利用有机磁电导分析红荧烯发光器件中陷阱辅助的三重态激子淬灭作用

汤仙童, 潘睿亨, 邓金秋, 胡叶倩, 熊祖洪*

西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715

* 联系人, E-mail: zhxiong@swu.edu.cn

2017-12-05 收稿, 2018-02-26 修回, 2018-02-28 接受, 2018-03-15 网络版发表

国家自然科学基金(11374242)和中央高校基本科研业务费专项资金(XDJK2017D141)资助

摘要 本文制备了基于红荧烯(rubrene)分子的有机发光二极管, 并测量了不同温度和注入电流下器件的磁电导(magneto-conductance, MC). 实验发现器件的MC曲线随着磁场的增加主要表现出了3段变化, 在室温(300 K)低磁场($|B| < 6$ mT)范围内, MC_1 在小电流时表现为快速上升, 在中等电流时先缓慢上升再下降, 在大电流时则为缓慢下降; 在中等磁场范围($6 \text{ mT} < |B| < 17$ mT), MC_2 在各电流范围均表现为缓慢上升; 在高磁场范围($17 \text{ mT} < |B| < 300$ mT), MC_3 在各电流范围均表现为迅速下降. 随着温度的降低(以电流为50 μA 为例), 低磁场范围($|B| < 6$ mT), MC_1 在温度为300 K时表现为缓慢上升, 温度为250~150 K时则先缓慢上升再下降, 温度为100~20 K时表现为缓慢下降; 中高磁场范围($|B| > 6$ mT)的 MC_2 和 MC_3 的线型则基本不变. 对电流密度-电压特性曲线的深入分析发现器件中存在陷阱, 由此说明器件中除了自由电荷对三重态激子的解离($Q+T \rightarrow Q+e+h$)以及极化子对间的系间窜越($PP^1 \leftrightarrow PP^3$)作用以外, 还包括陷阱辅助的三重态激子淬灭作用(即陷阱束缚的三重态激子与自由的极化子($T_1+P \rightarrow S_0+P_1$)和陷阱束缚的极化子与三重态激子($T+P_1 \rightarrow S_0+P$)之间的作用), 这4种微观机制的共同作用导致结构复杂的MC线型, 且电流和温度对它们还有较好的调控作用. 本研究不仅加深了对rubrene器件中三重态激子与电荷相互作用的理解, 而且还丰富了有机磁电导曲线的表现形式.

关键词 红荧烯, 有机发光二极管, 磁电导, 陷阱, 三重态激子与电荷反应

近年来, 红荧烯(5,6,11,12-tetraphenylanthracene, rubrene)作为荧光客体材料和具有显著的单重态激子分裂特性被广泛应用于有机光电子器件中, 其突出的光电性质引起了研究者的极大兴趣^[1~11]. 已有研究表明, 由于rubrene分子具有能量共振的性质(即单重态激子 S_1 的能量约等于三重态激子 T_1 能量的2倍)^[2,4], 单重态激子分裂过程(singlet fission, SF, $S_1+S_0 \rightarrow T_1+T_1$)与三重态激子聚合过程(triplet fusion, TF, $T_1+T_1 \rightarrow S_1+S_0$)能够共存^[3,4,8]. 此外, 器件在室温下SF过程的生成速率远大于TF过程的淬灭速率^[9,10],

且T激子的寿命较长($100 \pm 20 \mu\text{s}$)^[11], 导致器件中浓度较大的T激子将会与其他激发态或电荷发生反应, 从而影响器件的光电特性. 因此很有必要对rubrene器件中T激子的微观过程进行研究.

已有报道指出, 经常考虑的T激子损失过程就是T激子与电荷发生相互作用(triplet-charge annihilation, TQA, $T+Q \rightarrow e+h+Q$)^[10,12,13], 也就是电荷使T激子解离成自由的电子和空穴, 即TQA的解离通道. 也有文献报道, T激子对电荷还具有散射作用, 也就是TQA的散射通道^[14]. 外加磁场可对TQA过程进行

引用格式: 汤仙童, 潘睿亨, 邓金秋, 等. 利用有机磁电导分析红荧烯发光器件中陷阱辅助的三重态激子淬灭作用. 科学通报, 2018, 63: 725–734

Tang X T, Pan R H, Deng J Q, et al. Analysis of trap-assisted triplet exciton quenching by magneto-conductance in rubrene-based organic light-emitting diodes (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 725–734, doi: 10.1360/N972017-01280

调控, 从而影响器件的传导电流, 这就是有机发光器件中的磁电导(magneto-conductance, MC)效应. 此外, 由于陷阱是带隙中具有能量的局域态, 并且是无序或结晶有机半导体中不可避免的成分, 因此常能够束缚有机光电子器件中的电荷或激子, 但在具体研究工作中它们的影响常被忽略^[15,16]. 若考虑器件中陷阱的存在, T激子的淬灭作用还包括两种通道: (1) 自由的T激子与束缚的极化子相互作用(free triplet-trapped polaron interaction, TP_I , $T+P_I \rightarrow S_0+P$)^[13,17-21]; (2) 束缚的T激子与自由极化子相互作用(trapped triplet-free polaron interaction, T_IPI , $T_I+P \rightarrow S_0+P_I$)^[13,18,22]. 本文将这两种过程统称为陷阱辅助的T激子淬灭作用. 另外, 也有文献报道自由的T激子也可以与自由的极化子相互作用(free triplet-free polaron interaction, TPI , $T+P \rightarrow S_0+P$)^[17,23], 但由于TPI过程作用前后自由极化子的数量不变, 所以该过程不能有效地影响MC, 故此作用不在本文的考虑之列.

文献[1,8,24,25]中已有的研究表明, 从发光的角度看, rubrene分子既可以作为客体分子掺杂在主体分子里^[8,24], 也可以作为纯薄膜用于双功能的发光与电池器件^[1,25]. 以主客体掺杂体系作为发光层的器件, 通常可以通过主客体间的能量和电荷转移过程来提高器件的发光效率甚至延长器件的工作寿命, 此类器件的磁电致发光(magneto-electroluminescence, MEL)和MC线型通常比较单一. 例如, Chen等人^[24]在Alq₃中掺入3%的rubrene, 发现MC曲线为简单的系间窜越(intersystem crossing, ISC)线型; Jia等人^[8]在mCP中掺入不同浓度的rubrene, 发现MEL由低浓度的TF线型变为高浓度的SF线型. 以纯rubrene薄膜作为发光层的典型器件的主要结构为rubrene/C₆₀, 该器件中电致发光的开启电压(~1.1 V)为rubrene带隙的1/2. 此外, 由于在对基于蒽(anthracene)的有机发光二极管(organic light emitting diodes, OLEDs)研究过程中, Jia等人^[18]在低温(18 K)较小电流范围(2~25 μ A)发现了复杂的MC线型, 并运用陷阱辅助T激子的淬灭作用对线型进行了较好的解释. 本文制备了光电性能更优异的以纯rubrene薄膜为发光层的器件, 器件结构为ITO(indium tin oxide)/PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate))/4,4',4'-tris(*N*-3-methylphenyl-*N*-phenylamino)riphenylamine(*m*-MTDA TA)/rubrene/4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline(bphen)/lithium fluoride(LiF)/Al. 在室温300 K和50~550 μ A

的电流范围内, 就得到与Jia等人^[18]报道类似的MC线型, 即当 $|B| < 6$ mT时, MC₁在50 μ A表现为缓慢上升, 在550 μ A表现为先缓慢上升再下降; 当6 mT $< |B| < 17$ mT时, MC₂表现为小幅增加; 当17 mT $< |B| < 300$ mT时, MC₃表现为迅速下降. 随着电流增大到4500 μ A时, $|B| < 6$ mT磁场范围的MC₁线型变为缓慢下降, 但其他磁场范围的变化规律不变. 分析表明, 除了TQA的解离通道和极化子对间的ISC过程会影响器件的MC线型以外, 由于室温下在制备rubrene薄膜过程中形成的陷阱缺陷, 部分T激子与极化子容易被陷阱捕获, 使得陷阱辅助的T激子淬灭过程(T_IPI 和 TP_I)得以发生, 当进一步增大电流时, 在电应力(electrical stress)的作用下将产生新的陷阱^[1,26], 这些新增陷阱使得 T_IPI 和 TP_I 的作用随着注入电流的增加而增强. 此推论在200 K时随电流变化的MC线型中也得到了证实. 由于降温也可以使陷阱增多, 因此为了进一步研究陷阱对T激子淬灭作用的影响, 本文以电流50 μ A为例, 发现当器件温度从300 K降为20 K时, 由于陷阱的增加, T_IPI 和 TP_I 的作用也会随着温度的降低而增强, 从而引起随温度变化的MC曲线与随电流变化的MC曲线具有类似线型. 本文也运用Lorentzian和non-Lorentzian经验公式对随温度变化的MC线型进行了拟合并进一步证明了前述300 K磁电导效应产生原因的正确性. 基于rubrene的发光器件中存在受电流和温度调控的 T_IPI 和 TP_I 过程, 目前在文献中还未见报道过. 本研究不仅有助于加深对rubrene器件中陷阱辅助的T激子淬灭作用的理解, 进一步丰富rubrene有机磁电导效应的表现行为, 而且还将进一步加深对rubrene/C₆₀双功能光电子器件(兼具发光和电池效应)微观过程的理解.

1 器件制备与测量

本文采用*m*-MTDATA为空穴传输层, 荧光分子材料rubrene为发光层, bphen为电子传输层, 制备了结构为ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/*m*-MTDATA(60 nm)/rubrene(30 nm)/bphen(50 nm)/LiF(1 nm)/Al(120 nm)的OLEDs(有效发光面积为2 mm $\times$ 3 mm), 其中带有ITO阳极的玻璃衬底从商业公司购买, ITO和Al分别用作器件的阳极和阴极. 各功能层以0.01~0.05 nm/s的速率在超高真空($<10^{-6}$ Pa)蒸镀系统中进行制备, 并利用已校准的INFICON公司的XTM/2型膜厚仪监测速率. 在蒸镀各功能层之前, 需将ITO玻璃衬底依

次经去离子水、浓度为4%的Decon90清洗液、无水乙醇和丙酮对其进行清洗及脱水处理,而后将有助于空穴注入的PEDOT:PSS水溶液旋涂于ITO上。再将旋涂了PEDOT:PSS的ITO玻璃衬底放入蒸镀系统进行各功能层的制备。测量数据时,需将样品置于电磁铁(Lakeshore:EM 647)磁极间的真空闭循环冷却系统(Janis:CCS-3050S)的冷头上,外加磁场可达300 mT并平行于样品表面。器件加载偏压由Keithley 2400万用表提供,器件的电致发光强度由硅光电二极管测得并由Keithley 2000输出,器件的光谱由SpectraPro-2300i光栅光谱仪测量得到。整个测量系统由计算机中的Labview软件来控制。

2 实验结果与讨论

2.1 器件的基本特性

器件各功能层的能级结构如图1(a)所示,从图中

可以看出有机功能层PEDOT:PSS, *m*-MTDATA, rubrene和bphen的最高占有(highest occupied molecular orbital, HOMO)能级分别为5.1, 5.1, 5.4和6.5 eV, 最低未占有(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)能级分别为3.0, 1.9, 3.2和2.9 eV。PEDOT:PSS为空穴注入层, rubrene为发光层, 由于*m*-MTDATA具有较低的电离势(5.1 eV)且其LUMO能级与rubrene的LUMO能级差为1.3 eV, 因此它是空穴传输层兼电子阻挡层。同理, 由于bphen的HOMO能级与rubrene的HOMO能级间存在较大势垒(1.1 eV), 因此bphen既是电子传输层又是空穴阻挡层。这些条件使得此器件中电极注入的电子和空穴将更容易聚集在rubrene中进行复合, 进而有利于各种激发态间发生相互作用。各功能层的单重态能级和三重态能级如图1(b)所示, 从图中可以看到, rubrene的单重态能级能量($E_S \approx 2.2$ eV)和三重态能级能量($E_T \approx 1.1$ eV)都远小于*m*-MTDATA和bphen中对应能级的能量, 因此复合形

图1 器件的能级结构图、光谱图 and 不同温度下的*j*-*V*特征曲线。(a) 器件的能级结构图; (b) 各功能层的单重态能级和三重态能级示意图; (c) 器件在室温不同注入电流下的电致发光光谱图; (d) 器件在不同温度下的取双对数电流密度-电压(*j*-*V*)特性曲线, 并用幂次函数*j*-*V*曲线的高电压部分进行拟合(实线为拟合曲线)

Figure 1 The energy diagram, EL spectra, and temperature-dependent *j*-*V* curves. (a) Energy diagram of the device; (b) schematic diagram of singlet and triplet energy levels in each active layer; (c) EL spectra of device at different injection currents at room temperature; (d) temperature-dependent current density-voltage (*j*-*V*) curves represented as double logarithmic plots, the high-voltage region of each curve is fitted to the power law function (the solid lines are the fitting curves)

成的激子能被很好地束缚在rubrene层中. 图1(c)为室温注入不同电流(100, 250, 500和1500 μA)时器件的电致发光(electroluminescence, EL)光谱图. 从图中可以看出, 发光的峰位约为565和610 nm, 这与已报道的rubrene的峰位相一致^[4,9], 且随着注入电流的增加, 发光的峰位没有发生移动与展宽. 器件在不同温度下的取双对数的电流密度-电压(j - V)特性曲线如图1(d)所示. 从图中可以看出, 各曲线较高电压部分能够较好地用幂函数 $j \propto (V - V_i)^{m+1}$ 进行拟合^[18], 其中 V_i 是开启电压, m 是双对数曲线的斜率. 不同温度下拟合参数 m 的值如表1所示, 同时根据计算公式 $m = E_t/k_B T$ (E_t 为最大态密度处的陷阱能量, k_B 为玻尔兹曼常数), 也列出了拟合参数对应的 E_t 值. 分析表中所列数据可知, 当温度从300 K降为20 K, m 的值均处6~8之间. 根据陷阱限制电流(trap-charge-limited current, TCLC)的条件^[27], 此结果说明器件在室温下就有陷阱存在, 并且随着温度的降低陷阱会增加.

2.2 器件的测量结果与分析

图2为室温下不同注入电流下的MC曲线, 从上至下对应的电流分别为50, 550, 1000和4500 μA . MC定义为: $\text{MC} = \Delta I/I = [I(B) - I(0)] \times 100\% / I(0)$, 其中 $I(B)$ 和 $I(0)$ 分别表示有无磁场时的电流强度. 从图2中可以明显看出, 电流对高磁场范围($|B| < 300$ mT)的MC线型影响不明显(图2(a)~(d)), 而低磁场范围($|B| < 43$ mT)的MC线型却有明显的电流依赖关系(图2(e)~(h)). 具体来讲, 器件的MC曲线整体主要表现出3段变化, 在 $|B| < 6$ mT范围内, MC_1 在小电流时(50 μA)表现为快速增加, 在中等电流时(550 μA)表现为先缓慢上升再降低, 在大电流时(4500 μA)表现为快速降低; 在6 mT $< |B| < 17$ mT范围内, MC_2 在各电流范围均表现为小幅上升; 当17 mT $< |B| < 300$ mT时, MC_3 在各电流范围

均表现为迅速下降, 且直到磁场增加到300 mT时, MC_3 也未达到饱和. 另外, 在 $|B| < 6$ mT范围内, MC_1 线型由上升变为下降的转变电流约为1000 μA . 值得强调的是, 采用本文的器件结构, 在室温较小和中等电流下对应的MC线型(图2(a), (e), (b)和(f))与Jia等人^[18]采用器件结构ITO/CuPc/NPB/anthracene/BCP/LiF/Al在低温(18 K)小电流范围(2~25 μA)得到的结果一致. 然而, 本文中大电流对应的MC线型(图2(g)和(h))在以往的文献中还未见报道. 以下将细致分析导致这些变化的主要原因.

在基于rubrene的激子型有机发光器件中(图3(a)), 电极注入的电子和空穴都会感受到自身周围rubrene分子上氢原子所产生的超精细场(B_{hf})的作用. 在外加正电压形成的电场作用下, 电子和空穴会相向移动, 当它们处在相邻rubrene分子上时, 因自旋统计规律会形成能量简并的单重态极化子对(singlet polaron pair, PP^1)和三重态极化子对(triplet polaron pair, PP^3). PP^1 和 PP^3 会在超精细场作用下发生自旋混合并相互转化, 这就是所谓的超精细作用诱导的系间窜越过程(inter-system crossing, ISC过程($\text{PP}^1 \leftrightarrow \text{PP}^3$)). 当外加磁场 B 与 B_{hf} 可比拟($B \sim B_{\text{hf}}$)时, PP^3 将发生塞曼分裂形成 PP_+^3 , PP_0^3 和 PP_-^3 , 但这3个态中只有 PP_0^3 态的能量与 PP^1 的能量接近并发生相互转化(即 $\text{PP}^1 \leftrightarrow \text{PP}_0^3$), 也就是 PP^1 向 PP^3 的转换受到抑制, 从而导致 PP^1 的数量会增多. 因为 PP^1 具有更强的离子性, 它比 PP^3 更容易解离成自由电荷从而增强器件的传导电流^[28]; 也就是, 磁场抑制ISC作用将导致 PP^1 的数量增多, PP^1 解离形成的二次载流子增多, 从而导致较小磁场范围内MC的增强. 但当 $B \gg B_{\text{hf}}$ 时, 外加磁场对ISC过程的抑制作用达到饱和, 使得MC的幅值不再随磁场的增加而改变. 因此, 受磁场影响的ISC过程产生MC曲线的符号是正的, 具有Lorentzian线型且其线宽只有几个mT^[13,22], 如图3(b)的第(i)种情况所示.

很显然, 处在相邻rubrene分子上的极化子对(PP^1 和 PP^3)除了一部分能够直接解离为自由的电荷外, 剩余部分还能进一步演化成分子内的单重态激子(S)和三重态激子(T). 如前文所述, T激子可与电荷Q发生相互作用, 一方面T激子可被电荷解离成二次载流子, 从而增大流过器件的电流(也就是TQA过程的解离通道); 另一方面, T激子还可以散射电荷从而降低载流子的迁移率, 导致流过器件的电流减小(也

表1 不同温度下的拟合参数 m 以及 E_t 值

Table 1 Values of fitting parameters (m) and E_t at different temperatures

Temperature (K)	m	E_t (eV)
300	6.04	0.16
250	6.27	0.14
200	6.77	0.12
150	6.90	0.09
100	7.13	0.06
20	7.62	0.02

图2 室温(300 K)不同注入电流以及不同磁场范围的MC曲线. (a)~(d) ± 300 mT; (e)~(h) ± 43 mT

Figure 2 Current-dependent MC curves in the different field range at 300 K. (a)~(d) ± 300 mT; (e)~(h) ± 43 mT

图3 器件的微观机理图和不同过程对应的MC特征线型. (a) 发光层中各激发态的形成过程及自旋相关的转变过程; (b) 不同微观过程所对应的MC曲线

Figure 3 The microscopic mechanisms involved in device and the MC curves of different processes. (a) The formation of each excited state in the emissive layer and the spin-dependent transition process; (b) MC curves corresponding to different microscopic process

就是TQA过程的散射通道). 外加磁场会抑制这两种过程, 分别产生随磁场而减小和增大的MC线型; 而且, 这两种TQA作用导致的MC线宽(full width at half maximum, FWHM)都远大于 B_{hf} , 典型值为100 mT左右^[14,18]. 这也就是图2(a)~(d)中磁场范围为 ± 300 mT的MC线型的形成机制, 只是这些MC曲线在零场附近还出现了一些丰富的精细结构. 值得强调的是, 这些精细结构就是本研究的亮点, 探索它们的物理规律及其形成机制具有很高的科学价值.

当采用真空蒸镀形成无定形的rubrene发光层时, 薄膜中不可避免地会产生陷阱(即使材料达到100%的纯度, rubrene分子排布的无序性也会产生一定量的陷阱). 当器件中有少许陷阱存在时, 注入的电子和空穴除了形成如上所述的自由极化子对(PP^1 和 PP^3)和激子外, 还会形成束缚的极化子(trapped polaron, P_t)、束缚的单重态激子(trapped singlet exciton, S_{1t})和三重态激子(trapped triplet exciton, T_{1t}). 因此, S_{1t} , T_{1t} , P_t , S_{1t} , T_{1t} 和 P 这些激发态将在器件中以一定的方式共存, 从而导致复杂的自旋混合过程: (1) $\text{S}_{1t} + \text{T}_{1t} \rightarrow \text{S}_0 + \text{T}_t$ (S_tTI); (2) $\text{S}_{1t} + \text{P} \rightarrow \text{S}_0 + \text{P}_t$ (S_tPI); (3) T_{1t} 与 P 发生的 T_tPI 过程^[18,22], 即 $\text{T}_{1t} + \text{P} \rightarrow \text{S}_0 + \text{P}_t$, 使得流过器件的电流减小, 磁场抑制此过程将产生正的MC, 如图3(b)所示的第(ii)种情况; (4) P_t 与自由 T 激子相互作用发生 TP_tI 过程^[13,17-21], 即 $\text{T} + \text{P}_t \rightarrow \text{S}_0 + \text{P}$, 通过去陷阱过程(detraping process)产生二次载流子, 使得流过器件的电流增大, 磁场抑制此过程将产生负的MC, 如图3(b)所示的第(iii)种情况; (5) T_{1t} 与 T 激子发生 T_tTA 过程^[18], 即 $\text{T}_{1t} + \text{T} \rightarrow \text{S}_0 + \text{S}_t$. 尽管陷阱存在时 S_{1t} 的寿命($\sim 10^{-9}$ s)会增强, 但是与较长的 T_{1t} 寿命(~ 20 ms)相比仍太短, 因此 S_tTI 和 S_tPI 过程可以忽略, 故只需考虑 T_tTA , TP_tI , T_tPI 和TQA 4种过程. 显然, T_tTA 过程对器件发光有利但不会影响器件的电流, T_tPI 过程会使器件的自由电荷减少, 而 TP_tI 则可增加器件的自由电荷数量. 从电流和温度依赖的MC线型可以看出, TP_tI 和 T_tPI 过程都会随着陷阱的增多而增强, 且 TP_tI 的增幅更大, 从而导致器件中自由电荷的增加. 但以4500 μA 对应的MC曲线为例, TQA过程导致的MC幅值($\sim 2\%$)约为 TP_tI 和 T_tPI 过程导致MC幅值($\sim 0.5\%$)的4倍, 因此, 对器件性能产生影响的主要还是TQA作用. 根据MC的特征线型, 可推测本文器件结构中电荷对 T 激子的解离作用占主导, 这种作用导致 T 激子解离成自由电荷, 形成器件的二次载流子, 并可以间接影响器件的发光.

由于超精细诱导的ISC过程对应的磁场效应往往处于几个毫特斯拉的量级^[13,22], T_tPI 与 TP_tI 过程对应的特征磁场通常也仅为十几毫特斯拉^[18], 因此把它们对磁场的效应称为低场效应(low field effect, LFE). TQA作用下的MC曲线的典型线宽约为100 mT^[14,18], 且为non-Lorentzian线型, 将这种远大于超精细量级的磁效应称为高场效应(high field effect, HFE). 根据以上分析可知, 室温下MC曲线在高磁场范围内(图2(a)~(d))的变化, 主要是由于TQA解离通道引起的, 此结果也与之前的文献报道相一致^[14]. 较低磁场范围内(图2(e)~(h)), MC曲线的精细结构则是由于TQA解离通道的LFE部分, ISC, T_tPI 和 TP_tI 4种过程共同作用所导致. 具体而言, 注入较小电流(50 μA)时, 在 $|B| < 6$ mT范围内 MC_1 表现为快速增加, 由于此变化与ISC的指纹式响应曲线在达到饱和前的规律(如前所述)一致, 因此它主要是由于ISC过程引起的. 再结合6 mT $<|B|<17$ mT范围内 MC_2 的变化可知, 注入较少载流子时, 寿命较长的 T_{1t} 比 P_t 更稳定, 这将导致 MC_2 线型的变化主要由 T_tPI 过程引起. 据以上分析可知, 小电流(或陷阱较少)时 T_tPI 与ISC过程占主导. 另外, 从550 μA 对应的 MC_1 先缓慢上升再降低可知, ISC过程随着电流增加而减弱. 正是由于 T_tPI 和 TP_tI 的作用随着注入载流子的增多而逐渐增强, 将逐渐抵消小磁场范围ISC引起的 MC_1 的变化. 直到电流增加至1000 μA 时, ISC过程的作用基本上完全被抵消. 当电流继续增加到4500 μA 时, 由于电应力的作用将产生更多的陷阱, 且Levinson等人^[21]指出, TP_tI 过程更容易在具有较大陷阱浓度和较长 T 激子寿命的条件下出现, 因此当注入较多载流子时, 由于器件中 P_t 的浓度大于 T_{1t} 的浓度, TP_tI 过程将占主导且导致 MC_1 的下降. 此外, 由于TQA解离通道的HFE的MC线型几乎不受注入电流的影响, 因此认为, 虽然存在TQA解离通道的LFE部分, 但这部分对于MC线型的变化不是主要因素. 综上所述, 由于这4种过程都具有各自的MC特征曲线, 所以它们相对强弱的变化会直接影响器件最终的MC线型, 这就是图2(e)~(h)中电流调控的小磁场范围内MC线型精细结构的形成机制.

根据Jia等人^[18]的观点可知, 温度的变化也会影响器件中陷阱的数量, 从而引起各微观过程的变化. 因此, 为了研究温度对MC的产生机制的影响, 本文除了室温下的结果(图2), 还测量了器件在200和100 K下的MC曲线, 如图4所示. 从图4(a)和(c)中可以发现,

图4 器件在不同温度(200 和 100 K)下的MC曲线. (a) 温度为 200 K时高场的MC曲线; (b) 温度为 200 K时低场的MC曲线; (c) 温度为 100 K时高场的MC曲线; (d) 温度为 100 K时低场的MC曲线

Figure 4 MC curves at different temperatures (200 and 100 K) in the device. (a) High-field MC curves at 200 K; (b) low-field MC curves at 200 K; (c) high-field MC curves at 100 K; (d) low-field MC curves at 100 K

在不同的电流偏置状态下, 高磁场范围内MC均表现为随着磁场的增加而下降, 此变化趋势与图2(a)~(d)变化规律相一致, 这一现象仍可归结为TQA过程解离通道的HFE所导致的. 对于更小磁场范围的MC线型而言, 当温度为200 K时(图4(b)), 呈现的变化趋势与图2(f), (g)和(h)变化大致类似. 但值得注意的是, 在 $|B| < 6$ mT范围内, MC_1 由上升转为下降趋势对应的转变电流约为100 μ A. 当温度为100 K时(图4(d)), 在各注入电流下, 呈现的变化趋势与图2(g)~(h)变化大致类似, 且 MC_1 不再呈现出转变电流. 这也说明温度将会对小磁场范围MC曲线的4种机制产生较为明显的影响. 在以下内容中, 呈现了注入电流为50 μ A时对应的不同温度范围的MC曲线, 并详细讨论了各微观机制随温度的变化.

器件在注入电流为50 μ A和不同温度下的高、低磁场范围的MC曲线如图5所示. 从图中可以清楚地看到, 50 μ A下随温度变化的MC线型与室温下随电流变化的MC线型具有类似的变化趋势, 即当 $|B| < 6$ mT时, MC_1 在300 K时表现为缓慢上升, 在250~150 K时表现为先缓慢上升再下降, 在100~20 K时则为缓慢

下降; 当 $6 \text{ mT} < |B| < 17 \text{ mT}$ 时, MC_2 在各温度范围均表现为小幅上升; 当 $17 \text{ mT} < |B| < 300 \text{ mT}$ 时, MC_3 在各温度范围均表现为迅速下降. 具体来讲, 在较高磁场范围, MC_3 线型下降的幅度随着温度的降低而减小(图5(a)), 这是由于在本器件中, 低温下陷阱的数目增多, 从而引起自由的电荷以及T激子数量减小, 所以TQA过程随着温度的降低而减弱. 与图5(a)相对应的更小磁场的MC变化如图5(b)所示, 结合之前的分析可知, 注入电流为50 μ A时, 室温下, MC_1 与 MC_2 的变化主要分别是由ISC与 T_1PI 过程引起的; 另外, 由 MC_1 在250~150 K时表现为先缓慢上升再降低可知, ISC过程随着电流增加而减弱, 且由于陷阱数量随着温度的降低而增加(见2.1节的分析), 导致 T_1PI 和 TP_1I 的作用随着温度的降低而逐渐增强, 从而逐渐抵消小磁场范围ISC引起的 MC_1 的变化; 当温度降为150 K时, ISC过程的作用基本上完全被抵消; 随着温度降为100和20 K时, 由于器件中 P_1 的浓度大于 T_1 的浓度, TP_1I 过程将占主导且导致 MC_1 的下降. 综上所述, 随着温度的降低, ISC与TQA将减弱且 T_1PI 和 TP_1I 过程将增强, 这4种过程相对强弱的变化就是图5(b)中温度

调控的小磁场范围内MC线型精细结构的形成机制。

为了进一步定量分析器件中变温条件下相互竞争的微观过程,本文采用3个洛伦兹函数和1个非洛伦兹函数的组合对实验曲线进行拟合,拟合公式为

$$MC = a_1 \frac{B^2}{B^2 + B_1^2} - a_2 \frac{B^2}{B^2 + B_2^2} + a_3 \frac{B^2}{B^2 + B_3^2} - a_4 \frac{B^2}{(|B| + B_4)^2}, \quad (1)$$

其中从左至右的4个部分分别代表器件内的ISC过程、TP_II过程、T_IPI过程和TQA解离通道的LFE部分对MC的贡献,其中 a_1 、 a_2 、 a_3 和 a_4 分别表示4个过程的相对强度,由于这4个过程在器件中具有不同程度的电流或电压依赖关系,因此其大小会随着测试条件的改变而变化, B_1 、 B_2 、 B_3 和 B_4 则为4个不同过程各自的饱和磁场,它们在同一器件中不会随测试条件改变而变化。由拟合数据可知,在本文器件中 $B_1=4$ mT, $B_2=10.5$ mT, $B_3=15$ mT, $B_4 \approx 120$ mT。图5(b)的拟合结果不难看出,此拟合公式可以较好地符合实验曲线的变化趋势。各反应过程对应的拟合系数随温度的变化关系如图5(c)所示,从图中可以看出,TP_II和T_IPI随着温度降低而增强,ISC和TQA随着温度降低而减弱,此拟合得到的规律与前述分析的规律相符。以上分析也进一步证明了前述300 K磁电导效应产生机制的

正确性。

3 结论

本文研究了rubrene有机发光二极管中电流和温度调控的磁电导效应。实验发现,同一器件电流下随温度变化的MC曲线与室温下随电流变化的MC曲线具有类似线型,它们在 ± 300 mT范围内都主要分为3段变化。为探究其中所涉及的微观机制,本文分析了器件的能级结构、随电流变化的EL光谱以及取双对数的 j - V 曲线。其中通过对 j - V 曲线的分析发现,在室温条件下,器件中就存在陷阱,且陷阱数量会随着温度的降低而增加。由于电应力会使器件中产生新的陷阱,因此注入较大电流时,也能达到增加陷阱浓度的作用。当器件中有陷阱存在时,发现陷阱辅助的T激子淬灭作用(TP_II和T_IPI过程)会随着陷阱的增多而增强,也就是它不仅会随着电流增大而增强,还会随着温度的降低而增强;此外,TQA作用的解离通道虽然在室温基本不受电流的影响,但会随着温度的降低而减弱;ISC过程则是无论增大电流还是降低温度都会减小;这4种微观机制的共同作用导致结构复杂的MC线型,且电流和温度对这些相互作用具有较好的调控作用。本研究不仅丰富了有机半导体器件中的磁电导现象,而且还加深了对陷阱辅助的T激子淬灭作用的进一步理解。

图5 器件在注入电流为50 μ A时,不同温度下不同磁场范围的MC实验曲线。(a) ± 300 mT; (b) ± 50 mT,其中黄色细线为拟合结果,为了清晰,(b)中的曲线已经适当上下平移; (c) 对(b)中曲线进行拟合时,相关拟合参数随温度的变化

Figure 5 Temperature-dependent MC curves in the different magnetic field range at 50 μ A. (a) ± 300 mT; (b) ± 50 mT, the yellow lines denote the fitting results, for the sake of clarity, the curves in (b) have been properly shifted up and down; (c) temperature dependence of fitting parameters corresponding to each process

参考文献

- Xiang C Y, Peng C, Chen Y, et al. Origin of sub-bandgap electroluminescence in organic light-emitting diodes. *Small*, 2015, 11: 5439–5443
- Zhang Y F, Forrest S R. Triplets contribute to both an increase and loss in fluorescent yield in organic light emitting diodes. *Phys Rev*

- Lett, 2012, 108: 267404
- 3 Tarasov V V, Zorinants G E, Shushin A I, et al. The role of spin-lattice relaxation in magnetic field effects on the luminescence of amorphous and polycrystalline rubrene films. *Chem Phys Lett*, 1997, 267: 58–64
- 4 Bai J W, Chen P, Lei Y L, et al. Studying singlet fission and triplet fusion by magneto-electroluminescence method in singlet-triplet energy-resonant organic light-emitting diodes. *Org Electron*, 2014, 15: 169–174
- 5 Jankus V, Snedden E W, Bright D W, et al. Competition between polaron pair formation and singlet fission observed in amorphous rubrene films. *Phys Rev B*, 2013, 87: 224202
- 6 Li J, Chen Z H, Zhang Q M, et al. Temperature-dependent singlet exciton fission observed in amorphous rubrene films. *Org Electron*, 2015, 26: 213–217
- 7 Tao S, Ohtani N, Uchida R, et al. Relaxation dynamics of photoexcited excitons in rubrene single crystals using femtosecond absorption spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 097403
- 8 Jia W Y, Chen Q S, Chen L X, et al. Molecular spacing modulated conversion of singlet fission to triplet fusion in rubrene-based organic light-emitting diodes at ambient temperature. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 8380–8386
- 9 Piland G B, Burdett J J, Kurunthu D, et al. Magnetic field effects on singlet fission and fluorescence decay dynamics in amorphous rubrene. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 1224–1236
- 10 Chen Y B, Yuan D, Xiang J, et al. Analysis of triplet dissociation and electron scattering in the rubrene-based devices by utilizing magneto-conductance (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2016, 46: 61–67 [陈颖冰, 袁德, 向杰, 等. 利用有机磁电导分析 rubrene 发光器件中三重态激子解离和电子散射过程. *中国科学: 技术科学*, 2016, 46: 61–67]
- 11 Rysanyanskiy A, Biaggio I. Triplet exciton dynamics in rubrene single crystals. *Phys Rev B*, 2011, 84: 193203
- 12 Thompson N J, Hontz E, Congreve D N, et al. Nanostructured singlet fission photovoltaics subject to triplet-charge annihilation. *Adv Mater*, 2014, 26: 1366–1371
- 13 Hu B, Wu Y. Tuning magnetoresistance between positive and negative values in organic semiconductors. *Nat Mater*, 2007, 6: 985–991
- 14 Chen Y B, Jia W Y, Xiang J, et al. Identify triplet-charge interaction in rubrene-based diodes using magneto-conductance: Coexistence of dissociation and scattering channels. *Org Electron*, 2016, 39: 207–213
- 15 Cox M, Wijnen M H A, Wetzelaer G A H, et al. Spectroscopic evidence for trap-dominated magnetic field effects in organic semiconductors. *Phys Rev B*, 2014, 90: 155205
- 16 Cox M, van der Heijden E H M, Janssen P, et al. Investigating the influence of traps on organic magnetoresistance by molecular doping. *Phys Rev B*, 2014, 89: 085201
- 17 Huang W S, Xu Z R, Hu B, et al. Magnetoconductance responses of triplet polaron pair charge reaction in hyperfine coupling regime. *Appl Phys Lett*, 2013, 103: 253304
- 18 Jia W Y, Chen Q S, Chen Y B, et al. Magneto-conductance characteristics of trapped triplet-polaron and triplet-trapped polaron interactions in anthracene-based organic light emitting diodes. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 30733
- 19 Tsai K W, Lee T H, Wu J H, et al. Antagonistic responses between magnetoconductance and magnetoelectroluminescence in polymer light-emitting diodes. *Org Electron*, 2013, 14: 1376–1382
- 20 Tolstov I V, Belov A V, Kaplunov M G, et al. On the role of magnetic field spin effect in photoconductivity of composite films of MEH-PPV and nanosized particles of PbS. *J Lumin*, 2005, 112: 368–371
- 21 Levinson J, Weisz S Z, Cobas A, et al. Determination of the triplet exciton trapped electron interaction rate constant in anthracene crystals. *J Chem Phys*, 1970, 52: 2794–2795
- 22 Janssen P, Cox M, Wouters S H W, et al. Tuning organic magnetoresistance in polymer-fullerene blends by controlling spin reaction pathways. *Nat Commun*, 2013, 4: 2286–2293
- 23 Desai P, Shakya P, Kreouzis T, et al. Magnetoresistance in organic light-emitting diode structures under illumination. *Phys Rev B*, 2007, 76: 235202
- 24 Chen P, Lei Y L, Song Q L, et al. Control of magnetoconductance through modifying the amount of dissociated excited states in tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum-based organic light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 203303
- 25 Chen Q S, Jia W Y, Chen L X, et al. Determining the origin of half-bandgap-voltage electroluminescence in bifunctional rubrene/C₆₀ devices. *Sci Rep*, 2016, 6: 25331
- 26 Niedermeier U, Vieth M, Patzold R, et al. Enhancement of organic magnetoresistance by electrical conditioning. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 193309
- 27 Huang W, Mi B X, Gao Z Q. *Organic Electronics* (in Chinese). Beijing: Science Press, 2011. 288–288 [黄维, 密保秀, 高志强. *有机电子学*. 北京: 科学出版社, 2011. 288–288]
- 28 Hu B, Lin Y, Shao M. Magnetic-field effects in organic semiconducting materials and devices. *Adv Mater*, 2009, 21: 1500–1516

Summary for “利用有机磁电导分析红荧烯发光器件中陷阱辅助的三重态激子淬灭作用”

Analysis of trap-assisted triplet exciton quenching by magneto-conductance in rubrene-based organic light-emitting diodes

Xiantong Tang, Ruiheng Pan, Jinqiu Deng, Ye-qian Hu & Zuhong Xiong*

School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China

* Corresponding author, E-mail: zhxiong@swu.edu.cn

In this work, we have fabricated the conventional organic light-emitting diodes which are based on the promising rubrene material and their magneto-conductances (MCs) of the device have been measured at various temperatures and injection currents. The experimental results demonstrate that the current- and temperature-dependent MC curves of the device mainly show three structures as the magnetic field increases. Specifically, at room temperature (300 K), under low magnetic field ($|B| < 6$ mT), MC_1 shows a rapid enhancement with increasing magnetic field at low currents, slowly rises and then decreases at moderate currents, and slowly decreases at high currents; in the medium magnetic field range ($6 \text{ mT} < |B| < 17$ mT), as magnetic field increases, MC_2 shows a slow rise in each current range; in the high magnetic field range ($17 \text{ mT} < |B| < 300$ mT), MC_3 rapidly reduces with increasing applied magnetic field in each current range. In order to further research the temperature effect on the MC responses, we also take the current of $50 \mu\text{A}$ as an example and measure the MC curves at different temperatures. Surprisingly, we found that temperature dependences of MC curves possess similar line-shape with current-dependent MC curves at ambient temperature. That is, with decreasing temperatures, in the low magnetic field range ($|B| < 6$ mT), MC_1 demonstrates a slow rise at 300 K, slowly rises and then decreases at 250 and 150 K, and then slows down gradually at 100 and 20 K; in the medium magnetic field range ($6 \text{ mT} < |B| < 17$ mT), as magnetic field increases, MC_2 shows a slow rise in each temperature range; in the high magnetic field range ($17 \text{ mT} < |B| < 300$ mT), MC_3 rapidly reduces with increasing applied magnetic field in each temperature range. On the whole, the line-shapes of MC_2 and MC_3 curves remain almost unchanged with decreasing temperatures (or increasing injection currents) in the medium and high magnetic field ranges ($|B| > 6$ mT), but the tendency of MC_1 curves corresponding to low magnetic field ($|B| < 6$ mT) will change with injection currents and temperatures. Additionally, by further analyzing the double logarithmic and temperature-dependent current density-voltage curves, we find that some traps which were usually originated from the fabrication process of devices inevitably exist in the device at room temperature and small injection currents, and the number of traps increases with decreasing temperature. Therefore, in addition to the dissociation of the triplet excitons by free charges ($T+Q \rightarrow e+h+Q$) and the intersystem crossing between singlet and triplet polaron pairs ($PP^1 \rightarrow PP^3$), two kinds of trap-assisted triplet exciton quenching processes (that is, trapped triplet-free polaron interaction ($T_t+P \rightarrow S_0+P_t$) and free triplet-trapped polaron interaction ($T+P_t \rightarrow S_0+P$)) are also included in the device. The combined effects of these four microscopic mechanisms lead to a complicated structure of the MC curves at small field and could be well tuned by device current density and working temperature. But the line-shapes of high-field MC responses are mainly determined by the role of TQA process. This article not only deepens the mechanism understanding of triplet-charge interactions in rubrene devices, but also enriches the manifestations of organic magneto-conductance curves.

rubrene, organic light-emitting diodes, magneto-conductance, trap, triplet-charge interactions

doi: 10.1360/N972017-01280