文章编号:1000-7032(2024)09-1467-11

含四元环 Ir-S-C-S 骨架的高效红光铱(Ⅲ)配合物及其 OLED 性能

陆光照^{1*},吴少华¹,于 胜^{1*},周 亮^{2*},周长江^{3*}
(1.深圳信息职业技术学院信息技术研究所,广东深圳 518172;
2.中国科学院长春应用化学研究所稀土资源利用国家重点实验室,吉林长春 130022;
3.浙江工业大学化学工程学院,浙江杭州 310014)

摘要:在室温条件下,成功快速合成了两种新型高效红光铱(Ⅲ)配合物,(4tfmpq)₂Ir(Pydtc)和(4tfmpq)₂Ir(Indtc), 它们均含有 Ir-S-C-S四元环骨架。这些配合物以 4-(4-(三氟甲基)苯基)喹唑啉(4tfmpq)为主配体、以二硫代甲 酸衍生物(Na-Pydtc、Na-Indtc)为辅助配体。其分子结构中丰富的氮杂环增强了电子迁移率,而二硫代甲酸衍 生物中不同的给电子单元则有助于调节光物理特性。配合物(4tfmpq)₂Ir(Pydtc)展现出 611 nm 的发射主峰和 高达 92.7% 的量子产率,配合物(4tfmpq)₂Ir(Indtc)的发射主峰和量子产率分别为 614 nm 和 90.9%。利用这两种 配合物作为掺杂剂,采用双发光层结构,制备了高性能的有机发光二极管(OLED)器件。以(4tfmpq)₂Ir(Pydtc) 为掺杂剂的器件 D1,最大电流效率($\eta_{c,max}$)和最大器件外量子效率(EQE_{max})分别达到了 56.29 cd·A⁻¹和 32.53%,CIE 色坐标为(0.61,0.37);此外,该器件在 1 000 cd·m⁻²亮度下展现出较低的效率滚降,EQE 仍保持在 28.44%。这些结果展示了含四元环 Ir-S-C-S 骨架的铱(Ⅲ)配合物在 OLED 中潜在的应用前景。

关键 词:电致发光;有机发光二极管;铱(Ⅲ)配合物;红光;二硫代甲酸
 中图分类号:0482.31;TN312.8
 文献标识码:A
 DOI: 10.37188/CJL.20240144

Efficient Red Iridium(III) Complexes with Four-membered Ring Ir-S-C-S Framework and OLED Performance

LU Guangzhao^{1*}, WU Shaohua¹, YU Sheng^{1*}, ZHOU Liang^{2*}, ZHOU Changjiang^{3*}

(1. Institute of Information Technology, Shenzhen Institute of Information Technology, Shenzhen 518172, China;

2. State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

3. College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

* Corresponding Authors, E-mail: lugz@sziit.edu.cn; yus@sziit.edu.cn; zhoul@ciac.ac.cn; cjzhou@zjut.edu.cn

Abstract: At room temperature, two efficient red iridium (\mathbb{II}) complexes, $(4tfmpq)_2 Ir(Pydtc)$ and $(4tfmpq)_2$ -Ir(Indtc), containing a unique four-membered ring Ir-S-C-S skeleton, have been successfully synthesized. These complexes use 4-(4-(trifluoromethyl)phenyl)quinazoline (4tfmpq) as the main ligand and dithiocarbamate derivatives (Na-Pydtc and Na-Indtc) as the ancillary ligands. The abundant nitrogen heterocycles in their molecular structure enhance the electron mobility, while the different electron-donating units in the dithiocarbamate derivatives help to regulate photophysical properties. The complex (4tfmpq)₂Ir(Pydtc) exhibited an emission peak at 611 nm and the quantum yield of 92.7%. The emission peak and quantum yield of complex (4tfmpq)₂Ir(Indtc) were 614 nm and

收稿日期: 2024-05-27; 修订日期: 2024-06-14

基金项目:国家自然科学基金(52203231,52303255);广东省基础与应用基础研究基金(2021A1515110478);深圳市高校稳定支撑 计划项目(20220818172424009);深圳市科技计划项目(JCYJ20220818095816036);广东省高校研究平台与项目 (2022KQNCX230);浙江省自然科学基金(LY22E030011)

Supported by National Natural Science Foundation of China (52203231, 52303255); Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation (2021A1515110478); Shenzhen University Stability Support Program Project (20220818172424009); Shenzhen Science and Technology Program (JCYJ20220818095816036); Guangdong Province University Research Platform and Project (2022KQNCX230); Zhejiang Provincial Natural Science Foundation (LY22E030011)

90.9%, respectively. High-performance organic light-emitting diodes (OLEDs) using the double emissive layer structure were prepared by employing these two complexes as dopant. For device D1 using $(4tfmpq)_2Ir(Pydtc)$ as dopant, the maximum current efficiency $(\eta_{c,max})$ and maximum external quantum efficiency (EQE_{max}) reached 56.29 cd·A⁻¹ and 32.53%, respectively, and the CIE (Commission Internationale de l' Eclairage) coordinates were (0.61, 0.37). In addition, the device showed a lower efficiency roll-off at the brightness of 1 000 cd·m⁻², with the EQE remaining at 28.44%. These results demonstrate the potential application of iridium (III) complexes containing a four-membered ring Ir-S-C-S skeleton in OLEDs.

Key words: electroluminescence; organic light-emitting diode; iridium complex; red emission; dithiocarbamate

1引言

高效磷光环金属铱(Ⅲ)配合物因其独特的光 物理性质,包括高磷光量子产率、颜色可调性和优 异的器件性能,已被广泛用于制备有机发光二极 管(OLED)^[1-3]。与研究较为成熟的绿光铱配合物 相比,高效的红光铱配合物材料依然相当有限[4-6]。 根据能隙定律,当材料的发射波长发生红移时,非 辐射跃迁速率(k_{nr})会增加,而辐射跃迁速率(k_r) 会降低¹⁷。目前,器件中还普遍存在一个比较严 重的问题:空穴传输材料的空穴迁移率远大于电 子传输材料的电子迁移率,导致空穴-电子注入、 传输不平衡,一些猝灭过程如三重态-三重态湮灭 (TTA)、三重态极化子湮灭(TPA)和高电流密度 下电场诱导的激子离解随之产生,这会降低器件 效率、增大器件效率滚降[8-9]。因此,开发高效的红 色磷光铱配合物及器件仍然是一个重大挑战[10-11]。 在过去几十年中,人们致力于开发新的红色磷光 材料,例如,在2011年,Kwon课题组^[12]报道了以红 光铱配合物 $Ir(mphmq)_2(tmd)$ 为掺杂剂制作的器 件,最大器件外量子效率(EQE_{max})达到了24.3%, 国际照明委员会(CIE)色坐标为(0.65, 0.35); 2016年,季昀教授课题组^[13]报道了一种双三齿红 光铱配合物[Ir(mimb)(L3)],相应器件的EQEmax 为 27.4%, 在 1 000 cd·m⁻²的亮度下, 器件外量子 效率(EQE)只有17.9%, CIE坐标为(0.63, 0.38);2018年,杨楚罗教授课题组^[14]引入了噻吩 并嘧啶基团合成了红光铱配合物 PMD-Ir-3,相应 器件的 EQE_{max}为 27.6%,在1000 cd·m⁻²的亮度 下, EQE 为 24.6%, CIE 坐标为(0.63, 0.36);近 期,滕明瑜课题组¹¹³通过引入了嘧啶甲酸辅助配 体合成了红光铱配合物(4tfmpq)₂Ir(4-pca),利用 溶液法制作的器件 EQE_{max}为 24.7%, 1000 cd·m⁻² 的亮度下, EQE 约为 17%, CIE 坐标为(0.66, 0.34)。近几年来,相较于含乙酰丙酮、嘧啶甲酸

及其衍生物为辅助配体的红光铱配合物,含硫铱 配合物在红光发光综合性能方面也表现优异。 由于硫原子与铱原子的强配位作用,配合物合 成反应能在室温下快速进行。例如,2019年,郑 佑轩教授课题组^[16]利用4-(4-(三氟甲基)苯基) 喹唑啉为主配体、咔唑取代的二硫代甲酸盐为辅 助配体,室温快速合成了红光铱配合物(4tfmpq)2-Ir(Czdtc), 配合物的发射主峰在 611 nm, 基于 (4tfmpq)₂Ir (Czdtc) 制备的 OLED 的 EQE_{max} 为 30.54%,在1000 cd·m⁻²的高亮度下,EQE仍能保 持在26.79%;同年,郑佑轩教授课题组印设计了 二萘酚取代的二硫代膦酸盐辅助配体,室温快速 合成了红光铱配合物(4tfmpg),Ir(onss),配合物发 射主峰在 600 nm 左右,基于(4tfmpq)₂Ir(onss)制 备的 OLED 的 EQEmax 为 24.90%; 2022 年, 郑佑轩 教授课题组183设计了双二苯基膦硫酰胺辅助配 体,利用4-(4-(三氟甲基)苯基)噻吩并[2,3-d]嘧啶 为主配体,室温快速合成了橙光铱配合物(4tfptp)₂Ir(Stpip),以其为掺杂剂制备的OLED的 EQE_{max}为 24.7%,在 10 000 cd·m⁻²高亮度下,EQE 仍能保持在20.9%。尽管付出了很多努力,但同 时实现高 EQE 和低效率衰减依然相当困难[12-18]。 特别是对于大多数红光铱配合物,在高电流密度 下,其器件效率滚降十分严重。

在OLED产业化过程中,成本控制至关重要。 发光材料特别是铱配合物生产成本的降低是关 键,如果能实现配合物室温、快速高效合成,并提 高其合成产率和升华率,将会大大降低材料和器 件的生产成本,对促进其产业化进程非常关键。 因此,如何提供一种同时具有合成简易、载流子传 输能力好、器件效率高的新型红光铱配合物发光 材料成为亟待解决的问题。

本 文 介 绍 了 两 种 高 效 的 红 光 铱 配 合 物, (4tfmpq)₂Ir(Pydtc)和(4tfmpq)₂Ir(Indtc),这 两 种 配合物都有一个独特的四元环 Ir-S-C-S 骨架;并 详细研究了配合物的合成、单晶结构、热稳定性、 理论模拟、光物理性质等。使用这两种配合物作 为掺杂剂,制作了单发光层和双发光层 OLED,器 件都表现出优异的性能。其中,以(4tfmpq)₂Ir-(Pydtc)为掺杂剂制作的双发光层器件表现出最 优性能,电流效率($\eta_{c,max}$)为56.29 cd·A⁻¹, EQE_{max} 达到了 32.53%。

2 实 验

2.1 试剂、仪器与测试条件

所有试剂和化学品都是从商业来源购买的, 使用时没有进一步纯化。采用 Bruker Advanced Ⅱ (400 MHz)光谱仪和 MERCURYVX300 测得 样品的核磁谱。在 Bruker APEX2 SMART CCD 衍射仪上进行单晶 X 射线衍射测试。利用 Thermo Scientific LTQ Orbitrap XL 质谱仪测定样品 的高分辨质谱。元素 C、H 和 N 含量分析在 Elemental Vario MICRO 分析仪上进行。热重分析 (TGA)在 NETZSCH STA 449C 仪器上进行。使 用岛津 UV-2700分光光度计和日立 F-7100 光致 发光分光光度计分别测定了样品的吸收光谱和 光致发光光谱。在设备 PicoQuant Flutime300 上,测试样品在质量分数为 3% TCTA(4,4',4"-三 (咔唑-9-基)三苯胺)蒸镀膜中的衰减寿命。使用 Quantaurus-QY 测量系统(C9920-02, Hamamatsu Photonics)测得样品在 3% TCTA 蒸镀膜中的发光量子产率。

所有器件都生长在预先涂有 160~180 nm 厚 的氧化铟锡(ITO)层的玻璃基板上,其片电阻为 每平方 10 Ω。在装入沉积系统之前,对ITO衬底 进行仔细的预清洗,并对表面进行氧等离子体处 理 15 min。经过 UV 臭氧处理后,开始蒸镀各功 能层材料。电流密度-电压-亮度(*J-V-L*)曲线采 用配备校准硅光电二极管的 Keithey 2400 源天和 Keithey 2400 源万用表进行测量。利用 C9920-11 亮度光分布特性测量系统对光谱进行测试。根据 光电二极管检测的光能、电致发光光谱和通过器 件的电流计算了器件的外量子效率。所有测量都 是在室温环境条件下进行的。

2.2 主配体、辅助配体及配合物的合成

如图1所示,使用Suzuki偶联反应合成主配体4-(4-(三氟甲基)苯基)喹唑啉(4tfmpq)。主配体和辅助配体的具体合成步骤可参照以往公开报道的合成方法^[16,19]。由于硫原子与铱原子的配位能力较强,配合物的合成反应能在室温下快速进行,反应产率较高。配合物的核磁图谱和高分辨质谱见图S1~S4。



图1 主配体、辅助配体以及配合物的合成步骤

Fig.1 The synthetic steps of the main ligand, ancillary ligand and complexes

1H-吡咯二硫代甲酸钠(Na-Pydtc)的合成。在 冰水浴中,将0.72g氢化钠(NaH)(0.03mol)加入 到5mL无水四氢呋喃(THF)溶液中制成悬浮液。 将溶解在 30 mL THF 中的吡咯(1.34 g, 0.02 mol) 溶液逐滴加入其中,滴加完将混合物在室温下搅 拌 15 min,并逐滴加入 1.33 mL 二硫化碳(CS₂) (0.022 mol),将该反应在40℃下加热3h。反应 完除去溶剂后,加入100 mL水,过滤出水相。水 相层用乙醚洗涤三次,从而得到吡咯取代的二硫 代甲酸钠水溶液,其直接用于合成铱配合物。

1H-吲哚二硫代甲酸钠(Na-Indtc)的合成。在 冰水浴中,将0.72gNaH(0.03mol)加入到5mL 无水THF溶液中制成悬浮液。将溶解在30mL THF中的吲哚(2.34g,0.02mol)溶液逐滴加入其 中,滴加完将混合物在室温下搅拌15min,并逐滴 加入1.33mLCS₂(0.022mol),将该反应在40℃ 下加热3h。反应完除去溶剂后,加入100mL水, 过滤出水相。水相层用乙醚洗涤三次,从而得到 吲哚取代的二硫代甲酸钠水溶液,其直接用于合 成铱配合物。

铱(Ⅲ)配合物的合成。将 IrCl₃(0.64 g, 2.14 mmol)和2.4倍当量的4tfmpq配体(5.14 mmol) 放入反应瓶中,加入2-乙氧基乙醇和水的混合物, 将其在110℃下加热反应16 h。反应完冷却至室温 并加入水后,过滤出红色沉淀[(4tfmpq)₂Ir(µ-Cl)_b, 干燥。将氯桥二聚体[(4tfmpq)₂Ir(µ-Cl)_b], 干燥。将氯桥二聚体[(4tfmpq)₂Ir(µ-Cl)]₂与二 硫代甲酸衍生物在室温下反应10 min,然后浓缩 溶液,通过硅胶柱色谱法(二氯甲烷/石油醚1:2 (v/v))纯化得到两种铱配合物(4tfmpq)₂Ir(Pydte) 和(4tfmpq)₂Ir(Indte),然后真空升华进一步纯化。

 $(4tfmpq)_{2}Ir(Pydtc)(yield: 78.0\%)_{\circ}$ ¹H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 10.08 (s, 2H), 8.99~ 8.70 (m, 2H), 8.43 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 8.32~ 8.17 (m, 2H), 8.00 (ddd, J = 8.4, 7.0, 1.3 Hz, 2H), 7.92~7.72 (m, 2H), 7.57~7.41 (m, 2H), 7.26~7.23 (m, 1H), 7.22~7.20 (m, 1H), 6.71 (s, 2H), 6.41~6.21 (m, 2H)_{\circ} HR-MS, *m/z*: calcd for C₃₅H₂₁F₆N₅S₂Ir⁺ [M+H] ⁺ 882.077 2, found 882.077 5_{\circ} Anal. calcd for C₃₅H₂₀F₆IrN₅S₂: C, 47.72; H, 2.29; N, 7.95_{\circ} Found: C, 47.93; H, 2.35; N, 7.86%_{\circ}

 $(4tfmpq)_2 Ir(Indtc) (yield: 75.0\%)_{\circ}$ ¹H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 10.20 (s, 2H), 8.84 (d, *J* = 9.1 Hz, 3H), 8.45 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 8.31~8.17 (m, 2H), 8.10~7.93 (m, 3H), 7.85 (ddd, *J* = 8.4, 7.0, 1.3 Hz, 2H), 7.57~7.42 (m, 1H), 7.25 (d, *J* = 1.7 Hz, 2H), 7.22~7.17 (m, 2H), 6.85~6.69 (m, 2H), 6.63 (dd, *J* = 3.9, 0.7 Hz, 1H)_{\circ} HR-MS, *m/z*: calcd for C₃₉H₂₃F₆N₅S₂Ir⁺

3 结果与讨论

3.1 铱(Ⅲ)配合物的单晶结构和热稳定性

通过向配合物(4tfmpq)₂Ir(Indte)的二氯甲烷 溶液中滴加少量甲醇,溶剂缓慢扩散挥发培养得 到配合物的单晶。通过X射线衍射测试,获得了 (4tfmpg)₂Ir(Indtc)的单晶结构,如图2所示。单 晶结构参数与部分选定的原子表坐标在表S1和 S2中给出。配合物具有扭曲的八面体配位几何 结构,三个螯合配体与中心铱原子呈顺式C-C和 反式 N-N 空间排布,其中 N-Ir-N 角度约为 173.5°。 四元环 Ir-S-C-S 配位结构导致 S-Ir-S 具有更尖锐 的配位角(71.4°),该角小于五元或六元环的配位 角^[12-15]。Ir-C键长为0.2012~0.2028nm, Ir-N 键长为 0.204 6~0.205 9 nm, 都略短于 Ir-S键 (0.244 0~0.245 9 nm)。Ir-C和Ir-N键的长度 与以往报道的单核铱配合物中的 Ir-C 和 Ir-N 键长相似^[20-21]。两个配位S原子位于赤道平面上, 与主配体4tfmpq中的金属化C原子呈反式排布。



图 2 配 合 物 (4tfmpq)₂Ir(Indtc) 单 晶 椭 球 结 构 图 (CCDC 2347734)。为了清楚起见,省略了氢原子

Fig.2 Oak Ridge thermal ellipsoidal plot (ORTEP) diagrams of (4tfmpq)₂Ir(Indtc) (CCDC 2347734) with the atom-numbering schemes. Hydrogen atoms are omitted for clarity

配合物的热稳定性对于稳定的OLED是非常 重要的。在这种情况下,在氮气流下,通过热重 (TG)测试来表征两种铱(Ⅲ)配合物的热稳定性 质。从图S5中的TG曲线可以观察到,配合物 (4tfmpq)₂Ir(Pydtc)和(4tfmpq)₂Ir(Indtc)的热分解 温度(5%重量损失)分别为274℃和312℃,表明 第9期

它们适合用于OLED制备。

3.2 铱(Ⅲ)配合物电化学性质和理论计算

掺杂剂的最高占据分子轨道(HOMO)和最 低未占据分子轨道的能级(LUMO)对于 OLED 的 结构设计是非常重要的。为了测定配合物 (4tfmpg)₂Ir(Pydtc)和(4tfmpg)₂Ir(Indtc)的HOMO/ LUMO能级,在除氧的CH₂Cl₂中,以二茂铁(Fc)为 内标,使用循环伏安法研究配合物的电化学性质 (图 S6)。根据方程 $E_{HOMO} = -(E_{ox} - E_{Fe/Fe^+} + 4.8) \text{ eV},$ 计算得到配合物的 HOMO 能级。基于 EHOMO 和方 程式 $\Delta E_{\text{bandgap}} = 1 240 / \lambda_{\text{abs}}$ 计算得到的光学带隙,从 而计算得到LUMO能级。如先前通过环金属化铱 (Ⅲ)配合物的电化学和理论计算所揭示的,通常 认为还原过程主要发生在环金属化主配体4tfmpg 的杂环部分,而氧化过程主要涉及Ir-芳基中心和 辅助配体^[7]。基于上述分析,由于具有相同的喹 唑啉基团,两种配合物具有几乎相等的LUMO能 级,分别为3.61 eV和3.64 eV。而HOMO能级随 着辅助配体中不同的取代基而系统地变化。与含 有 1H- 吡咯 二硫代甲酸的(4tfmpg)₂Ir(Pydtc)的 HOMO能级(5.61 eV)相比,通过将给电子能力更 强的1H-吲哚基团引入辅助配体中,(4tfmpq)₂Ir-(Indtc)的HOMO能级增加到5.66 eV,这对HOMO 能级有稳定作用。

基于密度泛函理论(Density functional theory, DFT),在Gaussian 09软件上采用 B3LYP 方法,对 铱配合物的基态结构和激发态进行模拟优化。 如图 3(a) 所示, 两个铱(Ⅲ) 配合物的 HOMO 轨道 电子云大多位于主配体4tfmpq(分别为55.65% 和 55. 51%)、铱原子的 d 轨道(分别为 36. 74% 和 36.66%)以及一小部分位于二硫代甲酸衍生物 上(分别为7.60%和7.81%)。HOMO轨道电子 云大量分布在铱原子上表明磷光配合物具有高 效的金属-配体电荷转移(MLCT)跃迁,这对提高 配合物的量子效率至关重要^[22-23]。LUMO轨道电 子云主要分布在主配体π*轨道上(分别为 95.34%和95.08%),极小部分分布在铱d轨道 (分别为1.45%和3.34%)和辅助配体上(分别为 1.45% 和 1.56%)。理论计算得到的两种配合 物的 LUMO 能级在很窄范围内变化,但计算的 HOMO能级变化范围略大,这与电化学测试结果 一致(表S3)。





Fig.3 (a) Frontier molecular orbitals for the two complexes. (b) NTO patterns of the two complexes based on optimized T₁ geometries

关于红色磷光发射的特性,采用自然跃迁轨 道(NTO)分析法来研究两种铱(III)配合物基于优 化的 T_1 态几何构型的 $S_0 \rightarrow T_1$ 激发(图 3(b))。如表 S4所示,由于较大的贡献比例((4tfmpq)_2Ir(Pydtc) 为 61.3%,(4tfmpq)_2Ir(Indtc)为 64.2%),两种配 合物的 T_1 态主要归因于空穴到电子的跃迁。 (4tfmpq)_2Ir(Pydtc)的空穴轨道电子云主要分布 在 4tfmpq(76.07%)和 Ir 中心(18.26%)上,并且 4tfmpq 对其电子轨道电子云也有显著贡献 (95.21%)。此外,可以观察到(4tfmpq)₂Ir(Indte) 的空穴-电子轨道的电子云分布模式与(4tfmpq)₂-Ir(Pydte)的相似,其中空穴轨道电子云主要分 布在4tfmpq(71.66%)和Ir中心(21.35%)上,并且 电子轨道电子云主要由4tfmpq贡献(94.31%)。 因此,两种红光配合物的磷光发射主要来源 于³MLCT(金属到配体的电荷转移)跃迁 ((4tfmpq)₂Ir(Pydtc)为17.95%,(4tfmpq)₂Ir(Indtc) 为20.93%)与比例较低的³LLCT(配体到配体的电 荷转移)跃迁((4tfmpq)₂Ir(Indtc)为15.39%, (4tfmpq)₂Ir(Indtc)为16.85%)的混合,这也是它们 无结构化的磷光发射光谱产生的原因。

3.3 铱(Ⅲ)配合物的光物理性质

图 4 展示了室温下配合物(4tfmpq)₂Ir(Pydte) 和(4tfmpq)₂Ir(Indte)在 CH₂Cl₂中的紫外-可见吸 收和发射光谱,它们的光物理性质参数列于表 1 中。如图 4(a),400 nm 以下的强吸收带源于配 体内自旋允许的 π - π ^{*}跃迁;可见光区域(400~ 630 nm)相对较弱的吸收带可归属于¹MLCT(金属 到配体的电荷转移)和¹LLCT(配体到配体的电荷 转移)混合态跃迁,或通过铱原子的强自旋-轨道 耦合效应使本来自旋禁阻的³MLCT和³LLCT混合 跃迁得以产生^[2-23]。随着二硫代甲酸衍生物中给 电子基团的改变,配合物的最大发射波长也发生 了细小变化。含1H-吡咯二硫代甲酸配合物 (4tfmpq)₂Ir(Pydtc)的发射光谱在611 nm处达到 峰值(图4(b)),而含1H-吲哚二硫代甲酸配合物 (4tfmpq)₂Ir(Indtc)的最大发射波长表现出3 nm 的红移。发射波长的细微变化与电化学分析的能 隙变化差异一致。配合物(4tfmpq)₂Ir(Pydtc)和 (4tfmpq)₂Ir(Indtc)在3% TCTA蒸镀膜中的磷光 量子产率分别为92.7%和90.9%,衰减寿命也在 微秒范围内(分别为0.71 μ s和0.88 μ s,图 S7)。 通过计算得到两个配合物同时具有高的辐射跃迁 速率(分别为1.30×10⁶ s⁻¹和1.03×10⁶ s⁻¹)和较低 的非辐射跃迁速率(分别为1.02×10⁵ s⁻¹和1.03× 10⁵ s⁻¹),这将有利于制备高效的OLED。



图4 室温下配合物(4tfmpq)₂Ir(Pydtc)和(4tfmpq)₂Ir(Indtc)在除氧二氯甲烷(5×10⁻⁵ mol/L)中的紫外-可见吸收(a)和发射(b)光谱

Fig.4 The UV-Vis absorption (a) and emission (b) spectra of the $(4tfmpq)_2 Ir(Pydtc)$ and $(4tfmpq)_2 Ir(Indtc)$ complexes in degassed dichloromethane $(5 \times 10^{-5} \text{ mol/L})$ at room temperature

表1	两个	配合物的	光物理	性质参数
----	----	------	-----	------

Tab. 1	The photophysical	parameters o	f the	two comp	lexes
1 a. 1	The photophysical	parameters o	i une	two comp	ICAUS

Compound	T ^(a) /°C	$Absorption^{(b)} \\$	$Emission^{\scriptscriptstyle (b)}$	$ au_{_{298\mathrm{K}}}{}^{(\mathrm{c})}/$	${I\hspace{1in}/}_{ m P}^{ m (c)}/$	$k_{ m r}^{ m (d)}$ /	$k_{ m nr}^{ m (d)}$ /	$E_{\rm homo}/E_{\rm lumo}^{(e)}/$	Energy gap/
		λ/nm	$\lambda_{_{ m max}}/ m nm$	μs	%	$(10^{6} \mathrm{s}^{-1})$	$(10^5 s^{-1})$	${ m eV}$	eV
(4tfmpq) ₂ Ir(Pydtc)	274	282/342/532/572	611	0.71	92.7	1.30	1.02	-5.61/-3.61	2.00
$(4tfmpq)_2 Ir(Indtc)$	312	266/360/533/572	614	0.88	90. 9	1.03	1.03	-5.66/-3.64	2.02

(a): 分解温度;(b): 吸收发射光谱在除氧的 CH₂Cl₂中测得;(c): 在 3% TCTA 蒸镀膜中测得;(d): 辐射衰减速率 $k_r = \Phi/\tau$, 非辐射衰减速率 $k_{nr} = (1-\Phi)/\tau$;(e): HOMO (eV) = - ($E_{ox} - E_{1/2,F_c}$) - 4.8, LUMO (eV) = HOMO + $E_{bandgap}$ 。

3.4 铱配合物的电致发光性能

为了探究这两个配合物的有机电致发光性质,进行了OLED制备。首先,制备了单发光层器件:ITO/HAT-CN(1,4,5,8,9,11-六氮杂三苯基六腈,6 nm)/HAT-CN(0.2%):TAPC(4,4'-环己基二[N, N-二(4-甲基苯基)苯胺],50 nm)/配合物(*x*%):2,6DCzPPy(9,9'-(2,6-吡啶二基二-3,1-亚苯)双-9H-

咔唑, 10 nm)/Tm3PyP26PyB(1,3,5-三(6-(3-(吡 啶-3-基)苯基)吡啶-2-基)苯, 60 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)。以(4tfmpq)₂Ir(Pydtc)或(4tfmpq)₂Ir(Indtc)为掺杂剂的器件分别命名为S1和S2。如图5所示,HAT-CN和LiF材料分别作为空穴和电子注入界面改性材料,双极2,6DCzPPy作为主体材料。具有高HOMO能级(5.5 eV)的TAPC作为

空穴传输材料,并在 TAPC 层中掺杂 0.2% HAT-CN 进一步增强其空穴传输能力。而具有低 LU-MO 能级 (2.7 eV)的 Tm3PyP26PyB 则被用作电 子传输材料。铱配合物的所有 HOMO 和 LUMO 能级都嵌入在 2,6DCzPPy ($E_{HOMO} = 6.10 \text{ eV}$, $E_{LUMO} = 2.60 \text{ eV}$)能级之间,表明从主体材料到 两种掺杂剂具有有效的能量传递。此外,由于铱 配合物较低的 LUMO 能级(3.61 eV 和 3.64 eV), 与主体材料的 LUMO 能级有明显差异,表明注入 到主体材料的电子可以传输到发光材料的 LU-MO 能级或直接被发光材料捕获。两种器件均经 过优化,在掺杂浓度为 3% 时表现出最佳的电致 发光性能。铱发光配合物的掺杂浓度的优化见 图 S8和 S9。



图 5 器件结构、各层材料的 HOMO 和 LUMO 能级示意图(相对于真空水平),以及器件中使用到的材料的分子结构式 Fig.5 Device structure, energy level diagram of HOMO and LUMO levels (relative to the vacuum level) for materials investigated in this work and their molecular structures

归一化的电致发光(EL)光谱、电流密度(J)-电压(V)-亮度(L)、电流效率(η_c)-亮度(L)-功率效 率(η_p)、外量子效率(EQE)-L的曲线如图 6(a)~ (d)所示,器件数据汇总在表 2。器件 S1 和 S2 的 发射主峰位于红光区域,与两个铱配合物的溶液 中发射光谱非常接近,表明电致发射峰来自磷光 材料的 T₁态发射。

由于两种掺杂剂的主配体相同,辅助配体的 分子结构相似,其器件性能主要取决于其发光效 率。器件 S2((4tfmpq)₂Ir(Indtc)的量子产率为 90.9%) 最大亮度(L_{max}) 为 35 312 cd·m⁻²、最大电 流效率(η_{c.max})为 46. 64 cd·A⁻¹、最大功率效率 (η_{p.max})为 45.81 lm・W⁻¹、最大器件外量子效率 (EQE_{max})为31.31%、CIE坐标为(0.60, 0.36)。相 比之下,器件S1((4tfmpq)₂Ir(Pydtc)的量子产率 为 92.7%) 表 现 出 更 好 的 性 能, L_{max} , $\eta_{\text{c.max}}$, $\eta_{\text{p.max}}$ 和 EQE_{max} 分 别 为 40 732 cd·m⁻²、52.61 cd·A⁻¹、 51.65 lm·W⁻¹和 31.85%, CIE 坐标为(0.58, 0.37)。 但由于单发光层器件中空穴和电子的注入传输不 平衡,导致器件效率滚降严重。在1000 cd·m⁻²的 亮度下,器件S1和S2的外量子效率分别为 21.76% 和 19.46%, 相对于 EQEmax, 器件效率滚降 比率分别高达31.67%和37.84%。为了进一步 改善配合物的电致发光性能,降低器件的效率滚 降,引入了另一种空穴传输材料 TCTA(4,4',4"-三 (咔唑-9-基)三苯胺)作为第二主体,同时由于其在 TAPC和2,6DCzPPy层之间且具有合适的 HOMO 能 级(5.70 eV)而被作为"空穴传输阶梯"层(图5)。 因此,制作了具有 ITO/HAT-CN/HAT-CN(0.2%): TAPC(50 nm)/配合物(x%):TCTA(10 nm)/配合物 (x%):2,6DCzPPy(10 nm)/Tm3PyP26PyB(60 nm)/ LiF(1 nm)/Al(100 nm)结构的双发光层器件, 含掺杂剂(4tfmpq)₂Ir(Pydtc)和(4tfmpq)₂Ir(Indtc) 的器件分别被命名为 D1和 D2。相应的有机电 致发光性能如图 7(a)~(d)所示,详细参数在表 2 中列出。

TAPC(5.5 eV)、TCTA(5.7 eV)和2,6DCzPPy (6.1 eV)的HOMO能级逐步变化有利于器件中空 穴的注入和传输;同样,Tm3PyP26PyB(2.7 eV)、 2,6DCzPPy(2.6 eV)和TCTA(2.4 eV)的LUMO能 级逐渐改变,也有利于电子的注入和传输。因此, 空穴和电子将在发光层中分布更平衡,激子复合 区能进一步扩大,有效地避免了三重态激子的猝 灭。此外,Tm3PyP26PyB的HOMO能级比2,6DCzPPy 深 0.6 eV, TAPC 的LUMO能级比TCTA 浅 0.4 eV,这会导致激子(空穴-电子对)被很好地限 制在发光层内,有效地避免激子将能量传递给空 穴或电子传输层。从表2可以看出,双发光层器件



图 6 单发光层器件 S1和 S2性能:(a)电致发光光谱;(b)电流密度(J)-电压(V)-亮度(L);(c)电流效率(η_c)-亮度(L)-功率 效率(η_p);(d)器件外量子效率(EQE)-亮度(L)曲线

Fig. 6 Single-layer device characteristics: (a)EL spectra, (b)*J-V-L*, (c) η_{c} -*L*- η_{p} , (d)EQE-*L* curves of S1 and S2



图7 双发光层器件 D1和 D2性能:(a)电致发光光谱;(b)电流密度(J)-电压(V)-亮度(L);(c)电流效率(η_c)-亮度(L)-功 率效率(η_p);(d)器件外量子效率(EQE)-亮度(L)曲线

Fig.7 Double-layer device characteristics: (a)EL spectra, (b)*J-V-L*, (c) η_{c} -*L*- η_{p} , (d)EQE-*L* curves of D1 and D2

表 2 器件 S1、S2 和 D1、D2 的有机电致发光性能

Tab. 2 Summary of organic electroluminescence properties of S1, S2, D1and D2 devices

Device	$V_{_{ m turn-on}}{}^{(a)}/{ m V}$	$L_{\rm max}/({\rm cd} \cdot {\rm m}^{-2})$	$\eta_{\mathrm{c,max}}/(\mathrm{cd}\cdot\mathrm{A}^{-1})$	$\eta_{_{ m ext,max}}$ /%	$\boldsymbol{\eta}_{_{\mathrm{p,max}}}/(\mathrm{lm} \boldsymbol{\cdot} \mathrm{W}^{-1})$	$\eta_{c}^{(b)}/(\operatorname{cd}\cdot A^{-1})$	${m \eta}_{ m ext}^{~(b)}$ /%	$\operatorname{CIE}^{(c)}(x, y)$
S1	3.1	40 732	52.61	31.85	51.65	38.74	21.76	(0.58, 0.37)
S2	3.1	35 312	46.64	31.31	45.81	32.14	19.46	(0.60, 0.36)
D1	3.2	42 965	56.29	32.53	53.61	51.69	28.44	(0.60, 0.37)
D2	3.3	45 228	50.22	31.92	46.51	47.21	28.61	(0.61, 0.37)

(a)1 cd·m⁻²亮度下的启动电压;(b)1 000 cd·m⁻²亮度下记录的数值;(c)在5 V 驱动电压下测量的数值。

的性能都优于单发光层器件。以(4tfmpq)₂Ir(Pydtc)为掺杂剂、掺杂浓度为3%制作的双发光层器 件 D1 显示出良好的性能, L_{max}为 42 965 cd·m⁻², η_{c.max} 和 η_{p.max}分别达到了 56.29 cd·A⁻¹和 53.61 lm·W⁻¹, EQE_{max}为 32.53%, CIE 坐标为(0.60, 0.37), 该坐 标较为接近国家电视系统委员会(NTSC)要求的 标准红光色坐标(0.67,0.33)。以(4tfmpg)₂Ir(Indtc)为掺杂剂、掺杂浓度为2%制作的双发光层器 件 D2 也表现出较好的特性, L_{max} , η_{cmax} , η_{nmax} 和 EQE_{max} 分 别 为 45 228 cd·m⁻²、50. 22 cd·A⁻¹、 46.51 lm·W⁻¹和31.92%, CIE 坐标(0.61, 0.37)也 落在红光区域。32.53%的器件外量子效率是目 前红光铱发光材料制备的器件中所报道的最高效 率值之一[12-18]。此外,双发光层器件的效率滚降相 对于单发光层器件要温和得多。对于器件D1,在 1 000 cd·m⁻²亮度时,EQE仍保持在 28.44%,外量 子效率的滚降率为12.57%;对于器件D2,在 1 000 cd·m⁻²亮度时,EQE仍保持在 28.61%,外量 子效率的滚降率为 10.36%。12.57% 和 10.36% 的外量子效率滚降率相对单发光层器件的滚降率 得到极大的缓解。高亮度下较低的效率滚降率可 归因于器件中TTA、TPA和自猝灭效应减少,但主 要原因是应用了双发光层器件结构[24-25]。

4 结 论

本文在室温下快速合成了两种含四元环 Ir-S-C-S结构的红光铱配合物:(4tfmpq)₂Ir(Pydtc)和 (4tfmpq)₂Ir(Indtc)。研究表明,通过在辅助配体中引 入不同的给电子基团,可以调节配合物的发射波长、 发光量子效率和器件性能等。配合物(4tfmpq)₂Ir-(Pydtc)和(4tfmpq)₂Ir(Indtc)在TCTA蒸镀膜中具有较 高的光致发光量子效率,分别为92.7%和90.9%。 以(4tfmpq)₂Ir(Pydtc)为掺杂剂制作的双发光层器件 表现出优异的性能:η_{c,max}为56.29 cd·A⁻¹、EQE_{max}达到 32.53%、L_{max}超过45 000 cd·m⁻²。32.53%的 EQE_{max} 是目前报道的红光铱配合物器件效率最高值之一。 此外,在1000 cd·m⁻²高亮度下,器件仍可保持 51.69 cd·A⁻¹的电流效率和28.44%的器件外量子效 率,表明器件具有较低的效率滚降。本研究为设计 高效红光铱(Ⅲ)配合物且用于制备高效率、低滚降 的OLED 提供了一条途径。

本文补充文件和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.20240144.

参考文献:

[1] TAO P, LÜ X Q, ZHOU G J, et al. Asymmetric tris-heteroleptic cyclometalated phosphorescent iridium (Ⅲ) complexes: an emerging class of metallophosphors [J]. Acc. Mater. Res., 2022, 3(8): 830-842.

[2]马东阁. OLEDs中的激子及其高效利用 [J]. 发光学报, 2023, 44(1): 174-185.

MADG. Excitons and their efficient utilization in OLEDs [J]. Chin. J. Lumin., 2023, 44(1): 174-185. (in Chinese)

- [3] OU C J, QIU Y C, CAO C H, et al. Modulating the peripheral large steric hindrance of iridium complexes for achieving narrowband emission and pure red OLEDs with an EQE up to 32.0% [J]. Inorg. Chem. Front., 2023, 10(3): 1018-1026.
- [4]常桥稳,陈祝安,王姿奥,等.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[J].发 光学报,2022,43(10):1583-1591.

CHANG Q W, CHEN Z A, WANG Z A, *et al.* Iridium phosphorescent complexes based on modified phenylquinoline ligand and their high-efficiency pure red organic electroluminescent device [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(10): 1583-1591. (in Chinese)

- [5] LU C Y, JIAO M, LEE W K, et al. Achieving above 60% external quantum efficiency in organic light-emitting devices using ITO-free low-index transparent electrode and emitters with preferential horizontal emitting dipoles [J]. Adv. Funct. Mater., 2016, 26(19): 3250-3258.
- [6] ZHANG H Y, SUN Y J, CHEN Z, et al. Efficient deep red and NIR OLEDs based on Ir(Ⅲ) complexes fabricated by evaporation and solution processing [J]. Chem. Eng. J., 2023, 451: 138632.
- [7] 刘美惠, 彭谦. OLED 发光材料的理论计算与分子设计 [J]. 发光学报, 2023, 44(1): 115-128. LIU M H, PENG Q. Theoretical calculation and molecular design of light-emitting materials for OLED [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(1): 115-128. (in Chinese)
- [8] HAN H B, CUI R Z, JING Y M, et al. Highly efficient orange-red electroluminescence of iridium complexes with good electron mobility [J]. J. Mater. Chem. C, 2017, 5(32): 8150-8159.
- [9] LU G Z, WU R X, LI N Q, et al. Naphthyridine-based iridium (Ⅲ) complexes for green to red OLEDs with EQEs over 30% and low efficiency roll-off [J]. J. Mater. Chem. C, 2022, 10(45): 17303-17308.
- [10] MIAO Y Q, TAO P, WANG K X, et al. Highly efficient red and white organic light-emitting diodes with external quantum efficiency beyond 20% by employing pyridylimidazole-based metallophosphors [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9(43): 37873-37882.
- [11] 陈俊,徐颖,徐超,等.辅助配体功能化铱(Ⅲ)配合物近红外电致发光材料的合成及其性能 [J]. 发光学报, 2022, 43(8): 1217-1226.
 CHEN J, XU Y, XU C, *et al.* Synthesis and properties of near infrared-emitting iridium(Ⅲ) complexes with auxiliary ligand functionalized [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(8): 1217-1226. (in Chinese)
- [12] 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.
- [13] KUEI C Y, TSAI W L, TONG B H, et al. Bis-tridentate Ir(III) complexes with nearly unitary RGB phosphorescence and organic light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 31% [J]. Adv. Mater., 2016, 28(14): 2795-2800.
- [14] JIANG B, ZHAO C Y, NING X W, et al. Using simple fused-ring thieno [2, 3-d] pyrimidine to construct orange/red Ir (Ⅲ) complexes: high-performance red organic light-emitting diodes with EQEs up to nearly 28% [J]. Adv. Opt. Mater., 2018, 6(14): 1800108.
- [15] HAN T, ZHANG Y, ZHANG X Y, et al. Orange to red iridium (III) complexes possessing good electron mobility with a pyrimidine-4-carboxylic acid ligand for high-performance solution-processed OLEDs with an EQE over 31% [J]. Inorg. Chem. Front., 2024, 11(6): 1819-1827.
- [16] LU G Z, SU N, YANG H Q, et al. Rapid room temperature synthesis of red iridium (Ⅲ) complexes containing a fourmembered Ir-S-C-S chelating ring for highly efficient OLEDs with EQE over 30% [J]. Chem. Sci., 2019, 10(12): 3535-3542.
- [17] SU N, YANG H Q, SHEN C Z, et al. Rapid room temperature synthesis of red iridium (Ⅲ) complexes with Ir-S-P-S structures for efficient OLEDs [J]. J. Mater. Chem. C, 2019, 7(23): 6972-6977.
- [18] MAO M X, XING S, ZHANG Y P, et al. Iridium (III) complexes incorporating thieno [2, 3-d] pyrimidine units for efficient orange-to-yellow electroluminescence with low efficiency roll-off [J]. J. Mater. Chem. C, 2022, 10(22): 8650-8656.
- [19] LU G Z, ZHU Q, LIU L, et al. Pure red iridium(III) complexes possessing good electron mobility with 1,5-naphthyridin-4-ol derivatives for high-performance OLEDs with an EQE over 31% [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019, 11(22): 20192-20199.
- [20] PARK H Y, AMEEN S, KUMARESAN R, et al. Highly efficient and stable green phosphorescent light-emitting diodes based on solution-processable Ir (Ⅲ) complexes with electron-transporting ancillary ligands [J]. Adv. Opt. Mater., 2023, 11(9): 2202641.
- [21] TAO Z Y, PAN Z H, WANG Y J, et al. Molecular engineering with triptycene groups endows homoleptic Ir (Ⅲ) complexes with enhanced electroluminescence properties [J]. Inorg. Chem. Front., 2023, 10(1): 49-60.
- [22] MAO M X, LI F L, SHEN Y, *et al.* Simple synthesis of red iridium(III) complexes with sulfur-contained four-membered ancillary ligands for OLEDs [J]. *Molecules*, 2021, 26(9): 2599.

- [23] LU G Z, LI S B, LONG Y K, *et al.* Asymmetric *tris*-heteroleptic iridium(Ⅲ) complexes towards blue phosphorescence: synthesis, photophysics and OLED application [J]. *Dyes Pigm.*, 2023, 220: 111713.
- [24] 唐振宇, 郭浩清, 肖静, 等. OLED 电子传输材料研究进展 [J]. 发光学报, 2023, 44(1): 26-36. TANG Z Y, GUO H Q, XIAO J, et al. Recent advances on electronic transport materials in OLEDs [J]. Chin. J. Lumin., 2023, 44(1): 26-36. (in Chinese)
- [25] LU G Z, WU Z G, WU R X, et al. Semitransparent circularly polarized phosphorescent organic light-emitting diodes with external quantum efficiency over 30% and dissymmetry factor close to 10⁻² [J]. Adv. Funct. Mater., 2021, 31(36): 2102898.



第9期

陆光照(1990-),男,江苏扬州人,博 士,讲师,2018年于南京大学获得博 士学位,主要从事有机电致发光材料 的设计合成及其器件性能研究。 E-mail: lugz@sziit.edu.cn



周亮(1982-),男,江苏徐州人,博士,研 究员,博士生导师,2011年于中国科学院 长春应用化学研究所获得博士学位,主 要从事稀土配合物设计合成及提纯、稀 土配合物光电器件开发、稀土配合物生 物医学应用、工艺优化及工艺装备研发。 E-mail: zhoul@ciac.ac.cn



于胜(1988-),男,湖北荆州人,博士, 讲师,2016年于美国乔治梅森大学获 得博士学位,主要从事第一性原理计 算与分子动力学研究。

E-mail: yus@sziit. edu. cn



周长江(1992-),男,江西九江人,博 士,讲师,2019年于吉林大学获得博 士学位,主要从事光电功能材料与器 件的研究。

E-mail: cjzhou@zjut. edu. cn