

有机层界面对双层有机发光二极管复合效率的影响^{*}

许雪梅^{1)†} 彭景翠¹⁾ 李宏建¹⁾ 瞿 述¹⁾ 赵楚军¹⁾ 罗小华¹⁾

¹⁾ (湖南大学应用物理系, 长沙 410082)

²⁾ (中南大学物理科学与技术学院, 长沙 410083)

(2003 年 1 月 15 日收到, 2003 年 3 月 31 日收到修改稿)

建立了双层有机发光二极管中载流子在有机层界面复合的无序跳跃理论模型. 由于有机分子材料的空间及能带结构的无序性, 采用刚体模型处理有机层界面问题是不恰当的, 而采用无序跳跃模型比较合理. 复合效率及复合电流由载流子跳跃距离、有机层界面的有效势垒高度及该界面处的电场强度分布所决定. 在双层器件 ITO/ α -NPD/Alq₃/Al 中, 当所加电压小于 19.5V 时, 复合效率随着载流子跳跃距离的增加而增加, 而大于 19.5V 时, 复合效率随着其距离的增加而减少, 复合效率随着有机层界面有效势垒高度的增加而增加; 有机层界面电场强度突变程度增大时, 复合效率增大, 但当界面两侧电场强度差值达到 24×10^5 V/cm 时, 复合效率反而减少. 此理论模型与实验结果比较符合.

关键词: 有机层界面, 双层有机发光二极管, 复合效率, 有效势垒高度, 无序跳跃模型

PACC: 7860

1. 引 言

10 多年来, 有机电致发光器件(OLED)在发光颜色、亮度、效率、寿命等方面取得了一系列的突破, 有些产品已开始商品化. 由于 OLED 有着广泛的应用前景, OLED 的研究引起了学术界的广泛关注^[1-10]. 综合分析目前 OLED 的研究进展, 应用研究走在前列, 特别是器件性能指标的研究远远重于基础理论和基本认识. 目前有机电致发光理论模型基本上沿用无机半导体发光理论模型, 可是, 无机发光中心是离子, 具有确定的发光中心, 有机发光是分子行为, 以发色团为发光中心, 两者存在本质区别; 另一方面, 无机半导体具有确定的能带结构, 而有机电致发光材料具有空间无序性, 无明显的能带结构.

为了提高 OLED 的发光效率, 一方面需提高载流子的有效注入, 另一方面注入的电子和空穴数目要平衡, 为了实现注入平衡, 发光层和正负电极之间形成的能带势垒高度必须相接近, 为解决此问题, 通常在金属电极和发光层之间引入电子亲和能和电离能较大的电子传输层(ETL)和在发光层与阳极之间引入电子亲和能和电离能较小的空穴传输层

(HTL)^[11], 不但有利于载流子注入而且可有效控制载流子在有机体内复合发光而不是偏向电极一侧. 当在双层有机发光二极管两侧加电压后, HTL 有利于空穴传输并可阻挡从对面电极传输过来的电子进入 HTL, ETL 有利于电子传输并可阻挡从对面电极传输过来的空穴进入 ETL, 这样, 就在 HTL 与 ETL 之间形成一定厚度的有机层界面(OOI), 在此界面上积累了大量的空间电荷, 器件的发光主要来源于有机层界面载流子的复合发光. 人们以往都是采用无机半导体中的刚体模型或是隧道贯穿模型来处理 OOI^[11, 12]问题. 本文采用无序跳跃模型来处理 OLED 中的 OOI 问题.

2. 理论模型

当外加电压作用在双层 OLED 后, 电子和空穴分别从阴极与阳极注入到有机层中, 由于 HTL 与 ETL 分别对电子和空穴具有阻挡作用, 如果势垒足够大, 则在 HTL/ETL 接触处, 存在大量的空间电荷, 这样就会形成一定厚度的有机层界面, 大部分载流子在 OOI 处相遇形成激子, 而激子的复合产生了光的发射. 由于有机材料空间结构和能量分布无序性,

^{*} 湖南省自然科学基金(批准号: 98JJY2047)资助的课题.

[†] E-mail: xuxm-177@hotmail.com

能量分布与变量 $\sigma^{[13]}$ 有关,考虑双层结构器件 ITO/ α -NPD/Alq₃/Al,其有效能级结构如图 1 所示.

考虑在两有机层中仍有部分空间电荷,其传输类型属于空间电荷限制电流,电场强度在有机层中分布是非均匀的,由于在 OOI 两侧积累的电子和空穴数目不同,使得电场强度在界面处会发生突变.

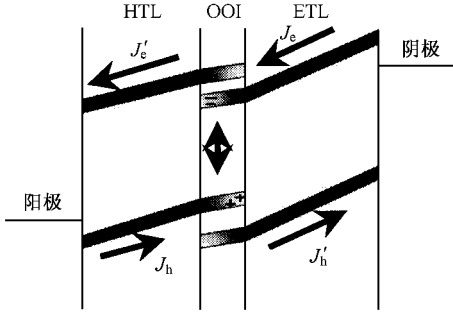


图 1 双层 ITO/ α -NPD/Alq₃/Al 有效能级分布示意图

设外加电压为 V ,体电势为 V_{bi} ,有机层总厚度为 l ; l_h, l_e, l_i 分别为 HTL, ETL, OOI 的厚度,以 HTL 与阳极接触处为坐标原点,垂直阳极方向为 x 轴方向, $F_h(x), F_e(x)$ 和 F_i 分别为 HTL, ETL 和 OOI 的场强, F_h 和 F_e 代表界面两侧场强,并设 OOI 两侧空穴和电子面电荷密度分别为 Σ_h, Σ_e , $J_{i(e)}(x)$ 代表 HTL(ETL)的空穴(电子)电流密度, $\mu_{i(e)}$ 代表空穴(电子)迁移率, $\rho(x)$ 代表体电荷密度, ϵ 代表有机材料相对介电常数.在此双层器件中,有

$$F_h - F_i = \frac{e\Sigma_e}{\epsilon\epsilon_0}, \quad (1)$$

$$F_e - F_i = \frac{e\Sigma_h}{\epsilon\epsilon_0}, \quad (2)$$

$$V - V_{bi} = \int_0^{l_h} F_h(x) dx + \int_{l_h+l_i}^l F_e(x) dx + F_i l_i, \quad (3)$$

在 HTL 中,有

$$\frac{dF_h(x)}{dx} = \frac{e}{\epsilon\epsilon_0} \rho(x) \quad (x=0, \rho(0)=0), \quad (4)$$

$$J_h(x) = \mu_h \rho(x) F_h(x), \quad (5)$$

根据文献 [12],

$$\mu_h = \mu_{oh} \exp(C_h \cdot \sqrt{F_h(x)}), \quad (6)$$

其中常数 C_h 由近邻跳跃距离决定.在 ETL 中,也有类似方程.通过求解,可得在 OOI 两侧空穴和电子电流密度分别为

$$J(F_h) = 2\mu_{oh} \epsilon\epsilon_0 F_h^2 \alpha(y) e l_h, \quad (7)$$

$$J(F_e) = 2\mu_{oe} \epsilon\epsilon_0 F_e^2 \alpha(y) e l_e, \quad (8)$$

其中

$$\alpha(y) = \int_0^y e^y y^3 dy = \exp(y) (y^3 - 3y^2 + 6y - 6) + 6,$$

且 $y = C_{i(e)} \sqrt{F_{i(e)}}$.

电场强度在两有机层中分布为

$$x = \frac{2\epsilon\epsilon_0 \mu_{oh} C_h^4}{eJ} \alpha(C_h \sqrt{F_h(x)}), \quad (9)$$

$$l - x = \frac{2\epsilon\epsilon_0 \mu_{oe} C_e^4}{eJ} \alpha(C_e \sqrt{F_e(x)}). \quad (10)$$

设有机层中总的载流子浓度为 N ,则 OOI 的平均厚度 $l_i \approx (4N)^{-1/3}$ [14],一般最近邻分子之间距离 $\approx 1\text{nm}$,运动到 OOI 上的载流子,如果跳跃距离 $a_0 \leq 0.5\text{nm}$ 则载流子仍会留在 OOI 内,这部分载流子有可能与界面上带相反电荷的载流子复合而发光;如果载流子跳跃距离 $a > 0.5\text{nm}$ 时,一方面载流子穿过界面,形成漏电流,另一方面,如果终态没有被带相反电荷的载流子所占住的话,又有可能跳回初态,为了简化此数学模型,引入一个有效跳跃距离 a 根据 Miller-Abrahams 理论,横穿 OOI 的跳跃频率为

$$\omega_i = \omega_0 \exp(-2\gamma a) \text{Bo}(H - eF_i a), \quad (11)$$

$$\text{Bo}(H - eF_i a) = \begin{cases} 1 & H \leq eF_i a, \\ \exp\left(-\frac{H - eF_i a}{kT}\right) & H > eF_i a, \end{cases} \quad (12)$$

其中 $\text{Bo}(H - eF_i a)$ 为隧穿因子, T 为绝对温度, k 为玻尔兹曼常数, γ 是局域半径倒数.由于有机材料空间结构无序性和能量分布无序性,初态与终态能量分布分别与变量 σ_i 与 σ_f [15] 有关,如果将此忽略,则 H 应认为是有效势垒, $H_{\text{eff}} = H_{\text{real}} + \Delta H_i + \Delta H_f$,则电子和空穴漏电流密度分别为

$$J'_{i(e)} = \Sigma_{i(e)} \omega_i (H'_{i(e)}, a) [1 - e^{-\Sigma_{i(h)}/\epsilon\epsilon_0 F_i}], \quad (13)$$

其中 $1 - e^{-\Sigma_{i(h)}/\epsilon\epsilon_0 F_i}$ 代表一个空穴(电子)横穿界面等待空位的概率,OOI 上积累的电子和空穴面电荷密度随时间变化为

$$\frac{d\Sigma_{i(e)}(t)}{dt} = J_{i(e)} - J'_{i(e)} - J_R, \quad (14)$$

$$\Sigma_{i(e)}(0) = 0,$$

复合电流 J_R 为

$$J_R = \frac{e}{\epsilon\epsilon_0 F_i} [\omega_{ih}(H_h, a_0) + \omega_{ie}(H_e, a_0)] \Sigma_h \Sigma_e, \quad (15)$$

在稳态情况下,总电流

$$J = J_e + J_h = J_h + J_e, \quad (16)$$

复合效率

$$\eta = J_r/J. \quad (17)$$

3. 结果和讨论

3.1. 电场强度分布

在双层有机发光二极管 ITO/ α -NPD/Al 中,有机层厚度 $l = 110\text{nm}$, 设有机分子总数 $N = 6.4 \times 10^{22} \text{m}^{-3}$ 则 OOI 厚度 $l_i \approx 10\text{nm}$, $l_h = l_e = 50\text{nm}$, $\gamma^{-1} = 0.15\text{nm}$. 根据文献 [11], 其他参数值如下: $\epsilon = 3$, $\mu_{oh} = 6.1 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, $\mu_{oe} = 1.86 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, $C_h = 1.5 \times 10^{-3} (\text{cm}/\text{V})^{1/2}$, $C_e = 3.76 \times 10^{-3} (\text{cm}/\text{V})^{1/2}$. 经数值计算, 电场强度在 OLED 中分布如图 2 所示, 电场强度在两有机层中是连续变化, 在 HTL 中, 离阳极距离越远电场强度递增, 而在 ETL 中, 电场强度是递减的, 说明离电极越远, 空间电荷聚集越多; 在 OOI 处, 由于 ETL 对空穴的阻挡作用以及 HTL 对电子的阻挡作用(见图 2), 减少了载流子向对面有机层传输的可能性, 因此在 OOI 处积累了大量的载流子, 由于电荷密度的增加, 所以场强发生了突变.

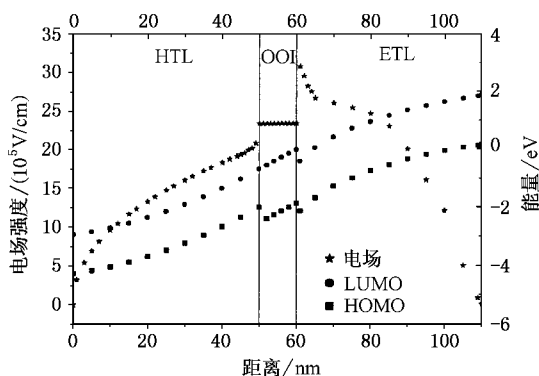


图 2 电场强度空间分布及 HOMO 和 LUMO 的能量位置图

3.2. OOI 处电场强度突变对 OLED 复合效率的影响

取 $a = 0.56\text{nm}$, $H_e = 0.8\text{eV}$, $H_h = 0.7\text{eV}$, 其余数据同上, 由于 HTL/ETL 界面态的形成, 对 OLED 的复合效率产生较大的影响, 取界面处电场强度差值 $\Delta F_{hi} = F_h - F_i = 3.0 \times 10^5 \text{V}/\text{cm}$ 不变, $\Delta F_{ei} = F_e - F_i$ 发生变化, 由 (1) (2) 式知, 界面处场强差值越大,

OOI 上积累的面电荷越多, 载流子复合的概率增加, 但当场强差值增加到极限值 $24 \times 10^5 \text{V}/\text{cm}$ 时, 差值越大, 复合效率反而减小, 这是由于有机层中场强达到一定值时, 载流子跃穿界面的能力增强, 漏电流增加, 聚集在 OOI 处面电荷密度减少, 复合电流减少, 从而引起复合效率的降低.

3.3. 界面的有效势垒高度对复合效率的影响

取有效跳跃距离 $a = 0.6\text{nm}$, 其余数据同图 3, 复合效率随 OOI 有效势垒高度变化如图 4 所示, 从图中可看出, 在有效势垒高度相同情况下, 当外加电压较低时, 器件的复合效率随外加电压变化逐渐增加, 但当外加电压较高时, 复合效率随外加电压增加而减小, 此结果与文献 [11] 的实验结果一致, 其原因在于随电压增加, 器件中总电流增加(见图 3 插图), 则聚集在 OOI 处的面电荷密度随之增加, 因而复合效率增加, 但当电压达到一定程度时, 虽然总电流增加, 但由于场强同时增强, 使得载流子跃穿能力增强, 漏电流增加, 复合电流减小. 在电压不变情况下, OOI 上的有效势垒高度增加时, 复合效率提高, 这是由于势垒高度增加, OOI 有效地控制了载流子跃穿界面的能力, 使大部分载流子聚集在 OOI 处, 故它们形成激子复合发光的概率相应增加.

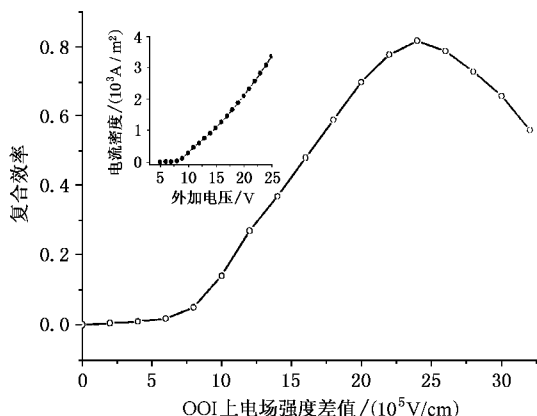


图 3 OOI 处场强突变程度对复合效率的影响

3.4. 有效跳跃距离对复合效率的影响

当所加电压低于 19.5V 时, 复合效率随跳跃距离增大而增大(见图 5), 这是因为随着跳跃距离增大, 由 (11) 式知, 载流子横穿界面概率减小, 漏电流减小, 复合电流增大, 所以复合效率提高了; 当所加电压大于 19.5V 时, 这时随着跳跃距离增大, 复合效

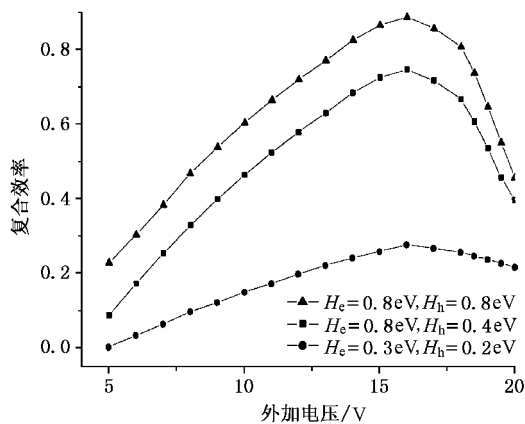


图4 有效势垒高度对复合效率的影响

率却减小,这是由于电压达到此值时,随着跳跃距离增加,隧穿势垒能力增强,即隧穿因子 $Bol(H-eF_1a)$ 足以抵消指数衰减因子 $\exp(-2\gamma a)$,总的趋势是器件中的漏电流增加,复合电流减小,所以电压到达该临界值时,复合效率反而随有效跳跃距离增加而减小。

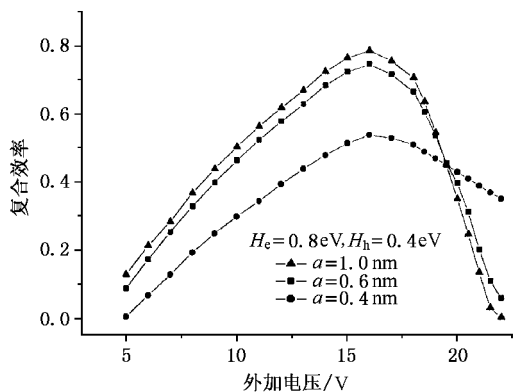
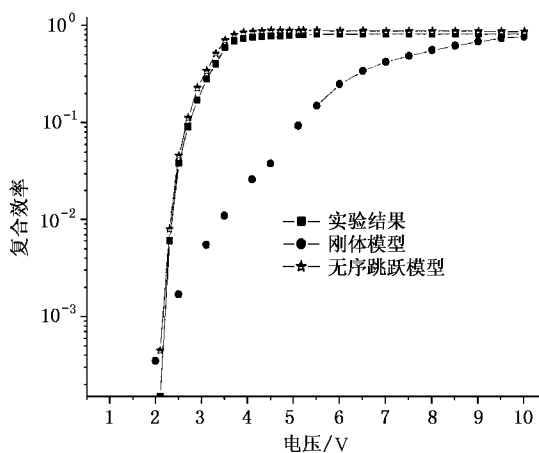


图5 有效跳跃距离对复合效率的影响

最后,我们将无序跳跃理论模型及文献[16]所报道的双层有机发光二极管ITO/PEDOT/PSS(阳极)/TAPB/Alq₃/Mg:Ag实验结果及其刚体理论模型进行了比较(见图6),结果表明无序跳跃理论模型与实验结果比较符合。

图6 两种模型与实验结果的比较($H_c = 0.6\text{eV}$, $H_h = 0.35\text{eV}$, $a = 0.6\text{nm}$)

4. 结 论

建立了双层 OLED 复合发光的无序跳跃理论模型,讨论并解释有机层界面上的电场强度的突变、有效势垒高度、有效跳跃距离对双层 OLED 的复合效率的影响。以上结果表明,有机层界面态形成对双层 OLED 的复合效率产生较大影响,OOI 上场强差值越大,复合效率增大,但差值达到一定极限时,复合效率反而降低;复合效率随有效势垒高度增大而增大;在外加电压小于 19.5V 时(针对 ITO/ α -PPV/Alq₃/Al),复合效率随有效跳跃距离增加。

[1] Tang C W *et al* 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913
 [2] Fowler R H *et al* 1928 *Proc. R. Soc. London Sec. A* **119** 173
 [3] Xu X M *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2380 (in Chinese) [许雪梅等 2002 物理学报 **51** 2380]
 [4] Yang S Y *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1627 (in Chinese) [杨盛谊等 2000 物理学报 **49** 1627]
 [5] Yang S Y *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2529
 [6] Li H J *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2247 (in Chinese) [李宏建等 2001 物理学报 **50** 2247]
 [7] Li H J *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 430 (in Chinese) [李宏建等 2002 物理学报 **51** 430]

[8] Li L *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1536 (in Chinese) [李雷等 1998 物理学报 **47** 1536]
 [9] Yuan B H *et al* 2002 *Chinese Phys.* **11** 21
 [10] Peng Y Q *et al* 2002 *Chinese Phys.* **11** 1076
 [11] Khamtchenkov D V *et al* 1997 *J Appl. Phys.* **81** 6954
 [12] Nikitenko V R *et al* 1997 *J Appl. Phys.* **81** 7514
 [13] Staudigel J *et al* 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 3895
 [14] Bässler H 1993 *Phys. Status Solidi B* **175** 15
 [15] Arkhipov V I *et al* 1995 *Philos. Mag. B* **72** 505
 [16] Book K *et al* 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 2690

Effects of organic/organic interface on recombination efficiency in double-layer organic diodes^{*}

Xu Xue - Mei^{1,2)} Peng Jing - Cui¹⁾ Li Hong - Jian¹⁾ Qu Shu¹⁾ Zhao Chu - Jun¹⁾ Luo Xiao - Hua¹⁾

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

²⁾School of Physics Science and Technology, Central South University, Changsha 410083, China)

(Received 15 January 2003; revised manuscript received 31 March 2003)

Abstract

A disorder hopping model for carriers recombination at organic/organic interface (OOI) in double-layer organic light emitting diodes (OLEDs) was presented. According to the structure of an OOI as well as spatial and energetic disorder of hopping states, it was more reasonable to use the disorder hopping model than to use the Fowler-Nordheim formalism. It was shown that the carriers hopping distance, the effective barrier height and the electric field contribution had heavy effects on recombination efficiency. Firstly, when the applied voltage was less than 19.5V (in double-layer OLEDs ITO/ α -NPD/Alq₃/Al), recombination efficiency increased with the increase of hopping distance, while the applied voltage was larger than 19.5V, it decreased with the increase of hopping distance; secondly, it also increased with the increase of effective barrier height at OOI; Finally, it increased with the increase of differences of electric field at OOI, while it decreased when the value of differences of electric field reached 24×10^5 V/cm. These results were consistent with some experiments.

Keywords: organic/organic interface, double layer organic diodes, recombination efficiency, effective barrier height, disorder hopping model

PACC: 7860