ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ, 2017, том 123, № 4, с. 586–590

СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 535.376

ФОТО- И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСОВ БЕРИЛЛИЯ И ЦИНКА НА ОСНОВЕ ТРИАЗОЛА С РАЗЛИЧНЫМИ ПЕРИФЕРИЙНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

© 2017 г. Л. Г. Самсонова[a,*], К. М. Дегтяренко[a], А. В. Одод[a], Т. Н. Копылова[a], С. С. Красникова[b], М. Г. Каплунов[b], И. К. Якущенко[b], С. Я. Гадомский[b]

[a]*Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, 634050 Томск, Россия*

[b]*Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия*

**E-mail: slg@phys.tsu.ru*

Поступила в редакцию 02.05.2017 г.

Исследованы спектральные свойства и люминесценция при фото- и электровозбуждении трех новых металлокомплексов цинка и бериллия, лигандами которых являются замещенные триазола. Спектральные свойства представлены для растворов хлороформа и для пленок, полученных термовакуумным осаждением.

DOI: 10.7868/S0030403417100221

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что с момента опубликования первого светодиода на основе органического соединения 8-hydroxyquinoline aluminum (Alq_3) [1] прошло три десятилетия и устройства на основе OLED изготавливаются уже в промышленном масштабе, синтез новых соединений и их исследование продолжаются. При этом преследуется ряд задач: высокая эффективность устройства, излучение в нужном диапазоне спектра, стабильность работы.

В настоящее время OLED изготавливаются либо с использованием светоизлучающих полимеров, либо низкомолекулярных соединений. Первые привлекают потенциальной возможностью изготавливать устройства с применением способа принтерной печати. Вторые тем, что на их основе можно создавать многослойные структуры для управления скоростями потоков электронов и дырок и достигать высоких характеристик яркости и эффективности устройства.

Из огромного набора существующих органических люминофоров для извлечения света в поле приложенного напряжения наиболее перспективны металлокомплексы. OLED на основе комплексов иридия, осмия, платины являются одними из самых высокоэффективных [2], однако используемые прекурсоры дороги для массового изготовления устройств. В частности, по этой причине продолжается поиск соединений на основе таких металлов, как цинк [3–5] и бериллий [6–9]. В соединениях этого класса металл играет преимущественно координирующую роль, а все фотофизические процессы разыгрываются в лигандах. Это дает большие возможности варьирования областью излучения и эффективностью устройства.

Ранее мы представляли результаты исследования OLED устройств на основе комплексов цинка, лигандами которых являлись сульфаниламино-замещенные бензтиазолов [9–12].

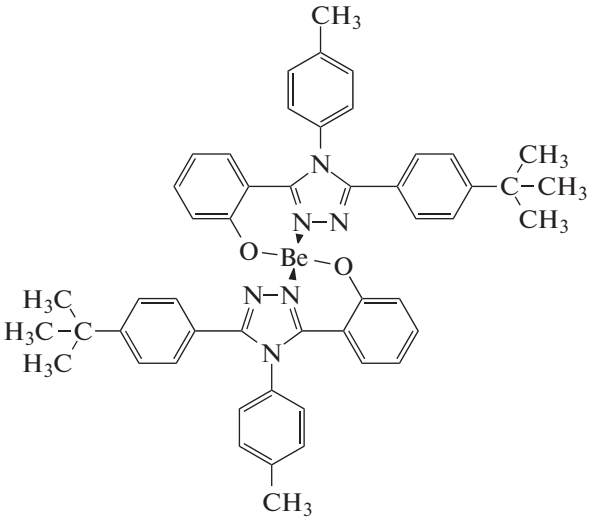
В настоящей работе мы предлагаем результаты спектрального исследования и электролюминесценции (ЭЛ) трех новых металлокомплексов на основе цинка и бериллия, лигандами которых являются производные 1,2,4-триазола с различными периферийными заместителями. Структурные формулы соединений представлены на рис. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТ

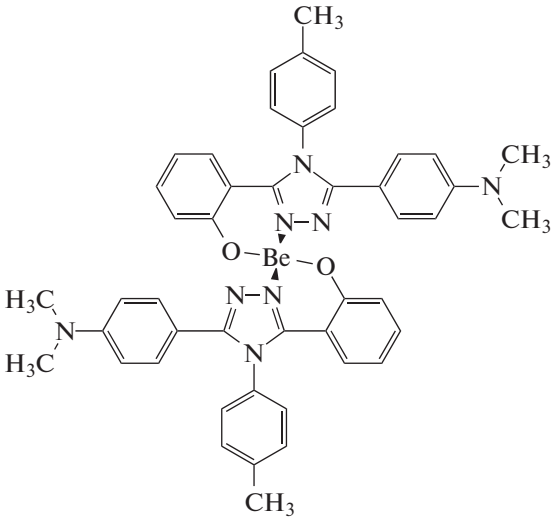
Для создания OLED-структур использовались стеклянные подложки, покрытые прозрачным слоем смеси оксидов индия и олова (ITO) с сопротивлением 12 Ом/□.

На поверхности подложек формировались анодные дорожки методом лазерной гравировки. Предварительная подготовка подложек проводилась по установившейся методике: тщательная очистка в органических растворителях с последующим травлением в кислородной плазме.

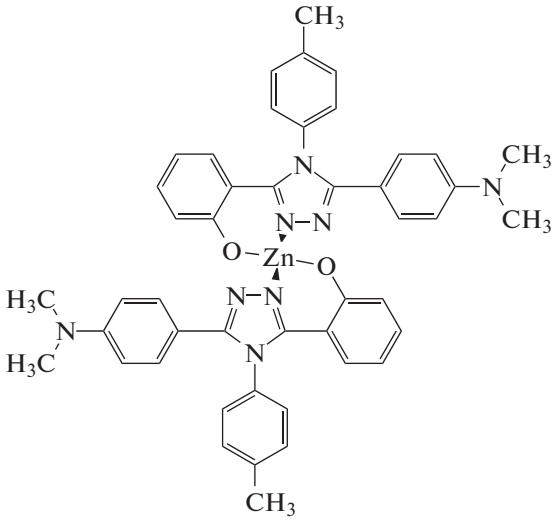
Нанесение слоев на подготовленную подложку проводилось в перчаточном боксе в атмосфере сухого азота. Термовакуумное осаждение (ТВО) производилось на установке “AUTO 306” произ-



Be(TBTAZ)$_2$



Be(AMTAZ)$_2$



Zn(AMTAZ)$_2$

Рис. 1. Структурные формулы соединений.

водства “BOC EDWARDS” с использованием теневых масок при остаточном давлении ~10^{-5} мбар и скорости напыления органических слоев 0.2 нм/с, металлов – 2 нм/с. Размер активной зоны составлял 4 × 4 мм.

Слои органических веществ и металлов катода формировались без разгерметизации камеры. Контроль скорости и толщины напыляемого слоя велся кварцевым детектором “SQM 160”.

Исследование вольт-амперных, вольт-яркостных и спектральных характеристик полученных OLED-структур были проведены на измерительном комплексе, состоящем из источника анализатора напряжения “Keithley 237” и волоконного спектрометра “AvaSpec-ULS-2048 × 64”.

Образцы для исследования ЭЛ свойств готовились двух типов: ITO/PEDOT:PSS/K/Ca/Al (структура I) и ITO/PEDOT:PSS/NPD/K/BCP/Ca/Al (структура II).

PEDOT:PSS (AI 4083 Heraeus Clevios) – 2.8 мас. % водный раствор поли(3,4-этилдиокситиофен):поли(стиролсульфонат) (Aldrich) наносился на ITO методом центрифугирования со скоростью 4000 об/мин в течение 30 с и сушился при температуре 120°C. Это вещество используется не только для сглаживания поверхности анода, но является также эмиттером дырок. Толщина пленок PEDOT:PSS составляла 40 нм.

NPD – N4,N4'-di(naphthalen-1-yl)-N4,N4'-diphenylbiphenyl-4,4'-diamine наносился методом ТВО. Толщина слоя составляла 40 нм. Это соеди-

нение в сандвич-структурах выполняет роль транспорта дырок.

K – металлокомплекс, толщина слоя составляла 50 нм.

BCP – 2,9-dimethyl-4,7-diphenylbenzo[h]quinoline, толщина слоя 20 нм, использовался как электронтранспортный материал и для блокировки дырок.

Ca, защищенный от окисления слоем Al, служил катодом.

Спектральные свойства металлокомплексов при фотовозбуждении исследованы в растворах хлороформа и пленках, полученных термовакуумным осаждением на стеклянных подложках. Концентрация соединений в растворах составляла $10^{-3} - 2 \times 10^{-3}$ M. Спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции растворов регистрировались в кювете толщиной 1 мм и пленок ТВО при фронтальном возбуждении на спектрофотометре СМ2203 (“SOLAR”, Беларусь).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектральные свойства и фотолюминесценция

Рассмотрим, как изменяются спектральные свойства комплексов при переходе от растворов к пленкам ТВО. На рис. 2 представлены спектры возбуждения флуоресценции и флуоресценции исследованных образцов.

Излучение комплексов бериллия в растворах, несмотря на некоторое отличие в строении лигандов, совпадает – максимум флуоресценции лежит на 396 нм. Однако в пленках ТВО спектры фотолюминесценции отличаются. Во-первых, они в целом испытывают красный сдвиг относительно флуоресценции в растворах (~20 нм для $Be(TBTAZ)_2$ и ~40 нм для $Be(AmTAZ)_2$). Во-вторых, полоса излучения $Be(AmTAZ)_2$ заметно уширена за счет появления излучения второй компоненты с максимумом ~500 нм (рис. 2б). Наиболее вероятно, длинноволновая компонента в спектре излучения $Be(AmTAZ)_2$ в пленке ТВО обязана образованию эксимеров, излучающих в более красной области. Излучение $Be(AmTAZ)_2$ в пленке ТВО, таким образом, принадлежит как мономерным формам молекул с $\lambda \approx 440$ нм, так и эксимерам с $\lambda \approx 500$ нм. Образование эксимеров у комплексов $Be(TBTAZ)_2$ в пленках не наблюдается.

Длинноволновые полосы возбуждения в растворах и пленках каждого из комплексов бериллия имеют некоторое сходство как по спектральному расположению, так и по форме. В растворах полосы комплексов более структурированы, чем в пленках. В целом можно констатировать, что область спектров возбуждения в растворах и пленках совпадает за исключением некоторого

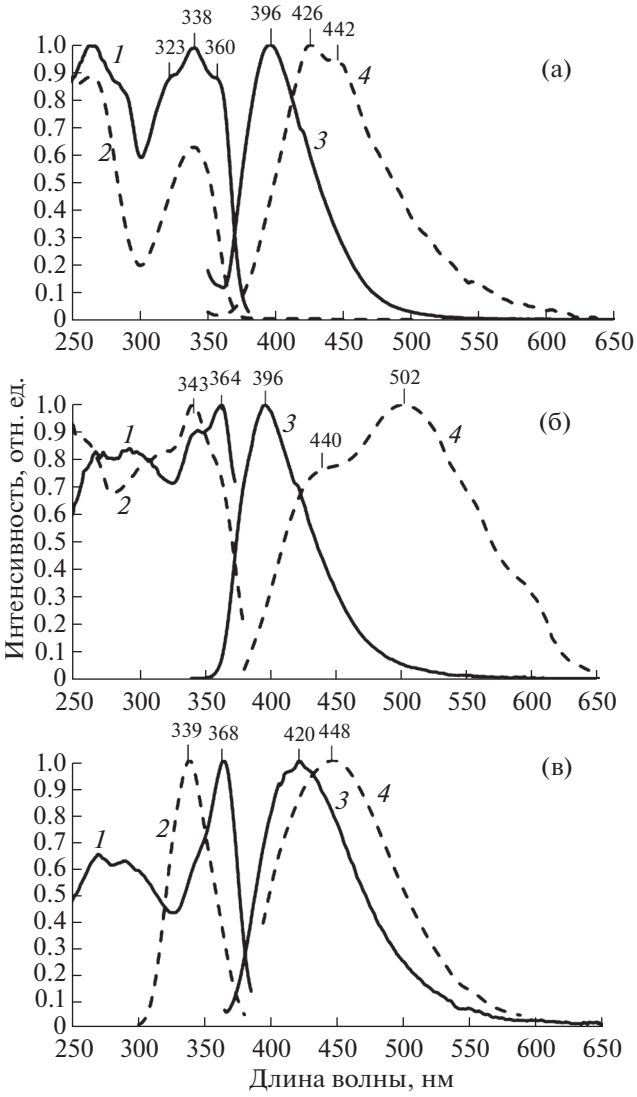


Рис. 2. Спектры возбуждения флуоресценции (*1*, *2*) и флуоресценции (*3*, *4*) в растворах хлороформа (*1*, *3*) и пленках ТВО (*2*, *4*) металлокомплексов: а – $Be(TBTAZ)_2$, б – $Be(AmTAZ)_2$, в – $Zn(AmTAZ)_2$.

перераспределения интенсивности внутри полосы.

Для комплекса $Zn(AmTAZ)_2$ максимумы в спектрах возбуждения для растворов и пленок разнесены друг от друга сильнее, чем у комплексов бериллия (рис. 2в), хотя в целом лежат в той же области. Максимум полосы излучения комплекса цинка в растворах лежит в области 420 нм, а в пленках – ~450 нм.

Таким образом, из трех исследованных металлокомплексов, несмотря на близкое строение лигандов, только у $Be(AmTAZ)_2$ в пленках ТВО присутствует дополнительная полоса излучения в области 500 нм, обязанная, по-видимому, образованию эксимеров.

Характеристики ЭЛ

	$Be(TBTAZ)_2$		$Be(AmTAZ)_2$		$Zn(AmTAZ)_2$		NPD
	I	II	I	II	I	II	II
λ_{max}, ($\Delta\lambda_{1/2}$), нм	419 (75)	~430 (77)	430+500 (166)	430+502 (166)	Нет ЭЛ	448 (123)	440 (63)
$U_{пор}$, В	7	7	6	7		7	3.5
Максимальная яркость, кд/м^2	53	540, 350	40	1000		250	590
Эффективность по току, кд/А	0.04	0.17, 0.26	0.02	0.24		0.04	0.26
Цветовые координаты, CIE	0.177, 0.101	0.176, 0.110	0.237, 0.316	0.270, 0.373		0.244, 0.297	0.158, 0.088

I – структура ITO/PEDOT/K/Ca/Al, II – структура ITO/PEDOT/NPD/K/BCP/Ca/Al

ЭЛ металлокомплексов

Как сказано выше, исследованы два типа OLED-структур: I – ITO/PEDOT:PSS/K/Ca/Al и II – ITO/PEDOT:PSS/NPD/K/BCP/Ca/Al, где K – металлокомплекс. Структуры первого типа изготовлены с целью выявления ЭЛ в отсутствие зарядо-транспортных слоев. Во-первых, представлял интерес спектр ЭЛ собственно комплекса, потому что дырочно-транспортный слой NPD также излучает в голубой области (~440 нм), поэтому может давать вклад в излучение всей структурой. Во-вторых, желательно знать, сколь значительно изменяются характеристики ЭЛ при введении транспортных слоев. Данные приведены в таблице. Из трех металлокомплексов $Zn(AMTAZ)_2$ не обнаруживает ЭЛ в структуре I без дополнительных зарядо-транспортных слоев. Для остальных комплексов при переходе от структуры I к II яркость излучения увеличивается в десять и более раз. Наибольшую интенсивность свечения ~1000 кд/м^2 дает $Be(AMTAZ)_2$ в структуре II. Эффективность по току для этого соединения наибольшая среди других (0.24 кд/А при 15 В), однако в целом невелика из-за довольно больших токов, протекающих через структуру, что говорит о недостаточно сбалансированной системе транспортных слоев по их энергетическим характеристикам и толщинам слоев. Интересен факт, что $Be(AMTAZ)_2$ и $Zn(AMTAZ)_2$, отличающиеся только металлом, имеют различные OLED-характеристики как по яркости, так и спектральному проявлению.

На рис. 3 приведены спектры ЭЛ комплексов для структуры II и фотолюминесценции соединений в пленках ТВО. Спектры фото- и ЭЛ комплекса $Be(TBTAZ)_2$ практически совпадают (рис. 3а). Максимум излучения находится на λ ~ ~ 430 нм с цветовыми координатами 0.194 и 0.140, что близко к характеристикам чисто синего цвета. В этой же области излучает и NPD, используемый здесь для транспорта дырок, поэтому наблюдаемое излучение может принадлежать и комплексу, и NPD.

Спектр ЭЛ $Be(AMTAZ)_2$ в значительной степени повторяет спектр фотолюминесценции в пленке ТВО (рис. 3б). Максимумы фотолюминесценции и ЭЛ лежат в области 502 нм. На λ ~ ~ 430 нм присутствует плечо в обоих спектрах. Длинноволновый максимум, как предполагалось выше, возможно, принадлежит излучению эксимера. Вид спектра ЭЛ $Be(AMTAZ)_2$ в структурах I и II подобен, поэтому нет основания предполагать, что длинноволновое излучение в области 502 нм вызвано взаимодействием разнородных молекул на периферии слоев NPD и $Be(AMTAZ)_2$.

Для $Zn(AMTAZ)_2$ в структуре I не наблюдалась ЭЛ. В структуре II спектр излучения зависит от приложенного напряжения. Так, при 12 В максимумы фотолюминесценции и ЭЛ совпадают (λ ~ ~ 450 нм), хотя спектр ЭЛ уширен в области красного крыла по сравнению со спектром фотолюминесценции пленки ТВО (рис. 3в). При повышении напряжения до 15 В наблюдается широкополосная люминесценция с максимумами ~450 и 509 нм. Трудно сказать, чему соответствует длинноволновое излучение. Если для $Be(AMTAZ)_2$ уже фотолюминесценция пленки ТВО содержала длинноволновую компоненту и можно было исключить образование эксиплексов в ЭЛ структуры II, то фотолюминесценция пленки $Zn(AMTAZ)_2$ не содержит длинноволновой компоненты, а в структуре II на границе со слоем NPD возможно образование эксиплексов, как это нередко наблюдалось [12–17].

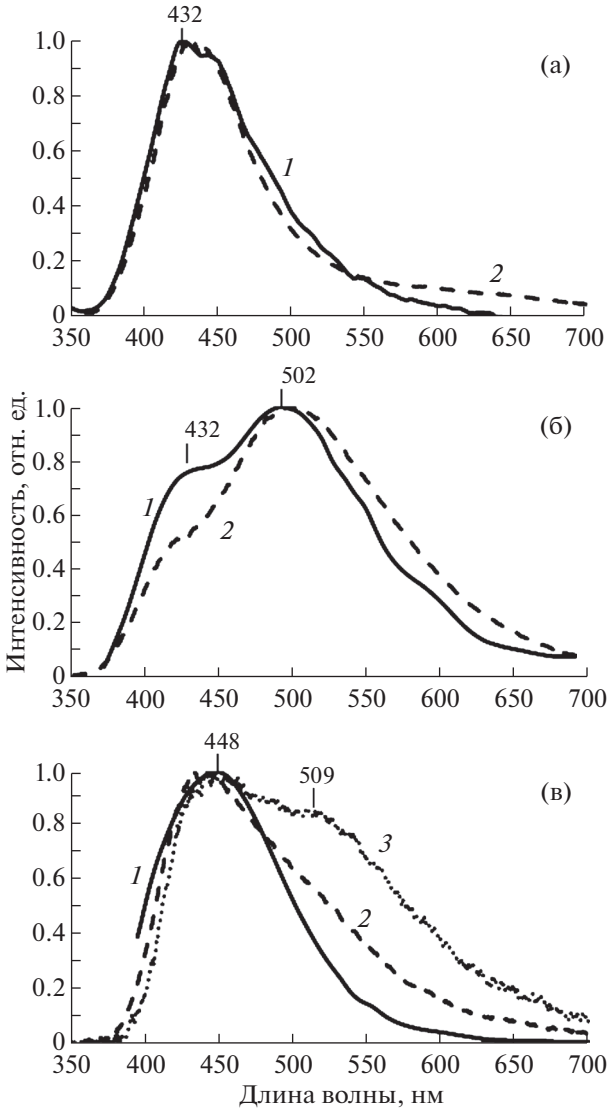


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции пленок TBO (*1*) и ЭЛ (*2*, *3*) структуры ITO/PEDOT/NPD/K/BCP/Ca/Al металлокомплексов: а – $Be(TBTAZ)_2$, б – $Be(AmTAZ)_2$, в – $Zn(AmTAZ)_2$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, незначительные изменения в структуре молекул (замена третбутильной группы на диметиламино-группу на периферии лиганда при одном и том же атоме металла (Be) или замена бериллия на цинк при одинаковых органических лигандах) приводят к заметным изменениям и спектральных, и ЭЛ характеристик. Так, наличие диметиламино-группы в структуре лиганда способствует усилению межмолекулярных взаимодействий, приводящих к образованию эксимеров в твердофазном состоянии металлокомплекса $Be(AMTAZ)_2$. Результатом является сильное уширение спектра излучения как при фото-, так при электровозбуждении. Замена атома цинка на бериллий приводит к более эффективной ЭЛ. В этом случае, возможно, имеет место роль более тяжелого атома, усиливающего интеркомбинационную S-T-конверсию, понижающую эффективность излучения из синглетного состояния комплекса $Zn(AMTAZ)_2$.

Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 15-12-00034).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tang C.W., Van Slyke S.A.* // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. № 12. P. 913.
2. *Chen D., Han L., Chen W., Zhang Z, Zhang S., Yang B., Zhang Z., Zhang J., Wang Y.* // RSC Adv. 2016. V. 6. № 6. P. 5008.
3. *Dumur F.* // Synth. Metals. 2014. V. 195. P. 241.
4. *Liu J., Miao J.S.* // Chinese Chem. Lett. 2014. V. 25. № 1. P. 69.
5. *Dumur F., Beouch L., Tehfe M.A., Contal E., Lepeltier M., Wantz G., Graff B., Goubard F., Mayer C.R., Lalevée J., Gigmes D.* // Thin Solid Films. 2014. V. 564. P. 351.
6. *Peng T., Ye K., Liu Y., Wang L., Wu Y., Wang Y.* // Org. Electron. 2011. V. 12. № 11. P. 1914.
7. *Jang S.H, Park J.W.* // Cryst. Liq. Cryst. 2007. V. 471. P. 269.
8. *Li Y., Liu Y., Bu W., Lu D, Wu Y., Wang Y.* // Chem. Mater. 2000. V. 12. № 9. P. 2672.
9. *Yakuschenko I.K., Kaplunov M.G., Krasnikova S.S.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2014. V. 590. № 1. P.24.
10. *Kaplunov M.G., Krasnikova S.S., Nikitenko S.L., Sermakasheva N.L., Yakushchenko I.K.* // Nanoscale Res. Lett. 2012. V. 7. № 1. P. 206.
11. *Одод А.В., Никонова Е.Н., Никонов С.Ю., Копылова Т.Н., Каплунов М.Г., Красникова С.С., Никитенко С.Л., Якущенко И.К.* // Известия вузов. Физика. 2017. Т. 60. № 1. С.8.
12. *Каплунов М.Г., Красникова С.С., Никитенко С.Л., Якущенко И.К.* // Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7. № 7–8. С. 91.
13. *Granlund T., Pettersson L.A.A., Anderson M.R., Inganas O.* // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. № 12. P. 8097.
14. *Cao H., Gao X., Huang C.H.* // Appl. Surface Science. 2000. V. 161. № 3. P. 443.
15. *Liu Y., Guo J., Zhang H., Wang Y.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. № 1. P.182.
16. *Jiang X., Liu M.S., Jen A.K.Y.* // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. № 12. P. 10147.
17. *Zhang Z., Li G., Shen Y.M.J.* // Mat. Chem. and Phys. 2003. V. 82. № 3. P. 613.