

运输层厚度对双层有机器件复合发光的影响^{*}

李宏建^{a**}, 瞿述^a, 许雪梅^{ab}, 夏辉^a, 彭景翠^a

(a. 湖南大学光电子材料研究所, 长沙 410082;

b. 中南大学材料科学系, 长沙 410083)

摘要: 采用 ITO/PVK/Alq/Al 双层电致发光 (EL) 结构, 制备了三种载流子运输层厚度分别为 30、60、120 nm, 发光层厚度均为 300 nm 的有机薄膜 EL 器件, 测试其 EL 谱及 $J-V$ 特性曲线。根据有机 EL 器件中载流子的产生和运输过程导出了载流子复合几率及电子和空穴密度分布表示式, 用以解释其发光强度随运输层厚度的变化关系, 用一维无序结构载流子随机跃迁模型讨论运输层厚度对器件电流密度及启动电压的影响, 探讨了载流子在薄膜中的运输过程, 其理论与实验符合得很好。

关键词: 运输层厚度; 复合几率; 随机跃迁

中图分类号: O482.31 文献标识码: A

1 引言

自从 1987 年 Tang 等获得了高效率、高亮度的有机薄膜电致发光器件 (OLED) 以来, OLED 的研究发展很快^[1]。在近期, 有机薄膜电致发光领域的研究主要集中在大量开发和研究高 EL 效率、物理性质稳定的有机发光材料和载流子运输层材料^[4]、探索新的制膜工艺、改进器件结构等方面^[5]; 对发光机理也进行了不断深入的探讨^[6]; 对薄膜厚度, 特别是发光层厚度如何选取, 及其对 EL 特性的影响也有专题报道, 但专门就载流子运输层厚度对 EL 特性影响的研究尚未见到系统的报道。

由于电致发光是一个双分子过程, 其发光亮度与电子和空穴浓度及激子的复合概率的乘积成正比, 要获得较大的发光效率, 不仅要求载流子运输层与发光层能带匹配, 而且需要载流子运输层与发光层厚度匹配, 运输层厚度对器件亮度、电流密度及启动电压均有直接影响。本文采用双层结构, 制备三种载流子运输层厚度不同的有代表性的 EL 样品, 结合实验测量数据, 通过分析载流子运输和复合过程, 探讨运输层厚度对器件 EL 谱及 $J-V$ 特性影响的物理机制。

2 实验

本文采用的 ITO/PVK/Alq/Al 双层结构器件的示

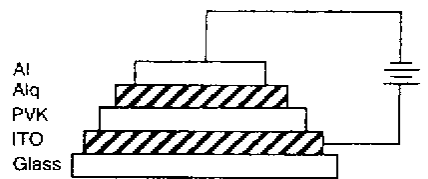


图 1 双层有机薄膜电致发光器件结构示意图

Fig. 1 Structure of couple layer EL device

^{*} 湖南省自然科学基金 (98JJY8047) 和湖南省教委青年基金 (2000B006) 资助项目。

^{**} 通讯联系人, Email: lhj6358@public.cs.hn.cn

收稿日期: 2001-02-21; 修回日期: 2001-08-17。

意图如图1,这里的PVK作为载流子(空穴)的输运层,Alq作发光层。ITO为镀在以玻璃为衬底的基片上的 SnO_2 和 In_2O_3 的混合物,面电阻为 $55-70\ \Omega/\square$,透光率为85%~90%。将PVK的氯仿溶液旋涂于清洁的ITO的玻璃上,制备三个厚度分别为30、60、120 nm的PVK薄膜。将涂有PVK的ITO玻璃放入真空镀膜机中,在5 mPa真空下,蒸发速度为 $0.20\text{--}0.4\ \text{nm/s}$ 时,蒸镀厚度均为300 nm的Alq薄膜,三个样品在相同条件下制备Al背电极。为了方便,按载流子输运层(PVK)薄膜由薄至厚三个样品命名为I、II、III。

3 结果及讨论

3.1 EL谱

将样品I、II、III在 $20\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 的驱动电流密度下进行老化处理,使其发光强度趋于稳定。

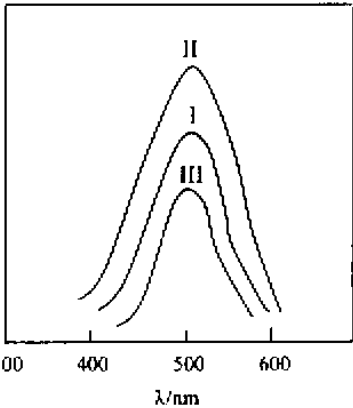


图2 样品I、II、III在 $20\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下的EL光谱

Fig. 2 EL spectra of the sample I, II, III at a current density of $20\ \text{mA}/\text{cm}^2$

用日立-F4010分光光度计测量在 $20\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度激发下三个样品的发射谱如图2。从图2可见,三个样品EL谱的峰位和形状相同,这是由于三个样品的EL均由厚度相同的Alq发射的结果,但是EL的强度不同,很显然,这是由于空穴输运层PVK的厚度不同所致。对于电子-空穴载流子复合发光系统,其复合发光强度为

$$I = R n(x) p(x) \quad (1)$$

从(1)式可知,要得到高亮度的发光,一是要有较大的电子和空穴载流子浓度 $n(x)$ 、 $p(x)$,二是需要较高的电子-空穴辐射复合几率 R 。对样品I、II、III来说,输运层和发光层材料完全相同,因此,电子和空穴从电极注入到Alq与PVK的注入势垒及PVK/Alq的内界面势垒都相同,输运层PVK厚度不同,只造成经PVK到达PVK/Alq界面复合区的空穴浓度 P

不同,而经Alq到PVK/Alq界面复合区的电子浓度 n 相同。这是因为:根据电流的连续性方程和泊松方程,认为载流子在薄膜中为漂移和扩散运动,并考虑从相反电极注入的电子和空穴在薄膜中的复合,则有机层中电子和空穴的密度分布为

$$P(x) = A_1 e^{ax} + A_2 \quad (2)$$

$$n(x) = B_1 e^{ax} + B_2 e^{-bx} \quad (3)$$

式中 $a = \frac{F}{D_p} \mu_p$, $b = \frac{F}{D_e} \mu_e$, $A_1 = \frac{P_L - P_0}{1 - e^{aL}}$,

$$A_2 = \frac{P_L - P_0 e^{aL}}{1 - e^{aL}}, \quad B_1 = \frac{n_L - n_0 e^{-bL}}{e^{aL} - e^{-bL}}, \quad B_2 = \frac{n_L - n_0 e^{aL}}{e^{-bL} - e^{aL}}$$

其中, F 为电场强度; μ_e 、 μ_p 分别为电子和空穴的迁移率; D_e 、 D_p 分别为电子和空穴的扩散系数; P_L (n_L)、 P_0 (n_0)分别为在 $x=L$ 和 $x=0$ 处电子和空穴的密度。

至于电子-空穴对(激子)辐射复合几率 R ,可从以下考虑^[7]。有机电致发光是一个双分子过程,在外电场作用下,向有机层导带注入电子,向价带注入空穴,这额外的电子和空穴将引起有机物晶格结构的局域畸变^[8,9],在有机层中相遇形成极化子激子。一部分极化子激子直接复合发光,另一部分极化子激子则被解离成载流子。在计算极化子激子在复合区的离化概

率时考虑 (I) 同时包括扩散过程引起的离化 (P_1) 和无扩散越过势垒而离化 (P_2) 两个过程 ; (II) 在链端的载流子既要往回跑 , 又会引起链间跃迁。只有发生链间跃迁的载流子才会对电导作出贡献 , 其跃迁几率为 P_3 , 则极化子激子被离化的总概率

$$P = (aP_1 + bP_2)P_3 \tag{4}$$

式中 , $P_1 = \frac{er_{th}^2}{r_cKT} F \exp\left(-\frac{r_c}{r_{th}}\right)$

P_1 为扩散过程引起的离化概率 , $r_{th} < r_c$, $F < \frac{KT}{er_c}$ 。其中 , $r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_sKT}$ 为 Coulomb 捕获半径 ; r_{th} 为极化子激子的离化距离 ; T 为温度。

$$\log P_2 = \frac{-C e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s^2F} + const$$

P_2 为无扩散越过势垒而引起的离化概率。其中 , C 为与注入的载流子的能量及聚合物能隙等有关的常数 ; s 为平均自由程。

$$P_3 = AF(x)rx e^{-(x/L+\beta)}$$

P_3 为载流子链间跃迁几率。其中 , r 为杂质浓度 ; L 为平均链长 ; l 为链间距离 ; β 是与聚合物性质有关的常数 ; $F(x)$ 是两个极化子波函数重迭的平方 , 计算时将其重迭部分视为一等腰三角形处理。 a 和 b 可由归一化及在某一温度下 P_1 和 P_2 相等这两个条件确定。

假定在有机电致发光器件中形成的极化子激子在复合区复合 , 那么离化后穿过有机层在相反电极处猝灭 , 因此载流子在器件中的复合几率为

$$R = 1 - P \tag{5}$$

从 (5) 式可知 , 在一定的直流偏压和温度下 , PVK 厚度不同对复合几率的影响不大 , 可以认为复合几率 R 值近似相等。由此可见 , 三个样品的发光强度主要依赖于 $P(x)$, 而 $P(x)$ 与 PVK 厚度密切相关。对较薄的样品 I , 由 ITO 注入到 PVK 中的空穴 , 在电场作用下具有较高的动能 , 到达 PVK/Alq 界面复合区 , 由于 PVK 的 HOMO 能量值高于 Alq 的 HOMO 能量值 , 空穴较易进入 Alq , 致使部分空穴未经复合就穿过了复合区 ; 对较厚的样品 III , 注入到 PVK 中的空穴由于长距离输运损失能量较多而减少了到达复合区域的空穴数量。此两种情形均导致发光亮度不高 , 只有样品 II 的厚度适中 , 在复合区与电子复合的空穴数量较多 , 因而发光亮度较大。

3.2 J - V 特性

利用 X - Y 自动记录仪分别测量三个样品稳定的 $J - V$ 特性曲线如图 3 , 发现三个样品 $J - V$ 曲线均成非线性关系 , 且电流密度、启动电压随 PVK 层厚度变化较大。对此 , 我们将作如下解释 :

基于 PVK 的准一维特性和无序性 , 提出了一维无序系统中载流子随机跃迁的模型。假设空穴沿一闭合链运动且只跳向最近邻点 , 并考虑各跳跃位置的能量起伏和跳跃位置之间的相互关系 , 为了简化计算 , 认为电场在材料内部是均匀的。通过一系列计算 , 利用周期性假设进一步简化 , 得到空穴在 PVK

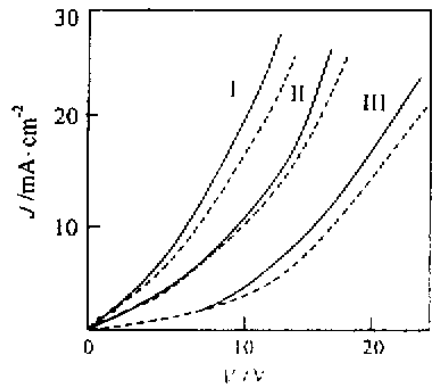


图 3 样品 I、II、III 的 $J - V$ 特性曲线
实线 - 实验值 ; 点线 - 理论值。

Fig.3 $J - V$ characteristics of the sample I , II , III
Solid lines - experimental values ;
Dash lines - theoretical values .

中的迁移率^[8]

$$\mu_p = \frac{\sum_{i=1}^N a_i \frac{\nu_0}{E} e^{-\frac{\Delta}{kT}} (1 + e^{-\frac{eE}{2kT} \sum_{i=1}^N a_i})}{\sum_{i=1}^N e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}} [e^{-\frac{\epsilon_n + \epsilon_{n+1}}{2kT}} e^{-\frac{eE}{2kT} a_n} + \sum_{m=1}^{N-1} e^{-\frac{1}{2kT} (\epsilon_{n+m} + \epsilon_{n+m+1})} e^{-\frac{eE}{kT} \sum_{i=n}^{n+m} a_i}]} \quad (6)$$

以上各物理量的意义： ν_0 为晶格热振动的频率，即声子频率； a_n 为相邻两位置 n 和 $n+1$ 间的距离； ϵ_n 为有能量起伏时 n 位置的能级对基准位置的偏离； Δ 为没有能量起伏时空穴的势垒； E 为电场强度； N 为跳跃位置总数。

该模型仅用几个参数就将 PVK 中空穴的迁移率 μ_p 描述了出来，计算表明：所得空穴迁移率 μ_p 在较大的电场范围和温度范围内与实验结果较好地符合^[8]。通过改变材料参数得出：材料的无序性对 PVK 中空穴的运动影响很大，其中跳跃点的能量起伏 ϵ_n 的影响是主要的，跳跃点之间的距离 a_n 起伏的影响较小。载流子输运层厚度影响载流子达到各跳跃点的能量和决定跳跃的位置数目，这样直接影响空穴迁移率。

所考虑的双层有机 EL 器件由空穴传输层和电子传输层组成。由于 PVK 既起到输运空穴又阻挡电子的特殊作用，从 ITO 注入到 PVK 中的空穴较易进入 Alq 中，从 Al 电极注入到 Alq 中的电子较难进入 PVK 中，所以复合区在 Alq 内 PVK/Alq 界面处，且复合区很薄，则器件的厚度和电压分别为两有机层的厚度和电压之和。

$$V = V_e + V_p, \quad L = L_e + L_p$$

根据一维 Poisson 方程和电流的连续性方程^[9]，考虑空穴电流 (PVK 区) 为空间电荷限制电流，利用

$$J_p = \frac{9}{8} \mu_p \epsilon_0 \epsilon \frac{V^2}{L^3}$$

认为电子电流 (Alq 区) 为欧姆电导

$$J_e = q n_0 \mu_n V / L$$

并考虑有机层中由激子复合所形成的复合电流为

$$J_R = \int_0^L \lambda R n(x) p(x) dx$$

式中， μ_p 为空穴在 PVK 中迁移率； μ_e 为电子在 Alq 中迁移率； n_0 为 Alq 平衡的电子密度； λ 为材料参数。则总的器件电流为

$$J = J_p + J_e - J_R \quad (7)$$

利用(7)式，选取合适的参数，计算器件的电流密度，并分别作出三个样品的 $J-V$ 曲线，如图3。从图3可以看出，其理论计算值与实验结果基本一致，该模型能较好地说明三种厚度器件 $J-V$ 曲线的非线性关系，又解释了电流密度及启动电压对输运层厚度的依赖关系，但理论值与实验值比较有一定偏离，主要是由于各种界面的性质对器件的影响较大，模型中对器件的各种界面效应考虑不够。

参 考 文 献

- [1] Tang C W, Vanslyke S A. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**: 913
- [2] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, et al. *Nature*, 1990, **347**: 539
- [3] Hamada Y, Adachi C, Tsutsui T, et al. *Optoelectronic - Devices and Technologies*, 1992, **7**: 83
- [4] Adachi C, Tsutsui T, Saito S. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**: 531

- [5] Adachi C , Tsutsui T , Saito S. *Appl. Phys. Lett.* , 1989 , **55** : 1489
- [6] Masui H , Takeuchi M. *Jpn. J. Appl. Phys.* , 1991 , **30** : 1864
- [7] Li Hongjian (李宏建) , Peng Jingcui (彭景翠) , Xu Xiemei (许雪梅) , et al. *Acta Physica Sinica* (物理学报) , 2001 , **50** : 2247
- [8] Fu Rouli , Ye Hongjuan , Fu Rongtang. et al. *Acta Physica Sinica* , 1993 , **2** : 528
- [9] Granpner W. *Phys. Rev. Lett.* , 1998 , **81** : 3259
- [10] Peng Jingcui (彭景翠) , Li Hongjian (李宏建) , et al. *Journal of Hunan University* (湖南大学学报) , 2001 , **28** : 13
- [11] Jun Shen , Jie Yang. *J. Appl. Phys.* , 1998 , **83** : 17708

Influence of Thickness of the Carriers Transport Layer On the EL Properties in Organic Thin Film Electroluminescence *

Li Hongjian^{a**} , Qu Shu^a , Xu Xiemei^{a,b} , Xia Hui^a , Peng Jingcui^a
(a. *The Institute of Optoelectronic Materials , Hunan University , Changsha 410082 ;*
b. *Department of Materials Science , Central South University , Changsha 410083*)

Abstract Three organic thin film electroluminescence devices (OELD) with different thickness of carriers transport layer : 30nm , 60nm , 120nm and the same thickness of luminescent layer : 300nm , were prepared . The OELDs were the double layer structure of ITO/PVK/Alq/Al . On the basis of a model for generation transport and recombination of carriers and for carrier arbitrary hopping model in organic light emitting devices , a complete analytic function for exciton fission and recombination and for densities distribution of electron and hole are proposed , comparing and analyzing their EL spectra and $J - V$ properties , it is found that the thickness of carrier transport layer influences the brightness , current density and onset volt of EL devices . The theoretical results are in agreement with the experimental values satisfactorily .

Key words Transport layer thickness , Recombination rate , Arbitrary hopping

* Project supported by the National Science Foundation (98JJY8047) and Educational Committee Youth Foundation (2000B006) of Hunan province .

** To whom correspondence should be addressed , Email : lhj6358@public.cs.hn.cn