

高分子发光二极管载流子注入过程研究^{*}

黄文波¹⁾ 彭俊彪^{1)†}

1) 华南理工大学高分子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)

(2006 年 10 月 9 日收到 ,2006 年 11 月 6 日收到修改稿)

采用交流阻抗谱 ,电容-电压 ,电容-频率等实验方法 ,研究了共轭高分子 MEH-PPV(poly[2-methoxy ,5-(2-ethylhexoxy)-1 ,4-phenylene vinylene])发光二极管的载流子注入过程 .对于结构为 ITO/PEDOT/MEH-PPV/Ba/Al 的发光器件 ,实验结果表明 ,电极界面是欧姆接触的 ,载流子的注入是非平衡的 ,器件薄膜中存在陷阱容易俘获注入电荷 ,形成空间电荷区 ,陷阱密度约为 $3.75 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

关键词 : 高分子发光二极管 , 交流阻抗谱 , cole-cole 图 , 载流子注入

PACC : 7860

1. 引 言

高分子发光二极管(PLED)的基本结构包括 ITO 阳极和金属阴极 ,两电极之间旋涂有高分子发光层和载流子传输层 .在外电压驱动下 ,空穴载流子从 ITO 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高分子发光层内迁移复合形成激子 ,然后激子辐射衰减而发光 .高分子发光二极管涉及到电子、空穴载流子的注入、传输及复合等一系列物理过程 .为获得长寿命、高效率的高分子发光二极管 ,人们在不断探索合成高性能新材料的同时 ,也对其相关发光物理机理进行深入研究 .为保证发光层中电子、空穴的有效注入与复合 ,必须调控器件内各高分子层间的能带匹配、厚度匹配和载流子迁移率匹配 .目前用于描述高分子发光器件载流子注入的过程有能带理论、隧穿模型、跳跃模型等 .基于高分子薄膜物理过程的复杂性 ,还没有完整的理论模型准确描述高分子薄膜电致发光器件中的载流子注入与传输行为 .杨盛谊等人^[1]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双层有机电致发光器件中载流子的输运和复合发光模型 ,并研究了界面势垒对器

件复合发光的影响 .李宏建等人^[2]则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 .Peng 等人^[3]用数值分析方法研究了高分子发光二极管的电荷传输机理 .最近 ,Tian 等人^[4]从聚合物/电极界面修饰的角度研究了电极的电荷注入对改善高分子发光二极管性能的作用 .这些讨论可以帮助理解高分子发光二极管的载流子注入和传输过程 .

由于高分子发光材料的非晶结构和存在陷阱分布 ,导致载流子的迁移率较低 ,使高分子发光二极管中载流子的输运不同于晶态的半导体材料 ,载流子在这样无序结构薄膜中运动使载流子的迁移率较低 ,而且载流子的传输是发散的 .对于具有夹芯式结构的高分子发光二极管 ,其电学特性类似于平板电容器 ,在外界电压驱动下 ,其发光过程包括载流子的注入、迁移和复合 ,都需要一定的时间进行建立和完成 ,微观的弛豫现象可以表现在宏观物理参量对交流激励信号的响应 ,交流阻抗谱能够反映载流子在高分子薄膜材料中的传输、介电弛豫过程等基本信息^[5-10] .最近 ,Dmitry 等人^[11]报道了采用交流阻抗谱研究双载流子型 PLED 的电荷传输特性 ,Angeles 等人^[12]则给出了基于空间电荷限制的双载流子型

^{*} 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)和国家重点基础研究发展计划(973)项目(批准号 :2002CB61340205)资助的课题 .

[†] E-mail : psjbpeng@scut.edu.cn

PLED 的交流阻抗谱模型,这对理解 PLED 的载流子注入和传输过程有重要参考价值.

2. 实 验

实验采用的器件结构为 ITO/PEDOT(50 nm)/MEH-PPV(50 nm)/Ba(4 nm)/Al(150 nm),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. PEDOT 和 MEH-PPV 采用旋涂方法制备, Ba 和 Al 阴极采用真空蒸发方法制备,详细制备过程参阅文献 [13].

高分子薄膜厚度用美国 Tencor 公司 AS-500 表面轮廓仪测定,器件有效发光面积 30 mm². 器件的电容-电压、电容-频率特性曲线及交流阻抗谱用美国惠普公司的 HP4192A 阻抗分析仪测试.

测试电容-电压特性曲线时,对器件施加直流偏压,变化范围为 - 5 V 到 + 5 V,电压变化步长为 0.1 V,叠加的交流信号频率为 1 kHz,幅值为 100 mV. 测试器件电容-频率特性曲线及交流阻抗谱时,加直流偏压分别为 0 V,1 V,2 V,3 V,4 V 和 5 V,测试频率范围为 100 Hz—1 MHz,叠加的交流信号幅值为 100 mV.

3. 结果与讨论

从器件能带结构示意图(图 1)中可以看出, MEH-PPV 的 LUMO(最低空电子轨道)能级低于 Ba 的功函数,其 HOMO(最高填充电子轨道)能级高于 PEDOT 的功函数,表明电子和空穴载流子从电极向 MEH-PPV 注入时没有势垒阻挡,即 MEH-PPV 与金属阴极和 ITO/PEDOT 阳极的接触没有势垒,这是双载流子型器件.

器件的 cole-cole 图显示阻抗实部和虚部关系只呈现 1 个半圆,且半径随偏压提高急剧减小(如图 2,图 3 为其对数坐标表示). 只有一个半圆表明,这个半圆来自发光层的体电阻,阴极和阳极与发光层接触电阻很小,没有在图 2 中表现出来,说明电极与 MEH-PPV 发光层的接触是欧姆性的,这与图 1 的能级图分析是一致的;半圆半径随偏压增加而减小表明偏压对双载流子型器件的载流子注入和传输有较大影响,在偏压为 0 V 和 1 V 时,器件表现为纯电容特性,与文献报道有类似结果^[14]. 从图 3 中可看出

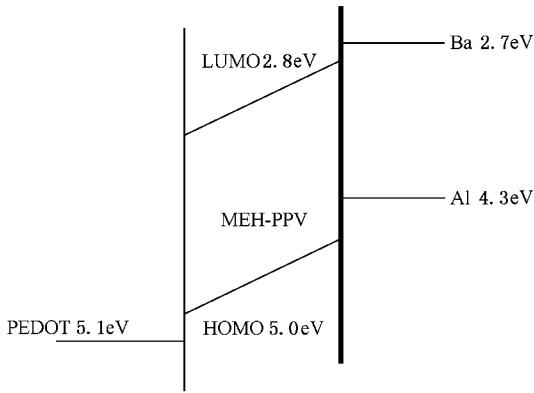


图 1 器件能级示意图

不同偏压下 $\text{Re}(Z)$ 有一个共同的最小值,大约为 28 Ω ,与实验中使用的 ITO 阳极的方块电阻十分接近.

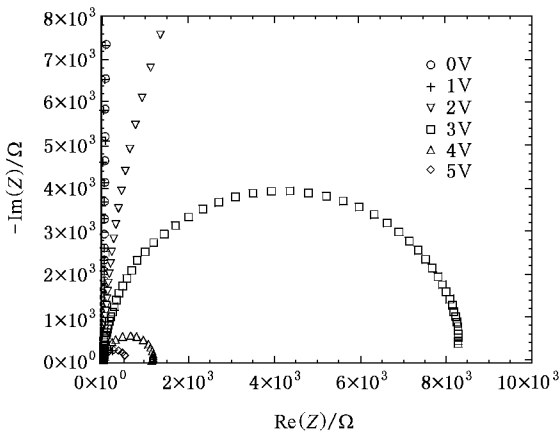


图 2 器件的 cole-cole 图

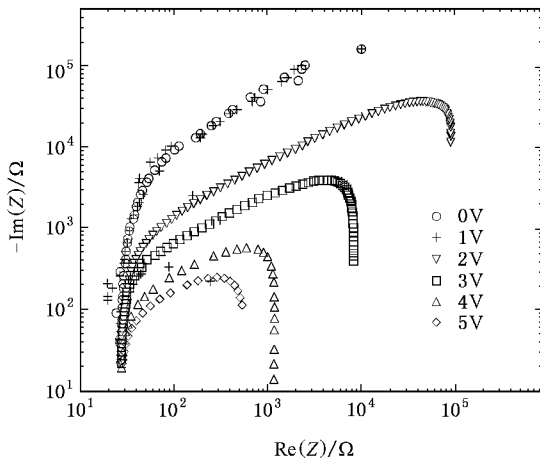


图 3 对数坐标下器件的 cole-cole 图

由 cole-cole 曲线呈现半圆形,说明该器件的电

学参数可表示为等效为电阻 R_1 与电容 C_1 并联后再与 ITO 阳极的等效电阻 R_0 串联^[15],等效电路如图 4 所示.

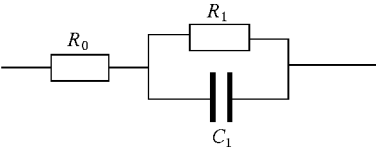


图 4 器件的等效电路

根据图 4 ,器件的复阻抗可表示为

$$Z = R_0 + \frac{1}{\frac{1}{R_1} + j\omega C_1} = R_0 + \frac{R_1 - j\omega R_1^2 C_1}{1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2},$$

实部和虚部分别表示为

$$Z' = R_0 + \frac{R_1}{1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2};$$

$$Z'' = \frac{\omega R_1^2 C_1}{1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2},$$

消去角频率 ω 后得到实部和虚部的关系式为

$$\left(Z' - R_0 - \frac{R_1}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R_1}{2}\right)^2. \quad (1)$$

可见,在 cole-cole 图上,出现的半圆是以 $(R_0 + R_1/2)$ 为圆心, $R_1/2$ 为半径的圆. 利用(1)式,可以估算在不同偏压下,器件的电容和电阻. 以 3 V 偏压为例,拟合结果可以确定 R_1 的值大约为 $8100 \, \Omega$, $C_1 \approx 9.2 \times 10^{-9} \, \text{F}$. 图 5 是器件在 3 V 偏压下的 cole-cole 图,可见关系式(1)可以很好拟合实验值.

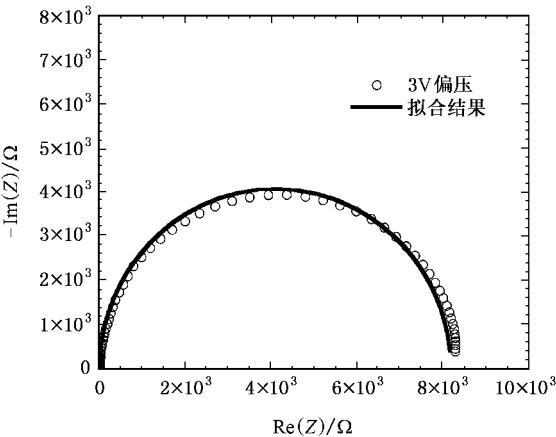


图 5 在 3 V 偏压下,器件的 cole-cole 图

图 6 是器件的电容-电压(C - V)特性曲线,测试交流频率为 1 kHz,交流电压幅值 100 mV,偏压范围为 $-5 \, \text{V}$ — $+5 \, \text{V}$. 器件的 C - V 特性曲线按照直流偏

压变化大致可以分为三个区域. 当偏压在 $-5 \, \text{V}$ — $+2 \, \text{V}$ 之间变化时,器件电容基本为常数,也就是在反偏或者没有明显载流子注入的正偏下,相当于由于高分子层的介电特性而形成的器件的几何电容,图中测试值大约为 $8.4 \times 10^{-9} \, \text{F}$. 带入器件的几何参数面积和厚度的值,由器件几何结构决定的电容可由 $C = \epsilon \cdot \epsilon_0 S/d$ 算得高分子层(这里是 MEH-PPV)的相对介电系数为 3.16,此值与文献报道相符^[16],这样,可以认为在反偏或低压正偏条件下,器件内基本没有自由载流子或者空间电荷存在,也没有发生载流子向陷阱填充,所以,可以认为器件内的电场均匀分布. 当偏压在 $+2 \, \text{V}$ — $+3 \, \text{V}$ 之间变化时,随着电压的增加,开始出现多数载流子空穴的注入,在电极附近的陷阱态被填充,相当于平板电容的极板距离减小,这样对应应在电容-电压特性上,电容值开始增加. 根据电容的增加值可估算出空穴陷阱浓度大约为 $3.75 \times 10^{16} \, \text{cm}^{-3}$,实验观察到此电压范围未使器件启亮,表明器件的空穴和电子载流子的注入是不平衡的. 随着电压继续增加超过 3 V,即当偏压在 $+3 \, \text{V}$ — $+5 \, \text{V}$ 之间变化时,电子与空穴载流子同时注入形成激子,激子衰减使电容开始减小,这时器件开始发光,本实验器件的 C - V 特性与文献报道的结果类似^[17].

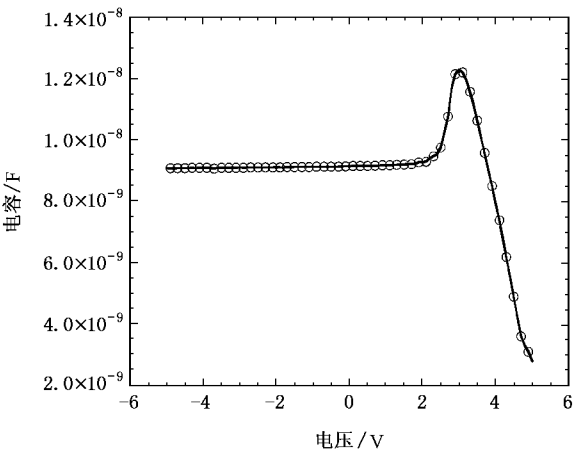


图 6 器件的 C - V 特性曲线

图 7 给出了器件的电容-频率特性,按频率大小可大致将电容-频率特性分为三个区域.

低频区域(100 Hz—3 kHz). 当器件处于低偏压时(0 — $1 \, \text{V}$),没有载流子注入,器件的电容值几乎不随频率变化,可认为这个电容值是器件的几何电容,大约为 9 nF;提高偏压(2 — $3 \, \text{V}$),器件的电容增加,这是由于空穴的注入,器件中产生空间电荷,这相当

于电容极板距离的减少,相应的电容有所增加,此时器件处于单载流子注入过程,偏压继续增加到 4—5 V 时,器件的电容比几何电容小,这时电子开始注入,并与空穴复合形成激子,产生发光(这时观察到器件开始发光),由于电子和空穴载流子的复合发光,导致器件中电荷密度减小,从而使电容减小。

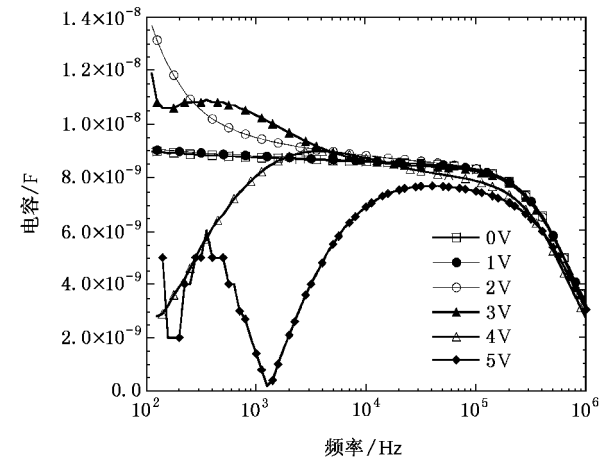


图 7 器件的电容-频率特性曲线

中频区域(3 kHz—300 kHz).各偏压下的电容值基本回归到器件的几何电容.在低偏压下(0—3 V),较高的交流激励信号频率使载流子对器件发光层中陷阱的“充电能力”减弱,导致电容减小,利用这种解释,可以预测陷阱对载流子的俘获时间应大于 $1/f$

为交流激励信号频率).因此由电容在这一特定频率区间的回归,可大致估算陷阱对载流子的俘获时间为 7×10^{-3} s,这个数值与文献报道的结果基本一致^[18].在较高偏压下(>3 V),虽然同时有电子和空穴载流子注入,但交流激励信号频率的提高将导致激子复合概率的降低,器件内载流子浓度随激发电压变化不明显,从而保持电容值基本不变。

高频区域(>200 kHz).器件电容随交流激励信号频率的增加明显减小,并且与直流偏压基本无关,出现了明显的电介弛豫.在高频区间,电介质的极化已跟不上外加电场的变化,导致电介系数下降,使电容减小。

4. 结 论

采用交流阻抗谱、电容-电压、电容-频率对高分子发光二极管的载流子注入和俘获过程进行研究和分析.对结构为 ITO/PEDOT/MEH-PPV/Ba/Al 的发光器件,其电特性可等效一个 RC 并联电路与 ITO 阳极电阻 R_0 串联的等效电路,以此方法估算了 MEH-PPV 的相对介电系数为 3.16,器件的电子和空穴载流子注入不平衡,估算出 MEH-PPV 薄膜中的空穴陷阱浓度大约 $3.75 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$,空穴载流子捕获时间约为 7×10^{-3} s。

[1] Yang S Y , Wang Z J , Chen X H , Hou Y B , Dong J F , Xu X R 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1627 (in Chinese) [杨盛谊、王振家、陈晓红、侯延冰、董金凤、徐叙 2000 物理学报 **49** 1627]

[2] Li H J , Peng J C , Xu X M , Qu S , Xia H , Luo X H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 0430 (in Chinese) [李宏建、彭景翠、许雪梅、瞿述、夏 辉、罗小华 2002 物理学报 **51** 0430]

[3] Peng Y Q , Zhang F J , Tai X S , He X Y , Zhang X 2002 *Chinese Phys.* **11** 1076

[4] Tian R Y , Yang R Q , Peng J B , Cao Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2409 (in Chinese) [田仁玉、阳仁强、彭俊彪、曹 镭 2007 物理学报 **56** 2409]

[5] Werner J , Levi A F J , Tung R T , Anzlowar M , Pinto M 1988 *Phys. Rev. Lett.* **60** 53

[6] Stefan Berleb , Wolfgang Brutting 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 286601

[7] Martens H C F , Brom H B , Blom P W M 1999 *Phys. Rev. B* **60** R8489

[8] Martens H C F , Pasveer W F , H B , Huijberts J N , Blom P W M 2001 *Phys. Rev. B* **63** 125326

[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] Zhang Q F *Acta Phys. Sin.* (in Chinese) [张琦锋 2007 物理学报 **56** (已接受)]

[11] Dmitry Poplavskyy , Franky So 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 033707

[12] Angeles Pitarch , Germa Juan Bisquert 2004 *SPIE* **5519** 304

[13] Hou L T , Hou Q , Peng J B , Cao Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5377 (in Chinese) [侯林涛、侯 琼、彭俊彪、曹 镭 2005 物理学报 **54** 5377]

[14] Li Y F , Gao J , Yu G , Cao Y , Heeger A J 1998 *Chem. Phys. Lett.* **287** 83

[15] Shi M L 2001 *AC Impedance Spectroscopy Principles and Applications* (Beijing : National Defence Industry Press) p10 [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 10 页]

[16] Campbell I H , Smith D L , Neef C J , Ferraris J P 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2565

[17] Campbell I H , Smith D L , Ferraris J P 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 3030

- [18] Commans H H P , Kemerink M , Andersson G G , Pijper R M T 2004
Phys . Rev . B **69** 155216

Carrier injection process of polymer light-emitting diodes^{*}

Huang Wen-Bo¹⁾ 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 9 October 2006 ; revised manuscript received 6 November 2006)

Abstract

The carrier injection process of polymer light-emitting diodes (PLEDs) with MEH-PPV (poly[2-methoxy 5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylene vinylene]) as the light-emitting layer , was investigated using impedance spectroscopy , capacitance-voltage (*C-V*) and capacitance-frequency (*C-F*) techniques . The diodes have the configuration of ITO/PEDOT/MEH-PPV/Ba/Al . The experiments showed that there is an ohmic contact between electrodes and MEH-PPV , and holes and electrons injected from the cathodes are unbalanced . Charged traps in the MEH-PPV result in space-charge under positive bias , and the trap concentration was estimated at about $3.75 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Keywords : polymer light-emitting diodes (PLEDs) , impedance spectroscopy , cole-cole figure , carrier injection

PACC : 7860

^{*} 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) .

[†] E-mail : psjbpeng@scut . edu . cn