

14,15

## Органические светодиоды на основе пленок поливинилкарбазола, легированных полимерными наночастицами

© А.Н. Алешин<sup>1,2</sup>, А.Д. Соколовская<sup>2</sup>, И.П. Щербаков<sup>1</sup>, П.Н. Брунков<sup>1,2</sup>, В.П. Улин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> ООО „Оптоган-ОСР“,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: aleshin@transport.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 20 августа 2012 г.)

Исследованы оптические и электрические свойства светоизлучающих диодных структур с активным слоем на основе нанокompозитных пленок поливинилкарбазола (PVK), легированных наночастицами другого светоизлучающего полимера — МЕН-PPV. Установлено, что размер частиц МЕН-PPV в матрице PVK порядка 100 nm. Путем изменения соотношения между PVK и МЕН-PPV можно менять спектральный диапазон фотолюминесценции таких структур. Вольт-амперные характеристики композитных светодиодов на основе пленок PVK : МЕН-PPV свидетельствуют о проводимости *p*-типа. Показано, что уменьшение концентрации наночастиц МЕН-PPV в матрице PVK приводит к сдвигу пороговых значений смещения начала электролюминесценции в область меньших значений и приближению спектров фото- и электролюминесценции к спектру белого светодиода. Обсуждается влияние вида полимера и полимерных наночастиц на механизмы инжекции, транспорта носителей заряда и излучательной рекомбинации в исследованных структурах.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН П-8 (направление „Полифункциональные материалы для молекулярной электроники“), гранта РФФИ № 11-02-00451-а, ООО „Оптоган-ОСР“ и Минобрнауки РФ с использованием оборудования регионального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“.

### 1. Введение

С момента открытия органических светодиодов (ОСД) [1] полимерные светодиоды являются предметом интенсивных исследований в связи с их широким практическим применением в устройствах органической электроники, таких как органические дисплеи, осветительные устройства, оптронные пары, ячейки памяти и др. [2]. Особенный интерес вызывают белые ОСД, перспективные для устройств фоновое освещения, что обусловило значительный прогресс в этой области в последние годы [3]. Следует отметить, что генерация электролюминесценции (ЭЛ) белого света в ОСД, как правило, является результатом смешивания эмиссии света трех (красного, зеленого и голубого) или двух (оранжевого и голубого) цветов. Комбинация эмиттеров, излучающих в различных спектральных областях, требует понимания и контроля процессов переноса носителей заряда в таких системах, где транспорт экситонов из более широкозонного эмиттера (синего) в более узкозонный (оранжевый, красный) может приводить к излучению света только из последнего (узкозонного) материала при 100% эффективности переноса энергии. Управление такими процессами переноса заряда для достижения последовательной эмиссии света из всех имеющихся в активном слое материалов является наиболее важной задачей для получения эмиссии белого света. Для решения этой задачи необходимо сочетание оптимального

подбора излучающих компонентов активного слоя ОСД, их относительных концентраций, а также контроль их взаимодействия на молекулярном уровне [4]. Одним из наиболее перспективных путей создания недорогих белых ОСД большой площади, наносимых на подложки из раствора методами струйной печати, является совмещение нескольких излучающих материалов в одном активном слое. Такой подход реализуется путем смешивания в активном слое двух или трех полимеров, излучающих в различных областях спектра, что позволяет управлять цветом излучения [5], или путем легирования более широкозонного полимера узкозонным, при этом более широкозонный полимер является средой для переноса носителей заряда. Важным направлением в этой области является создание гибридных (полимер-неорганические наночастицы) активных слоев для белых ОСД [6–9]. Активные исследования ведутся по созданию белых ОСД на основе смеси полимеров, например PFO и МЕН-PPV [10,11], других производных флуорена [12], а также смеси полимерных наночастиц поливинилкарбазола (PVK) и МЕН-PPV [13]. Однако исследования по управлению ЭЛ из таких структур, как смеси PVK с наночастицами МЕН-PPV, пока не полные. В то же время разработка ОСД на основе пленок широкозонного полимера, легированных наночастицами узкозонного полимера, представляет большой интерес ввиду технологических преимуществ, облегчающих изготовление таких ОСД методом струйной печати.

В настоящей работе исследованы оптические и электрические свойства ОСД-структур с активным слоем на основе нанокompозитных пленок PVK, легированных наночастицами другого светоизлучающего полимера — МЕН-PPV. Показано, что путем изменения соотношения между PVK и МЕН-PPV можно менять спектральный диапазон фотолюминесценции (ФЛ) таких структур. Уменьшение концентрации наночастиц МЕН-PPV в матрице PVK приводит к смещению пороговых значений смещения начала ЭЛ в область меньших значений и приближению спектров ФЛ и ЭЛ к спектру белого ОСД. Обсуждается влияние вида полимера и полимерных наночастиц на механизмы инжекции, транспорта носителей заряда и излучательной рекомбинации в исследованных структурах.

## 2. Объекты и методы исследования

В работе исследовались оптические, электрические и фотоэлектронные свойства пленок композитов на основе растворимых сопряженных полимеров: поливинилкарбазола (poly(9-vinylcarbazole) — PVK, молекулярная масса  $M_W \sim 1.1 \cdot 10^6$ , плотность при  $25^\circ\text{C}$  —  $1.2 \text{ g/ml}$ , ширина запрещенной зоны  $E_g \sim 3.6 \text{ eV}$ ) и МЕН-PPV (poly(2-methoxy-5) (2'-ethylhexyloxy)-1, 4-phenylenevinylene,  $(\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2)_n$ , средняя молекулярная масса  $M_W \sim 40000\text{--}70000$ , ширина запрещенной зоны  $E_g \sim 2.24 \text{ eV}$ ). Структура молекул полимеров PVK и МЕН-PPV показана на рис. 1, *a* и *b* соответственно. Полимеры PVK и МЕН-PPV были приобретены в Sigma-Aldrich и использовались без дополнительной обработки. В процессе изготовления светодиодных структур полимеры PVK и МЕН-PPV растворялись в хлороформе ( $7.5$  и  $2.5 \text{ mg/ml} \sim 25 \text{ wt.}\%$  МЕН-PPV;  $9$  и  $1 \text{ mg/ml} \sim 10 \text{ wt.}\%$  МЕН-PPV). Полученные растворы перемешивались ультразвуком в течение  $2 \text{ min}$  ( $f = 22 \text{ kHz}$ ) при  $T = 60^\circ\text{C}$ . Композитные активные слои светодиодных структур наносились на стеклянные подложки, покрытые слоем ИТО (indium tin oxide,  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ ) толщиной  $\sim 150\text{--}300 \text{ \AA}$ , слои сопротивление  $\sim 70\text{--}100$  и  $10\text{--}15 \Omega/\text{sq}$  для двух разных партий подложек соответственно. Прозрачность подложек

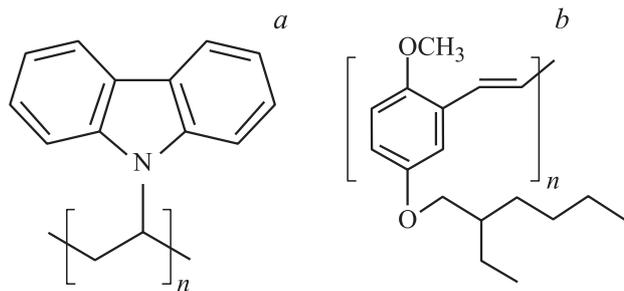


Рис. 1. Структура молекул полимеров PVK (*a*) и МЕН-PPV (*b*).

с проводящим слоем ИТО составляла  $\sim 87\%$  (Sigma-Aldrich). Перед нанесением композитных слоев проводилось обезжиривание подложек кипячением в хлороформе с последующей промывкой в изопропиловом спирте, обработкой водным раствором аммиака и промывкой в деионизованной воде.

При приготовлении светодиодных структур на подложки сначала в атмосфере азота наносился слой проводящего полимера PEDOT:PSS методом центрифугирования при  $3000 \text{ min}^{-1}$ , который высушивался при  $T = 110^\circ\text{C}$  в течение  $30 \text{ min}$ . Затем также в инертной атмосфере (азот) на слой PEDOT:PSS методом центрифугирования ( $3000 \text{ min}^{-1}$ ) наносился композитный полимерный слой из раствора PVK:МЕН-PPV в хлороформе. Процедура формирования композитных слоев повторялась 2–3 раза с высушиванием слоев при  $T = 70\text{--}80^\circ\text{C}$  в течение  $20 \text{ min}$ . Верхний электрод (Al) наносился методом термического напыления химически чистого Al в вакууме. Для приготовления электрических контактов к образцам использовалась серебряная проволока и углеродная проводящая паста. Готовые светодиодные структуры капсулировались эпоксидной смолой. Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) светодиодных структур на основе композитов PVK:МЕН-PPV, помещенных на держатель азотного криостата, проводились на постоянном токе при  $300^\circ\text{K}$  в вакууме ( $3 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$ ) в темноте в диапазоне напряжений от  $-15 \text{ V}$  до  $+15 \text{ V}$  с использованием автоматизированной установки для измерения ВАХ на основе пикоамперметра Keithley 6487.

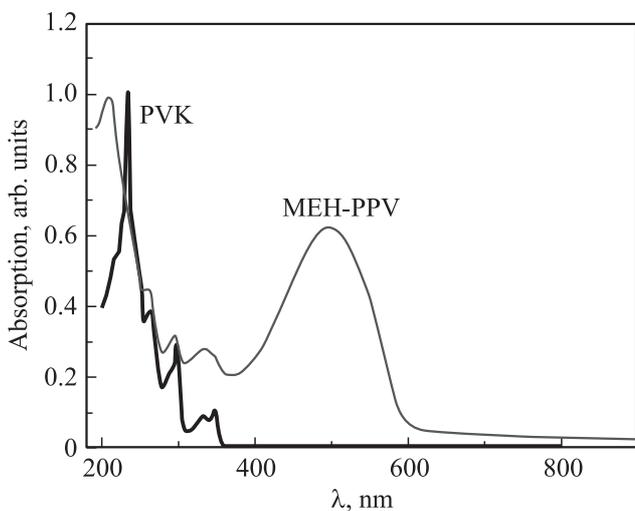
Исследование морфологии композитных пленок проводилось с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Dimension 3100 (Veeco) в полуконтактном режиме при комнатной температуре и влажности атмосферы  $\sim 30\%$  с использованием зондов RTESP (Veeco). Радиус закругления конца зонда  $10 \text{ nm}$ . Толщина слоев оценивалась по результатам исследований пленок на АСМ и составляла  $\sim 100\text{--}200 \text{ nm}$ . Содержание частиц МЕН-PPV в композитах составляло  $\sim 10\text{--}25 \text{ wt.}\%$ .

Исследования спектров поглощения композитных пленок проводились с использованием спектрометра Cary-50 (Varian), при этом пленки наносились на кварцевые подложки (толщина пленок  $\sim 0.6 \mu\text{m}$ ). Для исследования спектров ФЛ пленок композитов PVK:МЕН-PPV использовалась установка на основе зеркального монохроматора SPM-2, работающего в диапазоне  $\lambda \sim 300\text{--}830 \text{ nm}$  и имеющего спектральное разрешение от  $0.5$  до  $5 \text{ nm}$ . Для возбуждения ФЛ использовался импульсный ультрафиолетовый азотный лазер ЛГИ-21 с длиной волны излучения  $337.1 \text{ nm}$ , плотностью энергии в импульсе более  $10^{-4} \text{ J/cm}^2$  и длительностью импульса  $\sim 10^{-8} \text{ s}$ . На выходе SPM-2 спектры ФЛ фиксировались в спектральном диапазоне  $\lambda \sim 300\text{--}830 \text{ nm}$  фотоэлектронным умножителем ФЭУ-136, с помощью которого регистрировался и сигнал интегральной интенсивности ЭЛ при  $300 \text{ K}$ . При измерении ФЛ и ЭЛ образцов для увеличения интенсивности использовалось

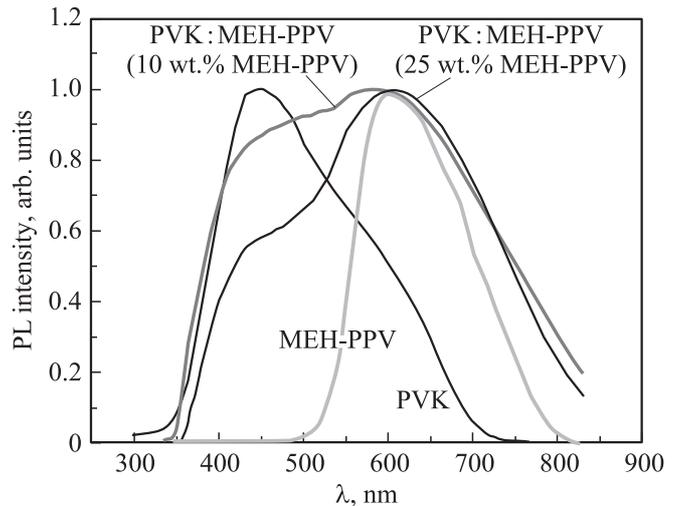
специальное зеркало. Разрешающая способность всей установки составляла  $\sim 2$  nm.

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведены измеренные при 300 К спектры поглощения пленок PVK и МЕН-PPV, нанесенных на кварцевые подложки (толщина пленок  $\sim 0.6 \mu\text{m}$ ). Как видно из рис. 2, край поглощения легирующего полимера PVK лежит в спектральной области  $\sim 350$  nm, а край поглощения легирующего полимера МЕН-PPV лежит в спектральной области  $\sim 590$ – $600$  nm, при этом спектр поглощения МЕН-PPV имеет максимум при  $\lambda \sim 500$  nm. На рис. 3 показаны спектры ФЛ пленок PVK, МЕН-PPV и PVK : МЕН-PPV ( $\sim 10$  и  $\sim 25$  wt.% МЕН-PPV). Спектр ФЛ пленки PVK имеет максимум при  $\sim 450$  nm, а также плечо при  $\sim 390$  nm, обусловленные излучательными процессами в карбазольном хромофоре, и плечо при  $\sim 550$  nm, обусловленное образованием агломератов PVK. Спектр ФЛ пленок чистого МЕН-PPV, представленный на рис. 3, имеет максимум при  $\lambda \sim 600$  nm. Введение МЕН-PPV в матрицу PVK приводит к уширению спектра ФЛ и появлению плеча ФЛ при  $\lambda \sim 450$  nm при относительно больших концентрациях ( $\sim 25$  wt.% МЕН-PPV), а при уменьшении концентрации МЕН-PPV ( $\sim 10$  wt.%) наблюдается сплошной спектр ФЛ, перекрывающий диапазон 350–800 nm, характерный для эмиссии белого света (рис. 3). Наблюдаемые спектры ФЛ свидетельствуют о переносе заряда между карбазольным фрагментом полимера матрицы — PVK — и легирующим полимером — МЕН-PPV и формировании комплекса с переносом заряда, проявляющегося в спектре ФЛ композитной пленки PVK : МЕН-PPV. Одновременная совместная эмиссия из обоих составляющих композит полимеров обеспечивается частичным подавлением процесса полного переноса



**Рис. 2.** Спектры поглощения пленок PVK и МЕН-PPV. Толщина пленок  $\sim 0.6 \mu\text{m}$ .



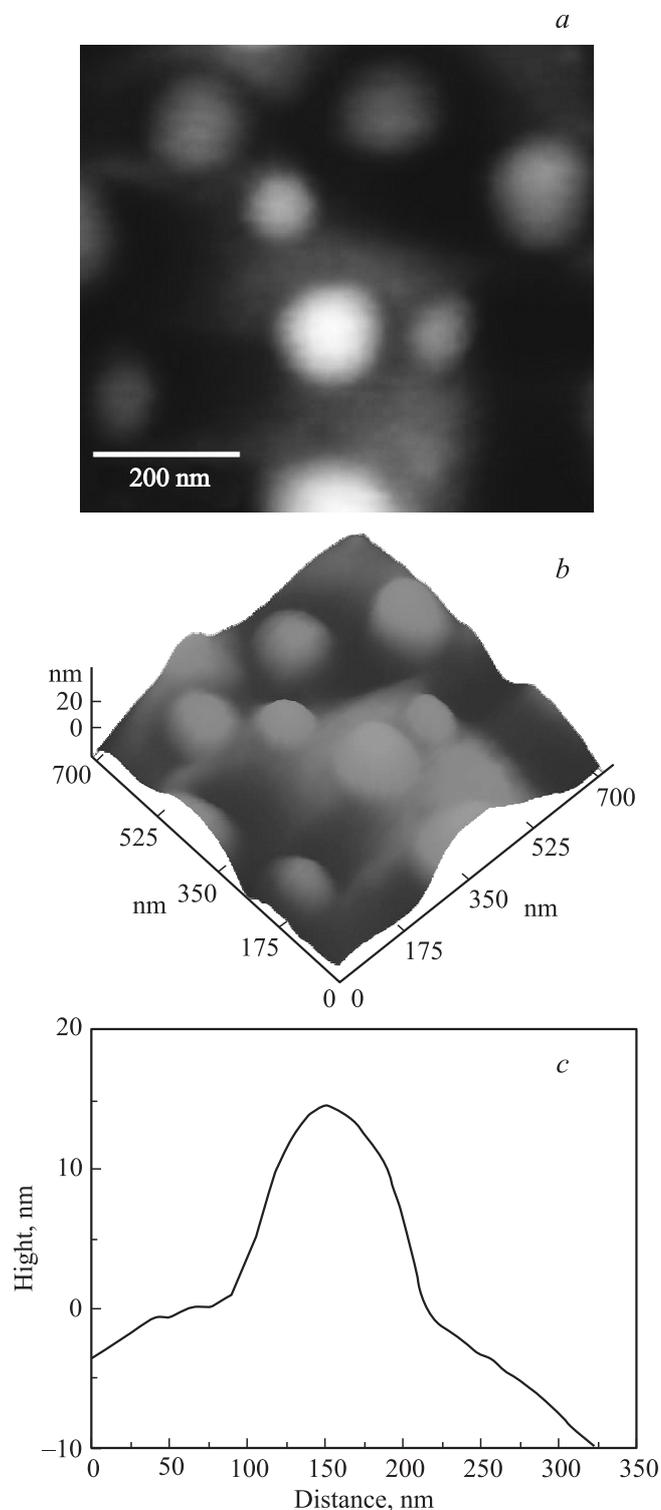
**Рис. 3.** Спектры ФЛ пленок PVK, МЕН-PPV и PVK : МЕН-PPV (10 и 25 wt.% МЕН-PPV).

энергии от излучающего в синей области полимера матрицы к излучающему в оранжево-красной области легирующему полимеру.

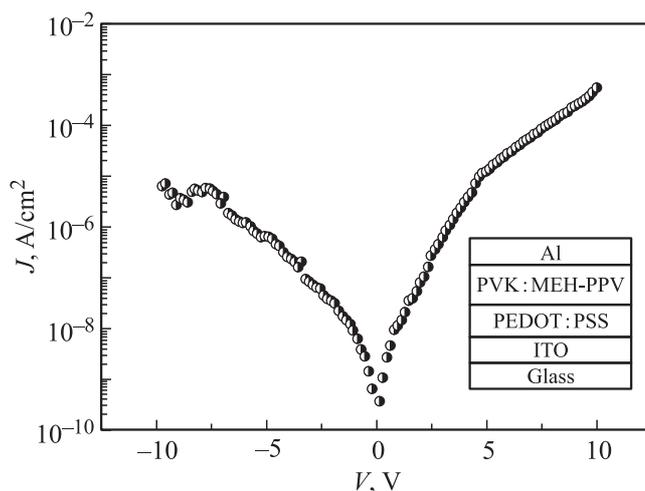
Важно отметить, что такие факторы, как морфология композитных пленок и тщательный контроль соотношения компонентов композита, играют важнейшую роль в управлении процессами переноса заряда и оптимизации оптоэлектронных свойств ОСД-структур. На рис. 4 показаны результаты АСМ-исследований пленок PVK : МЕН-PPV ( $\sim 10$  wt.% МЕН-PPV). Как видно из рис. 4, *a, b*, композитные пленки PVK:МЕН-PPV имеют сложную морфологическую структуру с характерным фазовым разделением полимера матрицы, в котором наблюдаются включения доменов (частиц) аморфного легирующего полимера с размером  $\sim 100$  nm. Профиль наночастиц МЕН-PPV, полученный методом АСМ, показан на рис. 4, *c*. Такая структура пленок PVK : МЕН-PPV при относительно малых концентрациях МЕН-PPV препятствует процессу переноса всего заряда к интерфейсу, что приводит к эмиссии белого света. При более высоких концентрациях МЕН-PPV ( $\sim 25$  wt.%) размер доменов увеличивается, композитная пленка становится более аморфной, а эффективный перенос заряда от PVK к МЕН-PPV приводит к преобладанию эмиссии в оранжевой-красной области, т.е. эмиссии из более узкозонного полимера — МЕН-PPV.

Описанные выше композитные пленки PVK : МЕН-PPV с концентрацией МЕН-PPV в пределах 10–25 wt.% были использованы нами для изготовления светодиодных структур, строение которых показано на вставке к рис. 5. На рис. 5 представлены типичные ВАХ ОСД-структуры на основе композитной пленки PVK : МЕН-PPV ( $\sim 25$  wt.% МЕН-PPV). Как видно из рис. 5, ВАХ композитных светодиодов на основе пленок PVK : МЕН-PPV несимметричны, наличие прямой ветви диодной ВАХ при положительных смещениях свиде-

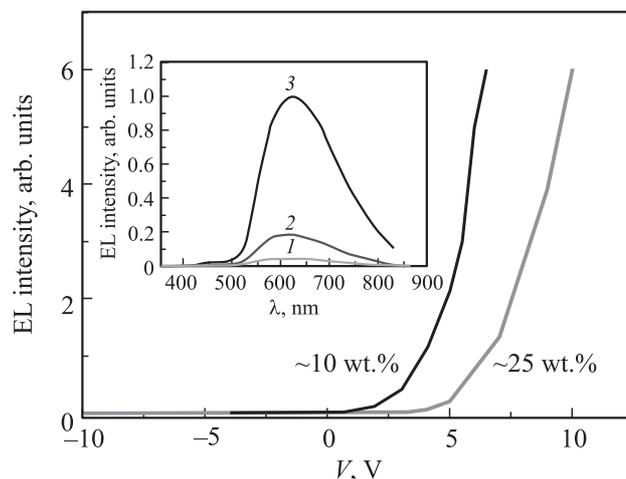
тельствует о  $p$ -типе проводимости материала активного слоя, при этом при прямом смещении порядка 10 В достигаются достаточно большие плотности тока ( $\sim 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>). На рис. 6 приведены типичные зависи-



**Рис. 4.** Результаты АСМ исследований пленок PVK : МЕН-PPV (10 wt.% МЕН-PPV). *a* — двумерное изображение, *b* — трехмерное изображение того же образца, *c* — профиль наночастицы МЕН-PPV.



**Рис. 5.** Вольт-амперные характеристики светодиодной структуры на основе композитной пленки PVK : МЕН-PPV (25 wt.% МЕН-PPV). На вставке показана структура светодиода.



**Рис. 6.** Зависимости интенсивности ЭЛ от приложенного смещения для светодиодных структур на основе композитных пленок PVK : МЕН-PPV (10 и 25 wt.% МЕН-PPV). На вставке — спектры ЭЛ композитных пленок PVK : МЕН-PPV (25 wt.% МЕН-PPV) при различных смещениях 11 (*1*), 12 (*2*) и 13 В (*3*).

мости интенсивности ЭЛ от приложенного смещения для ОСД-структур на основе композитных пленок PVK : МЕН-PPV ( $\sim 10$  и  $\sim 25$  wt.% МЕН-PPV). Как видно из рис. 6, уменьшение концентрации наночастиц МЕН-PPV в матрице PVK приводит к сдвигу пороговых значений смещения начала ЭЛ в область меньших значений, что, вероятнее всего, связано с более сложной морфологией таких пленок, ведущей к снижению эффективности переноса заряда от PVK к МЕН-PPV. Это приводит к более эффективной эмиссии излучения из обоих компонентов композитного активного слоя ОСД. На вставке к рис. 6 показаны спектры ЭЛ композитной пленки PVK : МЕН-PPV ( $\sim 25$  wt.% МЕН-PPV) при

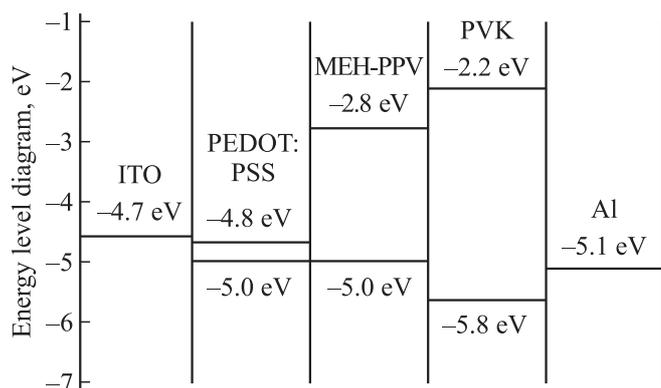


Рис. 7. Зонная диаграмма светодиодной структуры ITO/PEDOT : PSS/MEH-PPV/PVK/Al.

различных смещениях. Из этих данных следует, что для каждого соотношения компонентов композита (в диапазоне концентраций 10–25 wt.% MEH-PPV) вид спектра ЭЛ и цвет эмиссии зависят от приложенного к ОСД прямого смещения. Увеличение смещения до 13 и до 6–7 V для композитов с концентрацией частиц MEH-PPV ~ 25 и ~ 10 wt.% соответственно приводит к резкому росту интенсивности ЭЛ и смещению максимума спектров ЭЛ в более коротковолновую область, что в случае композита с 10 wt.% MEH-PPV приводит к приближению спектров ЭЛ к спектру белого ОСД.

Для выяснения деталей механизма инжекции носителей заряда рассмотрим зонную диаграмму ОСД-структуры стекло/ITO/PEDOT : PSS/MEH-PPV/PVK/Al, показанную на рис. 7. Как следует из этой зонной диаграммы, работы выхода для ITO- и Al-электродов составляют ~ 4.7 и ~ -5.1 eV соответственно, в то время как энергии уровней НОМО и ЛУМО для PVK и MEH-PPV составляют -5.8 и ~ -2.2 eV и -5.0 и ~ -2.8 eV соответственно. Для облегчения процесса инжекции дырок в активный слой ОСД на ITO наносился слой растворимого проводящего полимера PEDOT : PSS, у которого НОМО-уровень совпадает с НОМО-уровнем MEH-PPV и лежит немного выше НОМО-уровня PVK. Таким образом, барьер для дырок на контакте PEDOT : PSS–MEH-PPV отсутствует, а на контакте PEDOT : PSS–PVK составляет всего ~ 0.8 eV. Однако барьеры для электронов на контактах Al–MEH-PPV и Al–PVK составляют ~ 2.3 и ~ 2.9 eV соответственно. Такие величины указывают на наличие значительных энергетических барьеров для инжекции электронов на контактах Al–MEH-PPV и Al–PVK. Это делает контакт на основе ITO–PEDOT : PSS предпочтительным для инжекции дырок как в полимерную матрицу PVK, так и в легирующий полимер MEH-PPV. Из значений энергетических барьеров видно, что структура стекло/ITO/PEDOT : PSS/MEH-PPV/PVK/Al должна работать как ОСД с проводимостью *p*-типа, что хорошо согласуется с нашими экспериментальными результатами. Полученные результаты свидетельствуют о том, что

ОСД на основе растворимых сопряженных полимеров, таких как PVK, легированный частицами MEH-PPV, представляют собой пример белых светодиодных структур, технология получения которых совместима с современными печатными органическими электронными технологиями.

#### 4. Заключение

Исследованы оптические и электрические свойства светоизлучающих диодных структур с активным слоем на основе нанокомпозитных пленок PVK, легированных наночастицами MEH-PPV диаметром порядка 100 nm. ВАХ светодиодных структур на основе композитных пленок PVK : MEH-PPV имеют вид, характерный для проводимости *p*-типа. Показано, что изменение соотношения концентраций между PVK и MEH-PPV приводит к изменению спектрального диапазона ФЛ таких структур. Установлено, что уменьшение концентрации наночастиц MEH-PPV в матрице PVK приводит к смещению пороговых значений напряжения начала ЭЛ в область меньших значений и модификации спектров ФЛ и ЭЛ, которые становятся близкими к спектру белого светодиода. Обсуждено влияние вида полимера и полимерных наночастиц на механизмы инжекции, транспорта и излучательной рекомбинации носителей заряда в композитных светодиодных структурах.

#### Список литературы

- [1] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackey, R.H. Friend, P.L. Burn, A.B. Holmes. *Nature* **347**, 539 (1990).
- [2] T.A. Skotheim, J.R. Reynolds. *Handbook of conducting polymers*. 3rd ed. CRC Press, N.Y. (2007). V. 1–2. P. 1949.
- [3] S.R. Forrest. *Organic Electron.* **4**, 45 (2003).
- [4] G.M. Farinola, R. Ragni. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 3467 (2011).
- [5] H. Nishino, G. Yu, A.J. Heeger, T.A. Chen, R.D. Rieke. *Synth. Met.* **68**, 243 (1995).
- [6] M. Sessolo, H. Bolink. *Adv. Mater.* **23**, 1829 (2011).
- [7] A.N. Aleshin, E.L. Alexandrova, I.P. Shcherbakov. *Eur. Phys. J. — Appl. Phys.* **51**, 33 202 (2010).
- [8] A.N. Aleshin, E.L. Alexandrova, I.P. Shcherbakov. *J. Phys. D* **42**, 105 108 (2009).
- [9] A.N. Aleshin, I.P. Shcherbakov, E.L. Alexandrova, E.A. Lebedev. *Solid State Commun.* **146**, 161 (2008).
- [10] M.M. Alam, S.A. Jenekhe. *Macromol. Rapid Commun.* **27**, 2053 (2006).
- [11] J. Huang, G. Li, E. Wu, Q. Xu, Y. Yang. *Adv. Mater.* **18**, 114 (2006).
- [12] L.-P. Li, D. Kabra, K. Johnson, R. Friend. *Adv. Funct. Mater.* **22**, 144 (2012).
- [13] F. Kong, X.L. Wu, G.S. Huang, R.K. Yuan, P.K. Chu. *Thin Solid. Films* **516**, 6287 (2008).