

ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛЮМИНОФОРЫ КАК ОСНОВА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ГИБКИХ LED- МОНИТОРОВ



Гусев Алексей Николаевич

доктор химических наук, профессор кафедры общей и физической химии Таврической академии Крымского федерального университета

Аннотация: В статье рассматривается возможность синтеза органических люминофоров, которые могут стать основой для производства гибких LED-мониторов, изготовленных на основе органических материалов. Разработка получила золотую медаль на Международной технической ярмарке в г.Пловдив (Болгария) в 2019 году.

Ключевые слова: люминофоры, OLED, синий, химия, органический.

Abstract: the article considers the possibility of synthesis of organic phosphors, which can become the basis for the production of flexible LED-monitors made on the basis of organic materials. The development received a gold medal at the in-ternational technical fair in Plovdiv (Bulgaria) in 2019.

Keywords: phosphors, OLED, blue, chemistry, organic.

Введение. Последние десятилетия человечество является свидетелем и участником стремительного наращивания использования электронных устройств практически во всех сферах жизни. На глазах одного поколения произошла коренная перемена в сферах коммуникации, хранения и поиска информации, а также обработки больших массивов данных. Крупнейшие компании мира ежегодно предлагают новые продукты: от айфонов, выполняющих множество иных прикладных функций, кроме телефонии, до систем «умный» дом. Данные коммерческие предложения базируются на открытиях сделанных специалистами в самых разных отраслях знаний в семидесятых- восьмидесятых годах прошлого столетия.

Однако в последние десятилетия наметился определённый дисбаланс новыми программными продуктами и возможностями электронных устройств по хранению и визуализации информации. Без сомнения современные компьютеры великолепно справляются с работой в сети, показе фильмов и обработке графики. Однако если речь заходит об использовании современных электронных устройств например в качестве индивидуальных контролёров биохимических показателей, возникают технические трудности в том числе по визуализации данных. Идеальным решением таких задач может быть нанесение монитора устройства непосредственно на кожу.

Однако на сегодня такие предложения звучат как фантастика, между тем технологические решения такой идеи есть уже сейчас. Речь идет об OLED технологиях – перспективному направлению, позволяющему получить полноцветные гибкие дисплеи, пригодные к нанесению на любую поверхность. Однако стремительному взлету такой технологии

мешают некоторые недостатки. Это:

- меньшая яркость
- старение органических материалов от O_2 и H_2O
- разная скорость деградации разных цветов
- «проблема синих люминофоров».



Рис. 1 Визуализация гибкого OLED-монитора.

Copyright <http://www.novaled.com>

В данной статье речь пойдет о решении последней проблемы. Суть проблемы заключается в следующем. Для создания полноцветного изображения необходимо использование источников трех цветов: синего, зеленого и красного, вместе позволяющие передать все цветовую гамму окружающего мира.

Работы 90-х годов прошлого века и начала нынешнего позволили получить дешевые и эффективные источники красного и зеленого цвета [Schubert, E. F., Kim, J. K. Solid-State Light Sources Getting Smart. Science, 2005, 308, 1274-1278.]. Однако до настоящего времени человечество не владеет материалом, которым мог бы выступить в качестве стабильного и недорого источника синего цвета.



Органические люминофоры.

Традиционно среди синих люминесцентных материалов выделяют три класса соединений: органические молекулы, содержащие в своем составе специальные группы, задающие цветовые характеристики, координационные соединения металлов платинового ряда (иридий и платина), а также комплексы ионов металлов с замкнутой оболочкой (цинк, алюминий, бериллий) [Chi Y., Chou P.-T., Chem. Soc. Rev. 2010, 39, 638]. Современные производители, в частности компания NOVOLED, дочерняя компания Samsung, использует в качестве источника синего цвета органические полимеры. За последние несколько лет опубликовано несколько новых перспективных органических материалов, проявляющие хорошие показатели [Chen W.-C., Yuan Y., Ni, S.-F., Tong Q.-X., Wong F.-L., Lee C.-S. Chem. Sci., 2017, 8, 3599].

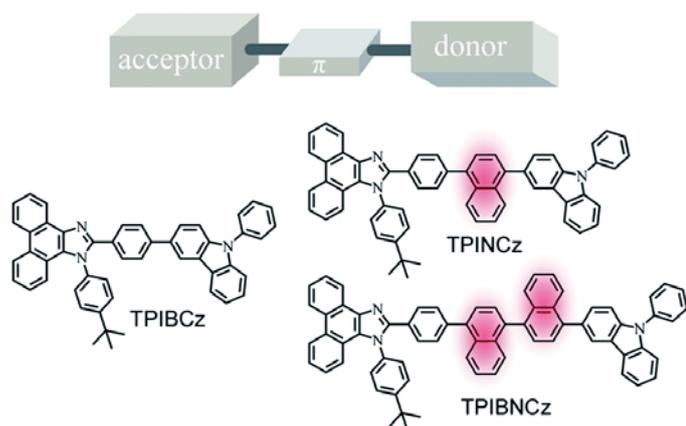


Рис.2 Структура органических синих люминофоров

Однако для всех получаемых органических синих источников света характерен один существенный недостаток – быстрая деградация под действием электрического тока, что приведет к искажению цветовой передачи при длительном использовании.

Второй класс синих эмиттеров – комплексы платиновых металлов, лишены этого недостатка, однако очевидным недостатком таких материалов является их стоимость. Поэтому некоторые лаборатории сосредоточили внимание на последнем классе люминофоров – комплексах цинка. При очевидной до-

ступности таких материалов, до недавнего времени их использование ограничивалось низкой эффективностью и яркостью OLED-устройств на их основе. В частности показатели яркости редко достигали 100 Кд/м², при эффективности ниже 1 %.

Очевидно, что подходящий молекулярный дизайн может послужить отправной точкой при решении такой проблемы. В своей работе мы использовали в качестве прототипа комплекс цинка с бис(салицилиден)этилендиамином – Zn(Salen), ранее исследованного несколькими группами [O. V. Kotova, S. V. Eliseeva, A. S. Averjushkin, L. S. Lepnev, A. A. Vaschenko, A. Yu. Rogachev, A. G. Vitukhnovskii, N. P. Kuzmina Russ. Chem.Bull., Int.Ed. 2008, 57, 1881] и [F. Dumur, L. Beouch, M.-A. Tehfe, E. Contal, M. Lepeltier, G. Wantz, B. Graff, F. Goubard, C. R.Mayer, J. Lalevée, D. Gigmes Thin Solid Films, 2014, 564, 351]. Исследование фотофизических характеристик Zn(Salen) продемонстрировало хорошие показатели яркости при облучении УФ-излучением, но неудовлетворительные при пропускании электрического тока по причине их низкой электропроводности. Для улучшения вольт-амперных характеристик приходится создавать многослойные OLED, вводя дополнительные электрон-транспортные слои и слои с дырочной проводимостью. Среди соединений, которые хорошо себя зарекомендовали для этих целей, есть несколько примеров, построенных на основе гетероциклических соединений

В последнее время наметилась тенденция к синтезу координационных соединений лантанидов, которые содержат в своем составе группировки, увеличивающие электрон-транспортные свойства люминофора. Наиболее удачными примерами такой функционализации лигандов является введение гетероциклических фрагментов в структуру лиганда. OLED, созданные на основе таких люминофоров, не требовали введения дополнительных слоев, что упрощало их производство при сохранении вольт-амперных и вольт-яркостных характеристик

Для улучшения необходимых показателей мы использовали оригинальную идею замены салицилиденового фрагмента на гетероциклический, что, по нашим ожиданиям, позволило бы улучшить характеристики устройства.

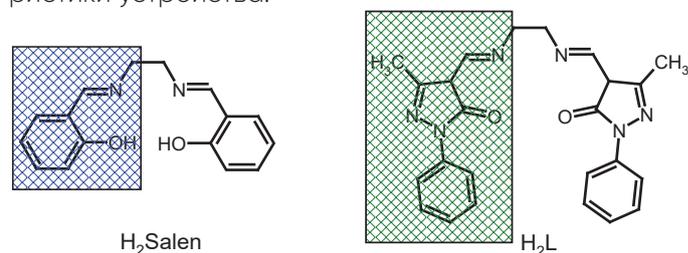


Рис. 3 Сравнение структуры H₂Salen и его нового аналога H₂L

Комплекс, полученный на основе нового органического производного продемонстрировал эффективную фотолюминесценцию в синей области [A. N. Gusev, M. A. Kiskin, E. V. Braga, M. Chapran, G.

Wiosna-Salyga, G. V. Baryshnikov, V. A. Minaeva, B. F. Minaev, K. Ivaniuk, P. Stakhira, H. Ågren, W. Linert, J. Phys. Chem. C, 2019, 123, 18, 11850]. Что оказалось более важным, новый комплекс ZnL продемонстрировал высокую термическую стабильность что позволило использовать метод вакуумного напыления для получения OLED устройства на его основе. Данный метод является наиболее технологичным и эффективным на производстве. Многослойное OLED-устройство ITO/TPD (40nm)/[ZnL] (20nm)/ PDB (40nm)/Ca (20nm)/Al(150nm), продемонстрировало эффективную электролюминесценцию в синей области с яркостью 13000 Кд/м² и эффективностью 3 %. Введение специальных допантов, позволило увеличить яркость до 17000 Кд/м², а эффективность до 5 %, что является максимальным для всех описанных в литературе комплексов. Следует также отметить, что яркость синего свечения не менялась в течении всего проведения экспериментов, что указывает на высокую устойчивость комплекса к электрическому току и эффективный перенос заряда при пропускании электрического тока, чего были лишены предыдущие аналоги.

Вывод. Таким образом, проведенные исследования показали, что подходящий молекулярный дизайн может привести к получению нового материала, которых может послужить эффективным, дешевым и функциональным источником синего цвета, необходимого для создания полноцветных OLED устройств.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – докторов наук (МД-1765.2019.3).

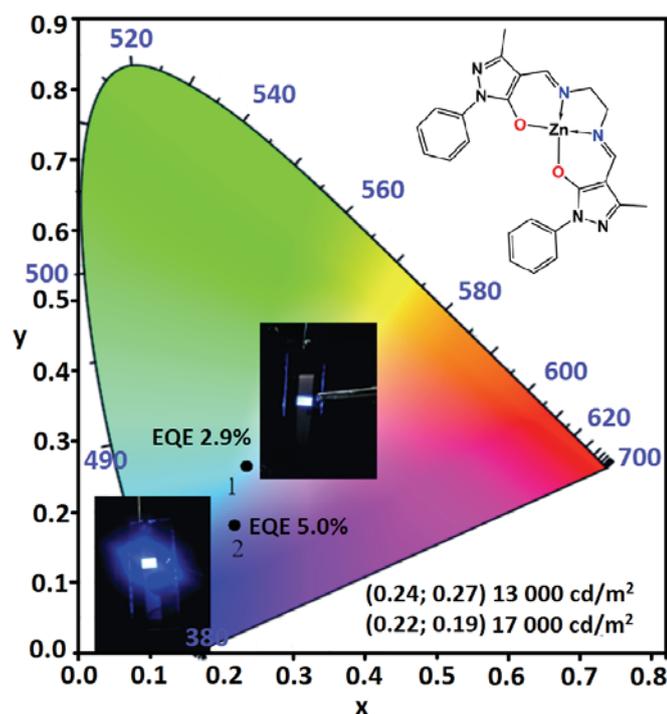


Рис. 4 Структура комплекса ZnL и цветовые характеристики устройства на его основе.