

УДК 535. 376

Н.С. ЕРЕМИНА*, К.М. ДЕГТЯРЕНКО*, Р.М. ГАДИРОВ*, Т.Н. КОПЫЛОВА*, Г.В. МАЙЕР*, Л.Г. САМСОНОВА*,
В.Ф. ШУЛЬГИН**, А.Н. ГУСЕВ**, С.Б. МЕШКОВА***, Д.Н. УСАЧЕВ*

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ Zn_2L_2 И PVC ПРИ ФОТО- И ЭЛЕКТРОВОЗБУЖДЕНИИ¹

Спектрально-люминесцентные свойства комплекса Zn_2L_2 {мю-2-бис((3-пиридин-2-ил)-5-(2-салицилидени-минофенил)-1,2,4-триазолато(2-))дицинк(2+) сольват с этанолом} исследованы в растворах, порошке и в тонких пленках поливинилкарбазола (PVC). Установлены закономерности их изменения в зависимости от природы агрегатного состояния и способа возбуждения. Получена электролюминесценция ($\lambda_{max} = 493$ нм) в устройстве ITO/PEDOT/PVC: Zn_2L_2 /LiF/CaMg/Ag, исследованы его вольт-амперные и вольт-яркостные характеристики.

Ключевые слова: органический металлокомплекс, спектрально-люминесцентные характеристики, электролюминесценция.

Органические электролюминесцентные устройства (ОЭЛУ) в настоящее время получили широкую известность благодаря многочисленным применениям, в частности в плоских дисплеях. Они представляют собой многослойные сэндвичевые структуры, обладающие способностью преобразовывать электрическую энергию в световую. Упрощенно сэндвич-структуры имеют вид анод/излучающий слой/катод. Их важнейшим элементом является материал светоизлучающего слоя. Потенциальный материал светоизлучающего слоя электролюминесцентного устройства должен обладать высокой интенсивностью фотолюминесценции, термической стабильностью, способностью к образованию тонких пленочных покрытий (100 нм) и с точки зрения дальнейшего промышленного выпуска электролюминесцентных устройств с его использованием материал должен иметь низкую стоимость и простой синтез. В последнее десятилетие активно ведется поиск новых тонкопленочных электролюминесцентных материалов на основе металлоорганических координационных соединений. Сочетание в одной молекуле ионов металлов и органических лигандов, возможность целенаправленного изменения состава и строения координационных соединений способствуют получению на их основе молекулярных материалов для ОЭЛУ с эффективной электролюминесценцией в широком диапазоне длин волн [1, 2]. Особое место среди различных классов органических люминесцентных материалов занимают комплексы металлов с лигандами, содержащими азометиновую связь $C=N$ и электронно-донорные атомы кислорода и/или азота. Их отличает легкость получения, термическая стабильность, способность к формированию тонких слоев и транспорту электронов в них. Тонкие слои из органических веществ самой разнообразной природы формируют на поверхности анода, в большинстве случаев, либо методом вакуумного напыления, либо методом центрифугирования. В последнем случае используют композиции, включающие электроактивное низкомолекулярное органическое вещество, электроактивный полимер и растворитель. В таких излучающих слоях полимерная матрица является твердым «растворителем» для люминофора. В слоях могут происходить процессы переноса энергии и заряда. На сегодняшний день актуальным является поиск для электролюминесцентных исследований фото-и электро-стабильных пар люминофор : полимер с высокой излучательной способностью.

Однако создать ОЭЛУ с высокой эффективностью и ресурсом работы, сочетая два метода получения тонкопленочных структур (центрифугирование и термовакuumное напыление) в одном устройстве, затруднительно, поскольку зачастую в лабораторных условиях отсутствует возможность предотвращения взаимодействия тонкопленочных структур с кислородом и влагой окружающей среды, что приводит к быстрой деградации ОЭЛУ. Вследствие этого поиск органических соединений, способных давать хорошие аморфные пленки при термовакuumном напылении, чрезвычайно актуален. Далеко не все органические молекулы могут напыляться, образуя однородные тонкие пленки. Многие молекулы при напылении формируют поликристаллические пленки с

¹ Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ – офи_м № 09-02-12083, госконтракта № П1128 мероприятия 1.2.1 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2011 гг. и НШ 4297.2010.2.

множеством пор, которые не позволяют получить на их основе ОЭЛУ. металлоорганические комплексы весьма перспективны для получения однородных, аморфных тонких пленок методом термовакuumного напыления вследствие того, что у многих из них высока температура стеклования, они имеют интенсивную люминесценцию в пленках в широком спектральном диапазоне от УФ до ИК, возможно изменение их свойств при смене органического лиганда или при введении в лиганд различных заместителей. Одним из ярких представителей этого класса соединений является комплекс Alq_3 , который позволил получить методом термовакuumного напыления первое тонкопленочное ОЭЛУ в 1987 г. [3]. Позднее был создан целый ряд металлоорганических комплексов [4–7]. Так, в [7] авторами синтезированы органометаллические комплексы с различными металлами (Be, Mg, Ca, Cu, Zn и др.), некоторые из которых имели высокую температуру стеклования. Например, комплекс с Be (Beq_2), температура стеклования которого составляла 368 °С, имел очень сильную флуоресценцию в зеленой области спектра. Очень перспективными оказались и комплексы с цинком [7]. Они излучали в диапазоне от голубого до красного света, причем некоторые структуры, такие, как $Zn(BTZ)_2$, – белый свет. Кроме того, в оптимальных электронных устройствах достигаются высокие энергетические характеристики: яркость до 19000 кд/м², эффективность электролюминесценции – до 25 кд/А. Несомненный интерес представляет и природа излучения таких комплексов. Существует точка зрения, что в комплексах легких металлов, таких, как алюминий или цинк, излучение имеет сходство с излучением лиганда, а металл в этом случае выполняет роль связующего элемента, придающего жесткость структуре лиганда [8].

В работе начато исследование нового металлоорганического комплекса на основе цинка. Проведены спектроскопические исследования комплекса в растворах, порошке и тонких пленках поливинилкарбазола (PVC), а также исследована электролюминесценция устройства на его основе.

1. Объекты и методы их исследования

Структурные формулы исследуемых соединений представлены на рис. 1. Используемый в работе поливинилкарбазол является одним из наиболее широко исследуемых электроактивных полимеров. Металлокомплекс Zn_2L_2 , где L – органический лиганд, синтезирован по оригинальной методике. Содержание Zn_2L_2 в пленках PVC составляло порядка 5 мас. %. Растворителем являлся тетрагидрофуран (ТГФ).

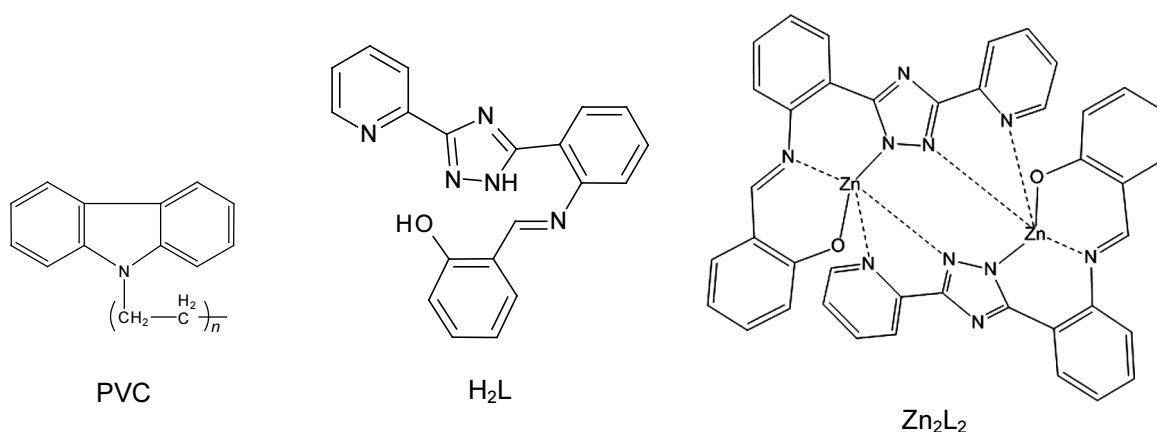


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых соединений

Для спектральных исследований пленки из композиций Zn_2L_2 :PVC:ТГФ наносили методом центрифугирования на подложки из оптически прозрачного стекла. Электронные спектры поглощения полученных пленок и исходных порошков H_2L , Zn_2L_2 и PVC измеряли на спектрофотометре EVOLUTION 600 (Thermo). Спектры фотолюминесценции записывали на спектрофлуориметре Cary Eclipse в режиме быстрой и замедленной люминесценции с задержкой 0,1 мс. Квантовый выход люминесценции лиганда и комплекса Zn_2L_2 в ТГФ определен методом сравнения со стандартом [9], в качестве которого использовали кумарин 120 ($\phi = 0,95$).

Электролюминесцентные свойства пленок на основе Zn_2L_2 и PVC исследовали в созданных сэндвич-структурах:

ITO / PEDOT (100 нм) / PVC : Zn_2L_2 (60нм) / LiF (2 нм) / CaMg (150 нм) / Ag (50 нм).

Поверхность ИТО (100 Ом/см^2 на стеклянной подложке) предварительно очищали в органических растворителях под действием ультразвука и последующим травлением в воздушной плазме.

PEDOT (2,8 мас. % водного раствора поли(3,4-этилендиокситиофен-поли(стиролсульфонат) и композиции Zn_2L_2 : PVC : ТГФ наносили на ИТО методом центрифугирования. Наличие слоя PEDOT приводит к улучшению характеристик электролюминесцентного устройства за счет понижения барьера на границе анод/излучающий слой, сглаживания поверхности ИТО и уменьшения вероятности электрического пробоя благодаря снижению флуктуаций напряженности электрического поля [10, 11]. Толщину сформированных пленок измеряли на микроинтерферометре Линника (МИИ-4М). Вещества PEDOT, PVC, ТГФ фирмы Aldrich использовали без дополнительной очистки. Катоды (LiF/CaMg/Ag) напыляли на поверхность излучающих слоев методом термического испарения в вакууме (10^{-5} Торр). Очень тонкий слой LiF на поверхности катода уменьшает работу выхода и формирует омический контакт, что позволяет улучшить инжекцию электронов, а также уменьшить вероятность тушения экситона на поверхности металлического катода [12, 13]. Толщину напыленных слоев контролировали с помощью кварцевого генератора.

Вольт-амперные (ВАХ) и вольт-яркостные (ВЯХ) характеристики снимали на специально разработанном комплексе. Напряжение изменяли от 0 до 20 В. Электролюминесценцию (ЭЛ) регистрировали на CCD-спектрометре Avantes.

Все измерения проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении.

2. Результаты и их обсуждение

Спектральные свойства исследованных соединений представлены в таблице. Спектры поглощения и флуоресценции растворов металлокомплекса Zn_2L_2 расположены в более красной области по отношению к соответствующим спектрам лиганда, длинноволновая полоса у Zn_2L_2 смещена в красную область на 70 нм (5100 см^{-1}) по отношению к основной полосе лиганда, а полоса флуоресценции – на 90 нм (4700 см^{-1}). Экстинкция в длинноволновой полосе Zn_2L_2 многократно выше таковой для лиганда ($130 \cdot 10^3$ и $17 \cdot 10^3 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ соответственно). Возможно, значительный красный сдвиг полос у металлокомплекса и возрастание их интенсивности связаны с уплощением (и, как следствие, увеличением цепи π -сопряжения) отдельных фрагментов каждого лиганда при связывании в металлокомплекс.

Спектрально-люминесцентные характеристики соединений

Соединение	Поглощение, λ_{max} , нм	$\epsilon \cdot 10^{-3}$, $\text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Флуоресценция, λ_{max} , нм		$\Phi_{\text{п}}$	Замедл. флуоресц. в PVC λ_{max} , нм	ЭЛ в PVC λ_{max} , нм
	в ТГФ, $C = 10^{-5} \text{ М}$		в ТГФ, $C = 10^{-5} \text{ М}$	в PVC			
H_2L	337	17	397	-	0,11	-	Нет ЭЛ
Zn_2L_2	407	130	488	504	0,035	515	493
PVC	346 (пленка)	-	-	395–410	-	395	427, 590

Примечание. Молярный коэффициент экстинкции (ϵ) и квантовый выход флуоресценции ($\Phi_{\text{п}}$) определены в ТГФ.

Излучательные свойства лиганда и комплекса довольно слабые, квантовый выход флуоресценции в растворе ТГФ составляет 0,11 и 0,035 соответственно.

Спектры поглощения пленок PVC, допированных лигандом, представлены в основном полосами самого PVC, поскольку его массовое содержание гораздо выше допанта. Флуоресценция этого образца принадлежит также преимущественно PVC, а слабое излучение лиганда, лежащее в этой же области ($\sim 400 \text{ нм}$ в ТГФ), скрыто под полосой излучения PVC (410 нм). Спектры поглощения пленки PVC, допированной Zn_2L_2 , обнаруживают присутствие допанта появлением новой полосы с максимумом 407 нм, а также деформацией полосы поглощения PVC. При возбуждении как в эту полосу, так и в полосу поглощения PVC (340 нм) наблюдается излучение металлокомплекса в области 504 нм. Отсутствие излучения PVC в этой композиции объясняется эффективным переносом электронной энергии с PVC на Zn_2L_2 , этому способствует полное перекрывание полос излучения PVC и поглощения Zn_2L_2 , как видно из рис. 2.

С целью обнаружения флуоресценции соединений в пленках PVC исследовано их излучение с задержкой 0,1 мс после импульса возбуждения. Область излучения и «быстрой», и замедленной флуоресценции металлокомплекса Zn_2L_2 при возбуждении в полосу поглощения комплекса (400 нм) совпадает (рис. 3, кривые 2, 2'), и новых полос в этих условиях эксперимента не обнаружено. Для пленки PVC без допанта при задержке 0,1 мс наряду с полосой флуоресценции ($\lambda \sim 410$ нм) [14] появляется полоса в области 500 нм, которая принадлежит флуоресценции эксимеров [15].

Исследование ЭЛ-свойств структуры ITO/PEDOT/PVC/LiF/CaMg/Ag показало, что спектр ее излучения имеет сходство с замедленной флуоресценцией PVC (ср. рис. 3, б, кривую 1' и рис. 4, кривую 2) – электролюминесценция также состоит из двух полос, но смещенных в красную область (см. таблицу). Интересно, что аналогичная структура, в которой в пленку PVC введен лиганд, в равных экспериментальных условиях (при подаче напряжения на электроды до 20 В) не проявляет ЭЛ, т.е. присутствие лиганда затрудняет развитие люминесценции PVC.

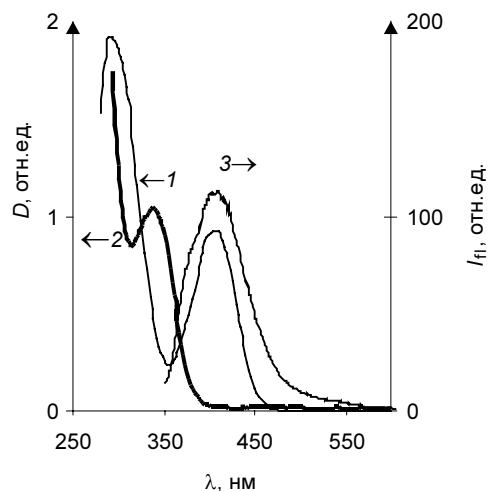


Рис. 2. Спектры поглощения (кр. 1 и 2) и флуоресценции (кр. 3): кр. 1 – Zn_2L_2 в ТГФ, кр. 2 – H_2L в ТГФ; кр. 3 – пленки PVC

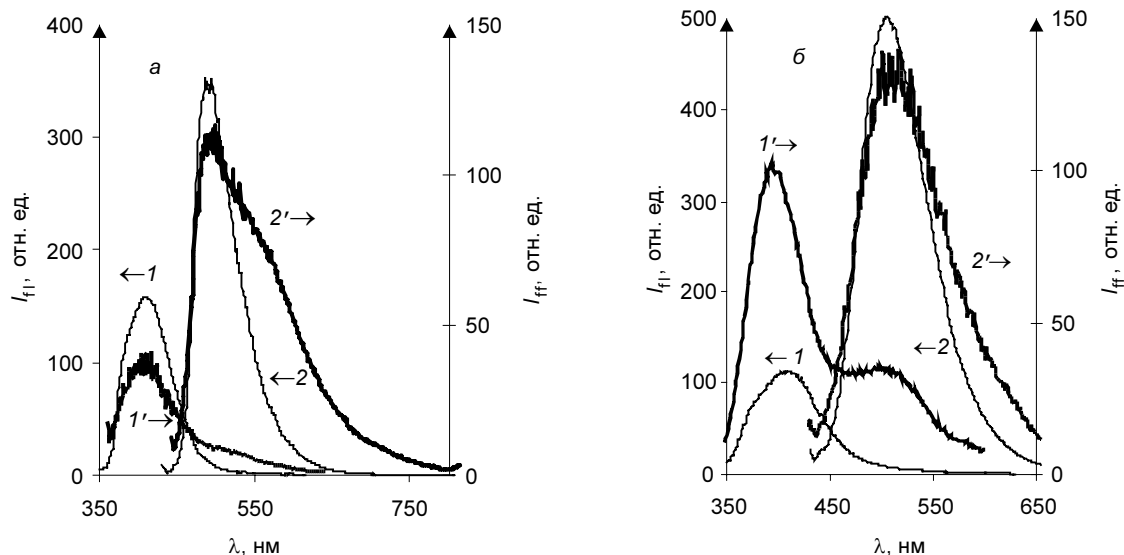


Рис. 3. Быстрая (кр. 1 и 2) и замедленная (кр. 1' и 2') флуоресценция порошков (а) и пленок (б): PVC (кр. 1 и 1'), Zn_2L_2 (кр. 2 и 2')

При исследовании ЭЛ-свойств структуры ITO/PEDOT/ Zn_2L_2 :PVC/LiF/CaMg/Ag выявлено, что под действием приложенного постоянного напряжения появляется сине-зеленое свечение с $\lambda_{\max} = 493$ нм (рис. 4, кривая 1). Интенсивность ЭЛ резко увеличивалась при незначительном повышении напряжения выше порогового значения ($U_{\text{пор}} \sim 6$ В) (рис. 5, кривая 1), плотность тока при этом была невелика (рис. 5, кривая 2). Важно, что при многочисленных измерениях ВАХ и ВЯХ электролюминесценция появлялась практически при одних и тех же значениях напряжения, что свидетельствует о достаточно высокой электростабильности вещества Zn_2L_2 .

Сравнение спектра электролюминесценции Zn_2L_2 в PVC (рис. 4, кривая 1) со спектрами фотолюминесценции (рис. 3, а, кривая 2) показало, что по характеру они практически полностью совпадают со спектрами флуоресценции порошка Zn_2L_2 (таблица). Отсутствие деформации спектра электролюминесценции Zn_2L_2 в PVC за счет свечения самого полимера свидетельствует о том, что под действием тока светится только металлокомплекс Zn_2L_2 . Возможно, что при столь низких напряжениях нет оснований ожидать появления люминесценции PVC, поскольку, как видно из рис. 6, без допантов он начинает люминесцировать при напряжении ~ 20 В. С другой стороны, если в результате рекомбинации зарядов молекулы PVC окажутся в возбужденном состоянии, энер-

гия безызлучательно или через перепоглощение кванта света должна быть передана молекулам Zn_2L_2 , о чем говорят рассмотренные выше спектральные исследования.

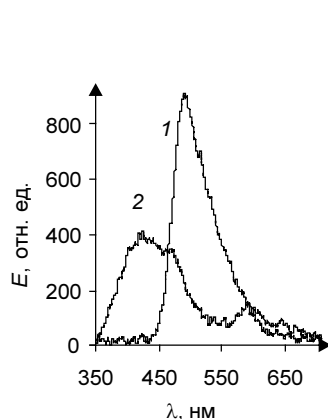


Рис. 4. Спектры ЭЛ-структур: кр. 1 – ITO/PEDOT/ Zn_2L_2 :PVC/LiF/CaMg/Ag, кр. 2 – ITO/PEDOT/PVC/LiF/CaMg/Ag

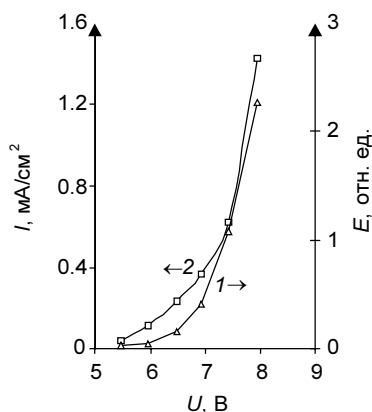


Рис. 5. ВЯХ (кр. 1) и ВЯХ (кр. 2) структуры ITO/PEDOT/ Zn_2L_2 :PVC/LiF/CaMg/Ag

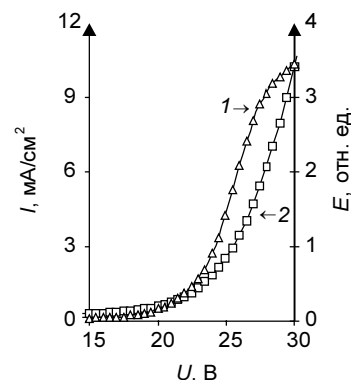


Рис. 6. ВЯХ (кр. 1) и ВЯХ (кр. 2) структуры ITO/PEDOT/ Zn_2L_2 :PVC/LiF/CaMg/Ag

Таким образом, экспериментально установлено, что металлокомплекс Zn_2L_2 , введенный в пленку PVC в сэндвич-структуре ITO/PEDOT/ Zn_2L_2 :PVC/LiF/CaMg/Ag, люминесцирует с достаточно низким пороговым напряжением (~ 6 В) и электролюминесценция имеет флуоресцентную природу. Комплекс Zn_2L_2 является перспективным электролюминесцентным веществом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кузьмина Н.П., Елисеева С.В. // Журн. неорг. химии. – 2006. – Т. 51. – № 1. – С. 80–96.
- Каткова М.А., Витуховский А.Г., Бочкарев М.Н. // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – № 12. – С. 1193–1215.
- Tang C.W. and VanSlyke S.A // Appl. Phys. Lett. – 1987. – V. 51. – P. 913–915.
- Hamada Y., Adachi C., Tsutsui T., and Saito S. // Jpn. J. Appl. Phys. – 1992. – V. 31. – P. 1812.
- Hamada Y., Sano T., Fujita M., et al. // Ibid. – 1993. – V. 32. – P. L511.
- Hamada Y., Sano T., Fujita M., et al. // Ibid. – 1993. – V. 32. – P. L514.
- Sano T., Nishio Y., Hamada Y., et al. // J. Mater. Chem. – 2000. – V. 10. – P. 157–161.
- Kunkely H. and Vogler A. // Chem. Phys. Lett. – 2003. – V. 376. – P. 226–229.
- Паркер С. Фотолюминесценция растворов: пер. с англ. под ред. Р.Ф. Васильева. – М.: Мир, 1972. – 510 с.
- Kawamura Y., Yanagida S., and Forest S. // J. Appl. Phys. – 2002. – V. 92. – No. 1. – P. 87–93.
- Shen F., Xia H., Zhang Ch., et al. // J. Phys. Chem. B. – 2004. – V. 108. – P. 1014–1019.
- Zhang G., Guo H., Chuai Yu., and Zow D. // Mater. Lett. – 2005. – V. 59. – P. 3002–3006.
- Kukhta A.V. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2005. – V. 427. – P. 71–93.
- Гиллет Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. Введение в изучение фото процессов в макромолекулах: пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – 435 с.
- Burkhart R.D. and Chakraborty D.K. // J. Phys. Chem. – 1990. – V. 94. – P. 4143–4147.

*Томский госуниверситет, г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 19.01.10.

**Таврический Национальный университет им. В.И. Вернадского, г. Симферополь, Украина

***Физико-химический университет им. А.В. Богатского НАН Украины, г. Одесса, Украина

E-mail: kopylova@phys.tsu.ru

Еремина Нина Степановна, к.х.н., ст. науч. сотр. ТГУ;

Дегтяренко Константин Михайлович, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр. ТГУ;

Гадиров Руслан Магомедтахирович, к.х.н., науч. сотр. ТГУ;

Копылова Татьяна Николаевна, д.ф.-м.н., гл. науч. сотр. ТГУ;

Майер Георгий Владимирович, д.ф.-м.н., ректор ТГУ;

Самсонова Любовь Гавриловна, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр. ТГУ;

Шульгин Виктор Федорович, д.х.н., профессор Таврического Национального университета им. В.И. Вернадского;

Гусев Алексей Николаевич, к.х.н., доцент Таврического Национального университета им. В.И. Вернадского;

Мешкова Светлана Борисовна, д.х.н., профессор Физико-химического университета им. А.В. Богатского НАН Украины;

Усачев Дмитрий Николаевич, студент РФ ТГУ.