

聚合物发光器件中输运特性的模拟分析*

熊绍珍 赵 颖 吴春亚 郝 云 王 跃 陈有素 杨恢东 周祯华

(南开大学光电子所 国家教育部光电子信息技术科学重点实验室, 天津 300071)
(中国科学院半导体研究所 半导体材料科学开放实验室, 北京 100083)

俞 钢

(UNIAX Corporation, 6780 Cortona Drive, Santa Barbara, CA 93117, USA)

摘要: 对聚合物发光二极管 $I-V$ 特性的测量发现, 被测器件内存在着类似于某些无机器件中的负阻现象和“迟滞回线”状场致漂移的伏安特性。模拟分析表明, 一种反向势垒的存在及其击穿, 应是引起负阻现象的原因。缺陷态的存在及其电荷填充的变化, 是导致 $I-V$ 特性曲线随偏压扫描方向变化的主要原因。而低场下的接触性能决定着发光二级管载流子的输运性质: 若为非欧姆接触, 则 $I-V$ 曲线可用 F-N 隧穿模型来描述; 若为欧姆接触, 则应用陷阱电荷限制电流 (TCL) 模型来描述。

关键词: 聚合物发光二极管; 负阻现象; 反向势垒, F-N 隧穿模型; 陷阱电荷限制电流 (TCL) 模型

PACC: 7860F; 7320H; 7340G

中图分类号: TN 383 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2001)09-1176-06

1 前言

有机发光器件是电流型器件, 其发光机制与注入载流子的输运特性休戚相关。对 $I-V$ 特性的分析无疑将是研究器件发光机制及其限制因素的有力手段。有机发光器件遵循不同的输运模式。Parker 等人^[1,2]对不同阴极、阳极的有机聚合物发光器件 (PLED), 按 FN 模型对其 $I-V$ 特性曲线进行了较为全面的分析, 证明在较大电场范围内, 较好地符合 F-N 隧穿模型。

有机材料低迁移率造成的回流效应, 使 F-N 模型不能很好地描述低电场下的 $I-V$ 特性。Ettedguih 和 Gao 等人提出了一种修正模型^[3]。用一内建电场 (E_b) 来描述金属电极沉积过程引入的缺陷态作用, 它对低场部分 $I-V$ 的拟合有很好的改善作用^[3,4]。

鉴于有机材料的迁移率很低, 有的有机发光器

件也能用空间电荷限制电流 (SCLC) 或陷阱电荷限制电流 (TCL) 模型予以描述。电流与电压满足的幂指数关系, 在很大范围内都是正确的。尤其对大多数小分子有机发光器件而言^[5,6], 但在聚合物器件中也不乏符合此类模型的报道^[7,8]。

至今, 人们只描述某种器件的伏安特性能用上述的某类模型来描述; 但甚少有人谈及是什么因素决定着该器件的 $I-V$ 特性能用哪种模型来描述; 更少有人涉及一种类似无机器件的负阻效应、迟滞效应的问题。我们采用 TestPoint 自动测试系统对聚合物发光器件进行了较为仔细的测量和分析, 拟探索决定器件负阻特性和迟滞效应的重要因素以及伏安特性能用 F-N 模型还是 TCL 模拟的原因。我们发现, 除有源层材料自身特性外, 低压下的接触性能亦能反映 $I-V$ 特性的属性: 如果是以欧姆特性为主, 则多以幂指数形式的 $I-V$ 特性描述; 若显现为非欧姆特性, 它将可用 F-N 模型进行表征。

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 69876022, 69907002)。

熊绍珍 女, 1939 年出生, 博士生导师, 主要从事非晶半导体器件和光电子技术的研究工作。

赵 颖 男, 1963 年出生, 副研究员, 1995 年获博士学位, 从事薄膜光电子材料、器件研究。

吴春亚 女, 1969 年出生, 副研究员, 1997 年获博士学位, 从事薄膜光电子材料、器件的理论分析工作。

2000-10-01 收到, 2001-02-13 定稿

©2001 中国电子学会

2 样品、测量仪表

实验所用有机发光器件为以两种 PPV 衍生物(MEH-PPV 和 BuEH-PPV)为有源层的聚合物器件, 均以 ITO 为阳极、Ca 为阴极的三明治结构。测试系统由 Keithley 617 可编程通用表(含内藏电压源)提供电源并作电流、电压的测量。测试回路中可串接保护电阻或不串接保护电阻。保护电阻是为了防止内藏电源电流过载(2mA)。用 PR650 光谱光度计测量发光强度和光谱。采用 Keithley 公司的 TestPoint 图形化语言软件进行自动编程的有效控制测试。该软件是一个以目标为导向的软件包, 具备 IEEE-488、RS-232 和 RS-485 等仪器控制能力, 其强大的数学功能使用户可以轻易地实现多变量的复杂公式计算, 其扩展功能——动态数据交换功能(Dynamic Data Exchange), 使得 TestPoint 可以与其它基于 WINDOWS 操作系统下的程序之间轻而易举地实现控制和通讯, 从而方便数据处理。

3 测试结果

3.1 电流跳跃和迟滞现象

我们采用扫描偏压方式, 电压范围在 -5V 到 20V 之间, 步长可以任意设定, 回路中先不加保护电阻(R_L)。对 BuEH-PPV 器件第一次的测量结果如图 1 所示。在偏压上升部分(21-up, 空心圆圈), 10V 以后出现“突跳现象”, 即电流在某段电压范围内突然地跳跃起伏^[9]。回扫曲线(21-down, 实线)与上升曲线不重叠, 呈现 $I-V$ 的迟滞现象: (1) 出现突跳的电

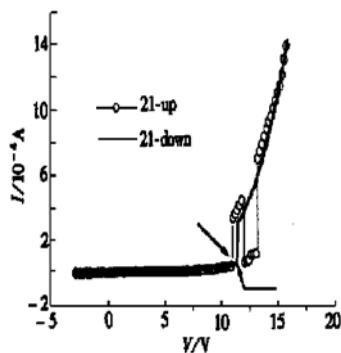


图 1 具有电流跳变的 $I-V$ 特性曲线

FIG. 1 $I-V$ Curves of PLED with Jumping Current

压较上升的为高(见箭头); (2) 在高压区, 回扫电流比上升的要小; (3) 低于跳跃电压, 电流将依情况会高于或低于上升部分(见后面的解释)。

3.2 跳跃与“负阻”关系

在我们以前的文章中^[8], 曾经报道过在有源层为 MEH-PPV 的 PLED 中存在着与无机半导体器件内类似的、如图 2(a)中的曲线 1 所示的“负阻”效应。对引起这种负阻效应及其消失的原因, 正是本文所要研究的重点之一。测量时不串接保护电阻 R_L , 如图 2(b)所示, 存在与图 1 相似的电流突跳现象。所以我们认为, 电流突跳是负阻效应的另一种表现形式。

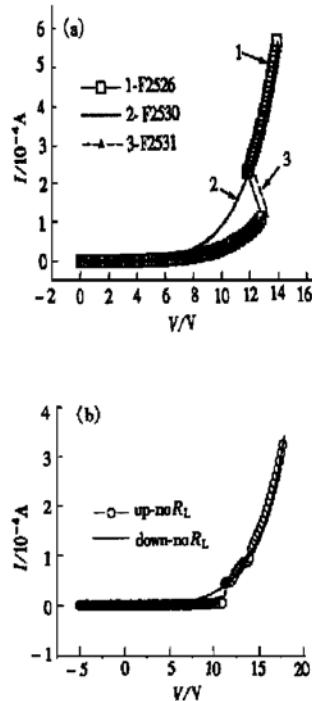


图 2 串和未串保护电阻的负阻 $I-V$ 曲线的比较 (a) 有 R_L ; (b) 没有 R_L

FIG. 2 Comparison Between Negative Resistance $I-V$ Curves with and Without Protected Resistor (a) with R_L ; (b) Without R_L

3.3 负阻现象的可逆性

负阻现象, 见图 2(a)中的曲线 2(数据 F2530), 经多次测量后将逐渐消失。但放置一段时间后, 负阻效应又会重新恢复(参见曲线 3), 呈现出可逆性。除长时间放置的可逆现象外^[8, 10], 还能由其它条件予以恢复。我们对以 BuEM-PPV 作有源层的器件进

行了两种条件下的反偏处理: (1) 在电压变化的每步之间, 加 -5V、10s 的反偏处理(称 pn 模式); (2) 先经 -7V、10min 的反偏处理, 再进行 pn 模式的测量(称 R+pn). 图 3 示出未经处理和不同处理前后曲线的比较. 由图可见, (1) 起始 I-V 曲线呈现明显的跳跃(见 21, 空心方块); (2) 经多次测量, 突然跳跃的现象会逐渐消失(见 24, 空心圆圈); (3) 采用 pn 模式测量(见 25pn, 实心方块), 结果与 24 差别不大, 表明低而短暂的反偏电压恢复作用不明显. (4) 经过高而长的反偏作用(-7V, 10min)后再作 pn 的测量(见 26R+pn, 实线), 则电流的跳跃现象重新出现. 表明适当高而长的反偏处理有使负阻恢复的功能^[10].

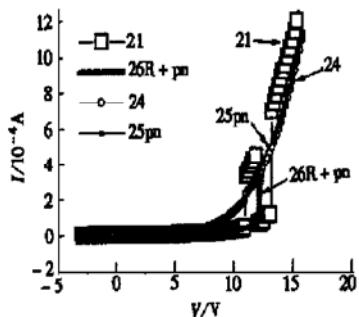


图 3 不同测试条件下 I-V 特性曲线的比较

FIG. 3 Comparison Between the I-V Curves Under Different Measuring Conditions

4 结果讨论

4.1 负阻的起因

我们对图 2(a) 中的曲线 1、2 按照 F-N 模型进

行了分析, 结果示于图 4(a)、(b) 中. 它们分别为图 2(a) 中具有负阻效应(F2526) 和负阻效应消失(F2530) 数据的拟合结果. 图 4 中的曲线 1 是按照简单 F-N 模型^[2]对高场下的数据拟合的结果, 发现它与低电场下的数据相差甚远. 可见简单的 F-N 模型不能说明本器件特性. 图 4(a) 中曲线 2 为考虑界面处产生偶极层采用同一内电场 E_i ^[3] 的拟合结果. 数据表明采用同一 E_i 的拟合, 同样难以良好拟合. 可能还存在某个明显的限制因素在影响着其特性. 我们按高、低场分开的办法再次进行拟合. 经仔细模拟后发现, 在低场部分, E_i 是小于零的. 由此拟合数据与实测结果符合得非常令人满意(参见图 4(a) 中曲线 3、4 以及图 4(b) 中的曲线 3 部分).

低场部分出现负的内建电场, 将对低场下载流子的输运起着反向势垒的作用. 对有负阻的 F2526 数据而言, 反向内场高达 $3.1 \times 10^3 \text{ V/cm}$ 量级. 这个反向势垒将与发光二极管串联并共同分配外加偏压, 因此起始部分的电流很小. 当反向势垒击穿之后, 此势垒处的电阻会明显降低, 因此电流将增加. 串接保护电阻时, 电流增加使保护电阻上的压降亦会增大, 因此加在发光二极管结上的电压就相应减小. 这种电流增加而结电压减小的现象, 即呈现“负阻”效应. 若不串接保护电阻, 电流的增加则呈现的仅仅是跳跃现象. 另外, 反向结的击穿不可能一次完成, 如多次测量、不断击穿, 直至负阻效应消失. 但是对不显现负阻效应的数据, 如 F2530, 亦会观察到一个很小的反向内场(仅 54.8 V/cm^2), 它易于及早击穿, 所以对 I-V 特性影响不大. 但细心观察图 4(b) 中的数据点, 我们在低场部分仍依稀可见一个拐点(如箭头所示), 这正是反结再次击穿的表现.

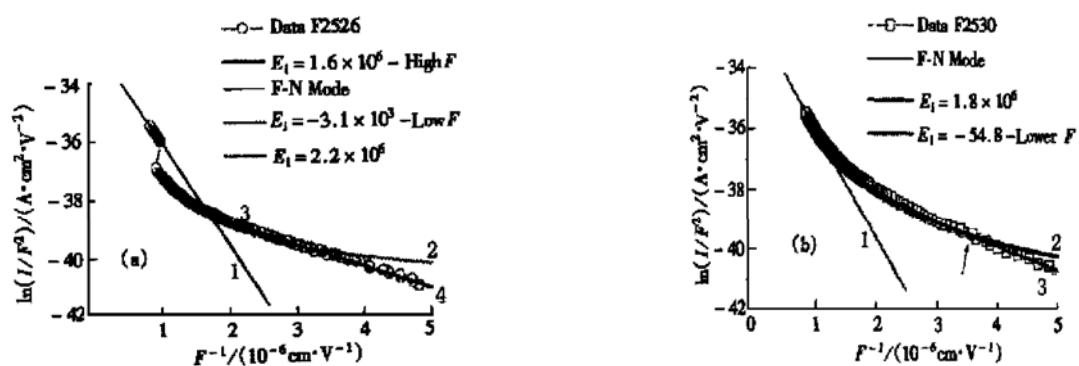


图 4 对图 2(a) 数据按 F-N 或 F-N 修正模型拟合的结果 (a) F2526; (b) F2530

FIG. 4 Simulation Results with F-N or F-N Modified Models (a) F2526; (b) F2530

为什么在这种负阻现象中,再次出现负阻时,其拐点电压会高于前者(参见图2(a)曲线3以及图1的回扫曲线)?这是因为反向势垒击穿后其电阻会明显降低。虽然势垒区击穿的效应有可恢复性,但是并不能立即恢复。电阻降低了的反向势垒,会使外加偏压在它与PLED之间的分配发生变化,使落在反向势垒上的电压相应减小。因此,要使反结击穿,就需要加更高的外加偏压,故随后的负阻拐点相应升高。这也是一种场致漂移现象的表现^[4]。

这种反向内建电场产生的原因,估计和有源层材料特性及相应的制备工艺相关。一种极薄的绝缘层及在其附近的电荷积累过程,可能与此现象有关。我们可以预见,倘若能够适当控制此层厚度或控制相关工艺,有可能得到较为有序的、易于控制的负阻效应,它应该像无机负阻器件那样获得有益的新型器件的开发应用。我们将进行进一步的研究。

4.2 缺陷态的影响

对于BuEM-PPV的聚合物发光器件,我们参照上述方法先对图3(b)中24-up曲线按F-N模型进行了拟合,结果如图5(a)所示。模拟曲线在低场下与常规F-N曲线差别更大,曲线反而向上翘起。为此我们按TCL模式以幂指数函数形式对其进行处理(参见图5(b))。结果显示,低场部分是一条斜率 k 近乎为1的直线,呈现电阻式接触特性。表明低场区I-V特性由欧姆接触特性控制。图5(a)中开始上翘的拐点正好是幂指数由 $k=1$ 向高指数过渡的

拐点。 $I-V$ 线性区的电阻值在 $1.9\text{M}\Omega$ 量级。设材料的迁移率为 $5\times 10^{-6}\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ^[5],由此计算出它的自由载流子浓度为 $8\times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ 量级,比文献报道的数据要高。由高场区下的幂指数数值,我们可以计算出其指数分布缺陷态的特征温度 T_1 。该器件的特征温度 T_1 仅为 1107K ($E_i \approx 92\text{meV}$),比一般报道的(1500 — 1700K)要低,反映此器件中态密度较高,缺陷态的影响应是较为明显的。

我们认为,这些缺陷态存在于有机分子的LUMO轨道和HOMO轨道之间(类似于非晶硅的“带隙”内),形成一种“缺陷池(defect pool)”的分布。与文献[2]所述相类似,在带隙内为若干个分离的有一定宽度的局域带,称它为“缺陷池”,是指它在带隙内的密度较大、有一定宽的分布范围。这些缺陷态的关联作用对器件将产生明显影响。可以这样来解释I-V特性的跳变和“迟滞”效应:当给器件加偏压时,“准费米能级”会随之移动。当它扫过缺陷池时,缺陷态就将陷获注入载流子,从而使分配到自由能带内的载流子数目明显减少,结果电流很小。在“准费米能级”移动过该缺陷池,而下一个缺陷池尚未到达之时,注入载流子就无需再去填充缺陷态而可直接参与导电,因此电流明显增加,形成第一个突起(如图1中21-up的第一个电流突起部分)。准费米能级随偏压继续向LUMO能态或HOMO能态(相当于无机材料的 E_c 或 E_v)迁移,一旦扫到第二个缺陷池,它又会产生对注入载流子的陷获,结果出现如21-up中的第二个起伏。



图5 用不同模型模拟结果的比较 (a) F-N 模型; (b) 带陷阱中心的SCLC模型

FIG. 5 Comparison Between Simulation Results with Different Models (a) F-N Model; (b) SCLC Model with Trapping Center

除了突变现象外,偏压来回扫描, $I-V$ 曲线呈现的“迟滞回线”状也应该是缺陷态存在的良好见证。当偏压递减时,那些正扫时已经填充了载流子的带

电缺陷态,将成为散射中心,它对注入载流子的散射作用将使电流降低。因此,我们可以见到回扫曲线高压端的起始段,回扫电流低于正扫方向的电流。但

是,当电压降到低于突变点之后,如图 2(b)所示,回扫电流大于正扫电流。这是因为击穿后的反向势垒区电阻大大降低从而使电流得以增长。但是,若反向结第一次击穿不完全,如图 1 回扫的曲线部分,其回扫曲线中跳跃前的电流会比上升部分还低。那是因为,反向结随后击穿需要更高的外加电压,跳变前的电流低是反向结尚未击穿而呈现较高阻抗之故。可见,反向结和缺陷态的状态是决定 $I-V$ 特性的重要因素。

4.3 反偏的作用

图 6 示出将图 4 中数据按全对数处理的结果。通过多次测量、多次陷获,“缺陷池”被逐渐填满后将不再陷获载流子,从而使突变现象消失(如 24, 空心圆圈曲线)。随长时间反向偏压处理,突变又会重复恢复(见 26R+pn, 实心三角曲线),基本回到第一次测量曲线(曲线 21, 空心方块)。如上所述,偏压升、降扫描的特性曲线的不重叠,是缺陷态内载流子被陷情况变化的结果。费米能级的位置决定着缺陷态对载流子的陷获或释放。偏压来回扫描时,准费米能级随之移动,已填充或撤空的陷阱,对下一次注入电荷产生相反的作用。如以上升扫描使缺陷态填充载流子,则反向偏压就会抽取这些载流子。因此,反偏具有使原始状态恢复的功能。所以,这种特性曲线随时间或偏置方向的可逆现象,正是缺陷态存在及其荷电状态变化的进一步证明^[10]。

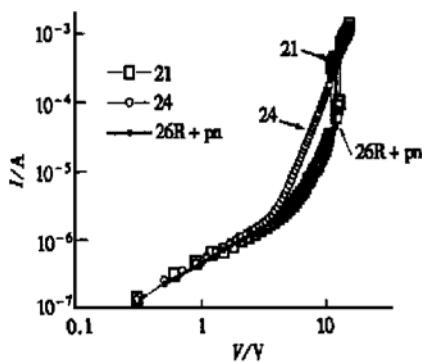


图 6 图 4 中数据按全对数处理的曲线

FIG. 6 $I-V$ Curves of Data in Fig. 4 by Full Logarithm Fashion

4.4 接触与电流传输模型

对上述曲线分析的结果可以看出,因有源层材料的不同,器件特性所满足的运输模式可能不同。图

1 是以 BuEH-PPV 材料为有源层,而图 2 以 MEH-PPV 材料为有源层。按 F-N 模型和按 TCL 模型进行处理结果的不同,正好反映决定他们特性的起因是不同的。但是,我们认为除材料因素外,还存在其他原因。对数据 F2526 按全对数进行处理,由图 7 所示,在低场下它与图 6 曲线明显不同,其幂指数很高, k 值高达 27.6, 而图 6 的 $k \approx 1$ 。反映该器件具有明显的非欧姆特性。因此,我们认为,器件的接触特性也应该对其到底能用什么模型进行合适的模拟,负有一定的责任。以非欧姆特性为主的,则接触势垒限制注入,故载流子注入大小将决定器件内电流的运输;以欧姆接触特性为主的,注入不是主要限制因素,进入有源层内的载流子运输则受材料运输机制的限制。即材料的迁移率、缺陷态、能级、电荷分布是决定器件工作原理的重要因素。

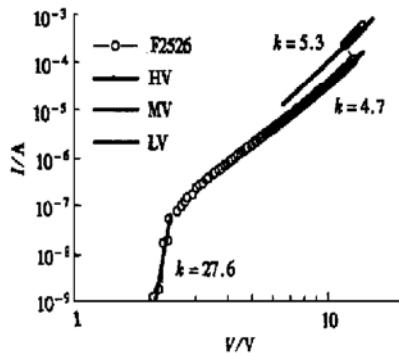


图 7 数据 F2526 按全对数处理的曲线

FIG. 7 $I-V$ Curve of Data F2526 by Full Logarithm Fashion

5 结语

(1) 随有源层材料或工艺的不同,有机发光器件的 $I-V$ 特性具有不同的运输机制。该特性又与器件在低场条件下的接触特性相关。低压下的欧姆特性会导致以含缺陷态的空间电荷限制电流的运输机制为主;而非欧姆接触则以隧穿注入机制为主。

(2) 负阻现象来源于内部反向势垒的存在及其击穿的结果。

(3) 这些场致漂移现象与材料或器件加工中引入的杂质或缺陷态有关。缺陷态内载流子的填充状况决定着负阻或电流突变现象的发生或消失。

致谢 作者对刘恩峰和程红娟硕士在测试和软件编制方面给与的帮助,表示衷心的谢忱!

参考文献

- [1] I. D. Paker *et al.*, J. Appl. Phys., 1994, **75**: 1656.
[2] A. J. Campbell *et al.*, J. Appl. Phys., 1997, **82**(12): 6326.
[3] E. Ettedgui *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1995, **67**(18): 2705.
[4] XIONG Shao-zhen, LIU En-feng, ZHAO Ying *et al.*, C. J. of Luminance, 1998, **19**(Supp.) : 72—76(in Chinese)[熊绍珍, 刘恩峰, 赵颖, 等, 发光学报, 1998 年增刊, 72—76].
[5] P. E. Burrows and S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett., 1994, **64**(17): 2285.
[6] P. E. Burrows *et al.*, J. Appl. Phys., 1996, **79**(10) : 7991.
[7] P. W. M. Blom *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1996, **68**(23): 3308.
[8] Shaozhen Xiong *et al.*, Euro SID'99, Berlin, Germany, 1999, 269.
[9] Shaozhen Xiong *et al.*, ASID'98, Seoul, Korea, 1998, 649.
[10] LIU En-feng, XIONG Shao-zhen, ZHAO Ying *et al.*, Chinese Journal of Semiconductors, 2000, **21** (6): 580—585 (in Chinese) [刘恩峰, 熊绍珍, 赵颖, 等, 半导体学报, 2000, **21** (6): 580—585].
[11] M. J. Powell *et al.*, Phil. Mag., 1991, **B63**: 325.

Simulation Analysis of the Transport Performance of PLED*

XIONG Shao-zhen, ZHAO Ying, WU Chun-ya, HAO Yun, WANG Yue, CHEN You-su,
YANG Hui-dong and ZHOU Zhen-hua

(Institute of Photo-Electronics, Nankai University, Key Laboratory of Opto-Electronic Information Technical Science,
The Ministry of Education of China, Tianjin 300071, China)

(Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

YU Gang

(UNIAX Corporation, 6780 Cortona Drive, Santa Barbara, CA 93117, USA)

Abstract: A negative resistance phenomenon and a “hesitancy effect”, which is similar as that in inorganic semiconductor devices, are found in polymer light emitting devices (PLED). An inner reverse barrier is simulated with the $I-V$ curves, as shows that the negative resistance phenomenon is caused by the break down of the reverse barrier. Using scanning applied bias measurement, the trap states in polymer and the charged status in the trap states is considered to be the major origin of the hesitancy effect. The transport performance of PLED can also be dominated by the low field contact characteristics. $I-V$ characteristics are in good agreement with Fowler-Nordheim tunneling model if the low field contact characteristic is non-Ohmic contact. Otherwise, the $I-V$ characteristics are in good agreement with the trapped charge limited current model.

Key words: PLED; negative resistance phenomenon; reverse barrier; F-N model, TCL model

PACC: 7860F; 7320H; 7340G

Article ID: 0253-4177(2001)09-1176-06

* Projects Supported by National Science Foundation of China Under Grant Nos. 69876022 and 69907002.

XIONG Shao-zhen female, was born in 1939, tutor of PhD candidate. She is engaged in the research on noncrystal semiconductor devices and optoelectronics technologies.

ZHAO Ying male, was born in 1963, PhD, associate professor. He is engaged in the research on optoelectronic film materials and devices.

WU Chun-ya female, was born in 1969, PhD, associate professor. She is engaged in the research on optoelectronic film materials and devices.