

Министерство общего и профессионального образования Российской
Федерации

Московский физико-технический институт
(Государственный Университет)

Выпускная дипломная работа на степень магистра

Электролюминесцентные свойства
металлорганических комплексов
лантанидов с карбоновыми кислотами

Студент 726 гр. Мирзов О.В.

Научные руководители :

д.ф.-м.н. Витухновский А.Г.,

д.ф.-м.н. Федорович Р.Д.

Москва 2003

Содержание

Введение	3
Глава 1. Основные принципы работы органических светоизлучающих диодов	5
Глава 2. Материалы	11
Полимеры с сопряженными связями	12
Координационные соединения s , p и d – металлов	15
Координационные соединения редкоземельных элементов	17
Глава 3. Постановка задачи	21
Глава 4. Спектральные свойства ряда органических лигандов и комплексов лантанидов на их основе	23
Экспериментальные методики	24
Результаты	26
Глава 5. Электролюминесцентные устройства на основе комплексов лантанидов	36
Технология изготовления образцов OLED	36
Результаты	39
Выводы	44
Список литературы	45
Благодарности	48

Введение

В последние два десятилетия наблюдается повышенный интерес исследователей к органическим материалам, которые могли бы послужить альтернативой, а впоследствии и заменой современным полупроводникам в целом ряде практических приложений. Интерес к органическим материалам двоякий, с одной стороны имеется широкое поле применений для решения практических задач, с другой – ряд фундаментальных проблем: перенос энергии в иерархических системах, квантовые эффекты в органических нанокластерах и супрамолекулах, оптика отдельных молекул и др. Ярким примером этому служит возникновение молекулярной электроники – направления, основанного на попытках использовать отдельные молекулы (главным образом, органические) в качестве элементной базы микроэлектронных устройств. Основной причиной интереса к органике в этой области является близость достигнутой на сегодняшний день степени интеграции (т.е. числа элементов на единицу площади) к принципиальному порогу, оцениваемому величиной 10^7 см^{-2} . Другим, но родственным этому направлением, является поиск органических веществ, которые могли бы послужить материалами для создания эффективных электролюминесцирующих устройств, а также фотовольтаических ячеек (солнечных элементов). Здесь органические материалы обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционными неорганическими полупроводниками. Органические светоизлучающие диоды (organic light-emitting diodes, OLED) отличаются низкими рабочими напряжениями (4-5 вольт), легкостью управления цветом (в многоцветных OLED), возможностью изготовления их на гибких подложках, и, что немаловажно для промышленных применений, относительной простотой (а, следовательно, и дешевизной) технологии изготовления. Эти преимущества сочетаются с достижимостью высоких светимости и эффективности (рекордные величины составляют $\sim 100000 \text{ кд/м}^2$ и 20 лм/Вт). Основным ограничением по практическому использованию OLED являются невысокие сроки службы, характерные для большинства этих устройств. Поэтому, несмотря на то, что у лучших образцов были продемонстрированы сроки службы свыше 10000 часов, задача поиска и исследования новых веществ в качестве материалов для создания OLED является в настоящий момент очень актуальной.

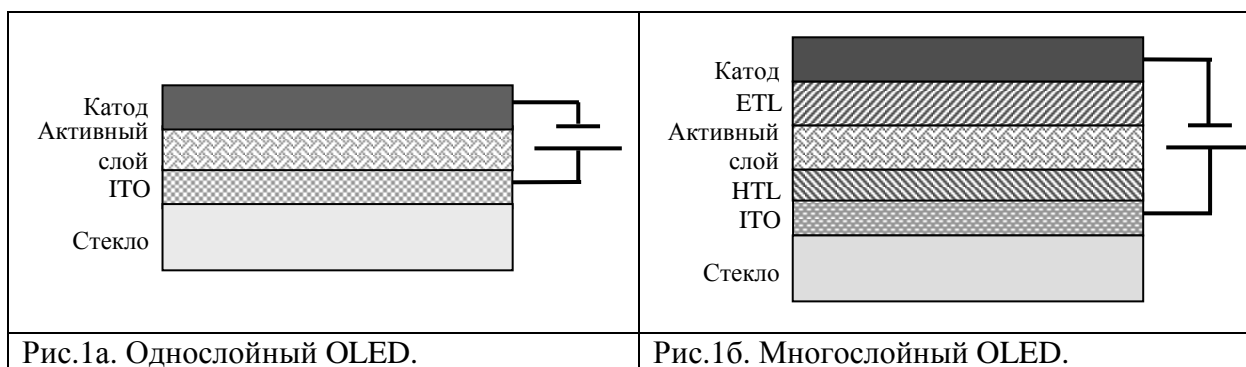
Данная работа была выполнена в Отделе люминесценции Физического института им. П.Н. Лебедева РАН в сотрудничестве с Лабораторией химии координационных соединений Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Целью работы являлось

исследование металлоорганических комплексов лантанидов на основе различных ароматических карбоновых кислот для оценки перспективности их использования в качестве материалов для OLED, а также установление зависимостей свойств исследуемых комплексов от их строения и состава. Выбор материалов для исследования связан с развиваемой в Отделе люминесценции концепцией использования композиционных макромолекул с эффективно люминесцирующим ядром и специальной периферией, предотвращающей самогашение люминесценции ядра и передающей энергию электронного возбуждения ядру оптимальным образом.

Глава 1. Основные принципы работы органических светоизлучающих диодов

Электролюминесценция – это люминесценция среды, возникающая при пропускании через нее электрического тока. Она представляет собой прямое преобразование электрической энергии в световую. Использование органических соединений для электролюминесцентных исследований началось относительно недавно, в 1960-х годах прошлого столетия, когда была впервые продемонстрирована электролюминесценция кристаллов антрацена [1]. Однако, несмотря на интенсивные исследования, первые органические электролюминесцентные устройства (ЭЛУ) обладали значительными недостатками, такими как высокое прикладываемое напряжение, рекристаллизация, низкая яркость излучения ($2,5 \text{ кд/м}^2$) и эффективность, а также малый срок службы, составляющий десятки минут. Интенсивное развитие исследований в области создания электролюминесцентных материалов началось в 80-х годах после открытия Tang и VanSlyke, которые показали, что, используя многослойную структуру формирования электролюминесцентного слоя, можно понизить рабочее напряжение и существенно увеличить квантовую эффективность электролюминесценции [2]. В качестве активного слоя в ЭЛУ был использован комплекс алюминия с 8-гидроксихинолином. Другое очень важное открытие было сделано в 1990 году Burroughes и сотрудниками, которые показали возможность использования так называемых π -сопряженных полимеров в качестве излучающих слоев в ЭЛУ [3]. Было показано (см., в частности, [4]), что механизмом электролюминесценции таких материалов является инжекция из электродов в рабочий слой электронов и дырок с последующей их рекомбинацией с образованием фотонов.

В настоящее время известны однослойные, многослойные, планарные и неоднородные органические ЭЛУ. Наиболее активно исследуемым сейчас видом ЭЛУ являются органические светоизлучающие диоды (organic light emitting diode, OLED). Типичный OLED представляет собой сэндвичеобразную структуру толщиной $\sim 100 \text{ нм}$ и состоит, помимо электродов, из одного или нескольких слоев (Рис.1а, 1б).



Однослойный OLED (Рис.1а) состоит из стеклянной подложки с нанесенным на нее прозрачным электродом, активного слоя и напыленного сверху металлического катода. Для получения высоких светимости и эффективности, а также для достижения небольших рабочих напряжений в качестве активного слоя в такой схеме должно быть использовано вещество, удовлетворяющее ряду требований.

Во-первых, оно должно обладать как электронной, так и дырочной проводимостью, т.е. иметь строение энергетических уровней, сходное со строением зон в полупроводниках. В случае органических соединений эта аналогия достигается строением высшей занятой молекулярной орбитали (HOMO) и низшей незанятой молекулярной орбитали (LUMO). Энергетический интервал между HOMO и LUMO при этом соответствует запрещенной зоне в полупроводнике. Энергетический интервал между HOMO и LUMO при этом должен соответствовать энергии фотонов оптического диапазона спектра.

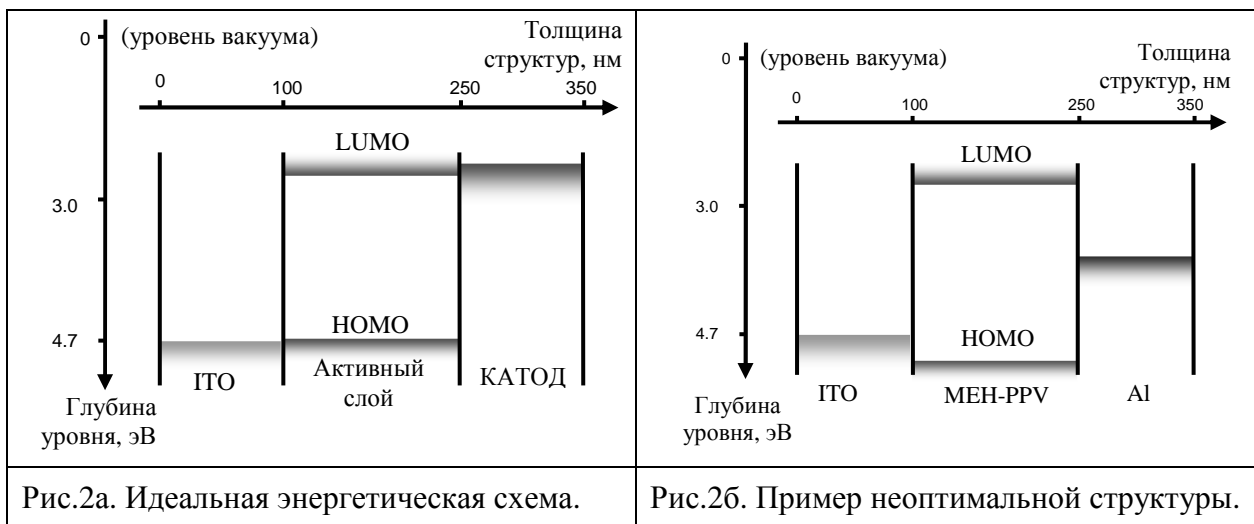
Во-вторых, строение вещества должно обеспечивать возможность слияния электрона и дырки с образованием возбужденного состояния, которое впоследствии может с большой вероятностью высветиться. Как правило, на практике требование о высокой вероятности высвечивания равносильно требованию высокого квантового выхода фотолуминесценции вещества.

В-третьих, это вещество должно образовывать однородные аморфные пленки. Это необходимо для правильной работы OLED, так как разрывная пленка приведет к короткому замыканию между электродами, а неоднородная по толщине либо содержащая мелкие кристаллы – к неоднородности плотности тока, неравномерной светимости, ускоренным локальным процессам деградации вещества с образованием газа и отслоением электродов и т.п.

Основными требованиями, налагаемыми на анод, являются хорошая прозрачность в видимом диапазоне спектра, хорошая проводимость и соответствие работы выхода

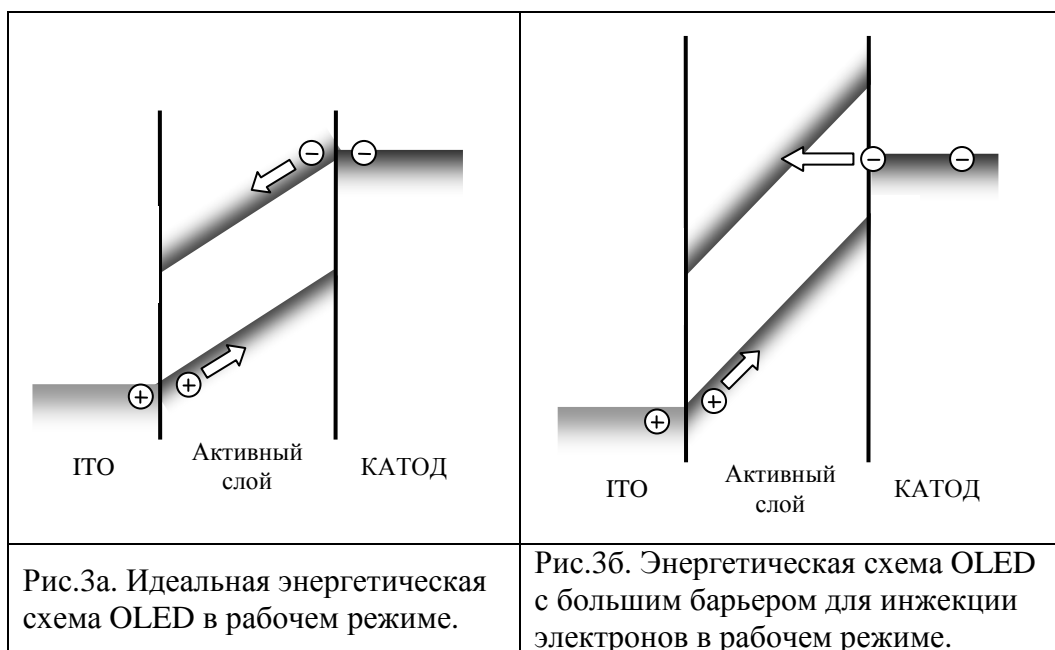
положению НОМО вещества активного слоя. Наиболее полно этим требованиям для большого числа веществ удовлетворяет тонкая (~100 нм) пленка из смеси оксидов индия и олова (indium-tin oxide, ITO).

В качестве катода в однослойном OLED следует выбирать металл с работой выхода, близкой или несколько меньшей, чем глубина положения LUMO вещества активного слоя. Для большинства пригодных в качестве активного слоя веществ эта глубина составляет от 2 до 3 эВ. Все металлы с работами выхода в этом диапазоне (например, кальций, барий, иттербий) являются химически активными. Как следствие, катодные слои из этих металлов чувствительны к воздействию окружающей среды и могут вступать в реакцию с материалами органических слоев, что вызывает нестабильность показателей рабочих характеристик OLED и ограничивает надежность получающихся устройств. Это сильно повышает уровень технологических требований для практического изготовления устройств. Использование же устойчивых к воздействию внешней среды материалов, таких как Al и In, ограничено из-за относительно высокого значения работы выхода (около 4.3 эВ), что приводит к повышению рабочего напряжения, уменьшению квантовой эффективности и времени жизни OLED. Сейчас очень актуальна проблема создания материалов с низкой работой выхода, которые могли бы быть использованы в качестве катода [5]. В настоящее время широко применяются различные сплавы: Mg:Ag (10:1) и Al:Li (99:1), а также комбинации различных слоев: LiF/Al [6], CsF/Al [7], LiF/Ca/Al [8].



Итак, первым, самым простым и грубым, но важным критерием отбора материалов для создания OLED является соответствие работ выхода материалов электродов положениям НОМО и LUMO вещества активного слоя. Поэтому положения этих уровней принято показывать на энергетической схеме OLED (рис. 2). На рис. 2а показан случай

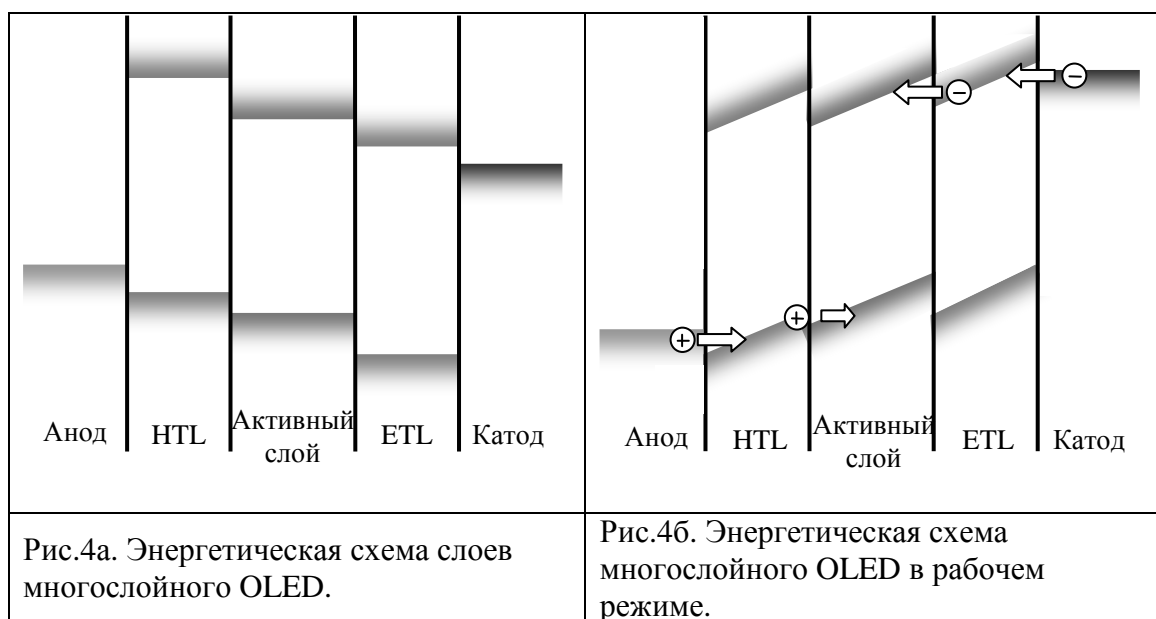
идеально подобранных по положению энергетических уровней материалов. В таком OLED, как правило, величины текущих токов и квантовая эффективность определяются величинами подвижности носителей в активном слое и значением квантового выхода люминесценции рабочего вещества. Вид энергетических схем такого OLED в рабочем режиме показан на рис.3а.



Однако полноценно удовлетворить всем перечисленным выше требованиям в однослойных OLED не представляется возможным. И первую трудность представляет, как правило, именно подбор электродов с работами выхода, соответствующими положениям HOMO и LUMO вещества активного слоя. Пример схемы однослойного OLED, у которого существует большой барьер для инжекции электронов в рабочее вещество, показан на рис.2б. В такой схеме электроны для попадания на LUMO должны протуннелировать через этот барьер (рис.3б), что сильно понижает электронный ток и повышает рабочее напряжение устройства. Кроме того, у большинства подходящих в качестве активного слоя веществ сильно отличаются подвижности электронов и дырок. Эти обстоятельства приводят к тому, что текущие через OLED электронный и дырочный токи оказываются сильно несбалансированными. Как следствие, квантовая эффективность OLED, т.е. отношение числа испускаемых фотонов к числу проходящих через структуру от катода к аноду электронов, оказывается низкой, т.к. она определяется в данном случае именно меньшим из токов носителей.

Избавить устройство от этого недостатка призваны дополнительные слои, используемые в многослойном OLED (рис 1, б). Наиболее часто используются так

называемые дыркопроводящие (hole transporting layer, HTL) и электропроводящие (electron transporting layer, ETL) слои. Их назначение состоит, во-первых, в создании промежуточной “ступени” в энергетической схеме OLED между электродом и активным слоем, что облегчает инжекцию носителей в случае большого барьера, и, во-вторых, в препятствовании сквозному протеканию носителей сквозь структуру, т.е. улучшению баланса между электронным и дырочным токами.



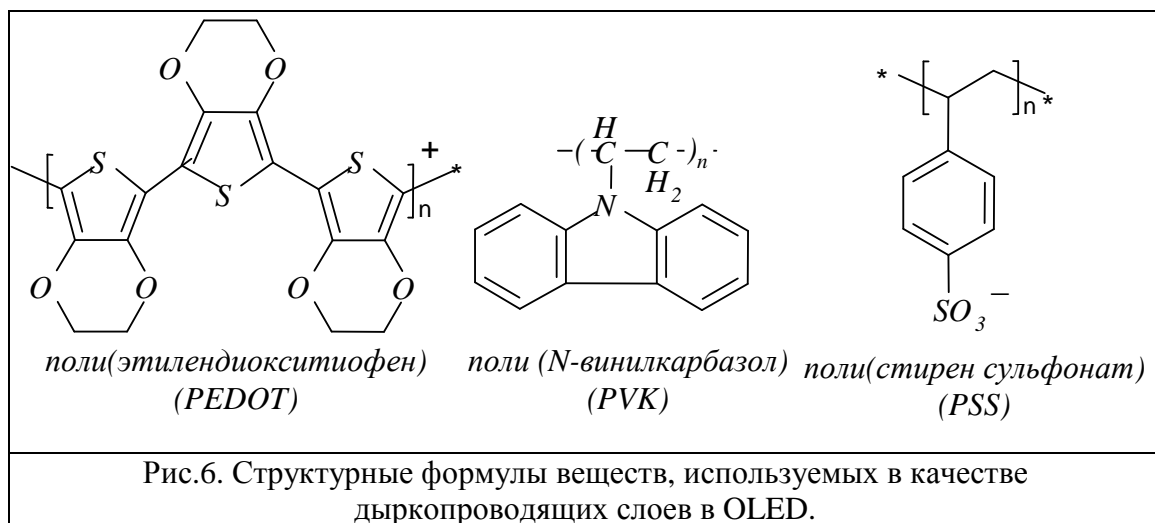
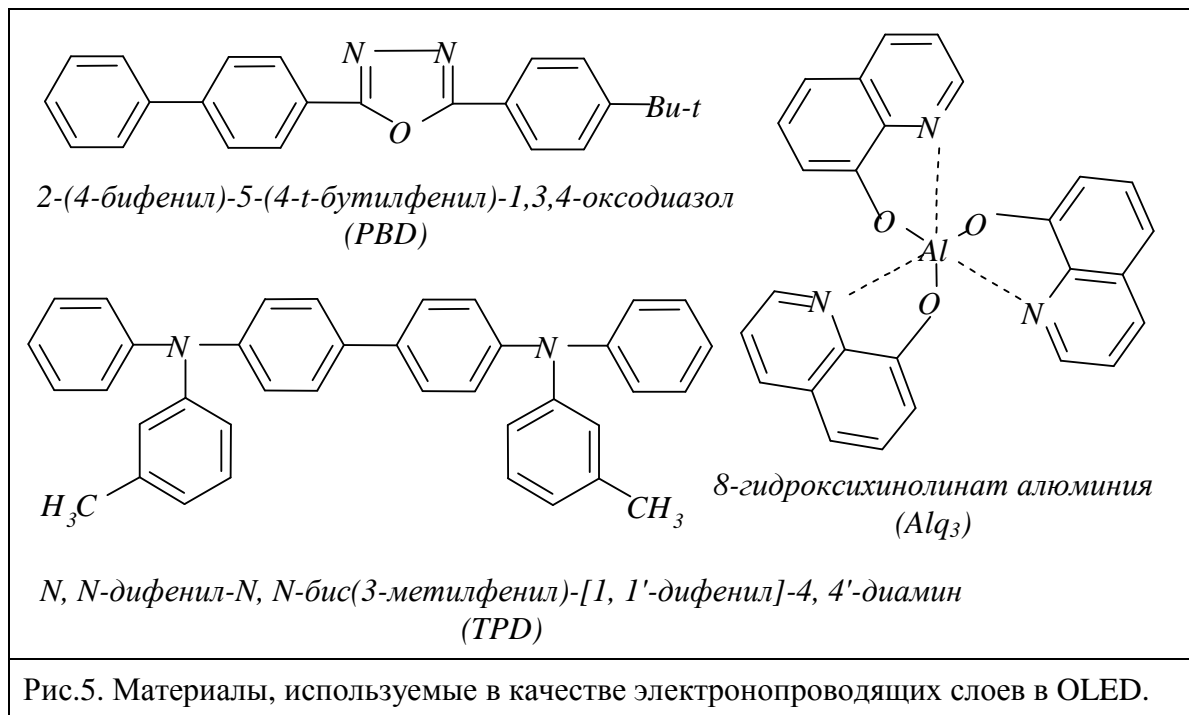
HTL помещается между анодом и активным слоем (рис.4а). В качестве материала для HTL выбирается вещество с НОМО, занимающим промежуточное (лучше всего, среднее) положение между величиной работы выхода материала анода и глубиной НОМО рабочего вещества. Положение LUMO у вещества HTL должно быть высоким, подвижность дырок большой, подвижность же электронов – наоборот, маленькой. Кроме того, желательно, чтобы расстояние между НОМО и LUMO было больше, чем у вещества активного слоя. Это сделает невозможным перенос энергии возбуждения от рабочего вещества на вещество HTL, а также обеспечит автоматическое выполнение условия высокого положения LUMO.

ETL помещается между активным слоем и катодом, и обладает относительно электронов свойствами, аналогичными свойствам HTL относительно дырок (рис.4а).

На рисунке 4б показана энергетическая схема многослойного OLED в рабочем режиме. Видно, что введение дополнительных слоев приводит к замене одного высокого потенциального барьера двумя низкими. Так как вероятность туннелирования, грубо говоря, падает с уменьшением высоты барьера экспоненциально, то вероятность

последовательного туннелирования через два низких барьера оказывается значительно выше, чем через один высокий, что и ведет к облегчению инжекции носителей в активную среду.

Примеры веществ, используемых в качестве ETL и HTL, показаны на рис.5 и рис.6, соответственно.



Глава 2. Материалы

Итак, слои OLED, а, соответственно, и материалы для их изготовления, можно разделить на люминесцентные и транспортные. Но для материалов такое разделение неоднозначно, так как зачастую материал, подходящий для изготовления активного слоя в устройстве с одним составом слоев, является одновременно неплохим кандидатом для ETL или HTL в другом.

С другой стороны, органические электроактивные материалы можно разделить на два основных типа в зависимости от их молекулярной структуры: высокомолекулярные (полимеры) и низкомолекулярные. К достоинствам низкомолекулярных соединений относятся возможность высокой очистки, легкость нанесения путем вакуумного напыления, их высокий квантовый выход флуоресценции (для люминесцентных) и многообразие выбора, к недостаткам – перекристаллизация, образование комплексов, реакционная способность. В отличие от низкомолекулярных материалов, полимеры практически не кристаллизуются, легко отливаются; они отличаются низкой стоимостью, механической прочностью, гибкостью, позволяют легко получить свечение в различном спектральном диапазоне. Используя различные полимеры, можно перекрыть область люминесценции от ближней УФ до ближней ИК. Однако они имеют, как правило, малый квантовый выход флуоресценции, плохо очищаются. Хорошими материалами для переноса электронов являются многие комплексы металлов [2, 15], производные оксадиазола [16], триазола [17], перилентетракарбоновой кислоты [18], силола [19], полифенилхиноксалин [20] и др., для переноса дырок – производные трифенилдиамина [2, 21, 22], CuPc [23], BMA-3T [24], TPTE [25], MTDATA [26], производные триазинстильбена [27], пиразолина [28], поливинилкарбазол [29], дифениламинофенилфлуорен [30], нафтилендиамин [31] и др. Свойства переноса заряда, как и флуоресценции, сильно зависят от структуры молекул. Например, в зависимости от заместителей (электронодонорные или электроноакцепторные) органические молекулы (например, оксадиазолы) могут быть материалами для переноса как дырок, так и электронов.

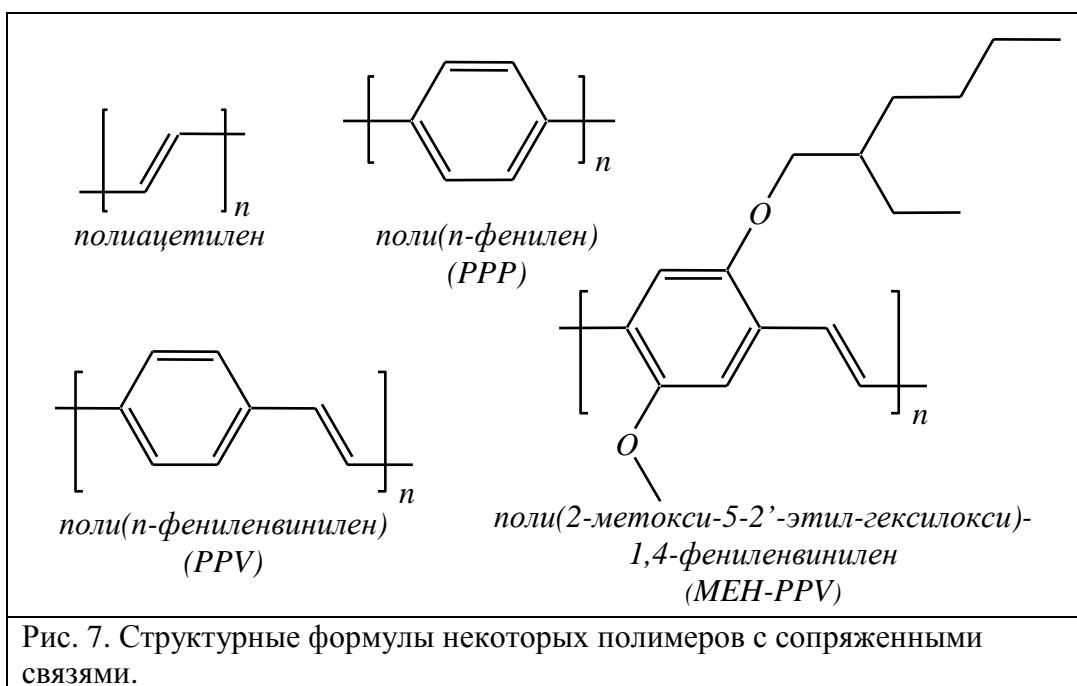
Существует несколько классов органических электроактивных материалов: ароматические и гетероциклические соединения, хелатные комплексы металлов, спиро- и разветвленные соединения, дендримеры и полимеры. Наибольшее распространение получили представители последнего.

Обширный класс электроактивных соединений представляют также органические комплексы, главным образом - металлов. Прежде всего, это гидроксифинолат алюминия Alq_3 , на котором впервые получена ЭЛ в многослойной структуре [2], хинолинаты бора, флавоны бериллия, азотинцинковые комплексы, фталоцианины, используемые в качестве дополнительных транспортных слоев. К отдельному ряду относятся комплексы, в которых люминесценция возникает при возбуждении как синглетных, так и триплетных состояний, что позволяет, в принципе, ожидать наиболее высокой квантовой эффективности ЭЛ (до 100%).

Рассмотрим более подробно наиболее распространенные из перечисленных классов материалов.

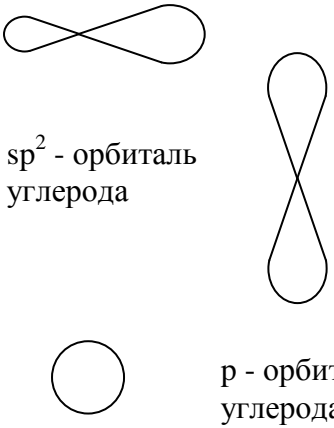

Полимеры с сопряженными связями

Полимеры с сопряженными связями (рис. 7) в настоящее время наиболее широко используются в качестве материалов для слоев OLED, как в экспериментальных, так уже и в промышленных образцах [9].



Под полимерами с сопряженными связями (далее – сопряженными полимерами) здесь понимается класс полимеров, для которых характерно наличие чередующихся одинарной и двойной углеродных связей, причем чередование это простирается на всю полимерную цепь. На языке молекулярных орбиталей это обстоятельство означает

наличие орбитали, электроны которой «делокализованы» на всем протяжении полимерной молекулы (в случае отсутствия каких-либо конформационных дефектов полимерной цепи). Рассмотрим образование молекулярных орбиталей в таких полимерах на простейшем примере полиацетилена (см. рис.7). Основная электронная конфигурация углерода имеет вид $C 1s^2 2s^2 2p^2$, однако в образовании орбиталей в молекулах сопряженных полимеров участвуют sp^2 -гибридизованные орбитали углерода: $C 1s^2 2sp^2 2p^1$. Оси sp^2 -орбиталей расположены в одной плоскости, составляя углы по 120° друг с другом (рис.8).

 <p>sp^2 - орбиталь углерода</p> <p>p - орбиталь углерода</p> <p>s - орбиталь водорода</p>	 <p>Вид в плоскости, перпендикулярной плоскости sp^2 - орбиталей</p> <p>Вид в плоскости, параллельной плоскости sp^2 - орбиталей</p>
<p>Рис.8а. Схематические изображения атомных орбиталей.</p>	<p>Рис.8б. Схемы атомных орбиталей, формирующих полимерную цепь полиацетилена.</p>

Две из них участвуют в образовании σ -связей с соседними атомами углерода, третья образует σ -связь с атомом водорода. Негибридизованные же $2p$ -орбитали расположены перпендикулярно плоскостям sp^2 -орбиталей. Эти $2p$ -орбитали атомов углерода, сливаясь, могут образовать одну из двух молекулярных π -орбиталей, протяженных вдоль всей полимерной молекулы: связывающую либо разрыхляющую, обозначаемых π и π^* , соответственно. Энергия связи π -орбитали положительна, и эта орбиталь заселена в основном состоянии молекулы сопряженного полимера, в то время как π^* -орбиталь

обладает отрицательной энергией связи и ее заселение происходит в возбужденном состоянии молекулы. Так как энергия связи σ -орбиталей значительно больше абсолютной величины энергии связи π^* -орбитали, то даже в возбужденном состоянии молекула остается стабильной, хотя и повышается вероятность распада, окисления и т.п. Ключевым обстоятельством в электронном строении сопряженных полимеров является наличие энергетического зазора между π - и π^* -орбиталями. Этот зазор и придает сопряженным полимерам сходство с полупроводниками [12]. π -орбиталь при этом играет роль, аналогичную валентной зоне в полупроводниках, π^* -орбиталь – зоне проводимости, а зазор между ними – запрещенной зоне. Это сходство и обеспечивает применимость сопряженных полимеров в качестве материалов для различных слоев в OLED (главным образом для активных и дыркопроводящих слоев, так как подвижность дырок в сопряженных полимерах обычно намного выше подвижности электронов).

В изготовлении OLED на основе сопряженных полимеров были достигнуты значительные успехи. Например, для OLED на базе МЕН-PPV (см. рис.7) была продемонстрирована яркость 10000 кд/м^2 (область возможности практического применения начинается со 100 кд/м^2) [13]. Время жизни устройства в рабочем режиме составило 10000 часов, квантовая эффективность - 2,5%. Тем не менее, полимерные материалы имеют несколько недостатков:

- Сопряженные полимеры имеют широкие спектры люминесценции, из-за чего невозможно получение излучения чистого, близкого к монохроматическому, цвета (хотя для применений в дисплеях это может быть и не важно в силу механизма цветного зрения человека).
- Полимеры легко окисляются, подвержены воздействию влаги и света, что резко сокращает время жизни и требует усложнения технологического процесса изготовления устройств.
- Сложность получения полимеров высокой степени очистки.
- Плохая воспроизводимость параметров OLED по причине трудности контроля над степенью полимеризации сопряженных полимеров.
- Термическая нестабильность полимеров (может быть важной, поскольку в процессе работы устройств локальные температуры могут достигать достаточно больших значений).
- Невозможность изготовления пленок путем напыления в вакууме.

- Обладают обычно невысоким квантовым выходом люминесценции, теоретически ограниченным сверху величиной 25% (в предположении, что излучение происходит только из синглетных состояний) [14].

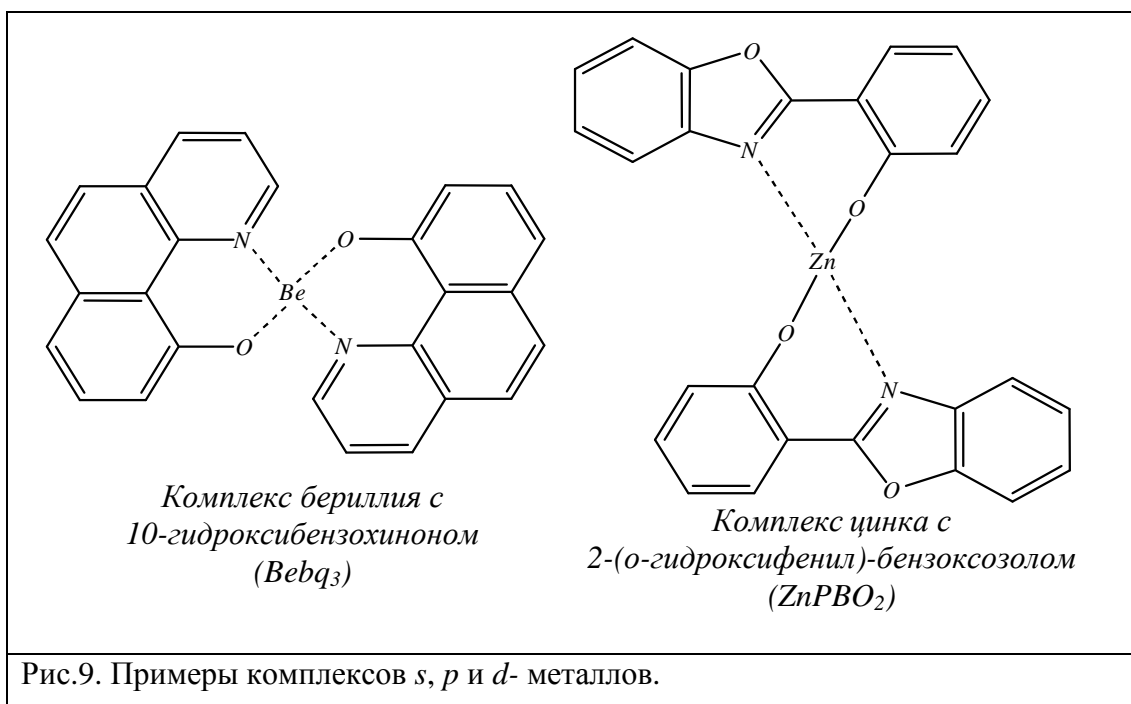
Координационные соединения s , p и d – металлов

Под координационными соединениями металлов здесь понимаются металлоорганические комплексы, в которых несколько органических элементов (называемых лигандами) соединены с одним атомом (ионом) металла (называемым координирующим атомом или комплексообразователем).

Для применимости в OLED комплексы металлов должны отличаться высокой эффективностью флуоресценции в твердом состоянии, обладать проводимостью для обоих типов носителей, образовывать пленки при термическом напылении в вакууме и, как следствие, быть термически стабильными и изолируемыми (т.е. образованными из не связанных химической связью молекул). Многие координационные соединения обладают эффективной флуоресценцией в растворах, но лишь небольшая их часть удовлетворяет всем перечисленным требованиям. Причина этого состоит в том, что в растворах в состав многих комплексов внедряются молекулы растворителя (на химическом языке – входят в координационную сферу), заполняя свободные координационные места. В твердом состоянии это невозможно, что зачастую приводит к сильному падению квантового выхода флуоресценции и плохой термической стабильности (по сравнению с комплексами, у которых все координационные места заняты) [11].

Применение комплексов металлов в OLED началось с открытия 8-гидроксихинолината алюминия Alq_3 (см. рис. 5) в 1987 году [2]. Alq_3 – очень стабильный материал, который можно сублимировать без разложения при температуре около 350 °C. В твердом состоянии эффективность его фотолюминесценции составляет 32%. Подвижность электронов в пленках Alq_3 оценивается величиной 10^{-5} см²/(В·с), подвижность же дырок на два порядка меньше. С тех пор был достигнут значительный прогресс. Например, рекорд квантовой эффективности OLED (13,7%) был установлен на структуре с комплексом иридия в качестве активного слоя [32].

Кроме Alq_3 , заслуживают отдельного упоминания также 10-гидроксibenзохинонат бериллия ($Bebq_3$) и 2-(*o*-гидроксифенил)-бензоксозолат цинка ($ZnPBO_2$) (рис.9).

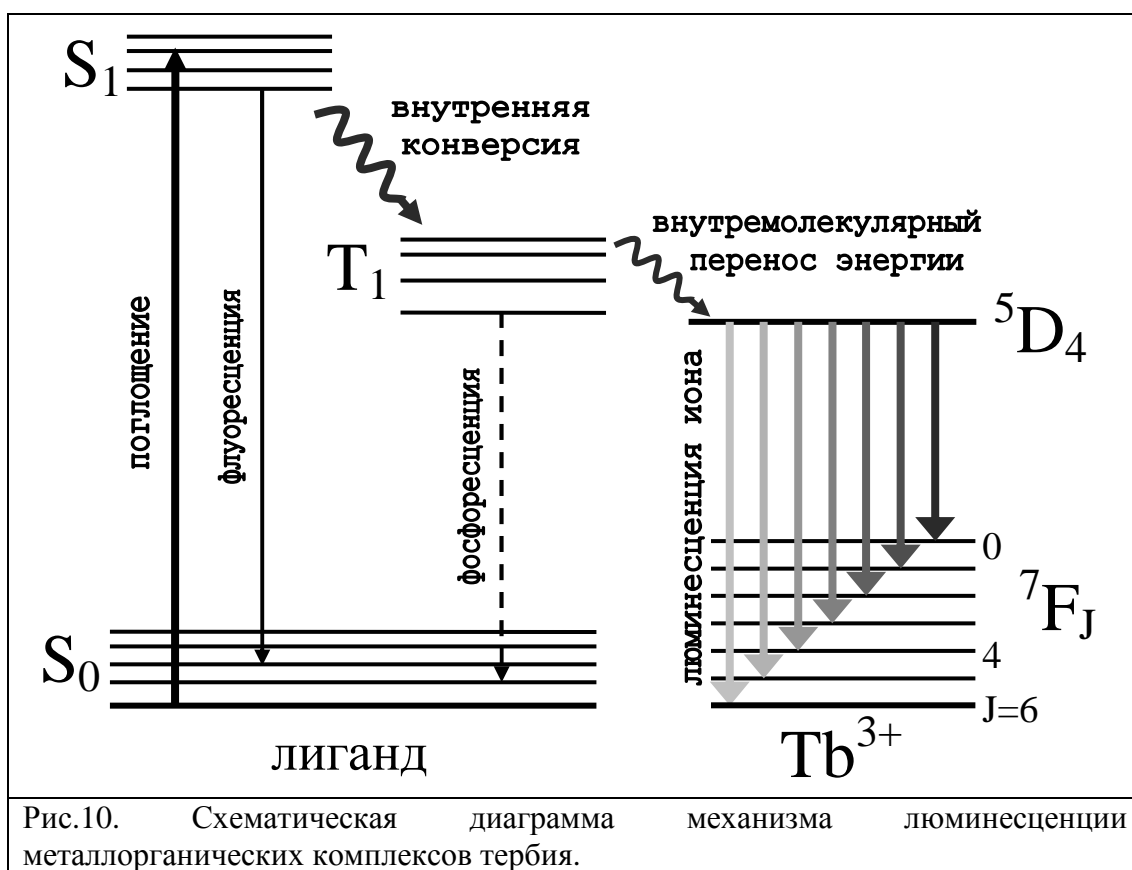


OLED на основе $Bebq_3$ проявили время работы свыше 15000 часов [33]. $ZnPBO$ обладает очень широким спектром электролюминесценции. OLED на его основе проявили свечение зеленовато-белого цвета с яркостью более 10000 кд/м² при 8 В, что делает этот комплекс редким кандидатом для однокомпонентной электролюминесценции белого цвета [34]. Кроме того, упомянутые комплексы (как и Alq_3) могут служить в качестве электропроводящих слоев, а также в качестве матриц для получения слоев из композитных материалов.

Координационные соединения *s*, *p* и *d* металлов, таких как Mg, Be, Al и Zn, лишены почти всех недостатков полимерных электроактивных материалов. Действительно, они более устойчивы к воздействию влаги, кислорода и света, более термостабильны, допускают достижение большой степени очистки. Но проблема большой ширины спектров излучения также присуща этим комплексам, как и сопряженным полимерам, поскольку их люминесценция обусловлена люминесценцией органических лигандов [10]. Роль металла в отношении оптических свойств сводится лишь к некоторому влиянию на спектр и эффективность люминесценции. Интересным решением этой проблемы являются комплексы редкоземельных элементов (РЗЭ), рассматриваемые в следующем разделе.

Координационные соединения редкоземельных элементов

Интересным классом веществ с точки зрения использования их в качестве материалов для люминесцирующих слоев в OLED являются координационные соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) либо, точнее, лантанидов. Их основным идейным отличием от рассмотренных выше комплексов является то, что люминесцирует в них ион редкоземельного элемента (как правило, трехзарядный), а не органические лиганды. В таком случае спектр люминесценции вещества определяется преимущественно ионом, а все остальные параметры зависят от лигандов. Объяснение механизма фотолюминесценции комплексов РЗЭ было впервые предложено Вейсманом [35], который предположил, что фотон может быть поглощен органическим лигандом, после чего происходит перенос энергии на резонансный уровень иона РЗЭ. Полный механизм был опубликован Кросби [36]. Его схематическая диаграмма показана на рис.10.



При поглощении кванта света молекула органического соединения переходит в возбужденное синглетное состояние (рис. 10), из которого она в результате безызлучательных переходов попадает в наинизшее возбужденное синглетное состояние S_1 . Из последнего молекула может вернуться в основное состояние либо излучая квант

света ($S_1 \rightarrow S_0$, флуоресценция лиганда), либо через безызлучательную дезактивацию вследствие соударения с окружающими молекулами. Из состояния S_1 часть молекул может перейти также в одно из триплетных состояний T , обладающее большей продолжительностью жизни, так как переход из него в основное запрещен. С триплетного уровня молекула может вернуться в основное состояние в результате запрещенного по спине перехода ($T \rightarrow S_0$, фосфоресценция лиганда), либо возбуждение может быть перенесено на центральный ион РЗЭ. Последний перенос возбуждения является специфической особенностью комплексов РЗЭ с органическими лигандами. В основном этот процесс заключается в переносе энергии с триплетного уровня лиганда к соответствующему по энергии $4f$ -уровню иона РЗЭ и, как было показано [40], описывается обменно-резонансным механизмом по Декстеру [41]. При поглощении энергии, переданной с триплетного уровня органического лиганда, ион РЗЭ переходит в возбужденное состояние и может претерпеть излучательный переход, приводящий к образованию характеристической линии излучения иона. Не все возбужденные уровни ионов лантанидов обладают этой способностью. Те же, которые ею обладают, обычно обозначаются как “резонансные уровни”.

Итак, на каждом «участке пути» переноса энергии к иону лантанида существует какой-либо дезактивационный процесс, конкурирующий с полезными процессами переноса. Таким образом, для высокой эффективности фотолюминесценции комплекса флуоресценция и фосфоресценция лиганда должна быть минимальна.

Следовательно, при выборе подходящей пары «лантанид – лиганд» должны быть рассмотрены два важных фактора [37, 38]:

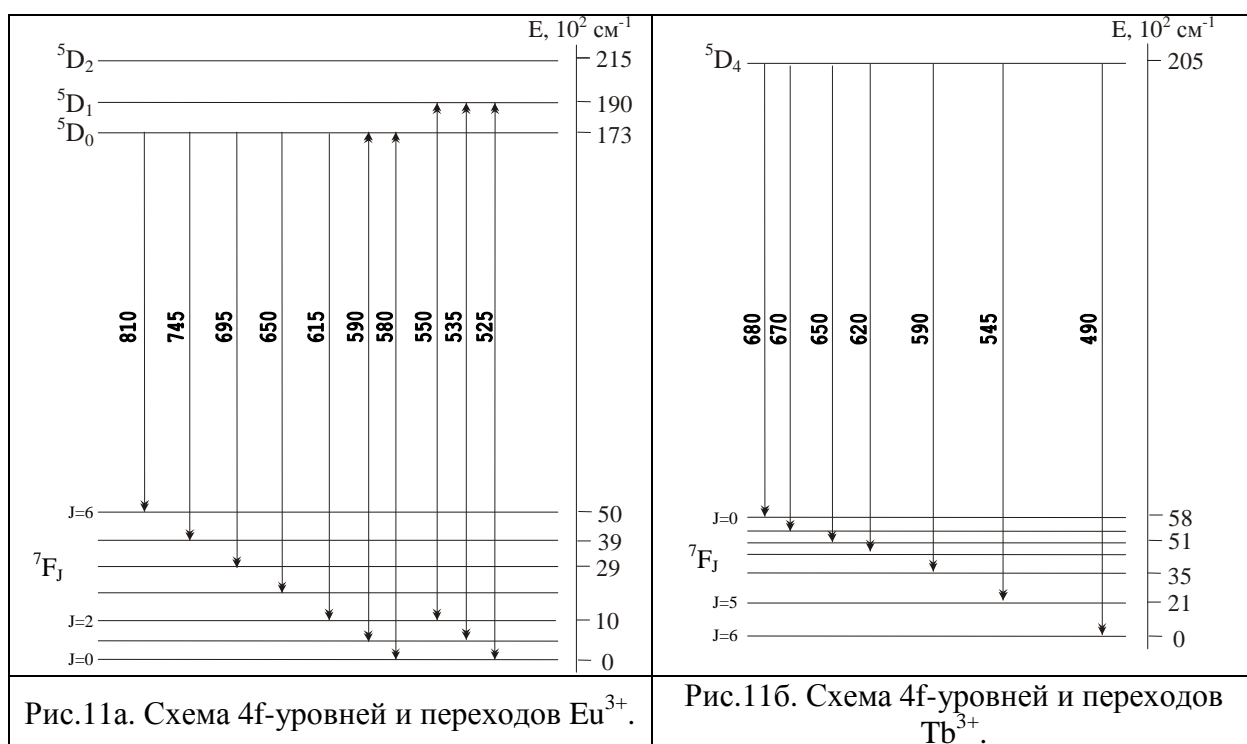
1. Энергия резонансного уровня должна быть близкой, но несколько ниже, чем энергия триплетного уровня, чтобы вероятность перехода с триплетного уровня лиганда на резонансный уровень РЗЭ(III) была высока.
2. Вероятность безызлучательной дезактивации резонансного уровня должна быть мала по сравнению с вероятностью излучательного перехода.

На основании этих факторов Ван и Кросби классифицировали ионы лантанидов в три группы [39]:

1. Ионы La^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} можно отнести к первой группе, они не имеют электронных переходов в видимой и близкой инфракрасной частях спектра. У иона La^{3+} отсутствуют $4f$ -электроны, у Lu^{3+} полностью заполнена $4f$ -оболочка, у Gd^{3+} резонансный уровень расположен выше, чем триплетные уровни

известных лигандов. В этом случае перенос энергии от органической части молекулы к иону РЗЭ(III) невозможен, поглощенная энергия переходит в молекулярную флуоресценцию и фосфоресценцию. При этом часто велика вероятность интеркомбинационных переходов и, соответственно, велико отношение выхода фосфоресценции к флуоресценции в органической части комплекса. Поэтому эти соединения наиболее часто используются для получения спектров фосфоресценции органических лигандов при оценке положения триплетного уровня.

- Вторая группа включает ионы Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} и Yb^{3+} , которые получают энергию от триплетных уровней лиганда, но она быстро расходуется на безызлучательные переходы внутри близко расположенных излучательных уровней данных ионов. Наряду с люминесценцией ионов могут наблюдаться слабая молекулярная флуоресценция и фосфоресценция.
- Третья группа состоит из ионов Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} . Комплексы этих ионов обнаруживают сильную ионную флуоресценцию со слабой молекулярной флуоресценцией и фосфоресценцией. Эти характеристики указывают на: 1) эффективный перенос энергии с триплетного уровня органического лиганда на резонансный уровень иона лантанида; 2) менее выраженную безызлучательную дезактивацию. Схемы строения уровней, соответствующих 4f-4f переходам ионов европия и тербия, показаны на рис.11а и 11б.



Обычно для каждого иона РЗЭ один или два подуровня основного состояния являются предпочтительнее всех других. Таким образом, в спектре излучения существует обычно полоса, которая значительно превышает все другие по интенсивности. А так как полосы в спектрах РЗЭ очень узкие (они слабо подвержены уширению по причине экранирования 4f-оболочки внешними электронами), то получаемый цвет излучения близок к монохроматическому.

Другим важным преимуществом комплексов лантанидов является принципиальная достижимость квантового выхода, равного 100%. Действительно, обычно принципиальным ограничением на этом пути является переход молекулы в триплетное состояние, в котором всегда высока вероятность безызлучательной релаксации. А в комплексах РЗЭ переход в триплетное состояние не только не является «вредным», но просто необходим как часть процесса переноса энергии на ион лантанида.

Глава 3. Постановка задачи.

Получение комплексов лантанидов с высокой эффективностью люминесценции является важной научной задачей для различных групп исследователей во всем мире. Можно выделить ряд классов лигандов, используемых для получения комплексов лантанидов с эффективной фотолюминесценцией:

- β -дикетоны [42];
- производные карбоновых кислот [43];
- производные пиразолона [44];
- макроциклические лиганды [45];
- криптанды [46];
- поданды [47] и др.

В настоящее время наиболее широко изучены люминесцентные свойства β -дикетонатов и пиразолонатов. Некоторые из β -дикетонатов, карбоксилатов и пиразолонатов РЗЭ опробованы в качестве электролюминесцентных материалов. Однако обладание высоким квантовым выходом фотолюминесценции является не единственным требованием, предъявляемым к кандидатам в материалы для электролюминесцентных устройств. Не менее важны химическая и термическая стабильности рабочего вещества. И в этом отношении класс комплексов на основе производных карбоновых кислот обладает существенными преимуществами. Кроме того, этот класс соединений предоставляет широкие возможности по модификации различных свойств с помощью изменения состава комплексов. Это связано с возможностью введения в молекулы лигандов различных по природе и строению заместителей, а также с возможностью добавления в однороднолигандный комплекс различных по природе и строению дополнительных нейтральных лигандов. Таким образом можно изменять не только люминесцентные свойства, но летучесть, растворимость, термическую устойчивость, пленкообразующие свойства и т.д. При этом основной интерес представляют закономерности зависимостей перечисленных параметров от строения и состава комплексов. Знание этих закономерностей может позволить целенаправленное варьирование состава молекул с целью достижения требуемых свойств получаемого вещества.

Итак, целью данной работы являлось:

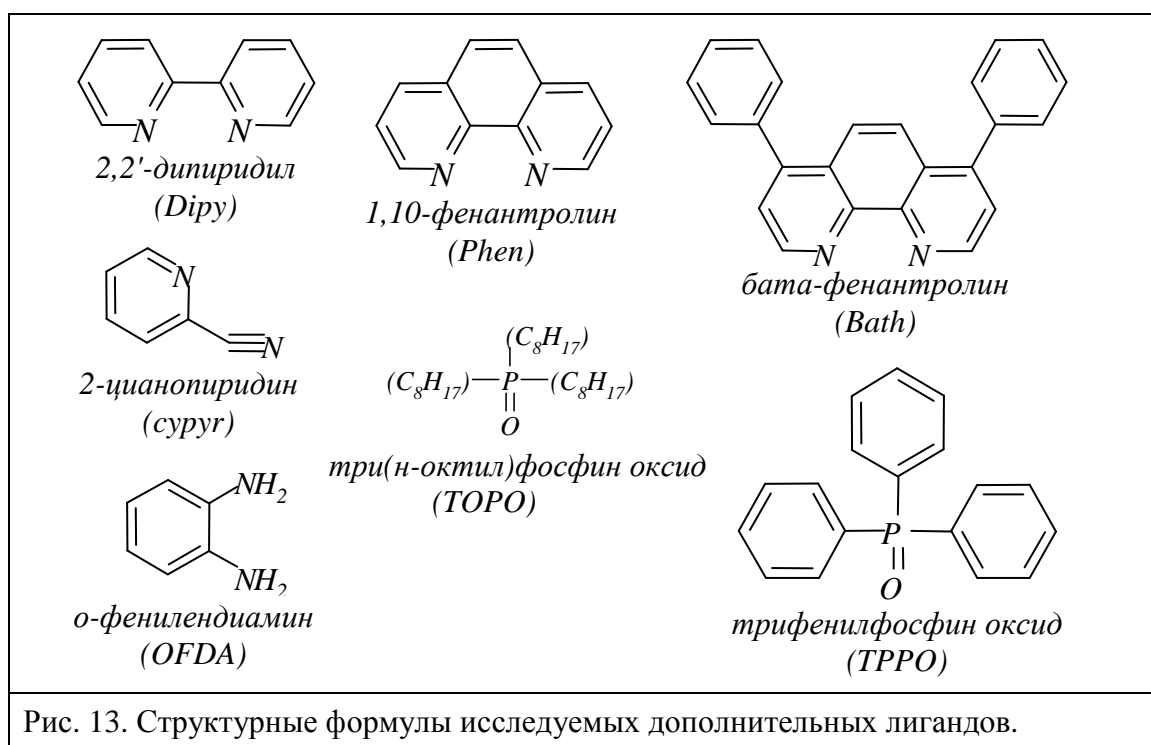
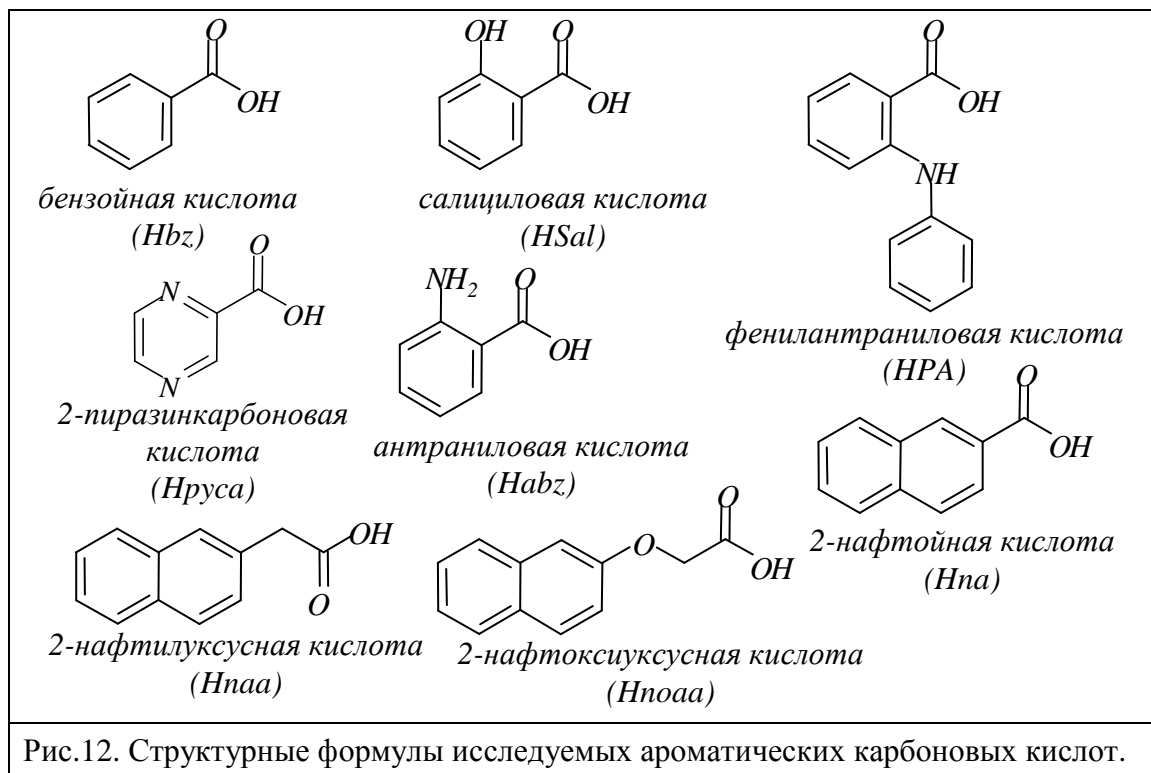
1. Проведение исследования спектральных свойств (спектров поглощения и фосфоресценции) ряда различных карбоновых кислот и нейтральных

лигандов с целью установления их корреляции со свойствами синтезируемых на их основе комплексов лантанидов.

2. Исследование спектральных характеристик и относительных квантовых выходов различных комплексов на основе исследованных лигандов.
3. Проведение анализа, устанавливающего связь между результатами пунктов 2 и 1.
4. Отбор наиболее перспективных комплексов и изготовление пробных образцов OLED на основе выбранных веществ.
5. Оптимизация структуры OLED, исследование полученных образцов, анализ результатов.

Глава 4. Спектральные свойства ряда органических лигандов и комплексов лантанидов на их основе

Для исследования было выбрано несколько карбоновых кислот (см. рис. 12) и дополнительных органических лигандов (см. рис. 13).



Экспериментальные методики

Спектры поглощения. Спектры поглощения веществ измерялись в растворах в различных органических растворителях. Для измерений использовались кварцевые кюветы с внутренней толщиной 1мм. Измерения велись на спектрофотометре UV-VIS SPECORD M40 фирмы Carlzeiss Jena. Спектральное разрешение было лучше 1нм. Осуществлялось последовательное измерение оптических плотностей раствора и растворителя, после чего спектр растворителя вычитался из спектра раствора.

Спектры люминесценции. Для измерения спектров люминесценции использовался многоканальный спектрометр с оптоволоконным вводом излучения S2000 фирмы Ocean Optics, спектральное разрешение 8 нм. Спектры люминесценции комплексов измерялись в растворах. Учета реабсорбции не требовалось, так как спектры люминесценции и поглощения всех исследованных объектов не перекрывались. Спектры фосфоресценции гадолиниевых комплексов измерялись в порошках при температуре жидкого азота (77 K). Для этого зажатые между двумя кварцевыми стеклами порошки погружались в жидкий азот, налитый в сосуд Дьюара с прозрачными стенками. В качестве источника возбуждения во всех случаях измерения спектров люминесценции использовался азотный лазер ЛГИ-21 (длина волны 337 нм). Также спектры люминесценции измерялись с помощью спектрофлуориметра (см. ниже).

Измерение относительного квантового выхода веществ. Рассмотрим методику, применявшуюся в данной работе для измерения относительного квантового выхода фотолюминесценции. Итак, под квантовым выходом фотолюминесценции понимают отношение числа квантов, испущенных веществом, к числу квантов, поглощенных веществом:

$$\Phi = \frac{N}{N_0}. \quad (1)$$

Спектр излучения - это функция длины волны (либо частоты), устанавливающая пропорциональность между бесконечно малым интервалом длин волн (либо частот) и мощностью доли заключенного в этом интервале излучения:

$$dW \sim I(\lambda)d\lambda, \quad (2)$$

причем коэффициент пропорциональности зависит лишь от выбранных единиц измерения. Если при практическом измерении спектра под dW понимать мощность, попадающую во входную апертуру измерительного прибора, то этот коэффициент пропорциональности зависит, кроме того, от «геометрии» эксперимента. Формула Планка

связывает число световых квантов одной частоты, заключенную в них энергию, и саму их частоту:

$$E = \hbar \omega N . \quad (3)$$

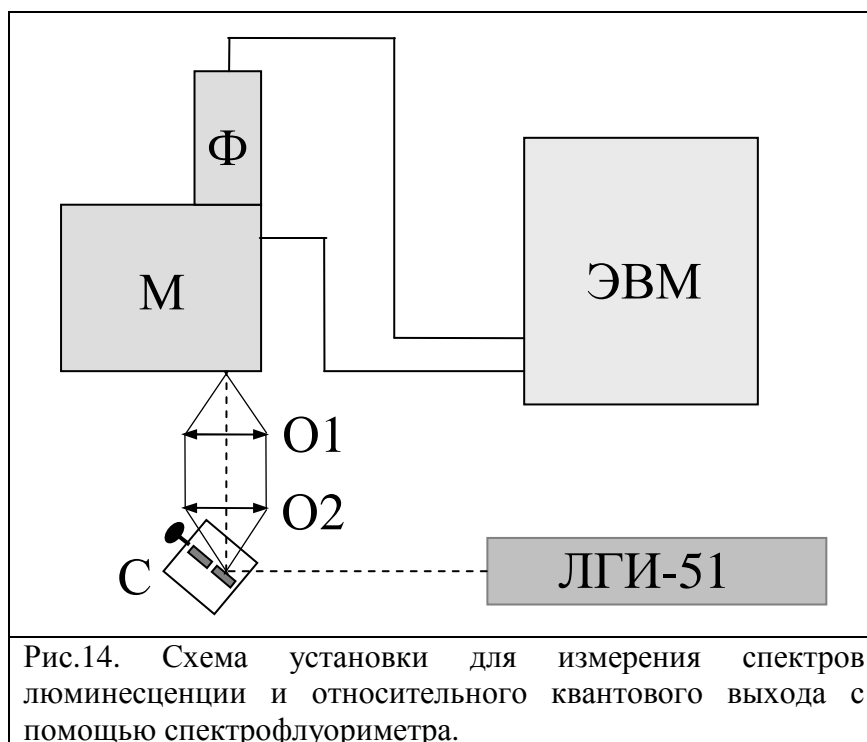
Предполагая время измерения ΔT и мощность излучения фиксированными, используя формулы (2) и (3) и заменяя ω на $\frac{2\pi c}{\lambda}$, получим $dE = \Delta T dW = \frac{2\pi \hbar c}{\lambda} dN \sim \frac{I(\lambda)d\lambda}{\Delta T}$ или $dN \sim I(\lambda)\lambda d\lambda$, где все постоянные величины из предыдущего выражения вошли в коэффициент пропорциональности. Итак, при постоянных условиях эксперимента для суммарного числа квантов, попавших в измерительный прибор, имеем

$$N \sim \int_0^{\infty} I(\lambda)\lambda d\lambda , \quad (4)$$

где $I(\lambda)$ – измеренный спектр, а коэффициент пропорциональности – константа. Согласно (1), для отношения квантовых выходов веществ А и В можно записать:

$$\frac{\Phi_a}{\Phi_b} = \frac{N_a}{N_b} \frac{N_{0b}}{N_{0a}} . \quad (5)$$

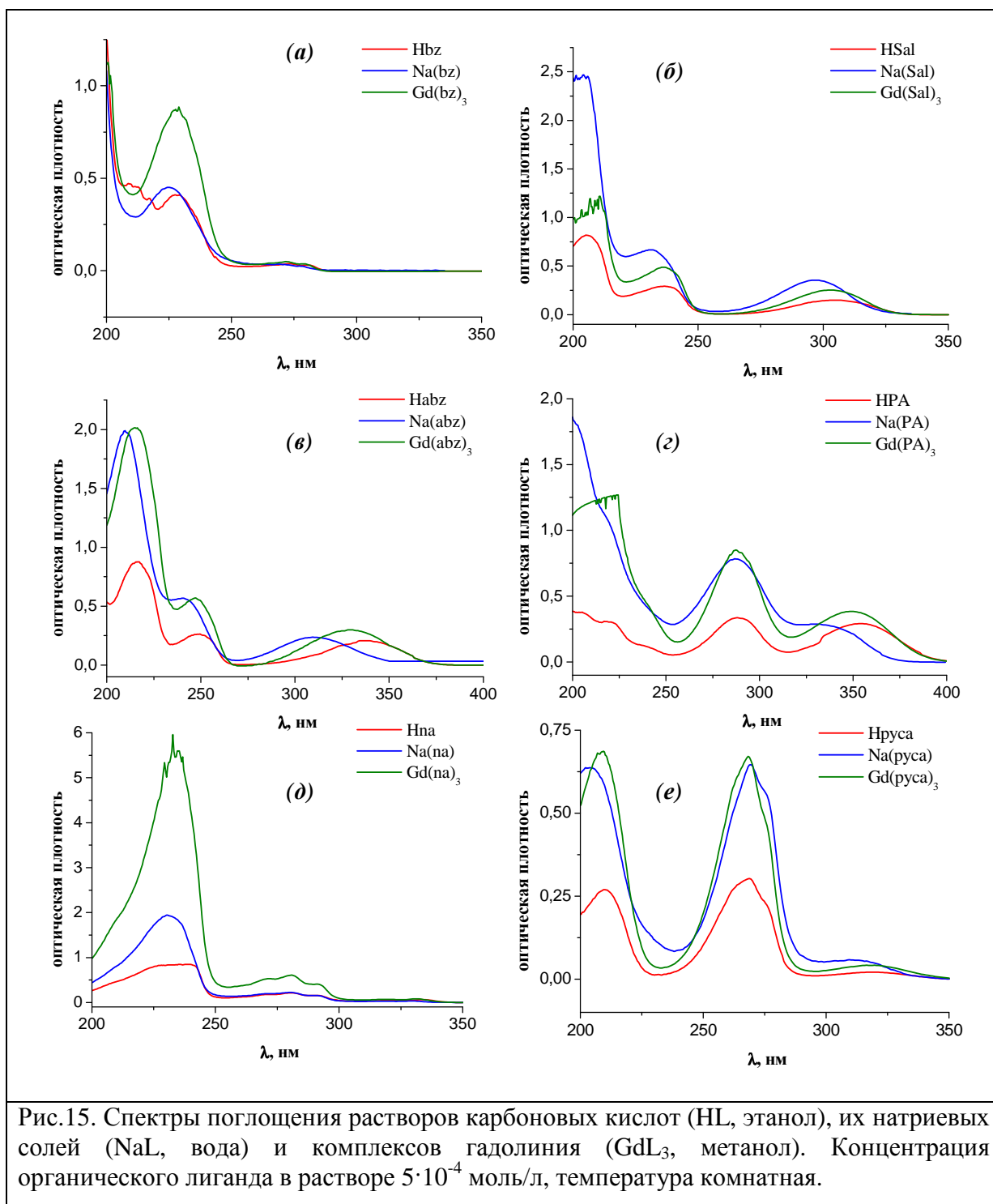
В практическом случае при одинаковых условиях измерения для обоих веществ под N_a и N_b можно понимать суммарное число квантов, попадающее в измерительный прибор за время измерения, а под N_{0a} N_{0b} – число фотонов, поглощаемых за время измерения молекулами веществ, находящимися в пределах поля зрения входной апертуры прибора. Первое отношение из правой части (5) может быть вычислено с использованием (4). Определение же второго отношения практически возможно при использовании одной из следующих реализаций экспериментальной схемы: либо используются оптически плотные растворы, так что толщина светящейся области очень мала по сравнению с размером пучка возбуждающего света на кювете, либо используются тонкие кюветы (и толщина светящейся области тоже мала), но поглощается не все возбуждающее излучение. В первом случае интересующее нас отношение равно единице, а во втором – отношению долей задерживаемого в толще кюветы возбуждающего излучения. Схема установки, на которой была реализована эта методика, показана на рис.14.



Установка состоит из оптической схемы и спектрофлуориметра с компьютерным управлением. Спектрофлуориметр включает в свой состав: «М» – монохроматор Sciencetech 9030 (спектральная ширина щелей 4 нм), «Ф» – ФЭУ Hamamatsu H5783, работающий в режиме счета одиночных фотонов, ЭВМ, компьютерную плату TimeHarp 100 фирмы PicoQuant, осуществляющую измерение интенсивности сигнала с ФЭУ, а также плату управления шаговым двигателем монохроматора STP-240. Компьютерные платы входят в состав ЭВМ и на схеме не показаны. Оптическая схема включает в себя азотный лазер ЛГИ-21, работающий в импульсном режиме с частотой повторения импульсов 100 Гц, объективы Helios 44М «О1» и «О2» и подвижный столик «С» с установленными на нем в одной плоскости одинаковыми кюветами. Столик может двигаться в плоскости кювет так, что спектрофлуориметр будет регистрировать люминесценцию растворов, залитых в кюветы, в идентичных условиях, что и требуется методикой.

Результаты

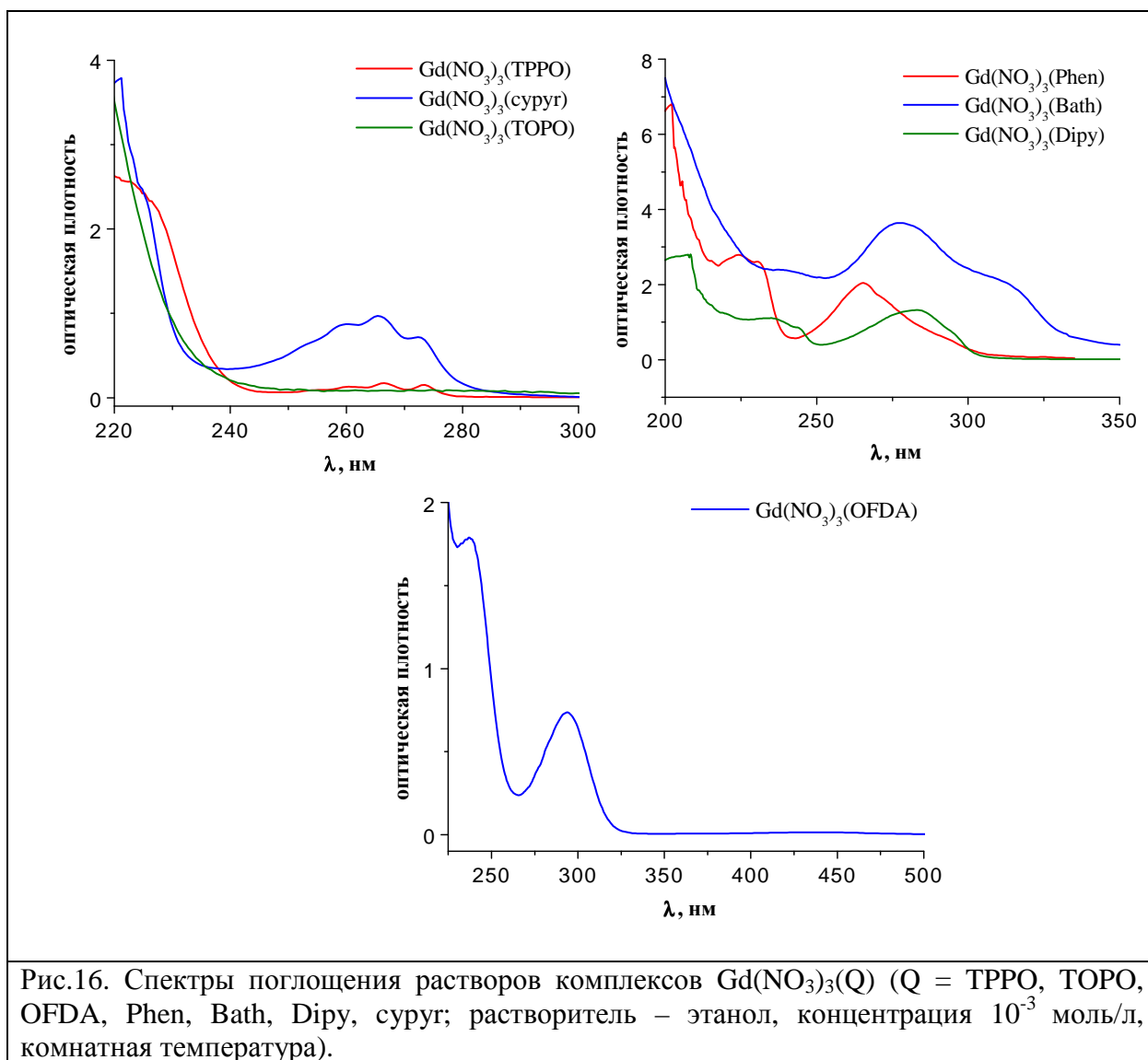
Наборы спектров поглощения исследуемых карбоновых кислот, комплексов гадолиния на их основе, а также соответствующих натриевых солей, показаны на рис.15.



Спектры поглощения тербиевых комплексов идентичны спектрам гадолиниевых, так как все лантаниды в химическом отношении сходны из-за того, что строение внешних электронных оболочек у них одинаково. Все исследуемые лиганды обладают поглощением в УФ области и бесцветны в видимом диапазоне, кроме фенилантраниловой кислоты (НРА, набор «б»), концентрированные растворы которой имеют желтый оттенок. Используемая длина волны возбуждения (337 нм) расположена для большинства кислот

на красном краю спектра поглощения. Для бензойной кислоты поглощение на этой длине волны вообще крайне низко (на приведенном графике, набор «а», отличие от нуля не заметно). Тем не менее, при высоких концентрациях излучение этой длины волны достаточно эффективно поглощалось растворами всех исследуемых веществ и возбуждало люминесценцию комплексов лантанидов.

Спектры поглощения комплексов нитрата гадолиния с исследуемыми дополнительными лигандами приведены на рис.16



Для измерения спектров поглощения дополнительных лигандов были избраны их комплексы с нитратом гадолиния, так как, с одной стороны, группы NO_3 не вносят заметного вклада в спектры, а, с другой стороны, получаемые спектры в таком случае характеризуют именно координированные (т.е. включенные в состав координационного соединения) лиганды, а не свободные молекулы.

Так как положение триплетных уровней лигандов оказывает решающее влияние на процессы переноса возбуждения на ион лантанида, то для выяснения этого влияния на квантовый выход фотолуминесценции, а также для отбора оптимальных пар «лантанид – лиганд» (либо троек «лантанид – лиганд – дополнительный лиганд») было проведено измерение спектров фосфоресценции комплексов вида $Gd(L)_3 \cdot nH_2O$ и $Gd(NO_3)_3(Q)$, где L – остаток карбоновой кислоты, а Q – дополнительный лиганд. Использование таких соединений для оценки положения триплетного уровня возможно благодаря высокому отношению квантового выхода фосфоресценции к квантовому выходу флуоресценции ($\Phi_{\text{фосфор}}/\Phi_{\text{флуор}} > 100$) по сравнению с комплексами других лантанидов [52]. Кроме того, в случае комплексов гадолиния невозможен перенос энергии от органической части комплекса к иону РЗЭ, так как нижний резонансный уровень Gd^{3+} лежит выше, чем триплетные уровни известных органических лигандов. Полученные спектры представлены на рис.17 и 18.

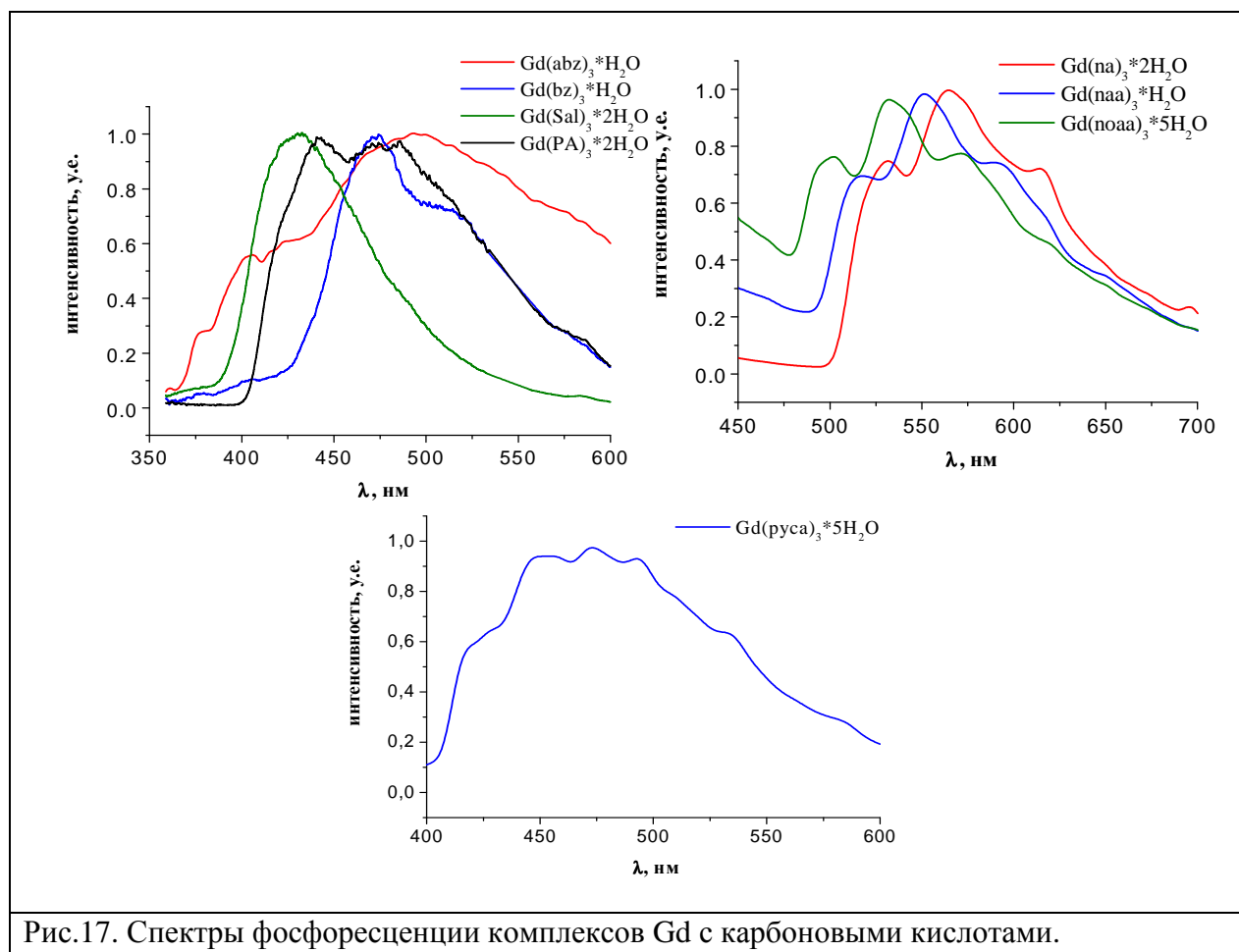


Рис.17. Спектры фосфоресценции комплексов Gd с карбоновыми кислотами.

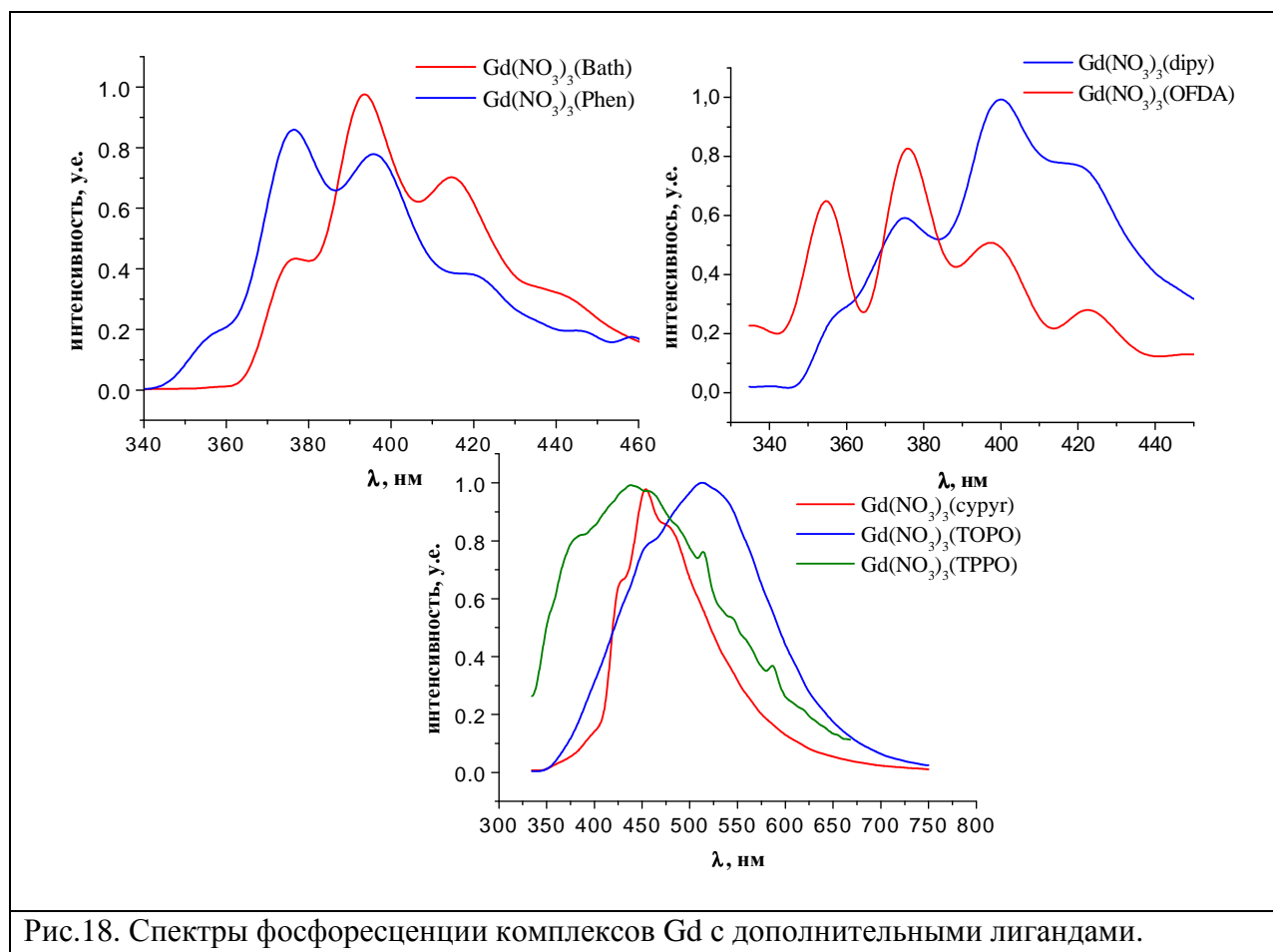


Рис.18. Спектры фосфоресценции комплексов Gd с дополнительными лигандами.

Среди комплексов тербия значительную (т.е. надежно регистрируемую аппаратурой) фотолюминесценцию проявили комплексы на основе бензойной, салициловой, антраниловой, фенилантраниловой и 2-пиразинкарбоновой кислот. Среди европиевых комплексов значительной люминесценцией обладали комплексы на основе 2-нафтойной, бензойной и 2-пиразинкарбоновой кислот. Спектры фотолюминесценции люминесцирующих комплексов на основе перечисленных карбоновых кислот (без дополнительных лигандов) приведены на рис.19.

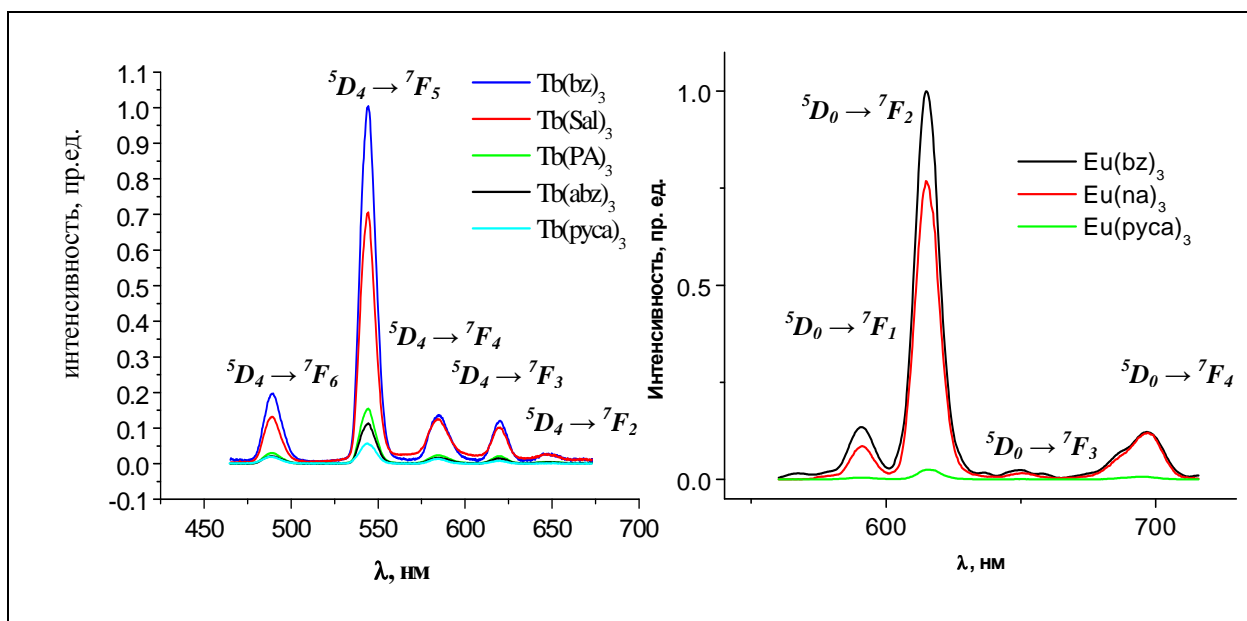


Рис.19. Спектры фотолюминесценции растворов комплексов TbL_3 (HL = Hbz, Habz, HSal, HPA, Hпуса) и EuL_3 (HL = Hbz, Hпуса, Hна) (растворитель – ДМФА). Отношения интенсивностей приведенных спектров соответствуют отношению квантовых выходов веществ.

На рис.20 показаны спектры люминесценции комплексов европия с 2-нафтойной кислотой и различными дополнительными лигандами. Спектры приведены с учетом относительного квантового выхода люминесценции веществ. Видно, что сами спектры от дополнительных лигандов почти не зависят, меняется только квантовый выход.

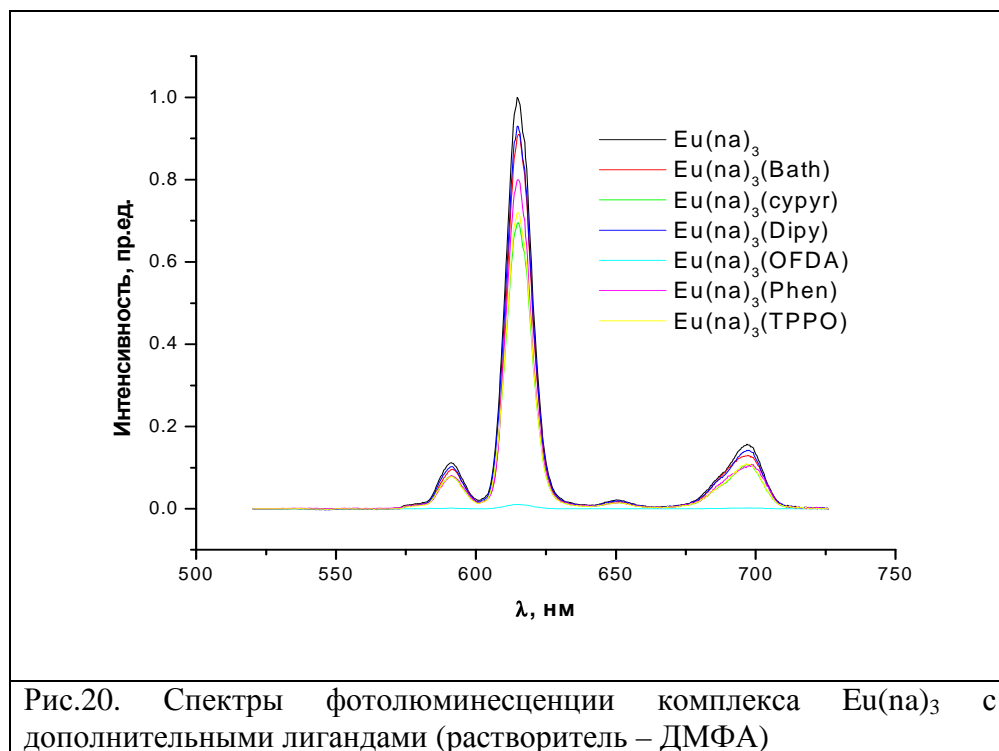


Рис.20. Спектры фотолюминесценции комплекса $Eu(na)_3$ с дополнительными лигандами (растворитель – ДМФА)

По полученным спектрам фосфоресценции определялись положения триплетных уровней (исходя из предположения, что крайняя полоса в коротковолновой части спектра соответствует колебательному 0–0 переходу). Определенные таким образом значения представлены в таблице 1. Также в таблице 1 представлены разности между положениями триплетных уровней и резонансными уровнями тербия (5D_4) и европия (5D_0).

Таблица 1.

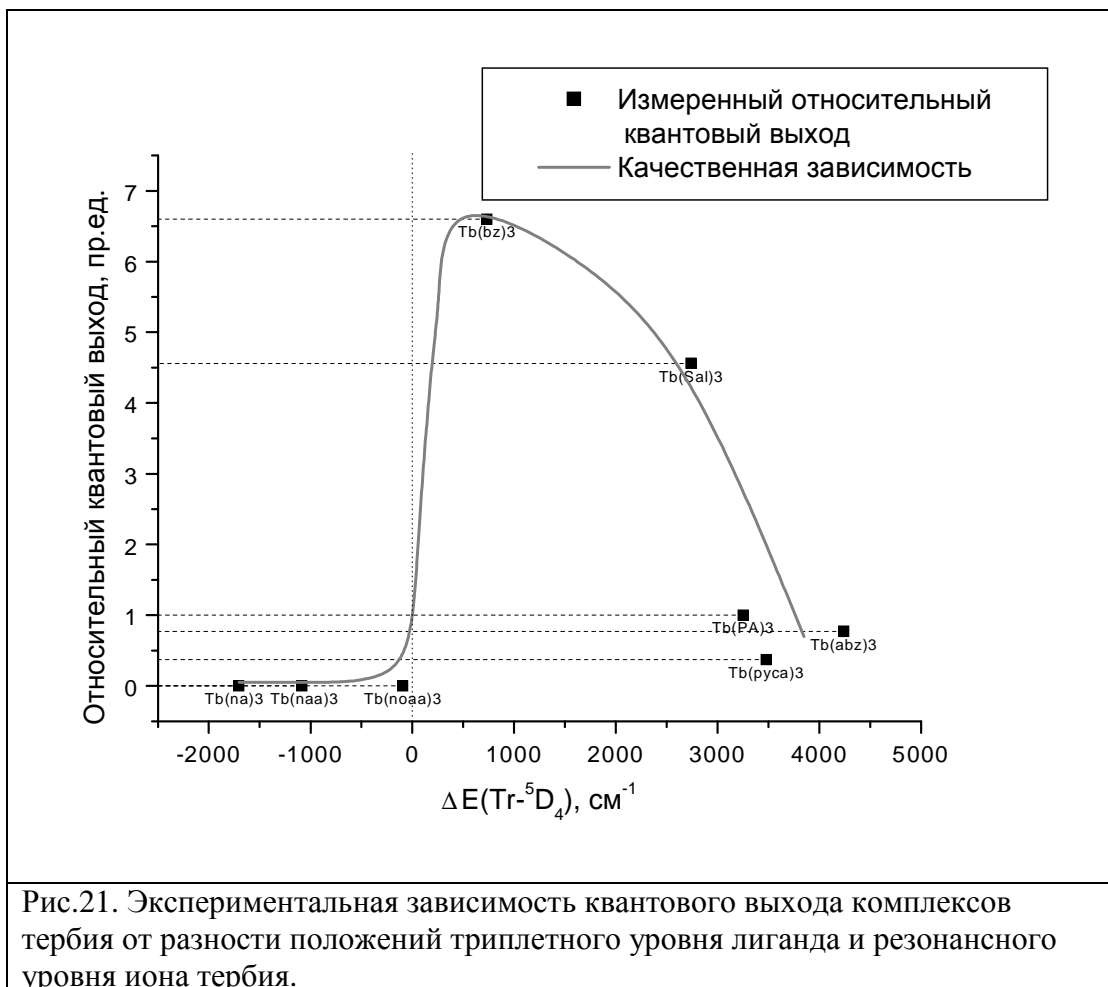
Энергии триплетных уровней органических лигандов и соответствующие $\Delta E(Tr - ^5D_j)$.

Соединение	$E(Tr), \text{см}^{-1}$	$\Delta E(Tr - ^5D_4), \text{см}^{-1}$	$\Delta E(Tr - ^5D_0), \text{см}^{-1}$
Gd(bz) ₃ ·H ₂ O	21235	735	3971
Gd(abz) ₃ ·H ₂ O	24740	4240	7476
Gd(Sal) ₃ ·H ₂ O	23240	2740	5976
Gd(PA) ₃ ·2H ₂ O	23753	3253	6489
Gd(na) ₃ ·2H ₂ O	18797	-1703	1533
Gd(naa) ₃ ·H ₂ O	19417	-1083	2153
Gd(noaa) ₃ ·5H ₂ O	20408	-92	3144
Gd(пуca) ₃ ·5H ₂ O	23980	3480	6716
Gd(NO ₃) ₃ (TPPO)·H ₂ O	26267	5767	9003
Gd(NO ₃) ₃ (TOPO)·2H ₂ O	21978	1478	4714
Gd(NO ₃) ₃ (OFDA)·2H ₂ O	28185	7685	10921
Gd(NO ₃) ₃ (супуr)·2H ₂ O	23390	2890	6126
Gd(NO ₃) ₃ (Phen)·2H ₂ O	26570	6070	9306
Gd(NO ₃) ₃ (Bath)·H ₂ O	26667	6167	9403
Gd(NO ₃) ₃ (Dipy)·2H ₂ O	26674	6174	9410

Полученные для триплетных уровней данные позволяют объяснить различие в квантовых выходах люминесценции комплексов, а также вообще позволяют предсказать, будет ли проявлять фотолюминесценцию комплекс на основе определенной пары «лантанид – лиганд». Разность между положениями триплетного уровня лиганда и резонансного уровня иона лантанида оказывает решающее влияние на квантовый выход люминесценции комплекса, так как она напрямую определяет скорость переноса возбуждения и возможность обратного переноса с резонансного уровня на лиганд, а, следовательно, и вероятность безызлучательной релаксации лиганда [37, 38].

На рис.21 показаны экспериментально измеренные значения квантового выхода фотолюминесценции комплексов тербия с исследуемыми кислотами (без дополнительных

лигандов) и их соответствие разностям энергий триплетных уровней и 5D_4 – уровня тербия.



Кроме того, на графике приведена кривая, отображающая качественно характер обнаруженной зависимости. Видно, что максимальным выходом обладают комплексы, для которых эта разность составляет величину порядка нескольких kT (при комнатной температуре kT составляет примерно 200 см^{-1}), а с приближением к нулю и увеличением разности происходит быстрое падение выхода. Резкое падение выхода с приближением разности к нулю связано с возрастанием вероятности обратного переноса, выход на ноль при отрицательных разностях – с невозможностью переноса по закону сохранения энергии, а падение при больших значениях разности энергий уровней – с низкой вероятностью процесса, в котором «излишек» энергии триплетного уровня преобразовывается в колебательную энергию.

Сложнее установить корреляцию между структурой и квантовым выходом люминесценции исследованных европиевых комплексов. Это определяется рядом обстоятельств. Во-первых, у европия имеется три 5D_J уровня ($J=0, 1, 2$) (см. рис.11а), и

перенос энергии может происходить на любой из них, после чего происходит релаксация на нижний (5D_0) за счет обмена энергией с окружающей средой. Это должно расширять набор лигандов, подходящих для образования эффективно люминесцирующих комплексов. Но, во-вторых, ряд комплексов тербия проявляет отсутствие люминесценции, несмотря на то, что, судя по положениям триплетных уровней, перенос энергии должен происходить (это относится комплексам с антраниловой, фенилантраниловой и салициловой кислотами). В работе [40] было показано, что это явление связано с расходом энергии возбуждения на процесс внутримолекулярного переноса заряда с восстановлением иона европия до двухзарядного состояния. Всем проявляющим такое свойство комплексам присуща дополнительная длинноволновая полоса в спектре поглощения, соответствующая процессу переноса заряда. И, в-третьих, исходя лишь из данных о триплетных уровнях, невозможно объяснить отсутствие люминесценции у комплексов европия с 2-нафтилуксусной и 2-нафтоксиуксусной кислотами. Его можно объяснить, рассмотрев строение этих кислот и сравнив их с 2-нафтойной кислотой, комплексы которой проявляют интенсивную люминесценцию. Известно (см. [53]), что триплетное возбуждение в этих кислотах локализовано на фенильных кольцах. Поэтому перекрытие волновых функций триплетного состояния и резонансного уровня европия, определяющее скорость (а, значит, и эффективность) переноса по обменно-резонансному механизму, в случае 2-нафтилуксусной и 2-нафтоксиуксусной кислот мало. Изложенные обстоятельства делают понятным, почему из всего набора кислот люминесцирующие комплексы с европием образуют только три. При сравнении двух из них (бензойной и 2-пирозинкарбоновой) также наблюдается корреляция относительного квантового выхода и положения триплетного уровня лиганда: у бензойной кислоты триплетный уровень располагается на 21235 см^{-1} , т.е. близко к уровню 5D_2 европия, а у 2-пирозинкарбоновой на 23980 см^{-1} , т.е. на 2480 см^{-1} выше 5D_2 , и их выходы относятся как 1:0,025. Положение триплетного уровня для 2-нафтойной кислоты не уступает по «выгодности» положению триплета у бензойной, но выход бензойной выше (1:0,77). Это объясняется, опять-таки, различием в пространственном перекрытии волновых функций.

Различным может быть влияние на квантовый выход введения в состав комплекса дополнительного лиганда. Например, для серии комплексов европия с 2-нафтойной кислотой и различными дополнительными лигандами (см. рис.20) наилучшим квантовым выходом отличается комплекс $\text{Eu}(\text{na})_3$ без каких-либо добавок. К особенно сильному уменьшению выхода привело добавление о-фенилендиамина (OFDA). Это можно объяснить включением дополнительных лигандов в процесс переноса энергии на ион

лантанида. Действительно, дополнительный лиганд тоже может поглощать возбуждающее излучение. Затем может произойти интерконверсия на триплетный уровень, после чего возбуждение может быть передано на ион РЗЭ, перенесено на основной лиганд, либо преобразовано в тепловые колебания или высвечено в виде флуоресценции. Соотношение вероятностей этих процессов зависит от свойств дополнительного лиганда, в частности, от положения его триплетного уровня. А так как триплетные уровни всех используемых в данной серии комплексов дополнительных лигандов (особенно OFDA) расположены значительно выше уровня 2-нафтольной кислоты и резонансных уровней европия, то их влияние на выход фотолюминесценции может быть только отрицательным, что и наблюдалось в эксперименте.

Однако влияние дополнительных лигандов на квантовый выход люминесценции может быть и положительным. Например, для комплексов тербия с салициловой и фенилантраниловой кислотами с три(н-октил)фосфин оксидом (ТОРО) было установлено следующее отношение выходов: $\text{Tb}(\text{Sal})_3 : \text{Tb}(\text{Sal})_3(\text{ТОРО}) : \text{Tb}(\text{Sal})_3(\text{ТОРО})_2 \sim 1 : 1,39 : 1,67$ и $\text{Tb}(\text{РА})_3 : \text{Tb}(\text{РА})_3(\text{ТОРО}) : \text{Tb}(\text{РА})_3(\text{ТОРО})_2 \sim 1 : 3,0 : 6,6$. Увеличение выхода в этих случаях объясняется тем, что положение триплетного уровня ТОРО (21980 см^{-1}) находится ближе к резонансному уровню тербия (20500 см^{-1}), чем уровни HSal (23240 см^{-1}) и HPA (23750 см^{-1}).

Результаты влияния введения различных дополнительных лигандов на квантовый выход ряда карбоксилатов тербия представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Относительный квантовый выход фотолюминесценции растворов комплексов $[\text{TbL}_3\text{Q}]$ ($\text{HL} = \text{Hbz}$, Habz , HSal , HPA , Q - дополнительный лиганд).

Q	TbL ₃			
	Tb(bz) ₃	Tb(Sal) ₃	Tb(abz) ₃	Tb(РА) ₃
-	1.00	1.00	1.00	1.00
H ₂ O	0.96	0.98	0.98	0.77
TPPO	1.15	1.10	1.04	1.17
2TPPO	1.15	1.11	1.04	1.16
сург	0.66	0.55	0.62	0.63
OFDA	0.80	0.62	0.78	0.71
ТОРО		1.39		3.00
2ТОРО		1.67		6.60

Глава 5. Электролюминесцентные устройства на основе комплексов лантанидов.

Технология изготовления образцов OLED

Технологические аспекты имеют очень важное, а зачастую решающее значение при изготовлении OLED. В первую очередь, они очень сильно влияют на время жизни получаемого устройства, так как процессы деградации напрямую зависят от чистоты материалов, качества пленок, химического строения границ раздела слоев, а также от защищенности пленочных структур во время изготовления и эксплуатации устройства от воздействия таких факторов внешней среды, как влага и кислород. Кроме того, уже упомянутое химическое строение границ раздела, особенно поверхности подложки, оказывает существенное влияние на величину работы выхода электронов из материала, что напрямую определяет функционирование OLED. В связи с этим в работах, посвященных органическим светоизлучающим диодам, большое внимание всегда уделяется технологии. Существуют и специальные работы, посвященные различным технологическим аспектам изготовления OLED [48].

Приготовление подложек.

В данной работе в качестве подложек использовалось стекло с нанесенным на нем слоем ITO производства фирмы Merck. Стекло нарезалось на прямоугольные куски с характерным размером 2 см, после чего проводилось травление с целью последующего получения заданной геометрии устройства. Процедура травления включала в себя покрытие оставляемого участка ITO защитной парафиновой лентой и собственно сам химический процесс травления, заключающийся в приведении подложки в контакт с бурно реагирующей смесью цинкового порошка и разбавленной пополам соляной кислоты. Выделяемый в процессе реакции атомарный водород вступал в реакцию с оксидами индия и олова, что приводило к удалению незащищенных участков ITO с подложки.

Важнейшим этапом приготовления подложек является очистка. Очистка состояла в последовательной промывке подложек в ультразвуковой ванне по нескольку минут в моющей смеси и очищенной воде (в воде – несколько раз). В качестве смеси применялась спиртовая гидроокись натрия (смесь этилового спирта и водного раствора NaOH).

Возможно также использования хромовой смеси («хромпика» – стандартного средства для мытья химической посуды), но ее применение требует осторожности, так как длительное травление в ней может повредить слой ИТО. В качестве очищенной воды последовательно использовались вначале просто дистиллированная, а затем дистиллированная, дополнительно пропущенная через два деионизирующих фильтра Elgacan. После промывки подложки высушивались.

Нанесение пленок.

Пленки органических слоев изготавливались методом центрифугирования (spin-coating), заключающимся в накапывании раствора вещества на вращающуюся подложку (либо на неподвижную подложку с последующим ее раскручиванием). Изменяя концентрацию раствора, растворитель, скорость вращения и способ накапывания, можно добиться получения равномерной пленки заданной толщины, покрывающей всю подложку. При последовательном нанесении нескольких слоев нужно иметь в виду, что в случае, если предыдущий слой растворяется в растворителе наносимого, может произойти смывание первого. Большое значение также имеет смачиваемость поверхности, на которую наносится пленка, растворителем, из которого это делается. Чем выше смачиваемость, тем легче получить пленку, покрывающую всю подложку.

В данной работе для изготовления образцов OLED проводилось нанесение пленок полимерной смеси PEDOT/PSS, полимера PVK и тербиевых комплексов. Смесь PEDOT/PSS наносилась из водного раствора (весовая концентрация 2,6%) с добавлением специального полимера (эпоксисилана) для улучшения пленкообразующих свойств и смачиваемости подложки раствором. Раствор разливался по подложке, после чего осуществлялось быстрое раскручивание до скорости 3000 об/мин. Подложки с полученными пленками толщиной ~50 нм отжигались при температуре 110°C в течение 20 минут для образования поперечных связей между цепями эпоксисилана. Это обеспечивало устойчивость пленки к растворению при нанесении следующего слоя. PVK наносился из раствора в толуоле (концентрация 5 г/л) выливанием 50 микролитров раствора на вращающуюся со скоростью ≈ 2500 об/мин подложку. Пленки комплексов наносились аналогично PVK из растворов тетрагидрофурана и этанола (5 г/л). В растворы в этаноле также добавлялся эпоксисилан для улучшения пленкообразующих свойств.

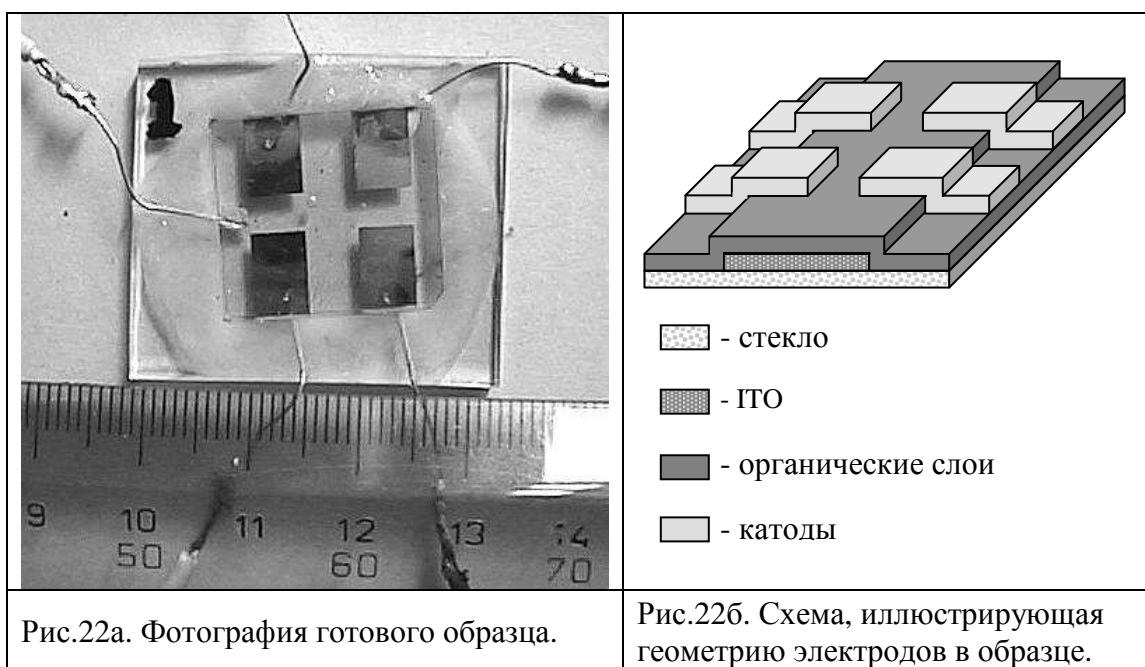
Следует отдельно упомянуть о приготовлении растворов полимеров. Растворы полимеров приготавливались путем озвучивания в ультразвуковой ванне смесей полимеров и растворителей в течение определенного времени от 10 - 20 минут до нескольких часов (в зависимости от полимера). Особенно медленной растворимостью

отличается МЕН-PPV, для растворения которого в толуоле, помимо выше сказанного, необходимо подогревать смесь до $\approx 70^{\circ}\text{C}$.

Изготовление электродов, контактов и инкапсуляция.

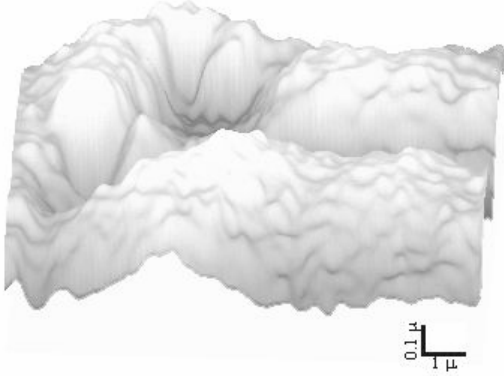
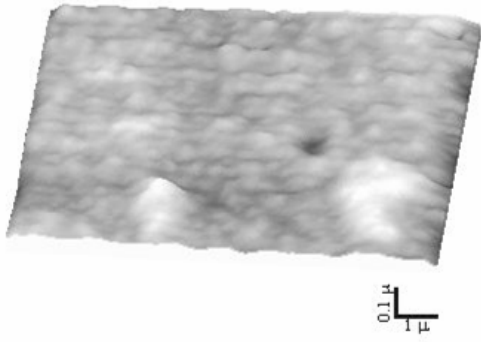
Катодные электроды наносились путем термического напыления металла в вакууме. Как правило, в качестве материала электродов выбирался алюминий. Напыление осуществлялось в вакуумной установке Univex 300 производства Leybold-Heraeus при давлении не выше $3 \cdot 10^{-5}$ торр. При напылении использовалась маска с целью достижения заданной геометрии устройства. Толщина напыленного слоя составляла, как правило, не меньше 100 нм.

К электродам с помощью серебряной пасты присоединялись контакты из тонкой металлической проволоки. Затем полученная структура заливалась эпоксидной смолой для предотвращения диффузии кислорода в поры в слое металлического катода (инкапсуляция) [48]. Обычно для большей механической прочности полученной конструкции последняя операция совмещалась с приклеиванием устройства к твердому основанию («надложке»). Фотография внешнего вида (вид с рабочей стороны) и схема геометрии полученного OLED (без основания, вид со стороны электродов) показаны на рис.22.



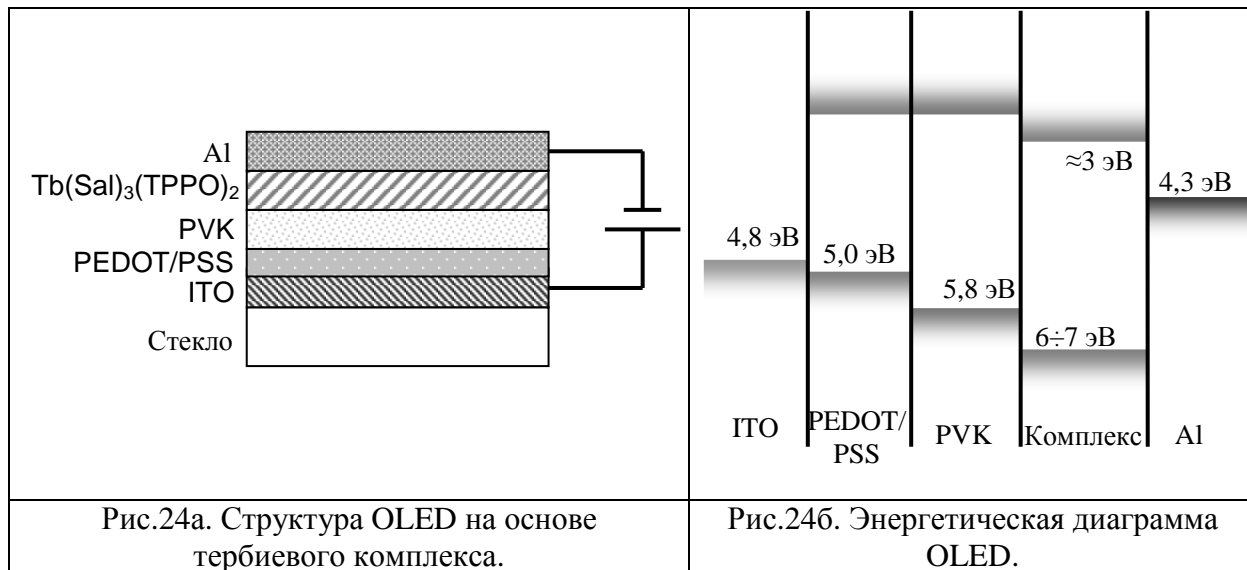
Результаты

Из рассматриваемого набора комплексов для изготовления OLED были отобраны тербиевые комплексы салициловой и фенилантраниловой кислот как обладающие наибольшим квантовым выходом фотолюминесценции и при этом отличающиеся хорошей растворимостью в стандартных органических растворителях, таких как этанол, толуол, хлороформ и тетрагидрофуран. В качестве нейтрального лиганда был избран трифенилфосфин оксид (TPPO, см. рис.13). Во-первых, добавление TPPO приводит к увеличению квантового выхода этих комплексов, а во-вторых, его добавление, как ожидалось, могло улучшить пленкообразующие свойства вещества за счет наличия в нем фенильных колец, что и было подтверждено результатами атомно-силовой микроскопии [51] (см рис.23).

	
Рис.23а. Топография поверхности пленки $\text{Tb}(\text{Sal})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Среднеквадратическая шероховатость 66 нм.	Рис.23б. Топография поверхности пленки $\text{Tb}(\text{Sal})_3 \cdot (\text{TPPO})_2$. Среднеквадратическая шероховатость 9 нм.

В качестве первого этапа был изготовлен однослойный OLED на основе $\text{Tb}(\text{Sal})_3(\text{TPPO})_2$. Полученное устройство проявило электролюминесценцию с крайне низкой эффективностью (хорошо заметное глазом свечение достигалось при напряжении 11 В и очень высокой плотности тока $\approx 200 \text{ mA/cm}^2$), и невысокой стабильностью (время «полудеградации» порядка нескольких минут). Такая высокая плотность тока свидетельствует о плохом балансе дырочного и электронного токов в пленке вещества. Следующей испытанной структурой был двухслойный OLED с использованием стандартной полимерной смеси PEDOT/PSS в качестве дыркопроводящего слоя. Это устройство проявило светимость, равную светимости предыдущего, при плотностях тока, на два порядка меньших. А так как смесь PEDOT/PSS известна как материал с хорошей дырочной и плохой электронной проводимостью, то введенный в устройство слой из нее

может работать как слой, блокирующий прямое попадание электронов из рабочего вещества в ИТО. Следовательно, падение тока на два порядка при сохранении светимости во втором устройстве свидетельствует о том, что ток через слой $\text{Tb}(\text{Sal})_3(\text{TPPO})_2$ течет преимущественно электронный. Это может быть вызвано, в основном, двумя причинами: лучшими условиями для инжекции электронов, чем для дырок, и большей подвижностью электронов в пленке $\text{Tb}(\text{Sal})_3(\text{TPPO})_2$. Поэтому для оптимизации структуры OLED в нее должны быть включены слои, блокирующие сквозное протекание электронов и улучшающие инжекцию дырок в рабочую среду. Так как для комплексов редких земель характерно глубокое положение НОМО [49, 50], то существует большой барьер (вплоть до 2 эВ) для инжекции дырок из ИТО (и даже из слоя PEDOT/PSS) в слой $\text{Tb}(\text{Sal})_3(\text{TPPO})_2$. Следовательно, добавление еще одного дыркопроводящего слоя с НОМО, занимающим промежуточное положение между НОМО PEDOT/PSS и НОМО $\text{Tb}(\text{Sal})_3(\text{TPPO})_2$, в структуру OLED может привести к улучшению баланса токов. Хорошим кандидатом для этой цели является поливинилкарбазол (PVK, см. рис.6). Итак, окончательный состав устройства имеет вид ИТО/PEDOT-PSS/PVK/ $\text{Tb}(\text{Sal})_3(\text{TPPO})_2$ /Al. Состав и предположительная энергетическая диаграмма устройства (точные значения НОМО и LUMO комплекса неизвестны) показаны на рис.24



Полученное устройство обладало значительно лучшими временем работы (не меньше 30 минут), стабильностью и светимостью, чем однослойный OLED. Это дало возможность провести измерение спектра люминесценции на сканирующем спектрофлуориметре. Спектры электро- и фотолюминесценции образца показаны на рис.25. Под фотолюминесценцией образца здесь понимается люминесценция,

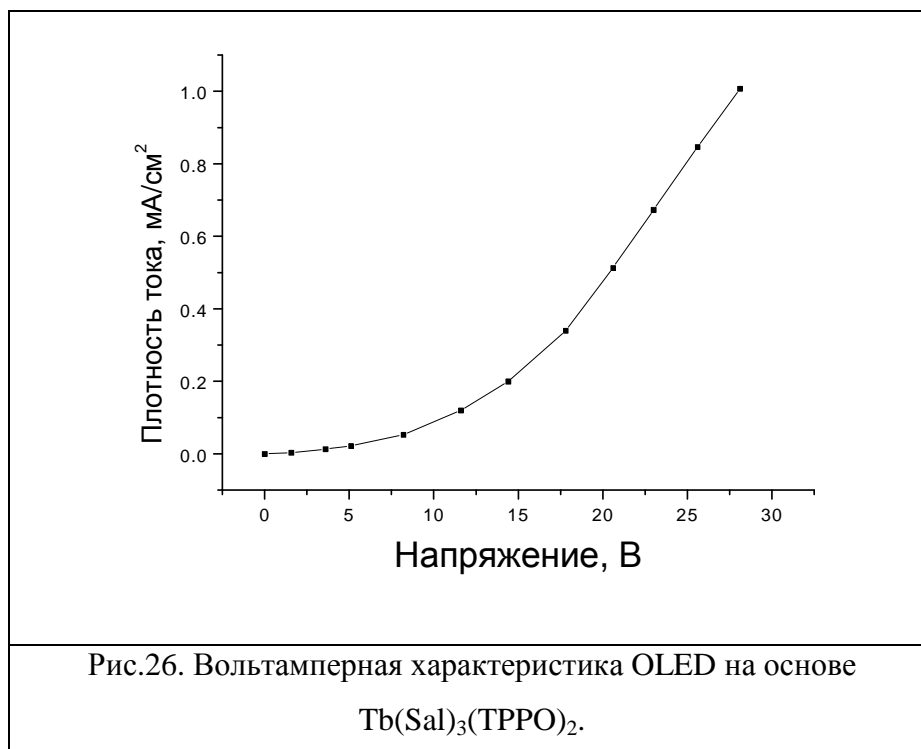
возбуждаемая при освещении структуры излучением азотного лазера ($\lambda=337$ нм) сквозь слой ИТО. Спектр электролюминесценции состоит из характерных полос трехзарядного иона тербия, что свидетельствует о том, что источником излучения являются исключительно редкоземельные ионы, а лиганды никакого вклада в люминесценцию не вносят.



Рис.25. Спектры электро- и фотолюминесценции $\text{Tb}(\text{Sal})_3(\text{TPPO})_2$.

Любопытным обстоятельством является различие между спектрами фото- и электролюминесценции вещества (в большинстве случаев эти спектры совпадают). Вклад главного максимума на 545 нм в случае спектра электролюминесценции значительно больше. Однозначного объяснения данному явлению нет, однако можно предположить, что наблюдаемое различие проистекает из разницы в способах возбуждения иона тербия в этих двух случаях. Действительно, в случае фотовозбуждения происходит вначале возбуждение синглетного уровня лиганда, после чего возбуждение мигрирует на ион тербия, «проходя» через триплетное состояние. А в случае электровозбуждения возбуждение осуществляется переносом заряда: один электрон «уходит» с НОМО лиганда (т.е. на нем локализуется дырка), а другой «садится» на LUMO. Таким образом, триплетное состояние может быть «накачено» непосредственно, минуя синглетное. Результатом этих различий может быть то, что окружение возбужденного иона окажется в разных состояниях (колебательных и, возможно, конформационных). А это, в свою

очередь, может привести к перераспределению вероятности для различных переходов тербиевого иона. Однако этот вопрос требует более тщательного рассмотрения, которое выходит за рамки данной работы.



Также были исследованы электрические свойства полученного OLED и измерена вольтамперная характеристика (ВАХ) устройства (см. рис.26). Детальный анализ вольтамперных характеристик многослойных OLED затруднителен, однако некоторые качественные выводы возможны. Видно, что при небольших напряжениях и токах ВАХ существенно нелинейна, в то время как на больших значениях напряжения приобретает линейный вид. Это свидетельствует о том, что при малых напряжениях ограничением тока является туннельная инжекция носителей, тогда как при больших токах основную роль начинает играть ограниченность подвижности носителей в слоях, т.е. электрическое сопротивление.

Устройство на основе комплекса тербия с фенилантраниловой кислотой и TPPO (Tb(PA)₃(TPPO)₂) было изготовлено с таким же составом слоев и по такой же технологии, что и на основе Tb(Sal)₃(TPPO)₂. Этот OLED проявил сходные с предыдущим свойства, но обладал меньшими светимостью и временем работы (порядка 15 минут). Спектр электролюминесценции устройства на основе Tb(PA)₃(TPPO)₂ показан на рис.27.

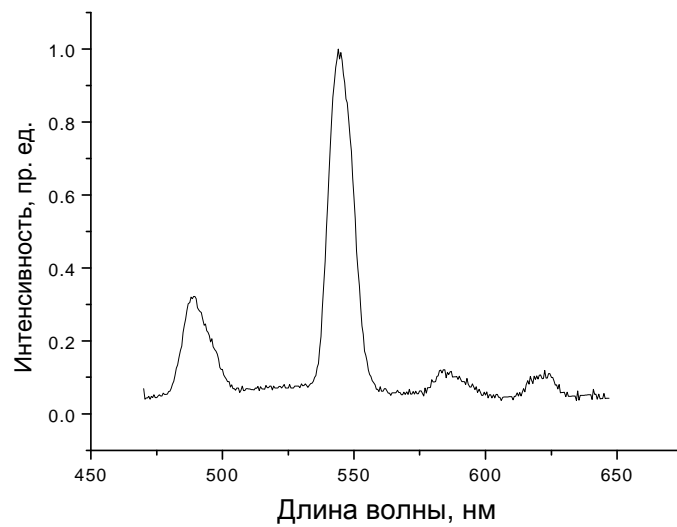


Рис.27. Спектр электролюминесценции OLED на основе $\text{Tb}(\text{PA})_3(\text{TPPO})_2$.

Выводы

1. Исследована зависимость спектральных свойств, эффективности фотолюминесценции и пленкообразующих свойств ряда новых металлорганических комплексов европия и тербия с кислотными остатками карбоновых кислот от строения и состава комплексов. Проведено измерение спектров фосфоресценции гадолиниевых комплексов с различными органическими лигандами при температуре 77К. По полученным спектрам фосфоресценции определены положения триплетных уровней в лигандах.
2. Установлена корреляция между эффективностью фотолюминесценции и спектральными свойствами входящих в состав комплексов органических лигандов (положением триплетного уровня). Было показано, что квантовый выход фотолюминесценции максимален при положении триплетного уровня лиганда, близкого, но превышающего положение резонансного уровня иона РЗЭ на величину порядка нескольких кТ.
3. Отработана технология нанесения сплошных равномерных аморфных пленок из отобранных комплексов. Осуществлен подбор дополнительных слоев для OLED на основе выбранных комплексов.
4. Изготовлены и исследованы OLED на основе новых металлорганических комплексов тербия. Обнаружено различие в спектрах электро- и фотолюминесценции комплексов. В качестве возможной причины наблюдаемого различия указана возможность непосредственного возбуждения триплетного уровня лиганда в случае электролюминесценции в отличие от фотолюминесценции, где триплетный уровень заселяется только в результате интерконверсии возбуждения с синглетного уровня. Измерена вольтамперная характеристика OLED, на которой можно выделить нелинейную (при малых напряжениях) и линейную (при больших напряжениях) области. Нелинейная область объяснена соответствием режиму работы с ограничением тока инжекцией, а линейная – транспортом носителей.
5. На основе полученных данных проведена оценка перспективности использования исследованных комплексов для изготовления OLED.

Список литературы

1. *Pope M., Kallmann H.P., Magnante P.* J. Chem, Phys. **38** (1962) 2042
2. *Tang C.W., VanSlyke S.A.* Appl. Phys. Lett. **51** (1987) 913
3. *Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., Mackay K., Friend R.H., Burns B.L., Holmes A.B.* Nature. **347** (1990) 539
4. *Parker I.D.* J. Appl. Phys. **75** (1994) 3
5. *Haskal E.I., Buchel M., Duineveld P.C., Sempel A., van der Weijer P.* Passive-matrix polymer light-emitting displays. MRS Bull. **27** (2002) 864
6. *Huang L.S., Tang C.W., Mason M.G.* Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 152
7. *Jabbour G.E., Kippelen B., Armstrong N.R., Peyghambarian N.* Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 1185
8. *Brown T.M., Friend R.H., Millard I.S., Lacey D.J., Burroughes J.H., Cacialli F.* Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 174
9. *Yang Y.* Polymer electroluminescent devices. MRS Bull. **22** (1997) 31
10. *Tsutsui T.* Progress in electroluminescent devices using molecular thin films. MRS Bull. **22** (1997) 39
11. *Chen C.H., Shi J.* Metal chelates as emitting materials for organic electroluminescence. Coord. Chem. Rev. **171** (1998) 161
12. *Friend R., Burroughes J., Shimodo T.* Polymer diodes. Physics world. June (1999) 35
13. *Yu G.,* Synthetic Metals. **80** (1996) 143
14. *S. Capecchi, O.Renault, D.-G. Moon, M. Halim, M. Etchells, P.J. Dobson, O. V. Salata, V. Christou,* Adv. Mater. 12, No. **21** (2000) 1591.
15. *Y.Hamada, T.Sano, H.Fuji et. al* Appl. Phys. Lett. **71** (1997) 3338-3340
16. *J. Ohmori, M. Uchida, C. Morishima, A. Fujii, K. Yoshino.* Jap. J. Appl. Phys., pt.2., **32** (1993) L1663-L1666
17. *J. Kido, C. Ohtaki, K. Hongawa, K. Okuyama, K. Nagai.* Jap. J. Appl. Phys., pt.2, **32** (1993) L917-L920
18. *P. Ranke, I. Bleyl, J. Simmerer, D. Haarer, A. Bacher, H.W. Schmidt* Appl. Phys. Lett., **71** (1997) 1332-1334
19. *N. Murata, G.G. Malliaras, M. Uchida, Y. Shen, Z.H. Kafafi.* Chem. Phys. Lett., **339** (2001) 161-166
20. *D. O'Brien, M.S. Weaver, D.G. Lidzey, D.D.C. Bradley.* Appl. Phys. Lett., **69** (1996) 881-

21. C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito. Appl. Phys. Lett., **55** (1989) 1489-1491
22. M.A. Baldo, S. Lamansky, P.E. Burrows, M.E. Thompson, S.R. Forrest. Appl. Phys. Lett., **75** (1999) 4-6
23. C. Hosokawa, H. Higashi, H. Nakamura, T. Kusumoto. Appl. Phys. Lett., **67** (1995) 3853-3855
24. T. Noda, H. Ogawa, N. Noma, Y. Shiota. Appl. Phys. Lett., **70** (1997) 699-701
25. S.Tokito, H.Tanaka, A.Okada, Y.Tagu. Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 878-880
26. Y. Shiota, Y. Kuwabara, H. Inada, T. Wakimoto, H. Nakada, Y. Yonemoto, S. Kawami, K. Imai. Appl. Phys. Lett., **65** (1994) 807-809
27. А.В. Кухто, Е.Е. Колесник, М.И. Тоби, И.К. Грабчев, Журн.прикл.спектр. **67** (2000) 678-680
28. F. Wu, W. Tian, Z. Zhang, Y. Ma, G. Li, J. Shen, L. Zhang, B. Zhang, Y. Cao. Thin Solid Films, **363** (2000) 214-217
29. C. Adachi, K. Nagai, N. Tamoto. Jap. J. Appl. Phys., part 1, **35** (1996) 4819-4825
30. C.-W. Ko, Y.-T. Tao. Synth. Met., **126** (2002) 37-41
31. Y. Qiu, J. Qiao, J. Gao, D.Zhang, L. Wang, Synth.Met. 129 (2002) 25-28
32. T.Tsutsui, M.-J.Yang, M.Yahiro, K.Nakamura, T.Watanabe, T.Tsuji, Y.Fucuda, T.Wakimoto, S.Miyaguchi. Jap. J. Appl. Phys. Pt.2. **38** (1999) L1502-L1504
33. T.Sano, Y.Hamada, K.Shibata, Inorganic and Organic Electroluminescence/EL 96 Berlin, Wissenschaft und Technik Verlag, Berlin, 1996, p. 249
34. Y.Hamada, T.Sano, H.Fujii, Y.Nishio, H.Takahashi, K.Shibata, Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) L1339
35. Weissman S.I. Intramolecular energy transfer: the fluorescence of complexes of europium. J. Chem. Phys. **10** (1942) 214
36. Crosby G.A., Whan R.E., Freeman I.I. Spectroscopic studies of rare earth chelates. J. Chem. Phys. **66** (1962) 2493
37. Sinha A.P. Fluorescence and laser action in rare earth chelates. Spectrosc. Inorg. Chem. **2** (1971) 255
38. Bhaumic M.L., Nugent L.I. Time-resolved spectroscopy of europium chelates. J. Chem. Phys. **43** (1965) 1680
39. Whan R.E., Crosby G.A. Luminescence studies of rare earth complexes: benzoylacetate and dibenzoylmethanate chelates. J. Mol. Spectrosc. **8** (1962) 315

40. Казанская Н.А., Ермолаев В.Л., Мошинская А.В., Петров А.А., Херузе Ю.И. Константы скоростей внутримолекулярного переноса энергии в комплексах ионов резких земель с ароматическими кислотами. Оптика и Спектроскопия **28** (1970) 1150
41. Dexter D.L., J. Chem. Phys. **21** (1953) 836
42. de Sa G.F., Malta O.L., de Mello Donega C., Simas A.M., Longo R.L., Santa-Cruz P.A., da Silva Jr. E.F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. Coord. Chem. Rev. **196** (2000) 165
43. Wang Z.-M., van de Burgt L.J., Choppin G.R. Spectroscopic study of lanthanide(III) complexes with carboxylic acids. Inorg. Chim. Acta. **293** (1999) 167
44. Gao X.-C., Cao H., Huang C.-H., Umitani S., Chen G.-Q., Jiang P. Photoluminescence and electroluminescence of a series of terbium complexes. Synth. Met. **99** (1999) 127
45. Siaugue J.-M., Segat-Dioury F., Favre-Reguillon A., Madic C., Foos J., Guy A. An efficient synthesis of pyridine containing triaza-macrocyclic triacetate ligand and luminescence properties of its europium(III) complex. Tetrahedron Letters. **41** (2000) 7443
46. Klonkowski A.M., Lis S., Hnatejko Z., Czarnobaj K., Pietraszkiewicz M., Elbanowski M. Improvement of emission intensity in luminescent materials based on the antenna effect. J. Alloys and Comp. **300-301** (2000) 55
47. Bunzly J.-C. G., Petoud S., Piguet C., Renaud F. Towards materials with planned properties: dinuclear f-f helicates and d-f non-covalent podates based on benzimidazole-pyridine binding units. J. Alloys and Comp. **249** (1997) 14
48. Berntsen A., Croonen Y., Liedenbaum C., Herman S., Visser R.-J., Vleggar J., Weijer P. "Stability of polymer LEDs". Optical Materials. **9** (1998) 125
49. S. Capecchi, O. Renault, D.-G. Moon, M. Halim, M. Etchells, P.J. Dobson, O. V. Salata, V. Christou, Adv. Mater. 2000, 12, No. 21, 1591.
50. S. W. Pyo, S. P. Lee, H. S. Lee, O. K. Kwon, H. S. Hoe, S. H. Lee, Y.-K. Ha, Y. K. Kim, J. S. Kim, Thin Solid Films 363 (2000) 232.
51. S. Eliseeva, O. Kotova, N. Kuzmina, O. Mirzov, K. Anikin, L. Lepnev, E. Perevedentseva, A. Vitukhnovsky, "Electroluminescent properties of the mixed ligand complex of terbium salicylate with triphenylphosphine oxide", Synthetic Metals, 2003, in press.
52. W.F. Sager, J. Phys. Chem. **69** (1965) 1092
53. Ермолаев В.Л., Казанская Н.А., Мошинская А.В., Херузе Ю.И. Константы скоростей внутримолекулярного переноса энергии в комплексах ионов редких земель с ароматическими кислотами. Оптика и спектроскопия. **32** (1972) 82

Благодарности

В заключение хотелось бы выразить искреннюю признательность:

- научным руководителям д.ф.-м.н. Витухновскому А.Г. и д.ф.-м.н. Федоровичу Р.Д. за чуткое руководство и поддержку;
- Лаборатории химии координационных соединений Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова в лице д.х.н. Кузьминой Н.П., Котовой О.В. и в особенности Елисеевой С.В. за плодотворное сотрудничество;
- сотрудникам Отдела люминесценции ФИАН им. П.Н. Лебедева д.ф.-м.н. Лепневу Л.С. и с.н.с. Аверюшкину А.С. за передачу ценного опыта в области практических экспериментальных вопросов и электротехники;
- сотрудникам Отдела люминесценции с.н.с. Лобанову А.Н. и к.ф.-м.н. Пименову А.В. за ценные обсуждения и советы;
- к.ф.-м.н. Переведенцевой Е.В. и Байгельдыевой Р. за измерения топографий пленок;
- аспирантам Отдела люминесценции Аникину К.В. и Стальбовской В.А, а также студентке МФТИ Богатовой С.А. за содействие, общение и дружескую атмосферу.