

文章编号: 1000-7032(2012)12-1289-06

以双(2-二苯基磷苯基)醚为配体的蓝色磷光铜(I) 配合物的合成及光电特性研究

屈丽桃¹, 许慧侠^{2,3}, 郝玉英^{1,2*}, 李云飞¹,
任静琨¹, 王华^{2,3}, 许并社^{2,3}

(1. 太原理工大学 物理与光电工程学院, 山西 太原 030024;
2. 太原理工大学 材料界面科学与工程省部共建教育部重点实验室, 山西 太原 030024;
3. 太原理工大学 新材料工程技术研究中心, 山西 太原 030024)

摘要: 合成了一种新型的室温天蓝色磷光发射材料双(2-二苯基磷苯基)醚碘合铜(I)([(POP)CuI]₂)配合物。通过红外光谱、X-射线单晶衍射确定其分子结构, 并对其光电特性进行了详细研究。结果表明: [(POP)CuI]₂为二聚体结构, 主要吸收峰为227, 268, 291 nm, 最大发射峰为475 nm, 光学带隙为2.93 eV。以[(POP)CuI]₂作为客体掺杂在主体CBP中作为发光层, 制备了结构为ITO/NPB(30 nm)/CBP: [(POP)CuI]₂(30 nm, 8%)/BALq(10 nm)/Alq₃(30 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)的器件, 其电致发光峰为476 nm, 最大亮度为9 539 cd/m², 最大电流效率为1.9 cd/A。

关 键 词: Cu(I)配合物; 双(2-二苯基磷苯基)醚; 蓝色磷光

中图分类号: TN383.1 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20123312.1289

Synthesis and Photoelectrical Properties of Blue Phosphorescent Copper(I) Complex with Bis-[2-(diphenylphosphino)phenyl]-ether Ligand

QU Li-tao¹, XU Hui-xia^{2,3}, HAO Yu-ying^{1,2*},
LI Yun-fei¹, REN Jing-kun¹, WANG Hua^{2,3}, XU Bing-she^{2,3}

(1. College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Taiyuan University of Technology,
Taiyuan 030024, China;

3. Research Center of Advanced Materials Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

* Corresponding Author, E-mail: haoyuyinghy@ sina. com

Abstract: A new copper(I) complex of [(POP)CuI]₂ [POP: bis-[2-(diphenyl phosphino)phenyl]ether] with blue emission was designed and synthesized. The molecular structure and photophysical properties of [(POP)CuI]₂ were investigated by FT-IR spectra, X-ray single crystal diffraction, UV-Vis absorption, emission spectra and cyclic voltammetry. The results indicate that the UV-Vis absorption peaks of [(POP)CuI]₂ are located at 227, 268 and 291 nm. The blue light can be observed with a peak at 475 nm in the solid state. The HOMO, LUMO energy levels and optical gap are -6.40, -3.47 and 2.93 eV, respectively. The devices of ITO/NPB(30 nm)/CBP: [(POP)CuI]₂

收稿日期: 2012-09-07; 修订日期: 2012-10-17

基金项目: 国家自然科学基金(21071108, 60976018, 21101111, 61274056, 61205179); 教育部长江学者与创新团队发展项目(07020401); 山西省自然科学基金(2010021023-2, 2011021022-2)资助项目

作者简介: 屈丽桃(1987-), 女, 山西忻州人, 主要从事有机电致磷光材料的制备与性能的研究。
E-mail: 994083270@qq.com

(30 nm, 8%)/BAIq(10 nm)/Alq₃(30 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm) were fabricated by doping [(POP)CuI]₂ into CBP as emitting layer with emission peak at 476 nm and maximum luminance, current efficiency of 9 539 cd/m², 1.9 cd/A.

Key words: copper(I) complex; bis-[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether; blue phosphorescence

1 引言

重金属配合物强烈的自旋-轨道耦合作用可以增大单线态-三线态的系间窜越几率,提高有机电致磷光材料的发光效率^[1-4]。在众多的重金属配合物中,Ir(Ⅲ)金属配合物的发光性能最好,但是Ir在自然界的储量较少,价格越来越高,因而寻求其替代物是有机光电领域的一个重要课题。相对于Ir来说,Cu由于其价格低廉而成为有机电致发光材料领域的新兴宠儿^[5]。2011年报道了一种离子型Cu(I)配合物[Cu(bpy)(pop)][PF₆](bpy=联吡啶, pop=双(2-二苯基磷苯基)醚),器件的电流效率为1.25 cd/A^[5]。随后,Masashi Hashimot等^[6]报道了一种中性的绿光Cu(I)配合物(dt pb)CuBr[dt pb=1,2-双(o-联甲苯基)苯],电流效率为65.3 cd/A,外量子效率为21.3%,发光效率可以与目前常用的绿光材料三(2-苯基吡啶)合铱[Ir(ppy)₃]相媲美。

与离子型Cu(I)金属配合物相比,中性Cu(I)金属配合物对氧气分子具有更高的抗敏感性^[7],器件更稳定,效率更高。同时,双(2-二苯基磷苯基)醚(POP)配体中P原子具有较强的给电子特性,能进一步使金属中心的d-d激发态能级升高,从而阻止非辐射跃迁^[8]。

在三基色发光材料中,性能优异的蓝色磷光材料极度缺乏,已成为有机电致磷光器件(PhOLED)实现全彩色显示和白光照明的发展瓶颈^[9-10]。基于此,本文采用POP为配体,合成了一种中性蓝色Cu(I)配合物双(2-二苯基磷苯基)醚碘合铜(I)([(POP)CuI]₂),并对它的分子和能带结构、光物理以及电致发光性能进行了详细的研究。

2 实验

2.1 试剂

双(2-二苯基磷苯基)醚为百灵威科技有限公司产品,纯度为99%。碘化亚铜为上海振兴试

剂厂产品,纯度为99.5%,其他试剂均为市售分析纯。

2.2 测试仪器

使用Nicolet 7199B型FT-IR光谱仪测定红外光谱,样品用KBr压片。使用法国SETARAM公司的热重/差热联用仪测试热重(TG: thermogravimetry)曲线,用氩气作保护气体,气体流速为30 mL/m³,升温速率为10 °C/min。使用SPI3800型原子力显微镜观测薄膜的形貌。采用浙江大学三色仪器公司的SPR-920D型光谱辐射分析仪测试材料的光致发光光谱,美国PE公司的Lambda Bio 40紫外-可见光谱仪测试紫外-可见吸收(UV-Vis)光谱,产物溶解在二氯甲烷中,浓度为1×10⁻⁵ mol/L。使用Hitachi Model F-7000磷光光谱仪测试产物的低温磷光光谱,产物溶解在2-甲基四氢呋喃溶液中,测试温度为77 K。使用荷兰Autolab/PGSTAT 302电化学测试仪测试循环伏安曲线,对电极采用铂电极,参比电极用222型甘汞电极,工作电极采用铂丝,四丁基高氯酸铵作为支持电解液。

2.3 器件制备及性能测试

利用真空热蒸镀的方法制备PhOLED,在预处理过的氧化铟锡(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: [(POP)CuI]₂(30 nm, 8%)/BAIq(10 nm)/Alq₃(30 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)。其中8-羟基喹啉铝(Alq₃)为电子传输层,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,2-甲基-8-羟基喹啉对羟基联苯合铝(BAlq)为空穴阻挡层,4,4'-双(N-咔唑)-1,1'-联苯(CBP)掺杂[(POP)CuI]₂作为发光层,掺杂质量分数为8%。使用美国Spectra Scan PR655型光谱辐射仪测试器件的电致发光光谱,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,器件的有效发光面积为3 mm×3 mm,所有测

试均在室温下进行。

2.4 [(POP)CuI]₂ 的合成

将 2 mmol POP 溶于 150 mL 的 CH₂Cl₂ 溶剂中, 加入 2 mmol 经过预处理的 CuI(烧瓶用铝箔纸包裹, 防止光照分解), 氮气保护, 室温下搅拌

反应 5 h, 过滤^[11], 得澄清液, 缓慢挥发得到粗产品, 反应过程如图 1 所示。将所得产物置于管式炉中进行真空升华, 加热至 400 ℃, 保温 30 min, 缓慢冷却至室温, 得到无色晶体。

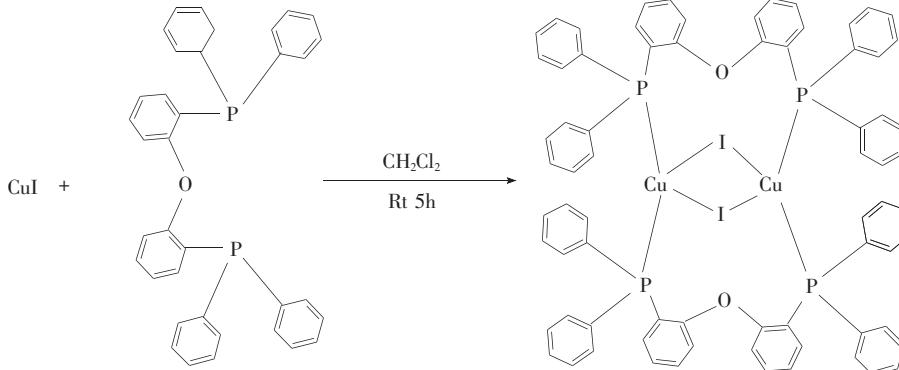


图 1 [(POP)CuI]₂ 的合成流程

Fig. 1 Synthesis scheme of [(POP)CuI]₂

2.5 结构表征

2.5.1 红外光谱

双(2-二苯基磷苯基)醚碘合铜(I) [(POP)-CuI]₂: FT-IR (KBr) ν : 496, 704, 761, 1 225, 1 433, 1 470, 3 450 cm⁻¹。其中 496, 704, 761 cm⁻¹ 为 $\nu(\text{Cu—I})$ 、 $\nu(\text{Cu—P})$ 的伸缩振动特征峰, 1 225 cm⁻¹ 为 $\nu(\text{Ph—O})$ 的伸缩振动特征峰, 1 433 cm⁻¹ 和 1 470 cm⁻¹ 为苯环 $\nu(\text{C=C})$ 的伸缩振动特征峰, 3 450 cm⁻¹ 为苯环上的 $\nu(\text{C—H})$ 的伸缩振动特征峰。

2.5.2 单晶结构

真空升华得到 [(POP)CuI]₂ 无色透明晶体, 晶体尺寸为 0.21 mm × 0.16 mm × 0.14 mm, 单晶结构为单斜晶系, C2/c 空间群, $a = 1.432\,4(7)$ nm, $b = 1.837\,4(9)$ nm, $c = 2.357\,1(11)$ nm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 98.550(4)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ 。图 2 为 [(POP)CuI]₂ 的单晶结构, 两个 (POP)CuI 通过两个 I⁺ 离子桥连起来形成变形的双倒三角锥结构。[(POP)CuI]₂ 的分子结构中包含两个 Cu(I) 离子和两个 POP 配体以及两个 I⁺, 形成四配位的结构, 一个 Cu(I) 分别和两个配体的 P 形成配位键, 和 I⁺ 形成离子键。其中 Cu(1)—P(2) 键长为 0.229 19(14) nm, Cu(1)—P(1) 为 0.230 63(14) nm, 略小于 Cu(POP)(fphro)^[3] [POP = 双(2-二苯基磷苯基)醚, fphro = 3,5-双三氟甲基-2-(6'-苯基-2'-吡啶)吡咯], 表明 Cu 与 P 之间的相互作用较强, 强的

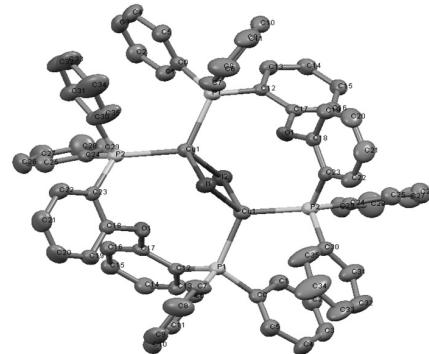


图 2 [(POP)CuI]₂ 的单晶结构

Fig. 2 The single-crystal structure of [(POP)CuI]₂

Cu—P 可以提高金属配合物金属中心的三线态能级^[12]。

Cu—I 的键长分别为 0.268 95(11) nm 和 0.268 12(11) nm, 大于纯离子型的 Cu—I 键长。与中心 Cu(I) 离子相关的键角分别为 P(2)—Cu(1)—P(1) = 116.62(4)°, P(2)—Cu(1)—I(2) = 114.06(3)°, P(1)—Cu(1)—I(2) = 101.54(3)°, P(2)—Cu(1)—I(1) = 100.94(3)°, P(1)—Cu(1)—I(1) = 111.39(3)°, I(2)—Cu(1)—I(1) = 112.79(4)°。其中 P(2)—Cu(1)—P(1) 的键角小于 [Cu(pyin)(PPh₃)₂] (pyin = 2-(2-吡啶)吲哚, PPh₃ = 三苯基磷) 和 [Cu(quin)(PPh₃)₂] (quin = 2-(2-喹啉)吲哚, PPh₃ = 三苯基磷)^[7], 表明 POP 减小了 P—Cu(I)—P 的夹角, 避免了小分子进入配合物结构中, 从而降低了溶剂猝灭效应。

3 结果与讨论

3.1 热稳定性和成膜性

热稳定性是评价有机电致发光材料性能的重要指标。图3为 $[(\text{POP})\text{CuI}]_2$ 的TG和DTG曲线。从DTG曲线可以看到 $[(\text{POP})\text{CuI}]_2$ 失重最快的温度为416 °C,表明 $[(\text{POP})\text{CuI}]_2$ 具有良好的热稳定性。

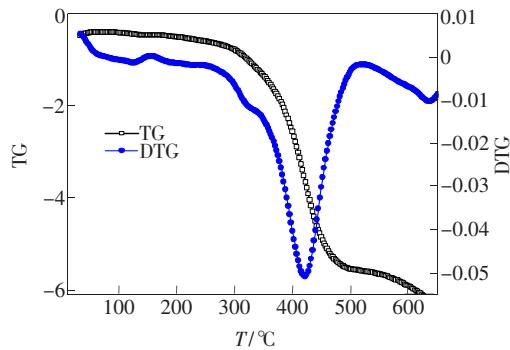


图3 $[(\text{POP})\text{CuI}]_2$ 的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 3 TG and DTG curves of $[(\text{POP})\text{CuI}]_2$

为了进一步表征 $[(\text{POP})\text{CuI}]_2$ 的成膜性,在真空度为 2×10^{-4} Pa的条件下利用真空热蒸镀技术在经过净化处理的ITO玻璃片上制备薄膜,应用原子力显微镜表征其膜的表面形貌,扫描范围为 $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 。图4为薄膜的二维和三维照片,从图中可看出材料具有良好的成膜性,薄膜

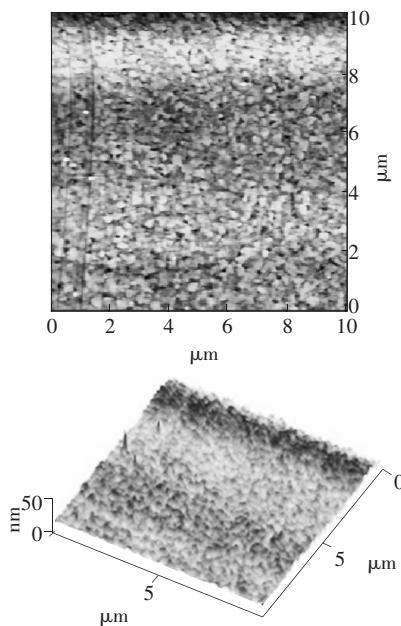


图4 $[(\text{POP})\text{CuI}]_2$ 的 AFM 照片

Fig. 4 AFM images of $[(\text{POP})\text{CuI}]_2$

均匀致密,粗糙度为3.824。

3.2 $[(\text{POP})\text{CuI}]_2$ 的紫外吸收光谱和发射光谱

图5是 $[(\text{POP})\text{CuI}]_2$ 在 CH_2Cl_2 溶液中的UV-Vis吸收光谱、固体粉末的室温光致发光光谱(PL)以及低温磷光光谱。 $[(\text{POP})\text{CuI}]_2$ 的紫外吸收峰主要为227, 268, 291 nm, 其中227 nm处的吸收峰为配体的 $\pi-\pi^*$ 吸收。在含有卤素的Cu(I)金属配合物中,其最高分子占据轨道(HOMO)主要分布在Cu(I)和卤素原子上,而最低分子空轨道(LUMO)则主要分布在配体上^[13-14], 所以 $[(\text{POP})\text{CuI}]_2$ 的268 nm和291 nm处弱的吸收峰对应Cu(I)到配体POP的三线态电荷转移跃迁(³MLCT)以及I原子到配体POP的电荷转移跃迁(XLCT)。

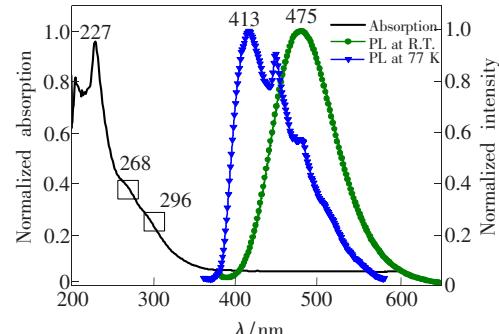


图5 $[(\text{POP})\text{CuI}]_2$ 在 CH_2Cl_2 溶液中的 UV-Vis 吸收、光致发光和在 2-甲基四氢呋喃中的低温磷光光谱。

Fig. 5 UV-Vis absorption in CH_2Cl_2 solution, PL spectrum in the solid state and phosphorescent spectrum at 77 K in 2-methyltetrahydrofuran of $[(\text{POP})\text{CuI}]_2$.

$[(\text{POP})\text{CuI}]_2$ 固体粉末的光致发光峰为 475 nm, 为蓝色发光。同时以紫外吸收光谱的最大吸收波长为激发波长在测试温度为 77 K 时测得 $[(\text{POP})\text{CuI}]_2$ 在2-甲基四氢呋喃溶液中的磷光光谱,如图5所示,发射峰分别位于413, 447, 480 nm, 没有精细的振动结构,表明其磷光发射占主导应为³MLCT跃迁^[15]。

3.3 电化学表征

器件中的电荷注入势垒主要取决于电极的功函数与发光材料的HOMO或者LUMO之间的能级差^[16]。 $[(\text{POP})\text{CuI}]_2$ 在 CH_2Cl_2 溶液中的循环伏安曲线如图6所示,从图中可以得出: $[(\text{POP})\text{CuI}]_2$ 的起始氧化电位(E_0^{ox})为1.66 V, 起始还原电位(E_0^{red})为-1.27 V。HOMO和LUMO的能级(相对真空能级)与 E_0^{ox} 和 E_0^{red} 的计

算关系式^[17]为:

$$E_{\text{HOMO}} \text{ (or } E_{\text{LUMO}}) = -4.74 - eE_0^{\text{ox}} \text{ (or } eE_0^{\text{red}}), \quad (1)$$

通过计算得到: [(POP)CuI]₂ 的 HOMO 能级为 -6.40 eV, 即电离势(I_p)为 -6.40 eV; LUMO 能级为 -3.47 eV, 即电子亲和势(E_A)为 -3.47 eV; 光学带隙(E_g)为 2.93 eV, 为蓝绿光发射材料。

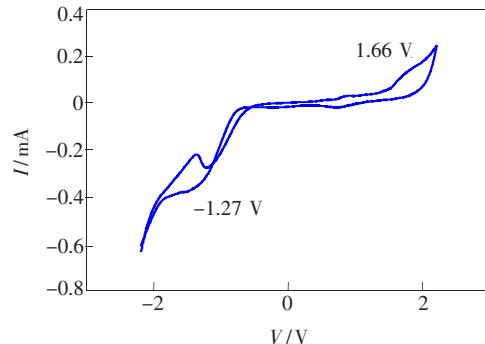


图 6 [(POP)CuI]₂ 在 CH₂Cl₂ 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 6 The cyclic voltammetry curve of [(POP)CuI]₂ in CH₂Cl₂ solution

3.4 电致发光特性

为了表征[(POP)CuI]₂ 的电致发光特性, 以[(POP)CuI]₂ 为客体材料制备了结构为 ITO/NPB(30 nm)/CBP: [(POP)CuI]₂(30 nm, 8wt%)/BAlq(10 nm)/Alq₃(30 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm) 的器件。器件的电致发光光谱(EL)如图 7 所示, 电致发光峰值位于 476 nm, 接近于

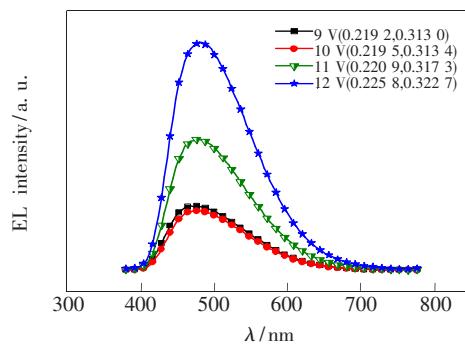


图 7 器件在不同驱动电压下的 EL 谱和 CIE 坐标

Fig. 7 EL spectra and CIE coordinates at different drive voltages

参 考 文 献:

- [1] Yue Y, Xu H X, Hao Y Y, et al. Synthesis and photoelectrical properties of room-temperature phosphorescent (ppy)₂Ir-

经典的蓝光 Ir(III)配合物 FIrpic(FIrpic: 双(4,6-二氟苯基吡啶-N,C2)吡啶甲酰合铱)的发光^[18], 且与 [(POP)CuI]₂ 的光致发光光谱一致, 表明 EL 谱为 [(POP)CuI]₂ 的本征发射。当电压由 9 V 变化至 12 V 时, EL 谱的峰位几乎不变, 色坐标(CIE)基本稳定在蓝光区域。

图 8 为器件的电流密度(J)-电压(V)-亮度(L)曲线, 当驱动电压为 13 V 时, 器件达到最大亮度 9 539 cd/m², 启亮电压(亮度为 1 cd/m² 时对应的电压值)为 6.5 V。从电流效率(η_L)-电流密度(J)的曲线可以看出, 当电流密度为 229 mA/cm² 时, 器件达到最大电流效率 1.9 cd/A。随着器件结构的优化和膜厚参数的仔细调控, 器件效率有望进一步提高。

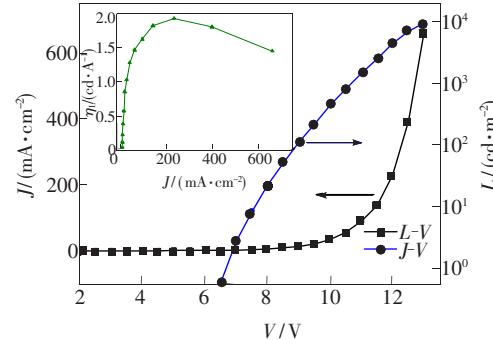


图 8 器件的电流密度(J)-电压(V)-亮度(L)曲线和电流效率(η_L)-电流密度(J)(插图)曲线

Fig. 8 J - V - L and η_L - J (insert) curves of the device

4 结 论

以双(2-二苯基磷苯基)醚 {bis-[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether} 为配体合成了一种蓝色磷光材料 [(POP)CuI]₂, 其单晶结构为单斜晶系, $C2/c$ 空间群, 形成变形的双倒三角锥结构。固体粉末的光致发光峰为 475 nm, 热分解温度为 416 °C, 具有较高的热稳定性, 可以形成均匀致密的薄膜。制备了基于 [(POP)CuI]₂ 的电致发光器件, 表现出明显的蓝光发射, 器件的启亮电压为 6.5 V, 电流效率为 1.9 cd/A。器件的各项性能目前还无法和 FIrpic 相媲美, 在以后的工作中将进一步优化器件结构参数, 改善器件性能。

- (pybi) complex [J]. *Acta Phys-Chim. Sinica* (物理化学学报), 2012, 28(7):1593-1598 (in Chinese).
- [2] Hao Y Y, Guo X X, Lei L P, et al. Multicolor emitting from a single component emitter: New iridium(Ⅲ) complexes with ancillary ligand 2-(2-hydroxyphenyl) benzothiazole [J]. *Synthetic Metals*, 2010, 160(11-12):1210-1215.
- [3] Zhang L Y, Li B, Liu X Y, et al. Synthesis and electroluminescent properties of a novel red-emitting phosphorescent iridium complex [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(2):166-170 (in Chinese).
- [4] Sun J, Zhang Y X, Xi M, et al. Synthesis and characterization of a new framework imidazo[1,2-a] pyridine phosphorescent Ir(Ⅲ) complexes [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(1):41-44 (in Chinese).
- [5] Costa R D, Daniel T, Enrique O, et al. Copper(I) complexes for sustainable light-emitting electrochemical cells [J]. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21(40):16108-16118.
- [6] Masashi H, Satoshi I, Masataka Y, et al. Highly efficient green organic light-emitting diodes containing luminescent three-coordinate copper(I) complexes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133(27):10348-10351.
- [7] Liu X H, Sun W, Zou L Y, et al. Neutral cuprous complexes as ratiometric oxygen gas sensors [J]. *Dalton Trans.*, 2012, 41(4):1312-1319.
- [8] Lin C H, Chang Y Y, Hung J Y, et al. Iridium(Ⅲ) complexes of a dicyclometalated phosphite tripod ligand: Strategy to achieve blue phosphorescence without fluorine substituents and fabrication of OLEDs [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50(14):3182-3186.
- [9] Etschmann B E, Black J R, Grundler P V, et al. Copper(I) speciation in mixed thiosulfate-chloride and ammonia-chloride solutions: XAS and UV-visible spectroscopic studies [J]. *RSC Adv.*, 2011, 1:1554-1566.
- [10] Tao R, Qiao J, Duan L, et al. Blue phosphorescence materials for organic light-emitting diodes [J]. *Prog. Chem.* (化学进展), 2010, 22(12):2255-2267 (in Chinese).
- [11] Liu X F, Zhang S L, Ding Y Q. Synthesis, crystal structures and reactivity of copper(I) amide complexes with aryl halides: Insight into copper(I)-catalyzed goldberg reaction [J]. *Dalton Trans.*, 2012, 41(19):5897-5902.
- [12] Radosław S, Małgorzata P, Joanna C, et al. Structures, electronic properties and solid state luminescence of Cu(I) iodide complexes with 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline and aliphatic aminomethylphosphines or triphenylphosphine [J]. *Dalton Trans.*, 2011, 40(11):2459-2468.
- [13] Tsuboyama A, Kuge K, Furugori M, et al. Photophysical properties of highly luminescent copper(I) halide complexes chelated with 1,2-bis(diphenylphosphino)benzene [J]. *Inorg. Chem.*, 2007, 46(6):1992-2001.
- [14] Chen J L, Cao X F, Wei G, et al. Luminescent mononuclear copper(I) heteroleptic complexes with 6-cyano-2,2-bipyridine [J]. *Inorg. Chem. Commun.*, 2012, 15:65-68.
- [15] Tsuboyama A, Iwawaki H, Furugori M, et al. Homoleptic cyclometalated iridium complexes with highly efficient red phosphorescence and application to organic light-emitting diode [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(42):12971-12979.
- [16] Yu G, Yin S W, Liu Y Q, et al. Structures, electronic states, and electroluminescent properties of a zinc(Ⅱ) 2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazolate complex [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(48):14816-14824.
- [17] Xu H X, Xu B S, Chen L Q, et al. Correlation between molecular structure and optical properties for the bis(2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazolate) complexes [J]. *J. Photochem. Photob. A: Chem.*, 2011, 217(1):108-116.
- [18] Zhou R, Song X C, Tian J, et al. Synthesis and spectroscopic properties of new blue-phosphorescent iridium complexes based on 2-difluorophenyl-4-methylpyridine and 2-(pyridyl-2-yl) imidazole as ligands [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(2):279-284 (in Chinese).