

Органические светоизлучающие устройства на основе ряда новых политиенотиофеновых комплексов с использованием высоколюминесцентных квантовых точек

© А.А. Ващенко^{+,*}, Д.О. Горячий^{*}, А.Г. Витухновский^{+,**}, П.Н. Тананаев[#], В.А. Васнев^{*}, Е.Н. Родловская^{*}

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

^{*} Московский физико-технический институт (государственный университет),
141700 Долгопрудный, Московская обл., Россия

^{**} Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
115409 Москва, Россия

[#] ВНИИА им. Н.Л. Духова,
101000 Москва, Россия

^{*} Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

E-mail: goryachii@phystech.edu

(Получена 31 марта 2015 г. Принята к печати 9 апреля 2015 г.)

Представлены результаты экспериментального исследования образцов органических светодиодов с транспортными слоями на основе политиенотиофенов и полупроводниковыми квантовыми точками CdSe/CdS/ZnS с внутренним квантовым выходом, достигающим 85%. Показано, что растворимость и пленкообразующие свойства являются ключевыми для использования политиенотиофенов в светодиодах. На основе проведенных исследований были выбраны наиболее перспективные политиенотиофены.

1. Введение

Последние несколько десятилетий значительный интерес ученых вызывают органические светоизлучающие диоды (ОСИД) [1,2], впервые реализованные в 1987 г. Обладая низкой энергией потребления, они обеспечивают отличную цветопередачу при низкой цене и эффективности до 100 лм/Вт с использованием фосфоресцентных органических материалов [3].

В настоящий момент поиски эффективного материала для эмиссионного слоя ОСИД привели к использованию коллоидных полупроводниковых нанокристаллов — квантовых точек (КТ); такая технология была названа КТ-ОСИД. Основным элементом такого рода устройств является коллоидный нанокристалл (квантовая точка) с размерами от 2–7 нм.

Помещая полупроводниковые квантовые точки между двумя слоями органических проводников *n*- и *p*-типа проводимости и прикладывая напряжение на внешние электроды устройства, можно возбудить в квантовых точках электронно-дырочные пары, которые в результате рекомбинации испускают квант света [4].

Созданные на основе таких наноструктур органические светоизлучающие диоды [5–11] обладают рядом преимуществ перед обычными органическими светодиодами. Это связано с уникальными оптическими свойствами коллоидных квантовых точек — высоким внутренним квантовым выходом люминесценции и возможностью перестройки длины волны излучения в широком спектральном диапазоне при использовании квантовых точек различного размера. В настоящее время большая часть исследований посвящена изучению ОСИД на основе квантовых точек CdSe/CdS [8,9] и CdSe/ZnS [10,11].

На сегодняшний день одной из наиболее важных задач в данной области является поиск и исследование новых материалов, обеспечивающих наиболее эффективный перенос энергии на квантовые точки. Так, например, для полупроводников *n*-типа проводимости значительные результаты получены с использованием слоя наночастиц ZnO, расположение уровня проводимости которого обеспечивает существенное увеличение тока инжекции электронов и, следовательно, увеличение яркости и эффективности конечных устройств [12]. Однако материалов *p*-типа проводимости, способных обеспечить столь же эффективную инжекцию носителей заряда в КТ, до сих пор не было найдено. Одним из многообещающих транспортных слоев *p*-типа является слой, относящийся к классу полимеров с политиенотиофеновыми производными, обладающими высокой проводимостью [13].

В настоящей работе нами был исследован ряд новых политиенотиофеновых производных, имеющих в своем составе битиенильный фрагмент и дополнительно модифицированными аминогруппами в качестве дыркойнжектирующих слоев. Использование таких материалов может решить проблему более эффективной инжекции носителей заряда в органо-неорганических светодиодах с КТ. В ходе проведенных исследований морфологических свойств пленок политиенотиофенов было установлено, что пленкообразующие свойства данных материалов являются критически важными для использования их в светодиодах. Наиболее перспективные с этой точки зрения материалы были опробованы в качестве транспортных дыркойнжектирующих слоев органических светодиодов на основе высоколюминесцентных квантовых точек CdSe/CdS/ZnS с внутренним квантовым выходом до 85% [14].

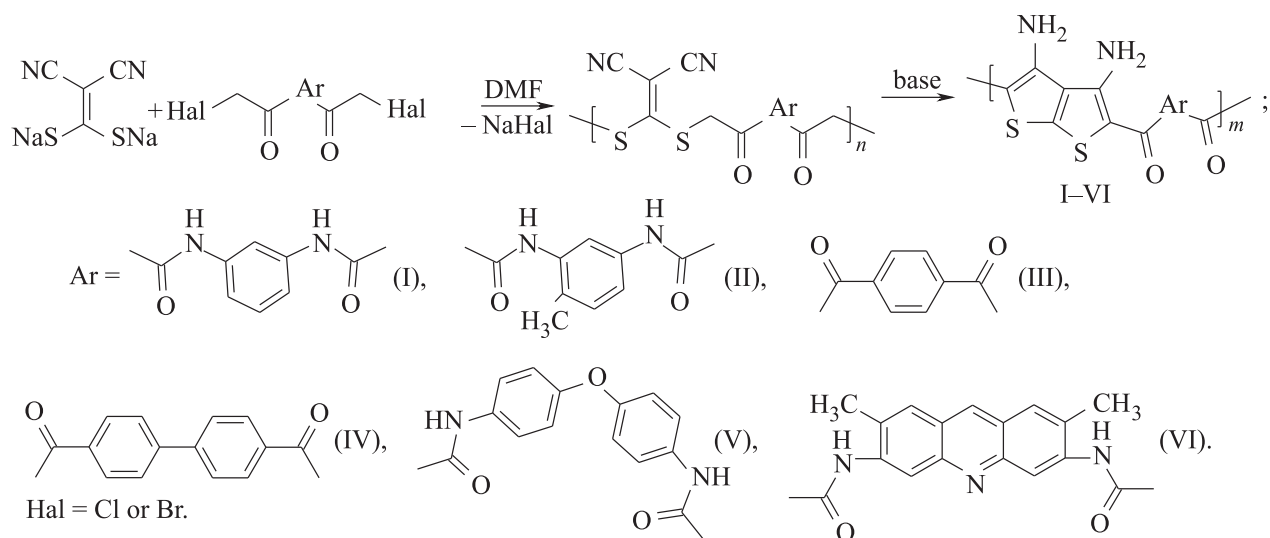


Рис. 1. Схема синтеза политиенотиофенов I–VI.

2. Методика эксперимента

Синтез полимеров был осуществлен по разработанным авторами методикам путем поликонденсации 1,1-дицианоэтендитиолатата натрия [15] с бис-хлорацетилариленами [16] и фенацилбромидами [17] по схеме, представленной на рис. 1.

Поли-2,5-(3,4-диаминотиено-[2,3-b]тиофен)-4,4'-амидоарилены (I–VI) синтезировали следующим образом: к раствору 0.01 моль соответствующего бис-хлорацетиларилена или фенацилбромида 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.

Промежуточно образующиеся алифатически-ароматические полисульфидамидами гладко циклизовались в ароматические политиенотиофены I–VI. Полученные полимеры с вязкостью 0.21–0.26 дл/г представляют собой аморфные порошки желто-коричневого цвета, растворимые в амидных растворителях, строение их подтверждено спектральными методами. По данным термogravиметрического анализа на воздухе, температура 5%-й потери массы полученных полимеров составляет 270–320°C. Полимеры разлагаются полностью без образования коксового остатка до температуры 550°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 [18]: сначала с помощью высокотемпературного коллоидного синте-

за 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 240°C. Образцы КТ были исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM-2100 (Jeol, Япония), оптической спектроскопии поглощения и люминесценции. Диаметр ядра CdSe квантовых точек по данным ПЭМ составил $d = 3.5$ нм с дисперсией размеров 10%; толщина оболочки CdS/ZnS составила 2.6 нм.

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

Спектры поглощения веществ измерялись в растворах в различных органических растворителях на спектрофотометре UV-VIS спектрофотометр Lambda-45 (Perkin Elmer, США) со спектральным уширением < 1 нм. Для измерений использовались кварцевые кюветы шириной 1 см. Для исследования морфологии пленок использовался атомно-силовой микроскоп платформы Integra (NT-MDT, Россия).

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) измерялись при помощи автоматизированного вольтамперметра Agilent: (Agilent Technologies, США), управляемого компьютером. Спектры фото- и электролюминесценции

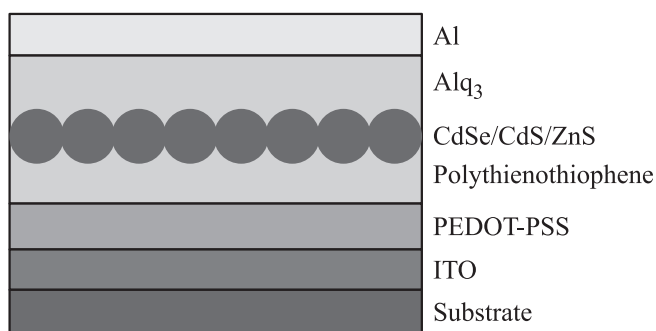


Рис. 2. Схема светоизлучающего диода с дыркойинжектирующим политиенотиофеновым слоем и квантовыми точками в качестве активного слоя.

измерялись с использованием спектрометра Maya (OceanOptics, США).

Образцы органических светоизлучающих устройств были созданы с использованием комбинированной технологии центрифугирования и термического напыления в вакууме. Слои PEDOT-PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate), Aldrich), новых политиенотиофенов и квантовых точек были получены центрифугированием из растворов в воде, диметилформамиде и толуоле соответственно. Растворители политиенотиофенов и квантовых точек обладают сильно различающейся полярностью, что делает невозможным их непосредственное смешивание и размывание пленок данных веществ при центрифугировании. Концентрация раствора КТ подбиралась таким образом, чтобы при нанесении образовался монослой КТ. Электропроводящий слой Alq_3 (Tris(8-hydroxyquinolino)aluminium-

Alq_3 , Lumtec Corp.) (толщиной 40 нм) и алюминиевый катод (100 нм) были нанесены методом термического напыления в вакууме при давлении не выше 10^{-5} мбар и скоростях напыления $2 \text{ \AA}/\text{с}$ и $2 \text{ нм}/\text{с}$ соответственно. Схема созданного устройства представлена на рис. 2.

3. Экспериментальные результаты

Спектры поглощения растворов политиенотиофенов в ДМФА I, II, IV, V лежат в ультрафиолетовой (УФ) области, что избавляет от проблем, связанных с перепоглощением излучения светодиода. Поглощение материалов III, VI частично попадает на диапазон видимого излучения 420–480 нм, что делает нежелательным использование данных материалов в светодиодах, излучающих в синей области спектра. Максимумы спектров поглощения лежат в диапазоне 360–420 нм; следовательно, данные материалы можно отнести к широкозонным, что позволяет эффективно блокировать ток утечки электронов в органическом светодиоде. Следует отметить, что исследуемые материалы проявляли крайне слабую фотолюминесценцию, что ограничивает область их применения в ОСИД использованием только в качестве транспортных материалов.

При помощи методик атомно-силовой микроскопии были изучены морфологические особенности поверхностей получаемых нами пленок политиенотиофенов. Было обнаружено, что пленки политиенотиофенов I и III, полученные методом спин-коатинга (spin coating), разрывны и их толщины составляют ~ 5 нм, что, по-видимому, обусловлено слабой растворимостью данных материалов в ДМФА. Образцы материалов IV и VI, несмотря на то что образовывали толстые пленки

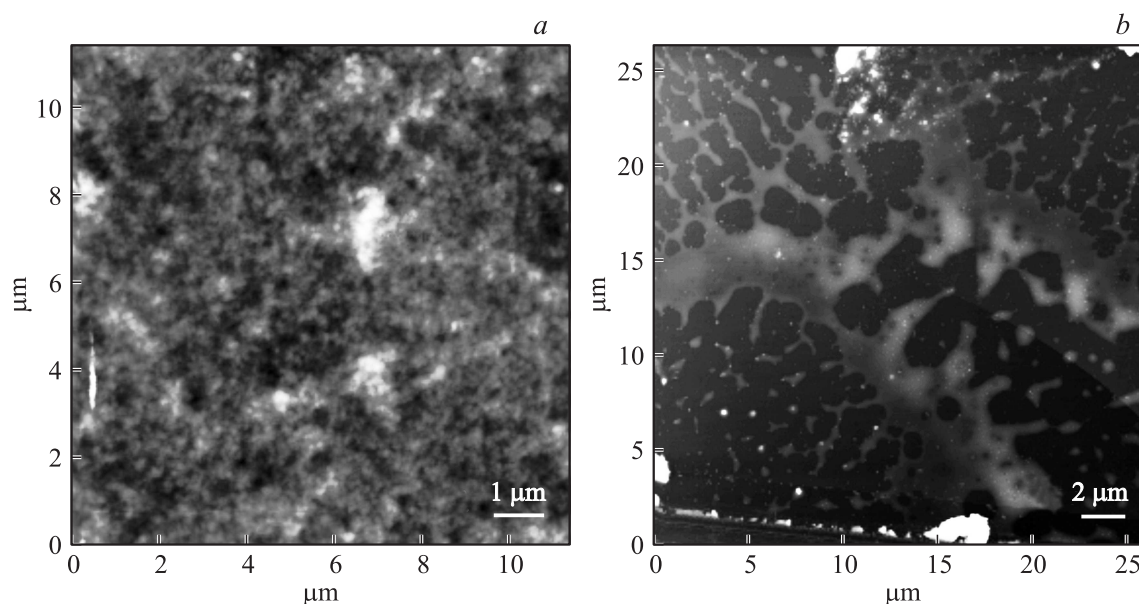


Рис. 3. Изображение, полученное при помощи атомно-силового микроскопа: *a* — сплошная пленка политиенотиофена II, *b* — разрывная пленка политиенотиофена VI.

толщиной ~ 40 нм, были также разрывны (рис. 3, *b*). Поскольку пленкообразующие свойства и растворимость исследуемых материалов являются ключевыми для использования в ОСИД, применение пленок этих материалов в качестве транспортных слоев органических светодиодов затруднительно и в данной работе не исследовалось. Сплошные однородные пленки со среднеквадратичной шероховатостью ~ 5 нм и толщиной 30–40 нм образуют политиенотиофены II (рис. 3, *a*) и V.

Для тестирования политиенотиофенов II и V в качестве транспортных слоев было создано несколько серий образцов светоизлучающих диодов следующих конфигураций: 1) ITO/PEDOT-PSS/политиенотиофен/Al, 2) ITO/PEDOT-PSS/политиенотиофен/Alq₃/Al, 3) ITO/PEDOT-PSS/политиенотиофен/КТ/Alq₃/Al (ОСИД II и V).

В образцах ОСИД серии 1 наблюдались значительные токи даже при низких приложенных напряжениях, но при этом электролюминесценция не обнаружилась. Данное наблюдение может быть объяснено как отсутствием электронной проводимости в исследуемых политиенотиофенах, так и может являться следствием низкой эффективности фотолуминесценции в них, т.е. низкой эффективности излучательной рекомбинации электронно-дырочной пары в исследуемых материалах. Следует отметить, что образцы светодиодов были подвержены пробую при напряжениях ~ 5 В, что может быть следствием значительной шероховатости получаемых пленок тиенотиофенов (~ 5 нм).

Образцы серии 2 имели стабильную электролюминесценцию от Alq₃ на характерной длине волны 530 нм, что является подтверждением дырководящих свойств пленок политиенотиофенов.

В серии 3 в качестве активного слоя были использованы трехслойные квантовые точки CdSe/CdS/ZnS, пассивированные олеиламином. Вольт-амперные харак-

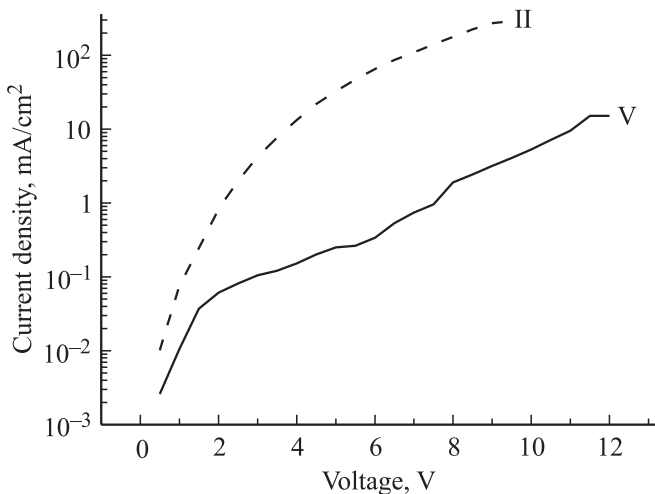


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики светодиодов с квантовыми точками и политиенотиофенами II и V в качестве дырководящих слоев.

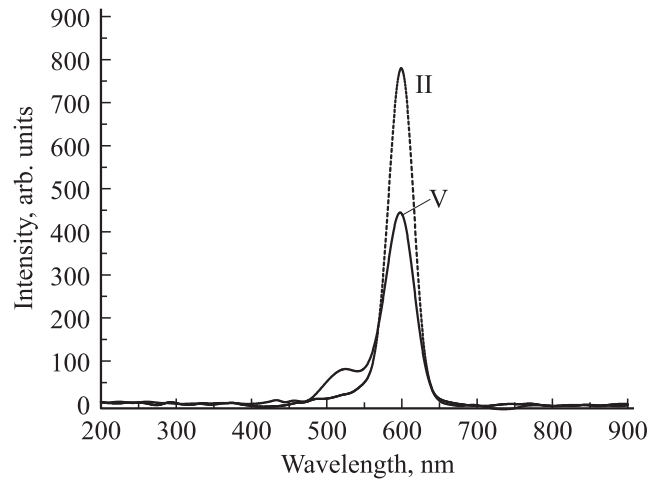


Рис. 5. Спектры излучения светодиодов с квантовыми точками и политиенотиофенами II и V в качестве дырководящих слоев.

теристики созданных структур представлены на рис. 4. ОСИД с политиенотиофеном II имеет существенно большую проводимость по сравнению с ОСИД с политиенотиофеном V. По-видимому, данное существенное различие материалов II и V можно объяснить значительным различием подвижностей дырок в данных материалах, поскольку остальные параметры устройств были одинаковы. Тем не менее нельзя исключить влияние возможного различия в положениях уровней валентных зон и зон проводимости в исследуемых материалах, что может сказаться на условиях инжекции носителей заряда.

Спектры электролюминесценции представлены на рис. 5. Максимум электролюминесценции образцов приходится на длину волны излучения квантовых точек 595 нм. Остаточная люминесценция Alq₃ проявляется для образцов с политиенотиофеном II, что означает неполный перенос экситонной энергии на квантовые точки от Alq₃, и может быть вызвана недостаточно полным покрытием транспортного слоя квантовыми точками. Для образцов с политиенотиофеном V остаточная люминесценция не наблюдается, что свидетельствует о полном переносе энергии на квантовые точки от Alq₃. Отметим, что площадь под спектром электролюминесценции (рис. 5) пропорциональна яркости соответствующего устройства, т.е. яркость ОСИД на основе политиенотиофена II в ~ 2 раза выше, чем ОСИД на основе политиенотиофена V. Поскольку ток устройства с политиенотиофеном II на 2 порядка выше тока устройства с политиенотиофеном V при заданном напряжении, эффективность ОСИД V оказывается существенно выше. Данное различие может быть обусловлено тем, что в устройстве V дырочный и электронный токи сбалансированы, в то время как в устройстве II дырочный ток преобладает над электронным. Столь существенное различие дырководящих свойств материалов II и V, по-

видимому, обусловлено различными свойствами дополнительных аминогрупп: в веществе V происходит разрыв цепи π -сопряженных связей из-за наличия центрального атома кислорода, тогда как в веществе II разрыва цепи π -сопряженных связей не происходит.

4. Заключение

Нами показана возможность использования нескольких политиениотиофеновых комплексов в качестве дырководящих слоев в органических светодиодах на основе многослойных квантовых точек CdSe/CdS/ZnS, внутренний квантовый выход которых достигает 85%. Показано, что наиболее перспективными являются материалы II и V. Обнаружено, что растворимость и пленкообразующие свойства политиениотиофенов являются ключевыми для использования их в ОСИД в качестве дырководящих материалов. Сделано предположение, что это связано с различными свойствами дополнительных аминогрупп.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта в рамках РФФИ № 14-03-00204а, гранта РФФИ № 15-02-05856а и программы МФТИ „5top100“, Программы президиума РАН № 1 и стипендии президента Российской Федерации.

Список литературы

- [1] Q. Zhang, T.P. Russell, T. Emrick. *Chem. Mater.*, **19**, 3712 (2007).
- [2] J. Locklin, D. Patton, S.X. Deng, A. Baba, M. Millan, R.C. Advincula. *Chem. Mater.*, **16**, 5187 (2004).
- [3] S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lüssem, K. Leo. *Nature*, **459**, 234 (2009).
- [4] 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).
- [5] P.O. Anikeeva, J.E. Halpert, M.G. Bawendi, V. Bulovic. *Nano Lett.* **9**, 2532 (2009).
- [6] V. Wood, V. Bulovic. *Nano Rev.*, **1**, 5202 (2010).
- [7] G.J. Supran, Y. Shirasaki, K.W. Song, J. Caruge, P.T. Kazlas, S. Coe-Sullivan, T.L. Andrew, M.G. Bawendi, V. Bulovic. *MRS Bulletin*, **38**, 703 (2013).
- [8] J. Zhao, J.A. Bardecker, A.M. Munro, M.S. Liu, Y. Niu, I. Ding, J. Luo, B. Chen, A.K. Jen, D.S. Ginger. *Nano Lett.*, **6**, 463 (2006).
- [9] B.S. Mashford. *Nature Photonics*, **7**, 407 (2013).
- [10] Y. Li, A. Rizzo, M. Mazzeo, L. Carbone, L. Manna, R. Cingolani, G. Gigli. *J. Appl. Phys.*, **97**, 113501 (2005).
- [11] S.Y. Ryu, B.H. Hwang, K.W. Park, H.S. Hwang, J.W. Sung, H.K. Baik, C.H. Lee, S.Y. Song, J.Y. Lee. *Nanotechnology*, **20**, 065204 (2009).
- [12] W.K. Bae, J. Lim, D. Lee, M. Park, H. Lee, J. Kwak, K. Char, C. Lee, S. Lee. *Adv. Mater.*, **26** (37), 6387 (2014).
- [13] T. Yamamoto. *NPG Asia Mater.*, **2**, 54 (2010).
- [14] D.V. Talapin, I. Mekis, S. Götzinger, A. Kornowski, O. Benson, H. Weller. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 18826 (2004).
- [15] *Methoden der Organischen Chemie*, bd. 11/2, ed. by J.B. Falbe (1985) p. 260.
- [16] Е.Н. Родловская, Н.Г. Фролова, Е.Д. Савин, В.И. Неделькин. *Высокомолекуляр. соединения А*, **46** (10), 1674 (2004).
- [17] Е.Н. Родловская, Н.Г. Фролова, Е.Д. Савин, В.И. Неделькин. *Высокомолекуляр. соединения А*, **46** (6), 973 (2004).
- [18] Y.F. Loginova, S.V. Dezhurov, V.V. Zherdeva, N.I. Kazachkina, M.S. Wakstein, A.P. Savitsky. *Biochem. Bioph. Res. Commun.*, **419** (1), 54 (2012).

Редактор Л.В. Шаронова

Organic light-emitting diodes based on new polythienothiophene complexes with highly-luminescent quantum dots

A.A. Vashchenko^{+,*}, D.O. Goriachiy^{*},
A.G. Vitukhnovsky^{+,*#}, P.N. Tananaev[#],
V.A. Vasnev^{*}, E.N. Rodlovskaya^{*}

⁺ P.N. Lebedev Physical Institute,
Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia

^{*} Moscow Institute of Physics and Technology,
141700 Dolgoprudny, Russia

[#] National Research Nuclear University MEPHI,
115409 Moscow, Russia

[#] VNIIA,
101000 Moscow, Russia

^{*} Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds,
Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia

Abstract Experimental research of organic light-emitting diodes (LEDs) with polythienothiophene based transport layers and semiconductor quantum dots CdSe/CdS/ZnS with internal quantum efficiency up to 85% are presented. It was shown that the solubility and film forming properties are crucial for using polythienothiophenes in LEDs. Based on our research we choose the most perspective polythienothiophenes.