

Органические светоизлучающие устройства с использованием многослойных квантовых точек, связанных с производными политиофена

© А.А. Ващенко*, А.Г. Витухновский*, И.В. Тайдаков*, П.Н. Тананаев†, В.А. Васнев*, Е.Н. Родловская*, Д.Н. Бычковский‡

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

† ООО НТИЦ „Нанотех-Дубна“,
141983 Дубна, Россия

* Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук,
119334 Москва, Россия

‡ ООО „ОПТОГАН-ОСР“,
198205 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 27 июня 2013 г. Принята к печати 5 июля 2013 г.)

Представлены результаты экспериментального исследования образцов органических светодиодов с транспортными слоями на основе поли-2,5-(3,4-диаминотиено-[2,3-*b*]тиофен)-4,4'-амидоариленов и полупроводниковыми квантовыми точками CdSe/CdS/ZnS со средним диаметром ядра CdSe 4.1 нм. Высказано предположение о возможной конъюгации квантовых точек и политиофенов, что в случае оптимизации структур светодиодов может привести к значительному улучшению их характеристик.

1. Введение

Разработка гибридных материалов, сочетающих в себе неорганические нанообъекты, такие как квантовые точки (КТ) халькогенидов кадмия, цинка или свинца, и органические материалы, такие как люминесцентные или проводящие полимеры, является весьма актуальной задачей [1]. Использование таких материалов позволяет решить проблему более эффективной передачи энергии в органо-неорганических гетероструктурах, а также упростить создание надежных интерфейсов между электродами и активными слоями.

В литературе описано несколько подходов к конструированию гибридных материалов. Наиболее часто используется метод, основанный на замене обычных фосфиноксидных или карбоксильных лигандов, стабилизирующих наночастицы, на производные функционально замещенных триарилфосфиноксидов [2] или производных фосфорной кислоты [3] с последующей „подшивкой“ полимерной молекулы путем взаимодействия активной группы полимера и функциональной группы лиганда.

Следующий по частоте использования метод заключается в использовании специально синтезированных полимеров, уже несущих необходимые якорные группы (например, тиольные или остатки фосфорной кислоты), ковалентно связывающиеся с наночастицами [4]. Очевидным недостатком такого подхода являются значительные синтетические трудности, связанные с получением таких полимеров.

Наиболее очевидный подход, заключающийся в простом смешении подходящего полимерного материала и наночастиц (квантовых точек), пассивированных нейтральными лигандами, на практике применяется достаточно редко, поскольку такие смеси, как правило,

склонны к спонтанному разделению фаз и образованию неомогенных слоев. Тем не менее в технологическом аспекте именно этот метод представляется наиболее привлекательным из-за его простоты. Ранее было показано, что наночастицы CdS могут быть модифицированы с помощью различных производных тиофена [5]. Молекулы тиофена из-за наличия в их структуре атома серы могут образовывать слабые ковалентные связи с атомами кадмия и таким образом модифицировать поверхность наночастиц.

Значительный интерес для этих целей представляют многослойные наноструктуры, включающие органические матрицы и внедренные в них полупроводниковые коллоидные квантовые точки „ядро–оболочка“, сферической, CdSe/CdS [6], и более сложной формы (например, CdTe/CdSe) [7]. Созданные на основе таких структур органические светоизлучающие диоды (КТ-ОСИД) [8] обладают рядом преимуществ перед обычными органическими светодиодами. Это связано с уникальными оптическими свойствами коллоидных квантовых точек, в том числе с высокой эффективностью люминесценции и возможностями перестройки длины волны излучения в широком спектральном диапазоне.

В данной работе изучен новый гибридный материал — смесь многослойных квантовых точек CdSe/CdS/ZnS, имеющих конструкцию ядро–оболочка со специально синтезированными проводящими полимерами, имеющих в своем составе битиенильный фрагмент и дополнительно модифицированных аминогруппами. Такое сочетание обеспечивает хорошие комплексобразующие свойства и, кроме того, позволяет получать однородные тонкие пленки. Помимо этого, квантовые точки, связанные с производными политиофена, демонстрируют заметную электролюминесценцию, и получены органические све-

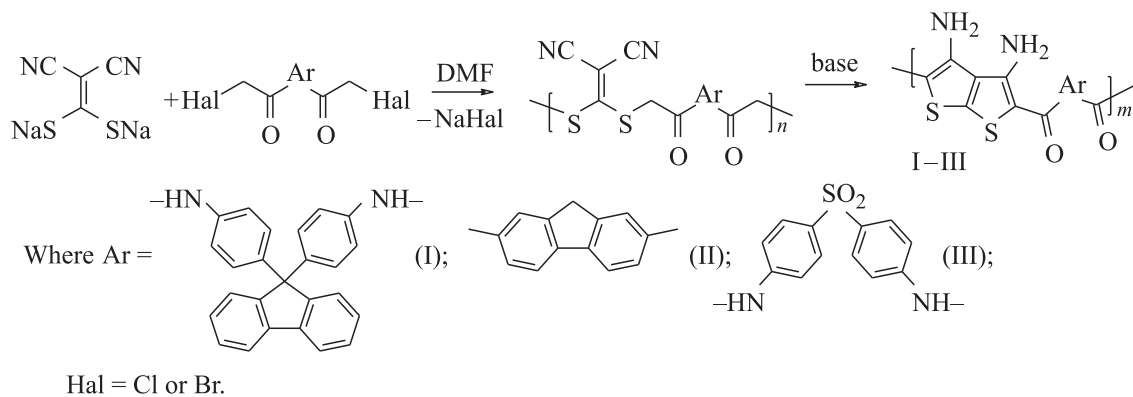


Рис. 1. Схема синтеза политиофенов I–III.

тоизлучающие диоды, параметры которых также исследованы в данной работе.

2. Методика эксперимента

Синтез полимеров был осуществлен по разработанному авторами методиками путем поликонденсации 1,1-дицианоэтендитиолатата натрия [9] с бис-хлорацетилариленами [10] и фенацилбромидами [11] по схеме, представленной на рис. 1.

Промежуточно образующиеся алифатически-ароматические полисульфидамиды гладко циклизовались в ароматические политиенотиофены I–III. Полученные полимеры с приведенной вязкостью 0.21–0.26 дЛ/г представляют собой аморфные порошки желто-коричневого цвета, растворимые в амидных растворителях. Их характеристики представлены в таблице.

Поли-2,5-(3,4-диаминотиено-[2,3-*b*]тиофен)-4,4'-амидоарилены (I–III) синтезировали следующим образом. К раствору 0.01 моль соответствующего бис-хлорацетиларилена или фенацилбромиды в 10 мл ДМФА в течение 20 мин добавляли порциями 0.012 моль 1,1-дицианоэтендитиолатата натрия при комнатной температуре. Затем медленно реакционную массу нагревали до 60°C, после чего добавляли по каплям 8 мл 10%-го раствора NaOH.

Смесь выдерживали при этой температуре 30 мин. После охлаждения образовавшийся полимер осаждали водой, отфильтровывали, экстрагировали ацетоном и высушивали в вакууме при 120°C.

Квантовые точки CdSe/CdS/ZnS, стабилизированные длинноцепочечными органическими аминами (длина цепи ~ 1.5 нм), были синтезированы в компании ООО „НТИЦ „Нанотех-Дубна“. Методика синтеза CdSe/CdS/ZnS состоит из двух стадий [12]. Сначала с помощью высокотемпературного коллоидного синтеза получают ядра CdSe с узким распределением по размерам (~ 10%). Их используют для дальнейшего послойного наращивания CdS и ZnS в среде олеатов и олеиламина после выделения и очистки. Рост оболочек проведен в растворе в октадецене при $t = 240^\circ\text{C}$. Образец с максимумом люминесценции 630 нм был исследован методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), оптической спектроскопии поглощения и люминесценции. Диаметр ядра CdSe квантовых точек, по данным ПЭМ, составил $d = 4.1$ нм с дисперсией размеров 10%; толщина оболочки CdS/ZnS составила 2.6 нм.

Двухслойные квантовые точки CdSe/CdS/ZnS (ядро–оболочка–оболочка) обеспечивают эффективное удержание волновых функций электронов и дырок внутри квантовых точек, а также высокую фотохимическую стабильность. Средняя оболочка (CdS), расположенная

Выход, приведенная вязкость и спектральные характеристики полимеров I–III

Полимер	Выход, %	$\eta_f(25^\circ\text{C})$, дЛ/г	ИК спектр, ν , cm^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.
I	88	0.23	710(N–H), 1380 (C–N _{амид}), 1580(Ph _{аром}), 1715 (C=O), 2220 (CN _{density}), 3340 (N–H)	6.9–7.5 (m, NH ₂), 7.4–7.8 (m, Ph), 9.2–9.4 (m, NH)
II	75	0.21	680(N–H), 1590 (Ph _{аром}), 1720 (C=O), 2240 (CN _{density}), 3340 (N–H)	6.8–7.5 (m, NH ₂), 7.5–7.8 (m, Ph)
III	90	0.26	690(N–H), 1390 (C–N _{амид}), 1430 (SO ₂), 1600 (Ph _{аром}), 1715 (C=O), 2240 (CN _{density}), 3360 (N–H)	6.7–7.6 (m, NH ₂), 7.4–8.0 (m, Ph), 9.2–9.5 (m, NH)

между ядром (CdSe) и внешней оболочкой (ZnS), позволяет снизить механические напряжения внутри квантовой точки, поскольку CdS имеет параметр решетки, промежуточный между CdSe и ZnS, что позволяет получить значительную величину квантового выхода данных точек — 85%.

3. Экспериментальные результаты

Образцы органических светоизлучающих устройств были созданы с использованием комбинированной технологии центрифугирования и термического напыления в вакууме и имели следующую структуру: Подложка/ITO/PEDOT/Полиитиофен(I–III)(~ 30 нм)/КТ/TAZ(30 нм)/Al(100 нм) (см. рис. 2).

Слои PEDOT (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), Aldrich), новых полиитиофенов и квантовых точек были получены центрифугированием из растворов в воде, диметилформамиде и толуоле соответственно. Растворители полиитиофенов и квантовых точек обладают сильно различающейся полярностью, что делает невозможным их непосредственное смешивание и образование композита. Тем не менее при последовательном нанесении данных слоев в приповерхностной области происходит их значительное перемешивание, особенно если нанесение слоя КТ происходит сразу после нанесения полиитиофена, до момента его полного высыхания. Электронпроводящий слой TAZ (3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-tert-butylphenyl-1,2,4-triazole, Lumtec Corp.) и алюминиевый катод были нанесены методом термического напыления в вакууме при давлении не выше 10^{-5} мбар.

Приведенные на рис. 3 спектры электролюминесценции полученных образцов совпадают со спектрами фотолюминесценции квантовых точек в толуоле. Хорошее совпадение и максимумов излучения (I — 635 нм, II — 638 нм, III — 641 нм), и формы спектров свидетельствует, что наблюдается действительно излучение КТ-ОСИД. Сдвиг максимумов излучения диодов не зависел от прикладываемого напряжения и может быть обусловлен различной степенью конъюгации полимеров и квантовых точек для разных образцов. Представленные на рис. 4 вольт-амперные характеристики демонстрируют одинаковое поведение при рабочих напряжениях диодов (~ 4–8 В), что, по-видимому, означает, что исследованные полимеры обладают сходными транспорт-

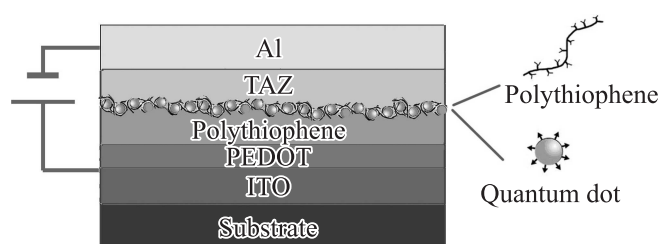


Рис. 2. Схема светоизлучающего устройства с эмиттерным слоем — композитом полимера с квантовой точкой.

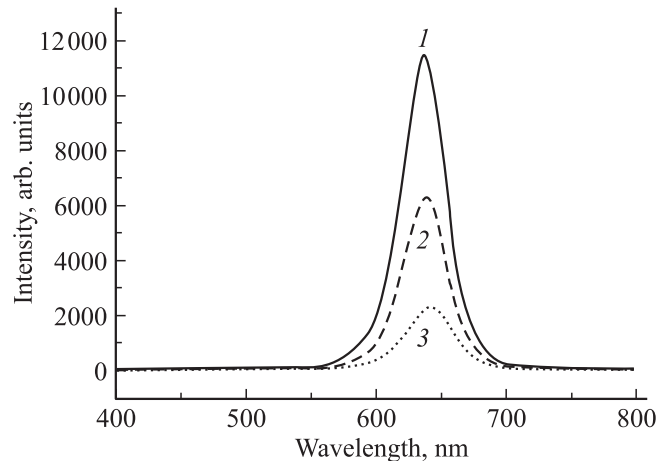


Рис. 3. Спектры излучения светодиодов с квантовыми точками и полиитиофенами в качестве дырководящих слоев: 1 (сплошная линия) — полиитиофен I; 2 (штриховая линия) — полиитиофен II; 3 (пунктирная линия) — полиитиофен III.

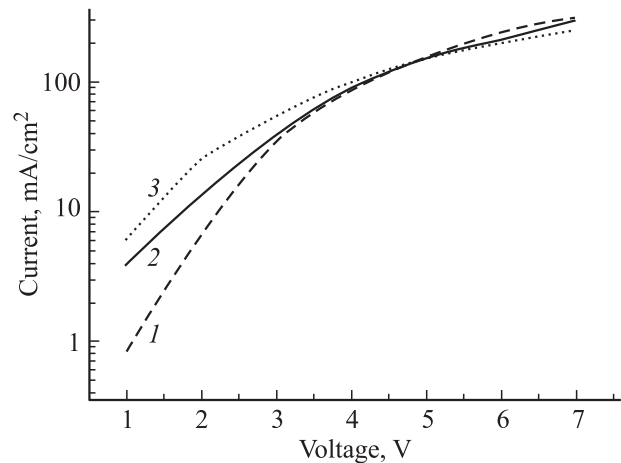


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики светодиодов с квантовыми точками и полиитиофенами в качестве дырководящих слоев: 1 (сплошная линия) — полиитиофен I; 2 (штриховая линия) — полиитиофен II; 3 (пунктирная линия) — полиитиофен III.

ными свойствами. Следует отметить, что плотность тока в образцах достигала 100 mA/cm^2 при достаточно низких напряжениях ~ 5–6 В при сравнительно невысоких яркостях ~ 10 кд/м^2 . Это указывает на существенную несбалансированность электронного и дырочного токов в созданных структурах светодиодов. Поэтому можно полагать, что в случае введения дополнительных слоев, блокирующих дырки в активной области, удастся значительно повысить яркость и эффективность получаемых ОСИД.

4. Заключение

Таким образом, было показано, что полимерные проводящие материалы на основе аминобитиенилов могут

быть эффективно использованы для создания гибридных органо-неорганических структур на основе халькогенидов кадмия. Полученные результаты позволяют надеяться, что после оптимизации свойств полимерного модификатора, могут быть получены эффективные гибридные активные слои для электролюминесцентных устройств, сочетающие в себе высокую технологичность полимерных материалов и хорошие фотофизические свойства неорганических эмиттеров для КТ-ОСИД.

Работа выполнена в рамках контракта с ООО „ОПТОГАН — Органические световые решения“, контракт № 45, и частично при поддержке грантов РФФИ № 12-03-00839-а и 11-03-00426-а.

Список литературы

- [1] P. Reiss, E. Couderc, J. De Girolamo, A. Pron. *Nanoscale*, **3**, 446 (2011).
- [2] Q. Zhang, T.P. Russell, T. Emrick. *Chem. Mater.*, **19**, 3712 (2007).
- [3] J. Locklin, D. Patton, S.X. Deng, A. Baba, M. Millan, R.C. Advincula. *Chem. Mater.*, **16**, 5187 (2004).
- [4] C. Querner, A. Benedetto, R. Demadrille, P. Rannou, P. Reiss. *Chem. Mater.*, **18**, 4817 (2006).
- [5] D. Aldakov, F. Chandezon, R. De Bettignies, M. Firon, P. Reiss, A. Pron. *Eur. Phys. J.: Appl. Phys.*, **36**, 261 (2006).
- [6] А.А. Ващенко, В.С. Лебедев, А.Г. Витухновский, Р.Б. Васильев, И.Г. Саматов. *Письма ЖЭТФ*, **96** (2), 118 (2012).
- [7] A.G. Vitukhnovsky, A.S. Shul'ga, S.A. Ambrozevich, E.M. Khokhlov, R.B. Vasiliev, D.N. Dirin, V.I. Yudson. *Phys. Lett. A*, **373**, 2287 (2009).
- [8] P.O. Anikeeva, J.E. Halpert, M.G. Bawendi, V. Bulovic. *Nano Lett.*, **9**, 2532 (2009).
- [9] Ed. by J.B. Falbe. *Methoden der Organischen Chemie*, **11** (2), 260 (1985).
- [10] Е.Н. Родловская, Н.Г. Фролова, Е.Д. Савин, В.И. Неделькин. *Высокомолек. соед. А*, **46** (10), 1674 (2004).
- [11] Е.Н. Родловская, Н.Г. Фролова, Е.Д. Савин, В.И. Неделькин. *Высокомолек. соед. А*, **46** (6), 973 (2004).
- [12] Y.F. Loginova, S.V. Dezhurov, V.V. Zherdeva, N.I. Kazachkina, M.S. Wakstein, A.P. Savitsky. *Biochem. Bioph. Res. Co.*, **419** (1), 54 (2012).

Редактор Т.А. Полянская

Organic light-emitting diodes with multi-shell quantum dots conjugated with polythiophene derivatives

* Lebedev Physical Institute
Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia

* „Nanotech-Dubna“,
141983 Dubna, Russia

• Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds
Russian Academy of Sciences,
119334 Moscow, Russia

≠ „Optogan-OLS“,
198205 St. Petersburg, Russia

A.A. Vashchenko*, A.G. Vitukhnovsky*, I.V. Taidakov*,
P.N. Tananaev⁺, V.A. Vasnev[•], E.N. Rodlovskaya[•],
D.N. Bychkovsky[≠]

Abstract Experimental research of organic light-emitting diodes with poly-2,5-(3,4-diaminothiophene-[2,3-b]thiophen)-4,4'-aminodooarylene transporting layers and semiconductor quantum dots CdSe/CdS/ZnS with the core diameter of CdSe 4.1 nm are presented. An assumption about possible conjugation of quantum dots with polythiophenes is made, which is in case of organic layers optimization may lead to a dramatic enhancement of QD-OLED characteristics.