

СОПОЛИФЛУОРЕНЫ С КРАСНОЙ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ, СОДЕРЖАЩИЕ ЗЕЛЕННЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЯРКОСТИ ИЗЛУЧЕНИЯ

Д.М. Ильгач¹, Г.И. Носова¹, Р.Ю. Смыслов¹, Е.Н. Никонова²,
Р.М. Гадиров², Т.Н. Копылова², А.В. Якиманский¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург
²Сибирский физико-технический институт им. академика В.Д. Кузнецова,
Томский государственный университет

Методом поликонденсации по механизму Судзуки в микроволновом реакторе синтезирована серия сополифлуоренов, содержащих 4,7-бис(5-тиенил)-2,1,3-бензотиодиазол в качестве красного люминофора. Для повышения яркостных характеристик люминесценции в макромолекулы введены зеленые люминофоры: 2,1,3-бензотиодиазол и N-[4-(2,7-дибромкарбазол-9-ил)фенил]-[(4-пиперидин)-1-ил]-1,8-нафталимид, и зарядо-транспортные группы 9,9-бис-(4-(6-(9Н-карбазол-9-ил) гексилокси) фенил) флуорена. Показан полный перенос энергии на красный люминофор при фотолюминесценции и практически полный при электролюминесценции. Наивысшее значение яркости, равное примерно 1600 кд/м² получено при содержании красного люминофора 1 мол. % и зеленого (производное 1,8-нафталимида) – 4 мол. %. При этом координаты МКО 1931 равны $x=0.544$, $y=0.371$.

Ключевые слова: сополифлуорены, поликонденсация по механизму Судзуки, микроволновый синтез, OLED на основе полимеров.

Введение

Органические светодиоды на основе полимеров имеют ряд достоинств перед альтернативными технологиями. Среди них – низкая стоимость и меньшая энергозатратность за счет возможности применять растворные технологии. Сополимеры флуорена (СПФ) относятся к числу наиболее перспективных сопряженных полимеров для использования в качестве излучающего материала органических светодиодов. Они обладают высокими квантовыми выходами фотолюминесценции, высокой химической и термической стойкостью, хорошими пленкообразующими свойствами, легко могут быть модифицированы в положение С-9 флуорена [1]. Синтезируют СПФ методом поликонденсации по механизмам Судзуки и Ямамото.

Поли-9,9-диоктилфлуорен излучает синий свет. Для получения зеленой и красной люминесценции в состав полифлуореновой цепи вводят различные люминофоры в количестве, необходимом для полного переноса энергии от флуорена на люминофор. В качестве зеленого люминофора широкое распространение получил 2,1,3-бензотиодиазол (БТ) [2; 3]. Если к БТ присоединить две молекулы тиофена – получим красный люминофор – 4,7-бис(5-тиенил)-2,1,3-бензотиодиазол (ТБТ) [3; 4]. Эти люминофоры вводят как в основную [2–4], так и в боковую цепи [5; 6]. В литературе описан подход по повышению характеристик красной ЭЛ путем смешения СПФ, содержащих люминофоры ТБТ и БТ [7]. Как известно, люминофоры ТБТ и БТ обладают высокими квантовыми выходами фотолюминесценции и коммерчески доступны. Именно их мы использовали для синтеза СПФ, а также был синтезирован новый зеленый люминофор – производное 1,8-нафталимида на карбазоле. В литературе описаны разнообразные структуры, содержащие производные 1,8-нафталимидов, которые были использованы для высокоэффективной синей [8], зеленой [9, 10], белой и люминесценции [11].

Целью данной работы было получить СПФ, излучающий красный свет с высокой яркостью электролюминесценции. Для этого мы вводили в состав полимеров помимо красного люминофора – зеленый, который бы выступал в качестве «молекулярной антенны» и облегчал перенос энергии от флуорена к красному люминофору ТБТ. Чтобы улучшить яркостные характеристики сополифлуоренов (СПФ) в светодиоде, необходимо сбалансировать потоки дырок и электронов в светоизлучающем слое, чтобы зона рекомбинации зарядов находилась в толще пленки. Для регулирования потока дырок в состав СПФ вводят трифениламин [12], карбазол-содержащие [13; 14] заместители в основной или боковых цепях. С этой целью мы вводили в состав сополифлуорена 9,9-бис-(4-(6-(9Н-карбазол-9-ил) гексилокси) фенил) флуорен. В работе изучены данные фото- и электролюминесценции синтезированных СПФ.

Экспериментальная часть

Спектры фотолюминесценции пленок были записаны на люминесцентном спектрофотометре LS-100 (PTI®, Canada) при длине волны возбуждения 365 нм.

Молекулярно-массовые характеристики были проанализированы методом ГПХ на хроматографе Shimadzu Prominence, снабженном HR 4E стирогелевой колонкой (5 μm , 7.8x300 mm (WATERS)) в ТГФ при 60 °С. Молекулярно-массовые характеристики были определены по полистирольным стандартам.

Данные электролюминесценции получены с использованием установки Keithley 237, соединенной с Avantes 2048 спектрометром. Были получены светоизлучающие устройства структуры ИТО/PEDOT:PSS(50 nm)/СПФ(50-60 nm)/Ca(50 nm)/Al(100 nm) по стандартной методике, описанной нами ранее [15].

Все реагенты получены из Sigma-Aldrich и использованы без предварительной очистки. 4,7-дибром-2,1,3-бензотиодиазол очищали возгонкой. Тoluол перегоняли дважды над натрием с бензофеноном. 2,7-дибром-9,9-бис-(4-(6-(9H-карбазол-9-ил) гексилокси) фенил) флуорен получали из 9-(6-бромгексил)-9H-карбазола и 2,7-дибром-9,9-бис-(4-гидроксифенил)-флуорена по описанным методикам [16; 17]. Производное 1,8-нафталимида на карбазоле: N-[4-(2,7-дибромкарбазол-9-ил)фенил]-[(4-пиперидин)-1-ил]-1,8-нафталимид получили по описанной нами методике [17].

Синтез полимеров

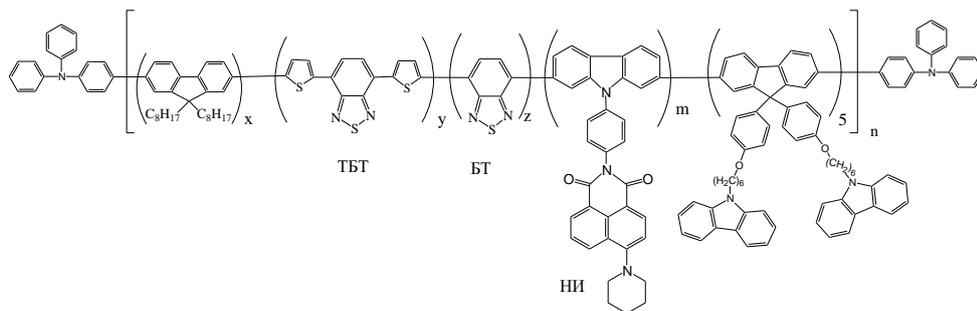
В круглодонную ампулу объемом 100 мл внесли навески 9,9-диоктил-2,7-дибромфлуорена (0.163 г, 0.297 ммоль), 9,9-диоктил-2,7-бис-(триметиленборат)флуорена (0.2852 г, 0.5111 ммоль), 2,7-дибром-9,9-бис-(4-(6-(9H-карбазол-9-ил) гексилокси) фенил) флуорена (0.0503 г, 0.05 ммоль), 4,7-дибром-2,1,3-бензотиодиазола (0.0294 г, 0.1 ммоль), 4,7-бис(2-бром-5-тиенил)-2,1,3-бензотиодиазола (0.0229 г, 0.05 ммоль). Ампулу закрыли шариковым холодильником, снабженным адаптером для внесения реагентов и вакуумирования (Aldrich, Z530255); верхний отвод адаптера закрыли резиновой септой. Ампулу через адаптер подключили через трехходовой кран (Aldrich, Z103616) к вакуумному масляному насосу и баллону с аргоном. Реакционную установку вакуумировали – заполнили аргоном трижды. Внесли навеску катализатора Pd(0)[PPh₃]₄ (10 мг) в перчаточном боксе в атмосфере аргона. Установку снова вакуумировали – заполнили аргоном трижды и оставили под аргоновым затвором. Через септу адаптера с помощью шприца внесли в ампулу 5 мл толуола, 10 мг катализатора межфазного переноса Aliquat® 336 в 1 мл толуола и 3 мл 2М р-ра K₂CO₃ в бидистиллированной воде. Все растворители были предварительно продуты аргоном в течение 1 ч. Реакционную колбу поместили в микроволновый реактор CEM Discover SP. Синтез полимера вели при температуре 95–105 °С, 80 W, SPS mode (ΔT=5 °С) в течение 1 ч. Для закрытия концевых групп последовательно внесли 20 мг 9,9-диоктил-2,7-бис-(триметиленборат)флуорена в 1 мл толуола и 40 мг 4-бром-трифениламина в 1 мл толуола. Растворы были заранее продуты аргоном в течение 1 ч. Продолжали синтез после каждого внесения реагентов по 1 ч в тех же условиях реакции. После окончания синтеза

раствор вылили в этанол, осадок отфильтровали и промыли этанолом. Отмывали низкомолекулярные вещества экстракцией ацетоном в аппарате Сокслета 3 дня. Затем полимер дважды переосадили из ТГФ в метанол.

Результаты и их обсуждение

Методом поликонденсации по механизму Судзуки получена серия СПФ (рис. 1), люминесцирующих в красной области спектра. Проведение реакции в микроволновом реакторе позволило нам снизить время синтеза с 72 ч (при нагреве на масляной бане) до 3 ч, что является существенным достоинством данной методики синтеза для возможных практических применений синтезируемых полимеров [18].

В качестве красного люминофора был использован коммерчески доступный мономер ТБТ. Полученные нами данные показали, что введение этого люминофора в полифлуореновую цепь позволяет получить довольно низкую яркость красной электролюминесценции, равную 120 кд/м² при 10 В (МКО 1931 $x=0.644$, $y=0.327$). Вероятно, это можно объяснить тем, что спектр поглощения ТБТ и люминесценции флуорена слабо перекрываются, поэтому для улучшения переноса энергии с синего люминофора на красный в полимерную цепь были введены зеленые люминофоры в качестве «молекулярных антенн». В качестве зеленых люминофоров были выбраны хорошо известный, коммерчески доступный БТ и синтезированное нами производное 1,8-нафталимида НИ (рис. 1). Также в цепь были введены 5 мол. % дырочно-транспортного компонента 9,9-бис-(4-(6-(9Н-карбазол-9-ил)гексил)фенил)флуорена для улучшения инжекции дырок в светоизлучающий слой сополифлуорена. Составы полученных полимеров приведены в табл. 1. Данные по фото- (ФЛ) и электролюминесценции (ЭЛ) СПФ приведены в табл. 2.



Р и с . 1 . Химическая структура СПФ

Таблица 1

Химические структуры синтезированных СПФ					
Образец	y, %	z, %	m, %	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
P1	5	10	0	120	2.4
P2	1	4	0	97	2.4
P3	1	0	2	66	1.9
P4	1	0	4	180	2.2

y, z, m – мольные количества красного (ТБТ) и зеленых люминофоров (БТ и НИ) соответственно (рис. 1)

Таблица 2

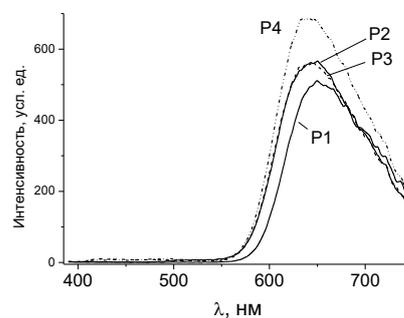
Данные фото- и электролюминесценции СПФ					
	ϕ	I, кд/м ²	E, кд/А	ЭЛ, МКО 1931 x; y	ФЛ, МКО 1931 x; y
P1	0.67	160	0.3	0,677; 0,319	0.6810; 0.3164
P2	0.74	428	0.18	0,617; 0,369	0.66; 0.34
P3	0.68	105	0.49	0,616; 0,336	0.6474; 0.3272
P4	0.71	1566	0.25	0,544; 0,371	0.6510; 0.3303

ϕ – квантовый выход ФЛ в пленке (возбуждались лазерным диодом 405 нм);

I – интенсивность люминесценции;

E – токовая эффективность люминесценции

а



б

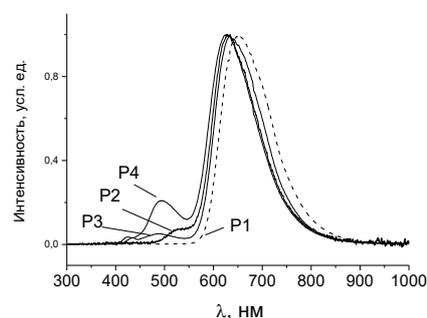


Рис. 2. Спектры фото- и электролюминесценции СПФ

Из приведенных данных видно, что наиболее приближенный к красному свет излучает СПФ, содержащий 5 мол. % ТБТ и 10 мол. % БТ (P1, табл. 2). При этом данные ФЛ и ЭЛ для этого образца практически совпадают. Следует отметить, что в спектрах фотолюминесценции для всех синтезированных полимеров наблюдается полный перенос энергии

на ТБТ (рис. 2а). Иная картина наблюдается для электролюминесценции СПФ при снижении количества ТБТ до 1 мол. % (P2 – P4). В случае 4 мол. % БТ (P2) перенос с зеленого люминофора практически полный, в отличие от люминофора НИ, для которого даже при содержании 2 мол. % наблюдается неполный перенос энергии (P3 и P4, рис. 2б). Тем не менее излучение от образцов P2 – P4 лежит в красной области спектра. Наибольшую яркость ЭЛ имеет образец P4 (табл. 2).

Таким образом, синтезирована серия СПФ, излучающих в красной области спектра. Показано, что введение совместно зеленых и красных люминофоров в полифлуореновую цепь повышает яркостные характеристики красной ЭЛ. Найдено, что синтезированный люминофор на основе 1,8-нафталимида позволяет существенно повысить яркость ЭЛ вплоть до 1600 кд/м².

Синтез полимеров выполнен при поддержке РФФИ (проект № 16-33-60143-мол_а_дк).

Изготовление светоизлучающих устройств и изучение их электролюминесцентных свойств было выполнено при поддержке гранта РНФ (проект №15-12-00034).

Список литературы

1. Polyfluorenes / ed. by Scherf U. and Neher D. Springer, Berlin. 2008. 322 p.
2. Wang P.-H., Ho M.-S., Yang S.-H., et al. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2010. V. 48. P. 516.
3. Yu L., Liu J., Hu S., He R., Yang W., et al. // Adv. Funct. Mater. V. 23. 2013. P. 4366.
4. Hou Q., Xu Y., Yang W., Yuan M., Peng J., Cao Y. // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. P. 2887.
5. Liu J., Guo X., Bu L., Xie Z., Cheng Y., Geng Y., Wang L., et al. // Adv. Funct. Mater. 2007. V. 17. P. 1917.
6. Liu J., Chen L., Shao S., Xie Z., et al. // J. Mater. Chem. 2008. V. 18. P. 319.
7. Zhang Y., Hou Q., Mo Y.Q. // Synth. Met. 2009. V. 159. P. 1234.
8. Liu J., Cao J., Shao S., Xie Z., et al. // J. Mater. Chem. 2008. V. 18. P. 1659.
9. Cao J., Zhou Q., Cheng Y., Geng Y., Wang L., Ma D., Jing X., Wang F. // Synth. Met. 2005. V. 152. P. 237.
10. Lee J. F., Hsu S. L. C. // Polymer. 2009. V. 50. P. 5668.
11. Coia C., Blanco R., Juárez R., Gómez R., Martínez R., et al. // Eur. Polym. J. 2010. V. 46. P. 1778.
12. Giovanella U., Pasini M., Destri S., Porzio W., Botta C. // Synth. Met. 2008. V. 158. P. 113.
13. Yuan M.C., Shih P.I., Chien C.H., Shu C.F. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2007. V. 45. P. 2925.
14. Horii T., Shinnai T., Tsuchiya K., Mori T., Kijima M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2012. V. 50. P. 4557.

15. Yevlampieva N.P., Khurchak A.P., Nosova G.I., Smyslov R.Yu., Berezin I.A., Ilgach D.M., et al. // Chem. Phys. Lett. 2016. V. 645. P. 100.
16. Wang P.-H., Ho M.-S., Yang S.-H., Chen K.-B., Hsu C.-S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2010. V. 48. P. 516.
17. Nosova G. I., Lypenko D. A., Smyslov R. Yu., Berezin I. A., Zhukova E. V., Mal'tsev E. I., et al. // Polym. Sci. B. 2014. V. 56. P. 59.
18. Zhang W., Lu P., Wang Z., Ma Yu. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2013. V. 51. P. 1950.

RED LIGHT-EMITTING COPOLYFLUORENES CONTAINING GREEN LUMINOPHORES FOR ENHANCED LUMINESCENCE INTENSITY

**D.M. Ilgach^{1*}, G.I. Nosova¹, R.Yu. Smyslov¹, E. N. Nikonova²,
R.M. Gadirov², T.N. Kopylova², A.V. Yakimansky¹**

¹Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,

²Academician V. D. Kuznetsov Siberian Physical-Technical Institute,
Tomsk State University

Copolyfluorenes containing 4,7-bis(5-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole as a red luminophore was obtained via Suzuki polycondensation method at a microwave reactor. To increase luminescence intensity green luminophores were introduced to the polymer chains: 2,1,3-benzothiadiazole and N-[4-(2,7-dibromocarbazole-9-yl)phenyl]-[(4-pyridine)-1-yl]-1,8-naphthalimide. Also for this reason the hole-transport component 9,9-bis-(4-(6-(9H-carbazole-9-yl) hexyloxy)phenyl)-fluorene was introduced. The full energy transfer was observed during photoluminescence and completely full during electroluminescence. The best luminescence intensity (1600 cd/m²) was observed for copolyfluorene bearing 1 mol % of red luminophore and 4 mol % of 1,8-naphthalimide derivative. The CIE 1931 color coordinates for this polymer were $x=0.544$, $y=0.371$.

Keywords: copolyfluorenes, Suzuki polycondensation, microwave synthesis, red luminescence, polymer OLED

Об авторах:

ИЛЬГАЧ Дмитрий Михайлович – кандидат химических наук, научный сотрудник ИВС РАН, ilgach@yahoo.com

НОСОВА Галина Ивановна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИВС РАН, klengi@yandex.ru

СМЫСЛОВ Руслан Юрьевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИВС РАН, urs1968@gmail.com

НИКОНОВА Елена Николаевна – младший научный сотрудник лаборатории органической электроники СФТИ ТГУ, ronyavina@ngs.ru

ГАДИРОВ Руслан Магомедтахирович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории органической электроники СФТИ ТГУ, grm882@ngs.ru

КОПЫЛОВА Татьяна Николаевна – доктор физико-математических наук, заведующий лаборатории органической электроники СФТИ ТГУ, kopylova_tatjana@ngs.ru

ЯКИМАНСКИЙ Александр Вадимович – доктор химических наук, заведующий лабораторией ИВС РАН, yakimansky@yahoo.com