

高场作用下有机单层器件的复合发光*

杨盛谊 徐 征 王振家 侯延冰 徐叙琰 张希清

(北方交通大学光电子技术研究所信息存储、显示与材料部级开放实验室, 北京 100044)

摘要 考虑载流子经过体材料内部所受限制对 Fowler-Nordheim 隧穿电流密度的影响, 建立了高电场下有机单层器件的复合发光模型, 并求出了复合电流密度和复合效率以及电导率的数学表达式, 很好地解释了电场强度对迁移率和复合区域的调制作用. 载流子的平衡注入以及复合区域的尽可能靠近器件中部以减少漏电流, 都是提高器件发光效率的重要条件. 只有当电压增大到某一数值时, 由于注入的载流子多于器件实际输运载流子的能力, 才会出现空间电荷限制电流.

关键词 有机电致发光 单层器件 界面势垒 空间电荷限制电流

传统处理有机材料的注入问题有 Fowler-Nordheim 隧穿注入理论和 Richardson-Schottky 热电子发射理论. 常温下, 相对于隧穿注入, 热电子发射概率是很小的, 完全可以忽略. 有机场致发光的工作过程包括空穴和电子从电极接触处的注入、迁移、复合和从激发态的辐射衰减等. 然而, 金属与非晶态有机固体物质的接触面不同于通常的金属-真空界面. 有机光电导体(如共轭聚合物和小分子有机物)的电荷传输态是定域态, 它由最高占据分子轨道能级(HOMO)和最低未占据分子轨道能级(LUMO)所形成, 并在能量空间形成窄的传输区域^[1]. 从电流密度的对数值 $\log J$ 与电场强度的倒数 $1/E$ 近似有线性关系可知, 在高电场(通常为 $1 \times 10^6 \sim 2 \times 10^6$ V/cm)下对三角势垒的隧穿是描述注入过程的一种很有用的一阶近似方法. 在较低电场下, 热助隧穿界面势垒将占主要地位.

注入的电子在对面电极放电之前与从对面电极注入的空穴复合, 导致发光. 有机电致发光是一个双分子过程, 单位时间在单位空间内的电子-空穴复合成对的概率与单位时间内进入同一空间的电子和空穴数目的乘积成正比. 因而发光与两种载流子的电流大小的乘积成正比, 而这两种载流子的电流大小取决于器件对电流的瓶颈在哪里. 它既可以是接触限制的, 又可以是体内限制的, 如空间电荷、材料的阻抗等, 这是要首先弄清的问题. 通常, 由于从阴极注入的电子电流密度与从阳极注入的空穴电流密度相差悬殊, 漏电流很大. 注入势垒较低时, 注入载流子的电流密度较大, 瓶颈在空间电荷或体内电阻; 当注入势垒较高时, 载流子的注入少, 器件的电流密度是接触限制的^[2,3]. 在高电场作用下, 忽略两端电极耗尽层的厚度, 可认为此时有机层内的电场是均一的, 只是场强大小随着电压的增强而增大. 本文建立的有机电致发光单层器件模型, 可用来描述高电场下电荷载流子的输运和复合发光. 并以此模型为基础求出

了器件的复合电流密度、复合效率和电导率的数学表达式. 该理论模型能很好地解释电场对复合发光区域的影响以及电导率随电场强度的变化关系. 为提高发光效率、优化器件结构设计以及选择合适的发光材料提供了理论依据.

1 理论模型

有机电致发光器件的工作原理是:在电场作用下,从阳极注入的空穴和从阴极注入的电子分别隧穿界面势垒,进入有机层中的最高占据分子轨道能级和最低未占据分子轨道能级,形成激子并由电子-空穴对发生复合而发光. 在高电场作用下,有机层内的电场可认为是均一的(两接触电极处有很薄的耗尽层),此时器件的电流密度由场致隧穿注入控制. 它主要由注入的载流子(电子和空穴)电流密度决定. 由 Fowler-Nordheim^[4]方程可知,从阳极和阴极注入的初始载流子电流密度为

$$J_{ho} = \chi_{oh} F^2 \exp(-\delta_h/F), \quad (1a)$$

$$J_{eo} = \chi_{oe} F^2 \exp(-\delta_e/F). \quad (1b)$$

这一电流密度还必须满足它经过体材料内部的规律,即

$$J_{ho} = en_{oh}\mu_+(F)F, \quad (2a)$$

$$J_{eo} = en_{oe}\mu_-(F)F. \quad (2b)$$

这时表面及体效应互相制约,得到

$$\chi_{oh} F^2 \exp(-\delta_h/F) = en_{oh}\mu_+(F)F, \quad (3a)$$

$$\chi_{oe} F^2 \exp(-\delta_e/F) = en_{oe}\mu_-(F)F, \quad (3b)$$

其中 $\mu_+(F)$ 和 $\mu_-(F)$ 分别为有机材料内空穴和电子的“有效迁移率”,它们与有机材料以及电场强度有关; F 为有机层内电极附近的电场强度; χ_{oh} 和 χ_{oe} 分别为空穴和电子的注入系数,它们也与材料有关. 由(3)式,可知

$$\chi_{oh} = \frac{en_{oh}\mu_+(F)}{F} \exp(\delta_h/F), \quad (4a)$$

$$\chi_{oe} = \frac{en_{oe}\mu_-(F)}{F} \exp(\delta_e/F). \quad (4b)$$

可见,注入系数 χ_{oh} 和 χ_{oe} 不仅与有机材料的注入性质有关,而且还反映体效应的影响,它们表示在当前情下载流子注入能力的强弱; δ_h 和 δ_e 与零电场下的载流子注入势垒 Φ 有关:

$$\delta = \frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar e} \Phi^{3/2}, \quad (5)$$

其中 e 为基本电荷量, $\hbar$ 为 Planck 常数, m^* 为载流子的有效质量. 在高电场下,必须考虑镜像电荷降低势垒的 Schottky 效应,降低量^[5]

$$\Delta\Phi = e(eF/4\pi\epsilon\epsilon_0)^{1/2}, \quad (6)$$

其中 ϵ 为有机聚合物的相对介电常数(对于 MEH-PPV, $\epsilon = 4$),则在(5)式中

$$\Phi = \Phi_0 - e(eF/4\pi\epsilon\epsilon_0)^{1/2}. \quad (7)$$

可见,从两电极注入有机层的电流密度大小与电场强度、注入势垒以及有机材料的介电常数等

物理量有关, 并且由(1)和(2)式可得

$$J_{ho}/J_{eo} = \frac{\chi_{ho}}{\chi_{oe}} \exp\left(\frac{\delta_e - \delta_h}{F}\right) = \frac{n_{ho}\mu_+ (F)}{n_{eo}\mu_- (F)}. \quad (8)$$

上式表示的注入电流密度之比实际上就是在电场作用下注入的载流子(空穴和电子)在单层器件中所表现出来的电导率之比. 由(3)式也可求得注入有机层内的载流子密度的初始值

$$n_{oh} = \frac{\chi_{oh}}{e\mu_+} F \exp(-\delta_h/F), \quad (9a)$$

$$n_{oe} = \frac{\chi_{oe}}{e\mu_-} F \exp(-\delta_e/F). \quad (9b)$$

在实际情况下, 从电极注入的载流子在有机层内相遇后将发生复合, 从而促使 HOMO 和 LUMO 能级中的载流子密度发生变化. 不难知道, 沿电场方向(ITO 接正极, 金属电极为负极)空穴的密度逐渐减少, 而电子的密度逐渐增大. 因此, 在有机层中有一个复合区域(具有一定的厚度). 考虑单层器件(厚度为 L)中距 ITO/有机层界面为 x 处(以界面为原点, 以电场方向为正方向)的某一载流子. 一般认为载流子数量的变化主要是由于复合而引起的衰减. 由稳态下描写自由载流子电流密度的动力学方程可知:

$$\frac{dJ_h(x)}{dx} = -\alpha J_e(x) J_h(x), \quad (10a)$$

$$\frac{dJ_e(x)}{dx} = \alpha J_h(x) J_e(x), \quad (10b)$$

其中电流复合系数 $\alpha = \frac{\gamma}{e\mu_+ \mu_- F^2}$, 它与电场强度、载流子复合系数以及载流子的迁移率等因素有关. 解方程组(10)并利用初始边界条件: 当 $x=0$ 时, $J_h(0) = J_{ho}$; 而当 $x=L$ 时, $J_e(L) = J_{eo}$, 可求得

$$J_e(x) = \frac{C_2}{\alpha(1 + Ae^{-C_2x})}, \quad (11a)$$

$$J_h(x) = \frac{AC_2}{\alpha(A + e^{C_2x})}, \quad (11b)$$

其中系数 A, C_2 满足下列方程:

$$C_2 = \frac{\alpha J_{ho}(1 + A)}{A}, \quad (12a)$$

$$J_{eo} = \frac{C_2}{\alpha(1 + Ae^{-C_2L})}, \quad (12b)$$

它们可用计算机求值. 在匀强电场中, 复合电流密度与载流子注入电流密度有关, 单层器件作为一个整体, 其复合电流可表示为

$$J_R = \int_0^L \{\alpha J_h(x) J_e(x)\} dx. \quad (13)$$

把(11)式代入(13)式进行积分, 并联合(12)式, 不难求得复合电流密度的表达式

$$J_R = J_{ho} - J_{eo} A \exp(-C_2 L). \quad (14)$$

易知,复合电流密度小于从两端电极隧穿注入有机层的多子(或少子)的电流密度.

实际通过器件的总电流密度应是从器件两电极注入的载流子电流密度之和再减去器件内部载流子的复合电流密度,即 $J_c = J_{h0} + J_{e0} - J_R = J_{e0} + J_{e0}A\exp(-C_2L)$. 容易推知,通过器件的总电流密度比多子的注入电流密度要大,却小于从两电极注入的载流子电流密度之和($J_{oh} + J_{oe}$).

在匀强电场中,复合效率也就是复合电流密度与总的电流密度之比,即

$$\eta_R = \frac{J_R}{J_c} = \frac{J_{h0} - J_{e0}A\exp(-C_2L)}{J_{e0} + J_{e0}A\exp(-C_2L)}. \quad (15)$$

同时,由电流密度与电场强度关系($J = \sigma F$)可知,有机材料表现出来的电导率为

$$\sigma = \chi_{oe}F\exp\left(-\frac{\delta_e}{F}\right) + \chi_{oe}FA\exp\left(-\frac{\delta_e}{F} - C_2L\right), \quad (16)$$

即器件的有效电导率与电场强度、界面势垒以及有机材料中载流子的注入系数等物理量有关.

2 结果与讨论

通常,由于某一种载流子的注入势垒很大,其电流密度会因过小而被忽略. 在只有一种载流子(空穴或电子)的情况下,依据电流-电压关系曲线,可确定出(1)式中的系数 χ_{oh} 和 χ_{oe} ^[6]. 单层器件 ITO/MEH-PPV(120 nm)/Al 在只有空穴注入的情况下可能存在的 3 种电流-电压关系曲线如图 1 所示. 在电场作用下,载流子迁移率随电场的增强而增大. 如果取迁移率 $\mu = \mu_0\exp[(E/E_0)^{1/2}]$ (μ_0 和 E_0 与有机材料有关)^[7],则可算出电流密度与电压的变化关系,如曲线 1 所示;F-N 方程描述的电流密度与电压的变化关系如曲线 2 所示. 依据文献[2],计算中取 $n_0 = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $\mu_0 = 1.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $E_0 = 1 \times 10^5 \text{ V/cm}$,并且有效质量 m^* 就取自由电子质量. 空间电荷限制电流(曲线 3)是允许通过器件的最大电流,此时要求某一电极是 Ohm 接触的,即在单位时间内,该电极能够提供器件所能传输的足够多的某一种电荷载流子. 取 $\mu =$

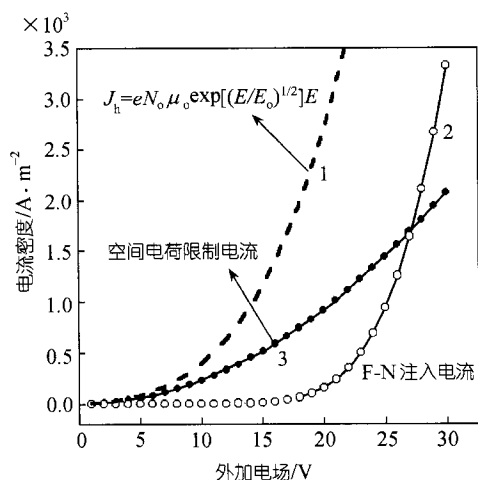


图 1 单层器件 ITO/MEH-PPV(120 nm)/Al 中在只有空穴注入情况下可能存在的 3 种电流

密度与电压的关系曲线

$1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$,且它与电场无关^[7]. 我们知道,F-N 方程表示从电极接触处注入有机材料的电流密度大小,而 Ohm 定律表示有机材料内的载流子在电场作用下的定向漂移运动. 由图 1 可知,电压小于 27.4 V 时,通过器件的电流密度大小如 F-N 方程描述的曲线 2 所示(因为这段电压范围内的 F-N 电流密度值最小);而当电压大于 27.4 V 时,由于注入的电流密度大于空间电荷限制电流密度,此时通过器件的电流就应该是空间电荷限制电流,有机材料内部的电场以及载流子密度等分布情况将会变得复杂. 通常情况下,人们都只测量不是非常高的电压,在高电场下其结果基本满足 F-N 方程. 如果继续增加电压,往往因为极高电场引起的温度效应等作用而使器件老化,甚至烧坏.

对于 ITO/MEH-PPV/Ca 器件,由文献[6]中给出

的有关数据,我们可以计算出注入系数 χ_{oh} (或 χ_{oe})和界面势垒 Δ_h (或 Δ_e),即 $\Delta_h = 8.96 \times 10^8$ V/m 和 $\chi_{oh} = 4.704 \times 10^{-12}$ A/V² 以及 $\Delta_e = 19.475 \times 10^8$ V/m 和 $\chi_{oe} = 7.94264 \times 10^{-10}$ A/V². 在有机层厚度一定的情况下,复合电流密度随电压增加而增大,如图2所示(此时 $L = 120$ nm). 图中的插图表示的是偏压为20 V时,在有复合的情况下,注入的载流子电流密度在器件中的分布情况. 载流子电流密度随距离的变化关系并非线性的(见(11)式). 以ITO/有机物界面为原点(ITO接正极),沿电场方向:电子电流密度逐渐增大,而空穴电流密度逐渐减小. 从(11)式可算出此时 $A = 12.38894$,而 $C_2 = 1.328097 \times 10^7$. 图3所示为载流子的注入电流密度随电压变化的关系曲线. 从图中可看出,载流子注入电流密度均随着电压的增加而增大. 当 $V < 24.6$ V时,空穴的注入电流密度大于电子的注入电流密度;而当 $V > 24.6$ V时,电子的注入电流密度大于空穴的注入电流密度,并随着电场强度的增强而迅速增大. 在它们的交叉点附近复合效率应达到极大. 图3中的插图表示复合效率随电压的变化关系曲线. 在 $V = 24.6$ V时(此时电子电流密度与空穴电流密度相等),效率达最大,之后下降.

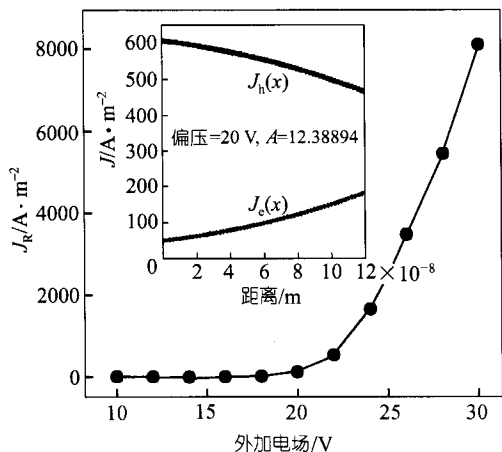


图2 单层器件ITO/MEH-PPV(120 nm)/Ca中复合电流 J_R 随电压的变化关系

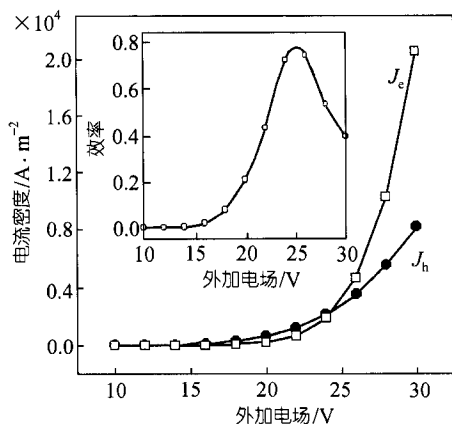


图3 单层器件ITO/MEH-PPV(120 nm)/Ca中注入的载流子电流密度随电压的变化关系

在有机层内,由于电子和空穴迁移率的不同,因而它们沿电场方向的平均漂移速度也不同. 从两极注入的载流子电流密度之比反映了载流子电导率 σ 的相对大小,比值 J_{ho}/J_{eo} 越大,则空穴的电导率相对于电子的电导率越大(即电阻率越小). 由(8)式可知,对于给定材料的器件,此比值只与有机层内的电场强度有关(有机层厚度一定时,与所加电压有关). 电场强度增大,此比值减小. 单层器件ITO/MEH-PPV(120 nm)/Ca的电导率随电压的变化关系如图4所示. 由(16)式可知,电场对电导率的影响主要由幂指数部分起作用. 而图4中的插图描述的是 $\lg\sigma$ - F 的关系曲线. 通常,对于两种特殊情况:

(i) 电子注入势垒很大,以致于可以忽略电子的注入电流密度,则 $J_e \approx J_{ho}$. 此时几乎没有复合电流,器件的电导率 $\sigma = \chi_{oh} F \exp(-\delta_h/F)$. 同理,当空穴注入势垒很大时,则 $J_e \approx J_{eo}$,此时的复合电流也可忽略,器件的电导率 $\sigma = \chi_{oe} F \exp(-\delta_e/F)$.

(ii) 若注入的电子和空穴数量相等,则理论上载流子复合的概率最大. 由(3)式可知,此时

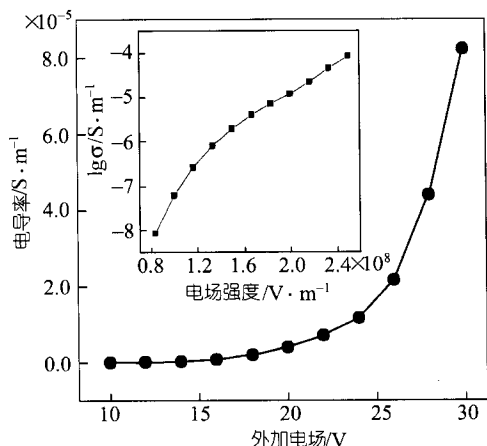


图 4 器件的电导率随电压的变化关系

老化,故此间有一个均衡问题.如图 3 所示,电压增加至 24.6 V 时,电子电流密度等于空穴电流密度时,效率达最大.此后,随着电压的升高,效率反而下降.

为了观察高电场下单层器件中电流密度的实际注入情况,我们对 ITO/MEH-PPV/Al 单层器件进行了实际测量,其 $\ln(J_e/F^2) - (1/F)$ 曲线如图 5 所示.可看出,在高电场下此曲线可近似为一直线.而在低电场下,它明显偏离 F-N 方程,说明低电场下必须考虑温度效应对电流密度的影响.人们一般就把由高电场部分曲线的斜率求出的势垒当作空穴注入势垒,由此得出的界面势垒较低.因此,在高电场下必须考虑到镜像电荷对势垒的降低作用^[9].另外,理论上计算电流密度时,人们一般用自由电子质量代替载流子的有效质量,这样求出的电流密度值偏差较大,其原因之一是载流子的有效质量是电子自由质量(m_0)的某一倍数,即 $m^* = Km_0$.有效倍数 K 与有机材料以及电场等物理量有关,可通过理论与实验数值的拟合而求得;原因之

二是载流子的注入系数并非就是 F-N 方程^[4]中所给出的 $\chi_{oh} = \frac{e^3}{8\hbar e \pi \Phi_h}$ 和 $\chi_{oe} = \frac{e^3}{8\hbar e \pi \Phi_e}$,它们与器件的实际制作过程(如界面是否氧化等)以及结效率(结面有效性的指标)等因素有关.图 6 所示为该单层器件的电导率随电场强度的变化关系.其中的理论曲线是根据图 5 中得出的注入系数和界面势垒求出来的,它与实际测量值有一定的偏差,但变化趋势是一致的.可见,在 ITO/MEH-PPV/Al 单层器件中的电子注入势垒并不是大到可以忽略电子注入电流密度的程度.此时必须考虑到器件的制作过程以及结效率等因素对聚合物与金属接触面的影响(此时注入势垒低于理论上根据功函数计算出来的值).正是因为有了较强的电子注入电流密度,通过器件的复合电流密度才会大于多子(空穴)注入电流密度,因而器件的电导率才会大于理论计算中用到的所谓“单一载流子”隧穿注入所得到的电导率.

有关复合电流对注入及体内电阻的影响,还在进一步研究之中.

3 结论

考虑了载流子经过体材料内部所受限制对引起激发的 Fowler-Nordheim 隧穿电流密度的影响,建立了高电场下有机单层器件的复合发光模型.并求出了复合电流密度和复合效率以及

在电场作用下载流子沿电场方向的平均漂移速度之比就等于载流子的“有效迁移率”之比,即 $(\mu_+ F)/(\mu_- F) = \mu_+/\mu_- = \chi_{oh}/\chi_{oe} \exp((\delta_e - \delta_h)/F)$.而此平均速度之比反映了载流子复合区域的位置情况:当 $\delta_e - \delta_h > 0$ 时, F 越大,比值 μ_+/μ_- 越小(极小值等于 1),复合区(有一定厚度)向正极一侧移动;当 $\delta_e - \delta_h < 0$ 时, F 越大,此比值 μ_+/μ_- 也越大,则复合区域越靠近金属负极一侧,由金属电极而引起的激发态的猝灭^[8]也就越严重,发光效率降低.因此,此比值应尽可能接近于极小值 1,以使复合区域靠近器件中部而提高发光效率.一般说来,理论上电场强度越大则此比值越接近于极小值,但当电场达到一定强度后,可能会引起激子的解离而使器件

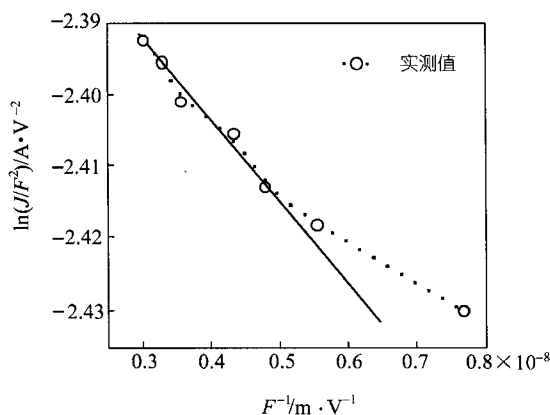


图5 ITO/MEH-PPV/Al 单层器件的 $\lg(J/F^2)$ - $(1/F)$ 实验测量值

$$\Delta_b = 1.1 \times 10^3 \text{ V/m}, \chi_{ab} = 5.6895 \times 10^{-12} \text{ A/V}^2$$

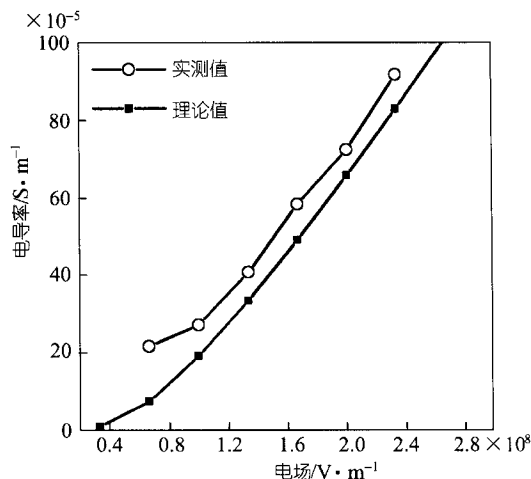


图6 ITO/MEH-PPV/Al 单层器件的电导率随电场强度的变化关系

电导率的表达式。从理论上解释了载流子迁移率以及载流子复合区域(有一定厚度)的改变是受电场控制的。载流子的平衡注入以及复合区域的尽可能靠近中部以减少漏电流,这是提高发光效率的两个重要条件。当电压增大到某一值时,由于隧穿注入的载流子多于器件实际传输载流子的能力,此时将会出现空间电荷限制电流。该发光模型为研究高电场下双层器件以及多层器件中载流子的隧穿输运及复合发光奠定了理论基础。

参 考 文 献

- 1 Bässler H. Charge transport in disordered organic photoconductors—a Monte Carlo simulation study. *Phys Status Solidi, B*, 1993, 175: 15 ~ 56
- 2 Davids P S, Campbell I H, Smith D L. Device model for single carrier organic diodes. *J Appl Phys*, 1997, 82(12): 6319 ~ 6325
- 3 Crone B K, Campbell I H, Davis P S, et al. Charge injection and transport in single-layer organic light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 1998, 73(21): 3162 ~ 3164
- 4 Fowler R H, Nordheim L. Electron emission in intense electric fields. *London Proc R Soc, A*, 1928, 119: 173 ~ 181
- 5 Sze S M. *Physics of Semiconductor Devices*. New York: Wiley, 1981
- 6 Parker I D. Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes. *J Appl Phys*, 1994, 75(3): 1656 ~ 1666
- 7 Crone B K, Davis P S, Campbell I H, et al. Device model investigation of single layer organic light emitting diodes. *J Appl Phys*, 1998, 84(2): 833 ~ 842
- 8 Stampor W, Kalinowski J, Marco P D, et al. Electric field effect on luminescence efficiency in 8-hydroxyquinoline aluminium (Alq3) thin films. *Appl Phys Lett*, 1997, 70(15): 1935 ~ 1937
- 9 Yang Y, Pei Q, Heeger A J. Efficient blue polymer light-emitting diodes from a series of soluble poly-(para-phenylene)s. *J Appl Phys*, 1996, 79(2): 934 ~ 939