



新型高效双极性磷光主体材料的合成及光电性能

刘凯鹏, 孙军, 张宏科, 田密, 何海晓, 胡华院, 杨丹丹, 李江楠

引用本文:

刘凯鹏, 孙军, 张宏科, 等. 新型高效双极性磷光主体材料的合成及光电性能[J]. *发光学报*, 2020, 41(11): 1383–1390.

LIU Kai-peng, SUN Jun, ZHANG Hong-ke, et al. Synthesis and Photoelectric Properties of Novel High-efficiency Bipolar Phosphorescent Host Material[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(11): 1383–1390.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJL.20200205>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于mCP与UGH2为母体的双发光层高效率蓝色磷光OLED

High Efficiency Blue Phosphorescent Organic Light Emitting Diode Based on mCP and UGH2 as Host with Double Emitting Layer Structure

发光学报. 2015(10): 1150–1155 <https://doi.org/10.3788/fgxb20153610.1150>

基于Ir(ppy)₃载流子直接复合发光的OLED机理研究

Investigation on The Direct Charge-recombination Mechanism of Ir(ppy)₃ in OLED

发光学报. 2014, 35(4): 481–485 <https://doi.org/10.3788/fgxb20143504.0481>

基于7-(9H-carbazol-9-yl)-N,N-diphenyl-9,9'-spirobi[fluoren]-2-amine主体材料的高效红色电致磷光器件

Highly Efficient Red Electrophosphorescent Devices Based on 7-(9H-carbazol-9-yl)-N, N-diphenyl-9,9'-spirobi[fluoren]-2-amine Host Material

发光学报. 2014, 35(3): 327–331 <https://doi.org/10.3788/fgxb20143503.0327>

磷光铱配合物的纯度对其电致发光性能的影响

Effect of Purity on Electroluminescent Performance of Phosphorescent Iridium Complexes

发光学报. 2015(12): 1396–1401 <https://doi.org/10.3788/fgxb20153612.1396>

中间层对白色全磷光有机电致发光器件性能的影响

Effect of Interlayer on Phosphorescent White Organic Light-emitting Diodes

发光学报. 2014(7): 824–829 <https://doi.org/10.3788/fgxb20143507.0824>

文章编号: 1000-7032(2020)11-1383-08

新型高效双极性磷光主体材料的合成及光电性能

刘凯鹏, 孙 军*, 张宏科, 田 密, 何海晓, 胡华院, 杨丹丹, 李江楠

(西安瑞联新材料股份有限公司, 陕西 西安 710077)

摘要: 设计并合成了一种以嘧啶为电子受体、咪唑类衍生物为电子给体的不对称给体-受体-给体(D-A-D)型双极性化合物, 即1-(2-(3-(9H-咪唑-9-基)苯基)嘧啶-5-基)-1,3-二氢-3,3-二甲基茛苳[2,1-b]咪唑(DMIC-PmPCP), 并对其结构进行了核磁共振。化合物 DMIC-PmPCP 的光电性能测试结果显示其具有较高的三线态能级(2.82 eV)和较平衡的载流子传输性能。以 DMIC-PmPCP 为主体材料、二(2-甲基-6-苯基吡啶)(2-([1,1'-联苯]-3-基)吡啶)合铱(即 GD-01)为掺杂材料制作的绿光磷光器件色坐标 CIE(0.33, 0.62), 最大电流效率为 70.16 cd·A⁻¹。在发光亮度 3 000 cd·m⁻² 条件下, 器件的电流效率为 55.08 cd·A⁻¹, 相比使用常规主体材料 1,3-二氢-3,3-二甲基-1-(3-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)苯基)茛苳[2,1-b]咪唑(即 DMIC-TRZ)制作的器件, 电流效率提高了 13.6%。以 DMIC-PmPCP 为主体材料、Ir(PPy)₃ 为掺杂发光材料的器件也获得了较好的电致发光性能, 在 3 000 cd·m⁻² 条件下电流效率达到 52.33 cd·A⁻¹。实验结果表明, 主体材料具有更好的载流子平衡性对于提高器件性能具有很大帮助。

关键词: 双极性; 主体材料; 绿光; 有机磷光

中图分类号: O625.6

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20200205

Synthesis and Photoelectronic Properties of Novel High-efficiency Bipolar Phosphorescent Host Material

LIU Kai-peng, SUN Jun*, ZHANG Hong-ke, TIAN Mi, HE Hai-xiao,

HU Hua-yuan, YANG Dan-dan, LI Jiang-nan

(Xi'an Ruilian New Material Co., Ltd., Xi'an 710077, China)

* Corresponding Author, E-mail: jsunoel@126.com

Abstract: A novel D-A-D bipolar compound with pyrimidine as electron acceptor and carbazole derivative as electron donor, namely 1,3-dihydro-3,3-dimethyl-1-(2-(3-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)phenyl)pyrimidin-5-yl)indeno[2,1-b]carbazole (DMIC-PmPCP), was synthesized and characterized by ¹H NMR. DMIC-PmPCP was used as host material for bis(2-methyl-6-phenylpyridine)(2-([1,1'-biphenyl]-3-yl)pyridine)iridium (GD-01) in fabricating high efficiency phosphorescent organic light emitting diode (OLED). The device gave a green emission with CIE coordinate of (0.33, 0.62) and maximum current efficiency of 70.16 cd·A⁻¹ was obtained. It also exhibits high current efficiency of 55.08 cd·A⁻¹ at luminance of 3 000 cd·m⁻², which is about 17.4% more than the current efficiency of similar structural OLED with 1,3-dihydro-3,3-di-methyl-1-(3-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)phenyl)indane[2,1-b]carbazole (DMIC-TRZ) as the host material. DMIC-PmPCP was also used as host material for Tri(2-phenylpyridine)iridium (Ir(PPy)₃) in fabricating green PhOLED, the device exhibited high current efficiency of 52.33 cd·A⁻¹ at luminance of

收稿日期: 2020-07-14; 修订日期: 2020-08-21

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB0401304); 陕西省重点研发计划(2018ZDXM-GY-134)资助项目

Supported by National Key R&D Program of China(2016YFB0401304); Key R&D Program of of Shaanxi Province(2018ZDXM-GY-134)

3 000 $\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$. The more balanced carrier transport plays a key role for excellent device performance and making DMIC-PmPCP a promising candidate as the host material for green PhOLEDs.

Key words: bipolar; host material; green light; organic phosphorescent

1 引 言

有机电致发光器件(OLED)自1987年问世以来得到了极大的发展,由于其自发光、低能耗、广视角、响应快、可采用柔性基板制作等优点^[1-4],在照明、显示等领域获得了广泛的商业化应用。目前OLED红光、绿光器件主要使用磷光发光材料,但磷光材料在较高浓度时容易发生浓度猝灭现象,因此在使用磷光材料作为OLED器件的发光材料时一般需要将磷光材料掺杂在主体材料中一起成膜,磷光客体广泛地分散在主体材料中从而减小因浓度猝灭而引起的效率衰减^[5-6]。

主体材料对于电荷的传输、空穴/电子的平衡并使发光激子有效地限定在发光层进而实现高效器件起着决定性作用^[7]。和传统的主体材料相比,双极性化合物可以同时高效地传输空穴和电子载流子,有利于激子在发光层的复合从而提高器件效率^[8],因此近年来双极性主体材料得到了业内广泛的重视和持续的开发。应用于OLED器件的双极性主体材料有两类,一类是缺电子型的化合物与给电子型的化合物共同掺杂作为混合主体材料^[9],制备器件时需要三源共蒸技术,且一般两种主体材料需要根据得失电子能力的强弱进行蒸镀速率的调配,制作工艺相对比较复杂;另外一类是受体片段与给体片段相结合的双极性化合物,这类双极性化合物对器件的制作工艺要求较低,因此得到OLED材料开发工作者的重视。Vadagaonkar等设计了以三唑并咪唑为电子受体、咪唑为电子给体的双极性主体材料,所制作绿光磷光器件最大电流效率达到 $62.5 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$,分析认为这是由于所设计的双极性主体材料具有更好热稳定性和平衡的载流子传输性能^[10]。华东理工大学苏建华课题组报道了以苯并咪唑为电子受体、咪唑为电子给体的双极性主体材料,所制作绿光磷光器件最大电流效率达到 $69.3 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ ^[11]。陈志欣课题组报道了以苯并咪唑为电子受体、咪唑为电子给体的双极性主体材料,制作的绿光磷光器件最大电流效率达到 $83.3 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$,并且与

CBP作为主体材料所制作器件相比效率滚降更低^[12]。这些研究获得了性能较好的新型绿光磷光主体材料,为绿光磷光主体材料的开发提供了一些指导,但一般是以传统主体材料为对比材料,不能体现出如何更有效地调节双极性化合物的载流子传输平衡性。

为了更好地对双极性化合物的载流子传输平衡性能进行调节,本文设计合成了一种以咪唑为电子受体、咪唑类衍生物为电子给体的非对称D-A-D型双极性绿光磷光主体材料,即DMIC-PmPCP,并对其结构和光电性能进行表征。与现有常用的绿光磷光双极性主体材料DMIC-TRZ所制作的器件进行性能比较,实验结果显示,使用DMIC-PmPCP作为绿光磷光主体材料制作的OLED器件发光性能更高。

2 实 验

2.1 试剂

5,7-二氢-7,7-二甲基-茛并[2,1-B]咪唑(纯度99%)和3-(9-苯基-9H-咪唑-3-基)苯基硼酸,(纯度99%)为西安瑞联新材料股份有限公司提供;2-溴-5-碘-咪唑,天津希恩思生化科技有限公司,纯度98%;溴化亚铜,上海阿拉丁生化科技股份有限公司,纯度99%;1,10-邻菲罗啉,上海迈瑞尔化学技术有限公司,纯度99%;其他试剂为市售工业级。

2.2 化合物合成

化合物DMIC-PmPCP的合成过程如图1所示。化合物的结构通过布鲁克AV III, Ascend 500HD进行核磁表征,图2为化合物DMIC-PmPCP的¹H NMR图谱。

1-(2-溴咪唑-5-基)-1,3-二氢-3,3-二甲基茛并[2,1-b]咪唑的合成:在500 mL三口瓶中加入20.0 g 5,7-二氢-7,7-二甲基-茛并[2,1-B]咪唑、22.1 g 2-溴-5-碘-咪唑、22.5 g 碳酸钠、300 mL 甲苯,通氮气10 min,加入0.26 g 1,10-邻菲罗啉、0.2 g CuBr。反应体系搅拌加热至110 °C回流反应8 h后降至室温。反应液水洗至中性后用无水

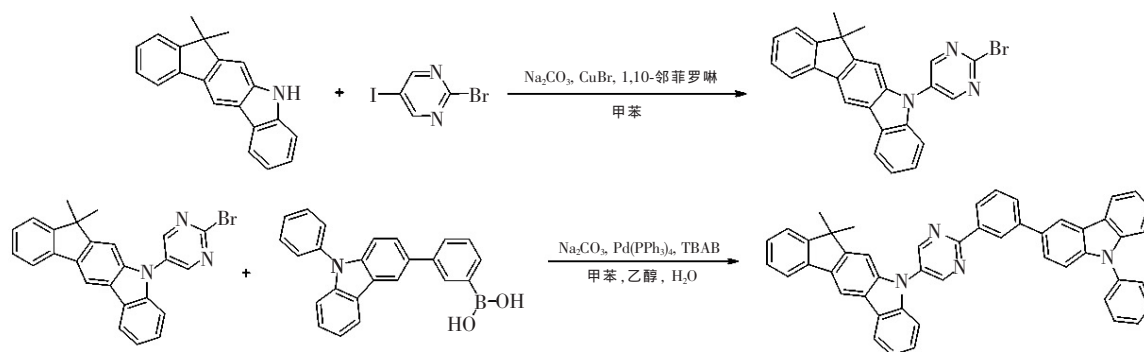
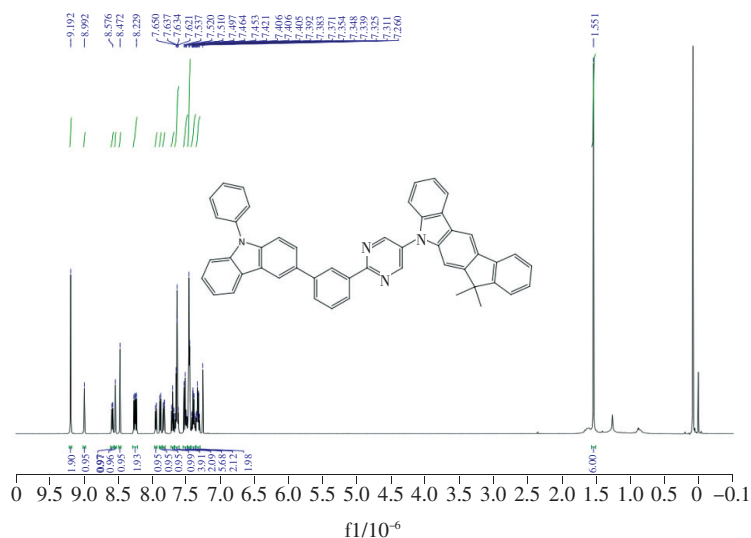


图 1 化合物 DMIC-PmPCP 的合成过程

Fig. 1 Synthetic route of DMIC-PmPCP

图 2 DMIC-PmPCP 的 ^1H NMR 谱图Fig. 2 DMIC-PmPCP ^1H NMR

硫酸钠干燥, 过硅胶柱纯化后用甲苯重结晶得 23.6 g 中间体 1-(2-溴嘧啶-5-基)-1,3-二氢-3,3'-二甲基茚并[2,1-b]咪唑, 收率 75.8%。

1-(2-(3-(9H-咪唑-9-基)苯基)嘧啶-5-基)-1,3-二氢-3,3'-二甲基茚并[2,1-b]咪唑的合成: 在 500 mL 三口瓶中依次加入 20.0 g 1-(2-溴嘧啶-5-基)-1,3-二氢-3,3'-二甲基茚并[2,1-b]咪唑、14.3 g 3-(9-苯基-9H-咪唑-3-基)苯基硼酸、9.4 g 碳酸钾、2.9 g 四丁基溴化铵、200 mL 甲苯、60 mL 乙醇、40 mL 水, 通氮气 10 min, 加入 0.3 g 四(三苯基膦)钯。反应体系搅拌加热至 80 °C 回流反应 6 h 后降至室温。反应液分液, 有机相水洗至中性后用无水硫酸钠干燥, 过硅胶柱纯化后用甲苯重结晶得 19.9 g 化合物 1-(2-(3-(9H-咪唑-9-基)苯基)嘧啶-5-基)-1,3-二氢-3,3'-二甲基茚并[2,1-b]咪唑, 即化合物 DMIC-PmPCP, 收率 72.6%。 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 9.19(s, 2H), 8.99(s, 1H), 8.58(d, $J = 7.5$, 1H),

8.54(s, 1H), 8.47(s, 1H), 8.25(d, $J = 7.5$, 1H), 8.23(d, $J = 7.5$, 1H), 7.94(d, $J = 7.5$, 1H), 7.88(d, $J = 7.5$, 1H), 7.83(dd, $J = 8.5$, 1H), 7.70(t, $J = 7.5$, 1H), 7.62 ~ 7.67(m, 4H), 7.45 ~ 7.54(m, 8H), 7.38 ~ 7.42(m, 2H), 7.31 ~ 7.35(m, 2H), 1.55(s, 6H)。

2.3 材料性能

化合物 DMIC-PmPCP 的循环伏安曲线测试使用 MCP-1 型恒电位仪: Pt 片(工作电极)、Pt 丝(对电极)和 Ag/Ag^+ 电极(参比电极), 四丁基高氯酸铵作为支持电解质, 二茂铁/二茂铁氧化还原对(Fc/Fc^+)作为外标, 所用溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)。将图 3 中 DMIC-PmPCP 的循环伏安曲线氧化电位 $E_{\text{ox}} = 1.46$ eV 和外标二茂铁氧化电位 $E_{(\text{Fc}/\text{Fc}^+)} = 0.40$ eV 带入公式 $E_{\text{HOMO}} = -[E_{\text{ox}} - E_{(\text{Fc}/\text{Fc}^+)} + 4.8]$ eV, 计算可得 DMIC-PmPCP 的最高占有轨道能级(HOMO)为 -5.86 eV。

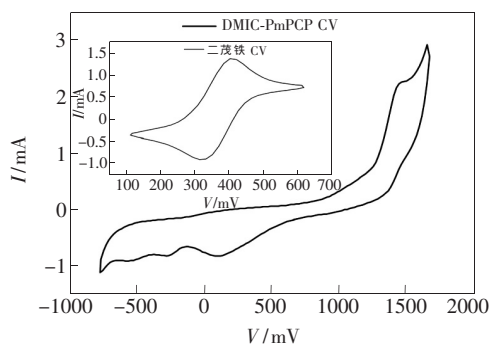


图 3 DMIC-PmPCP 的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammetry curve of DMIC-PmPCP

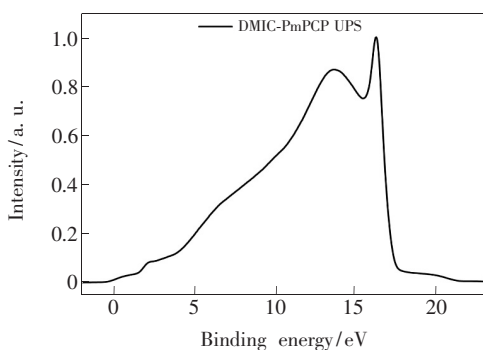


图 4 DMIC-PmPCP 的紫外光电子能谱测试结果

Fig. 4 UPS test results for DMIC-PmPCP

DMIC-PmPCP 的 HOMO 值还使用 VG Scienta R4000 分析仪进行了紫外光电子能谱检测予以确定,所用光源为单色氩光源,能量为 21.2 eV。由图 4 所示检测结果可知 $E_{\text{onset}} = 1.9$ eV, $E_{\text{cutoff}} = 17.3$ eV。根据计算公式^[13-14]

$$E_{\text{HOMO}} = h\nu - (E_{\text{cutoff}} - E_{\text{onset}}), \quad (1)$$

可知 UPS 测试化合物 DMIC-PmPCP 的 HOMO 值为 -5.8 eV, UPS 检测结果与循环伏安法测试结果接近。

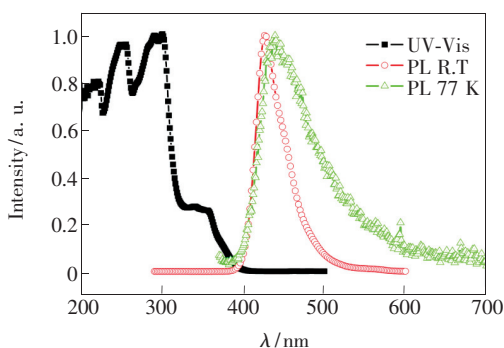


图 5 DMIC-PmPCP 的紫外-可见吸收、荧光和低温 (77 K) 磷光光谱。

Fig. 5 UV-Vis absorption, fluorescence and phosphorescence (at 77 K) spectra of DMIC-PmPCP.

化合物 DMIC-PmPCP 的紫外-可见吸收光谱使用岛津 UV-2600 紫外-可见分光光度计测试;荧光光谱使用日立 F-7000 荧光分光光度计测试;低温 77 K 的磷光光谱使用 Edinburgh FLS9 荧光光谱仪测试,测试样品为化合物 DMIC-PmPCP 的甲苯溶液,延迟时间为 1 ms。测试结果如图 5 所示。

化合物 DMIC-PmPCP 稀溶液中的紫外-可见光谱分别在 255, 297, 362 nm 处有吸收峰,其中 255 nm 和 297 nm 处的吸收峰分别归属于电子给体结构的 $\pi-\pi^*$ 和 $n-\pi^*$ 跃迁吸收,362 nm 处的吸收峰归属于电子给体与电子受体吡啶之间的电荷转移。将化合物的最大紫外吸收波长 381 nm 代入能隙计算公式:

$$E_g = 1240/\lambda, \quad (2)$$

可得到其能隙 $E_g = 1204/381$ eV = 3.16 eV, 因此其最低未占有轨道能级可根据公式

$$E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + E_g, \quad (3)$$

计算得 $E_{\text{LUMO}} = (-5.86 + 3.16)$ eV = -2.70 eV。

由常温荧光光谱和低温 77 K 的磷光光谱可计算得到其单线态和三线态能量分别为 2.90 eV 和 2.82 eV。化合物 DMIC-PmPCP 较高的三线态能级主要归结于吡啶电子受体与咪唑电子给体处于苯环间位,减小了化合物结构的共轭程度。一般的绿光磷光发光材料的三线态能级低于 2.65 eV, 因此化合物 DMIC-PmPCP 在作为绿光磷光主体材料时可以有效地防止能量回传。

图 6 展示了化合物 DMIC-PmPCP 和 DMIC-TRZ 的光致发光光谱 (PL) 和 GD-01 的吸收光谱。从图 6 可知化合物 DMIC-PmPCP 和 DMIC-TRZ 的发射光谱和 GD-01 的吸收光谱有比较大的重叠,

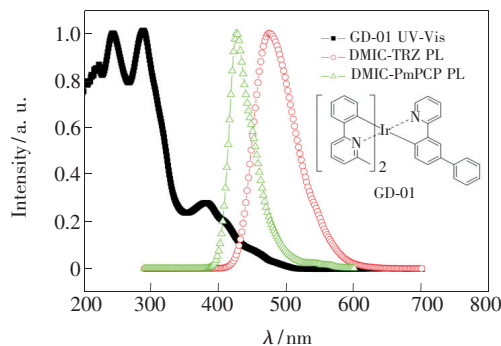


图 6 GD-01 的紫外-可见光吸收光谱、DMIC-TRZ 和 DMIC-PmPCP 的光致发光光谱。

Fig. 6 UV-Vis absorption spectra of GD-01 and PL spectra of DMIC-TRZ and DMIC-PmPCP

满足从化合物 DMIC-PmPCP 和 DMIC-TRZ 向 GD-01 发生能量传递的必要条件^[15]。从光谱重叠面积看, 化合物 DMIC-PmPCP 的发射光谱和 GD-01 的吸收光谱重叠面积更大, 因此可以更有效地发生主体材料和发光材料之间的能量传递, 从而提高器件的发光效率。

3 器件性能

3.1 器件制作

实验设计的 OLED 器件结构为: 铟锡氧化物 (ITO)/2-TNATA(5 nm)/NPB(30 nm)/Host: GD-01(20 nm: 5%)/TmPyPB(15 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)。其中 2-TNATA 为 4,4',4''-三(N-(2-萘基)-N-苯基-氨基)-三苯胺, NPB 为 N,N'-(二(1-萘基)-N,N'-二苯基)-1,1'-联苯基)-4,4'-二胺, 器件 I 和器件 II 的 Host 分别为本文中设计合成的 1-(2-(3-(9H-咪唑-9-基)苯基)嘧啶-5-基)-1,3-二氢-3,3-二甲基茚并[2,1-b]咪唑 (DMIC-PmPCP) (器件 I) 和对比材料 1,3-二氢-3,3-二甲基-1-(3-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)苯基)茚并[2,1-b]咪唑 (即 DMIC-TRZ) (器件 II); 掺杂材料 GD-01 为二(2-甲基-6-苯基吡啶)(2-([1,1'-联苯]-3-基)吡啶)合铟; TmPyPB 为 3,3'-(5'-(吡啶-3-基)基)-[1,1':3',1''-三联苯基]-3,3''-二基)二噻吩; LiF 为氟化锂。基片选用 10 Ω/\square 的 ITO 导电玻璃, 设计阳极图案、刻蚀阳极、清洗基片及 O₂ plasma 预处理。器件制备在有机电致发光薄膜沉积系统(沈阳市超高真空应用技术研究所)中进行, 制备过程中系统的真空度高于 4×10^{-4} Pa。依次蒸镀空穴注入层 2-TNATA 5 nm、空穴传输层 NPB 30 nm、发光层 Host: 5% GD-01 20 nm、电子传输层 TmPyPB 15 nm、电子注入层 LiF 1 nm 和金属电极 Al 100 nm, 该过程不破坏真空度。器

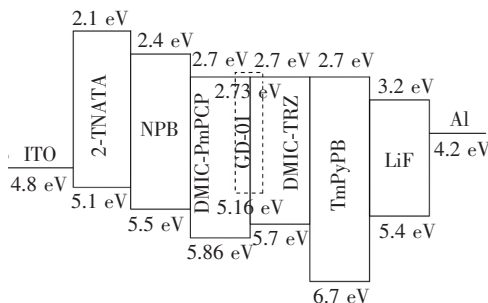


图 7 器件 I 和器件 II 各功能层能级图

Fig. 7 Energy levels of organic layers in devices I and II

件测试所用设备为 Newport PR670、Source Meter-Keithly 2400。器件结构各功能层材料及能级(绝对值)图^[16-17]如图 7 所示。

3.2 单载流子测试

电子单载流子器件结构为: ITO/Liq(1 nm)/DMIC-PmPCP 或 DMIC-TRZ(100 nm)/Liq(1 nm)/Al(100 nm), 空穴单载流子器件结构为: ITO/HAT-CN(30 nm)/DMIC-PmPCP 或 DMIC-TRZ(100 nm)/TAPC(10 nm)/Al(100 nm)。

从图 8 单载流子测试结果可知, 与常用材料 DMIC-TRZ 相比, 化合物 DMIC-PmPCP 的电荷和空穴传输性能更接近, 较平衡的空穴/电子传输性能有利于提高器件效率^[18-19]。从化合物结构看, DMIC-PmPCP 空穴传输性能的提高主要是因为引入的咪唑基团具有较高的空穴传输能力。相比 DMIC-TRZ, 化合物 DMIC-PmPCP 的电子传输能力降低, 部分原因应归结于嘧啶的吸电子能力弱于三嗪, 也可能与其结构中电子给体在立体结构中占据更多空间从而对受体在空间上造成一定程度上的位阻有关^[20]。

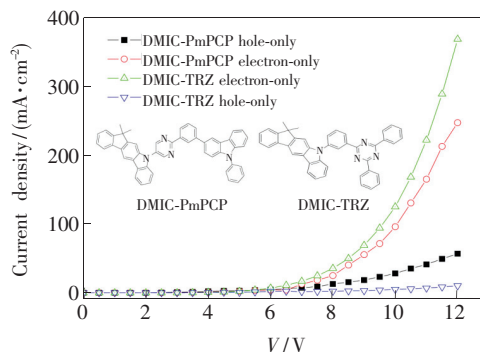


图 8 DMIC-TRZ 和 DMIC-PmPCP 单载流子器件的电流密度-电压特性

Fig. 8 Current density-voltage characteristics of the hole-only and electron-only devices for the compounds DMIC-TRZ and DMIC-PmPCP

3.3 掺杂浓度影响

为了验证主体材料与掺杂材料之间的能量传递过程, 我们首先测试了化合物 DMIC-PmPCP 的电致发光光谱。从图 9 可知, 在 GD-01 掺杂浓度较低时光谱中出现 DMIC-PmPCP 的发射峰; 当 GD-01 的掺杂浓度从 0.5% 增加到 3% 时, 化合物 DMIC-PmPCP 在 465 nm 处的发射峰逐渐消失, 只显示出 GD-01 的发射光谱, 说明从 DMIC-PmPCP 到 GD-01 发生了有效的能量转移。

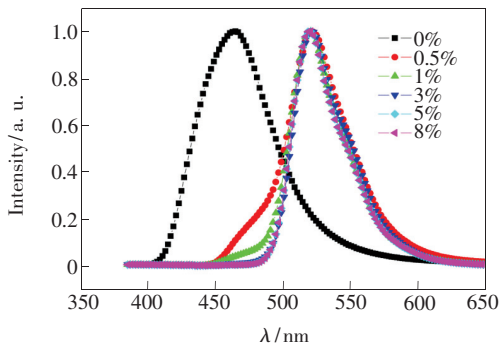


图 9 不同掺杂浓度 DMIC-PmPCP:GD-01 薄膜的电致发光光谱

Fig. 9 Electroluminescence (EL) spectra of the DMIC-PmPCP:GD-01 films

一般来说,有机磷光材料在较高浓度下会发生浓度猝灭^[5-6],图 10 显示了不同掺杂浓度 GD-01 器件的电流效率-亮度曲线。从图中的测试结果可知,在掺杂浓度小于 5% 时,随着掺杂浓度的提高,3 000 $\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 条件下器件电流效率从 5.40 $\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 逐步提高到 55.08 $\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$,说明主体材料和掺杂材料之间的能量传递效率得到提高。进一步增大 GD-01 的掺杂浓度到 8% 后,相同亮度下器件电流效率降低到 46.52 $\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$,说明发光材料出现了浓度猝灭。因此,本文中所设计的器件结构中绿光磷光发光材料 GD-01 的掺杂浓度为 5% 时器件性能最佳。

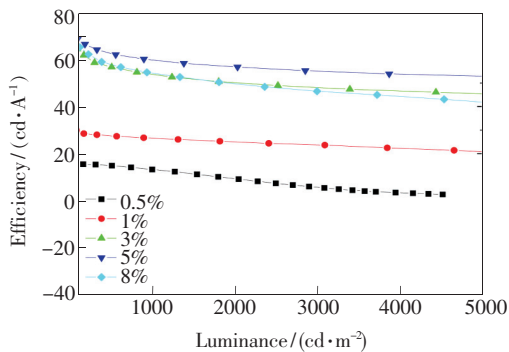


图 10 不同掺杂浓度 DMIC-PmPCP:GD-01 薄膜的电流效率-亮度曲线

Fig. 10 Efficiency-luminance density curves of the DMIC-PmPCP:GD-01 films

3.4 器件对比

图 11 显示,在相同电压下,器件 I 的电流密度和亮度更大。从器件结构能级图(图 6)可以看出,化合物 DMIC-PmPCP 和空穴传输层材料之间的势垒(0.36 eV)相比对比材料 DMIC-TRZ 和空

穴传输层材料之间的势垒(0.2 eV)更大,理论上电流密度应该更小。但是由于化合物 DMIC-PmPCP 在引入空穴传输能力较强的咪唑结构后具有更平衡的载流子传输性能,尤其是空穴传输能力明显提高,因此更有利于激子在发光层的复合。

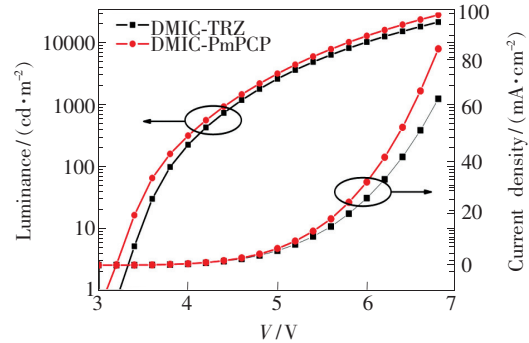


图 11 器件 I 和器件 II 的亮度-电压-电流密度曲线

Fig. 11 Luminance-voltage-current density curves of the devices I and II

图 12 展示了各器件电流密度-效率性质曲线及电致发光光谱,从图中可以看出在相同电流密度下器件 I 的电流效率更高。影响因素可能来自于以下几个方面:首先,DMIC-PmPCP 的发光光谱和发光材料 GD-01 的吸收光谱重叠面积更大,可以在更宽的波长范围内发生能量传递,更充分地利用主体的能量,从而提高器件的发光效率;其次,化合物 DMIC-PmPCP 载流子传输能力更平衡,在发光层可以复合更多的空穴与电子形成激子,有效地拓宽了发光层区域;最后,化合物 DMIC-PmPCP 的三线态能量(2.82 eV)略高于 DMIC-TRZ 的三线态能量(2.80 eV)^[21],可以更有效地防止发光材料到主体的能量回传,减少能量损失。

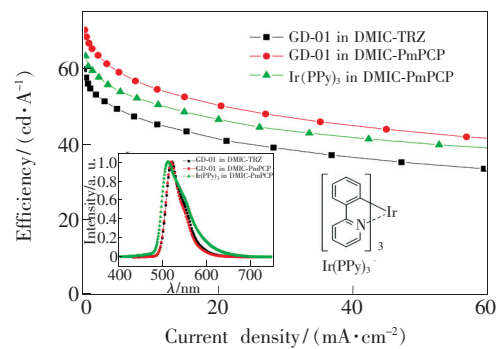


图 12 器件 I、II、III 的电致发光光谱及电流效率-电流密度曲线。

Fig. 12 Electroluminescence spectra and efficiency-current density curves of devices I, II, III.

从图 12 插图可看出器件 I 和 II 的电致发光光谱图非常接近。为了详细了解所开发材料作为绿光磷光主体材料的性能,我们还制作了以 Ir(PPy)₃ 为掺杂发光材料的器件 III。器件 III 的器件结构、制作工艺与器件 I、II 相同。从图 12 可以看出 DMIC-PmPCP 作为 Ir(PPy)₃ 绿光掺杂发光材料的主体材料时,仍然具有较高的电流效率,说明 DMIC-PmPCP 作为绿光磷光主体材料具有一定的普适性。

器件 I、II、III 的部分性能测试结果列于表 1。

表 1 器件的发光性能

Tab. 1 Performance of the devices

Device	L/J_{\max} ($\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$)	$L/(3\,000 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2})$			
		V/V	Eff./($\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$)	CIE	FWHM/nm
I	70.16	4.85	55.08	(0.33, 0.62)	40
II	59.77	5.07	48.47	(0.32, 0.62)	42
III	63.23	4.89	52.33	(0.29, 0.62)	54

4 结 论

本文设计并合成了一种以咪啉为电子受体、咪唑类结构为电子给体的 D-A-D 型双极性化合物 DMIC-PmPCP。通过电子给体的选择和空间位阻的调节使得该化合物具有较平衡的载流子传输性能和较高的三线态能级(2.82 eV)。使用该化合物作为绿光磷光主体材料制作的器件 I 最大电流效率为 $70.16 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。相比于 DMIC-TRZ 作为主体材料所制作的器件 II,在发光亮度为 $3\,000 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 条

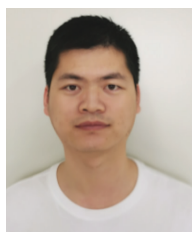
由测试结果可知,器件 I 和器件 II 的电致发光光谱色坐标相差不大;在相同亮度($3\,000 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$)条件下,器件 I 的电压比器件 II 的电压降低 4.3%,电流效率提高 13.6%。使用 Ir(PPy)₃ 为掺杂发光材料的器件 III 也获得了较好的电致发光性能,在 $3\,000 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 条件下电流效率达到 $52.33 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。综上,本文中所设计的 D-A-D 型双极性化合物 DMIC-PmPCP 作为 OLED 绿光磷光主体材料时具有较高的光电性能。

件下,器件 I 表现出较高的光电性能和较低的工作电压,并且电流效率提高 13.6%。在将掺杂材料替换为 Ir(PPy)₃ 后,制作的器件依然具有较好的性能,说明化合物 DMIC-PmPCP 作为绿光磷光主体材料具有一定的普适性。上述结果表明,在化合物结构中引入苯桥调节其共轭程度,并且通过不同的电子给体修饰更有效地调节了化合物的载流子传输平衡性,这使得化合物在作为磷光主体材料时相比现有材料具有较好的性能,为双极性主体材料的结构设计提供了一种更有效的方法。

参 考 文 献:

- [1] GUSTAFSSON G, CAO Y, TREACY G M, *et al.*. Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers [J]. *Nature*, 1992, 357(6378): 477-479.
- [2] SUN Y R, GIEBINK N C, KANNO H, *et al.*. Management of singlet and triplet excitons for efficient white organic light-emitting devices [J]. *Nature*, 2006, 440(7086): 908-912.
- [3] GUO L Y, ZHANG X L, ZHUO M J, *et al.*. Non-interlayer and color stable WOLEDs with mixed host and incorporating a new orange phosphorescent Iridium complex [J]. *Org. Electron.*, 2014, 15(11): 2964-2970.
- [4] MENG L Q, WANG H, WEI X F, *et al.*. White organic light emitting diodes based on a yellow thermally activated delayed fluorescent emitter and blue fluorescent emitter [J]. *RSC Adv.*, 2015, 5(73): 59137-59141.
- [5] 杨婷婷, 许慧侠, 王华, 等. 一种基于咪唑的新型磷光主体材料的合成及光电性能 [J]. *物理化学学报*, 2013, 29(6): 1351-1356.
YANG T T, XU H X, WANG H, *et al.*. Synthesis and photoelectric properties of a new phosphorescent host material based on carbazole [J]. *Acta Phys.-Chim. Sinica*, 2013, 29(6): 1351-1356. (in Chinese)
- [6] SHIH P I, CHIEN C H, CHUANG C Y, *et al.*. Novel host material for highly efficient blue phosphorescent OLEDs [J]. *J. Mater. Chem.*, 2007, 17(17): 1692-1698.

- [7] 孙军,张玉祥,赵卫华,等. 基于 7-(9H-carbazol-9-yl)-N,N-diphenyl-9,9'-spirobi [fluoren]-2-amine 主体材料的高效红色电致磷光器件 [J]. 发光学报, 2014,35(3):327-331.
SUN J,ZHANG Y X,ZHAO W H,*et al.*. Highly efficient red electrophosphorescent devices based on 7-(9H-carbazol-9-yl)-N,N-diphenyl-9,9'-spirobi [fluoren]-2-amine host material [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2014,35(3):327-331. (in Chinese)
- [8] 孙军,张玉祥,梅学义,等. 基于 1,3,5-tri(9H-carbazol-9-yl) benzene 主体材料的高效蓝色电致磷光器件 [J]. 发光学报, 2011,32(6):581-586.
SUN J,ZHANG Y X,MEI X Y,*et al.*. Highly efficient blue phosphorescent OLEDs based on 1,3,5-tri(9H-carbazol-9-yl) benzene host material [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2011,32(6):581-586. (in Chinese)
- [9] DUAN Y,MAZZEO M,CHENG G,*et al.*. High-efficiency red phosphorescent electroluminescence devices based on mixed *p/n* host matrices [J]. *Opt. Lett.*, 2010,35(19):3174-3176.
- [10] VADAGAONKAR K S,YANG C J,ZENG W H,*et al.*. Triazolopyridine hybrids as bipolar host materials for green phosphorescent organic light-emitting diodes (OLEDs) [J]. *Dyes Pigm.*, 2019,160:301-314.
- [11] BAO L Y,ZHU J N,SONG W X,*et al.*. New carbazole-based bipolar hosts for efficient green phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *Org. Electron.*, 2020,83:105672.
- [12] GAO Z J,YE T H,XU J J,*et al.*. Carbazole/benzimidazole-based bipolar molecules as the hosts for phosphorescent and thermally activated delayed fluorescence emitters for efficient OLEDs [J]. *ACS Omega*, 2020,5(18):10553-10561.
- [13] GONG X,TONG M H,BRUNETTI F G,*et al.*. Bulk heterojunction solar cells with large open-circuit voltage: electron transfer with small donor-acceptor energy offset [J]. *Adv. Mater.*, 2011,23(20):2272-2277.
- [14] SUN Y M,TAKACS C J,COWAN S R,*et al.*. Efficient, air-stable bulk heterojunction polymer solar cells using MoO_x as the anode interfacial layer [J]. *Adv. Mater.*, 2011,23(19):2226-2230.
- [15] ZHANG D D,DUAN L,LI C,*et al.*. High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using sensitizing hosts with a small singlet-triplet exchange energy [J]. *Adv. Mater.*, 2014,26(29):5050-5055.
- [16] 李红燕,张玉祥,张宏科,等. 不同主体材料对红色磷光 OLED 器件性能的影响 [J]. 发光学报, 2009,30(5):585-589.
LI H Y,ZHANG Y X,ZHANG H K,*et al.*. Effect of a series of host material on optoelectronic performance of red phosphorescent OLED [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2009,30(5):585-589. (in Chinese)
- [17] WU T L,HUANG M J,LIN C C,*et al.*. Diboron compound-based organic light-emitting diodes with high efficiency and reduced efficiency roll-off [J]. *Nat. Photonics*, 2018,12(4):235-240.
- [18] 马治军,雷霆,裴坚,等. 蓝色有机电致磷光主体材料 [J]. 化学进展, 2013,25(6):961-974.
MA Z J,LEI T,PEI J,*et al.*. Blue host materials for phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *Prog. Chem.*, 2013,25(6):961-974. (in Chinese)
- [19] WANG Y M,DUAN K K,LI G X,*et al.*. Oxadiazole derivatives as bipolar host materials for high-performance blue and green phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *RSC Adv.*, 2019,9(55):32010-32016.
- [20] 孙冠楠,许海,刘晓冬,等. 芴-含氮芳杂环共聚物的载流子注入特性 [J]. 物理化学学报, 2010,26(9):2529-2534.
SUN G N,XU H,LIU X D,*et al.*. Carrier injection property of fluorene-aromatic nitrogen heterocycle copolymers [J]. *Acta Phys.-Chim. Sinica*, 2010,26(9):2529-2534. (in Chinese)
- [21] ZHANG D D,ZHAO C G,ZHANG Y G,*et al.*. Highly efficient full-color thermally activated delayed fluorescent organic light-emitting diodes: extremely low efficiency roll-off utilizing a host with small singlet-triplet splitting [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017,9(5):4769-4777.



刘凯鹏(1987 -),男,山西临汾人,硕士,工程师,2014 年于大连理工大学获得硕士学位,主要从事 OLED 材料合成及新材料开发的研究。

E-mail: liu116600@163.com



孙军(1977 -),男,吉林敦化人,硕士,高级工程师,2009 年于吉林师范大学获得硕士学位,主要从事有机电致发光功能材料设计开发及器件性能的研究。

E-mail: jsunoel@126.com