

Оптимизация подвижности носителей заряда в люминесцентных слоях на основе β -дикетонатов европия гибридных светоизлучающих структур

© М.А. Бочков, А.Г. Витухновский, И.В. Тайдаков[†], А.А. Ващенко, А.В. Кацаба, С.А. Амброзевич, П.Н. Брунков*

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
ООО „Оптоган-ОСР“,
198205 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 11 июня 2013 г. Принята к печати 24 июня 2013 г.)

Исследована дырочная подвижность в пленках из трех соединений — комплексов на основе β -дикетонатов европия, нанесенных с помощью вакуумного напыления, с помощью времяпролетной методики. Показано, что для всех рассмотренных соединений при возбуждении импульсным излучением с длиной волны 337 нм фотогенерация носителей в пленках не наблюдается. Введение в образцы фотогенерационных слоев на основе пентацена позволило наблюдать кривые переходного тока. Было обнаружено, что в комплексе европия со вспомогательным лигандом на основе батофенантролина наблюдается дисперсионная компонента переходного тока, отвечающая транспорту дырок. Из этих данных была определена дырочная подвижность. В комплексах со вспомогательным лигандом на основе фенантролина дисперсионная компонента тока дырок не наблюдалась. Сделан вывод, что последнее связано с низкими величинами подвижности в таких соединениях. Это объяснено уменьшением степени сопряжения ароматической системы при переходе от батофенантролина к фенантролину.

1. Введение

В настоящее время различные комплексные соединения редкоземельных элементов (РЗЭ), в частности β -дикетонаты, являются предметом интенсивных исследований. Такой повышенный интерес вызван потенциальной возможностью использования этих соединений в качестве люминесцентных слоев органических светоизлучающих диодов (англ. OLED — organic light-emitting diode) [1], активных сред лазеров, флуоресцентных меток [2] и в ряде других применений, где требуются высокоэффективные светоизлучающие соединения. Значительное количество работ посвящено исследованию соединений европия, излучающих в красной области спектра [3]. Поскольку для создания эффективных органических светоизлучающих диодов, кроме высоких показателей эффективности люминесценции, требуются также высокие уровни проводимости люминесцентных слоев, целью данной работы являлось измерение дырочной подвижности в ряде веществ, принадлежащих указанному классу, и выявление веществ с максимальной электропроводностью. Высокие величины дырочной подвижности, являющейся самостоятельной оценкой электропроводности в органических материалах, позволят использовать указанные соединения не только в качестве люминесцентных слоев, но и для повышения уровня инжекции заряда в рабочую область светодиода. Это даст возможность не вводить в состав светоизлучающей структуры согласующие слои, выпол-

няющие только функцию инжекции, упростив при этом стоимость технологии.

2. Образцы и методика эксперимента

Ранее мы описали [4] универсальный метод синтеза 1,3-дикетонатов пиразольного ряда и продемонстрировали возможность их использования для синтеза некоторых нейтральных производных РЗЭ [5].

Для синтеза комплексов, обладающих высоким квантовым выходом люминесценции, необходимо избегать включения молекул воды или гидроксилсодержащих растворителей во внутреннюю сферу комплекса, а также, по возможности, вводить в состав лиганда фторированные заместители, чтобы избежать безызлучательной потери энергии путем ее передачи на колебательные уровни СН- и ОН-осцилляторов [3].

Соединения европия, содержащие в качестве основных лигандов 1-(1,5-диметил-1Н-пиразол-4-ил)-4,4,4-трифторбутан-1,3-дион (HL¹) или 4,4,5,5,6,6,6-гептафтор-1-(1-метил-1Н-пиразол-4-ил)-1,3-гександион (HL²), а в качестве вспомогательного лиганда — 1,10-фенантролин (Phen) или 4,7-дифенил-фенантролин (батофенантролин, Bphen), являются привлекательными объектами для изучения в качестве активных слоев органических светодиодов благодаря удачному сочетанию нескольких практически значимых свойств — высокого квантового выхода люминесценции, хорошей растворимости в органических растворителях, термостабильности и летучести в вакууме.

[†] E-mail: taidakov@gmail.com

Комплексные соединения европия, использованные в данной работе, были получены путем взаимодействия лиганда HL, вспомогательного лиганда (Phen или Bphen), EuCl_3 и NaOH , взятых в мольном соотношении 3 : 1 : 1 : 3 в водно-спиртовой среде, с последующей очисткой продукта путем перекристаллизации, как это было описано нами ранее [5]. Чистота и индивидуальность полученных соединений контролировалась методами элементного анализа. Структурные формулы полученных соединений представлены на рис. 1.

Все синтезированные соединения обладают яркой оранжево-красной ($\lambda_{\text{max}} = 619 \text{ нм}$) фотолюминесценцией при возбуждении УФ излучением (365 нм, см. рис. 2) и достаточно высоким квантовым выходом — 40–60%.

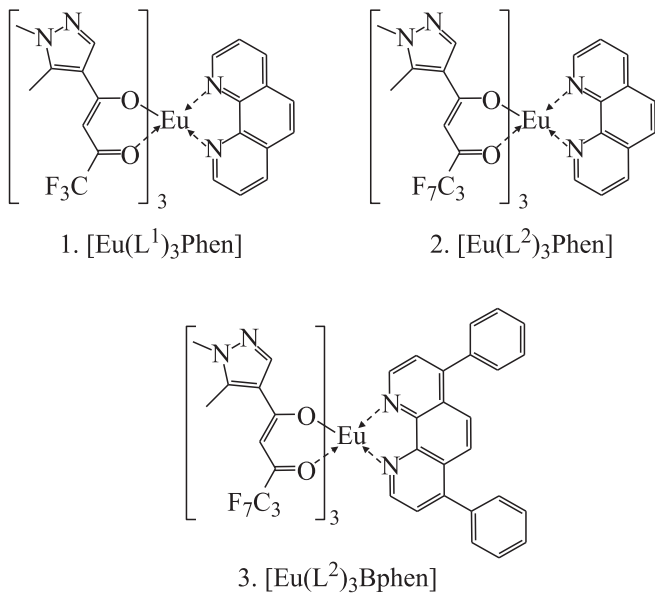


Рис. 1. Структурные формулы комплексных соединений $\text{Eu}(\text{III})$ 1-3.

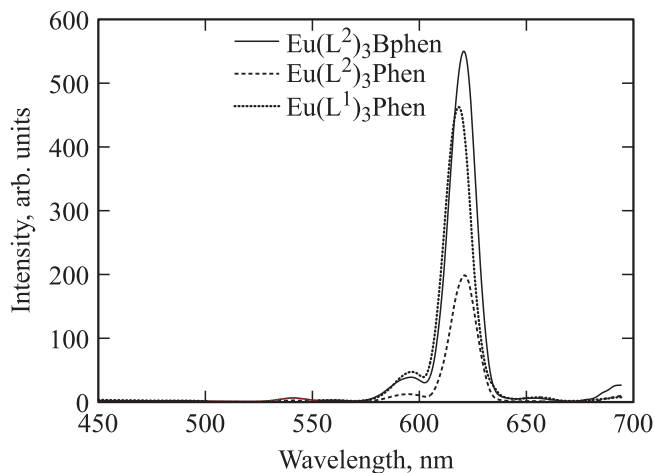


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции комплексов на основе европия при возбуждении излучением с длиной волны 365 нм.

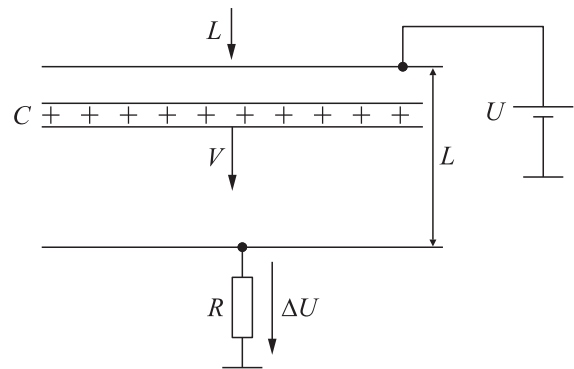


Рис. 3. Схема времяпролетного эксперимента.

Для измерения дырочной подвижности в синтезированных материалах использовали времяпролетную методику [6,7]. Для этого изготавливали образец, состоящий из стеклянной подложки, на которую наносили последовательно катод — слой оксида индия и олова (ИТО) с поверхностным сопротивлением 5 Ом/квадрат, затем исследуемый материал толщиной от 300 нм до 1 мкм, фотогенерирующий слой, и алюминиевые аноды толщиной не более 25 нм (см. вставку на рис. 4). Катод наносился методом магнетронного распыления; исследуемое вещество напыляли термически в вакуумной камере при давлении $1 \cdot 10^{-5}$ мбар при скорости напыления, не превышающей 2 Å/с. Для создания эффективной фотогенерации носителей на поверхность исследуемого вещества термически напыляли тонкий слой пентацена толщиной около 10 нм. Алюминиевые электроды напыляли также термическим способом.

Времяпролетный эксперимент проводили следующим образом. Образец помещали в криостат, из которого затем откачивали воздух. Электрод на основе ИТО подключали к отрицательному полюсу источника питания, положительный полюс источника питания подключали к общему проводу. Алюминиевый электрод подключали ко входу осциллографа. Для уменьшения RC -компоненты релаксации тока, где R — сопротивление входа осциллографа и C — емкость образца (см. рис. 3), параллельно ко входу осциллографа подключали дополнительные резисторы. Полупрозрачный алюминиевый электрод освещали короткими одиночными ультрафиолетовыми импульсами лазерного излучения; при этом осциллографом регистрировали кривые переходного тока (напряжение ΔU на резисторе R). Для релаксации накопленного в образце фотоиндуцированного заряда между последовательными лазерными импульсами выжидали не менее 1 мин. Обратная полярность подключения образца (подведение положительного потенциала к алюминиевому электроду и отрицательного — к электроду на основе ИТО) обеспечивала малый уровень сквозных токов, протекающих через образец при отсутствии оптического возбуждения, по отношению к величинам переходного тока.

В экспериментальной установке был использован осциллограф Tektronix TDS 2024B с полосой пропускания 250 МГц, импульсный азотный лазер SpectraPhysics VSL-337ND (337 нм, длительность импульса — 4 нс, энергия в импульсе — около 300 мкДж) и линейный источник питания Motech PPS-2019 (0–250 В). Управление приборами от персонального компьютера позволило проводить эксперимент в полуавтоматическом режиме и существенным образом упростить процедуру измерения.

Дырочную подвижность μ определяли с помощью выражения

$$\mu = \frac{L^2}{U t_{tr}}, \quad (1)$$

где L — толщина образца, U — напряжение смещения, и t_{tr} — время пролета, которое определялось по положению точки перегиба степенных зависимостей переходного тока в двойных логарифмических координатах [7].

3. Экспериментальные результаты

Для проведения времяпролетного эксперимента была изготовлена серия образцов для каждого из использованных материалов с толщинами пленок европиевых комплексов, равными 300 нм и 1 мкм. Было обнаружено, что при отсутствии в образце фотогенерирующих слоев сигнал переходного тока при облучении образцов лазерными импульсами не наблюдается. В связи с этим для получения фотогенерации между алюминиевым электродом и пленкой на основе комплексов европия наносили слой пентацена толщиной 10 нм.

Для серии образцов $\text{Eu}(\text{L}^1)_3\text{Phen}$ и $\text{Eu}(\text{L}^2)_3\text{Phen}$ наблюдали RC -релаксацию переходного тока, отвечающую электронной компоненте тока, однако дисперсионные кривые дырочного тока не проявлялись в диапазонах смещений образцов от 2 до 150 В. Для образца $\text{Eu}(\text{L}^2)_3\text{VPhen}$ толщиной $L = 300$ нм с фотогенерационным слоем пентацена толщиной 10 нм была зарегистрирована зависимость переходного тока с ярко выраженной дисперсионной дырочной компонентой при напряжении на образце 30 В (см. рис. 4) при комнатной температуре. По перегибу дисперсионной кривой в двойных логарифмических координатах было определено время пролета дырок t_{tr} , которое составило 22 мс. В соответствии с (1) величина μ дырочной подвижности в $\text{Eu}(\text{L}^2)_3\text{VPhen}$ оказалась равной $1.4 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$.

4. Обсуждение результатов

Отсутствие дисперсионной дырочной компоненты переходного тока можно объяснить низкими значениями подвижности в $\text{Eu}(\text{L}^1)_3\text{Phen}$ и $\text{Eu}(\text{L}^2)_3\text{Phen}$. Оценки подвижности можно произвести следующим способом. Поскольку средняя энергия лазерных импульсов составляет порядка 300 мкДж, а энергия одного фотона излучения с длиной волны 337 нм составляет 3.7 эВ, среднее количество фотонов излучения, попадаемых на

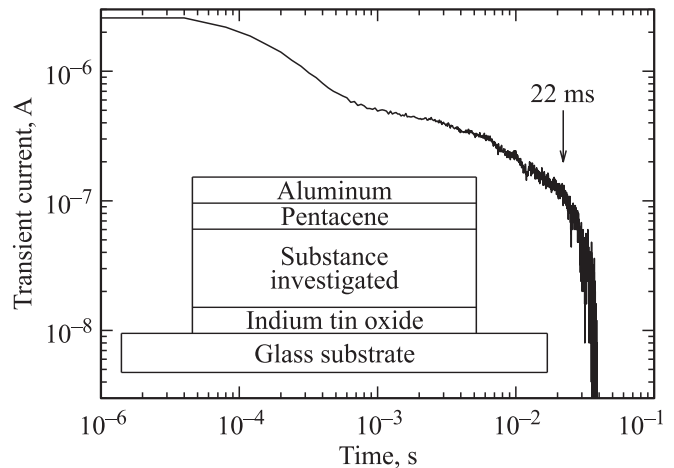


Рис. 4. Временная зависимость переходного тока для $\text{Eu}(\text{L}^2)_3\text{Vphen}$. Толщина рабочего слоя образца — 300 нм, толщина фотогенерационного слоя на основе пентацена — 10 нм, напряжение смещения — 30 В. На вставке показано схематическое изображение структуры образца для проведения времяпролетного эксперимента.

образец, оказывается равным $5 \cdot 10^{14}$. Как было указано выше, переходный ток наблюдается только лишь в том случае, если в образец введен фотогенерационный слой на основе пентацена толщиной 10 нм. Это означает, что фотогенерация носителей происходит только за счет поглощения излучения в пентаcene. Из литературы известно [8], что для пленок пентацена с толщиной в несколько десятков нанометров коэффициент поглощения составляет порядка $2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$. В слое пентацена толщиной 10 нм поглотится лишь 2% падающего излучения. Кроме того, полупрозрачный алюминиевый электрод также пропускает не более 10% излучения. Это означает, что в слое пентацена поглотится около 10^{12} фотонов. Если каждый из них приведет к образованию электронно-дырочной пары, полный заряд дырок, образовавшихся за один лазерный импульс, составит $2 \cdot 10^{-7}$ Кл. Поскольку чувствительность использованного осциллографа с входным сопротивлением $R = 1 \text{ МОм}$ не превышает 1 нА, можно оценить, что время пролета в таких соединениях при приложенном напряжении 100 В и толщине исследуемой пленки 300 нм оказывается больше 160 с, т. е. подвижность дырок здесь оказывается не выше, чем $6 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$.

5. Заключение

Проведенные эксперименты позволили установить, что дырочная подвижность в серии β -дикетонатных комплексов европия (III), содержащих в своем составе дополнительный азотсодержащий полициклический лиганд типа 1,10 фенантролина, или его аналогов, зависит, в основном, от природы данного лиганда. При этом структура β -дикетонатного фрагмента мало вли-

яет на общую проводимость. Увеличение степени сопряжения ароматической системы, происходящее при переходе от незамещенного 1,10 фенатролина к его 4,7-дифенильному аналогу, вызывает резкое увеличение проводимости. Данное наблюдение открывает широкие возможности для направленного изменения электрофизических свойств комплексных соединений европия (III), что важно для оптимизации гибридных структур органических светоизлучающих устройств.

Работа выполнена при поддержке ООО „Оптоган. Органические световые решения“. Синтез материалов проведен при поддержке РФФИ, грант № 12-03-00839-а.

Список литературы

- [1] J. Kido, Y. Okamoto. *Chem. Rev.*, **102**, 2357 (2002).
- [2] J. Werts. *Sci. Progr.*, **88**, 101 (2005).
- [3] K. Binnemans. *Handbook of the physics and chemistry of rare earths* (N.Y., Elsevier. 2005) vol. 35, p. 107.
- [4] И.В. Тайдаков, С.С. Красносельский. *Химия гетероцикл. соединений*, № 6, 843 (2011).
- [5] И.В. Тайдаков, Б.Е. Зайцев, С.С. Красносельский. *ЖНХ*, **56**, 387 (2011).
- [6] R. Kepler. *Phys. Rev.*, 1226 (1960).
- [7] M. Pope, C. Swenberg. *Electronic processes in organic crystals* (Oxford Science Publishing, 1999).
- [8] M. Girtan, S. Dabos-Seignon, A. Stanculescu. *Vacuum* **83**, 1159 (2009).

Редактор Т.А. Полянская