

自旋极化有机电致发光器件中单线态与三线态激子的形成及调控*

乔士柱 赵俊卿[†] 贾振锋 张宁玉 王凤翔 付刚 季燕菊

(山东建筑大学理学院, 济南 250101)

(2009 年 8 月 4 日收到; 2009 年 9 月 12 日收到修改稿)

由于有机半导体(OSC)材料自旋弛豫时间长、自旋扩散长度大, OSC 自旋器件逐渐成为研究热点. 对于有机电致发光器件(OLED), 通过自旋极化电极调控单线态和三线态激子比率是提高其效率的有效方法. 本文从漂移扩散方程和载流子浓度连续性方程出发, 结合朗之万定律建立了一个自旋注入、输运、复合的理论模型. 计算了 OSC 中的极化电子、空穴浓度, 得出了单线态和三线态激子的比率. 分析了电场强度、自旋相关界面电导、电极和 OSC 电导率匹配和电极极化率等因素的影响. 计算结果表明: 两电极注入反向极化的载流子并提高载流子自旋极化率, 有利于提高单线态和三线态激子的比率; 自旋相关界面电阻、正向电场强度和电极自旋极化率的提高, 电极和 OSC 电导率的匹配, 有利于提高注入载流子浓度极化率, 进而提高单线态和三线态激子比率和 OLED 的荧光效率.

关键词: 有机电致发光器件, 自旋极化注入, 载流子复合, 单线态/三线态比率

PACC: 7860F, 7225

1. 引 言

OLED 因具有主动发光、能耗低、发光谱带宽、品种多样、制造成本低廉、轻薄、无角度依赖性等一系列优点而备受瞩目. OLED 的电致发光过程中, 75% 的三线态和 25% 单线态激子同时生成, 由于三线态到基态的跃迁是自旋禁阻的, 所以只有 25% 的单线态荧光对发光有贡献, 限制了器件的发光效率. 为此可以通过以下两种途径来提高器件的发光效率: 一是充分利用三线态激子的能量传递和调控作用, 开发应用磷光发射^[1-4], 二是通过自旋极化注入^[5-9], 改变注入到 OLED 发光层中载流子的自旋配比, 提高单线态激子生成比率.

用自旋极化的铁磁性电极(Fe, Co, LSMO 等)代替通常的 OLED 电极(如 ITO 和 Al), 可以有效地改变注入电荷的自旋态. 当正负电极注入的载流子自旋取向相反时, 单线态 - 三线态激子的生成比率由 25%:75% (1:3) 变为 50%:50% (1:1), 而当二者取向相同时, 则只形成三线态激子. 当正负电极

的矫顽场不同时, 就可以实现两电极的相对磁化取向由相同到相反方向的转换. 注入载流子的自旋变成用户控制的器件特性, 就可以操控单线态 - 三线态激子的比率.

从铁磁电极(FM)到非磁性半导体的电子注入, 两种材料电导率的较大差异不利于非平衡电子自旋分布的产生, 因此难以实现有效的自旋极化注入^[10-12]. 从 FM 到无机半导体(SC)的自旋注入研究显示, 自旋相关的界面电阻, 如隧穿势垒提供的界面电阻, 有利于解决 FM 和 SC 电导率不匹配的问题, 提高自旋注入效率^[10,12,13]. Smith 等人在半导体中应用不含电场作用项的自旋扩散方程来计算电子自旋注入^[10,13,14], 但是实际 OLED 中的电场高达 10^4 — 10^6 V/cm, 电场对半导体中载流子运输的影响不可忽略^[15,16]. Yu 和 Flatte 等人讨论了电场作用下 SC 中的电子自旋注入, 得出了电荷浓度极化率和电流密度极化率, 讨论了电场、界面电导、FM 和 SC 电导率匹配对电子自旋注入的影响^[17-20]. 对 OLED, 空穴和电子分别由正负电极注入后在发光层内复合, 考虑单一电子注入是不够的.

* 国家自然科学基金(批准号:60676041), 山东省自然科学基金(批准号:Y2006A18)和山东建筑大学校内基金重点项目(批准号:XZ050102)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: jqzhao05@126.com

目前 OLED 的应用研究走在前列,特别是器件性能指标的研究远远重于基础理论和基本认识,尚缺乏完整的理论体系来处理 OLED 中电荷的自旋相关注入、输运及复合发光等问题. 本文从 OLED 结构需求出发,运用漂移扩散方程和载流子浓度连续性方程,结合泊松方程得出了自旋极化电子和空穴运动的微分方程,计算出了自旋极化载流子的扩散规律,通过求解电极和 OSC 中的电势,应用极化电流连续性得出载流子浓度极化率,结合朗之万电子空穴复合理论计算出单线态和三线态激子比率,讨论了界面电导、电场、电极极化率、OSC 和电极电导率匹配等因素的影响.

2. 理论模型

2.1. 单一载流子注入

考虑 $x = x_0$ 处(对正极空穴注入 $x_0 = 0$, 对负极电子注入 $x_0 = d$)的单一载流子自旋注入,假设电场 E 、电流密度 j 的正方向都沿 $+x$ 方向,如图 1 所示.

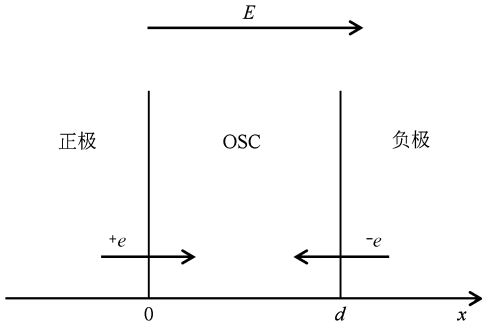


图 1 自旋注入 OLED 示意图

对自旋为 η ($\eta = \uparrow, \downarrow$) 的载流子,电流密度可表示为^[21]

$$j_{\eta} = \sigma_{\eta} E - q D_{\eta} \frac{\partial n_{\eta}}{\partial x}, \quad (1)$$

其中 σ, D 分别为电导率和扩散系数, n_{η} 表示 η 自旋的载流子浓度相对于平衡值 n_{η}^0 的偏离, $n_{\uparrow} + n_{\downarrow} = 0$. q 表示载流子所带电荷,对电子来说, $q = -e$, 对空穴来说, $q = +e$.

载流子浓度随时间的变化满足连续性方程^[17]

$$\frac{\partial n_{\eta}}{\partial t} = -\frac{n_{\eta}}{\tau_{\eta\eta}} + \frac{\bar{n}_{\eta}}{\tau_{\eta\eta}} - \frac{\partial j_{\eta}/\partial x}{q}, \quad (2)$$

其中 τ 为自旋弛豫时间, \bar{n}_{η} 为与 η 相反的自旋方向.

泊松方程 $\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{e(p-n)}{\varepsilon}$ 表示空间电荷的存在对电场的影响,其中 ε 为介电常数. 假设除注入电荷外,OSC 中没有其他空间电荷,则

$$\frac{\partial E}{\partial x} = 0, \quad (3)$$

在 OSC 中,联立(1)–(3)式有

$$\frac{\partial n_{2s}}{\partial t} = \frac{\partial^2 n_{2s}}{\partial x^2} \pm \frac{E v_2}{D_2} \frac{\partial n_{2s}}{\partial x} - \frac{n_{2s}}{L_2^2}, \quad (4)$$

其中角标 2 表示 OSC, $n_{2s} = n_{2\uparrow} - n_{2\downarrow}$, $v_2 = \frac{\sigma_{2\downarrow} v_{2\uparrow} + \sigma_{2\uparrow} v_{2\downarrow}}{\sigma_{2\uparrow} + \sigma_{2\downarrow}}$, $D_2 = \frac{\sigma_{2\downarrow} D_{2\uparrow} + \sigma_{2\uparrow} D_{2\downarrow}}{\sigma_{2\uparrow} + \sigma_{2\downarrow}}$, $L_2 = \sqrt{D_2 \tau_2}$, $\frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{\tau_{2\uparrow\downarrow}} + \frac{1}{\tau_{2\downarrow\uparrow}}$, 右边第二项电子取“+”,空穴取“-”(此后的正负号取值方法相同).

当系统达到平衡态时,有 $\frac{\partial n_{2s}}{\partial t} = 0$, 由方程

(4)得

$$\frac{\partial^2 n_{2s}}{\partial x^2} \pm \frac{E v_2}{D_2} \frac{\partial n_{2s}}{\partial x} - \frac{n_{2s}}{L_2^2} = 0, \quad (5)$$

解之得

$$n_{2s}(x) = n_{2s}(x_0) \exp\left(\pm \frac{x - x_0}{L_L}\right), \quad 0 < x < d, \quad (6)$$

其中

$$L_L = \left[-\frac{E v_2}{2 D_2} + \sqrt{\left(\frac{E v_2}{2 D_2}\right)^2 + \frac{1}{L_2^2}} \right]^{-1}, \quad (7)$$

电流密度 j_{η} 和电势 μ_{η} 之间的关系^[22]是

$$j_{\eta} = \frac{\sigma_{\eta}}{e} \frac{\partial \mu_{\eta}}{\partial x}. \quad (8)$$

联立(1),(8)式,考虑 $\sigma_{2\eta} = (n_{2\eta}^0 + n_{2\eta}) e v_{2\eta}$ 和载流子浓度随位置的变化,忽略不同自旋载流子扩散系数和迁移率的差异得

$$\mu_{2\eta} = e E x - \frac{q D_2}{v_2} \ln\left(\frac{n_{2\eta}}{n_{2\eta}^0} + 1\right) + C_2, \quad (9)$$

其中 C_2 为积分常数.

对 OSC,考虑非简并状态下的爱因斯坦关系 $\frac{e D_2}{v_2} = k_B T$ ^[19], (9)式变为

$$\mu_{2\eta} = e E x \pm k_B T \ln\left(\frac{n_{2\eta}}{n_{2\eta}^0} + 1\right) + C_2, \quad (10)$$

考虑到 $n_{2\uparrow} + n_{2\downarrow} = 0$, (6)式代入(10)式得

$$\begin{pmatrix} \mu_{2\uparrow} \\ \mu_{2\downarrow} \end{pmatrix} = eEx \pm k_B T \ln \begin{pmatrix} 1 + \frac{n_{2s}(x_0)}{n_2^0} \exp\left(\pm \frac{x-x_0}{L_L}\right) \\ 1 - \frac{n_{2s}(x_0)}{n_2^0} \exp\left(\pm \frac{x-x_0}{L_L}\right) \end{pmatrix} + C_2, \quad (11)$$

其中 $n_2^0 = 2n_{2\uparrow}^0 = 2n_{2\downarrow}^0$.

联立(1),(6)式得 OSC 中的极化电流密度

$$j_{2s} = j_{2\uparrow} - j_{2\downarrow} = n_{2s}(x_0) e \nu_2 E \exp\left(\pm \frac{x-x_0}{L_L}\right) + eD_2 \frac{n_{2s}(x_0)}{L_L} \exp\left(\pm \frac{x-x_0}{L_L}\right), \quad (12)$$

总电流密度

$$j_2 = j_{2\uparrow} + j_{2\downarrow} = eE\nu_2 n_2^0. \quad (13)$$

联立(12),(13)式得

$$\begin{aligned} j_{2\uparrow} &= \frac{eE\nu_2 n_2^0}{2} + e\left(\frac{\nu_2 E}{2} + \frac{D_2}{2L_L}\right) n_{2s}(x_0) \\ &\quad \times \exp\left(\pm \frac{x-x_0}{L_L}\right), \\ j_{2\downarrow} &= \frac{eE\nu_2 n_2^0}{2} - e\left(\frac{\nu_2 E}{2} + \frac{D_2}{2L_L}\right) n_{2s}(x_0) \\ &\quad \times \exp\left(\pm \frac{x-x_0}{L_L}\right). \end{aligned} \quad (14)$$

在 $x < 0$ 和 $x > d$ 的正负电极中,载流子浓度的平衡值 $n_\eta^0 \gg n_\eta$, 可以认为 η 自旋的载流子浓度 $n_\eta^* = n_\eta^0 + n_\eta$ 不随空间位置变化,考虑到电极中的爱因斯坦关系 $\sigma_\eta = q^2 D_\eta N_\eta$ [23] 和细致平衡原理 $\frac{N_{\uparrow}}{\tau_{\uparrow\downarrow}} = \frac{N_{\downarrow}}{\tau_{\downarrow\uparrow}}$ [24], 其中 N_η 为费米能级处的态密度. 联立(1),(2),(8)式得

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \mu_\uparrow}{\partial x^2} &= \frac{1}{D_\uparrow \tau_\uparrow} (\mu_\uparrow - \mu_\downarrow), \\ \frac{\partial^2 \mu_\downarrow}{\partial x^2} &= \frac{1}{D_\downarrow \tau_\downarrow} (\mu_\downarrow - \mu_\uparrow). \end{aligned} \quad (15)$$

(15)式的解为

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \mu_{1\uparrow} \\ \mu_{1\downarrow} \end{pmatrix} &= A_1 L_1^2 \exp(x/L_1) \begin{pmatrix} 1 \\ -\sigma_{1\uparrow} \\ \sigma_{1\downarrow} \end{pmatrix} \\ &\quad + \frac{e j x}{\sigma_1} + C_1, \quad x < 0, \\ \begin{pmatrix} \mu_{3\uparrow} \\ \mu_{3\downarrow} \end{pmatrix} &= A_3 L_3^2 \exp[-(x-d)/L_3] \begin{pmatrix} 1 \\ -\sigma_{3\uparrow} \\ \sigma_{3\downarrow} \end{pmatrix} \\ &\quad + \frac{e j x}{\sigma_3} + C_3, \quad x > d. \end{aligned} \quad (16)$$

其中角标 1 代表正极,角标 3 代表负极, A, C 为积分常数.

联立(8),(16)式得

$$\begin{aligned} j_{1s} = j_{1\uparrow} - j_{1\downarrow} &= \frac{2\sigma_{1\uparrow}}{e} A_1 L_1 \exp(x/L_1) \\ &\quad + j p_{1m}, \\ j_{3s} = j_{3\uparrow} - j_{3\downarrow} &= \frac{-2\sigma_{3\uparrow}}{e} A_3 L_3 \\ &\quad \times \exp[-(x-d)/L_3] + j p_{3m}, \end{aligned} \quad (17)$$

其中 $p_m = \frac{\sigma_\uparrow - \sigma_\downarrow}{\sigma_\uparrow + \sigma_\downarrow}$ 为电极自旋极化率.

假设界面处没有自旋反转散射,则有以下边界条件[19]:

$$\begin{aligned} j_s(x_0^-) &= j_s(x_0^+), \\ j_\eta(x_0) = j_\eta(x_0^+) &= j_\eta(x_0^-) \\ &= G_\eta \frac{\mu_\eta(x_0^+) - \mu_\eta(x_0^-)}{e}, \end{aligned} \quad (18)$$

其中 G_η 为界面电导, $j_\eta(x_0^+), j_\eta(x_0^-)$ 为 x_0 右侧、左侧的 η 自旋的电流密度.

由(18)式消除 A 可以解得 $n_{2s}(x_0)$, 注入载流

子浓度极化率 $P(x_0) = \frac{n_{2s}(x_0)}{n_2^0}$, 所以

$$\begin{aligned} P_h(0) &= eE \frac{\frac{4p_{1m}}{1-p_{1m}^2} \frac{1}{\sigma_1} + \frac{1}{L_1} \left(\frac{1}{G_{1\downarrow}} - \frac{1}{G_{1\uparrow}} \right)}{\left(eE + \frac{k_B T}{L_L} \right) \left[\frac{4}{1-p_{1m}^2} \frac{1}{\sigma_1} + \frac{1}{L_1} \left(\frac{1}{G_{1\downarrow}} + \frac{1}{G_{1\uparrow}} \right) \right] + \frac{4k_B T}{\sigma_2 L_1}}, \\ P_e(d) &= eE \frac{\frac{4p_{3m}}{1-p_{3m}^2} \frac{1}{\sigma_3} + \frac{1}{L_3} \left(\frac{1}{G_{2\downarrow}} - \frac{1}{G_{2\uparrow}} \right)}{\left(eE + \frac{k_B T}{L_L} \right) \left[\frac{4}{1-p_{3m}^2} \frac{1}{\sigma_3} + \frac{1}{L_3} \left(\frac{1}{G_{2\downarrow}} + \frac{1}{G_{2\uparrow}} \right) \right] + \frac{4k_B T}{\sigma_2 L_3}}, \end{aligned} \quad (19)$$

其中,角标 h 表示空穴、e 表示电子, G_1, G_2 分别为 $x = 0, d$ 处的界面电导.

2.2. 电子空穴复合

电子空穴复合过程符合朗之万理论^[25], 复合率 $R = \gamma np$, 其中 n, p 是电子、空穴浓度, γ 为复合常数, 与载流子迁移率成正比, $\gamma = \frac{e}{\varepsilon \varepsilon_0} (\nu_h + \nu_e)$.

$$\begin{aligned}
 T: \quad & \begin{cases} \uparrow \uparrow: & \frac{1 + P_h}{2} \cdot \frac{1 + P_e}{2}, \\ \downarrow \downarrow: & \frac{1 - P_h}{2} \cdot \frac{1 - P_e}{2}, \\ \uparrow \downarrow + \downarrow \uparrow: & \frac{1}{2} \cdot \left(1 - \frac{1 + P_h}{2} \cdot \frac{1 + P_e}{2} - \frac{1 - P_h}{2} \cdot \frac{1 - P_e}{2} \right), \end{cases} \\
 S: \quad & \uparrow \downarrow - \downarrow \uparrow: \quad \frac{1}{2} \cdot \left(1 - \frac{1 + P_h}{2} \cdot \frac{1 + P_e}{2} - \frac{1 - P_h}{2} \cdot \frac{1 - P_e}{2} \right). \quad (20)
 \end{aligned}$$

所以,单线态和三线态激子的比率 $r_{S/T}$ 为

$$r_{S/T} = \frac{1 - P_h P_e}{3 + P_h P_e} = \frac{1 - P_h(0)P_e(d) \exp\left(\frac{-d}{L_L}\right)}{3 + P_h(0)P_e(d) \exp\left(\frac{-d}{L_L}\right)}. \quad (21)$$

3. 结果和讨论

图 2 给出了 OSC 厚度和注入载流子浓度极化率对单线态和三线态激子比率的影响, 其中 $E = 10^4$ V/m, 载流子自旋扩散长度 $L_2 = 200$ nm. 从图中可以看出, $P_h(0)P_e(d)$ 越小, $r_{S/T}$ 越大, 这就要求两侧电极注入自旋极化相反的载流子并且注入载流子浓度极化率尽量大. 当 $P_h(0)P_e(d) < 0$ 时, $r_{S/T}$ 随着 d 的增大而减小, 所以减小 OSC 厚度有利于获得大的 $r_{S/T}$.

由(19)式知 $P_h(0), P_e(d)$ 的形式是一样的, 以下只讨论 $P_e(d)$. 铁磁性电极 LSMO 的电导率在 100 S/cm 的量级^[8], OSC 的电导率远小于这个量级, 以下计算中取 $\sigma_3 = 100$ S/cm, $\sigma_2 = 1$ S/cm, 负极自旋极化率 $p_{sm} = 0.6$, 电极中电子的自旋扩散长度 $L_3 = 100$ nm^[8], 无电场时 OSC 中电子的自旋扩散长度 $L_2 = 200$ nm^[19], 温度 $T = 300$ K, OSC 厚度 $d = 100$ nm.

自旋方向相同的电子和空穴复合生成三线态激子(T), 自旋方向相反的电子和空穴复合生成相同数量的三线态激子和单线态激子(S). 对 OSC 有 $\nu_{\uparrow} = \nu_{\downarrow}$, 所以有 $\gamma_{\uparrow\uparrow} = \gamma_{\downarrow\downarrow} = \gamma_{\uparrow\downarrow} = \gamma_{\downarrow\uparrow} = \gamma$, 其中 $\gamma_{\eta\eta}$ ($\gamma_{\eta\bar{\eta}}$) 表示自旋相同(相反)的电子和空穴的复合常数. 假设 OSC 中空穴浓度极化率为 P_h , 电子浓度极化率为 P_e , 则注入载流子形成的电子-空穴对中, 不同自旋态激子所占比率分别为

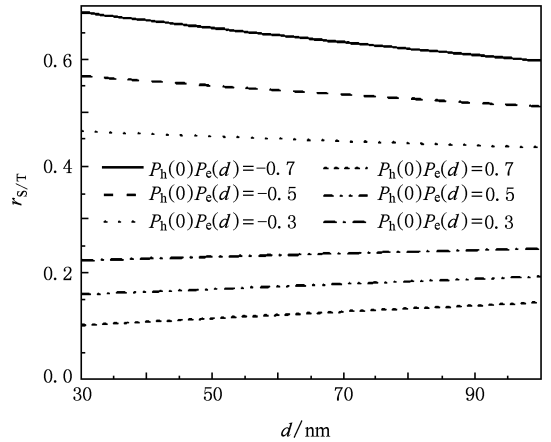


图 2 OSC 厚度和注入载流子浓度极化率对 $r_{S/T}$ 的影响, 其中 $E = 10^4$ V/m, 载流子自旋扩散长度 $L_2 = 200$ nm

图 3 给出了不同界面电导情况下电场强度对 $P_e(d)$ 的影响. 从图中可以看出, 电场强度在 10^5 — 10^8 V/m 范围内时, 增大电场强度会有效地提高 $P_e(d)$, 当电场强度大于 10^8 V/m 时, 电场强度的增加不会对 $P_e(d)$ 产生明显的影响. 从图中还可以看出, $G_{2\uparrow} = 10G_{2\downarrow}$ 时, 界面电导越小, 注入电子浓度极化率越大, 说明减小界面电导有利于提高注入电子自旋极化率.

图 3 还给出了界面电导自旋相关性对 $P_e(d)$ 的

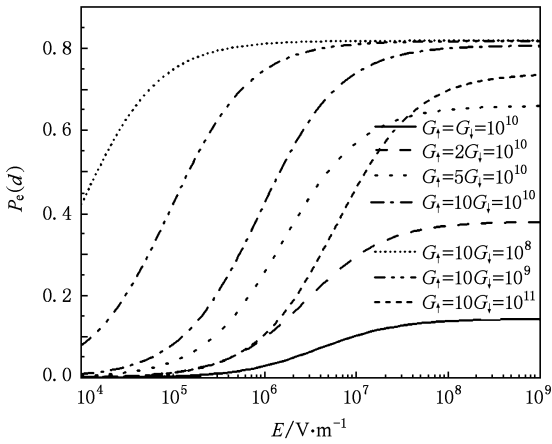


图3 界面电导和电场对注入电子浓度极化率的影响(G 的单位为 S/m^2)

影响: $G_{2\uparrow}/G_{2\downarrow}$ 越大,相同电场强度下 $P_e(d)$ 越大,说明界面电导的自旋极化有利于提高 $P_e(d)$. 这是容易理解的:载流子通过界面时,自旋向上的界面电导大于自旋向下的界面电导,自旋向上的电子受到的阻碍小于自旋向下的电子,更容易通过界面到达 OSC.

自旋相关界面电导可以通过在电极和 OSC 中加一薄层绝缘层获得,也可以在电极和 OSC 接触的耗尽区通过界面掺杂形成隧穿区^[26]. 通过势垒的隧穿可以具有自旋选择性,是因为势垒透射系数不仅和势垒高度有关,还和电极区隧穿粒子的波函数有关,而在铁磁电极的费米面处上自旋和下自旋电子的波函数是不同的.

图4 给出了不同 σ_3, σ_2 比率情况下负极极化率 p_{3m} 和 $P_e(d)$ 的关系,其中 $E = 10^7 \text{ V}/\text{m}$, $G_{2\uparrow} = 5G_{2\downarrow} = 10^{10} \text{ S}/\text{m}^2$. 可以看出, $P_e(d)$ 随 p_{3m} 的增大而增大,特别是当 p_{3m} 接近 1 时, $P_e(d)$ 急剧增加至近 100%. 通常的铁磁性材料如 Fe, Co, Ni 等的极化率为 40%—50%, LSMO 的极化率可以达到 100%^[22]. 从图4 还可以看出不同 σ_3, σ_2 比率对 $P_e(d)$ 的影响:当 OSC 电导率和电极电导率相差过大,如 $\sigma_3/\sigma_2 = 10000$ 时, $P_e(d)$ 非常小,只有不到 0.05,除非 p_{3m} 非常大接近 100%, $P_e(d)$ 才会迅速增大. 当 $\sigma_3/\sigma_2 = 100$ 时,即使 $p_{3m} = 0$, $P_e(d)$ 也有将近 0.55 的取值.

图5 给出了不同场强和界面电导情况下电势随位置的变化, $\sigma_1 = 100 \text{ S}/\text{cm}$, $p_{1m} = 0.6$. 可以

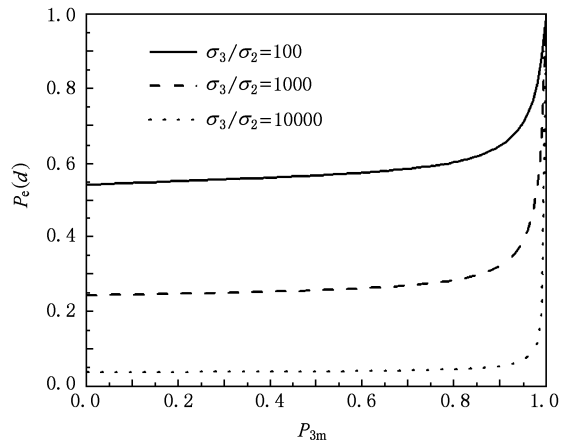


图4 不同 σ_3, σ_2 比率情况下负极极化率和 $P_e(d)$ 的关系 ($E = 10^7 \text{ V}/\text{m}$, $G_{2\uparrow} = 5G_{2\downarrow} = 10^{10} \text{ S}/\text{m}^2$)

看出,空穴与电子电势变化规律相似. 铁磁电极和 OSC 自旋极化的成因不同,铁磁电极的自旋极化由不同自旋载流子在费米能级处的不同能态密度产生,而在非磁性的 OSC 中,不同自旋载流子的能态密度相同,所以为了产生自旋极化,需要通过电流注入驱使系统偏离平衡态. 对 FM/OSC 结,自旋相关界面电导的引入,使界面两侧不同自旋载流子的电势之差产生不连续性. 当界面电导较小 ($G_{\uparrow} = 10G_{\downarrow} = 10^8 \text{ S}/\text{m}^2$) 时, OSC 中不同自旋载流子的电势劈裂较大,载流子浓度的自旋极化率较大;通过增强电场 ($10^4 \rightarrow 10^7 \text{ V}/\text{m}$) 提高载流子注入,电势的劈裂进一步增大(图5(d)),载流子的自旋极化率可达 80% (图3).

4. 结 论

通过自旋注入控制 OSC 中单线态和三线态激子比率是提高 OLED 发光效率的有效方法. 本文计算了注入 OSC 的电子、空穴浓度极化率,并结合朗之万定律得出了单线态和三线态激子的比率. 结果表明:两电极注入反向极化的载流子并提高载流子自旋极化率,有利于提高单线态和三线态激子的比率;自旋相关界面电阻、正向电场强度和电极自旋极化率的提高,电极和 OSC 电导率的匹配,有利于提高注入载流子浓度极化率,进而提高单线态和三线态激子比率和 OLED 的荧光效率.

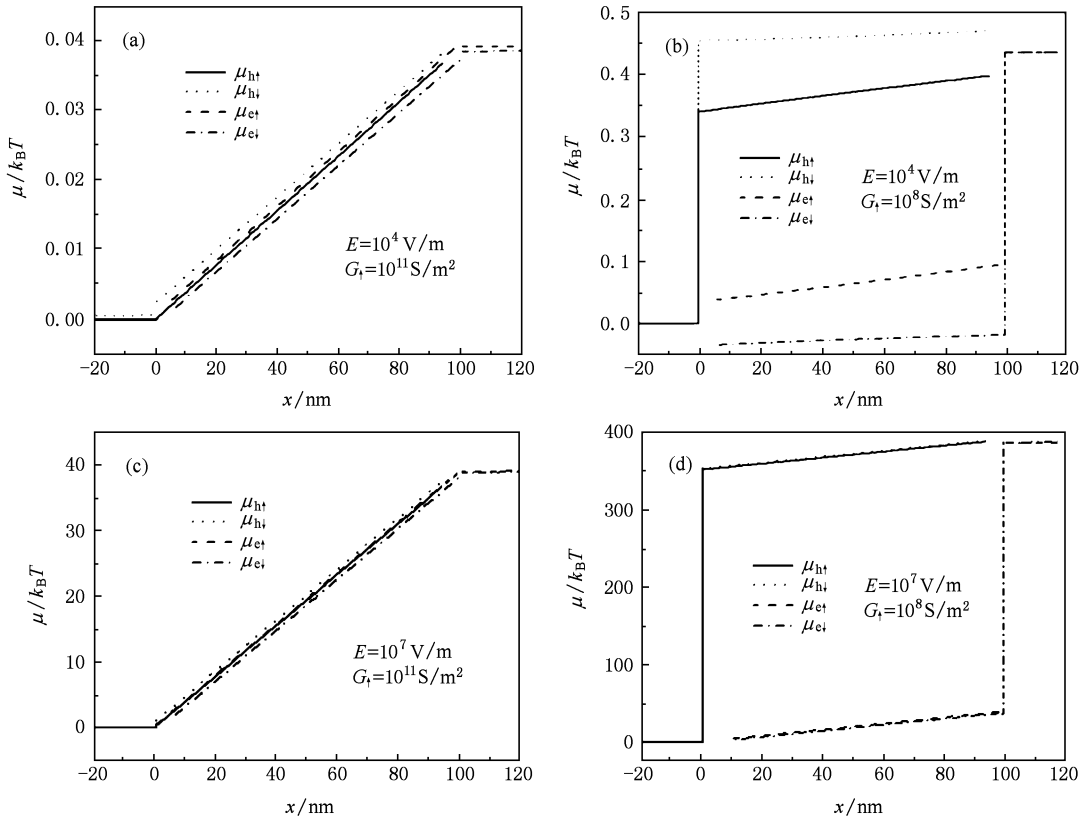


图5 OSC和电极中电子的电化学势和位置的关系 ($G_{\uparrow} = 10G_{\downarrow}$) (a) $E=10^4$ V/m, $G_{\uparrow} = 10^{11}$ S/m²; (b) $E=10^4$ V/m, $G_{\uparrow} = 10^8$ S/m²; (c) $E=10^7$ V/m, $G_{\uparrow} = 10^{11}$ S/m²; (d) $E=10^4$ V/m, $G_{\uparrow} = 10^7$ S/m²

- [1] Zhao J Q, Qiao S Z, Xu F Y, Zhang N Y, Pang Y T, Chen Y 2008 *J. Semi.* **29** 418
- [2] Zhang L J, Hua Y L, Wu X M, Wang Y, Yin S G 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3097
- [3] Kadashchuk A, Vakhnin A, Blonski I, Beljonne D, Shuai Z, Brédas J L, Arkhipov V I, Heremans P, Emelianova E V, Bäessler H 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 066803
- [4] Yin S W, Chen L P, Xuan P F, Chen K Q, Shuai Z 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 9608
- [5] Ding H J, Gao Y L, Cinchetti M, Wüstenberg J P, Sánchez-Albaneda M, Andreyev O, Bauer M, Aeschlimann M 2008 *Phys. Rev. B* **78** 075311
- [6] Wu Y, Hu B, Jane H, Li A P, Shen J 2007 *Phys. Rev. B* **75** 075413
- [7] Xiong Z H, Wu D, Vardeny Z V, Shi J 2004 *Nature* **427** 821
- [8] Ren J F, Zhang Y B, Xie S J 2007 *Acta. Phys. Sin.* **56** 4785 (in Chinese) [任俊峰, 张玉滨, 解士杰 2007 物理学报 **56** 4785]
- [9] Tsymlal E Y, Burlakov V M, Oleinik I I 2002 *Phys. Rev. B* **66** 073201
- [10] Smith D L, Silver R N 2001 *Phys. Rev. B* **64** 045323
- [11] Schmidt G, Ferrand D, Molenkamp L W, Filip A T, Van Wees B J 2000 *Phys. Rev. B* **62** R4790
- [12] Rashba E I 2000 *Phys. Rev. B* **62** R16267
- [13] Fert A, Jaffres H 2001 *Phys. Rev. B* **64** 184420
- [14] Ren J F, Fu J Y, Liu D S, Mei L M, Xie S J 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 074503
- [15] Kikkawa J M, Awschalom D D 1999 *Nature* **397** 139
- [16] Malajovich I, Berry J J, Samarth N, Awschalom D D 2001 *Nature* **411** 770
- [17] D'Amico I 2004 *Phys. Rev. B* **69** 165305
- [18] Zhao J Q, Qiao S Z, Jia Z F, Zhang N Y, Ji Y J, Pang Y T, Chen Y, Fu G 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 4381
- [19] Yu Z G, Flatte M E 2002 *Phys. Rev. B* **66** 235302
- [20] Ma Y N, Ren J F, Zhang Y B, Liu D S, Xie S J 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 1697
- [21] Yu Z G, Flatte M E 2002 *Phys. Rev. B* **66** 201202
- [22] Zhao J Q, Qiao S Z, Zhang N Y, Xu F Y, Pang Y T, Chen Y 2009 *Cur. Appl. Phys.* **9** 919
- [23] Zutic I, Fabian J, Das Sarma S 2004 *Rev. Mod. Phys.* **76** 323
- [24] Hershfield S, Zhao H L 1997 *Phys. Rev. B* **56** 3296

[25] Zhao J Q, Xie S J, Han S H 2003 *Journal of Shan Dong University of Architecture and Engineering* **18** 10 (in Chinese)

[赵俊卿、解士杰、韩圣浩 2003 山东建筑大学学报 **18** 10]
[26] Albrecht J D, Smith D L 2002 *Phys. Rev. B* **66** 113303

Formation and manipulation of singlet and triplet in spin-polarized organic light-emitting devices *

Qiao Shi-Zhu Zhao Jun-Qing[†] Jia Zhen-Feng Zhang Ning-Yu Wang Feng-Xiang Fu Gang Ji Yan-Ju
(School of Science, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)
(Received 4 August 2009; revised manuscript received 12 September 2009)

Abstract

Organic semiconductor (OSC) devices based on manipulation of electron spin have attracted considerable attention since the discovery of long spin relaxation time and large transport distance in OSCs. For organic light-emitting devices (OLEDs), controlling the singlet to triplet ratio by spin-polarized electrodes is one of the effective ways to realize high luminescent efficiency. Based on the drift-diffusion equation, continuous equation and Langevin recombination theory, the spin injection, transportation and recombination properties of carriers in OLEDs are modeled in this paper. The density of polarized electrons and holes in OSCs are calculated, the singlet to triplet ratio is analyzed, and the influences of the electrical field, spin-related interfacial conductance, bulk conductivity and polarization of electrodes are accounted for. It is showed that opposite spin polarization of electrons and holes are in favor of increasing singlet to triplet ratio, and the higher spin polarization of injected carrier density is, the larger singlet to triplet ratio will be. Large spin-related interfacial resistance, large polarization of electrodes, matched bulk conductivity and high electrical field under forward bias favor spin polarization of carries density in OSCs. We can obtain obviously improved density polarization by optimizing the related parameters on the basis of essential injection efficiency. The optimized polarization ensures sufficient space for manipulating singlet to triplet ratio, hence the quantum efficiency of OLEDs.

Keywords: organic light-emitting devices, spin-polarized injection, carriers recombination, singlet to triplet ratio

PACC: 7860F, 7225

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60676041), the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. Y2006A18) and Key Program of Natural Foundation of Shandong Jianzhu University (Grant No. XZ050102).

[†] Corresponding author. E-mail: jqzhao05@126.com