

有机电致磷光材料的研究进展

丁文^{1,2}, 刘纯亮¹, 张渭川³, 侯洵¹

(1. 西安交通大学电信学院, 陕西 西安 710049; 2. 西安交通大学彩虹集团博士后工作站, 陕西 西安 710049; 3. 彩虹集团技术中心, 陕西 咸阳 712021)

摘要:有机电致磷光发光材料是一类具有很高发光效率的有机电致发光材料, 它的理论内量子效率为 100%, 是有机荧光电致发光材料的 4 倍。综述了有机小分子磷光发光材料、有机聚合物磷光发光材料、树枝形磷光发光材料近年来的研究状况及存在的问题, 介绍了分子结构对材料和器件性能的影响, 并总结了目前已经取得的研究成果。

关键词:磷光材料; 电致发光; 聚合物; 金属有机配位化合物; 树枝状分子磷光材料

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)02-0023-06

Research progress in electrophosphorescent materials

DING Wen^{1,2}, LIU Chun-liang¹, ZHANG Wei-chuan³, HOU Xun¹

(1. School of Electric and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Irco Group Corporation Postdoctoral Programme, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

3. Technological Center, Rainbow Group Co., Xianyang 712021, China)

Abstract: Organic electrophosphorescent materials is one of the electroluminescent materials which have high quantum efficiency, their theoretical inner quantum efficiency is 100%, 4 times that of the organic fluorescence electroluminescent materials. The research progress and problems in small molecule, polymer, and dendrimer electrophosphorescent materials were reviewed, the influences of structure on the performance of the materials and devices were discussed, and the recent research outcome of electrophosphorescent materials were summarized.

Key words: phosphorescent materials; electroluminescent; polymer; organometallic complex; dendrimer materials

有机电致磷光发光材料是近十几年来颇受注目的一类具有高发光效率的有机电致发光材料, 理论上磷光发光材料的发光效率比荧光发光材料的高 4 倍^[1-2], 内量子效率可达到 100%, 但是到目前为止, 广泛使用的仍然是荧光发光材料, 磷光发光材料及器件的性能还存在许多问题需要解决, 还有待于进一步提高。存在的问题有: ①电致磷光器件的最大外量子效率都是在较低的电流密度下获得的, 随着电流密度的增加, 其发光效率存在下降趋势; ②电致磷光材料一般采取掺杂的方式, 存在晶化现象, 易出现相分离, 从而会导致器件寿命的下降; ③聚合物电致磷光器件的外量子效率和发光效率较有机小分子电致磷光器件的要低, 特别是蓝光电致磷光器件。本文详细介绍了近年来有机小分子磷光发光材料、

有机聚合物磷光发光材料、树枝形磷光发光材料的发展状况和存在的问题, 并总结了目前已经取得的研究成果。

1 有机小分子磷光材料

1.1 第Ⅷ族重金属配合物

一般的有机材料是不发射磷光的, 根据自旋量子统计理论, 电子和空穴复合后, 单重态激子和三重态激子的形成概率比例是 1:3, 单重态激子仅占“电子-空穴对”的 25%, 75% 的“电子-空穴对”由于形成了自旋禁阻的三重态激子对电致发光没有贡献。因此, 单纯依靠单重态激子辐射衰减发光的荧光发光材料, 其电致发光的最大内量子效率为 25%。但是在过渡金属有机配合物中, 由于重金属原子的自

收稿日期: 2005-10-18; 修回日期: 2005-12-27

基金项目: 教育部“985”工程和“211”工程二期资助项目, 西安交通大学基金资助项目(573036), 西安交通大学-彩虹集团博士后工作站资助项目(310529)

作者简介: 丁文(1970-), 女, 在站博士后, 副教授, 主要从事有机电致发光材料、聚合物光纤方面的研究工作, 029-83055498, dingwen@mail.xjtu.edu.cn

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

旋偶合作用,三线态激子的对称性被破坏,衰减时间变短,带上了某些单线态的特征;同时单线态衰减时间变长,带上了某些三线态的性质,金属和配体之间强烈的相互作用使得过渡金属有机配合物中的单线态和三线态得到混杂,存在具有三线态特征的金属-配体电荷转移(MLCT)激发态,而且单线态到三线态系间穿越(ISC)效率也因这种相互作用而增加,因此,过渡金属有机配合物是一种高效率的磷光材料,可以产生较强的三线态发射(量子效率可超过 15%)^[3]。

1998 年,吉林大学的 Ma 等最早制备出过渡金属配合物磷光材料 $[\text{Os}(\text{CN})_2(\text{PPh}_3)_2\text{BPy}]$,并将其掺杂于聚乙烯吡啶(PVK)中得到了外量子效率(Q_{Ext})不到 0.1% 的聚合物电致磷光器件,由于其外量子效率太低,这一结果并未引起人们的关注。同年,美国 Princeton 大学的 Baldo 研究小组^[4]在 Nature 上报道了八乙基卟啉合铂(PtOEP)电致磷光材料,并将其掺杂于 8-羟基喹啉铝(Alq_3)中,得到了 Q_{Ext} 为 4% 的有机小分子电致磷光器件。此后,磷光发光材料引起了人们的广泛关注,由限制三线态磷光发射开始利用三线态磷光发射,涌现了一批过渡金属有机配合物磷光材料,这些过渡金属配合物磷光材料多为 d^6 和 d^8 族金属离子的磷光材料^[5-6],如 $\text{Pt}(\text{II})$ 、 $\text{Os}(\text{II})$ 、 $\text{Ir}(\text{III})$ 、 $\text{Nd}(\text{III})$ 、 $\text{Er}(\text{III})$ 等。这些材料都具有优良的发光性质,但是普遍具有激发态寿命长的缺点,是荧光材料激发态寿命的 1 个至几个数量级,因此在常温下很难观察到它们的磷光发射,这极大地限制了这类磷光材料的应用。在众多的过渡金属有机配合物中,铱(Ir)配合物具有相对较短的三线态寿命和较高的发光效率,因而是最有应用前途的磷光材料,也是被研究得最多、最详细的材料,近十几年来在有机小分子磷光材料方面主要是对铱配合物的研究。

1.2 金属铱有机配合物

过渡金属有机配合物属于受中心原子微扰的配体发光的有机配合物发光材料,配体对其稳定性及光谱性能起决定性作用,因此通过配体修饰可以得到性能、发光颜色不同的磷光材料,有关 Ir 配合物的研究主要是对配体的修饰与改性,在配体上引入吸/推电子基团,改变配合物的最低未占分子轨道(LUMO)和最高已占分子轨道(HOMO),使化合物的性质发生了更有利于作为发光材料的改变。

1.2.1 三(2-苯基吡啶)铱 $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$

$\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 被广泛用于各种器件结构设计及发光

原理的研究,在它的基础上人们改性开发了许多铱配位磷光材料。Baldo 等^[3]最早在 1999 年制备出这种高效率的绿色磷光发光材料,结构如图 1(a)。并将其掺杂于小分子母体 CBP 中,制备成结构为 $\text{ITO}/\alpha\text{-NPD}/\text{CBP}:\text{Ir}(\text{ppy})_3/\text{BCP}/\text{Alq}/\text{Mg}:\text{Ag}$ 的器件,最大外量子效率可达 8.0%,最大流明效率可达 28 cd/A,功率效率为 31 lm/W。当 Adachi 等^[7]将 CBP 换为 TAZ 时,制备成结构为 $\text{ITO}/\text{HMTPD}/\text{TAZ}:\text{Ir}(\text{ppy})_3/\text{Alq}/\text{Al}:\text{Li}$ 的器件,最大外量子效率提高到 15.4%,功率效率可达 40 lm/W。Lee 等^[8]将 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 掺杂在非共轭聚合物 PVK 中,采用旋涂方式制备出 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 掺杂的聚合物磷光器件,大大简化了器件制备工艺,但由于小分子磷光材料与聚合物母体之间相容性不好,主、客体之间有相分离,因此得到的最大外量子效率为 1.9%,最大亮度为 2 500 cd/m^2 ,器件结构为: $\text{ITO}/\text{PEDOT}/\text{PVK}:\text{Ir}(\text{ppy})_3/\text{TAZ}/\text{Alq}/\text{Mg}:\text{Ag}/\text{Ag}$ 。

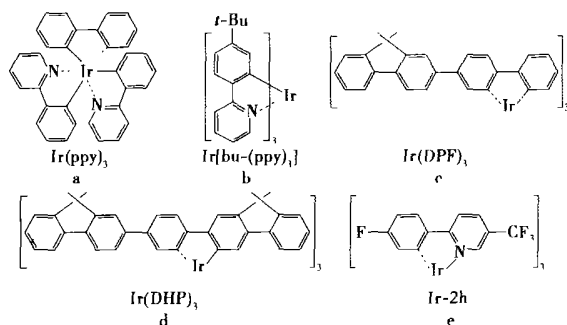


图 1 金属铱有机配合物

1.2.2 三(2-苯基吡啶)铱的改性

Zhu 等^[9]将正丁基引入 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 配体制备出 $\text{Ir}[\text{bu}-(\text{ppy})_3]$,如图 1(b)所示。正丁基的引入降低了聚合物母体和客体的相分离程度,抑制了高电流密度下效率的降低现象,器件结构为: $\text{ITO}/\text{PVK}/\text{polymer}:\text{TAZ}:\text{Ir}[\text{bu}-(\text{ppy})_3]/\text{Ba}/\text{Al}$,当母体为 CNPPP,外量子效率可达 4.2%。在发光亮度为 800 cd/m^2 得到的最大外量子效率为 5.1%,最大流明效率为 12 cd/A,在发光亮度为 2 500 cd/m^2 时,外量子效率为 4.2%,流明效率为 10 cd/A。

Gong 等^[10]对 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 改性,将二己基苄引入苯基吡啶配体合成了三[4-(9,9-二己基苄)-2-苯基]吡啶铱 $\text{Ir}(\text{DPF})_3$,如图 1(c)。用二己基苄来改善材料的载流子传输性能,当将 $\text{Ir}(\text{DPF})_3$ 掺杂于高分子母体 PVK 中,器件结构为: $\text{ITO}/\text{PEDOT}/\text{PVK}-\text{PBD}$ (质量分数 40%): $\text{Ir}(\text{DPF})_3/\text{Ca}/\text{Ag}$,结果发现:当

$\text{Ir}(\text{DPF})_3$ 的质量分数为 0.3% 时,最高外量子效率接近 10%,在 45V 时,最大流明效率为 36 cd/A 。 $\text{Ir}(\text{DPF})_3$ 质量分数为 1%、5% 时,外量子效率虽有所下降,但也分别达到 8.8% 和 5.6%,在质量分数为 1% 时,最大亮度已达到 8 320 cd/m^2 。Gong 等^[11]对 $\text{Ir}(\text{DPF})_3$ 进一步改性,制备出三[2,5-二-2'-(9,9-二己基芴)吡啶]铱 $[\text{Ir}(\text{DHP})_3]$,如图 1(d)。仍把它们掺杂于高分子母体(PVK-PBD)中,三线态激子的自淬灭程度进一步降低,在电流密度为 2.35 mA/cm^2 、亮度为 169 cd/m^2 时,最大外量子效率为 5%,最大流明效率为 36 cd/A 。即使是在电流密度为 50 mA/cm^2 时,外量子效率仍为 3.4%,流明效率为 5.2 cd/A 。电致发光光谱的波长在 600 nm。二己基芴的引入使得 Ir 配合物既可以传输电子,也可以传输空穴,大体积单元可以防止结晶,易于成膜,实现了以聚合物为主体的、低掺杂的高效电致磷光器件,大大减轻了三线态激子的自淬灭程度。

Wang 等^[12]在吡啶配体上引入了 C-F 键和 C-F₃ 键,制备了三[(5-三氟甲基-2-吡啶基)苯基]铱($\text{Ir}-2\text{h}$),如图 1(e)。基于以下原因:①C-F 键比 C-H 键更加稳定;②含有 C-F 键时化合物更容易升华,易于制备器件;③C-F 键改变了分子的堆积状态,降低了高掺杂浓度激子的淬灭程度;④C-F 键改变了化合物的载流子传输性能,因此化合物的性质发生了更有利于作为发光材料的改变,更进一步消除了三线态自淬灭现象,制备出的非掺杂器件结构为:ITO/MPMP/ $\text{Ir}-2\text{h}$ /DPA/Al。这种非掺杂体系的最大流明效率为 20 cd/A ,最大亮度为 4 800 cd/m^2 ,电致发光光谱的波长在 600 nm。

1.2.3 金属 Ir 双环有机配合物

Lamansky 小组报道了一系列含有环金属配体(简写作 C⁻N)和单阴离子二齿辅助配体(LX)的、结构为 $(\text{C}^-\text{N})_2\text{Ir}(\text{LX})$ 的化合物,其中 C⁻N 配体和 LX 配体的结构式见图 2。研究表明,这些化合物具有较强的室温磷光,磷光寿命 $\tau=1\sim 14\ \mu\text{s}$,其能量转移过程混合了 MLCT 和配体的 $3(\pi-\pi^*)$ 电子转移^[13-15]过程。二[2-(2'-苯并-4,5- α -噻吩)吡啶]乙酰丙酮铱 $[\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})]$ 为高效的红光发光材料,掺杂在 PVK 中,得到外量子效率为 7.0%^[9],最大发光波长($\lambda=616\ \text{nm}$)为 $\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ 的三线态发光,其色坐标值(CIE)($x=0.68, y=0.32$)与大屏幕显示所需饱和红光的标准非常接近。

在 Lamansky 小组的研究基础上,人们通过改进配体结构调节磷光材料的发光波长,使电致磷光器

件的颜色覆盖整个可见光区(从蓝到红),并进一步通过配体的改性提高器件性能,简化器件制备工艺。

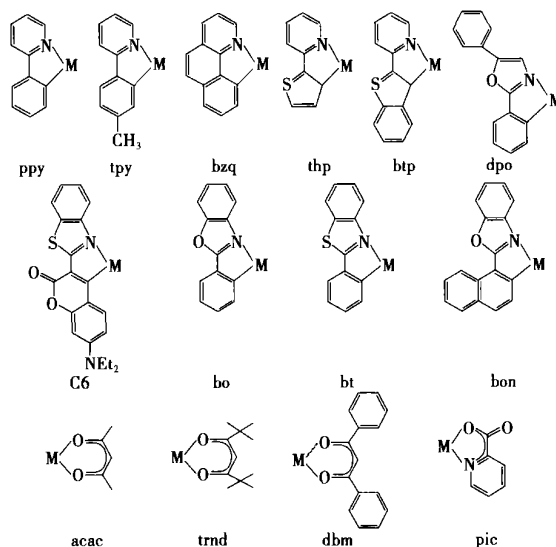


图 2 常见的 C⁻N⁻ 配体和 LX 配体的结构

经过几年的发展,结构为 $(\text{C}^-\text{N})_2\text{Ir}(\text{LX})$ 的金属配合物在电致磷光中的应用已日臻成熟,它们较短的磷光寿命降低了三重态(T-T)淬灭程度和激发态饱和的效应,大大提高了器件的亮度;它们的发光颜色覆盖了整个可见波段,使得制备全彩显示器件成为可能。常用的红、绿、蓝光磷光材料分别为 $\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ ^[16-17]、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ^[7] 和 FIrpic ^[18],如图 3 所示。

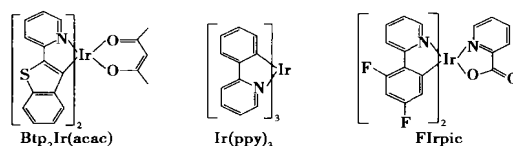


图 3 配合物 $\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ 、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 和 FIrpic 的化学结构式

表 1 概括了现今红、绿和蓝光单色有机电致磷光的最高水平。图 4 为相应有机电致磷光器件的磷光材料和主体材料的分子结构。

表 1 有机电致磷光器件研究现状

客体	主体	$Q_{\text{Ext}}/\%$	颜色
$\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$	CBP	12.4	红
$\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$	TAZ	19.0	绿
FIr^6	UGH2	11.6	蓝
PhqIr	PFO(poss)	12.0	红
$\text{Ir}(\text{DPF})_3$	PVK	10.0	绿
FIrppy	PVK	1.8	蓝

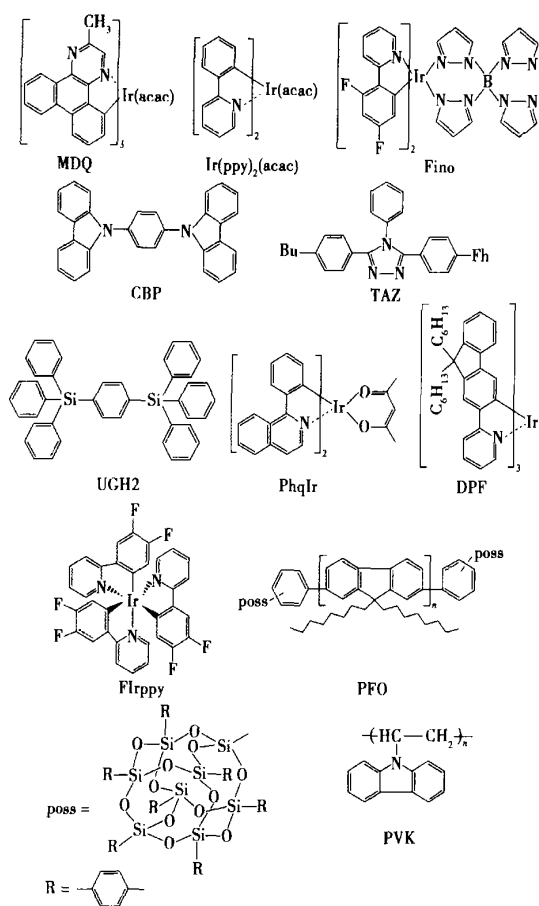


图 4 有机电致磷光器件的磷光材料和主体材料的分子结构

2 有机聚合物磷光材料

将电致磷光金属配合物镶嵌或接枝在共轭聚合物中制备成有机聚合物磷光材料,理论上讲,它既具有小分子金属离子配合物良好的场致发光特性,又具备高聚物优异的材料性能,容易挠曲、加工成型,特别是可溶性有机聚合物还具有优良的机械性能和良好的成膜性。这类磷光材料使得电致发光器件(PLEDs)具有许多独特的优点:金属配合物与聚合物通过共价键相连可以抑制相分离;聚合物共轭主链的能量能够非常有效地转移到金属诱导的能级上,具备了聚合物发光材料所特有的柔性,可以旋涂制膜,简化了器件的制作工艺等。

有机聚合物磷光材料的制备方法一般为共聚或接枝:金属离子与含有配体基团的聚合物直接配合反应、小分子金属配合物单体与其他单体直接共聚、金属配合物单体均聚、小分子金属配合物与聚合物链接枝等。

Lee 等将 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 引入大分子链,用 2-(4-乙

基苯基)吡啶与 *N*-乙基吡唑共聚后,与三乙酰丙酮铱 $[\text{Ir}(\text{acac})_3]$ 配位反应制备成铱配位聚合物,结构如图 5 所示。所制备的器件最大发光强度为 $2\,000\text{ cd/m}^2$,外量子效率为 0.38%。

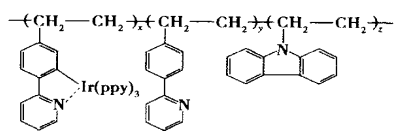


图 5 Lee 等合成的聚合物磷光材料

Derosa 等^[19]通过加聚反应合成了链端带有 Ir 的聚二甲基硅烷高分子金属配合物, $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{vpy})\text{Cl}$ 作为发色基团在 Karstedt's 催化剂存在下经由硅氢化作用接在聚二甲基硅 (PDMS) 上。Kim 等将 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 接枝到高分子上得到 $\text{PIr}(\text{ppy})_3$, 器件外量子效率 4.4%, 最大亮度 $12\,900\text{ cd/m}^2$ 。

Schultze 等分别从大分子配位和配位单体共聚 2 条路线合成了侧链为三线态配体的高分子材料,结构如图 6 所示。这里所谓的大分子配位就是将小分子金属配合物接枝到高聚物上;配位单体共聚是指小分子金属配合物单体与某些单体之间进行共聚反应。电致发光(EL)光谱研究表明,在联吡啶含量相同时,经共聚途径得到的材料的能量转移更完全,而大分子配位途径存在几率问题,难以达到 100% 配位。共聚途径比接枝途径能有效地控制分子质量及分子质量分布,实现有效的能量转移。

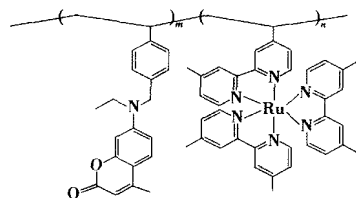


图 6 Schultze 等合成的聚合物磷光材料

Tokito 等将分别发红、绿、蓝光的 $\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ 、 $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 、 FIrpic 通过端烯与 *N*-乙基吡唑共聚,也得到了较高的发光效率。

我国台湾清华大学陈寿安等^[20]也用配位单体共聚法制备出一种可以实现白光发光的新聚合物磷光发光材料,他们利用 2,7-二溴-(9,9-二烷基)-芴侧链间位二酮配位形成铱的双环配合物,然后将其与其他单体共聚,其发光聚合物结构如图 7 所示。其中二(2-苯基吡啶)乙酰丙酮铱 $[(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acac})]$ 为绿光配合物,二[2-(2'-苯并-4,5- α -噻吩)吡啶]乙酰丙酮铱 $[\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})]$ 为红光配合物,作为发光主

体的聚芴为蓝光材料, 咔唑接在芴侧链上有助于降低器件空穴注入的势垒。在一定比例下, 可以在 EL、光致发光(PL)谱图上同时出现分别位于蓝、绿、红区的 3 个发射峰, 使实现高效率白光成为可能。当 $m=1.3\%$, $q=98.7\%$ 时, 可得到高效的红光器件, 在 7 V、亮度为 65 cd/m^2 时, 流明效率达 2.8 cd/A 。而且器件还具有较大的改进空间, 优化共聚单体有望实现高效的全色发光。

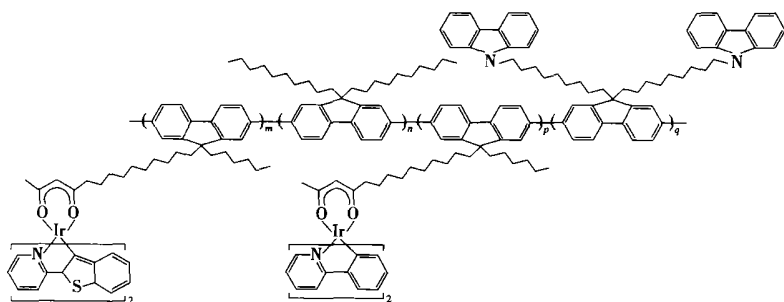


图 7 陈寿安等合成的聚合物磷光材料

最近, 英国剑桥大学(University of Cambridge)的 Sandee 小组^[21]通过改进的 Suzuki 偶联反应合成了一系列配体中含有寡聚和多聚芴的金属铱化合物, 如图 8 所示。结果表明, 这种共价键合的共轭主链型铱化合物可以调节发光波长, 并且比简单的掺杂发光效率高。这些共轭电致磷光聚合物可以通过溶液旋涂制膜, 为单层聚合物器件展示了光明的前景。

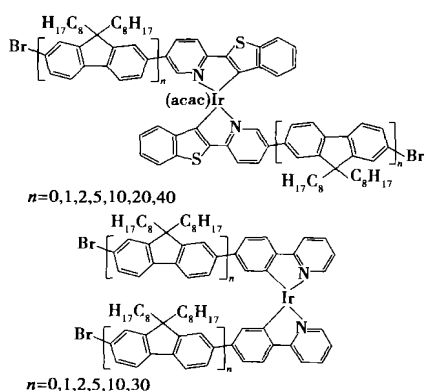


图 8 Sandee 小组合成的聚合物磷光材料

聚合物磷光发光材料的结构使得磷光体之间的相互作用减弱, 聚合物基体中的稳定性增加, 并使得电磷光聚合物量子效率和迁移率提高, 磷光材料存在的浓度淬灭、三线态激子过饱和等问题都得到改善, 因此它们是一类很有价值的磷光材料。但是其制备方法和性能都需要进一步提高, 由于空间位阻的原因, 接枝、共聚等方法在控制分子质量及分子质量分布方面存在缺点。因为提纯等问题, 目前有机

聚合物磷光材料的发光效率远比不上有机小分子磷光材料。

3 树枝形分子磷光材料

树枝形电磷光材料包括表面基团、权体、内核 3 部分, 具有很多独特优点: 可以通过分子设计控制其性能; 可以进行加工性能和电性能的优化; 可以通过分子设计调节分子间作用力; 制备方法相对比较模式化, 树枝形分子容易得到。

最早是 Lo 等^[22]把接枝化合物的概念引入了 Ir 配合物的改性中, 制备的树枝分子 IrppyD 如图 9 所示。由于大的接枝基团的存在, 可以把这种染料和 TCTA 小分子混合, 并采用旋涂法制备器件, 大大简化了器件的制备工艺, 这对于小分子器件的制备是一个突破。其器件结构为: ITO/IrppyD : TCTA (质量分数为 13%)/TPBI/Li/Al。在亮度为 645 cd/m^2 、电压为 5.7 V 时, 最大流明效率为 30 cd/A , 最大功率效率为 23 lm/W ; 在电压为 12 V 时, 最大亮度为 $18\,500 \text{ cd/m}^2$, 电致发光光谱的波长在 518 nm。

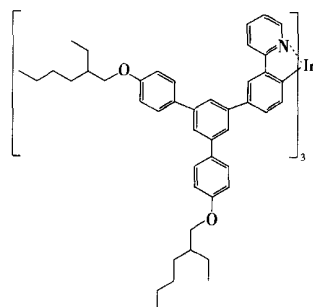


图 9 IrppyD

Burn 研究了以过渡金属铱为核的配位型树枝状分子, 其二代分子的固体膜的光致发光量子产率比未接树枝子的铱络合物提高了约 3 倍, 这很好地体现了树枝状分子的光采集天线效应。

2002 年, Lo 等^[23]也合成了由 Ir(ppy)_3 为内核、苯系物权体和 2-乙基己氧基表面基团构成的树枝形电磷光体(IrppyD), 并分别掺杂于 BCP 与 4, 4'-三(N-咔唑)三苯胺(TCTA)中制成器件, IrppyD 与 BCP、TCTA 混合均匀, 可得到完美的薄膜结构, 由于 IrppyD 在主体材料中的均匀分散和电荷注入平衡, 可在相当大的掺杂浓度范围内保证器件的优良性能。如果以具有良好电子输送能力的 1, 3, 5-三(2-N-苯-苯并咪唑)苯(TPBI)代替 2, 9-二甲基-4, 7-

二苯基-1,10-菲咯啉(BCP),在 4.5 V 时器件的最大流明效率达到 55 cd/A,启亮电压仅为 3 V;在 7 V 时亮度达到最大值($12\ 000\ \text{cd/m}^2$)。这对于目前的电磷光器件,其性能已经达到相当好的水平。

笔者所在课题组近年来一直在从事这方面的研究,研究制备配体树枝功能化的 Ir(III)金属有机配合物电致磷光发光材料,合成了 Ir 金属配位树枝化合物($4\text{-R-G}^1\text{-ppy})_2\text{Ir}(\text{acac})$,其中功能基团 R 为 2-(4'-己氧基)苯基,5-(4'-甲基)苯基-1,3,4-噻二唑,所合成的材料与 BCP、TCTA 混合均匀,可得到完美的薄膜结构,目前还在进一步进行其光电性能器件方面的研究工作。

4 结语

电致磷光材料在最近几年里得到了长足的发展,从目前来看,由于有机重金属铱化合物的性能较其他材料优异,研究焦点仍将集中于有机重金属铱化合物。此外,将金属配合物引入到树枝形分子或聚合物中,有利于简化器件制备工艺。树枝形分子可以通过中心核的选择来控制发光颜色,同时通过周围发色基团的选择来控制溶解度,不仅大大减轻了三线态激子自淬灭程度,而且增强了成膜性能,克服了小分子只能真空蒸镀的不足,还可以实现电磷光材料的喷墨打印等工艺及大面积平板显示,拓宽了 OLED 的应用范围,这也是今后电致磷光材料的一个重要发展方向。相信电致磷光材料的性能将会得到越来越大的提高,它在 OLED 领域中也将会发挥越来越重要的作用。

参考文献

- [1] Cao Y, Parker I D, Heeger J. Improved quantum efficiency for electroluminescence in semiconducting polymers[J]. *Nature*, 1999, 397(6718): 414—417.
- [2] Wohlgenannt M, Tandon K, Mazumdar S, *et al.* Formation cross-sections of singlet and triplet excitons in π -conjugated polymers[J]. *Nature*, 2001, 409(6819): 494—497.
- [3] Baldo M A, Lamansky S, Burrows P E, *et al.* Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence[J]. *Appl Phys Lett*, 1999, 75(1): 4—7.
- [4] Baldo M A, O'Brien D F, You Y, *et al.* Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent[J]. *Nature*, 1998, 395(6698): 151—154.
- [5] Cleave V, Yahioğlu G, Barny P L, *et al.* Harvesting singlet and triplet energy in polymer LEDs[J]. *Adv Mater*, 1999, 11(4): 285—288.
- [6] Chang Shun-Chi, He Gufeng, Chen Fang-Chung, *et al.* Degradation mechanism of phosphorescent-dye-doped polymer light-emitting diodes[J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(13): 2088—2090.

- [7] Adachi C, Baldo M A, Forrest S R, *et al.* High-efficiency organic electrophosphorescent devices with tris(2-phenylpyridine)iridium doped into electron-transporting materials[J]. *Appl Phys Lett*, 2000, 77(6): 904—906.
- [8] Lee C L, Lee K B, Kim J J. Polymer phosphorescent light-emitting devices doped with tris(2-phenylpyridine)iridium as a triplet emitter[J]. *Appl Phys Lett*, 2000, 77(15): 2280—2282.
- [9] Zhu Weiguo, Mo Yueqi, Yuan Min, *et al.* Highly efficient electrophosphorescent devices based on conjugated polymers doped with iridium complexes[J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 80(12): 2045—2047.
- [10] Gong X, Robinson M R, Ostrowski J C, *et al.* High-efficiency polymer-based electrophosphorescent devices[J]. *Adv Mater*, 2002, 14(8): 581—585.
- [11] Gong X, Ostrowski J C, Bazan G C, *et al.* Electrophosphorescence from a conjugated copolymer doped with an Iridium complex; high brightness and improved operational stability[J]. *Adv Mater*, 2003, 15(1): 45—49.
- [12] Wang Y, Herron N, Grushin V V, *et al.* Highly efficient electroluminescent materials based on fluorinated organometallic Iridium compounds[J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(4): 449—451.
- [13] Lamansky S, Djurovich P, Murphy D, *et al.* Synthesis and characterization of phosphorescent cyclometalated Iridium complexes[J]. *Inorg Chem*, 2001, 40(7): 1704—1711.
- [14] Lamansky S, Djurovich P, Murphy D, *et al.* Highly phosphorescent bis-cyclometalated Iridium complexes; synthesis, photophysical characterization, and use in organic light emitting diodes[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(18): 4304—4312.
- [15] Tamayo A B, Alleyne B D, Djurovich P I, *et al.* Synthesis and characterization of facial and meridional tris-cyclometalated Iridium(III) complexes[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(24): 7377—7387.
- [16] Adachi Chihaya, Baldo Marc A, Forrest Stephen R, *et al.* High-efficiency red electrophosphorescence devices[J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(11): 1622—1624.
- [17] Chen Fang-Chung, Yang Yang, Thompson M E, *et al.* High-performance polymer light-emitting diodes doped with a red phosphorescent Iridium complex[J]. *J Appl Phys Lett*, 2002, 80(13): 2308—2310.
- [18] Holmes R J, Forrest S R, Tung Y J, *et al.* Blue organic electrophosphorescence using exothermic host-guest energy transfer[J]. *Appl Phys Lett*, 2003, 82(15): 2422—2424.
- [19] Derosa M C, Mosher P J, Yap G P A, *et al.* Synthesis, characterization, and evaluation of $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{vpy})\text{Cl}]$ as a polymer-bound oxygen sensor[J]. *Inorg Chem*, 2003, 42(16): 4864—4872.
- [20] Chen X, Liao J L, Liang Y, *et al.* High-efficiency red-light emission from polyfluorenes grafted with cyclometalated Iridium complexes and charge transport moiety[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(3): 636—637.
- [21] Sandee A J, Williams C K, Evans N R, *et al.* Solution-processible conjugated electrophosphorescent polymers[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(22): 7041—7048.
- [22] Lo S C, Namdas E B, Burn P L, *et al.* Synthesis and properties of highly efficient electroluminescent green phosphorescent Iridium cored dendrimers[J]. *Macromolecules*, 2003, 36(26): 9721—9730.
- [23] Lo S C, Male N A H, Markham J P J, *et al.* Samuel green phosphorescent dendrimer for light-emitting diodes[J]. *Adv Mater*, 2002, 14(13/14): 975—979.