

二氮杂萘联苯类铱配合物的制备及其电致磷光性能

梅群波¹ 张千峰² 童碧海^{*2}

(¹ 南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院, 江苏省有机电子与平板显示重点实验室, 南京 210046)

(² 安徽工业大学, 分子工程与应用化学研究所, 马鞍山 243002)

摘要: 电致磷光材料因其优异的电致发光性能, 引起了科学界的广泛研究兴趣。本论文以含增加溶解性的位阻苯氧基团的二氮杂萘联苯衍生物为配体, 通过与三氯化铱在温和及无催化剂存在的条件下一步反应以较高产率直接生成铱的三环配合物磷光体 Ir(MPCPPZ)₃, 并对其结构、光物理性能、电致发光性能进行了研究。该磷光体易溶于二氯甲烷、氯苯等多种溶剂, 适合旋涂法的电致发光器件制作。该磷光体的构型为热力学上稳定的面式构型, 荧光量子产率在 95% 以上。光致发光的发射峰在 590 nm 左右。磷光体的 HOMO 能级为 -5.15 eV, LUMO 能级为 -2.9 eV。磷光体表现了较高的热稳定性, 起始分解温度为 388 °C。以配合物掺杂于 PVK-CBP 中做成电致发光器件后, 电致发光光谱与光致发光光谱相比出现了红移, 能完全表现为配合物的发光。在 12% 掺杂浓度时器件的效率最大, 当亮度 91 cd·m⁻² 时, 外量子效率为 20.2%, 这是目前旋涂器件的最好结果。该器件的最大亮度 5870 cd·m⁻², 功率效率 5.7 lm·W⁻¹。当电流密度达到 100 mA·cm⁻² 时, 外量子效率为 6.6%。

关键词: 电致磷光; 铱(III)配合物; 二氮杂萘联苯

中图分类号: O614.82·5

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)02-0264-07

Synthesis and Electrophosphorescence of Ir(III) Complex of 4-phenylphthalazine Derivative

MEI Qun-Bo¹ ZHANG Qian-Feng² TONG Bi-Hai^{*2}

(¹Jiangsu Key Lab of Organic Electronics & Information Displays and Institute of Advanced Materials (IAM),

Nanjing University of Posts & Telecommunications (NUPT), Nanjing 210046)

(²Institute of Molecular Engineering & Applied Chemistry, Anhui University of Technology, Maanshan, Anhui 243002)

Abstract: Electrophosphorescent materials have attracted great attention because of the potential application of these compounds as highly efficient electroluminescent emitters. The manuscript described the design and synthesis of a new Ir-complex featuring phenylphthalazine. Its photophysical properties and electroluminescent properties were intensively investigated. In our experiment, the sterically hindered phenolic groups were introduced into Ir(III) complex to improve its solubility and the new Ir(III) complex was unexpectedly synthesized using IrCl₃·3H₂O as starting material in the absence of any catalysts. Its value of absolute photophosphorescence quantum efficiency is in excess of 95.3%, and its facial geometry around the Ir center was confirmed by a single-crystal X-ray analysis. The HOMO energy level is -5.15 eV and LUMO is -2.9 eV. The complex shows excellent thermal stability, with its onset decomposition temperatures (*T_d*) greater than 388 °C. With the device structure of ITO/PEDOT/PVK:CBP:Ir (MPCPPZ)₃ (12wt%) /TPBI/Ba/Al, the organic light-emitting device(OLED) based on the new Ir(III) complex exhibits a peak electrophosphorescence wavelength of 597 nm along with a shoulder around 635 nm. Its maximum external quantum efficiency is 20.2% and the maximum luminance efficiency is 18.4 Cd·A⁻¹. The turn-on voltage is 8 V with the Commission Internationale de L'Eclairage (CIE) coordinates of (0.62, 0.36).

Key words: electrophosphorescence; iridium(III) complex; 4-phenylphthalazine

收稿日期: 2008-09-16。收修改稿日期: 2008-11-23。

国家自然科学基金(No.50803027, 20771003)、教育部新世纪优秀人才支持计划(No.教技函[2007]5 号)、香港研究资助局基金(No.HKUST6015/06P)及南京邮电大学引进人才科研启动基金(No.NY207039)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: tongbihai@ahut.edu.cn

第一作者: 梅群波, 女, 30 岁, 讲师; 研究方向: 光电材料。

根据自旋统计规律,有机电致发光材料中电荧光器件的最高内量子效率的上限为 25%^[1],这造成了有机电荧光器件的发光效率的徘徊不前,最大外量子效率只能达到 5%左右。而近年来在有机电致发光材料研究上最具突破性发展之一是对电激发磷光现象的发现,这些磷光材料主要包括一些重金属配合物,如铱、铂、铈的配合物,由于存在强烈的自旋轨道耦合,使得其配合物的单重态激子和三重态激子混杂。进而使得电致磷光可以不受自旋统计规律的影响,最大量子效率可达 100%^[2,3]。因此,对这种可明显提高器件外量子效率的重金属配合物的研究具有重要基础理论意义的同时也具有巨大的实用价值。

目前研究者对铱(III)配合物展开了广泛的研究。一般特别高效的电致磷光器件是通过有机小分子的真空蒸镀来实现的。例如绿光发射的 OLEDs,最高的效率是基于 2-苯基吡啶的铱配合物 $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ ^[4],它的最大外量子效率(η_{ext})是 19.2%。相对于蒸镀工艺的复杂,用聚合物作为磷光体的掺杂主体材料是一种非常有吸引力的途径,通过旋涂或喷墨打印等技术来进行器件的制备,但是聚合物磷光有机电致发光二极管(PLEDs)的外量子效率依然比类似蒸镀的有机小分子装置的效率要低得多^[5]。而且还存在相容性问题,自身聚集产生严重的浓度淬灭现象。1993 年 Hay 等^[6,7]合成了结构新颖的杂环化合物 4-(4-羟苯基)-2,3-二氮杂萘酮-1,它具有扭曲的杂环联苯结构,是文献报道的第一个不对称类双酚单体,可以与双酚单体发生聚合,合成了一系列聚芳醚酮和聚芳醚砜,所得改性聚醚醚酮的玻璃化温度(T_g)在 241~309 °C 之间,热稳定性非常高,并且这些聚合物均可溶于氯仿等常规有机溶剂,并可带有活性基团,应用范围广。因此,如果能以这种杂环作为配体,有可能开发具有优越发光性能的电致磷光配合物。目前,还没有关于二氮杂萘联苯类配体与重金属配位的研究。

在本实验中,为了合成稳定性高、溶解性好的新型铱(III)配合物,我们采用二氮杂萘联苯类配体来合成铱的配合物,并采用位阻酚作为增溶基团,在没有降低发光效率的情况下,极大地提高了配合物的溶解性。通过核磁共振、质谱、单晶衍射等对配合物结构进行了表征,前期工作已经发表了简报^[8],在后续的实验中,我们利用紫外、荧光光谱、单光子计数法、循环伏安法等方法对他们的光物理性能,轨

道能级等性质进行了较详细的研究。我们将配合物按不同比例掺杂到 PVK 中,采用旋涂法,制作出了一系列高聚物的电致发光器件,对所得的结果进行了详细的分析和讨论。

1 实验部分

1.1 试剂

水合三氯化铱(99%,西安凯立化工有限公司);聚乙烯基咔唑(PVK, $M_w=81\ 800$, $M_n=48\ 800$),1,3,5-tris (Nphenylbenzimidazol-2-yl)-benzene (TPBI),4,4'-双(咔唑-9-基)-联苯(CBP)(分析纯,Sigma-Aldrich 公司);聚(3,4-二氧乙基噻吩)和聚苯乙烯磺酸混合水溶液(PEDOT:PSS)(德国 Bayer 公司);铟锡氧化物透明薄膜(ITO)(豪威科技(集团)有限公司);其他试剂为市售分析纯试剂,使用前经过标准方法处理干燥。

1.2 仪器和测试方法

Perkin-Elmer 公司(Spectrum GX 型)傅立叶变换红外光谱仪;BRUKER 公司(DRX-400 型)超导核磁共振谱仪;Edinburgh 公司(FLS-920 型)时间相关单光子记数荧光仪;NETZSCH 公司(TG209CIRIS 型)热重分析仪,升温速度为 $10\ \text{K}\cdot\text{min}^{-1}$;均为氮气气氛;固体粉末样品的漫反射测试使用岛津公司(UV-2501PC)紫外-可见吸收光谱仪;光致发光效率用 Labshere 公司(S80 型)积分球配合 UDT370 数字光度计测定,激发光源为 He-Cd 激光器(OmniChrome 公司)的 442 nm 谱线;Bruker 公司(Smart 1000 CCD) X-射线单晶衍射仪。

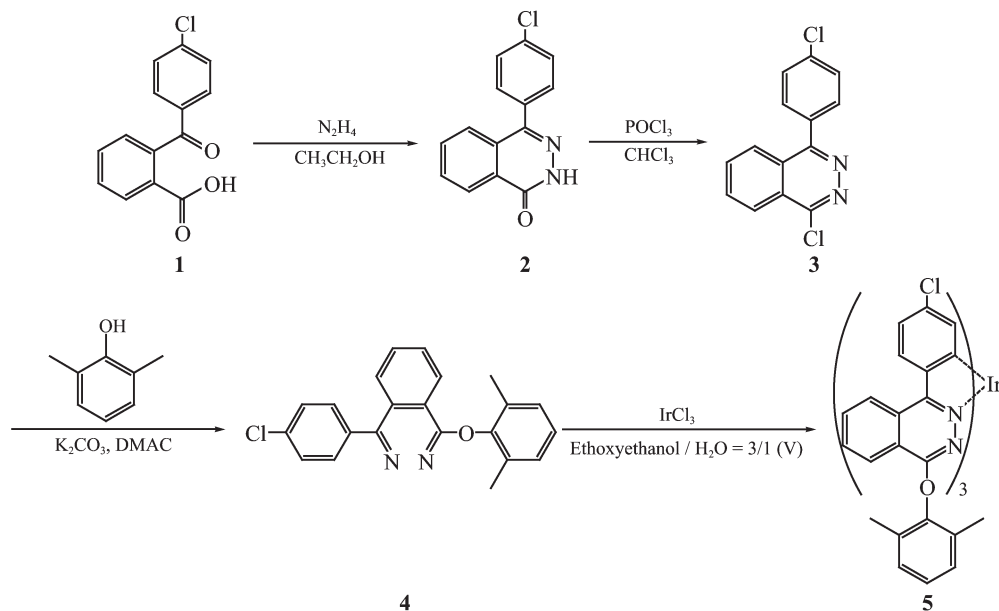
氧化电位用循环伏安法测定,以二氯甲烷为溶剂, $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 六氟磷酸四正丁基胺为支持电解质,二茂铁为内标,铂电极为工作电极,铂丝为对电极,KCl 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,CHI60A 型电化学工作站测定。首先进行空白扫描,扫描速度为 $50\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$,然后加入待测化合物,浓度为 $1\times 10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,继续氮气鼓泡除氧,10 min 后测定 CV 曲线。

LED 器件采用高速离心旋涂成膜、真空热蒸镀阴极的方法制备。薄膜的厚度由台阶仪(Alfa-step 500)测定。在真空镀膜机中热蒸镀金属阴极,沉积速率和金属层的厚度通过厚度/速率监控仪 (STM 100)控制。发光区域的面积为 $0.3\ \text{cm}\times 0.5\ \text{cm}$ 。电致发光(EL)光谱在美国 Oriel 公司(Intraspec IV 型)CCD 光栅光谱仪上测定;发光二极管的伏安特性由半导体电流电压源 (Keithley236)测试,光强($\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$)和亮度效率($\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$)用硅-光电二极管测得,并用 PR-705 光度

计校准;器件测试中的递进扫描偏压与信号采集由计算机控制,器件性能测试均在氮气手套箱中进行。

1.3 合成

本文采用的合成方法详见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic route of Ir(III) complex 5

1.3.1 4-(4-氯苯基)2,3-二氮杂萘酮-1(化合物 2)

将 2-对氯苯甲酰苯甲酸 (化合物 1) 12.2 g (50 mmol) 和 2.5 g (50 mmol) 80% 水合肼加入到 250 mL 圆底烧瓶中, 加入 100 mL 的乙醇, 回流 9 h。冷却, 过滤, 用少量乙醇洗涤固体 3 次, 在 50 °C 干燥 24 h, 得到白色固体 12 g, 收率 95%, 熔点 276~277 °C (文献值 276~277 °C^[9])。

1.3.2 1-氯-4-(4-氯苯基)酞嗪(化合物 3)

9.0 g 4-(4-氯苯基)二氮杂萘酮, 10 mL POCl₃, 150 mL 氯仿, 75 °C 回流 12 h, 常压下蒸出绝大部分溶剂, 加入 15 mL 乙醇后有大量沉淀析出, 将混合物倒入 500 mL 冰水混合物中, 过滤, 固体用大量水洗, 最后用稀 NaOH 溶液浸泡至弱碱性。产物用乙醇、水混合溶剂重结晶, 得白色针状晶体 7.5 g, 收率 78%, 熔点 196~197 °C。

1.3.3 1-(2,6-二甲基苯氧基)-4-(4-氯苯基)酞嗪(化合物 4)

5 g (18 mmol) 1-氯-4-(4-氯苯基)酞嗪, 2.2 g (18 mmol) 2,6-二甲基苯酚, 2.5 g (18 mmol) K₂CO₃, 50 mL *N,N*-二甲基乙酰胺和 50 mL 甲苯, N₂ 保护下, 120 °C 反应 4 h。冷却, 将反应混合物倒入蒸馏水中, 析出白色沉淀, 水洗 3 次后将粗产品在 50 °C 干燥 24 h, 粗产品用二氯甲烷作洗脱剂, 在中性氧化铝柱上柱层析, 蒸干溶剂得到无色晶体 5.9 g, 产率 90%, 熔点 245~247 °C。高效液相色谱分离纯度:

99.1%。

1.3.4 二氮杂萘联苯铱配合物的制备(配合物 5)

将 0.5 g (1.4 mmol) IrCl₃·3H₂O, 2 g (5.6 mmol) 1-(2,6-二甲基苯氧基)-4-(4-氯苯基)酞嗪, 30 mL 乙氧基乙醇, 10 mL 水, 溶剂脱气后用 N₂ 保护, 并在避光下 80 °C 加热 24 h。冷却后过滤, 沉淀用 95% 乙醇洗涤 3 次, 干燥后, 用正己烷/二氯甲烷(3/2)作为洗脱剂, 在中性氧化铝上柱层析得橘红色配合物 0.74 g, 产率 41%。

2 结果与讨论

2.1 单体的合成与表征

开始以中间体 1-氯-4-(4-氯苯基)酞嗪作为目标配体, 但是在实验中发现该中间体在酸性或者碱性条件下非常容易水解, 这个特点使其不利于进行与铱化合物进行配位的含水加热反应, 另外该中间体在常规溶剂中的溶解性非常小, 这对于用于电致发光来说是不利的, 不适合旋涂制膜的器件制作。实际上用该中间体与三氯化铱进行了配位反应, 生成的产物在常规溶剂中非常难溶, 不能用常规方法进行纯化和结构表征。因此对该中间体继续进行了修饰, 将氯用 2,6-二甲基苯酚取代。二甲基苯酚带有 2 个位阻较大的甲基, 使苯环不易堆积, 从而增加了单体的溶解性, 取代后生成的醚键也有增溶作用。

如 Scheme 1 所示, 通过 3 步反应, 成功地制备

了一种二氮杂萘联苯单体(化合物4)。单体用 ^1H NMR和质谱做了表征^[8]。

2.2 铱配合物的合成与结构表征

文献报道直接配位时主要生成含氯桥键的二聚体^[10],而一般三环配合物需要用银盐催化或用乙酰丙酮铱作原料才能通过一步反应得到。在本试验中,用改进的单体直接与三氯化铱配位后,在配体没有过量、没有用到任何催化剂,在较低的温度下通过一步直接合成了三环配合物($\text{Ir}(\text{MPCPPZ})_3$)。这种现象比较特殊,其形成机理需要进一步研究。

配合物用 ^1H NMR、快原子轰击质谱、X射线单晶衍射进行了表征^[8]。其单晶衍射的结果表明新配合物中的配体还保持了扭曲的杂环联苯结构,而整个配合物是面式球形结构,根据文献^[11]报道一般面式结构是热力学稳定的构型,而经式构型只在动力学上稳定,面式结构具有比经式结构高得多的发光量子产率(10倍左右),后面测得的高的发光量子效率,跟该构型有着直接的联系。

2.3 配合物的光物理性能

在配合物的紫外-可见吸收光谱中(图1),296 nm附近的强烈吸收带是典型的配体自旋允许的 $^1\pi-\pi^*$ 跃迁。 $\text{Ir}(\text{MPCPPZ})_3$ 在392 nm附近的吸收带,在配体中没有出现,这可以归属为单线态金属到配体的电荷转移($^1\text{MLCT}$)。配合物在450~550 nm的中等强度吸收带以及高于550 nm的弱吸收带可以归属为自旋禁止的三线态金属到配体的电荷转移($^3\text{MLCT}$)。

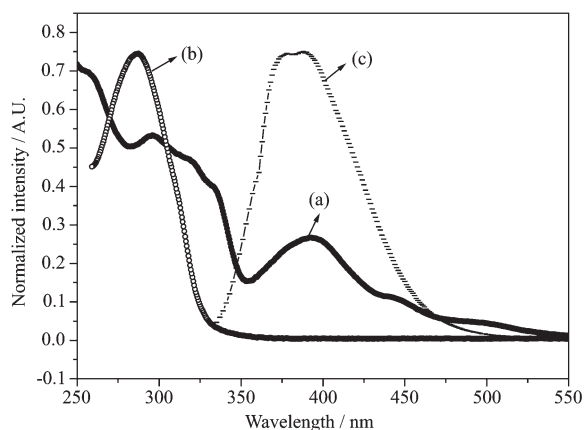


图1 $\text{Ir}(\text{MPCPPZ})_3$ (a)和配体(b)在二氯甲烷中的吸收光谱以及 PVK-CBP 混合物(c)在室温下的荧光光谱

Fig.1 UV absorption spectra of $\text{Ir}(\text{MPCPPZ})_3$ (a), HMP CPPZ (b) in CH_2Cl_2 and emission spectra of the PVK-CBP(c) at room temperature

图3(a)是不同掺杂浓度薄膜由325 nm光激发的光致发光光谱,从图中可以看出,光谱峰由2部分组成,一部分是主体的发光(峰值在380 nm),另一部分是客体的发光(峰值在590 nm,并带有一个630 nm的三线态发射肩峰。与图2中的配合物在溶液

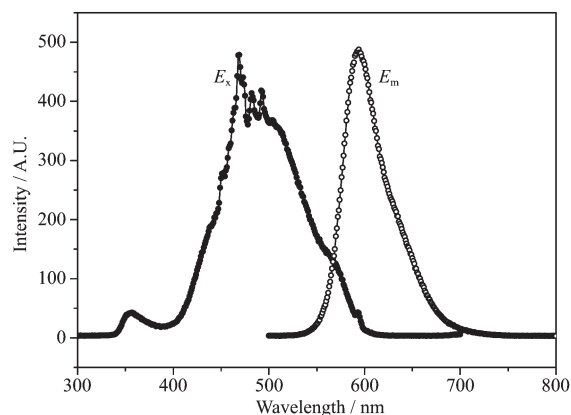


图2 $\text{Ir}(\text{MPCPPZ})_3$ 在二氯甲烷中的室温荧光光谱

Fig.2 Excitation and emission spectra of the $\text{Ir}(\text{MPCPPZ})_3$ in CH_2Cl_2 at room temperature

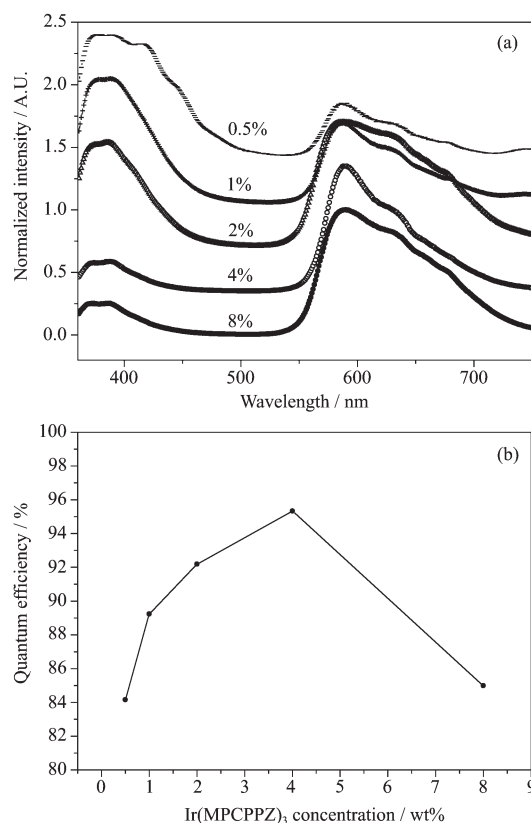


图3 $\text{Ir}(\text{MPCPPZ})_3$ 在 PVK-CBP 膜中不同浓度下的室温荧光光谱(a)及荧光量子效率(b)

Fig.3 PL spectra (a) and PL quantum efficiency (b) of $\text{Ir}(\text{MPCPPZ})_3/\text{PVK-CBP}$ films with different doping concentrations

中的荧光光谱类似)。随着掺杂浓度的升高,主体发射峰逐渐减弱,特别是浓度从 2% 升高到 4% 时,减弱非常明显,而继续增加浓度则没有明显的变化发生,主体发光不能完全淬灭。这表明光激发下主体到客体的能量传递不是非常有效。图 3(b) 是用积分球法测得的发光量子效率。可以看到开始效率随掺杂浓度升高而升高,到达最大值 95.3% 后开始下降。对照于上面的发光光谱,可以看到在最大发光效率下,还有主体材料的发光存在,因此可以断定,客体即新的铱配合物的实际量子效率要大于 95.3%。

配合物纯固体以及其二氯甲烷的溶液的室温磷光均为一级指数的衰减,寿命分别为 1 μs 和 2 μs ,表明以纯固体状态存在时磷光淬灭现象比较严重。磷光体寿命越短,磷光淬灭就越不容易发生,电致发光性能就越好。与性能较好的铱配合物 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的寿命(1.6 μs)相比,新配合物的寿命与它相当,差别不大。

化合物的 HOMO、LUMO 能级分别对应化合物的第一电离能(I_p)和电子亲和能(E_A),而 I_p 可以用循环伏安法(CV)中的氧化电位来确定(见图 4)。其计算公式如下:

$$\text{HOMO (eV)} = -I_p = -[e(E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2 + E_{(\text{Fc}^+/ \text{Fc})}^f] \quad (1)$$

$$E_g \text{ (eV)} = hc/\lambda_{\text{abs}} = 1240/\lambda_{\text{abs}} \quad (2)$$

$$\text{LUMO (eV)} = -E_A = E_g - I_p \quad (3)$$

其中 $E_{(\text{Fc}^+/ \text{Fc})}^f$ 为二茂铁能级与真空能级的差值,根据文献取值为 4.8 eV。 E_g 为电子亲和能(E_A)与第一电离能(I_p)的差值,一般由化合物的吸收曲线与光致发光光谱曲线的交点值来估算(λ_{abs})。

表 1 $\text{Ir}(\text{MPCPPZ})_3$ 的电化学性质

Table 1 Electrochemical properties of the complex

$E_{\text{pa}} / \text{mV}$	$E_{\text{pc}} / \text{mV}$	$(E_{\text{pc}} + E_{\text{pa}})/2$ (vs Fc^+/Fc) / mV	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$	HOMO / eV	LUMO / eV	E_g / eV
310	490	400	550	-5.2	-2.9	2.3

2.4 掺杂配合物的电致磷光器件性能

电致磷光器件结构为 ITO/PEDOT:PSS (50 nm)/ $\text{Ir}(\text{MPCPPZ})_3$:PVK:CBP(55 nm)/TPBI(30 nm)/Ba(4 nm)/Al(120 nm)。发光层中主体材料 PVK 和 CBP 是常用的 2 种空穴传输材料(HTM),CBP 溶于氯仿,PVK 溶于氯苯,发光层采(EML)用旋涂;TPBI 则是常用的空穴阻挡材料,TPBI 采用蒸镀;ITO 基片作为阳极,经处理后其能级在 -4.8 eV,可见与 PVK 的 HOMO 能级仍存在着较大的势垒,不利于空穴的注入。在

从图 4 和以上公式得到表 1 的数据,配合物的 HOMO 能级为 -5.2 eV, LUMO 能级为 -2.9 eV。文献报道的 CBP 和 PVK 的 HOMO、LUMO 能级分别是 -6.0, -2.9 eV 和 -5.54, -2.04 eV。可以看出配合物的能级正好处在主体材料之间,即在电致发光条件下,空穴和电子可以方便地分别从主体材料的 HOMO 和 LUMO 轨道注入到掺杂磷光材料的 HOMO 和 LUMO 轨道,实现激子在磷光材料内的复合而发光。

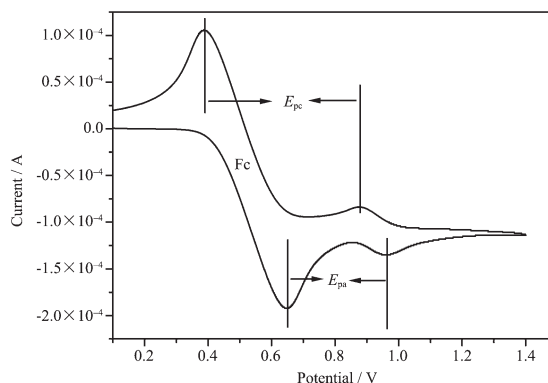


图 4 $\text{Ir}(\text{MPCPPZ})_3$ 的循环伏安曲线

Fig.4 CV curves of $\text{Ir}(\text{MPCPPZ})_3$

作为应用于 OLEDs 器件的材料,其稳定性是一个比较重要的指标,因为 OLEDs 作为一种终端显示,在工作状态会不断产生热能。我们对配合物进行了热重分析(TGA),表明配合物有很好的热稳定性,它的起始失重温度为 388 $^{\circ}\text{C}$,而且在配合物分解以前均未出现熔融峰、玻璃化转变峰,说明材料具有较高的热稳定性,在分解温度以下,该材料都可以用来制备电致发光器件。

ITO 表面旋涂一层 PEDOT:PSS 膜后,可将 ITO 的 Fermi 能级提高到 -5.2~-5.3 eV,大大降低了空穴从阳极注入的势垒;最后再在表面蒸镀一层低功函的 Ba:Al 合金电极作为阴极。

表 2 是不同浓度掺杂膜中各组分的含量,用以考察主体材料中掺杂不同浓度的 $\text{Ir}(\text{MPCPPZ})_3$ 对器件性能的影响。如图 5 所示,光谱峰(驱动电压均为 10 V)由 2 部分组成,一部分是主体材料的发光(峰值在 430 nm),另一部分是客体材料的发光(峰值在

表 2 不同浓度掺杂膜中各组分的含量

Table 2 Content of Ir(MCPPZ)₃/PVK-CBP films with different doping concentrations

EML	R11	R12	R13	R14	R15	R16	R17
PVK / %	12	12	12	12	12	12	12
CBP / %	87.5	87	86	84	80	80	80
Ir(MCPPZ) ₃ / %	0.5	1	2	4	8	12	16

600 nm,并带有 1 个 635 nm 的三线态发射肩峰)。这 3 个峰的峰值与光致发光光谱相比都有了一定程度的红移,这是电致发光的特点造成的。随着掺杂浓度的升高,主体发射峰逐渐减弱,特别是浓度从 0.5%升高到 2%时,减弱非常明显,而继续增加浓度则继续减弱,到 12%时主体发光完全淬灭,而完全表现出 Ir(MCPPZ)₃ 的橙红光发射。这表明在激发下主体到客体的能量传递是非常有效的。继续增加浓度,由于浓度淬灭的影响,效率反而下降。光致发光效率在浓度为 4%时达到最大值,且主体材料

的发射不能完全淬灭,而电致发光效率在浓度为 12%时达到最大值,主体材料的发光完全淬灭,说明光致发光和电致发光在机理上是有很大区别的。

表 3 是 Ir(MCPPZ)₃ 在不同掺杂浓度下器件的参数,图 6 为器件的电流-电压-亮度曲线。从表 3 和图 6 可以看出,浓度对器件的性能影响很大,到达 12%掺杂浓度时效率最大,当亮度 91 cd·m⁻²时,外量子效率为 20.2%,功率效率 5.7 lm·W⁻¹,最大亮度 5 870 cd·m⁻²。所有器件的电流密度都偏小,这可能与使用了非共轭的高分子 PVK 有关,更为重要的是表明了 Ir(MCPPZ)₃ 有很强的“charge trapping”作用,使电流变小。器件的启动电压都在 8 V 以上,这与我们使用的阴极的电子注入性能不高、膜的厚度较厚以及使用了非共轭的高分子 PVK 有关等因素有关。器件表现出最好结果时启动电压最低,这说明启动电压对器件性能有着非常重要的影响。如果能在器件中掺杂电子传输材料(ETM)相信驱动电压会有较大降低。从图 6 中可以看出,器件的外量子效率开始随掺杂浓度的提高而提高,到达 12%掺杂浓度时效率最大,外量子效率为 20.2%,这个结果在旋涂器件中是效率最高的。当电流密度达到 100 mA·cm⁻²时,外量子效率为 6.6%。

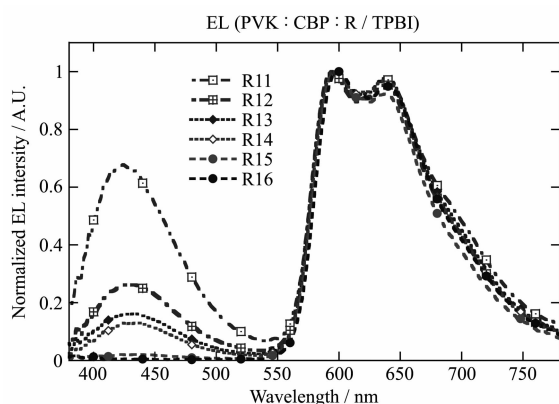


图 5 不同掺杂浓度下器件的电致发光光谱

Fig.5 EL spectrum of Ir(MCPPZ)₃/PVK-CBP films with different doping concentrations

表 3 在不同掺杂浓度浓度下的器件结果

Table 3 Results of OLEDs for Ir(MCPPZ)₃/PVK-CBP films with different doping concentrations

Film	Maximums of quantum efficiency					$L(\text{max}) / (\text{cd} \cdot \text{m}^{-2})$	CIE (By 2 mA)	$V_{\text{Turn on}}$
	Voltage / V	Current density / (mA·cm ⁻²)	Luminance / (cd·m ⁻²)	LE(max) / (cd·A ⁻¹)	QE(max) / %			
R11	10.4	0.5	19	3.8	4	1 464	0.430, 0.262	9.6
R12	10.2	0.27	20	7.2	7.5	1 356	0.517, 0.316	9.6
R13	10.8	0.4	31	7.8	8	1 658	0.553, 0.335	9.6
R14	9.6	0.2	25	12.8	13.2	2 000	0.566, 0.342	8.8
R15	9.6	0.14	19	13.5	14.8	2 448	0.612, 0.370	8.8
R16	10.2	0.49	91	18.4	20.2	5 870	0.618, 0.362	8
R17	9.2	0.024	4.8	10.2	11.2	1 266	0.618, 0.365	9.2

同时 OLEDs 的外量子效率可以用以下公式表达:

$$\eta_{\text{ext}} = \eta_{\text{int}} \eta_c \quad (4)$$

这里 η_{int} 表示外量子效率, η_{int} 表示内量子效率, η_c 表示光输出耦合效率。假定是光输出耦合效率 η_c 为 20%^[12], 在该器件中, 内量子效率 η_{int} 几乎达

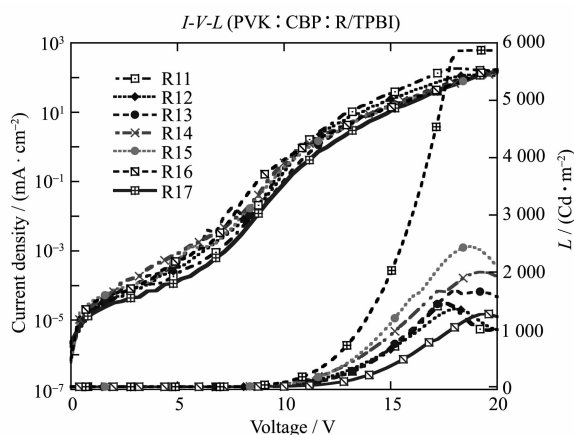


图 6 器件的电流密度-电压-亮度曲线

Fig.6 Current-voltage-luminance characteristics for Ir(MPCPPZ)₃

到了 100% 的极限值。如此高的效率表明器件中空穴和电子在发光层发生了有效地复合,在电激发下,能量或者是载流子能完全从主体转移到磷光体。同时这个结果也与实验所测得的 Ir(MPCPPZ)₃ 高的荧光量子产率 η_{PL} 相对应。

跟大多数的磷光器件一样,随着电流密度增大,器件的发光效率可很快地达到最大值,然后随着电流密度的增大而降低。随后继续浓度增加,磷光淬灭的影响成为主要影响因素,效率急剧下降。如果用蓝光荧光聚合物作为主体材料,用我们合成的橙红光磷光配合物作为客体材料,通过调节两者比例就可以很方便地实现高效白光发射。如果能对二氮杂萘联苯配体进行进一步修饰,有望在保持高发光效率的情况,对发光波长在整个可见光区进行调节,进而开发出新型三基色磷光体。而对配合物生成反应的进一步深入研究,将能够使我们更加了解影响三环配合物生成的因素,并从分子设计的角度来调控产物的生成。

3 结 论

二氮杂萘联苯单体可以与三氯化铱在没有催化剂存在的条件下经一步反应直接生成三环配合物,这与文献上类似的反应有所不同。二甲基苯氧基可以显著提高单体及配合物的溶解性,表明位阻

酚是有效的增溶基团。生成的配合物的优势构型为热力学上稳定的面式构型,这种构型也是一种荧光量子效率高的构型,它的荧光量子产率在 95% 以上。光致发光的发射峰在 590 nm 左右。配合物的 HOMO 能级为 -5.2 eV, LUMO 能级为 -2.9 eV。配合物表现了较高的热稳定性,起始分解温度为 388 °C。以配合物掺杂于 PVK-CBP 中做成电致发光器件后,电致发光光谱与光致发光光谱相比出现了红移,能完全表现为配合物的发光。在 12% 掺杂浓度时器件的效率最大,当亮度 91 cd·m⁻² 时,外量子效率为 20.2%,这是目前旋涂器件的最好结果。该器件的最大亮度 5870 cd·m⁻²,功率效率 5.7 lm·W⁻¹。当电流密度达到 100 mA·cm⁻² 时,外量子效率为 6.6%。

参考文献:

- [1] Brown A R, Pichler K, Greenham N C. *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, **210**:61~66
- [2] Baldo M A, O'Brien D F, You Y, et al. *Nature*, **1998**, **395**: 151~154
- [3] Baldo M A, Thompson M E, Forrest S R. *Nature*, **2000**, **403**: 750~753
- [4] Adachi C, Baldo M A, Thompson M E. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, **90**(10):5048~5051
- [5] Wang L, Liang B, Huang F, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, **89**: 151115
- [6] Berard N, Paventi M, Chan K P, et al. *Macromol. Symp.*, **1994**, **77**:379~388
- [7] Hay A S. *Polymers Derived from Phenolphthaleins*, US 5254663, **1993**.
- [8] Tong B H, Mei Q B, Wang S J, et al. *J. Mater. Chem.*, **2008**, **18**:1~5
- [9] Desai A C, Desai C M. *J. Indian Chem. Soc.*, **1980**, **57**(7):757~758
- [10] Nonoyama M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1979**, **52**:3749
- [11] Tamayo A B, Alleyne B D, Djurovich P I. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**:7377~7387
- [12] Adachi C, Baldo M A, Thompson M E. *J. Appl. Phys.*, **2001**, **90**:5048~5051