Alq₃有机发光二极管中的超小磁场效应

张勇, 陈林, 刘亚莉, 熊祖洪*

发光与实时分析教育部重点实验室, 西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715

* 联系人, E-mail: zhexiong@swu.edu.cn

2011-10-31 收稿, 2012-01-04 接受

教育部留学回国人员科研启动基金([2010]1174)、重庆市自然科学基金(CSTC2010BB9123, CSTC2010BA6002)、国家自然科学基金(10974157)和中央高校基本科研业务费专项资金(XDJK2009C085)资助

摘要 制备了基于 Alq₃ 的有机发光二极管, 器件结构为 ITO/NPB/Alq₃/LiF/Al, 并在不同温度测量了器件在不同偏压下传导电流与电致发光的磁场效应. 在较大的磁场范围内, 磁电导曲线基本服从 $B^2/(|B|+B_0)^2$ 规律. 而在零场附近很小的磁场范围内, 测量结果显示出奇特的超小磁场效应. 考虑载流子自旋与有机分子中核自旋之间的超精细相互作用对载流子自旋的调控, 可以对这种零场附近的超小磁场效应给出合理解释.

关键词

有机发光二极管
超精细相互作用
磁电导
磁发光

近几年来, 在有机发光器件中发现的磁场效应引起了人们的极大兴趣. 实验发现, 当器件以恒定电压偏置时, 一个很小的外加磁场就可以明显改变器件的传导电流和电致发光^[1-14]. 通常, 将外加磁场导致器件传导电流的相对变化称为磁电导效应(magnetoconductance, MC), 而把器件发光强度的相对变化称为磁发光效应(magnetoelectroluminescence, MEL). 众多实验结果显示, 有机发光器件的磁场效应内容丰富、现象复杂, 由于器件中既没有磁性电极, 也不含任何磁性元素, 因此有机磁场效应的产生机制迅速成为一个被广泛研究的热点问题.

为了解释有机磁场效应的起因, 不同研究者已经提出了多种理论模型^[1,2,4,6-8,10,14-16]. 此外, 还对实验测量到的磁电导曲线遵循何种经验规律进行了分析. 发现磁电导曲线的线型大致分为两种情况, 一种是快饱和的洛伦兹线型, 即 $MC \propto B^2/(B^2+B_0^2)$, 另一种是慢饱和的非洛伦兹线型, 即 $MC \propto B^2/(|B|+B_0)^2$, 其中 B 表示外加磁场, B_0 表示分子内的有效磁场, 它来源于载流子自旋与分子内的核自旋(主要是氢核)间的超精细相互作用^[4], 通常 B_0 的值在 mT 量级. 但是, 不管是洛伦兹线型还是非洛伦兹

线型, 当 $B \ll B_0$ 时都有 $MC \propto B^2$, 即在零磁场附近很小的磁场范围内, 磁电导曲线将呈抛物线形状.

2010 年, Nguyen 等人^[16,17]对 poly(dioctyloxy)phenylenevinylene(DOO-PPV)分子进行了氙化实验, 即以氙核(核自旋量子数 $I=1$)代替分子中的氢核($I=1/2$), 并测量了两种发光器件的磁电导和磁发光效应, 其实验结果不仅验证了超精细相互作用的观点, 即磁电导公式中的 B_0 值与分子中超精细相互作用的强度紧密相关, 而且还在零场附近很小的磁场范围内观察到了电流与发光磁场效应的细致结构. 磁电导与磁发光曲线显示, 在零场附近二者都不符合 B^2 规律, 而是呈现一种微弱的 W 形线型, 即随外加磁场增加, MC 和 MEL 先微弱减小而后迅速增大, 曲线的最低点出现在正负几个高斯的磁场处. 由于这种奇特的实验现象仅出现在零场附近几个高斯的范围内, 故可将其称为超小磁场效应, 这种超小磁场效应的发现为解释有机磁场效应的产生机制提供了重要线索.

本文制备了常规的有机发光二极管器件, 其结构为 ITO/NPB/Alq₃/LiF/Al, 并在不同偏压和不同温度下测量了器件的磁电导与磁发光效应. 在较大的磁场范围内(± 100 mT), 磁电导曲线与非洛伦兹线型

吻合,通过公式拟合得到了与 Alq_3 材料对应的 B_0 值的大小.而在零场附近很小的磁场范围内(± 10 Gs)($1 \text{ Gs} = 10^{-4} \text{ T}$),器件的磁电导与磁发光曲线呈现一个非常微弱的 W 形线型.本文对这种超小磁场效应的产生原因进行了讨论,认为它是由载流子自旋与有机分子中核自旋之间的超精细相互作用引起的.

1 器件的制备与测量

本实验采用 tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (III) (Alq_3)作为电子传输兼发光材料,以 N,N'-di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenylbenzidine(NPB)作为空穴传输材料,器件结构为 ITO(100 nm)/NPB(70 nm)/ Alq_3 (70 nm)/LiF(0.8 nm)/Al(120 nm). ITO 作为器件的阳极,Al 为阴极.各有机层、LiF 和 Al 都是在高真空($\sim 10^{-5} \text{ Pa}$)条件下采用热阻蒸发得到.器件的发光面积为 $1.5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$.测量时,器件被固定在一套闭循环冷却系统的冷头上,该冷头被放置在一对电磁铁的磁极之间,外加磁场平行于样品表面,磁场强度由霍尔探头直接测量,测量温度由冷却系统的温控单元读出,器件的偏置电压由 Keithley 2400 提供,并同时测量器件的注入电流,器件的电致发光由硅光电探头及 Keithley 2000 万用表测量.器件在恒压偏置下的电流和发光都非常稳定,二者的漂移和噪声都很小.

2 磁电导与磁发光的测量结果

图 1 展示了器件在不同偏压下的磁电导(MC)随外加磁场($\pm 300 \text{ mT}$)的变化.不同偏压下的磁电导曲线形状相似,都是在零场附近随磁场增加迅速增大,而后逐渐趋于饱和.对偏压为 6.01 V (对应电流为 $10 \mu\text{A}$)的磁电导曲线进行了公式拟合,拟合结果表明 Alq_3 发光器件的磁电导曲线基本符合非洛伦兹线型,即 $\text{MC} \propto B^2 / (|B| + B_0)^2$,其中 $B_0 = 3.1 \text{ mT}$,这与文献报道的 Alq_3 的 B_0 值非常接近^[18].

当在较大的磁场范围内测量磁效应时,通常由于数据点间的间隔较大,无法反映磁效应曲线在零场附近的细致结构.为此,特别地在零场附近较小的磁场范围内($\pm 30 \text{ Gs}$)对器件电流与发光的磁场效应进行了精细测量.图 2 展示了磁电导曲线的测量结果,如图所示,在零场附近($\pm 10 \text{ Gs}$)磁电导曲线呈现一个非常微弱的 W 形,不仅曲线的最低点并未出现在 $B = 0 \text{ mT}$ 处,而且曲线的线型也不符合 B^2 规律,可把这

图 1 室温下器件的磁电导(MC)随外加磁场($\pm 300 \text{ mT}$)的变化

(a) 不同偏压下的磁电导曲线,由上至下分别为 4.81 V ($1 \mu\text{A}$), 5.32 V ($3 \mu\text{A}$), 6.01 V ($10 \mu\text{A}$)和 6.82 V ($30 \mu\text{A}$); (b) 采用非洛伦兹线型公式($B^2 / (|B| + B_0)^2$,其中 $B_0 = 3.1 \text{ mT}$)对偏压为 6.01 V 的磁电导曲线进行拟合,灰线为测量结果,黑线为拟合曲线

种奇特的现象称为超小磁场效应.将 MC 曲线中两个最低点间的宽度设为 $2B_m$,曲线上显示 $B_m \approx 3 \text{ Gs}$,在不同偏压下 B_m 的值基本不变.由图 2 可见,这种极其微弱的超小磁场效应在一般的测量中是很难被观察到的,对 Alq_3 材料则是首次发现.

图 3 展示了器件在不同温度下的超小磁场效应.磁电导曲线在 250 K 时仍显示出很微弱的 W 形线型.但当温度继续降低后,磁电导曲线在零场附近的 W 形线型逐渐消失,但与 B^2 规律相比仍然有非常明显的偏离.对曲线在低温下 W 形线型消失的原因,将在分析部分加以讨论.

图 4 展示了器件在不同温度下的磁发光在零场附近随外加磁场的变化.如图所示,在零场附近很小

图2 室温下器件的磁电导(MC)随外加磁场(± 30 Gs)的变化

(a) 不同偏压下的磁电导, 在显示时分别将曲线向上移动了 0.01%(6.01 V), 0.02%(5.32 V)和 0.03%(4.81 V); (b) 在零场附近的 W 形磁电导曲线

图3 不同温度下器件的磁电导(MC)随外加磁场(± 30 Gs)的变化

(a) 不同温度下的磁电导, 在显示时分别将曲线向上移动了 0.01%(250 K), 0.02%(200 K)和 0.03%(150 K), 在测量每条曲线时, 通过改变器件的偏压, 将电流调节在 $30 \mu\text{A}$ 左右; (b) 在零场附近的 W 形磁电导曲线

的磁场范围内, 磁发光曲线与前述的磁电导曲线的线型相似. 在室温下, 曲线也展示了一个微弱的 W 形线型. 当温度降低后, 磁电导曲线随磁场的变化变得比较圆滑, 零场附近的 W 形线型逐渐消失. 尽管如此, 在不同温度下的磁发光曲线在零场附近与 B^2 规律相比也还是有非常明显的偏离. 此外, 在以上的测量中没有屏蔽地磁场的影响, 但通过光磁共振实验测定实验室的地磁场强度约为 $0.33 \text{ Gs}^{[19]}$, 因此地磁场对本实验影响不大.

3 分析与讨论

由前述的实验结果可见, 在 Alq_3 发光器件中, 磁电导与磁发光效应在零场附近很小的范围内呈现出

微弱的 W 形线型. 这种超小磁场效应与文献报道的 DOO-PPV, poly[2-methoxy-5-(20-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV), poly(9,9-dioctylfluorene) (PFO), Rubrene(红荧烯)等有机材料的实验结果相似^[16,17], 但在 Alq_3 材料中则是首次发现. 这说明, 这种零场附近的超小磁场效应并不是某种有机材料独有的, 而可能是一种普遍的现象. 对这种奇特现象进行深入的分析, 有助于揭示有机磁场效应产生的根本原因.

传统的电子-空穴对模型似乎可以对这种超小磁场效应给出直观的解释^[1,7,20]. 电子-空穴对存在单重态(用 S 表示)和三重态(用 T 表示)两种自旋态, 其中 S 态电子-空穴对浓度的变化对器件的磁电导和磁发光有直接的影响. 这是因为: 一方面, S 态电子-空穴对

图 4 不同温度下器件的磁发光(MEL)随外加磁场(± 40 Gs)的变化

不同温度下的磁发光, 在显示时分别将曲线向上移动了 0.02%(200 K), 0.04%(250 K)和 0.06%(300 K), 在测量每条曲线时, 通过改变器件的偏压, 将电流调节在 10 μ A 左右

比 T 态电子-空穴对更容易分解为自由载流子, 从而增加器件中的载流子浓度, 能对电流产生贡献; 另一方面, S 态电子-空穴对可演化为 S 态激子, 进而贡献发光. 因此, 器件的传导电流与电致发光都和器件中 S 态电子-空穴对的浓度存在正相关的关系. 由于载流子自旋间的交换相互作用, S 态能级与 T 态能级之间存在很小的能量差(用 ΔE_{e-h} 表示). 无磁场时, S 态和 T 态的三个子能级之间都可以发生系间窜越. 外加磁场使 T 态的子能级发生塞曼分裂, 其中一个 T 态子能级将靠近 S 态能级, 导致电子-空穴对从 S 态向 T 态的转化增强, S 态电子-空穴对减少, 故而器件的电流先减小. 当磁场继续增加后, T 态子能级塞曼分裂的能级裂距变大, 电子-空穴对从 S 态向 T 态的转化减弱, 又使 S 态电子-空穴对增多, 故而器件的电流后上升. 根据以上图像, 磁电导曲线的最低点, 即 B_m 的值对应于 $B_m = \Delta E_{e-h} / g\mu_B$, 其中 g 为载流子的朗德因子, μ_B 为玻尔磁子. 虽然以上机制可以定性地解释零场附近 W 形磁电导的产生原因, 但在定量上无法令人信服, 其中的关键问题就是弱磁场下的塞曼能远远小于热能, 自旋态间的转化将被载流子的热运动破坏.

基于超精细相互作用图像, Nguyen 等人综合考虑了载流子自旋与外加磁场的作用、载流子自旋与近邻原子核自旋之间的超精细相互作用以及两个载流子自旋之间的交换相互作用, 对磁发光和磁电导曲

线进行了理论模拟^[16,17]. 假设电子与空穴的朗德 g 因子相同, 在外磁场 B 中, 总的自旋哈密顿量为

$$H = g\mu_B S_e \cdot B + g\mu_B S_h \cdot B + a_{hf}(e) S_e \cdot I_1 + a_{hf}(h) S_h \cdot I_2 + J_{ex} S_e \cdot S_h, \quad (1)$$

其中, e 表示电子, h 表示空穴, S 与 I 分别表示载流子和原子核的自旋算符, a_{hf} 表示超精细相互作用强度, J_{ex} 表示交换相互作用强度. 与此哈密顿量对应的总的自旋波函数考虑了载流子的自旋波函数(计及两个载流子的正反自旋共 4 个态)与核自旋波函数(对氢核, $I=1/2$, 计及两个原子核的正反自旋共 4 个态; 对氘核, $I=1$, 计及两个原子核的正反自旋共 9 个态)的混合. 在计算过程中作了如下假设: (1) 假设 $J_{ex}/a_{hf} \ll 1$, 即突出载流子自旋与原子核自旋之间的超精细相互作用, 而认为两个载流子自旋之间的交换相互作用很小; (2) 假设电子-空穴对的衰减速率 $k \ll a_{hf}/\hbar$, 以保证自旋态之间的系间窜越速率足够快; (3) 为了减少计算的复杂度, 假设每个载流子自旋仅与一个最近邻的核自旋作用. 通过计算包含所有自旋态的密度矩阵的演化, 并对所有矩阵元中 S 态的概率幅进行求和, 得到 S 态电子-空穴对的产额 Φ_S 和 T 态电子-空穴对的产额 $\Phi_T = 1 - \Phi_S$. 在所有矩阵元的求和中, 对角项的求和给出磁电导曲线的主体部分, 数值计算得到近似于洛伦兹线型的结果, 即 $MC \propto B^2 / (B^2 + B_0^2)$, 其中 $B_0 = a_{hf} / g\mu_B$, 而非对角项的求和可以给出零场附近的 W 形超小磁效应. 对磁发光曲线的计算与磁电导曲线类似.

Nguyen 等人的模拟能够复现器件电流与发光在零场附近的超小磁效应, 说明理论具有合理性, 其关键在于突出了载流子自旋与核自旋之间的超精细相互作用的影响. 但在数值计算时, 仅考虑每个载流子自旋与一个近邻核自旋波函数之间的混合, 这与实际情况有偏差. Kersten 等人^[21]采用相似的理论框架, 包括基本的物理图像和前述的几个基本假设, 通过理论模拟也能得到磁发光在零场附近的 W 形超小磁效应. 其处理方法的改进, 在于假设载流子所感受到的总磁场包括外加磁场 B 和由超精细相互作用产生的有效磁场 B_{hf} , 即 $B_{tot} = B + B_{hf}$, 而 B_{hf} 服从一个三维的高斯分布. 总的自旋哈密顿量为

$$H = g\mu_B (S_\alpha \cdot B_{\alpha,tot} + S_\beta \cdot B_{\beta,tot}), \quad (2)$$

其中, α 表示电子, β 表示空穴. 采用随机的刘维方程来描述 S 和 T 态(包括 T_+ , T_0 , T_-)电子-空穴对和激子态的态密度随时间的演化. 设电子-空穴对形成 S 态

激子的速率为 k_S , 形成 T 态激子的速率为 k_T , 定义比值 $\gamma = k_S/k_T$ 以及 $r = k_S/(g\mu_B B_{hf}/\hbar)$. γ 和 r 都是模拟中的重要参数, 当二者的取值适当时, 就可以得到零场附近的 W 形超小磁效应. 此外, 在 Nguyen 等人的模拟中设定 $a_{hf}(e) = 3a_{hf}(h)^{[16,17]}$, 而在 Kersten 等人的计算中也设定 $B_{hf}(e) = 3B_{hf}(h)^{[21]}$, 还说明电子自旋与空穴自旋的超精细耦合强度不同.

由以上讨论可见, 为了从理论上模拟有机器件中电流与发光在零场附近的超小磁效应, 突出载流子自旋与核自旋间的超精细相互作用是十分必要的, 而两个载流子自旋之间的交换相互作用并不很重要. 对于这两点基本假设, 另结合实验中的其他几点问题, 以下再进行一些深入的讨论.

首先, 载流子自旋与核自旋间的超精细相互作用对电子-空穴对自旋转化的影响, 可以从(1)式所示的电子-空穴对总自旋哈密顿量 H 的交换对称性角度来分析. 对哈密顿量 H , S 态电子-空穴对的自旋波函数和 T 态电子-空穴对的自旋波函数(包括 T_+ , T_0 , T_-)都可以作为 H 的本征态, 但二者具有不同的交换对称性, 其中 S 态自旋波函数是交换反对称的, 而 T 态自旋波函数是交换对称的. 若假设电子与空穴的朗德 g 因子相同, 则哈密顿量 H 中的塞曼能项也是交换对称的, 即塞曼能项的交换对称性与 T 态相同而与 S 态相反. 根据量子力学的基本原理, 塞曼项本身不能引起电子-空穴对在 S 态与 T 态间的转化. 超精细相互作用项不满足交换对称性, 它的作用相当于哈密顿量 H 中的非对角项, 是引起电子-空穴对在 S 态与 T 态间转化的重要原因^[1]. 从微观机理来讲, 超精细相互作用对载流子自旋的影响, 可以等效为一个局域磁场 B_{hf} , 电子自旋与空穴自旋在局域磁场 B_{hf} 中做拉摩进动, 由于二者的进动频率不同, 由此引起电子-空穴对在 S 态与 T 态间的转化, 或称两种自旋态的混合. 当有外加磁场时 B 时, 总磁场强度 $B+B_{hf}$ 首先增加了载流子自旋的进动频率, 使得电子-空穴对的 S 态与 T 态的混合增强, 混合增强意味着电子-空穴对从 S 态向 T 态的转化加速. 当磁场继续增加后, 外加磁场 B 的影响迅速超过超精细相互作用场 B_{hf} , 电子和空穴在总磁场中的进动频率趋于一致, 从而又抑制了电子-空穴对从 S 态向 T 态的转化, 由此导致器件的磁电导与磁发光在零场附近出现如图 2~4 所示的超小磁效应.

其次, 在前述的理论模拟中都假设两个载流子

自旋之间的交换相互作用很小. 一般的, 交换相互作用强度 J_{ex} 可表示为 $J_{ex} \sim \exp(-\gamma r)$, 其中 γ 标度了两个载流子波函数相互交叠的程度^[1]. 对分子间的电子-空穴对, 由于两个载流子的间距较大, J_{ex} 的值通常很小. 即无外磁场时, 电子-空穴对的 S 态能级与 T 态能级几乎是简并的. 但当分子间的电子-空穴对演变为激子时, 两个载流子的间距大大减小, 此时 J_{ex} 的值较大, 使得激子的 S 态能级与 T 态能级有较大的能级差. 因此, 外加磁场一般只能影响电子-空穴对的自旋态转化, 而不能影响激子的自旋态转化, 这一观点已被普遍接受.

基于以上两点假设的理论模拟不仅能得到与实验结果相符的 W 形线型, 而且 W 形线型中 B_m 的宽度也与实验结果在数值上接近. 在 Alq_3 发光器件中观察到零场附近的超小磁效应, 既说明了这种现象的普遍性, 也可以作为支持“超精细相互作用→有机磁效应”观点的实验证据. 与文献报道的超小磁效应相比, 在 Alq_3 器件中观察到的超小磁效应比较微弱. 一方面, 零场附近超小磁效应的幅度比较小, 这可能是由于所用的有机材料中含有一定的杂质, 影响了磁效应的变化幅度; 另一方面, 超小磁效应的宽度也非常小, 对 Alq_3 发光材料, $B_0 = 3.1$ mT, $B_m \approx 3$ Gs. 根据已有的对不同有机材料的测量结果, B_0 与 B_m 间存在正相关的关系^[17]. Alq_3 材料的 B_0 与 B_m 值相对较小, 说明在 Alq_3 分子中电子与空穴所感受到的超精细场 $B_{hf}(e)$ 与 $B_{hf}(h)$ 的强度都比较弱.

此外, 当温度降低时, 磁电导与磁发光曲线在零场附近的线型变得圆滑, 在 $(\pm 10$ Gs) 范围内的 W 形线型消失. 这种现象可归因于器件中三重态激子与自由电荷的反应. 当温度降低后, Alq_3 发光层内三重态激子的寿命变长, 它们的浓度会显著增大^[11,12], 在磁场的作用下, 三重态激子与自由电荷的反应也会产生正的磁场效应^[6], 这样就会对由超精细相互作用产生的 W 形磁效应造成干扰, 故而温度降低时磁效应的 W 形线型消失.

4 结论

在基于 Alq_3 发光材料的有机发光器件中, 发现在零场附近几个高斯的磁场范围内磁电导曲线与磁发光曲线都存在很小且类似的细致结构, 即在零场附近实验曲线呈微弱的 W 形线型, 而非洛伦兹线型的 B^2 规律相比有非常明显的偏离. 这种奇特的超

小磁效应在 Alq_3 中是首次发现, 本文对它的产生原因进行了深入的讨论. 已有的基于超精细相互作用图像的理论模拟能够复现这种超小磁效应, 说明器件中载流子自旋与有机分子中原子核自旋间的超精细相互作用对载流子自旋的调控有重要影响, 并引

起器件电流与发光的磁场效应. 对这种零场附近的超小磁效应进行深入研究, 有助于解释产生有机磁场效应的微观机理, 拓展对有机半导体材料中载流子输运性质、自旋态间相互作用的认识, 有可能对有机自旋电子学理论与应用产生重要影响.

参考文献

- 1 Kalinowski J, Szymkowski J, Stampor W. Magnetic hyperfine modulation of charge photogeneration in solid films of Alq_3 . *Chem Phys Lett*, 2003, 378: 380–387
- 2 Kalinowski J, Cocchi M, Virgili D, et al. Magnetic field effects on emission and current in Alq_3 -based electroluminescent diodes. *Chem Phys Lett*, 2003, 380: 710–715
- 3 Mermer Ö, Veeraraghavan G, Francis T L, et al. Large magnetoresistance at room-temperature in small-molecular-weight organic semiconductor sandwich devices. *Solid State Comm*, 2005, 134: 631–636
- 4 Sheng Y, Mermer Ö, Wohlgenannt M, et al. Hyperfine interaction and magnetoresistance in organic semiconductors. *Phys Rev B*, 2006, 74: 045213
- 5 Prigodin V N, Bergeson J D, Lincoln D M, et al. Anomalous room temperature magnetoresistance in organic semiconductor. *Synth Metal*, 2006, 156: 757–761
- 6 Desai P, Shakya P, Kreouzis T, et al. Magnetoresistance and efficiency measurements of Alq_3 -based OLEDs. *Phys Rev B*, 2007, 75: 094423
- 7 Hu B, Wu Y. Tuning magnetoresistance between positive and negative values in organic semiconductors. *Nat Mater*, 2007, 6: 985–990
- 8 Bloom F L, Wagemans W, Kemerink M, et al. Separating positive and negative magnetoresistance in organic semiconductor devices. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 257201
- 9 Nguyen T D, Sheng Y, Wohlgenannt M, 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
- 10 Bergeson J D, Prigodin V N, Lincoln D M, et al. Inversion of magnetoresistance in organic semiconductors. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 067201
- 11 Zhang Y, Liu R, Xiong Z H, et al. Low temperature magnetic field effects in Alq_3 -based organic light emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 083307
- 12 Lei Y L, Zhang Y, Liu R, et al. Driving current and temperature dependent magnetic-field modulated electroluminescence in Alq_3 -based organic light emitting diode. *Org Electron*, 2009, 10: 889–894
- 13 Xin L Y, Li C N, Li F, et al. Inversion of magnetic field effects on electrical current and electroluminescence in tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum based light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 123306
- 14 Ding B F, Yao Y, Sun Z Y, et al. Magnetic field effects on the electroluminescence of organic light emitting devices: A tool to indicate the carrier mobility. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 163302
- 15 Bobbert P A, Nguyen T D, Wohlgenannt M, et al. Bipolaron mechanism for organic magnetoresistance. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 216801
- 16 Nguyen T D, Hukic-Markosian G, Wang F J, et al. Isotope effect in spin response of π -conjugated polymer films and devices. *Nat Mater*, 2010, 9: 345–352
- 17 Nguyen T D, Gautam B R, Ehrenfreund E, et al. Magnetoconductance response in unipolar and bipolar organic diodes at ultrasmall fields. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 166804
- 18 Wagemans W, Koopmans B. Spin transport and magnetoresistance in organic semiconductors. *Phys Status Solid B*, 2011, 248: 1029–1041
- 19 张勇, 李艳, 李盛慧, 等. 利用光磁共振实验测量地磁场强度. *西南师范大学学报(自然科学版)*, 2011, 36: 55–58
- 20 Hayashi H, Sakaguchi Y, Wakasa M. Magnetic field effects and spin dynamics of radical reactions in solution. *Bull Chem Soc Jpn*, 2001, 74: 773–783
- 21 Kersten S P, Schellekens A J, Koopmans B, et al. Magnetic-field dependence of the electroluminescence of organic light-emitting diodes: A competition between exciton formation and spin mixing. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 197402

Ultrasmall magnetic field effects in Alq₃-based organic light-emitting diode

ZHANG Yong, CHEN Lin, LIU YaLi & XIONG ZuHong

MOE Key Laboratory on Luminescence and Real-Time Analysis, School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China

Organic light-emitting diode (OLED) based on Alq₃ has been fabricated. The structure of devices is ITO/NPB/Alq₃/LiF/Al. The magnetic field effects on current and electroluminescence were measured with constant voltage bias at different temperatures. Within the large range of magnetic field, the magnetoconductance curves follow the rules of $B^2/(|B|+B_0)^2$. While in a very small range around zero-field, the measurement results exhibit a strange ultrasmall magnetic-field effect. Such an ultrasmall magnetic-field effect around zero-field can be explained by considering the tuning effect on the carrier's spin due to the hyperfine interaction between the spin of carrier and the spin of nuclear in organic molecule.

organic light-emitting diode, hyperfine interaction, magnetoconductance, magnetoelectroluminescence

doi: 10.1360/972011-1560

· 动 态 ·

利用相对论强激光与高密度等离子体相互作用产生强太赫兹辐射

太赫兹(THz)波一般指频率在 0.1~10 THz 范围的电磁波, 介于微波与红外之间。太赫兹具有一系列独特的特性, 例如其频率与大分子的振动和转动频率一致等, 这使得太赫兹在很多领域具有重要的科学技术应用价值。由于太赫兹介于光子学和电子学的交叉区域, 所以高质量太赫兹辐射源一直是比较稀缺的。通过光整流、光差频、光导天线等光学手段, 人们可以获得一定强度的太赫兹输出, 但受到材料损伤阈值的限制, 获得高功率兆瓦级强太赫兹辐射是非常困难的。

对于太赫兹产生来说, 等离子体是一种全新介质, 由于没有损伤阈值的限制, 所以等离子体可以承受任意高强度激光的泵浦。利用飞秒强激光在空气或者低密度气体中的等离子体细丝, 通过双色场方式, 不少研究组已经演示了基于等离子体介质的太赫兹辐射。但是由于等离子体散焦效应, 等离子体细丝中的激光强度一般小于 10^{15} W/cm², 这使得利用低密度气体产生更强度度的太赫兹辐射受到了一定限制。

而对于固体靶, 原则上泵浦光强可以任意高, 例如 $>10^{18}$ W/cm² 以上的相对论强度。最近, 中国科学院物理研究所强激光高能量密度物理研究组的李玉同等人采用相对论强激光与固体靶相互作用, 产生了单位立体角 >10 μJ 的强太赫兹脉冲, 这是目前固体靶实验的最好结果。这项题为“Polarization of terahertz emission out of incident plane from laser interactions with solid targets”的研究成果发表在 *Science China Physics Mechanics & Astronomy* 2012 年第 4 期。

该实验在中国科学院物理研究所“极光二号”装置上进行。光强 5×10^{18} W/cm² 的强激光脉冲以 67.5° 聚焦在 50 μm 厚的 Cu 膜上。在激光的反射方向进行 THz 辐射探测, 光路中插入了若干 THz 波段的滤波片, 以确保收集到的信号是在远红外波段。经过对探测器响应度的标定, 测量到的单发太赫兹辐射能量大于 10 μJ/sr。利用自行发展的单发太赫兹波形测量技术, 发现太赫兹的脉宽在 1~2 ps。实验中也对太赫兹偏振进行了测量, 结果表明无论在入射面内外, 太赫兹都呈现出线偏振的特点, 也就是说, 固体靶产生的太赫兹为径向偏振。实验中, 通过改变激光预脉冲的对比度, 可以产生不同电子密度标长的等离子体。太赫兹与等离子体的状态紧密相关, 当等离子体密度标长较小时, 太赫兹较强。为了解释固体靶太赫兹的产生, 还提出了一个新等离子体电流模型。强激光与等离子体相互作用中, 会产生高能电子束流, 该电子束流受靶面自生电场和磁场的作用, 会沿着靶面输运, 这种靶面电流就可以激发太赫兹辐射。

利用相对论强激光与固体等离子体相互作用产生的强太赫兹辐射, 有望开展非线性太赫兹物理等新概念、新规律的研究。同时, 该辐射还提供了一种对强激光等离子体相互作用过程进行诊断的新思路。

该研究得到了国家自然科学基金(10925421, 10734130)资助。

(本刊讯)