

蓝光金属铱复合物磷光材料研究进展

雷小丽

(西安邮电学院理学院, 陕西 西安 710061)

摘要:有机电致发光信息显示中,红、绿、蓝三基色是不可或缺的,目前高效率蓝光磷光材料的缺乏限制了有机电致发光器件 OLED 产业化的进程。对近十年来铱复合物蓝光磷光材料的研究进展分四个方面作了评述,呈现了蓝光磷光材料研究的主要设计思想与策略,阐述了铱复合物分子结构与发光性能的关系。期望本评述对今后蓝光磷光材料的设计有所启示。

关键词:铱复合物;蓝光磷光材料;电致发光

中图分类号:TN312+.8 **文献标识码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.1001-5078.2011.07.005

Recent progress of Iridium(III) complex for blue light-emitting

LEI Xiao-li

(Xi'an University of Post & Telecommunications, Xi'an 710061, China)

Abstract: The RGB are basic element in organic light-emitting display for information. At present, the deficiency of efficient blue phosphorescent materials restrain a rapid application of organic light-emitting device in information display. The paper reviewed the recent progress of Iridium(III) complex for blue light-emitting and concluded the main design concepts. More importantly, the paper illustrated the relation between the molecular structure and light-emitting performances as far as possible. We hope this article will help to design of more efficient blue phosphorescent materials.

Key words: Iridium(III) complex; blue phosphorescent materials; electroluminescent

1 引言

有机电致发光器件(OLED)在信息显示与照明领域显示出巨大的应用前景,是当前有机电子学领域研究的热点。获得高效率红、绿、蓝三基色器件是实现高质量全彩显示与白光照明的基础。目前,基于高效磷光染料的红、绿光 OLED 器件的色纯度高,发光效率接近其理论极限,已满足了商业化生产的要求。相比之下,蓝光磷光 OLED 器件的研发进程远滞后于红绿光器件,成为制约高质量信息显示与白光照明发展的瓶颈。蓝光磷光器件性能不尽人意的根本原因是缺乏高发光效率的蓝光磷光材料,近年来国内外对蓝光磷光材料进行广泛深入的研究,有力推动了蓝光器件的向前发展,但是,这些材料距商业化生产的要求还有相当距离,蓝光磷光材料发光效率的提高依然是今后亟待解决的课题。

本文对近年来蓝光磷光材料的研究进展作了评

述,在评述过程中尽可能阐明蓝光磷光染料分子结构与发光性能之间的关系,显现当前蓝光磷光材料研究的现状与今后可能的发展方向,期望为今后蓝光磷光材料的设计合成提供有益的启示。按照国际电视标准委员会对蓝光色坐标要求,信息显示用途蓝光的色坐标要求接近(0.14, 0.008)^[1],在评述过程中,本文主要关注发光颜色靠近此色坐标的磷光材料的研究进展。磷光材料中,金属铱的复合物显示了优异的发光性能,是用于制备 OLED 器件的最佳候选材料,同时为了使本文的评述有一定深度,本文阐述蓝光磷光材料的研究进展时主要围绕金属铱的有机复合物展开。依据设计蓝光铱复合物的思路,这里分四个方面进行评述。

作者简介:雷小丽(1975-),女,讲师,在读博士,主要研究方向为有机电致发光器件与半导体纳米光学。E-mail:lxl-4148@163.com
收稿日期:2011-05-23

2 以苯基吡啶配体为发光核,在此基础上进行结构修饰

$\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 是铱复合物中研究最为广泛深入的一个材料,该材料在室温下显示优异的发光效率(0.86)。但是, $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 发射有效的绿光(发射波长 512 nm),起初的研究试图在 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的基础上,通过恰当的结构修饰以获得蓝光发射。 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的光物理研究表明,材料的 HOMO 能级主要分布在苯环和金属铱中心,LUMO 能级主要分布在吡啶环上,学者们试图通过在苯环上引入强吸电子基团以达到增加铱复合物带隙的目的。 $\text{fac-Ir}(2\text{fppy})_3$ 和 FCNIr_3 是该类思想典型的代表。苯环的 2,4 位引入两个 -F 后,铱复合物的发光颜色从 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的 512 nm 蓝移到了 468 nm^[2],如图 1 所示。2008 年,韩国学者 Lee^[3] 又在 $\text{fac-Ir}(2\text{fppy})_3$ 的基础上,在苯环的 3 位引入了 -CN(FCNIr),如图 1 所示,使得材料的发光波长进一步迁移到 450 nm,以 5% 的掺杂制备器件,得到蓝光器件发光的 CIE 色坐标为 (0.16,0.19),最大外量子效率为 4.1% (300 cd/m²),随后他们又通过优化器件结构与选择合适的主体材料,将器件外量子效率提高到了 9.2%^[4]。2010 年,该小组的 Soon 等人^[5] 发展了新的苯基吡啶核的主体材料,将以 IrFCN_3 为掺杂剂的器件效率提高到了 18.1 cd/A (9 lm/W, 100 cd/m²)。

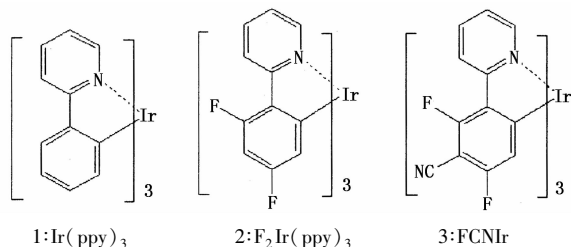


图 1 化合物 1-3 的化学结构式

3 以 2,4-二氟苯基吡啶配位为发光核,铱复合物中引入辅助配体以调控发光颜色与效率

过渡金属复合物中,金属中心的 dd 热失活过程会造成能量的无辐射衰减损失,加强配体与金属的键合作用,会提高激活 dd 热失活过程需要的能量。基于此原理,许多学者在铱复合物中引入 -CN, -SCN 以及 P 的有机物,或电子接受能力强的吡啶唑类作为辅助配体,如图 2 所示,试图通过辅助配体影响铱复合物基态轨道 d_{π} 的电子密度,降低 MLCT (metal ligand charge transfer) 对最低激发态的贡献,从而增 HOMO-LUMO 带隙^[6]。

吡啶羧酸可以与金属铱发生有效的结合,实践证明结合吡啶羧酸辅助配体的铱复合物具有较高的发光效率。选用吡啶羧酸为辅助配体的 FIrpic (2)

是最早提出,也是研究最为广泛的一个蓝光染料,以它们为掺杂剂的蓝光器件,迄今为止报道的最高发光效率可达到 60 cd/A (50 lm/A)^[7],但是该材料发射天蓝色光,难以满足高质量信息显示对蓝光纯度的要求。2009 年,Seo 等人^[8] 将 FIrpic 中的一个 F 用 -CN 替换,合成了 FCNIrpic (4),发现 FCNIrpic 的 PL (photo luminescence) 谱中 492 的肩峰比 FIrpic 有了明显的减小,器件发光的色坐标由 FIrpic 的 (0.16,0.32) 变化到了 (0.16,0.27),且 FCNIrpic 掺杂剂器件效率 (16.07 cd/A) 比 FIrpic 的 (13.38 cd/A) 的更高。2010 年,韩国的 Seo 等^[9] 用吸电子能力更强的吡啶羧酸的 N 氧化物替代吡啶羧酸 (如图 4 中结构 12 所示) 得到了较饱和的蓝光发射,器件发光的色坐标为 (0.147,0.210),最大外量子效率为 23.3%,电流效率 36.1 cd/A。

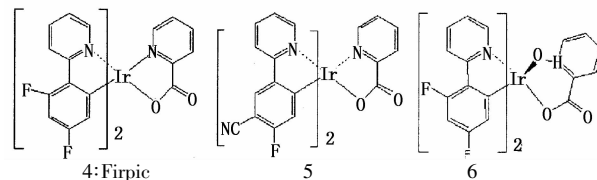


图 2 化合物 4-6 的化学结构式

-CN, -SCN 和 P 有机物配体与金属铱有很强的键合作用,以它们为辅助配体的铱复合物发光颜色也可发生蓝移。2004 年,韩国学者 Lee 等人^[10] 最先报道了引入强场配体可使得染料分子 HOMO-LUMO 带隙增加的研究结果,2006 年韩国的 Lyu 等^[11] 基于此思路设计合成了系列 $(\text{DMAF}_2\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{P})\text{CN}$ (7) 类似结构蓝光染料,研究发现所有染料发射光的色坐标从 PL 的 (0.14,0.16) 变化到 EL (electro luminescence) 的 (0.19,0.35),发光颜色从饱和蓝光区域移到了天蓝色区域,发现当 $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = -(\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{O})_3 - \text{CH}_3$ 时的材料制作器件后具有最好的性能,器件外量子效率为只有 2%,最大电流效率为 4.1 cd/A。不久美国学者 Dedeian^[12-13] 用氰基和烷基异氰基替换 FIrpic 中的吡啶羧酸,合成的系列材料 $\text{Ir}(2\text{fppy})(\text{RNC})(\text{CN})$ (8) 均发射饱和蓝光,在溶液中的发光效率可达到 0.60~0.75,未见有关器件性能的报道。作者认为配体中心的三重态 (^3LC) 与 $^1\text{MLCT}$ 的混合对发光起主要贡献,R 可作为一个连接点结合到纳米颗粒,生物分子的靶点等位置作其他用途。最近两年,韩国学者 Ham 等^[14-15] 设计合成了许多含有氰基、有机膦强场配体的饱和蓝光材料 (如图 3 中结构 9 和 10 所示),证明了辅助强场配体 -CN 和有机膦配体替换 -Cl 后可有效地使材料的发光颜色蓝移,但是未见到有关器件性能的报道。

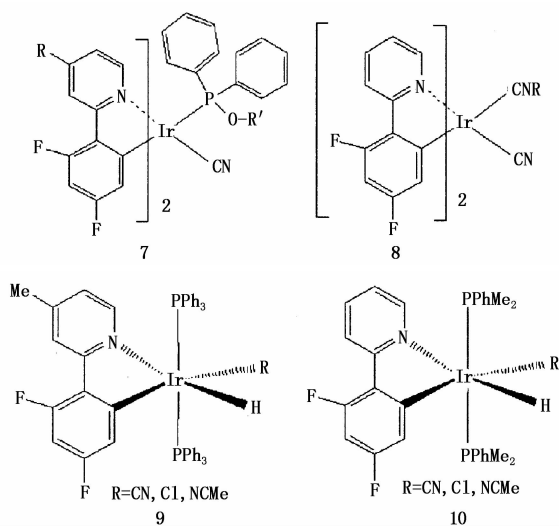


图3 化合物7-10的化学结构式

采用较强电子接受能力的辅助配体也可使材料的发光颜色蓝移,早期报道的 FIr6 (11)^[16] 和 FIrptz (12)^[17], 是将 FIrpic 中的吡啶羧酸替换为吸电子能力更强的四吡唑硼酸和吡啶三唑类配体, 它们的发射主峰在 461 nm, 比 FIrpic 的蓝移了约 10 nm, 作者认为这种蓝移效应是由四吡唑硼酸和吡啶三唑具有更强的电子接受能力引起的。如果将吡啶三唑替换为吡啶四唑 FIrN_4 (13)^[18], PL 谱显示材料的发射峰位于 459 nm, 几乎没有变化, 作者还发现替换为上述辅助配体的分子在 77 K 时表现出相似的振动精细结构, 作者依据上述现象认为发光配体的 $^3\pi-\pi^*$ 跃迁在发光中占有相当比例。

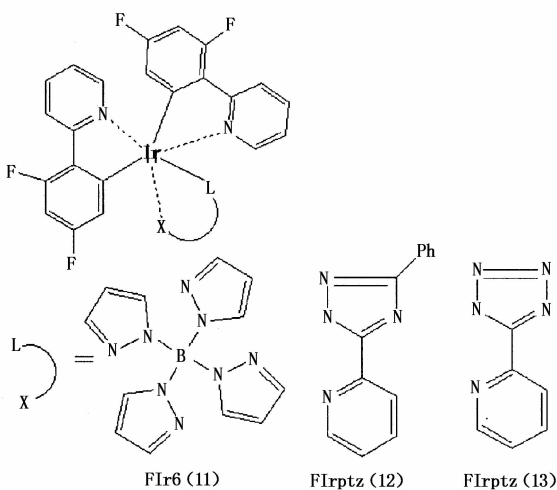


图4 化合物11-13的化学结构式

4 替换吡啶环为具有更强电子接受能力的其他 N-杂芳环

蓝光铱复合物发光, 金属到配体的电荷转移 ($^3\text{MLCT}$) 和配体的 $^3\pi-\pi^*$ 跃迁都会对发光有贡献, 并且配体的 $^3\pi-\pi^*$ 跃迁是铱复合物发光能量的上

限, 选用比吡啶环具有更强电子接受能力的 N-杂芳环, 可扩大 HOMO-LUMO 带隙, 使得铱复合物的发光颜色发生显著蓝移。2003 年, 美国学者 Tamayo^[19-20] 等人报道了用取代的苯基吡唑等唑类配体替代苯基吡啶可有效把材料的发光颜色移饱和蓝光区域, 很快美国 Forrest 研究的小组 Holmes 证明^[21] 了采用宽带隙的苯基苯并咪唑为配体可有效实现饱和蓝光发射, 他们合成的材料 $\text{Ir}(\text{pmb})$ (14), 具有 fac- 和 mer- 两种结构, 制作器件后发射出有效的饱和蓝色光, 色坐标为 (0.17, 0.06), 其中 mer- $\text{Ir}(\text{pmb})$ 结构的器件外量子效率为 5.8%, 能量效率为 1.7 lm/W。随后台湾的 Chi 小组^[22] 报道了具有苯基吡唑与吡啶唑类混配体的铱复合物 (如图 5 中结构 15 所示) 在 CH_2Cl_2 溶液中的发射波长在 440 ~ 470 nm, 但是材料在溶液中的发光量子效率较低 (处在 $(0.1 \sim 8.6) \times 10^{-3}$), 通过对光物理过程研究发现 MLCT、配体内的电荷转移跃迁 (ILCT) 和配体的 $^3\pi-\pi^*$ (LLCT) 三重态跃迁都对磷光发射有贡献。英国学者 Paul 领导的研究小组^[23] 证明了苯基三唑为同配体的铱复合物室温下也可有效的发射蓝光的磷光染料, 具有结构为 (如图 5 中结构 16 所示) 的化合物 PL 发射主峰位于 449 nm, 在 479 处有个肩峰, 色坐标为 (0.16, 0.12), 在溶液中 PL 发光的量子效率为 66%。2010 年, 日本的 Tsuchiya^[24] 研究了苯环取代基对化合物 (14) 发光颜色和效率的影响, 作者认为不论吸电子基团 ($-\text{CN}$, $-\text{CF}_3$) 还是给电子基团 ($-\text{OCH}_3$) (如图 5 中结构 17 所示) 都会增加材料的发光效率, 并且这些材料表现出稳定的光化学稳定性。

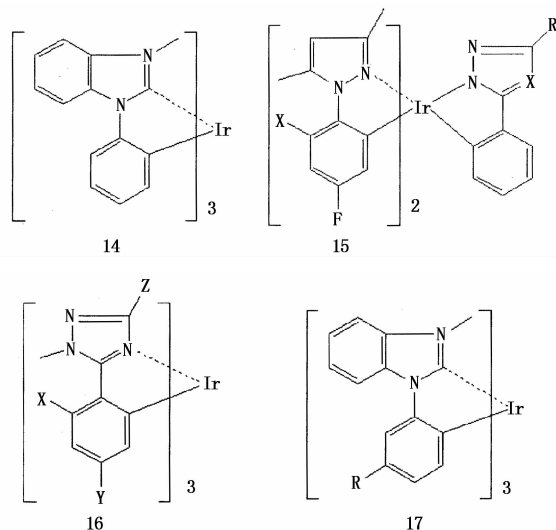


图5 化合物14-17的化学结构式

5 选用非共轭配体构建铱复合物

选用共轭配体构建的铱复合物, 存在一个显著

的不足,就是对苯环和芳香 N-杂环结构取代修饰时,由于环系之间的共轭,任一环系的取代都会影响到整个分子的 HOMO 与 LUMO 能级,难以恰当地调控发光颜色与效率。2008 年,韩国学者 Song 与台湾的 Chou 等人^[25]考虑到此问题,提出用亚甲基作为空间层连接到苯环与 N-杂芳环之间,破坏配体的共轭作用以增加 $\pi-\pi^*$ 带隙的设想。他们设计合成了未引入亚甲基的前体(图 6 中结构 18)和具有非共轭配体的(19)和(20)^[26],溶液中的 PL 显示他们的发射峰依次为 461 nm, 460 nm, 458 nm, 略有蓝移,证明了亚甲基的引入确实破坏了共轭的作用,提高了 $\pi-\pi^*$ 带隙,效率测试显示前体(图 6 中结构 19)在溶液中的发光效率只有 0.0005,而(图 6 中结构 19)和(20)的效率却高达 0.22 和 0.73,以(图 6 中结构 20)为掺杂剂制备的器件,其 EL 的色坐标为(0.158, 0.128),最大外量子效率达到 6%,最大电流效率为 6.3 cd/A (4.0 lm/W)。2009 年他们又将此思路应用到辅助强场配体膦有机物上,设计合成了化合物 Ir(fppz)₂(bdp)(图 6 中结构 22)和 Ir(fppz)₂(dfbdp)(图 6 中结构 22)^[27], (21)和(22)尽管在溶液中显示差的发光效率(0.005 和 0.011),但是(图 6 中结构 22)掺杂到 p-bis(triphenylsilyl)-benzene(UGH2)和 9-(4-tert-butylphenyl)-3,6-bis(triphenylsilyl)-9H-carbazole(CzSi)薄膜中时 PL 发光效率可达到 0.58 和 0.73,用(22)制作器件后发射饱和蓝光,色坐标(0.155, 0.106)外量子效率可达 11.9%,最大电流效率达到 11.3 cd/A (8.6 lm/W),是目前饱和蓝光器件中性能最好的。随后作者又对化合物(图 6 中结构 21)的结构性能关系进行了研究,认为配体的 $\pi-\pi^*$ 跃迁对磷光发射起主要贡献,³MLCT 对发光贡献较少(约 20%)^[28]。他们还设计合成了许多结构类似的发光材料,比如化合物(图 6 中结构 23), (24)和(25)^[29],这些化合物的发射峰在 457~469 nm 范围内,溶液中他们的量子效率分别为 0.19, 0.67 和 0.06,用(24)制备的器件,发光色坐标为(0.156, 0.199),最大外量子效率为 10.24%,电流效率 15.95 cd/A (10.07 lm/W)。最近,韩国的 Lee 等人^[30]把结构 fac-Ir(2fppy)₃ 中的苯环替换为吡啶环得到的材料(图 6 中结构 26)显示了非常好的饱和蓝光发射,PL 谱中主峰位于 438 nm, 463 nm 处有个强的肩峰,色坐标为(0.14, 0.12),在 CH₂Cl₂ 中给出了 77% 的发光效率,态密度理论的计算表明³MLCT 三重态对发光起贡献。

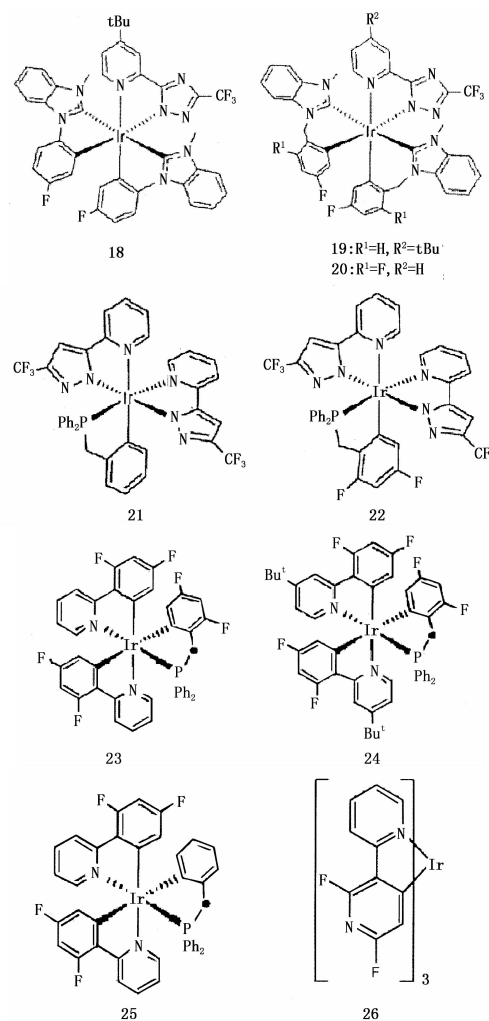


图 6 化合物 18-26 的化学结构式

6 结论

综述近年来铱复合物蓝光磷光材料的研究进展,科学家们在调控铱复合物的发光颜色到饱和蓝光区域内取得了卓有成效的研究成果,然而在提高材料的发光效率方面还有许多工作要做。采用非共轭配体,尤其是苄基膦类配体在提高铱复合物的发光效率方面显得较为有效。以该思想为主导选择配体,设计全新的铱复合物有可能会使得蓝光磷光材料的发光效率有质的飞跃。

参考文献:

- [1] Woo Bin Im, Ha keun Hwang, Jae Gyoung Lee, et al. Bright pure blue emission from multilayer organic electroluminescent device with purified unidentate organometallic complex [J]. Appl. Phys. Lett., 2001, 79: 1387-1389.
- [2] Sung Hyun Kim, Jyongsik Jang, Seok Jong Lee, et al. Deep blue phosphorescent organic light-emitting diodes using a Si based wide bandgap host and an Ir dopant with electron withdrawing substituents [J]. Thin solid Film, 2008, 517: 722.
- [3] Kyoung Soo Yook, Soon Ok Jeon, Chul Woong Joo, et al. High efficiency deep blue phosphorescent organic light-e-

- mitting diodes [J]. *Organic Electronics*, 2009, 10: 170–173.
- [4] Soon Ok Jeon, Kyoung Soo Yook, Chul Woong Joo, et al. High efficiency deep blue phosphorescent organic light-emitting diodes using a phosphine oxide and a phosphine sulfide high triplet energy host material with bipolar charge transport properties[J]. *Adv. Mater.*, 2010, 22: 1872–1876.
- [5] Tissa Sajoto, Peter I Djurovich, Arnold B Tamayo, et al. Temperature dependence of blue phosphorescent cyclometalated Ir(III) complexes[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 131: 9813–9822.
- [6] Neetu Ghopra, Jaewon Lee, Yiing Zheng, et al. Sang-Hyun, Eom, Jiangeng Xue, Franky So, Proc [J]. *SPIE*, 2009, 7415: 741512.
- [7] Ji Hoon Seo, Gu Young Kim, Jun Ho Kim, et al. Highly efficient deep-blue phosphorescent organic light-emitting diodes using Iridium(III) Bis[(5-cyano-4-fluorophenyl)pyridinato-N, C]picolinate as an Emitter[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2009, 48: 082103.
- [8] Hoe Joo Seo, Kyung Mo Yoo, Myungkwan Song, et al. Deep-blue phosphorescent iridium complexes with picolinic acid N-oxide as the ancillary ligand for high efficiency organic light-emitting diodes [J]. *Organic Electronics*, 2001, 11: 564–572.
- [9] Lee C L, Das R R, Kim J J. Polymer-based blue electrophosphorescent light-emitting diodes using a bisorthometalated Ir(III) complex as the triplet emitter[J]. *Chem. Mater.*, 2004, 16: 4642.
- [10] Yi Yeo Lyu, Younghun Byun, Ohyun Kwon, et al. Rupasree Ragini Das, Kookheon Char, Substituent Effect on the Luminescent Properties of a Series of Deep Blue Emitting Mixed Ligand Ir(III) Complexes[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110: 10303–10314.
- [11] Kenneth Dedeian, Jianmin Shi, Eric Forsythe, David C. Morton Peter Y. Zavalij, Blue Phosphorescence from Mixed Cyano-Isocyanide Cyclometalated Iridium(III) Complexes [J]. *Inorganic Chemistry*, 2007, 46: 1603.
- [12] Ho Wan Ham, In June Kim, Young Sik Kim. The role of ancillary ligands in Iridium(III) complexes for blue OLEDs[J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 505 (2009) 130/ [368]–138/[376].
- [13] Ho Wan Ham, Kyung Yoon Jung, Young Sik Kim. Strong ligand field effects of blue phosphorescent mono-cyclometalated iridium(III) complexes[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518: 6199–6204.
- [14] Ho Wan Ham, Young Sik Kim, Strong Lig, Field Effects of Blue Phosphorescent Iridium(III) Complexes[J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2010, 520, 97/[373]–107/[383].
- [15] R J Holmes, B W D'Andrade, S R Forrest, et al. Efficient, deep-blue organic electrophosphorescence by guest charge trapping[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83: 3818.
- [16] P Coppo, E A Plummer, L De Cola. Tuning iridium(III) phenylpyridine complex in the “almost blue” region Chem [J]. *Commun*, 2004, 4: 1774.
- [17] S J Yeh, W C Wu, C T Chen, et al. New dopant and host materials for blue-light-emitting phosphorescent organic electroluminescent devices[J]. *Adv. Mater.*, 2005, 17: 285.
- [18] Arnold B Tamayo, Bert D Alleyne, Peter I Djurovich, et al. Synthesis and characterization of facial and meridional tris-cyclometalated Iridium(III) Complexes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125: 7377–7387.
- [19] Tissa Sajoto, Peter I Djurovich, Russell J Holmes. Blue and near-uv phosphorescence from Iridium complexes with cyclometalated pyrazolyl or N-heterocyclic carbene ligands [J]. *Inorganic Chemistry*, 2005, 44: 7992–8003.
- [20] R J Holmes, S R Forrest, T Sajoto, et al. Saturated deep blue organic electrophosphorescence using a fluorine-free emitter[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87: 243507.
- [21] Cheng Han Yang, Shih Wen Li, Yun Chi, et al. Heteroleptic cyclometalated Iridium(III) complexes displaying blue phosphorescence in solution and solid state at room temperature[J]. *Inorg. Chem*, 2005, 44: 7770–7780.
- [22] Shih Chun Lo, Christopher P Shipley, Raghu N Bera, et al. Samuel, Blue Phosphorescence from Iridium(III) Complexes at room temperature [J]. *Chem. Mater*, 2006, 18: 5119–5129.
- [23] Kazuyoshi Tsuchiya, Shiki Yagai, Akihide Kitamura, et al. Synthesis and photophysical properties of substituted tris(phenylbenzimidazolinato) Ir(III) carbene complexes as a blue phosphorescent Material[J]. *Eur. J. Inorganic Chemistry*, 2010: 926–933.
- [24] Y H Song, Y C Chiu, Y Chi, et al. Phosphorescent Iridium(III) complexes with nonconjugated cyclometalated ligands[J]. *Chem. Eur. J.*, 2008, 14: 5423.
- [25] C F Chang, Y M Cheng, Y Chi, et al. Highly efficient blue-emitting Iridium(III) carbene complexes and phosphorescent OLEDs[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47: 4542.
- [26] Yuan Chieh Chiu, Jui Yi Hung, Yun Chi, et al. En route to high external quantum efficiency (12%), organic true-blue-light-emitting diodes employing novel design of Iridium(III) phosphors[J]. *Adv. Mater.*, 2009, 21: 2221–2225.
- [27] Yuan Chieh Chiu, Chen Huey Lin, Jui Yi Hung, et al. Authentic-blue phosphorescent Iridium(III) complexes bearing both hydride and benzyl diphenylphosphine; control of the emission efficiency by ligand coordination geometry [J]. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48: 8164.
- [28] Jui Yi Hung, Yun Chi, I Hsuan Pai, et al. Blue-emitting Ir(III) phosphors with ancillary 4,6-difluorobenzyl diphenylphosphine based cyclometalate [J]. *Dalton Trans*, 2009: 6472–6475.
- [29] Seok Jong Lee, Ki Min Park, Kiyull Yang, et al. Blue phosphorescent Ir(III) complex with high color purity: fac-tris(2',6'-difluoro-2,3'-bipyridinato-N, C4') iridium(III) [J]. *Inorg. Chem*, 2009, 48: 1030–1037.
- [30] Seok Jong Lee, Ki Min Park, Kiyull Yang, et al. Blue phosphorescent Ir(III) complex with high color purity: fac-tris(2',6'-difluoro-2,3'-bipyridinato-N, C4') iridium.