

含三氟乙酰苯基喹啉配体的铱配合物的合成及其电致发光性能

陈 燧 王雪梅 何禹亨 杨 建 王 松 童碧海*

(安徽工业大学冶金工程学院, 马鞍山 243002)

摘要: 通过 2-(4'-三氟乙酰苯基)-4-苯基喹啉(tfapqH)与三氯化铱反应生成了二氯桥中间体, 然后用吡啶-2-甲酸(picH)解离得到双环金属铱配合物 Ir(tfapq)₂pic。Ir(tfapq)₂pic 在二氯甲烷中的发光波长为 584 nm, 量子产率约为 0.846, 磷光寿命为 1.211 μs, 比没有三氟乙酰修饰的铱配合物波长蓝移的 10 nm, 量子效率提高了约 5%, 磷光寿命降低了 0.286 μs, 辐射跃迁加快, 半波宽度降低了约 26%, 色纯度提高。其 HOMO 能级为 -5.405 eV, LUMO 能级为 -3.277 eV, 能级相对于未修饰的配合物都有所降低, 且 HOMO 降低更明显, 总的效果是能级差增加。Ir(tfapq)₂pic 10% 的热失重温度为 301 °C, 比未修饰铱配合物高近 50 °C。当 Ir(tfapq)₂pic 以 2% 质量浓度掺杂于 PVK-PBD 中做成电致发光器件时的效率最高, 电致发光波长为 594 nm。器件的启明电压为 7.3 V, 最大亮度为 8 571 cd·m⁻², 最大外量子效率为 12.65%, 对应的流明效率为 22.14 cd·A⁻¹。色坐标是(0.58, 0.40)。

关键词: 环金属铱配合物; 三氟乙酰苯基喹啉; 有机电致发光

中图分类号: O641.825

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)12-2285-06

DOI: 10.11862/CJIC.2015.300

Synthesis and Electroluminescence Properties of Iridium Complex Based on Trifluoroacetylphenyl Quinolone Ligand

CHEN Man WANG Xue-Mei HE Yu-Heng YANG Jian WANG Song TONG Bi-Hai*

(School of Metallurgy Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan, Anhui 243002, China)

Abstract: A cyclometallated Ir^{III}-μ-chloro-bridged dimer was synthesized by the reaction of a trifluoroacetylphenyl quinoline derivative and IrCl₃. Then bicyclicometallated iridium complex Ir(tfapq)₂pic was synthesized by the reaction between dimer and picolinic acid. Ir(tfapq)₂pic emitted a strong phosphorescence centered at 584 nm in a CH₂Cl₂ solution. Its lifetime is 1.211 μs and quantum yield is approximately 0.846 in a CH₂Cl₂ solution. Compared with the unmodified iridium complex, Ir(tfapq)₂pic have a blue shift emission wavelength, sharp peak, higher quantum yield and shorter lifetime. The HOMO energy level is -5.405 eV and LUMO is -3.277 eV, which both lower than that of unmodified iridium complex and the greater energy band. The 10% weight loss temperature of Ir(tfapq)₂pic is 301 °C, which 50 °C higher than that of unmodified iridium complex. The organic light-emitting device based on Ir(tfapq)₂pic (2wt% doped in PVK-PBD film) exhibits the best efficiency. It's peak electrophosphorescence wavelength is 594 nm. Its maximum external quantum efficiency is 12.65% and the corresponding efficiency is 22.14 cd·A⁻¹. The maximum luminance is 8 571 cd·m⁻². The turn-on voltage is 7.3 V with the Commission Internationale de L'Eclairage (CIE) coordinates of (0.58, 0.40).

Key words: cyclometallated iridium complex; trifluoroacetylphenyl quinoline; organic electroluminescence

收稿日期: 2015-05-07。收修改稿日期: 2015-09-24。

国家自然科学基金(No.21572001)、安徽省高校自然科学基金项目(No.KJ2013A063)、安徽省大学生创新创业训练计划(No.201510360119)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: tongbihai@163.com, Tel: 15555557183

0 引言

有机电致发光二极管(OLEDs)由于具有高的色彩质量和低的能量消耗等优点^[1],被认为是最有前景的下一代平板显示和固态照明技术,因此在过去十几年间被各国科学家广泛研究。其中基于过渡金属配合物的磷光有机发光二极管更是获得了极大的发展,这些配合物展现了非常出色的器件性能。例如,磷光有机发光二极管的内量子效率理论上能到达 100%,因为其产生的单线态和三线态激子都能以光子形式发射出来。文献报道的很多磷光 OLED 器件也达到了接近理论值的效率,这就加快了其产业化的步伐^[2]。但是,高效磷光有机发光二极管在器件寿命、效率降低等方面还需要得到进一步改善^[3],因此发展新的磷光材料是非常重要的。

环金属铱(III)配合物是最为广泛应用的磷光材料。由于重金属铱原子的存在,从三线态激子到单线态激子的辐射跃迁被强的自旋轨道耦合增强,从而表现出高的室温磷光效率和相对较短的发光衰减寿命以及宽广的发光颜色调节范围^[4]。基于 2-苯基喹啉及其衍生物作为环金属化配体的铱配合物是一类有前景的电致发光材料^[5],比如苯基喹啉铱配合物(pq)₂Ir(acac)是最好的桔光磷光材料之一^[6]。这类铱配合物的 HOMO 轨道由铱原子的 5d 轨道和苯基喹啉配体的 π 轨道决定,因此对苯基喹啉配体进行修饰,能改变铱配合物的前线轨道和能带,进而调控铱配合物的发光颜色、发光效率、载流子注入和流动等性能以获得高效磷光材料。三氟乙酰基团具有非常强的拉电子能力,能降低磷光材料的 LUMO 能级进而增强电子流动性能。另外,它还能在金属原子周围提供立体位阻保护,降低发光的浓度淬灭,从而增强发光强度,同时还能增加挥发性,利于真空蒸镀。在蓝光材料中,三氟乙酰基团成功将铱配合物的发光调节到深蓝光^[7]。因此通过引入三氟乙酰基团来发展高效稳定的磷光材料,是非常好的策略,还需要更加深入细致的研究。本文设计合成了一种以 2-(4'-三氟乙酰苯基)-4-苯基喹啉为环金属化配体,吡啶羧酸为辅助配体的高效铱配合物磷光材料。与没有三氟乙酰基的配合物作为对比,详尽地研究了其光物理性能。最后用该新配合物作为发光材料制备了桔光发射的高效磷光有机发光二极管,并研究了器件性能。

1 实验部分

1.1 试剂实验原料及主要设备

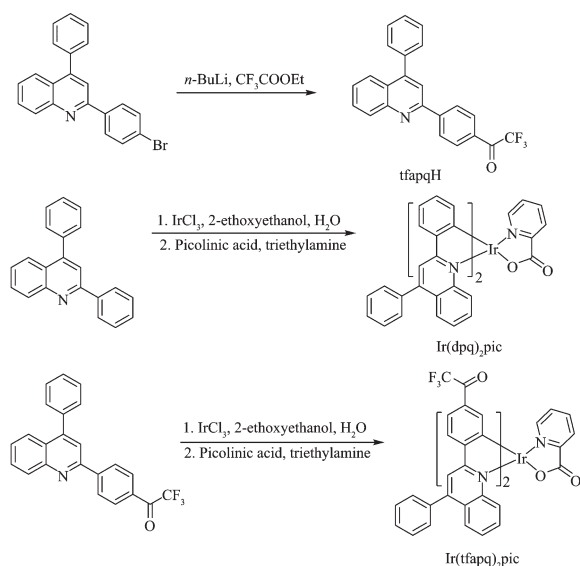
水合三氯化铱(99%,西安凯立化工有限公司);聚乙烯基咔唑(PVK, $M_w=81800$, $M_n=48800$),2-(对叔丁基苯基)-5-联苯基-1,3,4-噁二唑(PBD)和 1,3,5-三(1-苯基-1*H*-苯并咪唑-2-基)苯(TPBI)(分析纯,Sigma-Aldrich 公司购买);聚(3,4-二氧乙基噻吩)和聚苯乙烯磺酸混合水溶液(PEDOT:PSS)(德国 Bayer 公司购买);铟锡氧化物透明薄膜(ITO)(豪威科技(集团)有限公司);其它试剂为市售分析纯产品,使用前经过标准方法处理干燥。

BRUKER Avance III 400 型超导核磁共振谱仪;NETZSCH TG 209 C Iris 型热重分析仪,升温速度为 10 K·min⁻¹,氮气气氛;Edinburgh (FLS-920 型号)时间相关单光子计数荧光仪;Shimadzu RF-5301PC 型荧光分光光度计;Shimadzu UV-3150 型紫外可见分光光度计;Thermo LCQ DECA XP 型质谱仪。氧化电位用循环伏安法测定,以二氯甲烷为溶剂,0.1 mol·L⁻¹六氟磷酸四正丁基胺为支持电解质,二茂铁为外标,玻碳电极为工作电极,铂片为对电极,KCl 饱和的银/氯化银为参比电极,CHI60A 型电化学工作站测定。OLED 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 cm×0.5 cm。电致发光(EL)光谱在 Intraspex IV 型 CCD 光栅光谱仪(美国 Oriel 公司制造)上测定;发光二极管的伏安特性由半导体电流电压源(Keithley 236)测试,光强(cd·m⁻²)和亮度效率(cd·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。

1.2 2-(4'-三氟乙酰苯基)-4-苯基喹啉(tfapqH)配体的合成

配体及铱配合物的合成路线如 Scheme 1 所示。

在-40 °C及氮气保护下,往含二异丙基胺(1.2 g,0.012 mol)的 THF(10 mL)溶剂中加入 ^{*n*}BuLi(2.66 mol·L⁻¹,4 mL),保温搅拌 0.5 h 后冷却到-78 °C。滴加含 2-(4'-溴苯基)-4-苯基喹啉(3.6 g,0.010 mol)的 THF(5 mL)溶液,然后继续搅拌 1 h。最后滴加含三



图式 1 配体及铱配合物的合成路线

Scheme 1 Synthetic route to ligand and iridium complex

氟乙酸乙酯(1.4 mL, 0.012 mol)的 THF(2 mL)溶液, 等温度升高到 0 °C 后, 加入饱和 NH_4Cl 水溶液淬灭反应, 用乙酸乙酯萃取后无水硫酸钠干燥有机相。蒸除有机溶剂, 剩余物用石油醚/乙酸乙酯(4:1, V/V)硅胶柱层析得白色固体产物 2.9 g, 产率 77%。

^1H NMR(CDCl_3 , 400 MHz): δ =7.53~7.58(m, 6H), 7.79(t, J =7.2 Hz, 1H), 7.88(s, 1H), 7.95(d, J =8.4 Hz, 1H), 8.24(d, J =8.4 Hz, 2H), 8.28(d, J =8.4 Hz, 1H), 8.41(d, J =8.4 Hz, 2H); ^{19}F NMR(CDCl_3 , 376 MHz): δ =-71.349(s); MS((+)-ESI): m/z =378 (Calcd. 378 for $[\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{NOF}_3]$, $[\text{M}+\text{H}^+]$)。

1.3 铱配合物的合成

1.3.1 $\text{Ir}(\text{dpq})_2\text{pic}$ 的合成

称取 3.99 g (14.18 mmol) 2,4-二苯基喹啉和 2.00 g (5.67 mmol) $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 于两口圆底烧瓶中, 注入 5 mL 去离子水和 15 mL 2-乙氧基乙醇, N_2 保护下升温至 110 °C 反应 24 h, 冷却至室温析出红色固体, 过滤, 分别用去离子水, 乙醇洗涤固体, 自然晾干, 得铱二氯桥中间体 $[(\text{dpq})_2\text{IrCl}]_2$ 。将所得中间体溶于二氯甲烷(20 mL)溶剂中, 加入吡啶 2 甲酸 1.22 g (10 mmol), 然后加入乙醇和三乙胺的混合溶剂 18 mL(8:1, V/V), 在氮气保护下, 室温搅拌 12 h, 减压蒸除溶剂, 用二氯甲烷/乙酸乙酯(6:1, V/V)在硅胶上柱层析纯化得红色铱配合物 $\text{Ir}(\text{dpq})_2\text{pic}$ 3.13 g。产率, 63%。

^1H NMR(CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.87(d, J =8.8 Hz,

1H), 8.04(s, 2H), 8.03(s, 1H), 7.98(d, J =8.0 Hz, 1H), 7.88(d, J =7.6 Hz, 1H), 7.83(d, J =8.0 Hz, 1H), 7.77(d, J =8.0 Hz, 2H), 7.67(d, J =1.6 Hz, 1H), 7.64~7.65(m, 1H), 7.62(d, J =1.2 Hz, 3H), 7.61(s, 2H), 7.60(d, J =1.2 Hz, 2H), 7.58(s, 1H), 7.57(s, 1H), 7.56(t, J =2.0 Hz and 3.2 Hz, 1H), 7.43(d, J =8.8 Hz, 1H), 7.37(t, J =6.8 Hz, 1H), 7.29~7.33(m, 1H), 7.17~7.22(m, 1H), 7.09(t, J =8.0 Hz and 6.8 Hz, 1H), 7.02(d, J =8.0 Hz, 1H), 6.95(t, J =7.2 Hz and 8.0 Hz, 1H), 6.79~6.87(m, 2H), 6.68(t, J =7.2 Hz, 1H), 6.38(d, J =7.6 Hz, 1H)。MS((+)-ESI): m/z =875(Calcd. 875 for $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{O}_2\text{Ir}[\text{M}+\text{H}^+]$)。

1.3.2 $\text{Ir}(\text{tfapq})_2\text{pic}$ 的合成

将 2,4-二苯基喹啉换成 tfapqH 采用以上相同的步骤合成得 $\text{Ir}(\text{tfapq})_2\text{pic}$ 红色固体。产率, 72%。

^1H NMR(CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.73(d, J =8.0 Hz, 1H), 8.02(d, J =6.8 Hz, 1H), 7.98(t, J =5.2 Hz, 1H), 7.93(d, J =4.8 Hz, 1H), 7.74~7.81(m, 4H), 7.53~7.38(m, 12H), 7.47(t, J =8.4 Hz, 1H), 7.30~7.38(m, 4H), 7.18(t, J =7.6 Hz, 2H), 7.10(d, J =8.4 Hz, 1H), 6.92(t, J =8.0 Hz, 1H), 6.83(t, J =7.6 Hz, 1H); ^{19}F NMR(CDCl_3 , 376 MHz) δ : -69.95, -70.90; MS((+)-ESI): m/z =1 068(Calcd. 1 068 for $[\text{C}_{52}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_4\text{F}_6\text{Ir}]$, $[\text{M}+\text{H}^+]$)。

2 结果与讨论

2.1 配体与配合物的合成

通过 2-(4'-溴苯基)-4-苯基喹啉在低温下与丁基锂反应脱溴, 然后与三氟乙酸乙酯进行亲核取代反应引入三氟乙酰基团, 得到 2-(4'-三氟乙酰苯基)-4-苯基喹啉配体。该配体的结构通过核磁共振氢谱、核磁共振氟谱及质谱进行了确认。铱配合物通过两步文献中普遍采用的反应步骤来合成。第一步生成环金属化二氯桥中间体, 第二步中间体在碱性条件下用吡啶-2-甲酸解离得到中性铱配合物 $\text{Ir}(\text{dpq})_2\text{pic}$ 和 $\text{Ir}(\text{tfapq})_2\text{pic}$ 。质谱中明显的分子离子峰以及核磁共振氢谱中氢原子信号都与理论值吻合表明生成了预期的铱配合物。由于不是对称结构, 配合物 $\text{Ir}(\text{tfapq})_2\text{pic}$ 的核磁共振氟谱中出现了 2 个氟信号峰, 对应于 2 个环金属化配体上的三氟甲基。

2.2 铱配合物的光物理性能

铱配合物的紫外-可见吸收光谱及发射光谱如图 1 所示。两个铱配合物的紫外吸收光谱比较类似, 275 和 347 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。在 411 nm 附近的吸收

表 1 室温下在二氯甲烷溶液中铱配合物的光物理数据

Table 1 Photophysical data of iridium complexes recorded in CH₂Cl₂ at RT

	em λ_{max} / nm ^[a]	τ_{obs} / μs ^[a]	em Φ_{rel} / % ^[b]	k_r ^[c] / s ⁻¹	k_{nr} ^[c] / s ⁻¹
Ir(dpq) ₂ pic	594	1.497	80.7	5.39×10^5	1.29×10^5
Ir(tfapq) ₂ pic	584	1.211	84.6	6.99×10^5	1.27×10^5

^[a] Photoluminescence spectra, lifetime and quantum yields were recorded in CH₂Cl₂; ^[b] 4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran in EtOH as the reference standard (0.435); ^[c] $(k_r + k_{nr}) = 1/\tau_{\text{obs}}$ where τ_{obs} is the emission lifetime. The radiative decay rate constant k_r is calculated by $\Phi(\%) = k_r / (k_r + k_{nr})$.

带,根据环金属铱配合物的紫外吸收特征^[8],可以归属为金属到配体的单线态电荷转移 (¹MLCT)。而 457 nm 附近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(³MLCT)。在光致发光光谱中,两种配合物都发橙红光,适合用于双色白光 OLED 器件。铱配合物 Ir(dpq)₂pic 的最大发射峰在 594 nm,而 Ir(tfapq)₂pic 的发射峰在 584 nm,三氟乙酰基的引入使发射光谱蓝移了 10 nm,这是因为配合物的 HOMO 能级在环金属苯环 π 轨道和铱金属的 d 轨道上,拉电子的三氟乙酰基团使得 HOMO 能级降低,能隙增加,发光蓝移^[7]。同时,Ir(tfapq)₂pic 发光光谱的半波宽度为 69 nm 比 Ir(dpq)₂pic 的 94 nm 要小,色纯度更高。两种配合物的磷光寿命和量子效率等光物理数据列在表 1 中。从中可以看出二者的发光寿命在微秒级,是典型的磷光。Ir(dpq)₂pic 的为 1.497 μs ,Ir(tfapq)₂pic 的更短,为 1.211 μs 。二者的量子效率都较高,在 80% 以上,Ir(tfapq)₂pic 的效率为 84.6% 比 Ir(dpq)₂pic 的 80.7% 略高。综合起来,Ir(tfapq)₂pic 发光的辐射跃迁速率为 $6.99 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 比 Ir(dpq)₂pic 的 $5.39 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 要快,而非辐射跃迁速率相当,都在 $1.2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 左右。这就说明 Ir(tfapq)₂pic

是一种比 Ir(dpq)₂pic 更好的材料,不但发光效率高,而且激发态能更加快速地发出光子,不易造成发光饱和,这在有机电致发光的应用上是非常有利的。

为了进一步研究铱配合物的前线轨道能级,通过循环伏安法测试了铱配合物的氧化电位(图 2)。从图中可以看出 Ir(dpq)₂pic 相对于二茂铁的氧化电位为 518 mV,而 Ir(tfapq)₂pic 的氧化电位比 Ir(dpq)₂pic 的要高,为 605 mV。这样换算成前线轨道能级(表 2),Ir(dpq)₂pic 的 HOMO 能级为 -5.318 eV, LUMO 能级为 -3.211 eV, Ir(tfapq)₂pic 的 HOMO 能级为 -5.405 eV, LUMO 能级为 -3.277 eV。相比之下,Ir(tfapq)₂pic HOMO 和 LUMO 能级都有所降低,且 HOMO 能级降低更明显,总的效果是能级差变大,发光蓝移,这跟前面光谱结果吻合,是由于三氟乙酰基的拉电子效应使得主要分布在环金属苯环上的 HOMO 能级降低的结果。

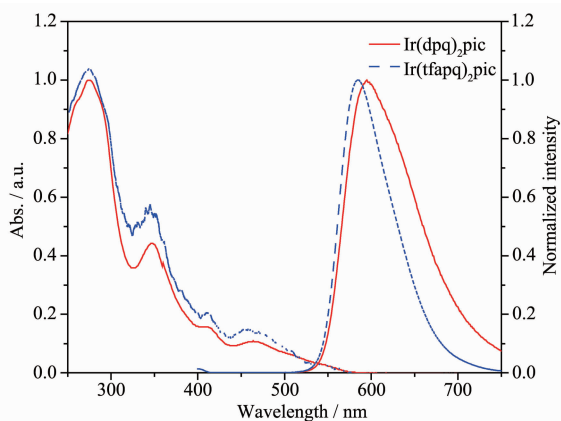


图 1 铱配合物在二氯甲烷中的紫外-可见吸收光谱及发光光谱

Fig.1 UV-Vis absorption and photoluminescence spectra of iridium complexes in CH₂Cl₂ solution

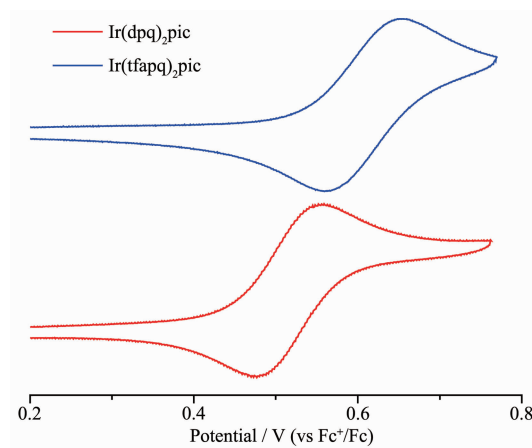


图 2 铱配合物的循环伏安曲线

Fig.2 CV curves of iridium complexes

电致磷光材料的热稳定性关系到器件的长效性,因此热稳定性非常重要。铱配合物的 TG 曲线如图 3 所示。从图中可以看出,铱配合物在 100 $^{\circ}\text{C}$ 以下有少部分失重,这是由样品中吸附的溶剂或水分子挥发造成的。Ir(dpq)₂pic 5% 和 10% 的热失重温度分别为 202 和 253 $^{\circ}\text{C}$,而 Ir(tfapq)₂pic 分别为 222 和

表 2 铱配合物在二氯甲烷中的电化学及能级参数

Table 2 Electrochemical data of iridium complexes recorded in CH_2Cl_2

Sample	$E_{1/2}^{\text{ox}} / \text{mV}^{[a]}$	HOMO / $\text{eV}^{[b]}$	$E_{\text{on}} / \text{eV}^{[b]}$	LUMO / $\text{eV}^{[b]}$
$\text{Ir}(\text{dpq})_2\text{pic}$	518	-5.318	2.107	-3.211
$\text{Ir}(\text{tfapq})_2\text{pic}$	605	-5.405	2.128	-3.277

^[a] $E_{1/2}^{\text{ox}}$ (mV) refers to $[(E_{\text{pa}}+E_{\text{pc}})/2]$ where E_{pa} and E_{pc} are the anodic and cathodic peak potentials referenced to the Fc^+/Fc couple, and the oxidation experiments were conducted in CH_2Cl_2 solution, respectively; ^[b] HOMO= $-4.8-E_{1/2}^{\text{ox}}$; LUMO=HOMO- E_{on} ; E_{on} =onset of emission.

301 $^{\circ}\text{C}$, 均比 $\text{Ir}(\text{dpq})_2\text{pic}$ 的要高, 说明三氟乙酰基团能提高材料的热稳定性能, 更能适用于长效 OLED 器件的制备。

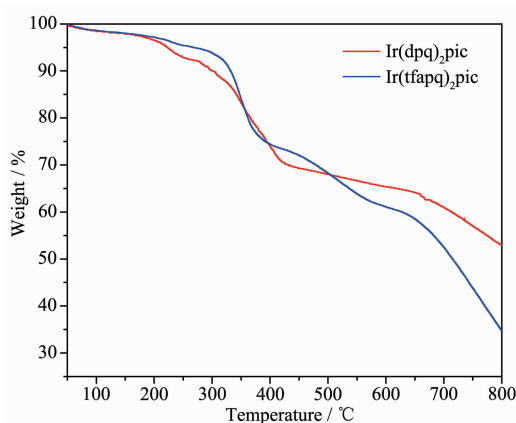


图 3 铱配合物的热重分析曲线图

Fig.3 TG curves of iridium complexes

2.3 $\text{Ir}(\text{tfapq})_2\text{pic}$ 的电致发光性能

为了研究铱配合物 $\text{Ir}(\text{tfapq})_2\text{pic}$ 在 OLED 中的应用潜力, 用旋涂法制备了掺杂 $\text{Ir}(\text{tfapq})_2\text{pic}$ 的聚合物电致磷光器件。器件结构为 ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/ $\text{Ir}(\text{tfapq})_2\text{pic}$ (0.5%, 1%, 2%, 4%-Device 1~4):PVK(70%):PBD(29.5%~26%)(80 nm)/TPBI(30 nm)/CsF(1.5 nm)/Al(120 nm)。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 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。发光层中主体材料 PVK 是常用的空穴传输材料, 而 PBD 作为电子传输材料, 发光层用氯仿溶解后采用旋涂制备。TPBI 作为空穴阻挡及电子传输材料, 采用蒸镀的方式涂在发光层上。最后再在表面蒸镀低功函的 CsF 和 Al 作为阴极。

从器件的电致发光光谱来看(图 4), Device 1 光谱峰由两部分组成, 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

594 nm)。客体材料的峰值与溶液状态下光致发光光谱相比红移了 10 nm 左右, 这是电致发光的特点造成的^[9]。随着掺杂浓度的升高, 主体发射峰逐渐减弱, 到 2% 时主体发光完全淬灭, 而完全表现出铱配合物 $\text{Ir}(\text{tfapq})_2\text{pic}$ 的橙红光发射。这表明在此掺杂浓度下, 主体到客体的能量传递是非常有效的。随着掺杂浓度升高, 铱配合物的发光总体出现了大约 5 nm 的红移, 可能是由于随着浓度升高, 激基缔合物的发光增加或长波部分的跃迁增强造成的。

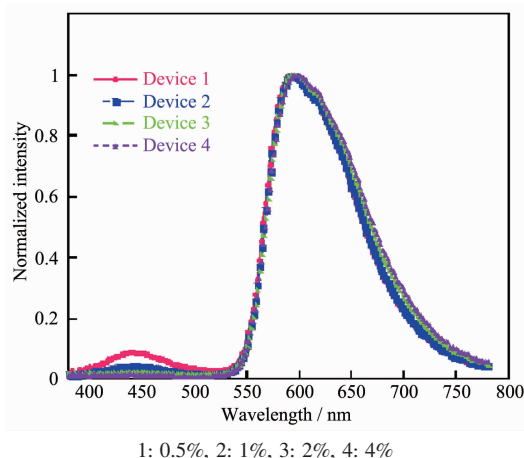
图 4 不同掺杂浓度下, 电流密度为 $10.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 各器件的电致发光光谱Fig.4 Electroluminescence spectra of devices at $10.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

图 5 为器件的电流密度-电压-亮度曲线。从图中可以看出, 在相同电压下, 掺杂浓度越高电流密度越小, 表明铱配合物有电荷捕获作用。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。在高电压下器件的效率下降, 可归因于铱配合物激发态三线态淬灭以及场诱导的淬灭效应^[9]。

表 1 是不同掺杂浓度器件的综合参数, 从表 3 可以看出, 器件的最大外量子效率随掺杂浓度升高而增加, 掺杂 2% 的浓度时效率最高, 到达 12.65%,

表 3 电致发光器件的性能

Table 3 Performances of the electrophosphorescent device

Device	Turn-on voltage / V	$L_{\max}$ / ($\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$)	Maxima of quantum efficiency					CIE(x, y)
			EQE / %	η_{max} / ($\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$)	Voltage / V	Current density / ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	L / ($\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$)	
1(0.5%)	5.5	4 500	7.16	11.06	8.1	1.42	156.7	(0.55, 0.38)
2(1%)	5.6	8 434	11.51	20.17	7.8	0.59	119.3	(0.57, 0.39)
3(2%)	7.3	8 571	12.65	22.14	10.5	0.54	119.3	(0.58, 0.40)
4(4%)	8.3	8 149	10.53	17.88	11.9	0.87	156.3	(0.59, 0.39)

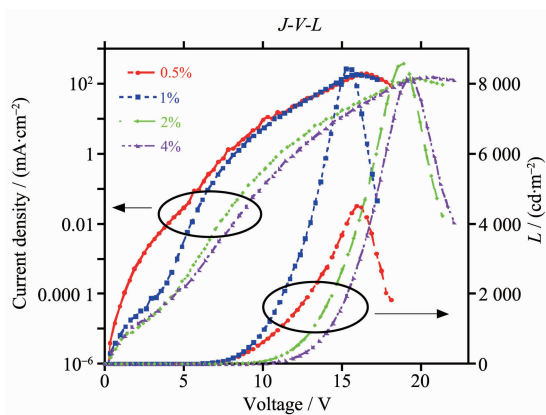


图 5 器件的电流密度-电压-亮度曲线

Fig.5 Current density-voltage-luminance curves of the device

流明效率为 $20.14 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$, 最大亮度 $8 571 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$, 较高的效率和亮度表明该铱配合物具有实际应用的价值。浓度继续升高, 效率开始降低, 这主要是由于铱配合物的浓度淬灭造成的。器件的启明电压随浓度的升高持续上升, 从 5.5 V 一直上升到 8.3 V , 这跟可能铱配合物具有电荷捕获能力有关^[10]。

3 结 论

本文合成了一种含环金属铱配合物的电致发光材料, 并通过核磁、质谱对其结构进行了表征, 研究了其光物理性能。与未修饰的母体铱配合物相比, 三氟乙酰基团修饰使发光波长蓝移, 提高发光效率和辐射速率, 降低发光半波宽度, 并且能极大

提高铱配合物的热稳定性。该材料用于有机电致发光表现出了较高的发光效率, 外量子效率能达到 12%, 因此三氟乙酰基团在提高磷光材料综合性能方面是非常有效的, 是一种调节磷光材料发光波长和提高综合应用性能有效的方法, 有望在更多 OLED 新材料的设计中得到实际应用。

参考文献:

- [1] Reineke S, Lindner F, Schwartz G, et al. *Nature*, **2009**, **459**: 234-238
- [2] Baldo M A, Brien D F, You Y, et al. *Nature*, **1998**, **395**: 151-154
- [3] MA Ting-Chun(马廷春), LIU Shu-Juan(刘淑娟), TAO Peng(陶鹏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, **31**(5): 1034-1040
- [4] Chen Z Q, Bian Z Q, Huang C H. *Adv. Mater.*, **2010**, **22**(13): 1534-1539
- [5] Fan C, Yang C L. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, **43**: 6439-6469
- [6] Park Y H, Kim Y S. *Thin Solid Films*, **2007**, **515**: 5084-5089
- [7] Lee S H, Kim S O, Shin H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, **135**: 14321-14328
- [8] Zhao Q, Liu S J, Li F Y, et al. *Dalton Trans.*, **2008**, **29**: 3836-3840
- [9] Tong B H, Mei Q B, Wang S J, et al. *J. Mater. Chem.*, **2008**, **18**: 1636-1639
- [10] Ye S H, Hu T Q, Zhou Z, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, **17**: 8860-8869