

Особенности вольт-амперных характеристик в тонких проводящих слоях органических светодиодов

© В.Р. Никитенко, Н.А. Санникова[¶], М.Н. Стриханов

Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
115409 Москва, Россия

(Получена 21 января 2014 г. Принята к печати 18 марта 2014 г.)

Проведено аналитическое моделирование вольт-амперных характеристик в тонком органическом слое, помещенном между проводящими электродами. Для этого разработана теоретическая модель, которая учитывает не только взаимодействие инжектированного носителя заряда с его зеркальным зарядом-„отражением“ в ближайшем электроде, но и эффект многократных отражений, а также ток инжекции с противоположного электрода. Вольт-амперные характеристики при разных температурах и высотах барьера сравниваются с моделью, развитой ранее Архиповым и соавторами. Установлены пределы применимости этой модели. При низких температурах и малых значениях напряжения эффект многократных отражений становится существенным, что приводит к увеличению тока. Результаты необходимо учитывать при тестировании отдельных тонких слоев, входящих в многослойные органические светодиоды.

1. Введение

Исследование переноса носителей заряда в тонких слоях органических полупроводников и диэлектриков вызвало огромный интерес в последние два десятилетия вследствие широкого применения таких слоев в оптоэлектронике (к примеру, органические светоизлучающие диоды (ОСИД), органические тонкопленочные транзисторы, органические фотоэлементы). Хотя ОСИД, разрабатываемые для практических приложений, являются многослойными (однослойные ОСИД имеют низкую эффективность [1]), измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) и других свойств однослойных ОСИД остаются актуальными, поскольку при разработке многослойных ОСИД желательно проводить тестирование отдельных слоев [2]. Дело в том, что по разным причинам (особенности морфологии приэлектродной области [3], неравновесный характер транспорта [4], различные вероятности встретить глубокую ловушку [5]) проводящие свойства слоя существенно зависят от его толщины. Толщины активных слоев органических светодиодов, как правило, не превышают 50 нм [1]. На таком малом пространственном масштабе может быть значим эффект неоднородности электрического поля в слое вследствие влияния микроскопических полей, созданных зеркальными зарядами, с учетом многократных отражений.

Транспорт носителей заряда в неупорядоченных органических материалах осуществляется путем туннельных прыжков (с участием фононов) между локализованными состояниями, распределенными по энергии [6]. Поскольку собственных носителей заряда, способных двигаться под действием приложенного поля, в таких материалах обычно очень мало, проводимость создается инжектированными зарядами. В случае, если инжекция ограничена достаточно высоким энергетическим барьером Δ , образованным разностью между средним энерге-

тическим уровнем электронно- (дырочно-)проводящих состояний и уровнем Ферми катода (анода), величина тока в слое определяется именно инжекцией (а не подвижностью носителей, как в случае тока, ограниченного объемным зарядом). Для аналитического моделирования тока, ограниченного инжекцией, достаточно успешно [7,8] применяется модель Архипова [9,10], в которой учитывается как внешнее электрическое поле, так и кулоновское взаимодействие носителя с его зеркальным зарядом-„отражением“ в электроде. Такой подход справедлив в случае, когда среднее расстояние между инжектированными зарядами достаточно велико в сравнении с кулоновским радиусом, или радиусом Онзагера [11,12] (более точный критерий установлен в работе [13]). Достоинством данной модели является то, что учитываются пространственный и энергетический беспорядок (транспорт осуществляется путем прыжков носителей заряда — электронов или дырок — между локализованными состояниями). Однако органический материал считается полубесконечным. Таким образом, не учитывается эффект многократных отражений, а также ток инжекции с противоположного электрода. И то и другое существенно при малой толщине слоя, сравнимой с кулоновским радиусом, а также при низких значениях приложенного напряжения. Анализ влияния этих эффектов и посвящена данная статья.

2. Теоретическая модель

Прыжковая модель [9,10] рассматривает инжекцию носителей заряда через границу металл/полимер как процесс из двух шагов. Во-первых, носители прыгают (преимущественно с состояний вблизи уровня Ферми металлического или высокопроводящего, в сравнении с органическим материалом, полупроводникового контакта, например, оксид индия-олова ИТО) на локализованные состояния, которые находятся достаточно близко к границе раздела. Каждый инжектированный носитель

[¶] E-mail: natsan@inbox.ru

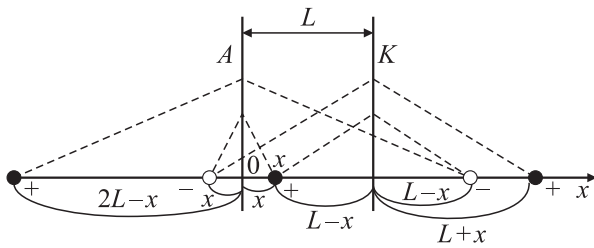


Рис. 1. Схема расположения зеркальных зарядов. Положительный реальный заряд расположен в слое органического материала толщиной L между двумя электродами на расстоянии x от анода, его зеркальные первичные и вторичные отображения — вне слоя. Штриховые линии соединяют пары зеркальных зарядов.

взаимодействует с электродом так, как если бы внутри электрода существовал зеркальный заряд противоположного знака. Во-вторых, в ходе случайных блужданий по локализованным состояниям (прыжковое диффузионно-дрейфовое движение) носитель или преодолевает потенциальный барьер, образованный кулоновским полем зеркального заряда и внешним электрическим полем, или возвращается на электрод. В отличие от работ [9,10], мы рассматриваем взаимодействие заряда с обоими электродами, поэтому необходимо учитывать не один, а множество зеркальных зарядов (см. рис. 1). Рассматривается органический слой толщиной L , помещенный между двумя электродами. Без ограничения общности инжектируются дырки. Точкой отсчета координаты считается левый электрод (анод). Положительный заряд находится между этими электродами на расстоянии x от анода. Тогда слева от анода и справа от катода образуются зеркальные заряды противоположного знака на расстояниях $2x$ и $2(L-x)$ от помещенного в органический слой заряда соответственно. Перераспределение заряда на каждом электроде оказывает влияние на противоположный электрод, так что зеркальные заряды создают вторичные зеркальные заряды противоположного знака и т.д. Сумма энергий взаимодействия инжектированного заряда со всеми зеркальными зарядами, кроме ближайшего, выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \delta U(y) &= \frac{e^2}{16\pi\epsilon\epsilon_0 L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{y}{n} \left(\frac{1}{n+y} - \frac{1}{n-y} \right) \\ &= \frac{e^2}{16\pi\epsilon\epsilon_0 L} (2\gamma + \psi(1+y) + \psi(1-y)), \end{aligned} \quad (1)$$

где e — элементарный заряд, ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость, $y = x/L$ — безразмерная координата, L — толщина органического слоя, $\gamma \approx 0.57721$ — постоянная Эйлера–Маскерони, $\psi(z)$ — полигамма-функция нулевого порядка, которая представляет собой сумму ряда:

$$\psi(z) = -\gamma + \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{n+1} - \frac{1}{n+z} \right). \quad (2)$$

Уровень Ферми инжектирующего электрода принят за начало отсчета энергии. Средняя (без учета случайного разброса, т.е. энергетического беспорядка) потенциальная энергия носителя заряда $U_{\pm}(y)$ (знаки „+“ и „-“ отвечают направлению поля от электрода и к электроду соответственно) является суперпозицией энергии заряда во внешнем электрическом поле напряженности F_0 (это поле приближенно считается однородным, что справедливо при достаточно высоком барьере и соответственно низкой плотности заряда), кулоновской энергии взаимодействия с ближайшим зеркальным зарядом и энергии взаимодействия с остальными зеркальными зарядами $\delta U(y)$ (см. уравнение (1))

$$U_{\pm}(y) = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon\epsilon_0 L} \frac{1}{y} + \delta U(y) + \Delta \mp eF_0 y, \quad (3)$$

где Δ — высота барьера в нулевом поле.

В данной модели учитываются токи инжекции с обоих электродов, т.е.

$$J_{inj} = j_+ - j_-, \quad (4)$$

где j_+ и j_- — токи инжекции с левого (в направлении поля, j_+) и правого (против направления поля, j_-) электродов соответственно. Необходимо учитывать оба слагаемых, поскольку при малой толщине слоя и малой напряженности приложенного поля ($eV \leq kT$) носитель вследствие диффузионного движения может с сопоставимой вероятностью проходить слой материала в обоих направлениях.

Частота первых прыжков, т.е. прыжков с уровня Ферми инжектирующего электрода на состояние с энергией E , находящееся на расстоянии x_0 от электрода, вычисляется согласно модели Миллера–Абрахамса [14], $\nu = \nu_0 \exp(-2x_0/a_L) Bol(E)$, где $Bol(E) = \exp[-(E + |E|)/2kT]$, ν_0 — частота попыток прыжка, которая определяется свойствами как органического материала, так и инжектирующего электрода, a_L — радиус локализации волновых функций. Усреднение частоты первых прыжков, умноженной на вероятность достигнуть противоположного электрода (как и в работах Архипова [9,10], эта вероятность вычисляется в рамках одномерной версии теории Онзагера [9,12], но для случая конечной толщины слоя), по значениям длины начального прыжка x_0 и энергии E для плотности токов прыжковой инжекции:

$$j_{\pm} = j_0 \frac{\int_{a/L}^{1-a/L} dy_0 \exp(-2(L/a_L)y_0) \int_{-\infty}^{\infty} dE Bol(E) \times \times g[E - U_{\pm}(y_0)] \int_{a/L}^{y_0} dy \exp[U_{\pm}(y)/kT]}{\int_{a/L}^{1-a/L} dy \exp[U_{\pm}(y)/kT]}, \quad (5)$$

где $j_0 = eN_t\nu_0L$, N_t — концентрация локализованных состояний, a — расстояние от электрода до ближайшего

прыжкового состояния, $y = x/L$, $y_0 = x_0/L$, энергетическое распределение локализованных состояний $g(E)$ считается гауссовской функцией, согласно модели Гаусова беспорядка [6]:

$$g(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right), \quad (6)$$

где σ — среднеквадратичная вариация. Конечность верхних пределов в уравнении отражает конечность толщины слоя, в отличие от модели Архипова [9,10]. Далее модель, определяемую уравнениями (4), но при условии $\delta U(y) \equiv 0$ в уравнении (3) (т.е. без учета многократных отражений), будем называть моделью Архипова для случая конечной толщины слоя. Для построения вольт-амперных характеристик напряжение рассчитывалось по формуле $V = F_0L$, т. е. в предположении однородности поля.

3. Результаты вычислений и их обсуждение

На рис. 2 и 3 представлены результаты вычислений для случая монополярной проводимости, когда слой органического материала помещен между одинаковыми электродами, инжектирующими дырки, при этом барьер для инжекции электронов достаточно велик для того, чтобы инжекцией можно было пренебречь. На рис. 2 представлены вольт-амперные характеристики для тонких слоев ($L = 10, 20, 30$ и 100 нм) при достаточно

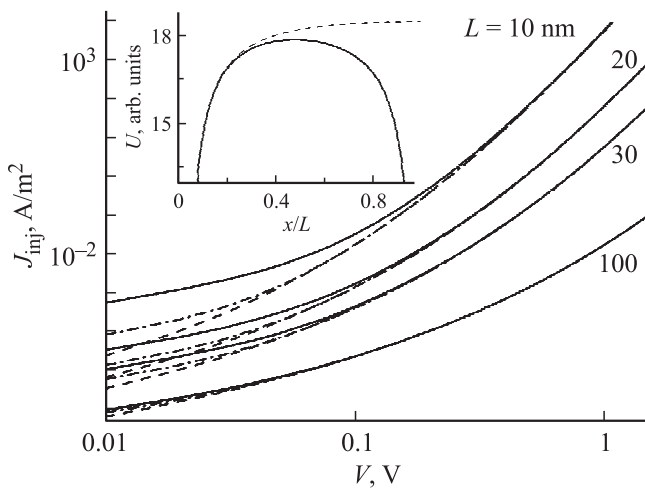


Рис. 2. ВАХ при $\Delta = 0.5$ эВ, $\sigma = 0.1$ эВ, $N_t = 10^{27} \text{ м}^{-3}$, $\nu_0 = 1.4 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, $\epsilon = 3$, $T = 100 \text{ К}$, $a = 0.5 \cdot 10^{-9} \text{ м}$. Значения толщины слоя указаны на графике. Сплошные линии соответствуют модели многократного отражения, пунктирные линии — модели Архипова с учетом обратного тока, штрихпунктирные — обычной модели Архипова. На вставке представлена потенциальная энергия $U_+(y)$ (при напряжении $V = 0.01 \text{ В}$) и та же величина без учета многократных отражений, т.е. при $\delta U(y) = 0$ (см. уравнение (3)), в виде сплошной и штриховой линий соответственно.

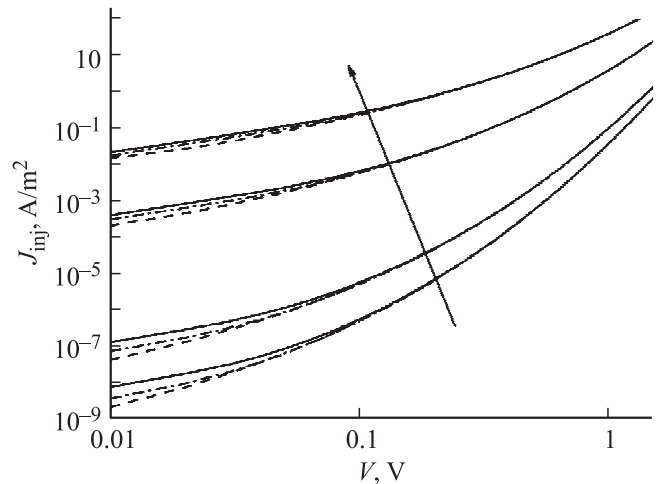


Рис. 3. ВАХ при $\Delta = 0.6$ эВ, $\sigma = 0.1$ эВ, $\epsilon = 3$, $L = 30 \text{ нм}$. Значения температуры, К: 80, 100, 200, 300, возрастают в направлении стрелки. Сплошные линии соответствуют модели многократного отражения, пунктирные линии — модели Архипова с учетом обратного тока, штрихпунктирные — модели Архипова для полубесконечной среды.

низкой температуре, $T = 100 \text{ К}$, $\sigma = 0.1$ эВ, и высоте барьера на обоих контактах $\Delta = 0.5$ эВ. Для сплошных линий ток рассчитывался по формуле (4), пунктирные линии отражают модель Архипова для случая конечной толщины слоя, и, наконец, штрихпунктирные линии показывают ток, полученный по обычной модели Архипова (для полубесконечной среды). Из графика видно, что при низких температурах в тонких слоях ($L = 10 \text{ нм}$) при напряжениях меньше 0.1 В наблюдается отклонение от тока, рассчитанного по модели Архипова, примерно на полтора порядка. Расчеты показывают, что при высоких температурах ($T = 300 \text{ К}$) отклонения при этой толщине сохраняются, но менее значительные (до 3–4 раз). Для достаточно толстых слоев (примерно от 50 нм) роль зеркальных зарядов практически не заметна, что и показано на графиках. При напряжениях более 0.1 В учет многократных отражений практически не влияет на ток. При одинаковых барьерах и слабых полях прямой и обратный токи почти одинаковы в тонких пленках. Поэтому ток с учетом инжекции с противоположного электрода должен быть много меньше, чем только прямой ток, что и видно из рис. 2 и 3. Напротив, многократные отражения приводят к понижению потенциального барьера, который должен преодолеть носитель, проходя через слой (см. вставку к рис. 2), а следовательно, к увеличению тока. При низких температурах это приводит к увеличению тока в сравнении с моделью полубесконечной среды, несмотря на противоположный вклад от обратного тока (см. рис. 3, на котором ВАХ представлены для разных температур).

Результаты, показанные на рис. 2 и 3, хорошо согласуются с предположением, что эффект конечности толщины слоя и обратного (диффузионного) тока становится

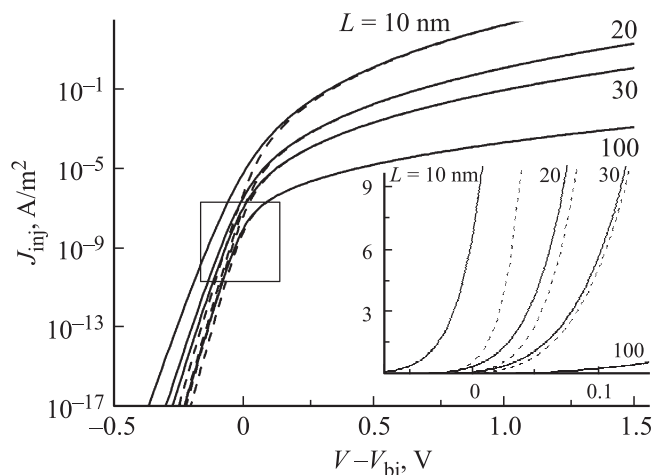


Рис. 4. ВАХ при $\Delta_+ = 0.7$ эВ, и $\Delta_- = 0.6$ эВ, $\sigma = 0.1$ эВ, $\varepsilon = 3$, $T = 100$ К, $V_{bi} = 1$ В. Сплошные линии соответствуют модели многократного отражения пунктирной линии — модели Архипова с учетом обратного тока. На вставке представлены эти же ВАХ в области, выделенной рамкой, единицы измерений по оси ординат — мкА/м², по оси абсцисс — вольты, масштаб линейный.

значительным при условии $eV < kT$ (см. штриховые и штрихпунктирные кривые, считая критерием различие в 2 и более раз). Эффект многократных отражений значителен, если толщина слоя достаточно мала в сравнении с кулоновским радиусом r_C , а именно при выполнении условия $r_C/4 > L/2$, т.е. $e^2/4\pi\epsilon\epsilon_0kT > 2L$. При этом условии энергия кулоновского взаимодействия с зеркальным зарядом на расстоянии $L/2$ от электрода превышает тепловую энергию kT , и учет многократных отражений значительно понижает энергетический барьер для инжектируемого носителя при малых значениях напряжения (см. вставку к рис. 2).

На рис. 4 представлены ВАХ для случая разных энергетических барьеров на электродах, которые инжектируют носители заряда противоположных знаков, как это происходит в однослойных органических светодиодах. Цель — провести анализ, как толщина слоя влияет на встроенное напряжение V_{bi} , которое обычно вычисляется как разность уровней Ферми анода и катода. Были выбраны следующие параметры: $\Delta_+ = 0.7$ эВ и $\Delta_- = 0.6$ эВ, $\sigma = 0.1$ эВ, $T = 100$ К, $V_{bi} = 1$ В (определено как указано выше). Поскольку с разных контактов инжектируются носители разных знаков (электроны и дырки), поле считается положительным для обоих контактов, а прямой и обратный токи складываются. В этих условиях еще более усиливаются отклонения от модели Архипова (поскольку эффекты обратного тока и многократных отражений дают вклады одинакового знака). Результаты рис. 4 показывают, что учет многократных отражений должен привести к заметному увеличению встроенного напряжения, измеряемого экспериментально, с уменьшением толщины слоя — на величину около 0.1 В при уменьшении толщины от 100 до 10 нм.

4. Заключение

Представляемая аналитическая модель тока инжекции учитывает не только суперпозицию внешнего электрического и кулоновского взаимодействия носителя с его зеркальным зарядом „отражением“ в электроде, но и эффект многократного отражения, а также токи инжекции с обоих электродов. При этом данная модель остается достаточно простой для моделирования тока инжекции. Определены пределы применимости модели Архипова, которая дает заниженные величины тока при малых значениях температуры, толщины слоя и приложенного напряжения. Надо заметить, что именно при низких значениях напряжения наиболее затруднено численное моделирование вольт-амперных характеристик тонких органических слоев, основанное на диффузионно-дрейфовом приближении, а также согласование результатов с экспериментальными данными. Поэтому предложенная модель, позволяющая вычислить значения тока в тонких слоях при низких значениях напряжения, полезна для тестирования и конкретного выбора параметров численных моделей, применяемых для вычисления распределения носителей заряда в ходе предсказательного моделирования работы органических светодиодов.

Работа выполнена при поддержке ФЦП „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологической политики России 2007–2013 гг.“ (госконтракт 16.523.11.3004).

Список литературы

- [1] R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. DosSantos, J.L. Bredas, M. Loglund, W.R. Salaneck. *Nature*, **397**, 121, (1999).
- [2] E. Knapp, R. Häusermann, H.U. Schwarzenbach, B. Ruhstaller. *J. Appl. Phys.*, **108**, 054 504 (2010).
- [3] Y.F. Huang, A.R. Inigo, C.C. Chang, K.C. Li, C.F. Liang, C.W. Chang, T.S. Lim, S.H. Chen, J.D. White, U.S. Jeng, A.C. Su, Y.S. Huang, K.Y. Peng, S.A. Chen, W.W. Pai, C.H. Lin, A.R. Tameev, S.V. Novikov, A.V. Vannikov, W. Fann. *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 2902 (2007).
- [4] S. Raj Mohan, Manoranjan P. Singh, M.P. Joshi. *Organic Electronics*, **11**, 1642 (2010).
- [5] Н.А. Королев, В.Р. Никитенко, Д.В. Иванов. *ФТП*, **45**, 235 (2011).
- [6] H. Bässler. *Phys. Status Solidi B*, **175**, 15 (1993).
- [7] T. van Woudenberg, P.W.M. Blom, M.C.J.M. Vissenberg, J.N. Huiberts. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 1697 (2001).
- [8] J.J.M. van der Holst, M.A. Uijtewaal, B. Ramachandran, R. Coehoorn, P.A. Bobbert, G.A. de Wijs, R.A. de Groot. *Phys. Rev. B*, **79**, 085 203 (2009).
- [9] V.I. Arkhipov, E.V. Emelianova, Y.-H. Tak, H. Bassler. *J. Appl. Phys.*, **84**, 848 (1998).
- [10] V.I. Arkhipov, U. Wolf, H. Bässler. *Phys. Rev. B*, **59**, 7514 (1999).
- [11] L. Onsager. *Phys. Rev.* **54**, 554 (1938)

- [12] R. Habercorn, M.E. Michel-Beyerle. Chem. Phys. Lett., **23** (1), 128 (1973).
- [13] Yu.A. Genenko, S.V. Yampolskii, C. Melzer, K. Stegmaier, H. von Seggern. Phys. Rev. B, **81**, 125 310–125 310-15 (2010).
- [14] A. Miller, E. Abrahams. Phys. Rev. **120**, 745 (1960).

Редактор Т.А. Полянская

Peculiarities of current-voltage characteristics in the thin conducting layers of organic light-emitting diodes

V.R. Nikitenko, N.A. Sannikova, M.N. Strikhanov

National Research Nuclear University „MEPhI“,
115409 Moscow, Russia

Abstract The analytical modeling of the current-voltage characteristics in thin organic layer, placed between the conductive electrodes, was carried out. A theoretical model was developed for this purpose. The model takes into account not only the interaction of the injected charge carriers with its mirror-charge, that is „reflected“ in the nearest electrode, but also the effects of multiple reflections, and current injection from the opposite electrode. Current- voltage characteristics are compared at various temperatures and barrier heights with the model developed previously by Arkhipov and co-workers. Limits of applicability of this model were established. Multiple reflection effect becomes significant at low temperatures and low voltages. It leads to an increase of current. The results should be considered when testing separated thin layers included in the multilayer OLEDs.