

文章编号:1007-2780(2026)01-0001-15

配位型亚铜卤化物发光材料与器件研究进展

庆轶朝¹, 韩雨依², 韩冰¹, 赵彪^{1*}, 谭占鳌^{1*}

(1. 北京化工大学 化工资源有效利用全国重点实验室,

北京软物质科学与工程高精尖创新中心, 北京 100029;

2. 北京师范大学 理论及计算光化学教育部重点实验室, 北京 100875)

摘要:新一代发光器件要求发光材料具有光致发光量子产率高、光谱大范围可调、溶液加工性好、原料可及性高、环境友好等优势。然而目前性能优异的铅卤钙钛矿和镉基量子点对人体健康构成威胁,因此需要开发性能相当且低毒的发光材料。配位型亚铜卤化物是一类面向新型显示与照明器件的发光材料,在无铅、无镉金属卤化物发光材料中展现出领先的发光性能,是铅卤钙钛矿和镉基量子点在发光器件领域的有力竞争者。近年来,配位型亚铜卤化物发光材料研究取得了显著进展,研究者设计和合成了一系列具有不同配体和无机单元的配位型亚铜卤化物,实现了覆盖可见光光谱的可调光致发光和接近 100% 的光致发光量子产率。基于配位型亚铜卤化物的电致发光器件可实现高达 23.5% 的外量子效率和超过 60 000 cd·m⁻² 的最大亮度,展现出较大的应用潜力。本文总结了配位型亚铜卤化物材料的晶体结构、合成方法和光物理性质,并探讨了其在电致发光器件中的研究进展。最后本文对配位型亚铜卤化物的结构、性质和应用进行了总结和展望。

关键词:配位型亚铜卤化物;发光材料;电致发光器件

中图分类号:O482.31 文献标识码:A doi:10.37188/CJLCD.2025-0181 CSTR:32172.14.CJLCD.2025-0181

Recent advances in coordinated copper halide luminescent materials and electroluminescent devices

QING Yizhao¹, HAN Yuyi², HAN Bing¹, ZHAO Biao^{1*}, TAN Zhan'ao^{1*}

(1. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing Advanced Innovation Center for Soft Matter Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Key Laboratory of Theoretical & Computational Photochemistry of Ministry of Education, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: The new generation of light-emitting devices requires luminescent materials to possess advantages such as high photoluminescence quantum yield, broadly tunable spectra, excellent solution processability, readily accessible raw materials, and environmental friendliness. However, high-performance lead halide perovskites and cadmium-based quantum dots currently pose threats to human health, necessitating the development of low-toxic luminescent materials with comparable performance. Coordinated copper halides represent a class of luminescent materials for novel display and lighting applications. Among lead- and

收稿日期:2025-09-09;修订日期:2025-10-18.

基金项目:北京市自然科学基金(No.Z220007)

Supported by Beijing Natural Science Foundation (No.Z220007)

*通信联系人, E-mail: zhaobiao@mail.buct.edu.cn; tanzhan'ao@mail.buct.edu.cn

cadmium-free metal halide emitters, they demonstrate leading luminescence properties, positioning them as strong competitors to lead halide perovskites and cadmium-based quantum dots in the field of light-emitting devices. In recent years, significant progress has been made in the research of coordination-type copper(I) halide luminescent materials. Researchers have designed and synthesized a series of coordinated copper halides with diverse ligands and inorganic units, achieving tunable photoluminescence across the visible spectrum and photoluminescence quantum yields approaching unity. Electroluminescent devices based on coordinated copper halides have realized external quantum efficiencies up to 23.5% and maximum luminance exceeding 60 000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$, demonstrating considerable application potential. This review summarizes the crystal structures, synthesis methods, and photophysical properties of coordinated copper halides, and discusses their advancements in electroluminescent devices. Finally, the structures, properties, and applications of coordinated copper halides are concluded and future perspectives are provided.

Key words: coordinated copper halide; luminescent material; electroluminescent device

1 引言

自 19 世纪白炽灯的发明开启电能向光能转换的探索以来,人类对高效发光材料与器件的追求从未停歇。早期以热辐射发光的白炽灯因效率低下逐渐被气体放电灯、荧光灯取代,而 20 世纪末蓝光 LED 的突破则彻底革新了照明与显示技术,开启了固态光源的新纪元。进入 21 世纪,超高清显示、柔性可穿戴电子设备、智能照明等新兴应用场景对发光材料提出了更高要求:高光致发光量子产率(photoluminescence quantum yield, PLQY)、发光波长灵活可调、合成工艺简便、良好的溶液加工性以及优异的电荷传输性能等^[1]。此外,目前全球超过 15% 的电力消耗可归因于照明器件,这些器件大多基于传统白炽灯技术,发光效率低,造成了极大的电力资源浪费^[2-3]。习近平主席在 2020 年宣布了双碳目标,即中国在 2030 年前实现碳达峰,2060 年前实现碳中和,并将其纳入国家战略,因此发展高效节能的显示和照明技术对于实现双碳目标有十分重要的意义。针对这些目标,研究者开发了 3 大类材料体系,包括半导体量子点、三元金属卤化物(ternary metal halide, TMH)和有机半导体发光材料^[4-11]。

TMH 是一类基于金属-卤素光活性单元和第三组分构筑的光电功能材料^[12]。TMH 符合 $A_mB_nX_p$ 的通式,其中 A 为有机阳离子、s 区金属阳离子或电中性有机配体, B 为过渡金属或 p 区金属阳离子, X 为卤素阴离子, m, n, p 均为正整数。在金属卤化物发光材料中,铅基钙钛矿因其高 PLQY、

出色的色纯度、大范围可调的荧光波长、良好的溶液加工性受到广泛关注^[13]。在 2014 年首次实现铅基钙钛矿的电致发光后,通过缺陷钝化、结晶调控、组分优化、维度调控、界面修饰、封装防护等策略,铅基钙钛矿电致发光器件的外量子效率(external quantum efficiency, EQE)已经超过 32%,运行稳定性也有了长足进步^[14]。尽管如此,铅基钙钛矿中的铅元素以水溶性的形式存在,这意味着它不仅易受水分侵蚀,不利于器件的长期稳定运行,还导致铅元素可以轻易进入自然环境并被人体吸收,对人类的健康构成威胁^[15]。铅基钙钛矿的毒性与不稳定性促使研究者转而选择低毒的 B 位金属元素来构筑 TMH,如锗、锡、铋、铊、镉、铜、锌、铟、铋、稀土元素等^[16]。然而,目前无铅金属卤化物和其他成熟材料体系相比尚有较大差距,仅有锡基钙钛矿和配位型亚铜卤化物(coordinated copper halide, CCH)电致发光器件的 EQE 突破 20%^[17]。

CCH 发光材料是 TMH 发光材料的重要分支,具有高 PLQY、光电性能灵活可调、合成简便、良好的溶液加工性、原料廉价易得等优势,有望令新型发光器件实现高效率、低成本、小型化和柔性化,以适应如高效长寿命照明、可穿戴柔性显示等新型应用场景^[18]。CCH 符合通式 $L_mCu_nX_n$, 由亚铜-卤素单元与第三组分(L, 电中性配体,如吡啶和膦类有机化合物)通过配位键结合而成^[19]。得益于研究者在材料结构设计和器件性能优化上的努力,在无铅金属卤化物发光器件中,CCH 电致发光器件性能处于领先水平,最大亮度

(maximum luminescence, $L_{\max}$) 和最大 EQE 分别可达约 $60\,000\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 23.5%, 其明亮、高效的发光证明了其在显示和照明领域的巨大发展潜力^[20-21]。本文系统总结了 CCH 的结构特点、合成方法、光物理性能及其在电致发光 (electroluminescence, EL) 器件领域的应用, 为进一步提升 CCH 发光材料和器件的性能提供参考。

2 配位型亚铜卤化物的晶体结构

CCH 的通式为 $L_m\text{Cu}_n\text{X}_n$, 配体 L 为电中性的有机分子, 通过氮或磷原子上的孤对电子与亚铜离子形成配位键。由于不同的有机配体具有不同的配位能力和空间位阻, 通过改变配体的分子结构与配体和卤化亚铜 (CuX) 的比例, 可以实现

不同的亚铜-卤素单元结构, 从而赋予 CCH 所需的理化性质。根据无机核心结构在空间中的连续性, CCH 可分为零维团簇和高维网络^[19]。

零维 CCH 以分子团簇的形式存在, 其无机核心可根据亚铜-卤素骨架的核数和连接方式分为多种结构类型 (图 1): 最常见的是由两个 CuI 中心构成的 Cu_2I_2 菱形二聚体 $L_4\text{Cu}_2\text{I}_2$, 如图 1(a) 所示; 其他结构包括 Cu_3I_3 三聚体 (图 1(b))、 Cu_4I_4 立方四聚体 (图 1(c))、 Cu_4I_4 阶梯四聚体 (图 1(d))、 Cu_6I_6 带耳状六聚体 (图 1(e))、 Cu_6I_6 阶梯六聚体 (图 1(f))、 Cu_7I_7 风车七聚体 (图 1(g))、 Cu_7I_7 环状七聚体 (图 1(h))、 Cu_8I_8 阶梯八聚体 (图 1(i)) 和 Cu_8I_8 双立方八聚体 (图 1(j)) 等, 其中 Cu^+ 配位数通常为 3 或 4, 分别呈三角或四面体构型^[22-25]。在晶体结构数据库中, 这些团簇所占比例如图 1 中的饼图所示。

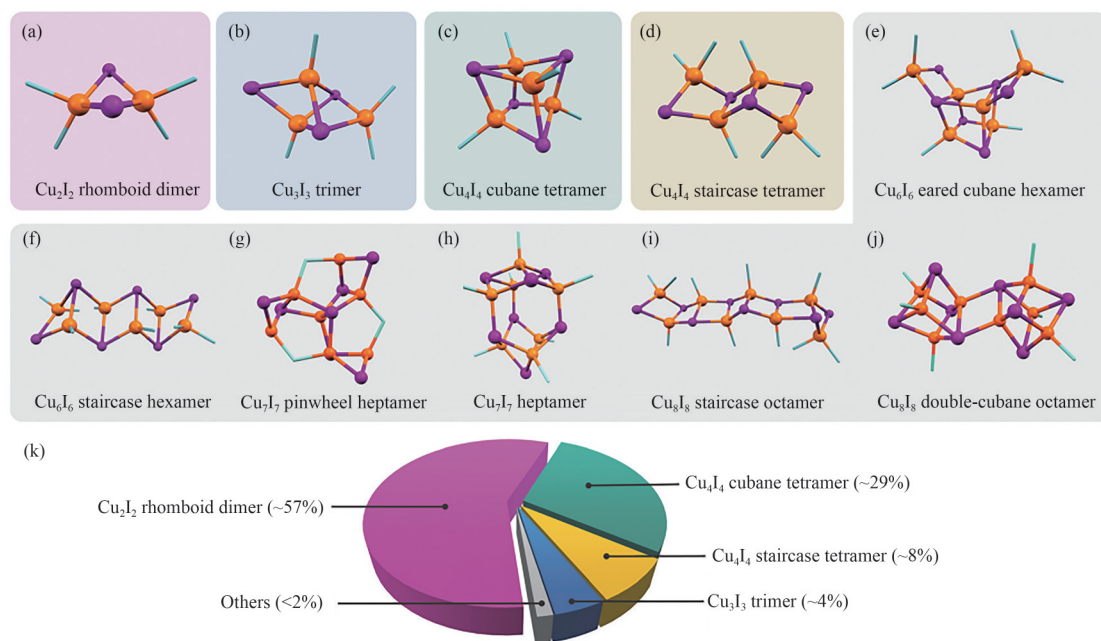


图 1 CCH 零维团簇的晶体结构 (铜-橙色, 碘-紫色, 有机配体-蓝色)。(a) Cu_2I_2 菱形二聚体; (b) Cu_3I_3 三聚体; (c) Cu_4I_4 立方四聚体; (d) Cu_4I_4 阶梯四聚体; (e) Cu_6I_6 带耳状六聚体; (f) Cu_6I_6 阶梯六聚体; (g) Cu_7I_7 风车七聚体; (h) Cu_7I_7 环状七聚体; (i) Cu_8I_8 阶梯八聚体; (j) Cu_8I_8 双立方八聚体; (k) 不同类型晶体结构所占比例的饼状图^[19]。

Fig. 1 Structures of zero-dimensional CCH clusters (Cu, orange; I, purple; organic ligands donor atoms, blue). (a) Cu_2I_2 rhomboid dimer; (b) Cu_3I_3 trimer; (c) Cu_4I_4 cubane tetramer; (d) Cu_4I_4 staircase tetramer; (e) Cu_6I_6 eared cubane hexamer; (f) Cu_6I_6 staircase hexamer; (g) Cu_7I_7 pinwheel heptamer; (h) Cu_7I_7 heptamer; (i) Cu_8I_8 staircase octamer; (j) Cu_8I_8 double-cubane octamer; (k) A pie chart showing their percentage contributions^[19].

在最常见的 Cu_2I_2 菱形二聚体中, 绝大多数化合物为 $L_4\text{Cu}_2\text{I}_2$ 四配体形式, 其中每个 Cu^+ 通过两个碘离子 (I^-) 和两个配体孤对电子完成近四面体配位, 无机 Cu_2I_2 核心的 4 个原子位于同一平面内,

近似呈菱形^[26]。此类配合物的配体往往为具有小空间位阻的单齿配体, 如吡啶和三苯基膦及其衍生物。当配体空间位阻显著增大 (如 2-(乙基硫基)-6-甲基吡啶或 1,3-双金刚烷基咪唑烯) 时,

团簇往往形成 $L_2Cu_2I_2$ 或 $L_3Cu_2I_2$ 少配体结构, Cu^+ 被迫由四面体转为近三角平面构型, 以减小空间结构的拥挤。若采用具有螯合能力的配体, 如双齿膦配体 1,2-二(二苯基膦基)苯(dppb), 则可通过螯合作用构筑(dppb) $_2Cu_2I_2$ 二聚体, 进一步调控金属中心的扭曲程度和光学性质^[27]。

Cu_4I_4 立方四聚体簇由两个 Cu_4 和 I_4 交叠四面体构成, 每个 Cu^+ 与相邻的 3 个碘以及一个电中性配体成键, 以形成四面体空间构型(图 1(c)), 通常具有 $L_4Cu_4I_4$ 分子式^[28]。自 1973 年首次报道(py) $_4Cu_4I_4$ (py 表示吡啶) 团簇在固态下表现出可逆温致荧光色变以来, 此类立方四聚体团簇因其多重三线态电荷转移发射和对温度、压力或机械作用的高度敏感性而成为热致、机械致及蒸气致变色材料的典型代表^[29]。例如, (4-dpda) $_4Cu_4I_4$ (4-dpda=4-(二苯基膦基)-N,N-二甲基苯胺) 簇在机械研磨、溶剂处理及加热后可在色度坐标上呈现宽范围可逆漂移。这种变色作用可归因于配体在外界刺激下的扭曲, 进而导致 Cu_4I_4 核心中 Cu-Cu 距离的改变^[30]。

随着对分子团簇功能性的深入认识, 将 Cu_2I_2 菱形二聚体或 Cu_4I_4 立方四聚体作为次级构筑单元, 并通过多齿配体在空间上有序连接, 已成为构筑 CCH 高维配位网络的主要策略。借鉴网状化学的思想, 以菱形或立方体簇作为“节点”, 用中性多齿配体作为“连接臂”即可精确设计 1D 链状、2D 层状乃至 3D 框架结构^[31-32]。以 Cu_2I_2 菱形二聚体为例, 每个 Cu^+ 均与两个相邻的二聚体通过线性二齿吡啶衍生物配体连接, 形成正方形网格状二维层; 当采用具有一定弯折或柔性的双齿配体时, 则优先形成一维锯齿链状或花环链结构(配体与簇面平行或垂直排列的 1D 链); 若配体含有更多配位位点(如四齿四吡啶衍生物), 则可获得平面层状或三维立方网络, 其中亚铜-卤素单元与配体共同作为连接节点构建 3D 框架。高维框架结构可赋予 CCH 优异的孔隙性、选择性吸附或催化活性等功能^[33]。

3 配位型亚铜卤化物的合成

3.1 块体材料

CCH 的前驱体在有机溶剂中往往表现出较高的溶解度, 因此其块体材料(包括单晶、多晶和

粉末状固体)的合成往往依赖于溶液合成的方法, 包括溶质扩散法、冷却热饱和溶液法、反溶剂扩散法、溶剂挥发法等^[34]。

反溶剂扩散法通常是将 CCH 前驱体溶解于良溶剂中, 将得到的溶液过滤后密封于小瓶中, 并在小瓶上开孔以供溶剂缓慢扩散。然后将上述小瓶置于含有不良溶剂的大瓶内, 最后将大瓶完全密封, 在合适的温度下让不良溶剂和良溶剂互相扩散, 小瓶内的溶液过饱和后晶体会在小瓶内析出^[35]。

溶质扩散法是 CCH 晶体生长的常用方法。一般地, 该方法需要 3 层溶液在垂直方向堆叠来实现。下层为 CuX 的饱和卤化钾水溶液; 中层为能够同时溶解 A 位(配体或阳离子)和 CuX 的溶剂, 乙腈是该层溶剂的主要选择; 上层是溶解 A 位的有机溶剂, 需根据 A 位的溶解性进行选择。在开始反应时中间层不存在任何溶质分子, 因此在浓度梯度的作用下, CuX 和 A 位分子分别扩散至中间层。由于乙腈对 CCH 的溶解性一般较差, CuX 和 A 位分子在中间层反应生成 CCH 并析出晶体。姚宏斌课题组利用溶质扩散法生长了具有圆偏振绿光发射能力的 R/S-(BINAP) $_2Cu_2I_2$ 单晶, 其中 BINAP 为双齿膦配体。下层溶液为 CuI 的饱和 KI 水溶液, 中层为不含溶质的乙腈, 上层为 BINAP 的甲苯溶液。将上述分层溶液在 40 °C 下储存一天, 即可在乙腈和水的界面得到亮绿色晶体^[36]。

冷却热饱和溶液法利用了 CCH 溶解度随温度降低而降低的性质, 在高温下将前驱体溶解在溶剂中, 然后按照一定的速率冷却热溶液, 在这一过程中 CCH 过饱和而析出晶体^[37]。姚宏斌课题组设计并合成了一系列蝴蝶型双核 CCH。由于柔性烷基链的引入, 配合物在热乙腈中具有良好的溶解度, 因此可通过将 60 °C 下的热乙腈溶液冷却至 0 °C 来得到单晶^[21]。

溶剂挥发法操作相对简便。首先配制 CCH 溶液, 然后采用自然挥发或旋蒸等方法降低溶剂体积, 在这一过程中溶质过饱和, 析出固体状态的产物。陈忠宁课题组设计并合成了一种手性双核 CCH S/R- Cu_2I_2 , 其手性单元同时具有柔性特征, 赋予配合物在二氯甲烷中良好的溶解性, 因此配合物粉末可通过简单的旋蒸二氯甲烷溶液来获得。S/R- Cu_2I_2 粉末分别表现出 56.3% 和 55.8% 的 PLQY, 低于对应的溶液旋涂薄膜(PLQY>80%),

这可能是由于粉末中存在聚集诱导荧光淬灭(aggregation-caused quenching, ACQ)^[38]。

3.2 薄膜

在电致发光器件中,高质量的发光层薄膜是提高器件性能的关键^[39]。目前发光层的制备方法可分为溶液法和真空蒸镀法两大类^[40]。溶液加工相对于真空蒸镀最大的优势在于其低成本特性,相对于真空蒸镀器件,溶液加工器件无需昂贵的蒸镀设备以及高真空的工作环境。真空蒸镀工艺的最大优势在于其不需要溶剂分子的挥发,可以得到更为均一且致密的发光层和传输层,最终实现更高的器件效率。

具体来说,溶液法加工过程需要首先将前驱体溶解在适当的溶剂中,然后使用旋涂、刮涂和喷墨打印等方式将溶液均匀涂布在基底上。随着溶剂的挥发,发光材料在基底上成核和生长,最终得到均一的薄膜^[41-42]。CCH的溶液加工往往

使用大极性溶剂,如N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砜(DMSO)^[43]。真空蒸镀法需要在高真空中加热待沉积材料,使材料气化后移动至基底表面并停留,最终形成均一的薄膜^[44]。含有较多芳香环的CCH往往在有机溶剂中难以溶解,真空蒸镀的方法是此类亚铜卤化物薄膜制备的最优选择^[45]。为了更便捷地优化主客体掺杂CCH发光薄膜,一些研究者开发了双源共蒸原位反应技术,即在真空腔体内同时蒸镀CuX和配体分子,使CuX和配体分子在基片上直接发生配位反应生成CCH。经理性设计的配体分子同时具有优异的电荷传输能力和与配合物匹配的能级,可通过过量蒸镀简便地实现主客体掺杂结构的薄膜^[46]。

薄膜形貌的表征主要通过扫描电子显微镜和原子力显微镜进行,这些表征可以提供CCH薄膜结晶度、均匀性和粗糙度的信息,为分子设计和薄膜加工工艺优化提供重要参考。

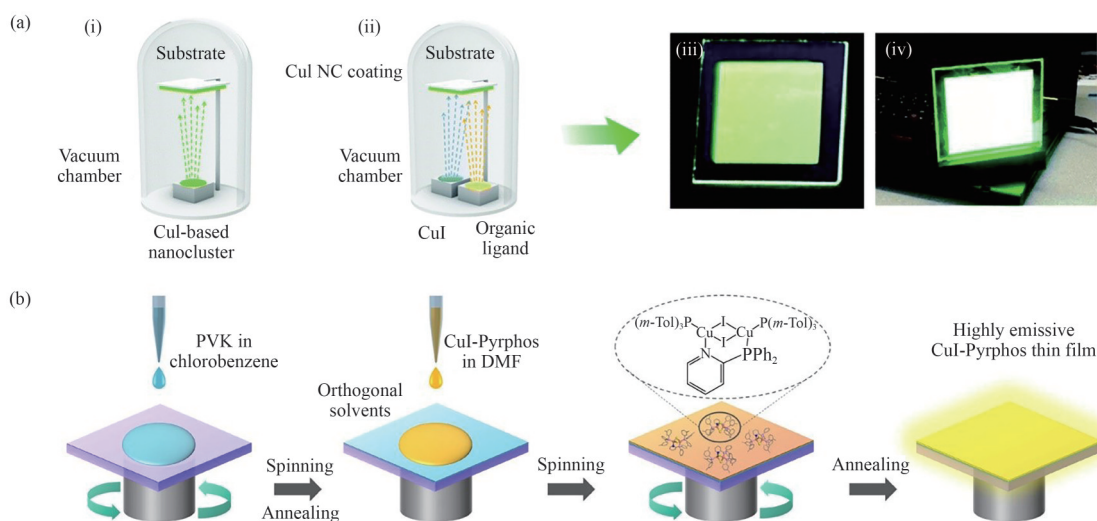


图2 CCH薄膜的制备。(a) (i) 单源真空蒸镀、(ii) 双源共蒸、(iii) 双源共蒸制备的(CPPyC)₄Cu₂I₂薄膜在紫外光下的照片, (iv) 基于双源共蒸发光层的(CPPyC)₄Cu₂I₂电致发光器件^[47]; (b) 旋涂法制备CuI-Pyrphos发光薄膜的工艺流程^[21]。

Fig. 2 Fabrication of CCH films. (a) Schematic of the (i) vapour deposition and (ii) co-deposition method, (iii) photograph of a (CPPyC)₄Cu₂I₂ (CPPyC=3-(carbazol-9-yl)-5-((3-carbazol-9-yl)phenyl)pyridine) complex film under UV light and (iv) the corresponding OLED fabricated by vapour co-deposition method^[47]; (b) Schematic fabrication procedure of highly luminescent CuI-Pyrphos thin film by spin coating CuI-Pyrphos in DMF on a PVK layer with subsequent thermal annealing treatment^[21].

4 配位型亚铜卤化物的光物理性质

4.1 发光机理

CCH的激发态形成有以下途径:金属-配体电

荷转移(metal-to-ligand charge transfer, MLCT)、卤素-配体电荷转移(halide-to-ligand charge transfer, XLCT)、配体-配体电荷转移(ligand-to-ligand charge transfer, LLCT)和簇中心激发(cluster-

centered excitation, CC)。具体来说, MLCT、XLCT 和 LLCT 激发过程分别由 Cu 的 d 轨道、卤素的 p 轨道和配体配位原子的 p 轨道激发至配体的 p 轨道或 π 轨道, CC 激发过程则由卤素-金属电荷转移与铜中心的 d-s、p 跃迁共同贡献。CCH 的激发态电子构型相较于基态改变较大, 因此在电子被激发后, 处于激发态的分子必须借助电子-声子耦合过程经历结构重组(包括亚铜-卤素单元的结构扭曲以及配体的扭转)以降低体系能量。最终, 激发态通过其产生过程的逆过程辐射跃迁至基态。

CC 态和电荷转移(charge transfer, CT)态处于竞争关系, 而 CCH 的分子结构决定了竞争的结果。CT 态的激发态电子多分布于配体的 π 轨道,

因此含有 π 共轭单元是 CT 态产生的必要条件^[48]。亲铜相互作用是一种距离敏感的金属离子间相互作用, 两个亚铜离子的距离小于其范德瓦尔斯半径之和(0.28 nm)是发生亲铜相互作用的前提^[49]。在 CCH 中, 亲铜相互作用的发生会稳定分布于亚铜-卤素单元的激发态, 使 CCH 的发光由 CC 主导^[50]。除了距离以外, 亲铜相互作用还受到配合物结构的影响。桥联配体存在时, 亲铜相互作用会受到抑制, 使配合物的发光由 CT 态主导。例如在一些蝴蝶型 $L_3Cu_2X_2$ 配合物中, 激发态构型下 Cu-Cu 间距仅有 0.25 nm 左右, 但其光致发光来自于 MLCT、XLCT 和 LLCT 的组合, 几乎没有 CC 态成分^[17]。基于 Cu_4X_4 立方体的 CCH 也可以通过桥联配体实现 CT 态主导的发光机理(图 3(a))^[51]。

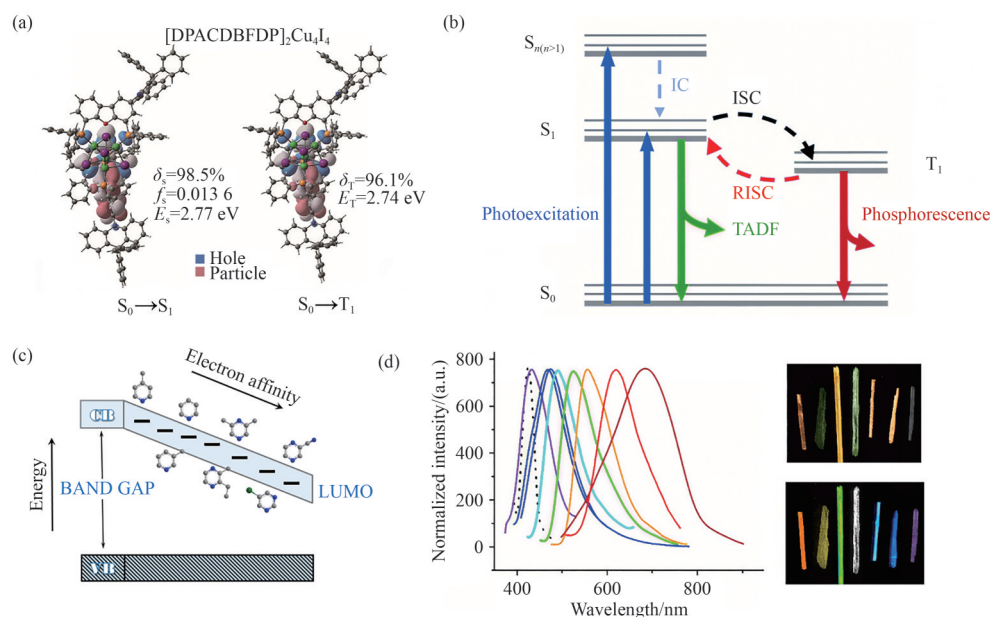


图 3 (a) $(DPACDBFDP)_2Cu_4I_4$ 的 S_1 和 T_1 态电子(红色)以及空穴(蓝色)分布, δ , f 和 E 分别表示跃迁权重、振子强度和激发态能量^[51]; (b) CCH 的 TADF 和 PH 发射机理; (c) 通过不同配体调节 1D-LCuI 带隙的原理图; (d) 基于不同配体的 1D-LCuI 的光致发光光谱, 右上和右下分别为对应晶体在日光和 365 nm 紫外光下的照片^[52]。

Fig. 3 (a) Contours of the highest occupied (“hole”) and the lowest unoccupied (“particle”) nature transition orbitals for the S_1 and T_1 states of $(DPACDBFDP)_2Cu_4I_4$, δ , f , and E represent the contribution weight, oscillator strength, and excited-state energy level^[51]; (b) Schematic diagram of TADF and PH emission of coordinated copper halides; (c) Schematic illustration showing the systematic tuning of band gap of 1D-LCuI by using ligands; (d) Photoluminescence spectra of 1D-LCuI based on different ligands. Photographs on the right were taken under daylight (top) and 365 nm UV light (down)^[52].

从自旋多重度的角度来看, CCH 的 PL 过程始于基态分子吸收高能光子达到第一自旋单重激发态(first singlet excited state, S_1)或更高的自旋单重激发态($S_n, n > 1$), 随后 S_n 通过内转换(inter-

conversion, IC)弛豫到 S_1 。对于具有 CT 性质激发态的 CCH, S_1 和第一自旋三重激发态(first triplet excited state, T_1)具有相近的电子、空穴分布和分子结构, 这导致 S_1 和 T_1 态具有很小的能量

差,即单重态-三重态能量差(singlet-triplet splitting energy, ΔE_{ST})。CT态CCH的 ΔE_{ST} 一般不超过0.2 eV,这允许 S_1 和 T_1 态进行系间窜越(inter-system crossing(ISC)), S_1 态经过自旋翻转转化为 T_1 态)和反系间窜越(reverse inter-system crossing(RISC), T_1 态转化为 S_1 态)过程,从而使激子在 S_1 和 T_1 态之间达到热力学平衡。由于 S_1 态的能量一般高于 T_1 态,因此ISC的发生不需要外界环境提供能量,RISC过程则需要吸收外界能量(一般来自分子热运动的能量),因此在高温下RISC过程得到促进,两激发态的平衡偏向 S_1 态。 S_1 态和 T_1 态均可发生辐射跃迁,表现出双通道发射性质(图3(b))。 S_1 态的辐射跃迁贡献随温度提高而增大,属于热活化延迟荧光(thermally activated delayed fluorescence, TADF);而 T_1 态的辐射跃迁属于磷光发射(phosphorescence, PH),随温度提高而受到抑制。在辐射跃迁过程中, S_1 和 T_1 态均表现出较小的电子-空穴波函数重叠,因此振子强度均较低,导致较低的辐射跃迁速率和较长的光致发光寿命(S_1 态荧光寿命一般为数百纳秒, T_1 态的磷光寿命一般在数微秒到数百微秒之间)。

4.2 发光波长调控

CCH的发光波长可覆盖整个可见光区域,其发光波长可以通过配体结构调控来实现。在CCH中,光致发光通常来源于两类激发能量接近但轨道性质截然不同的三重激发态:低能(low energy, LE)和高能(high energy, HE)发射通道。对于确定的一个分子,LE态发射的能量低于HE态。LE发射通道由CC态主导,其能量主要由无机核心结构决定,配体对其基态和激发态能量没有直接影响,而是通过影响核心结构间接调控发光波长^[53]。HE发射通道由CT态主导,该发射谱带可归因于MLCT、XLCT和LLCT及其组合^[54]。李静课题组通过配体交换策略合成了一系列立方体核心的 $L_nCu_4I_4$,并揭示了配体结构对发光波长的影响。首先,配体的芳香性通过决定发光机理来调控发光波长。HE通道涉及配体的 π 轨道,只有含 π 共轭结构配体的配合物才会出现明显的HE发射;当配体为非共轭脂肪族化合物时, $L_nCu_4I_4$ 仅显示CC态发射。对于 π 共轭配体而言,富电子环(如咪唑)和推电子取代基可以提高配合物的

最低未占分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)能级,进而增大带隙,使发光波长蓝移;相反,缺电子环(如吡啶)和拉电子取代基会降低配合物的LUMO能级,进而减小带隙,使发光波长红移。通过多齿配体构建高维 Cu_4I_4 结构主要影响配合物的热稳定性,对发光光谱的影响相对较小^[55]。类似地,基于吡啶衍生物配体的一维 $LCuI$ 表现出从蓝光到红光的可调发射。其发光来自于MLCT和XLCT的组合,因此通过在配体上引入吸电子基团(氰基、羰基)可以降低配合物的LUMO能级,进而减小带隙;而引入给电子基团则可以增大带隙,使发光蓝移(图3(c,d))^[52]。

在CC态和CT态共存的CCH中,配体结构的改变会影响亚铜-卤素单元的结构,进而改变发光机理和发光波长。在基于吡啶基膦桥联配体的 $L_2Cu_4I_4$ 中,通过改变膦配体上其余两个烷基的空间位阻,亚铜-卤素单元中Cu-Cu距离发生改变,这导致不同配合物在298 K下CC态和CT态比例不同,双峰发射中两峰的相对强度也因此不同^[56]。对于一些CCH而言,外界环境(如温度)的改变会使其PL波长产生显著变化。CC和CT激发态构型相对于基态采取不同的几何变形而耦合很弱,因此可以相互独立地产生PL并由温度决定其相对优劣^[57]。对于具有较短Cu-Cu间距(不大于0.28 nm)的 Cu_4I_4 立方体亚铜-卤素单元而言,在室温下发光以来自亚铜-卤素中心的CC跃迁为主,其发射波长对配体性质敏感性较低,主要集中在橙光波段;相反,低温下常观察到高能蓝光发射占优,这是由于HE态弛豫至其势能面极小值,释放的能量较少,需要的电子-声子耦合强度更低,且低温下电子-声子耦合被抑制,因此HE态在低温具有更大优势^[58]。随着温度降低,理论与实验均表明亚铜-碘单元中Cu-Cu距缩短,使得激发态中Cu-Cu相互作用得到增强,从而稳定CC态并引起LE发射的红移,例如 $Py_4Cu_4I_4$ 的LE从298 K时的580 nm红移到77 K时的619 nm^[59]。在室温下,由于亚铜-卤素立方体具有较强刚性, $L_4Cu_4X_4$ 表现出较为理想的PLQY,从56%至96%不等,其微秒级的PL寿命表明其发光来自于PH过程^[54]。值得注意的是,上述光物理性质随温度的变化是可逆的,因此立方体结构的 $L_4Cu_4X_4$ 表现出显著的无相变的热致PL变色现

象,这使其在荧光探针领域产生应用前景。

4.3 PLQY 提升策略

CCH在激发态下电子构型和基态差别较大,易引发明显的分子结构改变,这会带来大激发态重组能和强电子-声子耦合,进而促进非辐射跃迁的发生。通过多齿配体的桥联和螯合作用,CCH的结构刚性可以得到有效提高,进而抑制激发态下的电子-声子耦合,进而降低非辐射跃迁的速率^[20]。目前实现超过80%的薄膜PLQY且实现高效电致发光的CCH大多基于桥联配体或螯合配体进行构筑,而常用的配体可分为多齿膦配体和吡啶基膦配体两大类。采用吡啶基膦配体的CCH一般形成扭曲的 Cu_2X_2 四边形结构,而桥联吡啶基膦通过吡啶氮和磷原子分别与两个 Cu^+ 进行配位,为了使 Cu^+ 达到相对稳定的四配位状态,两个 Cu^+ 分别与两个单齿配体进行配位,最终得到蝴蝶型 $\text{L}_3\text{Cu}_2\text{X}_2$ 结构。在这一结构中,两个 Cu^+ 由两个I和一个吡啶基膦配体形成三重桥联结构,相对于非桥联 $\text{L}_4\text{Cu}_2\text{X}_2$ 结构大幅增加了结构刚性^[21, 38]。此外,吡啶基膦配体还可以与 Cu_4X_4 拓展八面体形成桥联结构 $\text{L}_2\text{Cu}_4\text{X}_4$,通过理性分子设计其可以实现最高23.5%的电致发光EQE,是目前CCH电致发光的最高水平^[60]。多齿膦配体可与 CuX 单体螯合形成 LCuX 结构,螯合作用结合配体上的构象锁定单元抑制了激发态下配体的构型变化,有助于实现高PLQY。同时此类螯合结构提高了配合物的热稳定性,允许配合物的直接蒸镀成膜^[23, 61]。此外,多齿膦配体也可以用于桥联配体稳定 Cu_4X_4 立方体,实现超过80%的PLQY和接近20%的EQE^[51]。

在有机发光材料中,ACQ是一种常见的非辐射跃迁现象。聚集态下较强的分子间相互作用,如 π - π 堆积,会通过振动耦合和分子间能量转移打开新的非辐射跃迁通道,造成PLQY的下降^[62]。在CCH中,CT性质的激发态由于有机配体的参与,存在不同程度的聚集淬灭,因此研究者通过配体分子结构优化和主客体掺杂策略削弱分子间相互作用,抑制ACQ现象。许辉课题组设计了两种CCH, $(\text{Dppy})_2\text{Cu}_4\text{I}_4$ 和 $(\text{tBCzDppy})_2\text{Cu}_4\text{I}_4$,其中Dppy和tBCzDppy分别表示二苯基吡啶膦和二叔丁基咔唑取代的二苯基吡啶膦。 $(\text{Dppy})_2\text{Cu}_4\text{I}_4$ 和 $(\text{tBCzDppy})_2\text{Cu}_4\text{I}_4$ 的LUMO集中在桥联膦配

体的吡啶环,发光来自于CT态发射。相对于 $(\text{Dppy})_2\text{Cu}_4\text{I}_4$, $(\text{tBCzDppy})_2\text{Cu}_4\text{I}_4$ 通过叔丁基咔唑的空间位阻效应消除了分子间 π - π 堆积,抑制了ACQ作用。ACQ可被主客体掺杂策略进一步削弱,基于 $(\text{tBCzDppy})_2\text{Cu}_4\text{I}_4$ 的掺杂发光薄膜可实现80%的PLQY^[60]。类似地,在基于双(二苯基膦基)二苯并呋喃(DBFDP)的 $(\text{DBFDP})_2\text{Cu}_4\text{I}_4$ 上引入大位阻吡啶衍生物基团抑制了ACQ效应,结合主客体掺杂策略可实现超过80%的薄膜PLQY^[51]。

CC态发射属于PH过程,激发态弛豫缓慢,易造成电致发光器件发光层中激子浓度过大,引发三重态-三重态湮灭(triplet-triplet annihilation, TTA)等非辐射跃迁过程。同时,CC态激发态电子-声子耦合较强,易引发声子介导的非辐射跃迁。因此在Cu-Cu间距较小的CCH电致发光器件中,采用桥联配体来抑制CC态激发态的形成可以实现高效的EL。许辉课题组设计了吡啶功能化的DBFDP作为桥联配体,得到了绿光发射的 $\text{L}_2\text{Cu}_4\text{I}_4$ 。理论计算和实验表明,其发光过程由ILCT和LLCT主导,CC态发射得到了有效抑制。通过将吡啶9号位上的甲基取代基替换为苯基,配合物 S_1 态电子和空穴分布重叠度提高,荧光发射的振子强度提升至原来的3倍,促进了单重态激子的快速辐射跃迁^[51]。

5 配位型亚铜卤化物电致发光器件

LED作为一种高效实现电能到光能转化的光电器件,凭借卓越的发光效率(能耗仅为传统白炽灯的1/10)、超长的使用寿命(可达10万小时以上)以及快速响应、抗震动等特性,已成为显示技术、通用照明、背光光源等领域的核心器件^[3]。有研究预计,在2035年LED将占据全世界84%的照明市场份额,与截至2020年不足35%的市场份额相比,LED显示出巨大的发展潜力^[63]。在LED发光层材料的研发中,CCH因高PLQY、可见光全光谱可调、良好的溶液加工性、低毒性、低成本、高原料可及性等优势而备受关注,被视作下一代LED发光层材料的有力竞争者^[64]。从发光原理来看,LED可按受激辐射形式分为两类:光致LED和电致LED^[65]。目前CCH在光致和电致LED中均有应用。相对于光致

LED,电致LED可实现更简单的器件结构、更小的器件体积和更高的光电转换效率,在实际应用中更具优势。

5.1 器件结构、发光原理和性能指标

电致LED是通过电场作用直接将电荷注入发光材料以实现光电转换的器件,相对于光致LED具有更高的能量转化效率,是未来高性能显示与照明器件的重点发展方向^[66]。电致发光器件通常由基底、阳极、空穴传输层、发光活性层、电子传输层和阴极构成。参考钙钛矿太阳能电池的器件结构,CCH电致发光器件的结构一般可

分为“p-i-n”与“n-i-p”两种类型。“p-i-n”型器件的锡锡氧化物(ITO)电极作为阳极,与之相反,“n-i-p”型器件的ITO电极为阴极。以“p-i-n”型器件为例,ITO层之上依次是空穴传输层(hole transport layer,HTL)、发光活性层、电子传输层(electron transport layer,ETL)和阴极^[12]。

CCH电致发光器件的工作原理如图4(a)所示。在外加电场的作用下,电子由阴极注入器件,然后经过传输层的导带或LUMO传输至发光层。类似地,空穴由阳极注入器件,然后经过空穴传输层的价带或最高占据分子轨道(highest

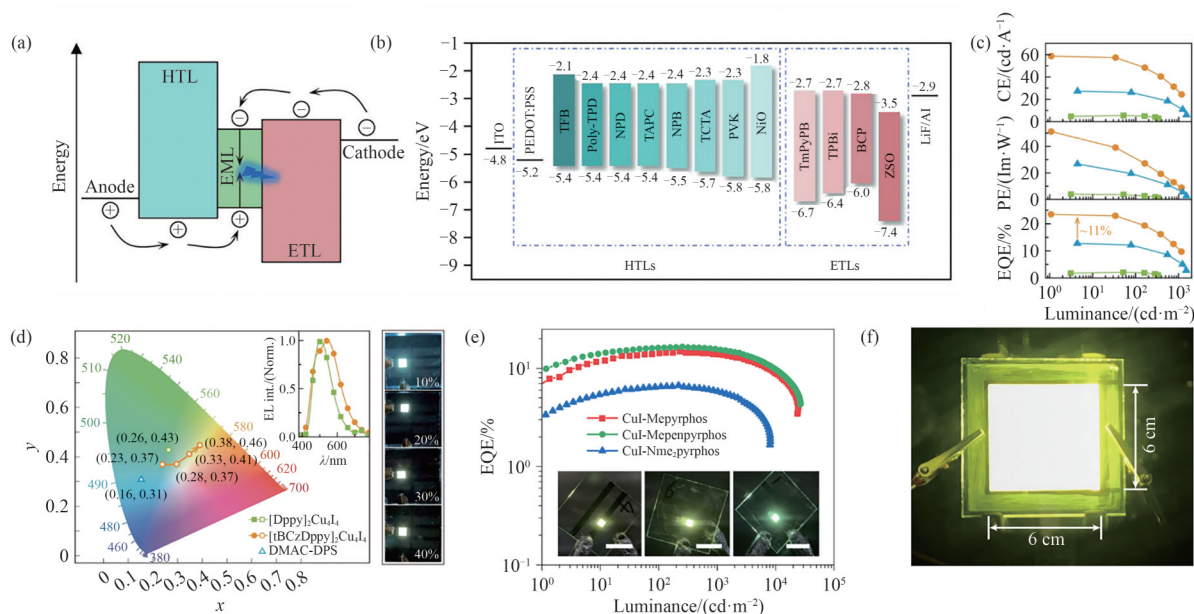


图 4 (a) 电致发光器件的工作原理图;(b) 三元亚铜卤化电致发光器件的电极、HTL、ETL和部分发光层材料的能级排列^[69]; (c) 基于 CzAcSF:30% 亚铜卤化物的电致发光器件的效率-亮度曲线(橙色和绿色线分别表示(tBCzDPPy)₂Cu₄I₄和(DPPy)₂Cu₄I₄,蓝线代表基于纯 CzAcSF 的对照组器件);(d) CzAcSF:30% (DPPy)₂Cu₄I₄、CzAcSF: x% (tBCzDPPy)₂Cu₄I₄(x=10,20,30,40)和纯 CzAcSF 的电致发光光谱对应的 CIE 1931 色坐标,右侧图片是 CzAcSF: x% (tBCzDPPy)₂Cu₄I₄的电致发光照片^[60];(e) 基于 CuI-Mepyrphos、CuI-Mepenpyrphos 和 CuI-nme₂pyrphos 的电致发光器件的 EQE-L 关系曲线,插图为运行中的 CuI-Mepyrphos(左)、CuI-Mepenpyrphos(中)和 CuI-nme₂pyrphos(右)电致发光器件;(f) 基于 CuI-Pyrphos 的 6 cm×6 cm 大面积电致发光器件^[21]。

Fig. 4 (a) Schematic diagram of electroluminescent devices; (b) Energy level alignment of electrodes, HTL, ETL, and some emissive layer materials of ternary copper halide-based electroluminescent devices^[69]; (c) Efficiencies vs. luminance relationships of CzAcSF:30% cluster based devices (orange lines and green lines represent (tBCzDPPy)₂Cu₄I₄ and (DPPy)₂Cu₄I₄, respectively), the data of neat CzAcSF based control device (blue lines) are also presented for comparison; (d) CIE 1931 coordinates of electroluminescent spectra of CzAcSF:30% (DPPy)₂Cu₄I₄, CzAcSF: x% (tBCzDPPy)₂Cu₄I₄(x=10, 20, 30, 40) and neat CzAcSF, photographs on the right side show the electroluminescence of CzAcSF: x% (tBCzDPPy)₂Cu₄I₄^[60]; (e) EQE-L curves of electroluminescent devices based on undoped CuI-Mepyrphos, CuI-Mepenpyrphos, and CuI-nme₂pyrphos, the insets show the electroluminescence of CuI-Mepyrphos (left), CuI-Mepenpyrphos (middle), and CuI-nme₂pyrphos (right); (f) Electroluminescence of a 6 cm×6 cm large-area device based on CuI-Pyrphos^[21].

occupied molecular orbital, HOMO) 传输至发光活性层。注入的电子和空穴在发光层经过一系列物理过程(例如激子形成和能量转移等),最终在 CCH 材料发生辐射复合而释放光子。图 4(b)展示了 CCH 电致发光器件中常用的电极、HTL、ETL 的能级排列。

CCH 电致 LED 的性能评价主要依赖以下指标:电致发光亮度(luminescence, L);电致发光效率,主要采用电流效率(current efficiency, CE)和 EQE;EL 光谱;EL 光谱色度;CCT;器件半衰期(half lifetime, T_{50});效率滚降指标^[67]。 L 定义为单位面积器件上的发光强度,单位为 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$,是衡量器件性能的核心指标之一。电流效率是电致发光效率和外部注入的电流密度的比值,单位为 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 。量子效率是器件发出的光子数与注入器件的电子-空穴对个数的比值,由于活性层发出的光子要经过一系列复杂的过程才能被荧光光谱仪捕捉到,所以人们将量子效率分为内量子效率(internal quantum efficiency, IQE)和 EQE 两种, EQE 数值上等于 IQE 乘以一个小于 1 的光取出率。EL 光谱为器件在不同波长发光的相对强度。 T_{50} 定义为器件 L 衰减至原来 1/2 所需的工作时间,由于 T_{50} 受初始亮度(L_0)的影响,一般统一采用器件在 $L_0=100\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 下的 T_{50} 进行比较。效率滚降指标衡量的是高亮度下器件 EQE 相对于最大 EQE 的衰减程度。目前有多种指标可用于定量比较,包括器件在一定 L (如 $1\,000\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$)下的 EQE 和最大 EQE 的比值、器件 EQE 随电流密度提升而下降一定比例时对应的电流密度、品质因子等^[68]。在电致发光器件的性能测试中,一般采用源表向器件输出一定的电压(V)和电流密度(J)并进行记录,得到器件的 J - V 曲线。使用积分球对器件发射的光子进行收集,收集到的光子由光谱仪进行分析,以得到器件的 L - V 曲线和电致发光光谱。CE 通过 L 和 J 计算得到。EQE 则根据射出器件的光子数和注入的载流子数计算得到。

5.2 电致发光器件研究进展

近年来, CCH 电致发光器件的性能有了长足进步,其 L_{max} 和 EQE 已经超过 $60\,000\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 23%,在无铅金属卤化物中处于领先水平,展现出了在显示和照明领域的广泛应用前景。研究者提高 CCH 电致发光器件性能的策略可概括

为:(1)发光材料 PLQY 的提升;(2)主客体掺杂策略的使用;(3)传输层选择和界面处理。其中, PLQY 提升策略在上一节已有讨论,因此本节主要介绍另两种策略。

能级匹配是选择主体材料的重要标准。具体来说,客体材料的导带(或 LUMO 能级)和价带(或 HOMO 能级)应位于客体材料的禁带之内,这样的能带结构可将激子限制在客体材料内,促进客体材料对激子的充分利用,提高器件的 EQE^[70]。对于 CCH 而言,由于三重态激子参与发光过程,主体材料的选择需要考虑其三重态能级和客体三重态能级的相对位置。Ueno 和 Adachi 均基于 $\text{dppb}_2\text{Cu}_2\text{I}_2$ 制备了主客体掺杂发光层。主体 CBP 和客体 $\text{dppb}_2(\text{Cu}_2\text{I})_2$ 和 T_1 态能级分别为 2.56 eV 和 2.70 eV,因此基于 CBP 和 $\text{dppb}_2\text{Cu}_2\text{I}_2$ 的主客体结构存在客体到主体的三重态激子泄漏,降低发光层的三重态激子利用率,导致了较低的薄膜 PLQY(15%)和器件 EQE(1.9%);与之相对, mCPy 的 T_1 态能级为 2.93 eV,因此基于 mCPy 和 $\text{dppb}_2\text{Cu}_2\text{I}_2$ 的主客体结构可将三重态激子限制在客体材料内,对应的薄膜 PLQY 和器件 EQE 分别达到了 56% 和 9.0%^[27,71]。注入至主体材料的载流子形成激子后需要经过能量转移到达客体,因此需要通过分子设计促进主客体间的高效能量转移。许辉课题组通过叔丁基咔唑单元作为“激子天线”构筑了 CCH (tBCzDppy) $_2\text{Cu}_4\text{I}_4$,与无叔丁基咔唑单元的对照组相比,大幅提高了主客体能量转移效率,实现了蓝光主体和黄光客体的同时发光。以 30% 质量比掺杂的 $\text{CzAcSF}:(\text{tBCzDppy})_2\text{Cu}_4\text{I}_4$ 实现了高达 23.5% EQE 的白色电致发光,是目前 CCH 电致发光器件的最高值。对应电致发光器件的效率-亮度曲线以及电致发光光谱和 CIE 坐标分别如图 4(c)和 4(d)所示^[60]。

一些 CCH 的配体本身具有良好的电荷传输能力,并且和配合物能级处于匹配的状态,因此可以同时作为配体和主体材料构成掺杂发光层,这大幅简化了发光层的制备工艺,有助于降低器件成本。刘志伟课题组设计了咔唑功能化的苯基吡啶 CPPyC 作为双核配位型亚铜碘化物的配体和主体材料,采用双源共蒸法制作了绿光主客体掺杂薄膜, PLQY 高达 100%,并基于该薄膜制备了电致发光器件,器件结构为 ITO/MoO₃(1 nm)/

CBP(35 nm)/CPPy:(CPPyC)₄(CuI)₂(18.5 nm)/TPBi(65 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm),器件 $L_{\max}$ 和最大EQE可达23 160 cd·m⁻²和15.7%。值得一提的是,由于CPPyC对电子和空穴均有良好的传输能力,研究者使用CPPyC替代了上述器件的ETL和HTL制备了结构如下的电致发光器件:ITO/MoO₃(1 nm)/CPPyC(33 nm)/CPPy:(CPPyC)₄(CuI)₂(18.5 nm)/CPPyC(58.5 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)。该器件在大幅简化制作流程的基础上仍然实现了12.6%的最大EQE,在大幅降低材料成本的前提下实现了媲美铱配合物的器件效率,同时避免了配合物的合成和纯化过程^[47]。刘志伟课题组还设计了一种蓝光发射的咪唑功能化异喹啉TCIQ作为主体材料,通过和CuI双源共蒸,可原位反应生成黄光发射CCH(TCIQ)₄Cu₂I₂。通过改变TCIQ和CuI的共蒸比例,主体材料和CCH可同时产生电致发光,得到光谱可调的一系列白光发射器件。尽管这些器件的最大EQE和 $L_{\max}$ 都较低(约为1%和4 000 cd·m⁻²),但这种双源共蒸策略为制备低成本白光电致发光器件提供了新思路^[72]。

值得一提的是,通过巧妙的分子结构设计,部分CCH可在不使用主客体掺杂策略的情况下实现高效的电致发光,这大幅简化了器件的制作工艺,并避免了高成本主体材料的使用,极大提高了器件的经济性。非掺杂的发光层结构不仅要求CCH具有高PLQY,还需要其具有平衡且高效的电子和空穴传输能力,以及良好的成膜性和抗ACQ能力。例如,姚宏斌课题组设计的一系列L₃Cu₂I₂蝴蝶型CCH由于扭曲的分子结构具有良好的抗ACQ能力,溶液加工的非掺杂薄膜可实现超过87%的PLQY,同时配体上的柔性链赋予了其良好的成膜性和溶液加工性,电致发光器件可实现高达19.1%的最大EQE,如图4(e)所示。此外,基于CuI-Pyrphos的电致发光器件还可以实现6 cm×6 cm的大面积均一EL,如图4(f)所示^[21]。

电致发光器件的传输层选择对提高器件性能同样至关重要。合理的传输层选择可以降低电荷注入势垒,平衡电子和空穴的传输,并将激子复合区域控制在发光层以内。对于溶液法加工的器件而言,上层薄膜的制备还要避免对下层薄膜

的清洗作用,这要求对材料和溶剂进行更为谨慎的选择。Baumann课题组将含有乙烯基的热交联HTL材料PLEXCORE UT-314旋涂在PEDOT:PSS层上,通过180℃下的热交联降低了HTL在甲苯中的溶解度,避免了发光层旋涂过程中甲苯对HTL的清洗作用。基于上述HTL的CCH电致发光器件实现了高达23%的最大EQE^[20]。姚宏斌课题组通过正交溶剂的策略构建了能级阶梯排列的CCH电致发光器件。在ITO基底(功函数4.7 eV)上,首先以水为溶剂旋涂39 nm厚的PEDOT:PSS(HOMO能级为-5.2 eV),然后以氯苯为溶剂旋涂26 nm的poly-TPD(HOMO能级为-5.3 eV),再以1,4-二氧六环旋涂28 nm的PVK(HOMO能级为-5.8 eV),最终以DMF为溶剂旋涂CCH发光层(CuI-Mepyrphos、CuI-Mepenpyrphos、CuI-Nme₂pyrphos的HOMO能级分别为-6.20 eV、-7.10 eV和-7.50 eV)。阶梯能级排列降低了发光层HOMO能级过深带来的空穴注入势垒,使CuI-Mepyrphos和CuI-Mepenpyrphos实现了平衡的电子和空穴注入,器件EQE接近理论极限^[21]。

6 总结与展望

在低成本、高效率、环境友好发光材料的需求推动下,对CCH结构、合成、光物理性质和发光器件的研究已经取得了显著进展。CCH由电中性配体和亚铜-卤素多面体通过配位键结合而成。通过调整第三组分的结构以及CuX和第三组分的比例,CCH的亚铜-卤素单元可以形成丰富的零维子结构,这些子结构还可以在不同维度上拓展形成一维链状或二维网状结构。CCH可通过多种方法加工成块体材料和薄膜,满足不同场景下的需求。CCH可实现蓝光到红光的可调发射以及接近100%的PLQY。CCH的发光机理可分为CT态和CC态两类,受配体结构和CuX与L的比例影响。CCH已在电致发光器件中展现出低成本和高性能的综合优势,具有大规模应用的潜力。

CCH材料与器件实现大规模应用需要在以下方面取得进展:高性能CCH发光材料往往需要复杂的分子设计和合成步骤,若能在保证性能的前提下简化分子结构,可进一步降低材料成

本。为了进一步提高 CCH 溶液加工过程的环境友好性, 需要提高 CCH 材料在低毒溶剂(如醇类)中的溶解性和成膜性。在电致发光领域, CCH 电致发光器件性能在无铅、无镉金属卤化物中已处于领先水平, 然而与铅基钙钛矿、镉基量子点以及有机发光材料的最高水平尚有一定差距。为了进一步提高 CCH 电致发光器件的 EQE, 研究者

可以借鉴有机电致发光材料中提高激子利用率的策略, 使 CCH 材料具有如热激子发射和多重共振的光物理性质。CCH 在大面积和柔性电致发光器件中具有较大应用潜力, 这可以归因于其良好的成膜性和分子柔性, 研究者需要通过材料设计和器件优化提高 CCH 大面积制备和柔性器件的性能, 拓展 CCH 材料的应用范围。

参 考 文 献:

- [1] LU M, ZHANG Y, WANG S X, *et al.* Metal halide perovskite light-emitting devices: promising technology for next-generation displays [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(30): 1902008.
- [2] ZHENG Y Z, LIN X, LI J Z, *et al.* In situ n-doped nanocrystalline electron-injection-layer for general-lighting quantum-dot LEDs [J]. *Nature Communications*, 2025, 16(1): 3362.
- [3] WEISBUCH C. Review—on the search for efficient solid state light emitters: past, present, future [J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2020, 9(1): 016022.
- [4] GARCÍA DE ARQUER F P, TALAPIN D V, KLIMOV V I, *et al.* Semiconductor quantum dots: technological progress and future challenges [J]. *Science*, 2021, 373(6555): eaaz8541.
- [5] YANG D X, ZHAO B D, YANG T, *et al.* Toward stable and efficient perovskite light-emitting diodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(9): 2109495.
- [6] WU X G, NI S Q, WANG C H, *et al.* Comprehensive review on the structural diversity and versatility of multi-resonance fluorescence emitters: advance, challenges, and prospects toward OLEDs [J]. *Chemical Reviews*, 2025, 125(14): 6685-6752.
- [7] LIAN Y X, WANG Y X, YUAN Y C, *et al.* Downscaling micro- and nano-perovskite LEDs [J]. *Nature*, 2025, 640(8057): 62-68.
- [8] DUAN L. Ultrahigh-efficiency quantum dot light-emitting diodes [J]. *Light: Science & Applications*, 2024, 13(1): 128.
- [9] ROTA M B, KRIEGER T M, BUCHINGER Q, *et al.* A source of entangled photons based on a cavity-enhanced and strain-tuned GaAs quantum dot [J]. *eLight*, 2024, 4(1): 13.
- [10] 林永红, 黄文俊, 张胡梦圆, 等. 量子点在显示应用中的研究进展 [J]. *液晶与显示*, 2023, 38(7): 851-861.
LIN Y H, HUANG W J, ZHANGHU M Y, *et al.* Research progress of quantum dots in display applications [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2023, 38(7): 851-861. (in Chinese)
- [11] 廖静, 刘承昊, 朱云霄, 等. 硫量子点的合成及其在光学传感中的应用 [J]. *发光学报*, 2024, 45(9): 1431-1444.
LIAO J, LIU C H, ZHU Y X, *et al.* Synthesis of sulfur quantum dots and their application in optical sensing [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2024, 45(9): 1431-1444. (in Chinese)
- [12] HAN J Y, PARK K, TAN S, *et al.* Perovskite solar cells [J]. *Nature Reviews Methods Primers*, 2025, 5(1): 3.
- [13] CAO H Y, CHENG W Y, WANG C, *et al.* Metal halide perovskite single-crystal thin films: from films growth to light-emitting application [J]. *Small Methods*, 2025, 9(7): 2401861.
- [14] SUN S Q, TAI J W, HE W, *et al.* Enhancing light outcoupling efficiency via anisotropic low refractive index electron transporting materials for efficient perovskite light-emitting diodes [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(24): 2400421.
- [15] WANG R, WANG J T, TAN S, *et al.* Opportunities and challenges of lead-free perovskite optoelectronic devices [J]. *Trends in Chemistry*, 2019, 1(4): 368-379.
- [16] TANG W D, LIU S N, ZHANG G, *et al.* Lead-free perovskite light-emitting diodes [J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(25): 2411020.
- [17] MIAO Z Y, YIN W X, ZHANG X Y. Advancing tin-based perovskite emitters for high-performance displays:

- strategies, challenges, and future prospects [J]. *Advanced Optical Materials*, 2025, 13(27): e01003.
- [18] LIU Y R, YIU S C, HO C L, *et al.* Recent advances in copper complexes for electrical/light energy conversion [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, 375: 514-557.
- [19] TROYANO J, ZAMORA F, DELGADO S. Copper(I)-iodide cluster structures as functional and processable platform materials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(7): 4606-4628.
- [20] VOLZ D, CHEN Y, WALLESCHE M, *et al.* Bridging the efficiency gap: fully bridged dinuclear Cu(I)-complexes for singlet harvesting in high-efficiency OLEDs [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(15): 2538-2543.
- [21] WANG J J, FENG L Z, SHI G Y, *et al.* High efficiency warm-white light-emitting diodes based on copper-iodide clusters [J]. *Nature Photonics*, 2024, 18(2): 200-206.
- [22] ZHANG J, XIE M C, XIN Y, *et al.* Organophosphine-sandwiched copper iodide cluster enables charge trapping [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(47): 24894-24900.
- [23] ZHANG J, DUAN C B, HAN C M, *et al.* Balanced dual emissions from tridentate phosphine-coordinate copper(I) complexes toward highly efficient yellow OLEDs [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(28): 5975-5979.
- [24] DÍEZ-GONZÁLEZ S, ESCUDERO-ADÁN E C, BENET-BUCHHOLZ J, *et al.* [(NHC)CuX] complexes: synthesis, characterization and catalytic activities in reduction reactions and Click Chemistry. On the advantage of using well-defined catalytic systems [J]. *Dalton Transactions*, 2010, 39(32): 7595-7606.
- [25] MANBECK G F, BRENNESEEL W W, EVANS C M, *et al.* Tetranuclear copper (I) iodide complexes of chelating bis(1-benzyl-1 H-1, 2, 3-triazole) ligands: structural characterization and solid state photoluminescence [J]. *Inorganic Chemistry*, 2010, 49(6): 2834-2843.
- [26] RATH N P, MAXWELL J L, HOLT E M. Fluorescent copper(I) complexes: an X-ray diffraction study of complexes of copper(I) iodide and pyridine derivatives of rhombic, $[\text{Cu}_2\text{I}_2(3\text{Me-py})_4]$, and polymeric structure, $[\{\text{CuI}(2\text{me-py})\}_\infty]$ and $[\{\text{CuI}(2, 4\text{Me}_2\text{-py})\}_\infty]$ [J]. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1986(11): 2449-2453.
- [27] TSUBOYAMA A, KUGE K, FURUGORI M, *et al.* Photophysical properties of highly luminescent copper (I) halide complexes chelated with 1,2-bis(diphenylphosphino)benzene [J]. *Inorganic Chemistry*, 2007, 46(6): 1992-2001.
- [28] DYASON J C, HEALY P C, ENGELHARDT L M, *et al.* Lewis-base adducts of Group 1B metal(I) compounds. Part 16. Synthesis, structure, and solid-state phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectra of some novel $[\text{Cu}_4\text{X}_4\text{L}_4]$ (X=halogen, L=N, P base) ‘cubane’ clusters [J]. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1985(4): 831-838.
- [29] HARDT H D, PIERRE A. Fluorescence thermochromism of pyridine copper iodides and copper iodide [J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1973, 402(1): 107-112.
- [30] SHAN X C, JIANG F L, CHEN L, *et al.* Using cuprophilicity as a multi-responsive chromophore switching color in response to temperature, mechanical force and solvent vapors [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(28): 4339-4349.
- [31] TRANCHEMONTAGNE D J, NI Z, O’KEEFFE M, *et al.* Reticular chemistry of metal-organic polyhedra [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(28): 5136-5147.
- [32] EDDAOUDI M, MOLIER D B, LI H L, *et al.* Modular chemistry: secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2001, 34(4): 319-330.
- [33] BIRADHA K, AOYAGI M, FUJITA M. Coordination polytubes with the affinity for guest inclusion [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122(10): 2397-2398.
- [34] LI Y Y, ZHOU Z C, TEWARI N, *et al.* Progress in copper metal halides for optoelectronic applications [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, 5(13): 4796-4820.
- [35] GUO Z H, LI J Z, GAO Y, *et al.* Multiphoton absorption in low-dimensional cesium copper iodide single crystals [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(47): 16923-16929.
- [36] WANG J J, ZHOU H T, YANG J N, *et al.* Chiral phosphine-copper iodide hybrid cluster assemblies for circularly polarized luminescence [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(29): 10860-10864.
- [37] ZHANG F, ZHAO Z H, CHEN B K, *et al.* Strongly emissive lead-free 0D $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ perovskites synthesized by a room

- temperature solvent evaporation crystallization for down-conversion light-emitting devices and fluorescent inks [J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(8): 1901723.
- [38] ZENG H, WANG J Y, XU L J, *et al.* Chiral copper(I) iodide cluster hybrids enabling highly efficient circularly polarized electroluminescence [J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(33): 2424704.
- [39] ZHAO J P, HAN B N, WANG J H, *et al.* Blue lead-free perovskite derivatives: structural diversity, luminescence properties and light-emitting diode applications [J]. *Advanced Optical Materials*, 2024, 12(19): 2400277.
- [40] ABBAS A, LUO Y J, AHMAD W, *et al.* Recent progress, challenges, and opportunities in 2D materials for flexible displays [J]. *Nano Today*, 2024, 56: 102256.
- [41] ZENG X Y, TANG Y Q, CAI X Y, *et al.* Solution-processed OLEDs for printing displays [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2023, 7(7): 1166-1196.
- [42] GAO Q J, QI J H, CHEN K, *et al.* Halide perovskite crystallization processes and methods in nanocrystals, single crystals and thin films [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(52): 2200720.
- [43] WANG Z B, ZHENG S, TENG Q, *et al.* Opportunity of lead-free metal halide perovskites for electroluminescence [J]. *The Innovation Materials*, 2023, 1(1): 100015.
- [44] TANG M C, CHAN M Y, YAM V W W. Molecular design of luminescent gold (III) emitters as thermally evaporable and solution-processable organic light-emitting device (OLED) materials [J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(13): 7249-7279.
- [45] WEI F, ZHANG T, LIU X C, *et al.* Efficient nondoped organic light-emitting diodes with Cu^I complex emitter [J]. *Organic Electronics*, 2014, 15(11): 3292-3297.
- [46] LIU Z W, QAYYUM M F, WU C, *et al.* A codeposition route to CuI-pyridine coordination complexes for organic light-emitting diodes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(11): 3700-3703.
- [47] LIU Z W, QIU J, WEI F, *et al.* Simple and high efficiency phosphorescence organic light-emitting diodes with codeposited copper(I) emitter [J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(7): 2368-2373.
- [48] MENSAH A, SHAO J J, NI J L, *et al.* Recent progress in luminescent Cu(I) halide complexes: a mini-review [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2021, 9: 816363.
- [49] CARIATI E, LUCENTI E, BOTTA C, *et al.* Cu(I) hybrid inorganic-organic materials with intriguing stimuli responsive and optoelectronic properties [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, 306: 566-614.
- [50] ROCHETEAU A, LEMEUR L, CORDIER M, *et al.* Rational design of single-component white-light emissive molecular copper clusters [J]. *Advanced Optical Materials*, 2025, 13(2): 2402040.
- [51] ZHANG N, HU H, QU L, *et al.* Overcoming efficiency limitation of cluster light-emitting diodes with asymmetrically functionalized biposphine Cu₄I₄ cubes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(14): 6551-6557.
- [52] ZHANG X, LIU W, WEI G Z, *et al.* Systematic approach in designing rare-earth-free hybrid semiconductor phosphors for general lighting applications [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(40): 14230-14236.
- [53] DE ANGELIS F, FANTACCI S, SGAMELLOTTI A, *et al.* Electronic transitions involved in the absorption spectrum and dual luminescence of tetranuclear cubane [Cu₄I₄(pyridine)₄] cluster: a density functional theory/time-dependent density functional theory investigation [J]. *Inorganic Chemistry*, 2006, 45(26): 10576-10584.
- [54] PARMEGGIANI F, SACCHETTI A. Preparation and luminescence thermochromism of tetranuclear copper(I)-pyridine-iodide clusters [J]. *Journal of Chemical Education*, 2012, 89(7): 946-949.
- [55] FANG Y, LIU W, TEAT S J, *et al.* A Systematic approach to achieving high performance hybrid lighting phosphors with excellent thermal- and photostability [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(3): 1603444.
- [56] LIU Z W, DJUROVICH P I, WHITED M T, *et al.* Cu₄I₄ clusters supported by P-N-type ligands: new structures with tunable emission colors [J]. *Inorganic Chemistry*, 2012, 51(1): 230-236.
- [57] FORD P C, CARIATI E, BOURASSA J. Photoluminescence properties of multinuclear copper(I) compounds [J]. *Chemical Reviews*, 1999, 99(12): 3625-3648.
- [58] DOSSING A, RYU C K, KUDO S, *et al.* Competitive bimolecular electron- and energy-transfer quenching of the excited state(s) of the tetranuclear copper(I) cluster Cu₄I₄py₄. Evidence for large reorganization energies in an excited-state electron transfer [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, 115(12): 5132-5137.

- [59] KYLE K R, RYU C K, FORD P C, *et al.* Photophysical studies in solution of the tetranuclear copper(I) clusters Cu_4L_4 (L=pyridine or substituted pyridine) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1991, 113(8): 2954-2965.
- [60] SUN J N, LI N Y, GONG Z K, *et al.* Ligand-mediate exciton allocation enables efficient cluster-based white light-emitting diodes via single and heavy doping [J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 4997.
- [61] HASHIMOTO M, IGAWA S, YASHIMA M, *et al.* Highly efficient green organic light-emitting diodes containing luminescent three-coordinate copper(I) complexes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(27): 10348-10351.
- [62] ASHOKA A H, APARIN I O, REISCH A, *et al.* Brightness of fluorescent organic nanomaterials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2023, 52(14): 4525-4548.
- [63] FANG M H, BAO Z, HUANG W T, *et al.* Evolutionary generation of phosphor materials and their progress in future applications for light-emitting diodes [J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(13): 11474-11513.
- [64] LIU W, FANG Y, LI J. Copper iodide based hybrid phosphors for energy-efficient general lighting technologies [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(8): 1705593.
- [65] SHIRASAKI Y, SUPRAN G J, BAWENDI M G, *et al.* Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies [J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(1): 13-23.
- [66] WOO J Y, PARK M H, JEONG S H, *et al.* Advances in solution-processed OLEDs and their prospects for use in displays [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(43): 2207454.
- [67] REN Z W, WANG K, SUN X W, *et al.* Strategies toward efficient blue perovskite light-emitting diodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(30): 2100516.
- [68] DIESING S, ZHANG L, ZYSMAN-COLMAN E, *et al.* A figure of merit for efficiency roll-off in TADF-based organic LEDs [J]. *Nature*, 2024, 627(8005): 747-753.
- [69] MA Z Z, JI X Z, LIN S L, *et al.* Recent advances and opportunities of eco-friendly ternary copper halides: a new superstar in optoelectronic applications [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(44): 2300731.
- [70] TAO Y T, YANG C L, QIN J G. Organic host materials for phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(5): 2943-2970.
- [71] ZHANG Q S, KOMINO T, HUANG S P, *et al.* Triplet exciton confinement in green organic light-emitting diodes containing luminescent charge-transfer Cu(I) complexes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(11): 2327-2336.
- [72] WEI F, QIU J, LIU X C, *et al.* Efficient orange-red phosphorescent organic light-emitting diodes using an *in situ* synthesized copper(I) complex as the emitter [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(31): 6333-6341.

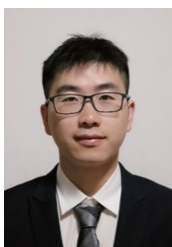
作者简介:



庆轶朝,男,博士研究生,2020年于北京化工大学获得学士学位,主要从事金属卤化物电致发光材料与器件的研究。
E-mail: qingyizhao1998@163.com



谭占鳌,男,博士,教授,2007年于中国科学院化学研究所获得博士学位,主要从事新能源材料与光电技术方面的研究。E-mail: tanzhanhao@mail.buct.edu.cn



赵彪,男,博士,副教授,2019年于北京化工大学获得博士学位,主要从事手性聚合物发光材料与器件、生物基聚合物、量子点发光材料及器件方面的研究。
E-mail: zhaobiao@mail.buct.edu.cn