

УДК 535.394

З.Ю. Готра^{1,2}, П.Й. Стахіра¹, В.В. Черпак¹,
Д.Ю. Волинюк¹, С.В. Хом'як³, Л.Ю. Возняк¹,
В.М. Сорокін⁴, А.В. Рибалочка⁴, О.С. Олійник⁴
¹ Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра електронних приладів
² Жешівська політехніка
³ Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра технології біологічно активних сполук, фармації та біотехнології
⁴ Інститут фізики напівпровідників НАН України

ВЛАСТИВОСТІ ОРГАНІЧНОГО СВІТЛОДІОДА НА ОСНОВІ ПІРАЗОЛІНУ, ЗАМІЩЕНОГО В ПОЛОЖЕННІ 5 ЕКРАНОВАНИМ ФЕНОЛОМ

© Готра З.Ю., Стахіра П.Й., Черпак В.В., Волинюк Д.Ю., Хом'як С.В., Возняк Л.Ю., Сорокін В.М.,
Рибалочка А.В., Олійник О.С., 2011

Z.Yu. Hotra, P.Y. Stakhira, V.V. Cherpak,
D.Yu. Volyniuk, S.V. Homyak, L.Yu. Voznyak,
V.M.Sorokin, A.V. Rybalochka, O.S. Oliynyk

ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODE WITH PYRAZOLINE DERIVATIVES AS EMITTING LAYER

© Hotra Z.Yu., Stakhira P.Y., Cherpak V.V., Volyniuk D.Yu., Homyak S.V., Voznyak L.Yu.,
Sorokin V.M., Rybalochka A.V., Oliynyk O.S., 2011

Досліджені електролюмінесцентні властивості плівок 2,6-ди-трет.-бутил-4-(2,5-дифеніл-3,4-дигідро-2Н-піразол-3-іл)-фенолу в структурі органічного світлодіоду. Проведено моделювання положення енергій вищих заповнених (НОМО) та нижчих незаповнених (ЛУМО) молекулярних орбіталей HPhP, на основі чого запропонована і реалізована світловипромінююча структура ITO/CuI/HPhP/Ca:Al. Наведені вольт-амперна та вольт-яскравісна характеристики розробленої структури.

Ключові слова: синій органічний світлодіод, електролюмінесценція, піразолін

Using 2,6-di-tert.-butyl-4-(2,5-diphenyl-3,4-dihydro-2H-pyrazol-3-yl)-phenol film as emitting layer in organic light emitting diodes (OLED) was proposed. Energies of highest occupied molecular orbital and lowest unoccupied molecular orbital was modeled and determined. Electroluminescent structure ITO/CuI/HPhP/Ca:Al was realized. Current – density – voltage and luminescent characteristics was measured.

Key words: Blue Organic Light Emitting Diodes, electroluminescence, pyrazoline

Вступ

Ключовим завданням під час розроблення ефективних органічних світлодіодів (OLED) є вибір базового електролюмінесцентного органічного матеріалу. Цей матеріал повинен мати високий квантовий вихід люмінесценції, утворювати тонкі аморфні однорідні плівки та не утворювати неконтрольованих комплексів з сусідніми молекулярними шарами та електродами [1]. Недоліком сучасних OLED на основі матеріалів, що випромінюють світло в синій області спектра, є

низькі значення струмової ефективності та довговічності порівняно з OLED інших базових кольорів (зеленого та червоного). Для матеріалів з випромінюванням в синій області спектра характерна широка заборонена зона, яка ускладнює інжекцію носіїв зарядів з електродів [2]. Крім того, ці матеріали порівняно швидко деградують під впливом прикладеного електричного поля та атмосферних чинників [3].

Отже, пошук та синтез нових високоефективних світловипромінювальних в синій області спектра матеріалів залишається актуальним завданням. У цьому контексті цікавими є похідні піразоліну, що мають хороші люмінесцентні властивості (квантовий вихід фотолюмінесценції досягає 60–70 %) [4]. Похідні піразоліну в технології OLED використовуються як світловипромінювальні та дірково-транспортні матеріали [5, 6]. Для підвищення стабільності та електропровідності зі збереженням електролюмінесцентних властивостей піразоліну проводять його модифікацію, створюючи похідні піразоліну. Для модифікації піразоліну використано екранований фенол, який широко застосовують як антиоксидант. Модифікація піразоліну проводилася для покращення електрохімічних властивостей з збереженням люмінесценції в синій області оптичного випромінювання. У роботі [7] було показано ефективність використання плівок 2,6-ди-трет.-бутил-4-(2,5-дифеніл-3,4-дигідро-2H-піразол-3-іл)-фенолу (HPhP) в якості дірково-транспортних шарів. Встановлено, що наявність екранованого фенолу в HPhP сповільнює деградаційні процеси в OLED структурі під дією атмосферних чинників.

Метою роботи було дослідження можливості використання 2,6-ди-трет.-бутил-4-(2,5-дифеніл-3,4-дигідро-2H-піразол-3-іл)-фенол, заміщеного в положенні 5 піразоліну екранованим фенолом, в якості світловипромінювального шару в OLED структурі.

Обґрунтування вибору матеріалів для розроблення світловипромінювальної структури на основі HPhP

Органічні матеріали для створення OLED підбирають відповідно до схеми рівноважної енергетичної діаграми [1]. Енергетичний бар'єр для носіїв заряду повинен бути мінімальним між відповідними рівнями робіт виходу для електродів та HOMO і LUMO для органічного матеріалу.

Катодом запропоновано використовувати Ca, такий вибір обґрунтований тим, що він має порівняно низьке значення роботи виходу (порівняно з іншими катодними матеріалами для OLED, наприклад Al, Au). Використання ITO в світлодіодних структурах спричинене тим, що цей матеріал є оптично прозорим для світла в видимій області спектра, що забезпечить вихід світла з таких структур. Для підвищення ефективності роботи OLED використовують додаткові інжекційні та транспортні шари. Тому також вибраний дірково-інжекційний шар на основі неорганічного напівпровідника іодиду міді (CuI) для розроблення світловипромінювальної структури на основі HPhP [8].

На основі одержаних значень енергетичних положень HOMO та LUMO рівнів для HPhP, а також значень стелі валентної зони та дна зони провідності для CuI [8] і робіт виходу електронів для ITO і Ca [1] побудована рівноважна енергетична зонна діаграма для системи матеріалів ITO/CuI/HPhP/Ca:Al, яка зображена на рис. 1. Значення рівня роботи виходу для Al не відзначені на рівноважній енергетичній діаграмі, тому що він не братиме участь у струмопротіканні, а тільки захищатиме плівку Ca від зовнішнього середовища. З наведеної рівноважної енергетичної зонної діаграми можна визначити та оцінити величину енергетичного бар'єру між відповідними рівнями запропонованих матеріалів. Вибір

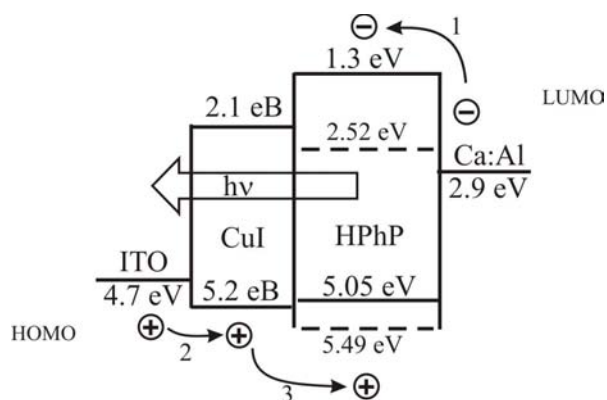


Рис. 1. Рівноважна енергетична діаграма системи матеріалів ITO/CuI/HPhP/Ca:Al:

1, 2 – інжекція з електродів електронів та дірок відповідно; 3 – електронно-діркова рекомбінація з випромінюванням кванта світла $h\nu$

згаданих електродів та додаткового шару йодиду міді має забезпечити рівноважну інжекцію дірок та електронів у світловипромінювальний шар HPhP за рахунок узгодження енергетичних рівнів запропонованих матеріалів (порівняно невеликих значень енергетичних бар'єрів) [8, 9]. Позначення 1, 2 та 3 на рис. 4 наведені для схематичної візуалізації принципу роботи OLED.

Експеримент

Похідне піразоліну HPhP отримано конденсацією халкону і фенілгідазину за методом Кнорра [10]. Плівки HPhP формували методом термовакуумного напилення на кварцову підкладку. Дослідження спектрів поглинання і фотолюмінесценції плівок HPhP проводились на спектрографі Cary 5000 UV-VIS-NIR та флюорометрі CM 2203, відповідно.



Рис. 2. Структура органічного світлодіода ITO/CuI/HPhP/Ca:Al

На основі плівок HPhP створено багатошарову структуру (рис. 2) – світловипромінювальний діод системи ITO/CuI/HPhP/Ca:Al, який виготовляли методом вакуумного напилення в одному технологічному циклі в такій послідовності: на скляній підкладці з електропровідним оптично прозорим покриттям ITO у вакуумі $<10^{-5}$ Торр пошарово створювали плівки CuI, HPhP, кальцієвий катод з алюмінієвою плівкою.

Вольт-амперні та яскравісні характеристики отриманих структур досліджувались за допомогою Programmable Test Power LED300E. Спектри електролюмінесценції досліджувались за допомогою спектрометра HAAS-2000 та інтегруючої сфери ($d=0.3$ м).

Результати та обговорення

Отриманий спектр поглинання плівки HPhP наведений на рис. 6. Для нього характерні два добре виражених максимуми ($\lambda_1=315$ нм, $\lambda_2=366$ нм). Перший максимум при 315 нм згідно з [11] є результатом взаємодії $2p_z$ електрона атома азоту з молекулярною системою піразолінового кільця HPhP, а другий максимум при 366 нм згідно з [12] відповідає $\pi-\pi^*$ переходу в піразоліновому кільці.

На рис. 3 зображені отримані спектри фото- та електролюмінесценції відповідно для HPhP та світлодіодної структури ITO/CuI/HPhP/Ca:Al. Фотолюмінесценція в HPhP обумовлена можливістю перенесення енергії збудження в гідазонному угрупованні та наявністю ароматичних замісників у положенні 1 та 3 піразолінового кільця [13]. Введений нами замісник в положенні 5 – екранований фенол не впливає на особливості люмінесценції молекулярної системи піразоліну. Максимуми для кривих фото- та електролюмінесценції збігаються ($\lambda_{\max}=445$ нм), отже, в обох випадках (згідно з [14]) випромінювання відбуваються з тих же збуджених енергетичних рівнів молекули HPhP. Також спостерігається розширення спектра електролюмінесценції по відношенню до фотолюмінесценції, такі зміни можна пояснити збільшенням перекриття π орбіталі в піразоліновому кільці та міжмолекулярною взаємодією в сформованій структурі.

Для оцінювання параметрів енергоспоживання та свічення отримані та досліджені вольтамперна та вольт-яскравісна характеристики структури ITO/CuI/HPhP/Ca:Al в прямому включенні, які зображені на рис. 4, а. Порогова

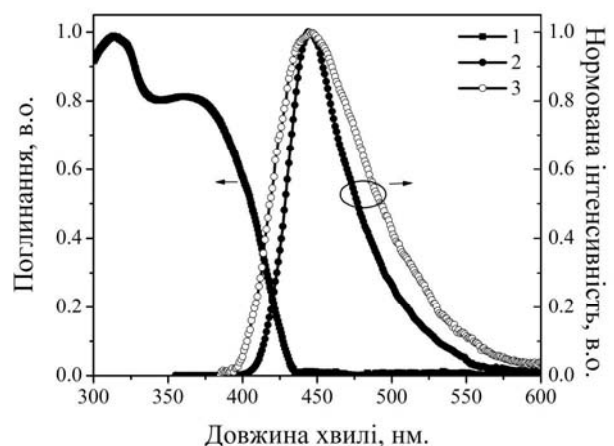


Рис. 3. Спектри поглинання (1), фотолюмінесценції (2) вакуумно нанесеного шару HPhP та електролюмінесценції (3) світлодіодної структури ITO/CuI/HPhP/Ca:Al

напруга (поява свічення) для даної структури становить 9,4 В. Максимальна яскравість (1450 Кд/м^2) спостерігається при 15,5 В. Подальше збільшення напруги живлення призводить до зниження яскравісної характеристики приладу і погір до деградації структури.

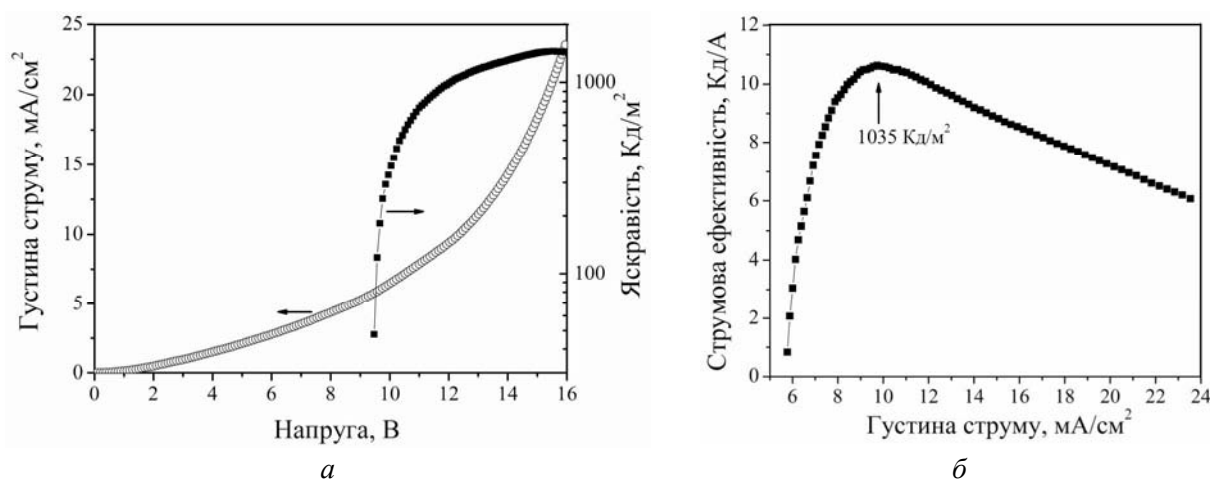


Рис. 4. Вольт-амперна та вольт-яскравісна характеристики (а) та струмова ефективність (б) електролюмінесцентної структури ITO/CuI/NPhP/Ca:Al

На рис. 4, б зображена струмова ефективність електролюмінесцентної структури ITO/CuI/NPhP/Ca:Al. З цієї залежності видно, що максимальне співвідношення яскравості (1035 Кд/м^2) до густини струму ($9,74 \text{ мА/см}^2$) становить $10,63 \text{ Кд/А}$ (значення струмової ефективності). Максимальний коефіцієнт зовнішнього квантового виходу електролюмінесценції, розрахований за методикою [15], становить $0,25 \%$.

Для розробленої світловипромінювальної структури отримані значення кольорових координат $x=0,175$ та $y=0,11$, які відповідають синьому кольору. Проаналізувавши отримані результати, можемо дійти висновку, що світловипромінювальну структуру ITO/CuI/NPhP/Ca:Al можна практично використовувати, наприклад, у пристроях відображення інформації (середня яскравість монітора становить 300 Кд/м^2).

Висновки

Розроблена технологія термовакuumного осадження NPhP плівки. Показано, що спектри поглинання характеризуються двома добре вираженими максимумами при 315 нм та 366 нм. Максимум спектра фотолюмінесценції плівки NPhP зміщений в довгохвильову область по відношенню до спектрів поглинання на величину 79 нм. Розрахована ширина забороненої зони NPhP становить 4,2 eV ($E_{\text{НОМО}}=5,05 \text{ eV}$, $E_{\text{ЛУМО}}=1,3 \text{ eV}$). Розроблена і реалізована світлодіодна структура ITO/CuI/NPhP/Ca:Al, яка характеризується максимумом електролюмінесценції 455 нм (що збігається з максимумом фотолюмінесценції плівки NPhP), значенням порогової напруги 9,4 В, максимальної яскравості 1450 Кд/м^2 при 15,5 В, значення струмової ефективності $10,63 \text{ Кд/А}$ та максимальним значенням коефіцієнта зовнішнього квантового виходу електролюмінесценції $\eta_Q=0,25 \%$.

Подяка

Робота виконана в межах гранту Президента України за підтримки фонду фундаментальних досліджень України.

1. Кухто А.В. Электролюминесценция тонких пленок органических соединений // Журнал прикладной спектроскопии. – 2003. – Т. 70, № 2. – С. 151. 2. Gu-ping O., Wen-ming G., Shi-chao J., Fu-jia Z. Surface analysis for LiBq4 growing on ITO and CuPc film using atomic force microscopy (AFM)

- and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) // *Applied Surface Science*. – 2006. – Vol. 252. – P. 3417–3427.
3. Sato Y., Ichinosawa S., Kanai H. Operation characteristics and degradation of organic electroluminescent devices // *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. – 1998. – Vol. 4(1). – P. 40–48.
4. Lu Z., Jiang Q.g, Zhu W., Xie M., Hou Y., Chen X., Wang Z., Zou D., Tsutsui T. Efficient blue emission from pyrazoline organic light emitting diodes // *Synthetic Metals*. – 2000. – Vol. 111–112. – P. 425–427.
5. Zhang X.H., Wu S.K., Gao Z.Q., Lee C.S., Lee S.T., Kwong H.-L. Pyrazoline derivatives for blue color emitter in organic electroluminescent devices // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 371. – P. 40–46.
6. Jin M., Liang Y.J., Lu R., Chuai X.H., Yi Z.H., Zhao Y.Y., Zhang H.J. Synthesis and properties of photoluminescence and electroluminescence of pyrazoline derivatives // *Synthetic Metals*. – 2004. – Vol. 140. – P. 37–41.
7. Hotra Z., Cherpak V., Stakhira P., Khomyak S., Volynuyk D., Voznyak L., Sorokin V., Rybalochka A., Oliynyk O. Properties of 2,6-di-tert.-butyl-4-(2,5-diphenyl-3,4-dihydro-2H-pyrazol-3-yl)-phenol as hole-transport material for life extension of organic light emitting diodes // *Optical Materials*. in Press.
8. Hotra Z., Stakhira P., Cherpak V., Volynuyk D., Ivastchyshyn F., Tatoryn V., Luka G. Characteristics of organic light emitting diodes with copper iodide as injection layer // *Thin Solid Films*. – 2010. – Vol. 518. – P. 7016.
9. Hotra Z., Stakhira P., Cherpak V., Volynuyk D., Voznyak L., Gorbulek V. Effect of thickness of CuI hole injection layer on properties of organic light emitting diodes // *Опτικο-електронні інформаційно-енергетичні технології. Стаття знаходиться в друці*.
10. Rivett D.E., Rosevear J., Wilshire J.F.K. The preparation and spectral properties of some monosubstituted 1,3,5-Triphenyl-2-pyrazolines // *Australian Journal of Chemistry*. – 1979. – Vol. 32. – P. 1601.
11. Korneeva O.G., Kutsyna L.M., Tishchenko V.G. The nature of the electronic absorption spectrum of 1,3,5-triphenylpyrazoline-D2 // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 1971. – Vol. 14, N 2. – P. 221–224.
12. Zhao P., Li R., Wang H., Jian F., Guo H. Experimental and theoretical comparative studies on two 2-pyrazoline derivatives // *Spectrochimica Acta Part A*. – 2009. – Vol. 74. – P. 87–93.
13. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органический люминофоры. – М., 1984. – С. 82.
14. Zhang X.H., Lai W.Y., Wong T.C., Gao Z.Q., Jiang Y.C., Wu S.K., Kwong H.L., Lee C.S., Lee S.T. The effect of functional group substitution on the photoluminescence and electroluminescence of pyrazoline derivatives // *Synthetic Metals*. – 2000. – Vol. 114. – P. 115–117.
15. Kafafi Z. *Organic Electroluminescence* // CRC Press. – New York, 2005. – P. 496.