

两种红光铱配合物的合成和电致发光性能研究

张 松 薛莉莎 吴 晨 郑佑轩* 左景林*

(南京大学化学化工学院, 配位化学国家重点实验室, 南京微结构国家实验室(筹), 江苏省南京市 210093)

摘要: 以二(二苯基磷酰)胺(Htpip)作为辅助配体, 与主配体 2-(2,4-二氟苯基)异喹啉和 2-(4-三氟甲基苯基)异喹啉合成了红光铱磷光配合物 Ir(dfpiq)₂tpip 和 Ir(tfmpiq)₂tpip 并得到了晶体结构。在 CH₂Cl₂ 中发射光谱主要是 MLCT 发射, 峰位置分别为 622 和 600 nm, 量子效率分别为 15% 和 17%, 而 HOMO/LUMO 能级分别是 -4.80/-2.58 和 -4.73/-2.57 eV。在 1150~1300 (V·cm⁻¹)^{1/2} 电场范围, Ir(dfpiq)₂tpip 的电子迁移率为 6.61~8.49×10⁻⁶ cm²·V⁻¹·s⁻¹, Ir(tfmpiq)₂tpip 的电子迁移率为 6.08~6.61×10⁻⁶ cm²·V⁻¹·s⁻¹。ITO/TAPC(60 nm)/Ir-complex(15wt%):CBP(50 nm)/TPBi(60 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)中基于 Ir(dfpiq)₂tpip 的器件最大安培效率和功率效率分别为 4.71 cd·A⁻¹ 和 1.82 lm·W⁻¹, 12.0 V 时达到的最大亮度为 18 195 cd·m⁻²。基于 Ir(tfmpiq)₂tpip 的器件最大安培效率和功率效率分别为 3.47 cd·A⁻¹ 和 1.51 lm·W⁻¹, 12.4 V 时达到的最大亮度为 14 676 cd·m⁻²。

关键词: 红光铱配合物; 2-(2,4-二氟苯基)异喹啉; 2-(4-三氟甲基苯基)异喹啉; 二(二苯基磷酰)胺; 电子迁移率; 有机电致发光
中图分类号: TN383+.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2014)01-0134-08

DOI: 10.11862/CJIC.2014.073

Synthesis and Electroluminescence of Two Red Iridium Complexes

ZHANG Song XUE Li-Sha WU Chen ZHENG You-Xuan* ZUO Jing-Lin*

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing National Laboratory of Microstructures, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: By introducing tetraphenylimidodiphosphinate (Htpip) as the ancillary ligand, two iridium complexes Ir(tfmpiq)₂tpip and Ir(dfpiq)₂tpip (dfpiq = 2-(2,4-difluorophenyl)quinoline, tfmpiq = 2-(4-(trifluoromethyl)phenyl)quinoline) have been synthesized. For the emission spectra in CH₂Cl₂ solution, the maximum peaks locate at 622 and 600 nm for Ir(tfmpiq)₂tpip and Ir(dfpiq)₂tpip with the quantum efficiencies of 15% and 17%, respectively. The HOMO/LUMO levels are calculated as -4.80/-2.58 and -4.73/-2.57 eV, respectively. Under electric field from 1150 to 1300 (V·cm⁻¹)^{1/2}, the electron mobilities in 60 nm Ir(tfmpiq)₂tpip and Ir(dfpiq)₂tpip layers are 6.61~8.49×10⁻⁶ cm²·V⁻¹·s⁻¹ and 6.08~6.61×10⁻⁶ cm²·V⁻¹·s⁻¹, respectively. The devices with the structure of ITO/TAPC(60 nm)/Ir-complex (15wt%): CBP (50 nm)/TPBi(60 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm) were fabricated. The device based on Ir(dfpiq)₂tpip exhibited a luminance of 18 195 cd·m⁻² at a driving voltage of 12.0 V with a maximum current efficiency (η_c) of 4.71 cd·A⁻¹ and a maximum power efficiency (η_p) of 1.82 lm·W⁻¹, respectively. While the device based on Ir(tfmpiq)₂tpip exhibited a luminance of 14 676 cd·m⁻² at a driving voltage of 12.0 V with a maximum η_c of 3.47 cd·A⁻¹ and η_p of 1.51 lm·W⁻¹, respectively.

Key words: red iridium complex; 2-(2,4-difluorophenyl)quinoline; 2-(4-(trifluoromethyl)phenyl)quinoline; tetraphenylimidodiphosphinate; electron mobility; organic light-emitting diodes

收稿日期: 2013-09-27。收修改稿日期: 2013-10-31。

国家自然科学基金(No.21371093)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yxzheng@nju.edu.cn; zuojl@nju.edu.cn; 会员登记号: S060015776M(郑佑轩), S06N9541M1006(左景林)。

0 引 言

近年来,磷光OLEDs由于其100%的内量子效率引起了广泛的关注,而这要归功于重原子的自旋轨道耦合作用,单重激发态与三重激发态的能级混杂,原本被禁止的三重态向基态跃迁变为局部允许^[1-4],使得量子效率大幅提升,对于制作高效率的有机发光二极管器件变得简单可行。而在诸多发光材料中,磷光铱配合物因其相对较短的激发态寿命和高的磷光效率而变得十分重要^[5]。但是,许多铱配合物的器件效率随着电流密度的升高而从峰值迅速下降至一个很低的值(效率滚降)^[6]。为了得到较短激发态寿命的发光材料和较低的效率滚降的磷光器件,期望合成的发光材料具有较好的电子迁移率,这样可以拓宽电子和空穴复合的区域,有效的减少三线态-三线态湮灭以及三线态-极化子间湮灭。

磷光材料在实际应用中有红、绿、蓝3种重要的颜色。至今为止,许多关于高效绿光和蓝光材料的优秀工作已经被相继报道。而与蓝光和绿光材料相比,红光材料由于色纯度较差,效率和发光性能较低等问题使其发展受到限制。在本文中,将我们课题组报道的二(二苯基膦酰)胺(Htpip)作为辅助配体引入^[7]合成了两个以异喹啉氟化物为主配体的铱配合物Ir(tfmpiq)₂tpip和Ir(dfpiq)₂tpip红色发光材料,并以其为发光中心制备的电致发光器件显示了较好的性能。Htpip作为辅助配体是因为其具有乙酰丙酮

(acac)的类似结构,而且拥有更大极性的P=O双键和较大的取代基,有利于提高配合物的电子迁移率和抑制分子间的相互堆积,因而被用来作为铱配合物Ir(C^N)₂LX中的辅助配体(LX)。

1 实验部分

1.1 配体和配合物的合成

以二(二苯基膦酰)胺(Htpip)作为辅助配体、2个异喹啉氟化物为主配体分别合成了2个配合物Ir(tfmpiq)₂tpip和Ir(dfpiq)₂tpip,并对其进行了纯化及结构表征。图1为2种配合物的合成路线。

1.1.1 Htpip和Ktpip的合成

向回流的含有44.07 g(18.4 mmol)二苯基氯化磷的30 mL无水甲苯中慢慢滴加1.49 g(9.23 mmol)六甲基二硅胺(HMDS),滴毕继续回流3 h。反应结束后,蒸除三甲基氯硅烷。反应液在冰水浴下冷却10 min,慢慢滴加2 mL、30%的双氧水并反应30 min,将液体倾至50 mL乙醚溶液中,有大量白色沉淀生成。沉淀过滤,用水洗涤,真空干燥得2.00 g(4.80 mmol)产物Htpip,收率25.2%。MS(ESI), *m/z*:计算值为416[M⁺];测值为415[M⁺]。

室温下,将10 mL的2%氢氧化钾甲醇溶液慢慢滴加至含有0.30 g(0.72 mmol)Htpip的4 mL甲醇溶液中,滴毕,反应液由浑浊变澄清,将反应液浓缩至2 mL,然后加入20 mL乙醚,震荡并放置一段时间,有大量白色沉淀析出,过滤,真空干燥得0.19 g

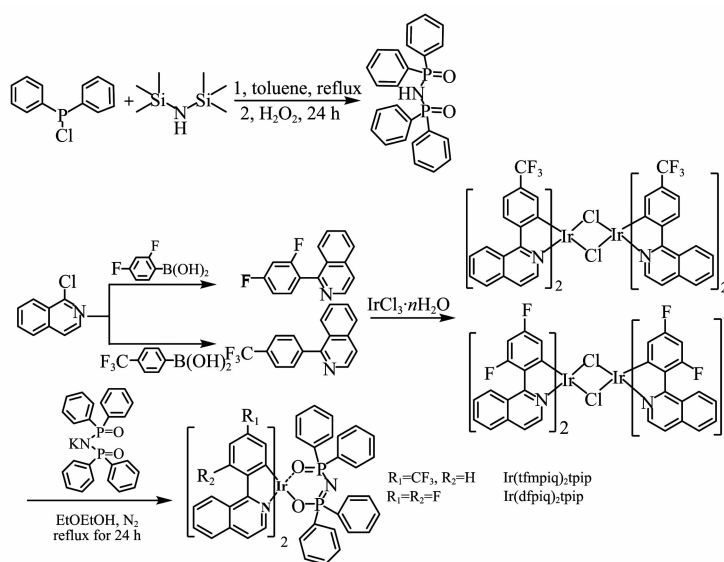


图 1 配体和 2 个铱配合物的合成路线

Fig.1 Synthetic routes of the ligands and complexes

(0.41 mmol) Ktpip, 收率 58%。

1.1.2 2-(4-三氟甲基苯基)异喹啉和2-(2,4-二氟苯基)异喹啉的合成

3.27 g (20 mmol) 1-氯异喹啉、30.0 mmol 4-三氟甲基苯硼酸或 2,4-二氟苯硼酸、0.04 g (0.20 mmol) 醋酸钯(II) 催化剂以及 9.57 g (36 mmol) 三水合磷酸钾或 36 mmol 无水碳酸钠, 溶解在 30 mL 甲苯:乙醇:水 (2:1:2) 混合溶剂中, 在 90 °C 下加热 30 h。冷却, 用二氯甲烷萃取 (50 mL×3) 3 次。收集有机相, 用石油醚:二氯甲烷混合溶剂 (10:1) 洗脱剂硅胶柱层析, 得到白色固体 3.79 g (13.9 mmol) 2-(4-三氟甲基苯基)异喹啉 (收率: 69.5%) 或 4.31 g (17.9 mmol) 2-(2,4-二氟苯基)异喹啉 (收率: 89.6%)。MS (MALDI-TOF) (2-(4-三氟甲基苯基)异喹啉), m/z : 计算值为 273.268 [M⁺], 实测值为 274.01 [M⁺]。MS (MALDI-TOF) (2-(2,4-二氟苯基)异喹啉), m/z : 计算值为 241.240 [M⁺], 实测值为 242.02 [M⁺]。

1.1.3 二桥化合物 [(tfmpiq)₂Ir(μ-Cl)]₂ 和 [(dfpiq)₂Ir(μ-Cl)]₂ 的合成

0.63 g (1.8 mmol) 三水合三氯化铱和 4 mmol 2-(4-三氟甲基苯基)异喹啉 (1.09 g) 或 2-(2,4-二氟苯基)异喹啉 (0.96 g) 溶解在 6 mL 的乙氧基乙醇:水 (3:1) 的混合溶剂中, 140 °C 下回流 20 h。冷却后, 有红色沉淀析出, 过滤, 用乙醇溶液洗涤。产物真空干燥, 得到 0.93 g (0.60 mmol) [(tfmpiq)₂Ir(μ-Cl)]₂ (收率: 33.3%) 或 0.94 g (0.66 mmol) [(dfpiq)₂Ir(μ-Cl)]₂ (收率: 36.9%)。MS (MALDI-TOF) [(tfmpiq)₂Ir(μ-Cl)]₂, m/z : 计算值为 1 544.14 [M⁺]; 实测值为 1 544.17 [M⁺]。MS (MALDI-TOF) [(dfpiq)₂Ir(μ-Cl)]₂, m/z : 计算值为 1 416.11 [M⁺]; 实测值为 1 416.13 [M⁺]。

1.1.4 配合物 Ir(tfmpiq)₂tpip 和 Ir(dfpiq)₂tpip 的合成

无水无氧下, 0.71 g (0.50 mmol) 的 [(tfmpiq)₂Ir(μ-Cl)]₂ 或 0.57 g (0.47 mmol) 的 [(dfpiq)₂Ir(μ-Cl)]₂ 和 2.8 倍当量的 Ktpip (0.64 g, 1.40 mmol) 溶解在 6 mL 的乙氧基乙醇溶液中。然后 140 °C 下反应 24 h, 反应结束后有红色沉淀生成, 过滤, 真空干燥, 升华提纯。0.15 g (0.13 mmol) Ir(tfmpiq)₂tpip, 收率: 26%, 熔点: 302 °C。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm) δ 9.11 (d, J =6.4 Hz, 2H), 8.93 (d, J =8.4 Hz, 2H), 8.28 (d, J =8.4 Hz, 2H), 7.81~7.68 (m, 10H), 7.40~7.29 (m, 6H), 7.16 (dd, J =10.8, 8.2 Hz, 6H), 7.06 (t, J =11.1 Hz, 2H), 6.75 (td, J =7.5, 1.1 Hz, 2H), 6.56~6.43 (m, 6H)。MS (MALDI-TOF), m/z : 计算值为 1153.20 [M]; 实测值为

418.390 [Mtpip+2], 737.634 [M-416]。

0.27 g (0.25 mmol) Ir(dfpiq)₂tpip, 收率: 25.0%, 熔点: 300 °C。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm) δ 8.97 (d, J =6.3 Hz, 2H), 8.46~8.36 (m, 2H), 7.79~7.62 (m, 12H), 7.40~7.30 (m, 6H), 7.19~7.09 (m, 4H), 7.04 (d, J =6.3 Hz, 2H), 6.84~6.75 (m, 2H), 6.52 (td, J =7.7, 2.9 Hz, 4H), 6.45~6.38 (m, 2H), 5.78~5.71 (m, 2H)。MS (MALDI-TOF), m/z : 计算值为 1089.18 [M]; 实测值为 418.408 [Mtpip+2], 673.631 [M-416]。

1.2 有机电致发光器件的制备

为了测量配合物的电子迁移率, 制备了 TAPC (50 nm)/Ir-complex (60 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) 的器件。而为了研究 2 种配合物的电致发光性能, 我们将其作为发光中心掺杂在主体材料 CBP 中制备成了器件: TAPC (60 nm)/Ir-complex (15 wt%):CBP (50 nm)/TPBi (60 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm)。蒸镀舱室的真空度在 2×10^{-4} Pa 以下, 有机材料的蒸发速率是 $0.1 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。器件的表征采用计算机控制的 Keithley Source 2400/2000、PR650 电流-电压-亮度计, 电致发光光谱在 Hitachi F-4600 荧光光谱仪上测得。

2 结果与讨论

2.1 单晶结构和稳定性

通过配合物的二氯甲烷溶液在甲醇中扩散得到两种配合物 Ir(tfmpiq)₂tpip 和 Ir(dfpiq)₂tpip 的晶体结构, 椭球图见图 2, 晶体结构参数见表 1。Ir(tfmpiq)₂tpip 晶体的空间构型为单斜, 空间群为 $P2_1/c$ 。中心离子 Ir(III) 配位几何构型为扭曲的八面体, 八面体的稍扭曲体现在键角 N(2)-Ir(1)-N(1) 为 $174.0(2)^\circ$ 小于 180° (表 S1)。Ir(dfpiq)₂tpip 晶体的空间构型为三斜, 空间群为 $P\bar{1}$ 。中心离子 Ir(III) 与来自于辅助配体 tpip 的 2 个 O 原子和 2 个环状二齿配体的 C, N 原子配位, 得到 1 个六配位的金属配合物, 几何构型也是一个扭曲的八面体。

OLEDs 发光过程是一个放热过程, 在高亮度下, 器件放出的热量可能使有机层发生结晶、聚集和分解等, 这会使器件性能大幅度下降, 所以材料的热稳定性是很重要的。为检测这 2 个铱配合物的热稳定性, 在 N₂ 氛围下对其进行了热重分析 (TG, 图 S1), 升温速率为 $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。配合物 Ir(tfmpiq)₂tpip 和 Ir(dfpiq)₂tpip 具有良好的热稳定性, 其热分解初始温度分别为 360 和 357 °C (对应于 5% 的质量损失), 预示着以其为发光中心制备的器件在工作时产生的热

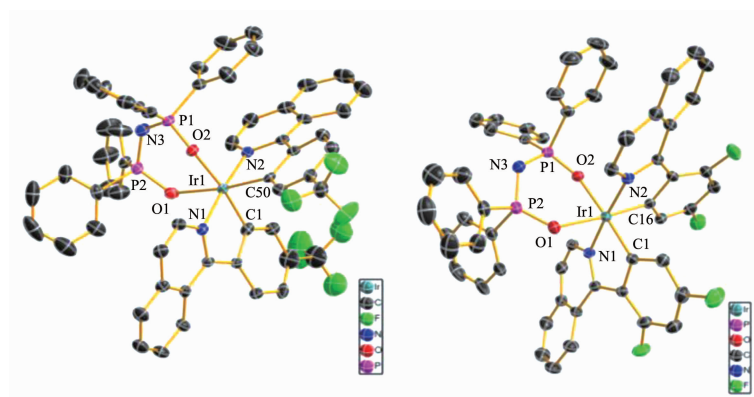
图 2 配合物 Ir(tfmpiq)₂tpip(左)和 Ir(dfpiq)₂tpip(右)的椭圆图

Fig.2 ORTEP diagrams of Ir(tfmpiq)₂tpip (left) and Ir(dfpiq)₂tpip (right) with the atom-numbering schemes. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Ellipsoids are drawn at 30% probability level

表 1 Ir(tfmpiq)₂tpip 和 Ir(dfpiq)₂tpip 的晶体结构参数Table 1 Crystallographic data for Ir(tfmpiq)₂tpip and Ir(dfpiq)₂tpip

	Ir(tfmpiq) ₂ tpip	Ir(dfpiq) ₂ tpip
Formula	C ₅₆ H ₃₈ IrF ₆ N ₃ O ₂ P ₂	C ₅₄ H ₃₆ IrF ₄ N ₃ O ₂ P ₂
Formula weight	1 153.03	1 089.02
<i>T</i> / K	296(2)	296(2)
Wavelength / nm	0.071 073	0.071 073
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / nm	1.044 94(13)	1.244 53(3)
<i>b</i> / nm	1.222 72(14)	1.321 10(3)
<i>c</i> / nm	3.801 4(5)	1.543 50(4)
α / (°)	90.00	85.50
β / (°)	95.537(2)	79.69
γ / (°)	90.00	63.41
<i>V</i> / nm ³	4.834 3(10)	2.232 62(9)
<i>Z</i>	4	2
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.584	1.620
μ (Mo <i>K</i> α) / mm ⁻¹	2.898	3.126
<i>F</i> (000)	2 288	2 214
Reflns collected	26 666	16 272
Unique	8519	10 951
GOF on <i>F</i> ²	1.168	0.976
<i>R</i> ₁ ^a , <i>wR</i> ₂ ^b [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.062 7, 0.168 7	0.030 7, 0.053 7
<i>R</i> ₁ ^a , <i>R</i> ₂ ^b (all data)	0.067 8, 0.172 3	0.037 2, 0.054 9
CCDC	91052	91053

$$R_1^a = \|F_o\| - \|F_c\| / \|F_o\|, \quad wR_2^b = [w(F_o^2 - F_c^2)^2 / w(F_o^2)]^{1/2}$$

量不会损坏其形态,从而提高器件寿命。

2.2 光电性质

室温下,配合物 Ir(tfmpiq)₂tpip 和 Ir(dfpiq)₂tpip

在二氯甲烷溶液中的紫外-可见吸收光谱及发射光谱如图 3 所示,而其他相关数据总结在表 2 中。在 300~380 nm 处比较强的吸收峰归属于自旋允许的

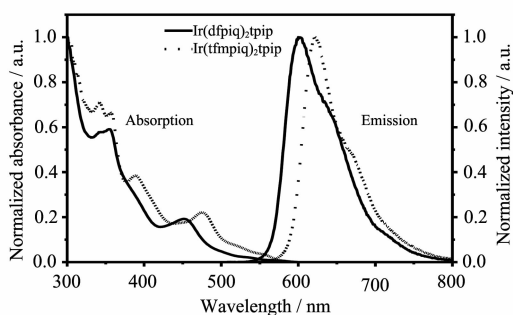


图 3 配合物 Ir(tfmpiq)₂tpip 和 Ir(dfpiq)₂tpip 在二氯甲烷溶液中的吸收和发射光谱

Fig.3 Absorption and emission spectra of Ir(tfmpiq)₂tpip and Ir(dfpiq)₂tpip in CH₂Cl₂ solution

配体内($\pi \rightarrow \pi^*(L-L)$)的跃迁,由于电子自旋允许,其吸收峰的摩尔吸光系数较大。在吸收峰分别为 475 和 451 nm 的吸收带应为 Ir(tfmpiq)₂tpip 和 Ir(dfpiq)₂tpip 的金属到配体间的电荷转移跃迁吸收 ($d\pi(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*(\text{MLCT})$),有着相对较低的摩尔吸光系数。

从发射光谱可以看出配合物 Ir(dfpiq)₂tpip 和 Ir(tfmpiq)₂tpip 的发射波长分别在 600 和 622 nm 处,

而且相对于配合物 Ir(dfpiq)₂tpip,配合物 Ir(tfmpiq)₂tpip 的发射光谱发生了红移,发射颜色由橙红光(CIE, $x=0.62, y=0.37$)变为红光(CIE, $x=0.67, y=0.32$),这是由于配合物中 C^{^N} 配体上不同的取代基导致了配体能级的变化。多数 Ir(C^{^N})₂LX 结构的配合物 HOMO 轨道主要是金属中心的贡献,而 LUMO 轨道主要是主配体的贡献,通常情况下,辅助配体并不直接参与最低能量激发态,因此 C^{^N} 配体的不同往往会导致配合物发射光谱的改变。

以空气饱和的[Ru(bpy)₃]²⁺·2Cl⁻的乙腈溶液为标准物质,利用配合物紫外吸收和发射光谱数据计算了 2 种配合物的量子效率分别为 15% 和 17%^[8]。对于磷光材料而言,1 μs 以下的磷光材料最适合用于电致发光器件的制备,太长的激发态寿命容易产生严重的三重激发态的相互作用,导致激发态的淬灭^[9-11]。而配合物 Ir(tfmpiq)₂tpip 和 Ir(dfpiq)₂tpip 激发态寿命都是单指数拟合,分别为 0.16 和 0.25 μs (图 S2)。这样短的寿命,可能会使得制作的电致发光器件有一个好的器件性能。

表 2 配合物 Ir(tfmpiq)₂tpip 和 Ir(dfpiq)₂tpip 的光电数据

Table 2 Photophysical and electrochemical data of Ir(tfmpiq)₂tpip and Ir(dfpiq)₂tpip

Compound	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}, \text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}, \text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\Phi / \%$	HOMO/LUMO / eV	$\tau / \mu\text{s}$
Ir(tfmpiq) ₂ tpip	302	342/356/389/475	622	15	-4.80/-2.58	0.16
Ir(dfpiq) ₂ tpip	300	354/451	600	17	-4.73/-2.57	0.25

从循环伏安测试数据可以推算出配合物 Ir(tfmpiq)₂tpip 和 Ir(dfpiq)₂tpip 的最高电子占据轨道能级(HOMO)分别为-4.80 和-4.73 eV,根据 HOMO 能级和配合物 Ir(tfmpiq)₂tpip 及 Ir(dfpiq)₂tpip 在紫外吸收光谱中的最低能量吸收,进一步可以计算的到配合物 Ir(tfmpiq)₂tpip 和配合物 Ir(dfpiq)₂tpip 的最低电子未占据轨道能级(LUMO)分别为-2.58 和-2.57 eV^[12](循环伏安曲线见图 S3)。

2.3 配合物迁移率的测定和有机电致发光器件的制备和性能研究

2.3.1 配合物迁移率的测定

一般情况下空穴传输材料的空穴迁移率要比电子传输材料的电子迁移率高,往往是空穴容易越过发光区到达电子传输层甚至阴极,造成器件的不稳定和效率的降低,故器件的激发态寿命和效率主要取决于电子传输能力^[13-15]。为了检测 Ir(tfmpiq)₂tpip 和 Ir(dfpiq)₂tpip 在 OLED 中应用的可能性,用瞬态

电致发光法测定其电子迁移率 μ_e , 器件结构为 TAPC(50 nm)/Ir-complex (60 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)。Alq₃ 是典型已知的电子传输材料,而且其电子迁移率多篇文献中都有报道过,作为参比可以准确评估测试方法的准确性和配合物 Ir(tfmpiq)₂tpip 和 Ir(dfpiq)₂tpip 电子迁移率的优劣。

器件的发光强度随驱动电压变化曲线如图 4 所示,配合物的电子迁移率可以用公式 $\mu_e = d^2 / (t_d V)$ 计算,其中 d 是发光层厚度, t_d 是发光强度达到 1 $\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 的延迟时间, V 是驱动电压。电场从 1 150 ($\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$)^{1/2} 升高到 1 300 ($\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$)^{1/2},配合物 Ir(dfpiq)₂tpip 的电子迁移率从 $6.61 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 提高到 $8.49 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,配合物 Ir(tfmpiq)₂tpip 的电子迁移率从 $6.08 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 提高到 $6.61 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。而对于参比材料 Alq₃,其电子迁移率从 $4.74 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 提高到 $4.86 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。由文献可知 Alq₃ 是具有良好电子传输性能的材料,

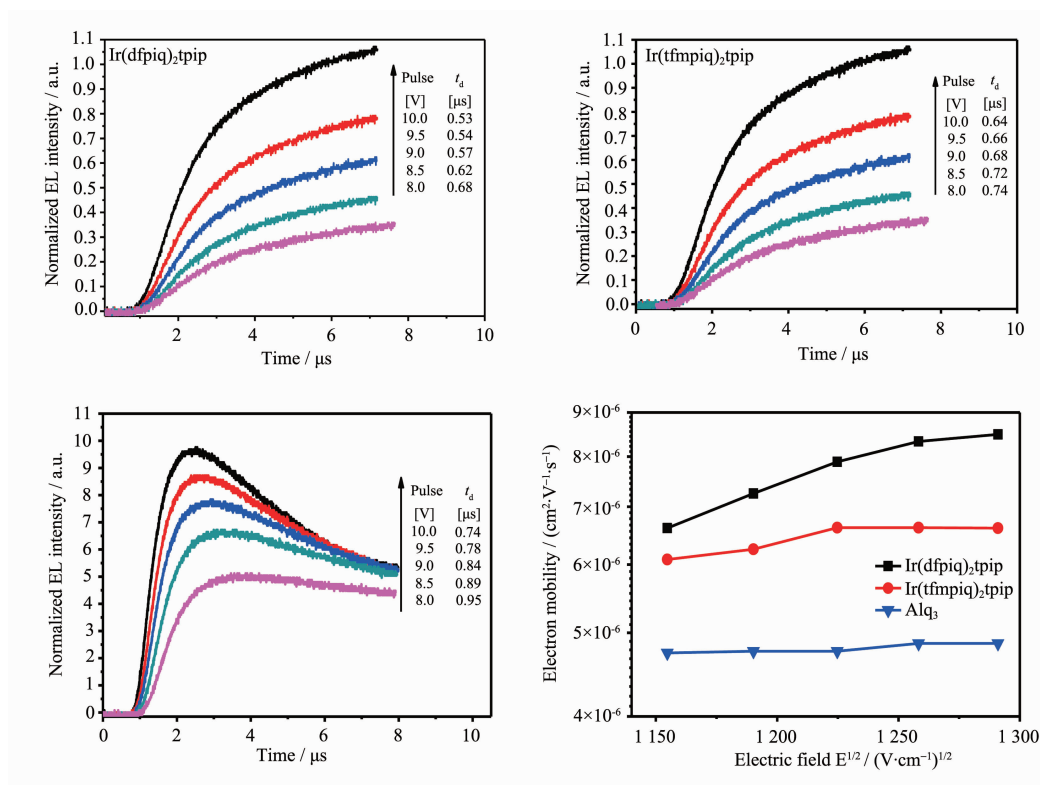


图 4 配合物的电子迁移率曲线

Fig.4 Electron mobility curves of the complexes

但是新合成的两种红光铱配合物的电子迁移率比 Alq_3 高, 表明 2 种红光铱配合物作为发光中心制备 OLEDs 有可能获得较高的器件效率。

2.3.2 有机电致发光器件的制备及性能研究

磷光金属配合物的应用大大提高了有机电致发光器件的效率, 但由于磷光材料具有较长的激发态

寿命, 当激发三重态浓度较高时容易发生三线态-三线态间湮灭以及三线态-极化子间湮灭, 降低器件的发光效率^[16], 因此常常把发光材料掺杂在主体材料中制备器件。将配合物 $\text{Ir}(\text{dfpiq})_2\text{tpip}$ 和 $\text{Ir}(\text{tfmpiq})_2\text{tpip}$ 作为发光中心掺杂在 CBP 中制备了器件: TAPC (60 nm)/ Ir-complex (15wt%): CBP (50 nm)/

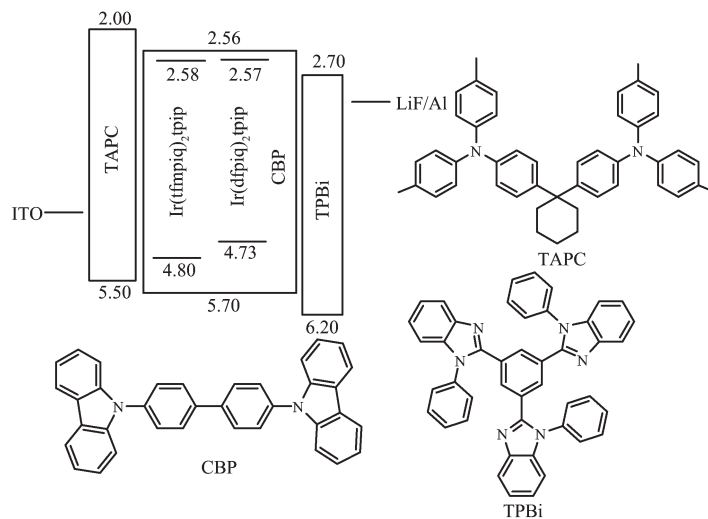


图 5 器件中所用到的材料分子结构和器件各有机层前线分子轨道能级

Fig.5 Energy level diagram of HOMO and LUMO levels (relative to vacuum level) for materials investigated

TPBi(60 nm)/LiF(1 nm)/Al (100 nm)。选择较高的掺杂浓度(15wt%)是因为 CBP 的玻璃化温度较低,掺杂浓度过小材料容易结晶,影响器件的性能。器件中所用到的材料分子结构和前线分子轨道能级如图 5 所示,其中电子传输及空穴阻挡材料 TPBi,主体材料 CBP 和空穴传输材料 TAPC 的前线分子轨道能级来自文献^[15,17-18]。

由于配合物 Ir(dfpiq)₂tpip 和 Ir(tfmpiq)₂tpip 的 HOMO 能级量比 CBP 的高,LUMO 能级比 CBP 的低,在载流子的传输过程中就可以充当空穴和电子的陷阱,从而加速了载流子的注入、传输和平衡。由于 TAPC 和 CBP 的空穴迁移率比 TPBi 的电子迁移率高,配合物较低的 LUMO 能级,尤其是在较高掺杂浓度下就显得特别的重要,可以有效的增加电子的传输和改善载流子的平衡,从而拓宽载流子的复

合区域,提高器件的效率。

器件的电致发光光谱、亮度-电压曲线、电流效率-电流密度曲线和功率效率-电流密度曲线见于图 6,主要的电致发光数据列于表 2 中。器件在不同的电流密度下,基于 Ir(dfpiq)₂tpip (器件 R1) 和 Ir(tfmpiq)₂tpip (器件 R2) 的发射峰分别为 600 和 622 nm 的红光,相对于器件 R2 的红光(CIE, $x=0.65$, $y=0.32$),器件 R1 的发射光谱发生了蓝移,为橙红色光(CIE, $x=0.60$, $y=0.38$)(图 6)。器件的电致发光光谱和配合物本身的光致发光光谱相比,形状上没有大的改变,这表明能量可以从主体材料 CBP 以非辐射的方式将能量传递给客体材料 Ir(dfpiq)₂tpip 和 Ir(tfmpiq)₂tpip。在 300 nm 到 400 nm 之间有很小的发射峰,可能为 CBP 残余发射,这是由于在电的激发下主体材料激发态能量向客体材料的不完全转移导

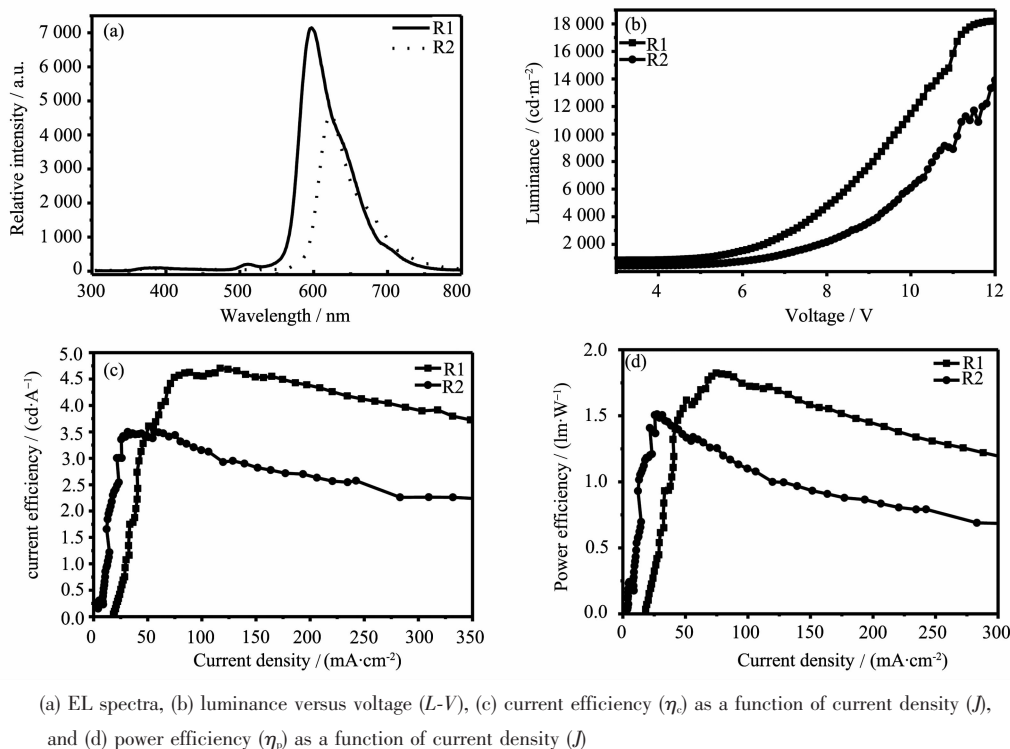


图 6 器件的性能

Fig.6 Characteristics of devices

表 3 器件 R1 和 R2 的电致发光性能数据

Table 3 EL performances of the devices R1 and R2

Device	$V_{\text{turn-on}}^{[a]}$	$L_{\text{max}} / (\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}) (\text{Voltage} / \text{V})^{[b]}$	$\eta_{\text{p,max}} / (\text{lm} \cdot \text{W}^{-1})^{[c]}$	$\eta_{\text{c,max}} / (\text{cd} \cdot \text{A}^{-1})^{[d]}$
R1	4.9	18 195(12.0)	1.82	4.71
R1	5.0	14 676(12.4)	1.51	3.47

[a] $V_{\text{turn-on}}$: driving voltage measured at $1 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$; [b] L_{max} : maximum luminance; [c] η_p : power efficiency; [d] η_c : current efficiency

致的^[18]。而器件 R1 在 520 nm 处有一个较小的发射峰,可能为 CBP 与载流子传输材料形成的激基复合物(exciplex)的发射。

以 Ir(dfpiq)₂tpip 为发光中心的器件 R1,在电流密度为 100 mA·cm⁻² 时,器件达到最大安培效率和功率效率分别为 4.71 cd·A⁻¹ 和 1.82 lm·W⁻¹,在 12.0 V 时,达到最大亮度 18 195 cd·m⁻²。对于以 Ir(tfmpiq)₂tpip 为发光中心的器件 R2,在电流密度为 100 mA·cm⁻² 时,器件达到最大安培效率和功率效率分别为 3.47 cd·A⁻¹ 和 1.51 lm·W⁻¹,且在 12.4 V 的驱动电压下,达到最大亮度 14 676 cd·m⁻²。可以明显看出,器件 R1 的效率较器件 R2 的高,这首先是由于配合物 Ir(dfpiq)₂tpip(17%)的发光强度和效率比 Ir(tfmpiq)₂tpip(15%)的高,同时配合物 Ir(dfpiq)₂tpip 较高的电子迁移率可以有效的拓宽激子复合的区域,从而有效降低三重态-三重态湮灭和三重态-极化子湮灭,对于提高器件的电致发光效率起重要作用。从图中的效率-电流密度曲线可以看出器件效率在达到一个峰值后,随着电流密度增大而衰减,这是由于电流密度高的时候三重态-三重态湮灭和三重态-极化子湮灭严重导致的效率滚降现象(efficiency roll-off)。

3 结 论

以 Htpip 作为辅助配体合成了新型含铱磷光材料 Ir(tfmpiq)₂tpip 和 Ir(dfpiq)₂tpip 并进行了结构表征及光致发光性能研究。配合物 Ir(dfpiq)₂tpip 的电子迁移率高于配合物 Ir(tfmpiq)₂tpip 的电子迁移率,而且两者都高于常用的电子传输材料 Alq₃。采用简单的器件结构 ITO/TAPC(60 nm)/Ir-complex (15wt%):CBP(50 nm)/TPBi(60 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm),分别制备了两种有机磷光电致发光器件。其中以 Ir(dfpiq)₂tpip 为发光中心的器件,器件的效率和最大亮度均高于以 Ir(tfmpiq)₂tpip 为发光中心的器件,其最大安培效率和功率效率分别为 4.71 cd·A⁻¹ 和 1.82 lm·W⁻¹,在 12.0 V 时,达到最大亮度

18 195 cd·m⁻²。

参考文献:

- [1] Baldo M A, OBrien D F, You Y, et al. *Nature*, **1998**,**395**: 151-154
- [2] OBrien D F, Baldo M A, Thompson M E, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**,**74**:442-444
- [3] Adachi C, Baldo M A, Forrest S R, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**,**78**:1622-1624
- [4] Baldo M A, Lamansky S, Burrows P E, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**,**75**(1):4-6
- [5] Su Y J, Huang H L, Li C L, et al. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**: 884-888
- [6] Kang, Lee S H, Park H D, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**,**90**: 223508/1-223508/3
- [7] Zhu Y C, Zhou L, Li H Y, et al. *Adv. Mater.*, **2011**,**23**:4041-4046
- [8] Chen Z Q, Bian Z Q, Huang C H, et al. *Adv. Mater.*, **2010**, **22**:1534-1539
- [9] Reineke S, Walzer K, Leo K, et al. *Phys. Rev. B.*, **2007**,**75** (12):125328/1-125328/13
- [10] Baldo M A, Adachi C, Forrest S R, et al. *Phys. Rev. B*, **2000**,**62**:10967-10977
- [11] Namdas E B, Ruseckas A, Samuel D W, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**,**86**:091104
- [12] Kang J W, Lee D S, Park H D, et al. *J. Mater. Chem.*, **2007**,**17**:3714-3719
- [13] Heun S, Borsenberger P M. *Chem. Phys.*, **1995**,**200**:245-255
- [14] Fong H H, Lun K C, So S K. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**,**353**: 407-413
- [15] Christoph U, Beyer B, Frieb C, et al. *Adv. Mater.*, **2009**,**21**: 4418-4441
- [16] Zheng T H, Choy W C H, Ho C L, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2009**,**95**(13):133304/1-133304/3
- [17] Meyer J, Hamwi S, Bülow T, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, **91**:113506/1-113506/3
- [18] Holmes R J, Forrest S R, Tung Y J, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**,**82**:2422-2424