

УДК 535.37:541.49:546.661

ДЕГРАДАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СВЕТОДИОДОВ НА ОСНОВЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ САЛИЦИЛАТА И 2-ФЕНОКСИБЕНЗОАТА ТЕРБИЯ(III)

Л. С. Лепнев, А. А. Ващенко¹, А. Г. Витухновский, С. В. Елисеева²,
О. В. Котова², Н. П. Кузьмина²

Исследована деградация (D) органических светодиодов (OLEDs) на основе новых разнолигандных комплексов салицилата ($Tb(Sal)_3(TPPO)_2$) и 2-феноксibenзоата ($Tb(robz)_3(TPPO)_2$) тербия с трифенилфосфиноксидом (TPPO). Начальная обратимая D связана с заполнением ловушек носителей заряда. Повышение температуры, снятие приложенного напряжения и кратковременное облучение УФ светом приводят к освобождению захваченных носителей заряда и восстановлению интенсивности электролюминесценции (ЭЛ). При сильном нагревании вслед за восстановлением наблюдается необратимая D, для которой необходимо также электрическое поле (ЭП). Интенсивный УФ-свет вызывает деградацию и без ЭП. Переход к переменному напряжению смещения устраняет обратимую D, а герметизация замедляет необратимую долговременную D.

Стабильность органических светоизлучающих диодов (OLED) является ключевым фактором для их успешного применения в излучающих дисплеях и других практических

¹Московский физико-технический институт (Государственный университет), Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская обл., 141700, Россия.

²Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, Ленинские горы, Москва 119899, Россия.

целях. Согласно исследованиям, проведенным в литературе в течение последнего десятилетия, ухудшение рабочих характеристик OLED может определяться рядом различных процессов. Эти процессы развиваются при воздействии кислорода, влаги, сильных электрических полей и высокой интенсивности освещения [1, 2]. При этом могут формироваться и развиваться неизлучающие области (так называемые “темные пятна”), образуемые дефектами электродов [1]. Деградация может быть обусловлена химической нестабильностью катионов [3, 4], образуемых путем инжекции избыточных дырок. В [5] исследован механизм деградации посредством развития электрохимических реакций на интерфейсах электродов, инжектирующих электроны и дырки в OLEDs.

Настоящая работа посвящена исследованию деградации органических светодиодов на основе созданных нами новых материалов: разнолигандных комплексов салицилата ($Tb(Sal)_3(TPPO)_2$) и 2-феноксibenзоата ($Tb(robz)_3(TPPO)_2$) тербия(III) с трифенилфосфиноксидом (TPPO). Следует отметить, что ($Tb(Sal)_3(TPPO)_2$) [6] был успешно использован нами в светоизлучающей части усилителя-преобразователя (ап-конвертера) света [7].

Органический светодиод на основе салицилата тербия со структурой ИТО/PEDOT:PSS/PVK/ $Tb(Sal)_3(TPPO)_2$ /Ca:Al/Ag, с дыркопроводящими промежуточными слоями поли(3,4-этилендиокситиофена) (PEDOT), допированного поли(4-стирен)сульфонатом (PSS) и поли(N-винилкарбазола) (PVK) был приготовлен по методике, аналогичной описанной в [6]. Материалы эмиссионных слоев, разнолигандные комплексы салицилата и 2-феноксibenзоата тербия(III) с трифенилфосфиноксидом (TPPO) были получены по методике, описанной в [6, 8].

В качестве источников света использовались азотный лазер ЛГИ-21 ($\lambda = 337$ нм, $P \sim 1$ мВт) и свет ($\lambda = 540$ нм) ксеноновой лампы ДКСШ-1000, прошедший через решеточный монохроматор МДР-3 (Интенсивность ~ 1 мВт \cdot см $^{-2}$). Для измерения спектров люминесценции использовался многоканальный спектрометр с оптоволоконным вводом излучения S2000 фирмы Ocean Optics. Измерения спектров пропускания велись на спектрофотометре UV-VIS SPECORD M40 фирмы Carlzeiss Jena. Для измерения зависимостей интенсивности электролюминесценции (ЭЛ) от времени свет пропускался через монохроматор МДР-3 и регистрировался фотоумножителем ФЭУ-106, соединенным с микровольтметром В2-11 и двухкоординатным самописцем Н-307/1. Интенсивность ЭЛ регистрировалась при $\lambda_{reg} = 540$ нм. Нагревание образцов проводилось путем направления горячего воздушного потока от бытового ФЭНа. Для охлаждения образцы помещались в криостат, откачиваемый до давления ~ 2 Па.

После подачи на устройство прямого напряжения смещения вначале наблюдается резкий спад интенсивности электролюминесценции (ЭЛ) (рис. 1, кривые 1 и 3). Затем свечение выходит практически на постоянный уровень, на котором может находиться в течение часов, медленно спадая. Диоды с рабочим слоем $Tb(pobz)_3(TPPO)_2$ имели более медленный спад, чем $Tb(Sal)_3(TPPO)_2$.

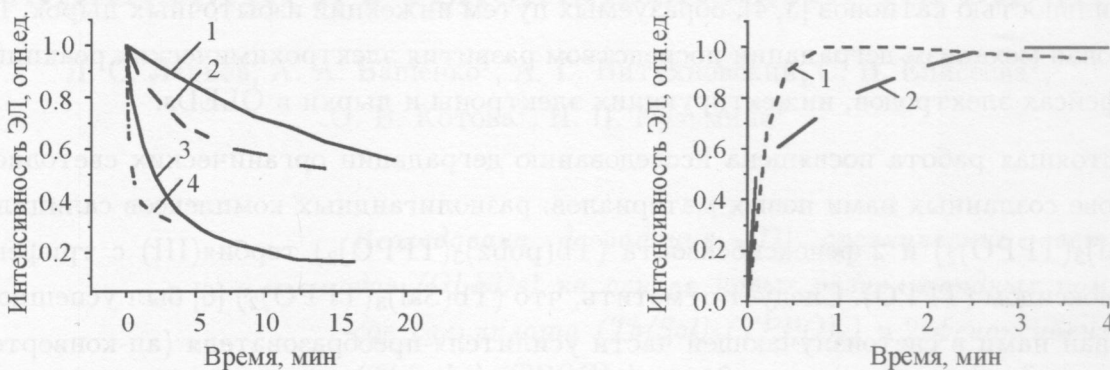


Рис. 1. Начальный спад (1,3) и скачек после “временной паузы” (2,4) при постоянном напряжении смещения ЭЛ светодиодов: $ITO/PEDOT:PSS/PVK/Tb(pobz)_3(TPPO)_2/CaAl/Ag$ (1,2); $ITO/PEDOT:PSS/PVK/Tb(Sal)_3(TPPO)_2/CaAl/Ag$ (3,4); $T = 293\text{ K}$.

Рис. 2. Изменение ЭЛ светодиода $ITO/PEDOT:PSS/PVK/Tb(Sal)_3(TPPO)_2/CaAl/Ag$ после начального включения (1) и включения после “временной паузы” (2); работа при переменном напряжении смещения; $T = 293\text{ K}$.

Если после начального спада интенсивности ЭЛ диод отключить, разорвав цепь питания на некоторое время (от минут до десятков часов) (в дальнейшем будем называть это “временной паузой”), а затем снова включить, то интенсивность ЭЛ скачком возрастает вплоть до своего первоначального значения, которое она имела сразу после первого включения светодиода (рис. 1, кривые 2,4). Затем снова происходит спад интенсивности ЭЛ.

Это показывает, что быстрый начальный спад интенсивности ЭЛ имеет обратимый характер. Вероятным процессом, приводящим к обратимой деградации, является заполнение ловушек носителями заряда. О наличии в органических слоях высокой плотности ловушек сообщается в [9, 10]. Другим процессом, рассмотренным в [11–14], является движение ионных примесей и формирование внутреннего электрического поля, противоположного внешнему полю.

Для дальнейшего выяснения природы начального спада в исследуемых образцах было изучено влияние нагревания, облучения УФ-светом и перехода к переменному напряжению смещения на интенсивность ЭЛ (после начального спада). Достоинство использования переменного напряжения для стабилизации работы OLEDs отмечалось в [15]. Обратное смещение предотвращает создание в органических слоях захваченных зарядов, накопленных во время протекания тока в прямом цикле, посредством освобождения их из ловушек во время обратного цикла. Кроме того, обратное смещение способствует выгоранию локализованных проводящих нитей, которые могут соединять два параллельных электрода в ЭЛ устройстве.

После начального спада интенсивности ЭЛ был осуществлен переход от приложенного постоянного смещения к переменному симметричному смещению прямоугольной формы с различной частотой (от 0.1 до 100 Гц) и с амплитудой положительных и отрицательных значений напряжения, равной величине приложенного ранее постоянного смещения. Оказалось, что такой переход приводит к росту интенсивности ЭЛ и восстановлению ее первоначального значения, измеренного сразу после первоначального включения OLED. Быстрый спад интенсивности ЭЛ после начального включения и скачки ЭЛ после “временной паузы” при переменном смещении не наблюдаются (рис. 2). Данный результат подтверждает предположение о связи наблюдаемого начального спада с захватом зарядов ловушками, не исключая, однако, версии о движении ионных примесей.

Проводимое после начального спада интенсивности ЭЛ, нагревание OLED до 44°C при постоянном напряжении смещения вызывает увеличение интенсивности ЭЛ практически до первоначального уровня, измеренного сразу после первого включения OLED (рис. 3, кривая 2). Однако вслед за увеличением интенсивности ЭЛ происходит ее спад, который, по-видимому, связан с наступающей деградацией образца. При меньшей температуре разогрева (33°C) деградация практически не обнаруживается, а происходит менее значительный рост интенсивности ЭЛ и ее стабилизация (рис. 3, кривая 1). Этот результат, вероятно, согласуется с предположением о связи начального спада ЭЛ с заполнением ловушек.

Для проверки того, способно ли одно нагревание (без одновременного воздействия электрического поля и света ЭЛ) вызывать деградацию, было проведено нагревание до температуры 44°C выключенного OLED во время “временной паузы”.

Такое нагревание не приводило к снижению скачка яркости ЭЛ при последующем включении OLED по сравнению со скачком, наблюдаемым после отключения диода

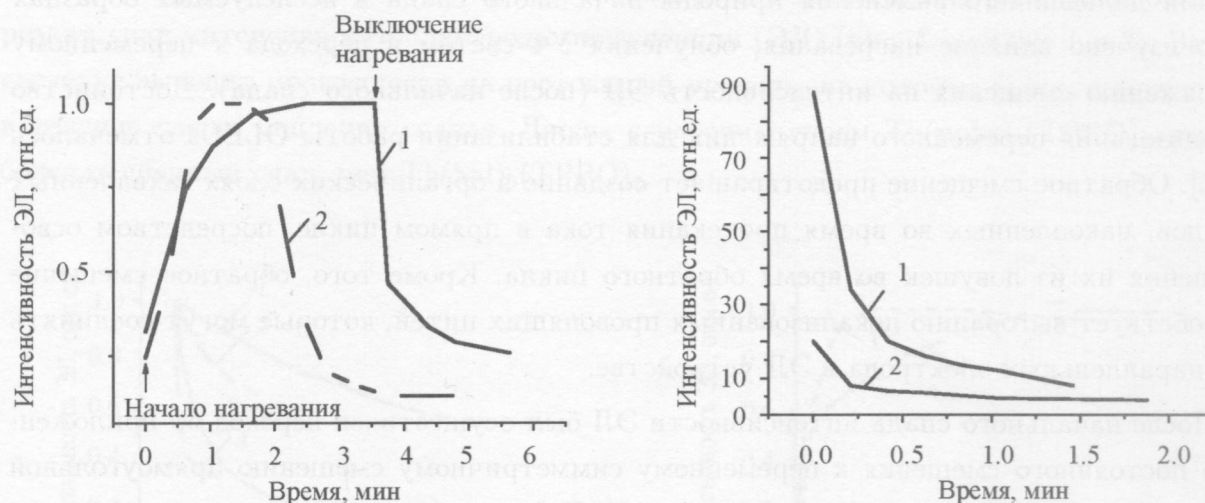


Рис. 3. Влияние нагрева на интенсивность ЭЛ светодиодов:

(1) $ITO/PEDOT:PSS/PVK/Tb(robz)_3(TPPO)_2/CaAl/Ag$, слабое нагревание;
 (2) $ITO/PEDOT:PSS/PVK/Tb(Sal)_3(TPPO)_2/CaAl/Ag$, сильное нагревание; (нагревание не выключалось); (до нагревания $T = 293\text{ K}$).

Рис. 4. Скачок интенсивности ЭЛ светодиода

$ITO/PEDOT:PSS/PVK/Tb(Sal)_3(TPPO)_2/Alq_3/CaAl/Ag$ после “временной паузы” с нагреванием; (1) – до прогревания включенного образца; (2) – после прогревания включенного образца в течение 6 мин; (до нагревания $T = 293\text{ K}$).

на время “временной паузы” без нагревания. Вместе с тем, после прогревания диодов во время их свечения скачки яркости после “временной паузы” падают (рис. 4), что свидетельствует о наличии необратимой деградации.

Кроме того, после прогрева не меняется начальная интенсивность ФЛ пленки из материала излучающего слоя OLED (нанесенной на стекло методом центрифугирования) при переходе на новое место образца.

Таким образом, прогревание исследуемых материалов и диодов в отсутствие электрического поля и света люминесценции не приводит к изменениям исследованных характеристик. Следовательно, для обнаруженной при нагревании необратимой деградации кроме тепла необходимо также электрическое поле.

Для выяснения вопроса о необходимости наличия света ЭЛ для деградации при нагревании было проведено исследование влияния облучения в течение получаса слоев использованных органических материалов, $Tb(Sal)_3(TPPO)_2$ и $Tb(robz)_3(TPPO)_2$, на-

несенных на стеклянные подложки, светом с длиной волны 540 нм, соответствующей положению максимума в спектре их люминесценции (рис. 5). Как видно из спектров пропускания пленок используемых активных слоев (рис. 6), свет ЭЛ не должен перепоглощаться активным слоем и приводить к деградации. Это подтверждается отсутствием спада интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) слоев после такого облучения.

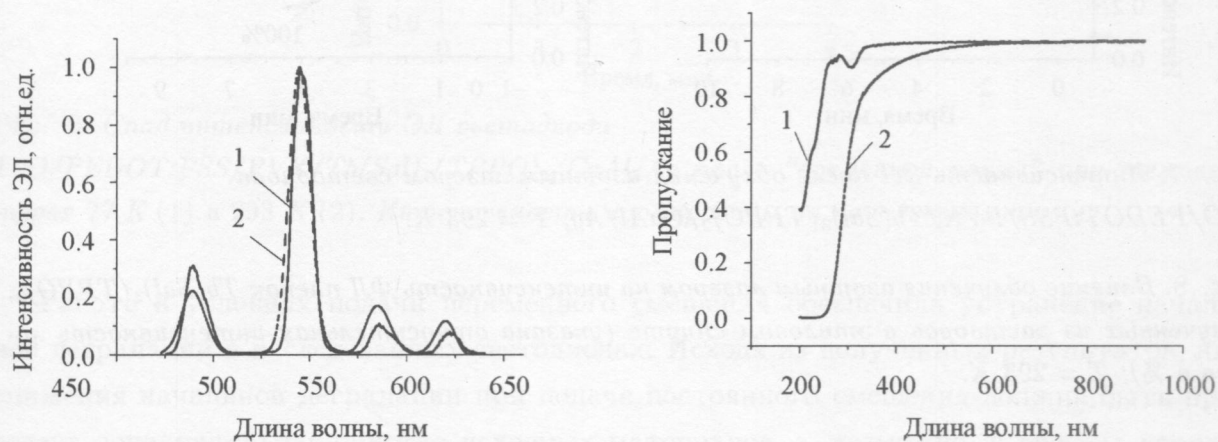


Рис. 5. Нормированные спектры ЭЛ диодов:

$ITO/PEDOT:PSS/PVK/Tb(Sal)_3(TPPO)_2/CaAl/Ag$ (1) и $ITO/PEDOT:PSS/PVK/Tb(robz)_3(TPPO)_2/BSP/CaAl/Ag$ (2); $T = 293$ К.

Рис. 6. Пропускание пленок на кварцевых подложках: (1) – $Tb(Sal)_3(TPPO)_2$; (2) – $Tb(robz)_3(TPPO)_2$; $T = 293$ К.

При этих измерениях возбуждение ФЛ осуществлялось светом азотного лазера ($\lambda_{\text{возб}} = 337$ нм), мощностью порядка 1 мВт, ослабленным в 10 раз. Как будет показано ниже, при такой интенсивности возбуждения лазерное излучение не приводит к фотодеградации.

Перейдем теперь к исследованию влияния облучения УФ-светом на интенсивность ЭЛ. Измерения проводились следующим образом. Когда ЭЛ светодиода после начального спада выходила на медленно спадающий уровень, приемник излучения перекрывался, и образец не более 2 минут освещался светом лазера (параметры приведены выше). Затем свет лазера перекрывался, а приемник открывался. При этом интенсивность ЭЛ резко повышалась, а затем плавно спадала до уровня, который она имела перед включением лазера (рис. 7). При более длительном облучении величина скачка уменьшалась, а интенсивность падала до уровня, более низкого, чем был перед освещением.

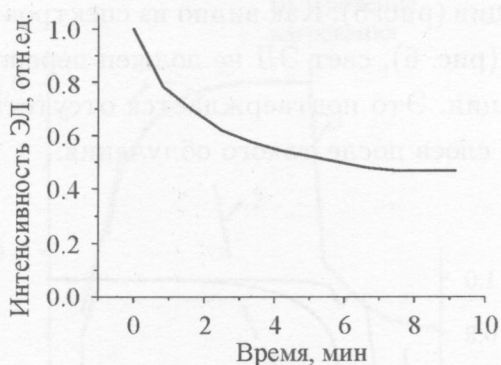


Рис. 7. Интенсивность ЭЛ после облучения азотным лазером светодиода $\text{ITO/PEDOT:PSS/PVK/Tb(Sal)}_3(\text{TPPO})_2/\text{CaAl/Ag}$; $T = 293 \text{ K}$.

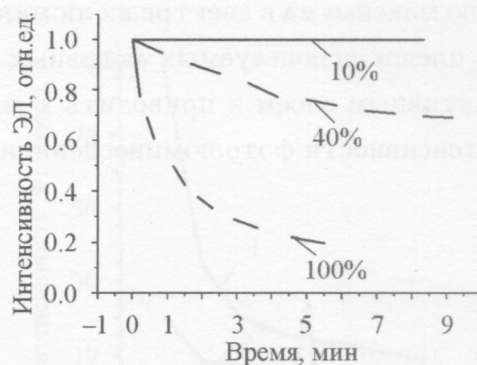


Рис. 8. Влияние облучения азотным лазером на интенсивность ФЛ пленок $\text{Tb(Sal)}_3(\text{TPPO})_2$, полученных из растворов в этиловом спирте (указана относительная интенсивность лазера в %); $T = 293 \text{ K}$.

На рис. 8 показаны временные зависимости интенсивности ФЛ пленки органического материала, нанесенного на стеклянную подложку методом центрифугирования, измеренные при различных интенсивностях возбуждающего света азотного лазера. Как видно из рисунка, скорость падения интенсивности свечения растет с увеличением интенсивности возбуждения. Это показывает, что интенсивный возбуждающий свет вызывает фотодеградацию исследуемого органического материала и в отсутствие приложенного электрического поля.

Однако, как видно из рис. 8, при ослаблении интенсивности лазерного света в 10 раз деградация не наблюдается. Это важно для работы создаваемых устройств в условиях дневного освещения.

Наблюдаемое повышение интенсивности ЭЛ исследуемых OLEDs после ее начального спада при кратковременном облучении УФ-светом азотного лазера во время их работы служит еще одним подтверждением предположения о связи начального спада с наличием ловушек носителей заряда.

Эти ловушки должны иметь значительную глубину, поскольку тепловое освобождение из них носителей происходит при температурах выше комнатной. Действительно, скачок интенсивности после отключения напряжения на диоде исчезает при температуре 77 K (рис. 9).

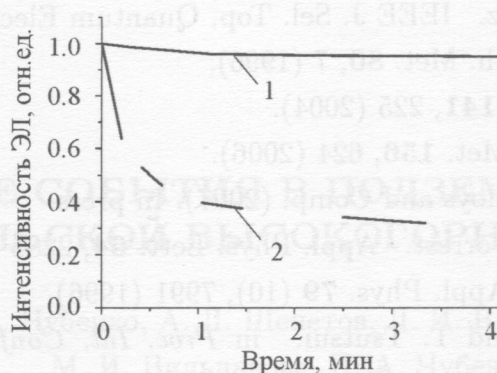


Рис. 9. Спад интенсивности ЭЛ светодиода

ITO/PEDOT:PSS/PVK/Tb(Sal)₃(TPPO)₂/CaAl/Ag после “временной паузы” при температурах 77 К (1) и 293 К (2). Интенсивности нормированы на начальные значения.

Работа в условиях подачи переменного смещения обеспечила устранение начальной деградации в исследованных светодиодах. Исходя из полученных результатов, для снижения начальной деградации при подаче постоянного смещения должна быть проведена дополнительная очистка исходных материалов, а, возможно, и внесена коррекция в технологию приготовления OLEDs. Вслед за быстрым начальным спадом ЭЛ в исследованных светодиодах идет медленная деградация, вероятно, связанная с необратимыми процессами, развивающимися при воздействии кислорода, влаги, сильных электрических полей и высокой интенсивности освещения, упоминавшимися при анализе литературы. Герметизация исследованных в настоящей работе OLEDs или их работа в условиях вакуума позволили обеспечить работу в течение десятков дней и более (эти исследования еще не закончены) и предотвратить порчу устройств, которая без этого происходила в течение нескольких дней.

Работа проведена при поддержке грантами РФФИ NN 04-02-17040, 05-03-33090, 05-03-34821-МФ, 06-02-16399, 06-02-08120офи, и Программой поддержки ведущих научных школ РФ, грант НШ-4541.2006.2.

Авторы благодарят С. И. Торгову за предоставление материалов CaAl и Ag.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] P. E. Burrows et al. Appl. Phys. Lett. **65**, 2922 (1994).
- [2] V. Cimrová et. al. Synth. Met. **67**, 103 (1994).
- [3] H. Aziz et. al. Science **283**, 5409 (1999).

- [4] Z. D. Popovic and H. Aziz. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **8**, 362 (2002).
- [5] H. Aziz and G. Hu. *Synth. Met.* **80**, 7 (1996).
- [6] S. Eliseeva. *Synth. Met.* **141**, 225 (2004).
- [7] L. Lepnev et.al. *Synth. Met.* **156**, 624 (2006).
- [8] O. V. Kotova et.al. *J. Alloys and Comp.* (2007). In press.
- [9] P. E. Burrows and S. R. Forrest. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2285 (1994).
- [10] P. E. Burrows et. al. *J. Appl. Phys.* **79** (10), 7991 (1996).
- [11] D. C. Zou, M. Yahiro, and T. Tsutsui. in *Proc. Int. Conf. Electroluminescence of Molecular Materials & Related Phenomena, Kitakyushu, 1997* (Fukuoka University, Fukuoka, 1997), p. 71.
- [12] D. Zou. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2484 (1998).
- [13] D. C. Zou, M. Yahiro, and T. Tsutsui. *Synth. Met.* **91**, 191 (1997).
- [14] D. Zou, M. Yahiro, and T. Tsutsui. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L1406 (1998).
- [15] S. A. Van Slyke, C. H. Chen, and C. W. Tang. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2160 (1996).

Поступила в редакцию 20 декабря 2006 г.