

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

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва — 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физическом институте имени П. Н. Лебедева Российской академии наук

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук
Ващенко Андрей Александрович

Научный консультант: кандидат физико-математических наук
Амброзевич Сергей Александрович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Беляев Виктор Васильевич,
главный научный сотрудник отдела организации научных исследований и международных связей управления развития науки Государственного образовательного учреждения высшего образования Московской области Московского государственного областного университета (МГОУ)

кандидат физико-математических наук
Магарян Константин Арутюнович,
ФГБОУ ВО «Московский педагогический государственный университет (МПГУ)»,
директор учебно-научного центра спектроскопии сложных органических соединений

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО» (г. Санкт-Петербург)

Защита состоится 20 декабря 2021 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета 24.1.262.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института имени П. Н. Лебедева Российской академии наук по адресу: 119991 г. Москва, Ленинский проспект, 53.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института имени П. Н. Лебедева Российской академии наук и на сайте www.lebedev.ru.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.262.01
доктор физико-математических наук

А.С. Золотько

Общая характеристика работы

Актуальность темы.

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 флуоресценции 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 работы состоит в изучении электролюминесцентных свойств новых металлоорганических комплексов РЗЭ, излучающих в видимой и ближней инфракрасной области спектра, а также новых металлоорганических комплексов Cu (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 — феноксифеноатов тербия; комплексов европия и неодима с основными лигандами на основе 1,3-дикетонатов с пиразольными фрагментами, и производными фенантролина в качестве вспомогательного лиганда.
2. Изучение влияния степени фторирования основных лигандов на базе 1,3-дикетонатов 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 Cu (I) с эффектом задержанной флуоресценции, а также влияния весовой доли комплекса в активном слое светодиода на спектральный состав его излучения.

Научная и практическая значимость. 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:

1. Впервые получена электролюминесценция ОСИД на основе ряда новых комплексов тербия с общей структурой $Tb(robz)_3(PO)$. Максимальная яркость узкополосного излучения составила 75 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 – батифенантролина (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)₃PO с нейтральными проводящими лигандами PO обеспечивает двукратное возрастание яркости светодиодов со структурой ITO/PEDOT:PSS/PVK/Tb(pobz)₃:5PO/TAZ/Al по сравнению с ОСИД на основе исходного Tb(Cl)₃:5PO.
2. Изменение числа атомов углерода *n* во фторированной цепи C_{*n*}F_{2*n*+1} 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/α-NPD/Eu:СВР/TPBi/LiF/Al.
3. Повышение массовой доли от 2% до 100% нового катионного гетеролептического диимин-дифосфинового комплекса Cu (I) в матрице СВР 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):СВР/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°С, 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 полигетероциклических 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. 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 синтезированы 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 [P1–P6], и 9 публикациях в материалах научных конференций [C1–C9].

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, 3 экспериментальных глав, заключения и списка литературы. Полный объем диссер-

тации составляет 116 страниц с 46 рисунками и 7 таблицами. Список литературы содержит 116 наименований.

Содержание диссертационной работы

Во **введении** сформулирована актуальность диссертационной работы, цель и задачи исследования, показана научная и практическая значимость полученных в ходе работы результатов, изложены положения, выносимые на защиту. Предоставлены сведения об апробации работы на конференциях, описана структура диссертации.

В **Главе 1 «Обзор литературы»** изложены теоретические подходы к описанию процессов электролюминесценции, дан краткий экскурс в историю создания органических светоизлучающих диодов, обсуждаются их основные функциональные компоненты: анод, катод, люминесцентный слой. Представлена информация о механизмах переноса энергии по типу Фёрстера и Декстера, а также типы излучательных переходов (флуоресценция и фосфоресценция) в зависимости от спинового состояния возбуждённых экситонов (синглетное или триплетное). Помимо этого перечислены основные классы органических электронно-активных материалов. Описаны основные методы получения тонких плёнок при создании ОСИД.

В **«Экспериментальной части»** представлены методики и описаны технологические процессы, которые были использованы в работе. Подробно охарактеризованы технологические подходы при создании органических светоизлучающих диодов. Описано оборудование и методы измерения спектров электролюминесценции в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах. Представлена информация о технике измерения спектров поглощения и фотолюминесценции. Изложена процедура измерения вольт-амперных характеристик, яркости изготовленных светоизлучающих диодов, их оптической мощности излучения. Приведены методы исследования морфологии поверхностей полученных плёнок. Изложен использованный в работе способ расчёта внешней квантовой эффективности.

В **Главе 3 «Исследование комплексов редкоземельных элементов»** представлены результаты исследования электролюминесцентных свойств новых металлоорганических комплексов редкоземельных элементов. Для изучения возможности применения исследуемых комплексов в приложениях ОСИД, был разработан и исследован ряд прототипов светоизлучающих диодов на основе лантанидов, излучающих как в видимой области (Tb, Eu), так и в инфракрасной ИК области спектра (Nd).

В части **электролюминесценция комплексов тербия** представлены результаты исследования электролюминесцентных свойств комплекса тербия с анионным лигандом *о*-феноксibenзоатом (poz^-). Для повышения подвижности зарядов был использован ряд новых материалов – производных трифенилфосфиноксида – в качестве дополнительного лиганда, которые также выполняли и роль проводящей матрицы. Таким образом, дополнительный лиганд увеличивает подвижность носителей зарядов, что повышает эффективность переноса энергии на ион тербия и предотвращает попадание молекул растворителя

во внутреннюю координационную сферу, уменьшая количество энергии, релаксирующей безызлучательно.

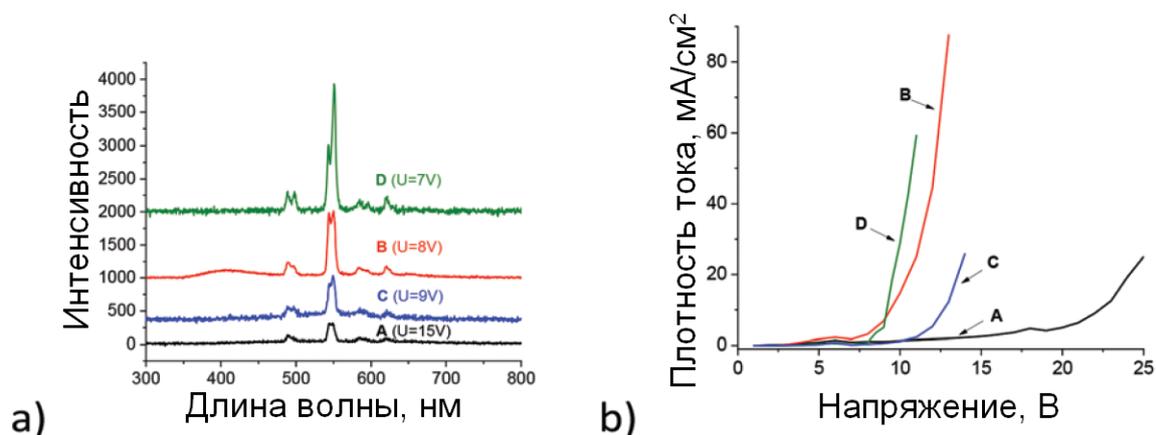


Рис. 1 — Спектры электролюминесценции и вольт-амперные характеристики ОСИД с исследуемыми комплексами тербия А-Д

Исследован ряд проводящих матриц в ОСИД с одинаковыми гетероструктурами в которых активным слоем были комплексы $Tb(Cl)_3 : 5PO$ ($PO = A, B, C, D$ — проводящие матрицы). В спектрах электролюминесценции четырёх образцов ОСИД проявлялись типичные полосы излучения, характерные для иона тербия (рис. 1а). Подвижность носителей зарядов в проводящих матрицах PO оценивалась по плотности тока при одном и том же рабочем напряжении. Плотность тока увеличивалась для образцов в следующей последовательности: А-С-В-Д (рис. 1б); максимальные плотности токов получены для образцов В и Д. Эффективность передачи электронного возбуждения была определена по электролюминесценции при одинаковых плотностях тока. Интенсивность излучения увеличивалась для образцов в таком же порядке: А-С-В-Д. Таким образом, лучшим с точки зрения подвижности носителей заряда и эффективности сенсбилизации материалов оказался образец с матрицей Д.

Исследовано влияние анионного лиганда на электролюминесцентные свойства ОСИД на основе комплексов тербия. Для этого в составе люминесцентного слоя хлорид тербия был заменён на феноксибензоат тербия. Такое изменение привело к увеличению интенсивности электролюминесценции в 1.5–2 раза для всех образцов PO .

Показано, что возбуждение на центральный ион переносится не только через дополнительный лиганд PO , а от всей системы в целом, и анионный лиганд (poz^-) также участвует в переносе энергии.

В части **электролюминесценция комплексов европия** приведены результаты исследований возможности применения новых комплексов европия Eu^{3+} с β -дикетонатными лигандами содержащими группы C_nF_{2n+1} ($n = 1, 3, 6$, комплексы А, С, Д соответственно) или C_2F_4H (комплекс В) в качестве активного слоя. Создана серия ОСИД с общей структурой ITO/PEDOT:PSS/ α -NPD/ Eu комплекс:СВР/TPBi/LiF/Al. Толщина

сонапылённого слоя с комплексами и СВР составляла порядка 40 нм, а среднеквадратичная шероховатость не превышала 8 нм.

В спектрах электролюминесценции проявлялись характерные для Eu^{3+} полосы, которые соответствуют переходам ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Помимо этого, присутствовала широкая полоса излучения в области 350–450 нм, которая соответствует люминесценции транспортного слоя СВР. При повышении рабочего напряжения увеличивалась интенсивность люминесценции СВР относительно излучения иона европия. Вероятнее всего, этот эффект проявлялся в связи с отличающимися электронными и дырочными токами, что и приводило к смещению зоны рекомбинации в структуре ОСИД.

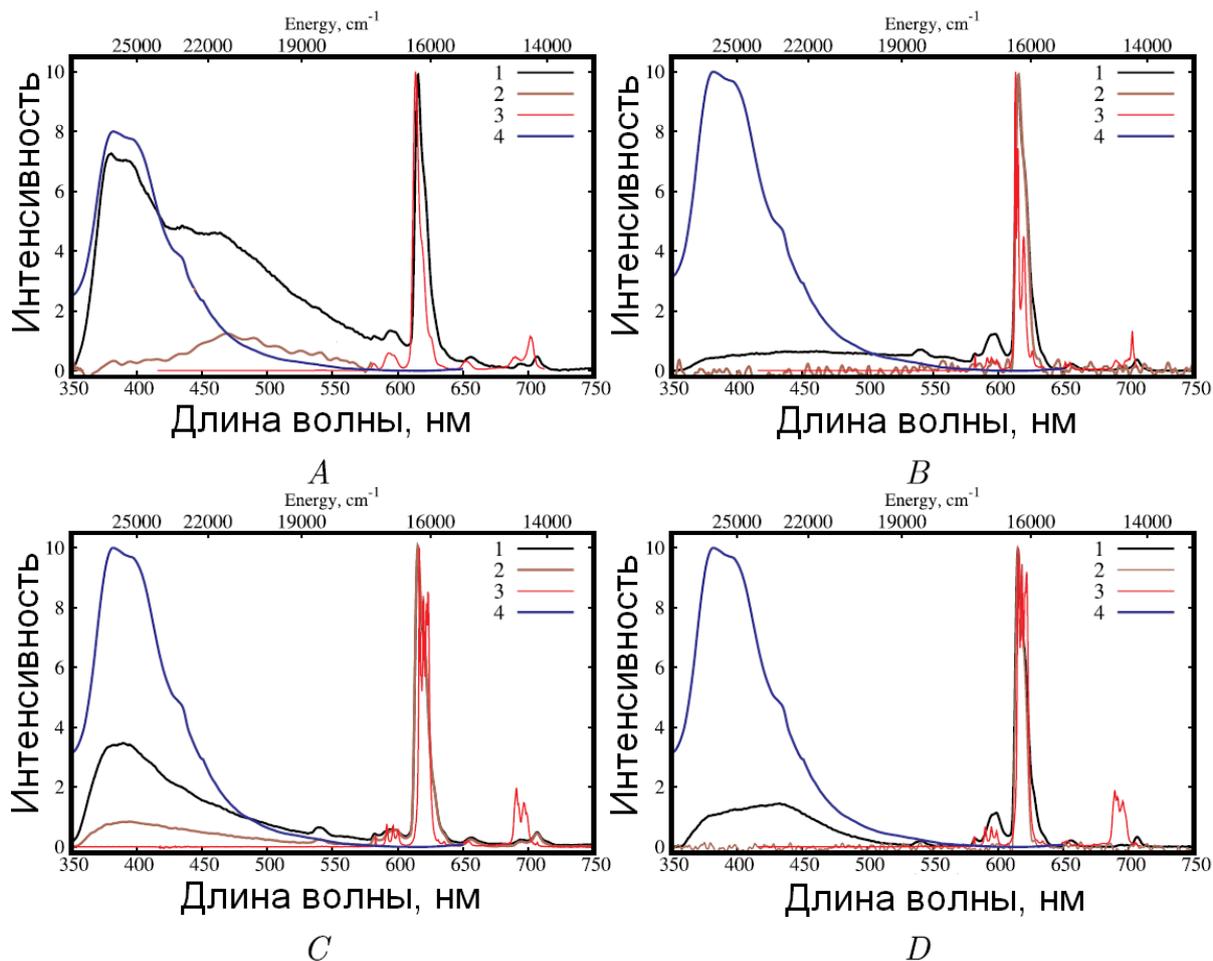


Рис. 2 — Спектры электролюминесценции при напряжениях 12 В (1) и 8 В (2), для ОСИД ИТО/PEDOT: PPS/ α -NPD/комплекс Eu :СВР/TPVi/LiF/Al; Спектры ФЛ для комплексов Eu^{3+} А – D (3) и транспортного материала СВР (4), измеренные при возбуждении излучением с длиной волны 365 нм.

Отмечено, что у образцов наблюдалась дополнительная широкая полоса электролюминесценции в области 430–550 нм. Сделано предположение, что этот эффект проявлялся в связи с формированием эксиплексов. Для проверки этого предположения методом сонапыления была создана плёнка с комплексом А и транспортным материалом СВР. Спектр фотолюминесценции этой плёнки соответствовал сумме отдельных спектров фотолюминесценции комплекса и транспортного слоя, а широкая полоса излучения в области

430–550 нм отсутствовала. В связи с этим был сделан вывод, что происходит образование электроплексов в ОСИД. Наличие дополнительных полос на спектрах электролюминесценции в области 350–550 нм приводит к существенному изменению цвета излучающего устройства. Это может позволить получить белое свечение при помощи подбора транспортных слоев в структуре устройства.

Устройства на основе исследуемых комплексов демонстрировали характерное для ОСИД нелинейное поведение вольт-амперных характеристик, соответствующих двум режимам переноса зарядов ($J \propto V^n$). При низких напряжениях ток был небольшим, и для образцов А и С наблюдался режим тока, ограниченного пространственным зарядом ($n \sim 2$), а для В и D ($n < 1$) характер транспорта носителей заряда соответствовал режиму омического контакта. При высоких же напряжениях концентрация носителей зарядов становилась большой, и для всех образцов ($n > 2$) наиболее вероятным механизмом переноса зарядов являлся транспорт, ограниченный ловушками. Напряжения включения составляли 6–8 В, что сопоставимо с результатами для ОСИД на основе металлоорганических соединений [14], а также для гибридных ОСИД на основе полупроводниковых материалов [15, 16]. Вольт-амперные характеристики устройств А, С, D похожи между собой, а ВАХ структуры В существенно отличается. Она имела наибольшее напряжение включения порядка 10 В, что указывает на наличие большого потенциального барьера в структуре ОСИД. Максимальная яркость была получена для структуры С и составила 70 кд/м². Для ОСИД на основе комплекса А были характерны минимальные токовая и внешняя квантовая эффективности из-за сравнительно высокой плотности тока в светодиоде. 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. Отмечено, что максимальный внешний квантовый выход 0.7% был получен для устройства С; при этом он незначительно уменьшался при высоких напряжениях.

Таблица 1 — Характеристики ОСИД на основе комплексов европия

	ОСИД А	ОСИД В	ОСИД С	ОСИД D
Напряжение включения, В	5,5	6	4,5	5
Максимальная яркость, Кд/м ²	53 при 17В	10 при 18В	72 при 18В	28 при 14В
Максимальная EQE, %	4×10^{-4}	9×10^{-2}	7×10^{-1}	3×10^{-2}
Максимальная энергоэффективность, %	2×10^{-2}	3×10^{-2}	2×10^{-1}	1×10^{-2}

На основе полученных результатов, представленных в табл. 1, был сделан вывод, был сделан вывод, что увеличение длины фторированной цепи в комплексах увеличивает квантовый выход электролюминесценции исследованных комплексов европия. Тушение

электролюминесценции происходило в меньшей степени, поскольку -CF связи обладают более низкой энергией колебательных уровней по сравнению с -CH связями. Для комплексов С и D наблюдалось насыщение и даже незначительное уменьшение квантового выхода (комплекс D), поэтому дальнейшее увеличение длины фторированной цепи является нецелесообразным для повышения квантовой эффективности.

В части **электролюминесценция комплексов неодима** исследованы электролюминесцентные свойства новых комплексов Nd^{3+} с модифицированными основными пиразольными 1,3-дикетонатными лигандами, содержащими группы $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ ($n = 1, 3, 6$) и 1,10-фенантролиновым вспомогательным лигандом, предназначенным для вытеснения молекул растворителя из внутренней координационной сферы. Для этого была создана серия органических светоизлучающих устройств с общей структурой ITO/PEDOT:PPS/Nd комплекс:ТСТА/TPVi/LiF/Al.

Оптимальное весовое соотношение комплекса неодима в матрице ТСТА определялось путем создания серии ОСИД с люминесцентным комплексом NdC_3F_7 , где изменялось весовое соотношение комплекса по отношению к ТСТА в пределах от 1:20 до 1:1. При увеличении доли комплекса вплоть до 20% по весу уменьшалась интенсивность излучения в видимой области. При дальнейшем повышении концентрации комплекса вид спектров существенно не изменялся, при этом интенсивность излучения уменьшалась на порядок величины (рис. 3).

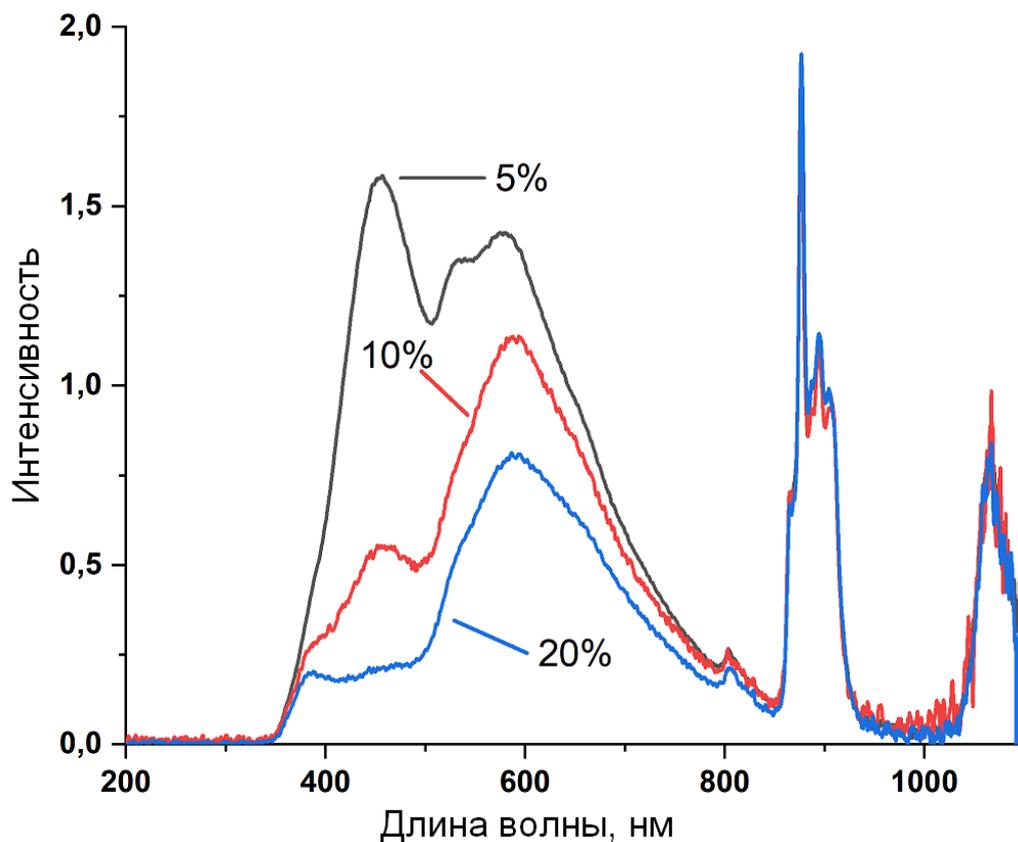


Рис. 3 — Зависимость формы спектров излучения ОСИД от весовой доли комплекса NdC_3F_7 в матрице ТСТА

В спектрах электролюминесценции ОСИД, изготовленных на основе исследованных комплексов неодима, при нанесении указанных комплексов с помощью метода центрифугирования, проявлялись полосы излучения на длинах волн 808 нм, 880 нм, а также полосы в области 400–500 нм, связанные с излучением фторированных лигандов (рис. 4). Изменение EQE для образцов неодима схоже с поведением образцов с комплексами европия и составляет $3.5 \cdot 10^{-5}$ для NdCF_3 , $4.5 \cdot 10^{-5}$ для NdC_3F_7 и $3.8 \cdot 10^{-5}$ для $\text{NdC}_6\text{F}_{13}$.

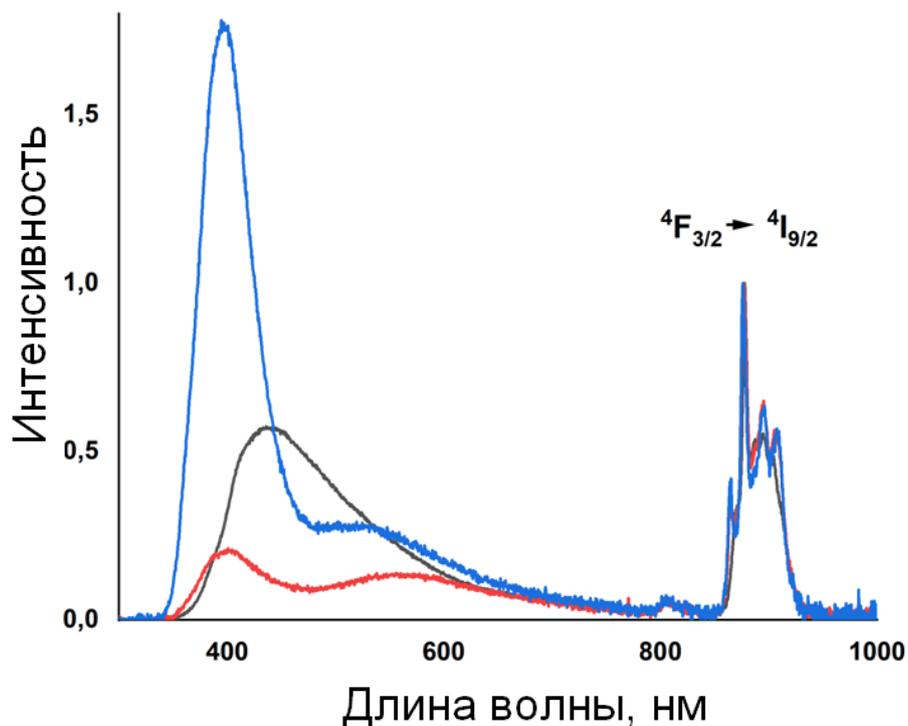


Рис. 4 — Спектры ЭЛ ОСИД на основе комплексов Nd с основным лигандом на основе 1,3-дикетона, включающего пиразольный фрагмент и фторированные углеродные цепи различной длины: $-\text{CF}_3$ а), $-\text{C}_3\text{F}_7$ б) и $-\text{C}_6\text{F}_{13}$ в) и весовой долей 20%

Приведено сравнение ОСИД с активными слоями, полученными методом термического напыления и методом центрифугирования. Показано, что напряжения включения диодов с напыленным активным слоем превышали 10 В и оказались существенно выше таких напряжений порядка 5-6 В для ОСИД, изготовленных на основе тех же материалах, нанесенных методом центрифугирования. Это может быть связано с недостаточной проводимостью слоя чистого комплекса неодима. Для ОСИД с напыленными комплексами люминесценция лигандов практически не наблюдается, но присутствует широкая полоса в области 500–600 нм (рис. 4). Эта полоса не соответствует эксиплексу ТСТА и ТРВі, поскольку в напыленной структуре эти слои разделены люминесцентным комплексом неодима. Поскольку интенсивность широкой полосы пропорционально возрастает с увеличением весовой доли комплекса в излучательном слое, то исходя из полученных выше данных предполагается, что она связана с образованием эксиплексов между транспортным слоем и лигандом комплекса.

Отмечено, что времена деградации диодов на основе различных комплексов неодима, нанесенных методом вакуумного напыления, существенно отличаются. Так, диоды на основе комплексов неодима с лигандами, содержащими цепи $-C_3F_7$ и $-C_6F_{13}$ по времени жизни существенно уступают аналогичным диодам, где комплекс был нанесен из жидкой фазы. Это может быть связано с тем, что в процессе напыления комплексы неодима претерпевают частичную декомпозицию. В то же время диод, изготовленный на основе комплекса неодима, содержащего лиганд с цепью $-CF_3$ и нанесенного вакуумным напылением, слабо деградировал, а его внешняя квантовая эффективность составила $1.38 \cdot 10^{-2}\%$, что сравнимо с лучшими мировыми показателями для данного класса материалов [17].

Как и для ОСИД на основе комплексов европия, показатель внешней квантовой эффективности светоизлучающих диодов на основе комплексов неодима возрастает при увеличении длины n фторированной цепи $-C_nF_{2n+1}$ в основном лиганде на основе 1,3-дикетона с пиразольным фрагментом. При длине цепи $n > 3$ внешний квантовый выход ОСИД на основе комплексов неодима начинает уменьшаться.

В Главе 4 «Исследование комплексов меди с эффектом задержанной флуоресценции» представлены результаты изучения электролюминесценции новых комплексов меди [Аб] с общей структурной формулой $[Cu(POP)(NN)]BF_4$ (рис. 5), излучающих в диапазоне длин волн 550–650 нм.

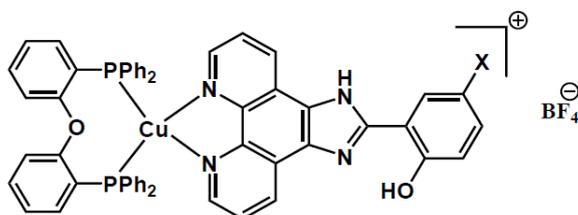


Рис. 5 — Структурные формулы комплексов Cu (I), где X - H(1), Cl(2), Br(3), NO₂(4)

У этих комплексов в твердом состоянии при комнатной температуре проявлялась оранжевая фотолюминесценция (рис. 6а). На их основе были созданы ОСИД с использованием растворной технологии и применением подхода матрица - гость с общей структурой ITO/PEDOT:PSS/complex:CBP/TPBI/LiF/Al.

При 293 К у комплексов наблюдались широкие и интенсивные полосы фотолюминесценции с максимумами на 577 нм (1), 578 нм (2), 636 нм (3) и 594 нм (4). Эти полосы возникли благодаря переносу заряда от металла на лиганд (MLCT). При охлаждении до 77 К для комплексов 1, 2 и 4 излучение смещается в красную область, и максимумы наблюдаются на длинах волн 602, 596 и 564 нм соответственно. Существенное различие в длинах волн излучения при различных температурах указывает на то, что люминесценция этих комплексов в твердом состоянии может происходить с участием синглетного и триплетного возбужденных состояний S_1 и T_1 , находящихся в тепловом равновесии. Для этих комплексов было обнаружено, что разница между первыми синглетным и триплетным состояниями $\Delta E(S_1 - T_1)$ составила около 0.12 eV. Для комплекса 3 сдвиг люминесцентных максимумов при понижении температуры до 77 К не наблюдался (рис. 6б). Наличие

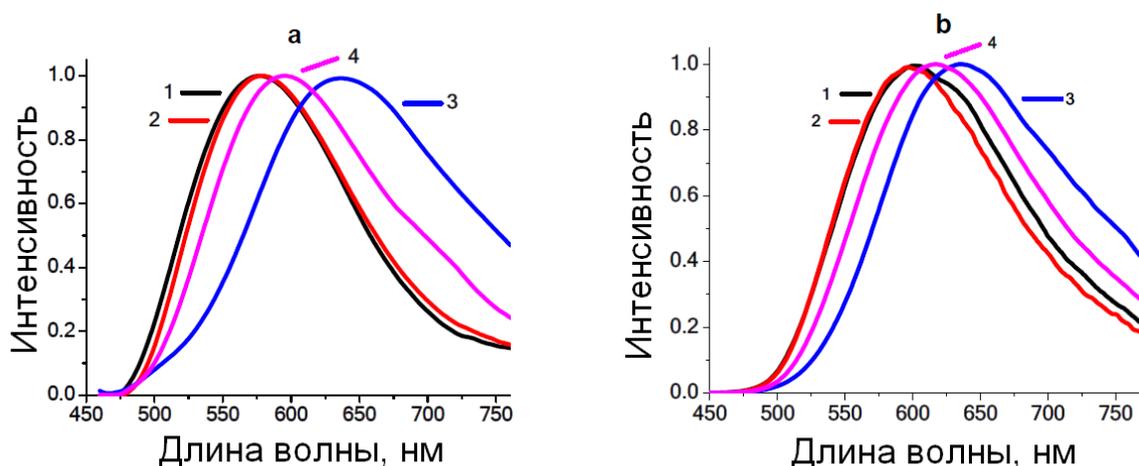


Рис. 6 — Нормированные спектры фотолюминесценции чистых порошков комплексов Cu (I) 1-4 при комнатной температуре (a) и при 77 К(b). Длина волны возбуждения 450 нм.

атома Вг в комплексе 3 приводит к сильному спин-орбитальному взаимодействию из-за эффекта тяжелого атома, что позволяет наблюдать фосфоресценцию этого комплекса при комнатной температуре.

Были исследованы электролюминесцентные свойства комплексов в прототипах ОСИД на основе комплексов меди. Для подбора оптимальной весовой доли люминесцентного комплекса меди в системе хозяин-гость на основе матрицы СВР был использован комплекс 1, поскольку он обладает самым высоким квантовым выходом фотолюминесценции. Спектры электролюминесценции представлены на рис. 7а.

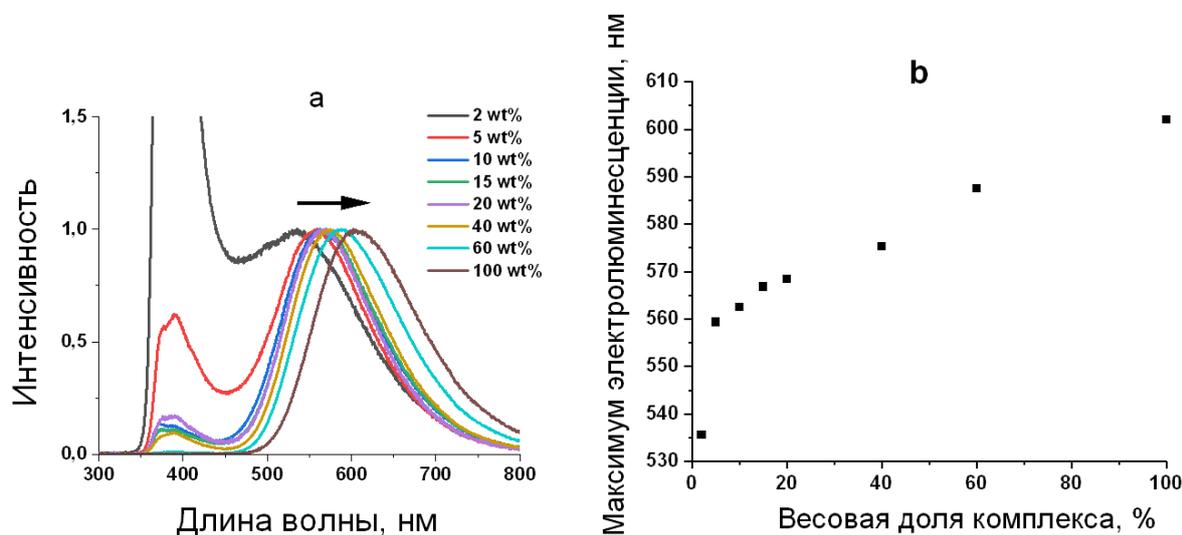


Рис. 7 — Спектры электролюминесценции ОСИД с комплексом 1 (a) и сдвиг максимума спектров ЭЛ (b) при различных весовых долях гостя (комплекса) в матрице СВР

Наблюдалось два типа полос в спектрах ЭЛ – излучение СВР (340–450 нм), и излучение комплекса меди (450–800 нм). Наличие полосы, связанной с СВР, объяснено неполной передачей энергии от молекулы матрицы к гостю. Кроме того, наблюдалось красное

Таблица 2 — Характеристики ОСИД на основе комплексов меди 1 - 4. $V_{turn-on}$ — напряжение включения, L_{max} — максимальная яркость излучения, η_c — токовая эффективность

Комплекс	$V_{turn-on}$ (В)	L_{max} (кД/м ²)	η_c (кД/А)	λ_{em} (нм)	СIE (x;y)
1	7	110	0.04 (10V)	386, 568	0.57; 0.39
2	7	50	0.02 (11V)	386, 568	0.57; 0.39
3	9	23	0.02 (10V)	390, 595	0.6; 0.38
4	7	6	0.01 (7V)	387, 569	0.56; 0.39

смещение максимумов излучения комплексов с увеличением весовой доли гостя (рис. 6b). Такое поведение характерно для сольватохромного эффекта, когда ненулевой дипольный момент растворителей приводит к возмущению электронной структуры люминесцентного материала и изменению спектров его поглощения и люминесценции. Поскольку использованная в составе ОСИД матрица СВР является неполярной, наблюдаемый эффект связан с самополяризацией комплексов меди [18]. Увеличение весовой доли комплекса в неполярном СВР привело к уменьшению расстояния между ближайшими молекулами комплекса меди, увеличив тем самым локальное поле поляризации, за чем последовало смещение полосы излучения в длинноволновую область. При увеличении весовой части комплекса в системе гость - матрица до 100% (матрица отсутствует) было установлено, что максимум полосы электролюминесценции совпадает с максимумом фотолюминесценции комплекса в твердом состоянии при 77 К.

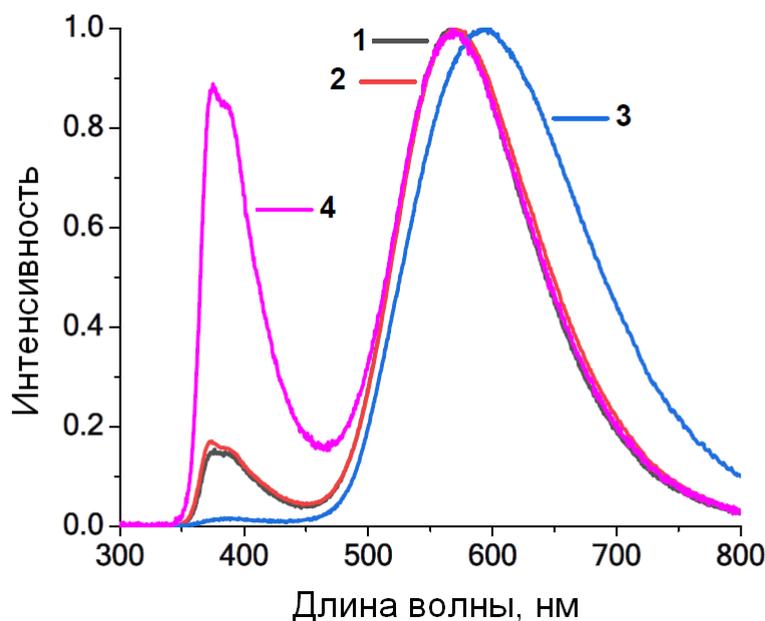


Рис. 8 — Спектры электролюминесценции ОСИД $ITO/PEDOT : PSS/complex(15 wt\%) : CBP/TPBI/LiF/Al$ с комплексами меди 1–4

Максимальная яркость электролюминесценции для комплекса 1 была получена при весовой доли комплекса в составе гость - матрица, равной 15%; в таком же соотношении были сделаны ОСИД с остальными комплексами. Характеристики полученных ОСИД с комплексами Cu (I) представлены в таблице 2. Установлено, что изменения весовой доли комплексов меди позволяет сдвигать спектральное положение максимума электролюминесценции в пределах 50 нм.

В работе также приведены результаты исследования **новых политиенотиофеновых производных**, в состав которых входил битиенильный фрагмент и дополнительно модифицированные аминогруппы, в качестве дырочных транспортных слоев в ОСИД.

Показано, что получение однородных сплошных плёнок стало одним из ключевых факторов при создании транспортных слоев на основе исследованных полимеров. В качестве излучающего слоя были выбраны интенсивно люминесцирующие коллоидные нанокристаллы ядро/оболочка/оболочка (квантовые точки, КТ) $CdSe/CdS/ZnS$. У диодов со структурой $ITO/PEDOT : PSS/polythienothiophene/(CdSe/CdS/ZnS)/Alq_3/Al$, где квантовые точки были нанесены на слой производных тиофена, проявлялась электролюминесценция в полосе свечения квантовых точек (рис. 9а). Это свидетельствует о передаче энергии с полимеров в активный слой. Сделан вывод, что исследованные производные тиофена обладают проводимостью p-типа.

В спектрах электролюминесценции присутствуют полосы излучения с максимумом на длине волны 595 нм. Это соответствует фотолюминесценции квантовых точек и полному переносу энергии на КТ. Линии вольт-амперных характеристик (ВАХ) полученных светодиодов расположены параллельно, что свидетельствует об одинаковом механизме транспорта зарядов через структуры светодиодов (рис. 9б). Можно утверждать, что комплексы II и V в этом плане идентичны, а различные величины тока могут быть объяснены разными свойствами дополнительных аминогрупп.

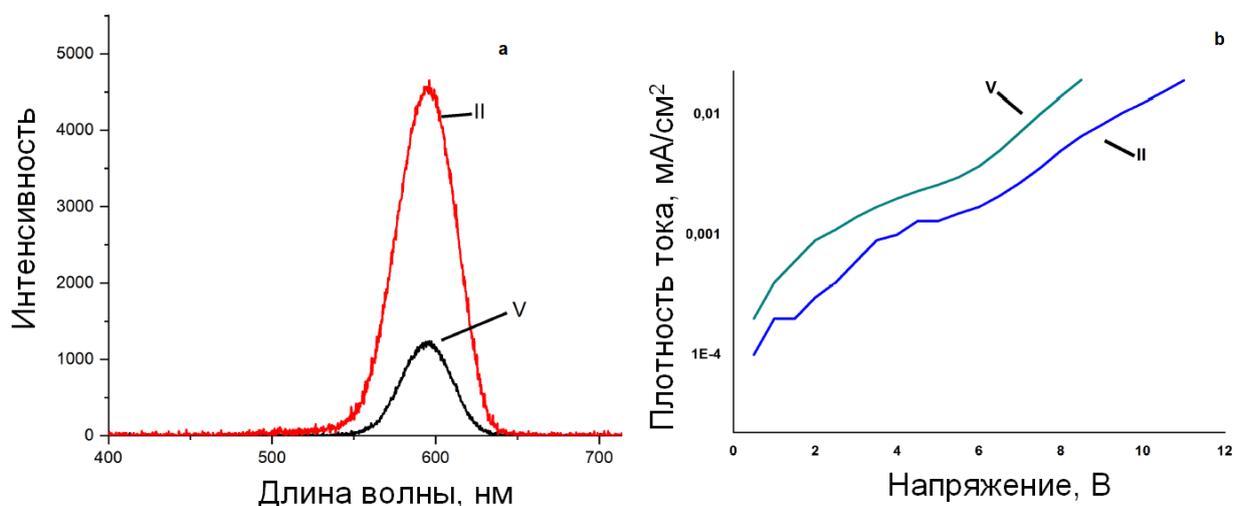


Рис. 9 — а – спектры электролюминесценции и б – вольт-амперные характеристики ОСИД с политиенотиофеновыми производными

Было показано, 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. Было установлено, что пленкообразующие свойства и растворимость исследуемых полимеров являются ключевыми факторами для их применения в ОСИД. Различие в эффективности транспорта дырок исследуемых материалов может быть объяснено разными свойствами дополнительных аминогрупп.

В **заключении** приведены результаты работы:

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 фотолуминесценции материалов активных слоев.
2. В результате исследования ряда новых металлоорганических комплексов тербия с феноксибензоатом (pobz) 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 (Bphen) 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 транспортного 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.

Список работ автора по теме диссертации

Публикации автора в научных рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science:

- P1. Ващенко А.А., Горячий Д.О., Витухновский А.Г., Тананаев П.Н., Васнев В.А., Родловская Е.Н. Органические светоизлучающие устройства на основе ряда новых политиенотиофеновых комплексов с использованием высоколюминесцентных квантовых точек // Физика и Техника Полупроводников. — 2016. — Т. 50, № 1. — С. 120–124. [Перевод: Semiconductors. — 2016. — Vol. 50, № 1. — pp. 120–124 DOI: 10.1134/S1063782616010218].
- P2. E.N. Rodlovskaya, V.A. Vasnev, A.V. Naumkin, A.A. Vashchenko, D.O. Goriachiy. The development of hybrid materials that combine polyamides with thienothiophene units and inorganic objects // High Performance Polymers. — 2017. — Vol. 29, № 6. — pp. 704–707. — DOI: 10.1177/0954008317702207.
- P3. Andrey N. Aslandukov, Valentina V. Utochnikova, Dmitry O. Goriachiy, Andrey A. Vashchenko, Dmitry M. Tsybarenko, Michael Hoffmann, Marek Pietraszkiewicz and Natalia P. Kuzmina. The Development of the New Approach Toward Lanthanide-Based OLED Fabrication: New Host Materials for Tb-Based Emitters // Dalton Transactions. — 2018 — Vol. 47. — Pp. 16350 – 16357. — DOI: 10.1039/C8DT02911C.
- P4. V.M. Korshunov, S.A. Ambrozevich, I.V. Taydakov, A.A. Vashchenko, D.O. Goriachiy, A.S. Selyukov, A.O. Dmitrienko. Novel β -diketonate complexes of Eu³⁺ bearing pyrazole moiety for bright photo- and electroluminescence // Dyes and Pigments. — 2019. — Vol. 163, — Pp. 291 – 299. — DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.12.006.
- P5. Anton V. Rozhkov; Svetlana N. Eliseeva; Sergey V. Baykov; Lev E. Zelenkov; Dmitry O. Goriachiy; Ilya V. Taydakov. Copper(i) ionic complexes based on imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline diimine chelating ligands: crystal structures, and photo- and electroluminescence properties. // New J. Chem. — 2020 — Vol. 44. — Pp. 110 – 120. — DOI: 10.1039/C9NJ05109K.
- P6. V.M. Korshunov, S.A. Ambrozevich, I.V. Taydakov, A.A. Vashchenko, D.O. Goriachiy, A.S. Selyukov, A.O. Dmitrienko. Bright NIR-luminescent Nd³⁺ complexes with pyrazole-substituted 1,3-diketones demonstrated an unusual spectral lines branching ratios // Dyes and Pigments. — 2020. — Vol. 181, — p. 108558 . — DOI: 10.1016/j.dyepig.2020.108558.

Публикации в материалах, трудах и тезисах докладов конференций:

- C1. Д.О. Горячий, А.А. Ващенко, Е.Н. Родловская. Органические светоизлучающие устройства на основе ряда новых политиенотиофеновых комплексов с использованием многослойных квантовых точек // Международная научная конференция сту-

- дентов, аспирантов и молодых ученых Ломоносов-2015, секция физика, подсекция молекулярная физика, доклад №6. — Москва: 2015.
- С2. *Горячий Д.О., Ващенко А.А., Уточникова В.В.* Органические светоизлучающие устройства на основе ряда новых электролюминесцентных комплексов тербия. // Международная молодежная научная конференция Ломоносов 2016. секция Физика, подсекция «Оптика», доклад №7, — Москва: 2016.
- С3. *Горячий Д.О., Ващенко А.А., Уточникова В.В.* Органические светоизлучающие устройства на основе ряда новых электролюминесцентных комплексов тербия. // V международная молодежная научная школа-конференция «Современные проблемы физики и технологий» . — Москва: 2016. — Т1,. С. 233.
- С4. *Д.О. Горячий, А.А. Ващенко, В.В. Уточникова, А.Н. Асландуков* Органические светоизлучающие диоды на основе комплексов тербия с использованием новых хост материалов // 60-я Всероссийская научная конференция МФТИ. С. 115. — Москва: 2017.
- С5. *Д.О. Горячий, А.А. Ващенко, Асландуков А.Н., Уточникова В.В.* Изучение новых хост материалов в органических светодиодах на основе комплексов тербия // III-я всероссийская конференция Импульсная сильноточная вакуумная и полупроводниковая электроника ИСВПЭ-2017. — Москва: 2017. —с 86-87.
- С6. *Горячий Д.О., Коршунов В.М., Ващенко А.А., Амброзевич С.А. , Тайдаков И.В* Органические светоизлучающие диоды на основе нового класса металлоорганических комплексов Eu (III) // VII Международная молодежная научная школа-конференция. — Москва: 2018. — С. 74–75.
- С7. *Д.О. Горячий, А.А. Ващенко, С.В. Перевощиков, В.В. Уточникова.* Аддитивные технологии 3D-печати светоизлучающих устройств на основе металлоорганических материалов // Тезисы докладов XXV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых Ломоносов-2018. — Москва: 2018. — С. 555–556.
- С8. *Асландуков А.Н., Горячий Д.О., Ващенко А.А., Hoffmann М., Уточникова В.В.* Замещенные бензоаты европия и тербия в ОСИД // Сборник тезисов докладов всероссийской конференции IV Российский день редких земель. — С. 48–49. — Нижний Новгород: 2018.
- С9. *Асландуков А.Н., Горячий Д.О., Ващенко А.А., Уточникова В.В.* Новый подход к созданию ОСИД на основе ароматических карбоксилатов европия и тербия // Сборник тезисов докладов всероссийской конференции IV Российский день редких земель. — С. 41–42. — Нижний Новгород: 2019.

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 CuI Complexes 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 Nd³⁺ 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. *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 β -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>.
15. *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>.
16. *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>.
17. *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>.
18. *Bulović V, Shoustikov A, Baldo M.A, Bose E, Kozlov V.G, Thompson M.E, Forrest S.R.* Bright, saturated, red-to-yellow organic light-emitting devices based on polarization-induced spectral shifts // *Chemical Physics Letters*. — 1998. — Vol. 287, no. 3-4. — Pp. 455–460. — URL: [https://doi.org/10.1016/s0009-2614\(98\)00168-7](https://doi.org/10.1016/s0009-2614(98)00168-7).