

高场下界面势垒对双层有机器件复合发光的影响*

杨盛谊 王振家 陈晓红 侯延冰 董金凤 徐叙

(北方交通大学光电子技术研究所, 北京 100044)

(2000 年 1 月 28 日收到, 2000 年 2 月 28 日收到修改稿)

以高场作用下载流子对三角势垒的 Fowler-Nordheim 隧穿理论为基础, 建立了双层机电致发光器件中载流子的输运和复合发光模型. 计算并讨论了所加电压与界面势垒对器件的复合电流及其复合效率的影响. 该理论模型很好地解释了实验现象, 并进一步证实了电场对复合区域的调制作用.

关键词: 机电致发光, 双层器件, 界面势垒

PACC: 7860

1 引 言

机电致发光是在电场作用下, 从阳极注入的空穴和从阴极注入的电子分别隧穿三角势垒进入有机层中的最高占据分子轨道能级(HOMO)和最低未占据分子轨道能级(LUMO), 形成的电子-空穴对发生复合而发光. 从电流对数值 $\log J$ 与电场倒数 ($1/E$) 有近似线性关系可知, 在高场(通常为 $1-2 \times 10^6 \text{ Vcm}^{-1}$)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.

由于场致发光是一个双分子过程, 其发光亮度与电子和空穴浓度的乘积成正比. 通常, 由于从阴极注入的电子密度与从阳极注入的空穴密度相差悬殊, 在电极接触处有很大的漏电流. 在单层器件中插入一多子阻挡层/少子传输层, 能有效增加静态多数载流子密度和减少漏电流, 使其内部电场进行重新分布进而增强少数载流子的注入, 提高发光效率.

研究双层器件的发光机理, 将有助于理解复合发光的实际物理过程. 有人对双层器件中的复合发光过程提出了理论模型^[1,2], 讨论了电压和两有机层厚度之比对有机层内电场强度和内界面上的面电荷密度的影响. 他们认为复合电流完全由内界面上的电荷面密度决定, 即 $J_r = (\mu/d) \Sigma_h \Sigma_e$, 其物理含义为复合电流由内界面处电子-空穴对的复合发光产生. 我们从双层器件 ITO/MEH-PPV/Alq₃/Al 的光谱(如图 1 中曲线 *c, d* 所示)中发现器件的光谱

是 MEH-PPV 和 Alq₃ 本征发光的组合. 可见, 器件的复合发光是载流子隧穿内界面后在两有机层内的复合发光, 而复合电流应是两有机层内复合电流之和. 本文正是在此基础上建立了双层器件复合发光的理论模型, 用来描述高场下电荷载流子的输运和复合发光机理. 并讨论了电压和界面势垒对器件的复合效率的影响.

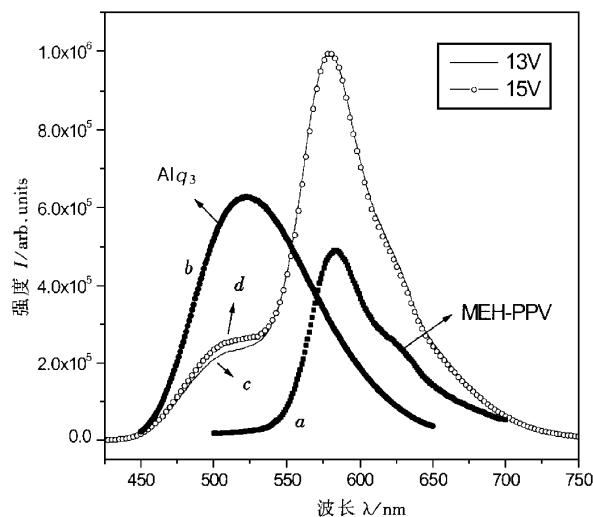


图 1 单层器件 ITO/MEH-PPV/Al 和 ITO/Alq₃/Al 的特征发光光谱以及双层器件 ITO/MEH-PPV(80 nm)/Alq₃(30 nm)/Al 的电致发光光谱. 曲线 *c, d* 分别是电压为 13 和 15 V 时双层器件的光谱

2 理论模型

所考虑的双层机电致发光器件由空穴传输层

* 国家自然科学基金重大项目(批准号: 29992530)和北方交通大学攀登计划基金资助的课题.

和电子传输层组成,其厚度分别为 L_h 和 L_e . 载流子迁移率与相应的载流子注入势垒 (Φ_h, Φ_e) 无关. 空穴和电子隧穿内界面所受的界面势垒分别为 Φ'_h 和 Φ'_e . 内界面层(阳极区/阴极区接触面)很薄,此处两种有机分子的相互作用很弱,电子的传输可认为是一种跳跃过程,复合发光是电子跳跃内界面之后在两有机层内激子的复合发光. 器件的总电流由从电极注入的电流密度 (J_h, J_e) 和隧穿内界面的电流密度 (J'_h, J'_e) 共同决定(此处的电流特指每单位面积的粒子流密度). 在高场下,由 Fowler-Nordheim 方程^[3]可知,从电极注入的载流子密度和隧穿内界面的载流子密度为

$$J_h = \chi_{oh} F_h^2 \exp\left(-\frac{\Delta_h}{F_h}\right), \quad (1a)$$

$$J_e = \chi_{oe} F_e^2 \exp\left(-\frac{\Delta_e}{F_e}\right), \quad (1b)$$

$$J_h = \nu_0 \Sigma_h \exp\left(-\frac{\Delta'_h}{F_e}\right), \quad (1c)$$

$$J_e = \nu_0 \Sigma_e \exp\left(-\frac{\Delta'_e}{F_h}\right), \quad (1d)$$

其中 Σ_h 和 Σ_e 分别为界面处阳极区一侧积累的空穴面密度和阴极区一侧积累的电子面密度(粒子数/ cm^{-2}), ν_0 为逃逸频率; F_h, F_e 分别为阳极区和阴极区内的电场强度; χ_{oh} 和 χ_{oe} 是控制从 ITO 阳极或从金属阴极隧穿入定域态的系数. 并且 Δ_h 和 Δ'_h , Δ_e 和 Δ'_e 分别由零电场下的势垒高度(Φ)决定.

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

其中 e 为基本电荷量, \hbar 为普朗克常量, m^* 为载流子的有效质量. 内界面处每单位面积积累的载流子密度为

$$\Sigma_h(t) = \int_0^t dt [J_h(t') - J'_h(t') - J_{rh}(t')], \quad (3a)$$

$$\Sigma_e(t) = \int_0^t dt [J_e(t') - J'_e(t') - J_{re}(t')], \quad (3b)$$

发光与器件的复合电流成正比,双层器件的复合电流可以认为是阳极区内的复合电流与阴极区内的复合电流之和. 阳极区和阴极区内的复合电流可分别表示为

$$J_{rh} = S_h \Sigma_h J'_e, \quad J_{re} = S_e \Sigma_e J'_h, \quad (4)$$

其中 S_h, S_e 分别为阳极区和阴极区内电荷载流子的复合截面. 由有机材料的 Langevin 理论^[4,5]可知,如果忽略高场下有机材料介电常量的变化,我们可

认为电荷载流子的复合截面 $S = \gamma / (\mu F) = e / (\epsilon \epsilon_0 F)$ ^[6]. 这里 γ 为载流子的复合系数, μ 为载流子的迁移率, e 为基本电荷量, ϵ 为有机材料的介电常量.

电子传输层和空穴传输层内的电场与内界面处积累的载流子电荷面密度由泊松方程可得出

$$D_e(t) - D_h(t) = e [\Sigma_h(t) - \Sigma_e(t)], \quad (5)$$

其中 D_e 和 D_h 分别为阴极区和阳极区内的电位移. 如果内界面两侧有机材料的介电常量相等,即 $\epsilon_h = \epsilon_e = \epsilon \epsilon_0$. 则上式变为

$$F_e(t) - F_h(t) = (e / \epsilon \epsilon_0) [\Sigma_h(t) - \Sigma_e(t)]. \quad (6)$$

加在两有机层上的电压之和等于整个器件的电压 V , 即

$$V = F_h(t) L_h + F_e(t) L_e. \quad (7)$$

在稳态条件下,通过器件的电流为电极接触处的注入电流与从相反电极过来的漏电流之和. 即

$$\begin{aligned} J_e(t) &= J_h(t) + J'_e(t) - J_{rh}(t) \\ &= J_e(t) + J'_e(t) - J_{re}(t). \end{aligned} \quad (8)$$

把方程(7)代入方程(6),微分并利用(3)式,有

$$\begin{aligned} \frac{dF_h(t)}{dt} &= \frac{-e}{\epsilon \epsilon_0 [1 + L_h/L_e]} [J_h(t) - J'_h(t) - J_{rh}(t)] \\ &\quad - [J_e(t) - J'_e(t) - J_{re}(t)]. \end{aligned} \quad (9)$$

从方程(9)中消去 F_e , 并引入无量纲变量:

$$f = F(2L_h/V), \quad (10)$$

$$\tau = t(e\chi_{oh}V/4\epsilon\epsilon_0L_h), \quad (11)$$

$$\delta = \Delta(2L_h/V), \quad (12)$$

$$\nu_0 = \nu'_0(4\epsilon\epsilon_0L_h/e\chi_{oh}V), \quad (13)$$

$$\gamma = L_h/L_e, \quad (14)$$

$$j = J(4L_h^2/\chi_{oh}V^2), \quad (15)$$

$$\beta = \chi_{oe}/\chi_{oh}, \quad (16)$$

$$\sigma = \Sigma(eL_h/\epsilon\epsilon_0V), \quad (17)$$

可得出下列方程:

$$j_h = f_h^2 \exp(-\delta_h/f_h) \quad (18)$$

$$j'_h = \nu_0 \sigma_h \exp\left(-\frac{\delta'_h}{\gamma(2-f_h)}\right), \quad (19)$$

$$j_e = \beta \gamma^2 (2-f_h) \exp\left(-\frac{\delta_e}{\gamma(2-f_h)}\right), \quad (20)$$

$$j'_e = \nu_0 \sigma_e \exp\left(-\frac{\delta'_e}{f_h}\right), \quad (21)$$

$$j_{rh} = 2\sigma_h j'_e / f_h, \quad (22a)$$

$$j_{re} = 2\sigma_e j'_h / f_e, \quad (22b)$$

$$\sigma_h(\tau) = \int_0^\tau d\tau' [J_h(\tau') - J'_h(\tau') - J_{rh}(\tau')], \quad (23a)$$

$$\sigma_e(\tau) = \int_0^\tau d\tau' [J_e(\tau') - J'_e(\tau') - J_{re}(\tau')], \quad (23b)$$

$$\frac{df_h(\tau)}{d\tau} = -\frac{2\gamma}{1+\gamma} \cdot \{ [J_h(\tau) - J'_h(\tau) - J_{rh}(\tau)] - [J_e(\tau) - J'_e(\tau) - J_{re}(\tau)] \} \quad (24)$$

$$f_h = \frac{2}{1+\gamma} [\gamma + \sigma_e - \sigma_h], \quad (25)$$

$$f_e = \gamma [2 - f_h]. \quad (26)$$

以上这一系列方程是完整描述有机双层器件载流子动力学的无量纲计算公式。

3 结果与讨论

从以上无量纲计算公式可计算出稳态下,以上各量与以空穴传输层内电场强度(f_h)厚度之比(γ)和势垒(δ)为变量的关系曲线.复合电流等于阳极区内的复合电流与阴极区内的复合电流之和,即 $J_r = J_{rh} + J_{re}$.复合效率等于复合电流与总电流之比,也就是

$$\eta = J_r / J_c = (J_{rh} + J_{re}) / (J_h + J'_e - J_{rh}) = (J_{rh} + J_{re}) / (J_e + J'_h - J_{re}). \quad (27)$$

值得注意的是,这里以 Fowler-Nordheim 隧穿理论来描述从电极注入以及隧穿内界面势垒的电流密度与电场强度的依赖关系仅作为计算的基础,并不意味着它就是器件实际的注入机理.往往由于氧化等原因的影响,注入势垒的值与根据金属功函数求得的理论值有偏差.在实际的器件测量中,系数 χ_{0h} 的量值是根据所用材料由实验来测定的^[1,2].在单层器件 ITO/MEH-PPV/Al 中,电流对数值与电场倒数有近似线性关系^[7](如图 2 所示),可求得 $\chi_{0h} = 2.94 \times 10^7 \text{ V}^{-5} \text{ s}^{-1}$, $\Delta_h = 8.96 \times 10^6 \text{ Vcm}^{-1}$.保持 $\Delta'_e = \Delta_h$,分别改变 Δ'_h 和 Δ_e 的值,我们计算了平衡状态下复合电流密度以及复合效率等随电压和注入势垒的变化关系.

当双层器件厚度不变($L_h = L_e = 100 \text{ nm}$)并保持 $\Delta_e = 7\Delta_h$,而仅改变 Δ'_h 的值时,阳极区(空穴传输层/发光层)与阴极区(电子传输层/发光层)复合电

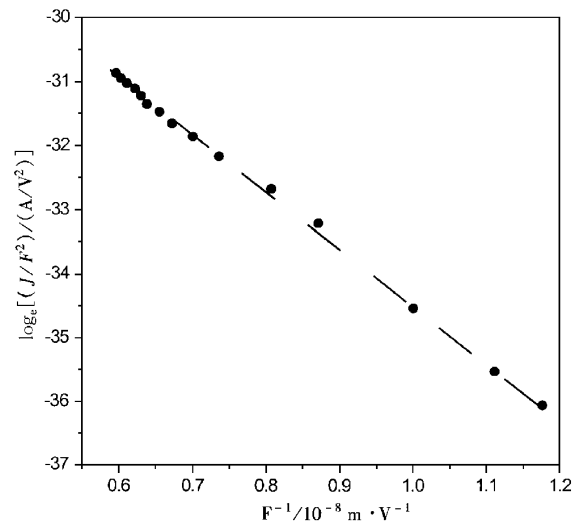


图 2 单层器件 ITO/MEH-PPV/Al 中电流密度对数值与电场倒数的近似线性关系曲线

流之比 [$\log(J_{rh}/J_{re})$] 随电压和内界面势垒(Δ'_h)的变化关系如图 3 所示.可见,随着电压的升高,复合电流之比值 [$\log(J_{rh}/J_{re})$] 越来越小,也就是说,相对于阳极区内的复合电流,阴极区内的复合电流随着电压的增加而增加得更快,说明复合区域有一定厚度.随着电压(实质上是电场)的升高,而向阴极区移动.内界面势垒 Δ'_h 增大,更多的空穴被阻止在阳极区内,在此区域内载流子的复合概率大,发光越强.因此 Δ'_h 越大,此比值 [$\log(J_{rh}/J_{re})$] 也就越大,此时复合发光主要发生在阳极区内.对于相同的 Δ'_h 增量 [$\log(J_{rh}/J_{re})$] 的增量也越来越小.图 4 为复合

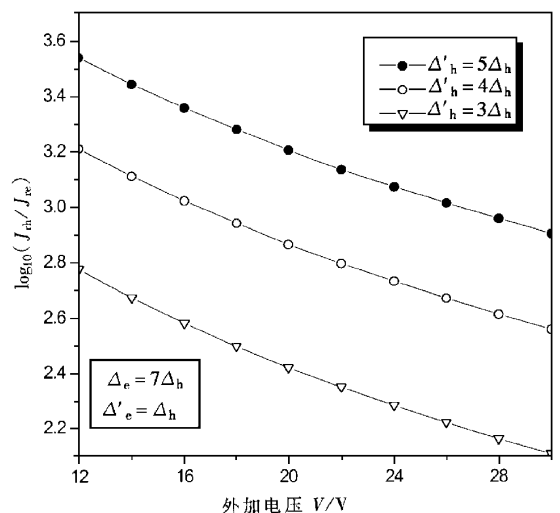


图 3 保持 $\Delta_e = 7\Delta_h$,复合电流密度之比 [$\log(J_{rh}/J_{re})$] 随着电压和内界面注入势垒(Δ'_h)的变化曲线

效率随着电压和界面势垒 (Δ'_h) 的变化关系曲线. 可见, 增加电压, 阳极区和阴极区内的电场均增加, 但阳极区内的电场增加得更快, 因而该层内的载流子迁移率更高, 复合区向金属电极一侧移动, 复合电流的增长速率大于总电流的增长速率, 因而总的复合效率有很大的增强; 在其他条件不变的情况下, Δ'_h 越大, 由内界面势垒的影响, 通过内界面流入阴极区的电流 J'_e 越小, 而在阳极区的复合电流 J_{rh} 也大 (此时复合发光主要发生在阳极区内, 见图 3). 由 (8) 式可知, 总电流越小, 因而复合效率也越大.

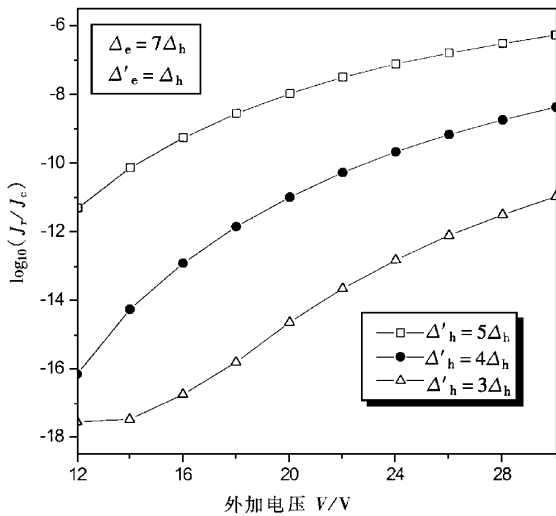


图 4 保持 $\Delta_e = 7\Delta_h$, 复合效率 $\log(J_r/J_c)$ 随着电压和内界面注入势垒 (Δ'_h) 的变化曲线

当保持 $\Delta'_h = 4\Delta_h$, 改变 Δ_e 的值时, 复合电流之比 $\log(J_{rh}/J_{re})$ 与外加电压的变化关系如图 5 所示. 可见, 当内界面势垒 Δ'_e 确定以后, 电子从阴极注入的势垒 (Δ_e) 对复合电流之比的改变不大 (几乎不变). 这是因为在相同电压下, Δ_e 减小, 则 J_e 增大, 由于内界面势垒 Δ'_h 和 Δ'_e 不变, 从阳极注入的空穴数目不变, 过多的电子会进入阳极区与空穴复合, 因而 $\log(J_{rh}/J_{rh})$ 几乎不变. 在其他条件不变的情况下, 增大电压则复合区域向金属电极一侧移动, 阴极区内的复合发光增强比阳极区的更快! 因而比值 $\log(J_{rh}/J_{re})$ 下降. 图 6 所示为其复合效率随着电压和势垒 Δ_e 的变化关系. 在相同电压下, Δ_e 越大, 效率越低. 显然, Δ_e 越大, 从阴极注入的电子数和器件内的复合电流也就越小, 自然 Δ_e 对前者的作用是主要的; 相同势垒 Δ_e 下, 随着电压的增加, 阳极区内的电场比阴极区内的增大得更快, 复合区会扩大, 复合效率也会增加.

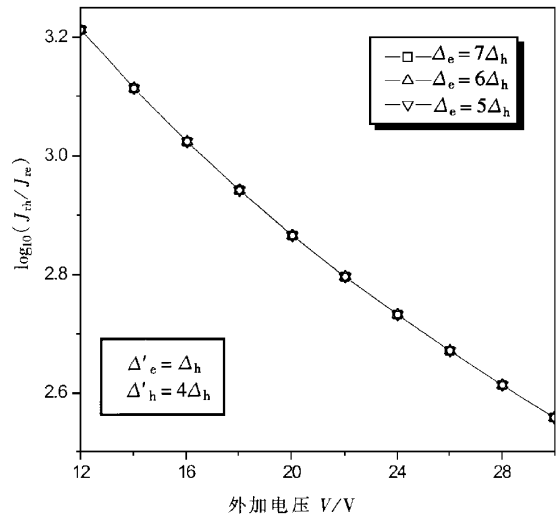


图 5 保持 $\Delta'_h = 4\Delta_h$, 复合电流密度之比 $\log(J_{rh}/J_{re})$ 随着电压和注入势垒 (Δ_e) 的变化曲线

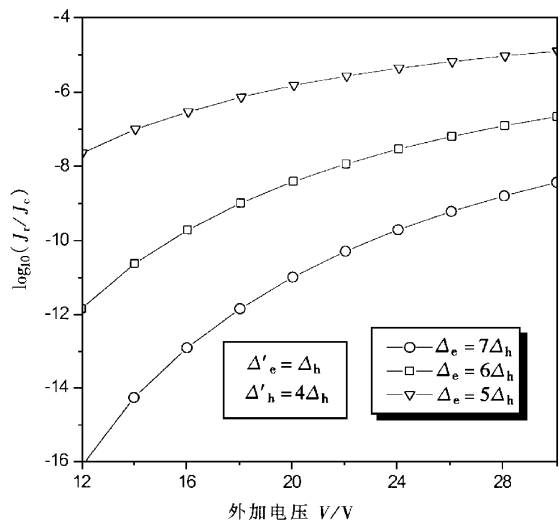


图 6 保持 $\Delta'_h = 4\Delta_h$, 复合效率 $\log(J_r/J_c)$ 随着电压和注入势垒 (Δ_e) 的变化曲线

为了验证该理论, 我们对双层结构器件 ITO/MEH-PPV/Alq₃/Al 进行了实验研究. 图 1 中曲线 a 和 b 分别是单层器件 ITO/MEH-PPV/Al 和 ITO/Alq₃/Al 的特征电致发光光谱; 曲线 c 和 d 分别为 13 和 15 V 时双层器件 ITO/MEH-PPV(80 nm)/Alq₃(30 nm)/Al 的电致发光光谱. 由此可见, 双层器件的发光是载流子隧穿内界面势垒之后在两有机层内各自发生复合而产生的, 而不是文献 1, 2 中所说的那样, 主要在内界面层内发生复合. 增加电压, Alq₃ 的发光增强得快, 表现为 J_{rh}/J_{re} 的降低, 这与

理论计算是相一致的(见图 5)。同理,当改变各有机层的厚度时发现器件的发光光谱也在变化。这些都能说明器件内电场的重新分布而引起复合区域的改变。

改变各有机层材料,实现界面势垒的不同匹配的工作正在进一步研究之中。

4 结 论

本文在高场作用下载流子对界面势垒的 Fowler-Nordheim 隧穿理论的基础上,建立了有机电

致发光双层器件中载流子的输运和复合发光模型。在其他条件一定的情况下,内界面势垒 $[\Delta'_h]$ 对复合电流之比 $[\log(J_{th}/J_{re})]$ 和复合效率 $[\log(J_r/J_c)]$ 的影响都非常大,而在其他条件一定的情况下,电子注入势垒 $[\Delta_e]$ 对复合电流之比 $[\log(J_{th}/J_{re})]$ 的影响很小,对复合效率的影响却很大。实验证实:双层器件的发光是载流子隧穿内界面之后在两有机层内的复合发光,发光颜色由各有机层内特征发光的强弱决定。通过改变电压对器件发光颜色的影响,很好地解释了电场对复合区域的调制作用。

- [1] D. V. Khramtchenkov, V. I. Arkhipov, H. Bässler, *J. Appl. Phys.*, **79**(1996) 9283.
 [2] D. V. Khramtchenkov, V. I. Arkhipov, H. Bässler, *J. Appl. Phys.*, **81**(1997) 6954.
 [3] R. H. Fowler, L. Nordheim, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **119**(1928) 173.

- [4] U. Albrecht, H. Bässler, *Phys. Status Solid.*, **B191**(1995) 455.
 [5] Yu. N. Gartstein, E. M. Conwell, M. J. Rice, *Chem. Phys. Lett.*, **249**(1996) 451.
 [6] U. Albrecht, H. Bässler, *Chem. Phys.*, **199**(1995), 207.
 [7] I. D. Parker, *J. Appl. Phys.*, **75**(1994) 1656.

INFLUENCE OF INTERFACE BARRIERS ON CARRIERS RECOMBINATION IN ORGANIC BILAYER DEVICES AT HIGH ELECTRIC FIELD^{*}

YANG SHENG-YI WANG ZHEN-JIA CHEN XIAO-HONG HOU YAN-BING DONG JIN-FENG XU XU-RONG
 (Institute of Opto-electronic Technology, Northern Jiaotong University, Beijing 100044, China)

(Received 28 January 2000; revised manuscript received 28 February 2000)

ABSTRACT

Based on the Fowler-Nordheim tunneling injection, a model for carriers transport and recombination in organic bilayer devices at high electric field is presented. The influences of applied bias and interface barriers on carriers recombination and its efficiency are calculated and discussed. The theory derived from this model reasonably elucidates the experimental phenomena, and it proves that the electric field can control the carriers recombination region.

Keywords: organic electroluminescence, bilayer devices, interface barriers

PACC: 7860

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 29992530) and by the Paper Foundation of Northern Jiaotong University, China.