

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

STUDIUM OPTOELEKTRICKÝCH VLASTNOSTÍ TENKÝCH VRSTEV  
ORGANICKÝCH POLOVODIČŮ

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

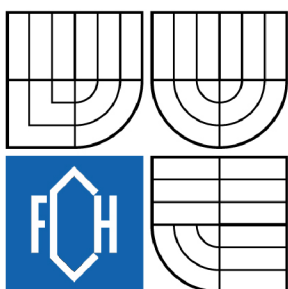
JAKUB KOVÁŘ

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

# STUDIUM OPTOELEKTRICKÝCH VLASTNOSTÍ TENKÝCH VRSTEV ORGANICKÝCH POLOVODIČŮ

STUDY OF OPTOELECTRICAL PROPERTIES OF ORGANIC SEMICONDUCTOR THIN FILM  
LAYERS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

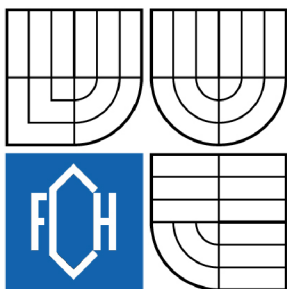
JAKUB KOVÁŘ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. OLDŘICH ZMEŠKAL, CSc.

BRNO 2008



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce

**FCH-DIP0242/2007**

Akademický rok: **2007/2008**

Ústav

Ústav fyzikální a spotřební chemie

Student(ka)

**Kovář Jakub**

Studijní program

Spotřební chemie (M2806)

Studijní obor

Spotřební chemie (2806T002)

Vedoucí diplomové práce

**prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.**

Konzultanti diplomové práce

### Název diplomové práce:

Studium optoelektrických vlastností tenkých vrstev organických polovodičů

### Zadání diplomové práce:

1. Rešerše na téma použití organických materiálů v optoelektronických a elektroluminiscenčních prvcích
2. Studium optoelektrických vlastností připravených organických materiálů
3. Interpretace naměřených výsledků volt-ampérových a impedančních charakteristik
4. Zpracování výsledků do diplomové práce.

### Termín odevzdání diplomové práce: 16.5.2008

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

---

Jakub Kovář  
student(ka)

---

prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.  
Vedoucí práce

---

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2007

---

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Diplomová práce je zaměřena na studium elektrických a optoelektrických vlastností tenkých vrstev organických polovodičů. Byly připraveny organické elektroluminiscenční součástky, na kterých byl pomocí stejnosměrného elektrického měření a impedanční spektroskopie zkoumán vliv osvětlení a zařazení organických vrstev, tvořících alternativní elektrody, na injekci a transport elektrického náboje. Práce se pokouší na základě naměřených dat nalézt pro mezivrstvy nejvhodnější materiály, které by umožnily zlepšení elektrických vlastností elektroluminiscenčních součástek. Dále byl diskutován význam použití kombinace stejnosměrného elektrického měření a impedanční spektroskopie.

## **ABSTRAKT**

This thesis concerns with electrical and optoelectrical properties of thin organic semiconductor layers. In the research, organic electroluminescent devices were prepared and the effect of illumination and inclusion of organic interlayers, that act as alternative electrodes, on charge injection and transport were investigated on them by means of electrical measurement and impedance spectroscopy. On the basis of measured data, the thesis attempts to determine materials best suited for interlayers, which could make an improvement of electric properties of electroluminescent devices possible. The sense of using a combination of direct current measurement and impedance spectroscopy was also discussed in the thesis.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

polovodič, elektroluminiscence, proudy omezené prostorovým nábojem, lokalizované energetické stavy

## **KEYWORDS**

semiconductor, electroluminescence, space charge limited currents, local states

KOVÁŘ, J. *Studium optoelektrických vlastností tenkých vrstev organických polovodičů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 47 s. Vedoucí diplomové práce prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

### *Poděkování:*

*Touto cestou bych chtěl poděkovat vedoucímu mé diplomové práce prof. Ing. Oldřichu Zmeškalovi, CSc. za všestrannou pomoc a cenné rady při jejím vypracování.*

*Za pomoc a ochotu při zpracování této práce také děkuji Mgr. Martinu Valovi, Ph.D.*

## OBSAH

1	Úvod .....	7
2	Cíl práce .....	8
3	Teoretická část.....	9
3.1	Teorie polovodičů .....	9
3.2	Transport elektronů přes energetickou bariéru.....	10
3.3	Historický vývoj organických elektroluminiscenčních zařízení .....	11
3.4	Princip elektroluminiscence .....	12
3.5	Struktura OLED .....	12
3.5.1	Jednovrstevné OLED .....	12
3.5.2	Vrstva organického materiálu .....	13
3.5.3	Anoda .....	14
3.5.4	Katoda .....	15
3.5.5	Nežádoucí jevy v OLED .....	16
3.5.6	Vícevrstevné OLED .....	16
3.5.7	Mezivrstvy organických polovodičů .....	16
3.6	Vedení a akumulace náboje v organických polovodičích.....	17
3.6.1	Vedení náboje v ideálním polovodiči.....	17
3.6.2	Vedení náboje v reálných polovodičích .....	18
3.6.3	Voltampérová charakteristika SCLC .....	19
3.6.4	Impedanční spektroskopie (IS).....	20
3.6.5	Stabilita polymerních OLED.....	21
3.7	Spin coating.....	23
3.8	Napařování tenkých vrstev.....	24
4	Experimentální část.....	25
4.1	Uspořádání vzorků .....	25
4.2	Chemická struktura použitých látek.....	26
4.3	Příprava vzorků .....	26
4.3.1	Příprava vrstvy ITO.....	26
4.3.2	Příprava a nanášení polymerů na ITO-skla .....	27
4.3.3	Příprava vrstvy TPD a Alq <sub>3</sub> .....	27
4.3.4	Napaření hliníkové elektrody .....	27
4.3.5	Kontaktování elektrod .....	27

4.4	Stejnoseměrná měření .....	28
4.5	Impedanční spektroskopie (střídavé měření) .....	30
5	Výsledky a diskuze.....	36
5.1	Stejnoseměrné měření .....	36
5.1.1	Lokalizované energetické stavy (SCLC).....	36
5.1.2	Vliv TPD a PEDOT.....	37
5.1.3	Vliv Alq <sub>3</sub> .....	38
5.1.4	Vliv osvětlení .....	39
5.2	Střídavé (impedanční) měření .....	40
5.2.1	Impedanční charakteristiky .....	40
5.2.2	Porovnání impedanční spektroskopie se stejnosměrným měřením.....	41
5.2.3	Vliv TPD a PEDOT.....	42
5.2.4	Vliv Alq <sub>3</sub> .....	42
5.2.5	Vliv osvětlení .....	42
6	Závěr.....	44
7	Seznam použitých zdrojů .....	45
8	Seznam použitých zkratk a symbolů .....	46

# 1 ÚVOD

U velkého množství organických látek můžeme pozorovat zajímavé elektrické a opto-  
elektrické vlastnosti, jako jsou vedení a generace elektrického náboje nebo absorpce a emise  
světla. Většina těchto materiálů vděčí za uvedené jevy konjugovanému systému  
jednoduchých a dvojných vazeb ve své struktuře, resp.  $\pi$  elektronům, které se mohou kolem  
konjugovaného řetězce relativně snadno pohybovat. Právě proto mají vlastnosti podobné  
anorganickým krystalickým polovodičům. Od padesátých let, kdy byla poprvé popsána  
elektroluminiscence v organické látce, bylo vyvinuto velké úsilí k objasnění elektrooptických  
vlastností, které organické polovodiče vykazují [1].

S postupem času se zdokonalovala syntéza organických látek i příprava organických  
elektro-luminiscenčních (EL) součástek (OLED), na kterých mohly být prováděny studie  
vedoucí k objasnění elektronických vlastností konjugovaných systémů.

Organické polovodiče jsou látky, které mají také obrovský potenciál pro použití  
v elektronice, optoelektronice a ve fotovoltaických článcích. Do středu zájmu se dostaly  
zejména díky své mechanické flexibilitě a nízké produkční ceně oproti běžně použí-  
vaným anorganickým zařízením.

Při použití ve fotovoltaických článcích polovodičové polymery kombinují optoelektrické  
vlastnosti standardně používaných anorganických polovodičů s výbornými mechanickými  
a výrobními vlastnostmi organických polymerů. Současný výzkum je zaměřen na technologie,  
které jsou schopné nahradit zatím stále výhradně používaný křemík za polymery, které jsou  
snadno dostupné, šetrné k životnímu prostředí a mají dostatečně dlouhou životnost.

Pro televize a ploché displeje je velmi zajímavé použití organických světlo emitujících  
zařízení (OLED), které splňují důležité vlastnosti pro tuto elektroniku. Patří mezi ně vysoký  
jas a široký pozorovací úhel. Dalšími výhodami jsou vysoká účinnost, nízké pracovní napětí,  
dobrá chemická stabilita, dostupné, jednoduché a levné technologie přípravy zmíněných  
OLED. Značný pokrok byl také zaznamenán v problematice výroby ohebných OLED  
displejů, kde se jako základní nosič EL zařízení používá mechanicky ohebný plast.

Používání organických polovodičů v elektrotechnickém průmyslu má v sobě skrytý veliký  
potenciál pro budoucnost. Jejich vlastnosti, zejména životnost, možnost syntézy různých  
modifikací látek a nízké náklady na přípravu funkčních zařízení, zaručují široké rozšíření  
v tomto rychle se vyvíjejícím průmyslovém odvětví.



## **2 CÍL PRÁCE**

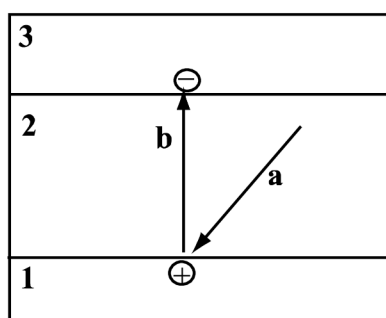
Cílem diplomové práce je vypracování rešerše na téma použití organických materiálů v optoelektronických a elektroluminiscenčních prvcích a diskuze o vhodnosti zařazení organických materiálů pro zlepšení elektrických vlastností připravených součástek. Experimentální část práce se věnuje přípravě organických vícevrstevných elektronických součástek, které jsou studovány pomocí stejnosměrného elektrického měření a impedanční spektroskopie. Získané naměřené volt-ampérové a impedanční charakteristiky jsou podkladem k souhrnné diskuzi.

### 3 TEORETICKÁ ČÁST

#### 3.1 Teorie polovodičů

Polovodič je látka, u které elektrická vodivost výrazně klesá při teplotách blízkých se absolutní nule. To je jedna z možných formulací, jak lze definovat polovodič. V energetické pásové teorii je polovodič charakterizován pomocí šířky zakázaného pásu. Tehdy se uvádí, že energetický rozdíl mezi horní hranou valenčního pásu a dolní hranou vodivostního pásu se pohybuje v intervalu 1 – 4 eV.

Polovodiče můžeme rozdělit do dvou skupin; na vlastní a nevlastní. Vlastní jsou takové, které mají ve své struktuře stejný počet záporných a kladných nábojů (elektronů a děr). Elektron může být excitován z valenčního pásu do vodivostního po dodání energie většinou ve formě tepla nebo po pohlcení světelného záření specifické vlnové délky (*Obr. 3.1*). Ve valenčním pásu je tak nedostatek elektronů. V místě předchozího výskytu elektronu vzniká tzv. díra, která se navenek jeví jako kladný náboj. Připojením vnějšího zdroje napětí se začnou elektrony pohybovat ke kladné elektrodě a kladné díry k záporné.



*Obr. 3.1* Energetické pásové schéma vlastního polovodiče. 1) valenční pás, 2) zakázaný pás, 3) vodivostní pás, a) absorpce světla, b) excitace elektronu do vodivostního pásu a vznik kladné díry v pásu valenčním.

U nevlastních polovodičů je vždy jeden z nábojů v nadbytku a podle toho se rozdělují na typ N a P. Polovodič P, nazývaný také akceptorový, má ve své struktuře více děr. V polovodiči N jsou dominantními nosiči náboje elektrony.

Pravděpodobnost, s jakou se vyskytuje elektron na určitém energetickém stavu v pevné látce ( $E$ ), se dá vyjádřit Fermiho-Diracovou rozdělovací funkcí.

$$P(E) = \frac{1}{1 + \exp \frac{E - \mu_p}{kT}}, \quad (1)$$

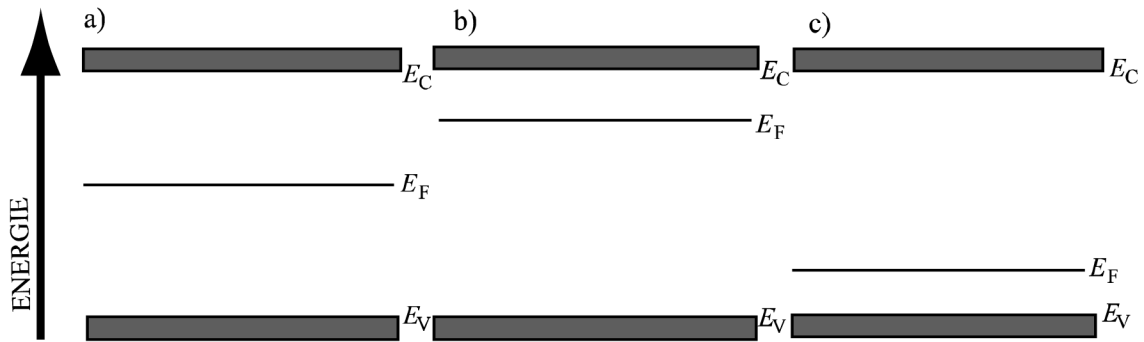
kde  $\mu_p$  je elektrochemický potenciál, který udává změnu volné energie systému částic při změně počtu částic o jednotku (je teplotně závislý),  $E$  je energie stavu (hladina),  $k$  Boltzmannova konstanta a  $T$  teplota. Za termodynamické rovnováhy je elektrochemický potenciál  $\mu_p$  roven energii tzv. Fermiho hladiny ( $\mu_p = E_F$ ).

Fermiho energie daného materiálu je energie kvantového stavu, který má pravděpodobnost 0,5, že bude zaplněn elektronem. Poloha Fermiho hladiny je popsána rovnicí

$$E_F = (E_V - E_C) + \frac{3}{4}kT \ln \frac{m_p}{m_n}, \quad (2)$$

kde  $E_V$  je energie valenčního pásu,  $E_C$  energie vodivostního pásu,  $m_p$  a  $m_n$  jsou efektivní hmotnosti děr a elektronů.

Při termodynamické rovnováze bude Fermiho hladina vlastního polovodiče ležet uprostřed, mezi valenčním a vodivostním pásem (*Obr. 3.2*).



*Obr. 3.2* Poloha Fermiho hladiny pro (a) vlastní polovodič (b) polovodič typu N a (c) polovodič typu P.

### 3.2 Transport elektronů přes energetickou bariéru

Pro popis pohybu nábojů po polymerním řetězci je výhodné použít tzv. přeskový mechanismus (*Obr. 3.3*). Náboje se budou pohybovat mezi sousedními atomy pomocí přeskoků přes energetickou bariéru ( $E_B^m$ ) po dodání dostatečného množství energie.

Pohyblivost nosičů náboje je definována vztahem

$$\mu = (ed^2 / kT) \exp(-E_B^m / kT), \quad (3)$$

kde  $d$  je šířka a  $E_B^m$  výška bariéry a výraz

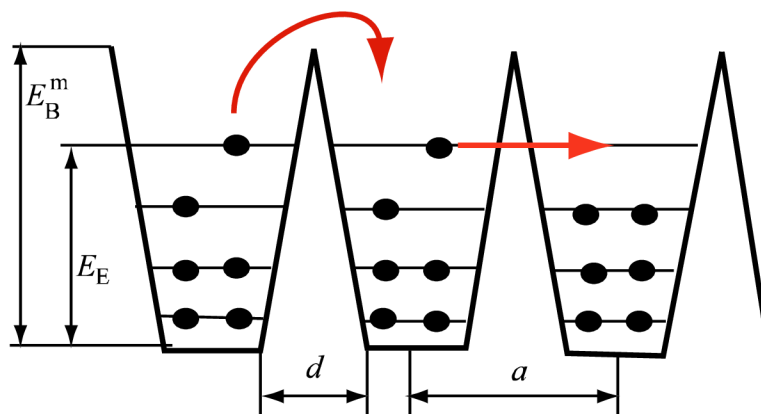
$$H = \exp(-E_B^m / kT), \quad (4)$$

je tzv. Boltzmannův faktor.

Další způsob transportu náboje za bariéru je tzv. tunelování. Náboj ji překoná, i když má menší energii než překonávaná bariéra (*Obr. 3.3*). Podstatou je kvantový model energetických stavů v polovodiči. Podmínkou pro tento jev je malá šířka bariéry. Pohyblivost nábojů při tunelování lze vyjádřit závislostí

$$\mu \approx T^{-m} \exp(-E_E / kT), \quad (5)$$

kde  $E_E$  je energetická hladina, na níž dochází k tunelování, a  $m$  je konstanta.



Obr. 3.3 Schéma transportu náboje přes energetickou bariéru.  $E_B^m$  je výška energetické bariéry,  $d$  šířka bariéry,  $a$  vzdálenost přeskokových míst,  $E_E$  energie hladiny tunelování.

### 3.3 Historický vývoj organických elektroluminiscenčních zařízení

Elektroluminiscence (EL) v organických materiálech byla poprvé objevena v padesátých letech dvacátého století aplikováním střídavého proudu (AC) o vysokém napětí na krystalický tenký film akridinové oranže a atebrinu. V roce 1960 vědci ze společnosti „The Dow Chemical Company“ připravili AC řízenou elektroluminiscenční součástku obsahující anthracen. Z této práce vyplynula první patentová ochrana na EL zařízení založené na organickém materiálu s aromatickou strukturou. Později byla připravena elektronická součástka řízená stejnosměrným proudem (DC) s využitím krystalů anthracenu. Zařízení vykazovalo fluorescenci v modré oblasti viditelného spektra při přiloženém napětí 400 V. Díky nedokonalosti při přípravě zařízení i samotného fluorescenčního materiálu bylo nutné připojení vysokého napětí, které však bránilo širšímu komerčnímu rozšíření.

První organické součástky vyrobené s polymerem polyvinylkarbazolem (PVK), dopovaným perylenem pro zvýšení luminiscence, a alkalickou elektrodou byly představeny v roce 1975. Další výzkum na struktuře elektrody umožnila organickým světlo-emitujícím diodám (OLED) pracovat při připojení nízkého napětí [1].

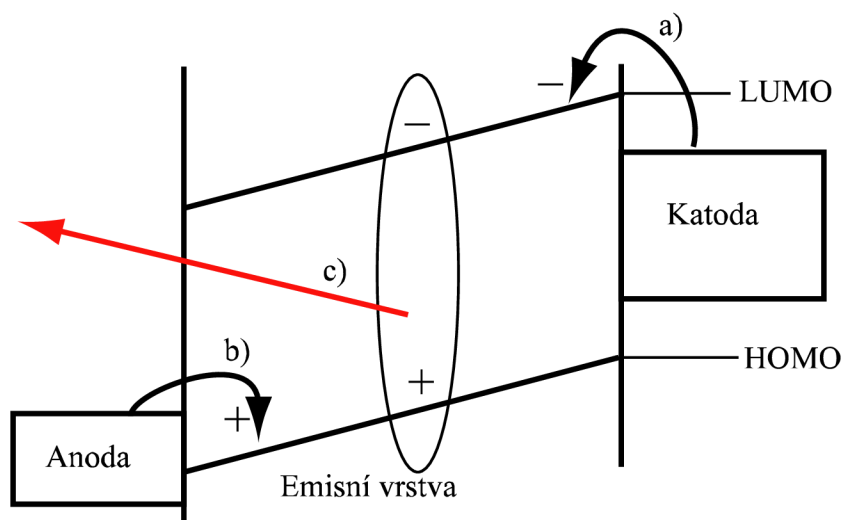
Vývoj v oblasti EL organických tenkých vrstev byl významně urychlen v osmdesátých kdy se organické vrstvy začaly připravovat vakuovou depozicí malých molekul. Tato technika zajistila dostačující čistotu užitých sloučenin a homogenitu filmu. První takto připravené zařízení obsahovalo vrstvu aromatického diaminu s funkcí děr transportního filmu, vrstvu tris-hydroxyquinoline alumina ( $Alq_3$ ) jako elektron transportní a emitující film, umístěné mezi dvě elektrody. Elektron injekující elektroda byla vyrobena z hořčíku a děr injekující z ITO (Indium Tin Oxide) vrstvy. Toto uspořádání pracovalo již při napětí menším než 10 V. V roce 1990 bylo vyrobeno jednovrstevné zařízení, produkující zelenožlutou EL použitím poly(*p*-phenylen vinylenu) (PPV) [2].

V posledních letech bylo použito mnoho polymerních látek pro EL aplikace včetně polythiophenů a polyphenylenů s cílem zvýšit účinnost elektroluminiscence, pokrýt celé viditelné spektrum emitovaného záření a zvýšit jejich stabilitu. V oblasti EL zařízení, zejména v OLED displejích, nacházejí také uplatnění nové DPP pigmenty pro své vysoké kvantové výtěžky luminiscence, ale především pro odolnost vůči degradaci.

### 3.4 Princip elektroluminiscence

Elektroluminiscence je jev, při kterém dochází ke generaci světla elektrickou excitací. Proces odpovědný za vznik EL vyžaduje injekci kladných a záporných nosičů náboje (děr a elektronů) do anorganického nebo organického polovodiče, kde může dojít k jejich vzájemnému záchytu a vzniku takzvaného excitonu. Tento excitovaný pár elektron-díra se rozpadá a uvolněná energie se vyzáří ve formě světla [2], [3].

Pro generaci EL byly vyvinuty planární elektronické součástky, které splňují uvedené podmínky. Zjednodušený náčrt ukazující funkčnost zařízení je zachycen na *Obr. 3.4*. K injekci nosičů náboje slouží vhodné elektrody, které přiléhají na polovodičovou vrstvu. Vlastnosti jednotlivých částí EL zařízení budou podrobně uvedeny v dalších kapitolách.



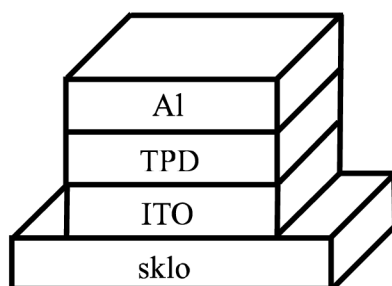
*Obr. 3.4* Princip vzniku elektroluminiscence. a) injekce elektronu, b) injekce díry, c) vznik excitonu a jeho zářivý rozpad, LUMO-nejnižší neobsazený molekulový orbital, HOMO-nejvyšší obsazený molekulový orbital.

### 3.5 Struktura OLED

Jak bylo uvedeno v *kapitole 3.4*, každé EL zařízení se musí skládat ze dvou elektrod, umožňujících injekci nosičů nábojů, a vrstvy, resp. vrstev aktivního polovodiče. V této kapitole budou popsány konstrukce a funkce všech součástí jednoduchých i vícevrstevných organický EL zařízení.

#### 3.5.1 Jednovrstevné OLED

Od roku 1990, kdy byla prezentována elektroluminiscence v PPV [4], byl veden intenzivní výzkum vedoucí k přípravě efektivních organických LED struktur. Základní jednovrstevná struktura je zobrazena na *Obr. 3.5*. Jedná se o velice jednoduché uspořádání, kde je pouze jedna organická vrstva, ohraničená mezi dvěma elektrodami. Skleněná podložka, u jednovrstevných i vícevrstevných OLED, plní pouze funkci transparentního nosiče. U tohoto uspořádání je limitujícím parametrem pro vznik efektivního EL výška energetických bariér na rozhraních elektroda-organický polovodič a s tím spojená injekce elektronů a děr.

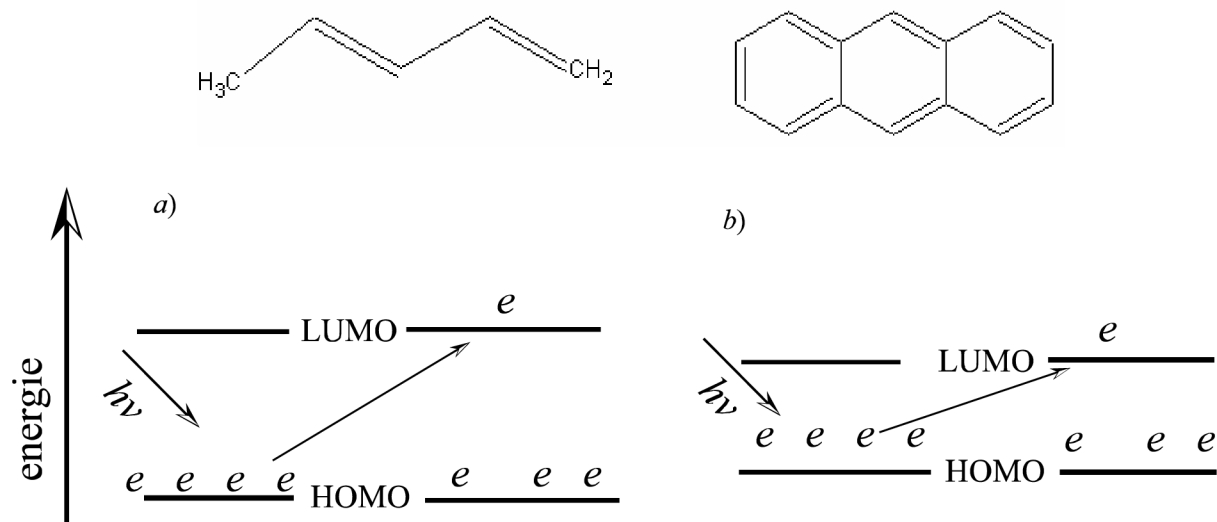


Obr. 3.5 Struktura jednovrstevného EL zařízení. Vrstva organického materiálu (TPD) je ohraničena mezi dvěma elektrodami (Al a ITO).

### 3.5.2 Vrstva organického materiálu

Většina organických polovodičů má strukturu založenou na konjugovaném systému. To znamená, že se v uhlíkovém řetězci pravidelně střídá jednoduchá kovalentní vazba  $\sigma$  s dvojnou vazbou, obsahující vazbu  $\sigma$  a vazbu  $\pi$ . Přitom vazba  $\pi$  se rozkládá mezi  $p_z$  orbitály sousedních atomů podél konjugovaného řetězce.  $\pi$  orbital může být prázdný, pak je nazýván LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital,  $\pi^*$ ), nebo zaplněn elektrony a je označován jako HOMO (Highest Occupied Molecular Orbit,  $\pi$ ). V pásové teorii, popisující energetické stavy materiálů, pojem HOMO označuje horní hranu valenčního pásu a LUMO je dolní hrana pásu vodivostního. Energetická mezera mezi těmito orbitály, běžně nazývaná zakázaný pás, se u organických polovodičů pohybuje od jednoho do čtyř elektronvoltů. Šířka zakázaného pásu je ovlivněna délkou konjugovaného řetězce. Čím je konjugovaný systém rozlehlejší, tím se rozdíl mezi energií HOMO a LUMO zmenšuje (Obr. 3.6).

Elektrony  $\pi$  mají mnohem větší pohyblivost než elektrony  $\sigma$ , proto mohou přecházet mezi atomy. Tím tyto látky získávají specifické vlastnosti jako je vodivost elektrického náboje, absorpce nebo emise světla.



Obr. 3.6 Příklady konjugovaných systémů a jejich energetických schémat. Šířka zakázaného pásu je u varianty b) menší, protože ve struktuře látky je rozsáhlejší konjugovaný systém. Elektron z valenčního pásu je po absorpci vhodného světelného záření excitován do pásu vodivostního.

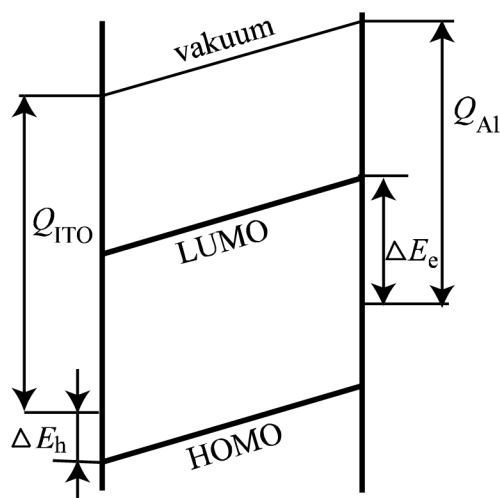
U organických látek, jejichž strukturu tvoří dlouhý řetězec uhlíkových atomů, na kterých jsou navázány pouze vodík (H) a kyslík (O), a mezi atomy je jen vazba  $\sigma$ , je šířka zakázaného

pásmu velmi vysoká a pohyblivost nábojů nízká. Použití těchto materiálů jako polovodiče v elektronických zařízeních je nemožné. Existují však postupy, které dokáží upravit elektronické vlastnosti látek. Jedná se o reakce, kdy dochází k nahrazení vodíkového atomu vhodnou ionizovatelnou skupinou. Využívají se skupiny  $-\text{COOH}$  nebo  $-\text{SO}_3^-$ . Připravují se tak koncentrované roztoky kyselin a solí, popřípadě pevné elektrolyty. Po zařazení uvedených skupin se už dají aplikovat v nízkofrekvenčních zařízeních, například jako polovodivé materiály pro konstrukci baterií. Jejich elektrická vodivost je však závislá na vlhkosti okolí, což je značně limitující vlastnost.

### 3.5.3 Anoda

Anoda je elektroda, která má relativně vysokou výstupní práci. Ta je definována jako rozdíl energie Fermiho hladiny materiálu od energie vakua ( $E = 0 \text{ eV}$ ) (Obr. 3.7). Energie Fermiho hladiny u anody a HOMO jsou odlišné. Tudíž na rozhraní elektroda-organická vrstva vzniká energetická bariéra, kterou musí injektované nosiče náboje překonat, aby se dostaly do emisní vrstvy. Elektronické vlastnosti, které vznikají na rozhraní, umožňují injekci kladných nosičů náboje (děr). Podrobnější diskuze o elektronických vlastnostech budou diskutovány v dalším textu.

ITO s výstupní prací 4,7 eV je nejčastěji používaným materiálem, ze kterého jsou pomocí různých technik (vakuové napařování, napařování, depozice z plynné fáze, pyrolýza nastříkaného roztoku) vytvořeny tenké vrstvy (~50 nm). Jako nosič bývá použita skleněná destička nebo flexibilní plast.



Obr. 3.7 Energetické schéma jednovrstevné OLED.  $Q_{\text{ITO}}$ -výstupní práce ITO,  $Q_{\text{Al}}$ -výstupní práce hliníku,  $\Delta E_h$  a  $\Delta E_c$  energetické bariéry na rozhraní elektroda organická vrstva.

Je také nezbytné zajistit průchod záření vzniklému v objemu organické vrstvy ven, ze zařízení. Katoda je ve většině případů zhotovena z netransparentního kovu, proto tento požadavek musí splňovat druhá strana zařízení, tedy anoda. Při konstrukci OLED to splňuje kombinace ITO vrstvy se skleněnou podložkou nebo transparentním plastem. Optická propustnost ITO elektrody ve viditelné a blízké infračervené oblasti je 75 - 90 %.

### 3.5.4 Katoda

Katoda je elektroda vyrobená z materiálu, který má na rozdíl od anody relativně nízkou výstupní práci (Obr. 3.7). Elektronické vlastnosti, které nastanou po kontaktu elektrody a organické vrstvy, umožňují za určitých podmínek injekci záporných nosičů náboje, tedy elektronům. Stejně jako u druhé elektrody brání injekci náboje energetická bariéra vyplývající z rozdílu energií Fermiho hladiny katody a LUMO emisní vrstvy [6]. Ve většině případů bývá připravena vakuově napařeným kovem na polovodičovou organickou vrstvu, ale je také možné zhotovit katodu tzv. bezproudým pokovováním (kap. 3.5.4.1). Nejpoužívanější materiály jsou: vápník (Ca), hořčík (Mg) a hliník (Al).

Výběr vhodného kovu je důležitý pro celkovou účinnost zařízení. Hodnoty ionizačních potenciálů a výstupních prací používaných kovů jsou uvedeny v Tab. I. Čím má kov větší výstupní práci, tím musí být připojeno větší řídicí napětí, a z tohoto důvodu dochází ke snížení účinnosti zařízení a zvýšení degradace organického materiálu.

Tab. I Elektronické vlastnosti materiálů používaných při výrobě katod.

Prvek	Ionizační potenciál (eV)	Výstupní práce (eV)
Cs	3,89	2,14
K	4,34	2,30
Ba	5,21	2,70
Na	5,14	2,75
Ca	6,11	2,87
Li	5,39	2,90
Mg	7,65	3,66
In	5,97	4,12
Ag	7,58	4,26
Al	5,99	4,28
Nb	6,88	4,30
Cr	6,77	4,50
Cu	7,73	4,65
Si	8,15	4,85
Au	9,23	5,10

#### 3.5.4.1 Příprava katody z roztoku

EL zařízení se mohou dělit do dvou skupin podle druhu látek tvořících emisní vrstvu. První je tvořena nízkomolekulárními látkami, ze kterých se tenké vrstvy připravují vakuovým napařováním. Do druhé třídy patří polymerní látky využívající vlhkých technik jako spin-coating nebo dip-coating pro formování emisních filmů. Největší výhodou u polymerních OLED je jednoduchá příprava a použití jednoduššího zařízení v porovnání s drahým a energeticky náročným vysokovakuovým. Nicméně pro tvorbu katody je stále dominantně používána suchá metoda vakuového napařování.

V nedávné době se podařilo připravit funkční OLED se stříbrnou katodu na vrstvě PVK pomocí bezproudového pokovování. Zmíněná technika si ale vyžaduje úpravu vrstvy polymeru. Buď probíhá adsorpce  $\text{SnCl}_2^-$ , nebo je vrstva upravena plazmou. V prvním případě



ionty  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  redukuje stříbrné ionty ( $\text{Ag}^+$ ) a tak jsou na povrchu PVK vytvořena katalytická centra pro tvorbu dalšího kovového stříbra. Úprava plasmou změnila hydrofobní vlastnosti povrchu PVK na hydrofilní změnou funkčních skupin. Změna funkčních skupin proběhne pouze na povrchu, do hloubky pouze několika desetin nanometru, takže vlastnosti zbytku objemu polymeru zůstanou zachovány. Upravený amoniakální roztok je pak po kapkách aplikován na vrstvu PVK.

Uvedenou technikou, probíhající za běžných okolních podmínek bez nutnosti použití ochranné atmosféry nebo vytvoření vakua, se podařilo připravit dostatečně homogenní funkční elektrodu. Velikou výhodou je levná a jednoduchá příprava, což by mohlo vést k nahrazení běžně užívaných napařovacích metod. Nicméně, další vývoj, zejména v oblasti stability takto připravených zařízení, je nutnou podmínkou pro zavedení metody do běžného použití.

### 3.5.5 Nežádoucí jevy v OLED

U jednovrstvého zařízení se vyskytují dva jevy, které nepříznivým způsobem ovlivňují vlastnosti OLED. V první řadě je to příliš vysoká bariéra na rozhraní elektroda–organická vrstva bránící injekci elektronů a děr. Další záporná vlastnost konjugovaných polymerů je malá afinita k elektronům, což vede k rychlejšímu vedení děr v organickém filmu. Ke vzniku excitonů tak nedochází v celém objemu organické vrstvy, ale v oblasti blíže katodě. Jako jedno řešení se ukázalo při připojení vyššího napětí. To s sebou ale přineslo další problém v podobě zvýšené difúze kovových iontů z povrchu elektrod do emisní vrstvy. Zde pak tyto ionty vytvářely zhášecí místo pro excitony. Kovové ionty a samotné připojení vysokého napětí výrazně snižovaly účinnost OLED. Jako řešení uvedených problémů se ukázala konstrukce vícevrstvných OLED, jejichž princip bude uveden v dalším textu.

### 3.5.6 Vícevrstvé OLED

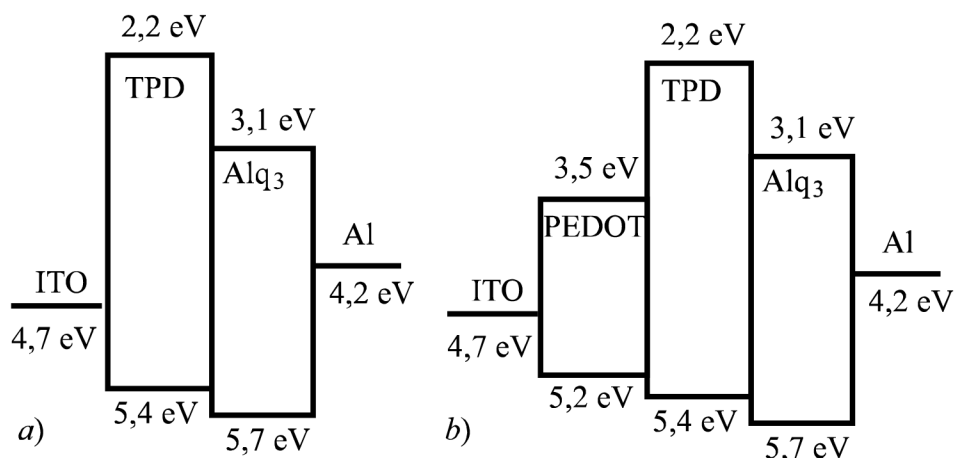
Struktura vícevrstvných OLED se od jednoduchých liší pouze v počtu zařazených vrstev organických polovodičů. Základní elektrody jsou formovány ze stejných látek jako u jednovrstvných (viz. *kap. 3.5.3* a *kap. 3.5.4*), proto bude v této části vysvětlena funkce přidávaných organických vrstev.

### 3.5.7 Mezivrstvy organických polovodičů

Organické materiály použité pro vytvoření vrstev mají od sebe rozdílné elektronové vlastnosti. Odlišují se různou elektronovou afinitou, ale hlavně různě velikou výstupní prací. Této vlastnosti může být využito pro snížení energetické bariéry na rozhraní elektroda–organický materiál. Tím se velmi zjednoduší injekce náboje a zvýší se účinnost zařízení.

Na *Obr. 3.8* jsou zobrazeny energetické pásové diagramy, které ukazují, jak je možné snižovat energetickou bariéru. Do původní OLED struktury ITO/TPD/Alq<sub>3</sub>/Al je přidána vrstva PEDOT, čímž se změnilo uspořádání zařízení na ITO/PEDOT/TPD/Alq<sub>3</sub>/Al. PEDOT je 3,4-polyethylendioxythiofen, TPD je *N,N*-diphenyl-*N,N*-bis(3-methyl)-1,1-biphenyl-4,4-diamin), Alq<sub>3</sub> je aluminium tris(8-hydroxyquinolin). Velikost bariéry mezi ITO a PEDOT se zmenší o 0,2 eV na hodnotu 0,5 eV (ITO a PEDOT tvoří alternativní elektrodu) a bariéra mezi PEDOT a TPD je 0,2 eV. Z uvedeného lze konstatovat, že hlavní část bariéry je posunuta na rozhraní ITO-PEDOT a redukována bariéra je na rozhraní PEDOT-TPD. Z nedávných studií vyplývá, že právě bariéra mezi dvěma organickými vrstvami má největší vliv na injekci a vedení kladných děr. Proto v konfiguraci ITO/PEDOT/TPD/Alq<sub>3</sub>/Al dochází k velkému navýšení celkové účinnosti [7].

Na stejném základě může být ovlivněna injekce elektronů z katody. Jedna z látek používaná ke snížení bariéry je právě Alq<sub>3</sub>.



Obr. 3.8 Energetická pásová struktura vícevrstevných OLED. (b) rozložení energetické bariéry pro injekci děr zařazením vrstvy PEDOT.

### 3.6 Vedení a akumulace náboje v organických polovodičích

Pro popis vedení a akumulace náboje v organický polovodičích je důležité znát parametry lokalizovaných energetických stavů. Tím jsou myšleny jejich hustota, energetické a prostorové rozložení a jejich profil.

Existuje několik metod zabývajících se studiem vlastností samotných nosičů náboje a lokalizovaných energetických stavů. Pro určení všech lokalizovaných stavů je v praxi nutná kombinace různých postupů a technik. Mezi ty nejpoužívanější patří metoda proudů omezených prostorovým nábojem (Space Charge Limited Current, SCLC).

Podoba matematické rovnice popisující SCLC závisí od tvaru elektrody. S ohledem na předchozí popisované OLED bude dále pojednáno o SCLC pro planární elektrody.

Volt-ampérová charakteristika SCLC spektroskopie umožňuje určení elektronické struktury místních stavů a z toho lze usuzovat na některé detaily spojené s vedením náboje.

#### 3.6.1 Vedení náboje v ideálním polovodiči

Z elektronového hlediska je ideální polovodič takový, který ve své struktuře nemá žádné energetické pasti. Ve struktuře jsou pouze takové nosiče náboje, které jsou tepelně excitované. Jejich koncentraci lze vyjádřit pomocí Boltzmanovy rovnice

$$n_{f0} = N_C \exp\left(\frac{E_{C0} - E_{F0}}{kT}\right), \quad (6)$$

kde  $N_C$  je efektivní hustota stavů v pásu,  $E_{C0}$  je energie na horní hranici zakázaného pásu a  $E_{F0}$  je energie Fermiho hladiny,  $k$  je Boltzmanova konstanta a  $T$  je teplota. V takovém případě se proud řídí podle známého Ohmova zákona

$$I_\Omega = e\mu n_{f0} F_L A = j_\Omega A, \quad (7)$$

kde  $e$  je elementární náboj,  $\mu$  pohyblivost náboje,  $n_{f0}$  koncentrace volných nosičů náboje,  $F_L$  intenzita elektrického pole,  $A$  plocha vzorku a  $j_\Omega$  je proudová hustota. Volt-ampérová charakteristika má v takovém případě zcela lineární charakter [8].

### 3.6.2 Vedení náboje v reálných polovodičích

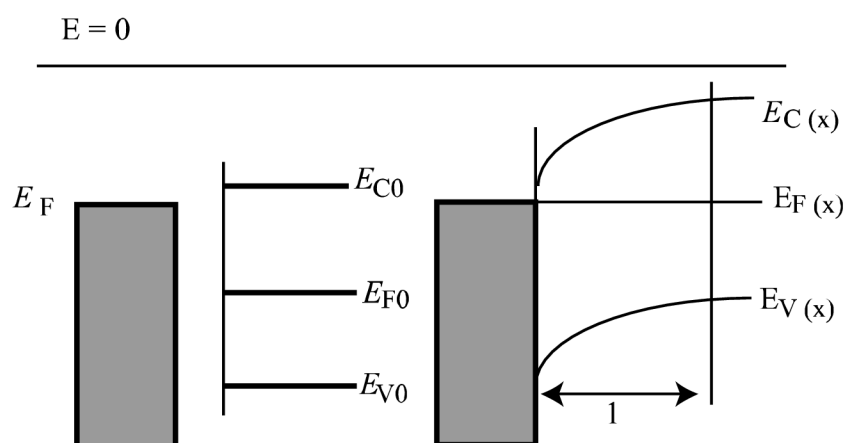
Reálný polovodič ve své struktuře vždy obsahuje místní energetické stavy, které ovlivňují koncentraci nosičů náboje. Ve skutečnosti většina elektronů a děr v zařízeních s organickým polovodičem je dodávána z vnějších zdrojů, například injekcí z vhodné elektrody, nebo jsou generovány pomocí fotonů o vhodné energii. V porovnání s dodanými nosiči je množství tepelně generovaných nábojů malé.

Pro injekci náboje do polovodičové vrstvy je zapotřebí vhodného kontaktu, který umožní navýšení koncentrace náboje. Je nazýván ohmickým kontaktem a neovlivňuje proudovou hustotu ve vrstvě polovodiče.

V předchozím textu bylo uvedeno, že elektrody i samotné organické materiály můžeme charakterizovat pomocí velikosti výstupní práce. Dojde-li ke kontaktu elektrody a organického polovodiče, nastává difúze elektronů a vzniká energetická bariera jako rozdíl ve velikostech výstupních prací. Vyrovnáním Fermiho hladin v celém vzorku je dosažena tepelná rovnováha. Obr. 3.9 znázorňuje formování energetických hladin po kontaktu elektrody s organickým materiálem. U rozhraní je v takovém případě značně větší koncentrace elektronů než v jiných částech vzorku. To znamená, že na rozdíl od polovodiče popsaném v kapitole 3.6.1 je koncentrace nosičů náboje prostorově závislá

$$n_f(x) = N_C \exp\left(\frac{E_C(x) - E_F(x)}{kT}\right), \quad (8)$$

kde  $N_C$  je efektivní hustota energetických stavů v pásu,  $E_C(x)$  je prostorově závislá energie na horní hranici zakázaného pásu a  $E_F(x)$  je energie Fermiho hladiny,  $k$  je Boltzmanova konstanta a  $T$  teplota.



Obr. 3.9 Energetické schéma elektrody a organického materiálu před a po kontaktu. Vznik prostorového náboje. 1) vznik tzv. rezervoáru náboje.

Podobná situace nastává také u opačně nabitě elektrody, kde má organický vzorek mnohem menší výstupní práci než elektroda. U tohoto rozhraní vzniká naopak jakýsi rezervoár

kladných nosičů náboje, děr. Tím vzniká ve vzorku vnitřní elektrické pole. Jestliže je k zařízení připojeno vhodné napětí umožňující transport injektovaného náboje, vzniklý proud je pak ovlivněn prostorovým nábojem (viz. *kap.* 3.6.3).

### 3.6.3 Voltampérová charakteristika SCLC

Za předpokladu, že tepelně generovaných nosičů náboje je zanedbatelně málo k množství z vnějšku injektovaných nosičů a nebudeme-li uvažovat příspěvek difúzního proudu, můžeme vzniklý proud pospat rovnicí

$$j = \frac{9}{8} \mu \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{U_L^2}{L^3}, \quad (9)$$

kde  $U_L$  je přiloženého napětí a  $L$  je tloušťka vzorku. Rovnice se nazývá Childův zákon a popisuje základní volt-ampérovou charakteristiku v izolátorech a polovodičích.

V reálných vzorcích ale existují takové energetické stavy (pasti), které ovlivňují počet nosičů náboje. Jedním z takových stavů jsou monoenergetické pasti. Rovnice popisující volt-ampérovou charakteristiku, která je ovlivněna přítomností tohoto energetického stavu, má tvar

$$j = \frac{9}{8} \mu \varepsilon_0 \varepsilon_r \Theta \frac{U_L^2}{L^3}. \quad (10)$$

Od rovnice (9) se liší pouze tím, že je vynásobena parametrem  $\Theta$ , který je definován jako

$$\Theta = \frac{n_f(x)}{n_f(x) + n_t(x)}, \quad (11)$$

kde  $n_f$  je koncentrace volných nosičů náboje a  $n_t$  je koncentrace „uvězněných“ nosičů náboje. Z rovnice vyplývá, že parametr  $\Theta$  musí být menší nebo roven jedné ( $\Theta \leq 1$ ). Avšak proud zůstává úměrný čtverci připojeného napětí ( $j \sim U^2$ ).

Existují i materiály, ve kterých je distribuce  $h(E)$  lokalizovaných stavů exponenciální

$$h(E) = H_t \exp\left(\frac{E - E_c}{kT_c}\right), \quad (12)$$

kde  $T_c$  je teplota exponenciální distribuce a je vždy vyšší než teplota okolí ( $T_c > T$ ). Pro volt-ampérovou charakteristiku vrstevnatých (sendvičových) zařízení platí rovnice

$$j = e \mu N_c \left[ \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r l}{e H_t (l+1)} \right]^l \left( \frac{2l+1}{l+1} \right)^{(l+1)} \frac{U_L^{l+1}}{L^{(2l+1)}}, \quad (13)$$

kde parametr  $l = T_c/T$  a ten je vždy větší než jedna ( $l > 1$ ).

### 3.6.4 Impedanční spektroskopie (IS)

Impedanční spektroskopie patří mezi elektroanalytické metody, pomocí kterých se dají určit některé elektronické vlastnosti materiálů. Na základě měření vodivosti vzorků lze určit parametry charakterizující volné i vázané náboje.

Při použití impedanční spektroskopie jsou měřeny některé známé funkce, například impedance ( $Z$ ), admitance ( $Y$ ), permitivita ( $\epsilon$ ) a modulární funkce ( $M$ ).

Metoda je založena na přímém měření impedance. Může být také měřen fázový posun reálné a imaginární složky výsledného proudu při dané frekvenci. Použitím exaktního matematického modelu založeného na fyzikální teorii mohou být analyzována experimentálně získaná data pro daný systém elektroda–materiál.

Pro výklad naměřených dat je vhodná konstrukce tzv. Cole-Cole diagramů. V ortogonálním systému os je na osu  $x$  vynesena reálná složka impedance (rezistance), na osu  $y$  pak složka imaginární (reaktance).

IS patří mezi standardní a široce rozšířené metody díky její jednoduchosti a snadné dostupnosti.

#### 3.6.4.1 Impedance

Impedance ( $Z$ ) patří mezi důležité funkce IS. Matematický popis má tvar

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)}, \quad (14)$$

kde  $U(t) = U_m \sin(\omega t)$  je monochromatický signál obsahující jednotlivé frekvence  $f = \omega/2\pi$ . Popsaný signál je aplikován na vzorek a po průchodu jeho objemem je detekován výsledný proud  $I(t)$ .  $I(t) = I_m \sin(\omega t + \varphi)$ , kde  $\varphi$  je fázový posun mezi připojeným napětím a snímaným proudem. Impedance leží v komplexní rovině, takže má svoji reálnou a imaginární složku ( $Z = a + jb$ ). Reálná část impedance se nazývá rezistance ( $R$ ) a imaginární část je reaktance ( $X$ ). Matematicky se tyto veličiny popisují vztahy

$$\operatorname{Re}(Z) = |Z| \cos \varphi = R \quad (15)$$

$$\operatorname{Re}(Z) = |Z| \sin \varphi = X \quad (16)$$

Impedance je závislá na frekvenci. Měření IS je založeno na měření  $Z$  jako funkce  $f$  nebo  $\omega$  v široké frekvenční oblasti.  $Z(\omega)$  poskytuje informace o elektrických vlastnostech celého systému elektroda–materiál.

IS může být využita i pro měření funkcí příbuzných impedanci, tzv. imitancí. Jsou užívány k jednoduchým oboustranným přepočtům mezi paralelním a sériovým zapojením. Mezi ně například patří již zmíněné admitance ( $Y$ ) (kap. 3.6.4.2), permitivita ( $\epsilon$ ) (kap. 3.6.4.3) a modulární funkce ( $M$ ) (kap. 3.6.4.3).

#### 3.6.4.2 Admitance

Vztah mezi admitancí a impedancí je  $Y = Z^{-1}$ . Následujícími rovnicemi můžeme vyjádřit  $Z$  a  $Y$  v podmínkách pro odporové a kapacitní komponenty

$$Z(\omega) = R_s(\omega) - jX_s(\omega), \quad (17)$$

$$Y(\omega) = G_p(\omega) + jB_p(\omega), \quad (18)$$

kde  $X_s$  je reaktance (sériové zapojení) vyjádřená vztahem

$$X_s = [\omega C_s(\omega)]^{-1} \quad (19)$$

a  $B_p$  je susceptance (paralelní zapojení) definovaná jako

$$B_p = \omega C_p(\omega). \quad (20)$$

### 3.6.4.3 Modulární funkce $M$ a elektrická permitivita $\varepsilon$

Modulární funkce ( $M$ ) a elektrická permitivita ( $\varepsilon$ ) jsou další příbuzné funkce impedance ( $Z$ ). Lze je vyjádřit rovnicemi

$$M = j\omega C_c Z, \quad (21)$$

$$\varepsilon = M^{-1} = \frac{Y}{j\omega C_c}, \quad (22)$$

kde  $C_c = \varepsilon S_c / l$  je kapacita vzorku s elektrodami o ploše  $S_c$  a  $l$  je vzdálenost mezi elektrodami.

Vztahy mezi uvedenými funkcemi získanými pomocí impedanční spektroskopie jsou uvedeny v *Tab. II*. Modulární funkce  $M$  je fakticky komplexní permeabilita a  $K$  je konstanta vyjádřená vztahem

$$K = j \frac{S_c \omega}{l}. \quad (23)$$

*Tab. II* Vztahy mezi funkcemi měřenými pomocí IS.

	$M$	$Z$	$Y$	$\varepsilon$
$M$	$M$	$KZ$	$KY$	$\varepsilon^{-1}$
$Z$	$K^{-1}M$	$Z$	$Y^{-1}$	$K^{-1}\varepsilon^{-1}$
$Y$	$KM^{-1}$	$Z^{-1}$	$Y$	$K\varepsilon$
$\varepsilon$	$M^{-1}$	$K^{-1}Z^{-1}$	$K^{-1}Y$	$\varepsilon$

### 3.6.5 Stabilita polymerních OLED

Jeden z důležitých parametrů, které musí OLED splňovat, aby bylo možné jejich užití v širším měřítku, je životnost zařízení. Provozní doba závisí na způsobu použití vyrobených elektronických prvků. Rozmezí se pohybuje od 100 h do 10 000 h. Právě nízká doba použitelnosti polymerních OLED bránila mnoho let jejich průmyslové výrobě. Stabilita se rozděluje do dvou tříd na stabilitu standardní a praktickou. Standardní je taková, kdy okolí

OLED je tvořeno pouze inertním plynem, zatímco praktická určuje dobu použití při vystavení zařízení běžným okolním podmínkám. OLED je tedy vystaveno působení vzdušné vlhkosti a všem ostatním složkám obsažených v atmosféře. Za těchto podmínek je životnost velice krátká. Proto musí být kladen veliký důraz na kvalitní zapouzdření, které zabraňuje degradaci. Doba použitelnosti je časový interval, za který se emise světla sníží na 50% své původní intenzity.

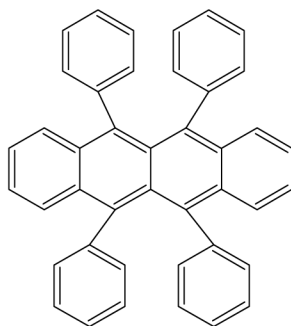
Příprava vrstvy ITO je rozhodujícím parametrem pro výkon polymerních OLED. Základem je kvalitní chemické čištění, které ale nemusí být dostačující. V dalším stupni je využito UV záření, které zvyšuje koncentraci kyslíku na povrchu vrstvy. To má příznivý vliv na injekci děr do polymerní struktury. Na druhou stranu kyslík není v ITO kvalitně vázaný a dochází k jeho uvolňování. Může pronikat do vrstvy polymeru, kde přispívá k degradaci polymerních řetězců. Proto byly vyvinuty alternativní elektrody zvyšující stabilitu OLED. V *kap. 3.5.7*, kde jsou popisovány mezivrstvy v OLED, byla použita látka PEDOT ke snížení energetické bariéry pro injekci děr. Zařazením vrstvy PEDOT ale také dochází k enormnímu nárůstu stability. Podle některých studií se doba použitelnosti po zařazení vrstvy PEDOT zvýší až 10krát [9]. Dále může být použita menší tloušťka polymerní vrstvy ve srovnání s jednovrstevnou OLED, což snižuje pravděpodobnost vzniku elektrických zkratů. Nevýhodou ovšem je veliká afinita ke vzdušné vlhkosti, proto musí být zařízení velice kvalitně zapouzdřeno.

K velkému prodloužení trvanlivosti dochází také při dopování některých konjugovaných systémů přímo do děr-vodivých vrstev. Například přidání látky rubrenu (*Obr. 3.10*) do vrstvy TPD (OLED struktury ITO/TPD+rubren/Alq<sub>3</sub>/MgAg) se doba použití zvýší 10krát [10].

Ve většině aktivních polymerů dochází k foto-degradaci způsobující přerušování uhlíkových řetězců a tak dochází ke zkrácení konjugovaných systémů. K tomuto opět velmi přispívá okolní vzdušná vlhkost, ale hlavně atmosférické plyny. Už jen nepatrná koncentrace defektů vzniklých díky foto-degradaci vede k enormnímu poklesu účinnosti EL. Opět je tedy potřeba zabránit pronikání vzduchu do zařízení.

Katoda je ve většině případů tvořena napařenou vrstvou kovu. Kovy obecně jsou velice náchylné ke korozi způsobené vlhkostí a atmosférickými plyny. Proto za běžných podmínek vzniká koroze i na rozhraní mezi elektrodou a polymerní vrstvou, která vede ke snížení účinnosti celé OLED. Koroze je pozorována jako jednotlivé černé skvrny. Během pracovní doby nedochází k navýšení jejich počtu, ale k nárůstu plochy. Výsledkem růstu je ztráta aktivní plochy elektrody injekující elektrony. Počet černých děr je závislý od tloušťky elektrody. Čím je vrstva tlustší, tím nižší počet černých skvrn. Základem vzniku černých skvrn bývá velmi malá částice například prachu. Ta při napařování může způsobit vznik malé dírky, která umožňuje průchod vzduchu na rozhraní elektroda polymerní film a tím jsou dodávány komponenty pro růst center koroze. Jestliže je zařízení obklopeno inertní atmosférou, nedochází k žádnému nárůstu korozní vrstvy.

Shrnutím uvedených procesů probíhajících ve všech vrstvách OLED je zřejmé, že hlavními parametry pro dobu použitelnosti jsou stabilita anody a znemožnění přístupu okolní atmosféry k vyrobeným elektronickým zařízením.



Obr. 3.10 Chemická struktura rubrenu.

### 3.7 Spin coating

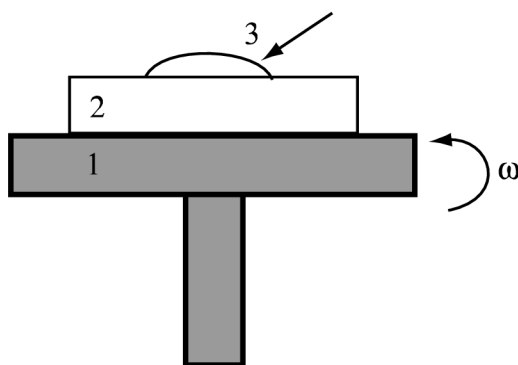
Spin coating (rotační nanášení) je metoda užívaná hlavně v mikroelektronickém průmyslu pro přípravu tenkých polovodičových vrstev. Zařízení využívající uvedenou techniku se nazývá spin-coater. Příprava tenkých vrstev zahrnuje několik kroků. Podložka, na které má být vytvořen film, se položí na otočný disk spin-coateru. Následně je aplikován vzorek na podložku, která může být v klidu a nebo už rotuje. Kapalina, aplikovaná do středu otáčení, díky odstředivé síle začne radiálně téct směrem od osy rotace, přebytečné množství se dostane zcela mimo podložku a tak dochází k redukci tloušťky vrstvy ( $w$ ).

Počátečné množství kapaliny má zanedbatelný vliv na konečnou tloušťku filmu. Naopak viskozita ( $\eta$ ), která je závislá na počáteční koncentraci roztoku, a úhlová rychlost ( $\omega$ ) jsou jejími základními parametry. Se zvyšující se úhlovou rychlostí ( $\omega$ ) se tloušťka filmu ( $d$ ) zmenšuje. Pro rychlost danou ze začátku dochází k rychlé redukci vrstvy ( $d$ ), ale s postupem času rychlost redukce značně klesá. Závislost šířky vrstvy ( $d$ ) na dynamické viskozitě ( $\eta$ ), hustotě roztoku ( $\rho$ ) a na úhlové rychlosti ( $\omega$ ) spin-coateru lze vyjádřit základní rovnicí

$$w = \left( \frac{\eta}{4\pi\rho\omega^2} \right)^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}. \quad (24)$$

Existují i složitější vztahy zahrnující změny v roztoku při odpařování rozpouštědla nebo newtonovské chování nanášeného materiálu [12].

Touto metodou se běžně připravují vrstvy polymerních izolantů, ale hlavně tenké vrstvy vodivých polymerů a pigmentů pro elektroluminiscenční displeje.



Obr. 3.11 Ukázka přípravy tenkých vrstev technikou spin-coating, 1) rotační disk, 2) skleněná podložka, 3) roztok polymeru,  $\omega$  je úhlová rychlost



### 3.8 Napařování tenkých vrstev

Pevné materiály se začnou vypařovat, když jsou zahřáté na dostatečně vysokou teplotu. K tomu může docházet nejprve přes změnu na kapalný stav a teprve potom na stav plynný. Tenká vrstva následně vzniká kondenzací par na chladnější podložce. Připojením vakua dosáhneme efektu, který posunuje bod varu směrem k nižším teplotám. Metoda byla používána hlavně pro napařování kovových elektrod, nicméně ji lze použít i pro nízkomolekulové organické materiály. Rychlost vypařování  $G$  z povrchu při teplotě  $T$  je dána Langmuirovou rovnicí

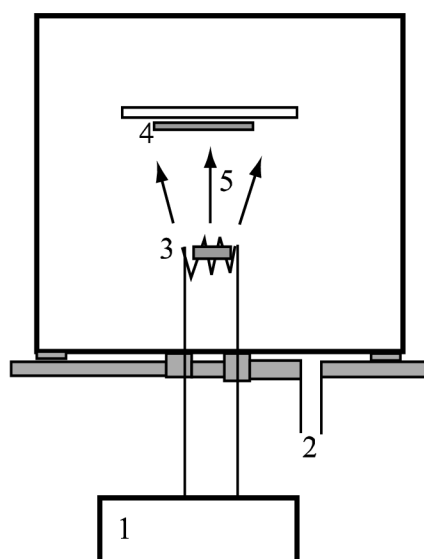
$$G = p \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (25)$$

kde  $p$  je tenze par materiálu při teplotě  $T$ ,  $M$  je molekulární hmotnost a  $R$  je plynová konstanta. Pro vznik vrstvy je také nutné snížení tlaku v zařízení. Tím se sníží počet kolízi mezi atomy plynu a částicemi vypařovaného materiálu. Navíc se zabrání v kontaminaci vrstvy korozivními činidly.

Napařování se skládá z několika rozlišitelných kroků: přeměna pevné nebo kapalně fáze na plynnou, transport par materiálu ke vzorku a posledním krokem je kondenzace par.

První krok vyžaduje dodání dostatečného množství tepelné nebo mechanické energie. Lze použít různé techniky jako je zahřívání pomocí odporových pecí, radiofrekvenční zahřívání, zahřívání pomocí elektronového ozařování, nebo dodávání energie pomocí laserových impulzů.

V některých případech může docházet ke vzniku odlišných struktur na napařeném vzorku, než jakou má strukturu původní odpařovaný materiál, a to vede ke zhoršení požadovaných vlastností vrstvy. U metody „bleskového“ napařování, při které malé částičky kovů neustále padají na rozžhavený povrch a tak dochází k velmi rychlému odpařování, je změna struktury částečně odstraněna.

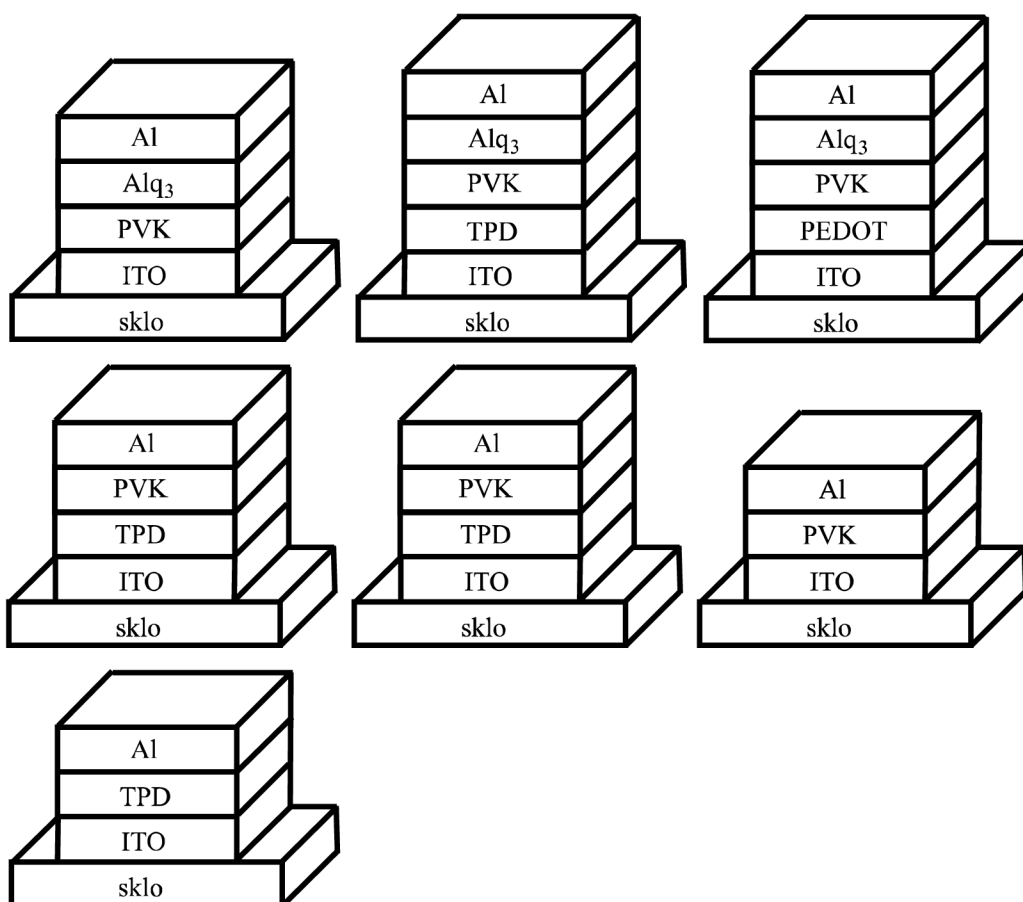


Obr. 3.12 Schéma přístroje pro vakuové napařování. Snížení tlaku výrazně posunuje teplotu varu k nižším teplotám. 1) zdroj energie, 2) připojené vakuum, 3) ohřev materiálu, 4) napařovaná podložka, 5) páry materiálu.

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Uspořádání vzorků

Pro měření volt-ampérových a impedančních charakteristik byly připraveny planární heterovrstevné (vícevrstevné) OLED různého složení. Všechny vzorky měly katodu tvořenou napařenou vrstvou hliníku (Al). Také anoda byla u všech variant stejná, skládající se z vrstvy ITO na skleněné podložce. Vzorky se od sebe lišily počtem mezivrstev a použitím různých organických materiálů (*Obr. 4.1*) (*Tab. III*).

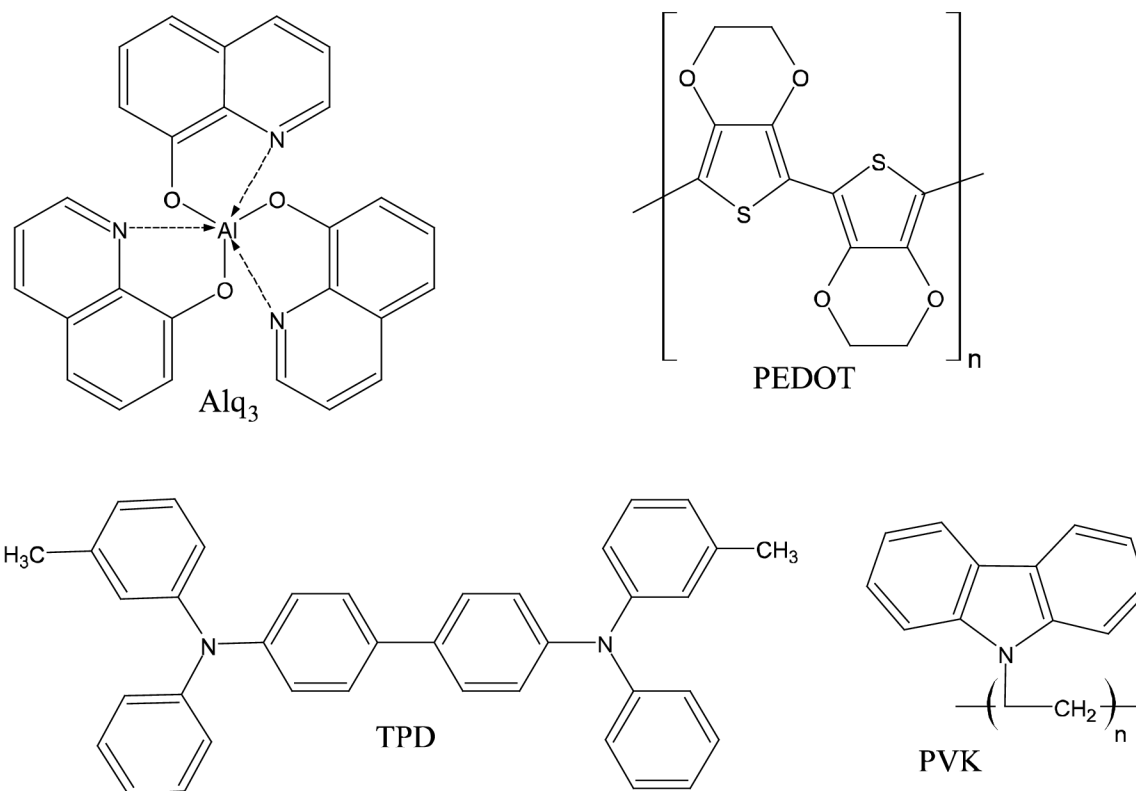


*Obr. 4.1* Struktura připravených OLED. U všech vzorků jsou stejně připravené elektrody, ale jsou zařazeny různé organické mezivrstvy ovlivňující injekci a transport náboje (viz. *Tab. III*).

*Tab. III* Uspořádání připravených vzorků

číslo vzorku	struktura
1	ITO / PVK / Alq <sub>3</sub> / Al
2	ITO / TPD / PVK / Alq <sub>3</sub> / Al
3	ITO / PEDOT / PVK / Alq <sub>3</sub> / Al
4	ITO / TPD / PVK / Al
5	ITO / PEDOT / PVK / Al
6	ITO / PVK / Al
7	ITO / TPD / Al

## 4.2 Chemická struktura použitých látek

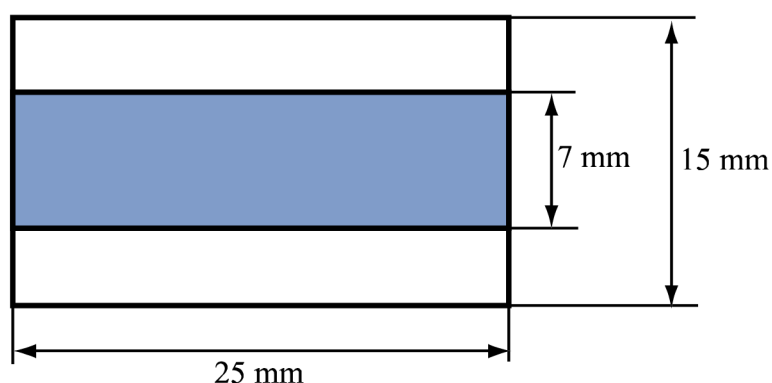


Obr. 4.2 Chemické struktury PVK, PEDOT, Alq<sub>3</sub> a TPD

## 4.3 Příprava vzorků

### 4.3.1 Příprava vrstvy ITO

Nosičem vrstvy ITO standardně bývá transparentní skleněná podložka (ITO-sklo). Pro měření byly připraveny ITO-skla o rozměrech 25 mm × 15 mm. Část ITO vrstvy na okrajích byla odleptána pomocí vodíku (H<sub>2</sub>) (reakce zinku (Zn) a ředěné kyseliny chlorovodíkové (HCl)). Vznikl tak pruh ITO asi 7 mm široký ve středu skla, plnící roli elektrody. Odleptané části skla již nevedou elektrický proud, čehož je využito při konstrukci hliníkových katod.



Obr. 4.3 Připravené skleněné desky s pruhem ITO vrstvy (anoda) ve středu vzorku.

Následovalo důkladné několikastupňové mechanické a chemické čištění připraveného ITO-skla. Nejprve byly vzorky mechanicky omyty po dobu 5ti minut tenzidem, po opláchnutí vodou a destilovanou vodou byly vloženy do kádinky s destilovanou vodou. Zde byly ponechány v klidu 30 minut a pak byly v kádince přemístěny do ultrazvuku na dalších 30 minut. Následně byly vyjmuty a předány na dvě minuty do methanolu, pak následovalo sušení. Po sušení probíhala opět sonifikace, tentokrát 15 minut v acetonu, a opět se skla nechala uschnout. Nakonec se ITO-skla vložila do chloroformu, nechají 30 minut v ultrazvuku a usušila se. Po čistícím procesu se vložila do uzavřené nádoby a nechala deponovat izopropanolem.

#### 4.3.2 Příprava a nanášení polymerů na ITO-skla

K rozpuštění polymeru PVK, který není moc dobře rozpustný, se použila směs rozpouštědel chloroformu a toluenu v poměru 9:1. Vzniklý roztok byl na ITO-sklo, nebo na vrstvy TPD či PEDOT, nanášen pomocí metody spin-coating (*kap. 3.7*) při 1500 ot/min po dobu 45 sekund.

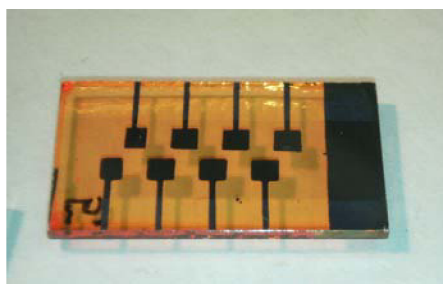
Pro přípravu vrstvy PEDOT se připravil roztok chloroformu, toluenu, polymeru pro PEDOT a iniciátoru (oxidantu) v poměru 3:3:1:1. Roztok byl na ITO-sklo aplikován opět technikou spin-coating při nastavení 1000 ot/min po dobu 1 minuty. Šířka takto připravené vrstvy je asi 100 nm. Vrstva je kvalitně vytvrzená po 24 hodinách. Po vytvrzení byl z vrstvy pomocí methanolu vymýván iniciátor, aby PEDOT získal lesklý charakter.

#### 4.3.3 Příprava vrstvy TPD a Alq<sub>3</sub>

Vrstvy TPD a Alq<sub>3</sub> byly připraveny metodou vakuového napařování (*kap. 3.8*).

#### 4.3.4 Napaření hliníkové elektrody

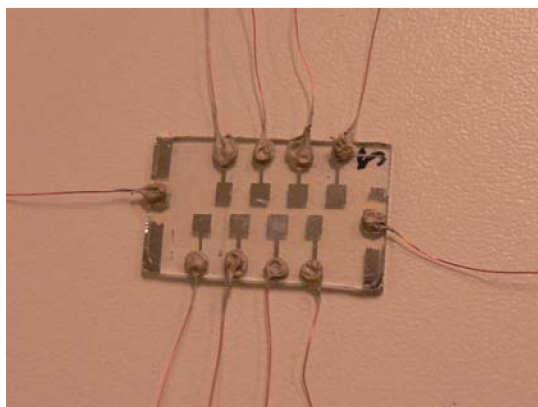
Na poslední organickou vrstvu v připravené vícevrstevné OLED bylo rovnoměrně metodou vakuového napařování zformováno vždy 8 hliníkových (Al) elektrod (*kap. 3.8*).



Obr. 4.4 Tvar osmi napařených hliníkových katod na poslední vrstvě organického materiálu.

#### 4.3.5 Kontaktování elektrod

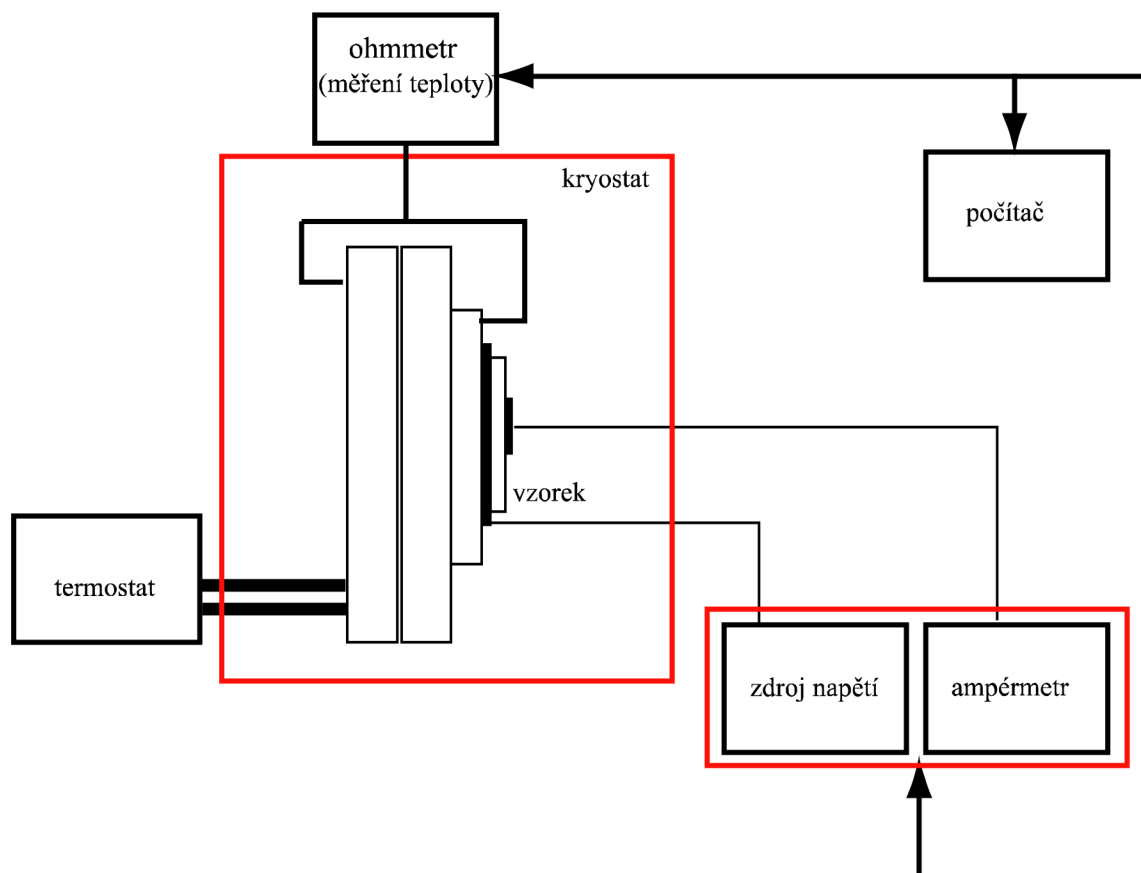
Nejprve byly na užších stranách odstraněny všechny nanesené materiály, aby mohlo být provedeno kontaktování ITO vrstvy (anody). K napařeným elektrodám byly připojeny vodiče, kterými byl propojen vzorek s měřicí aparaturou. Měděné (Cu) drátky jsou dodávány v plastovém izolátoru, proto byly konce opáleny v plameni a vyčištěny v kyselině chlorovodíkové. Jeden konec drátku byl přilepen stříbrnou pastou (koloidní stříbro) k elektrodě a druhý byl připraven na připojení k aparatuře. Takto byly nakontaktovány všechny elektrody.



Obr. 4.5 Vzorek s přidáním měděnými drátky. Konečná podoba vzorku.

#### 4.4 Stejnosměrná měření

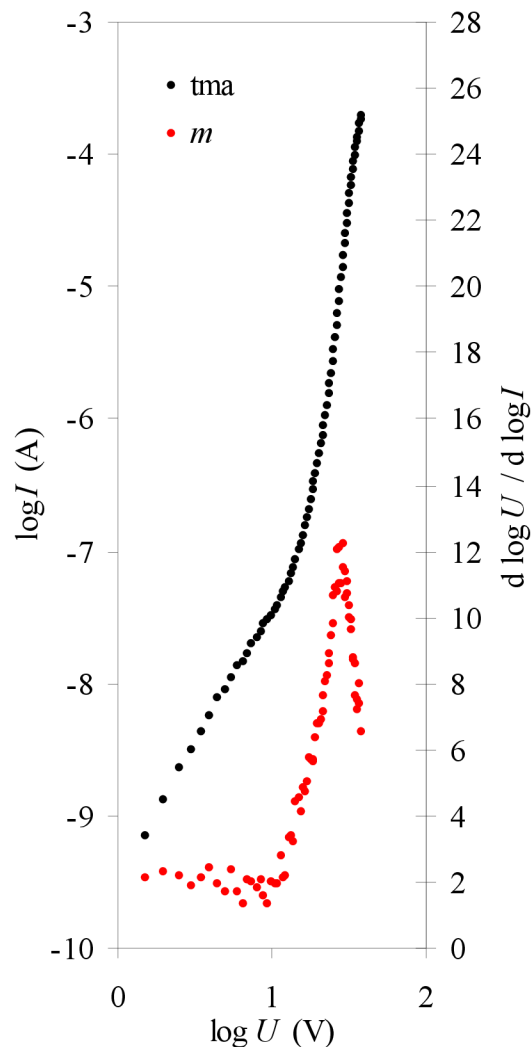
Stejnosměrným měřením lze získat závislosti proudu na napětí, tzv. volt-ampérové charakteristiky (viz. *kap. 3.6.3*). Byl také zkoumán vliv osvětlení na elektronické vlastnosti vzorků (fotoproud). Schéma celé měřicí aparatury je zobrazeno na *Obr. 4.6*. Vzorek byl umístěn do kryostatu, ve kterém byly udržovány konstantní podmínky (teplota a tlak argonu (Ar)) po celou dobu měření. K osvětlení vzorku sloužila halogenová lampa, před kterou byl umístěn tepelný filtr, pohlcující infračervené záření. Jako měřicí přístroj byl použit elektroměr Keithley 6517 řízený z osobního počítače.



Obr. 4.6 Schéma aparatury pro stejnosměrné měření.

Měření probíhá tak, že na vzorek je přiloženo stejnosměrné napětí a za vzorkem je snímán proud. Vstupní napětí je rovnoměrně zvyšováno a za vorkem je snímána odezva proudu. Tím získáme volt-ampérové charakteristiky (Obr. 4.7).

Volt-ampérová charakteristika je pospána pomocí rovnic (10) a (13), ze kterých vyplývá, že závislost proudu na napětí je  $I \sim U^m$ , kde  $m = (l + 1) = (d \log I / d \log U)$ . Je-li  $m$  rovno dvěma, tak je proud ovlivněn monoenergetickou pastí. Při  $m > 2$  je ve vzorku zastoupeno exponenciální rozdělení lokalizovaných energetický stavů. Vynesením závislosti  $m = f(\log U)$  lze z jejích konstantních intervalů určit přímo hodnotu  $m$ . Na Obr. 4.7 je závislost konstantní kolem hodnoty  $m = 2$ . Z toho vyplývá, že proud je ovlivněn monoenergetickou pastí. Z dalšího rostoucího průběhu závislosti se dá očekávat přechod k dalším energetickým stavům. V některých případech je závislost konstantní pro  $m = 1,5$ . To může být způsobeno vlivem vlastností kontaktu na výsledky měření. Při stejnosměrném měření se, na rozdíl od impedančního měření, tento vliv neodliší a dochází k posunutí uvedené závislosti.

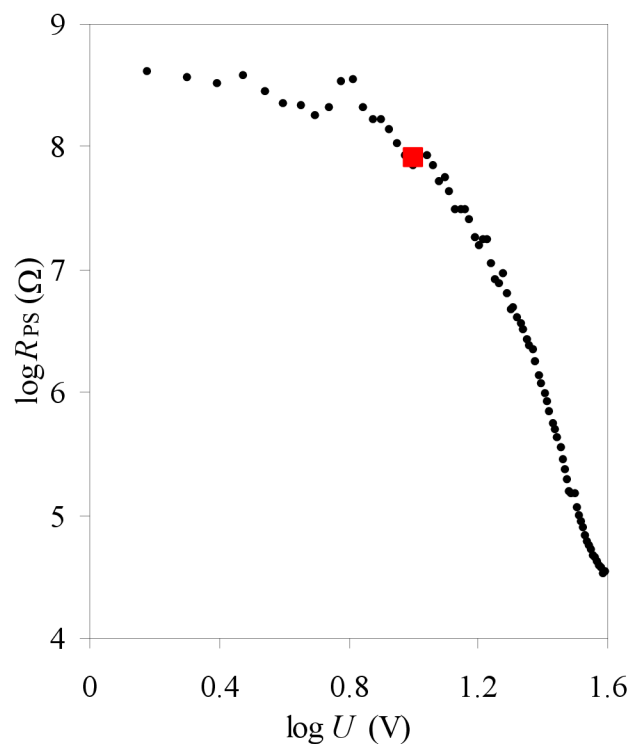


Obr. 4.7 Volt-ampérová charakteristika vzorku 2 (temnotní proud) doplněná o závislost  $m = f(\log U)$ , kde  $m = (d \log I / d \log U)$  je parametr, který charakterizuje proudy omezené prostorovým nábojem.

Data získaná ze stejnosměrného měření mohou být použita pro kontrolu výsledků získaných z impedančních měření. Je porovnávána hodnota odporu  $R_M$ , vypočítaná z dat z impedanční spektroskopie, s vypočítanými hodnotami  $R_{PS}$  podle vztahu

$$R_{PS} = \frac{U}{I} \cdot \frac{1}{m} = \frac{U}{I} \cdot \frac{d \log U}{d \log I}, \quad (26)$$

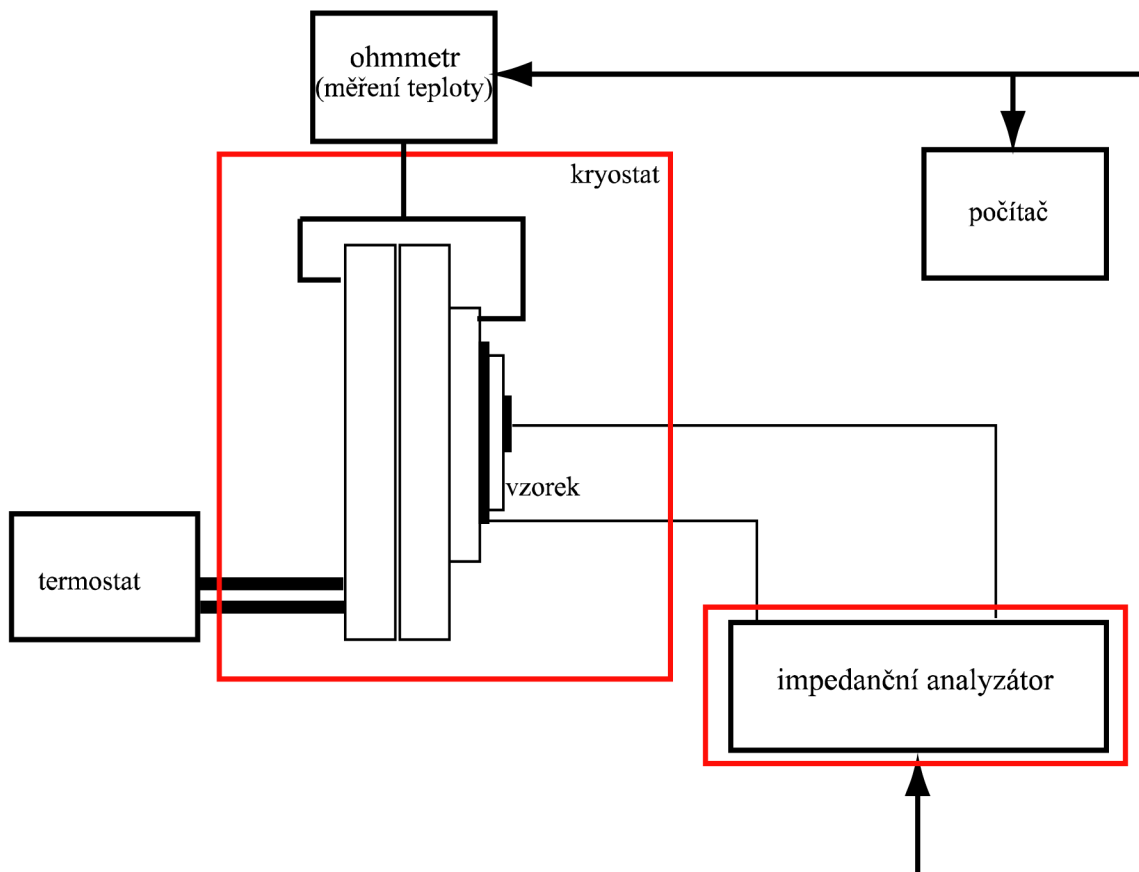
kde  $U$  je napětí a  $I$  proud ze stejnosměrného měření. Na *Obr. 4.8* je zobrazena závislost vypočítaných hodnot na logaritmu napětí ( $R_{PS} = f(\log U)$ ) a vypočítaná hodnota  $R_M$  z impedančního měření. Shoda mezi výsledky stejnosměrných a střídavých měření ukazuje na stejný vliv vodivosti na transport náboje (je ovlivněn typem polovodiče). Odchytky mohou být způsobeny vlivem kontaktu při stejnosměrném měření.



*Obr. 4.8* Závislost  $\log R_{PS} = f(\log U)$ . Hodnoty  $R_{PS}$  byly vypočítány z dat získaných při stejnosměrném měření. Zvýrazněný bod je hodnota  $R_M$  vypočítaná z dat získaných při impedančním měření.

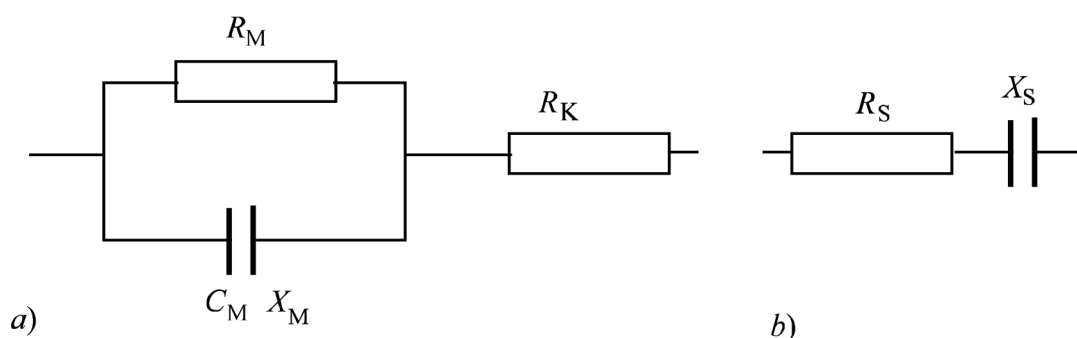
#### 4.5 Impedanční spektroskopie (střídavé měření)

Součástí aparatury pro IS jsou stejné jako u stejnosměrného měření a plní i stejné funkce, je ale použitý jiný měřicí přístroj (HP 4197), který je zároveň i zdrojem napětí. (*Obr. 4.9*). Opět byl zkoumán vliv osvětlení na elektronické vlastnosti vzorku. Nejprve byl vzorek proměřen za tmy, poté bylo provedeno měření při osvětlení halogenovou lampou.



Obr. 4.9 Schéma aparatury pro měření impedanční spektroskopie.

Model vzorku byl chápán jako paralelní zapojení rezistoru s odporem  $R_M$  a kondenzátoru s kapacitou  $C_M$ . Vzorek je v sériovém zapojení s odporem kontaktu  $R_K$ . Měření ale probíhalo jako sériové zapojení dynamického odporu vzorku  $R_S$  a kapacity  $C_S$ , kde hodnota  $R_S$  je dána součtem  $R_M$  a  $R_K$  ( $R_S = R_M + R_K$ ).

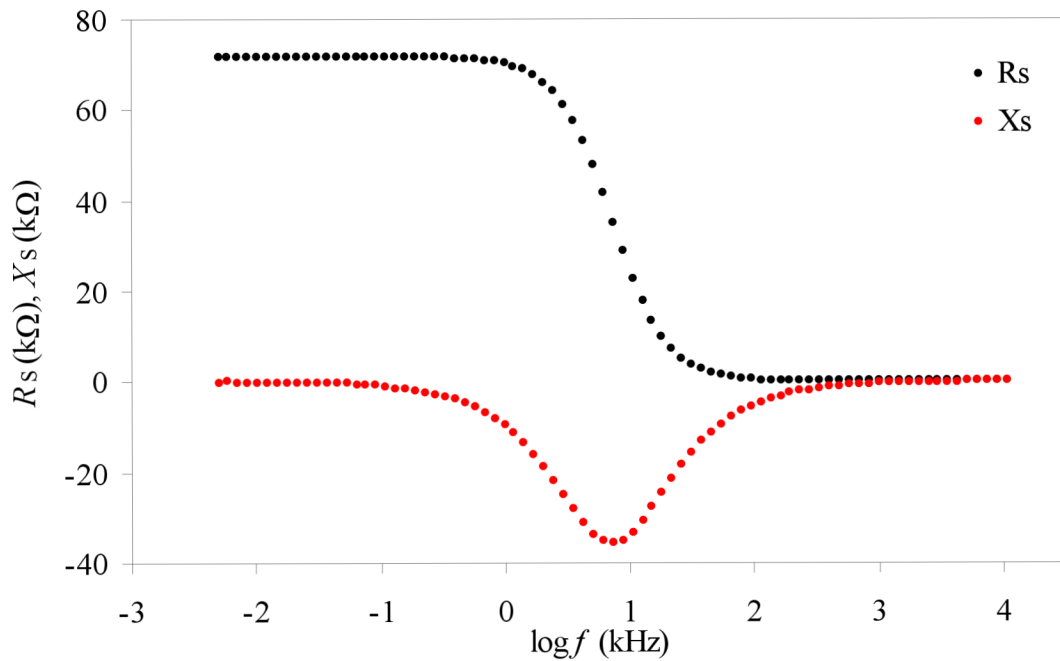


Obr. 4.10 Modely měření vzorku pomocí impedanční spektroskopie. a) vzorek je chápán jako paralelní zapojení odporu  $R_M$  a kapacity  $C_M$  v sériovém zapojení s odporem kontaktu  $R_K$ , b) měření probíhá jako sériové zapojení dynamického odporu  $R_S$  a kapacity  $C_S$  při konstantním stejnosměrném předpětí (BIAS).

Impedanční spektroskopii byly získány hodnoty reálných ( $R_S$ ) a imaginárních ( $X_S$ ) složek impedance ( $Z$ ) v závislosti na frekvenci ( $f$ ) přiloženo napětí (Obr. 4.11). Konstantní průběhy



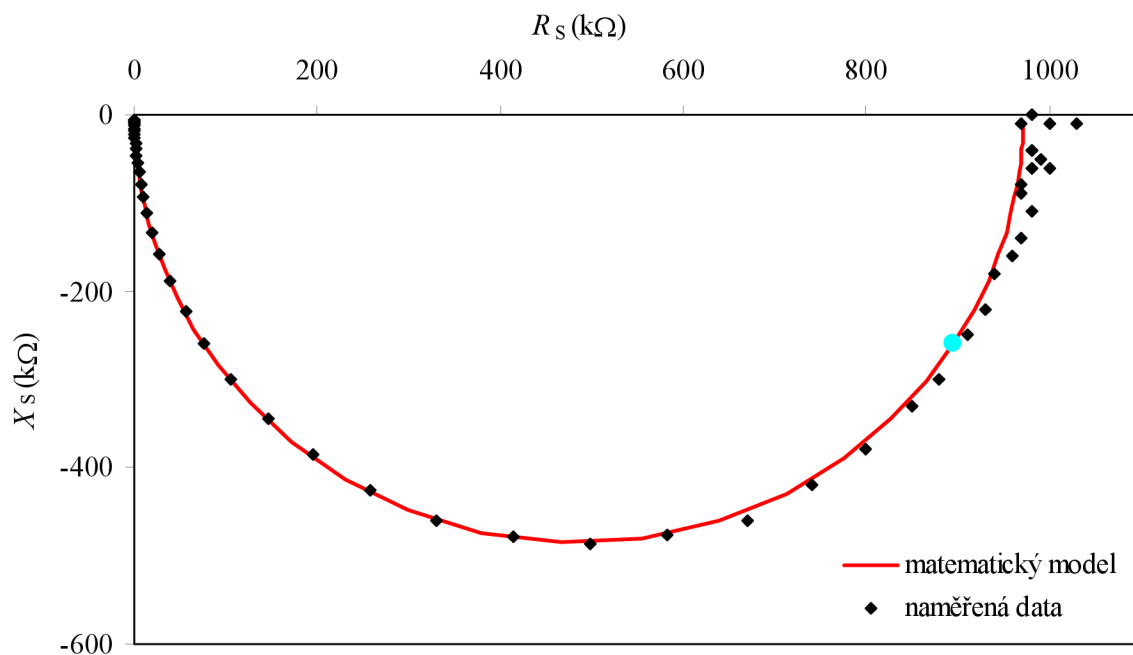
závislosti  $R_s = f(\log f)$  v okrajových částech určují hodnoty  $R_M$  a  $R_K$ . Minimum v zobrazené závislosti  $X_s = f(\log f)$  určuje frekvenci, při které je hodnota  $C_M$ , podle rovnice (19), nejvyšší.



Obr. 4.11 Závislost naměřených hodnot rezistance ( $R_s$ ) a reaktance ( $X_s$ ) na logaritmu frekvence ( $\log f$ ) u vzorku 3 bez osvětlení.

Ideální tvar Cole-Coleova diagramu je půlkružnice se středem na reálné ose komplexní roviny. (Obr. 4.12). V místě, kde se dotýká reálné osy se nachází hodnota odporu  $R_M$ . Matematický popis kružnice je vyjádřen vztahem

$$X_s^2 + \left( R_s - \frac{R_M}{2} \right)^2 = \left( \frac{R_M}{2} \right)^2. \quad (27)$$

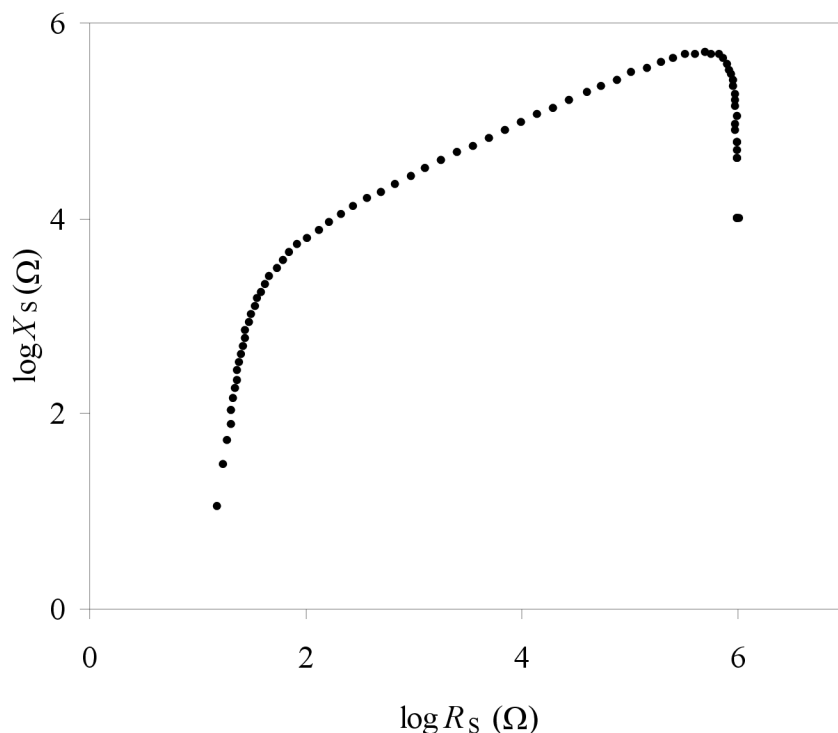


Obr. 4.12 Cole-Cole diagram vzorku 5 při osvětlení. Sestrojená závislost  $X_S = f(R_S)$  je proložena matematickým modelem, podle kterého byly spočítány hodnoty  $R_M$  a  $C_M$ .

Jednoduchou úpravou a zlogaritmováním rovnice (27) dostaneme vztah

$$\ln X_S = \frac{1}{2} \ln R_S + \ln(R_M - R_S), \quad (28)$$

jehož grafická podoba je zobrazena na Obr. 4.13. Je-li Cole-Cole diagram ideální půlkružnice, musí mít směrnice střední části závislosti hodnotu 0,5. Z krajních poloh závislosti mohou být odečteny hodnoty  $\ln R_K$  a  $\ln(R_K + R_M)$ . Z grafu jasně vyplývá, že hodnota  $R_K$  je v porovnání s hodnotou  $R_M$  velmi malá, proto je při dalších výpočtech pro zjednodušení zanedbána.



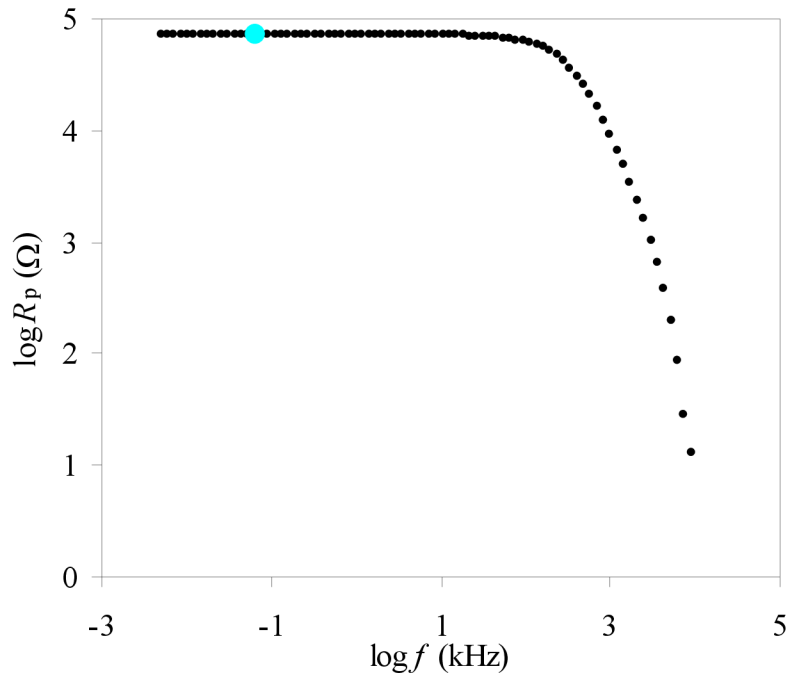
Obr. 4.13 Závislost  $\ln X_S = f(R_S)$  u vzorku 5 při osvětlení. Z grafu mohou být odečteny hodnoty  $R_K$  a  $R_P$  v místech, kde závislost strmě klesá.

Data získaná při měření v sériovém zapojení ( $X_S$  a  $R_S$ ) jsou přepočítána do zapojení paralelního podle rovnic

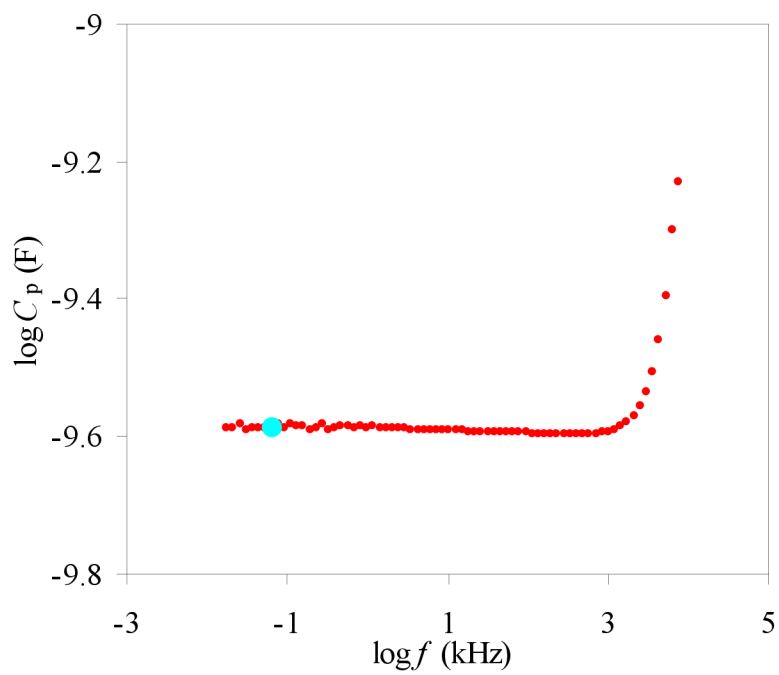
$$R_P = \frac{X_S^2 + R_S^2}{R_S} \quad (29)$$

$$C_P = \frac{X_S}{(X_S^2 + R_S^2)\omega} \quad (30)$$

Ze závislostí  $\log R_P = f(\log f)$  a  $C_P = f(\log f)$  (Obr. 4.14 a Obr. 4.15) se určí hodnoty, pomocí kterých se vypočítá výsledná hodnota  $R_M$  a  $C_M$ . Průběh závislostí je na dlouhém intervalu frekvencí konstantní, proto mohou být vybrány různé hodnoty  $X_P$  a  $R_P$  odpovídající frekvencím z tohoto intervalu, ale výsledné hodnoty  $R_M$  a  $C_M$  budou mít stále stejnou velikost. Takto vybrané body jsou zvýrazněny v grafech na Obr. 4.12, Obr. 4.14 a Obr. 4.15.



Obr. 4.14 Závislost  $R_p = f(\log f)$  u vzorku 3 bez osvětlení. Ze souřadnic zvýrazněného bodu se vypočítá hodnota  $R_M$ .



Obr. 4.15 Závislost  $C_p = f(\log f)$  u vzorku 3 bez osvětlení. Ze souřadnic zvýrazněného bodu se vypočítá hodnota  $C_M$ .

## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 5.1 Stejnoseměrné měření

U vzorků bylo z naměřených volt-ampérových charakteristik studováno, jaký vliv mají zařazené vrstvy TPD, PEDOT a Alq<sub>3</sub> na injekci a transport náboje v připravených vrstevnatých OLED. Další studie byly zaměřeny na vliv osvětlení na elektronické vlastnosti vzorků. Základní struktura ITO / PVK / Al byla ve vzorku č. 6 a ostatní vzorky byly odvozeny od ní. Pozitivní vliv je takový, kdy při přiložení napětí o stejné velikosti je u různých vzorků snímán vyšší proud.

#### 5.1.1 Lokalizované energetické stavy (SCLC)

Ze stejnosměrného měření bylo studováno, jaké lokalizované energetické stavy se rozkládají v objemu vzorku. Derivace  $m = d \log I / d \log U$  byla v grafu vynesena v závislosti na  $\log U$  (Obr. 5.1) a z konstantních částí závislosti byly určeny konkrétní hodnoty  $m$  (Tab. IV).

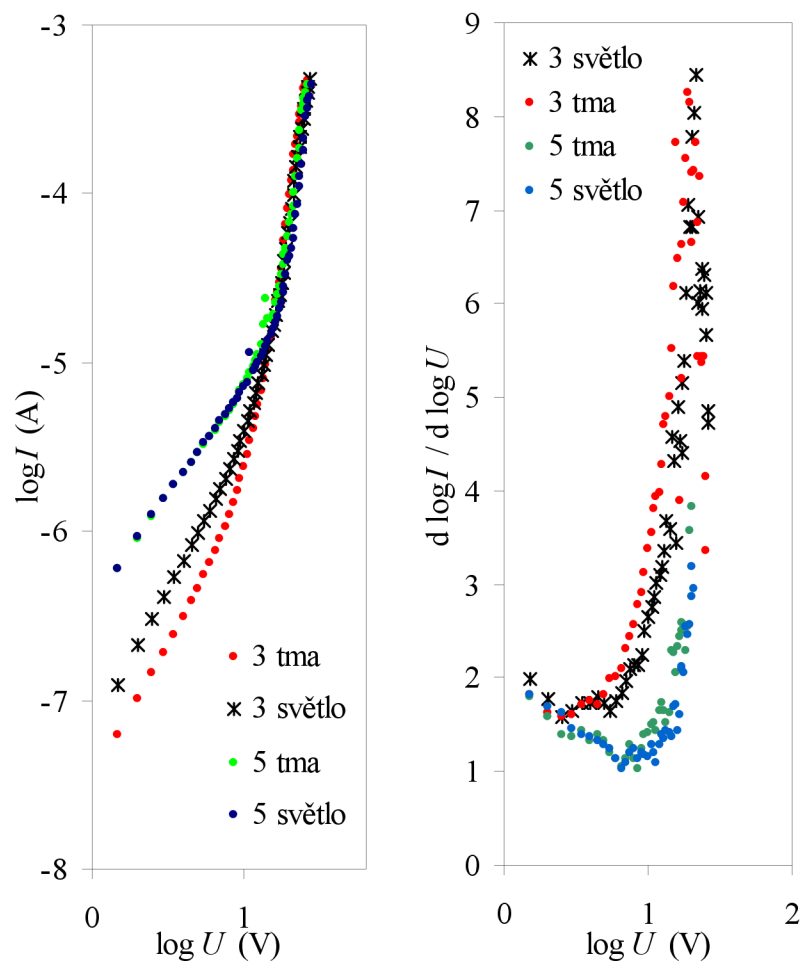
Ve všech vzorcích, kromě vzorku 6, se nacházel pouze jeden interval, na kterém byla závislost konstantní. Na tomto intervalu se hodnota  $m$  pohybovala mezi 1,5 – 2. V případě hodnoty 2 vyplývá přímo z rovnice (9), že se jedná o monoenergetickou past. Hodnota  $m = 1,5$  není vhodná pro dosažení do žádné rovnice popisující volt-ampérovou charakteristiku, neboť  $m$  má být větší než dvě. Je ale třeba uvažovat vliv kontaktů, který při stejnosměrném měření ovlivňuje měřené hodnoty proudu. Nejde tak odlišit vlastnosti samotného objemu polymeru od vlastností obou kontaktů. Proto pro hodnoty  $m = 1,5 - 2$  bylo určeno, že jsou vhodné pro dosažení do rovnice (9), která popisuje přítomnost monoenergetické pasti.

Vzorek 6 byl výjimkou, protože závislost  $m = f(\log U)$  měla na dvou intervalech napětí konstantní průběh. Pro napětí do 4 V byl  $I \sim U^1$ , což je závislost popsána Ohmovým zákonem, a nazývá se ohmický proud. Hodnota  $m = 1,5$  odečtená z dalšího průběhu závislosti ukazuje stejně jako u ostatních vzorků na monoenergetickou past.

Exponenciální rozdělení lokalizovaných energetických stavů nebylo ve vzorku určeno, neboť se v průběhu závislosti  $m = f(\log U)$  nenacházela žádná z hodnoty  $m$  větší než 2.

Tab. IV Hodnoty  $m$  určující místní energetické stavy ve vzorcích.

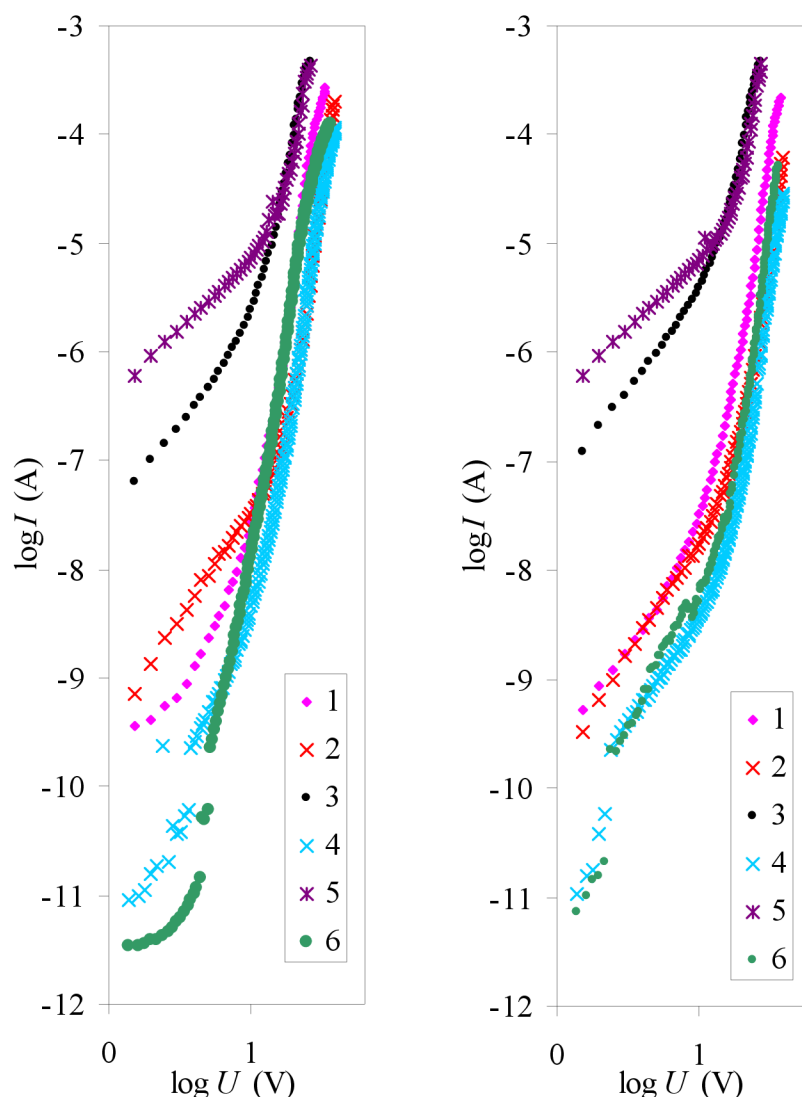
vzorek číslo	tma	světlo
	$m$	$m$
1	2	2
2	2	2
3	1,5	1,5
4	2	2
5	1,5	1,5
6	1	1
	1,5	1,5



Obr. 5.1 Na levém grafu jsou zobrazeny volt-ampérové charakteristiky u vzorků 3 a 5 pro porovnání vlivu osvětlení a zařazení vrstvy  $\text{Alq}_3$ . Na pravém grafu je pro vzorky 3 a 5 vynešena závislost  $m = f(\log U)$ , kde  $m = d \log I / d \log U$ , pro určení lokalizovaných energetických stavů.

### 5.1.2 Vliv TPD a PEDOT

Z Obr. 5.2 je patrný vliv zařazení vrstvy PEDOT ve vzorcích 3 a 5 na posunutí volt-ampérové charakteristiky k vyšším hodnotám proudu, zejména v oblastech přiložených nízkých napětí (do 10ti voltů). U vzorku s vrstvou TPD není snížení energetické bariéry tak významné, což dokazuje srovnání volt-ampérových charakteristik vzorků 6 a 4. Byla tedy potvrzena teorie diskutovaná v kapitole 3.5.7. Zařazením vrstvy PEDOT do struktury elektronické součástky dojde k významnému pozitivnímu ovlivnění elektronických vlastností. PEDOT radikálně snižuje energetickou bariéru pro injekci kladných děr, to má za následek zvýšení tzv. děrového proudu při připojení nízkých napětí a to vede k nárůstu celkového měřeného proudu. Navíc zařazení vrstvy TPD tvoří vyšší bariéru pro případný proud elektronů směrem k anodě (Obr. 3.8) a tím snižuje elektronový proud, který je součástí celkového proudu. Lze tedy konstatovat, že mnohem výhodnější pro injekci a transport náboje je zařazení vrstvy PEDOT.



Obr. 5.2 Porovnání volt-ampérových charakteristik všech vzorků. Na prvním grafu jsou zobrazeny charakteristiky pro neosvětlený vzorek (temnotní proud), na druhém osvětlený (foto proud).

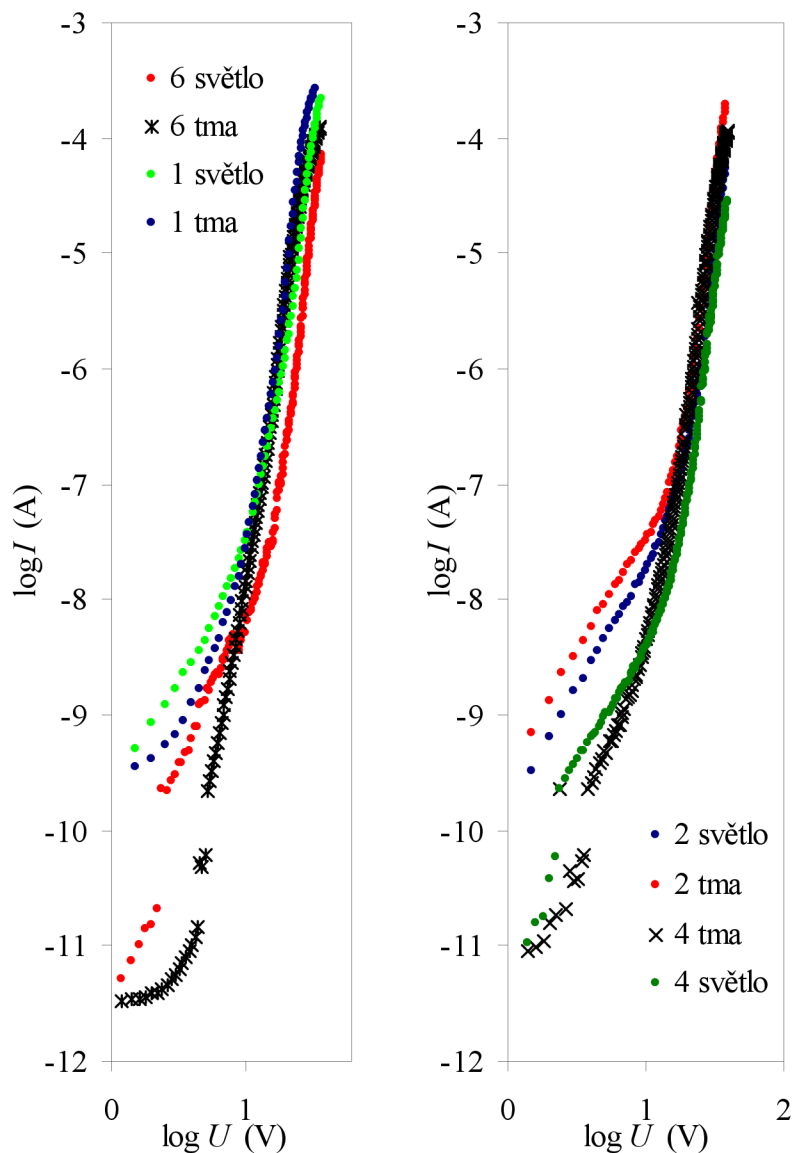
### 5.1.3 Vliv Alq<sub>3</sub>

Pro určení vlivu Alq<sub>3</sub> byly naměřené charakteristiky rozděleny do tří skupin. V každé z nich byly dvě charakterizující vzorky, které se od sebe lišily pouze zařazením právě vrstvy Alq<sub>3</sub> (Obr. 5.3 a Obr. 5.1).

Z grafu na Obr. 5.1 zachycující charakteristiky pro vzorky 3 a 5 je vidět negativní vliv vrstvy Alq<sub>3</sub>. Proud pro napětí do 10ti voltů je vyšší pro strukturu vzorku bez zařazení vrstvy (vzorek 5).

V dalších dvou skupinách má ale zařazení vrstvy Alq<sub>3</sub> pozitivní vliv na měřené charakteristiky (Obr. 5.3). Podle teorie by vrstva Alq<sub>3</sub> měla usnadňovat injekci elektronů do objemu organického polovodiče. To ale v případě vzorků 3 a 5 nebylo potvrzeno. Jednou z možných vysvětlení, jak vznikly odlišnosti při porovnávání teorie a pokusu, je příprava vrstvy Alq<sub>3</sub>. V době přípravy vzorků bylo Alq<sub>3</sub> přímo vakuově napařováno na vrstvu PVK. I přes kvalitní přípravu součástky s důrazem na čistotu připravovaných vrstev zřejmě nebylo možné zajistit dostatečně stabilní a funkční rozhraní PVK / Alq<sub>3</sub>. Proto se při dnešních přípravách vrstev Alq<sub>3</sub> nejprve vrstva polymeru upraví plasmou, čímž se zvýší adheze a tím

kvalita samotné vrstvy i rozhraní. Z provedeného postupu přípravy a měření součástek nelze tedy vyjádřit jednoznačný závěr popisující vliv látky  $\text{Alq}_3$  na injekci a transport náboje v připravených OLED.



Obr. 5.3 Volt-ampérové charakteristiky zobrazující vliv osvětlení a zařazení vrstvy  $\text{Alq}_3$  u vzorků 1, 2, 4 a 6.

#### 5.1.4 Vliv osvětlení

Vliv osvětlení je v porovnání s vlivem vrstev TPD, PEDOT nebo  $\text{Alq}_3$  velmi malý. Z grafů na Obr. 5.1 a Obr. 5.3 lze určit, že pro vzorky 1, 3, 4 a 6 má osvětlení pozitivní vliv, zatímco pro vzorek 2 negativní a u vzorku 5 nemá osvětlení žádný vliv.

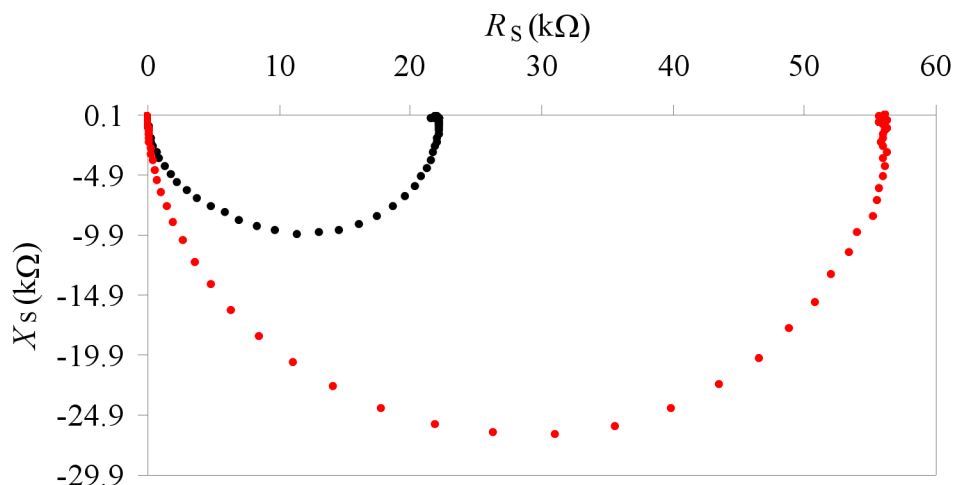
Z posunů volt-ampérových charakteristik je patrné, že fotoproud není významně vyšší než temnotní proud, proto připravené součástky nejsou považovány za fotovodivé.



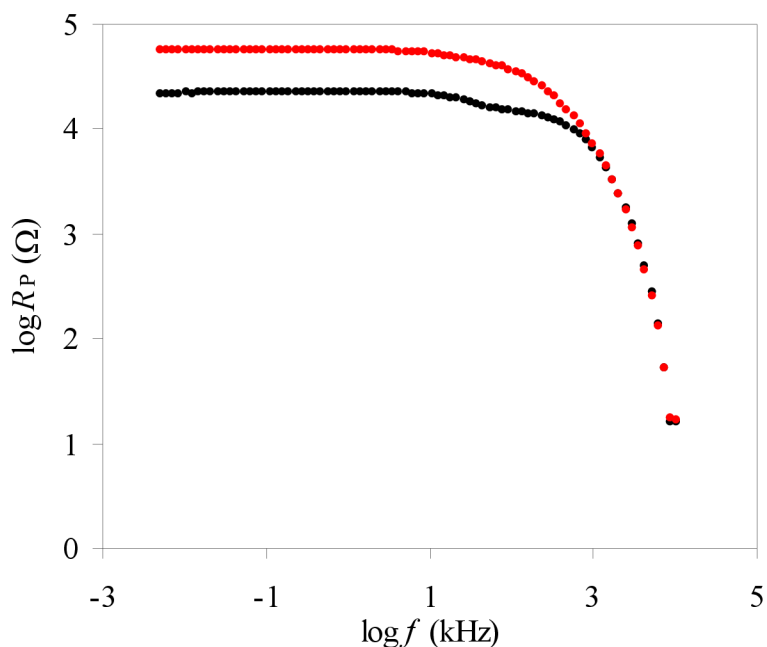
## 5.2 Střídavé (impedanční) měření

### 5.2.1 Impedanční charakteristiky

Při impedančním měření se naměřená data u různých elektrod jednoho vzorku za stejného předpětí lišila (Obr. 5.4 a Obr. 5.5). Pravděpodobně to bylo způsobeno formováním vzorku při stejnosměrném měření. Zde se ukázalo jako velice vhodné porovnání vypočítaných hodnot  $R_{TS}$  ze stejnosměrného měření a hodnot  $R_M$  z měření impedančního pro určení správné hodnoty výsledku.



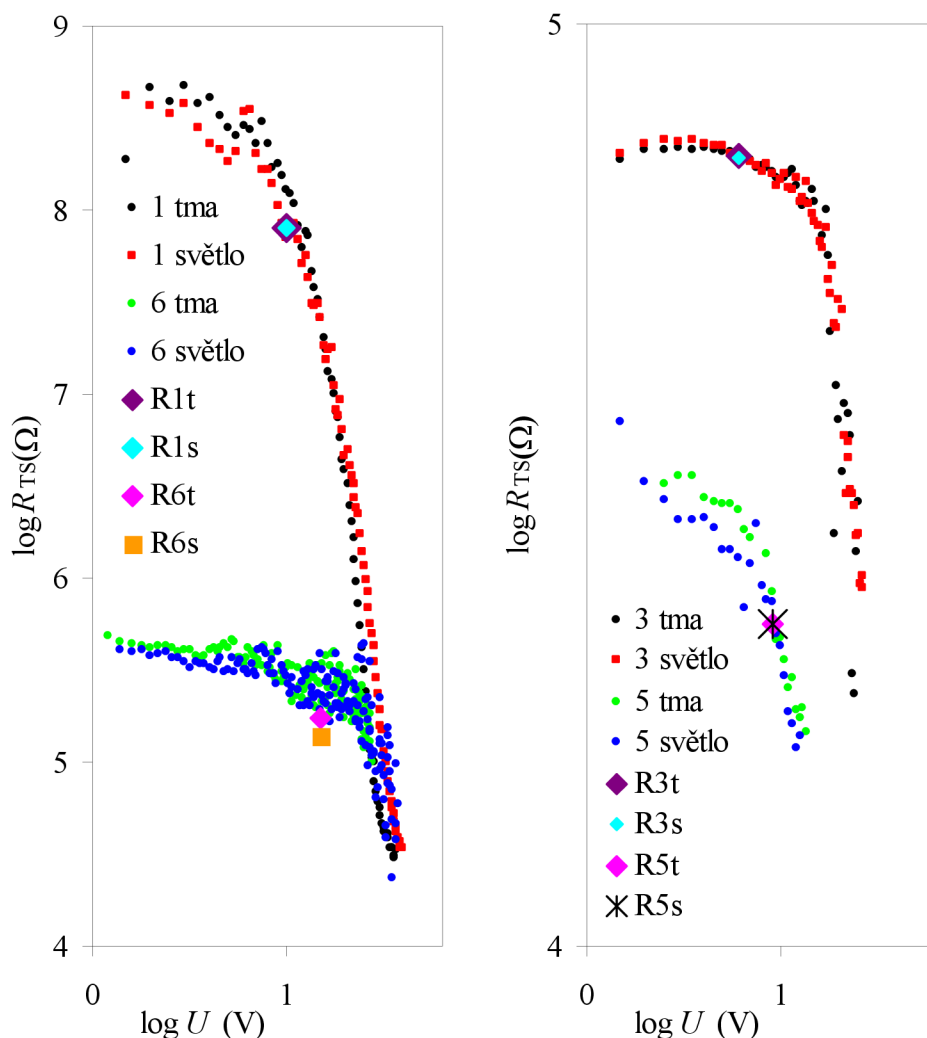
Obr. 5.4 Cole-Cole diagram pro dvě různé elektrody u vzorku 5 při stejném předpětí (BIAS).



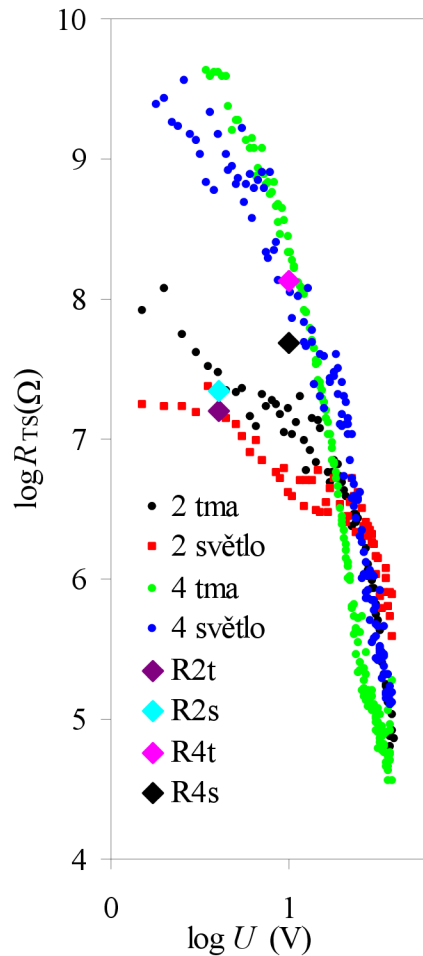
Obr. 5.5 Závislost  $\log R_P = f(\log f)$  pro dvě různé elektrody u vorku 5 při stejném předpětí (BIAS).

## 5.2.2 Porovnání impedanční spektroskopie se stejnosměrným měřením

Z důvodu odlišných výsledků z různých elektrod při impedančním měření, byly výsledné hodnoty  $R_M$  ověřeny výpočtem z dat získaných ze stejnosměrného měření podle rovnice (26). Na Obr. 5.6 a Obr. 5.7 jsou znázorněny závislosti  $\log R_{TS} = f(\log U)$  a vypočítané hodnoty  $R_M$ . Z grafů vyplývá, že vypočítané hodnoty z obou měření se takřka shodují. To je důležitý poznatek pro další studie elektronických vlastností připravených součástek, neboť kombinací obou měření mohou být ověřovány výsledky mezi sebou. S tím souvisí i budoucí konstrukce měřících přístrojů.



Obr. 5.6 Závislost  $\log R_{ST} = f(\log U)$  pro porovnání vypočítaných hodnot ze stejnosměrného a střídavého měření. Zvýrazněné body jsou hodnoty  $R_M$  vypočítané z dat získaných impedanční spektroskopií. 1 tma a 1 světlo jsou výsledky pro vzorek 1 při neosvětleném a osvětleném vzorku. Body R1t a R1s jsou hodnoty  $R_M$  pro měření osvětleného a neosvětleného vzorku 1. Stejný způsob označení platí i pro vzorky 6, 3 a 5.



Obr. 5.7 Závislost  $\log R_{ST} = f(\log U)$  pro porovnání vypočítaných hodnot ze stejnosměrného a střídavého měření. Zvýrazněné body jsou hodnoty  $R_M$  vypočítané z dat získaných impedanční spektroskopii. 2 tma a 2 světlo jsou výsledky pro vzorek 2 při neosvětleném a osvětleném vzorku. Body R2t a R2s jsou hodnoty  $R_M$  pro měření osvětleného a neosvětleného vzorku 2.

### 5.2.3 Vliv TPD a PEDOT

Ze sloupcového grafu na Obr. 5.8, který zobrazuje vypočítané hodnoty dynamického odporu  $R_M$ , je patrný zejména vliv vrstvy PEDOT ve vzorcích 3 a 5. Hodnoty  $R_M$  jsou u těchto součástek nejmenší, to znamená, že zlepšují elektronové vlastnosti, zvyšují vodivost a injekci náboje.

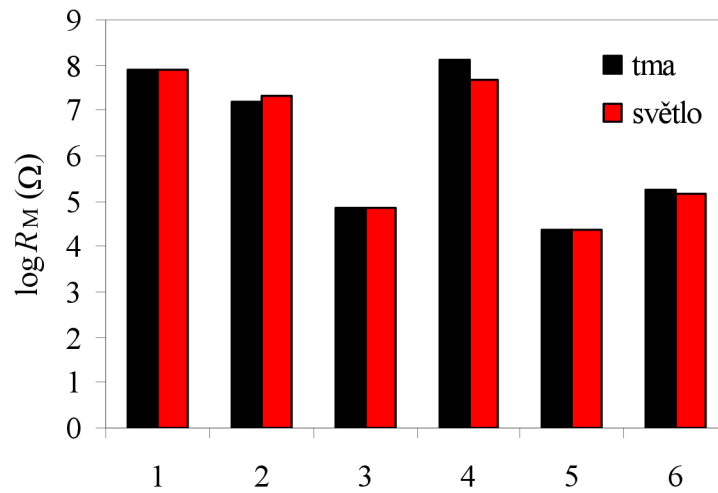
### 5.2.4 Vliv Alq<sub>3</sub>

Stejně jako při stejnosměrném měření se vliv vrstvy Alq<sub>3</sub> na injekci a transport náboje u jednotlivých součástek liší. Nelze tedy jednoznačně určit, zda je vrstva Alq<sub>3</sub> univerzálně použitelná jako elektroda zlepšující injekci a transport náboje.

### 5.2.5 Vliv osvětlení

K potvrzení výsledků získaných při stejnosměrném měření se dospělo i při srovnání vlivu osvětlení součástky během měření. Ovlivnění měřených vlastností je podle Obr. 5.8, při

srovnání s vlivem mezivrstev, velmi malé. Použité materiály a jejich začlenění do elektronické součástky nevede žádným způsobem k fotovodivosti.



Obr. 5.8 Sloupcový graf pro porovnání vypočítaných hodnot  $R_M$  z impedanční spektroskopie při osvětlených (fotoproud) a neosvětlených (temnotní proud) vzorcích.

Tab. V Celkové výsledky impedančního měření.

vzorek číslo	frekvence (kHz)	BIAS (V)	tma	světlo	tma	světlo
			$R_M (\Omega)$		$C_M (F)$	
1	2,05	10	$8,08 \cdot 10^7$	$8,08 \cdot 10^7$	$2,73 \cdot 10^{-10}$	$2,73 \cdot 10^{-10}$
2	2,46	4	$1,61 \cdot 10^7$	$2,21 \cdot 10^7$	$2,22 \cdot 10^{-10}$	$2,22 \cdot 10^{-10}$
3	0,08	6	$7,18 \cdot 10^4$	$7,16 \cdot 10^4$	$2,64 \cdot 10^{-10}$	$2,82 \cdot 10^{-10}$
4	4,25	10	$1,35 \cdot 10^8$	$4,80 \cdot 10^7$	$2,46 \cdot 10^{-10}$	$2,46 \cdot 10^{-10}$
5	2,95	9	$2,23 \cdot 10^4$	$2,23 \cdot 10^4$	$4,76 \cdot 10^{-10}$	$4,76 \cdot 10^{-10}$
6	0,48	10	$1,73 \cdot 10^5$	$1,42 \cdot 10^5$	$2,08 \cdot 10^{-10}$	$2,86 \cdot 10^{-10}$

## 6 ZÁVĚR

Pomocí stejnosměrného a střídavého (impedančního) měření byly studovány elektronické vlastnosti připravených vícevrstevných elektronických součástek. Na základě získaných dat mělo být zjištěno, jakým způsobem jsou uvedené vlastnosti ovlivněny různými mezivrstvami a osvětlením při měření. Ze sedmi připravených vzorků, nebyl vzorek č. 7 vyhodnocován. Jeho struktura je tvořena pouze elektrodami a chybí aktivní vrstva, proto nebyla naměřená žádná použitelná data.

Vyhodnocením strmostí  $m$  volt-ampérových charakteristik byly na základě teorie proudů omezených prostorovým nábojem (SCLC) určeny místní energetické stavy nacházející se v objemu organického materiálu. U všech připravených součástek byl určen vliv mono-energetických pastí.

Ze vzájemných poloh volt-ampérových charakteristik byly určeny vlivy přidaných mezivrstev. Nejvíce ovlivňující vrstva byla připravena z látky PEDOT ve vzorcích 3 a 5. Společně s vrstvou ITO tvoří alternativní anodu, která výrazně ulehčuje injekci kladných děr do vrstvy organického polovodiče. Další látkou použitou pro ulehčení injekce děr bylo TPD. K mírnému zlepšení došlo, ale rozhodně k mnohem menšímu, než při použití PEDOT.

Alternativní katodou může být označena kombinace vrstev Al a Alq<sub>3</sub>. Podle teorie by měla příznivě ovlivnit injekci elektronů, což bylo potvrzeno u dvojic vzorků 1, 6 a 2, 4. U vzorků 3 a 5 tomu bylo naopak. Je třeba zohlednit nedokonalosti při přípravě vícevrstevných součástek. Vrstva Alq<sub>3</sub> byla napařována na neupravenou vrstvu PVK, nebyla tak zcela zaručena dostatečně velká adheze a mohlo lehce dojít k nekvalitnímu zformování rozhraní PVK / Alq<sub>3</sub>.

Rozdíly při měření temnotního a fotoproudu byly velmi malé a v porovnání například s vlivem vrstvy PEDOT zanedbatelné. Použité materiály nejsou řazeny mezi fotovodivé.

Z impedančního měření byly vypočítány hodnoty dynamického odporu  $R_M$  a kapacity  $C_M$  u všech připravených součástek. Ze strmostí volt-ampérových charakteristik a konkrétních hodnot stejnosměrného napětí a proudu byly vypočítány hodnoty  $R_{ST}$  pro porovnání s  $R_M$ . U všech vzorků měly tyto vypočítané parametry takřka stejnou hodnotu. Kombinace obou měření tak může být využita k ověření získaných výsledků.

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Bernius, M. T., Inbasekaran, M., O'Brien, J., WU, W. Progress with Light-emitting Polymers. *Advanced Materials*, 2000, 12, no. 23, pp. 1737-1748. ISSN 0935-9648.
- [2] Friend, R. H. et al. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, 1999, vol. 397, no. 6715, pp. 121-128. ISSN 0028-0836.
- [3] Pope, M., Kallmann, H., Magnante, P. Electroluminescence in organic crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 1963, vol. 38, no. 8, pp. 2042-2043.
- [4] Burroughes, J. H. et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 1990, vol. 347, no. 6293, pp. 539-541. ISSN 0028-0836.
- [5] Tahar, R., Ban, T., Ohya, T., Takahasi, Y. *Journal of Applied Physics*, 1998, vol. 83, no. 2631. ISSN 0003-6951.
- [6] Braun, D., Heeger, A. J. Visible light emission from semiconducting polymer diodes. *Applied Physics Letters*, 1991, vol. 58, no. 18, pp. 1982-1984. ISSN 0003-6951.
- [7] Mu, H. et al. A comparative study of electrode affect on the electrical and luminescent characteristic of Alq<sub>3</sub>/TPD OLED. *Journal of Luminiscence*, 2007, vol. 126, no. 1, pp. 225-229. ISSN 0022-2313.
- [8] Zmeškal, O., Nešpůrek, S., Weiter, M. Space-charge-limited currents: An *E*-infinity Cantorian approach. *Chaos, Solitons and Fractals*, 2007, vol 34, no. 2, pp. 143-158. ISSN 0960-0779.
- [9] Berntsen, A. Stability of polymer LEDs. *Optical Materials*, 1998, vol. 9, no. 4, pp. 125-133. ISSN 0925-3467.
- [10] Zhang, Z. Stability of organic electroluminescent diode through buffer layer or rubrene doping in hole-transporting layer. *Synthetic Materials*, 1997, vol. 91, no. 3, pp.132-132. ISSN 0379-6779.
- [11] Sakuratani, Y. et al. ALL-wet fabrication of an organic electroluminescent device. *Thin Solid Films*, 2001, vol. 388, no. 2, pp. 256-259. ISSN 0040-6090.
- [12] Petty, M. C. *Langmuir-Blodgett films: an introduction*. Cambridge, New York: Cambridge University Press, 1996. 234 p. ISBN 0521413966.

## 8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

EL	elektroluminiscence
OLED	organická elektroluminiscenční součástka
$E$	energie
$P(E)$	Fermiho-diracova rozdělovací funkce
$\mu_p$	elektrochemický potenciál
$k$	Boltzmannova konstanta
$T$	teplota
$E_F$	Fermiho hladina
$E_C$	energie vodivostního pásu
$E_V$	energie valenčního pásu
$E_B^m$	výška energetické bariéry pro pohyb elektronů kolem řetězce
$\mu$	pohyblivost náboje
$e$	elementární náboj
$d$	šířka energetické bariéry
$H$	Boltzmannův faktor
$E_E$	energie hladiny umožňující tunelování elektronům
AC	střídavý elektrický proud
DC	Stejnoseměrný elektrický proud
PVK	polyvinylkarbazol
Alq <sub>3</sub>	tris-hydroxyquinolin aluminium
ITO	indium-cínové oxidy
PPV	poly( <i>p</i> -phenylen vinylen)
DPP	diketo pyrolo pyroly
HOMO	nejvyšší obsazený molekulový orbital
LUMO	nejnižší neobsazený molekulový orbital
$\pi$	chemická vazba
$\sigma$	chemická vazba
$p_z$	molekulový orbital
$Q$	výstupní práce
$\Delta E_h$	energie bariéry pro injekci kladného náboje
$\Delta E_c$	energie bariéry pro injekci elektronů
TPD	<i>N,N</i> -diphenyl- <i>N,N</i> -bis(3-methyl)-1,1-biphenyl-4,4-diamin)
PEDOT	3,4-polyethylendioxythiofen
SCLC	proudy omezené prostorovým nábojem
$n_f$	koncentrace nosičů náboje
$N_C$	efektivní hustota energetických stavů
$F_L$	intenzita elektrického pole
$A$	plocha vzorku
$j_\Omega$	proudová hustota
$E_F(x)$	prostorově závislá energie Fermiho hladiny
$E_C(x)$	prostorově závislá energie vodivostního pásu
$j$	elektrický proud
$U_L$	velikost elektrického napětí
$L$	tloušťka vzorku
$\varepsilon_r$	relativní permitivita

$T_C$	teplota exponenciální distribuce lokalizovaných stavů
$I$	parametr určující charakter lokalizovaných energetických stavů
$Z$	impedance
$Y$	admitance
$M$	modulární funkce
$I$	elektrický proud
$U_m$	amplituda napětí
$\omega$	úhlová rychlost
$\varphi$	fázový posun
$R$	rezistance
$X$	reaktance
$R_S$	dynamický elektrický odpor (sériové zapojení)
$X_S$	reaktance při sériovém měření
$C_S$	kapacita při sériovém měření
$B_P$	susceptance
$C_P$	kapacita při paralelním zapojení
$C_C$	kapacita vzorku
$K$	konstanta pro přepočítání funkcí při impedanční spektroskopii
$w$	šířka nanášené vrstvy při spin-coatingu
$\eta$	dynamická viskozita
$\rho$	hustota
$t$	čas
$G$	rychlost vypařování
$M$	molekulární hmotnost
$R$	plynová konstanta
$p$	tenze par
$m$	parametr určující charakter lokalizovaných energetických stavů
$R_{PS}$	odpor spočítaný ze stejnosměrného měření
$R_M$	odpor měřeného vzorku
$R_K$	odpor kontaktu
$C_M$	kapacita měřeného vzorku
$R_P$	odpor při paralelním zapojení
IS	impedanční spektroskopie
UV	ultrafialové