利用红荧烯激子能量共振分析三重态激子-电荷作用的磁电导机制

贾伟尧, 刘虹, 臧克宽, 刘冬玉, 汤仙童, 袁德, 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

2016-04-11 收稿, 2016-07-18 修回, 2016-07-18 接受, 2016-09-20 网络版发表

国家自然科学基金(11374242)和中央高校基本业务费专项(XDJK2015C149)资助

摘要 为了研究三重态激子与电荷作用(triplet-charge interaction, TCI)产生磁电导(magneto-conductance, MC)的原因, 分别用Al, LiF/Al和Ca等不同功函数的金属作为阴极制作了一系列红荧烯(rubrene)型有机发光器件. 在室温下Al电极器件中出现了随磁场增加单调下降的负MC. 器件的电流-电压特征曲线表明, Al电极器件中空穴为多负载流子, 电子注入困难易形成陷阱电荷. 利用rubrene中单重态激子(singlet, S)和三重态激子(triplet, T)的能量共振改变S激子裂变(STT)和T激子聚变(TTA)来调控T激子的比率, 并通过更换阴极来改变电子注入势垒高度从而调控电荷(charge, C)的浓度, 最终实现对TCI的调控. 调控结果表明, Al电极器件中负的MC不应该是T激子与多余空穴通过解离或者散射通道的TCI引起的, 而是T与陷阱中的束缚电子通过TCI的去陷阱($T+C_t \rightarrow S_0+C$)通道淬灭导致的. 另外, 载流子注入较为平衡的LiF/Al和Ca电极器件的MC比Al电极器件的小1个量级, 且随磁场的增加先减小后增大, 这并非是因为平衡注入器件内的TCI弱, 而是由于器件内rubrene功能层中的陷阱容易被电子占满, TCI去陷阱淬灭通道和陷阱捕获淬灭通道对电流的影响变低. 因此, 载流子陷阱在TCI的磁效应中具有重要地位, 使有机功能层中的陷阱尽量多且不易被载流子占满是利用TCI磁效应的重要方向.

关键词 有机电子器件, 能量共振, 三重态激子, 金属电极, 载流子陷阱

有机半导体器件, 如有机发光二极管(OLED)^[1]、有机太阳能电池(OPV)^[2]的磁效应, 具体表现为这些有机半导体器件的发光和电阻随磁场发生明显的改变^[3-5], 成为近来研究热点. 经过多年研究, 人们把磁效应归因于电荷、极化子对和激子等在自旋轨道相互作用, 超精细耦合作用和 Δg 因子^[6]的影响下产生的自旋相关过程. 这些自旋过程包括单重态极化子对(PP_S)或单重态激子(S_1)向三重态极化子对(PP_T)或三重态激子(T)的系间窜越过程(intersystem crossing, ISC)^[7]以及其逆过程反系间窜越(reverse intersystem crossing, RISC)^[8,9]; 2个T激子湮灭产生 S_1 激子的过程

(triplet-triplet annihilation, TTA)^[10]; 1个 S_1 激子裂变成2个T激子的过程(singlet exciton fission, STT)^[11,12], 它可看作TTA的一个逆过程. 目前, 这些自旋相关过程的磁效应及机制已经被很好地认识^[13]. 例如, 它们一般都受磁场抑制, 且发光和电流等磁效应曲线都有自己的特性. 这些特性可以用来设计实现特定功能磁性开关, 有机磁性传感器等光电器件^[14,15], 也可以作为自旋相关过程的指纹与观测到的磁效应曲线进行分析和对比, 从而帮助我们理解有机半导体器件中微观过程^[16,17]并以此为优化器件指明方向. 但与无机半导体器件相比, 有机半导体器件的磁效

引用格式: 贾伟尧, 刘虹, 臧克宽, 等. 利用红荧烯激子能量共振分析三重态激子-电荷作用的磁电导机制. 科学通报, 2017, 62: 385–393

Jia W Y, Liu H, Zang K K, et al. Analysis of the mechanism for magneto-conductance induced by triplet-charge interaction by energy resonance of excitons in rubrene (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 385–393, doi: 10.1360/N972016-00486

应还有很多工作要做. 例如, T激子与载流子(carrier, C)的相互作用(triplet-charge interaction, TCI)^[18], 目前共提出了3种途径, 分别为T激子的解离、载流子的散射和T激子的淬灭^[19~21]. 而T激子的淬灭又有3个通道, 分为T与自由载流子的淬灭、T与束缚电荷的淬灭和束缚态的T与自由载流子的淬灭. 虽然有不少报道提到TCI的3种途径都具有明显的磁效应, 具体表现为电流随外加磁场发生明显的改变, 被称为磁电导(magneto-conductance, MC). 但学术界对TCI过程产生MC的原因还没有形成统一认识^[22~24]. Ern和Merrifield提出^[25], 载流子或者极化子作为顺磁中心, 会使TCI对外加磁场产生响应, 产生MC. Desai等人^[26]则认为, T与陷阱载流子发生反应, 外磁场改变了这种反应速率或者是载流子的迁移率, 从而产生MC. Bloom等人^[27]和Janssen等人^[28]则指出, TCI过程自身不会直接受磁场影响, 而是外磁场先影响了T激子先驱态(3CT_S)的数量, 从而改变T的浓度和数量, 间接影响了TCI最终产生MC. 因此, 不管是从基础理论角度, 还是从制作新型光-电-磁功能器件方面, 都是需要进一步去研究TCI的磁效应机制.

一般来说, 任何途径的TCI都会随T和C浓度的增加而增强. 要分析TCI的特点以及它的磁效应产生的原因, 需要对T和C的寿命、浓度等参数进行有效地调控来改变TCI的速率^[29,30]. 最近研究表明, 在5,6,11,12-tetraphenyltetracene (rubrene)型OLEDs中, 单重态激子的能量($E_S=2.15$ eV)与二倍的三重态激子能量($E_T \approx 1.1$ eV)很接近, 可以产生能量共振现象, 使rubrene器件中可能同时存在STT和TTA过程^[31~35]. 因此, 可以利用rubrene器件中的这种能量共振调控STT和TTA来改变T激子的比例. 本文制作一系列结构相近、电极不同的rubrene型OLEDs来调控C, 通过温度和磁场来调控能量共振的方向, 改变STT和TTA从而调制T. 并利用magneto-electroluminescence (MEL)和MC分析调控结果. 结果分析表明, 只有淬灭途径中的陷阱捕获通道和去陷阱通道才能直接产生MC, 其他途径的MC应该是磁场先影响T激子间接影响TCI的结果.

1 器件制备与测量

采用荧光分子材料rubrene作为主功能层, copper phthalocyanine (CuPc)为空穴注入层, *N,N'*-di(naphthalen-1-yl)-*N,N'*-diphenyl benzidine (NPB)为空穴传

输层, 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP)为空穴阻挡层, ITO透明导电玻璃为阳极, 以Al, LiF/Al和Ca等不同功函数的金属作阴极, 在超高真空蒸镀系统中通过蒸镀制备了一系列结构为ITO/CuPc(15 nm)/NPB(60 nm)/rubrene(40 nm)/BCP(40 nm)/金属阴极(100 nm)、有效发光面积 ~ 2 mm $\times$ 2 mm的OLED器件. 在真空蒸镀前, 先用浓度为4%的清洗液(Decon 90)和去离子水对ITO玻璃进行水浴超声、清洗, 再用无水乙醇和丙酮进行脱水处理. 各功能层在真空度优于 10^{-5} Pa的条件下, 以 ~ 0.05 nm/s速率蒸镀, 速率采用晶振膜厚检测仪(XTM/2)进行监控. 测量磁效应曲线和IBV曲线时, 器件被固定在闭合的低温恒温器(Janis: CCS-340S, temperature range: 20~300 K)的冷头上, 恒温器放置在电磁铁(lakeshore EM647)的两极之间, 霍尔探头(lakeshore 421)控制磁场扫描范围为 ± 500 mT. 电致发光强度谱线(EL谱)由光栅摄谱仪(spectraPro-2300i)测量. 器件偏压由Keithley 2400提供. 在整个测试过程中器件均处于恒压偏置状态.

2 实验结果与讨论

图1为在室温(R.T.)下, Al, Ca和LiF/Al电极器件在电流为200 μ A的MEL和MC曲线. MEL和MC的值分别定义为 $MEL = [EL(B) - EL(0)] / EL(0) \times 100\%$ 和 $MC = [I(B) - I(0)] / I(0) \times 100\%$, 即外加磁场(B)使器件的发光强度(EL)和电流强度(I)发生相对变化的百分比. 从图1(a)可以看出, 器件的MEL量值和线型都没有随电极改变而发生明显变化, 始终表现出典型的STT ($S_1 + S_0 \rightarrow T + T$)特征: 磁场较小时先随磁场增加而减少, 到约25 mT时到达谷底, 然后迅速增大, 到500 mT时MEL约为20%. 但图1(b)中MC却随电极发生显著变化: Ca和LiF/Al电极的MC先随 B 增加快速下降, 约100 mT时到达谷底, 然后随磁场增加缓慢上升; 而Al电极器件的MC则是在几个mT的磁场下有一个小幅上升, 然后随磁场增加而快速下降, 并在500 mT时趋于饱和. 而且, Al电极MC变化幅值也比其他两种电极大得多. 同时也说明外磁场对MEL的影响和对MC的影响相互独立.

一般来说, 能导致负MC的机制除了TCI之外, 还可能是RISC、迁移率机制^[36]、 Δg 机制^[13]和双极化子模型^[37]. 但RISC的MC一般在几个mT就会被磁场抑制而饱和, 迁移率受抑制导致的MC在100 mT也会饱和^[36], 但Al电极器件中负的MC在500 mT也没有达

图1 (网络版彩色)室温下Al, Ca和LiF/Al电极器件在电流为 200 μ A 时的磁场效应. (a) MEL; (b) MC

Figure 1 (Color online) The MEL (a) and MC (b) of Al-, Ca- and LiF/Al-device at room temperature (R.T.)

到饱和, 它应该不是RISC或迁移率受抑制导致的. 而 Δg 机制只适用于朗德 g 因子明显不同的正负极化子所组成的极化子对. 由于不同材料的 g 因子差异比较大, 所以 Δg 机制一般只适用于掺杂器件. 本文中极化子对都是在纯rubrene中形成, 极化子之间的 Δg 很小, 要特斯拉(T)量级的磁场下才会看到磁效应, 而图1中几十毫特就可以观察到明显的磁效应, 因此 Δg 机制也可以排除. 双极化子机制在后面的讨论中也得到排除.

图2(a)是室温下不同电极器件的归一化EL谱, 光谱的峰位没有随电极改变发生明显移动, 与文献[32]中rubrene的光谱特征一致. 说明器件发光来自于rubrene功能层, 也证明图1(a)的MEL是源自rubrene中的STT. 插图为器件各功能层的最高占有(HOMO)和最低未占有(LUMO)能级图. 可以看出, ITO阳极能级的4.7 eV, Al, Ca和LiF/Al电极功函数分别为4.3, 2.9和3.2 eV, 有机功能层CuPc, NPB, rubrene和BCP的HOMO和LUMO能级分别为5.1, 5.4, 5.4, 6.5和3.5, 2.3, 3.2, 3.0 eV. ITO与CuPc之间的

图2 (网络版彩色)室温下Al, Ca和LiF/Al电极器件的HOMO和LUMO能级、归一化EL谱和 I - V 特征曲线. (a) EL光谱, 插图为各功能层的HOMO和LUMO能级; (b) I - V 曲线

Figure 2 (Color online) The HOMO and LUMO energy, normalized EL spectra and I - V curves of Al-, Ca- and LiF/Al-device at RT. (a) EL spectra, the inset is energy level for HOMO and LUMO; (b) I - V curves

HOMO能级差为空穴注入势垒, 始终为 $5.1-4.7=0.4$ eV, 这么小的势垒高度说明空穴注入很容易; 不同金属电极与BCP层之间的LUMO能级差为电子注入势垒, 它的值越大, 电子越不容易注入. Al电极器件的电子注入势垒(1.3 eV)最高, 电子应该最难注入. 图2(b)给出了对数-对数作图的电流-电压(I - V)特征曲线, 可以看出, Ca和LiF/Al电极的 I - V 曲线由3部分组成: 低电压范围的欧姆接触区、中间电压范围的陷阱填充的空间限制电流(trap-filled current, TF-SCLC)区和高电压范围的陷阱填充极限的空间电荷限制电流(trap-filled limit current, TFL-SCLC)区^[38]; 而Al电极的 I - V 曲线由欧姆接触区和TF-SCLC区两部分组成. 从TF-SCLC区的斜率来看, Ca和LiF/Al的电极接近2, 注入较好; 一般陷阱填充区斜率大于2就容易出现注入-受限电流(injection-limited current, ILC), 而Al电极的斜率接近4, 注入明显较差. 这些结果也说明改变金属电极可以调控载流子注入平衡程度, Al电极器件注入最困难, 也最不平衡. 另外, LiF/Al电极器件在电压为4 V, 电流约为2 μ A时, 开始进入TFL-

SCLC区; Ca电极在电压约为5 V, 电流约为1 μ A时也进入TFL-SCLC区; 而Al电极到17 V, 200 μ A时斜率均保持为4, 说明它一直处于TF-SCLC区. 一般认为, 载流子注入不平衡和多余或陷阱载流子更利于TCI的形成. 所以, 我们初步认为Al电极器件中的负MC有可能是T激子与多余载流子或者陷阱载流子之间发生TCI导致的.

如前所述, 大家普遍接受的TCI途径有3个: T的解离($T+C \rightarrow e+h+C$), 即1个T激子与1个载流子C作用后解离成1个电子和1个空穴, 电导率增加; C的散射($T+C \rightarrow T+C$), 即T会受到载流子或者电极的散射, 电导率降低; T的淬灭, 即T与C作用后失去能量淬灭成单重态的基态 S_0 , 它包括非陷阱淬灭通道($T+C \rightarrow S_0+C$)^[26]、去陷阱淬灭($T+C_i \rightarrow S_0+C$)^[21,39,40]和载流子俘获淬灭($T_i+C \rightarrow S_0+C_i$)^[41] 3个通道. 非陷阱淬灭通道中T激子与自由电荷作用后非辐射退激为 S_0 , 一般不会产生MC^[42]; 去陷阱淬灭通道中被陷阱俘获的载流子 C_i 与T激子作用后逃离陷阱; 载流子俘获通道中自由载流子C与陷阱中的三重态激子 T_i 作用后被陷阱俘获. 很显然, TCI的强度与T和C的寿命、浓度等密切相关. 外磁场 B 先影响T, 再间接改变TCI导致的MC称为间接型磁电导, 其符号(MC_J)由T的增量决定. 而外磁场直接抑制TCI导致的MC定义为直接型磁电导, 其符号(MC_Z)由TCI减少量决定. 两种情况的MC符号完全相反. 例如T的寿命一定时, 如果外磁场使T的浓度增加, 解离途径的TCI就增强, 导致正的 MC_J . 如果是外磁场直接抑制TCI, 则会出现负的 MC_Z . 因此, 可以通过MC的正负来研究, MC到底是因为磁场先改变T再影响TCI, 还是直接抑制TCI. 为了便于讨论, 不同TCI的直接型和间接型MC符号如表1所示. 需要注意的是, 表1中 MC_J 的符号是假设外磁场使T增加的情况下得出的, 如果外磁场抑制T的数目, 则 MC_J 的符号与 MC_Z 的相同.

表1 不同TCI可能产生的MC符号

Table 1 Possible sign of MC for different TCI

TCI	MC_J	MC_Z
$T+C \rightarrow e+h+C$	+	-
$T+C \rightarrow T+C$	-	+
$T+C_i \rightarrow S_0+C$	+	-
$T_i+C \rightarrow S_0+C_i$	-	+

从激子角度来看, MEL的增加是STT受 B 抑制后T激子向S激子转变引起的. 而相同的MEL量值意味着S增加的百分比是相同的. 从量子统计角度来看, 在荧光型OLED中, $S:T=1:3$. 从图3(a)可以看出, 室温下, 当磁场为500 mT时, $MEL=\Delta S/S \sim 20\%$. 此时STT被磁场抑制, 2个T转变为1个S, 则 $\Delta T=-2\Delta S$. 因此 $\Delta T/T=-2\Delta S/(3S)=-2MEL/3 \sim -13.3\%$. 即外磁场抑制STT后使S增加了20%, 使T减少了13.3%. 此时表1中 MC_J 与 MC_Z 的符号均为负. 因此, Al电极器件的负MC无论是间接磁电导, 还是直接磁电导, 都只能是通过解离通道或者去陷阱淬灭通道产生. 但要区别是直接还是间接磁电导, 还需要通过进一步实验验证. 最简单的验证方法是增加T激子的比率, 看MC的符号是否发生改变. 根据表1, 如果是直接磁电导, 符号不变; 如果是间接磁电导, 则符号与原来相反. 为此, 我们测量了Al电极器件在100 μ A, 不同温度时的MEL和MC, 如图3(a)和(b)所示. 图3(a)表明MEL线型随着温度的降低由STT往TTA方向转变. 当温度低于100 K时, MEL表现为TTA线型, 即先随磁场增加小幅上升, 在约25 mT达到最大值后迅速下降, 在几百个mT逐渐趋于饱和. 这意味着器件内的激子过程由STT为主转变为以TTA为主, 此时外加较大磁场抑制TTA会增加T激子的比率. 从图3(b)可知, 在温度低于100 K时MC下降得更明显, 符号并没有发生变化. 因此, 负MC是直接磁电导, 是T的解离或者去陷阱淬灭通道直接被外磁场抑制导致的.

如果T激子解离导致负MC, MC就会随着自由载流子的浓度增加而增强. 在去陷阱淬灭通道中, MC则主要受陷阱载流子 C_i 调控: C_i 越多, MC反而越弱. 为了确定负MC是来自解离通道还是去陷阱通道, 通过改变电流和温度来改变T和C, 从而调控TCI, 结果如图3(c)和(d)所示. 图3(c)表明, 在温度不变时, 改变电流强度, T激子变化比率与电流强度无关; 从图3(d)可以看出, 电流越大负MC越弱, 这与以前对TCI的认识正好相反. 另外, 双极化子机制中, MC可正可负, 其量值会随载流子的浓度和电场强度的降低而减小, 但随温度的降低而增大. 这与图3(d)不符, 因此在这里也排除了双极化子机制. 图3(d)的结果只能用陷阱参与的TCI来解释: rubrene中电子比空穴迁移率低了2个量级, 使电子容易被陷阱捕获形成载流子陷阱, 采用Al电极时电子注入更加困难, 陷阱需要很大的电流才能被电子占满. 当陷阱被电子占满时,

图3 (网络版彩色)不同温度和电流下Al电极器件磁效应. MEL曲线(a)和MC曲线(b)在电流为 100 μA 时随温度的变化, (c)和(d)为MEL和MC曲线在R.T.下随电流的变化

Figure 3 (Color online) The magnetic field effects of Al-cathode devices at various temperature and current intensities. MEL (a) and MC (b) curves at 100 μA and various temperature, MEL (c) and MC (d) curves at R.T. and different current

陷阱电荷与T激子的作用虽然比较强,但陷阱电荷始终处于填满状态,即陷阱电荷数量饱和,而自由电荷数量却很多,使脱离陷阱的电荷与总的自由电荷的比率减少.此时,TCI对电流的影响反而最小,MC也最弱.因此,负MC不是T的解离导致的,而应该是去陷阱淬灭通道的TCI受磁场直接抑制的结果.

如果电子注入平衡一些,较小的电流就能使陷阱被电子占满,T激子去陷阱淬灭通道导致的MC就会减弱.为了进一步证明陷阱淬灭通道是负MC的原因,测量了加入LiF电子注入层的Al电极器件在电流为100 μA 时的MEL和MC,如图4(a)和(b)所示.结果表明,MEL仍然表现为STT的线型,但MC的单调下降消失,表现为先快速上升至0.1%后再快速下降,在约120 mT到达谷值(约-0.1%)后再迅速上升,且在500 mT也没有饱和的迹象.而且,MEL和MC的线型均没有电流依赖性.这是因为在100 μA 时注入平衡器件的陷阱几乎被电子占满,T激子去陷阱淬灭通道导致的MC很弱,室温下只有约-0.1%.由于平衡注入,电子和空穴更易形成激子,所以器件的T激子会大大增加,此时即使在非掺杂的有机层中,T激子也

有可能被陷阱捕获^[41],自由载流子与这些陷阱T激子(T_i)作用后被俘获为陷阱载流子,从而打开陷阱捕获通道($T_i+C \rightarrow S_0+C_i$).该通道主要受 T_i 调控^[16],由于纯的rubrene器件中T激子陷阱数量很少,在很小的电流密度(对应较低的T激子浓度)下就会被填满,所以陷阱捕获通道中TCI产生的MC强度很弱且基本上不随电流发生改变.这正是为什么平衡器件的T激子变化与Al电极的相同(其MEL与Al电极器件的量值都为20%),但MC的量值(千分之一的量级)比Al电极器件(百分之一量级)小了将近1个量级的原因.因此,在平衡注入器件中,去陷阱和载流子陷阱捕获2个通道共同存在.但它们对磁场的响应区间并不一样,前者更易受磁场抑制(约120 mT就到达饱和,且电流越大越容易被抑制);而后者在较大的磁场才会被抑制,其MC表现为在120 mT左右开始上升,在250 mT时由负转正并继续上升,在500 mT时也没有达到饱和.

基于上面分析,如果降低平衡注入器件的温度,载流子迁移率会明显减弱,陷阱就不易被电荷填满.同时由于T激子在低温下寿命变长、数量增加,T激子陷阱更容易填满.这样去陷阱淬灭通道就应该占主

图4 (网络版彩色)不同温度和电流下LiF/Al电极器件磁效应. MEL曲线(a)和MC曲线(b)在室温下随电流的变化, (c)和(d)为MEL曲线(a)和MC曲线(b)在电流为100 μA 时随温度的变化

Figure 4 (Color online) The magnetic field effects of LiF/Al-cathode devices at various temperature and current intensities. MEL (a) and MC (b) curves for different current at room temperature; MEL (c) and MC (d) curves for various temperature at 100 μA

导, 出现负的MC. 为了验证这一假设, 测量了不同温度下的MEL和MC, 如图4(c)和(d)所示. 结果发现, 在电流为100 μA , 温度在140 K以上时的MC和室温的相同, 说明仍然是2个淬灭通道共存. 但当温度降到20 K时, MC就单调下降, 与Al电极的MC变化趋势相似, 说明极低温度下, MC的确主要是由去陷阱淬灭通道的TCI导致的, 与预测一致.

最后, 需要指出的是, 器件内有T激子, 同时也存在大量载流子(即使是平衡注入器件, 也存在大量没有来得及配对的载流子), 它们之间也有可能发生散射途径和解离途径的TCI, 但这两种TCI本身可能没有自旋选择法则参与, 文献中关于它们产生MC的本质, 应该是磁场先影响了T, 从而间接影响了TCI^[21]. 所以只有与陷阱相关的淬灭通道, 即去陷阱通道和载流子陷阱捕获通道才直接受磁场影响, 从而产生明显的MC. 淬灭通道产生磁效应的机理如图5所示^[16], 1个三重态的T激子与1个二重态的电荷(D)碰撞后, 会先以 k_1 的速率形成三重态激子电荷(triplet-doublet, TD)对作为中间态, 中间态也会以 k_{-1} 再回到初态; 根据自旋法则, 中间态共有6个子态,

图5 (网络版彩色)TCI的2个淬灭通道及其磁效应示意图

Figure 5 (Color online) Schematic diagrams for quenching channels of TCI and their magnetic field effects

即2个双重态(^2TD)和4个四重态(^4TD), 只有 ^2TD 才会最终形成1个单重态基态(S_0)和1个D, 其速率常数为 k_D ; 而 ^4TD 会演化为1个 S_0 和1个四重态的q, 速率常数为 k_q , 但由于q能量很高, k_q 可忽略不计. 因此, 只有三分之一的TD态能演变为1个电荷D. 没有外加磁场时, ^4TD 会通过ISC向 ^2TD 转换, 使D增加; 当有外加磁场时, ^4TD 由于能级劈裂, 抑制ISC, 使D减少, 即外加磁场会抑制TCI的速率常数从而产生磁电导. 在去陷阱通道中, B 会使自由电荷减小, 导致负的MC; 在载流子陷阱捕获通道中, B 会使自由电荷增加, 导致正的MC.

3 结论

利用rubrene型有机发光器件的激子能量共振调

控STT和TTA, 在室温下通过磁场抑制STT来减少T激子的比率, 在低温下用磁场抑制TTA来增加T激子的比率, 从而对T激子的调控, 通过改变器件的金属电极对电荷注入和电荷束缚态进行调控, 最终实现对TCI的调控. 结合器件MEL和MC随电流强度和温度的变化规律来分析TCI产生MC的内部机制. 结果表明, 电子注入困难、空穴为多余载流子的Al电极器件在室温和低温下均出现了明显的负MC, 它并非是大家普遍认为的T激子与多余载流子之间的TCI导致的, 而是由器件内rubrene功能层中的T激子与陷阱中的少子通过TCI的去陷阱淬灭通道引起的. Bloom等人^[27]在空穴迁移率高的非平衡注入器件中, 虽然提

出陷阱影响迁移率的机制并给出少子对MC的贡献更大的结论来解释负MC, 但他们并没有排除陷阱淬灭通道的TCI从而导致负MC的可能性. 我们还发现, LiF/Al和Ca电极器件中MC比Al电极器件的小了1个量级, 并非是平衡注入器件中TCI弱, 而是由于这些器件中电子少子的注入得到很大改善, 使陷阱在很低的电流密度下就被电子填满, TCI对外磁场不敏感. 因此, 未占满的载流子陷阱在TCI的磁效应中具有重要地位, 要想利用TCI磁效应制作特定功能的磁性传感器, 需要在有机功能层或者器件结构设计中引入尽量多的载流子陷阱, 并且尽量让迁移率低的载流子作为少子, 从而避免陷阱被填满.

参考文献

- Johnson J C, Nozik A J, Michl J. The role of chromophore coupling in singlet fission. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 1290–1299
- Karak S, Lim J A, Ferdous S, et al. Photovoltaic effect at the schottky interface with organic single crystal rubrene. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 1039–1046
- Wu Y, Hu B. Metal electrode effects on spin-orbital coupling and magnetoresistance in organic semiconductor devices. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 203510
- Desai P, Shakya P, Kreouzis T, et al. Magnetoresistance and efficiency measurements of Alq3-based OLEDs. *Phys Rev B*, 2007, 75: 094423
- Nguyen T, Sheng Y, Rybicki J, et al. Magnetic field-effects in bipolar, almost hole-only and almost electron-only tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum devices. *Phys Rev B*, 2008, 77: 235209
- Wang F J, Bäessler H, Valy V Z. Magnetic field effects in π -conjugated polymer-fullerene blends: Evidence for multiple components. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 236805
- Kalinowski J, Cocchi M, Virgili D, et al. Magnetic field effects on emission and current in Alq3-based electroluminescent diodes. *Chem Phys Lett*, 2003, 380: 710–715
- Li W, Pan Y, Xiao R, et al. Employing ~100% excitons in OLEDs by utilizing a fluorescent molecule with hybridized local and charge-transfer excited state. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 1609–1614
- Goushi K, Yoshida K, Sato K, et al. Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion. *Nat Photonics*, 2012, 6: 253–258
- Ling Y Z, Jia W Y, Zhang Q M, et al. Triplet-triplet annihilation process in exciplex-based organic light-emitting diodes (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 1022–1029 [令勇洲, 贾伟尧, 张巧明, 等. 激基复合物发光器件中三重激发态之间的湮灭过程. *科学通报*, 2015, 60: 1022–1029]
- Tayebjee M J Y, Schwarz K N, MacQueen R W, et al. Morphological evolution and singlet fission in aqueous suspensions of TIPS-pentacene nanoparticles. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 157–165
- Smith M B, Michl J. Recent advances in singlet fission. *Annu Rev Phys Chem*, 2013, 64: 361–386
- Ehrenfreund E, Vardeny Z V. Effects of magnetic field on conductance and electroluminescence in organic devices. *Isr J Chem*, 2012, 52: 552–562
- Niikura H, Legare F, Hasbani R, et al. Probing molecular dynamics with attosecond resolution using correlated wave packet pairs. *Nature*, 2003, 421: 826–829
- Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T, et al. Graphene photonics and optoelectronics. *Nat Photonics*, 2010, 4: 611–622
- Omori T, Wakikawa Y, Miura T, et al. Carrier dynamics in pentacene/C60 bilayer solar cell investigated through the magnetoconductance. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 28418–28424
- Schellekens A J, Wagemans W, Kersten S P, et al. Microscopic modeling of magnetic-field effects on charge transport in organic semiconductors. *Phys Rev B*, 2011, 84: 075204
- Davis A H, Bussmann K. Large magnetic field effects in organic light emitting diodes based on tris (8-hydroxyquinoline aluminum) (Alq3)/N,N'-Di(naphthalen-1-yl)-N,N'diphenyl-benzidine (NPB) bilayers. *J Vac Sci Tech A*, 2004, 22: 1885–1891

- 19 Wittmer M, Zschokke G I. Exciton-charge carrier interactions in the electroluminescence of crystalline anthracene. *J Chem Phys*, 1975, 63: 4187–4194
- 20 Helfrich W. Destruction of triplet excitons in anthracene by injected electrons. *Phys Rev Lett*, 1966, 16: 401–403
- 21 Hu B, Wu Y. Tuning magnetoresistance between positive and negative values in organic semiconductors. *Nat Mater*, 2007, 6: 985–991
- 22 Shao M, Yan L, Li M, et al. Triplet-charge annihilation versus triplet-triplet annihilation in organic semiconductors. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 1330–1336
- 23 Yuan D, Niu L, Chen Q, et al. The triplet-charge annihilation in copolymer-based organic light emitting diodes: through the “Scattering Channel” or the “Dissociation Channel”? *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 27609–27614
- 24 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
- 25 Ern V, Merrifield R. Magnetic field effect on triplet exciton quenching in organic crystals. *Phys Rev Lett*, 1968, 21: 609–611
- 26 Desai P, Shakya P, Kreouzis T, et al. Magnetoresistance in organic light-emitting diode structures under illumination. *Phys Rev B*, 2007, 76: 235202
- 27 Bloom F L, Kemerink M, Wagemans W, et al. Sign inversion of magnetoresistance in space-charge limited organic devices. *Phys Rev Lett*, 2009, 103: 066601
- 28 Janssen P, Cox M, Wouters S H, et al. Tuning organic magnetoresistance in polymer-fullerene blends by controlling spin reaction pathways. *Nat Commun*, 2013, 4: 2286
- 29 Niedermeier U, Bagnich S A, Melzer C, et al. Tuning of organic magnetoresistance by reversible modification of the active material. *Synth Met*, 2010, 160: 251–255
- 30 Wu Y, Xu Z, Hu B, et al. Tuning magnetoresistance and magnetic-field-dependent electroluminescence through mixing a strong-spin-orbital-coupling molecule and a weak-spin-orbital-coupling polymer. *Phys Rev B*, 2007, 75: 035214
- 31 Yost S R, Lee J, Wilson M W, et al. A transferable model for singlet-fission kinetics. *Nat Chem*, 2014, 6: 492–497
- 32 Zhang Y, Lei Y, Zhang Q, et al. Thermally activated singlet exciton fission observed in rubrene doped organic films. *Org Electron*, 2014, 15: 577–581
- 33 Lu C L, Jia W Y, Bai J W, et al. The magnetic field effects caused by three-combined mechanisms in organic light emitting diodes (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2015, 45: 396–402 [卢晨蕾, 贾伟尧, 白江文, 等. 有机发光二极管中多种微观机制共存的有机磁效应. 中国科学: 技术科学, 2015, 45: 396–402]
- 34 Chen Q S, Yuan D, Jia W Y, et al. Investigation of excitons fission and annihilation processes in rubrene based devices by utilizing magneto-electroluminescence curves (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2015, 64: 177801 [陈秋松, 袁德, 贾伟尧, 等. 利用磁致发光曲线研究 Rubrene 器件中激子分裂和湮没过程. 物理学报, 2015, 64: 177801]
- 35 Jia W, Chen Q, Chen L, 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
- 36 Bloom F, Wagemans W, Kemerink M, et al. Separating positive and negative magnetoresistance in organic semiconductor devices. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 257201
- 37 Bobbert P, Nguyen T, van Oost F, et al. Bipolaron mechanism for organic magnetoresistance. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 216801
- 38 Fleissner A, Weise W, Von Seggern H. Unipolar space-charge limited current through layers with a disparate concentration of shallow traps: Experiment and model. *J Appl Phys*, 2005, 97: 043701
- 39 Qiao X, Zhao C, Chen B, et al. Trap-induced photoconductivity in singlet fission pentacene diodes. *Appl Phys Lett*, 2014, 105: 033303
- 40 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
- 41 Yersin H. *Transition Metal and Rare Earth Compounds III: Excited States, Transitions, Interactions*. Berlin: Springer, 2004. 1–26
- 42 Zhang Y, Zhang Q, Lei Y, et al. Magnetoconductance response due to the triplet exciton-charge interaction in organic light-emitting diodes. *Org Electron*, 2013, 14: 2505–2509

Summary for “利用红荧烯激子能量共振分析三重态激子-电荷作用的磁电导机制”

Analysis of the mechanism for magneto-conductance induced by triplet-charge interaction by energy resonance of excitons in rubrene

JIA WeiYao, LIU Hong, ZANG KeKuan, LIU DongYu, TANG XianTong, YUAN De & XIONG ZuHong*

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

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

To analyze the mechanism for magneto-conductance (MC) induced by triplet-charge interaction (TCI), the rubrene-based organic emitting devices with Al, LiF/Al and Ca acting as metallic cathodes were fabricated, respectively. The MC in Al-cathode device decreases monotonously with increasing external magnetic field, which is obviously different from the one in LiF/Al- or Ca-cathode device. Using the energy resonance of singlet (S) and triplet (T) excitons in rubrene, the singlet fission and triplet fusion was changed to alter the ratio of T. The charge (C) was also changed by metallic cathode modulated electronic injection barrier. Consequently, the TCI was substantially modulated. The results suggested that the negative MC curves were due to the quenching of T exciton by trapped charges via detrapped channel ($T+C_t \rightarrow S_0+C$), rather than by dissociation or scattering of excessive charges. It was also suggested that the MC of LiF/Al- and Ca-cathode devices with balanced carriers injection is an order of magnitude smaller than the one of Al-cathode device. Additionally, the MC decreases in low-field region (<100 mT) and then turns to increase with increasing B field. The weak MC in balanced devices is not due to the weakness of TCI, but to the assumption that the existence of detrapping and trapping channels has a weak impact of on electronic current. This is because the traps in active layer of rubrene are fully occupied by minority electrons which are easier injected from cathode. Hence, the carrier traps in quenching way paly a primary role in the MC response of TCI. Our work suggests that producing plenty enough un-occupied carrier traps in organic functional layer is a promising approach to utilize the MC of TCI.

organic device, energy resonance, triplet exciton, metallic cathode, carrier trap

doi: 10.1360/N972016-00486