

Довготривала флуоресценція в органічних напівпровідниках для світловипромінюючих структур

Асп. Х. Іванюк

Національний університет «Львівська політехніка»

Abstract. Analysis of the current state of OLEDs. A new approach exciton and eksypleksnoho radiation mechanism TADF, based on intramolecular spin conversion nevyuprominyuvalnyh triplet states in the radiative singlet state.

Keywords. fluorescence, TADF, phosphorescence.

Вступ. Останнім часом значна увага до органічних світлодіодів(OLED) зумовлена перш за все потребою їхнього використання в портативних дисплейних пристроях [1], при цьому необхідним є забезпечення високої ефективності таких пристроїв при низькій собівартості. Високоєфективні OLED зазвичай отримують на основі фосфоресцентних органометалічних комплексів, що використовуються в якості гостьової компоненти в системі гість-господар в складній багаточастинковій структурі. Основною перевагою таких фосфоресцентних матеріалів є задіяння як синглетних так і триплетних збуджених станів (екситонів) в процесі випромінювальної рекомбінації [2]. Значними недоліками такого підходу, поряд з їх часовою нестабільністю [3], особливо синіх фосфоресцентних матеріалів [4].

Слід зауважити, що вартість металоорганічних комплексів, які містять рідкоземельні метали (Ir, Pt і Os), в значній мірі нівелює конкурентоздатність OLED на їх основі. Крім того, не зважаючи на високу ефективність останніх, порівняно значний час життя на триплетному рівні металоорганічних комплексів часто призводить до гасіння електролюмінесценції за рахунок триплет-триплетної анігіляції.

Друковані органічні радіочастотні ідентифікатори (RFID) для радіочастотного розпізнавання здійснюється за допомогою закріплених за об'єктом спеціальних міток, що несуть ідентифікаційну та іншу інформацію. Про цей метод, що вже став основою побудови сучасних безконтактних інформаційних систем, і що має стійку назву RFID-технології.

Органічна електроніка є новою і чудовою платформою технологій яка має широку галузь застосування, яка з часом витіснить притаманну нам кремнієву технологію.

Основна частина. Органічні молекули, на основі вуглецю, які володіють напівпровідниковими властивостями, відкрили нову галузь електроніки – органічну електроніку. Органічна електроніка та друкована електроніка на основі комбінацій нових матеріалів, які є дешеві і екологічно чисті, знайшли застосування у тонких, легких і гнучких напівпровідникових приладах [1]. Також є можливість створення широкого асортименту електронних компонентів з використанням дешевих промислових процесів виготовлення. У наш час стрімкого розвитку набули орга-

нічні світлодіоди (OLED) [2]. Так органічні світлодіоди знайшли застосування у якості засобів відображення інформації у смартфонах (Google NexusOne і SamsungGalaxy S I у 2010), у телевизорах з великою площею дисплею (55” - LG 55EA980V у 2013). Хто б міг подумати що перший у світі серійний телевизор на основі OLED технології (Sony XEL-1) випущений у 2008 мав ширину діагоналі дисплею лише 11 дюймів.

Подальший прогрес у цій галузі, в значній мірі, сприяє пошуку нових шляхів передачі енергії з синглетних стани на триплетні. В цьому контексті нещодавно був запропонований новий підхід, що базується на внутрішньо молекулярній спіновій конверсії невивипромінювальних триплетних станів у випромінювальні синглетні стани (такий процес називається - термічно активована довготривала флуоресценція (TADF)). При цьому теоретично внутрішня квантова ефективність OLED в яких реалізується ефект TADF може сягати 100%, оскільки існує ймовірність того, що всі утворені під дією електричного поля екситони, як синглетні, так і триплетні, будуть задіяні у електролюмінесценції.

На рис.1 зображена схематична енергетична зонна діаграма, що пояснює механізм TADF із позначеними S1 та T1 збудженими та S0 основним станом. Необхідною умовою для реалізації в TADF органічних напівпровідниках є наявність мінімального енергетичної різниці між синглетними S1 та триплетними T1 збудженими станами (ΔE_{ST}), що сприяє внутрішній конверсії T1→S1.

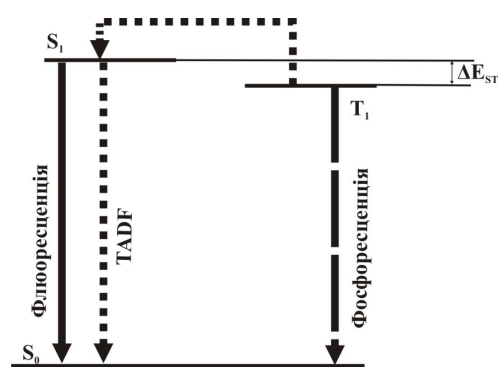


Рис1. Зображення механізму TADF

В ідеальному випадку мале значення ΔE_{ST} дасть змогу реалізувати 100% ефективність у формуванні випромінювального екситону, що є хорошою альтернативою фосфоресцентним металоорганічним комплексам. В таких матеріалах збуджені стани формуються внутрішньо-молекулярним переносом заряду в системах, що містять просторово розділені донорні і акцепторні фрагменти. Для покращення ефективності фотелю-мінесценції в TADF матеріалах та мінімізації

безвипромінювальної рекомбінації повинна бути реалізована певна конформація молекул.

На жаль реалізація TADF на базі одного органічного матеріалу утруднено. На сьогодні існують обмежена кількість TADF матеріалів.

Нещодавно [5] теоретично обґрунтовано можливість реалізації високоефективної довготривалою флюоресценцією ексиплексного типу. [6 – 8]

Виникнення ексиплексного випромінювання відбувається завдяки формуванню електронно-діркової пари, сформованої між двома молекулами різних речовин. Формування ексиплексу пов'язане з перерозподілом електронної густини внаслідок переміщення електрона з верхньої заповненої молекулярної орбіталі донора (HOMO) на нижню вільну молекулярну орбіталь акцептора (LUMO). Під час утворення ексиплексу молекули зберігають свою індивідуальність, мало змінюється їхня енергетична структура, оскільки матеріали з донор-акцепторними комплексами характеризуються значною внутрішньомолекулярною взаємодією (~ 1eV) та слабкою взаємодією між молекулярними комплексами ($10^{-3} - 4 \cdot 10^{-2}$ eV).

Ексиплексне випромінювання характеризується широким спектром випромінювання.

Ексиплекси мають малу енергію обміну, оскільки положення LUMO і HOMO комплексу з переносом заряду розділені порівняно великими відстанями. Оскільки, як вже було сказано, випромінювання ексиплекса характеризується широкою смугою, це дасть можливість реалізації найвищою мірою економічно ефективних та широкопалітневих органічних світлодіодів, в тому числі світлодіодів білого кольору свічення.

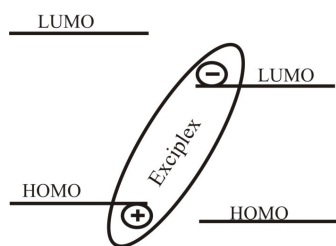


Рис.2. Зображення механізму утворення ексиплексу. [6]

На сьогодні серед існуючого ряду донорних ексиплексно утворюючих органічних матеріалів[8] можна виділити зіркоподібні m-MTDATA та TCTA на основі яких показано можливість створення високоефективних OLEDs ексиплексного типу. Як акцепторний матеріал використовується органічний і металоорганічний комплекс (suchastris-(8-hydroxy qui-noline) aluminum¹⁰), зокрема застосовуються фосфоресцентні комплекси з платиною, іридієм та тербієм. Зауважимо, що ексиплексні OLEDs на основі донорних молекул m-MTDATA і TCTA характеризується високими максимальним зовнішнім квантовим виходом: m-MTDATA:3TPYMB- 5.4%, m-

MTDATA: PPT – 10%, TCTA:3P-T2T- 7.8%, TCTA:В3PYMPM – 3%etc. Подальший прогрес в даному напрямку і досягнення аналогічної ефективності як і у фосфоре-сцентних OLED можливий через пошук відповідних донорних і акцепторних матеріалів.

Зауважимо традиційні ексиплексоутворюючі зіркоподібні матеріали, такі як TCTA і m-MTDATA мають планарну структуру з плоскою орієнтацією молекул, що призводить до ексимер-випромінювання, наприклад в m-MTDATA. Використовуючи триплет ексимерне випромінювання(емісію) можна створити високоефективні білі органічні OLEDs.

Висновок. Отже, використання TADF органічних напівпровідників та механізму довготривалої флуоресценції в структурах ексиплексного типу в значній мірі можуть покращити світлові характеристики майбутніх світлодіодів органічних діодів, наближуючи їхні параметри до фосфоресцентних металоорганічних та неорганічних OLED.A беручи до уваги порівняно низьку їхню собівартість та відсутність в них дорогих рідкоземельних металів, спрощення технології виготовлення (відсутність необхідності використання матриці для фосфоресцентних матеріалів), можна стверджувати, що підбір TADF матеріалів та структур та дослідження їх характеристик з подальшим створенням високоефективних світлодіодів є надзвичайно перспективним напрямком органічної електроніки .

[1]. S. Pleasants, White leds: Ultrathin emissive layers, Nat. Photonics 8 (2014) C. 84.

[2]. Y. Sun, S.R. Forrest, High-efficiency white organic light emitting devices with three separate phosphorescent emission layers, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 263503.

[3]. B. D'Andrade, Lighting: White phosphorescent LEDs offer efficient answer, Nat. Photonics 1 (2007) 33 – 34.

[4]. L. Xiao, Z. Chen, B. Qu, J. Luo, S. Kong, Q. Gong, J. Kido, Recent progresses on materials for electrophosphorescent organic light-emitting devices, Adv. Mater. 23 (2011) 926 – 952.

[5]. Hiroki Uoyama¹, Kenichi Goushi, Katsuyuki Shizu, Hiroko Nomura¹ & Chihaya Adachi/ Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence// Nature . - 2012. – Vol 492, P.234 – 239.

[6]. David Graves , Vyintas Jankus ,* Fernando B. Dias, and Andrew Monkman/ Photophysical Investigation of the Thermally Activated Delayed Emission from Films of m-MTDATA:PBD Exciplex//Adv. Funct. Mater. 2014, 24, 2343 – 2351.

[7]. Z. Hotra, D. Volyniuk, V. Cherpak, P. Stakhira, I. Grygorchak, J. V. Grazulevicius, A. Michaleviciute, A. Tomkeviciene, G. Barylo, N. Kus, M. Hladun/ Electro-Acoustic Effect in Organic Structure Based on Star-Shaped Carbazole Derivatives//Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2014.- 589. – 67 – 73 p.

[8]. O. Hotra G. Luka, D. Volyniuk, A. Tomkeviciene and oth./ Carbazole Derivative Based Near Ultraviolet Organic Light Emitting//Solid State Phenomena. – 2013. – 200. – 45 – 49.