

©2011 р. З.Ю.Готра, Д.Ю. Волинюк, П.Й. Стахіра, В.В. Черпак,  
Л.Ю. Возняк, В.В. Косач\*, С.В.Хом'як

Національний університет "Львівська політехніка", Львів  
\*Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

## ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЛЬНИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ ПІРАЗОЛІНУ, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ЦЕНТРИФУГУВАННЯ

Розроблено технологія створення органічних світловипромінювальних структур на основі 2,6-ди-трет.-бутил-4-(2,5-дифеніл-3,4-дигідро-2Н-піразол-3-іл)-фенолу (HPhP) та HPhP в полімерній матриці HPhP:полівінілкарбазол (PVK) методом центрифугування з розчинів. На основі аналізу вольт-амперних та вольт-яскравісних характеристик досліджені електролюмінісцентні властивості структур ІТО/HPhP/Ca:Al та ІТО/HPhP:PVK/Ca:Al.

**Ключові слова:** піразолін, центрифугування, органічний світлодіод, електролюмінесценція.

Разработана технология создания органических светодиодных структур на основе 2,6-ди-трет.-бутил-4-(2,5-дифенил-3,4-дигидро-2Н-пиразол-3-ил)-фенолу (HPhP) и HPhP в полимерной матрицы HPhP: поливинилкарбазол (PVK) методом центрифугирования из растворов. На основе анализа ВАХ и вольт-яркостной характеристики исследованы электролюминесцентные свойства структур ІТО/HPhP/Ca:Al и ІТО/HPhP:PVK/Ca:Al.

**Ключевые слова:** пиразолин, центрифугирование, органический светодиод, электролюминесценция.

Electroluminescent organic structures based on 2,6-di-tert.-butyl-4-(2,5-diphenyl-3,4-dihydro-2H-pyrazol-3-yl)-phenol (HPhP) and HPhP: polyvinylcarbazole (PVK) (PVK as a host material) were formed by means of spin-coating depositor. Current density-voltage and luminance-voltage characteristics of ІТО/HPhP/Ca:Al and ІТО/HPhP:PVK/Ca:Al was analyzed and compared.

**Keywords:** pyrazoline, spin-coating, organic light-emitting diode, electroluminescence.

### Вступ

При створенні органічних світлодіодів (*OLED*) одним з ключових проблем є розробка технології формування органічних плівок з наперед заданими і відтворювальними властивостями. Вибір технологічного режиму формування плівок органічних матеріалів забезпечують необхідні морфологічні, структурні, електрофізичні параметри. Одним з сучасних та широко використовуваних методів формування органічних плівок є центрифугування. Даний метод характеризується простотою застосування і відсутністю потреби нанесення у вакуумі. Товщина плівок, отриманих цим методом, визначається швидкістю і тривалістю обертання, а також властивостями вихідного матеріалу (розчину). Для формування плівки цим методом широко застосовуються полімерні

матриці, які легують домішками світловипромінювального матеріалу. Найчастіше в якості полімерного матеріалу використовують полівінілкарбазол (*PVK*), оскільки він забезпечує ефективне перенесення енергії в домішки [1,2].

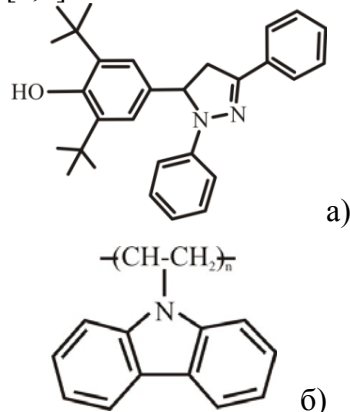


Рис. 1. 2,6-ди-трет.-бутил-4-(2,5-дифеніл-3,4-дигідро-2Н-піразол-3-іл)-фенол (HPhP) (а), полівінілкарбазол (PVK) (б).

Похідні піразоліну в технології *OLED* використовуються як світловипромінювальні і дірково-транспортні матеріали [3,4]. Ці матеріали володіють гарними люмінесцентними властивостями (квантовий вихід фотолюмінесценції досягає 60-70%) [5], зокрема, досліджуваний матеріал 2,6-ди-трет.-бутил-4-(2,5-дифеніл-3,4-дигідро-2Н-піразол-3-іл)-фенолу (HPhP) (рис.1а) [6,7] забезпечує підвищення стабільності і електропровідності зі збереженням електролюмінісцентних властивостей.

Мета даної роботи полягала в дослідженні можливості використання методу центрифугування для отримання нанорозмірних світловипромінювальних плівок на основі HPhP для створення органічних світлодіодів.

### Методика експерименту

Похідне піразоліну HPhP отримано конденсацією халкону і фенілгідазину за методом Кнорра [8]. Методом центрифугування з розчинів діоксану HPhP і HPhP:полівінілкарбазол на скляній підкладці з електропровідним оптично прозорим покриттям ITO та на кремнієвій підкладці формувалися світловипромінювальні нанорозмірні плівки. Концентрація HPhP в розчині діоксану становила 10 мг/мл, а концентрація матеріалів HPhP:PVK - 10 мг/мл PVK та 1мг/мл HPhP. Швидкість обертання тримача підкладок при центрифугуванні становила 3000 об/хв. Тривалість центрифугування становила 5 хв. Вибраний технологічний режим забезпечив формування плівок з гладкою рівномірною поверхнею (перепад висот не перевищує 3–4 нм) (рис.2).

На основі отриманих плівок нами створено структури систем ITO/HPhP/Ca:Al та ITO/HPhP:PVK/Ca:Al (рис.3). Як електрод використали кальцієвий катод з алюмінієвою плівкою сформований методом термовакуумного напылення. Товщини світловипромінювальних плівок розроблених структур становили ~20 нм, вони визначалися за світлинами сколу кремнію з нанесеними плівками, які отримувалися методом скануючої зондової мікроскопії (рис.4).

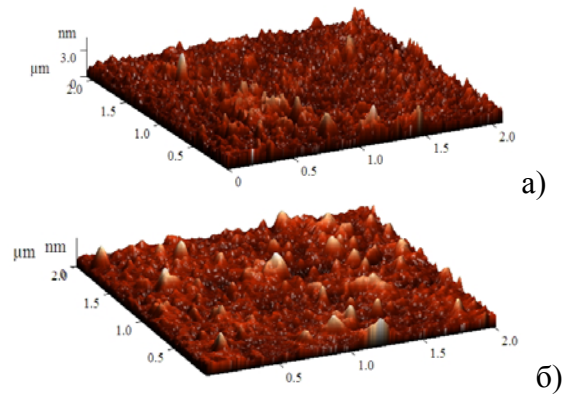


Рис. 2. Зображення поверхні плівок HPhP (а) та HPhP:PVK (б) на скляній підкладці, отриманих за допомогою атомно-силової мікроскопії.

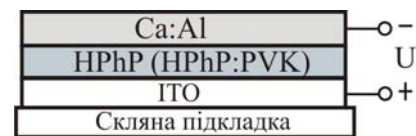


Рис. 3. Структура органічного світлодіоду ITO/CuI/HPhP/Ca:Al і ITO/CuI/HPhP:PVK/Ca:Al.

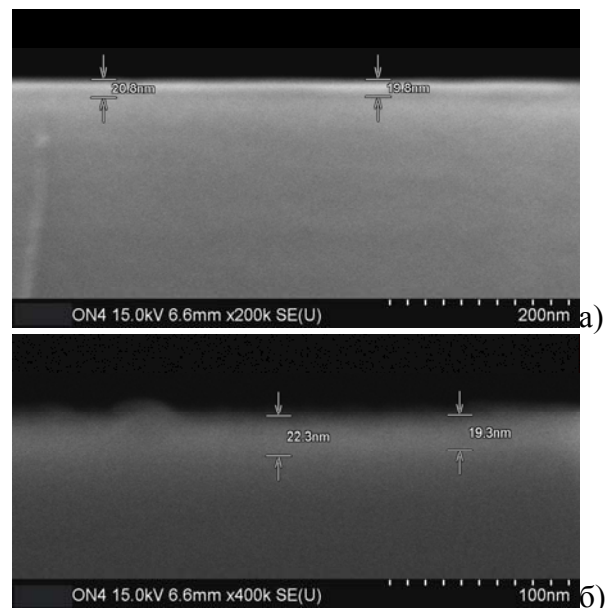


Рис. 4. Світлина перерізу плівок HPhP (а) та HPhP:PVK (б) сформованих на кремнієвій підкладці методом центрифугування.

Вольт-амперні і яскравісні характеристики досліджувались за допомогою *Programmable Test Power LED300E*. Спектри електролюмінесценції досліджувались за допомогою спектрометра *HAAS-2000* та інтегруючої сфери ( $d=0,3\text{м}$ ). Морфологію поверхні плівок HPhP і HPhP:PVK, сформованих на поверхні ITO-скла, досліджували з допомогою атомно-силового мікроскопу *Solver P47-PRO*

у контактному режимі з частотою розгортки 1 Гц з використанням зондового датчика (кантилівера) NSG10-A.

### Результати та обговорення

Вольт-амперні та вольт-яскравісні характеристики створених структур в прямому включенні зображені на рис.5. Порогова напруга (поява світіння) для досліджуваних структур становить 8,4 В і 9,9 В відповідно. Максимальна яскравість для розроблених структур становила близько 1100 кд/м<sup>2</sup>. Подальше збільшення напруги живлення призводить до зниження яскравісної характеристики приладу і в подальшому до деградації структури.

Максимуми електролюмінесценції обох структур співпадають і знаходяться в синій області спектру ( $\lambda_{\max}=450$  нм), що характерно для спектрів електролюмінесценції похідних піразолінів [3] (рис.6), і є доказом того,

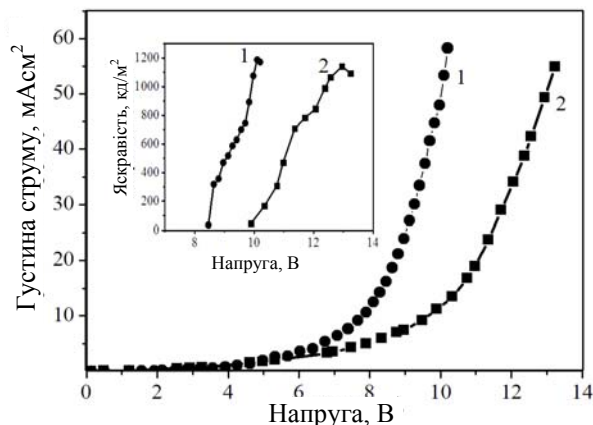


Рис. 5. Вольт-амперні і вольт-яскравісні (вставка) характеристики структур ІТО/НPhP/Са:АІ (1), ІТО/НPhP:PVK/Са:АІ (2).

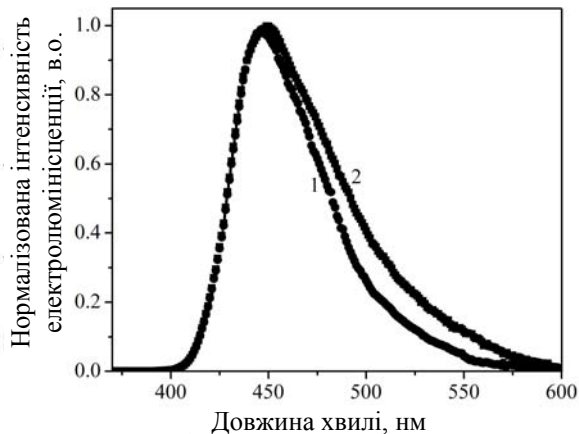


Рис. 6. Спектр електролюмінесценції структур ІТО/НPhP/Са:АІ (1), ІТО/НPhP:PVK/Са:АІ (2).

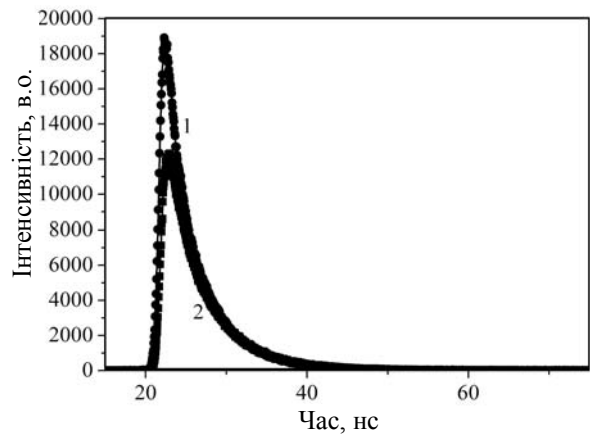


Рис. 7. Часи затухання фотолумінесценції для структур ІТО/НPhP/Са:АІ (1), ІТО/НPhP:PVK/Са:АІ (2).

що випромінювальна відбувається тільки за наявності НPhP. Таке випромінювання обумовлено рекомбінацією носіїв заряду у гідразонному угрупованні в НPhP та наявністю ароматичних замісників в 1 та 3 положенні піразолінового кільця [9].

Для встановлення природи випромінювальних переходів отримані часи затухання фотолумінесценції досліджуваних світловипромінювальних плівок (рис.7). Час затухання для обох структур становить  $\sim 25$  нс, що характерно для флуоресцентного випромінювання.

### Висновки

Оптимізовано технологічно процес формування плівок піразоліну та композиту методом центрифугування. Показано, що спектр електролюмінесценції обох структур характеризує випромінювання піразоліну. Використання полімерної матриці не змінює спектр електролюмінесценції структур на основі піразоліну. Часи затухання фотолумінесценції становлять десятки нс, що є характерно для флуоресценцію.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Fang-Chung Chen, Shun-Chi Chang, Gufeng He et al. Energy transfer and triplet exciton confinement in polymeric electrophosphorescent devices // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. – 2003. – І(41). – Р.2681-2690.
2. Mizoguchi S.K., Santos G., Andrade A.M. et al. Luminous efficiency enhancement of PVK based OLEDs with fac-[ClRe(CO)3(bpy)] // Synth. Met. – 2011. – 161. – Р.1972.

3. Zhang X.H., Wu S.K., Gao Z.Q. *et al.* Pyrazoline derivatives for blue color emitter in organic electroluminescent devices // *Thin Solid Films*. – 2000. – **371**. – P.40.
4. Jin M., Liang Y.J., Lu R. *et al.* Synthesis and properties of photoluminescence and electroluminescence of pyrazoline derivatives // *Synth. Met.* – 2004. – **140**. – P.37.
5. Lu Z., Jiang Q.g, Zhu W. *et al.* Efficient blue emission from pyrazoline organic light emitting diodes // *Synth. Met.* – 2000. – **111-112**. – P.425.
6. Cherpak V., Stakhira P., Khomyak S. *et al.* Properties of 2,6-di-tert.-butyl-4-(2,5-diphenyl-3,4-dihydro-2H-pyrazol-3-yl)-phenol as hole-transport material for life extension of organic light emitting diodes // *Opt. mater.* – 2011. – **33**. – P.1727.
7. Готра З.Ю., Стахіра П.Й., Черпак В.В.та ін. Властивості органічного світлодіоду на основі піразоліну заміщеного в 5 положенні екранованим фенолом // НУ вісник "Львівська політехніка". Електроніка (в друці).
8. Rivett D.E., Rosevear J., Wilshire J.F.K. The preparation and spectral properties of some monosubstituted 1,3,5-Triphenyl-2-pyrazolines // *Aus. J. Chem.* – 1979. – **32**. – P.1601.
9. Zhong-Liang Gong, Liang-Wen Zheng, Bao-Xiang Zhao *et al.* The synthesis, X-ray crystal structure and optical properties of novel 1,3,5-triaryl pyrazoline derivatives // *IJPSDR*. – 2010. – **2**. –P.165.