

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ П. Н. ЛЕБЕДЕВА  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Горячий Дмитрий Олегович

**Органические светоизлучающие диоды  
на основе металлоорганических комплексов лантанидов  
и комплексов меди с эффектом задержанной  
флуоресценции**

Специальность 1.3.6 — Оптика

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
кандидат физико-математических наук  
Ващенко Андрей Александрович

Научный консультант:  
кандидат физико-математических наук  
Амброзевич Сергей Александрович

Москва — 2021

## Оглавление

	Стр.
<b>Введение</b> . . . . .	4
<b>Глава 1. Обзор литературы</b> . . . . .	10
1.1 Электролюминесценция . . . . .	11
1.2 Принцип работы органических светоизлучающих диодов . . . . .	12
1.3 Органические материалы, используемые в структуре ОСИД . . . . .	14
1.4 Механизмы излучения света органическими диодами . . . . .	17
1.5 Основные классы электролюминесцентных материалов . . . . .	25
1.5.1 Органические полимеры с сопряженными связями . . . . .	26
1.5.2 Координационные соединения <i>s</i> , <i>p</i> и <i>d</i> – элементов . . . . .	27
1.5.3 Координационные соединения на основе редкоземельных элементов . . . . .	29
1.5.4 Люминесцентные материалы с термически активированной задержанной флуоресценцией . . . . .	32
1.6 Методы изготовления тонких плёнок в ОСИД . . . . .	34
Выводы из главы 1 . . . . .	38
<b>Глава 2. Экспериментальная часть</b> . . . . .	39
2.1 Экспериментальные методики . . . . .	39
2.2 Методика изготовления органических светоизлучающих диодов . . . . .	42
2.2.1 Подготовка подложек . . . . .	42
2.2.2 Получение тонких плёнок . . . . .	42
2.3 Расчёт внешней квантовой эффективности светодиодов . . . . .	47
Выводы из главы 2 . . . . .	50
<b>Глава 3. Органические светоизлучающие диоды на основе           новых комплексов редкоземельных элементов</b> . . . . .	51
3.1 Электролюминесценция комплексов тербия . . . . .	51
3.2 Электролюминесценция комплексов европия . . . . .	57
3.3 Электролюминесценция комплексов неодима . . . . .	62
Выводы из главы 3 . . . . .	72

<b>Глава 4. Металлоорганические комплексы меди с эффектом задержанной флуоресценции и транспортные материалы на основе тиенотиофеновых производных . . .</b>	<b>74</b>
4.1 Исследование электролюминесцентных металлоорганических комплексов меди с эффектом задержанной флуоресценции . . . .	74
4.2 Транспортные свойства материалов на основе тиенотиофеновых производных . . . . .	84
Выводы из Главы 4 . . . . .	93
<b>Заключение . . . . .</b>	<b>94</b>
<b>Список литературы . . . . .</b>	<b>96</b>
<b>Список рисунков . . . . .</b>	<b>113</b>

## Введение

Низкий коэффициент полезного действия (КПД) ламп накаливания вынуждает искать альтернативные, более эффективные искусственные источники света. Таковыми являются органические светоизлучающие диоды (ОСИД) [1, 2]. Теоретически, КПД данных устройств может достигать 100%, а простота и низкая стоимость изготовления ОСИД делают системы на их основе очень привлекательными для создания высокоэффективных и дешевых источников излучения.

ОСИД уже сейчас используются в новых технологиях по отображению информации в устройствах на основе активных и пассивных матриц. Такие устройства обладают рядом преимуществ по сравнению с жидкокристаллическими дисплеями: для них характерна высокая контрастность, широкие углы обзора, низкое энергопотребление и высокая скорость обновления изображения. Кроме того, технология ОСИД позволяет реализовать очень тонкие и гибкие дисплеи, что открывает совершенно новые перспективы для дизайна соответствующих устройств. Все эти факторы делают ОСИД очень привлекательными, в связи с чем все больше устройств с дисплеями, изготовленными на основе этой технологии, в настоящее время становятся все доступнее.

В основе работы ОСИД лежит эффект электролюминесценции (ЭЛ) – излучение света при протекании электрического тока через материал [3, 4]. Одним из классов люминесцентных материалов широко используемых в настоящее время являются металлоорганические комплексы, которые в свою очередь делятся на 2 типа: первый – соединения s-, p-, d- элементов, в которых центрами излучения являются лиганды, скоординированные центральным атомом [5–7]; второй – соединения редкоземельных элементов (РЗЭ), центрами излучения в которых являются ионы, излучающие благодаря переходам, происходящим в 4f-оболочке [8, 9].

Несмотря на впечатляющие успехи в области развития технологий ОСИД, ряд проблем остается нерешенным. В основе существующих технологий лежит использование дорогих комплексов иридия и платины. В связи с этим идет поиск новых более дешевых электролюминесцентных материалов, таких как, например, комплексы меди, обладающие эффектом задержанной флуоресцен-

ции и др. Также большой проблемой является низкая стабильность работы светодиодов, поскольку они подвержены деградации при воздействии различных внешних факторов [10, 11]. Кроме того, появляются и развиваются новые области применения ОСИД, для которых является актуальной задача разработки и тестирования новых электролюминесцентных материалов. К таким областям можно отнести создание высокоэффективных синих диодов [12] и диодов, излучающих в ближней инфракрасной области спектра [13].

**Цель диссертационной работы** работы состоит в изучении электролюминесцентных свойств новых металлоорганических комплексов РЗЭ, излучающих в видимой и ближней инфракрасной области спектра, а также новых металлоорганических комплексов меди (I), обладающих эффектом задержанной термически активированной флуоресценции. Для этого были поставлены следующие **задачи**:

1. Создание и оптимизация конструкций ОСИД со светоизлучающими слоями на основе ряда новых электролюминесцентных комплексов — феноксидбензоатов тербия; комплексов европия и неодима с основными лигандами на основе 1,3-дикетонов с пиразольными фрагментами, и производными фенантролина в качестве вспомогательного лиганда.
2. Изучение влияния степени фторирования основных лигандов на базе 1,3-дикетонов на фото- и электролюминесцентные свойства новых комплексов европия и неодима на их основе.
3. Исследование транспортных свойств ряда новых полипирролиновых производных, имеющих в своем составе битиенильный фрагмент с дополнительно модифицированными аминогруппами.
4. Изучение электролюминесцентных свойств новых металлоорганических комплексов меди (I) с эффектом задержанной флуоресценции, а также влияния весовой доли комплекса в активном слое светодиода на спектральный состав его излучения.

**Практическая значимость работы** Результаты, полученные в работе, могут быть использованы при создании органических светоизлучающих диодов, дисплеев и осветительных панелей на их основе. Выявленные зависимости могут позволить более гибко и без дополнительных затрат подбирать длину волны излучения светодиодов. Инфракрасные люминофоры на основе неодима могут быть использованы в устройствах телекоммуникации, а также в биологии

и медицине в качестве биосенсоров и люминесцентных маркеров, поскольку их излучение попадает в окно прозрачности тканей.

### Научная новизна работы

1. Впервые получена электролюминесценция ОСИД на основе ряда новых комплексов тербия с общей структурой  $Tb(robz)_3(PO)$ . Максимальная яркость узкополосного излучения составила  $75 \text{ кд/м}^2$ . Показано, что использование нейтральных лигандов PO1-PO4 значительно увеличивает эффективность транспорта носителей заряда исходного комплекса  $Tb(robz)_3$ .
2. Впервые установлено, что при росте длины фторированной углеродной цепи  $C_nF_{2n+1}$   $n$  от 1 до 3 в новых 1,3-дикетонатных комплексах европия, содержащих пиразольные фрагменты в качестве основных лигандов и вспомогательного лиганда – батофенантролина (Bphen) – происходит увеличение квантовой эффективности ОСИД в 1700 раз. При дальнейшем росте длины цепи происходит насыщение характеристик светодиодов.
3. Впервые продемонстрирована электролюминесценция для новых комплексов  $Nd^{3+}$  с пиразольными 1,3-дикетонатными лигандами с группой  $(C_nF_{2n+1})$ , где  $n = 1, 3, 6$  и обнаружены характерные для  $Nd^{3+}$  полосы излучения с максимумами в области 890, 1060 и 1330 нм.
4. Впервые изучены электролюминесцентные свойства ОСИД на основе ряда новых комплексов диимина Cu (I), обладающих эффектом термически активированной задержанной флуоресценции. Установлено, что увеличение весовой доли комплексов диимина Cu (I) в матрице из неполярного СВР приводит к сдвигу полосы электролюминесценции в красную область спектра из-за эффекта самополяризации.
5. Впервые при создании ОСИД на основе квантовых точек CdSe/CdS/ZnS был успешно применен ряд новых полимерных материалов на основе поли-2,5-(3,4-диаминотиено[2,3-*b*]тиофен)-4,40-амидоарилена в качестве транспортных слоев *p*-типа.

### Положения, выносимые на защиту:

1. Перенос энергии на излучающий ион тербия в органическом светоизлучающем диоде достигается в результате использования нейтральных производных трифенилфосфиноксида PO(1-4) в качестве

- как проводящей матрицы, так и дополнительного лиганда. Применение анионного лиганда феноксибензоата (pobz) в комплексах тербия Tb(pobz)<sub>3</sub>PO с нейтральными проводящими лигандами PO обеспечивает двукратное возрастание яркости светодиодов со структурой ITO/PEDOT:PSS/PVK/Tb(pobz)<sub>3</sub>:5PO/TAZ/Al по сравнению с ОСИД на основе исходного Tb(Cl)<sub>3</sub>:5PO.
2. Изменение числа атомов углерода n во фторированной цепи C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub> от 1 до 3 входящей в состав основных 1,3-дикетонных лигандов с пиразольными фрагментами в новых комплексах европия, позволяет достичь высокого внешнего квантового выхода электролюминесценции 0,7% для ОСИД со структурой ITO/PEDOT:PPSS/ $\alpha$ -NPD/Eu:CBP/TPBi/LiF/Al.
  3. Повышение массовой доли от 2% до 100% нового катионного гетеролептического диимин-дифосфинового комплекса Cu (I) в матрице CBP существенно смещает максимум полосы электролюминесценции от 575 нм до 605 нм в длинноволновую область спектра для светоизлучающих диодов со структурой ITO/PEDOT:PSS/Cu (I):CBP/TPBi/LiF/Al.
  4. Новые полимерные материалы на основе поли-2,5-(3,4-диаминотиено[2,3-b]тиофен)-4,40-амидоарилена, проявляющие термическую стабильность вплоть до 300°C, обладают проводимостью p-типа. Такие материалы перспективны для использования в качестве дырочно-транспортных материалов в органических светоизлучающих диодах.

**Достоверность результатов** обеспечивается применением отработанных подходов оптической и времяразрешённой спектроскопии, современных методов получения, обработки и анализа данных с использованием современного исследовательского оборудования.

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены в докладах на научных конференциях:

1. Органические светоизлучающие устройства на основе ряда новых поли-тиенотиофеновых комплексов с использованием многослойных квантовых точек. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2015». Москва, МГУ, 13–17 апреля 2015 г.

2. Органические светоизлучающие устройства на основе ряда новых электролюминесцентных комплексов тербия. Международная молодежная научная конференция «Ломоносов 2016»; 11–15 апреля 2016 г. Москва, МГУ.
3. Органические светоизлучающие устройства на основе ряда новых электролюминесцентных комплексов тербия. V международная молодежная научная школа-конференция «Современные проблемы физики и технологий» 18–23 апреля 2016 г., НИЯУ МИФИ, Москва.
4. Органические светоизлучающие диоды на основе комплексов тербия с использованием новых хост материалов. 20–25 ноября 2017 г, 60-я Всероссийская научная конференция МФТИ.
5. Изучение новых хост материалов в органических светодиодах на основе комплексов тербия, III-я всероссийская конференция «Импульсная сильноточная вакуумная и полупроводниковая электроника» ИСВПЭ-2017, Москва, ФИАН им. П.Н. Лебедева РАН, 19–20 октября 2017 г.
6. Органические светоизлучающие диоды на основе нового класса металлоорганических комплексов Eu (III). Современные проблемы физики и технологий VII Международная молодежная научная школа-конференция, 16–21 апреля 2018 г., Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва.
7. Аддитивные технологии 3D-печати светоизлучающих устройств на основе металлоорганических материалов. XXV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2018». Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, 2018 г.
8. Замещенные бензоаты европия и тербия в ОСИД. Всероссийская конференция «IV Российский день редких земель». Нижний Новгород, Россия, 2018 г.
9. Новый подход к созданию ОСИД на основе ароматических карбоксилатов европия и тербия. Всероссийская конференция «V Российский день редких земель». Нижний Новгород, Россия, 2019 г.

**Личный вклад автора.** Все физические результаты были получены лично автором или же при его непосредственном участии в Отделе люминесценции ФИАН им. П.Н. Лебедева. Новые химические вещества были синтези-

рованы и любезно предоставлены д.х.н. Тайдаковым И.В., д.х.н. Уточниковой В.В., к.х.н. Рожковым А.В., д.х.н. Родловской Е.М.

**Публикации.** Все результаты, полученные в диссертации, представлены в 6 публикациях в рецензируемых журналах, индексируемых в базе данных Web of Science [14–19], и 9 публикациях в материалах научных конференций.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, 3 экспериментальных глав, заключения и списка литературы. Полный объём диссертации составляет 116 страниц с 46 рисунками и 7 таблицами. Список литературы содержит 116 наименований.

## 1. Обзор литературы

Общемировая тенденция на повышение энергетической эффективности и энергосбережения стимулирует учёных искать альтернативы уже привычным нам низкоэффективным лампам накаливания и загрязняющим окружающую среду ртутным лампам. Одной из возможных альтернатив традиционным источникам света являются органические светоизлучающие диоды, которые могут обладать высокой яркостью свечения и низким энергопотреблением. Создание и развитие технологий ОСИД уже сейчас оказывает достаточно сильное влияние на нашу жизнь: дисплеи современных мобильных телефонов, новейшие осветительные панели, телевизионные экраны работают на основе органических светоизлучающих диодов [20]. На данный момент активно развиваются исследования в области создания ОСИД: на основе излучателей в инфракрасной области спектра, металлоорганических комплексов лантанидов, внешний квантовый выход которых существенно ниже теоретически рассчитанных максимумов; материалов обладающих эффектом задержанной термически активированной флуоресценции, широкие полосы излучения которых идеально подходят для создания систем освещения. Базовые принципы работы ОСИД являются общими для всех вышеперечисленных классов материалов.

В обзоре описаны теоретические подходы к описанию процессов электролюминесценции, дан краткий экскурс в историю создания органических светоизлучающих диодов, описаны их базовые компоненты (анод, катод, люминесцентный слой), описаны механизмы излучательного и безызлучательного (Фёрстер и Декстер) переноса энергии, а также типы излучательных переходов (флуоресценция и фосфоресценция) в зависимости от спинового состояния возбуждённых экситонов (синглетное или триплетное). Помимо этого описаны основные классы органических электронноактивных материалов (высокомолекулярные полимеры и низкомолекулярные соединения), транспортные свойства полимеров, их недостатки. Также описаны основные методы получения тонких плёнок при создании ОСИД (методы термического напыления и и получение плёнок из жидкой фазы), представлены их преимущества и недостатки.

## 1.1 Электролюминесценция

В основе работы всех органических светоизлучающих диодов лежит принцип электролюминесценции [21–23], процесс излучения электромагнитных волн средой при пропускании через нее электрического тока. Началом фундаментальных исследований в электролюминесценции органических материалов считаются работы французского учёного Андре Бернаноца [24,25], в ходе которых к кристаллам антрацена прикладывалось переменное электрическое поле. В 1963 году вышла работа об электролюминесценции кристаллов антрацена при воздействии постоянного напряжения [26]. Для первых ОСИД было характерно высокое рабочее напряжение, малый срок службы, низкая эффективность, поэтому исследования не получили массового распространения и остались в стенах лабораторий. За два десятилетия удалось понизить рабочие напряжения ниже 100 В благодаря уменьшению толщины слоя до нескольких сотен нанометров, хотя времена жизни первых электролюминесцентных(ЭЛ) устройств все еще оставались порядка нескольких минут. Сильный толчок в развитии данной технологии был получен после публикации прорывной работы Танга и ВанСлайка в 1987 году [27], когда исследователям удалось добиться рабочих напряжений менее 10 В. Это стало возможно благодаря использованию двухслойной структуры прототипа светоизлучающего устройства с применением металлоорганического комплекса 8-гидроксихинолина алюминия в качестве люминесцентного слоя и диамина в качестве дырочного транспортного слоя рис. 1.1.

Еще одно важное открытие было сделано в 1990 году: в Кембриджском университете была получена электролюминесценция из зеленого светоизлучающего полимера PPV [28]. Применение полимерных материалов позволило решить проблемы с получением однородных тонких плёнок, а также значительно повысить стабильность и долговечность материалов, что открыло новые возможности для дальнейшего создания ОСИД в промышленных масштабах. На сегодняшний день для получения ЭЛ применяется большое количество органических материалов различных классов, при этом физические принципы работы таких устройств остаются похожими.

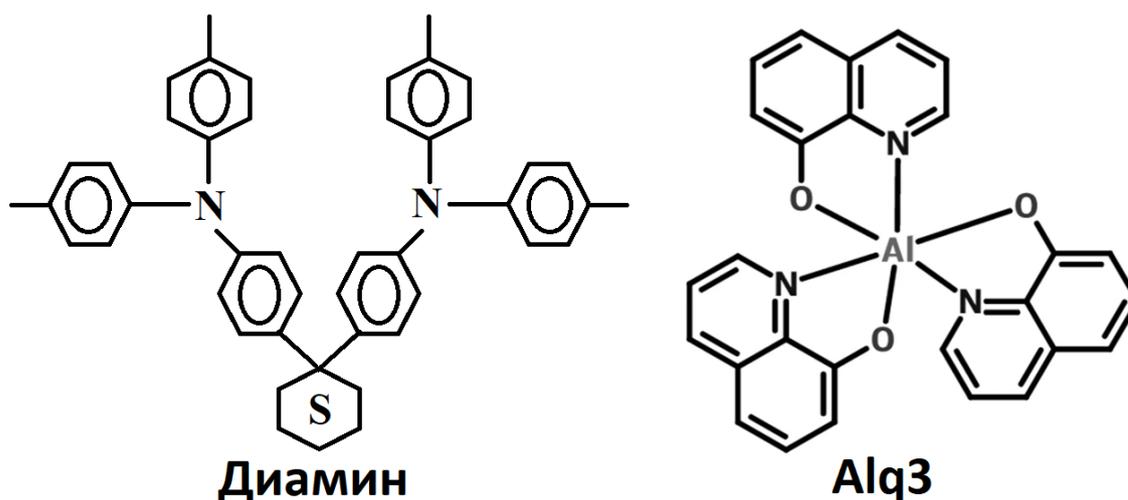


Рисунок 1.1 — Структурные формулы комплексов Alq<sub>3</sub> и диаминна

## 1.2 Принцип работы органических светоизлучающих диодов

Самым простым ОСИД является однослойная структура, когда люминесцентный слой помещен между анодом и катодом рис. 1.2 а. В такой конструкции ОСИД люминесцентный слой выполняет также роль транспортных слоев. При прикладывании внешнего электрического напряжения к такой структуре электрон и дырка инжектируются из электродов, затем дрейфуют под воздействием электрического поля через органический слой. В результате рекомбинации носителей зарядов с некоторой вероятностью может произойти излучение света через полупрозрачный электрод. Преимуществом такой структуры является простота и дешевизна изготовления, позволяющая использовать методы массового производства наподобие печати [29, 30]. Такая однослойная структура с энергетической точки зрения является неоптимальной, поскольку не обладает высокой эффективностью и долговечностью. Кроме того, органического материала, сочетающего в себе отличные электротранспортные амбиполярные свойства с высоким выходом люминесценции, термическую и химическую стабильность попросту не существует. Поэтому общепринятым подходом является разделение функций инжектирования и транспорта зарядов, излучения света между разными, специально отобранными для этой цели материалами, которые применяются в многослойных структурах ОСИД, рис. 1.2 б.

Принцип работы многослойного ОСИД [3, 31, 32] представлен на диаграмме энергетических уровней устройства, рис. 1.3. Помимо излучательного слоя,

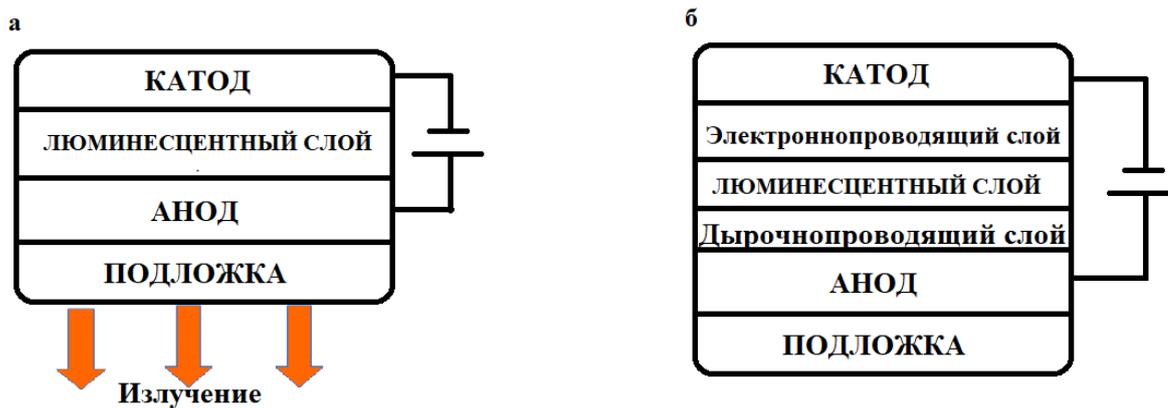


Рисунок 1.2 — Строение а) однослойного и б) трёхслойного ОСИД

в многослойных ОСИД помимо люминесцентного слоя чаще всего используют дополнительные электрон-транспортные (ETL) и дырочнотранспортные (HTL) слои. Эти дополнительные слои помещаются между электродами и активным слоем, улучшая эффективность переноса зарядов, а также препятствуя сквозному протеканию зарядов через структуру. При подаче внешнего напряжения на контакты — электроны инжектируются из катода на нижнюю незанятую молекулярную орбиталь (LUMO) электронного транспортного слоя. Аналогично дырки инжектируются на верхнюю занятую молекулярную орбиталь (HOMO) дырочного транспортного слоя из анода. Уровень энергии LUMO электрон-транспортного слоя должен иметь промежуточное значение между величиной работы выхода анода и уровнем LUMO люминесцентного материала. Это позволяет заменить один высокий барьер между уровнями энергии активного слоя и работой выхода катода на два поменьше, что должно облегчить инжекцию электронов. Материал для HTL должен обладать высоким уровнем энергии HOMO, высокой подвижностью дырок и низкой подвижностью электронов. Инжектируемый электрон и дырка находятся достаточно далеко друг от друга, и формально мы можем считать их независимыми друг от друга частицами. Под воздействием внешнего электрического поля заряды дрейфуют к люминесцентному слою. По мере движения заряженных частиц к люминесцентному материалу, начинает проявляться кулоновское взаимодействие и электрон начинает притягиваться к дырке. Далее одна из заряженных частиц попадает в ловушку, после чего при достаточно близком прохождении частицы, заряженной противоположно, за счёт кулоновского взаимодействия частицы притягиваются, и после того, как расстояние между заряженными частицами станет меньше ра-

диуса Дебая происходит образование связанного состояния — экситона. Если это происходит на люминесцентной молекуле, то возможна релаксация из возбужденного состояния в основное с испусканием фотона. Радиус Дебая можно найти из равенства кулоновской энергии взаимодействия частиц энергии теплового взаимодействия частиц:

$$E_{coulomb} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R_D} = k_B T$$

где  $e$ —заряд электрона,  $\epsilon$ —диэлектрическая проницаемость материала,  $k_B$ —константа Больцмана,  $T$ —температура. В случаях, когда образование экситона происходит в транспортных слоях или на молекулах, которые выполняют роль проводящих матриц, крайне важной задачей является эффективный перенос энергии экситона на излучающий материал.

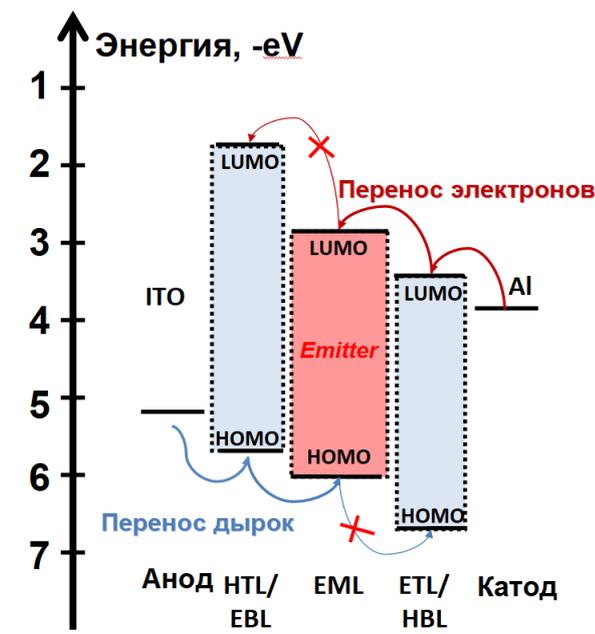


Рисунок 1.3 — Принцип работы ОСИД

### 1.3 Органические материалы, используемые в структуре ОСИД

Активная среда, прежде всего, должна обладать как дырочной, так и электронной проводимостью, т.е. иметь структуру энергетических уровней, сходную со структурой зон в полупроводниках. В случае органических соеди-

нений эта аналогия достигается уровнями НОМО и LUMO. Энергетический интервал между НОМО и LUMO при этом соответствует запрещенной зоне в полупроводнике и определяет длину волны излучения ОСИД.

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 фотолюминесценции вещества.

В-третьих, это вещество должно образовывать однородные аморфные пленки [14]. Это необходимо для правильной работы ОСИД, 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 [10, 11, 33, 34].

При выборе материала для анода, руководствуются такими показателями, как прозрачность в видимом диапазоне, высокая проводимость и соответствие работы выхода положению НОМО уровня вещества транспортного слоя. На сегодняшний день, наиболее распространённым анодом является ITO (твёрдый раствор оксидов индия (III) и олова (IV)) [35]. Он обладает самыми оптимальными показателями для создания ОСИД на твёрдых подложках. Обычно, его наносят напылением в высоком вакууме, при этом подложка, на которую наносят анод, может разогреваться до 400 °С. Для гибких подложек такие температуры являются разрушительными, поэтому, зачастую, используют альтернативные материалы, такие как PEDOT:PSS [поли(3,4-этилендиокситиофен)-поли(стиролсульфонат)] [36] или материалы с нанотрубками [37, 38].

При выборе катода, следует помнить, что для эффективной инжекции электронов, необходимо, чтобы работа выхода была сравнима с энергией LUMO материала, на который он напыляется, чаще всего это электроннотранспортный слой. Для большинства электроннотранспортных слоёв LUMO лежит в диапазоне 2–3 эВ. Это является проблемой, поскольку все металлы с необходимой работой выхода являются химически активными, что пагубно сказывается на стабильности, поскольку при взаимодействии с окружающей средой могут происходить химические процессы, которые разрушают материалы, тем самым понижают стабильность работы и долговечность прототипов ОСИД. Приме-

нение же металлов, устойчивых к воздействию окружающей среды, имеющих значение работы выхода больше 4 эВ ведет к уменьшению эффективности инжекции зарядов, повышению рабочего напряжения и снижению долговечности ОСИД [39, 40]. Наиболее оптимальным выходом является использование серебра и алюминия [41, 42]. Также, в работах группы Бочкарева М.Н. в качестве катода исследуются редкоземельные материалы [43–45]. Правильный выбор катода понижает барьер для инжекции электронов, улучшая физические характеристики ОСИД [46].

Для уменьшения разницы между работой выхода катода и LUMO люминесцентного материала приходится использовать так называемые электронные транспортные слои (ETL). Они наносятся между активным материалом и катодом [47], рис. 1.3. Обычно значение энергии низшей незанятой молекулярной орбитали этих слоев имеет промежуточное значение между работой выхода катода и LUMO люминесцентного материала, приводя к уменьшению барьера для инжекции электронов в активный слой. Благодаря этому удаётся понизить рабочие напряжения и повысить электронный ток, а также предотвратить процессы сквозного протекания зарядов сквозь структуру, что позволяет повысить эффективность работы ОСИД [48, 49]. Для предотвращения сквозного протекания дырочного тока к катоду, разницу между НОМО уровнями активного и электронно транспортного слоёв стараются увеличить, тем самым создавая большой барьер для позитивно заряженных частиц рис. 1.3. Такие электрон-транспортные и одновременно дырчоблокирующие материалы должны обладать высокой электронной и низкой дырочной подвижностями. Примерами наиболее часто используемых электроннотранспортных слоев могут быть: Трис (8-гидроксихинолин) алюминия (III) ( $\text{Alq}_3$ ), 2,2', 2''- (1,3,5-бензинтриил) -трис (1-фенил-1-Н-бензимидазол) ( $\text{TPVi}$ ), 3- (бифенил-4-ил) -5- (4-трет-бутилфенил) -4-фенил-4Н-1,2,4-триазол ( $\text{TAZ}$ ) [50–52]. Перед нанесением алюминия часто напыляют тонкий промежуточный слой  $\text{LiF}$  или  $\text{NaF}$ , который приводит к снижению работы выхода катода [42].

Аналогичные рассуждения справедливы и для дырочных проводящих слоёв (HTL). Они должны обладать низкой электронной подвижностью, и высокой дырочной подвижностью [53, 54]. Наносят эти слои между анодом и активным слоем. Помимо схожих свойств с ETL, дырочно проводящие слои должны обладать высокой прозрачностью для эффективного выведения излу-

чения из ОСИД рис. 1.2. Для увеличения эффективности образования экситонов в люминесцентном слое необходимо также обращать внимание на различия в подвижности электронов и дырок [49, 55, 56]. Электронный и дырочный токи должны быть сбалансированы, для того чтобы не происходило накопления излишнего заряда на какой-либо границе раздела слоёв. Примеры наиболее часто встречающихся дырочно-проводящих материалов следующие: 1,1-бис [(ди-4-толиламино) фенил] циклогексан (ТАПС); трис (4-карбазоил-9-илфенил) амин (ТСТА); N, N'-бис- (1-нафтил) -N, N'-дифенилбензидин (a-NPD); N, N'-бис (1-нафтил) -N, N'-дифенил-1,10-бифенил-4,40-диамин (NPB); N, N'-бис (метатолил) -N, N'-дифенилбензидин (TPD); трис ((3-метилфенил) фениламино) трифениламин (m-MTDATA) [57–59].

Подбор эффективных транспортных материалов, способных успешно переносить энергию на квантовые точки, которые обладают квантовым выходом люминесценции близким к 100%, является актуальной задачей. В работе был исследован ряд полимерных материалов на основе новых политиенотиофеновых производных имеющих в своем составе битиенильный фрагмент и дополнительно модифицированными аминогруппами в качестве дыркоинжектирующих слоев которые, теоретически, должны эффективно переносить энергию на высоколюминесцентные квантовые точки (КТ).

#### 1.4 Механизмы излучения света органическими диодами

Большинство органических полупроводников образуют (в отличие от их неорганических аналогов) аморфные неупорядоченные пленки [60], где силы Ван-дер-Ваальса определяют структуру на наноуровне. Как следствие, заряды вводятся статистически относительно их спина электронов, что в конечном итоге определяет образование синглетных и триплетных возбужденных состояний. Поскольку триплетное состояние имеет кратность 3 [61], при отсутствии внешних магнитных полей, в среднем 75% образовавшихся экситонов являются триплетными состояниями, а оставшиеся 25% являются синглетами.

Излучательный переход с синглетного состояния в основное называется флуоресценцией. Переход с триплетного состояния в основное называется фос-

форесценцией (формально запрещен по спину, но за счёт спин-орбитального взаимодействия запрет может частично сниматься). Для дальнейшего описания излучения, стоит ввести величину для оценки эффективности генерации света. Для этой цели будем использовать понятие квантового выхода излучения  $\eta$ . Следует различать внутренний квантовый выход  $\eta_{int}$  - вероятность излучения фотона, полученного релаксацией экситона в люминесцентном слое, а также внешний квантовый выход  $\eta_{ext}$ , который характеризует вероятность выведения фотона из люминесцентного устройства во внешний мир. Для внутреннего квантового выхода имеем:

$$\eta_{int} = \gamma\beta\Phi_{PL}$$

Параметр  $\beta$  характеризует спиновую статистику. Поскольку лишь четверть образованных экситонов пребывают в синглетном состоянии, для флуоресцентных материалов параметр  $\beta$  будет равен 0.25, в то время как фосфоресцентные материалы могут излучать как с синглетного так и с триплетного состояний и для них  $\beta = 1$ .

Внутренний квантовый выход зависит от квантового выхода фотолюминесценции, который представлен вторым параметром  $\Phi_{PL}$  в выражении для  $\eta_{int}$ . Он представляет вероятность излучить квант света при поглощении другого, и его возможно описать как отношение количества излученных фотонов к количеству поглощенных [62].

Параметр  $\gamma$  характеризует баланс зарядов, который показывает насколько эффективно электроны и дырки формируют экситоны. Если величина этого параметра значительно ниже единицы, то это значит, что один тип зарядов преобладает, и его избыток не может участвовать в формировании экситонов. Благодаря правильному подходу и выбору оптимальной структуры ОСИД возможно добиться значений параметра  $\gamma$ , близких к единице [63]. В целом можно сказать, что баланс токов зависит не только от строения люминесцентного материала, но и в существенно большей степени от транспортных слоёв, их проводимости и правильного подхода к построению структуры светодиода.

Внешний квантовый выход помимо уже упомянутых параметров учитывает эффективность вывода испущенных фотонов за пределы устройства:

$$\eta_{ext} = \eta_{int}\chi_{out}$$

В отличие от внутренней квантовой эффективности, которая в современных материалах достигает практически единицы [64–66], показатель внешней квантовой эффективности составляет обычно 0.2–0.25 [67]. Большая часть потерь связана с двумя факторами: отражение на границах сред и дипольное взаимодействие с катодом. Первая часть связана с отражением на границах НТЛ и ИТО, а также на границе подложка/воздух, из-за чего излучение остаётся внутри ОСИД. Для уменьшения таких потерь и увеличения количества выведенных фотонов используют микролинзы или сферы, наносят специальные покрытия на поверхность подложек, пытаются добиться направленного излучения [31, 68–70]. Вторая часть связана с дипольным взаимодействием люминесцентных материалов с металлическим катодом, в связи с чем излучение может тушиться. Для уменьшения таких явлений приходится вводить дополнительные электроннотранспортные слои, повышая расстояние между катодом и диполем [71].

Для более подробного описания процессов, связанных с поглощением и излучением, принято использовать энергетическую диаграмму Яблонского (рис.1.4), названую в честь польского физика Александра Яблонского. На типичной диаграмме Яблонского отображены уровни энергии, которые могут принимать участие в процессах излучения или поглощения кванта света. Поскольку поглощение происходит за очень короткое время порядка  $10^{-15}$  с, то в соответствии с принципом Франка-Кондора, переходы можно считать вертикальными.

Для большинства органических материалов диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  равна 3–4 и характерный радиус Дебая составляет порядка 15 нм. Это значит, что даже не будучи локализованными вблизи одной молекулы, электрон и дырка могут образовывать связанные состояния, даже если разделены несколькими другими молекулами. В конечном итоге, электрон и дырка окажутся локализованы на одной молекуле, которая будет находиться в возбужденном состоянии. В зависимости от того, какой мультиплетности был экситон, молекула окажется в возбужденном синглетном или триплетном состоянии. Далее, в зависимости от материала люминесцентного вещества, релаксация возбуждения может происходить разными путями.

Флуоресцентные органические материалы обладают высокой эффективностью флуоресценции, вплоть до 100%. Это связано с эффективной излучательной способностью и временами жизни возбужденных низших синглетных

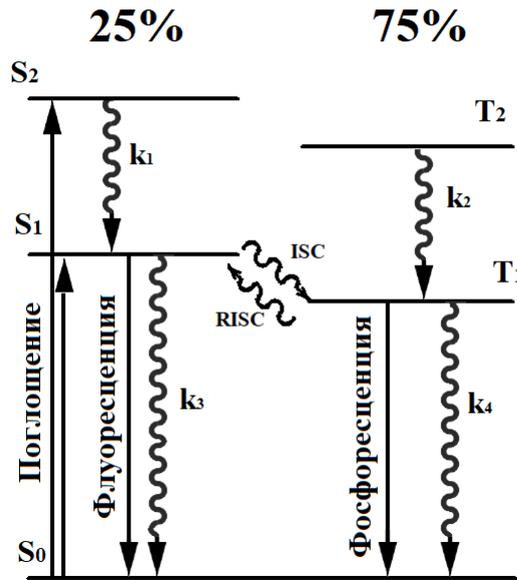


Рисунок 1.4 — Пример упрощённой диаграммы Яблонского.  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$  константы скорости безызлучательных переходов, RISC, ISC - константы скоростей обратной и прямой внутримолекулярной интерконверсии

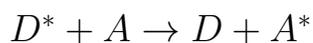
состояний порядка наносекунд. Интеркомбинационная конверсия между синглетными и триплетными состояниями также может происходить, но в связи с очень слабым спинорбитальным взаимодействием, длительность таких процессов может достигать миллисекунд, что на порядки дольше времён флуоресценции, и поэтому такими процессами зачастую пренебрегают. В связи с тем, что переход с триплетного состояния в основное запрещён по спину, времена фосфоресценции могут достигать секунд, что приводит к тому, что большая часть энергии возбуждённого триплетного состояния рассеивается благодаря процессам безызлучательной релаксации.

Когда речь заходит о соединениях переходных металлов или металлоорганических комплексах, положение дел значительно изменяется за счёт сильного спин-орбитального взаимодействия. Благодаря этому факту время интеркомбинационной конверсии существенно уменьшается (вплоть до пикосекунд) и все синглетные возбуждённые состояния переходят в триплетные. Более того, спинорбитальное перекрытие частично снимает запрет по спину для релаксации в основное состояние с триплетного, в связи с чем времена фосфоресценции могут быть порядка нескольких микросекунд и внутренняя квантовая эффективность может быть близкой к 100 %. Это позволяет конвертировать в излу-

чение энергию всех экситонов, а не только синглетных, как в флуоресцентных органических материалах.

Ещё одним видом флуоресценции, который активно развивается в последние годы является задержанная флуоресценция. В отличие от обычной, она позволяет получать внутренний квантовый выход значительно больше 25%. Это стало возможным благодаря выбору излучающих материалов с очень маленькой разницей уровней энергии первого возбужденного синглетного и триплетного уровней  $\Delta E(S_1 - T)$ . За счёт тепловой энергии может происходить эффективная обратная интеркомбинационная конверсия  $T + \Delta E(k_B T) > S_1$ . В связи с этим стало возможным преобразовывать в полезное излучение энергию как триплетных так и синглетных экситонов, достигая теоретически возможных 100% квантового выхода.

Довольно часто происходит ситуация, когда экситоны образуются не вблизи люминесцентного центра, а в близлежащих слоях, таких как транспортные слои, материалах матрицах, в которые включены излучающие материалы, или даже органические лиганды, которыми окружены центры люминесценции. Для того, чтобы была возможность получения эффективной люминесценции и уменьшения вклада безызлучательных процессов релаксации, необходимо подвести энергию экситона к излучающему центру. Таким образом, процесс переноса энергии заключается в том, чтобы энергия возбуждённой молекулы донора  $D^*$  передавалась невозбуждённой молекуле акцептора  $A$ :



Для эффективного переноса, энергия состояния  $D^*$  должна быть выше, чем энергия состояния  $A^*$ . Процессы переноса энергии от одной молекулы к другой называются сенсбилизацией. Перенос энергии может происходить как излучательно, так и безызлучательно. При излучательном переносе энергии одна частица испускает квант света, а другая его поглощает, при этом частицы могут быть независимыми друг от друга и не взаимодействовать между собой. Для эффективного переноса необходимо, чтобы спектр излучения донора перекрывался со спектром поглощения акцептора и чем больше перекрытие, тем эффективнее будет перенос энергии, больше коэффициент экстинкции акцептора, квантовый выход донора и время жизни флуоресценции.

Для эффективного протекания процессов безызлучательного переноса, которые происходят без излучения фотонов необходимо, чтоб между молекулами донора и акцептора было некоторое взаимодействие, короткое или дальнедействующее. Выделяют два механизма переноса энергии при безизлучательных переходах: связанные с диполь-дипольным взаимодействием (перенос энергии по механизму Фёрстера) и обменный механизм переноса (перенос энергии по типу Декстера).

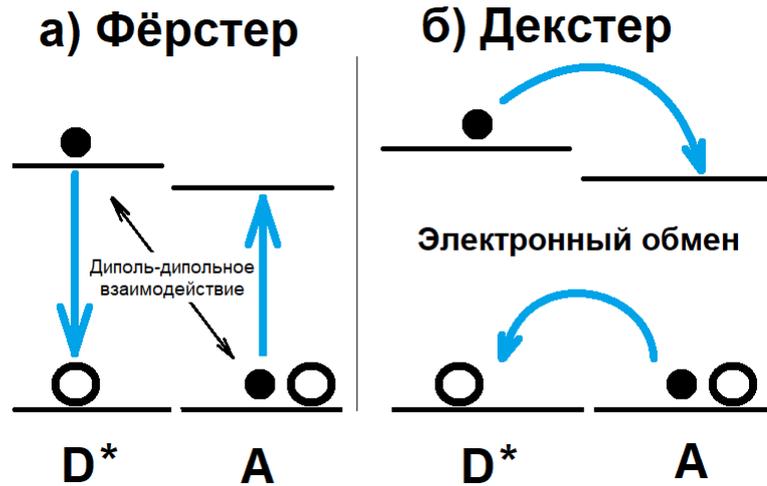


Рисунок 1.5 — Механизмы переноса энергии по методу Фёрстера и Декстера

При переносе энергии по механизму Фёрстера, диполь-дипольное взаимодействие приводит к безызлучательному переносу энергии от синглетного возбуждённого состояния донора к молекуле-акцептору. Скорость передачи определяется как:

$$k_{Fet} = \tau_d^{-1} (R_0/r)^6$$

где  $\tau_d$  — время жизни возбуждённого состояния донора в отсутствие акцептора,  $r$  — расстояние между донором и акцептором,  $R_0$  — характерный фёрстеровский радиус, который определяется, как:

$$R_0^6 = \alpha \int_0^\infty F_d(\nu) \epsilon_a(\nu) \nu^{-4} d\nu.$$

Коэффициент  $\alpha$  зависит от относительной ориентации дипольных моментов донора и акцептора, квантового выхода донора и показателя преломления среды;  $F_d(\nu)$  и  $\epsilon_a(\nu)$  — спектры излучения и экстинкции донора и акцептора. Как видно, перекрытие между спектром излучения донора и спектром поглощения акцептора играет важную роль при переносе энергии по механизму Фёрстера.

Средние расстояния, на которых играет роль фёрстеровский перенос энергии, обычно составляют 3–5 нм [72, 73].

В механизме переноса заряда по Декстеру, возбужденная молекула акцептора формируется благодаря последовательным переносам отдельных дырочных и электронных зарядов на молекулу от окружающих доноров. Константа скорости переноса энергии от донора к акцептору в первом приближении описывается следующим выражением [74]:

$$k_{ct} \sim \exp[-\beta(r - r_0)] \exp(\Delta G^*/kT)$$

где  $r$ —расстояние между донором и акцептором,  $\beta$  и  $r_0$ —меры электронной связи между донором и акцептором,  $k$ —постоянная Больцмана,  $T$ —температура, а  $\Delta G^*$  —свободная энергия.  $\Delta G^*$  включает в себя вклад перегруппировки окружающих молекул, а также  $\Delta E$ , разницу между соответствующими энергетическими уровнями донора и акцептора. Таким образом, перенос заряда наиболее выгоден, если уровень НОМО донора выше (ближе к уровню вакуума) по сравнению с акцептором, и если уровень LUMO донора ниже (дальше от уровня вакуума) чем у акцептора. Поскольку прыжковый механизм [75] требует перекрытия молекулярных орбиталей молекулы донора и акцептора, перенос заряда обычно ограничен максимальным расстоянием 5–10Å.

Стоит отдельно упомянуть такое явление, как образование эксиплексов и электроплексов. Чаще всего оно возникает на границе двух органических слоев и очень часто вносит негативный вклад в электролюминесценцию, поскольку большая часть энергии тратится не на полезную люминесценцию, а на излучение эксиплексов, длины волн излучения которых могут существенно отличаться от расчетного излучения. Это приводит к тому, что в спектрах излучения возникают дополнительные, зачастую достаточно широкие, паразитные пики излучения, по интенсивности иногда даже превосходящие излучение основного люминесцентного материала. Хотя обычно это и является негативным фактором, в последнее время появились работы, которые направлены на получение электролюминесценции эксиплексов, благодаря которым в материалах с термически активированной отложенной флуоресценцией добиваются высокоэффективной обратной интеркомбинационной конверсии [76, 77].

Эксиплекс образуется, когда сильно поляризованные частицы в возбужденном состоянии принимают участие в переносе зарядов с другими поляр-

ными частицами [78]. Эксиплекс может быть описан, как функция  $\psi_{ex} = c_1|DA\rangle_{loc}^* + c_2|DA\rangle_{CT}^*$ , которая описывает квантово-механическое состояние локально возбужденного (loc) эксиплекса  $|DA\rangle_{loc}^* = a_1|D^*A\rangle + a_2|DA^*\rangle$  а также состояние эксиплекса (СТ) с переносом заряда  $|DA\rangle_{CT}^* = b_1|D^+A^-\rangle + b_2|D^-A^+\rangle$ . Коэффициенты  $c_1$  и  $c_2$  определяют вклад состояния loc и СТ в эксиплексе, коэффициенты  $a_1$  и  $a_2$  — амплитуды двухкомпонентного состояния конфигурации loc, возникающие в результате экситонного резонанса между состояниями  $D^*A$  и  $DA^*$  с возбуждением, локализованным на доноре и акцепторе соответственно. Коэффициенты  $b_1$  и  $b_2$  определяют вклад двух крайних СТ состояний,  $|D^+A^-\rangle$  и  $|D^-A^+\rangle$ . Соотношение между вкладами различных состояний функции возбуждения и энергии эксиплекса  $E_{exc}$  зависит от разницы между потенциалами ионизации доноров ( $I_D$ ) и сродством к электрону акцепторов ( $A_A$ ) молекулярных составляющих эксиплекса. Если разница между сродством к электрону LUMO уровня меньше, чем между потенциалами ионизации НОМО уровня донора и акцептора, образование  $D^*$  начинает преобладать благодаря повышенному переносу электронов из LUMO уровня  $A^-$  на LUMO уровень  $D^+$  и эффективно образуются эксиплексы  $|D^*A\rangle$ . В присутствии противоположно заряженных молекул, образующихся, как правило, в ОСИД, работающих под воздействием внешнего электрического поля, перекрестная рекомбинация дырки из НТЛ молекулы ( $D^+$ ) и электрона из ЕТЛ молекулы ( $A^-$ ) приводит к излучению  $|D^+A^-\rangle$  состояния, и этот особый излучающий вид был назван «электроплекс» [79].

Поясним подробнее вышеизложенные процессы на примере энергетической диаграммы гетероперехода TPD/PBD (рис.1.6). Из-за высокого барьера в 0.7 эВ между TPD/PBD для НОМО, часть дырок будет заблокирована PBD и будет собираться на границе слоев. Аналогично—барьер в 0.4 эВ между электронными уровнями будет блокировать часть электронов на границе со стороны PBD, другая же часть будет туннелировать в слой TPD. В связи с этим будет наблюдаться 2 пика люминесценции: от TPD и от эксиплекса. При повышении внешнего приложенного напряжения, количество дырок будет увеличиваться, а следовательно будет также перераспределяться электрическое поле. Повышенное поле в слое PBD будет значительно увеличивать подвижность электронов в электронно—транспортном слое. Таким образом, больше электронов будет туннелировать в слой TPD, тем самым повышая интенсивность рекомбинации в дырочно проводящем слое. В то же время, происходит перекрестная реком-

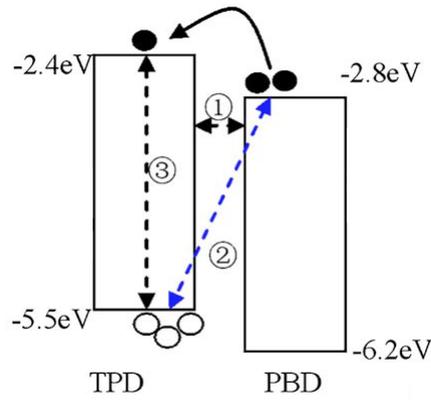


Рисунок 1.6 — Энергетическая диаграмма гетероперехода TPD/PBD

бинация между носителями заряда через интерфейс TPD/PBD, что соответствует процессу 2 рис. 1.6. После туннелирования через границу TPD/PBD, электроны и дырки будут образовывать экситоны, что соответствует процессам 3 и 1: 3 соответствует мономолекулярным излучениям TPD, а 1 соответствует эксиплексной эмиссии  $TPD^*PBD$  типа [78]. Образование эксиплексов часто является негативным эффектом и приводит к смещению полос излучения, изменению цвета диодов, потерям и уменьшению квантовых выходов, хотя есть и работы, в которых именно на данном эффекте конструируется ОСИД [80, 81].

## 1.5 Основные классы электролюминесцентных материалов

Органические электролюминесцентные материалы можно разделить на два больших класса, связанных с молекулярным весом и структурой элементов в материале: высокомолекулярные полимеры и низкомолекулярные соединения. Последние в свою очередь делят еще на три больших подкласса: координационные соединения  $s$ ,  $p$ ,  $d$  элементов, координационные соединения лантанидов и материалы с задержанной флуоресценцией.

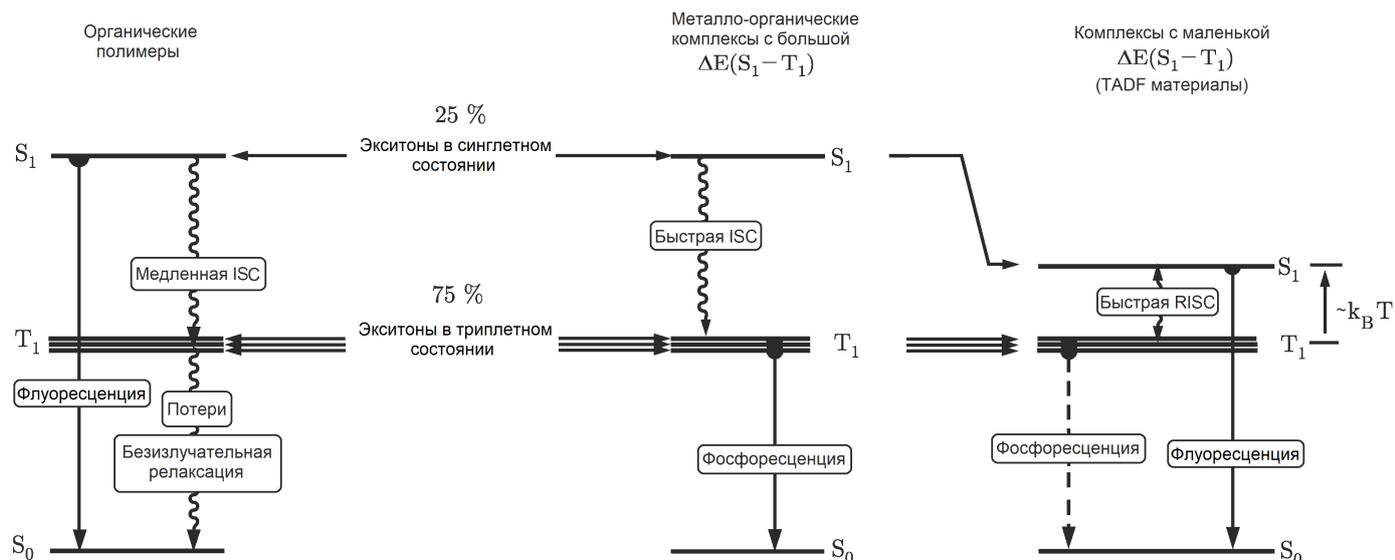


Рисунок 1.7 — Упрощённая диаграмма Яблонского для процессов электролюминесценции разных материалов.

### 1.5.1 Органические полимеры с сопряженными связями

Органические полимеры с сопряженными связями обладают полупроводниковыми свойствами и могут хорошо переносить заряды. При создании эффективных полимерных материалов предпринимаются попытки, чтобы у них зона была заполнена полностью (полупроводниковая модель), или же на половину, тогда говорят о металлической модели. Повышение длины цепи с сопряженными связями должно приводить к повышению проводимости, поскольку уменьшается ширина запрещенной зоны. Также, чем длиннее цепь сопряжения, тем меньше препятствий будет испытывать заряд при направленном движении во внешнем электрическом поле. Для описания протекания зарядов, принято считать, что они движутся в неоднородной структуре, состоящей из участков с полисопряженными связями, которые обладают металлической проводимостью, соединенными диэлектрическими барьерами. Свойства полупроводниковых молекул зависят от строения основной цепи, её длины, а также от свойств дополнительных групп. В отсутствие возбуждения—электропроводность таких материалов обычно достаточно мала.

В изготовлении ОСИД на основе сопряженных полимеров были достигнуты значительные успехи. Например, для ОСИД на базе МЕН-PPV была проде-

монстрирована яркость  $10000 \text{ кд/м}^2$  (область практического применения начинается со  $100 \text{ кд/м}^2$ ) [6]. 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 чистоты.
- Плохая воспроизводимость параметров ОСИД по причине трудности контроля за 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.

На решение вышеперечисленных проблем направлены исследования ученых в области новых проводящих полимерных материалов. Одной из альтернатив полимерным материалам являются координационные соединения, которые избавлены от большинства недостатков полимеров.

### 1.5.2 Координационные соединения $s$ , $p$ и $d$ – элементов

Говоря о координационных соединениях, мы будем иметь в виду вещества, которые как в твердом виде, так и в растворах, имеют центральный атом (акцептор электронов), находящийся в окружении органических лигандов (доноров электронов). Тип излучения таких комплексов в первую очередь определяется природой центрального атома. Помимо этого на излучательные характеристики могут влиять лиганды и структура упаковки в рабочих устройствах.

Для применения в ОСИД, данные вещества должны обладать высоким выходом люминесценции в твердом состоянии и в растворах, иметь высокую проводимость как электронов, так и дырок, образовывать однородные плёнки при термическом напылении, а значит быть термически стабильными. Зачастую, координационные соединения обладают высоким выходом люминесценции, но очень редко они обладают всеми вышеперечисленными свойствами. Это может быть связано с тем, что в растворах молекулы растворителя могут встраиваться на валентные вакансии в координационной сфере комплекса, что приводит к существенному понижению квантового выхода и уменьшению эффективности люминесценции. В твердом же состоянии такого эффекта нет. Прежде всего нужно отметить пионера среди открытых координационных соединений-комплекс алюминия с 8-оксихинолином. Он был открыт в 1987 году [27] и до сих пор широко используется в качестве люминесцентного материала, но еще чаще в качестве электронно-транспортного слоя. Эффективность фотолюминесценции  $\text{Alq}_3$  в твердом состоянии составляет 32%, а подвижность электронов в плёнках оценивается величиной  $10^{-5} \text{ см}^2/(\text{Вс})$ , подвижность дырок  $10^{-7} \text{ см}^2/(\text{Вс})$ . Стоит также упомянуть о рекордных показателях комплексов иридия. Именно на его основе получены рекордные показатели внешней квантовой эффективности ОСИД без использования дополнительных систем вывода излучения (13,7%)[7]. Координационные соединения s, p и d металлов, таких как Mg, Be, Al и Zn, Ir лишены почти всех недостатков полимерных электроактивных материалов. Они более устойчивы к воздействию влаги, кислорода и света, термически более стабильны, является возможным получение данных материалов с высокой степенью очистки. Но проблема большой ширины спектров излучения также присуща этим комплексам, поскольку их люминесценция обусловлена органическими лигандами. Роль металла в отношении оптических свойств сводится лишь к некоторому влиянию на спектр и эффективность люминесценции. Интересным решением этой проблемы являются комплексы редкоземельных элементов, которые обладают узкими полосами люминесценции.

### 1.5.3 Координационные соединения на основе редкоземельных элементов

Говоря о координационных соединениях редкоземельных элементов в приложениях для ОСИД, обычно имеются в виду комплексы трехзарядных ионов лантанидов, обладающих электронной конфигурацией  $[\text{Xe}]4f^n$  ( $n = 0 - 14$ ). Характерной особенностью данных материалов является то, что люминесцирует в них центральный ион, а не окружающие его органические лиганды. Поэтому спектры люминесценции данных комплексов определяются центральным ионом, в то время как множество других параметров определяется именно окружением лантанида.

Механизмы люминесценции лантанидных комплексов можно разделить на три типа:  $f - f$  и  $d - f$  переходы, которые являются переходами центрального атома, а также люминесценция органических лигандов.

$f - f$  переходы формально, запрещены по четности из-за перегруппировки электронов в подоболочке  $4f$  без изменения орбитального углового момента или электрического дипольного момента иона, что приводит к узкой полосе поглощения и малому коэффициенту экстинкции. Поэтому, прямое возбуждение ионов лантанидов не позволяет добиться высокого квантового выхода люминесценции. Решение данной проблемы было предложено Вейсманом в 1942 году, которое состоит в том, чтобы окружить ион лантанидов лигандами «антеннами», которые помогают более эффективно поглощать возбуждение. В упрощённом виде, процесс излучения может быть представлен как поглощение лигандами экситонов, после чего происходит перенос энергии с триплетных состояний «антенн» на люминесцентный ион с последующей его релаксацией и излучением света. Перенос энергии может происходить и с синглетных состояний лигандов, но в связи с коротким временем жизни синглетного возбужденного состояния, такой процесс является неэффективным.

$f - f$  переход является результатом перехода электрона между экранированными  $f$ -орбиталями внутренней оболочки, тем самым, сохраняется характерный линейчатый спектр. Это позволяет получать чистые спектральные линии с шириной на полувысоте менее 10 нм. В связи с тем, что  $4f$ -оболочки

лантанидов экранированы внешними  $5s$  и  $5p$  орбиталями, спектр излучения этих материалов очень слабо зависит от внешнего окружения иона.

$d - f$  переходы являются разрешёнными переходами, поэтому они имеют короткие времена жизни возбужденных состояний. Поскольку переходы связаны с внешней электронной оболочкой, на спектр излучения очень сильное влияние оказывает среда, окружающая ионы. Вследствие этого, ширина на полувысоте линий в спектрах люминесценции будет сильно уширена по сравнению с  $f - f$  переходом. Более того, длина волны излучения может сильно варьироваться от лиганда к лиганду, так, например, для  $\text{Ce}^{III}$  длина волны люминесценции может изменяться в диапазоне 300–500 нм. Хотя регулируемый спектр излучения и короткое время жизни в возбужденном состоянии делают лантанидные комплексы на основе  $d - f$ -перехода перспективными кандидатами в ОСИД, однако, нестабильность этих комплексов в условиях окружающей среды затрудняет их применение.

*Люминесценция органических лигандов.* Ввиду особых стабильных электронных конфигураций лантана (III) ( $4f^0$ , «пустой»), гадолиния (III) ( $4f^7$ , «наполовину заполненный») и лютеция (III) ( $4f^{14}$ , «полностью заполненный»), комплексы этих ионов лантанидов обычно демонстрируют люминесценцию своих лигандов в виде флуоресценции или фосфоресценции. Это связано с очень высокой энергией излучательных переходов в данных ионах ( $> 40000 \text{ см}^{-1}$ ). Следует отметить, что магнитные моменты и эффект тяжелого атома лантаноида могут способствовать повышению процесса интеркомбинационной конверсии в лиганде и стимулировать фосфоресценцию на его основе.

Более детально, процесс переноса энергии на ионы лантанидов описал Кросби [10]. После поглощения кванта света–лиганд переходит в возбужденное синглетное состояние, из которого через безызлучательные процессы она переходит в наинизшее возбужденное состояние  $S_1$ . Из этого состояния, испуская квант света либо через безызлучательное взаимодействие лиганд может перейти в основное невозбужденное состояние (рис. 1.7). Из состояния  $S_1$  часть лигандов также может перейти в более низкое по энергии триплетное состояние  $T$ , время жизни которого значительно больше из-за запрещенного по спину перехода. Здесь, в отличие от других, переход в триплетное состояние является не «вредным», а полезным, как часть процесса переноса энергии на лантанид. С триплетного состояния лиганд может перейти в основное состояние через за-

прецелный переход или же передать энергию на центральный ион. Передача энергии происходит на подходящий энергетический 4-f уровень. После этого, поглощающий ион переходит в возбужденное состояние, с которого может произойти излучение с характерной для этого лантанида (резонансной) длиной волны.

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что для получения эффективной люминесценции комплекса необходимо, чтобы энергия резонансного уровня иона была немного ниже триплетного уровня лиганда, вероятность безызлучательного процесса переноса энергии с резонансного уровня должна быть минимальной. Для определенного иона лантанида обычно существует один-два подуровня основного состояния, которые являются более предпочтительными чем другие. Поэтому обычно наблюдается спектр излучения состоящий из узкой монохроматической полосы. Однако, не смотря на бурный интерес к этому ряду материалов, результаты по эффективности для ОСИД на основе лантанидов, особенно в ближней ИК области, далеки от теоретических пределов.

Наилучшие результаты в ОСИД на основе комплексов лантаноидов были получены при использовании смешанных лигандных бета-дикетонатных комплексов, осажденных из газовой фазы [82, 83]. Поэтому, в диссертационной работе изучается ряд новых бета-дикетонатных комплексов европия и неодима, с пиразольными фрагментами в качестве основных лигандов и 4,7 дифенил 1,10 фенантролина в качестве вспомогательного лиганда и изучается влияние длины фторированной углеродной цепи основного лиганда на люминесцентные свойства материалов.

Стабильность металлоорганических комплексов редкоземельных материалов под воздействием электрического тока является еще одним препятствием для создания эффективных ОСИД. Многообещающим классом анионных лигандов являются ароматические карбоксилаты, поскольку они стабильны и демонстрируют квантовые выходы близкие к 100%. Однако они обычно не обладают собственной подвижностью носителей заряда. Для решения этой проблемы широко используется дополнительный материал-хозяин, который должен продемонстрировать высокую подвижность зарядов и эффективно передавать энергию эмиттеру. В работе проводится изучение влияния проводящего окружения (матриц) на электролюминесцентные свойства комплексов тербия с анионным

лигандом *o*-феноксibenзоат (robz-), обладающих высоким квантовым выходом фотолюминесценции и обладают потенциалом для получения высоколюминесцентных ОСИД [84].

#### 1.5.4 Люминесцентные материалы с термически активированной задержанной флуоресценцией

Недавно предложенный (синглетный) подход для получения высокоэффективных органических светоизлучающих диодов предполагает использование в качестве люминофоров - люминесцентных материалов с термически активированной задержанной флуоресценцией [85]. Он требует, чтобы энергия между синглетным и триплетным уровнями была сравнимой с  $kT$  для установления динамического равновесия между этими возбужденными уровнями. Таким образом и синглетные и триплетные экситоны могут быть захвачены для люминесценции с  $S_1$  уровня. Обычно время жизни таких возбужденных состояний в задержанной флуоресценции составляет порядка нескольких микросекунд.

Впервые, термически активируемую задержанную флуоресценцию наблюдал Буден в 1930 году [86]. Удалось обнаружить слабую долгоживущую люминесценцию от раствора молекулы эозина в глицероле при комнатной температуре. При помощи оптического фосфороскопа ученый увидел фосфоресценцию длительностью около 1 мс по интенсивности равную 1/400 интенсивности флуоресценции. Паркер и Хатчард повторили и расширили эксперимент Буден в 1960 году. Они также увидели долгоживущую люминесценцию в видимой области. Кроме того, они обнаружили второй пик излучения, смещенный в длинноволновую область, который к тому же сильно зависел от температуры материала. Поскольку его очертания были такие же, как и у полосы наносекундной флуоресценции, его связали с отложенной флуоресценцией [87]. Вскоре подобное явление также обнаружили у фуллеренов, порфиринов и в комплексах меди(I) [85, 88, 89].

После появления первых органических светоизлучающих диодов в конце 1980х годов [27], создание образцов на базе комплексов меди(I) было вполне

естественным явлением. В действительности, в 1999 году, показатели диодов с медью были не хуже образцов с Ir комплексами [90], которые сейчас являются наиболее распространенными. Не смотря на то, что медь значительно более распространена, ее добыча и очистка значительно проще и дешевле, уклон в дальнейших исследованиях был сделан в пользу иридия и платины. Это может быть связано с тем, что на тот момент достичь высоких эффективностей было проще именно на комплексах более дорогих материалов. И для этого есть две причины: 1) очень многие из комплексов меди не предназначены для нанесения методом термического напыления, которое было необходимым условием для создания диодов, 2) специфические требования для комплексов меди(I) и вытекающие из них фотофизические преимущества от отложенной флуоресценции не были общепринятыми.

Ситуация резко изменилась в 2009 году, после выхода прорывной статьи о дизайне люминесцентных материалов для эффективного получения отложенной флуоресценции на примере комплексов порфирина олова [85], которые были успешно использованы в светоизлучающих диодах. Вскоре после этого был продемонстрирован диод с комплексом меди(I), демонстрирующий внешний квантовый выход более 16% [91]. В современных работах [92, 93] демонстрируются высоколюминесцентные материалы без металлов с внешним квантовым выходом больше 20%, основанные на принципе уменьшения разницы в энергии между S1 и T1 уровнями. Внешние квантовые выходы для материалов с задержанной флуоресценцией в синей области все еще не превышают 20% [94–96], а ширина на полувысоте спектров излучения зачастую составляет больше 100 нм.

Для эффективной обратной интеркомбинационной конверсией (RISC) необходимо наличие у материалов сильного спин-орбитального перекрытия между S1 и T1 уровнями, которое, зачастую, достигается благодаря наличию тяжелых атомов. В диссертации исследуется серия новых катионных гетеролептических диимин-дифосфиновых комплексов меди(I) обладающих эффектом задержанной флуоресценции. Изучается влияние присутствия тяжелого атома в координационной сфере медных комплексов на степень внутримолекулярной интеркомбинационной конверсии (ISC) по сравнению с (RISC), которая лежит в основе работы материалов с задержанной термически активируемой флуоресценцией.

На данный момент комплексы меди(I) интенсивно изучаются, поскольку был признан потенциал этих соединений в качестве излучателей в органических светодиодах. Они могут демонстрировать короткие времена затухания излучения, высокие квантовые выходы излучения и возможность настройки энергии излучения в широком спектральном диапазоне. Кроме того, для некоторых из этих комплексов было продемонстрировано, что они обладают термически активируемой задержанной флуоресценцией, что делает их очень привлекательными для использования в органических светодиодах. В работе исследуются новые комплексы меди(I), обладающие термически активированной флуоресценцией с разными галогенами в составе лиганда, что может помочь лучше понять влияние тяжелого атома в координационной сфере на электролюминесцентные свойства.

## 1.6 Методы изготовления тонких плёнок в ОСИД

Получение неразрывных, однородных аморфных плёнок является одной из главных технических задач при создании ОСИД. Для получения тонких плёнок при создании органических светоизлучающих диодов выделяют два основных подхода: метод термического напыления и методы нанесения из жидкой фазы.

**Метод термического напыления (PVD)** представляет собой группу методов вакуумного нанесения покрытия, используемых для нанесения тонких пленок из различных материалов на различные поверхности. Этот метод основан на образовании паров материала, который должен быть нанесен в виде тонкой пленки. Материал в твердой форме либо нагревается до испарения (термическое испарение), либо распыляется ионами (распыление). Также возможно бомбардирование образца ионным пучком от внешнего источника ионов. Испаренный материал осаждается на поверхность стеклянных подложек. Есть две технологии, которые часто используются для физического осаждения из паровой фазы.

Термическое напыление — процесс, в ходе которого происходит испарение вещества в высоком вакууме в результате его нагрева до температуры испаре-

ния. Для успешного термического напыления необходимо, чтобы температура возгонки была ниже температуры термического разложения материала. В процессе возгонки чаще всего используется тепловой резистор, чтобы расплавить материал и поднять давление его паров до рабочего диапазона.

Магнитное распыление — это еще один подход получения тонких плёнок в условиях высокого вакуума. В его основе лежит процесс выбивания атомов из твердой мишени ионами плазмы с дальнейшим осаждением вещества на подложку.

Преимуществом методов термического напыления является большая скорость получения плёнок без нагрева подложек, тем самым не происходит повреждение предыдущих органических слоев. Также при использовании такого метода можно легко следить за толщиной полученных поверхностей. Это позволяет легко масштабировать производство органических светоизлучающих диодов. Основным недостатком этого процесса является экономическая неэффективность, толщина плёнок может варьироваться при одновременном напылении на большое количество подложек. Кроме того, состав пленок при сонапылении нескольких материалов, может быть неоднородным.

Главными требованиями, которые относятся к напыляемым материалам, является отсутствие деградации и разрушения под термическим или электронным воздействием. Неэффективное использование материала является главным препятствием при использовании этих процессов.

**Методы получения плёнок из раствора.** Выделяют несколько методов получения тонких плёнок из жидкой фазы: метод трафаретной печати (screen printing), струйная печать (inkjet printing), метод центрифугирования (spin coating).

Метод трафаретной печати является широко используемой техникой для быстрого недорогого нанесения пленок красителей на большие площади. Кроме того, трафаретная печать позволяет легко определять, на какие участки подложки происходит нанесение материалов. В методе трафаретной печати основную роль играет плотно натянутая ткань с заданным рисунком, на которую наносится раствор печатаемых чернил. При плотном механическом контакте ткани и подложки происходит отпечатывание заданного рисунка на подложку. После этого подложка подвергается отжигу. Ткань может быть сделана из полиэстера, нейлона или металла. Чем больше ткань имеет ячеек на единицу

площади и чем меньше размер ячейки, тем более высокое разрешение печати достигается.

К преимуществам трафаретной печати относятся универсальность, простота, быстрота, экономичность методов нанесения покрытия. Кроме того, технология трафаретной печати не требует дорогих вакуумных технологий, как в случае с термическим напылением, а также может быть применена к универсальным поверхностным формам и размерам.

К недостаткам трафаретной печати можно отнести то, что она не подходит для нанесения плёнок толщиной менее 100 нм.

Струйная печать - способ получения плёнок с использованием струйного принтера. Материалы наносятся на поверхность подложки точно так же, как и чернила на бумагу во время печати. Также возможна печать сразу несколькими типами чернил, что позволяет реализовать одновременное нанесение материалов различных цветов излучения. Методика струйной печати позволяет наносить как люминесцентные, так и транспортные слои с заданным рисунком. Чаще всего этот метод используют для нанесения полимерных материалов. Одним из преимуществ струйной печати является бесконтактный режим нанесения, при котором потери печатаемого материала сведены к минимуму. Это позволяет печатать органические светоизлучающие диоды на очень больших поверхностях по сниженной стоимости. Кроме того, данная технология предоставляет возможность изготовления диодов на гибких подложках.

К недостаткам данной технологии можно отнести эффект Маркони и, как следствие, неоднородность печатаемой пленки по толщине, а также проблему частого выхода из строя дорогостоящих картриджей для печати. Кроме того данным методом крайне сложно напечатать качественный металлический катод светодиода. Поэтому, на последнем этапе применения этой технологии все равно приходится использовать метод вакуумного напыления, что приводит к удорожанию процесса изготовления.

Метод центрифугирования, он же spin coating метод, является наиболее популярным методом нанесения как низкомолекулярных, так и полимерных материалов из раствора. Метод заключается в нанесении раствора материала на покоящуюся подложку, которую затем раскручивают с определенной скоростью. В процессе раскручивания происходит распределение вещества по подложке с дальнейшим его высыханием, в результате чего получается тонкая

однородная пленка с толщиной от нескольких нм до нескольких мкм. На характеристики пленки ключевое влияние оказывают как концентрация исходного раствора, так и скорость вращения подложки. Ранее, часто использовался метод нанесения раствора на уже вращающуюся подложку, однако такой подход не обеспечивает повторяемости эксперимента, поскольку зависит от слабо контролируемых параметров, таких как скорость выливания материала, угол, под которым наносится материал и область нанесения. В последнее время появились работы, в которых методом спинкоатинга удается получать не только однородные пленки, но и при определенных условиях удается получать плёнки, в которых молекулы упорядочены, что представляет отдельный интерес в оптимизации структур ОСИД для более эффективного вывода излучения. При последовательном нанесении нескольких слоев необходимо использовать так называемые ортогональные растворители, т.е. каждый последующий слой наносить из раствора, который не смывает(растворяет) предыдущий слой. В то же время, не маловажную роль также играет смачиваемость поверхности - чем лучше она смачивается растворителем нового слоя, тем более однородной и сплошной будет плёнка.

К недостаткам можно отнести крайне низкое фактическое использование материала (около 10% или менее), что не подходит для массового производства. Также, данным методом проблематично получать однородные плёнки больших размеров. Еще одна проблема данного метода заключается в проблематичности получения однородных пленок при нанесении материалов из низкокипящих растворителей.

Преимуществами центрифугирования являются простота и относительная легкость процесса нанесения, получение тонких и однородных покрытий, которые могут быть достигнуты. Как и в случае с другими методами нанесения из жидкой фазы, данный метод позволяет получать однородные плёнки материалов, которые невозможно нанести методами термического напыления.

## Выводы из главы 1

За последнее десятилетие технологии создания ОСИД получили сильное развитие, что позволит создавать много устройств для отображения информации. Тем не менее ряд важных вопросов все ещё нуждается в исследовании. Так, для ОСИД излучающих в инфракрасной области показатели внешней квантовой эффективности всё ещё далеки от теоретически рассчитанных максимумов, получение эффективных ОСИД на основе редкоземельных материалов, обладающих узкополосным излучением представляет интерес для исследователей. Не менее важной задачей является поиск более дешевых материалов, способных также эффективно излучать, как и дорогостоящие комплексы иридия. Поиск эффективных транспортных материалов, способных успешно переносить энергию на излучающие комплексы также является актуальной задачей. Для изучения вышеперечисленных проблем в работе были сформулированы следующие задачи:

1. Создание и оптимизация конструкций ОСИД со светоизлучающими слоями на основе ряда новых электролюминесцентных комплексов: феноксидбензоатов тербия; 1,3- дикетонатных комплексов европия и неодима с пиразольными фрагментами в качестве основных лигандов и 4,7-дифенил 1,10-фенантролина в качестве вспомогательного лиганда.
2. Изучение влияния повышения степени фторирования на фото и электролюминесцентные свойства в новых 1,3 – дикетонатных комплексах европия и неодима.
3. Исследование ряда новых политиенотиофеновых производных, имеющих в своем составе битиенильный фрагмент и дополнительно модифицированными аминогруппами в качестве дырочно транспортных слоев.
4. Изучение электролюминесценции новых металлоорганических комплексов меди (I) с эффектом задержанной флуоресценции, а также влияния концентрации комплекса в активном слое светодиода на длину волны его излучения.

## 2. Экспериментальная часть

В экспериментальной части приводится описание экспериментальных методов: оптическая и времяразрешённая спектроскопия, применявшихся в рамках исследований, а также техник синтеза и использованных технологических подходов к изготовлению гибридных органо-неорганических светоизлучающих диодов, в частности, методов создания тонких плёнок (центрифугирование и термическое напыление в вакууме), применявшихся для создания многослойной структуры устройств.

### 2.1 Экспериментальные методики

Спектры электролюминесценции в диапазоне длин волн 400–1000 нм были получены при комнатной температуре на многоканальном спектрометре Ocean Optics Maya 2000 Pro CCD с ПЗС-матрицей Hamamatsu S10420, работающем в режиме счета одиночных фотонов. Спектры электролюминесценции в ближней инфракрасной области с диапазоном длин волн 900–1700 нм измерялись на спектрометре НАМАМАТСУ с ПЗС-матрицей Hamamatsu H10330B-75 с nP/InGaAsP фотокатодом, работающем в режиме счета одиночных фотонов. Стеклоплатная подложка с готовой структурой ОСИД подключалась к источнику постоянного тока, а волновод подводился вплотную к поверхности подложки. Перед измерением спектров излучения проводилось вычитание шума затем, после подачи напряжения, снимался спектр электролюминесценции с временем накопления 1–5 секунд.

Вольт-амперные измерения проводились с использованием автоматизированной установки, состоящей из пикоамперметра Keithley 6485, вольтметра Agilent 34401A и источника тока Motech 2019. Оптическую мощность OLED измеряли с помощью лазерного измерителя мощности Coherent FieldMaxII, оснащенного высокочувствительным оптическим датчиком мощности OP-2 VIS. Измерения мощности проводились при плотно прижатом ОСИД к конусной насадке, а длина волны детектирования завалась в соответствии с максимумом

электролюминесценции материалов. Яркость излучения образцов OLED измеряли с помощью измерителя яркости ТКА-РКМ производства ТКА Scientific Instruments. Измерения проводились в боксе с аргоновой атмосферой в отсутствии внешнего освещения. Подложка с излучающим контактом размером 12 мм<sup>2</sup> прижималась вплотную к датчику и после подачи напряжения измерялась яркость излучения.

Морфология поверхностей тонких пленок материалов исследовалась с использованием методов атомно-силовой микроскопии. Измерения проводились в полуконтактном режиме с использованием кантиливеров SNG20 (NT-MDT) серии NSG11 с резонансными частотами 190–325 kHz, и величиной константы упругости 5,5–22,5 Н/м. В работе использовался сканер STO505 и измерительная головка SMENA исследовательского комплекса NTEGRA фирмы NT-MDT. Для обработки результатов сканирования и вычисления параметров поверхностей применялся программный пакет фирмы NT-MDT. Подложки с нанесенными слоями процарапывались острой иглой а затем крепились на горизонтальный подвижный столик, поверх которого помещалась измерительная головка. Затем при помощи микроскопа кончик кантиливера наводился на процарапанный край и по глубине бороздки определялась толщина слоя.

Квантовые выходы фотолюминесценции (QY) ИК-материалов были измерены для твердых образцов с помощью изготовленной на заказ установки на основе покрытой MgO интегрирующей сферы диаметром 180 мм и фотодиодного детектора FD-10G. В качестве источника возбуждения использовался излучающий светодиод с длиной волны 365 нм. Для измерения абсолютного квантового выхода люминесценции европейских комплексов использовался спектрофлуориметр Horiba Jobin-Yvon Fluorolog FL3-22 с сферой, покрытой материалом G8 Spectralon® (GMP SA, Швейцария) и фотоумножитель Hamamatsu R928. Внутри сферы был установлен рассеивающий экран, чтобы избежать прямого облучения детектора. Установка позволила исследовать твердые образцы материалов, излучающих в диапазоне 450–800 нм. Измерения проводились при комнатной температуре. Образцы в кварцевых ячейках располагались вблизи центра сферы. Для измерения функции отклика прибора использовалась стандартная эмиссионная кварцевая вольфрам-галогенная лампа мощностью 45 Вт (Oriel).

Спектры оптического поглощения в области длин волн от 350 нм (3.60 эВ) до 800 нм (1.55 эВ) были получены при комнатной температуре с использованием спектрофотометра Lambda 45 производства PerkinElmer. Для измерений использовалась кварцевая кювета с длиной оптического пути 5 мм, которая помещалась в темный отсек в специальный держатель. В качестве базового уровня поглощения использовалась кювета с растворителем, и уже относительно этого измерялось поглощение растворов исследуемых веществ.

Спектры ИК-фотолюминесценции и возбуждения комплексов измеряли при комнатной температуре с помощью спектрофлуориметра Horiba Jobin-Yvon Fluorolog FL3-22 с использованием ксеноновой дуговой лампы мощностью 450 Вт. Эксперименты проводились с комплексами, растворенными в ДМСО и залитыми в кварцевые кюветы, которые помещались в темную камеру для образцов. Спектры фотолюминесценции в диапазоне длин волн 300–1000 нм измерялись на многоканальном CCD спектрометре Ocean Optics Maya 2000 Pro (источник возбуждения — полупроводниковый импульсный лазер PicoQuant 800-B с длиной волны излучения  $\lambda=405$  нм с частотой повторения импульсов  $\nu = 40$  МГц и длительностью импульса  $\Delta\tau = 55$  пс).

Комплексы тербия с анионными лигандами PO(1-4) были синтезированы и предоставлены группой д.х.н. В.В. Уточниковой (МГУ, ФНМ, г.Москва).  $\beta$ -дикетонатные комплексы Eu и Nd были синтезированы д.х.н. И.В. Тайдаковым (ФИАН, г. Москва). Металлоорганические комплексы Cu (I), обладающие эффектом задержанной флуоресценции, были синтезированы и предоставлены группой к.х.н. А.В. Рожковым (СПбГУ, г. Санкт-Петербург). Полиамидные полимерные материалы с тиенотиофеновыми производными были синтезированы и предоставлены для исследований к.х.н. Е.Н. Родловской (ИНЭОС, группа Васнева М.Н., г. Москва). Квантовые точки CdSe/CdS/ZnS и CdSe/CdS/ZnS/SSiO<sub>2</sub>, пассивированные олеиламином, были синтезированы в ООО НТИЦ Нанотех-Дубна, П.Н. Тананаевым.

## 2.2 Методика изготовления органических светоизлучающих диодов

### 2.2.1 Подготовка подложек

Для создания органических светоизлучающих диодов использовались коммерческие стеклянные подложки размером 23 на 23 мм, с предварительно осажденным слоем ITO (твёрдый раствор оксидов индия (III) и олова (IV)), которое было протравлено по заранее заданному шаблону. Поскольку характеристики светодиодов сильно чувствительны к любому рода загрязнениям возникающим в процессе изготовления, подложки подвергались тщательной очистке, состоящей из нескольких этапов. Сперва подложки погружались в смесь щелочи (гидроксид калия) и этилового спирта для удаления остатков фоторезиста оставшегося после травления, затем промывались бидистиллированной водой и погружались в изопропиловый спирт. Для ускорения процессов очистки все процедуры проводились в ультразвуковой ванне. После этого с подложек сдували остатки спирта потоком аргона. Затем подложки помещались в ультрафиолетовый озоновый очиститель на 25 минут для удаления оставшихся загрязнений на поверхности и повышения смачиваемости.

### 2.2.2 Получение тонких плёнок

В ходе выполнения работы по созданию органических светоизлучающих диодов применялись два метода получения тонких плёнок: метод термического напыления и метод центрифугирования (рис. 2.1).

Для термического напыления материалов использовалась вакуумная напылительная установка LEYBOLD UNIVEX 300, которая состоит из вакуумной камеры, системы откачки, датчика давления. Вакуумная камера установлена в боксе с инертной аргоновой атмосферой, тем самым уменьшая влияние разрушительного воздействия кислорода и воды. Для напыления, внутри камеры на-

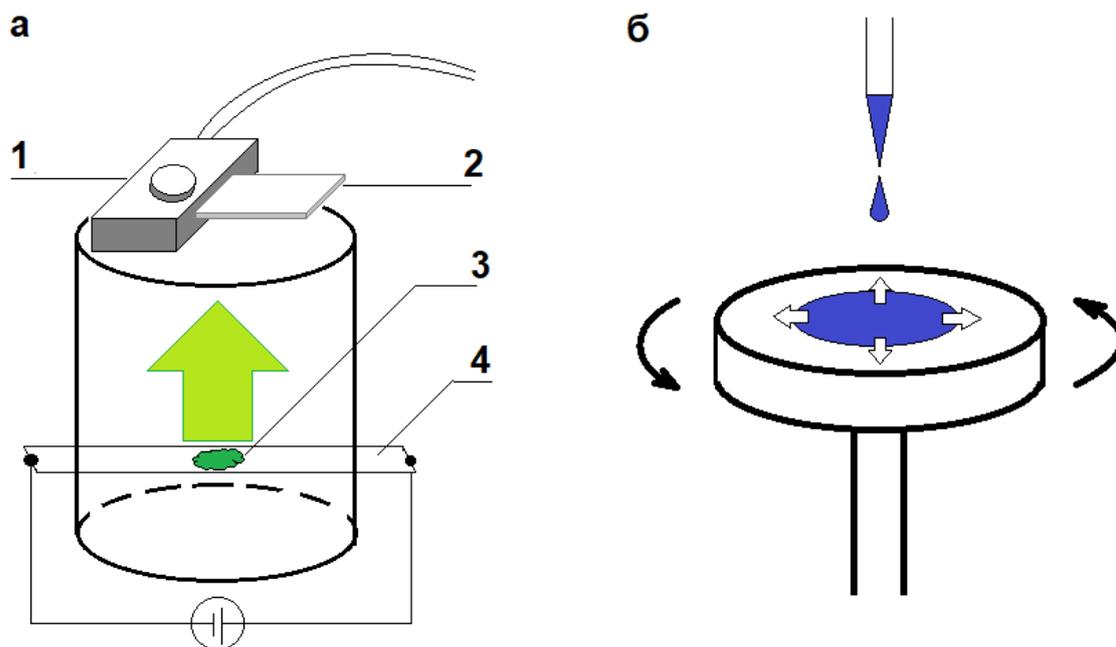


Рисунок 2.1 — Схематическое изображение методов а) термического напыления и б) центрифугирования (спинкоатинга). 1. датчик толщины напыления 2. подложка 3. напыляемое вещество 4. нагревательный элемент

ходятся несколько специальных стаканов с металлическими нагревательными элементами, внутри которых находились кварцевые тигли. Пропускание электрического тока через нагревательный элемент приводит к нагреванию тигля и вещества в нём. Изменяя приложенное напряжение, мы можем менять температуру нагрева, доводя ее до необходимой для возгонки вещества. Сверху стаканы накрываются специальными крышками-держателями, которые предотвращают попадание напыляемых материалов в вакуумную камеру. Также на эти крышки помещаются подложки, на которые происходит напыление и отградуированный кварцевый резонатор Inficon-IC 6000, который позволяет отслеживать толщину напыленного слоя в режиме реального времени. LiF и алюминиевые катоды для всех образцов наносились термическим напылением. Для этого, между держателем и подложками помещались специальные маски, которые формировали на поверхности образцов круглые контакты диаметром 4 мм. Весь процесс нанесения происходил в вакуумной камере при давлении не выше  $10^{-5}$  Торр во избежание взаимодействия материалов с атмосферой. LiF напылялся со скоростью  $0,1 \text{ \AA}/\text{с}$  полторы минуты, алюминиевые контакты напылялись со скоростью  $20 \text{ \AA}/\text{с}$  до итоговой толщины около 100 нм. Для получения точного значения толщины плёнок, проводилась градуировка и определялось соотношение зна-

чений толщин, полученных с помощью контроллера кварцевого резонатора и с помощью атомно-силового микроскопа. На стеклянные подложки напылялись толстые слои (несколько сотен нм) а затем, из соотношения значений толщин определялся нормировочный коэффициент, который позволял получать точное значение толщины слоя по данным контроллера.

Для нанесения материалов методом центрифугирования использовался спин коатер KW-4A (Chemmat technology). На держатель при помощи вакуумной присоски крепились подложки, на которые наносились необходимые растворы материалов. Для всех образцов инжектирующий слой *p* типа PEDOT:PSS [поли(3,4-этилендиокситиофен)-поли(стиролсульфонат)] наносился на покоящуюся очищенную подложку с ИТО. Затем подложки раскручивались до скорости 2000 об/мин, после чего отжигались в боксе с аргоновой атмосферой при температуре 120 °С в течении 20 минут. Толщины полученных таким образом плёнок PEDOT:PSS составляли  $40 \pm 3$  нм.

*Изготовление органических светоизлучающих диодов на основе комплексов тербия.* Раствор проводящего слоя *p* типа поливинилкарбазола (PVK), растворенного в хлороформе с концентрацией 5 г/л наносился на вращающуюся со скоростью 2000 об/мин подложку с PEDOT:PSS. Толщина нанесенного слоя PVK составляла  $30 \pm 4$  нм. Затем подложки отжигались при температуре 130 °С в течении 8 минут. После этого раствор из комплексов тербия и проводящих матриц наносился методом центрифугирования на вращающиеся со скоростью 1500 об/мин подложки. После этого подложки перемещались в вакуумную камеру, где напылялся электроннотранспортный слой TAZ (3- (бифенил-4-ил) -5- (4-трет-бутилфенил) -4-фенил-4Н-1,2,4-триазол) со скоростью 0,5 Å/с до итоговой толщины слоя в 20 нм. Затем напылялись катоды. Общая структура светодиодов была ИТО/PEDOT:PSS/PVK/TbL3:nPOx/TAZ/Al.

*Изготовление органических светоизлучающих диодов на основе комплексов европия.* Поверх подложек с PEDOT:PSS (40 нм) напылялся дырочнопроводящий слой  $\alpha$ -NPD (2,2'-диметил-N, N'-ди - [(1-нафтил) -N, N'-дифенил] -1,1'-бифенил-4,4'-диамин) толщиной 25 нм со скоростью 1 Å/с. Затем проводилось сонапыление комплексов европия и СВР (4,4'-бис (N-карбазолил) -1,1'-бифенил) в соотношении 1 : 10 соответственно. Толщина слоя составляла 40 нм. После этого напылялся слой электроннопроводящего материала TPVi (2,2', 2 (1,3,5-Benzinetriyl) трис (1-фенил-1-Н-бензимидазол)) толщиной

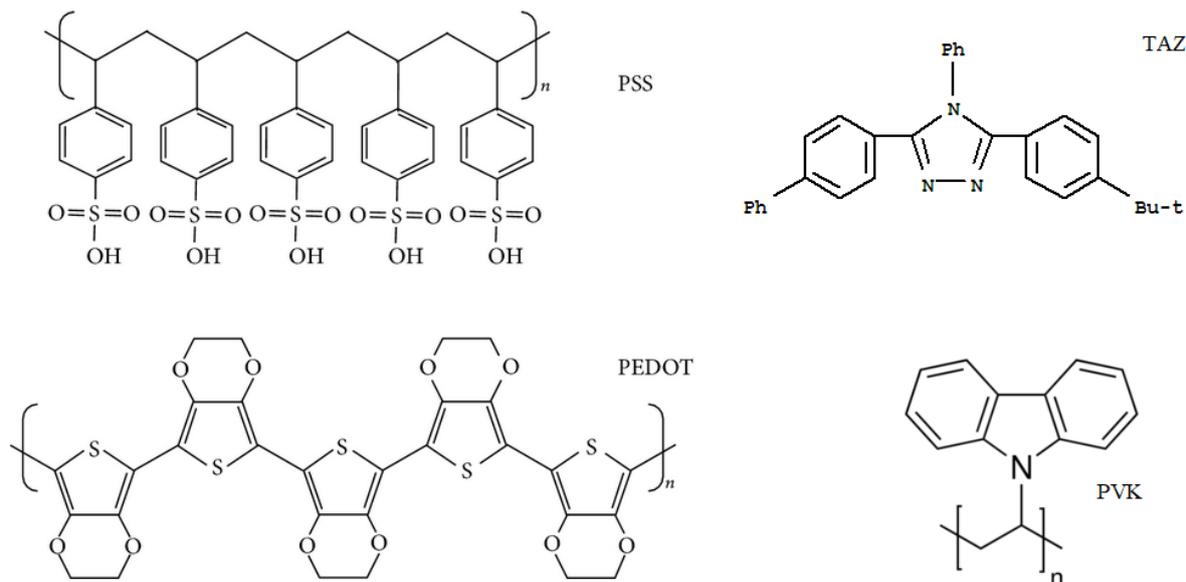


Рисунок 2.2 — Структурные формулы материалов, которые использовались при создании органических светоизлучающих диодов

15 нм. После этого напылялся LiF и катод. Общая структура светодиодов была ITO/PEDOT:PSS/ $\alpha$ -NPD/Eu комплекс:CBP/TPBi/LiF/Al.

*Изготовление органических светоизлучающих диодов на основе комплексов Cu Cu (I).* Растворы концентрацией 5 г/л дырочнопроводящих матриц CBP легированных комплексами меди наносились методом центрифугирования из CHCl<sub>3</sub> поверх PEDOT: PSS для формирования светоизлучающего слоя. Затем слой TPBi осаждали в вакууме и использовали в качестве материала для переноса электронов и блокировки дырок. После этого напылялся LiF и Al катод. Общая структура светодиодов была ITO/PEDOT:PSS/complex:CBP/TPBi/LiF/Al.

*Изготовление органических светоизлучающих диодов на основе комплексов неодима.* Растворы концентрацией 5 г/л дырочнопроводящих матриц TCTA (трис (4-carbazoyl-9-илфенил) амин) легированных комплексами неодима наносились методом центрифугирования из CHCl<sub>3</sub> поверх PEDOT: PSS для формирования светоизлучающего слоя. Затем слой TPBi или Vphen (4,7-дифенил-1,10-фенантролин) напылялся в качестве слоя для транспорта электронов. После этого напылялся LiF и Al катод. Общая структура светодиодов была ITO/PEDOT: PSS/Nd комплекс:TCTA/TPBi/LiF/Al.

*Изготовление органических светоизлучающих диодов с использованием политиофеновых производных.* Новые политиофены и квантовые точки

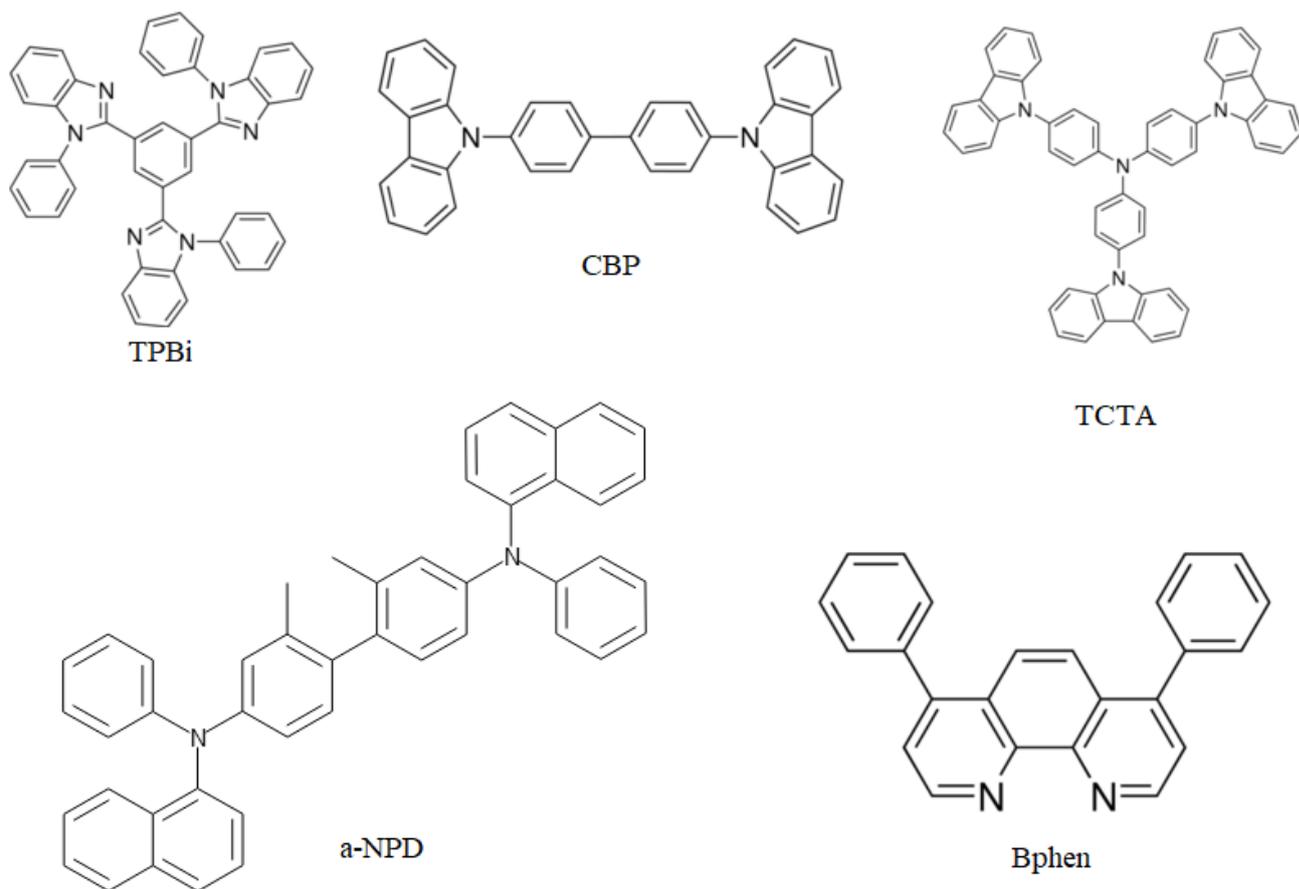


Рисунок 2.3 — Структурные формулы транспортных слоёв

(КТ) были нанесены методом спинкоатинга из раствора диметилформаида (ДМФА) и толуола соответственно. Пленки PEDOT: PSS подвергались отжигу при 150 °С в течение 30 мин. для придания им устойчивости к растворителю диметилформаида (ДМФА) следующего слоя. Новые политиенотиофены с концентрацией 5 г/л наносились из раствора ДМФА методом центрифугирования поверх слоя PEDOT: PSS при скорости вращения подложек 2000 об/мин. Пленки квантовых точек CdSe/CdS/ZnS и CdSe/CdS/ZnS/SSiO<sub>2</sub> наносились из толуола, а их концентрация подбиралась так, чтобы получить монослой в ОСИД. После чего наносился электроннотранспортный слой Alq<sub>3</sub> толщиной 20 нм. После этого напылялся LiF и Al катод. Общая структура светодиодов была ITO/PEDOT:PSS/полимер тиенотиофена/КТ/Alq<sub>3</sub>/Al.

### 2.3 Расчёт внешней квантовой эффективности светодиодов

Внешняя квантовая эффективность по определению равна:

$$\eta_{ex} = \frac{N_p}{N_e}$$

где  $N_p$  - это число фотонов, излученных излучающим устройством, а  $N_e$  - число электронов, которое было инжектировано за единицу времени.

Покажем, что  $N_p$  может быть получено из яркости и спектра люминесценции. Энергия фотона с длиной волны  $\lambda$  равна:

$$E_p(\lambda) = \frac{hc}{\lambda} [J]$$

$\hbar$  - постоянная Планка, а  $c$  - скорость света. Мощность светового потока в один люмен на длине волны  $\lambda$  (нм) в видимом диапазоне равна:

$$P(\lambda) = \frac{1}{683K(\lambda)} [W]$$

где  $K(\lambda)$  - стандартная функция светочувствительности Commission International de l'Éclairage chromaticity (CIE). Следовательно, количество фотонов со световым потоком 1 люмен на длине волны  $\lambda$  (нм) составляет:

$$N_p(\lambda) = \frac{P(\lambda)}{E_p(\lambda)} = \frac{\lambda}{683K(\lambda)hc} [s^{-1}]$$

Световой поток для идеально диффузной поверхности электролюминесцентной эмиссии с яркостью  $L(\lambda)$  (кд/м<sup>2</sup>) для  $\lambda$  равен:

$$\Phi(\lambda) = \pi L(\lambda) [lm]$$

Следовательно, количество фотонов с яркостью  $L(\lambda)$  (кд/м<sup>2</sup>) составляет:

$$N_p(\lambda) = \pi \frac{L(\lambda)\lambda}{683K(\lambda)hc} [s^{-1}]$$

и общее количество фотонов в видимой области составит:

$$N_p = \int_{380}^{780} N_p(\lambda) d\lambda$$

$L(\lambda)$  относится к общей яркости  $L$  (кд/м<sup>2</sup>) как:

$$L = \int_{380}^{780} L(\lambda) d\lambda = A \int_{380}^{780} I(\lambda) K(\lambda) d\lambda$$

где  $I(\lambda)$  это относительная интенсивность электролюминесценции на каждой длине волны, полученная при измерении спектров электролюминесценции.  $A$  - константа, которая может быть получена из уравнения:

$$A = \frac{L}{\int_{380}^{780} I(\lambda) K(\lambda) d\lambda}$$

Следовательно,  $L(\lambda)$  будет равно:

$$L(\lambda) = AI(\lambda)K(\lambda)$$

и, следовательно, общее количество фотонов будет равно:

$$N_p = A\pi \int_{380}^{780} \frac{I(\lambda)\lambda}{683hc} d\lambda$$

Экспериментально, яркость излучения измерялась при помощи яркометра ТКА-РКМ. Количество электронов  $N_e$  связано с током следующим отношением:

$$N_e = \frac{I_e}{e} [s^{-1}]$$

где  $e$  - это заряд электрона. Из вышеизложенного, для внешней квантовой эффективности получаем:

$$\eta_{ex} = \frac{Le\pi}{683hcI_e} \frac{\int_{380}^{780} I(\lambda)\lambda d\lambda}{\int_{380}^{780} I(\lambda)K(\lambda) d\lambda}$$

Предложенная модель позволяет рассчитывать внешнюю квантовую эффективность без каких либо специальных и дорогих спектральных яркометров. Этот метод не учитывает фотоны, которые могут отражать от заднего катода, поэтому полученное значение является немного заниженным. Также, данный метод может вносить существенную ошибку при расчётах, если поверхность излучения не удовлетворяет законам Ламберта,  $\Phi(\lambda) = \pi L(\lambda) [lm]$ .

В случае ИК-светодиодов понятие яркости теряет смысл и роль яркости играет мощность излучения. В этом случае нормировочная константа прини-

мает вид:

$$A = \frac{P}{hc \int I(\lambda)/\lambda d\lambda}$$

где  $P$  – мощность излучения диода. Тогда, выражение для количества фотонов принимает вид:

$$N_p = \frac{P \int I(\lambda) d\lambda}{hc \int I(\lambda)/\lambda d\lambda}$$

А внешняя квантовая эффективность для ОСИД в ИК области будет определяться следующим выражением:

$$\eta_{ir} = \frac{eP \int I(\lambda) d\lambda}{hcI \int I(\lambda)/\lambda d\lambda}.$$

## Выводы из главы 2

В работе была использована современная измерительная аппаратура, а также актуальные методы и подходы к обработке экспериментальных данных, в то время как технологическая часть была реализована в условиях инертной атмосферы бокса, что позволило достичь успешных результатов при изготовлении светоизлучающих устройств.

### 3. Органические светоизлучающие диоды на основе новых комплексов редкоземельных элементов

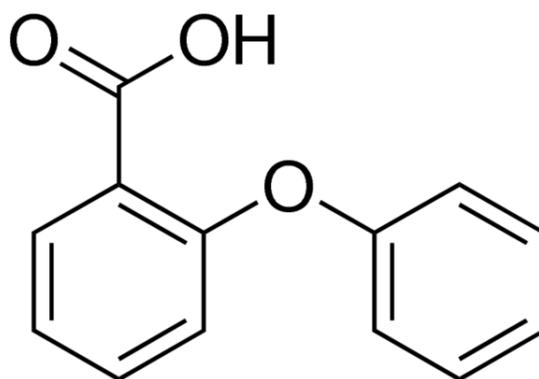
Физика, которая стоит за эффективной люминесценцией лантанидных комплексов, состоит в возможности нарушения правил отбора для переходов между  $4-f$  уровнями иона. Определяется переносом энергии от лигандов на ион (антенный эффект), а также процессами безызлучательной релаксации, которые сильно связаны с тушением на колебательных уровнях  $-OH$ ,  $-CH$ ,  $-NH$  связей металлоорганических комплексов и могут существенно снижать квантовый выход люминесценции.

Для уменьшения тушения безызлучательной релаксации с испусканием фононов, в комплексах неодима и европия нами был предложен метод замены водородсодержащих связей  $-CH$  на фторсодержащие  $-CF$ . В координационную сферу металлоорганических комплексов также зачастую попадают молекулы растворителей, которые могут понижать эффективность люминесценции. Для того, чтобы избавиться от них и повысить эффективность люминесценции, используют вспомогательные нейтральные лиганды, которые вытесняют молекулы растворителей и предотвращают тушение.

#### 3.1 Электролюминесценция комплексов тербия

В ходе работы было проведено исследование люминесцентного комплекса тербия с анионным лигандом *o*-феноксibenзоат ( $robz^-$ ), в основе которого лежит ароматический карбоксилат. Синтез и установление химической структуры были проведены сотрудниками МГУ под руководством д.х.н. В.В. Уточниковой. Краткое описание методики синтеза приведено в справочных целях для полноты представленной информации.

Комплексы  $TbCl_3(PO) \cdot H_2O$  были получены реакцией между избытком  $TbCl_3 \cdot 6 \cdot H_2O$  и соответствующего им  $PO$  в этаноле с дальнейшим выпариванием реакционной смеси до сухого порошка, который промывался водой во избежание примесей. Это позволило получить моногидратные комплексы. Сольватиро-

Рисунок 3.1 — *o*-феноксibenзоат *robz*

ванные комплексы  $Tb(robz)_3(PO) \cdot (CH_3)_2CO$  ( $PO = PO1-PO4$ ) были получены осаждением из смеси вода-ацетон.

Для определения состава сольватированных комплексов использовались данные термического анализа с одновременно зарегистрированными профилями масс-спектрометрии (рис. 3.2). Профили выделения диоксида углерода ( $m/z = 44$ ) и воды ( $m/z = 18$ ) были очень похожими по форме и отражали вклад сложного термического разложения в интервале температур  $325 - 740$  °С.

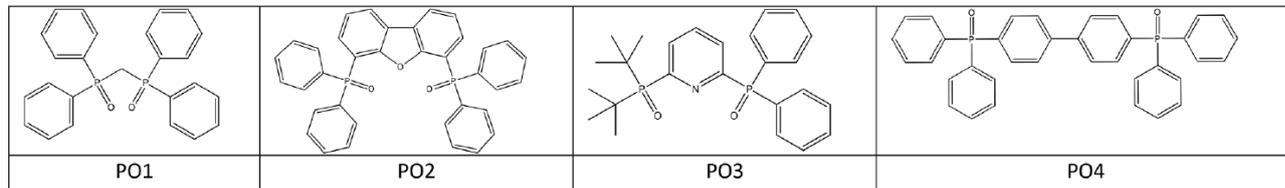
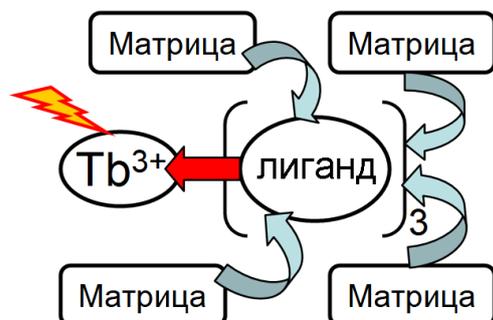


Рисунок 3.2 — Исследуемые материалы

Металлоорганические комплексы на основе таких лигандов обладают устойчивостью при высоких плотностях токов и высоким внутренним квантовым выходом люминесценции, близким к 100%, хотя и обладают низкой подвижностью носителей зарядов [97]. Для устранения этого недостатка был использован ряд новых материалов (производных трифенилфосфиноксида) в качестве дополнительного лиганда, который также выполнял и роль проводящей матрицы. Таким образом, дополнительный лиганд выполняет сразу две функции: с одной стороны, обеспечивает проводимость носителей зарядов и эффективность переноса энергии на ион тербия, а с другой стороны, предотвращает попадание молекул растворителя во внутреннюю координационную сферу иона, уменьшая вероятность безызлучательной релаксации энергии иона. Благодаря тому, что молекулы трифенилфосфиноксидов встроены непосредственно в ко-

ординационную сферу, они могут захватывать носители зарядов и напрямую передавать возбуждение на люминесцентный ион.

### Классический подход



### Новый подход

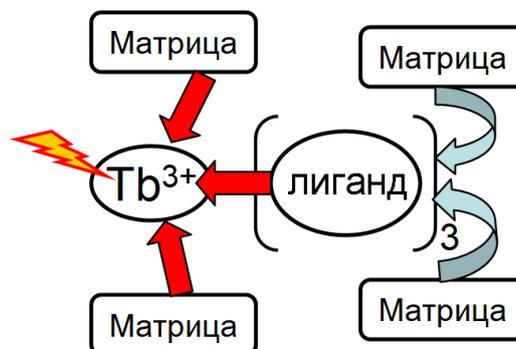


Рисунок 3.3 — Классический и современный подходы для создания металлоорганических соединений с эффективным переносом энергии на примере комплексов тербия  $3+$

Поскольку образование экситонов может происходить на дополнительных лигандах и энергия на ион передается напрямую, возникает вопрос, какую роль тогда играет основной лиганд. Для изучения данного вопроса, было проведено исследование, в котором сравнивались электролюминесцентные свойства комплексов с основным лигандом, а также такие материалы, где основной лиганд ( $robz^-$ ) был заменён на ( $Cl^-$ ) который не может сенсibilизировать люминесценцию иона тербия.

Как уже отмечалось ранее, получение плёнок методом термического напыления зачастую является более эффективным по сравнению с получением слоев из жидкой фазы. Тем не менее, существует ряд причин, таких как простота получения либо стоимость производства, по которым нанесение плёнок из жидкой фазы обладает преимуществами.

Характеристики полученных плёнок, такие как морфология и упаковка материалов, являются одними из ключевых факторов при создании органических светоизлучающих диодов с использованием методов нанесения из жидкой фазы. Молекулы растворителя могут оставаться в полученных слоях, что в свою очередь, негативно сказывается на внешнем квантовом выходе. На физические показатели устройств негативно может влиять также и более простая возможность для газов, в частности кислорода, попасть внутрь слоя, что впоследствии приводит к уменьшению времени жизни устройств.

В работе исследуемые комплексы были использованы в ОСИД в качестве составных слоёв, полученных методом центрифугирования с общей структурой:  $Tb(L)_3 : nPO$ , где  $L$  - это  $Cl^-$  или  $(pobz^-)$ ,  $PO$  - дополнительные лиганды, которые увеличивают эффективность транспорта носителей зарядов. Общая структура изготовленных и исследованных ОСИД была следующей: ITO/PEDOT:PSS/PVK/ $TbL_3:nPO_x$ /TAZ/Al. Транспортные слои PVK и TAZ были подобраны в соответствии с рассчитанными энергиями уровней НОМО и LUMO дополнительных слоёв PO. В качестве электронно-транспортного слоя был выбран TAZ с энергией LUMO, равной 2.8 эВ, в связи с высокими значениями LUMO дополнительных материалов. PVK (поливинилкарбазол) был выбран в качестве дырочно-транспортного слоя, поскольку его НОМО уровень (5.8 эВ) близок к уровню PEDOT:PSS, а также в связи с тем, что PVK нерастворим в этаноле, из которого наносился следующий слой.

Таблица 1 — Таблица гетероструктур ОСИД с Tb комплексами

Название устройства	Гетероструктура
A	ITO/PEDOT:PSS/PVK/ $TbCl_3:5PO_1$ /TAZ/Al
B	ITO/PEDOT:PSS/PVK/ $TbCl_3:5PO_2$ /TAZ/Al
C	ITO/PEDOT:PSS/PVK/ $TbCl_3:5PO_3$ /TAZ/Al
D	ITO/PEDOT:PSS/PVK/ $TbCl_3:5PO_4$ /TAZ/Al
E	ITO/PEDOT:PSS/PVK/ $Tb(pobz)_3:PO_4$ /TAZ/Al
F	ITO/PEDOT:PSS/PVK/ $Tb(pobz)_3:5PO_4$ /TAZ/Al
G	ITO/PEDOT:PSS/PVK/ $TbCl_3:5PO_4$ /TPBi/LiF/Al

Для определения лучшего нейтрального лиганда PO— все образцы с  $Tb(Cl)_3 : 5PO$  ( $PO = PO_1 - PO_4$ ) в качестве активного слоя были протестированы в ОСИД (A–D), имеющих одинаковые гетероструктуры (таблица 1). Спектры электролюминесценции всех четырёх образцов демонстрировали типичные полосы излучения, характерные для  $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$  переходов в ионе тербия (рис. 3.4а). Подвижность носителей зарядов в материалах дополнительных лигандов PO оценивалась по показателям плотности тока при одном и том же напряжении в созданных ОСИД A–D (рис. 3.4б). Подвижность увеличивается для образцов в последовательности A–C–B–D, а максимальные плотности токов получены для диодов B и D с дополнительными лигандами  $PO_2$  и  $PO_4$  соответственно. Эффективность переноса электронного возбуждения была определена по спектрам электролюминесценции при одинаковых плотностях тока. Интенсивность излучения увеличивается для образцов в следующем порядке A–C–

В-Д, что соответствует увеличению эффективности передачи энергии на ион. Таким образом, подвижность носителей зарядов и эффективность передачи материалов с РО лигандами увеличиваются в ряде РО1-РО3-РО2-РО4 и лучшие характеристики достигаются для образца с лигандом РО4.

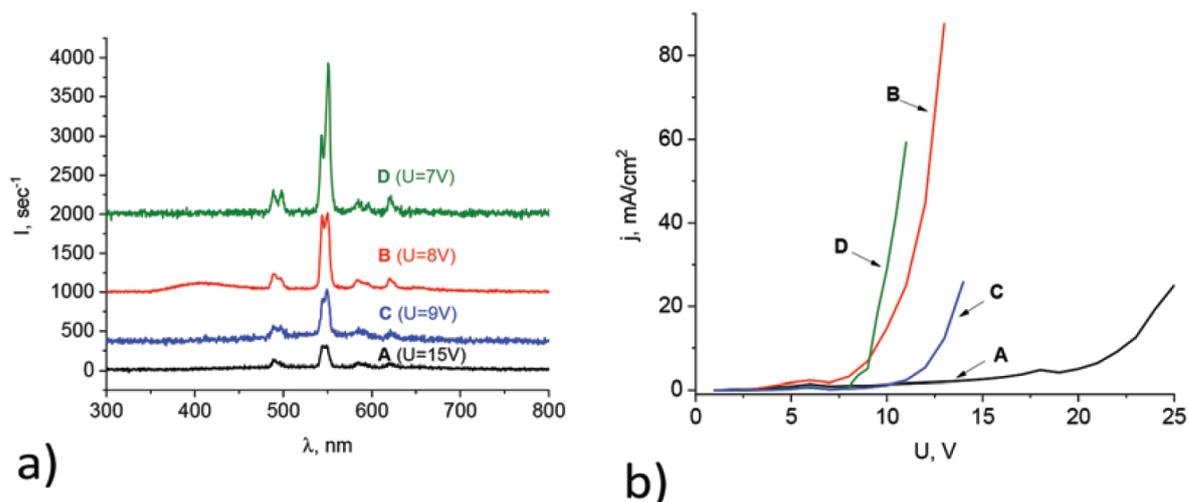


Рисунок 3.4 — Спектры электролюминесценции (а) и вольт-амперные показатели (b) ОСИД А-Д

Для установления влияния анионного лиганда хлор в комплексах был заменен на феноксибензоат. Было установлено, что такое изменение приводит к увеличению интенсивности электролюминесценции в 1.5–2 раза для всех образцов РО. Это показывает, что несмотря на то, что экситоны образуются на дополнительных электронно-проводящих лигандах РО, возбуждение на центральный ион переносится всей системой в целом и анионный лиганд ( $robz^-$ ) участвует в переносе энергии.

После того, как был определен самый эффективный комплекс для использования в качестве излучательного слоя, была проведена работа по оптимизации структуры ОСИД. Было проведено варьирование весового соотношения  $Tb(robz)_3$  и РО4 в светоизлучающем слое (ОСИД Е и F в таблице 1). Интенсивность электролюминесценции растет с увеличением весовой доли комплекса  $Tb(robz)_3$  (рис. 3.5) и достигает  $25 \text{ Кд} / \text{м}^2$  при 12 В и соотношении один к одному.

Помимо исследования влияния весового соотношения дополнительного лиганда и люминесцентного комплекса, еще одним параметром в оптимизации структуры является вариация электронотранспортного слоя. Было решено за-

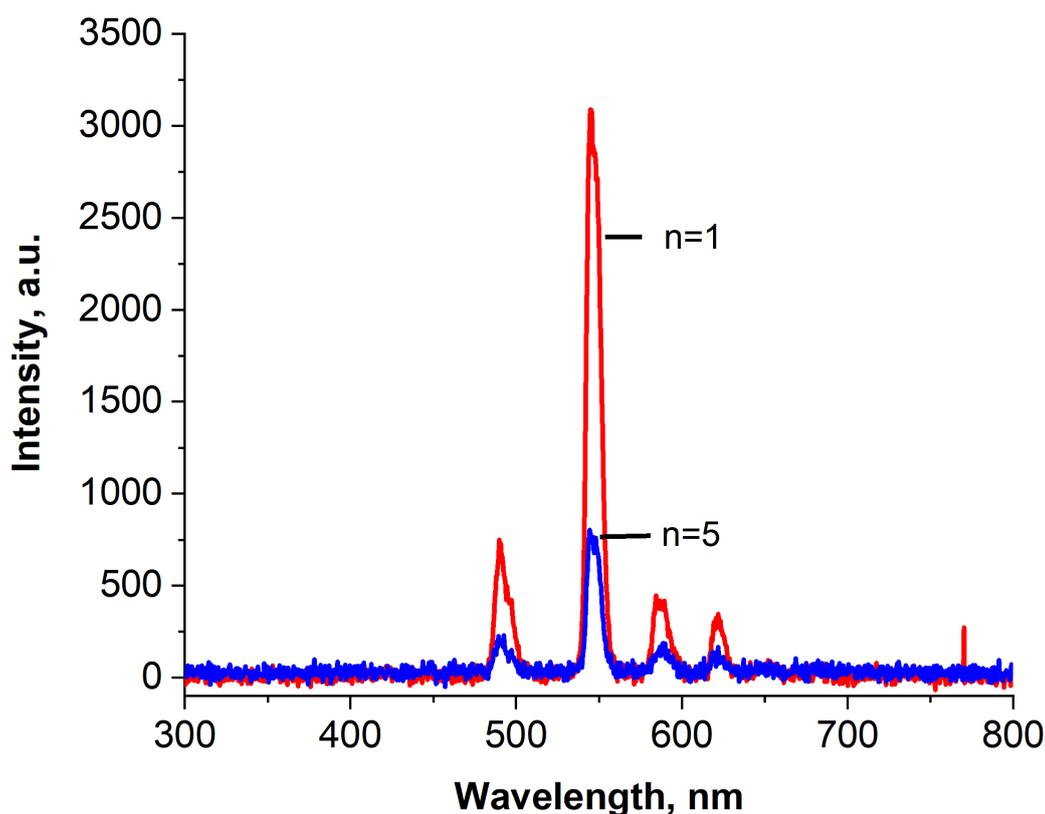


Рисунок 3.5 — Спектры электролюминесценции ОСИД с лигандом PO4 и весовым соотношением Tb(robz)<sub>3</sub>:nPO4

менить электронотранспортный слой TAZ на TPVi, а также добавить нанометровый слой LiF (ОСИД G таблица 1). TPVi обладает более высокой подвижностью электронов по сравнению с TAZ, а также с большей эффективностью блокирует носители заряда дырочного типа, снижая токи утечки. Наличие слоя LiF на границе алюминия и органического слоя уменьшает высоту барьера для инжекции электронов с катода и улучшает характеристики ОСИД. В результате была получена электролюминесценция с максимальной яркостью 75 Кд/м<sup>2</sup> при 14 В (рис. 3.6), что является достаточно высоким значением для монохроматического диода [13].

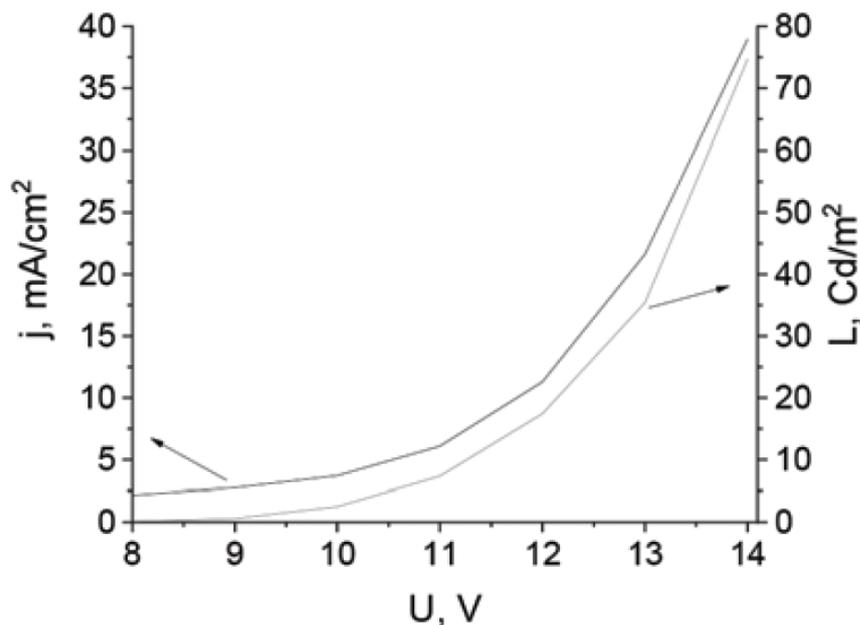


Рисунок 3.6 — Вольт-амперные и вольт-яркостные характеристики для ОСИД с лигандом PO4 и TPVi в качестве электроннотранспортного слоя

### 3.2 Электролюминесценция комплексов европия

Для изучения влияния степени фторирования на фото- и электролюминесценцию было исследовано четыре комплекса  $\text{Eu}^{3+}$  с  $\beta$ -дикетонатными лигандами и 4,7-дифенил-1,10-фенантролином (батифенантролин) в качестве вспомогательного лиганда, которые наносились методом термического напыления в вакууме. Предполагается, что замена водородсодержащих связей -СН на фторсодержащие -СF приводит к подавлению механизмов безызлучательной релаксации с испусканием фононов в комплексах Eu.

Комплексы европия были получены следующим образом: исходный 0.5 М раствор  $\text{EuCl}_3$  готовили обработкой  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (4.4 г, 12.5 ммоль) минимальным количеством концентрированной HCl в кварцевом тигле. Полученный раствор упаривали досуха при 90°C и остаток растворяли в минимальном количестве дистиллированной воды. После этого раствор количественно переносили в мерную колбу и объем доводили до 50 мл. Этот раствор затем хранили в полипропиленовой колбе. К перемешиваемому теплomu (40 °C) раствору лиганда (3 ммоль) и (1 ммоль) батифенантролина (0.33 г) в 30 мл этанола по каплям добав-

ляли 2 мл 0.5 М водного раствора  $\text{EuCl}_3$  (1 ммоль) с последующим осторожным добавлением 3 мл (3 ммоль) 1.0 М раствора  $\text{NaOH}$  в воде до тех пор, пока pH смеси не достигнет 6–7. Смесь нагревали при 50 °С в течение 4 ч в закрытой колбе и охлаждали.

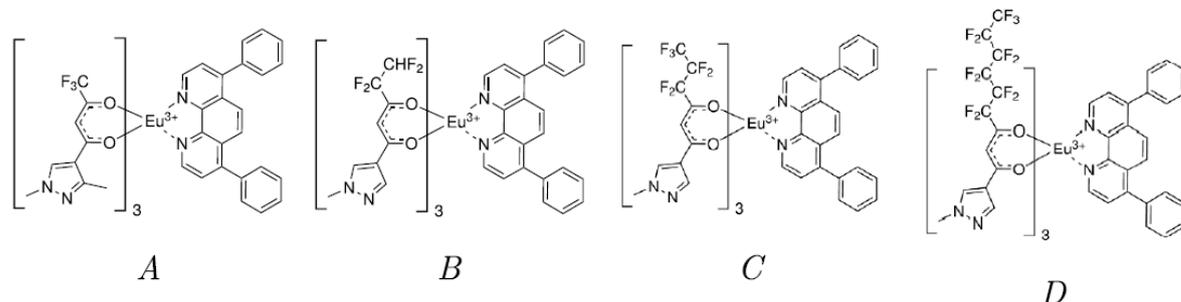


Рисунок 3.7 — Структурные формулы комплексов европия

Для изучения возможности применения исследуемых комплексов европия в приложениях ОСИД был создан и изучен ряд прототипов светоизлучающих диодов со структурой ITO/PEDOT:PSS/ $\alpha$ -NPD/Eu комплекс:CBP/TPBi/LiF/Al. Толщина слоя с сонапылёнными комплексами европия составляла 40 нм, а среднеквадратичная шероховатость не превышала 8 нм. Структуры созданных ОСИД представлены в таблице 2.

Таблица 2 — Гетероструктуры созданных ОСИД

Образец	Структура ОСИД
ОСИД А	ITO/PEDOT:PSS/ $\alpha$ -NPD/Eu(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Vphen:CBP/TPBi/LiF/Al
ОСИД В	ITO/PEDOT:PSS/ $\alpha$ -NPD/Eu(C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> H) <sub>3</sub> Vphen:CBP/TPBi/LiF/Al
ОСИД С	ITO/PEDOT:PSS/ $\alpha$ -NPD/Eu(C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> Vphen:CBP/TPBi/LiF/Al
ОСИД D	ITO/PEDOT:PSS/ $\alpha$ -NPD/Eu(C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> ) <sub>3</sub> Vphen:CBP/TPBi/LiF/Al

На спектрах электролюминесценции видны характерные для  $\text{Eu}^{3+}$  линии излучения, которые соответствуют энергетическим переходам  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ . Помимо этого, также присутствуют и другие линии электролюминесценции. Небольшой пик в области 540 нм может соответствовать  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  переходу в ионе  $\text{Eu}^{3+}$ . Широкая полоса излучения в области 350–450 нм соответствует люминесценции транспортного слоя СВР. Стоит также отметить, что при увеличении напряжения увеличивается относительный вклад СВР в люминесценцию светоизлучающих диодов. Вероятнее всего, этот эффект наблюдается в связи с отличающимися электронными и дырочными токами, который и приводит к смещению зоны рекомбинации в структуре ОСИД.

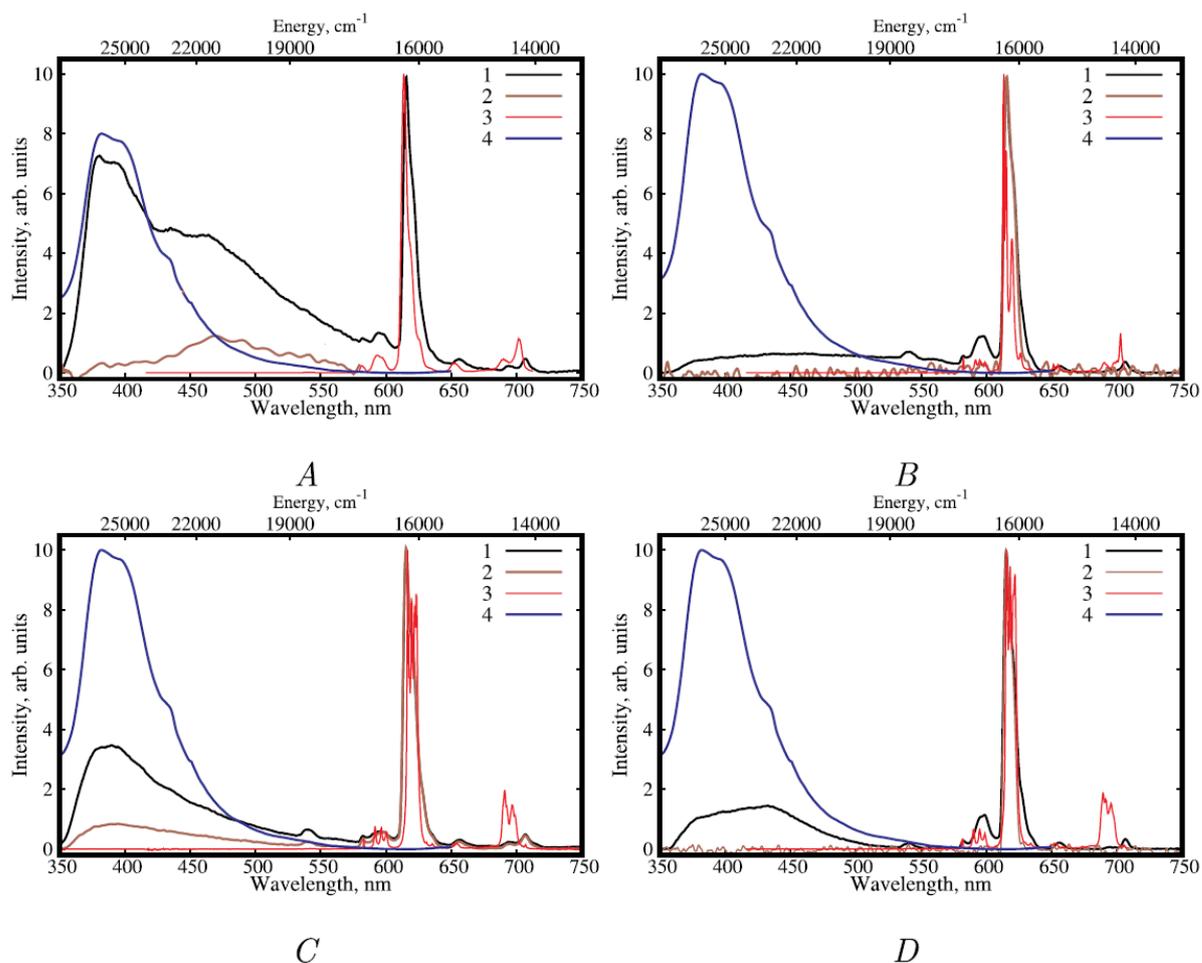


Рисунок 3.8 — Спектры электролюминесценции ОСИД со структурой ИТО/PEDOT: PPS/ $\alpha$ -NPD / комплекс Eu:СВР/TPBi/LiF/Al при 12 В (1) и 8 В (2); Спектры ФЛ для комплексов  $Eu^{3+}$  А – D (3) и транспортного материала СВР (4), измеренные при возбуждении 365 нм.

Помимо линий излучения, описанных выше, у образца есть еще дополнительная широкая полоса электролюминесценции в области 430 -550 нм. Было выдвинуто предположение, что этот эффект проявляется в связи с формированием эксиплексов [98]. Для подтверждения этого предположения методом сонапыления была создана плёнка с комплексом А и транспортным материалом СВР с таким же соотношением, как и в ОСИД. Как выяснилось, спектр фотолюминесценции этой плёнки соответствовал сумме отдельных спектров фотолюминесценции комплекса и транспортного слоя, тогда как широкая полоса излучения в области 430-550 нм отсутствовала. В связи с этим был сделан вывод, что за излучение в ОСИД в области 430-550 нм ответственно образование электроплексов [99].

Наличие дополнительных полос в области 350-550 нм в спектрах электролюминесценции приводит к заметному изменению цвета излучающего устройства. Это может позволить при помощи модификации структуры устройства, получить излучение с цветовыми характеристиками СИЕ, соответствующими белому свету.

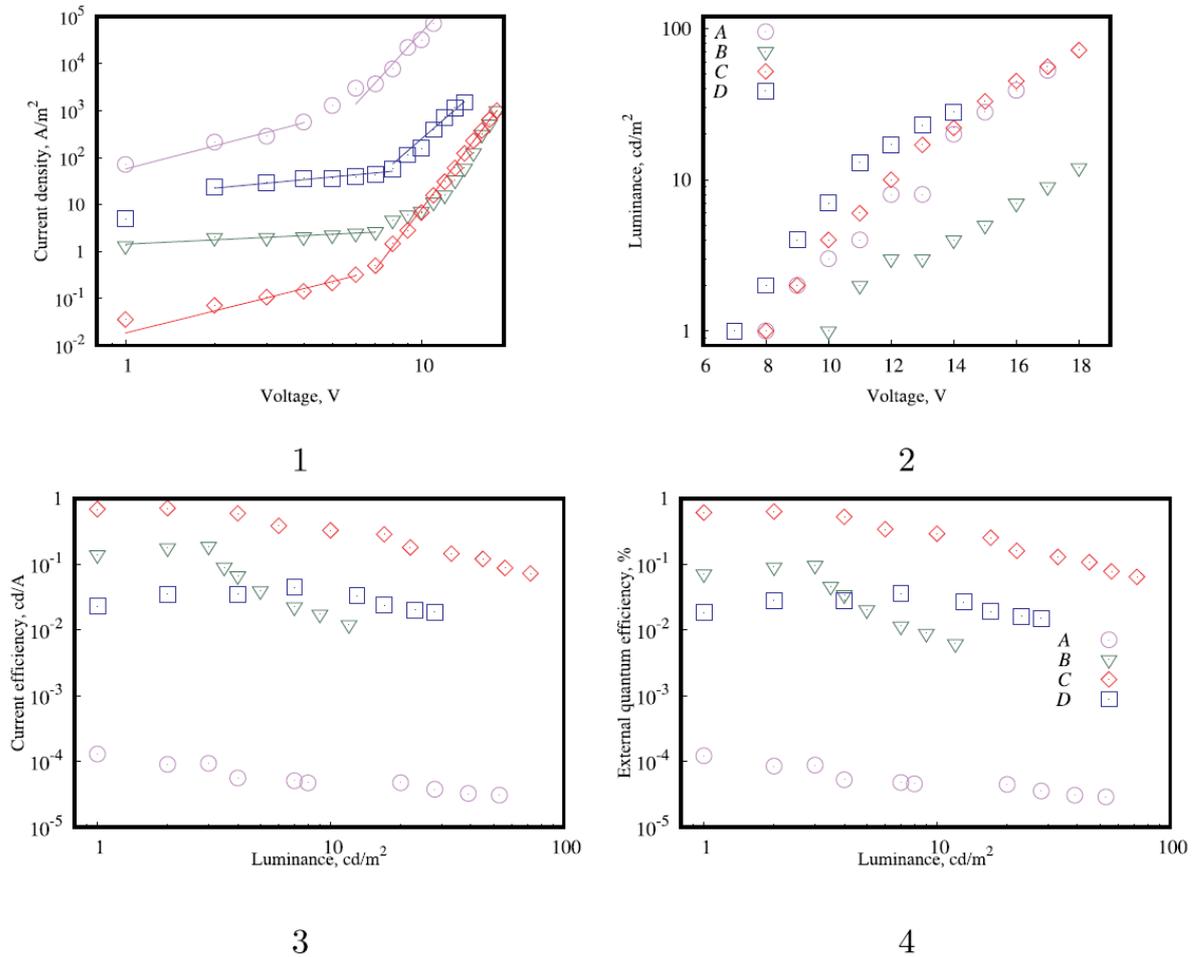


Рисунок 3.9 — Вольт-амперные характеристики (1), вольт-яркостные характеристики (2), зависимость токовой эффективности (3) и внешней квантовой эффективности (4) от яркости излучения для ОСИД со структурой ИТО/PEDOT: PPSS/ $\alpha$ -NPD/комплекс Eu (A-D):CBP/TPVi/LiF/Al на основе комплексов  $Eu^{3+}$

Все устройства на основе исследуемых комплексов А - Д демонстрируют характерное для ОСИД нелинейное поведение вольт-амперных характеристик, соответствующих двум режимам переноса зарядов ( $J \propto V^n$ ). При низких напряжениях токи оказываются небольшими, и для образцов А и С наблюдался режим тока, ограниченного пространственным зарядом ( $n \sim 2$ ), а для В и Д ( $n < 1$ ) транспорт заряда протекал по механизму омического контакта. При

высоких же напряжениях концентрация носителей зарядов становится большой, и для всех образцов ( $n > 2$ ) наиболее вероятным механизмом переноса зарядов является транспорт, ограниченный ловушками. Напряжения включения составили 6–8 вольт, что сопоставимо с результатами для ОСИД на основе металлоорганических соединений [100], а также для гибридных ОСИД на основе полупроводниковых материалов [101, 102]. Вольтамперные характеристики устройств (см. рис. 3.9, график 1) похожи между собой, за исключением структуры В, которая имеет наибольшее напряжение включения порядка 10 В, что указывает на наличие большого потенциального барьера в структуре ОСИД. Максимальная полученная яркость составила 70 кд/м<sup>2</sup> (структура С). Как и ожидалось, образец ОСИД, основанный на комплексе А, демонстрирует минимальные токовую и внешнюю квантовую эффективности из-за довольно высокой плотности тока в светодиоде (см. рис. 3.9, графики 3 и 4). Этот факт указывает на то, что потенциальный барьер при переходе из активного слоя в транспортный достаточно мал, что, в свою очередь, вызывает дрейф носителей заряда из активного слоя, приводя к снижению эффективности его электролюминесценции.

Таблица 3 — Характеристики полученных ОСИД

	ОСИД А	ОСИД В	ОСИД С	ОСИД D
Напряжение включения, В	5,5	6	4,5	5
Максимальная яркость, Кд/м <sup>2</sup>	53 при 17В	10 при 18В	72 при 18В	28 при 14В
Максимальная EQE, %	$4 \times 10^{-4}$	$9 \times 10^{-2}$	$7 \times 10^{-1}$	$3 \times 10^{-2}$
Максимальная энергоэффективность, мкВт/Вт	0,2	0,3	2	0,1

Максимальный показатель внешнего квантового выхода составил 1% (устройство С), при этом он незначительно уменьшался при высоких напряжениях. Исходя из полученных результатов (табл. 3), было сделано заключение, что увеличение степени фторирования лигандов в комплексах увеличивает квантовый выход электролюминесценции исследованных комплексов европия. Тушение электролюминесценции происходит в меньшей степени, поскольку -CF

связи обладают более низкой энергией колебательных уровней по сравнению с -СН связями. Кроме того, увеличение длины фторированной цепочки приводит к заметному снижению безызлучательных процессов. Для комплексов С и D наблюдается насыщение и даже незначительное падение квантового выхода (комплекс D), поэтому дальнейшее увеличение длины фторированной цепи является нецелесообразным для повышения квантовой эффективности.

### 3.3 Электролюминесценция комплексов неодима

В ближнем ИК-диапазоне в основном излучают комплексы неодима (III), эрбия (III) и иттербия (III). Такие комплексы излучают в диапазоне 880–1600 нм, который является привлекательным как с точки зрения телекоммуникаций (коэффициент ослабления сигнала для оптоволокна на основе кремния достигает минимальных значений порядка 0.2 дБ/км в диапазоне длин волн 1.3–1.5 мкм [103–105]), так и с точки зрения применения в области медицины, поскольку биологические ткани обладают окном прозрачности в области 1 мкм [106, 107], что позволяет использовать комплексы для биоанализа и биовизуализации. Кроме того, комплексы этих лантанидов представляют интерес в связи с узкими полосами излучения в ИК области.

Несмотря на сильный интерес к исследованию редкоземельных материалов, комплексы, излучающие в ИК области, всё еще обладают очень низкой эффективностью электролюминесценции. Так, для комплексов неодима, внутренний квантовый выход люминесценции лежит в пределах 1% [106]. Одна из главных причин столь низких показателей кроется в том, что для малых энергетических зазоров между возбужденным уровнем и подуровнем конечного состояния  $\Delta E_g = {}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , который составляет  $5500 \text{ см}^{-1}$ , существенным является вклад безызлучательных процессов с испусканием фононов. Именно поэтому при создании материалов приходится учитывать не только -ОН и -NH но и -СН колебания, избавиться от которых бывает достаточно сложно. Чтобы избавиться от безызлучательных потерь на колебаниях, чаще всего применяют метод замены водорода на фтор. Еще одной важной задачей при создании материалов для использования в ОСИД является подбор лигандов, которые

позволяли бы эффективно переносить энергию на люминесцентный ион. Так, для неодиима, резонансный уровень энергии которого расположен на  $11700\text{ см}^{-1}$ , триплетный уровень энергии лигандов должен лежать в диапазоне  $12000\text{--}15000\text{ см}^{-1}$ .

В данной работе была изучена серия новых комплексов  $\text{Nd}^{3+}$  с модифицированными основными пиразольными 1,3-дикетонатными лигандами, содержащими группы  $\text{C}_x\text{F}_{2x+1}$  ( $x = 1, 3, 6$ ) и 1,10-фенантролиновым вспомогательным лигандом, предназначенным для вытеснения молекул растворителя из внутренней координационной сферы.

Синтез трис (1- (1,3-диметил-1Н-пиразол-4-ил) -4,4,4-триуоробутан-1,3-дионато) (1,10-фенантролина) неодиима (III) (комплекс А) трис (1- (1-метил-1Н-пиразол-4-ил) -4,4,5,5,6,6,6-гептауоргексан-1,3-дионато) (1,10-фенантролин) неодим (III) (комплекс b) и трис (4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-тридекауро-1- (1-метил-1Н-пиразол-4) -ил) нонан-1,3-дионато) (1,10-фенантролин) неодим (III) (комплекс c) схематично представлен на рис. 3.10.

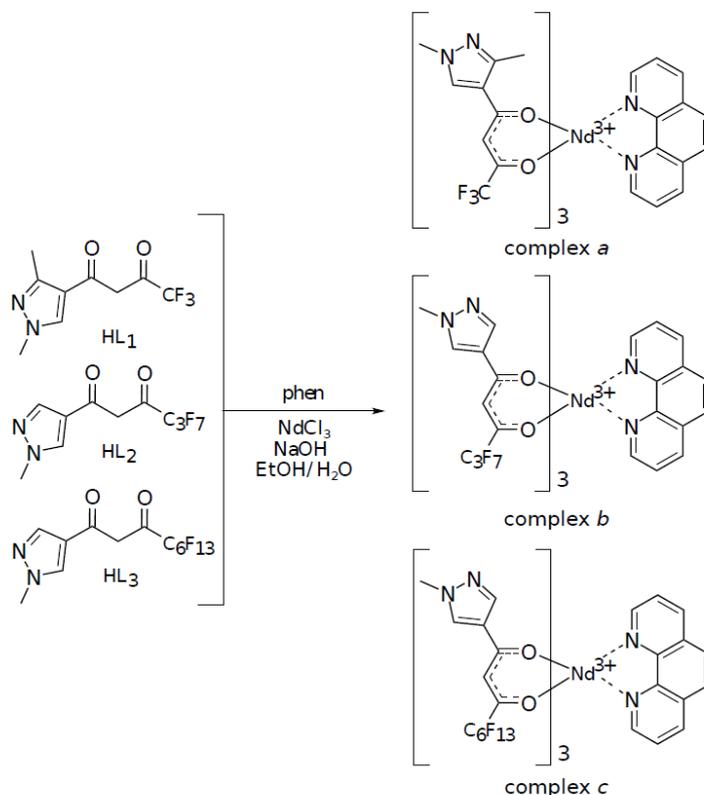


Рисунок 3.10 — Синтез комплексов  $\text{Nd}^{3+}$

Для изучения электролюминесцентных свойств новых комплексов неодиима на их основе была создана серия органических светоизлучающих устройств.

Подбор транспортных слоев и матрицы производился с использованием комплекса  $\text{Nd}(\text{C}_3\text{F}_7)_3\text{phen}$ . Для инъекции зарядов р-типа был использован слой PEDOT:PSS. Слой TPVi (2,2', 2 (1,3,5-Benzinetriyl) трис (1-фенил-1-Н-бензимидазол)) был получен методом термического напыления в вакууме, использовался в качестве электроннопроводящего слоя и дополнительно выполнял роль по блокированию туннелирования положительных зарядов к катоду. Помимо TPVi, в качестве электронно-проводящего слоя были опробованы Alq<sub>3</sub> (ОСИД на его основе излучал чистый зеленый свет), Bphen (ОСИДы с его использованием обладали крайне низкой эффективностью и быстро деградировали), OXD-7 (спектр излучения ОСИД на его основе были похожи на соответствующие спектры излучения светоизлучающих диодов с TPVi, но их яркость была как минимум на порядок ниже и диоды быстро деградировали), а также TAZ (в ОСИД с его участием была очень слабая полоса излучения вблизи 880 нм и очень интенсивная полоса излучения в области 400 нм). Пленки исследуемых комплексов неодима были получены методом центрифугирования с применением подхода "хозяин-гость", где исследуемые комплексы играли роль гостя.

Матрица для комплексов подбиралась из наиболее часто встречающихся в литературе материалов, а именно PVK, чистый TCTA, а также TCTA:CBP в соотношении 3:7. В структурах с матрицей PVK в электролюминесценции проявлялся интенсивный пик излучения в синей области спектра (400 нм) и очень слабые пики излучения на длинах волн 880 и 1060 нм. Вольт-амперные характеристики ОСИД с чистым TCTA и CBP:TCTA были очень похожими, но в присутствии CBP на спектрах ЭЛ проявляется сильный вклад излучения в области 400 нм, поэтому лучшим вариантом, который обеспечивал отсутствие дополнительных полос люминесценции, в качестве матрицы был выбран TCTA рис. 3.11.

Спектр электролюминесценции ОСИД с комплексом  $\text{NdC}_3\text{F}_7$  в матрице TCTA с общей структурой ITO/PEDOT: PPS/Nd комплекс:TCTA/TPVi/LiF/Al (I) представлен на рис. 3.14, а. На графике видны характерные для неодима пики излучения на длинах волн 808 нм, 880 нм и 1060 нм, что соответствует переходам  ${}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  и  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  соответственно. Помимо этих пиков на спектре также присутствует небольшая полоса излучения вблизи 400 нм, интенсивность

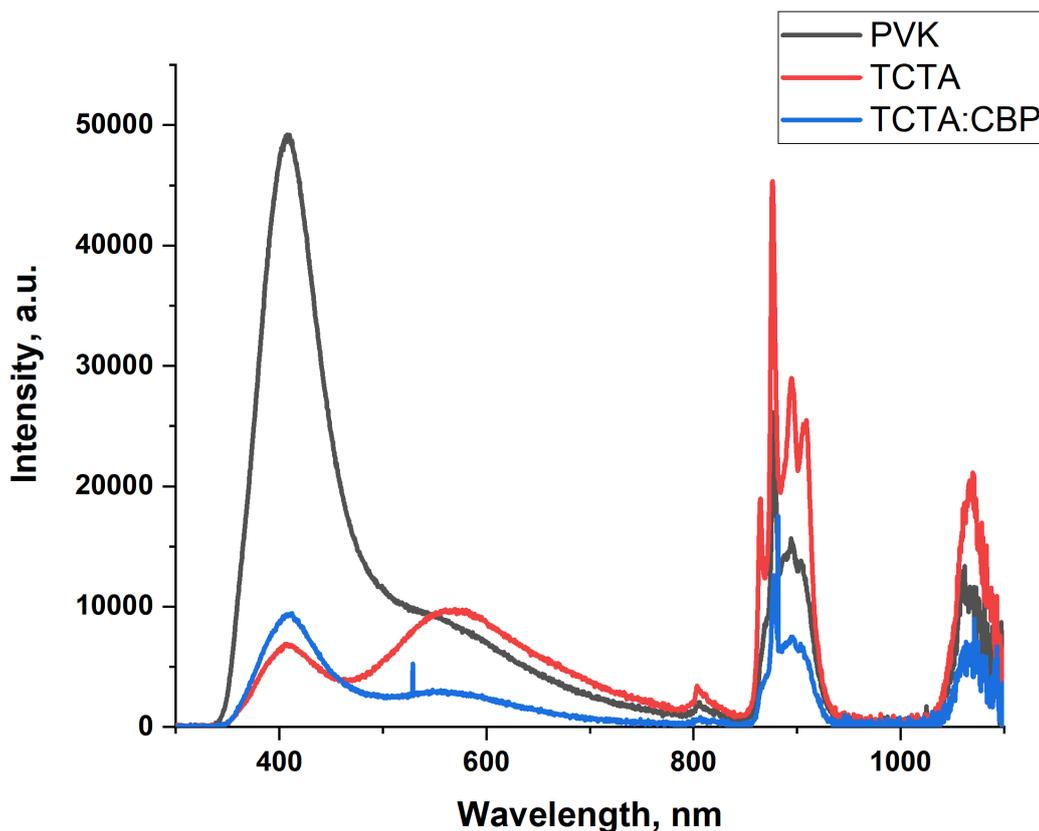


Рисунок 3.11 — Спектры электролюминесценции ОСИД с комплексом  $\text{NdC}_3\text{F}_7$  в различных электропроводящих матрицах

которой уменьшается при увеличении доли комплекса неодима, что соответствует люминесценции слоя ТСТА, а также широкая полоса с максимумом 560 нм (рис. 3.12). Обычно наиболее интенсивная фотолюминесценция неодима наблюдается на переходе  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ . Однако для наших диодов, переход  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  дает основной интегральный вклад в электролюминесценцию соединений, что связано с различной природой возбуждения комплексов.

После подбора транспортных слоев для определения оптимального весового соотношения комплекса неодима в матрице ТСТА была создана серия ОСИД со структурой I, где варьировалось весовое соотношение комплекс:ТСТА в пределах от 1:20 до 1:1. При повышении весовой доли комплекса вплоть до 20% уменьшается интенсивность излучения в видимой области. При дальнейшем повышении весовой доли вид спектров существенно не изменяется, но при этом интенсивность излучения падает на порядок при соотношении 1:1 (рис. 3.15, с). На основе полученных данных было установлено, что оптимальные результаты для ОСИД, при которых обеспечивается максимальная интенсивность элек-

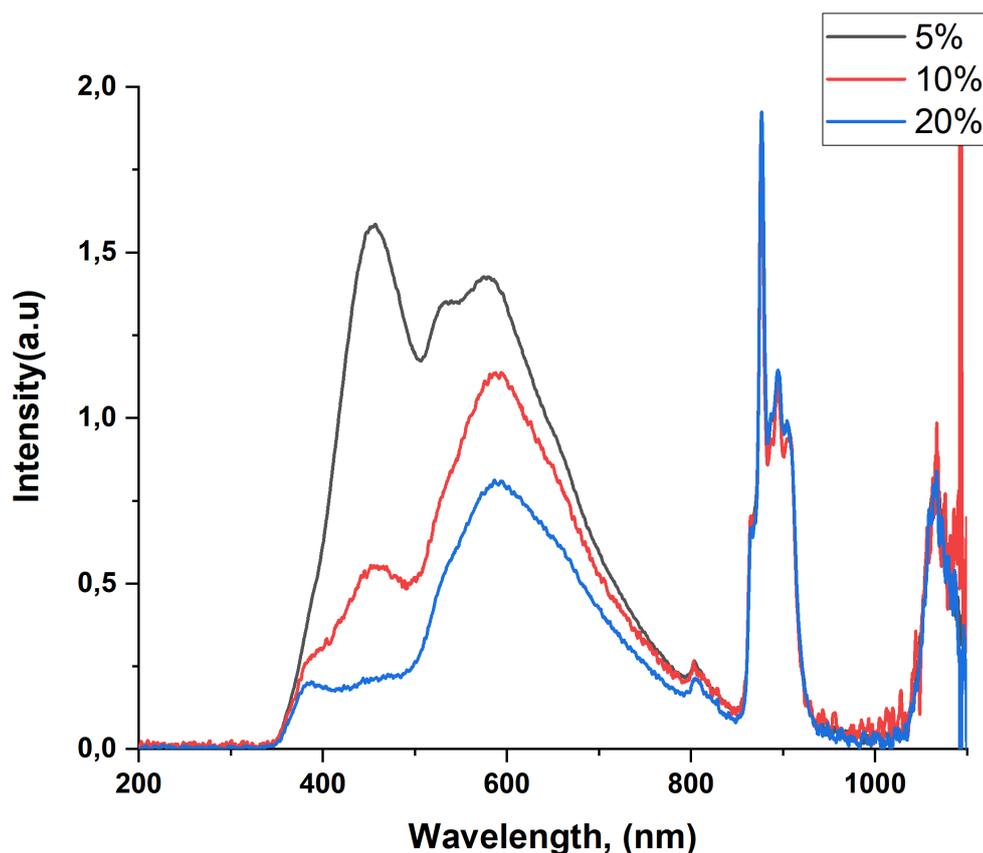


Рисунок 3.12 — Зависимость формы спектров излучения ОСИД от весовой доли комплекса  $\text{NdC}_3\text{F}_7$  в матрице ТСТА

тролюминесценции и минимальный вклад полос, связанных с транспортными слоями, получаются при весовом соотношении гость:хозяин 1:5 (рис. 3.16).

После выбора транспортных слоев была создана серия ОСИД со всеми тремя исследуемыми комплексами неодима со структурой ИТО/PEDOT:PSS/ $\text{Ndcomplex}$ :ТСТА 1:5/TPBi/LiF/Al с подобранным оптимальным весовым соотношением комплекса в матрице ТСТА 1:5.

Спектры электролюминесценции полученных ОСИД представлены на рисунке 3.13. На спектрах присутствуют полосы излучения на длинах волн 808 нм 880 нм, а также полосы в области 400–500 нм, связанные с излучением фторированных лигандов. Изменения EQE для образцов неодима схожее с поведением образцов с комплексами европия и составляет  $3.5 \cdot 10^{-5}$  для  $\text{NdCF}_3$ ,  $4.5 \cdot 10^{-5}$  для  $\text{NdC}_3\text{F}_7$  и  $3.8 \cdot 10^{-5}$  для  $\text{NdC}_6\text{F}_{13}$ . Как и для ОСИД на основе комплексов европия, показатель внешней квантовой эффективности светоизлучающих диодов на основе комплексов неодима увеличивается при увеличении длины це-

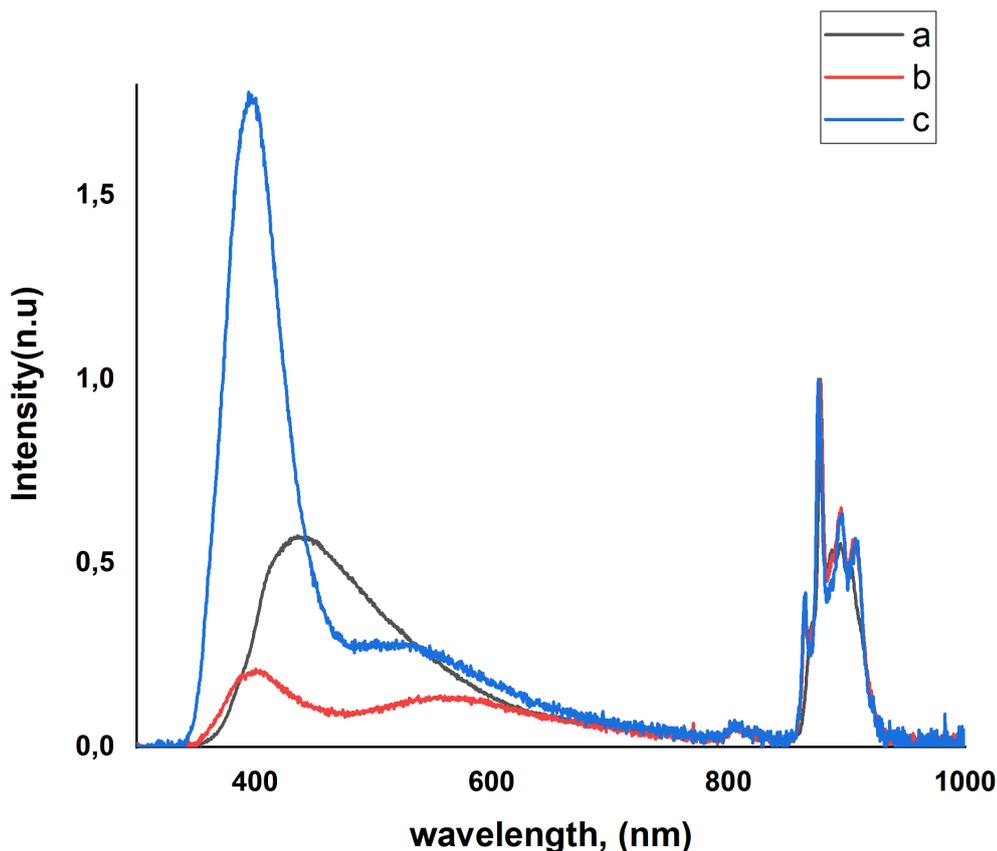


Рисунок 3.13 — Спектры ЭЛ ОСИД с TPVi в качестве электронно-транспортного слоя и весовой долей комплексов Nd в 20% для материалов с  $-CF_3$  а),  $-C_3F_7$  б) и  $-C_6F_{13}$  в) лигандами

пи, но при длине цепи, состоящей из более чем трех фторированных углеродов внешний квантовый выход начинает уменьшаться.

Таблица 4 — Внешний квантовый выход электролюминесценции диодов на основе Nd комплексов а - в

	ОСИД А	ОСИД В	ОСИД С
EQE	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$

Для установления природы широкой полосы в области 600 нм были созданы две структуры ОСИД, аналогичные I, но вместо иона неодима был использован Gd (рис. 3.14, б), или же люминесцентный слой отсутствовал (рис. 3.14, в). Поскольку уровень энергии Gd находится выше  $32000 \text{ см}^{-1}$ , и энергия на него не передается, то излучать в этом случае могут только окружающие лиганды и молекулы. На спектрах электролюминесценции с гадолиниевым комплексом и без люминесцентного слоя наблюдается пик излучения в области 450 нм, что можно

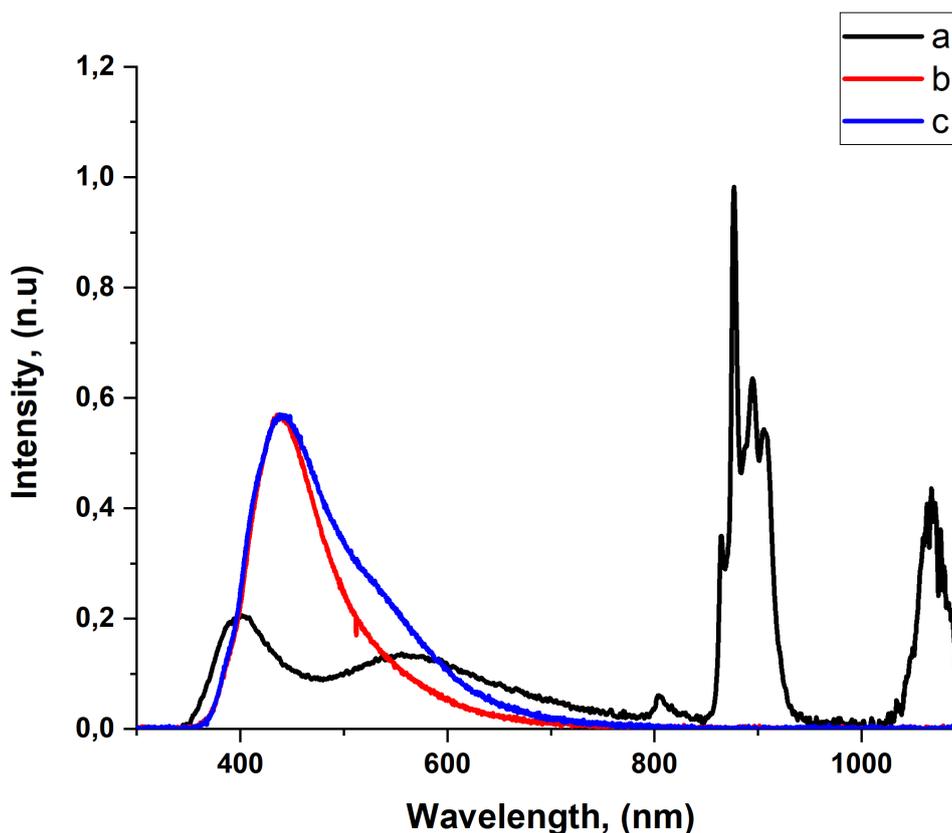


Рисунок 3.14 — Спектры электролюминесценции ОСИД с неодимовым комплексом а), гадолиниевым комплексом б) и ОСИД без люминесцентного материала с)

охарактеризовать как излучение от эксиплекса, образованного транспортными слоями ТСТА и ТРВи. При этом в случае с комплексом Gd отсутствует уширение полосы в области 550 нм, что связано с присутствием лигандов в структуре. При этом исчезает широкая полоса излучения с максимумом 600 нм, которая не может быть отнесена ни к лигандному излучению, ни к эксиплексному.

Для проверки возможности использования напыленных комплексов неодима была создана серия ОСИД со всеми тремя материалами со структурой ИТО/PEDOT:PSS/CBP:ТСТА/Nd комплекс/ТРВи/LiF/Al. Напряжения включения полученных диодов превышали 10 В. Напомним, что напряжения включения диодов, которые были получены нанесением методом центрифугирования, составляли 5-6 В. Такой рост может быть связан с несколькими факторами – различной плотностью полученных слоев, разной ориентацией комплексов в толщине слоя, разной толщиной слоев, попаданием кислорода и воды во время

нанесения. Спектры электролюминесценции представлены на рисунках 3.15, а, 3.16, а, 3.17, а.

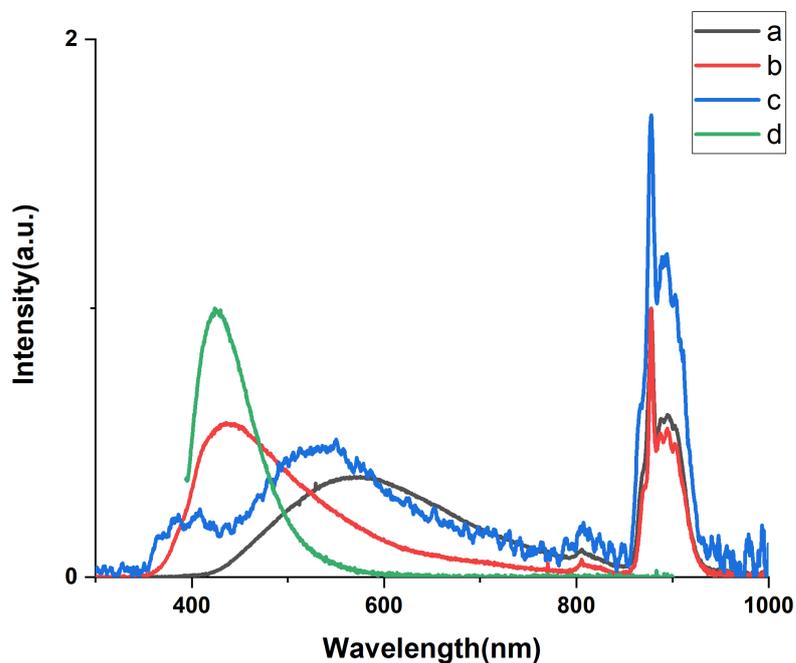


Рисунок 3.15 — Спектры электролюминесценции ОСИД с комплексом  $\text{NdCF}_3$ , полученными следующими способами: а – напыленным, б – нанесенным методом центрифугирования с весовой долей 20%, с – нанесенным методом центрифугирования с весовой долей 50% и d – спектр люминесценции лиганда  $-\text{CF}_3$

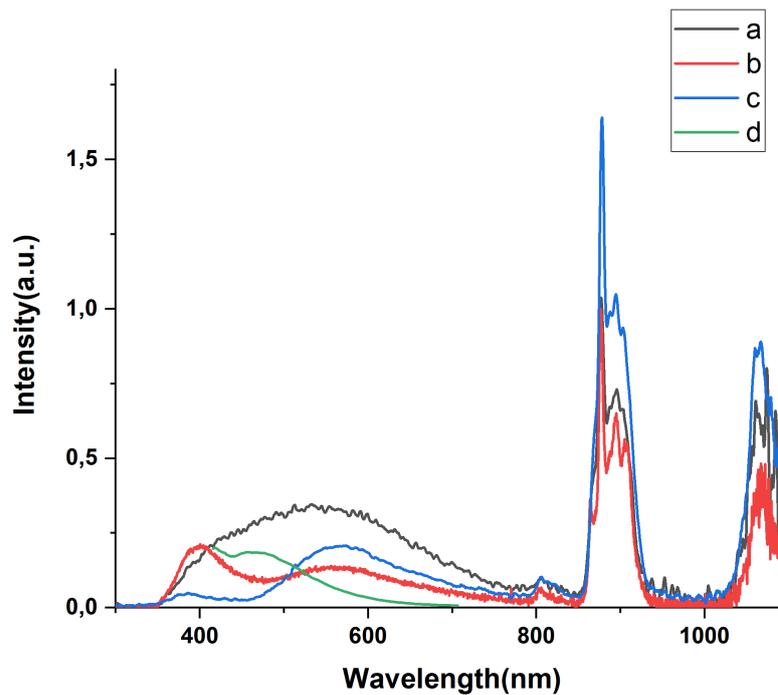


Рисунок 3.16 — Спектры электролюминесценции ОСИД с неодимовым комплексом  $\text{NdC}_3\text{F}_7$ , полученными следующими способами: а – напыленным, б – нанесенным методом центрифугирования с весовой долей 20%, с – нанесенным методом центрифугирования с весовой долей 50% и d – спектр люминесценции лиганда  $-\text{C}_3\text{F}_7$

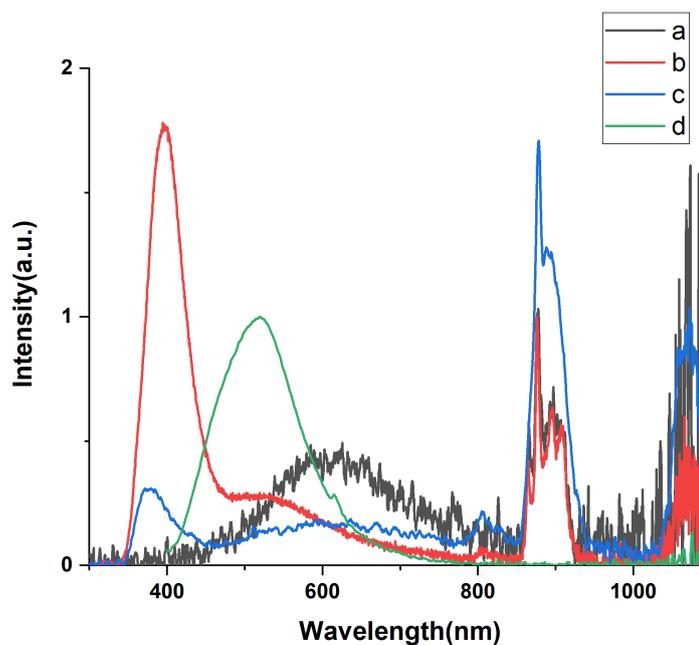


Рисунок 3.17 — Спектры электролюминесценции ОСИД с неодимовым комплексом  $\text{NdC}_6\text{F}_{13}$ , полученными следующими способами: а – напыленным, б – нанесенным методом центрифугирования с весовой долей 20%, с – нанесенным методом центрифугирования с весовой долей 50% и d – спектр люминесценции лиганда  $-\text{C}_6\text{F}_{13}$

Видно, что при нанесении центрифугированием при соотношении комплекса к ТСТА 1:5 присутствует пик люминесценции лиганда для всех комплексов. При увеличении весовой доли комплекса вклад от излучения лиганда уменьшается и возникает широкая полоса в области 500–600 нм. Для ОСИД с напыленными комплексами люминесценция лигандов практически не наблюдается (кроме небольшого вклада для  $\text{NdC}_3\text{F}_7$  из-за неполного переноса энергии), но присутствует широкая полоса в области 500–600 нм. Этот широкий пик не является эксиплексом ТСТА и ТРВи, потому что в напыленной структуре эти слои разделены люминесцентным комплексом неодима. Поскольку широкая полоса в области 600 нм пропорционально зависит от весовой доли комплекса в излучательном слое, то предполагается, что она связана с образованием эксиплексов между транспортным слоем и лигандом.

Стоит также отметить, что диоды, полученные напылением комплексов неодима, ведут себя по-разному. Так, диоды на основе комплексов неодима с лигандами  $-\text{C}_3\text{F}_7$  и  $-\text{C}_6\text{F}_{13}$  очень быстро деградируют и существенно уступают своим аналогам, полученным методом центрифугирования. Это может быть связано с тем, что в процессе напыления комплексы претерпевают частичную декомпозицию. В то же время, диод на основе комплекса с лигандом  $-\text{CF}_3$  обладал существенно большим временем жизни, а его показатель внешней квантовой эффективности составил  $1.38 \cdot 10^{-2}\%$ , что сравнимо с рекордными показателями для данного класса материалов [108–110].

### Выводы из главы 3

В результате исследования переноса энергии от проводящих матриц на излучающий ион было установлено, что оксиды арилфосфина  $PO = PO1 - PO4$ , выступающие в качестве проводящих матриц в ОСИД, способны не только обеспечивать электронную проводимость, но и сенсibilизировать люминесценцию тербиевых комплексов. Наличие больших токов, протекающих через ОСИД на основе комплексов  $TbCl_3 (PO) \cdot H_2O$ , передающих энергию только через арилфосфины, а также проявление электролюминесценции с полосами излучения, характерными для иона тербия, свидетельствует об эффективной проводимости матриц с указанным комплексом и указывает на перенос энергии с матриц непосредственно на излучающий ион.

В результате изучения органических светодиодов на основе новых комплексов  $Eu^{3+}$  с различными основными лигандами из класса  $\beta$ -дикетонатов и с дополнительным лигандом 4,7-дифенил-1,10-фенантролином (батифенантролином) было установлено, что увеличение степени фторирования основного лиганда в комплексах  $Eu^{3+}$  до  $-C_3F_7$  приводит к росту внешнего квантового выхода, а при дальнейшем увеличении длины фторированной цепи – к насыщению и даже небольшому понижению квантового выхода, в связи с чем дальнейшее удлинение цепи оказывается нецелесообразным. Анализ и подбор оптимальной структуры ОСИД с комплексом  $Eu(C_3F_7)_3Vphen$  в качестве люминесцентного материала позволил получить максимальное значение внешнего квантового выхода 0.7%, что является высоким показателем для данного класса материалов.

В ходе исследования электролюминесценции ОСИД на основе новых металлоорганических комплексов  $Nd^{3+}$  с основными лигандами на основе 1,3-дикетонатов с пиразольным фрагментом, в структуру которых входят группы  $C_xF_{2x+1}$ , и вспомогательным лигандом – 1,10-фенантролином – было установлено, что для указанных соединений основной интегральный вклад в электролюминесценцию в инфракрасном диапазоне дает переход  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ . Было установлено, что при увеличении длины фторированной цепи от  $-CF_3$  до  $-C_3F_7$  внешний квантовый выход увеличивается и достигает максимума, составляющего  $4.5 \cdot 10^{-3}\%$ ; при этом дальнейшее увеличение длины цепи также является нецелесообразным, поскольку приводит к уменьшению внешней квантовой

эффективности светоизлучающих диодов. Было установлено, что для ОСИД с активным слоем на основе комплекса  $\text{Nd}^{3+}$  с лигандом, содержащим  $-\text{CF}_3$  группу, полученным методом термического напыления в вакууме, наблюдается повышение внешней квантовой эффективности по сравнению с ОСИД, в которых активный слой наносился методом центрифугирования. Это, скорее всего, связано с формированием более чистого слоя, не содержащим примесей растворителя, молекул кислорода и воды. Возможность получения плёнки комплекса с лигандом  $-\text{CF}_3$  методом термического осаждения позволила добиться максимальных значений внешней квантовой эффективности порядка  $1.38 \cdot 10^{-2}\%$ , что сопоставимо с рекордными показателями для данного класса материалов ( $3.4 \cdot 10^{-2}\%$ ), известными из литературы [110].

## 4. Металлоорганические комплексы меди с эффектом задержанной флуоресценции и транспортные материалы на основе тиенотиофеновых производных

### 4.1 Исследование электролюминесцентных металлоорганических комплексов меди с эффектом задержанной флуоресценции

Люминесцентные комплексы Cu (I) являются объектом интенсивных исследований для применения в органических светоизлучающих диодах [111]. Комплексы Cu (I) обладают значительными преимуществами, изменение структуры лиганда позволяет изменить спектральное положение их полосы люминесценции такими. Длительное время жизни в возбужденном состоянии, распространенность металла в природе и простота добычи, низкая стоимость и экологическая безопасность делает их заманчивой альтернативой обычно используемым триплетным фосфоресцентным комплексам иридия для применения в электролюминесцентных устройствах. В диссертации исследуется серия новых катионных гетеролептических диимин-дифосфиновых комплексов меди (I) с POP (бис [2- (дифенилфосфино) фенил] эфир) и 1,10-фенимидазолом (L1 = 2- (1H-имидазо [4,5-f] [1,10] фенантролин-2-ил) фенол, L2 = 4-хлор-2- (1H-имидазо [4,5-f] [1,10] фенантролин-2-ил) фенол, L3 = 4-бром-2- (1H-имидазо [4,5-f] [1,10] фенантролин-2-ил) фенол, L4 = 2- (1H-имидазо [4,5-f] [1,10] фенантролин-2-ил) -4-нитрофенол) лигандами с общей формулой  $[Cu(POP)(NN)]BF_4$ . Структурные формулы приведены на рис. 4.2.

Дииминовые N ^ N-лиганды были получены конденсацией 1,10-фенантролин-5,6-диона с соответствующим альдегидом в присутствии ацетата аммония. Схема синтеза комплексов Cu (I) показана на рис. 4.1. Комплексы (X = H, Cl, Br, NO<sub>2</sub>) были получены обычной реакцией  $[Cu(CH_3CN)_4] BF_4$  с 1 экв. лиганда POP и 1 эквив. соответствующего N ^ N-лиганда в дихлорметане при комнатной температуре. Комплексы были получены с хорошими выходами в виде стабильных на воздухе желтых кристаллических твердых веществ, растворимых в большинстве органических растворителей, включая CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, MeOH, MeCN, DMF и DMSO.

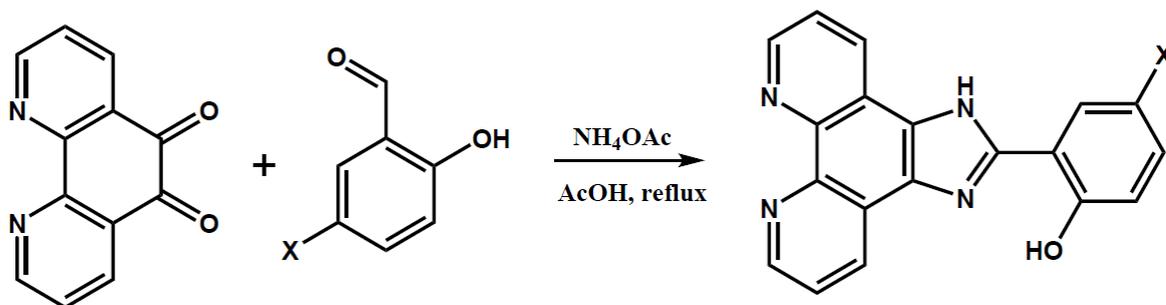


Рисунок 4.1 — Схема синтеза N^N лигандов: (X = H, Cl, Br, NO<sub>2</sub>)

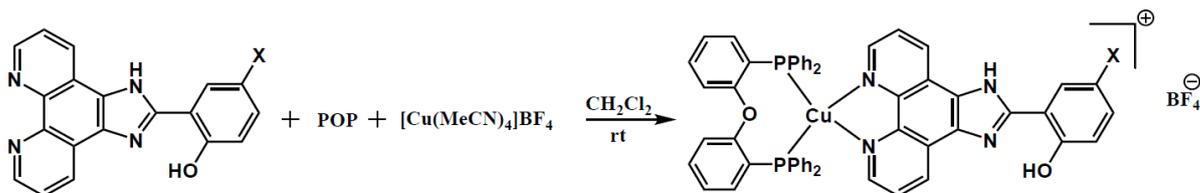


Рисунок 4.2 — Схема синтеза комплексов Cu (I)

Термогравиметрический анализ (ТГА) был проведен для образцов 1–4 в виде порошков в атмосфере аргона для исследования их термической стабильности. Термограммы представлены на рис. 4.3. Термограммы были получены коллективом Рожкова А.В. (СПбГУ, Санкт-Петербург) и представлены для полноты картины эксперимента. Температуры разложения, соответствующие 5% потере веса, составляют 344°C для комплекса 1, 193°C для комплекса 2, 227°C для комплекса 3 и 330°C для комплекса 4. Таким образом из результатов ТГА видно, что эти комплексы термически стабильны.

Спектры поглощения комплексов в безводном дихлорметане показаны на рис. 4.4, а полученные фотофизические данные сведены в таблицу 7. Интенсивные полосы поглощения в диапазоне 270–380 нм относятся к спин-разрешенному лиганд-центрированному (LC) переходу ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) как дииминового лиганда, так и лиганда POP, а также к переходу с переносом заряда от лиганда к лиганду (LLCT). Слабые и более длинноволновые полосы поглощения в диапазоне от 380 до 460 нм относятся к переходу с переносом заряда металл-лиганд ( $d\pi$  (Cu)  $\rightarrow \pi^*$  (N^N лиганд) (MLCT).

Все комплексы в твердом состоянии демонстрировали интенсивную фотолюминесценцию как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота, рис. 4.5. При комнатной температуре все образцы проявляли широкие интенсивные полосы фотолюминесценции с максимумами пиков излучения на 577 нм (1), 578 нм (2), 636 нм (3) и 594 нм (4) соответственно, которые связаны

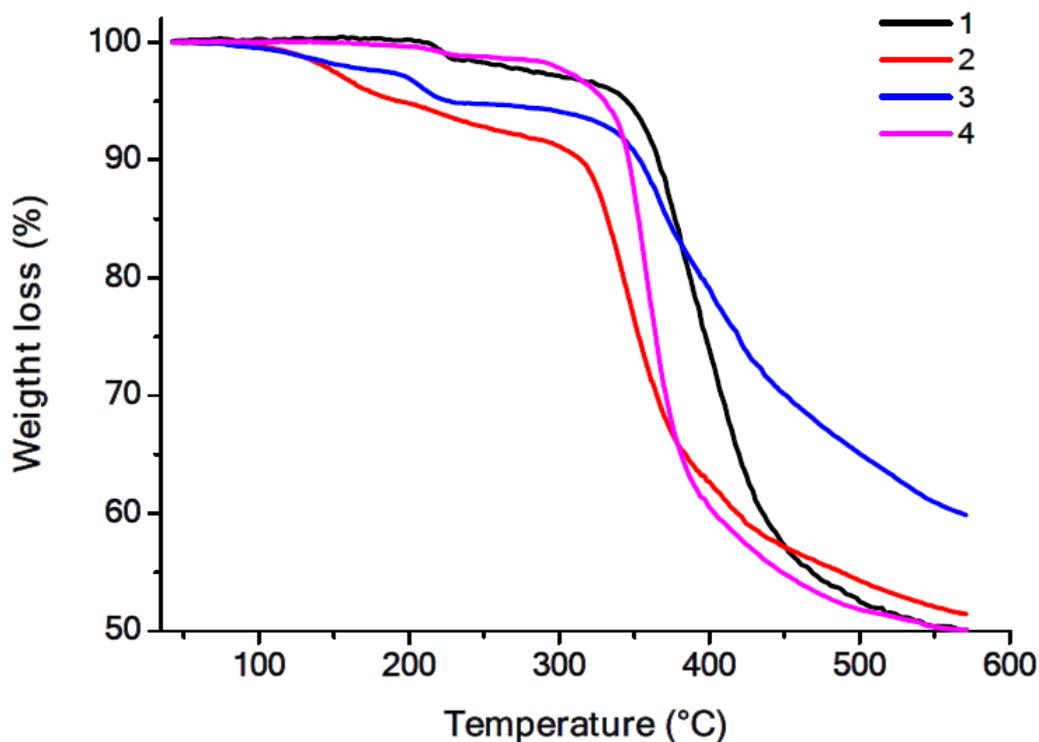


Рисунок 4.3 — Термограммы для комплексов 1-4

с переносом заряда между металлом и лигандами. При 77К пики излучения у образцов 1, 2 и 4 смещаются в более длинноволновую область с максимумами на 602, 596 и 620 нм. Столь существенное различие связано с тем, что излучение в этих материалах может происходить из двух различных возбужденных состояний: синглетного  $S_1$  и триплетного  $T_1$ . При комнатной температуре излучение, главным образом, происходит с синглетного состояния, поскольку энергии  $kT$  достаточно для процесса обратной внутри молекулярной интерконверсии (RISC) с триплета  $T_1$  на синглет  $S_1$ . При температуре жидкого азота энергия  $kT$  существенно меньше и излучение происходит с меньшего по энергии уровня  $T_1$ . Таким образом, из спектров излучения можно установить, что разница энергий между уровнями триплетного и синглетного состояний  $\Delta E(S_1 - T_1)$  составляет 0.12 эВ для образцов 1, 2 и 4. Небольшая разница в уровнях энергий позволила в исследуемых образцах протекать так называемому TADF процессу, когда благодаря энергии теплового движения возможно возбуждение синглетного состояния из триплетного.

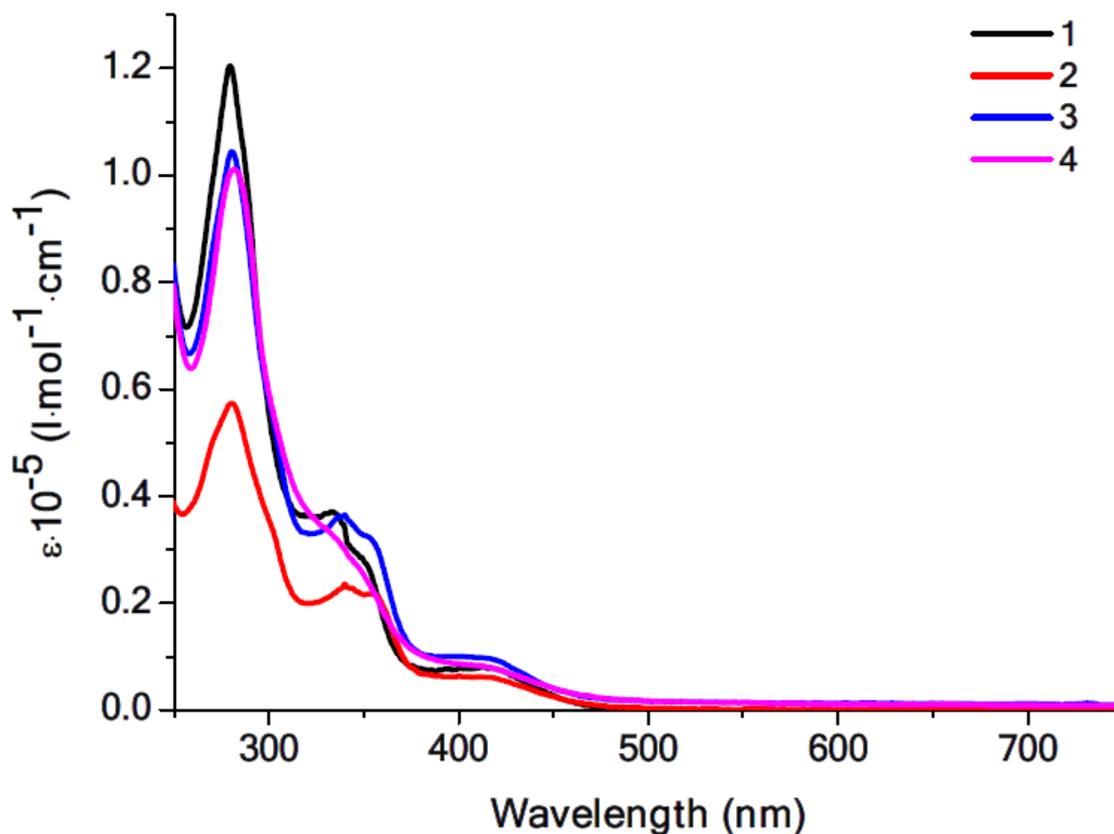


Рисунок 4.4 — Спектры поглощения для комплексов 1-4

Таблица 5 — Характеристики комплексов меди(I)

комплекс	$\lambda_{em}$ , nm		$S_1$	$T_1$	$\Delta E(S-T)$	$\tau_{em}$	QY	$\Delta E_g$	HOMO/LUMO
	293K	77K	eV	eV	eV	$\mu s$	%	eV	eV
1	577	602	2.39	2.27	0.12	4.2	1.3	2.75	-5.53/-2.78
2	578	596	2.37	2.25	0.12	3.9	0.85	2.75	-5.55/-2.80
3	636	636	2.19	-	-	1.5	0.09	2.79	-5.55/-2.80
4	594	622	2.31	2.19	0.12	1.9	0.04	2.74	-5.67/-2.93

Для образца 3, в состав которого входит тяжелый атом брома, не обнаружено смещение пика люминесценции даже при температуре жидкого азота. Наличие тяжелого атома брома приводит к спин-орбитальному перекрытию, и в связи с этим, мы наблюдаем излучение с триплетного уровня как при температуре 77К, так и при комнатной температуре.

Квантовые выходы фотолюминесценции комплексов 1–4 при комнатной температуре находятся в диапазоне 1.30–0.04%, а времена жизни находятся в диапазоне 1.5–4.2 мкс (таблица 5), что близко к аналогичным литературным данным для дииминовых комплексов меди на основе POP [112, 113]. Замена

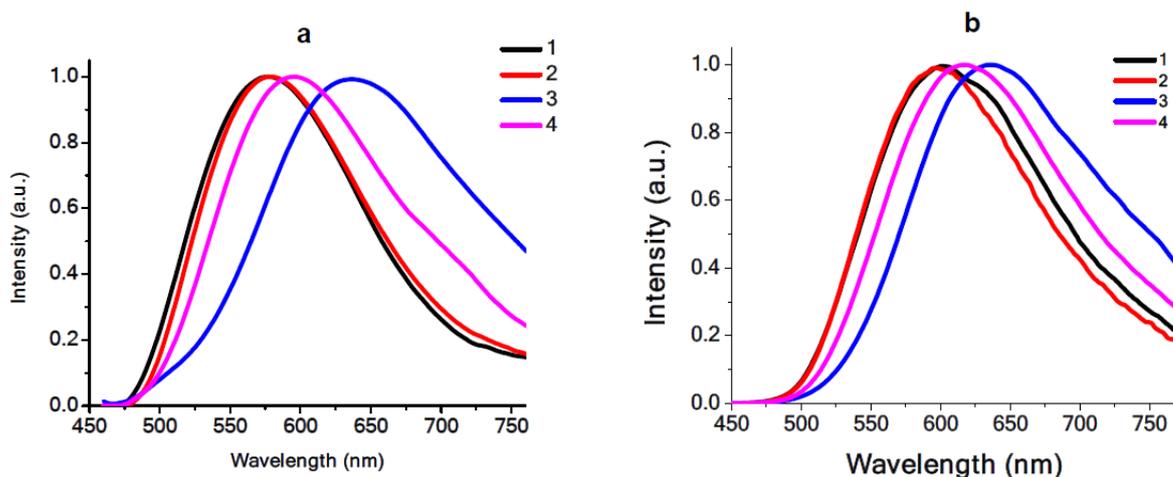


Рисунок 4.5 — Нормированные спектры фотолюминесценции порошков комплексов меди 1–4 при 293 К (а) и 77 К(б), длина волны возбуждения  $\lambda_{ex} = 450$  нм

атома водорода на атом брома в фенильной части лиганда приводит к падению квантового выхода люминесценции материала с 1.3% до 0.09% в связи с эффектом тяжелого атома (рис. 4.2). Введение нитрогруппы в положение 4 в фенильной части лиганда также ведет к снижению квантового выхода фотолюминесценции. Эта группа обладает акцепторными свойствами и перетягивает электронную плотность из ароматического кольца на себя, повышая тем самым переходы внутри лиганда и понижая вклад процессов переноса энергии между металлом и лигандом MLCT.

Электрохимические свойства комплексов 1, 2, 3 и 4 изучены методом циклической вольтамперометрии. В исследованиях циклической вольтамперометрии (ЦВА) в диапазоне потенциалов от -0.2 до + 1.0 В комплексы 1–4 показывают один пик окисления при 0.72-0.86 В. Анализ зависимости ЦВА от диапазона потенциалов при скорости сканирования 50 мВ/с показывает, что потенциалы пиков стабилизируются при 0.72–0.86 В для окисления комплексов 1–4 соответственно. Потенциал окисления комплексов 1, 2, 3 и 4 в растворе ДМФА составляет 0,72, 0,74, 0,74 и 0,86 В соответственно. На ЦВА для комплекса 4 мы можем видеть более широкий пик окисления при более высоком потенциале (0,86 В) по сравнению с другими комплексами, что приводит к понижению уровня НОМО в данном комплексе. Со всеми комплексами Cu (I) происходит необратимое окисление, что указывает на быстрое разложение комплекса Cu (II). Тем не менее, исходя из потенциала начала окисления, НОМО уровни энергии этих комплек-

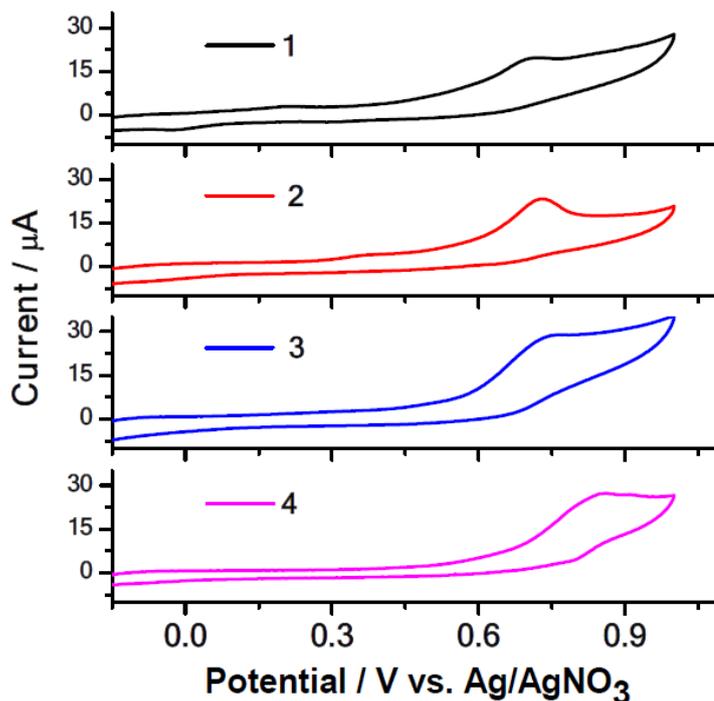


Рисунок 4.6 — Циклические вольтамперограммы комплексов 1-4 в растворе ДМФА.

сов Cu (I) были рассчитаны и составляют -5.19 эВ для комплекса 1; -5.21 эВ для комплекса 2; -5.21 эВ для комплекса 3; и -5.33 эВ для комплекса 4. Наиниżшие незанятые молекулярные орбитали (LUMO) были определены с помощью НОМО и значения оптической ширины запрещенной зоны  $\Delta E_g$ , которые были получены по краю УФ-поглощения:  $E_{LUMO} = E_{НОМО} - \Delta E_g$ . Таким образом LUMO уровни для исследуемых комплексов были равны -2.64 эВ для 1, -2.63 эВ для 2, -2.62 эВ для 3 и -2.59 эВ для 4. Соответствующие данные приведены в таблице 7 вместе с оптической шириной запрещенной зоны.

Для изучения электролюминесцентных свойств исследуемых материалов была создана серия ОСИД с комплексом 1. Для подбора оптимальной гетероструктуры (таблица 6) проводилось варьирование транспортных слоев ОСИД. Водорастворимый PEDOT:PSS был использован в качестве слоя для инжекции дырок. Слой TPVi был нанесен методом термического напыления и выполнял роль электронно-транспортного слоя, а также предотвращал дальнейшее продвижение положительно заряженных частиц к катоду. Слой Vphen был нанесен методом термического напыления и также выполнял роль электронно-транспортного слоя.

Таблица 6 — Гетероструктуры созданных ОСИД с первым комплексом меди(I)

ОСИД	Структура ОСИД	$U_{on}$ , В	Яркость излучения, кд/м <sup>2</sup>
ОСИД А	ITO/PEDOT:PSS/poly-tpd/ Complex/TPBi/LiF/Al	4	2
ОСИД В	ITO/PEDOT:PSS/ /Complex:PVK(1:10)/TPBi/LiF/Al	7	44
ОСИД С	ITO/PEDOT:PSS/ /Complex:CBP(1:10)/TPBi/LiF/Al	7	87
ОСИД D	ITO/PEDOT:PSS/poly-tpd/ /Complex:PVK(1:10)/TPBi/LiF/Al	7	66
ОСИД Е	ITO/PEDOT:PSS/poly-tpd/ /Complex:CBP(1:10)/TPBi/LiF/Al	5	27
ОСИД F	ITO/PEDOT:PSS/ /Complex:CBP(1:10)/Vphen/LiF/Al	11	40

Для образца А напряжение включения составило 4 В, а максимум излучения находился на длине волны 602 нм. Яркость излучения составила 2 кд/м<sup>2</sup> при плотности тока 100 мА/см<sup>2</sup>. Для образцов В и С напряжение включения составляло 7 В, а максимум излучения наблюдался в области 560 нм. Яркость излучения для образцов В и С составляла 44 и 87 кд/м<sup>2</sup> при плотности тока 75 и 85 мА/см<sup>2</sup> соответственно. Образцы D и Е очень быстро деградировали, у образца F напряжение включения было больше 11 В с яркостью излучения 40 кд/м<sup>2</sup> при плотности тока 125 мА/см<sup>2</sup>. Исходя из полученных результатов, была выбрана оптимальная гетероструктура для ОСИД : ITO/PEDOT:PSS/Complex 1:CBP/TPBi/LiF/Al. Энергетическая диаграмма представлена на рис. 4.7.

Для подбора оптимальной весовой доли комплексов в системе хозяин-гость был выбран комплекс 1 и на его основе была создана серия светодиодов с различными соотношениями по весу комплекс(1) и CBP. Спектры электролюминесценции полученных диодов представлены на рисунке 4.8, а. В спектрах электролюминесценции наблюдаются две полосы излучения: одна в области 350-450 нм, и вторая (широкая) – в области 450-800 нм. Более длинноволновая полоса связана с излучением от CBP, что вызвано неполным переносом энергии от хозяина к гостю. Широкая полоса относится к комплексу меди. Помимо этого, мы обнаружили, что максимум полосы излучения комплекса смещается в длинноволновую область при увеличении весовой доли комплекса меди, рис. 4.8b. Это может быть связано с повышением стабильности со-

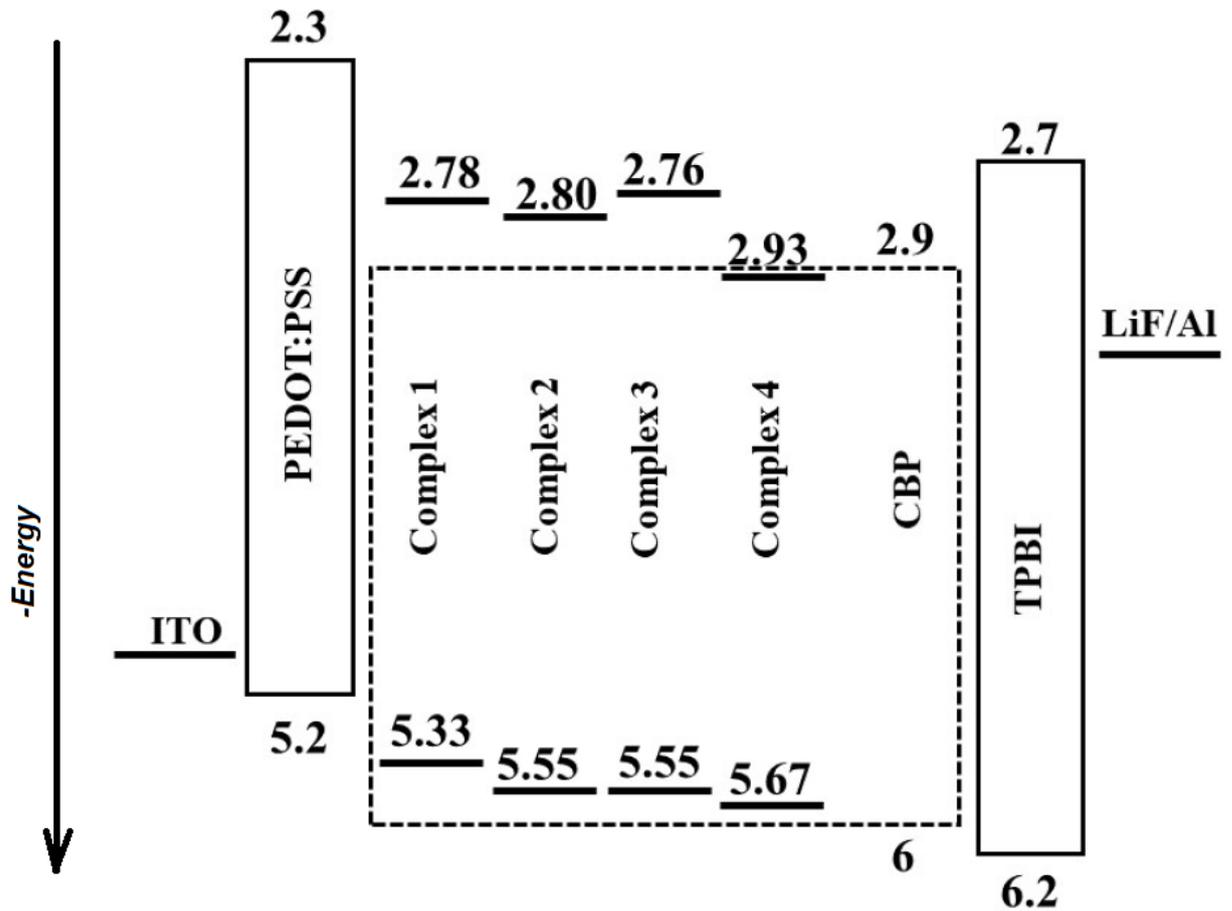


Рисунок 4.7 — Энергетическая диаграмма ОСИД на основе комплексов меди 1–4

стояний переноса энергии по мере увеличения веса полярного комплекса меди. Такое поведение очень похоже на сольватохромный эффект [114], в основе которого лежат межмолекулярные взаимодействия растворенного вещества и полярного растворителя. Такие явления уже описывались ранее для 2,3,5,6-тетракис(3,6-дифенилкарбазол-9-ыл)-1,4-дициклобензола [115], который также использовался как гость в системе с СВР. Но в отличие от сольватохромного эффекта, когда дополнительный сдвиг по энергии создается за счет полярных растворителей, у нас матрица СВР является неполярным веществом, и мы наблюдаем сдвиг энергии, связанный с самополяризацией комплексов меди. Когда мы увеличиваем концентрацию комплекса в неполярном СВР, расстояние между ближайшими молекулами комплекса уменьшается, тем самым увеличивая локальное поле поляризации, которое приводит к красному смещению. Кроме того, с увеличением концентрации комплексов меди триплет-триплетная передача энергии декстеровского типа от хозяина к гостю должна становиться более эффективной.

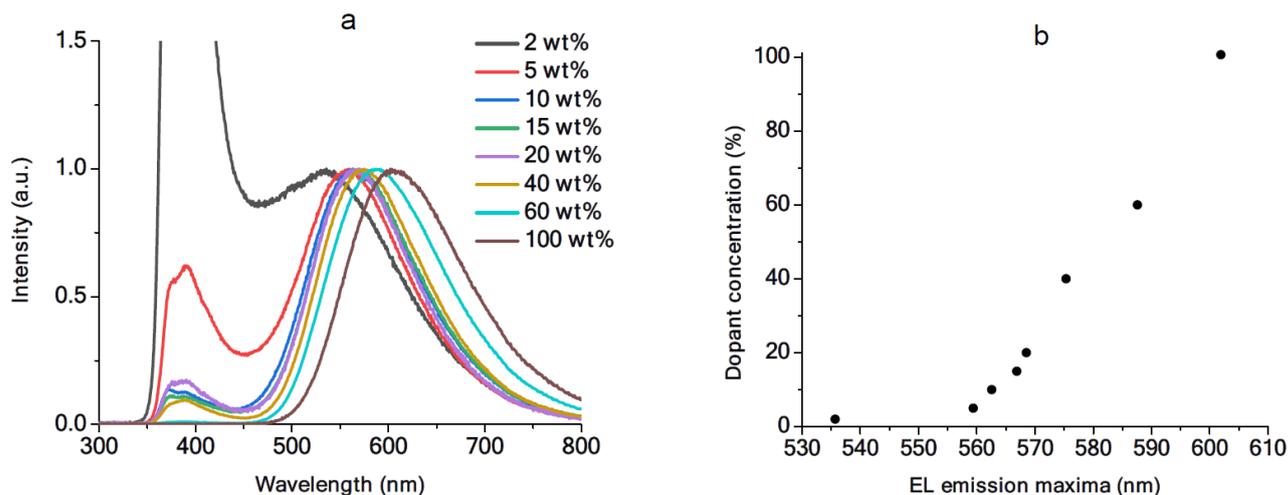


Рисунок 4.8 — Спектры электролюминесценции а) и спектральное положение максимума электролюминесценции б) светодиодов при различных весовых соотношениях Cu (I) и СВР

Спектр электролюминесценции при комнатной температуре чистого комплекса без матрицы СВР совпадает со спектром фотолуминесценции чистого комплекса при 77К, что означает, что электролюминесценция происходит с триплетного уровня. Лучшие показатели с точки зрения эффективности электролюминесценции были получены при 15% весовой доли комплекса 1, и с этим соотношением было проведено изучение всех остальных комплексов. Спектры электролюминесценции полученных ОСИД на основе исследуемых материалов представлены на рис. 4.9.

Вольт-яркостные и вольт-амперные характеристики приведены на рисунках 4.10, а и 4.10, б соответственно. На всех спектрах электролюминесценции присутствуют пики излучения в области 570–590 нм, а также в синей области около 390 нм, что обусловлено неполным переносом энергии с СВР. Напряжения включения для ОСИД с 1, 2 и 4 материалами были близки к 7 В, для диода 3 оно составило 9 В. Максимальная яркость излучения была получена для образца с первым материалом и составила 110 кд/м<sup>2</sup>. Суммарные данные по электролюминесценции собраны в таблице 7.

Таким образом, было установлено, что концентрация гостя в матрице СВР, равная 15%, является оптимальной с точки зрения получения максимальной яркости светодиодов на основе комплексов меди (I). Было предположено,

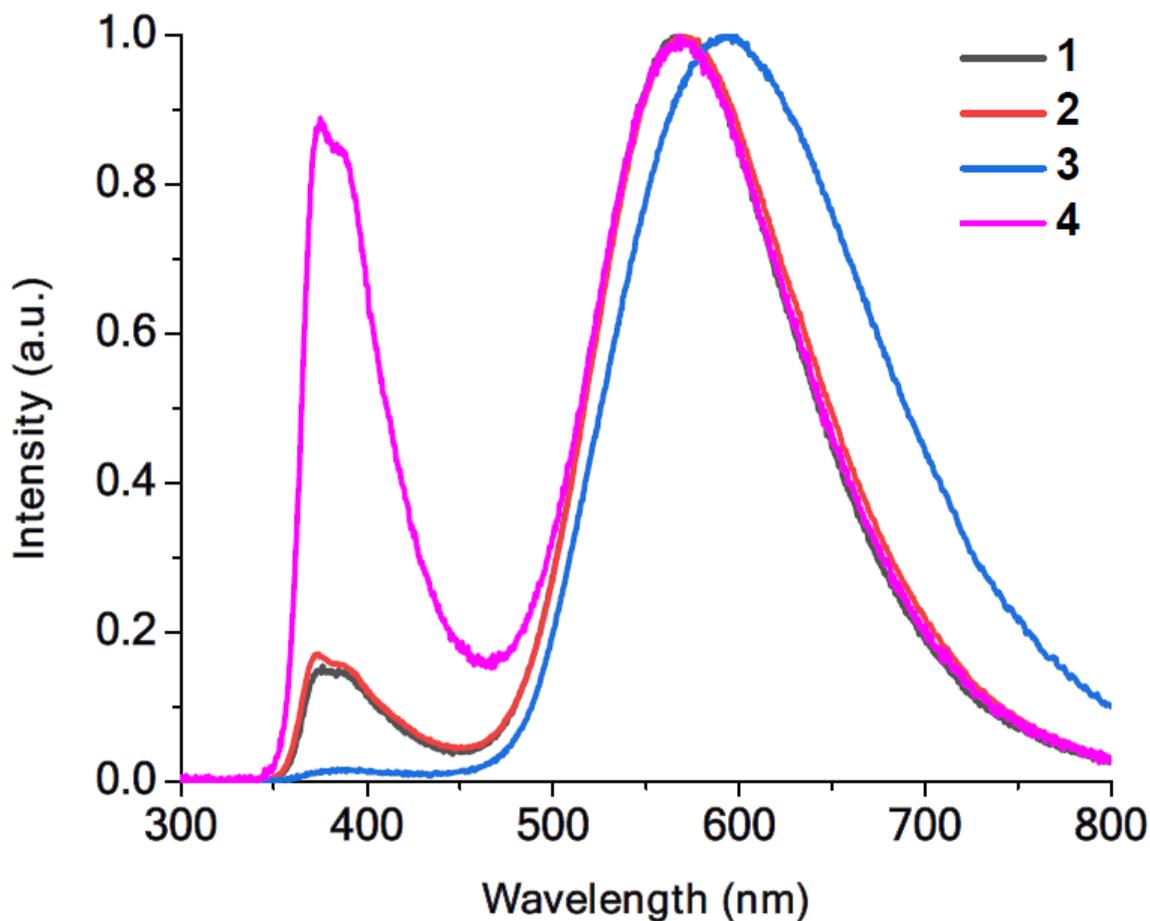


Рисунок 4.9 — Спектры электролюминесценции ОСИД на основе исследуемых комплексов меди

Таблица 7 — Электролюминесцентные показатели для комплексов 1-4

Complex	$V_{turn-on}$ (V)	$L_{max}$ (cd/m <sup>2</sup> )	$\lambda_{em}$ (nm)	CIE (x;y)
1	7	110	375, 386, 568	0.57; 0.39
2	7	50	375, 386, 568	0.57; 0.39
3	9	23	390, 595	0.60; 0.30
4	7	6	374, 387, 569	0.56; 0.39

что за сдвиг спектров электролюминесценции ответственен эффект самополяризации комплексов.

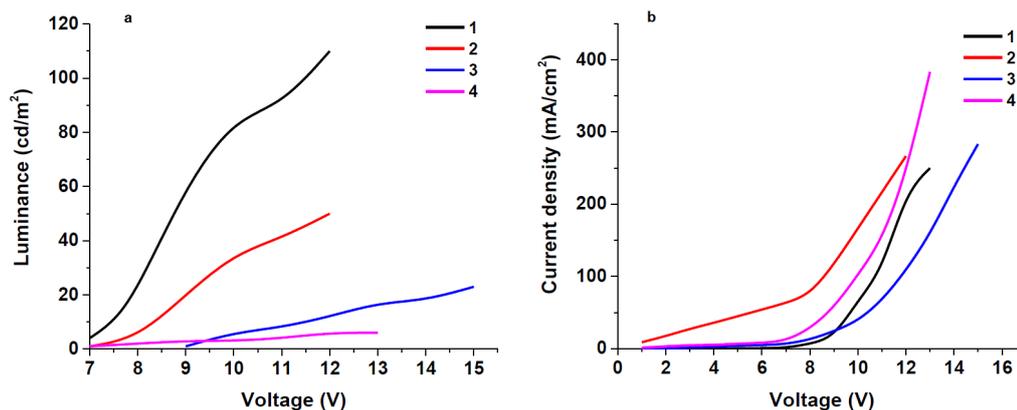


Рисунок 4.10 — Вольт-яркостные (а) и вольт-амперные (б) характеристики ОСИД на основе новых комплексов меди

## 4.2 Транспортные свойства материалов на основе тиенотиофеновых производных

Помимо изучения новых люминесцентных материалов, важной задачей является изучение транспортных материалов, способных эффективно переносить энергию на центры излучения. В диссертации был исследован ряд новых политиенотиофеновых производных, имеющих в своем составе битиенильный фрагмент и дополнительно модифицированных аминогруппами в качестве дыркоинжектирующих слоев, рис. 4.11. Использование материалов в качестве дыркопроводящих в ОСИД накладывает на них дополнительное требование, связанное с прозрачностью данных материалов в спектральной области излучения ОСИД, поскольку они находятся на пути вывода излучения.

Синтез полимеров политиенотиофенов проводился по методике поликонденсации I с бихлорацетилариленами 4 по схеме, приведенной на рис. 4.11. Промежуточно образованные алифатически-ароматические полисульфидные амиды плавно циклизовались в ароматические полиамиды с тиенотиофеновыми звеньями I – III. Полученные полимеры с вязкостью 0.21–0.26 дл/г<sup>-1</sup> представляют собой желто-коричневые аморфные порошки, растворимые в амидных растворителях.

Из полученных спектров следует, что максимумы поглощения растворов исследуемых материалов лежат в УФ области, рис. 4.12. Использование этих материалов в качестве транспортных позволит избежать перепоглощения ими

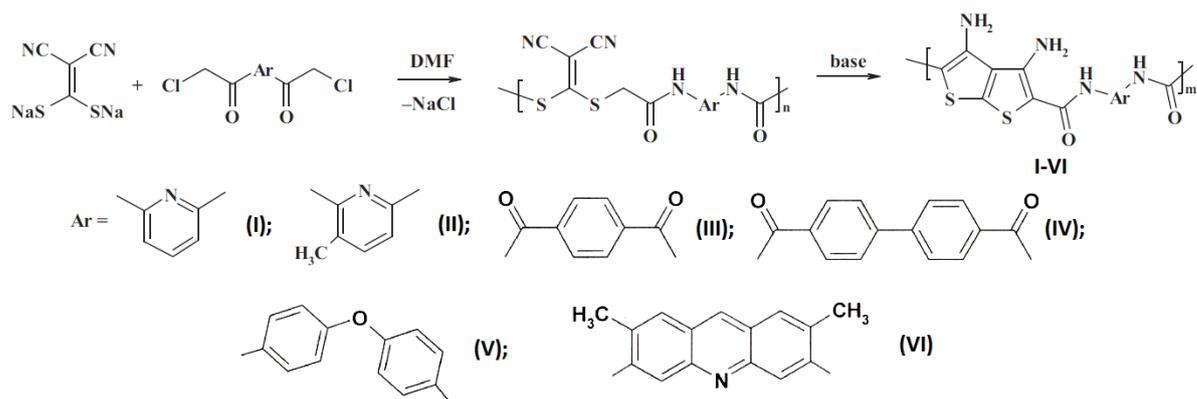


Рисунок 4.11 — Схема синтеза полиамидов с тиенотиофеновыми производными I-VI

излучения ОСИД в видимой области спектра. Тем не менее, образцы III и VI демонстрируют незначительное поглощение в синей области спектра, а значит, их применение способно оказать негативное влияние на работу ОСИД, излучающих в диапазоне длин волн 420–480 нм. По положениям максимумов спектров поглощения, расположенных в области 380–420 нм, можно сказать, что исследуемые материалы относятся к широкозонным и должны достаточно эффективно блокировать токи утечки электронов в структурах ОСИД. Поскольку образцы проявляли очень слабую люминесценцию, область применения данных материалов ограничивается использованием в транспортных слоях.

Пленки политиенотиофеновых производных, полученные методом центрифугирования из растворов ДМФА, были исследованы методами атомно-силовой и оптической микроскопии. Было установлено, что плёнки с образцами I и III толщиной около 5 нм были разрывны, что связано со слабой растворимостью данных материалов в растворителе. Толщины плёнок материалов IV и VI составляли порядка 40 нм, а их поверхность была хоть и не разрывная, но с высокой среднеквадратичной шероховатостью  $> 10$  нм. Плёнки материалов II и V были однородны, их толщины составляли порядка 40 нм при среднеквадратичной шероховатости 5 нм. Поскольку такие морфологические показатели, как однородность и толщина, являются ключевыми факторами для дальнейшего исследования и применения в ОСИД, дальнейшая работа проводилась в основном с образцами II, IV, V и VI.

Для изучения транспортных свойств политиенотиофенов было создано несколько серий ОСИД со структурами:

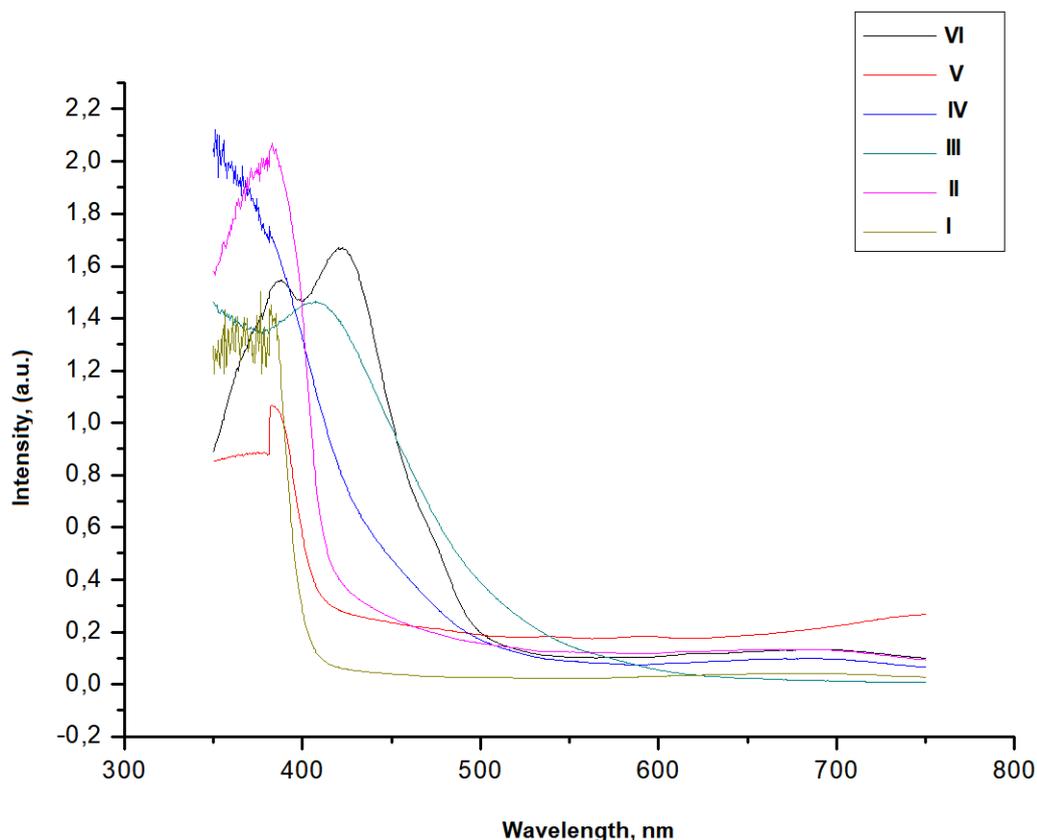


Рисунок 4.12 — Спектры поглощения растворов политиенотиофеновых производных в ДМФА

- 1) ITO(оксид индия-олова)/PEDOT:PSS/полимер тиенотиофена/Al.
- 2) ITO(оксид индия-олова)/PEDOT:PSS/полимер тиенотиофена/Alq<sub>3</sub>/Al.
- 3) ITO(оксид индия-олова)/PEDOT:PSS/полимер тиенотиофена/КТ/  
/Alq<sub>3</sub>/Al.

Люминесцентным слоем в серии 2 выступал Alq<sub>3</sub>, а в серии 3 - трехслойные квантовые точки (КТ) CdSe/CdS/ZnS, пассивированные олеиламином с внутренним квантовым выходом 85%. Таким образом, исследуя вольт-амперные и вольт-яркостные характеристики полученных серий диодов, мы оценили возможность тиофеновых материалов выступать в качестве транспортного материала *p*-типа.

Первая серия образцов демонстрировала высокие плотности токов при отсутствии какой либо электролюминесценции вплоть до напряжения 5–6 В, при котором происходил пробой структур светодиодов. Это может быть связано с отсутствием электронной проводимости в исследуемых полимерах, а также значительной шероховатостью, в связи с которой и происходил пробой.

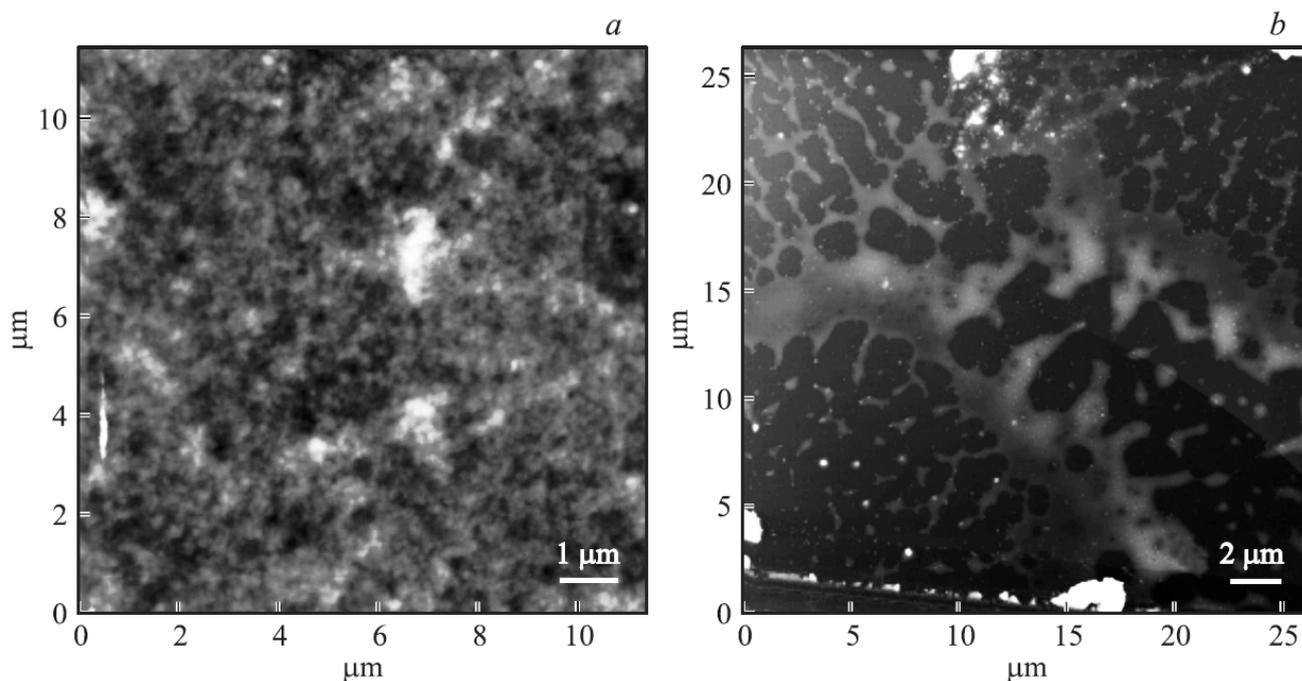


Рисунок 4.13 — АСМ изображение сплошной плёнки на основе полимера II (a), оптическое изображение разрывной пленки на основе полимера VI (b)

Образцы из второй серии демонстрировали электролюминесценцию в зеленой области видимого спектра, характерную для излучения комплекса Alq<sub>3</sub>, рис. 4.14. Поскольку наблюдается электролюминесценция, то в данной структуре ОСИД полимеры выполняют роль транспортного слоя и обладают дырочной проводимостью. Помимо этого, в спектрах излучения ОСИД присутствуют только полосы электролюминесценции, связанные с излучением Alq<sub>3</sub>, и исследуемые полимеры не излучают в видимой области. Для проверки транспортных свойств полимеров во вторую серию ОСИД были также включены материалы III и VI. Не смотря на то, что пленки этих материалов обладают плохой морфологией, все же удалось наблюдать электролюминесценцию с единым максимумом излучения в области 530 нм, рис. 4.14.

Вольт-амперные характеристики серии диодов 2 представлены на рис. 4.15. Образцы светодиодов с материалами III и VI, пленки которых обладали существенной шероховатостью, демонстрировали крайне низкие токи. Это можно объяснить быстрой деградацией структур светодиодов, вызванной локальным перегревом на шероховатостях пленок материалов. Наиболее ярко это видно на светодиоде III, где ток структуры кратковременно возрастает с подачей напряжения, а затем падает практически до нуля. Светодиоды с материалами II

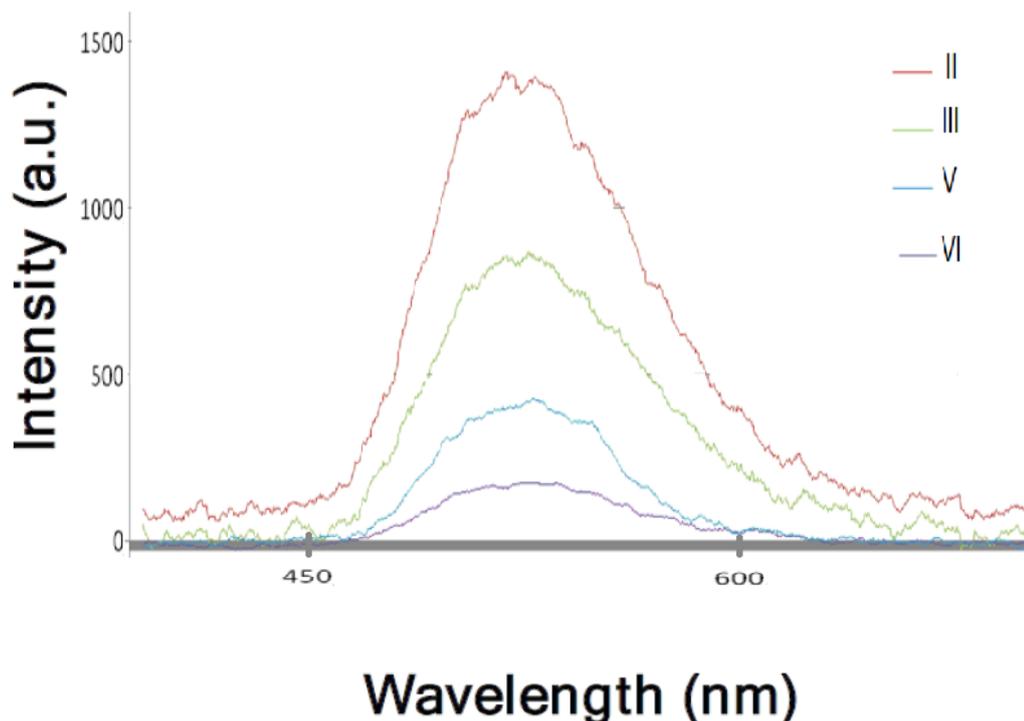


Рисунок 4.14 — Спектры электролюминесценции 2 серии диодов для полимерных материалов II, III, V и VI

и V, плёнки которых были относительно гладкими, напротив, демонстрируют характерные для ОСИД вольт-амперные характеристики без существенной деградации, что подтверждает важность плёнообразующих свойств материалов.

Методика синтеза CdSe/CdS/ZnS состоит из двух стадий: сначала с помощью высокотемпературного коллоидного синтеза получают ядра CdSe с узким распределением по размерам (10%). Их используют для дальнейшего послойного наращивания CdS и ZnS в среде олеатов и олеиламина после выделения и очистки. Рост оболочек проведен в растворе в октадецене при 240°C. Образцы КТ были исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM-2100 (Jeol, Япония), оптической спектроскопии поглощения и люминесценции. Диаметр ядра CdSe квантовых точек по данным ПЭМ составил  $d = 3.5$  нм с дисперсией 10%; толщина оболочки CdS/ZnS составила 2.6 нм.

Выбор был сделан в пользу квантовых точек, поскольку данные материалы обладают высоким квантовым выходом люминесценции близким к 85% [116], а также тем, что подбор эффективных транспортных материалов, способных успешно переносить энергию на квантовые точки, является актуальной задачей.

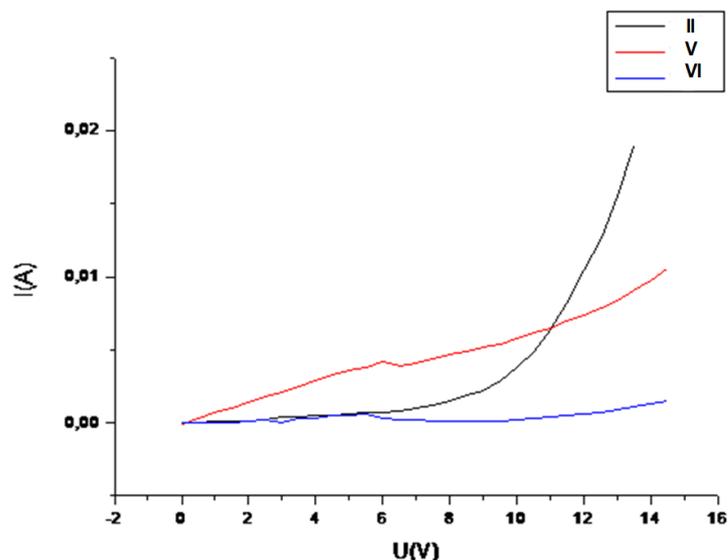


Рисунок 4.15 — Вольт-амперные характеристики ОСИД 2 серии для образцов II, V, VI

Для образцов ОСИД серии 3 были получены вольт-амперные характеристики, а также спектры электролюминесценции, представленные на рисунках 4.16 и 4.17. Из вольт-амперных характеристик видно, что ОСИД с полимером II демонстрирует большую проводимость по сравнению с ОСИД с полимером V. Если принять во внимание, что структуры диодов отличались лишь слоем, ответственным за проводимость дырок, то различие в вольт-амперных характеристиках может быть связано с различными значениями дырочной подвижности. Также не исключено, что политиотиофены II и V обладают различными положениями уровней валентных зон и зон проводимости, что также может влиять на уровень инжекции зарядов.

В спектрах электролюминесценции наблюдается максимум на длине волны 595 нм, что соответствует фотолюминесценции квантовых точек. Также для ОСИД с политиотиофеном V наблюдается пик излучения в области 530 нм, что соответствует люминесценции Alq<sub>3</sub> и может быть связано с недостаточно плотным заполнением слоя квантовых точек, занимающим промежуточное положение между политиотиофеном и Alq<sub>3</sub>. Для образца II, напротив, никаких дополнительных полос люминесценции не наблюдалось, что может быть связано с плотным заполнением слоя квантовых точек.

Из спектров видно, что яркость излучения ОСИД с политиотиофеном II в  $\sim 2$  раза выше, чем с политиотиофеном V. Кроме того, плотность тока в устройстве с материалом II значительно превышает токи в устройстве с ма-

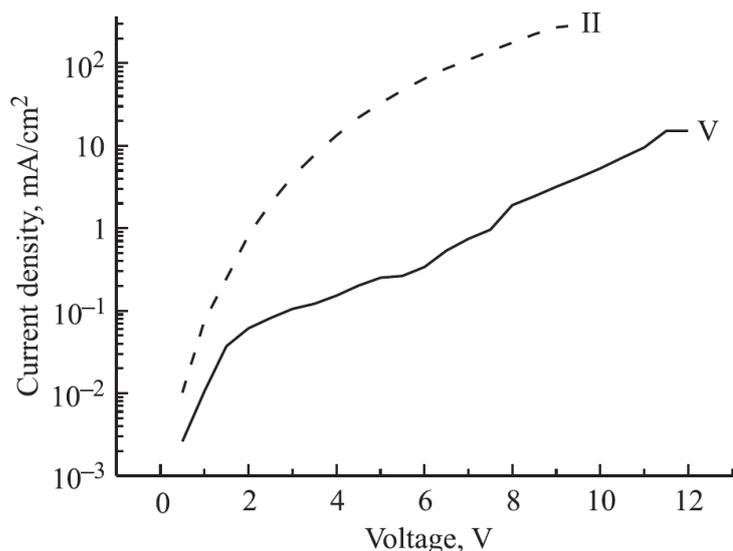


Рисунок 4.16 — Вольт-амперные характеристики ОСИД 3 серии для образцов II, V

териалом V, при этом разница достигает двух порядков. Из этого следует, что энергоэффективность устройства с полимером V существенно выше по сравнению с полимером II. Это может быть связано с балансом электронов и дырок. Так, в ОСИД с полимером V токи оказываются более сбалансированными по сравнению с ОСИД с полимером II, в котором дырочный ток существенно преобладает над электронным. Такие существенные различия вызваны, скорее всего, разным строением дополнительных аминогрупп в полимерах. Так, в политиенотиофене V происходит разрыв  $\pi$ -сопряженных связей из-за наличия атома кислорода (рис. 4.11), что в свою очередь существенно понижает дырочную проводимость, в то время как в полимере II разрыва цепи  $\pi$ -сопряженных связей не происходит.

Для того, чтобы избавиться от остаточного излучения в области 530 нм, было предложено использовать квантовые точки с большим диаметром с дополнительным изолирующим слоем  $\text{SSiO}_2$  с общей структурой  $\text{CdSe/CdS/ZnS/SSiO}_2$ .

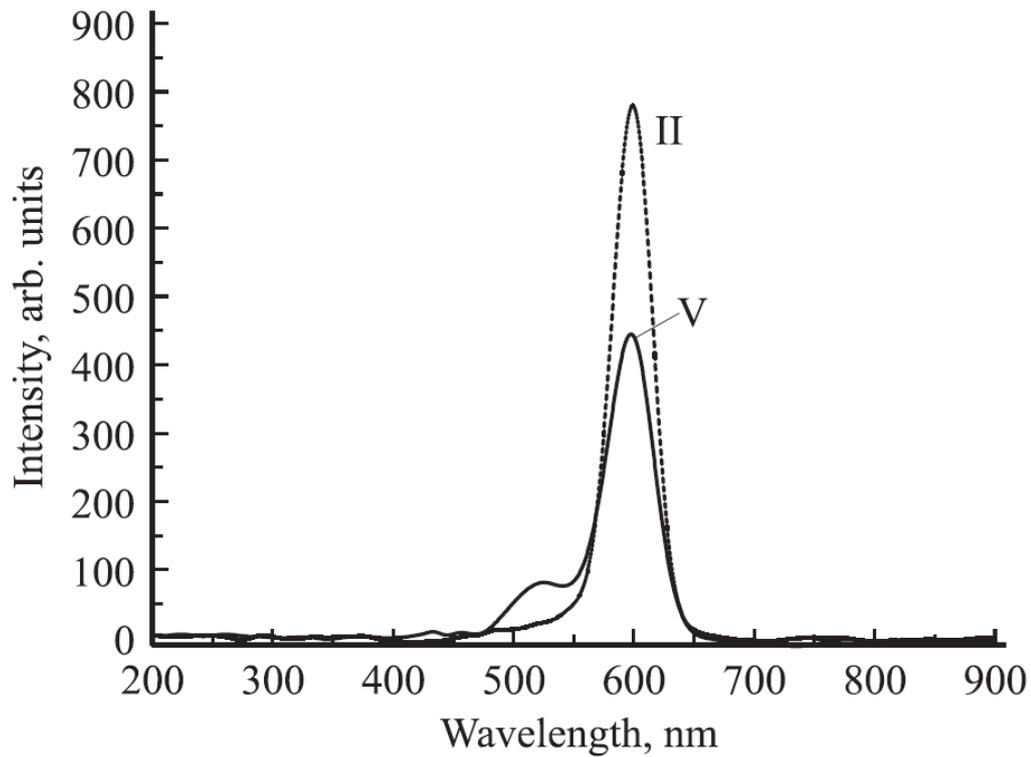


Рисунок 4.17 — Спектры электролюминесценции 3 серии диодов с КТ CdSe/CdS/ZnS, пассивированными олеиламиновой кислотой

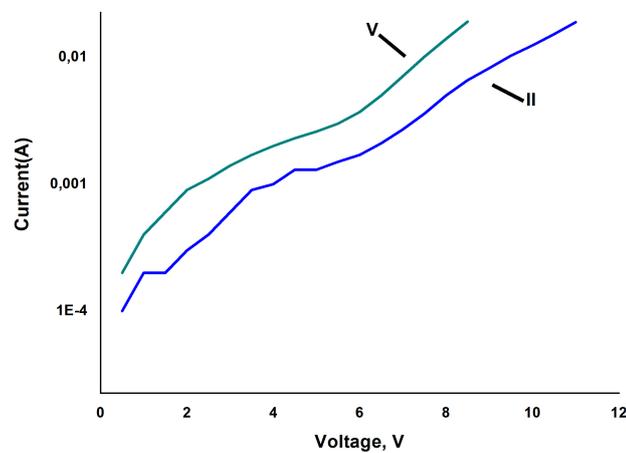


Рисунок 4.19 — Вольт-амперные характеристики ОСИД 3 серии диодов с КТ CdSe/CdS/ZnS/SSiO<sub>2</sub> для полимеров II и V

Спектры электролюминесценции полученных ОСИД представлены на рис. 4.18. Благодаря замене квантовых точек удалось избавиться от люминесценции транспортных слоев в области 530 нм и получить чистое излучение на длине волны 590 нм, что свидетельствует о полном переносе энергии на КТ. Вольт-амперные характеристики представлены на рис. 4.19. Линии ВАХ распо-

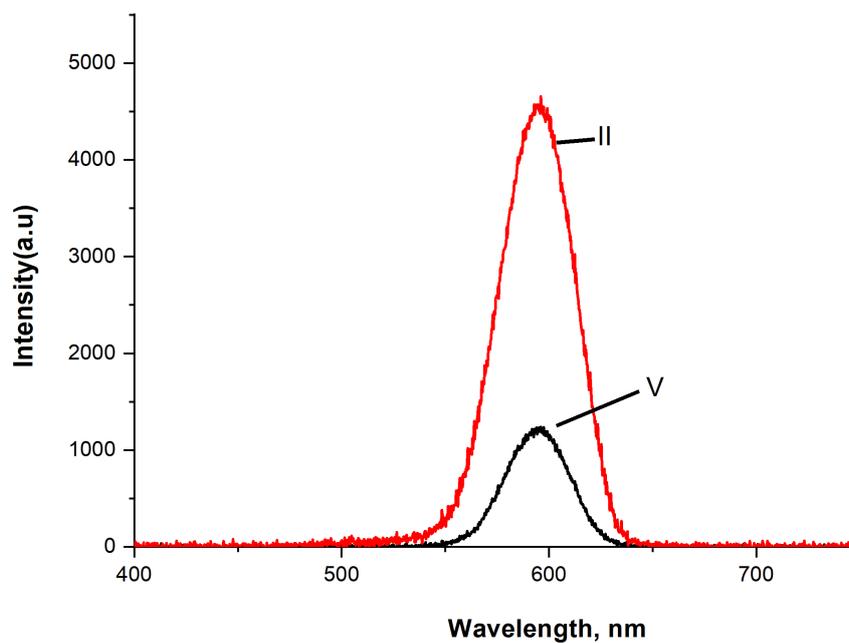


Рисунок 4.18 — Спектры электролюминесценции 3 серии диодов с КТ CdSe/CdS/ZnS/SSiO<sub>2</sub> для полимеров II и V

ложены параллельно, что свидетельствует об одинаковом механизме транспорта зарядов через структуры светодиодов. Можно утверждать, что комплексы II и V в этом плане идентичны.

## Выводы из Главы 4

В результате анализа характеристик ОСИД, изготовленных на основе одноядерных катионных комплексов Cu (I) с различными заместителями в положении 4 фенольного кольца в 1,10-фенимидазольном лиганде продемонстрировано, что данные комплексы обладают оранжевым свечением и могут быть использованы для создания ОСИД растворными методами. На их электролюминесцентные свойства значительное влияние оказывает концентрация данных комплексов в матрице СВР. Установлено, что концентрация 15% является оптимальной с точки зрения получения максимальной яркости светодиодов. Для ОСИД на основе комплекса меди с незамещенным водородом была получена максимальная яркость 110 кд/м<sup>2</sup> при напряжении 12 В. Установлено, что за наблюдаемый сдвиг спектров электролюминесценции ответственен эффект самополяризации.

Установлено, что новые полимерные материалы на основе тиенотиофенов обладают проводимостью *p*- типа и могут быть использованы при создании гибридных органо-неорганических структур на основе квантовых точек. Продемонстрировано, что два исследованных полимера из серии поли-2,5-(3,4-диаминотиено-[2,3-*b*]тиофен)-4,4'-амидо-ариленов являются наиболее перспективными для использования в ОСИД. Обнаружено, что пленкообразующие свойства и растворимость исследуемых полимеров являются ключевыми факторами для изготовления ОСИД на их основе. Различие эффективности транспорта дырок в исследуемых материалах может быть объяснено разными свойствами дополнительных аминогрупп.

## Заключение

Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Разработаны и созданы структуры ОСИД на основе ряда новых металлоорганических комплексов тербия, европия, неодима и меди. Для каждого из них были установлены рабочие характеристики, получены спектры электролюминесценции, установлены центры излучательной рекомбинации и проведено сопоставление спектров со спектрами фотолюминесценции материалов активных слоев.
2. В результате исследования ряда новых металлоорганических комплексов тербия с феноксибензоатом (рорз) в качестве основного анионного лиганда, и производных трифенилфосфиноксида в качестве нейтрального проводящего дополнительного лиганда, было установлено, что дополнительные лиганды повышают эффективность транспорта носителей зарядов в структуре ОСИД и напрямую передают электронное возбуждение на излучающий ион в ОСИД.
3. Исследование новых металлоорганических комплексов европия, содержащих батофенантролин (Brphen) в качестве дополнительного лиганда, и 1,3-дикетоны со вспомогательными группами  $-C_nF_{2n+1}$  в качестве основных лигандов, показало, что увеличение  $n$  от 1 до 3 приводит к возрастанию квантовой эффективности ОСИД. Дальнейшее увеличение  $n$  приводит к уменьшению внешней квантовой эффективности.
4. Показано, что замена атома водорода на бром в комплексе Cu (I) приводит к исчезновению эффекта термически активированной задержанной флуоресценции. При повышении весовой доли комплекса с незамещенным водородом в неполярной матрице СВР происходит смещение полосы электролюминесценции в длинноволновую область излучения.
5. В результате исследования новых полимерных материалов на основе поли-2,5-(3,4-диаминотиено[2,3-*b*]тиофен)-4,40-амидоарилена было установлено, что они обладают проводимостью  $p$ -типа. Данные полимеры были успешно применены в качестве дырочного транспортно-го слоя в ОСИД на основе нанокристаллов CdSe/CdS/ZnS. В спектрах электролюминесценции проявляются полосы излучения с максимумом

на длине волны 595 нм, соответствующие люминесценции нанокристаллов.

Автор выражает искреннюю благодарность коллегам, которые помогали в выполнении моей работы: научному руководителю, к.ф.-м.н. Ващенко Андрею Александровичу, без участия которого, было бы невозможно выполнить текущую работу, д.ф.-м.н., проф. Витухновскому Алексею Григорьевичу, за полезные обсуждения, к.ф.-м.н. Амброзевичу Сергею Александровичу за всестороннюю поддержку, полезные консультации, помощь для организации исследований, в изготовлении комплектов для экспериментов и работе над текстом, д.х.н. Уточниковой Валентине Викторовне и д.х.н. Тайдакову Илье Викторовичу за синтез и характеризацию металлоорганических комплексов. Автор благодарен Российскому научному фонду по гранту 17-72-20088 и Российскому фонду фундаментальных исследований по гранту 20-02-00222 за финансовую поддержку.

## Список литературы

1. *Threm Daniela, Gugat Jascha Lukas, Pradana Arfat, Radler Michael, Mikat Jürgen, Gerken Martina.* Self-Aligned Integration of Spin-Coated Organic Light-Emitting Diodes and Photodetectors on a Single Substrate // *IEEE Photonics Technology Letters.* — 2012. — Vol. 24, no. 11. — Pp. 912–914. — URL: <https://doi.org/10.1109/lpt.2012.2190592>.
2. *Sasabe Hisahiro, Kido Junji.* Development of high performance OLEDs for general lighting // *Journal of Materials Chemistry C.* — 2013. — Vol. 1, no. 9. — P. 1699. — URL: <https://doi.org/10.1039/c2tc00584k>.
3. *Hung L.S, Chen C.H.* Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices // *Materials Science and Engineering: R: Reports.* — 2002. — Vol. 39, no. 5-6. — Pp. 143–222. — URL: [https://doi.org/10.1016/s0927-796x\(02\)00093-1](https://doi.org/10.1016/s0927-796x(02)00093-1).
4. *Ruhstaller B., Beierlein T., Riel H., Karg S., Scott J.C., Riess W.* Simulating electronic and optical processes in multilayer organic light-emitting devices // *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics.* — 2003. — Vol. 9, no. 3. — Pp. 723–731. — URL: <https://doi.org/10.1109/jstqe.2003.818852>.
5. *Chen C.H., Shi Jianmin.* Metal chelates as emitting materials for organic electroluminescence // *Coordination Chemistry Reviews.* — 1998. — Vol. 171. — Pp. 161–174. — URL: [https://doi.org/10.1016/s0010-8545\(98\)90027-3](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(98)90027-3).
6. *Ahn Jin H., Wang Changsheng, Perepichka Igor F., Bryce Martin R., Petty Michael C.* Blue organic light emitting devices with improved colour purity and efficiency through blending of poly(9, 9-dioctyl-2, 7-fluorene) with an electron transporting material // *Journal of Materials Chemistry.* — 2007. — Vol. 17, no. 29. — P. 2996. — URL: <https://doi.org/10.1039/b700047b>.
7. *Wallesch Manuela, Volz Daniel, Zink Daniel M., Schepers Ute, Nieger Martin, Baumann Thomas, Bräse Stefan.* Bright Opportunities: Multinuclear CuIComplexes with N-P Ligands and Their Applications // *Chemistry - A European Journal.* — 2014. — Vol. 20, no. 22. — Pp. 6578–6590. — URL: <https://doi.org/10.1002/chem.201402060>.

8. *Vitukhnovsky A.G., Ambrozevich S.A., Korshunov V.M., Taydakov I.V., Lyssenko K.A., Metlin M.T., Selyukov A.S.* Luminescent properties of complexes based on scandium (III) b-diketonates // *Journal of Luminescence*. — 2018. — Vol. 201. — Pp. 509–519. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.03.053>.
9. *Metlina D.A., Metlin M.T., Ambrozevich S.A., Taydakov I.V., Lyssenko K.A., Vitukhnovsky A.G., Selyukov A.S., Krivobok V.S. et al.* Luminescence and electronic structure of Nd<sup>3+</sup> complex with pyrazole-substituted 1, 3-diketone and 1, 10-phenanthroline // *Journal of Luminescence*. — 2018. — Vol. 203. — Pp. 546–553. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.07.005>.
10. *Burrows P. E., Bulovic V., Forrest S. R., Sapochak L. S., McCarty D. M., Thompson M. E.* Reliability and degradation of organic light emitting devices // *Applied Physics Letters*. — 1994. — Vol. 65, no. 23. — Pp. 2922–2924. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.112532>.
11. *McElvain J., Antoniadis H., Hueschen M. R., Miller J. N., Roitman D. M., Sheats J. R., Moon R. L.* Formation and growth of black spots in organic light-emitting diodes // *Journal of Applied Physics*. — 1996. — Vol. 80, no. 10. — Pp. 6002–6007. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.363598>.
12. *Lee Jiun-Haw, Chen Chia-Hsun, Lee Pei-Hsi, Lin Hung-Yi, kit Leung Man, Chiu Tien-Lung, Lin Chi-Feng.* Blue organic light-emitting diodes: current status, challenges, and future outlook // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2019. — Vol. 7, no. 20. — Pp. 5874–5888. — URL: <https://doi.org/10.1039/c9tc00204a>.
13. *Wang Liding, Zhao Zifeng, Wei Chen, Wei Huibo, Liu Zhiwei, Bian Zuqiang, Huang Chunhui.* Review on the Electroluminescence Study of Lanthanide Complexes // *Advanced Optical Materials*. — 2019. — Vol. 7, no. 11. — P. 1801256. — URL: <https://doi.org/10.1002/adom.201801256>.
14. *Vashchenko A. A., Goriachiy D. O., Vitukhnovsky A. G., Tananaev P. N., Vasnev V. A., Rodlovskaya E. N.* Organic light-emitting diodes based on a series of new polythienothiophene complexes and highly luminescent quantum

- dots // *Semiconductors*. — 2016. — Vol. 50, no. 1. — Pp. 120–124. — URL: <https://doi.org/10.1134/s1063782616010218>.
15. *Rodlovskaya Elena N., Vasnev Valeriy A., Naumkin Alexander V., Vashchenko Andrei A., Goriachiy Dmitry O.* The development of hybrid materials that combine polyamides with thienothiophene units and inorganic objects // *High Performance Polymers*. — 2017. — Vol. 29, no. 6. — Pp. 704–707. — URL: <https://doi.org/10.1177/0954008317702207>.
  16. *Aslandukov Andrey N., Utochnikova Valentina V., Goriachiy Dmitry O., Vashchenko Andrey A., Tsymbarenko Dmitry M., Hoffmann Michael, Pietraszkiewicz Marek, Kuzmina Natalia P.* The development of a new approach toward lanthanide-based OLED fabrication: new host materials for Tb-based emitters // *Dalton Transactions*. — 2018. — Vol. 47, no. 45. — Pp. 16350–16357. — URL: <https://doi.org/10.1039/c8dt02911c>.
  17. *Korshunov V.M., Ambrozevich S.A., Taydakov I.V., Vashchenko A.A., Goriachiy D.O., Selyukov A.S., Dmitrienko A.O.* Novel beta-diketonate complexes of Eu<sup>3+</sup> bearing pyrazole moiety for bright photo- and electroluminescence // *Dyes and Pigments*. — 2019. — Vol. 163. — Pp. 291–299. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.12.006>.
  18. *Rozhkov Anton V., Eliseeva Svetlana N., Baykov Sergey V., Zelenkov Lev E., Goriachiy Dmitry O., Taydakov Ilya V.* Copper(i) ionic complexes based on imidazo[4, 5-f][1, 10]phenanthroline diimine chelating ligands: crystal structures, and photo- and electroluminescence properties // *New Journal of Chemistry*. — 2020. — Vol. 44, no. 1. — Pp. 110–120. — URL: <https://doi.org/10.1039/c9nj05109k>.
  19. *Metlina D.A., Metlin M.T., Ambrozevich S.A., Selyukov A.S., Datskevich N.P., Aminev D.F., Goryachii D.O., Lyssenko K.A. et al.* Bright NIR-luminescent Nd<sup>3+</sup> complexes with pyrazole-substituted 1, 3-diketones demonstrated an unusual spectral lines branching ratios // *Dyes and Pigments*. — 2020. — Vol. 181. — P. 108558. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108558>.

20. *Belyaev Viktor V., Nessemon Donatien K., Belyaev Andrei A.* Application of Display Technologies for Lighting // *Light & Engineering*. — 2019. — Pp. 32–38. — URL: <https://doi.org/10.33383/2018-062>.
21. *Lai S.L., Tao S.L., Chan M.Y., Ng T.W., Lo M.F., Lee C.S., Zhang X.H., Lee S.T.* Efficient white organic light-emitting devices based on phosphorescent iridium complexes // *Organic Electronics*. — 2010. — Vol. 11, no. 9. — Pp. 1511–1515. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2010.06.011>.
22. *Kang S. J., Park D. S., Kim S. Y., Whang C. N., Jeong K., Im S.* Enhancing the electroluminescent properties of organic light-emitting devices using a thin NaCl layer // *Applied Physics Letters*. — 2002. — Vol. 81, no. 14. — Pp. 2581–2583. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.1511817>.
23. *Ugale Akhilesh, Kalyani Thejo N., Dhoble Sanjay J.* Potential of europium and samarium  $\beta$ -diketonates as red light emitters in organic light-emitting diodes // *Lanthanide-Based Multifunctional Materials*. — Elsevier, 2018. — Pp. 59–97. — URL: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813840-3.00002-8>.
24. *Bernanose Andr'e, Comte Marcel, Vouaux Paul.* Sur un nouveau mode d'émission lumineuse chez certains composés organiques // *Journal de Chimie Physique*. — 1953. — Vol. 50. — Pp. 64–68. — URL: <https://doi.org/10.1051/jcp/1953500064>.
25. *Bernanose Andr'e, Vouaux Paul.* 'Electroluminescence organique : 'étude du mode d'émission // *Journal de Chimie Physique*. — 1953. — Vol. 50. — Pp. 261–263. — URL: <https://doi.org/10.1051/jcp/1953500261>.
26. *Pope M., Kallmann H. P., Magnante P.* Electroluminescence in Organic Crystals // *The Journal of Chemical Physics*. — 1963. — Vol. 38, no. 8. — Pp. 2042–2043. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.1733929>.
27. *Tang C. W., VanSlyke S. A.* Organic electroluminescent diodes // *Applied Physics Letters*. — 1987. — Vol. 51, no. 12. — Pp. 913–915. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.98799>.
28. *Burroughes J. H., Bradley D. D. C., Brown A. R., Marks R. N., Mackay K., Friend R. H., Burns P. L., Holmes A. B.* Light-emitting diodes based on

- conjugated polymers // *Nature*. — 1990. — Vol. 347, no. 6293. — Pp. 539–541. — URL: <https://doi.org/10.1038/347539a0>.
29. *Poriel Cyril, Rault-Berthelot Joëlle*. Designing Host Materials for the Emissive Layer of Single-Layer Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes: Toward Simplified Organic Devices // *Advanced Functional Materials*. — 2021. — P. 2010547. — URL: <https://doi.org/10.1002/adfm.202010547>.
  30. *Poriel Cyril, Rault-Berthelot Joëlle*. Blue Single-Layer Organic Light-Emitting Diodes Using Fluorescent Materials: A Molecular Design View Point // *Advanced Functional Materials*. — 2020. — Vol. 30, no. 17. — P. 1910040. — URL: <https://doi.org/10.1002/adfm.201910040>.
  31. *Brütting Wolfgang, Frischeisen Jörg, Schmidt Tobias D., Scholz Bert J., Mayr Christian*. Device efficiency of organic light-emitting diodes: Progress by improved light outcoupling // *physica status solidi (a)*. — 2012. — Vol. 210, no. 1. — Pp. 44–65. — URL: <https://doi.org/10.1002/pssa.201228320>.
  32. *Reineke Sebastian, Thomschke Michael, Lüssem Björn, Leo Karl*. White organic light-emitting diodes: Status and perspective // *Reviews of Modern Physics*. — 2013. — Vol. 85, no. 3. — Pp. 1245–1293. — URL: <https://doi.org/10.1103/revmodphys.85.1245>.
  33. *Kim Youngkyoo, Choi Dongkwon, Lim Hyuntaek, Ha Chang-Sik*. Accelerated pre-oxidation method for healing progressive electrical short in organic light-emitting devices // *Applied Physics Letters*. — 2003. — Vol. 82, no. 14. — Pp. 2200–2202. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.1564872>.
  34. *Aziz Hany, Popovic Zoran, Tripp Carl P., Hu Nan-Xing, Hor Ah-Mee, Xu Gu*. Degradation processes at the cathode/organic interface in organic light emitting devices with Mg:Ag cathodes // *Applied Physics Letters*. — 1998. — Vol. 72, no. 21. — Pp. 2642–2644. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.121442>.
  35. *Lakshmanan Raja, Kiruba Daniel S.C.G.* Chapter 19 - Engineered Nanomaterials for Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs) // *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*. — Elsevier, 2018. — Micro and Nano Technologies. — Pp. 312 – 323. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128133514000201>.

36. *Singh Amandeep, Wolff Annalena, Yambem Soniya D., Esmaeili Mostafa, Riches James D., Shahbazi Mahboobeh, Feron Krishna, Eftekhari Ehsan et al.* Biowaste-Derived, Self-Organized Arrays of High-Performance 2D Carbon Emitters for Organic Light-Emitting Diodes // *Advanced Materials*. — 2020. — P. 1906176. — URL: <https://doi.org/10.1002/adma.201906176>.
37. *Kumar Pradeep, Woon Kai Lin, Wong Wah Seng, Saheed Mohamed Shuaib Mohamed, Burhanudin Zainal Arif.* Hybrid film of single-layer graphene and carbon nanotube as transparent conductive electrode for organic light emitting diode // *Synthetic Metals*. — 2019. — Vol. 257. — P. 116186. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.116186>.
38. *Gu Ze-Zeng, Tian Ying, Geng Hong-Zhang, Rhen Danielle S., Ethiraj Anita Sagadevan, Zhang Xingcai, Jing Li-Chao, Wang Tao et al.* Highly conductive sandwich-structured CNT/PEDOT:PSS/CNT transparent conductive films for OLED electrodes // *Applied Nanoscience*. — 2019. — Vol. 9, no. 8. — Pp. 1971–1979. — URL: <https://doi.org/10.1007/s13204-019-01006-4>.
39. Organic Light Emitting Devices: Synthesis, Properties and Applications // *Organic Process Research & Development*. — 2006. — Vol. 10, no. 5. — Pp. 1081–1081. — URL: <https://doi.org/10.1021/op060080c>.
40. *Schmerl N. M., Quinton J. S., Andersson G. G.* On the Growth of Evaporated LiF on P3HT and PCBM // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2018. — Vol. 122, no. 41. — Pp. 23420–23431. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05820>.
41. *Haskal E. I., Bolink H. J., Buchel M., Duineveld P. C., Jacobs B., de Kok M. M., Meulenkaamp E. A., Schreurs E. H. J. et al.* Passive-matrix polymer light-emitting displays // *Journal of the Society for Information Display*. — 2003. — Vol. 11, no. 1. — P. 155. — URL: <https://doi.org/10.1889/1.1836091>.
42. *Hung L. S., Tang C. W., Mason M. G.* Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode // *Applied Physics Letters*. — 1997. — Vol. 70, no. 2. — Pp. 152–154. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.118344>.

43. *Bochkarev M. N., Katkova M. A., Ilichev V. A., Konev A. N.* New cathode materials for organic light-emitting diodes: Tm:Yb and Eu:Yb // *Nanotechnologies in Russia*. — 2008. — Vol. 3, no. 7-8. — Pp. 470–473. — URL: <https://doi.org/10.1134/s1995078008070094>.
44. *Katkova Marina A., Pushkarev Anatoly P., Balashova Tatyana V., Konev Alexey N., Fukin Georgy K., Ketkov Sergey Yu., Bochkarev Mikhail N.* Near-infrared electroluminescent lanthanide [Pr(iii), Nd(iii), Ho(iii), Er(iii), Tm(iii), and Yb(iii)] N, O-chelated complexes for organic light-emitting devices // *Journal of Materials Chemistry*. — 2011. — Vol. 21, no. 41. — P. 16611. — URL: <https://doi.org/10.1039/c1jm13023d>.
45. *Pushkarev A. P., Ilichev V. A., Balashova T. V., Vorozhtsov D. L., Burin M. E., Kuzyaev D. M., Fukin G. K., Andreev B. A. et al.* Lanthanide complexes with substituted naphtholate ligands: extraordinary bright near-infrared luminescence of ytterbium // *Russian Chemical Bulletin*. — 2013. — Vol. 62, no. 2. — Pp. 392–397. — URL: <https://doi.org/10.1007/s11172-013-0051-z>.
46. *Jin Y.D., Ding X.B., Reynaert J., Arkhipov V.I., Borghs G., Heremans P.L., der Auweraer M. Van.* Role of LiF in polymer light-emitting diodes with LiF-modified cathodes // *Organic Electronics*. — 2004. — Vol. 5, no. 6. — Pp. 271–281. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2004.08.001>.
47. *Kašalynas I., Subačius L.* Time resolved photocurrent, microwave spectrum, and multiple high-field domains in dc-biased GaAs // *Applied Physics Letters*. — 2006. — Vol. 89, no. 15. — P. 152104. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.2360254>.
48. *Huang J., Xu Z., Yang Y.* Low-work-function surface formed by solution-processed and thermally deposited nanoscale layers of cesium carbonate // *Advanced Functional Materials*. — 2007. — Vol. 17, no. 12. — Pp. 1966–1973. — URL: <https://doi.org/10.1002/adfm.200700051>.
49. *Negi Shubham, Mittal Poornima, Kumar Brijesh.* Impact of different layers on performance of OLED // *Microsystem Technologies*. — 2018. — Vol. 24, no. 12. — Pp. 4981–4989. — URL: <https://doi.org/10.1007/s00542-018-3918-y>.

50. *Mohammed Ahmed F., Saleh Wasan R., Ibrahim Omar A.* OLED Hybrid Light Emitting Devices with ZnS QDs, TPBi and Alq3 Electron Transport Layers // *Nano Hybrids and Composites*. — 2018. — Vol. 21. — Pp. 21–30. — URL: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/nhc.21.21>.
51. *Sharma Arvind, Das T.D.* Highly efficient OLED device based on the double emissive layer with an EQE about 39% // *Optik*. — 2020. — Vol. 221. — P. 165350. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165350>.
52. *Ohshita Joji, Kai Takashi, Adachi Yohei, Yamaji Kosuke, Nakamura Masashi, Watase Seiji, Mori Shingo, Matsuyama Noritsumi.* Synthesis of nonplanar bipyridyls bridged by disilane and disiloxane and their phosphorescent copper complexes // *Applied Organometallic Chemistry*. — 2019. — Vol. 34, no. 1. — URL: <https://doi.org/10.1002/aoc.5306>.
53. *Liu Jie, Zhang Hantang, Dong Huanli, Meng Lingqiang, Jiang Longfeng, Jiang Lang, Wang Ying, Yu Junsheng et al.* High mobility emissive organic semiconductor // *Nature Communications*. — 2015. — Vol. 6, no. 1. — URL: <https://doi.org/10.1038/ncomms10032>.
54. *Kang Hyeonmi, Lee Hayoon, Shin Hwangyu, Kang Seokwoo, Kim Beomjin, Park Jongwook.* New Emitting Materials Based on HTL Moiety with High Hole Mobility for OLEDs // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. — 2015. — Vol. 618, no. 1. — Pp. 47–54. — URL: <https://doi.org/10.1080/15421406.2015.1075847>.
55. *Lee Sangyeob, Koo Hyun, Kwon Ohyun, Park Young Jae, Choi Hyeonho, Lee Kwan, Ahn Byungmin, Park Young Min.* The Role of Charge Balance and Excited State Levels on Device Performance of Exciplex-based Phosphorescent Organic Light Emitting Diodes // *Scientific Reports*. — 2017. — Vol. 7, no. 1. — URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-12059-2>.
56. *Benor Amare, ya Takizawa Shin, Pérez-Bolivar C., Anzenbacher Pavel.* Energy barrier, charge carrier balance, and performance improvement in organic light-emitting diodes // *Applied Physics Letters*. — 2010. — Vol. 96, no. 24. — P. 243310. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.3452344>.

57. *Jou Jwo-Huei, Kumar Sudhir, Agrawal Abhishek, Li Tsung-Han, Sahoo Snehashis.* Approaches for fabricating high efficiency organic light emitting diodes // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2015. — Vol. 3, no. 13. — Pp. 2974–3002. — URL: <https://doi.org/10.1039/c4tc02495h>.
58. *Jou Jwo-Huei, Kumar Sudhir, Singh Meenu, Chen Yi-Hong, Chen Chung-Chia, Lee Meng-Ting.* Carrier Modulation Layer-Enhanced Organic Light-Emitting Diodes // *Molecules*. — 2015. — Vol. 20, no. 7. — Pp. 13005–13030. — URL: <https://doi.org/10.3390/molecules200713005>.
59. *Ansari Fatemeh, Nazari Pariya, Payandeh Masoud, Asl Farzad Mardekatani, Abdollahi-Nejand Bahram, Ahmadi Vahid, Taghiloo Jalal, Salavati-Niasari Masoud.* Novel nanostructured electron transport compact layer for efficient and large-area perovskite solar cells using acidic treatment of titanium layer // *Nanotechnology*. — 2018. — Vol. 29, no. 7. — P. 075404. — URL: <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aaa230>.
60. *Uratani Hiroki, Kubo Shosei, Shizu Katsuyuki, Suzuki Furitsu, Fukushima Tatsuya, Kaji Hironori.* Detailed analysis of charge transport in amorphous organic thin layer by multiscale simulation without any adjustable parameters // *Scientific Reports*. — 2016. — Vol. 6, no. 1. — URL: <https://doi.org/10.1038/srep39128>.
61. *Sugimoto Toshiki, Fukutani Katsuyuki.* Electric-field-induced nuclear-spin flips mediated by enhanced spin-orbit coupling // *Nature Physics*. — 2011. — Vol. 7, no. 4. — Pp. 307–310. — URL: <https://doi.org/10.1038/nphys1883>.
62. *Turro Nicholas J.* Modern Molecular Photochemistry. — Univ Science Books, 1991.
63. *Adachi Chihaya, Baldo Marc A., Thompson Mark E., Forrest Stephen R.* Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device // *Journal of Applied Physics*. — 2001. — Vol. 90, no. 10. — Pp. 5048–5051. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.1409582>.
64. *Chen Jia-Xiong, Tao Wen-Wen, Chen Wen-Cheng, Xiao Ya-Fang, Wang Kai, Cao Chen, Yu Jia, Li Shengliang et al.* Red/Near-Infrared Thermally Activated Delayed Fluorescence OLEDs with Near 100 % Internal Quantum Efficiency //

- Angewandte Chemie International Edition*. — 2019. — Vol. 58, no. 41. — Pp. 14660–14665. — URL: <https://doi.org/10.1002/anie.201906575>.
65. *Salehi Amin, Fu Xiangyu, Shin Dong-Hun, So Franky*. Recent Advances in OLED Optical Design // *Advanced Functional Materials*. — 2019. — Vol. 29, no. 15. — P. 1808803. — URL: <https://doi.org/10.1002/adfm.201808803>.
66. *Giroto Edivandro, Pereira Alessandra, Arantes Caroline, Cremona Marco, Bortoluzzi Adailton J., Salla Cristian A.M., Bechtold Ivan H., Gallardo Hugo*. Efficient terbium complex based on a novel pyrazolone derivative ligand used in solution-processed OLEDs // *Journal of Luminescence*. — 2019. — Vol. 208. — Pp. 57–62. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.027>.
67. *Chapran Marian, Pander Piotr, Vasylieva Marharyta, Wiosna-Salyga Gabriela, Ulanski Jacek, Dias Fernando B., Data Przemyslaw*. Realizing 20% External Quantum Efficiency in Electroluminescence with Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence from an Exciplex // *ACS Applied Materials & Interfaces*. — 2019. — Vol. 11, no. 14. — Pp. 13460–13471. — URL: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b18284>.
68. *Meerholz K., Müller D. C.* Outsmarting Waveguide Losses in Thin-Film Light-Emitting Diodes // *Advanced Functional Materials*. — 2011. — Vol. 11, no. 4. — Pp. 251–253. — URL: [https://doi.org/10.1002/1616-3028\(200108\)11:4<251::aid-adfm251>3.0.co;2-y](https://doi.org/10.1002/1616-3028(200108)11:4<251::aid-adfm251>3.0.co;2-y).
69. *Hong Kihyon, Lee Jong-Lam*. Review paper: Recent developments in light extraction technologies of organic light emitting diodes // *Electronic Materials Letters*. — 2011. — Vol. 7, no. 2. — Pp. 77–91. — URL: <https://doi.org/10.1007/s13391-011-0601-1>.
70. *Reineke Sebastian, Lindner Frank, Schwartz Gregor, Seidler Nico, Walzer Karsten, Lüssem Björn, Leo Karl*. White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency // *Nature*. — 2009. — Vol. 459, no. 7244. — Pp. 234–238. — URL: <https://doi.org/10.1038/nature08003>.
71. *Brütting Wolfgang, Frischeisen Jörg, Scholz Bert J., Schmidt Tobias D.* More light from organic light-emitting diodes // *Europhysics News*. — 2011. — Vol. 42, no. 4. — Pp. 20–24. — URL: <https://doi.org/10.1051/epn/2011402>.

72. *Fukagawa Hirohiko, Shimizu Takahisa, Iwasaki Yukiko, Yamamoto Toshihiro.* Operational lifetimes of organic light-emitting diodes dominated by Förster resonance energy transfer // *Scientific Reports*. — 2017. — Vol. 7, no. 1. — URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-02033-3>.
73. *de Vries Xander, Coehoorn Reinder, Bobbert Peter A.* High energy acceptor states strongly enhance exciton transfer between metal organic phosphorescent dyes // *Nature Communications*. — 2020. — Vol. 11, no. 1. — URL: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15034-0>.
74. *Marcus R.A., Sutin Norman.* Electron transfers in chemistry and biology // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Reviews on Bioenergetics*. — 1985. — Vol. 811, no. 3. — Pp. 265–322. — URL: [https://doi.org/10.1016/0304-4173\(85\)90014-x](https://doi.org/10.1016/0304-4173(85)90014-x).
75. *Overhof H., Thomas P.* Amorphous Semiconductors: Variable-range Hopping // *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. — Elsevier, 2001. — Pp. 287–288. — URL: <https://doi.org/10.1016/b0-08-043152-6/00061-9>.
76. *Nguyen Thanh Ba, Nakanotani Hajime, Hatakeyama Takuji, Adachi Chihaya.* The Role of Reverse Intersystem Crossing Using a TADF-Type Acceptor Molecule on the Device Stability of Exciplex-Based Organic Light-Emitting Diodes // *Advanced Materials*. — 2020. — P. 1906614. — URL: <https://doi.org/10.1002/adma.201906614>.
77. *He Zeyu, Wang Chenyu, Zhao Juwen, Du Xiaoyang, Yang Haoyu, Zhong Pingli, Zheng Caijun, Lin Hui et al.* Blue and white solution-processed TADF-OLEDs with over 20% EQE, low driving voltages and moderate efficiency decrease based on interfacial exciplex hosts // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2019. — Vol. 7, no. 38. — Pp. 11806–11812. — URL: <https://doi.org/10.1039/c9tc03468d>.
78. *Yang Shengyi, Zhang Xiulong, Hou Yanbing, Deng Zhenbo, Xu Xurong.* Charge carriers at organic heterojunction interface: Exciplex emission or electroplex emission? // *Journal of Applied Physics*. — 2007. — Vol. 101, no. 9. — P. 096101. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.2713947>.

79. *Granlund Thomas, Pettersson Leif A. A., Anderson Mats R., Inganäs Olle.* Interference phenomenon determines the color in an organic light emitting diode // *Journal of Applied Physics*. — 1997. — Vol. 81, no. 12. — Pp. 8097–8104. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.365418>.
80. *Chang Nai-Chyi, Tsai Chi-Ting, Huang Wei-Lin, Chu Sheng-Yuan, Kao Po-Ching.* Investigation of the impact and mechanisms of changes in the process evaporation rate in high efficiency exciplex-based OLEDs // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2021. — Vol. 854. — P. 157127. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157127>.
81. *Zhang Ming, Zheng Cai-Jun, Wang Kai, Shi Yi-Zhong, Wang De-Qi, Li Xing, Lin Hui, Tao Si-Lu, Zhang Xiao-Hong.* Hydrogen-Bond-Assisted Exciplex Emitters Realizing Improved Efficiencies and Stabilities in Organic Light Emitting Diodes // *Advanced Functional Materials*. — 2021. — P. 2010100. — URL: <https://doi.org/10.1002/adfm.202010100>.
82. *Xu Hui, Sun Qiang, An Zhongfu, Wei Ying, Liu Xiaogang.* Electroluminescence from europium(III) complexes // *Coordination Chemistry Reviews*. — 2015. — Vol. 293-294. — Pp. 228–249. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.018>.
83. *Zhao XueSen, Zhao ZiFeng, Zhou Liang, Zhu Qi, Liu ZhiWei, Bian ZuQiang, Huang ChunHui, Zhang HongJie.* Highly efficient green organic light-emitting devices based on terbium complex by employing hole block material as host // *Science China Technological Sciences*. — 2018. — Vol. 61, no. 9. — Pp. 1334–1339. — URL: <https://doi.org/10.1007/s11431-018-9276-7>.
84. *Kalyakina Alena S., Utochnikova Valentina V., Sokolova Elena Yu., Vashchenko Andrey A., Lepnev Leonid S., Deun Rik Van, Trigub Alexander L., Zubavichus Yan V. et al.* OLED thin film fabrication from poorly soluble terbium o -phenoxybenzoate through soluble mixed-ligand complexes // *Organic Electronics*. — 2016. — Vol. 28. — Pp. 319–329. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2015.11.006>.
85. *Endo Ayataka, Ogasawara Mai, Takahashi Atsushi, Yokoyama Daisuke, Kato Yoshimine, Adachi Chihaya.* Thermally Activated Delayed Fluorescence

- from Sn<sup>4+</sup> Porphyrin Complexes and Their Application to Organic Light Emitting Diodes - A Novel Mechanism for Electroluminescence // *Advanced Materials*. — 2009. — Vol. 21, no. 47. — Pp. 4802–4806. — URL: <https://doi.org/10.1002/adma.200900983>.
86. *Boudin S.* Phosphorescence des solutions glycériques d'éosine influence des iodures // *Journal de Chimie Physique*. — 1930. — Vol. 27. — Pp. 285–290. — URL: <https://doi.org/10.1051/jcp/1930270285>.
87. *Parker C. A., Hatchard C. G.* Triplet-singlet emission in fluid solutions. Phosphorescence of eosin // *Transactions of the Faraday Society*. — 1961. — Vol. 57. — P. 1894. — URL: <https://doi.org/10.1039/tf9615701894>.
88. *Berberan-Santos Mário N., Garcia João M. M.* Unusually Strong Delayed Fluorescence of C70 // *Journal of the American Chemical Society*. — 1996. — Vol. 118, no. 39. — Pp. 9391–9394. — URL: <https://doi.org/10.1021/ja961782s>.
89. *Kirchhoff Jon R., Gamache Roland E., Blaskie Marcus W., Paggio Alan A. Del, Lengel Russell K., McMillin David R.* Temperature dependence of luminescence from Cu(NN)<sub>2</sub><sup>+</sup> systems in fluid solution. Evidence for the participation of two excited states // *Inorganic Chemistry*. — 1983. — Vol. 22, no. 17. — Pp. 2380–2384. — URL: <https://doi.org/10.1021/ic00159a008>.
90. *Ma Yuguang, Che Chi-Ming, Chao Hsiu-Yi, Zhou Xuemei, Chan Wing-Han, Shen Jiaocong.* High Luminescence Gold(I) and Copper(I) Complexes with a Triplet Excited State for Use in Light-Emitting Diodes // *Advanced Materials*. — 1999. — Vol. 11, no. 10. — Pp. 852–857. — URL: [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-4095\(199907\)11:10<852::aid-adma852>3.0.co;2-r](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-4095(199907)11:10<852::aid-adma852>3.0.co;2-r).
91. *Harkins Seth B., Mankad Neal P., Miller Alexander J. M., Szilagyi Robert K., Peters Jonas C.* Probing the Electronic Structures of [Cu<sub>2</sub>(μ-XR<sub>2</sub>)<sub>n</sub>+Diamond Cores as a Function of the Bridging X Atom (X = N or P) and Charge (n= 0, 1, 2) // *Journal of the American Chemical Society*. — 2008. — Vol. 130, no. 11. — Pp. 3478–3485. — URL: <https://doi.org/10.1021/ja076537v>.
92. *Uoyama Hiroki, Goushi Kenichi, Shizu Katsuyuki, Nomura Hiroko, Adachi Chihaya.* Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed

- fluorescence // *Nature*. — 2012. — Vol. 492, no. 7428. — Pp. 234–238. — URL: <https://doi.org/10.1038/nature11687>.
93. Zhang Qisheng, Li Bo, Huang Shuping, Nomura Hiroko, Tanaka Hiroyuki, Adachi Chihaya. Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence // *Nature Photonics*. — 2014. — Vol. 8, no. 4. — Pp. 326–332. — URL: <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.12>.
94. Wong Michael Y., Zysman-Colman Eli. Purely Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes // *Advanced Materials*. — 2017. — Vol. 29, no. 22. — P. 1605444. — URL: <https://doi.org/10.1002/adma.201605444>.
95. Kim Ji Han, Yun Ju Hui, Lee Jun Yeob. Recent Progress of Highly Efficient Red and Near-Infrared Thermally Activated Delayed Fluorescent Emitters // *Advanced Optical Materials*. — 2018. — Vol. 6, no. 18. — P. 1800255. — URL: <https://doi.org/10.1002/adom.201800255>.
96. Im Yirang, Kim Mounnggon, Cho Yong Joo, Seo Jeong-A, Yook Kyoung Soo, Lee Jun Yeob. Molecular Design Strategy of Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters // *Chemistry of Materials*. — 2017. — Vol. 29, no. 5. — Pp. 1946–1963. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05324>.
97. Hudson Reuben, Adhikari Ramesh Y., Tuominen Mark T., Hanzu Ilie, Wilkening Martin, Thayumanavan Sankaran, Katz Jeffrey L. Evaluation of carboxylic, phosphonic, and sulfonic acid protogenic moieties on tunable poly(meta-phenylene oxide) ionomer scaffolds // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. — 2019. — Vol. 57, no. 22. — Pp. 2209–2213. — URL: <https://doi.org/10.1002/pola.29503>.
98. Na Inyeob, Kim Ki Ju, Kim Gyu-Tae, Seo Youkyung, Kim Yeeun, Kim Young Kwan, Joo Min-Kyu. Origin of exciplex degradation in organic light emitting diodes: Thermal stress effects over glass transition temperature of emission layer // *Applied Physics Letters*. — 2020. — Vol. 117, no. 6. — P. 063303. — URL: <https://doi.org/10.1063/5.0016096>.

99. *Shin Dong-Myung*. The Characteristics of Electroplex Generated from the Organic Light Emitting Diodes // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. — 2010. — Vol. 10, no. 10. — Pp. 6794–6799. — URL: <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2968>.
100. *Martins Joao P., Martín-Ramos Pablo, Coya Carmen, Silva Manuela Ramos, Eusebio M. Ermelinda S., de Andrés Alicia, Álvarez Ángel L., Martín-Gil Jesús*. Highly luminescent pure-red-emitting fluorinated  $\beta$ -diketonate europium(III) complex for full solution-processed OLEDs // *Journal of Luminescence*. — 2015. — Vol. 159. — Pp. 17–25. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.10.020>.
101. *Vitukhnovskii A. G., Vashchenko A. A., Lebedev V. S., Vasiliev R. B., Brunkov P. N., Bychkovskii D. N.* Mechanism of electronic-excitation transfer in organic light-emitting devices based on semiconductor quantum dots // *Semiconductors*. — 2013. — Vol. 47, no. 7. — Pp. 971–977. — URL: <https://doi.org/10.1134/s1063782613070245>.
102. *Vashchenko A. A., Lebedev V. S., Vitukhnovskii A. G., Vasiliev R. B., Samatov I. G.* Electroluminescence of CdSe/CdS quantum dots and the transfer of the exciton excitation energy in an organic light-emitting diode // *JETP Letters*. — 2012. — Vol. 96, no. 2. — Pp. 113–117. — URL: <https://doi.org/10.1134/s0021364012140135>.
103. *Kanamori H., Yokota H., Tanaka G., Watanabe M., Ishiguro Y., Yoshida I., Kakii T., Itoh S. et al.* Transmission characteristics and reliability of pure-silica-core single-mode fibers // *Journal of Lightwave Technology*. — 1986. — Vol. 4, no. 8. — Pp. 1144–1150. — URL: <https://doi.org/10.1109/jlt.1986.1074837>.
104. *Nagel S.R.* Optical fibre—the expanding medium // *IEEE Circuits and Devices Magazine*. — 1989. — Vol. 5, no. 2. — Pp. 36–45. — URL: <https://doi.org/10.1109/101.19321>.
105. *Kato T., Hirano M., Onishi M., Nishimura M.* Ultra-low nonlinearity low-loss pure silica core fibre for long-haul WDM transmission // *Electronics Letters*.

- 1999. — Vol. 35, no. 19. — P. 1615. — URL: <https://doi.org/10.1049/el:19991094>.
106. *Bünzli Jean-Claude G., Eliseeva Svetlana V.* Lanthanide NIR luminescence for telecommunications, bioanalyses and solar energy conversion // *Journal of Rare Earths*. — 2010. — Vol. 28, no. 6. — Pp. 824–842. — URL: [https://doi.org/10.1016/s1002-0721\(09\)60208-8](https://doi.org/10.1016/s1002-0721(09)60208-8).
107. *Sun Li-Ning, Yu Jiang-Bo, Zheng Guo-Li, Zhang Hong-Jie, Meng Qing-Guo, Peng Chun-Yun, Fu Lian-She, Liu Feng-Yi, Yu Ying-Ning.* Syntheses, Structures and Near-IR Luminescent Studies on Ternary Lanthanide (ErIII, HoII, YbIII, NdIII) Complexes Containing 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-Heptafluoro-1-(2-thienyl)hexane-1, 3-dionate // *European Journal of Inorganic Chemistry*. — 2006. — Vol. 2006, no. 19. — Pp. 3962–3973. — URL: <https://doi.org/10.1002/ejic.200600334>.
108. *Ahmed Zubair, Iftikhar K.* Variant coordination sphere, for efficient photo- and electroluminescence of 0.4–1.8  $\mu\text{m}$ , of lanthanide(III) complexes containing a beta-diketone ligand with low vibrational frequency C–F bonds and a flexible 2, 2'-bipyridine ligand // *Polyhedron*. — 2015. — Vol. 85. — Pp. 570–592. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.08.064>.
109. *Shahalizad Afshin, D'Aléo Anthony, Andraud Chantal, Sazzad Muhammad Hasnan, Kim Dae-Hyeon, Tsuchiya Youichi, Ribierre Jean-Charles, Nunzi Jean-Michel, Adachi Chihaya.* Near infrared electroluminescence from Nd(TTA) 3 phen in solution-processed small molecule organic light-emitting diodes // *Organic Electronics*. — 2017. — Vol. 44. — Pp. 50–58. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.01.044>.
110. *Shahalizad Afshin, Kim Dae-Hyeon, Bobbara Sanyasi Rao, Tsuchiya Youichi, DAleo Anthony, Andraud Chantal, Ribierre Jean-Charles, Nunzi Jean-Michel, Adachi Chihaya.* Enhanced near-infrared electroluminescence from a neodymium complex in organic light-emitting diodes with a solution-processed exciplex host // *Applied Physics Letters*. — 2019. — Vol. 114, no. 3. — P. 033301. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.5054721>.

111. *Volz Daniel*. Review of organic light-emitting diodes with thermally activated delayed fluorescence emitters for energy-efficient sustainable light sources and displays // *Journal of Photonics for Energy*. — 2016. — Vol. 6, no. 2. — P. 020901. — URL: <https://doi.org/10.1117/1.jpe.6.020901>.
112. *Fedorova Olga A., Shepel Nikolay E., Tokarev Sergey D., Lukovskaya Elena V., Sotnikova Yulia A., Moiseeva Anna A., D'Aléo Anthony, Fages Frédéric et al.* Intramolecular electron transfer in Cu(ii) complexes with aryl-imidazo-1, 10-phenanthroline derivatives: experimental and quantum chemical calculation studies // *New Journal of Chemistry*. — 2019. — Vol. 43, no. 6. — Pp. 2817–2827. — URL: <https://doi.org/10.1039/c8nj05697h>.
113. *Shi Linfang, Li Bin*. A Series of Cu (I) Complexes Containing 1, 10-Phenanthroline Derivative Ligands: Synthesis, Characterization, Photophysical, and Oxygen-Sensing Properties // *European Journal of Inorganic Chemistry*. — 2009. — Vol. 2009, no. 15. — Pp. 2294–2302. — URL: <https://doi.org/10.1002/ejic.200900123>.
114. *Avci Davut, Ömer Tamer, Atalay Yusuf*. Solvatochromic effect on UV–vis absorption and fluorescence emission spectra, second- and third-order nonlinear optical properties of dicyanovinyl-substituted thienylpyrroles: DFT and TDDFT study // *Journal of Molecular Liquids*. — 2016. — Vol. 220. — Pp. 495–503. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.05.023>.
115. *Cho Ye Ram, Cha Seung Ji, Suh Min Chul*. Ideal combination of the host and dopant materials showing thermally activated delayed fluorescent behavior // *Synthetic Metals*. — 2015. — Vol. 209. — Pp. 47–54. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.06.022>.
116. *Magaryan K.A., Eremchev I.Y., Karimullin K.R., Knyazev M.V., Mikhailov M.A., Vasilieva I.A., Klimusheva G.V.* Study of the Spectral Properties of Nanocomposites with CdSe Quantum Dots in a Wide Range of Low Temperatures // *EPJ Web of Conferences*. — 2015. — Vol. 103. — P. 09003. — URL: <https://doi.org/10.1051/epjconf/201510309003>.

## Список рисунков

1.1	Структурные формулы комплексов $Alq_3$ и диамина . . . . .	12
1.2	Строение а) однослойного и б) трёхслойного ОСИД . . . . .	13
1.3	Принцип работы ОСИД . . . . .	14
1.4	Пример упрощённой диаграммы Яблонского. $k_1, k_2, k_3, k_4$ константы скорости безызлучательных переходов, RISC, ISC - константы скоростей обратной и прямой внутримолекулярной интерконверсии . . . . .	20
1.5	Механизмы переноса энергии по методу Фёрстера и Декстера . .	22
1.6	Энергетическая диаграмма гетероперехода TPD/PBD . . . . .	25
1.7	Упрощённая диаграмма Яблонского для процессов электролюминесценции разных материалов. . . . .	26
2.1	Схематическое изображение методов а) термического напыления и б) центрифугирования (спинкоатинга). 1. датчик толщины напыления 2. подложка 3. напыляемое вещество 4. нагревательный элемент . . . . .	43
2.2	Структурные формулы материалов, которые использовались при создании органических светоизлучающих диодов . . . . .	45
2.3	Структурные формулы транспортных слоёв . . . . .	46
3.1	о-феноксibenзоат $robz$ . . . . .	52
3.2	Исследуемые материалы . . . . .	52
3.3	Классический и современный подходы для создания металлоорганических соединений с эффективным переносом энергии на примере комплексов тербия $3+$ . . . . .	53
3.4	Спектры электролюминесценции (а) и вольт-амперные показатели (б) ОСИД А–D . . . . .	55
3.5	Спектры электролюминесценции ОСИД с лигандом $PO_4$ и весовым соотношением $Tb(robz)_3:nPO_4$ . . . . .	56
3.6	Вольт-амперные и вольт-яркостные характеристики для ОСИД с лигандом $PO_4$ и $TPVi$ в качестве электроннотранспортного слоя	57
3.7	Структурные формулы комплексов европия . . . . .	58

- 3.8 Спектры электролюминесценции ОСИД со структурой ИТО/PEDOT: PPS/ $\alpha$ -NPD / комплекс Eu:CBP/TPBi/LiF/Al при 12 В (1) и 8 В (2); Спектры ФЛ для комплексов  $Eu^{3+}$  А – D (3) и транспортного материала CBP (4), измеренные при возбуждении 365 нм. . . . . 59
- 3.9 Вольт-амперные характеристики (1), вольт-яркостные характеристики (2), зависимость токовой эффективности (3) и внешней квантовой эффективности (4) от яркости излучения для ОСИД со структурой ИТО/PEDOT: PPSS/ $\alpha$ -NPD/комплекс Eu (A-D):CBP/TPBi/LiF/Al на основе комплексов  $Eu^{3+}$  . . . . . 60
- 3.10 Синтез комплексов  $Nd^{3+}$  . . . . . 63
- 3.11 Спектры электролюминесценции ОСИД с комплексом  $NdC_3F_7$  в различных электроннопроводящих матрицах . . . . . 65
- 3.12 Зависимость формы спектров излучения ОСИД от весовой доли комплекса  $NdC_3F_7$  в матрице ТСТА . . . . . 66
- 3.13 Спектры ЭЛ ОСИД с TPBi в качестве электронно-транспортного слоя и весовой долей комплексов Nd в 20% для материалов с  $-CF_3$  а),  $-C_3F_7$  б) и  $-C_6F_{13}$  в) лигандами 67
- 3.14 Спектры электролюминесценции ОСИД с неодимовым комплексом а), гадолиниевым комплексом б) и ОСИД без люминесцентного материала в) . . . . . 68
- 3.15 Спектры электролюминесценции ОСИД с комплексом  $NdCF_3$ , полученными следующими способами: а – напыленным, б – нанесенным методом центрифугирования с весовой долей 20%, в – нанесенным методом центрифугирования с весовой долей 50% и d – спектр люминесценции лиганда  $-CF_3$  . . . . . 69
- 3.16 Спектры электролюминесценции ОСИД с неодимовым комплексом  $NdC_3F_7$ , полученными следующими способами: а – напыленным, б – нанесенным методом центрифугирования с весовой долей 20%, в – нанесенным методом центрифугирования с весовой долей 50% и d – спектр люминесценции лиганда  $-C_3F_7$  . . . . . 70

3.17	Спектры электролюминесценции ОСИД с неодимовым комплексом $\text{NdC}_6\text{F}_{13}$ , полученными следующими способами: а – напыленным, б – нанесенным методом центрифугирования с весовой долей 20%, с – нанесенным методом центрифугирования с весовой долей 50% и d – спектр люминесценции лиганда $-\text{C}_6\text{F}_{13}$	70
4.1	Схема синтеза N ^ N лигандов: (X = H, Cl, Br, NO <sub>2</sub> ) . . . . .	75
4.2	Схема синтеза комплексов Cu (I) . . . . .	75
4.3	Термограммы для комплексов 1-4 . . . . .	76
4.4	Спектры поглощения для комплексов 1-4 . . . . .	77
4.5	Нормированные спектры фотолюминесценции порошков комплексов меди 1–4 при 293 К (а) и 77 К(б), длина волны возбуждения $\lambda_{ex} = 450$ нм . . . . .	78
4.6	Циклические вольтамперограммы комплексов 1-4 в растворе ДМФА. . . . .	79
4.7	Энергетическая диаграмма ОСИД на основе комплексов меди 1–4	81
4.8	Спектры электролюминесценции а) и спектральное положение максимума электролюминесценции б) светодиодов при различных весовых соотношениях Cu (I) и СВР . . . . .	82
4.9	Спектры электролюминесценции ОСИД на основе исследуемых комплексов меди . . . . .	83
4.10	Вольт-яркостные (а) и вольт-амперные (б) характеристики ОСИД на основе новых комплексов меди . . . . .	84
4.11	Схема синтеза полиамидов с тиенотиофеновыми производными I-VI. . . . .	85
4.12	Спектры поглощения растворов политиенотиофеновых производных в ДМФА . . . . .	86
4.13	АСМ изображение сплошной плёнки на основе полимера II (а), оптическое изображение разрывной пленки на основе полимера VI (b) . . . . .	87
4.14	Спектры электролюминесценции 2 серии диодов для полимерных материалов II, III, V и VI . . . . .	88
4.15	Вольт-амперные характеристики ОСИД 2 серии для образцов II, V, VI . . . . .	89
4.16	Вольт-амперные характеристики ОСИД 3 серии для образцов II, V	90

4.17	Спектры электролюминесценции 3 серии диодов с КТ CdSe/CdS/ZnS, пассивированными олеиламиновой кислотой . . . . .	91
4.19	Вольт-амперные характеристики ОСИД 3 серии диодов с КТ CdSe/CdS/ZnS/SSiO <sub>2</sub> для полимеров II и V . . . . .	91
4.18	Спектры электролюминесценции 3 серии диодов с КТ CdSe/CdS/ZnS/SSiO <sub>2</sub> для полимеров II и V . . . . .	92