

文章编号: 1000-7032(2023)01-0077-13

基于热活化敏化荧光的蓝光材料与器件研究进展

王 琪, 黄天宇, 张东东*, 段 炼

(清华大学化学系 有机光电子与分子工程教育部重点实验室, 北京 100084)

摘要: 有机发光二极管 (Organic light emitting diode, OLED) 作为新一代显示技术已经成功产业化, 但兼具高效率 and 长寿命的蓝光 OLED 仍是亟待解决的问题。近年来, 采用热活化延迟荧光 (Thermally activated delayed fluorescence, TADF) 材料敏化窄光谱荧光染料的热活化敏化荧光 (TADF sensitized fluorescence, TSF) 机制日益受到广泛关注。随着发光材料和器件结构的不断创新, 基于该机制的蓝光 OLED 器件性能显著提升。本文围绕稳定高效蓝光敏化剂分子的设计开发, 综述了近年来蓝光 TSF 器件在效率与寿命方面的进展, 并进一步讨论了未来的发展目标以及面临的挑战。

关键词: 有机发光二极管; 热活化延迟荧光; 热活化敏化荧光; 高效稳定蓝光

中图分类号: O482.31; TN312.8 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20220334

Research Progress of Blue Emission Materials and Devices Based on TADF Sensitized Fluorescence

WANG Qi, HUANG Tianyu, ZHANG Dongdong*, DUAN Lian

(Key Laboratory of Organic Optoelectronics & Molecular Engineering of Ministry of Education, Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

* Corresponding Author, E-mail: ddzhang@mail.tsinghua.edu.cn

Abstract: As a new generation of display technology, organic light emitting diodes (OLEDs) have been successfully commercialized, but efforts are still needed to develop efficient and stable blue OLED devices. In recent years, a new mechanism combining thermally activated delayed fluorescence (TADF) sensitizers and narrow spectrum final emitters, namely TADF sensitized fluorescence (TSF) has attracted more and more attention. With the continuous innovation of materials and device structures, performances of blue OLEDs based on this mechanism have been significantly improved. Here, focusing on the development of stable and efficient blue sensitizers, the progress in efficiency and lifetime of blue TSF devices in recent years is reviewed, and the future development goals and challenges are further discussed.

Key words: organic light emitting diode; thermally activated delayed fluorescence; TADF sensitized fluorescence; efficient and stable blue OLED devices

1 引 言

有机发光二极管作为新一代显示技术, 具有自发光、宽色域、广视角、对比度高、响应快等优点, 被誉为 21 世纪“梦幻显示技术”。经过数十年

发展, OLED 技术趋于成熟并成功产业化, 被广泛应用于手机、电脑、电视等各类显示器。

OLED 的研究核心在于开发高效稳定的材料和器件。第一代 OLED^[1-2] 基于传统荧光分子, 具有稳定共价键、快速辐射跃迁速率 (The rate of

收稿日期: 2022-09-15; 修订日期: 2022-10-07

基金项目: 国家自然科学基金 (51903137)

Supported by National Natural Science Foundation of China (51903137)

radiative decay, k_r)、低三线态(T_1)能量,在电致发光器件中稳定性较好。但由于无法利用电致激发产生的三线态激子,器件内量子效率(Internal quantum efficiency, IQE)受到限制($\leq 25\%$),使得第一代 OLED 器件效率偏低。第二代 OLED 材料解决了三线态激子利用问题。磷光材料^[3-4]引入 Os、Ir、Pt 等重金属原子,利用重原子效应增大 T_1 与 S_0 之间的旋轨耦合常数(Spin-orbit coupling, SOC),使 T_1 激子辐射跃迁回到基态过程变为自旋部分允许。器件中电致激发产生的单线态(S_1)激子系间窜越生成 T_1 激子随后辐射跃迁发光,实现了 100% 的激子利用率。但磷光分子中配位键相对较弱且 T_1 激子辐射跃迁缓慢,高亮度下三线态浓度显著升高,加剧了三线态-三线态湮灭(Triplet-triplet annihilation, TTA)及三线态-极化子湮灭(Triplet-polaron annihilation, TPA)等过程,进而损害器件稳定性^[5]。目前,绿色和红色磷光材料的效率及稳定性均已满足实际应用需求,但蓝色磷光材料由于激发态能量较高,稳定性仍然是瓶颈问题^[6],OLED 显示产品中只能使用低效的蓝色传统荧光材料。因此,开发兼具高效率与长寿命的蓝光材料成为 OLED 研究的“圣杯”^[7]。

具有热活化延迟荧光特性^[8-9]的有机分子为解决上述问题提供了新思路。效率方面,TADF 分子通过减小前线轨道重叠,降低单-三线态能量差(ΔE_{ST})至 0.2 eV 以下,从而可利用环境热使 T 态激子向 S 态激子反向系间窜越^[10](Reverse intersystem crossing, RISC),由此实现 100% 的激子利用率。稳定性方面,TADF 分子仅含有共价键,其键能大于磷光分子中的配位键;此外,TADF 分子反向系间窜越速率(The rate of reverse intersystem crossing, k_{RISC})可以超过 10^7 s^{-1} ,比磷光分子的辐射跃迁速率快一个数量级以上,能更快速利用三线态激子,有效抑制三线态激子湮灭过程,减少高能中间体的生成。经过十余年发展,目前基于 TADF 材料的天蓝光器件在 1000 cd/m^2 的亮度下效率超过 20%, T_{97} (器件亮度衰减至初始亮度 97% 的时间)达到 110 h^[11],取得了令人瞩目的进展,展现了良好的产业化潜力。

但是,TADF 材料多为电子给体-电子受体型电荷转移态(Charge transfer, CT)分子, S_1 辐射跃迁较慢且发射光谱宽,限制了稳定性与色纯度提升。为了克服上述矛盾,2012 年,段炼等^[12-13]提出

了热活化敏化荧光机制,如图 1(a) 所示。

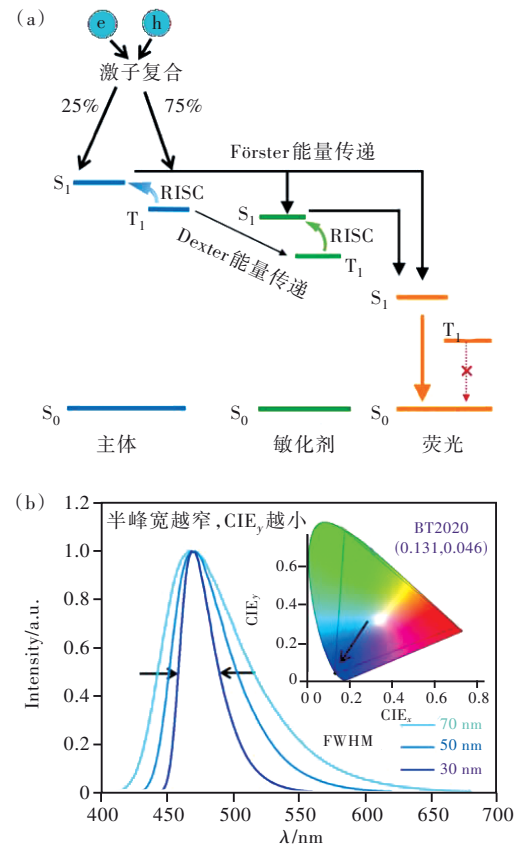


图 1 (a)TSF 原理及激子能量传递路径;(b)蓝光光谱与 CIE_y 的关系。

Fig.1 (a) Principle and exciton energy transfer path of TSF. (b) Relationship between spectrum and CIE_y .

基于 TSF 机制的 OLED 器件选取 TADF 分子作为主体或敏化剂、窄光谱的硼氮分子或传统荧光分子为染料,利用 TADF 分子快速的反向系间窜越速率实现三线态激子上转换并通过 Förster 能量传递(Förster energy transfer, FRET)将激子能量转移给染料,最终利用染料辐射跃迁发光。TSF 机制由此实现发光层激子上转换与辐射跃迁的功能分解,结合了 TADF 分子快速上转换以及染料分子快速辐射跃迁优势,激发态寿命显著缩短,从而有利于提高器件寿命。TSF 器件的另一个优势是可选择窄光谱荧光染料作为最终的发光材料。如图 1(b)所示,材料发射峰值相同,随着光谱半峰宽(Full width at half-maximum, FWHM)变窄,器件光色可由天蓝光蓝移至深蓝,TSF 机制有望进一步提升器件寿命与色纯度^[14]。

近年来,随着 TADF 敏化剂以及荧光染料的不断进步,基于 TSF 的蓝光器件效率和稳定性不断提升^[15]。本文围绕稳定蓝光 TADF 分子的

设计开发综述了近年来该类型分子的研究进展以及TSF蓝光器件在寿命与效率方面取得的提升,并进一步指出未来发展的目标及面临的挑战。

2 高效稳定蓝光TADF分子开发

TADF分子在TSF器件中具有激子上转换功能,是实现三线态激子高效利用的关键,需要兼具较好的本征稳定性与快速反向系间窜越速率。稳定性方面,由于蓝光对应激发态能量较高,仅含有较稳定C—H、C—C、C—N化学键的氰基、1,3,5-三嗪、9H-咔唑等刚性基团及其衍生物被遴选出来,作为电子受体、电子给体应用于蓝光敏化剂分子的构筑,衍生出三嗪-咔唑、苯腈-咔唑两大体系。激子利用方面,由于蓝光染料辐射跃迁速率普遍可以超过 $1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$,远大于TADF分子反向系间窜越速率^[16],上转换过程成为发光层激子利用的决速步。

加速激子利用、抑制三线态激子湮灭对提升器件稳定性至关重要。如图2所示,在纯有机TADF分子中,三线态激子上转换至单线态受自旋禁阻限制为动力学缓慢过程,其寿命达到微秒量级。高亮度下长寿命三线态激子浓度上升,通过短程Dexter能量传递(Dexter energy transfer, DET)发生三线态-三线态湮灭、三线态-极化子湮灭等过程产生高能中间态,进而使材料化学键裂解、器件老化。因此研究者一方面引入惰性位阻基团屏蔽发光核心,减小相邻分子间前线轨道重叠抑制DET;另一方面则增大TADF分子反向系间窜越速率,加快三线态激子上转换动力学过程,降低三线态激子浓度,从根本上抑制激子湮灭过程,进而降低效率滚降(Roll-off),提高器件稳定性。但是,电子给体-受体型TADF分子在光色蓝移与提高反向系间窜越速率之间存在矛盾:光色蓝移要求降低给受体的给电子与吸电子能力,并需要一定程度上减小给受体平面之间的扭转角抑制分子内电荷转移;高效上转换过程要求保持较强的分子内电荷转移,增大TADF分子前线轨道分离程度保证较小的 ΔE_{ST} 。如何平衡乃至解决这个矛盾成为高效蓝光TADF分子开发的关键科学问题。本文选取近年来具有代表性的蓝光TADF分子,总结了在该科学问题上取得的进展以及蓝光OLED器件在色纯度、稳定性与效率等方面取得的突破。

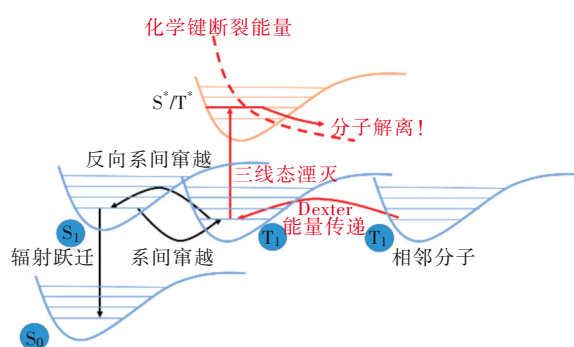


图2 TADF分子的激发态失活过程示意图。 S_0 代表基态, S_1/T_1 代表最低能量单线态/三线态, S^*/T^* 代表高能单线态/三线态。

Fig.2 Schematic diagram of excited state deactivation process of TADF molecule. S_0 represents the ground state, S_1/T_1 represents the lowest energy singlet/triplet, and S^*/T^* represents the high energy singlet/triplet.

2.1 三嗪-咔唑体系

根据费米黄金定则,分子 k_{RISC} 可由以下公式进行计算^[17-18]:

$$k_{RISC} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho_{FC} \left| \langle S_1 | \hat{H}_{SOC} | T_1 \rangle \right|^2, \quad (1)$$

其中, $|\hat{H}_{SOC}|$ 为 S_1 与 T_1 之间的SOC矩阵元; ρ_{FC} 为弗兰克-康登加权态密度(Franck-condon-weighted density),该项化简后正比于 $\exp(-\Delta E_{ST}/k_B T)$, ΔE_{ST} 表示单线态-三线态能量差, k_B 为玻尔兹曼常数。因此,相关分子设计策略围绕减小 ΔE_{ST} 、增大SOC展开。

2011年,Endo等^[8]在*Appl. Phys. Lett.*发表了第一个应用于OLED的TADF材料PIC-TRZ。但该类型分子电子给体强度较大,难以实现光色蓝移,后续蓝光分子多以2,4,6-三苯基-1,3,5-三嗪为电子受体,电子给体键连在苯环上。图3中结构式a所示的蓝光TADF分子Cz-TRZ掺杂在DPEPO薄膜中, S_1 能级高达3.18 eV, ΔE_{ST} 接近0.4 eV,器件最大外量子效率仅为4.5%。因此后续工作主要集中于在9H-咔唑的3,6位置连入取代基团(结构通式b)、对1,3,5-三嗪与9H-咔唑间桥连基团进行修饰(结构通式c)以及引入多给体(结构通式d),从而适当地使光色红移并降低 ΔE_{ST} ,提高器件效率与稳定性。

2014年,Hirata等^[19]以9H-咔唑、3,6-二苯基-9H-咔唑为取代基,设计合成了2c($R_1=9H\text{-}咔唑, R_2=H$)、2b($R_1=R_2=9H\text{-}咔唑$)、2a($R_1=R_2=3,6\text{-}二苯基\text{-}9H\text{-}咔唑$)一系列蓝光TADF分子。如图4所示,

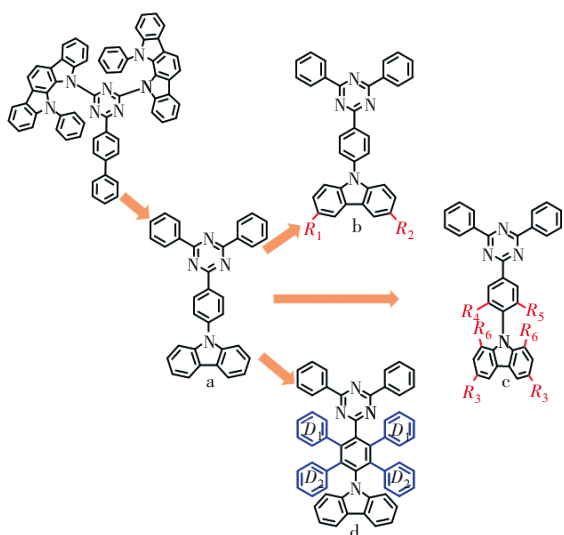


图3 开发高效稳定三嗪-咔唑体系蓝光TADF分子策略
Fig.3 Development strategy of efficient and stable blue emission TADF molecules for Triazine-Carbazole system

电子给体 π 共轭体系的延展导致了 HOMO 的离域化, 增强了电子振动耦合并降低了前线轨道重叠程度, 从而减小 ΔE_{ST} , 加快反向系间窜越过程。由于取代基接入 2a 等分子相较于 Cz-TRZ 光色稍有红移, 2b、2c 甲苯溶液中发射峰为 458 nm, 2a 为 457 nm, 但 ΔE_{ST} 显著减小, 其中 2a 仅为 0.09 eV。以 2a 为染料、DPEPO 为主体的器件取得了最优性能, 器件色坐标 CIE 为 (0.19, 0.35), 为天蓝光发射, 最大外量子效率超过 20%, 1 000 cd/m^2 亮度下外量子效率仍接近 11%, 展现出较小的效率滚降。

2015 年, Kim 等^[20] 利用相同的策略分别在苯环上以间位连接的方式接入 2 个/4 个 9H-咔唑基团, 设计了两个稳定蓝光 TADF 分子 DCzTrz、DDCzTrz, 通过促进 HOMO 离域化降低 ΔE_{ST} 。两

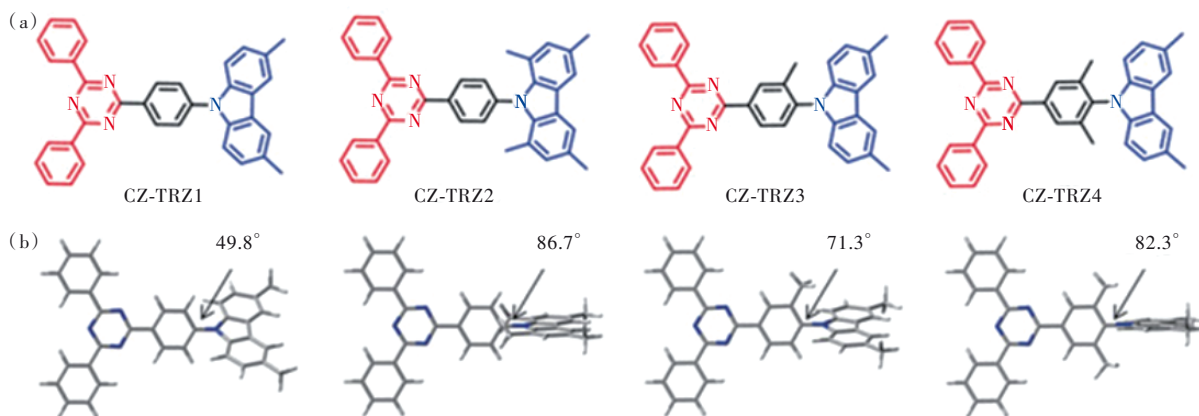


图5 Cz-TRZ1~4 的结构式(a)与优化构型(b)

Fig.5 Chemical structures(a), optimized geometries(b) for molecules Cz-TRZ1-4.

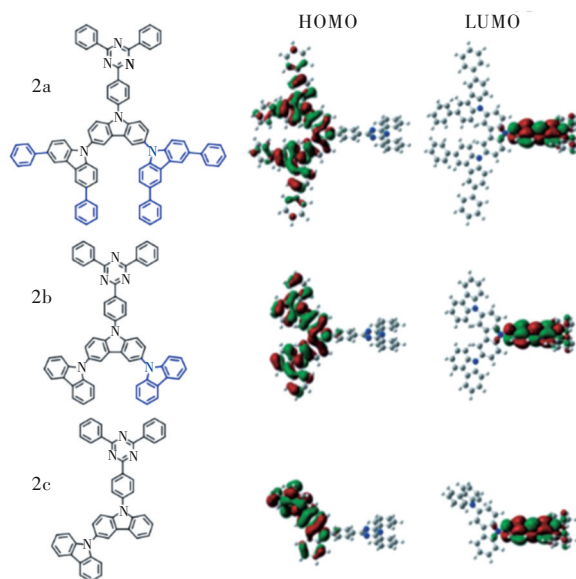


图4 2a/2b/2c 结构式与前线轨道分布

Fig.4 Chemical structure of 2a/2b/2c and their frontier orbital distribution

个分子 ΔE_{ST} 相近, 约为 0.25 eV, 相较于 Cz-TRZ 大幅度降低。以 DPEPO 为主体, DCzTrz、DDCzTrz 为染料的器件最大外量子效率分别为 17.8%、18.9%, 色坐标 CIE 分别为 (0.15, 0.16)、(0.16, 0.22)。为提升器件稳定性, 研究者进一步选用 mCBP 为主体, DCzTrz、DDCzTrz 为染料, 对比器件以光色相近的磷光分子为染料, 发光层为 mCBP: Ir(dbi)₃。500 cd/m^2 初始亮度下, DDCzTrz 器件 T_{80} 达到 52 h, 是对比器件的 3 倍, 展现出三嗪-咔唑体系 TADF 分子良好的稳定性。

2017 年, 崔林松等^[21] 以甲基为位阻基团, 设计合成了一系列具有 TADF 性质的深蓝光分子, 如图 5(a) 所示, 其中 $R_3=\text{Me}$, $R_4=R_5=R_6=\text{H}$ 记为 Cz-TRZ1; $R_3=R_6=\text{Me}$, $R_4=R_5=\text{H}$ 记为 Cz-TRZ2; $R_3=R_4=$

Me, $R_5=R_6=H$ 记为 Cz-TRZ3; $R_3=R_4=R_5=Me$, $R_6=H$ 记为 Cz-TRZ4。在 9H-咔唑 1,8 位置引入甲基一定程度上增强了电子给体能力, Cz-TRZ3 甲苯溶液中发射峰红移至 465 nm, 而桥连基团修饰对光色影响较小, Cz-TRZ1、Cz-TRZ3、Cz-TRZ4 甲苯溶液发射峰基本相同。位阻基团的引入增大了给受体平面的扭转角, 其中 Cz-TRZ1 二面角仅为 49.8° , 而 Cz-TRZ2、Cz-TRZ3、Cz-TRZ4 分别为 86.7° 、 71.3° 、 82.3° 。分子构型扭曲化促进 HOMO-LUMO 分离, 降低 ΔE_{ST} , 加快反向系间窜越速率。未经修饰的为 Cz-TRZ1 为 0.43 eV, 相近光色的 Cz-TRZ3、Cz-TRZ4 分别为 0.17 eV、0.15 eV, 反向系间窜越速率达到 $1.53 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 与 $2.83 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, 是 Cz-TRZ1 的 51 倍与 94 倍。以 Cz-TRZ3 为染料、DPEPO 为主体的器件取得了最优性能, 器件最大外量子效率为 19.2%, 色坐标 CIE 为 (0.148, 0.098), 接近标准深蓝光发射。

但是, 甲基化学活性较强不利于分子电化学稳定性, 作为替代, 更稳定且具有刚性结构的苯环被引入以调控分子的发光性质。2021 年, Jeon 等^[22]选用苯环作为位阻基团设计合成了一系列 TADF 分子, 其中 $R_3=R_4=R_5=Ph$, $R_6=H$ 记为 PPCz-Trz; $R_3=Ph$, $R_4=R_5=R_6=H$ 记为 PCzTrz。苯环的引入同样增大了给受体平面扭转角从而提高了分子 TADF 性质, PPCzTrz 分子 ΔE_{ST} 为 0.16 eV, k_{RISC} 达到 $8.02 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$; 作为对比, PCzTrz 分子 ΔE_{ST} 为 0.23 eV, k_{RISC} 仅为 $1.44 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 。值得一提的是, 该项工作以 PPCzTrz、PCzTrz 为敏化剂, *v*-DABNA 为染料制备了 OLED 器件, 发光机制以及能量转移路径如图 6 所示。

上述器件中主体三线态能量低于 TADF 敏化剂三线态能量、高于染料三线态能量。主体承担激子传输与复合功能, TADF 敏化剂完成三线态激子上转换过程与三线态激子分配, 部分三线态激子能量传递给主体再传递给染料, 染料兼顾发光并辅助激子上转换, 由此保障器件高效率的同时降低主体三线态激子能量, 提高器件稳定性。该机制激子利用关键步骤为 TADF 敏化剂承担的三线态激子上转换过程。以 PPCzTrz 为 TADF 敏化剂、*v*-DABNA 为染料制备的器件性能最优, 最大外量子效率超过 33%, 色坐标 $CIE_y=0.17$, 1000 cd/m^2 初始亮度下 T_{95} 约 3 h, T_{50} 超过 150 h。

El-Sayed 规则指出^[23-24], 为保持总角动量守

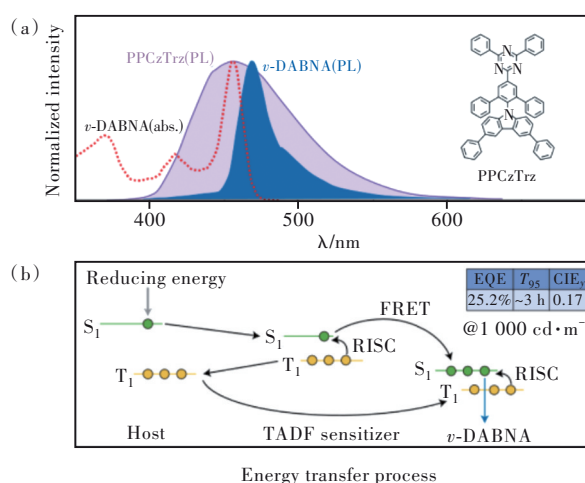


图 6 Jeon 等工作的光物理特性(a)与发光机制(b), 插图 为敏化剂 PPCzTrz 的结构式。

Fig.6 Photophysical characteristics(a) and emission mechanisms(b) of Jeon *et al.*'s work. Inset shows the chemical structure of the sensitizer PPCzTrz.

恒, 具有相同构型特征的 S_1 和 T_1 之间的 ISC 和 RISC 是自旋禁阻的。因此, 若 TADF 分子 S_1 和 T_1 构型均为电荷转移态(分别为 1CT 和 3CT), 即使降低 ΔE_{ST} , k_{RISC} 提高仍有限, 这是大多数 D-A 型 TADF 分子 k_{RISC} 难以突破 10^6 s^{-1} 的原因。为解决这个问题, 研究者在桥连基团上连入多重给体, 一方面使 HOMO 离域化, 减小 ΔE_{ST} 同时增强态混合, 增大 S_1 与 T_1 之间的 SOC; 另一方面构建能级接近简并的激发态, 增加三线态激子上转换通道。

2020 年, 崔林松等^[25]利用该策略设计合成了一系列分子。当图 3 通式 d 中 D_s 均为 9H-咔唑时, 记为 5Cz-TRZ。该分子 ΔE_{ST} 仅为 0.06 eV, 兼具 LE 与 CT 态的 T_1 使得 $SOC_{S_1-T_1}$ 达到 0.4 cm^{-1} , 相较于常规 TADF 分子提升超过 4 倍。如图 7 所示, T_2 - T_1 间能量差低至 0.24 eV, $SOC_{S_1-T_2}$ 则超过 1 cm^{-1} ,

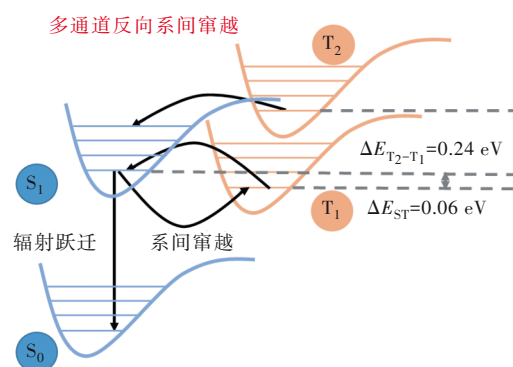


图 7 多通道反向系间窜越能级示意图

Fig.7 Schematic diagram of multi-channel reverse inter system crossing

使得 T_2-S_1 成为三线态激子反向系间窜越的有效通道。叠加以上因素,该分子 k_{RISC} 达到 $1.5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 。以 5Cz-TRZ 为染料、mCzBP 为主体构建的验证器件,实现了 486 nm 的天蓝光发射,器件 $\text{EQE}_{\text{max}}=29.3\%$, 5000 cd/m^2 亮度下 $\text{EQE}=27\%$,效率滚降低于 10%;寿命方面,高效快速的三线态激子上转换抑制了 TTA、TPA 等过程, 1000 cd/m^2 初始亮度下器件 T_{90} 接近 600 h。另外,研究者以 5Cz-TRZ 为敏化剂、传统荧光分子 TBPe 为染料制备了天蓝光器件,得益于敏化剂快速上转换速率,器件最大外量子效率超过 20% 且效率滚降较小。

2.2 苯腈-咔唑体系

文献中最早报道的苯腈-咔唑类蓝光 TADF 分子为 2CzPN^[9],该分子在器件中发射峰约 470 nm,最大外量子效率未超过 10%。由于苯二腈作为电子受体过强,难以实现光色蓝移,单苯腈-咔唑成为该体系中高效蓝光代表性分子。由于图 8 结构式 a 所示分子 2CzBN-1^[26] 甲苯稀溶液发射峰过蓝, ΔE_{ST} 高达 0.31 eV,且氮气氛围下 PLQY 仅有 13%,后续优化工作主要集中于引入多重给体(结构通式 b)、引入第二给体(结构通式 c)、氰基对位键连受体(结构通式 d),从而使光色适当红移、降低 ΔE_{ST} 提升反向系间窜越速率、抑制非辐射跃迁提升 PLQY 等。

2016 年,段炼课题组^[27]率先报道了单苯腈咔唑类蓝光材料,并引入多重给体,获得了一系列从

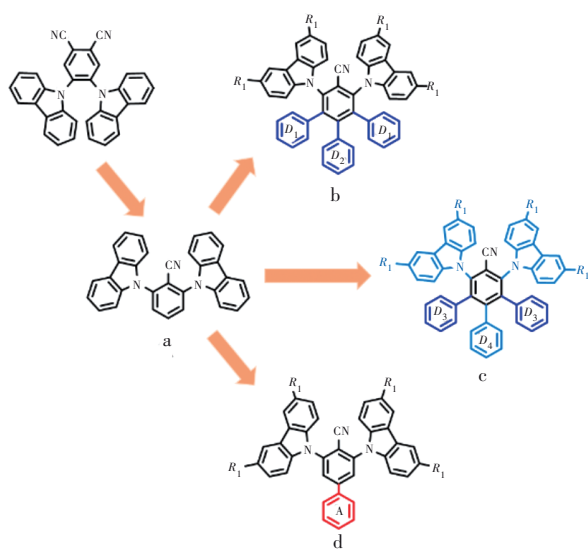


图 8 开发高效稳定苯腈-咔唑体系蓝光 TADF 分子策略
Fig.8 Development strategy of efficient and stable blue emission TADF molecules for Benzonitrile-Carbazole system

天蓝光到深蓝光 TADF 分子,图 8 通式 b 中 $D_1=9\text{H-咔唑}$, $R_1=D_2=\text{H}$ 记为 4CzBN; $D_1=3,6\text{-二叔丁基-9H-咔唑}$, $R_1=\text{叔丁基}$, $D_2=\text{H}$ 记为 4TCzBN; $D_1=D_2=9\text{H-咔唑}$, $R_1=\text{H}$ 记为 5CzBN; $D_1=D_2=3,6\text{-二叔丁基-9H-咔唑}$, $R_1=\text{叔丁基}$ 记为 5TCzBN (5TCzBN)。如图 9(a) 所示,由于线性 D- π -D 结构有助于形成 Cz_2^+ 自由基,该自由基与 BN^- 相互作用形成离域激发态并增强 ^1CT 与 ^3LE 电子振动耦合,因此可以增大分子反向系间窜越速率^[28]。

另外,基于 B3LYP 杂化密度泛函的计算表明,存在多个中间三线态陈列于整体分子 S_1-T_1 之间,这些中间三线态可能对激子上转换有一定帮助。以 5CzBN 为例,如图 9(b) 所示,源自 m-3CzBN 和 4CzBN 的中间三重态位于整体分子 5CzBN 的 S_1-T_1 之间,可能是 5CzBN 具有较大反向系间窜越速率的因素之一。2019 年,Adachi 团队^[29]通过瞬态吸收证实了中间三线态的存在,它们来自于具有多重给受体分子的部分分子结构,为理论计

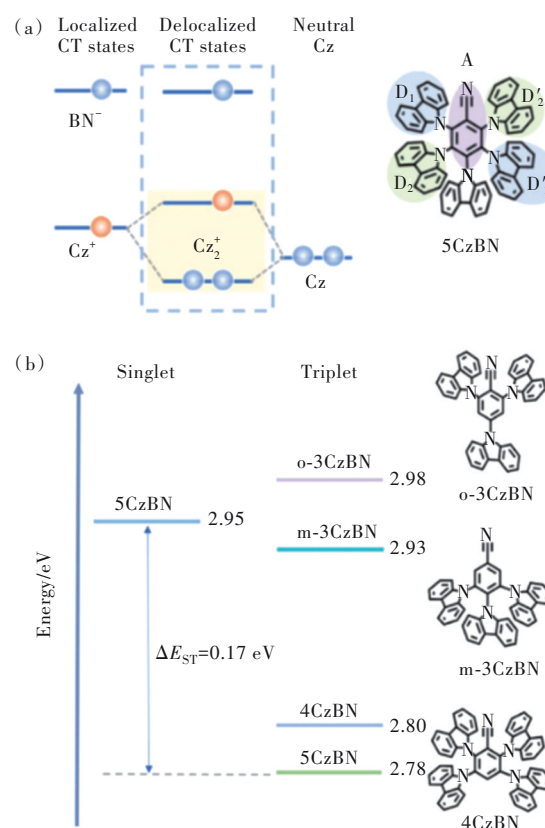


图 9 (a) 5CzBN 分子中离域 CT 态和线性 D- π -D 结构形成示意图;(b) 5CzBN 衍生物的分子结构及能级图。

Fig.9 (a) Schematic illustration of the formation of delocalized CT states and the linearly positioned donors in the 5CzBN molecule. (b) Molecular structure of 5CzBN derivatives along with the energy diagrams.

算提供了实验证据。结合以上因素,4CzBN、4TCzBN、5CzBN、5TCzBN 反向系间窜越速率均有一定提升,其中 5CzBN 达到 $1.13 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$,5TCzBN 达到 $1.81 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$,且由于多重给体导致分子结构拥挤刚性增强,抑制了非辐射跃迁,5CzBN、5TCzBN 分子的 PLQY 均超过 70%。值得注意的是,位阻基团叔丁基的引入屏蔽发光核心,进一步抑制了三线态激子湮灭。如图 10(a)所示,5TCzBN 分子 HOMO 分布被严格限制在咪唑上,并未分布到咪唑的 3,6 位取代基,这意味着叔丁基作为惰性位阻基团,不仅增大了分子间距离,也减小了相邻分子前线轨道重叠,对抑制三线态激子湮灭过程起到重要作用。以 5CzBN、5TCzBN 为染料,mCBP 为主体制备的验证器件光色上两者色坐标几乎一致($\text{CIE}_y \approx 0.40$),都呈现天蓝光发射;效率上 5TCzBN 器件 $\text{EQE}_{\text{max}} = 21.2\%$,为 5CzBN 器件的 1.26 倍,证明引入叔丁基减少了电致激发下三线态激子的损失;而器件寿命对比更为明显(如图 10(b)),5TCzBN 器件 500 cd/m^2 初始亮度下 T_{50} 达到 770 h,是 5CzBN 器件的 5 倍。这是首个高效率、长寿命 TADF

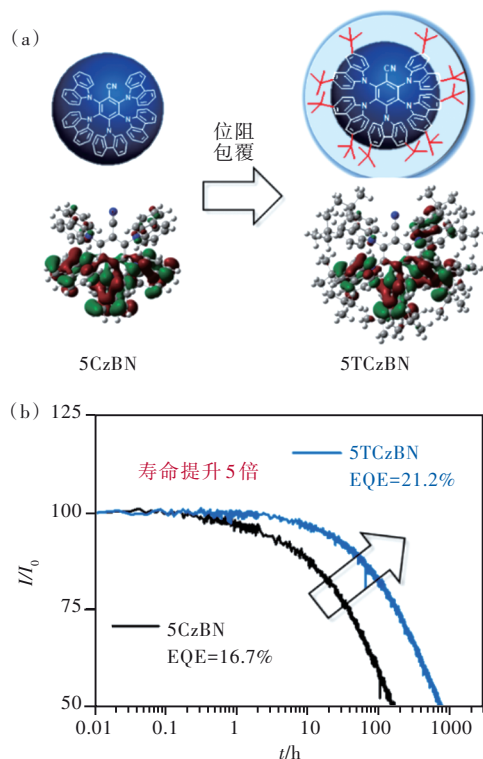


图 10 5CzBN 及 5TCzBN 的化学结构及 HOMO 分布(a)、器件寿命对比(b)。

Fig.10 Comparison of chemical structure and HOMO distribution (a) and device lifetime (b) of 5CzBN and 5TCzBN.

天蓝光材料,该策略也被广泛应用于后续 TADF 分子设计。

虽然 D- π -D 结构帮助增强了 ^1CT 与 ^3LE 电子振动耦合,但受限于 ^3LE 与 ^3CT 间较大的能量差,氰基咪唑体系进一步增大反向系间窜越速率仍有困难^[30]。

2018 年,Noda 等^[11]尝试引入具有较低 ^3LE 能级的第二给体。如图 11 所示,以 5CzBN 为原型分子,分别引入 3,6-二甲基-9H-咪唑 (meCz) 和 3,6-二苯基-9H-咪唑 (DPhCz) 作为第二给体设计合成了一系列蓝光 TADF 材料,图 8 结构通式 c 中 $D_3 = 3,6$ -二甲基-9H-咪唑, $D_4 = 9\text{H}$ -咪唑, $R_1 = \text{H}$ 记为 3Cz2DMeCzBN; $D_3 = 3,6$ -二苯基-9H-咪唑, $D_4 = 9\text{H}$ -咪唑, $R_1 = \text{H}$ 记为 3Cz2DPhCzBN; $D_3 = 9\text{H}$ -咪唑, $D_4 = 3,6$ -二苯基-9H-咪唑, $R_1 = \text{Ph}$ 记为 2Cz3DPhCzBN。通过调整第二给体的数目和给电子能力, ^3LE 态能级得到有效调节,显著降低了 ^3LE - ^3CT 能量差。与 5CzBN 相比,所有具有第二受体的分子均显示出 PLQY 的增加和 TADF 性质的改善。其中,3Cz2DPhCzBN 分子 ^3LE - ^3CT 能量差为 0.16 eV,相较 5CzBN 降低了 0.16 eV,在 ΔE_{ST} 几乎没有变化的情况下该分子甲苯溶液中反向系间窜越速率达到 $7.2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$,超过 5CzBN 的 6 倍。以 3Cz2DPhCzBN 为染料的蓝色 OLED 器件 $\text{EQE}_{\text{max}} = 20.9\%$,色坐标 CIE 为 (0.21, 0.44),呈天蓝光发射,初始亮度 1000 cd/m^2 下 $T_{97} = 110 \text{ h}$ 。

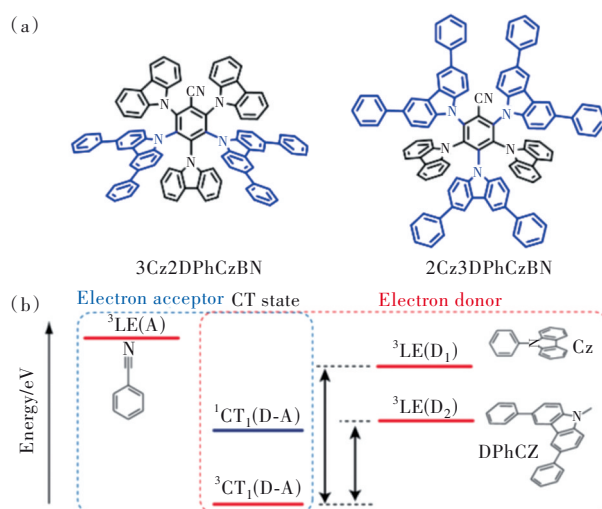


图 11 (a) 3Cz2DPhCzBN 及 2Cz3DPhCzBN 分子结构式;(b) $^1\text{CT}_1$ 、 $^3\text{CT}_1$ 和 $^3\text{LE}_1$ 能级排列示意图。

Fig.11 (a) Chemical structure of 3Cz2DPhCzBN and 2Cz3DPhCzBN. (b) Schematic illustration of $^1\text{CT}_1$, $^3\text{CT}_1$, and $^3\text{LE}_1$ energy level alignment for RISC.

2021年, Chan等^[31]利用相同的策略设计合成了天蓝光敏化剂HDT-1, 分子结构为图8结构通式c中 $D_3=3,6$ -二苯基-9H-咔唑, $D_4=$ 间三联苯, $R_1=$ H。该分子掺杂在mCBP薄膜中呈485 nm天蓝光发射, PLQY为86%, 反向系间窜越速率达到 $9.2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 。以HDT-1为染料、mCBP为主体的器件最大外量子效率为22%, CIE为(0.19, 0.40), 初始亮度1 000 cd/m^2 下 $T_{95}=28 \text{ h}$ 。为进一步提高器件色纯度, 以HDT-1为敏化剂、v-DABNA为染料构建了TSF器件。

图12展示了典型的TSF器件能级排布与激子能量传递路径。实现“天蓝光敏化深蓝”的原因有两点: 一是具有CT性质的敏化剂激发态能量分布广泛; 二是v-DABNA分子小的斯托克斯位移使染料吸收光谱与敏化剂发射光谱间有较大重叠, 建立了高效的FRET。较好的材料搭配降低了体系激发态能量, 结合敏化剂、染料良好的本征稳定性与快速激子利用速率, 验证器件 $\text{EQE}_{\text{max}} \approx 27\%$ 、 $\text{CIE}_y=0.20$ 、1 000 cd/m^2 初始亮度下 $T_{95}=11 \text{ h}$ 。

然而, 多重给体带来的问题在于光色过度红移, 上转换速率较快的分子几乎都红移至天蓝光发射, 色纯度较差。如何保持高反向系间窜越速率的同时使光色蓝移仍存在挑战。

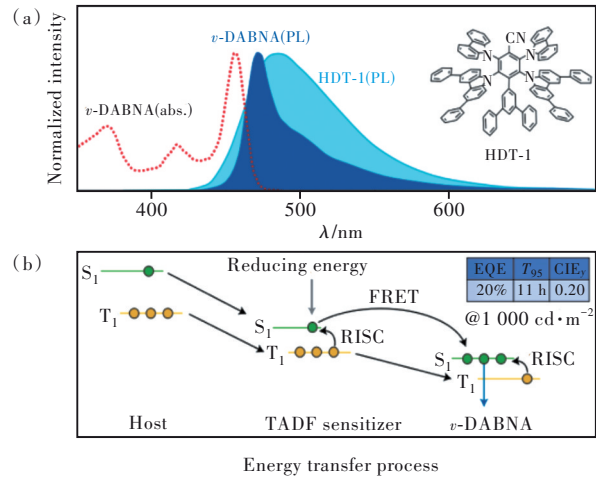


图12 Chan等工作的光物理特性(a)与发光机制(b), 插图为敏化剂HDT-1的结构式。

Fig.12 Photophysical characteristics (a) and emission mechanisms (b) of Chan *et al.*'s work. Inset shows the chemical structure of the sensitizer HDT-1.

降低 ${}^3\text{LE}$ 与 ${}^3\text{CT}$ 间能量差的另一个策略为弱化电子给体强度, 提升 ${}^3\text{CT}$ 能量。2020年, 段炼课题组^[32]提出使用苯腈代替氰基, 弱化给体使光色蓝移的同时, 抬升 ${}^1\text{CT}$ 、 ${}^3\text{CT}$ 能量。由于 ${}^3\text{LE}$ 能量不受电子受体强弱影响, 因此同样起到了减小 ${}^3\text{LE}$ - ${}^3\text{CT}$ 能量差的作用。如图13所示, p4TCzPhBN的 ${}^1\text{CT}$ 能级与 ${}^3\text{LE}$ 能级相同, 均为2.98 eV, 而 ${}^3\text{CT}$ 也提升至2.88 eV, 两者间能量差仅为0.1

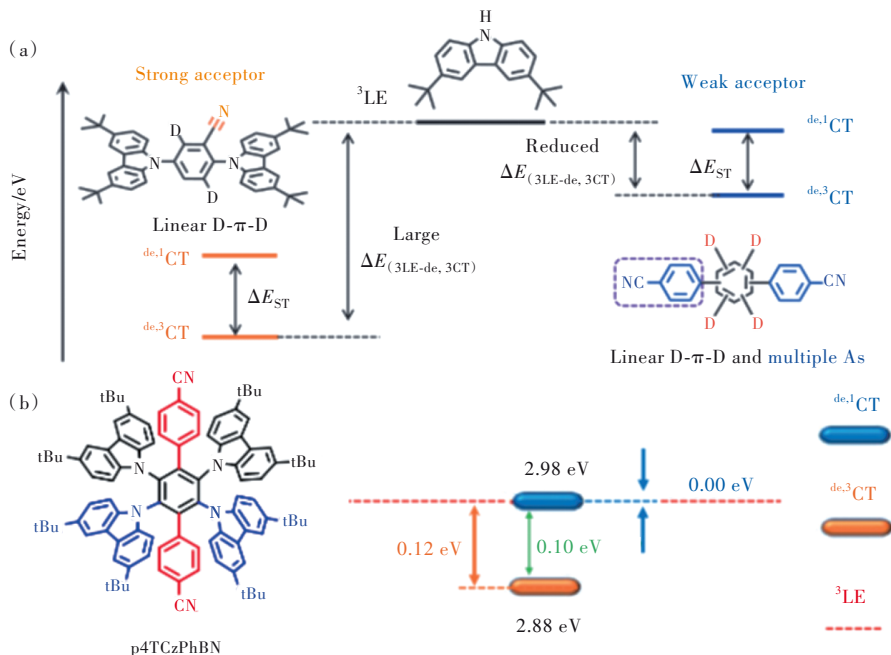


图13 (a)CzBNs和CzPhBNs的相对能级图;(b)p4TCzPhBN化学结构与该分子 ${}^1\text{CT}$ 、 ${}^3\text{CT}$ 和 ${}^3\text{LE}$ 能级排列示意图。

Fig.13 (a)The relatively energy level diagram of CzBNs and CzPhBNs. (b)Chemical structure of p4TCzPhBN and the energy levels of p4TCzPhBN obtained from the spectra measured in toluene.

eV。另外,p4TCzPhBN同样具有线性D- π -D-A- π -A结构,电致激发下形成的Cz₂⁺自由基与BN⁻相互作用形成离域激发态,增强¹CT与³LE电子振动耦合,对增大 k_{RISC} 亦有帮助。此外,值得注意的是,多重给受体引入使得p4TCzPhBN激发态能量接近简并状态,计算显示p4TCzPhBN分子具有较小 ΔE_{ST} 的同时, T_2 、 T_3 能量位于 S_1 - T_1 之间, T_2 - S_1 、 T_3 - S_1 可能成为辅助三线态激子反向系间窜越的有效通道。

综合以上因素,p4TCzPhBN分子 k_{RISC} 超过 $2.3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$,发射峰在甲苯稀溶液中蓝移至456 nm。以该分子为染料、DPEPO为主体制备的验证器件 $\text{EQE}_{\text{max}}=22.8\%$, $\text{CIE}_y<0.2$,在 1000 cd/m^2 亮度下EQE仍超过20%,展现出极小的效率滚降。为进一步提升色纯度,以mCPCz为主体、p4TCzPhBN为敏化剂、*t*-DABNA为染料构建了TSF器件,最大外量子效率为32.5%,色坐标CIE为(0.13,

0.12), 100 cd/m^2 初始亮度下器件 T_{80} 超过3000 h。

另外,多重给体导致分子量偏大,且分子构型拥挤,整体呈球形,一定程度上影响了光取出率。

2022年,段炼课题组^[33]提出延展受体 π 共轭体系策略,设计合成了一系列深蓝光TADF分子,图8结构通式d中 $R_1=\text{Ph}$,A为苯环记为2PCzBN-Ph; $R_1=\text{Ph}$,A为对叔丁基苯记为2PCzBN-tPh; $R_1=\text{Ph}$,A为对氟苯记为2PCzBN-FPh。该策略通过减少咔唑受体数量增强分子平面性,提升了材料发光偶极水平取向,同时在氰基对位引入吸电子基团扩大受体共轭,增大LUMO离域程度,提升了材料TADF性质。LUMO离域化一方面使前线轨道重叠减小,从而降低 ΔE_{ST} ,另一方面增强了¹CT与³LE电子振动耦合,如图14所示。据此设计的2PCzBN-FPh反向系间窜越速率达到 $8.31 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$,超过多重给体型分子5CzBN的7倍,且甲苯溶液中光色蓝移至454 nm,分子水平取向达到84%,PLQY超过90%。

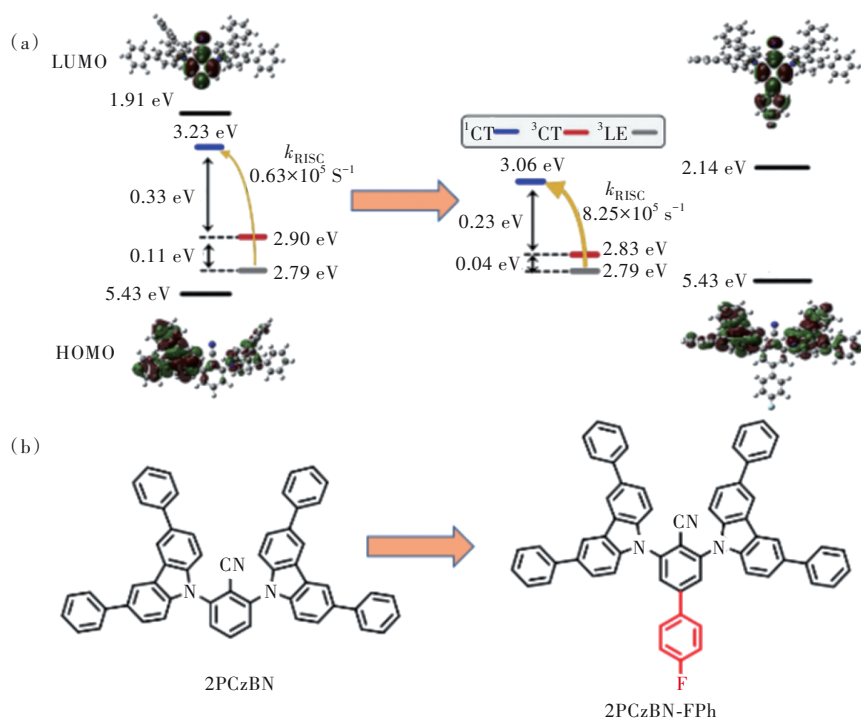


图14 2PCzBN衍生物的前线轨道分布与计算能级排布(a)、化学结构(b)。

Fig.14 The calculated distributions of their frontier molecular orbitals as well as the energy levels(a), and the structures(b) of the 2PCzBN derivatives.

以2PCzBN-FPh为染料掺杂在主体PPF中构建的验证器件 $\text{EQE}_{\text{max}}=35.7\%$, $\text{CIE}_y=0.25$, 1000 cd/m^2 下器件 $\text{EQE} \approx 25\%$, T_{50} 超过100 h,展现出较小的效率滚降与较好的器件寿命,为氰基/咔唑体系开发提供了新的范例,实现了性能突破。

2.3 其他稳定蓝光TADF分子

传统D-A结构的TADF材料给体与受体之间的共轭效应会产生能量低的分子轨道,光色显著红移,不利于蓝光材料开发。空间扭曲的D-A结构^[34]以及非共轭的 σ 桥连的D- σ -A结构^[35]是抑制共轭保持蓝光的常用策略。然而,上述结构均难

以兼顾蓝光材料效率和稳定性。

2022年,张东东等^[36]提出了D-Void-A的抑制D/A共轭效应新策略:由于分子轨道的形成需要给体和受体各自轨道电子云的空间重叠,而理论计算表明占吨酮3号碳原子上没有HOMO以及HOMO-1轨道的分布,给体基团与C3键连时能有效抑制给体-受体间HOMO共轭,转而与能级更深的受体HOMO-2形成分子轨道从而拉大发光带隙(图15)。相较于引入 σ 键打断共轭,D-Void-A结构的分子具有一定的HOMO-LUMO重叠,振子强度更大且具有较强的分子骨架刚性,有效抑制了非辐射跃迁。基于该策略设计的33PCX光色蓝移至440 nm,PLQY达到92%,反向系间窜越速率为 $4.3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 。以33PCX为染料、PPF为主体的器件最大外量子效率为27.5%, $\text{CIE}_y=0.252$ 。为进一步提升器件色纯度,以33PCX为敏化剂、*v*-DABNA为染料构建了敏化器件,色坐标 $\text{CIE}_y=0.19$,100 cd/m^2 初始亮度下 T_{95} 超过650 h,证实了占吨酮单元作为TADF分子受体的良好稳定性,

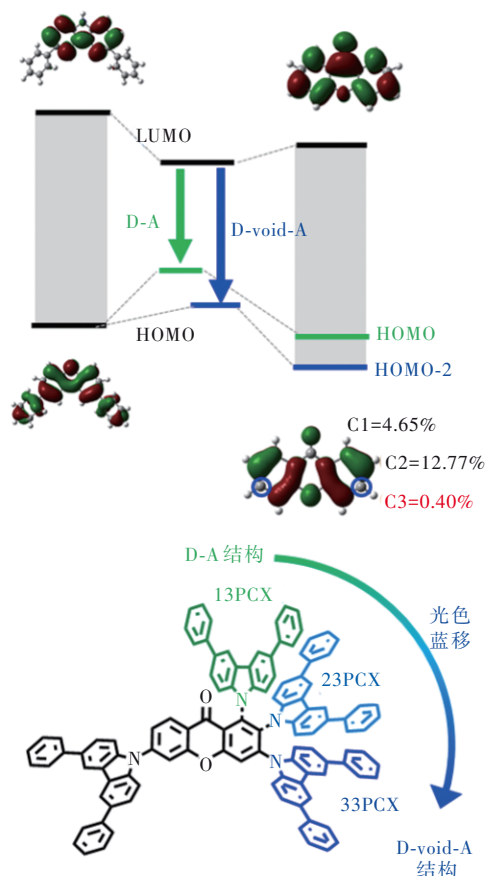


图15 D-void-A结构示意图及占吨酮-咔唑敏化剂分子
Fig.15 Structure diagram of D-void-A and xanthone-carbazole sensitizers

为后续工作提供了新的分子设计思路。

3 总结与展望

围绕蓝光敏化剂分子开发和TSF器件优化两个核心课题,研究人员为构建高效稳定蓝光OLED器件付出了诸多努力,在多个子课题上取得突破。提高材料本征稳定性方面,利用重水将TADF分子中C—H键氘代为C—D键,抑制因化学键振动造成的非辐射跃迁并浅化激发态势能面,提高PLQY同时抑制分子处于高能激发态时的化学键裂解,从而提高敏化剂的稳定性^[37];高效敏化剂开发方面,通过增强态混合、减小 ${}^1\text{CT}-{}^3\text{CT}$ 能量差、构筑多重通道三线态激子上转换、开发新给受体^[38]、引入空间电荷转移^[39]等策略,打破TADF分子光色蓝移与提高上转换速率之间的制约,深蓝光TADF敏化剂 k_{RISC} 达到甚至超过 10^6 s^{-1} ,有效降低高电流密度下三线态激子浓度,抑制了激子湮灭过程;窄光谱染料设计方面,于稠环芳烃结构中引入硼(B)、氮(N)、氧(O)等多种或单一杂原子,降低前线轨道在化学键上的分布来抑制键长变化导致的振动耦合与构型弛豫,开发了新型高发光效率、窄光谱多重共振(Multiple resonance, MR)分子,提高了器件色纯度;抑制发光层激子损失方面,引入刚性大位阻基团屏蔽发光核心,减小相邻分子间前线轨道重叠,抑制Dexter能量传递,减少发光及能量传递过程中的激子损失;器件优化设计方面,合理设计发光层材料搭配优化器件能级排布,避免激子直接被染料捕获、降低体系激子能量,提高器件效率的同时延长器件寿命。目前基于氘代敏化剂的深蓝光TSF器件 $\text{CIE}_y \sim 0.19$,1000 cd/m^2 亮度下 T_{80} 超过450 h,外量子效率达到16%,由于叠层器件、顶发光设计等器件工程能进一步优化发光色纯度、提高器件效率、延长器件寿命^[40],全氘代器件结合器件工程将助力蓝光TSF OLED向产业化目标迈出一大步。

当然,TSF OLED产业化仍面临巨大挑战。为了满足高分辨率4K/8K显示器的广色域标准,蓝光OLED色坐标要求降低至(0.131, 0.046),这需要在目前工作的基础上进一步蓝移,开发发射峰小于470 nm、反向系间窜越速率大于 10^6 s^{-1} 的稳定敏化剂,光谱半峰宽小于18 nm、发射峰在460 nm左右的高效发光染料,以及与之适配的宽带隙双极性主体。从与现有工艺的匹配而言,二元而非三元TSF系统值得进一步研究。二元TSF系统

主体兼具激子传输、复合与敏化功能,从而简化器件制备工艺、减少发光层激子能量传递造成的能量损失,降低器件工作电压。另外,作为竞争机制,近年来蓝色磷光 OLED 器件与磷光辅助的热活化敏化荧光(Phosphor-assisted TADF-sensitized fluorescence, TPSF)器件发展迅速,目前效能最好的蓝色磷光 OLED 器件^[41]CIE_y~0.2,在 1 000 cd/m²亮度下外量子效率超过 23%,*T*₉₅达到 150 h;效能最好的蓝色 TPSF 器件^[42]CIE_y~0.17,在 1 000 cd/m²亮度下外量子效率近 26%,*T*₉₅达到 73 h,成为蓝

光 TSF OLED 产业化的重要竞争对手。不过,TSF OLED 在材料成本、元素丰度等方面具有磷光材料无法比拟的优势,为蓝色磷光 OLED 以及 TPSF 器件开发的稳定的主体及传输层材料亦可提高 TSF OLED 的性能。相信三者之间的竞争将促进高效、稳定的蓝光 OLED 产业化。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220334>.

参 考 文 献:

- [1] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51(12): 913-915.
- [2] TANG C W, VANSLYKE S A, CHEN C H. Electroluminescence of doped organic thin films [J]. *J. Appl. Phys.*, 1989, 65(9): 3610-3616.
- [3] BALDO M A, O'BRIEN D F, YOU Y, *et al.* Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices [J]. *Nature*, 1998, 395(6698): 151-154.
- [4] MA Y G, ZHANG H Y, SHEN J C, *et al.* Electroluminescence from triplet metal-ligand charge-transfer excited state of transition metal complexes [J]. *Synth. Met.*, 1998, 94(3): 245-248.
- [5] ZYSMAN-COLMAN E. Molecular designs offer fast exciton conversion [J]. *Nat. Photonics*, 2020, 14(10): 593-594.
- [6] LEE J, JEONG C, BATAGODA T, *et al.* Hot excited state management for long-lived blue phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2017, 8: 15566-1-9.
- [7] BARNES B. Reflected phonons reveal strong coupling [J]. *Nat. Photonics*, 2021, 15(3): 169-170.
- [8] ENDO A, SATO K, YOSHIMURA K, *et al.* Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98(8): 083302-1-3.
- [9] UOYAMA H, GOUSHI K, SHIZU K, *et al.* Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence [J]. *Nature*, 2012, 492(7428): 234-238.
- [10] 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.
- [11] NODA H, NAKANOTANI H, ADACHI C. Excited state engineering for efficient reverse intersystem crossing [J]. *Sci. Adv.*, 2018, 4(6): eaao6910-1-7.
- [12] ZHANG D D, DUAN L, LI C, *et al.* High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using sensitizing hosts with a small singlet-triplet exchange energy [J]. *Adv. Mater.*, 2014, 26(29): 5050-5055.
- [13] NAKANOTANI H, HIGUCHI T, FURUKAWA T, *et al.* High-efficiency organic light-emitting diodes with fluorescent emitters [J]. *Nat. Commun.*, 2014, 5(1): 4016-1-7.
- [14] KONDO Y, YOSHIURA K, KITERA S, *et al.* Narrowband deep-blue organic light-emitting diode featuring an organoboron-based emitter [J]. *Nat. Photonics*, 2019, 13(10): 678-682.
- [15] HAN S H, LEE J Y. Spatial separation of sensitizer and fluorescent emitter for high quantum efficiency in hyperfluorescent organic light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(6): 1504-1508.
- [16] WONG M Y, ZYSMAN-COLMAN E. Purely organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(22): 1605444-1-54.
- [17] SAMANTA P K, KIM D, COROPCEANU V, *et al.* Up-conversion intersystem crossing rates in organic emitters for thermally activated delayed fluorescence: impact of the nature of singlet vs triplet excited states [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(11): 4042-4051.
- [18] CHEN X K, KIM D, BRÉDAS J L. Thermally activated delayed fluorescence (TADF) path toward efficient electroluminescence in purely organic materials: molecular level insight [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2018, 51(9): 2215-2224.

- [19] HIRATA S, SAKAI Y, MASUI K, *et al.* Highly efficient blue electroluminescence based on thermally activated delayed fluorescence [J]. *Nat. Mater.*, 2015, 14(3): 330-336.
- [20] KIM M, JEON S K, HWANG S H, *et al.* Stable blue thermally activated delayed fluorescent organic light-emitting diodes with three times longer lifetime than phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(15): 2515-2520.
- [21] CUI L S, NOMURA H, GENG Y, *et al.* Controlling singlet-triplet energy splitting for deep-blue thermally activated delayed fluorescence emitters [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56(6): 1571-1575.
- [22] JEON S O, LEE K H, KIM J S, *et al.* High-efficiency, long-lifetime deep-blue organic light-emitting diodes [J]. *Nat. Photonics*, 2021, 15(3): 208-215.
- [23] DIAS F B, SANTOS J, GRAVES D R, *et al.* The role of local triplet excited states and D-A relative orientation in thermally activated delayed fluorescence: photophysics and devices [J]. *Adv. Sci.*, 2016, 3(12): 1600080-1-10.
- [24] ETHERINGTON M K, GIBSON J, HIGGINBOTHAM H F, *et al.* Revealing the spin-vibronic coupling mechanism of thermally activated delayed fluorescence [J]. *Nat. Commun.*, 2016, 7(1): 13680-1-7.
- [25] CUI L S, GILLET A J, ZHANG S F, *et al.* Fast spin-flip enables efficient and stable organic electroluminescence from charge-transfer states [J]. *Nat. Photonics*, 2020, 14(10): 636-642.
- [26] CHAN C Y, CUI L S, KIM J U, *et al.* Rational molecular design for deep-blue thermally activated delayed fluorescence emitters [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(11): 1706023-1-7.
- [27] ZHANG D D, CAI M H, ZHANG Y G, *et al.* Sterically shielded blue thermally activated delayed fluorescence emitters with improved efficiency and stability [J]. *Mater. Horiz.*, 2016, 3(2): 145-151.
- [28] HOSOKAI T, MATSUZAKI H, NAKANOTANI H, *et al.* Evidence and mechanism of efficient thermally activated delayed fluorescence promoted by delocalized excited states [J]. *Sci. Adv.*, 2017, 3(5): e1603282-1-9.
- [29] NODA H, CHEN X K, NAKANOTANI H, *et al.* Critical role of intermediate electronic states for spin-flip processes in charge-transfer-type organic molecules with multiple donors and acceptors [J]. *Nat. Mater.*, 2019, 18(10): 1084-1090.
- [30] YIN C, ZHANG D D, DUAN L. A perspective on blue TADF materials based on carbazole-benzonitrile derivatives for efficient and stable OLEDs [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2020, 116(12): 120503.
- [31] CHAN C Y, TANAKA M, LEE Y T, *et al.* Stable pure-blue hyperfluorescence organic light-emitting diodes with high-efficiency and narrow emission [J]. *Nat. Photonics*, 2021, 15(3): 203-207.
- [32] ZHANG D D, SONG X Z, GILLET A J, *et al.* Efficient and stable deep-blue fluorescent organic light-emitting diodes employing a sensitizer with fast triplet upconversion [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(19): 1908355-1-9.
- [33] HONG X C, ZHANG D D, YIN C, *et al.* TADF molecules with π -extended acceptors for simplified high-efficiency blue and white organic light-emitting diodes [J]. *Chem*, 2022, 8(6): 1705-1719.
- [34] LIM H, CHEON H J, WOO S J, *et al.* Highly efficient deep-blue OLEDs using a TADF emitter with a narrow emission spectrum and high horizontal emitting dipole ratio [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(47): 2004083-1-8.
- [35] GENG Y, D'ALEO A, INADA K, *et al.* Donor- σ -acceptor motifs: thermally activated delayed fluorescence emitters with dual upconversion [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56(52): 16536-16540.
- [36] ZHANG D D, WADA Y, WANG Q, *et al.* Highly efficient and stable blue organic light-emitting diodes based on thermally activated delayed fluorophor with donor-void-acceptor motif [J]. *Adv. Sci.*, 2022, 9(12): 2106018.
- [37] HUANG T Y, ZHANG D D, ZHAN G, *et al.* Boosting the efficiency and stability of blue TADF emitters by deuteration [J]. *ChemRxiv*, Cambridge: Cambridge Open Engage, 2021, doi: 10.26434/chemrxiv-2021-hrlf1.
- [38] KIM J U, PARK I S, CHAN C Y, *et al.* Nanosecond-time-scale delayed fluorescence molecule for deep-blue OLEDs with small efficiency rolloff [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 1765-1-8.
- [39] 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.
- [40] SONG X Z, ZHANG D D, ZHANG Y W, *et al.* Strategically modulating carriers and excitons for efficient and stable ultraviolet-green fluorescent OLEDs with a sterically hindered BODIPY dopant [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(15): 2000483-1-10.
- [41] SUN J, AHN H, KANG S, *et al.* Exceptionally stable blue phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *Nat. Photonics*,

2022, 16(3): 212-218.

- [42] KIM E, PARK J, JUN M, *et al.* Highly efficient and stable deep-blue organic light-emitting diode using phosphor-sensitized thermally activated delayed fluorescence [J]. *Sci. Adv.*, 2022, 8(41): eabq1641.



王琪(2000-),男,湖南新化人,在读本科生,主要从事具有空间电荷转移特性(TSCT)的TADF材料的开发。
E-mail: qwang18@mails.tsinghua.edu.cn



张东东(1989-),男,山东临沂人,博士,助理研究员,2016年于清华大学获得博士学位,主要从事有机光电材料与器件相关的研究。
E-mail: ddzhang@mail.tsinghua.edu.cn