

УДК 535.394

З.Ю. Готра^{1,2}, Д. Ю. Волинюк¹, Л.Ю. Возняк¹, Н.В. Костів¹¹Національний університет "Львівська політехніка",

кафедра електронних приладів

²Жешувська політехніка

ОРГАНІЧНІ НАПІВПРОВІДНИКОВІ СТРУКТУРИ OLED НА ОСНОВІ Alq₃ З ТРАНСПОРТНИМ ШАРОМ NiPc

© Готра З.Ю., Волинюк Д.Ю., Возняк Л.Ю., Костів Н.В., 2010

Z.Yu. Hotra, D.Yu. Volynyuk, L.Yu. Voznyak, N.V. Kostiv

ORGANIC LIGHT – EMITTING DIODES WITH HOLE TRANSPORT LAYER NiPC

© Hotra Z.Yu., Volynyuk D.Yu., Voznyak L.Yu., Kostiv N.V., 2010

Запропоновано використання в якості транспортного шару фталоціаніну нікелю (NiPc) для підвищення ефективності роботи та електролюмінесценції органічних світловипромінювальних діодів. Створено світлодіодні структури ITO/NiPc/Alq₃/PEGDE/Al та ITO/Alq₃/PEGDE/Al та проведено порівняльний аналіз їхніх вольт-амперних та яскравісних характеристик. Показано, що використання плівки NiPc як дірково-транспортного шару призводить до зниження напруги живлення та покращання яскравісних характеристик органічних світлодіодів. Зниження напруги живлення відбувається за рахунок пониження потенціального бар'єра для дірок на границі розділу анод – світловипромінювальний шар. Збалансованість дрейфового потоку нерівноважних дірок, які інжектуються з NiPc, та електронів Al в шар Alq₃, призводить до покращання яскравісних характеристик органічного світлодіода.

Ключові слова: органічний світлодіод, транспортний шар, електролюмінесценція.

Additional layer greatly improved OLED performance. In this work we have proposed using nickel phthalocyanine (NiPc) as hole transport layer. Also we have also measured current-voltage and luminescent characteristics of structures with transport layer NiPc. The efficient using NiPc hole transport layer was shown. NiPc transport layer reduce the operation voltage. It is occurred due to lowering the potential barrier for holes in light-emitting structure.

Keywords: Organic Light Emitting Diodes, hole transport layer, electroluminescent.

Вступ

За останні роки світлодіоди на основі органічних матеріалів стали новими конкурентоспроможними пристроями завдяки простій технології виготовлення, низькій напрузі живлення, високій яскравості [1, 2]. Крім того, органічні матеріали характеризуються екологічністю та дешевизною [3]. З використанням органічних матеріалів у технології світлодіодів стає можливим створення пристроїв відображення інформації та освітлення різноманітних конфігурацій на гнучких та прозорих основах. Основними параметрами органічних світловипромінювальних діодів (OLED) є спектр випромінювання, яскравість, напруга живлення, довговічність тощо. До основних параметрів активних органічних матеріалів, які забезпечують ефективну роботу OLED, належать здатність до електролюмінесценції, спектр випромінювання, рухливість носіїв заряду, тип провідності, енергетична структура (робота виходу та положення енергетичних рівнів, ширина забороненої зони), прозорість тощо.

Однією з базових структур органічного світлодіода є сандвіч-структура, що являє собою два електроди (катод і прозорий анод), між якими міститься активний електролюмінесцентний органічний матеріал. У цей активний органічний шар з відповідних електродів інжектуються дірки та електрони, де рекомбінують з подальшим випромінюванням світла. Для інжекції електронів використовують метали з малою роботою виходу (Ca, Mg, Al), для інжекції дірок – високопровідний ІТО ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$). Люмінесцентний шар може бути, наприклад, з низькомолекулярного матеріалу (Alq_3), або зі спряженого полімеру (PPV) [4, 5]. У спрощеній структурі OLED міститься лише один органічний шар, що поєднує в собі інжекційну, транспортну та випромінювальну функції. Це можливо, якщо органічний матеріал має збалансовану електронну та діркову рухливість. Однак така структура характеризується високою (понад 10 В) напругою живлення та нестабільністю, зумовленою взаємодією матеріалу катода з матеріалом органічного шару.

Для підвищення яскравості світіння, пониження напруги живлення та збільшення довговічності органічних світлодіодів використовують багатошарові структури, в яких між матеріалом електродів і плівкою активного органічного шару вводять додаткові шари. Ці додаткові шари забезпечують підвищення інжекції, перенесення основних носіїв заряду в активний шар та зниження деградації активного органічного матеріалу [6,7,8]. Найчастіше в технології створення OLED як додаткові шари використовують дірково-транспортні шари. Ці шари повинні мати значну електричну провідність, високу рухливість (як для органічних плівок), а також високу роботу виходу для дірок і низьку для електронів, що забезпечує ефективне перенесення носіїв заряду через низький енергетичний бар'єр в органічний напівпровідник. Серед матеріалів, які використовуються як дірково-транспортні шари, є фталоціанін міді [9], політіофен, поліанілін [10], PEDOT:PSS.

Метою роботи було дослідження вольт-амперних та яскравісних характеристик світлодіодної структури з використанням дірково-транспортного шару фталоціаніну нікелю (NiPc) для створення OLED з максимумом випромінювання в області ~ 520 нм. Фталоціанін нікелю має високу діркову провідність порівняно з іншими органічними матеріалами, а також хімічно інертний та термостійкий, що запобігає швидкій деградації органічного світлодіода [11]. На відміну від PEDOT:PSS, поліаніліну та політіофену, що є полімерними сполуками, фталоціанін нікелю є низькомолекулярним матеріалом, що дає змогу використовувати для створення тонких плівок на його основі технологію вакуумного напилення, яка, крім того, забезпечує створення багатошарових структур OLED в одному технологічному циклі.

Експеримент

Дослідження OLED системи ІТО/ Alq_3 /PEGDE/Al та ІТО/NiPc/ Alq_3 /PEGDE/Al проводилось на багатошарових структурах, виготовлених пошаровим вакуумним напиленням в одному технологічному циклі (рис. 1). На скляній підкладці з електропровідним оптично прозорим покриттям ІТО у вакуумі $<10^{-5}$ Торр з молібденового тигля за температури ~ 430 °C і швидкості осадження 0.3 нм/с створювали плівку NiPc, товщина якої становила ~ 20 нм. На поверхню плівки NiPc за температури ~ 350 °C зі швидкістю 0.2–0.4 нм/с наносили плівку Alq_3 завтовшки 40 нм. Перед формуванням металічного катода було нанесено тонкий (3–5 нм) буферний шар PEGDE. Доцільність введення буферного шару PEGDE у підкатодну область OLED зумовлена тим, що він запобігає окисненню та поширенню атомів алюмінію в Alq_3 [12]. Поверх структури формувався шар алюмінієвого контакту товщиною ~ 200 нм.

Вимірювання товщини NiPc, Alq_3 , PEGDE та Al проводилось методом лазерної еліпсометрії. Вольт-амперні характеристики отриманих структур досліджувалися за допомогою типового характерографа. Яскравість вимірювалась за допомогою каліброваного кремнієвого фотодіода. Для математичного моделювання вольт-амперних характеристик досліджуваних структур використовувалась прикладна програма Origin 7.5.



Рис. 1. Структура органічного світлодіода ITO/NiPc/ Alq_3 /PEGDE/Al

Результати та обговорення

В результаті дослідження, відповідно до енергетичної діаграми на рис. 2, показано, що введення транспортного шару NiPc понижує енергетичний потенціальний бар'єр для дірок. Результати аналізу енергетичної діаграми показали, що без шару NiPc енергетичний бар'єр становив 1 еВ, за наявності транспортного шару NiPc енергетичний бар'єр розбивається на два: 0,6 та 0,4 еВ (так званий "ladder effect"), що і забезпечує збільшення концентрації інжектованих дірок у світло випромінювальний шар Alq₃ [17].

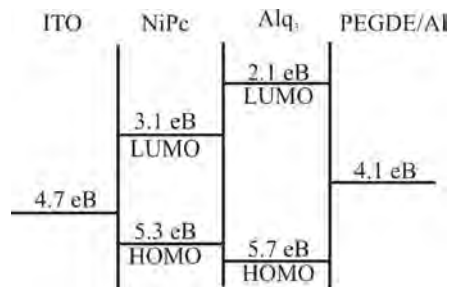


Рис. 2. Енергетична діаграма досліджуваної структури:
HOMO – верхня заповнена молекулярна орбіталь;
LUMO – нижня вакантна молекулярна орбіталь [13–15].

Вольт-амперні характеристики отриманих структур ITO/Alq₃/PEGDE/Al та ITO/NiPc/Alq₃/PEGDE/Al наведено на рис. 3. Аналіз вольт-амперних характеристик органічного світлодіода без шару NiPc показує, що струм через таку структуру обмежений областю просторового заряду з домінуючим вкладом пасток, які перебувають на межі розділу ITO/Alq₃ та в об'ємі плівки Alq₃, при цьому спостерігається функціональна залежність вигляду $I \sim U^m$ [16]. Порівняльний аналіз вольт-амперних характеристик структур ITO/Alq₃/PEGDE/Al та ITO/NiPc/Alq₃/PEGDE/Al показав, що наявність транспортного шару NiPc призводить до зменшення степеневого показника m від 5.6 до 5.2. Це, згідно з [18], відбувається, можливо, за рахунок перерозподілу просторового заряду в структурі, та пониження потенціального бар'єра для дірок, які інжектуються в шар Alq₃. До того ж концентрація пасткових центрів на межі розділу NiPc/Alq₃ є меншою від концентрації на межі ITO/Alq₃.

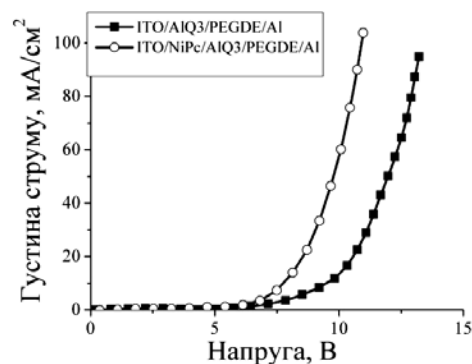


Рис. 3. Вольт-амперна характеристика структур ITO/Alq₃/PEGDE/Al та ITO/NiPc/Alq₃/PEGDE/Al

Яскравісні характеристики досліджуваних структур наведені на рис. 4. Наявність транспортного шару NiPc підвищує яскравість від 1500 до 2600 кд/м², що частково можна пояснити покращанням збалансованості дрейфового потоку нерівноважних дірок, які інжектуються з NiPc, та електронів Al в шар Alq₃. Крім того, введення транспортного шару NiPc у структуру органічного світлодіода приводить до зменшення напруги живлення.

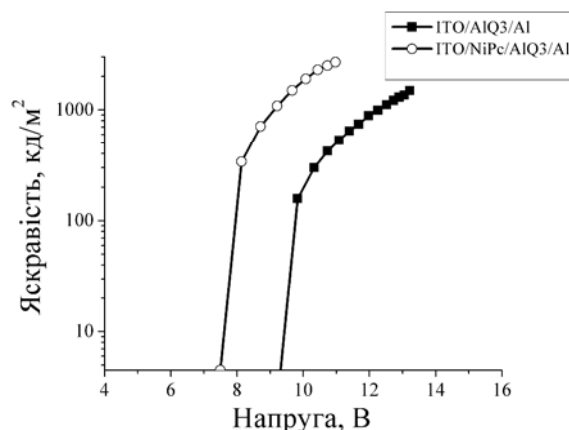


Рис. 4. Яскравісна характеристика структур ITO/Alq₃/PEGDE/Al та ITO/NiPc/Alq₃/PEGDE/Al

Висновки

У роботі показана перспективність використання тонких плівок NiPc як дірково-транспортного шару в органічних світлодіодних структурах на основі Alq₃. Встановлено, що крутизна ВАХ структури ITO/NiPc/Alq₃/PEGDE/Al порівняно з ВАХ ITO/Alq₃/PEGDE/Al є більшою, тобто зменшується степеневий показник m від 5.6 до 5.2 у функціональній залежності вигляду $I \sim U^m$ за рахунок перерозподілу просторового заряду в структурі. Включення NiPc в OLED приводить до покращання яскравісних характеристик OLED, за однакових споживчих потужностей підвищується яскравість від 1500 кд/м² до 2600 кд/м². Також введення транспортного шару NiPc у структуру органічного світлодіода приводить до зменшення напруги живлення з 9 до 7,5 В за рахунок пониження потенціального бар'єра для дірок.

1. Kubota H., Miyaguchi S., Ishizuka S., Wakimoto T., Funaki J., Fukuda Y., Watanabe T., Ochi H., Sakamoto T., Miyake T., Tsuchida M., Ohshita I., Tohma T. *Organic LED full color passive-matrix display* // *Journal of Luminescence*. – 2000. – Vol. 56. – P. 87–89.
2. Kido J. *Organic displays* // *Phys. World*. – 1999. – Vol. 12 (3). – P. 27.
3. Майская В. *Органические светодиоды* // *Электроника: Наука, Технология, Бизнес*. – 2007. – № 5.
4. Shinar J. *Organic light-emitting devices* // Springer. – 2004.
5. Кухто А.В. *Электролюминесценция тонких пленок органических соединений* // *Журн. прикладной спектроскопии*. – 2003. – Т. 70, № 2. – С. 151.
6. Stossel M., Staudigel J., F Steuber., Simmer J., Winnacke A. *Impact of the cathode metal work function on the performance of vacuum-deposited organic light emitting-devices* // *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. – 1999. – Vol. 68. – P. 387–390.
7. Brown T.M. and Friend R.H., Millard I.S., Lacey P.J. and Burroughes J.H., Cacialli F. *Efficient electron injection in blue-emitting polymer light-emitting diodes with LiF/Ca/Al cathodes* // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 79. – P. 174.
8. Beomrak Choi, Hyunsik and Hong H. *Lee Surface treatment of indium tin oxide by SF6 plasma for organic light-emitting diodes* // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 76. – P. 412–414.
9. Van Slyke S.A., Chen C.H., Tang C.W. *Organic electroluminescent devices with improved stability* // *Applied Physics Letters*. – 1996. – Vol. 69. – P. 2160.
10. Fehse K., Schwartz G., Walzer K., Leo K. *Combination of a polyaniline anode and doped charge transport layers for high-efficiency organic light emitting diodes* // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – Vol. 101. – P. 124509.
11. Anthopoulos T.D. *Oxygen induced p-doping of α -nickel phthalocyanine vacuum sublimed films: Implication for its use in organic photovoltaics* // *Applied Physics Letters*. – 2003. – 82, № 10. – P. 1628–1630.
12. Lee T.H., Huang J.C.A., Pakhomov G.L., Guo T.F., Wen T.C., Y.S.H., Tsou C.C., Chung C.T., Lin Y.C., Hsu Y.J. *Organic-Oxide Cathode Buffer Layer in Fabricating High-Performance Polymer Light-Emitting Diodes* // *Adv. Funct. Mater.* – 2008. – Vol. 18. – P. 3036–3042.
13. Mu H., Li W., Jones R., Steckl A., Klotzkin D. *A comparative study of electrode effects on the electrical and luminescent characteristics of Alq₃/TPD OLED:*

Improvements due to conductive polymer (PEDOT) anode // Journal of Luminescence. – 2007. Vol. 126. – P. 225–229. 14. *Sirimanne P.M., Rusop M., Shirata T., Soga T., Jimbo T. Characterization of transparent conducting CuI thin films prepared by pulse laser deposition technique // Chemical Physics Letters. – 2002. – Vol. 366. – P. 485.* 15. *Anthopoulos T., Shafai T. Low frequency capacitance characterization of α -phase nickel phthalocyanine/lead interfaces: effects of temperature and oxygen doping // Journal of physics and Chemistry of Solids. – 2004. – Vol. 65. – P. 1345–1348.* 16. *Lee S.T., Wang Y.M., X.Y. Hou, C.W. Tang. Interfacial electronic structures in an organic light-emitting diode // Applied Physics Letter. – 1999. – Vol. 74. – P.670.* 17. *Varghese A.C. Electrical Properties of Nickel Phthalocyanine Thin Films Using Gold and Lead Electrodes // J Mater Sci: Mater Electron. – 2006. – № 17. – P. 149–153.* 18 *Brütting W., Berleb S., Mückl A.G. Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials // Organic Electronics. – 2001. – Vol. 2.*

УДК 621.315.592

Д.М. Заячук¹, В.І. Микитюк², А.В. Пашук³, В.В. Шлемкевич², О. Швець¹¹Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра напівпровідникової електроніки²Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича³Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра охорони праці

ПОВЕДІНКА РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНОЇ ДОМІШКИ *Eu* У МОНОКРИСТАЛАХ *PbTe*, ВИРОЩЕНИХ ІЗ РОЗПЛАВУ МЕТОДОМ БРІДЖМЕНА

© Заячук Д.М., Микитюк В.І., Пашук А.В., Шлемкевич В.В., Швець О., 2010

D.M. Zayachuk, V.I. Mikityuk, A.V. Pashuk, V.V. Shlemkevych, O. Shvets

BEHAVIOR OF THE RARE EARTH IMPURITY *Eu* IN THE *PbTe* SINGLE CRYSTALS GROWN FROM MELT BY THE BRIDGMAN METHOD

© Zayachuk D.M., Mikityuk V.I., Pashuk A.V., Shlemkevych V.V., Shvets O., 2010

Досліджено поведінку легуючої домішки рідкісноземельного елемента європію в кристалах *PbTe:Eu* під час вирощування легованих зливків з розплаву методом Бріджмена. Встановлено закономірності її розподілу вздовж осі легованих кристалічних зливків, а також деякі особливості розподілу поперек кристалів. Показано, що характер концентраційних профілів легуючих домішок *Eu* можна пояснити сильною залежністю коефіцієнта сегрегації домішки від її концентрації в рідкій фазі, який експоненційно зростає у разі зменшення останньої.

Ключові слова: *PbTe*, європій, рідкісноземельні елементи, домішки, сегрегація.

Behavior of the rare earth impurity *Eu* in the *PbTe* single crystals grown from melt by the Bridgman method is investigated. The regularities of its distribution along of the axis of the doped crystal ingot as well as some peculiarities of distribution across the crystals are