

文章编号:1007-2780(2016)05-0429-06

一种正丙基环己烷修饰红光铱(III)配合物的合成与发光性能研究

逢 辉^{1,2}, 张 兴^{1,2}, 曹建华^{1,2}, 胡琳琳^{1,2}, 华瑞茂^{1,2,3*}

(1. 石家庄诚志永华显示材料有限公司 北京研发中心, 北京 100084;

2. 河北省平板显示材料工程技术研究中心, 河北 石家庄 050091;

3. 清华大学 化学系, 北京 100084)

摘要:为了提高铱配合物材料的溶解性,同时具有较高的热稳定性,将正丙基环己烷引入到配体中合成了一种新型结构的红色磷光铱(III)配合物 $\text{Ir}(\text{pcpiq})_2\text{acac}$ ($\text{pcpiq}=1-[4-(4\text{-丙基环己基})\text{苯基}]\text{异喹啉}$, $\text{acac}=\text{乙酰丙酮负离子}$)。通过紫外-可见光吸收光谱、荧光发射光谱、循环伏安测试和差热扫描分析对其光学性能、电化学性能和热稳定性进行了研究。以其作为发光材料,按照 4~12% 的掺杂浓度,分别以真空蒸镀和溶液旋涂工艺制备了有机电致发光器件(OLED)。结果显示,以 Alq_3 为主体的蒸镀工艺制备的器件,EL 光谱发射峰位于 639 nm,亮度达到 $5\,987\text{ cd/m}^2$,10 V 电压时电流效率和功率效率分别为 6.11 cd/A 和 1.64 lm/W ,器件发出了较纯正的红光,其色坐标位于(0.68,0.32)。

关 键 词:铱配合物;正丙基环己烷;红色磷光;有机电致发光器件

中图分类号:O482.31 文献标识码:A doi:10.3788/YJYXS20163105.0429

Synthesis and electrophosphorescence of a red Iridium(III) complex modified by propylcyclohexane

PANG Hui^{1,2}, ZHANG Xing^{1,2}, CAO Jian-hua^{1,2}, HU Lin-lin^{1,2}, HUA Rui-mao^{1,2,3*}(1. *Beijing Research Center of Shijiazhuang Chengzhi Yonghua Display Material Co. Ltd.*,
Beijing 100084, *China*;2. *Hebei Engineering & Technology Center for FPD Material, Shijiazhuang* 050091, *China*;3. *Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing* 100084, *China*)

Abstract: In order to improve the solubility of iridium complex, at the same time exhibit high thermal stability, propylcyclohexane was introduced into the main ligand to synthesize a novel red phosphorescent iridium(III) complexes $\text{Ir}(\text{pcpiq})_2\text{acac}$ ($\text{pcpiq}=1-(4-(4\text{-propylcyclohexyl})\text{phenyl})\text{isoquinoline}$, $\text{acac}=\text{acetylacetonate}$). The photophysical, thermal, and electrochemical properties of the material were investigated by UV-Vis absorption spectra, fluorescence emission spectra, differential scanning

收稿日期:2015-12-04;修订日期:2015-12-26.

基金项目:河北省科技计划项目(No. 13211202D)

Supported by Science and Technology Program of Hebei Province (No. 13211202D)

* 通信联系人, E-mail: ruimao@mail. tsinghua. edu. cn

calorimetry (DSC) and cyclic voltammetric method. Additionally, the synthesized iridium(III) complex was used as a red light-emitting dopant material with 4~12% doping concentration in emissive layer to fabricate organic light-emitting diodes (OLED) by vacuum deposition or spin-coating method. The test results showed that the OLED by vacuum deposition obtained an electroluminescence (EL) maximum at 639 nm, a maximum current efficiency of 6.11 cd/A, a maximum power efficiency of 1.64 lm/W, and a pure red color with the CIE coordinates of (0.68, 0.32), when Alq₃ was used as the host material.

Key words: Iridium(III) complex; propylcyclohexane; red phosphorescent; OLED

1 引言

有机发光二极管(OLED)由于其全固态、自发光、能耗低、响应快、视角广、超薄并且可柔性显示等固有的自身优势,已在显示和照明领域得到商业化应用^[1-2]。磷光材料,特别是铱(III)配合物由于其较强的自旋轨道耦合效应,且中心金属离子与3个双齿配体构成的化学稳定的八面体配位多面体结构,提供了一个从金属到配体电荷转移三重态(³MLCT)的柔性平台,使得铱(III)配合物能够高效利用三重态能级发光,内量子效率甚至达到100%,因此铱配合物磷光材料得到广泛而深入的研究^[3-6]。而其中红色磷光材料需要具有相对较窄的能隙,更容易发生浓度淬灭^[7-8],因此高稳定性、高效率红光材料的开发一直是该领域的研究难点^[9-11]。另外,考虑到多数磷光铱配合物的溶解性较差,主要依靠真空蒸镀方法制备器件,存在成本高、工艺复杂等问题,因此,为了降低 OLED 器件的商业化成本,使之能够适应溶液化加工方式,提高材料的溶解性,本文将正丙基环己烷引入铱(III)配体中,合成了一种既可蒸镀又可旋涂成膜的新型结构红光材料,并以两种不同方式制备了 OLED 器件。

2 实验

2.1 化合物的合成

铱(III)配合物发光材料的合成路线如图1所示。

2.1.1 化合物 1-[4-(4-丙基环己基)苯基]异喹啉(1)的合成^[12]

将2.6 g的4-(4-丙基环己基)苯硼酸、1.6 g的1-氯异喹啉、2.0 g无水碳酸钾、20 mL 甲苯和10

mL 的乙醇以及 10 mL 的水混合,再加入 115 mg 的催化剂 Pd(PPh₃)₄,在氮气保护下,升温至回流进行偶联反应 12 h,冷却到室温,分液后,水相用乙酸乙酯萃取 2 次,合并有机相用无水硫酸钠干燥,过滤,滤液减压浓缩干,残余物用硅胶色谱柱分离纯化,得 2.6 g 的灰白色化合物 1,产率为 79%。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ8.56 (d, 1H, *J* = 6.0 Hz), 8.13 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz), 7.86 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz), 7.70~7.50 (m, 5H), 7.35 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 2.56 (m, 1H), 1.98~1.05 (m, 13H), 0.91 (t, 3H, *J* = 7.2 Hz)。

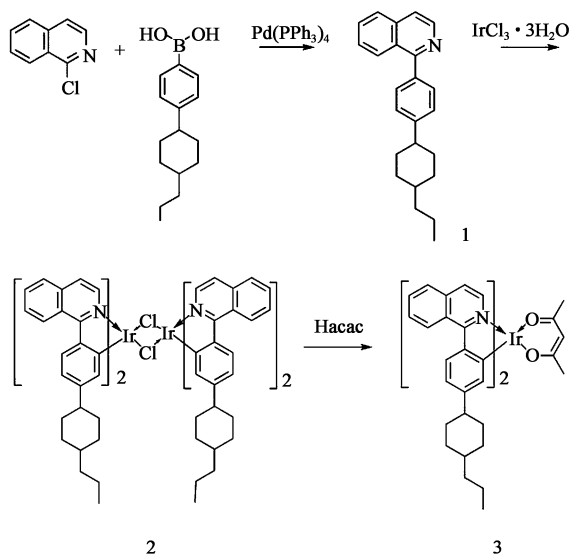


图1 铱(III)配合物 Ir(pcpiq)₂(acac)的合成路线

Fig.1 Synthesis route of Ir(pcpiq)₂(acac)

2.1.2 二氯桥铱配合物(2)的合成

将0.86 g的化合物1和0.46 g的 IrCl₃·3H₂O分散在15 mL的乙二醇乙醚和5 mL水的混合液中,在氮气保护下,升温至回流反应 24 h,冷却到室温,过滤,滤饼用水洗,未经纯化处理,真空干燥,得 1.07 g 的红棕色固体化合物 2,产率为 92%。

2.1.3 铱(III)配合物 $\text{Ir}(\text{pcpiq})_2(\text{acac})$ (3) 的合成

将 1.07 g 的化合物 2 和 0.15 g 的乙酰丙酮以及 0.64 g 的无水碳酸钠分散在 10 mL 乙腈和 10 mL 氯仿的混合液中,在氮气保护下,升温到 60 ℃,反应 12 h,冷却到室温,将反应液倒入水中,用二氯甲烷萃取 2 遍,合并有机相用无水硫酸钠干燥,过滤,滤液减压浓缩干,残余物经硅胶柱分离纯化($V_{\text{石油醚}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=10:1$),乙醇重结晶,再 260 ℃ 真空升华提纯得 0.65 g 的红色固体化合物 3,产率 48%。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 8.95 (d, $2\times 1\text{H}$, $J=9.3\text{ Hz}$), 8.43 (d, $2\times 1\text{H}$, $J=6.6\text{ Hz}$), 8.07 (d, $2\times 1\text{H}$, $J=8.4\text{ Hz}$), 7.88~7.74 (m, 2H), 7.66~7.48 (m, 4H), 7.32 (d, $2\times 1\text{H}$, $J=8.4\text{ Hz}$), 6.73 (d, $2\times 1\text{H}$, $J=8.1\text{ Hz}$), 6.14 (s, $2\times 1\text{H}$), 5.18 (s, 1H), 2.06~2.02 (m, 2H), 1.75 (s, $2\times 3\text{H}$), 1.64~1.12 (m, 26H), 0.84 (t, $2\times 3\text{H}$, $J=7.2\text{ Hz}$).

2.2 器件制备

器件结构如图 2 所示,ITO 玻璃为阳极,N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPB)为空穴传输层,1,3,5-三(N-苯基-2-苯并咪唑-2)苯(TPBI)为电子传输层兼空穴阻挡层,LiF/Al 为复合阴极,以三(8-羟基喹啉)铝(Alq_3)为主体材料, $\text{Ir}(\text{pcpiq})_2(\text{acac})$ 为客体,掺杂浓度分别为 4%、8%和 12%时制备了器件 A1、A2 和 A3;在器件 A 组的基础上将空穴传输层替换为聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS),以聚乙烯吡唑(PVK)为主体, $\text{Ir}(\text{pcpiq})_2(\text{acac})$ 掺杂浓度为 8%和 12%时制备了 B 组器件 B1 和 B2。试验中 ITO 经过洗涤剂反复擦洗后,分别用去离子水、丙酮、乙醇和异丙醇超声波清洗,并且应用前经过氧等离子体处理 10 min。PEDOT:PSS 是浓度为 1.3%的水溶液,通过旋涂成膜在 ITO 玻璃上,转速为 4 000 r/s,并经烘箱 120 ℃干燥 30 min;PVK: $\text{Ir}(\text{pcpiq})_2(\text{acac})$ 为配制的 20 mg/mL 的氯仿溶液,其中 $\text{Ir}(\text{pcpiq})_2(\text{acac})$ 的掺杂浓度为 8%和 12%,通过旋涂方式成膜在 PEDOT:PSS 层之上,转速为 1 500 r/min,80 ℃干燥 30 min;其他各层材料均通过真空蒸镀依次成膜,膜厚采用石英晶体膜厚仪监测,Al 的蒸镀速率为 0.2~1 nm/s。LiF 的

蒸镀速率为 0.01 nm/s,其他材料为 0.1 nm/s 左右,真空度为 10^{-4} Pa 左右。

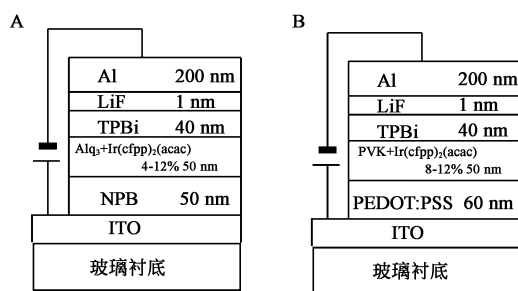


图 2 器件结构

Fig. 2 Structure of the devices

2.3 仪器与测试

光致发光(PL)光谱用上海棱光科技股份有限公司 F97XP 荧光分光光度计测定;紫外-可见光吸收(UV-Vis)光谱使用安捷伦 UV-60 紫外分光光度计测试;玻璃化温度(T_g)由美国 TA Instrument DSC 2010 差热扫描分析仪(DSC)测试,升温速度为 5 ℃/s;循环伏安(CV)曲线由德国 Zahner-Zennium 电化学工作站测试,其对电极采用铂丝,参比电极为 Ag/AgCl,工作电极为玻璃碳,浓度为 0.1 mol/L 的正四丁基六氟磷酸铵二氯甲烷溶液为支持电解液,电压扫描速度为 100 mV/s。器件的电致发射(EL)光谱和亮度由美国 Labsphere CDS 610 光谱扫描仪检测;电流-电压特性通过 Keithley 2420 数字源表测试,器件均未封装,而且在大气环境下进行检测。

3 结果与讨论

图 3 为室温下 $\text{Ir}(\text{pcpiq})_2(\text{acac})$ 在二氯甲烷稀溶液中的 PL 和 UV-Vis 光谱,可以看出 PL 的最大发射峰为 624 nm,另外在 670 nm 左右出现一个较弱的肩峰,在 UV-Vis 光谱中可以看到,在 300 nm 和 350 nm 处有两个较强的吸收峰,应当归属为配体的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁,而在 480 nm 处的弱吸收峰,应当归属于金属到配体的电荷转移($^3\text{MLCT}$)跃迁。 $\text{Ir}(\text{pcpiq})_2(\text{acac})$ 的 CV 曲线以二茂铁为内标物如图 4 所示, $\text{Ir}(\text{pcpiq})_2(\text{acac})$ 的起始氧化电位(E^{ox})为 0.71 V,计算其最高占有轨道(HOMO)能级为 -5.14 eV,取值 PL 与 UV-Vis 光谱的交点(572 nm)计算光能隙(E_g)为 2.17 eV,则最低未占有轨道(LUMO)能级为 -

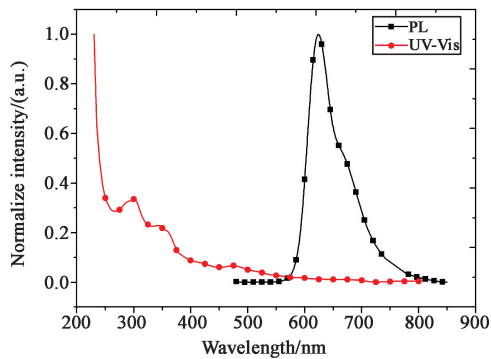


图 3 $\text{Ir}(\text{pcpiq})_2(\text{acac})$ 的紫外吸收和荧光发射光谱
Fig. 3 UV - vis absorption and PL spectra of $\text{Ir}(\text{pcpiq})_2(\text{acac})$

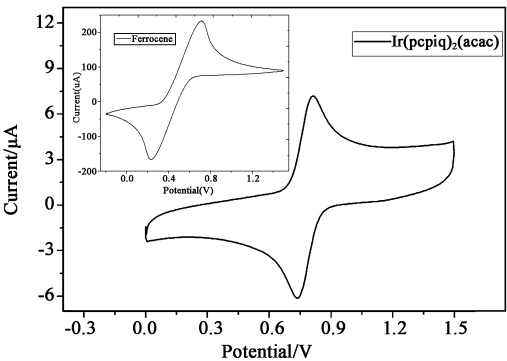


图 4 $\text{Ir}(\text{pcpiq})_2(\text{acac})$ 的循环伏安曲线
Fig. 4 Cyclic voltammetry curve of $\text{Ir}(\text{pcpiq})_2(\text{acac})$

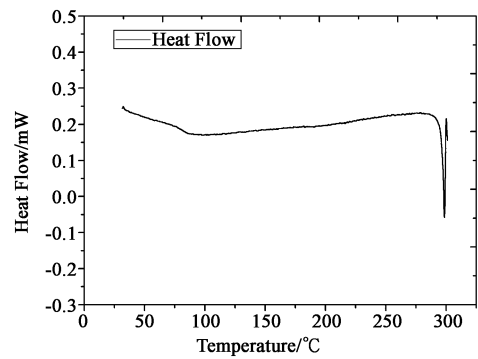


图 5 $\text{Ir}(\text{pcpiq})_2(\text{acac})$ 的 DSC 曲线
Fig. 5 DSC curve of $\text{Ir}(\text{pcpiq})_2(\text{acac})$

2.97 eV。如图 5 所示,由 DSC 测得玻璃化温度 (T_g) 达到 298 °C,表明 $\text{Ir}(\text{pcpiq})_2(\text{acac})$ 具有较好的稳定性。将两组器件的 EL 光谱归一化后如图 6 所示,均在 624~641 nm 处测得了来自于客体材料 $\text{Ir}(\text{pcpiq})_2(\text{acac})$ 的较强的红光发射,与 PL 光谱对比,A 组器件的 EL 光谱红移了约 10~17

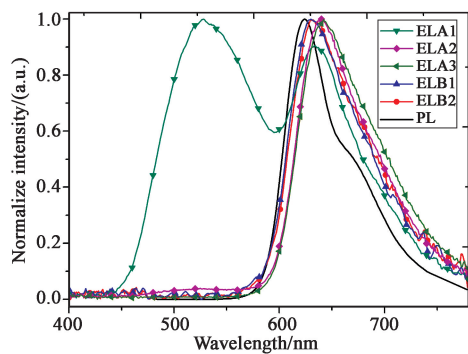


图 6 $\text{Ir}(\text{pcpiq})_2(\text{acac})$ 的 PL 和 EL 光谱归一化对比图
Fig. 6 PL and EL spectra of $\text{Ir}(\text{pcpiq})_2(\text{acac})$ were normalized

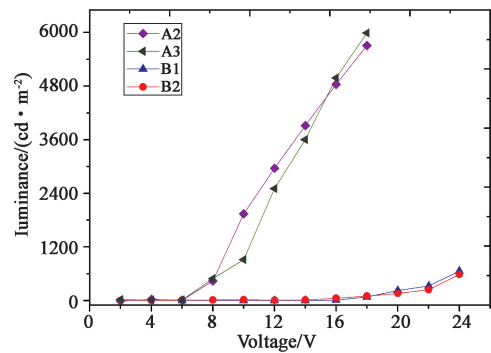


图 7 器件的亮度-电压曲线
Fig. 7 Luminance-Voltage curves of Device A and B

nm,B 组器件红移了约 6 nm,这是因为聚集状态下分子间距离减小,作用力增强导致,但均保持了与 PL 光谱基本一致的形状;此外,器件 A1 和 A2 均在 528 nm 附近出现了主体材料 Alq_3 的特征发射峰,并且随着客体掺杂浓度的增加,其特征峰明显减弱,而器件 A3 中,当掺杂浓度达到 12% 时, Alq_3 的特征峰完全消失,色坐标由 A1 的 (0.40, 0.50) 移动到 A3 的 (0.68, 0.32),发生了明显的由黄到红的转变,说明在较高掺杂浓度条件下,主体-客体间的能量传递作用更为有效。B 组器件的 EL 光谱中未发现来自主体材料或传输层材料的蓝光发射^[13-14], 但由图 7 观察到,B 组器件起亮电压达到 10 V,亮度值也明显低于 A 组器件。导致此结果的最主要原因应该由于 B 组器件的发光层电子传输性能较差,并且与电子传输层 TPBI 之间势垒过大,不利于电子的注入和传输,界面处积累的大量空穴和电子以非辐射跃迁形式将能量耗散损

失,而且,随着施加电压的升高,器件 B 的色坐标位于(0.68±0.01,0.31±0.01)范围内移动。预计通过器件结构的优化设计,平衡载流子的注入和传

输,将能够提高旋涂器件的发光性能。表 1 中对比了 A 和 B 两组器件的最大亮度、起亮电压、色坐标、电流效率和功率效率等数据。

表 1 器件 A 和 B 的发光性能数据
Tab.1 EL properties of the two devices

	最大亮度(电压)/ (cd/m ²)	起亮电压/ V	色坐标 (x,y)	电流效率(电压)/ (cd/A)	功率效率(电压)/ (lm/W)
器件 A1	8505(18 V)	4	(0.40,0.50)	8.23(10 V)	2.43(10 V)
器件 A2	4810(18 V)	4	(0.65,0.33)	6.27(10 V)	2.04(10 V)
器件 A3	5987(18 V)	4	(0.68,0.32)	6.11(10 V)	1.64(10 V)
器件 B1	660(24 V)	10	(0.68±0.01,0.31±0.01)	0.53(18 V)	0.08(18 V)
器件 B2	587 (24 V)	10	(0.68±0.01,0.31±0.01)	0.80(18 V)	0.13 (18 V)

4 结 论

通过在铱(III)配合物中引入正丙基环己烷合成了一种同时具有较好的溶解性和热稳定性的红色磷光材料 Ir(pcpiq)₂(acac)。以 Alq₃为主体,掺杂浓度在 8% 以下时,有较强的主体辐射发光;掺杂浓度达到 8% 以上时,主体-客体的能量传递作用较为有效。在掺杂浓度为 12% 时,蒸镀法制备的器件,最大亮度达到 5 987 cd/m²,

电流效率和功率效率分别达到 6.11 cd/A 和 1.64 lm/W;以旋涂工艺制备的器件由于电子传输层与发光层间势垒较大,限制了器件发光,其最大亮度为 587 cd/m²,电流效率和功率效率分别只有 0.80 cd/A 和 0.13 lm/W。虽然实验中的器件性能较低,特别是旋涂方法制备的器件,但是新结构分子的合成规避了原有母体分子的设计专利,通过优化器件结构,调节载流子传输平衡,预计能够改善器件性能参数,达到未修饰的母体分子水平。

参 考 文 献:

[1] MRÓZ W, RAGNI R, GALEOTTI F, *et al.* Influence of electronic and steric effects of substituted ligands coordinated to Ir(III) complexes on the solution processed OLED properties [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(28): 7506-7512.

[2] XIAO L X, CHEN Z J, QU B, *et al.* Recent progresses on materials for electrophosphorescent organic light-emitting devices [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(8): 926-952.

[3] KAWAMURA Y, GOUSHI K, BROOKS J, *et al.* 100% phosphorescence quantum efficiency of Ir(III) complexes in organic semiconductor films [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(7): 071104.

[4] GAO J, YOU H, FANG J F, *et al.* Pure red electrophosphorescent organic light-emitting diodes based on a new iridium complex [J]. *Synthetic Metals*, 2005, 155(1): 168-171.

[5] LEE K H, LEE W, KIM M K, *et al.* Synthesis and electrophosphorescent properties of iridium complexes based on 2-fluorenylquinoline derivatives [J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(14): 3972-3977.

[6] 王玲霞,梅群波,颜芳,等. 稠杂环化合物在红色磷光铱配合物中的应用[J]. 物理化学学报,2012,28(7):1556-1569. WANG L X, MEI Q B, YAN F,*et al.* Application of fused-heterocyclic compounds in red phosphorescent Iridium (III) complexes [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2012, 28(7): 1556-1569. (in Chinese)

[7] 王广德,丛林,孟昭晖,等. 磁自旋耦合作用对 OLEDs 性能的影响[J]. 液晶与显示,2008,23(6):716-721. WANG G D, CONG L, MENG Z H, *et al.* Performance of OLEDs based on magnetic spin coupling [J]. *Chinese*

Journal of Liquid Crystals and Displays, 2008, 23(6): 716-721. (in Chinese)

- [8] 徐茂梁, 安忠维, 王歌扬, 等. 具有减少自猝灭效果的铱配合物掺杂型红色聚合物磷光器件[J]. 发光学报, 2011, 32(11): 1181-1185.
XU M L, AN Z W, WANG G Y, *et al.* Red polymer electrophosphorescent devices based on iridium complex with reduced self-quenching effect [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2011, 32(11): 1181-1185. (in Chinese)
- [9] LI G N, ZOU Y, YANG Y D, *et al.* Deep-red phosphorescent Iridium(III) complexes containing 1-(Benzo[b]Thiophen-2-yl) isoquinoline ligand: Synthesis, photophysical and electrochemical properties and DFT calculations [J]. *Journal of Fluorescence*, 2014, 24(5): 1545-1552.
- [10] THOMPSON M. The evolution of organometallic complexes in organic light-emitting devices [J]. *MRS Bulletin*, 2007, 32(9): 694-701.
- [11] CHI Y, CHOU P T. Transition-metal phosphors with cyclometalating ligands: Fundamentals and applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(2): 638-655.
- [12] ZHU M R, LI Y H, JIANG B, *et al.* Efficient saturated red electrophosphorescence by using solution-processed 1-phenylisoquinoline-based iridium phosphors with peripheral functional encapsulation [J]. *Organic Electronics*, 2015, 26: 400-407.
- [13] 杨少鹏, 居秀琴, 王利顺, 等. 以 CBP 为主体的高色纯度红色磷光有机电致发光器件[J]. 发光学报, 2010, 31(1): 25-30.
YANG S P, JU X Q, WANG L S, *et al.* Highly color-purified-red phosphorescent organic light-emitting diode using CBP as host material [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2010, 31(1): 25-30. (in Chinese)
- [14] 张丽英, 李斌, 刘秀英, 等. 新型红色磷光铱配合物的合成与电致发光性能[J]. 发光学报, 2012, 33(2): 166-170.
ZHANG L Y, LI B, LIU X Y, *et al.* Synthesis and electroluminescent properties of a novel red-emitting phosphorescent iridium complex [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2012, 33(2): 166-170. (in Chinese)

作者简介: 逢辉(1989—), 男, 辽宁鞍山人, 硕士, 主要从事有机发光材料和器件方面的研究。E-mail: panghui-sha@163.com