

文章编号: 1000-7032(2023)01-0061-16

基于激基复合物激发态的电致发光材料与器件研究进展

梁宝炎¹, 庄旭鸣¹, 宋小贤^{1,2}, 梁洁¹, 毕海^{1,2*}, 王悦^{2,3*}

(1. 季华实验室, 广东佛山 528000; 2. 季华恒辉(佛山)电子材料有限公司, 广东佛山 528000;

3. 吉林大学有机聚合物光电材料教育部工程研究中心, 吉林长春 130012)

摘要: 具有分子间电荷转移激发态特性的激基复合物(Exciplex)体系, 由于前线分子轨道的分离特性——最高占有轨道(Highest occupied molecular orbital, HOMO)集中分布于给体分子上, 最低空轨道(Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)集中分布于受体分子上, 因此具有极小的单线态-三线态能级差(ΔE_s)以及热活化延迟荧光(Thermally activated delayed fluorescence, TADF)特性。因此, 激基复合物体系的理论内量子效率可以达到100%。由于构建激基复合物体系的给体分子具有空穴传输特性, 受体分子具有电子传输特性, 因此, 激基复合物体系具有平衡的载流子迁移特性, 这使得激基复合物体系在作为发光层材料以及混合主体材料制备电致发光器件时具有平衡载流子迁移、扩大激子复合区域、提高器件效率以及降低效率滚降的优势。本文将讨论和总结基于激基复合物激发态体系的电致发光材料与器件基本原理、设计思路以及近期的研究进展。

关键词: 激基复合物; 热活化延迟荧光; 机电致发光材料与器件

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20220220

Research Progress of Electroluminescent Materials and Devices Based on Exciplex Excited State

LIANG Baoyan¹, ZHUANG Xuming¹, SONG Xiaoxian^{1,2}, LIANG Jie¹, BI Hai^{1,2*}, WANG Yue^{2,3*}

(1. Jihua Laboratory, Foshan 528000, China;

2. Jihua Hengye(Foshan) Electronic Materials Co., Ltd., Foshan 528000, China;

3. Engineering Research Center of Organic and Polymer Optoelectronic Materials, Ministry of Education,

Jilin University, Changchun 130012, China)

* Corresponding Authors, E-mail: bihai@jihualab.com; yuewang@jlu.edu.cn

Abstract: Exciplex, characterized by intermolecular charge-transfer excited state, possesses tiny energy splitting between the first singlet state and triplet state and thus thermally activated delayed fluorescence (TADF) property, which is caused by the separated distribution of frontier molecular orbitals. The highest occupied molecular orbital (HOMO) mainly locates at the donor molecule and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) mainly locates at the acceptor molecule. As a result, exciplex can achieve 100% internal quantum efficiency theoretically like intramolecular charge-transfer TADF materials. Moreover, the donor molecule usually is hole-transporting material and the acceptor molecule is electron-transporting material, which contributes to balanced carrier injection. And the electroluminescent devices based on exciplex systems as emitting layer or mixed hosts exhibit balanced carrier injection, enlarged exciton recombination region, improved efficiency and suppressed efficiency roll-off. In this mini review, ultimate principle, design strategy and recent research progress of electroluminescent materials and devices based on exciplex excited state will be discussed and summarized.

收稿日期: 2022-05-31; 修订日期: 2022-06-14

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金(2020A1515110979); 季华实验室(X201231XF200); 佛山市科技创新团队项目(1920001000128)

Supported by Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation(2020A1515110979); Jihua Laboratory(X201231XF200); Foshan Science and Technology Innovation Team Special Project(1920001000128)

Key words: exciplex; thermally activated delayed fluorescence; electroluminescent materials and devices

1 引 言

有机电致发光二极管(Organic light-emitting diode, OLED)具有主动发光、超轻薄、高对比度、适用温度范围广以及柔性显示等优势。基于 OLED 技术的显示屏已经成为目前中小尺寸屏幕的主流显示屏^[1]。研究机构 CINNO Research 的报告显示,2021 年全球基于有源矩阵有机发光二极管(Active-matrix OLED, AMOLED)技术的智能手机面板出货同比增长 36.3%,在中小尺寸面板的销售额方面已经超过了传统液晶显示(Liquid crystal display, LCD),占比 55.8%,表明全球 OLED 显示产业正在飞速发展^[2]。有机电致发光材料作为 OLED 技术的核心内容,获得了长足的发展。第一代传统荧光材料只能利用 25% 的单线态激子发光;第二代磷光材料通过重原子(Ir、Pt 等)引起的自旋-轨道耦合作用,使得三线态激子可以直接辐射跃迁回到基态发射磷光,其单线态激子可以通过系间窜越过程转变为三线态激子,然后发射磷光,因此磷光材料可以获得 100% 的激子利用率^[3]。2012 年,日本九州大学 Adachi 等提出了热活化延迟荧光(Thermally activated delayed fluorescence, TADF)的理论,通过构建具有小的单线态-三线态能级差(ΔE_{st})的化合物,使得跃迁禁阻的三线态激子通过吸收环境中的热量,反系间窜越回到单线态,发射延迟荧光。因此,理论上 TADF 材料可以实现 100% 的内量子效率^[4]。TADF 材料按照电荷转移方式可以分为分子内电荷转移和分子间电荷转移两大类。分子间的电荷转移是利用强电子给体分子与强电子受体分子,在两者的界面上形成电荷转移态,也就是激基复合物。由于电荷转移激发态特性,与基态相比,分子激发态构型转变较大,因此激基复合物与单分子给-受体 TADF 材料同样表现宽的发射光谱(半峰宽 >80 nm)。激基复合物体系与分子内电荷转移型单分子 TADF 材料相比,其前线轨道分别集中于两分子上,最高占有轨道(Highest occupied molecular orbital, HOMO)与最低空轨道(Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)轨道重叠积分更小。因此,激基复合物体系往往表现出较低的荧光量子效率。构建激基复合物体系的电子给体材料与电

子受体材料往往具有较强的空穴与电子传输性能,在器件制备时,可以作为空穴传输层与电子传输层材料。因此,在激基复合物电致发光器件中,载流子在传输过程中没有能量势垒,器件驱动电压更低,功率效率更高,器件结构简单,更适用于实际工业生产^[5-10]。

激基复合物一直以来都不被看好,作为目标发光之外的一个中间体,会增加额外的非辐射或者辐射释放途径,通常导致器件额外的发射峰,光色差、效率低^[11-13]。直到 2012 年,Adachi 等报道了基于 m-MTDATA 和 3TPYMB 的激基复合物,尽管 1:1 混合物薄膜的光致发光效率只有 26%,但是其外量子效率达到了 5.4%,反系间窜越效率达到了 86.5%,这说明非辐射的三线态激子通过反系间窜越回到了单线态然后发射延迟荧光^[14-15]。从此,科研人员展开了对激基复合物体系的研究,到目前为止,基于激基复合物发光体系的 OLED 器件的外量子效率已经超过了 20%^[16-20]。本文将讨论和总结基于激基复合物激发态体系作为发光材料以及主体材料的基本原理、设计思路以及近期的研究进展,并分析了其未来发展所面临的机遇和挑战。

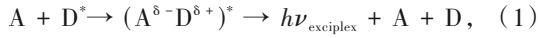
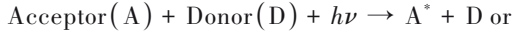
2 激基复合物体系

激基复合物体系由具有强给电子性质的给体分子和具有强吸电子性质的受体分子构成,激基复合物体系可以通过调节给体分子与受体分子的混合比例从而获得平衡的载流子迁移率,提升器件性能;激基复合物体系由于具有 TADF 特性,理论内量子效率可以达到 100%。因此,激基复合物体系可以作为发光材料也可以作为主体材料。激基复合物可以将给、受体分子混合实现,也可以在给、受体分子的界面处形成。本节将讨论激基复合物的发光原理、激基复合物体系的设计思路、激基复合物体系作为发光材料以及主体材料的研究进展。

2.1 激基复合物的发光机制

光致发光中,在光激发条件下,激基复合物中的电子给体材料或电子受体材料受到激发,两分子间通过电子交换形成激基复合物激发态;然后激基复合物的激子通过辐射复合产生光子,接着

跃迁回基态。其过程可由公式(1)表示:



具体地,激基复合物中电子给体材料或电子受体材料的电子受激过程示意图如图 1(a)~(b)所示,相关激基复合物形成过程中的能级结构与相互关系可由图 1(c)表示。其中, E_{D^*} 和 E_{A^*} 分别表示激发电子给体材料和电子受体材料所需要的能量, E_{exciplex} 表示形成的激基复合物激发态的能量, $-\Delta G$ 吉布斯能表示激基复合物形成过程中的驱动力。根据修正的伦姆-维勒方程,激基复合物形成过程中的吉布斯能可以由公式(2)表示:

$$-\Delta G = E_{D^*} \text{ or } E_{A^*} - E_{\text{exciplex}}, \quad (2)$$

激基复合物体系的激发态能级可以根据公式(3)进行计算:

$$E_{\text{exciplex}} = e(E_{\text{ox,D}} - E_{\text{red,A}}) + \text{constant}, \quad (3)$$

其中, E_{exciplex} 代表激基复合物的能量, $E_{\text{ox,D}}$ 和 $E_{\text{red,A}}$ 分别代表给体材料的氧化电位以及受体材料的还原电位,constant 为一个介于 0~0.2 eV 之间的常数^[22-25]。

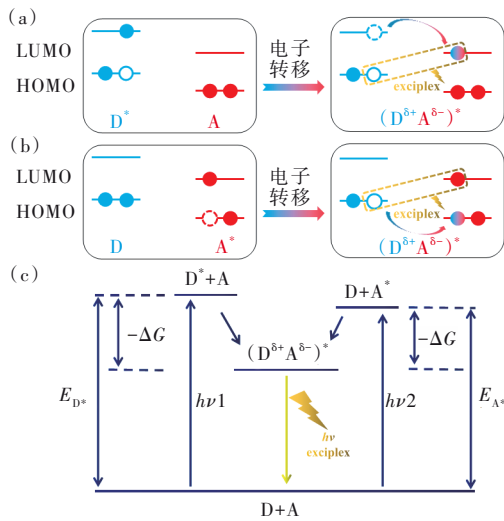


图 1 激基复合物电子给体材料(a)与电子受体材料(b)受激和辐射跃迁过程以及能级结构(c)示意图

Fig.1 Schematic diagrams of exciplex formation caused by electron-donor(a) or electron-acceptor(b) stimulated and energy level structures(c)

E_{D^*} 和 E_{A^*} 激发能与材料的HOMO-LUMO能级差有关,而材料的HOMO、LUMO能级又可以根据循环伏安测试中的材料氧化电位与还原电位计算而来。因此,最终激基复合物形成的吉布斯能计算方法可由公式(4)表示:

$$-\Delta G = e(E_{\text{ox,A}} - E_{\text{ox,D}}) - \text{constant} \quad \text{for } E_{A^*}$$

$$-\Delta G = e(E_{\text{red,A}} - E_{\text{red,D}}) - \text{constant} \quad \text{for } E_{D^*}, \quad (4)$$

综上,可以通过由电化学测试获得的电子给体与受体材料的氧化、还原电位来获得这两种材料在形成激基复合物过程中的吉布斯能。根据实验经验, $-\Delta G$ 的值大于 0.57 eV 有利于激基复合物的形成。部分给-受体分子对的 $-\Delta G$ 值介于 0.28~0.57 eV 之间,仍可以形成激基复合物。因此,一般来说,电子给-受体对的吉布斯能 $-\Delta G$ 的值高于 0.45 eV 是衡量该分子对能否形成激基复合物的有效条件。

在电致发光器件中,激基复合物的发光是发生在电子给体材料与电子受体材料之间的电荷转移激发态发光。从阳极传输过来的空穴与从阴极传递过来的电子将会大量聚集在电子给体材料与电子受体材料的界面处。相互作用的库仑力使得电子-空穴受束缚成为激子,形成新的激发态,然后激子失活发射激基复合物的光,如图 2 所示。由于激基复合物体系的HOMO集中于电子给体材料上、LUMO集中于电子受体材料上,因而激基复合物激发态具有较小的前线轨道重叠程度,因此其 ΔE_{sl} 较小,具有明显的TADF特性^[21-25]。

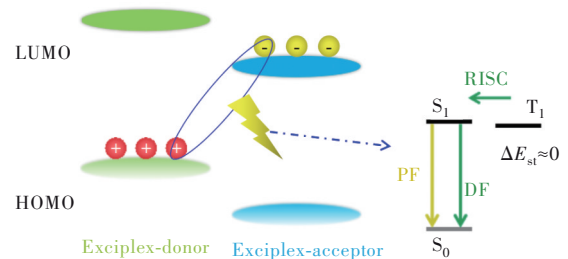


图 2 激基复合物电致发光原理示意图

Fig.2 Light emitting mechanism of exciplex-based electroluminescence

因此,为了获得高效的激基复合物体系,激基复合物的电子给体材料以及受体材料需要满足以下基本要求:(1)电子给体材料与电子受体材料的HOMO能级差以及LUMO能级差要足够大(一般不小于 0.4 eV),从而可以保证电子和空穴在给受体材料表面实现聚集形成激基复合物激发态。(2)电子给体材料与电子受体材料具有良好的空穴和电子注入、传输能力,确保载流子的注入和平衡。(3)电子给体材料与受体材料形成的激基复合物薄膜具有较高的荧光量子效率。首先,要保证电子给体材料与电子受体材料具有较高的三线

态能级,防止激基复合物激发态三线态激子的能量回传是构造高效率激基复合物体系的前提。其次,激基复合物是激发条件下的电子转移过程,因此,在激发态条件下,电子给体材料与电子受体材料的电子耦合情况决定了激基复合物激发态的特性。激基复合物激发态是一种具有长程耦合作用的激发态,通过合理地调控电子给体材料与电子受体材料的结构、分子间距以及分子间超分子相互作用等方法,可以实现对于激基复合物薄膜荧光量子效率的调控。此外,充分利用具有 TADF 特性的激基复合物电子给体材料或电子受体材料可以实现激基复合物体系中的多重反系间窜越通

道,从而提高激子的利用效率,降低三线态-三线态湮灭等消极因素,这也是提高激基复合物薄膜荧光量子效率以及器件表现的有效途径。

2.2 激基复合物-发光材料

在激基复合物电致发光器件中,给体材料与受体材料可以按照一定的比例混合构成发光层,构建混合型激基复合物体系;给体材料与受体材料也可以不经混合,在其界面处形成电荷转移激发态,构建界面型激基复合物体系。此外,激基复合物激发态的电子-空穴具有长程耦合作用,电子给/受体材料之间存在一定的距离,同样可以实现激基复合物激发态的形成,如图 3 所示。

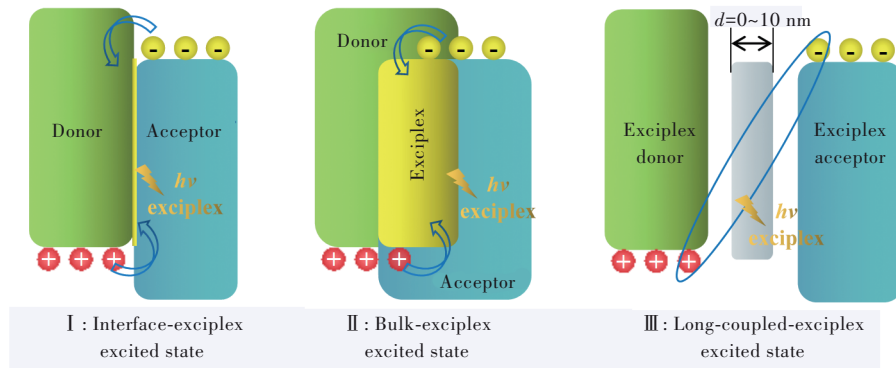


图 3 界面型、共混型和长程耦合激基复合物激发态原理示意图。

Fig.3 Schematic diagrams of interface, bulk and long-coupled exciplex excited states.

2013年,Chou和Wong等报道了一种界面型激基复合物器件结构,并且在TCTA和3P-T2T的界面处观察到了激基复合物的发射,这表明注入的空穴与电子在两个材料的界面处形成了激子。TCTA与3P-T2T混合作为发光层的电致发光器件表现出相似的最大外量子效率($EQE_{max}=7.8\%$),但是由于混合型的发光层使得发光层中的空穴和电子传输更加平衡,空穴和电子相遇的几率增大,所以器件功率效率更大,亮度更高^[26]。2016年,华南理工大学苏仕健等报道了基于TAPC和TmPyTZ的双层器件。通过控制TmPyTZ层的厚度在85 nm,不断调节TAPC层的厚度从20 nm到95 nm,得到了不同效率表现的器件。当TAPC的厚度为85 nm时器件表现出最高的效率为12.02%,功率效率为52.8 lm/W,开启电压为2.14 V,发射光谱峰值为552 nm,这一开启电压已经低于理论值2.25 V(根据电致发光光谱峰值552 nm的能量值为2.25 eV,再除以电子电荷得2.25 V)^[27]。更换不同的给体材料TCTA、m-MTDATA、m-CzPTZ和p-CzPTZ所制备的器件均表现出优异的器件性

能。2016年,Adachi等在给体材料m-MTDATA与受体材料T2T中间嵌入mCBP夹层,当mCBP的厚度控制在10 nm以下时,其电致发光器件光谱仍可以观测到m-MTDATA与T2T形成的激基复合物的发射光谱,而且不同厚度的mCBP夹层对于m-MTDATA/T2T激基复合物体系的激发态寿命以及效率均有影响。当夹层材料更换为三线态能级更低的ADN以及掺杂DBP于mCBP中,电致发光器件均表现出高效的能量转移。该研究表明激基复合物激发态是具有长程耦合作用的电子-空穴对,通过引入夹层材料可以有效地调控了该激基复合物的激发态性质以及能量转移特性^[28]。界面型激基复合物体系的相关性质总结在表1中。

界面型激基复合物电致发光器件的结构简单,驱动电压低,可以有效地调控激子复合区域;但是激子只集中于界面处,激子浓度高,器件的最大亮度低。因此,界面型激基复合物多被应用于主体材料。混合型激基复合物体系的电致发光器件整体性能优于界面型,研究报道相对较多。下面按照蓝光、绿光(黄光)、红光激基复合物材料体

表 1 界面型激基复合物性质总结

Tab. 1 Summary of device performance of interface exciplex

D	A	V_{on}/V	λ_{max}/nm	$EQE_{max}/\%$	$PE_{max}/(lm \cdot W^{-1})$
TCTA ^[26]	3P-T2T	2.0	550	7.7	23.6
TAPC ^[27]	TmPyTZ	2.14	552	12.0	52.8
TCTA ^[27]	TmPyTZ	2.36	540	10.1	—
m-MTDATA ^[27]	TmPyTZ	2.49	646	0.25	0.18
m-CzPTZ ^[27]	TmPyTZ	2.28	564	7.03	24.9
p-CzPTZ ^[27]	TmPyTZ	2.42	568	6.53	22.8

系进行总结。常见的激基复合物电子给体材料与受体材料的结构式如图 4~6 所示。

蓝光激基复合物体系需要电子给受体材料具有较高的带隙以及较高的三线态能级。Chou 报道了一个全新的激基复合物电子受体材料 PO-T2T, 其 HOMO 能级为 -6.83 eV, LUMO 能级为 -2.83 eV, 三线态能级为 2.99 eV。由于其深的

HOMO 能级、高的三线态能级以及较强的电子传输特性, 使得其在制备高效的激基复合物体系中大放异彩, 是激基复合物体系中的“明星”电子受体材料。本文选择具有不同 HOMO 能级的电子给体材料构建了全彩激基复合物体系 ($471 \sim 657$ nm), 最大外量子效率 $2.8\% \sim 6.2\%$ ^[29]。此后, 基于 CDBP、mCPPO1 电子给体材料、PO-T2T 电子受体

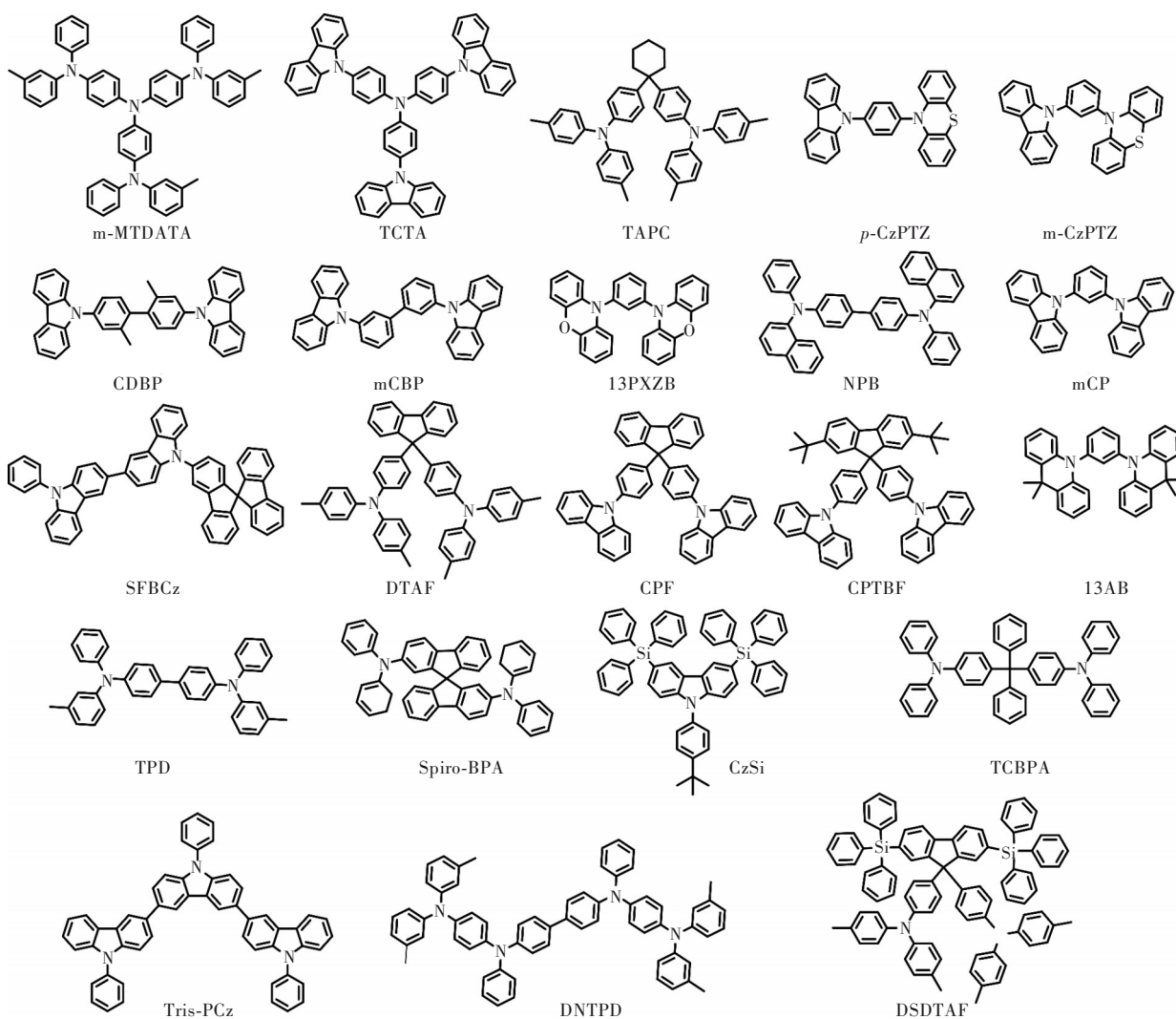


图 4 电子给体材料结构式

Fig.4 Structural formula of electron-donor materials

材料的蓝光激基复合物体系被陆续报道^[18,30]。苏州大学张晓宏等报道了基于三苯胺-“米基”硼给-受体结构的电子给体材料TPAPB,与TPBi构建蓝光激基复合物电致发光器件的发射峰位于468 nm,最大外量子效率(7.0±0.4)%^[31]。2020年,清华大学段炼等在3,3'-联咪唑以及三嗪基团上引入具有良好载流子迁移特性的 π -共轭螺茛基团,增大电子给体分子和电子受体分子间距,从而降低其电子-空穴库伦引力,提高激基复合物能级。基于此,SPFCz/SFTRZ激基复合物的发射光谱蓝移至480 nm^[32]。这些基于激基复合物的蓝光材料体系与基于分子内电荷转移特性的TADF材料相比,电致发光器件的效率偏低,但是蓝光激基复合物材料体系作为主体材料在电致发光器件中应用较广泛。混合型蓝光激基复合物体系的性质总结在表2中。

由于电子给体材料多为芳香胺化合物,其HOMO能级集中于-5.2~-5.8 eV,而电子受体材料多为三嗪类衍生物、苯并咪唑衍生物,其LUMO能级集中于-2.7~-3.2 eV。因此,报道的激基复合物体系的发射波长多集中于510~580 nm(见表3)。电致发光器件的外量子效率可以用公式(5)表示:

$$\eta_{\text{EQE}} = \gamma\chi\eta_{\text{PL}}\eta_{\text{out}}, \quad (5)$$

其中, η_{EQE} 为外量子效率, γ 为电子-空穴复合效

表 2 混合型蓝光激基复合物性质总结

Tab. 2 Summary of device performance of bulk exciplex with blue emission

Emitter (D/A)	$V_{\text{on}}/$ V	$\lambda_{\text{max}}/$ nm	$\text{EQE}_{\text{max}}/$ %	$\text{PE}_{\text{max}}/$ ($\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$)
mCP/PO-T2T ^[29]	2.0	471	8.0	11.2
CDBP/PO-T2T ^[30]	2.5	480	13.0	27.8
TPAPB/TPBi ^[31]	3.2	468	7±0.4	7.2±0.5
CzSi/PO-T2T ^[18]	3	465	6.1	7
mCP/PO-T2T ^[18]	3	480	16	26.4
mCPPO1/PO-T2T ^[18]	3	480	6.5	8

率,理想条件为100%, χ 为激子利用率, η_{PL} 为发光层光致发光效率, η_{out} 为器件光取出效率,一般取20%~30%。因此,提高激基复合物电致发光器件效率的办法为提高激基复合物体系的荧光量子效率、提高器件中的激子利用率以及提高器件光取出效率^[33]。

张晓宏等报道了基于DPTPCz电子受体材料以及NPB、TAPC、TCTA电子给体材料的激基复合物体系,其荧光量子效率分别为15%、68%、55%。由于NPB较低的三线态能级,因此,发生了能量回传,导致了较低的荧光量子效率以及电致发光效率。基于TAPC/DPTPCz激基复合物的电致发光器件表现出15.4%的最大外量子效率;基于NPB/DPTPCz激基复合物的电致发光器件由于较

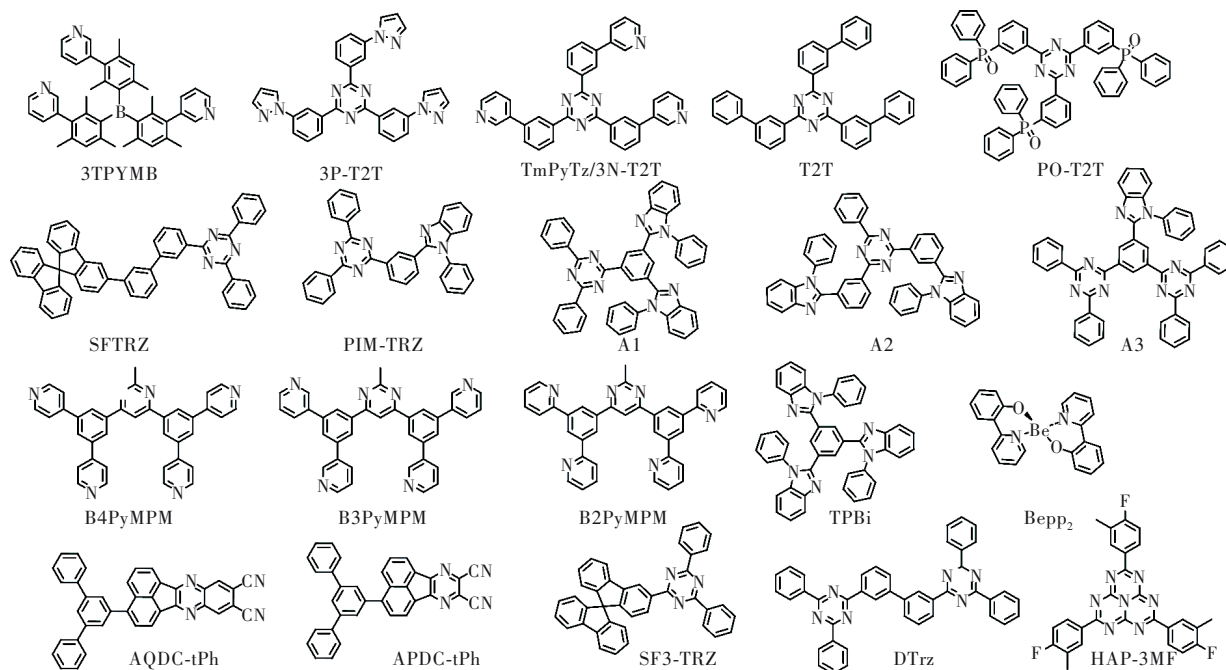


图 5 电子受体材料结构式

Fig.5 Structural formula of electron-acceptor materials

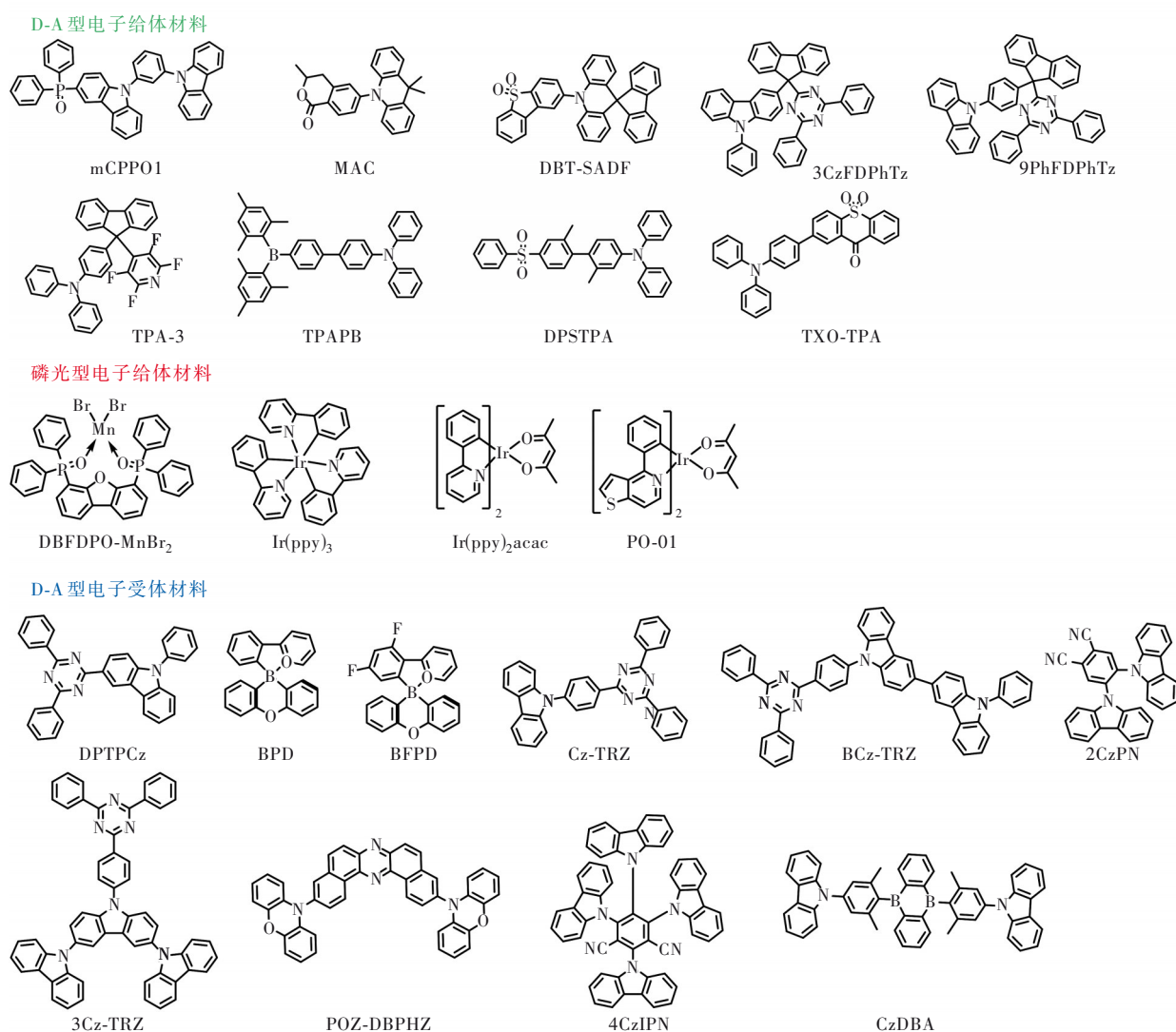


图 6 D-A 型激基复合物电子给/受体材料以及磷光型电子给体材料结构式

Fig. 6 Structural formula of D-A type exciplex electron-donor/acceptor materials and phosphorescent type electron-donor materials

低的荧光量子效率以及激子利用率,其最大外量子效率仅为 0.6%^[25]。吉林大学王悦等报道了基于三嗪-苯并咪唑的电子受体材料 PIM-TRZ,并使用 TAPC、TCTA、Tris-PCz 作为电子给体材料制备了激基复合物体系。其中 TAPC/PIM-TRZ 与 TC-TA/PIM-TRZ 激基复合物薄膜表现出 93.4% 和 90.9% 的荧光量子效率。由于 Tris-PCz 较深的 HOMO 能级导致了 Tris-PCz/PIM-TRZ 体系的能级升高,高于 PIM-TRZ 的能级,因此存在能量回传的通道,导致其荧光量子效率较低(65.4%)。基于 TAPC/PIM-TRZ 的电致发光器件表现出 21.7% 的最大外量子效率以及 97.3 lm/W 的最大功率效率^[17]。其他基于三嗪-苯并咪唑的电子受体材料也表现出优异的发光性能^[34]。Wong 等通过向电

子给体材料中引入三苯基硅基以及叔丁基等位阻基团以抑制内转换等非辐射跃迁过程。以三苯基硅基修饰的 DSDTAF 与 DTAF 相比,其与 3N-T2T 构建的激基复合物表现出更高的荧光量子效率(0.59),叔丁基修饰的 CPTBF 与 PO-T2T 的激基复合物同样表现出了荧光量子效率的提升(0.41→0.44),最终均表现为电致发光器件效率的有效提升^[35]。

2021 年,张晓宏等设计了基于吩噻嗪的电子给体材料 13PXZB 与基于嘧啶-吡啶的同分异构体电子受体材料 B4PyMPM、B3PyMPM、B2PyMPM。理论计算以及傅里叶变换红外光谱测试表明,对位吡啶电子受体材料 B4PyMPM 与 13PXZB 具有更多的分子间氢键相互作用,因此 B4PyMPM/

表 3 混合型绿光-黄光激基复合物性质总结

Tab. 3 Summary of device performance of bulk exciplex with green to yellow emission

Emitter (D/A)	PLQY	$V_{on}/$ V	$\lambda_{max}/$ nm	$EQE_{max}/$ %	$EQE_{1000}/$ %	$CE_{max}/$ ($cd \cdot A^{-1}$)	$CE_{1000}/$ ($cd \cdot A^{-1}$)	$PE_{max}/$ ($lm \cdot W^{-1}$)	$PE_{1000}/$ ($lm \cdot W^{-1}$)	$CIE(x, y)$
NPB/DPTPCz ^[25]	0.150	3.4	~491	0.6	—	1.4	—	1.2	—	(0.25, 0.41)
TCTA/DPTPCz ^[25]	0.550	2.8	~502	11.9	—	34.2	—	35.8	—	(0.26, 0.50)
TAPC/DPTPCz ^[25]	0.680	2.7	~503	15.4	—	45.7	—	47.9	—	(0.27, 0.52)
TAPC/PIM-TRZ ^[17]	0.934	2.3	526	21.7	19.8	71.2	64.8	97.3	53.9	(0.35, 0.58)
TCTA/PIM-TRZ ^[17]	0.909	2.4	—	19.1	17.8	58.6	55.9	69.4	46.2	(0.31, 0.56)
Tris-PCz/PIM-TRZ ^[17]	65.4	2.4	—	18.6	15.6	52.0	43.2	71.0	39.9	(0.26, 0.51)
TAPC/A1 ^[34]	0.805	2.3	536	12.5	11.1	39.7	—	53.2	—	—
TAPC/A2 ^[34]	0.780	2.3	529	18.4	16.5	60.1	—	80.1	—	—
TAPC/A3 ^[34]	0.897	2.3	542	15.6	13.8	51.1	—	65.8	—	—
DSDTAF/3NT2T ^[35]	0.59	2.0	535	13.2	13.0	42.9	—	45.5	—	(0.37, 0.58)
DTAF/3N-T2T ^[35]	0.51	2.0	551	11.6	11.6	35.3	—	41.3	—	(0.42, 0.55)
CPTBF/PO-T2T ^[35]	0.44	2.2	—	12.5	9.1	27.5	—	33.2	—	(0.17, 0.29)
CPF/PO-T2T ^[35]	0.41	2.2	—	9.5	8.5	21.9	—	22.9	—	(0.18, 0.31)
13PXZB/B4PyMPM ^[36]	0.696	2.5	560	14.6	12.2	43.1	35.9	48.3	30.5	(0.41, 0.55)
13PXZB/B3PyMPM ^[36]	0.465	2.7	552	10.0	7.4	31.7	23.4	31.1	17.9	(0.40, 0.55)
13PXZB/B2PyMPM ^[36]	0.331	2.9	548	6.2	5.4	19.8	17.3	17.8	10.8	(0.39, 0.55)
13AB/B4PyMPM ^[36]	0.298	2.8	548	6.0	1.2	19.6	3.9	19.9	2.0	(0.36, 0.55)
13AB/B3PyMPM ^[36]	0.281	2.9	540	5.4	1.1	16.5	3.5	17.9	1.7	(0.31, 0.50)
13AB/B2PyMPM ^[36]	0.253	3.4	524	5.3	0.78	13.4	2.0	12.0	0.65	(0.29, 0.47)
MAC/PO-T2T ^[39]	0.08	2.4	516	17.8	12.3	52.1	45.8	45.5	37.5	(0.31, 0.55)
DBT-SADF: PO-T2T: CDBP ^[40]	0.610	2.4	516	20.5	14.2	54.9	41.4	52.3	28.9	(0.26, 0.53)
CDBP: PO-T2T: 5% <i>ov</i> -DABNA ^[41]	0.67	—	550	17.5	15.0	60.9	51.1	—	—	(0.31, 0.58)
Tris-PCz/3Cz-TRZ ^[42]	0.45	3.0 ^a	511	8.9 ^a	8.4	26.1 ^a	24.6	27.4 ^a	24.1	(0.26, 0.53)
Tris-PCz/BCz-TRZ ^[42]	0.50	3.2 ^a	499	11.9 ^a	11.3	33.6 ^a	31.9	33.0 ^a	19.4	(0.26, 0.50)
Tris-PCz/Cz-TRZ ^[42]	0.403	3.0 ^a	517	9.5 ^a	9.1	29.1 ^a	27.7	30.6 ^a	27.2	(0.29, 0.55)
Tris-PCz/T2T ^[42]	0.453	3.2 ^a	518	11.5 ^a	11.1	34.4 ^a	33.1	33.8 ^a	30.7	(0.28, 0.54)
Tris-PCz/SF3-TRZ ^[42]	0.347	3.2 ^a	504	8.7 ^a	8.0	25.0 ^a	23.2	24.6 ^a	21.4	(0.25, 0.52)
TAPC/50%BFPD ^[44]	0.502	4.8	518	10.5	—	32.5 ^a	—	—	—	—
TSBPA/PO-T2T ^[18]	1.0±0.1	2.5	528	20	18	60.9	60	71	—	(0.33, 0.57)
TCBPA/PO-T2T ^[18]	0.93± 0.09	2.5	542	12.8	12	43.7	40	45.8	—	(0.38, 0.56)
TPA-3:9PhFDPhTz/ PO-T2T ^[19]	—	3.1	524	24.0	10.1	78.2	32.7	61.4	24.7	—
TPA-3:9PhFDPhTz: PO-T2T ^[19]	0.85	3.8	524	21.4	14.5	70.8	47.5	44.4	30.2	—
TPA-3/PO-T2T ^[19]	—	2.4	524	13.5	5.5	44.8	17.9	41.5	24.4	—
TPA-3:PO-T2T ^[19]	0.58	3.9	519	14.4	11.0	49.1	37.3	33.4	20.0	—

a: 500 cd/m²的测试数据。

13PXZB 表现出最高的荧光量子效率(69.6%),而且不同比例的给体材料与受体材料的氢键相互作用差异,导致了荧光量子效率的差异。基于 9,9-二甲基吡啶的电子给体材料 13AB 无法与受体材料形成分子间氢键相互作用,因此表现出较低且相似的荧光量子效率。基于 B4PyMPM/13PXZB 的电致发光器件表现出 14.6% 的最大外量子效率,而且其器件寿命也明显优于其他体系, $T_{50}=192 \text{ min}$, $L_0=520.9 \text{ cd/m}^{2[36]}$ 。因此,合理地调控与利用激基复合物电子给体材料与受体材料分子间相互作用可以有效抑制激基复合物激发态的非辐射跃迁过程并提高器件的稳定性。

在提升激子利用率方面,研究者们也进行了大量的科学研究工作。韩国首尔大学 Kim 等利用低温手段,提高激基复合物三线态激子的捕获^[37]。在常温下,TCTA/B4PYMPM 表现出 48.3% 的内量子效率以及 11.0% 的外量子效率,而在 150 K,则表现出 100% 的内量子效率以及 25.2% 的外量子效率。这表明抑制激基复合物激发态的非辐射跃迁效率是提高电致发光器件性能的有效措施,但是低温条件实际应用困难^[38]。2016 年,张晓宏等利用具有 TADF 特性的 MAC 作为电子给体材料,使得激子通过在 MAC 激发态以及 MAC/PO-T2T 激发态进行两次反向系间窜越过程,降低了激子猝灭效应,提高了激子利用效率。基于 MAC/PO-T2T 的电致发光器件表现出 17.8% 的最大外量子效率。作为对比例,非 TADF 材料 mCP 与 PO-T2T 的激基复合物电致发光器件最大外量子效率仅为 8.6%^[39]。此后,其又报道了基于 DBT-SADF/CDBP/PO-T2T 三元激基复合物体系,其中 DBT-SADF 为 TADF 材料,而且其与 PO-T2T 可以形成激基复合物激发态,同时,CDBP 与 PO-T2T 也可以形成激基复合物激发态。因此,上述体系同时存在三重反系间窜越通道,最终实现了发光效率以及反系间窜越效率的提升,基于 DBT-SADF/PO-T2T/CDBP 的电致发光器件最大外量子效率达到 20.5%^[40]。成均馆大学 Lee 等报道了基于三元双激基复合物体系的电致发光器件,通过高能级的激基复合物激发态向低能级激基复合物激发态的能量转移,最终获得了 17.5% 的最大外量子效率^[41]。Adachi 等通过对比传统电子受体材料(SF3-TRZ、T2T)、给-受体型电子受体材料(Cz-TRZ)以及 TADF 型电子受体材料(BCz-TRZ、3Cz-TRZ)分

别与电子给体材料 Tris-PCz 构建的激基复合物体系发现,TADF 型电子受体材料由于具有三线态激子的反系间窜越过程,更为稳定,该体系的能量转移示意图如图 7 所示。基于 Tris-PCz/3Cz-TRZ 的激基复合物电致发光器件 T_{50} 为 350 h,是基于 D-A 型非 TADF 受体材料 Cz-TRZ 寿命的 3 倍。而且,以该激基复合物作为 TADF 材料 *v*-DABNA 的共主体时,同样获得了超过 300 h 的 T_{50} 寿命($3.3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)^[42]。该研究体现了 TADF 型激基复合物电子受体材料对激基复合物电致发光器件稳定性具有重要影响。在激基复合物体系的激发态中,HOMO 集中于电子给体材料上,LUMO 集中于电子受体材料上。由于这种很大程度上的前线轨道分离,激基复合物激发态往往表现出极小的 ΔE_{ST} ^[43]。随着研究的深入,发现三线态激子的反系间窜越速率不仅仅与 ΔE_{ST} 有关,而且电子给体材料或受体材料的局域三线态(^3LE)与激基复合物第一激发单线态(^1CT)的自旋轨道耦合(Spin orbit coupling,SOC)也密切相关,其关系可用公式(6)表示:

$$k_{\text{RISC}} \propto \left| \frac{\langle S_1 | \hat{H}_{\text{SOC}} | T_1 \rangle}{\Delta E_{\text{ST}}} \right|^2, \quad (6)$$

由于电子自旋方向的差异, ^1CT 与 ^3CT 的自旋轨道耦合是禁阻的, ^3CT 激子向 ^1CT 激子转变的途径是利用 ^3LE 与 ^3CT 和 ^1CT 的电子耦合。许多关于电子给体材料与受体材料 ^3LE 能级对于激基复合物激发态特性影响的工作被陆续报道。2018 年,Adachi 等通过对比硼配合物电子受体材料与电子给体材料的 ^3LE 以及激基复合物激发态的 ^1CT 和 ^3CT 能级的相对高低,获得了 60% 的 TAPC/BFPD 激基复合物的荧光量子效率。结果表明, ^3LE 参与的 ^3CT 与 ^1CT 的反系间窜越过程有利于荧光量子

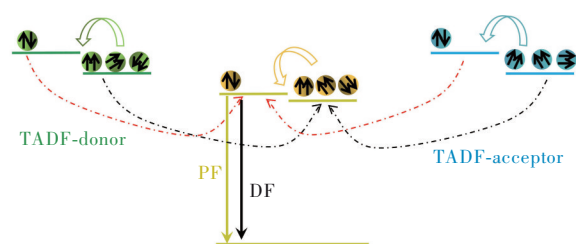


图 7 TADF 型激基复合物电子给/受体材料能量转移示意图

Fig.7 Schematic diagram of energy transfer based on TADF-type exciplex donor/acceptor

效率以及反系间窜越效率的提高;而且不同的电子给/受体材料掺杂比例同样会影响三线态激子的利用以及发光效率^[44]。2019年,苏仕健等报道了基于吩噻嗪单元的电子给体材料,通过对比基于不同的电子受体材料构建的激基复合物体系的能级结构发现, ${}^3\text{LE}_A$ 与 ${}^1\text{CT}$ 的能级差和 ${}^3\text{LE}_D$ 与 ${}^3\text{LE}_A$ 的能级差越小,越有利于形成有效的自旋-轨道耦合与超精细结构耦合,提高TADF特性^[45],其原理示意图如图8所示。英国杜伦大学Data等的报道同样证明了电子给体/受体材料的三线态能级在激基复合物激发态反系间窜越过程中的重要作用,基于TSBPA/PO-T2T的电致发光器件表现出20%的最大外量子效率^[18]。

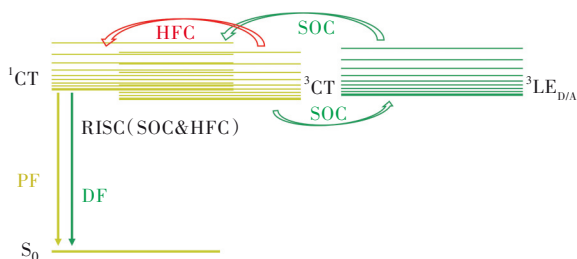


图8 激基复合物激发态反系间窜越过程中的自旋轨道耦合以及超精细结构耦合

Fig.8 Schematic diagram showing SOC and HFC involved in RISC process of exciplex excited state

红光激基复合物由于较低的荧光量子效率,导致其电致发光器件的效率普遍偏低。2016年,Data等报道了m-MTDATA与POZ-DBPHZ的近红外激基复合物电致发光器件,其发射峰位于741 nm,最大外量子效率为5%^[46]。2019年,Cheng等报道了基于DPSTPA/4CzIPN、DPSTPA/CzDBA的橙红光激基复合物体系,理论计算显示DPSTPA/4CzIPN中分子间距离较大,电子给/体分子间相互作用

用较小,因此发光效率较低。基于DPSTPA/CzDBA的激基复合物电致发光器件表现出592 nm的发射峰以及 $(14.6 \pm 0.4)\%$ 的最大外量子效率^[47]。2020年,苏州大学廖良生等报道了基于氰基取代的茈萘吡嗪以及三联苯的电子受体材料APDC-tPh,由于三联苯的弱给电子作用,使得化合物保持了较深的LUMO能级 (-3.95 eV) ,有助于构建红光激基复合物体系。基于TXO-TPA/APDC-tPh的激基复合物表现出 0.09 ± 0.01 的荧光量子效率,其电致发光器件表现出704 nm的近红外发射以及1.27%的最大外量子效率^[48]。南京邮电大学黄维等报道了金属锰配合物DBFDPO-MnBr₂,由于其较浅的HOMO能级 (-4.999 eV) ,在掺杂N型主体时(Bepp₂和TPBi),表现出红光激基复合物的电致发光光谱。其中DBFDPO-MnBr₂/Bepp₂进行1:1掺杂时,其最大外量子效率为8.68%,发射峰位为604 nm^[49]。其后,太原理工大学赵波等与张晓宏等在金属铱配合物中发现了激基复合物。其中Ir(ppy)₃/PO-T2T表现出600 nm的红光发射以及5.7%的最大外量子效率^[50]。廖良生等同样报道了基于铱配合物电子给体材料的激基复合物近红外电致发光器件。其中,Ir(ppy)₂acac/AQDC-tPh表现出748 nm的发射峰及0.19%的外量子效率;PO-01/AQDC-tPh表现出750 nm的发射光谱以及0.23%的最大外量子效率。基于PO-01/APDC-tPh的激基复合物电致发光器件表现出824 nm的发光峰以及 $>0.16\%$ 的最大外量子效率^[51]。综上所述,高效红光激基复合物体系目前较为稀少,利用具有TADF特性的受体材料以及利用含有重金属的磷光材料作为给体材料是目前开发高效红光激基复合物体系较为有效的策略。已报道的混合型红光激基复合物体系的相关性质总结在表4中。

表4 混合型红光激基复合物性质总结

Tab. 4 Summary of device performance of bulk exciplex with red emission

Emitter(D/A)	V_{on}/V	λ_{max}/nm	$\text{EQE}_{max}/\%$	$\text{PE}_{max}/(\text{lm} \cdot \text{W}^{-1})$
m-MTDATA/POZDBPHZ ^[46]	—	741	5.0	—
DPSTPA/4CzIPN ^[47]	3.1	590	3.8 ± 0.1	7.5 ± 0.2
DPSTPA/CzDBA ^[47]	2.9	592	14.6 ± 0.4	31.0 ± 0.2
TPB/PO-T2T ^[18]	3.5	585	2.4	4.8
NPB/PO-T2T ^[18]	3	585	1.7	2.1
DNTPD/PO-T2T ^[18]	4	628	0.15	0.05
TXO-TPA/APDC-tPh ^[48]	—	704	1.27	—
DBFDPO-MnBr ₂ /Bepp ₂ ^[49]	3.4	604	8.7	16.3
Ir(ppy) ₃ /PO-T2T ^[50]	—	600	5.7	—
PO-01/AQDC-tPh ^[51]	—	750	0.23	—
PO-01/AQDC-tPh ^[51]	—	824	0.16	—

2.3 激基复合物-主体材料

基于分子间电荷转移特性的激基复合物激发态由于完全分离的前线轨道,导致绝大部分激基复合物体系的荧光量子效率普遍偏低。因此,相比于基于分子内电荷转移的TADF材料,其器件性能较差。考虑到电子给体材料与受体材料可以任意比例混合构建平衡的载流子传输层以及高效的反向系间窜越速率,激基复合物体系在共主体方面的应用意义更为重要。与分子内电荷转移型TADF材料的敏化机制相似,激基复合物共主体可以作为荧光材料、TADF材料、磷光材料的主体,由于双极性传输以及100%的理论激子利用率,基于激基复合物共主体的电致发光器件往往表现出更高的发光效率,更低的效率滚降,实际应用价值更高^[52-62]。

张晓宏等报道了首个激基复合物共主体的荧光器件,使用TAPC/DPTPCz为共主体,C545T为发光材料,掺杂浓度为0.2%时,器件表现出14.5%的最大外量子效率以及100%的激子利用率^[63]。中国科学院长春光学精密机械与物理研究所李文连等使用TCTA/3P-T2T作为红光材料DCJTb的共主体,其电致发光器件能量转移良好,表现出10.15%的最大外量子效率^[64]。这些器件均表现出超过荧光材料5%的理论最大外量子效率。激基复合物作为荧光材料的主体时充分结合了激基复合物主体高效的三线态激子利用率以及荧光材料高效的发光效率。这种策略有利于发展全荧光低成本的高效有机电致发光器件^[65-68]。激基复合物作为TADF材料的主体的优势主要体现在双重的反系间窜越通道更加减小了激子的猝灭,达到更加平衡的载流子迁移,扩大了激子复合区域,抑制了效率滚降^[69-70]。2017年, Kim等报道了基于TC-TA/B3PYMPM的激基复合物共主体,以高效绿光DACT-II为发光客体,器件获得了34.2%的最大外量子效率。对比CBP作为主体的器件,以激基复合物为主体的器件优势更体现在效率滚降上,100 cd/m²亮度下的效率滚降为1%,1000 cd/m²亮度下的效率滚降为9%^[71]。王悦等利用TCTA/PIM-TRZ共主体作为共振型TADF材料的共主体时,效率滚降同样受到了抑制,1000 cd/m²亮度下外量子效率仍保持在20.1%^[72]。激基复合物作为磷光材料的主体时,同样通过主体材料三线态激子的反系间窜越过程来降低磷光客体材料的三线态激子

浓度,从而有效地抑制高电流密度下的效率滚降问题,更为重要的仍是激基复合物共主体平衡的载流子迁移率^[73]。此外,激基复合物共主体在有机电致白光器件中具有广泛的应用。黄维等设计了基于苯并咪唑-三苯基氧磷的电子受体材料pDP-BITPO和DpPBITPO,其三线态能级为2.48 eV,与mCP(三线态能级为3.02 eV)形成的激基复合物的单线态/三线态能级也位于3.0 eV左右。虽然电子受体材料的三线态能级较低,存在激基复合物向电子受体能量转移的通道,但是通过掺杂蓝光TADF材料DMAC-DPS(三线态能级为2.8 eV)和黄光TADF材料4CzTPNBu(三线态能级为2.2 eV),可以保证激基复合物三线态向DMAC-DPS的能量转移,而4CzTPNBu则可以接受由激基复合物向电子受体转移的能量。因此,mCP:PO acceptor→DMAC-DPS→PO acceptor→4CzTPNBu这种阶梯式能量转移方式,导致了器件内部100%的内量子效率,最大程度地降低了能量损失。因此,该纯有机的单发光层白光器件表现出108.2 lm/W的最大功率效率以及32.7%的最大外量子效率。基于该发光体系构建的8 cm×8 cm的白光器件同样表现出25.0%的最大外量子效率以及82.7 lm/W的最大功率效率^[74],为设计高效激基复合物主体白光电致发光器件提供了思路。中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室王利祥等利用mCP与mSiTRZ(mCP:mSiTRZ三线态能级为3.15 eV)的界面激基复合物体系制备了全TADF的溶液加工电致白光器件,使用5CzTRZ(三线态能级2.90 eV)作为蓝色发光材料,dmACDBA(三线态能级~2.46 eV)作为黄色发光材料。由于该体系选择了具有高反系间窜越速率($1.15 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$)的5CzTRZ蓝光TADF材料以及激基复合物体系的高三线态能级保证了电致发光器件中高效的激子利用率,从而避免了三线态-三线态湮灭等激子猝灭效应。基于此,该全TADF白光溶液加工器件的最大外量子效率高达27.3%,并且将黄色发光材料替换为磷光材料Ir(Flpy-CF₃-EG)₃时,器件获得了31.1%的最大外量子效率以及93.5 lm/W的最大功率效率。其性能指标可以媲美蒸镀电致发光器件的器件表现^[75]。

3 结 论

由多分子构建的激基复合物激发态实现了前线

轨道的分离,因此容易获得较小的单线态-三线态能级差以及高效的反系间窜越效率和三线态激子利用率。与此同时,电子给体材料与电子受体材料可以完全自由地按比例混合,从而获得完全意义上的载流子传输平衡,这对于提高激子复合效率、提高激子利用率、降低激子猝灭以及效率滚降具有重要意义。经过近 10 年的发展,基于激基复合物体系的电致发光器件的效率已经超过了 20%,可以媲美一些单分子 TADF 材料。但是,激基复合物体系的发展仍面临诸多挑战。首先,激基复合物体系多集中于绿光材料,受限于深蓝光、蓝光激基复合物材料体系设计时需要宽带隙、高三线态能级的要求,深蓝光、蓝光体系很少,红光体系也饱受低效率的困扰。深蓝光和红光体系效率偏低已经成为发展激基复合物的瓶颈和难点,需要重点关注和加强研究。从分子设计角度,深蓝光、蓝光激基复合物体系的电子给体材料与电子受体材料要尽可能地减少共轭以提高带隙和三线态能级,避免引入给-受体型电子给体或受体材料,以致拉低带隙使光谱红移。此外,适当引入位阻基团,增大分子间距也是实现光谱蓝移的有效手段。红光激基复合物可以采用磷光配合物作为电子给体材料,利用重原子的旋轨耦合作用,提高三线态激子的利用率,是目前开发高效红光激基复合物体系的有效办法。另外,充分利用电子给体材料与受体材料成膜后的分子间超分子相互作用,抑制激基复合物激发态的内转换等非辐射跃迁,获得高效的激基复合物发光薄膜也是

提高激基复合物荧光量子效率以及器件性能的有效办法。其次,激基复合物体系的光致发光效率普遍偏低,如何在提高其三线态激子利用率的同时,降低单线态和三线态激子的内转换等非辐射跃迁途径,是开发高效激基复合物体系必须解决的关键科学问题。最后,如何通过电致发光器件的设计,合理调控激子行为,充分利用激基复合物激子,也是开发高效激基复合物体系的有效途径。因此,在分子设计与选择上,除了关注电子给体材料与电子受体材料的前线轨道能级外,其三线态能级以及所构造的激基复合物激发态的能级结构间的排列关系也非常重要,合理地通过分子设计精细地调节自旋轨道耦合以及超精细结构耦合作用,对提高激子利用率具有重要作用。此外,具有单分子 TADF 特性的电子给/受体材料的选择可以激活激基复合物激发态中多重反系间窜越通道,有利于电致发光器件效率和寿命的提升。在器件设计上,由于激基复合物激发态激子的长程耦合特性,可以采用夹层主体掺杂等策略精准调控激子行为。相信通过对材料和器件的不断深入研究,激基复合物激发态特性会有更加清晰的解释,其电致发光器件的综合性能也将会得到进一步提升,从而为平板显示和固态照明提供更多的材料选择。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjil.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220220>.

参 考 文 献:

- [1] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51(12): 913-915.
- [2] BALDO M A, LAMANSKY S, BURROWS P E, *et al.* Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75(1): 4-6.
- [3] BALDO M A, O'BRIEN D F, YOU Y, *et al.* Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices [J]. *Nature*, 1998, 395(6698): 151-154.
- [4] UOYAMA H, GOUSHI K, SHIZU K, *et al.* Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence [J]. *Nature*, 2012, 492(7428): 234-238.
- [5] TAO Y, YUAN K, CHEN T, *et al.* Thermally activated delayed fluorescence materials towards the breakthrough of organoelectronics [J]. *Adv. Mater.*, 2014, 26(47): 7931-7958.
- [6] YANG Z Y, MAO Z, XIE Z L, *et al.* Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46(3): 915-1016.
- [7] BYEON S Y, LEE D R, YOON K S, *et al.* Recent progress of singlet-exciton-harvesting fluorescent organic light-emitting diodes by energy transfer processes [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(34): 1803714-1-15.
- [8] WANG Q, TIAN Q S, ZHANG Y L, *et al.* High-efficiency organic light-emitting diodes with exciplex hosts [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(37): 11329-11360.
- [9] ZHANG M, ZHENG C J, LIN H, *et al.* Thermally activated delayed fluorescence exciplex emitters for high-performance

- organic light-emitting diodes [J]. *Mater. Horiz.*, 2021, 8(2): 401-425.
- [10] GU J N, TANG Z Y, GUO H Q, *et al.* Intermolecular TADF: bulk and interface exciplexes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(12): 4521-4532.
- [11] 田苗苗, 范翔, 高颖, 等. 有机电致发光中的电致激基复合物 [J]. *发光学报*, 2010, 31(6): 779-783.
TIAN M M, FAN Y, GAO J, *et al.* Electroplex in organic light-emitting diodes [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2010, 31(6): 779-783. (in English)
- [12] 刘星元, 李文连, 彭俊彪, 等. 有机激基复合物电致发光器件 [J]. *发光学报*, 1998, 19(2): 173-175.
LIU X Y, LI W L, PENG J B, *et al.* The organic exciplex-type electroluminescent devices [J]. *Chin. J. Lumin.*, 1998, 19(2): 173-175. (in Chinese)
- [13] 关云霞, 牛连斌, 孔春阳, 等. 基于激基复合物纯正发射的有机电致发光器件性能 [J]. *发光学报*, 2011, 32(12): 1262-1265.
GUAN Y X, NIU L B, KONG C Y, *et al.* Organic light emitting devices based on pure exciplex electroluminescence [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2011, 32(12): 1262-1265. (in Chinese)
- [14] GOUSHI K, YOSHIDA K, SATO K, *et al.* Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion [J]. *Nat. Photonics*, 2012, 6(4): 253-258.
- [15] GOUSHI K, ADACHI C. Efficient organic light-emitting diodes through up-conversion from triplet to singlet excited states of exciplexes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101(2): 023306-1-4.
- [16] WANG M S, HUANG Y H, LIN K S, *et al.* Revealing the cooperative relationship between spin, energy, and polarization parameters toward developing high-efficiency exciplex light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(46): 1904114-1-8.
- [17] LIANG B Y, WANG J X, CHENG Z, *et al.* Exciplex-based electroluminescence: over 21% external quantum efficiency and approaching 100 lm/W power efficiency [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(11): 2811-2816.
- [18] CHAPRAN M, PANDER P, VASYLIEVA M, *et al.* Realizing 20% external quantum efficiency in electroluminescence with efficient thermally activated delayed fluorescence from an exciplex [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(14): 13460-13471.
- [19] ZHAO J W, ZHENG C J, ZHOU Y, *et al.* Novel small-molecule electron donor for solution-processed ternary exciplex with 24% external quantum efficiency in organic light-emitting diode [J]. *Mater. Horiz.*, 2019, 6(7): 1425-1432.
- [20] SARMA M, WONG K T. Exciplex: an intermolecular charge-transfer approach for TADF [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(23): 19279-19304.
- [21] ZHANG T Y, CHU B, LI W L, *et al.* Efficient triplet application in exciplex delayed-fluorescence OLEDs using a reverse intersystem crossing mechanism based on a ΔE_{s-T} of around zero [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6(15): 11907-11914.
- [22] JANKUS V, CHIANG C J, DIAS F, *et al.* Deep blue exciplex organic light-emitting diodes with enhanced efficiency; P-type or e-type triplet conversion to singlet excitons? [J]. *Adv. Mater.*, 2013, 25(10): 1455-1459.
- [23] KOLOSOV D, ADAMOVICH V, DJUROVICH P, *et al.* 1,8-naphthalimides in phosphorescent organic LEDs: the interplay between dopant, exciplex, and host emission [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124(33): 9945-9954.
- [24] STEWART D J, DALTON M J, SWIGER R N, *et al.* Exciplex formation in blended spin-cast films of fluorene-linked dyes and bisphthalimide quenchers [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2013, 117(19): 3909-3917.
- [25] LIU X K, CHEN Z, ZHENG C J, *et al.* Prediction and design of efficient exciplex emitters for high-efficiency, thermally activated delayed-fluorescence organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(14): 2378-2383.
- [26] HUNG W Y, FANG G C, CHANG Y C, *et al.* Highly efficient bilayer interface exciplex for yellow organic light-emitting diode [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5(15): 6826-6831.
- [27] CHEN D C, XIE G Z, CAI X Y, *et al.* Fluorescent organic planar pn heterojunction light-emitting diodes with simplified structure, extremely low driving voltage, and high efficiency [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(2): 239-244.
- [28] NAKANOTANI H, FURUKAWA T, MORIMOTO K, *et al.* Long-range coupling of electron-hole pairs in spatially separated organic donor-acceptor layers [J]. *Sci. Adv.*, 2016, 2(2): e1501470-1-7.
- [29] HUNG W Y, FANG G C, LIN S W, *et al.* The first tandem, all-exciplex-based WOLED [J]. *Sci. Rep.*, 2014, 4: 5161-1-6.

- [30] LIU X K, CHEN Z, QING J, *et al.* Remanagement of singlet and triplet excitons in single-emissive-layer hybrid white organic light-emitting devices using thermally activated delayed fluorescent blue exciplex [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(44): 7079-7085.
- [31] CHEN Z, LIU X K, ZHENG C J, *et al.* High performance exciplex-based fluorescence-phosphorescence white organic light-emitting device with highly simplified structure [J]. *Chem. Mater.*, 2015, 27(15): 5206-5211.
- [32] ZHANG C, LU Y, LIU Z Y, *et al.* A π -D and π -A exciplex-forming host for high-efficiency and long-lifetime single-emissive-layer fluorescent white organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(42): 2004040-1-10.
- [33] LIN T C, SARMA M, CHEN Y T, *et al.* Probe exciplex structure of highly efficient thermally activated delayed fluorescence organic light emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 3111-1-8.
- [34] LIANG B Y, WANG J X, CUI Y Y, *et al.* Benzimidazole - triazine based exciplex films as emitters and hosts to construct highly efficient OLEDs with a small efficiency roll-off [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(8): 2700-2708.
- [35] HUNG W Y, WANG T C, CHIANG P Y, *et al.* Remote steric effect as a facile strategy for improving the efficiency of exciplex-based OLEDs [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(8): 7355-7361.
- [36] ZHANG M, ZHENG C J, WANG K, *et al.* Hydrogen-bond-assisted exciplex emitters realizing improved efficiencies and stabilities in organic light emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(13): 2010100-1-10.
- [37] PARK Y S, KIM K H, KIM J J. Efficient triplet harvesting by fluorescent molecules through exciplexes for high efficiency organic light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 102(15): 153306-1-5.
- [38] KIM K H, YOO S J, KIM J J. Boosting triplet harvest by reducing nonradiative transition of exciplex toward fluorescent organic light-emitting diodes with 100% internal quantum efficiency [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(6): 1936-1941.
- [39] LIU W, CHEN J X, ZHENG C J, *et al.* Novel strategy to develop exciplex emitters for high-performance OLEDs by employing thermally activated delayed fluorescence materials [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26(12): 2002-2008.
- [40] ZHANG M, LIU W, ZHENG C J, *et al.* Tricomponent exciplex emitter realizing over 20% external quantum efficiency in organic light-emitting diode with multiple reverse intersystem crossing channels [J]. *Adv. Sci.*, 2019, 6(14): 1801938-1-9.
- [41] JEON S K, JANG H J, LEE J Y. Ternary exciplexes for high efficiency organic light-emitting diodes by self-energy transfer [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(5): 1801462-1-6.
- [42] NGUYEN T B, NAKANOTANI H, HATAKEYAMA T, *et al.* The role of reverse intersystem crossing using a TADF-type acceptor molecule on the device stability of exciplex-based organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(9): 1906614-1-7.
- [43] HUNG W Y, CHIANG P Y, LIN S W, *et al.* Balance the carrier mobility to achieve high performance exciplex OLED using a triazine-based acceptor [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(7): 4811-4818.
- [44] MAMADA M, TIAN G J, NAKANOTANI H, *et al.* The importance of excited-state energy alignment for efficient exciplex systems based on a study of phenylpyridinato boron derivatives [J]. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2018, 57(38): 12380-12384.
- [45] LI B B, GAN L, CAI X Y, *et al.* An effective strategy toward high-efficiency fluorescent OLEDs by radiative coupling of spatially separated electron-hole pairs [J]. *Adv. Mater. Interfaces*, 2018, 5(10): 1800025.
- [46] DATA P, PANDER P, OKAZAKI M, *et al.* Dibenzo[*a,j*]phenazine-cored donor-acceptor-donor compounds as green-to-red/NIR thermally activated delayed fluorescence organic light emitters [J]. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2016, 55(19): 5739-5744.
- [47] WU T L, LIAO S Y, HUANG P Y, *et al.* Exciplex organic light-emitting diodes with nearly 20% external quantum efficiency: effect of intermolecular steric hindrance between the donor and acceptor pair [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(21): 19294-19300.
- [48] HU Y, YU Y J, YUAN Y, *et al.* Exciplex-based organic light-emitting diodes with near-infrared emission [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(7): 1901917-1-6.
- [49] QIN Y Y, TAO P, GAO L, *et al.* Designing highly efficient phosphorescent neutral tetrahedral manganese(II) complexes for organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(2): 1801160-1-7.
- [50] DONG B Z, LIU Z M, YAN J K, *et al.* Red exciplex and its application in high CRI all-exciplex fluorescent white organic light emitting diodes [J]. *Opt. Mater.*, 2022, 125: 112101-1-8.

- [51] WANG X Q, HU Y, YU Y J, *et al.* Over 800 nm emission *via* harvesting of triplet excitons in exciplex organic light-emitting diodes [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(26): 6034-6040.
- [52] WU R X, LIU W Q, WANG Z, *et al.* Highly efficient solution-processed white organic light-emitting diodes based on a co-host system by controlling energy transfer among different emitters [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(14): 5648-5656.
- [53] WEN Y, WANG Y K, ZHOU J G, *et al.* Exciplex host coupled with a micro-cavity enabling high efficiency OLEDs with narrow emission profile [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(14): 5666-5671.
- [54] WANG G L, YIN M N, MIAO Y Q, *et al.* Combining intrinsic (blue) and exciplex (green and orange-red) emissions of the same material (OCT) in white organic light-emitting diodes to realize high color quality with a CRI of 97 [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(17): 6654-6664.
- [55] CHIU C H, AMIN N RAL, XIE J X, *et al.* A phosphorescent OLED with an efficiency roll-off lower than 1% at 10 000 cd m⁻² achieved by reducing the carrier mobility of the donors in an exciplex co-host system [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(12): 4955-4964.
- [56] KIM Y S, LIM J, LEE J Y, *et al.* Benzonitrile modified N type host for exciplex host to enhance efficiency and lifetime in blue phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 429: 132584.
- [57] SAGHAEI J, RUSSELL S M, JIN H, *et al.* Rivers of light—ternary exciplex blends for high efficiency solution-processed red phosphorescent organic light emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(8): 2108128-1-11.
- [58] REN Q J, ZHAO Y, LIU C, *et al.* Efficient triplet harvest for orange-red and white OLEDs based exciplex host with different donor/acceptor ratios [J]. *Opt. Mater.*, 2021, 113: 110907-1-5.
- [59] DUBEY D K, THAKUR D, YADAV R A K, *et al.* High-throughput virtual screening of host materials and rational device engineering for highly efficient solution-processed organic light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(22): 26204-26217.
- [60] LIAO X Q, AN K G, LI Y, *et al.* Blocking energy-loss pathways for phosphorescent organic light emitting devices with novel exciplex-forming host [J]. *Dyes Pigm.*, 2020, 182: 108694-1-8.
- [61] LIANG B Y, YU Z S, ZHUANG X M, *et al.* Achieving high-performance pure-red electrophosphorescent iridium (III) complexes based on optimizing ancillary ligands [J]. *Chem. Eur. J.*, 2020, 26(19): 4410-4418.
- [62] LI M G, DAI Y Z, ZHANG Y, *et al.* Highly efficient ultrathin fluorescent OLEDs through synergistic sensitization effects of phosphor and exciplex [J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2020, 2(11): 3704-3710.
- [63] LIU X K, CHEN Z, ZHENG C J, *et al.* Nearly 100% triplet harvesting in conventional fluorescent dopant-based organic light-emitting devices through energy transfer from exciplex [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(12): 2025-2030.
- [64] ZHAO B, ZHANG T Y, CHU B, *et al.* Highly efficient red OLEDs using DCJTb as the dopant and delayed fluorescent exciplex as the host [J]. *Sci. Rep.*, 2015, 5(1): 10697-1-8.
- [65] LI H J, XIE N, WANG J X, *et al.* Highly efficient full-fluorescence organic light-emitting diodes with exciplex cohosts [J]. *Org. Electron.*, 2021, 88: 106004-1-6.
- [66] HUNG Y T, CHEN Z Y, HUNG W Y, *et al.* Exciplex cohosts employing nonconjugated linked dicarbazole donors for highly efficient thermally activated delayed fluorescence-based organic light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(40): 34435-34442.
- [67] ZHAO B, MIAO Y Q, WANG Z Q, *et al.* Highly efficient orange fluorescent OLEDs based on the energy transfer from bilayer interface exciplex [J]. *Org. Electron.*, 2016, 37: 1-5.
- [68] KIM H G, KIM K H, MOON C K, *et al.* Harnessing triplet excited states by fluorescent dopant utilizing codoped phosphorescent dopant in exciplex host for efficient fluorescent organic light emitting diodes [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2017, 5(3): 1600749.
- [69] KIM B S, LEE J Y Engineering of mixed host for high external quantum efficiency above 25% in green thermally activated delayed fluorescence device [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, 24(25): 3970-3977.
- [70] SUN J W, LEE J H, MOON C K, *et al.* A fluorescent organic light-emitting diode with 30% external quantum efficiency [J]. *Adv. Mater.*, 2014, 26(32): 5684-5688.
- [71] MOON C K, SUZUKI K, SHIZU K, *et al.* Combined inter- and intramolecular charge-transfer processes for highly efficient fluorescent organic light-emitting diodes with reduced triplet exciton quenching [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(17):

1606448-1-5.

- [72] XU Y C, CHENG Z, LI Z Q, *et al.* Molecular-structure and device-configuration optimizations toward highly efficient green electroluminescence with narrowband emission and high color purity [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(9): 1902142-1-7.
- [73] ZHANG T M, YAO J W, ZHANG S, *et al.* Highly efficient and low efficiency roll-off organic light-emitting diodes with double-exciplex forming co-hosts [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(18): 6062-6067.
- [74] HAN C M, DU R M, XU H, *et al.* Ladder-like energy-relaying exciplex enables 100% internal quantum efficiency of white TADF-based diodes in a single emissive layer [J]. *Nat. Commun.*, 2021, 12(1): 3640-1-8.
- [75] CHEN L, CHANG Y F, SHI S, *et al.* Solution-processed white OLEDs with power efficiency over $90 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ by triplet exciton management with a high triplet energy level interfacial exciplex host and a high reverse intersystem crossing rate blue TADF emitter [J]. *Mater. Horiz.*, 2022, 9(4): 1299-1308.



梁宝炎(1992-),男,河北衡水人,博士,2020年于吉林大学获得博士学位,主要从事有机发光材料与器件的开发。

E-mail: liangby@jihualab.ac.cn



王悦(1962-),男,黑龙江阿城人,博士,教授,1991年于吉林大学获得博士学位,主要从事有机超分子光电材料结构与性质、有机光电材料非共价制备、有机电致发光材料基础研究与应用技术开发。

E-mail: yuewang@jlu.edu.cn



毕海(1983-),男,黑龙江哈尔滨人,博士,特聘研究员,2014年于德国慕尼黑工业大学获得博士学位,主要从事有机半导体材料的开发、超分辨近场光学装备研发及单分子逻辑门器件开发。

E-mail: bihai@jihualab.ac.cn