

УДК: 535.376

Т.Н. КОПЫЛОВА*, Е.Н. НИКОНОВА*, С.Ю. НИКОНОВ*, Р.М. ГАДИРОВ*, Е.Н. ТЕЛЬМИНОВ*, К.М. ДЕГТЯРЕНКО*,
А.В. ОДОД*, А.В. ЯКИМАНСКИЙ*,**, Д.М. ИЛЬГАЧ*,**

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СОПОЛИФЛУОРЕНОВ В ВИДИМОМ ДИАПАЗОНЕ СПЕКТРА¹

Аннотация: Приведены результаты спектрально-люминесцентных и электролюминесцентных исследований органических полупроводниковых сополимеров на основе полифлуорена в светодиодных устройствах синего, зеленого, красного и белого свечения.

Ключевые слова: органические полупроводники, органические светодиоды, флуоресценция, электролюминесценция, квантовый выход флуоресценции

Введение

Открытие органических полимеров – проводников в 1977 г. (Нобелевская премия по химии 2000 г. Х. Широкава, А. МакДиармид, А. Хигер) стимулировало развитие технологии синтеза сопряженных органических полупроводниковых полимеров, исследование их свойств и создание на их основе устройств органической электроники – полимерных органических светодиодов (ОСИД), фотовольтаических ячеек, сенсоров, полевых транзисторов. К преимуществам полимеров перед низкомолекулярными органическими материалами относятся хорошая пленкообразующая способность и возможность их модификации путем введения в их цепи различных функциональных групп для придания требуемых электрических и оптических характеристик. Кроме того, полимерные материалы применимы для создания устройств органической электроники "мокрыми методами", такими как центрифугирование, струйная принтерная печать, скринпринтинг и др [1,2].

В области создания сополифлуоренов для органической электроники больших успехов достигли Китай, Корея, Япония и др [3-8].

В России в этом направлении известны работы, выполняемые в Институте высокомолекулярных соединений РАН [9,10] и Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН [11,12]. Методы синтеза сополифлуоренов требуют высоких технологий, тонких методов очистки, наличия особо чистых мономеров, определяющих функциональные характеристики синтезируемых соединений.

В настоящей работе рассмотрены электролюминесцентные характеристики новых полимеров на основе полифлуорена, синтезированные в Институте высокомолекулярных соединений РАН (лаборатория синтеза полимерных наноматериалов и композиций для оптических сред).

Объекты и методы исследования

Структурные формулы исследованных полимеров приведены на рис. 1. ОСИД на их основе создавались в технологической линейке боксов, позволяющей работать в атмосфере сухого азота (содержание паров воды и кислорода менее 10 ppm). Структура светоизлучающих диодов: ITO / PEDOT:PSS (30 нм) / СПФ (50 нм) / Са (50 нм) / Al(100 нм), где ITO – оксид индия-олова, PEDOT:PSS – поли (3,4-этилендиокситиофен) полистиролсульфонат. Предварительно подложки с ITO (100 Ом/□ Sigma-Aldrich) отмывались детергентом Тритоном X100 (Sigma-Aldrich), а затем последовательно в ультразвуковых ваннах с изопропанолом и ацетоном. После отмывки и сушки подложки подвергались обработке в кислородной плазме для удаления остатков органических растворителей на поверхности и активации ITO. PEDOT:PSS (Al4083 Heraeus Clevios) наносился центрифугированием (скорость вращения подложки 4000 об/мин) и затем отжигался при 120 °С в вакуумном эксикаторе. Излучающий слой, состоящий из раствора сополифлуорена в толуоле концентрации 7 мг/мл был также нанесен методом центрифугирования (скорость вращения подложки 2500 об/мин). После нанесения подложки нагревались 1 ч при 80 °С в вакуумном эксикаторе для

¹ Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №15-12-00034)

удаления следов растворителя. Катод, состоящий из Ca и Al наносился методом термовакuumного напыления в установке Auto 306 (BOC Edwards) при вакууме 10^{-6} торр. После нанесения катода к структуре приклеивалось защитное стекло при помощи фотоотверждаемой эпоксидной смолы (Ossila).

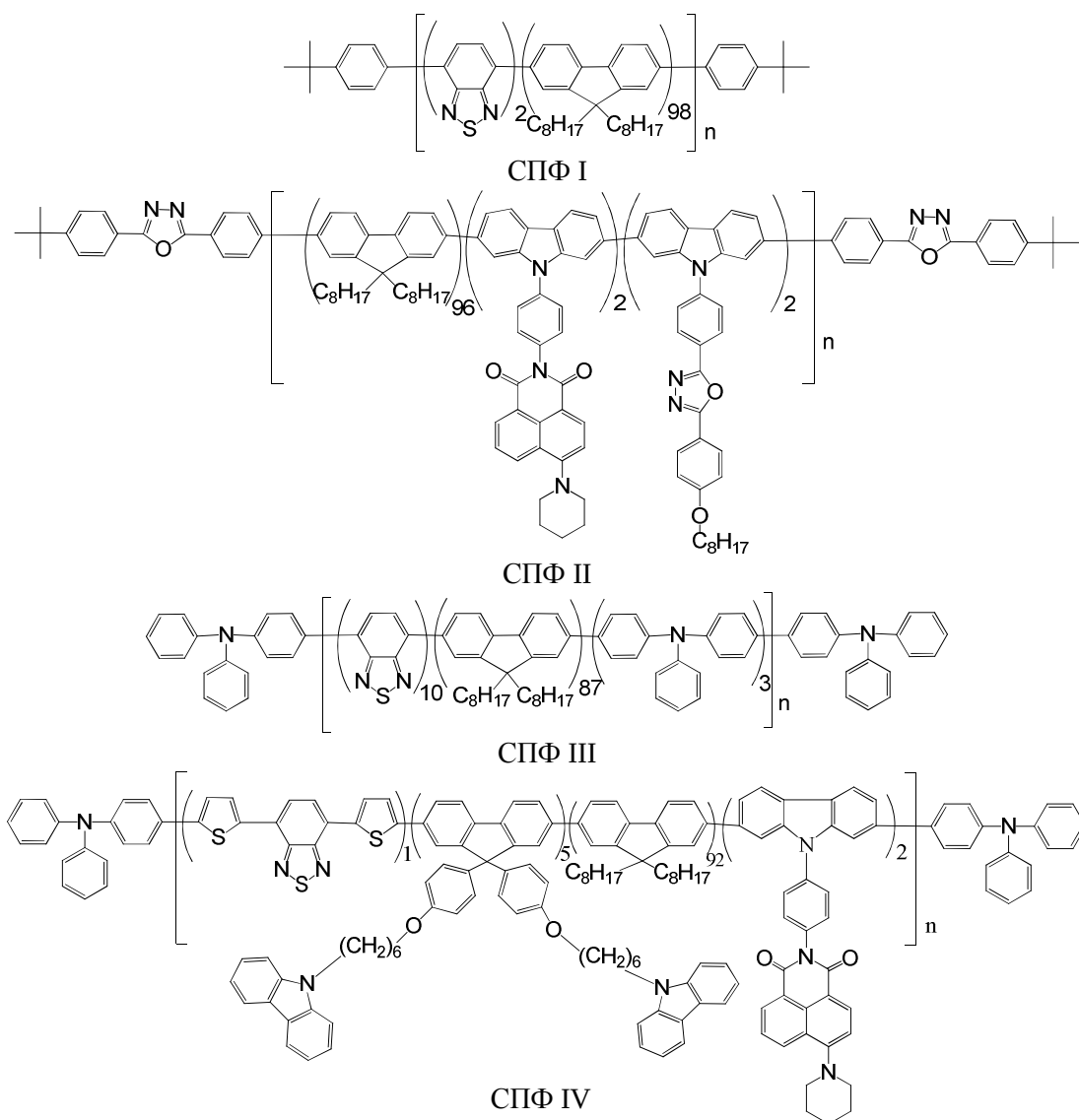


Рис. 1. Структурные формулы органических полупроводниковых полимеров на основе полифлуорена

Толщины нанесенных слоев определялись при помощи оптического интерференционного профилометра MicroXAM-100 (KLA Tencor). Вольт-амперные, вольт-яркостные и спектральные характеристики исследовались на установке, описанной в работе [9]. Абсолютные квантовые выходы флуоресценции в пленках измерялись по методу ДеМелло [13, 14].

Обсуждение результатов

Были изучены спектрально-люминесцентные свойства выбранных сополимеров в пленках и растворах при фотовозбуждении. Установлено, что в растворах форма спектров флуоресценции всех исследованных полимеров одинаковая, как у незамещенного полифлуорена [15], с ярко выраженной колебательной структурой с длинами волн 416, 442 и 470 нм. Однако в пленках (рис. 2а) форма полос флуоресценции полимеров существенно отличается за счет безызлучательного переноса энергии (полного – в случае СПФ II, СПФ III и СПФ IV или частичного – в случае СПФ I) с полифлуорена на другие фрагменты сополимера. Квантовые выходы флуоресценции пленок сополифлуоренов высокие (табл. 1).

Спектральные характеристики светоизлучающих диодов представлены на рис. 2а и в табл. 1.

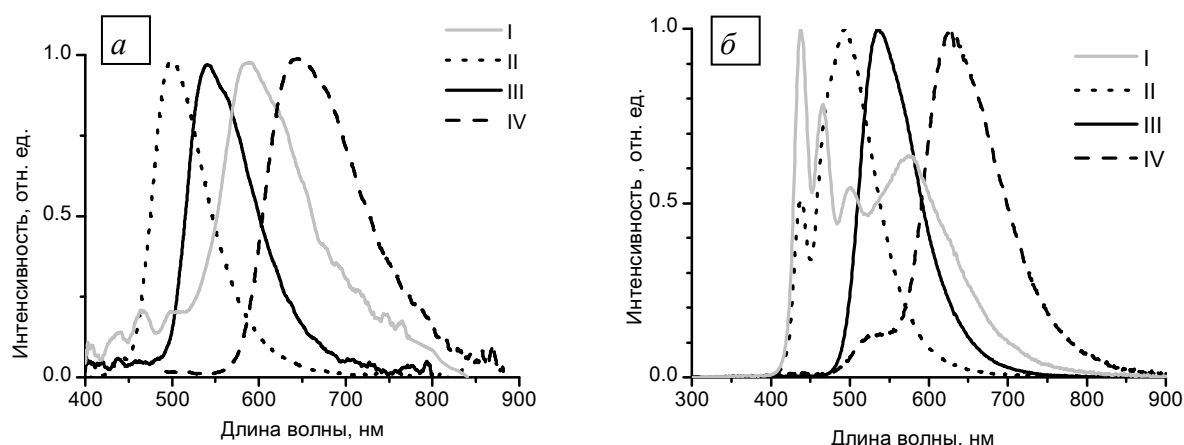


Рис. 2. Спектры фото- (а) и электролюминесценции (б) сополифлуоренов

В спектрах электролюминесценции (рис. 2б) сополифлуоренов СПФ I и СПФ II присутствуют полосы самого полифлуорена (440 – 466 нм), причем более интенсивные, чем при фотовозбуждении. Отличие спектров фото- и электролюминесценции пленок сополифлуоренов свидетельствует о том, что фотофизические процессы при различных способах возбуждения идут по-разному. Стоит отметить, что безызлучательный перенос энергии от флуореновых звеньев сополимера СПФ I к бензтиазольным фрагментам при разных напряжениях идет с разной скоростью (рис. 3). Видно, что при напряжениях, близких к пороговым эффективность переноса максимальная и длинноволновая полоса (575 нм), относящаяся к бензтиазольному фрагменту, имеет интенсивность близкую к коротковолновой полосе флуорена (438 нм). При увеличении напряжения до 8-10 В интенсивность полосы на 575 нм падает в 2 раза.

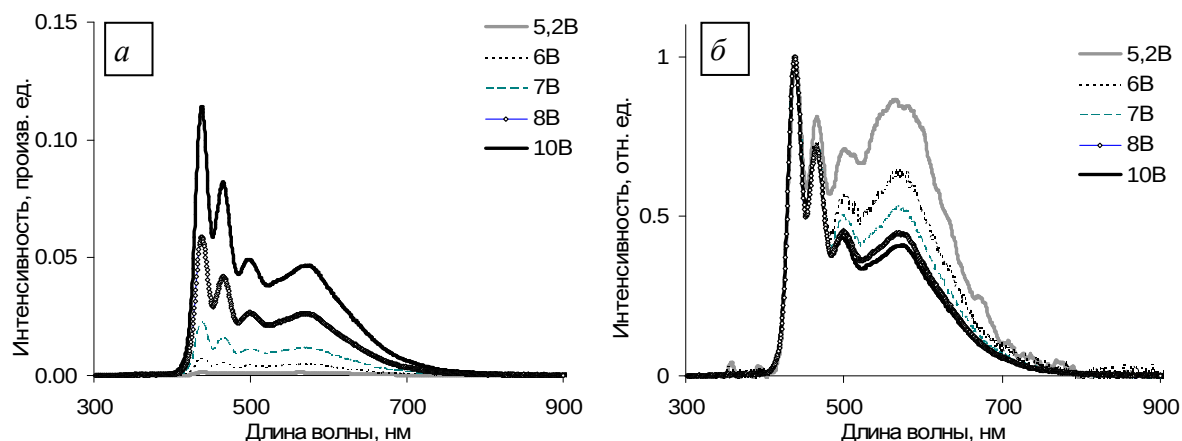


Рис. 3 Спектры электролюминесценции СПФ I при разных напряжениях: (а) – в единицах пропорциональных спектральной плотности мощности излучения, (б) – нормированные на максимальное значение

Полученные светодиоды демонстрировали достаточно интенсивное свечение в видимом диапазоне спектра: синий – СПФ II (8630 кд/м^2), зеленый СПФ III (7680 кд/м^2), красный СПФ IV (780 кд/м^2) и белый СПФ I (3750 кд/м^2) при 10 В с большим разбросом эффективности по току от 0.21 до 2.67 кд/А (рис. 4, табл. 1).

Таблица 1

Фото- и Электролюминесцентные свойства сополифлуоренов

№ образца	$\lambda_{\text{фл}}$ (пленок), нм	γ	$\lambda_{\text{эл}}$, нм	L , кд/м^2 (при 10 В)	j , мА/см^2	CIE 1931 x,y	Эффективность, кд/А	$U_{\text{пор}}$, В
СПФ I	438 466	0.49	438 466	3750	554	0.276; 0.274	0.72	4.8

	500 588		500 575					
СПФ II	499	0.66	438 494	8630	321	0.169; 0.314	2.67	6.5
СПФ III	540	0.88	535	7680	513	0.379; 0.588	1.8	4.4
СПФ IV	645	0.75	629	780	406	0.596; 0.385	0.21	5

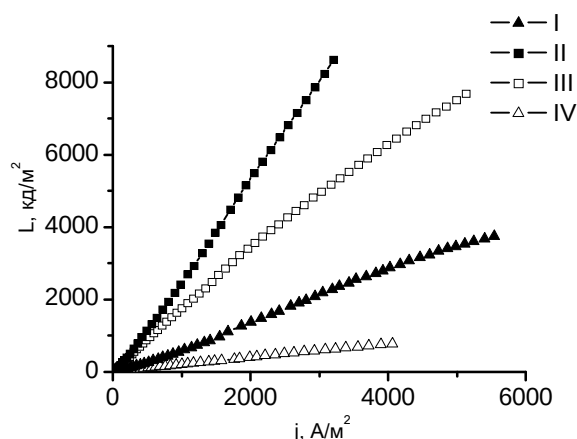


Рис. 4. Эффективности светоизлучающих диодов

Увеличение эффективности электролюминесценции ОСИД на основе сополимера СПФ III по сравнению с СПФ I, отличающегося только наличием трифениламинных фрагментов связано, по-видимому, с улучшением зарядо-транспортных свойств, поскольку трифениламинная группа повышает транспорт дырок.

Заключение

Приведенные данные показывают, что ОСИД на основе исследованных сополифлуоренов, созданные методом центрифугирования, обладают высокой яркостью, низкими пороговыми уровнями зажигания, излучением в широком спектральном диапазоне (синий, зеленый, красный и белый). Дальнейшие исследования будут направлены на разработку функциональных чернил на основе сополифлуоренов и создание ОСИД методом струйной принтерной печати.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li Z.R. (ed.). Organic light-emitting materials and devices. – CRC press. – 2015, 813 p.
2. Eremina N.S., Degtyarenko K.M. // Russian Physics Journal, 2010. – V. 53, № 5. – P. 533-538.
3. Yang X., Zhou G. and Wong W.Y. // Journal of Materials Chemistry C. – 2014. – V. 2., №. 10. – P. 1760-1778.
4. Farinola G. M., Ragni R. // Journal of Solid State Lighting. – 2015. – V. 2., №. 1. – P. 1-17.
5. Zhu M. et al. // Macromolecular rapid communications. – 2014. – V. 35., №. 24. – P. 2071-2076.
6. Sun J. et al. // New Journal of Chemistry. – 2015. – Vol. 39. – P. 5180-5188.
7. Sekine C. et al. // Science and Technology of Advanced Materials. – 2014. – V. 15., №. 3. – P. 034203.
8. Zhao Q. et al. // Synthetic Metals. – 2015. – V. 204. – P. 70-75.
9. Kopylova T.N., Gadirov R.M. et al. // Polymer Science Series B. – 2014. – V. 56, № 4. – P. 399-413.
10. Nosova G.I., Lypenko D.A., et al // Polymer Science Series B. – 2014. – V. 56., №1 – P. 59-76.
11. Keshtov M.L., Maltsev E.I., et al // Doklady Chemistry. – 2011. – V. 439., № 1 – P. 175-180.
12. Keshtov M.L., Marochkin D.V., et al. // Polymer Science Series B. – 2014. – V 56, № 1, P. 89-108.
13. DeMello J.C., Wittmann H.F. and Friend R.H. // Adv. Mater. – 1997. – V. 9. – P. 230-232.
14. Barbieri A. and Accorsi G. // EPA Newsletter. December 2006. – P.26-34.
15. Monkman A., Rothe C, King S. and Dias F. // Advances in Polymer Science. – 2008. – V. 212. – P. 187-225.

Национального исследовательского Томского государственного университета,
г. Томск, Россия
**Институт Высокмолекулярных соединений РАН,
г. Санкт-Петербург, Россия
E-mail: ponyavina@ngs.ru, grm882@ngs.ru

Копылова Татьяна Николаевна, д.ф.-м.н., профессор.
Никонова Елена Николаевна, мл. науч. сотр.
Никонов Сергей Юрьевич, к.ф.-м.н., науч. сотр.
Гадиров Руслан Магомедтахирович, к.х.н., ст. науч. сотр.
Тельминов Евгений Николаевич, к.ф.-м.н., доцент, ст. науч. сотр.
Дегтяренко Константин Михайлович, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр.
Одод Алексей Владимирович, магистрант.
Якиманский Александр Вадимович, д.х.н., вед. науч. сотр.
Ильгач Дмитрий Михайлович, к.х.н., вед. инж.