

На правах рукописи

КИРИЛЛОВ СЕРГЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ
В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ**

02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва - 2004

Работа выполнена в Институте электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

Научный руководитель: доктор химических наук,
главный научный сотрудник
Е.И. Мальцев

Официальные оппоненты: Чл.-корр. РАН,
доктор химических наук,
профессор
А.К. Чибисов

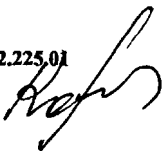
доктор химических наук,
профессор
А.Т. Пономаренко

Ведущая организация: Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН

Защита диссертации состоится "23" 11 2004 г. в 10 час.
на заседании диссертационного совета Д 002.225.01 при Институте
электрохимии им. А.Н. Фрумкина по адресу: 119071 г. Москва, В-71,
Ленинский проспект, 31, стр. 5

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института
электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН.

Автореферат разослан "18" 10 2004г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д **002.225.01**
кандидат химических наук  **Г.М. Корначева**

2005-4
21835

925306

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Обнаруженное в начале 90-х годов прошлого века явление электролюминесценции (ЭЛ) у полимеров - испускание света высокомолекулярными тонкослойными структурами под действием электрического поля - положило начало развитию не только важным фундаментальным исследованиям электронных и фотонных процессов в высокомолекулярных средах, но и интенсивной разработке новых полифункциональных наноматериалов. Среди возможных аспектов практического использования материалов с электролюминесцентными свойствами следует выделить два наиболее важных: (1) создание нового поколения сверхтонких, гибких полихромных дисплеев и (2) разработка и внедрение светодиодных полимерных и низкомолекулярных гибридных источников освещения вместо существующих газоразрядных люминесцентных и ламп накаливания. Сегодня созданы высокоэффективные светоизлучающие полимерные и низкомолекулярные структуры, на базе которых уже освоено производство плоских цветных дисплеев малого формата.

Получение полимеров, обладающих одновременно нужными спектральными характеристиками и высокой эффективностью, методами химического синтеза практически невозможно. Одним из путей решения проблемы является создание полимерных материалов, допированных низкомолекулярными соединениями, в частности люминофорами. В Институте электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН успешно разрабатываются и исследуются новые типы полимерных излучающих систем на основе



электроактивных полимеров, допированных как низкомолекулярными органическими красителями, так и наноразмерными кристаллами - J-агрегатами. Присутствие органических допантов в полимерных материалах кардинально расширяет их функциональные возможности. В работе получены и исследованы новые допированные полимерные структуры со спектром ЭЛ в длинноволновой области, вплоть до 1.1 мкм. Длинноволновые источники излучения находят широкое применение в современных оптоволоконных системах связи.

Сегодня ведется интенсивный поиск новых электрофосфоресцент-ных (ЭФ) высокомолекулярных материалов. Механизм ЭФ включает инжекцию электронов и дырок из электродов в светоизлучающий полимерный слой под действием внешнего электрического поля. В объеме полимера эти носители рекомбинируют, давая возбужденные квазичастицы - синглетные (S) и триплетные (T) экситоны. Согласно квантовой статистике, соотношение величин их концентраций в объеме равно $[S]/[T] = 1/3$. Явление ЭЛ первоначально было обнаружено на материалах с флуоресцентной природой излучения, когда в процессе генерации света может участвовать максимум 25% от общего числа электронно-возбужденных состояний. В присутствии тяжелых атомов в излучении теоретически могут участвовать все образующиеся экситоны — как синглетные, так и триплетные, - что резко повышает эффективность ЭЛ. В работе проведен поиск новых электроактивных полимерных сред и органических допантов с электрофосфоресцентными свойствами. Изучены механизмы -процессов, лежащих в основе явления ЭФ в разработанных высокомолекулярных структурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект 03-03-33067), Проекта Президиума РАН «Наноматериалы и супрамолекулярные системы», а также Международного научно-технического центра (Проект 2207).

Целью работы является:

1. Получение нанокристаллических органических фаз (J-агрегатов) различного типа в полимерах с использованием молекул цианиновых красителей.
2. Изучение электролюминесцентных свойств полимерных систем с электронно-дырочным транспортом, содержащих цианиновые красители различного строения и их J-агрегаты со спектрами флюоресценции в ближней ИК-области.
3. Установление взаимосвязи между энергетическими характеристиками цианиновых красителей, J-агрегатов и электроактивной полимерной среды, входящих в состав тонкослойных светодиодных структур.
4. Получение электролюминесцентных полимерных структур, содержащих J-агрегаты порфиринов. Изучение электролюминесцентных свойств систем на основе J-агрегатов порфиринов и электроактивных полимеров с биполярным транспортом.
5. Использование метода атомно-силовой микроскопии при изучении строения J-агрегатов порфиринов, полученных методом осаждения из растворов.
6. Исследование электрофосфоресцентных свойств полимерных структур на основе ароматических полиимидов различного строения, содержащих в качестве допантов Pt-комплексы. Установление механизма ЭФ в таких системах.

Научная новизна

В работе впервые получены и исследованы полимерные светодиодные структуры на основе органических наноразмерных кристаллов

тиатрикарбощианиновых красителей, излучающих в инфракрасной области спектра. Показано, что в зависимости от строения органических молекул положение спектральных полос ЭЛ можно направленно смещать в длинноволновую сторону, вплоть до 1100 нм. Установлено, что J-агрегаты являются эффективными акцепторами энергии экситонного возбуждения в исследованных системах. В их присутствии не наблюдается излучения ни мономерной формы красителя, ни полимерной матрицы. Показано, что нанофаза J-агрегатов фактически определяет транспортные характеристики дотированных полимерных структур.

В ходе исследования процессов агрегации порфиринов впервые удалось получить светоизлучающие полимерные структуры, содержащие J-агрегаты этих органических соединений. Удалось изучить электролюминесцентные свойства J-агрегатов в полимерных слоях АПИ.

Впервые исследованы ЭФ свойства полимерных структур на основе ароматических полиимидов, содержащих порфириновые комплексы платины различного строения. Изучен механизм переноса электронного возбуждения в этих новых электроактивных полимерных средах.

Практическая значимость работы

Разработан метод получения электроактивных светоизлучающих материалов нового типа — полимерных материалов на основе органических нанокристаллов J-агрегатов со спектром излучения в ближней ИК-области. Созданы светодиодные структуры, излучающие в красном и ИК-диапазонах спектра. Эти материалы благодаря своим уникальным оптическим, электрическим и механическим свойствам могут быть использованы в качестве активных сред в полупроводниковой лазерной технике, а также в современных оптических системах обработки и хранения информации.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы докладывались на научных семинарах Института электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, а также на целом ряде международных конференций и симпозиумов.

Публикации

Материалы диссертации опубликованы в 3 статьях и в трудах 7 конференций.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы, состоящего из 172 наименований. Работа изложена на 113 страницах, содержит 30 рисунков, и 2 схемы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности работы, сформулированы ее цели и задачи, определены научная новизна и возможные области применения результатов проведенных исследований.

ГЛАВА 1 содержит обзор литературы по теме диссертации и состоит из 3 частей. В ней рассматриваются основные модели инжекции электронов и дырок в слой полимера, их транспорт, влияние особенностей границы раздела электрод/полимер на ЭЛ. Обсуждается механизм рекомбинации носителей заряда в объеме. Рассмотрены излучательный и безизлучательный пути деградации возбужденных состояний, а также факторы, влияющие на эффективность ЭЛ полимерных светоизлучающих структур. Представлены данные об оптических, электрических и других физико-химических свойствах красителей с полиметиновой системой связей и наноразмерных кристаллов (J-

агрегатов) на их основе. Подробно описаны факторы и условия, влияющие на процесс агрегации молекул красителей.

Особое внимание в литературном обзоре уделено описанию роли эффекта тяжелого атома в процессах электролюминесценции в полимерных светоизлучающих средах и возможности увеличения эффективности излучения светодиодных структур за счет использования энергии триплетных эксиплексов.

ГЛАВА 2 посвящена описанию экспериментов. Даны химические формулы использованных веществ, рабочие характеристики приборов, методы исследования, методики получения одно- и многослойных полимерных светоизлучающих диодных (ПСД) структур.

В качестве электроактивных полимерных сред использовались полисопряженные полифениленвинилены (ПФВ), полифлуорены (ПФ) и ароматические полиимиды (АПИ) (рис. 1,а-в).

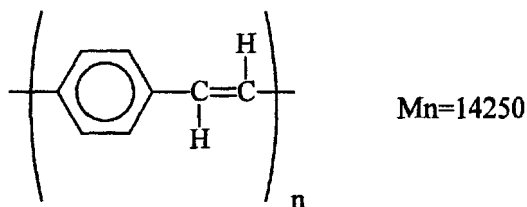


Рис.1 а. Химическая структура полифениленвинилена.

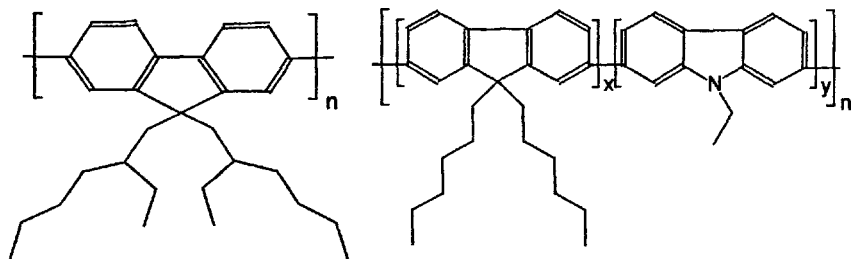


Рис.1, б. Химические структуры полифлуоренов.

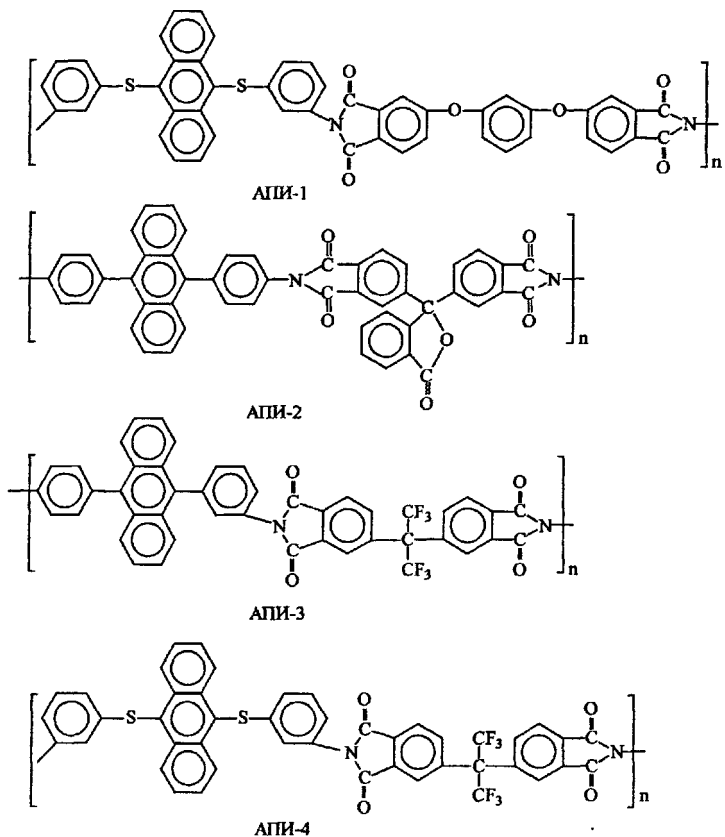
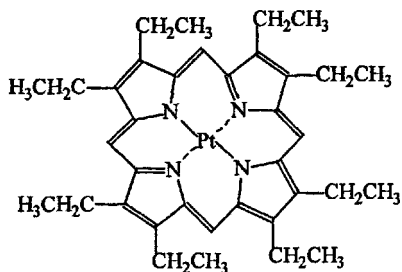
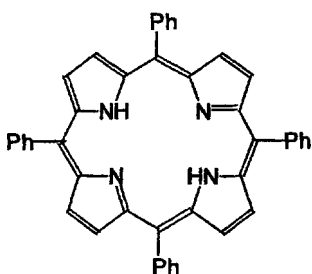


Рис.1 в. Ароматические полиимиды.

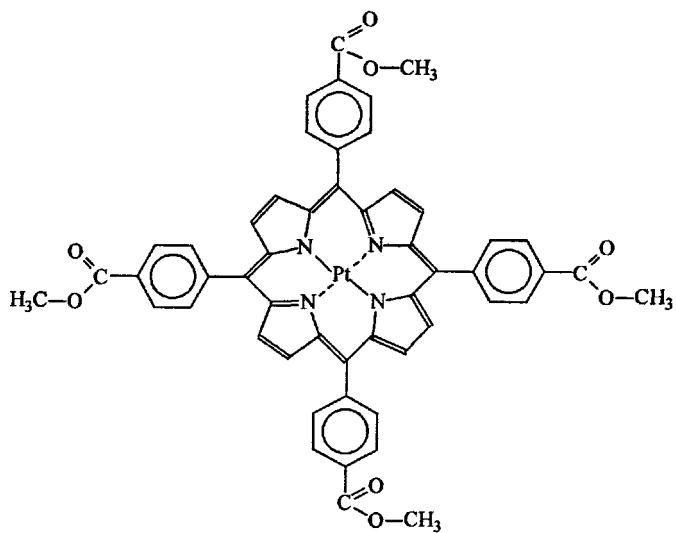
В качестве органических допантов использовались замещенные порфирины и их платиновые комплексы (рис. 2, а), а также цианиновые красители тиатрикарбонианового ряда (рис. 2, б), на основе которых получали нанокристаллические фазы J-агрегатов в слоях. Электролюминесцентные полимерные слои формировали в атмосфере

инертного газа (аргона) методом полива из раствора хлороформа на стеклянную подложку, покрытую прозрачным токопроводящим слоем $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$, на centrifуге (метод "spin coating"). Толщина слоев составляла 100 - 200 нм. Проводящие слои $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ на стеклянной подложке предварительно тщательно обрабатывались ультразвуком в ацетоне.



Рt-ОЭП

Для получения полимерных систем на основе платиновых комплексов порфиринов навески порфирина (0.1 мг) и порошка АПИ (1.0 мг) растворяли в хлороформе (150 мкл) при комнатной температуре. При получении слоев полимерных композитов, содержащих нанофазу J-агрегатов порфиринов в АПИ или ПФ, навески порфирина (0.1 мг) и полимера (1.0 мг) также растворяли в хлороформе (150 мкл) при комнатной температуре. Порфирины предварительно протонировали введением в раствор кислоты CF_3COOH . Для получения слоев, содержащих J-агрегаты красителей, навески ЦК (0.1 мг) и порошка АПИ или ПФ (1.0 мг) растворяли в хлороформе (150 мкл) при 60°C на воздухе. Затем температура раствора циклично изменялась в диапазоне от 12°C до 60°C



Pt-ТОП

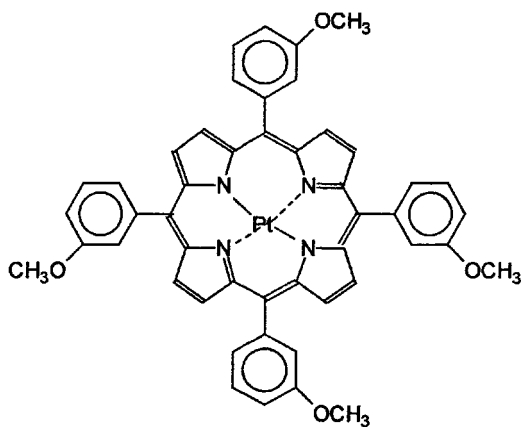


Рис.2 а. Химические структуры порфиринов и их комплексов с платиной.

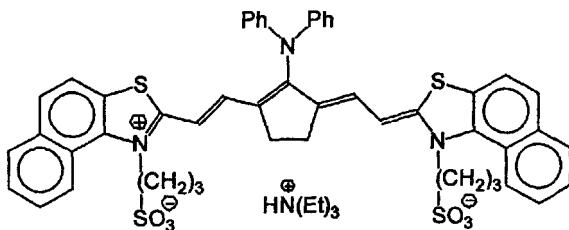


Рис.2 б. Химическая структура триаркарбоцианинового красителя (ТЩК).

12°C до 60°C до тех пор, пока основное количество молекул красителя не переходило в J-агрегаты. Процесс контролировали спектрофотометрически. J-агрегаты ТТКЦ имеют одномерную нитеобразную форму. Распределение J-агрегатов по длине цепи специально не оценивалось.

В работе исследовались одно- и многослойные образцы. На рис. 3 представлена схема многослойной ЭЛ полимерной структуры, содержащей светоизлучающий слой состава АПИ/Pt-порфирин толщиной 100 нм.

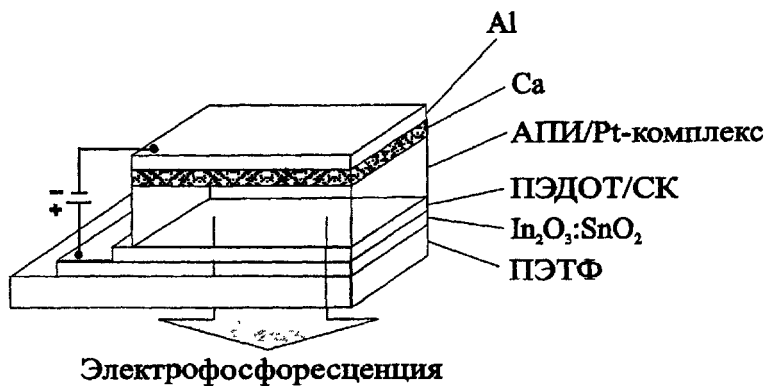


Рис. 3. Многослойная электролюминесцентная полимерная структура, содержащая светоизлучающий слой состава АПИ/Pt-комплекс.

Инжектирующий дырки слой ПЭДОТ наносили на тщательно очищенную поверхность $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$. Слой ПЭДОТ сушили при комнатной температуре в течение 30 мин. Далее формировали слой полимера или композита и наносили инжектирующий электроны электрод Са или Mg:Ag (катод) толщиной 150 нм. Последней стадией было напыление защитного слоя серебра толщиной 600 нм. Все операции проводили в инертной атмосфере аргона. Нанесение металлических инжектирующих электродов выполнялось с использованием универсального вакуумного поста ВУП-5 при давлении 10^{-6} мм рт. ст.

Генерацию ЭЛ осуществляли приложением к образцу напряжения от источника модели 5-25В. Исследования проводили как в режиме постоянного тока, так и при подаче импульсного напряжения. Спектры флуоресценции образцов регистрировали на спектрофлуориметре модели "ШТАСШ-850". Спектры поглощения в полимерных слоях записывались с помощью спектрофотометра PC2000 Plug-in Spectrometer фирмы Ocean Optics. Спектры электролюминесценции регистрировались на приборе SF2000 Fluorescence Spectrometer также фирмы Ocean Optics. Токи в образцах регистрировали универсальным вольтметром В7-21 А. Вольтамперные характеристики получали на установке с автоматической регистрацией формы кривых на ЭВМ. Толщина слоев контролировалась с помощью профилографа-профилометра модели М-170, интерференционного микроскопа модели МИИ-4М с визуализацией изображения на ЭВМ, а также путем измерения емкости. Яркость излучения измерялась на приборе ЛЮКСМЕТР/ЯРКОМЕР "ТКА-04/3". В работе использован атомно-силовой микроскоп модели PERMAT-2000.

ГЛАВА 3 включает данные, относящиеся к исследованию ЭЛ полимерных тонкослойных структур, содержащих наноразмерную фазу J-агрегатов ТТЦК. Был использован новый тип производных ТТЦК, образующих J-агрегаты со спектром поглощения в ИК-области. Полоса поглощения таких J-агрегатов в плёнке АПИ имеет максимум при длине волны 1050 нм (рис. 4).

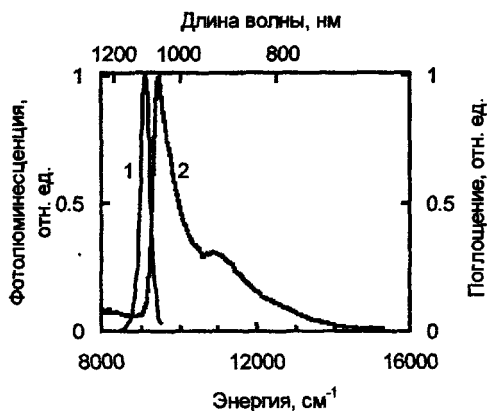


Рис. 4. Спектры поглощения и излучения системы полимер/J-агрегаты. Спектр ФЛ J-агрегатов красителя ТТЦК (5 % вес.) в АПИ (кривая 1). Спектр поглощения системы АПИ/J-агрегаты (кривая 2).

Присутствие плеча на высокоэнергетической стороне пика поглощения J-агрегатов указывает на присутствие некоторого количества свободных молекул красителя ТТЦК, которое остается в растворе в процессе роста J-агрегатов и сохраняется в слое АПИ.

При действии света с длиной волны 950 нм на слои АПИ, содержащие J-агрегаты, наблюдается фотолюминесценция (ФЛ) с максимумом при 1100 нм (рис. 4, кривая 1). Однослойные светодиодные структуры с чистым АПИ дают зеленую ЭЛ с максимумом при 565 нм (рис. 5, кривая 1). В присутствии J-агрегатов ТТЦК вместо полосы ЭЛ АПИ регистрируется только излучение с $\lambda_{\text{max}}=1100$ нм (рис. 5, кривая 2). Данный факт указывает на то, что нановолокна J-агрегатов ведут себя как эффективные акцепторы энергии в этих полимерных матрицах. Поскольку в эксперименте мы использовали структуры, не

содержащие электронные транспортные слои, был получен относительно низкий квантовый выход, не превышающий 0,5 %.

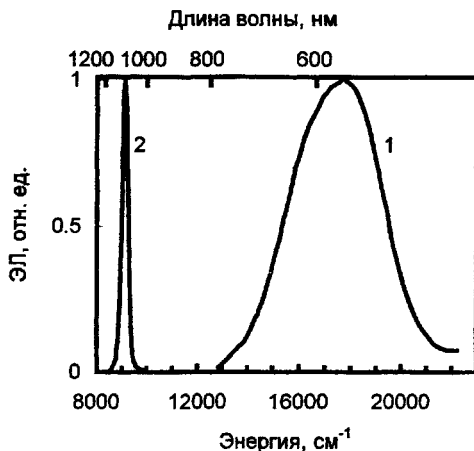


Рис. 5. Спектры ЭЛ однослойных светоизлучающих структур на основе различных полимерных систем. Чистый АПИ (кривая 1). АПИ/J-агрегаты (кривая 2).

Измеренный полярографический потенциал окисления для ТТЦК (+0,7 В) соответствует фактически уровню ВЗМО красителя. Ранее было показано, что для смеси молекул различных ЦК и J-агрегатов их уровни потенциалов окисления ($E_{1/2}^{ок}$) расположены близко друг от друга. Можно ожидать, что и в полимерной среде уровни молекул ТТЦК и их J-агрегатов будут также расположены близко (рис. 6). Разность значений уровней энергии ($\Delta E_g^{J-агр}$) между ВЗМО и НСМО для J-агрегатов, определенная по величине низкоэнергетического края их полосы поглощения в слое АПИ/J-агрегаты, была получена равной 1,1 эВ. Ранее было показано, что уровни электронных транспортных центров (3,3 эВ или -1,34 эВ относительно насыщенного

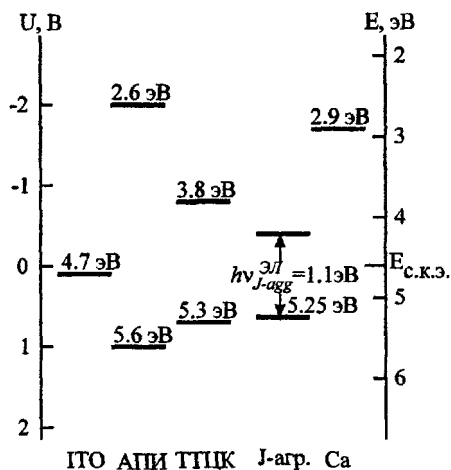


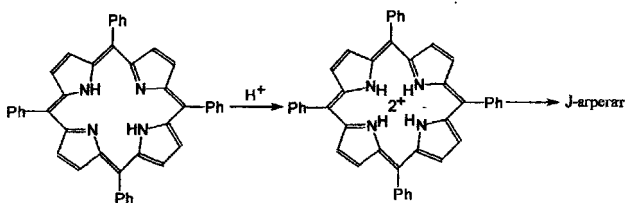
Рис. 6. Схема энергетических уровней светоизлучающих структур на основе системы
ПИ/ J-агрегаты.

каломельного электрода) располагаются ниже дна зоны проводимости в АПИ (2,6 эВ) (рис. 6). Что касается дырочных транспортных центров, они расположены внутри запрещенной зоны на уровне = 5,3 эВ (+0,71 эВ), тогда как верхний уровень валентной зоны в АПИ равен = 5,6 эВ. Можно предположить, что из электродов в слой ТТЦК/АПИ инжектируются одновременно электроны и дырки непосредственно на транспортные центры. Мы предположили, что аналогичный механизм электронно-дырочной инжекции наблюдается в слоях АПИ, содержащих J-агрегаты ТЩК- Важно подчеркнуть, что в присутствии J-агрегатов Эл самой матрицы АПИ не наблюдалась. Это может быть обусловлено либо эффективным поглощением экситонной энергии нанокристаллической фазой, как следует из диаграммы энергетических уровней (рис. 6), либо транспортом носителей по нановолокнам J-агрегатов.

ГЛАВА 4 посвящена изучению электролюминесценции (ЭЛ) полимерных слоев, содержащих тетрафенилзамещенные порфирины и их J-

агрегаты. Явление ЭЛ в органических низкомолекулярных и полимерных средах широко исследуется в настоящее время в связи с рядом важных практических приложений. Безусловный интерес оно может представлять при изучении таких важных вопросов, как перенос энергии в биологических объектах, например в процессах фотосинтеза. Как указывалось выше, в результате рекомбинации электронов и дырок в полимерной матрице образуются подвижные возбужденные состояния — экситоны, способные передавать свою энергию на присутствующие в среде различные акцепторы. Релаксация последних сопровождается испусканием квантов ЭЛ. В качестве таких акцепторов нами были впервые использованы J-агрегаты тетрафенилзамещенных порфиринов.

Полимерными матрицами служили ароматические полиимиды (АПИ). Тонкие слои получали поливом из раствора хлороформа, содержащего АПИ-1, молекулы порфиринов (рис. 2.а) и их J-агрегаты. Порфирины предварительно протонировали введением в раствор кислоты CF_3COOH , поскольку лишь протонированные молекулы порфиринов образуют J-агрегаты.



Протонирование шло по приведенной выше реакции.

При приложении разности потенциалов 10 В к слоям АПИ, содержащим в качестве допанта J-агрегаты молекул тетрафенилзамещенного порфирина (ТФП), наблюдалась ЭЛ (рис. 7). Как показал анализ полученных данных, спектр включает несколько индивидуальных полос, принадлежащих различным химическим компонентам в системе. Полоса с максимумом при 530 нм

принадлежит ЭЛ самого АПИ-1, тогда как спектр с максимумом в области 670 нм обусловлен излучением свободных молекул порфирина. В работе впервые удалось зарегистрировать ЭЛ J-агрегатов, которая, как видно из рисунка,

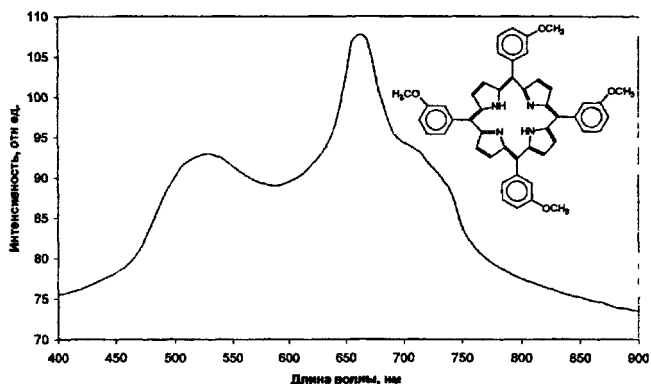


Рис. 7. Спектр ЭЛ полимерного слоя, содержащего молекулы порфирина и их J-агрегаты. присутствует в результирующем спектре в виде плеча в области 700 - 730 нм. Из полученных результатов следует, что J-агрегаты, как и не участвующие в агрегации молекулы порфиринов, являются акцепторами энергии возбуждения синглетных экситонных состояний.

Методом атомно-силовой микроскопии зафиксировано трехмерное изображение стеклянной подложки (рис. 8, а) и J-агрегатов ТФП (рис.8, б), полученных методом медленного (2 см/час) извлечения образца из раствора, содержащего J-агрегаты порфирина.

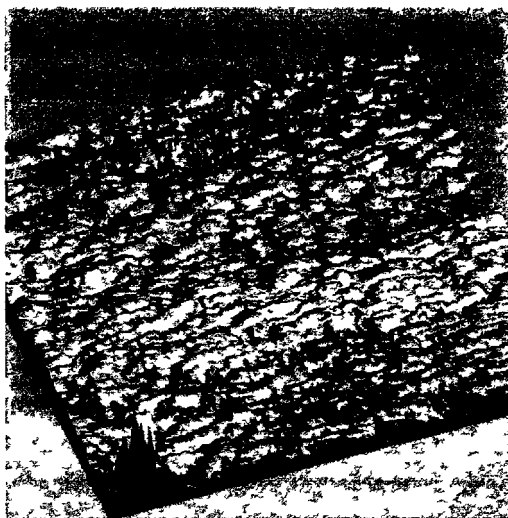


Рис 8 а Структура стеклянной подложки, на которую наносился слой J-агрегатов

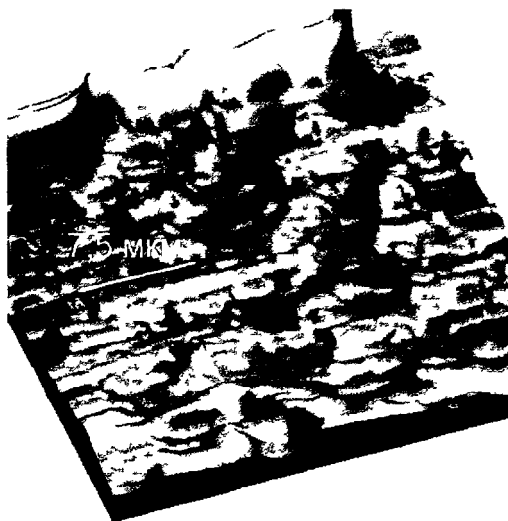


Рис 8 б Структура J-агрегатов ТФП

ГЛАВА 5 посвящена изучению ЭФ полимерных слоев, дотированных платиновыми комплексами порфиринов. В основе механизма ЭФ лежит хорошо известный в фотохимии эффект усиления спин-орбитального взаимодействия в молекулах, содержащих тяжелые атомы. Сегодня ведется интенсивный поиск новых электрофосфоресцентных высокомолекулярных материалов и систем. Изучаются особенности механизмов процессов, лежащих в основе явления ЭФ во вновь полученных светоизлучающих полимерных структурах, включая перенос энергии экситонов с полимера на люминофор. Исследуется влияние спектральных и электрофизических характеристик, а также строения молекулярных допантов, содержащих атомы тяжелых металлов, на механизм ЭФ. В работе впервые изучены электрофосфоресцентные свойства полимерных структур на основе нового типа проводящих полимеров с эффективным электронно-дырочным транспортом - ароматических полиимидов (АПИ). На основании полученных спектральных и электрофизических данных обсуждается механизм переноса электронного возбуждения в этих новых электроактивных полимерных средах. Основные результаты получены для образцов на основе АПИ-1. В качестве низкомолекулярных допантов, содержащих атомы тяжелых металлов, использовали 5,10,15,20-тетраakis(4-метоксикарбонилфенил) порфирин платины (II) (Pt-ТФП) и 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин платины (II) (Pt-ОЭП) (рис. 2 а).

Спектры оптического поглощения и фотолюминесценции (ФЛ) индивидуальных компонентов, входящих в состав композиций Pt-ТФП/АПИ-1 и Pt-СЭП/АПИ-1, представлены на рисунках 9 и 10. Поскольку одним из основных условий в процессах переноса электронного возбуждения является перекрытие спектров излучения доноров со спектрами поглощения акцепторов, при выборе компонентов особое внимание обращалось на взаимное расположение соответствующих полос. Основные результаты приведены для систем на основе АПИ-1.

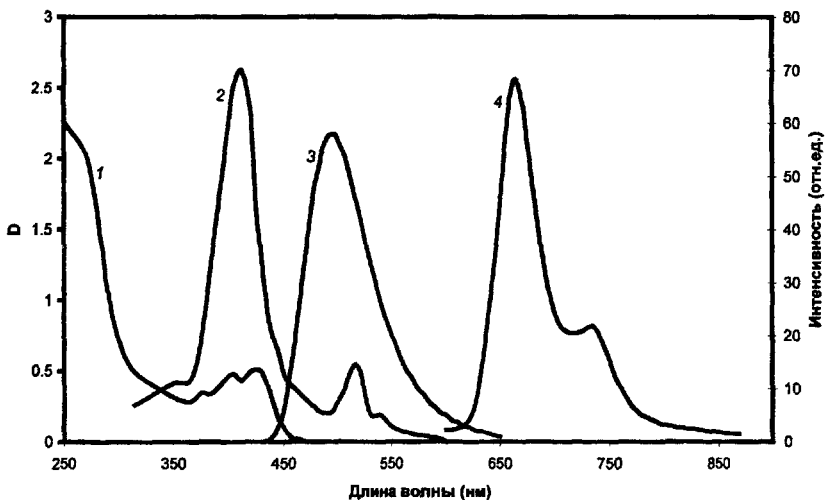


Рис. 9. Спектры оптического поглощения (1,2) и фотолуминесценции (3,4) слоев: АПИ-1 (1), Pt-ТФП в ПК (2) и АПИ-1 и Pt-ТФП в ПК при возбуждении светом с длиной волны 350 нм (3) и 450 нм (4) соответственно.

Спектры фотолуминесценции АПИ-1 (рис. 9, кривая 3 и рис. 10, кривая 2) и полосы поглощения Pt-ТФП (кривая 2) и Pt-ОЭП (кривая 1) перекрываются в области длин волн 430 — 600 нм, указывая на возможность эффективного переноса энергии в обеих системах. На рис. 11 приведены данные по влиянию концентрации Pt-ТФП на форму спектров электролюминесценции полимерных композиций состава АПИ-1/Pt-ТФП в светодиодных структурах. У всех изученных АПИ спектр ЭЛ представляет собой широкую одиночную полосу с максимумом в области 490 - 520 нм (рис. 11, кривая 1). По мере роста концентрации Pt-ТФП в полимерном слое уменьшается амплитуда полосы ЭЛ полимерной матрицы и одновременно появляются новые интенсивные полосы с максимумами при 670 и 778 нм. Первая полоса, соответствующая спектру флуоресценции (рис. 9, кривая 4), связана с излучательной релаксацией

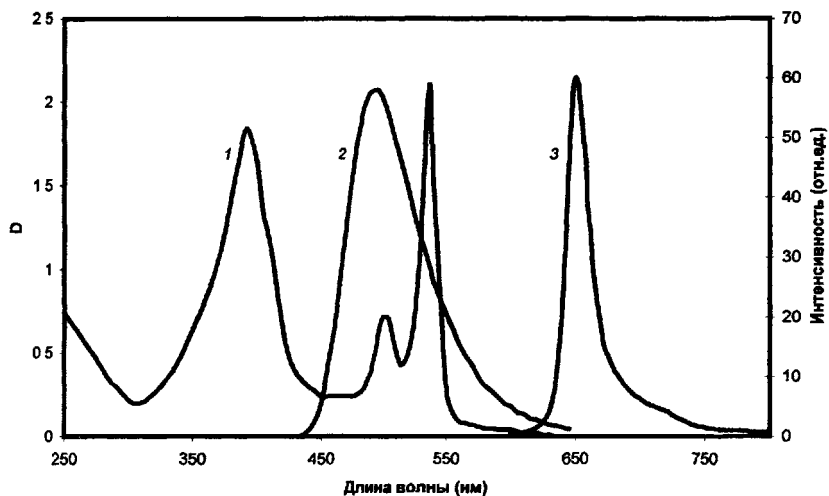


Рис. 10. Спектры оптического поглощения (1), флуоресценции (2) и электрофосфоресценции (3) слоев: Pt-ОЭП в ПК (1), АПИ-1 при возбуждении светом с длиной волны 350 нм (2) и Pt-ОЭП (10% вес.) в АПИ-1 (3).

синглетно-возбужденных молекул Pt-ТФП. Характерный сдвиг максимума у полосы ЭЛ на 10 нм в длинноволновую сторону по сравнению со спектром ФЛ ($\lambda_{\text{макс}} = 660$ нм) объясняется различием в механизме этих процессов. Длинноволновые полосы в спектрах ЭЛ АПИ/Pt-ТФП при повышенном содержании Pt-ТФП (рис. 11, кривые 4 и 5), полностью совпадающие со спектром ФЛ молекул этого комплекса (рис. 12, кривая 2), обусловлены его ЭФ. Это непосредственно указывает на вклад триплетных состояний Pt-ТФП в результирующий спектр ЭФ системы. Исходя из полученных данных, а также представлений, имеющих в фотохимии полимеров, можно предположить протекание ряда основных процессов (1) с участием триплетных комплексов платины **T(Pt-ТФП)**.

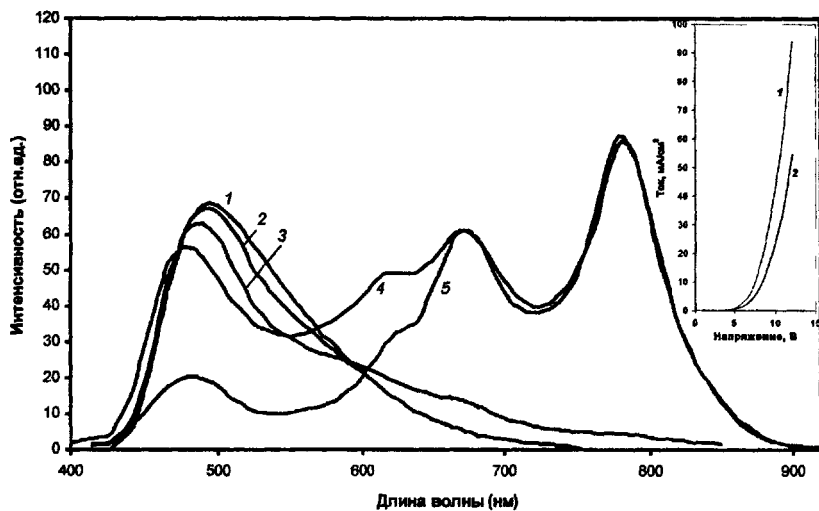
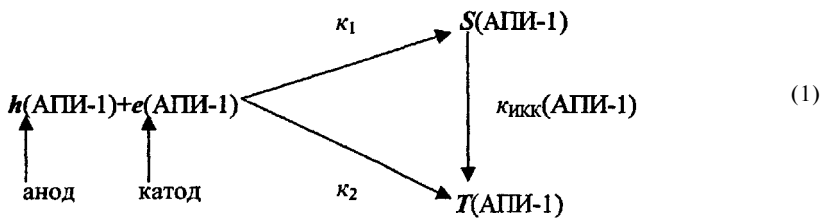


Рис. 11. Спектры электрофосфоресценции светоизлучающих слоев состава АПИ/Pt-ТФП при различном по весу процентном содержании комплекса: чистый АПИ - (1), 5% - (2), 10% - (3), 20% - (4) и 40% - (5). Вставка: вольтамперные характеристики АПИ-1 - (1) и АПИ-1/Pt-ОЭП-(2).



Фосфоресценция

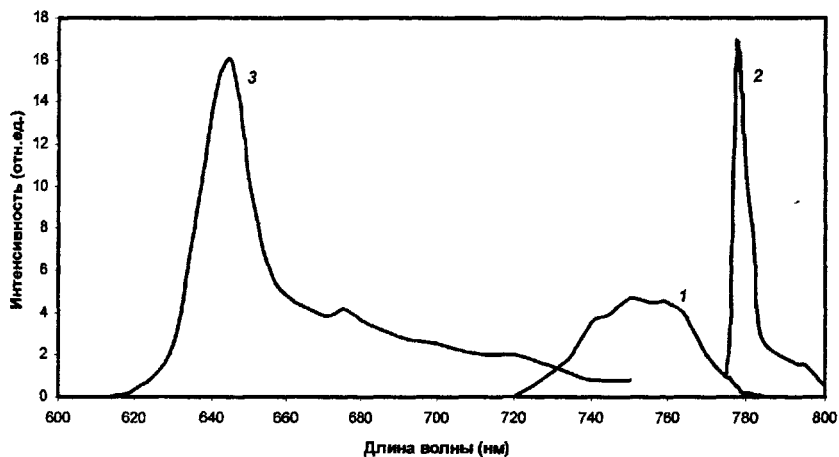
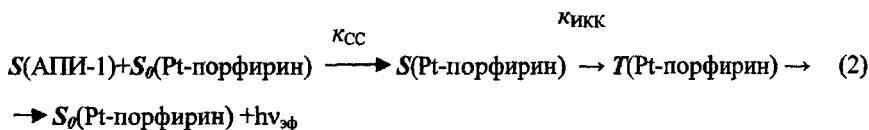


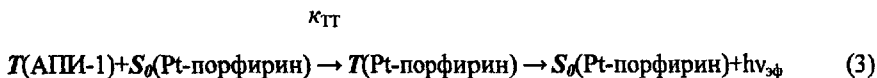
Рис. 12. Спектры фосфоресценции полимерных слоев: чистый АПИ-1 - (1), Pt-ТФП в поликарбонате - (2) и Pt-ОЭП в поликарбонате - (3).

Первичными стадиями механизма ЭФ (реакция 1) являются инжекция дырок $h(\text{АПИ-1})$ и электронов $e(\text{АПИ-1})$ из электродов в слой АПИ-1 и их бимолекулярная рекомбинация в объеме полимера, приводящая к образованию синглетных $S(\text{АПИ-1})$ и триплетных $T(\text{АПИ-1})$ экситонных состояний с вероятностью κ_1 и κ_2 . Перенос энергии экситонов на молекулы комплекса платины может происходить как по дальнедействующему диполь-дипольному механизму Фёрстера, так и контактному механизму туннелирования Декстера. Диполь-дипольный механизм является резонансным процессом, в котором для каждой конкретной системы, включающей донор (Д) и акцептор (А), перенос возможен только между синглетными состояниями. При этом спины Д и А не изменяются. Эффективность такого процесса зависит от степени перекрытия спектра испускания Д и полосы поглощения А и уменьшается обратно

пропорционально шестой степени расстояния между центрами переноса. Она характеризуется величиной фёрстеровского радиуса переноса (R_0), равного среднему расстоянию между Д и А, на котором вероятность переноса энергии возбуждения равна вероятности релаксации возбужденного состояния Д. Перенос энергии по короткодействующему механизму Декстера представляет собой процесс туннелирования электрона между Д и А, расположенными на расстоянии менее 1 нм. В отличие от диполь-дипольного механизма, здесь сохраняется лишь суммарный спин системы, а не отдельно спин Д и спин А. Таким образом, становится разрешенным триплет-триплетный (Т-Т) перенос энергии между Д и А. Необходимо, чтобы спектр фосфоресценции полимерной среды хотя бы частично перекрывался со спектром, связанным с электронным переходом из основного синглетного состояния на низший триплетный уровень у А. Компоненты, входящие в транспортный светоэмиссионный слой АПИ/Pt-ТФП, выбирались таким образом, чтобы их спектрально-энергетические характеристики соответствовали выше указанным условиям. Рост концентрации триплетных экситонов в полимерном слое возможен по реакции (2),



включающей две стадии: синглет-синглетный перенос энергии и интеркомбинационную конверсию с константами процессов $\text{к}_{\text{СС}}$ и $\text{к}_{\text{ИКК}}$. Реакция (3) протекает по туннельному механизму. Возможен обратный перенос энергии (4).





Как следует из данных по влиянию концентрации Pt-ТФП на спектр ЭФ допированных слоев АПИ-1 (рис. 11), излучение комплекса наблюдается лишь при его больших концентрациях (кривые 4 и 5). ЭФ отсутствует даже в образцах, содержащих 10% Pt-ТФП, т.е. когда расстояние между соседними молекулами не превышает 25 Å. В таких условиях максимальное удаление молекулы комплекса от образующегося экситона равно половине этой величины - $R = 12.5 \text{ \AA}$. Расстояние R_0 определялась из выражения (1),

$$R_0^6 = 1,25 \cdot 10^{17} \frac{\Phi_E}{n^4} \int_0^\infty F_D(\bar{\nu}) \varepsilon_A(\bar{\nu}) \frac{d\bar{\nu}}{\bar{\nu}^4} \quad (1)$$

где Φ_E - квантовый выход флуоресценции донора (АПИ-1), n - показатель преломления АПИ-1, $F_D(\bar{\nu})$ — спектр флуоресценции АПИ-1 в шкале волновых чисел, нормированный на единицу ($\int F_D(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = 1$). Справедливо ожидать переноса синглетной энергии с макромолекулы $S(\text{АПИ-1})$ $S_0(\text{Pt-ТФП})$ о реакции (2) с большим значением константы процесса κ_{cc} и появления полосы ЭФ, принадлежащей триплетам Pt-ТФП, образующимся на второй стадии с константой $\kappa_{инк}$. Однако экспериментально не регистрируется излучение триплетных молекул Pt-ТФП при концентрации 10% вес. (рис. 11, кривая 3). Присутствует спектр ЭЛ, связанный с излучением синглетных возбужденных состояний АПИ-1. Вклад излучения триплетов допанта в спектр ЭЛ системы не становится преобладающим даже при очень большой концентрации Pt-ТФП (кривые 4 и 5). Одновременно в спектре присутствует полоса, принадлежащая излучению синглетно-возбужденных молекул комплекса. Низкая интенсивность ЭФ в системе **АПИ-1/Pt-ТФП** может быть связана с присутствием в молекулах

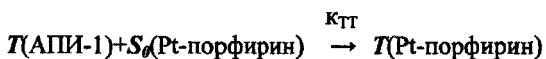
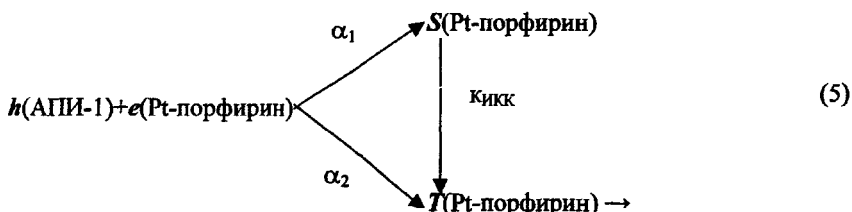
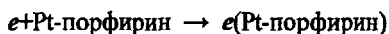
Pt-ТФП карбоксильных групп, являющихся эффективными тушителями синглетных экситонных состояний.

Поведение системы резко изменялось при введении в слой АПИ-1/Pt-ОЭП. Уже при концентрации Pt-ОЭП 10% вес. наблюдается интенсивное излучение ЭФ в виде одиночной полосы, принадлежащей триплетам этих частиц (рис. 10, кривая 3). Значение R_s для системы АПИ/Pt-ОЭП, полученное из выражения (1), равно 43 \AA . При условии гомогенного распределения это существенно больше максимального расстояния между экситоном и молекулой Pt-ОЭП, равного 25 \AA . Поэтому вероятен эффективный синглет-синглетный перенос энергии.

Для анализа возможности протекания прямого Т-Т-переноса энергии необходима информация о положении триплетных уровней Д и А. Поскольку спектр фосфоресценции АПИ-1, имеющий максимум при $\lambda_{\text{макс}} = 750 \text{ нм}$ (рис. 12, кривая 1), значительно сдвинут в низкоэнергетическую область по отношению к полосе фосфоресценции комплекса Pt-ОЭП ($\lambda_{\text{макс}} = 645 \text{ нм}$), Т-Т-перенос в такой системе невозможен. Наоборот, в случае АПИ-1/Pt-ТФП Т-Т-перенос может иметь место, поскольку полоса фосфоресценции молекул Pt-ТФП (рис. 12, кривая 2) находится с низкоэнергетической стороны по отношению к полосе фосфоресценции АПИ-1 (кривая 1). Действительно, в системе АПИ-1/Pt-ТФП в присутствии большой концентрации Pt-ТФП в результирующем спектре ЭФ (рис. 11, кривая 5) наиболее интенсивная полоса принадлежит триплетам комплекса.

Наконец, возможен механизм, при котором комплексы платины непосредственного акцептируют инжектированные носители зарядов в объеме. Последние могут являться акцепторами прежде всего отрицательных носителей заряда - электронов. Косвенно на такое поведение Pt-ОЭП указывают вольтамперные характеристики чистой полимерной матрицы и слоев АПИ-1/Pt-ОЭП (рис. 11). Как видно, величина тока в слоях АПИ-1/Pt-ОЭП уменьшается

вдвое по сравнению с чистым АПИ-1. Таким образом, рекомбинация инжектированных в слой полимера дырок происходит не только со свободными электронами, но и электронами, захваченными на молекулах Pt-ОЭП как на ловушках. При этом возбужденные состояния оказываются локализованными непосредственно на молекулах люминофора-акцептора, и затем следует релаксация с испусканием кванта ЭФ. (реакции 5).



ВЫВОДЫ:

1. Разработаны и подробно исследованы датированные полимерные электролюминесцентные системы на основе ароматических полиимидов и полифениленвиниленов. В качестве люминофоров впервые использованы наноразмерные J-агрегаты трикарбоцианиновых красителей со спектром излучения в ближней ИК-области ($\lambda_{\text{макс}} = 1100 \text{ нм}$). Предложена энергетическая схема процессов, протекающих в разработанных электролюминесцентных материалах.
2. Впервые получены электролюминесцентные полимерные структуры, содержащие J-агрегаты порфиринов. В качестве полимерной среды с биполярным транспортом использованы ароматические полиимиды. Зарегистрирован широкий спектр электролюминесценции, включающий полосу в области 700-730 нм, принадлежащую J-агрегатам порфиринов.
3. Методом атомно-силовой микроскопии получено изображение J-агрегатов тетрафенилзамещенного порфирина, сформированных на стеклянной подложке путем осаждения из раствора. J-агрегаты имеют стержнеобразную форму, длина которой превышает 5 мкм.
4. Исследованы электрофосфоресцентные свойства полимерных структур на основе ароматических полиимидов различного строения, содержащих в качестве допантов Pt-комплексы.

5. Показано, что образование триплетных состояний в системе АПИ/Pt-ОЭП происходит в результате захвата инжектированных электронов молекулами Pt-комплексов и последующей рекомбинацией с дырками. Квантовая эффективность электрофосфоресценции у таких светодиодных структур достигает 2%. Спектр электрофосфоресценции имеет форму узкой одиночной полосы, принадлежащей излучению триплетов Pt-комплексов, что указывает на полный перенос энергии с матрицы на допант.

Материалы диссертации опубликованы в следующих изданиях:

1. Mal'tsev E.I., Lypenko D.A., Shapiro B.I., Bobinkin V.V., Tameev A.R., Kirillov S.V., Schoo H.F.M. and Vannikov A.V. Near-infrared electroluminescence in polymer composites based on organic nanocrystals // Appl. Phys. Lett. 16 (2002) 3088.
2. Mal'tsev E.I., Lypenko D.A., Bobinkin V.V., Shapiro B.I., Kirillov S.V., Tolmachev A.I., Slominsky Yu.L., Schoo H.F.M. and Vannikov A.V. Electroluminescence of polymer/J-aggregate nanocomposites in the near-IR // Proceedings of the 2002 International Conference on the Science and Technology of Emissive Displays and Lighting, September 23-26, 2002, Ghent, Belgium, p.209.
3. Мальцев Е.И., Лыпенко Д.А., Бобинкин В.В., Шапиро Б.И., Тамеев А.Р., Толмачев А.И., Сломинский Ю.Л., Брусенцева М.А., Кириллов С.В., Схо Г.Ф.М., Ванников А.В. Инфракрасная электролюминесценция в полимерных композитах на основе органических нанокристаллов // Электрохимия 40 (2004) 279.

4. Mal'tsev E.I., Lypenko D.A., Bobinkin V.V., Kirillov S.V., Shapiro B.I., Schoo H.F.M., and Vannikov A.V. Electroluminescence of Organic Molecular Nanocrystals in Conducting Polymers // International Conference "Spectroelectrochemistry of Conducting Polymers", Moscow, 2002, Book of abstracts, p. 49.
5. Mal'tsev E.I., Lypenko D.A., Bobinkin V.V., Kirillov S.V., A.I. Tolmachev, YuX. Slominsky, Shapiro B.I., Schoo H.F.M., and Vannikov A.V. Near-Infrared Electroluminescence in Polymer/J-aggregate Nanocomposites // International Conference "Spectroelectrochemistry of Conducting Polymers", Moscow, 2002, Book of abstracts, p. 81.
6. Mal'tsev E.I., Lypenko D.A., Kirillov S.V., Shapiro B.I., Rumyantseva V.D., Mironov A.F., Slominsky Yu.L., Tolmachev A.I., Schoo H.F.M., Vannikov A.V. Electroluminescence of Polymer Composites based on Cyanine and Porphyrin J-aggregates // International Workshop on Electrochemistry of Electroactive Materials (WEEM-2003), Bad Herrenalb, Germany, 2003, Book of abstracts, p. P1 8.
7. Мальцев Е.И., Лыпенко Д.А., Кириллов С.В., Шапиро Б.И., Schoo H.F.M., Ванников А.В. Электролюминесценция полимерных нанокомпозитов на основе органических нанокристаллов // Международная конференция «Электрокатализ в электрохимической энергетике», Москва, 2003, Тезисы докладов, с. 25.
8. Мальцев Е.И., Кириллов С.В., Румянцева В.Д., Брусенцева М.А., Миронов А.Ф., Лыпенко Д.А., Ванников А.В. Электролюминесценция J-агрегатов тетрафенилзамещенных порфиринов в полимерных матрицах // IX Международная конференция по химии порфиринов и их аналогов, Суздаль, 2003, Тезисы докладов, с. 204.

9. Mal'tsev E.I., Lypenko D.A., Kirillov S.V., Shapiro B.I., Rumyantseva V.D., Mironov A.F., Slominsky Yu.L., Tolmachev A.I., Schoo H.F.M., Vannikov A.V. New Electroluminescent Polymer Materials Based on Cyanine and Porphyrin Nanocrystals //12th International Symposium "Advanced Technologies: Basic Studies of Problems in Information Display (FLOWERS'2003), Korolev, Moscow Region, Symposium proceedings, p. 82.

10. Мальцев Е.И., Кириллов С.В., Лыпенко Д.А., Бобинкин В.В., Шапиро Б.И., Толмачев А.И., Сломинский Ю.Л., Схо Г.Ф.М., Ванников А.В. Электролюминесцентные полимерные нанокompозиты на основе J-агрегатов с излучением в ближней ИК-области // III Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры - 2004», Москва 2004, Труды конференции, с. 288.

11. Мальцев Е.И., Брусенцева М.А., Кириллов С.В., Румянцева В.Д., Лыпенко Д.А., Берендяев В.И., Миронов А.Ф., Питькин А.С., Schoo H.F.M., Новиков С.В., Ванников А.В. Электрофосфоресценция ароматических полиимидов в присутствии комплексов платины // Высокомолекулярные соединения (в печати).

Результаты работы также были представлены на следующих Международных конференциях:

1. «Ten Years Dutch-Russian Scientific Cooperation», October 2003, The Hague, Holland.
2. «Samsung Technical Forum», 15-16 March 2004, Moscow.

Принято к исполнению 13/10/2004
Исполнено 14/10/2004

Заказ № 370
Тираж: 100 экз.

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900
Москва, Балаклавский пр-т, 20-2-93
(095) 747-64-70
(095) 318-40-68
www.autoreferat.ru

№21022

РНБ Русский фонд

2005 - 4

21835