

文章编号:1007-2780(2012)06-0742-10

基于 Re(I)配合物有机电致发光器件的研究进展

刘春波¹,赵 静¹,苏 斌²,车广波²,李春梅¹,袁 晶¹,李丽丽¹

(1. 吉林师范大学 化学学院,吉林 四平 136000,E-mail:oledpvjlnu@yahoo.cn;
2. 吉林师范大学 环境科学与工程学院,吉林 四平 136000)

摘 要: Re(I)配合物能够产生较好的自旋轨道耦合,其内量子效率在理论上可以达到 100%,比荧光材料高 3 倍。因其具有相对短的激发态寿命、室温下高的磷光量子效率、较好的热稳定性和化学稳定性等优点使其被广泛关注。文章对 Re(I)配合物在有机电致发光器件中的研究进展进行了综述,并对 Re(I)配合物分子设计与电致发光器件的发展前景进行了展望。

关 键 词: Re(I)配合物;电致发光;器件
中图分类号: O649.5 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3788/YJYXS20122706.0742

Research Progress of Re(I) Complexes in OLEDs

LIU Chun-bo¹, ZHAO Jing¹, SU Bin², CHE Guang-bo²,
LI Chun-mei¹, YUAN Jing¹, LI Li-li¹

(1. College of Chemistry, Jilin Normal University, Siping 136000, China, E-mail: oledpvjlnu@yahoo.cn;
2. College of Environmental Science and Engineering, Jilin Normal University, Siping 136000, China)

Abstract: The theoretical internal quantum efficiency of Re(I) complexes is 100%, which is three times higher than that of fluorescence materials. The high quantum efficiency is attributed to the strong spin-orbit coupling of the heavy metal rhenium. Re(I) complexes have the desirable properties including relatively short excited state lifetime, high phosphorescence quantum yield at room temperature, outstanding thermal stability and chemical stability. This review sketches the development of Re(I) complexes in OLEDs which have been published. It also prospects the molecular designing and potential application future in OLEDs of Re(I) complexes.

Key words: Re(I) complexes; electroluminescent; device

1 引 言

早在 20 世纪 60 年代,Pope 等人^[1]就在蒽晶体上加上数百伏电压时观察到了电致发光(Electroluminescent, EL)现象。直到 1987 年,美国 E. Kodak 公司的邓青云等人研制出了低驱动电压、高亮度、高效率的有机电致发光器件(Organic

Light-emitting Diodes, OLEDs)^[2],这一结果激发了人们对 OLEDs 研究的热情^[3-9]。
OLEDs 因具有亮度高、驱动电压低、省电效率高、反应速度和响应速度快、对比度好、对视角无依赖性、重量轻、构造简单、成本低等优点,使其在平板显示及固态照明领域获得了广泛应用,并被视为 21 世纪新一代显示产品^[10-16]。

有机 EL 材料包括荧光材料和磷光材料。磷光材料由于具有较好的自旋轨道耦合,可以同时利用三重态和单重态的能量,因此其内量子效率在理论上可以达到 100%,是荧光材料内量子效率的 4 倍^[15]。自 Baldo 等人^[17]首次报道了基于 PtOEP 配合物的高效磷光 OLEDs 后,Os(II)^[18-21],Ir(III)^[7,22,23],Pt(II)^[24-26]等过渡金属配合物的 OLEDs 被研究者所关注。Re(I)配合物由于具有相对短的激发态寿命、室温下高磷光量子效率、出色的热稳定性和化学稳定性等优点被广泛研究。本文针对不同结构 Re(I)配合物在 OLEDs 中的应用进行了综述。

2 以 1,10-邻菲罗啉及其衍生物为配体的 Re(I)配合物在 OLEDs 中的应用

图 1 给出了在 OLEDs 领域中已见报道的以 1,10-邻菲罗啉及其衍生物为配体的 Re(I)配合物的分子结构。

Li 等人^[27]合成了两种 Re(I)配合物(1,10-phenanthroline) Re(CO)₃Cl(Re-phen)与(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline) Re(CO)₃Cl(Re-dmphen)。通过改变掺杂浓度,获得基于 phen-Re 和 dmphen-Re 的器件的最大亮度、最大发光效率分别为 2 769 cd·m⁻²、6.67 cd·A⁻¹和 3 686 cd·m⁻²、7.15 cd·A⁻¹,此时二者的电流密度均大于 1 mA·cm⁻²。然而由于漏电流的产生,当器件电流密度小于 1 mA·cm⁻²时发光效率较低。

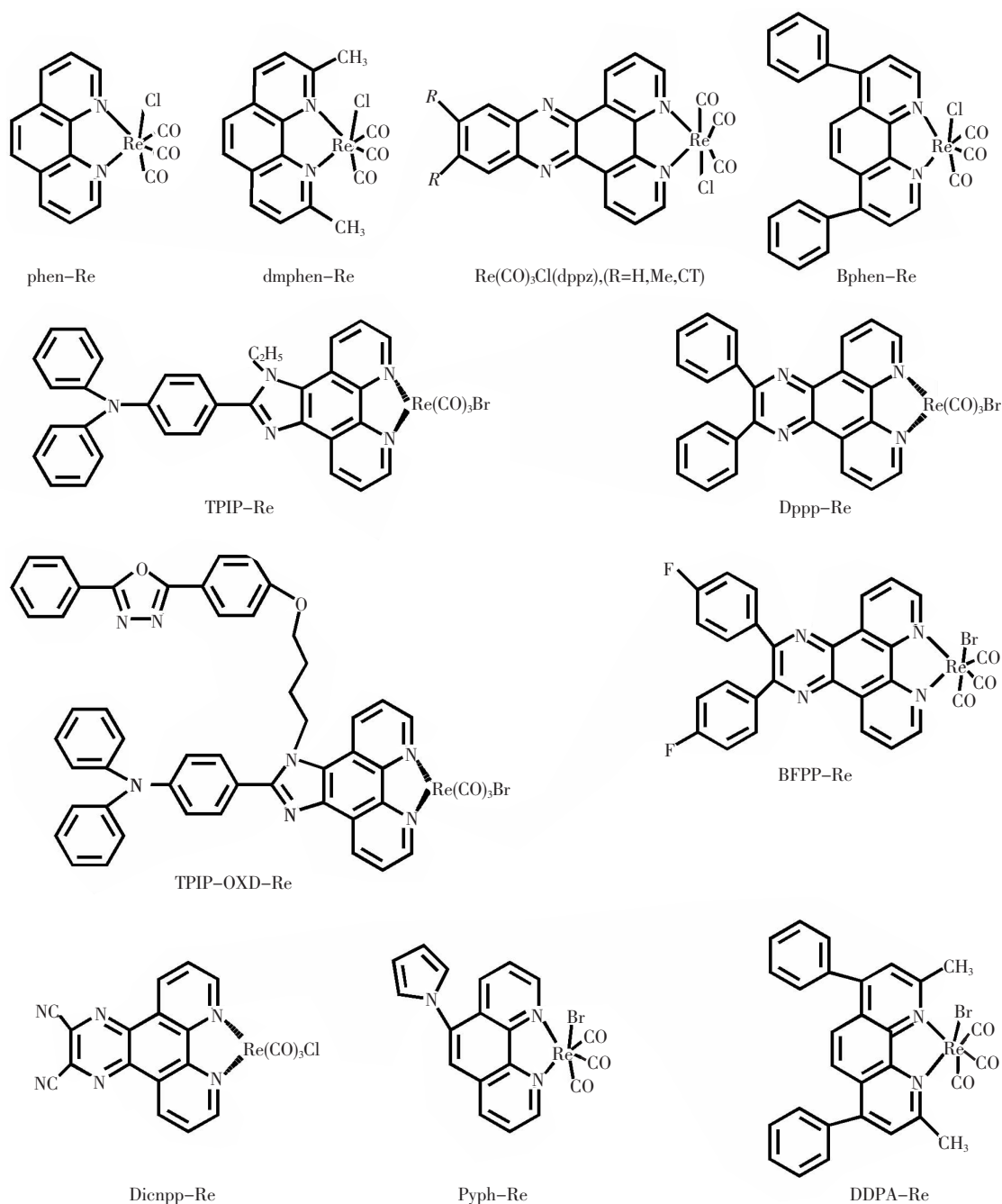
David 等人^[28]报道了将 Re(CO)₃Cl(dppz)、Re(CO)₃(dppzMe₂)Cl 和 Re(CO)₃(dppz)Cl 分别掺杂到 PVK 中的 OLEDs。PL 光谱中完全没有 Re(I)配合物的发射,然而在 EL 光谱中则主要是它的发射。这是因为 Re(I)配合物能够高效地传递空穴载流子和电子载流子,通过电荷-载流子机理达到其激发态后发光。2006 年,Fu 等人^[29],也制作了基于 Re-dppz 的 OLEDs。器件结构为 ITO/m-MTDATA/NPB/CBP:Re-dppz/Bphen/Alq₃/LiF/Al,发光颜色为橘黄色。Re-dppz 平衡载流子注入能力和主客体间高效的能量传递,是器件性能得到改善的主要原因。器件最大发光效率为 6.3 cd·A⁻¹是之前报道过的同

种材料的 55 倍^[28]。说明 Re-dppz 材料采用真空热蒸镀制备的器件,性能优于利用旋涂法制备的器件。

2006 年,Liu 等人^[30]将具有空穴传输性能的官能团三苯胺引入了 1,10-邻菲罗啉中,合成了(3-ethyl-2-(4'-triphenylamino)imidazo[4,5-f]1,10-phenanthroline)Re(CO)₃Br(Re-TPIP)。基于该配合物的器件的最大效率达到 17.6 cd·A⁻¹,相应的能量效率为 9.2 lm·W⁻¹,最大亮度为 6 500 cd·m⁻²。器件产生高性能的主要原因是 Re-TPIP 具有高效的载流子注入能力和电荷捕获能力,将三重态激子限制在发光层中复合发光。2007 年,该组又在 Re-TPIP 引入了电子传输基团噻二唑合成了配合物 Re-OXD-TPIP^[31]。基于 Re-OXD-TPIP 的器件的启亮电压都低于 5 V,且当掺杂浓度为 2%、电压为 17 V 时观察到了白光发射,器件的色坐标为(0.33,0.33),表明 Re-OXD-TPIP 可以与 NPB 等蓝色发光材料复合得到白光有机电致发光器件(WOLEDs)。但器件的最大效率为 8.2 cd·A⁻¹,相应的能量效率为 4.3 lm·W⁻¹,最大亮度为 5 500 cd·m⁻²,性能低于 Re-TPIP。因此分子结构的设计对器件的性能影响较大。

Li 等人^[32]研究了基于 Re(CO)₃Cl-batho-phenanthroline(Re-Bphen)的 OLEDs。器件结构为 ITO/m-MTDATA/NPB/CBP:Re-Bphen/Bphen/Alq₃/LiF/Al,最大发光效率是 13.8 cd·A⁻¹、外量子效率为 5.24%。CBP 与 Re-Bphen 的三重态能量差值较大,三重态激子被限制在客体中,能量传递较小;再者 CBP 的最低未占据分子轨道(The Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)大于 Re-Bphen 的 LUMO,二者之间存在着较大的电子亲和势 0.55 eV,Re-Bphen 能够产生较好的捕获效应,这些是器件具有高性能的主要因素。

2007 年,Si 等人^[33]发表了基于 2,3-diphenylpyrazino[2,3-f][1,10]phenanthroline)Re(CO)₃Br(Re-Dppp)的 OLEDs 文章。器件的最大亮度为 6 249 cd·m⁻²,当电流密度为 1.3 mA·cm⁻²时,发光效率为 14.2 cd·A⁻¹。器件出色的性能是由于(1)EL 过程中在 CBP 与 Re-Dppp 间存在着 Förster 能量传递;(2)Re-Dppp 上引入两个苯环后空间位阻增大,使得三重态-三重态(Triplet-

图 1 以 1,10-邻菲罗啉及其衍生物为配体的 $\text{Re}(\text{I})$ 配合物Fig. 1 $\text{Re}(\text{I})$ complexes based on 1,10-phenanthroline and its derivatives as ligands

Triplet, T-T)猝灭不明显,在电流密度为 $14.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,发光效率仍为 $10.0 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$; (3) 在 CBP 中掺 Re-Dppp 能够促进电子由 Bphen 传输到 CBP 中被 Re-Dppp 捕获后复合。2008 年, Si 等人^[34]用氰基代替了 Re-Dppp 配体中的二个苯环后合成了 (2,3-Dicarbonitrilopyrazino [2,3-f] [1,10]phenanthroline) $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (Dicnpp-Re)。器件结构为 ITO/*m*-MTDATA/NPB/CBP: Dicnpp-Re/Bphen/Alq₃/LiF/Al。在 EL 光谱中,

波长 620 nm 处是 CBP 与 Dicnpp-Re 形成激基复合物的发光。当掺杂浓度为 16% 时,电压由 8 V 变化到 16 V 器件的色坐标几乎不变,说明此配合物是一种潜在的红色发光材料。2009 年, Si 等人^[35]合成了两种 $\text{Re}(\text{I})$ 配合物 Phen-Re 和 Pyph-Re。通过实验与理论计算研究分析了 Pyph-Re 中 pyrrole (Py) 对光物理性质的影响。与 Phen-Re 相比,在 Pyph-Re 中的 Py 基团导致了光致发光 (Photoluminescence, PL) 过程中较

多的配体到配体的电荷传递(Ligand to Ligand Charge Transfer, LLCT)和较低的光量子产率,进一步表明具有较大空间位阻与共轭效应的官能团能够改善 $\text{Re}(\text{I})$ 配合物的性能。

2008 年, Li 等人^[36] 合成了(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}$ (Re-DDPA)。循环伏安法测试结果表明 Re-DDPA 的最高占据分子轨道(The Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)和 LUMO 能级分别为 5.8 eV 和 3.3 eV。由于该材料中 1,10-phenanthroline 分子主链上两对相互排斥的苯基与甲基以及 DDPA 的高电子迁移率^[37], 其发光效率和亮度都很高, 最大效率为 $21.8 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$, 最大亮度为 $8315 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 。2010 年, Li 等人^[38] 制备了基于 Re-BFPP ($\text{BFPP} = 2,3\text{-bis}(4\text{-fluorophenyl})\text{pyrazino}[2,3\text{-f}][1,10]\text{phenanthroline}$) 的 OLEDs。器件的最大亮度、发光效率和能量效率为 $6342 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $17.9 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 和 $8.1 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 。出色的结果表明在 $\text{Re}(\text{I})$ 配合物中引入氟化物是获得高效的电致磷光配合物的有效途径之一。

3 以吡啶及其衍生物为配体的 $\text{Re}(\text{I})$ 配合物在 OLEDs 中的应用

3.1 以 2,2-二联吡啶及其衍生物为配体的 $\text{Re}(\text{I})$ 配合物在 OLEDs 中的应用

Li 等人^[39] 制备了基于 $(\text{Bu}^t\text{bpy})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ ($\text{Bu}^t\text{bpy} = 4,4'\text{-bi}(\text{tert-butyl})\text{-2,2'}\text{-bipyridine}$) 的 OLEDs。器件结构为 $\text{ITO/TPD/BePP}_2 : (\text{Bu}^t\text{bpy})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}/\text{Al}$ 。共蒸薄膜与 $(\text{Bu}^t\text{bpy})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ 薄膜的 PL 光谱与 EL 光谱峰位相比均向短波移动, 这是由于掺杂浓度的变化影响了 HOMO 与 LUMO 能级的值。在 $\text{BePP}_2 : (\text{Bu}^t\text{bpy})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ 共蒸薄膜中, $(\text{Bu}^t\text{bpy})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ 为能量的受体与电子捕获者, 在高浓度下器件性能较好。当掺杂浓度为 50% 时, 器件的最大亮度为 $6500 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

Li 等人^[40] 发表了基于 dmfbpy-Re 和 dbufbpy-Re 的 OLEDs 文章。NPB 作为空穴传输层, $\text{Re}(\text{I})$ 配合物掺杂到主体 CBP 中作为发光层, BCP 作为激子阻挡层兼电子传输层。 Dmfbpy-Re 和 dbufbpy-Re 的 EL 光谱中最大发射波长位

于 608 nm, 肩峰位于 648 nm。以 Dmfbpy-Re 为掺杂剂制备的器件的启亮电压、最大效率为 5 V 、 $1.3 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。同年该组以 dmbpy-Re (黄光发射) 和 NPB (蓝光发射) 作为器件双发光层的 WOLEDs 被报道^[41]。通过调节 CBP:Dmbpy-Re 层的厚度和掺杂比例, 实现白光发射。当掺杂层厚度为 20 nm 和 30 nm, 掺杂度为 2% 时, 器件的最大亮度、发光效率和色坐标分别为 $1332 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $2.9 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 、(0.30, 0.37) 和 $2410 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $5.1 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 、(0.36, 0.43)。由此可见通过合理的分子设计适当地改变配体 2,2-二联吡啶的取代基即可获得性能较优的发光材料, 提高器件性能。

Chan 等人^[42] 制备了基于 Re-3 的 OLEDs。配合物中引入了三苯胺和噻二唑基团。器件的结构为 ITO/PC:Re-3/Al , 启亮电压为 5 V, 外量子效率为 0.1%, 在电压 20 V 及氮气保护下发射寿命 $>30 \text{ min}$ 。PC:Re-3 在 $12 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的电场下电子和空穴的迁移率数量级均为 $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

Li 等人^[43] 合成了两种新的 $\text{Re}(\text{I})$ 配合物 Re-DF ($\text{DF} = 4,5\text{-diazfluorene}$) 和 Re-EPDF ($\text{EPDF} = 9,9\text{-di}(4\text{-ethoxyphenyl})\text{-9-H-4,5-diazfluorene}$)。 $\text{Re}(\text{I})$ 配合物与 CBP 掺杂作为发光层。 Re-DF 和 Re-EPDF 的 EL 峰位为 545 nm 和 544 nm。 Re-DF 的发光效率为 $20.7 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$, 表明它是一种有前途的 OLEDs 的发光材料。在此报道中, 由于在 DF 中引入两个乙氧基苯环后合成更合理的分子结构, 抑制了浓度猝灭, 所以当掺杂浓度同为 20% 时 Re-EPDF 的发光效率远大于 Re-DF 的效率。

Mizoguchi 等人^[44] 制备了将 $\text{fac}[\text{ClRe}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$ ($\text{bpy} = 2,2'\text{-bipyridine}$) 掺杂到 $\text{ITO/PE-DOT:PSS/PVK/butylPBD/Al}$ 结构的 OLEDs。随着掺杂浓度的增加, PL 光谱中 PVK 的发射强度减小。掺杂浓度为 0 时, EL 光谱中的发光中心为 PVK 的发光。但随着掺杂浓度增加, 即使在非常低的掺杂浓度, 主体材料 PVK 发射完全猝灭, 位于 580 nm 处 $\text{Re}(\text{I})$ 配合物的发光增强。作者将其归因于主体到掺杂剂之间高效的能量传递引起的现象。2011 年作者又对此器件性能做了进一步研究^[45]。器件的电流大小被空间电荷限制并依赖于器件的发射层厚度, 发射层较薄时可获得较低的启亮电压。由于 $\text{fac}[\text{ClRe}(\text{CO})_3$

(bpy)]较低的 LUMO 能级,故在 PVK 薄膜中能够捕获电子。在 30 V 电压下,单以 PVK 为发光层时器件的发光效率为 $16.1 \text{ mcd} \cdot \text{A}^{-1}$,当 $\text{Re}(\text{I})$ 配合物掺杂浓度为 11% 时,器件的发光效率为 $211 \text{ mcd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。

3.2 2-1'-氢苯并咪唑基吡啶及其衍生物为配体的 $\text{Re}(\text{I})$ 配合物在 OLEDs 中的应用

Wang 组^[46]发表了基于 $\text{Re}(\text{CO})_3\text{CIL}$ ($\text{L}=2$ -(1-ethylbenzimidazol-2-yl) pyridine) 的 OLEDs 文章。器件的结构为 ITO/TPD/ $\text{Re}(\text{CO})_3\text{CIL}$ /Mg:Ag/Ag。TPD 作空穴传输层兼电子阻挡层, $\text{Re}(\text{CO})_3\text{CIL}$ 作电子传输层以及平衡由阴阳极注入的载流子。由于电诱导和光诱导产生激子的机理不同,器件 EL 光谱与 PL 光谱相比发生了红移。器件的 EL 峰位随电压增大而发生蓝移,这个现象表明电子和空穴在 $\text{Re}(\text{CO})_3\text{CIL}$ 发光层上重组后产生激子。器件的启亮电压为 3 V,如此低的启亮电压,作者将其归因于 Mg:Ag 阴极注入的低能势垒引起的。

Si 等人^[47]合成了 2 个分子式为 $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L})\text{Br}]$ 的 $\text{Re}(\text{I})$ 配合物,其中 $\text{L}=1$ -(4-5'-phenyl-1,3,4-oxadiazolylbenzyl)-2-pyridinylbenzimidazole(1) 和 1-(4-carbazolyl butyl)-2-pyridinylbenzimidazole(2),并分别以配合物 1、2 和 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Pybm})\text{Br}$ 制备了 OLEDs。按器件的最大效率排序,配合物 $2 > \text{Re}(\text{CO})_3(\text{Pybm})\text{Br} > \text{配合物 1}$,表明 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Pybm})\text{Br}$ 具有传电子能力;配合物 2 引进了具有空穴传输能力的咪唑使载流子注入能力提高,器件的性能得到改善;配合物 1 中引入了具有电子传输能力的噁二唑后性能降低。可见向此类具有传电子能力的配合物中引入具有空穴传输能力的官能团能够提高器件的性能。

3.3 以吡啶基噁二唑衍生物为配体的 $\text{Re}(\text{I})$ 配合物在 OLEDs 中的应用

2007 年 Yingkui 组^[48]报道了基于磷光 $\text{Re}(\text{I})$ 配合物 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{OP})\text{Br}$ ($\text{OP}=2$ -(5-phenyl-[1,3,4]oxadiazol-2-yl)-pyridine) 的 OLEDs。 $\text{Re}(\text{I})$ 位于 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{OP})\text{Br}$ 分子结构中心, $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{OP})\text{Br}$ 在 EL 光谱中发射峰位位于 545 nm 处,HOMO 和 LUMO 能级分别为 5.90 eV 和 3.57 eV,器件的最大亮度和最大发光效率为 $4300 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $11.3 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。2012 年 Hu

组^[49]在 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{OP})\text{Br}$ 中引入甲基合成新型 $\text{Re}(\text{I})$ 配合物 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PTO})\text{Br}$,性能与 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{OP})\text{Br}$ 相似。其激发态寿命较短为 0.15 μs ,HOMO 和 LUMO 能级分别为 5.79 eV 和 3.49 eV。器件的最大亮度与发光效率较 Yingkui 组稍有提高,分别为 $4600 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $11.3 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。

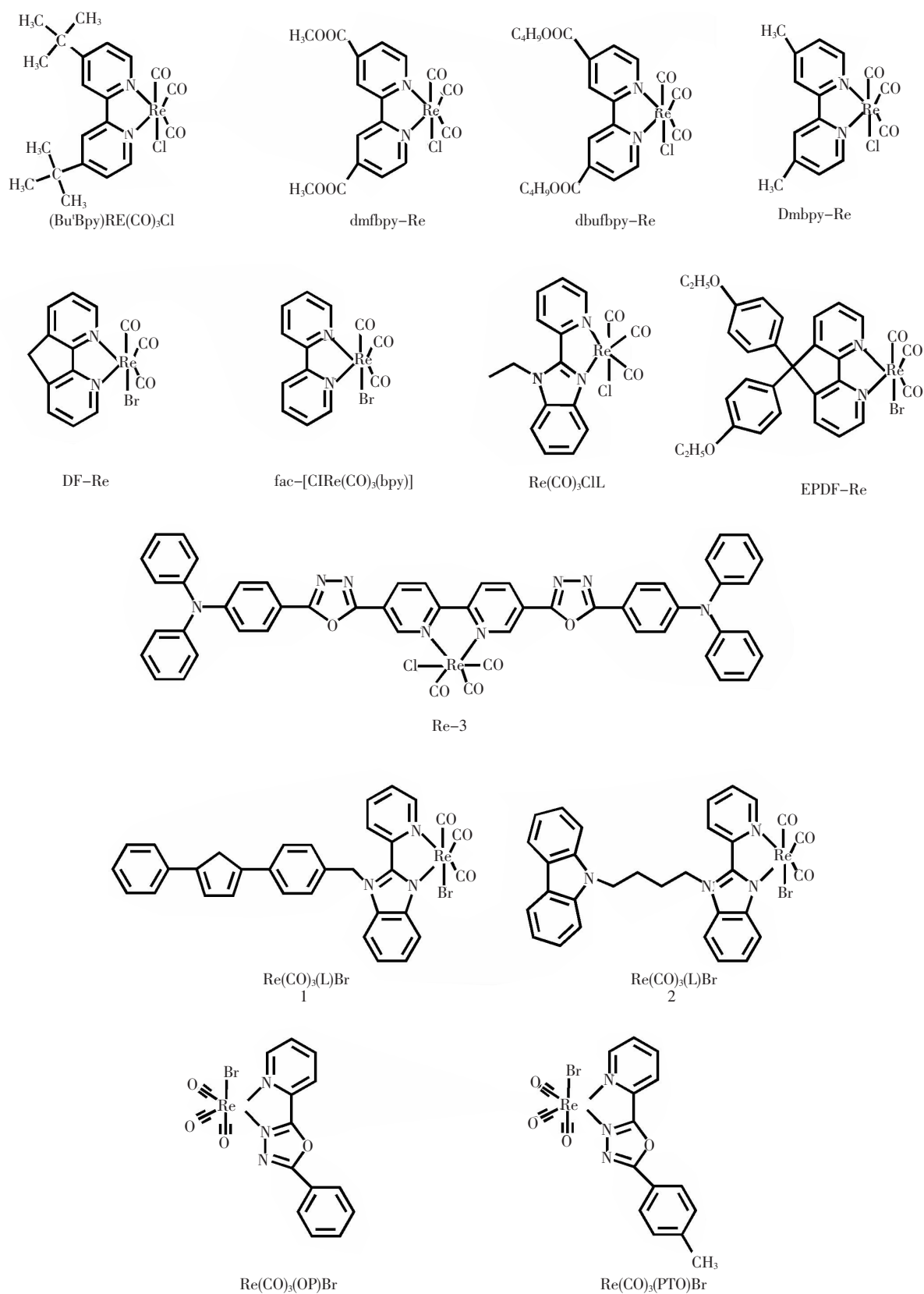
以上所述 $\text{Re}(\text{I})$ 配合物分子结构详见图 2。

4 其他 $\text{Re}(\text{I})$ 配合物在 OLEDs 中的应用

Ranjan 等人^[50]用 $\text{btpz}=3,5$ -bis(trifluoromethyl)pyrazolate 代替 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})\text{Br}$ 和 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Br}$ 中的 Br^- ,合成了 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{btpz})$ 和 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{btpz})$ (图 3)。 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{btpz})$ 和 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{btpz})$ 寿命数量级都是微秒,EL 性能相似。作者制备了基于 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{btpz})$ 的 OLEDs。当器件结构为 ITO/NPB/CBP/TPBI: $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{btpz})$ /TPBI/Mg:Ag 时,EL 光谱中 532 nm 为 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{btpz})$ 发射,肩峰 390 nm 处为 CBP 发射。随着电压增加 CBP 与 NPB 发射增强,颜色向蓝色偏移,这是由于在高电场下激子重组带向空穴传输层偏移引起的。当器件结构为 ITO/NPB/CBP: $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{btpz})$ /TPBI/Mg:Ag 时,随着掺杂浓度降低,主体到掺杂剂之间能量传递不完全。当掺杂浓度 5% 时色坐标为 (0.32,0.52),最大亮度为 $3200 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 。由此可见不同的主体材料对器件的性能也会有相应的影响。

Wang 组^[51]系统地报道了基于 $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Bphen})(\text{PTOP})]$ (图 3) 的 OLEDs,器件结构 ITO/PEDOT/PVK:PBD: $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Bphen})(\text{PTOP})$ /Ba/Al。PEDOT 用作空穴注入层,PBD 作为电子传输层,PVK: $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Bphen})(\text{PTOP})$ 作为发光层。EL 与 PL 发射峰值均在 532 nm,为亮绿色光。器件启亮电压、最大效率和最大亮度分别为 9 V、 $2.1 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 和 $165 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

Lü 等人^[52]制备了基于 $\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{TOB})_2$ 和 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{TOB})(\text{py})$ ($\text{TOB}=\text{deprotonated } 2$ -(2H-benzo-[D][1,2,3]triazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol,py=pyridine) (图 3) 的 OLEDs。基于 $\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{TOB})_2$ 的器件,启亮电压为 7 V,在 $12 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 时最大的能量效率为

图 2 以吡啶及其衍生物为配体的 $\text{Re}(\text{I})$ 配合物Fig. 2 $\text{Re}(\text{I})$ complexes based on pyridine and its derivatives as ligands

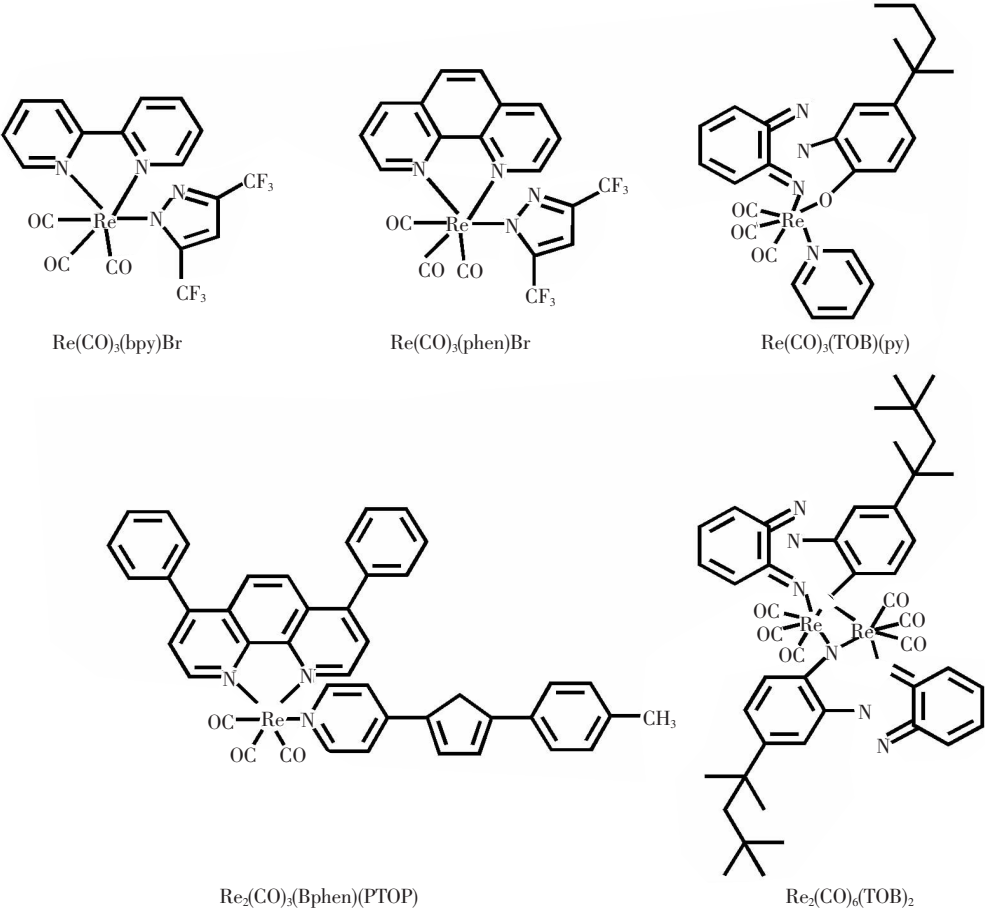


图 3 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{btpz})$ 、 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{btpz})$ 、 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Bphen})(\text{PTOP})$ 、 $\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{TOB})_2$ 和 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{TOB})(\text{py})$ 的分子结构.

Fig. 3 Molecular structures of $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})(\text{btpz})$, $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{btpz})$, $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Bphen})(\text{PTOP})$, $\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{TOB})_2$ and $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{TOB})(\text{py})$.

0.029 lm · W⁻¹。基于 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{TOB})(\text{py})$ 器件的启亮电压为 2.3 V,在 20 cd · m⁻²时的流明效率 9.0 lm · W⁻¹。 $\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{TOB})_2$ 与 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{TOB})(\text{py})$ 相比性能低,有 3 个因素:(1) $\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{TOB})_2$ 的 PL 效率比 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{TOB})(\text{py})$ 低;(2) 与 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{TOB})(\text{py})$ 相比 $\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{TOB})_2$ 掺杂到 PVK 时能级不匹配;(3) $\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{TOB})_2$ 与 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{TOB})(\text{py})$ 相比需要更大的工作电流。

5 结论与展望

总结了已报道过的 $\text{Re}(\text{I})$ 配合物在 OLEDs 中的应用。从以上分析可以看出, $\text{Re}(\text{I})$ 配合物是一类潜在的可开发的有机 EL 材料,但相关领

域的研究还存在着色彩稳定性差、短磷光寿命的 $\text{Re}(\text{I})$ 配合物的设计合成、 $\text{Re}(\text{I})$ 配合物载流子传输的调控和高电流密度下电流效率下降较快等许多科学问题尚需探究解决。改善器件的性能可以通过以下途径:(1) 改变配体分子的结构如引进具有特定功能的官能团等,可以提高载流子的注入能力和平衡载流子的传输能力;(2) 磷光材料分子中引入具有较大空间位阻的取代基,降低高电流密度下的 T-T 猝灭;(3) 优化器件结构。目前节能减排工作是各部门所大力倡导的。基于 $\text{Re}(\text{I})$ 配合物的 OLEDs 作为新型、高效、节能、发光亮度和效率高的平板显示器及照明装置受到产业界和学术界的关注,注定其成为代替液晶显示与日常照明的新一代技术。

参 考 文 献:

- [1] Pope M, Kallmann H P, Magnante P. Electroluminescence in organic crystals [J]. *J. Chem. Phys.*, 1963, 38(8): 2042-2043.
- [2] Tang C W, Vanslyke S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51(12):913-915.
- [3] Chen W B, Lu L L, Cheng J B. Characterization of two-emitter WOLED with no additional blocking layer [J]. *Optik*, 2010, 121(1):107-112.
- [4] Chen Z B, Feng L H, Zhang C H, *et al.* The light-emitting device consisting of organic white-light components [J]. *Curr. Opin. Solid. State. Mater. Sci.*, 2007, 11(1-2):28-32.
- [5] Cheng G, Xie Z Q, Zhao Y, *et al.* Efficient white organic light-emitting devices using 2,5-diphenyl-1,4-distyryl-benzene with two trans-double bonds as blue emitter [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 484(1-2):54-57.
- [6] Li G, Shinar J. Combinatorial fabrication and studies of bright white organic light-emitting devices based on emission from rubrene-doped 4,4'-bis(2,2'-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83(26):5359-5361.
- [7] Lin C F, Huang W S, Chou H H, *et al.* Synthesis and characterization of cyclometalated iridium(III) complexes containing pyrimidine-based ligands [J]. *J. Organomet. Chem.*, 2009, 694(17):2757-2769.
- [8] Rai V K, Srivastava R, Chauhan G, *et al.* Synthesis and electroluminescence properties of zinc(2,2'-bipyridine)8-hydroxyquinoline [J]. *Mater. Lett.*, 2008, 62(17-18):2561-2563.
- [9] Freitag P, Reineke S, Olthof S, *et al.* White top-emitting organic light-emitting diodes with forward directed emission and high color quality [J]. *Org. Electron.*, 2010, 11(10):1676-1682.
- [10] Lindla F, Boesing M, Gemmern P V, *et al.* Employing exciton transfer molecules to increase the lifetime of phosphorescent red organic light emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98(17):173304(1-3).
- [11] Liu F, Nunzi J M. Phosphorescent organic light emitting diode efficiency enhancement using functionalized silver nanoparticles [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 99(12):123302(1-3).
- [12] Moraes I R D, Scholz S, Lüssem B, *et al.* Role of oxygen-bonds in the degradation process of phosphorescent organic light emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 99(5):053302(1-3).
- [13] Qiu J, Wang Z B, Helander M G, *et al.* MoO₃ doped 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl for low voltage organic light emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 99(15):153305(1-3).
- [14] Zhao Y B, Chen J S, Ma D G. Realization of high efficiency orange and white organic light emitting diodes by introducing an ultra-thin undoped orange emitting layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 99(16):163303(1-3).
- [15] Adachi C, Baldo M A, Thompson M E, *et al.* Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, 90(10):5048-5051.
- [16] 李艳菲, 张方辉, 牟曦媛, 等. 利用有机覆盖层提高 OLED 出光效率[J]. *液晶与显示*, 2012, 27(3):308-312.
- [17] Baldo M A, O'Brien D F, You Y, *et al.* Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices [J]. *Nature*, 1998, 395(6698):151-154.
- [18] Carlson B, Phelan G D, Kaminsky W, *et al.* Divalent osmium complexes:synthesis, characterization, strong red phosphorescence, and electrophosphorescence [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124(47):14162-14172.
- [19] Jiang X Z, Jen A K Y, Carlson B, *et al.* Red-emitting electroluminescent devices based on osmium-complexes-doped blend of poly(vinylnaphthalene) and 1,3,4-oxadiazole derivative [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81(17):3125-3127.
- [20] Tung Y L, Lee S W, Chi Y, *et al.* Organic light-emitting diodes based on charge-neutral Os(II) emitters: generation of saturated red emission with very high external quantum efficiency [J]. *J. Mater. Chem.*, 2005, 15(4):460-464.
- [21] Wu C H, Shih P I, Shu C F, *et al.* Highly efficient red organic light-emitting devices based on a fluorene-triphenylamine host doped with an Os(II) phosphor [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(23):233303(1-3).
- [22] Kang D M, Kang J W, Park J W, *et al.* Iridium complexes with cyclometalated 2-cycloalkenyl-pyridine ligands as highly efficient emitters for organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2008, 20(10):2003-2007.

- [23] Lee T C, Chang C F, Chiu Y C, *et al.* Syntheses, photophysics, and application of iridium(III) phosphorescent emitters for highly efficient, long-life organic light-emitting diodes [J]. *Chem. Asian J.*, 2009, 4(5):742-753.
- [24] Kalinowski J, Cocchi M, Murphy L, *et al.* Bi-molecular emissive excited states in platinum(II) complexes for high-performance organic light-emitting diodes [J]. *Chem. Phys.*, 2010, 378(1-3):47-57.
- [25] Wong W Y, He Z, So S K, *et al.* A multifunctional platinum-based triplet emitter for OLED applications [J]. *Organometallics*, 2005, 24(16):4079-4082.
- [26] Xiang H F, Xu Z X, Roy V A L, *et al.* Deep-red to near-infrared electrophosphorescence based on bis(8-hydroxyquinolato) platinum(II) complexes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(16):163305(1-3).
- [27] Li F, Zhang M, Cheng G, *et al.* Highly efficient electrophosphorescence devices based on rhenium complexes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84(1):148-150.
- [28] David G, Walsh P J, Gordon K C. Red electroluminescence from transparent PVK-dye films based on dipyrido[3,2-a;2',3'-c]phenazine and $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ -dipyrido[3,2-a;2',3'-c]phenazine dyes [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, 383(3-4):292-296.
- [29] Fu C Y, Li M T, Su Z M, *et al.* Improved performance of electrophosphorescent devices based on $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ -dipyrido[3,2-a;2',3'-c]phenazine [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(9):093507(1-3).
- [30] Liu C B, Li J, Li B, *et al.* Triphenylamine-functionalized rhenium(I) complex as a highly efficient yellow-green emitter in electrophosphorescent devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(24):243511(1-3).
- [31] Liu C B, Li J, Li B, *et al.* A multicomponent rhenium-based triplet emitter for organic electroluminescence [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2007, 435(1-3):54-58.
- [32] Li J, Si Z J, Liu C B, *et al.* Highly efficient phosphorescent organic light-emitting devices based on $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ -bathophenanthroline [J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 2007, 22(5):553-556.
- [33] Si Z J, Li J, Li B, *et al.* High performance yellow light-emitting organic electrophosphorescent devices based on $\text{Re}(\text{I})$ complex [J]. *Appl. Phys. A*, 2007, 88(4):643-646.
- [34] Si Z J, Li J, Li B, *et al.* Electroluminescence from singlet excited-state of the exciplex between(2,3-dicarbonitriropyrazino[2,3-f][1,10]phenanthroline) $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ and CBP [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112(10):3920-3925.
- [35] Si Z J, Li X N, Li X Y, *et al.* Synthesis, photophysical properties, and theoretical studies on pyrrole-containing bromo $\text{Re}(\text{I})$ complex [J]. *J. Organomet. Chem.*, 2009, 694(23):3742-3748.
- [36] Li X, Zhang D Y, Li W L, *et al.* Very high-efficiency organic light-emitting diodes based on cyclometallated rhenium(I) complex [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(8):083302(1-3).
- [37] Yasuda T, Yamaguchi Y, Zou D C, *et al.* Carrier mobilities in organic electron transport materials determined from space charge limited current [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, 41(9):5626-5629.
- [38] Li X, Wu S H, Zhang D Y, *et al.* Synthesis, photophysical and electrophosphorescent properties of a novel fluorinated rhenium(I) complex [J]. *Synth. Met.*, 2010, 160(5-6):390-393.
- [39] Li Y Q, Liu Y, Guo J H, *et al.* Photoluminescent and electroluminescent properties of phenol-pyridine beryllium and carbonyl polypyridyl $\text{Re}(\text{I})$ complexes codeposited films [J]. *Synth. Met.*, 2001, 118(1-3):175-179.
- [40] Li F, Zhang M, Feng J, *et al.* Red electrophosphorescence devices based on rhenium complexes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83(2):365-367.
- [41] Li F, Cheng G, Zhao Y, *et al.* White-electrophosphorescence devices based on rhenium complexes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83(23):4716-4718.
- [42] Gong X, Ng P K, Chan W K. Trifunctional light-emitting molecules based on rhenium and ruthenium bipyridine complexes [J]. *Adv. Mater.*, 1998, 10(16):1337-1340.
- [43] Li X, Zhang D Y, Li W L, *et al.* New rhenium complexes containing 4,5-diazafluorene ligand for high-efficiency green electrophosphorescence [J]. *Synth. Met.*, 2009, 159(13):1340-1344.
- [44] Mizoguchi S K, Patrocínio A O T, Murakami Iha N Y. On the energy transfer from a polymer host to the rhenium (I) complex in OLEDs [J]. *Synth. Met.*, 2009, 159(21-22):2315-2317.
- [45] Mizoguchi S K, Santos G, Andrade A M, *et al.* Luminous efficiency enhancement of PVK based OLEDs with fac-[$\text{ClRe}(\text{CO})_3(\text{bpy})$] [J]. *Synth. Met.*, 2011, 161(17-18):1972-1975.

- [46] Wang K Z, Huang L, Gao L H, *et al.* Synthesis, crystal structure, and photoelectric properties of $\text{Re}(\text{CO})_3\text{CIL}$ ($\text{L}=2$ - (1-Ethylbenzimidazol-2-yl)pyridine) [J]. *Inorg. Chem.*, 2002, 41(13):3353-3358.
- [47] Si Z J, Li J, Li B, *et al.* Synthesis, structural characterization, and electrophosphorescent properties of rhenium(I) complexes containing carrier-transporting groups [J]. *Inorg. Chem.*, 2007, 46(15):6155-6163.
- [48] Li Y K. A novel $\text{Re}(\text{I})$ complex with oxadiazole moiety: synthesis, characterization, photo- and electro-luminescence properties [J]. *Synth. Met.*, 2011, 161(13-14):1424-1429.
- [49] Hu G, Guo L, Wei S, *et al.* An oxadiazole-functionalized ligand and its yellow-emitting $\text{Re}(\text{I})$ complex for organo-electronic application [J]. *Opt. Mater.*, 2012, 34(8):1303-1309.
- [50] Ranjan S, Lin S Y, Hwang K C, *et al.* Realizing green phosphorescent light-emitting materials from rhenium(I) pyrazolato diimine complexes [J]. *Inorg. Chem.*, 2003, 42(4):1248-1255.
- [51] Wang Y P, Xie W F, Li B, *et al.* Synthesis, characterization, photoluminescence and electroluminescence properties of new 1,3,4-oxadiazole-containing rhenium(I) complex $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Bphen})(\text{PTOP})$ [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2007, 18(12):1501-1504.
- [52] Lü Y Y, Jü C C, Guo D, *et al.* Synthesis and optical and electroluminescent properties of two new solution-processable $\text{N}\text{O-}\text{Re}(\text{I})$ complexes [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111(13):5211-5217.

欢迎订阅 欢迎投稿 《光学 精密工程》

《光学 精密工程》是中国仪器仪表学会一级学术期刊,中国科学院长春光学精密机械与物理研究所主办,科学出版社出版。由国内外著名科学家任顾问,陈星旦院士任编委会主任,国家科技部副部长曹健林博士担任主编。

《光学 精密工程》坚持学术品位,集中报道国内外现代应用光学、光学工程技术、光电工程和精密机械、光学材料、微纳科学与技术、医用光学、先进加工制造技术、信息与控制、计算机应用以及有关交叉学科等方面的最新理论研究、科研成果和创新技术。本刊自 2007 年起只刊发国家重大科技项目和国家自然科学基金项目及各省、部委基金项目资助的论文。《光学 精密工程》竭诚欢迎广大作者踊跃投稿。

本刊获奖:

中国科学技术协会择优支持期刊
中国百种杰出学术期刊
第一届北方优秀期刊
吉林省双十佳期刊

国际检索源:

《美国工程索引》(EI Compendex)
《美国化学文摘》(CA)
《英国 INSPEC》(SA)
《俄罗斯文摘杂志》(PЖ)
《美国剑桥科学文摘》(CSA)

国内检索源:

中国科技论文统计源期刊
中国学术期刊(光盘版)
万方数据系统数字化期刊
台湾华艺中文电子期刊网
中国科学引文数据库
中国物理文献数据库
中国期刊网

中文核心期刊要目总览(北大)
中国学术期刊综合评价数据库
中国光学与应用光学文摘
中国科学期刊全文数据库
中国光学文献数据库
中国学术期刊文摘
中国物理文摘

地 址: 长春市东南湖大路 3888 号

《光学 精密工程》编辑部

邮 编: 130033

电 话: (0431)86176855

传 真: (0431)84613409

E-mail: gxjmgc@ciomp. ac. cn

gxjmgc@sina. com

http://www. ope. net. cn

国内邮发代号: 12-166

国外发行代号: 4803BM

定 价: 50.00 元/期

帐 户: 中国科学院长春光学
精密机械与物理研究所

银 行: 中行吉林省分行营业部

帐 号: 220801471908091001