

有机电致发光器件的动态电学特性*

张秀龙 杨盛谊† 姜志东 侯延冰

(北京交通大学光电子技术研究所, 发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044)

(2006 年 7 月 10 日收到, 2006 年 7 月 24 日收到修改稿)

利用交流阻抗谱技术, 研究了有机发光二极管 ITO/Alq₃(90 nm)/Al 的载流子传导机理. 根据器件对不同频率的响应曲线及其等效电路模型, 该器件可看作是由并联的电阻 R_p 和电容 C_p , 再与电阻 R_s 串联而成, 并根据实验数据求出了 R_p , C_p 和 R_s 的数值. 实验结果表明器件的载流子传输机理属于指数分布式的陷阱电荷限制电流, 其介电弛豫时间随偏压的增加而逐渐减小.

关键词: Alq₃, 陷阱电荷限制电流, 交流阻抗谱, 有机发光二极管

PACC: 7280L, 7860F, 7360R

1. 引 言

Tang 报道的有机小分子薄膜双层结构器件掀起了有机发光二极管(OLEDs)的研究热潮^[1]. 由于 OLEDs 具有驱动电压低、发光亮度高、主动发光、发光颜色丰富、制备工艺简单以及适合大面积生产等优点, OLEDs 被认为是平板显示器件的最重要竞争对手. 八羟基喹啉铝(Alq₃)一直是人们关注的焦点, 其良好的成膜性、较高的发光效率及稳定性等特性, 已促使有机电致发光器件进入到了实用阶段. Alq₃ 作为发光层或电子传输材料常被用于研究有机电致发光的机理和开发高性能的器件^[2]. 电致发光器件的高效率取决于电子和空穴的有效注入及有效复合. 对于 EL 器件中载流子的注入机理, 因器件结构和材料的不同而有所不同, 人们进行了大量的研究, 建立了许多理论模型^[3-9], 如柯达公司基于无序理论研究了二苯胺及二苯基甲胺掺杂聚合物的空穴注入, 认为载流子是通过跳跃的形式传输的, 并认为这种跳跃是在附加能量和位置混乱的非离域态的状况下发生的^[3]. Parker^[4]认为载流子在有机材料 MEH-PPV 与电极界面处的注入机理为 Fowler-Nordheim 注入模式, 等等. 众所周知, 对载流子注入和传导机理、激子的形成及复合, 以及金属与半导体界面接触特

性的深入研究是开发高性能器件的基础.

对于电致发光器件研究得比较多的是其静态电学特性, 对其动态特性的研究相对较少. 静态是动态的特殊情况, 因此, 对器件动态电学性质的研究更能直接揭示出界面处载流子的注入机理及器件的发光机理. Parker^[8]研究了在不同金属电极条件下器件 ITO/MEH-PPV/Metal 的直流 $I-V$ 特性, 并用隧穿模型解释了其电学传导现象. Baldo 等人^[9]研究了 Alq₃ 器件在不同阴极下金属/半导体界面的电荷传输特性, 建立了界面注入受限模型. Roy 等人^[10]用交流阻抗谱分析了有机层的阻抗和容抗成分, 认为它由电阻和电容并联而成. Meier 等人^[11]利用交流阻抗谱详细研究了聚合物 PPV 发光二极管在不同偏压及温度下的电容-电压特性. Marai 等人^[12]研究了聚合物 AVB 的电荷传导机理及其介电性能. 对电极与有机层界面性能的研究, 交流阻抗谱技术无疑是各种表面和界面分析手段中最强有力的工具之一. 该方法具有频率范围广、对体系扰动小的特点, 是研究电极过程动力学、电极表面现象以及测定固体电解质电导率的重要工具.

有机单层电致发光器件电极处的载流子注入机理到底是怎么样的? 其动态特性又如何? 为此, 本文通过利用电学阻抗测试手段, 并结合直流静态特性, 根据等效电路模型对二极管 ITO/Alq₃/Al 中载流

* 国家重点基础研究专项基金(批准号: 2003CB314707), 国家自然科学基金(批准号: 60406006 和 10434030), 教育部留学回国人员科研基金(批准号: S27)和北京市自然科学基金(批准号: 2062019), 以及北京市科技新星计划(批准号: 2006B20)资助的课题.

† E-mail: syyang@bjtu.edu.cn

子传导和注入机理以及金属/半导体的界面接触特性进行了深入分析,确认了有机发光二极管 ITO/Alq₃(90nm)/Al 的电荷传导模型,表明器件的载流子传输机理属于指数分布的陷阱电荷限制电流.同时研究了有机半导体层的介电性能和金属/半导体界面极化效应等相关问题,并进一步讨论了器件失效的微观机理.

2. 实 验

实验用的 ITO 玻璃在使用前依次用酒精、丙酮进行超声清洗,每次超声清洗 20 min 左右,之后用去离子水冲洗干净放入真空烘箱中烘干.在经过清洗处理的 ITO 基底上依次蒸发沉积 Alq₃ 和金属电极 Al.在高真空条件下,Alq₃ 以 0.25 Å/s 的速率沉积在未加热的 ITO 玻璃衬底上,厚度约为 90 nm;Al 电极在 3×10^{-3} Pa 下沉积在 Alq₃ 薄膜上,器件的有效面积为 12 mm².所施加的交流信号频率变化范围从 1 Hz 到 10⁵ Hz,直流偏压变化范围为 -2—8 V.所有电学性能测试均在室温下进行.

3. 结果和讨论

首先,我们测量了器件 ITO/Alq₃(90nm)/Al 的电流-电压(I - V)特性,如图 1 所示.可见,在低电压区域($V < 4.5$ V 时),电流随着电压的升高而相应呈线性增长,这表明金属电极与有机半导体层的界面接触是欧姆接触,而非肖特基接触^[13];低电压区域的电流与电压基本满足电阻接触特性(幂指数为 1),电流密度为 $J = qn_0V/d$.其中 q 为电子电荷, μ 为载流子迁移率, n_0 为自由电荷密度.我们知道,当有机材料中不存在陷阱时,随着电场强度的增加,电流密度 J 受半导体内空间电荷的限制并与电压 V 的平方成正比,即出现所谓的空间电荷限制电流(Space-charge limited current, SCLC).其表达式为

$$J = \frac{9\epsilon\epsilon_0\mu V^2}{8d^3}, \quad (1)$$

其中 J 为空间电荷限制电流密度, d 为有机薄膜层的厚度, ϵ_0 为真空介电常数, ϵ 为有机薄膜的相对介电常数, μ 是载流子迁移率, V 是施加在有机薄膜上的电压.

从图 1 可看出,当电压超过某一阈值($V > 4.5$ V)时,电流是超线性增加的,幂指数明显大于 2,表

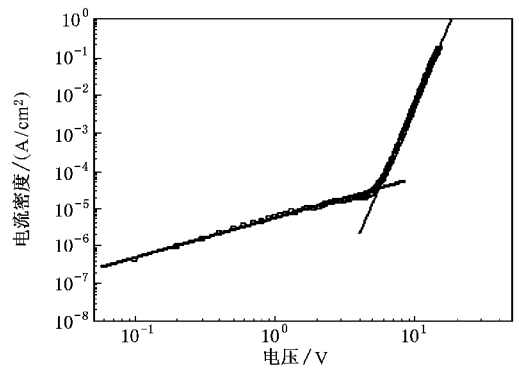


图 1 器件 ITO/Alq₃(90nm)/Al 的电流密度-电压特性曲线

明它的传导机理不是常规的空间电荷限制电流,而应属于指数式分布的缺陷态模型^[14-16],即陷阱电荷限制电流(Trap-charge limited current, TCLC).

当有机半导体中存在着某一种载流子(此处为电子)的陷阱且它(电子)的传导机理占主导地位时,(1)式就变为

$$J = \frac{KV^{m+1}}{d^{2m+1}}, \quad (2)$$

此式即为高场下含有指数分布的陷阱电荷限制电流(TCLC)的表达式^[17].式中 K 为有机薄膜的比例常数, $m = E_t/kT$ 其中 k 为 Boltzman 常数, T 为器件工作时的绝对温度, E_t 表示陷阱离导带能级的距离).(2)式中的 m 值可由图 1 中拟合曲线的斜率得到(此处分别为 1.00 和 8.06).出现上述 m 值很大的原因有三:一是高电场作用下少子(空穴)的注入;二是电子向陷阱的注入;三是电子迁移率 μ 与电场强度关系密切^[18].

那么,器件的动态电学特性又如何呢?为此,我们测量了该器件的交流阻抗谱,如图 2 所示(所施加的交流信号的频率变化范围为 1 Hz—10⁵ Hz).

从图 2 中,可看出阻抗数值随着直流偏压的增加而减小,当直流偏压达到 2 V 以上时能得到完整的半圆,其半径为 $\frac{R_p}{2}$.从阻抗图中我们可以得到 Alq₃ 单层器件的等效电路,如图 2 中的插图所示.图中 R_s 是金属电极与 Alq₃ 半导体材料的界面接触电阻,大约为 35Ω.由于其接触是欧姆接触,因此其间的电容非常小,可以忽略不计. R_p 是半导体对流过器件的电流产生的电阻, C_p 是器件的电容.整个器件的等效电路由一个电阻与并联的电阻和电容相串联而成.

由等效电路图我们可以得到整个器件阻抗的计

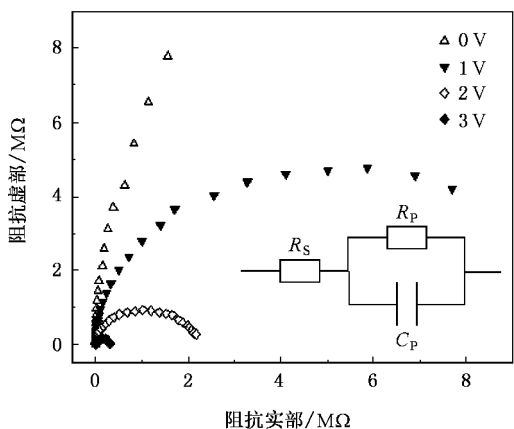


图 2 器件 ITO/Alq₃(90nm)/Al 的交流阻抗谱,插图为其等效电路图

算表达式为

$$Z = Z' + iZ'' \quad (3)$$

其中 Z' 和 Z'' 分别为阻抗的实部和虚部, R_p 和 C_p 隐含在下式中:

$$Z' = R_s + \frac{R_p}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (4)$$

$$Z'' = -\frac{\omega\tau R_p}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (5)$$

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_p}, \quad (6)$$

$$\tau = R_p C_p. \quad (7)$$

此处 τ 为介电弛豫(放宽)时间.由上述关系式中阻抗实部和虚部满足的方程式 $\left[Z' - \left(R_s + \frac{R_p}{2} \right) \right]^2 +$

$(Z'')^2 = \left(\frac{R_p}{2} \right)^2$,可知阻抗图 2 中的圆心坐标在 $\left(R_s + \frac{R_p}{2}, 0 \right)$ 处,其半圆的半径为 $\frac{R_p}{2}$. R_p 数值可由图中直接得到,由 $C_p = (\omega_p R_p)^{-1}$ 进而可以求出 C_p 的数值(ω_p 为半圆顶点对应的角频率). R_p 数值随着直流偏压的增加而逐渐减小, C_p 的数值保持不变,大约为 7.75 nF. 由于 Alq₃ 电介质的极化弛豫特性属于德拜弛豫^[19]且满足 $\omega_p \tau = 1$,由(7)式可知,在这一过程中介电弛豫时间是逐渐减小的,这与文献^[19]的报道是一致的.

图 3 为五种不同频率下阻抗数值随直流偏压变化的关系曲线图.随着频率的增加阻抗数值逐渐减小,在一定频率下阻抗值在某一直流偏压范围内几乎不发生改变,当电压增加到一定数值时,阻抗值随直流偏压的增加而逐渐减小;频率固定在 100 kHz

时,在 -2 V—+8 V 电压范围内阻抗数值几乎不发生变化.

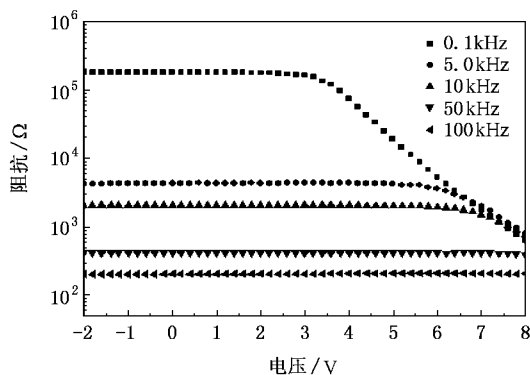


图 3 器件 ITO/Alq₃(90nm)/Al 在不同频率下的阻抗-电压特性曲线

事实上,由(4)和(7)两式可以得到 C_p 和 R_p 的表达式

$$R_p = (Z' - R_s) + \frac{(Z'')^2}{(Z' - R_s)}, \quad (8)$$

$$C_p = -\left(\frac{1}{\omega R_p} \right) \cdot \left(\frac{Z''}{(Z' - R_s)} \right). \quad (9)$$

根据(8)和(9)式可求得 C_p 的数值,如图 4 所示.从图 4 可以看到在 100 kHz 时, C_p 数值几乎保持不变(大约为 8.0 nF)而与所施加的电压无关,这与空间电荷限制电流理论是相符的,器件中的总电荷等于 $C_p V^{[20]}$.

当固定频率在 5.0 kHz 以上时,在 -2 V—+7 V 的电压范围内 C_p 的数值为一常数,这是由于 Alq₃ 层被全部耗尽的原因. Alq₃ 层在这一电压范围内充当电容器的介电层,其电容量的几何表达式为 $C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d}$. 根据已知条件,取 $\epsilon_r \approx 6.7$, $S \approx 12 \text{ mm}^2$ 和 d

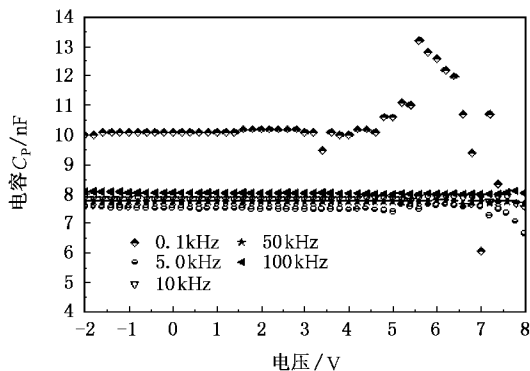


图 4 器件 ITO/Alq₃(90nm)/Al 在不同频率下的电容-电压特性曲线

$\approx 90 \text{ nm}$, 我们计算得到 C 的值为 7.91 nF , 该数值与实验数据是相符的.

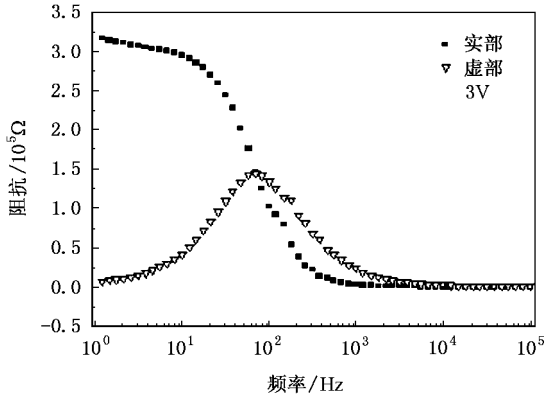


图5 器件 ITO/Alq₃(90nm)/Al 的阻抗实部及其虚部随频率的变化曲线(3 V 偏压下)

图5是在3 V的偏压下器件 ITO/Alq₃(90nm)/Al 的阻抗的实部及其虚部随频率的变化曲线. 由图5同样能够得到等效电路图及阻抗的计算表达式. 由德拜理论可知, 在交变电场下, 电介质表面会发生极

化现象. 实验显示, 在金属与 Alq₃ 有机半导体界面处的电偶极子层中的分子在低频下会发生界面极化^[21]. 由于极化现象在金属/Alq₃ 界面处形成电偶极子层, 引起界面处的注入势垒增大导致载流子注入效率降低, 进而会影响器件的性能, 这也是器件失效的一个重要因素.

4. 结 论

我们研究了 ITO/Alq₃(90 nm)/Al 发光二极管的动态电学特性, 其载流子传输机理属于含有指数分布式的陷阱电荷限制电流模型. 根据交流阻抗谱及等效电路模型, 该器件可看作是由并联的电阻 R_p 和电容 C_p 与电阻 R_s 相串联而成. 在低电压下 C_p 数值与所施加的偏压无关, 其数值几乎保持不变. 根据德拜弛豫, 发现其介电弛豫时间 τ 随偏压的增加而减小. 在低频条件下, Alq₃ 薄膜表面会发生极化现象, 正是由于这种极化现象引起界面势垒增大, 导致载流子注入效率降低而使得器件失效.

- [1] Tang C W, VanSlyke S A 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913
- [2] Matsumura M, Ito A, Miyamae Y 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 1042
- [3] Borsenberger P M, Gruenbaum W T, Magin E H 1996 *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** 2698
- [4] Parker I D 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 1615
- [5] Yang S Y, Xu Z, Wang Z J, Hou Y B, Xu X R, Zhang X Q 2002 *Science in China (ser. E)* **32** 191 (in Chinese) [杨盛谊、徐征、王振家、侯延冰、徐叙、张希清 2002 中国科学(E 辑) **32** 191]
- [6] Li H J, Peng J C, Xu X M, Qu S, Xia H, Luo X H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 430 (in Chinese) [李宏建、彭景翠、许雪梅、瞿述、夏辉、罗小华 2002 物理学报 **51** 430]
- [7] Xu X M, Peng J C, Li H J, Qu S, Luo X H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2380 (in Chinese) [许雪梅、彭景翠、李宏建、瞿述、罗小华 2002 物理学报 **51** 2380]
- [8] Parker I D 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 1658
- [9] Baldo M A, Forrest S R 2001 *Phys. Rev. B* **64** 085201
- [10] Roy Sudipto, Kundu S, Poy S K, Pal A J 2002 *Mater Chem. Phys.* **77** 784
- [11] Meier M, Karg S, Riess W 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 1961
- [12] Marai F, Romdhane S, Hassine L, Majdoub M, Bouchriha H 2003 *Synth. Met.* **132** 117
- [13] Campbell A J, Bradley D D C, Lidzey D G 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 6326
- [14] Shen J, Yang J 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 7706
- [15] Lampert M A 1956 *Phys. Rev.* **103** 1648
- [16] Peng Y Q, Zhang F J, Tai X S, He X Y, Zhang X 2002 *Chin. Phys.* **11** 1076
- [17] Browns P E, Shen Z, Bulovic V, Maccarty D M, Forrest S R 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 7991
- [18] Ma D, Hümmelgen I A, Jing X, Hong Z, Wang L, Zhao X, Wang F, Karasz F E 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 312
- [19] Kim-Seong Hyun, Lim-Sang Chul, Jung-hun Lee, Taehyoung Zyung 2005 *Current Appl. Phys.* **5** 35
- [20] Böttger H, Bryksin V V (Eds.) 1985 *Hopping conduction in solids* (VCH Publisher)
- [21] Chung Dong-Hoe, Hur Sung-Woo, Lee Joon-Ung, Song Min-Jong, Jang Kyung-Uk, Kim Sang-Keol, Cho Hyun-Nam, Kim Tae-Wan 2004 *Current Appl. Phys.* **4** 543

Dynamic electrical characteristics of organic light-emitting diodes^{*}

Zhang Xiu-Long Yang Sheng-Yi[†] Lou Zhi-Dong Hou Yan-Bing

(*Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education, Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China*)

(Received 10 July 2006; revised manuscript received 24 July 2006)

Abstract

The charge carriers conduction mechanism of single-layer device ITO/Alq₃(90 nm)/Al has been studied by impedance spectroscopy. According to the frequency-dependent response and its equivalent circuit model, the device can be interpreted in terms of the equivalent circuit model of a contact resistance R_s in series with a parallel combination of a capacitance C_p and a resistance R_p , and the values of R_p , C_p and R_s can be found from experimental data. Our experimental results confirmed that the charge carriers conduction mechanism of ITO/Alq₃(90 nm)/Al is trap-charge limited current with exponential distribution, and the dielectric relaxation time of the material decreases dramatically with increasing applied bias voltages.

Keywords: Alq₃, trap-charge limited current, impedance spectroscopy, organic light-emitting diodes (OLEDs)

PACC: 7280L, 7860F, 7360R

^{*} Project supported by the National Key Basic Research Special Foundation (Grant No. 2003CB314707), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60406006 and 10434030), and the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, State Education Ministry (Grant No. 527), the Beijing Natural Science Foundation (Grant No. 2062019), and the Beijing NOVA Program (Grant No. 2006B20).

[†] E-mail: syyang@bjtu.edu.cn