

文章编号:1007-2780(2010)03-0360-04

一种新型 Ir(Ⅲ)配合物磷光材料的电致发光性能研究

孙 军, 张玉祥*, 胡灵峰, 张宏科, 张春林, 杜红梅, 何海晓

(西安瑞联近代电子材料有限责任公司, 陕西 西安 710077, E-mail:jsunoel@126.com)

摘 要: 合成了一种新的磷光 Ir(Ⅲ)配合物 Ir(NCpy)₂acac, 其中 NCpy 和 acac 分别代表 9-(2-萘基)-3-吡啶-咔唑和乙酰丙酮。利用该配合物制备了掺杂的有机发光二极管(OLEDs)。其中掺杂器件在 513 nm 处有较强的金属配合物三重态的绿色磷光发射, 最大亮度为 24 340 cd/m², 最大电流效率为 16.45 cd/A, 色坐标为 (0.26, 0.62), 是首次报道的新型 Ir(Ⅲ)配合物绿色磷光材料。

关 键 词: 有机电致发光器件; 绿色磷光材料; Ir(Ⅲ)配合物

中图分类号: TN383⁺.1 **文献标识码:** A

Performances of Electroluminescence Based on New Framework Phosphorescent Ir(Ⅲ) Complex

SUN Jun, ZHANG Yu-xiang*, HU Ling-feng, ZHANG Hong-ke, ZHANG Chun-lin, DU Hong-mei, HE Hai-xiao

(Xi'an Ruilian Modern Electronic Chemicals Co. Ltd., Xi'an 710077, China, E-mail:jsunoel@126.com)

Abstract: A new iridium(Ⅲ) complex Ir(NCpy)₂acac was studied based on reaction of iridium trichloride hydrate, 9-Naphthalen-1-yl-3-pyridin-2-yl-9H-carbazole with acetylacetone. Multiplayer-doped OLEDs were respectively fabricated based on Ir(NCpy)₂acac with electron transporting ability. The doping device showed strong saturated green electrophosphorescent emission, the emission peak wavelength 513 nm, brightness of 24 340 cd/m², current efficiency of 16.45 cd/A with Commission Internationale de L'Eclairage(CIE)coordinates of (0.26, 0.62). This is the first report on new green phosphorescent material based on Ir(Ⅲ) complex.

Key words: organic light-emitting device; green phosphorescent material; Ir(Ⅲ) complex

1 引 言

有机电致发光(OLED)是目前光电器件领域中一种逐步趋向成熟且有着巨大实用前景的新型技术。磷光配合物中重金属原子的引入,提高了自旋和轨道的耦合,缩短了磷光寿命,使原有的三重态具有了某些单重态的特性,从而使隙间窜

跃能力增强,导致禁止的三重态向基态跃迁变为局部允许,磷光得以顺利发射,因此从理论上可以利用所有的电子、空穴复合能量发光,器件的内量子效率在理论上可以达到 100%^[1,2]。重金属有机配合物如铱(Ir)、铂(Pt)、锇(Os)、钌(Ru)以及金(Au)、铜(Cu)等是目前主要研究的电致磷光材料,而其中以 Ir(Ⅲ)配合物的光电性能最为优秀。

收稿日期: 2009-12-07; 修订日期: 2009-12-21
基金项目: 国家“863”项目基金资助(No. 2008AA03A328)
作者简介: 孙军(1977—),男,吉林敦化人,硕士,从事有机电致发光器件的研究。
* 通讯联系人, E-mail: yxzhang168@sina.com

1999 年, M. A. Baldo^[3]等首次报道了将 Ir(ppy)₃ (三(2-苯基吡啶)铱)掺杂到 CBP (4,4'-N,N'-二吡唑联苯)中,制备了最大外量子效率和功率效率分别为 8.0%和 31 lm/W 的重金属配合物电致磷光器件,从此掀起了对重金属配合物电致磷光材料和器件研究的热潮。

本文报道了一种新的绿光 Ir(Ⅲ)配合物 Ir(NCpy)₂acac,用其作为发光材料所制备的磷光器件获得最大亮度为 24 340 cd/m²,最大电流效率为 16.45 cd/A,色坐标(0.26,0.62)。该 Ir(Ⅲ)配合物的最大特点是将萘基吡唑与吡啶对接构成第一配体,与以往的常规 Ir(Ⅲ)配合物 Ir(ppy)₃相比,吡唑基团比苯基具有更强的富电性,因此增加了空穴注入和传输能力。萘基的引入在一定程度上增加了配合物的玻璃转化温度(T_g),提高了分子的稳定性,同时调整了电致发光光谱。而且吡唑基团可以进一步同吸电子或推电子基团对接修饰,为开发出更加优良的发光材料提供了保证。

2 实 验

2.1 实验材料及测试设备

实验所用的有机材料 2-TNATA(4,4',4''-tris(N-(2-naphthyl)-N-phenyl-amino)-triphenyl-amine)、NPB(N,N'-di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine)、CBP(4,4'-Bis-(carbazol-9-yl)bi-phenyl)、BCP(2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)、Alq₃(Tris(8-hydroxyquinolato)aluminum)以及发光材料 Ir(NCpy)₂acac 均来自

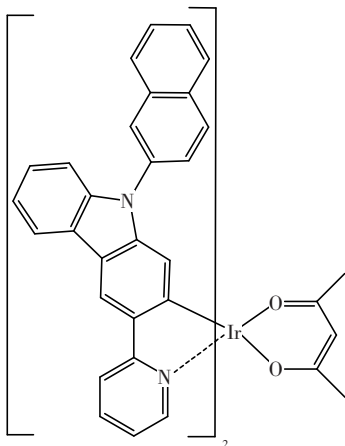


图 1 Ir(NCpy)₂acac 的化学结构式

Fig. 1 Chemical structure of Ir(NCpy)₂acac

西安瑞联近代电子材料有限责任公司,其中 Ir(NCpy)₂acac 未经升华,纯度为 98%,其他有机材料均为升华材料,纯度在 99%以上。ITO 玻璃衬底、LiF 和 Al 分别来自深圳南玻公司、上海化学试剂公司,LiF 为分析纯,Al 纯度为 99.99%。

薄膜厚度和生长速度由石英晶体振荡器进行控制。器件的电致发光谱、亮度、色度以及电流、电压特性采用 Newport Powermeter 1830C 型光功率计和美国 Keithely-2400 电流-电压测试仪组成的测试系统进行同步测量。所有测试都是在室温大气中进行。

新型磷光材料 Ir(NCpy)₂acac 结构式见图 1。

2.2 机电致磷光器件的制备

实验中将 ITO 玻璃衬底用丙酮、乙醇、去离子水反复擦洗,然后将 ITO 基片置于丙酮中超声清洗,再换用乙醇、去离子水反复超声清洗多次;然后在真空干燥箱中烘干,再对清洁而且干燥的 ITO 玻璃基片进行氧气等离子处理,以提高 ITO 的功函数。

所制备的器件结构如下:

ITO/2-TNATA(45 nm)/NPB(30 nm)/CBP: Ir(NCpy)₂acac, x%(40 nm)/BCP(10 nm)/Alq₃(30 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)。

其中 ITO(铟锡氧化物)作为阳极,2-TNATA、NPB 分别作为空穴注入层和空穴传输层,CBP 作为发光层的基质材料,Ir(NCpy)₂acac 为掺杂剂,BCP、Alq₃ 分别作为空穴阻挡层和电子传输层,LiF 和 Al 作为复合阴极。选择面电阻为 20 Ω/□的 ITO 导电玻璃为器件阳极,器件的各有机功能层及金属电极在真空度为 3.0×10⁻⁴ Pa 的条件下通过沉积的方式制备,具体工艺及测试方法依据文献[4,5]。

3 结果与讨论

图 2 所示为含有不同 Ir(NCpy)₂acac 掺杂浓度(4%、6%、8%质量分数)的器件 EL 谱。光谱的主发射峰值在 513 nm,是来自于 Ir(NCpy)₂acac 的发光,8 V 时色坐标为(0.26,0.62)。在掺杂浓度为 8%(质量分数)时,来自于 458 nm 的 NPB 发射完全消失,表明 NPB 的能量完全传递给发光层,从而得到最佳的器件性能。

图 3 为器件在不同掺杂比例下的电流密度-

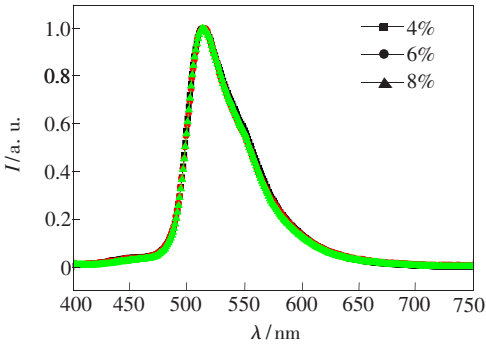


图 2 器件在掺杂浓度为 4%、6% 和 8% (质量分数) 时的电致发光光谱.

Fig. 2 EL spectra of devices under 4%, 6%, 8% (mass fraction) dopant concentration.

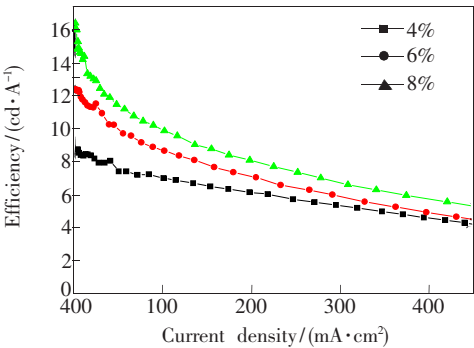


图 3 器件的电流密度-效率曲线

效率曲线。可以看出,在同等电流密度下随着掺杂浓度的增大,器件的电流效率随之增加。掺杂浓度为 8% (质量分数) 时,最大电流效率为 16.45 cd/A。图 4 为器件在不同掺杂比例下的电流密度-亮度曲线。由图可知,随着掺杂浓度的增大,器件的亮度随之增强。当掺杂浓度为 8% (质量分数) 时,最大亮度达到 24 340 cd/m²。

图 5 所示为器件各功能层的能级关系^[6]。Ir-

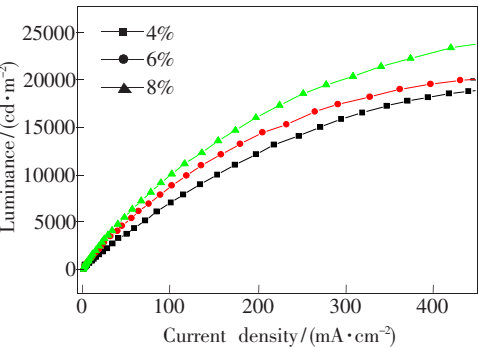


图 4 器件的电流密度-亮度曲线

Fig. 4 Current density-luminance characteristics of the devices

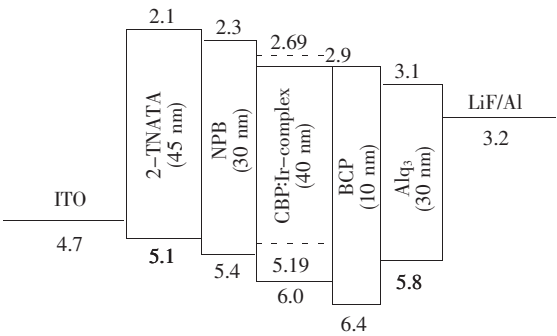


图 5 能级关系

Fig. 5 Energy level diagrams

表 1 不同掺杂浓度器件的性能

Table 1 Performances of devices based on different dopant concentration

Ir(NCpy) ₂ -acac 浓度 (%)	最大亮度 (cd/m ²)	最大效率 (cd/A)	峰值光谱 (nm)	色坐标 (x,y)
4	18 966	8.75	513	0.26,0.61
6	20 281	12.43	513	0.26,0.62
8	24 340	16.46	513	0.26,0.62

(NCPy)₂acac 的最高分子占有轨道(HOMO)和最低分子未占有轨道(LUMO)通过循环伏安测试系统(型号为 MCP-1)测试,直径为 2 mm 的铂(Pt)为工作电极,Pt 线为反向电极,Ag/AgCl 为参考电极。

能够得到如此优良的器件性能,主要归因于 Ir(NCpy)₂acac 具有良好空穴传输性能的咪唑基团,使该配合物能够更有效地传递空穴。同时由能级关系可知,Alq₃ 与 BCP 之间只有 0.2 eV 的势垒,电子更容易注入到发光层,从而在发光层复合了更多的载流子而形成激子,以得到性能优良的器件^[7-9]。研究中发现,Ir(NCpy)₂acac 的掺杂浓度与 Liangliang Han 等人的报道相当^[10-11],可见该配合物具有较合适的磷光寿命,这种含有咪唑基团三价铱的磷光材料在有机电致发光领域具有很好的应用前景。

4 结 论

采用新型磷光材料 Ir(NCpy)₂acac 制备了有机电致磷光显示器件,器件结构为 ITO/2-TNATA (45 nm)/NPB (30 nm)/CBP : Ir (NCpy)₂

acac, $x\%$ (40 nm)/BCP (10 nm)/Alq₃ (30 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm), 器件的主发光峰在 513 nm, 最大亮度为 24 340 cd/m², 最大电流效率为 16.45 cd/A, 色坐标为 (0.26, 0.62)。唑啉衍生物

Ir(Ⅲ)类配合物可以增加载流子的传输能力, 提高器件的光电性能, 是一种具有广阔应用前景的有机电致磷光材料。

参 考 文 献:

- [1] Ma Y G, Zhang H Y, Shen J C. Electroluminescence from triplet metal-ligand charge-transfer excited state of transition metal complexes[J]. *Synthetic Metals*, 1998, 94(3): 245-248.
- [2] Baldo M A, O'Brien D F, You Y. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices [J]. *Nature*, 1998, 395(6698): 151-154.
- [3] Baldo M A, Lamanskv S, Burrows P E. Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75(1): 4-6.
- [4] Che Guangbo, Su Zisheng, Li Wenlian, *et al.* Highly efficient and color-tuning electrophosphorescent devices based on Cu^I complex[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(10): 103511(1-3).
- [5] Su Zisheng, Che Guangbo, Li Wenlian, *et al.* White-electrophosphorescent devices based on copper complexes using 2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butyl-phenyl)-1,3,4-oxadiazole as chromaticity-tuning layer[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(21): 213508(1-3).
- [6] Yang Dongfang, Li Wenlian, Chu Bei, *et al.* High efficiency electrophosphorescence device using a thin cleaving layer in an Ir-complex doped emitter layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(25): 253309(1-3).
- [7] Zang F X, Sum T C, Huan A C H, *et al.* Reduced efficiency roll-off in phosphorescent organic light emitting diodes at ultrahigh current densities by suppression of triplet-polaron quenching[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93(2): 023309(1-3).
- [8] Ho Cheuk-Lam, Wong Wai-Yeung, Gao Zhi-Qiang, *et al.* Red-light-emitting iridium complexes with hole-transporting 9-arylcarbazole moieties for electrophosphorescence efficiency/color purity trade-off optimization[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2008, 18(2): 319-331.
- [9] Ho Cheuk-Lam, Wang Qi, Lam Ching-Shan, *et al.* Phosphorescence color tuning by ligand, and substituent effects of multifunctional iridium(Ⅲ) cyclometalates with 9-Arylcarbazole moieties[J]. *J. Chem. Asian.*, 2009, 4(1): 89-103.
- [10] Han Liangliang, Yang Dongfang, Li Wenlian, *et al.* The reduced triplet triplet annihilation of electrophosphorescent device doped by an iridium complex with active hydrogen[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93(15): 153303(1-3).
- [11] Han Liangliang, Yang Dongfang, Li Wenlian, *et al.* Intramolecular energy transfer between the triplet of ancillary ligand and the metal to ligand charge transfer state existed in heterocyclometalated iridium(Ⅲ) complexes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94(16): 163303(1-3).