

Статья посвящается безвременно ушедшему В. С. Горелику, нашему учителю и выдающемуся ученому. Нам всем будет очень его не хватать.

УДК 538.958

## ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КУМАРИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

А. А. Ващенко<sup>1</sup>, А. В. Осадченко<sup>1,2</sup>, А. С. Селюков<sup>1,3,4</sup>,  
С. А. Амброзевич<sup>1,2</sup>, И. А. Захарчук<sup>1,2</sup>, Д. С. Дайбаге<sup>1,2</sup>, О. Шляхтун<sup>1,5</sup>,  
Н. Ю. Володин<sup>6</sup>, Д. А. Чепцов<sup>6</sup>, С. М. Долотов<sup>6</sup>, В. Ф. Травень<sup>6</sup>

*Представлены результаты исследования фото- и электролюминесцентных свойств нового кумаринового красителя и проведено их сравнение с характеристиками известного красителя кумарина 6. Показано, что спектр электролюминесценции нового красителя сдвигается на 12 нм в красную область по сравнению со спектром его фотолюминесценции в растворе толуола. Полученный результат объяснен наличием в структуре молекулы антраценового заместителя, который препятствует формированию димерной структуры в активном слое светодиода. Это приводит к преобладанию экситонного излучения в электролюминесценции в отличие от кумарина 6, где преобладает излучение, обусловленное димерами. При одинаковой структуре светодиодов и при идентичных вольт-амперных характеристиках наблюдалась существенная разница в яркостных характеристиках. Полученный результат объяснен различием подвижностей носителей заряда в указанных веществах.*

**Ключевые слова:** электролюминесценция, органические светоизлучающие диоды, кумариновые красители.

В последнее время значительный интерес вызывают органические светоизлучающие диоды (ОСИД) на основе координационных соединений различных металлов в качестве

<sup>1</sup> ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53.

<sup>2</sup> МГТУ им. Н.Э. Баумана, 105005 Россия, Москва, ул. 2-я Бауманская 5, стр. 1; e-mail: osadchenkoav@student.bmstu.ru.

<sup>3</sup> Московский политехнический университет, 107023 Россия, Москва, ул. Большая Семеновская, 38.

<sup>4</sup> Всероссийский институт научной и технической информации РАН, 125190 Россия, Москва, ул. Усиевича, 20.

<sup>5</sup> МФТИ, 141701 Россия, Московская область, Долгопрудный, Институтский пер., 9.

<sup>6</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047 Россия, Москва, Миусская площадь, 9.

материала активного излучающего слоя [1–3]. Кроме того, в роли такого материала могут выступать и неорганические наноструктуры, такие как, например, квантовые точки [4, 5]. Среди органических излучателей представляют интерес кумариновые красители, имеющие широкие полосы свечения и обладающие высоким квантовым выходом люминесценции [6]. Данные вещества хорошо зарекомендовали себя в качестве активных сред для лазеров на красителях [7]. Лазерные красители, в частности, нильский красный [8] и иромитеновые красители [9], также применялись и в ОСИД.

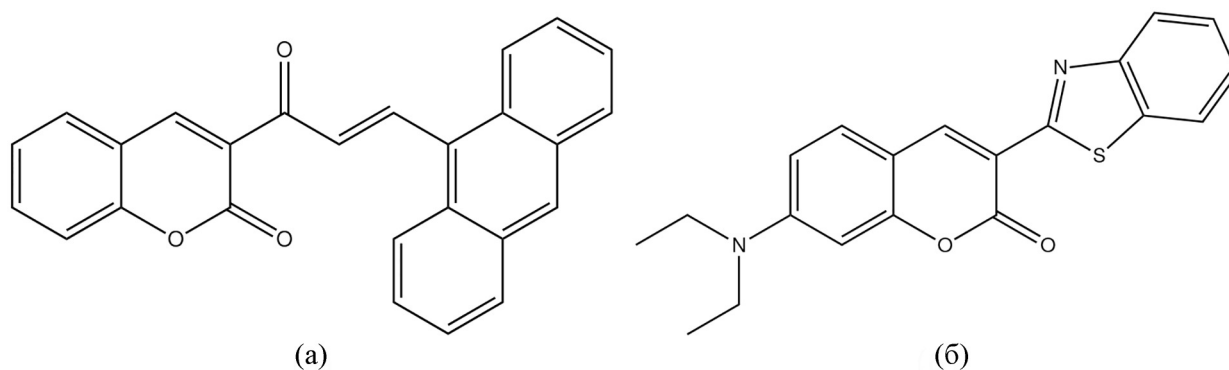


Рис. 1: Структурные формулы исследованных соединений: КТКС (а), СОУ6 (б).

В настоящей работе был исследован вопрос применения кумариновых красителей в качестве активных слоев органических светоизлучающих светодиодов, излучающих в видимой области спектра. В качестве объектов исследования выступали соединения 3-(бензо[*d*]тиазол-2-ил)-7-(диэтиламино)-2*H*-хромен-2-он (СОУ6, кумарин 6) и (*E*)-3-(3-(антрацен-9-ил)акрилоил)-2*H*-хромен-2-он (КТКС). Их структурные формулы представлены на рис. 1.

Спектры флуоресценции соединений были исследованы для растворов в толуоле с концентрацией  $\sim 1$  мг/л. Измерения спектров были проведены с помощью спектрометра Ocean Optics Maya 2000 Pro, чувствительного в диапазоне от 200 до 1100 нм. Источником возбуждения служил импульсный лазер PicoQuant LDH-C 400 (405 нм, 75 пс, 40 МГц). Спектры электролюминесценции ОСИД были также измерены при помощи спектрометра Ocean Optics Maya 2000 Pro.

Изготовленные в рамках работы светодиоды имели следующую структуру: оксид индия-олова (Indium Tin Oxide, ИТО)/поли(3,4-этилендиокситиофен) полистирол сульфонат (PEDOT:PSS)/поли[*N,N'*-бис(4-бутилфенил)-*N,N'*-бис(фенил)-бензидин] (poly-TPD)/краситель/2,2',2''-(1,3,5-бензинитрил)-трис(1-фенил-1-*H*-бензимидазол) (TPBi)/

LiF/Al. Для изготовления светодиодов были использованы стеклянные подложки с предварительно нанесенным полупрозрачным электродом ITO. Подложки тщательно отмывались, высушивались в потоке сухого аргона, а затем подвергались обработке с помощью УФ-очистителя в течение 30 минут. На подготовленные подложки методом центрифугирования из водного раствора наносили дырочный инжекционный слой PEDOT:PSS толщиной 50 нм, который далее отжигали при температуре 120 °С. Сверху методом центрифугирования наносили дырочный транспортный слой на основе полимера poly-TPD с последующим отжигом при 220 °С в течение 30 минут, который обеспечивал нерастворимость полученного слоя в толуоле при последующем нанесении люминесцентных слоев.

Исследованные комплексы кумаринов были нанесены на подготовленные подложки методом центрифугирования из растворов в толуоле с концентрацией 5 г/л. Полученные пленки были высушены в инертной атмосфере при температуре 80 °С в течение 15 минут. Образцы затем помещали в вакуумную камеру, где на них методом термического напыления наносили электронный транспортный слой TPVi толщиной 20 нм и композитный катод LiF (1 нм)/Al (100 нм).

Измерения спектров фото- и электролюминесценции (ФЛ и ЭЛ) для КТКС (рис. 2(а)) и СОУ6 (рис. 2(б)) показали, что у обоих материалов наблюдается красный сдвиг полосы ЭЛ относительно полосы ФЛ. Положения максимумов спектров ФЛ и ЭЛ для СОУ6 составили 482 нм и 582 нм, в то время как для КТКС максимумы полос излучения расположены в области 570 нм и 582 нм, соответственно. Таким образом, величина сдвига для СОУ6 составляет 100 нм (443 мэВ) и оказывается значительно большей, чем для КТКС (12 нм, 43 мэВ).

В спектре ФЛ СОУ6 наблюдается дополнительная полоса с максимумом на 512 нм, которая обусловлена образованием димеров в растворе [10]. Ширина спектров ФЛ на полувысоте составила 63 нм ( $\sim 0.3$  эВ) для СОУ6 и 111 нм ( $\sim 0.4$  эВ) для КТКС. Для ЭЛ соответствующие значения оказались равными 128 нм ( $\sim 0.45$  эВ) и 112 нм ( $\sim 0.4$  эВ). Стоит отметить, что спектр ЭЛ СОУ6 в коротковолновой области имеет сложную структуру, что может быть связано с вкладом полосы ЭЛ транспортного слоя TPVi [11], в сторону которого был смещен баланс носителей заряда. Наблюдаемый сдвиг полосы ЭЛ относительно полосы ФЛ характерен для кумаринов и их производных и был отмечен в статьях [12, 13]. Так, в [13] сдвиг ФЛ и ЭЛ твердой пленки относительно ФЛ раствора составил 83 нм для аналогичного вещества кумарина-545. В [12] сопоставимый сдвиг на 60 нм наблюдался для полосы ЭЛ СОУ6 в проводящей матрице с увеличением

массовой концентрации красителя от 1.4% до 5.6%. В литературе данный эффект был объяснен снижением вклада экситонного излучения с ростом концентрации кумарина 6 и образованием эксимеров, излучение которых сдвинуто в красную область [13]. При ЭЛ КТКС видимого уширения спектра свечения выявлено не было и присутствует лишь небольшой красный сдвиг его максимума по сравнению с ФЛ. Наличие антраценового

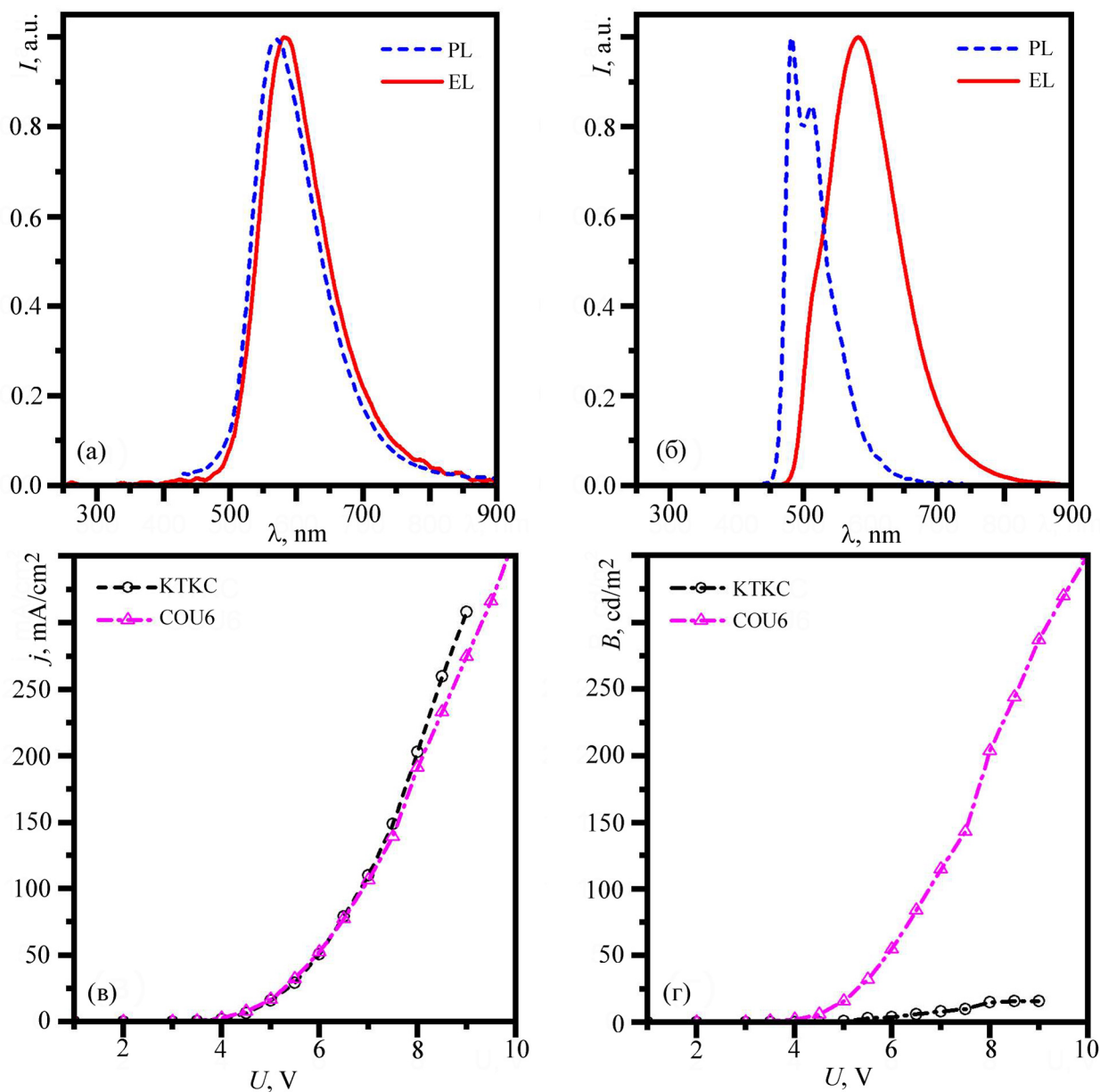


Рис. 2: Спектры ЭЛ и ФЛ для КТКС (а) и СОУ6 (б), вольт-амперная (в) и вольт-яркостная (г) характеристики светодиодов на их основе.

фрагмента, присоединенного к кумариновому ядру через подвижный СН-СН мостик, обеспечивает бóльшую подвижность молекуле КТКС, что препятствует формированию димерной структуры в пленке данного вещества. Это приводит к превалированию экситонного излучения в светодиоде в диапазоне длин волн, характерных для ФЛ. Аналогичный эффект наблюдался в работе [14], где присоединение объемных заместителей к кумариновому ядру приводило к резкому снижению кристалличности получаемых пленок, повышению термической стабильности исследуемых веществ, а также практически нивелировало эффект изменения положений максимумов ФЛ и ЭЛ в твердом состоянии по сравнению с жидкой фазой. Небольшой наблюдаемый красный сдвиг максимума ЭЛ в случае КТКС может также быть отнесен к незначительному образованию эксимеров в пленке из этого материала.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) изготовленных светодиодов, представленные на рис. 2(в), имеют характерный нелинейный вид  $J \propto V^n$  [15]. При этом в области напряжений до 3 В наблюдается режим проводимости с током, ограниченным пространственным зарядом ( $n \sim 2$ ), а в области больших напряжений и до пробоя (9–10 В) проводимость ограничена процессами захвата носителей заряда ( $n > 2$ ) [16].

Характерные значения яркости свечения светодиода на основе СОУ6 оказались значительно больше яркости свечения светодиода на основе КТКС. При этом максимальные значения яркости были достигнуты при напряжениях  $\sim 9$ –10 В и составили 350 и 16 кд/м<sup>2</sup>, соответственно. Учитывая одинаковую структуру светодиодов, а также идентичные ВАХ данных структур, такую существенную разницу в наблюдаемых яркостях можно объяснить различием величин подвижностей носителей заряда для СОУ6 и КТКС. Известно, что кумарины являются проводниками дырочного типа [14]. ВАХ, по-видимому, обусловлены одинаковым дырочным током, превалирующим над электронным, тогда как больший ток электронов в структуре с СОУ6 может быть причиной различий в наблюдаемых яркостях. Возможно, предполагаемая разница в молекулярной упаковке слоев СОУ6 и КТКС оказывает значительное влияние на электронную проводимость в данных структурах. Также нельзя исключать, что на наблюдаемые различия в яркостях могут оказывать влияние возможные различия в уровнях НОМО и LUMO исследованных материалов. Данный вопрос требует отдельного исследования.

Оптические измерения проведены при поддержке РФФИ, проект № 20-02-00222. Изготовление светодиодов выполнено при поддержке РНФ, проект № 17-72-20088-п.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] V. M. Korshunov, S. A. Ambrozevich, I. V. Taydakov, et al., *Dyes and Pigments* **163**, 291 (2019). DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.12.006.
- [2] A. N. Gusev, M. A. Kiskin, E. V. Braga, et al., *The Journal Physical Chemistry* **123**(18), 11850 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b02171.
- [3] Hudson P. Santos, Emmanuel S. Gomes, Molíria V. dos Santos, et al., *Inorganica Chimica Acta* **484**, 60 (2019). DOI: 10.1016/j.ica.2018.09.030.
- [4] А. С. Селюков, А. Г. Витухновский, В. С. Лебедев и др., *Журнал экспериментальной и теоретической физики* **147**(4), 687 (2015). ISSN: 0044-4510. DOI: 10.1134/S1063776115040238.
- [5] А. А. Ващенко, А. Г. Витухновский, В. С. Лебедев и др., *Письма в ЖЭТФ* **100**(2), 86 (2014). DOI: 10.7868/S0370274X14140045.
- [6] G. A. Reynolds, K. H. Drexhage, *Optics Communications* **13**(3), 222 (1975). DOI: 10.1016/0030-4018(75)90085-1.
- [7] K. H. Drexhage, Ed. by F.P. Schäfer. *Structure and properties of laser dyes. Dye lasers* (1973) 144-193. DOI: 10.1007/978-3-662-11579-4.
- [8] C. C. Wu, J. C. Sturm, R. A. Register, et al., *IEEE Trans Electron Dewces* **44**(8), 1269 (1997). DOI: 10.1109/16.605468.
- [9] J. M. Brom Jr., J. L. Langer, *Journal of alloys and compounds* **338**(1-2), 112 (2002). DOI: 10.1016/S0925-8388(02)00223-2.
- [10] R. Srinivasan, R. J. von Gutfeld, C. S. Angadiyavar, R. W. Dreyfus, *Chemical Physics Letters* **25**(4), 537 (1974). DOI: 10.1016/0009-2614(74)85361-3.
- [11] Y. Yin, Z. Lü, Z. Deng, et al., *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **28**(24), 19148 (2017). DOI: 10.1007/s10854-017-7871-9.
- [12] C. P. Lin, T. Tsutsui, S. Saito, *Journal of Polymer Research* **2**(3), 133 (1995). DOI: 10.1007/BF01494248.
- [13] A. Soman, K. Sajeev, K. Rajeev, K. N. N. Unni, *American Chemical Society* **5**(3), 1698 (2020). DOI: 10.1021/acsomega.9b03979.
- [14] P. Kotchpradist, N. Prachumrak, T. Sunonnam, et al., *Dyes and Pigments* **112**, 227 (2015). DOI: 10.1016/j.dyepig.2014.06.032.
- [15] Y. B. Zhu, K. Geng, Z. S. Cheng, R. H. Yao, *IEEE Transactions on Plasma Science* **49**(7), 2107 (2021). DOI: 10.1109/TPS.2021.3084461.
- [16] M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers* (Oxford University Press, 1999). ISBN: 0195129636.

Поступила в редакцию 24 ноября 2021 г.

После доработки 28 января 2022 г.

Принята к публикации 28 января 2022 г.