

圆偏振多重共振型热活化延迟荧光材料及其电致发光性能研究

李于洋, 姜 贺*, 靳继彪*
(济南大学 化学化工学院, 山东 济南 250022)

摘要: 圆偏振发光因其独特的手性光学特性,在信息存储、自旋电子学和光电功能器件等领域展现出广阔前景。将圆偏振发光与热活化延迟荧光机制相结合,可同时实现 100% 的理论内量子效率、结构易修饰和光电性能可调等优势,因而备受关注。然而,传统基于给-受体结构的圆偏振热活化延迟荧光材料在激发过程中易发生结构弛豫,导致光谱展宽和色纯度降低。近年来,兼具圆偏振发光、窄带发射和高效率的圆偏振多重共振型热活化延迟荧光材料,已成为构建下一代电致发光器件的重要材料体系。本文围绕分子设计策略、分子结构与光电性能的构效关系及其器件性能等方面,系统综述了圆偏振多重共振型热活化延迟荧光材料的研究进展,并探讨了当前面临的挑战与未来发展方向。

关键词: 圆偏振发光; 不对称因子; 多重共振发光体; 有机发光二极管

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260215

CSTR: 32170.14.CJL.20260215

Circularly Polarized Multi-Resonance Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Electroluminescence

LI Yuyang, JIANG He*, JIN Jibiao*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

* Corresponding Authors, E-mail: chm_jianghe@ujn.edu.cn; chm_jinjibiao@ujn.edu.cn

Abstract: Circularly polarized luminescence (CPL) with unique chiral optical properties has shown broad potential applications in the fields of information storage, spintronics and optoelectronic functional devices. The integration of CPL with thermally activated delayed fluorescence (TADF) offers a combined merit of a theoretical 100% internal quantum efficiency, facile structural modification and tunable optoelectronic characteristics, attracting significant research interests in recent years. However, conventional circularly polarized TADF materials based on donor-acceptor structures are prone to generating structural relaxation during the excitation process, resulting in a broadened emission spectra and a significantly reduced color purity. Recently, circularly polarized multiple resonance TADF (CP-MR-TADF) materials, which simultaneously exhibit CPL, narrowband emission and high efficiency, have emerged as a crucial material platform for next-generation electroluminescent devices. This review systematically summarizes the research progress on CP-MR-TADF materials, focusing on molecular design strategies, the relationships between structures and optoelectronic properties and their device performances. Finally, current challenges and future directions for the development of this research topic have been discussed.

Keywords: circularly polarized luminescence; dissymmetry factor; multi-resonance emitters; electroluminescence

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22205188)、山东省泰山学者青年专家项目(tsqn202408214)、山东省优秀青年自然科学基金项目(海外)(2025HWYQ-047, 2026HWYQ-066)

Supported by National Natural Science Foundation of China (22205188), Young Taishan Scholars Program of Shandong Province (tsqn202408214), Shandong Provincial Natural Science Fund for Excellent Young Scientists Fund Program (Overseas) (2025HWYQ-047, 2026HWYQ-066)

1 引 言

偏振光(Polarized light),作为光波领域中一种独特而有趣的现象,能够在传播过程中保持一定的电场振动方向,被法拉第赞誉为“探测分子状态最微妙、最精细的工具”^[1-3]。根据其独特的偏振特性,偏振光可分为三类:线偏振光^[4]、椭圆偏振光^[5]和圆偏振光^[6]。其中,圆偏振光(circularly polarized luminescence, CPL)因其在眼健康方面的潜在优势,以及在量子计算、信息存储/加密、光通信和3D显示等前沿领域展现出的广阔应用前景,近年来受到广泛关注^[7-11]。传统上,从非偏振光产生圆偏振光需依次通过线偏振片和四分之一波片进行转换,这一过程往往伴随着不可避免的亮度损耗和较为复杂的器件结构。与之相比,利用手性发光材料直接实现圆偏振发光,可以有效避免传统方法固有的能量损失^[12-14]。自首例铈酰乙酸钠手性晶体报道以来,CPL发光材料已逐步发展至有机发光体^[15-16]、无机量子点^[17-19]、聚合物^[20-22]和杂化复合材料^[23-25]等多种体系,引起了研究界的极大关注。

近年来,有机发光二极管(organic light-emitting diodes, OLEDs)因其高效率、柔性、宽视角、高对比度和快速响应等突出优势,已成为推动显示与照明技术革新的核心驱动力^[26-28]。传统 OLED 器件通常采用基于圆偏振光原理的防眩光滤光片以消除外部光源的干扰,但会导致自身发出的50%非偏振光被滤除^[29]。因此,直接将 CPL 特性集成于 OLEDs 中实现圆偏振电致发光,成为提升能源效率的有效途径,引起了广泛的研究兴趣^[30-32]。根据自旋统计规则,在电致激发条件下,

单线态(S_1)激子和三线态(T_1)激子的生成比例为1:3^[33-34]。因此,有效利用 T_1 暗态激子是实现 OLED 高性能的关键。通过引入铱、铂等贵金属原子可以增强 S_1 和 T_1 之间的自旋-轨道耦合(spin-orbit coupling, SOC),促进系间窜越(intersystem crossing, ISC)过程,进而实现 T_1 激子的有效辐射跃迁,理论上可获得100%的内量子效率(internal quantum efficiency, IQE)^[35-36]。然而,贵金属的稀缺性和高成本极大地制约了此类磷光材料的进一步发展。基于此,给体-受体(donor-acceptor, D-A)型热活化延迟荧光(thermally activated delayed fluorescence, TADF)材料应运而生,利用 D-A 分子设计策略,能够大幅度地减小 S_1 和 T_1 之间的能隙(singlet-triplet splitting energy, ΔE_{ST}),实现反系间窜越(reverse intersystem crossing, RISC)过程,从而获得理论上100%的 IQE。自 Adachi 等人于2009年首次报道 TADF 发光机理至今,该领域材料在光物理性能调控及器件性能方面均取得了显著进展^[37-45]。

与此同时,用于圆偏振有机电致发光器件(circularly polarized organic light-emitting diodes, CP-OLEDs)的材料体系也经历了代际演进:从第一代 IQE 有限的荧光材料,发展到第二代理论 IQE 可达100%的贵金属磷光材料,并进一步发展到第三代兼具低成本和100%理论 IQE 的纯有机 TADF 材料(图1a)^[7,12,14]。2015年,通过将手性碳中心引入 D-A 分子骨架,首次构建了一系列圆偏振热活化延迟荧光(CP-TADF)材料,但其较低的光致发光量子效率(photoluminescence quantum efficiency, PLQY)(26%)限制了在 CP-OLEDs 中的应用^[46]。随后, Pieter 等人利用手性单元扰动效

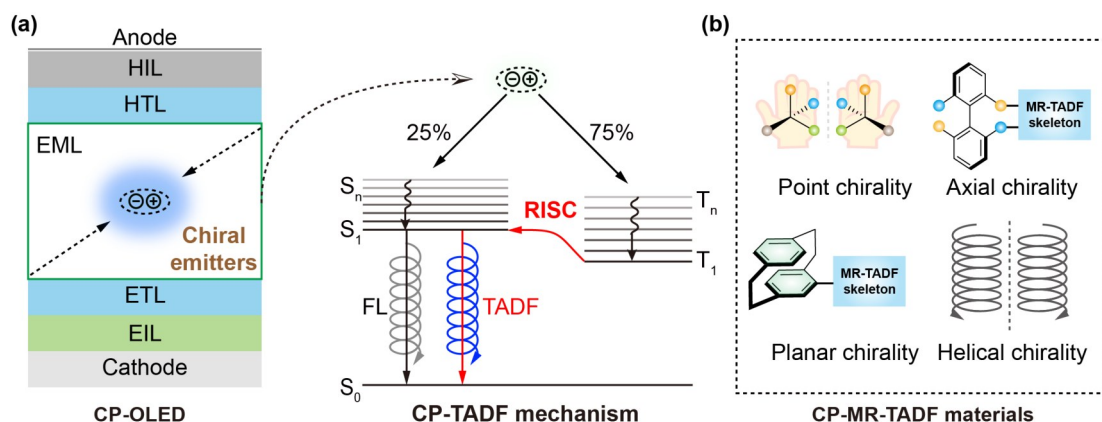


图1 CP-TADF发射机理及CP-MR-TADF材料的分类

Fig. 1 The CP-TADF emission mechanism and the classification of CP-MR-TADF materials.

应,设计合成了一对手性TADF分子,成功实现了TADF与CPL特性的协同提升,其PLQY达到74%和发光不对称因子(luminescence dissymmetry factor, g_{lum})为 1.3×10^3 。将其应用于CP-OLEDs实现了9.1%的最大外量子效率(external quantum efficiency, EQE)^[7]。2021年,Xu等人首次报道了真正意义上的高效CP-MR-TADF材料,(R/S)-OBN-2CN-BN和(R/S)-OBN-4CN-BN,通过将手性联萘单元与B/N MR核心结合,实现了窄带绿色CPL发射,器件EQE分别达到29.4%和24.5%,CPEL信号的 $|g_{EL}|$ 因子为 10^3 量级,为后续CP-MR-TADF材料的发展奠定了重要基础^[47]。此后,基于CP-TADF材料的CP-OLEDs研究取得了显著进展^[32]。经典的D-A结构被广泛应用于CP-TADF分子的构建,由于其能够有效地减小 ΔE_{ST} ,促进激子RISC过程。CP-TADF分子的设计策略主要包括两种:其一是构建具有本征手性TADF骨架分子,通过引入点手性、轴手性或平面手性等手性元素实现手性发光^[48-49];其二是将手性单元连接到非手性TADF母体上,通过手性诱导赋予整个分子手性光学活性^[50-51]。然而,D-A型CP-TADF材料在激发和发射过程中通常伴随着显著的结构弛豫,导致其发射光谱变宽、色纯度差,难以满足实际显示应用对高色纯度的要求。因此,开发一类兼具窄谱带发射、CPL特性的TADF材料已成为该领域亟待突破的关键科学问题。

为了克服传统D-A型TADF材料的局限性,Hatakeyama等人于2016年开创性地提出了一种多重共振热活化延迟荧光(MR-TADF)分子设计策略^[52]。该策略的核心是在稠环多芳烃骨架中将给电子原子(N)与吸电子原子(B)置于对位,利用它们相反的共振效应,使得HOMO和LUMO在整个芳香骨架上呈现分离分布。需要强调的是,这种分离并非传统D-A型的长程电荷转移,而是基于相邻原子上交替分布的电子密度所实现的短程电荷转移—这是MR效应的本质特征。这种短程电荷转移赋予MR-TADF分子局域激发态(LE)特征,使其能够在保持较小交换能的同时维持较大的跃迁振子强度,从而在实现高效TADF特性的同时保持窄带发射。此外,MR-TADF分子的刚性分子骨架能够有效抑制激发态结构弛豫,从而实现窄带发射,其半峰宽通常低于50 nm^[53-57]。基于此,将手性元素引入MR-TADF分子

骨架,为实现兼具CPL活性、TADF特性和窄带发射的CP-MR-TADF材料提供了一种研究思路(图1b)。目前,构建CP-MR-TADF分子主要通过两种设计策略:一是利用本征具有螺旋手性的稠合MR-TADF单元,二是利用手性扰动效应,将具有点手性、轴手性或平面手性的手性活性单元连接至非手性MR-TADF母体单元。本文综述了CP-MR-TADF材料及其OLEDs最新研究进展,围绕分子设计策略、光物理性质与器件性能等方面展开,总结了分子结构与性质的关系规律,最后对CP-MR-TADF材料的发展进行了展望,为后期研究者设计制备高性能的CP-MR-TADF材料提供研究参考。

2 手性偏振光的基本参数

CPL材料的关键性能指标在于 g_{lum} 和PLQY^[58]。手性材料 g_{lum} 可以通过CPL光谱仪进行测定,并根据公式 $g_{lum}=2(I_L-I_R)/(I_L+I_R)$ 计算得到,其中 I_L 和 I_R 分别表示发射光中左旋圆偏振光和右旋圆偏振光的强度。 g_{lum} 值为零,表示发射光中无圆偏振成分;而值为+2或-2,则分别表示纯左旋或纯右旋圆偏振发光。此外, g_{lum} 可以通过公式(1)进行理论估算:

$$g_{lum} = 4\cos\theta \frac{|m||\mu|}{|m|^2 + |\mu|^2} \quad (1)$$

其中 m 和 μ 分别代表磁跃迁偶极矩和电跃迁偶极矩, θ 是它们之间的夹角。在 m 小于 μ 的情况下,公式(1)可以简化为公式(2):

$$g_{lum} \approx 4\cos\theta \frac{|m|}{|\mu|} \quad (2)$$

因此, g_{lum} 与磁跃迁偶极矩 $|m|$ 的大小成正比,与电跃迁偶极矩 $|\mu|$ 的大小成反比。由于镧系离子存在磁偶极跃迁,导致镧系发光材料 g_{lum} 值(10^2 - 0.5)显著高于有机发光材料(10^{-4} - 10^{-2})。例如,四(3-七氟丁酰基-(+)-樟脑酸)铈钕配合物具有非常高的 g_{lum} 值(1.38),但其在氯仿中PLQY非常低,仅为0.63%,极大限制了在电致发光器件中的进一步应用^[59]。有机材料由于其具有高PLQY、可调谐的发光颜色、易调控的光电特性以及易于制造加工等优点,使其在OLED领域极具价值。因此开发兼具高 g_{lum} 值、高PLQY和CPL特性的手性有机光电材料,对于光电器件的快速发展具有重要意义。

3 CP-MR-TADF 材料

通过将手性光学特性引入到 MR-TADF 分子中,为同时具备 CPL 活性、窄带发射和 TADF 特性发光材料的合成提供了一种创新策略。基于该策略,已成功设计出涵盖蓝光至绿光范围的多种 CP-MR-TADF 材料及其高性能 OLED 器件,同时红光/近红外波段的研究也已初步展开。根据手性元素的不同特征,手性 CP-MR-TADF 材料可分为四种类型:点手性、轴手性、平面手性和螺旋手性。

3.1 具有点手性的 CP-MR-TADF 材料

点手性是指分子中至少存在一个手性中心(如手性碳原子、手性磷原子等),该中心与四个不同基团相连而产生的立体异构现象;手性中心通过构建不对称空间环境,诱导整个分子产生手性光学活性^[60-63]。然而,C-C 键的自由旋转会加剧非辐射跃迁过程,进而降低手性材料的发光效率。因此,在设计兼具点手性特征和高性能的 CP-MR-TADF 发光材料时,构建刚性的分子骨架至关重

要。2024 年,南京大学郑佑轩课题组以螺茛为桥连单元,分别连接两个 B/N MR 发光单元,设计并合成了一类 CP-MR-TADF 材料(*R/S-p*-Spiro-DtBuCzB 和 *R/S-m*-Spiro-DtBuCzB)(图 2)^[64]。这类化合物均展现出窄带发射特性,其最大发射峰分别位于 491 和 502 nm,半峰宽(full-width at half-maximum, FWHM)分别低至 25 和 33 nm(表 1)。基于 *R/S-p*-Spiro-DtBuCzB 和 *R/S-m*-Spiro-DtBuCzB 为发光层制备的 OLEDs 器件,分别实现了 29.6% 和 33.8% 的最大外量子效率(EQEs)。此外,在这些器件中也观察到了镜像对称的圆偏振电致发光(CP electroluminescence, CPEL)光谱,其 $|g_{EL}|$ 值分别为 3.36×10^{-4} 和 7.66×10^{-4} 。为进一步提高 MR 发光性能,四川大学宾正杨团队通过在分子外围引入氰基基团,成功实现了超窄蓝光发射,FWHM 仅为 14 nm^[65]。基于 *R/S*-SFDBN-CN 为发光层制备的 OLEDs 器件,表现出超窄蓝光 EL,FWHM 为 16 nm,最大 EQE 高达 30.7%,是当时 CP-OLEDs 中半峰宽低于 20 nm 的唯一报道 CPEL,实现了高色纯度发光。

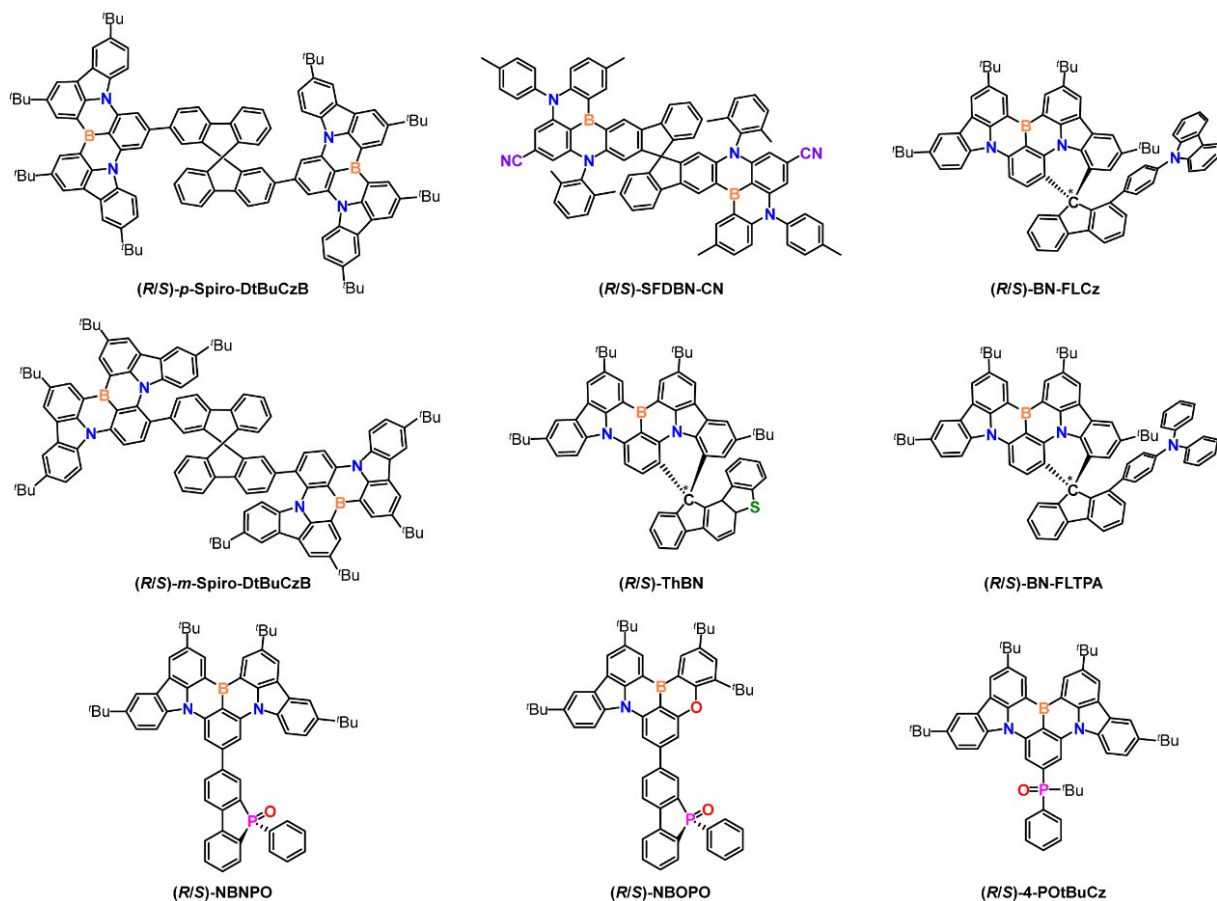


图 2 具有点手性的 CP-MR-TADF 材料的分子结构

Fig. 2 Molecular structures of CP-MR-TADF materials with point chirality

表1 CP-MR-TADF分子的光物理、电致发光和手性光学性能

Tab. 1 Photophysical, electroluminescent and chiral optical properties of CP-MR-TADF emitters

Compound	Photoluminescence					Electroluminescence				Ref.
	λ_{PL} (nm) a)	FWHM (nm) ^{a)}	g_{PL} (10^{-3}) a)	ΔE_{ST} (eV) ^{a)}	k_{RISC} (10^4 s^{-1}) ^{b)}	λ_{EL} (nm)	FWHM (nm)	g_{EL} (10^{-3})	EQE (%)	
<i>R/S-p</i> -Spiro-DtBuCzB	491	25	+0.328/ -0.325	0.15	3.5	498	28	+0.322/ -0.349	29.6	[64]
<i>R/S-m</i> -Spiro-DtBuCzB	502	33	+0.661/ -0.648	0.10	8.5	508	36	+0.785/ -0.747	33.8	[64]
<i>R/S</i> -SFDBN-CN	482	14	+0.66/ -0.66	0.25	12	482	16	+0.22/ -0.26	30.7	[65]
<i>R/S</i> -BN-FLCz	508	21	+2.80/ -2.36	0.08	5.61	512	26	+0.85/ -1.19	37.9	[66]
<i>R/S</i> -BN-FLTPA	515	22	+4.28/ -3.04	0.05	4.50	516	27	+0.84/ -1.22	39.8	[66]
<i>R/S</i> -ThBN	516	25	+1.5/-2.0	0.14	-	509	26	-/-	24.1	[67]
<i>R/S</i> -NBOPO	462	25	+1.18/ -1.04	0.21	0.6	468	31	+0.702/ -0.78	16.4	[68]
<i>R/S</i> -NBNPO	498	24	+4.30/ -3.87	0.13	2.7	502	29	+1.46/ -1.40	28.3	[68]
<i>R/S</i> -4-POtBuCzB	493	20	+0.40/ -0.36	0.16	-	491	25	+0.60/ -0.61	31.3	[69]
<i>R/S</i> -OBN-2CN-BN	493	22	+0.9/ -0.91	0.12	0.95	496	30	+1.43/ -1.27	29.4	[47]
<i>R/S</i> -OBN-4CN-BN	500	27	+0.8/-1.0	0.13	0.83	508	33	+0.46/ -0.476	24.5	[47]
<i>R/S</i> -S-AX-BN	489	21	+2.2/-1.9	0.127	6.21	495	22	+3.3/ -3.2	33.5	[70]
<i>R/S</i> -SO2-AX-BN	495	20	+1.4/-1.2	0.140	2.71	500	21	+2.2/ -2.1	31.5	[70]
<i>R/S</i> -DtCzB-OBN	491	22	+0.386/ -0.337	0.15	3.6	493	22	+0.340/ -0.311	30.0	[71]
<i>R/S</i> -DtCzB-BN	494	22	+0.709/ -0.774	0.13	3.5	494	22	+0.799/ -0.819	33.9	[71]
<i>R/S</i> -OBN-CO-NB	511	22	+0.33/ -0.25	0.05	-	521	35	+1.7/ -2.2	17.7	[72]
<i>R/S</i> -BDBF-BNO	460	27	+1.7/-1.7	0.18	2.4	473	38	+1.5/ -1.3	32.1	[73]
<i>R/S</i> -BDBT-BNO	460	27	+1.8/-1.8	0.16	7.8	470	34	+1.6/ -1.4	35.7	[73]
<i>R/S</i> -BBCz-BN	484	30	+5.8/-5.4	0.33	-	490	32	+3.4/ -3.2	24.7	[74]
<i>R/S</i> -OBBCz-BN	467	27	+2.5/-2.2	0.10	3.6	480	31	+1.2/ -1.1	33.3	[74]
<i>R/S</i> -BA23CzBN	490	27	+0.35/ -0.35	0.16	16	504	-	+0.31/ -0.22	36.6	[75]
<i>R/S</i> -BA34CzBN	515	34	+0.77/ -0.77	0.14	30.6	526	-	+1.1/ -1.2	36.1	[75]
<i>R/S</i> -PCP-DiKTa	469	44	-	0.16	3.01	489	53	-/-	25.7	[78]
<i>R/S</i> -Czp-DiKTa	505	66	+0.48/ -0.46	0.13	4.41	518	69	-/-	29.2	[78]
<i>R/S-po</i> -PCP- <i>t</i> CzBN-DiKTa	488	28	+1.71/ -2.06	0.13	5.31	494	30	-/-	23.0	[79]
<i>R/S</i> -PCP-DBNO	526	26	+1.2/-1.2	0.24	0.041	535	31	+1.2/ -1.1	29.4	[80]

续表

Compound	Photoluminescence					Electroluminescence				Ref.
	λ_{PL} (nm) a)	FWHM (nm) ^{a)}	g_{PL} (10^{-3}) a)	ΔE_{ST} (eV) ^{a)}	k_{RISC} (10^4 s ⁻¹) ^{b)}	λ_{EL} (nm)	FWHM (nm)	g_{EL} (10^{-3})	EQE (%)	
<i>R/S-m-ICz-N-BN</i>	499	25	+1.0/-1.0	0.15	1.3	498	26	+1.89/ -1.89	33.7	[81]
<i>R/S-m-prCz-N-BN</i>	499	26	+1.1/-1.1	0.19	1.0	500	27	+1.88/ -1.88	32.4	[81]
<i>P/M-tBuPh-BN</i>	490	25	+1.5/-1.3	0.36	-	492	34	-/-	20.9	[84]
<i>P/M-DPA-tBuPh-BN</i>	477	28	+0.9/-0.8	0.43	-	480	38	-/-	15.9	[84]
<i>P/M-Spiro-3TCzBN</i>	556	44	+0.299/ -0.408 -3.81/ +5.19	0.08	1.7	560	53	+0.426/ -0.351 -4.37/ +4.35	34.9	[85]
<i>P/M-BN-Py</i>	527	35	+0.75/ -0.74	0.2	0.98	532	37	+0.71/ -0.67 +5.3/ -8.5	30.6	[86]
<i>P/M-BN8H</i>	518	34	-1.41/ +1.40	0.13	18.7	518	37	-1.77/ +1.91	30.0	[87]
<i>P/M-DBN-mICz</i>	512	25	-1.41/ +1.40	0.12	2.9	516	27	-1.77/ +1.91	37.3	[88]
<i>P,P/M,M-RBNN</i>	617	38	-/-	0.19	3.19	617	48	-/-	36.6	[89]
<i>P/M-DiKTaSe</i>	464	34	-/-	0.22	9.97	480	63	-/-	22.7	[90]
<i>P/M-tBuCz-DiKTaSe</i>	470	35	+2.3/-2.3	0.22	16.5	490	57	-/-	27.8	[90]

a) Measured in solution. b) Measured in doped film.

此外,吉林大学路萍团队提出了一种不对称分子锁设计策略,通过将一个 sp^3 杂化碳原子引入到 B-N MR 单元的芳香骨架中,以苯基咪唑和三苯胺为给体,合成了两种 CP-MR-TADF 材料(*R/S-BN-FLCz* 和 *R/S-BN-FLTPA*)^[66]。该 sp^3 杂化碳原子一方面可以作为稳定的立体中心赋予材料 CPL 性质,另一方面能够锁定分子几何构型,有效抑制由分子旋转引起的非辐射跃迁,从而获得了较高的 PLQYs (> 95%)。在甲苯溶液中,两种化合物均呈现绿色发射,最大发射峰分别位于 508 和 515 nm, FWHM 窄至 21 nm, ΔE_{ST} 分别为 0.08 和 0.05 eV。基于 *R/S-BN-FLCz* 和 *R/S-BN-FLTPA* 作为发光层制备的 OLEDs 器件,其最大 EQEs 分别为 37.9% 和 39.8%,并且表现出明显的 CPEL 信号,其 g_{EL} 因子分别为 +0.85/-1.19 $\times 10^{-3}$ 和 +0.84/-1.22 $\times 10^{-3}$ 。

进一步地,深圳大学杨楚罗课题组将硫原子耦合至具有不对称手性碳中心的螺茛结构中,再引入到 MR-TADF 骨架中,设计并合成了一种 CP-MR-TADF 材料^[67]。*R/S-ThBN* 呈现绿色发射,最大发射峰为 516 nm, FWHM 窄至 25 nm, PLQY 高达 95%。得益于硫原子的重原子效应,在合适的能级结构下,有效地增强了 S_1 和 T_1 之间的 SOC,促进了 ISC 和 RISC 过程,其延迟荧光寿命为 189 μs 。

需要指出的是,重原子效应增强 SOC 是一把双刃剑—它在加速 ISC 和 RISC 的同时也可能加剧非辐射衰减过程(如内转换),其净效果取决于具体的能级排布和跃迁特性。此外,在甲苯溶液中观察到明显的 CPL 信号, g_{PL} 因子分别为 +1.5 $\times 10^{-3}$ 和 -2.0 $\times 10^{-3}$ 。基于 *R/S-ThBN* 制备的 OLEDs 器件实现了高达 24.1% 和 23.2% 的最大 EQEs, 国际照明委员会 (Commission Internationale de l'Éclairage, CIE) 坐标分别为 (0.143, 0.706) 和 (0.147, 0.687)。

除了以手性碳原子作为立体中心外,基于磷原子手性的 CP-MR-TADF 材料在提升 OLED 性能方面同样展现出巨大的应用潜力。2024 年,郑佑轩课题组首次报道了基于磷中心手性的 CP-MR-TADF 发光材料,通过将含有 P=O 单元的手性 5-苯基-5*H*-二苯并磷酸-5-氧化物直接与 N/B/O 或 N/B/N MR-TADF 核心单元相连接^[68]。所合成的 *R/S-NBOPO* 和 *R/S-NBNPO* 对映体均呈现典型的 CPL 性质,其 g_{PL} 因子分别为 +1.18/-1.04 $\times 10^{-3}$ 和 +4.30/-3.87 $\times 10^{-3}$ 。将该类材料应用于 OLEDs 器件中,实现了蓝光和蓝绿光发射, FWHM 分别为 31 和 29 nm, 最大 EQEs 分别为 16.4% 和 28.3%, 并具有明显的 CPEL 信号, g_{EL} 因子分别为 +7.02/-7.80 $\times 10^{-4}$ 。

和 $+1.46/-1.40 \times 10^{-3}$ 。最近,该课题组通过在N/B/N MR骨架中引入叔丁基(苯基)膦氧基团,报道了一类具有不对称结构的CP-MR-TADF材料(*R/S*-4-POtBuCzB)^[69]。该类材料具有非常窄的FWHM (20 nm),并呈现出明显的CPL性质, $|g_{PL}|$ 值为 0.54×10^{-3} 。将其应用于OLEDs器件中,*R/S*-4-POtBuCzB展现出优异的CPEL性能, $|g_{EL}|$ 值高达 0.61×10^{-3} 。

从上述点手性CP-MR-TADF材料可以看出,手性碳中心与MR骨架之间的连接方式对CPL活性的影响显著,当手性碳直接嵌入MR芳香骨架时(如*R/S*-BN-FLCz),手性诱导效率较高, $|g_{PL}|$ 可达 4.28×10^{-3} ;而当手性碳通过螺茛桥连单元间接连接时,手性传递效率明显降低($|g_{PL}|$ 仅为 10^{-4} 量级)。

3.2 具有轴手性的CP-MR-TADF材料

轴手性是指由于两个或四个基团围绕手性轴的非平面不对称排列而产生的立体异构现象^[47,70]。与点手性分子相比,具有轴手性的分子通常表现出更高的手性稳定性和更强的手性活性。

2021年,吉林大学李成龙课题组报道了首例CP-MR-TADF材料,*R/S*-OBN-2CN-BN和*R/S*-OBN-4CN-BN,通过将手性单元引入MR-TADF骨架,成功实现了窄带发射(半峰宽分别为30和33 nm)、高光致发光量子产率(最高达99%)和圆偏振发光特性。基于这些材料的OLED器件展现出优异的电致发光性能,最大外量子效率分别达到29.4%和24.5%,并首次在高效OLED中同时实现了圆偏振电致发光信号、窄带发射和TADF特性,CPEL信号的 $|g_{EL}|$ 因子为 10^{-3} 量级。该工作为开发兼具高效率 and 窄带发射的圆偏振TADF材料提供了新策略^[47]。2025年,南京大学郑佑轩团队以联苯单元作为手性连接单元,分别连接两个N/B/N MR TADF骨架单元,设计并开发了两对CP-MR-TADF材料*R/S*-S-AX-BN和*R/S*-SO₂-AX-BN(图3)^[70]。通过共轭扩展策略,该类分子的电子分布能够扩展到轴手性骨架上,进一步由于-SPh和-SO₂Ph的诱导效应,从而可以调控材料的发射波长。这些发光材料在甲苯溶液中呈现绿色发射,最大发射峰分别在489和495 nm,FWHM低至21

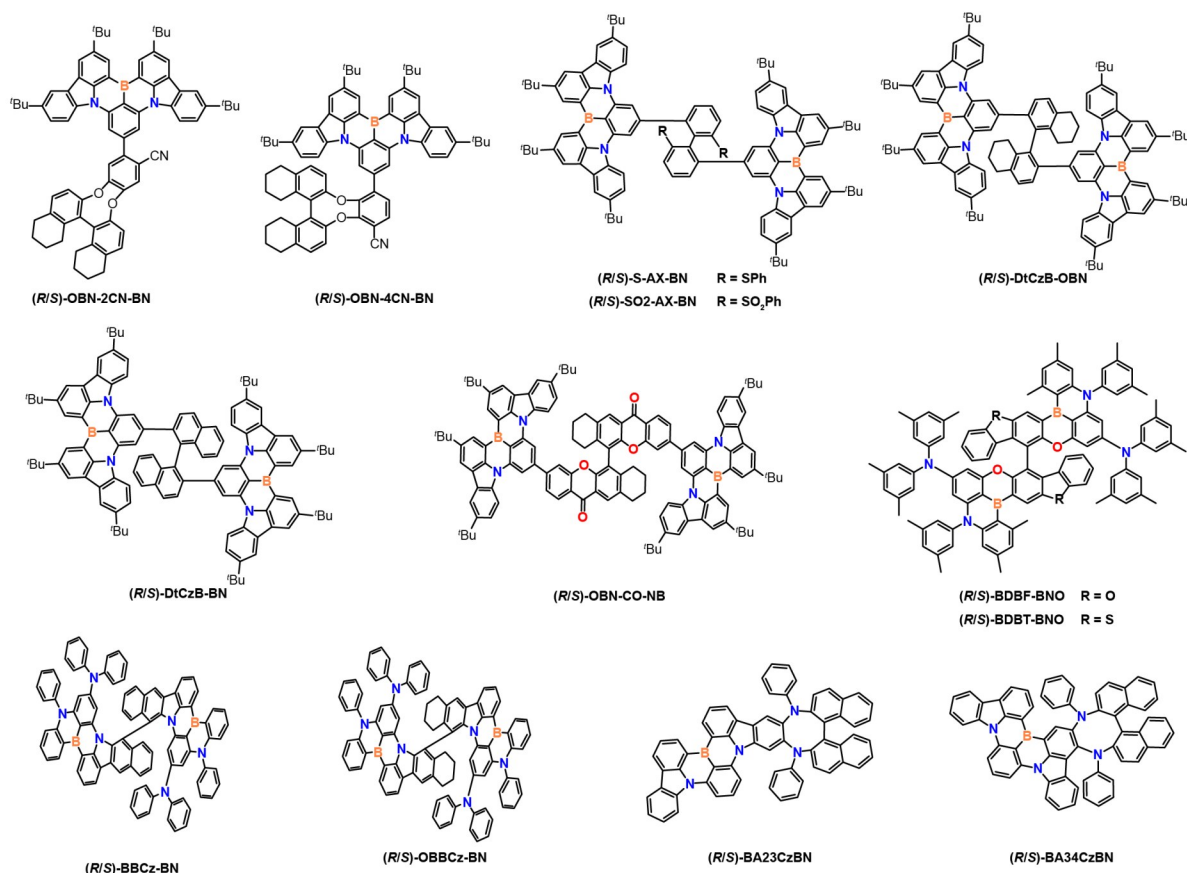


图3 具有轴手性的CP-MR-TADF材料的分子结构

Fig. 3 Molecular structures of CP-MR-TADF materials with axial chirality

和 20 nm。基于 *R/S*-S-AX-BN 和 *R/S*-SO₂-AX-BN 制备的 CP-OLEDs 器件实现了窄带发射, FWHMs 分别为 22 和 21 nm, 最大 EQEs 高达 33.5% 和 31.5%。更重要的是, 这些器件展示了非常高的 $|g_{EL}|$ 因子, 分别为 3.3×10^{-3} 和 2.2×10^{-3} , 是轴手性发光材料中的最高值。当以手性(*R/S*)-1,1'-联萘单元作为连接基团时, 两对 CP-MR-TADF 材料(*R/S*-DlCzB-OBN 和 *R/S*-DlCzB-BN) 也被成功地制备^[71]。该类材料表现出蓝绿色发射, PLQY 高达 98%, FWHM 窄至 22 nm; 在掺杂薄膜中具有几乎对称的 CPL 光谱, $|g_{PL}|$ 值分别为 6.54×10^{-4} 和 1.82×10^{-3} 。基于 *R/S*-DlCzB-OBN 和 *R/S*-DlCzB-BN 的 CP-OLED 实现了非常高的最大 EQEs, 分别为 30.0% 和 33.9%, 以及 g_{EL} 因子分别为 $+3.40 \times 10^{-4}$ / -3.11×10^{-4} 和 $+7.99 \times 10^{-4}$ / -8.19×10^{-4} 。

为进一步调控发射波长至绿光范围, 中国科学院化学研究所李猛研究团队通过使用共轭扩展的八氢-二苯并醇连接两个 N/B/N MR 单元, 成功实现了发射波长的红移, 获得一类绿光 CP-MR-TADF 材料(*R/S*-OBN-CO-NB)^[72]。该类发光材料具有超纯绿光发射, 最大发射波长为 511 nm 和 FWHMs 为 22 nm, 对应的 CIE_y 值为 0.73。此外, 它们还具有非常小的 ΔE_{ST} (0.05 eV) 和非常高的 PLQY (98.46%), 以及典型 CPL 性质 (g_{PL} 值分别为 $+3.3 \times 10^{-4}$ 和 -2.5×10^{-4})。以其作为发光材料制备的 OLEDs 实现了非常优异的器件性能, 最大 EQE 为 17.7% 和明显的 CPEL 信号, CIE 坐标为 (0.21, 0.73), 非常符合国家电视系统委员会 (National Television System Committee, NTSC) 绿光显色标准。

随后, 郑佑轩团队采用二联苯并[b,d]呋喃和二联苯并[b,d]噻吩作为手性源, 设计并制备了两对 CP-MR-TADF 材料 (*R/S*-BDBF-BNO 和 *R/S*-BDBT-BNO)^[73]。由于二联苯并[b,d]呋喃和二联苯并[b,d]噻吩能够在参与前线轨道分布 (frontier molecular orbitals, FMOs), 基于所得的 *R/S*-BDBF-BNO 和 *R/S*-BDBT-BNO 的 OLED 器件呈现蓝色发射, 最大 EL 峰分别在 473 和 470 nm, FWHM 分别为 38 和 34 nm, 最大 EQEs 高达 32.1% 和 35.7%, 并且具有明显的 CPEL 性质, $|g_{EL}|$ 分别为 $1.5/1.6 \times 10^{-3}$ 。为进一步提升 CPL 性能, 他们通过引入 5*H*, 5'-*H*-6, 6' 苯并[b]呋喃作为手性单元, 有效调控跃迁电偶极矩和磁偶极矩之间的夹角, 从而使得手性基团能够更好地参与 FMO 分布, 实现 g 值的有

效增长^[74]。所合成的 *R/S*-BBCz-BN 和 *R/S*-OBBCz-BN 在甲苯溶液中表现出非常优异的 CPL 性质, $|g_{PL}|$ 值高达 5.8×10^{-3} 和 2.5×10^{-3} ; 伴随着蓝色发射 (484 和 467 nm)、较窄的 FWHMs (30 和 27 nm) 和较高的 PLQYs (86% 和 91%)。以 *R/S*-BBCz-BN 和 *R/S*-OBBCz-BN 为发光层制备的天蓝光 CP-OLEDs 具有明显的 CPEL 信号, $|g_{EL}|$ 值分别为 3.4×10^{-3} 和 1.2×10^{-3} , 最大发射峰位于 490 和 480 nm, 最大 EQEs 达到了 24.7% 和 33.3%。

除了共价键连接手性基团与 MR TADF 骨架, 2024 年, 深圳大学杨楚罗课题组通过在 N/B/N MR 核骨架的外围稠和手性给体单元, 利用杂化短程和长程电荷转移, 实现发光效率和 g_{PL} 的协同提升^[75]。所合成的两对 CP-MR-TADF 材料 (*R/S*-BA23CzBN 和 *R/S*-BA34CzBN) 实现了高 g_{PL} 因子 (3.3×10^{-3}) 和高 PLQY (97%)。在稀甲苯溶液中, *R/S*-BA23CzBN 和 *R/S*-BA34CzBN 呈现蓝色和绿色窄带发射, 最大发射峰分别位于 490 和 515 nm, FWHM 值窄至 27 和 34 nm。此外, 基于这些 CP-MR-TADF 材料制备的 CP-OLED 器件, 实现了镜像的 CPEL 光谱, g_{EL} 分别为 $\pm 0.26 \times 10^{-3}$ (*R/S*-BA23CzBN) 和 $\pm 1.2 \times 10^{-3}$ (*R/S*-BA34CzBN), 并具有非常高的器件效率性能, 最大 EQE 高达 36.6%, 最大功率效率和最大电流效率达到了 160.6 lm W⁻¹ 和 122.7 cd A⁻¹。

轴手性 CP-MR-TADF 材料在手性稳定性和手性光学活性方面相对优于点手性体系。手性基团通过稠合方式直接嵌入 (如 *R/S*-BBCz-BN) 共振骨架比通过单键连接具有更高的手性传递效率。手性单元上的取代基效应可有效调控发射波长和 g 值, 例如, 吸电子基团 (如 -SO₂Ph) 的引入可同时调节发射峰位和电子耦合强度。这些规律表明, 增强手性单元在 FMOs 中的参与程度, 有助于提升轴手性体系的 g 值。

3.3 具有平面手性的 CP-MR-TADF 材料

平面手性是指分子由于连接到平面结构上的面外基团的不同排列而表现出手性的现象。这种类型的手性不同于传统的立体中心手性, 主要源于原子或基团在三维空间中的不对称排列。[2,2]对环芳烷作为平面手性的典型代表, 已被成功地用于构建 CP-MR-TADF 发光体^[76-77]。

2024 年, Zysman-Colman 研究团队通过将不同 [2,2]对环芳烷作为平面手性单元, 直接连接到

典型的 O/N/O MR 核单元上, 报道了两对 CP-MR-TADF 材料 (*R/S*-PCP-DiKTa 和 *R/S*-Czp-DiKTa) (图 4)^[78]。由于平面手性基团的不同给电子能力, 可以有效地调控 *R/S*-PCP-DiKTa 和 *R/S*-Czp-DiKTa 的光物理和手性光学性质。两种化合物在掺杂薄膜中都表现出非常高的 PLQYs, 分别为 93% 和 99%。*R/S*-PCP-DiKTa 的最大发射峰位于 477 nm, 伴有相对较窄的 FWHM (44 nm); 而 *R/S*-Czp-DiKTa 的最大发射峰红移至 501 nm 以及更宽的 FWHM (66 nm)。此外, *R/S*-Czp-DiKTa 表现出明显的 CPL 活性, g_{PL} 为 $\pm 4 \times 10^{-4}$, 而 *R/S*-PCP-DiKTa 未观察到 CPL 信号。以 *R/S*-PCP-DiKTa 和 *R/S*-Czp-DiKTa 为发光层的 OLEDs 器件实现了 25.7% 和

29.2% 的最大 EQEs。随后, 他们通过在 [2, 2] 对环芳烷平面手性基团上同时引入两个 MR (N/B/N 和 O/N/O) 骨架单元, 设计并合成了一类 CP-MR-TADF 材料 (*R/S*-*po*-PCP-*t*CzBN-DiKTa)^[79]。该类材料具有非常快速的 RISC 速率 ($5.31 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$), 高的发光色纯度 (FWHM=28 nm), 以及非常优异的 CPL 性质, $|g_{EL}|$ 达到了 10^{-4} 。基于 *R/S*-*po*-PCP-*t*CzBN-DiKTa 的溶液加工型 OLEDs 器件表现出窄谱带 EL 发射, 最大发射峰位于 494 nm, FWHM 为 30 nm, 相应的 CIE 坐标为 (0.12, 0.49); 并且实现了非常高的最大 EQE (23%) 以及在 100 和 1000 cd m^{-2} 亮度下, EQE 分别为 18% 和 9%, 具有比较小的效率滚降。

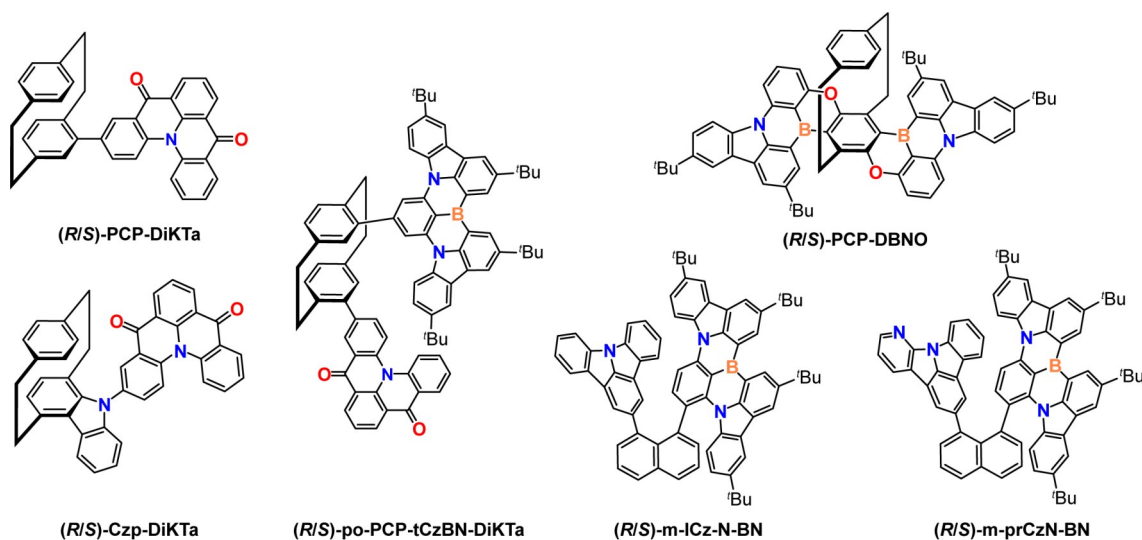


图 4 具有平面手性的 CP-MR-TADF 材料的分子结构

Fig. 4 Molecular structures of CP-MR-TADF materials with planar chirality

进一步地, 季华实验室毕海研究团队采用共轭扩展策略, 将两个 N/B/O MR 基团稠环至 [2, 2] 对环芳烷上, 合成了一类 CP-MR-TADF 材料 (*R/S*-PCP-DBNO)^[80]。在甲苯溶液中, *R/S*-PCP-DBNO 表现出绿光发射, 最大发射峰位于 526 nm, FWHM 为 26 nm, 对应的 CIE 坐标为 (0.26, 0.70), 非常高的 PLQY (94%) 和 $|g_{PL}|$ 因子 (1.3×10^{-3})。将其作为发光层制备的绿光 OLEDs 器件, 实现了比较窄的 FWHM (31 nm), 29.4% 的最大 EQE, 并且在 100 和 1000 cd m^{-2} 亮度下, EQE 分别为 28.3% 和 26.0%。

除了 [2, 2] 对环芳烷平面手性单元, 郑佑轩课题组通过面-面连接方式将吡啶 [3, 2, 1-*jk*] 咪唑和 N/B/N MR 单元分别引入至蔡桥上, 报道了一类新型 CP-MR-TADF 材料 (*R/S*-*m*-ICz-N-BN 和 *R/S*-*m*-

*pr*Cz-N-BN)^[81]。由于不对称和大位阻分子结构, *R/S*-*m*-ICz-N-BN 和 *R/S*-*m*-*pr*Cz-N-BN 在稀甲苯溶液和薄膜状态下, 表现出非常优异的 CPL 性能, $|g_{PL}|$ 因子分别为 1.1×10^{-3} 和 2.3×10^{-3} 。基于 *R/S*-*m*-ICz-N-BN 和 *R/S*-*m*-*pr*Cz-N-BN 的 CP-OLEDs 实现了非常高的器件效率, 最大 EQEs 分别为 33.7% 和 32.4%, 并且表现出镜像对称的 CPL 信号, $|g_{EL}|$ 因子分别为 1.88×10^{-3} 和 1.89×10^{-3} 。

平面手性以其独特的面-面堆积结构为手性传递提供了不同于点手性和轴手性的空间途径。平面手性单元与 MR 核心之间的连接方式决定了手性传递效率。平面手性单元良好的溶解性使得该类材料适用于溶液加工工艺, 且器件滚降较为平缓。这些结果揭示了平面手性在兼顾手性光学活性和溶液加工性方面的潜力。

3.4 具有螺旋手性的CP-MR-TADF材料

螺旋手性是一种结构属性,可由三维空间中的曲线进行描述。具有这种空间曲线的分子结构可视为螺旋形,其整个骨架均表现出手性性质。然而,在具备螺旋手性的分子体系仍存在一个关键挑战^[82-83]。具体而言,由少于六个芳香环组成的小分子螺旋烯,因其能垒极低而易发生外消旋化;相比之下,分子量较大的螺旋烯在热蒸镀工艺时则面临困难,从而阻碍器件的有效制备。

为了提高外消旋化的能垒,Zysman-Colman研究团队通过在经典的N/B/N MR骨架上引入大位阻叔丁基苯基团,设计并制备了一类具有螺旋手性的CP-MR-TADF材料(*t*BuPh-BN和DPA-*t*BuPh-BN)(图5)^[84]。所制备的*t*BuPh-BN和DPA-*t*BuPh-BN发光材料呈现窄谱带天蓝光发射,最大发射峰分别位于490和477 nm,FWHMs低至25

和28 nm,在溶液中具有比较高的PLQYs(85%和54%);并获得了明显的CPL信号, $|g_{PL}|$ 因子分别达到了 1.5×10^{-3} 和 0.9×10^{-3} 。基于该类材料作为发光层制备的超荧光器件,实现了窄谱带EL发射,最大发射峰分别为492和480 nm,FWHMs分别为34和38 nm;并且具有非常优异的器件效率,最大EQEs分别达到了20.9%和15.9%。当进一步采用螺芬分子锁设计策略,将叔丁基咔唑单元稠环至MR分子骨架中,一类具有固有螺旋手性的MR材料(*P/M*-Spiro-3TCzBN)被吉林大学王悦课题组成功制备并报道^[85]。该类材料在溶液和薄膜状态下均展现出优异的CPL特性,并且保留了原来的MR-TADF性质,半峰宽和PLQY分别为44 nm和96%。将其作为发光材料应用于CP-OLEDs器件中,实现了34.6%和34.9%的最大EQEs,并且观察到了非常明显的CPEL信号, g_{EL} 因子分别为 -3.51×10^{-4} 和 $+4.26 \times 10^{-4}$ 。

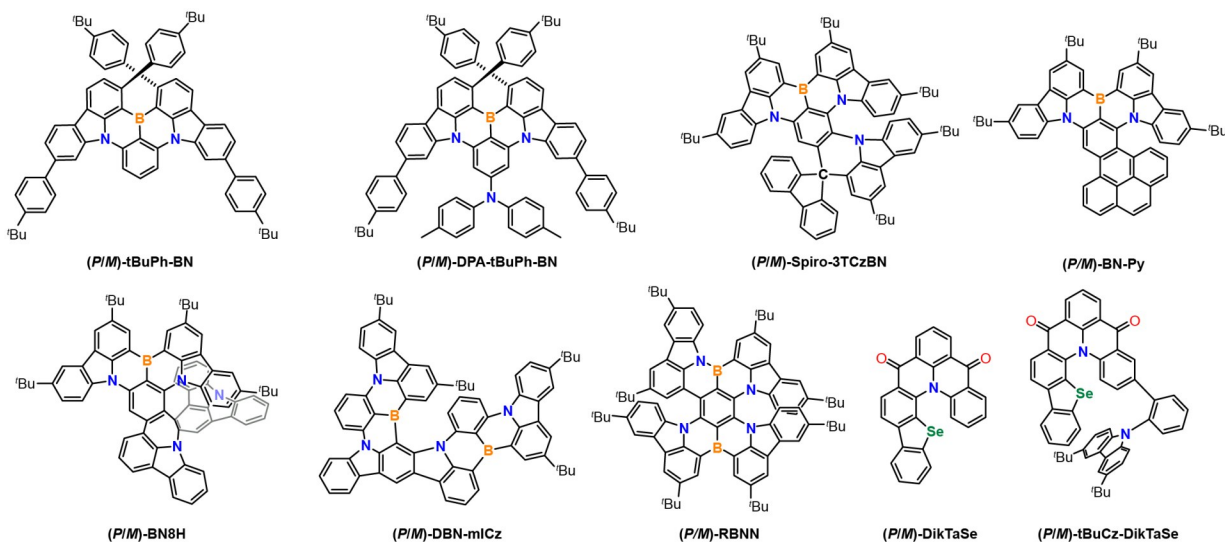


图5 具有螺旋手性的CP-MR-TADF材料的分子结构

Fig. 5 Molecular structures of CP-MR-TADF materials with helical chirality

除上述通过外围取代基引入螺旋手性的策略外,吉林大学王悦课题组提出了一种边缘拓扑分子工程策略,通过在经典的MR母核DTCzB外围引入菲基单元,经Scholl氧化环化反应构建了含有杂[6]螺旋烯单元的模型分子BN-Py,成功将本征螺旋手性嵌入MR骨架中,同时保持了MR-TADF的窄带发射和高发光效率特性。基于*P/M*-BN-Py的CP-OLEDs实现了纯绿光发射(峰值为532 nm,FWHM为37 nm,CIE坐标为(0.29,0.68)),最大EQE分别达到30.6%和29.2%,并观察到明显的CPEL信号, g_{EL} 约为 $\pm 4.35 \times 10^{-4}$ ^[86]。中国科学院化

学研究所陈传峰课题组通过Suzuki和Ullmann以及随后的Scholl偶联反应,创新性地构建了一对B/N-嵌入杂[8]螺旋烯(*P/M*-BN8H)^[87]。固有的MR-TADF特性与内刚性 π -共轭螺旋骨架的融合,赋予了*P/M*-BN8H的发射半峰宽仅有34 nm,且PLQY高达96%,以及 $|g_{PL}|$ 因子高达 7.5×10^{-4} 。由于*P/M*-BN8H的稠合结构,使得其外消旋化能垒非常高,将其作为发光层制备的CP-OLED实现了高性能的绿光EL,最大发射峰位于518 nm,FWHM值窄至37 nm,最大EQE高达30.0%,并且分别获得了几乎镜像的CPEL信号, g_{EL} 值分别为

+7.1×10⁻⁴和-6.7×10⁻⁴。2025年,吉林大学李成龙研究团队通过扩展双硼MR-TADF分子的螺旋骨架,创新性地开发了一种B/N杂[7]螺旋烯CP-MR-TADF材料(*P/M*-DBN-mICz)^[88]。该分子设计策略有效地抑制了高频的C-C键伸缩振动,并增强了短程电荷转移,从而实现了高色纯度(FWHM=25 nm)、优异的CPL活性(g_{EL} 因子高达+2.3×10⁻³和-2.6×10⁻³)以及高效的TADF特性。基于*P/M*-DBN-mICz发光材料的绿光CP-OLEDs实现了优异的器件性能,最大EQEs高达37.3%和36.6%,CIE坐标为(0.17,0.72),是目前最接近纯绿色发光的CP-OLEDs,并具有镜像对称的CPEL性质, g_{EL} 因子分别为+5.3×10⁻³和-8.5×10⁻³。清华大学段炼课题组通过将B-N共价键嵌入双杂[n]螺旋烯结构,首次开发出一对纯红色双异构[n]螺旋烯($n=6$ 和 7)CP-MRTADF材料,*P,P/M,M-RBNN*^[89]。基于这些对映异构体的器件展现出优异圆偏振电致发光性能, g_{EL} 因子分别为+1.91/-1.77×10⁻³,最大EQE达36.6%/34.4%,CIE坐标为(0.67,0.33),完全符合NTSC的红色显示要求,为红光CP-MR-TADF材料的发展开辟了新路径。

除了B/N MR骨架,N/C=O型MR-TADF分子在螺旋手性方面也引起了广泛关注。2025年,Zysman-Colman研究团队通过在N/C=O型MR骨架上引入Se原子,设计并合成了一类CP-MR-TADF材料(*P/M*-DiKTaSe和*P/M*-tBuCz-DiKTaSe)^[90]。由于Se原子较大的尺寸和较长的C-Se键,使得*P/M*-DiKTaSe和*P/M*-tBuCz-DiKTaSe表现出螺旋手性, $|g_{PL}|$ 因子高达2.3×10⁻³,并在464和470 nm处具有最大发射强度,FWHM窄至34 nm。重要的是,*P/M*-DiKTaSe和*P/M*-tBuCz-DiKTaSe具有非常快速的RISC速率,分别为9.97×10⁴和16.5×10⁴ s⁻¹。将他们作为发光层制备的CP-OLEDs显示蓝色EL发射,最大发射峰位于480和490 nm,FWHM分别为63和57 nm,最大EQEs分别为22.7%和27.8%,并且表现出非常小的效率滚降。

螺旋手性是最具本征性的手性形式,其整个 π -共轭骨架均参与手性光学活性的贡献。杂原子嵌入(B/N、Se等)可在保持螺旋骨架刚性的同时引入MR-TADF特性,是实现多功能协同的有效策略。上述研究表明,适度增加螺旋共轭长度、合理选择杂原子嵌入位置、采用非连续耦合策略抑制

高频振动,是实现高 g 值、高色纯度与高效TADF协同的关键。

4 结 论

CP-MR-TADF发光材料凭借其独特的CPL活性、窄谱带发射和高发光效率特性,近年来引起了广泛的研究关注并取得了显著进展。本综述从分子设计策略、分子结构与光电性能之间的构效关系,以及在OLED器件应用等方面,系统概述了CP-MR-TADF发光材料的最新研究进展。尽管如此,CP-MR-TADF材料的发展仍处于起步阶段,仍面临许多亟待解决的研究挑战。

首先,将手性单元整合到MR-TADF结构上可以通过手性微扰机制诱导CPL活性,但经常由于分子刚性的降低而导致发射光谱展宽。因此,设计兼具超窄FWHM和CPL性质的CP-MR-TADF发光材料仍面临艰巨的挑战。

其次,目前CP-MR-TADF材料的类型稀少,其手性组分通常局限于手性碳原子、联萘酚和螺旋结构。同时,MR-TADF骨架主要集中在B/N、B/O和N/C=O单元。探索新型手性构筑单元(如手性磷原子)和MR-TADF骨架,或开发更具刚性的手性骨架,对于阐明构效关系,实现窄谱带发射和高 g_{PL} 的高性能CP-MR-TADF发光材料至关重要。

再次,平衡高 g_{lum} 和高发光效率仍是核心难题。大多数高效小分子手性TADF材料允许电偶极跃迁,但磁偶极跃迁会受到抑制。根据公式(2),增强的电跃迁偶极矩虽有利于提升发光效率,但与 g_{lum} 呈负相关^[91,92]。值得注意的是,CP-MR-TADF发光材料通常表现出接近100%的发光量子效率,但其 g_{lum} 值往往仅处于10⁻⁴-10⁻³量级,严重限制了CP-MR-TADF材料的实际应用。

另外,现有CP-MR-TADF材料的研究主要集中在蓝光至绿光波段,而红光及近红外波段的CP-MR-TADF材料研究尚处于起步阶段。根据能隙定律,带隙越小,非辐射衰减速率越大,这是红光/近红外材料面临的核心挑战。近年来,Meng等人通过B-N共价键嵌入双杂[n]螺旋烯结构,成功实现了纯红窄带圆偏振电致发光,为红光CP-MR-TADF材料的发展开辟了新路径^[89]。未来可通过扩展 π 共轭骨架、引入重原子效应(如Se、Te)增强SOC、采用耦合螺旋结构抑制非辐射跃迁等策略,推动红光/近红外CP-MR-TADF材料的发展。

最后,除了直接利用 CP-MR-TADF 发光材料产生窄谱带 CPL 外,通过手性主体向非手性发光体的手性转移也可诱导窄带 CP-OLED。

为应对上述挑战,需发展基于新型手性与 MR-TADF 单元的创新分子设计策略。同时,CP-OLED 器件中 CPL 信号的影响因素复杂。合理选用主体、空穴传输等功能材料,有利于放大 g 因子。将手性单元引入 MR-TADF 聚合物体系,有望在保持窄带发射特性的同时显著提升 g 因子。此外,发

展能够预测 CP-MR-TADF 分子光电性质的理论模型,将极大推动高性能材料体系。本综述系统总结了 CP-MR-TADF 领域的研究进展,旨在设计兼具高 g 因子和窄谱带发射的 CP-MR-TADF 发光材料提供指导性路径,加速有机光电材料的发展。

本文专家审稿意见和作者回复内容下载地址:http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.2024****.

参 考 文 献:

- [1] SWEENEY A, JIGGINS C, JOHNSEN S. Polarized light as a butterfly mating signal [J]. *Nature*, 2003, 423(6935): 31-32.
- [2] ZHOU Z P, CAI G H, ZHANG Z Y, *et al.* Conformational chirality of single-crystal covalent organic frameworks [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2024, 146(49): 34064-34069.
- [3] MATIOLI E, BRINKLEY S, KELCHNER K M, *et al.* High-brightness polarized light-emitting diodes [J]. *Light: Sci. Appl.*, 2012, 1(8): e22.
- [4] HU J, LI L S, YANG W, *et al.* Linearly polarized emission from colloidal semiconductor quantum rods [J]. *Science*, 2001, 292(5524): 2060-2063.
- [5] LEI Y H, SHAYEGANRAD G, WANG H J, *et al.* Efficient ultrafast laser writing with elliptical polarization [J]. *Light: Sci. Appl.*, 2023, 12(1): 74.
- [6] JI M J, ZHAO W L, LI M, *et al.* Circularly polarized luminescence with high dissymmetry factors for achiral organic molecules in solutions [J]. *Nat. Commun.*, 2025, 16(1): 2940.
- [7] FEUILLASTRE S, PAUTON M, GAO L, *et al.* Design and synthesis of new circularly polarized thermally activated delayed fluorescence emitters [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(12): 3990-3993.
- [8] ZHANG D W, LI M, CHEN C F. Recent advances in circularly polarized electroluminescence based on organic light-emitting diodes [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2020, 49(5): 1331-1343.
- [9] FARSHCHI R, RAMSTEINER M, HERFORT J, *et al.* Optical communication of spin information between light emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98(16): 162508.
- [10] ZHANG M, GUO Q, LI Z, *et al.* Processable circularly polarized luminescence material enables flexible stereoscopic 3D imaging [J]. *Sci. Adv.*, 2023, 9(43): eadi9944.
- [11] LIN S, TANG Y, KANG W, *et al.* Photo-triggered full-color circularly polarized luminescence based on photonic capsules for multilevel information encryption [J]. *Nat. Commun.*, 2023, 14(1): 3005.
- [12] SANCHEZ-CARNERERO E M, AGARRABEITIA A R, MORENO F, *et al.* Circularly polarized luminescence from simple organic molecules [J]. *Chem. Eur. J.*, 2015, 21(39): 13488-13500.
- [13] KUMAR J, NAKASHIMA T, TSUMATORI H, *et al.* Circularly polarized luminescence in chiral aggregates: dependence of morphology on luminescence dissymmetry [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5(2): 316-321.
- [14] LI T Y, JING Y M, LIU X, *et al.* Circularly polarised phosphorescent photoluminescence and electroluminescence of iridium complexes [J]. *Sci. Rep.*, 2015, 5(1): 14912.
- [15] YAN Z P, LIU T T, WU R, *et al.* Chiral thermally activated delayed fluorescence materials based on r/s-n2,n2'-diphenyl-[1,1'-binaphthalene]-2,2'-diamine donor with narrow emission spectra for highly efficient circularly polarized electroluminescence [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(38): 2103875.
- [16] LI X, XIE Y, LI Z. The progress of circularly polarized luminescence in chiral purely organic materials [J]. *Adv. Photon. Res.*, 2021, 2(4): 2000136.
- [17] YANG X, LV J, ZHANG J, *et al.* Tunable circularly polarized luminescence from inorganic chiral photonic crystals doped with quantum dots [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(29): e202201674.

- [18] JIANG S, KOTOV N A. Circular polarized light emission in chiral inorganic nanomaterials [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 35(34): 2108431.
- [19] LIU J, YANG L, QIN P, *et al.* Recent advances in inorganic chiral nanomaterials [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(50): 2005506.
- [20] LI M, QING G, ZHANG M, *et al.* Chiral polymer-based biointerface materials [J]. *Sci. China Chem.*, 2014, 57(4): 540-551.
- [21] ZHANG G, CHENG X, WANG Y, *et al.* Supramolecular chiral polymeric aggregates: Construction and applications [J]. *Aggregate*, 2022, 4(1): e262.
- [22] WANG Y F, LI M, TENG J M, *et al.* Chiral TADF-active polymers for high-efficiency circularly polarized organic light-emitting diodes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60(44): 23619-23624.
- [23] ZHAO B, YANG S, DENG J, *et al.* Chiral graphene hybrid materials: structures, properties, and chiral applications [J]. *Adv. Sci.*, 2021, 8(7): 2003681.
- [24] TAN L, FU W, GAO Q, *et al.* Chiral plasmonic hybrid nanostructures: a gateway to advanced chiroptical materials [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(3): 2309033.
- [25] ZHAO B, GAO X, PAN K, *et al.* Chiral helical polymer/perovskite hybrid nanofibers with intense circularly polarized luminescence [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(4): 7463-7471.
- [26] DI D, ROMANOV A S, YANG L, *et al.* High-performance light-emitting diodes based on carbene-metal-amides [J]. *Science*, 2017, 356(6334): 159-163.
- [27] AI X, EVANS E W, DONG S, *et al.* Efficient radical-based light-emitting diodes with doublet emission [J]. *Nature*, 2018, 563(7732): 536-540.
- [28] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51(12): 913-915.
- [29] GEFFROY B, LE ROY P, PRAT C. Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies [J]. *Polym. Int.*, 2006, 55(6): 572-582.
- [30] YUAN L, ZHANG Y P, ZHENG Y X. Chiral thermally activated delayed fluorescence materials for circularly polarized organic light-emitting diodes [J]. *Sci. China Chem.*, 2024, 67(4): 1097-1116.
- [31] LI M, CHEN C F. Advances in circularly polarized electroluminescence based on chiral TADF-active materials [J]. *Org. Chem. Front.*, 2022, 9(22): 6441-6452.
- [32] FREDERIC L, DESMARCHELIER A, PLAIS R, *et al.* Maximizing chiral perturbation on thermally activated delayed fluorescence emitters and elaboration of the first top-emission circularly polarized OLED [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(43): 2004838.
- [33] CHEN S, XU H. Electroluminescent materials toward near ultraviolet region [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2021, 50(15): 8639-8668.
- [34] AIZAWA N, PU Y J, HARABUCHI Y, *et al.* Delayed fluorescence from inverted singlet and triplet excited states [J]. *Nature*, 2022, 609(7927): 502-506.
- [35] XU H, CHEN R, SUN Q, *et al.* Recent progress in metal-organic complexes for optoelectronic applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43(10): 3259-3302.
- [36] PAL A K, KROTKUS S, FONTANI M, *et al.* High-efficiency deep-blue-emitting organic light-emitting diodes based on iridium(iii) carbene complexes [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(50): e1804231.
- [37] YANG Z, MAO Z, XIE Z, *et al.* Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46(3): 915-1016.
- [38] UOYAMA H, GOUSHI K, SHIZU K, *et al.* Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence [J]. *Nature*, 2012, 492(7428): 234-238.
- [39] LEE J, CHEN H F, BATAGODA T, *et al.* Deep blue phosphorescent organic light-emitting diodes with very high brightness and efficiency [J]. *Nat. Mater.*, 2016, 15(1): 92-98.
- [40] PARK H Y, MAHESHWARAN A, MOON C K, *et al.* External quantum efficiency exceeding 24% with CIEy value of 0.08 using a novel carbene-based iridium complex in deep-blue phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(29): e2002120.
- [41] JIANG H, JIN J, WONG W Y. High-performance multi-resonance thermally activated delayed fluorescence emitters for

- narrowband organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(50): 2306880.
- [42] ZHANG T, XIAO Y, WANG H, *et al.* Highly Twisted TADF Molecules and Their Applications in OLEDs [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(39): e202301896.
- [43] SHEN Y, CHEN C F. Helicenes: synthesis and applications [J]. *Chem. Rev.*, 2012, 112(3): 1463-1535.
- [44] TANG X, CUI L S, LI H C, *et al.* Highly efficient luminescence from space-confined charge-transfer emitters [J]. *Nat. Mater.*, 2020, 19(12): 1332-1338.
- [45] JIN J, JIANG H, YANG Q, *et al.* Thermally activated triplet exciton release for highly efficient tri-mode organic afterglow [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 842.
- [46] IMAGAWA T, HIRATA S, TOTANI K, *et al.* Thermally activated delayed fluorescence with circularly polarized luminescence characteristics [J]. *Chem. Commun.*, 2015, 51(68), 13268-13271.
- [47] XU Y, WANG Q, CAI X, *et al.* Highly efficient electroluminescence from narrowband green circularly polarized multiple resonance thermally activated delayed fluorescence enantiomers [J]. *Adv Mater.*, 2021, 33(21): e2100652.
- [48] ZHAO W L, WANG Y F, WAN S P, *et al.* Chiral thermally activated delayed fluorescence-active macrocycles displaying efficient circularly polarized electroluminescence [J]. *CCS Chem.*, 2022, 4(11): 3540-3548.
- [49] NING W, WANG H, GONG S, *et al.* Simple sulfone-bridged heterohelicene structure realizes ultraviolet narrowband thermally activated delayed fluorescence, circularly polarized luminescence, and room temperature phosphorescence [J]. *Sci China Chem*, 2022, 65: 1715 – 1719.
- [50] SUN S, WANG J, CHEN L, *et al.* Thermally activated delayed fluorescence enantiomers for solution-processed circularly polarized electroluminescence [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(46): 14511-14516.
- [51] XUE P R, WANG X, WANG W J, *et al.* Solution-processable chiral boron complexes for circularly polarized red thermally activated delayed fluorescent devices [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(40): 47826-47834.
- [52] HATAKEYAMA T, SHIREN K, NAKAJIMA K, *et al.* Ultrapure blue thermally activated delayed fluorescence molecules: efficient homo-lumo separation by the multiple resonance effect [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(14): 2777-2781.
- [53] KONDO Y, YOSHIURA K, KITERA S, *et al.* Narrowband deep-blue organic light-emitting diode featuring an organoboron-based emitter [J]. *Nat. Photon.*, 2019, 13(10): 678-682.
- [54] SANO Y, SHINTANI T, HAYAKAWA M, *et al.* One-shot construction of BN-embedded heptadecacene framework exhibiting ultra-narrowband green thermally activated delayed fluorescence [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, 145(21): 11504-11511.
- [55] FAN X C, WANG K, SHI Y Z, *et al.* Ultrapure green organic light-emitting diodes based on highly distorted fused π -conjugated molecular design [J]. *Nat. Photon.*, 2023, 17(3): 280-285.
- [56] YANG M, LIU J, ZHONG C, *et al.* Synergistic modulation of triplet density and heavy-atom effect accelerates reverse intersystem crossing for narrowband multi-resonance TADF emitters [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2026, 65(24): e4318204.
- [57] QU C, WU Y, DUAN L, *et al.* Three-dimensionally anchored multiple resonance emitters via intramolecular noncovalent interaction enhancement for efficient, stable, and narrowband blue OLEDs [J]. *Adv. Mater.* 2026, 38(21): e72846.
- [58] GONG Z-L, ZHU X, ZHOU Z, *et al.* Frontiers in circularly polarized luminescence: molecular design, self-assembly, nanomaterials, and applications [J]. *Sci. China Chem.*, 2021, 64: 2060-2104.
- [59] LUNKLEY J L, SHIROTANI D, YAMANARI K, *et al.* Chiroptical spectra of a series of tetrakis((+)-3-heptafluorobutyl-rylcamphorato)lanthanide(III) with an encapsulated alkali metal ion: circularly polarized luminescence and absolute chiral structures for the Eu(III) and Sm(III) complexes [J]. *Inorg. Chem.*, 2011, 50(24): 12724-12732.
- [60] LI H, LI H, WANG W, *et al.* Stimuli-responsive circularly polarized organic ultralong room temperature phosphorescence [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(12): 4756-4762.
- [61] WANG Y F, LI M, TENG J M, *et al.* High-performance solution-processed nondoped circularly polarized OLEDs with chiral triptycene scaffold-based tadf emitters realizing over 20% external quantum efficiency [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(49): 2106418.
- [62] YANG Y, LI N, MIAO J, *et al.* Chiral multi-resonance TADF emitters exhibiting narrowband circularly polarized electroluminescence with EQE of 37.2% [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(30): e202202227.
- [63] LUO X F, SONG S Q, WU X, *et al.* A chiral spirofluorene-embedded multiple-resonance thermally activated delayed flu-

- orescence emitter for efficient pure-green circularly polarized electroluminescence [J]. *Aggregate*, 2023, 5(2): e445.
- [64] SONG S-Q, HAN X, HUO Z-Z, *et al.* Chiral multiple-resonance thermally activated delayed fluorescence materials based on chiral spiro-axis skeleton for efficient circularly polarized electroluminescence [J]. *Sci China Chem*, 2024, 67: 2257 – 2264.
- [65] CHENG H, GUO C H, LI M, *et al.* Facile access to spirobifluorene-fused chiral multi-resonance materials with ultra-narrowband blue emission [J]. *Sci. Bull.*, 2025, 70(4): 529-535.
- [66] XU Y Z, LIU F T, JIANG Y X, *et al.* Circularly polarized MR-TADF emitters with an asymmetric spiro-carbon-locking architecture for concentration-quenching-resistant narrowband circularly polarized electroluminescence [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2026, 65(5): e22906.
- [67] LIU J M, HE S Y, LIU J H, *et al.* Asymmetric acridine enables efficient chiral narrow emission [J]. *Chin. J. Chem.* 2026, 44(8): 1091-1096.
- [68] WANG Y, LV Z Y, CHEN Z X, *et al.* Multiple-resonance thermally activated delayed fluorescence materials based on phosphorus central chirality for efficient circularly polarized electroluminescence [J]. *Mater. Horiz.*, 2024, 11(19): 4722-4729.
- [69] LIAO X J, XING S, HU J J, *et al.* Phosphorus central chiral multiresonance thermally activated delayed fluorescence emitter towards narrowband and efficient circularly polarized electroluminescence [J]. *CCS Chem.*, 2025, 7(8): 2419-2431.
- [70] WANG X Z, XING S, XIAO X, *et al.* Axial chiral biphenyl MR-TADF enantiomers for efficient narrowband circularly polarized electroluminescence [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2025, 35(1): 2412044.
- [71] XING S, ZHONG X S, LIAO X J, *et al.* Axially chiral multiple resonance thermally activated delayed fluorescence enantiomers for efficient circularly polarized electroluminescence [J]. *Adv. Optical Mater.*, 2024, 12(22): 2400685.
- [72] NI J W, CHEN P, JIANG A W, *et al.* “Four-in-one” strategy to functionalize a multiple resonance skeleton for narrow-band ultrapure green emitters with circularly polarized luminescence [J]. *Org. Lett.*, 2025, 27(36): 10192-10197.
- [73] Yuan L, Yang Y F, Yan Z P, *et al.* Circularly polarized electroluminescence from intrinsically axial chiral materials based on bidibenzo[b,d]furan/bidibenzo[b,d]thiophene [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34(46): 2403803.
- [74] YUAN L, MAO D, YAN Z P, *et al.* Controlling of circularly polarized luminescence via modulating the angle between transition electric and magnetic dipole moments [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2025, 35(22): 2421020.
- [75] HUANG H X, LIN Q, LI W D, *et al.* Synergistic modulation of excited state ingredients and chiroptical activity for high-performance pure-green circularly polarized electroluminescence [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34(39): 2403191.
- [76] ZHANG D W, TENG J M, WANG Y F, *et al.* D- π^* -A type planar chiral TADF materials for efficient circularly polarized electroluminescence [J]. *Mater. Horiz.*, 2021, 8(12): 3417-3423.
- [77] LIAO C, ZHANG Y, YE S H, *et al.* Planar chiral [2.2]paracyclophane-based thermally activated delayed fluorescent materials for circularly polarized electroluminescence [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(21): 25186-25192.
- [78] XU Y, HAFEEZ H, SEIBERT J, *et al.* [2.2]Paracyclophane-substituted chiral multiresonant thermally activated delayed fluorescence emitters for efficient organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34(47): 2402036.
- [79] XU Y, CHEN D Y, WU S, *et al.* Accelerating reverse intersystem crossing by bridging two multiresonant thermally activated delayed fluorescence emitters with [2.2]paracyclophane [J]. *CCS Chem.*, 2025, 7(12): 3635-3649.
- [80] YAN Z P, LIN J X, CHEN Q S, *et al.* Symmetric multi-resonant TADF emitters via chiral space conjugation toward strong chiroptical responses and narrowband green circularly polarized electroluminescence [J]. *Adv. Mater.*, 2026, 38(4): e11230.
- [81] ZHONG X S, XI J Q, YAN Z P, *et al.* Efficient circularly polarized electroluminescence based on chiral MR-TADF materials with innovative planar structure design strategy [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2025, 35(35): 2504525.
- [82] JIA S Z, TAO T T, XIE Y J, *et al.* Chirality supramolecular systems: helical assemblies, structure designs, and functions [J]. *Small*, 2024, 20(11): 2307874.
- [83] GARCÍA F, GÓMEZ R, SÁNCHEZ L. Chiral supramolecular polymers [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2023, 52(21): 7524-7548.
- [84] WANG J X, CHEN D Y, MORENO-NARANJO J M, *et al.* Helically chiral multiresonant thermally activated delayed fluorescent emitters and their use in hyperfluorescent organic light-emitting diodes [J]. *Chem. Sci.*, 2024, 15(41): 16917-

16927.

- [85] CAI X L, WEI J B, LI Z Q, *et al.* Spiro-fluorene locked multi-resonance delayed fluorescence helical framework: efficient circularly polarized electroluminescent materials [J]. *Chem. Sci.*, 2025, 16(25): 11539-11547.
- [86] WANG Q, YUAN L, QU C, *et al.* Constructing highly efficient circularly polarized multiple-resonance thermally activated delayed fluorescence materials with intrinsically helical chirality [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(42): 2305125.
- [87] ZHAO W L, GUO W C, JI M J, *et al.* Aza-heptagon heterocycle embedded b,n-hetero[8]helicene toward efficient narrowband circularly polarized electroluminescence [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2026, 36(13): e17999.
- [88] LI L J, XU Y C, SUN Y H, *et al.* Pure-green circularly polarized multiple resonance thermally activated delayed fluorescence enantiomers with discontinuous fused benzene rings [J]. *Adv. Mater.*, 2026, 38(1): e11560.
- [89] MENG G, ZHOU J, HAN X S, *et al.* B-N covalent bond embedded double hetero-[n]helicenes for pure red narrowband circularly polarized electroluminescence with high efficiency and stability [J]. *Adv. Mater.* 2024, 36(5): 2307420.
- [90] WANG J X, HAFEEZ H, CHEN D Y, *et al.* Chiral selenium-integrated multi-resonant thermally activated delayed fluorescent emitters showing improved reverse intersystem crossing rate [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025, 64(33): e202506999.
- [91] YUAN L, MAO D, YAN Z, *et al.* Controlling of circularly polarized luminescence via modulating the angle between transition electric and magnetic dipole moments [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2025, 35(22): 2421020.
- [92] XIE Y, ZENG S, HUANG W, *et al.* Amplifying circularly polarized luminescence with high dissymmetry factor over 10-2 based on robust point chirality triptycene derivatives [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025, 64(36): e202511414.



李于洋(2001—),女,山东聊城人,硕士研究生,2024年于青岛农业大学获得学士学位,主要从事窄谱带 MR-TADF 材料的设计合成及其在 OLED 应用的研究。

E-mail: 1931310207@qq.com



靳继彪(1992—),男,山东济宁人,博士,教授,2020年于南京邮电大学获得博士学位,主要从事有机 OLED 材料及有机长余辉材料的合成与性能的研究。

E-mail: chm_jinjibiao@ujn.edu.cn



姜贺(1993—),女,黑龙江哈尔滨人,博士,讲师,2020年于南京邮电大学获得博士学位,主要从事有机电致发光材料方面的研究。

E-mail: chm_jianghe@ujn.edu.cn