



# Летняя школа учителей химии в МГУ

*“Вызовы современности и химическое образование”*  
25-28 июня 2024 г.



Органические светодиоды:  
самая органическая неорганика

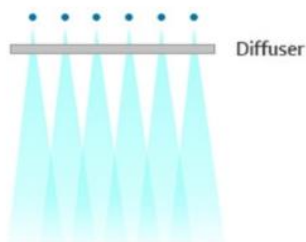


V. Utochnikova, “Lanthanide complexes as OLED emitters”  
in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Volume 59

# Применения OLED



LED lighting



Low degree of uniformity as light only illuminates a narrow area

OLED lighting



The surface-type light source emits light broadly and uniformly

освещение

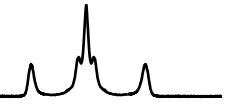


сенсоры



дисплеи

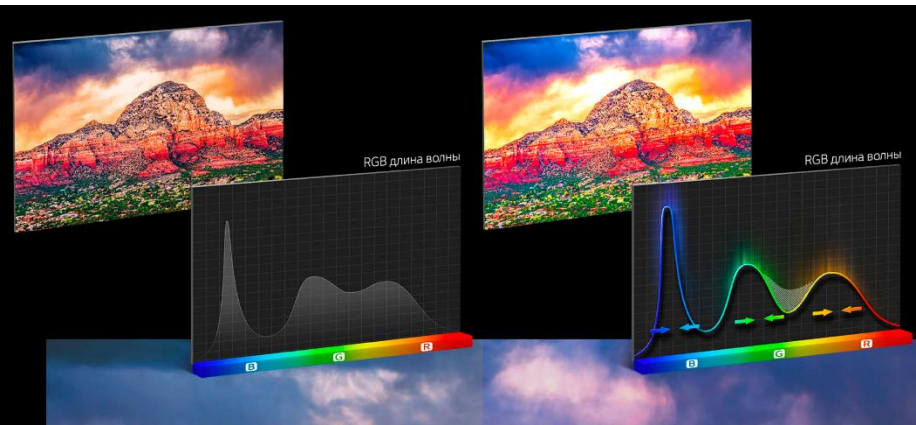
# Нерешенные задачи



Создание OLED с  
люминесценцией в  
ИК диапазоне



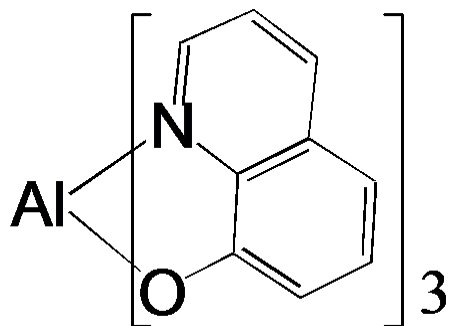
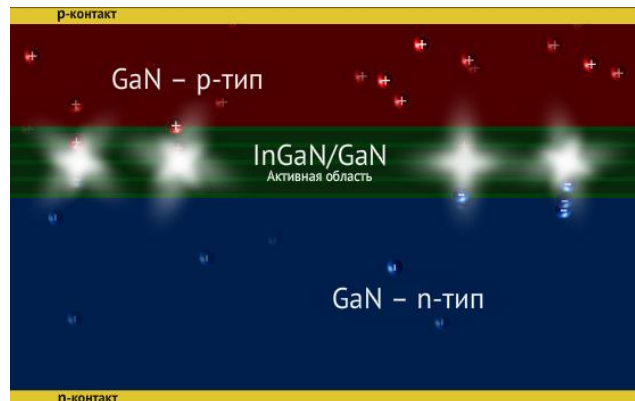
Повышение чистоты цвета  
(= уменьшение ширины полос  
люминесценции)



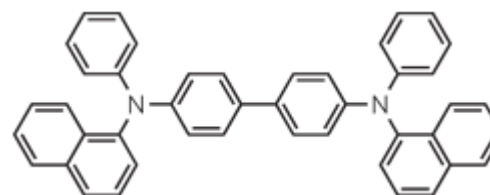
Переход к растворным технологиям  
нанесения, в т.ч. эмиссионного слоя



# Первый эффективный OLED



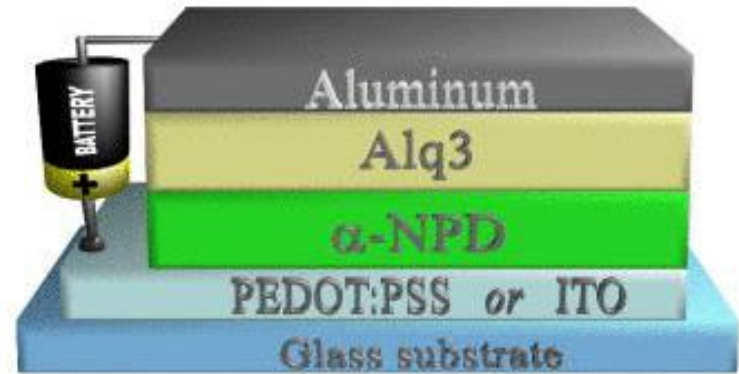
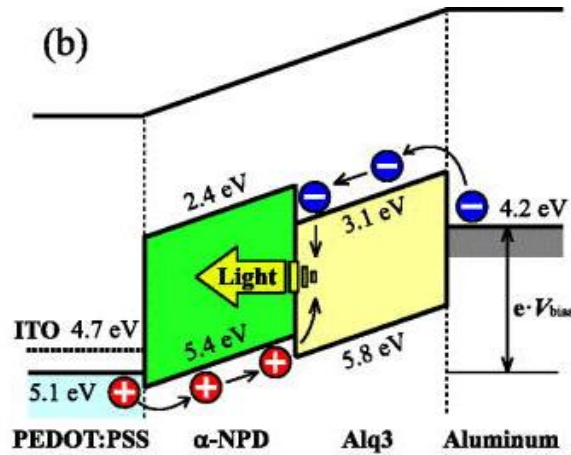
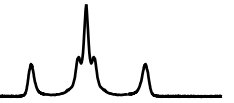
ETL + emitter



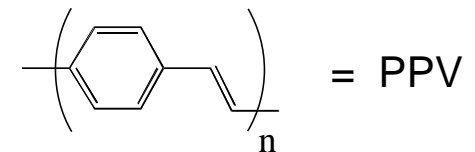
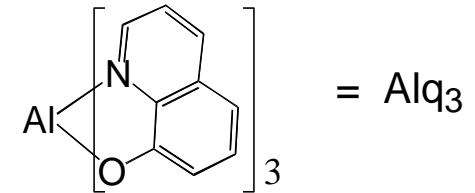
HTL



# Первый эффективный OLED

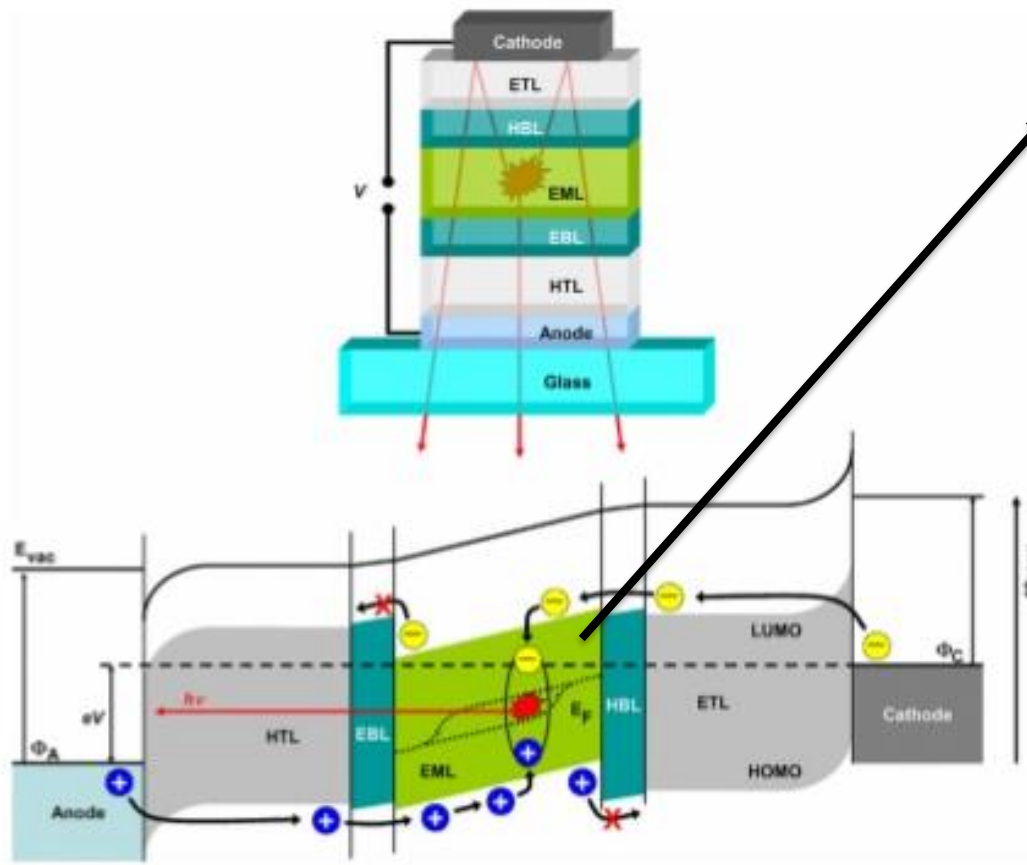


- Первый OLED:  
Tang and VanSlyke, 1987, на основе  $\text{Alq}_3$
- Первый OLED с использованием проводящего полимера:
  - Friend, *et. al.*, 1990, на основе PPV.



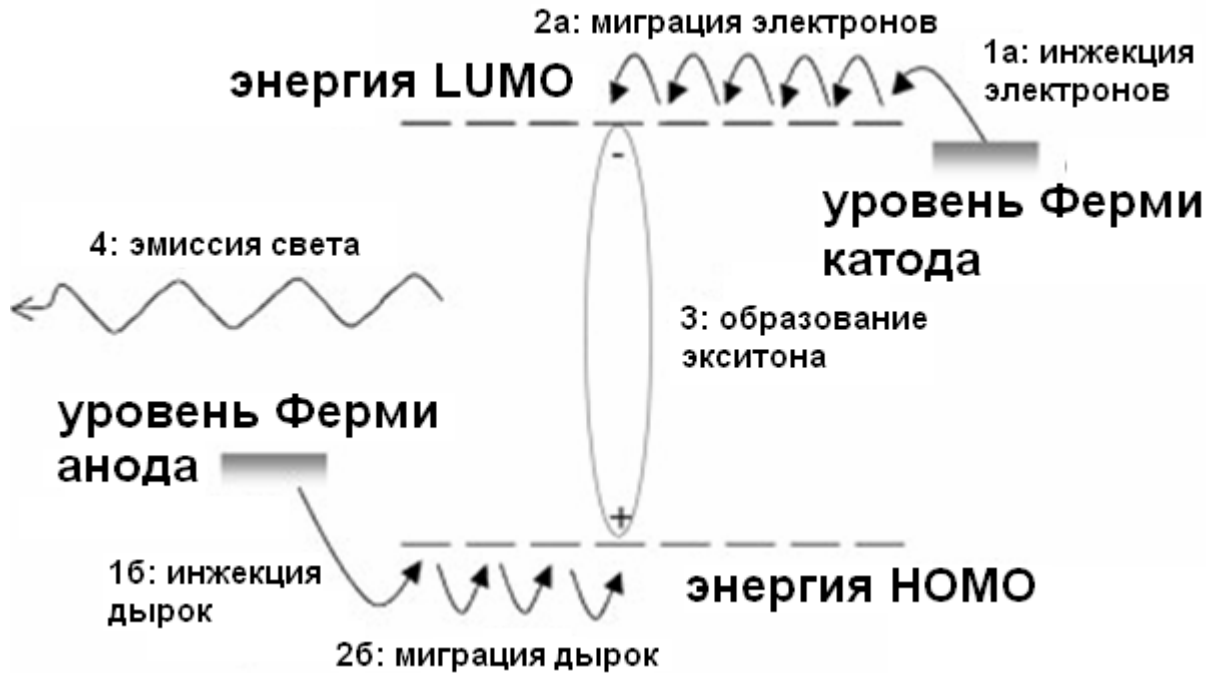
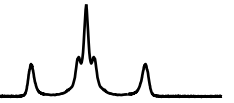
# Схема современного OLED

=5=



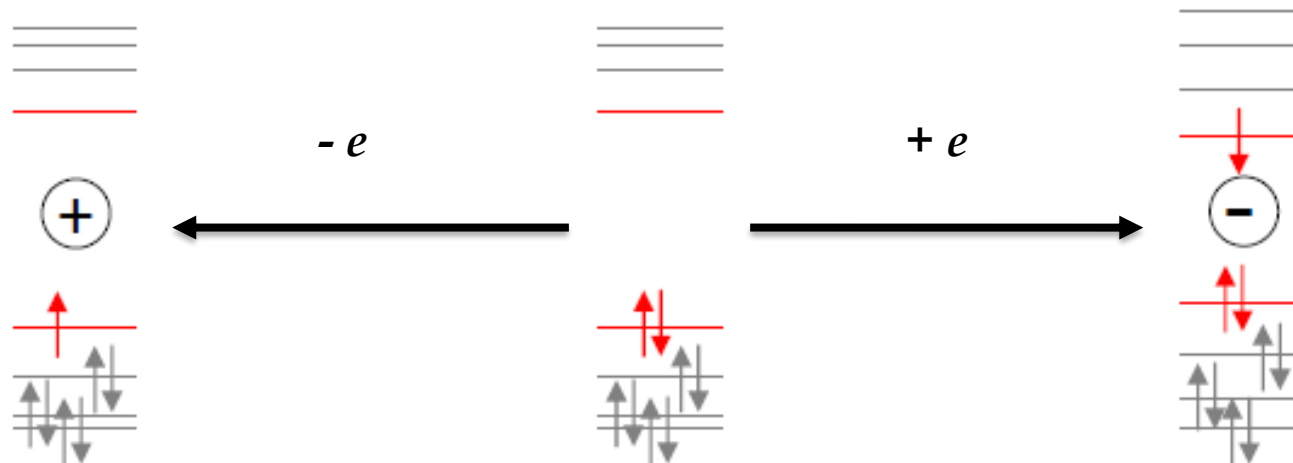
биполярный  
эмиттер

# Схема работы OLED



- 1: Инжекция носителей заряда
- 2: Миграция носителей заряда
- 3: Образование экситона
- 4: Эмиссия света
- 5: Экстракция света

# Носители заряда

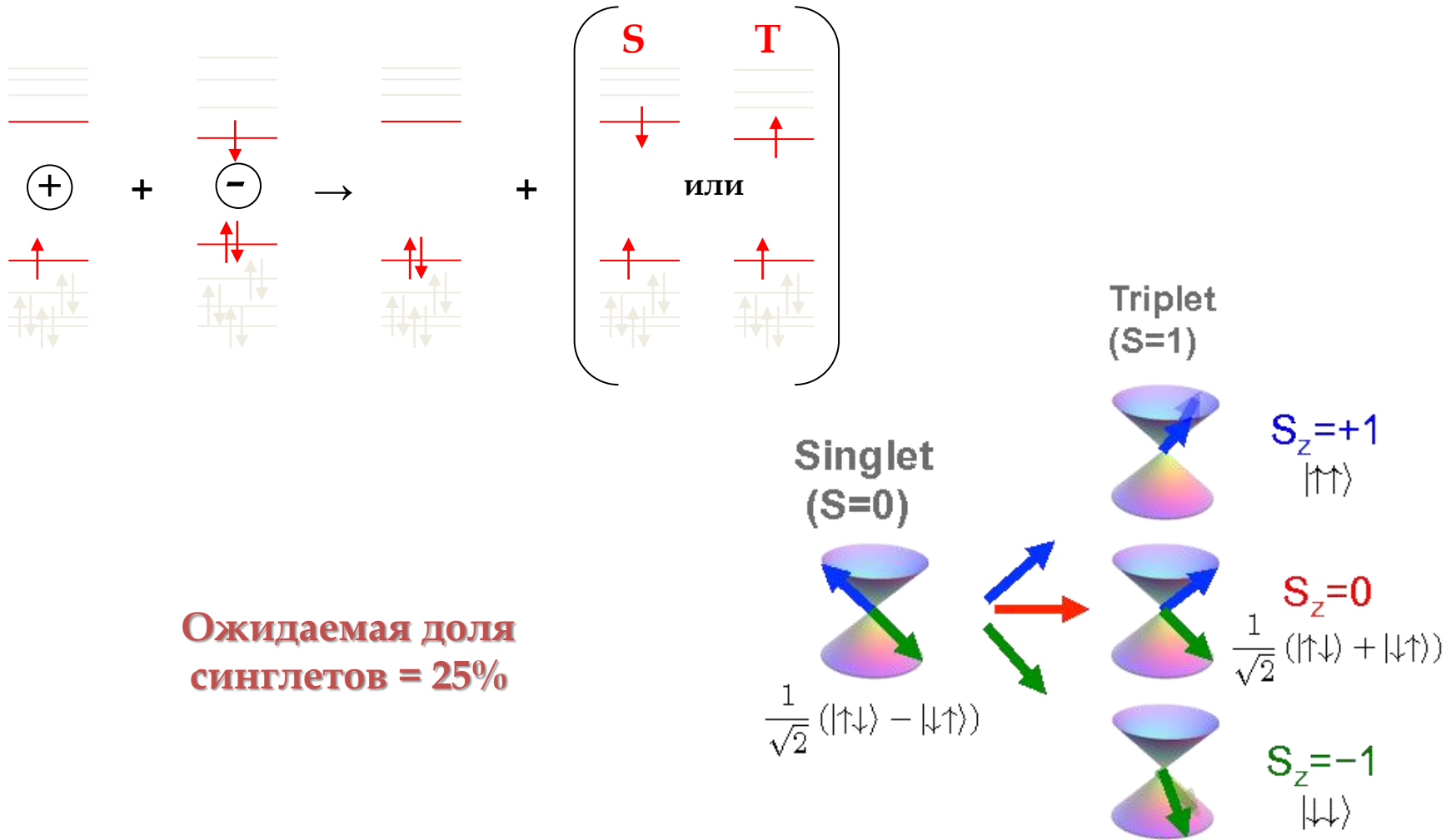
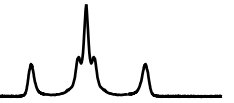


дырка

электрон

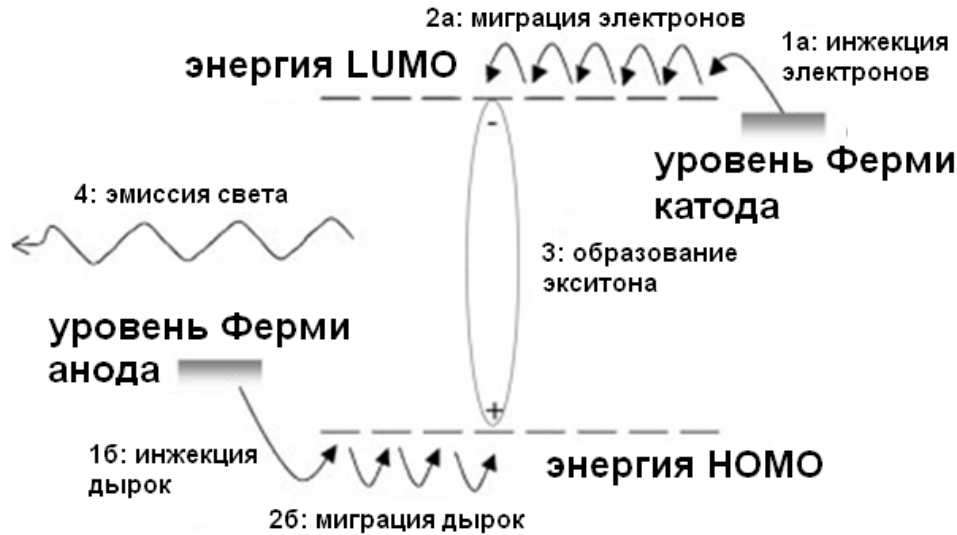
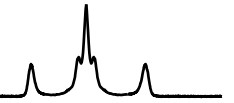


# Синглетные и триплетные экситоны



**Экспериментально:** доля синглетов в ОСИД на  $\text{Alq}_3 = 22 \pm 3\%$   
 M.A. Baldo, *et.al.*, *Phys. Rev. B* (1999)

# Схема работы OLED



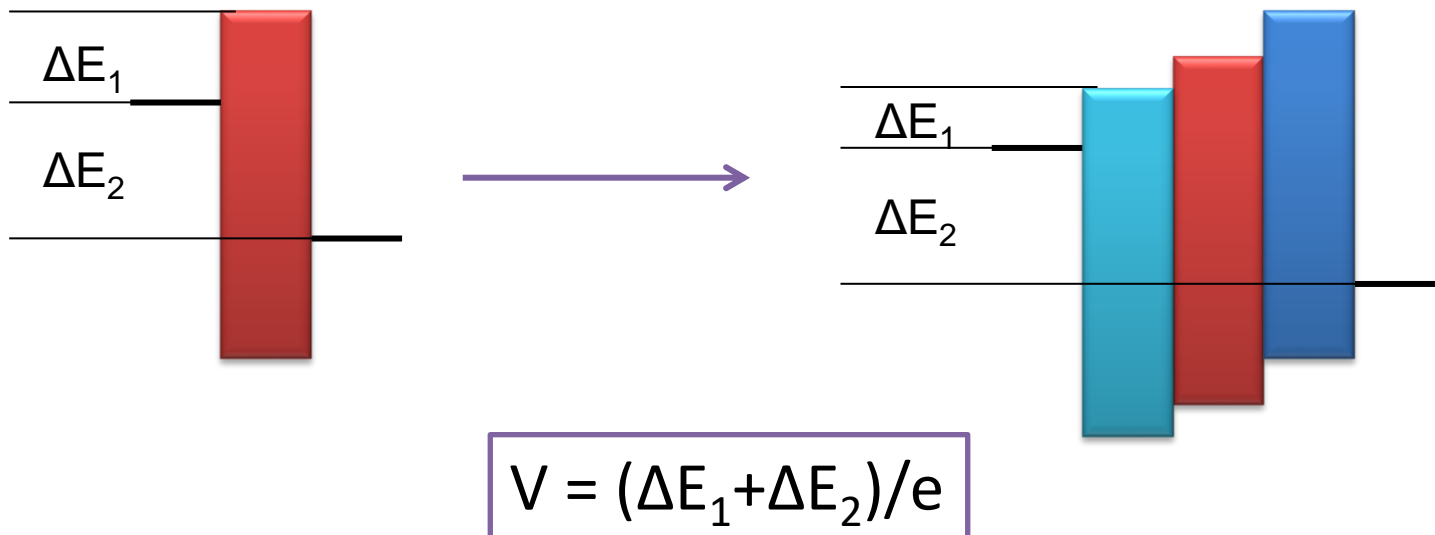
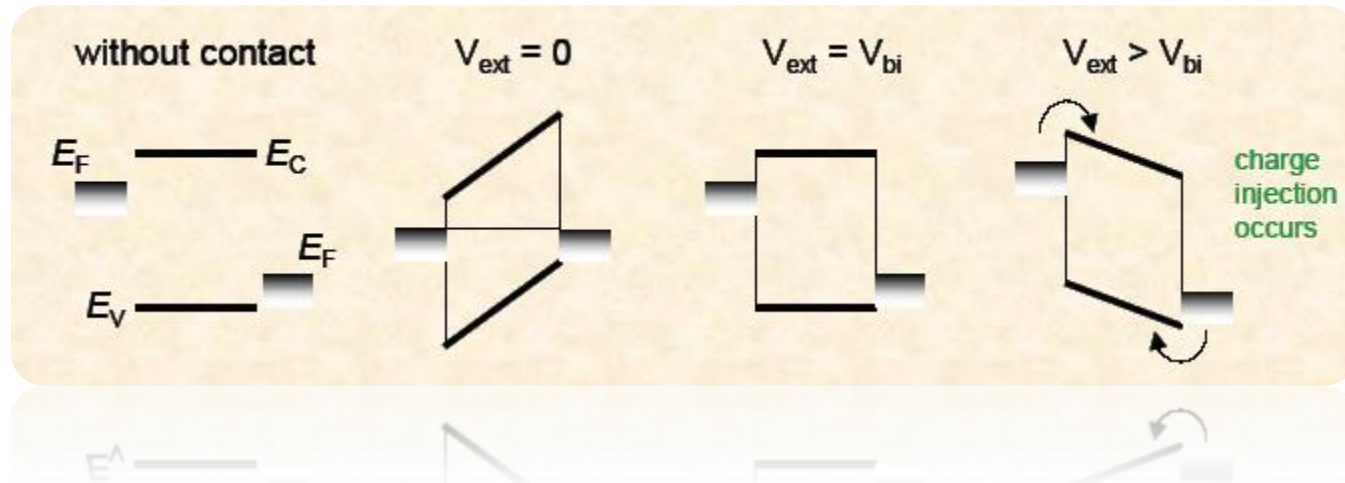
**Высокая энергетическая эффективность требует:**

- Низкое напряжение, необходимое для инъекции
- Баланс инжектированных носителей заряда разного знака
- Высокая скорость инъекции

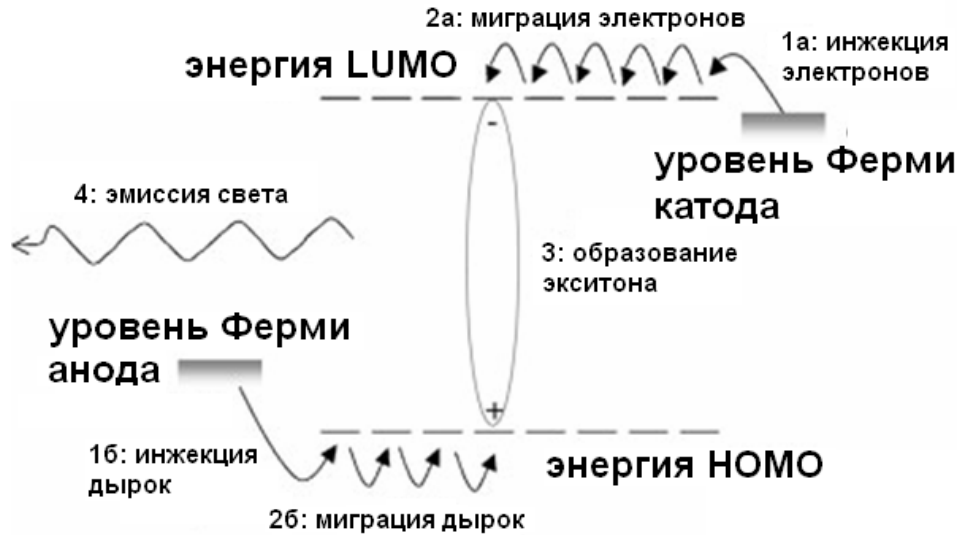
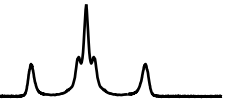
- 1: Инжекция носителей заряда
- 2: Миграция носителей заряда
- 3: Образование экситона
- 4: Эмиссия света
- 5: Экстракция света

# Инжекция

=10=



# Схема работы OLED

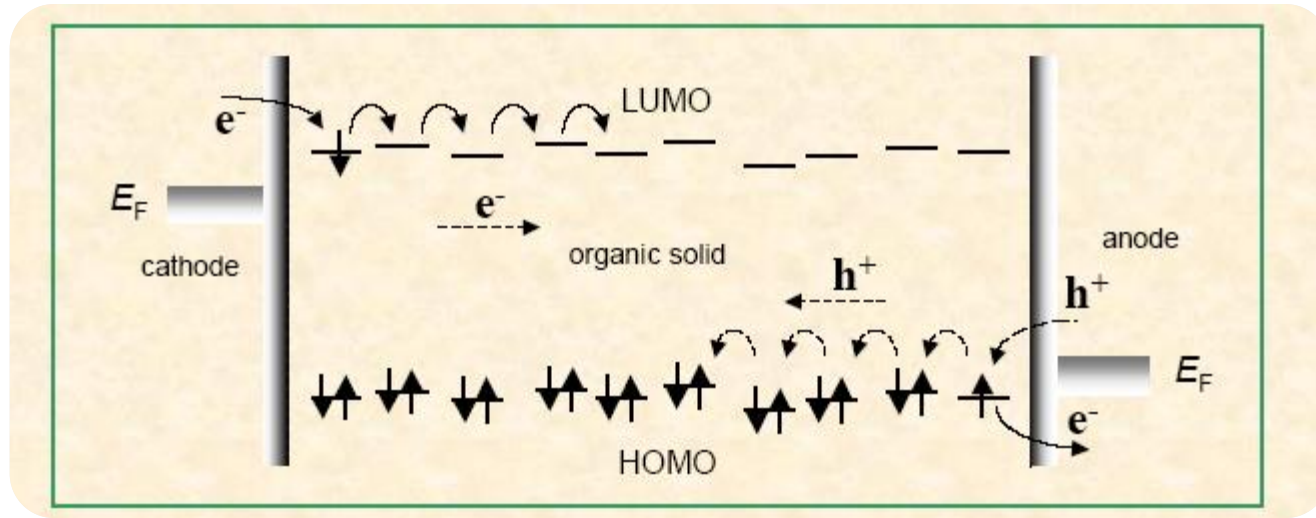


**Высокая энергетическая эффективность требует:**

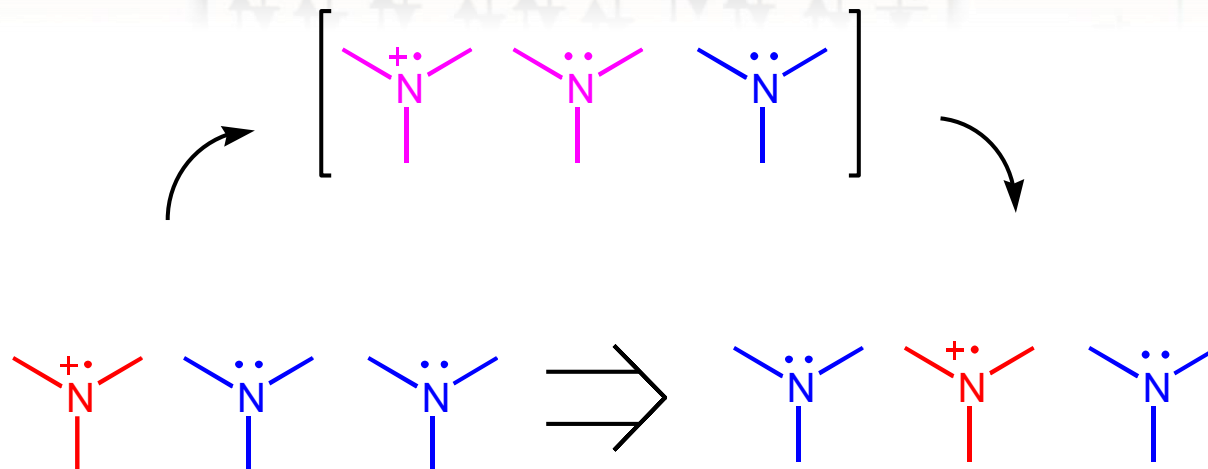
- Высокая скорость транспорта при низком напряжении
- Эффективная рекомбинации зарядов
- Эффективная эмиссия возбужденного состояния

- 1: Инжекция носителей заряда
- 2: Миграция носителей заряда
- 3: Образование экситона
- 4: Эмиссия света
- 5: Экстракция света

# Механизмы транспорта носителей



Прыжковый механизм – для неполярных молекул

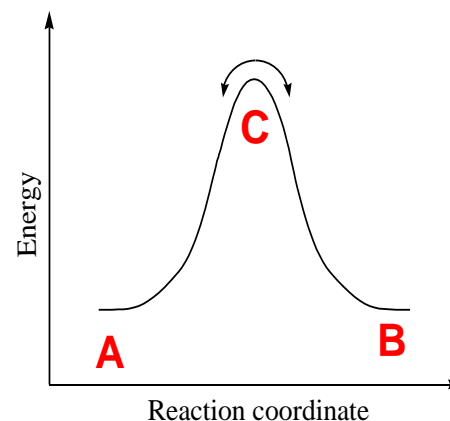
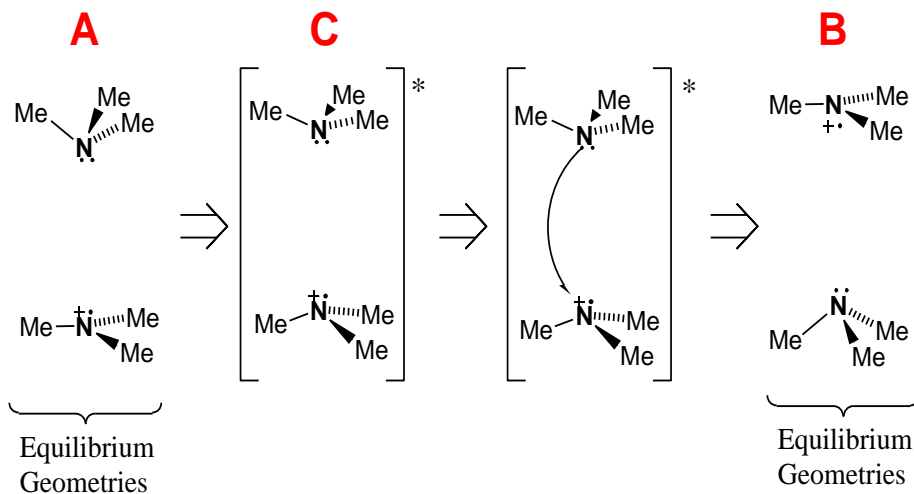


Теория поляронов – для неполярных молекул

# Механизмы транспорта носителей



- Молекулы в ходе транспорта зарядов должны иметь одинаковую структуру
- Структура катиона и нейтральной молекулы обычно очень разнятся

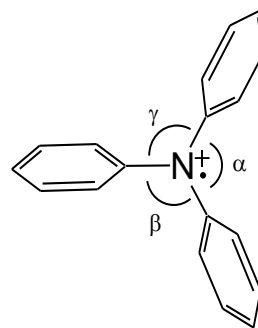
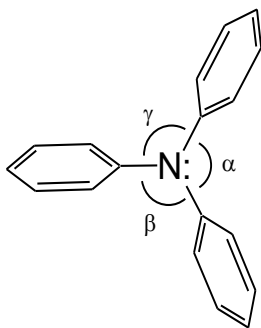




# Материалы для HTL

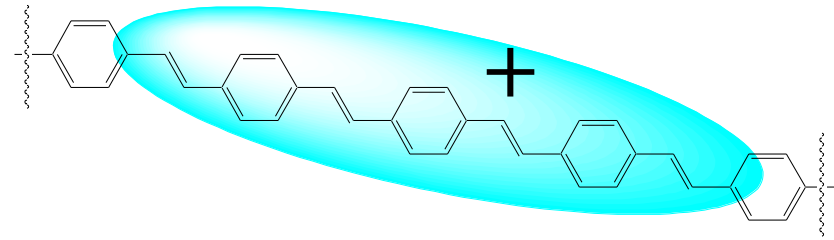
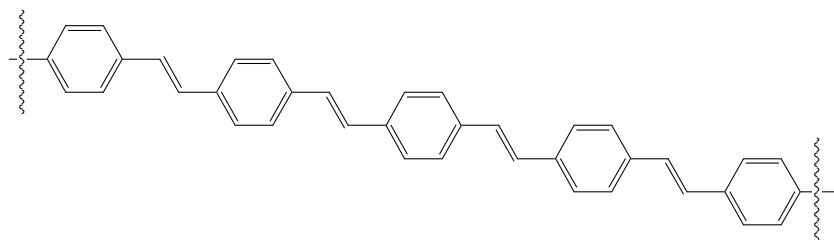


- Типичные  $\text{NR}_3$  пирамидальны, тогда как  $\text{NR}_3^+$  - плоские
  - Перестройка вредит дырочному транспорту
  - $\text{NAr}_3$  плоский из-за стерического отталкивания арильных групп
  - низкий барьер реорганизации для переноса электрона

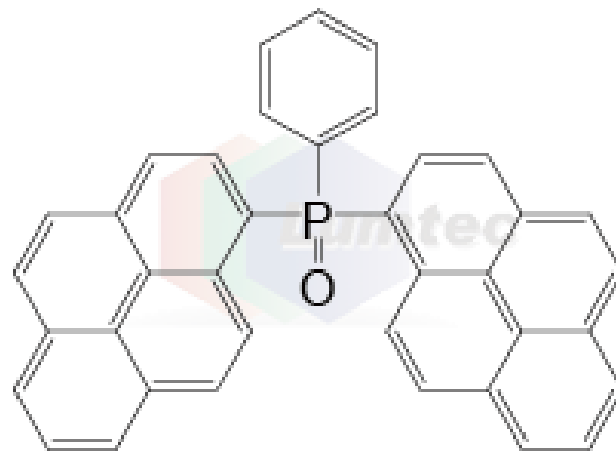
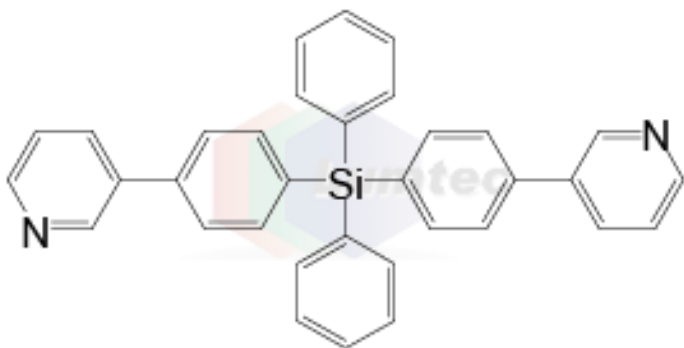
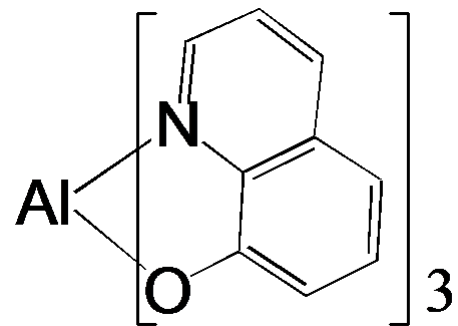
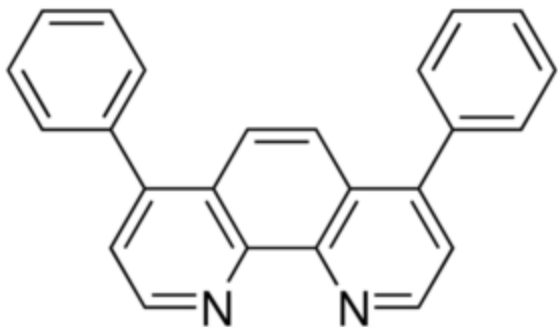


$\alpha + \beta + \gamma \approx 360^\circ$  для нейтрального и катиона

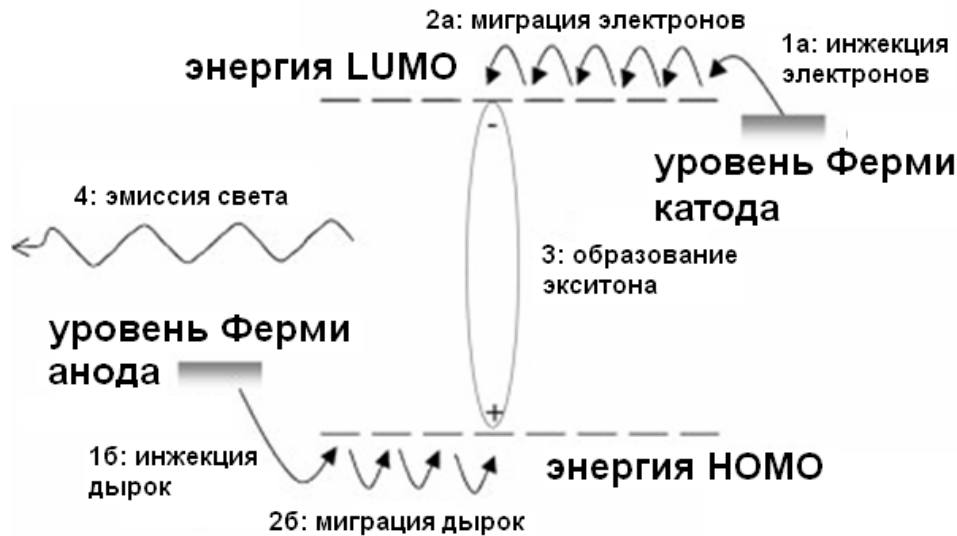
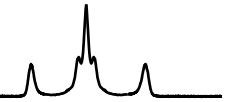
- Аналогичная ситуация для полимеров, где полярон делокализован на множестве юнитов: изменение структуры между нейтральной молекулой и полярном может сопровождаться небольшой разницей энергии



# Материалы для ETL



# Схема работы OLED

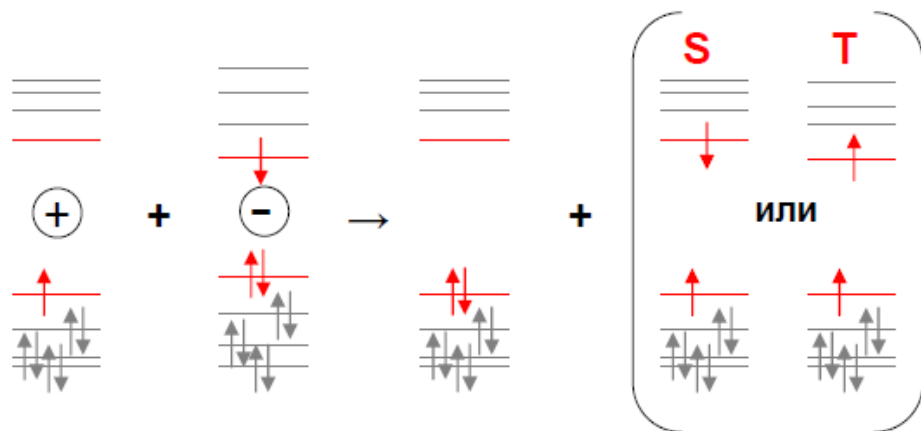


- Соотношение синглетных и триплетных экситонов = 1:3
- Экситоны могут взаимодействовать друг с другом

- 1: Инжекция носителей заряда
- 2: Миграция носителей заряда
- 3: **Образование экситона**
- 4: Эмиссия света
- 5: Экстракция света

# Экситон в OLED

=17=



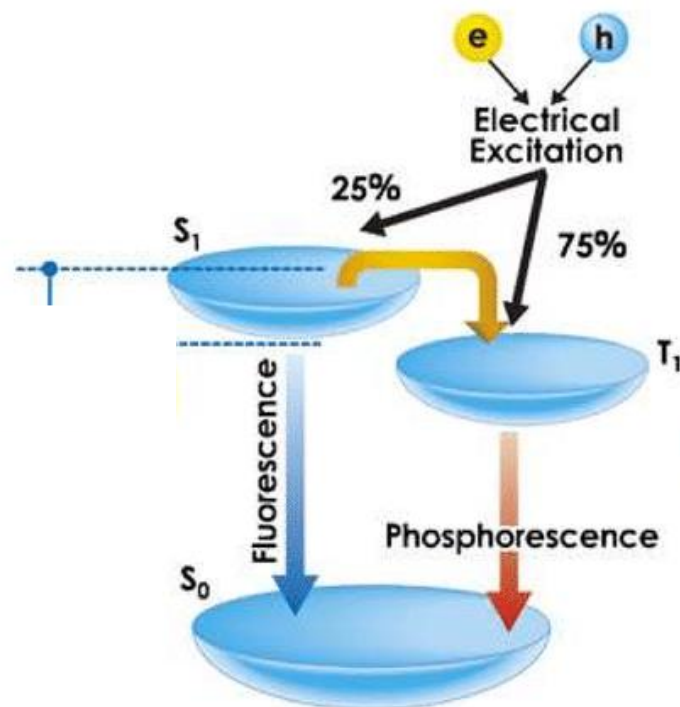
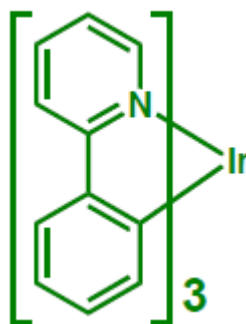
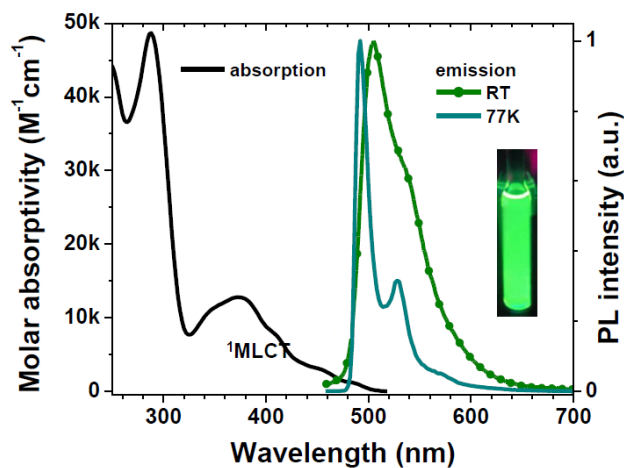
## Фосфоресценция

Большое время жизни

Концентрационное тушение

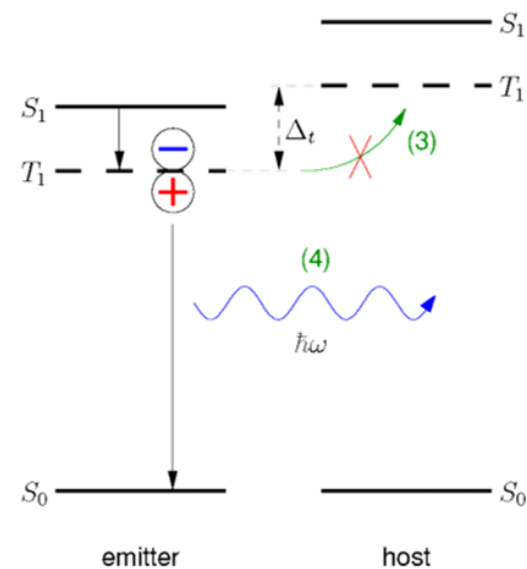
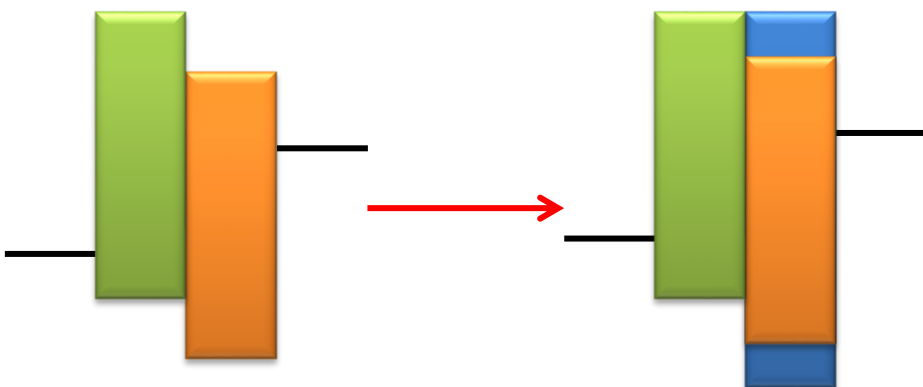
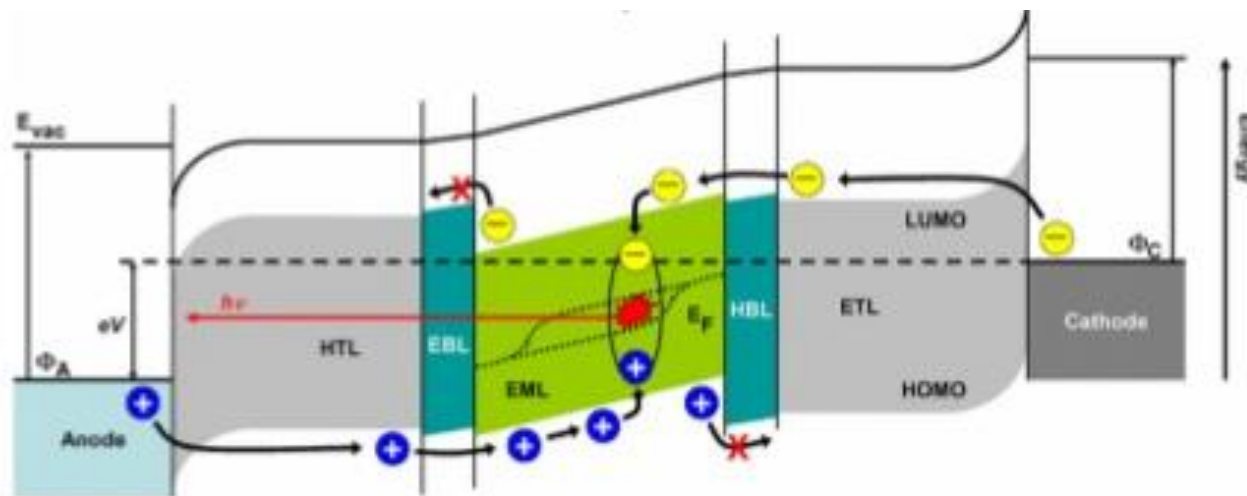
Эмиссионный слой =

95% матрицы + 5% эмиттера

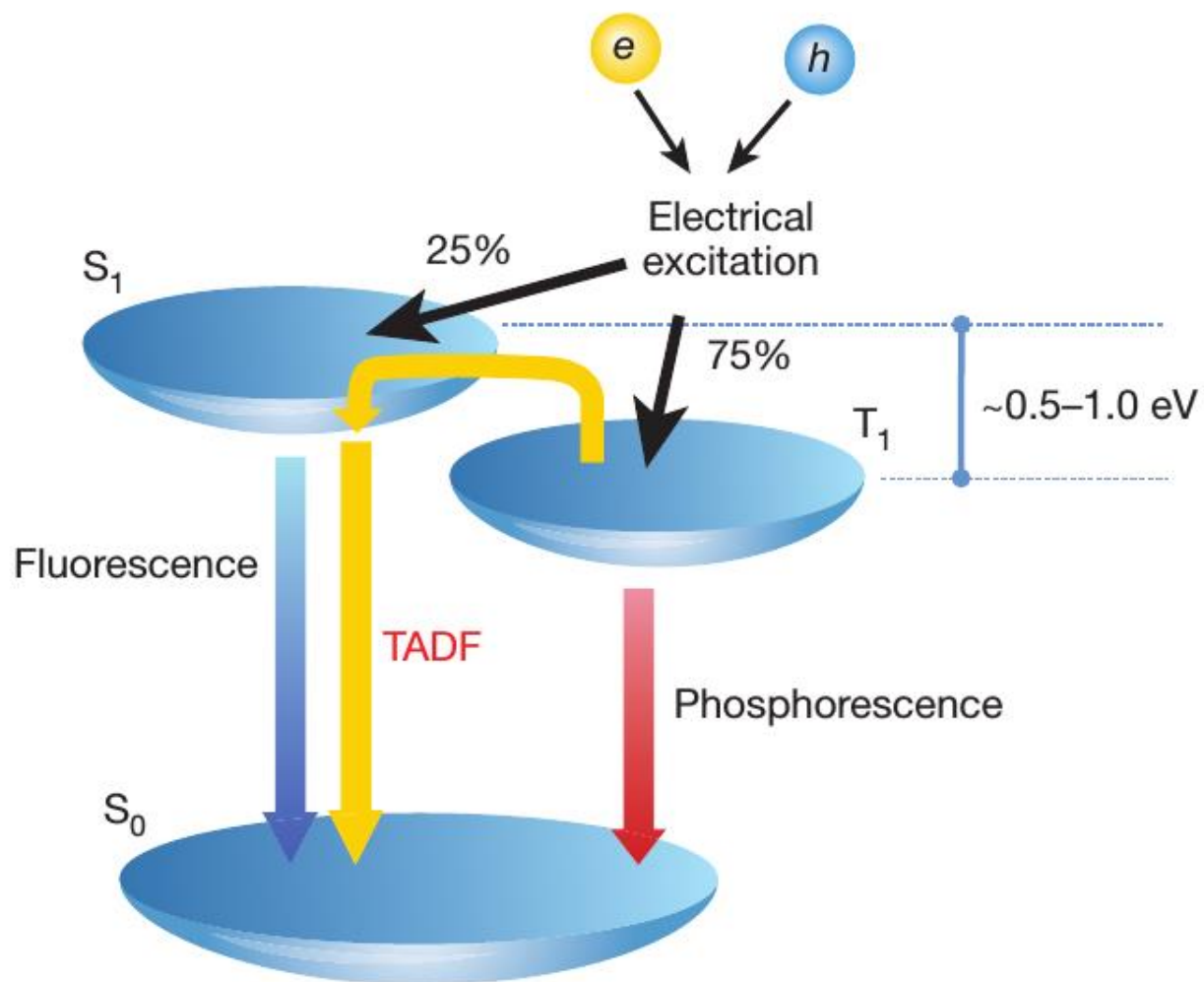


# Роль матрицы

=18=



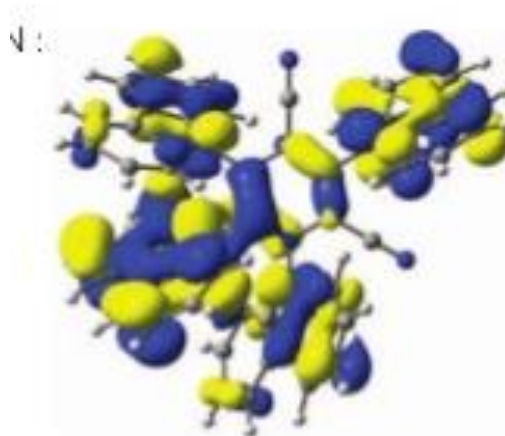
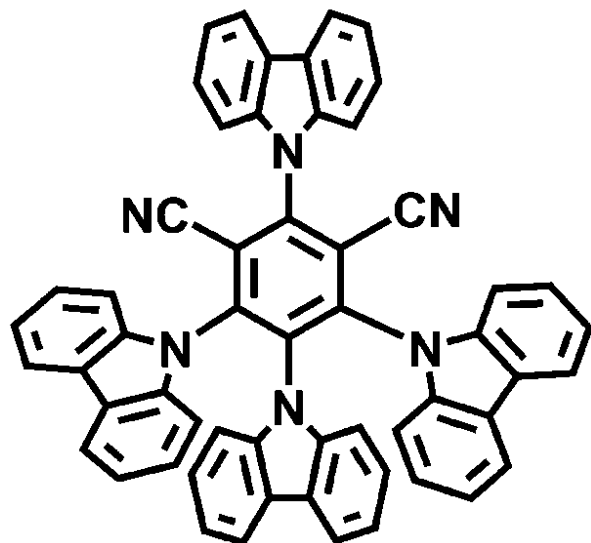
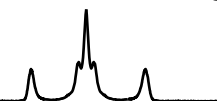
# Замена иридию: TADF



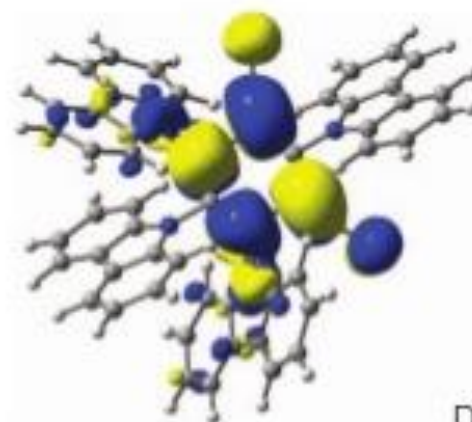


# TADF эмиттеры: идея

=20=



HOMO



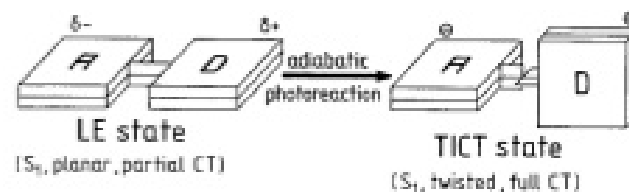
LUMO

De  
Dif  
Ur

Density Distribution  
Difference between  
HOMO and LUMO

$$\Delta E_{ST} = |E_{S_1} - E_{T_1}|$$

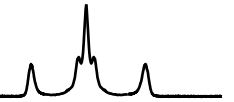
$$\propto \int \phi_H^*(r_1) \phi_L^*(r_2) \left[ \frac{1}{|r_1 - r_2|} \right] \phi_H(r_2) \phi_L(r_1) dr_1 dr_2$$



$$k_{ISC} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle {}^1\Psi | H_{so} | {}^3\Psi \rangle^2 \left[ \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda RT}} \exp\left(-\frac{(\Delta E + \lambda)^2}{4\lambda RT}\right) \right]$$

# 4f-люминесценция

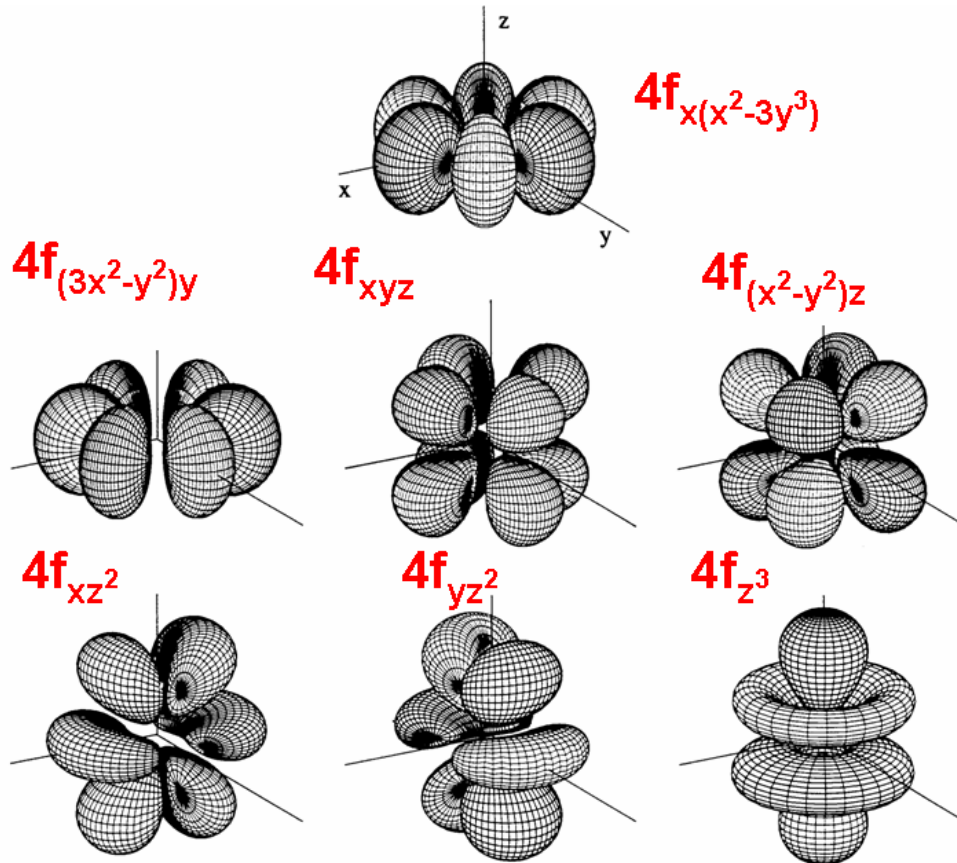
=21=



Каждый 4f электрон характеризуется 4 квантовыми числами:  
 $n (= 4)$ ,  $l (= 3)$ ,  $m_l$  and  $m_s$

$$\frac{(4l + 2)}{N!(4l + 2 - N)!}$$

$$l = 3$$

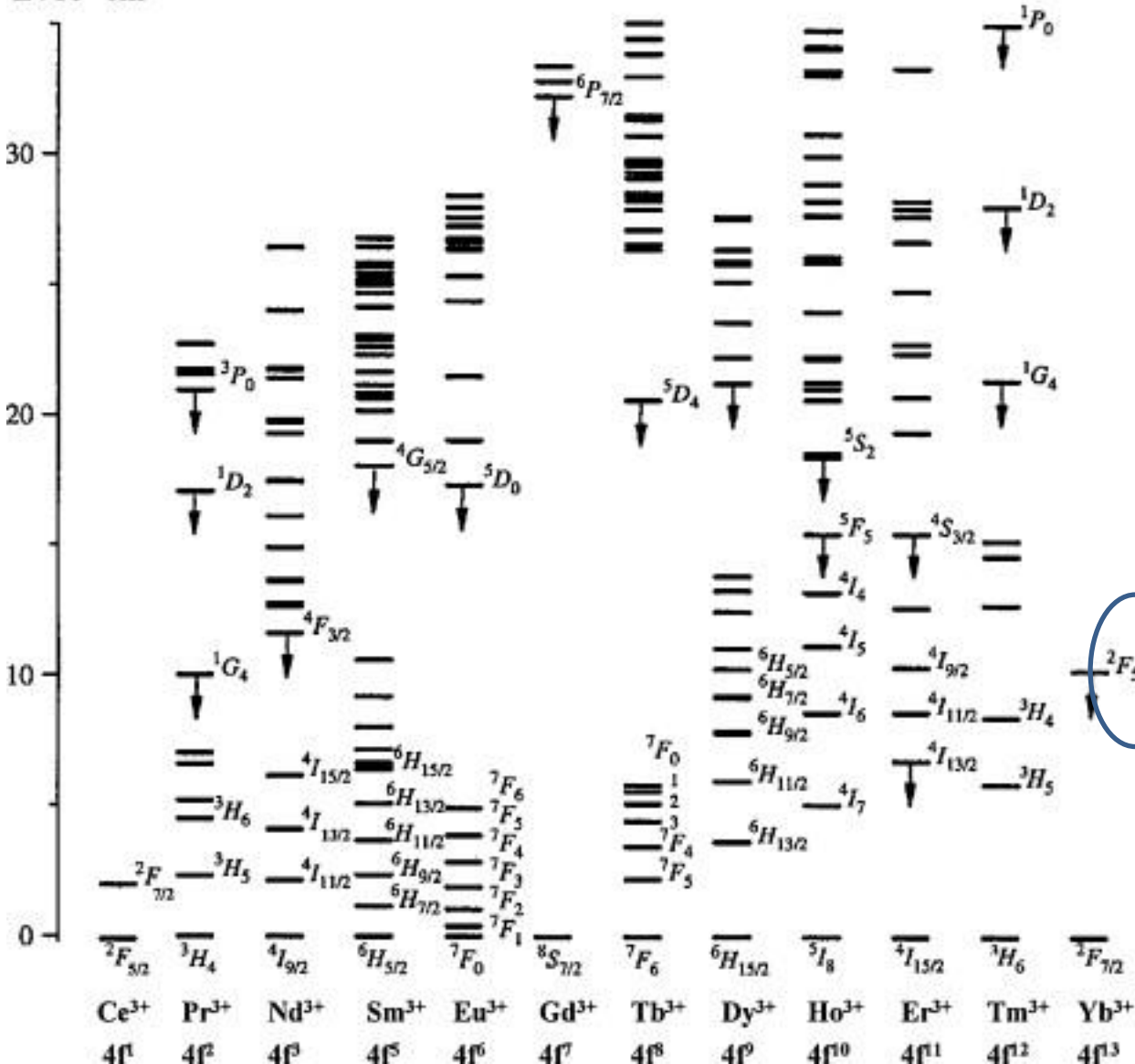


N	N	D
1	13	14
2	12	91
3	11	364
4	10	1001
5	9	2002
6	8	3003
7		3432

# Диаграмма Дике



$E / 10^3 \text{ cm}^{-1}$



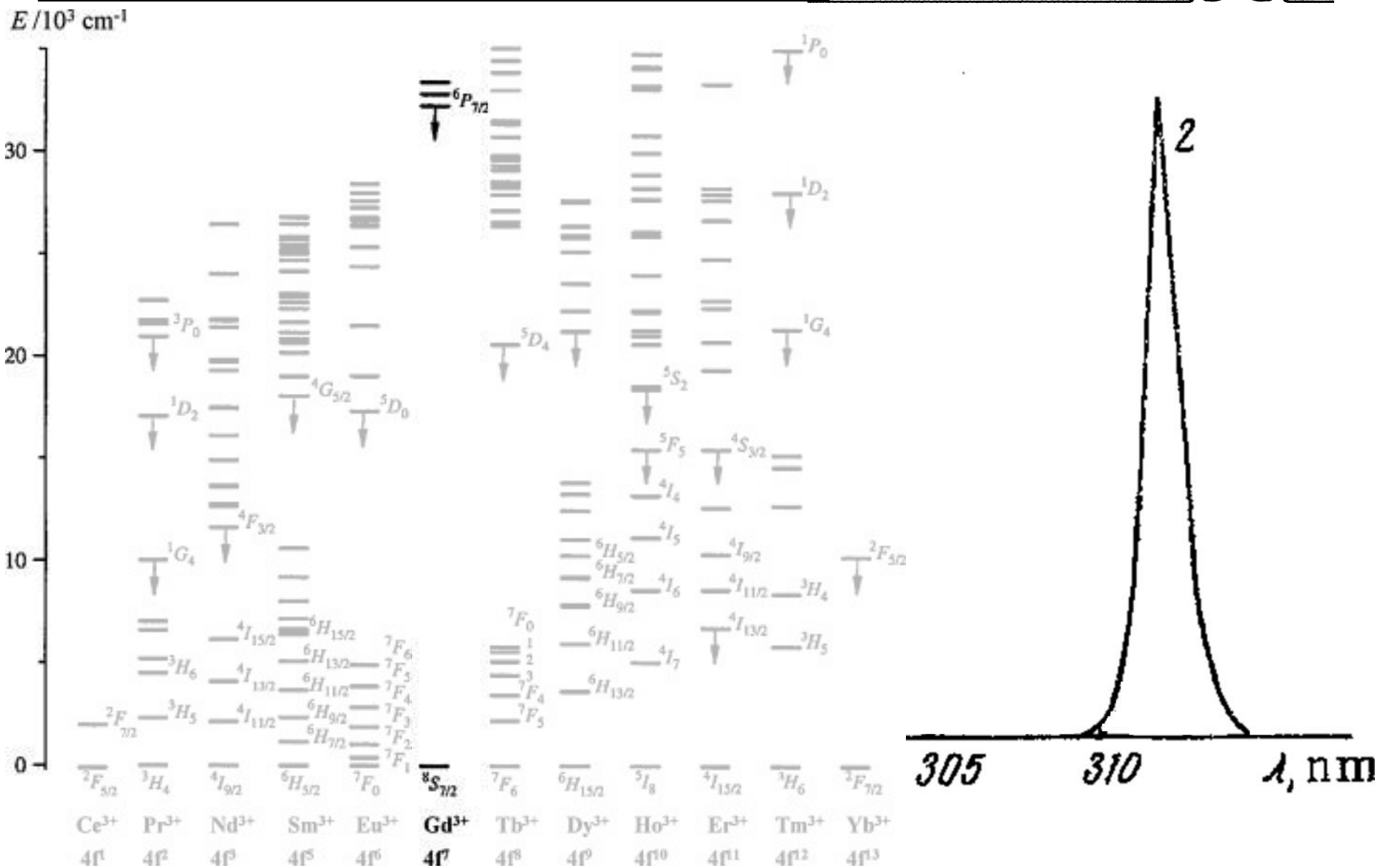
$$M = 2S + 1$$

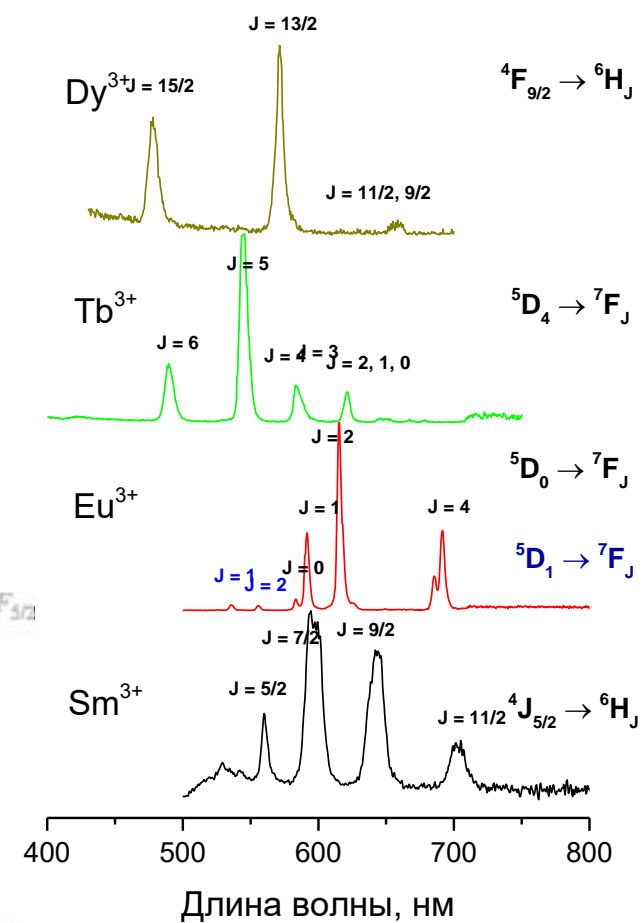
**L**

**$2F_{7/2}$**

$$J = L + S$$

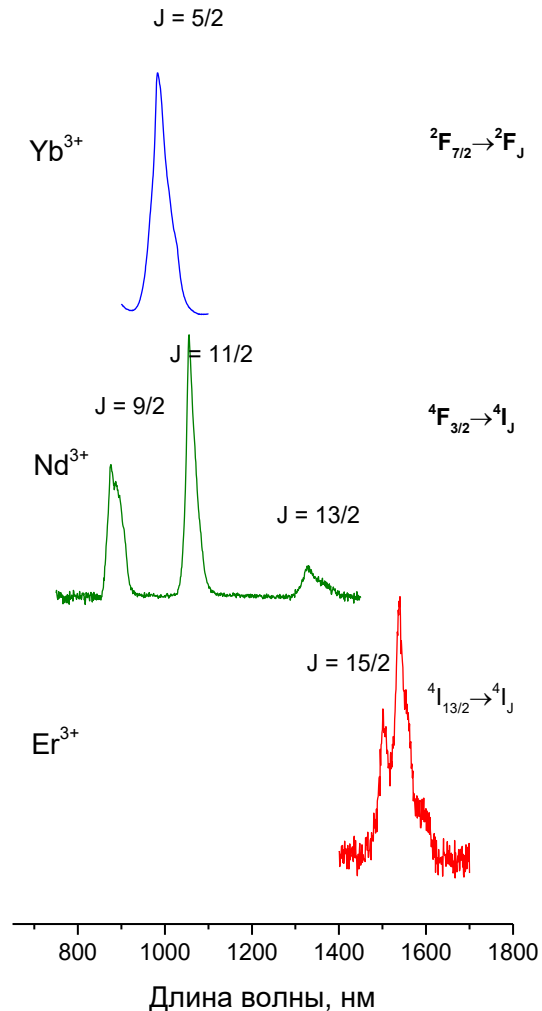
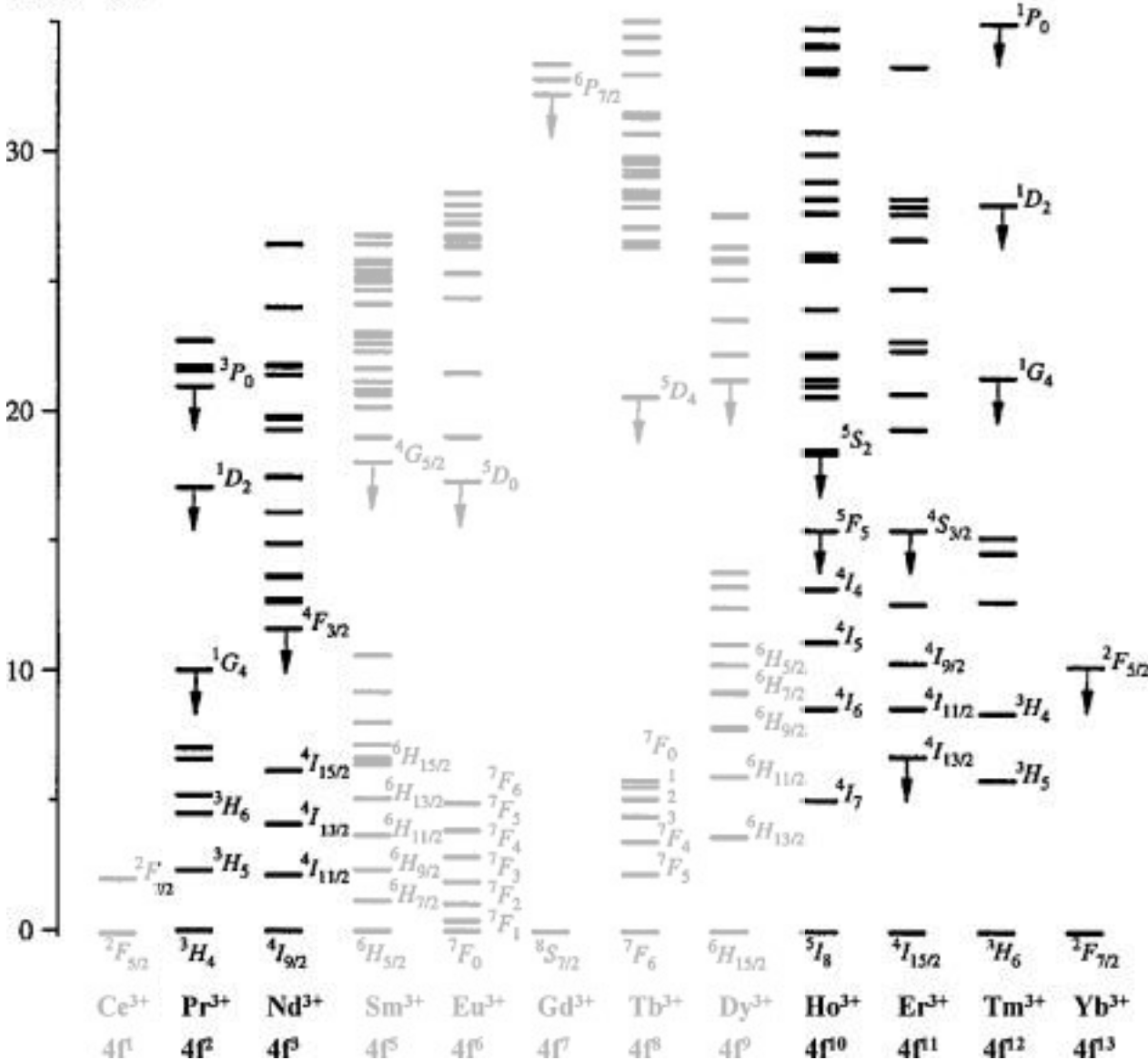
# Гадолиний





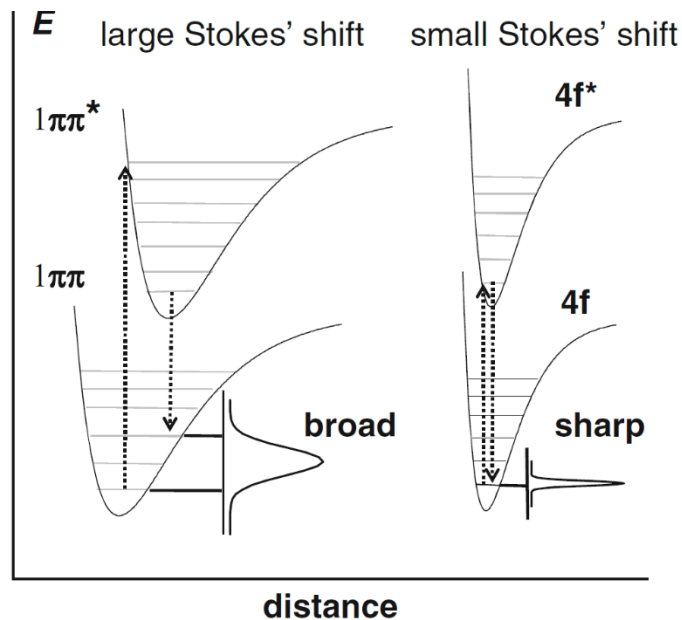
# Nd, Ho, Er, Tm, Yb

$E / 10^3 \text{ cm}^{-1}$





# Особенности люминесценции



Правило Лапорта:  
переходы одной четности  
запрещены

s-s

p-p

d-d

**f-f**

Большие времена жизни

f-орбитали экранированы:

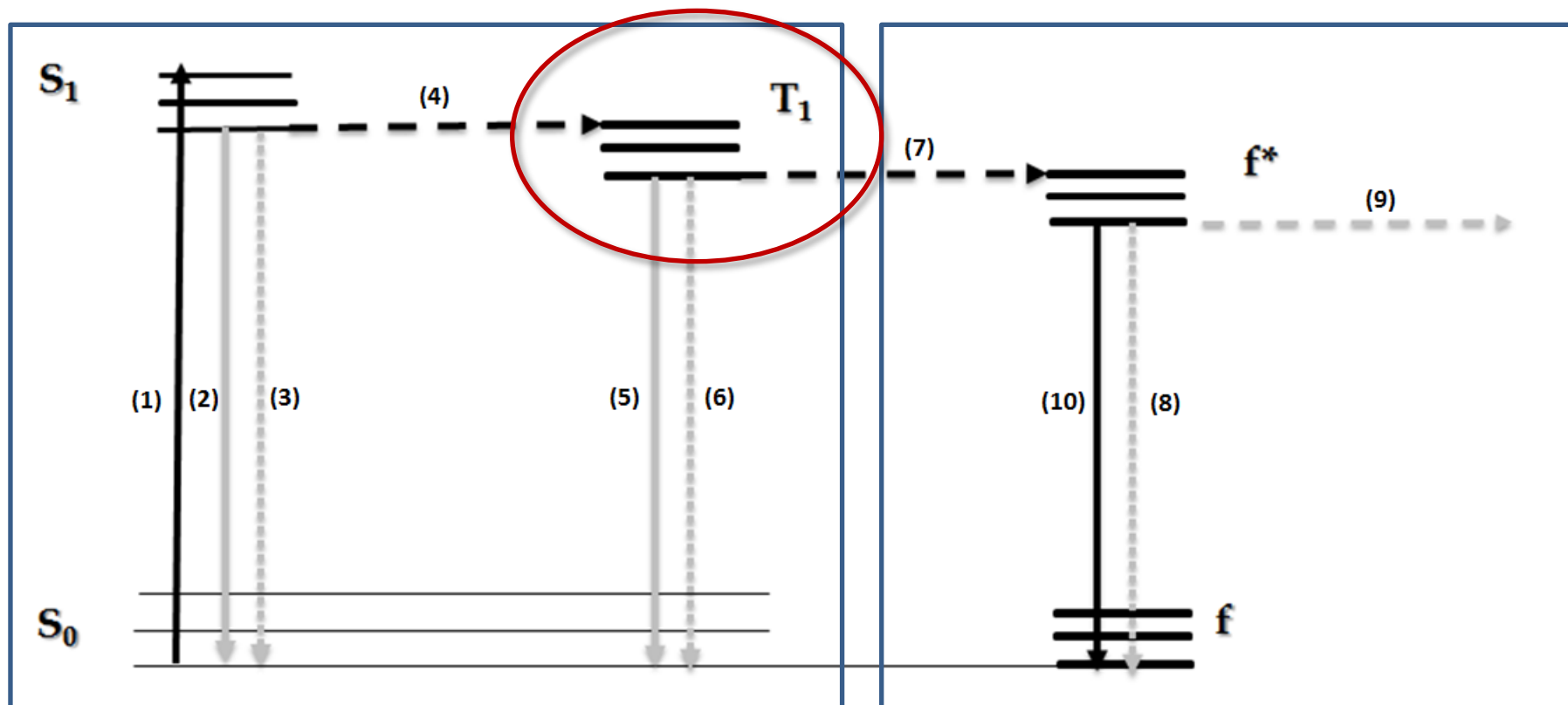
-Постоянство положения  
полос

- узкие полосы

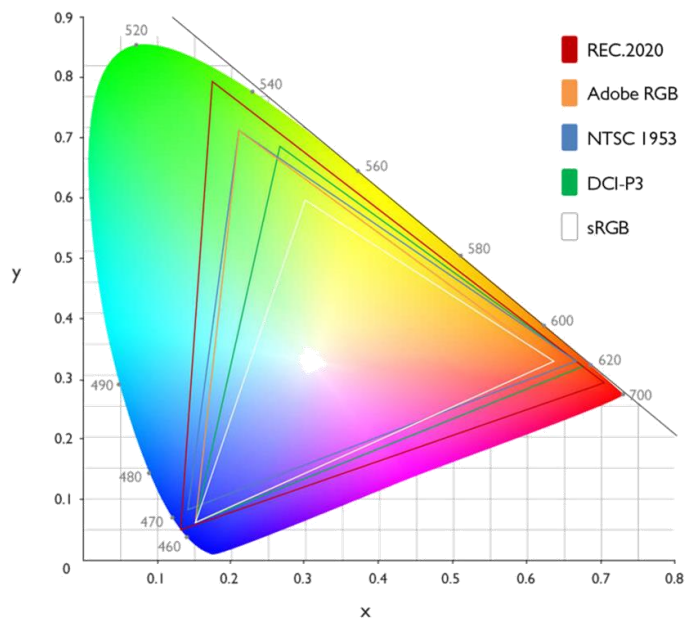
# Люминесценция комплексов лантанидов

Органические лиганды:  
 $\epsilon \sim 10^3\text{-}10^5 \text{ см}^{-1}\text{М}^{-1}$

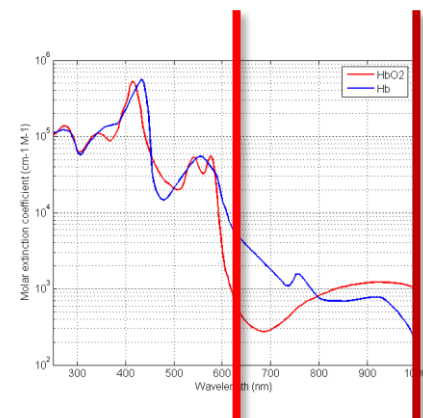
Лантаниды:  
 $\epsilon < 12,5 \text{ см}^{-1}\text{М}^{-1}$



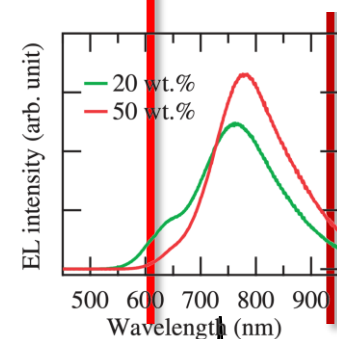
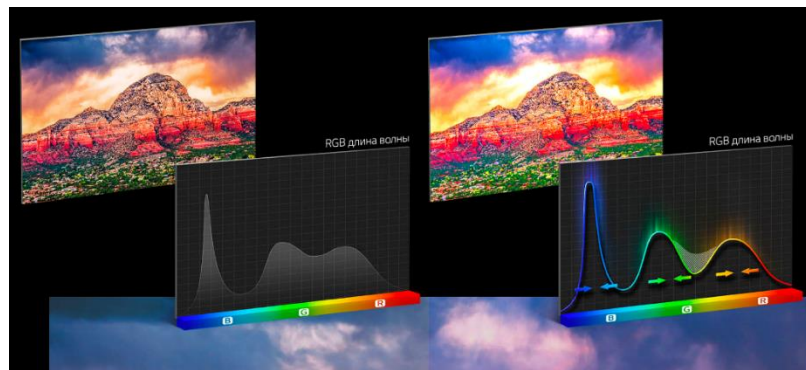
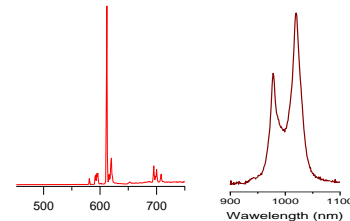
# Положение и ширина полос



Чистота цвета



лантаниды



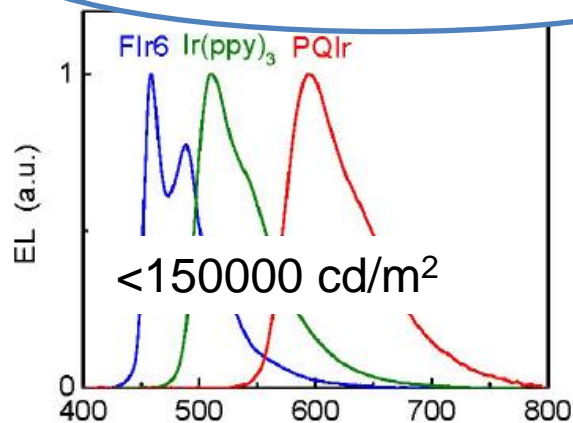
(металл-)органика

=28=

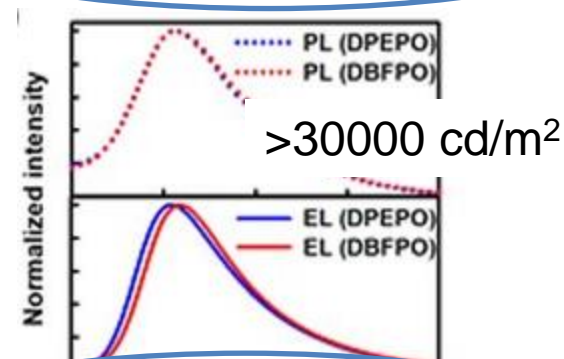
# В чем проблема?



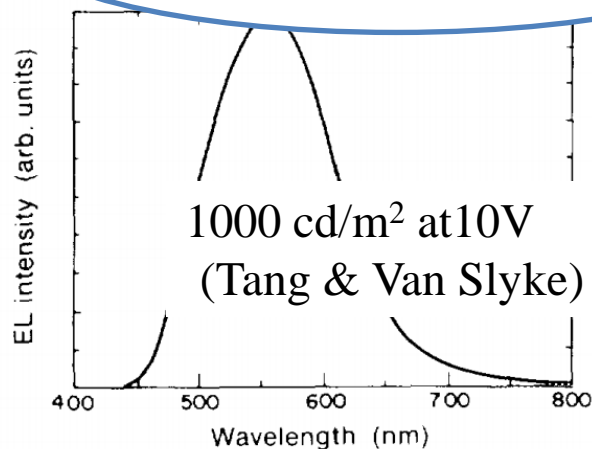
## Соединения иридия



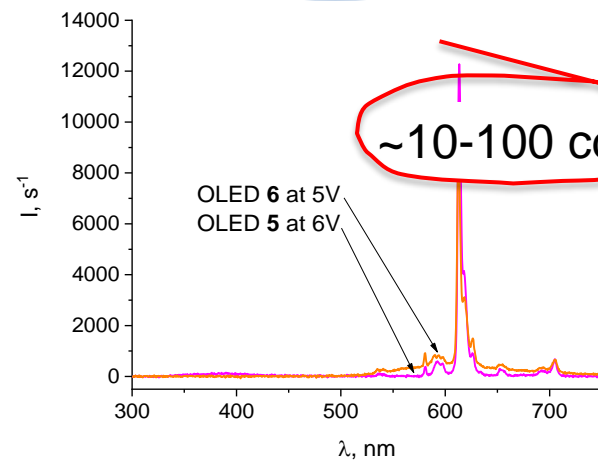
## TADF



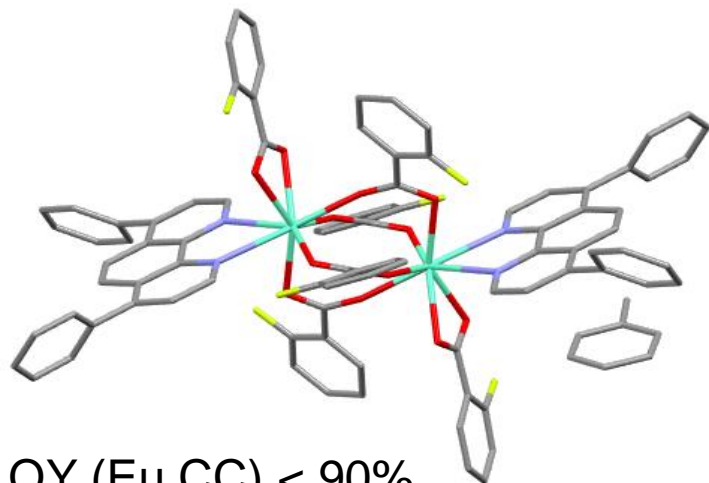
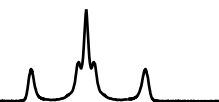
## флуорофоры



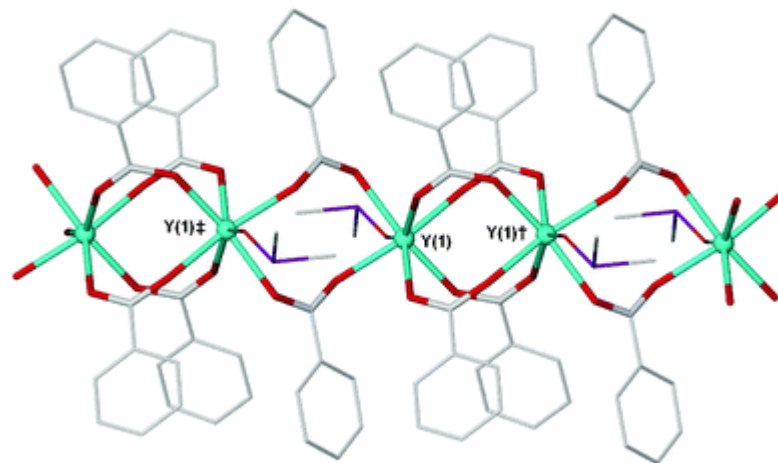
## КС лантанидов



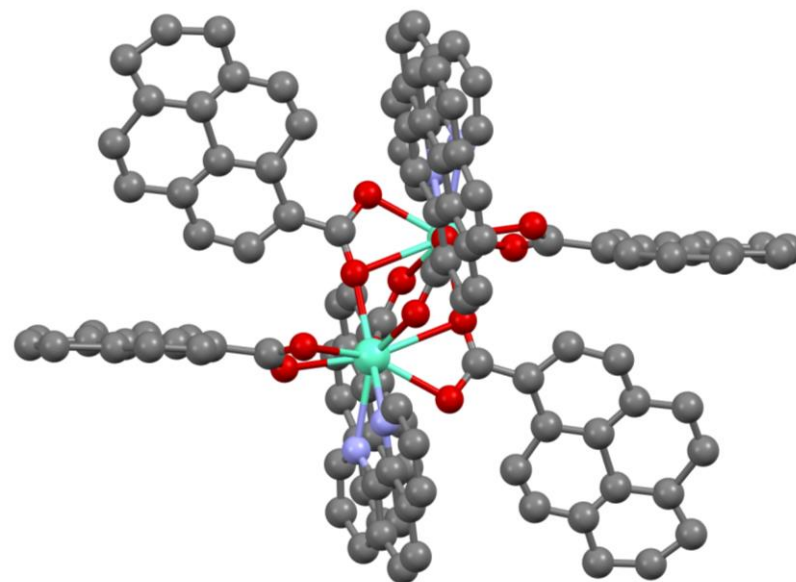
# Квантовый выход



PLQY (Eu CC) < 90%



PLQY (Tb CC) < 100%



PLQY (Yb CC) < 4,5%

=30=

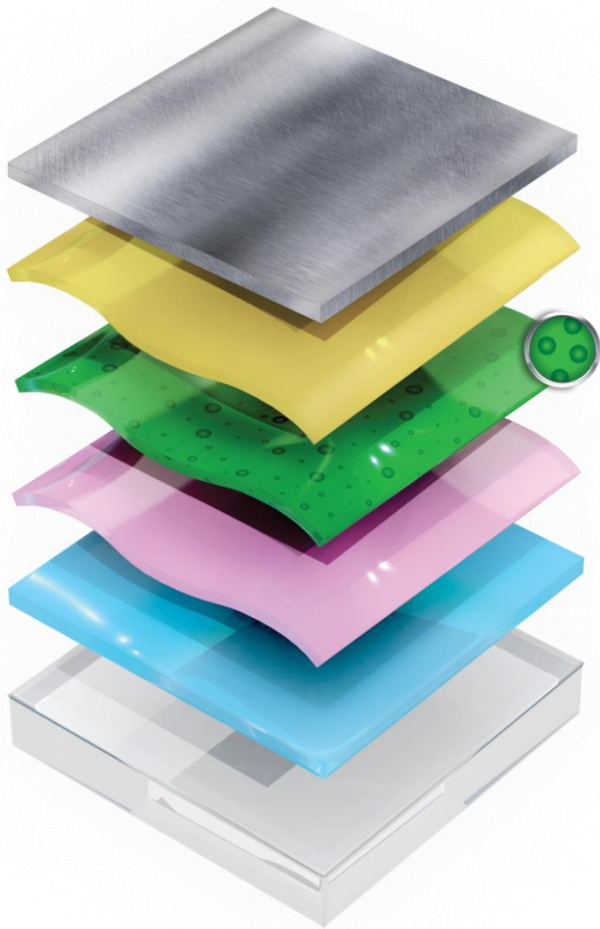
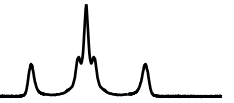
Chem. Commun., 2018,54, 5221-5224

J. Mater. Chem., 2012,22, 4897-4903

Dalton Trans., 2014,43, 3121-3136

J. Mater. Chem. C, 2016,4, 9848-9855

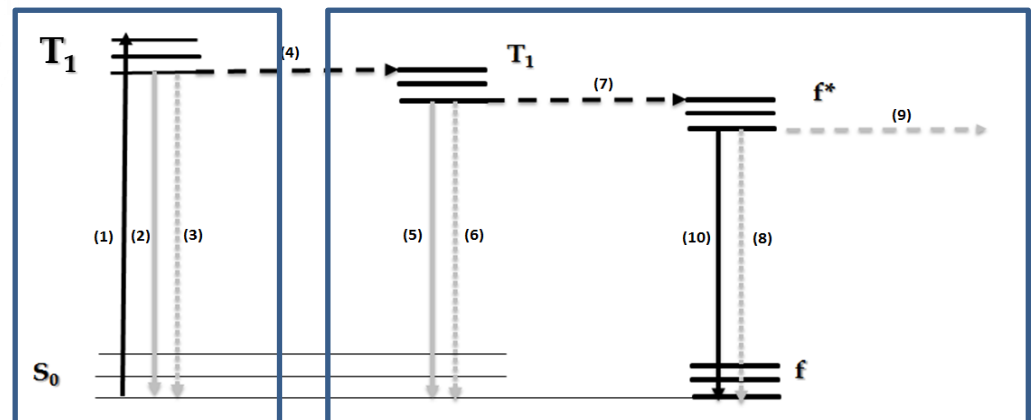
# Подвижность зарядов



**5% emitter : 95% host**

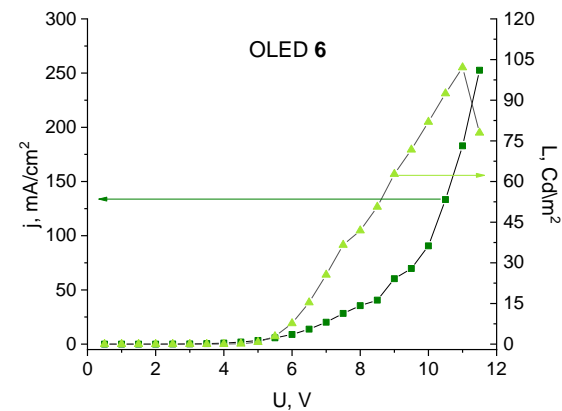
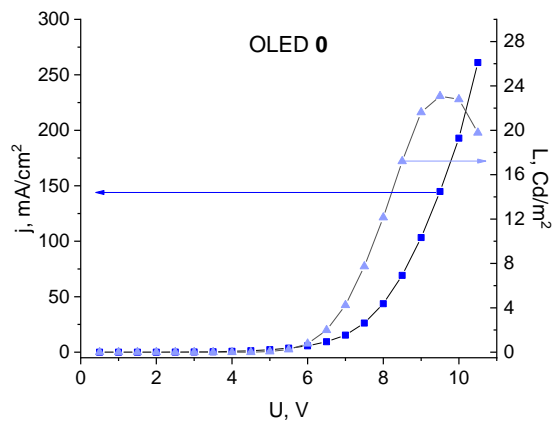
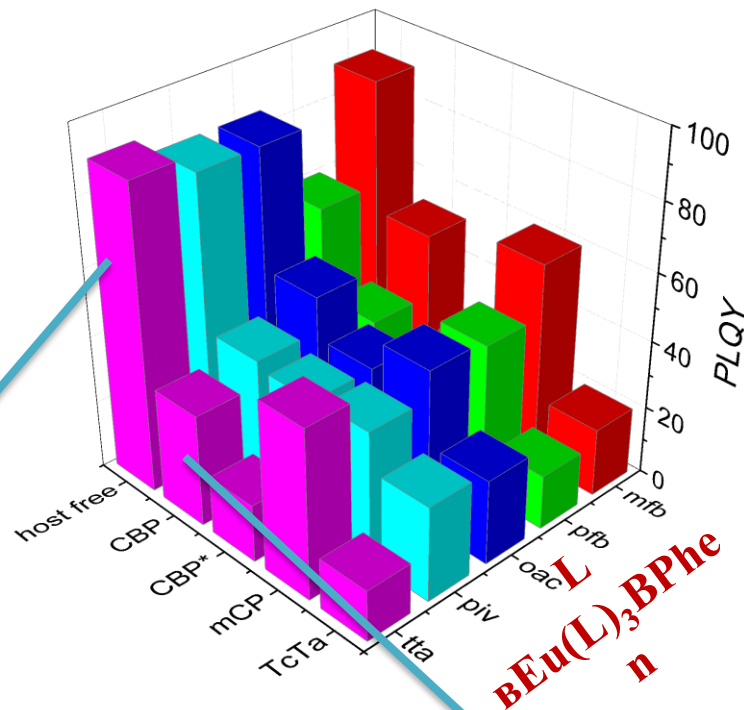
**Host**

**Emitter**



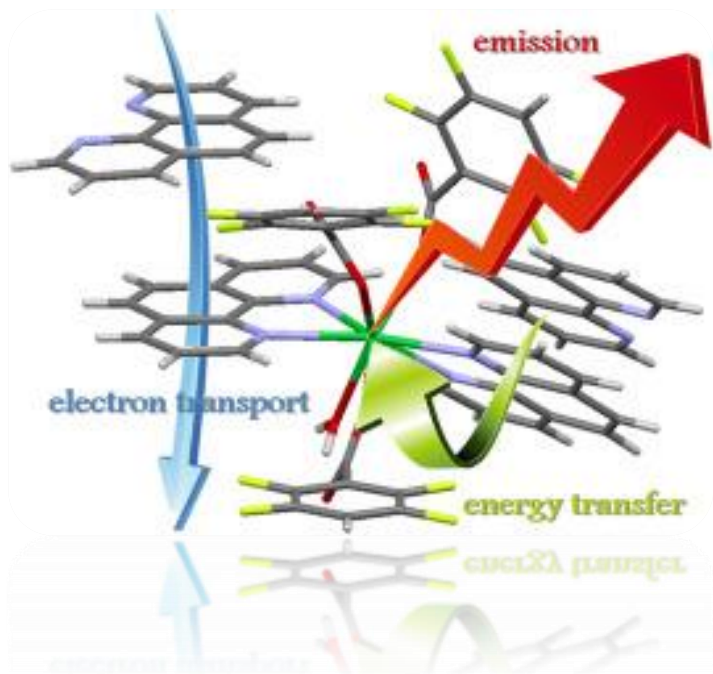
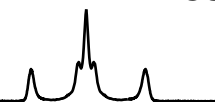


# Концентрационное тушение



# Повышение подвижности

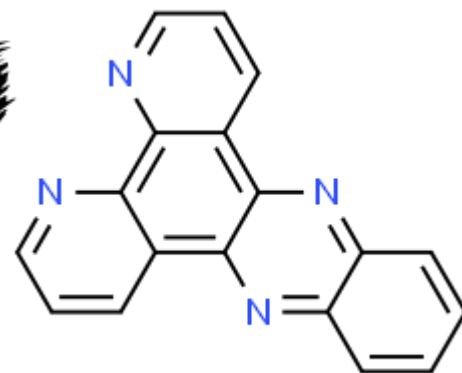
=33=



Dalton Trans., 2018,47, 16350-16357

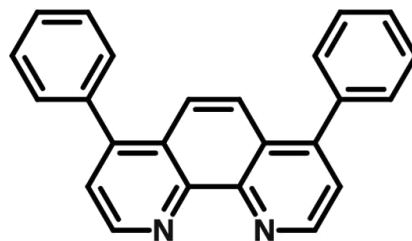


**Yb**

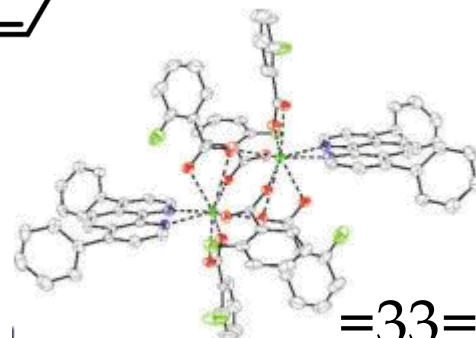


Dalton Trans., 2019,48, 17298-17309

Org Electr, 44, 2017, 85-93



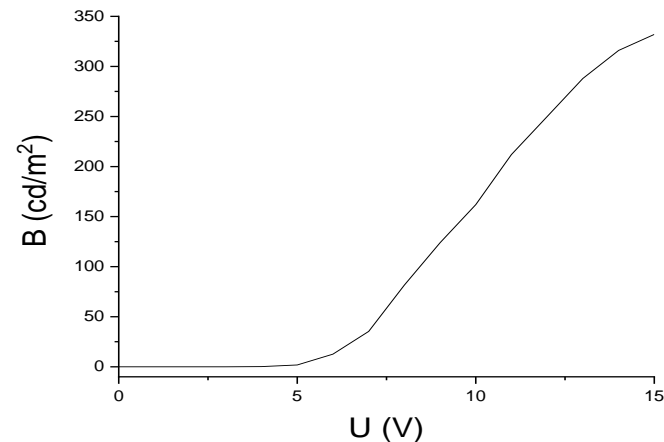
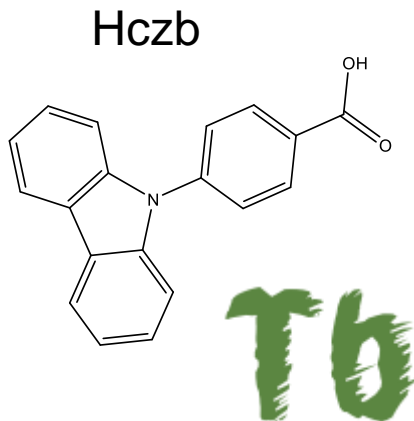
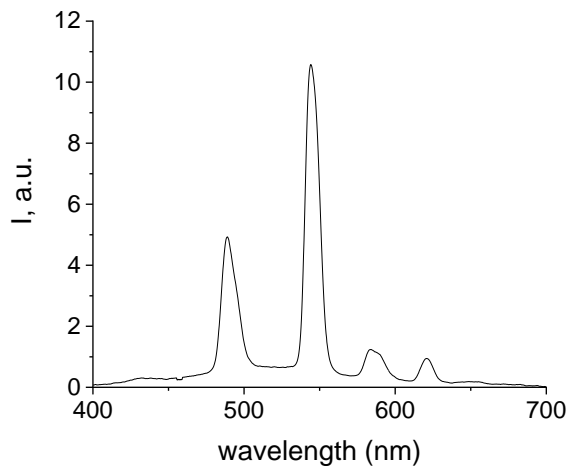
**Eu**



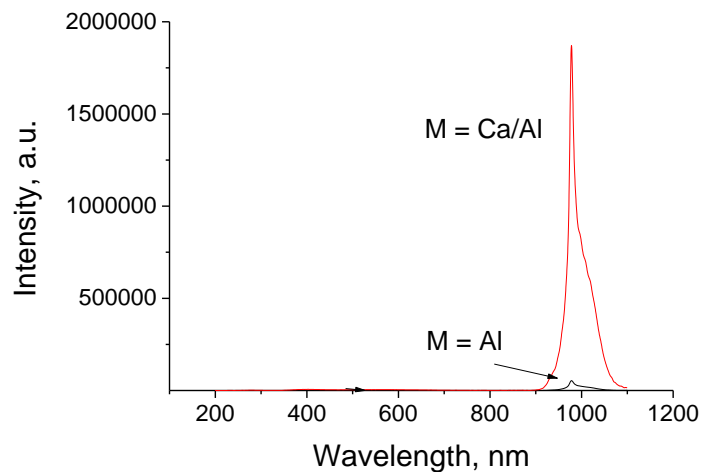
=33=

# Повышение подвижности

=34=

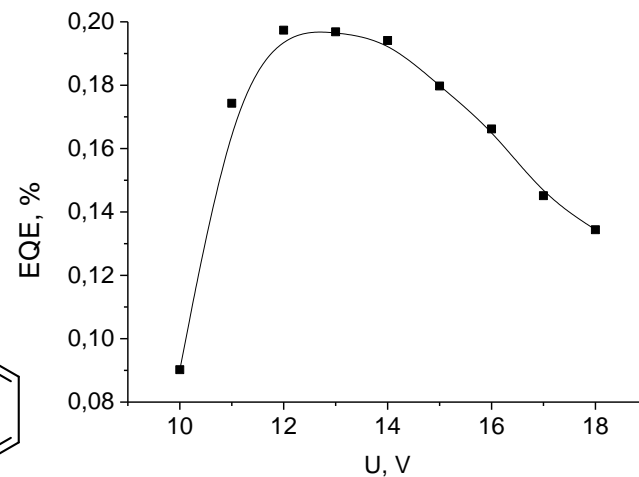
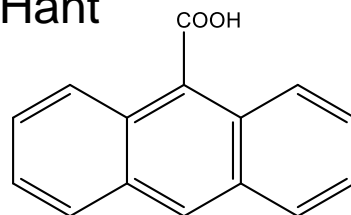


*J. Mater. Chem. C*, 2016,4, 9848-9855



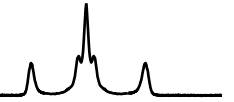
Yb

Hant



=

# Время жизни

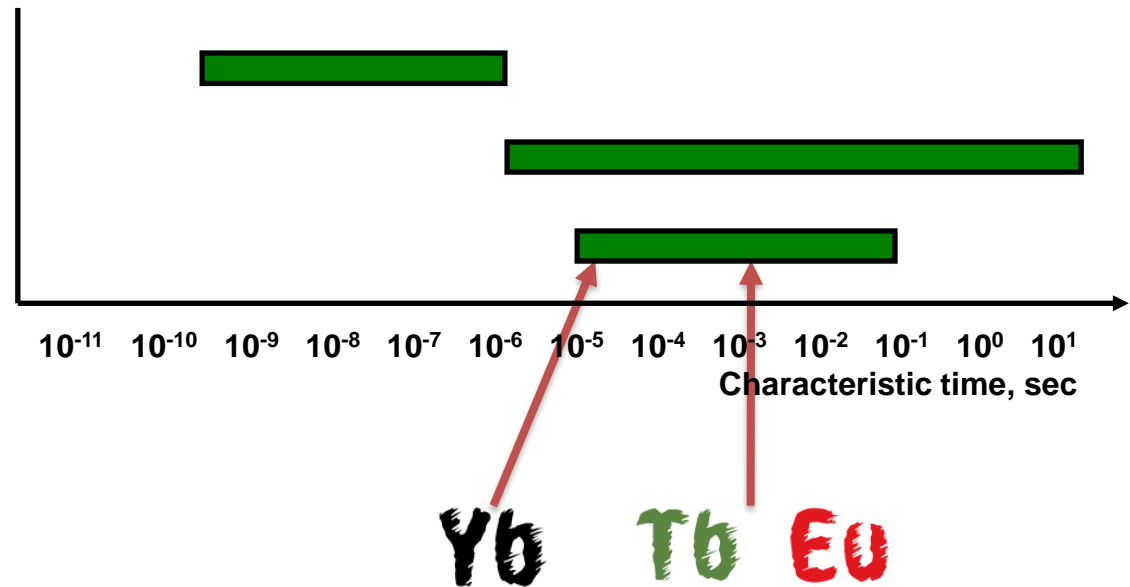


- Узкие полосы
- Постоянное положение
- Большой стоксов сдвиг
- Нет концентрационного тушения
- Длинные времена жизни

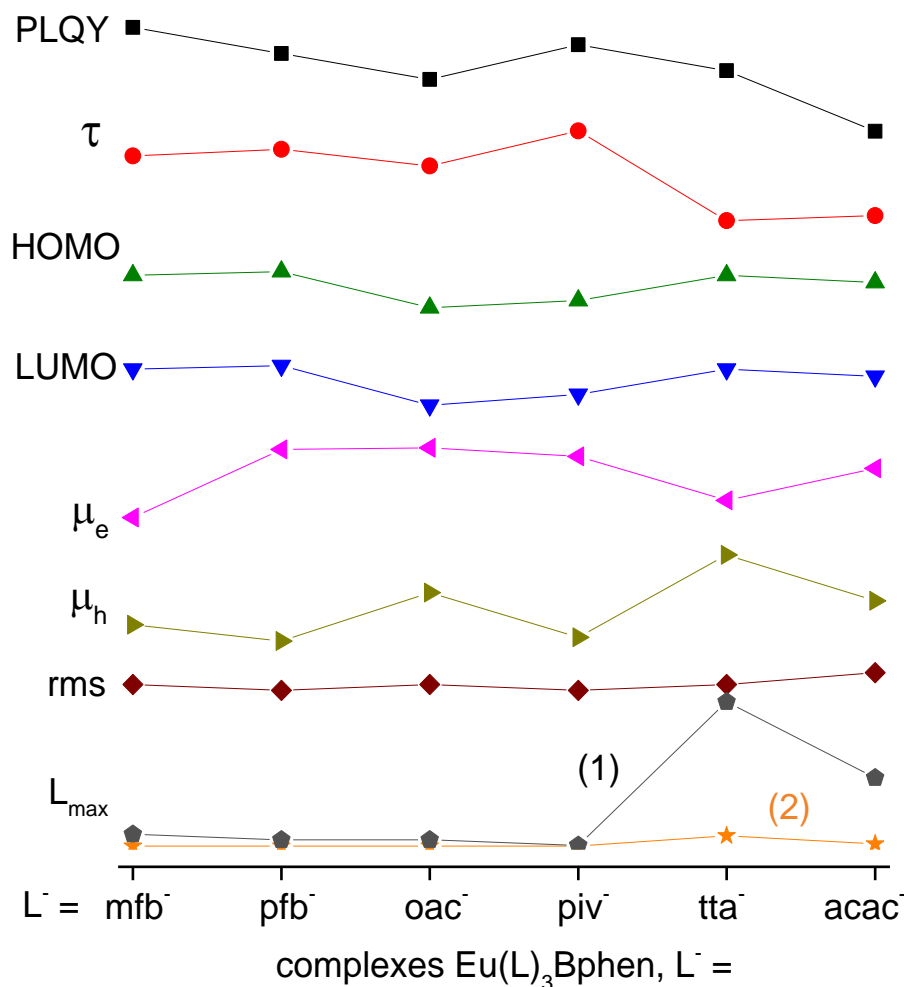
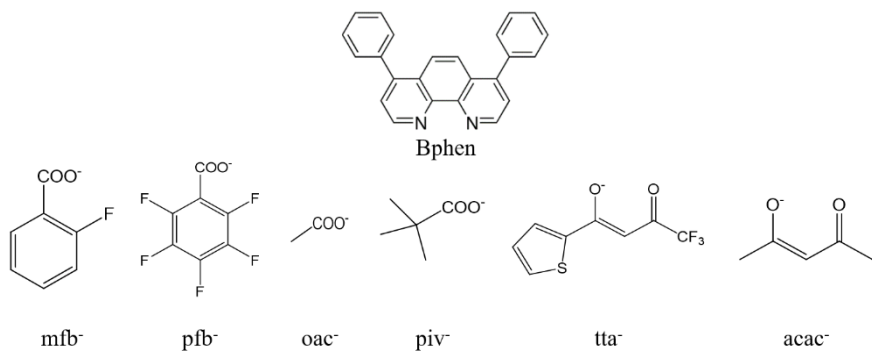
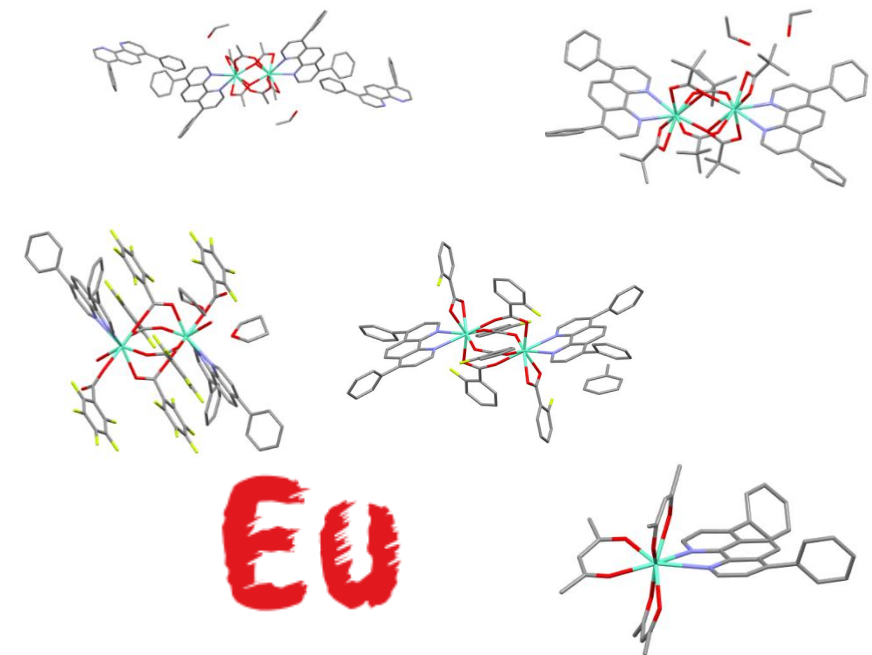
**Fluorescence** from  $S_1$

**Phosphorescence** from  $T_1$

Lanthanide luminescence



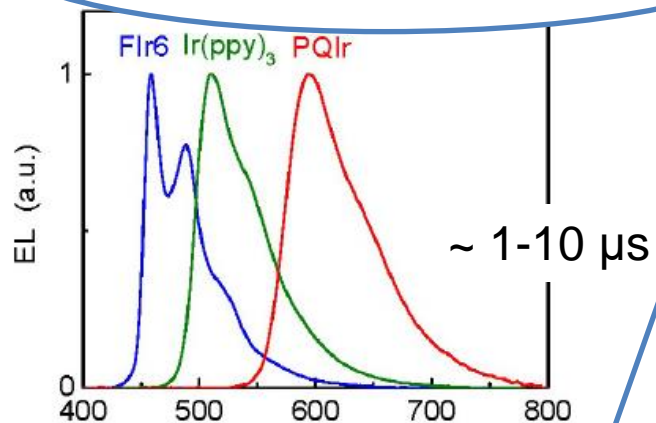
# Выявление роли времени жизни



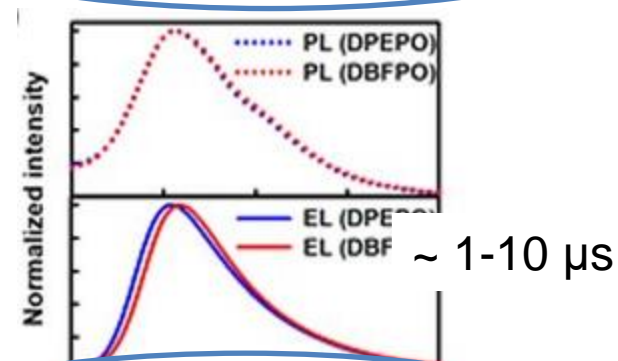
# Время жизни



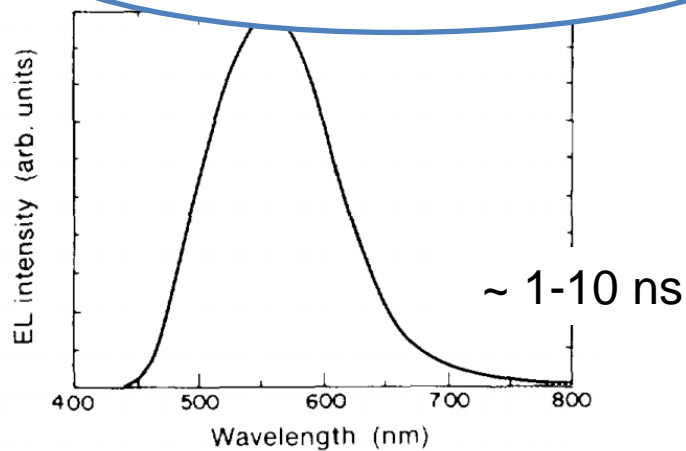
## Соединения иридия



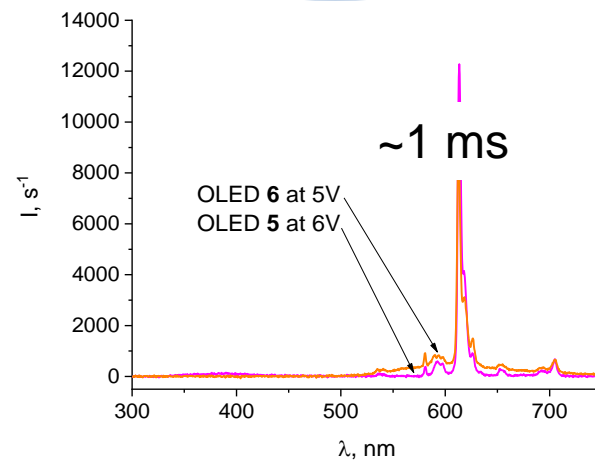
## TADF



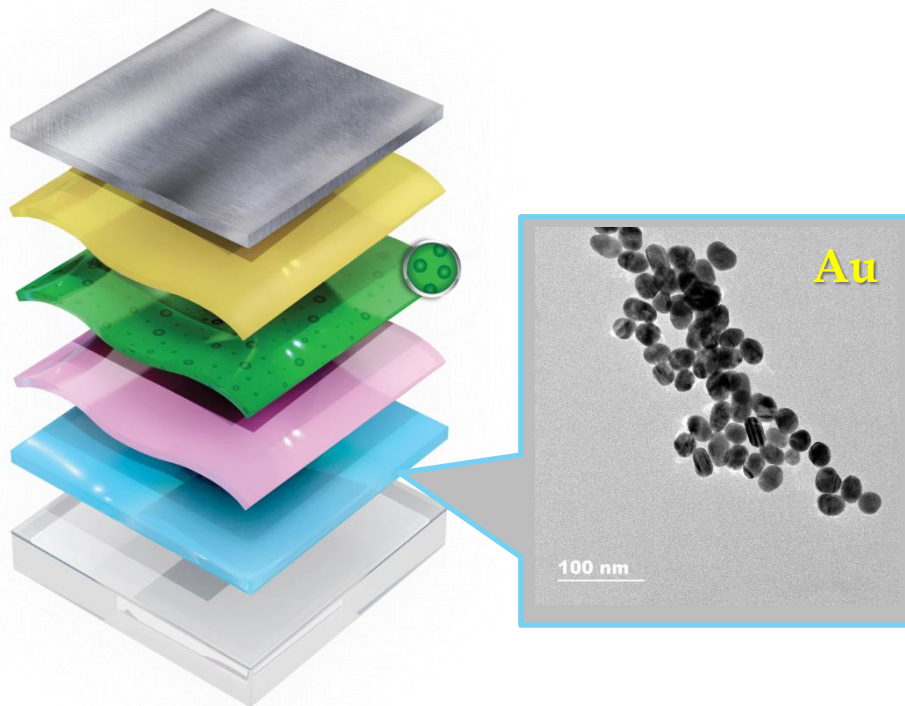
## флуорофоры



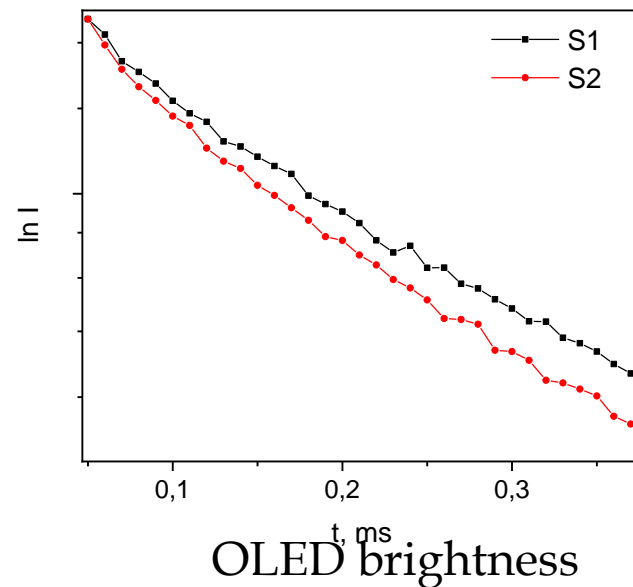
## КС лантанидов



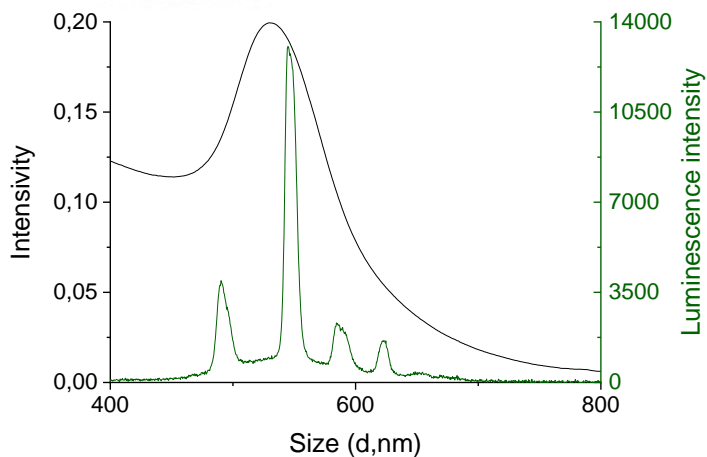
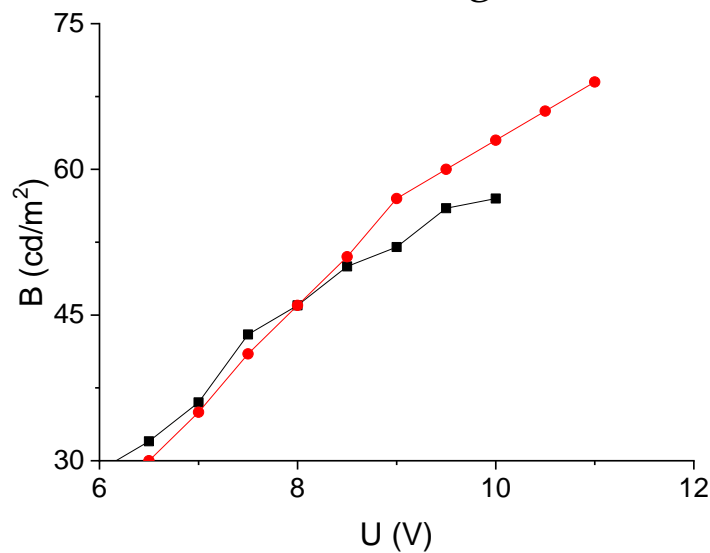
# $\tau \downarrow$ : плазмонный резонанс



Lifetime



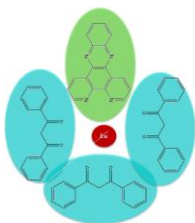
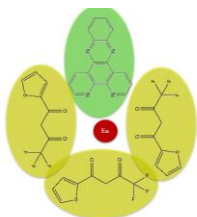
OLED brightness



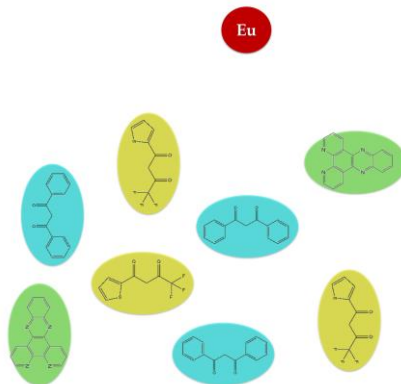
=38=

# Разнолигандные комплексы

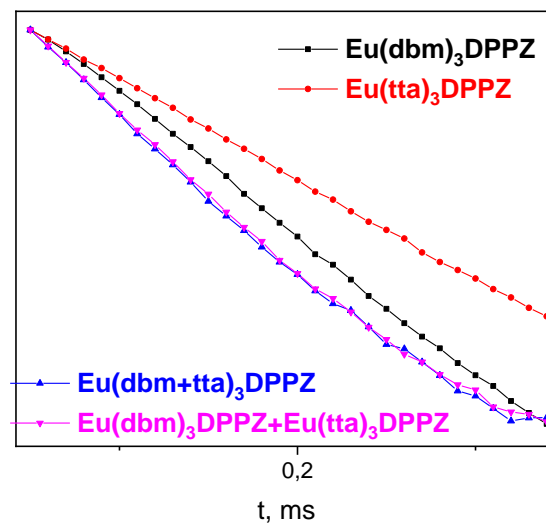
Из смеси КС



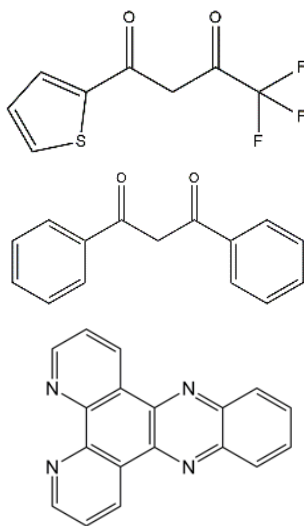
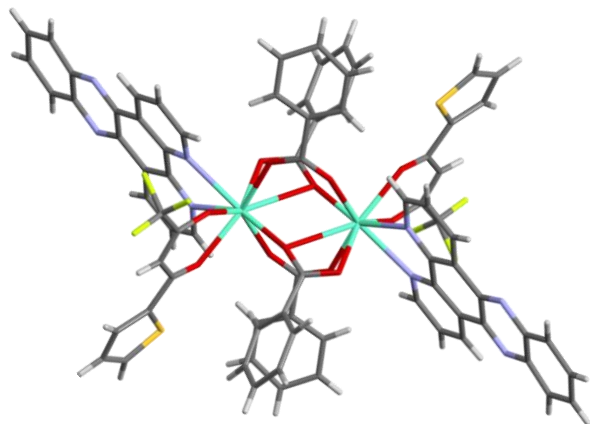
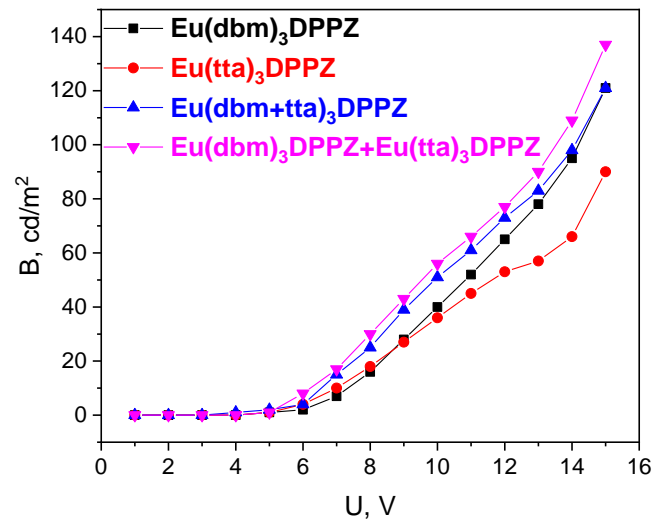
Из смеси лигандов



Время жизни

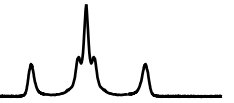


Яркость OLED

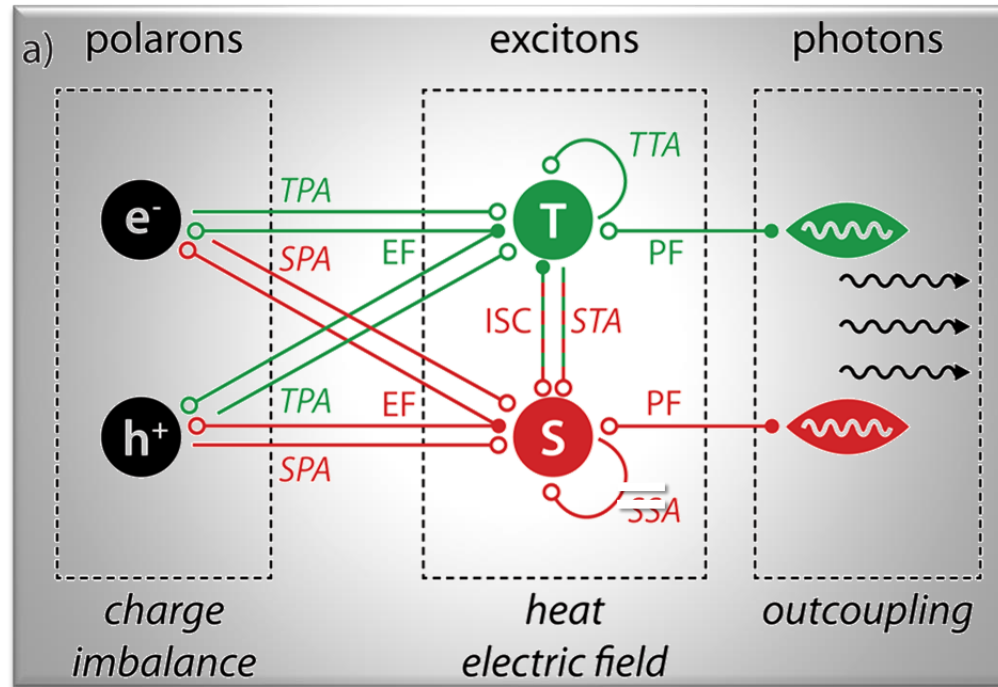




# Почему это критично



I



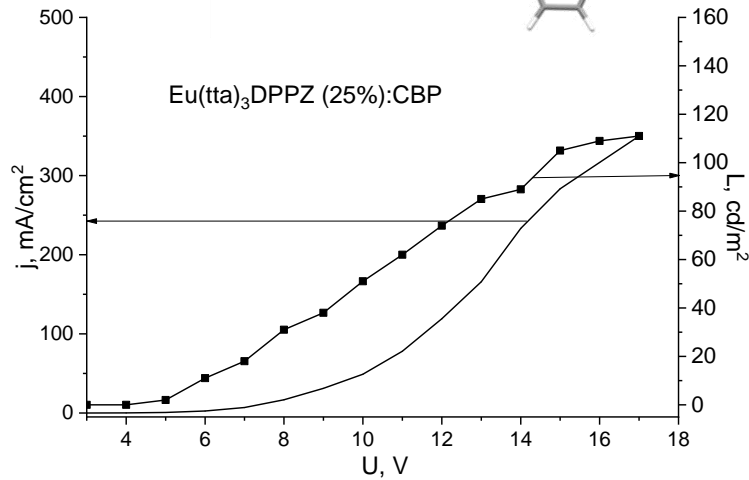
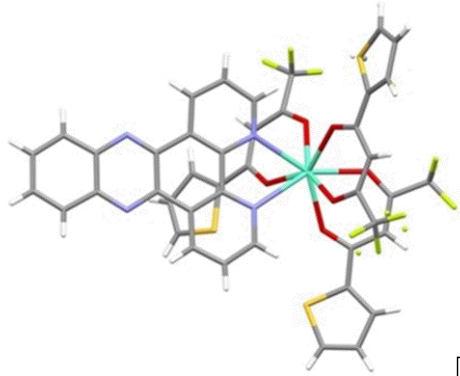
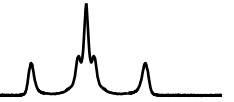
II

Длиннее время жизни



Реже рекомбинация  
ЭКСИТОНОВ

# Почему это критично



х	25
$\tau_{\text{obs}}$	0,29 ms
толщина	50 nm
плотность	1,65 g/cm <sup>3</sup>
Плотность CBP	1,13-1,31 g/cm <sup>3</sup>

$$m = \rho V = 8.25 \times 10^{-6} \times S(g)$$

$$n = \frac{m}{M} = 7.24 \times 10^{-9} \times S (mol)$$

$$N = n \times N_a = 4.36 \times 10^{15} \times S$$

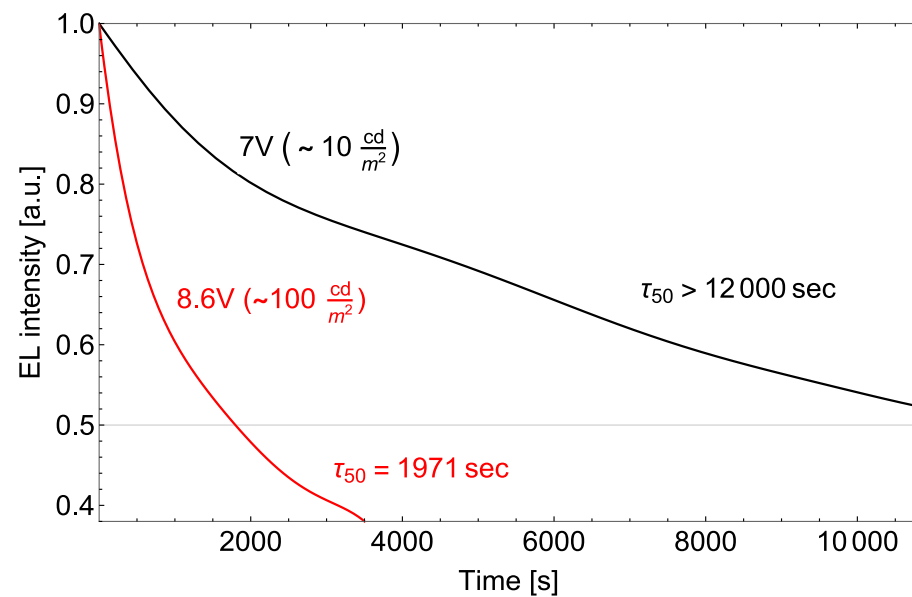
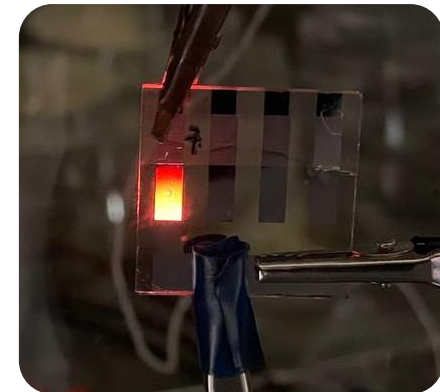
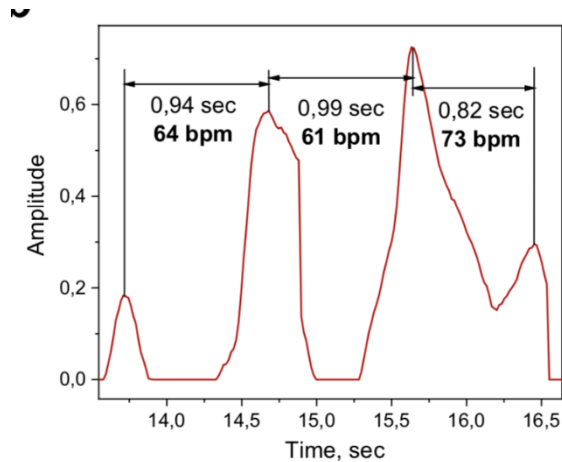
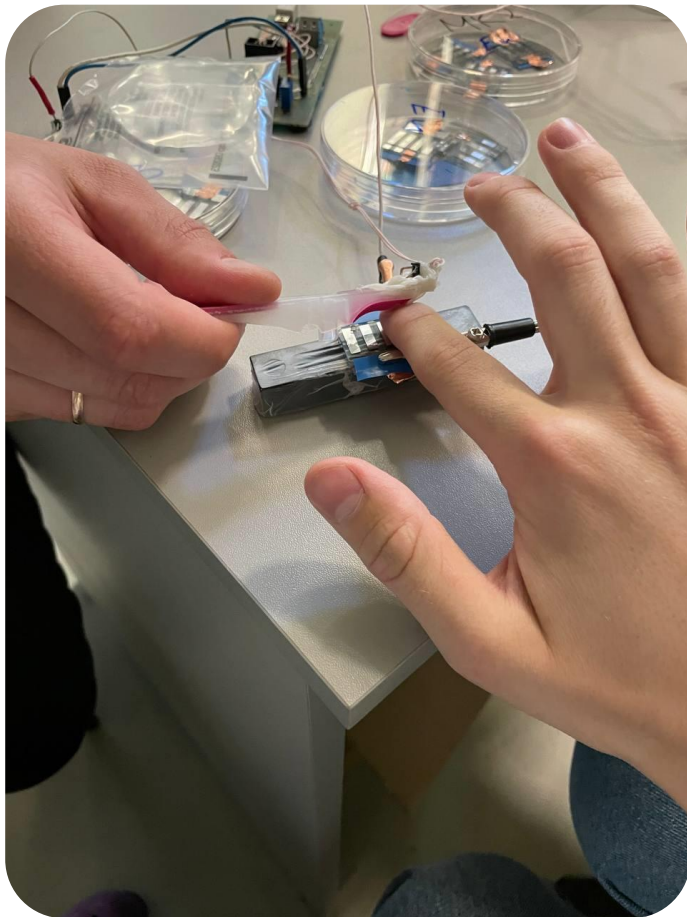
Максимальное число релаксаций в единицу времени

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= \frac{N}{\tau} = 4.36 \times 10^{15} \times \frac{S}{0.29} (ms) \\ &= 1,45 \times 10^{19} \times S (sec^{-1}) \end{aligned}$$

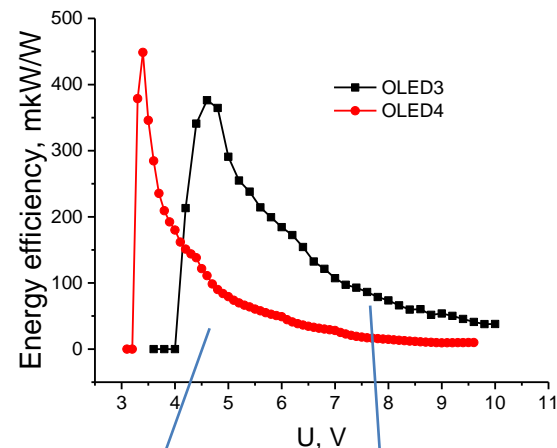
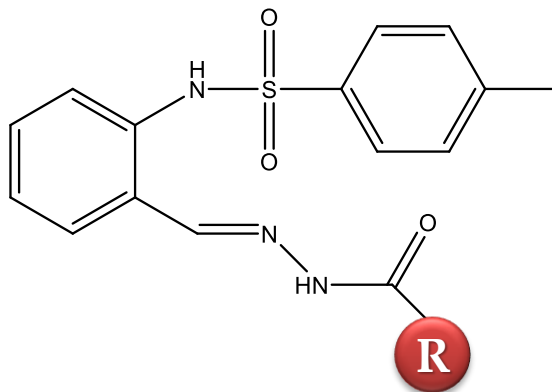
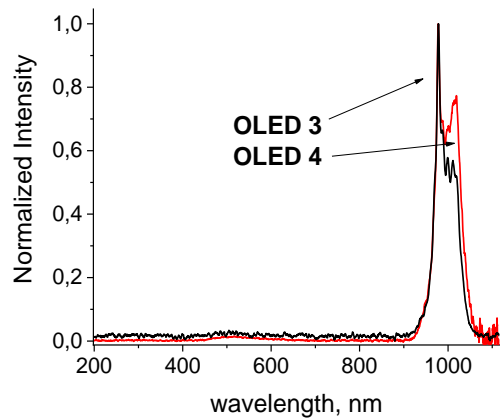
Протекает электронов в единицу времени

$$\begin{aligned} \frac{dNe}{dt} &= 200 \left( \frac{mA}{cm^2} \right) S (cm^2) \\ &= 1,25 \times 10^{19} \times S (sec^{-1}) \end{aligned}$$

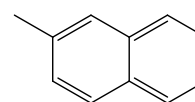
# Лантанидный пульс-оксиметр



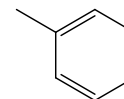
# ИК люминесценция



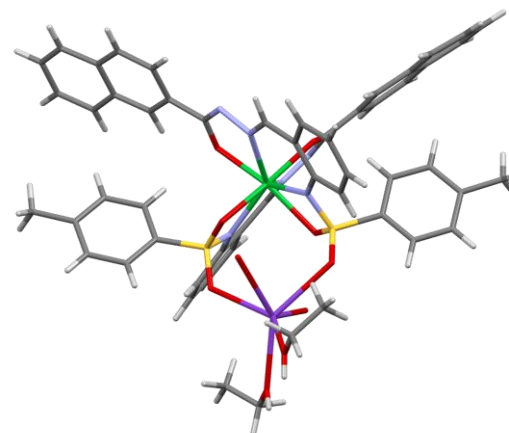
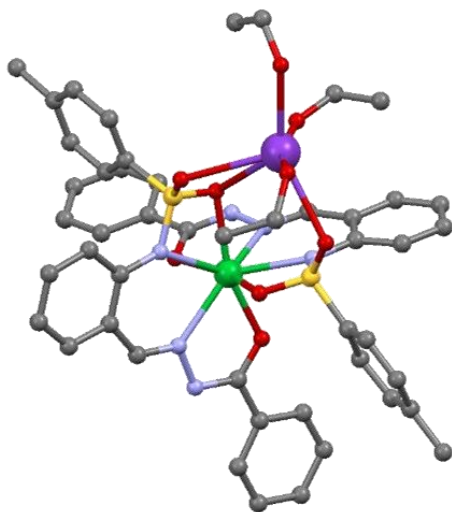
$\tau \sim 10 \mu\text{сек}$



PLQY = 0.7%



PLQY = 1.4%





Спасибо!

