

Свойства тонкопленочного электролюминесцентного диода на основе поли-(N-винилкарбазола), легированного $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$

© К.П. Журавлев, Ю.О. Яковлев

Институт радиотехники и электроники Российской академии наук,
141190 Фрязино, Московская обл., Россия

E-mail: kpz225@ire216.msk.su,
yoy225@ire216.msk.su

Исследованы спектры излучения электролюминесценции тонкопленочных органических диодов с излучающим слоем, состоящим из поли-(N-винилкарбазола), легированного трис-комплексом европия с 1,3-дифенил-1,3-пропандионом и 1,10-фенантролином ($\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$). При увеличении концентрации $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ в излучающем слое наблюдается возрастание скорости деградации электролюминесценции ячейки. Уменьшение вклада интенсивности линий излучения $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ в общий спектр ячейки со временем в процессе электролюминесценции объясняется деградацией молекул $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ при возбуждении.

1. Введение

Электролюминесценция в структурах, состоящих из тонких органических пленок, широко исследуется со времени появления работы Танга и Ванслайка [1].

Люминесценция в таких структурах происходит вследствие излучательной рекомбинации электронов и дырок, инжектируемых соответственно из катода и анода. В настоящее время большое число работ посвящено исследованию структур, использующих в качестве излучающего слоя смесь двух и более веществ. Использование смеси позволяет совмещать в одном слое полезные свойства разных веществ, в частности хорошую проводимость носителей заряда, высокий квантовый выход электролюминесценции, необходимые спектральные характеристики. Кроме того, в смеси уменьшается концентрационное тушение. В качестве матрицы для светоизлучающего вещества могут применяться как полимеры, так и низкомолекулярные органические соединения. При изготовлении электролюминесцентных ячеек слой полимера обычно получают методом центрифугирования. При использовании смеси веществ этот метод позволяет просто и с высокой точностью контролировать концентрации компонентов смеси добавлением заданного количества каждого вещества в общий раствор. Кроме того, в отличие от метода термического напыления низкая температура изготовления слоя позволяет использовать вещества, разлагающиеся при нагреве. К недостаткам метода центрифугирования можно отнести неизбежное загрязнение полученной пленки растворителями, а также усложнение технологического процесса при изготовлении электролюминесцентной ячейки за счет использования дополнительного процесса, значительно отличающегося от процесса изготовления остальных слоев структуры, получаемых термическим напылением в вакууме. В работе [2] при сравнении электролюминесцентных свойств слоя поли-(N-винилкарбазола) (PVK), полученного методом термического испарения и методом центрифугирования, показано, что в первом случае напряжение включения электролюминесценции существенно ниже.

Настоящая работа посвящена исследованию электролюминесценции PVK, легированного $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$, в электролюминесцентных диодах, полностью изготовленных методом термического напыления.

2. Изготовление экспериментальных образцов

Структура органического электролюминесцентного светодиода приведена на рис. 1. Слой фторида лития (LiF), расположенный под алюминиевым катодом, предназначен для уменьшения энергетического барьера инжекции электронов. Слой трис-(8-оксихинолилат) алюминия (Alq_3) используется в качестве проводника электронов. Слой смеси PVK: $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ является светоизлучающим. N,N'-бис(3-метилфенил)-N,N'-дифенилбензилидин (TPD) выполняет роль проводника дырок. Наконец, фталоцианин меди (CuPc) используется в качестве буферного слоя, который препятствует диффузии кислорода из прозрачного анода на основе

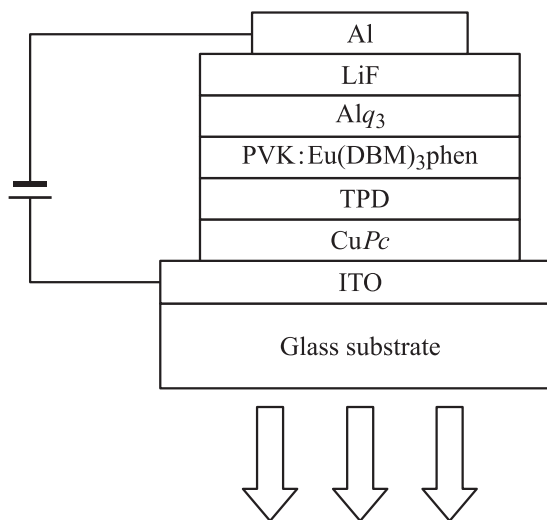


Рис. 1. Структура исследуемого электролюминесцентного диода.

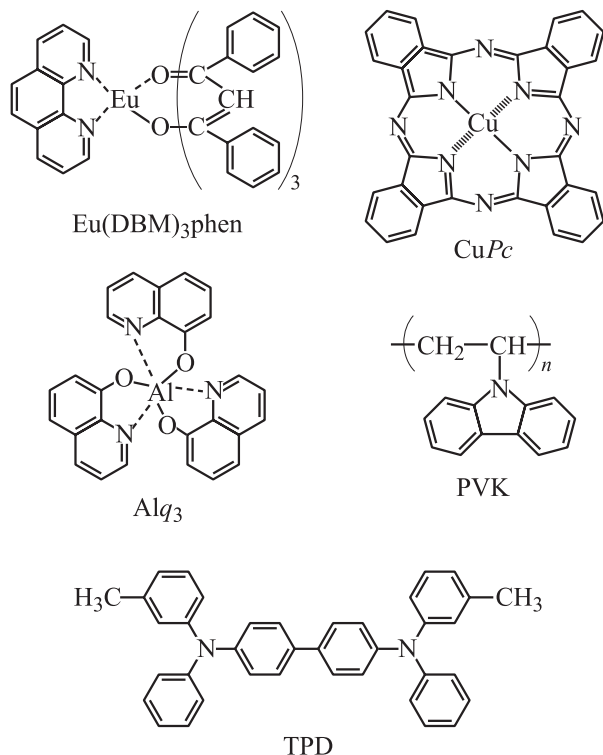


Рис. 2. Структуры молекул использованных органических веществ.

твёрдого раствора оксидов индия–олова (ITO), а также уменьшает энергетический барьер для инжекции дырок из анода в TPD, что приводит к увеличению яркости электролюминесценции и времени жизни светодиода [3,4].

Структуры молекул использованных веществ приведены на рис. 2. CuPc и TPD были приобретены по каталогу фирмы Aldrich. PVK синтезировался в НИИОПиК, а Alq₃ и Eu(DBM)₃phen — в нашей лаборатории по известным методикам.

Подложкой служила стеклянная пластина, предварительно покрывая с одной стороны слоем ITO с заданной топологией. Поверхностное сопротивление ITO составляло порядка 50 Ω на квадрат. Подложка отмывалась в несколько этапов: 1) протиралась салфеткой, смоченной в этиловом спирте; 2) обрабатывалась в ультразвуковой ванне в изопропиловом спирте; 3) отмывалась в потоке дистиллированной воды.

После этого подложка осушалась сначала в центрифуге, затем в сушильном шкафу при 70° в течение часа.

Напыление пленок производилось методом термического испарения в вакуумной камере при давлении $5 \cdot 10^{-5}$ Torr.

Скорость напыления слоев составляла для LiF ~ 0.5 Å/s, для Al ~ 7 Å/s, для органических пленок 2–2.5 Å/s. Толщина слоя Al ~ 100 nm, LiF — 0.9 nm, Alq₃ — 15 nm, PVK:Eu(DBM)₃phen — 54 nm, TPD — 36 nm, CuPc — 15 nm.

Все вещества, за исключением PVK, использовались без предварительной очистки и обработки. Поливинилкарбазол испарялся с приемлемой для напыления пленок скоростью в широком диапазоне температур. Очевидно, этот полимер содержал олигомеры с различной массой и длиной полимерной цепи. Предварительной фракцией исходного PVK в вакууме была выделена фракция, для которой в интервале температур 250–300°С скорость напыления составляет 2–2.5 Å/s. В этом интервале температур Eu(DBM)₃phen имеет примерно такую же скорость напыления. Совместное напыление Eu(DBM)₃phen и выделенной фракции PVK производилось из одного испарителя. При этом мы полагаем, что при одинаковых скоростях напыления соотношение концентраций веществ в напыляемой пленке равно соотношению концентраций веществ, загружаемых в испаритель.

После изготовления светодиод помещался в герметичную камеру, которая заполнялась инертной средой — осушенным азотом. Регистрация спектров электролюминесценции производилась в этой камере. Все измерения выполнялись при комнатной температуре.

3. Результаты и обсуждение

Нами были изготовлены электролюминесцентные ячейки ITO/CuPc/TPD/PVK:Eu(DBM)₃phen/Alq₃/LiF/Al с тремя различными концентрациями PVK и Eu(DBM)₃phen в излучающем слое (ячейки A, B и C).

Соотношение масс PVK и Eu(DBM)₃phen в излучающем слое для ячейки A равно 2:1, для ячейки B — 10:1. При изготовлении ячейки C использовался PVK без предварительного разделения на фракции. Для этой ячейки соотношение масс PVK и Eu(DBM)₃phen, загружаемых в испаритель, было равно 10:1, как и для ячейки B, но PVK содержал в том числе и фракции, испаряющиеся при более низких и более высоких температурах по сравнению с температурой испарения Eu(DBM)₃phen. Поскольку после изготовления образца часть вещества остается в испарителе, мы предполагаем, что в процессе напыления светоизлучающего слоя испарялись преимущественно легкие фракции PVK, и массовая доля комплекса европия, осажденного на подложку, оказалась значительно ниже, чем в исходной смеси.

В спектрах электролюминесценции полученных образцов (рис. 3) наблюдаются узкие линии излучения Eu(DBM)₃phen, повторяющие форму спектра фотолюминесценции Eu(DBM)₃phen (рис. 4), а также широкие полосы, принадлежащие примесям в PVK и соседнему слою Alq₃. Оксихинолилат алюминия является хорошим люминесцентным материалом, имеет широкую полосу излучения в зеленой области спектра. Но в данной структуре он используется как проводник электронов, и его вклад в излучение незначителен, что было подтверждено при сравнении спектров электролюминесценции ячеек с данной структурой и ячеек, в которых слой Alq₃ был заменен другим проводником электронов.

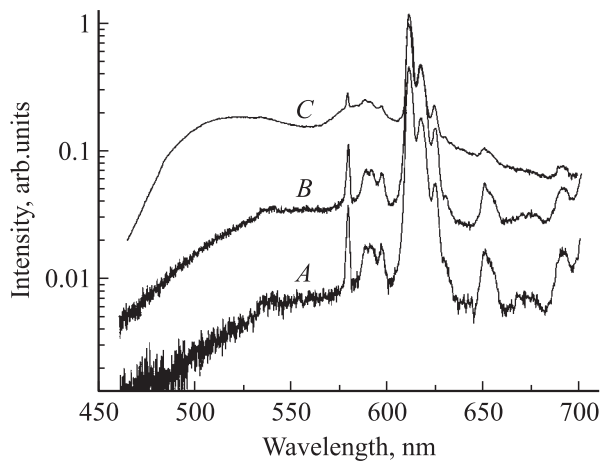


Рис. 3. Спектры электролюминесценции ячеек со структурой $\text{CuPc/TPD/PVK:Eu(DBM)}_3\text{phen/Alq}_3\text{/LiF/Al}$. Соотношение масс $\text{PVK:Eu(DBM)}_3\text{phen}$ составляет: *A* — 2 : 1, *B* — 10 : 1, *C* — (> 10) : 1.

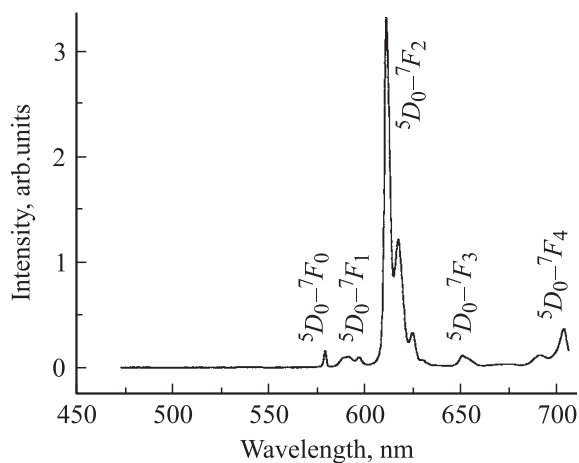


Рис. 4. Спектр фотолюминесценции порошка $\text{Eu(DBM)}_3\text{phen}$.

С уменьшением концентрации $\text{Eu(DBM)}_3\text{phen}$ в светоизлучающем слое общая яркость свечения ячейки возрастает, но доля, приходящаяся на люминесценцию комплекса европия, уменьшается. Так, для ячейки *A* 80% интегральной интенсивности приходится на линии люминесценции $\text{Eu(DBM)}_3\text{phen}$. При уменьшении содержания $\text{Eu(DBM)}_3\text{phen}$ до 10:1 (ячейка *B*) вклад люминесценции комплекса европия составил 60%, при дальнейшем уменьшении концентрации (ячейка *C*) на линии люминесценции $\text{Eu(DBM)}_3\text{phen}$ приходится только 10% от интегральной светимости ячейки, цвет свечения стал желто-зеленым.

Наблюдается зависимость скорости деградации ячейки при электровозбуждении от концентрации $\text{Eu(DBM)}_3\text{phen}$ в излучающем слое. Ячейка содержащая большее количество $\text{Eu(DBM)}_3\text{phen}$, деградирует быстрее. Так, при напряжении питания 20 V яркость ячейки *C* уменьшается в 2 раза за 40 min, ячейки *B* — за 8 min, ячейки *A* — примерно за 3 min.

Кроме того, уменьшение яркости линий излучения $\text{Eu(DBM)}_3\text{phen}$ происходит быстрее, чем для широкополосного излучения ячейки. Отношение интегральной интенсивности излучения $\text{Eu(DBM)}_3\text{phen}$ к полной интенсивности излучения ячейки в зависимости от времени работы для ячейки *B* при напряжении питания 20 V представлено на рис. 5. Уменьшение вклада излучения европия в полный спектр приводит к выводу, что в излучающем слое больше всего подвержены деградации молекулы $\text{Eu(DBM)}_3\text{phen}$.

В работе [5] исследована фотодеструкция ряда хелатных комплексов европия, в том числе и $\text{Eu(DBM)}_3\text{phen}$, в полиметилметакрилатных пленках. Авторы показали, что при фотовозбуждении происходит диссоциация координированных β -дикетона, диимина или фосфиноксида. Причем для ряда однотипных соединений величина фотодеструкции увеличивается при возрастании времени жизни возбужденного состояния молекулы.

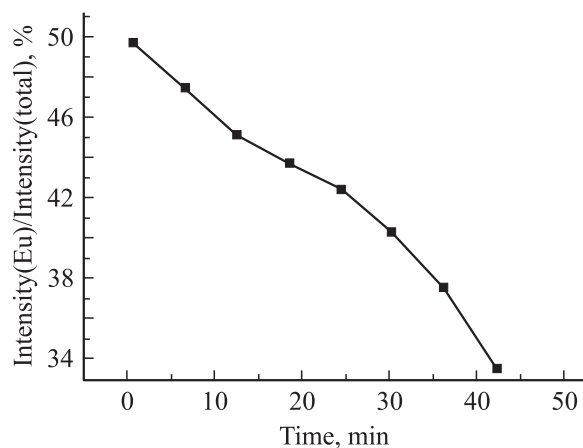


Рис. 5. Отношение интегральной интенсивности излучения $\text{Eu(DBM)}_3\text{phen}$ к полной интенсивности излучения ячейки в зависимости от времени работы при соотношении масс $\text{PVK:Eu(DBM)}_3\text{phen}$ в излучающем слое, равном 10 : 1.

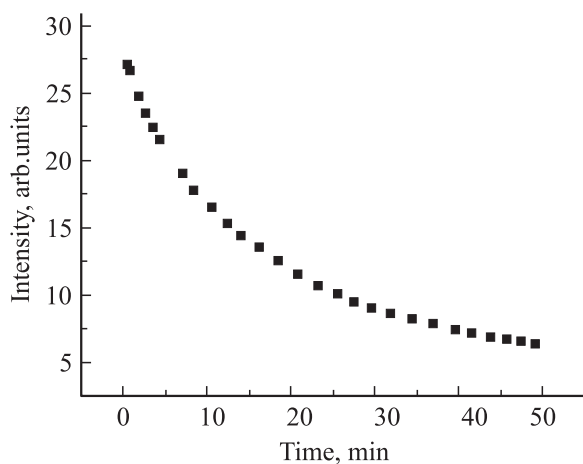


Рис. 6. Зависимость яркости фотолюминесценции пленки $\text{PVK:Eu(DBM)}_3\text{phen}$ (10:1) на длине волны 612 nm от времени экспозиции.

Для наблюдения деградации люминесценции $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ при фотовозбуждении на кварцевую пластинку термическим испарением в вакууме нами была напылена пленка, аналогичная излучающему слою ячейки B , т.е. с соотношением масс компонентов $\text{PVK}:\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$, равным 10:1. Фотовозбуждение осуществлялось излучением ртутной лампы. Интенсивность фотолюминесценции измерялась в максимуме линий ${}^5D_0-{}^7F_2$ перехода иона европия (612 nm) в спектре люминесценции $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$.

Зависимость снижения яркости излучения исследованной нами пленки от времени фотооблучения (рис. 6) близка к экспоненциальной. При увеличении мощности возбуждающего излучения возрастает скорость падения интенсивности фотолюминесценции.

Учитывая преимущественную деградацию линейчатого излучения $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ при электровозбуждении и деградацию люминесценции $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ при фотовозбуждении, связанную с диссоциацией молекул, приходим к заключению, что вне зависимости от способа возбуждения люминесценции молекул $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ происходит их деградация.

Таким образом, мы считаем неперспективным использование $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ в качестве излучающего материала в электролюминесцентных структурах для коммерческого применения, поскольку возбуждение $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ сопровождается частичной деградацией молекул этого люминофора.

Список литературы

- [1] C.W. Tang, S.A. VanSlyke. Appl. Phys. Lett. **51**, 913 (1987).
- [2] S. Ouro Djobo, J.C. Bernéde. K. Napo, Y. Guellil. Mat. Chem. Phys. **77**, 476 (2002).
- [3] Sang Keol Kim, Taek Gyun Chung, Dong Hoe Chung, Ho Sik Lee, Min Jong Song, Jong Wook Park, Joon Ung Lee, Tae Wan Kim. Opt. Mat. **21**, 159 (2002).
- [4] D. Hohnholz, S. Steinbrecher, M. Hanack. J. Mol. Struct. **521**, 231 (2000).
- [5] В.Е. Карасев, А.Г. Мирочник, И.В. Вовна. ЖНХ **33**, 9, 2234 (1988).