

УДК 535.665.7

НОВЫЕ ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ ДИОДНЫХ УСТРОЙСТВ

© 2013 г. Р. И. Аветисов, О. Б. Петрова, А. А. Аккузина,
А. В. Хомяков, Р. Р. Сайфутяров, А. Г. Чередниченко,
Т. Б. Сагалова*, Н. А. Макаров, И. Х. Аветисов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Изучены закономерности полиморфизма в высокочистых кристаллических три-(8-оксихинолятах) алюминия, галлия и индия (Meq_3) в интервале температур от 300 до 712 К. По результатам анализа спектров фотолюминесценции, спектров комбинационного рассеяния света и рентгенофазового анализа построена обобщенная картина, согласно которой последовательность полиморфных переходов для всех изученных соединений одинакова: $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \delta \rightarrow \gamma \rightarrow \epsilon$.

На основе высокочистых однофазных препаратов изученных металлокомплексов и оксида бора синтезированы новые гибридные материалы: объемные образцы (методом сплавления), тонкие пленки (вакуумным термическим испарением). Изучены фото- и электролюминесцентные свойства гибридных материалов при комнатной температуре. Установлено, что для объемных гибридных материалов увеличение времени синтеза с 5 до 60 мин приводит к смещению максимума спектра фотолюминесценции от значения, характерного для чистого $\delta(\gamma)-Meq_3$ в коротковолновую область спектра на 40 нм для Alq_3 , 15 нм для Gaq_3 и 10 нм для Inq_3 .

Ключевые слова: металлокомплексы, органические люминофоры, полиморфизм, гибридные материалы, электролюминесценция.

Введение

Органические полупроводниковые материалы к настоящему времени стремительно вытесняют классические полупроводники во многих технологиях оптоэлектронных приборов. В первую очередь это относится к наноразмерным пленочным люминофорам в связи с бурным развитием технологий органических светоизлучающих диодов (ОСИД—OLED) [1, 2]. Вместе с тем перспектива развития нового поколения энергосберегающих осветительных устройств связана с разработкой стабильных и дешевых материалов и технологий на их основе. К таким материалам относятся и гибридные органо-неорганические материалы, интерес к которым постоянно растет [3]. Ниже рассмотрена возможность создания гибридных материалов на основе боратной неорганической матрицы и металлоорганических люминофоров для электролюминесцентных устройств. При этом особое внимание уделено примесной и фазовой чистоте препаратов, так как именно эти параметры играют существенную роль в полупроводниковых устройствах.

Экспериментальная часть

Методика исследования полиморфных переходов в три-(8-оксихинолятах) алюминия, галлия, индия. Известно, что молекулы три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия и индия (Alq_3 , Gaq_3 , Inq_3)

могут существовать в виде двух изомеров: меридионального (*mer-*) и фронтального (*fac-*) [4], которые в твердой фазе образуют от четырех до пяти полиморфных модификаций. При этом данные об условиях получения и трансформации одной модификации в другую противоречивы [5—13].

Meq_3 ($Me = Al, Ga, In$) подвержены окислению на воздухе и в парах воды. Поэтому для изучения полиморфизма в структурах Meq_3 была разработана методика измерений, исключающая взаимодействие порошковых препаратов с атмосферой (рис. 1). Особо чистый порошковый препарат (>99,995 % (масс.) для всех препаратов) в количестве 20 мг загружали в ампулы из кварцевого стекла с плоским дном из кварцевой мембраны толщиной 0,3 мм. Кварцевая мембрана позволяла без искажений снимать спектры фотолюминесценции (**ФЛ**) и комбинационного рассеяния света (**КРС**) в режиме обратного отражения. Ампулы откачивали до давления остаточных газов $\sim 10^{-5}$ торр и отпаивали или сразу после вакуумирования, или после напуска аргона ос.ч. (250 торр, 1 торр = 133,322 Па). Ампулы с препаратом отжигали в однозонной печи в интервале температур 300—720 К при точности поддержания температуры ± 1 К. После выдержки при заданной температуре (0,5 или 1 ч) проводили закалку ампулы с препаратом в воде со льдом.

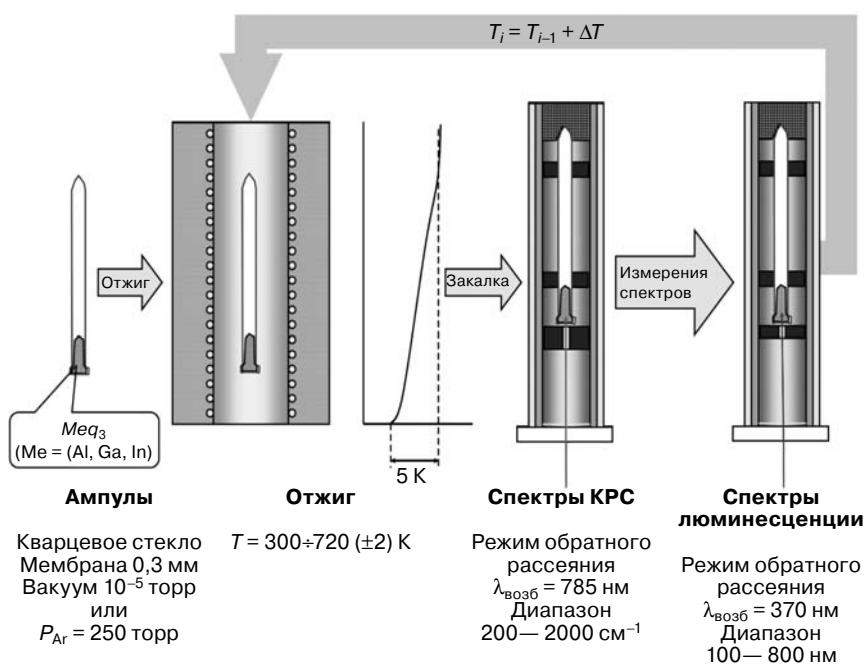


Рис. 1. Схема методики изучения полиморфных переходов в три-(8-оксихинолятах) алюминия, галлия, индия

Спектральные измерения проводили, помещая ампулы с препаратом в специально изготовленную осесимметричную измерительную ячейку. Ампулу в ячейке фиксировали и центрировали специальными уплотняющими кольцами.

Регистрацию спектров ФЛ и КРС органических препаратов проводили при комнатной температуре на спектрометре Ocean Optics (QE65000). Спектры ФЛ измеряли в диапазоне длин волн от 400 до 800 нм с шагом 0,79 нм при возбуждении диодным лазером (370 нм). Спектры КРС регистрировали при возбуждении полупроводниковым лазером (с длиной волны $\lambda = 785 \text{ нм}$) в диапазоне частот $20-2000 \text{ см}^{-1}$ с шагом $2,5 \text{ см}^{-1}$. Излучение регистрировали детектором на основе двухмерной ПЗС-матрицы размером 1044×64 пикселей с покадровым переносом (FFT-CCD) Hamamatsu S7031-1006. Отношение сигнал/шум составляло $>1000 : 1$. Время интегрирования — 30 с.

Воспроизводимость результатов спектральных измерений на одной и той же ампуле с одним препаратом была не хуже 5 % (отн.). Длительность экспозиции и атмосфера ампулы не оказывали влияния в пределах 5 % (отн.) на результаты измерений.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошковых препаратов проводили на дифрактометре Bruker Advance, изучение $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154184 \text{ нм}$), с шагом $0,05^\circ$ в режиме накопления импульсов по 2,5 с на точку. В качестве подложки использовали пластину Si (100), которая не давала гало и отражения на малых углах. Съемку проводили в вакууме (10^{-2} торр).

Синтез гибридных материалов.

Гибридные материалы (ГМ) на основе стеклянной боратной матрицы (B_2O_3) и комплексов Meq_3 были синтезированы в виде объемных образцов и тонких пленок. Содержание Meq_3 в

гибридных материалах составляло ~1 %. Объемные образцы ГМ получали сплавлением обезвоженного B_2O_3 с высокочистым Meq_3 с последующим вытягиванием «стеклянных» гибридных материалов (СГМ) пластин и нитей. Пленочные образцы гибридных материалов (ПГМ) получали вакуумным термическим напылением B_2O_3 и Alq_3 из независимых испарителей на стеклянные подложки с прозрачным проводящим слоем ИТО, выполняющим функцию анода. Толщину осаждаемых пленок варьировали от 100 до 300 нм. Для анализа электролюминесцентных свойств в качестве катода на ПГМ наносили слой Al толщиной 50 нм.

Результаты и их обсуждение

Анализ спектров ФЛ порошковых препаратов Meq_3 показал, что при повышении температуры максимум фотолюминесценции $\lambda_{\text{PL}}^{\text{max}}$ сначала смещается в коротковолновую область, а затем возвращается в

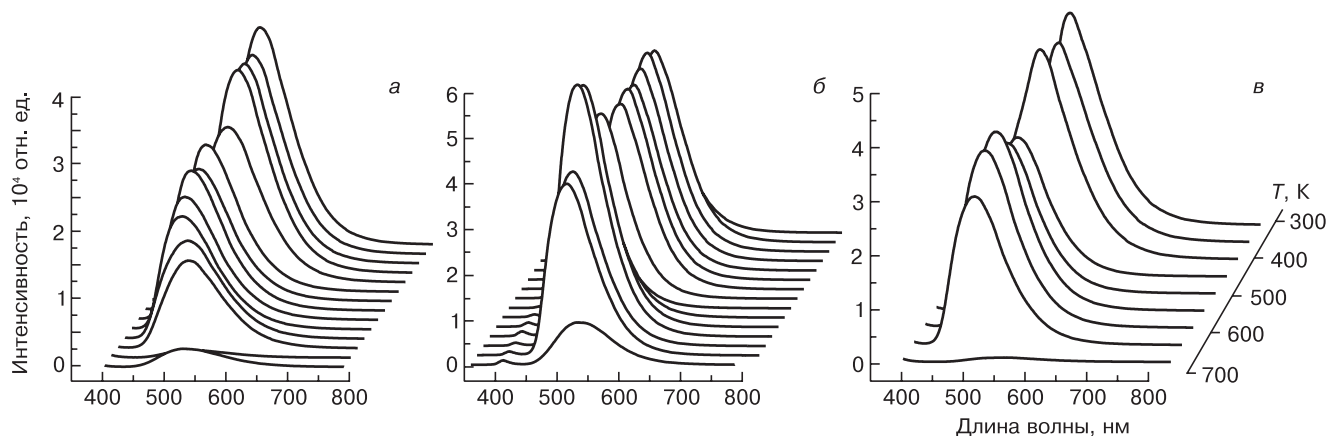


Рис. 2. Спектры ФЛ высокочистых порошковых препаратов Alq_3 (а), Gaq_3 (б) и Inq_3 (в), закаленных после отжига в вакууме при различных температурах ($\lambda_{\text{возб}} = 370 \text{ нм}$)

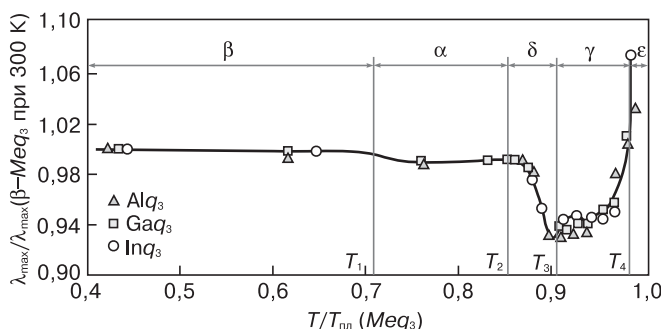


Рис. 3. Зависимость относительной интенсивности максимума ФЛ от относительной температуры для различных полиморфных модификаций Meq_3 ($Me = Al, Ga, In$)

Характеристические температуры полиморфных переходов в Meq_3 ($Me = Al, Ga, In$)

Переход	Химическое соединение			
	Alq_3	Gaq_3	Inq_3	Meq_3
$\beta \rightarrow \alpha$:				
T_1, K	520	500	490	—
$T_1/T_{пл}$	0,730	0,726	0,723	0,726
$\alpha \rightarrow \delta$:				
T_2, K	619	588	570	—
$T_2/T_{пл}$	0,869	0,853	0,841	0,855
$\delta \rightarrow \gamma$:				
T_3, K	649	639	629	—
$T_3/T_{пл}$	0,912	0,927	0,928	0,922
$\gamma \rightarrow \epsilon$:				
T_4, K	699	680	669	—
$T_4/T_{пл}$	0,982	0,987	0,987	0,985
$T_{пл}, K$	712	689	678	—

область длинных волн с одновременным заметным снижением интенсивности ФЛ (рис. 2). Обработка полученных данных в приведенных координатах показала, что для всех Meq_3 изменение ФЛ-характеристик подчиняется единой закономерности (рис. 3).

Сопоставление данных по ФЛ с данными КРС и РФА показало, что в интервале от комнатной температуры $T_{комн}$ до температуры плавления $T_{пл}$ препараты Meq_3 последовательно формируют пять структурных модификаций ($\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \delta \rightarrow \gamma \rightarrow \epsilon$) на базе меридиональных (β, α, ϵ) и фронтальных (δ, γ) изомеров (см. рис. 4).

Экспериментально определенные температуры полиморфных переходов были нормированы относительно измеренных температур плавления индивидуальных препаратов. При этом было получено удовлетворительное согласие приведенных температур переходов для всех изученных соединений (таблица).

Изготовленные гибридные материалы обладали прозрачностью в интервале длин волн 250—2700 нм. СГМ не содержали в объеме видимых включений и пузырей. Анализ ФЛ СГМ показал, что для всех изученных материалов наблюдали один

асимметричный максимум λ_{PL}^{max} в интервале длин волн 350—700 нм (рис. 5). Положение λ_{PL}^{max} смещалось в сторону коротких длин волн при увеличении времени синтеза СГМ. Фиксировали смещение на 10—40 нм в коротковолновую область относительно полиморфных модификаций Meq_3 с наиболее высокоэнергетичной люминесценцией.

Анализ ФЛ ПГМ показал, что даже при концентрации Alq_3 в пленке на уровне 1 % все образцы обладали ФЛ с максимумом 508 нм, что соответствовало образцам СГМ с наименьшим временем синтеза.

Электролюминесценция ПГМ была получена без дополнительной оптимизации структуры транспортными и блокирующими слоями, как это принято в традиционных OLED-структурах [13]. Увеличение толщины слоев со 150 до 300 мкм приводило к возрастанию электролюминесценции до значения 100 кД/м² при токе 0,01 А.

Заключение

Показано, что в интервале температур от $T_{комн}$ до $T_{пл}$ металлокомплексы Alq_3, Gaq_3, Inq_3 последовательно формируют по пять структурных модификаций ($\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \delta \rightarrow \gamma \rightarrow \epsilon$) на базе меридиональных (β, α, ϵ) и фронтальных (δ, γ) изомеров.

Установлено, что для всех СГМ увеличение длительности синтеза приводит к линейному изменению координат цветности в системе МКО согласно следующим уравнениям:

$$Alq_3/B_2O_3: Y = 2,4715X - 0,1883;$$

$$Gaq_3/B_2O_3: Y = 1,2451X + 0,1096;$$

$$Inq_3/B_2O_3: Y = 1,4022X + 0,0484.$$

Наибольшее изменение наблюдали для СГМ на основе Alq_3 . Конечные точки уравнения для СГМ с участием Alq_3 формируют ребро GB на треугольнике цветности RGB. Таким образом, используя только СГМ на основе Alq_3 , синтезированные при различных условиях, можно формировать ребро GB полноцветного устройства.

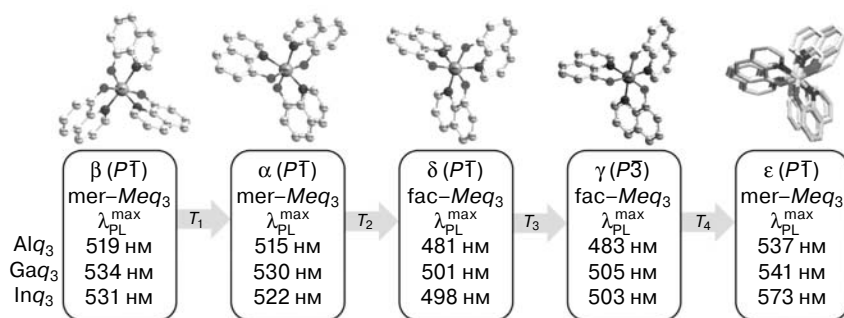


Рис. 4. Схема полиморфных переходов с указанием длины волны максимума люминесценции для высокочистых порошковых препаратов Meq_3 ($Me = Al, Ga, In$). Температуры соответствующих полиморфных переходов приведены в таблице

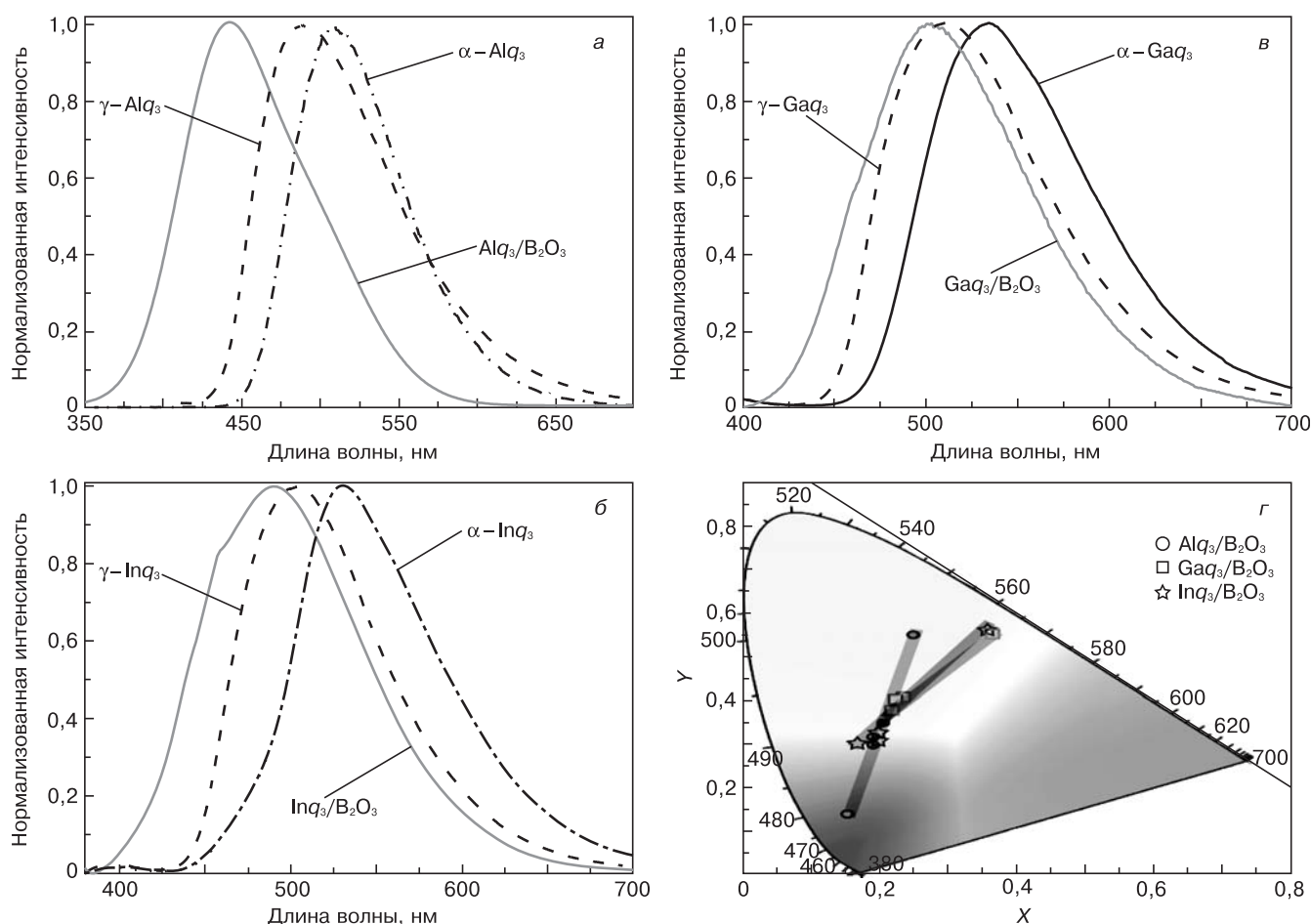


Рис. 5. Спектры ФЛ СГМ (а—в) и диаграмма цветности (г) (МКО) с координатами цветности СГМ, синтезированных при различных температурах в течение 1 ч:
а — 400 °С, Alq_3 ; б, в — 390 °С, Gaq_3 и Inq_3 соответственно

Библиографический список

1. Physics of Organic Semiconductors / Ed. by W. Britting. — Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
2. Troshin, P. A. Funkcional'nye proizvodnye fullerenov: metody sinteza i perspektivy ispol'zovaniya v organicheskoi elektronike i biomedicine / P. A. Troshin, O. A. Troshina, R. N. Lyubovskaya, V. F. Razumov — Ivanovo: Ivan. gos. un-t, 2010. — 340 s.
3. Sanz, N. Organic nanocrystals embedded in sol-gel glasses for optical applications/ N. Sanz, P. L. Baldeck, A. Ibanez // Synth. Met. — 2000. — V. 115, Iss. 1–3. — P. 229–234.
4. Hironori, Kaji. Relationships between light-emitting properties and different isomers in polymorphs of tris(8-hydroxyquinoline) aluminum(III) (Alq_3) analyzed by solid-state ^{27}Al NMR and density functional theory (DFT) calculations / Hironori Kaji, Yasunari Kusaka, Goro Onoyama, Fumitaka Horii // Jap. J. Appl. Phys. — 2005. — V. 44 — P. 3706–3711.
5. Rajeswaran, M. Structural, thermal and spectral characterization of the different crystalline forms of Alq_3 , tris(quinolin-8-olato) aluminum(III), an electroluminescent material in OLED technology / M. Rajeswaran, T. N. Blanton, C. W. Tang, W. C. Lenhart, S. C. Switalski, D. J. Giesen, B. J. Antalek, T. D. Pawlik, D. Y. Kondakov, N. Zumbulyadis, R. H. Young // Polyhedron. — 2009. — V. 28. — P. 835–843.
6. Tsuboi, T. Selective synthesis of facial and meridional isomers of Alq_3 / T. Tsuboi, Y. Torii // Mol. Cryst. Liq. Cryst. — 2010. — V. 529. — P. 42–52.
7. Sakurai, Y. Study of the interaction of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq_3) with potassium using vibrational spectroscopy: Examination of possible isomerization upon K doping / Y. Sakurai, Y. Hosoi, H. Ishii, Y. Ouch // J. Appl. Phys. — 2004. — V. 96. — P. 534–554.
8. Xua, B. Preparation and performance of a new type of blue light-emitting material $\delta\text{-Alq}_3$ / Bingshe Xua, Hua Wang, Yuying Hao, Zhixiang Gao, Hefeng Zhou // J. Luminescence. — 2007. — V. 122–123. — P. 663–666.
9. Fukushima, T. Green- and blue-emitting tris(8-hydroxyquinoline) aluminum(III) (Alq_3) crystalline polymorphs: Preparation and application to organic light-emitting diodes / T. Fukushima, H. Kaji // Organic Electronics. — 2012. — V. 13. — P. 2985–2990.
10. Brinkmann, M. Correlation between molecular packing and optical properties in different crystalline polymorphs and amorphous thin films of mer-tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III) / M. Brinkmann, G. Gadret, M. Muccini, C. Taliani, N. Masciocchi, A. Sironi // J. Amer. Chem. Soc. — 2000. — V. 122. — P. 5147–5157.
11. Brinkmann, M. Structure and spectroscopic properties of the crystalline structures containing meridional and facial isomers of tris(8-hydroxyquinoline)gallium(III) / M. Brinkmann, B. Fite, S. Pratontep, C. Chaumont // Chem. Mater. — 2004. — V. 16. — P. 4627–4633.
12. Sapochak, L. S. Structure and three-dimensional crystal packing preferences for mer-tris(8-quinolinolato)indium(III) vapor-phase-grown crystals / L. S. Sapochak, A. Ranasinghe, H. Kohlmann, K. F. Ferris, P. E. Burrows // Chem. Mater. — 2004. — V. 16 — P. 401–406.
13. Organic electronics: materials, processing, devices and applications / Ed. by S. Franky. — Boca Raton; London; N-Y.: Taylor and Francis Group, 2010. — 582 p.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ ГК № 14.513.11.0092.

РФА измерения проводили на оборудовании Центра коллективного пользования «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСиС».