

有机磷光电致发光器件中的复合宽度和外量子效率*

代国章¹ 李宏建^{1,2,†} 戴小玉¹ 潘艳芝¹ 谢强¹ 彭景翠¹

(1 湖南大学应用物理系, 长沙 410082)
(2 中南大学物理科学与技术学院, 长沙 410083)

摘要: 从经验公式出发, 基于 T-T 湮灭过程, 建立了有机磷光电致发光器件中复合宽度和外量子效率的理论模型. 结果表明: (1) 随外加电压升高, 器件的复合宽度减小, 外量子效率增加; (2) 随器件厚度的增加, 复合宽度相应增加, 但外量子效率在不同的电压下呈现不同的变化趋势; (3) 外量子效率随复合电流密度的增大而显著降低. 讨论了外加电压和器件厚度对复合宽度的影响, 分析了外量子效率随外加电压、器件厚度及复合电流密度变化的原因.

关键词: 电致磷光; 三重态; 复合区域; 外量子效率

PACC: 7860F; 3250F

中图分类号: TN873. 3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)05-0905-05

1 引言

有机薄膜电致发光器件(OLEDs) 因其在低驱动电压下能获得在可见光范围内的所有发光颜色, 易制成大面积超薄的平板显示器而引起人们广泛的研究兴趣^[1-5]. 有机电致发光器件要能达到应用并实现产业化, 其中一个关键的因素就是要提高发光效率. 高效率的有机电致磷光(EPH) 掺杂器件在发光中同时利用单重态和三重态突破了电致荧光器件量子效率的瓶颈, 使其内量子效率在理论上可达到 100% 而成为当今世界上研究电致发光器件的又一热点^[6-8]. 现阶段对 EPH 器件的研究主要集中在开发效率高、物理性能稳定的磷光基质、掺杂剂和载流子阻挡材料以及改进器件结构等方面. 但理论与实验方面的迅速进展相比, 对有机 EPH 发光的各过程(包括能量传递、激子的湮灭等) 的基本理解仍然是不够的^[9,10]. 特别是在理论上对器件的复合区域与外量子效率的研究尚未见到系统的报道.

磷光电致发光器件的发光也属于注入式的复合发光, 其磷光发射来源于分子激发三重态(T₁) 到单重基态(S₀) 的辐射跃迁. 由于自旋禁阻作用, 通常情况下, 三重态的磷光发射非常弱. 通过加入重金属原子的配合物磷光染料后, 由于重金属原子的引入增大了旋轨耦合, 缩短了磷光寿命, 使原有的三重态增加了某些单重态的性质, 增大了系间穿越能力, 导致禁阻的三重态激发态向基态的跃迁变为局部允许, 使磷光可以顺利发射. 但随着器件复合电流密度的

增大, 就易于发生三重态-三重态(T-T) 湮灭, 进而减小三重态激子的浓度, 降低了 EPH 器件的量子产率. 器件中电场的变化会改变激子复合的区域, 也会影响器件的量子产率.

本文从经验公式出发, 结合 T-T 湮灭过程建立了有机 EPH 器件的复合区域和外量子效率的理论模型, 讨论了器件外量子效率和复合区域随外加电压、器件厚度及复合电流密度的变化关系.

2 理论模型

从阴极注入的电子和从阳极注入的空穴在发光层中复合形成激子, 即电子-空穴对(CP)^[11], 如图 1 所示.

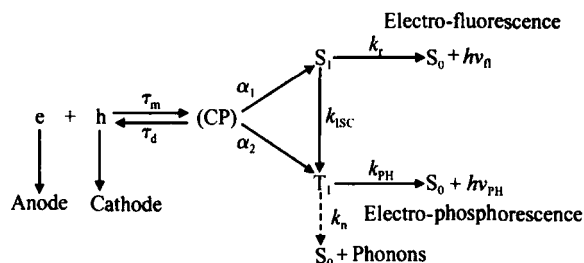


图 1 单态和三重态激子的产生、湮灭和转换

Fig. 1 Formation, quenching and transition of singlet excitons and triplet excitons

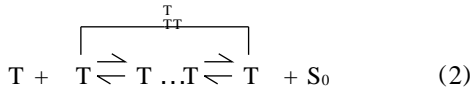
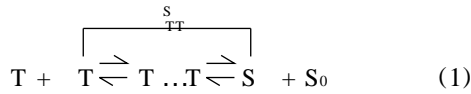
根据自旋统计理论, 单态激子和三态激子形成的概率约为 1/3. 当磷光染料掺杂引入重金属原子

*湖南省杰出青年科学基金(批准号:03JJ Y1008)和中国博士后科学基金(批准号:2004035083)资助项目

†通信作者. Email: lihj@china.com.cn

2005-08-14 收到, 2005-10-24 定稿

后,发光层中三重态激子的浓度增加,产生 T-T 湮灭,使其浓度降低而影响器件的量子产率.其反应方程为:



其中 S_{TT} 和 T_{TT} 分别为单态和三态激子的湮灭速率常数.其辐射衰减过程分别产生荧光(1)和磷光(2).对于给定的器件,距离透明或半透明电极为 x 的位置,单重态激子(S)和三重态激子(T)的浓度可以由以下两式给出^[12]:

$$\frac{dS}{dt} = j_1(1 - \alpha) \frac{j}{ew} + S_{TT} T^2 - [k_r^S + k_{ISC} + k_n^S] S$$

$$T \cong \left[\frac{(1 - \alpha) j}{ew} \times \frac{j_2 + j_1 k_{ISC} [1 - \frac{S}{S_{ex}}] / [k_r^S + k_{ISC} + k_n^S]}{[2 S_{TT} + T_{TT}] T^2 - k_{ISC} S_{TT} [1 - \frac{S}{S_{ex}}] / [k_r^S + k_{ISC} + k_n^S]} \right]^{1/2} \quad (5)$$

可以看出,电流密度 j 与三态激子浓度 T^2 成正比.

EPH 器件的外量子效率定义为^[11]:

$$\eta_{EPH}^{ext} = \frac{\eta_{PH} e T w_c}{\eta_{PH} j} \quad (6)$$

这里假定三态激子浓度在发射区域内是均匀分布的.一般说来,发射宽度 w_c 约为器件厚度 d 的一半,要比复合宽度 w 大. η_{PH} 是光输出耦合因子,它与材料的折射率 n 相关,一般认为 $\eta_{PH} = 1/2n^2$, η_{PH} 为光致磷光量子效率, η_{PH} 为不存在湮灭过程时三重态激子的寿命.

通常情况下,(5)式中的系间窜越过程对 T 的贡献相对可以忽略 ($k_r^S + k_n^S \gg k_{ISC}$),若取 $S_{TT} \cong T_{TT}$, $\alpha = 3/4$,结合(6)式,则磷光外量子效率表示为:

$$\eta_{EPH}^{ext} \cong \frac{\eta_{PH} W_c}{2 \eta_{PH}} \left(\frac{e}{j} \times \frac{1 - \alpha}{w T T} \right)^{1/2} \quad (7)$$

如果只考虑电场不太大的情况,则激子的解离过程也可以近似忽略,即 $\alpha \ll 1$.

对于复合宽度的确定,我们假设在研究的有机材料中空穴的迁移率远远大于电子迁移率,复合由空穴来决定, w 可以认为是空穴在复合时间 τ_{rec} 内走过的距离^[13],即

$$w = \mu_h F \tau_{rec}^h \quad (8)$$

$$\tau_{rec}^h = (n_e)^{-1} \quad (9)$$

其中 μ_h 是空穴迁移率; η_{PH} 是双分子复合系数; n_e 是电子浓度; $F = V/d$ 是电场强度; V 是外加电压.

器件的电流密度可以表示为:

$$j_0 = e(\mu_e n_e + \mu_h n_h) F \quad (10)$$

$$k_n^S] \times [1 - \frac{S}{S_{ex}}]^{-1} S = 0 \quad (3)$$

$$\frac{dT}{dt} = j_2(1 - \alpha) \frac{j}{ew} + k_{ISC} S - [k_r^T + k_n^T] \times [1 - \frac{T}{T_{ex}}]^{-1} T - [2 S_{TT} + T_{TT}] T^2 = 0 \quad (4)$$

这里 j 是器件复合电流密度; w 为复合宽度; e 是基本电荷; $k(s^{-1})$ 表示单态和三态激子的辐射 [k_r^S , k_r^T] 和非辐射 [k_n^S , k_n^T] 衰减速率常数; k_{ISC} 为单态激子到三态激子的系间窜越速率常数.这里要指出的是(3)和(4)式还包含了在电场下解离对激子浓度的影响.解离效率通过单分子解离速率常数 k_d 可以简单定义为 $\alpha = k_d / (k_r + k_n + k_{ISC} + k_d)$.如果三重态激子浓度较高,其激子寿命由 T^2 项决定,那么三重态激子浓度为:

因为 $\mu_h \gg \mu_e$, $n_e \approx n_h$, 所以 $n_e \cong j_0 / e \mu_h F$, $w = \mu_h^2 F^2 / j_0 e$.

假设复合过程是 Langevin 形式的,则

$$w = e(\mu_e + \mu_h) / \rho_0 = e \mu_h / \rho_0 \quad (11)$$

则

$$w = \mu_h F^2 / j_0 \quad (12)$$

载流子的注入用一维 Onsager 模型来描述,则器件电流密度为^[14]:

$$j_0 = A F^{3/4} \exp(a F^{1/2}) \quad (13)$$

其中 A 是与多子注入相关的常数; $a = (e/kT) \times (e/4 \rho_0)^{1/2}$ 是 Schottky 参数, ρ_0 是真空介电常数, ϵ 是材料的介电常数.

空穴的迁移率表示为 $\mu_h = \mu_{0h} \exp(-u F^{1/2})$, 其中 μ_{0h} 是与材料相关的常数, u 是与掺杂材料的分子结构和掺杂百分比浓度相关的参数.则复合宽度为:

$$w = A \mu_{0h} F^{5/4} \exp[(u - a) F^{1/2}] \quad (14)$$

3 结果与讨论

考虑 TPD Ir(ppy)₃ 磷光掺杂系统,根据文献[11]和[15],计算中参数的取值如表 1 所示.

表 1 计算中所用到的参数值

Table 1 Parameters used in calculation

	PH	PH/S	TT	u - a	μ_{0h}	T
			/ (cm ³ · s ⁻¹)	/ (cm ² · V ⁻¹) ^{1/2}	(cm ² · V ⁻¹ · s ⁻¹) / K	
0.2	0.4	1.5 × 10 ⁻⁵	3 × 10 ⁻¹⁴	- 4.27 × 10 ⁻⁴	1.25 × 10 ⁻⁶	300

3.1 外加电压和器件厚度对器件复合宽度的影响

图 2 给出了 EPH 器件的复合宽度随外加电压和器件厚度的变化关系. 从图 2 可知, 随外加电压升高, 器件的复合宽度减小. 这是因为: 当外加电压升高时, 器件中的电场强度增加, 电子和空穴克服界面势垒注入到有机发光层中的几率增大. 器件中的电子和空穴浓度均增大, 在很短的时间内, 它们就可以复合形成电子-空穴对 (CPs). 所以复合宽度变小.

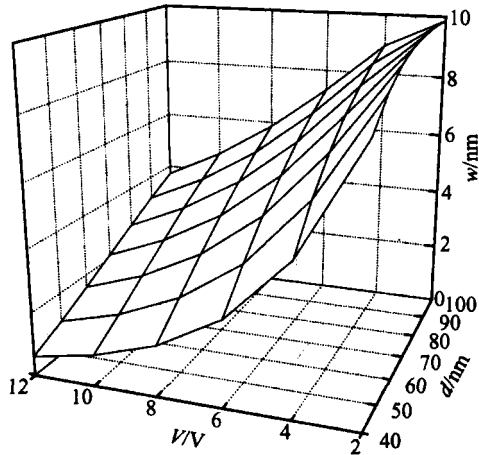


图 2 EPH 器件的复合宽度随外加电压和器件厚度的变化关系

Fig. 2 EPH recombination width versus applied voltage and thickness

当外加电压一定时, 随器件厚度的增加, 复合区域的宽度也相应增加. 我们认为: 在外加电压相同的情况下, 器件厚度增加必然使得器件中电场强度降低, 电场的降低影响了电子和空穴的注入和运输, 使它们跃过界面势垒后要迁移更远的距离才能完全复合, 因此复合宽度也随之增大. 当电压超过 10V 时, 载流子容易注入到有机发射层中, 这时复合宽度均已小于 5nm.

3.2 外加电压和器件厚度对外量子效率的影响

外量子效率是衡量有机 EPH 器件的一个重要指标. 图 3 给出了器件外量子效率随外加电压和器件厚度变化的关系. 当外加电压增加时, 器件中的电场强度增大, 界面势垒降低, 电子和空穴注入能力提高. 那么, 一方面, 在磷光掺杂剂上直接复合形成三重态激子的浓度增大; 另一方面, 基质的激发态浓度也增大, 掺杂剂与处于激发态的基质发色团之间的平均距离变小, 更利于能量从基质到掺杂剂分子上的传递, 增加了磷光器件发光的外量子效率.

随器件厚度的增加, 外量子效率在不同的电压下呈现不同的变化趋势. 当电压较低时, 器件的复合电流密度随器件厚度的增加而减小, 三重态激子发

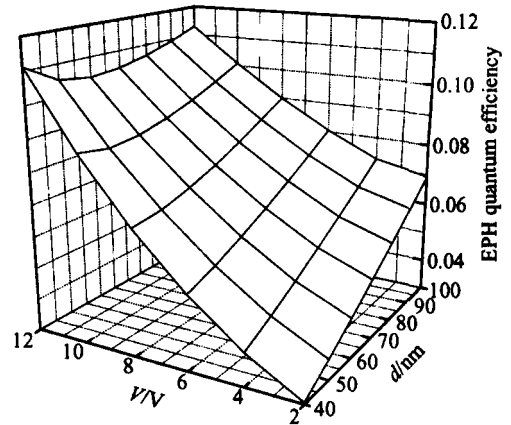


图 3 EPH 器件的外量子效率随外加电压和器件厚度的变化关系

Fig. 3 EPH quantum efficiency versus applied voltage and thickness

生 T-T 湮灭的几率降低而增大了其辐射发光的几率. 当电压较高时, 激子的复合宽度随器件厚度的增大略有增加. 尽管电子和空穴注入几率增大, 但复合宽度增大, 电子与空穴要迁移更大距离才能复合形成激子. 总的看来, 其复合形成三重态激子的浓度几乎不变, 则三重态激子辐射跃迁发射磷光的效率相差不大.

3.3 复合电流密度对外量子效率的影响

图 4 给出的是在复合宽度一定时器件外量子效率随复合电流密度变化的关系. 外量子效率随复合电流密度的增大而显著降低. 在复合宽度一定, 三重态激子浓度均匀分布时, 复合电流密度越大, 更易产生 T-T 湮灭, 使三重态激子浓度降低, 外量子效率减小. 当电流密度达到 1A/cm² 时, 三重态激子几乎

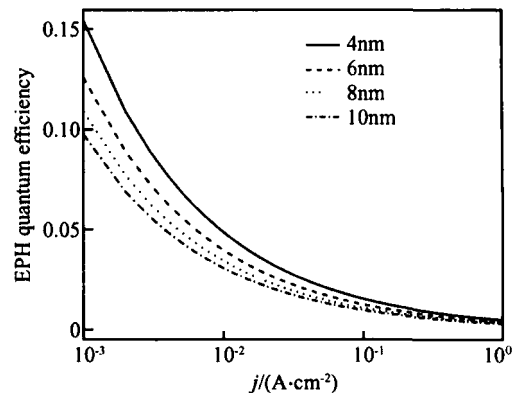


图 4 EPH 器件的外量子效率随复合电流密度和器件厚度的变化关系

Fig. 4 EPH quantum efficiency versus recombination current density and thickness

全部发生湮灭, 器件外量子效率接近零. 这与文献 [16] 报道的结果一致. 在复合电流密度一定时, 外量

子效率随复合宽度的降低而增加. 复合宽度越小, 单位体积内三态激子的数目越多, 其辐射跃迁的发光几率越大, 则外量子效率增大, 这与荧光电致发光器件外量子效率随复合宽度减小而增大的结论也是一致的.

4 结论

基于有机磷光电致发光器件中的 T-T 湮灭, 建立了有机磷光电致发光器件中复合宽度和外量子效率的理论模型. 讨论了复合区域受外加电压和器件厚度的影响, 分析了外量子效率随外加电压、器件厚度和复合电流密度的变化. 结果表明: (1) 器件的复合宽度随外加电场的增加而减小; (2) 外加电压升高时, 器件的外量子效率增大, 且在电压较低时, 外量子效率随器件厚度的增大而增大, 但随着电压的升高, 器件厚度对外量子效率的影响逐渐变小; (3) 复合宽度越小, 外量子效率越高, 而较高的电流密度会引起三重态激子的 T-T 湮灭导致器件外量子效率的降低.

参考文献

- [1] Tang C W, VanSlyke S A. Organic electroluminescent diodes. *Appl Phys Lett*, 1987, 51(12):913
- [2] Cao Y, Parker I D, Yu G, et al. Improved quantum efficiency for electroluminescence in semiconduction polymers. *Nature*, 1999, 397(6718):414
- [3] Xie Zhiyuan, Li Chuannan, Huang Jinsong, et al. Organic multi-layer white LEDs. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2000, 21(2):184 (in Chinese) [谢志元, 李传男, 黄劲松, 等. 有机多层白光发光二极管. *半导体学报*, 2000, 21(2):184]
- [4] Zhao Junqing, Xie Shijie, Han Shenghao, et al. Vacuum-deposited bilayer organic light-emitting diodes. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2001, 22(2):200 (in Chinese) [赵俊卿, 解士杰, 韩圣浩, 等. 真空蒸镀双层有机电致发光器件及其稳定性. *半导体学报*, 2001, 22(2):200]
- [5] Yan Jinliang, Zhu Changchun. Deterioration of blue-emission electroluminescent devices made of single layer polymer thin films. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2001, 22(2):224 (in Chinese) [闫金良, 朱长纯. 蓝光聚合物单层薄膜发光器件的退化机理. *半导体学报*, 2001, 22(2):224]
- [6] Baldo M A, Thompson M E, Forrest S R. High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer. *Nature*, 2000, 403(6771):750
- [7] Adachi C, Baldo M A, Thompson M E, et al. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light emitting device. *J Appl Phys*, 2001, 90(10):5048
- [8] Masamichi L, Shizuo T. Highly efficient phosphorescence from organic light-emitting devices with an exciton-block layer. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(2):156
- [9] Adachi C, Baldo M A, Forrest S R. High-efficiency organic electrophosphorescent device with tri(2-phenylpyridine)iridium doped into electron-transporting materials. *Appl Phys Lett*, 2000, 77(6):904
- [10] Baldo M A, Adachi C, Forrest S R. Transient analysis of organic electrophosphorescence. . Transient analysis of triplet-triplet annihilation. *Phys Rev B*, 2000, 62(16):10967
- [11] Kalinowski J, Stampor W, Mezyk J, et al. Quenching effects in organic electrophosphorescence. *Phys Rev B*, 2002, 66(23):235321
- [12] Kalinowski J. *Organic Electroluminescent Materials and Devices*. Amsterdam:Ordon & Breach, 1997
- [13] Kalinowski J, Palilis L C, Kim W H, et al. Determination of the width of the carrier recombination zone in organic light-emitting diodes. *J Appl Phys*, 2003, 94(12):7764
- [14] Nikitenko V R, Salata O V, Bässler H. Comparison of models of electroluminescence in organic double-layer light-emitting diodes. *J Appl Phys*, 2002, 92(5):2359
- [15] Kalinowski J. Effect of emitter disorder on the recombination zone and the quantum yield of organic electroluminescent diodes. *J Appl Phys*, 2001, 89(3):1866
- [16] Adachi C, Baldo M A, Forrest S R. Electroluminescence mechanisms in organic light emitting devices employing a europium chelate doped in a wide energy gap bipolar conducting host. *J Appl Phys*, 2000, 87(11):8049

Recombination Width and External Quantum Efficiency in Organic Electro-Phosphorescent Devices *

Dai Guozhang¹, Li Hongjian^{1,2,†}, Dai Xiaoyu¹, Pan Yanzhi¹, Xie Qiang¹, and Peng Jingcui¹

(1 Department of Applied Physics, Hunan University, Changsha 410082, China)

(2 College of Physics Science and Technology, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract : Based on the experience formula and the triplet (T)-triplet (T) annihilation processes, an analytical model to calculate the recombination width and the external quantum efficiency of doped organic electrophosphorescence (EPH) devices is presented. The influences of applied bias, current density, and device thickness on the width of the recombination zone and the external quantum efficiency are studied thoroughly. It is found that: (1) as the applied voltage increases, the recombination width of the device decreases and the external quantum efficiency increases; (2) with increasing the thickness of the device, the recombination width increases accordingly, and the external quantum efficiency behaves differently at different applied voltages; (3) the external quantum efficiency decreases significantly with increasing the recombination current density.

Key words : electrophosphorescence; triplet state; recombination width; external quantum efficiency

PACC : 7860F; 3250F

Article ID : 0253-4177(2006)05-0905-05

* Project supported by the Excellent Youth Foundation of Hunan Province (No. 03JJ Y1008) and the Science Foundation for Post-Doctorate of China (No. 2004035083)

† Corresponding author. Email: lihj@china.com.cn

Received 14 August 2005, revised manuscript received 24 October 2005

©2006 Chinese Institute of Electronics