

8-羟基喹啉铝/镁结接触特性研究

张立功 刘学彦 蒋大鹏 吕安德 元金山

(中国科学院长春物理所 长春 130021)

摘要 在常温下测量了 ITO/8-羟基喹啉铝/Mg/Ag 结构的有机结型器件的电容-电压和伏安特性 它与常见的半导体结型器件特性有很大不同 在小偏压下, 界面附近的电荷和表面层积累的载流子共同决定对器件的界面特性 在高偏压下, 隧穿注入的载流子在膜层内的漂移对器件的电学特性产生主要影响

PACC: 7280L, 0750, 7330

1 引言

8-羟基喹啉铝(AIq)在有机电致发光方面的应用获得了很大成功^[1~3],因而它的各种物理特性引起了研究者的浓厚兴趣 有关AIq膜的电子和空穴迁移率^[4],AIq的成膜特性和成膜后的晶态及稳定性的研究结果^[5]为电致发光器件的稳定性和发光机理研究提供了实验资料 8-羟基喹啉铝/铝接触的*I-V*特性和光伏特性研究^[6]表明8-羟基喹啉铝与金属电极之间形成Schottky结接触,但有关有机Schottky结的性质尚不清楚 当在高电场(10⁶V/cm)下8-羟基喹啉铝膜产生电致发光时,有机膜中的载流子分布和传输特性等关系到电致发光性能的参量的特性也还未有清楚的认识

本文试图利用电容电压测量,对8-羟基喹啉铝膜与镁界面特性及在高电场下膜层中注入载流子的分布进行初步探讨,以期了解8-羟基喹啉铝与金属接触产生的势场以及载流子在复合发光前分布情况

2 实验

ITO玻璃衬底面电阻为150Ω/,经过超声回流清洗处理 再依次蒸发沉积8-羟基喹啉铝,金属镁,银 沉积条件:8-羟基喹啉铝在4×10⁻³Pa真空下,以0.3nm/s速度沉积到未加热的ITO衬底上,沉积厚度约130nm;镁、银电极在3×10⁻³Pa真空下依次沉积到AIq/ITO

张立功 男,1968年出生,助理研究员,目前从事有机电致发光的材料和物理方面的研究,另外,多年从事酞菁材料的光电特性和气敏响应性能方面的工作

刘学彦 男,1958年出生,工程师,多年从事半导体器件的光电特性测试,特别在变温、变压条件下利用光电手段研究材料的深能级方面开展了多年的研究

1997-04-01收到,1997-12-01定稿

上, 电极有效面积为 0.1cm^2 . 电容电压特性的测量是采用 Boonton 72BD 电容计, 信号频率为 1MHz . 该器件电致发光亮度用亮度计测定. 测试时定义 ITO 电位高于金属膜电位时为正向偏压.

3 结果与理论分析

电容-电压特性曲线如图 1 所示: 在正向偏压下, 电容随偏压略有下降, 且有小的波动, 当偏压大于 20V 时, 电容开始加速下降. 在小的反向偏压范围内 ($< 2\text{V}$), 电容随偏压而降低, 而后电容随偏压升高, 并趋于零偏压时的电容. 对应的器件伏安特性如图 2 所示.

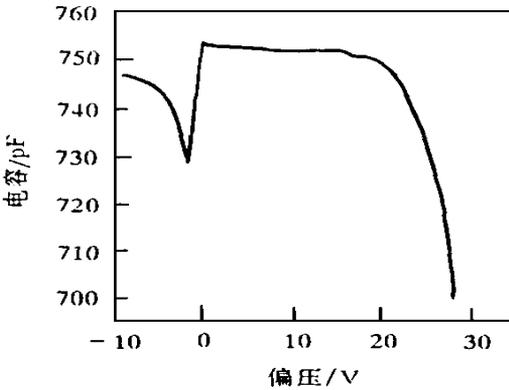


图 1 ITO/Alq/Mg/Ag 结构器件的电容-电压关系曲线
正向偏压指 ITO 接正电极

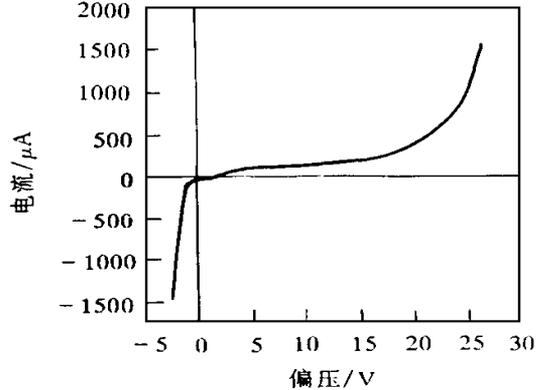


图 2 ITO/Alq/Mg/Ag 器件的伏安特性

8-羟基喹啉铝导电性差 (电导率 $< 10^{-7}\text{cm}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$), 光学能隙大 (2.7eV), 电子、空穴的迁移率低 ($\mu_n = 1.4 \times 10^{-6}\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, $\mu_p = 2 \times 10^{-8}\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$) 且电子迁移率远高于空穴^[4], 我们认为 Alq 为高阻半导体材料且电子是主要的传输载流子. 根据 Alq 的功函数 (5.56eV)^[7]、能隙 (2.7eV), ITO 的功函数、能隙 (3.5eV)^[8] 以及镁的功函数 (3.8eV), 我们得到器件 ITO/Alq/Mg 的能带图如图 3(a) 所示.

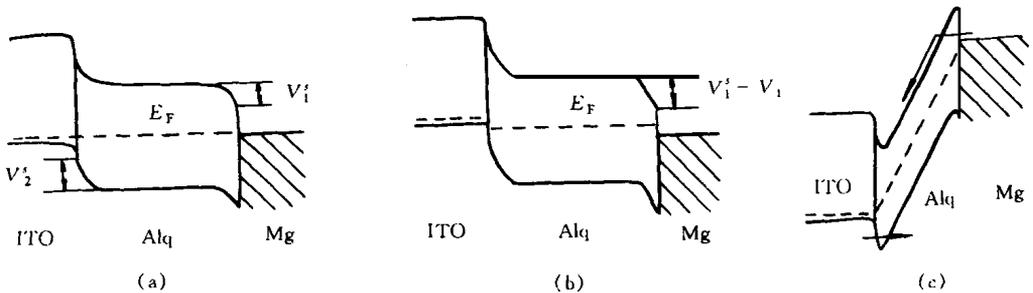


图 3 在不同的偏压下, ITO/Alq/Mg 的能带图

(a) 对应零偏压时的能带图; (b) 对应小偏压时的能带图; (c) 在很高的正向偏压下, 器件的能带图

两种材料接触时为了达到化学势平衡,在界面形成的空间电荷区产生接触势垒和势阱.接触势垒和势阱引起载流子在界面层的积累,界面载流子浓度为 $n = n_0 \exp(eV_s/kT)$, (这里 V_s 是 A lq 界面区势阱或势垒的高度).在反向小偏压下,载流子在界面通过电子热发射形成电流,所以电流随偏压呈指数变化,如图 2 所示.同时界面层的载流子有一定的扩散深度,其电容 $C_d = \frac{S \epsilon_0 \epsilon}{l_d}$, 其中 l_d 为载流子平均德拜屏蔽长度; S 是电极板的有效面积; $\epsilon_0 \epsilon$ 是 A lq 膜的介电常数.当外偏压改变,导致空间电荷区厚度和界面层载流子数量变化,器件电容也随之改变.图 4 给出在小偏压下 $1/C$ 与 V 的关系.首先考虑 A lq/Mg 界面空间电荷区电容,即 A lq/Mg 结电容.小偏压时,膜层体内的费米能级仍保持一致.空间电荷层采用耗尽层近似处理.设 V_1^s 为该界面自建场势, V_1 为外偏压在该空间电荷区的分压.则 A lq/Mg 界面结电容

$$C_{s1} = \frac{S \epsilon_0 \epsilon}{d_1} = S \sqrt{eN_A \epsilon_0 \epsilon / 2(V_1^s - V_1)} \quad (1)$$

其中 d_1 是空间电荷区厚度.同样在 A lq/ITO 界面结电容 C_{s2}

$$C_{s2} = \frac{S \epsilon_0 \epsilon}{d_2} = S \sqrt{eN_D \epsilon_0 \epsilon / 2(V_1^s - V_1)} \quad (2)$$

其中 V_1^s, V_2 分别是自建场势和偏压分压.由于 A lq 膜未掺杂, N_A 和 N_D 主要来自缺陷,可以认为 $N_A = N_D = N^*$.

当施加小偏压时,界面接触电阻很大,而且 $C-V$ 在 1MHz 高频信号下测定,容抗远小于界面电阻,可以推算出由空间电荷区形成的电容 C_s 相当于上述两电容的串联.外偏压 $V = V_1 + V_2$, 当 V_1^s 与 V_2^s 接近时, $d_1 + d_2 = [4\epsilon_0 \epsilon (V_1^s + V_2^s - V) / eN^*]^{1/2}$. 由此可知

$$C_s = \frac{S}{2} \sqrt{eN^* \epsilon_0 \epsilon / (V_1^s + V_2^s - V)} \quad (3)$$

考虑到界面载流子扩散分布电容,在反向小偏压下,器件的电容 C 相当于载流子扩散电容 C_d 和空间电荷区电容 C_s 串联

$$\frac{1}{C} = \frac{l_d}{\epsilon_0 \epsilon S} + \frac{2}{S} \sqrt{(V_1^s + V_2^s - V) / \epsilon_0 \epsilon N^*} \quad (4)$$

通过小偏压下电容的变化,根据上式可以获得 A lq 与电极的接触势.由已知的 S 及估测的 A lq 介电常数和 l_d , 利用图 4 的 $1/C-V$ 曲线及式(4)推算 $V_1^s + V_2^s$. 从不同的器件得到的 $V_1^s + V_2^s$ 的值有所不同,其平均值约为 1V. $V_1^s + V_2^s$ 的值大致反映出 A lq 与镁和 ITO 接触势的和.可以估计 A lq 和镁的接触势约为 0.5V.

当反向偏压较高时,空间电荷区将趋于饱和,即充放电过程不会引起空间电荷区厚度的显著变化.所以器件电容逐渐取决于界面载流子扩散分布的电容 C_d .

正向高偏压 ($> 15V$) 下,电容随外偏电压增加而迅速减小,而电流则随电压呈指数增加.图 5 表示电容随偏压倒数的变化曲线.我们用 $a_1(1 - e^{-a_2(x-x_0)})$ 函数形式(其中 x 取 $1/V$)拟合 $C-1/V$ 曲线,拟合线如图中虚线.拟合结果和实验数据在高偏压时符合得很好.根据

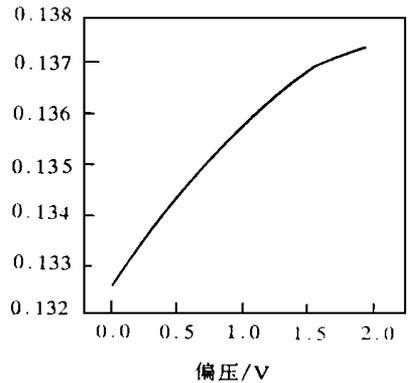


图 4 在反向小偏压下,电容倒数与偏压的关系曲线.横轴偏压取绝对值

拟合结果得到 $a_1=752, a_2=235, x_0=0.036$

考虑到在正向高偏压下 A lq/镁接触势垒区变得很薄, 电子可隧穿进入 A lq 膜层的导带形成隧穿电流, 如图 3(c). 由于电子迁移率远高于空穴的迁移率, 所以主要考虑电子的漂移运动, 而空穴主要分布在 ITO/A lq 界面上. 高电场下电容取决于电子漂移区域内出现的过剩净电荷分布

在稳态情况下, 由连续性方程:

$$\nabla \vec{J} + \frac{\Delta n}{\tau} = 0 \tag{5}$$

其中 $\vec{J} = -n\mu\vec{E}$

而 $\nabla \vec{E} = -e\Delta n/\epsilon_0\epsilon$

这里 Δn 为注入电子浓度; τ 为过剩电子的寿命; \vec{J} 为电子流密度. 设 $E = E_0 \vec{E}$. 此时注入电子浓度远大于本底电子浓度, 即总电子浓度 $n \approx \Delta n$.

可得

$$\Delta n = \frac{\alpha}{c e^{\alpha x/(E\mu\tau)} - 1}$$

其中 $\alpha = \epsilon_0\epsilon/e\mu\tau, c = \alpha/n_0 + 1, n_0$ 为边界处电子浓度. 设电子漂移区宽度为 l , 电子漂移区内过剩电荷量:

$$\Delta Q = eS \int_0^l \Delta n dx = SE\epsilon_0\epsilon \ln\left(\frac{c - e^{-l/(E\mu\tau)}}{c - 1}\right) \tag{6}$$

用近似式 $\Delta Q = \frac{SE\epsilon_0\epsilon}{c} - \frac{SE\epsilon_0\epsilon}{c} e^{-l/(E\mu\tau)}$ 代替. 在高的偏压下, 电子漂移区承担大部分压降, 可以认为 $V = El$, 而 l 也接近于 d . 电子漂移区的电容:

$$C_f = \frac{d\Delta Q}{dV} = \frac{S\epsilon_0\epsilon}{cl} (1 - e^{-l^2/\mu\tau}) - \frac{S\epsilon_0\epsilon}{c\mu\tau} e^{-l^2/\mu\tau} \tag{7}$$

在正向高偏压下, 最后一项可忽略. 图 5 拟合线中的 x_0 是由于 V 与 El 之间存在差异造成的. 拟合结果和实验数据两者符合得很好, 说明高偏压时, 注入的电子的漂移决定着器件的电容.

同时在正向高偏压下, 器件产生发光, 光亮度 B 正比于注入电流 I . 依据双层有机膜 (A lq/TPD) 器件载流子复合发光位置在 A lq 靠近空穴注入处^[2], 电流密度在高场下呈指数增加, 说明在高场漂移作用下, 大量电子经过 A lq 膜层到达 ITO 附近与空穴复合, 在整个 A lq 膜层中形成大量过剩的电荷. 这与高偏压下电容测试的结果一致.

4 结论

ITO/A lq/Mg/A g 结构器件的电容-电压特性及理论分析表明, 在小偏压下, 由于 A lq 与金属电极和 ITO 接触形成结, 产生空间电荷和积累在界面层的电子和空穴, 器件的电容由结电容和界面载流子扩散电容组成. 而在高的正向偏压下, 电子大量注入形成净电荷积累的电子漂移区, 它决定器件的电容.

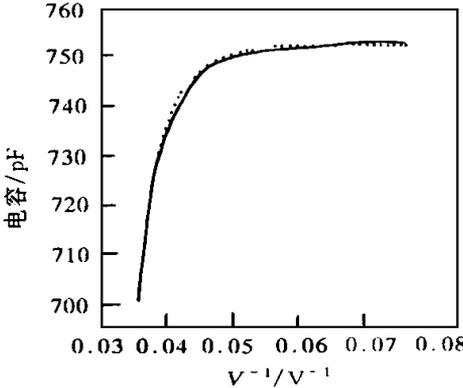


图 5 在 高 正 向 偏 压 下, 电 容 与 电 压 倒 数 的 关 系 曲 线

图 中 点 线 表 示 $a_1(1 - e^{-a_2(x-x_0)})$ 函 数 形 式 (其 中 x 取 $1/V$) 拟 合 $C-1/V$ 曲 线

参 考 文 献

- [1] C. W. Tang and S. A. Vanslyke, *Appl Phys Lett*, 1987, **51**: 913~ 915
- [2] C. W. Tang, S. A. Vanslyke and C. H. Chen, *J. Appl Phys*, 1989, **64**: 3610~ 3616
- [3] R. H. Jordain *et al*, *Appl Phys Lett*, 1996, **68**: 1192~ 1194
- [4] R. G. Kepler *et al*, *Appl Phys Lett*, 1995, **66**: 3618~ 3620
- [5] Eun-M Han *et al*, *Thin Solid Films*, 1996, **273**: 202~ 206
- [6] 刘祖刚, 等, *发光学报*, 1994, **15**: 226~ 230
- [7] Yuji Hamada *et al*, *Jpn. J. Appl Phys*, 1993, **32**: 514~ 517.
- [8] C. H. L. Weijtens and P. A. C. VanLoon, *Thin Solid Films*, 1991, **196**: 1~ 10

Analysis of Capacitance Voltage Characteristic of the Cell of Metal/tris(8-Hydroquinolato) Aluminum

Zhang Ligong, Liu Xueyan, Jiang Dapeng, Lu Ande, Yuan Jinshan

(Changchun Institute of Physics, Changchun 130021)

Received 1 April 1997, revised manuscript received 1 December 1997

Abstract A cell with tris(8-hydroquinolato) aluminum (Alq) sandwiched by ITO glass and Metal cathode of Mg and Ag (cell structure given as ITO/Alq/Mg/Ag) has been fabricated. The capacitance-voltage characteristic ($C-V$) of the cell has been measured at room temperature. Its $C-V$ is different from that of P-N junction in inorganic semiconductor. Under small bias, the space charge on the interfaces of Alq and the charge carrier piling up on the surface layer together affect the capacitance of the cell, and influence of space charge weakens with the increase of bias. Under very high bias ($> 20V$), injection carriers mainly dominate the capacitance of the cell.

PACC: 7280L, 0750, 7330