



第4章 有机电致发光材料

- 绪论
- 电致发光的基本知识
- 电致发光的器件结构与器件物理
- 电致发光材料设计



电致发光 (electroluminescent, EL) :

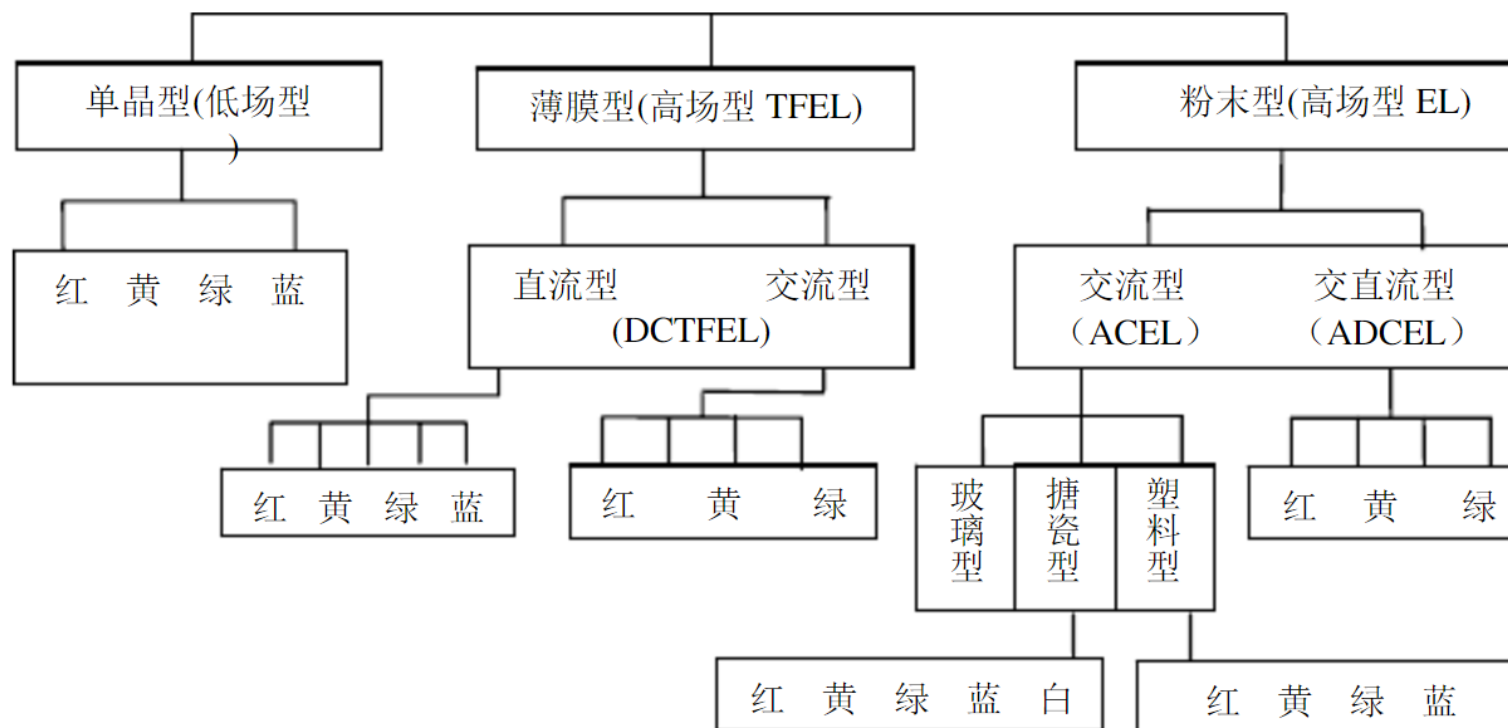
是某些物质被施加电压后，将电能直接转化为光能的一种物理现象。

无机电致发光

vs

有机电致发光

无机电致发光材料



为什么得到广泛应用的主要是有机电致发光材料？



有机物 缺点：

缺乏自由电子
熔点低、硬度小、强度低、
稳定性差、
不易生长大单晶

所以长期以来有机物与光电材料无缘。

有机物 优点：

结构多变，可裁剪；
溶解性好，易加工成型；
可成大共轭体系，电子效应明显；
质轻、来源广、可能价廉



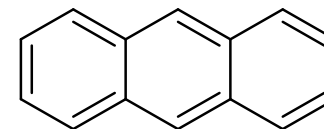
有机电致发光（Organic Electro Luminescence, OEL）：

将有机电致发光材料制备成薄膜器件，在电场的激发作用下能发出光的高分子或小分子有机材料。

有机电致发光是在无机电致发光已经发展了大约20年以后才引起人们的广泛重视，但是它的发展趋势非常迅猛。到目前为止，除了寿命外，其他性能并不比无机电致发光差。



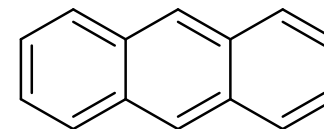
有机电致发光的发展



- 1953年Bernanose等人在蒽单晶片的两侧加400V直流电压时观测到的发光现象。
- 由于单晶厚度达10—20 μm ，所以驱动电压较高。
- 由于蒽单晶作为电致发光材料难以获得大面积及更低电压下的发光，并且发光器件的效率也极低，有机电致发光在当时并没有引起科研工作者的注意。



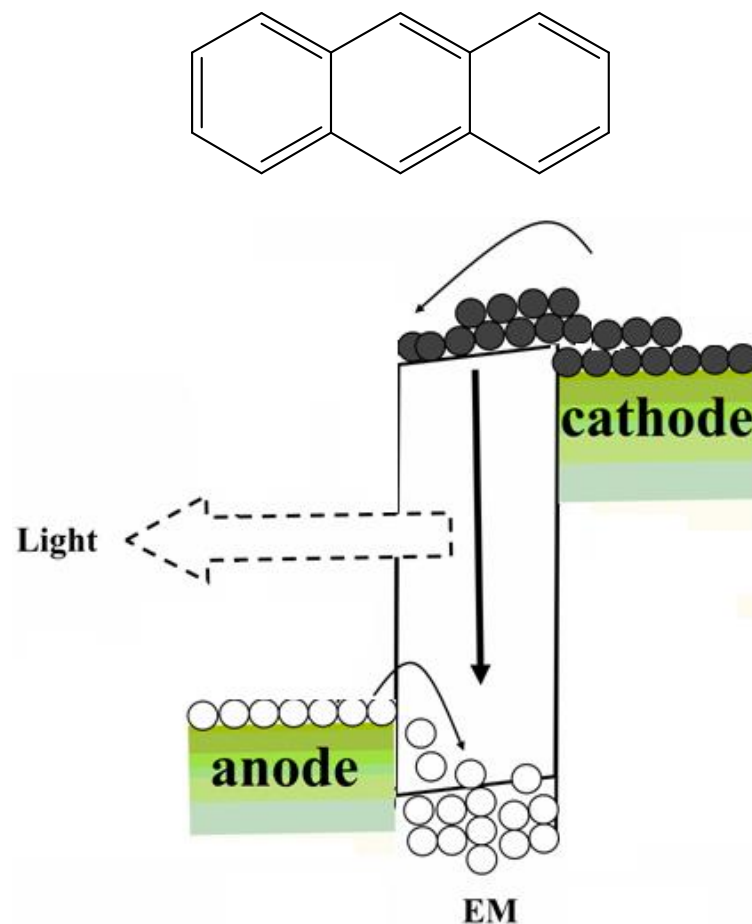
有机电致发光的发展

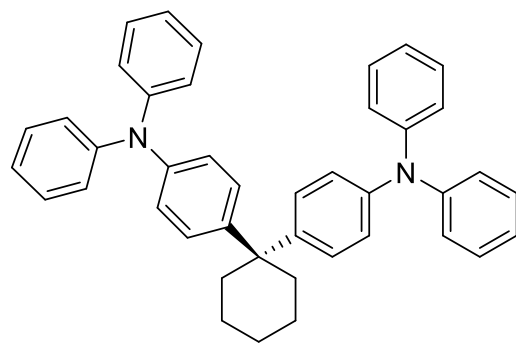


- 1982年Vincett等人制备出厚度为 $0.6\mu\text{m}$ 的蒽膜，将驱动电压降到30V。
- 量子效率低，小于1%

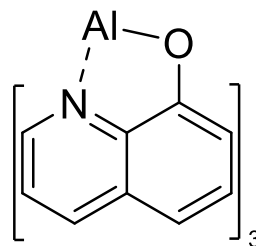
有机电致发光的发展

- 是Bernanose等人在蒽单晶片的两侧加400V直流电压时观测到的发光现象。
- 由于单晶厚度达10—20 μm ，所以驱动电压较高。
- 由于蒽单晶作为电致发光材料难以获得大面积及更低电压下的发光，并且发光器件的效率也极低，有机电致发光在当时并没有引起科研工作者的注意。





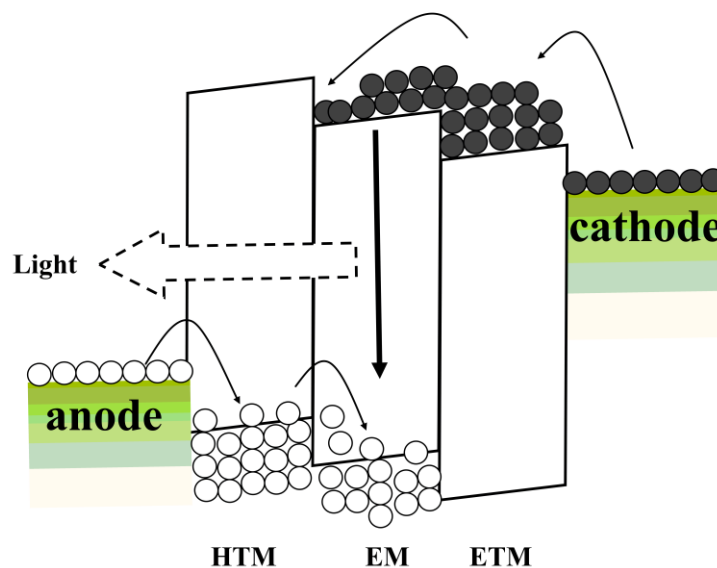
TPD



Alq₃

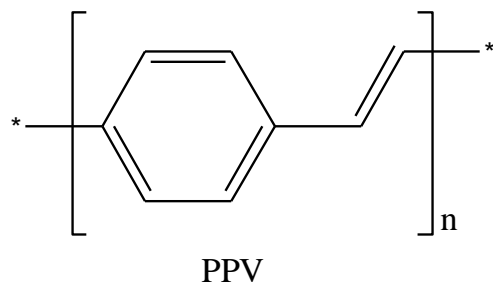
1987年, 以邓青云博士(Dr. Ching W. Tang)为首的Eastman Kodak公司研究团队, 以芳香二胺(TPD)作为空穴传输层, 以Alq₃作为发光层, 稳定的低功函材料Mg:Ag合金作为阴极, 研制出驱动电压~10V、亮度>1000cd/m²和效率1.5lm/W的有机电致发光器件。

1988年，日本九州大学的Adachi等人又提出了夹层式多层结构的有机电致发光器件，在发光层与正负电极之间分别加入空穴传输层和电子传输层，使器件的性能得到进一步改善，也大大拓宽了发光材料和电极材料的选择范围。



- 1990年，英国剑桥大学的Burroughes等人在“Nature”杂志上报导了用共轭**聚合物**—聚-(对-苯撑乙炔)(PPV)的有机电致发光。
- 由于聚合物的溶液可以直接通过旋转涂覆盖技术在ITO导电玻璃上形成薄膜，从而简化了器件的制备过程。

新领域——聚合物薄膜电致发光器件(PLEDs)





理论到实际的转换： 有机电致发光材料——OLED器件

有机发光二极管（Organic Light-Emitting Diode, OLED）又称为有机电激光显示、有机发光半导体。是有机分子薄膜组成的，可以由电产生光的固态设备。

OLED显示技术具有自发光、广视角、几乎无穷高的对比度、较低耗电、极高应速度等优点。但是，作为高端显示屏，价格上也会比液晶电视要贵。

现在，OLED最大发光亮度已超过 10^5 cd/m²，最大流明效率可达80 lm/w，外量子效率达到19%或更高，工作寿命达到5000-90000小时，并实现了红、蓝、绿及白色发光。



OLED的特点:

- (1) 全固态器件, 自发光型, 无真空腔, 无液态成分, 不怕震动, 使用方便;
- (2) 响应速度快(微秒量级), 视角宽(大于160度), 工作温度范围宽
(-40°C~80°C);
- (3) 有机电致发光材料可选范围广, 容易得到全色显示;
- (4) 亮度、效率高;
- (5) 直流驱动电压低、能耗少, 可与集成电路驱动相匹配;
- (6) 制作工艺简单、成本低;
- (7) 可实现超薄的大面积平板显示;
- (8) 良好的机械加工性能, 可做成柔性显示器。

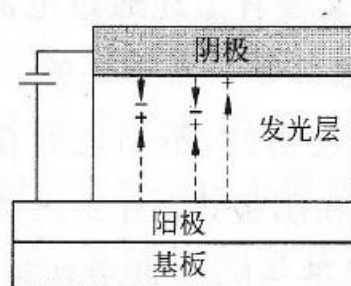


OLED器件的发展

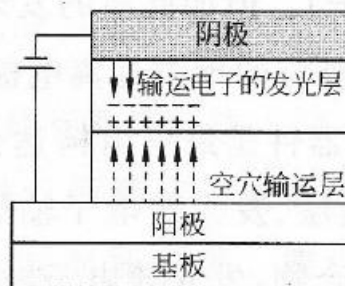


效率
低

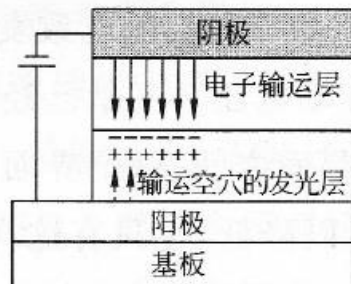
制备
简单



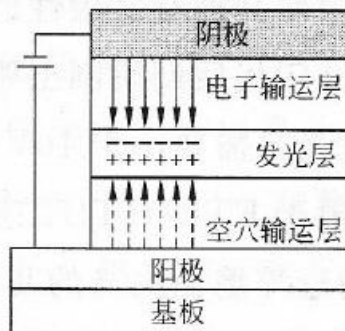
(a)



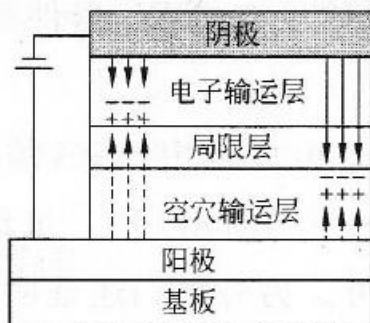
(b)



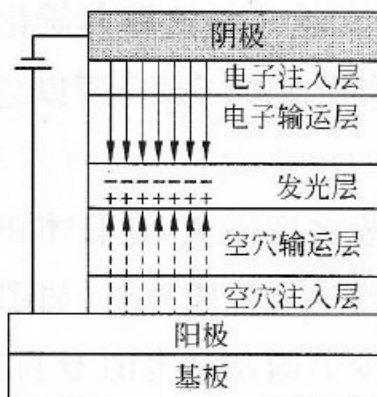
(c)



(d)



(e)



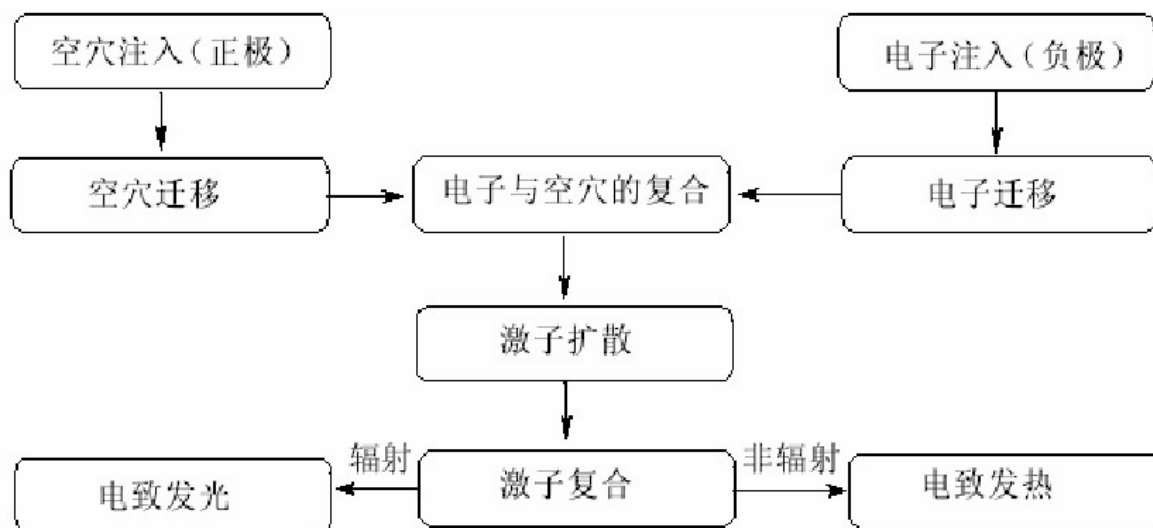
(f)

高

复杂

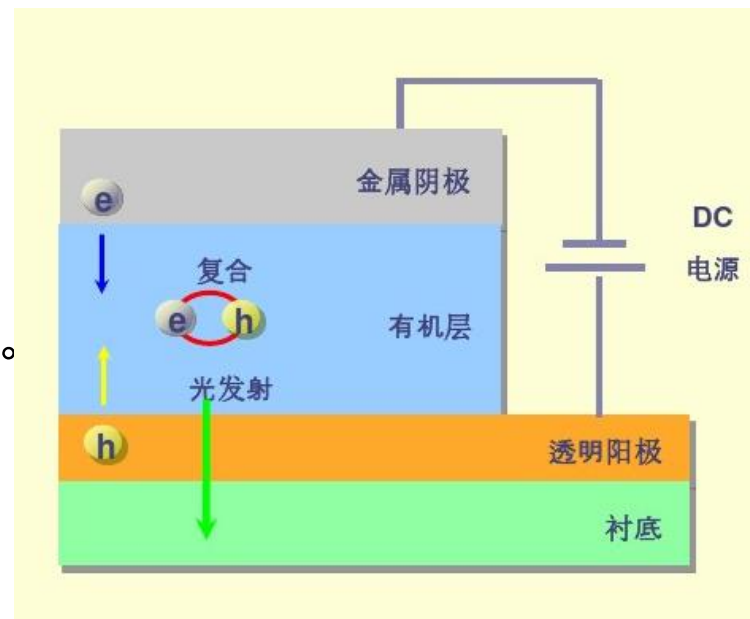
有机电致发光器件的发光原理

在外界电压的驱动下，由电极注入的电子和空穴在有机物中**复合**而释放出能量，并将能量传递给有机发光物质的分子，使其受到激发，从基态跃迁到激发态，当受激分子从激发态回到基态时辐射跃迁而产生发光现象。



OLED器件发光过程

- 1) 载流子的注入：在外加电场作用下，电子和空穴分别从阴极和阳极注入到夹在电极之间的有机功能薄膜层。
- 2) 载流子的迁移：注入的电子和空穴分别从电子传输层和空穴传输层向发光层迁移。
- 3) 载流子的复合：电子和空穴结合产生激子。
- 4) 激子的迁移：激子在电场作用下迁移，将能量传递给光分子，并激发电子从基态跃迁到激发态。
- 5) 电致发光：激发态能量通过辐射失活，产生光子释放能量。



OLED的材料设计

从结构倒推需求：

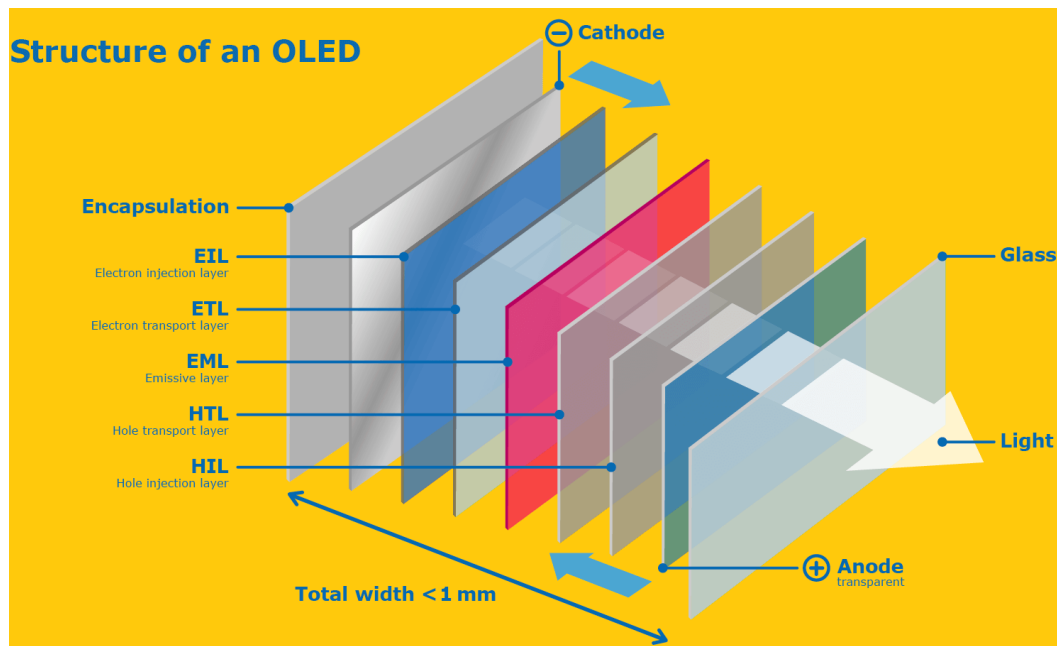
注入电子

传输电子

发光

传输空穴

注入空穴





OLED的材料设计：电子注入层

在OLED中，电子注入层作用是提高电子从阴极注入电子传输层和发光的效率。

OLED器件的阴极一般是Li、Mg、Ca、Al等通过真空蒸镀得到的薄膜，存在从阴极向电子传输层注入电子效率低，注入器件中的载流子不平衡的现象。为了提高阴极的电子注入能力，开发了在阴极与电子传输层之间插入一层如LiF、MgF₂、LiBO₂和Cs₂CO₃等材料的薄膜—电子注入层来改善器件的性能，其厚度一般小于1 nm，制成的器件能有效降低驱动电压及提升器件效率。

研究较多的电子注入材料是碱金属氟化物系列，如MF(M=Li、Na、K、Rb或Cs)





OLED的材料设计：电子注入层

低功函阴极材料

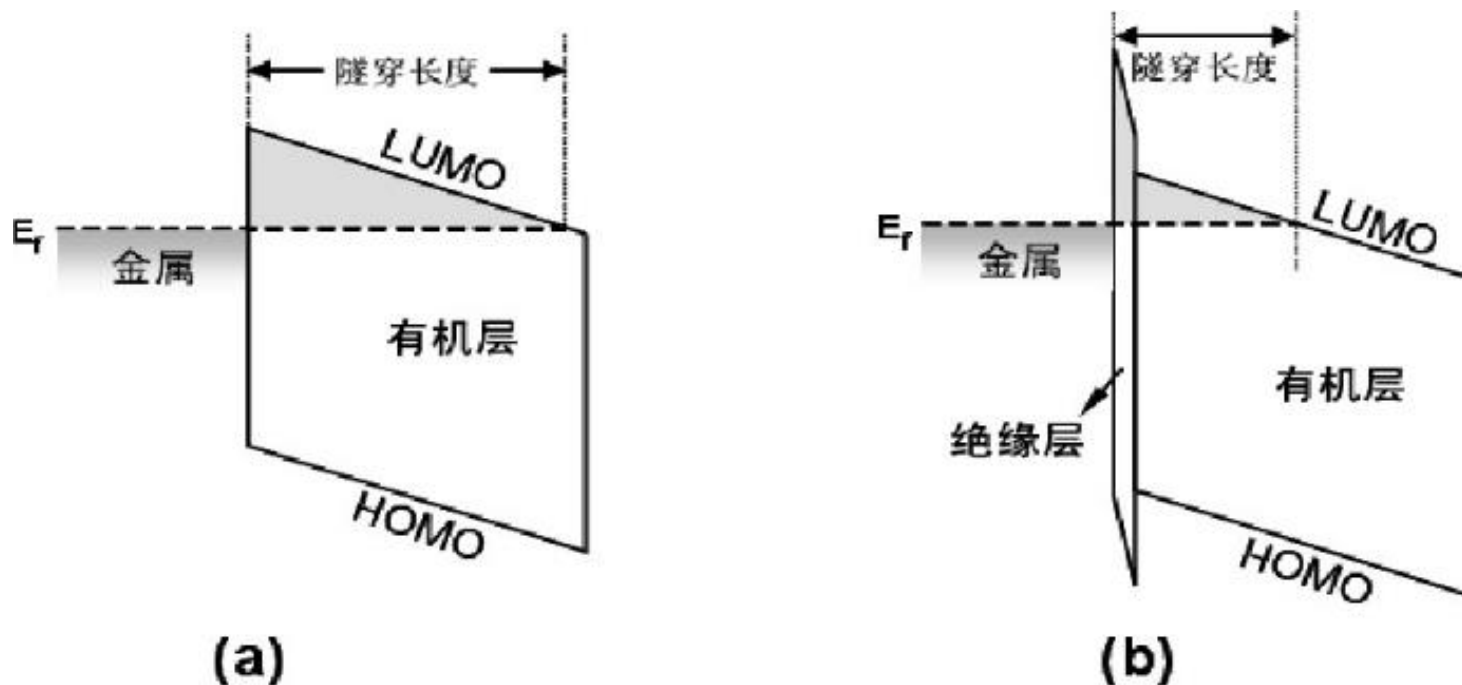
有机部分含有缺电子的含氮芳环结构，可以形成稳定的负离子所以具备一定的电子注入和传输能力。

8-羟基喹啉锂、2-甲基-8-羟基喹啉锂、8-羟基喹啉钠(Naq)、（8-羟基喹啉铯）等。



OLED的材料设计：电子注入层

高功函金属阴极材料





OLED的材料设计：电子传输层

作用：从阴极获得电子并传递到发光层或发光界面上。

理想的电子传输材料应满足以下条件：

- (1)具有高的电子亲和势和电子迁移率，从而有利于电子的注入和传输；
- (2)具有高的热稳定性和好的成膜性，不易结晶；
- (3)激发态能量高于发光层的激发能量，使激子有效地在发光层中复合。



电子传输

有机电荷传输材料包括电子传输材料和空穴传输材料。

电子传输材料

电子传输材料具有大的共轭平面的芳香族化合物，他们大都有较好的接受电子能力，同时在一定正向偏压下又可以有效地传递电子。





OLED的材料设计：电子传输层

一般来说，电子传输材料分子多是一些平面芳香族化合物，并且具有大的**共轭结构**，它们不仅接受电子的能力较强，而且也可以有效地将电子传递出去。

经过近三十年的发展，很多类型的电子传输材料被研发出来，但是性能优良的电子传输材料并不多。

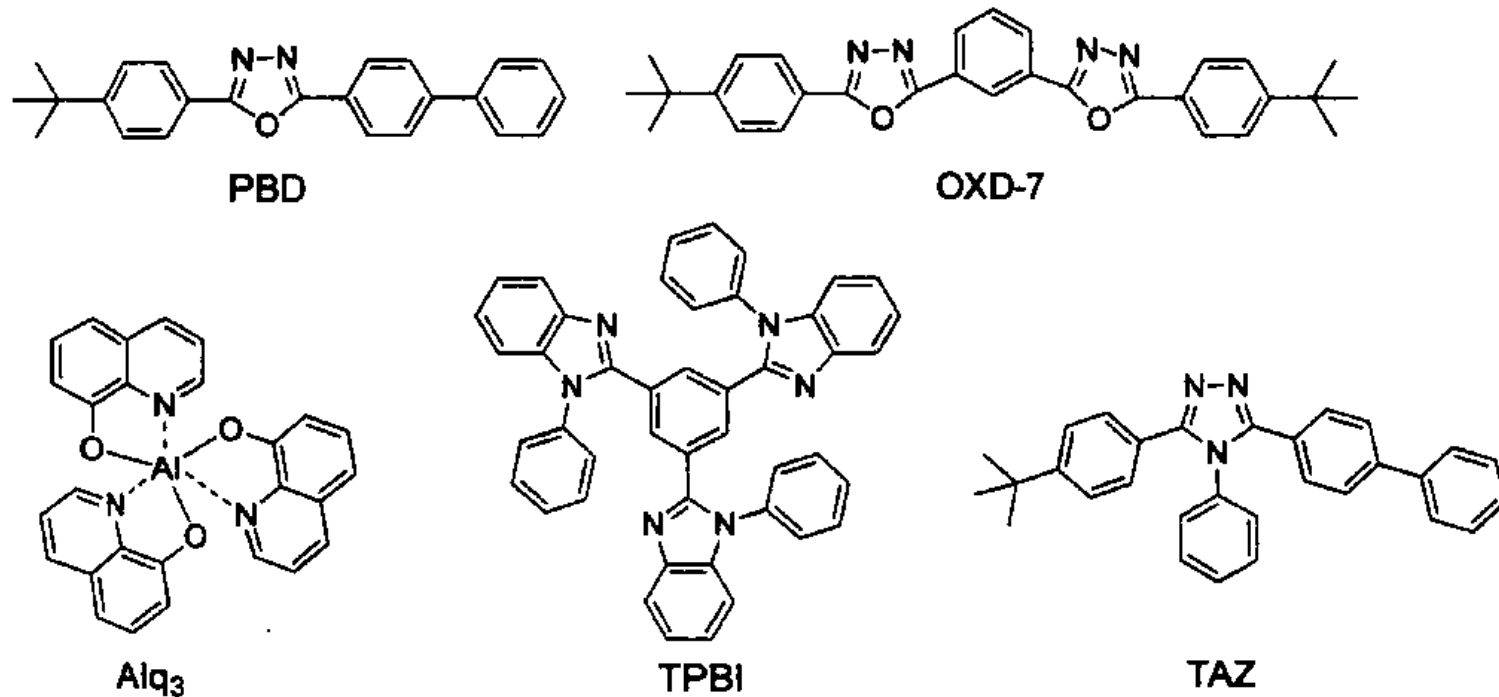


OLED的材料设计：电子传输层

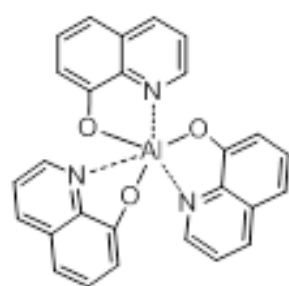
- 具有较高的电子亲和能，有利于电子从阴极注入；
- 具有较高的电子迁移率，有利于传输电子到发光层；
- 较高的电离能，能有效阻挡空穴的传输；较高的激发能，电子传输分子的激发能要高于发光分子的激发能量；不能与发光层形成激发态复合物；
- 良好的成膜性，有利于加工成膜；
- 良好的化学稳定性和热稳定性，不易结晶，能使器件具有较良的使用寿命。



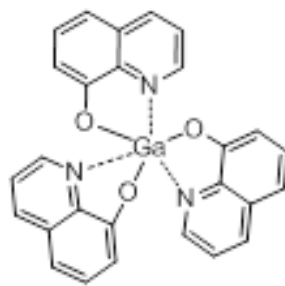
OLED的材料设计：电子传输层



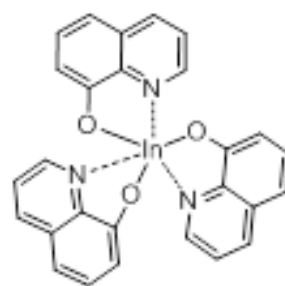
Alq₃类电子传输层



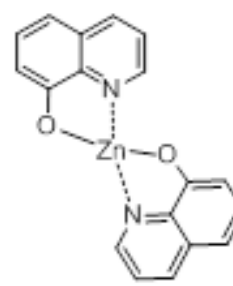
Alq₃



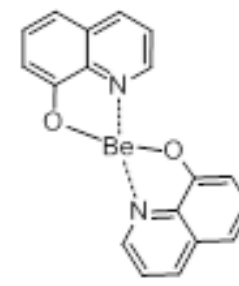
Gaq₃



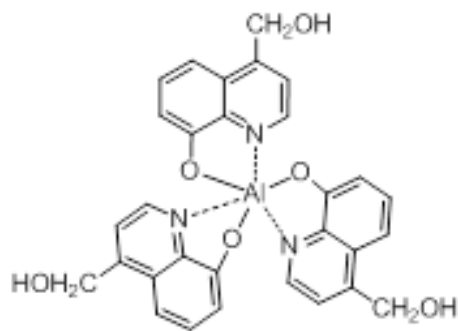
Inq₃



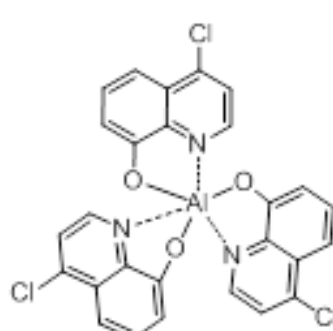
Znq₂



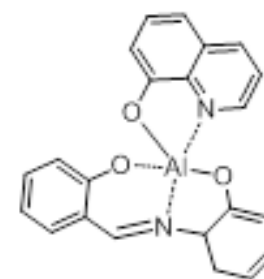
Beq₂



AlOq



Alq(Clq)₂



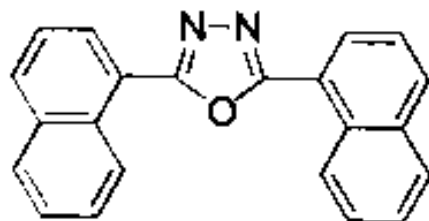
Al(Saph-q)



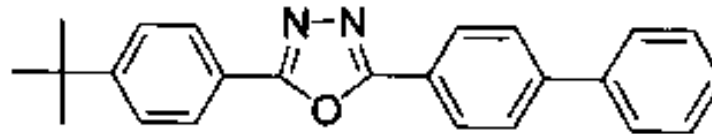
有机小分子传输材料

(1) 噁二唑衍生物

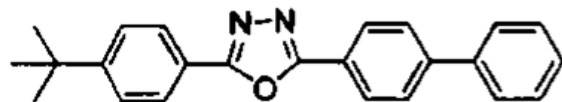
具有较高电子亲和势，还可根据结构的不同而发蓝光或紫光。
如2,5-双-(4-萘基)-1,3,4-噁二唑 (BND, 36) 和2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑 (PBD, 37)



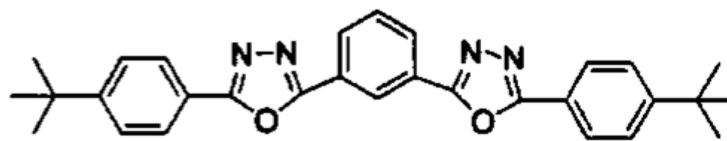
36



37

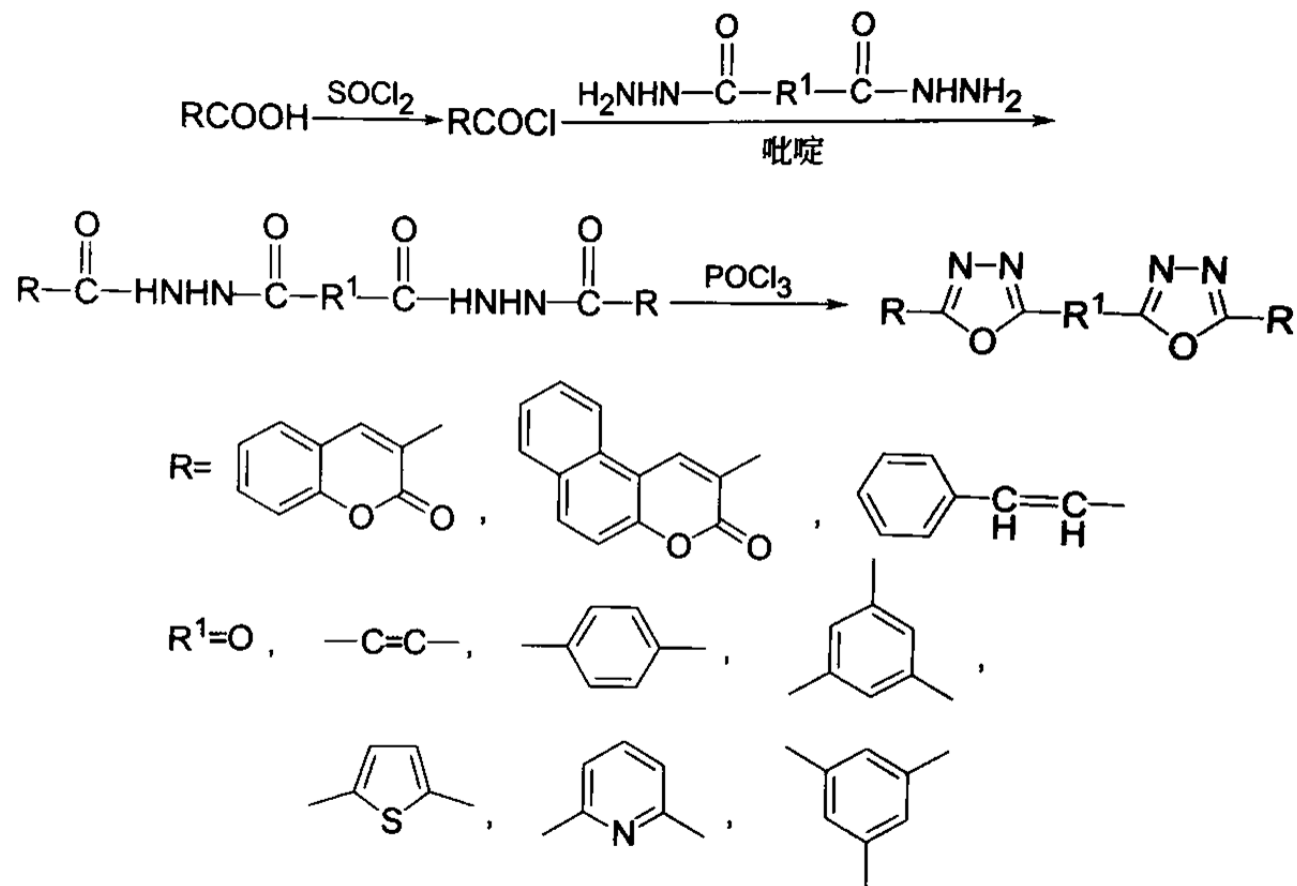


PBD



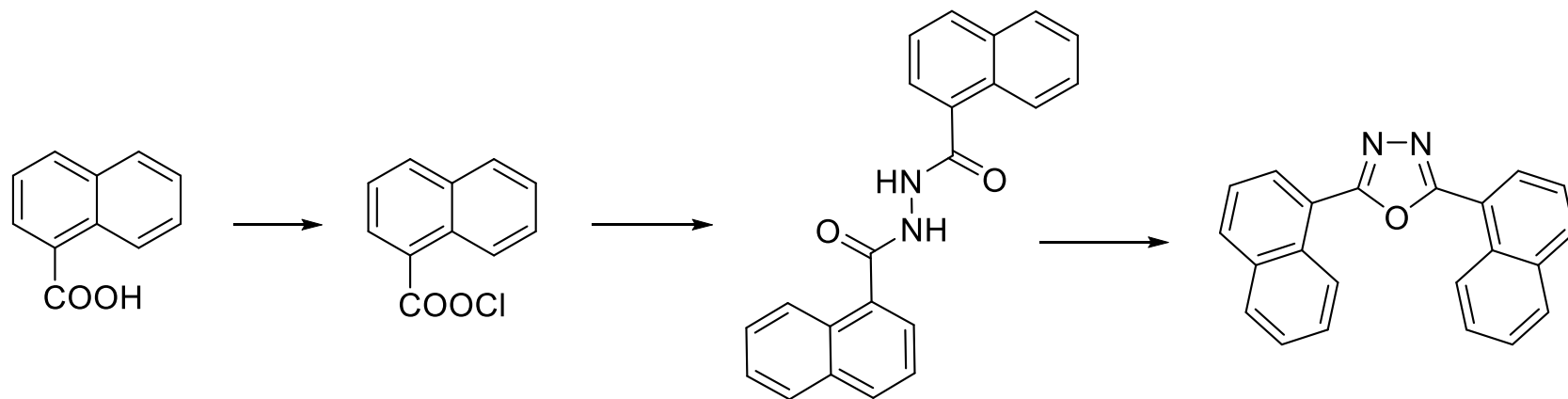
OXD-7

噁二唑的合成方法



38

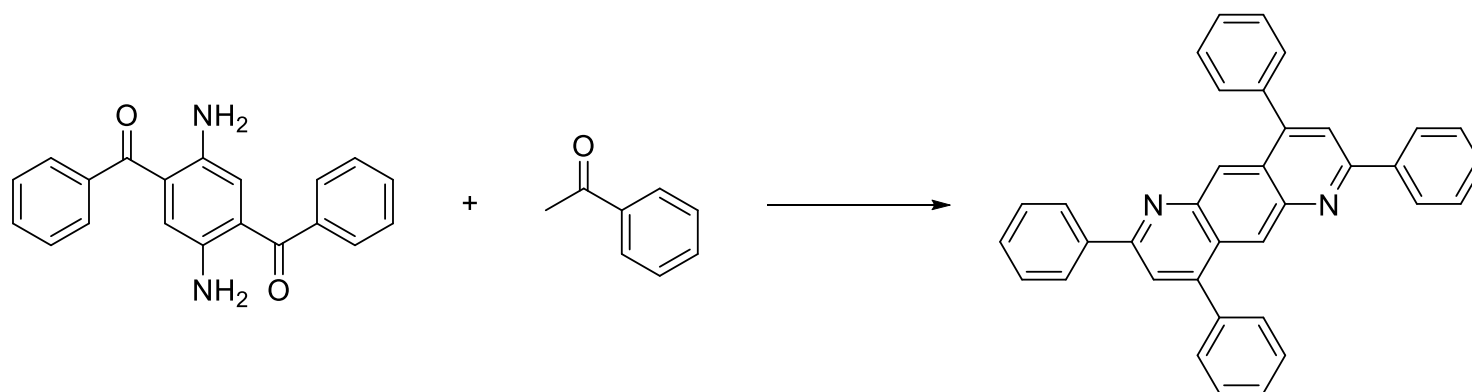
噁二唑类电子传输层

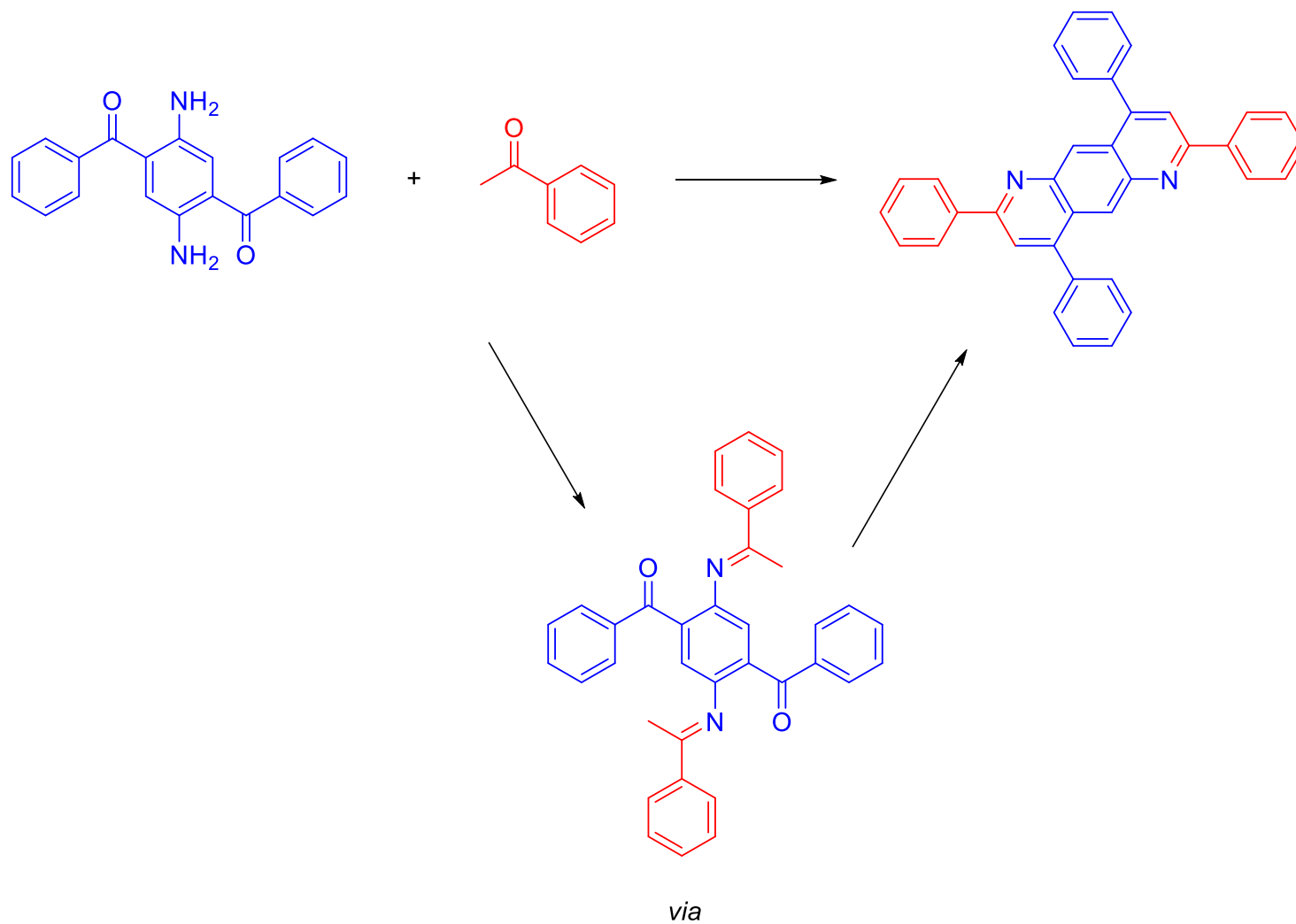


(2) 含氮稠环化合物

具有更加刚性的平面结构，从而具有更高的电子亲和势和电子迁移率。

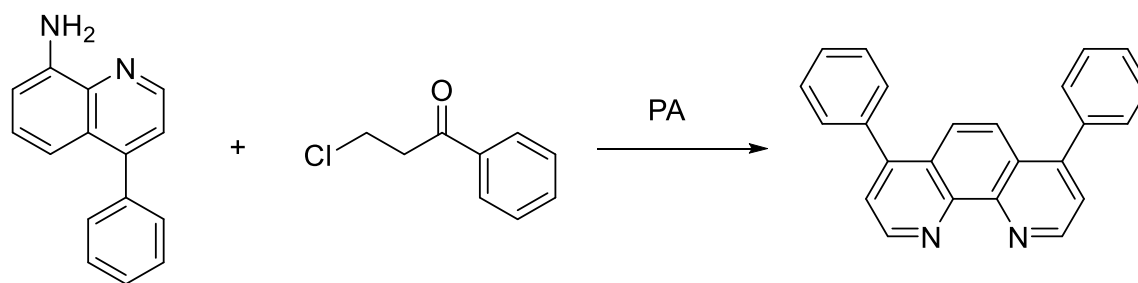
二苯基蒽唑衍生物，具有出色的热稳定性，玻璃化温度达到300℃，而分解温度则高于400℃，其衍生物可以溶解于氯仿、甲苯等溶剂中，可以方便地用旋涂法制备薄膜，也可以采取蒸镀的方法得到非晶薄膜。

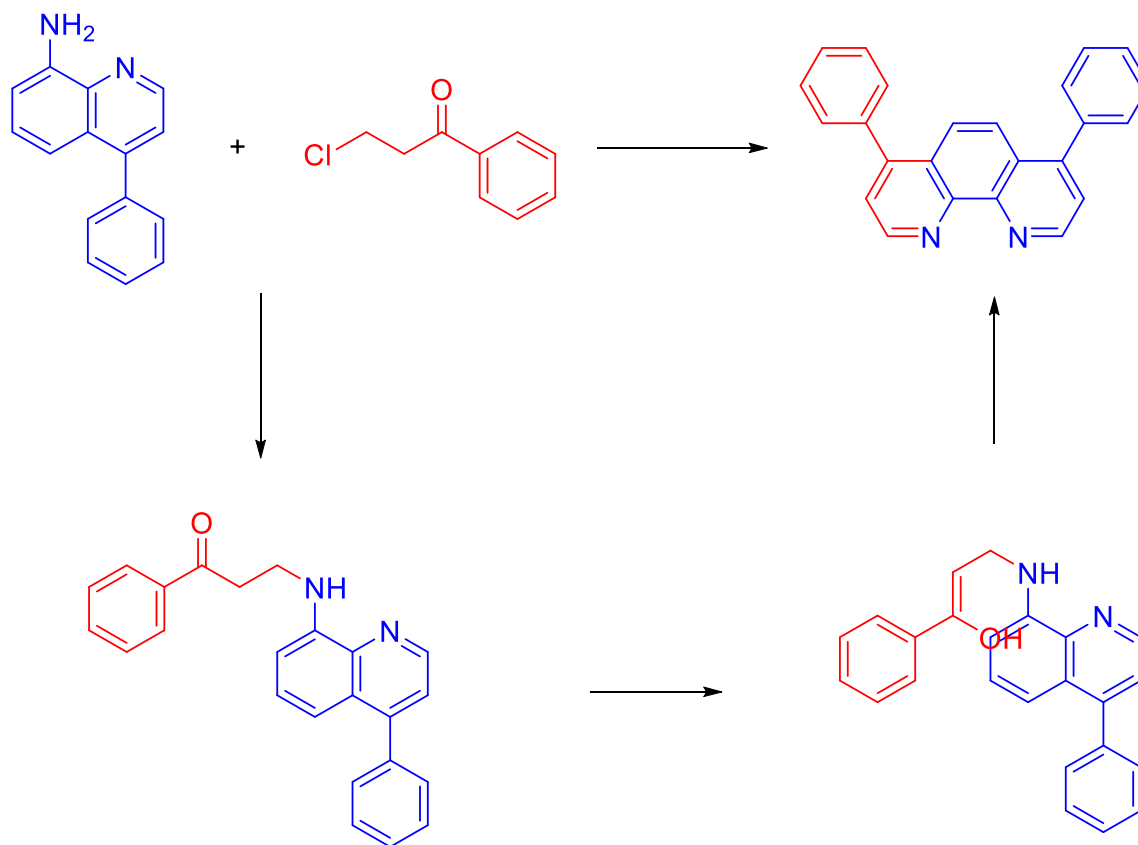




(3) 1, 10—菲啰啉

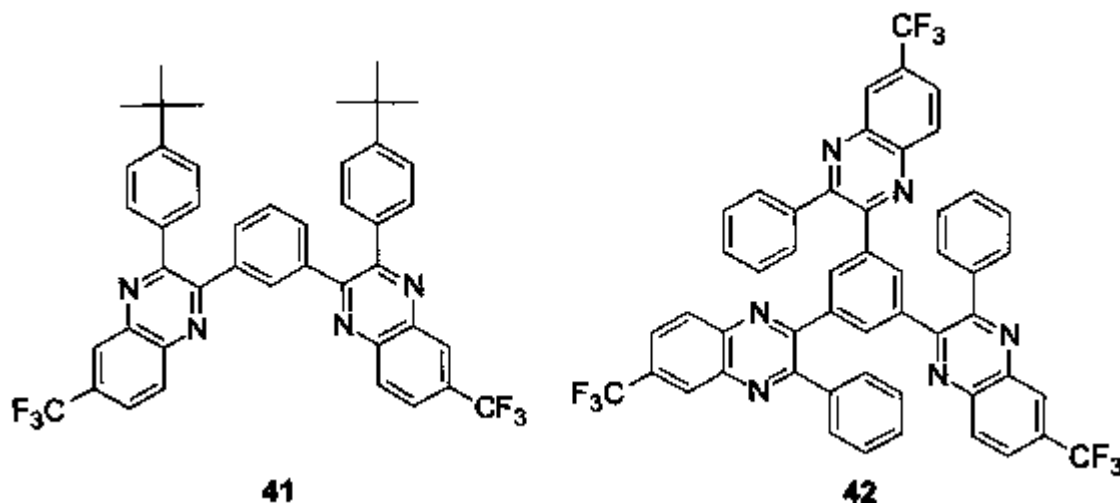
具有更高的电离势和电子迁移率，很早就作为电子传输材料应用于OLED的研究，但其玻璃化温度（ $T_g=62^{\circ}\text{C}$ ）不高，所以器件的稳定性较差。





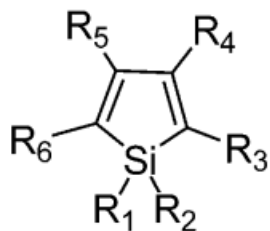
(4) 双苯基苯并吡嗪 (BPQ) 和星形的三苯基苯并吡嗪 (TPQ)

BPQ衍生物和TPQ衍生物的玻璃化转变温度大都在100~200℃，热稳定性较好。BPQ和TPQ衍生物的电子亲和势在2.56~2.76eV，电离势约在5.76~5.96eV。TPQ具有定向的电子传输特性，电子迁移率比噻二唑衍生物高出两个数量级。制作的器件亮度高外量子效率提高到0.11%。

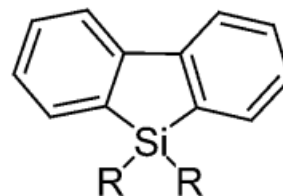


噻咯(Silole)

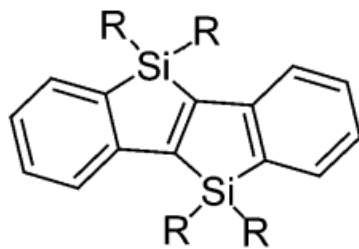
噻咯是硅杂环戊二烯衍生物，其结构特点是环戊二烯分子中的桥碳原子或分子中的氢原子被硅原子取代后，所形成的一种类似于含芳香环基的有机硅烷衍生物。



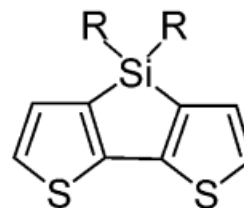
1



2



3

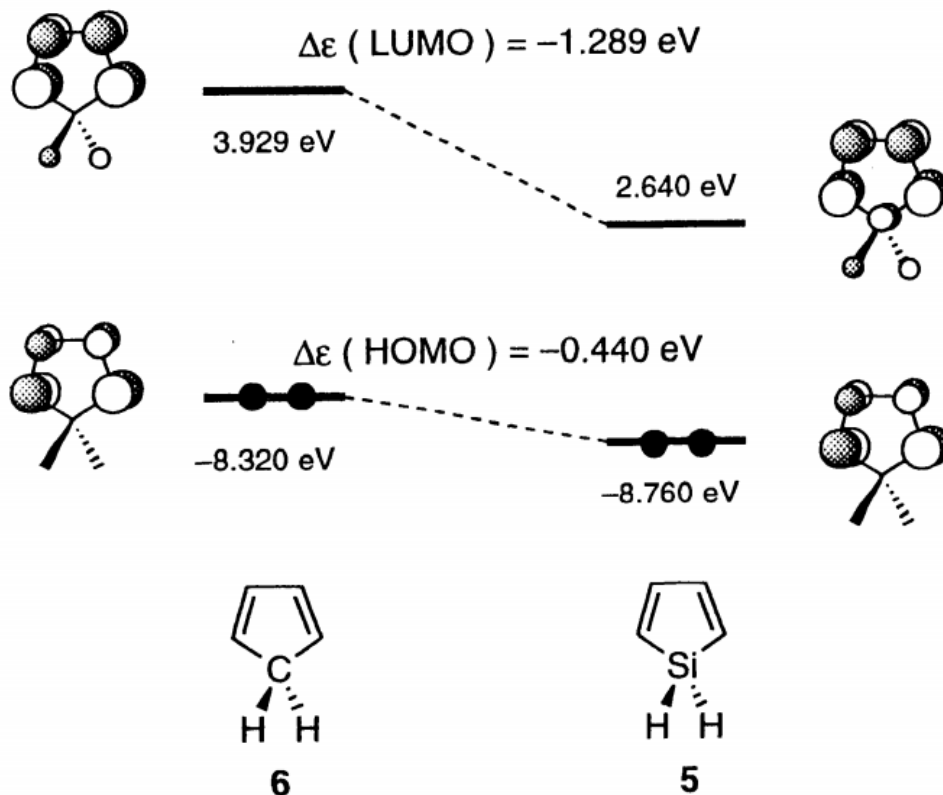


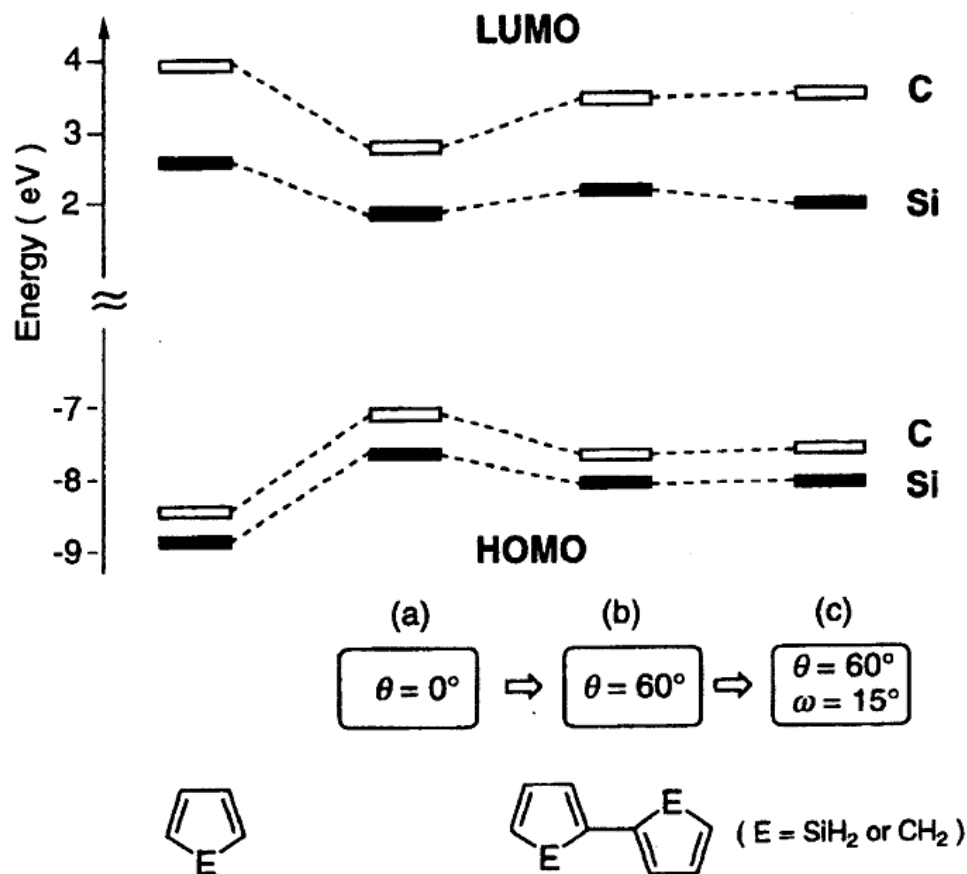
4



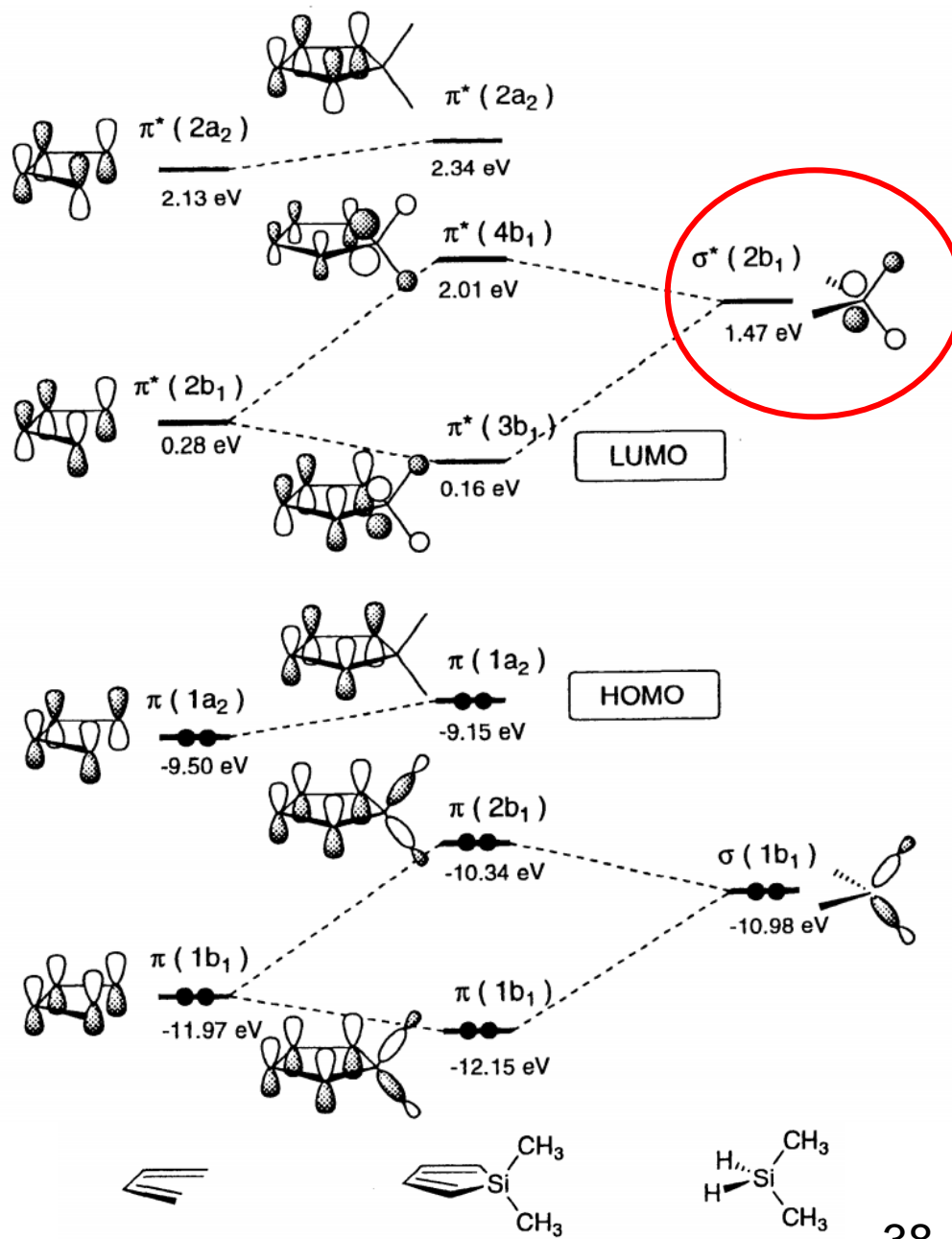
噻咯(Silole)

噻咯中硅原子的外环 σ^* 与环戊二烯 π^* 形成了 $\sigma^*-\pi^*$ 共轭, 使得噻咯分子的最低未占轨道(LUMO)能量远远低于吡咯、呋喃、噻吩、和 嘧啶等五元环。

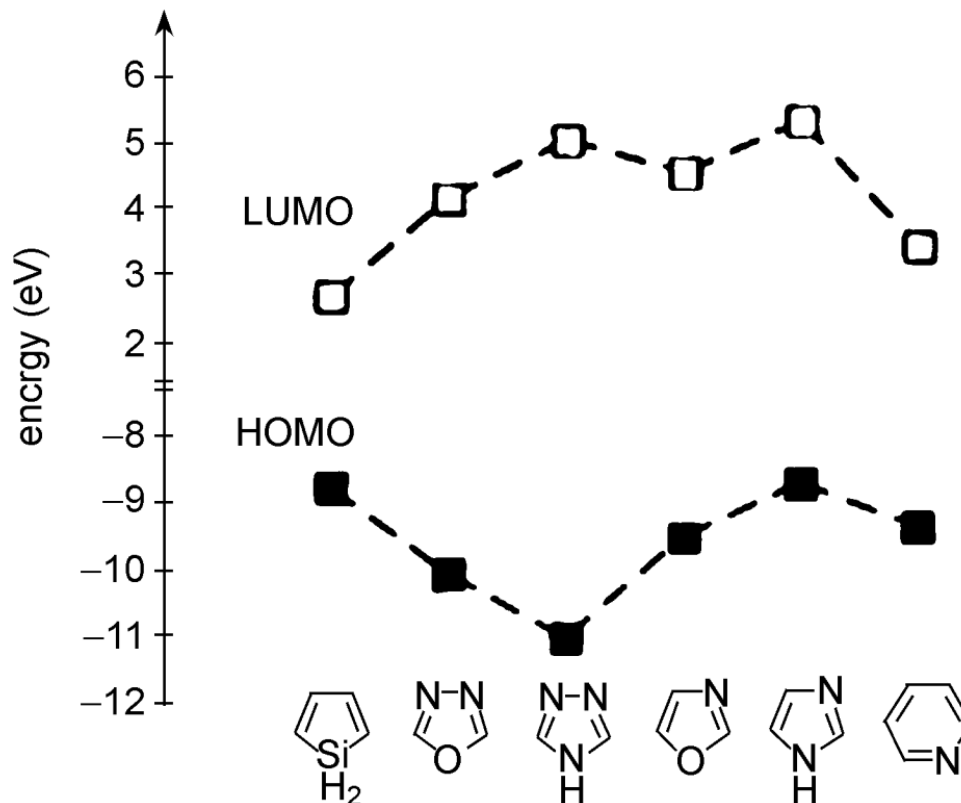




噻咯(Silole)

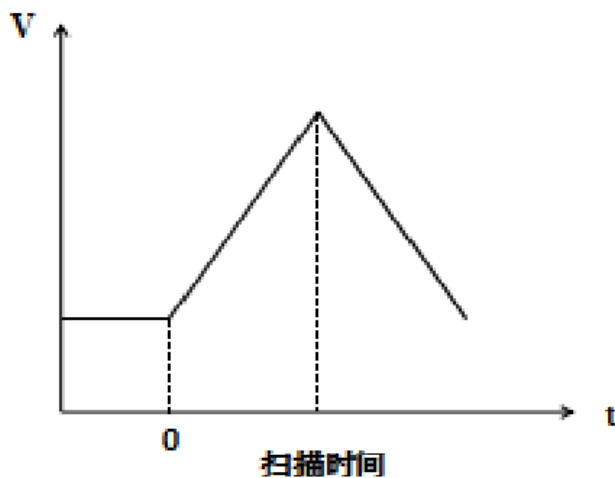


噻咯(Silole)

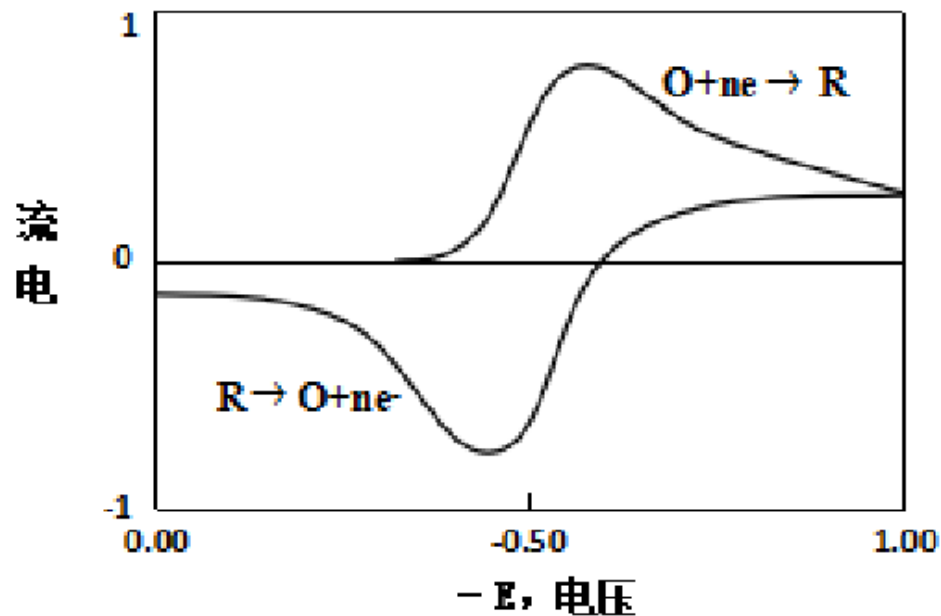


噻咯的这个性质赋予了其良好的电子亲合力和电子迁移率，使它在光电子材料领域有着极大的应用前景，它可以作为OLED中的电子传输材料，也可以作为发光材料。

材料能态的测定：循环伏安法

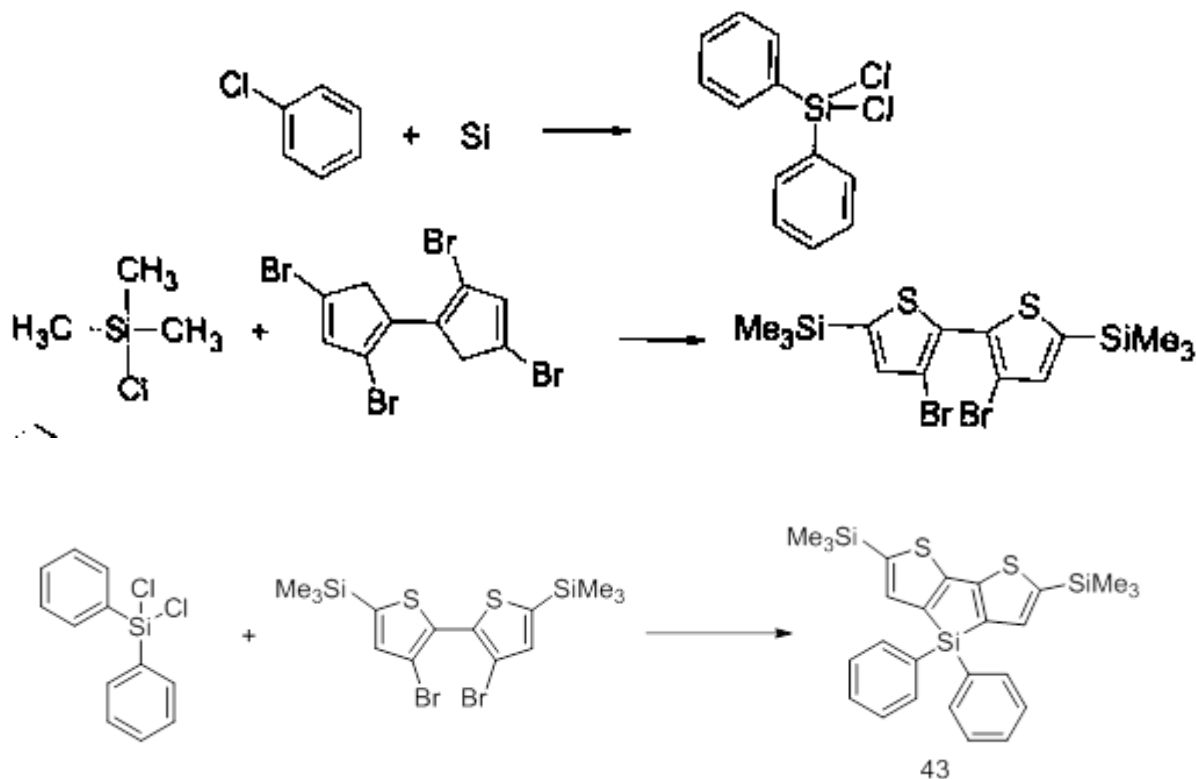


(a) CV 的扫描方式



1996年Tamao等以的合成了2, 5-二苯基噻咯, 研究发现在 OLED器件中作为电子传输材料即使在氧气存在的条件下, 其薄膜的电子迁移率也比较高。但也存在热稳定性较差, 在高电场时器件很容易失效的缺点。

2, 5-二苯基噻咯的合成路线如下:





聚合物电子传输材料

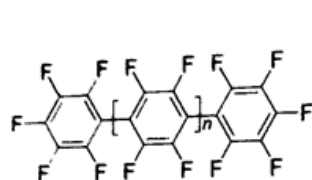
由于小分子电子传材料存在易结晶，化学稳定性较差和相分离等问题，解决这些问题的有效之一是开发具有高热稳定性、可溶性、容易加工的聚合物电子传输材料。



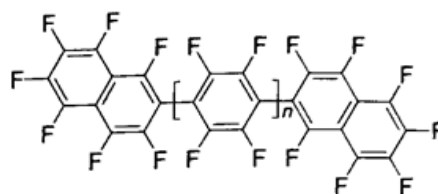
聚合物电子传输材料

(1) 全氟代聚苯衍生物

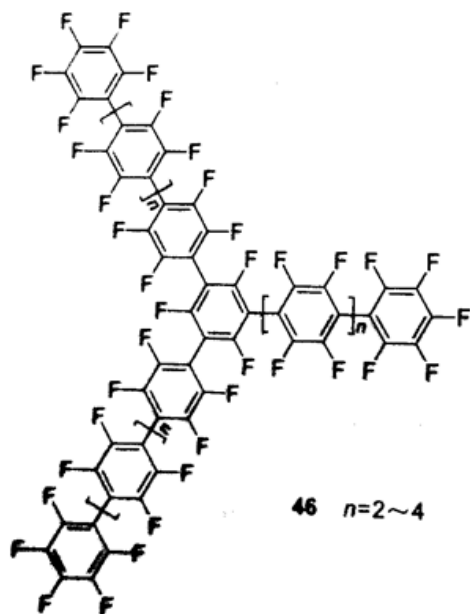
聚苯具有连续的共轭结构。全氟代聚苯是一种良好的电子传输材料。



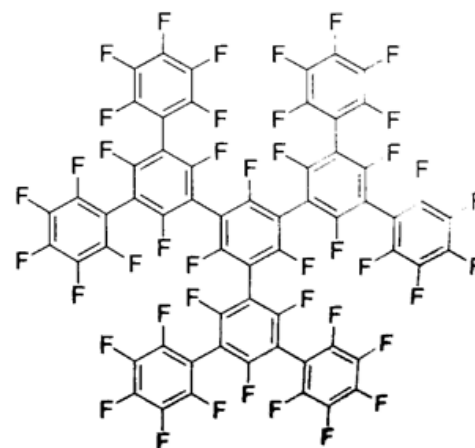
44 $n=3\sim6$



45 $n=3\sim6$

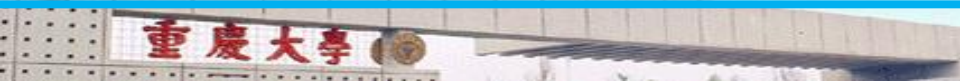
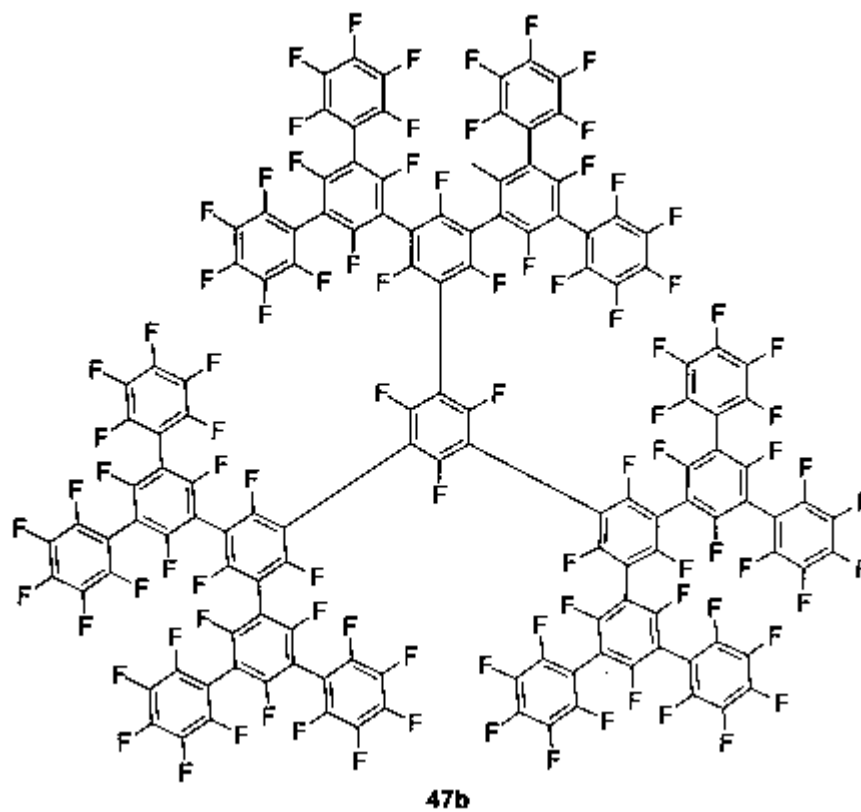


46 $n=2\sim4$



47a

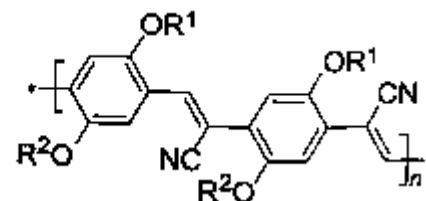
全氟代低聚聚苯衍生物



(2) 含氰基的聚合物

在苯环或烯键上引入氰基(-CN)能够有效降低目标分子的HOMO和LUMO的能级，从而增加聚合物的电子亲和力，提高电子的传输效率。

聚对苯撑乙烯(PPV)类材料可以用此法修饰：

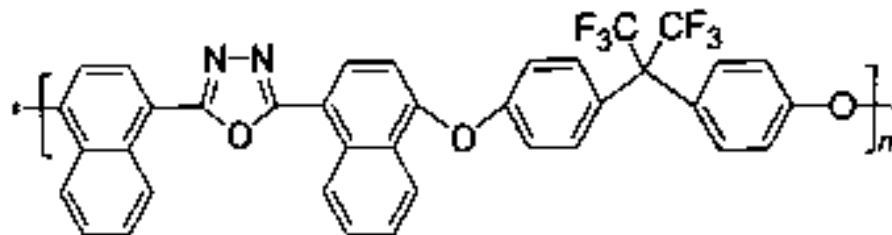


- 48 a $R^1=R^2=C_6H_{13}$
 b $R^1=CH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$ $R^2=CH_3$

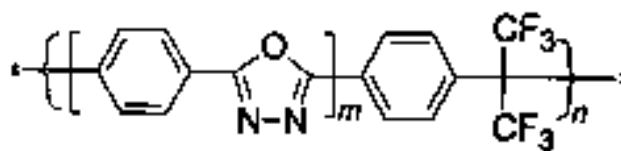


(3) 含噁二唑环的聚合物

含噁二唑环的聚合物比小分子的噁二唑衍生物具有较高玻璃化温度。(49、50a和50b作为电子传输层)



49

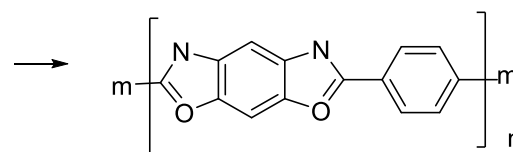
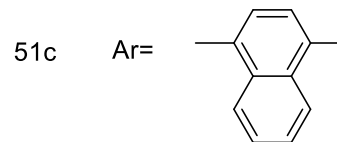
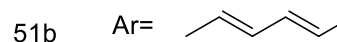
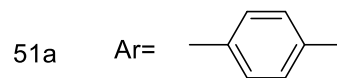
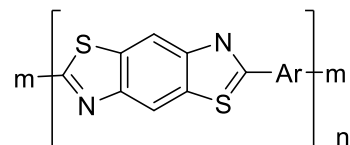


50a $m=1$

50b $m=2$

(4) 苯并双噻唑和苯并双噁唑聚合物

线性聚苯并双噁唑 (51a-c) 和聚苯并双噻唑 (52) 具有优异的热稳定性和良好的力学性能。



52





OLED的材料设计：发光材料

有机电致发光材料是有机电致发光器件的核心组成部分，材料的热稳定性，光化学稳定性、量子效率、成膜性和结晶性等都对制作器件有很大的影响，因此设计合成各方面性能优异的发光材料是化学研究者的主要工作任务。

一般来说理想的有机电致发光材料需要满足以下条件：

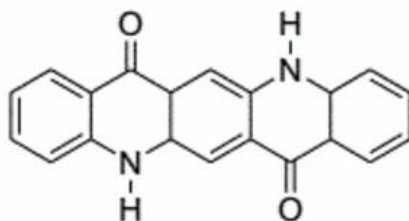
- (1) 良好的半导体性质，有较高的载流子迁移率。
- (2) 固体薄膜状态下应具有高的荧光量子效率。
- (3) 良好的成膜性，适合真空蒸镀成膜。
- (4) 热稳定性要好，如较高的玻璃化温度。



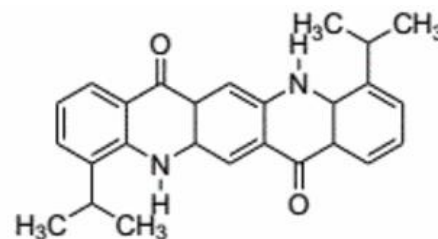
小分子有机电致发光材料

小分子有机电致发光材料的特点是具有确定的分子式和分子量，可以较方便地制备成高纯度的材料，从而获得高质量的发光薄膜层。

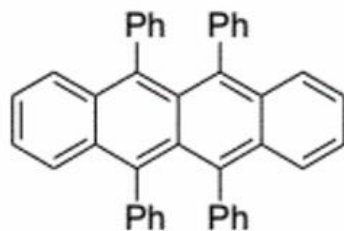
小分子发光材料主要有香豆素染料、喹吖啶酮、红荧烯以及二苯乙炔芳香族类衍生物等。



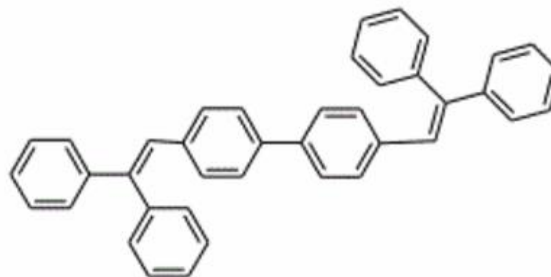
(1)



(2)



(3)

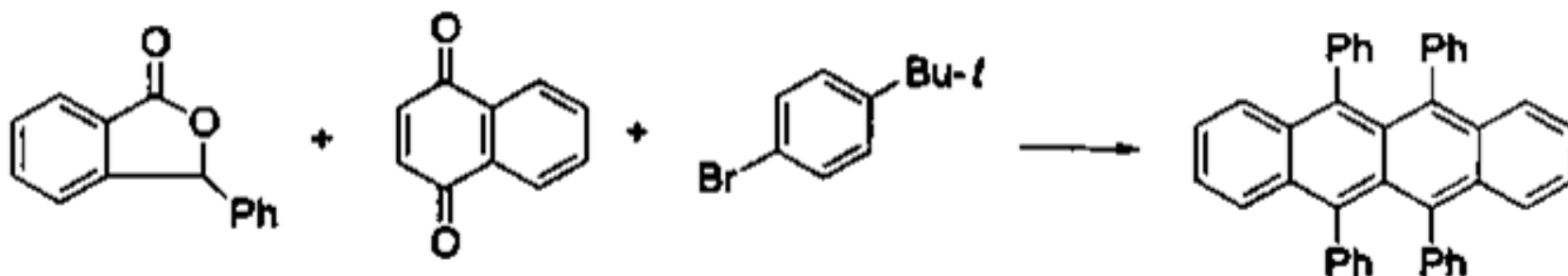


(4)

主要问题：红色材料效率差，蓝色材料寿命差

红色有机电致发光材料：红荧烯

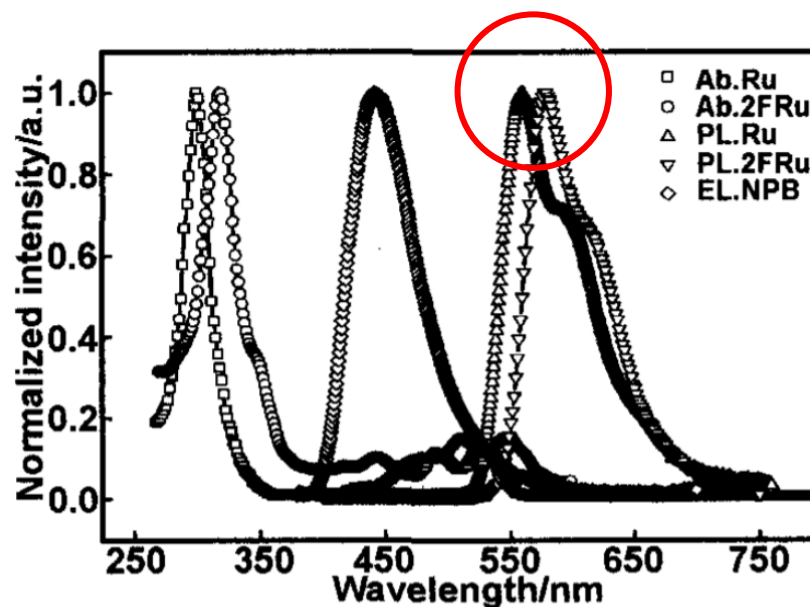
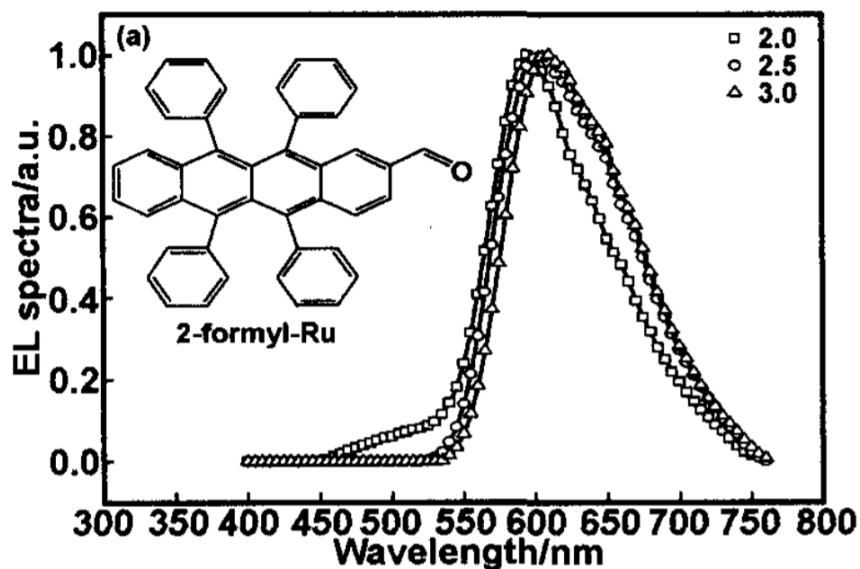
红荧烯 (rubrene, RB)的发射峰在**562 nm**左右，是一种应用广泛的**黄色**染料，荧光量子效率极高，作为掺杂剂既可以掺杂在电子传输性的发光材料中，也可以掺杂在空穴传输性的发光材料中，制作的器件的发光效率和发光寿命等性能指标都有很大的提高。



红色有机电致发光材料：红荧烯

改进：红荧烯衍生化得到2-甲酰基红荧烯

HOMO和LUMO能级分别为3.25和5.36 eV，带隙为2.11 eV
在没有影响红荧烯的其它优良特性的同时，获得了红色电致发光器件，红光发射峰在598 nm左右，最大效率2.1 cd/A



绿色有机电致发光材料：香豆素

香豆素及其衍生物是典型的**荧光染料**，其荧光发射峰在500nm左右，是重要的蓝绿色发光或掺杂材料，其荧光量子效率很高，但高浓度时有比较严重的自淬性。

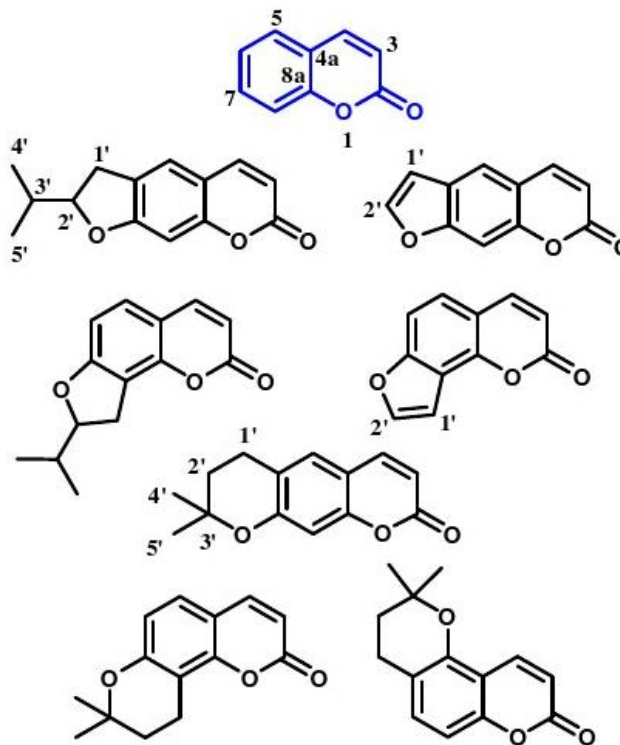
■ 简单香豆素

■ 呋喃香豆素

- 直型呋喃香豆素
- 角型呋喃香豆素

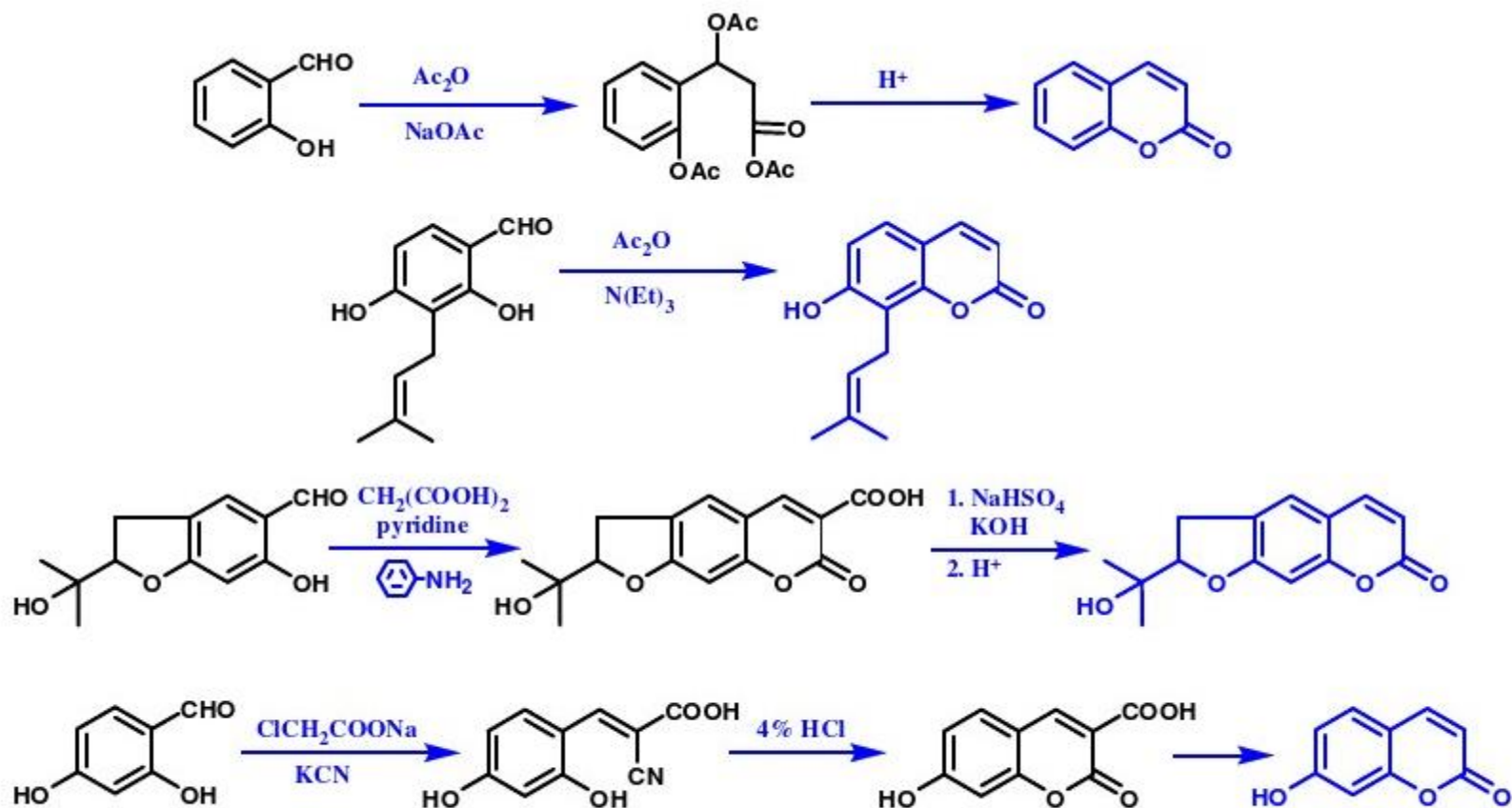
■ 吡喃香豆素

- 直型吡喃香豆素
- 角型吡喃香豆素



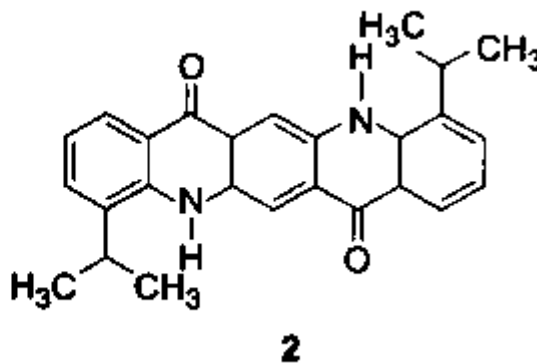
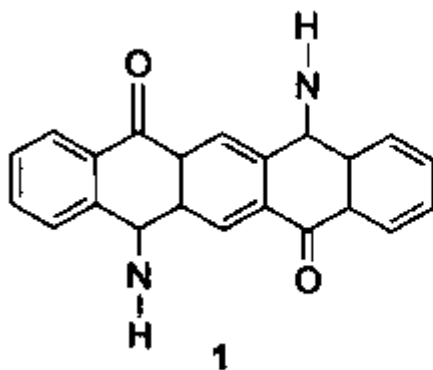
香豆素的人工合成

Perkin法:



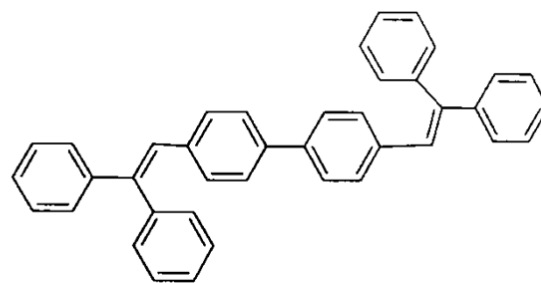
绿色有机电致发光材料：喹吖啶酮

喹吖啶酮及其衍生物 (QA, 1) 也是一类重要的绿色荧光材料, 可以获得540nm左右的绿色发光, 器件具有亮度高、发光效率高和外量子效率高的优良性能。通过在QA的结构上引入异丙基得到 QD5, 2, 制作的器件发光效果更稳定。

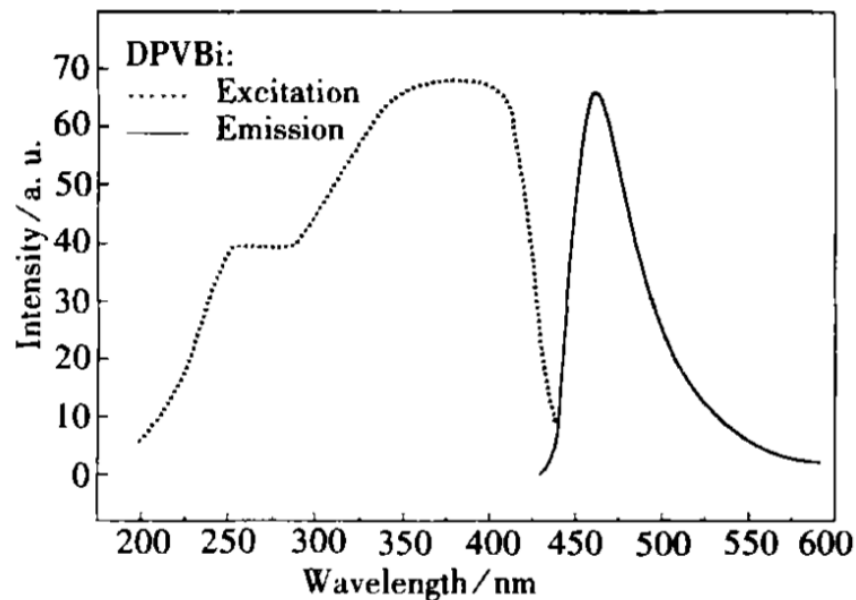
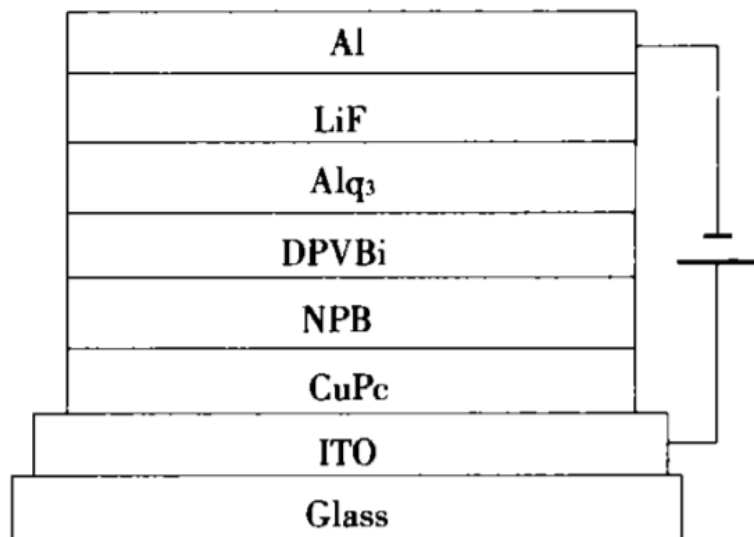


蓝色有机电致发光材料：二苯乙烯

二苯乙烯（distyrylarylene, DSA）结构单元的芳香族衍生物是迄今为止开发出的最好的蓝光材料，制作的器件在光色纯度、发光亮度和稳定性等方面性能优异。例如，典型的DPVBi，具有良好的薄膜稳定性。



蓝色有机电致发光材料：二苯乙烯



DPVBi发射峰值波长在460nm 左右,为典型的蓝光。光谱半高宽60 nm,有较好的单色性。

器件在17 V实现最高亮度4373cd/cm²,最大流明效率为1.24 lm/W,在20mA/cm²电流密度驱动下的亮度为 434cd/cm²

发光学报. 2003, 265-269



2. 聚合物发光材料

高分子电致发光材料均为含有共轭结构的高聚物材料。常见的有机电致发光材料通常具有准一维的共轭结构。最常见的是主链 π 共轭结构。

聚合物发光材料是有机电致发光材料的重要发展方向。

聚合物发光材料的优点：

- (1) 玻璃化温度高，优异的热稳定性、成膜性和机械强度。
- (2) 具有简单的单层夹心式结构，在材料和制作工艺上有很大优势。
- (3) 具有成膜及实现大面积显示的优点。

聚合物发光材料的不足之处：合成和提纯比较困难。





蓝/绿光发光材料：聚对亚苯基乙烯（PPV）及其衍生物

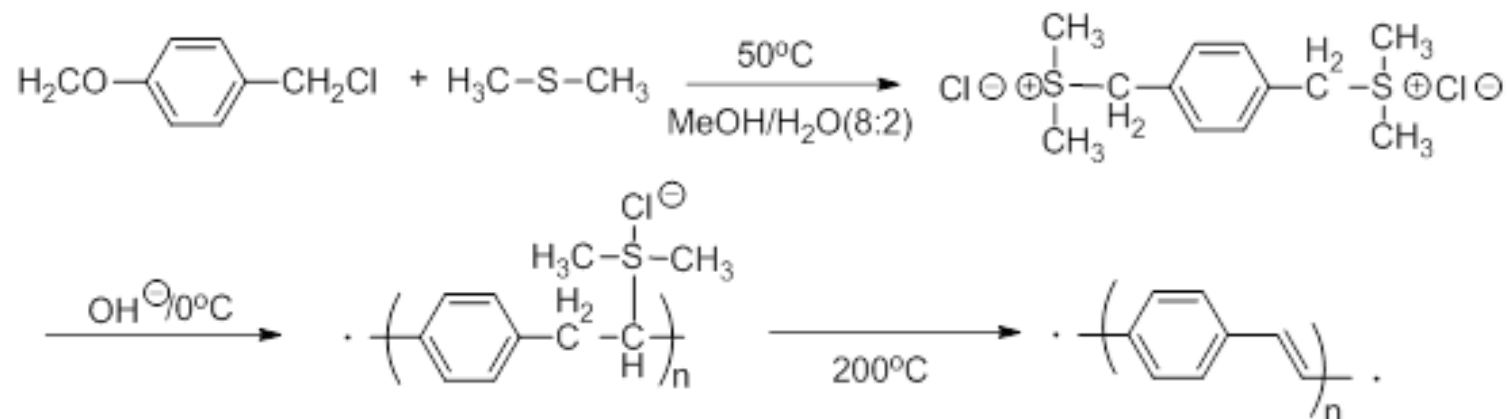
1990年Friend等人首次将PPV作发光层制成了聚合物电致发光器件(PLED)。1991年Heeger等人进一步证实了这个结果，此后在世界范围内迅速成为科学研究的热点。

PPV类聚合物是典型的共轭高分子材料，由于高度共轭，不但使共轭 π 轨道所构成的成键轨道和反键轨道间的能隙 E_g 大大缩小，而且使两个能带增宽，能带内轨道增加，轨道间能隙减小，载流子(电子与空穴)在能带内可以自由移动。

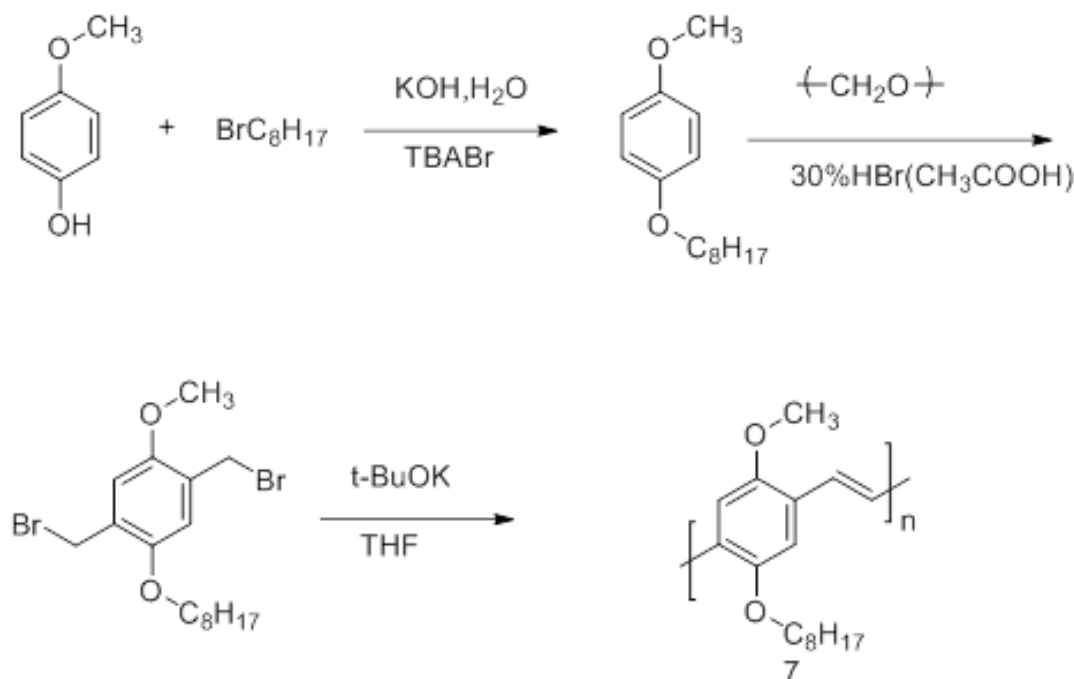
成键轨道和反键轨道分别称之为PPV的导带和价带，其能隙 E_g 将决定PPV发出的光波长。

蓝/绿光发光材料：聚对亚苯基乙烯（PPV）及其衍生物

PPV的合成一般采用Wessling法，由对氯甲基苯和二甲基硫醚制备成水溶性的铈盐，合成路线如下：



在苯环上引入烷氧基等可以增加在二氯甲烷、四氢呋喃、氯仿等极性非质子中的溶解度，便于加工成膜。引入大的基团可以阻止链键聚合，减少荧光淬灭，提高量子效率和器件稳定性，如2-甲基-5-(2-乙基)辛氧对亚苯基乙烯（MEH-PPV）。

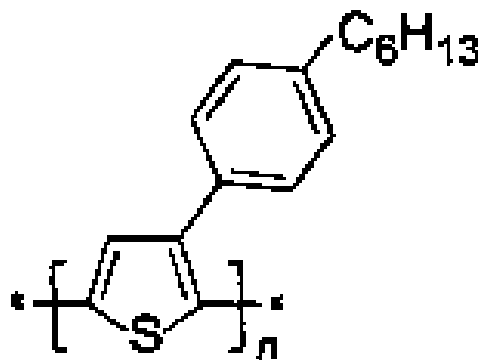


红/橙光发光材料：聚噻吩及其衍生物

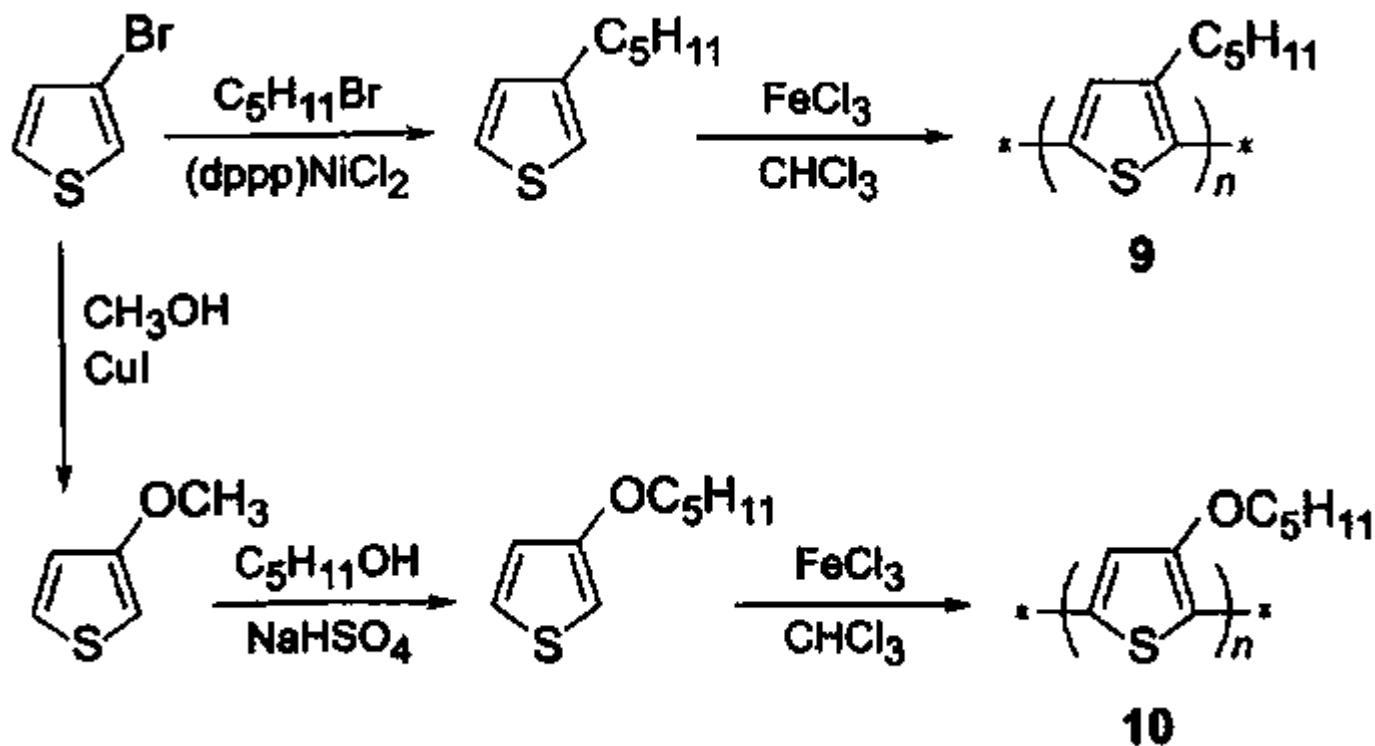
噻吩及其衍生物的稳定性非常好,在室温甚至较高的度下可以稳定数年,所以是除PPV外研究较多的一类杂环聚合物电致发光材料。

由于噻吩环的易修饰性,可以方便地合成含不同碳原子数的烷基、氧基或芳环的聚噻吩衍生物。

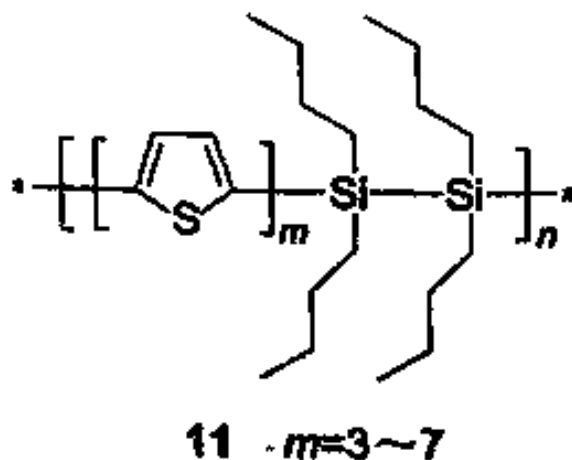
用化学方法和电化学方法都可以合成聚噻吩。化学方法主要包括金属催化偶联反应,等离子体聚合、气相聚合、液相氧化聚合等方法获聚噻吩;电化学方法是通过电解出的阴阳离子进行聚合,从电极表面进行沉积得到。



烷基和烷氧基取代的聚噻吩的合成实例可以举例如下。3-溴噻吩与1-溴戊烷在催化剂存在下生成3-戊基噻吩；与甲醇在CuI存在下生成3-甲氧基噻吩，再在硫酸氢钠作用下与戊醇交换得到戊氧基噻吩。两种取代噻吩单体在Fe³⁺催化下分别聚合得到聚（3-戊基噻吩）和聚（3-戊氧基噻吩）



各种取代噻吩还能与各种芳香性的单体进行共聚制备可调节发光波长的材料。例如，硅烷基和聚噻吩，的电致发光性能随着聚噻吩单元 m 由3增加到7时，发光逐渐由绿色移向红色。此外，在以聚酯或聚酰胺作为隔离基团的聚噻吩类型嵌段共聚物中，同样发现了聚合物链长具有调节发射颜色的功能。

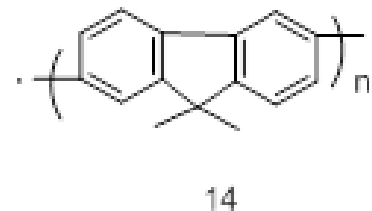
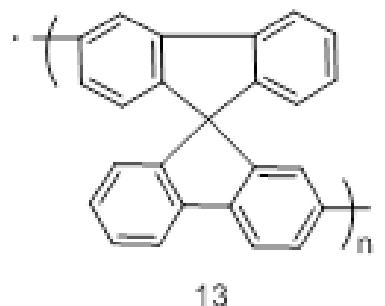
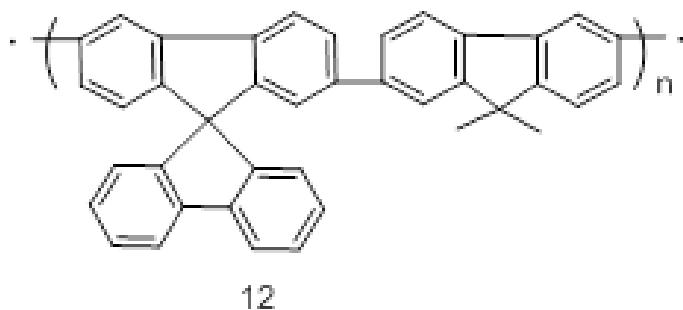


蓝光发光材料：聚烷基芴及其衍生物

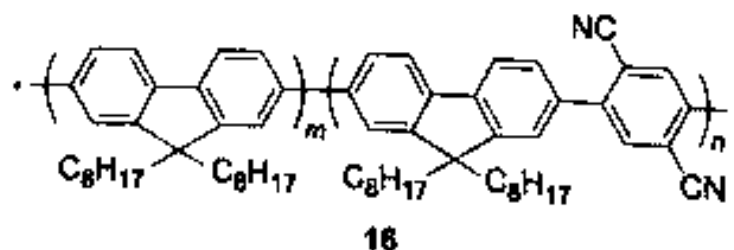
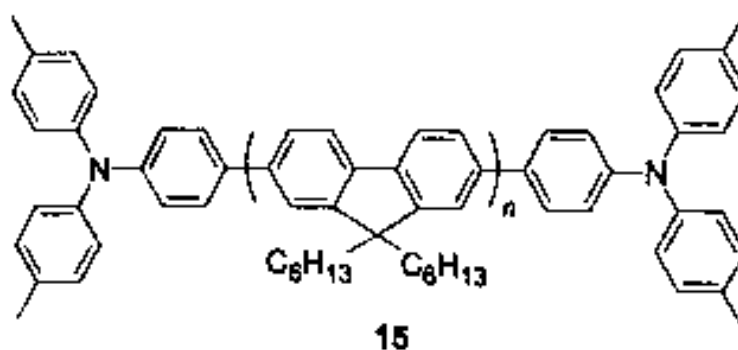
聚烷基芴聚合物是蓝光发光材料，Yoshino等首先合成出来。之后通改进合成方法得到了具有较高的发光效率的高分子量、结构规整的聚烷基芴。

聚烷基芴具有较高的光 and 稳定性，在固态时芴的荧光量子效率高达60%-80%，带能隙大于2.90 eV，是很有应用前景的一类聚合物蓝光材料。

要想改善这类聚合物的溶解性和可加工性，可以在芴单体的9-位碳原子上引入烷基侧链。



芴还能与还能与苯基噻二唑、噻吩、PPV、三苯胺衍生物等共聚制备各种发光性能优良的聚合物材料。





蓝光发光材料：聚苯

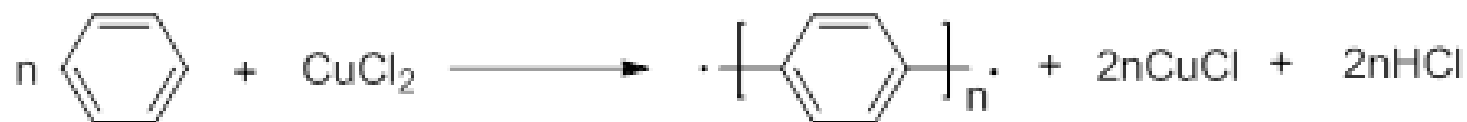
聚苯（p-polyphenyl, PPP）及其衍生物是蓝色发光材料。

聚苯不溶于一般的有机溶剂，难以制备成适合于旋涂的溶液。

改善聚苯的溶解性及可加工性的方法是在苯环上引入可以增加溶解性的取代基，主要是在苯环上引入不同碳原子数的烷氧基，来改善溶解性和聚合物分子的可挠性。

聚苯有多种合成方法：

1. Kovacic法



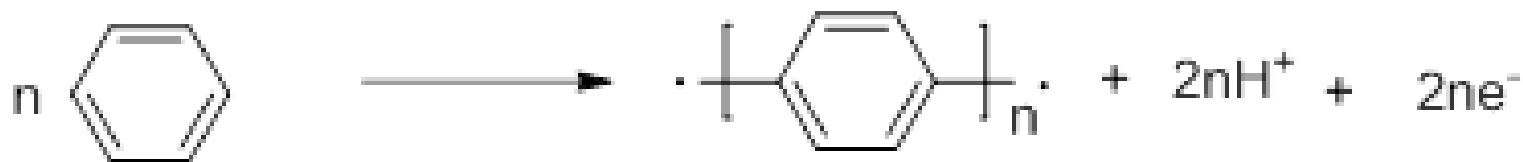
2. 用O₂作为氧化剂，CuCl/AlCl₃为催化剂的Toshima法



3. 以 $\text{NiCl}_2(\text{bpy})$ 作为催化剂，对二溴苯缩合可以得到聚苯。



4. 用电化学的方法可以在电极上直接制备聚苯薄膜

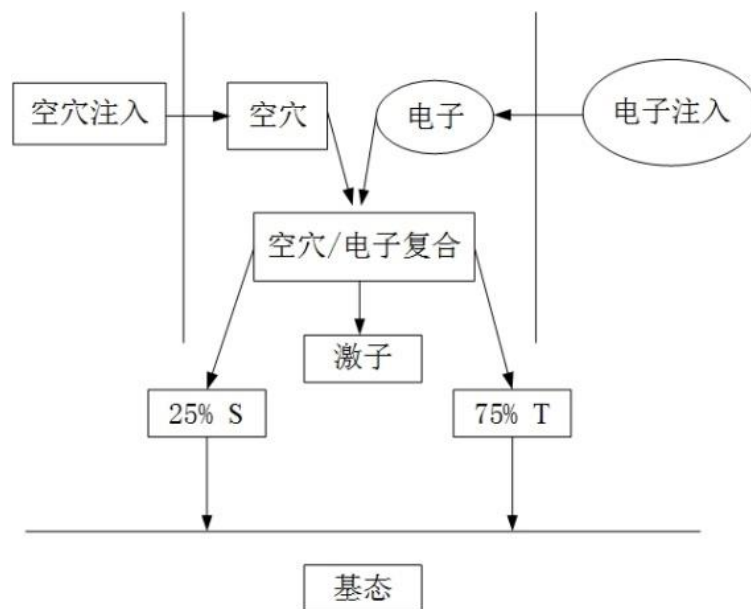


3. 金属配合物磷光材料

虽然近年来有机荧光材料取得重大进展，但其缺点仍然难以克服。

原因：荧光材料只能利用单线态激子发光，因此量子效率理论值达不到100%

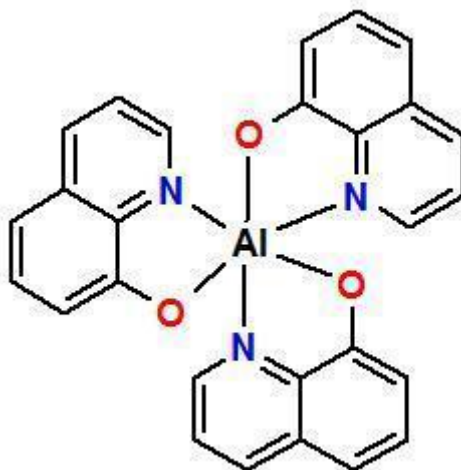
改进思路：磷光材料可以同时捕获单线态和三线态激子，其内量子效率理论上可以达到100%。



3. 金属配合物磷光材料

1987年邓青云等人采用真空镀膜技术，将有机金属配合物三(8-羟基喹啉)铝作为发光材料，获得低工作，高亮度，高效率地双层LED器件，成为有机电致发光领域标志性的进展。

利用络合沉淀法可以很方便地合成8-羟基喹啉铝。 $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ 的水溶液与8-羟基喹啉的无水乙醇溶液，在弱酸性的条件下产生黄色沉淀，这个反应几乎是定量进行的，经提纯后得到适于发光材料的高纯物。





过渡金属配合物的激发特征

过渡金属配合物是由金属中心和与其螯合的配体共同构成的化合物，所以过渡金属配合物的分子轨道成分较为复杂。当电子从低能级轨道向高能级轨道跃迁时，参与跃迁的轨道不同会产生不同的跃迁属性。

对于单金属中心的过渡金属配合物而言，其激发态的跃迁属性主要分为以下几种：

(1) 配体内的电荷跃迁：配体内的电荷跃迁可以分为配体到配体的电荷跃迁 (LLCT) 和配体中心的电荷跃迁 (LC)，是指电子受到激发后从配体的成键 π 轨道跃迁到更高能级的 π^* 轨道上，这种跃迁通常表示为 $\pi \rightarrow \pi^*$ 。

(2) 金属中心的电荷跃迁 (${}^3\text{MC d-d}$)：根据配位场理论，在配位场的作用下，金属中心的 5 个简并的 d 轨道发生了一定程度的能级劈裂。所以，受激发的电子有可能从较低能级的 d 占据轨道跃迁至较高能级的 d 空轨道。这种跃迁在很大程度上受和金属中心螯合的配体的影响，所以，配位场越强， ${}^3\text{MC d-d}$ 跃迁所需要的外界能量越高。对于过渡金属配合物来说， ${}^3\text{MC d-d}$ 跃迁的活跃程度对其非辐射跃迁过程至关重要。



过渡金属配合物的激发特征

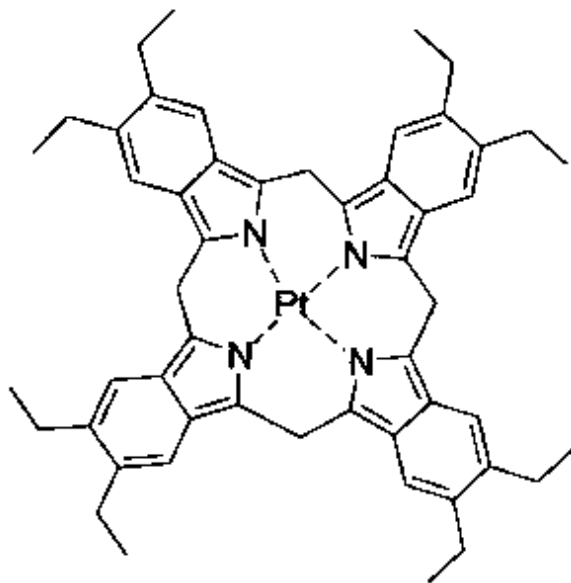
(3) 金属到配体的电荷跃迁 (MLCT)：主要是指电子从金属中心的 d 轨道跃迁到配体的 π^* 轨道上所产生的跃迁，通常表示为 $d \rightarrow \pi^*$ 。一般情况下，MLCT 都会伴随着 LLCT 和 LC 的产生。激发态中 MLCT 所占比例对磷光寿命和单重态-三重态的劈裂能意义重大。这种跃迁通常发生在容易氧化的金属中心和具有低能级空轨道的耦合配体之间。

(4) 配体到金属的电荷跃迁 (LMCT)：当电子从配体的成键轨道跃迁到金属中心空的 s 轨道或 p 轨道时，即发生 LMCT 跃迁。



红色磷光分子设计：PtOEP

含铂配合物材料PtOEP是发出深红色而且接近饱和红色的金属配合物发光材料。



33

金属配合物发光材料
发磷光

红色的磷光主要来自于的
配体的大环 $\pi-\pi^*$



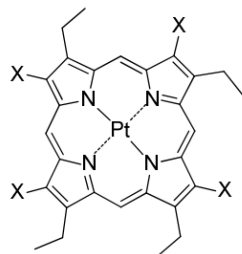


红色磷光分子设计： PtOEP

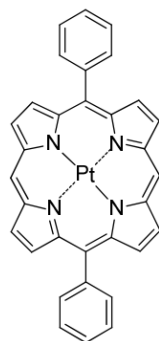
PtOEP的不足：

重原子的体积与大环配体的体积相比相差太多，所以 MLCT的作用对大环 π - π^* 的影响很小，对缩短配体的磷光寿命是作用很小。鉴于此，为了改进这类红色磷光材料的不足，不含大环配体的红色磷光材料被大量开发出来，寿命在 0.01-10 μ s 之间。

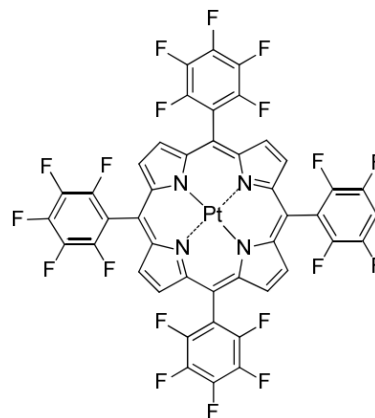




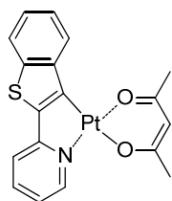
X = Et PtOEP
X = Me PtOX



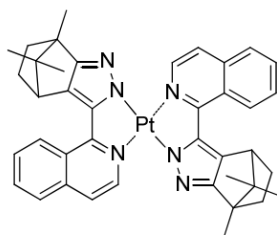
PtDPP



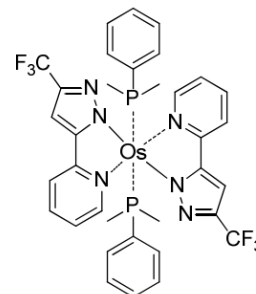
Pt(F₂₀TPP)



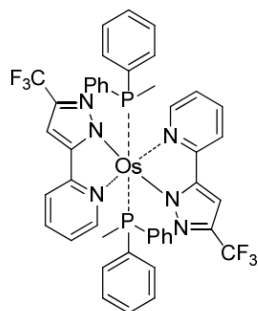
(btp)Pt(acac)



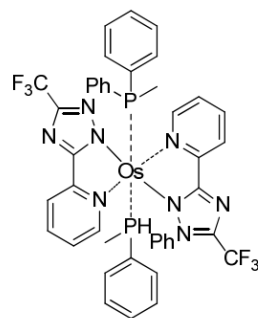
Pt(iqdz)₂



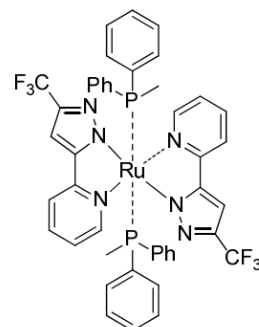
(fppz)₂Os(PPhMe₂)₂



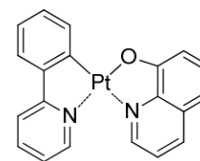
(fppz)₂Os(PPh₂Me)₂



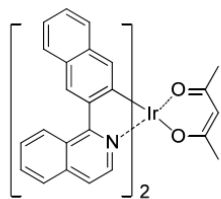
(fptz)₂Os(PPh₂Me)₂



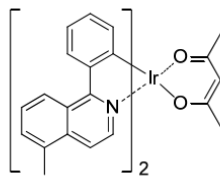
(fpzip)₂Ru(PPh₂Me)₂



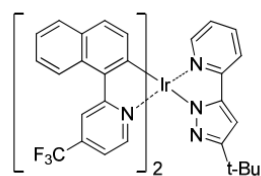
(ppy)Pt(q)



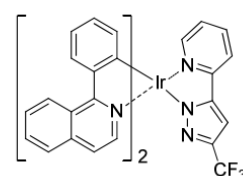
(2-niq)₂Ir(acac)



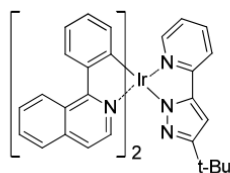
(m-piq)₂Ir(acac)



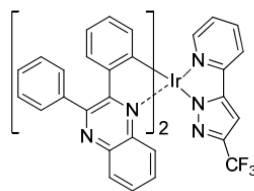
(napm)₂Ir(bppz)CF₃



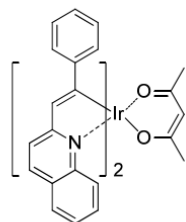
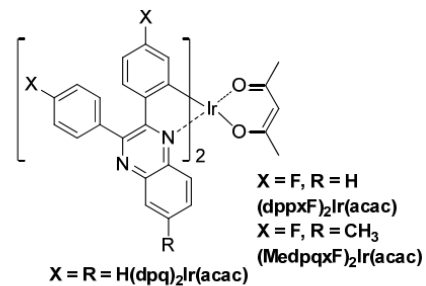
(nazo)₂Ir(fppz)



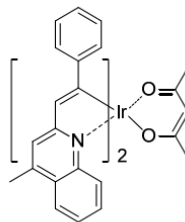
(nazo)₂Ir(bppz)



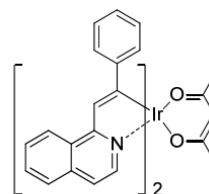
(dpqx)₂Ir(fppz)



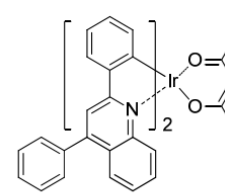
(PEQ)₂Ir(acac)



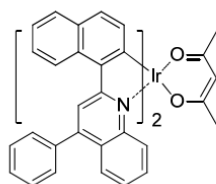
(MPEQ)₂Ir(acac)



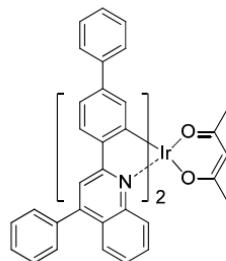
(PEIQ)₂Ir(acac)



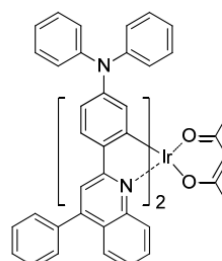
(PPQ)₂Ir(acac)



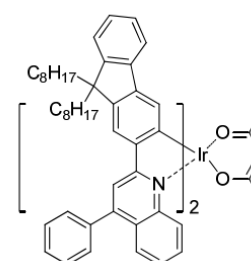
(NAPQ)₂Ir(acac)



(BPQ)₂Ir(acac)



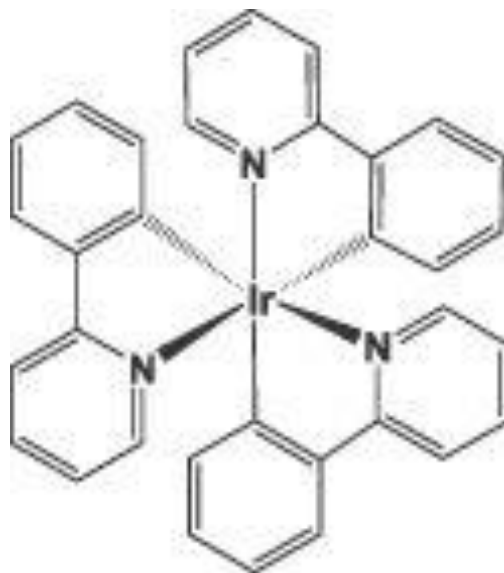
(TPAPQ)₂Ir(acac)

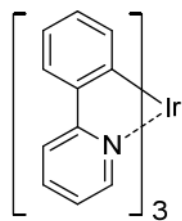


(FPQ)₂Ir(acac)

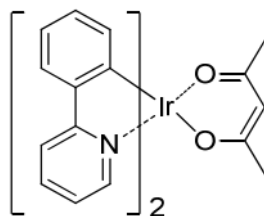
绿色磷光分子设计：Ir(ppy)₃

1999 年，Thompson 和 Forrest 等人首次以中心原子 Ir 合成了绿色磷光的配合物 Ir(ppy)₃，用它制作的磷光 OLED 的功率效率为 31 lm/W，最高外量子效率达到了 8%，首次超越了荧光材料外量子效率 5% 的理论极限值。随后不久，他们又合成了 (ppy)₂Ir(acac)，用其制作的 OLED 磷光器件功率效率达到了 38 lm/W，外量子效率到达了 12%。

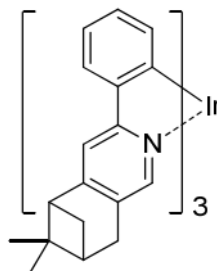




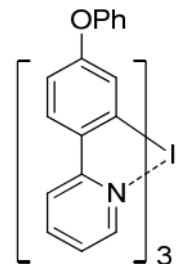
Ir(ppy)_3



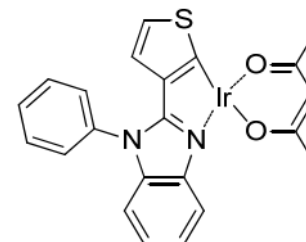
$(\text{ppy})_2\text{Ir(acac)}$



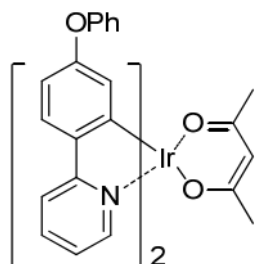
Ir(mppy)_3



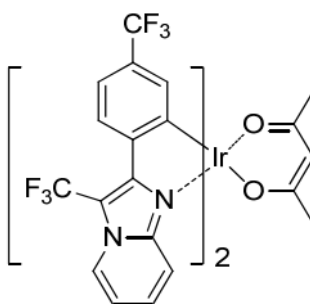
Ir(OPpy)_3



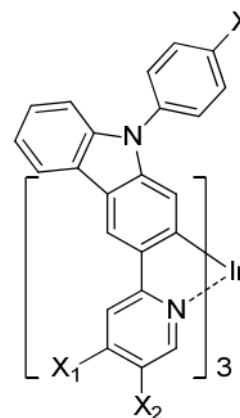
$(\text{tbi})_2\text{Ir(acac)}$



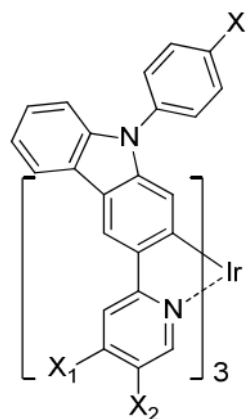
$(\text{OPpy})_2\text{Ir(acac)}$



$(\text{CF}_3\text{pimpy})\text{Ir(acac)}$

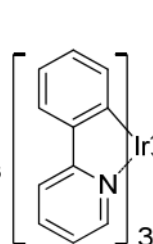


$\text{X} = \text{X}_1 = \text{X}_2 = \text{H}$
 Ir(Czppy)_3
 $\text{X} = \text{F}, \text{X}_1 = \text{X}_2 = \text{H}$
 Ir(FCzppy)_3
 $\text{X} = \text{CH}_3, \text{X}_1 = \text{X}_2 = \text{H}$
 Ir(CCzppy)_3
 $\text{X} = \text{X}_1 = \text{H}, \text{X}_2 = \text{F}$
 Ir(CzppyF)_3
 $\text{X} = \text{X}_2 = \text{H}, \text{X} = \text{CH}_3$
 Ir(CzppyC)_3

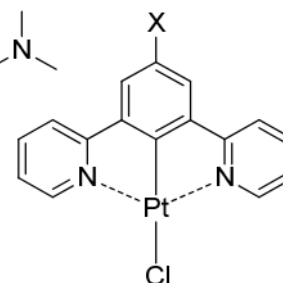


$\text{X} = \text{X}_1 = \text{H}, \text{X}_2 = \text{F}$
 $(\text{CzppyF})_2\text{Ir(acac)}$

$\text{X} = \text{X}_2 = \text{H}, \text{X}_2 = \text{CH}_3$
 $(\text{CzppyC})_2\text{Ir(acac)}$



N984



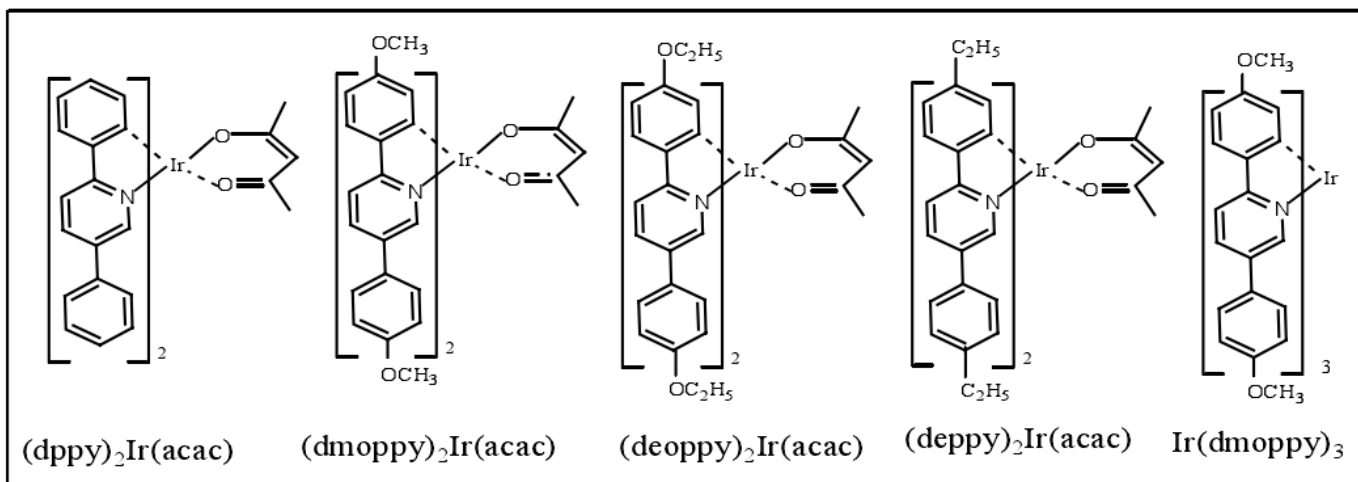
$\text{X} = \text{H}$ Pt(dpp)Cl

$\text{X} = \text{CH}_3$ Pt(dpt)Cl

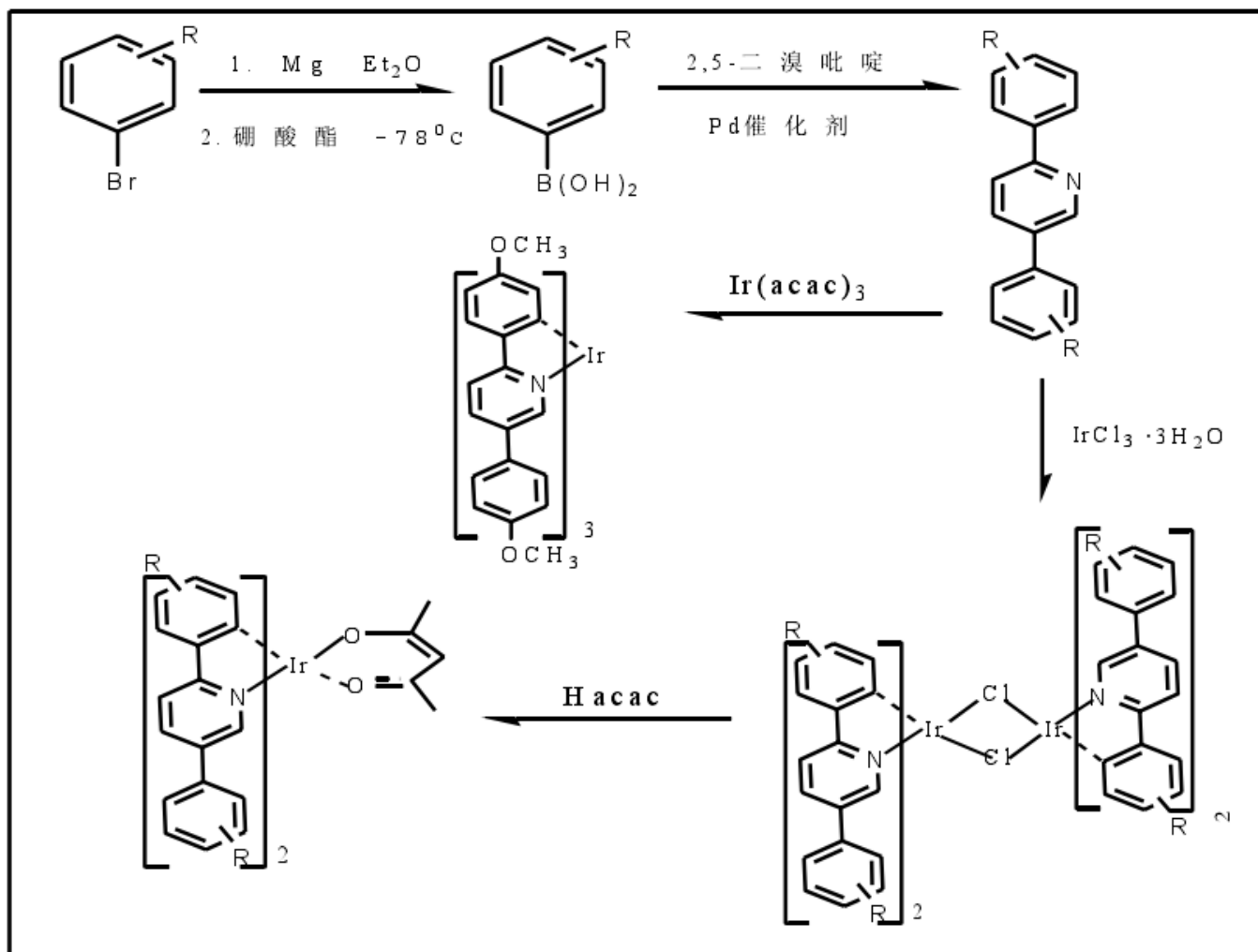
$\text{X} = 2\text{-pyridyl}$ Pt(dpppy)Cl

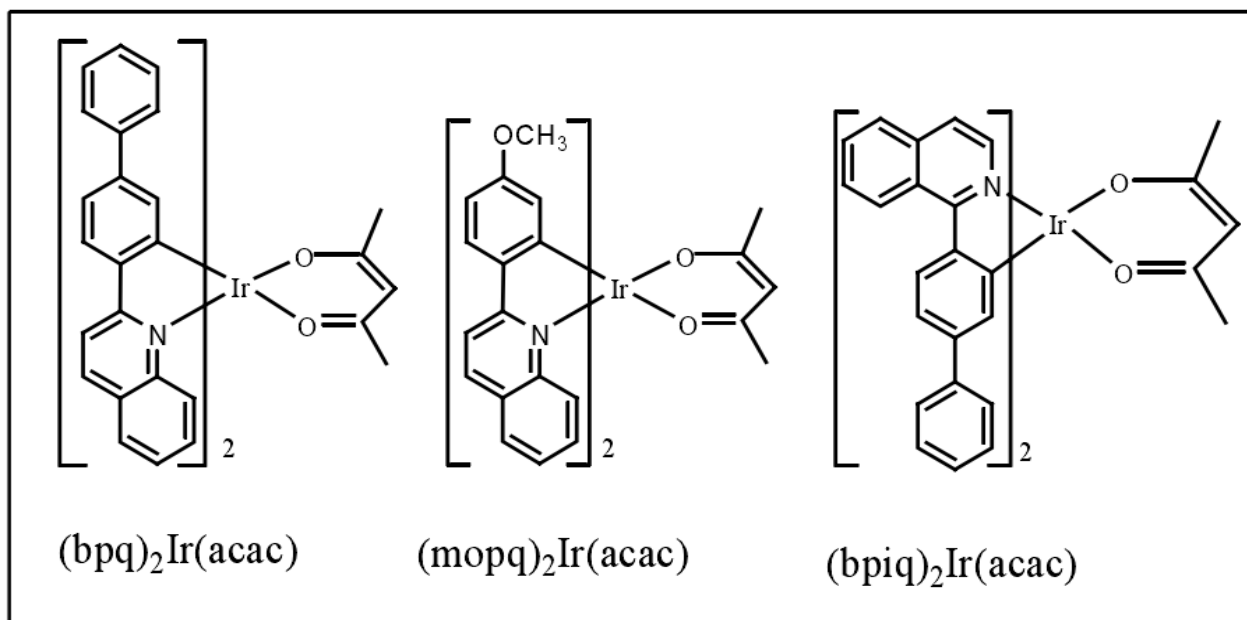
$\text{X} = \text{mesityl}$ Pt(dppmst)Cl

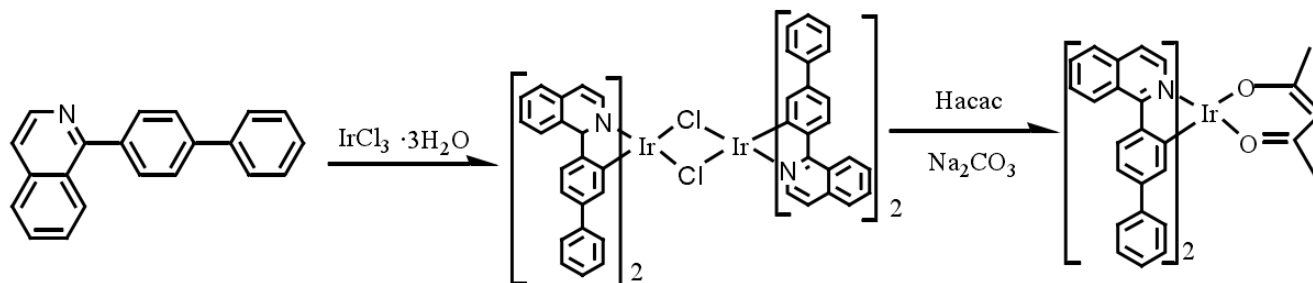
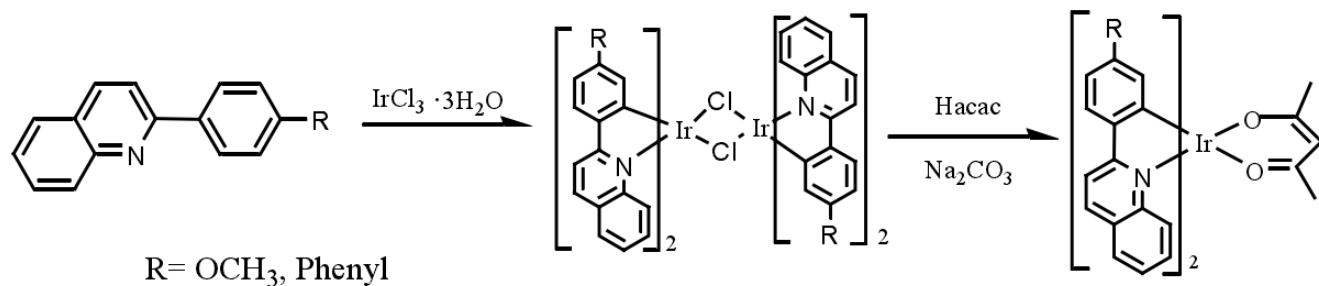
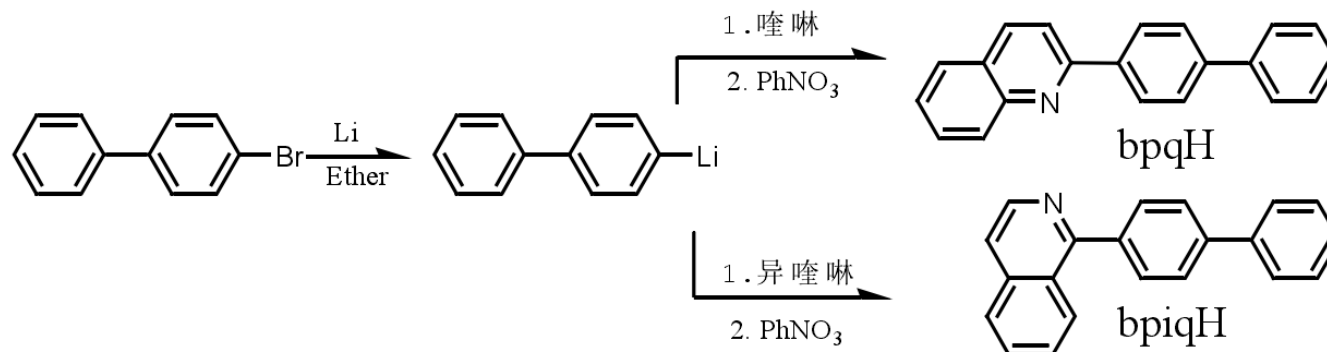
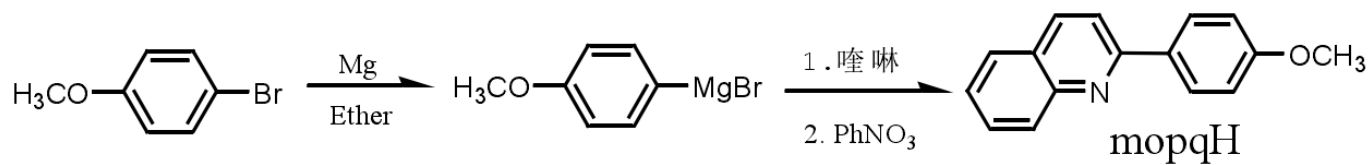
绿色磷光分子设计

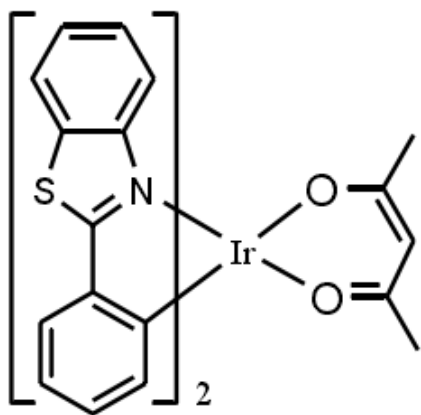


绿色磷光分子设计

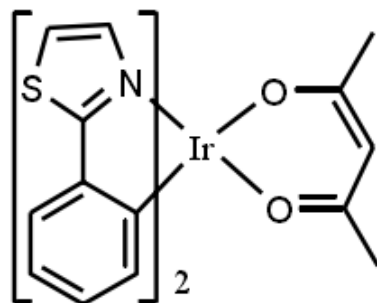




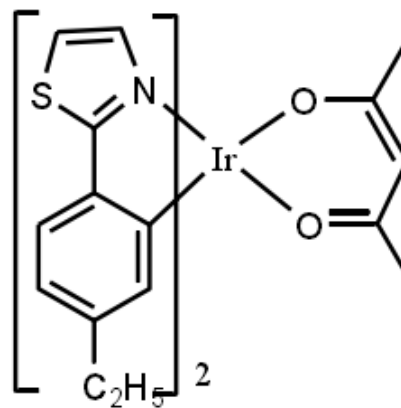




(bt)₂Ir(acac)

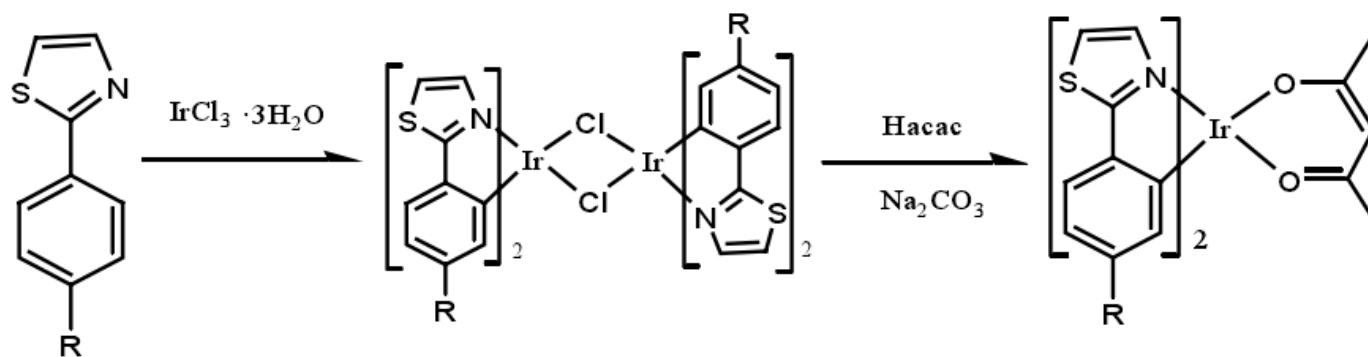
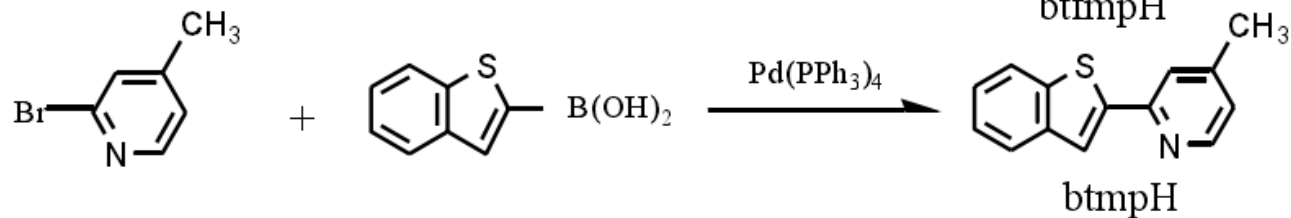
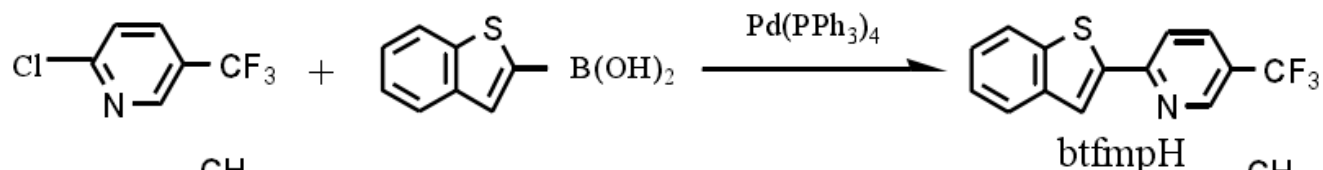
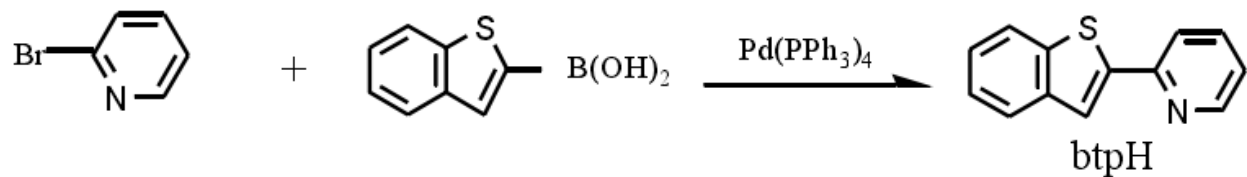


(ptz)₂Ir(acac)



(eptz)₂Ir(acac)





R = H, C₂H₅



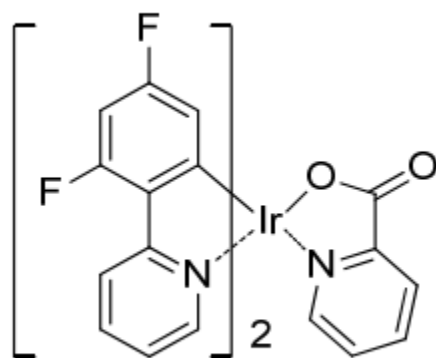
蓝色磷光分子设计

相对于红色磷光材料和绿色磷光材料，蓝色磷光材料是开发得最晚的，也是最不成熟的。这主要是由蓝色磷光材料的特性所决定的。对于金属配合物的磷光材料发光主要来自环金属（cyclometalation）配体 π - π^* 的状态（也包含了来自金属原子的d 轨道的MLCT状态，对蓝色磷光而言，波长短能级高，金属d轨道的能级与配体 π^* 能级距离远，d轨道上的电子转移到配体 π^* 比较困难，使得配体的单线态（T1）中MLCT成分降低，造成磷光寿命变长。为了获得短波长发光，就必须拉大配体的能隙，即通过修配体的化学结构来拉大配体的 HOMO 和 LUMO的能级，但是，这样又会导致配体和金属之间的配位键的减弱，一方面使得配合物的稳定性降低，另一方面使得 MLCT不易混合到单线态T1，激子容易跃迁到 d-d*状态，由于 d-d*状态为反键状态，配合物容易发生键断裂，而且会加速配合物以非辐射方式衰减回到基态，使磷光效率降低。因此，在蓝色磷光材料中，波长的蓝移和高效发光是一对矛盾，同时兼有两者是两难的选择。此外，器件的结构和所要搭配的主体材料也是其中原因之一。由于蓝色磷光材料的三线态能级比较高，所以常常需要比其三线态能级高的主体材料与之相匹配，这样才能保证将能量传递给客体蓝色磷光材料，释放出磷光。如果主体材料的三线态能级低于蓝色磷光材料的三线态能级，则能量会传递到主体材料上释放，而主体材料是纯的有机化合物，在室温下是看不到磷光的，所以器件的发光效率会降低。

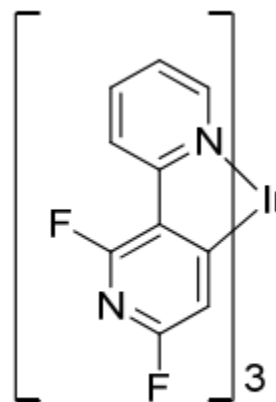
蓝色磷光分子设计

最早的蓝色磷光材料是 2001年由Thompsonh 和 Forrest小组合成的 FIrpic (Ir(III)bis(4,6-di-fluorophenyl)-pyridinato-N, C²·)。

但它并不是真正意义上的蓝色，而是天蓝色的，其 λ_{em} 为 470, 494 nm，最大功率效率为 6.3 lm/W，最大外量子效率为 5.7%，在电流密度为 100 mA/cm²时，亮度为 6400 cd/m²，外量子效率为 3%。



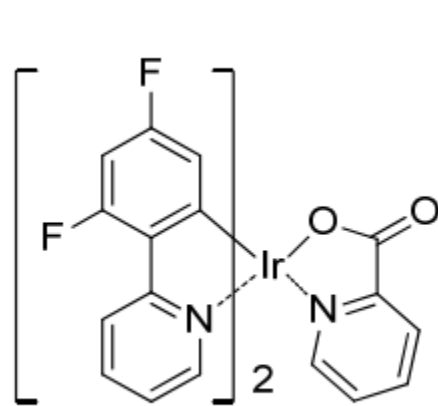
FIrpic



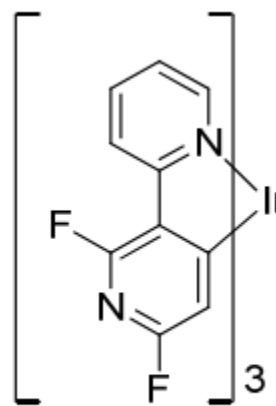
fac-Ir(dfppy)₃

蓝色磷光分子设计

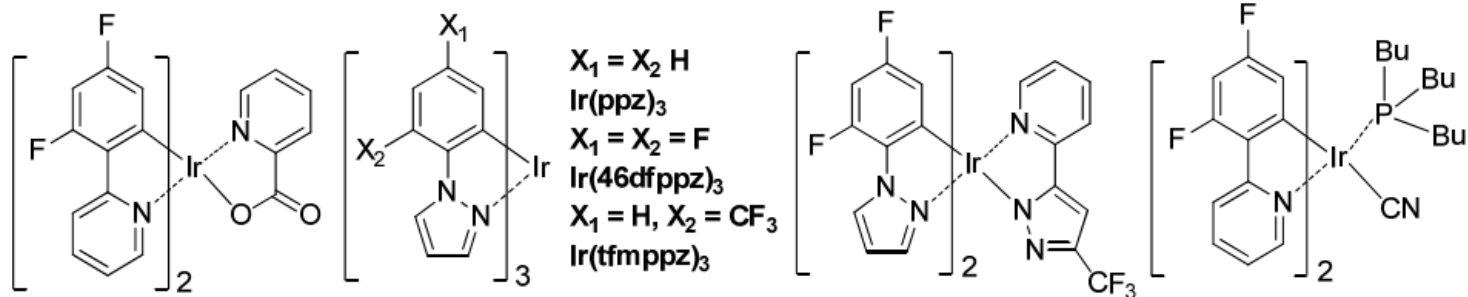
与发绿光的分子 Ir(ppy)_3 相比较，在 FIrpic 分子结构中，配体由 2-苯基吡啶 (ppy, 2-phenyl-pyridine) 调整为 2-(2,4-二氟苯基吡啶) (dfppy, 2-(2,4-difluorophenyl)-pyridine)，增加的两个 F 原子具有很强的电负性，是强吸电子基团，使得分子的 HOMO 降低，所以分子的发射波长发生蓝移。如果将苯环中的 CH 换成电负性更强的 N 原子，其 HOMO 能级将进一步降低， fac-Ir(dfppy)_3 的发光光谱也蓝移到 438, 463 nm。要使材料变得更蓝，在分子设计中，可以采取增大分子能隙即降低分子的 HOMO，或提升 LUMO，以及调整辅助配体等方法来达到目的。



FIrpic



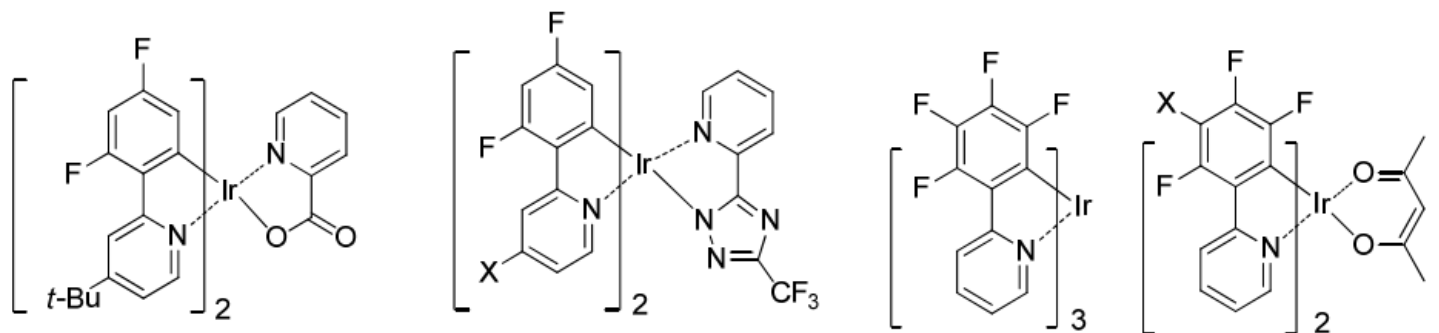
fac-Ir(dfppy)₃



Ir(pic)

(dfpz)Ir(fppz)₂

Ir(ppy)₂PBu₃CN

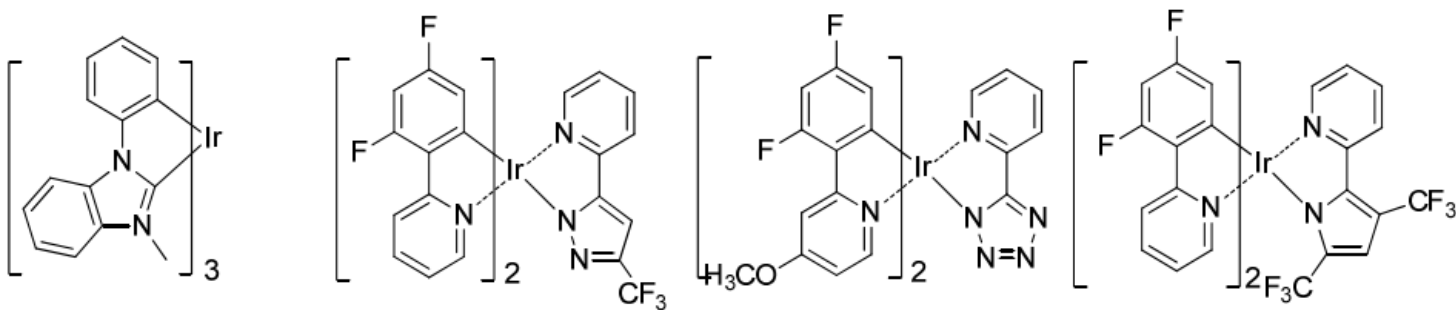


(F₂^tBuppy)₂Ir(pic)

$X = \text{C}_8\text{H}_{17}$ **FirtazC₁₈**
 $X = \text{CH}_3$ **FirtazMe**

Ir(F₄ppy)₃

$X = \text{F}$ **(F₄ppy)₂Ir(acac)**
 $X = \text{H}$ **(F₃ppy)₂Ir(acac)**

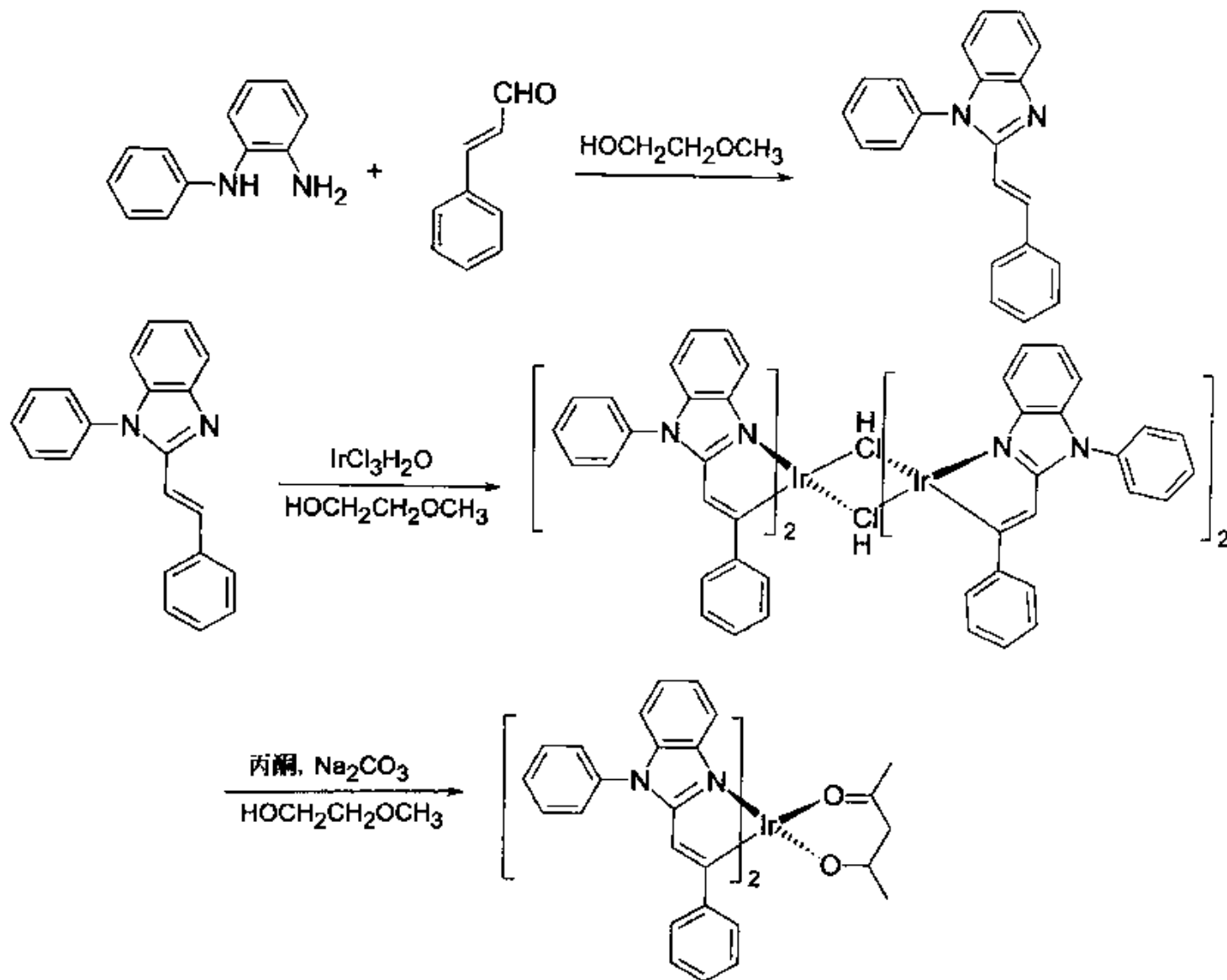


Ir(pmb)₃

(PPF)₂Ir(PZ)

IrN₄OCH₃

Ir(firfpy)

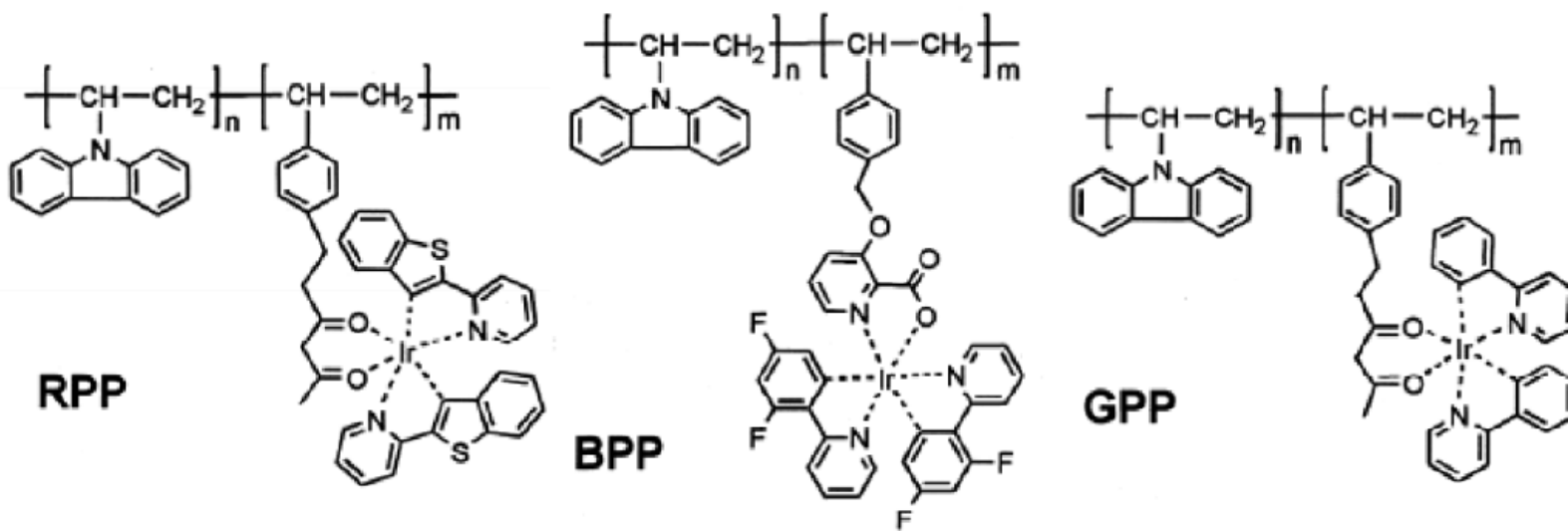


35

聚合物磷光分子设计

设计思想：

将磷光发光单元、各类主体材料接枝在聚合物骨架上。





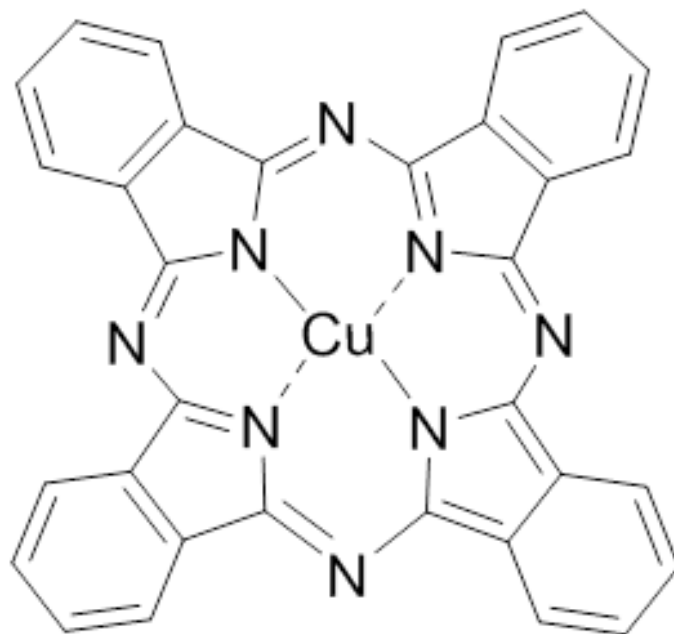
OLED的材料设计：空穴注入层

目前，OLED器件最好的阳极材料仍然是透明性好和功函数高的ITO薄膜，在OLED的制作工艺中，通常是在阳极的ITO导电层上通过蒸镀形成空穴传输层，但大量研究结果表明，器件中注入到空穴传输层去的空穴注入效率并不理想。为了进一步提高空穴注入效率，开发出了在ITO表面和空穴传输层之间增加一层修饰层——空穴注入层（hole-injection layer, HIL）的工艺，空穴注入层可以降低界面势垒，提高空穴注入效率，延长器件寿命。

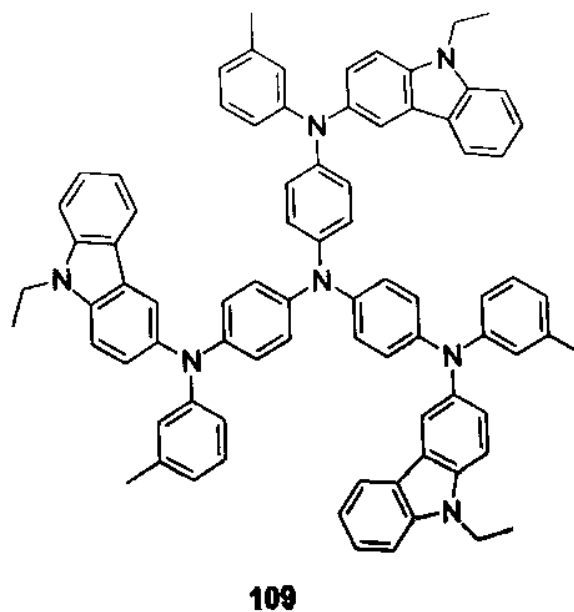
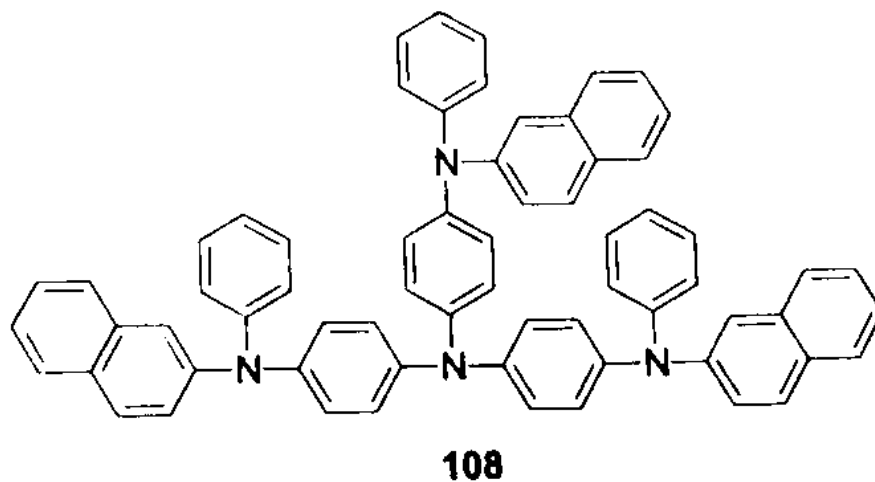
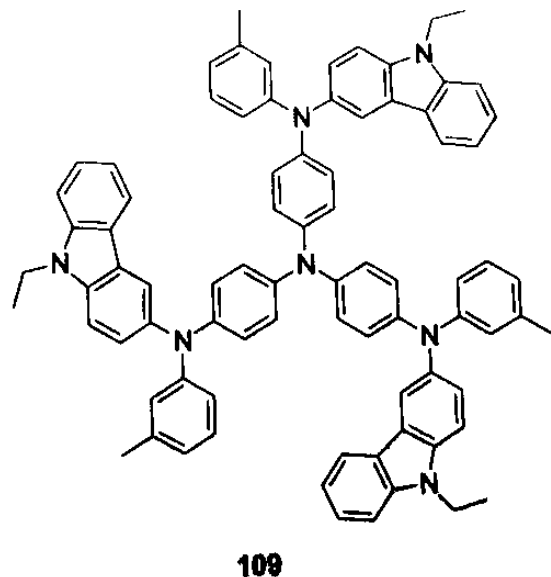


OLED的材料设计：空穴注入层

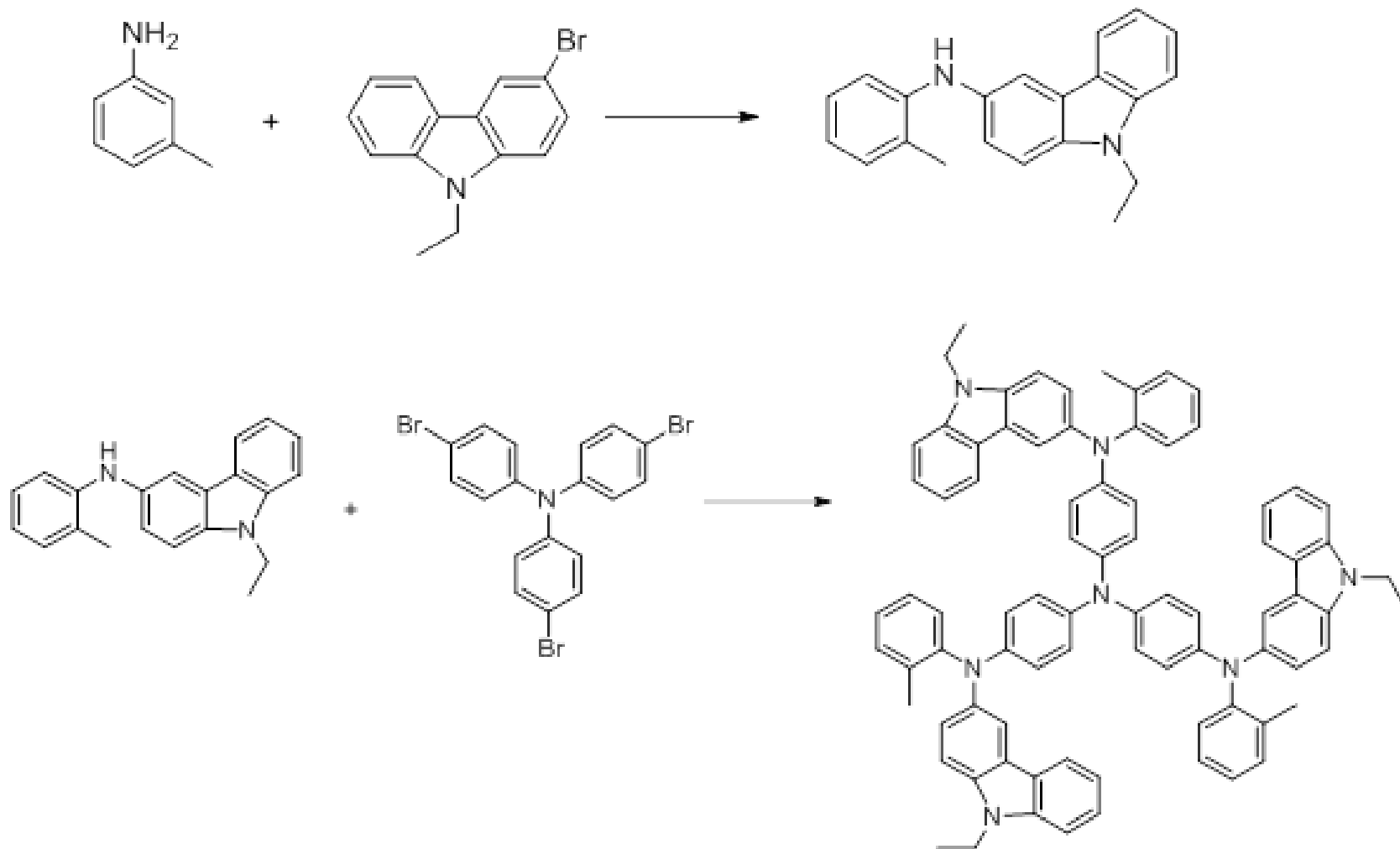
金属酞菁化合物是一类化学性能和热性能都非常稳定的有机金属半导体材料，柯达公司最早将铜酞菁 (CuPc,106) 用作为空穴注入材料应用于OLED器件的制备中。



OLED的材料设计：注入空穴层



OLED的材料设计：空穴注入层





OLED的材料设计：空穴传输层

在OLED中，空穴传输层的基本作用就是提高空穴在器件中的传输效率，并将电子阻挡在发光层内，实现载流子的最大复合。空穴传输层的存在可以降低空穴在注入过程中的能量壁垒，增加空穴注入效率，提高器件的亮度和寿命。



OLED的材料设计：空穴传输层

一般来说，理想的空穴传输材料应具备以下条件：

- (1)具有较高的空穴迁移率；
- (2)具有较高的HOMO能级,易于空穴的注入；
- (3)具有较高的LUMO能级,能阻挡电子；
- (4)激发能量高于发光层的激发能量；
- (5)不能与发光层形成激基复合物；
- (6)具有良好的成膜性和较高的玻璃化温度,热稳定性好,可以用真空蒸发法形成致密的薄膜,不易结晶。





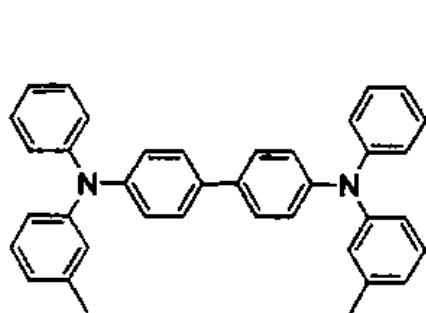
OLED的材料设计：空穴传输层

目前用于OLEDs的空穴传输材料大多为芳香族三胺类化合物，此类化合物具有低的电离能，胺上的N原子具有很强的供电子能力，容易氧化形成阳离子自由基即空穴，因此芳香族三胺类化合物通常具有高的空穴迁移率，一般在 $10^{-3}\text{cmV}^{-1}\text{s}^{-1}$ 数量级。

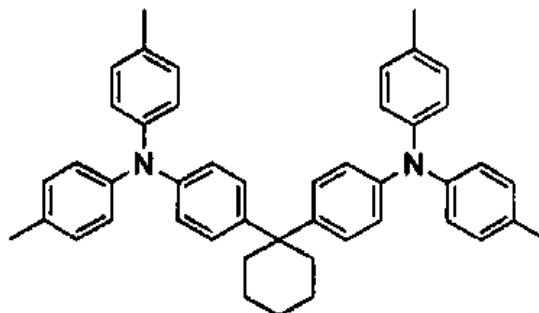
缺点：加工难度高（溶解度差，不能涂膜）

TPD是最早使用的空穴传输材料，其空穴迁移率为 $1.0 \times 10^{-2}\text{cmV}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，但遗憾的是它的玻璃化转变温度只有 60°C ，因此其薄膜常有再结晶的行为，成为导致器件衰减的原因之一。随后，人们在TPD的基础上，以提高材料的玻璃化转变温度为目的对分子结构不断进行改进，通过引入体积大的空间基团等手段合成出了大量不同空间构型的化合物，如对偶联结构、星形结构、螺形结构以及枝化结构等。

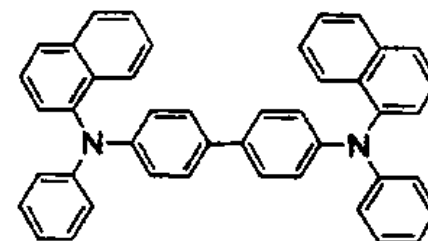
OLED的材料设计：空穴传输层



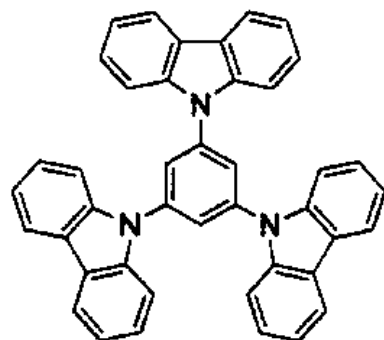
TPD



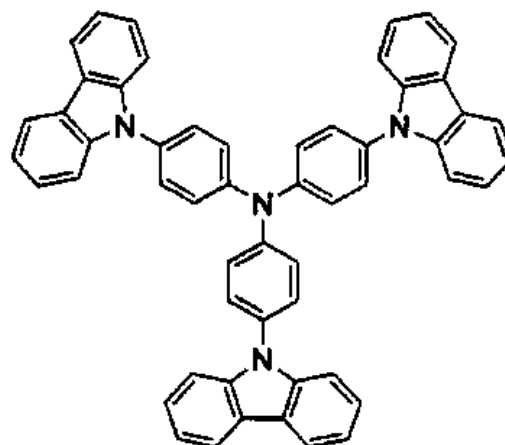
TAPC



NPB



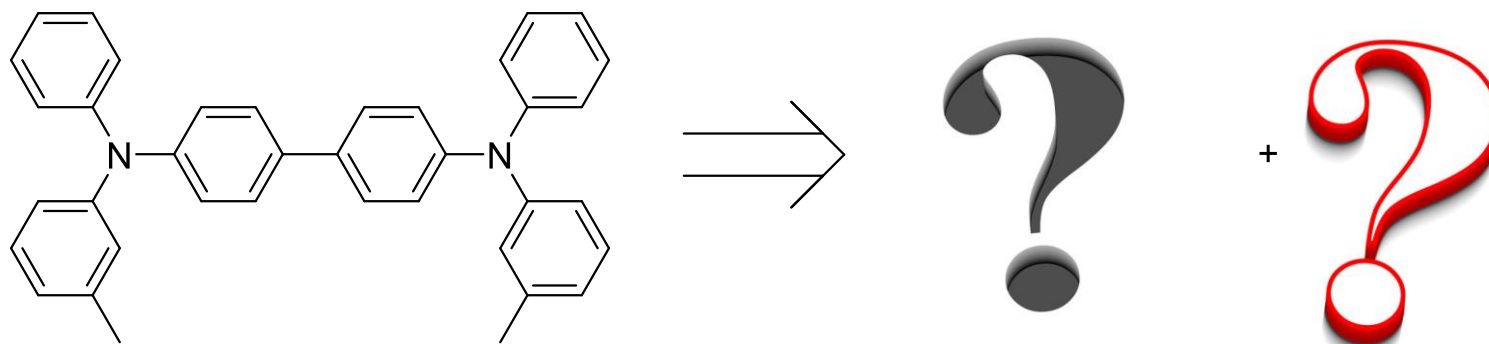
TCB



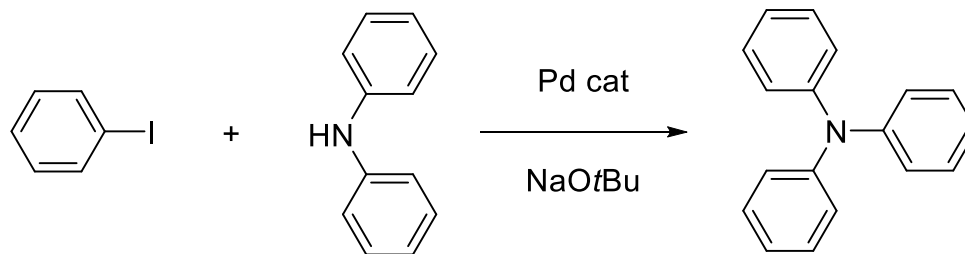
TCTA



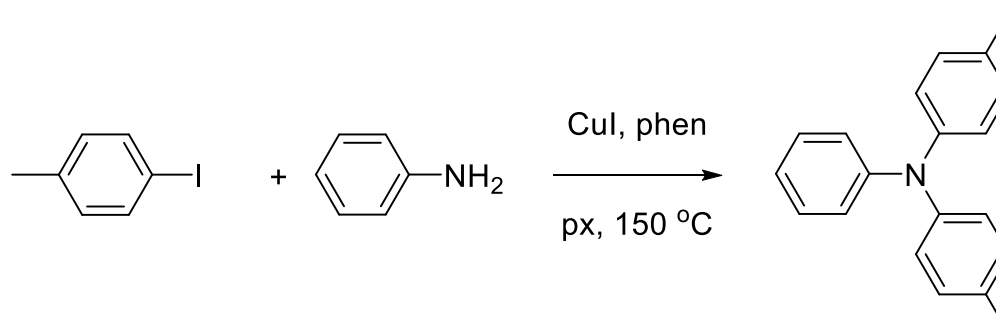
OLED的材料设计：空穴传输层



三苯胺的合成路线



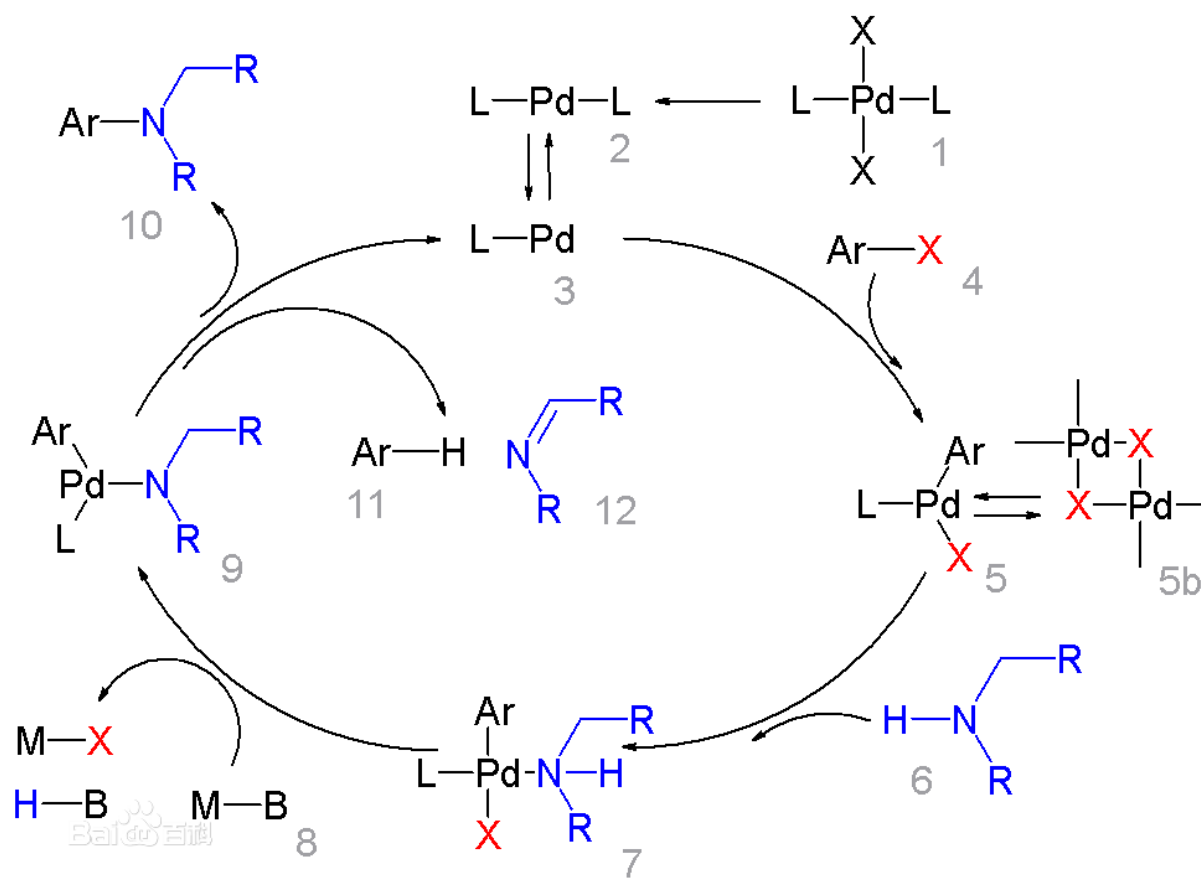
Buchwald-Hartwig Coupling



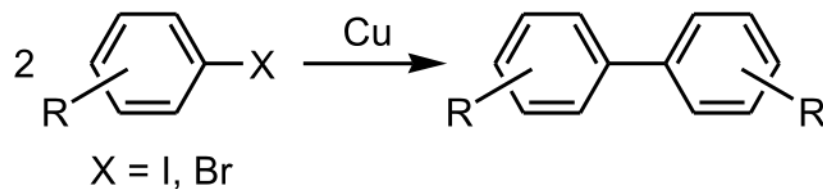
Ullmann Coupling



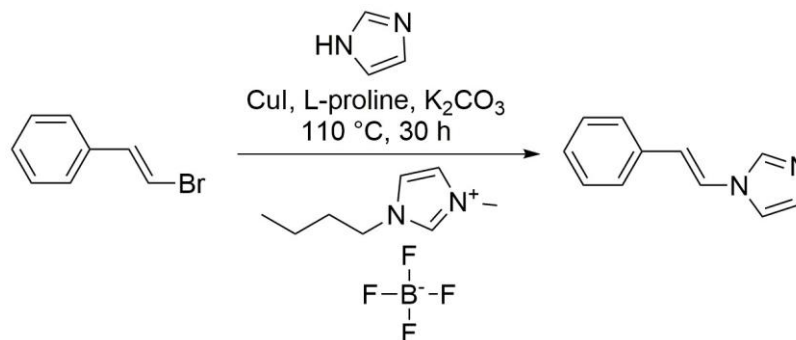
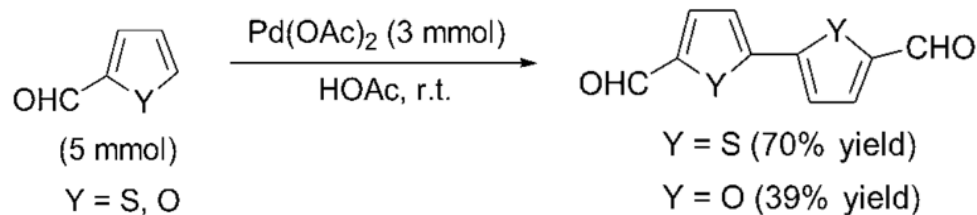
Buchwald-Hartwig Coupling



Ullmann Coupling



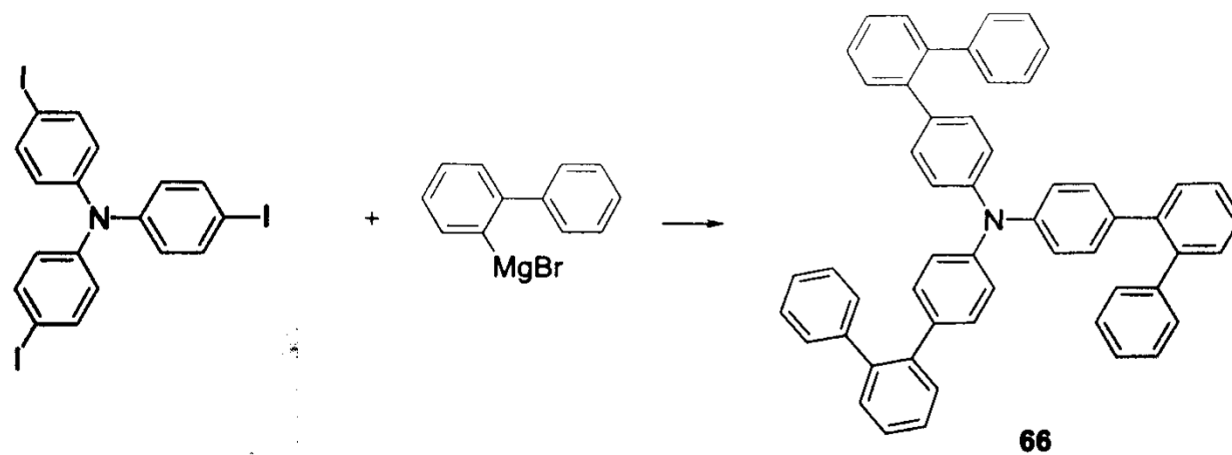
最早的Ullmann反应



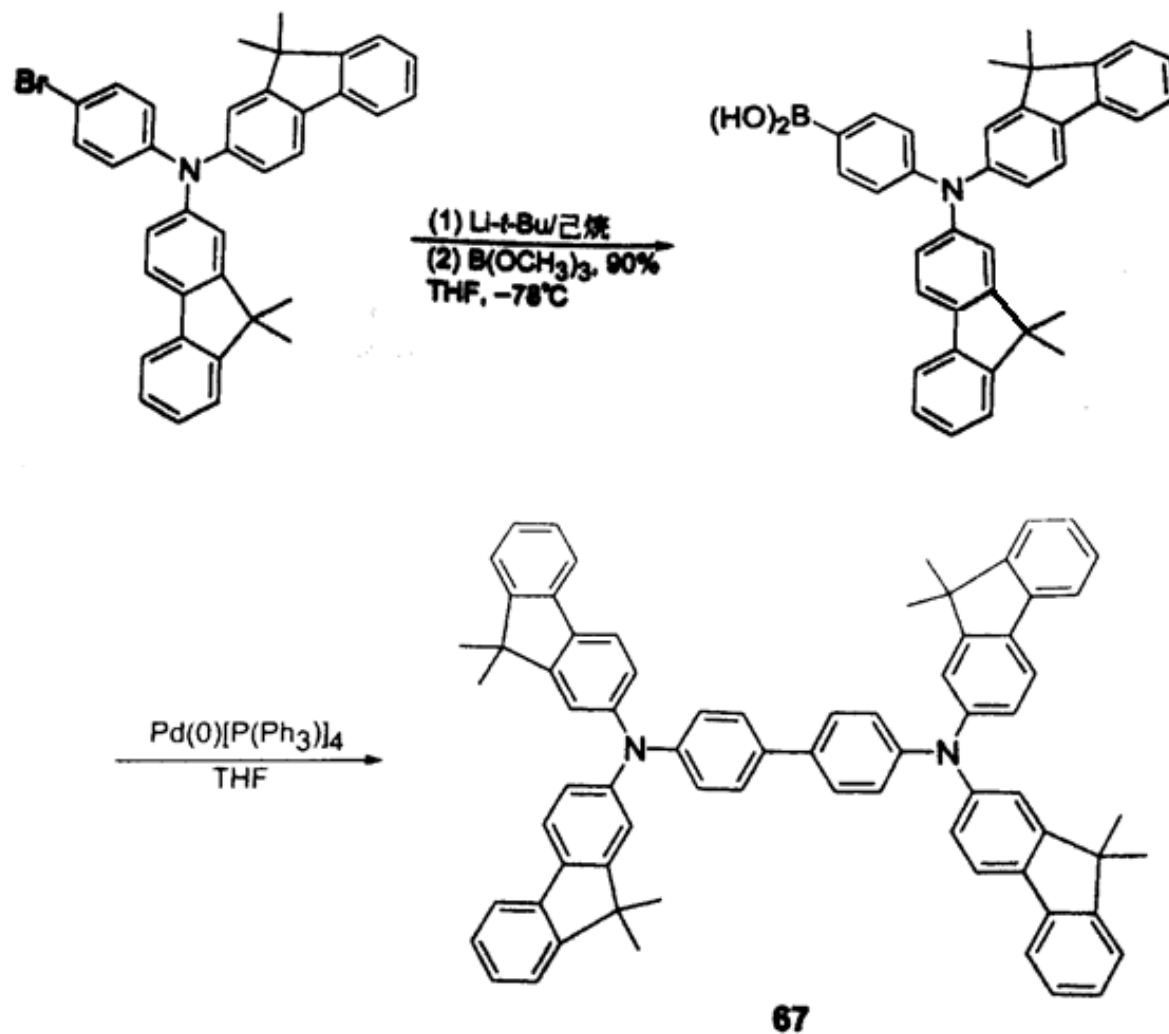
氧化Ullmann反应



三苯胺的修饰： S_NAr



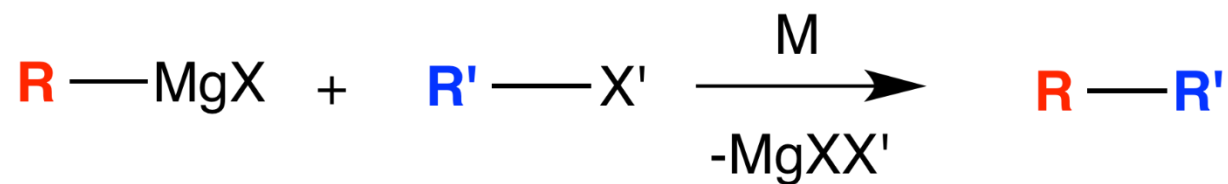
三苯胺的修饰



67



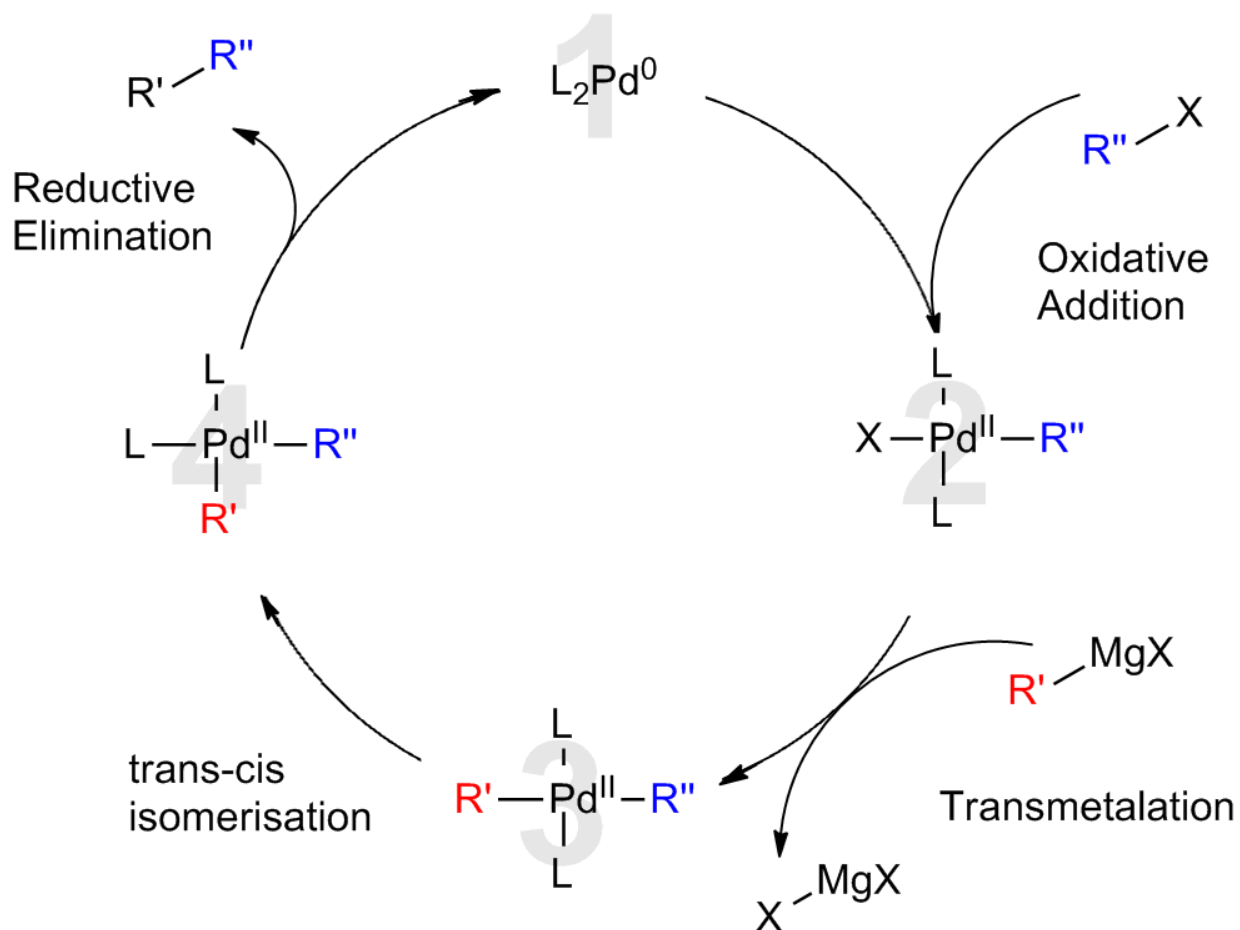
Kumada偶联反应

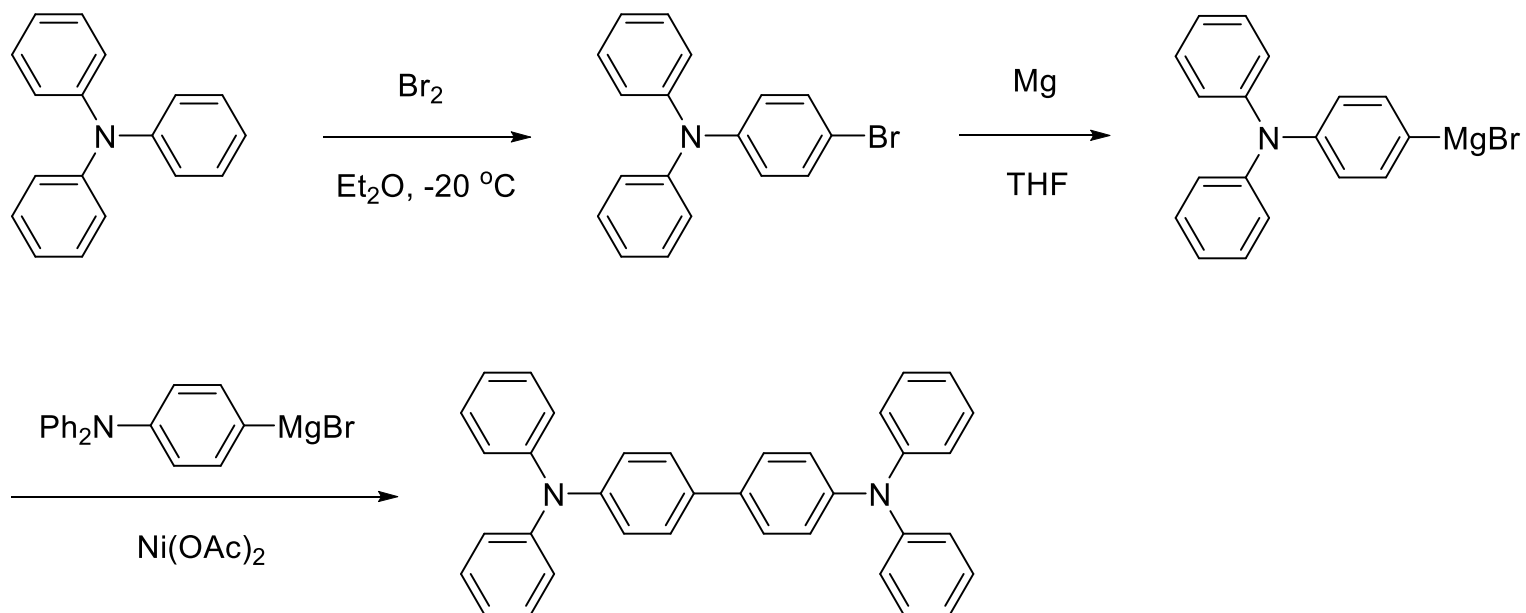


(X, X' = Cl, Br, I, OTf)

构建联苯类化合物







Kumada Coupling

