Blom. *Phys. Rev. Appl.*, **18** (6), 064002 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevApplied.18.064002
- [125] W. Zhang, Z. Wu, S. Liang, B. Jiao, X. Zhang, D. Wang, X. Hou, Z. Chen, Q. Gong. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44** (15), 155103 (2011). DOI: 10.1088/0022-3727/44/15/155103
- [126] K.R. Naveen, H. Lee, R. Braveenth, D. Karthik, K.J. Yang, S.J. Hwang, J.H. Kwon. *Adv. Funct. Mater.*, **32** (12), 2110356 (2022). DOI: 10.1002/adfm.202110356
- [127] D.H. Ahn, J.H. Maeng, H. Lee, H. Yoo, R. Lampande, J.Y. Lee, J.H. Kwon. *Adv. Opt. Mater.*, **8** (11), 2000102 (2020). DOI: 10.1002/adom.202000102