

주파수 의존성에 따른 고분자 LED의 유전 분산 거동에 관한 연구

AC dielectric response of poly(*p*-phenylenevinylene) light emitting devices

김세현, 장재원, 이철의*, 김상우¹

고려대학교 물리학과, 한국과학기술연구원¹

(Se Hun Kim, Jae Won Jang, Cheol Eui Lee*, and Sang Woo Kim¹)

(Department of Physics, Korea University, Korea Institute of Science and Technology¹)

Abstract

AC impedance measurements on poly-*p*-phenylenevinylene (PPV) LEDs in the frequency range between 10 Hz and 10^6 Hz were carried out. The complex-plane impedance spectra indicate that PPV devices can be represented by equivalent circuits that corresponds to the bulk and interfacial regions at high and low frequencies, respectively. As a result of complex impedance analysis through the separation of bulk and interfacial region impedances, increase of forward bias in Al/PPV/ITO devices gave rise to relative decrease of the interfacial region impedance. Above the electric field of 10^6 V/cm the PPV device showed a space charge limited current (SCLC) conduction. The dependence of the transport mechanism and dielectric properties on the applied bias voltage is discussed.

Key words(중요용어) : PPV, SCLC, transport mechanism, impedance spectroscopy, admittance

1. 서론

최근 유기 발광 다이오드로서 poly (*p*-phenylenevinylene)와 같은 공액 고분자의 연구가 활발히 진행되고 있다. 이것은 전기 광학적 특성, 기계적 유연성의 장점을 고려한 광소자, 평판 디스플레이, 백라이트의 우수한 재료로 널리 사용된다.¹⁾ 그리고 공정상 단순하고 제조 원가가 비교적 저렴하고 가시광선 영역에서 사용 가능한 넓은 색범위를 가지고 있다. 이러한 제조적인 측면의 장점을 살려, 기술적으로 유기 광소자의 수명과 발광특성의 향상은 급속도로 연구되어 왔다. 그러나 발광특성 mechanism이나 전하 이동의 물리적인 특성평가는 아직까지 이해할 만큼

진전되어 있지 못하다. PPV(poly *p*-phenylenevinylene)는 전형적인 발광재료로 쓰이는데, 전기장이 인가되었을 때 device 내에 정공과 전자가 각각 conduction band와 valence band에 주입된다. 이 때 이것들은 singlet 또는 triplet 엑시톤을 형성하고 singlet 상태의 엑시톤들이 복사광을 방출함으로써 재결합된다. 대개 고분자 재료 내 전하이동에 대한 기본 특성은 자유 전하 또는 polaron과 같은 전하나르개가 band 내 hopping의 과정을 수반하는 transport mechanism으로 보고된다.²⁾ 따라서 본 연구에서는 임피던스 분광법을 이용하여 고분자 LED device의 interfacial 영역과 바대 고분자 성분을 구분하여 전기적 특성을 고려한 전하 이동 전도 mechanism에 관하여 고찰하였다.

* 고려대학교 물리학과

(서울특별시 성북구 안암동 5가 1번지 고려대학교,

Fax: 02-927-3292

E-mail : rscel@korea.ac.kr)

2. 실험 방법

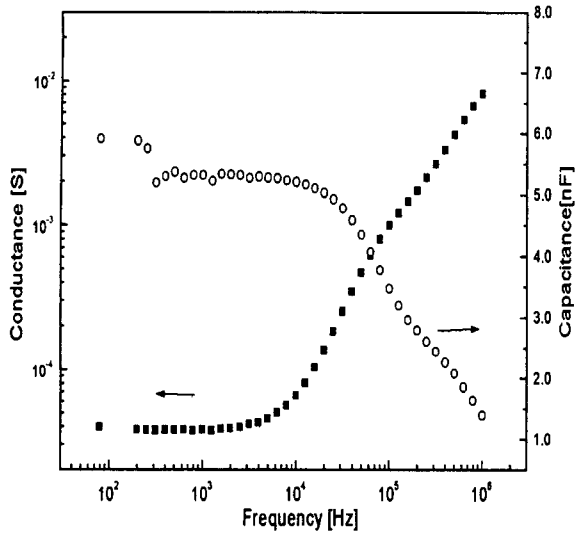


Fig. 1. Conductance (G) and capacitance (C) as a function of the AC frequency.

고분자 LED device를 제작하기 위해 양극으로 코팅된 ITO 유리 위에 스펀 코팅 방법으로 PPV 박막을 약 100 nm 두께로 제조하였다. 상부 음극 전극은 10^{-6} Torr 압력 하에서 알루미늄 금속을 thermal evaporation 방식으로 증착하였다. 임피던스 분광법과 전류-전압특성 측정은 Solartron SI1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer를 사용하여 2단자 방식으로 측정하였다. 10 Hz에서 10^6 Hz까지의 사용 주파수 범위에 걸쳐 임피던스를 측정하였고, 인가 bias 전압을 0 V에서 14 V까지 변화시켜 전기장에 따른 임피던스 변화를 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 교류 전압에 대한 교류 전류의 비 즉, 복소 admittance Y 를 주파수의 함수로서 나타낸 것으로, 인가 bias 전압 0V, 온도 303 K에서 측정하였다. Admittance Y 는

$$Y = i_{ac}/v_{ac} = G + iB = G + i\omega C \quad (1)$$

로 주어지며, 여기서 G 는 conductance, B 는 susceptance, C 는 capacitance 이며, $\omega (=2\pi f)$ 는 각진동수이다.^{3,4)} 이것은 ITO/PPV/Al 고분자 LED device를 저항 (R)과 축전기 (C)의 병렬 등가회로 모델로서 해석하는 것이다.^{5,6)} 접촉 저항값 R_c 는 약

44 Ω 이며 주파수가 증가함에 따라 저주파 대역에서 admittance는 일정한 값을 갖고 특성 주파수 이상에서 G 값은 증가하며 C 값은 감소하는 경향을 보여준다. 고주파에서 conductance는 통상적으로 주파수에 따른 변위전류에 기인하는 결과로서 f^2 함수에 의존하며 capacitance 수치는 20 kHz까지 약 5.2 nF 값을 갖는, 주파수에 무관한 응답을 나타낸다. 주파수를 log scale에 대한 복소 admittance의 곡선은 두 개의 시상수를 대한 완화시간($\tau_1=7.4 \times 10^{-6}$, $\tau_2=14.1 \times 10^{-5}$)이 있음을 보여주며 Debye 모델에 따르는 분산 거동을 보여주고 있다. Debye 완화는 고분자 PPV의 쌍극자 모멘트와 관계있고 이러한 특성 시간에 응답

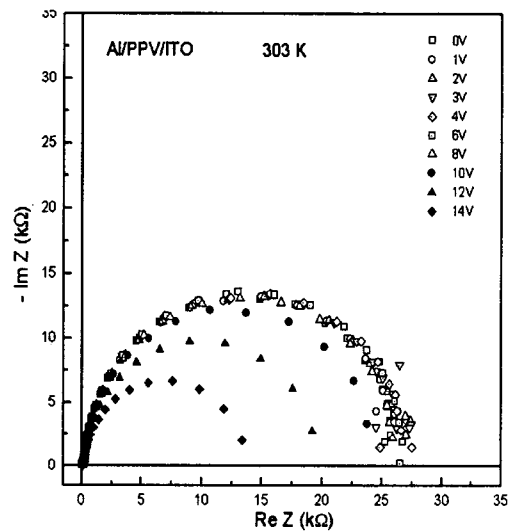


Fig. 2. Complex-plane impedance spectra for PPV at various applied bias voltages.

하는 배향 분극은 이온의 분극에 기인한다고 볼 수 있다.⁴⁾

Fig. 2는 ITO/PPV/Al의 sandwich type으로 제작된 LED device를 인가 bias 전압 변화에 따른 복소 임피던스 평면상에서 Cole-Cole 반원을 보여주고 있다. 인가 bias 전압이 8 V까지 변화시킨 복소 임피던스의 Cole-Cole 반원은 일정한 값을 유지하고 그이상의 bias에서는 반원의 직경이 줄어들고 있음을 보여주고 있다. 임피던스 측정 결과와 RC 병렬회로의 모델을 세워 각각 바대 고분자 영역과 interfacial 영역의 등가회로로 fitting 하였다. fitting 결과 인가 전압에 변화에 따른 바대 고분자 성분의 저항 성분은 비슷한 수치를 보였고, interfacial 영역의 저항 성분의 수치가 10 V 이상에서 현저히 줄어들고 있음을 보여주었다. 이것은 외부 전기장에 따

라 interfacial 영역이 전기전도도에 주된 영향을 미치고 있음을 나타낸다.

Fig. 3은 전류-전압(J - E)의 특성을 보여주는데 10^6 V/cm까지는 Ohmic conduction을 나타내고 그 이상

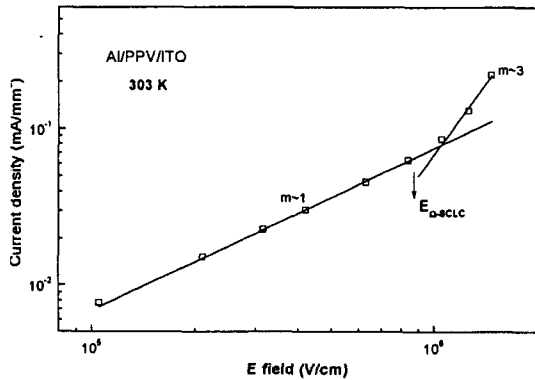


Fig. 3. J - E Characteristic curve of the ITO/PPV/Al device showing the SCLC behavior.

에서는 SCLC (space charge limited current) conduction 거동을 보여 준다. 고분자의 전하나르개의 이동 전도 mechanism은 연구그룹마다 차이가 있다. Parker의 연구에서는 Fowler-Nordheim의 정공 터널링 이론을 사용하여 전류-전압 특성을 조사하였다.⁷⁾ 이것의 결과로서 얻어진 장벽 높이가 ITO의 일함수와 MEH-PPV의 이온화 퍼텐셜 차이에 대응되는 이론이다. 전류-전압 특성의 온도 및 두께 의존성은 Fowler-Nordheim의 터널링 이론과 완벽히 일치하지 못하고 장벽 높이도 약간의 차이가 발생한다. 그러나 trap의 지수 함수 분포와 결합된 SCLC 이론은 고전기장에서 전류-전압의 결과와 잘 일치한다. 실험 결과 고전기장에서 I - V 특성은 선형적인 Ohmic conduction에서 $J \propto E^m$ 함수의 멱급수에 의존하는 전이를 보여준다.⁸⁾ trap을 고려하던 그렇지 않은 I - V 특성식은 Mott-Gurney 방정식으로 기술될 수 있다. 즉,

$$j_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu_{eff} \frac{V^2}{d^3}$$

ϵ 는 유전상수이고, μ_{eff} 는 유효전하 mobility, 그리고 d 는 device의 두께이다.

Fig. 3에서는 실험수치를 fitting 한 결과 전기장이 10^6 V/cm을 전후로 I - V 전이 현상이 나타남을 볼 수 있으며, 이 전기장 이상에서 $J \propto E^m$ ($m=3$)의 함수로서 SCLC 거동을 따름을 알 수 있었다. 따라서 전하나르개의 이동 전도성은 SCLC의 거동으로 이해

할 수 있다. 특히 본 연구의 임피던스 분광법 방법에 의한 I - V 측정시 상기에서 언급한 바와 같이 forward 인가 bias 전압이 증가함에 따라 저항값이 바대 성분은 비슷한 경향을 나타냈지만 interfacial 성분의 저항값의 줄어드는 현상을 보였다. 결론적으로 전하나르개 이동특성의 주된 특성은 SCLC이며 이것을 고분자 PPV LED device를 바대 성분과 interfacial 영역으로 구분해서 RC 병렬 등가회로 모델을 세워 I - V 전기적인 특성을 고찰해서 설명할 수 있고 전하 이동 전도 mechanism의 SCLC 거동의 주된 영역은 interfacial 성분에서 영향을 받을 수 있다.

4. 결론

본 연구는 ITO/PPV/Al의 sandwich type으로 제작된 고분자 LED device를 주파수의 함수로서 임피던스 결과를 연구하였다. 측정 결과를 admittance의 conductance와 capacitance로서 분석한 결과 특성 주파수까지 일정한 수치를 유지하며 그 이상에서 Debye분산 거동을 보였다. 주파수 응답에 따른 Admittance 분산 거동에서 두 개의 시상수($\tau_1 = 7.4 \times 10^{-6}$, $\tau_2 = 14.1 \times 10^{-5}$)가 존재함을 보였고 유전 분극 현상은 쌍극자의 배향에 따른 이온 분극으로 기인함을 짐작할 수 있다. 제작된 고분자 LED를 RC 병렬 등가회로 모델을 이용하여 polymer의 바대 성분과 interfacial 영역으로 구분하여 전기적 특성 분석을 고찰하였다. 전기장의 크기가 증가함에 따라 바대 성분의 저항은 일정한 값을 유지하였으나 interfacial의 저항 성분은 10^6 V/cm 이상에서 감소함을 보였다. 따라서 PPV의 전기적 특성 변화는 interfacial 영역에 기인함을 알 수 있다. 특히 임피던스 분광법에 의한 I - V 전기적 특성에서 전하 나르개 이동 mechanism은 고전기장 영역에서 SCLC 거동을 보였으며 이것은 ITO/PPV/Al device로 제작된 고분자 LED의 interfacial 영역 성분에서의 영향이 주된 것임을 증명할 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 과학기술부(국가지정연구소 및 고려대학교 전자, 광감응분자연구소)의 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다. 아울러 한국과학기술연구원 및 기초과학지원 연구소(서울분소) 기기 사용에 대하여도 감사드립니다.

참고 문헌

- [1]. A. J. Campbell and D. D. C. Bradley, "Thermally activated injection limited conduction in single layer N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)1-1'-biphenyl-4,4'-diamine light emitting diodes", J. Appl. Phys., Vol. 86 (9), pp5004, 1999
- [2]. S. Karg, M. Meier, and W. Riess, "Light-emitting diodes based on poly-p-phenylene-vinylene; I. Charge-carrier injection and transport", J. Appl. Phys., Vol. 82 (4), pp1951, 1997
- [3]. H. C. F. Martens, J. N. Huiberts, P. W. M. Blom, "Simultaneous measurement of electron and hole mobilities in polymer light-emitting diodes", Appl. Phys. Lett., Vol. 77 (12), pp1852, 2000
- [4]. Gang Yu, Yong Cao, and Chi Zhang, "Complex admittance measurements of polymer light-emitting electrochemical cells: Ionic and electronic contributions", Appl. Phys. Lett., Vol. 73 (1), pp11, 1998
- [5]. J. Scherbel, P. H. Nguyen, G. Paasch, "Temperature dependent broadband impedance spectroscopy on poly-(p-phenylene-vinylene) light-emitting diodes", J. Appl. Phys., Vol. 83 (10), pp5045, 1998
- [6]. S. Forero-Lenger, J. Gmeiner, W. Brütting, M. Schworer, "Impedance spectroscopy of polymeric light emitting device based on different poly(p-phenylene-vinylene) derivatives", Synth. Met. 111-112, pp165, 2000
- [7]. S. Forero, P. H. Nguyen, W. Brütting, M. Schworer, "Charge carrier transport in poly(p-phenylene-vinylene) light-emitting devices", Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 1, pp1769, 1999
- [8]. A. J. Campbell, D. D. C. Bradley, and D. G. Lidzey, "Space-charge limited conduction with traps in poly(phenylene vinylene) light emitting diodes", J. Appl. Phys., Vol. 82 (12), pp7326, 1997