

华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室

工作简报

2023 年第 2 期

(总第 79 期)

华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室编 2023 年 5 月 15 日

国家税务总局总局广东省税务局企业所得税处处长陆群英一行来实验室参观.....	1
广西科技厅蹇兴超副厅长一行来实验室参观	2
南京市江宁区科学技术局局长朱春明一行来实验室参观	4
发光材料与器件国家重点实验室举办第十九期“发光明师讲堂” .	5
“光电学术讲座”第五十三讲开讲	8
发光材料与器件国家重点实验室主要研究进展介绍	10
I. 基于能量陷阱设计 X 射线存储荧光粉及其三维成像	10
II. 基于强吸电子端基 CN-IC 构筑效率超过 18% 的近红外 n-型有机半导体	13
3-4 月份境内外学者来国重室访问交流情况.....	19

国家税务总局总局广东省税务局企业所得税处处长陆群英一行来实验室参观

3月3日上午，国家税务总局总局广东省税务局企业所得税处处长陆群英一行来发光材料与器件国家重点实验室参观。



陈焯副主任介绍实验室情况

实验室副主任陈焯为陆群英一行详细介绍了实验室的整体情况，近年来在人才培养、队伍建设、承担科研项目及科研创新等方面取得的成绩。



参观成果展示厅

陆群英一行参观了发光材料与器件国家重点实验室成果展示厅，实验室王伶俐老师为陆群英一行详细介绍了聚集诱导发光的指纹快速显现试剂、毒品检测试剂盒、细胞器荧光染料等的研究背景及应用。陆群英一行对实验室取得的原创性成果给予了很高的评价。

广西科技厅蹇兴超副厅长一行来实验室参观

4月16日下午，广西科技厅蹇兴超副厅长一行来发光材料与器件国家重点实验室参观。



陈焯副主任介绍实验室情况

实验室副主任陈焯为蹇兴超一行详细介绍了实验室的整体情况，近年来在队伍建设、人才培养、承担科研项目及科研创新等方面取得的成绩。

蹇兴超一行参观了发光材料与器件国家重点实验室的超快平台、核磁室、小角度 x 射线散射式和超净室等仪器测试平台，并重点参观了发光材料与器件国家重点实验室成果展示厅。

在成果展示厅，实验室叶柿教授为蹇兴超一行详细介绍高性能单频光纤激光的研究背景及应用。梁立老师为蹇兴超一行介绍了聚集诱导发光的指纹快速显现试剂、毒品检测试剂盒、细胞器荧光染料等的研究背景及应用。蹇兴超一行对实验室取得的原创性成果给予了很高的评价。



合影

南京市江宁区科学技术局局长朱春明一行 来实验室参观

4月20日上午，南京市江宁区科学技术局局长朱春明一行来发光材料与器件国家重点实验室参观。



陈焯副主任介绍实验室情况

实验室副主任陈焱为朱春明一行详细介绍了实验室的整体情况，近年来在队伍建设、人才培养、承担科研项目及科研创新等方面取得的成绩。



参观实验室

朱春明一行参观了发光材料与器件国家重点实验室的超净室、超快平台、核磁室和小角度 x 射线散射式等仪器测试平台，并重点参观了发光材料与器件国家重点实验室成果展示厅。

在成果展示厅，实验室梁立老师为朱春明一行介绍了指纹快速显现试剂、毒品检测试剂盒、细胞器荧光染料、高性能单频光纤激光、Micro-LED 显示、有机光伏电池等的研究背景及应用。朱春明一行对实验室取得的原创性成果给予了很高的评价。

发光材料与器件国家重点实验室举办第十九期“发光明师讲堂”

3月3日，发光材料与器件国家重点实验室于 N308 报告厅举办第十九期“发光明师讲堂”，邀请京东方科技集团副总裁，显示与传感器件研究院院长袁广才博士为师生们作主题为“显示技术的发展及

未来新技术的挑战”的报告。

此次报告由发光材料与器件国家重点实验室主任马於光院士主持。报告前，马於光院士向师生们简要介绍袁广才博士的研究方向和学术成就，并对袁广才博士的到来表示热烈的欢迎。



袁广才博士作报告

在报告中，袁广才博士从光电子技术进步、国际市场行情、国家战略等方面就中国显示行业近十年发展做出简要概括，同时提出该行业目前面临有关 OLED 透明化处理和柔性化应用前景布局的两大挑战，最后阐述了自己对该行业未来发展前景的展望。京东方科技集团对技术的尊重和对创新的坚持，鼓舞着我院师生在显示行业发展的道路上继续攻坚克难。

参与报告会的师生们针对报告中各自关心的问题积极提问，袁广才博士认真回答了师生们问题。



报告现场

袁广才博士简介：

袁广才博士，教授级高工，博导，京东方半导体技术科学家/副总裁/院长，在半导体显示领域有 16 年研发经验。承担国家及企业重大项目 43 项，主要有 14 年至 20 年主持工信部电子发展计划-大尺寸 Oxide LCD 显示技术研发及产业化项目；15 年主持北京市科学技术委员会科技新星计划-Cu+Oxide TFT for AMOLED TV 技术开发，同年主持北京市委组织部北京市优秀人才资助项目-Cu+Oxide 量产技术评估及技术开发项目；19 年主持中关村颠覆性技术应用-CNT 在显示领域的应用技术开发，作为企业主持人主持科技部国家重点研发计划“变革性技术关键科学问题”-大面积薄膜器件与集成系统项目；21 年作为首席科学家主持十四五“新型显示与战略性电子材料”重点专项“高性能氧化物 TFT 材料与关键技术”项目工作；23 年作为提出人负责国家自然科学基金联合项目工作；同时也在前沿技术和理论方向不断深入探究，近五年发表论文 19 篇，22 年在《Adv. Funct. Mater.》、《Chem. Eng. J.》、《JMCC》、《MOLECULES》和《IEEE》期刊上发表 5 篇高质量论文。近五年获得授权专利 224 件，在氧化物 TFT、柔性 LTPO、MLED (Mini/Micro LED) 显示、数字化生产设备四个个技术方向实现量产，通过约 15 亿的研发费用形成大于四百亿产值，相关成果得到行业及社会的高度肯定，获得中国电子学会科技进步一等奖、优秀科技工作者、北京市优秀青年等 11 项奖励，为我国半导体显示行业的技术突破做出了巨大贡献。

“光电学术讲座”第五十三讲开讲

4月28日（星期五）下午 15:00，“光电学术讲座”第五十三讲在发光材料与器件国家重点实验室报告厅 N308 开讲。发光材料与器件国家重点实验室刘春晨助理研究员、汤宁宁博士生分别向师生们作学术报告。



刘春晨老师作报告

刘春晨老师为师生作题为“近红外有机稠环共轭分子的设计合成与性能研究”的报告。在报告中，刘老师主要围绕环形稠环芳烃及近红外有机共轭分子的设计合成及光电性能研究进行展开，与师生探讨分子结构与芳香性、光电磁性质、分子堆积、载流子传输等性能间的关系，为高性能近红外光电材料的开发提供参考。

报告结束后，刘老师与现场师生展开了互动交流，回答了现场师生们提出的与本报告相关的问题。



汤宁宁博士生作报告

汤宁宁博士生为师生作题为“基于茛苳亚胺魔角堆积晶体的构筑与光电性能的研究”的报告。在报告中，汤宁宁博士生详细介绍一系列 M-聚集分子的晶体，并对其堆积结构特征进行总结，结合光谱学测试和理论研究，深入分析了强 $\pi-\pi$ 堆积体系中结构与光电功能间的关系。其中，高固态发光的 M-聚集体的发现更是打破了聚集诱导荧光猝灭（ACQ）的传统观念，为创建出理想的深红色固态发射器提供了思路。

报告结束后，汤宁宁博士生与现场师生展开了互动交流，回答了现场师生们提出的相关问题。

发光材料与器件国家重点实验室主要研究进展介绍

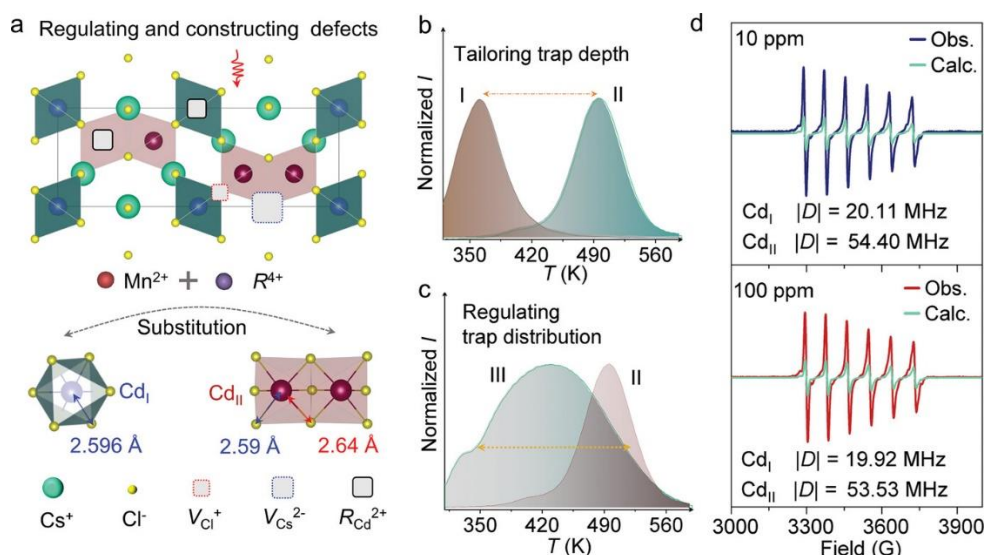
I. 基于能量陷阱设计 X 射线存储荧光粉及其三维成像

X 射线成像已广泛应用于医疗和工业检测。目前，由闪烁体、薄膜晶体管、电路等集成的间接型平板探测器在市场上占据了主导地位。常见的 X 射线平板探测器灵敏度高，检测限低，但成本高，配置复杂，不适用于不规则物体的直接成像。因此，开发大面积、结构灵活、配置简单、成本低、灵敏度高的下一代 X 射线成像探测器迫在眉睫。基于 X 射线存储材料组成的柔性探测器结构配置简洁，成像读出过程方便，基于其延时成像效果可以有效避免暴露于 X 射线辐射之下，因而受到研究者越来越多的关注。

X 射线存储荧光粉在关闭 X 射线激发后仍能长效储存并缓慢释放光子，持续时间几秒到几天。该类材料(如 BaFCl:Eu^{2+})于 1983 年由富士胶片首次用于 X 射线影像光激励荧光屏。然而，从那时起该类材料的研究发展缓慢。最近，Ou 等人革新了现有的 X 射线成像技术，将 X 射线存储荧光纳米颗粒嵌入有机硅聚合物中，制备了柔性可拉伸的探测器。利用该类材料激发和发射分离的光物理特性可实现便捷的延时成像，并可有效的简化 X 射线成像系统。

通常，X 射线存储材料应具有优异的 X 射线吸收能力以及具有可调的能量陷阱。缺陷在陷阱特性的调控中起着至关重要的作用，而陷

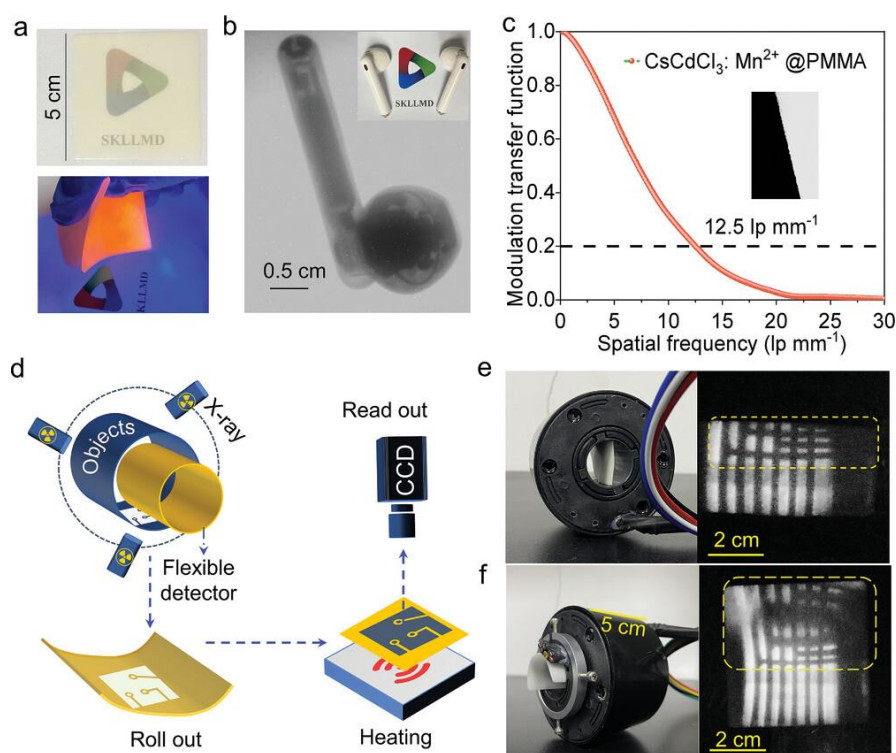
阱特性决定了 X 射线存储容量。在过去的几十年里，研究人员在开发无机氧化物存储荧光粉方面做出了巨大的努力。然而，低 X 射线灵敏度和高合成温度以及产生适当能量陷阱的严苛条件限制了它们的进一步应用。相比之下，卤化物钙钛矿是近年来新兴的光电材料，具有高 X 射线响应特性，可低温溶液加工，低成本和优越的光物理性能等优点。尽管一些金属卤化物钙钛矿化合物表现出 X 射线存储特性，如 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6:\text{Mn}^{2+}$ ， $\text{Cs}_3\text{In}_2\text{Cl}_9$ ，但由于这些材料的存储容量低，使用它们实现三维 X 射线成像仍然是一个挑战。



图一点缺陷调控与构建。a) 调控发光中心离子 Mn^{2+} 以及异价掺杂离子在 Cd_I 和 Cd_{II} 格位占据比例进而影响局部缺陷的分布与产生。b) $\text{CsCdCl}_3:20\%\text{Mn}^{2+}$ (I) 和 $\text{CsCdCl}_3:0.1\%\text{Mn}^{2+}$ (II) 的热释光谱。c) $\text{CsCdCl}_3:0.1\%\text{Mn}^{2+}$ (II) 和 $\text{CsCdCl}_3:5\%\text{Mn}^{2+}$, $0.1\%\text{Zr}^{4+}$ (III) 的热释光谱。d) 不同 Mn^{2+} 掺量 CsCdCl_3 样品的室温电子顺磁谱对比。

近日，华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室夏志国教授团队报道了具有高存储能力的 X 射线存储荧光粉 $\text{CsCdCl}_3:\text{Mn}^{2+}$ ， R^{4+} ($\text{R} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Sn}$)，并开发了用于三维 X 射线成像的柔性探测器。研究发现， CsCdCl_3 中含有丰富的本征点缺陷，有助于形成能量陷阱。该材料包含重金属元素，它们可以与 X 射线光子相互作用，通过

光电效应产生热电子。此外，高能辐照可以导致阴离子从其晶格位置迁移从而诱导产生新的点缺陷。这些特征为能量陷阱的形成以及 X 射线存储提供了有利条件。因此，在引入 Mn^{2+} 离子后， $\text{CsCdCl}_3:\text{Mn}^{2+}$ 产生了高亮度长余辉发光。采用调控发光中心格位占据和异价取代策略，实现了大范围的能量陷阱调控。基于此，该材料在 448 K 高温下展现出零热猝灭辐射发光特性，显示出高温环境中的应用潜力。随后，详细阐述了光物理机制，并分别获得了适合于长余辉发光、热释光和光激励发光的最佳方案。采用 $\text{CsCdCl}_3:\text{Mn}^{2+}$ ， Zr^{4+} 制备的 X 射线成像探测器为成像提供了方便的可视化工具，其成像空间分辨率达到 12.5 lp mm^{-1} ，并以延时方式实现了对弯曲物体的便捷三维 X 射线成像。这些发现为新兴掺杂卤化物钙钛矿荧光粉的陷阱性质调制提供了参考，为开发下一代柔性 X 射线探测器的研究提供了范例。



图二 使用所制备的 X 射线存储荧光粉制备闪烁屏并用于实时 X 射线成像和延时成像。

相关研究成果以“*Energy-Trapping Management in X-Ray Storage Phosphors for Flexible 3D Imaging*”为题发表在著名期刊 *Advanced Materials* 上 (*Advanced Materials*, 2023, 35, 2212022.)，论文的通讯作者为夏志国教授，第一作者为博士生周新全，该研究过程中，张勤远教授为该工作提供了悉心的指导和大力支持。该项研究工作得到了国家自然科学基金等科研项目的资助。

II. 基于强吸电子端基 CN-IC 构筑效率超过 18% 的近红外 n-型有机半导体

具有近红外 (NIR) 吸收的电子受体是构筑有机太阳能电池活性层的关键材料。尤其是近年来受体-给体-受体 (A-D-A) 或者 A-DA' D-A 型近红外非富勒烯受体 (NFA) 的快速发展，更是推动了有机太阳能电池的能量转换效率 (PCE) 突破了 19%。

近日，华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室段春晖课题组使用具有最强吸电子能力的氰基取代 2-(3-氧-2,3-二氢茛-1-乙基)丙二腈 (CN-IC) 作为末端基团，构筑了一系列 A-D-A' -D-A 型电子受体 (BTPCNs)。相比于不含氰基取代的参比电子受体，BTPCNs 则由于前沿分子轨道能级的显著降低，光学带隙降低了 0.12 eV，从而实现了低至 1.29 eV 的 NIR 吸收。窄的光学带隙和深的前沿分子轨道能级使其同时具有广泛的光捕获范围和与高性能聚合物给体能级匹配的能力。因此，基于 BTPCNs 的光伏器件由于同时实现了高的短路电流密度和高的开路电压，最终取得了 18.1% 的能量转化效率。这些结果表明，CN-IC 在构建近红外电子受体方面具有巨大的潜力。

氰基茛酮 (IC) 单元由于其强吸电子能力，平面的共轭骨架以及

丰富的结构修饰位点被广泛作为末端基团应用于构筑 NIR NFAs。并且，其吸电子能力可以通过引入具有强吸电子诱导作用的卤素（氟、氯、溴）原子进一步被增强。与卤素相比，氰基（CN）基团不仅具有强吸电子诱导效应，其独特的三键结构也使其额外具有强吸电子共轭作用。并且，氰基基团还具有良好的骨架平面性，不会影响 NFAs 通过末端基团的 $\pi-\pi$ 堆叠。这些特性预示着其可以作为一种强吸电子取代基显著增强 IC 单元的吸电子能力，并助力实现新型近红外非富勒烯受体。

如图 1a 所示，作者首先设计了一种单氰基取代的 IC 衍生物，将其命名为 CN-IC（图 1a）。由于取代位置的不确定性，CN-IC 是由两种同分异构体 5-CN-IC 和 6-CN-IC 组成的。通过密度泛函理论(DFT)计算作者发现与常用 IC 单元相比，两种异构体均具有较深的 LUMO 能级，这证明了其具有强吸电子能力（图 1b）。并且，静电势（ESP）分析表明氰基的引入显著改变了 IC 单元上的静电势分布，CN 基团上具有更多负电荷分布，这也证明了氰基的强吸电子能力（图 1c）。

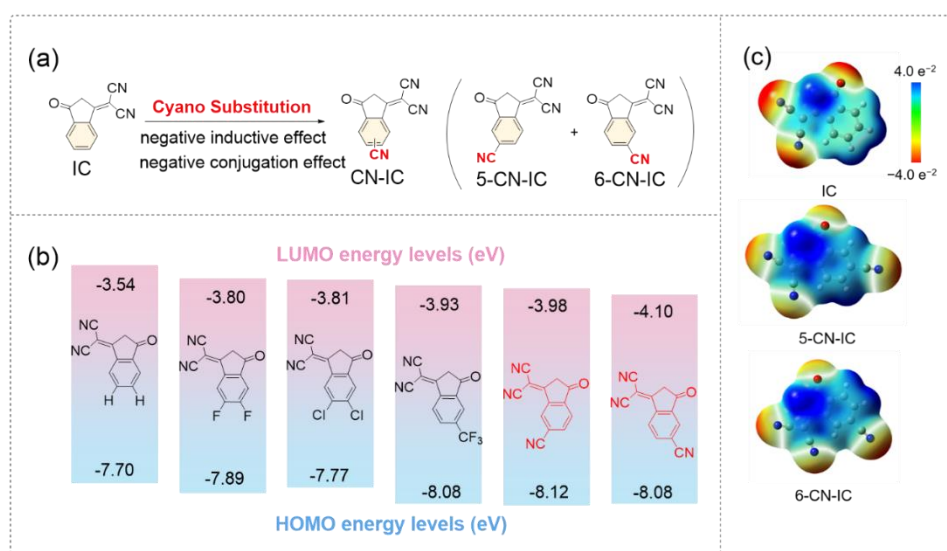


图 1. (a) CN-IC 的化学结构及其分子设计理念，(b) DFT 计算得到的常用 IC 单元衍生物及 CN-IC 的能级和 (c) 静电势分布

作者选择单溴取代的氰基茚酮（Br-IC）作为关键中间体，经过

全面地筛选反应条件，最终以黄血盐钾 ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 作为氰基来源，醋酸钯 ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) 作为催化剂，三邻甲基苯基膦 ($\text{P}(\text{o-tol})_3$) 作为配体，吡啶作为碱，以 *N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAc) 为溶剂，在氮气氛围下 100 °C 反应两个小时后，以 50% 的收率成功合成了目标产物，CN-IC (图 2a)。基于 CN-IC 单元的强吸电子能力，作者选择 Y 系列受体中的 BTP 单元作为中间核，结合吡咯环上的侧链工程设计了三种具有不同侧链的 NIR NFAs，分别命名为 BTPCN-EH，BTPCN-BO 和 BTPCN-HD (图 2b)。然而在实际合成过程中，作者发现 CN-IC 在氯仿和甲苯中溶解性较差，这导致其无法与甲酰基化的 BTP 单元通过常规的碱或者三氟化硼-乙醚催化的 Knoevenagel 缩合反应获得目标 NFAs。但是作者观察到 CN-IC 在乙醇和甲醇等溶剂中具有良好的溶解性。为此，作者提出乙醇为溶剂，对甲苯磺酸 (TsOH) 催化的 Knoevenagel 缩合反应用于获得最终 NFAs。可能的反应机理如图 2c 所示。首先，CN-IC 中的羰基在 TsOH 的作用下发生酮-烯醇互变异构，形成亲核试剂 3。同时，BTP 核心的羰基也被质子化，然后被亲核试剂 3 攻击，形成中间体 6。在经历了连续的分子内电荷转移和脱水后，完成了 Knoevenagel 缩合。

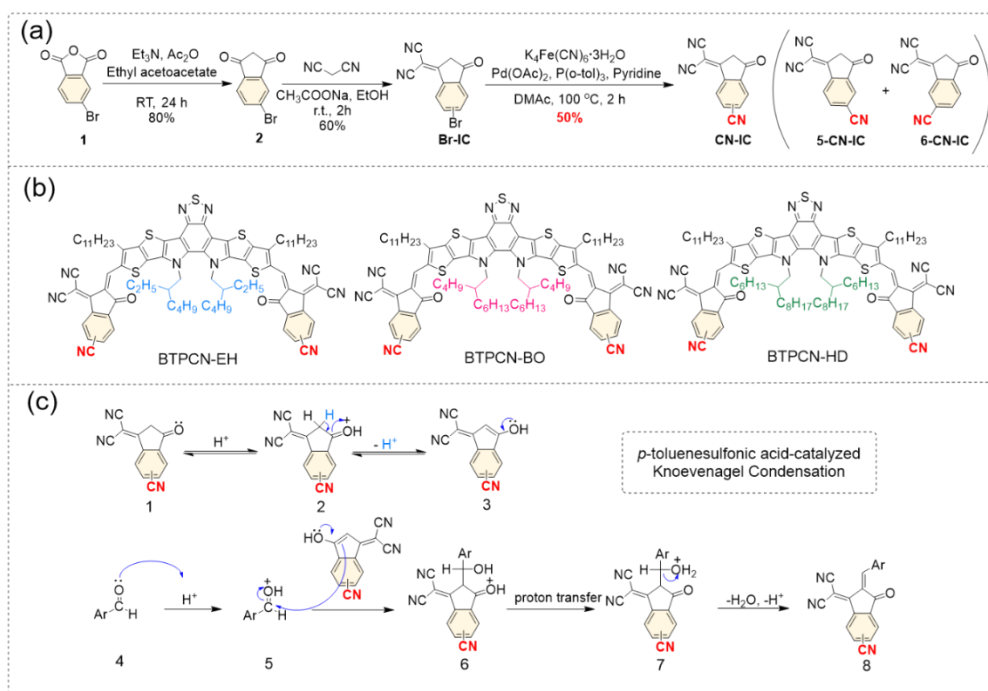


图 2. (a) CN-IC 的合成路线， (b) BTPCN-EH, BTPCN-BO 和 BTPCN-HD 的化学结构式和 (c) 对甲苯磺酸催化的 Knoevenagel 缩合反应机理

三个分子在薄膜状态下展示出了相似的吸收光谱，薄膜起始吸收边位于 960 nm，对应光学带隙为 1.29 eV（图 3a）。与未氰基取代的对比分子 Y5-B0 相比，光学带隙减小了 0.12 eV，这证明了 CN-IC 显著增强的吸电子能力。电化学分析表明氰基的引入导致其能级均显著降低，并且是 LUMO 能级的降低主导了光学带隙的减小，这与分子设计理念相一致（图 3b）。不仅如此，BTPCN 三个分子还具有带隙小于 1.3 eV 的 NIR NFAs 中最深的 HOMO 能级，这使其可以与高性能深能级的给体搭配以实现良好的器件性能。

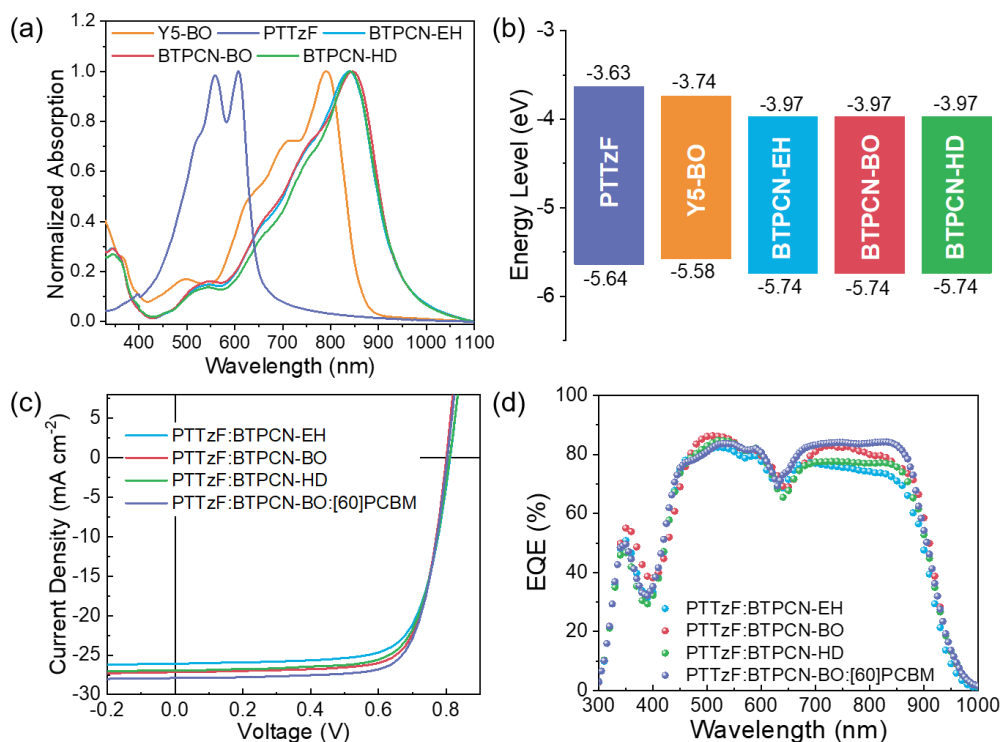


图 3. PTTzF、Y5-B0、BTPCN-EH、BTPCN-B0 和 BTPCN-HD 的 (a) 薄膜吸收光谱和 (b) 能级图；基于 BTPCNs 的 OSCs 的 (c) $J-V$ 曲线和 (d) EQE 光谱

如图 3c 所示，当选择聚合物 PTTzF 作为给体时，基于 PTTzF:BTPCN-B0 的光伏器件实现了最高 16.3% 的 PCE，对应 V_{oc} 为 0.81 V，短路电流密度 (J_{sc}) 为 27.2 mA cm^{-2} ，填充因子 (FF) 为 75.0%。进一步地，选用 [60]PCBM 作为第三组分时，所制备的三元器件在 NIR 区域实现了更高的 EQE 响应，最终获得了更高的 PCE，为 16.9% (图 3c, 3d)。进一步地，作者选择 PTTzF:Y6:[70]PCBM 体系作为主体，当向其中添加 20%wt 的 BTPCN-B0 作为客体材料时，所得到的多元 OSC 器件由于拓宽且提高的光谱响应， J_{sc} 从 26.6 mA cm^{-2} 提升至 28.3 mA cm^{-2} ，对应的 PCE 也从 17.6% 提升至 18.1% (图 4a, 4b)。经统计，在不同端基的 Y 系列受体中，基于 BTPCN-B0 的 OSC 器件同时实现了最窄的光学带隙和一流的器件性能 (图 4c)。并且在众多带隙小于 1.3 eV 的 NFAs 中，基于 BTPCN-B0 的 OSC 器件是少数同时实现高 J_{sc}

($>28 \text{ mA cm}^{-2}$) 和高 V_{oc} ($>0.8 \text{ V}$) 的器件之一 (图 4d)。这些结果表明, CN-IC 在构筑新型 NIR NFAs 方面具有很大的潜力。

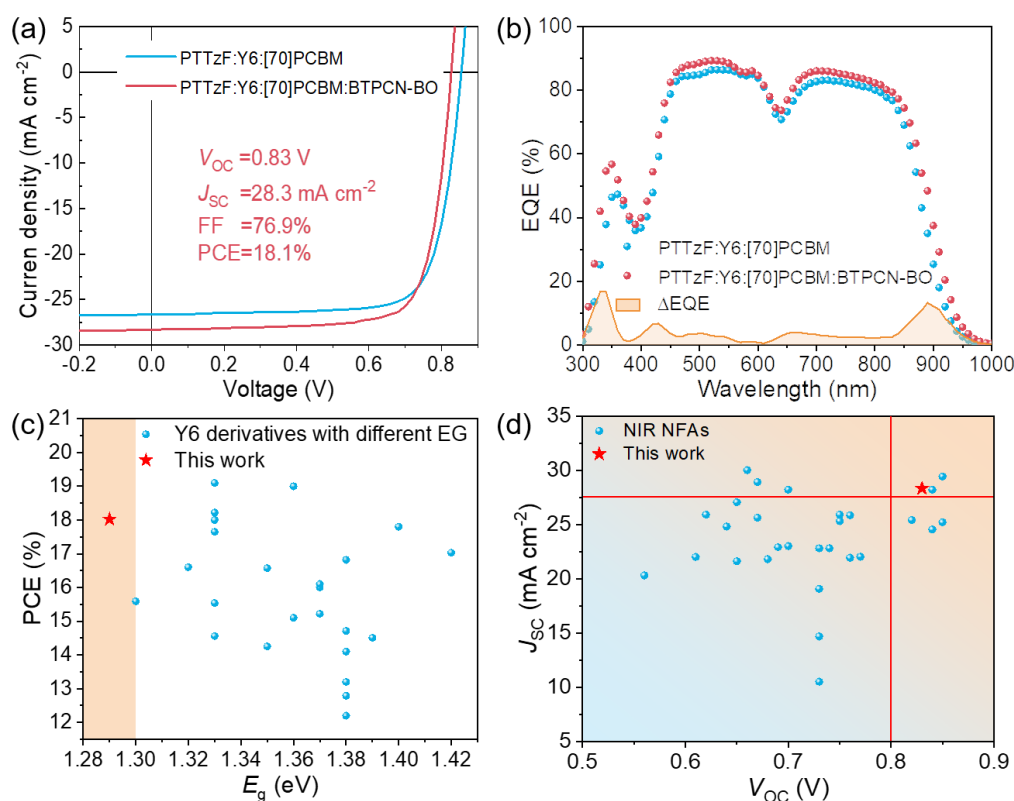


图 4. 基于 BTPCN-BO 多元 OSCs 的 (a) J - V 曲线和 (b) EQE 光谱; BTPCN-BO 和 (c) 不同端基的 Y 系列衍生物以及 (d) 带隙小于 1.3 eV 的 NIR NFAs 的 OSCs 器件性能对比

该工作为获得高性能近红外 n-型有机半导体提供了新的砌块。作为一种具有强吸电子能力的新型端基, 作者相信 CN-IC 将极大地促进近红外 n 型有机半导体的发展。

该文章发表在近期 ACS Energy Letters 杂志 (DOI: 10.1021/acsenergylett.3c00664), 华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室作为第一完成单位, 文章的第一作者是博士生杨明群, 通讯作者为段春晖教授。该工作得到了中国科技部(2019YFA0705900)、广东基础和应用基础研究基金(2022B1515120008)、中国博士后科学基金(2020TQ0102)、国家自然科学基金(22275058, U20A6002,

22109046)、广东省引进创新创业团队计划(2019ZT08L075)以及韩国国家研究基金会(2021R1A2C-3004202)的资助。

3-4 月份境内外学者来国重室访问交流情况

报告人	工作单位	职称	报告题目	时间
袁广才	京东方科技集团、显示与传感器件研究院	副总裁、院长	显示技术的发展及未来新技术的挑战	3月3日
李永玺	美国密西根大学	助理教授	有机光电领域的下一个重大机遇是什么?	3月8日
周冬玲	香港大学	博士	具有热致延迟荧光特性的金(III)配合物	3月8日
Ou Chen	美国布朗大学	教授	Colloidal Quantum Dot Nanocrystals: Synthesis, Self-Assembly and Applications	3月14日
王海	德国马普高分子所	教授	Unveiling Charge Transport Effects in Low-dimensional Optoelectronic Materials	3月28日
刘冬生	清华大学	教授	核酸超分子水凝胶	3月30日
陈春英	国家纳米科学中心	研究员	纳米蛋白冠的分析表征及其生物医学应用	3月31日
李俊宇	中石化上海石油化工研究院	博士	分析表征在材料研究中的应用:相分离、结晶、取向	3月31日
张宇	吉林大学	教授	红外半导体量子点发光材料、器件及气体传感技术	4月3日
刘俊治	香港大学	博士	具有非交替拓扑结构石墨烯分子的精准合成	4月4日
蒋锡群	南京大学	教授	肿瘤乏氧驱动的高分子诊断与治疗系统	4月10日
叶轩立	香港城市大学	教授	高效串联钙钛矿/有机叠层太阳能电池	4月12日
孟立建	葡萄牙波尔图理工大学	教授	氧化钛纳米棒的制备以及在染料敏化太阳能电池中的应用	4月17日
杨洪	东南大学	教授	液晶弹性体材料的性能与应用研究	4月18日
陈先凯	苏州大学/香港城市大学	教授	“多共振”热活化延迟荧光(MR-TADF)分子的机理理解与设计	4月25日