

УДК 621.32 621.389

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ СОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАНАРНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР ITO/PEDOT:PSS/PF/Al И ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al

В.М. СОРОКИН, Ю.В. КОЛОМЗАРОВ, М.А. МИНЯЙЛО, П.А. ТИТАРЕНКО, А.Г. ШКАВРО*

*Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины
пр. Науки, 41, Киев, 03028, Украина*

**Киевский национальный университет им. Т.Г. Шевченко
пр. Глушкова, 2, Киев, 03022, Украина*

Поступила в редакцию 15 апреля 2011

Разработана технология создания планарных органических светодиодных гетероструктур на основе производных полифлуорена и полифениленвинилена типа ITO/PEDOT:PSS/PF/Al и ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al, способных генерировать свет соответственно синего и красного цветов. Технология базируется на нанесении функциональных слоев путем полива растворов сопряженных полимеров на вращающуюся подложку ("spin coating technique"). Измерены электрические и электрооптические характеристики планарных гетероструктур. Определено влияние различных органических растворителей сопряженных полимеров, использованных для создания электролюминесцентных слоев, на функциональные характеристики светоизлучающих структур.

Ключевые слова: органические светоизлучающие диоды, сопряженные полимеры, планарные гетероструктуры, спектры излучения, вольт-амперные характеристики.

Введение

В настоящее время бурно развивается технология производства принципиально новых светоизлучающих устройств – органических светоизлучающих диодов. Наиболее простой является тонкопленочная гетероструктура, состоящая из стеклянной подложки с нанесенным прозрачным анодом на основе ITO, органического электролюминофора и нанесенного на него катода. Однако такие простые структуры недостаточно согласованы по электрическим потенциалам и имеют очень низкую эффективность. Для согласования различных слоев и для их физического разделения с целью исключения взаимной электродиффузии в органический светоизлучающий слой в гетероструктуру вводятся дополнительные слои, улучшающие транспорт и инжекцию электронов и дырок. В представленной работе исследованы электрофизические свойства планарных гетероструктур типа ITO/PEDOT:PSS/CP/Al, в которых слой поли(3, 4-этилендиокситиофена), допированного полистиролсульфокислотой (PEDOT:PSS) служит для улучшения инжекции дырок в электролюминесцирующий сопряженный полимер (CP). В качестве CP использованы поли(2-метокси, 5-(2'-этил-гексилокси)-*n*-фениленвинилен) (MEH-PPV) и поли(9,9-(2'-этил-гексил)флуорен) (PF), химическая структура которых обеспечивает генерирование света соответственно красного и синего цветов.

Технология изготовления планарных гетероструктур ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al и ITO/PEDOT:PSS/PF/Al

Изготовление планарных гетероструктур обоих типов проходило следующие этапы:

- изготовление топологического рисунка анода из прозрачного токопроводящего слоя окисла индия на стеклянных подложках методом фотолитографии;
- химическая очистка подложек в растворе диметилформамида и моноэтаноламина при температуре 60°C;
- очистка подложек в ультразвуковой ванне при помощи последовательной обработки в ацетоне и в изопропиловом спирте по 15 мин;
- высушивание подложек потоком сухого азота;
- нанесение транспортного слоя дырок из водного раствора PEDOT:PSS (Aldrich) путем полива раствора полимера на вращающуюся подложку, используя Single Wafer Spin Processor WS-400E-6NPP-LITE SHOWN (Laurell Technologies Corporation) в перчаточном шкафу 850-NBB (Plus-Labs, Inc.) в атмосфере сухого азота;
- режим нанесения: 2500 об/мин – 20 мин, 4000 об/мин – 1 час;
- сушка нанесенных пленок при температуре от 105 до 115°C в атмосфере сухого азота;
- нанесение слоя светоизлучающего органического СП путем полива раствора полимера на вращающуюся подложку в перчаточном шкафу в атмосфере сухого азота;
- режим нанесения: 1500 об/мин – 20 мин, 3000 об/мин – 20 мин;
- сушка в вакууме 10^{-2} мм рт. ст. при комнатной температуре в течение 12 ч;
- нанесение металлического катода методом магнетронного распыления алюминиевой мишени (чистота материала мишени 99,999%) в атмосфере аргона; режим нанесения: постоянное напряжение на магнетроне от 450 до 550 В, ток магнетрона от 100 до 200 мА, диаметр мишени магнетрона – 40 мм;
- нанесение защитного слоя политетрафторэтилена методом вакуумного термического испарения, толщина пленки от 200 до 500 нм.

После изготовления планарных гетероструктур были измерены их вольт-амперные характеристики и спектры излучения в видимой области спектра.

Исследование топологии транспортных слоев дырок на основе PEDOT:PSS методом атомно-силовой микроскопии

В современных приборах органической электроники широко используются электропроводящие слои, обладающие дырочной проводимостью. Такие слои наносятся методами струйной печати или поливом на вращающуюся подложку. Одним из таких полимеров является PEDOT:PSS [1]. Структура получаемого после испарения воды полимера приведена на рис. 1.

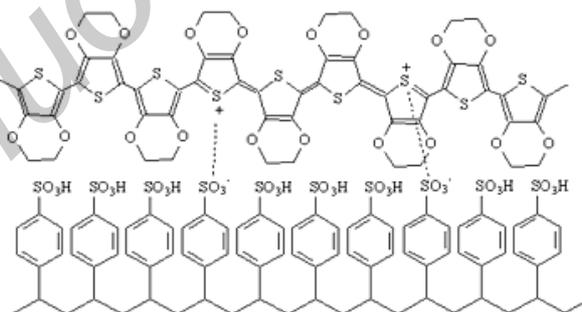


Рис. 1. Структура полимера PEDOT:PSS

Один из компонентов этого полимера (PSS) имеет отрицательный заряд и служит допантом сопряженного полимера PEDOT, который несет положительный заряд. Вместе эти заряженные макромолекулы способны образовывать пленки, высокая проводимость (до 1000 См/см) и достаточно малое поглощение света которых позволяет использовать их как антистатическое покрытие или электропроводящее покрытие в различных оптоэлектронных устройствах.

Для изучения морфологии поверхности дырочный транспортный слой был нанесен по описанному выше технологическому режиму, а затем поверхность PEDOT:PSS была исследована методом атомно-силовой микроскопии. Полученное изображение топологии представлено на рис. 2.

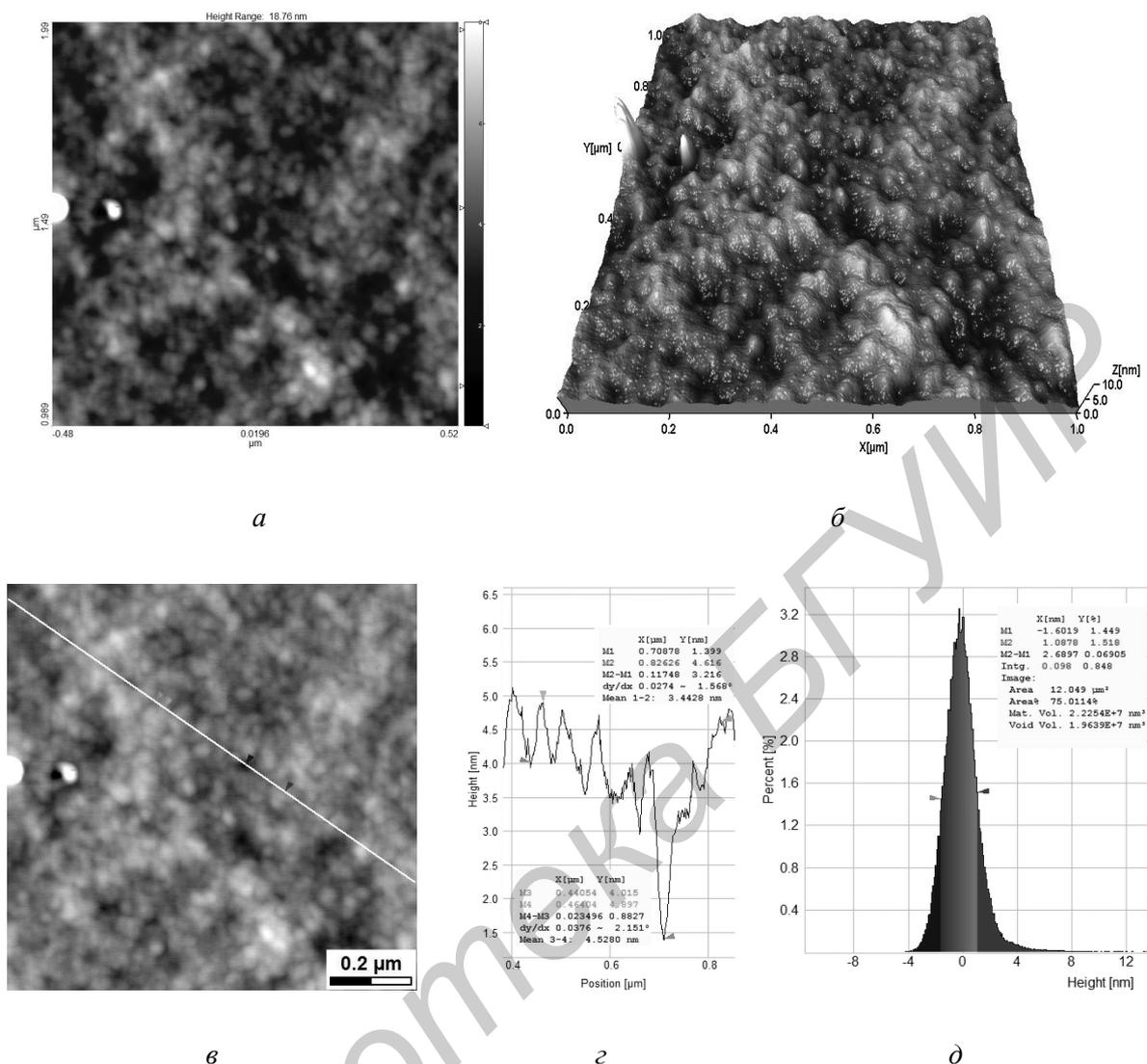


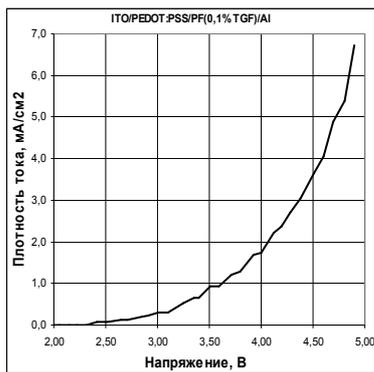
Рис. 2. Изображение участка поверхности PEDOT:PSS: плоское представление (а), трехмерное представление (б), численные характеристики сечения (в) с указанными значениями высот рельефа участка поверхности PEDOT:PSS (г) и статистическое распределение высот рельефа (д)

Следует отметить, что слой PEDOT:PSS, нанесенный на покрытую ITO стеклянную подложку несомненно уменьшает шероховатость поверхности, на которую затем наносится слой CP.

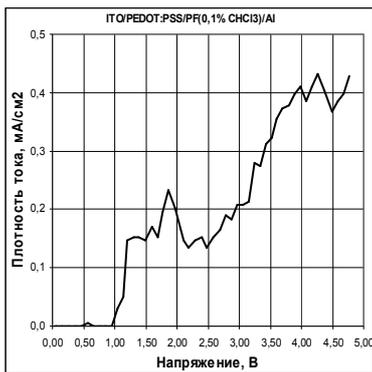
Исследование влияния растворителя сопряженного полимера на характеристики планарных гетероструктур ITO/PEDOT:PSS/PF/Al и ITO/PEDOT:PSS/МЕН-PPV/Al

Светоизлучающие слои МЕН-PPV [2–5] и PF [6, 7] наносились из растворов полимеров с концентрацией 0,1 масс. % в следующих растворителях: тетрагидрофуран (ТГФ), хлороформ и толуол.

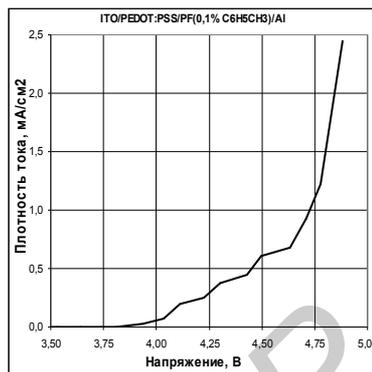
Зависимости плотности тока от напряжения, зависимости интенсивности излучения от приложенного напряжения и зависимости интенсивности излучения от плотности тока образцов на основе PF приведены на рис. 3.



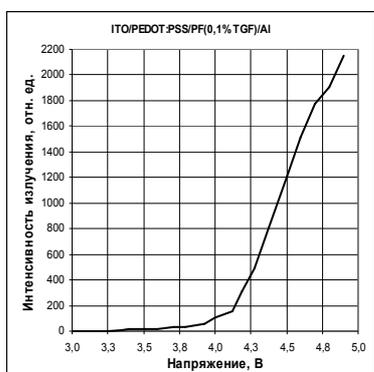
a



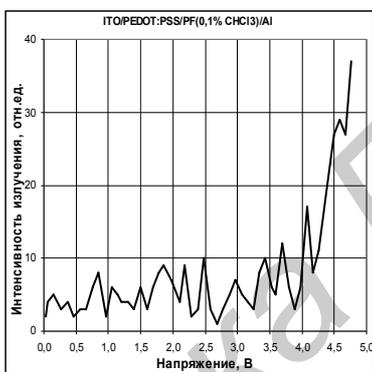
б



в



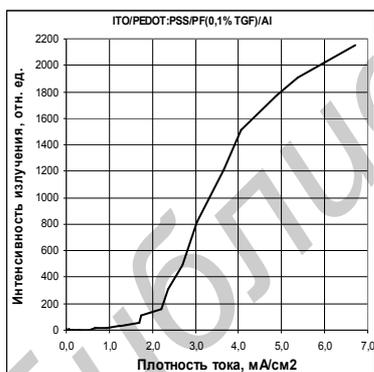
г



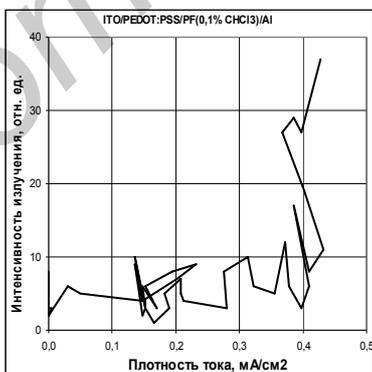
д



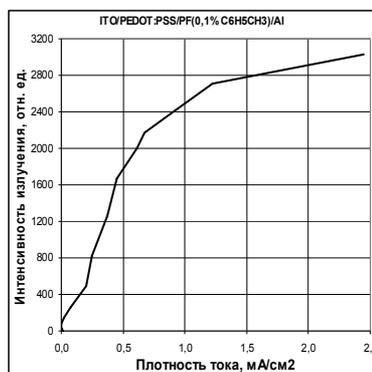
е



ж



з



и

Рис. 3. Зависимости плотности тока от напряжения (*a*)–(*в*), зависимости интенсивности излучения от приложенного напряжения (*г*)–(*е*) и зависимости интенсивности излучения от плотности тока (*ж*)–(*и*) планарных гетероструктур на основе PF, нанесенного из растворов с различными растворителями.

На рис. 4 приведены зависимости плотности тока от напряжения, зависимости интенсивности излучения от приложенного напряжения и зависимости интенсивности излучения от плотности тока планарных гетероструктур на основе МЕН-PPV.

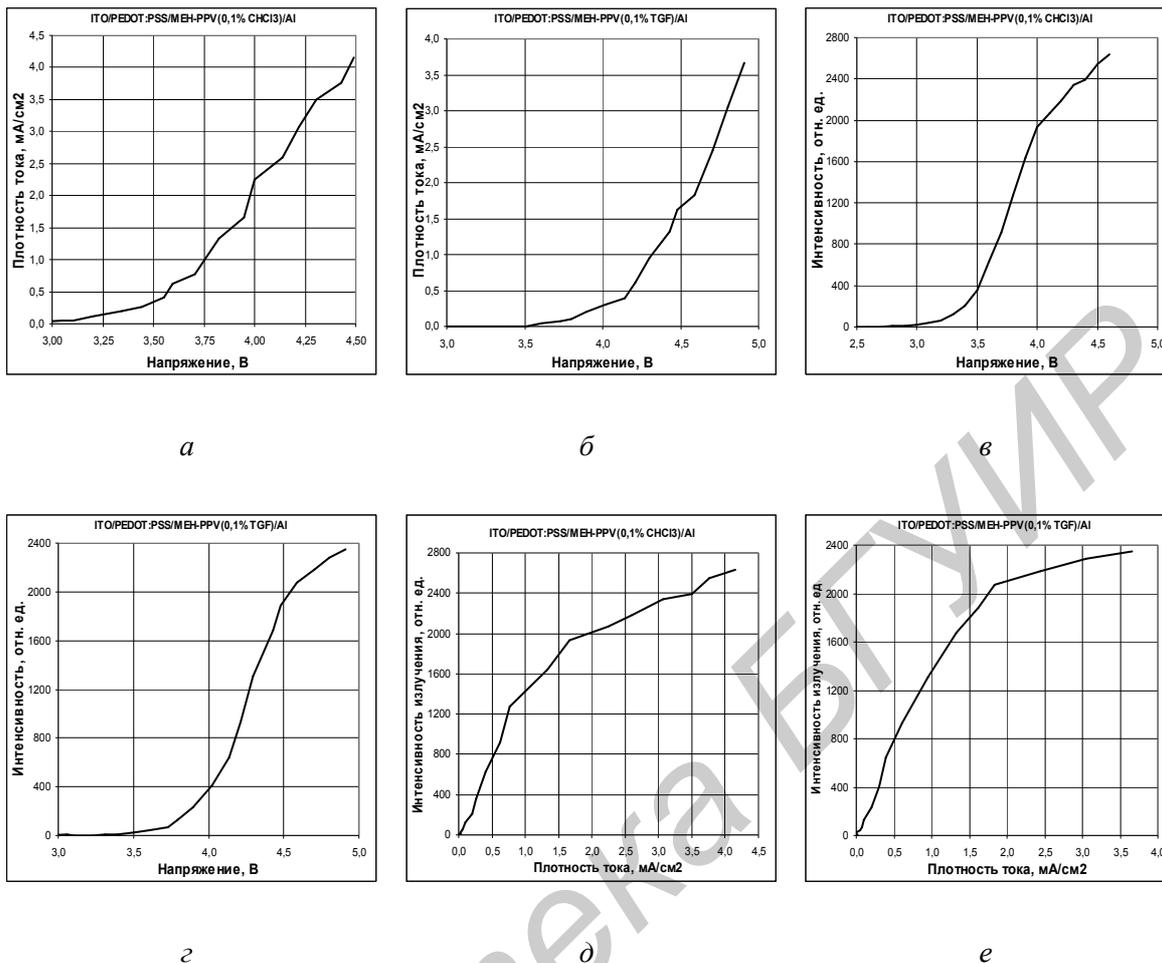


Рис. 4. Зависимости плотности тока от напряжения (а), (б), зависимости интенсивности излучения от приложенного напряжения (в), (г) и зависимости интенсивности излучения от плотности тока (д), (е) планарных гетероструктур на основе МЕН-PPV, нанесенного из растворов с различными растворителями.

На рис. 5 приведены спектры излучения планарных гетероструктур на основе PF и МЕН-PPV.

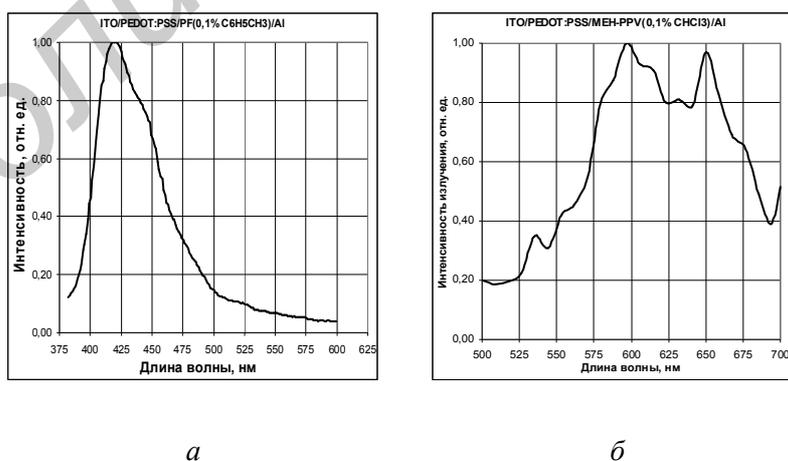


Рис. 5. Спектры излучения планарных гетероструктур: на основе PF (а), на основе МЕН-PPV (б)

Приведенные данные для планарных гетероструктур на основе PF показывают, что наихудшие характеристики имеют планарные гетероструктуры, нанесенные из раствора в хлороформе – такие структуры имеют сниженное напряжение, малую интенсивность излучения и

низкую стабильность. Наилучшие характеристики имеют планарные гетероструктуры на основе PF, нанесенного из раствора в толуоле – напряжение начала свечения 3,5 В, самая высокая интенсивность свечения.

Приведенные данные для планарных гетероструктур на основе МЕН-PPV показывают, что, наоборот, наилучшие характеристики имеют планарные гетероструктуры, нанесенные из раствора в хлороформе – такие структуры имеют меньшее рабочее напряжение, а интенсивность излучения и стабильность при применении в качестве растворителя ТГФ у них практически одинаковые.

Выводы

Анализ поверхности транспортного слоя дырок, нанесенного из водного раствора PEDOT:PSS, методом микроскопии атомных сил, показал, что этот слой имеет высокую плоскостность и может играть роль не только транспортного слоя дырок, но и планаризирующего слоя. Исходная подложка характеризовалась наличием высот до 6 нм, а после нанесения слоя PEDOT:PSS эта величина уменьшилась до 3 нм.

Планарные гетероструктуры типа ITO/PEDOT:PSS/МЕН-PPV/Al имели начало свечения при напряжении от 3 до 3,5 В и плотности тока от 0,05 до 0,075 мА/см² в зависимости от растворителя, максимум интенсивности излучения отвечает длине волны от 610 до 620 нм, спектральная ширина излучения – 100 нм.

Планарные гетероструктуры типа ITO/PEDOT:PSS/PF/Al имели начало свечения при напряжении от 3 до 3,5 В и плотности тока от 0,5 до 1 мА в зависимости от растворителя и условий нанесения, максимум интенсивности излучения отвечает длине волны от 415 до 425 нм, спектральная ширина излучения – 60 нм.

INVESTIGATION OF THE SOLVENT INFLUENCE ON THE CHARACTERISTICS OF THE PLANAR ITO/PEDOT:PSS/PF/AL AND ITO/PEDOT:PSS/МЕН-PPV/AL HETEROSTRUCTURES

V.M. SOROKIN, Y.V. KOLOMZAROV, M.A. MINYAJLO, P.A. TYTARENKO, A.G. SHKAVRO

Abstract

Technology for creation of planar organic light-emitting heterostructures on the base of poly(p-phenylene-vinylene) and polyfluorene derivatives was created. Such structures can radiate light of red and blue colors. Technology was based on the deposition of the functional layers by spin coating technique. Electrical and electrooptical characteristics of the created planar heterostructures were measured. The influence of the different organic solvents used for conjugated polymers dissolving on the characteristics of the planar heterostructures was determined.

Литература

1. Kim Y.H., Sachse C., Machala M.L. et al. // Adv. Funct. Mater. 2011.
2. Farinola G.M., Cardone A., Babudri F. et al. // Materials. 2010. 3(5). P. 3077–3091.
3. Craiciun N.I., Zhang Y., Palmaerts A. et al. // J. Appl. Phys. 2010.
4. Buelt A.A., Colberg A.J., Dennis A.E. et al. // Macromolecular Rapid Communication. 2010, Vol. 31, P. 752–757.
5. Kamonsawas J., Sirivat A., Niamlang S. et al. // Sensors. 2010. №10, P. 5590–5603.
6. Qiushu Zhang // Polymer light emitting diodes based on polyfluorenes. LAMBERT, 2010, 164 p.
7. Wang M., Tong H., Cheng Y. et al. // J. of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. 2010. Vol 48. P. 990–1999.