

单层有机电致发光器件的电流 传导机制的数值拟合分析

于军胜, 锁 钊, 黎威志, 姜双玲, 蒋亚东

(电子科技大学光电信息学院电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川成都 610054)

摘 要: 采用真空蒸镀的方法制备了以八羟基喹啉铝(Alq_3)为功能层的单层同质结有机电致发光器件, 器件结构为 indium tin oxide (ITO) / tris (8 hydroxylquinoline)- aluminum (Alq_3) (x nm) / Mg: Ag. 通过改变有机功能层的厚度, 采用陷阱电荷限制电流(TCLC)理论对器件电流的数值拟合方法具体地研究了不同薄膜厚度的有机半导体器件内部电流的传导机制, 验证了实验结果和理论推导的一致性. 结果表明, Alq_3 层厚度较低的单层器件随外加电压增大, 器件电流经历了从欧姆电导区、TCLC 区到 TCLC- SCLC 空间电荷限制电流(SCLC) 过渡区三个区域的变化; 而对于 Alq_3 层厚度较高的单层器件, Alq_3 层中的陷阱机构增多, 导致电流- 电压曲线的 SCLC 区域消失.

关键词: 有机电致发光; 电流传导; 陷阱电荷限制电流; 薄膜厚度; 数值拟合

中图分类号: TN383+ . 1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0372-2112 (2008) 08-1485-05

Numerical Fitting Analysis of Current Conduction in Organic Light Emitting Diodes Based on Single Alq_3 Layer with Various Film Thickness

YU Jun-sheng, SUO Fan, LI Wei-zhi, LOU Shuang-ling, JIANG Ya-dong

(State Key Lab of Electronic Thin Films and Integrated Devices, School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology of China (UESTC), Chengdu, Sichuan 610054, China)

Abstract: Single layer homojunctional organic light emitting diodes based on tris (8 hydroxylquinoline)- aluminum (Alq_3) as emitting layer were fabricated using vacuum deposition method. The device structure is: indium tin oxide (ITO) / Alq_3 (x nm) / Mg: Ag. According to trapped charge limited current (TCLC) theory, the current conduction regime in OLEDs devices with different thin film thicknesses was investigated systematically by varying the thickness of organic functional layer. A fitting analysis of device current via TCLC theory was adopted to study the relationship between experimental data and theoretical prediction. The results demonstrated that the current of single layer device with Alq_3 thin film has a change from ohmic conduction region, TCLC region to TCLC- SCLC transition region; while the current of device with relatively thick film has no SCLC region due to the increase of traps in the Alq_3 layer. The numerical fitting is very beneficial for Alq_3 film thickness optimization during device fabrication process.

Key words: organic electroluminescence; current conduction; trapped charge limited current; film thickness; numerical fitting

1 引言

有机电致发光器件(OLEDs)是依靠从正负电极注入的空穴和电子在有机层内迁移复合形成激子、激子湮灭发生辐射性衰减产生光发射的原理工作的^[1,2]. 为了改善器件的发光亮度和效率, 需要提高正负载流子的复合几率, 这就要求向导带注入的电子数目与向价带注入的空穴数目相匹配^[3]. 研究表明, 对于小分子器件, 其电流- 电压特性大多是由载流子注入过程决定, 而对于聚

合物器件, 其电流- 电压特性则主要依赖于载流子传输过程^[4]. 因此, 载流子注入与传导机制是决定有机电致发光器件性能的重要因素^[5], 它也成为国内外学者在有机电致发光理论方面探索的重点^[6~11]. 另一方面, 在实际的有机半导体中存在大量的陷阱能级, 要全面理解 OLEDs 的电流机制, 还必须考虑有机材料带隙中陷阱的影响^[12,13]. 早在 20 世纪 60 年代, Lambert 和 Mark 等人就曾仔细研究过绝缘体材料的电流机制问题^[14,15], 提出了空间电荷限制电流(SCLC, 即 space charge limited cur-

收稿日期: 2007-07-16; 修回日期: 2008-03-31

基金项目: 国家杰出青年基金(No. 60425101); 教育部新世纪优秀人才计划(No. NCEF06-0812); 电子科大中青年学术带头人计划(No. 060206)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

rent) 和陷阱电荷限制电流(TCLC, 即 trapped charge limited current) 等电流机制的理论, 并被成功地用于模拟蒽晶体和三联苯晶体的电流-电压(I - V) 特性, 在一定程度上较好地解释了实验中遇到的现象. P E Burrows^[16] 等人从理论和实验上系统地研究了 OLEDs 内部电流传导和电致发光之间的关系, 为器件工作电压和效率的优化提供了重要的理论参考. V R Nikitenko^[17] 等人对 P3HT 中的空间电荷限制电流和电流-电压关系的温度特性进行详细研究, 将实验结果与理论模型推导进行对比分析.

然而, 由于有机电致发光器件结构及材料的复杂性, 目前还没有一种理论能够完全符合实际器件的 I - V 特性曲线. 一种器件的工作过程往往涉及到几种机制, 任何一种理论模拟只能与其中部分电压段吻合. 尽管如此, 相对于热电子发射和电极隧穿等其他关于 OLEDs 器件的理论来说, TCLC 理论相对比较完整地描述了在多数 OLEDs 器件中观察到的实验现象, 尤其是 I - V 特性. 因此, 对 OLED 器件 TCLC 电流传导机制的研究, 可以深化对器件内部物理机制的认识, 为改善器件的电学特性提供理论性支持. 在本文中, 我们制备了一系列具有不同厚度的、以常规性能优良的 Alq_3 为功能层的单层 OLEDs 器件并测试了器件的 I - V 特性, 采用 TCLC 理论对器件电流进行了数值拟合, 对具有不同薄膜厚度的器件内部电流传输机制进行了较为详细的研究.

2 实验

在本实验中, 我们制备了结构为: $\text{ITO}/\text{Alq}_3(x \text{ nm})/\text{Mg}:\text{Ag}$ 的单层 OLED 器件. 器件阳极选用方阻为 $15\Omega/\square$ 的 ITO 导电玻璃. 基片先经过丙酮擦洗, 再依次使用洗涤剂溶液、去离子水、乙醇、丙酮超声清洗各 20min, 然后用大量去离子水冲洗干净, 最后用干燥氮气吹干. 将清洁后的基片置于真空成膜设备的预处理室中, 在 30Pa 的氧气压下进行氧等离子体处理约 10min, 之后将冷却后的基片转移到镀膜室, 在不破坏真空度的条件下进行有机薄膜和金属电极的蒸镀, 蒸镀的真空度分别为 $< 4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 和 $< 3.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$. 利用石英晶振膜厚仪进行膜厚监控, 将有机小分子和金属电极的蒸发速率分别控制在 $\sim 0.1 - 0.2 \text{ nm/s}$ 和 $\sim 1 \text{ nm/s}$. 器件的有效发光面积为 $5 \times 5 \text{ mm}^2$. 对以上未封装器件在大气室温环境下, 采用 KEITHLEY-4200 半导体特性测试系统以及 SF 86LA 亮度计测试其电流-电压(I - V) 特性. 采用 Origin 软件对器件的电流-电压特性在对数坐标下进行线性拟合.

3 结果与讨论

3.1 Alq_3 单层器件的 I - V 特性表征

制备了发光层厚度分别为 10、30、50、70、90、120、140 和 170 nm 的 $\text{ITO}/\text{Alq}_3(x \text{ nm})/\text{Mg}:\text{Ag}$ 单层器件, 并测试

了器件的 I - V 性能参数. 图 1 为不同厚度单层器件的电流-电压关系曲线.

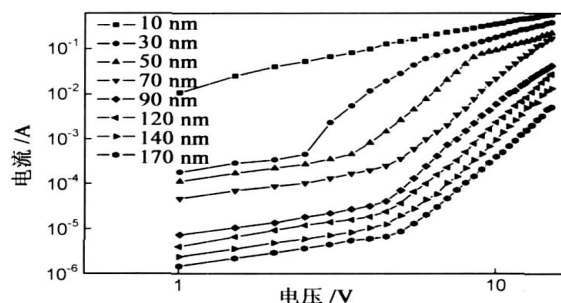


图 1 不同厚度单层 $\text{ITO}/\text{Alq}_3(x \text{ nm})/\text{Mg}:\text{Ag}$ 器件的电流-电压(I - V) 特性

从图 1 可以看到, Alq_3 厚度为 10nm 的器件在整个电压范围内, 电流随电压几乎呈线性增长, 同时其电流明显比其他器件大得多, 其原因在于 10nm 的 Alq_3 层基本上还没有在 ITO 表面形成致密均匀的薄膜, 此时的 Alq_3 层还处于岛状生长的过程, 各岛之间还存在大量的间隙、针孔等, 从而导致上下电极通过这些缺陷处直接形成通路, 造成该器件的电流呈随电压线性增长的短路电流. 随着 Alq_3 层的厚度继续增加, 可以看到 30nm 的 Alq_3 层器件已经开始出现整流特性, 即电流-电压曲线出现明显的拐点(这个拐点其实代表器件电流从欧姆传导向陷阱电荷限制电流的转变电压 $V_{\Omega-T}$), 而且电流比 10nm 器件也有大幅度降低, 表明 30nm 的 Alq_3 层已经基本完成了薄膜的岛状生长过程, 不过薄膜质量仍然不好, 导致器件的漏电流仍较大; 当薄膜厚度增加到 50 和 70nm 时, 器件电流进一步降低且电流-电压关系较为平滑, 可以认为此二者厚度下薄膜质量比 30nm 时有质的提高, 薄膜较为均匀致密, 电流较小. 当 Alq_3 层厚度继续增加到 90~170nm, 可以看到相同电压下器件电流继续随厚度的增加单调下降, 15V 电压时 Alq_3 层厚度分别为 90、120、140 和 170nm 的器件电流分别为 0.043、0.028、0.014 和 0.005A, 可见电流随着 Alq_3 层厚度的进一步增加下降得很快, 这是因为较厚的薄膜厚度相应地增加了有机层的等效电阻, 但 I - V 曲线变化趋势与 70nm 时基本一致, 曲线具有良好的二极管整流特性.

3.2 采用 TCLC 理论对器件 I - V 关系的拟合结果

根据 Scaling 定律, 在考虑了陷阱能级对载流子的俘获和载流子密度、电场强度的空间不均匀性等因素后, 有机半导体内的电流电压特性可以表示为:

$$I \propto \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}} \quad (1)$$

式中 V 是外加偏压, d 是有机层的厚度, m 是与陷阱分布有关的一个常数, 该公式是判断电流是接触限制还是空间电荷限制的一个依据^[18].

由 TCLC 理论模型^[16], OLEDs 器件内部的电流传导

方式有欧姆传导(幂指数为 1 的电阻接触特性)、陷阱电荷限制电流(TCLC)(电流随电压超线性增加的呈指数式分布的缺陷态模型)及空间电荷限制电流(SCLC)(电流密度受制于半导体内空间电荷并与电压的平方成正比的电荷传导模型),其各自的数学表达式分别为:

$$J_{\Omega} = \frac{q\mu_n n_0 V}{d} \quad (2)$$

$$J_{TCLC} = N_{LUMO} \mu_n \left(\frac{qn}{N_t(m+1)} \right)^m \left(\frac{2m+1}{m+1} \right)^{m+1} \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}} \quad (3)$$

$$J_{SCLC} = \frac{9q\mu_n V^2}{8d^3} \quad (4)$$

式中 q 是电子电荷, μ_n 是电子迁移率, n_0 为本征载流子密度, ϵ 为 Alq_3 的介电常数, N_{LUMO} 为 LUMO 带的能态密度, N_t 为总的陷阱密度, $m = T_t/T$, T_t 为呈指数分布陷阱的特征温度, T 为绝对温度. 为了避免繁琐的计算和对上面各式中具体参数的确定,便于分析实验结果的规律性,只要通过线性拟合对数坐标下的 $I-V$ 曲线(从而得到 $J-V$ 曲线的结果),从拟合直线的斜率便可以判断实验结果满足上述各式所表达的哪一种 TCLC 理论模型. 对以上各式两边分别取对数,可以得到如下各式:

$$\ln J_{\Omega} \propto \ln V \quad (5)$$

$$\ln J_{TCLC} \propto (M+1) \ln V \quad (6)$$

$$\ln J_{SCLC} \propto 2 \ln V \quad (7)$$

从以上几式可以看出,电流和电压在取对数拟合后的新坐标系中,两者呈线性关系,对于不同的电流传导机制,各电流与电压对数值之间具有不同的线性增长比例(即曲线斜率),因此可以通过求曲线斜率来判断和验证在各电压段内是哪种电流传导方式占主导地位.

图 2 为对 Alq_3 层厚度分别为 30 和 50 nm 的器件的 $I-V$ 曲线进行线性拟合的结果. 从图中可见,对于较薄的 30 和 50 nm 的 Alq_3 单层器件,其 $I-V$ 曲线由三部分构成:低电压区域拟合的直线斜率分别为 0.97(30 nm)和 1.03(50 nm),这表明两器件在低电压区电流与电压很好地满足线性关系,说明该区域器件电流是由欧姆传导机制所决定的线性 $I-V$ 特性;随偏置电压的增加,第二段

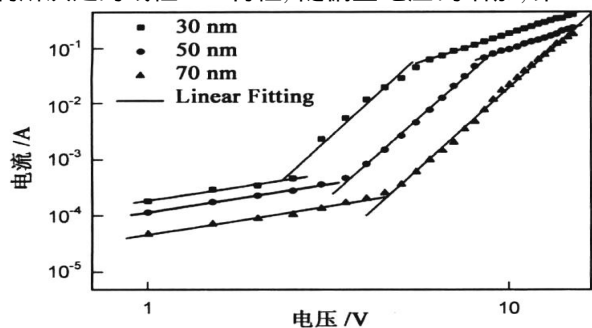


图 2 器件 ITO/ Alq_3 (x nm, $x=30, 50, 70$)/MgAg 电流-电压分段拟合结果

拟合直线斜率分别为 5.76(30 nm)和 5.37(50 nm),均大于 2,说明此区域二器件电流为高幂指数增长的 TCLC,这表明对于单层 Alq_3 器件的确存在由陷阱决定的 TCLC 机制;随着电压的继续增加,拟合第三段 $I-V$ 曲线所得直线斜率分别为 2.13(30 nm)和 2.16(50 nm),这表明此电压范围内器件电流与外加电压较好地满足二次关系,即此时器件电流为低幂指数增长的由空间电荷决定的 SCLC. 对比实验数据和理论模型不难看出,上述实验结果与理论分析相吻合:在低电压下,由于注入的电荷极少,器件电流将由低迁移率热生载流子(材料的本征载流子)的欧姆传导主导;随正向电压的增加,电子准费米能级 E_n 随注入电子的增加逐渐向 LUMO 能级靠近,能量低于 E_n 的陷阱被填充,降低了有效的空陷阱密度并增大了电子的有效迁移率. 这时器件电流与电压呈更高的幂指数变化关系,即达到 TCLC 区域. 陷阱态存在于有机分子的 LUMO 能级和 HOMO 能级之间(类似于无机半导体的带隙内),形成一种“缺陷池”的分布,它在带隙内的密度较大并有一定宽度的分布范围,这些陷阱态的关联作用对器件的 $I-V$ 特性将产生明显的影响^[7]. 假设陷阱密度在带隙间与能量成指数关系^[6],这样,位于能量 E 处单位能量内的陷阱密度为

$$N_t(E) = \left(\frac{N_t}{kT_t} \right) \exp \left(\frac{E - E_{LUMO}}{kT_t} \right) \quad (8)$$

其中 E_{LUMO} 为 LUMO 能带能量, N_t 为总的陷阱密度, k 为玻尔兹曼常数, T_t 为呈指数分布陷阱的特征温度(或 $T_t = E_t/k$, E_t 为特征陷阱能量). 如果 $T_t \gg T$ (环境温度),可以认为电子准费米能级以下的陷阱都是满的,而准费米能级以上的陷阱都是空的,此时的器件电流将决定于陷阱的密度和分布情况(如式(3)所示);当电压足够高、注入电流足够大时,准费米能级往 LUMO 能级移动,使 Alq_3 层内的陷阱都被填充,此时将达到陷阱填满限制(TFL, 即 trap-filled limit)条件,器件电流从陷阱限制转变为空间电荷限制电流,陷阱不再影响电子载流子的运动,以上物理过程可示于图 3.

当薄膜厚度增加到 70 nm 时,对器件 $I-V$ 曲线拟合只由两段构成,即拟合直线斜率在低电压区域为 1.01,高电压区域为 5.67,表明此厚度下器件电流的传导机制仅由低注入下的欧姆电导和高注入下的 TCLC 构成, $I-V$ 曲线不再出现 SCLC 机制,分析其原因在于随着 Alq_3 层厚度的增加,薄膜内的陷阱机构增多,陷阱俘获电子的几率也相应增大,导致测试电压范围内的注入电荷不能将所有空陷阱全部填满,因而器件内部的电流传导无法过渡到 SCL 区域. 这一点也可以根据陷阱填满限制(TFL)到空间电荷限制电流(SCLC)的转变电压表达式得到解释:

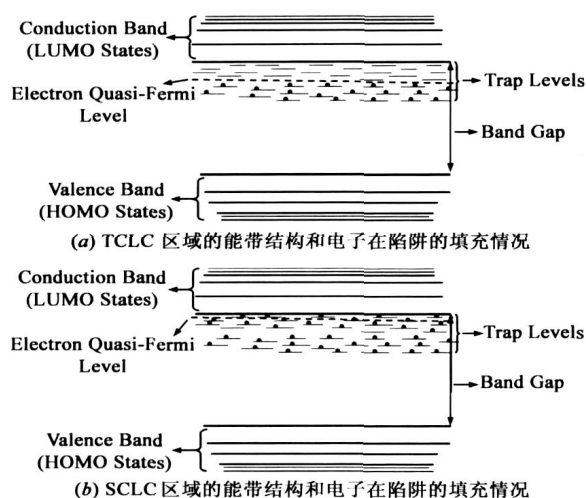
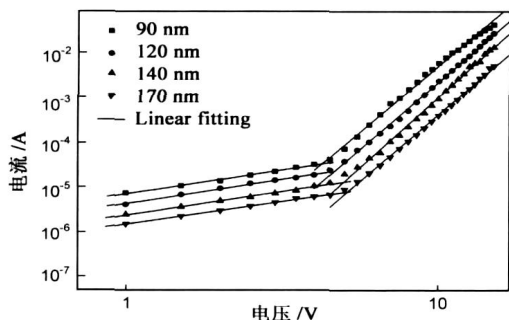


图3 TCLC 理论能带结构模型示意图

$$V_{TFLC-SCLC} = \frac{en_0 d^2}{N_{LUMO}} \left(\frac{n_0}{N_{LUMO}} \right)^m \left[\frac{9}{8} \left(\frac{m+1}{m} \right)^m \left(\frac{m+1}{2m+1} \right)^{m+1} \right]^{\frac{1}{m-1}} \quad (9)$$

由式(9)可知: $V_{TFLC-SCLC} \propto N_T^m$, 因此, 高的总陷阱密度对应高的转变电压, 如果测试电压范围没有覆盖该转变电压, 则其 $I-V$ 曲线上不会出现 SCLC 区域, 电流传输仅由欧姆传导和TCLC 机制来决定。

图4为 Alq_3 厚度为 90、120、140 和 170nm 的其他四个器件电流-电压特性拟合曲线。

图4 单层器件 ITO/ Alq_3 (x nm, x=90,120,140,170)/MgAg 电流-电压分段拟合结果

从图4中可以清楚地看到, 随着 Alq_3 厚度增加到 90、120、140 和 170nm, 各器件的电流进一步减小, 且其趋势类似于 70nm 厚度的器件, 各 $I-V$ 曲线的线性拟合均由两部分构成。低电压区拟合直线斜率分别为 1.07 (90nm)、1.09 (120nm)、1.06 (140nm) 和 1.02 (170nm), 可见低电压区各器件电流-电压关系都非常好地符合欧姆定律; 高电压区拟合直线斜率分别为 5.90 (90nm)、6.00 (120nm)、6.27 (140nm) 和 5.95 (170nm), 各直线斜率均远大于 2, 即高电压区各器件电流均处于 TCLC 区域, 与模型的预测结果符合得很好。但同时我们可以看到, 尽管各器件都处于 TCLC 区域, 拟合直线斜率的明显差

异表明, 有机层内的陷阱分布应该不单纯由材料本身决定而还受到其他因素的影响, 例如, 有机薄膜的形态很可能就是其中重要的影响因素, 这样薄膜制备工艺中的细小差异, 如不同批次间有机薄膜的沉积速率的变化和薄膜厚度等, 都会对陷阱分布和能级产生影响, 从而造成 m 值的偏移。此外, 不同的器件结构, 不同的温度和外界大气条件等同样会对陷阱分布会产生一定影响。

4 结论

制备了单层结构的 Alq_3 同质结 OLED 器件并测试了其 $I-V$ 特性。利用 TCLC 理论对电流-电压关系进行了数值拟合。研究表明, 对于不同厚度的单层 Alq_3 器件, 电流-电压关系符合 TCLC 理论的预测, 即 Alq_3 层的厚度较薄时, $I-V$ 曲线由欧姆电导区、TCLC 区和 TCLC-SCLC 过渡区三段构成; Alq_3 层厚度较厚时曲线的 SCLC 区消失, 这是因为 Alq_3 层中的陷阱机构增多的原因。该结果对以 Alq_3 为发光层的 OLED 器件的薄膜厚度的优化, 在理论上具有一定的指导意义。另外, 采用分段近似的模拟处理方法, 可以得到较为精确 $I-V$ 函数关系; 但是, 要准确得到理论上的具体参数, 如陷阱分布特征温度 T_t 、不同区域的转变电压等, 还需要进行深入的研究。

参考文献:

- [1] 黄春辉, 等. 有机电致发光材料与器件导论[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2005.
 - [2] Yu J S, et al. Red Light Emitting organic electroluminescent devices with bisanil dye as emitter[J]. Jpn. J. Appl. Phys., 2001, 40(5A): 3201-3205.
 - [3] Chiguvare Z, et al. Current limiting mechanisms in indium tin oxide/poly(3-hexylthiophene)/aluminum thin film devices[J]. J Appl Phys, 2003, 94(4): 2440-2448.
 - [4] Manabe K, et al. Transport of carriers in organic light emitting devices fabricated with a p-phenylenevinylene derivative copolymer[J]. J Appl Phys, 2003, 94(3): 2024-2027.
 - [5] Arkhipov V I, et al. Charge injection into light emitting diodes: Theory and experiment[J]. J Appl Phys, 1998, 84(2): 848-856.
 - [6] Lampert M. A. Simplified theory of space charge limited currents in an insulator with traps[M]. Phys Rev., 1956, 103(6): 1648.
 - [7] 熊绍珍, 赵颖, 吴春亚, 郝云, 王跃, 陈有素, 杨恢东, 周祯华. 聚合物发光器件中输运特性的模拟分析[J]. 半导体学报, 2001, 22(9): 1176-1181.
- Xiong Shao zhen, Zhao Ying, Wu Chuan ya, Hao Yun, Wang Yue, Chen You su, Yang Hui dong, Zhou Zhen hua. Simulation analysis of the transport performance of PLED[J]. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22(9): 1176-1181. (in Chn)

- nese)
- [8] 张秀龙, 杨盛谊, 娄志东, 侯延冰. 有机电致发光器件的动态电学特性[J]. 物理学报, 2007, 56(3) : 1632– 1636.
Zhang Xiur long, Yang Sheng yi, Lou Zhi dong, Hou Yan bing. Dynamic electrical characteristics of organic light emitting diodes[J]. Acta. Physica. Sinica, 2007, 56(3) : 1632– 1636. (in Chinese)
- [9] Mallaras G G, et al. Numerical simulations of the electrical characteristics and the efficiencies of single layer organic light emitting diodes[J]. J Appl Phys, 1999, 85(10) : 7426– 7432.
- [10] 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, 张苑岳, 张丽珠. 聚合物发光二极管中可逆的不稳定行为[J]. 半导体学报, 2000, 21(6) : 580– 585.
Liu En feng, Xiong Shao zhen, Zhao Ying, Xie Wei liang, Wu Chun ya, Zhou Zhen hua, Hu Jing kang, Zhang Wei wei, Shen Jin yuan, Chen Jian sheng, Zhang Yuan yue, Zhang Li zhu. Recoverable Unstable Phenomena in PLED[J]. Chinese Journal of Semiconductors, 2000, 21(6) : 580– 585. (in Chinese)
- [11] Yu J S, et al. Bright yellow organic light emitting device using novel Silole derivative as emitter[J]. Jpn J Appl Phys, 2007, 46(2) : L31– L33.
- [12] Shen J, et al. Physical mechanisms in double carrier trap charge limited transport processes in organic electroluminescent devices: A numerical study[J]. J Appl Phys, 1998, 83(12) : 7706– 7714.
- [13] Yang J, et al. Effects of discrete trap levels on organic light emitting diodes[J]. J Appl Phys, 1999, 85(5) : 2699– 2705.
- [14] Lampert M. A. , et al. Space Charge Limited Currents Injected from a Point Contact[J]. Phys Rev, 1964, 135(5A) : A1444– 1453.
- [15] Mark P, et al. Space Charge Limited Currents in Organic Crystals[J]. J Appl Phys, 1962, 33(1) : 205– 215.
- [16] Burrows P E, et al. Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light emitting devices[J]. J Appl Phys, 1996, 79(10) : 7991– 8006.
- [17] Nikitenko V. R. , et al. Space charge limited current in regioregular poly 3 hexyl thiophene[J]. J Appl Phys, 2003, 94(4) : 2480– 2485.
- [18] Hung L S, et al. Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode[J]. Appl Phys Lett, 1997, 70(2) : 152– 154.

作者简介:

于军胜 男, 山东人, 教授, 博导, 从事光电子器件及技术领域的研究. E-mail: jsyu@uestc.edu.cn

锁 钊 男, 四川人, 硕士研究生, 研究方向为有机电致发光器件及其技术. E-mail: lulu882@yeah.net