



“十三五”国家重点出版物出版规划项目

光电子科学与技术前沿丛书

金属配合物电致发光

刘志伟 卞祖强 黄春辉 著

 科学出版社



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

光电子科学与技术前沿丛书

金属配合物电致发光

刘志伟 卞祖强 黄春辉/著

科学出版社

北京

内 容 简 介

有机电致发光被普遍认为是新一代绿色环保的显示与照明技术。金属配合物是一类优异的电致发光材料,在有机电致发光的发展历程中扮演着里程碑式的角色。本书在系统地介绍有机电致发光研究中涉及的方法、原理与技术的基础上,全面地阐述了各类金属配合物作为电致发光材料的研究历程和新近进展。

本书图文并茂,内容来自原始文献和作者多年的研究积累,反映该领域的基本研究方法 with 最新研究成果,可作为化学、材料、物理等专业及相关专业的本科生、研究生的教材,也可作为该领域研究人员的参考读物。

图书在版编目(CIP)数据

金属配合物电致发光/刘志伟,卞祖强,黄春辉著. —北京:科学出版社, 2019.3

(光电子科学与技术前沿丛书)

“十三五”国家重点出版物出版规划项目 国家出版基金项目

ISBN 978-7-03-060633-4

I. 金… II. ①刘… ②卞… ③黄… III. 电致发光-发光材料-研究
IV. TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 037071 号

责任编辑:张淑晓 付林林/责任校对:杜子昂

责任印制:肖 兴/封面设计:黄华斌

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019 年 3 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2019 年 3 月第一次印刷 印张:16 插页:2

字数:305 000

定价:118.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

“光电子科学与技术前沿丛书”编委会

主 编 姚建年 褚君浩

副主编 李永舫 李树深 邱 勇 唐本忠 黄 维

编 委 (按姓氏笔画排序)

王 树	王 悦	王利祥	王献红	占肖卫
帅志刚	朱自强	李 振	李文连	李玉良
李儒新	杨德仁	张 荣	张德清	陈永胜
陈红征	罗 毅	房 喻	郝 跃	胡 斌
胡志高	骆清铭	黄 飞	黄志明	黄春辉
黄维扬	龚旗煌	彭俊彪	韩礼元	韩艳春
裴 坚				

丛书序

光电子科学与技术涉及化学、物理、材料科学、信息科学、生命科学和工程技术等多学科的交叉与融合,涉及半导体材料在光电子领域的应用,是能源、通信、健康、环境等领域现代技术的基础。光电子科学与技术对传统产业的技术改造、新兴产业的发展、产业结构的调整优化,以及对我国加快创新型国家建设和建成科技强国将起到巨大的促进作用。

中国经过几十年的发展,光电子科学与技术水平有了很大程度的提高,半导体光电子材料、光电子器件和各种相关应用已发展到一定高度,逐步在若干方面赶上了世界水平,并在一些领域实现了超越。系统而全面地整理光电子科学与技术各前沿方向的科学理论、最新研究进展、存在问题和前景,将为科研人员以及刚进入该领域的学生提供多学科、实用、前沿、系统化的知识,将启迪青年学者与学子的思维,推动和引领这一科学技术领域的发展。为此,我们适时成立了“光电子科学与技术前沿丛书”专家委员会,在丛书专家委员会和科学出版社的组织下,邀请国内光电子科学与技术领域杰出的科学家,将各自相关领域的基础理论和最新科研成果进行总结梳理并出版。

“光电子科学与技术前沿丛书”以高质量、科学性、系统性、前瞻性和实用性为目标,内容既包括光电转换导论、有机自旋光电子学、有机光电材料理论等基础科学理论,也涵盖了太阳电池材料、有机光电材料、硅基光电材料、微纳光子材料、非线性光学材料和导电聚合物等先进的光电功能材料,以及有机/聚合物光电子器件和集成光电子器件等光电子器件,还包括光电子激光技术、飞秒光谱技

术、太赫兹技术、半导体激光技术、印刷显示技术和荧光传感技术等先进的光电子技术及其应用，将涵盖光电子科学与技术的重要领域。希望业内同行和读者不吝赐教，帮助我们共同打造这套丛书。

在丛书编委会和科学出版社的共同努力下，“光电子科学与技术前沿丛书”获得 2018 年度国家出版基金支持，并入选了“十三五”国家重点出版物出版规划项目。

我们期待能为广大读者提供一套高质量、高水平的光电子科学与技术前沿著作，希望丛书的出版为助力光电子科学与技术研究的深入，促进学科理论体系的建设，激发创新思想，推动我国光电子科学与技术产业的发展，做出一定的贡献。

最后，感谢为丛书付出辛勤劳动的各位作者和出版社的同仁们！

“光电子科学与技术前沿丛书”编委会

2018 年 8 月

前 言

有机电致发光具有材料选择范围广、颜色丰富可调、驱动电压低、发光亮度和效率高、器件可柔性化等优点，被认为是新一代绿色环保的显示与照明技术，在过去的近二十年里发展迅速，相关产业规模不断提升。

有机电致发光的研究起源于 20 世纪 60 年代。在半个多世纪的研究中，金属配合物不断以里程碑式的角色推动着有机电致发光的发展：1987 年美国柯达公司的邓青云等以铝配合物作为发光材料，首次制备出薄膜电致发光器件，让人们看到了有机电致发光能够实际应用的美好前景；1998 年，吉林大学的马於光等和普林斯顿大学的 S. R. Forrest 等分别将发射磷光的铱配合物和铂配合物作为发光材料，使电致发光器件的理论最大内量子效率由原来荧光材料的 25% 提高到磷光材料的 100%，开辟了磷光电致发光新领域；2009 年，日本九州大学的 C. Adachi 等将锡配合物作为发光材料，开创了热致延迟荧光材料电致发光研究的先河。

北京大学黄春辉院士课题组从 20 世纪 90 年代开始在国家科学技术部、国家自然科学基金委员会等的资助下开展有机电致发光的研究，尤其是稀土配合物的电致发光研究，近年来，还较系统地开展了铈配合物和亚铜配合物的电致发光研究。为了及时、系统地将金属配合物电致发光研究的进展介绍给大家，我们以课题组的研究积累为基础，结合大量文献资料，撰写成这部专著，希望对相关领域的研究人员有所帮助，从而促进我国有机电致发光领域科学研究与产业化应用的快速发展。

全书共分 8 章，第 1 章为光致发光与有机电致发光基础，由刘志伟、黄春辉

执笔；第2章为金属配合物电致发光研究过程中主要涉及的实验方法、原理和测试技术，由刘志伟、卞祖强执笔；第3~8章为s区、p区、d区、ds区和f区金属配合物在电致发光中作为发光材料及其他功能材料的研究进展，由卫慧波、禹钢、刘小琛、魏晨、芮斌、柳杨、赵子丰、谭禹、李晓悦、孙博勋、战鸽、王李玎等收集相关文献资料，刘志伟执笔。全书由刘志伟、卞祖强和黄春辉统稿。

在本书的写作过程中，我们得到了丛书主编姚建年院士和副主编李永舫院士的支持和关心；承蒙国际纯粹与应用化学联合会、爱思唯尔、美国化学会、施普林格·自然出版集团、美国物理联合会、英国皇家化学会、约翰·威利等机构主办的诸多学术刊物的惠允，引用了大量的图表。在此，我们一并表示诚挚的谢意。

在本书的出版过程中，我们得到了科学出版社的大力支持和鼓励，并得到国家出版基金的资助，在此表示衷心的感谢。

由于作者学识有限，书中难免存在错误或不当之处，敬请读者给予批评指正。

刘志伟 卞祖强 黄春辉

2018年6月于燕园

目 录

丛书序	i
前言	iii

第 1 章 光致发光与有机电致发光基础	001
1.1 光致发光基本原理与类型	001
1.1.1 荧光	002
1.1.2 磷光	004
1.1.3 延迟荧光	005
1.1.4 激基缔合物和激基复合物发光	006
1.2 金属配合物光致发光	007
1.2.1 金属离子微扰的配体发光	007
1.2.2 配体传能的金属离子发光	009
1.2.3 配体与金属离子相互作用发光	010
1.3 有机电致发光基本原理、结构与材料	012
1.4 金属配合物电致发光	014
参考文献	015

第 2 章 金属配合物电致发光研究方法	017
2.1 配合物的获得与鉴定	017
2.1.1 配合物的设计	017
2.1.2 配合物的合成	018

2.1.3	配合物的分离与纯化	019
2.1.4	配合物的结构确认与纯度分析	019
2.2	配合物相关性能表征	020
2.2.1	紫外-可见吸收光谱	021
2.2.2	荧光光谱	022
2.2.3	量子产率	029
2.2.4	激发态寿命	030
2.2.5	循环伏安法	031
2.2.6	热分析	033
2.3	配合物电致发光器件制备与测试	035
2.3.1	器件结构的设计	035
2.3.2	器件的制备	037
2.3.3	器件的测试	038
	参考文献	043
第3章	s区金属配合物电致发光	045
3.1	锂(Li^+)配合物	046
3.2	铍(Be^{2+})配合物	050
3.3	镁(Mg^{2+})配合物	054
3.4	本章小结	054
	参考文献	055
第4章	p区金属配合物电致发光	057
4.1	铝(Al^{3+})配合物	057
4.1.1	8-羟基喹啉衍生物为单一配体的铝配合物	058
4.1.2	其他单一配体的铝配合物	063
4.1.3	混合配体的铝配合物	064
4.2	镓(Ga^{3+})配合物	066
4.3	铟(In^{3+})配合物	069
4.4	锡(Sn^{4+})配合物	070
4.5	铅(Pb^{2+})配合物	072
4.5.1	传统铅配合物	072
4.5.2	铅配合物量子点	073

4.6 本章小结	075
参考文献	075

第5章 d 区金属配合物电致发光

5.1 铱(Ir^{3+})配合物	078
5.1.1 铱配合物的合成方法	078
5.1.2 铱配合物的光物理性质	081
5.1.3 绿光铱配合物	086
5.1.4 红光铱配合物	090
5.1.5 蓝光铱配合物	093
5.2 铂(Pt^{2+})配合物	096
5.2.1 含二齿配体的铂配合物	097
5.2.2 含三齿配体的铂配合物	102
5.2.3 含四齿配体的铂配合物	106
5.3 钌(Os^{2+})配合物	110
5.4 铼(Re^+)配合物	112
5.5 钯(Pd^{2+}/Pd)配合物	115
5.5.1 Pd^{2+} 配合物	115
5.5.2 Pd 配合物	117
5.6 钌(Ru^{2+})配合物	118
5.7 钪(Sc^{3+})配合物	119
5.8 钇(Y^{3+})配合物	120
5.9 锆(Zr^{4+})配合物	120
5.10 铪(Hf^{4+})配合物	120
5.11 锰(Mn^{2+})配合物	121
5.12 本章小结	121
参考文献	121

第6章 ds 区金属配合物电致发光

6.1 亚铜(Cu^+)配合物	131
6.1.1 离子型亚铜配合物	132
6.1.2 中性亚铜配合物	135
6.2 银(Ag^+)配合物	140

6.3	金(Au^+)配合物	142
6.4	锌(Zn^{2+})配合物	144
6.5	镉(Cd^{2+})配合物	146
6.6	本章小结	147
	参考文献	147
第7章	f区金属配合物电致发光	152
7.1	铕/亚铕($\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$)配合物	155
7.1.1	铕配合物	155
7.1.2	亚铕配合物	167
7.2	铽(Tb^{3+})配合物	168
7.2.1	乙酰丙酮类铽配合物	169
7.2.2	吡唑啉酮类铽配合物	172
7.2.3	羧酸类铽配合物	178
7.3	铈(Ce^{3+})配合物	179
7.4	镨(Pr^{3+})配合物	181
7.5	钕(Nd^{3+})配合物	182
7.6	钐(Sm^{3+})配合物	187
7.7	钆(Gd^{3+})配合物	190
7.8	镝(Dy^{3+})配合物	191
7.9	钬(Ho^{3+})配合物	193
7.10	铒(Er^{3+})配合物	195
7.11	铥(Tm^{3+})配合物	201
7.12	镱(Yb^{3+})配合物	204
7.13	镱(Lu^{3+})配合物	211
7.14	本章小结	212
	参考文献	212
第8章	金属配合物作为其他功能材料	221
8.1	空穴注入材料	221
8.2	空穴传输材料	225
8.3	电子阻挡材料	228
8.4	主体材料	229

8.5 空穴阻挡材料	231
8.6 电子传输材料	233
8.7 电子注入材料	235
8.8 本章小结	236
参考文献	236
简写对照表	239
索引	241
彩图	

第 1 章

光致发光与有机电致发光基础

光致发光 (photoluminescence, PL) 是指物质在外加光源照射下, 吸收能量后产生的激发态、退激发而产生的发光现象。电致发光 (electroluminescence, EL) 是指物质在一定的电场作用下, 被电能激发后产生的激发态退激发而产生的发光现象。本章主要介绍光致发光和有机电致发光的基础知识。

1.1 光致发光基本原理与类型

图 1-1 为一个分子激发前后的能级示意图。 S_0 表示基态, 通常基态分子轨道里所有的电子都是配对的。以符号 $\uparrow$ 和 $\downarrow$ 或自旋磁量子数值 $+1/2$ 和 $-1/2$ 表示电子的自旋取向, 当电子的总自旋量子数 $S=0$, 多重度 $2S+1=1$ 时, 称电子排布处于单重态。多数分子的基态为单重态, 但也有例外, 如氧分子的基态为三重态; S_1 、 S_2 、 S_3 、 $\cdots$ 表示不同能级的激发单重态, 此时分子中的一个电子已被激发到能级较高的轨道, 并且被激发的电子仍然保持其自旋方向不变, 这时所有电子的总自旋量子数 S 依然为零, 多重度 $2S+1=1$, 为单重态; T_1 、 T_2 、 T_3 、 $\cdots$ 表示不同能级的激发三重态, 对应表示被激发的电子的自旋方向发生了改变, 不再配对, 以 $\uparrow\uparrow$ 表示。由于两个电子不在同一轨道, 不违背泡利 (Pauli) 不相容原理。此时所有电子的总自旋量子数 $S=1$, 多重度 $2S+1=3$, 体系处于三重态。由图 1-1 也可以看出, 对于同一电子组态的激发态, 单重激发态的能量比三重激发态的能量高。这是因为自旋相同的电子间的排斥力小于自旋不同的电子间的排斥力。此外, 基态、激发态都有不同的振动能级, 图中以多条细线表示。

光致发光开始于光照, 当分子受到光照射并吸收一定的光能后, 首先被激发到激发单重态。这种激发态不稳定, 很容易以各种方式将能量释放出来而回到基

态 S_0 ，完成激发态的失活过程。激发态的失活可以是分子内的，也可以是分子间的；可以是辐射跃迁的，也可以是非辐射跃迁的。如果激发态是分子内的辐射跃迁失活，则发光主要包括荧光、磷光和 E 型延迟荧光；如果激发态是分子间的辐射跃迁失活，则发光主要包括 P 型延迟荧光、激基复合物发光和激基缔合物发光。接下来对各种辐射跃迁的概念做简单介绍^[1]。

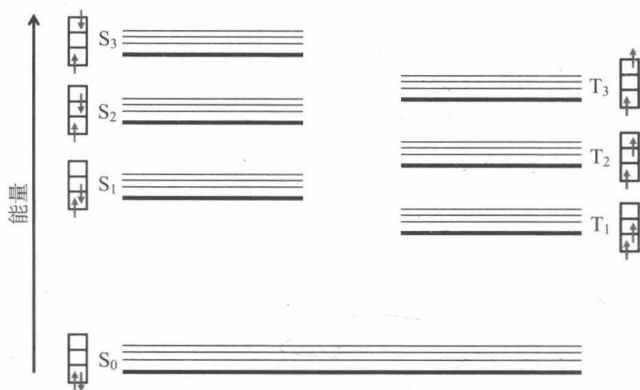


图 1-1 分子激发前后的能级示意图

1.1.1 荧光

荧光是多重度相同的状态间发生辐射跃迁产生的光，包括高激发单重态到低激发单重态(或基态)的辐射跃迁，也包括高激发三重态到低激发三重态的辐射跃迁。根据卡莎规则(Kasha’s rule)，由于激发态之间的能隙较小，振动能级重叠， S_2 、 S_3 (T_2 、 T_3)等会很快通过内转换(internal conversion)或振动弛豫(vibrational relaxation)失活到达最低激发态 S_1 (T_1)，然后再由 S_1 (T_1)发生光物理和光化学过程。通常，人们观察到的荧光是最低激发单重态 S_1 到基态 S_0 的辐射跃迁(S_2 到 S_0 的荧光在萘和硫酮类等化合物中观察到，因为这类化合物中 S_1 与 S_0 态间的能隙很小，而 S_2 与 S_1 态间的能隙却较大)，如图 1-2 所示。

一种物质是否能够发射荧光，以及发射荧光的强弱受到以下很多因素的影响。

(1)激发态的性质。首先，激发态是物质的高能量和不稳定的状态，它可以向环境释放热量回到基态或低能状态，这就是非辐射跃迁；它也可以通过辐射形式回到基态或低能状态，从而发出荧光。因此，荧光发射的第一必要条件是激发态失活的过程为辐射跃迁。其次，激发态还可能因为其高能而不稳定，直接导致化合物的分解，从而不能产生荧光。因此，荧光发射的第二必要条件是物质所吸收的能量小于断裂其最弱的化学键所需的能量。最后，激发态的电子组态会影响荧光发射。有机物的第一激发单重态通常有两种电子组态，一种是 $S_1(\pi, \pi^*)$ ，另一

种是 $S_1(n, \pi^*)$ 。前者 $\pi-\pi^*$ 的跃迁是允许的，而后者 $n-\pi^*$ 的跃迁是禁阻的，所以当 S_1 是 (π, π^*) 时，有利于荧光的产生。

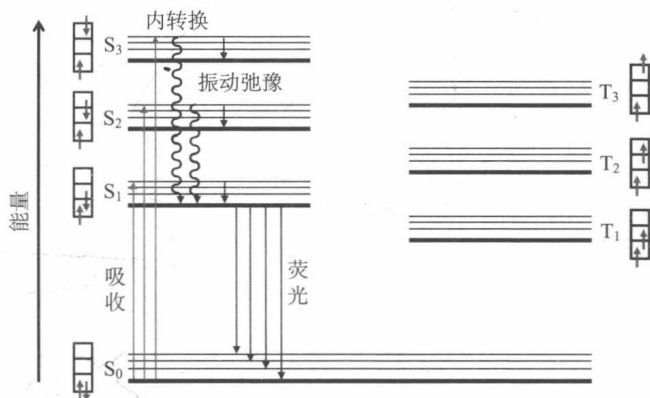


图 1-2 荧光产生过程的示意图

(2) 分子刚性。增大分子的刚性有利于增强荧光，主要原因有两点。第一，分子刚性的增大减弱了分子的振动，从而使分子的激发能不易因振动而以热能形式释放；第二，分子刚性的增大，有利于提升分子内 π 电子的流动性。

(3) 体系温度。降低体系温度一般可增强荧光，这是因为温度降低后，分子的热振动降低，不利于激发态以释放热能的方式失活。

(4) 重原子效应。重原子效应将减弱荧光，这是因为重原子具有增强系间窜越 (intersystem crossing) 的作用，增大从 S_1 态向 T_1 态的系间窜越，从而导致 S_1 态向 S_0 态的荧光跃迁减弱。

此外，物质的荧光基团和荧光助色团、物质的存在状态、溶剂的极性和黏度等因素也会影响荧光的发射。同样，可以从辐射跃迁、非辐射跃迁及系间窜跃的改变情况来加以分析。

荧光的表征主要包括荧光强度、光致发光量子产率 (photoluminescence quantum yield, PLQY)、速率常数和荧光寿命等重要物理量，其中 PLQY、速率常数和荧光寿命是一个化合物激发态的固有性质，而荧光强度则随着物质所吸收的光强和激发光波长而改变。PLQY 是指荧光发射光子数与被物质吸收的光子数的比值。当只有分子内物理失活时，与荧光发射相竞争的有非辐射跃迁和系间窜越，因此 PLQY 可以表达为 $PLQY = k_r / (k_r + k_{nr} + k_{isc})$ ，其中， k_r 、 k_{nr} 、 k_{isc} 分别为辐射跃迁、非辐射跃迁和系间窜越速率常数。荧光寿命是荧光强度衰减为初始时的 $1/e$ 所需要的时间。

1.1.2 磷光

如果处于激发单重态的分子先经过系间窜越到激发三重态, 然后再由第一激发三重态 T_1 辐射跃迁回到基态 S_0 , 所发射出的光称为磷光 (phosphorescence, 图 1-3)。需要提到的是, 发射磷光的 T_1 态通常不易从 S_0 态直接吸收光子而形成, T_1 态主要是从 S_1 态经系间窜越而形成。由于受到荧光的竞争、系间窜越效率及非辐射跃迁的影响, 再加上磷光发射是自旋禁阻的过程, 一般磷光要比荧光弱得多, 而寿命长 (荧光的寿命多为纳秒级, 而磷光的寿命长至微秒级、毫秒级甚至秒级)。

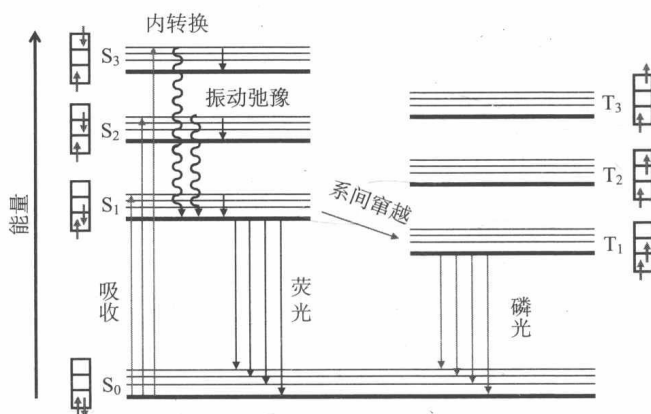


图 1-3 磷光产生过程示意图

由于磷光发射是自旋禁阻的过程, 所以磷光的 PLQY 通常较低。为提高磷光的 PLQY, 通常采用以下方法。

(1) 引入重原子。重原子可以增强轨道-自旋耦合 (简称旋轨耦合) 作用, 提高电子自旋翻转的可能性, 进而提高系间窜越效率、磷光跃迁速率及磷光的 PLQY。重原子效应包括分子内重原子效应和分子外重原子效应。分子内重原子效应是指研究对象分子内含有 Br、I 或重金属等元素。分子外重原子效应是指重原子与研究分子存在相互作用, 如 $H \cdots I$ 键, 或者用含有重原子的试剂, 如使用碘甲烷替代普通轻溶剂溶解被研究分子。

(2) 提高体系刚性。同增强荧光强度一样, 提高体系刚性有利于减少振动引起的能量耗散, 从而提高辐射跃迁速率。

(3) 降低体系温度。温度降低后, 与磷光过程竞争的非辐射跃迁速率大大降低, 从而提高磷光的 PLQY。

(4) 引入顺磁性分子。顺磁性分子 (如 O_2 、NO 等) 有类似于重原子效应那样的增强旋轨耦合的作用, 从而提高系间窜越效率、磷光跃迁速率及磷光的 PLQY。