

文章编号:1001-9014(2011)03-0271-05

掺杂浓度和无序对柔性有机发光二极管载流子迁移率的影响

陈雨璐, 侯晓远, 岑 剡

(复旦大学 物理系, 表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

摘要:基于电荷分布的泊松方程和载流子输运方程, 考虑最低能量非占据态和最高能量占据态的载流子态密度服从双高斯分布的模型, 自洽地研究了掺杂浓度和无序对 Alq₃ 柔性有机发光二极管载流子迁移率的影响. 发现掺杂浓度低于 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 时, 掺杂浓度对迁移率影响很小, 迁移率几乎保持不变; 当掺杂浓度大于 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 时, 载流子迁移率非线性增加, 与实验结果很好一致. 考虑不同无序度时, 发现无序度的增加, 相应的迁移率下降; 低掺杂浓度下迁移率与无序度的大小关系不大, 当掺杂浓度较高的时, 无序度较小的材料迁移率增加较快. 最终给出了柔性发光二极管器件的发光功率密度与电压关系, 表明载流子浓度和无序相关的迁移率结果对制备高性能的柔性有机发光二极管具有指导意义.

关键词:有机发光二极管; 掺杂浓度; 迁移率

中图分类号:7280L; 7125V; 7865T; 7220F **文献标识码:**A

Effect of doping concentration and disorder on the mobility of carriers in organic light emitting diodes

CHEN Yu-Lu, HOU Xiao-Yuan, CEN Yan

(National Laboratory of Surface Physics, Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Based on the Poisson's equation of charge distribution and the transport equation of carriers, the effect of doping concentration and disordered degree on the mobility of carriers in the Alq₃ flexible organic light-emitting diodes has been studied self-consistently. The density of states of the carriers was described with the double Gaussian distributions because of the energy disorders of organic molecules. It was found that the carriers' mobility is almost fixed with doping concentration smaller than $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. The carriers' mobility increased nonlinearly when the doping concentration was larger than $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, in well agreement with the experimental results. It was also showed that the increase of mobility as a function of doping concentration for smaller disordered degree is faster than that for larger disordered one. With low doping concentration, the disordered degree has little effect on the mobility. Finally, the doping concentration and the disorder degree dependence of the mobility is used to simulate the variations of the luminescence power density of the device with the voltage bias. It was indicated that the mobility results related to the doping concentration and the disorder is very important for developing organic LED with high performance.

Key words: organic light-emitting diode (OLED); doping concentration; mobility

PACS: 85. 60. Jb; 72. 80. Le; 72. 80. Ng

引言

由于有机发光二极管(OLED)在平板显示和固体发光中的应用, 国际上许多研究机构和公司都相继投入了大量的人力与物力开展有机材料发光的研究^[1]. 主要集中在有机发光器件的载流子注入、电

荷转移、载流子传输、电子-空穴的复合以及器件的界面效应等. 一些结果表明有机材料导电性能的强弱和界面特性对有机发光器件有重要的影响^[2~5]. 与无机半导体二极管相比, 有机半导体二极管由于其薄膜结构的无序性和材料的多样性使得载流子的物理过程显得更为复杂, 对不同有机材料的电流-电

收稿日期: 2010-02-27, 修回日期: 2010-06-23

基金项目: 复旦大学“学生学术科技创新行动支持计划”(B2-19-04)

作者简介: 陈雨璐(1990-), 女, 上海人, 主要从事微电子学与固体电子学, E-mail: ylchen_2006@hotmail.com.

Received date: 2010-02-27, revised date: 2010-06-23

压特性需要建立不同的理论模型. 人们也发现有机材料中的电学掺杂一直是改善有机光电子器件性能的有效方法. 通过电学掺杂可提高有机材料的导电性, 在有机电致发光器件的载流子传输层掺杂, 可以降低载流子注入势垒及工作电压, 提高器件的发光效率^[6,7]. 通过电学掺杂还可以实现新奇的发光器件, 例如有机同质结结构等^[8,9]. 尽管已经有许多电学掺杂的实验工作, 通常的解释还是使用半导体的能带理论, 并不能反映有机材料的载流子局域和跳跃的传输特征. 因此, 基于有机材料载流子的分布和传输特点, 系统地理论研究掺杂浓度对载流子迁移率的影响是非常必要的.

更近来人们使用一种具有高导电性和柔韧性的碳纳米管材料, 并运用类似于造纸的工艺将碳纳米管做成厚度在几百纳米的薄片. 这些薄片具有碳纳米管的导电性和柔韧性, 并且非常薄, 从而具有极高的透明性. 利用这种新的薄片电极材料成功制作出一种高性能的柔性有机发光二极管^[10-14]. 但是这种新型超薄碳纳米管电极的应用可能产生许多新的效应, 同时有机发光器件因为载流子传输方式和分布的不同, 载流子的迁移率一直需要简单的理论模型来处理^[15]. 侯晓远小组已经用蒙特卡洛等方法计算获得 Alq₃ 有机材料迁移率, 但是很难将计算过程嵌入到完整的器件其它性能的直接模拟, 计算方法过于复杂^[16,17]. 因此, 本文理论研究碳纳米管材料替代锡氧化物电极的柔性有机小分子 Alq₃ 发光二极管, 基于二维模型的电荷分布的泊松方程和载流子输运方程^[18], 提出用简单的双高斯态密度模型表示整个有机分子层的最低能量非占据态 (LUMO) 和最高能量占据态 (HOMO) 态密度的无序分布, 考虑载流子局域化和跳跃的传输的特性, 探讨掺杂浓度和无序对载流子迁移率的影响, 最终体现于实际柔性发光二极管器件的发光功率密度与电压的关系, 容易直接与实验性能比较.

1 器件的结构和理论模型

首先简单描述要研究的极高透明性、高导电性和柔韧性的碳纳米管超薄层电极结构的有机发光二极管器件的典型结构. 图 1 是有机发光器件典型的三明治夹层结构, 即在玻璃衬底上沉积 50 纳米厚的混合碳纳米管的透明薄膜电极, 接着沉积 200 纳米厚的 Alq₃ 有机小分子薄膜, 再沉积厚度为 50 纳米的氟化锂和铝混合的阴极薄膜, 碳纳米管电极和金属电极之间夹一有机发光层, 其中对 Alq₃ 有机物层

均匀 n 型掺杂. 整个结构完成后, 从玻璃衬底上解离即可获得柔性有机发光二极管器件. 当在有机发光层上加一正向偏压时 (即碳纳米管电极接正, 金属电极接负), 电子和空穴分别从金属和碳纳米管电极注入到有机发光层, 然后电子和空穴在有机层中复合发光.

在有机半导体发光器件中, 有机薄膜的小分子之间通过范德瓦尔斯力的作用结合在一起, 这种较弱的分子间相互作用使得有机材料构成的固体没有类似单晶的长程有序结构, 而是混乱无序地堆积在一起, 电子在有机材料中也不发生离域现象, 而是局域在各自的分子轨道态上. 因为无序的空间能量结构导致了分子轨道间能量上的无序. 在有机半导体的能量无序分布中, 各个分子相对应的分子轨道能量上存在差别, 既各个分子的同一分子轨道能量不同. 通常人们关心的分子轨道能量是最低的未被占据的轨道态 (LUMO) 和最高的被占据的轨道态 (HOMO), 因此有机半导体中能量无序通常是指这两个轨道的无序度. 分子轨道的不同态密度随能量的变化关系相应分子薄膜的态密度^[15,16], 如图 2(b) 所示. 一般认为有机分子半导体材料的态密度为高斯分布, 高斯分布的中心相对应有机半导体材料发光峰的位置. 基于这样的载流子态密度的分布, 我们提出用简单的双高斯态密度分布模型分别表示整个系统分子的 LUMO 和 HOMO 能量无序的分布. 考虑电子和空穴的跳跃输运方式, 得到不同条件下载流子的迁移率. 因为载流子是局域在分子上, 对于载流子的传输都是从一个局域态到另一个局域态的跳跃, 这种不同能态的跳跃过程通常是通过吸收或放出声子来完成的. 因此, 可以用 Miller-Abrahams 模型来计算电子或空穴从一个局域态跳跃到另外一个局域态的过程^[16,17].

在研究有机发光二极管的性能时, 电极的选择

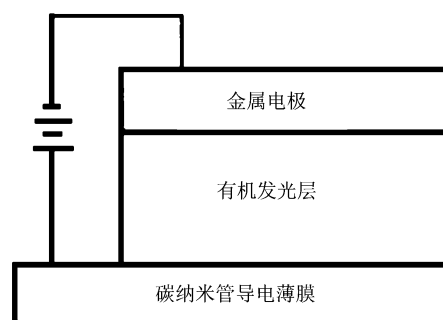


图 1 有机发光二极管结构

Fig. 1 Schematic diagram of organic light-emitting diodes

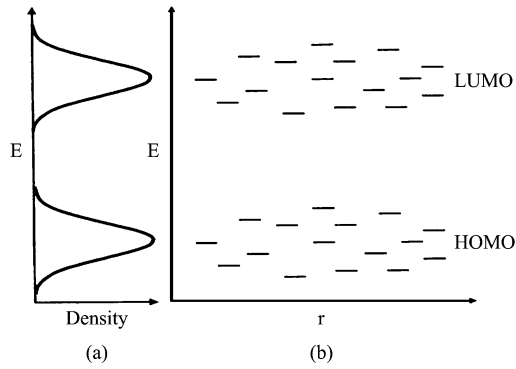


图2 有机半导体分子无序与态密度 (a)有机半导体薄膜态密度分布 (b)有机半导体分子空间位置和分子 LUMO 和 HOMO 能量分布, 每条横线表示一个分子的 LUMO 或 HOMO 能量位置

Fig. 2 The disorder and density of states of organic molecules (a) The density of states of organic molecular film (b) The position of organic molecules, and the distributions of molecular LUMO and HOMO energy, where the short lines represent the energy levels of LUMO or HOMO

非常重要, 通常的阴极选择金属材料, 有时人们为了实现可以调节的功函数, 也选择金属和非金属的复合材料, 例如氟化锂和铝的混合材料等. 为了制备柔性的有机发光器件, 我们选择碳纳米管作为阳极, 单臂碳纳米管的功函数是 $3.4 \sim 4.0\text{eV}$ 和多臂碳纳米管的功函数是 $4.5 \sim 5.1\text{eV}$. 为了得到合适功函数的柔性阳极材料, 可以通过混合单臂和多臂碳纳米管来实现^[15]. 在我们研究中通过选择两种碳纳米管的一定比例复合既可以得到满足优化性能的有机发光二极管的电极, 最终得到优化的有机发光二极管器件.

2 结果与分析

基于二维模型的电荷分布的泊松方程和载流子输运方程^[18]计算方法, 泊松方程的边界条件在金属电极和碳纳米管导电薄膜处为欧姆接触, 其中金属电极、碳纳米管导电薄膜电极和有机发光层为二维平面结构. 在这样的二维模型结构, 载流子的输运满足二维不同的局域态之间跳跃过程伴随着吸收或放出声子来完成. 首先我们需要研究掺杂浓度对载流子迁移率的影响, 因为不同的掺杂浓度, 电子和空穴的填充状态不同, 因此电子和空穴参与传输的过程不一样, 表现为迁移率的不同. 在研究中取一个实验相近的荧光光谱的宽度作为分子的 LUMO 和 HOMO 能级无序度, 即为高斯分布的半高宽度, 计算的迁移率随掺杂浓度的变化曲线如图 3 所示. 从结果我们可以看出, 在掺杂浓度比较低的时候, 迁移率随掺杂浓度增加比较缓慢; 当掺杂浓度达到 $1 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$

时, 迁移率的增加较快. 当浓度继续增加时, 迁移率的增加趋于缓慢. 主要是因为当掺杂浓度较低时, 载流子在能量较低的局域态之间完成传输, 该能量附近态密度低, 只有比较低的轨道能态被电子或空穴占据, 导致局域态之间距离远、相互之间能量差大, 因此跳跃的时候需要克服能量和距离障碍, 跳跃的通道比较少, 跳跃的机会也相应的比较少, 导致迁移率比较低, 掺杂浓度的增加很难对载流子的迁移率有贡献. 当掺杂浓度较大或合适时, 态密度中能量较低的局域态已经被载流子占据, 部分载流子得以占据更高能量的局域态, 这些载流子将在较高的局域态之间跳跃. 由于较高能局域态的态密度高, 电子和空穴就占据了态密度较大的位置, 载流子之间的距离近, 能量差小, 有利于载流子克服空间和能量的障碍跳跃, 载流子的迁移率得到较明显增加. 掺杂浓度的增加, 明显导致参与传输的电子和空穴增多, 载流子跳跃的途径多和跳跃的机会也多, 所以对载流子的迁移率贡献大. 当掺杂浓度增大到一定的值时, 电子和空穴占据了大多数的能态密度, 留给电子和空穴传输的通道下降, 跳跃的几率也减小, 导致载流子的迁移率变化趋于缓慢. 通过比较掺杂浓度与载流子迁移率关系的实验发现, 基于我们简单模型计算的结果与实验的结论一致^[12, 13], 同时我们的简单模型的结果也与文献通过蒙特卡洛方法获得的结果一致^[16, 17], 表明这种简单模型作为有机分子发光器件的设计可以达到理想的结果.

进一步为了讨论无序度对有机分子薄膜迁移率的影响, 我们也计算了不同无序条件下的迁移率的变化, 虚线和实线分别表示无序度较大和较小时器件的迁移率与掺杂浓度的关系, 从结果可以看出, 无序度的增加, 明显相应的迁移率下降, 这一结果与实

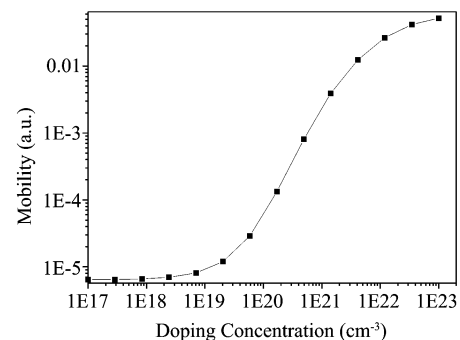


图3 载流子的迁移率与掺杂浓度的关系曲线, 能量的无序度为: 0.34eV

Fig. 3 The carriers' mobility vs. doping concentration (the energy disordered degree was set as 0.34eV)

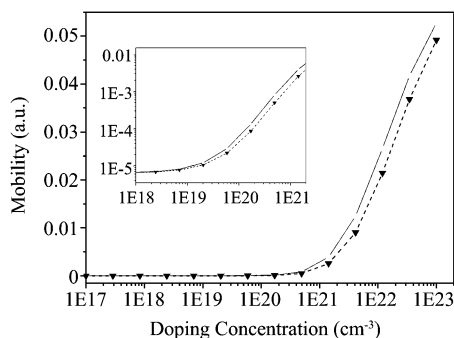


图4 不同无序度下,器件的载流子迁移率与掺杂浓度的关系曲线。实线:无序度为 0.34eV;虚线:无序度为 0.50eV。插图是局部放大的对数坐标

Fig.4 The carriers' mobility dependent on the doping concentration at different disordered degrees: solid line for 0.34eV and dashed line for 0.50eV (inset is the local zoom for low doping level with mobility in logarithm scale)

验发现一致^[19]。从图4中还可以发现在低掺杂浓度下,迁移率的大小与无序度的大小关系不大,当掺杂浓度较高时,无序度较大的材料迁移率比无序度较小的材料迁移率要低。主要原因是无序度的增加,载流子在不同的局域态之间跳跃变得困难,因此导致迁移率在其它条件相同时,无序度大的器件载流子的迁移率较小。

当考虑有机发光器件的工作状态时,作为阳极的碳纳米管的功函数非常重要,为了得到合适功函数的阳极材料,通过混合一定的单臂和多臂碳纳米管即可以获得不同大小功函数的阳极,计算选择了实验的碳纳米管材料的柔性阳极,功函数为 5.1eV。基于上述的载流子浓度和无序相关的迁移率模型直接应用于柔性碳纳米管的发光功率密度和电压关系的计算,结果见图5。可以看出当器件两端的偏压低于一个由器件特性决定的电压值时,器件的发光功率密度随电压的增加不明显,但是当偏压高于该阈值时,器件的发光功率密度随电压的增加快速非线性上升,趋向于饱和状态。表示一个典型代表的器件状态,开启电压也比较明显。理论的结论与最新的利用 C₆₀ 结构的小分子 Alq3 有机器件的实验很好一致^[4],因此与掺杂浓度和无序相关的迁移率容易直接应用来模拟器件的实验结果,得到对器件制备有指导意义的关键参数。同时,还发现阳极的功函数大小对器件的工作有很重要的影响,选择合适的阳极功函数可以提高器件的稳定性,这一结果将在其它刊物出版。

3 结论

充分利用新型的碳纳米管材料具有高导电性和

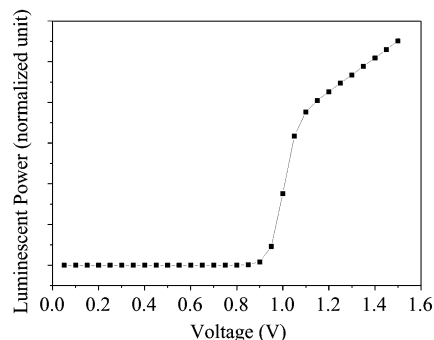


图5 器件的发光功率密度与电压的曲线,器件的碳纳米管阳极功函数 5.1eV

Fig.5 The voltage dependence of the luminescence power density, the work function of anode electrode of carbon nanotube is 5.1 eV

柔韧性的优点,基于二维模型的电荷分布的泊松方程和载流子输运方程,考虑 LUMO 和 HOMO 载流子态密度服从双高斯分布的模型,自洽地模拟了碳纳米管薄片替代铟锡氧化层电极制作的小分子 Alq3 有机发光二极管,研究了掺杂浓度和无序对 Alq3 柔性有机发光二极管载流子迁移率的影响。发现当掺杂浓度增大时,载流子的迁移率也增大,在合适的掺杂条件下,载流子的迁移率得到快速增加。同时,也发现在不同的无序度下,当掺杂浓度较高时,无序较大的材料迁移率要下降,无序度较小的材料迁移率增加较快。最终给出了柔性发光二极管器件的发光功率密度与电压关系,表明可直接与实验比较,预测制备柔性有机发光二极管的性能。

REFERENCES

- [1] Hou X Y, Li S T. Dipole layer at the metal/organic - material interfaces[J]. *Physics* (侯晓远,李述汤.金属-有机物界面的偶极层.物理), 1999, **28**(3):152—157.
- [2] Santato C, Cicoira F, Cosseddu P, et al. Organic light-emitting transistors using concentric source/drain electrodes on a molecular adhesion layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(16):163511—163513.
- [3] Tang C W, Van Slyke S A. Organic electroluminescent diodes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(12):913—915.
- [4] Xie Z T, Zhang W H, Ding B F, et al. Interfacial reactions at Al/LiF and LiF/Al [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**(6):063302-063304.
- [5] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers[J]. *Nature*, 1990, **347**(6293):539—541.
- [6] Zhou X, Blochwitz J, Pfeiffer M, et al. Enhanced Hole Injection into Amorphous Hole-Transport Layers of Organic Light-Emitting Diodes Using Controlled p-Type Doping[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2001, **11**(4):310—314.
- [7] Pfeiffer M, Forrest S R, Leo K, et al. Electrophosphorescent p i n Organic Light-Emitting Devices for Very-High-Efficiency Flat-Panel Displays [J]. *Adv. Mater.*, 2002, **14**

(22):1633—1636.

- [8] Harada K, Werner A G, Pfeiffer M, *et al.* Organic Homojunction Diodes with a High Built-in Potential: Interpretation of the Current-Voltage Characteristics by a Generalized Einstein Relation [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **94** (3): 036601—036604.
- [9] Ding B F, Zhan Y Q, Sun Z Y, *et al.* Electroluminescence and magnetoresistance of the organic light-emitting diode with a $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ anode [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93** (18):183307—183309.
- [10] Aguirre C M, Auvray S, Pigeon S, *et al.* Carbon nanotube sheets as electrodes in organic light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88** (18):183104—183106.
- [11] Hu L B, Gruner G, Li D, *et al.* Patternable transparent carbon nanotube films for electrochromic devices [J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, **101** (1):016102—016104.
- [12] Li J F, Hu L B, Liu J, *et al.* Indium tin oxide modified transparent nanotube thin films as effective anodes for flexible organic light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93** (8):083306—083308.
- [13] Williams C D, Robles R O, Zhang M, *et al.* Multiwalled carbon nanotube sheets as transparent electrodes in high brightness organic light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93** (18):183506—183508.
- [14] Logothetidis S. Flexible organic electronic devices: Materials, process and applications [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2008, **152** (1-3):96—104.
- [15] Paasch G, Scheinert S. Space charge layers in organic field-effect transistors with Gaussian or exponential semiconductor density of states [J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, **101** (2):024514—024526.
- [16] Zhou J, Zhou Y C, Zhao J M, *et al.* Carrier density dependence of mobility in organic solids: A Monte Carlo simulation [J]. *Phys. Rev. B*, 2007, **75** (15):153201—153204.
- [17] Zhou J, Zhou Y C, Gao X D, *et al.* Monte Carlo simulation of charge transport in electrically doped organic solids [J]. *J. Phys. D*, 2009, **42** (3):035103—035106.
- [18] Hu W D, Chen X S, Yin F, *et al.* Two-dimensional transient simulations of drain lag and current collapse in GaN-based high-electron-mobility transistors [J]. *J. Appl. Phys.*, 2009, **105** (8):084502—084510.
- [19] Tanase C, Meijer E J, Blom P W M, *et al.* Unification of the Hole Transport in Polymeric Field-Effect Transistors and Light-Emitting Diodes [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **91** (21):216601—216604.

(上接 275 页)

3. 当热扩散长度较小或缺陷尺寸较大时,热传导中波动性的影响可忽略.当缺陷埋藏深度较大时,温度幅值变化减小.缺陷埋藏越浅,其缺陷对温度的影响越大.

本文的主要创新点在于利用镜像方法和保角映射技术满足给定的边值条件,实现对板条中任意形亚表面缺陷热波多重散射和温度分布的分析计算.本研究可为工程材料结构的热传导分析、热波无损检测、热物理反问题和红外热波成像等提供理论基础和参考数据.

REFERENCES

- [1] ZHANG Shu-Yi. Photoacoustic and thermal wave imaging for nondestructive evaluation [J]. *Progress In Physics*, (张淑仪.光声热波成像及其应用.物理学进展), 1996, **16** (3), (4):439—449.
- [2] GUO Zeng-Yuan. Frontier of heat transfer-microscale heat transfer [J]. *Advances In Mechanics*, (过增元.国际传热研究前言—微细尺度传热.力学进展), 2000, **30** (1):1—6.
- [3] Qiu TQ, Tien CL, Short pulse laser heating on metals [J]. *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 1992, **35**:719—726.
- [4] Thibaud JB, Carminati R, Greffet JJ. Scattering of a diffusive wave by a subsurface object [J]. *J. Applied Physics*, 2000, **87** (11):7638—7646.
- [5] Salazar A, Sanchez-Lavega A. Scattering of cylindrical thermal waves in fiber composites: In-plane thermal diffusivity [J]. *J. Applied Physics*, 2003, **93** (8):4536—4542.
- [6] MA Xiao-Bo, HU Chao, TAN He-Ping. Thermal wave multiple scattering by subsurface cylinders [J]. *Acta Optica Sinica*, (马晓波,胡超,谈和平.亚表面圆柱体多热波的多重散射问题.光学学报), 2005, **25** (12):1707—1711.
- [7] MA Xiao-Bo, TAN He-Ping, DONG Shi-Kui. Thermal wave multiple scattering of two cylinders in the semi-infinite body [J]. *Journal of engineering thermophysics*, (马晓波,谈和平,董士奎.半无限体内双圆柱亚表面热波散射问题的研究.工程热物理学报), 2006, **27** (3):502—504.
- [8] Ma Xiao-Bo, Tan He-Ping, Shuai Yong. Multiple scattering of thermal waves from double subsurface cylinders in semi-Infinite Slab [J]. *Heat Transfer-Asian Research*, 2007, **36** (7):398—407.
- [9] XIE Guang-Xi, CHEN Zhi-Feng, WANG Chin-Hua, *et al.* Laser induced thermal-wave fields in bilayered spherical solids [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2009, **80**:034903-1-034903-11.
- [10] Muskhelishvili N. I. ed. ZHAO Hui-Yuan Trans. The Some Basic Problems in Mathematic Elasticity [M]. Beijing: Science Press, (N. I. Muskhelishvili 著,赵惠元译.数学弹性力学中的几个基本问题.北京:科学出版社), 1958.
- [11] HU Chao, LIU Dian-Kui. Elastic wave scattering and dynamic stress concentrations in infinite plates with cutouts [J]. *Acta Mechanica Sinica*, (胡超,刘殿魁.无限大板开孔弹性波散射及动应力集中.力学学报), 1995, 增刊:125—134.