

校庆优秀校友专栏:化学

硼氮基 MR-TADF 窄谱带有机发光二极管材料的研究进展

王磊,苏晗瑞,王亚雄

(华中科技大学 武汉光电国家研究中心,武汉 430074)

摘要:窄谱带有机发光二极管对于宽色域超清视频显示具有重要意义.传统热致延迟荧光(TADF)材料通常具有较大的发射光谱半峰宽,阻碍了其在宽色域超高清显示上的应用.最近,一种新型的多重共振型热致延迟荧光(MR-TADF)材料因可以有效解决色纯度问题而受到学者的广泛关注.其刚性的共轭骨架能够抑制分子激发态的结构弛豫以及激发态与基态间的振动耦合,获得较窄光谱半峰宽.目前 MR-TADF 材料体系大致包含硼氧、硼氮、碳基氮以及吡啶咪唑 4 种.相较于其他三类,硼氮体系结构修饰更强,半峰宽更窄,且具有强热致延迟荧光特性.因此,主要讨论硼氮基 MR-TADF 材料,分别从苯胺类和咪唑类外围取代基对多重共振核心的影响、基于硼氮原子相对位置和数量调控以及杂原子引入对 MR-TADF 材料的影响等方面,对其分子结构和光电性能进行总结、分析和展望.

关键词:有机发光二极管;硼氮体系;窄谱带发射;多重共振效应;热致延迟荧光

中图分类号:TN312.8

文献标志码:A

有机发光二极管^[1](Organic Light Emitting Diode, OLED)自问世以来凭借其自发光、柔性、可视角度广、响应速度快等特性被广泛应用于显示领域.OLED 材料依据发光机理(见图 1)可以分为三代.第一代是传统荧光材料,在电致发光时,只有单线态激子能够发生辐射跃迁,但最大内量子效率仅有 25%.第二代是磷光材料,利用贵金属的重原子效应增强分子的自旋轨道耦合作用,理论上可以实现 100%的内量子效率.磷光材料虽然效率较高,但大多含有稀有的贵金属如铱、铂等,一方面会带来环境污染问题,另一方面也会增加器件的成本.第三代是延迟荧光材料,理论上包含 ADACHI 教授开发的热致延迟荧光(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)材料^[2]和马於光教授提出的“热激子”理论材料^[3].这两种材料理论有所差异,但又有相通之处,本质都是为了实现三重态激子到单重态的跃迁,通过荧光辐射过程实现 100%的激子利用率.具有低成本、高效率、环境友好等特性.特别是热致延迟荧光材料,是当前的研究热点.

TADF 分子的设计思路遵循以下原则.通过缩小单重态和三重态间能级差 EST 和增强单重态-三重态自旋轨道耦合,从而实现三线态激子到单线态的反向系间窜越.为此,通常需要在分子间采用供体(Donor, D)、受体(Acceptor, A)基团的扭曲连接,来分离 HOMO/LUMO 电子云,以实现较小的 EST.经过近十年的发展, TADF 材料在蓝光、绿光以及红光材料上均有所突破,相应器件外量子效率(External Quantum Efficiency, EQE)甚至接近 40%^[4],有取代传统荧光和磷光材料的趋势.然而大多数 D-A 型结构的 TADF 分子半峰宽(Full Width at Half Maximum, FWHM)普遍在 60 nm 以上,一些红光器件的半峰宽甚至超过 100 nm^[5-6].过大的 FWHM 迫使 TADF 材料必须借助光学技术才能满足超高清显示对色域和色纯度的要求.尽管光学微腔的引入可以切除光谱展宽的区域,从而提高色纯度,但会增加器件制备的工艺流程,引起功耗和成本的增加.因此迫切需要设计开发具有窄光谱发射特性的 TADF 材料.

收稿日期:2023-06-02;修回日期:2023-06-18.

基金项目:国家自然科学基金(62004074; 51727809);湖北省重点研发计划项目(2022BAA015; 2021AAA008; 2020BAA016).

作者简介(通信作者):王磊(1978-),男,河南南阳人,华中科技大学教授,博士生导师,主要从事有机光电功能材料与器件方面的研究, E-mail: wanglei@mail.hust.edu.cn.

为了解决 D-A 型 TADF 材料发射光谱过宽的问题,首先需要从原理上了解光谱展宽的原因.如附图 I 所示,当参与基态 S_0 振动弛豫的振动能级变多时,激发态 S_1 的垂直跃迁的发射模式就会变多,基态的重组能(λ_s)变大,对应的发射光谱就会展宽.同理,当参与激发态振动弛豫的振动能级变多时,基态 S_0 的垂直跃迁的吸收模式将会变多,激发态的重组能(λ_s^*)变大,吸收光谱展宽.通常情况下 λ_s^* 和 λ_s 变化是相辅相成的,会同时变大或变小,当 λ_s^* 和 λ_s 变大时,对应的吸收与发射之间的 Stoke 位移变大,反之则变小.因此,为了减小 D-A 型蓝光 TADF 宽光谱的问题,就要抑制分子在 S_0 和 S_1 状态之间的结构变化,减小与 S_1 态相关的耦合振动模式的产生,例如 0-1、0-2、0-3 等跃迁模式^[7].

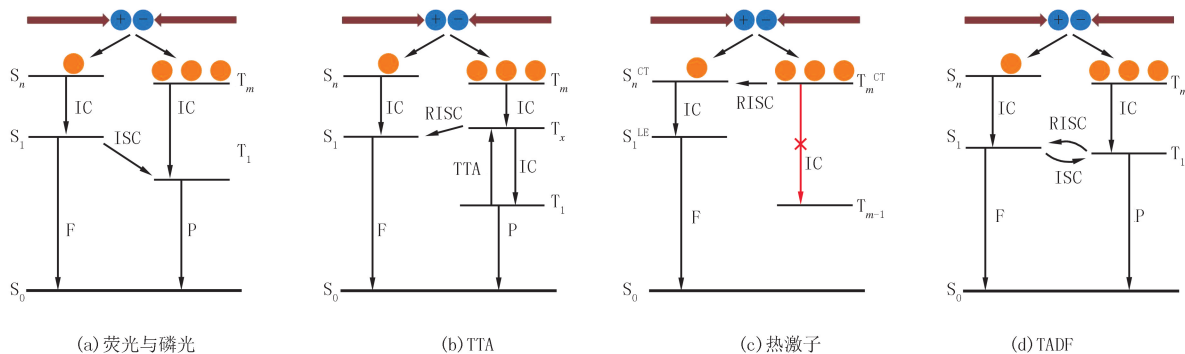


图1 多种OLED材料电致发光机理图

Fig.1 Multiple OLED material electroluminescence mechanisms diagram

2016年,HATAKEYAMA教授团队^[8]提出了多重共振型热致延迟荧光(MR-TADF)的分子设计思路来解决D-A型TADF材料光谱较宽的问题.其能实现窄谱带发射的原理是将给电子原子和吸电子原子融合在刚性的多环芳香骨架中,使供电原子和吸电子原子处于对位分布,通过原子的电子诱导效应,实现HOMO和LUMO前线分子轨道的原子尺度分离(附图II).一方面可以获得较小的 ΔE_{ST} ,实现TADF发射.另一方面,刚性的分子骨架以及短程的电荷转移特性可以有效抑制激发态的结构弛豫,可以有效减小材料的发射光谱半峰宽,获得较高的色纯度.截至目前MR-TADF主要包括硼氧,硼氮,碳基氮和吡啶咪唑4种体系^[8-11].但目前基于硼氧多重共振骨架的TADF材料半峰宽仍然较大,尤其是当供体基团的供电子能力较强时,光谱展宽尤为明显,大部分蓝光材料的半峰宽都在50nm以上^[12].基于碳基氮体系的MR-TADF材料尽管在蓝光区域实现了半峰宽可达30nm的窄谱带发射^[13].但同样地,在碳基氮多重共振骨架外围引入强供体基团也会使得分子内电荷转移强度显著增大^[10],多重共振效应被破坏,从而表现出D-A型TADF特征,引起光谱的展宽问题,因此难以开发出全光色覆盖的窄谱带材料.相较于前两种体系,尽管吡啶咪唑体系材料表现出20nm左右的极窄的半峰宽^[11],但多数材料表现出过大的单线态三线态能极差,使得多数发光材料并不具有高效TADF的发射特性,非敏化型器件效率普遍偏低,且现有的材料发光峰位都集中在紫光 and 深蓝光区域,难以实现三基色窄谱带TADF发射.

截至目前,基于硼氮体系三基色窄谱带材料的器件最大EQE均突破了35%,其中RAYAPPA等人^[14]报道的4F- ν -DABNA蓝光材料的器件实现了35.8%的EQE,半峰宽仅18nm.由CAI等人^[15]报道的绿光材料m-DBCz制备的器件实现了37.1%的最大EQE,半峰宽为32nm.此外,ZOU等人^[16]报道的BNO3红光材料器件实现了36.1%的EQE,半峰宽达40nm.相较于其他多重共振材料体系,硼氮基材料目前的研究最为广泛.这主要是由于硼氮体系的结构修饰更强,可以通过外围基团修饰、在多重共振骨架中嵌入杂原子,以及对硼氮原子相对位置与数量的调控来改善MR-TADF的性能,如调节色域范围、光色纯度、发光效率等.基于此,本文对近年来基于硼氮体系的MR-TADF发光材料进行分析和总结,为了便于讨论和论述,本文从外围取代基、杂原子和硼氮原子相对位置与数量的调控对MR-TADF的影响3个方面对现有的材料与性能之间的构效关系进行综述.希望为今后设计高效率MR-TADF发光材料和长寿命OLED发光器件提供参考.

1 外围取代基对 MR-TADF 材料的影响

目前文献报道的关于硼氮体系的窄谱带发光材料较多,本小节根据多重共振骨架中硼原子桥连的单体取代基种类,将硼氮体系材料分为二苯胺和咪唑类多重共振母核,对相应的研究进展进行讨论。

1.1 基于二苯胺类多重共振核心的分子设计

二苯胺由于有限的共轭程度,使得其在设计高效蓝光窄谱带 MR-TADF 材料上展示出了较大潜力。2016 年 HATAKEYAMA 教授团队通过硼原子桥连两个二苯胺基团设计出硼氮多重共振 MR-TADF 母核 DABNA-1,并在 DABNA-1 硼对位引入二苯胺基团进一步得到 DABNA-2^[8]。由于硼原子和氮原子展示出相反的共振特性,两种原子通过对位引入的方式可以增强分子的共振效应。DABNA-1 的 HOMO 轨道主要分布在氮原子和氮原子邻、对位的碳原子上,而 LUMO 轨道主要集中在硼原子和硼原子邻、对位的碳原子上。其刚性的分子结构使材料表现出较高的 PLQY 和较窄的半峰宽。基于 DABNA-1 器件实现外量子效率为 13.5% 的纯蓝光发射,半峰宽为 28 nm,且 CIE 色坐标为(0.13,0.09)。相比于 DABNA-1,DABNA-2 由于二苯胺基团的引入有效地增强辐射发光速率和三线态激子的反向系间窜越速率,实现了较优异的器件效率, EQE 达 20.2%,光谱出现了轻微的红移,发射峰位达 467 nm,光谱半峰宽保持在 28 nm,CIE 色坐标为(0.12,0.13)。此后,黄维院士团队报道了纯蓝光窄谱带发光材料 TBN-TPA^[17]。由于分子外围包覆叔丁基基团削弱了分子间相互作用,进而提高了分子的 PLQY。基于该材料的器件实现了 32.1% 的 EQE,半峰宽达 26 nm。紧接着,韩国成均馆大学的课题组尝试在 DABNA-1 的基础上引入叔丁基基团设计出 t-DABNA^[18]。叔丁基的引入有效抑制了分子之间堆叠引起的发光猝灭,基于 t-DABNA 的器件实现了 25.2% 的最大 EQE,半峰宽达 27 nm。此外,该团队基于 t-DABNA 结构的基础上在硼的对位引入了 1,3-二叔丁基苯,设计并合成了 t-DABNA-dtB。采用 t-DABNA-dtB 制备的器件实现了 25.4% 的最大 EQE,半峰宽仅 23 nm。结果表明,添加位阻型基团可以抑制分子间相互作用和浓度猝灭,从而实现更窄的半峰宽。

2021 年笔者课题组在 DABNA-1 的基础上在硼的对位引入二苯胺基团设计出了 PAB 分子^[19],PAB 保持了优异的 HOMO-LUMO 分布,在进一步蓝移发射光谱的基础上实现 14.7% 的 EQE,CIE 色坐标 y 值仅为 0.076。随后在 PAB 母体结构的基础上,采用外围包覆叔丁基的策略开发出 2tPAB 和 3tPAB,叔丁基包覆的策略抑制了分子间的相互作用,使得材料表现出更窄的半峰宽,分别为 26 nm 和 27 nm。并且发光猝灭得到了抑制,导致 PLQY 显著提升,相应的发光器件 EQE 分别实现了 16.8% 和 19.3%,且 CIE 色度坐标 y 值保持不变,均满足 NTSC 蓝光标准。随后,笔者课题组对 PAB 结构进一步优化,将 2tPAB 的硼对位二苯胺基团替换为 9,9-二苯基吡啶设计出 tDPAC-BN^[20]。基于 tDPAC-BN 的器件实现了 460 nm 的纯蓝光发射, EQE 为 21.6%,半峰宽仅 28 nm。该项工作还发现通过调节底物取代基的空间位阻和供电子能力可以间接地对亲电硼化反应位点进行调控,这对今后调控多重共振共轭骨架提供了思路。2022 年,CHEON 等人^[21]在 PAB 分子结构基础上引入联苯和 2,6-二甲基苯基团对二苯胺上的两个苯环进行替换,设计出 mBP-DABNA-Me。甲基的引入封堵了硼化成环的反应位点,抑制了同分异构体的生成。联苯基团的引入实现了高度扭曲的分子结构,不仅蓝移了光色,同时抑制了分子间相互作用。该材料实现波长 468 nm 的纯蓝光发射,半峰宽为 28 nm,在 5% 掺杂量下实现了 24.3% 的最大 EQE。总的来说,目前基于二苯胺基团的硼氮多重共振骨架较易实现蓝光甚至深蓝光发射,通过在分子外围引入叔丁基等位阻型基团可以有效抑制发光猝灭,提升发光效率。基于二苯胺类核心的 MR-TADF 材料结构见图 2,相应的器件性能见表 1。

1.2 基于咪唑类多重共振核心的分子设计

相较于二苯胺类基团,咪唑类基团共轭程度更高。通过将多重共振骨架中硼原子桥连的二苯胺替换为咪唑取代基,可以有效扩展多重共振骨架的共轭,使材料光谱红移。例如,吉林大学的 XU 等人^[22]在两个 3,6-二叔丁基咪唑之间硼化成环设计出了 DtBuCzB,并且进一步在 DtBuCzB 中引入叔丁基苯扩展共轭设计了 DtBuPhCzB。两种材料均表现为天蓝光发射,器件发光峰位分别为 488 nm 和 504 nm,半峰宽分别为 29 nm 和 34 nm,最大 EQE 分别为 21.6% 和 23.4%。2021 年 ADACHI 和 HATAKEYAMA 教授团队在咪唑基多重共振核心 CzBN 的硼对位引入了咪唑取代基设计出 CzBNCz^[23]。CzBNCz 相较于 CzBN 表现出了更低的

HOMO 能级,从而增大 HOMO-LUMO 间能隙,蓝移了光色.基于 CzBNCz 的发光器件实现了 470 nm 的纯蓝光发射,且其最大 EQE 达 21.9%.同年 HATAKEYAMA 教授在咪唑基多重共振母核硼的对位引入 4,4-二甲基二苯胺设计出 Cz2DABNA-NP-M/TB,实现 477 nm 的天蓝光发射,半峰宽仅 27 nm,最大 EQE 达到 21.8%^[24].

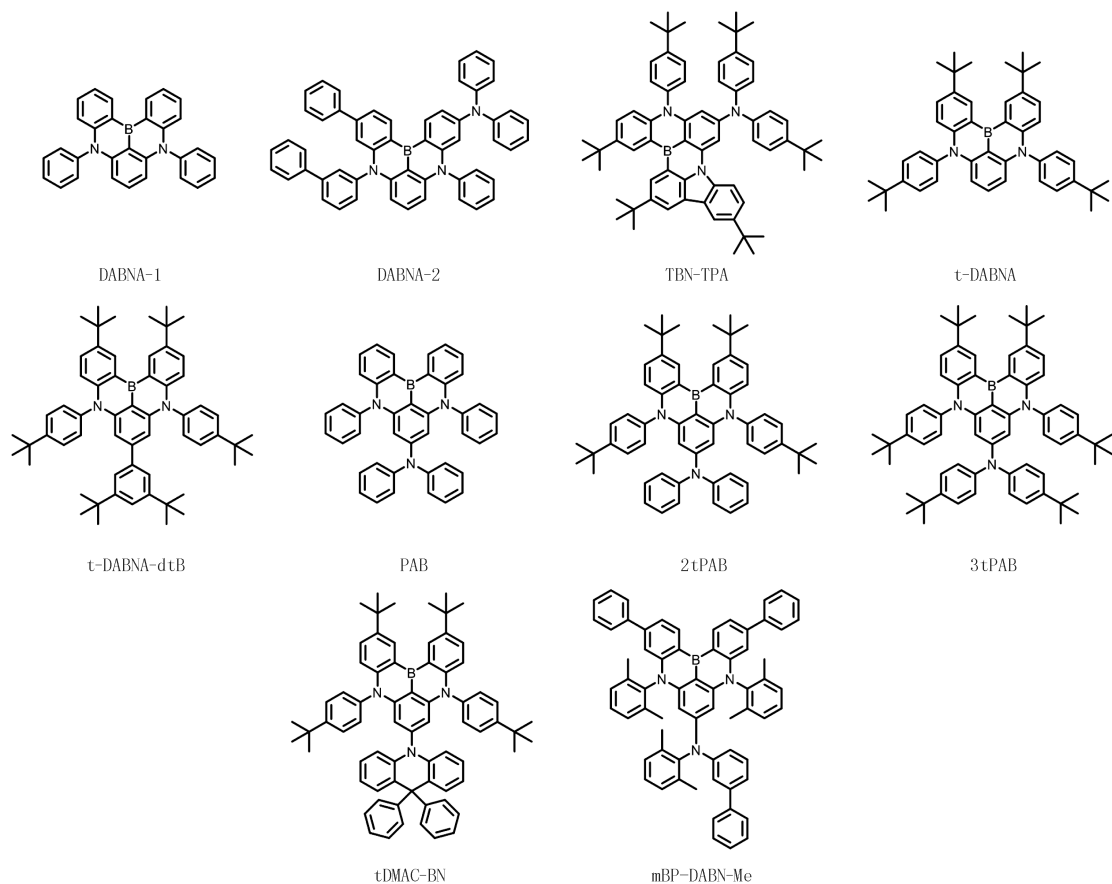


图2 基于二苯胺类核心的MR-TADF材料结构

Fig.2 Chemical structure of aniline based MR-TADF material

表 1 基于二苯胺类核心的 MR-TADF 材料器件性能

Tab. 1 Device performance of aniline based MR-TADF materials

Emitter	$V_{on}^a /$ V	$L_{max}^b /$ ($cd \cdot m^{-2}$)	$CE_{max}^c /$ ($cd \cdot A^{-1}$)	$PE_{max}^d /$ ($lm \cdot W^{-1}$)	$EQE_{max}^e / \%$	$(\lambda_{EL}^f /$ FWHM ^g)/nm	CIE^h (x, y)	Ref.
DABNA-1	4.1	—	10.6	8.3	13.5	459/28	(0.13, 0.09)	[8]
DABNA-2	4.2	—	21.1	15.1	20.2	467/28	(0.12, 0.13)	[8]
TBN-TPA	3.5	16 593	40.2	30.0	32.1	474/27	(0.12, 0.19)	[17]
t-DABNA	3.3	—	21.9	22.0	25.2	465/27	(0.126, 0.102)	[18]
t-DABNA-dtB	3.3	—	28.1	26.0	25.4	473/23	(0.112, 0.157)	[18]
PAB	4.7	782	10.4	7.1	14.7	456/31	(0.145, 0.076)	[19]
2tPAB	4.5	1 241	8.0	16.8	16.8	456/27	(0.145, 0.076)	[19]
3tPAB	4.1	1 100	10.2	19.3	19.3	460/26	(0.145, 0.076)	[19]
tDPAC-BN	3.5	1 126	17.6	15.4	21.6	460/28	(0.135, 0.094)	[20]
mBP-DABNA-Me	—	—	21.3	24.4	24.3	468/28	(0.124, 0.140)	[21]

注:^a 开启电压;^b 最大亮度;^c 最大电流效率;^d 最大功率效率;^e 最大 EQE;^f 电致发光器件峰值;^g 电致发光半峰宽;^h 国际照明委员会色坐标,下表同。

2020年 XU等人^[25]在 BNCz 的基础上在硼的对位和间位引入 3,6-二叔丁基咔唑设计出 *p*-Cz-BNCz 和 *m*-Cz-BNCz. 其中, *m*-Cz-BNCz 以 10% (质量分数) 掺杂量制备的器件实现了发光峰为 520 nm 的绿光发射, 最大 EQE 为 31.4%. PEI 等人^[26]通过分析 *p*-Cz-BNCz 和 *m*-Cz-BNCz 的轨道相互作用认为在间位引入咔唑类基团可以引起 3,6-二叔丁基咔唑和咔唑多重共振核心 HOMO 轨道的反键混合, 从而导致 HOMO 能级的升高. 因此, *m*-Cz-BNCz 表现出更小的 HOMO-LUMO 能隙, 相较于 *p*-Cz-BNCz 光谱也发生了红移. 此外, 通过电荷转移特性分析发现 *m*-Cz-BNCz 的 S₁ 态的分子内电荷转移特征相较于 *p*-Cz-BNCz 显著增强, 认为这也是导致 *m*-Cz-BNCz 的发射光谱相比于 *p*-Cz-BNCz 表现出红移和展宽的原因. 2021年 YASUDA 教授团队在 Cz-B 的基础上设计出一系列光色可调谐分子^[27]. 通过在氮原子对位掺杂不饱和氮原子设计合成出 γ -Cb-B, 由于缺电子氮原子的引入削弱了咔唑取代基的供电子特性, γ -Cb-B 表现发光峰为 461 nm 的深蓝光发射, 半峰宽仅为 28 nm, 器件 EQE 为 19.0%. 此外在 Cz-B 母核的外围进一步引入咔唑基团和 4,4-二甲基二苯胺基团设计出 TCz-B 和 DACz-B, 相比于 Cz-B, TCz-B 和 DACz-B 实现了光谱的红移. 其中 TCz-B 表现出峰位为 515 nm 的绿光发射, 半峰宽为 30 nm, 器件 EQE 达到了 29.2%. DACz-B 表现出峰值为 571 nm 的黄光发射, 半峰宽为 44 nm, 最大 EQE 为 19.6%. 基于咔唑类核心的 MR-TADF 材料结构见图 3, 器件性能见表 2.

目前, 大多数的硼氮基 MR-TADF 材料表现出较长的延迟荧光寿命, 对应发光器件的效率滚降严重. 为了降低效率滚降, 改善器件稳定性, LEE 等人^[28]通过在 CzBN 骨架上引入较低三重态 (¹LES) 能级的萘和芘基团, 以降低发光材料整体的三重态能级, 从而抑制三重态激子相关的湮灭过程. 基于 CzBNPyR 在 0.3% (质量分数) 器件掺杂量下实现了 483 nm 的天蓝光发射, 最大 EQE 为 19.4%, 在 1 000 cd · m⁻² 的亮度下仍实现了 15.1% 的 EQE. 在 1 000 cd · m⁻² 的初始亮度下, 其 LT₉₅ 达 29.1 h. 随后, QU 等人^[29]在 BNCz 的硼对位引入 9,9-螺二芴基团设计出 SF1BN 和 SF3BN. 两种发光分子具有强偶极取向特性, 提高了出光耦合, 使得材料表现出极高的器件效率, SF1BN 和 SF3BN 制备的发光器件实现了 35.9% 和 32.2% 的最大 EQE, 发光峰位均为 496 nm, 半峰宽分别为 28 nm 和 30 nm. 且由于分子螺旋的构型和空间位阻效应, 材料表现了反浓度猝灭的特性, 由 SF1BN 制备的器件在 1%~15% (质量分数) 掺杂量下仅出现了 4 nm 的发光峰位红移, 且半峰宽没有明显展宽.

HUANG 等人^[30]为了探究外围基团对光谱半峰宽和高浓度掺杂下激子猝灭的机理, 合成了 TCzBN-DPF, TCzBN-TMPH 和 TCzBN-oPh. 通过密度泛函理论对分子材料的基态优化构型, 发现基团的引入使得 DtBuCzB 主体框架的扭曲角发生了变化. 发现在 DtBuCzB 骨架上引入位阻较小的三甲基苯基团时, TCzBN-TMPH 在高掺杂浓度下光谱展宽能够得到很好的抑制, 但对应器件效率滚降严重. 而在 DtBuCzB 骨架上引入空间位阻较大的 9,9-二苯基芴时, 器件光谱展宽严重但高掺杂下维持了较好的效率. 作者认为高浓度掺杂下光谱展宽和效率下降是互斥的, 两者可能是由不同原因引起的, 其中分子堆叠和分子间相互作用是光谱展宽的主要因素, 而三重态激子相关的湮灭是效率滚降的根本原因. 这项工作为高掺杂浓度下的 OLED 发光器的研究件提供了参考. 类似地, 杨楚罗教授团队在 DtBuCzB 硼的对位引入 mCP 基团来扭曲 MR-TADF 刚性的分子骨架, 设计了 BN-CP1 和 BN-CP2^[31]. 由于 mCP 基团空间位阻效应抑制了分子间的相互作用, 材料表现出反浓度猝灭特性. BN-CP1 在 1% (质量分数) 至 30% 的掺杂量下都表现出较高的器件效率, 且半峰宽都保持在 25 nm, 在 5% 掺杂下器件最大 EQE 达 40%, 在 30% 掺杂器件下实现了 33% 的最大 EQE.

随后, 段炼教授团队借助大位阻基团包覆 MR-TADF 共振核心的策略设计合成了 S-Cz-BN 和 D-Cz-BN^[32]. 由于咔唑的空间位阻效应, 在 DtBuCzB 硼对位的苯环上引入两个大位阻单元后, MR 多重共振发光核心可以被有效包覆, 增大了 MR 共振核心和相邻分子间距, 这种结构特性显著削弱了分子间相互作用. 相较于 DtBuCzB 多重共振母核, D-Cz-BN 的 PLQY 从 92% 提升至 98%. D-Cz-BN 在 1% (质量分数) 掺杂和 20% 掺杂量下器件 EQE 分别为 37.2% 和 36.3%, 在 1 000 cd · m⁻² 的亮度下 EQE 分别为 34.3% 和 25.8%. 在高质量浓度掺杂下器件的 FWHM 始终保持在 24 nm, D-Cz-BN 通过外围包覆策略展示出抗浓度猝灭特性和较低的效率滚降.

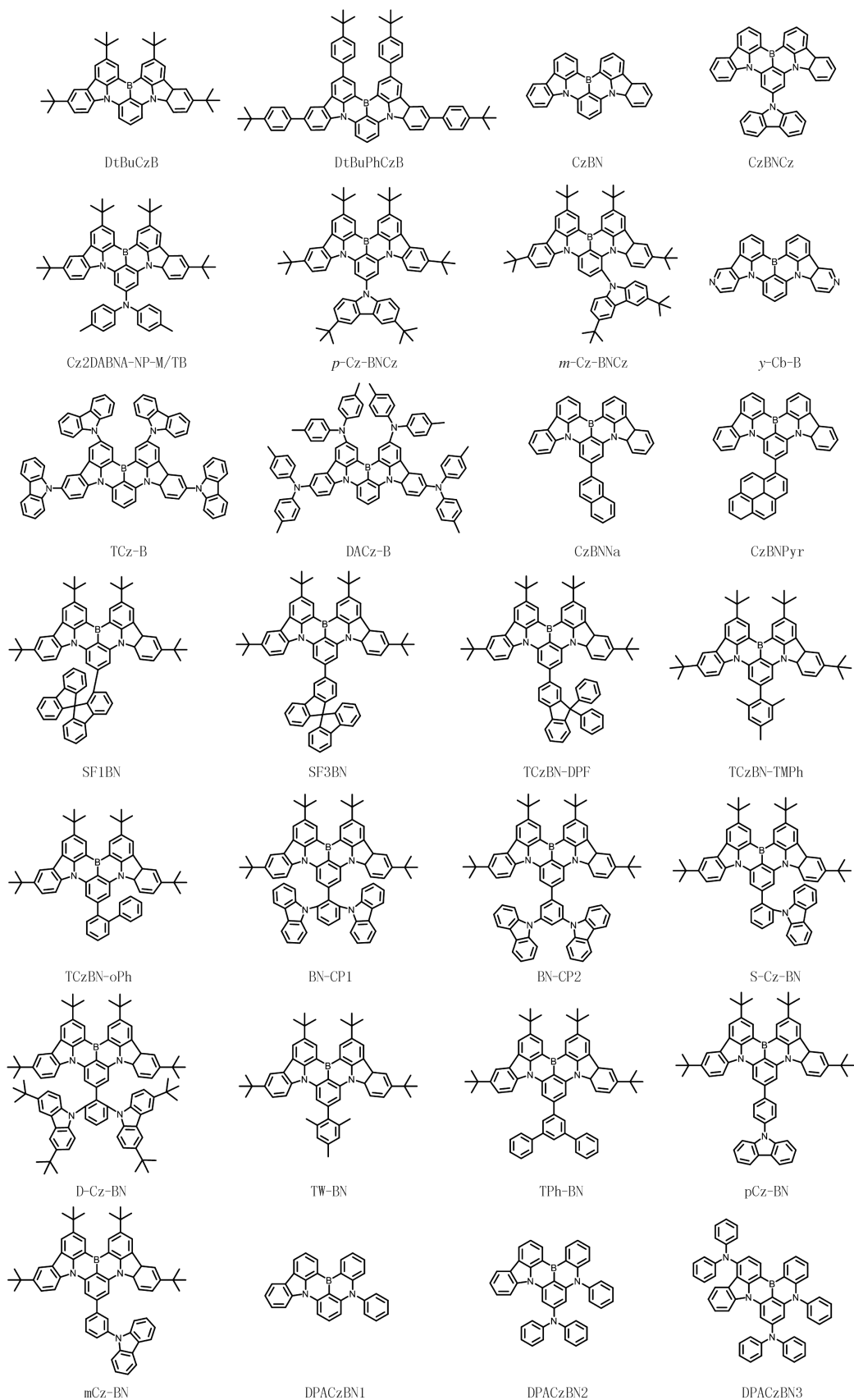


图3 基于咔唑类核心的MR-TADF材料结构

Fig.3 Chemical structures of carbazole based MR-TADF material

表 2 基于咔唑类核心的 MR-TADF 材料器件性能
Tab. 2 Device performance of carbazole based MR-TADF materials

Emitter	$V_{on}^a /$ V	$L_{max}^b /$ ($cd \cdot m^{-2}$)	$CE_{max}^c /$ ($cd \cdot A^{-1}$)	$PE_{max}^d /$ ($lm \cdot W^{-1}$)	$EQE_{max}^e / \%$	$(\lambda_{EL}^f /$ FWHM ^g)/nm	CIE^h (x, y)	Ref.
DtBuCzB	3.6	6 934	43.2	37.7	21.6	488/29	(0.10,0.42)	[22]
DtBuPhCzB	3.8	13 670	66.2	54.7	23.4	504/34	(0.15,0.61)	[22]
CzBN	3.4	49 933	38.3	40.1	20.6	480/34	(0.13,0.31)	[23]
CzBNCz	3.2	52 803	42.6	47.8	20.7	471/36	(0.15,0.26)	[23]
Cz2DABNA-NP-M/TB	3.3	—	29.8	26.0	21.8	477/27	(0.11,0.23)	[24]
<i>p</i> -Cz-BNCz	—	—	—	—	—	—	—	[25]
<i>m</i> -Cz-BNCz	2.9	26 230	117.6	127.4	31.4	528/45	(0.26,0.68)	[25]
<i>y</i> -Cb-B	—	—	17.8	19.0	19.0	461/28	(0.13,0.13)	[27]
TCz-B	—	—	100.7	72.4	29.2	515/30	(0.16,0.71)	[27]
DACz-B	—	—	81.6	58.2	19.6	571/30	(0.47,0.51)	[27]
CzBNNa	2.9	56 610	41.8	50.5	20.5	484/42	(0.149,0.360)	[28]
CzBNPyr	3.2	34 872	41.5	37.1	19.4	483/34	(0.133,0.318)	[28]
SF1BN	3.9	—	70.0	59.8	35.9	492/27	(0.077,0.471)	[29]
SF3BN	4.0	—	70.0	57.5	32.2	496/30	(0.092,0.515)	[29]
TCzBN-DPF	—	—	—	—	26.4	491/28	(0.09,0.53)	[30]
TCzBN-TMPH	—	—	—	—	25.1	486/27	(0.11,0.38)	[30]
TCzBN-oPh	—	—	—	—	26.0	489/28	(0.09,0.46)	[30]
BN-CP1	2.4	54 753	83.8	109.7	40.0	496/25	(0.09,0.50)	[31]
BN-CP2	2.4	57 582	82.6	108.1	36.4	497/26	(0.10,0.53)	[31]
S-Cz-BN	3.1	—	—	—	30.5	487/25	(0.10,0.31)	[32]
D-Cz-BN	3.1	—	—	—	37.2	488/24	(0.11,0.40)	[32]
TW-BN	3.7	9 726	45.3	33.1	27.8	488/26	(0.14,0.36)	[33]
TPh-BN	3.7	13 518	54.8	43.1	28.9	492/28	(0.10,0.46)	[33]
pCz-BN	3.6	11 483	64.6	50.8	27.2	496/30	(0.13,0.54)	[33]
mCz-BN	3.7	13 725	61.2	44.7	25.9	496/31	(0.15,0.55)	[33]
DPACzBN1	3.7	16 234	36.0	—	23.6	475/34	(0.14,0.30)	[34]
DPACzBN2	3.7	15 495	31.6	—	24.0	469/28	(0.13,0.16)	[34]
DPACzBN3	4.2	14 629	34.5	—	27.7	472/24	(0.12,0.18)	[34]

LIU 等人^[33]在 DtBuCzB 分子硼对位连接不同的取代基,设计出 TW-BN, TPh-BN, pCz-BN 以及 mCz-BN. 由于外围引入联苯基团抑制了高频伸缩振动并降低了重组能, TPh-BN 器件的半峰宽为 28 nm, EQE 可达 28.9%, 发射峰位为 492 nm. 目前, 通过分子设计实现 MR-TADF 材料光谱的窄化仍是个具有挑战性的课题, QIU 等人^[34]通过外围基团修饰 DPACzBN1 的策略设计合成了 DPACzBN2 和 DPACzBN3, 其中

DPACzBN1 和 DPACzBN2 制备的器件半峰宽分别为 34 nm 和 28 nm. 基于 DPACzBN3 制备的器件不仅实现了 27.7% 的 EQE, 且半峰宽达 24 nm. 由此可得, 二苯胺基团的引入不仅提高了材料的反向系间窜越速率, 也有效缩窄了光谱半峰宽.

总之, 由于咪唑基硼氮共振核心高度刚性的结构特征降低了激发态的结构弛豫, 使得该系材料通常表现出较高的光致发光效率和较高的器件效率. 并且, 类似于二苯胺基多重共振材料, 引入大位阻基团包覆的策略也可以有效抑制发光猝灭, 提升材料的 PLQY 和发光效率, 并抑制材料在高掺杂浓度的光谱展宽和效率滚降问题. 此外, 在咪唑类多重共振核心的硼对位引入供、受体基团, 可以调节 HOMO-LUMO 能隙, 从而实现材料光色的广域调节, 且较易开发出纯绿甚至橙红光高效窄谱带发光材料.

2 基于硼氮原子相对位置与数量调控对 MR-TADF 材料的影响

除了引入外围基团, 硼、氮原子相对位置与数量调控也可以改善 MR-TADF 性能. 在硼氮基 MR-TADF 材料中, 通过进一步增加硼原子和氮原子可以延伸多重共振骨架. 2018 年 HATAKEYAMA 教授团队提出了一步硼化反应合成硼氮基 MR-TADF 材料, 在 PAB 分子结构的基础上引入多个硼原子设计并合成出 B2, 实现多重共振共轭骨架的扩展^[35]. 其中, 基于引入两个硼原子的 B2 制备的器件发光峰位为 460 nm, FWHM 达 34 nm, 最大 EQE 为 18.4%. 随后, 该教授团队在硼氮基多重共振骨架中引入 4 个氮原子和 2 个硼原子构建出了 ν -DABNA 双硼骨架^[36]. 双硼原子的引入提升了分子的刚性, 从而减小了激发态的结构弛豫, 显著抑制了光谱展宽. 这使得基于 ν -DABNA 制备的 OLED 器件光谱半峰宽仅 18 nm, 并且表现出发射峰为 469 nm 的纯蓝光发射, 器件最大 EQE 达到了 34.4%. 该材料是迄今为止性能最好的蓝光 MR-TADF 材料之一. 类似地, RAYAPPA 等人^[14] 在 ν -DABNA 分子结构上引入供电子甲基, 设计合成出了 m- ν -DABNA. 由于甲基基团引入在硼原子的对位, 削弱了硼的吸电子能力. 在不改变 ν -DABNA 原有窄谱带发射的特性下, 使得光色发生蓝移. 相比于 ν -DABNA, m- ν -DABNA 器件的发射峰位蓝移了 4 nm, 达 465 nm. HATAKEYAMA 教授团队在原 DABNA-1 骨架的基础上将硼原子和氮原子对调来调节光色, 设计出 ADBNA 多重共振母核, 在 ADBNA 外围引入 1,3,5-三甲基苯和 1,3,5-三叔丁基苯开发出 ADBNA-Me-Mes 和 ADBNA-Me-Tip^[37], 相比于 DABNA-1, ADBNA-Me-Mes 和 ADBNA-Me-Tip 的 ΔE_{ST} 有了进一步减小, 且光谱出现了轻微的红移和展宽. 发射峰分别为 482 nm 和 479 nm, 器件半峰宽分别为 32 nm 和 33 nm, EQE 为 16.2% 和 21.4%, 为开发光谱可调谐 MR-TADF 材料提供了参考. 2022 年, HATAKEYAMA 教授团队进一步调节硼原子数量来扩展 DABNA 硼氮多重共振骨架, 借助一步无锂化亲电 C-H 硼化反应合成出具有 3 个硼原子的 V-DABNA-Mes^[38]. 由于延伸的 π 共轭骨架, 使得分子的发射光谱发生红移, 基于 V-DABNA-Mes 制备的器件发射峰位为 480 nm, 半峰宽达 27 nm, 最大 EQE 为 22.9%.

YASUDA 教授等通过调节硼原子和氮原子的排列方式开发出了一系列光谱调谐的 MR-TADF 分子^[39]. 采用 N- π -B 结构也可以有效削弱供、吸电子原子的供、吸电子能力, 从而蓝移光色. 相反地, 借助 B- π -B 和 N- π -N 的排列方式增强供、受体原子的供、吸电子能力, 进而红移光色. 借助此方法可以实现材料光色连续可调, 例如基于 N- π -B 分子结构的 BBCz-DB, 器件可以表现出发射峰为 466 nm 的蓝光发射; 基于 B- π -B 和 N- π -N 分子结构的 BBCz-R 的器件发射峰位可以达到 615 nm, 表现出红光发射. 类似地, 段炼教授团队在 CzBN 结构的基础上, 基于 B- π -B 和 N- π -N 的分子设计策略将共轭骨架扩展设计出 R-BN 和 R-TBN^[40]. 相较于 CzBN, 两种材料都实现了光谱的红移. 基于 R-BN 和 R-TBN 制备的发光器件实现了峰位为 664 nm 和 686 nm 的红光发射, 其 EQE 分别达到 25.6% 和 24.7%, 器件半峰宽均为 48 nm. 此外, 在杨楚罗教授团队报道的一项工作中, 通过调整硼化成环反应中三溴化硼的量, 合成出 BN1、BN2 和 BN3^[41], 3 种材料都基于同一种反应前体 N1. 其中, BN1 和 BN2 为同分异构体, 而 BN3 由于引入了两个硼原子, 具有扩展的多重共振共轭骨架. 其逐渐扩大环稠结构和更强的分子刚性表现出更窄的半峰宽, 此外, 由于 BN3 具有 N- π -B 的分子结构, 实现了发射峰位的蓝移. 基于 BN3 制成的器件发射峰位在 458 nm, EQE 为 37.6%, 且半峰宽仅为 23 nm, 其 CIE 色坐标 y 值达 0.08. 基于硼氮原子相对位置与数量调控的 MR-TADF 材料结构见图 4, 器件性能见表 3.

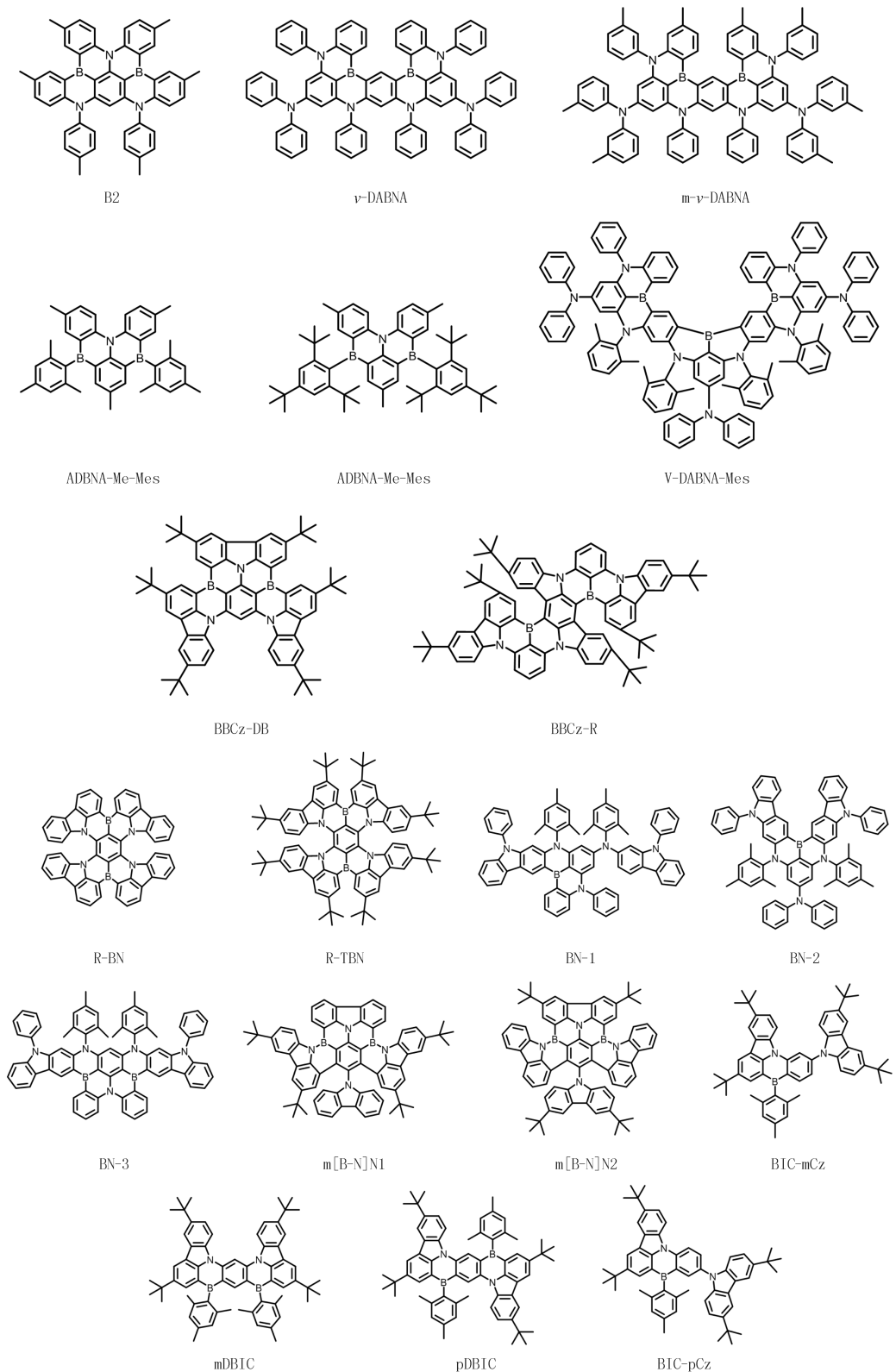


图4 基于硼氮原子相对位置与数量调控的MR-TADF材料结构

Fig.4 Chemical structures of B-N atom adjustment-based MR-TADF material

段炼教授团队报道了一种硼原子和氮原子直连的多重共振共轭骨架^[42],该工作借助胺基导向成环的硼化方法合成出 m[B-N]N1 和 m[B-N]N2.两种分子都具有多重共振的发射特性,使用 m[B-N]N1 和 m[B-

N]N2 制备的器件发射峰位分别为 479 nm 和 485 nm,最大 EQE 分别为 36.0%和 33.4%。其中 m[B-N]N1 基于 2%(质量分数)掺杂下的非敏化器件在 1 000 cd · m⁻² 和 5 000 cd · m⁻² 亮度下 EQE 达 32.3%和 27.6%,表现出了极低的效率滚降。值得注意的是,大多数双硼体系具有产率低、合成困难的特点,胺基导向成环的硼化方法不仅可以提高硼化反应产率,也可以为硼化成环提供定位基团。紧接着,锻炼教授团队采用一步硼化的合成策略,设计并合成出了一组基于硼氮多重共振骨架的分子 mDBIC、pDBIC、BIC-mCz 和 BIC-pCz^[43]。通过改变硼原子和氮原子的桥连位置以及引入单、双硼原子实现了光谱的广域调谐,其中 BIC-mCz 和 mDBIC 由于采用 N- π -B 的分子设计策略,光谱进一步蓝移。BIC-mCz 和 mDBIC 制备的发光器件分别实现了峰位为 428 nm 和 426 nm 的紫光发射,半峰宽分别为 28 nm 和 26 nm。BIC-pCz 由于采用了 N- π -N 的排列方式,增强了硼对位叔丁基咪唑的供电子能力,实现了光色的轻微红移。基于 BIC-pCz 的器件实现了深蓝发射,峰位为 462 nm,半峰宽达 38 nm。相较于前 3 个分子,基于 B- π -B 和 N- π -N 分子结构的 pDBIC 实现了光色的显著红移,其器件发光峰在 532 nm,半峰宽为 27 nm。其中,BIC-pCz 表现出了优异的器件性能,其最大 EQE 达 39.8%。

表 3 基于硼氮原子相对位置与数量调控的 MR-TADF 材料器件性能

Tab. 3 Device performance of B-N atom adjustment-based MR-TADF materials

Emitter	V_{on}^a / V	L_{max}^b / (cd · m ⁻²)	CE_{max}^c / (cd · A ⁻¹)	PE_{max}^d / (lm · W ⁻¹)	EQE_{max}^e /%	(λ_{EL}^f / FWHM ^g)/nm	CIE^h (x,y)	Ref.
B2	3.8	—	16.7	13.8	18.3	460/34	(0.13,0.11)	[35]
ν -DABNA	3.4	—	15.0	—	34.4	469/18	(0.12,0.11)	[36]
m- ν -DABNA	3.7	—	32.1	—	36.2	471/18	(0.12,0.12)	[14]
ADBNA-Me-Mes	5.5	—	24.5	19.3	16.2	482/32	(0.10,0.27)	[37]
ADBNA-Me-Tip	5.5	—	34.7	28.7	21.4	479/33	(0.11,0.29)	[37]
V-DABNA-Mes	3.2	—	26.7	20.0	22.9	480/27	(0.09,0.21)	[38]
BBCz-DB	—	—	—	—	29.3	469/27	(0.12,0.18)	[39]
BBCz-R	—	—	—	—	22.0	616/26	(0.67,0.33)	[39]
R-BN	—	—	—	—	25.6	663/48	(0.720,0.279)	[40]
R-TBN	—	—	—	—	24.7	684/48	(0.722,0.278)	[40]
BN1	4.3	8 323	20.9	14.9	31.2	457/28	(0.14,0.08)	[41]
BN2	4.3	14 064	29.7	20.3	33.2	467/23	(0.13,0.11)	[41]
BN3	4.1	18 438	27.5	19.0	37.6	458/23	(0.14,0.08)	[41]
m[B-N]N1	2.6	21 760	58.6	61.9	36.0	479/27	(0.115,0.272)	[42]
m[B-N]N2	2.6	26 480	48.4	53.5	33.4	485/33	(0.112,0.319)	[42]
BIC-mCz	3.3	—	—	9.7	19.	432/42	(0.16,0.05)	[43]
BIC-pCz	3.0	—	—	51.1	39.8	466/48	(0.14,0.16)	[43]
mDBIC	3.4	—	—	9.7	13.5	431/42	(0.16,0.05)	[43]
pDBIC	3.4	—	—	87.0	31.0	535/30	(0.33,0.64)	[43]

综上,通过对多重共振骨架中硼、氮原子相对位置与数量调控,可实现材料光色的广域调谐。借助 N- π -B 共轭结构可以削弱供、吸电子原子的供、吸电子能力,从而蓝移光色。相反地,借助 B- π -B 和 N- π -N 的排列方式增强供、受体原子的供、吸电子能力,从而红移光色。此外,在双硼甚至多硼的多重共振骨架中,得益于高度刚性的分子结构特征,材料激发态的结构弛豫得以降低,从而可以实现较窄的半峰宽。

3 引入杂原子对 MR-TADF 材料的影响

在硼氮基多重共振共轭体系中引入核电荷数较高杂原子可以增强发光材料的自旋轨道耦合,提高材料的三线态激子的反向系间窜越速率,从而提升器件效率、降低效率滚降。杨楚罗教授团队报道了两个硼氮基

MR-TADF 材料 2PXZBN 和 2PTZBN^[44]. 由于硫的重原子效应, 掺杂硫元素的 2PTZBN 材料表现出更强的自旋轨道耦合和更高的反向系间窜越速率, 其中 2PTZBN 在甲苯溶液中测得的 k_{RISC} 达 $2.8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. 基于 2PTZBN 制备的器件发射峰位在 528 nm, 半峰宽为 58 nm, 最大 EQE 为 25.5%. 其中, 该材料的电致发光器件在 $100 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $1\ 000 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 下的 EQE 分别为 21.7% 和 17.2%, 表现出了较低的效率滚降. 此外, 杨楚罗教授团队的另一项工作报道了 PTZBN1^[45]. 相较于 2PTZBN, PTZBN1 的光谱发生了蓝移, 发射峰位在 490 nm. 通过在 PTZBN1 硼对位处连接二苯胺基团合成出 PTZBN2, 基于 PTZBN2 的器件发射光谱蓝移至 483 nm. 随后将 PTZBN2 的硫原子氧化为砷基设计了 PTZBN3, 使其发射光谱进一步蓝移到 468 nm, 半峰宽达 30 nm. 值得注意的是 PTZBN2 的器件 EQE 达 30.5%, 且在 100 、 $1\ 000 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 亮度下的 EQE 分别为 29.7% 和 23.0%, 显著高于 PTZBN3 和 PAB 母核, 表现出极低的效率滚降.

随后 LI 等人^[46] 在 CzBN 多重共振骨架上引入硫原子, 设计并合成出了 Cz-BSN 和 DCz-BSN. 相较于 CzBN, Cz-BSN 和 DCz-BSN 表现出较高的反向系间窜越速率, 其中 DCz-BSN 掺杂薄膜测得的 k_{RISC} 为 $1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, 实现了发射峰位为 473 nm 的蓝光发射, 半峰宽达 29 nm. Cz-BSN 和 DCz-BSN 基于 5% (质量分数) 掺杂下的器件分别实现了 18.9% 和 22.0% 的最大 EQE, 半峰宽分别为 32 nm 和 29 nm. 此外, YASUDA 教授团队在硼氮多重共振骨架中引入两个硫原子和两个硼原子设计出了 BSBS-N1. 双硼骨架提高了结构的刚性, 使得材料表现出窄谱带发射特性^[47]. 两个硫原子的引入增强了材料的自旋轨道耦合, 提高了反向系间窜越速率, BSBS-N1 在 2% (质量分数) 掺杂薄膜下测得的 k_{RISC} 达 $1.9 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. 基于 BSBS-N1 制备的器件实现了峰位为 478 nm 的天蓝光发射, 半峰宽仅 25 nm, 最大 EQE 达 21.0%. 紧接着, YASUDA 教授等将硫原子和硒原子引入 CzBN 多重共振骨架, 设计合成出了 CzBO, CzBS 和 CzBSe^[48]. 相较于氧和硫, 硒元素极高的核电荷数和更强的自旋轨道耦合常数使得 CzBSe 表现出极高的反向系间窜越速率. CzBSe 基于掺杂薄膜测得的 k_{RISC} 速率分别为 CzBO 和 CzBS 的 20 000 和 800 倍, 达 $1.8 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. 基于 CzBO、CzBS、CzBSe 制备的器件最大 EQE 分别达 13.4%、23.1% 和 23.9%, 3 种材料在 $1\ 000 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 的效率分别为 3.5%、15.0% 和 20.0%, 可以看出 CzBSe 表现出极低的效率滚降. 随着重原子的引入, 器件的光谱发生了轻微的展宽, CzBO、CzBS、CzBSe 器件半峰宽分别为 30、31 和 33 nm, 使用 CzBSe 制成的电致发光器件在 481 nm 处呈现天蓝光发射. 2022 年杨楚罗教授团队在 2PTZBN 结构的基础上使用硒原子替换硫原子设计合成出了 BNSeSe^[49]. 硒掺杂的 BNSeSe 表现出极高的 k_{RISC} , 分别为 2PXZBN 和 2PTZBN 的 46 倍和 10 倍, 其掺杂薄膜下测得的 k_{RISC} 达 $2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. 基于 BNSeSe 制备器件的发光峰为 512 nm, 最大 EQE 达 36.8%, 在 $1\ 000$ 、 $5\ 000$ 和 $10\ 000 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 亮度下的 EQE 分别为 34.0%、26.9% 和 21.9%, 表现出了极低的效率滚降. YASUDA 等基于 ν -DABNA 分子构型设计了 3 个深蓝 MR-TADF 分子 BOBO-Z、BOBS-Z 和 BSBS-Z^[50]. 值得注意的是, 相较于多数引入重原子的 MR-TADF 材料, BOBO-Z、BOBS-Z 和 BSBS-Z 由于双硼骨架刚性的结构特征, 材料表现出窄的半峰宽. 在引入重原子后 BOBS-Z 和 BSBS-Z 增强了自旋轨道耦合, 且仍能保持较窄的半峰宽, 分别为 23 和 22 nm. 此外, BOBS-Z 和 BSBS-Z 的反向系间窜越速率显著高于 BOBO-Z 和 ν -DABNA, 分别达到 $8.610\ 5$ 和 $1.610\ 6 \text{ s}^{-1}$. 基于 BOBS-Z 和 BSBS-Z 的器件 EQE 分别为 26.9% 和 26.8%, 并且效率滚降也得到了改善.

杂原子亦可调节材料的发射光谱, 其核心思想即通过改变原子供、吸电子能力, 如通过引入供电子能力较弱的氧原子或硫原子替换硼氮多重共振骨架中的氮原子蓝移光色. 杨楚罗教授团队基于硼氮氧共振骨架设计出 CzBNO、DMAcBNO 和 DPACBNO 3 个 MR-TADF 材料^[51]. 相比于 DtBuCzB 多重共振骨架, 基于硼氮氧共振骨架的 CzBNO、DMAcBNO、DPACBNO 光色实现了显著的蓝移. 其中 DPACBNO 制成的发光器件实现了 468 nm 峰位处的深蓝光发射, 其半峰宽为 37 nm, EQE 达 23%. 2021 年 HATAKEYAMA 等将 ν -DABNA 结构中的一个氮原子替换为氧原子计为 ν -DABNA-O-Me^[52]. 由于氧原子的供电子能力比氮原子弱, 使 ν -DABNA-O-Me 的发射峰位相较于 ν -DABNA 进一步蓝移了 5 nm, 基于 ν -DABNA-O-Me 的器件实现了 465 nm 的深蓝光发射, 器件 EQE 达 29.5%. 此外, 由于其较高的 k_{RISC} , 基于 ν -DABNA-O-Me 的发光器件在 $1\ 000 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 亮度下的 EQE 可以维持在 26.9%. 但这种原子替换策略会使得器件光谱半峰宽由 18 nm 展宽至 23 nm^[36]. 不同于氧族原子, 卤素原子也可被用于硼氮基 MR-TADF 材料的开发中. 得益于卤素原子的吸电子特性, 通过将氟、氯、溴等原子嵌入硼氮多重共振骨架的不同位置, 可以增强硼原子吸电子能

力,抑或是削弱氮原子的供电子能力,从而实现对光色的调节.RAYAPPA 等人^[14]在 ν -DABNA 和 m - ν -DABNA 分子结构上引入吸电子的氟原子设计了 4F- ν -DABNA、4F- m - ν -DABNA.由于氟原子引入在氮原子的邻位,削弱了氮原子的供电子能力,4F- ν -DABNA 和 4F- m - ν -DABNA 相较于 ν -DABNA 分别蓝移了 11 nm 和 13 nm, *EQE* 分别达 35.8% 和 33.7%.重要的是,两个材料的器件半峰宽都维持在 18 nm,相较于 ν -DABNA 分子并没有展宽^[36].引入杂原子的 MR-TADF 材料结构见图 5,器件性能见表 4.

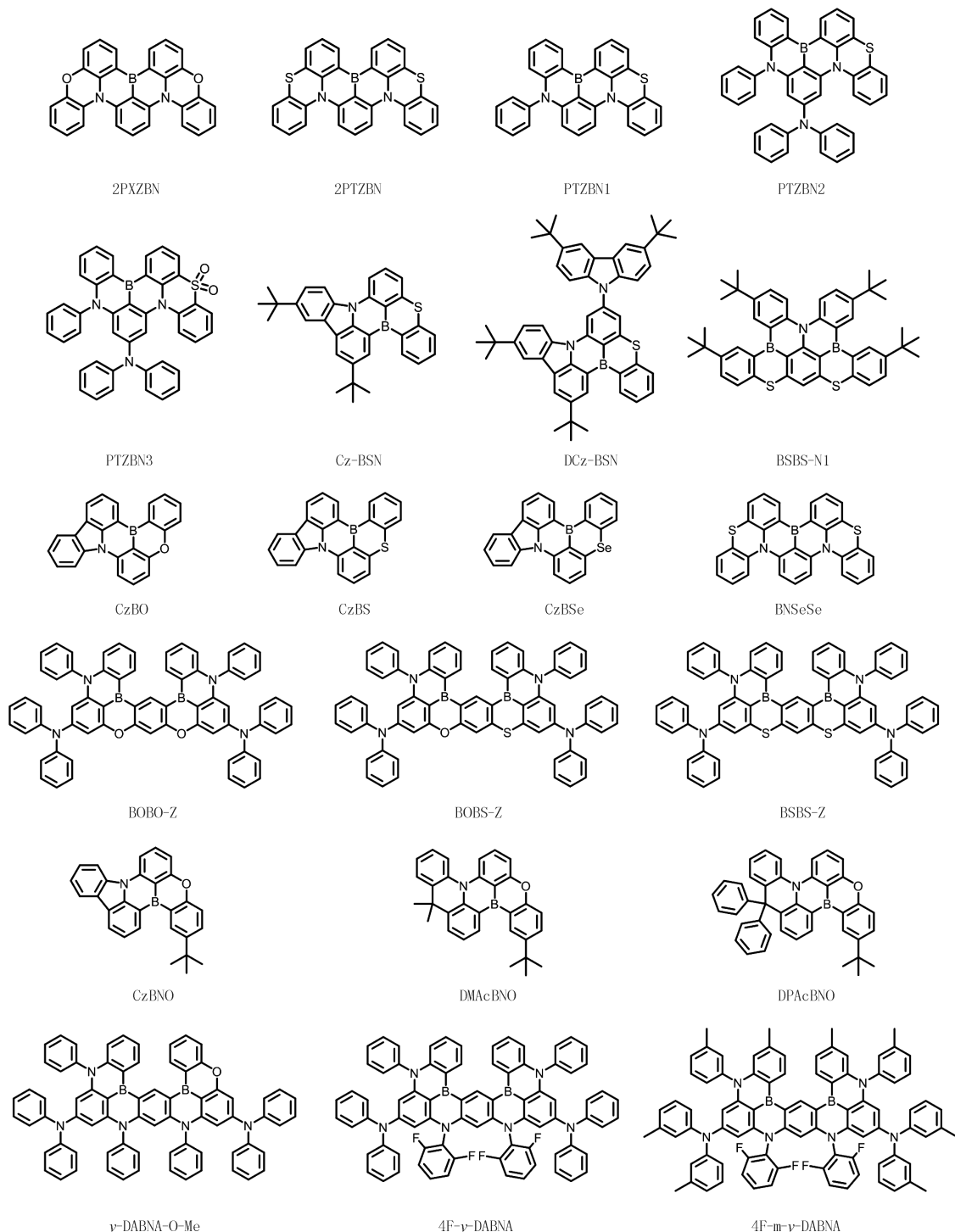


图5 引入杂原子的MR-TADF材料结构

Fig.5 Chemical structures of heteroatom-based MR-TADF material

表 4 引入杂原子的 MR-TADF 材料器件性能

Tab. 4 Device performance of heteroatom-based MR-TADF materials

Emitter	$V_{on}^a /$ V	$L_{max}^b /$ ($cd \cdot m^{-2}$)	$CE_{max}^c /$ ($cd \cdot A^{-1}$)	$PE_{max}^d /$ ($lm \cdot W^{-1}$)	$EQE_{max}^e / \%$	$(\lambda_{EL}^f /$ FWHM $^g) / nm$	CIE^h (x, y)	Ref.
2PXZBN	3.0	11 910	64.9	58.3	17.7	522/60	(0.28,0.64)	[44]
2PTZBN	3.0	16 720	96.5	86.6	25.5	528/58	(0.28,0.65)	[44]
PTZBN1	4.0	31 431	69.9	49.9	26.9	496/47	(0.16,0.51)	[45]
PTZBN2	4.0	32 662	59.6	46.8	30.5	483/43	(0.13,0.31)	[45]
PTZBN3	4.0	16 322	30.6	24.0	19.9	476/36	(0.13,0.22)	[45]
Cz-BSN	3.6	6 123	38.5	—	18.9	482/32	(0.11,0.28)	[46]
DCz-BSN	3.8	6 841	38.7	—	22.0	473/29	(0.11,0.17)	[46]
BSBS-N1	—	—	—	—	21.0	478/25	(0.11,0.22)	[47]
CzBO	4.1	—	7.4	5.7	10.7	448/30	(0.15,0.05)	[48]
CzBS	4.0	—	25.8	19.4	27.4	474/31	(0.11,0.16)	[48]
CzBSe	3.9	—	34.8	25.8	29.7	481/33	(0.10,0.24)	[48]
BNSeSe	2.4	108 188	121.0	146.3	36.8	512/48	(0.19,0.66)	[49]
BOBO-Z	4.5	—	7.2	5.0	13.6	445/18	(0.15,0.04)	[50]
BOBS-Z	4.5	—	16.7	12.9	26.9	456/23	(0.14,0.06)	[50]
BSBS-Z	4.5	—	23.2	15.0	26.8	463/22	(0.13,0.08)	[50]
CzBNO	4.0	—	14.7	—	13.6	454/36	(0.14,0.08)	[51]
DMAcBNO	4.0	—	31.2	—	20.4	472/41	(0.13,0.19)	[51]
DPAcBNO	4.0	—	28.0	—	23.0	468/37	(0.13,0.14)	[51]
ν -DABNA-O-Me	3.4	—	24.6	22.7	29.5	465/23	(0.13,0.10)	[52]
4F- ν -DABNA	3.7	—	26.8	—	35.8	464/18	(0.13,0.08)	[14]
4F-m- ν -DABNA	3.7	—	24.9	—	33.7	461/18	(0.13,0.06)	[14]

4 结 语

本文总结了基于硼氮体系窄谱带 MR-TADF 发光材料的研究进展,分别从外围基团修饰、硼氮原子相对位置和数量调控,以及在多重共振骨架中引入杂原子 3 个方面对材料的光物理特性、器件性能的影响进行概述.MR-TADF 的分子设计策略通常包括:(1)对外围取代基进行替换,减弱硼氮多重共振骨架中硼原子桥连的供体供电子能力可以实现对光色的蓝移,或是借助大位阻效应,引入螺旋或扭曲的分子构型来削弱分子间相互作用.(2)将多个硼、氮原子引入到多重共振材料中,构建刚性分子骨架,从而减小材料的光谱半峰宽.(3)改变供、吸电子原子的排布,形成 B- π -B, N- π -N 或 B- π -N 结构,从而改变给体、受体单元的供、吸电子强度,实现对光色的调控.(4)在硼氮 MR-TADF 骨架内嵌入重原子,来增强分子的自旋轨道耦合效应,从而提高反向系间窜越速率等.这些策略都可以在不同程度上实现对硼氮体系 MR-TADF 材料的光色、效率、半峰宽等参数的调节.实际上,在分子设计时可以同时采用多种方法协同,在多个维度提高材料的整体性能.

尽管 MR-TADF 材料解决了传统 D-A 型 TADF 材料光谱过宽、色纯度不高等部分问题.但在稳定性和器件寿命上仍存在不足,且器件效率滚降明显,并不能满足商业显示和照明等应用场景.在今后的研究中可以同时从材料和器件着手,如在材料设计上采用双硼体系,提高分子骨架的刚性,抑制光谱展宽.另一方面,可在刚性分子结构中进一步引入硫或硒原子,借助原子效应增强材料的自旋轨道耦合,从而提高材料对三线

态激子的利用率,在器件角度上,可以借助敏化型器件解决发光材料高亮度下效率滚降严重的问题,从而实现更高的器件效率和更长的器件寿命。此外,在未来仍需要对 MR-TADF 材料及其器件的相关机理进行更深一步的探究,以开发出性能更优异的宽色域窄带 OLED 发光器件。

附 录

附图 I、II 见电子版(DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2023.05.002)。

参 考 文 献

- [1] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes[J]. *Applied Physics Letters*, 1987, 51(12): 913-915.
- [2] 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]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(8): 083302.
- [3] LI W J, LIU D D, SHEN F Z, et al. A twisting donor-acceptor molecule with an intercrossed excited state for highly efficient, deep-blue electroluminescence[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(13): 2797-2803.
- [4] CHEN Y, ZHANG D D, ZHANG Y W, et al. Approaching nearly 40% external quantum efficiency in organic light emitting diodes utilizing a green thermally activated delayed fluorescence emitter with an extended linear donor-acceptor-donor structure[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(44): e2103293.
- [5] FURUE R, MATSUO K, ASHIKARI Y, et al. Highly efficient red-orange delayed fluorescence emitters based on strong π -accepting dibenzophenazine and dibenzoquinoxaline cores: toward a rational pure-red OLED design[J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(5): 1701147.
- [6] LI Z, YANG D Z, HAN C M, et al. Optimizing charge transfer and out-coupling of A quasi-planar deep-red TADF emitter: towards Rec. 2020 gamut and external quantum efficiency beyond 30%[J]. *Angewandte Chemie*, 2021, 60(27): 14846-14851.
- [7] KIM H J, YASUDA T. Narrowband emissive thermally activated delayed fluorescence materials[J]. *Advanced Optical Materials*, 2022, 10(22): 2270086.
- [8] 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]. *Advanced Materials*, 2016, 28(14): 2777-2781.
- [9] HIRAI H, NAKAJIMA K, NAKATSUKA S, et al. One-step borylation of 1,3-diaryloxybenzenes towards efficient materials for organic light-emitting diodes[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 54(46): 13581-13585.
- [10] YUAN Y, TANG X, DU X Y, et al. The design of fused amine/carbonyl system for efficient thermally activated delayed fluorescence: novel multiple resonance core and electron acceptor[J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(7): 1801536.
- [11] LEE H L, CHUNG W J, LEE J Y. Narrowband and pure violet organic emitter with a full width at half maximum of 14 nm and y color coordinate of below 0.02[J]. *Small*, 2020, 16(14): e1907569.
- [12] AHN D H, KIM S W, LEE H, et al. Highly efficient blue thermally activated delayed fluorescence emitters based on symmetrical and rigid oxygen-bridged boron acceptors[J]. *Nature Photonics*, 2019, 13(8): 540-546.
- [13] QIU X, TIAN G J, LIN C W, et al. Narrowband emission from organic fluorescent emitters with dominant low-frequency vibronic coupling[J]. *Advanced Optical Materials*, 2021, 9(4): 2001845.
- [14] RAYAPPA NAVEEN K, LEE H, BRAVEENTH R, et al. Deep blue diboron embedded multi-resonance thermally activated delayed fluorescence emitters for narrowband organic light emitting diodes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 432: 134381.
- [15] CAI X L, PU Y X, LI C L, et al. Multi-resonance building-block-based electroluminescent material: lengthening emission maximum and shortening delayed fluorescence lifetime[J]. *Angewandte Chemie*, 2023: e202304104.
- [16] ZOU Y, HU J H, YU M X, et al. High-performance narrowband pure-red OLEDs with external quantum efficiencies up to 36.1% and ultralow efficiency roll-off[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(29): e2201442.
- [17] LIANG X, YAN Z P, HAN H B, et al. Peripheral amplification of multi-resonance induced thermally activated delayed fluorescence for highly efficient OLEDs[J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 57(35): 11316-11320.
- [18] PARK J, KIM K J, LIM J, et al. High efficiency of over 25% and long device lifetime of over 500 h at 1000 nit in blue fluorescent organic light-emitting diodes[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(21): e2108581.
- [19] WANG Y X, DUAN Y L, GUO R D, et al. A periphery cladding strategy to improve the performance of narrowband emitters, achieving deep-blue OLEDs with CIEy 0.08 and external quantum efficiency approaching 20%[J]. *Organic Electronics*, 2021, 97: 106275.
- [20] WANG Y X, DI K Y, DUAN Y L, et al. The selective regulation of borylation site based on one-shot electrophilic C-H borylation reaction, achieving highly efficient narrowband organic light-emitting diodes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 133221.
- [21] CHEON H J, SHIN Y S, PARK N H, et al. Boron-based multi-resonance TADF emitter with suppressed intermolecular interaction and isomer formation for efficient pure blue OLEDs[J]. *Small*, 2022, 18(19): e2107574.

- [22] 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]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(9): 1902142.
- [23] LEE Y T, CHAN C Y, TANAKA M, et al. Investigating HOMO energy levels of terminal emitters for realizing high-brightness and stable TADF-assisted fluorescence organic light-emitting diodes[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2021, 7(4): 2001090.
- [24] ODA S, KUMANO W, HAMA T, et al. Carbazole-based DABNA analogues as highly efficient thermally activated delayed fluorescence materials for narrowband organic light-emitting diodes[J]. *Angewandte Chemie*, 2021, 60(6): 2882-2886.
- [25] XU Y C, LI C L, LI Z Q, et al. Constructing charge-transfer excited states based on frontier molecular orbital engineering: narrowband green electroluminescence with high color purity and efficiency[J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 59(40): 17442-17446.
- [26] PEI Z, OU Q, MAO Y Z, et al. Elucidating the electronic structure of a delayed fluorescence emitter via orbital interactions, excitation energy components, charge-transfer numbers, and vibrational reorganization energies[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(11): 2712-2720.
- [27] YANG M L, SHIKITA S, MIN H, et al. Wide-range color tuning of narrowband emission in multi-resonance organoboron delayed fluorescence materials through rational imine/amine functionalization[J]. *Angewandte Chemie*, 2021, 60(43): 23142-23147.
- [28] LEE Y T, CHAN C Y, TANAKA M, et al. Tailor-made multi-resonance terminal emitters toward narrowband, high-efficiency, and stable hyperfluorescence organic light-emitting diodes[J]. *Advanced Optical Materials*, 2022, 10(17): 2200682.
- [29] QU Y K, ZHOU D Y, KONG F C, et al. Steric modulation of spiro structure for highly efficient multiple resonance emitters[J]. *Angewandte Chemie*, 2022, 61(22): e202201886.
- [30] HUANG F, FAN X C, CHENG Y C, et al. Distinguishing the respective determining factors for spectral broadening and concentration quenching in multiple resonance type TADF emitter systems[J]. *Materials Horizons*, 2022, 9(8): 2226-2232.
- [31] JIANG P C, MIAO J S, CAO X S, et al. Quenching-resistant multiresonance TADF emitter realizes 40% external quantum efficiency in narrowband electroluminescence at high doping level[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(3): e2106954.
- [32] ZHANG Y W, WEI J B, ZHANG D D, et al. Sterically wrapped multiple resonance fluorophors for suppression of concentration quenching and spectrum broadening[J]. *Angewandte Chemie*, 2022, 61(2): e202113206.
- [33] LIU F T, CHENG Z, WAN L, et al. Highly efficient multi-resonance thermally activated delayed fluorescence material with a narrow full width at half-maximum of 0.14 eV[J]. *Small*, 2022, 18(4): e2106462.
- [34] QIU Y T, XIA H, MIAO J S, et al. Narrowing the electroluminescence spectra of multiresonance emitters for high-performance blue OLEDs by a peripheral decoration strategy[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(49): 59035-59042.
- [35] MATSUI K, ODA S, YOSHIURA K, et al. One-shot multiple borylation toward BN-doped nanographenes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(4): 1195-1198.
- [36] KONDO Y, YOSHIURA K, KITERA S, et al. Narrowband deep-blue organic light-emitting diode featuring an organoboron-based emitter[J]. *Nature Photonics*, 2019, 13(10): 678-682.
- [37] ODA S, KAWAKAMI B, KAWASUMI R, et al. Multiple resonance effect-induced sky-blue thermally activated delayed fluorescence with a narrow emission band[J]. *Organic Letters*, 2019, 21(23): 9311-9314.
- [38] ODA S, KAWAKAMI B, YAMASAKI Y, et al. One-shot synthesis of expanded heterohelicene exhibiting narrowband thermally activated delayed fluorescence[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(1): 106-112.
- [39] YANG M L, PARK I S, YASUDA T. Full-color, narrowband, and high-efficiency electroluminescence from boron and carbazole embedded polycyclic heteroaromatics[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(46): 19468-19472.
- [40] ZHANG Y W, ZHANG D D, HUANG T Y, et al. Multi-resonance deep-red emitters with shallow potential-energy surfaces to surpass energy-gap law[J]. *Angewandte Chemie*, 2021, 60(37): 20498-20503.
- [41] LYU X L, MIAO J S, LIU M H, et al. Extending the π -skeleton of multi-resonance TADF materials towards high-efficiency narrowband deep-blue emission[J]. *Angewandte Chemie*, 2022, 61(29): e202201588.
- [42] MENG G Y, DAI H Y, HUANG T Y, et al. Frontispiece: amine-directed formation of B-N bonds for BN-fused polycyclic aromatic multiple resonance emitters with narrowband emission[J]. *Angewandte Chemie*, 2022, 61(40): e202207293.
- [43] WANG X, ZHANG Y W, DAI H Y, et al. Mesityl-functionalized multi-resonance organoboron delayed fluorescent frameworks with wide-range color tunability for narrowband OLEDs[J]. *Angewandte Chemie*, 2022, 61(38): e202206916.
- [44] HUA T, ZHAN L S, LI N Q, et al. Heavy-atom effect promotes multi-resonance thermally activated delayed fluorescence[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426: 131169.
- [45] HUA T, MIAO J S, XIA H, et al. Sulfone-incorporated multi-resonance TADF emitter for high-performance narrowband blue OLEDs with EQE of 32%[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(31): 2201032.
- [46] LI Q, WU Y L, WANG X D, et al. Boron-, sulfur- and nitrogen-doped polycyclic aromatic hydrocarbon multiple resonance emitters for narrow-band blue emission[J]. *Chemistry*, 2022, 28(12): e202104214.
- [47] NAGATA M, MIN H, WATANABE E, et al. Fused-nonacyclic multi-resonance delayed fluorescence emitter based on ladder-thiaborin

- exhibiting narrowband sky-blue emission with accelerated reverse intersystem crossing [J]. *Angewandte Chemie*, 2021, 60 (37): 20280-20285.
- [48] PARK I S, MIN H, YASUDA T. Ultrafast triplet-singlet exciton interconversion in narrowband blue organoboron emitters doped with heavy chalcogens[J]. *Angewandte Chemie*, 2022, 61(31): e202205684.
- [49] HU Y X, MIAO J S, HUA T, et al. Efficient selenium-integrated TADF OLEDs with reduced roll-off[J]. *Nature Photonics*, 2022, 16(11): 803-810.
- [50] PARK I S, YANG M L, SHIBATA H, et al. Achieving ultimate narrowband and ultrapure blue organic light-emitting diodes based on polycyclo-heteroborin multi-resonance delayed-fluorescence emitters[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(9): e2107951.
- [51] HAN J M, HUANG Z Y, LV X L, et al. Simple molecular design strategy for multiresonance induced TADF emitter: highly efficient deep blue to blue electroluminescence with high color purity[J]. *Advanced Optical Materials*, 2022, 10(4): 2102092.
- [52] TANAKA H, ODA S, RICCI G, et al. Hypsochromic shift of multiple-resonance-induced thermally activated delayed fluorescence by oxygen atom incorporation[J]. *Angewandte Chemie*, 2021, 60(33): 17910-17914.

Progress of Boron-Nitrogen based MR-TADF emitter for OLED with narrowband emission

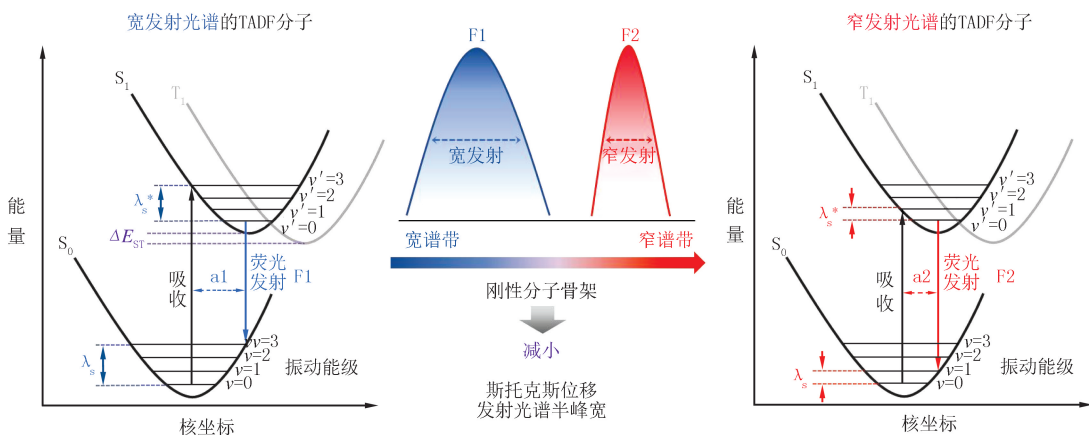
Wang Lei, Su Hanrui, Wang Yaxiong

(Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Narrowband emission organic light emitting diode are of great significance for wide color gamut ultra-high definition displays. Traditional thermally activated delayed fluorescence(TADF) materials often exhibit broad emission spectra, which limit their application in wide color gamut ultra-high definition displays. Recently, a novel type of multiple resonance-based thermally activated delayed fluorescence(MR-TADF) materials has attracted widespread attention due to their effective color purity. The rigid conjugated framework of MR-TADF materials suppresses structural relaxation of the excited states and the vibrational coupling between the excited and ground states, resulting in narrower emission spectra. Currently, the MR-TADF material systems mainly include boron oxygen, boron nitrogen, carbonyl nitrogen, and indolocarbazole. Among these, the boron nitrogen system exhibits stronger structural modification, narrower emission spectra, and pronounced thermally activated delayed fluorescence characteristics. Therefore, this paper mainly focused on discussing boron nitrogen-based MR-TADF materials, summarizing and analyzing their molecular structures and optoelectronic properties from the perspectives of peripheral substituents on the phenylamine and carbazole resonance cores, regulation based on the relative positions and quantities of boron nitrogen atoms, and the influence of heteroatom introduction.

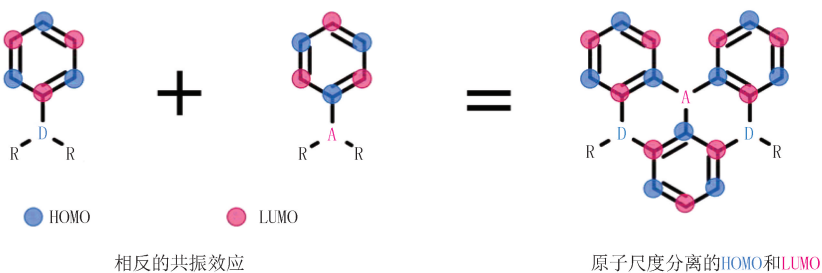
Keywords: organic light emitting diode; Boron-Nitrogen system; narrowband emission; multi-resonance effects; thermally activated delayed fluorescence

[责任编辑 赵晓华 陈留院]



附图 I 窄谱带TADF材料原理图^[7]

Attached fig. I Mechanism of narrowband emission TADF material^[7]



附图 II MR-TADF材料设计理念图^[8]

Attached fig. II Design concept of MR-TADF materials^[8]

本期优秀校友介绍



高书燕,1995年本科毕业于河南师范大学化学系.河南师范大学二级教授,博士,博士生导师,北海道大学特任教授,河南省特聘教授.入选国家有突出贡献中青年专家,百千万人才工程国家级人选,国务院政府特殊津贴专家,教育部新世纪优秀人才,中原千人计划科技创新领军人才,河南省高层次(B类)人才,河南省优秀专家.以第一完成人获教育部自然科学奖二等奖1项.主持国家自然科学基金6项(联合基金重点项目2项,面上项目4项);以第一或通讯作者在 *Angew Chem Int Ed*, *Adv Mater*, *Energy Environ Sci* 等国际高水平SCI源期刊发表论文100余篇,其中ESI高被引论文26篇,他引10 000余次,入选2022年度“全球高被引科学家”,授权发明专利14件.SCI源期刊 *Sci Bull*, *Chin Chem Lett*, *Nanoenergy Advances* 编委.

王磊,2000年毕业于河南师范大学化学与环境科学学院,2005年获武汉大学化学系博士,华中科技大学武汉光电国家研究中心二级教授,博士生导师,能源光电子功能实验室主任.一直专注于有机/无机发光材料与器件方面的研究工作,在OLED蓝光材料研究方面提出了热激子和TTA协同效应理论,蓝光器件性能处于国际前列.近年来先后主持和参加了国家自然科学基金,国家基金李国鼎基金、863计划、973计划、基金委重大仪器专项,国家重点研发计划等多项科研项目.在 *J Am Chem Soc*, *Mater*, *Adv Funct Mater*, *Chem Mater*, *ACS Appl Mater Interfaces*, *Adv Optical Mater*, *J Mater Chem C* 等国际权威期刊发表SCI论文120余篇.2014年入选武汉市3551人才,2017年入选湖北省杰青,2018年入选湖北省双创战略团队负责人,2022年入选中组部万人计划领军人才.



白正宇,2004年本科毕业于河南师范大学化学与环境科学学院.河南师范大学教授,博士,博士生导师,2016年在加拿大滑铁卢大学从事博士后研究.国家自然科学基金优秀青年基金获得者,河南省高校科技创新团队带头人.主要研究方向为绿色新能源纳米结构材料、新型能量或物质转化电催化剂,包括燃料电池、金属-空气电池、二氧化碳和氮气还原电催化材料的绿色仿生合成及性能研究.主持国家优秀青年基金、面上项目、青年基金等国家项目3项,主持河南省高校科技创新团队支持计划、河南省基础与前沿技术研究等省部级项目4项.在 *Nat Commun*, *Angew Chem Int Ed*, *Adv Mater*, *Adv Energy Mater*, *Adv Funct Mater* 等国际刊物发表SCI收录论文130余篇,5篇为ESI高被引论文,4篇为封面论文.研究成果分别被 *Nature Review Materials* 作为研究亮点专题报道、受邀在Wiley等官方网站进行视频报道.获授权发明专利12件.受邀在国际和全国学术会议作邀请或主题报告8次.2018年获第四届国际电化学科学与技术大会(EEST2018)“杰出青年学者”称号.

李立博,2010年毕业于河南师范大学化学与环境科学学院.太原理工大学教授,博士生导师,国家自然科学基金优秀青年基金、山西省杰出青年基金获得者,“三晋英才”拔尖骨干人才,山西省青年拔尖人才,分子辨识分离工程专委会副秘书长.长期从事新型多孔材料制备、功能化及能源气体分离与纯化方向研究.在 *Science*, *Nature Materials*, *Nature Chemistry* 等国际知名期刊发表论文100余篇,引用5 000余次,获授权发明专利12件.主持国家自然科学基金(优青、面上),国家重点研发计划项目课题等.荣获2021年中国化工学会科学技术二等奖(1/5),2021年中国石化联合会技术发明一等奖(8/10),2021年山西省自然科学一等奖(2/5),2019年山西省自然科学一等奖(2/6),中国化学会青年化学奖,侯德榜化工科学技术青年奖,中国分子筛新秀奖等.

