以 1-苯基吡唑为主配体的红光 Ir(III)配合物的合成及光电特性

任静琨¹ 许慧侠^{2,3,*} 屈丽桃¹ 郝玉英^{1,2,*} 王 华^{2,3} 许并社^{2,3}⁽¹⁾太原理工大学物理与光电学院, 太原 030024; ⁽²⁾太原理工大学新材料工程技术研究中心, 太原 030024;⁽³⁾太原理工大学新材料界面科学与工程部共建教育部重点实验室, 太原 030024)

摘要: 合成了一种新型红色磷光配合物二(1-苯基咪唑)(1-苯基异喹啉)合铱((ppz)₂Ir(piq)), 通过核磁共振氢谱(¹H NMR)对其结构进行了表征, 通过紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱、荧光光谱、低温磷光光谱、循环伏安法及含时密度泛函理论(TD-DFT)对其光物理性能及能级结构进行了研究. 制备了一系列基于(ppz)₂Ir(piq)的电致发光器件, 研究了(ppz)₂Ir(piq)的电致发光性质. 结果表明, (ppz)₂Ir(piq)的UV-Vis吸收峰主要位于296、342、395和460 nm, 固态粉末的室温磷光发射峰位于618 nm, 在2-甲基四氢呋喃(2-MeTHF)溶液中其低温磷光发射峰位于598 nm, 其三线态能级(*E*_T)为2.07 eV. (ppz)₂Ir(piq)的最高占据轨道(HOMO), 其主要定域于配体ppz和金属Ir(III)上, 最低未占据轨道(LUMO)主要定域于配体piq上. (ppz)₂Ir(piq)的HOMO和LUMO能级分别为-5.92和-3.62 eV. 基于(ppz)₂Ir(piq)电致发光器件的优化掺杂浓度为8%–12% (w), 最大电致发光谱峰位于616 nm, 最大电流效率约10 cd·A⁻¹, 最大功率效率为4.44 lm·W⁻¹, 色坐标保持在(0.65, 0.35)附近, 是一种潜在的饱和红光磷光材料.

关键词: 红色磷光材料; 1-苯基吡唑; 1-苯基异喹啉; 光电特性; 掺杂浓度

中图分类号: O644

Synthesis and Optoelectronic Properties of a Red-Emitting Iridium(III) Complex Containing 1-Phenylpyrazole

REN Jing-Kun¹ XU Hui-Xia^{2,3,*} QU Li-Tao¹ HAO Yu-Ying^{1,2,*}
WANG Hua^{2,3} XU Bing-She^{2,3}

⁽¹⁾Department of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China; ⁽²⁾Research Center of Advanced Material Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China; ⁽³⁾Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China)

Abstract: The synthesis, characterization, photophysical and electrophosphorescent properties of iridium(III) complex [(ppz)₂Ir(piq)] (ppz=1-phenylpyrazole, piq=1-phenylisoquinoline) are reported. The structure was defined by proton nuclear magnetic resonance (¹H NMR). The photophysical properties and energy-level structure of [(ppz)₂Ir(piq)] are studied by ultraviolet-visible (UV-Vis) absorption, fluorescence, and phosphorescent spectroscopies at 77 K, cyclic voltammetry (CV), and time-dependent density functional theory (TD-DFT) calculation. The electroluminescent properties of [(ppz)₂Ir(piq)] using 4,4'-bis(9-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP) as a host are investigated. Absorption bands of [(ppz)₂Ir(piq)] are located at about 296,

Received: December 5, 2012; Revised: February 25, 2013; Published on Web: February 25, 2013.

*Corresponding authors. HAO Yu-Ying, Email: hyy_123991@sina.com; Tel/Fax: +86-351-6010311. XU Hui-Xia, Email: xuhuixia0824@163.com. The project was supported by the Program for Changjiang Scholar and Innovation Research Team in University, China (IRT0972), International Science & Technology Cooperation Program of China (2012DFR50460), National Natural Science Foundation of China (21071108, 60976018, 21101111, 61274056, 61205179), Natural Science Foundation of Shanxi Province, China (2010021023-2, 2011021022-2), and Key Scientific and Technological Project of Shanxi Province, China (20120321019).

教育部长江学者与创新团队发展项目(IRT0972), 国家国际科技合作(2012DFR50460), 国家自然科学基金(21071108, 60976018, 21101111, 61274056, 61205179), 山西省自然科学基金(2010021023-2, 2011021022-2)及山西省科技攻关项目(20120321019)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

342, 395, and 442 nm. $[(ppz)_2Ir(piq)]$ exhibits red phosphorescent emission with a peak at 618 nm in CH_2Cl_2 solution at room temperature and 598 nm in 2-methyltetrahydrofuran (2-MeTHF) at 77 K, from which its triplet state energy (E_T) is estimated to be 2.07 eV. The highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) levels of $[(ppz)_2Ir(piq)]$ are -5.92 and -3.62 eV, respectively. A theoretical calculation reveals that the HOMO of $[(ppz)_2Ir(piq)]$ is mainly distributed on ppz and the iridium ion, while the LUMO is mainly centered on piq. Organic light-emitting diodes (OLEDs) containing $[(ppz)_2Ir(piq)]$ -doped CBP emitting layer exhibit an electroluminescence (EL) maximum at 616 nm, an optimized doping concentration of 8%–12% (w), maximum current efficiency of about $10\text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$, maximum power efficiency of $4.44\text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$, and International Commission on Illumination (CIE) coordinates of (0.65, 0.35). This investigation provides an important experimental basis for the application of $[(ppz)_2Ir(piq)]$ in organic electroluminescent devices.

Key Words: Red phosphorescence material; 1-phenylphrazole; 1-phenylisoquinoline; Optoelectronic characteristic; Doping concentration

1 引言

在有机电致发光过程中,受到自旋统计的限制,单线态激子和三线态激子生成比例为1:3,¹所以充分利用来自三线态和单线态,尤其是三线态的发光即合成高效率的磷光发射材料是提高器件效率的重要途径之一。²磷光有机电致发光首先由吉林大学 Ma 教授³及美国普林斯顿大学的 Forrest 课题组¹提出,此后重金属配合物磷光材料及其器件的研究获得了快速发展。在配合物磷光材料中,铱(Ir)配合物性能最优。⁴由于红光材料光学带隙窄,配体选择困难,以及红光体系中强的 π - π 相互作用而导致红光淬灭现象,使得红色磷光材料的发展相对于绿色磷光材料明显落后。⁵

2003年,日本 Tsuboyama 研究组⁶通过调节配体结构合成了一系列 Ir(III)配合物,其中三(1-苯基异喹啉)合铱 $Ir(piq)_3$ 性能最优,其发射峰值为 620 nm,掺杂在 4,4'-N,N'-二咔唑基联苯(CBP)中制备的有机发光二极管(OLED)最大亮度可达 $11000\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$,最大功率效率 $8.0\text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$,色坐标(0.68, 0.32),成为经典的红色磷光材料。同年,台湾清华大学刘瑞雄研究团队⁷在 $Ir(piq)_3$ 中引入第二配体乙酰丙酮,制备了红色磷光材料二(1-苯基异喹啉)(乙酰丙酮)铱 $(piq)_2Ir(acac)$,基于 $(piq)_2Ir(acac)$ 的 OLED,在 $20\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下外量子效率为 8.46%,色坐标(0.68, 0.32)。2006年,华南理工大学 Cao 教授研究组⁸通过引入辅助配体 2-(2H-1,2,4-三唑-3-yl)嘧啶(pt)制备了配合物 $(1-piq)_2Ir(pt)$,将 2% 的 $(1-piq)_2Ir(pt)$ 掺杂在硅氧烷封端的聚烷基芴(PFO-poss)主体中获得了高效的红光磷光器件,其外量子效率为 10.4%,在 $10.8\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下发光效率为 $9.4\text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 。2011年报道的一种新型的

红色磷光材料则是以 1-苯基异喹啉(piq)的衍生物 1-吡咯异喹啉(priq)为辅助配体,1-(4-甲基)-3-甲基-咪唑为主配体,合成了 Ir(III)配合物 $(mpmi)_2Ir(priq)$,⁹其发光峰在 592 nm,掺杂在磷氧型的主体材料中,效率达到 $43.6\text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$,色坐标为(0.60, 0.39),位于浅红光发光范围内。

1-苯基吡唑(ppz)是一种典型的强场环金属配体。 $Ir(ppz)_3$ 是一种低温蓝色磷光发射材料(发射波长 422 nm),但在室温下不发光。2008年, Ma 教授研究组¹⁰以 1-苯基吡唑为第一配体,引入了辅助配体二苯甲酰甲烷(dibenzolymethane),制备了配合物 $(ppz)_2Ir(dbm)$,使光谱红移 165 nm,获得了室温黄光磷光材料。本文设计合成了以 ppz 为第一配体, piq 为辅助配体的室温饱和红色磷光 Ir(III)金属配合物 $(ppz)_2Ir(piq)$, piq 的引入使配合物的发光光谱发生了更大幅度的调节,从深蓝色波段红移到红光波段。本文对其紫外吸收光谱,室温以及低温磷光光致发光光谱,循环伏安特性进行了详细的研究,结合含时密度泛函理论计算对其发光机理进行了探讨,并研究了其电致发光性能。

2 实验部分

2.1 试剂

1-苯基吡唑和苯硼酸均为百灵威科技有限公司产品,纯度为 98%。三水三氯化铱为上海九岭化工有限公司产品,纯度为 99.9%。1-氯异喹啉为南京康满林化工实业有限公司产品,纯度为 98.33%。其它试剂均为市售分析纯。

2.2 仪器和测试方法

核磁共振氢谱(^1H NMR)使用瑞士 Bruker DRX

600 (600 MHz)型核磁共振谱仪, 四甲基硅烷(TMS)为内标, 氘代氯仿(CDCl_3)为溶剂; 使用美国PE公司Lambda Bio 40 紫外-可见(UV-Vis)光谱仪测试紫外-可见吸收光谱, 产物溶解在二氯甲烷中, 浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 使用荷兰Autolab/PG STAT302 电化学测试仪器测试循环伏安曲线, 对电极采用铂电极, 参比电极用222型饱和甘汞电极, 工作电极采用铂丝, 四丁基高氯酸铵溶解在丙酮溶液中作为支持电解质, 以二氯甲烷作溶剂配制浓度 $< 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 使用日立Model F-7000 FL 光谱仪测定低温磷光, 产物溶解在2-甲基四氢呋喃(2-MeTHF)溶液中, 浓度 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 测试温度为77 K; 使用Cary Eclipse 荧光分光光度计测量了产物的二氯甲烷溶液, 浓度 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 粉末的光致发光光谱, 产物掺杂在CBP中(采用石英基底, 掺杂浓度4%)薄膜的光致发光光谱。

2.3 合成方法

配体的合成方法参照文献,¹¹ 配合物的合成按文献¹²的方法进行合成。合成路线如图1所示。

2.3.1 配体1-苯基异喹啉(piq)的合成

1-氯异喹啉(2.0 g, 12.2 mmol), 甲苯10 mL, 四(三苯基磷)钯(706 mg, 0.4 mmol), 苯硼酸(1.97 g, 15.9 mmol)溶于乙醇中, 加入 K_2CO_3 溶液15 mL, 加热至110 °C, 反应24 h, 反应结束冷却到室温, 加入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸(100 mL), 混合溶液后用二氯甲烷萃取($3 \times 50 \text{ mL}$), 有机层用 NaHCO_3 (50 mL)中和。用去离子水多次洗涤。最后用无水硫酸镁干燥, 有机层旋蒸, 然后柱层析提纯, (正己烷/乙酸乙酯体积比为10/3)得到乳黄色固体。产率: 92%。 ^1H NMR (600

MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): 7.51–7.58 (m, 4H), 7.67–7.68 (d, 1H), 7.70–7.74 (m, 3H), 7.90–7.91 (d, 1H), 8.13–8.14 (d, 1H), 8.64–8.65 (d, 1H)。

2.3.2 $(\text{ppz})_2\text{Ir}(\text{piq})$ 的合成

ppz (0.24 g, 1.625 mmol)和 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.2 g, 0.65 mmol)溶解在2-乙氧基乙醇与去离子水的混合溶液中, 氮气保护下回流反应24 h, 冷却至室温, 加入去离子水100 mL, 静置待固体析出, 抽滤, 去离子水洗涤, 真空干燥, 得到浅绿色固体 $(\text{ppz})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppz})_2$, 产率79%。

$(\text{ppz})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppz})_2$ (0.2 g, 0.19 mmol), piq (0.1 g, 0.5 mmol)和 Na_2CO_3 (90mg)溶解在10 mL的2-乙氧基乙醇中, 氮气保护下回流反应24 h, 冷却至室温, 用去离子水和乙醚洗涤。过滤, 柱层析提纯, 得红色固体 $(\text{ppz})_2\text{Ir}(\text{piq})$, 产率, 42%。 ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , TMS): 6.28 (dd, 1H), 6.42 (dd, 1H), 6.64 (d, 1H), 6.75 (t, 1H), 6.80 (tt, 1H), 6.85 (dd, 1H), 6.86(dd,1H), 6.88 (tt, 1H), 6.91 (d, 1H), 6.92(d,1H), 6.93 (d, 1H), 7.02 (tt, 1H), 7.18–7.21 (m, 4H), 7.61 (d, 1H), 7.62–7.64 (m, 2H), 7.77 (t, 1H), 7.96 (d, 1H), 8.02 (d, 1H), 8.17 (d,1H), 8.93 (t, 1H)。

2.4 计算方法

采用Gaussian 03 软件, 利用密度泛函理论(DFT)水平下的B3LYP^{13,14}方法优化了配合物基态的几何结构, 通过含时密度泛函理论(TD-DFT)方法计算配合物的UV-Vis 光谱, 并考虑了 CH_2Cl_2 溶剂效应。计算对Ir原子采用LANL2DZ 基组, 对C、H、N原子采用6-31G*基组。¹⁵

2.5 器件制备及性能测试

图1 配体piq及配合物 $(\text{ppz})_2\text{Ir}(\text{piq})$ 的合成路线

Fig.1 Synthetic routes of ligand piq and complex $(\text{ppz})_2\text{Ir}(\text{piq})$

利用真空热蒸镀法制备 PhOLEDs, 在经过预处理的氧化铟锡(ITO)玻璃上依次沉积各功能层, 真空度小于 5×10^{-4} Pa, 器件结构为 ITO/NPB(30 nm)/CBP: $x\%$ (w) (ppz)₂Ir(piq) (40 nm)/BCP(10 nm)/TPBi (30 nm)/LiF(1 nm)/Al(150 nm). ITO 为阳极; *N,N'*-二苯基-*N,N'*-二(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPB)为空穴传输层; (ppz)₂Ir(piq)掺杂 4,4'-*N,N'*-二吡啶基联苯(CBP)中为发光层, (ppz)₂Ir(piq)的掺杂浓度为 $x\%$ ($x=4, 8, 12$); 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-邻菲罗啉(BCP)为空穴阻挡层; 1,3,5-三(1-苯基-1*H*-苯并咪唑-2-基)苯(TPBi)为电子传输及空穴阻挡层; 氟化锂及铝为复合阴极. 使用美国 SpectraScan PR655 型光谱辐射仪测试器件电致发光光谱, 利用 ST-900M 型光度计及 Keithley 2400 数字源表测量器件的亮度 (L)-电压(V)-电流密度(J)曲线, 器件有效发光面积为 $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$, 所有测试均在室温下进行.

3 结果与讨论

3.1 光物理性质

图2给出了配合物(ppz)₂Ir(piq)在CH₂Cl₂溶液中的UV-Vis吸收光谱和发射光谱, (ppz)₂Ir(piq)粉末的室温发射光谱, 以及在2-二甲基四氢呋喃(2-MeTHF)溶液中, 温度为77 K下的低温磷光光谱. 由图2可知, (ppz)₂Ir(piq)的UV-Vis吸收光谱峰主要位于296、342、395和460 nm. 利用TD-DFT计算得到的吸收光谱数据为295、345、391和457 nm, 见表1, 与实验结果非常吻合. 由表1可知, 296和342处的吸收带均为单线态, 295 nm处的吸收峰主要对应HOMO-2→LUMO+1 (75%), HOMO-2→LUMO+2 (6%)跃迁, 归属于单线态的配体ppz到piq的电荷转移跃迁(¹LLCT), 金属Ir到配体piq的电荷转移跃迁(¹MLCT)以及配体piq内的电荷转移跃迁

图2 (ppz)₂Ir(piq)在CH₂Cl₂溶液中的UV-Vis吸收和发射光谱和粉末的发射光谱以及在2-二甲基四氢呋喃溶液中的低温(77 K)磷光光谱

Fig.2 UV-Vis absorption and emission spectra of (ppz)₂Ir(piq) in CH₂Cl₂ solution and powder state and phosphorescence spectra in 2-methyltetrahydrofuran at 77 K

RT: room temperature

(¹ILCT), 342 nm处的吸收峰, 主要对应HOMO-4→LUMO+1 (70%)及HOMO-3→LUMO(14%)跃迁, 归属于单线态的配体ppz到piq的电荷转移跃迁¹LLCT以及金属Ir到配体piq的电荷转移跃迁¹MLCT及配体piq内的电荷转移跃迁(¹ILCT); 395 nm附近的吸收峰, 对应HOMO→LUMO+3 (72%), HOMO→LUMO+2 (10%)跃迁, 归属于三线态的配体ppz到ppz的电荷转移跃迁³LLCT以及金属Ir到配体ppz的电荷转移跃迁³MLCT, 457 nm的弱吸收峰对应于HOMO-1→LUMO (53%), HOMO-2→LUMO (32%)跃迁, 归属于三线态的配体piq内的³ILCT跃迁, 配体ppz到配体piq的电荷转移跃迁³LLCT以及金属Ir到配体piq的电荷转移跃迁³MLCT. 由于CBP的荧光发射在400 nm左右, 与(ppz)₂Ir(piq)的吸收光谱有很大的重叠, 因此在以CBP为主体材料, (ppz)₂Ir(piq)为客体的PhOLEDs器

表1 利用TD-DFT计算得到的配合物的吸收波长数据
Table 1 Calculated absorption spectral data by TD-DFT

State	$\lambda_{\text{cal}}/\text{nm}$	Osc strength	Dominant excitations	Nature	$\lambda_{\text{exp}}/\text{nm}$
S	295	0.1556	H-2→L+1 (75%) H-2→L+2 (6%)	Ir/piq/ppz→piq/ppz(¹ MLCT/ ¹ LLCT/ ¹ ILCT)	296
S	345	0.1010	H-4→L (70%) H-3→L (14%)	Ir/piq/ppz→piq(¹ MLCT/ ¹ LLCT/ ¹ ILCT)	342
T	391	0	H→L+3 (72%) H→L+2 (10%)	Ir/piq/ppz→ppz(³ MLCT/ ³ LLCT)	395
T	457	0	H-1→L (53%) H-2→L (32%)	Ir/piq/ppz→piq(³ MLCT/ ³ LLCT)	460

Osc: oscillation; MLCT: metal to ligand charge transfer; LLCT: ligand to ligand charge transfer; ILCT: intraligand charge transfer;

H: HOMO; L: LUMO

件中, 可以实现主体到客体材料的高效能量传递.

室温下, $(ppz)_2Ir(piq)$ 在 CH_2Cl_2 溶液发射出很强的红色磷光, 最大发射波长位于 618 nm; 以激发光谱中最大的激发峰 418 nm 作为激发波长, 测定了 $(ppz)_2Ir(piq)$ 在 2-MeTHF 溶液中的低温磷光发射峰光谱, 最大发射峰为 598 nm, 可推断出 $(ppz)_2Ir(piq)$ 的三线态能级(E_T) 为 2.07 eV, 远远小于主体材料 CBP 的 E_T (CBP 的 E_T 为 2.56 eV),¹⁶ 表明以 CBP 作为 $(ppz)_2Ir(piq)$ 的主体材料是合适的. $(ppz)_2Ir(piq)$ 的低温磷光光谱中除了在 642 nm 处出现一个弱的肩峰外没有精细的振动结构, 表明该配合物的磷光发射态占主导应为 3MLCT 跃迁.¹³ 配合物固体粉末最强发射峰位于 625 nm, 相对于其在 CH_2Cl_2 中的最强发射有 7 nm 的红移, 相对于低温磷光光谱红移了 27 nm, 这是由于分子的聚集引起的.

图 3 展示了 $(ppz)_2Ir(piq)$ 的最高占据轨道(HOMO)与最低未占据轨道(LUMO)分布. 由图 3 可知 HOMO 主要定域于配体 ppz (48.74%) 和金属 Ir(III) (40.05%) 上, 即主要由 ppz 的 π 轨道及 Ir 的 d 轨道组成, 但也有 piq 的 π 轨道的贡献(11.20%); LUMO 主要定域于配体 piq (94.27%) 上, 由 piq 的 π^* 轨道组成. 因此 $(ppz)_2Ir(piq)$ 的氧化过程主要是 ppz 的 π 轨道及 Ir 的 d 轨道失电子的过程, 其还原过程是 piq 的 π^* 轨道得电子的过程. 与 $Ir(ppz)(dbm)$ 相比,¹⁰ $(ppz)_2Ir(piq)$ 的 HOMO 能级(-4.78 eV)上升了 0.12 eV, LUMO 能级(-1.73 eV)下降了 0.31 eV, 带隙减小了 0.43 eV, 故与 $Ir(ppz)_2(dbm)$ 相比, $(ppz)_2Ir(piq)$ 的发射光谱进一步红移, 发光光谱的红移归因于 piq 更大共轭体系. 由于 piq 具有更大的尺寸和更刚性的平面结构, 可减少振动、转动引起的能量耗散, 因而使该材料具有较高的发光效率.

3.2 电化学特性

循环伏安法可以方便地计算材料的起始氧化

图3 $(ppz)_2Ir(piq)$ 的 HOMO 和 LUMO 前线分子轨道分布图

Fig.3 Molecular orbital amplitude plots for HOMO and LUMO of $(ppz)_2Ir(piq)$

图4 $(ppz)_2Ir(piq)$ 在 CH_2Cl_2 溶液中的循环伏安曲线
Fig.4 Cyclic voltammetry curve of $(ppz)_2Ir(piq)$ in CH_2Cl_2 solution

电位(E_0^{ox})和还原电位(E_0^{red}), 从而计算出 HOMO 和 LUMO 能级和光学带隙, 计算公式如下:

$$E_{HOMO} \text{ (or } E_{LUMO}) = -4.74 - eE_0^{ox} \text{ (or } E_0^{red})$$

图 4 为 $(ppz)_2Ir(piq)$ 在 CH_2Cl_2 溶液中的循环伏安曲线. 从图中可以看出, E_0^{ox} 为 1.18 V, E_0^{red} 为 -1.12 V. 饱和甘汞电极电位相对于真空能级为 4.74 eV,¹⁷ 根据电化学方法计算 HOMO 能级为 -5.92 eV, LUMO 能级为 -3.62 eV; 由此可以得出光学带隙(E_g) 为 2.3 eV ($E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$), 为红光发射. CBP 的 HOMO 和 LUMO 能级分别为 -2.8 和 -6.3 eV, 进一步表明在器件中可以实现 CBP 到 $(ppz)_2Ir(piq)$ 的有效的能量传递过程.

3.3 电致发光性质

基于对 $(ppz)_2Ir(piq)$ 光物理特性的研究, 选择 CBP 作为主体材料, 制备了一系列结构为 ITO/NPB(30 nm)/CBP: x% (w) $(ppz)_2Ir(piq)$ (40 nm)/BCP(10 nm)/TPBi(30 nm)/LiF(1 nm)/Al(150 nm) 的电致发光器件. 器件结构及器件中所用的材料结构如图 5 所示.

图 6 为电压为 8 V 时不同掺杂浓度的器件的电致发光(EL)光谱, 最大发光峰均出现在 616 nm 处, 此外在 645 nm 处出现一个肩峰, 与 $(ppz)_2Ir(piq)$ 的粉末及 $(ppz)_2Ir(piq)$ 掺杂 CBP(掺杂浓度 4% (w)) 薄膜的光致发光谱相近, 如图 7 所示, 说明器件的电致发光来源于 $(ppz)_2Ir(piq)$, 实现了 CBP 到 $(ppz)_2Ir(piq)$ 的完全能量传递. 不同掺杂浓度下的 EL 谱基本相同, 但与 $(ppz)_2Ir(piq)$ 的粉末及在二氯甲烷溶液中的 PL 谱比较, 在二氯甲烷溶液中, 642 nm 处肩峰不明显, 在 4% (w) $(ppz)_2Ir(piq)$ 掺杂 CBP 薄膜的 PL 谱上, 640 nm 处可观测到微弱的肩峰, 粉末态下, 641 nm 处肩峰变得更强, 说明随着 $(ppz)_2Ir(piq)$ 分子之间的距离

图5 器件结构示意图及用于器件的化合物分子结构

Fig.5 Device structure scheme and molecular structures of the compounds used in the device

ITO: indium tin oxide

图6 不同掺杂浓度(w)在8 V时的电致发光光谱

Fig.6 EL spectra of device under 8 V at different doping concentrations (w)

图7 (ppz)₂Ir(piq)的粉末、二氯甲烷溶液中及(ppz)₂Ir(piq)掺杂CBP(掺杂浓度4% (w))薄膜的光致发光谱Fig.7 Photoluminescence of (ppz)₂Ir(piq) in powder, CH₂Cl₂ and film with doping concentration of 4% (w) in CBP

减少, 640 nm附近发射峰增强, 可以推测, 电致发光谱上645 nm处的肩峰可能来源于(ppz)₂Ir(piq) 激基缔合物发射。

图8为不同掺杂浓度的器件的电流密度-电压-亮度(L-V-J)曲线, 可以看出, 当掺杂8% (w)时, 器件的启亮电压为5.9 V; 当驱动电压为14 V时, 达到最大亮度11706 cd·m⁻², 掺杂12% (w)的器件电压-亮度特性与掺杂浓度8% (w)的相近, 性能都优于掺杂浓度4% (w)的器件. 从电流密度-电压曲线来看, 随着掺杂浓度的提高, 相同电流密度下器件的驱动电压降低, 这是由于在高的掺杂浓度下, 载流子可以直接注入到磷光掺杂剂中, 从而降低了驱

图8 不同掺杂浓度器件的亮度-电压-电流密度曲线

Fig.8 Luminance-voltage-current density (L-V-J) characteristics of devices at different doping concentrations

图9 掺杂8% (w)的器件在不同电压下的电致发光光谱及色坐标

Fig.9 EL spectra of device and CIE coordinats at doping concentration of 8% (w) at different voltages

图10 掺杂浓度为8% (w) 器件的电流效率-电流密度-功率效率曲线

Fig.10 Current efficiency-current density-power efficiency curves of device at doping concentration of 8% (w)

动电压. 以上结果表明对于这种器件结构来说, 客体材料(ppz)₂Ir(piq)的掺杂浓度可以控制在8%–12% (w)范围内.

图9为掺杂浓度为8% (w)时, 不同电压下的电致发光光谱, 随着电压的变化, 器件的色坐标(CIE)基本不变, 保持在(0.65, 0.35)附近, 表明器件发光性能比较稳定, 且非常接近国际显示器标准的饱和红色.

图10为掺杂8% (w)器件的电流效率-电流密度-功率效率曲线, 当电流密度为13 mA·cm⁻²时, 达到最大电流效率为10 cd·A⁻¹, 电流密度为4.9 mA·cm⁻²时, 最大功率效率达到3.5 lm·W⁻¹. 掺杂12% (w)器件的效率与之类似, 最大电流效率9.8 cd·A⁻¹, 最大功率效率4.4 lm·W⁻¹. 器件有明显的效率滚降(roll-off)现象, 这是磷光器件普遍存在的现象. 主要是由于配体的空间位阻较小, 使三线态激子密度增

加所致. 在以后的材料设计中要改善配合物的结构, 增大空间位阻, 以减小三线态激子的淬灭, 提高配合物的性能.

4 结论

以1-苯基吡唑为主配体, 1-苯基异喹啉为辅助配体合成了一种红色磷光Ir(III)配合物(ppz)₂Ir(piq). (ppz)₂Ir(piq)的紫外吸收峰分别为296、342、395和460 nm, 其固体粉末在室温二氯甲烷溶液以及77 K的2-甲基四氢呋喃溶液中的最大发射峰分别为625、618和598 nm, 三线态能级为2.07 eV. 配合物(ppz)₂Ir(piq)的HOMO和LUMO能级分别为-5.92和-3.62 eV. (ppz)₂Ir(piq)掺杂在CBP中制作的一系列红光器件中, 其电致发光光谱的最大发射波长均在616 nm, 其(ppz)₂Ir(piq)的最佳掺杂浓度为8%–12% (w), 最大电流效率达10 cd·A⁻¹, 最大功率效率为4.44 lm·W⁻¹, 色坐标保持在(0.65, 0.35)附近.

References

- (1) Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M.E.; Forrest, S.R. *Nature* **1998**, 395 (6698), 151. doi: 10.1038/25954
- (2) Yue, Y.; Xu, H. X.; Hao, Y. Y.; Xie, X. D.; Qu, L. T.; Wang, H.; Xu, B. S. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, 28 (7), 1593. [岳岩, 许慧侠, 郝玉英, 解晓东, 屈丽桃, 王华, 许并社. 物理化学学报, **2012**, 28 (7), 1593.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201204181
- (3) Ma, Y.; Zhang, H.; Shen, J.; Che, C. M. *Synth. Met.* **1998**, 94, 245. doi: 10.1016/S0379-6779(97)04166-0
- (4) Hong, H. W.; Chen, T. M. *Mater. Chem. Phys.* **2007**, 101, 170. doi: 10.1016/j.matchemphys.2006.03.011
- (5) Wang, L. X.; Mei, Q. B.; Yan, F.; Tian, B.; Weng, J. N.; Zhang, B.; Huang, W. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, 28 (7), 1556. [王玲霞, 梅群波, 颜芳, 田波, 翁洁娜, 张彬, 黄维. 物理化学学报, **2012**, 28 (7), 1556.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201205043
- (6) Tsuboyama, A.; Iwawaki, H.; Furugori, M.; Mukaide, T.; Kamatani, J.; Igawa, S.; Moriyama, T.; Miura, S.; Takiguchi, T.; Okada, S.; Hoshino, M.; Ueno, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 (42), 12971. doi: 10.1021/ja034732d
- (7) Su, Y. J.; Huang, H. L.; Li, C. L.; Chien, C. H.; Tao, Y. T.; Chou, P. T.; Datta, S.; Liu, R. S. *Adv. Mater.* **2003**, 15 (11), 884. doi: 10.1002/adma.200304630
- (8) Liang, B.; Jiang, C. Y.; Chen, Z.; Zhang, X. J.; Shi, H. H.; Cao, Y. J. *Mater. Chem.* **2006**, 16, 1281. doi: 10.1039/b515549e
- (9) Lu, K. Y.; Chou, H. H.; Hsieh, C. H.; Ouyang, Y. H.; Tsai, H. R.; Tsai, H. Y.; Hsu, L. C.; Chen, C. Y.; Chen, I. C.; Cheng, C. H. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 4933. doi: 10.1002/adma.v23.42
- (10) Teng, F.; Xin, G.; Ming, Z.; Wang, C. L.; Hanif, M.; Zhang, H.

- Y.; Ma, Y. G. *Synth. Met.* **2009**, *159*, 113. doi: 10.1016/j.synthmet.2008.08.004
- (11) Tian, N.; Lenkeit, D.; Pelz, S.; Fischer, L. H.; Escudero, D.; Schiewek, R.; Klink, D.; Schmitz, O. J.; González, L.; Schäferling, M.; Holder, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *30*, 4875.
- (12) Tamayo, A. B.; Alleyne, B. D.; Djurovich, P. I.; Lamansky, S.; Tsyba, I.; Ho, N. N.; Bau, R.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (24), 7377. doi: 10.1021/ja034537z
- (13) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1998**, *38*, 3098.
- (14) Lee, C.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785. doi: 10.1103/PhysRevB.37.785
- (15) Lei, L. P.; Hao, Y. Y.; Fan, W. H.; Xu, B. S. *Chin. Phys. Lett.* **2011**, *28*, 063101-1. doi: 10.1088/0256-307X/28/6/063101
- (16) Holme, R. J.; Forrest, S. R.; Tung, Y. J.; Kwong, R. C.; Brown, J. J.; Garon, S.; Thompson, M. E. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 2422. doi: 10.1063/1.1568146
- (17) Ding, B. D.; Zhang, J. M.; Zhu, W. Q.; Zheng, X. Y.; Wu, Y. Z.; Jiang, X. Y.; Zhang, Z. L.; Xu, S. H. *Chemical Research and Application* **2002**, *14* (6), 712. [丁邦东, 张积梅, 朱文清, 郑新友, 吴有智, 蒋雪茵, 张志林, 许少鸿. 化学研究与应用, **2002**, *14* (6), 712.]

中国化学会第十四届胶体与界面化学会议 2013年7月21–25日, 长春

会议主题:

研讨胶体与界面化学的最新前沿问题和发展前景及其在科学和技术领域中的作用

会议内容及范围:

(1) 表面/界面与纳米结构材料; (2) 溶液中的聚集与分子组装; (3) 软物质与超分子组织化体系; (4) 胶体分散与多组分体系; (5) 胶体与界面化学中的理论问题; (6) 胶体与界面化学技术、应用与产品

会议主席: 郭 荣

通讯地址: 扬州大学化学化工学院, 扬州225002

电子信箱: guorong@yzu.edu.cn

会议负责人: 吴立新

通讯地址: 吉林省长春市前进大街2699号, 超分子楼

电话: +86-431-85168481; 传真: +86-431-85193421; 电子信箱: wulx@jlu.edu.cn

会议联系人: 李 豹

通讯地址: 吉林省长春市前进大街2699号, 超分子楼

电话: +86-431-85168476; 传真: +86-431-85193421; 电子信箱: libao@jlu.edu.cn

拟定注册费标准:

5月31日前, 正式参会者1000元, 中国化学会会员900元, 研究生600元, 中国化学会学生会员500元, 随行人员800元; 5月31日后, 正式参会者1200元, 中国化学会会员1100元, 研究生800元, 中国化学会学生会员700元, 随行人员1000元。

会议网址: <http://supramol.jlu.edu.cn/jtjm2013/>

报名截止日期: 2013年4月30日

投稿截止日期: 2013年5月31日

主办单位: 中国化学会

承办单位: 吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室

资助单位: 国家自然科学基金委员会、吉林大学