

阳离子铱(III)配合物掺杂的 SiO₂ 微粉的制备及在发光二极管中的应用

孟国云, 陈泽宇, 刘永, 魏丽莹, 汪正良, 唐怀军

(云南民族大学 化学与生物技术学院, 云南省高校民族地区资源清洁转化重点实验室, 云南省生物高分子功能材料工程技术研究中心, 昆明 650500)

摘要: 将硅酸乙酯水解得 SiO₂ 溶胶, 陈化 1 d 后掺入 15.0wt% 阳离子铱(III)配合物 [Ir(ppy)₂(o-phen)][PF₆] (ppy: 2-苯基吡啶; o-phen: 1-乙基-2-(4-(5-(4-叔丁基苯基)-1, 3, 4-噁二唑-2-基)-苯基)-1*H*-咪唑并[4, 5-*f*][1, 10]菲咯啉), 45 °C 恒温 3 d 后室温放置 10 d 得干凝胶, 再经研磨和 150 °C 干燥 8 h 制得黄色发光微粉。将所得的发光微粉按 6.0、9.0、12.0、15.0、18.0 和 21.0wt% 掺入到环氧树脂中, 作为下转换发光材料涂敷在 395 nm 发射的 InGaN 芯片上制备成 LED 器件。掺入 12wt% SiO₂ 微粉的 LED 发光性能最佳, 在 40.0 mA 正向电流和 5 V 反向电压下, 该 LED 达到最大发光效率 51.9 lm/W, CIE 色坐标为(0.42, 0.42)。

关键词: 阳离子铱(III)配合物; 发光二极管; 下转换发光材料; 溶液-凝胶法

中图分类号: O614 文献标识码: A

Cationic Iridium(III) Complex Doped in SiO₂ Micropowder: Preparation and Application in Light-emitting Diodes

MENG Guo-Yun, CHEN Ze-Yu, LIU Yong, WEI Li-Ying, WANG Zheng-Liang, TANG Huai-Jun

(Key Laboratory of Resource Clean Conversion in Ethnic Regions, Education Department of Yunnan, and Engineering Research Center of Biopolymer Functional Materials of Yunnan, School of Chemistry and Biotechnology, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, China)

Abstract: A silica sol was prepared from tetraethyl orthosilicate by hydrolysis method, then 15wt% cationic iridium(III) complex [Ir(ppy)₂(o-phen)][PF₆] (ppy: 2-phenylpyridine, o-phen: 1-Ethyl-2-(4-(5-(4-tert-butylphenyl)-1, 3, 4-oxadiazol-2-yl)phenyl)-1*H*-imidazo[4, 5-*f*][1, 10]phenanthroline) was doped after the sol being aged for 1 d. The sol was turned into xerogel after it was heated at 45 °C for 3 d and kept at room temperature for 10 d, then the yellow luminescent micropowder was obtained after the silica xerogel being grounded and dried at 150 °C for 8 h. The luminescent micropowder was blended in epoxy resin at concentrations of 6.0wt%, 9.0wt%, 12.0wt%, 15.0wt%, 18.0wt% and 21.0wt%, and the resultant mixtures were coated on 395 nm-emitting InGaN chips as the down-conversion luminescent materials in light-emitting diodes (LEDs). The LED prepared from poxy resin blended with 12wt% cationic iridium(III) complex doped SiO₂ micropowder exhibited the best luminescent performances, with the maximum efficiency of 51.9 lm/W at 40.0 mA forward current and 5 V reverse voltage, the corresponding CIE color coordinate was (0.42, 0.42).

收稿日期: 2015-04-13; 收到修改稿日期: 2015-05-24

基金项目: 国家自然科学基金(21262046, 21261027); 云南省教育厅理工重点资助项目(2011Z003)

National Natural Science Foundation of China (21262046, 21261027); Key Scientific Research Fund of Yunnan Province Education Department (2011Z003)

作者简介: 孟国云(1988-), 男, 硕士研究生. E-mail: mengguoyun@sina.com

通讯作者: 唐怀军, 副教授. E-mail: tanghuaijun@sohu.com

Key words: cationic iridium(III) complex; light-emitting diode; down-conversion luminescent materials; Sol-Gel

发光二极管(light-emitting diodes, LEDs)作为新一代发光技术,具有高效、节能、长寿和环保等优点,在固态照明、全彩色显示和液晶显示背光源等领域具有广泛的应用前景^[1-9]。特别是高亮度 GaN、InGaN 等芯片的发明和使用,芯片发光实现了从蓝光到近紫外光区的短波长发射,使红、绿、蓝三基色组合或蓝、黄(或橙黄、橙红)双色互补组合获得白光成为现实,从而使白光 LEDs 成为继白炽灯和荧光灯之后照明光源发展的新方向^[1-7]。为了制备在可见光区全发射的白光 LEDs 和各种单色 LEDs,红、黄、绿等下转换发光材料必不可少,高性能的下转换发光材料也是决定 LEDs 发光性能的关键因素之一。到目前为止,无机发光材料是最主要的下转换发光材料,很多已经被合成并应用到 LEDs 中,主要包括稀土氧化物、稀土硫化物和稀土离子掺杂的含氧酸盐,如硅酸盐、铝酸盐、钒酸盐、钛酸盐、钼酸盐等^[6]。其中,尺寸极小的量子点(quantum dots, QD)作为一种准零维纳米发光材料被单独研究^[9]。此外,还有许多有机发光材料也在 LEDs 中得到应用,如有机稀土配合物^[10-14]、发光聚合物^[13-15]和小分子荧光染料^[15-17]等。

阳离子有机铱(III)配合物是一类性能优越的磷光材料,其理论量子效率可达 100%,发光颜色可以通过配体变换进行灵活调节,具有很高的热稳定性和光稳定性^[18-19],是发光电化学池(Light-emitting electrochemical cells, LECs)^[18-20]和有机发光二极管(Organic light-emitting diodes, OLEDs)^[21-24]等有机电致发光器件中常用的发光材料。阳离子有机铱(III)配合物可以认为是由有机配体与铱(III)形成的配阳离子和无机酸根阴离子(如 PF_6^- , ClO_4^- , BF_4^- 等)组成的一类特殊无机盐,在许多有机和无机化合物中均具有较好的溶解性和共混性,容易与它们形成匀质的复合型或杂化型发光材料。二氧化硅是常用的发光材料载体,制备简单,透明度高,在近红外区、可见光和紫外区均不发生光吸收,能很好地保持掺杂其中或链接在其表面的发光物质的光物理性质,同时又能改善发光物质的诸多性能,如提高热稳定性、阻止聚集、防止相分离、降低浓度淬灭等,因而在光学领域被广泛使用^[25-28]。本工作通过溶液-凝胶法将阳离子有机铱(III)配合物掺杂到 SiO_2 溶胶中,陈化后得到干凝胶,再经研磨和干燥后制备阳离子有机铱(III)配合物掺杂的 SiO_2 微粉,并将这种复合型下转换发光材料应用于 InGaN 基 LED 器件

中(芯片发射峰为 395 nm)。

1 实验方法

1.1 主要试剂和仪器

试剂:阳离子铱配合物 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{o-phen})][\text{PF}_6]$ 为前期研究工作合成,详见文献[21]。其他均为国产分析纯试剂,主要有硅酸乙酯、乙醇、盐酸、四氢呋喃、环氧树脂等。仪器:法国 Jobin Yvon 公司 Fluorolog-3 荧光光谱仪;德国 Netzsch 公司 STA 449F3 型热分析仪;虹普 HPS2000 光谱分析仪;美国 FEI 公司 Quanta 200 型扫描电镜(SEM);马弗炉;烘箱;玛瑙研钵。

1.2 阳离子铱(III)配合物掺杂的 SiO_2 微粉的制备

阳离子有机铱(III)配合物 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{o-phen})][\text{PF}_6]$ 参照文献[21]合成,橙黄色固体,配合物结构如图 1 所示。 SiO_2 溶胶、湿凝胶及干凝胶按参考文献[27, 29]中方法改进合成:将 10 mL 蒸馏水与 55 mL 无水乙醇混合,再加入 0.5 mL 盐酸,强烈搅拌下缓慢滴加 13.5 mL 硅酸乙酯,将所得溶液继续搅拌 1 h 后,在室温下陈化 24 h 得到无色透明 SiO_2 溶胶。溶胶中纯 SiO_2 量约 3.6 g,称取阳离子铱(III)配合物 0.635 g(即掺杂浓度为 15.0%)溶解在四氢呋喃(约 15 mL)中,在搅拌下滴到上述溶胶中。滴加完毕后,将所得溶胶倒入 150 mL 烧杯中,用透明聚乙烯薄膜覆盖烧杯口并用橡皮筋扎紧,在膜上用针扎几个小孔(以保证内外气压平衡),在 45 °C 下恒温 3 d 后形成橙色透明湿凝胶。揭开封口薄膜,室温放置 10 d 后得龟裂的橙黄色块状干凝胶(见图 2(a))。

将所得干凝胶在玛瑙研钵中研成粉末,再放入马弗炉缓慢升温至 150 °C 烘 8 h,即得到所需的阳离子铱(III)配合物掺杂的黄色 SiO_2 微粉,在紫外灯下具有明亮的黄色荧光(见图 2(b))。扫描电镜(SEM)显示,粉末颗粒几乎都在 100 μm 以下,10~30 μm

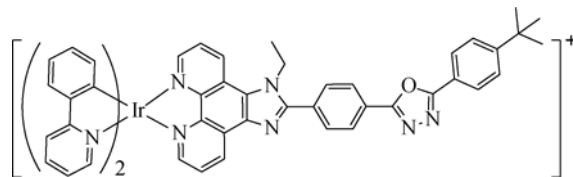


图 1 阳离子铱(III)配合物的化学结构式

Fig. 1 Chemical structural formula of the cationic iridium(III) complex

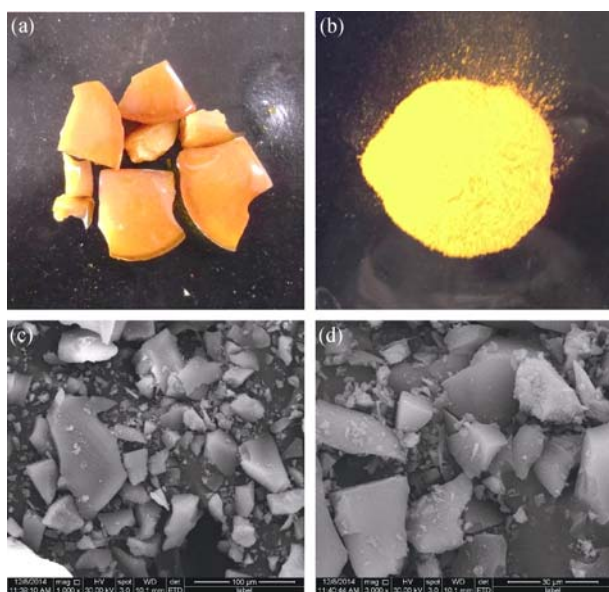


图2 (a)阳离子铱(III)配合物掺杂的SiO₂干凝胶, (b)紫外光下的阳离子铱(III)配合物掺杂的SiO₂微粉和(c、d)阳离子铱(III)配合物掺杂的SiO₂微粉的SEM照片

Fig. 2 (a) Cationic iridium(III) complex doped in SiO₂ xerogel and (b) in SiO₂ micropowder under UV light, and (c, d) SEM images of cationic iridium(III) complex doped in SiO₂ micropowder

居多, 并伴有一些尺寸更小的碎屑(见图2(c)和2(d))。

1.3 LEDs 器件的制备

将阳离子铱(III)配合物掺杂后的 SiO₂ 微粉分别按 6.0、9.0、12.0、15.0、18.0 和 21.0wt% 浓度掺入到环氧树脂中, 混合后充分搅拌至均匀, 填敷在反射碗底的 InGaN 芯片(提前固定并用金线与正、负极连接好)上, 每次填敷用量均以与碗口平齐为止, 150 °C 下烘 1 h 固化。在 LED 封装罩(Epoxy lens/case)中加满环氧树脂, 将上述已固化好的 LED 骨架插入环氧树脂中, 放入烘箱中 100 °C 下烘 0.5 h 后, 再升温到 150 °C 继续烘 1 h, 使环氧树脂充分固化, 取出冷却后即得封装好的 LED 器件成品。

2 结果与讨论

2.1 热稳定性

当 LEDs 处于工作状态时, 电能除了转化为光, 还会有一部分电能转化为热能导致器件温度的升高, 另外, 在 LEDs 制作过程中还需要通过加热来固化环氧树脂, 因此, 应用于 LEDs 中的发光材料必须考虑其热稳定性。图 3 为阳离子铱(III)配合物掺杂的 SiO₂ 微粉在 N₂ 气氛下, 以 10 °C/min 速度升温测得的热重(Thermogravimetry, TG)和差热分析(Differential

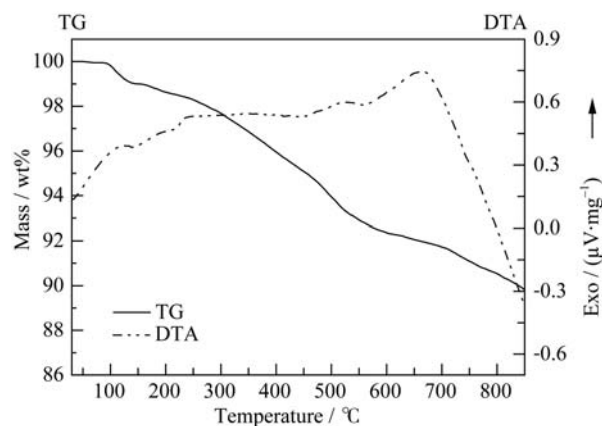


图3 阳离子铱(III)配合物掺杂的SiO₂微粉的TG和DTA曲线
Fig. 3 TG and DTA curves of the cationic iridium(III) complex doped in SiO₂ micropowder

Thermal Analysis, DTA)曲线。结合 DTA 曲线, 从 TG 曲线上大致可以判断出, 在 80~140 °C 之间有一个明显的失重过程, 大约失重 1.0%, 这部分失重主要由材料表面物理吸附的自由水和溶剂受热挥发所致。140~460 °C 范围内, 出现缓慢的失重过程, 这一过程大约失重 4.0%, 主要是由于材料内部包夹的有机溶剂、自由水和部分结构水(Si-OH)受热下失去所致。在 460~585 °C 之间出现了一个相对失重较快的过程, 大约失重 2.5%, 为铱(III)配合物分解挥发所致, 因为空白 SiO₂ 凝胶在此温度区间并无明显较快的失重过程^[30-31]。高于 585 °C 温度下的缓慢失重是有机配体进一步分解挥发和 SiO₂ 中结构水失去所致^[30], 溶剂、结构水和铱(III)配合物分解产物的失去, 会在干凝胶中留下一些细微的网络状孔洞, 随着温度的升高, 被孔洞隔离的 Si-O 网络结构相互接近并聚集, 使孔洞减少和消失, 并放出热量^[31], DTA 曲线上 665 °C 左右的放热峰即为此过程的放热。

460 °C 被认为是 SiO₂ 微粉中阳离子铱(III)配合物的热分解温度(T_d), 相对此阳离子铱(III)配合物单独存在时的热分解温度为 399 °C^[21]有了较大的提高, 说明 SiO₂ 的包裹起了隔热和阻止分解的作用。LEDs 在制备和工作时, 其器件温度通常不会超过 150 °C^[12], 所以阳离子铱(III)配合物掺杂的 SiO₂ 微粉可以满足器件对热稳定性的要求。

2.2 光致发光

图 4 为室温下在二氯甲烷溶液中阳离子铱(III)配合物、掺杂在 SiO₂ 微粉中阳离子铱(III)配合物和纯的粉末状阳离子铱(III)配合物的光致发光的激发光谱和发射光谱。从图 4 可以看出, 三种情况下激发光谱均不同, 尤其是在二氯甲烷溶液中阳离子铱(III)配合物的激发光谱和另外两种情况下区别较

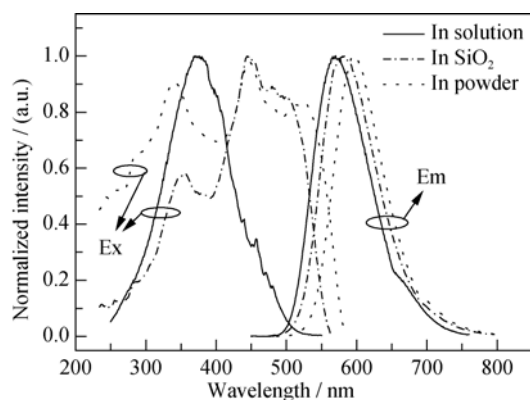


图 4 在 CH_2Cl_2 溶液中($1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) 阳离子铱(III)配合物, 掺杂在 SiO_2 微粉中阳离子铱(III)配合物和纯的粉末状阳离子铱(III)配合物的归一化激发光谱(Ex)和发射光谱(Em)

Fig. 4 Normalized excitation (Ex) and emission (Em) spectra of the cationic iridium (III) complex in CH_2Cl_2 solution ($1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$), doped in SiO_2 micropowder and pure cationic iridium (III) complex powder

$\lambda_{\text{Ex}} = 395 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 580 \text{ nm}$

大。这是因为阳离子铱(III)配合物以极稀的浓度($1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)存在于二氯甲烷溶液中时, 空间位阻的相互排斥和单键的自由旋转使得有机配体上各基团尽可能地处于不共平面的舒展状态, 各原子之间尽可能远离, 分子与分子之间的相互作用也极低。但在固态下, 单键的自旋受到抑制, 配体上的芳香环会出现共平面或共平面性增加, 使 π 电子体系共轭度增加, 同时, 在固态时分子间的 π - π 堆积作用较大, 使激发光谱出现显著的红移和扩展^[32]。纯的粉末状阳离子铱(III)配合物的激发光谱不仅包括了整个紫外光区和蓝光区, 而且扩展到了黄绿光区(最右侧到 580 nm), 存在两个较大的激发峰, 最大激发波长分别为 339 nm 和 447 nm ; 而在二氯甲烷溶液中阳离子铱(III)配合物的激发光谱主要位于近紫外区和蓝光区(最右侧到 510 nm), 只有一个大的激发峰, 最大激发波长为 370 nm 。铱(III)配合物掺杂到 SiO_2 中相对于溶液而言, 配体 π 电子体系共轭度同样有较大增加, 同时因为掺杂浓度较大(15%), 分子间的 π - π 堆积作用也依然较强, 所以激发光谱的红移和扩展依然较大, 但相对纯的铱(III)配合物粉末而言程度要低一些, 它的激发光谱也存在两个大的激发峰, 最大激发波长分别为 357 和 448 nm 。

在二氯甲烷溶液中阳离子铱(III)配合物, 掺杂在 SiO_2 微粉中阳离子铱(III)配合物和纯的粉末状三种条件下的发射光谱形状几乎完全一样, 均源于铱(III)配合物本身的发光, 因为配体 π 电子体系共轭度的依次增大和分子间的 π - π 堆积作用的依次增强,

依次出现了红移, 在溶液中阳离子铱(III)配合物的最大发射波长为 570 nm , 掺杂在 SiO_2 微粉中阳离子铱(III)配合物和纯的粉末状则分别红移到了 584 和 594 nm , 这也与文献[32]报道的一致。

从激发光谱可以看出, 无论是在二氯甲烷溶液中和掺杂在 SiO_2 微粉中, 还是纯的粉末状, 就此阳离子铱(III)配合物发光而言, 最大发射波长为 395 nm 的 InGaN 芯片发光对它都具有较强的激发作用, 如采用它作为下转换发光材料, 制备的 LEDs 理论上可以获得较好的发光效果。

2.3 LEDs 发光性能

在环氧树脂中掺入 6.0wt%、9.0wt%、12.0wt%、15.0wt%、18.0wt%、21.0wt% 铱(III)配合物掺杂的 SiO_2 微粉, 在 20 mA 正向电流和 5 V 反向电压下, 对应 LEDs 的发射光谱如图 5 所示。所有的 LEDs 发光光谱中均存在两个发射峰, 左侧的发射峰位于 $370 \sim 425 \text{ nm}$ 之间, 最大发射波长在 395 nm 左右, 源于 InGaN 芯片的发射; 右侧发射峰位于 $500 \sim 710 \text{ nm}$ 之间, 最大发射波长在 576 nm 左右, 这一组发射峰与在 SiO_2 微粉中阳离子铱(III)配合物的光致发光发射峰峰形和位置几乎完全一致, 属于阳离子铱(III)配合物的发射。将左侧 InGaN 芯片的发射峰归一化, 对比可以看出: 随着 SiO_2 微粉掺杂浓度的增加, 阳离子铱(III)配合物的发射峰的相对强度也随之增强, 掺入 18wt% SiO_2 微粉时, 达到最高, 但掺入 21.0wt% SiO_2 微粉时反而下降, 这主要因为高浓度下, 浓度淬灭效应的增加已经超过阳离子铱(III)配合物浓度增加对发光的增强作用所致。就发光效率而言, 如表 1 所示, 在相同的 20 mA 正向电流和 5 V 反向电压下, SiO_2 微粉掺杂浓度为 12.0wt% 时, 发

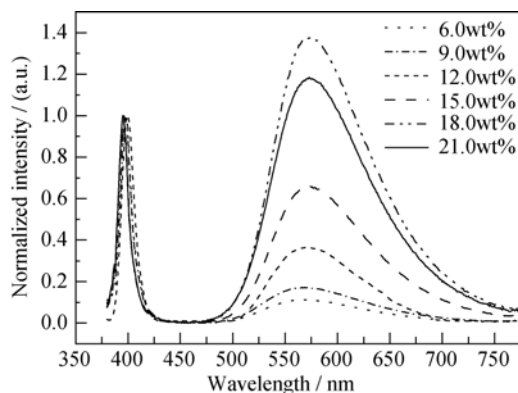


图 5 在环氧树脂中掺入不同浓度阳离子铱(III)配合物掺杂的 SiO_2 微粉制备的 LEDs 的归一化发射光谱

Fig. 5 Normalized emission spectra of the LEDs prepared from epoxy resin blended with different concentrations of cationic iridium(III) complex doped SiO_2 micropowder at 20 mA forward current and 5 V reverse voltage

表 1 掺入不同浓度铱(III)配合物掺杂的 SiO₂ 微粉制备的 LEDs 的发光效果

Table 1 Performances of LEDs prepared from iridium(III) complex doped SiO₂ micropowder with different blending concentrations

Blending concentration/wt%	Forward current/mA	Luminous flux/lm	$\eta_{p, \max}/(\text{lm} \cdot \text{W}^{-1})$	λ_{\max}/nm	CIE/(x, y)
6.0	20.0	0.57	8.2	576	(0.43, 0.45)
9.0	20.0	0.84	12.0	577	(0.44, 0.46)
12.0	20.0	1.93	32.2	577	(0.47, 0.49)
12.0	40.0	7.26	51.9	579	(0.42, 0.42)
12.0	60.0	4.97	23.6	582	(0.39, 0.37)
15.0	20.0	0.75	10.8	578	(0.48, 0.49)
18.0	20.0	0.73	10.4	578	(0.49, 0.49)
21.0	20.0	0.59	8.4	578	(0.48, 0.49)

光效率最高, 为 32.2 lm/W, 可以认为这是最佳掺杂浓度。在 20 mA 正向电流下, 上述掺杂浓度对应的 LEDs 的色坐标值(CIE)均位于黄光区, 在(0.47, 0.49)附近, 即以该阳离子铱(III)配合物的发光为主。

5 V 反向电压不变, 将正向电流增大, 掺入 12wt% 铱(III)配合物掺杂 SiO₂ 微粉制备的 LED 的发射光谱将随电流增加发生改变, 如图 6 所示。随着正向电流的增加, InGaN 芯片的发射强度不断增强, 铱(III)配合物的发射峰强度相对减弱。就发光效率而言, 在正向电流为 40 mA 时, LED 展示出最大效率, 为 51.9 lm/W, 电流强度继续增加, 效率反而降低, 可能是由于高电流导致更高结温和器件发热加剧而产生光衰。随着电流强度增强, LED 发光颜色由黄光变为近白光, 色坐标由 20 mA 时的(0.47, 0.49), 变为 40 mA 时的(0.42, 0.42)和 60 mA 时的(0.39, 0.37), 这是因为发射光谱中 InGaN 芯片的发射随着电流增加, 由于载流子能带填充效应不断增强, 半峰宽展宽^[33], 蓝光成分

不断增加, 对黄光产生了更好的互补作用。而在此过程中, 铱(III)配合物掺杂的 SiO₂ 微粉发光峰位并未发生明显的偏移, 表现出良好的色彩稳定性。

从铱(III)配合物掺杂的 SiO₂ 微粉作为下转换发光材料成功应用于 LEDs 的情况可以看出, 阳离子铱(III)配合物与 SiO₂ 复合后, SiO₂ 能很好地将铱(III)配合物的发光透射出去, 并对其发光峰位和颜色未产生太大的影响, 却能使其更好地被分散和稳定, 有利于降低浓度淬灭, 提高发光效率和稳定器件。该发光材料既可以用作黄色发光材料, 也可以与其他颜色发光材料(如蓝光材料)联合使用用于制备白光 LED, 对器件进一步优化, 器件的效率有望进一步得到提高。

3 结论

通过溶胶-凝胶法制备了阳离子铱(III)配合物掺杂的 SiO₂ 微粉, 并将其作为下转换发光材料成功地应用于在 395 nm 发射的 InGaN 基 LEDs 中。在 LED 器件中, 在环氧树脂中掺入 12.0wt%阳离子铱(III)配合物掺杂的 SiO₂ 微粉, 达到最佳掺杂浓度, 在 40 mA 正向电流和 5 V 反向电压下, 获得最大发光效率 51.9 lm/W, 相应色坐标为(0.42, 0.42)。

参考文献:

[1] TSAO J Y, CRAWFORD M H, COLTRIN M E, *et al.* Toward smart and ultra-efficient solid-state lighting. *Advanced Optical Materials*, 2014, **2**(9): 809–836.

[2] BERGH A A. Blue laser diode (LD) and light emitting diode (LED) applications. *Physica Status Solidi (A)*, 2004, **201**(12): 2740–2754.

[3] JIA H, GUO L, WANG W, *et al.* Recent progress in GaN-based light-emitting diodes. *Advanced Materials*, 2009, **21**(45): 4641–4646.

[4] KRAMES M R, SHCHEKIN O B, MUELLER-MACH R, *et al.* Status and future of high-power light-emitting diodes for solid-state lighting. *Journal of Display Technology*, 2007, **3**(2): 160–175.

[5] LONG X, HE J, ZHOU J, *et al.* A review on light-emitting diode

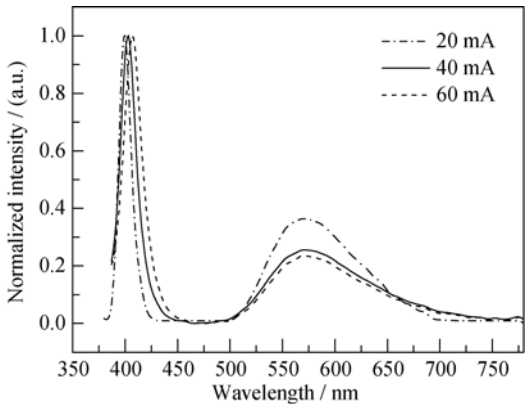


图 6 在环氧树脂中掺入 12wt%阳离子铱(III)配合物掺杂的 SiO₂ 微粉制备的 LED 在不同正向电流强度下的归一化发射光谱(5 V 反向电压下)

Fig. 6 Normalized emission spectra at different forward current of the LED prepared from epoxy resin blended with 12wt% cationic iridium(III) complex doped SiO₂ micropowder (at 5 V reverse voltage)

- based automotive headlamps. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, **41**: 29–41.
- [6] YE S, XIAO F, PAN Y X, *et al.* Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: recent advances in materials, techniques and properties. *Materials Science and Engineering R*, 2010, **71**(1): 1–34.
- [7] ZHANG S C, RUAN Y F, JIA G Z, *et al.* Study of blue-emitting properties of Ce^{3+} doped YVO_4 under ultraviolet excitation. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(10): 1067–1072.
- [8] MACKA M, PIASECKI T, DASGUPTA P K. Light-emitting diodes for analytical chemistry. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2014, **7**: 183–207.
- [9] DEMIR H V, NIZAMOGLU S, ERDEM T, *et al.* Quantum dot integrated LEDs using photonic and excitonic color conversion. *Nano Today*, 2011, **6**(6): 632–647.
- [10] HE P, WANG H, LIU S, *et al.* Effect of different alkyl groups at the N-position on the luminescence of carbazole-based β -diketonate europium (III) complexes. *Journal of Physical Chemistry A*, 2009, **113**(46): 12885–12890.
- [11] WANG H, HE P, LIU S, *et al.* New multinuclear europium (III) complexes as phosphors applied in fabrication of near UV-based light-emitting diodes. *Inorganic Chemistry Communications*, 2010, **13**(1): 145–148.
- [12] SHAO G, ZHANG N, LIN D, *et al.* A new europium (III)- β -diketonate complex based on diphenylethyne as red phosphors applied in LED. *Journal of Luminescence*, 2013, **138**: 195–200.
- [13] LUO Y, YAN Q, ZHANG Z, *et al.* White LED based on poly(N-vinylcarbazole) and lanthanide complexes ternary co-doping system. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2009, **206**(1): 102–108.
- [14] YAN H, WANG H, HE P, *et al.* An efficient bonding-type Eu-containing copolymer as red phosphor applied in LED. *Inorganic Chemistry Communications*, 2011, **14**(6): 1065–1068.
- [15] JIN J Y, KIM Y M, LEE S H, *et al.* Synthesis of an acrylic copolymer bearing fluorescent dye pendants and characterization as a luminescence conversion material in fabrication of a luminescence conversion light-emitting diode. *Synthetic Metals*, 2009, **159**(17/18): 1804–1808.
- [16] JIN J Y, KIM H G, HONG C H, *et al.* White light emission from a blue LED, combined with a sodium salt of fluorescein dye. *Synthetic Metals*, 2007, **157**(2): 138–141.
- [17] JIN J Y, LEE H Y, LEE S H, *et al.* InGaN/bivalent fluorescein salt luminescence conversion light-emitting diode: stability and photochemical reaction. *Journal of Luminescence*, 2007, **127**(2): 665–670.
- [18] ZHOU L, LIU S, ZHAO Q, *et al.* Light-emitting electrochemical cells based on ionic iridium (III) complexes. *Progress in Chemistry*, 2011, **23**(9): 1871–1882.
- [19] COSTA R D, ORTÍ E, BOLINK H J, *et al.* Luminescent ionic transition-metal complexes for light-emitting electrochemical cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, **51**(33): 8178–8211.
- [20] SU H C, CHEN H F, FANG F C, *et al.* Solid-state white light-emitting electrochemical cells using iridium-based cationic transition metal complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**(11): 3413–3419.
- [21] TANG H, LI Y, CHEN Q, *et al.* Efficient yellow-green light-emitting cationic iridium complexes based on 1, 10-phenanthroline derivatives containing oxadiazole-triphenylamine unit. *Dyes and Pigments*, 2014, **100**: 79–86.
- [22] ZHANG F, DUAN L, QIAO J, *et al.* Solution-processed blue-green organic light-emitting diodes based on cationic iridium complexes with 1-pyridyl-3-methylimidazolin-2-ylidene-C, C^{2+} as the ancillary ligand. *Organic Electronics*, 2012, **13**(7): 1277–1288.
- [23] FERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ J M, YANG C-H, BELTRÁN J I, *et al.* Control of the mutual arrangement of cyclometalated ligands in cationic iridium (III) complexes. Synthesis, spectroscopy, and electroluminescence of the different isomers. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**(27): 10543–10558.
- [24] TANG H, LI Y, ZHAO B, *et al.* Two novel orange cationic iridium (III) complexes with multifunctional ancillary ligands used for polymer light-emitting diodes. *Organic Electronics*, 2012, **13**(12): 3211–3219.
- [25] LIU X M, LIU S J, YANG H R, *et al.* “Turn-on” phosphorescent nanoprobe for sensing homocysteine and cysteine. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, **28**(11): 2271–2279.
- [26] LIU X, XI N, LIU S, *et al.* Highly selective phosphorescent nanoprobe for sensing and bioimaging of homocysteine and cysteine. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(16): 7894–7901.
- [27] WANG S P, LIU C G, ZHANG J J, *et al.* Thermal stability and fluorescence properties of 1, 10-phenanthroline- tris(o-methylbenzoate) europium (or terbium) complexes in SiO_2 gel glasses. *Chinese Rare Earths*, 2002, **23**(4): 9–12.
- [28] DONG W T, ZHU C S. Spectral properties of dye TMQ doped silica film. *Acta Optica Sinica*, 2000, **20**(7): 1000–1003.
- [29] XU L H, QIANG Y H, JIANG L. Photoluminescent properties of CdS quantum dots doped in silica xerogel. *Chinese Journal of Luminescence*, 2011, **32**(3): 227–231.
- [30] WANG H, KANG J, LIU H, *et al.* Preparation of organically functionalized silica gel as adsorbent for copper ion adsorption. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, **21**(11): 1473–1479.
- [31] HE F, HE X, LI Y. Effect of heat treatment on texture and structure of silica xerogels. *Journal of Materials Engineering*, 2006(**z1**): 338–344.
- [32] WEI H B, BIAN M Y, LIU Z W, *et al.* Blue light excited bimetallic Ir(III)-Eu(III) complex using 4-carboxyl-2, 2'-bipyridine as bridge-linking ligand. *Scientia Sinica Chemica*, 2012, **42**(9): 1364–1371.
- [33] ZHANG J Y, CAI L E, ZHANG B P, *et al.* Efficient hole transport in asymmetric coupled InGaN multiple quantum wells. *Applied Physics Letters*, 2009, **95**(16): 161110–1–3.