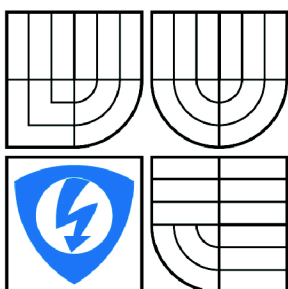


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ

ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

STUDIUM LUMINISCENČNÍCH VLASTNOSTÍ ORGANICKÝCH POLOVODIČŮ

STUDY OF LUMINESCENCE PROPERTIES OF ORGANIC SEMICONDUCTORS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

PETR KOŇÁK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. JAROSLAV BOUŠEK, CSc.

BRNO 2009

Obsah

1. Použité obrázky.....	8
2. Úvod.....	10
2.1 Cíle práce	10
3. Problematika organických polovodičů.....	11
3.1 Základní vlastnosti elektroluminiscence v jednovrstvých organických materiálech.....	12
3.1.1 Struktura Organic Light Emitting Diodes	16
3.1.2 Shrnutí.....	17
3.2 Dnešní využití Organic Light Emitting Diodes	18
3.2.1 Shrnutí	24
4. Experimentální sestavení pracovišť.....	25
4.1 Pracoviště pro buzení luminiscence	25
4.1.1 Pracoviště pro měření spektrálně rozlišenou metodou	25
4.1.2 Pracoviště pro měření Integrovanou metodou.....	27
4.1.3 Pracoviště pro měření rozšířenou spektrálně rozlišenou metodou.....	28
4.1.4 Porovnání výsledků	30
4.2 Pracoviště pro zjištění vlnové délky.....	31
4.3 Shrnutí	33
5. Měření dodaných vzorků.....	34
5.1 Vlastní měření	34
5.2 Shrnutí	43
6. Celkové shrnutí.....	44
7 Fotografie	45
8. Použitá literatura.....	47
9. Použité zkratky, symboly a konstanty.....	48

1. Použité obrázky

Obrázek 1- Základní kroky při elektroluminiscenci	13
Obrázek 2- Náporný popis jednoduché jednovrstvé struktury OLED	16
Obrázek 3- Chemická struktura NPB.....	16
Obrázek 4- Chemická struktura ALQ.....	17
Obrázek 5- Struktura pasivní matice.....	19
Obrázek 6- PMOLED display autorádia	19
Obrázek 7- Struktura aktivní matice	20
Obrázek 8- AMOLED display v přenosném kapesním přehrávači.....	20
Obrázek 9- Struktura PHOLED	21
Obrázek 10- Struktura FOLED.....	22
Obrázek 11- Možnosti generování světla TOLED display	23
Obrázek 12- Struktura SOLED.....	23
Obrázek 13- Blokové schéma zapojení spektrálně rozlišené metody.....	26
Obrázek 14- Graf znázorňuje VA char. diody a zaznamenanou elektroluminiscenci při spektrálně rozlišené metodě	27
Obrázek 15- Blokové schéma zapojení při integrální metodě	27
Obrázek 16- Graf znázorňuje VA char diody a zaznamenanou elektroluminiscenci při integrální metodě.....	28
Obrázek 17- Blokové schéma zapojení pracoviště při rozšířené spektrální metodě	29
Obrázek 18- Graf znázorňuje VA char diody a zaznamenanou elektroluminiscenci při rozšířené spektrálně rozlišené metodě	29
Obrázek 19- Graf porovnávací metody při experimentálním měření.....	30
Obrázek 20- Blokové schéma zapojení pracoviště pro zjišťování vlnové délky	31
Obrázek 21- Měřící prostředí pro vlnovou délku.....	32
Obrázek 22- Graf závislosti proudu na vlnové délce	33
Obrázek 23- Rozložení a značení elektrod na vzorcích	34
Obrázek 24- Strukturní vzorec MDMO-PPV.....	35
Obrázek 25- Graf znázorňující VA charakteristiku a elektroluminiscenci vzorku PPV.....	36

Obrázek 26- <i>Strukturní vzorec PCBM</i>	37
Obrázek 27- <i>Graf znázorňující VA charakteristiku a elektroluminiscenci vzorku PPV+PCBM</i>	37
Obrázek 28- <i>Strukturní vzorec U10</i>	38
Obrázek 29- <i>Graf znázorňující VA charakteristiku a elektroluminiscenci vzorku PPV+PCBM+U10</i>	39
Obrázek 30- <i>Strukturní vzorec P3HT</i>	39
Obrázek 31- <i>Graf znázorňující VA charakteristiku a elektroluminiscenci vzorku P3HT v nežíhaném provedení</i>	40
Obrázek 32- <i>Graf znázorňující VA charakteristiku a elektroluminiscenci vzorku P3HT v žíhaném provedení</i>	40
Obrázek 33- <i>Graf znázorňující VA charakteristiku a elektroluminiscenci vzorku P3HT+PCBM v nežíhaném provedení</i>	41
Obrázek 34- <i>Graf znázorňující VA charakteristiku a elektroluminiscenci vzorku P3HT+PCBM v žíhaném provedení</i>	41
Obrázek 35- <i>Strukturní vzorec U37</i>	42
Obrázek 36- <i>znázorňující VA charakteristiku a elektroluminiscenci vzorku U37 v nežíhaném provedení</i>	42
Obrázek 37- <i>znázorňující VA charakteristiku a elektroluminiscenci vzorku U37 v žíhaném provedení</i>	43
Obrázek 38- <i>Část pracoviště pro měření elektroluminiscence (Kryostat,vakuová pumpa)</i>	45
Obrázek 39- <i>Vzorek umístěný v kryostatu a detektor v podobě fotonásobiče</i>	45
Obrázek 40- <i>Přípevnění fotonásobiče na monochromátor</i>	46
Obrázek 41- <i>Část pracoviště pro experimentální zjišťování vlnové délky elektroluminiscence</i>	46

2. Úvod

Tato práce je rozdělena do tří částí.

První část je zaměřena na poznatky z teoretické části o organických polovodičích. Jejich struktuře, uspořádání, buzení luminiscence.

Druhá část je zaměřena na experimentální sestavení pracoviště dle zadání vedoucího práce. První verze je pro měření luminiscence. Druhá verze byla určena na zjišťování vlnové délky.

Třetí část je zaměřena na měření luminiscence u dodaných vzorků organických polovodičů.

2.1. Cíle práce

Cílem práce bylo navázat na semestrální projekt 1 a 2, úkolem je sestavit pracoviště pro buzení luminiscence u tenkých vrstev organických polovodičů a jejich měření. V předchozích pracích se nepodařilo oživit pracoviště přímo pro buzení luminiscence organických polovodičů a předchozí projekty byly omezeny pouze na sestavení a ověření pracoviště na běžné LED diodě.

3. Problematika organických polovodičů

Elektroluminiscence (EL), což je tvorba světla (jiného než záření na černém pozadí) ze zhuštěné hmoty za pomoci elektrických buzení, je zkoumána v organických molekulárních hmotách od 50. let 20. století. Zvláště práce Pope a Helfricha, na jednoduchých krystalech Anthracenu na počátku 60. let, dala podnět ke značnému úsilí k vytvoření světlo vyzařujících zařízení z molekulárních krystalů. Přes původní odpor operace na organických elektroluminiscenčních displejích zahrnujících dokonce i navrch zapouzdření podobný těm, které se dnes běžně používají pro komerční použití, existovalo několik překážek bránících praktickému použití těchto zařízení. Například nemohla být dosažena ani dostatečně vysoká hustota proudu a výstupu světla ani dostatečná stabilita. Hlavními překážkami bylo vysoké operační napětí, jako důsledek velké tloušťky vrstvy krystalů v UM, společně s potížemi krystalů, stejně jako se stabilní a dostačující kvalitou kontaktů. Tato zkoumání ustanovila základní procesy obsažené v organickém typu EL zejména pak injekce, přenos, zachycení a radiační rekombinace opačně nabitých nábojů uvnitř organického materiálu.

Dalším krokem k použitelným organickým elektroluminiscenčním zařízením bylo použití tenkých organických vrstev připravených v zásobníku parního vakua místo jednoduchých krystalů. Redukce tloušťky organické vrstvy pod 1 UM umožňovalo dosáhnout elektrických polí srovnatelných s těmi, které byly použity pro jednoduché krystaly, ale při značně nižším napětí.

Vývoj organických vícevrstvých struktur značně zlepšil účinnost světelných zdrojů, dosažením lepší rovnováhy počtu přenosových nábojů s opačnou polaritou a dále snížil operační napětí redukováním záměny úrovně energie mezi organickými materiály a elektrodami.

Od konce 90. let jsou značně vylepšené organické světlo vyzařující zařízení (organic light-emitting diodes – OLEDs) považovány za předchůdce pro další generaci velkých plochých obrazovek.

A jak se již ukázalo, velice úspěšný přístup k oddělené optimalizaci jednotlivých kroků, které zahrnuje organická elektroluminiscence (EL), je koncept vícevrstvých LED diod, používajících rozhraní mezi rozdílnými organickými materiály. Nejjednodušší organická dioda tohoto druhu, která je stále velice rozšířená kvůli vyzařování barevného spektra od zelené po červenou, v sobě obsahuje rozhraní mezi materiálem s děrovou

vodivosti a elektronem s ALG vodivostí, kde je výdej světla tvořen v ALG vrstvě blízko organicko-organického přechodu. Optimalizace výnosu v těchto zařízeních vyžaduje vysokou a stejnou hustotu pozitivních a negativních nosičů na přechodu. K dosažení tohoto cíle je nezbytná dokonalá znalost vstřikovacího procesu u elektrod a parametrů kontrolujících přenos přes organické vrstvy.

3.1. Základní vlastnosti elektroluminiscence v jednovrstvých organických materiálech

Vlastnosti organických polovodičů se v mnohém liší od vlastností neorganických polovodičů.

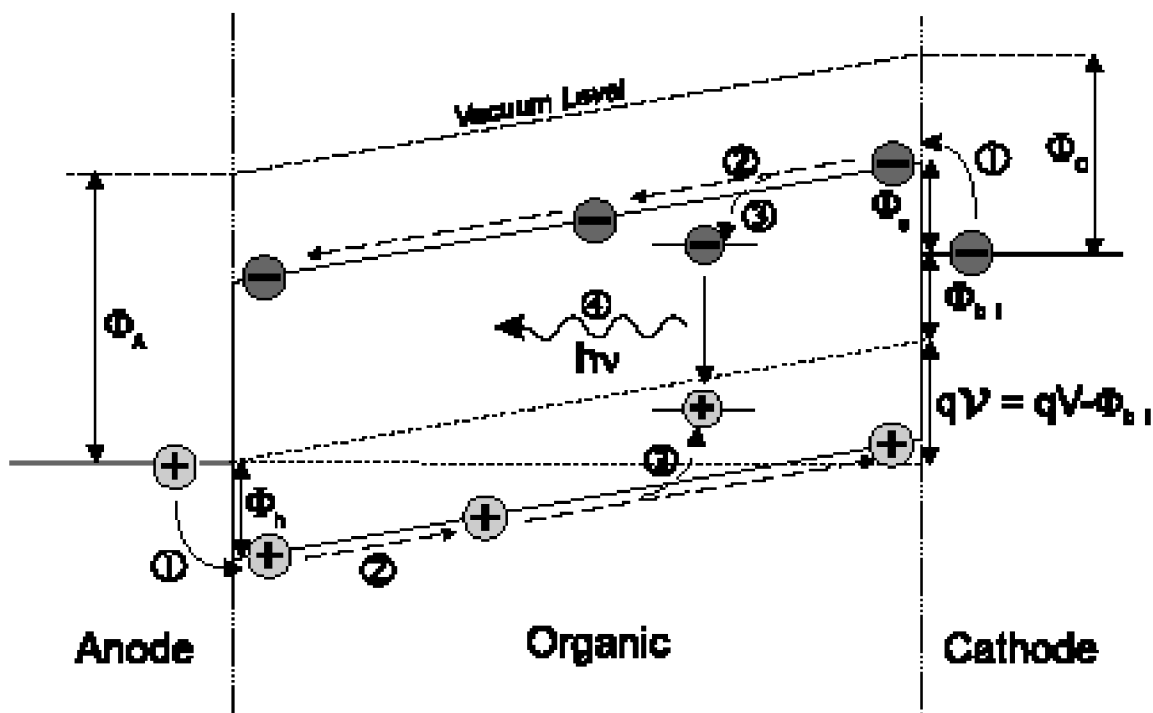
Protože většina polymerických a nízkomolekulárních materiálů použitých v organických světlo vyzařujících diodách tvoří neuspořádané amorfnní vrstvy bez makroskopických krystalických mřížek, není možné jednoduše přizpůsobit mechanismy vyvinuté pro molekulární krystaly. Z důvodu absence rozšířených nelokalizovaných stavů, nemá přenos nábojů obvykle logický pohyb v uspořádaných skupinách, ale spíše se jedná o chaotický proces mezi lokalizovanými stavy, což vede k typicky nízké pohyblivosti nosičů ($\mu \ll 1 \text{ cm}^2/\text{VS}$). Výboje jsou lokalizovány buď na jednotlivých molekulách, nebo na několika monomerních skupinách pouze v polymerovém řetězci a většinou mají energii vedoucí k dlouhé životnosti (desetiny eV). Hodně materiálů v OLEDs je široko diferenčních s diferenční energií 2-3eV, někdy i více. Proto je vnitřní koncentrace tepelně vytvořených volných nosičů zanedbatelná ($< 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) a z tohoto pohledu mohou být materiály považovány spíše za izolátory než za polovodiče. Na rozdíl od anorganických polovodičů se nečistoty chovají jako záchyty místo zdrojů vnějších pohyblivých nosičů nábojů. Existují i výjimky.

Kontrolované dotování chemickými nebo elektrochemickými prostředky je hodně zkoumáno na polymerických polovodičích, na nízkomolekulárních materiálech je výzkum mnohem menší. Zdrojem poruch v organických polovodičích mohou být residuální nečistoty ze syntézy materiálu, ale také strukturální poruchy z důvodu neuspořádání molekul nebo polymerových struktur. V mnoha případech bylo zjištěno, že podmínky prostředí, jako je kyslík nebo vlhkost, ovlivňují vlastnosti materiálu nebo součástek z těchto materiálů vyrobených. Proto příprava částí nebo součástek vyžaduje velkou pozornost.

Jak schematicky znázorňuje *obr. 1.*, elektroluminiscence v organických látkách vyžaduje tyto kroky:

- Vstříkování
- Přenos
- Zachycení
- Radiační rekombinaci

positivních a negativních nosičů nábojů uvnitř organické vrstvy s vhodnou diferenční energií, aby vydával viditelný světelný výstup. Tyto organické polovodiče jsou neuspořádané materiály bez definované skupinové struktury.



Obr. 1. Základní kroky při elektroluminiscenci

- (1) Vstříkování
- (2) Přenos nosičů nábojů

- (3) Tvorba budících nábojů
- (4) Rozklad radiačních budících nábojů

Polarizační efekty a distribuce přenosových stavů jsou kvůli neuspořádání zanedbávány.

Φ_A - vodivost anody

Φ_c - vodivost katody

Φ_H – bariéra děrové injekci

Φ_E – bariéra elektronové injekce

Φ_{Bi} – zabudovaný potenciál

V – přiložené napětí

v – efektivní napětí přes organickou vrstvu

q – elementární náboj

Obrázek neukazuje polarizační efekty, tzn., že díky strukturálnímu uvolnění jsou úrovně energií nabitých molekul, odlišné od úrovně v neutrálním stavu (rozdílný napěťový potenciál).

Při absenci dotování (přechodové dvojpóly a ostatní přechodové efekty) dojde k vyrovnání vakuové úrovně bariérové energie pro injekci nosičů nábojů. Bariérová energie je v prvním proložení dána energetickou kompenzací mezi vodivostí použitých kovů a úrovněmi energií organických materiálů. Při používání vodivostí čistých kovů měřených v ultra vysokém vakuu (UHV) musí být postup velice opatrný. První důvod je, že příprava podmínek OLEDs není většinou prováděna v takových podmínkách, aby byla vyloučena oxidace kovů, dokonce i těch ušlechtilých. Druhý důvod je, že chemické reakce mezi organickou vrstvou a kovy, mohou vést ke tvorbě přechodové vrstvy s jinými vlastnostmi než předpokládanými. Neuspořádaná povaha organických materiálů způsobuje další odchylky, které se musí vzít v úvahu při popisování procesu injekce.

Jakmile jsou nosiče injektovány do organického materiálu, jsou přeneseny do aplikovaného pole směrem k opačné elektrodě. Díky chaotickému pohybu nosičů nábojů v organických materiálech může být toto popsáno jako pohyb mezi místy s různou energií a vzdáleností. Nosiče mohou být zachyceny ve stavech pramenících z nečistot nebo

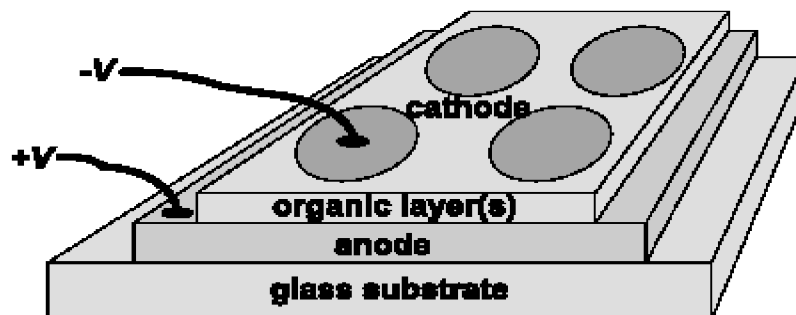
strukturálních poruch. Toto vede k malé pohyblivosti nosičů, která se nejčastěji pohybuje mezi $10e^{-3}$ a $10e^{-7}$ cm^2/Vs při pokojové teplotě a v mnoha případech také závisí na teplotě a přitažlivosti aplikovaného elektrického pole. Při této nízké pohyblivosti nosičů a zanedbatelné hustotě volných nosičů i v přítomnosti existujících bariérách vstřikování může kovo-organický kontakt injektovat více nosičů, než má organický materiál při teplotní rovnováze. Toto potom vede ke tvorbě prostorových nábojů, které zmenšují elektrické pole u injekčního kontaktu a tím urychlují další injekci nosičů nábojů.

Pro vznik elektroluminiscence musí nosiče nábojů opačné polarity rekombinovat a vytvořit výboj, který je potom radiačně rozložen. Ukázalo se, že jako následek nízké pohyblivosti nosičů nábojů je proces zachycení elektron-díra kontrolován difuzí toto se nazývá typ Langevin.

Je dokázáno, že výběrem materiálů s velkým výdejem krátkodobé fosforescence může být vyprodukováno trojitě emise pro tvorbu velmi efektivních organických EL zařízení.

Je nutností použít kontakty s odlišnou vodivostí (obvykle kovy s vysokou vodivostí Au nebo transparentní vodivý oxid je použit jako anoda a nízko vodivý kov např. CA jako katoda), aby se dosáhlo dvojité injekce nosiče v OLEDs, což vede k výskytu zabudovaného napětí $V_{Bi}(=\Phi_{bi}/q$ v *Obr. 1.*) vedoucího přes organickou vrstvu. Fyzikální význam V_{Bi} je snížení použitého vnějšího napětí tak, že síťový driftový proud, který je před jednosměrným proudem, může být dosažen pouze jestliže $V > V_{Bi}$. Takže znalost V_{Bi} je nutná a musí být vzata v úvahu ve všech rovnicích popisujících injekci a přenos v zařízeních. Dominantními faktory jsou injekce a přenos nosičů nábojů.

3.1.1. Struktura OLEDs

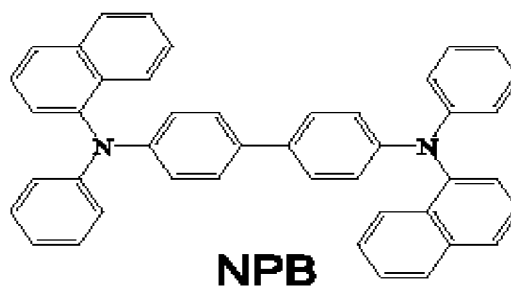


Obr.2. Názorný popis jednoduché jednovrstvé struktury OLED

Typická struktura zařízení používá 4 aktivní pixely s velikostí 10mm^2 .

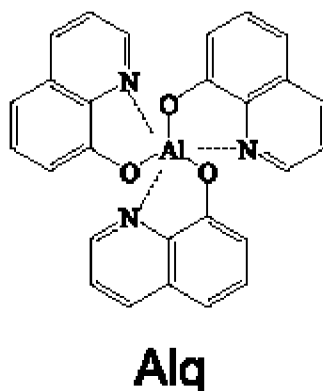
ITO nebo Al použité pro anodu a Ca nebo Al použité pro katodu. Celková tloušťka organické vrstvy je zhruba 100-400nm. Plocha skleněné destičky $20 \times 20 \text{mm}^2$.

Chemické struktury



Obr.3. Chemická struktura NPB

NPB: N,N' – diphenyl-N,N' – bis(1 - naphthyl) – 1,1' – biphenyl- 4,4' - diamine



Obr.4. Chemická struktura Alq
Alq: tris(8 - hydroxyquinolato)aluminium

3.1.2. Shrnutí

Elektrický přenos v jednoduchých a více vrstvách organických LED diodách na bázi aromatických aminů a hliníkového chelatového komplexu Alq se zkoumá jako funkce teploty a tloušťky organické vrstvy. Ukazuje se, že proudovo-napěťová charakteristika závisí na tloušťce a poskytuje unikátní způsob, jak rozlišit mezi:

- 1) projevem omezeného vstřikování
- 2) záchytnou vrstvou omezující přenos s exponenciálním rozmístěním děr a pohyblivost nezávislá na poli
- 3) SCLC (přenos prostorově omezeného náboje) bez děr s polem a teplotou závisí na pohyblivosti.

I-V charakteristiky na základě NPB kterými jsou zařízení obsahující pouze díry s anodami z oxidu india, nejsou ani čistě vstřikovací ani čistě prostorový omezený náboj (SCL), ačkoliv proud ukazuje čtvercovou závislost na použitém napětí. V Al/Alq/Ca zařízeních obsahujících pouze elektrony s Alq tloušťkou v rozsahu 100- 350nm pozorovaná tloušťka a teplota závislých I-V charakteristik může být popsána za pomoci SCLC s pohyblivostí aktivního typu nosiče nábojů. Závislost elektrického pole a teploty na pohyblivosti nosičů nábojů v Alq je nezávisle vymezeno z přechodných elektroluminiscencí. Získané hodnoty pohyblivosti elektronů jsou shodné s I-V charakteristikami závislými na teplotě a mohou

být popsány jak fenomenologickým Poole-Frenkel modelem s aktivační energií nulového pole $\Delta E = 0.4 - 0.5$ eV a neuspořádaným Gaussovým modelem s rozdílným parametrem $\delta = 100$ meV.

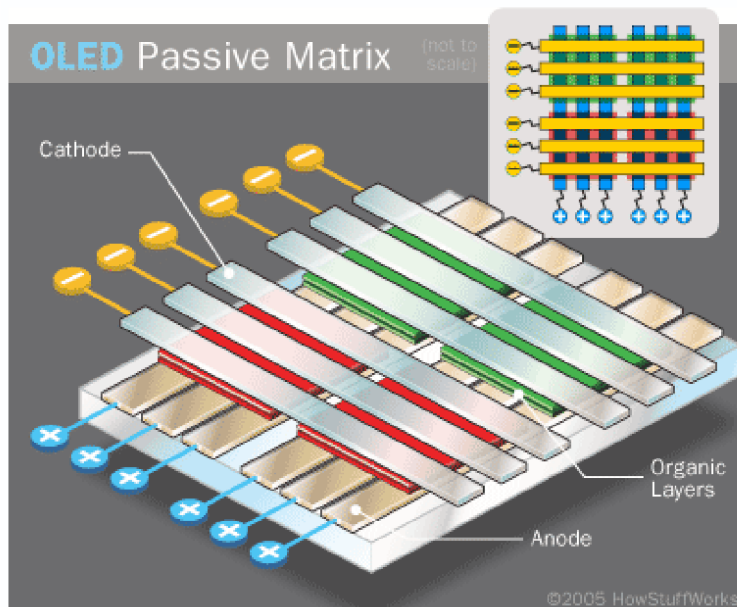
Měření závislé kapacity v NPB/Alq ve vícevrstvých zařízeních podávají jasný důkaz přítomnosti negativních nábojů s hustotou kolem $6.8 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ u organicko-organických rozhraní pod velkou opačnou závislostí. Toto vede k nerovnoměrnému rozmístění elektrického pole ve vícevrstvých zařízeních, což musí být zohledněno v popisu zařízení.

3.2. Dnešní využití Organic Light Emitting Diodes

Přednostní využití dnes mají OLED jako zobrazovací jednotky v podobě displejů. Tyto OLED displeje umožňují jednotlivé RGB barvy uspořádat v sendvičové podobě (klasické LCD displeje mají RGB barvy rozmístěny v podobě matic) kdy nejspodnější barva prosvěcuje barvy umístěné nad ní (toto provedení je pojmenováno SOLED = Stacked OLED). Toto uspořádání je možné vyrobit díky vyrobitelné plně transparentní OLED, což však doposud nebylo možné u žádné běžné technologie. Tato technologie velice zdokonaluje zobrazení obrazu a jeho zrnitost, která u této technologie klesla až na 1/3 oproti klasickému plošnému uspořádání. OLED displeje oproti klasickým LCD displejům, mají nespornou výhodu v počtu pixelů, kde počet pixelů je roven počtu barevných bodů, přičemž u klasického LCD displeje mnoho výrobců počítá do pixelů i jednotlivé barevné plošky a tak konečný počet pixelů je sice velký, ale skutečný počet RGB pixelů klesne až na 1/3.

Princip řízení pixelů rozlišujeme pro OLED panely podobně jako u LCD panelů na **Pasivní** nebo **Aktivní matice**.

Pasivní matice jsou vhodné spíše pro statickou nebo méně se měnící grafiku kvůli struktuře pixelové matice a náchylnosti k jasovému ovlivňování sousedních pixelů. Strukturu matice pixelů můžeme pozorovat na *obr. 5.*, kdy vidíme, že matice je rozdělena na řádky a sloupce. Zobrazení grafiky je závislé na přesném momentu a vhodném buzení sloupců a řádků. Displeje v tomto provedení (PMOLED) našli použití v automobilové technice pro palubní přístroje a autorádia s velikostí displeje až do 3“ .

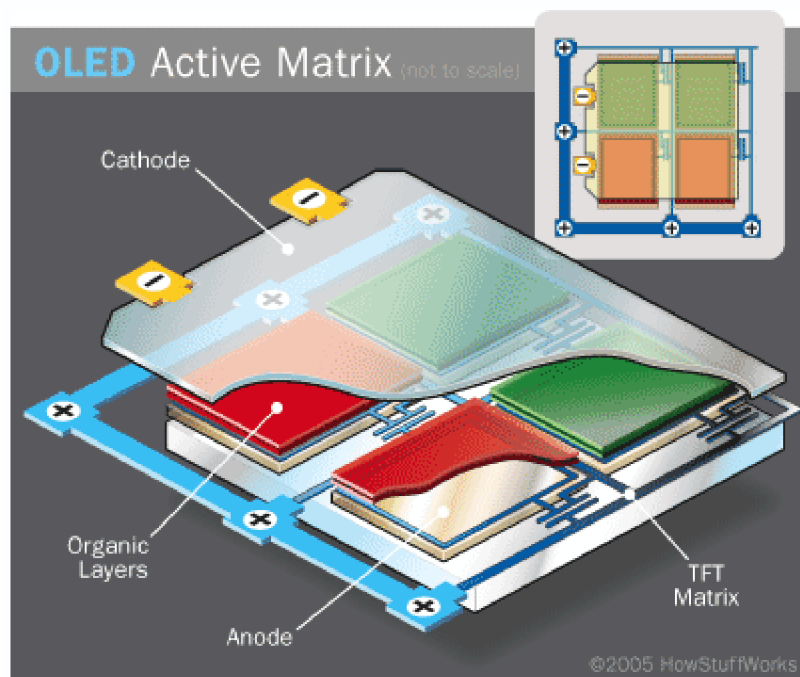


Obr. 5. Struktura pasivní matice



Obr.6. PMOLED display autorádia

Aktivní matice jsou vhodné pro zobrazení dynamické grafiky a grafiky s vysokým rozlišením, protože každý pixel je samostatně ovládán. Strukturu matice pixelů můžeme pozorovat na obr. 7., kde vidíme, že každý pixel je samostatně ovládán. Každý bod obsahuje nejméně dvojici tranzistorů a kondenzátor což dovoluje zcela nezávislé adresování jednotlivých pixelů, regulovatelnost jasu a rychlosti rozsvícení a zhasnutí. Řídící mechanismy jsou dnes běžně umístěny na společném substrátu spolu se zobrazovací maticí. Displeje v tomto provedení (AMOLED) našli použití ve spotřební technice, jako jsou TV, PC monitory a přenosné zařízení jako např. DVD přehrávače.



Obr. 7. Struktura aktivní matice



Obr. 8. AMOLED display v přenosném kapesním přehrávači

Technologie pro výrobu OLED displejů můžeme dále rozdělit do dvou směrů.

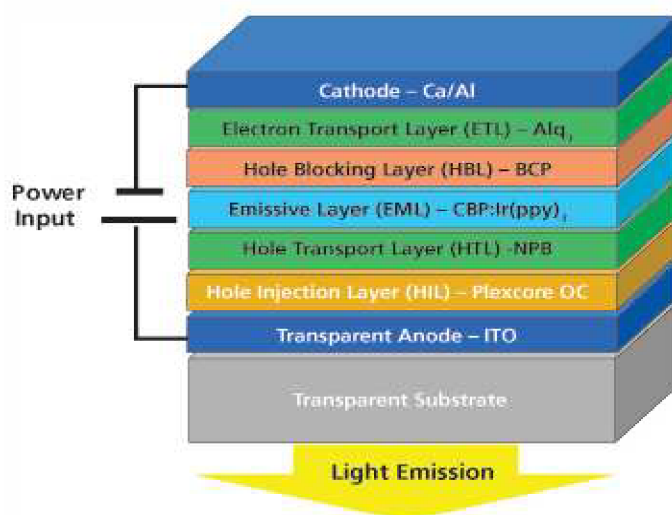
- **SMOLED** (Small Molekule OLED) – technologie na bázi malých organických molekul
- **LEP**(Light Emitting Polymers)/**PLED**(Polymer OLED) – technologie založena na větších molekulách polymerů jako např. PPV.

První technologie SMOLED je vhodná na výrobu displejů pro PC monitory a TV díky vysokému rozlišení a jasů, zatím co druhá technologie LEP/PLED je vhodná na malé a střední displeje, u kterých je požadována pružnost a malá tloušťka. Tato pružnost a malá tloušťka je dosažena technologickým postupem výroby, kdy LEP/PLED lze tisknout na vhodný substrát jako tenký film a následně ho opatřit ochrannou vrstvou (Protective film).

Varianty displejů

PHOLED (Phosphorescent OLED)

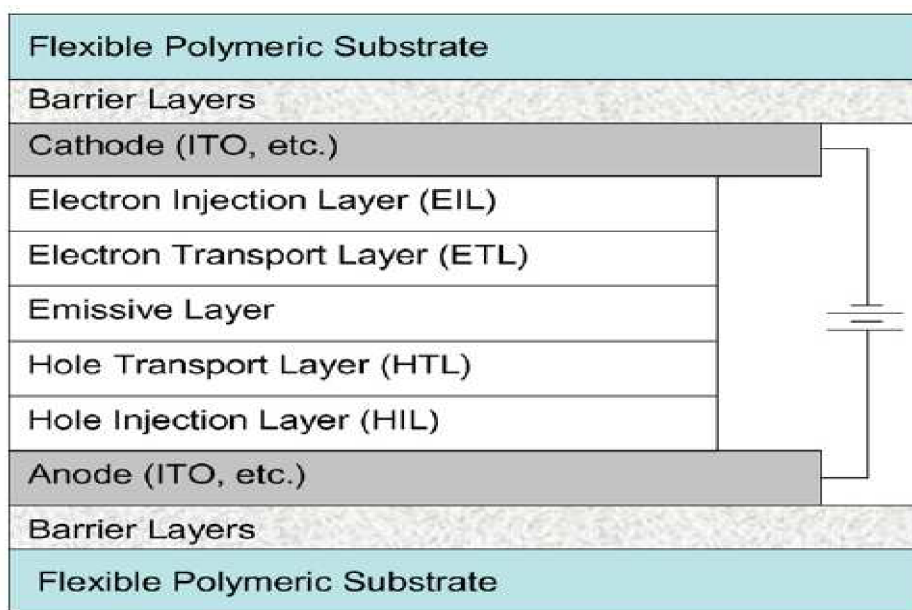
Tyto displeje pracují na principu elektrické fosforescence, díky čemuž dosahují až 4xvětší účinnosti a až 100% převodu elektrické energie na světlo. V porovnání s obyčejnou OLED (25-30% účinnost) a LCD obrazovkou (10% účinnost) získáváme nový pohled na kvalitu a intenzitu jasů a spotřebu el. energie. Dnešní PHOLED displeje produkují pouze bílé světlo, které může být převáděno na barevné pomocí filtrů. Strukturální uspořádání vrstev je znázorněno na obr. 9.



Obr.9. Struktura PHOLED

FOLED (Flexible OLED)

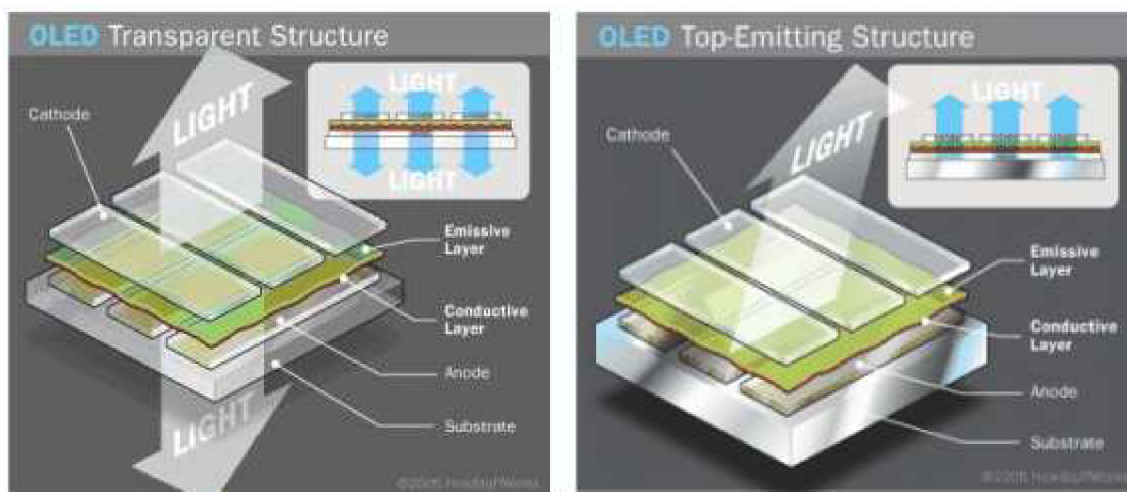
Tyto displeje jsou založeny na principu pružného substrátu v podobě plastové nebo jiné folie. Strukturální provedení můžeme pozorovat na *obr. 10*. Toto provedení představuje mnohem slabší strukturu a menší hmotnost než u běžného provedení. Tyto displeje našly uplatnění ve spotřební elektronice, jakou jsou mobilní telefony, mp3 přehrávače, PDA, TV.



Obr.10. Struktura FOLED

TOLED (Transparent OLED)

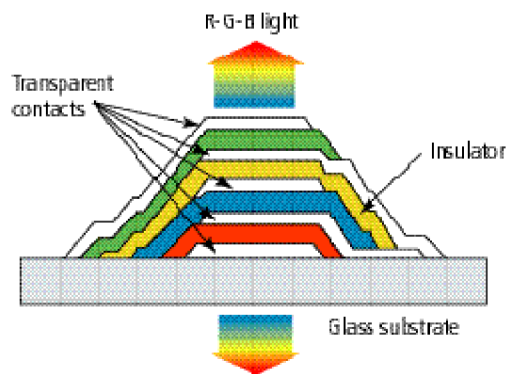
Tato varianta displeje je velice zajímavá tím, že dokáže být buď zcela průhledný (až 85% průhlednost) nebo vyzařovat světlo volitelným směrem. Toto dovoluje použití v nejmodernější technice jako implantát do brýlí, hledí přileb, promítání dodatečných informací na boční nebo čelní okno v automobilu. Varianty generování světla mohou být horní i spodní vrstva nebo pouze horní vrstva jak je vidět na *obr. 11*.



Obr.11. Možnosti generování světla TOLED display, vlevo horní i spodní vrstva generující světlo, vpravo pouze horní vrstva generující světlo

SOLED (Stacked OLED)

Tento typ displeje je speciální variantou TOLED. Jak již bylo zmíněno na začátku této kapitoly SOLED struktura spočívá sendvičovém uspořádání RGB pixelů, přičemž jednotlivé pixely jsou průhledné, jak vidíme na obr. 12. Potom opravdu odpovídá údaj výrobce, že jeden svítící bod = jeden pixel.



Obr. 12. Struktura SOLED

Nevýhodou tohoto provedení je, že transparentnost každé následující vrstvy není 100% pouze však 60-80%, proto nejspodnější vrstva, která posvětluje dvě vrstvy nad sebou, musí mít největší svítivost, aby síla světla na viditelné straně displeje byla pro všechny barvy stejná.

3.2.1. Shrnutí

Je velmi důležité zvolit si, na co displej bude použit a od toho vyplývá, jakou technologií bude vyroben a zda bude PMOLED nebo AMOLED. Dnešní trend vývoje a výroby OLED displejů jde mílovými kroky a je snaha vyrobit displej, který bude mít co nejlepší rozlišení, nejvyšší kontrast, velkou hodnotu jasu, bude co nejtenčí, nejspolehlivější a jeho výrobní náklady budou co nejmenší. Z hlediska běžného spotřebitele se nejčastěji setkáme s FOLED provedením displeje, a to v plochých TV, přenosných kapesních přístrojích a mobilních přístrojích.

4. Experimentální sestavení pracovišť

4.1. Pracoviště pro buzení luminiscence

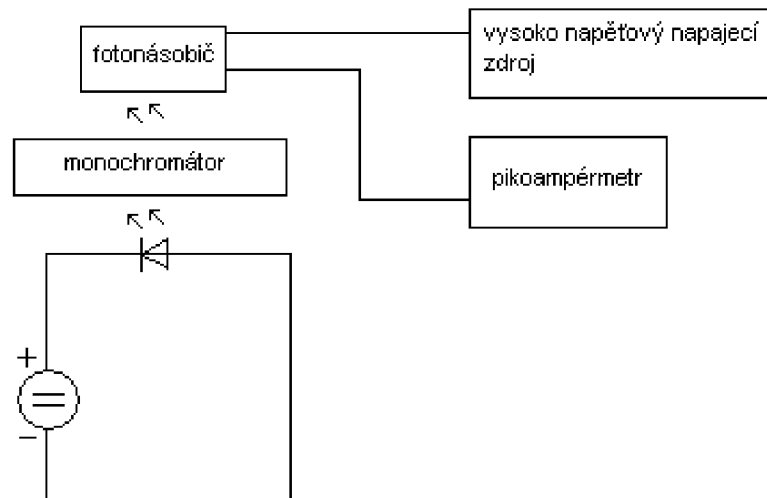
Jako první krok pro experimentální sestavení pracoviště pro buzení luminiscence, bylo seznámení se s přístroji na pracovišti a navržení různých zapojení. Dále bylo potřeba vyrobit vhodný přípravek na fixování polohy zdroje světla (v našem případě LED dioda 5mm) do kryostatu. Jako vhodný materiál byl zvolen teflon z důvodu snadného obrobení, dostatečné pevnosti a odolnosti vůči teplotě. Po těchto nezbytných krocích se přistoupilo k sestavování různých variant pracovišť.

Použité přístroje:

- Pikoampermetr Keithley model 485
- Zdroj +pikoampermetr Keithley model 6487
- Fotonásobič hamamatsu model C9525
- Monochromátor Oriol Instruments
- Optika Melles griot
- Kryostat Janys research company Cryogenic
- Vakuová pumpa Pfeiffer vakuum
- Zpětnovazební zesilovač Stanford research systems Lock-in amplifier SR-850

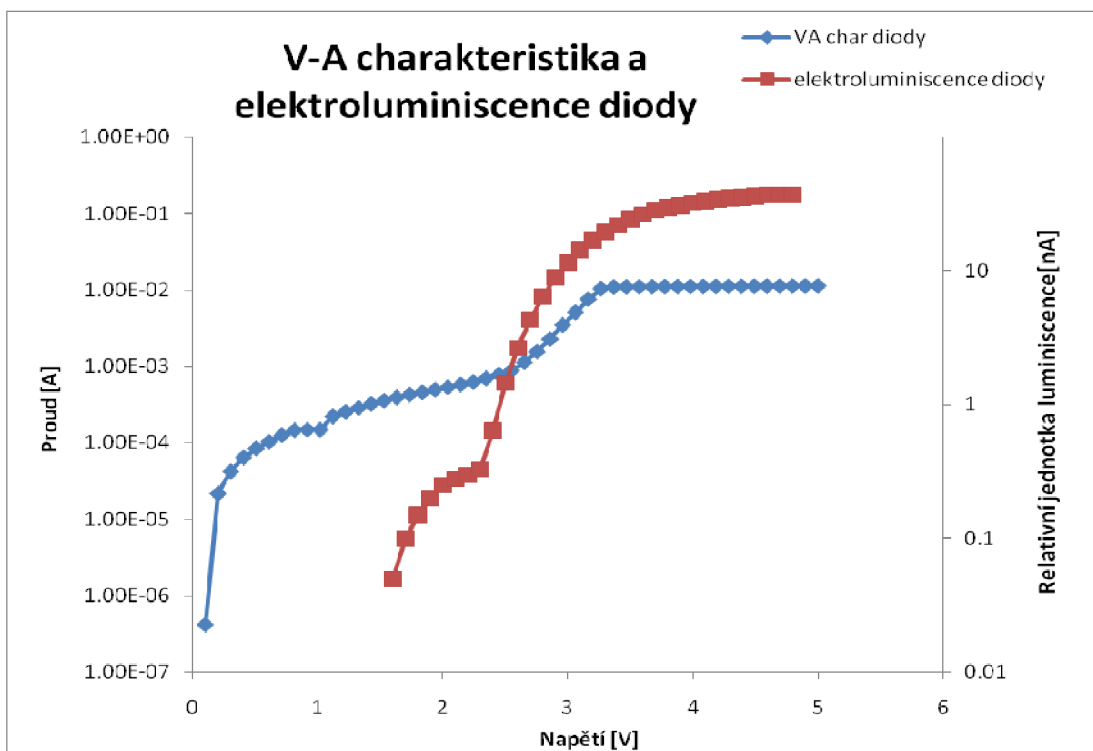
4.1.1. Pracoviště pro měření elektroluminiscence spektrálně rozlišenou metodou

Při měření jsme použili zapojení s fotonásobičem a monochromátorem, které spočívá v zesílení citlivosti na luminiscenci diody a z toho vyplývá, že lze zaznamenat i nízké hodnoty proudu, které jsme odečítali z pikoampérmetru. Na *obr.13* je znázorněno blokové propojení přístrojů.



Obr.13 Blokové schéma zapojení spektrálně rozlišené metody

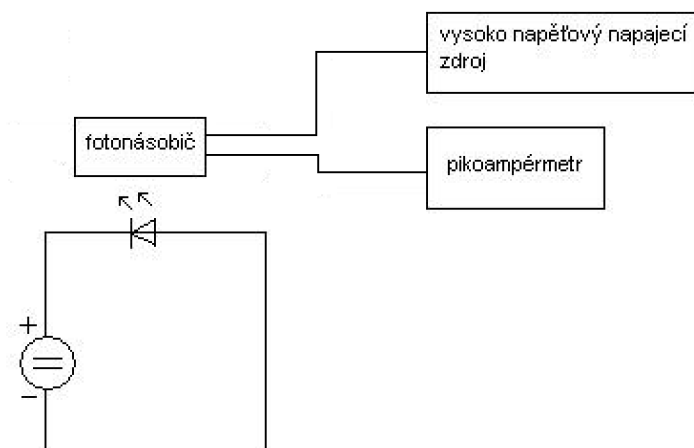
Přiložené napětí vysokonapěťovým zdrojem na fotonásobič určuje citlivost fotonásobiče na světlo, hodnota [V] může dosahovat až 1000V, kdy má fotonásobič největší citlivost. V našem případě jsme zvolili přiložené 50V, kdy pro naše účely měl fotonásobič dostatečnou citlivost.



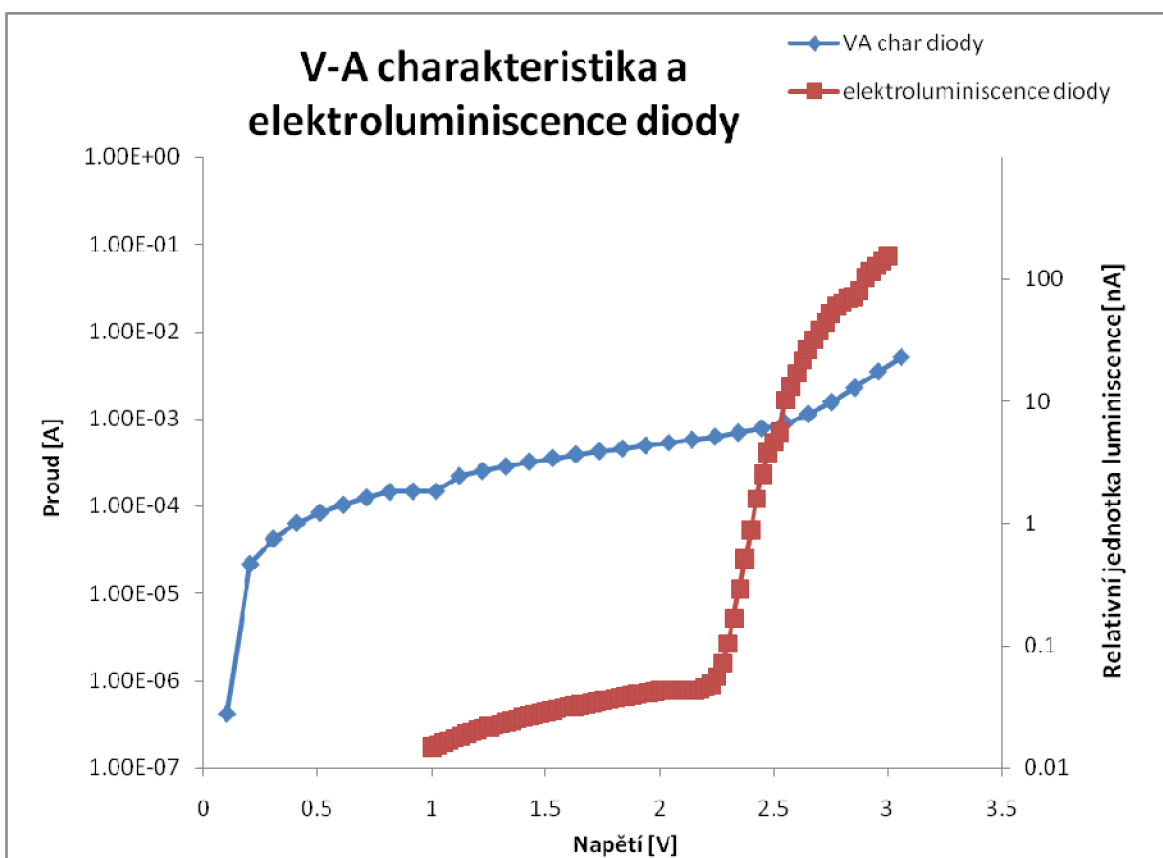
Obr. 14. Graf znázorňuje VA char. diody a zaznamenanou elektroluminiscenci při spektrálně rozlišené metodě

4.1.2. Pracoviště pro měření elektroluminiscence integrální metodou

Jako další variantu měření jsme použili modifikované schéma, ve kterém jsme odstranili monochromátor tak, že světlo vyzářené diodou snímal přímo fotonásobič. Na obr. 15. je znázorněno blokové schéma zapojení pracoviště.



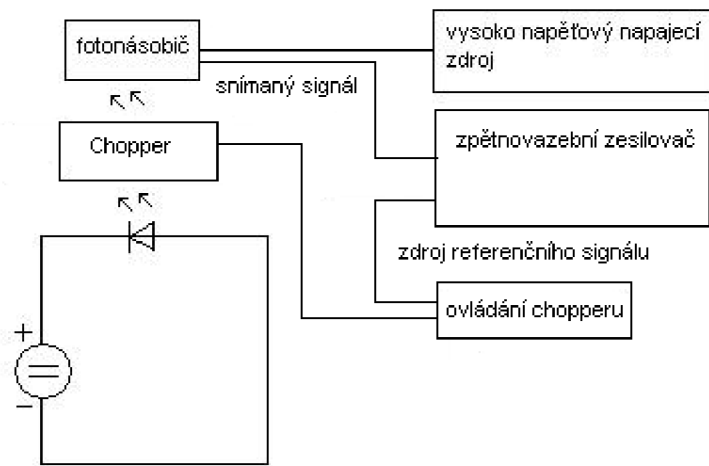
Obr. 15. Blokové schéma zapojení při integrální metodě



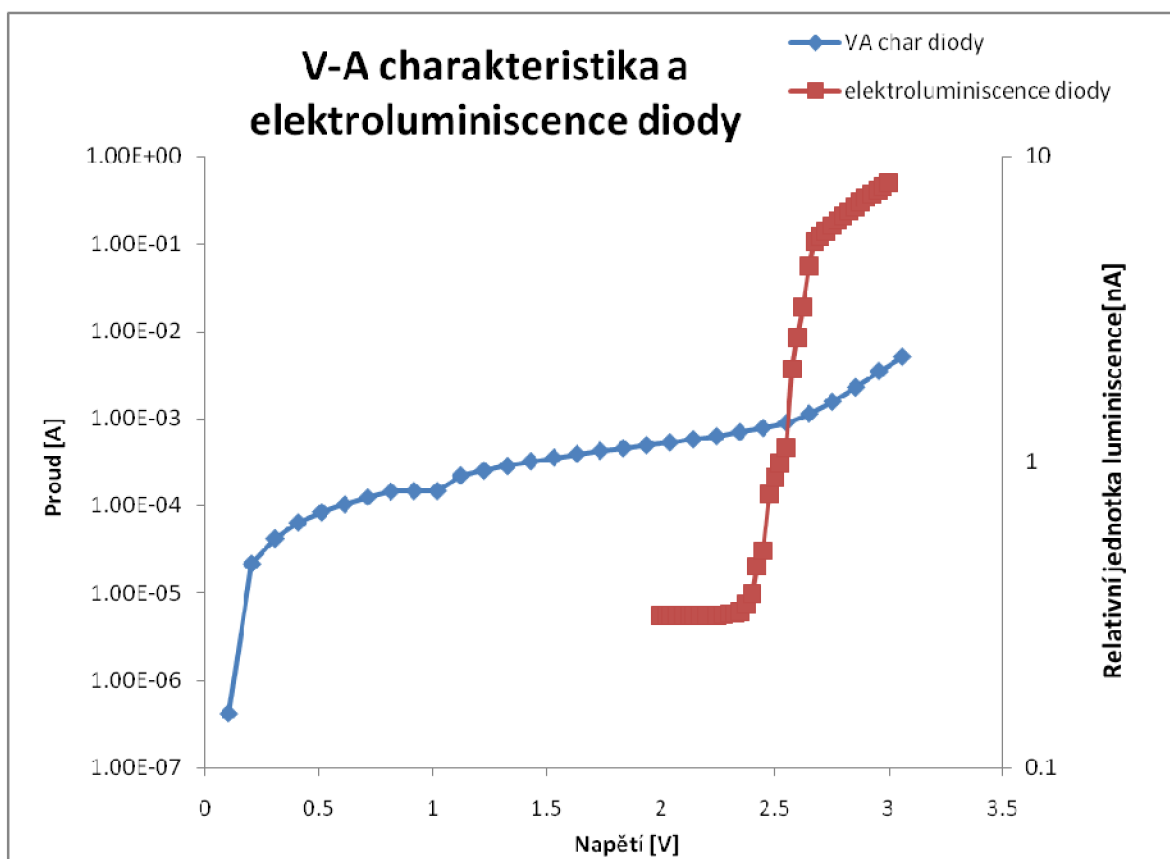
Obr.16. Graf znázorňuje VA char diody a zaznamenanou elektroluminiscenci při integrální metodě

4.1.3. Pracoviště pro měření elektroluminiscence rozšířenou spektrálně rozlišenou metodou

Jako poslední varianta zapojení je snímání paprsku fotonásobičem, přičemž paprsek nedopadá přímo na fotonásobič, ale prochází přes chopper (Přerušovač optického svazku). Chopper je v podstatě děrovaný kotouček, který se otáčí určitou (zvolenou) rychlostí (převáděno na frekvenci). Tento chopper je připojen na zpětnovazební zesilovač, jako zdroj referenčního signálu, a zároveň je na tento zesilovač přiveden signál z fotonásobiče. Tato metoda by měla být jedna z nejpřesnějších metod používaných k měření luminiscence na tenkých vrstvách organických polovodičů. Na obr. 17. je znázorněno blokové zapojení pracoviště.

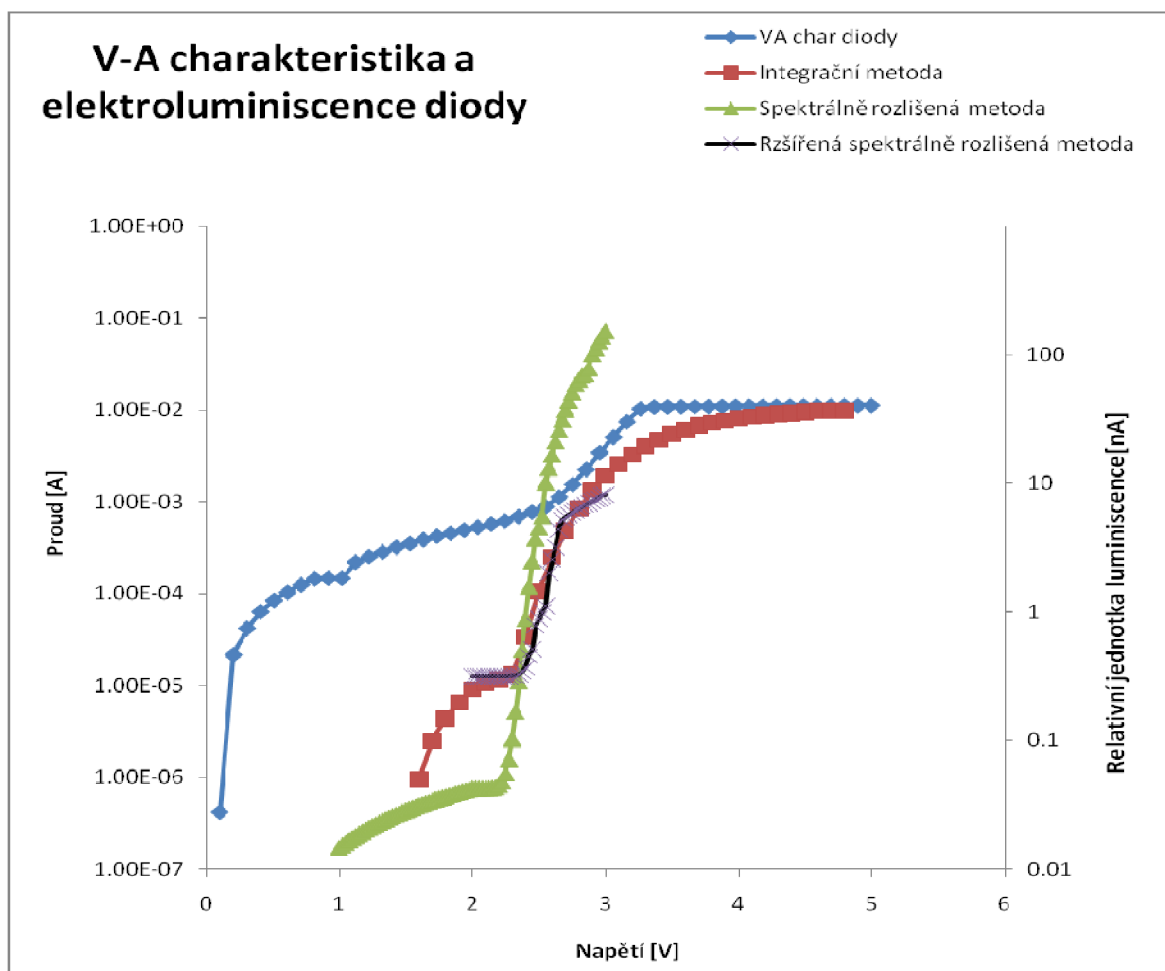


Obr.17. Blokové schéma zapojení pracoviště při rozšířené spektrální metodě



Obr.18. Graf znázorňuje VA char diody a zaznamenanou elektroluminiscenci při rozšířené spektrálně rozlišené metodě

4.1.4. Porovnání výsledků měřících metod



Obr.19. Graf porovnávající metody při experimentálním měření

Z obr. 19. je zřejmé že jako nejpřesnější metoda se ukázala **integrální metoda pro měření elektroluminiscence**, tato metoda zaregistrovala luminiscenci už při **1.6V**, u ostatních metod se počáteční hodnota lišila, ale přibližně se pohybovala kolem 2.25V. Rozšířená spektrálně rozlišená metoda by měla být nejpřesnější z námi prováděných metod, avšak v našem případě se ukázala jako ne příliš vhodná. Menší hodnota zaznamenané elektroluminiscence u spektrálních metod je zapříčiněna umístěním monochromátoru mezi LED diodu a fotonásobič kde světelný paprsek rozložením a opětovným skladem ztrácí na intenzitě.

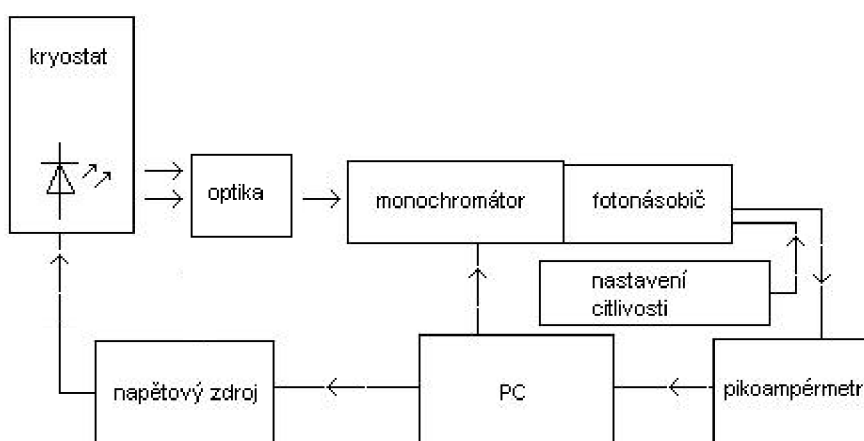
4.2. Pracoviště pro určování vlnové délky záření

Zadání :

Sestavení pracoviště na zjišťování vlnové délky záření z dodaných vzorků

Pracoviště:

Nejdříve bylo nutné zjistit, zda vybavení, které je v laboratoři, je schopno takovéhle měření provádět, a proto se měření provede opět s běžnou LED diodou. Pracoviště bylo sestaveno následovně, v kryostatu je na přípravku umístěna LED dioda, která svítí přes sběrné sklo, které je umístěno v ohniskové vzdálenosti od monochromátoru. Na monochromátoru je umístěn fotonásobič, jakožto detektor zda světlo přes monochromátor prošlo a v jaké intenzitě. Blokové zapojení pracoviště je vidět na obr.20.



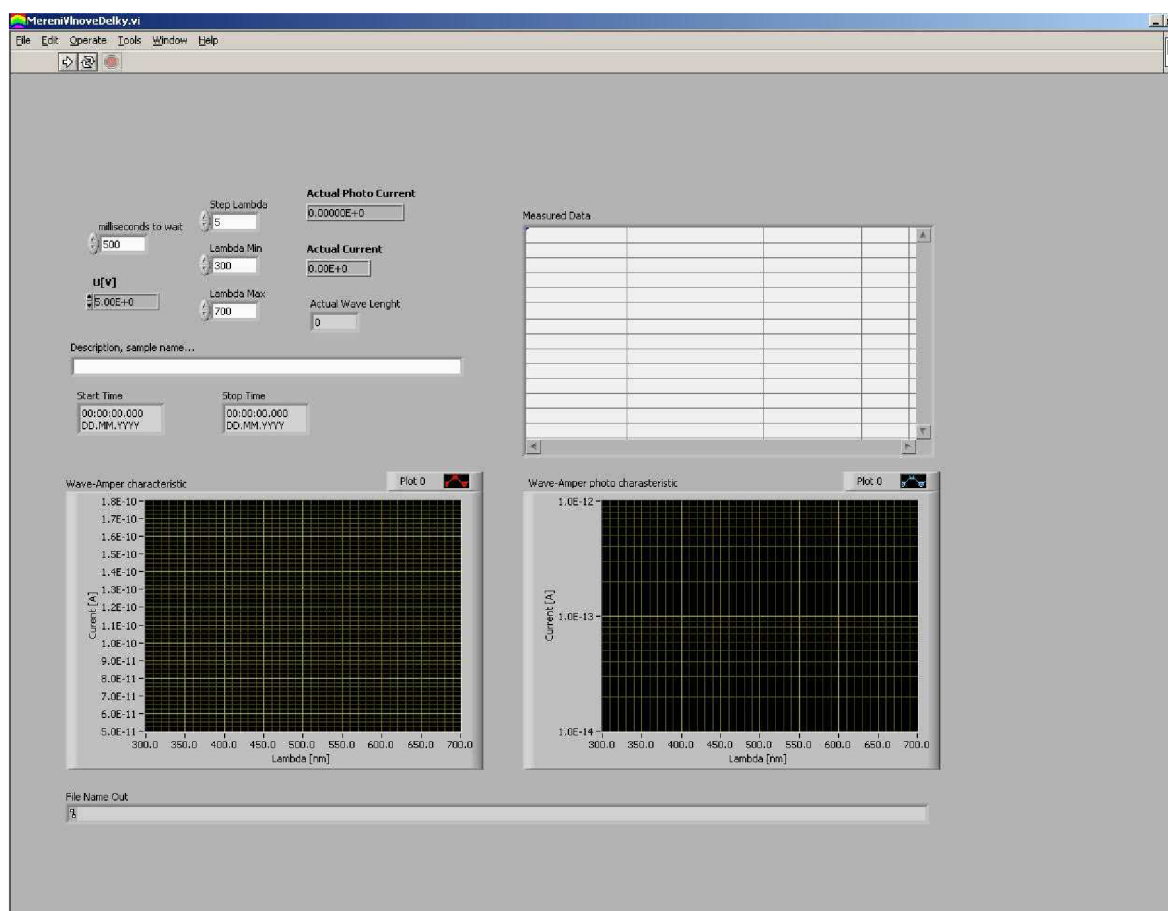
Obr.20. Blokové schéma zapojení pracoviště pro zjišťování vlnové délky

Citlivost fotonásobiče:

Fotonásobič je vybaven dvěma vývody, jeden se připojuje na ampérmetr a druhý do vysoko napěťového napájecího zdroje. Přiložením napětí v rozmezí 0-1000V se určuje citlivost fotonásobiče, čím větší přiložené napětí, tím větší citlivost fotonásobiče. Pro naše experimentální měření vlnové délky se zdrojem světla LED diodou, byla citlivost nastavena na 400V aby byl výrazně zřetelný průběh proudu.

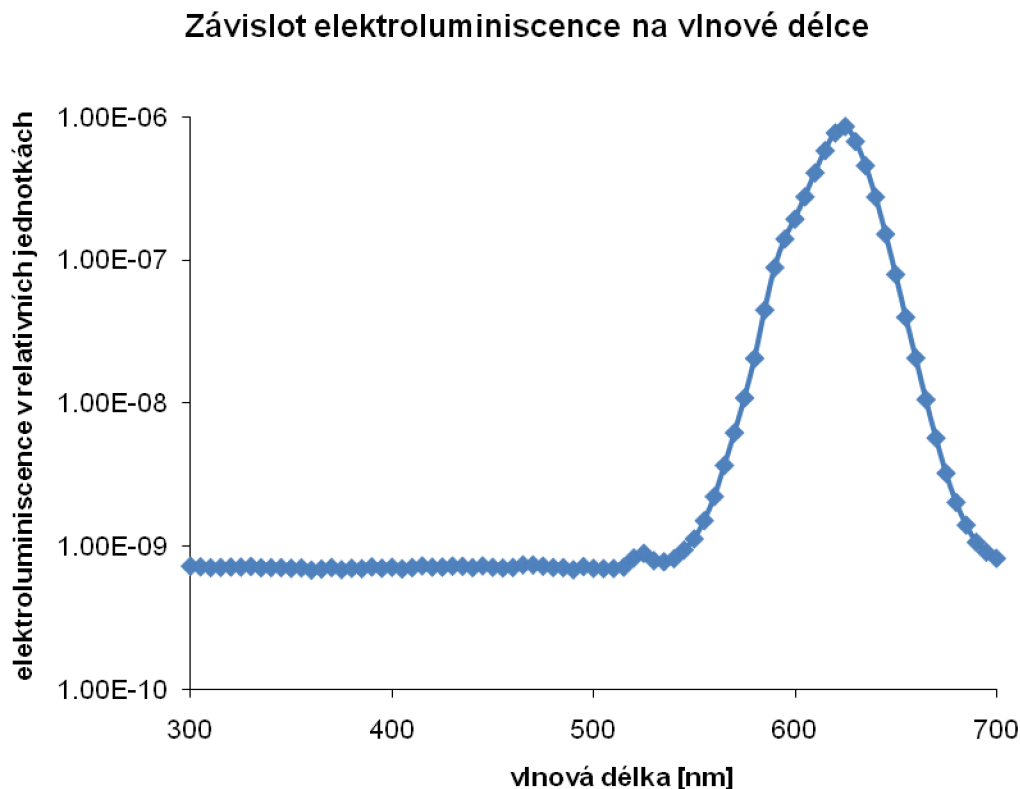
Programové vybavení:

Celé pracoviště je ovládáno přes PC, které je propojeno sběrnici IEEE-488 s monochromátorem a sdruženým zdrojem s pikoampérmetrem. V Pc je vytvořený program v prostředí LabView pojmenovaný Měření vlnové délky, vzhled a ovládání prostředí ukázáno na obr.10. Měření probíhá zadáním hodnot v ovládacím prostředí, zadává se napájecí napětí (pro naši LED diodu zvoleno 1,7V), počáteční a konečná vlnová délka monochromátoru (pro naše měření 300 až 700nm) a krok změny vlnové délky (5nm).



Obr.21. Měřicí prostředí pro vlnovou délku

Výsledný průběh měření můžeme pozorovat na *obr. 22*. Kde je názorně vidět že vlnová délka, námi použité červené LED diody, je 620nm (v katalogu udána totožná hodnota).



Obr.22. Graf závislost proudu na vlnové délce

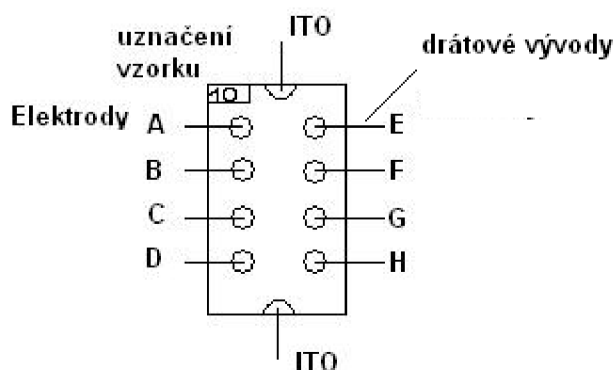
4.3. Shrnutí

Měřením jsme zjistili, že pro měření na tenkých vrstvách organických polovodičů, použijeme metodu pouze s fotonásobičem a to jak kvůli přesnosti, tak kvůli tomu, že dodané vzorky nemají dostatečně silnou luminiscenci a fotonásobič proto musí být co nejbližší zkoumanému vzorku.

Experimentální pracoviště pro měření vlnové délky bohužel nemůže být použito pro měření na tenkých vrstvách organických polovodičů z důvodu nedostatečné luminiscence. Proto je velmi obtížné, prakticky nemožné, v našich laboratorních podmínkách sestavit optickou část měřicí soustavy nebo extrémně zvýšit luminiscenci.

5. Měření dodaných vzorků

Vzorek je v podobě skleněné destičky, na kterou je nanášena vrstva indium tin oxide (ITO), na kterou je pak nanášena vrstva organického polovodiče a následně na tuto vrstvu jsou pak připevněny elektrody. V levém horním rohu je uvedeno číslo, které značí o jaký vzorek jde, od tohoto čísla dolů jsou značeny elektrody počínaje písmenem A. Na obr.23 je znázorněno rozložení a označení elektrod na vzorku.



Obr.23. Rozložení a značení elektrod na vzorcích

5.1. Vlastní měření

Měření začíná změřením jednotlivých elektrod na vzorku a vyhodnocením jejich vlastností zda vyhovují následnému dalšímu měření nebo zda jsou vadné. Pokud tedy na vzorku byly funkční elektrody s požadovanými vlastnostmi, upevnil se vzorek do kryostatu a nakontaktovali se funkční elektrody. Následně se kryostat složil a připevnila se na něj vakuová pumpa, aby se z kryostatu vyčerpala vzduch a měření tak bylo přesnější a mohlo docházet k luminiscenci. Celé měření se provádí v temné místnosti, aby bylo možné zaznamenat slabou luminiscenci tenké vrstvy (v našem případě pouhým okem nezaznamenanatelná) a nedocházelo k ovlivňování fotonásobiče vnějšími vlivy. Avšak v laboratoři je umístěn PC, na kterém se provádí nastavování a sledování měření a případný svit z monitoru by mohl měření ovlivňovat, proto byly hledí v kryostatu a fotonásobič dodatečně zakryté černou světlo nepropustnou látkou. Citlivost fotonásobiče pro všechny měření byla nastavena na 400V.

Vzorky a jejich měření:

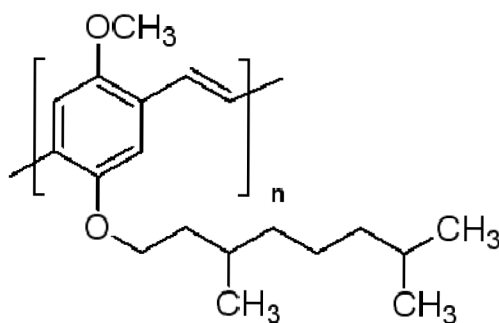
Vzorek PPV

- **poly-2-metoxy-5-(3',7'-dimetylokytyloxy)-1,4-fenylénvinylén,**
- označení **MDMO-PPV**
empirický vzorec – $C_{19}H_{28}O_2$

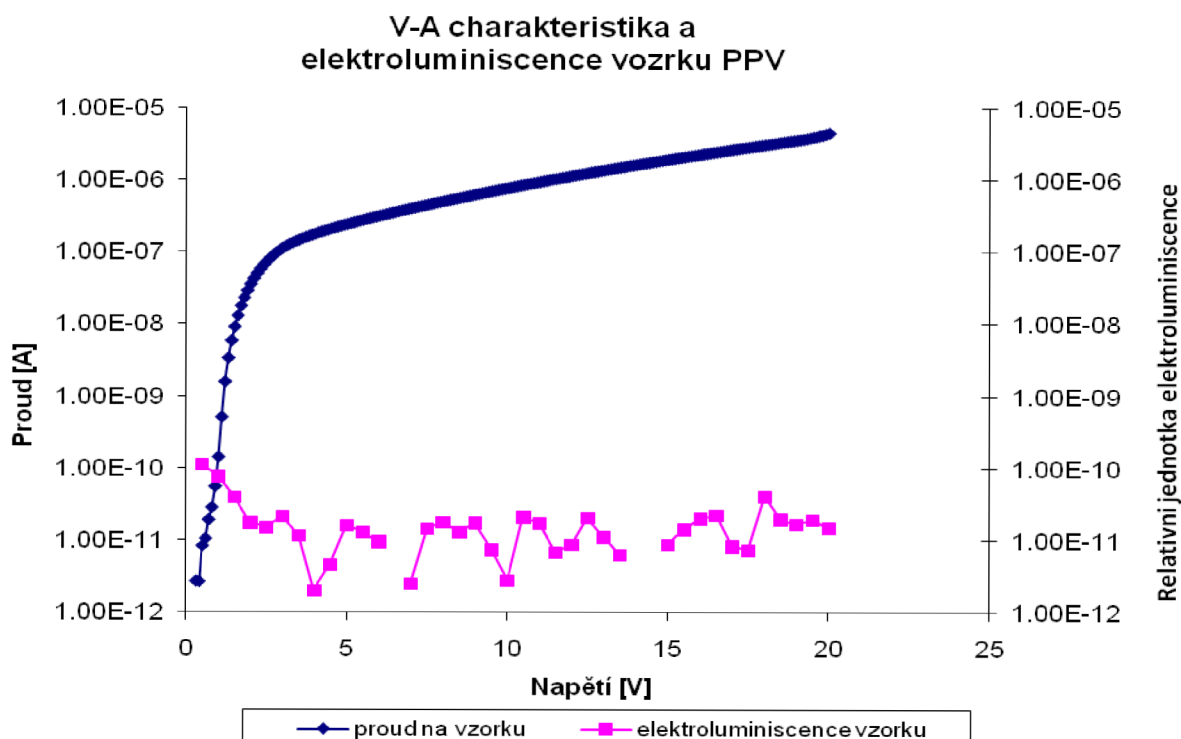
molární hmotnost – $M_n \sim 23000$

fluorescence – λ_{ex} 485 nm; λ_{em} 555 nm (v toluenu)

rozpuštný v – např. toluenu, xylenu, tetrahydro-furanu, chloroformu, chlorbenzenu, cyklohexanolu



Obr.24. Strukturní vzorec MDMO-PPV



Obr.25. Graf znázorňující VA charakteristiku a elektroluminiscenci vzorku PPV
(elektroda A)

Vzorek PCBM+PPV

- Vznikl sloučeninou PCBM+PPV

Složení čistého PCBM

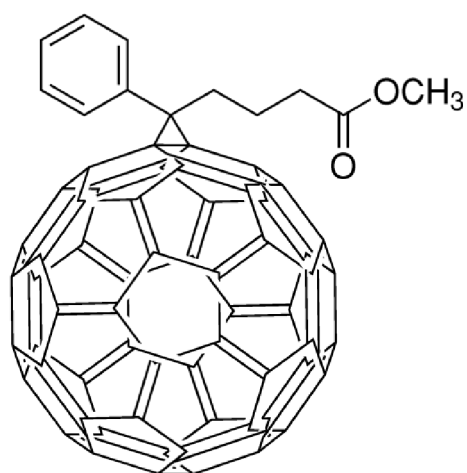
- [5,6]-fulleren-C60-3-butanová kyselina-3-fenylmetylester
- označení PCBM

empirický vzorec – $C_{72}H_{14}O_2$

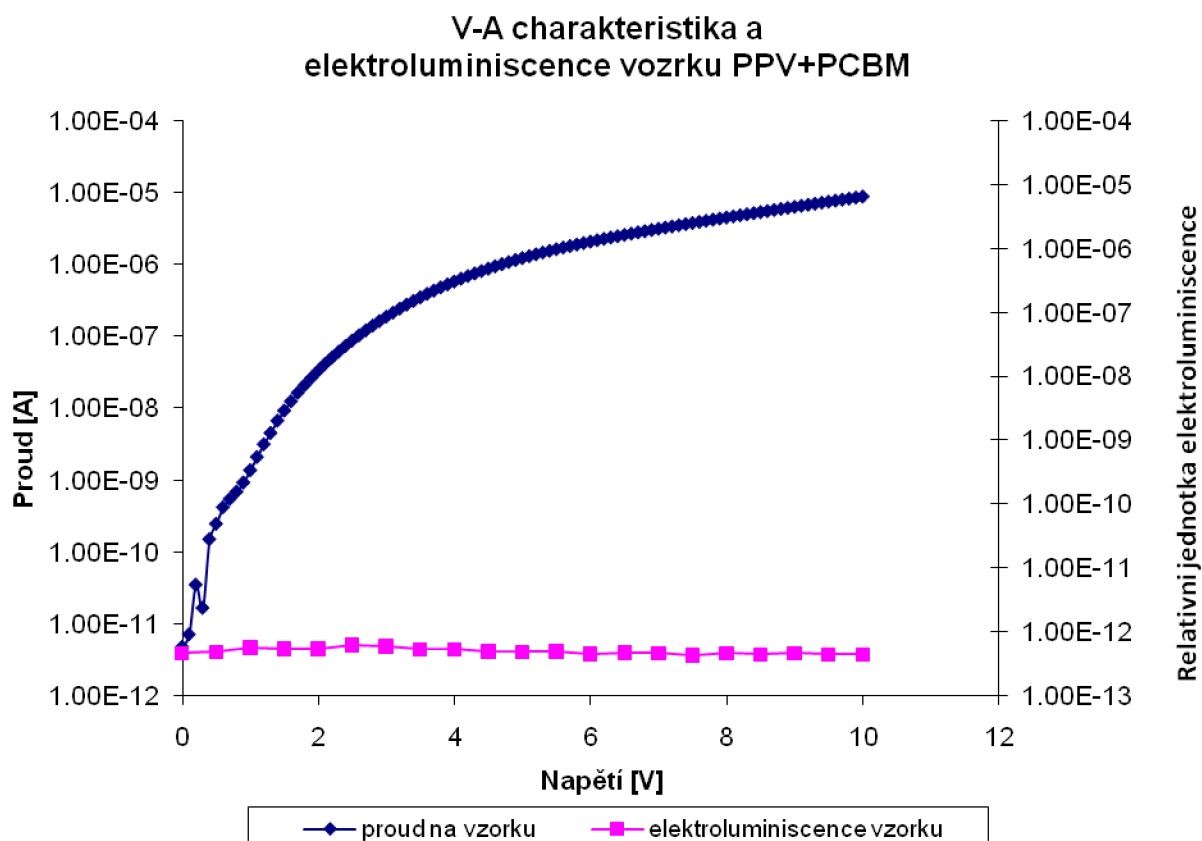
molekulová hmotnost – 910,88

fluorescence – nefluorescenční

rozpuštěný v – nerozpustný



Obr.26. Strukturní vzorec PCBM



Obr.27. Graf znázorňující VA charakteristiku a elektroluminiscenci vzorku PPV+PCBM (elektroda A)

Vzorek PCBM+PPV+U10

- Vznikl sloučeninou PCBM+PVV+U10

Složení čistého U10

- 2,5-dibutyl-3,6-difenyl-2,5-dihydropyrolo[3,4-c]pyrol-1,4-dion
- označení U10

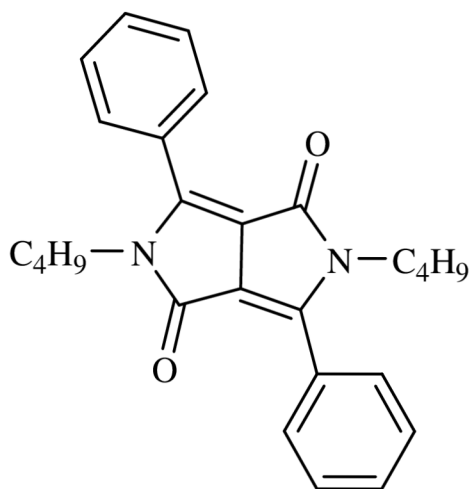
empirický vzorec – $C_{26}H_{28}N_2O_2$

molekulová hmotnost – 400,48

fluorescence – λ_{ex} 498 nm; λ_{em} 529 nm

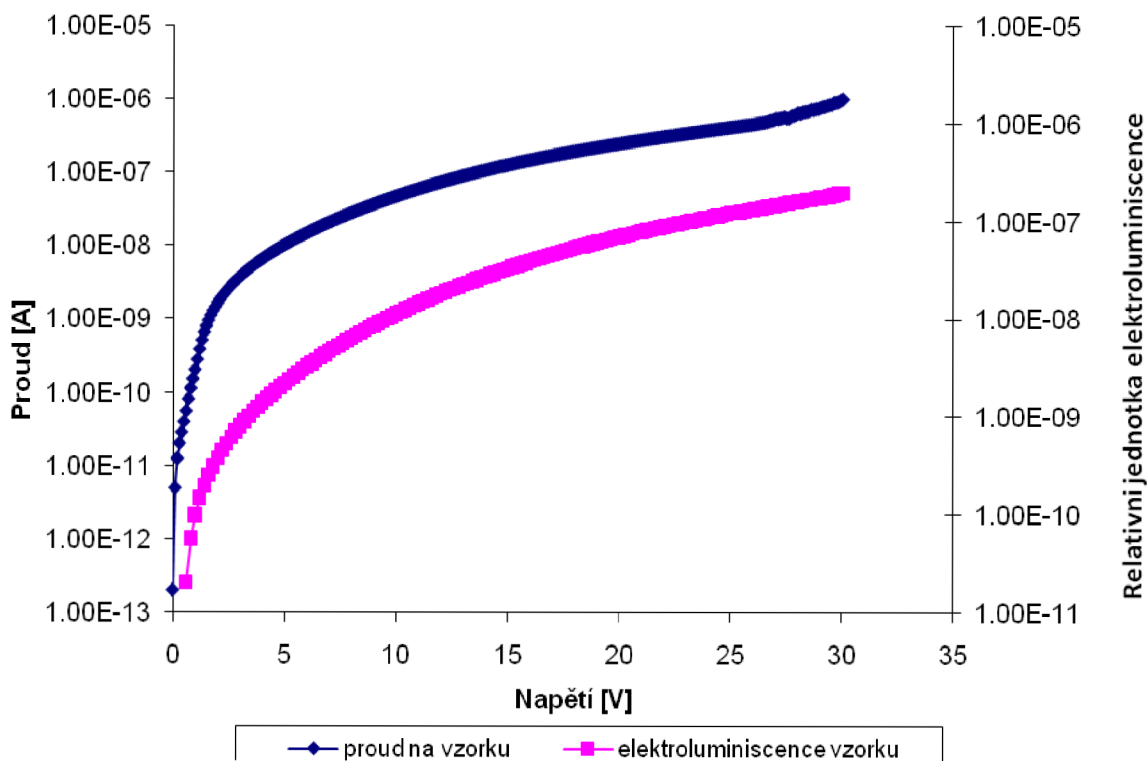
rozpustný v – např. dimethylsulfoxidu, toluenu, xylenu, tetrahydrofuranu, chloroformu, chlorbenzenu, cyklohexanolu

bod tání – 118–120 °C



Obr.28. Strukturní vzorec U10

V-A charakteristika a elektroluminiscence vzorku PPV+PCBM+U10



Obr.29. Graf znázorňující VA charakteristiku a elektroluminiscenci vzorku PPV+PCBM+U10 (elektroda C)

Vzorek P3HT

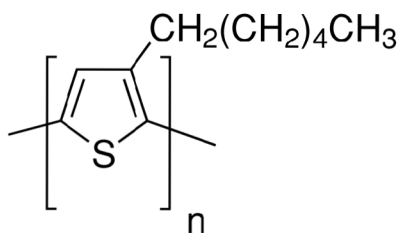
- poly-3-hexylthiofen-2,5-diyl,
- označení P3HT

empirický vzorec – $(C_{10}H_{18}S)_n$

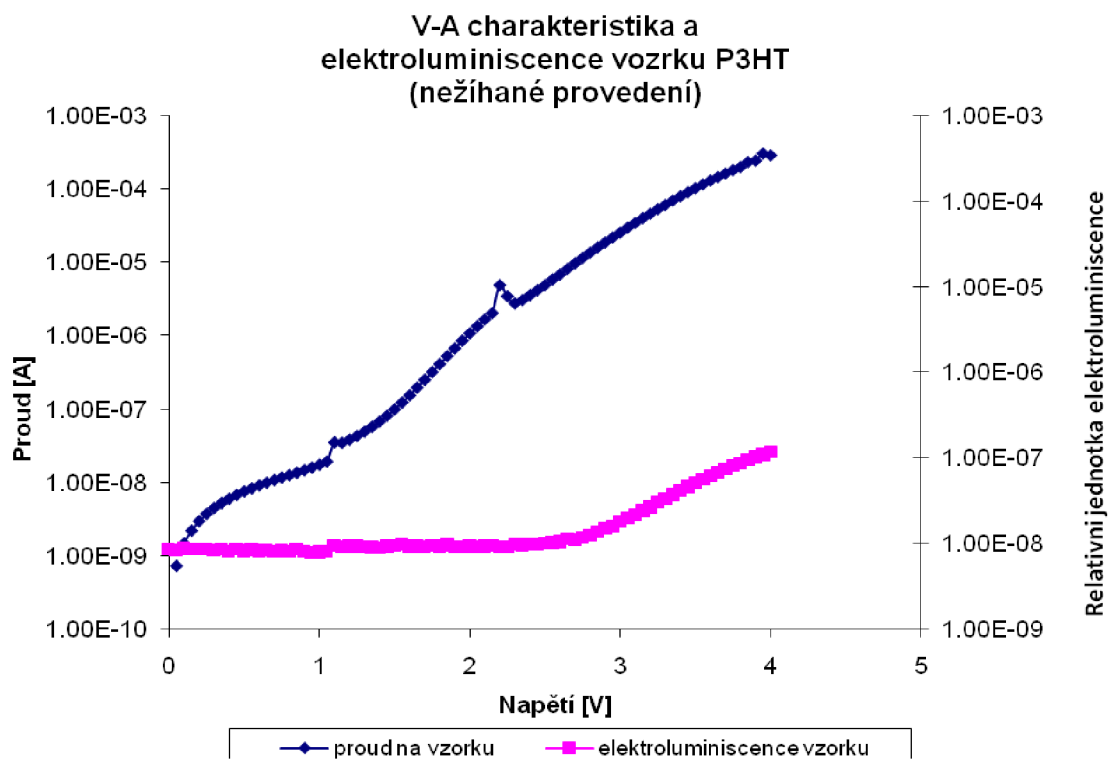
molární hmotnost – $M_n \sim 45000\text{--}65000$

fluorescence – λ_{ex} 450 nm; λ_{em} 575 nm (v toluenu)

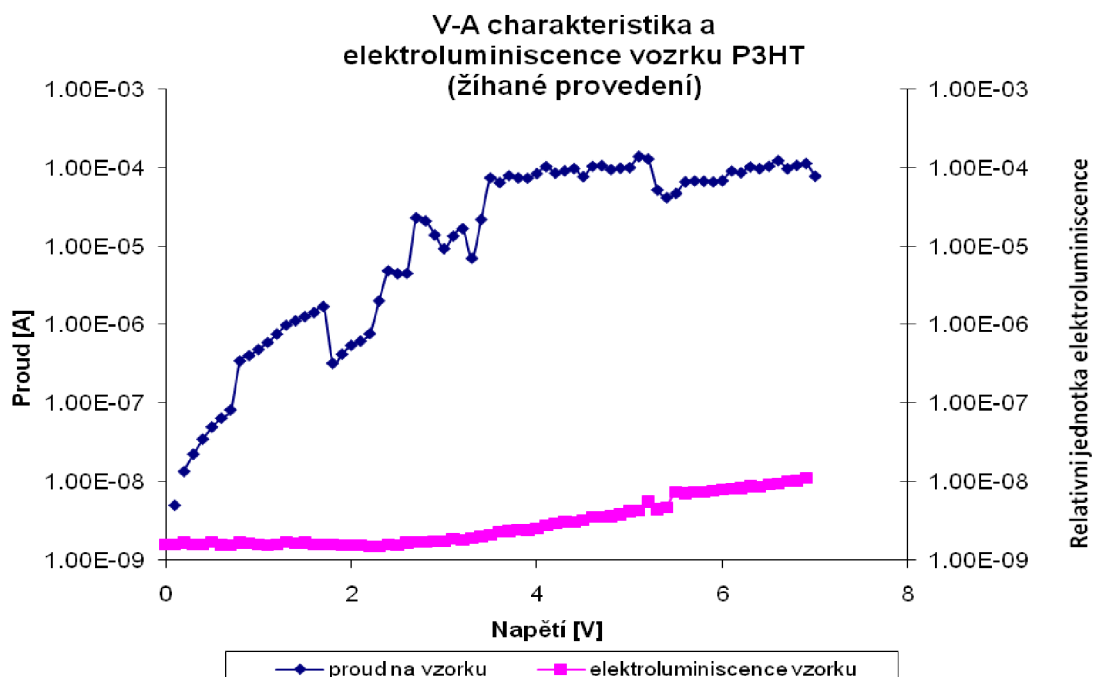
rozpustný v – např. toluenu, xylenu, chloroformu, trichlorbenzenu, chlorbenzenu



Obr.30. Strukturální vzorec P3HT

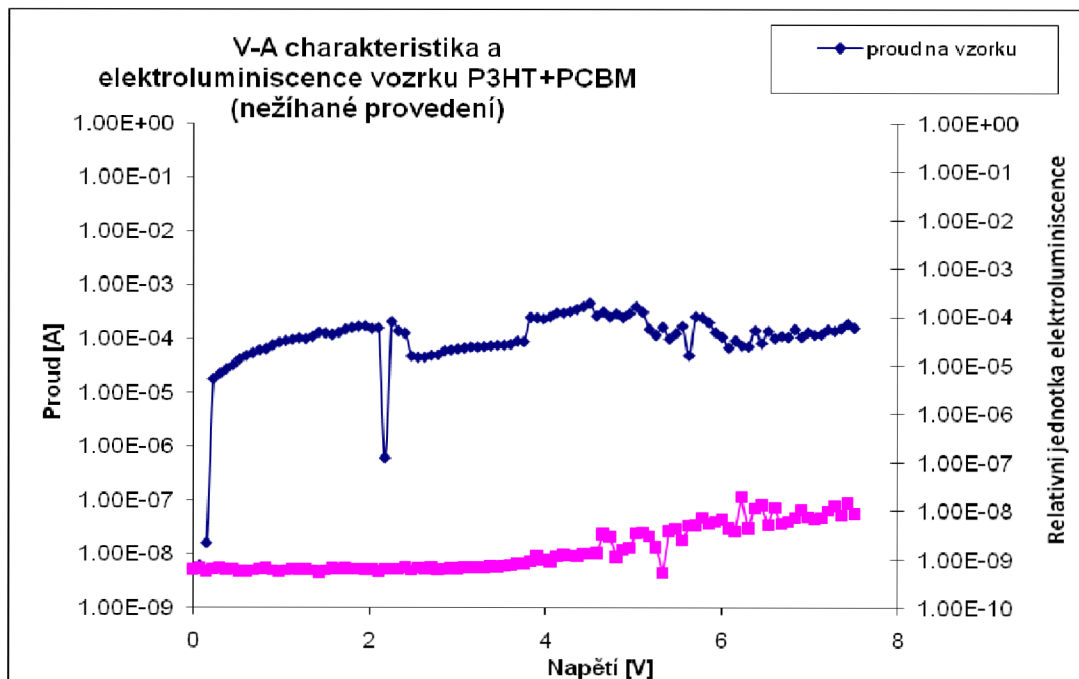


Obr.31. Graf znázorňující VA charakteristiku a elektroluminiscenci vzorku P3HT v nežíhaném provedení (elektroda F)

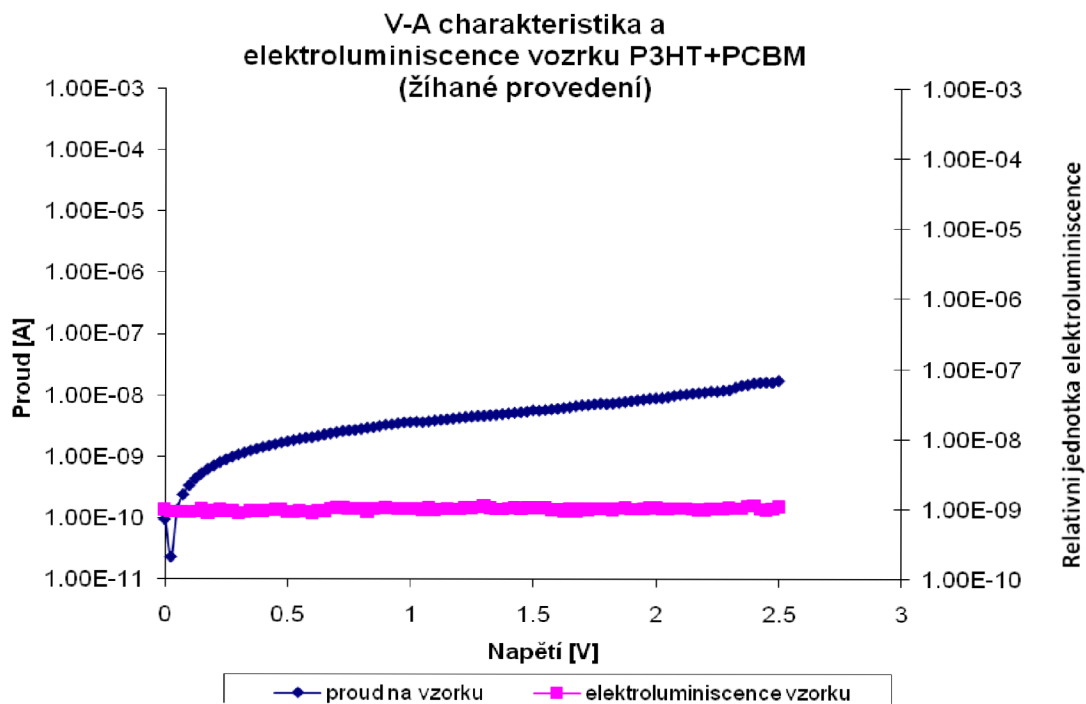


Obr.32. Graf znázorňující VA charakteristiku a elektroluminiscenci vzorku P3HT v žíhaném provedení (elektroda B)

Vzorek P3HT+PCBM



Obr.33. Graf znázorňující VA charakteristiku a elektroluminiscenci vzorku P3HT+PCBM v nežíhaném provedení (elektroda A)

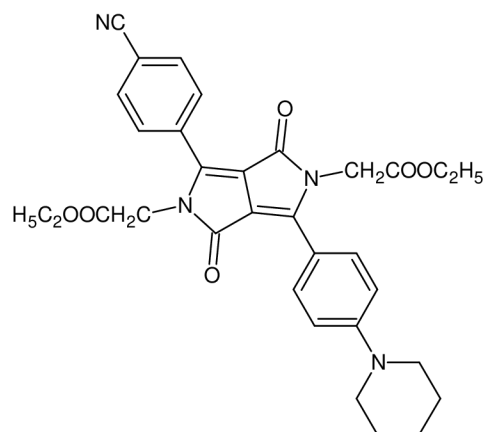


Obr.34. Graf . Graf znázorňující VA charakteristiku a elektroluminiscenci vzorku P3HT+PCBM v žíhaném provedení (elektroda D)

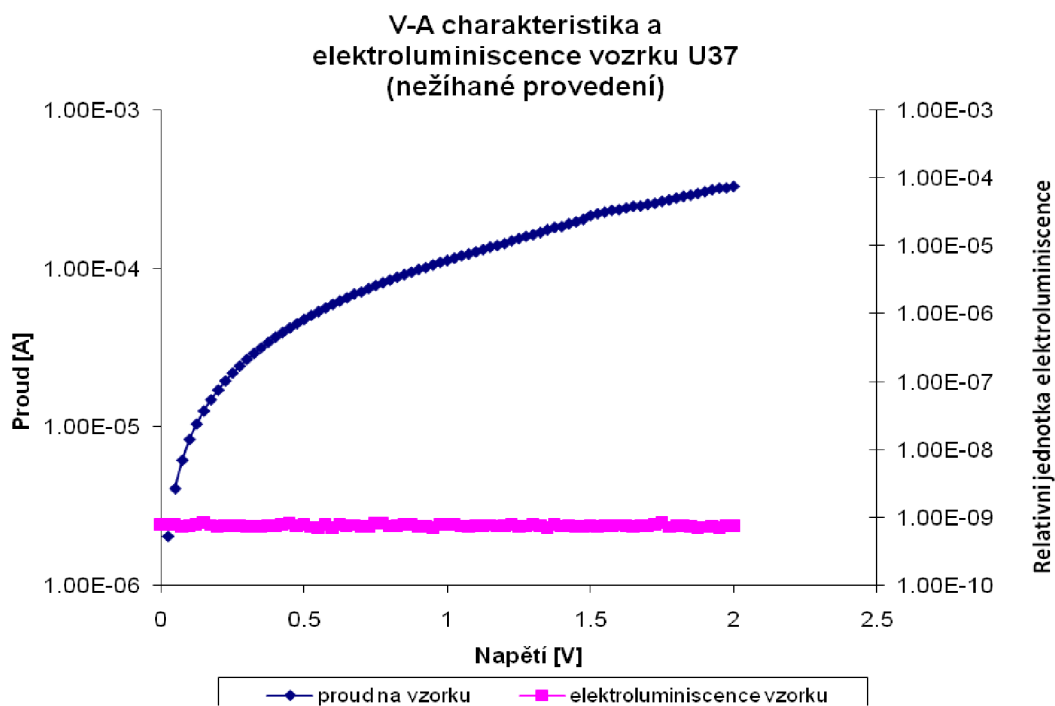
Vzorek U37

- push-pull derivát diketopyrrolopyrolu,
- označení U37

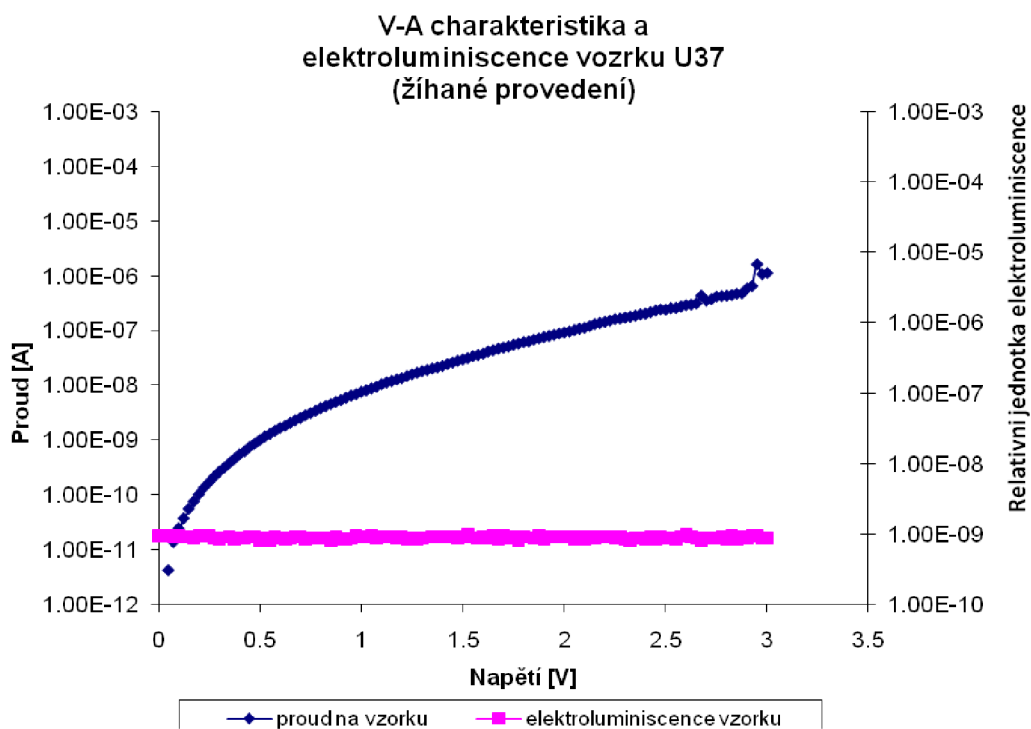
Jedná se o nový prvek, který je stále předmětem zkoumání



Obr.35. Strukturní vzorec U37



Obr.36 Graf znázorňující VA charakteristiku a elektroluminiscenci vzorku U37 v nežíhaném provedení (elektroda D)



Obr.37. Graf znázorňující VA charakteristiku a elektroluminiscenci vzorku U37 v žíhaném provedení (elektroda D)

5.2. Shrnutí

Jak je vidět z grafů, každý zkoumaný vzorek vykazuje jinou intenzitu luminiscence při specifickém napětí. Jako nejvíce svítící se jeví vzorek PPV+PCBM+U10, který dosahoval vysoké elektroluminiscence. Dále jsme zaznamenali luminiscenci u vzorků P3HT v žíhaném i nežíhaném provedení a u vzorku P3HT+PCBM v nežíhaném provedení. U ostatních vzorků představuje křivka elektroluminiscence úroveň světelného šumu, který zaznamenával fotonásobič z okolí.

6. Celkové shrnutí

Z celého projektu vyplývá, že příprava vzorků, které budou vykazovat viditelnou a stabilní luminiscenci při rozumné míře napájení, není snadné. Velice záleží na celkové a stálé tloušťce nanosené vrstvy organického materiálu na připravené nosné sklo opatřené vrstvou ITO, kvalitě a materiálu elektrod a prostředí, ve kterém chceme luminiscenci vyvolat. Nám se u některých vzorků (PPV+PCBM+U10,P3HT,P3HT+PCBM) podařilo vyvolat elektroluminiscenci.

Vzhledem k tomu, že na vzorcích se nepodařilo změřit na jaké vlnové délce probíhá jejich elektroluminiscence, protože došlo ke zmiňovaným problémům se slabou elektroluminiscencí, potížemi s jeho optickým sběrem a zaměřením do monochromátoru, jsou v projektu další možnosti jak pokračovat. Jako varianta se jeví vytvoření stabilnějšího a silnějšího vzorku s vyšší luminiscencí. Měření by mohlo být podpořeno značným snížením teploty vzorku v kryostatu. Tím by mohlo být dosaženo vyšší stability přechodu a tím vyšší luminiscence. Dále by mohlo být vyřešeno lepší odstínění měřicí soustavy od okolních světelných vlivů v podobě ochranného krytu, avšak toto je velice problematické protože na měřicí soustavě se vzorky vyměňují, pozorují a různě se s nimi manipuluje. Měřicí soustava také není vzhledem k velikosti jednotlivých komponent a propojení pomocí kabelů malá a proto vyrobení krytu, tak aby byl z hlediska efektivnosti a následné manipulace jednoduchý, není možná.

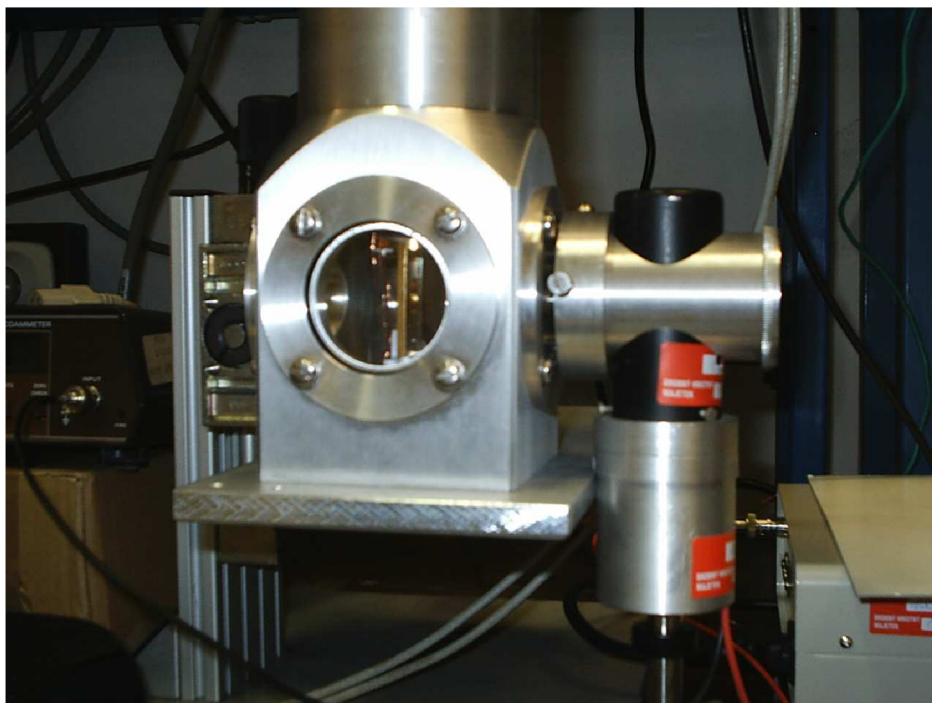
Pracoviště je stále ještě modifikováno a upravováno pro potřeby měření. Kryostat prošel určitou modifikací, kde se už nevolí elektrody na vzorku přepojováním BNC konektorů ale byl instalován modul vybavený voličem v podobě switchů, kterými se jednoduše a hlavně bez nežádoucích parazitních vlivů volí požadovaná elektroda.

Vzhledem k velkému množství prvků a jejich kombinací pro tvorbu tenkovrstvých vrstev organických polovodičů pokračuje projekt dále v experimentální podobě pod záštitou Chemické fakulty VUT v Brně.

7. Fotografie



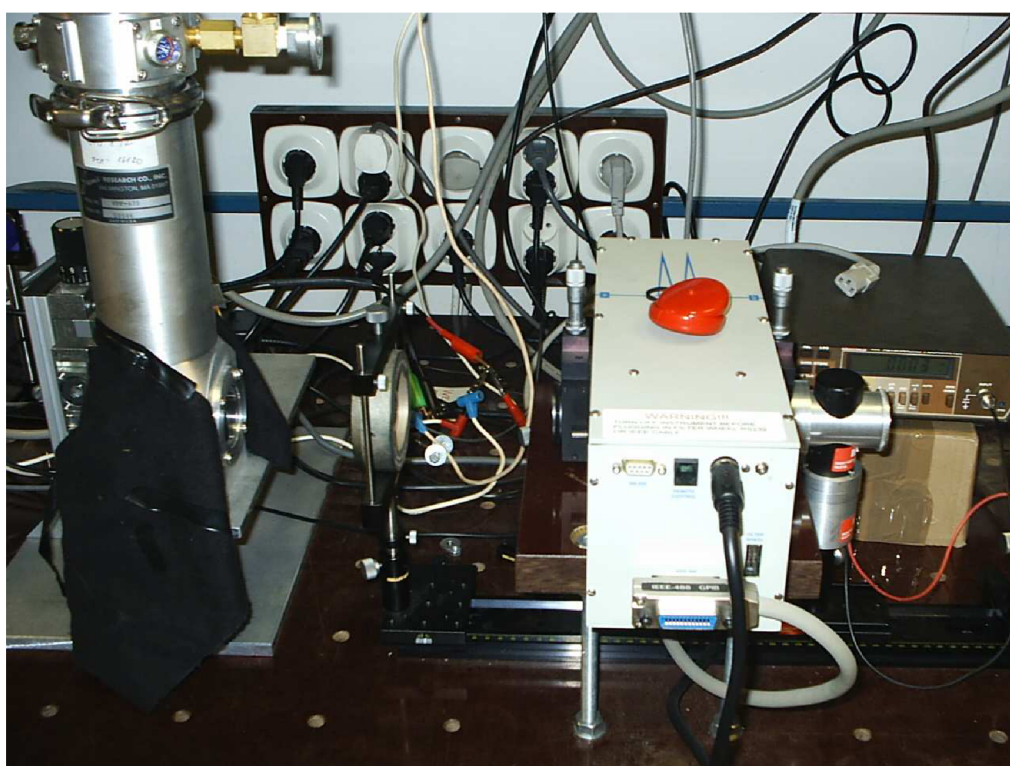
Obr. 38. Část pracoviště pro měření elektroluminiscence (Kryostat, vakuová pumpa)



Obr. 39. Vzorek umístěný v kryostatu a detektor v podobě fotonásobiče



Obr. 40. Připevnění fotonásobiče na monochromátor



Obr. 41. Část pracoviště pro experimentální zjišťování vlnové délky elektroluminiscence

8. Použitá literatura

- (1) Tarase Cristina. Unified charge transport in disordered organic field-effect transistors and light-emitting diodes. Ph.D. thesis. University of Groningen, The Netherlands
MSC Ph.D. thesis series 2005-06. ISSN 1570-1530
- (2) Brütting Wolfgang, Berleb Stefan, Mückl Anton G. Device physics of organic light- emitting diodes based on molecular materiale. Experimental Physics II, University of Bayreuth, D-95440 Bayreuth, Germany.
Organic Electronics 2 (2001) 1-36.
- (3) OLED displeje – využívané principy a varianty[cit. 12.5.2009] dostupno z WWW
<http://automatizace.hw.cz/oled-displeje-vyuzivane-principy-a-varianty>

9. Použité zkratky, symboly a konstanty

ITO	indium tin oxide
LED	Light Emitting diode
OLED	Organic Light Emitting Diode
PMOLED	Passive Matrix OLED
AMOLED	Active Matrix OLED
PHOLED	Phosphorescent OLED
FOLED	Flexible OLED
TOLED	Transparent OLED
LEP/PLED	Light Emitting Polymers/Polymer OLED
SMOLED	Small Molecular OLED
SOLED	Stacked OLED