

基于双极性铼配合物的低浓度淬灭电致发光器件

陈 熲¹ 肖燊萍² 王 月¹ 周跃跃¹ 王 平¹ 童碧海^{*1} 叶尚辉^{*2} 王 松^{*3}

(¹ 安徽工业大学冶金工程学院, 分子工程与应用化学研究中心,
冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室, 马鞍山 243002)

(² 南京邮电大学有机电子与信息显示重点实验室培育基地,
先进生物与化学制造协同创新分中心, 南京 210023)

(³ 湖北文理学院, 湖北省低维光电材料与器件重点实验室, 襄阳 441053)

摘要: 合成了一种含双极性 9,9-双(9-乙基咔唑-3-基)-4,5-二氮芴(ECAF)配体的新型三羰基铼配合物 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAF})\text{Cl}$, 通过核磁共振氢谱及高分辨质谱对其结构进行了确定。以含有 4,5-二氮-9,9-螺二芴(SB)配体的铼配合物 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{SB})\text{Cl}$ 作为参比物, 对比研究了其热稳定性及光电性能。结果表明, 与参比物的分解温度(366 °C)相比, 配合物 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAF})\text{Cl}$ 有极好的热稳定性(热分解温度 419 °C)。由于富电子咔唑基团导致的能隙增大, 相比参比物的发光波长(572 nm), $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAF})\text{Cl}$ 的发光波长蓝移至 565 nm。 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAF})\text{Cl}$ 的发光量子效率(39%)稍高于参比物(37%)。以旋涂法制成电致发光器件后, 基于 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAF})\text{Cl}$ 器件的最佳掺杂浓度(质量分数)高达 30%, 是基于参比物器件的 2.4 倍, 而且开启电压低至 2.9 V, 明显比参比物器件的 4.0 V 低, 说明 ECAF 配体能有效抑制发光浓度淬灭, 且明显改善了铼配合物的载流子传输性能。基于 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAF})\text{Cl}$ 器件的最大电流效率及最大外量子效率分别为 $8.2 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 和 3.0%, 低于参比物器件的 $9.7 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 和 3.9%。

关键词: 三羰基铼; 咔唑; 二氮芴; 发光淬灭; 双极性配体; 有机电致发光

中图分类号: O614.71+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)04-0651-08

DOI: 10.11862/CJIC.2020.071

Low Concentration Quenched Electroluminescent Devices Based on Bipolar Rhenium Complexes

CHEN Man¹ XIAO Yu-Ping² WANG Yue¹ ZHOU Yue-Yue¹ WANG Ping¹

TONG Bi-Hai^{*1} YE Shang-Hui^{*2} WANG Song^{*3}

(¹Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling, Ministry of Education,
Institute of Molecular Engineering and Applied Chemistry, School of Metallurgy Engineering,
Anhui University of Technology, Maanshan, Anhui 243002, China)

(²Key Laboratory for Organic Electronics and Information Display, Advanced Biological and Chemical Manufacturing
Collaborative Innovation Center, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China)

(³Hubei Key Laboratory of Low Dimensional Optoelectronic Materials and Devices,
Hubei University of Arts and Science, Xiangyang, Hubei 441053, China)

Abstract: A novel tricarbonyl complex $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAF})\text{Cl}$ containing the bipolar (9,9-bis(9-ethylcarbazol-3-yl)-4,5-diazafluorene (ECAF) ligand was synthesized and characterized by NMR spectroscopy and high resolution mass spectrometry. In order to study the thermal stability and photoelectric properties of complex $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAF})\text{Cl}$, the reference complex $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{SB})\text{Cl}$ containing 4,5-diazo-9,9-spirodifluorene (SB) ligand was also synthesized. Compared with the decomposition temperature of reference (366 °C), complex $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAF})\text{Cl}$ (419 °C) exhibited

收稿日期: 2019-08-18。收修改稿日期: 2020-01-19。

国家自然科学基金(No.21572001, 21771110)和江苏省自然科学基金(No.BK20141425)资助项目。

*通信联系人。E-mail: tongbihai@163.com, iamshye@njupt.edu.cn, wangsong1984@126.com

better thermal stability. As a result of the increase of the optical energy gap caused by the electron-rich carbazole group, compared with the luminescence wavelength of reference complex (572 nm), the wavelength of $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAF})\text{Cl}$ blue-shifted to 565 nm. The luminescent quantum efficiency (39%) of $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAF})\text{Cl}$ was slightly higher than that of the reference material (37%). The spin-coating electroluminescent devices were fabricated, and the optimized doping concentration of $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAF})\text{Cl}$ -based device was as high as 30%, which was 2.4 times that of the reference complex-based device. The quite low turn-on voltage (2.9 V) of $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAF})\text{Cl}$ -based device was significantly less than that of reference complex-based device (4.0 V), reflecting that ECAF can depress luminescent quenching and improve the charge transporting performance of complexes significantly. The maximum current efficiency and maximum external quantum efficiency of $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAF})\text{Cl}$ -based devices were $8.2 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ and 3.0%, respectively, which were lower than the efficiencies ($9.7 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ and 3.9%) of reference complex-based device. These results show that bipolar ECAF ligand is an excellent ligand for luminescent rhenium complexes.

Keywords: tricarbonyl rhenium(I) complex; carbazole; diazafluorene; luminescent quenching; bipolar ligand; organic light-emitting diode

0 引言

近年来,由于具有反应快、能耗低、视角广、自发光等优势,有机电致发光二极管(OLEDs)被视为下一代平面显示技术^[1]。磷光配合物中大原子量的金属离子能导致强的自旋耦合作用,从而可以充分利用单线态及三线态激子发光,使得 OLEDs 的理论内量子效率能高达 100%^[2-7]。除了金属 Ir 和 Pt 配合物,铱配合物具有易合成、磷光寿命短、发光效率高等优点,也可作为发光材料用于 OLEDs^[8-10]。其中结构为 $\text{fac-Re}(\text{CO})_3(\text{L})\text{X}$ (X 为卤素离子, L 为中性二亚胺类配体) 的三羰基铱配合物性能卓越,可应用于多个领域,引起了研究者的广泛关注。1998 年, Gong 等^[11]首次合成了含有 2,2'-联吡啶配体(bpy)的三羰基铱配合物 $\text{fac-Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})\text{Cl}$, 并作为磷光材料用于有机电致发光,器件的最大亮度和最大外量子效率分别为 $730 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 0.1%。后来的研究表明将铱配合物 $\text{fac-Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})\text{Cl}$ 掺杂与 PVK 制成器件后开启电压高达 22 V, 但最大电流效率仅为 $0.2 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$, 这是因为该配合物的 HOMO 能级(-6.4 eV)明显低于主体材料 PVK 的 HOMO 能级(-5.8 eV), 载流子不能有效在发光层复合^[12]。此后,为了取得更好的器件性能,研究者们致力于调节二亚胺配体的结构,并得到了一些较为高效的磷光材料。例如, Zhao 等^[13]将咪唑结构引入 1,10-邻二氮杂菲配体中制得一系列铱配合物,材料的 HOMO 能级明显提高,电致发光器件的效率也明显提升,最大电流效率提高到 $18.7 \sim 21.1 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。Hu 等^[14]通过在 1,10-邻二氮杂菲配体上引入

噻二唑,与铱配位得到配合物 Re-TDAP,所制掺杂型 OLEDs 的最大电流效率也达到了 $16.8 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。

Li 等^[15]采用 4,5-二氮-9,9-螺双芴(SB)^[16-19]作为二亚胺配体,合成了铱配合物 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{SB})\text{Br}$, 将其以 25% 的浓度制得蒸镀型掺杂器件,最大电流效率达到 $12.1 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。制成非掺杂器件后,最大电流效率高达 $16.8 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$, 是当时报道的铱配合物基非掺杂器件中最高的。这是由于在 SB 结构中,与联吡啶通过一个饱和碳原子相连的芴基团可抑制分子聚集从而有效抑制了浓度淬灭^[20-23]。尽管以该铱配合物的器件效率较高,但考虑到其电荷传输性差,器件性能还有较大提升空间。据文献报道,空穴-电子的不平衡注入及传输会导致严重的非辐射淬灭,如三线态-三线态湮灭、三线态极化子湮灭及高电流密度下电场诱导的激子分解^[24]。富电子的咪唑基团可以提高配合物的空穴传输性能,可用于高效 OLEDs 中^[25]。例如, Li 等^[26]将咪唑基引入联吡啶配体中得到铱配合物 Re-PCDF, 基于该配合物的电致发光器件最大亮度高达 $7888 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$, 最大电流效率为 $7.1 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。

9,9-双(9-乙基咪唑-3-基)-4,5-二氮芴(ECAF)是一类新型二亚胺配体^[27],配体中含电子给体咪唑基团及电子受体二氮芴结构,具有典型的双极性特征,可提高配合物的电荷传输性能,进而降低电致发光器件的工作电压;且其空间位阻效应较大,可有效抑制配合物高浓度的发光淬灭,有利于提升器件效率及稳定性。基于 ECAF 配体的铱、铜等配合物表现出了优良的电致发光性能^[28-30],但含该配体的铱配合物还未见文献报道。鉴于该配体的独特结构及优越性

能,我们制备了新型三羰基铼配合物 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAF})\text{Cl}$,同时合成了铼配合物 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{SB})\text{Cl}$ 与之对比,研究配体结构对配合物光电性能的影响。 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{SB})\text{Cl}$ 与文献报道的器件性能最佳的含二亚胺配体的铼配合物 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{SB})\text{Br}^{[15]}$ 结构类似,但溴离子换成了氯离子。

1 实验部分

1.1 试剂和主要设备

所有试剂无特殊说明外均为市售分析纯产品,购买后直接使用。9,9-双(9-乙基咔唑-3-基)-4,5-二氮芴(ECAF)^[27]及4,5-二氮-9,9-螺二芴(SB)^[17]按文献方法合成。核磁共振氢谱由 BRUKER Avance III 400 型超导核磁共振谱仪测试。高分辨质谱由 AB Triple TOF 5600^{plus} 型质谱仪测试。由 TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计测试紫外光谱。红外吸收光谱由 Model Bruker Vertex 70 型红外光谱仪进行测试。元素分析采用 Perkin-Elmer PE 2400 元素分析仪测定。磷光寿命和量子效率由 Edinburgh(FLS-920)荧光仪测试。由 PerkinElmer LS-55 型荧光分光光度计测试荧光光谱。循环伏安用辰华 CHI60A 型电化学工作站测定,溶剂为二氯甲烷,二茂铁为外标,KCl 饱和的银/氯化银为参比电极,六氟磷酸四正丁基胺($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)为支持电解质,玻碳电极为工作电极,铂片为对电极。

1.2 配合物的合成

将等物质的量的配体与 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ 溶于二甲苯溶剂内,氮气保护,将上述混合液在 80°C 下搅拌 4 h,冷却至室温,析出黄绿色固体。用布氏漏斗过滤并用乙醇洗滤饼至少 2 次。最后,在真空干燥箱内烘干滤饼得到黄绿色固体。

$\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAF})\text{Cl}$: 黄绿色固体,84%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.75(d, $J=8.0 \text{ Hz}$, 2H), 8.14~7.87(m, 6H), 7.57~7.34(m, 8H), 7.31~7.25(m, 1H), 7.17(m, 3H), 4.37(m, 4H), 1.43(m, 6H)。MS((+)-ESI): $m/z=883.141$ 7, 按 $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{ClN}_4\text{O}_3\text{ReNa}([M+\text{Na}^+])$ 的计算值: 883.179 9。FT-IR(KBr pellet, cm^{-1}): 3 052(w, $\nu_{\text{Ar-H}}$), 2 971(m, $\nu_{\text{-CH}_2}$), 2 017(s, $\nu_{\text{C=O}}$), 1 914(s, $\nu_{\text{C=O}}$), 1 878(s, $\nu_{\text{C=O}}$), 1 596(w, $\nu_{\text{C=N}}$), 1 475 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 1 411 (m, $\nu_{\text{C=C}}$)。元素分析按 $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_3\text{ClRe}$ 计算值 (%): C, 58.63; H, 3.51; N, 6.51。实测值(%): C, 58.61; H, 3.52; N, 6.50。

$\text{Re}(\text{CO})_3(\text{SB})\text{Cl}$: 黄绿色固体,87%。 ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3): δ 8.76(m, 2H), 7.92(d, $J=7.6 \text{ Hz}$, 1H), 7.88

(d, $J=8 \text{ Hz}$, 1H), 7.53(t, $J=7.6, 1.0 \text{ Hz}$, 1H), 7.46(t, $J=7.6, 1.0 \text{ Hz}$, 1H), 7.42~7.34(m, 4H), 7.31~7.23(m, 2H), 7.18(t, $J=7.6, 1.1 \text{ Hz}$, 1H), 6.97(d, $J=7.6 \text{ Hz}$, 1H), 6.80(d, $J=7.6 \text{ Hz}$, 1H)。MS((+)-ESI): $m/z=647.010$ 7, 按 $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{ReNa}([M+\text{Na}^+])$ 的计算值: 647.048 5。FT-IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3 064(w, $\nu_{\text{Ar-H}}$), 2 028(s, $\nu_{\text{C=O}}$), 1 911(s, $\nu_{\text{C=O}}$), 1 887(s, $\nu_{\text{C=O}}$), 1 597(w, $\nu_{\text{C=N}}$), 1 446(m, $\nu_{\text{C=C}}$), 1 413(m, $\nu_{\text{C=C}}$)。元素分析按 $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{ClRe}$ 计算值(%): C, 50.04; H, 2.26; N, 4.49。实测值(%): C, 50.02; H, 2.28; N, 4.48。

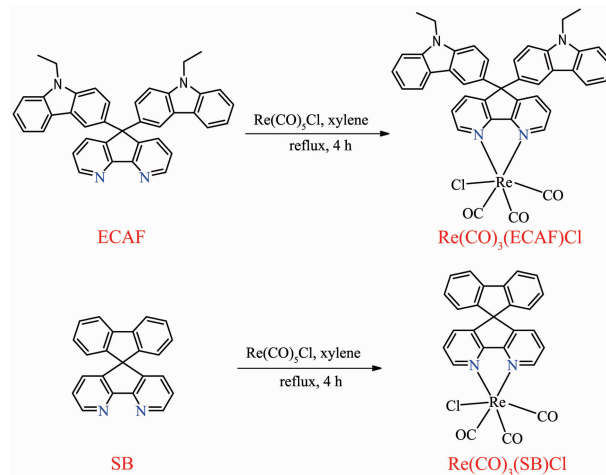
1.3 器件的制备及表征

电致发光器件的结构为 ITO/PEDOT:PSS/TAPC:TCTA:PVK:OXD-7:complexes/TPBI(35 nm)/Ca:Ag(其中共主体 TAPC:TCTA:PVK:OXD-7 以 16:16:8:8 的质量比溶于氯苯,配合物客体溶于氯仿)。10 Ω^{-1} 的 ITO 基板通过常规清洗并在 O_3 中处理 15 min。将 PEDOT:PSS 溶于水后旋涂在 ITO 基板上。将涂有 PEDOT:PSS 的基板在真空中 150°C 下烘 15 min 后,旋涂发光层。最终,在压力低于 $6 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 的真空腔内,通过蒸镀制得电子传输层及金属阴极。由 SpectraScan PR 655 光度计、Keithley 4200 半导体参数分析仪及 Newport Multi-Function 2835-C 光功率计测得电致发光的光谱、CIE 坐标、 $J-V$ 特性曲线、亮度等参数。

2 结果与讨论

2.1 合成方法

如图 1 所示,通过将等物质的量的配体与 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ 在二甲苯中配位得到铼配合物 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAF})\text{Cl}$ 、 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{SB})\text{Cl}$,两者产率分别为 84%、87%。配合物的结构通过核磁共振氢谱、高分辨质



Scheme 1 Synthetic routes of the rhenium complexes

谱、元素分析及红外光谱进行了确认。

2.2 热稳定性及光物理性质

为了评估热稳定性能,对铼配合物进行了热失重分析(图 2),配合物的分解温度见表 1。2 种配合物都表现较好的热稳定性,当失重为 5% 时,配合物 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAf})\text{Cl}$ (419 $^{\circ}\text{C}$) 的分解温度比参比物 (366 $^{\circ}\text{C}$) 更高,且整体而言 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAf})\text{Cl}$ 表现了更慢的降解速度,说明咔唑基团能提高配合物的稳定性。

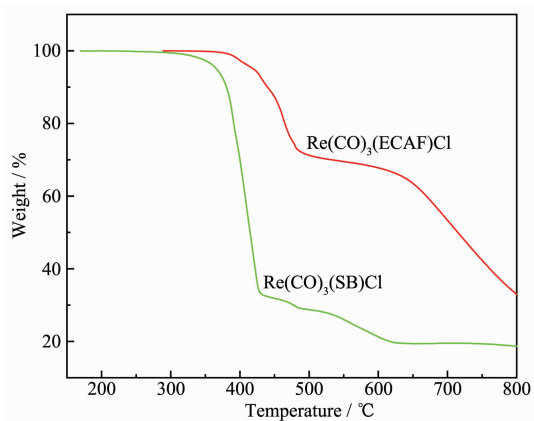


图 2 铼配合物的热重曲线

Fig.2 Thermal gravimetric curves of the rhenium complexes

铼配合物室温下在二氯甲烷溶液中 ($10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的紫外可见吸收光谱及光致发光光谱如图 3 所示。可看出配合物的紫外吸收光谱可分为 2 个区域,低于 370 nm ($\epsilon > 2.9 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 的强吸收带是由配体自旋允许的 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的。370 nm ($\epsilon > 5 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 以上的弱吸收带可归属为金属到配体的电荷转移跃迁 (MLCT)。

在发射光谱中,配合物 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAf})\text{Cl}$ 、 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{SB})\text{Cl}$ 的发射峰的形状相似,都为单峰发射,说明具有典型的 $^3\text{MLCT}$ 电子跃迁特性。他们的发射波长分别为 565、572 nm, $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAf})\text{Cl}$ 相较于参比物蓝移 7 nm。为了避免磷光材料在氧气下发生的发

光淬灭,将铼配合物以质量分数 1% 的浓度掺杂至 PMMA 膜中,测得两者的发光波长分别为 526、527 nm。相较于液态下的波长发生了较大蓝移,这主要是由于介质的刚性和极性不同引起的^[19]。 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAf})\text{Cl}$ 的量子效率为 39%,比参比物 (37%) 稍高。

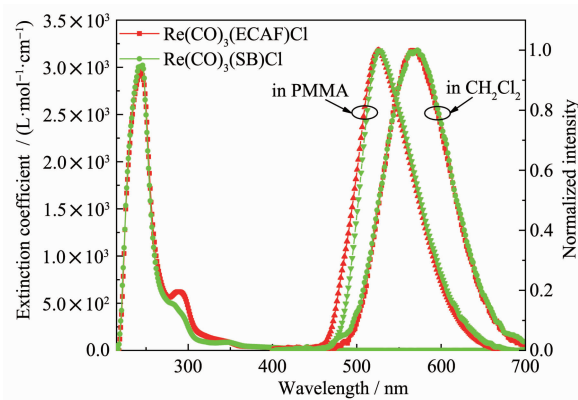


图 3 铼配合物在二氯甲烷中的紫外吸收和在二氯甲烷及 PMMA 膜 (1%, w/w) 中的光致发光光谱

Fig.3 UV-Vis absorption spectra of rhenium complexes in CH_2Cl_2 solution and PL spectra of rhenium complexes in CH_2Cl_2 solution and PMMA (1%, w/w)

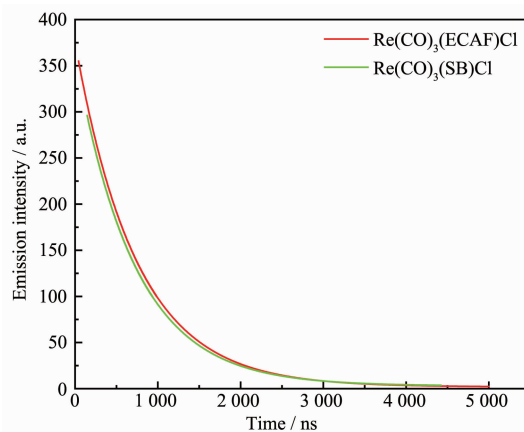


图 4 铼配合物的衰变曲线

Fig.4 Emission decay curves of as-prepared rhenium complexes

表 1 铼配合物的光物理性能

Table 1 Photophysical properties for the rhenium complexes

Complex	$\lambda_{\text{max}}^a / \text{nm}$	$\eta^b / \%$	$\tau^b / \mu\text{s}$	$T_d^c / ^{\circ}\text{C}$	$E_{1/2, \text{ox}} / \text{V}^d$	$E_{\text{HOMO}}^e / \text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}^f / \text{eV}$	$E_{\text{qst}}^g / \text{eV}$
$\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAf})\text{Cl}$	565	39	4.99	419	0.78	-5.58	-3.05	2.53
$\text{Re}(\text{CO})_3(\text{SB})\text{Cl}$	572	37	4.42	366	1.02	-5.82	-3.49	2.33

^a Photoluminescence spectra were recorded in CH_2Cl_2 at a conc. of $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; ^b Lifetime and quantum yields were recorded in PMMA films at a conc. of 1% (w/w); ^c Temperature corresponding to 5% weight loss to the initial weight in TGA analyses; ^d Oxidation potentials $E_{1/2, \text{ox}}$ (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 in CH_2Cl_2 ; ^e $E_{\text{HOMO}} = -4.8 - E_{1/2, \text{ox}}$; ^f LUMO levels were calculated from E_{HOMO} and E_{g} ; ^g E_{qst} was estimated from the absorption edge.

$\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAF})\text{Cl}$ 的寿命为 $4.99 \mu\text{s}$, 稍长于参比物 ($4.42 \mu\text{s}$) (表 1)。因此, 计算得 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAF})\text{Cl}$ 、 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{SB})\text{Cl}$ 的辐射衰变率分别为 7.8×10^4 、 $8.4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, 非辐射衰变率分别为 1.2×10^5 、 $1.4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 。尽管 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAF})\text{Cl}$ 的辐射衰变率稍低于参比物, 但其非辐射衰变率也有所降低, 说明对发光性能影响不大。

2.3 电化学性能

以二茂铁为外标, 通过循环伏安法测试了铼配合物的电化学性能(表 1、图 5)。 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAF})\text{Cl}$ 的 2 个氧化电位 0.46 和 0.78 V (vs Fc^+/Fc) 可分别归属为卟啉和金属铼氧化。 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{SB})\text{Cl}$ 的氧化电位为 1.02 V (vs Fc^+/Fc), 归属为金属氧化, 比含富电子 ECAF 配体的铼配合物 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAF})\text{Cl}$ 的高。根据氧化电位及紫外吸收边数据计算得到配合物的前线轨道能级, $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAF})\text{Cl}$ 的 HOMO、LUMO 能级分别为 -5.58 、 -3.05 eV , $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{SB})\text{Cl}$ 的 HOMO、LUMO 能级分别为 -5.82 、 -3.49 eV 。说明富电子配体 ECAF 同时提升配合物的 HOMO 和 LUMO 能级, 但 LUMO 能级升高更多。这一结果与文献报道的二亚

胺类三羰基铼配合物的 LUMO 能级主要由二亚胺配体的 π^* 轨道主导的结论一致^[14]。总的结果是导致配合物 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAF})\text{Cl}$ 的能隙比参比物大, 波长蓝移, 这与 PL 光谱的实验结果一致。此外 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAF})\text{Cl}$ 升高的 HOMO 能级也对 OLED 器件的制备有利, 便于找到合适的主体材料与之匹配。

2.4 电致发光性能

为了评估铼配合物的电致发光性能, 将 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAF})\text{Cl}$ 以掺杂浓度(质量分数)为 25%、30%、35%、40% 掺杂至主体材料(参比物 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{SB})\text{Cl}$ 的掺杂浓度为 10%、12.5%、15%、20%), 以旋涂法制成一系列电致发光器件。器件中的材料能级及结构式见图 6。其中优越空穴传输性能的 PEDOT:PSS 作为空穴注入及空穴传输材料, TAPC:TCTA:PVK:OXD-7 作为共主体材料, TPBI 为空穴阻挡材料。从图 6 可以看出, 与参比物相比 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAF})\text{Cl}$ 的 HOMO 能级与共主体材料的更加匹配, 低得更多。

器件性能如图 7 所示。从结果可以看出随着掺杂浓度的升高, 器件性能的总体趋势为先上升后下降, 配合物 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAF})\text{Cl}$ 和 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{SB})\text{Cl}$ 的最佳掺杂浓度分别为 30% 和 12.5%。 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAF})\text{Cl}$ 的最佳掺杂浓度为参比物的 2.4 倍, 说明由于更大的空间位阻配体 ECAF 能更有效降低配合物间的相互作用, 抑制发光浓度淬灭, 显著降低了对掺杂浓度的敏感性。为了比较两者性能, 我们讨论了在最优浓度下的器件性能。由电致发光光谱(7(a))可知, $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAF})\text{Cl}$ 、 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{SB})\text{Cl}$ 的电致发光光谱的谱峰分别位于 572、584 nm, 相比于二氯甲烷中的发光分别红移了 7 和 12 nm, 这主要是由配合物的高掺杂浓度引起的。配合物 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAF})\text{Cl}$ 的红移相对较小, 进一步验证了 ECAF 配体的空间位阻作用比

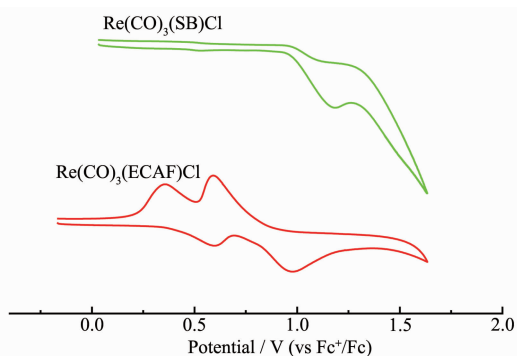


图 5 铼配合物在二氯甲烷中的循环伏安曲线

Fig.5 Cyclic voltammetry curves of the rhenium complexes in CH_2Cl_2

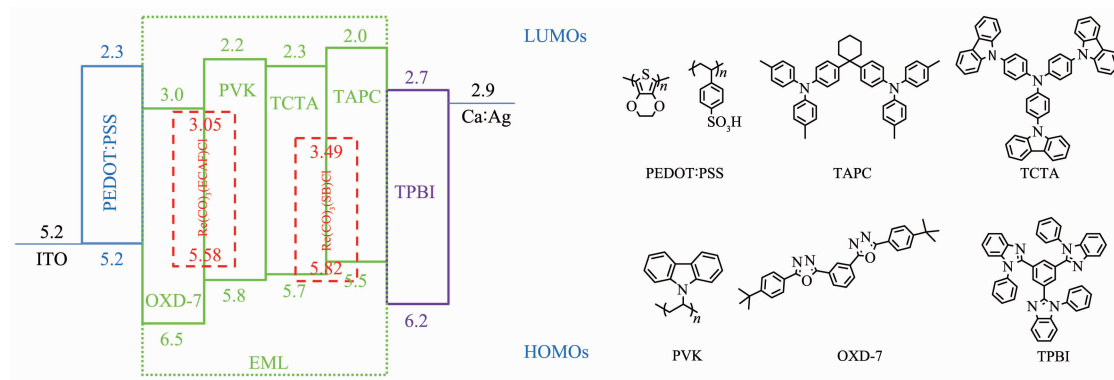


图 6 器件传输材料的能级分布及结构式

Fig.6 Energy level diagrams and structural drawing of the materials used in OLEDs

参比物强。 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAF})\text{Cl}$ 和参比物的器件 CIE 坐标分别为(0.455,0.463)、(0.481,0.474)。在不同掺杂浓度下,2 种铼配合物的电致发光光谱的变化不大,且未见到明显的主体材料的发射峰,表明主体材料

有效地将能量传递给了客体材料。器件的电流-电压-亮度(I - V - L)如图 7(b)所示。基于 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAF})\text{Cl}$ 器件的开启电压低至 2.9 V, 相比参比物器件低了 1.1 V, 如此低的开启电压在旋涂器件中是比较少见

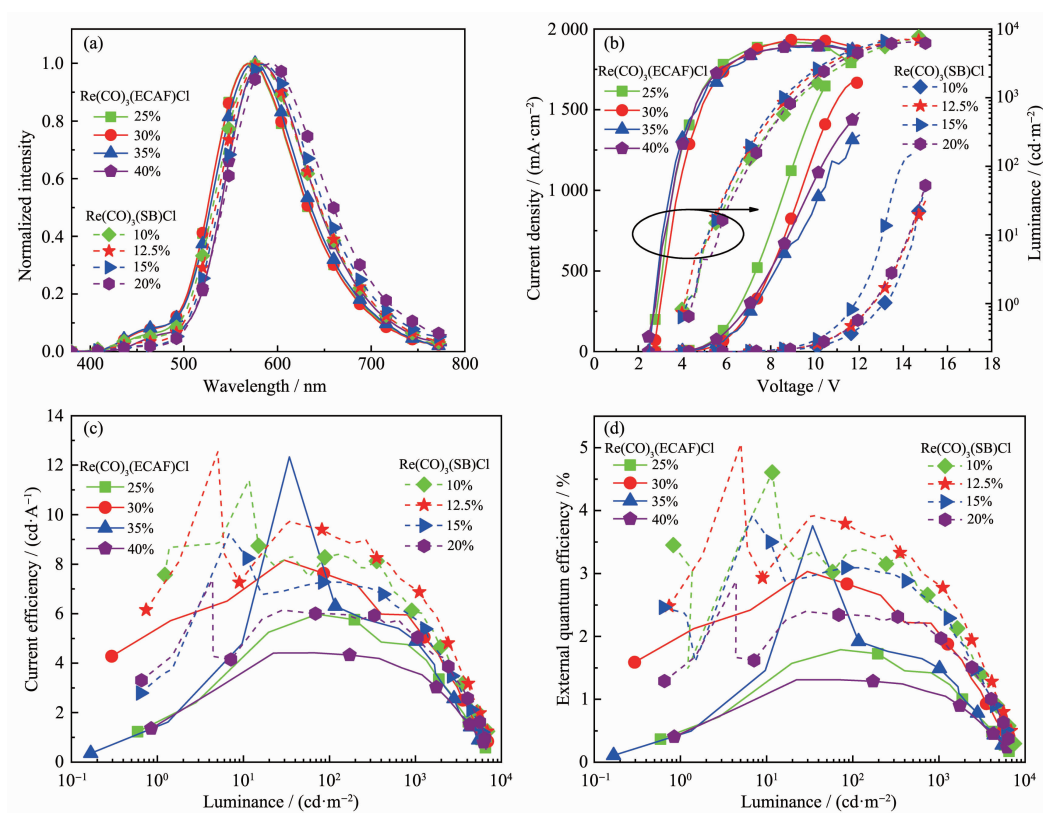


图 7 铼配合物不同掺杂浓度下的电致发光器件性能及效率(a) 器件的电致发光光谱; (b) 电流密度-电压-亮度(J - V - L) 曲线(圈出部分为亮度-电压曲线,未圈出部分为电流密度-电压曲线); (c) 电流效率-亮度曲线; (d) 外量子效率-亮度曲线

Fig.7 OLEDs properties and efficiencies at different doping concentrations of the rhenium complexes: (a) EL spectra of all devices; (b) Current density-voltage-luminance (J - V - L) characteristics; (c) Luminance efficiencies vs luminance curves; (d) External quantum efficiency vs luminance curves

表 2 铼配合物不同掺杂浓度下器件的发光及效率数据

Table 2 Summary of device luminescence and efficiency data of the rhenium complexes with different doping concentrations

Complex	Doping concentration / % (w/w)	$\lambda_{\text{EL,max}}$ / nm	Turn-on voltage / V	Brightness / ($\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$)	Current efficiency / ($\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$)	η_{EQE} / %
$\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAF})\text{Cl}$	25	568	2.8	6 524	6.0	1.8
	30	572	2.9	7 052	8.2	3.0
	35	576	2.6	5 723	12.3	3.8
	40	584	2.8	5 741	4.4	1.3
$\text{Re}(\text{CO})_3(\text{SB})\text{Cl}$	10	580	4.1	7 739	11.4	3.6
	12.5	584	4.0	7 049	9.7	3.9
	15	584	4.1	6 700	9.2	3.9
	20	592	4.4	6 480	7.4	2.6

的,而且是在如此高的掺杂浓度下。这可以从2个方面来解释,第一是 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAf})\text{Cl}$ 的能级与主体材料更加匹配,第二是该配合物本身就具有出色的载流子传输能力,说明ECAf在提高电学性能方面非常有效。基于 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAf})\text{Cl}$ 和参比物器件的最大亮度分别为7 052和7 049 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$,没有明显差异。

器件的效率如图7(c,d)所示。基于 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAf})\text{Cl}$ 器件的最大电流效率和外量子效率分别为8.2 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 、3.0%。基于 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{SB})\text{Cl}$ 器件的最大电流效率和外量子效率分别为9.7 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 、3.9%。同时文献报道的含氯原子的双核三羰基铼配合物的发光效率和器件效率要明显低于含溴原子的配合物^[31],说明Cl原子相比于Br原子来说对发光是不利的,因此,如果将氯原子改为溴原子或其它有机配体,我们制备的铼配合物或许能更进一步提升发光效率和器件性能。同时在制备器件时选择能级与配合物更加匹配的主体材料,也将有望进一步提升器件效率。

3 结 论

合成了含双极性ECAf配体的新型三羰基铼配合物 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAf})\text{Cl}$,与参比物 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{SB})\text{Cl}$ 对比,研究了该配合物的热稳定性及光电性能。 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAf})\text{Cl}$ 的热分解温度高达419 $^{\circ}\text{C}$,相较于参比物(366 $^{\circ}\text{C}$),体现了极好的化合物稳定性。 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAf})\text{Cl}$ 的发光波长相比参比物蓝移,发光效率略有提高,HOMO能级有所提升。 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ECAf})\text{Cl}$ 所制旋涂器件较高的掺杂浓度(30%)、较低的开启电压(2.9 V)体现了双极性配体ECAf的优越的载流子传输性能及较好的空间位阻效应。这些结果都说明了双极性的ECAf配体能有效改善铼配合物的光电性能,而且以它为配体的铼配合物的发光效率及器件性能都有较大的提升空间,因此这类配合物有望在高性能浓度不敏感的有机电致发光器件中得到应用。

致谢: 感谢国家自然科学基金(No.21572001、21771110),江苏省自然科学基金(No.BK20141425),江苏省高等学校重点学科建设计划(PAPD)和教育部(No.YX03002)的资金支持。

参考文献:

[1] Baldo M A, O'brien D F, You Y, et al. *Nature*, **1998**,**395**

- (6698):151-154
- [2] Kim G H, Lampande R, Park M J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**,**118**:28757-28763
- [3] Baldo M A, O'brien D F, You Y, et al. *Nature*, **1998**,**395**:151-154
- [4] (a)Tang Y Z, Yu Y M, Tan Y H, et al. *Dalton Trans.*, **2013**,**42**:10106-10111
- (b)Tan Y H, Wu J J, Zhou H Y, et al. *CrystEngComm*, **2012**,**14**:8117-8123
- (c)Tan Y H, Yang L F, Cao M L, et al. *CrystEngComm*, **2011**,**13**:4512-4518
- (d)Tan Y H, Wu J S, Yang C S, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2103**,**399**:45-49
- (e)Tang Y Z, Zhou M, Huang J, et al. *Inorg. Chem.*, **2013**,**52**:1679-1681
- (f)Tang Y Z, Xiong J B, Gao J X, et al. *Inorg. Chem.*, **2015**,**54**:5462-5466
- [5] Tao Y T, Yang C L, Qin J G. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**,**40**:2943-2970
- [6] Holmes R J, D'Andrade B W, Forrest S R, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**,**83**:3818-3820
- [7] Wang S, Zhang Y, Chen W, et al. *Chem. Commun.*, **2015**,**51**:11972-11975
- [8] Zhao G W, Zhao J H, Hu Y X, et al. *Synth. Met.*, **2016**,**212**:131-141
- [9] Dibyendu B. *Inorg. Chem. Commun.*, **2013**,**36**:159-162
- [10](a)Crosby G A. *J. Chem. Educ.*, **1983**,**60**:791-796
- (b)Juris A, Balzani V, Barigelletti F. *Coord. Chem. Rev.*, **1988**,**84**:85-277
- (c)Sauvage J P, Collin J P, Chambron J C, et al. *Chem. Rev.*, **1994**,**94**:993-1019
- (d)Balzani V, Juris A, Venturi M, et al. *Chem. Rev.*, **1996**,**96**:759-833
- [11]Gong X, Ng P K, Chan W K. *Adv. Mater.*, **1998**,**10**:1337-1340
- [12]Mizoguchi S K, Santos G, Andrade A M, et al. *Synth. Met.*, **2011**,**161**:1972-1975
- [13]Zhao G W, Hu Y X, Chi H J, et al. *Opt. Mater.*, **2015**,**47**:173-179
- [14]Hu Y X, Zhao G W. *Dyes Pigm.*, **2017**,**137**:569-575
- [15]Xiao L, Chi H J, Lu G H, et al. *Org. Electron.*, **2012**,**13**:3138-3144
- [16]Chi C C, Chiang C L, Liu S W. *J. Mater. Chem.*, **2009**,**19**:5561-5571
- [17]Wong K T, Chen R T, Fang F C. *Org. Lett.*, **2005**,**7**:1979-1982
- [18]Wang Y C, Xie Y Y, Qu H E. *J. Org. Chem.*, **2014**,**79**:4463-4469

- [19] TONG Bi-Hai(童碧海), LIU Yuan-Yuan(刘远远), ZHANG Man(张曼), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**:1174-1178
- [20] Su H C, Fang F C, Hwu T Y. *Adv. Funct. Mater.*, **2017**,**17**: 1019-1027
- [21] Su H C, Wu C C, Fang F C, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, **89**:261118
- [22] Chen H F, Wong K T, Liu Y H. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**: 768-774
- [23] Su H C, Chen H F, Fang F C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**:3413-3419
- [24] (a) Zhou G J, Wong W Y, Yao B, et al. *J. Mater. Chem.*, **2008**,**18**:1799-1809
(b) Xie H Z, Liu M W. *Adv. Mater.*, **2001**,**13**:1245-1248
(c) Liu H M, He J, Wang P F, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, **87**:221103
(d) Liu H M, Wang P F. *Appl. Phys. Lett.*, **2008**,**92**:023301
- [25] Gambino S, Stevenson S G, Knights K A, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2009**,**19**:317-323
- [26] Li X, Zhang D Y, Chi H J. *Appl. Phys. Lett.*, **2010**,**97**: 263303
- [27] Zhang F L, Guan Y Q, Wang S M, et al. *Dyes Pigm.*, **2016**, **130**:1-8
- [28] Russell S M, Brewer A M, Stoltzfus D M, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2019**,**7**:4681-4691
- [29] Lu G Z, Li X K. *J. Mater. Chem. C*, **2019**,**7**:3862-3868
- [30] Chen X L, Lin C S, Wu X Y, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2015**,**3**:1187-1195
- [31] Mauro M, Yang C H, Shin C Y, et al. *Adv. Mater.*, **2012**,**24**: 2054-2058