

有机电致发光器件中载流子的动态分析*

王 华^{1,2} 郝玉英^{1,3} 陈柳青^{1,2} 周禾丰^{1,2} 刘旭光^{1,4} 许并社^{1,2,†}

(1 太原理工大学新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 太原 030024)

(2 太原理工大学材料科学与工程学院, 太原 030024)

(3 太原理工大学理学院, 太原 030024)

(4 太原理工大学化学与化工学院, 太原 030024)

摘要: 通过对有机电致发光器件中电子和空穴进行动态分析, 对其发光机理进行详细研究与探讨, 得出以下结论: 有机电致发光材料的载流子传输性能影响着载流子在发光层禁带中的分配和载流子复合区域位置; 有机电致发光器件的工作过程分为载流子陷阱填充和载流子复合发光两个主要过程。

关键词: 有机电致发光器件; 电子迁移率; 空穴迁移率

EEACC: 4260

中图分类号: TN3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0460-04

1 引言

有机电致发光器件(organic light-emitting device, OLED)具有易于实现全彩化显示、结构简单、超轻超薄、视角范围大、响应速度快、能耗低、温度特性优异、可折叠弯曲等优点, 作为一种新型的平面显示器件越来越受到广泛关注。人们通过采用多层结构, 在发光层添加掺杂剂, 采用复合电极, 在发光层与电极间添加缓冲层以及各种各样的发光材料应用到 OLED 中等方法来提高 OLED 的发光性能。目前 OLED 的启亮电压(即发光强度为 $1\text{cd}/\text{m}^2$ 时的电压)由最初的 10V ^[1] 以上降低到 6V 左右, 发光强度可以达到数万 cd/m^2 , 发光效率达到数十 lm/W 以上, 使用寿命延长到 50000h 以上^[2~4]。然而, 对 OLED 发光机理的研究还很薄弱, 还没有形成完备的知识理论体系, 有些问题没有得到解决。本文将对 OLED 的发光机理做详细论述。

现在有关 OLED 发光机理的论述有很多种, 比较成熟的一种是: OLED 的发光属于注入式主动发光, 从阴极注入的电子与从阳极注入的空穴在发光层中复合形成激子, 激子又由激发态回到基态, 多余的能量以光的形式释放, 形成电致发光。然而该理论没有就器件中电子与空穴做动态分析。本文将从有机电致发光材料(organic electroluminescent mate-

rial, OELM)的物理性能角度对 OLED 工作过程中的电子与空穴进行动态分析, 从而研究其发光机理。

2 分析与讨论

OELM 根据载流子的迁移率不同可以分为 3 种: 电子导电为主的有机电致发光材料(n-OELM), 其电子迁移率(μ_e)大于空穴迁移率(μ_h); 空穴导电为主的有机电致发光材料(p-OELM), 其 μ_h 大于 μ_e ; μ_e 与 μ_h 大致相等的有机电致发光材料(pn-OELM)。选取不同的 OELM 作为 OLED 的发光层, 相应的发光机理也有所区别。

2.1 n-OELM

n-OELM 主要以 8-羟基喹啉金属配合物及其衍生物等有机小分子材料为代表^[5]。图 1 中 HOMO (highest occupied molecular orbit)能级为最高占据轨道能级, 相当于半导体的价带顶; LUMO (lowest unoccupied molecular orbit)能级为最低未占轨道能级, 相当于半导体的导带底^[6]; 图中的虚线表示发光材料的电子准费米能级(E_{ef}), 与电子的束缚能级大致相等。n-OELM 中电子为多数载流子, 且 $\mu_e > \mu_h$, 在靠近 LUMO 能级附近的区域存在大量的电子陷阱。输入电压为零时, 电子陷阱的密度比自由载流子的密度大 10^6 倍左右^[7]。如图 1 所示, 电压升

* 国家自然科学基金重大研究计划(批准号: 90306014), 国家自然科学基金国际合作(批准号: 50311140138), 国家自然科学基金(批准号: 20671068), 山西省自然科学基金(批准号: 20041066), 山西省留学人员科研项目(批准号: 200523)和山西省科技攻关(批准号: 2006031121)资助项目

† 通信作者. Email: xubs@public.ty.sx.cn

2006-12-12 收到

高时,电子与空穴分别注入 LUMO 能级和 HOMO 能级的附近区域,空穴向 LUMO 能级扩散运动,而电子被低于 E_{ef} 的电子陷阱捕获,随着电压继续升高,电子逐渐填充电子陷阱, E_{ef} 向 LUMO 能级上移,最后电子填满电子陷阱,此时电子开始自由运动,最后与扩散到 LUMO 能级附近的空穴在图 1 中的复合区复合发光。

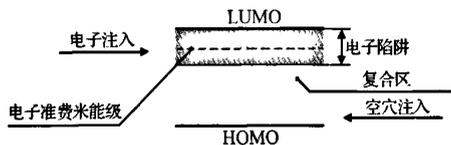


图 1 n-OELM 发光机理示意图

Fig.1 Lighting mechanics diagrammatic sketch of n-OELM

2.2 p-OELM

p-OELM 主要以有机聚合物为代表.图 2 中的虚线表示发光材料的空穴准费米能级 (E_{hf}),与空穴的束缚能级大致相等. p-OELM 中空穴为多数载流子,且 $\mu_h > \mu_e$, E_{hf} 在 HOMO 能级附近,见图 2 中的虚线,在靠近 HOMO 能级附近的区域有空穴陷阱存在.在电压输入值为零时,空穴陷阱的密度比自由载流子的密度大几个数量级.如图 2 所示,电压升高时,空穴与电子分别注入 HOMO 能级和 LUMO 能级附近区域,电子向 HOMO 能级扩散运动,而空穴被高于 E_{hf} 的空穴陷阱捕获;电压继续升高,空穴陷阱被填充,也就相当于 E_{hf} 向 HOMO 能级下移,最后空穴填满空穴陷阱,此时空穴开始自由运动,最后与扩散到 HOMO 能级附近的电子在复合区复合发光。

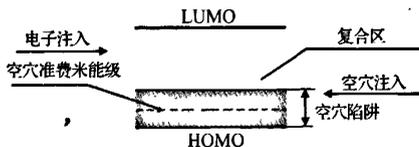


图 2 p-OELM 发光机理示意图

Fig.2 Lighting mechanics diagrammatic sketch of p-OELM

2.3 pn-OELM

pn-OELM,例如带邻位给体取代基的聚苯乙炔 D-PPA^[8],电子密度与空穴密度相等, $\mu_e \approx \mu_h$, 费米能级 $E_F = (E_{HOMO} - E_{LUMO})/2$, 位于禁带的中央(图 3 中的虚线).在 pn-OELM 中 $\mu_e \approx \mu_h$, E_{hf} 在 HOMO 能级附近, E_{ef} 在 LUMO 能级附近,在靠近 LUMO 能级和 HOMO 能级附近的区域分别存在大量

的电子陷阱和空穴陷阱.当输入电压时,如图 3 所示空穴与电子分别注入空穴陷阱与电子陷阱,填满后电子和空穴以同样的迁移率向 E_F 扩散运动,二者同时到达 E_F ,并在其附近复合发光。

OLED 的工作过程中,开始阶段以陷阱填充为主,电子与空穴复合的几率(η_r)很小,甚至为 0,由于 OLED 的电致发光效率(φ_{el})与 η_r 成正比,所以此时器件的 φ_{el} 很小.随着电压的升高,陷阱填满后,电子与空穴的复合几率 η_r 增加,那么器件的 φ_{el} 也增加,发生复合发光。

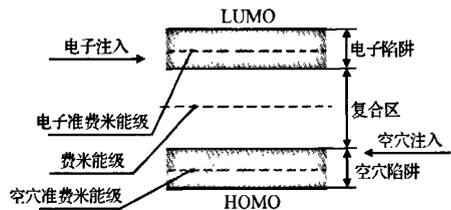


图 3 np-OELM 发光机理示意图

Fig.3 Lighting mechanics diagrammatic sketch of np-OELM

在 n-OELM 中,因为 $\mu_e > \mu_h$,电子以较快的速度填满电子陷阱,在空穴扩散到的复合区域前成为自由运动的空间电荷,与到达复合区域的空穴复合.但在众多的 n-OELM 中, μ_e 与 μ_h 数值相差很大,由于 μ_h 很低,导致电子与空穴的复合区域下移,在 HOMO 能级附近产生大量的电子堆积,阻碍了空穴的注入,降低了发光效率.这也就解释了在使用 n-OELM 为发光层时要使用空穴传输层(hole transport layer, HTL)的原因是为了提高 μ_h ,降低 μ_h 与 μ_e 的差别,从而提高整个 OLED 的发光效率.对于 p-OELM, $\mu_h > \mu_e$,在电子扩散到复合区前,空穴就以较快的速度填满空穴陷阱,然后与到达复合区域的电子复合.在 p-OELM 中, μ_h 数值一般要比 μ_e 大几个数量级,因为 μ_e 很低,空穴与电子的复合区域上移,在 LUMO 能级附近产生大量的空穴堆积,阻碍了电子的注入,降低 OLED 的发光效率.为了解决这个问题,在发光层电极之间要增加一层电子传输层(electron transport layer, ETL)来提高 μ_e ,这样可以降低 μ_h 与 μ_e 差别,从而提高 OLED 的发光效率.pn-OELM 是比较理想的发光材料, μ_h 与 μ_e 大致相等,电子与空穴同时填满陷阱,并同时扩散到费米能级附近复合发光,这样就避免了电子堆积或者空穴堆积的发生,因而发光效率比较高。

由上文可见,OLED 在工作过程中,电子与空穴并不是从注入发光层中就开始复合发光,实际上分为陷阱填充和复合发光两个主要过程.此外,OLED 开始输入电压时,发光层还要受热激生成自

由运动的热离子,但热离子的迁移率较低,此时发光层近似于欧姆导电.因此可以得出,随着电压的升高 OLED 电流变化也要依次经历 3 个过程:欧姆导电限制电流 (Ohm conduction limited current, OCLC)、陷阱控制限制电流 (trap controlled limited current, TCLC) 和空间电荷限制电流 (space charge limited current, SCLC). 这个结论与 Burrows 研究小组所报道的一致^[9].

下面以 n-OELM 为例详细描述其电流密度与电压的关系.在 OLED 工作过程中,低电压的范围为 OCLC 过程,其电流密度 J_{OCLC} 与电压 V 成正比,二者的关系可以用公式(1)来表示^[9]:

$$J_{OCLC} = \frac{q\mu_n n_0 V}{d} \quad (1)$$

式中 q 为电子电量; μ_n 为热离子的迁移率; n_0 为自由热离子的密度; V 是电压; d 是发光层的厚度.

电压升高时,由于电子陷阱的密度大于自由电荷的密度,此时注入的电子被电子陷阱捕获,器件的电流主要由电子陷阱的密度决定,这就是 TCLC 过程,电压与电流密度的关系见公式(2)^[9]:

$$J_{TCLC} = N_{LUMO}\mu_n q^{1-m} \times \left[\frac{\epsilon_r \epsilon_0 m}{N_1(m+1)} \right]^m \times \left(\frac{2m+1}{m+1} \right)^{m+1} \times \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}} \quad (2)$$

式中 N_{LUMO} 为 LUMO 能级的态密度; $m = T_i/T$ (T_i 为本征温度); ϵ_r 是有机电致发光薄膜的相对介电常数; ϵ_0 是真空介电常数.从公式中可以得到此时 J_{TCLC} 与 V^{m+1} 成正比, m 取值比较大(一般大于 5)^[7],可以看出电流密度随着电压的升高急剧升高.

电压继续升高,当电子陷阱被填满时,电子以空间自由运动电荷的形态存在,器件的电流主要由空间自由电荷的密度决定,这就是 SCLC 过程,此时 OLED 将一直保持这种工作状态.在 SCLC 过程中,电压与电流密度的关系见公式(3)^[7]:

$$J_{SCLC} = (8/9) \frac{\mu_n \epsilon_r \epsilon_0 V^2}{d^3} \quad (3)$$

因为在 n-OELM 中, $\mu_e > \mu_h$, μ_h 决定着电子与空穴的复合几率,所以公式中的 μ_n 是空穴迁移率.从公式中可以得到此时 J_{SCLC} 与 V^2 成正比.

由上述可以看出,随着电压的升高,OLED 的 J 分别与 V , V^{m+1} 和 V^2 成正比,这与许多实验得到

的电流密度随电压变化曲线基本一致,从另一方面验证了这些公式的可靠性.同样,这个理论也适合于其他种类的 OELM,只是其中一些参数要变化.

3 结论

本文从有机电致发光材料物理性能角度进行电子与空穴的动态分析,对有机电致发光机理进行研究与探讨,对 OLED 的发光机理有了清楚的认识.最后得出结论:有机电致发光材料的载流子传输性能影响着载流子在发光层禁带中电子与空穴的分配;有机电致发光材料的载流子传输性能影响着电子与空穴复合区域的位置;OLED 在工作过程中分为载流子陷阱填充和载流子复合发光两个主要过程.

参考文献

- [1] Tang C W, Van Slyke S A. Organic electroluminescent diodes. *Appl Phys Lett*, 1987, 51(12): 913
- [2] Chuen C H, Tao Y. Highly-bright white organic light-emitting diodes based on a single emission layer. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(24): 4499
- [3] D'Andrade B W, Brooks J, Adamovich V, et al. White light emission using triplet excimers in electrophosphorescent organic light-emitting devices. *Adv Mater*, 2002, 14(15): 1032
- [4] Adachi C, Baldo M A, Thompson M E, et al. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light emitting device. *Appl Phys Lett*, 2001, 90(10): 5049
- [5] Xu Bingshe, Hao Yuying, Wang Hua, et al. The effects of crystal structure on optical absorption/photoluminescence of bis(8-hydroxyquinoline) zinc. *Solid State Commun*, 2005, 136: 318
- [6] Ohmori Y, Kurosaka Y, Tada N, et al. Control of organic interfaces with a thin film of silicon monoxide between 8-hydroxyquinoline aluminum and diamine layers in an organic EL diode. *Jpn J Appl Phys*, 1997, Part 2, 36(8A): 1022
- [7] Mark P, Helfrich W. Space-charge-limited currents in organic crystals. *J Appl Phys*, 1962, 33(1): 205
- [8] Zhou Shouqin, Hong Haiping, He Yongxiang, et al. Carrier transport properties of poly(substituted phenylacetylene)s. *Polymer*, 1992, 33(10): 2189
- [9] Burrows P E, Shen Z, Bulovic V, et al. Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light-emitting devices. *J Appl Phys*, 1996, 79(10): 7991

Dynamic Analysis of Charges in Organic Light-Emitting Device*

Wang Hua^{1,2}, Hao Yuying^{1,3}, Chen Liuqing^{1,2}, Zhou Hefeng^{1,2},
Liu Xuguang^{1,4}, and Xu Bingshe^{1,2,†}

(1 Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials of the Ministry of Education,
Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(2 College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(3 College of Science, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(4 College of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: For nearly 20 years' development, application research on organic light-emitting device (OLED) has gained great improvement. However, theoretical research on OLED is still weak, a great deal of such problems as lighting mechanism of OLED need to be solved. In this article, the author researched and discussed the lighting mechanism of the OLED by dynamic analysis of electrons and holes in OLED. Finally, it can be drawn conclusions that charge transport performance of organic electroluminescent materials would influence charges distribution and position of charges recombination in band gap of light-emitting layer, and working process of OLED is mainly composed of filling charge traps and lighting by charge recombination.

Key words: OLED; electron mobility; hole mobility

EEACC: 4260

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0460-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 90306014, 50311140138, 20671068), the National Natural Science Foundation of Shanxi Province (No. 20041066), the Fund for Study Abroad Personnel of Shanxi Province (No. 200523), and the Plan of Science and Technology of Shanxi Province (No. 2006031121)

† Corresponding author. Email: xubs@public.ty.sx.cn

Received 12 December 2006