

(*t*-bt)₂Ir(acac) 新型磷光染料的光谱特性及电致发光性能研究

赵娟, 于军胜*, 文雯, 蒋亚东

电子科技大学光电信息学院, 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川成都 610054

摘要 对不同浓度的新型黄色铱配合物磷光染料 bis[2-(4-tertbutylphenyl)benzothiazolato-N, C^{2'}] iridium (acetylacetonate) [(*t*-bt)₂Ir(acac)] 溶液和薄膜状态下的光致发光光谱 (Photoluminescence, PL) 和紫外-可见吸收 (UV-Vis absorption) 光谱进行了表征。结果表明, 溶液浓度为 $3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的 PL 发光最强, 浓度猝灭效应使得高浓度溶液的 PL 强度降低。薄膜的 PL 和吸收光谱相对溶液的光谱都发生了红移, 这是由于固态时分子间距小、相互作用大, 分子表现为聚集态的结果。基于光谱特性, 制备了 (*t*-bt)₂Ir(acac) 超薄层结构的电致发光器件, 在 13.2 V 的偏置电压下, 器件的发光亮度达到 $18367 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

关键词 有机电致发光; 磷光染料; 光致发光光谱; 紫外吸收光谱

中图分类号: N383+.1 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)05-1189-04

引言

有机电致发光器件 (organic light emitting device, OLED) 因其全固态发光、高亮度、宽视角、柔性显示等一系列优点而得到了极大的发展, 对于器件性能的提高也在不断完善。由于磷光染料可使内量子效率达到理论值 100%^[1, 2], 所以利用新型高效的磷光染料是提高 OLED 效率的重要途径之一^[3-7]。近年来, 利用过渡金属如 Ir, Pt, Eu, Os 等配合物磷光材料的重原子效应, 可以很好地实现混合单重态和三重态激子辐射发光, 成为有机电致发光领域研究的热点, 特别是具有相对较短三重态激子寿命和高发光效率的 Ir 类配合物^[8-11]。分子极性对其器件性能具有重要影响^[12], 而金属配合物具有很好的磷光性能, 在有机溶剂中具有良好的溶解性和低压下易升华的特性有利于真空蒸镀制备有机薄膜。人们通过设计合成适当的配体, 得到了蓝、绿、红色的发光体, 并不断对其性能进行改进, 所制得的有机电致发光器件的性能也越来越高。

对于磷光材料而言, 浓度过低时磷光发光强度弱, 但浓度过高时, 由于染料分子相距较近使得分子电子云重叠较大, 相互作用大, 从而产生严重的浓度猝灭效应而降低器件的发光性能^[13, 14], 因此染料的本征光谱性质研究对其在有机电致发光器件中的应用具有重要意义, 但是目前对染料本征性能的系统研究并不多。本工作是在我们以前研究的基础上^[15], 对新型磷光染料 Ir 配合物 bis[2-(4-tertbutylphenyl)benzothiazolato-N, C^{2'}] iridium (acetylacetonate) [(*t*-bt)₂Ir(acac)] 的本征光谱特性进行了系统性的表征, 测试了其光致发光光谱和紫外-可见吸收光谱的特性, 基于此磷光染料的光谱性能制备了超薄层结构的有机电致发光器件, 并对其电致发光特性进行了研究。

机电致发光器件中的应用具有重要意义, 但是目前对染料本征性能的系统研究并不多。本工作是在我们以前研究的基础上^[15], 对新型磷光染料 Ir 配合物 bis[2-(4-tertbutylphenyl)benzothiazolato-N, C^{2'}] iridium (acetylacetonate) [(*t*-bt)₂Ir(acac)] 的本征光谱特性进行了系统性的表征, 测试了其光致发光光谱和紫外-可见吸收光谱的特性, 基于此磷光染料的光谱性能制备了超薄层结构的有机电致发光器件, 并对其电致发光特性进行了研究。

1 实验部分

们使用实验室合成的新型黄光磷光染料(*t*-bt)₂Ir(acac), 合成路线如文献[16]中报道所示。选用极性较高的三氯甲烷作为溶剂, 依次配置三组不同浓度的溶液, 分别为: 第I组: 溶液浓度为 $10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 第II组: 溶液浓度为 $4 \times 10^{-5}, 6 \times 10^{-5}, 8 \times 10^{-5}, 10^{-4}, 2 \times 10^{-4}, 4 \times 10^{-4}, 6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 第III组: 溶液浓度为 $2 \times 10^{-4}, 2.5 \times 10^{-4}, 3 \times 10^{-4}, 3.5 \times 10^{-4}, 4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

利用真空蒸镀方法, 制备的器件结构为: ITO/N, N'-bis(naphthalen-1-yl)-N, N'-bis(phenyl)-benzidine (NPB) (45 nm)/(*t*-bt)₂Ir(acac) (0.2 nm)/NPB (5 nm)/2, 2', 2''-(1, 3, 5-benzenetriyl) tris(1-phenyl-1H-benzimidazole) (TPBI) (30

收稿日期: 2010-06-22, 修订日期: 2010-09-26

基金项目: 国家自然科学基金创新群体项目(60721001), 国家自然科学基金项目(60736005, 60425101-1), (863计划)项目(2007AA03Z424), 教育部新世纪优秀人才基金项目(NCET-06-0812), 教育部留学回国基金项目(GGRYJJ0805), 四川省青年基金项目(09ZQ026074), 部级基金项目(9140A02060609DZ0208)和教育部博士点基金项目(20090185110020)资助

作者简介: 赵娟, 女, 1987年生, 电子科技大学光电信息学院硕士研究生 e-mail: zhaojuanr@sina.com

* 通讯联系人 e-mail: jsyu@uestc.edu.cn

nm) / Mg: Ag (200 nm)。采用 OPT-2000 型光谱光度计来表征光致发光光谱, 吸收光谱用紫外-可见分光光度计岛津 UV1700 进行表征, 采用 Keithley 4200 半导体特性测试仪测试器件的电流-电压-亮度特性。

2 实验结果与讨论

图 1 为第 I 组和第 II 组溶液的 PL 光谱, 可以看出 561 nm 的波峰并伴随 597 nm 的肩峰, 这是 $(\text{tbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 的本

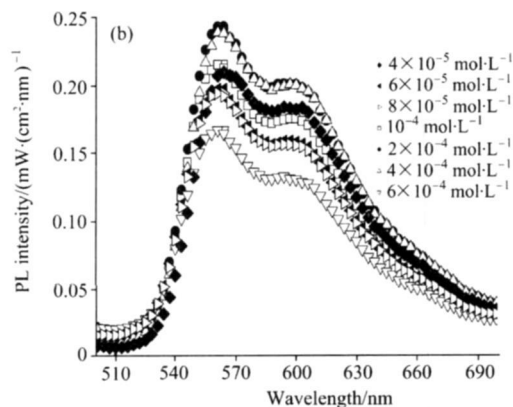
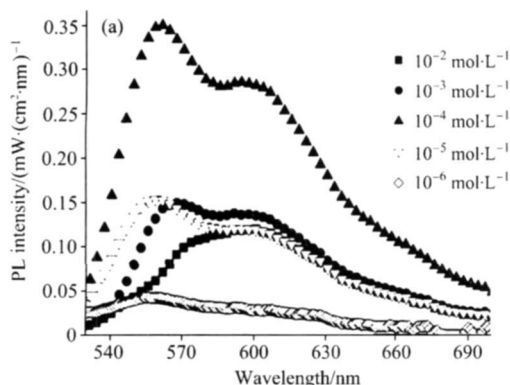
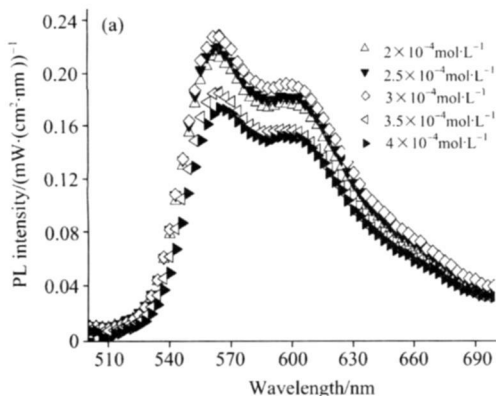


Fig 1 Photoluminescence spectra of solutions for (a) group I and (b) group II

图 2 为第 III 组溶液的光致发光光谱和紫外吸收光谱。从图 2(a) 中可以看出, 561 nm 的波峰和 597 nm 的肩峰, 是 $(\text{tbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 的本征黄光, 溶液浓度为 $3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的 PL 强度最高, 高浓度下仍具有浓度猝灭效应。从图 2(b) 可知, 配合物在小于 360 nm 短波长处有强的吸收, 是由配体自旋允许单线态 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生, 在 380~510 nm 有弱



的吸收, 来自金属到配体的电荷转移跃迁 (metal to ligand transfer, MLCT), 表明重金属铱存在较强的自旋-轨道耦合使得原来禁阻的单线态到三线态的跃迁得以发生^[18]。其中, 409 和 449 nm 两处的吸收峰分别来自自旋允许的单重态金属到配体电荷转移 ($^1\text{MLCT}$) 和自旋禁阻的三重态金属到配体的电荷转移 ($^3\text{MLCT}$)^[19]。

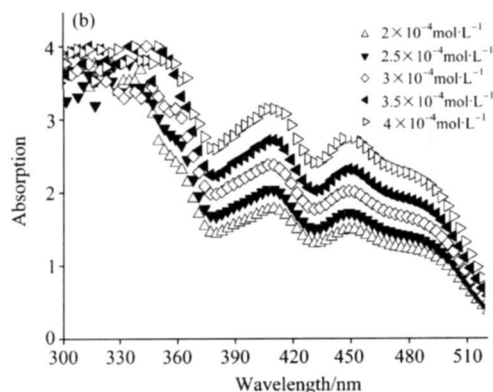


Fig 2 Photoluminescence spectra (a) and UV-Vis absorption spectrum (b) of solutions for group III

图 3 为第 III 组浓度下薄膜的光致发光光谱和紫外吸收光谱。从图 3(a) 可知, 570 nm 的波峰和 605 nm 的肩峰相对于图 2(a) 中溶液的 PL 光谱发生了红移, 图 2(b) 中 413 和 453 nm 两处的吸收波长相比图 2(b) 中溶液的吸收光谱也发生了红移, 是由于分子在固态比液态时的分子间距小, 分子产生聚集态。荧光染料发光机制是只产生于单线态的 Förster 能量转移, 发生的分子间距为 5~8 nm; 而单线态和三线态都可

发生的 Dexter 能量转移, 发生的分子间距为 1~2 nm, 因此一般器件制备中, 磷光染料比荧光染料需要的浓度要高一些^[20]。从以上可知, $(\text{tbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 的吸收光谱主要在 430~480 nm 之内, 因此选择主体材料的发光光谱也应在此范围内, 二者的重叠越大, 能量传递效率越高, 所以应选择发蓝光的主体材料。对比 $(\text{tbt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 与文献[12]中的一组铱磷光配合物可知, 通过修饰 C^N 配体, 配合物的光谱得到调

制。根据经典的金属配合物发光机理^[21]，以 $(\tau\text{bt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 为例，其 HOMO(the highest occupied molecular orbital) 轨道主要是金属中心的贡献，而 LUMO(the lowest unoccupied

molecular orbital) 轨道主要是环金属化配体上与 Ir 配位的 N 杂环的贡献，而通过改变辅助配体的结构可以改变金属中心的电子云密度，从而能够影响磷光染料的激发态能量。

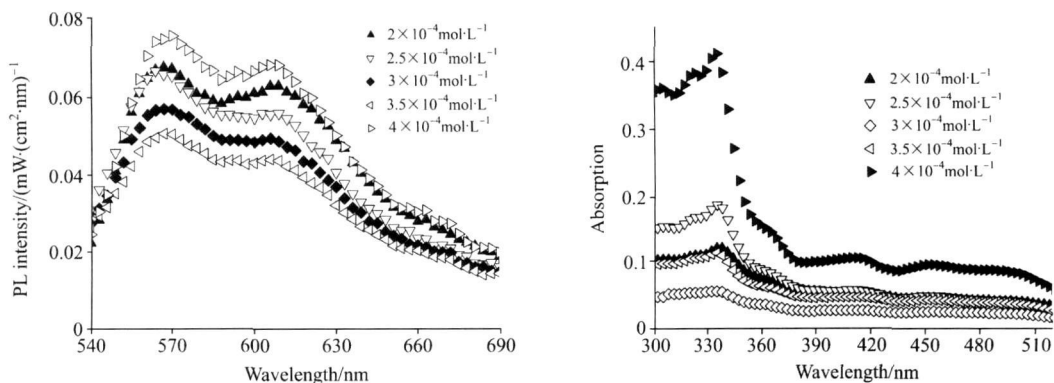


Fig 3 Photoluminescence spectra (a) and UV-Vis absorption spectrum (b) of films for group III

图 4 为制备的磷光器件在不同电压下的电致发光光谱和发光特性曲线。从图 4(a) 可知，432 nm 的谱峰来自于 NPB 发光， $(\tau\text{bt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 在 561 和 597 nm 的波峰与上述其溶液的 PL 光谱一致，说明二者有类似的发光机理^[22]。当电压逐渐增大，NPB 的蓝光强度也逐渐增强，而磷光染料的发光强

度不变，说明了这种磷光染料的稳定性。从图 4(b) 中可知，器件的启亮电压约为 2.8 V，最大亮度为 $18\,367\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 。由计算得出最大功率效率为 $5.0\text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 。在磷光染料 $(\tau\text{bt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 有效的直接载流子捕获^[23] 机制作用下，器件表现出了良好的发光性能。

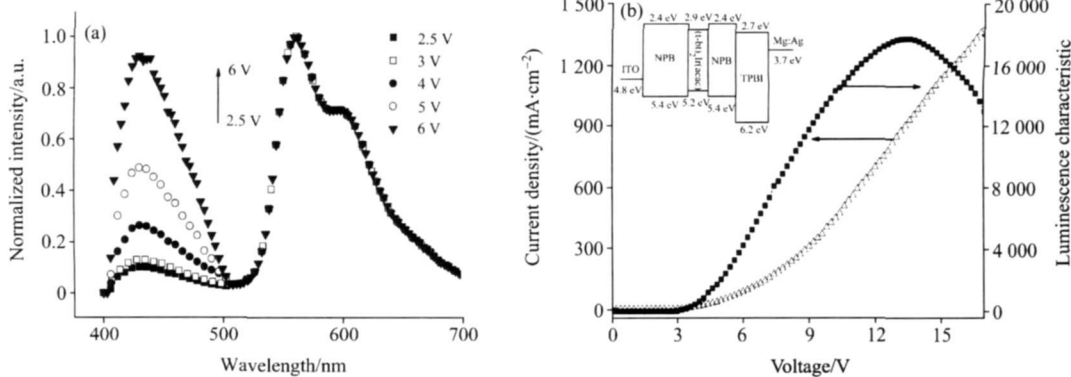


Fig 4 Electroluminescence spectra at different driving voltages (a) and Current density voltage luminescence characteristics (b) of the OLED

3 结 论

实验结果表明，黄色磷光染料 $(\tau\text{bt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 最佳浓度为 $3\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，PL 光谱的强度最大，高浓度下的猝灭效应造成 PL 强度降低。从吸收光谱可以看出配体的跃迁吸收和金属到配体的单重态和三重态电荷转移。薄膜的光

谱相对溶液的光谱都发生了红移现象。进一步分析可得，同一种物质对不同波长光的吸收度不同，会有若干个最大吸收波长；不同浓度的同一种物质，其吸收曲线相似。利用磷光染料 $(\tau\text{bt})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 制备了高亮度的电致发光器件，表明具有短寿命激发态和高效磷光发光的铱配合物是有机电致发光器件具有较大优势的一类发光材料。

References

[1] Hsiao C H, Lee J H. Journal of Applied Physics, 2009, 106(2): 024503.
 [2] Ulbricht C, Beyer B, Friebe C, et al. Advanced Materials, 2009, 21(44): 4418.
 [3] Jou J H, Shen S M, Chen S H. Applied Physics Letter, 2010, 96(14): 143306.
 [4] Jeon S O, Yook K S, Joo C W, et al. Advanced Functional Materials, 2009, 19(22): 3644.
 [5] Reineke S, Lindner F, Schwartz G, et al. Nature, 2009, 459: 234.

- [6] Seidler N, Reineke S, Walzer K, et al. Applied Physics Letter, 2010, 96(9): 093304.
- [7] Mi Baoxiu, Wang Pengfei, GAO Zhiqiang, et al. Advanced Materials, 2010, 22(3): 339.
- [8] YU Junsheng, LI Lu, LI Yi, et al(于军胜, 李璐, 李仪, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2009, 30(10): 2045.
- [9] Chou H H, Cheng Ch H. Advanced Materials, 2010, 22(22): 2468.
- [10] Reineke S, Lindner F, Schwartz G, et al. Nature, 2009, 459: 234.
- [11] Lee J, Lee JI, Lee JY, et al. Applied Physics Letter, 2009, 94(19): 193305.
- [12] Xu Minghui, Chen Zhijian, Xiao Lixin, et al. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009, 42(5): 055116.
- [13] ZHANG Anqi, ZOU Jianhua, YING Lei, et al(张安琪, 邹建华, 应磊, 等). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2009, 67(23): 2745.
- [14] Wang Qi, Ding Junqiao, Ma Dongge, et al. Applied Physics Letter., 2009, 94(10): 103503.
- [15] Wang Jun, Yu Junsheng, Li Lu, et al. Journal of Physics D: Applied Physics, 2008, 41(4): 045104.
- [16] HUANG Jia, TANG Xiarnzhong, LI Yuarxun, et al(黄嘉, 唐先忠, 李元勋, 等). Journal of Molecular Science(分子科学学报), 2007, 23(5): 310.
- [17] Chen Zhuqi, Bian Zuqiang, Huang Chunhui. Advanced Materials, 2010, 22(13): 1534.
- [18] GUO Xiaoxia, HAO Yuying, LEI Junfeng, et al(郭晓霞, 郝玉英, 雷俊峰, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2010, 30(1): 170.
- [19] Wang Qi, Ding Junqiao, Ma Dongge, et al. Advanced Functional Materials, 2009, 19(1): 84.
- [20] Kondakova M E, Deaton J C, Pawlik T D, et al. Journal of Applied Physics, 2010, 107(1): 014515.
- [21] Lee T C, Chang C F, Chiu Y C. Chemistry-An Asian Journal, 2009, 4(5): 742.
- [22] Deng Jiyong, Liu Yu, Hu Zhengyong, et al. Journal of Central South University of Technology, 2007, 14(3): 344.
- [23] Lee S J, Park J S, Song M, et al. Advanced Function Materials, 2009, 19(14): 2205.

Electroluminescent Performance and Spectral Characteristics of a Novel (tbt)₂Ir(acac) Phosphorescent Iridium Complex

ZHAO Juan, YU Junsheng*, WEN Wen, JIANG Yandong

State Key Laboratory of Electronic Thin Film and Integrated Devices, School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China

Abstract The photoluminescence (PL) spectra and UV-Visible absorption spectra of a novel yellow phosphor dye of bis[2-(4-tert-butylphenyl)benzothiazolato-N, C^{2'}]iridium(acetylacetonate) denoted as (tbt)₂Ir(acac) were systematically investigated, which were measured in solution and film states with various concentrations. The results showed that the highest PL intensity was achieved when the solution concentration was $3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, and it decreased dramatically when the concentration kept on increasing because of concentration quenching of the phosphor dye. A red shift for PL spectra and UV-Vis absorption spectra of films compared to those of solutions were found, which is due to the shorter distance, aggregation effect, and stronger interaction of dye molecules in solid state. Based on the spectrum characterization, organic light emitting diode was fabricated with an ultrathin structure based on this phosphor dye, which showed a high luminescence of $18\,367 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ at a bias of 13.2 V.

Keywords Organic electroluminescence; Phosphor dye; Photoluminescence spectra; UV-Vis absorption spectra

(Received Jun. 22, 2010; accepted Sep. 26, 2010)

* Corresponding author