

有机电致发光器件中载流子的输运和复合发光^{*}

李宏建¹⁾ 彭景翠¹⁾ 许雪梅²⁾ 瞿述¹⁾ 夏辉¹⁾ 罗小华¹⁾

¹⁾ 湖南大学应用物理系, 长沙 410082)

²⁾ 中南大学材料科学系, 长沙 410083)

(2001 年 7 月 19 日收到, 2001 年 9 月 1 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, 建立了单层有机电致发光器件中载流子输运和复合发光模型, 给出了薄膜中电子-空穴对的解离和复合概率及电子和空穴的密度分布, 计算并讨论了外加电压和注入势垒对器件电流和复合效率的影响.

关键词: 电致发光器件, 载流子输运, 载流子复合

PACC: 7860

1 引 言

近几年来, 有机薄膜电致发光方面的研究日趋活跃^[1,2], 这些工作主要集中在制备高电致发光效率与物理性质稳定的有机发光材料, 选择合适的电极材料, 探索新的制膜工艺, 改善器件结构和提高器件寿命等方面, 与实验方面的迅速进展及无机电致发光研究^[3,4]相比, 对有机电致发光的各种过程(包括载流子从电极的注入, 载流子在有机薄膜中的输运, 载流子的复合及接触效应等)的基本理解仍然是不够的^[5]. 因此, 为了克服目前有机电致发光器件效率低、寿命短、性能不稳定的特点, 使其达到实用化的目标, 深入研究其发光机理, 弄清其微观物理过程, 是当前迫切的任务.

由于电致发光是一个双分子过程, 其发光亮度与电子和空穴浓度及激子的复合概率的乘积成正比. 要获得较大的发光效率, 不仅要求电子和空穴能进行有效的注入和在器件内进行有效的输运和复合, 而且需要电子和空穴的注入均衡. 因此, 两电极与有机层及两有机层之间的能带匹配对器件的复合发光显得十分重要. 徐叙^等^[6]从双层器件 ITO/MEH-PPV/Alq₃/Al 的光谱中发现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, 并研究了界面势垒对器件复合发光的影响. 本文以高

场下载流子对三角势垒的 Fowler-Nordheim 隧穿理论为基础, 探讨有机发光器件中极化子激子的解离和复合. 根据电流的连续性方程和 Poisson 方程给出器件中电子和空穴的密度分布, 计算并讨论了外加电压和注入势垒对器件电流和复合效率的影响.

2 模型及公式

实验发现, 有机电致发光器件的亮度、效率、伏安特性及寿命等都受到接触及有机层的影响^[7-9]. 一般来说, 研究有机电致发光的理论模型为接触限制和空间电荷限制模型^[9,10]. 已经证实: 高场下, 在聚合物与金属界面, 其电荷的注入机制是载流子隧穿一个三角形势垒, 如图 1, 其电流密度可用 Fowler-Nordheim 关系给出^[11]. 考虑器件发光的实际物理过程, 从相反电极注入的电子和空穴在有机层中相遇形成激子, 由激子在复合区复合, 形成复合电流, 则器件的总电流由下式给出:

$$J = J_{in}^e + J_{in}^p - J_R, \quad (1)$$

式中 J_{in}^e , J_{in}^p 分别为电子和空穴隧穿三角形势垒后的电流密度, J_R 为复合区电子-空穴对的复合电流.

有机电致发光是一个双分子过程, 在外电场作用下, 向有机层导带注入电子, 向价带注入空穴, 这额外的电子和空穴将引起有机物晶格结构的局域畸变^[12,13], 在有机层中相遇形成极化子激子. 一部分极

^{*} 湖南省自然科学基金(批准号 98JJY2047)和湖南省教委青年基金(批准号 2000B006)资助的课题.

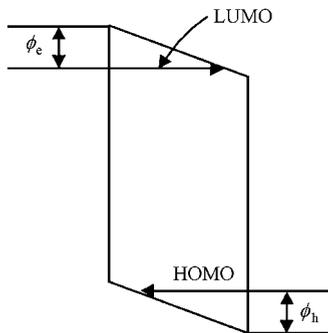


图1 电极/有机层结构势垒图

化子激子直接复合发光,另一部分极化子激子则被解离成载流子.至于 J_R ,可作如下考虑^[14]:

1. 先计算极化子激子在复合区的离化概率.计算时考虑 (a)同时包括扩散过程引起的离化(P_1)和无扩散越过势垒而离化(P_2)两个过程 (b)在链端的载流子既要往回跑,又会引起链间跃迁.只有发生链间跃迁的载流子才会对电导作出贡献,其跃迁概率为 P_3 ,则极化子激子被离化的总概率

$$P = (aP_1 + bP_2)P_3, \quad (2)$$

$$P_1 = \frac{er_{th}^2}{r_c KT} F \exp\left(-\frac{r_c}{r_{th}}\right),$$

P_1 为扩散过程引起的离化概率,

$$r_{th} < r_c, F < \frac{KT}{er_c},$$

其中 $r_c = e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon_s KT$ 为 Coulomb 捕获半径, r_{th} 为极化子激子的离化距离, F 为电场, T 为温度.

$$\log P_2 = \frac{-Ce}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s^2 F} + \text{const},$$

P_2 为无扩散越过势垒而引起的离化概率.其中, C 为与注入的载流子的能量及聚合物能隙有关的常数, s 为平均自由程.

载流子链间跃迁概率为

$$P_3 = AF(x)rx e^{-(x/L+\beta)},$$

其中 r 为杂质浓度, L 为平均链长, l 为链间距离, β 是与聚合物性质有关的常数, $F(x)$ 是两个极化子波函数重叠的平方,计算时将其重叠部分视为一等腰三角形处理.

a 和 b 可由归一化和在某一温度下 P_1 和 P_2 相等这两个条件确定.

假定在有机电致发光器件中形成的极化子激子要么在复合区复合,要么离化后穿过有机层在相反电极处淬灭,因此载流子在器件中的复合概率为

$$R = 1 - P. \quad (3)$$

2. 从电流的连续性方程和 Poisson 方程出发,认为载流子在薄膜中的输运为漂移和扩散运动,并考虑从相反电极注入的空穴和电子在薄膜中(以空穴型为例)的复合,则在有机层中空穴和电子的密度分布为

$$p(x) = A_1 e^{ax} + A_2, \quad (4)$$

$$n(x) = B_1 e^{ax} + B_2 e^{-bx}, \quad (5)$$

$$\text{式中 } a = \frac{F}{D_p} \mu_p, \quad b = \frac{F}{D_e} \mu_e,$$

$$A_1 = \frac{P_L - P_0}{1 - e^{aL}}, \quad A_2 = \frac{P_L - P_0 e^{aL}}{1 - e^{aL}},$$

$$B_1 = \frac{n_L - n_0 e^{-bL}}{e^{aL} - e^{-bL}}, \quad B_2 = \frac{n_L - n_0 e^{aL}}{e^{-bL} - e^{aL}}.$$

其中 F 为电场强度, μ_e, μ_p 分别为电子和空穴的迁移率, D_e, D_p 分别为电子和空穴的扩散系数, $n_L(P_L), n_0(P_0)$ 分别为在 $x=L$ 和 $x=0$ 处电子和空穴的密度.

则复合电流 J_R 将由下式给出:

$$J_R = \int e\lambda Rn(x)p(x)dx, \quad (6)$$

式中, $n(x), p(x)$ 分别为电子和空穴的密度, λ 为材料参数.

复合效率等于复合电流与器件的总电流之比,也就是

$$\eta = \frac{J_R}{J} = \frac{J_R}{J_w + J_m - J_R}. \quad (7)$$

值得注意的是,这里以 Fowler-Nordheim 隧穿理论来描述从电极注入的电流密度与电场强度的依赖关系,仅作为计算的基础,而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,注入势垒的值与根据金属功函数求得的理论值有偏差.

3 结果与讨论

考虑单层结构器件,电流密度随外加电压发生变化,如图2所示.当保持阴极势垒为 1.4eV,阳极势垒分别为 0.1 0.2 0.3 0.4eV 时,其 $J-V$ 曲线基本重合;当阳极势垒大于 0.4eV 时, $J-V$ 曲线分散,且电流密度随阳极势垒和电压增加而明显减小.由此我们认为:固定阴极势垒,当阳极势垒小于 0.4eV 时,器件电流为空间电荷限制;当阳极势垒大于 0.4eV 时,器件电流为接触限制,这个结果与文献[7]报道的结果一致.

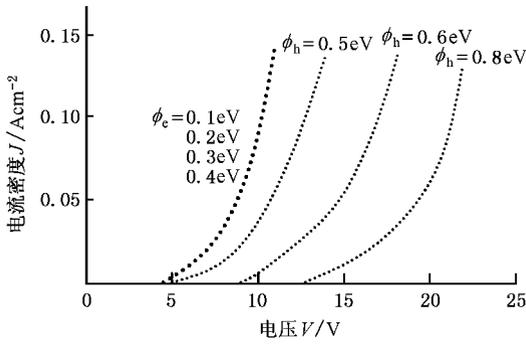


图 2 固定阴极势垒(1.4eV),改变阳极势垒,用(1)式计算的电流密度与电压的关系曲线

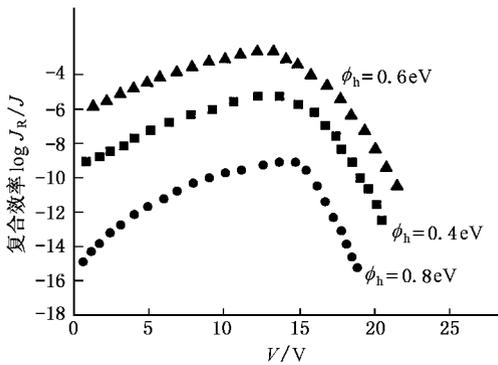


图 3 固定阴极势垒(1.2eV),复合效率 $\log(J_R/J)$ 随电压和阳极势垒 ϕ_h 变化曲线

图 3 给出了复合效率 $\log(J_R/J)$ 随外加电压和阳极注入势垒的变化曲线.从图 3 可以看出:在温度和阴极注入势垒一定时,1)复合效率 $\log(J_R/J)$ 随电压升高先增加,当电压达某一临界值时而陡降.这是因为,尽管随电压升高,激子的解离概率增大,复合概率减小,但由于注入势垒降低,使从电极注入到器件内的电子和空穴浓度增加,因此器件的发光效率增加.当电压达到某一临界值时,由于外场提供的能量足以使大多数激子解离成极化子,所以复合效率陡降,于是发光强度迅速降低,甚至淬灭,这与文献 [13]和[15]报道的物理事实相符.2)复合效率 $\log(J_R/J)$ 随阳极注入势垒变化存在一个最佳势垒值.这说明,相对于阴极势垒来说,阳极势垒太大或太小对器件发光都不利.因为,当阴极势垒固定时,

阳极势垒太大或太小都会造成空穴与电子的注入不平衡.

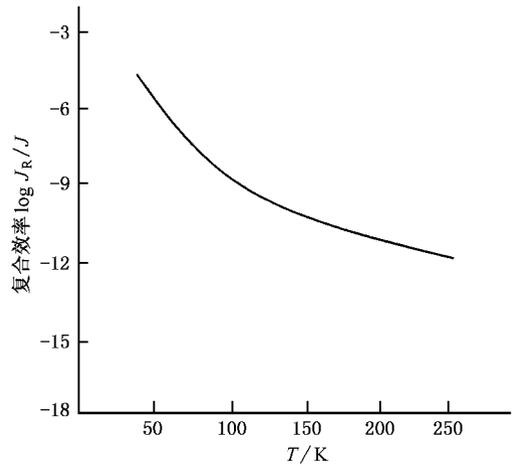


图 4 复合效率 $\log(J_R/J)$ 随温度的变化曲线

图 4 给出了复合效率 $\log(J_R/J)$ 随温度的变化曲线.从图 4 可以看出,在注入势垒和外加电压一定时,复合效率随温度升高而降低.这是因为扩散过程引起的离化概率随温度升高而下降,而无扩散越过势垒而离化的概率随温度升高而增加很多,使极化子激子总离化概率随温度升高而增大,造成复合发光效率随温度升高而降低.

4 结 论

通过分析有机电致发光器件中载流子注入、运输、激子的形成和复合过程,给出了器件中极化子激子的解离和复合概率,利用电流连续性方程和 Poisson 方程导出了器件中电子和空穴的密度分布,电流密度随外加电压和阳极注入势垒变化曲线说明:当阳极势垒大于 0.4eV 时,器件电流为接触限制,当阳极势垒小于 0.4eV 时,器件电流为空间电荷限制;复合效率 $\log(J_R/J)$ 随外加电压和阳极注入势垒变化曲线说明:1)复合效率随外加电压升高先增加,当电压达一临界值时而陡降;2)复合效率随阳极注入势垒变化存在一个最佳势垒值.说明电极与有机层的能带匹配对器件发光效率有着十分重要的影响,这些都与相关的实验事实相一致.

- [1] Burroughes J H ,Bradley D D C ,Brown A R *et al* 1990 *Nature* **347** 539
- [2] Den Z B *et al* 1997 *Acta Physica Sinica* (Overseas Ed) **6** 921
- [3] Lou Z D ,Xu Z ,Xu X R *et al* 1998 *Acta Phys . Sin .* **47** 139(in Chinese) [娄志东、徐征、徐叙 等 1998 物理学报 **47** 139]
- [4] Zhao H ,He D W ,Xu X R *et al* 2000 *Acta Phys . Sin .* **49** 1867(in Chinese) [赵辉、何大伟、徐叙 等 2000 物理学报 **49** 1867]
- [5] Shen J ,Yang J 1998 *J . Appl . Phys .* **83** 7706
- [6] Yang S Y ,Wang Z J ,Xu X R *et al* 2000 *Acta Phys . Sin .* **49** 1627 (in Chinese) [杨盛谊、王振家、徐叙 等 2000 物理学报 **49** 1627]
- [7] Campbell I H ,Davids P S ,Smith D L *et al* 1998 *Appl . Phys . Lett .* **72** 1862
- [8] Karg S ,Meier M 1997 *J . Appl . Phys .* **82** 1951
- [9] Campbell A J ,Bradley D D C 1999 *J . Appl . Phys .* **82** 6326
- [10] Bolm P W M ,de Jong M J M ,Van Munster M G 1997 *Phys . Rev .* **B55** R656
- [11] Fowler R H ,Nordheim L 1928 *Proc . Sco . London . Ser .* **A119** 173
- [12] Fu R L ,Ye H J ,Fu R T *et al* 1993 *Acta Phys . Sin .* (Overseas Ed) **2** 528
- [13] Granpner W 1998 *Phys . Rev . Lett .* **81** 3259
- [14] Li H J ,Peng J C ,Xu X M *et al* 2001 *Acta Phys . Sin .* **50** 4227 (in Chinese) [李宏建、彭景翠、许雪梅等 2001 物理学报 **50** 4227]
- [15] Kersting R ,Lemmer V ,Bakker H J *et al* 1994 *Phys . Rev . Lett .* **73** 1440

Transport and recombination of charge carriers in organic electroluminescent devices^{*}

Li Hong-Jian¹⁾ Peng Jing-Cui¹⁾ Xu Xie-Mei²⁾ Qu Shu¹⁾ Xia Hui¹⁾ Luo Xiao-Hua¹⁾

¹⁾ *Department of Applied Physics ,Hunan University ,Changsha 410082 ,China*)

²⁾ *Department of Materials Science ,Central South University ,Changsha 410083 ,China*)

(Received 19 July 2001 ; revised manuscript received 1 September 2001)

Abstract

Based on the Fowler-Nordheim tunneling injection ,a model for carriers transport and recombination in organic single-layer devices at high electric field is presented .A complete analytic function for electron-hole pairs fission and recombination and densities of electron and hole are proposed .The influences of applied bias and injection barriers on the device current densities and light-emitting efficiencies are calculated and discussed .

Keywords : electroluminescent device , carriers transport , carriers recombination

PACC : 7860

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province ,China(Grant No. 98JJY2047)and the Educational Committee Youth Foundation of Hunan Province(Grant No. 2000B006) ,China .