

Debye 이론을 이용한 유기 EL용 Alq₃ 계 재료의 Trap Level 측정

Trap Level Study of Alq₃ for OLED with Debye Dielectric Relaxation

정용석^{1,a}, 정연태¹, 김종태¹

(Yong-Seok Jeong^{1,a}, Yeon-Tae Jeong¹, and Jong-Tae Kim¹)

Abstract

Upon Debye's dielectric relaxation theory, we tried simple determination method of trap level in organic EL materials. From dielectric measurements in the 20 Hz - 1 MHz frequency range and in the 150 K - 320K temperature range, the depth of traps in Alq₃ filled with remaining electrons was determined. Comparing to other determination techniques like TSL, or TL, the apparatus all we need is just simple LCR meter, thermometer and cooling method(liquid nitrogen). The mean activation energy is about 0.20 eV. It is in good agreement with previous determinations by other techniques like TSL. This results consolidate the validity of Burrow's transport mechanism model. Further intensified experiment with UV light on the dielectric absorption(Photodipolair effect) was nevertheless disturbed by the photoconductivity component.

Key Words : OLED, Dielectric relaxation, Trap Depth, Transport Mechanism

1. 서론

1.1 실험방법

반도체와 유전체의 Trapping level을 측정하는 일반적인 방법은 측정하고자 하는 시편에 열에너지의 변화를 주어 트랩에서 풀려나오는 정도를 이용하는 방법을 주로 사용한다[1]. Thermoluminescence(TL), Thermally stimulated currents(TSC)과 같은 이러한 방법으로 Alq₃(Aluminium-8-tris(hydroxyquinoline))[2], PPV(poly(p-phenylenevinylene))[3]의 트랩 에너지 레벨(trapping energy level)을 측정한 결과가 학계에 이미 보고 되어 있다. 이러한 실험 방법들은 일반적으로 어둡상자(Black Box)내에서 레이저 광과 같은 조절 가능한 광원을 이용하여 물질 내부의 상태 변화를 유도한 후 트랩의 상태변화로 발생하

는 측정값으로부터 트랩의 크기를 알아내는 방법이다. 이는 광원의 정밀한 제어가 필요한 만큼 측정값의 정밀도를 기대할 수 있으나 반면에 고가의 장비와 숙련된 실험 기술이 필요하게 된다.

트랩에너지의 크기(Trapping energy level)는 유전 흡수 영역에서의 활성화 에너지를 이용하여서도 측정이 가능한데, 본 논문에서는 간단한 실험 장치와 방법으로도 동일한 결과를 얻을 수 있는 측정 방법을 알아보고자, Debye의 유전 완화 이론(Dielectric Relaxation Theory)을 응용하여 유기 EL 소자의 기본 물질로 광범위하게 사용되고 있는 Alq₃의 Electrical Transport 특성을 분석하고, 이를 기존의 연구 결과들과 비교하여 최종적으로 Alq₃의 트랩에너지(Trapping energy)를 구하였다.

실험방법은 그림 1과 같은 기하학적 구조를 가지는 시편을 10⁻⁶ mbar의 진공에서 열 승화 법으로 Alq₃ 박막을 진공 증착 하여 제작하였다. 제작된 박막의 두께는 100 nm로 통일하였고, 상부 및 하부 전극 재료로는 ITO와 Al을 각각 사용하였다.

제작된 시편을 HP 4274 A LCR meter를 사용하여 20 Hz에서 1 MHz의 RF영역에서 시편의 온도

1. 부경대학교 화상정보공학부
(부산시 용당동 산-100)

a. Corresponding Author : jeongys@pknu.ac.kr

접수일자 : 2003. 10. 1

1차 심사 : 2004. 2. 20

심사완료 : 2004. 3. 31

를 150 K에서 320 K 까지 변화시키면서, 시편의 ϵ' 과 ϵ'' 의 유전상수를 측정하였다. 측정 중에 혹시 발생할 수 있는 절연파괴를 가능한 예방하기 위하여 측정 전극은 시편의 양 끝에 위치시켰다. 제작된 시편은 측정에 앞서 자연광에 잠시 노출시켜 시편 내부의 트랩이 일부 채워질 수 있도록 하였고, 온도의 변화는 액체 질소를 사용하여 150 K로 시편을 냉각시킨 후 상온으로 서서히 온도를 상승시키면서 주파수를 달리하여 시편의 유전상수를 측정하는 방법을 사용하였다. 박막에 사용된 Alq₃ 시료는 상업적으로 구입이 가능하며 고 순도인 Aldrich사와 Chemos Dr Hoffman사의 제품에 실험에 각각 사용하였다.

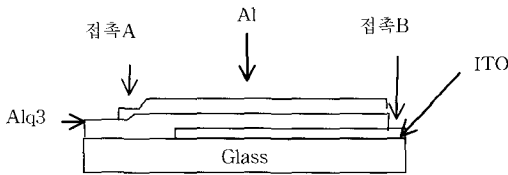


그림 1. 제작된 시편의 구조.
Fig. 1. Structure of specimen.

1.2 이론적 근거

유전 상수의 측정에는 다양한 종류의 전하의 이동(electrical currents)이 연관되어 있어서 측정의 결과로 나타나는 값은 순수한 유전응답 만이 아니라 직류 전도율 성분(d.c. conductivity)과 함께 강충뛰기 전도율(Hopping conductivity) 등과 같은 다른 종류의 전도 성분을 함께 포함하고 있다. 이 경우에 직류 전도율 성분(D.C. conductivity)은 10¹⁴ Hz 이하의 영역에서는 주로 자유전하에 의한 것이고 강충뛰기 전도성분(hopping conductivity)은 비정질 물질 내에서 주로 관찰되는 국소화된 레벨(localized level) 사이의 강충뛰기 메카니즘(hopping mechanism)에 기인한 전도성분이다[6]. 그러므로 LCR meter 등의 측정기기로 비유전율 성분(relative dielectric permittivity)를 측정하게 되면 유전체의 전도성분과 연관되는 실제 유전 응답의 허수 부분은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\epsilon''(\omega) = \chi''(\omega) + \frac{\delta_o + \delta_h}{\epsilon_o \omega}$$

(δ_o 와 δ_h 는 직류 전도성분과 강충뛰기 전도 성분) 위 식의 2번째 항은 dielectric permittivity의

한 것이 아니므로 진정한 유전 응답은 아니다. Debye 모델에서의 유전 손실은 알려진 것처럼 그림 2와 같은 이중 전위우물 모델을 사용하여 설명할 수 있다. 교류 전계 하에서의 전자는 쌍극자(dipole)의 형태로서, 전위 장벽 U로 구분된 두 영역에서 공진하고 있다고 생각한다. 이러한 단순화된 공진 메카니즘은 $\tau = \tau_0 \exp \frac{U}{kT}$ 인 완화 시간(Relaxation time)을 만족하는 완화 과정(relaxation process)를 설명한다. 이 경우 임의의 주어진 온도에서 $\omega_c \tau = 1$ 일 때 유전 손실은 최대가 되고 $\epsilon''(\omega) = \epsilon_{max}$ 가 된다.

전위 장벽 U를 트랩으로 생각하면, 트랩은 LUMO 준위 근처에 분포하는 형태로 이해된다. 트랩 내부에 속박된 전자는 인접한 트랩과의 사이를 임의의 공진 주파수를 가지고 공진하고 있다고 생각하며 이를 바탕으로 전자의 움직임을 이중 전위우물에서의 움직임으로 가정할 수 있다. 외부로부터의 에너지변화가 있게 되면(ex. 온도변화) 공진하던 전자는 트랩 외부로 빠져나와서 전도 성분으로 작용하게 되므로 주어진 Debye 모델은 LUMO level 부근에서 트랩 속에 속박된 전하가 나타내는 유전 완화 과정(Dielectric Relaxation Process)이 되고, 온도를 변화시키면서 각 주파수에 따른 유전 측정을 통하여 활성화 에너지 U로 표현되는 트랩 준위를 구할 수 있다[7-9].

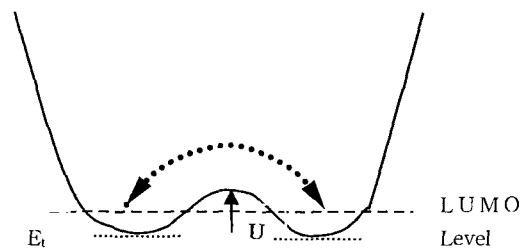


그림 2. 이중전위 우물에서의 dielectric relaxation.
Fig. 2. Dielectric Relaxation in double potential well.

2. 결과 및 고찰

그림 3에 Aldrich사의 Alq₃ 시료를 사용하였을 경우의 측정 결과를 일부 표시하였다. 그림에서 측정 주파수를 달리하여 측정한 결과 측정주파수가 증가함에 따라 유전손실이 최대가 되는 최대치 값

이 점차로 고온 측으로 이동하였다. 보다 고온인 상온 부근에서는(0 °C) 유전 손실에 의한 값이 아닌 수분의 응결로 인한 표면 전도 성분과 같은 부가적인 요인에 의한 현상에 가려져서 600 Hz 이상의 경우에는 최대치의 측정이 불가능하였다.

그림 4에서는 Chemos Dr Hoffman 사의 시료를 사용한 시편으로 측정된 결과를 나타내었다. 그림 4-d 의 3 kHz의 측정주파수의 경우 전술한 수분 등에 의한 표면 전도성분이 유전 손실에 의한 값과 함께 측정되므로 유전 흡수의 최대치 측정이 곤란함을 알 수 있다. 측정으로 얻은 결과는 시료의 종류에 관계없이 유사한 결과를 나타내었다.

측정이 가능한 범위 내에서의 결과들을 온도와 임계 주파수의 함수로서 그림 5에 나타내었다. Debye 이론에서 설명하는 것처럼 임계주파수가 온도의 역수와 서로 1차함수의 관계를 보임을 알 수 있다. 측정에 앞서 시편을 자연광에 노출시켜서 비어있을 수 있는 LUMO 대역의 트랩 준위를 충분히 채운 후(photodipolair 형성) 유전흡수를 측정하였고, 사용된 시료가 직접 합성한 물질이 아니고 불순물에는 비교적 자유로울 수 있는 고 순도의 상업적인 시료이므로 측정 결과가 재료내부에 존재하고 있을 특정한 불순물(impurity)에 의한 것이

거나 격자 결합에 의한 것이 아닌 유전 완화(Dielectric relaxation)에 의한 것임을 알 수 있다. 활성화 에너지 U는 $\ln \nu_c = f(1/T)$ 의 관계식으로 부터 구할 수 있다. 여기서 ν_c 는 $2\pi\nu_c = \omega\tau = 1$ 의 조건을 만족하는 유전 손실이 최대가 될 때의 임계주파수이다.

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U}{kT} \text{ 의 식에 } \tau = \frac{1}{2\pi\nu_c} \text{ 를 대입하면,}$$

$$\frac{1}{\nu_c} = 2\pi\tau_0 e^{\frac{U}{kT}} \text{ 가 되어 양변에 자연log를 취하면,}$$

$$\ln \nu_c = -\frac{U}{kT} - \ln 2\pi\tau_0 \text{ 가 된다.}$$

이는 $\ln \nu_c = f(1/T)$ 의 관계식이 나타내는 그래프의 기울기 값이 $-\frac{U}{k}$ 와 같으며, 이로부터 활성화 에너지인 U를 계산해 낼 수 있다

측정된 활성화 에너지 U의 값은 Aldrich사의 시료인 경우 U=0.18 eV (그림5-a), Chemos Dr. Hoffman 사의 시료인 경우 U=0.23 eV (그림5-b)의 값을 나타내어 항상 U=0.2 eV 부근의 값을 나타내었다. 이러한 측정 결과는 Thermally Stimulated Luminescence (TSL) 방법을 사용하여 0.15 eV에서

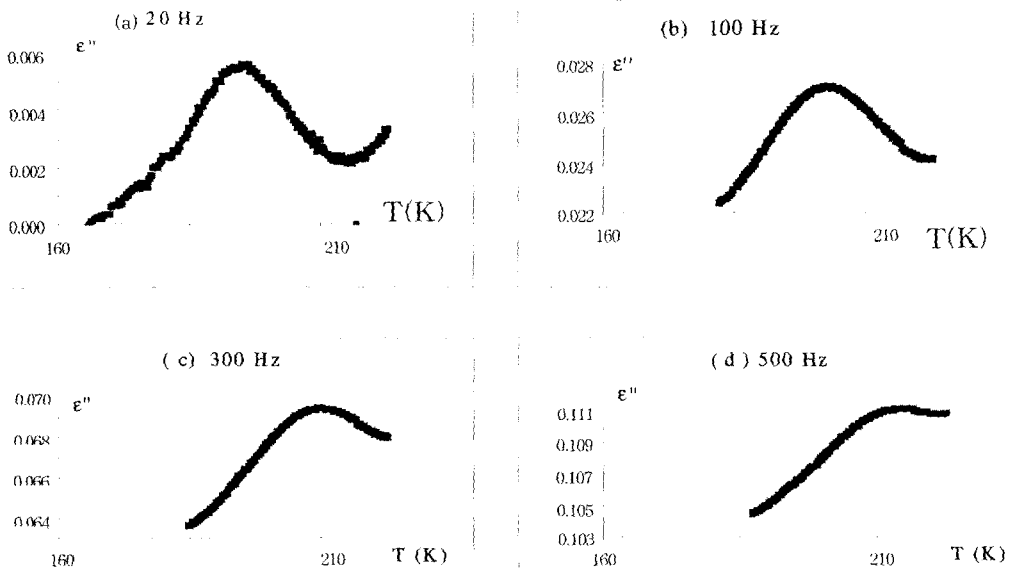


그림 3. 온도 변화에 따른 Aldrich Alq₃ 시료의 주파수별 ϵ'' 의 변화.
Fig. 3. ϵ'' on temperature dependence of Aldrich Alq₃.

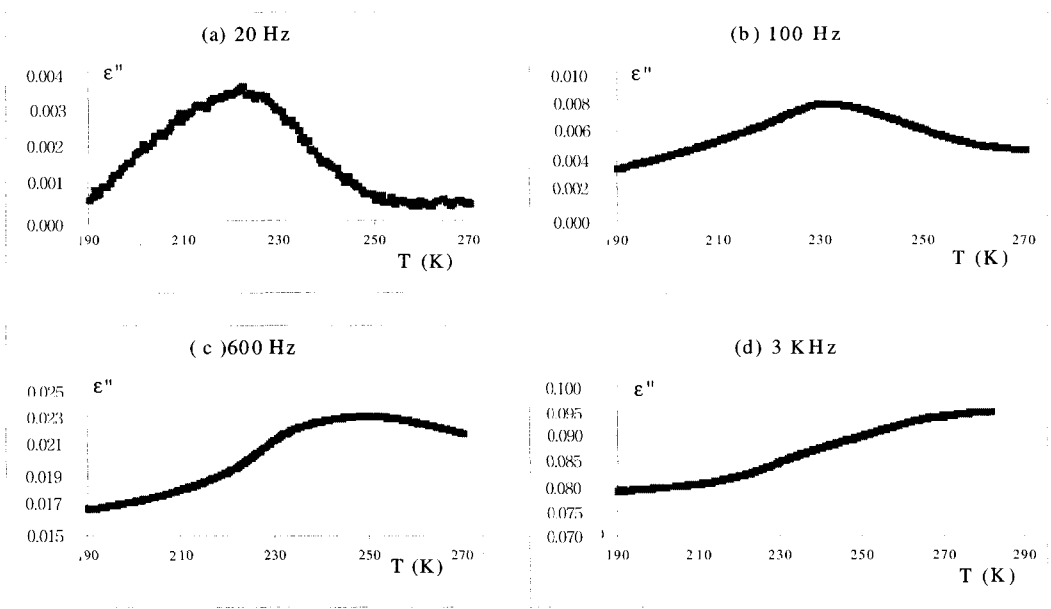


그림 4. 온도 변화에 따른 Chemos Dr Hoffman Alq₃ 시료의 주파수별 ε''의 변화.
 Fig. 4. ε'' on temperature dependance of Chemos Dr. Hoffman Alq₃.

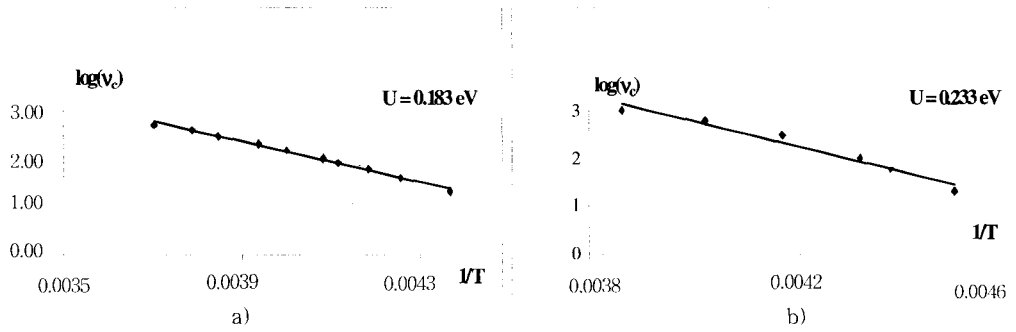


그림 5. 시료에 따른 측정된 활성화 에너지 U (트랩 깊이)
 a)Aldrich Alq₃ b)Chemos Dr Hoffman Alq₃
 Fig. 5. Determination of Activation Energy U (Trap Depth)
 a)Aldrich Alq₃ b)Chemos Dr Hoffman Alq₃

0.25 eV 부근의 값으로 트랩 에너지를 측정한 Forsythe 등의 결과[2]와 잘 부합하였다.

그림 3과 그림 4를 보면 유전손실의 최대치를 나타내는 그래프의 폭이 충분히 넓은 형태로 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 유전 완화 시간 (Dielectric Relaxation time)이 하나의 값이 아닌

분포 형태를 가진다는 것을 의미한다. 본 연구에서 측정된 활성화 에너지는 평균적인 값이므로 활성화 에너지 역시 각 유전 손실 영역에서 이와 같은 분포 형태를 가지게 된다. 보다 자세한 연구는 ε'과 ε''의 함수 관계를 알아봄으로서 가능하나 본 연구의 목적 상 반드시 필요한 것은 아니므로 생략하였다.

시료속의 트랩에는 항상 전하가 모두 채워져 있는 것이 아니어서 본 실험에서는, 자연광을 이용하여 전자를 LUMO 대역으로 이동시킨 후 안정화되어 트랩에 전자가 채워지도록 하는 광쌍극자를 유발하여 실험을 진행하였다. 이렇게 광에 의해 생성되어 트랩준위에 채워지는 광쌍극자(Photodipolair)의 영향을 보다 자세히 알아보기 위한 실험을 진행하였다. 제작된 시편을 보다 강한 에너지를 가진 $\lambda=365nm$ 의 자외선을 발광하는 Wood lamp를 사용하여 자외선에 노출시켜, 충분한 수의 전자가 트랩에 채워지게 한 후 동일한 실험을 반복하였다.

자외선에 노출된 후에는 보다 많은 수의 캐리어들이 낮은 준위에서 높은 준위로 이동하게 되는데, 이 경우에 트랩보다 높은 준위에 위치하는 자유 캐리어 (free carrier)가 나타내게 되는 광도전률(Photoconductivity)에 의한 흡수 메카니즘(absorption mechanism)과 트랩 속에 속박되어있는 속박된 캐리어(bound carrier)로 인한 광쌍극자(Photodipolair)에 의한 흡수 메카니즘의 2가지를 고려할 수 있다. 광도전률은 주파수가 감소할 경우 쉽게 증가하는 경향을 나타내므로 주파수의 변화에 따른 효과를 고려함으로써 이 두 가지 메카니즘의 영향을 구별 할 수 있다. 그러나 실험을 수행한 결과 광도전률(Photoconductivity)에 의한 성분이 광쌍극자(Photodipolair)에 의한 성분보다 상대적으로 아주 크기 때문에 낮은 주파수 영역에서도 광쌍극자(Photodipolair)에 의한 성분이 광도전률(Photoconductivity)에 의한 성분에 가려져서, 주파수 변화에도 불구하고 각 성분의 변화를 관찰 할 수 없었다.

3. 결론

본 연구에서는 Debye의 유전 완화 (Dielectric Relaxation) 이론에 근거하여, 20 Hz에서 1 MHz의 RF 영역에서의 온도에 따른 유전 특성을 조사함으로써 유기 EL 소자에 광범위하게 사용되는 Alq₃ 재료 내부에 존재하는 트랩의 평균적인 깊이를 측정할 수 있는 간단한 측정 방법이 가능함을 보였다. 측정에 의하여 계산된 트랩 깊이의 평균값은 약 0.20 eV로서 이는 TSL 등의 다른 방법으로 측정된 다른 연구 결과와도 잘 부합하였다. 본 연구를 통하여 유기 EL용의 Alq₃ 내부에 존재하는 트랩의 깊이를 재확인함으로써, 일반적인 반도체에서는 무시되는 성분인 트랩의 크기까지를 고려하여

Burrows [4]등에 의해 제시된 전도 모델이 유기 EL에서의 전도 메카니즘을 정확히 설명하는 모델이라는 또 다른 증거를 얻을 수 있었다.

참고 문헌

- [1] K. C. Kao, W. Hwang, "Electrical transport in solids", Pergamon Press, 1981.
- [2] E. W. Forsythe E. W., Morton D. C., Tang C. W., and Gao Y., "Trap states in Alq₃ using thermally stimulated luminescence", Proc. conf. SPIE, Vol 3476, p. 123, 1998.
- [3] M.Meier, S. Karg, K. Zuleeg, W. Brütting, and M. Schwoerer, "Detemination of trapping parameters in PPV light-emitting devices using thermally stimulated currents", J. of Appl. Phys., 84(1), p. 87, 1998.
- [4] P. E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D. M. McCarty, S. R. Forrest, J. A. Cronin, and M. E. Thompson., "Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light-emitting devices", J. of Appl. Phys., 79, p. 7991, 1996.
- [5] A. Ioannidis., E. Forsythe, Y. Gao, M. W. Wu, and E. M. Conwell, "Current-voltage characteristic of organic light emitting diodes", Appl. Phys. Lett., 72, p. 3038, 1998.
- [6] N. F. Mott, "Conduction in non-crystalline materials", Clarendon Press, 1993.
- [7] A.K. Jonscher, "Dielectric relaxation in solids", Chelsea Dielectric Press, 1983.
- [8] R. Freymann and M. Soutif, "La spectroscpie hertzienne", Dunod, 1960.
- [9] R. Freymann, E. Grillot, M. Hagène, M. Le Page, "Comptes Rendus Acad. Sci.", 243, p. 1522, 1956.