

2-TNATA:C60 정공 주입층을 이용한 유기발광다이오드의 성능 향상 연구

박소현 · 강도순 · 박대원 · 최영선[†]

부산대학교 화학공학과

(2008년 3월 6일 접수, 2008년 5월 8일 수정, 2008년 5월 17일 채택)

Enhanced Efficiency of Organic Electroluminescence Diode Using 2-TNATA:C60 Hole Injection Layer

Sohyun Park, Do soon Kang, Dae-Won Park, and Youngson Choe[†]

Department of Chemical Engineering,

Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received March 6, 2008; Revised May 8, 2008; Accepted May 17, 2008)

초록 : 유기발광소자(OLED)에서 정공 주입층으로 사용되는 4,4',4"-tris(*N*-(2-naphthyl)-*N*-phenylamino)-triphenylamine(2-TNATA)가 전극으로 사용되는 ITO(indium tin oxide)와 홀 수송층(hole transport layer, HTL)사이 에 박막으로 진공 증착되었다. 공증착에 의해 C60이 약 20 wt% 도핑된 2-TNATA:C60 층을 제조하였으며, AFM과 XRD를 이용하여 2-TNATA:C60 박막의 분자 배향성 및 토폴로지를 관찰하였다. 또한, 다층 소자의 J-V, L-V 및 전류 효율 특성이 고찰되었다. C60은 분자 배향성을 가지고 있으나, 2-TNATA:C60 박막은 C60 분자의 균일한 분산에 의해 분자 배향성이 확인되지 않았다. C60의 도핑에 의해서 2-TNATA 박막이 더욱 조밀해지고 균일해지는 것을 확인하였으며, 이로 인하여 박막 내의 전류 밀도가 증가됨을 확인하였다. 2-TNATA:C60 하이브리드 박막을 이용하여 ITO/2-TNATA:C60/NPD/Alq₃/LiF/Al 다층 소자를 제조하였을 때 소자의 휘도가 향상되었으며 소자 효율도 약 4.7에서 약 6.7 cd/A로 증가하였다.

Abstract : Vacuum deposited 4,4',4"-tris(*N*-(2-naphthyl)-*N*-phenylamino)-triphenylamine (2-TNATA), used as a hole injection (HIL) material in OLEDs, is placed as a thin interlayer between indium tin oxide (ITO) electrode and a hole transporting layer (HTL) in the devices. C60-doped 2-TNATA:C60 (20 wt%) film was formed via co-evaporation process and molecular ordering and topology of 2-TNATA:C60 films were investigated using XRD and AFM. The J-V, L-V and current efficiency of multi-layered devices were characterized as well. Vacuum-deposited C60 film was molecularly oriented, but neither was 2-TNATA:C60 film due to the uniform dispersion of C60 molecules in the film. By using C60-doped 2-TNATA:C60 film as a HIL, the current density and luminance of a multi-layered ITO/2-TNATA:C60/NPD/Alq₃/LiF/Al device were significantly increased and the current efficiency of the device was increased from 4.7 to 6.7 cd/A in the present study.

Keywords : 2-TNATA, OLED, C60 doping, current efficiency, vacuum deposition.

서 론

유기발광 다이오드(organic light-emitting diode, OLED)는 1987년 Tang과 Vanslyke에 의해 획기적인 전기를 맞이한 이후, 가장 잠재적인 디바이스 중 하나로 자리잡아 가고 있다.¹⁻⁴ 유기발광소자는 각각의 전극에서 삽입된 전하가 발광층까지 이동, 여기되어 발광되는 구조로써 전하의 삽입과 수송이 소자의 성능 향상에 중요한 요인이 된다. 특히 소자 성능과 직접적으로 관련되어 있는 구동 전압, 발광 효율, 소자수명의 경우 소자의 전하 삽입과 수송에 절대적인 영향을 받

는다. 그러므로 균형 잡힌 캐리어 삽입과 수송은 소자의 가장 중요한 요인이 된다.⁵⁻⁸

정공 주입층(hole injection layer : HIL)으로 사용되는 2-TNATA(4,4',4"-tris(*N*-(2-naphthyl)-*N*-phenyl-amino)-triphenyl-amine)와 1-TNATA(4,4',4"-tris[*N*-(1-naphthyl)-*N*-phenyl-amino]triphenylamine)는 초기에 사용되었던 TPD(*N*-*N'*-diphenyl-*N*-*N'*-bis[3-methylphenyl]-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine)를 대신하여 사용되는 유기 단분자 재료이다. 초기에는 TPD가 주로 이용되었으나, 낮은 유리전이온도(60 °C)로 인해 주열 열(joule heat)에 의해 결정성의 변화를 보여 소자가 박리되는 현상을 보였다. 이를 보완하기 위해서 유리전이온도가 95 °C까지 안정한 1-TNATA 계열이나 좀 더 많은 방향족기가 치환된 아민류를 많이 사용하고 있

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: choe@pusan.ac.kr

다.⁹⁻¹² 유기발광 다이오드의 경우 다수의 캐리어가 외부에서 삽입되어지므로 금속 전극과 유기물 간의 서로 다른 계면 장벽은 캐리어 삽입효율의 감소를 일으켜 소자 성능을 감소시킨다. 본 연구에서는 정공 삽입 기능의 유기 단분자 층에 무기물을 소량 도핑한 버퍼층을 도입하여 높은 삽입 효율을 가지면서 낮은 구동 전압을 가지는 하이브리드(hybrid)형 정공 주입층을 이용한 유기발광 다이오드를 제조하고자 한다. 여기에서 도핑 재료로 사용되는 전자받개(electron acceptor)인 C60의 경우, *N,N'*-diphenyl-*N,N'*-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD), *N,N'*-di-1-naphthyl-*N,N'*-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (NPD) 같은 방향성 아민과 전하를 이동시키는 복합체(charge-transfer complex)를 형성한다고 알려져 있다.⁶ 그러므로 2-TNATA 등의 유기 물질에 C60을 소량 도핑하였을 때 도펀트와 호스트로 작용해 상호인력으로 인한 물리적인 가교(physical crosslinking)를 형성하게 된다. 이것은 박막을 형성하는 분자가 근접한 분자끼리의 강한 인력을 형성해 박막의 안정성과 전기적 특성 향상에 영향을 주게 된다.¹⁴ 또한 C60을 소량 도핑시, 금속전극과 유기물 계면 사이에 나타나는 에너지 장벽을 줄여 C60을 도핑하지 않았을 때 보다 정공 삽입효율이 향상되어질 것이라고 예상된다. 이것은 각각의 전극에서 주입되는 캐리어가 발광 층에서 재결합되어질 때 캐리어 수의 차이에 의한 여분의 캐리어(excess carrier)가 남는 것을 방지해 소자의 안정성이 향상되어지기 때문이다.^{14,15} 또한, 특정한 유기박막의 경우 열처리 및 전자기장 처리되면서 박막의 토폴로지 특성이 향상되고 전자기장 속에서 분자의 재배열을 일으켜 전기적 특성 또한 향상되는 결과가 보고되었다.⁵ 본 연구에서 C60이 도핑된 2-TNATA 박막을 제조하여 토폴로지 변화를 관찰하고, 제조된 2-TNATA : C60 하이브리드 층을 다층 소자에 적용하였을 때 전기적 특성 및 소자의 성능 향상에 대해 고찰하고자 한다.

실 험

기판과 양극. 증착용 기판으로는 소다리암 유리기판에 indium-tin oxide (ITO)가 코팅된 것을 사용하였다. 본 연구에 사용된 ITO는 삼성코닝에서 제작된 ITO 코팅유리로 면 저항은 15 Ω/sq 이하이며, 미리 패터닝되어 있는 것을 사용하였다. ITO의 표면 일 함수는 4.67 eV이고 전기저항이 매우 낮고(2~10⁻⁴ Ω 이하), 밴드 갭은 3.3~4.3 eV이다. 또한 400~700 nm의 가시광선영역에서의 높은 광 투과성(80~90% 이상)으로 유기발광 다이오드의 양극 전극으로 널리 사용된다.

유기재료 및 음극. ITO 위에 정공 주입층으로 사용되는 재료로 2-TNATA (4,4',4''-tris(*N*-(2-naphthyl)-*N*-phenyl-amino)-triphenylamine: Syntec GmbH Wolfen)를 사용하였다. 2-TNATA의 유리전이온도(glass transition temperature : *T_g*)는 112.4 °C, 녹는점(mp)은 242~246 °C, 분자량(*M_w*)은 896.70, 분자식은 C₆₆H₄₈N₄, 구조는 Figure 1과 같다. 도펀트로 사용되는 C60(Sigma Aldrich, 99.5%)은 녹는점 280 °C 이상, 분자량 720.64을 가진다. 소자제작에서 음극 재료로 일 함수가 낮은 편에 속하는 알루미늄(3.74 eV)을 사용하였다. 알루미늄의 녹는점은 660 °C, 승화온도는 2323 °C로 고온에서 증착이 일어난다.

진공증착. 2-TNATA 박막은 ULVAC VPC260 진공 증착기를 사용하여 증착되었으며, 증착기의 구성은 기본 플레이트 위에 Pyrex 재료의 중형유리(glass belljar)를 덮어 진공 펌프 작동과 동시에 대기압에 의해 밀폐되어지는 구조로 되어있다. 진공펌프는 1.3 Pa의 압력까지 로터리 펌프(direct-drive oil sealed rotary vacuum pump, G-100D)를 사용하여 감압, 피라니 게이지(Pirani vacuum gauge, GP-1000)로 확인하였으며 이후 확산펌프(oil diffusion pump, F-250)로 3.4×10⁻³ Pa 이하까지 감압, 이온화 게이지(ionization vacuum gauge, GI-TL3)로 증착기 안의 압력을 확인하였다.

증착 속도와 증착 두께는 CRTM-6000 증착 조절기에 의해 실시간으로 모니터링 하였으며 플레이트 안에 장착된 석영유리판(quartz crystal plate) 안의 Au로 인해 증착을 제어하였다. 그리고 일반적인 열증착 장비에서 나타나는 히팅 보트의 국부적 가열로 인하여 발생하는 유기물의 불안정한 증착 속도(deposition rate)의 문제점을 보완하기 위해 히팅 보트에 인가된 전원에 의해 전체의 증착 속도를 일정하게 유지될 때까지 CRTM-6000으로 모니터링하고, 박막속도가 일정해 진 다음 셔터를 열어 증착을 시작하였다. C60을 2-TNATA 층에 도입하기 위해서 두 개의 히팅 보트를 준비하여 공증착을 수행하였다. 본 실험에서는 2-TNATA 박막을 30 nm 정도로 증착하여 그 특성을 조사하였다.⁶ 2-TNATA 박막은 3.0×10⁻⁵ Pa의 압력하에서 기판과의 거리를 10 cm로 고정하여 보트에 일정한 전압을 걸어 보트에 열을 가했다. 이때의 박막은 두께 30 nm, 증착

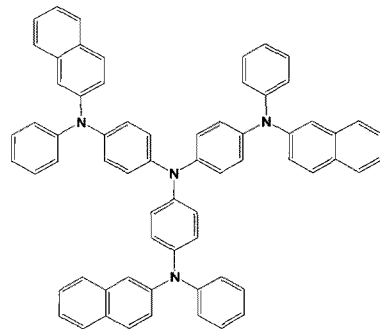


Figure 1. Chemical structure of 2-TNATA(4,4',4''-tris(*N*-(2-naphthyl)-*N*-phenyl-amino)-triphenylamine).

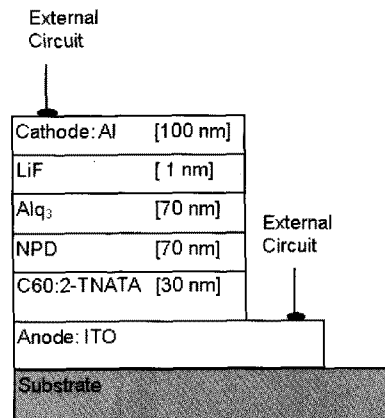


Figure 2. Configuration of multi-layered device.

속도는 약 0.2 Å/s였으며, CRTM-6000에 의해 실시간으로 증착 속도의 변화를 보면서 증착 층의 두께를 조절하였다.

토폴로지 및 분자 배향성 분석. 증착된 박막의 두께를 확인하고 제조된 박막의 토폴로지 변화를 고찰하기 위하여 원자탐침현미경 (AFM : atomic force microscopy) 을 사용하였다. 증착된 박막의 분자배열을 분석하기 위해 X선 회절 분석기(XRD: X-Ray diffraction, X'pert PRO MRD) 를 사용하였다. XRD의 경우 주사범위는 $2\theta=5-80^\circ$, $K\alpha(1.540598\text{ nm})$ 선으로 측정되었으며, 음극은 Cu를 사용하였다.

다층 소자의 전압-휘도 특성 측정. 진공 증착법으로 제조된 2-TNATA : C60 층을 이용하여 ITO/2-TNATA : C60 /NPD/Alq₃/LiF/AL의 다층 소자를 제조하였으며, 정공 주입층으로 2-TNATA : C60 박막(30 nm), 정공 수송층으로 NPD (70 nm), 발광층인 Alq₃ (70 nm), LiF(1 nm), Al(100 nm), 층으로 구성되었다. 다층 소자의 전기적 특성은 멀티소스미터(Keithley 2400)를 사용하여 OPC-2100으로 측정하였다. 또한 다층 소자의 전압-휘도 특성을 발광 측정기(optical spectrum analyzer: Optel 2100)로 측정하였다. Figure 2는 전압-휘도 특성 측정을 위해 제작한 다층 소자의 모식도이다.

결과 및 토론

2-TNATA : C60 박막의 토폴로지. C60이 유기 재료에 도핑되는

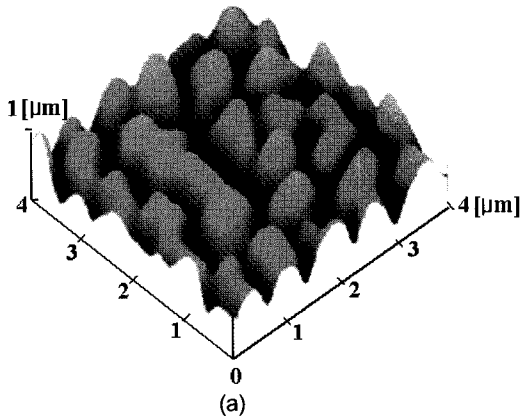


Figure 3. 3D AFM images of vacuum-deposited thin film: (a) 2-TNATA thin film as deposited and (b) 2-TNATA:C60 thin film as deposited.

경우 유기 재료의 π -결합과의 상호 작용으로 물리적인 가교 현상을 초래하여 박막의 안정성이 향상되는 효과가 있으며, 이러한 물리적인 가교 현상에 의해 분자간의 끌어 당기는 힘이 증가되어 박막의 조밀도와 균일성이 향상될 것으로 판단된다.^{14,15} 박막의 균일성 관찰을 위하여 C60이 도핑된 2-TNATA 박막을 제조하였으며, C60의 도핑 함량은 20 wt%로 정하였다. 최근, C60이 20 wt% 도핑되었을 경우 정공 이동도가 가장 우수한 것으로 관찰되었으며,¹⁵ 이것은 유기 분자간의 거리를 단축시키는 결과를 가져 왔다. 2-TNATA 단독 및 2-TNATA : C60 하이브리드 층의 AFM 3차원 이미지를 Figure 3에 보였다. 두 박막의 토폴로지 특성을 비교하면, 2-TNATA 단독 층의 표면 거치기가 큰 것으로 나타났으며 조직 단위의 크기도 큰 것으로 관찰되었다. 이에 반하여 2-TNATA:C60 하이브리드 층의 표면은 매우 균일한 것으로 관찰되어 C60 분자가 2-TNATA 분자를 조밀하면서도 균일하게 분산시키는 역할을 하는 것으로 보여진다. AFM 결과로부터 두 박막의 rms 값은 2-TNATA 박막은 17.86 nm로, 2-TNATA : C60 하이브리드 박막은 4.62 nm로 측정되었다.

X-선 회절(XRD) 분석. 진공 증착에 의해 제조된 C60, 2-TNATA, 2-TNATA : C60 하이브리드 박막의 XRD 결과를 Figures 4와 5에 각각 보였다. 수십 nm의 박막을 XRD로 분석하면 피크 감지가 어려울 수 있으므로 본 연구에서는 약 1 μm의 박막으로 XRD 분석

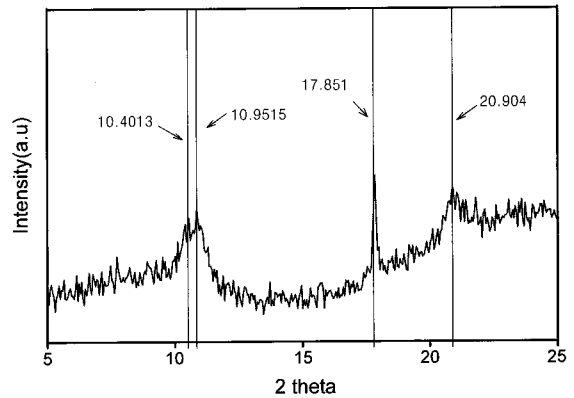


Figure 4. XRD analyses of vacuum-deposited C60 film.

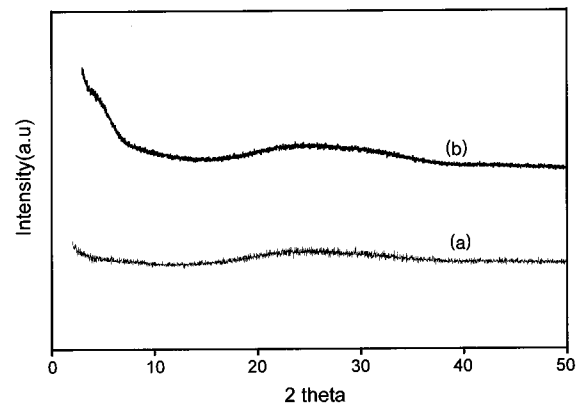


Figure 5. XRD analyses of vacuum-deposited thin films: (a) 2-TNATA thin film as deposited and (b) 2-TNATA:C60 thin film as deposited.

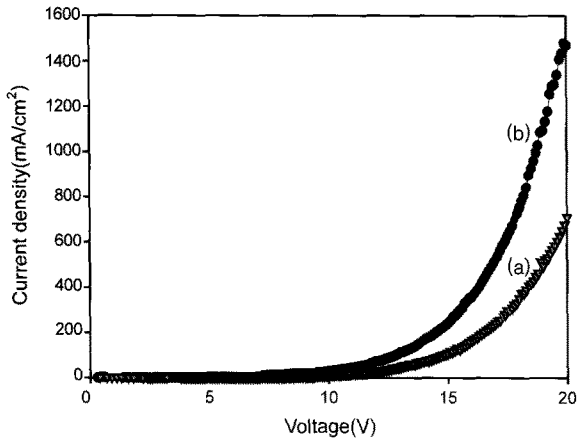


Figure 6. J-V characteristics of multi-layered devices: (a) ITO/2-TNATA/NPD/Alq₃/LiF/Al and (b) ITO/2-TNATA:C60/NPD/Alq₃/LiF/Al.

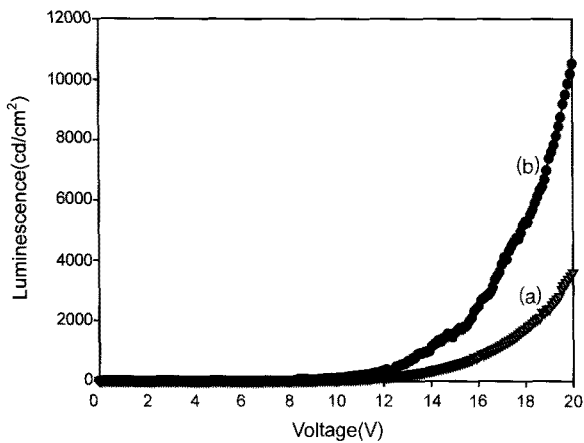


Figure 7. L-V characteristics of multi-layered devices: (a) ITO/2-TNATA/NPD/Alq₃/LiF/Al and (b) ITO/2-TNATA:C60/NPD/Alq₃/LiF/Al.

을 수행하였다. C60 박막의 XRD 결과에서 전체적으로 4개의 주요 피크가 관찰되며, 그 때의 피크 위치는 $2\theta = 20.904, 17.815, 10.9515, 10.4013$ 이다. 이 피크 모두 C60 hcp 결정 구조를 보여주고 있으며,¹³ 그 위치는 hcp<112>, hcp<110>, hcp<101>, hcp<002>이다. 이때의 hcp 단위 파라미터는 $a = 1.002$ nm, $c = 1.636$ nm이다. 따라서, C60 박막의 경우 증착되면서 특정한 분자 배향성을 가지는 것으로 판단된다. 2-TNATA 박막인 경우 XRD 결과에서 특정한 분자 배향성이 나타나지 않아 무정형 구조의 증착 박막을 형성하는 것으로 판단된다. C60이 20 wt% 도핑된 2-TNATA : C60 하이브리드 박막의 XRD 결과에서도 특정한 분자 배향성이 관찰되지 않고 있으며, 분자 배향성을 가지는 C60의 분자 배향성도 나타나지 않는다. 이것은 C60 분자가 2-TNATA 분자 사이에 분자 단위로 고르게 분산되어 있다는 것을 보여 준다.

다층형 소자의 전기적 및 휘도 특성. 2-TNATA : C60 하이브리드 박막의 전류-전압 특성 변화를 관찰하기 위해 다층형 유기전기 발광소자인 ITO/2-TNATA:C60/NPD/Alq₃/LiF/Al 소자를 제조하여 2-TNATA 단독으로 사용하였을 때와 비교하였다. 전기적 특

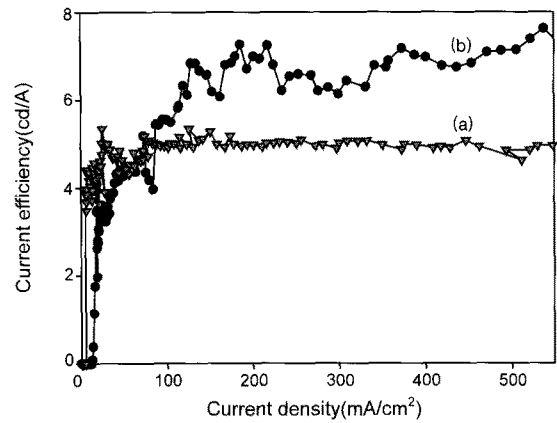


Figure 8. Current efficiency characteristics of multi-layered devices: (a) ITO/2-TNATA/NPD/Alq₃/LiF/Al and (b) ITO/2-TNATA:C60/NPD/Alq₃/LiF/Al.

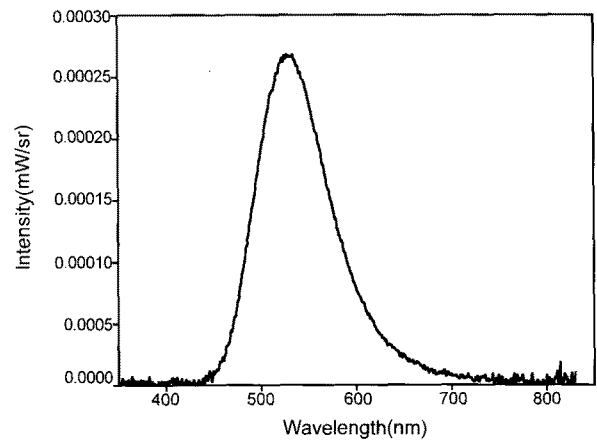


Figure 9. Photoluminescence intensity of ITO/2-TNATA:C60/NPD/Alq₃/LiF/Al device.

성인 J-V (current density-voltage: 전류밀도-전압) 측정 결과를 Figure 6에 나타내었다. 2-TNATA:C60 박막을 소자에 적용하였을 경우 소자의 개시 전압이 11 V에서 9 V로 낮아졌으며, 전류 밀도도 15 V 전압에서 약 110 mA/Cm²에서 약 200 mA/Cm²로 증가되는 경향이 관찰되었다. 이것은 C60의 도핑에 의해 2-TNATA 분자 간의 전류 흐름이 증가되었으며, 향상된 박막의 조밀성과 C60과 2-TNATA 간의 상호작용에 기인한 것으로 추정된다. C60은 정공 이동도의 향상 뿐만 아니라,¹⁴ 다층소자 내의 전류 밀도 향상에도 기여함을 확인할 수 있다.

다층형 소자의 휘도-전압 및 소자 효율 특성을 Figures 7과 8에 각각 도시하였다. C60 도핑이 소자 내의 전류 밀도를 향상시키고 결과적으로 소자의 휘도-전압 특성을 동일한 경향으로 향상시킨다. 2-TNATA 분자 간의 조밀성은 π -결합 중첩(π -bond overlap) 효과를 가져오고 이로 인하여 전류 밀도가 증가하게 되어 우수한 휘도 특성을 얻을 수 있음을 보여 준다.¹⁶⁻¹⁹ 따라서, 전류 밀도 및 휘도 향상이 궁극적으로 소자의 효율에도 영향을 주어 2-TNATA 단독으로 제조된 다층 소자보다 C60을 도핑한 2-TNATA로 제조된 소자의 효율이 증가됨을 확인할 수 있다.

Table 1. The Features of TO/2-TNATA:C60/NPD/Alq₃/LiF/Al Device

	Features	Materials/Remarks
Structure	Cathode	Al[100 nm]
	Buffer layer	LiF[1 nm]
	Emitting layer	Alq ₃ [70 nm]
	Hole transport layer	NPD[70 nm]
	Hole injection layer	C60:2-TNATA [30 nm]
	Anode	ITO
	Turn-on voltage	~9 V
Current efficiency	6~7 cd/A	

다층형 ITO/2-TNATA:C60/NPD/Alq₃/LiF/Al 소자의 발광 스펙트럼을 Figure 9에 나타내었다. 다층형 유기전기발광소자의 발광 스펙트럼 측정은 대기 상태에서 17 V의 인가 전압을 준 상태에서 측정되었으며 발광 파장대역에 따른 발광 영역을 보여주고 있다. C60이 20 wt% 도핑된 2-TNATA 박막을 삽입한 소자의 경우 최대 피크값은 534 nm로 전형적인 Alq₃의 녹색 발광영역을 보여 주고 있다.²⁰⁻²² 본 연구에서 제작되어진 다층형 소자의 특성을 Table 1에 정리하였다.

결 론

C60이 도핑된 2-TNATA 박막을 제조하여 AFM을 이용한 토폴로지 관찰 결과 C60의 도핑에 의해서 2-TNATA 박막이 더욱 조밀해지고 균일해지는 것을 확인하였으며, 이로 인하여 박막 내의 전류 밀도가 증가함을 확인하였다. 2-TNATA:C60 하이브리드 박막을 이용하여 ITO/2-TNATA:C60/NPD/Alq₃/LiF/Al 다층형 소자를 제조하였을 때 소자의 휘도 향상을 확인하였으며, 소자 효율도 약 4.7 cd/A에서 약 6.7 cd/A로 증가함을 확인하였다. 따라서, C60의 도핑에 의해서 2-TNATA 박막의 토폴로지 및 모폴로지 개선 측면 뿐만 아니라 다층 소자로 제작하였을 경우에도 소자의 효율 향상 측면을 기대할 수 있으며, 2-TNATA : C60 하이브리드 박막이 본 연구에서 제작되어진 다층 소자에서 중요한 성능 향상을 제공하고 있다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단(R-01-2005-000-10005-0)과 Brain Korea 21 프로젝트의 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. P. L. Burn, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, D. A. Halliday, A. B. Holmes, R. W. Jackson, and A. Kraft, *J. Chem. Soc.*, **1**, 3225 (1992).
2. S. H. Askari, S. D. Rughooputh, and F. Wudl, *Synth. Met.*, **29**, 129 (1989).
3. K. L. Brandon, P. G. Bently, D. D. C. Bradley, and D. A. Dunmur, *Synth. Met.*, **91**, 305 (1997).
4. E. S. Jung, E.-H. Cho, and P.-J. Chung, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **9**, 548 (1998).
5. M. M. El-Nahass, Z. El-Gohary, and H. S. Soliman, *Opt. Laser Technol.*, **35**, 523 (2003).
6. Y. Yuan, D. Grozea, and Z. H. Lua, *J. Appl. Phys.*, **86**, 143509 (2005).
7. K. P. Krishnakumar and C. S. Menon, *Mater. Lett.*, **48**, 64 (2001).
8. S. Yanagiya, S. Nishikata, G. Sasaki, A. Hoshino, K. Nakajima, and T. Inoue, *J. Cryst. Growth.*, **254**, 244 (2003).
9. M. I. Boamfa, P. C. M. Christianen, J. C. Maan, H. Engelkamp, and R. J. M. Nolte, *Physica B*, **294**, 343 (2001).
10. Z. G. Ji, K. W. Wong, P. K. Tse, R. W. M. Kwok, and W. M. Lau, *Thin Solid Films*, **402**, 79 (2002).
11. C. Iebeler, H. Antoniadis, Donal D. C. Bradley, and Y. Shirota, *J. Appl. Phys.*, **85**, 1608 (1999).
12. B. J. Chen, X. W. Sun, T. K. S. Wong, X. Hu, and A. Uddin, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 063505 (2005).
13. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. MacKay, R. H. Friend, P. L. Burn, and A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990).
14. J. Y. Lee and H. K. Jang, *J. Appl. Phys.*, **88**, 183502 (2006).
15. Y. Y. Yuan, S. Han, D. Grozea, and Z. H. Lu, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 093603 (2006).
16. Adam M. Hawkrige and Jeanne E. Pemberton, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 624 (2003).
17. S. Oh, D. S. Kang, and Y. Choe, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **17**, 591 (2006).
18. D. S. Kang and Y. Choe, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**, 506 (2007).
19. Y. Choe, S. Y. Park, and D. W. Park, *J. Chem. Eng. Jpn*, **38**, 600 (2005).
20. Vivek Kumar Shukla and Satyendra Kumar, *Appl. Surface Sci.*, **253**, 6848 (2007).
21. B. J. Chen, X. W. Sun, and Y. K. Li, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 3017 (2003).
22. C. W. Tang and S. A. Van Slake, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).