

聚合物发光二极管中的负电容效应*

黄文波¹⁾ 曾文进¹⁾ 王 黎¹⁾ 彭俊彪^{1)†}

1) 华南理工大学聚合物光电材料及器件研究所, 广州 510640)

2) 华南理工大学特种功能材料及其制备新技术教育部重点实验室, 广州 510640)

(2007 年 10 月 24 日收到, 2008 年 3 月 3 日收到修改稿)

采用交流阻抗谱技术, 研究了以共轭聚合物 (poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexoxy)-1,4-phenylenevinylene]) (MEH-PPV) 为发光层, 以带有胺基的聚芴共聚物 (poly[(9,9-bis(3'-(*N,N*-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)]) (PF-NR₂) 为电子传输层的发光二极管的交流响应特性. 对于结构为 ITO/PEDOT/MEH-PPV/PF-NR₂/Al 的发光器件, 交流阻抗谱中出现了负电容效应 (negative capacitance), 根据对其 Cole-Cole 图的分析, MEH-PPV/PF-NR₂ 界面的交流响应可用一个 $R_L L$ 并联电路来模拟, 实验结果表明, PF-NR₂ 层既是电子传输层同时又充当了空穴阻挡层的作用, 并给出了解释这种以 PF-NR₂/Al 为阴极的器件效率提高的微观机理.

关键词: PF-NR₂, 聚合物发光二极管, 交流阻抗谱, 负电容效应

PACC: 7860F, 7360R

1. 引言

聚合物发光二极管 (PLED) 属于注入型发光二极管. 在外电压驱动下, 空穴载流子从阳极向发光层中注入, 电子载流子从金属阴极向发光层中注入, 注入的空穴和电子在聚合物发光层内迁移复合形成激子, 然后激子辐射衰减而发光. 因此, 高效、平衡的载流子注入是获得高性能聚合物电致发光器件的关键因素之一. 为解决载流子注入不平衡问题, 通常在阴极和发光层之间引入电子传输层和在阳极与发光层之间引入空穴传输层^[1]. 目前有关载流子注入的理论较多, 其中以空间电荷限制热电子发射注入^[2]和隧穿注入^[3]两种理论为主, 熊绍珍等人^[4,5]在这些理论基础之上对 PLED 的 $I-V$ 特性曲线, 用有内建电场 E_i 的修正 F-N 模型, 或陷阱电荷限制电流 (TCL) 模型进行了模拟分析, 使人们对 PLED 的载流子注入和传输过程有了进一步的认识. 载流子注入的效率取决于界面势垒的高低, 要求选择低功函数的金属阴极材料和高功函数的阳极材料. 为了降低电子的注入势垒, 形成欧姆接触, 一般使用功函数较

低的活泼金属如钙、镁和钡等作为阴极材料. 但这类低功函数的金属易与水、氧反应造成加工的困难, 器件需要严密的包封. 为了实现利用在空气中稳定的金属作接触电极而又能保证高效的电子注入, 人们已做了大量的研究工作, 寻求新型的电子注入电极, 例如 Wu 等人^[6]实现了一种由先后沉积 1—30 nm 厚的 PF-NR₂、以及低阻、高功函数的金属铝构成复合电极, 已可以实现从高功函数金属阴极向聚合物发光层的电子注入, 器件的性能接近甚至部分超过以低功函数金属钡为阴极的器件. 并且, PF-NR₂ 可溶解于极性溶剂如甲醇、水中, 再采用旋涂方式生成薄膜, 可以减少器件制作过程中的蒸镀工序, 简化了工艺, 降低了成本, 对未来 PLED 的商业化将有积极意义. 因此, 研究清楚这种复合阴极对器件载流子注入提高的机理, 乃至对聚合物电致发光器件结构的优化设计与提高器件的发光效率以及未来商业化都有着非常重要的意义.

交流阻抗谱技术在聚合物光电器件研究中已得到广泛的应用, 成为研究聚合物光电器件内部电过程和器件微观结构的一个强有力的工具^[7-11], 人们可以通过器件的交流阻抗谱分析得到起源于器件内

* 国家自然科学基金 (批准号: 90201031, 50573024), 教育部科学技术研究重点项目 (批准号: 104208) 和科技部“973”计划项目 (批准号: 2002CB61340205) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: psjpbpeng@scut.edu.cn

部不同界面不同材料体的电容、电阻和电感特性,得到器件内部的电荷运动以及微观结构等信息,从而揭示出器件工作的物理机理.

2. 实 验

PF-NR₂ 由本实验室合成,其化学结构式如图 1 所示,详细合成方法和材料物理化学性质的表征见文献 [12].

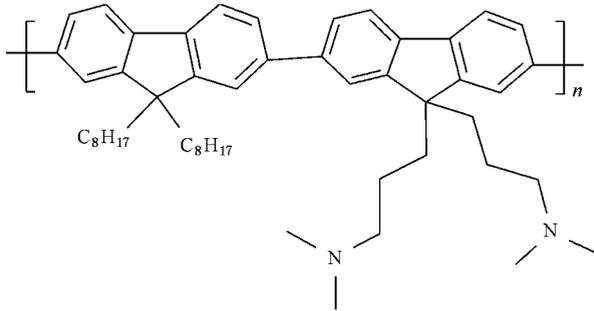


图 1 PF-NR₂ 的化学结构式

实验采用的器件结构为 ITO/PEDOT(50 nm)/MEH-PPV(90 nm)/PF-NR₂(20 nm)/Al(150 nm)(见图 2),器件面积 90 mm². 发光层材料 MEH-PPV 由本实验室合成(数均分子量约 30 万,分子量分布 2.7),用于空穴传输层的 PEDOT 从 BAYER 公司购入. 器件的制备过程为氧化铟锡(ITO)导电基片依次经丙酮、洗涤剂、去离子水和异丙醇超声波清洗,在烘箱烘干后,经低压电离氧轰击处理 10 min,接着以旋转成膜的方式在处理过的基片上旋涂上一层聚乙烯掺有聚苯乙烯磺酸的聚乙氧基噻吩(PEDOT)薄膜,厚度约为 50 nm. 将形成 PEDOT 薄膜的基片放在真空烘箱里以 80℃ 的温度干燥 8 h 以上,然后在充满氮

气的手套箱(Vacuum Atmosphere Co.)里,在 PEDOT 薄膜的上面旋涂生成 MEH-PPV(90 nm)发光层. 薄膜的厚度用 Tencor 公司型号为 Alpha Step-500 表面轮廓仪测定. 待 MEH-PPV 薄膜充分干燥后,再旋涂生成 PF-NR₂ 薄膜(20 nm),接着在低于 10⁻⁴ Pa 的高真空下,蒸镀上金属 Al(150 nm)阴极. 金属电极蒸镀的沉积速度和最终厚度以 Sycon Instrument 公司生产的厚度/速度仪(型号为 STM-100)在线测定.

器件的交流阻抗谱用美国惠普公司的 HP4192A 阻抗分析仪测试. 测试频率范围为 10 Hz—1 MHz,叠加的交流信号幅值为 100 mV. 分别在对器件施加 0 V、1 V、2 V、3 V、4 V 和 5 V 的不同直流偏压下测试.

3. 结果与讨论

如图 2 所示,PF-NR₂ 的 HOMO(最高填充电子轨道)能级为 5.6 eV,其 LUMO(最低空电子轨道)能级为 2.1 eV^[12]. 由此能带结构示意图可以看出,PF-NR₂ 的 HOMO 能级低于 MEH-PPV 的 HOMO 能级,其 LUMO 能级高于 MEH-PPV 的 LUMO 能级,表明在 MEH-PPV 与 PF-NR₂ 的界面,电子从 PF-NR₂ 层向 MEH-PPV 注入时没有势垒阻挡,而空穴从 MEH-PPV 层向 PF-NR₂ 注入时却存在势垒阻挡,即 PF-NR₂ 层在理论上可以起到电子传输与空穴阻挡的双重作用.

图 3(a)是器件在频率范围为 10 Hz—1 MHz,在不同直流偏压下的交流阻抗谱的 Cole-Cole 图(以交流阻抗的实部 Re(Z)为横轴,虚部 -Im(Z)为纵轴)图中频率是隐含的变量,在 X 轴从右至左由小到大(10 Hz—1 MHz)变化. 图中可见,当偏压较大时(≥2 V),低频段的曲线表现为第四象限的一段半圆

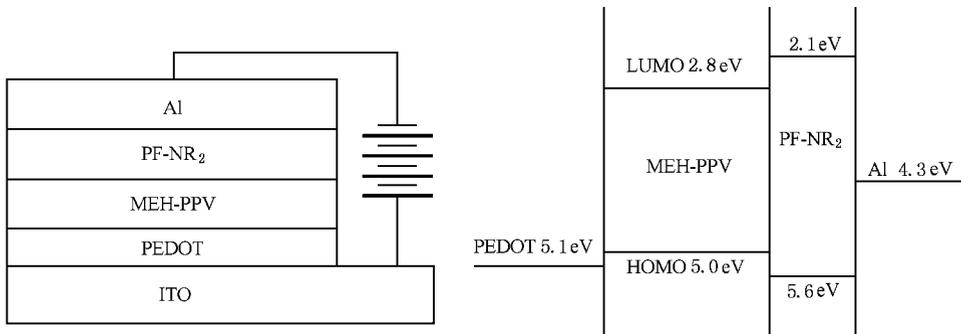


图 2 器件的结构和能级示意图

弧,为了看清楚低频部分的数据,图 3(b)和(c)是图 3(a)的局部放大图,可清楚地看到偏压较大时(≥ 2 V)在低频段,Cole-Cole 图中在第四象限出现了半圆弧,这在单层 MEH-PPV 器件的 Cole-Cole 图中没有出现^[10,11],我们推测这可能是由加入 PF-NR₂ 层引起的效应,这样的数据代表了电阻电感并联电路的频率响应^[13],即该器件在低频出现了电感效应.然而,在这里出现的电感效应和通常电学里的电感具有不同的物理意义,首先,电学里的电感效应是和磁场相联系的,但在我们研究的器件中没有磁场;其次,电学意义下的电感的感抗随频率增加而增加,其表达式为 $|Z| = \omega L$,因此,在高频时感抗将起主要作用.然而,由图 3(b)和(c)可见,电感效应只在低频有效.为了区别于通常意义下电学里的电感效应,对这种类似于平板电容器结构的聚合物半导体器件在低频范围表现出来的电感效应一般称为负电容效应^[8,14-16].负电容效应已在许多电子和光电器件中发现,比如硅二极管^[14],MOS 隧道二极管^[15],有机发光二极管^[8]和含纳米多晶太阳电池^[16].产生负电容效应的微观机理在不同类型的器件中虽然不同,但它们在宏观上却有着共同点,就是表现出电导的惰性,即对交流响应电流滞后于电压.

为了分析含 PF-NR₂ 层器件产生负电容效应的物理机理,我们采用含电感元件的等效电路来分析其交流响应.在这里,用一个 RC 并联电路来模拟 Cole-Cole 图中第一象限的半圆所涉及的电容弛豫过程,用一个 RL 并联电路来模拟第四象限的半圆所涉及到的电感弛豫过程^[8],总的交流等效电路如图 4 所示,其中 R_s 代表 Cole-Cole 图中不同偏压下 $Re(Z)$ 的最小值.

图 4 中的等效电路的解析表达式可表示如下:

$$Z = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_1} + j\omega C_1} + \frac{1}{\frac{1}{R_L} + j\omega L}$$

$$= R_s + \frac{R_1 - j\omega R_1^2 C_1}{1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2} + \frac{\omega^2 R_L L^2}{R_L^2 + \omega^2 L^2}$$

$$+ j\left(\frac{\omega R_L^2 L}{R_L^2 + \omega^2 L^2} - \frac{\omega R_1^2 C_1}{1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2}\right).$$

实部和虚部分别表示为

$$Z' = R_s + \frac{R_1 - j\omega R_1^2 C_1}{1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2} + \frac{\omega^2 R_L L^2}{R_L^2 + \omega^2 L^2};$$

$$Z'' = \frac{\omega R_L^2 L}{R_L^2 + \omega^2 L^2} - \frac{\omega R_1^2 C_1}{1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2}.$$

按图 4 的等效电路的解析表达式对图 3 中的测

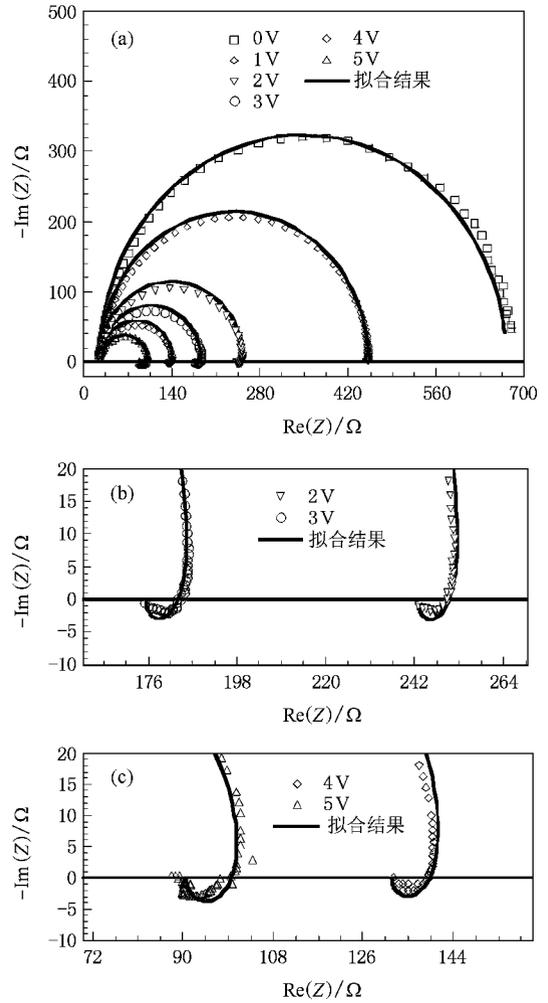


图 3 器件在不同偏压下的 Cole-Cole 图和负电容效应(横轴 $Re(Z)$ 是器件交流阻抗的实部,纵轴 $-Im(Z)$ 是器件交流阻抗的虚部)

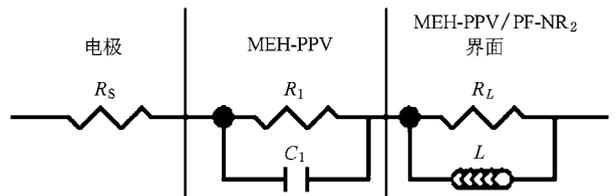


图 4 器件的交流等效电路

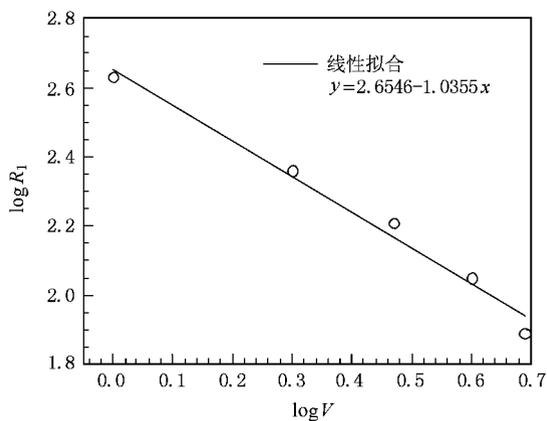
量数据进行参数拟合,拟合参数结果列于表 1 中,按照拟合参数的等效电路模拟的曲线如图 3 中的实线所示,可以看出,测量结果和模型符合得比较好,表明该等效电路(图 4)是符合实际的.

拟合的结果表明,电阻 R_1 随偏压的增加而急剧减小,根据空间电荷限制电流遵守的 Mott-Child 定

表 1 不同偏压下基于实验数据的等效电路拟合参数

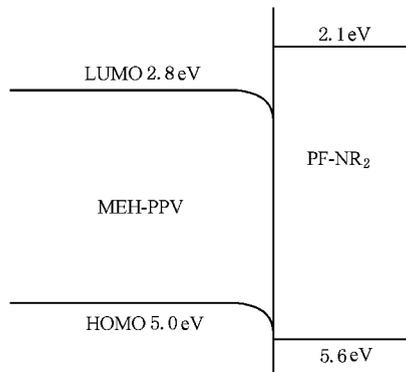
偏压/V	R_s/Ω	R_1/Ω	C_1/nF	R_L/Ω	L/mH
0	13	646.8	26.6	11	—
1	13	428.2	25.9	11	—
2	13	229.6	27.1	12	5
3	13	162.4	25.5	12	2
4	13	117.9	26.5	11	1.2
5	13	77.7	27.8	12	0.7

律, 电流电压的关系式为 $J_{\text{SCLC}} = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^2}{L^3}$, 其中 J_{SCLC} 为空间电荷限制电流, ϵ_r 为无量纲相对介电常数, ϵ_0 为真空介电常数, μ 为载流子的迁移率, V 为所加的电压, L 为器件的厚度. 由此, 我们可以得到器件电阻与偏压的关系: $R \propto \frac{V}{J} \propto V^{-1}$. 将该式两边取对数, 得到 $\log R$ 与 $\log V$ 将满足线性关系, 并且斜率为 -1 . 作出表 1 中 R_1 的数据与偏压的对数关系, 对数据进行线性拟合, 得到斜率约等于 -1 , 如图

图 5 $\log R_1$ 与 $\log V$ 的关系图

5 所示, 表明 R_1 中电流的传输是空间电荷限制的, 这与文献报道 MEH-PPV 中载流子传输情况一致. 另外, 表 1 中电容 C_1 基本不随偏压改变而变, 保持在 26 nF 左右, 这一值与以 MEH-PPV 为介电质, 由几何电容公式 $C = \epsilon \epsilon_0 A/d$ 算得的电容值 26.6 nF 相当 (这里取 MEH-PPV 的相对介电常数 $\epsilon_r = 3$, $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ F/m, $A = 90 \text{ nm}^2$, $d = 90 \text{ nm}$). 以上分析表明 $R_1 C_1$ 并联支路代表了 MEH-PPV 的交流响应. 另外,

可以认为几乎不随偏压改变而变的 R_s 代表了器件形成的欧姆接触的电极电阻. Pingree 等人^[8]曾报道了 OLED 中的负电容效应是由于器件内有关界面聚集了空穴所致, 与此相类似, 对于以 PF-NR₂/Al 为阴极的器件, 根据前面对器件能级的分析, 在 MEH-PPV 与 PF-NR₂ 的界面, 电子从 PF-NR₂ 层向 MEH-PPV 注入时没有势垒阻挡, 而空穴从 MEH-PPV 层向 PF-NR₂ 注入时却存在势垒阻挡, 致使空穴聚集在 MEH-PPV 与 PF-NR₂ 的界面, 这将产生一个方向同时指向阳极和阴极的附加电场, 这与熊绍珍等人^[4,5]对 PLED 的 $I-V$ 特性曲线的拟合分析发现器件中存在反向势垒相似, 但不同的是, 以 $I-V$ 特性曲线的拟合分析得出的反向势垒以及迟滞回线效应揭示了 PLED 中存在缺陷态以及缺陷态对注入载流子的陷获和抽取作用^[17,18], 而本文采用交流阻抗谱技术分析 PLED 器件的交流响应则揭示了器件的界面效应, 即空穴聚集在 MEH-PPV 与 PF-NR₂ 的界面而产生了附加电场, 这个电场将排斥阳极注入的空穴, 正是这个对空穴的排斥导致了交流信号电流响应的滞后^[8], 因此出现了电感效应, 即负的电容性效应, 同时我们注意到只有在偏压较高时 ($\geq 2 \text{ V}$) 才产生了负电容效应, 这是由于在有空穴注入时, 才会有更多的空穴聚集在 MEH-PPV 与 PF-NR₂ 的界面, 以上的分析说明 MEH-PPV 与 PF-NR₂ 的界面是导致交流阻抗谱中出现负电容效应的原因, 因此等效电路中的 $R_L L$ 并联电路代表了 MEH-PPV/PF-NR₂ 界面的交流响应. 另外, 随着空穴聚集在 MEH-PPV 与 PF-NR₂ 界面, 这将会导致该处电位升高, 使能带向下弯曲 (见图 6), 这样的结果使电子从 PF-NR₂ 层越过界面向 MEH-PPV 层注入时的势垒降低, 增强了电子从阴极的注入, 同时, 该处电位的升高又会阻碍从阳极注

图 6 器件工作时 MEH-PPV/PF-NR₂ 界面的能级变化示意图

入的空穴向 MEH-PPV/PF-NR₂ 界面运动,使载流子的注入更加平衡,这是一个动态平衡的过程,电子注入的提高将增大电子与从阳极注入的空穴的复合,从而一定程度上减少空穴的积累,最终空穴的积累将达到动态平衡,图 6 为这一过程平衡时的能级示意图.以 PF-NR₂/Al 为阴极的器件效率的提高以及与 Ba/Al 等为阴极的器件效率的比较参阅文献 [6].基于我们对结构为 ITO/PEDOT/MEH-PPV/PF-NR₂/Al 器件的交流阻抗谱的分析,我们给出图 6 所示的能级变化示意图来解释以 PF-NR₂/Al 为阴极的器件效率提高的原因.

4. 结 论

对结构为 ITO/PEDOT/MEH-PPV/PF-NR₂/Al 的聚合物电致发光器件的交流阻抗谱研究和分析,其交流响应特性可等效为一个 RC 并联电路与一个 RL 并联电路及电极电阻 R_s 串联的等效电路,以此方法分析了实验数据中出现的负电容效应,说明 PF-NR₂ 可同时作为电子传输和空穴阻挡层,最后给出了能够解释这种以 PF-NR₂/Al 为阴极的器件效率提高的微观机理.

- [1] Du P, Zhang X Q, Xun X B, Yao Z G, Wang Y S 2006 *Chin. Phys.* **15** 1370
- [2] Sheats J R, Antoniadis H, Hueschen M 1996 *Science* **273** 884
- [3] Parker I D 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 1656
- [4] Xiong S Z, Liu E F, Zhao Y 1998 *C. J. of Luminance* **19** (Supp.) 72 (in Chinese) [熊绍珍、刘恩峰、赵颖 1998 发光学报 **19** (增刊) 72]
- [5] Xiong S Z, Zhao Y, Wu C Y, Hao Y, Wang Y, Chen Y S, Yang H D, Zhou Z H 2001 *Chinese Journal of Semiconductors* **22** 1176 (in Chinese) [熊绍珍、赵颖、吴春亚、郝云、王跃、陈有素、杨恢东、周祯华 2001 半导体学报 **22** 1176]
- [6] Wu H B, Huang F, Mo Y Q, Yang W, Peng J B, Cao Y 2004 *Adv. Mater.* **16** 1826
- [7] Campbell A J, Bradley D D C, Lidzey D G 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 6326
- [8] Pingree L S C, Scott B J, Russell M T, Marks T J, Hersam M C 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 073509
- [9] Zhang X L, Yang S Y, Lou Z D, Hou Y B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1632 (in Chinese) [张秀龙、杨盛谊、娄志东、侯延冰 2007 物理学报 **56** 1632]
- [10] Li Y F, Gao J, Yu G, Cao Y, Heeger A J 1998 *Chem. Phys. Lett.* **287** 83
- [11] Huang W B, Peng J B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2974 (in Chinese) [黄文波、彭俊彪 2007 物理学报 **56** 2974]
- [12] Huang F, Wu H B, Wang D L, Yang W, Cao Y 2004 *Chem. Mater.* **16** 708
- [13] Shi M L 2001 *AC Impedance Spectroscopy Principles and Applications* (Beijing: National Defence Industry Press) p16 [史美伦 2001 交流阻抗谱原理及其应用(北京:国防工业出版社)第 16 页]
- [14] Laux S E, Hess K 1999 *IEEE Trans. Electron Devices* **46** 396
- [15] Matsumura M, Hirose Y 2001 *Applied Surface Science* **175** 740
- [16] Mora-Sero I, Bisquert J, Fabregat-Santiago F, Garcia-Belmonte G 2006 *Nano Lett.* **6** 640
- [17] Liu E F, Xiong S Z, Zhao Y, Xie W L, Wu C Y, Zhou Z H, Hu J K, Zhang W W, Shen J Y, Chen J S 2000 *Chinese Journal of Semiconductors.* **21** 580 (in Chinese) [刘恩峰、熊绍珍、赵颖、谢伟良、吴春亚、周祯华、胡景康、张文伟、申金媛、陈建胜 2000 半导体学报 **21** 580]
- [18] Wu C Y, Xiong S Z, Hao Y, Chen Y S, Yang H D, Zhou Z H, Zhang L Z 2002 *J. of Optoelectronics · Laser.* **13** 445 (in Chinese) [吴春亚、熊绍珍、郝云、陈有素、杨恢东、周祯华、张丽珠 2002 光电子·激光 **13** 445]

Negative capacitance in polymer light-emitting diodes^{*}

Huang Wen-Bo¹⁾ Zeng Wen-Jin¹⁾ Wang Li¹⁾ Peng Jun-Biao^{1,2)†}

¹ *Institute of Polymer Optoelectronic Material and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*

² *Key Laboratory of Specially Functional Materials and Advanced Manufacturing Technology, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*

(Received 24 October 2007 ; revised manuscript received 3 March 2008)

Abstract

A. c. electrical properties of the heterostructured polymer light-emitting diode consisting of poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) as the light-emitting layer , and poly[(9,9 - bis(3'-(*N,N*-dimethylamino) propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)] (PF-NR₂) as the electron-injecting layer , are studied by using impedance spectroscopy. Negative capacitance in impedance spectroscopic data has been observed. According to the Cole-Cole plot of the device ITO/PEDOT/MEH-PPV/PF-NR₂/Al , the a. c. response of MEH-PPV/PF-NR₂ interface can be explained in terms of the equivalent circuit model of a parallel combination of an inductance L and a resistance R_L . The experiments showed that PF-NR₂ could act as an electron injecting and hole blocking layer. We propose an energy band structure schematic diagram to explain the enhancement of the EL efficiency in the ITO/PEDOT/MEH-PPV/PF-NR₂/Al structure.

Keywords : PF-NR₂ , polymer light-emitting diodes (PLEDs) , impedance spectroscopy , negative capacitance (NC)

PACC : 7860F , 7360R

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 90201031 , 50573024) , Research Fund of National Ministry of Education (Grant No. 104208) and the " 973 " Project of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2002CB61340205) .

[†] Corresponding author. E-mail : psjbpeng @ scut . edu . cn