

文章编号: 1000-7032(2022)10-1583-09

基于苯基喹啉配体修饰的铱磷光配合物及其 高效纯红光有机电致发光器件

常桥稳^{1,2}, 陈祝安¹, 王姿奥¹, 姜 婧¹,
余 娟¹, 刘伟平¹, 晏彩先^{1*}, 陈 力^{1*}

(1. 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 云南昆明 650106;

2. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 云南昆明 650093)

摘要: 通过对2,4-2R-苯基-4-甲基喹啉主配体进行修饰,在苯基空间位阻较小的2位和4位引入供或吸电子能力的取代基(甲基, Me或甲氧基, MeO),分别合成了2种铱磷光配合物(2,4-2Me-mpq)₂Ir(acac)和(2,4-2MeO-mpq)₂Ir(acac),采用元素分析、核磁共振谱和单晶X射线衍射对其组成和化学结构进行了表征与确认。它们的光致发光光谱发射波长分别为610 nm和580 nm,光致发光量子产率分别为75%和80%,HOMO/LUMO能级差分别为2.04 eV和2.19 eV。以纯红光发射的磷光配合物(2,4-2Me-mpq)₂Ir(acac)为客体材料,制备了结构为ITO/TAPC(30 nm)/CBP:(2,4-2Me-mpq)₂Ir(acac)(30 nm):x%/TPBi(30 nm)/Liq(2 nm)/Al的OLED器件,并优化了掺杂浓度,在10%的优化浓度下实现了高效红光OLED发光。器件的发射波长为607 nm,CIE坐标为(0.63,0.37),最大亮度为25 980 cd/m²,电流效率为23.11 cd/A,外量子效率(EQE)高达20.28%。

关键词: 铱配合物; 磷光材料; 高效; 红光 OLED; 发光性能

中图分类号: TN383⁺.1

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20220134

Iridium Phosphorescent Complexes Based on Modified Phenylquinoline Ligand and Their High-efficiency Pure Red Organic Electroluminescent Device

CHANG Qiao-wen^{1,2}, CHEN Zhu-an¹, WANG Zi-ao¹, JIANG Jing¹, YU Juan¹,
LIU Wei-ping¹, YAN Cai-xian^{1*}, CHEN Li^{1*}

(1. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China;

2. Faculty of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

* Corresponding Authors, E-mail: ycx19860706@163.com; chenli@ipm.com.cn

Abstract: Two iridium phosphorescent complexes were synthesized by using the modified 2,4-2R-phenyl-4-methylquinoline as the main ligands. Methyl or methoxy was introduced in the positions 2 and 4 with small steric hindrance of phenyl. Their compositions and chemical structures of the complexes were characterized by elemental analysis, nuclear magnetic resonance spectroscopy and single crystal X-ray diffraction. The (2,4-2Me-mpq)₂Ir(acac) and (2,4-2MeO-mpq)₂Ir(acac) with the photoluminescence quantum yields of 75% and 80% exhibit maximum emission peaks at 610 nm and 580 nm, respectively. The HOMO-LUMO energy levels difference of the two complexes are

收稿日期: 2022-04-15; 修订日期: 2022-04-28

基金项目: 国家自然科学基金(21861023); 云南省科技计划(2019FA047, 202207AA110006, 202004AR040001, 202205AG070004, 202205AD160053)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(21861023); Science and Technology Development Program of Yunnan Province(2019FA047, 202207AA110006, 202004AR040001, 202205AG070004, 202205AD160053)

2.04 eV and 2.19 eV, respectively. Using (2,4-2Me-mpq)₂Ir(acac) as the guest material, the high-efficiency pure red OLED with structure ITO/TAPC(30 nm)/CBP:(2,4-2Me-mpq)₂Ir(acac)(30 nm):x%/TPBi(30 nm)/Liq(2 nm)/Al was prepared with different doping concentrations. At the optimal doping concentration of 10%, the device based on (2,4-2Me-mpq)₂Ir(acac) exhibited a red emission at 607 nm with CIE(0.63, 0.37), a luminance of 25 980 cd/m², a maximum current efficiency of 23.11 cd/A and a maximum external quantum efficiency(EQE) of 20.28%, respectively.

Key words: iridium complexes; phosphorescent materials; high efficiency; red OLED; luminescent property

1 引 言

有机发光二极管(OLED)作为一种高效的电光转换器件,在平板显示和固态照明领域有着重要的应用^[1-8]。在 OLED 器件结构的发光层中,涉及到有机发光材料,它的结构和发光性能决定着 OLED 器件的性能。截至目前,有机发光材料有荧光材料、磷光材料和热延迟荧光材料三大类,其中磷光材料发光效率高、技术最为成熟并已进入产业应用。磷光材料主要是一些过渡金属(如钐、铱、铂和亚铜等)配合物,在这些配合物中,铱磷光配合物的发光性能最为优异,红色和绿色铱磷光配合物已在 OLED 显示产业中得到应用,蓝色铱磷光配合物的效率和寿命仍不能满足 OLED 产业的使用需求,亟待进一步研究开发^[9-10]。尽管红色和绿色铱磷光配合物已在 OLED 产业中得到应用,但随着人们对高清晰显示的需求,产业界和学术界对具有更高效率和色纯度、更长寿命的新型铱磷光配合物的研发仍在继续。

铱磷光配合物的发光波长和发光颜色可以通过优化主配体或辅助配体的结构,在整个可见光区域实现调控^[11-21]。配体的结构优化主要通过调节共轭程度、在不同位点引入供或吸电子基团、嵌入杂原子或原子团等方式实现。在这些调控发光波长和发光颜色的方法中,取代基的种类和取代点位对铱磷光配合物的发光性能有着重要的影响。

苯基喹啉是一类重要的红光和橙红光铱磷光配合物主配体,在苯基喹啉上引入不同供或吸电子能力的取代基,可以调控铱磷光配合物的发射波长和发光颜色。通常在苯环上引入吸电子基团,使发射波长蓝移;在苯基上引入供电子基团,则发射波长红移。在已有的对苯基喹啉主配体进行修饰的报道中,主要是在苯基的 3 位和 5 位同时引入取代基,或者在苯基的单个点位引入取代基^[22-28]。鉴于此,本文通过对 2,4-2R-苯基-4-甲基

喹啉主配体进行修饰,在苯基空间位阻较小的 2 位和 4 位同时引入甲基或甲氧基,合成出 2 种铱磷光配合物,研究了配合物的结构和光物理性能,探索了不同的取代基对铱磷光配合物光物理性能的影响。研究发现,与传统认知中甲氧基为给电子基团不同的是,在苯基喹啉中苯基的 2 位和 4 位上,甲氧基体现出吸电子效应,为吸电子基团。其中引入甲基基团的(2,4-2Me-mpq)₂Ir(acac)磷光配合物为纯红光材料,以其为客体材料制备 OLED,实现了最大外量子效率(EQE)高达 20.28% 的电致发光器件性能。

2 实 验

2.1 试剂与仪器

实验试剂:[2,4-二(甲基)苯基-4-甲基喹啉]二氯化铱二聚体、四[2,4-二(甲氧基)苯基-4-甲基喹啉]二氯化铱二聚体(昆明贵金属研究所自制),无水碳酸钠、乙酰丙酮和二氯甲烷(分析纯,四川西陇化工有限公司),乙二醇单乙醚(分析纯,天津市光复精细化工研究所),硅胶(200~300目,山东烟台化学工业研究院),4,4'-二(9-咔唑)联苯(CBP)、1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(TPBi)和 4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺](TAPC)(98%, Banhe Technology)。

元素分析在 VARIOEL 型元素分析仪上测定;核磁共振谱在 DRX-500 型核磁共振仪上测试;质谱在 DFS 型快原子轰击离子源质谱仪上测定;单晶 X 射线衍射在 Bruker SMART APEX CCD 型单晶衍射仪上测试;紫外-可见光谱在 Varian Carry 50 型紫外-可见分光光度计上测试;光致发光光谱在 F-7000 型荧光分光光度计上测试;电致发光光谱采用 Ocean Optics 2000 型光谱仪测量;电流-电压-亮度特征曲线采用 R6145(Advantest)型电压计、multimeter 2000(Keithley)型电流计及 LS-110(minolta)型亮度计进行测定。

2.2 配合物的合成与表征

2.2.1 (2,4-2Me-mpq)₂Ir(acac), 1

称取四[2,4-二(甲基)苯基-4-甲基喹啉]二氯化铱二聚体(5.0 g, 3.47 mmol)、乙酰丙酮(1.74 g, 17.35 mmol)和无水碳酸钠(3.68 g, 34.70 mmol)置于500 mL三颈圆底烧瓶中,加入150 mL乙二醇单乙醚,反复除气3次,在氩气氛下,加热回流反应4 h,冷却,过滤,在60 °C下真空干燥得到粗品。用二氯甲烷溶解样品并快速过柱,将二氯甲烷浓缩至200 mL时,往旋蒸瓶中加入50 mL无水乙醇,旋蒸除去二氯甲烷,过滤、干燥得到红色固体4.48 g,收率为82.4%。Anal. Calcd for C₄₁H₃₉N₂O₂Ir: C, 62.81; H, 5.01; N, 3.57. Found: C, 62.84; H, 5.02; N, 3.59. ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) δ(10⁻⁶): 8.36~8.34(d, J=8.8 Hz, 2H), 8.17(s, 2H), 7.90~7.88(dd, J=8.2, 1.0 Hz, 2H), 7.45~7.41(m, 2H), 7.37~7.33(ddd, J=8.4, 6.8, 1.4 Hz, 2H), 6.54(s, 2H), 6.35(s, 2H), 4.40(s, 1H), 2.87(d, J=8.1 Hz, 12H), 1.91(s, 6H), 1.37(s, 6H); ¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃) δ(10⁻⁶): 184.79, 170.58, 153.29, 148.87, 144.29, 143.28, 137.41, 135.95, 135.63, 129.34, 127.72, 127.25, 125.86, 125.10, 123.28, 121.01, 99.11, 28.10, 24.34, 21.08, 19.66; MS(FAB⁺): m/z=685(calcd. 783.94 for(2,4-2Me-mpq)₂Ir(acac), M-acac)。

2.2.2 (2,4-2MeO-mpq)₂Ir(acac), 2

用四[2,4-二(甲氧基)苯基-4-甲基喹啉]二氯化铱二聚体(5.44 g, 3.47 mmol)替换四[2,4-二(甲基)苯基-4-甲基喹啉]二氯化铱二聚体(5.0 g, 3.47 mmol),得到红色固体4.16 g,收率为78.5%。Anal. Calcd for C₄₁H₃₉N₂O₄Ir: C, 60.35; H, 4.82; N 3.43. Found: C, 65.34; H, 4.80; N, 3.26. ¹H NMR(500 MHz, CDCl₃) δ(10⁻⁶): 8.74(d, J=0.7 Hz,

2H), 8.44~8.42(d, J=9.7 Hz, 2H), 7.87~7.85(dd, J=8.1, 1.5 Hz, 20H), 7.40~7.34(m, 4H), 6.05~6.06(d, J=2.3 Hz, 2H), 5.75~5.74(d, J=2.3 Hz, 2H), 4.54(s, 1H), 3.97(s, 6H), 3.24(s, 6H), 2.85(s, 6H), 1.45(s, 6H); ¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃) δ(10⁻⁶): 185.14, 169.25, 160.17, 159.97, 155.99, 148.58, 144.63, 129.07, 128.69, 127.23, 125.97, 124.49, 123.28, 121.67, 112.60, 99.71, 92.56, 54.93, 54.60, 28.22, 19.52; MS(FAB⁺): m/z=749(calcd. 847.94 for(2,4-2MeO-mpq)₂Ir(acac), M-acac)。

2.3 OLED器件制备

OLED器件制备参照文献[29]方法,有机功能层均为真空热蒸镀沉积。实验之前,玻璃基板需要清洗。先用丙酮超声波洗涤15 min,然后用超纯水洗涤,紧接着用异丙醇超声波洗涤15 min,最后在热甲醇中浸泡15 min,干燥。清洁的基板用UV-臭氧处理1 h后,置于真空蒸镀装置内,进行抽真空,直至真空度小于5×10⁻⁵ Pa。通过电阻加热法,铱磷光配合物和其他有机材料在高真空下先升华,后冷凝成膜,将各功能层依次蒸镀在玻璃基板上,获得OLED器件。测试并计算出器件的电流密度-电压-亮度、电流效率-亮度、流明效率-亮度以及外量子效率-亮度特性曲线。

3 结果与讨论

3.1 配合物的合成、晶体结构及热稳定性

(2,4-2Me-mpq)₂Ir(acac)和(2,4-2MeO-mpq)₂Ir(acac)铱磷光配合物的合成路线如图1所示。分别以四[2,4-二(甲基)苯基-4-甲基喹啉]二氯化铱二聚体和四[2,4-二(甲氧基)苯基-4-甲基喹啉]二氯化铱二聚体为原料,在无水碳酸钠作用下,与乙酰丙酮辅助配体反应,合成出(2,4-2Me-mpq)₂Ir(acac)和(2,4-2MeO-mpq)₂Ir(acac),合成收率分别为

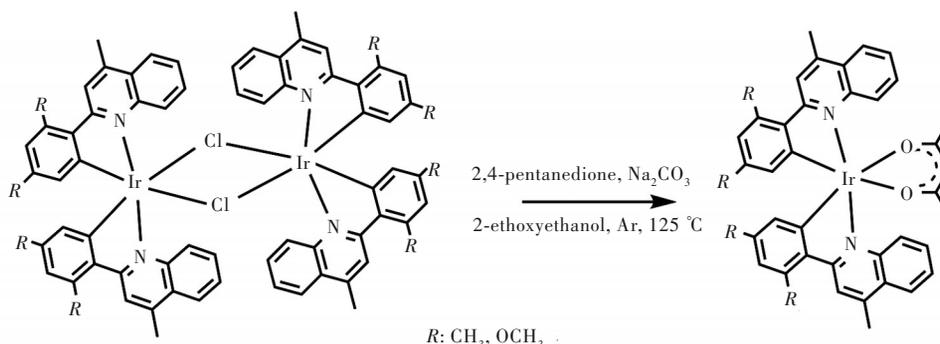


图1 配合物的合成路线

Fig.1 Synthetic routes for the complexes

82.4% 和 78.5%。

通过溶剂挥发法制备了 $(2,4\text{-}2\text{Me}\text{-mpq})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 和 $(2,4\text{-}2\text{MeO}\text{-mpq})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 的单晶,并测试了晶体结构(图2)。从图2中可以看出,这类铱

磷光配合物分子均呈稍微扭曲的八面体构型,中心铱(III)分别与2个主配体的C和N原子配位形成2个稳定的五元螯合环,同时,还和乙酰丙酮的2个O原子配位形成1个稳定的六元螯合环。

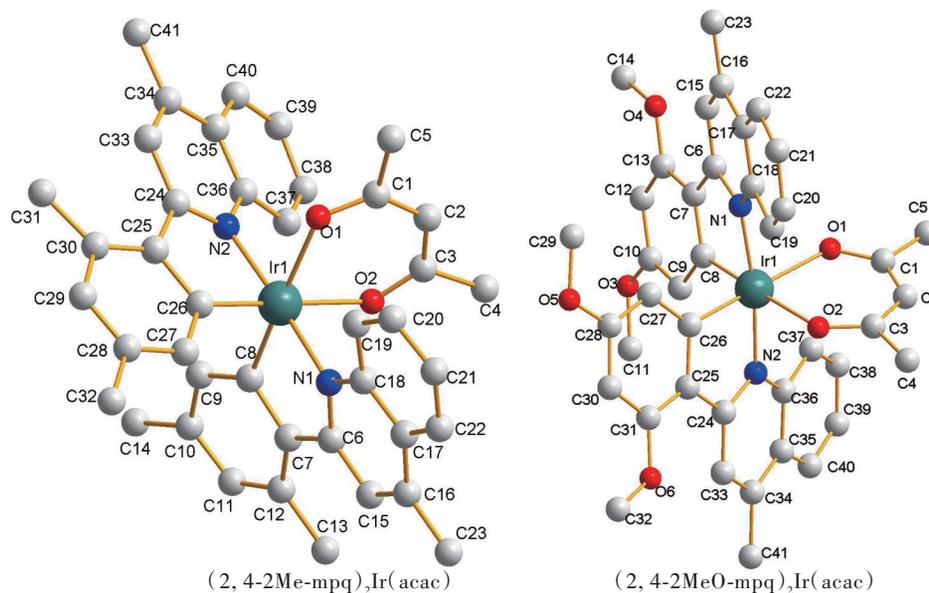


图2 配合物的晶体结构(注:氢原子被省略)

Fig.2 Crystal structure for the complex(note: hydrogen atoms are omitted)

在氮气气氛下,通过热重分析(TG)研究了两种铱磷光配合物的热稳定性(图3), $(2,4\text{-}2\text{Me}\text{-mpq})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 和 $(2,4\text{-}2\text{MeO}\text{-mpq})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 的热分解温度(样品重量损失约10%时)分别为327 °C和325 °C,均表现出了良好的热稳定性,有利于用真空蒸镀法制备有机电致发光器件。

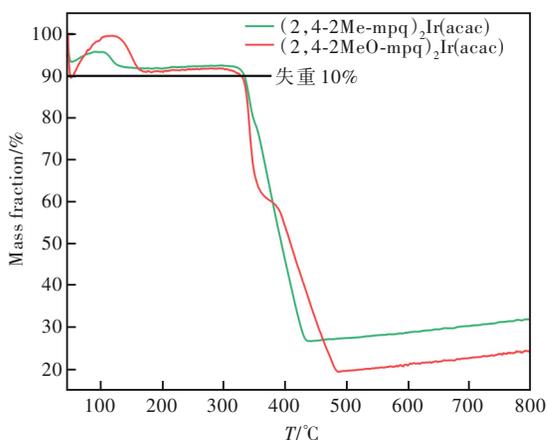


图3 $(2,4\text{-}2\text{R}\text{-mpq})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 的TG曲线

Fig.3 TG curves for $(2,4\text{-}2\text{R}\text{-mpq})_2\text{Ir}(\text{acac})$

3.2 配合物的光物理性能和电化学性质

室温条件下,在 1.0×10^{-5} mol/L 的二氯甲烷溶液中测试了 $(2,4\text{-}2\text{Me}\text{-mpq})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 和 $(2,4\text{-}2\text{MeO}\text{-mpq})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 的紫外-可见光谱和光致发

光光谱(图4),对应的主要光物理性能参数和电化学参数列于表1中。由图4可以看出,铱磷光配合物具有相似的光吸收特征,在260~290 nm范围内有强特征吸收峰,可归属为配体自旋允许 $\pi\text{-}\pi^*$ 跃迁(^1LC)的贡献。在300~500 nm范围内有较弱的吸收峰,可归属于金属的单重态和三重态到配体的电荷转移($^1\text{MLCT}$ 和 $^3\text{MLCT}$)跃迁。

由图4和表1可以看出, $(2,4\text{-}2\text{Me}\text{-mpq})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 和 $(2,4\text{-}2\text{MeO}\text{-mpq})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 的发射波长分别为610 nm和580 nm,除氧溶液中的量子产率分别为75%和80%。文献[23-24]报道了苯基上不含取代基的苯基喹啉类铱配合物 $\text{Ir}(\text{MePQ})_2(\text{acac})$,其发射波长为597 nm,溶液中量子产率仅为21%。研究发现,与苯基上不含取代基的 $\text{Ir}(\text{MePQ})_2(\text{acac})$ 相比较,在2,4-2R-苯基-4-甲基喹啉主配体中苯基的2位和4位同时引入甲基, $(2,4\text{-}2\text{Me}\text{-mpq})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 发射波长由597 nm红移至610 nm;当在2位和4位同时引入甲氧基时, $(2,4\text{-}2\text{MeO}\text{-mpq})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 的发射波长由597 nm蓝移至580 nm。说明在这里甲基是供电子基团,而甲氧基则体现出吸电子效应,为吸电子基团,这与传统认知中甲氧基体现为供电子基团不一致。实际上,甲氧基具有两种相反的电子效应:供电子效应和吸电子效应,这主要与甲

氧基所处的位置有关^[30]。甲氧基作为吸电子基团在苯基喹啉和苯基咪唑吡啶铱磷光配合物中也有报道^[31-33]。另外,与文献报道的苯基上不含取代基的

$\text{Ir}(\text{MePQ})_2(\text{acac})$ 具有 21% 光致发光量子效率相比,甲基和甲氧基的引入显著地提升了溶液中的光致发光量子产率至 75% 和 80%。

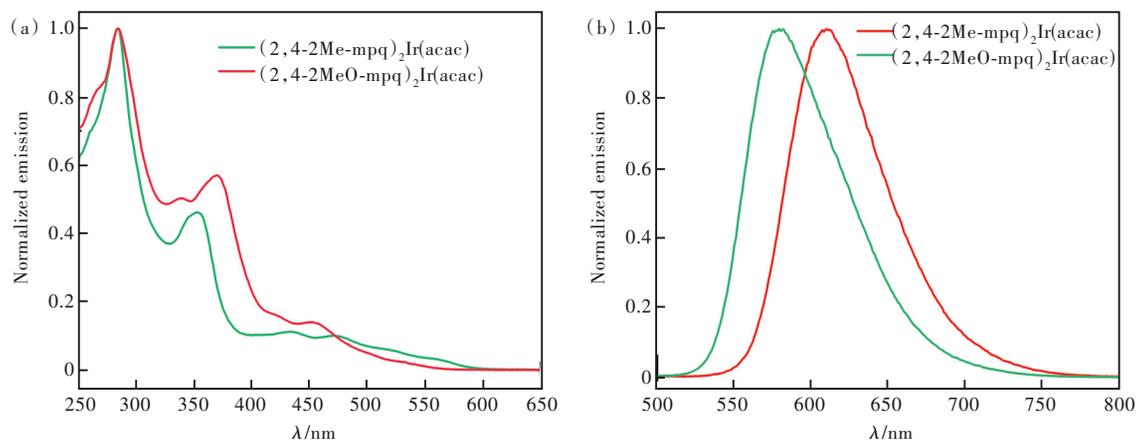


图 4 (2,4-2R-mpq)₂Ir(acac)的紫外-可见吸收光谱(a)和光致发光光谱(b)

Fig.4 UV-Vis absorption spectra(a) and photoluminescence spectra(b) for (2,4-2R-mpq)₂Ir(acac)

表 1 配合物的光物理性能和电化学参数

Tab. 1 Photophysical performance parameters for the complexes

序号	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	Φ_{PL}	V_{cv}/eV	E_{g}/eV	HOMO/eV	LUMO/eV
1	283, 353, 437, 472	272	610	0.75	0.23	2.04	-4.92	-2.88
2	285, 370, 453	275	580	0.80	0.28	2.19	-4.99	-2.80

光物理性能测试浓度: 1.0×10^{-5} mol/L; λ_{abs} : 吸收峰波长; λ_{ex} : 激发波长; λ_{em} : 吸收波长; Φ_{PL} : 溶液中量子产率; V_{cv} : 相对氧化态; HOMO: 最高占据轨道; LUMO: 最低未占据轨道; E_{g} : 能级差。

为了进一步验证发射波长的变化规律,我们采用循环伏安法测定了(2,4-2Me-mpq)₂Ir(acac)和(2,4-2MeO-mpq)₂Ir(acac)的电化学性质,它们的起始氧化电位分别为0.23 V和0.28 V,甲氧基起始氧化电位高于甲基。从氧化电位值推算最高占据轨道(HOMO)和最低未占据轨道(LUMO)能级。推算公式是: $E_{\text{HOMO}} = -(1.4 \pm 0.1) \times (qV_{\text{cv}}) - (4.6 \pm 0.08)$ ^[34](其中 q 为电荷, V_{cv} 为相对氧化态), $E_{\text{LUMO}}(\text{eV}) = E_{\text{g}} + E_{\text{HOMO}}$ (其中, $E_{\text{g}} = 1240/\lambda$)。计算得到(2,4-2Me-mpq)₂Ir(acac)和(2,4-2MeO-mpq)₂Ir(acac)的HOMO-LUMO能级差分别为2.04 eV和2.19 eV。由 $E_{\text{g}} = hc/\lambda$ 可以推算出,(2,4-2Me-mpq)₂Ir(acac)发射波长大于(2,4-2MeO-mpq)₂Ir(acac)的发射波长,这与光致发光光谱中测得的实验结果是一致的。

3.3 配合物的电致发光性能

我们选取了纯红光发射的配合物(2,4-2Me-mpq)₂Ir(acac)作为客体材料制备了结构为ITO/TAPC(30 nm)/CBP:(2,4-2Me-mpq)₂Ir(acac)(30 nm):x%/TPBi(30 nm)/Liq(2 nm)/Al的器件来研究其电致发光性能。其中TPBi为电子传输材料,

CBP为主体材料,TAPC为空穴传输材料。OLED器件结构示意图和所涉及到的材料的化学结构式如图5所示。

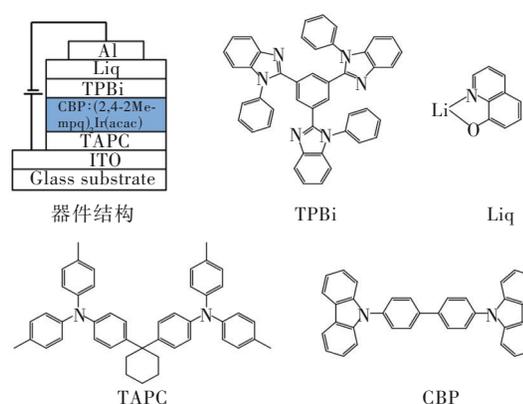


图 5 器件结构及所用材料的分子结构

Fig.5 Device configurations and structure of the materials

为了得到最佳的器件性能,我们以(2,4-2Me-mpq)₂Ir(acac)掺杂CBP,制备了不同浓度掺杂的电致发光器件,考察了6%、8%、10%、12%和14%的掺杂浓度对发光性能的影响。以(2,4-Me-

mpq)₂Ir(acac)为客体材料制备器件的电流密度-电压-亮度曲线、外量子效率-亮度曲线和电流效率-亮度曲线分别见图 6~8;各器件的主要性能参数列于表 2 中。在所有掺杂浓度下,(2,4-Me-mpq)₂Ir(acac)的电流效率和最大外量子效率都出现了相同程度的滚降,这是由于随电压增加,发光亮度快速提升,发光层内的三重态激子密度增加,从而增加了三重态-三重态湮灭的概率^[35]。从图 6 中可以看出,随着磷光掺杂浓度从 6% 增加到 14%,OLED 电流密度依次变大,这是由于(2,4-2Me-mpq)₂Ir(acac)分子具有空穴传输能力,对发光层中的电荷传输有很大贡献^[36]。OLED 的发光效率具有一个优化掺杂浓度^[37],掺杂浓度较低,Dexter 能量传递从主体材料向磷光分子的传递不充分;掺杂浓度过高,又出现浓度猝灭。如图 8 所示,(2,4-2Me-mpq)₂Ir(acac)的最优掺杂浓度为 10%,此时器件的性能最优。最大亮度可达 25 980 cd/m²,最大电流效率和流明效率分别为 23.11 cd/A 和 6.13 lm/W,最大外量子效率(EQE)高达 20.28%。其他 6% 和 8% 的低浓度掺杂、12% 和 14% 的高浓度掺杂下,电流效率和最大外量子效

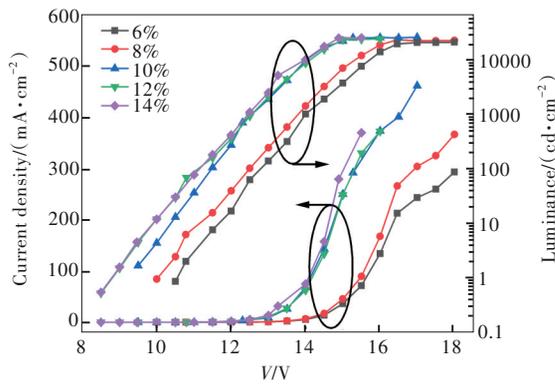


图 6 基于(2,4-2Me-mpq)₂Ir(acac)器件的电流密度-电压-亮度曲线

Fig.6 Current density-voltage-luminance characteristics for device based on (2,4-2Me-mpq)₂Ir(acac)

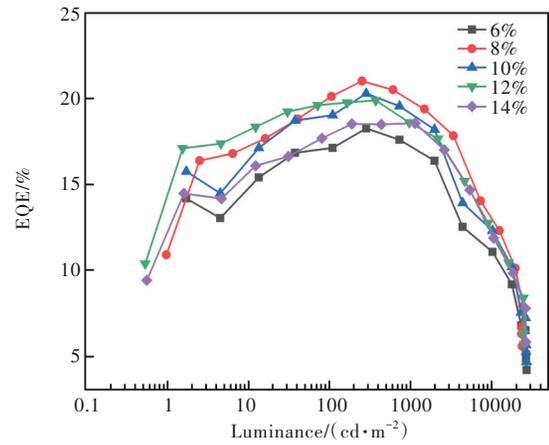


图 7 基于(2,4-2Me-mpq)₂Ir(acac)器件的外量子效率-亮度曲线

Fig.7 EQE-luminance characteristics for device based on (2,4-2Me-mpq)₂Ir(acac)

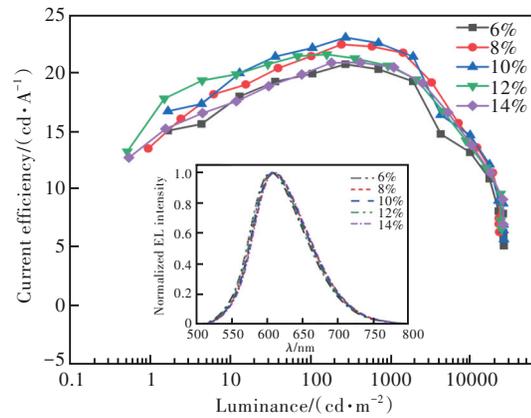


图 8 基于(2,4-2Me-mpq)₂Ir(acac)器件的电流效率-亮度曲线和 EL 光谱

Fig.8 Current efficiency-luminance charactersitsics and EL spectra for device based on (2,4-2Me-mpq)₂Ir(acac)

率均有所降低。进一步研究器件在不同掺杂浓度下的 EL,器件的电致发光峰约为 608 nm,而(2,4-2Me-mpq)₂Ir(acac)的溶液光致发光光谱(PL)的最大发射峰位于 610 nm,电致发光光谱稍有蓝移。不同掺杂浓度下的电致发光光谱基本相同,色坐标在(0.63,0.37)附近,属于红光区域,表明

表 2 不同掺杂浓度(2,4-2Me-mpq)₂Ir(acac)的主要性能参数

Tab.2 Main performance parameters of (2,4-2Me-mpq)₂Ir(acac) with different doping concentrations

掺杂浓度/%	V _{on} /V	L _{max} /(cd·m ⁻²)	CE _{max} /(cd·A ⁻¹)	PE _{max} /(lm·W ⁻¹)	EQE/%	λ _{max} /nm	CIE _{x,y}
6	10.1	23 180	20.37	5.36	18.25	608	0.63, 0.37
8	10.0	23 780	22.51	5.44	21.01	608	0.63, 0.37
10	9.5	25 980	23.11	6.13	20.28	607	0.63, 0.37
12	8.5	24 660	21.49	6.41	19.88	608	0.63, 0.37
14	8.5	25 840	20.95	5.72	18.56	608	0.63, 0.37

L_{max}: 最大亮度; CE_{max}: 电流效率; PE_{max}: 流明效率; EQE: 外量子效率; λ_{max}: 电致发光峰; 色坐标(CIE_{x,y})。

器件发光性能比较稳定。这也体现了(2,4-2Me-mpq)₂Ir(acac)具有较好的应用潜力。

4 结 论

本文成功合成了 2 种铱磷光配合物, 确定了其组成和化学结构。光物理性能研究发现, 与文献报道的苯基上不含取代基的 Ir(MePQ)₂(acac) 的发射波长相比, 甲基的引入使(2,4-2Me-mpq)₂Ir(acac) 的发射波长发生了红移, 甲氧基的引入使(2,4-2MeO-mpq)₂Ir(acac) 的发射波长蓝移。说明通过对苯基喹啉进行配体修饰, 在苯基空间位阻较小的 2 位和 4 位引入甲基或甲氧基, 甲基体现了供电子基团, 而甲氧基则体现为吸电子基团。以(2,4-2Me-mpq)₂-

Ir(acac) 为客体材料, 制备了结构为 ITO/TAPC(30 nm)/CBP:(2,4-2Me-mpq)₂Ir(acac)(30 nm):x% /TP-Bi(30 nm)/Liq(2 nm)/Al 的系列不同掺杂浓度的高效红光 OLED 器件, 在 10% 的优化浓度下, 器件的最大亮度为 25 980 cd/m², 电流效率为 23.11 cd/A, 最大外量子效率(EQE)高达 20.28%。实验结果表明, (2,4-2Me-mpq)₂Ir(acac) 是一种性能优良的红色磷光材料, 可以制备出高效的红光 OLED 器件, 具有潜在的应用价值。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220134>.

参 考 文 献:

- [1] TSUJIMURA T. *OLED Displays Fundamentals and Applications* [M]. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- [2] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51(12): 913-915.
- [3] REINEKE S, LINDNER F, SCHWARTZ G, et al. White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency [J]. *Nature*, 2009, 459(7244): 234-238.
- [4] 常桥稳, 刘志伟, 王登科, 等. 磷光铱配合物的纯度对其电致发光性能的影响 [J]. *发光学报*, 2015, 36(12): 1396-1401.
CHANG Q W, LIU Z W, WANG D K, et al. Effect of purity on electroluminescent performance of phosphorescent iridium complexes [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2015, 36(12): 1396-1401. (in Chinese)
- [5] 刘迪萱, 钟锦耀, 唐彪, 等. 柔性印刷 OLED 研究进展 [J]. *液晶与显示*, 2021, 36(2): 217-228.
LIU D X, ZHONG J Y, TANG B, et al. Research progress of flexible and printed OLED [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2021, 36(2): 217-228. (in Chinese).
- [6] 刘欣, 叶芸, 唐谦, 等. 有机发光二极管显示屏的喷墨打印研究与展望 [J]. *中国光学*, 2020, 13(2): 217-228.
LIU X, YE Y, TANG Q, et al. Progress of OLEDs prepared by inkjet printing [J]. *Chin. Opt.*, 2020, 13(2): 217-228. (in Chinese)
- [7] 罗杰超, 郭俊达, 米凤文, 等. 基于变形目镜和 OLED 的全景周视成像与显示技术 [J]. *中国光学*, 2020, 13(4): 752-759.
LUO J C, GUO J D, MI F W, et al. Panoramic peripheral vision imaging and display technology based on a deformation eyepiece and OLED [J]. *Chin. Opt.*, 2020, 13(4): 752-759. (in Chinese)
- [8] 季渊, 王成其, 陈文栋, 等. OLED 微显示器的原子扫描策略 [J]. *光学精密工程*, 2018, 26(4): 998-1005.
JI Y, WANG C Q, CHEN W D, et al. An atom scan strategy for OLED micro display [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2018, 26(4): 998-1005. (in Chinese)
- [9] 刘志伟, 卞祖强, 黄春辉. 金属配合物电致发光 [M]. 北京: 科学出版社, 2019.
LIU Z W, BIAN Z Q, HUANG C H. *The Electroluminescence of Metal Complexes* [M]. Beijing: Science Press, 2019. (in Chinese)
- [10] LI X Y, ZHANG J Y, ZHAO Z F, et al. Deep blue phosphorescent organic light-emitting diodes with CIEy value of 0.11 and external quantum efficiency up to 22.5% [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(12): 1705005-1-8.
- [11] 郭庆美, 杨至雨, 黄国利, 等. 以 2-(苯磺酰基)苯乙酮衍生物为辅助配体的铱配合物的合成及性质 [J]. *发光学报*, 2018, 39(5): 633-642.
GUO Q M, YANG Z Y, HUANG G L, et al. Synthesis and properties of Ir(III) complexes based on 2-(phenylsulfonyl)acetophenone derivatives as auxiliary ligands [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2018, 39(5): 633-642. (in Chinese)

- [12] 高朝, 谢黎明, 苏文明, 等. 一种新型交联电子传输材料在 OLED 中的应用 [J]. 发光学报, 2020, 41(9): 1093-1101.
GAO Z, XIE L M, SU W M, *et al.* Application of a novel cross-linkable electron transport material in OLED [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(9): 1093-1101. (in English)
- [13] LI T Y, WU J, WU Z G, *et al.* Rational design of phosphorescent iridium (III) complexes for emission color tunability and their applications in OLEDs [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2018, 374(1): 55-92.
- [14] TAVASLI M, MOORE T N, ZHENG Y H, *et al.* Colour tuning from green to red by substituent effects in phosphorescent tris-cyclometalated iridium (III) complexes of carbazole-based ligands: synthetic, photophysical, computational and high efficiency OLED studies [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(13): 6419-6428.
- [15] LEE S Y, LEE S E, OH Y N, *et al.* Synthesis and electroluminescent property of highly efficient phosphorescent red dopants based on modulated main ligands [J]. *Mole. Cryst. Liq. Cryst.*, 2017, 653(1): 118-124.
- [16] CHANG W C, HU A T, DUAN J P, *et al.* Color tunable phosphorescent light-emitting diodes based on iridium complexes with substituted 2-phenylbenzothiozoles as the cyclometalated ligands [J]. *J. Organomet. Chem.*, 2004, 689(26): 4882-4888.
- [17] CHAU N Y, HO P Y, HO C L, *et al.* Color-tunable thiazole-based iridium (III) complexes: synthesis, characterization and their OLED applications [J]. *J. Organomet. Chem.*, 2017, 829: 92-100.
- [18] WANG L, WANG N, ZHANG Y, *et al.* Color tuning from red to green of bis-cyclometalated iridium(III) emitters based on benzoimidazole ligands in OLEDs: a DFT and TDDFT investigation [J]. *Synth. Met.*, 2014, 194: 160-169.
- [19] SEO J H, KIM I J, KIM Y S, *et al.* Color tuning of organic light-emitting diodes by adjusting the ligands of heteroleptic iridium(III) complexes [J]. *J. Cryst. Growth*, 2011, 326(1): 113-115.
- [20] KAJJAM A B, VAIDYANATHAN S. Tuning the photophysical properties of heteroleptic Ir(III) complexes through ancillary ligand substitution: experimental and theoretical investigation [J]. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2018, 350: 130-141.
- [21] KWON T H, CHO H S, KIM M K, *et al.* Color tuning of cyclometalated iridium complexes through modification of phenylpyrazole derivatives and ancillary ligand based on *ab initio* calculations [J]. *Organometallics*, 2005, 24(7): 1578-1585.
- [22] FANG K H, WU L L, HUANG Y T, *et al.* Color tuning of iridium complexes—Part I: substituted phenylisoquinoline-based iridium complexes as the triplet emitter [J]. *Inorg. Chim. Acta*, 2006, 359(2): 441-450.
- [23] 陶鹏. 高效磷光铱(III)配合物的设计、合成、激发态调控及光电应用研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2017.
TAO P. *Design, Synthesis, and Excited States Tuning of Highly Efficient Iridium (III) Complexes for Applications in Optoelectronics* [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2017. (in Chinese)
- [24] TAO P, LI W L, ZHANG J, *et al.* Facile synthesis of highly efficient lepidine-based phosphorescent iridium(III) complexes for yellow and white organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26(6): 881-894.
- [25] 陶鹏, 郑小康, 尹梦娜, 等. 新型宽谱带黄色磷光铱(III)配合物的合成、光物理性质及其高效电致发光 [J]. 液晶与显示, 2021, 36(1): 1-7.
TAO P, ZHENG X K, YIN M N, *et al.* Novel yellow phosphorescent iridium(III) complex with broad emission: synthesis, photophysical properties and efficient electroluminescence [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2021, 36(1): 1-7. (in Chinese).
- [26] GAUDIN O, MAUNOURY J, ORSELLI E. Multilayer structure with SBF matrix materials in adjacent layers: WO 2015/071473 [P]. 2015-05-21.
- [27] KIM D H, CHO N S, OH H Y, *et al.* Highly efficient red phosphorescent dopants in organic light-emitting devices [J]. *Adv. Mater.*, 2011, 23(24): 2721-2726.
- [28] KWONG R, MA B, XIA C, *et al.* Phosphorescent materials: WO 2008/109824 A2 [P]. 2008-12-09.
- [29] ZHUANG J Y, LI W F, SU W M, *et al.* Highly efficient phosphorescent organic light-emitting diodes using a homoleptic iridium(III) complex as a sky-blue dopant [J]. *Org. Electron.*, 2013, 14(10): 2596-2601.
- [30] HAMMETT L P. The effect of structure upon the reactions of organic compounds. Benzene derivatives [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, 59(1): 96-103.
- [31] 田侯汝. 基于苯基噻唑啉配体的红色磷光铱配合物的合成及电致发光性质研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2021.

- TIAN H R. *Synthesis and Electroluminescence Properties of Red Phosphorescent Iridium Complex Based on Phenyquinazoline Ligands* [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021. (in Chinese)
- [32] YAN Z M, WANG Y P, DING J Q, *et al.* Methoxyl modification in furo[3,2-c]pyridine-based iridium complexes towards highly efficient green- and orange-emitting electrophosphorescent devices [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(46): 12221-12227.
- [33] TIAN H R, LIU D, LI J Y, *et al.* Pure red phosphorescent iridium(III) complexes containing phenylquinazoline ligands for highly efficient organic light-emitting diodes [J]. *New J. Chem.*, 2021, 45(25): 11253-11260.
- [34] D'ANDRADE B W, DATTA S, FORREST S R, *et al.* Relationship between the ionization and oxidation potentials of molecular organic semiconductors [J]. *Org. Electron.*, 2005, 6(1): 11-20.
- [35] MURAWSKI C, LEO K, GATHER M C. Efficiency roll-off in organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2013, 25(47): 6801-6827.
- [36] HOLMES R J, D'ANDRADE B W, FORREST S R, *et al.* Efficient, deep-blue organic electrophosphorescence by guest charge trapping [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83(18): 3818-3820.
- [37] POPP L, SCHOLZ R, KLEINE P, *et al.* High performance two-color hybrid TADF-phosphorescent WOLEDs with bimodal Forster and Dexter-type exciton distribution [J]. *Org. Electron.*, 2019, 75: 105365-1-10.



常桥稳(1981-),男,云南宣威人,博士,正高级工程师,2019年于昆明理工大学获得博士学位,主要从事铂族金属光电转换材料的研究及开发。
E-mail: changqiaowen@126.com



陈力(1975-),男,河南罗山人,博士,正高级工程师,2019年于昆明理工大学获得博士学位,主要从事金属材料的研究及开发。
E-mail: chenli@ipm.com.cn



晏彩先(1986-),女,云南宣威人,硕士,高级工程师,2012年于云南师范大学获得硕士学位,主要从事铂族金属功能配合物的研究及开发。
E-mail: ycx19860706@163.com