

小分子有机电致发光材料研究进展

胡玉才^{1,2}, 于学华², 吕忆民³, 邢国秀^{1,2}, 于军胜¹

1. 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, 成都 610054
2. 鲁东大学化学与材料科学学院, 山东烟台 264025
3. 山东理工大学化学工程学院, 山东淄博 255049

摘要 有机电致发光器件(OLED)具有效率高、亮度高、驱动电压低、响应速度快以及能实现大面积光电显示等优点, 因其在平板显示和高效照明领域具有极大的应用前景而引起广泛关注。在 OLED 的制备及优化中, 有机电致发光材料包括小分子和聚合物的选择至关重要, 其中有机小分子发光材料具有确定的相对分子质量、化学修饰性强、选择范围广、易于提纯、荧光量子产率高以及可以产生红、绿、蓝等各种颜色光等优点, 一直受到国内外学者的广泛重视。本文综述了近年来国内外有机电致发光小分子发光材料的研究状况, 对有机小分子电致发光材料进行分类和评述, 并简要介绍了小分子 OLED 的应用前景和发展趋势。

关键词 有机小分子电致发光材料; 掺杂染料; 有机金属配合物; 有机电致发光器件

中图分类号 O621.12, O644.19, TB34

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2010)17-0100-12

Research Progress on Small Molecular Materials for Organic Light-emitting Diodes

HU Yucal^{1,2}, YU Xuehua², LU Yimin³, XING Guoxiu^{1,2}, YU Junsheng¹

1. State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices; School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China
2. School of Chemistry and Material Science, Ludong University, Yantai 264025, Shandong Province, China
3. School of Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, Shandong Province, China

Abstract Because of Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs) have excellent properties of high light-emitting efficiency, high brightness, low driving voltage, fast response, potential for fabrication of large-area full-color flat panel display and so on, the OLEDs have been extensively studied due to their possible applications for flat panel color displays and illumination source. The choice of organic electroluminescent materials, which include polymer and molecular material, is a key issue for the preparation and optimization of the OLEDs. The organic small molecular electroluminescent materials have the properties of definite molecular mass, high chemical modification, wide select range, easy purification, high fluorescence quantum yield and variety of color such as red, green, and blue and so on. Hence, the research and development of light-emitting layer of OLEDs materials have been caused extensive attention all over the world. In this work, the recent progress of organic electroluminescent materials at home and abroad was introduced and various kinds of organic small molecular materials used for organic electroluminescence at present were mainly described. Extensive application prospect and developing tendency of OLEDs were briefly described as well.

Keywords organic small molecular electroluminescent materials; dye dopant; organic metal complex; organic light-emitting diode

收稿日期: 2010-03-18; 修回日期: 2010-08-20

基金项目: 国家自然科学基金委员会创新研究群体科学基金项目(60721001); 国家自然科学基金项目(60736005, 60425101-1); 教育部新世纪优秀人才计划支持项目(NCET-06-0812); 教育部归国留学人员基金项目(GGRYJJ08-05); 高等学校博士学科点专项科研基金项目(20090185110020); 四川省青年科技基金项目(09ZQ026-074); 山东省自然科学基金项目(ZR2009BL013); 中国博士后科学基金项目(20100471663)

作者简介: 胡玉才(中国科协所属全国学会个人会员登记号:S060005653P), 博士后, 研究方向为有机光电子器件及技术, 电子信箱:huyucal@sina.com; 于军胜(通信作者), 教授, 研究方向为光电材料及器件技术, 电子信箱:jysyu@uestc.edu.cn

0 引言

人类进入 21 世纪的信息化社会以来,显示器件作为人机交互必不可少的界面扮演着至关重要的角色。信息显示装置已从最简单的开关灯泡指示灯发展到阴极射线管(CRT)显示器,直到今天的液晶(LCD)、等离子(PDP)、场发射(FED)显示器。然而,随着人类观赏需求和视觉享受的提高,现有显示技术无法满足人们对显示设备越来越高的要求,寻找更新型、更高效的发光材料,制备性能更高、成本更低的显示器件就成为人们的追求目标^[1]。因此,有机电致发光器件(Organic Light-Emitting Diode, OLED)或二极管作为新一代的平板显示技术逐渐进入人们的视野,其广泛的应用前景和近年来技术上的突飞猛进使得 OLED 成为平板信息显示领域和科学研究产品开发最热门的研究之一。

OLED 是一种高亮度、宽视觉、全固化的电致发光器件,具有其他显示器件无可比拟的优点:① 功耗低, OLED 无需背光照明,其驱动器功耗小;② 响应速度快(数 μs 至数十 μs),在显示活动图像中显得至关重要;③ 结构简单,成本低,不需要背景光源和滤光片,可制造出超薄、质量轻、易于携带的产品;④ 可实现宽视角,能实现高分辨率显示,高对比度;⑤ 采用玻璃衬底可实现大面积平板显示,如用柔性材料做衬底,能制成可折叠的显示器;⑥ 环境适应性强,具有良好的温度特性,可在低温环境下显示等。鉴于以上优点, OLED 在电视、计算机、通信终端与仪表显示,数码相机、车载显示,军事与航天等领域都具有广阔的应用前景^[2-5]。

有机电致发光材料的研究始于 20 世纪 60 年代,直到 1987 年美国 Kodak 公司的 Tang 等^[6]选用具有较强电子传输能力的 8-羟基喹啉铝(8-hydroxyquinoline aluminum, Alq₃)作为发光材料,采用超薄膜技术和新型器件结构制成了工作电压低(10V)、发光亮度高(超过 1000cd/cm²)的有机电致发光器件才使有机电致发光材料的研究产生根本性变革,进入全新研究与应用阶段。1990 年,英国剑桥大学卡文迪许实验室的 Burroughes 等^[7]在《自然》杂志上报道了高分子聚对苯乙炔(PPV)的电致发光。这一重大发现,开辟了发光器件的又一新领域——聚合物薄膜电致发光器件的研究,使得 OLED 研究由有机小分子向聚合物发展,并成为热点研究领域。随后, Heeger 等^[8]发明以塑料为衬底的柔性高分子电致发光器件。Förster 等^[9]报道了电致磷光现象,突破了有机电致发光材料量子效率低于 25% 的限制。这些工作极大地推动了发光器件的发展,使得有机电致发光的研究在世界范围内广泛开展。

在 OLED 的制备和优化中,发光材料的选择至关重要,其性质是决定器件性能的重要因素之一。经过 30 余年的深入研究,已研发出多种新型电致发光材料,所制备器件的性能也有了显著的提高。在全色显示所需要的红绿蓝三基色中,绿光 OLED 的发光效率最好,蓝光相对较差,红光器件的性能比较落后。但随着对红光材料和器件的不断深入研究,其种类和数量都得到了很大发展,红光器件的效率也有了显著提高。根据化合物的分子结构, OLED 发光材料主要分为小

分子有机化合物和高分子聚合物两大类,而小分子有机化合物包括有机小分子化合物和金属配合物。本文主要从有机小分子方面对目前国内外红、绿、蓝三基色电致发光材料的研究进展进行了综述,简要介绍其应用前景和发展趋势。

用于电致发光的有机小分子具有化学修饰性强、选择范围广、荧光量子效率高和可以产生红、绿、蓝等各种颜色光的特点。大多数有机染料在固态时存在浓度淬灭等问题,导致发射峰变宽,光谱红移,荧光量子效率下降,因此一般将它们以最低浓度的方式掺杂在具有某种载流子性质的主体中,用能量传递的原理将微量的有机荧光染料分散在主发光体的矩阵中,使客体分子可由激发光能的传递而发光^[1,2,10]。常用的小分子发光材料有罗丹明类染料、香豆素染料、喹吡啶酮、红荧烯以及双芪化合物等^[11]。

金属配合物既具备了有机物高荧光量子效率的优点,又有无机物稳定性的特点,被认为是最有应用前景的一类发光材料。此类材料是稳定的五元环或六元环的内络盐结构,为电中性,配位数饱和。常用的有机配体为 8-羟基喹啉铝^[12]、10-羟基苯并噻啉类、希夫碱类、羟基苯并噻啉类、羟基黄酮类等。金属离子包括第二主族的 Be²⁺、Zn²⁺和第三主族的 Al³⁺、Ga³⁺、In³⁺以及稀土元素 Tb³⁺、Eu³⁺、Gd³⁺等可以组成一大类配合物发光材料^[1-3,13]。这些金属配合物还包括多元金属配合物(配体不止一种)、多核金属配合物(金属离子一个以上)、内部存在桥键的配合物等。有机配合物的电致发光包括红、橙、黄、绿、青、蓝、紫等各种颜色。

1 绿光小分子发光材料

1.1 染料掺杂绿光材料

香豆素染料 Coumarin 6 是一种激光染料, Kodak 公司第一次将这种染料掺杂在主体材料中用于 OLED 研究。Coumarin 6 的荧光发射峰值在 500nm 处(蓝绿色),荧光量子效率几乎可达 100%,在高浓度时存在严重的自淬灭现象。随着对 OLED 绿光材料研究的深入,越来越多的香豆素染料衍生物被合成出来应用于绿光掺杂染料中,其中最好的香豆素染料衍生物之一为市场上熟知的 C-545T。在 C-545T 的基础上, Lee 等^[14]将一个甲基引入 C-545T 中制得 C-545P(图 1)。将 C-545P 掺杂在 OLED 器件中,能获得比 C-545T 的器件更强的抵抗浓度淬灭效应的能力,当质量掺杂浓度在 1%~2% 之间时,器件的发光性能最稳定。

喹吡啶酮(Quinacridone, QA)也是一类重要的绿色荧光染料,在固态时看不到荧光,但当它被分散到 Alq₃ 的主体发光

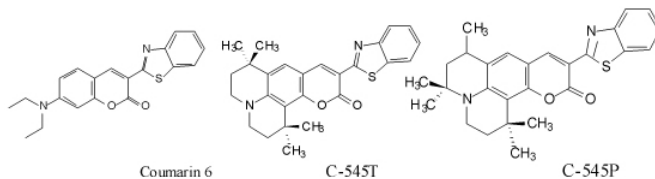


图 1 Coumarin 6、C-545T 和 C-545P 结构式

Fig. 1 Structures of Coumarin 6, C-545T and C-545P

材料中时,荧光效率很高,发射波长在 540nm 的绿光范围。但 QA 分子中具有亚胺基和羰基的结构,分子间易形成氢键,导致激发双体的形成,或与 Alq_3 形成配合物造成非放光的消光机制。因此,Wakimoto 等^[15]在 QA 中引入异丙基取代基合成 QD5,用立体阻碍效应防止氢键产生,研究表明 QD5 所制得的器件比 QA 稳定。QA、QD5 结构式如图 2 所示。

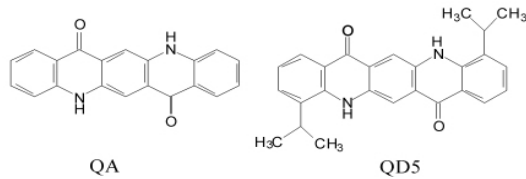


图 2 喹啉啶酮及其衍生物 QD5 结构式

Fig. 2 Structure of quinacridone and its derivative QD5

1.2 金属配合物绿光材料

有机金属配合物 Alq_3 (图 3)具有荧光量子效率高、稳定性良好、易于成膜等优点,是最早应用于 OLED 的金属配合物。OLED 中的 Alq_3 既作发光层,又作电子传输层,发光峰位于 530nm 处,是良好的绿光材料。Tang 等^[6]于 1987 年首次制备了以 Alq_3 为发光层的 OLED 双层结构,它具有驱动电压低、发光效率高、响应速度快等优点,开启了 OLED 研究的先河。

Yin 等^[16]报道了 8-羟基喹啉的衍生物作为配体合成三(5-羟甲基-8-喹啉氧基)铝($AlOq$)(图 4)为发光层的 OLED 器件,其结构为 ITO/PVK/ $AlOq$ /Al。绿光发光亮度在 $1000cd/m^2$ 以上,最大流明效率为 $1.44lm/W$,发光效率比同样结构的 Alq_3 器件提高了近 3 倍。

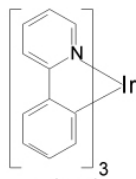


图 5 $Ir(ppy)_3$ 结构式

Fig. 5 Structure of $Ir(ppy)_3$

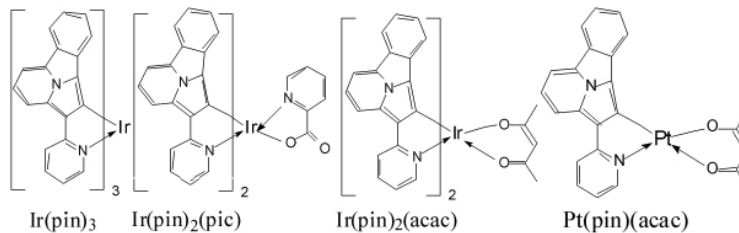


图 6 配体与铱和铂配合物结构式

Fig. 6 Structure of Ligands, Ir-complex and Pt-complex

表 1 铱和铂的配合物为发光材料器件的发光性能

Table 1 Electro Luminescent characteristics of Ir-complex and Pt-complex as a light-emitting material

器件	配合物	启亮电压/V	最大发光亮度/($cd \cdot m^{-2}$)	发光峰值/nm	半峰宽/nm	色坐标
A	$Ir(pin)_3$	3.2	13200	534	20	(0.36,0.60)
B	$Ir(pin)_2(acac)$	3.0	13100	539	18	(0.38,0.60)
C	$Ir(pin)_2(pic)$	3.2	7700	539	22	(0.34,0.59)
D	$Pt(pin)(acac)$	5.0	5100	553	63	(0.46,0.49)

2 蓝光小分子发光材料

蓝色有机电致发光是全彩色显示的重要组成部分,但与绿光器件相比,蓝光器件的性能与实际应用还有一定的差距,其研究一直处于相对落后的状态,一定程度上制约着全彩色 OLED 显示的发展。有机小分子蓝光材料多数集中在有

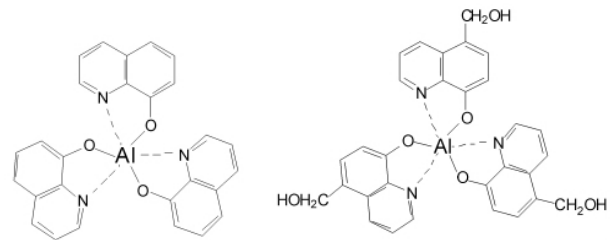


图 3 Alq_3 结构式

Fig. 3 Structure of Alq_3

图 4 $AlOq$ 结构式

Fig. 4 Structure of $AlOq$

三价稀土有机配合物发光峰位相对稳定,谱带较窄(发射光谱半宽度不超过 10nm),容易实现高纯度的单色发光^[17]。三价稀土配合物电致发光过程既可以通过三重态-三重态能量转移方式形成三重态激子,又可以通过单重态-单重态能量转移的方式再经单重态-三重态的系间窜越形成单重态激子,因此电致磷光器件理论上最高内部量子效率可达 100%,是荧光器件的 4 倍。近年有许多新的稀土配合物材料作为有机电致发光器件的发光材料^[18-19]。稀土金属铱(III)配合物的绿色掺杂 OLED 研究和应用也较为广泛。最早发现的绿色磷光材料之一是 $Ir(ppy)_3$,结构式如图 5 所示。

人们在此基础上开始研究有关铱和其他金属配合物的电致发光性能。Mitsumori 等^[20]合成了铱和铂的一系列新的配合物,结构式如图 6 所示,并对配合物的发光性能进行研究。结果表明,这一系列配合物的发光波长为 534~553nm,为绿光发射,发光性能如表 1 所示^[20]。

机小分子的自身电致发光、金属配合物、蓝光有机小分子电致发光材料的衍生物等方面。

2.1 蓝光主体发光材料

蒽类化合物是经典的蓝光材料,也是目前 OLED 器件中广泛应用的蓝光主体发光材料之一。

综述文章 (Reviews)

Tao 等^[21]用两步 Suzuki 偶合反应合成了 3 种蒽-三苯胺的衍生物,结构式如图 7 所示,并组装器件(结构为 ITO/NPB/compounds/TPBI/LiF/Mg:Ag)研究所合成的化合物作为发光材料的发光性能。结果表明,3 种化合物作为非掺杂的主体发光材料具有较强的蓝光发射性能,最大外部量子效率为 0.44%~0.48%。其中以衍生物 PAA 为发光材料的器件具有最大的发光效率,达 7.9cd/A。另外,用衍生物 PhAA 既作为发光材料又作为空穴传输材料的非掺杂器件的发光性能具有较深的蓝光发射,发光光谱的峰值在 460nm,色坐标为(0.14,0.14)。这些化合物作为非掺杂型蓝光器件具有无可比拟的优点。

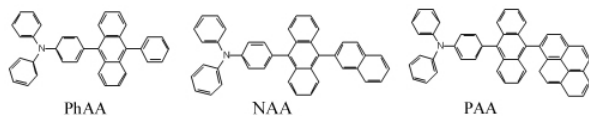


图 7 3 种蒽-三苯胺的衍生物结构式

Fig. 7 Structure of three kinds of anthracene-triphenylamine derivatives

李恒等^[22]采用亲核取代反应引入不同烷基基团,设计合成了 3 种新型 9,10-二萘蒽类荧光材料(图 8)。该类化合物具有较高的相对荧光量子效率,为 ADN 的 1.2 倍,色坐标为(0.15,0.10),光谱峰为 504nm,最大发光效率为 4.4cd/A。

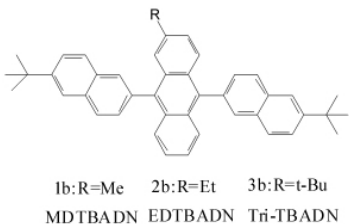


图 8 9,10-二萘蒽类结构式

Fig. 8 Structures of 9,10-di(naphthalen-2-yl)anthracene derivatives

芴类小分子或以其为单体的高分子材料,具有很高的发光效率,是目前 OLED 领域里常用的一种蓝光材料。芴类主体发光材料的结构都有稳固的芴环构成,具有大的共轭体系和较好的刚性共面性,且玻璃化温度高、热稳定性好、制作电致发光器件工艺简单、不需要复杂的设备,可能会降低器件制作成本,易于制备大面积的器件。由于荧光通常发生在具有刚性平面和共轭体系的分子中,提高电子共轭效应和分子的共面性,有利于提高荧光效率^[23]。

Peng 等^[24]用不同取代基取代芴 C-2、C-7 和 C-9 位置,合成一系列新的芴衍生物(图 9),并用其制成器件,其结构为 ITO/CuPc/NPB/fluorene derivative/Alq3/Mg:Ag。发光性能结果表明,用萘基取代的芴在 452nm 处有较强的发射峰,用蒽基取代的芴具有蓝绿光的发射峰。其中,用 2,7-二萘基-9,9-二甲基芴(DPF)作为发光层时,器件的发光性能最好,最大发光效率为 4.8cd/A,色坐标为(0.17,0.24)。若在该器件中再加入一

层空穴阻隔层,可得到更优的发光性能,最大发光效率为 5.2cd/A、色坐标为(0.15,0.21)。这是当时所见报道中关于芴类的化合物中非掺杂蓝光 OLED 的最佳组合。

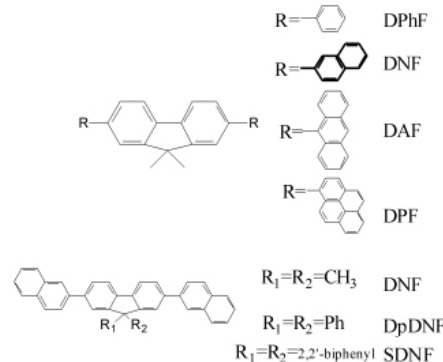


图 9 芴的衍生物结构式

Fig. 9 Structures of fluorene derivatives

Grisorio 等^[25]首次报道了以 5',5'-二氧基硫芴为核心合成 4 种单分散的分子化合物结构(图 10)。他分别用二甲基芴取代 5',5'-二氧基硫芴的 C-2、C-8 位和 C-3、C-7 位得到 2,8-DBTOF 和 3,7-DBTOF,再分别用二甲基咪唑取代 5',5'-二氧基硫芴的 C-2、C-8 位和 C-3、C-7 位得到 2,8-DBTOC 和 3,7-DBTOC。以这 4 种化合物为发光层材料研究其电致发光性能,实验结果表明,3,7-DBTOC 的发光性能最佳,最大发射波长为 470nm,色坐标为(0.16,0.22),最大发光亮度为 11422cd/m²,发光效率为 3.25cd/A,最大外部量子效率为 2.02%。

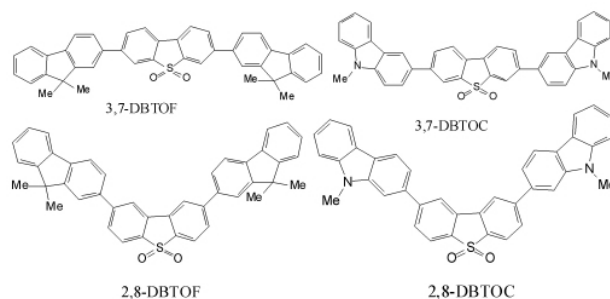


图 10 5',5'-二氧基硫芴衍生物结构式

Fig. 10 Structures of dibenzothiophene-5,5-dioxide derivatives

最近有研究报道以低聚喹啉为核心的衍生物用于蓝光 OLED 器件中也取得了较好的效果。Hancock 等^[26]合成 6,6-二(2-(1-苊基)-4-苯基喹啉)(BPYPQ)和 6,6-二(2-(1-三苯基)-4-苯基喹啉)(B3PPQ),属于两种新的含有 N 型共轭的苊基和三苯基基团的化合物(图 11)。用这两种物质组装成器件研究其发光性能,结果表明,以低聚喹啉为核心接枝上苊基或三苯基使材料的发光性能较为优越,其中以 BPYPQ 为发光材料的器件亮度大于 13885cd/m²,发光效率为 7.2cd/A,外部量子效率为 3.5%,发射波长落在蓝绿光范围内。以 B3PPQ 为发光层材料的器件最大亮度为 2780cd/m²,最大发光效率为 2.5cd/A,外部量子效率为 2.8%,发射波长落在蓝光范围之内。

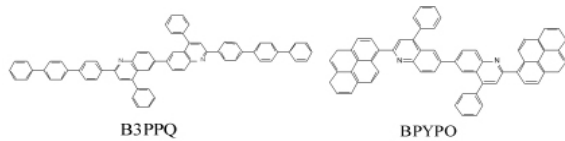


图 11 低聚喹啉衍生物结构式

Fig. 11 Structures of oligoquinolines derivatives

这些结果说明低聚喹啉为核心接枝上苊基或三苯基在蓝光 OLED 器件中有较大的应用价值。

尽管有大量的文献报道了关于蓝光材料的研究,包括有机小分子、共轭低聚物、高分子聚合物,但是 OLED 器件的蓝光发射色纯度和稳定性仍有一定的缺陷。Luo 等^[27]合成一系列新的具有螺旋结构的立体环状化合物,为了研究其发光性能,组装器件,结构为 ITO/PEDOT/PVK/1/TPBI/Ba/Al。具体实验结果如表 2 所示,所合成的化合物的发光色度都是纯色蓝光,且发光颜色在不同的操作条件下均较稳定(分子结构式和发光性能见图 12 和表 2)。对研究化合物的立体结构对发光性能的影响有一定的意义。

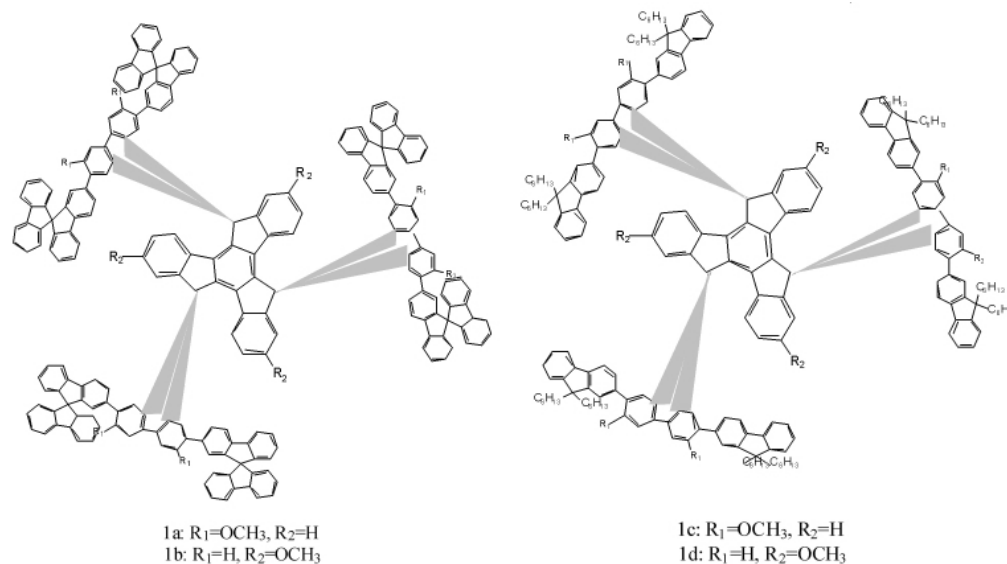


图 12 螺旋结构的立体环状化合物结构式

Fig. 12 Structures of spiro-annulated and three-dimensional structural compounds

表 2 螺旋结构的立体环状化合物为发光材料的电致发光性能

Table 2 Electro Luminescent Characteristics of spiro-annulated and three-dimensional structural compounds as a light-emitting material

化合物	启亮电压/V	最大发光亮度/($cd \cdot m^{-2}$)	最大外部量子效率/%	发光峰值/nm	色坐标
1a	5.8	480	2.9	442	(0.16, 0.09)
1b	5.0	997	2.4	432	(0.17, 0.10)
1c	5.3	774	2.0	432	(0.17, 0.08)
1d	3.9	1717	1.4	424	(0.17, 0.08)

2.2 金属配合物蓝光材料

相对红光、绿光的稀土金属配合物的磷光器件来说,蓝光的稀土金属配合物磷光材料的研究相对落后,制约了彩色显示的磷光器件的实现。目前商业上最好的蓝光重金属配合物为铱的配合物 FIrpic,其结构式如图 13 所示。

之后的研究发现,蓝色磷光器件的效率高低与主体发光材料的三重激发态能量有很大关系。当主体发光材料的三重激发态能量比蓝色磷光材料低时,能量会从掺杂物回到主发

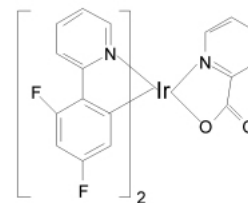


图 13 FIrpic 结构式

Fig. 13 Structures of FIrpic

光体,使器件效率下降。因此,主体材料的选择就显得相当重要。杨少鹏等^[28]以铱配合物蓝色磷光材料 FIrpic 为掺杂剂,制备了基于 CBP 为主体的蓝色有机电致发光器件,其结构为 ITO/CuPc/FIrpic:CBP($x\%$)/BCP/Alq₃/LiF/Al,其中 $x\%$ 为发光层客体质量分数。分别研究了主客体质量分数和空穴阻挡层 BCP 的厚度对器件发光性能的影响,当质量分数为 8% 时,主客体间的能量转移最充分,器件的启亮电压为 5V,器件在 20V 时的亮度为 7122cd/m²。

近来,用不同配体代替 FIrpic 中的配体合成新型的铱配合物,并研究其蓝光性能,结果表明,所合成的新的铱配合物较 FIrpic 具有更好的蓝光性能。Orselli 等^[29]合成了一系列新的铱配合物(图 14),其发光性能的结果表明,当用 4e 掺杂在主发光体中可以得到比 FIrpic 更好的发光性能,外部量子效率为 7.4%,最大发光效率为 13.5cd/m²,色坐标为(0.170,0.265)。

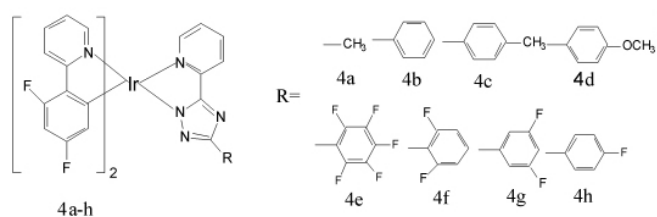


图 14 新型铱配合物结构式

Fig. 14 Structure of novel Ir-complex

Xu 等^[30]合成了 3 种铱的配合物 Ir(HexPhBI)₃、Ir(CzPhBI)₃、Ir(C₂PhBI)₃(图 15)。通过器件 ITO/PEDOT:PSS/Ircomplexes/TPBI/LiF(1nm)/Al 和 ITO/PEDOT:PSS/Ircomplexes:TCTA(20%)/TPBI/LiF(1nm)/Al 的结构研究配合物的发光性能。实验结果表明,以 Ir(C₂PhBI)₃ 为发光材料时可获得较佳的发光性能,起亮电压为 2.5V,外部量子效率接近 6%,最大发光亮度超过 6000cd/m²,发光波长 500nm,为蓝绿光范围。实验通过对比铱配合物主体发光和铱配合物掺杂发光,证明了配体中脂肪链和功能基团的修饰用于 OLED 的发光材料是可行的。

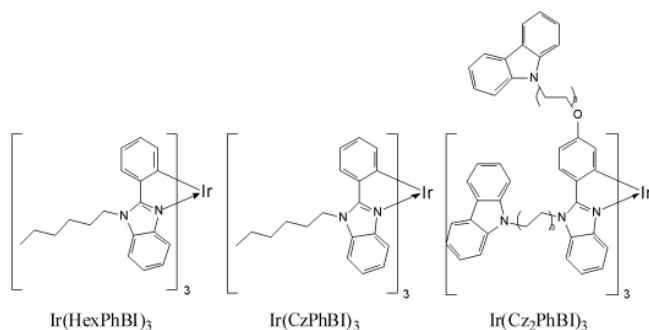


图 15 Ir(HexPhBI)₃、Ir(CzPhBI)₃ 和 Ir(C₂PhBI)₃ 结构式

Fig. 15 Structure of Ir(HexPhBI)₃, Ir(CzPhBI)₃ and Ir(C₂PhBI)₃

3 红光小分子发光材料

3.1 掺杂型红光材料

红绿蓝三原色 OLED 中,绿光器件性能最好,蓝光器件其次,红光器件最为薄弱。有机电致发光材料中,导致红色发光材料缺乏的主要原因有:① 红色发光染料的最低激发态与基态之间的能级差较小,激发态染料分子的非辐射失活较强,导致大多数红色发光材料的荧光量子产率不高;② 一般红色发光材料属于客体材料(dopant),需与主体材料真空共蒸而形成发光层,耗时且工艺重复性差;③ 在高浓度或固体薄膜状态下,染料分子间的距离很小,分子间相互作用浓度猝灭效应严重,甚至不发光;④ 红色发光染料的 HOMO 与 LUMO 之间的能级差较小,致使红光材料同载流子传输层之间能级匹配困难,不能有效地使电子和空穴在发光层内复合。⑤ 人的眼睛对光的敏感度不同,对绿光最为敏感,红光最弱。要实现全色显示,制备发纯正的红光 OLED 是材料工作者面临的难题。目前,一般采用在器件中掺杂红光有机染料实现红色发光。采用染料掺杂的方法制备红光 OLED,不仅可以改变器件的色纯度,而且客体发光材料还能够利用主体材料中不发光的那部分能量,提高器件的效率,增加器件的稳定性^[31-33]。

使用的红色有机电致发光材料多为 4-(二氰基亚甲基)-2-甲基-6-(4-二甲基氨基苯乙烯基)-4H-吡喃(DCM)及其衍生物。DCM 类材料是最早被使用的红光染料,具有较高的光致发光效率。李璐等^[34]以 Alq₃ 为主体材料,通过 DCM 红色发光材料的掺杂,制备了 Alq₃:Rubrene:DCM 体系的红色电致发光器件。制成一系列结构为 ITO/NPB/Alq₃:Rubrene($x\%$):DCM($x\%$)/Alq₃/Mg:Ag/Al 的器件(x 为质量分数),当器件发光层为 Alq₃:Rubrene(3%):DCM(3%)时,器件亮度为 4330cd/m²,色坐标为(0.51,0.44),最大流明效率为 6.77lm/W。对比器件的电致发光性能可知,不掺杂 Rubrene 时色纯度会更高,但掺杂 Rubrene 时器件亮度更高。

由于 DCM 染料分子在掺杂时存在浓度猝灭现象,在高浓度掺杂下会造成器件效率下降,在最佳掺杂浓度时不能屏蔽 Alq₃ 的发射峰,得不到色度较纯的红光,同时也很难应用于大规模生产中。所以有研究人员通过分子设计,在极性分子中引入空间位阻大的基团,减少分子间簇集效应,降低红色发光材料的自猝灭现象,即用 DCM 衍生物代替 DCM 作为掺杂染料。常见的 DCM 衍生物有 DCM、DCM²、DCJTb、DCJTb、DCJTI、DCIBN、DCJMTb,结构式如图 16 所示。

于军胜等^[36]针对红光有机电致发光器件普遍存在效率低的缺点,利用真空蒸镀双掺杂的方法,制备了基于 ADN 的结构为 ITO/NPB/ADN:Alq₃(20%):DCJTb(2%)/Alq₃/Mg:Ag/Al 的红光掺杂器件。结果表明,该器件发光性能比 Alq₃ 为单一主体材料的红光掺杂器件性能有很大的提高。通过 ADN:Alq₃:DCJTb 多重掺杂的方法,可以实现器件内能量的多重有效转移,从而可以使器件的发光亮度和效率得到提高。在此基础上,于军胜等^[37]将 DCJTb 掺杂在主体材料 DPF 中制备基于 DPF 的结构为 ITO/NPB/DPF:DCJTb(2%)/TPBI/LiF/Mg:Ag 的红

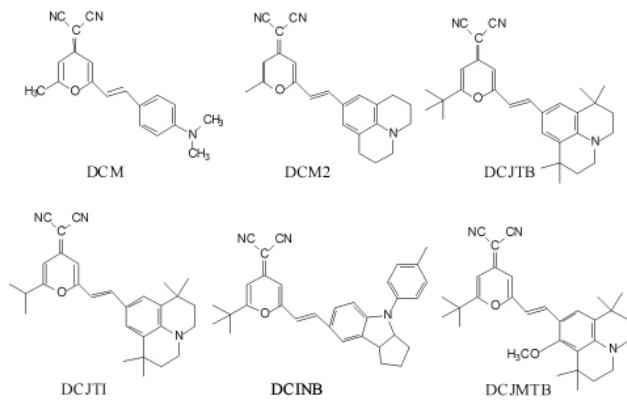


图 16 DCM 及其衍生物结构式

Fig. 16 Structures of DCM and its derivatives

光器件。结果表明，该器件在电压为 10V 时，亮度可达 9270cd/m²，最大功率效率为 3.9lm/W。此器件比 Alq₃ 为单一主体材料的红光掺杂器件性能有很大的提高，与其他用辅助掺杂剂的器件相比有较高的稳定性，同时简化了制作工艺。

Chen 等^[38]合成的 DCM 的衍生物 DCJTI，并组装成器件与掺杂 DCJTB 的器件相比较，实验结果表明，在相同条件下 DCJTB 和 DCJTI 掺杂组成的器件发光性能相近，但长时间的使用下 DCJTI 掺杂的器件稳定性较好。Zhao 等^[39]合成的 DCM 的另一种衍生物 DCINB 与掺杂 DCJTB 的器件相比，其亮度和电流效率分别是 DCJTB 的 1.8 和 4.6 倍，且 DCINB 的合成工艺简单，可进行大规模生产。

有关 DCM 及其 DCM 衍生物作为掺杂材料时所具有的发光性能如表 3 所示。

表 3 DCM 及其衍生物为发光材料器件的发光性能

Table 3 Electro Luminescent characteristics of DCM and its derivatives as a emitting material

掺杂材料	最大发光亮度 /(cd·m ⁻²)	最大发光效率 /(cd·A ⁻¹)	发光峰值/nm	色坐标	参考文献
DCM ^a	4330		579	(0.51, 0.44)	[34]
DCM2 ^b	1400		650	(0.64, 0.36)	[35]
DCJTB ^c	3000		598	(0.59, 0.41)	[36]
DCJTB ^d		4.2	612	(0.62, 0.38)	[37]
DCJTI ^e	889	4.44	615	(0.56, 0.41)	[38]
DCIBN ^f	6276	3.53	630	(0.62, 0.37)	[39]
DCJMTB ^g	14 686	2.64	624	(0.63, 0.36)	[40]

器件结构 : a, ITO/NPB/Alq₃:Rubrene(3%):DCM(3%)/Alq₃/Mg:Ag/Al; b, ITO/NPB/Alq₃:DCM2(10%)/Mg:Ag; c, ITO/NPB/ADN:Alq₃(20%):DCJTB(2%)/Alq₃/Mg:Ag/Al; d, ITO/NPB /DCJTB:DPF(2%)/TPBI/LiF/Mg:Ag; e, ITO/CFx/NPB/Alq₃:DCJTI(0.2%)/Alq₃/Mg:Ag; f, ITO/NPB/Alq₃:DCINB(1%)/Alq₃/LiF/Al; g, ITO/TPD/ Gaq3:DCJMTB(1%)/Gaq3/Mg:Ag。

Devices: a, ITO/NPB/Alq₃:Rubrene(3%):DCM(3%)/Alq₃/Mg:Ag/Al; b, ITO/NPB/Alq₃:DCM2(10%)/Mg:Ag; c, ITO/NPB/ADN: Alq₃ (20%):DCJTB(2%)/Alq₃/Mg:Ag/Al; d, ITO/NPB /DCJTB:DPF(2%)/TPBI/LiF/Mg:Ag; e, ITO/CFx/NPB/Alq₃:DCJTI(0.2%)/Alq₃/Mg:Ag; f, ITO/NPB/Alq₃:DCINB(1%)/Alq₃/LiF/Al; g, ITO/TPD/Gaq3:DCJMTB(1%)/Gaq3/Mg:Ag.

卟啉类化合物 (TPC) 也可以作为较好的红光掺杂染料，而且以其为发光层材料时发射波长的半宽峰较窄，能够得到色度较纯的红光发色，结构式见图 17。因此，对卟啉类化合物作为发光材料时的发光性能的研究也有较多报道。Sibley 等^[41]将 TPP 作为红光掺杂材料制备出结构为 ITO/TPD/Alq₃:TPP

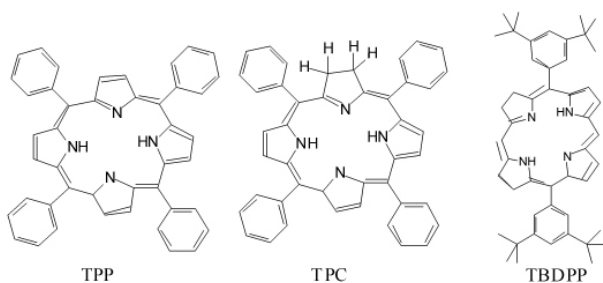


图 17 卟啉衍生物 (TPC) 结构式

Fig. 17 Structures of porphyrin derivatives

(10%)/Mg:Ag 的器件，其最大发射波长为 655nm，色坐标为 (0.70, 0.28)。Sakakibara 等^[42]将 TPC 掺杂材料制成红光器件，其最大波长为 660nm，色坐标为 (0.62, 0.31)，最大亮度达到 520cd/m²。Zhang 等^[43]在卟啉类化合物研究的基础上又引入新的基团合成化合物 TBDPP，在器件 ITO/NPB/DNA:TBDPP(5%)/Alq₃/Mg:Ag 中，器件的最大发射波长为 635nm，在 22V 的电压驱动下其发光亮度为 150cd/m²，色坐标为 (0.69, 0.29)。

在目前已知的红光染料中，小分子红色材料 [7-(diethylamino)-3-(2-thienyl)chromen-2-ylidene]-2,2-dicyanovinylamine (ACY) 荧光量子产率高、发光半峰谱宽窄、色纯度高，且浓度猝灭效应不明显，是制作红光 OLED 的性能优良的材料之一。

于军胜等^[44]合成了 ACY 和 CQY(图 18)2 种新的化合物，并应用于 OLED 器件中，器件的发光性能见表 4。

张磊等^[45]制备了结构为 ITO/PVK:ACY(x%)/Alq₃/Mg:Ag 的

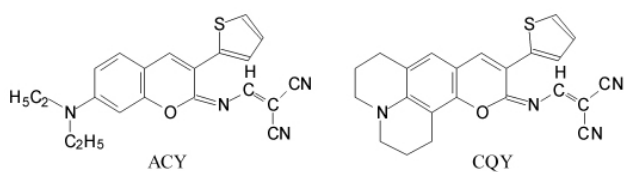


图 18 ACY 和 CQY 结构式

Fig. 18 Structures of ACY and CQY

表 4 ACY 和 CQY 的电致发光性能

Table 4 Electro Luminescent characteristics of ACY and CQY as a emitting material

掺杂材料	最大发光亮度 / $(\text{cd}\cdot\text{m}^{-2})$	发光峰值 /nm	半峰宽 /nm	色坐标
ACY ^a	6400	645	68	(0.68, 0.32)
CQY ^b	1000	655	60	(0.70, 0.30)

器件结构: a, ITO/m-MTDATA/Alq₃:ACY(1%)/Mg:Ag; b, ITO/m-MTDATA/Alq₃:CQY(2.2%)/Mg:Ag。

Devices: a, ITO/m-MTDATA/Alq₃:ACY(1%)/Mg:Ag; b, ITO/m-MTDATA/Alq₃:CQY(2.2%)/Mg:Ag。

有机电致发光器件,并对掺杂体系的电致发光特性进行了研究。结果表明,当复合功能层中 ACY 和 PVK 的质量比为 0.7% 时,器件发光亮度最高,达到了 $9467\text{cd}/\text{m}^2$ 。由于红色染料分子 ACY 的发光方式属于能量传递形式,同时,ACY 分子由于具有更大的空间位阻和基团自由度,所以该染料分子具有较小的浓度猝灭效应。通过对 ACY 掺杂体系的电致发光特性的研究,为新型、高效的红色荧光染料分子的设计与合成提供了一定的依据。

通过合成其他新的化合物用作红光掺杂发光材料也多见报道,Leung 等^[46]合成一种含吡喃的新型红光掺杂染料(图 19),并掺杂在有机发光层中制成器件 ITO/NPB/Alq₃-1/Alq₃/LiF/Al,通过掺杂量研究其发光性能,发光性能见表 5。

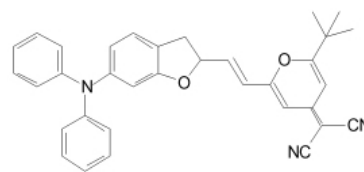


图 19 含吡喃的红光染料结构式

Fig. 19 Structures of pyran containing red dyes

表 5 含吡喃的红光染料的电致发光性能

Table 5 Electro Luminescent characteristics of pyran containing red dyes

器件结构	掺杂量/%	启亮电压/V	发光亮度 / $(\text{cd}\cdot\text{m}^{-2})$	发光效率/ $(\text{cd}\cdot\text{A}^{-1})$	发光峰值/nm	色坐标
	0.5	6.5	2700	0.085	580	(0.46, 0.48)
ITO/ α -NPB/Alq ₃ -1/Alq ₃ /LiF/Al	2	5.0	1500	0.095	630	(0.61, 0.38)
	3	4.5	1700	0.065	650	(0.63, 0.35)

付慧英等^[47]设计合成了一种 N-苯基咪唑的衍生物:3-2-(3,3-二腈基亚甲基-5,5-二甲基-1-环己烯基)乙炔基-N-苯基咪唑(PNCa-2CN)(图 20)。以 PNCa-2CN 作为红色发光材料,掺杂在 Alq₃ 中制备了结构为 ITO/NPB/Alq₃:PNCa-2CN(5%)/Alq₃/Mg:Ag/Ag 的红色有机电致发光器件,具有较高的发光效率,器件的发光峰值为 600nm;外加 20V 直流电压时,发光亮度达 $2372\text{cd}/\text{m}^2$,电流密度为 $100, 20\text{mA}/\text{cm}^2$ 时亮度分别为 $323, 64\text{cd}/\text{m}^2$ 。N-苯基咪唑结构在三维空间上具有伸展性,空间位阻大,以及一定的空穴传输能力,有望通过引入 PN-Ca-2CN 制作性能优异的红色有机电致发光器件。并且该材料合成路线简单、成本低廉,有望应用于大规模生产中。

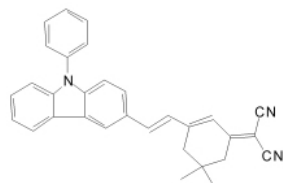


图 20 PNCa-2CN 结构式

Fig. 20 Structures of PNCa-2CN

3.2 非掺杂性红光材料

采用染料掺杂的方法制备红光 OLED 会增加器件制作的难度;所制作的红光器件往往会随着电压的升高,色坐标向黄光区偏移;另外,随着器件工作时间的延长,容易因客体分子的聚集产生相分离而使器件性能下降。掺杂型的红光染料分子间的簇集效应会产生浓度猝灭现象,从而红光染料只能作为客体发光材料掺杂在主体发光材料中,这就对掺杂量的控制和器件制作过程有很严格的要求。然而,对于非掺杂的红光材料来说,制备过程较为简易的,且对于解决红光 OLED 器件的缺陷有较大的潜力,从而引起研究者的兴趣。因此,发展主体发光的非掺杂型 OLED 也是目前研究的另一个热点。2000 年, Toguchi 等^[48]首次报道了主体发光的非掺杂型的材料苯乙炔基二芳香基胺的衍生物(图 21),以其作为发光层材料时其发光性能见表 6,为以后发展主体发光的非掺杂型 OLED 的研究提供了依据。

Liu 等^[49]采用 Suzuki 偶合反应合成两种具有聚集诱导发光性能新的化合物 2-(4-(二苯胺基)苯基)芴酮(1DPAFO)和 2,7-二-(4-(二苯胺基)苯基)芴酮(2DPAFO),结构式见图 22。

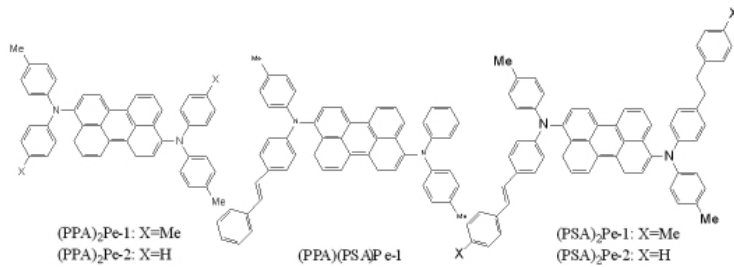


图 21 茈萘生物结构式

Fig. 21 Structures of perylene derivatives

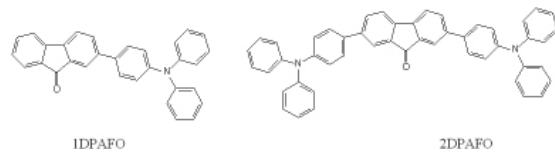


图 22 1DPAFO 和 2DPAFO 结构式

Fig. 22 Structures of 1DPAFO and 2DPAFO

表 6 茈萘生物红光染料的电致发光性能

Table 6 Electro Luminescent characteristics of perylene derivatives red dyes

化合物	最大发光亮度/(cd·m ⁻²)	最大发光效率/(cd·A ⁻¹)	发光峰值/nm	色坐标
(PPA) ₂ Pe-1	8700(13V)	2.9	556	(0.46, 0.53)
(PPA) ₂ Pe-2	7500(15V)	3.2	562	(0.54, 0.45)
(PPA)(PSA)Pe-1	4800(14V)	1.1	579	(0.64, 0.35)
(PSA) ₂ Pe-1	5900(13.5V)	1.4	582	(0.61, 0.38)
(PSA) ₂ Pe-2	5600(13V)	1.5	578	(0.59, 0.40)
(PPA)(PSA)Pe-1(mixed)	7400(14.5V)	4.8	567	(0.54, 0.46)

为了研究化合物的发光性能, 组装结构为 ITO/NPB/1DPAFOor2DPAFO/TPBI/LiF(1nm)/Al 的器件。对于 1DPAFO, 其最大发光亮度为 14135cd/m², 发光效率为 1.50cd/A, 色坐标为 (0.545, 0.451) 最大发射峰值为 591nm。2DPAFO 的最大发光亮度为 4813cd/m², 发光效率为 0.60cd/A, 色坐标为 (0.594, 0.401), 最大发射峰值为 610nm。实验表明, 具有聚集诱导发光性能的材料可以用作 OLED 的发光材料。

Kulkarni 等^[50]合成了具有推电子基和拉电子基的发光材料(图 23), 并成功地应用于非掺杂型红光材料 BQ_x-PPO 和 BzQ_x-PPO, 研究其发光性能发现, 其最大发射峰为 612nm, 发光亮度为 9580cd/m², 色坐标为 (0.63, 0.37)。

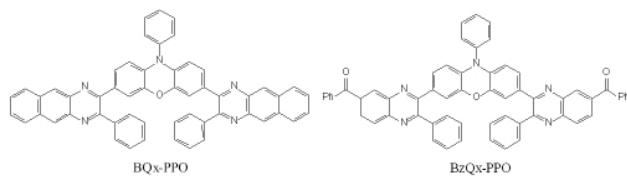


图 23 BQ_x-PPO 和 BzQ_x-PPO 结构式

Fig. 23 Structures of BQ_x-PPO and BzQ_x-PPO

3.3 稀土配合物红光材料

自从人们发现稀土金属配合物能够作为高效的电致发光材料以来, 研究和开发新型的发光材料引起了人们的极大兴趣, 如 Eu, Pt 和 Ir 等稀土金属的配合物相继合成出来用于 OLED 件中。稀土金属配合物能够产生强烈的自旋-轨道耦合, 使原来禁阻的跃迁变为允许, 进而可以实现强的光发射^[51]。稀土金属配合物中有机配体的结构对发光效率和发

射波长有很大的影响, 因此设计合成新型的稀土金属配合物, 对开发不同颜色的发光材料尤其是在红光 OLED 器件中弥补有机小分子红光材料的缺陷具有重要意义。

Kido 等^[52]以三价 Eu 的配合物 Eu(DBM)₃(Phen) (图 24) 为有机发光层材料, 组装结构为 ITO/TPD/Eu 配合物:(PBD)/Alq₃/Mg:Ag 的器件研究其发光性能。该器件在直流电的驱动下电致发光的谱图有一尖锐的峰为 Eu 配合物的特征发光光谱。在 16V 直流电压的驱动下, 器件在 614nm 处有较强的发射峰, 且发光亮度为 460cd/m², 这是所有关于 Eu 配合物作为 OLED 的发光材料的报道中发光亮度最高的。

Campos 等^[53]研究了用 Eu 的配合物 (ETP, 图 25) 作为发光层的 OLED 的发光性能。器件结构为 ITO/TPD/ETP/Alq₃/Al, 在空穴传输层和电子传输层之间插入一层 ETP, 整个结构就像三明治结构。有机发光层是在真空下蒸镀在 ITO 玻璃板上, 最后再蒸镀上 Al 或 Al 和 Ca 的合金阴极。研究了 ETP 的厚度对器件发光性能的影响, 结果表明, ETP 厚度为 5nm, 且具有较窄的发射光谱为最佳条件。

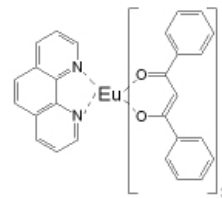


图 24 Eu(DBM)₃(Phen)结构式

Fig. 24 Structures of Eu(DBM)₃(Phen)

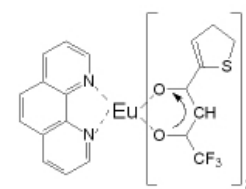


图 25 Eu 配合物 ETP 结构式

Fig. 25 Structures of Eu-complex (ETP)

张迪等^[54]设计合成了一种基于 Pt 配合物的新型磷光材料 (ppy)Pt(bcam), 结构式如图 26 所示, 并制备了相应的磷光器件, 结构为 ITO/NPB/CBP/(ppy)Pt(bcam)(0.3–2.0nm)/CBP/BCP/Alq₃/Mg:Ag。发光性能测试结果表明, 器件最大发光波长为 625nm, 器件磷光特性稳定, 磷光发光层厚度为 0.5nm, 在驱动电压为 24.25V 时亮度达 8755cd/m², 电流密度为 499A/m² 时得到最大的电流效率 3.33cd/A。该材料优异的 EL 特性表明, 设计新材料的方案是可行的, 可以采用不同的金属原子、不同的配位基和官能团来调整材料的特性。

Okada 等^[55]研究了铱配合物的 1-苯基异喹啉配体的取代效应的影响, 此类铱配合物 (图 27, 表 7) 的发射光谱和磷光量子效率由于取代效应的影响与 tris(1-phenylisoquinolino-2,9-N)iridium(III)(Irpiq) 的有很大不同, 其最大发射峰、量子产率分别为 598~635nm, 0.17~0.32。这说明取代基对激发态的动力学衰减有很大的影响。在苯环上的取代基对 HOMO 的稳定性有较大的影响, 其中的一些化合物比 (Irpiq) 有较高的量子产率 (0.22)。以 Ir4F5Mpiq 组成的 OLED 器件的外部量子效率达 15.5%, 亮度为 218cd/m² 时的功率效率为 12.4lm/W, 发光颜色接近于 NTSC 的标准, 色坐标为 (0.66, 0.34)。

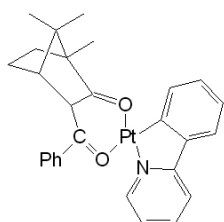


图 26 (ppy)Pt(bcam)结构式
Fig. 26 Structures of (ppy)Pt(bcam)

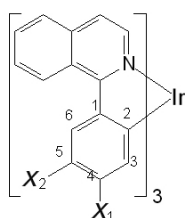


图 27 系列铱配合物结构式
Fig. 27 Structures of series Ir-complex

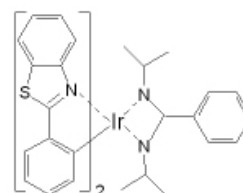


图 28 配合物 (bt)2Ir(dipba) 结构式
Fig. 28 Structure of complex (bt)2Ir(dipba)

表 7 X₁, X₂ 代表的基团和所组成的铱配合物
Table 7 The representative groups of X₁, X₂ and compositvelr-complex

序号	化合物	X ₁	X ₂
1	Irpiq		
2	Ir4Fpiq	F	
3	Ir4F5Mpiq	F	Methyl
4	Ir4MOpiq	Methoxy	
5	Ir4Cpiq	Butyl	
6	Ir4Mpiq	Methyl	
7	Ir5iPrpiq		Isopropyl
8	Ir5Mpiq		Methyl

Peng 等^[56]合成了一种新型的铱配合物 (图 28), 组装成结构为 ITO/NPB/Ircomplex/BCP/Alq/LiF(0.5nm)/Al 的器件, 并研究铱配合物作为发光材料用量不同对器件的发光性能的影响。实验结果表明, 当铱配合物用量为 30% (物质的量比) 时, 发光性能最好, 不同掺杂量的器件发光性能见表 8。

表 8 (bt)2Ir(dipba) 为发光材料时的电致发光性能

Table 8 Electro Luminescent characteristics of complex (bt)2Ir(dipba) as a emitting material

器件	掺杂量/%	启亮电压/V	最大发光亮度/(cd·m ⁻²)	最大外部量子效率/%	发光峰值/nm	色坐标
A	7	3.3	41060	11.5	608	(0.62, 0.38)
B	15	2.7	32080	12.2	610	(0.63, 0.37)
C	30	2.5	30160	15.1	615	(0.64, 0.36)
D	100	2.5	15701	7.3	617	(0.65, 0.35)

4 展望

过去几十年里, 有机电致发光作为一种新的显示技术得到长足的发展, 已经研发出多种结构新颖、性能优越的有机小分子电致发光材料, 为高分辨彩色显示 OLED 器件实现产业化奠定了坚实基础。相比蓝绿发光材料, 红色发光体材料的研发依然是最薄弱的环节。由于红光作为红绿蓝三基色中不可或缺的一基色之一, 研究焦点仍将集中于红光发光材料。有机小分子发光材料因其具有确定的相对分子质量、化学修饰性强、选择范围广、易于提纯、荧光量子产率高以及可

以产生红、绿、蓝等各种颜色的光等优点, 成为研究热点。但同时也带来了一些亟待解决的问题: ① 浓度猝灭效应的降低; ② 三重态激子湮灭的克服; ③ 染料的无辐射失活过程的抑制; ④ 主客体材料性能的匹配; ⑤ 取代铱铂等贵金属的高效磷光材料。

参考文献 (References)

[1] 徐叙琰. 发光材料与显示技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
Xu Xurong. Luminescence materials and display technology [M]. Beijing:

- Chemical Industry Press, 2003.
- [2] 滕枫, 侯延冰, 印寿根. 机电致发光材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- Teng Feng, Hou Yanbing, Yin Shougen. Organic electroluminescent materials and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [3] 陈金鑫, 黄孝文. OLED 机电致发光材料与器件[M]. 北京: 清华大学出版社, 2007.
- Chen Jinxin, Huang Xiaowen. OLED electroluminescent materials and devices[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2007.
- [4] 常天海, 彭双庆. OLED 应用技术的进展 [J]. 真空与低温, 2008, 14(2): 115-118.
- Chang Tianhai, Peng Shuangqing. *Vacuum & Cryogenics*, 2008, 14(2): 115-118.
- [5] 王英连, 曾仁芬. 机电致发光器件的回顾及展望 [J]. 光机电信息, 2009, 26(5): 16-22.
- Wang Yinglian, Zeng Renfen. *Ome Information*, 2009, 26(5): 16-22.
- [6] Tang C W, VanSlyke S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl Phys Lett*, 1987, 51(12): 913-915.
- [7] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers [J]. *Nature*, 1990, 347: 539-541.
- [8] Gustafsson G, Cao Y, Treacy G M, et al. Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer[J]. *Nature*, 1992, 357: 477-481.
- [9] Gu G, Garbuzov D Z, Burrows P E, et al. High-external-quantum-efficiency organic light-emitting devices [J]. *Optics Letter*, 1997, 22(6): 396-398.
- [10] 盛振环, 朱玉兰, 阚玉和, 等. 有机小分子电致发光材料及器件的研究进展[J]. 化学试剂, 2006, 28(1): 16-22.
- Sheng Zhenhuan, Zhu Yulan, Kan Yuhe, et al. *Chemical Reagent*, 2006, 28(1): 16-22.
- [11] 程晓红, 傅长金, 鞠秀萍, 等. 机电致发光材料研究新进展[J]. 云南化工, 2005, 32(3): 1-6.
- Cheng Xiaohong, Fu Changjin, Ju Xiuping, et al. *Yunnan Chemical Technology*, 2005, 32(3): 1-6.
- [12] 赵玉玲, 俞天智. 8-羟基喹啉类配体及其配合物应用研究[J]. 材料导报, 2007, 21(4): 21-25.
- Zhao Yuling, Yu Tianzhi. *Materials Review*, 2007, 21(4): 21-25.
- [13] 丁文, 刘纯亮, 张渭川, 等. 机电致磷光材料的研究进展[J]. 现代化工, 2006, 26(2): 23-28.
- Ding Wen, Liu Chunliang, Zhang Weichuan, et al. *Modern Chemical Industry*, 2006, 26(2): 23-28.
- [14] Lee M T, Yen C K, Yang W P, et al. Efficient green coumarin dopants for organic light-emitting devices[J]. *Organic Letters*, 2004, 6(8): 1241-1244.
- [15] Wakimoto T, Yonemoto Y, Funaki J, et al. Stability characteristics of quinacridone and coumarin molecules as guest dopants in the organic LEDs[J]. *Synthetic Metals*, 1997, 91(1-3): 15-19.
- [16] Yin S G, Hua Y L, Chen X H, et al. Improved efficiency of molecular organic EL devices based on super molecular structure [J]. *Synthetic Metals*, 2000, 111-112: 109-112.
- [17] 张希艳, 卢利平, 柏朝晖, 等. 稀土发光材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2005.
- Zhang Xiyan, Lu Liping, Bai Zhaohui, et al. Rare earth luminescent material[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2005.
- [18] Chi Y, Chou P T. Transition-metal phosphors with cyclometalating ligands: Fundamentals and applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39: 638-655.
- [19] 王小亮, 孙岳明, 蒋伟, 等. 有机小分子电致磷光材料研究进展[J]. 材料导报, 2007, 21(4): 26-30.
- Wang Xiaoliang, Sun Yueming, Jiang Wei, et al. *Materials Review*, 2007, 21(4): 26-30.
- [20] Mitsumori T, Campos L M, Garcia-Garibay M A, et al. Synthesis, properties, and LED performance of highly luminescent metal complexes containing indolizino[3,4,5-ab]isoindoles[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19: 5826-5836.
- [21] Tao S L, Zhou Y C, Lee C S, et al. Highly efficient nondoped blue organic light-emitting diodes based on anthracene-triphenylamine derivatives[J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112(37): 14603-14606.
- [22] 李恒, 任天辉, 钟庆华, 等. 新型蓝光材料 9,10-二萘蒽衍生物的合成及表征[J]. 液晶与显示, 2008, 23(5): 540-544.
- Li Heng, Ren Tianhui, Zhong Qinghua, et al. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2008, 23(5): 540-544.
- [23] 魏荣宝, 刘洋, 郭金晶, 等. 含苄、萸螺环结构电致发光材料的研究进展[J]. 有机化学, 2008, 28(3): 390-397.
- Wei Rongbao, Liu Yang, Guo Jinjing, et al. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2008, 28(3): 390-397.
- [24] Peng Z K, Tao S L, Zhang X H, et al. New fluorene derivatives for blue electroluminescent devices: Influence of substituents on thermal properties, photoluminescence, and electroluminescence [J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112(6): 2165-2169.
- [25] Grisorio R, Melcame G, Suranna G P, et al. First disubstituted dibenzothiophene -5,5-dioxide monodispersed molecular materials for efficient blue- electroluminescence [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20: 1012-1018.
- [26] Hancock J M, Gifford A P, Tonzola C J, et al. High-efficiency electroluminescence from new blue-emitting oligoquinolines bearingpyrenyl or triphenyl endgroups[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(18): 6875-6882.
- [27] Luo J, Zhou Y, Niu Z Q, et al. Three-dimensional architectures for highly stable pure blue emission [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(37): 11314-11315.
- [28] 杨少鹏, 居秀琴, 赵方超, 等. 主客体掺杂和空穴阻挡对蓝色磷光 OLED 发光性能的影响研究[J]. 功能材料, 2009, 9(40): 1422-1424.
- Yang Shaopeng, Ju Xiuqin, Zhao Fangchao, et al. *Functional Materials*, 2009, 9(40): 1422-1424.
- [29] Orselli E, Kottas G S, Konradsson A E, et al. Blue-emitting iridium complexes with substituted 1,2,4-triazoleLigands: Synthesis, photo-physics, and devices [J]. *Inorganic Chemistry*, 2007, 46 (26): 11082-11093.
- [30] Xu H, Yu D H, Liu L L, et al. Small molecular glasses based on multiposition encapsulated phenyl benzimidazole iridium(III) complexes: Toward efficient solution-processable host-free electrophosphorescent diodes[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(1): 141-150.
- [31] 马昌期, 王雪松, 张宝文, 等. 机电致发光红色发光材料研究进展 [J]. 化学进展, 2004, 16(3): 463-473.

- Ma Changqi, Wang Xuesong, Zhang Baowen, *et al.* *Progress in Chemistry*, 2004, 16(3): 463-473.
- [32] Chen C Tti. Evolution of red organic light-emitting diodes: Materials and devices[J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(23): 4389-4400.
- [33] 刘景景, 庞学海, 谢明贵, 等. 有机小分子电致红色荧光材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2009, 23(3): 109-113.
Liu Jingjing, Pang Xuehai, Xie Minggui, *et al.* *Materials Review*, 2009, 23(3): 109-113.
- [34] 李璐, 于军胜, 季兴桥, 等. 使用 AlQ 的高效率红色有机电致发光器件[J]. *电子科技大学学报*, 2008, 37(5): 782-784.
Li Lu, Yu Junsheng, Ji Xingqiao, *et al.* *Journal of University of Electronic Science and Technology of China*, 2008, 37(5): 782-784.
- [35] Bulovic V, Shoustikov A, Baldo M A, *et al.* Bright, saturated, red-to-yellow organic light-emitting devices based on polarization-induced spectral shifts[J]. *Chemical Physics Letters*, 1998, 287(3-4): 455-460.
- [36] 于军胜, 李璐, 季兴桥, 等. ADN 掺杂的高效率红光有机电致发光器件的制备[J]. *电子科技大学学报*, 2008, 37(3): 457-459.
Yu Junsheng, Li Lu, Ji Xingqiao, *et al.* *Journal of University of Electronic Science and Technology of China*, 2008, 37(3): 457-459.
- [37] Tao S L, Niu L B, Yu J S, *et al.* High-performance organic red-light-emitting device based on DCJTb and a new host material [J]. *Journal of Luminescence*, 2010, 130(1): 70-73.
- [38] Chen C H, Tang C W, Shi J, *et al.* Recent developments in the synthesis of red dopants for Alq₃ hosted electroluminescence [J]. *Thin Solid Films*, 2000, 363(1-2): 327-331.
- [39] Zhao P, Tang H, Zhang Q, *et al.* The facile synthesis and high efficiency of the red electroluminescent dopant DCINB: A promising alternative to DCJTb[J]. *Dyes and Pigments*, 2009, 82(3): 316-321.
- [40] Chen B J, Lin X Q, Cheng L F, *et al.* Improvement of efficiency and colour purity of red-dopant organic light-emitting diodes by energy levels matching with the host materials[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2001, 34: 30-35.
- [41] Burrows P E, Forrest S R, Sibley S P, *et al.* Color-tunable organic light-emitting devices[J]. *Appl Phys Lett*, 1996, 69(20): 2959-2961.
- [42] Sakakibara Y, Okutsu S, Enokida T, *et al.* Red electroluminescence and photoluminescence properties of a reduced porphyrin compound, tetraphenylchlorin[J]. *Thin Solid Films*, 2000, 363(1-2): 29-32.
- [43] Zhang X H, Xie Z Y, Wu F P, *et al.* Red electroluminescence and photoluminescence properties of new porphyrin compounds[J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 382(5-6): 561-566.
- [44] Yu J, Shirota Y. A new class of high-performance red-fluorescent dyes for organic electroluminescent devices, [7-Diethylamino-3-(2-thienyl)chromen-2-ylidene]-2,2-dicyano vinylamine and {10-(2-Thienyl)-2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-chromeno[8,7,6-ij]quinolizin-11-ylidene g}-2,2-dicyanovinylamine[J]. *Chemistry Letters*, 2002(10): 984-985.
- [45] 张磊, 胡玉才, 余双江, 等. PVK:ACV 掺杂体系的电致发光特性[J]. *科技导报*, 2010, 28(3): 41-45.
Zhang Lei, Hu Yucai, Yu Shuangjiang, *et al.* *Science & Technology Review*, 2010, 28(3): 41-45.
- [46] Leung M, Chang C, Wu M, *et al.* 6-N, N-diphenylaminobenzofuran-derived pyran containing fluorescent dyes: A new class of high-brightness red-light-emitting dopants for OLED [J]. *Organic Letters*, 2006, 8(12): 2623-2626.
- [47] 付慧英, 吴欢荣, 肖斐, 等. 基于 N-苯基吡啶的红色有机电致发光材料[J]. *功能材料与器件学报*, 2006, 12(4): 280-284.
Fu Huiying, Wu Huanrong, Xiao Fei, *et al.* *Journal of Functional Materials and Devices*, 2006, 12(4): 280-284.
- [48] Toguchi S, Morioka Y, Ishikawa H, *et al.* Novel red organic electroluminescent materials including perylene moiety [J]. *Synthetic Metals*, 2000, 111-112: 57-61.
- [49] Liu Y, Tao X T, Wang F Z, *et al.* Aggregation-induced emissions of fluorenonearylamine derivatives: A new kind of materials for nondoped red organic light-emitting diodes [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(10): 3975-3981.
- [50] Kulkarni A P, Zhu Y, Babel A, *et al.* New ambipolar organic semiconductors. 2. Effects of electron acceptor strength on intramolecular charge transfer photophysics, highly efficient electroluminescence, and field-effect charge transport of phenoxazine-based donor-acceptor materials[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(13): 4212-4223.
- [51] 陈芳芳, 卞祖强, 黄春辉. 铕配合物电致发光研究进展 [J]. *中国稀土学报*, 2007, 25(4): 385-394.
Chen Fangfang, Bian Zuqiang, Huang Chunhui. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2007, 25(4): 385-394.
- [52] Kido J, Hayase H, Hongaw K, *et al.* Bright red light-emitting organic electroluminescent devices having a europium complex as an emitter[J]. *Appl Phys Lett*, 1994, 65(17): 2124-2126.
- [53] Campos R A, Kovalev I P, Guo Y N, *et al.* Red electroluminescence from a thin organometallic layer of europium [J]. *Journal of Applied Physics*, 1996, 80(12): 7144-7150.
- [54] 张迪, 杨刚, 文雯, 等. 一种新型磷光材料的电致发光特性研究[J]. *光电子·激光*, 2009, 20(6): 754-757.
Zhang Di, Yang Gang, Wen Wen, *et al.* *Journal of Optoelectronics Laser*, 2009, 20(6): 754-757.
- [55] Okada S, Okinaka K, Iwawaki H, *et al.* Substituent effects of iridium complexes for highly efficient red OLEDs[J]. *Dalton Transactions*, 2005: 1583-1590, doi: 10.1039/b417058j.
- [56] Peng T, Bi H, Liu Y, *et al.* Very high-efficiency red-electroluminescence devices based on an amidinate-ligated phosphorescent iridium complex[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19: 8072-8074.

(责任编辑 岳臣)

《科技导报》“书评”栏目征稿

“书评”栏目由《中华读书报》“书评周刊”主编王洪波先生主持,发表图书评论文章,被评论的图书以高级科普、学术专著及科学文化图书为主,兼顾科学精神、科学方法、科技哲学、科学人文、科学家传记、经典科学著作、科学通俗读物、科学道德等内容的图书。欢迎投稿,择优刊登。每篇书评以 2 100 字左右为宜,需配书影,并含书名、作者、出版单位、出版年份、定价等信息。栏目责任编辑:陈广仁;投稿邮箱:chenguangren@cast.org.cn。