

聚合物掺杂有机小分子发光二极管的电致发光与杂质陷阱效应^{*}

聂海^{1)†} 张波¹⁾ 唐先忠¹⁾

1) 电子科技大学微电子与固体电子学院, 成都 610054)

2) 成都信息工程学院, 成都 610225)

(2006 年 4 月 3 日收到, 2006 年 5 月 17 日收到修改稿)

在新型空穴传输聚合物聚 TPD (PTPD) 中掺杂电子传输有机小分子荧光染料 Rubrene 制成薄膜器件, 考察了不同掺杂浓度以及不同薄膜厚度器件的电致发光性能. 结果表明存在杂质陷阱效应. 基于固体中双注入理论, 假设杂质陷阱限制在分立能级上, 通过求解泊松方程, 得到了掺杂器件 $J-V$ 特性解析模型. 该模型的计算值与实验结果一致.

关键词: 电致发光, 掺杂, 陷阱效应

PACC: 4270J, 7280L, 7360

1. 引言

近几年, 由于共轭聚合物的发展, 有机聚合物电致发光的研究也十分活跃^[1-5]. 聚合物 LED 器件以它发光效率高、制造成本低、颜色丰富和大面积显示等优势, 其商业化前景十分诱人. 当然, 目前要解决的关键问题是如何提高器件的效率和稳定性. 改善器件性能的方法较多, 其中提高材料的稳定性和优化器件结构是最基本的方法. 在我们先前的工作中, 制备了新型的空穴传输聚合物聚 TPD (PTPD)^[6], 制作了聚合物/有机小分子异质结掺杂型双层电致发光器件. 由于 PTPD 有较高的热稳定性和成膜性以及荧光染料掺杂效应, 使得器件的效率和稳定性有了很大提高^[7,8], 并且研究了该掺杂器件的发射机理^[9], 认为是载流子陷阱和 Förster 能量转换过程的共同作用. 然而, 要想得到实用的异质结掺杂型双层电致发光器件, 首先要解决发光材料和载流子输运层材料与掺杂材料之间的能级匹配问题. 此外, 制备多层结构的工艺也比较复杂; 其次还要解决有机层之间的稳定性以及小分子有机材料的结晶问题, 它们会影响器件寿命等; 此外, 在多层结构中, 有机层

间的界面态增多, 这给分析器件的稳定性以及寻找影响器件寿命的因素等带来困难. 鉴于上述原因, 选择单层结构的聚合物有机发光器件也许更容易使其进入实用化.

对于单层结构而言, 其致命的弱点在于电致发光强度和发光效率相对较低. 因此, 通过在聚合物中掺入有机发光材料^[10,11] (聚合物或有机小分子), 简化制膜工艺, 通过甩膜或浸渍提膜等方法完成, 还可通过改变聚合物的聚合度来改变能带结构, 使它们之间发生能量和电荷转移, 来提高有机发光强度和发光效率^[12,13]. 同时, 通过掺杂方法, 获得一些新的发光现象 (有机染料掺杂是目前实现彩色显示的重要途径). 鉴于上述特点, 单层结构的掺杂聚合物电致发光器件受到人们的普遍重视. 染料掺杂的有机发光二极管通常认为是发生了能量传递^[14-16]; 同时, 随着掺杂浓度的变化, 主发光体 (基质) 和客发光体 (杂质) 会出现互换现象, 并指出: 掺入的染料 (客发光体) 会在主发光体能隙中引入分立能级, 因此, 研究聚合物掺杂小分子的杂质陷阱效应对于提高器件的发光效率和稳定性具有重要意义.

现在, 国内外文献已有报道包括陷阱效应的一些器件 $J-V$ 特性模型^[17-20]. 本文进一步考虑包括掺

^{*} 四川省重点科技攻关项目 (批准号: 03GG009-002) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: nearhgh@vip.sina.com

杂杂质陷阱情况,基于固体中双注入理论,假设杂质陷阱限制在分立能级上,通过求解泊松方程,得到掺杂器件 $J-V$ 特性解析模型.在实验方法中,我们采用 PTPD 作为基质材料和高效荧光材料 Rubrene(红荧烯)为掺杂剂制成聚合物掺杂有机小分子单层薄膜器件,考察器件的电致发光性能并验证 $J-V$ 解析模型的正确性.

2. 理论模型

为简便起见,在理论分析中,我们将限于讨论稳态直流一维平面电流流动,并作下述假设:

- 1) 可以利用能带模型处理注入载流子的特性.
- 2) 器件很薄,电场很高,器件中热生成载流子和由扩散产生的电流分量可以忽略.
- 3) 在阳极上的整个电流由空穴输运,在阴极上的整个电流由电子输运.
- 4) 杂质陷阱被限制在分立能级上.
- 5) 载流子迁移率不随电场和温度变化.

有机电致发光二极管是按空间电荷限制电流(SCLC)的机理工作,即器件内的电流是由有多少空间电荷注入到有机体系来决定的.在双载流子器件中,空间电荷限制电流可由求解泊松方程和电流输运方程以及边界条件得出.

$$\frac{dE}{dx} = \frac{q}{\epsilon_s \epsilon_0} [p(x) + p_t - n(x) - n_t], \quad (1)$$

$$J = q\mu_n nE + q\mu_p pE, \quad (2)$$

$$V = \int_0^d E dx, \quad (3)$$

其中 E 为电场强度, ϵ_s 是材料的电介常数, ϵ_0 是真空电介常数, d 为薄膜厚度, V 是施加在有机薄膜上的直流电压, μ_n 和 μ_p 分别为电子和的空穴迁移率, $n(x)$ 和 $p(x)$ 分别为电子和空穴的密度, n_t 和 p_t 分别为电子和空穴的陷阱密度.

式中电子和空穴密度 n 和 p 可以表示成

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right), \quad (4)$$

$$p = N_v \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{kT}\right), \quad (5)$$

其中 N_c 为导带上有效态密度, N_v 为价带上有效态密度, E_F 为费米能级.

在没有陷阱电荷的情况下, n_t 和 p_t 均为零,通过求解方程(1)–(3)很容易推导出著名的平方律^[21]

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_s \epsilon_0 \mu \frac{V^2}{d^3}.$$

在考虑陷阱电荷情况下,陷阱电荷密度表示成

$$n_t = \int_{E_t}^{E_c} \frac{h_n(E, X)}{1 + g_n^{-1} \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} dE, \quad (6)$$

$$p_t = \int_{E_t}^{E_v} \frac{h_p(E, X)}{1 + g_p \exp\left(\frac{E_F - E}{kT}\right)} dE, \quad (7)$$

其中 $h_n(E, X)$ 和 $h_p(E, X)$ 分别表示电子和空穴陷阱的分布函数, g_n, g_p 分别为电子和空穴陷阱态的简并度.

假定杂质陷阱被限制在分立能级上,则有

$$h_n(E, X) = H_{an} \delta(E - E_{tn}) S_n(X), \quad (8)$$

$$h_p(E, X) = H_{ap} \delta(E - E_{tp}) S_p(X), \quad (9)$$

式中 H_{an} 和 H_{ap} 分别为电子和空穴陷阱密度; E_{tn} 和 E_{tp} 分别为电子和空穴的俘获能级; $\delta(E - E_{tn})$ 和 $\delta(E - E_{tp})$ 为 δ 函数; $S_n(X)$ 和 $S_p(X)$ 分别为电子和空穴空间分布函数.

将方程(8)和(9)分别代入方程(6)和(7)得

$$n_t = H_{an} g_n \exp\left(\frac{E_F - E_{tn}}{kT}\right) S_n(X), \quad (10)$$

$$p_t = H_{ap} g_p^{-1} \exp\left(\frac{E_{tp} - E_F}{kT}\right) S_p(X). \quad (11)$$

再将方程(10)和(11)与(1)–(3)联立求解,得到掺杂器件的 $J-V$ 特性杂质陷阱解析模型为

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_s \epsilon_0 \left(\frac{\mu_n}{1 + \theta_n} + \frac{\mu_p}{1 + \theta_p} \right) \frac{V^2}{d^3}, \quad (12)$$

其中

$$\theta_n = H_{an} g_n N_c^{-1} \exp\left(\frac{E_F - E_{tn}}{kT}\right) S_n(X), \quad (13)$$

$$\theta_p = H_{ap} g_p^{-1} N_v^{-1} \exp\left(\frac{E_{tp} - E_F}{kT}\right) S_p(X). \quad (14)$$

上式已经考虑了陷阱非均匀空间分布的影响,对于均匀空间分布的陷阱, $S_n(X) = S_p(X) = 1$.

3. 实验方法

我们选用的 PTPD 聚合物为 N,N'-二甲基苯-N,N'-二苯基联苯二胺与 9,10-二氯甲基苯的缩合物,化学结构见图 1.按文献[14]的方法制备.器件的制作方法如下:分别将聚合物($M_w = 2.9 \times 10^5$,凝胶色谱法,聚苯乙烯为标样)和 Rubrene 分别溶解于四氢呋喃溶液,然后配制成一定浓度的混合溶液.再将配好的溶液过滤后用 KW-4A 型均胶机旋涂(3000 r/min,

20 s)在经过清洗镀有透明氧化铟锡(ITO)阳极的玻璃($10 \Omega/\square$)上,膜层在显微镜下观察,要求均匀平整无气泡,膜厚由 alpha step 200 台阶测厚仪测出,待涂膜干燥后放入 OLED-V 有机多功能高真空成膜设备在 2.66×10^{-3} Pa 下,再将 $m(\text{Mg})/m(\text{Ag})$ 为 10/1 共蒸作为阴极,电极的沉积速率为 5 nm/s,厚度约

为 250 nm,采用 Protek-9100 型膜厚控制仪来监控膜厚,这样制得 ITO/PTPD:Rubrene/Mg:Ag 发光器件.所有器件未经封装,随即进行测试.

电致发光光谱均由日立 850 型荧光分光光谱仪测定,器件的 $I-V$ 特性由实验室自制的电流电压测量系统测量,所有测试均在大气环境下进行.

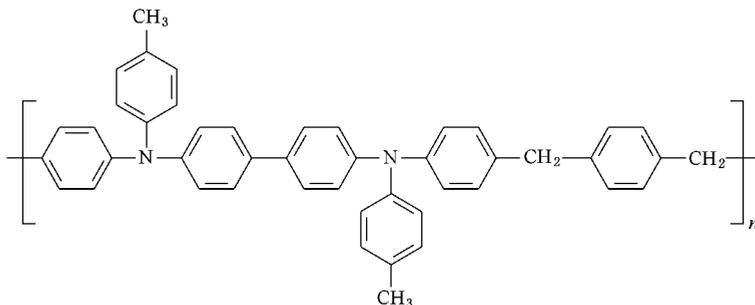


图 1 空穴传输材料 PTPD 的化学结构

4. 结果与讨论

图 2 是掺杂器件的能带结构.在电致发光过程中,掺杂剂能作为一个陷阱俘获空穴或电子.当电流通过器件时,载流子中的空穴或电子被掺杂剂所俘获,并最终和相反的载流子形成掺杂剂分子激子.对于有效的载流子陷阱所需的条件是掺杂剂的 HOMO 能级必须高于主体材料的 HOMO 能级或者掺杂剂的 LUMO 能级必须低于主体材料的 LUMO 能级^[15].图 2 为所制掺杂器件的能带结构图,Rubrene 分子的 HOMO 能级是 -5.4 eV,分别高于 PTPD 的 -5.5 eV;并且,Rubrene 分子的 LUMO 能级也均低于 PTPD 的 LUMO 能级,从而,在 PTPD:Rubrene 器件中,Rubrene 分子能有效的俘获空穴和电子.

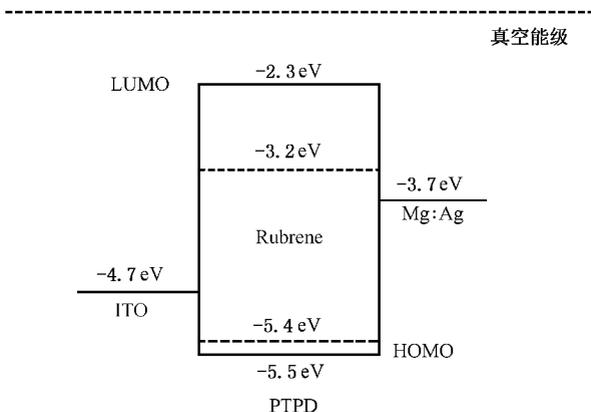


图 2 掺杂器件的能带结构图

图 3 不同掺杂浓度下器件的 EL 发射光谱.无论是低掺杂还是掺杂浓度较高时,在发射光谱中都有两个发射峰:455 nm 附近的来自 PTPD 的发光,560 nm 左右对应的是 Rubrene 的发射峰,由图 3 可见主要是 Rubrene 的本征发射和少部分的 PTPD 发射.随着掺杂浓度的提高,PTPD 峰值很快地减小,直至猝灭.这是由于 PTPD 的带隙(3.2 eV)比 Rubrene 的带隙(2.2 eV)宽,它们的 HOMO 能级差不多,而 Rubrene 的 LUMO 能级比 PTPD 低,如图 2 所示,所以,从负电极注入的电子进入 Rubrene 导带比进入 PTPD 的导带容易得多,造成 Rubrene 导带的电子浓度远高于 PTPD 导带的电子浓度,而从正电极注入

的空穴进入 Rubrene 和 PTPD 价带的难易程度差不多,于是由 Rubrene 导带的电子和价带的空穴复合的概率比 PTPD 大得多,电子直接注入到 Rubrene 的

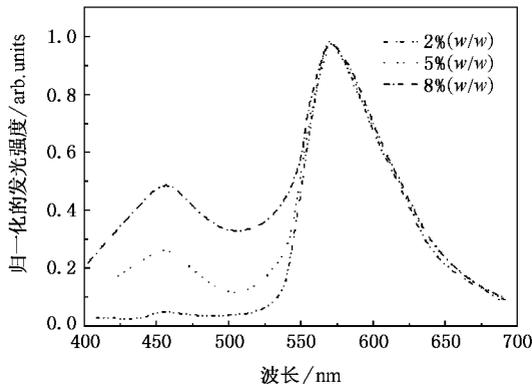


图 3 不同掺杂浓度下器件的 EL 发射光谱图

LUMO 能级上,并且由于 Rubrene 分子间距离比较大,因此电子可以在该层停留较长的时间,从而 Rubrene 分子可以作为电子陷阱,并最终与从空穴传输层 PTPD 注入的空穴相遇而复合形成激子,另外,进入 Rubrene 的电子中也可能有少部分在电场的加速下,进入 PTPD 的 LUMO 能级,这部分电子与空穴复合形成 PTPD 激发态,PTPD 激子中的大部分能量再经过能量传递机理将能量传递给 Rubrene 分子从而形成 Rubrene 激子,并与通过载流子俘获机理而形成的激子共同构 Rubrene 分子发射;PTPD 激子中少部分直接跃迁到基态产生 PTPD 发射,这在 EL 光谱中 455nm 左右看到较小的 PTPD 峰得到印证.因此,其 EL 主要是 Rubrene 的发光.

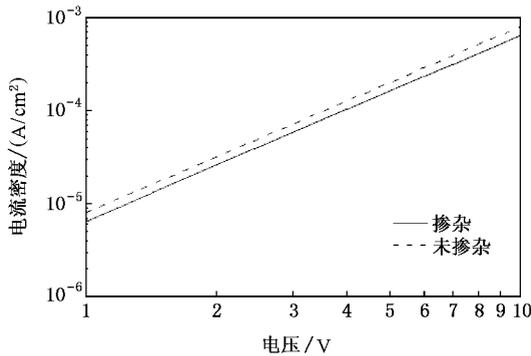


图 4 由方程(12)计算的掺杂和未掺杂器件的 $J-V$ 特性

图 4 由方程(12)计算的掺杂和未掺杂器件的 $J-V$ 特性,其中的参数取值为: $\epsilon_s = 3$, $d = 100$ nm, $\mu_n = 3 \times 10^{-5}$ cm²/V·s, $\mu_p = 3 \times 10^{-7}$ cm²/V·s, $\theta_n = 0.4$, $\theta_p = 0.6$. 与平方律比较,掺杂器件陷阱解析模型(12)的 $J-V^2/d^3$ 关系并没有改变,掺杂主要改变的是器件中有机层的有效载流子迁移率[$\mu_{n,p} \rightarrow \mu_{n,p}(1 + \theta_{n,p})$],因子 $\theta_{n,p}$ 越大(对应的是掺杂浓度越大),载流子的有效迁移率越小,从而,在相同偏压下,电流越小.该模型也印证了 von Malm 等提出的掺杂剂分子引起陷阱,从而不可避免地导致载流子迁移率的下降^[22]的结论.从图 4 分析 $J-V$ 特性也可以看出,掺杂分子在发光层中具有载流子陷阱作用,存在载流子的俘获过程,随着电压的升高,陷阱被逐渐填满,使得陷阱的俘获概率变小,造成穿过器件的电流增加.同时,我们也看出,分立陷阱能量水平($E_F - E_{in}$)或($E_{ip} - E_F$)呈指数关系,而陷阱密度(H_{an} 或 H_{ap})呈线性关系,因此,我们可以得出结论: $J-V$ 关系曲线受分立陷阱能量水平的影响比陷阱密度更大.

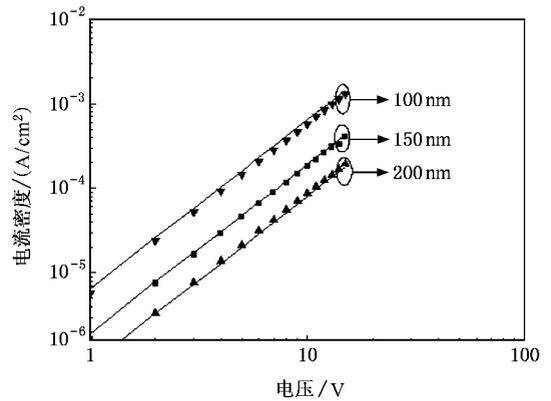


图 5 不同薄膜厚度掺杂器件在 8%(w/w)掺杂浓度下模型计算值(实线)与实验值(符号)的比较

图 5 是不同薄膜厚度掺杂器件 $J-V$ 特性模型计算值与实验值的比较.实线代表模型计算得到的 $J(V)$ 曲线,其中的参数取值为: $\epsilon_s = 3$, $\mu_n = 3 \times 10^{-5}$ cm²/V·s, $\mu_p = 3 \times 10^{-7}$ cm²/V·s, $\theta_n = 0.4$, $\theta_p = 0.6$,膜厚 d 分别取 100 nm, 150 nm 和 200 nm.符号是在掺杂浓度为 8%(w/w),膜厚分别为 100 nm, 150 nm 和 200 nm 条件下实测得到的 $J(V)$ 值.通过比较,可以看出,模型计算值与实验值符合得相当好.从图 5 也可以得出结论:随着膜厚的增加, $J-V$ 曲线整体下移,斜率不变,即随着膜厚的增加,一定偏压下,电流密度减小.

5. 结 论

我们在新型空穴传输聚合物聚 TPD(PTPD)中掺杂电子传输有机小分子荧光染料 Rubrene 制成薄膜器件.考察了不同掺杂浓度和不同薄膜厚度器件的电致发光性能,通过分析掺杂器件的能带结构和 EL 发射光谱,得到了掺杂分子在发光层中具有载流子陷阱作用并存在载流子的俘获过程的结论.基于固体中双注入理论,假设杂质陷阱限制在分立能级上,通过求解泊松方程,推导出了掺杂器件 $J-V$ 特性解析模型.从该陷阱模型得出如下结论:掺杂主要引起器件中有机层的有效载流子迁移率的改变,对应的是掺杂浓度越大,载流子的有效迁移率越小,从而,在相同偏压下,电流越小;同时, $J-V$ 特性曲线对分立陷阱能量水平比陷阱密度更敏感.

我们希望能直接在模型中引入掺杂浓度参数表达,这将在进一步的工作中进行.

- [1] Sirringhaus H , Tessler N , Friend R H 1998 *Science* **280** 1741
- [2] Burroughes J H 1998 *Nature* **395** 257
- [3] Liedenaub C , Croonen Y , Van de Weijer P *et al* 1998 *Synth. Met.* **91** 109
- [4] Friend R H , Gymer R W , Holmes A B , Burroughes J H , Marks R N , Taliani C *et al* 1999 *Nature (London)* **397** 121
- [5] Sun S J , Teng F , Xu Z 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3934 (in Chinese)
[孙世菊、滕枫、徐征 2004 *物理学报* **53** 3934]
- [6] Nie H , Tang X Z , Li Y X 2004 *Chinese of Appl. Chem.* **21** 415 (In Chinese) [聂海、唐先忠、李元勋 2004 *应用化学* **21** 415]
- [7] Nie H , Zhang B , Tang X Z 2005 *Journal of Optoelectronics · Laser* **16** 1050 (in Chinese) [聂海、张波、唐先忠 2005 *光电子·激光* **16** 1050]
- [8] Nie H , Zhang B , Tang X Z *Chinese Physics* (050381 Under review)
- [9] Nie H , Zhang B , Tang X Z 2005 *Chinese Journal of Semiconductors* **26** 1778 (in Chinese) [聂海、张波、唐先忠 2005 *半导体学报* **26** 1778]
- [10] Burrows P E , Forrest S R , Sibley S P *et al* 1996 *Appl. Phys.* **69** 2959
- [11] Hamada Y , Kanno H , Tsjioka T *et al* 1999 *J. Appl. Phys. Lett.* **75** 1682
- [12] Lee T , Park O , Cho H *et al* 2001 *Chem. J. Appl. Phys.* **1** 362
- [13] Ohmori Y , Kajii H , Sawatani T *et al* 2001 *Thin Solid Films* **393** 407
- [14] Pongpun P , Oh H , Shen Y *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2403
- [15] Ding X M , Hung L M , Cheng L F *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2704
- [16] Chkoda L , Heske C , Sokolowski M *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1093
- [17] Vikram K , Jain S C , Kapoor A K *et al* 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 1283
- [18] Jain S C , Ashok K K , Wim G , Poortmans J , Mertens R 2003 *J. Appl. Phys.* **92** 3752
- [19] Chiguvare Z , Dyakonov V 2004 *Physical Review* **70** 235207-1
- [20] Peng Y Q , Zhang F J , Tai X S *et al* 2002 *Chin. Phys.* **11** 1076
- [21] Mott N F , Gurney R W 1964 *Electronic Processes in Ionic Crystals* (New York) 168
- [22] von Malm N , Steiger J , Schmechel R , von Seggern H 2001 *Appl. Phys.* **89** 5559

Electroluminescence of polymer doped small-molecules light-emitting diodes and the effects of doping trap^{*}

Nie Hai^{1,2,†} Zhang Bo¹⁾ Tang Xian-Zhong¹⁾

¹ *School of Microelectronics and Solid-State Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China*

² *Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China*

(Received 3 April 2006 ; revised manuscript received 17 May 2006)

Abstract

Polymer doped small-molecule light-emitting diodes have been fabricated using a novel PTPD (poly-TPD) as the hole transport material and the highly fluorescent rubrene as the dopant. Electroluminescent characteristics are studied at different doped concentrations and different film thicknesses. The results indicate the presence of doping trap effect. It is assumed that the traps are limited at discrete levels. Based upon the double-carrier injection theory, an analytical model of *J-V* characteristics of doped device is deduced by solving the Poisson equation. Calculated data of this model are consistent with our experimental results.

Keywords: electroluminescence, doping, trapping effect

PACC: 4270J, 7280L, 7360

^{*} Project supported by the Key Project of Science and Technology of Sichuan Province, China (Grant No.03GG009-002).

[†] Corresponding author. E-mail: nearhgh@vip.sina.com