

Н. С. Каряка, О. О. Ліціс, Т. Ю. Слива, Ю. В. Коломзаров,
М. А. Міняйло, І. Є. Мінакова, В. М. Сорокін, В. М. Амірханов

Застосування комплексів лантаноїдів на основі N-диметилбензоїламідодифосфату в розробці технології металоорганічних електролюмінесцентних пристроїв (MOLED)

(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. С. Слободяником)

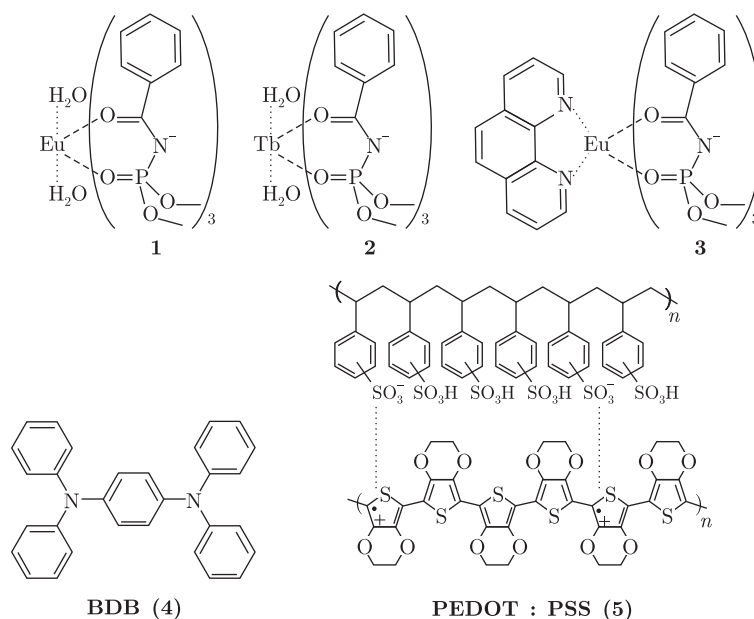
З метою пошуку нових перспективних електролюмінесцентних матеріалів було вивчено фотолюмінесцентні властивості та термічну стійкість комплексів складу $\text{EuL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, EuL_3Phen та $\text{TbL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{HL} = \text{PhC}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$, $\text{Phen} = 1,10$ -фенантролін). Розроблено технологію отримання з неводних розчинів плівок досліджуваних комплексів. Одержані плівки старактеризовано за допомогою методів атомно-силової мікроскопії та флуоресцентної спектроскопії. Створено експериментальні зразки планарних світловипромінювальних гетероструктур складу $\text{ITO}/\text{BDB}/\text{EuW}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ та $\text{ITO}/\text{PEDOT:PSS}/\text{Complex}/\text{Al} + \text{Ca}$, $\text{ITO}/\text{PEDOT:PSS}/\text{PVK}/\text{Complex}/\text{Al} + \text{Ca}$ ($\text{Complex} = \text{EuL}_3\text{Phen}$ або $\text{TbL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) та досліджено їх вольт-амперні характеристики.

Розробка органічних електролюмінесцентних діодів (OLED) для створення кольорових дисплеїв, індикаторів та економічних джерел світла є перспективним напрямом у молекулярній електроніці та прикладній препаративній хімії. Раніше було описано використання різноманітних органічних матеріалів, включаючи флуоресцентні барвники [1], металоорганічні комплекси [2] та полімери [3] як електролюмінофори різних кольорів. Серед зазначених речовин вигідно вирізняються комплекси рідкісноземельних елементів (РЗЕ) через специфіку механізму люмінесценції, обумовлену $f-f$ -переходами, яка дозволяє отримати монохроматичне випромінювання [4]. Протягом останніх десятиліть опубліковано багато робіт, присвячених використанню комплексів лантаноїдів у технології металоорганічних електролюмінесцентних приладів (MOLED) [2, 5–7], значна частина яких припадає на вивчення β -дикетонатних комплексів РЗЕ. Для комплексів лантаноїдів на основі карбаціламідодифосфатних (КАФ) лігандів — гетерозаміщених структурних аналогів β -дикетонів, які містять хелатуючий фрагмент $\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})$, було досліджено лише фотолюмінесцентні властивості [8–11], що дають змогу припустити перспективність застосування даного типу сполук як електролюмінофорні матеріали.

Дане повідомлення присвячене вивченню термічних, плівкотвірних та фотолюмінесцентних характеристик деяких комплексів європію і тербію на основі КАФ ліганду типу N-диметилбензоїламідодифосфату. Зроблено перші спроби використання комплексів цього типу в металоорганічних електролюмінесцентних пристроях.

Експериментальна частина. *Матеріали та методи.* Синтез комплексів, що використовувались для створення гетероструктур, проводили за описаними раніше методиками [12]. Решту матеріалів отримано з комерційних джерел: нанесений на скло індій-стануму

оксид (ITO) з опором 8–10 Ом/□ (“Sigma-Aldrich”, США), PEDOT : PSS 1,3%-й розчин у воді (“Sigma-Aldrich”, США). Молекулярні формули сполук, використаних для створення MOLED, ілюструє схема



Склад отриманих координаційних сполук підтверджено аналізом на вміст металу (методом Пршибил (1955) трилонометричного титрування з індикатором ксиленоловим помаранчевим).

ІЧ-спектри комплексів записували в діапазоні 4000–400 см⁻¹ на фур'є-спектрофотометрі FT-IR Spectrum BX-II Perkin Elmer (зразки у вигляді таблеток з KBr).

Термогравіметричні дослідження проводили в діапазоні температур від 20 до 1000 °С. Для дослідження готували наважки 80 мг. Швидкість нагрівання 10 °С/хв.

Спектри емісії та збудження люмінесценції розчинів комплексів у толуолі записували за допомогою люмінесцентного спектрометра LS 45 Perkin Elmer у сантиметрових кварцевих кюветах. Спектри емісії отримували, опромінюючи розчини монохроматичним світлом з довжиною хвилі, що відповідає максимуму у спектрах збудження люмінесценції досліджуваного зразка. Спектри емісії плівок реєстрували на спектрофлуориметрі “Fluorolog FL 3-22” при кімнатній температурі. Спектри фосфоресценції комплексів гадолінію записували за допомогою спектрофлуориметра “Fluorolog FL 3-22” при 77 К.

Дослідження мікроструктури поверхні плівок та вимірювання їх товщини проводилось методом атомно-силової мікроскопії [13] за допомогою сканувального зондового мікроскопа NanoScope IIIa Dimension 3000TM. Обробку даних проводили з використанням модульної програми візуалізації та аналізу даних для сканувальної зондової мікроскопії Gwyddion.

Отримання плівок комплексів. Плівки комплексів **1–3** отримували методом “спінкоатинг” на скляних підкладках. З метою отримання плівок належної якості (однорідної товщини і поверхні та з інтенсивною фотолюмінесценцією) було проведено серію експериментів з нанесення розчинів комплексів з варіюванням розчинників, концентрації комплексів та швидкості обертання підкладок. Оптимальними умовами для отримання плівок визначено використання розчинів зазначених комплексів з концентрацією 0,01 моль/л у толуолі або бензолі при швидкості обертання підкладки 1000 об/хв. За даними атомно-силової мік-

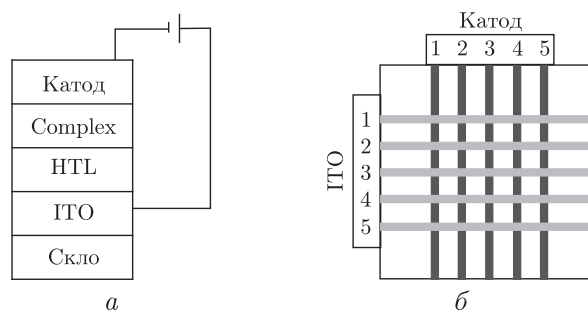


Рис. 1. Схема (а) та топологія катодного і анодного шарів (б) електролюмінесцентного пристрою

роскопії, отримані плівки є суцільними, товщина їх коливалась від $\sim 4,5$ до 47 нм. Середньоквадратичне значення нерівностей висоти поверхні, що розраховане на ділянці 4 мкм^2 , становить 1,09, 0,36, 6,55 нм для комплексів **1–3** відповідно. Отже, поверхня плівки комплексу **3** є менш рівномірною, порівняно з комплексами, що не містять додаткового азинового ліганду. Це пояснюється більшою схильністю комплексу EuL_3Phen до кристалізації.

Створення планарних світловипромінюючих гетероструктур. Загальна схема пристрою, а також топологія анодних та катодних шарів показані на рис. 1. Деякі технологічні параметри планарних гетероструктур подані в табл. 1.

Скло з нанесеним шаром ІТО нарізали на квадрати розміром $25 \times 25 \text{ мм}^2$. Далі методом контактної фотолітографії проводили створення топологічного рисунку анодів з ІТО у вигляді п'яти смужок, кожна шириною 2 мм (див. б на рис. 1). Після травлення шару ІТО і видалення фоторезисту підкладки були очищені в ультразвуковій ванні в ацетоні та ізопропанолі і висушені в атмосфері сухого азоту. На висушені підкладки були нанесені діркопровідні шари (HTL) — 1,4-біс(дифеніламіно)бензол (BDB) або полі(3,4-етилendioкситіофен) : полі(стіренсульфонату) (PEDOT : PSS). Шар BDB наносили шляхом термічного випаровування у вакуумній камері на підкладку, що оберталася. Час напилення становив 22 хв при швидкості напилення $2,15 \text{ нм/хв}$. Плівку PEDOT : PSS наносили методом “спінкоатингу” водного розчину на спін-процесорі WS-650MZ-23NPP/LITE фірми “Laurell” у три етапи з поступовим збільшенням швидкості обертання: 600 об/хв впродовж 60 с, 2500 об/хв — 30 хв, 4000 об/хв — 30 хв, та подальшим висушуванням отриманої плівки при 100°C впродовж 1 год для видалення залишків розчинника. Всі процеси були проведені в герметичному технологічному боксі в атмосфері чистого сухого азоту. Плівки PVK

Таблиця 1. Технологічні параметри планарних гетероструктур

Номер зразка	Комп-лекс	Концентрація в толуолі, моль/л	Швидкість обертання підкладки, об/хв	HTL	Матеріал катода	Опір пікселів, Ом
1	1	10^{-5}	2000	BDB	Al	24–37
2	1	10^{-4}	2000	BDB	Al	22–35
3	1	10^{-3}	2000	BDB	Al	31–46
4	1	10^{-2}	2000	BDB	Al	80–163
5	2	10^{-2}	1000	PEDOT : PSS	Al + Ca	$(1-42) \cdot 10^6$
6	2	10^{-2}	1000	PEDOT : PSS + PVK	Al + Ca	$(48-77) \cdot 10^3$
7	3	10^{-2}	1000	PEDOT : PSS	Al + Ca	$(2,7-12) \cdot 10^6$
8	3	10^{-2}	1000	PEDOT : PSS + PVK	Al + Ca	$(40-840) \cdot 10^3$

та комплексів наносились методом “спінкоатинг” в тому самому боксі, катод (Al або сплав Al + Ca) — шляхом магнетронного напорошення металу на вакуумній установці ВУП-5 М у середовищі аргону під вакуумом. Для створення необхідного топологічного рисунку металевго катода під час напорошення використовувалась металічна тінюва маска.

Результати та їх обговорення. *Термічна стійкість комплексів.* Важливою експлуатаційною характеристикою отриманих сполук є їх термічна стійкість. За термогравіметричними дослідженнями для комплексів **1**, **2** й **3** визначено температури початку розкладу, що дорівнюють 220, 230 й 250 °С відповідно. Розклад комплексів є екзотермічним процесом. Загальна втрата маси при нагріванні зразків до 1000 °С становить 58,8, 52,5 й 60% від наважки, взятої для аналізу сполук **1**, **2** й **3** відповідно. Теоретично розрахований вміст металів у залишках після розкладу комплексів (37–42%), а також аналіз кількості та положення смуг в ІЧ-спектрах залишків дозволяє припустити, що розклад комплексу проходить до утворення поліфосфатів відповідних лантаноїдів.

Фотолюмінесцентні дослідження комплексів та плівок на їх основі. Для оцінки ефективності переносу енергії з лігандів на метал було визначено різницю між триплетним рівнем органічних лігандів і резонансним рівнем центрального іона (ΔE). Найнижчі триплетні рівні лігандів (E_T) встановлено для комплексів $GdL_3 \cdot 2H_2O$ й GdL_3Phen за спектрами фосфоресценції при 77 К, які дорівнюють ~ 27250 й ~ 22370 cm^{-1} відповідно. Різниця між триплетним рівнем лігандів і резонансним рівнем центрального іона (табл. 2) є вищою від граничного значення 1850 cm^{-1} , встановленого М. Latva зі співавторами [14], що виключає зворотний трансфер енергії з металу на ліганд. Введення до складу комплексу додаткового ліганду 1,10-фенантроліну призводить до зниження енергії триплетного рівня та наближує значення ΔE до оптимального для ефективного переносу енергії значення 2500 – 3500 cm^{-1} [7].

Сpektри збудження люмінесценції $0,001$ моль/л розчинів комплексів у толуолі демонструє рис. 2. Сpektри записували при реєстрації люмінесценції на довжині хвилі 612 нм для комплексів європію та 545 нм для комплексу тербію. Смути з максимумом при 288 нм відповідають поглинанню КАФ-лігандів, смуга при 313 нм викликана електронними переходами 1,10-фенантроліну. Остання є найбільш інтенсивною, що вказує на ефективну сенсibiлізацію $f-f$ -люмінесценції 1,10-фенантроліном і узгоджується з визначеними даними триплетних рівнів лігандів у досліджуваних комплексах.

У спектрах фотолюмінесценції досліджених комплексів спостерігаються смуги, що відповідають $f-f$ -переходам іонів європію ($^5D_0-^7F_0$ 580 нм; $^5D_0-^7F_1$ 590 нм; $^5D_0-^7F_2$ 612 нм; $^5D_0-^7F_3$ 650 нм; $^5D_0-^7F_4$ 700 нм) та тербію ($^5D_4-^7F_1$ 490 нм; $^5D_4-^7F_2$ 545 нм; $^5D_4-^7F_3$ ~ 585 нм). Емісія ліганду в короткохвильовій області не спостерігається, що також підтверджує ефективність трансферу енергії з лігандів на метал. На рис. 3 показано спектри фотолюмінесценції плівок комплексів. У випадку плівок, на відміну від розчинів, інтерпретувати інтенсивність фотолюмінесценції складно через численні фактори, що можуть на неї впливати (товщина плівки, нерівність поверхні, коефіцієнти відбиття тощо).

Таблиця 2. Оцінка положення найнижчих триплетних рівнів у комплексах відносно емісійних рівнів європію (5D_0) та тербію (5D_4)

Сполука	ΔE , cm^{-1}
$EuW_{i3} \cdot 2H_2O$	9948
$EuW_{i3}Phen$	5071
$TbW_{i3} \cdot 2H_2O$	6748

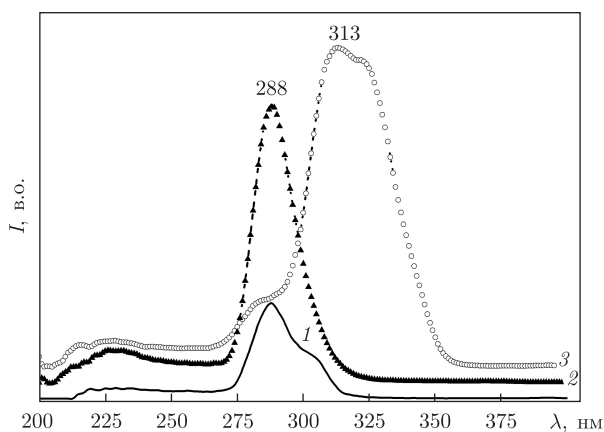


Рис. 2. Спектри збудження люмінесценції (1–3) комплексів 1–3

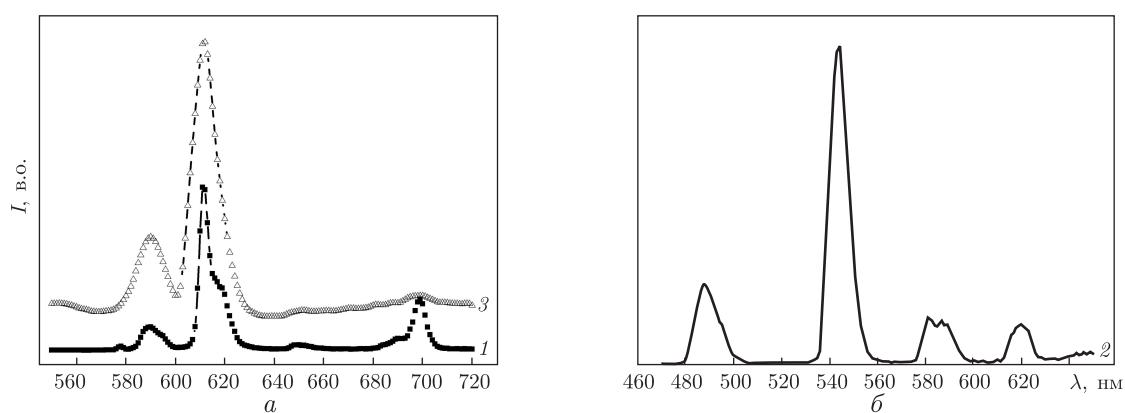


Рис. 3. Спектри люмінесценції плівок (1–3) комплексів 1–3

Вольт-амперні характеристики створених гетероструктур. Планарні гетероструктури, що відповідають № 1–3 (див. табл. 1), продемонстрували відносно низькі значення електричного опору пікселів (опір при прямій напрузі 1В становив від 24 до 46 Ом). Цей опір відповідає опору електродів ІТО та алюмінію з кальцієм, що свідчить про те, що плівка комплексних сполук європію не є суцільною. Пікселі зразка № 4 (див. табл. 1) мають більші значення електричного опору (80–163 Ом), що можна пояснити таким: плівка, нанесена з розчину з більшою концентрацією, має більш суцільну структуру. Однак на зразках цих планарних гетероструктур електролюмінесценція не спостерігалась. Струм, який протікав через структуру, проходив крізь отвори у плівці комплексної сполуки і не збуджував електролюмінесценцію. Планарні гетероструктури, що відповідають № 5 й 6, а також № 7 й 8, відрізняються наявністю плівки PVK (рис. 4). Різниця в опорі пікселів становила приблизно три порядки. Таке явище можна пояснити частковим розчиненням шару PVK при нанесенні плівки комплексу та проникненням комплексу в шар PVK. Сама плівка комплексу є практично діелектриком, про що свідчить високий опір пікселів зразків № 5 й 7, а PVK має відносно високу електропровідність. На зразках № 5–8 спостерігались електричні пробої, але стійкої електролюмінесценції на них не спостерігалось.

Створені планарні гетероструктури не показали ефективної електролюмінесценції, що зумовлено численними недоліками плівок комплексів, серед яких неоднорідність плівок, їх

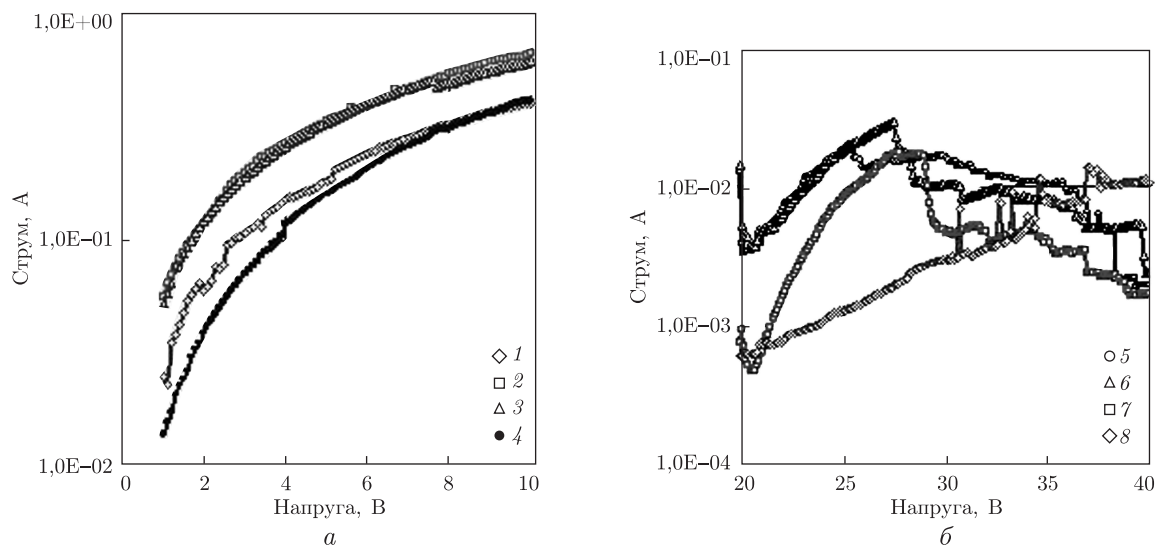


Рис. 4. Вольт-амперні характеристики зразків виготовлених планарних гетероструктур ITO/BDB/**1**/Al (*a*: 1–4 (див. табл. 1)) та ITO/PEDOT : PSS/**2**/Al+Ca, ITO/PEDOT : PSS/PVK/**2**/Al+Ca (*б*: 5–8 (див. табл. 1))

низька електропровідність, незбалансованість діркового та електронного струмів. Усунути вказані недоліки можна за допомогою таких заходів: застосування електрон-транспортного шару між катодом та емісійним шаром для зменшення бар'єру інжекції електронів; покращення провідності електролюмінесцентного шару шляхом часткової зміни структури комплексних сполук; застосування полімерів як електролюмінесцентний шар, які мають максимум електролюмінесценції в смузі збудження фотолімінесценції комплексів з диспергованими в них комплексами.

Таким чином, з точки зору можливості використання в технології MOLED схарактеризовано комплексні сполуки європію та тербію з N-диметилбензоїламідодифосфатом складу $\text{EuL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, EuL_3Phen та $\text{TbL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Комплекси є достатньо термічно стійкими, мають інтенсивну фотолімінесценцію. Підібрано оптимальні умови нанесення плівок комплексів та апробовано їх як електролюмінесцентний шар в планарних світловипромінювальних гетероструктурах. Комплекси, що мають задовільні плівкотвірні властивості, демонструють низьку електропровідність. Інші комплекси не утворюють суцільну плівку, що обмежує їх пряме використання в органічних планарних світловипромінювальних структурах. Запропоновано шляхи оптимізації використання комплексів у складі металоорганічних електролюмінесцентних пристроїв.

Автори висловлюють подяку С.С. Смолю та Н.В. Русаковій (Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського НАН України) за допомогу у виконанні досліджень з люмінесцентної спектроскопії.

1. Kido J., Ohtaki C., Hongawa K. et al. 1,2,4-triazole derivative as an electron transport layer in organic electroluminescent devices // Jpn. J. Appl. Phys. – 1993. – **32**, No 7A. – P. 917–920.
2. Каткова М. А., Витухновский А. Г., Бочкарев М. Н. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов // Успехи химии. – 2005. – **74**, № 12. – С. 1193–1215.
3. Wang Y. Z., Sun R. G., Meghdadi F. et al. Color variable multilayer light emitting devices based on conjugated polymers and oligomers // Synth. Met. – 1999. – **102**. – P. 889–892.
4. Bünzli J.-C. G., Piguet C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions // Chem. Soc. Rev. – 2005. – **34**, No 12. – P. 1048–1077.

5. Zheng Y. X., Shi C. Y., Liang Y. J. et al. Synthesis and electroluminescent properties of a novel terbium complex // *Synth. Met.* – 2000. – **114**, No 3. – P. 321–323.
6. Yu G., Liu Y. Q., Wu X. et al. Soluble Europium Complexes for Light-Emitting Diodes // *Chem. Mater.* – 2000. – **12**, No 9. – P. 2537–2541.
7. Eliseeva S. V., Bünzli J.-C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – **39**, No 1. – P. 189–227.
8. Legendziewicz J., Amirkhanov V., Jan'czak C. et al. Synthesis and spectroscopic investigations of lanthanide compounds with phosphoro-azo derivatives of β -diketonates // *J. Appl. Spectr. (rus.)*. – 1995. – **62**, No 4. – P. 5–17.
9. Знов'як К. О., Овчинников В. А., Мороз О. В. та ін. Синтез та люмінесцентні дослідження координаційних сполук лантаноїдів з N, N'-дипіролідіно-N''-трихлороацетилфосфортриамідом и диметил-N-трихлороацетиламідфосфатом // *Доп. НАН України*. – 2009. – № 6. – С. 143–149.
10. Borzechowska M., Trush V., Turowska-Tyrk I. et al. Spectroscopic and magnetic studies of mixed lanthanide complexes: $\text{LnL}_3\alpha$, α' Dipy in solution and solid // *J. Alloys and Compounds*. – 2002. – **341**. – P. 98–106.
11. Oczko G., Legendziewicz J., Trush V., Amirkhanov V. X-Ray analysis and excited state dynamics in a new class of lanthanide mixed chelates of the type $\text{LnPh } \beta_3 \text{ Ph}$ (Ln=Sm, Eu, Gd, Tb) // *New J. Chem.* – 2003. – **27**. – P. 948–956.
12. Каряка Н. С., Слива Т. Ю., Трачевський В. В. та ін. Синтез та спектральні дослідження комплексів лантаноїдів на основі диметил-N-бензоїламідфосфату у неводних розчинах та кристалічному стані // *Доп. НАН України*. – 2013. – № 1. – С. 123–131.
13. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. – Н. Новгород: Изд-во Ин-та физики микроструктур РАН, 2004. – 110 с.
14. Latva M., Takalo H., Mikkala V.-M. et al. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield // *J. Luminescence*. – 1997. – **75**. – P. 149–169.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка
Інститут фізики напівпровідників
ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, Київ

Надійшло до редакції 08.11.2013

**Н. С. Каряка, О. О. Лицис, Т. Ю. Слива, Ю. В. Коломзаров,
М. А. Миняйло, И. Е. Минакова, В. М. Сорокин, В. М. Амирханов**

Применение комплексов лантаноидов на основании N-диметилбензоиламидофосфата в разработке технологии металлорганических электролюминесцентных устройств (MOLED)

С целью поиска новых перспективных электролюминесцентных материалов были изучены фотолуминесцентные свойства и термическая устойчивость комплексов состава $\text{EuL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, EuL_3Phen и $\text{TbL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{HL} = \text{PhC(O)N(H)P(O)(OCH}_3)_2$, $\text{Phen} = 1,10$ -фенантролин). Разработана технология получения из неводных растворов пленок исследуемых комплексов. Данные пленки охарактеризированы с помощью методов атомно-силовой микроскопии и флуоресцентной спектроскопии. Созданы экспериментальные образцы планарных светоизлучающих гетероструктур состава $\text{ITO/BDB/EuW}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O/Al}$ и $\text{ITO/PEDOT:PSS/Complex/Al} + \text{Ca}$, $\text{ITO/PEDOT:PSS/PVK/Complex/Al} + \text{Ca}$ ($\text{Complex} = \text{EuL}_3\text{Phen}$ или $\text{TbL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и исследованы их вольт-амперные характеристики.

N. S. Kariaka, O. O. Litsis, T. Yu. Sliva. Yu. V. Kolomzarov, M. A. Minyailo, I. E. Minakova, V. M. Sorokin, V. M. Amirkhanov

Application of N-dimethyl benzoylamidophosphate-based coordination compounds in the development of the technology for metallorganic light-emitting diodes (MOLED)

Photoluminescent properties and thermal stability of the complexes $\text{EuL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, EuL_3Phen and $\text{TbL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{HL} = \text{PhC}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$, $\text{Phen} = 1,10$ -phenantroline) have been studied in order to find new promising electroluminescent materials. A method allowing the fabrication of films from non-aqueous solutions has been developed for the studied compounds. The obtained films were characterized by means of atomic force microscopy and fluorescence spectroscopy. Experimental samples of planar light-emitting heterostructures $\text{ITO}/\text{BDB}/\text{EuW}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ and $\text{ITO}/\text{PEDOT:PSS}/\text{Complex}/\text{Al} + \text{Ca}$, $\text{ITO}/\text{PEDOT:PSS}/\text{PVK}/\text{Complex}/\text{Al} + \text{Ca}$ ($\text{Complex} = \text{EuL}_3\text{Phen}$ or $\text{TbL}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) have been created, and their current-voltage characteristics are investigated.