

## 激子复合区厚度对有机磁效应的影响\*

李东梅<sup>1)</sup> 王观勇<sup>1)</sup> 张巧明<sup>1)</sup> 游胤涛<sup>2)</sup> 熊祖洪<sup>1)†</sup>

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

2) (复旦大学, 应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

(2012年9月8日收到; 2012年11月17日收到修改稿)

在常规型有机发光二极管的基础上, 通过改变发光层 tri-(8-hydroxyquinoline) aluminum (III) (Alq<sub>3</sub>) 厚度, 研究了激子复合区厚度对有机发光二极管磁效应的影响. 测量了器件在不同温度及偏压下电致发光及注入电流在外加磁场作用下的变化, 着重研究了低温下的有机磁电导效应和有机磁电致发光效应. 实验发现, 低温 (50 K) 高磁场 (500 mT) 下, 器件表现出随 Alq<sub>3</sub> 厚度的减薄, 磁电导值由正到负再到正的非单调变化. 利用磁场调控的超精细相互作用、磁场抑制的三重态激子-电荷反应以及激子在界面的淬灭效应, 对有机磁电导在低温下表现出的现象进行了定性的解释. 实验结果表明, 通过改变激子复合区的厚度, 可以实现对激子浓度的有效调节, 进而实现对有机磁电导和磁电致发光效应的调节. 该研究进一步丰富了有机磁效应的实验现象, 同时提供了一种调控有机磁效应的手段.

**关键词:** 激子复合区, 激子浓度, 有机磁电导, 有机磁电致发光

**PACS:** 78.20.Jq, 78.20.Ls, 72.80.Le, 78.66.Qn

**DOI:** 10.7498/aps.62.067801

## 1 引言

2003年, Kalinowski 等<sup>[1]</sup> 在基于小分子 tri-(8-hydroxyquinoline) aluminum (III) (Alq<sub>3</sub>) 的有机发光二极管中, 发现在外加磁场的作用下器件的注入电流和发光强度可以发生明显的改变 (被分别称为磁电导效应<sup>[1-7]</sup> 和磁电致发光效应<sup>[1,2,4,8,9]</sup>), 这一现象引起了人们的广泛关注. 随后, 研究人员发现在室温小磁场下高达 25% 和 50%<sup>[2]</sup> 的磁电导和磁电致发光效应, 使人们看到了有机磁效应在磁传感器<sup>[10]</sup>、磁笔输入显示器<sup>[11]</sup> 等领域的广泛应用前景. 在有机磁场效应的实用化之前, 一个必须要解决的问题是对有机磁场效应的有效调控, 而这种调控手段的获得是建立在对有机磁效应机制清晰认识的基础之上的. 然而由于有机分子结构的复杂性以及有机半导体器件内部丰富的激发态过程, 目前产生有机磁效应的物理机制还没有定论, 尤其是有机磁电导效应的产生机制仍存在较大争议<sup>[1,3-6,12]</sup>. 研究有机磁电导效应有助于解析有机半导体的内

部机理, 因此正确理解有机磁电导效应产生的原因, 将对有机磁效应理论及应用产生重要影响.

Desai 等<sup>[4]</sup> 在 ITO/(N, N'-diphenyl-N, N'-BIS(3-methylphenyl)-1, 1'-biphenyl-4, 4'-diamine) TPD/tri-(8-hydroxyquinoline) aluminum (III) (Alq<sub>3</sub>)/lithium fluoride (LiF)/Al 器件结构中, 研究了室温下磁电导随发光层 Alq<sub>3</sub> 层厚度 (11.5—90 nm) 的变化关系. 他们发现当 Alq<sub>3</sub> 厚度小于 15 nm 时, 器件在小偏压下出现负磁电导; 而当 Alq<sub>3</sub> 厚度超过 15 nm 时, 负磁电导消失. 最近, Buchschuster 等<sup>[13]</sup> 研究了电子与空穴的相互作用距离对有机磁效应的影响, 他们通过在电子传输层兼发光层的 Alq<sub>3</sub> 层中插入空穴阻挡层 Bathocuporine (BCP), 以此减小电子与空穴相互作用距离, 发现有机磁电导效应变小; 且将紧接着 BCP 插层后面的 Alq<sub>3</sub> 换为 4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline (BPhen) 时, 磁电导效应消失, 磁电致发光效应却没有发生明显变化. 由此可见, 激子复合区 (即 Alq<sub>3</sub> 层) 厚度对有机磁效应尤其是磁电导效应有重要影响. 还有文献报道<sup>[3,4,14]</sup>, 三重态激子在磁电导尤其是负磁电导效应

\* 重庆市科委自然科学基金 (批准号: 2010BA6002)、复旦大学应用表面物理国家重点实验室开放课题 (批准号: KL2011\_06)、国家自然科学基金 (批准号: 10974157) 和国家级大学生创新训练计划 (批准号: 201210635129) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zhxiang@swu.edu.cn

中扮演着重要角色. 通过改变复合区厚度, 可以有效改变电子与空穴的复合概率、激子扩散长度以及激子浓度<sup>[15-17]</sup>, 因此研究复合区厚度对有机磁电导的影响具有重要意义. 另外, 无论是 Desai 还是 Buchschuster 等, 都只研究了室温下的磁电导效应. 室温下, 热声子对激子有严重的淬灭作用<sup>[18]</sup>, 导致激子寿命尤其是三重态激子寿命大大缩短. 因此, 通过降低温度的方式减小声子对三重态激子的淬灭, 研究低温下激子复合区厚度对有机磁电导效应的影响, 对正确揭示有机磁电导效应的物理机制具有重要意义.

基于以上考虑, 本文制备了不同复合区厚度的有机发光二极管器件, 其结构为 ITO/Copper phthalocyanine (CuPc)(10 nm)/NPB(60 nm)/Alq<sub>3</sub> (x nm)/BCP (80-x nm)/LiF(1 nm)/Al, 并在不同温度和偏压下测量了器件的磁电导和磁电致发光效应. 由于 Alq<sub>3</sub> 与 N, N-Di(naphthalene-1-yl)-N, N' diphenyl-benzidine (NPB) 的最高占据分子轨道 (highest occupied molecular orbit, HOMO) 能级之差以及 Alq<sub>3</sub> 与 BCP 的最低未占据分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbit, LUMO) 能级之差均较大, 能级势垒效应可以有效束缚经传输到达复合区的电子和空穴, 增大电子空穴的复合概率<sup>[16,19]</sup>. 同时, 减小复合区厚度, 可以增大激子的浓度, 实现激子浓度的调控. 电子在 BCP 中的迁移率远小于空穴在 NPB 中的迁移率<sup>[16]</sup>, 增加 BCP 的厚度, 可以造成复合区内空穴占多数的环境. 实验发现: 室温下, 不同复合区厚度器件的磁电导和磁电致发光均表现为低磁场快速上升, 随磁场进一步增大逐渐趋于饱和的线型, 与室温下常规器件的线型完全一致; 低温下, 低磁场范围内, 磁电导和磁电致发光依然表现为快速上升的趋势, 但在高场范围内, 随复合区厚度的减小两者均表现出非单调的变化, 尤其磁电导更是出现了由正到负再到正的转变, 这些奇特的现象在文献中还没有报道. 本文对磁电导尤其是低温下的磁电导现象进行了详细的讨论, 利用磁场调制的超精细相互作用<sup>[1]</sup>、磁场抑制的三重态激子与电荷间的相互作用 (triplet-charger interaction, TQA) 作用<sup>[3]</sup> 以及激子在界面的淬灭<sup>[10,20]</sup> 对实验现象进行了定性的解释.

## 2 器件的制备与测量

本文采用有机分子束沉积技术制备了基于 Alq<sub>3</sub> 的有机发光器件, 其结构为: ITO/copper ph-

thalocyanine (CuPc)(10 nm)/N, N-Di(naphthalene-1-yl)-N, N' diphenyl-benzidine (NPB) (60 nm)/tri-(8-hydroxyquinoline) aluminum (III) (Alq<sub>3</sub>) (x nm)/BCP (80-x nm)/lithium fluoride (LiF)(1 nm)/Al(100 nm). 其中 ITO 为阳极, CuPc 作为空穴注入缓冲材料, NPB 为空穴传输材料, Alq<sub>3</sub> 为发光材料, BCP 为空穴阻挡层兼作电子传输层, LiF/Al 为阴极. 各有机功能材料分子结构式及器件结构如图 1(a)—(d) 所示.

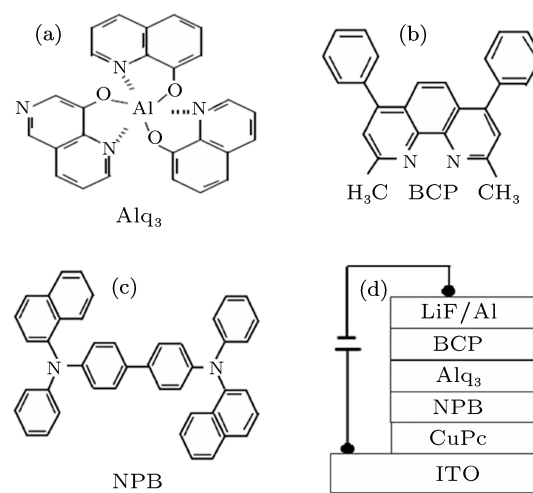


图1 分子化学结构和器件结构示意图

带有 ITO 衬底的玻璃基片从商业公司购买. 实验前, 首先对玻璃基片进行预处理: 即将带有 ITO 阳极的玻璃衬底依次用 Decon 90 清洗液、去离子水反复超声清洗, 并用无水乙醇和丙酮进行脱水处理. 实验开始时, 将处理好的基片迅速传入真空腔体内. 采用有机分子束沉积及热阻蒸发技术依次将各有机层和 LiF/Al 阴极蒸镀在 ITO 阳极上. 材料生长过程中, 各功能层厚度均采用膜厚检测仪进行原位测量, 腔体内的压强维持在  $10^{-6}$  Pa 左右. 器件的有效发光面积为  $1 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ .

器件制备完成后, 迅速将其安装到在一套闭循环冷却系统 (Janise: CCS-340S) 的冷头上, 冷头被放置在一对电磁铁 (Lakeshore: EM647) 之间. 外加磁场与器件表面平行, 磁场大小可以通过改变励磁电流而连续改变, 磁场强度由霍尔探头直接测得. 器件的发光由硅光电探头直接测得, 并通过 Keithley-2000 万用表输出测量信号. 器件的偏置由 Keithley-2400 提供, 并同时测量流过器件的电流. 温度由冷却系统的温控单元直接读出. 包括电磁铁及其控制单元、霍尔探头及其控制单元、Keithley-2400 电源-测量单元、硅光电探头和 Keithley-2000

万用表在内的整个测量系统, 通过一台 PC 机由本实验组自己编写的一套 Labview 软件控制. 器件以恒压偏置, 通过连续扫磁场的方法进行测量.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 不同 Alq<sub>3</sub> 厚度器件的磁电导效应

图 2 显示的是注入电流为 100  $\mu\text{A}$ , 温度为 50 和 300 K 时, 不同 Alq<sub>3</sub> 厚度器件的注入电流随外加磁场的变化关系, 即有机磁电导效应. 有机磁电导 ( $\Delta I/I$ ) 的定义为器件的注入电流在有无外加磁场作用下的相对变化率, 即  $\Delta I/I = [I(B) - I(0)]/I(0)$ , 其中  $I(B)$  和  $I(0)$  分别表示有、无外加磁场作用下的注入电流. 不同激子复合层厚度器件的磁电导值差别较大, 为了更加显著地展示不同器件之间磁电导的差异 (特别是线型上的差异), 我们对实验数据进行了数值上的处理: 图 1(a) 50 K, 复合区厚度为 10 和 4 nm 的器件的磁电导值均乘以 4, 复合区厚度为 2, 3 和 40 nm 的器件的磁电导值乘以 2, 对照器件 (即 Alq<sub>3</sub> 厚度为 80 nm 的器件) 未做处理; 图 1(b) 300 K, 对照器件的磁电导值除以 3, 其他器件的磁电导未做处理. 实验数据处理前后, 不同器件磁电导相对位置没有发生改变. 如图 2(a) 所示, 参考器件 (其 Alq<sub>3</sub> 厚度为 80 nm) 的  $\Delta I/I$  随磁场的增大先快速增大而后缓慢趋于饱和. 这与我们之前的实验结果 [14,18,21] 相一致. 当激子复合区 Alq<sub>3</sub> 层减薄 (Alq<sub>3</sub> 厚度等于 40 nm), 器件的  $\Delta I/I$  随磁场变化的线型依然与参考器件相同, 只是值有所减小. 随着 Alq<sub>3</sub> 厚度的进一步减小 ( $4 \text{ nm} < L_{\text{Alq}_3} < 20 \text{ nm}$ ), 器件的磁电导的线型表现出与参考器件不一致的变化关系: 即高场 (大于 30 mT) 随磁场的增加  $\Delta I/I$  缓慢下降, 尤其是当磁场增大到一定值时磁电导更是出现了由正到负的转变. 当激子复合区 Alq<sub>3</sub> 层厚度小于 4 nm 时,  $\Delta I/I$  随外加磁场的变化关系发生突变:  $\Delta I/I$  随磁场的增大先增大而后近似呈线性增加, 且没有显示出饱和的趋势. 室温 300 K 条件下器件的  $\Delta I/I$  的变化关系如图 2(b) 所示. 除激子复合区厚度为 2 nm 的器件以外, 其他器件的磁电导变化趋势均与对照器件相同, 即低场快速上升, 随磁场进一步增加 (大于 30 mT)  $\Delta I/I$  快速饱和. 激子复合区厚度为 2 nm 时, 低场时磁电导快速上升, 高场时磁电导先有一个缓慢上升, 后逐渐趋于饱和.

为了更为直观地展现上述磁电导随 Alq<sub>3</sub> 厚度

的变化关系, 我们将不同激子复合区厚度的器件在 500 mT 处所对应的磁电导值详细地显示在图 3 中. 如图 3 所示, 当注入电流为 100  $\mu\text{A}$  时, 在 300 和 50 K 两种测量温度下, 器件的  $\Delta I/I_{500 \text{ mT}}$  的值随激子复合区厚度的减薄先减小而后增大, 在 10 nm 处出现极小值. 从图中还可以发现, 在 50 K 测量温度下, 器件的磁电导值出现了由正到负然后又变为正的非单调变化.

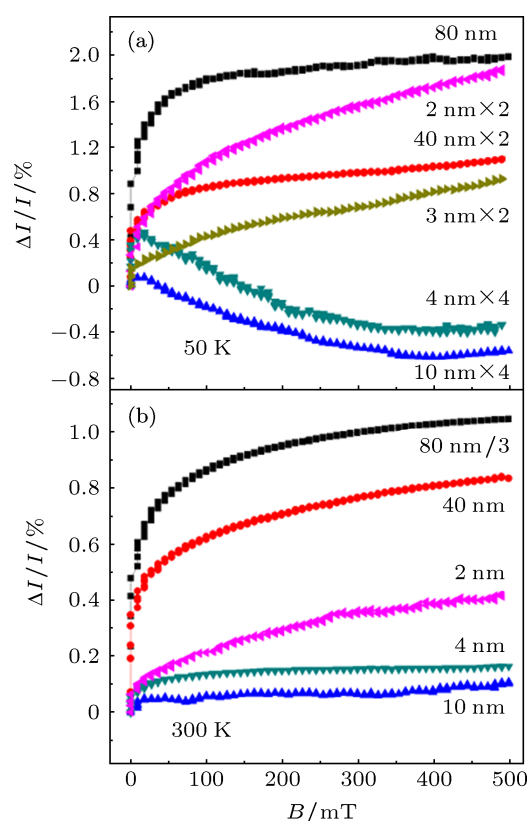


图 2 (a) 50 K, 100  $\mu\text{A}$  下不同 Alq<sub>3</sub> 厚度的磁电导; (b) 300 K, 100  $\mu\text{A}$  下不同 Alq<sub>3</sub> 厚度的磁电导

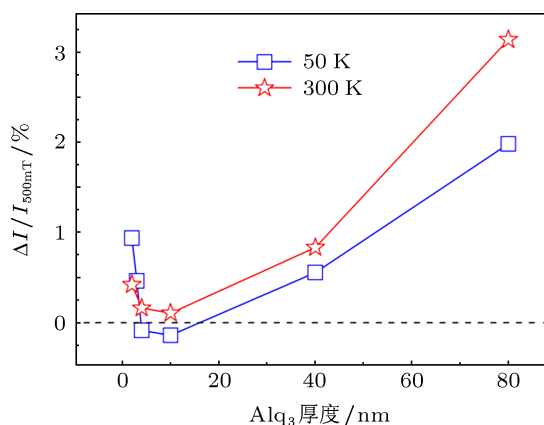


图 3 100  $\mu\text{A}$  下, 500 mT 磁场处所对应的磁电导值随 Alq<sub>3</sub> 厚度的变化关系

在外加偏压的作用下,电子和空穴分别从阴极和阳极注入有机层中,经传输到达激子复合区 Alq<sub>3</sub> 层. 在电场作用下,电子和空穴相互靠拢,形成分子间的电子-空穴对(文献中称为极化子对<sup>[10,22]</sup>). 在库仑相互作用下,电子和空穴之间的距离进一步减小,使分子间的电子-空穴对<sup>[1,23]</sup>演变为分子内的电子-空穴对(即激子<sup>[7]</sup>). 在超精细相互作用下,单重态极化子对与三重态极化子对之间可以发生系间窜越<sup>[1,4]</sup>;而外加磁场可以有效地抑制单重态到三重态的转化<sup>[1,18]</sup>,使单重态激子数目增多. 由于单重态激子比三重态更容易解离<sup>[1,3,4,10]</sup>,单重态激子增多,产生的二次载流子增多,电流增加,出现正磁电导效应. 由于超精细相互作用场较小,为 mT 数量级. 大量实验结果表明<sup>[18,21,24]</sup>,在 30 mT 左右的磁场作用下,磁场对单重态极化子对向三重态极化子对转化的抑制已经达到饱和. 因此,在没有其他作用影响的情况下,ΔI/I 表现为低场(小于 30 mT)快速上升,高场(大于 30 mT)迅速饱和,此即本文中对照器件 ΔI/I 的情形.

在常规型有机发光器件的基础上,随着复合区 Alq<sub>3</sub> 层减薄、空穴阻挡层 BCP 层加厚,器件的磁电导效应将发生数值和线型两方面的变化. Desai 等<sup>[4]</sup>认为 Alq<sub>3</sub> 层较薄时,三重态激子可以扩散到阴极,并与电极发生反应产生二次载流子,使电流增加. 而外加磁场通过对超精细相互作用的调制作用,使三重态激子减少,三重态激子与电极反应产生的二次载流子减少,出现负磁电导. 由图 2 和图 3 知,Alq<sub>3</sub> 层厚度在 10 至 4 nm 时,随外加磁场增大,磁电导值出现了由正到负的转变. 我们在复合区 Alq<sub>3</sub> 层后沉积了一定厚度的 BCP,由于 BCP 与 Alq<sub>3</sub> 的 HOMO 能级之差较大,不仅可以有效地阻挡空穴向阴极的定向漂移,且还可以有效地阻挡激子向阴极的扩散<sup>[16,25]</sup>,使得三重态激子与电极发生作用的概率大大降低. 即在我们的器件结构中,并不存在 Desai 等提出的负磁电导产生机制的条件. 由于 BCP 中电子的迁移率较低(约为 10<sup>-7</sup> V·cm<sup>1</sup>·S<sup>-1</sup>)<sup>[16]</sup>,小于空穴在 NPB 中的迁移率,经电极注入和输运到达 Alq<sub>3</sub> 层的电子少于空穴;同时由于 BCP 对空穴的阻挡<sup>[21]</sup>,使得由阳极注入的空穴在复合区 Alq<sub>3</sub> 层中大量积累. 以上两个因素导致复合区内空穴数目多于电子,复合区内有大量剩余空穴存在. 文献报道,在非平衡器件中,三重态激子(triplet)可以与自由电荷发生反应<sup>[3,21,26]</sup>:  $T + Q = e + h + Q$ ,三重态激子被解离为自

由电子和空穴,从而使得电流增加. Hu 和 Wu<sup>[3]</sup>认为外加磁场可以有效抑制三重态激子与剩余载流子 Q 的反应,导致因 TQA 反应产生的二次载流子数目减少,电流减少,出现负磁电导. 由于 NPB 与 Alq<sub>3</sub> 的 LUMO 能级之间也存在较大能级差,因此复合层 Alq<sub>3</sub> 层不仅可以有效阻挡空穴还可以实现对电子有效束缚,这样就大大增加了电子与空穴的复合概率<sup>[15,16,27]</sup>;同时由于激子复合区厚度较小,以上两个因素使得复合区内激子尤其是三重态激子的浓度较大. 这就为 TQA 反应提供了条件. 低磁场条件下,磁场对超精细相互作用的调制作用,导致电流随外加磁场增大而快速增加;高磁场下,磁场对 TQA 作用的抑制导致电流随外加磁场增大而减小. 这两个效应的叠加,就是产生 10, 4 nm 器件 ΔI/I 低场快速上升、高场下降的原因.

由图 3 我们还可以看出,4 nm 器件的 ΔI/I 下降幅度小于 10 nm 器件. 我们认为当激子复合区厚度较小时(小于 10 nm),界面对激子的影响<sup>[16,20,28]</sup>不容忽视. 主要体现在以下方面:由于界面偶极层的存在,在界面附近存在大量的束缚电荷,束缚电荷对激子的淬灭作用<sup>[20,25]</sup>将导致激子数目减少. 同时复合区内容纳激子的位点<sup>[29]</sup>有限,复合区变薄,位点减少,复合区内激子数目也将减少. 由于 10 nm 时激子浓度已经饱和,复合区减小,虽然激子总数在减少,但激子(包括单重态和三重态激子)的浓度依然可以基本保持不变或略有减小, TQA 的强度基本不变. 超精细相互作用引起的单重态到三重态的转化速率不变. 然而,由于激子总数不断减小,则由磁场调控的超精细相互作用和磁场抑制的 TQA 作用引起的电流变化 ΔI 减小,此时注入电流 I 不变,ΔI/I 将减小,此即 4 nm 器件 ΔI/I 下降幅度略小于 10 nm 器件原因.

当器件中 Alq<sub>3</sub> 的厚度极薄时( $L_{Alq_3} < 4$  nm),高场下的磁电导突然转变为正值,即出现低场快速上升、高场缓慢上升的趋势. 这一反常的现象在我们以前的研究中很少出现,文献中也鲜有报道. 我们认为,在 2—3 nm 极窄的复合区内,激子位点非常有限,导致复合区内激子的数目很少;激子生成区距 Alq<sub>3</sub> 与 NPB 的界面非常近,激子在界面被淬灭<sup>[10,20]</sup>的概率大大增加,三重态激子数目和浓度急剧减少,导致 TQA 作用很弱. 此时,对磁电导效应起主导的是磁场调制的超精细相互作用,因而出现了类似于参考器件室温下的正磁电导线型.

对于 Alq<sub>3</sub> 层较厚(40—80 nm)时的低温磁电

导效应,从图2中我们可以看出,40 nm  $\Delta I/I$  线型与对照器件相同,只是值有所减小.上述情况表明该器件中并没有发生明显的 TQA 过程,磁场调控的超精细相互作用仍占主导.文献报道,空穴在 Alq<sub>3</sub> 层中的扩散距离约为 40 nm<sup>[15]</sup>,即当 Alq<sub>3</sub> 层厚度大于 40 nm 时,将不存在空穴在激子复合区内积累的情况.因此,TQA 作用很弱.由于 BCP 的电子迁移率较低,复合区中的电子数目仍会少于空穴,相同电流密度下,形成的激子数目将减小.磁场调制的超精细相互作用导致的电流改变量  $\Delta I$  减少,所以  $\Delta I/I$  值较对照器件小.

上述不同 Alq<sub>3</sub> 厚度器件的磁电导变化,都涉及到发光层中三重态激子的浓度这一至关重要的参量.为进一步研究三重态激子浓度随发光层厚度的变化规律,我们还测量了器件的磁电致发光随激子复合区厚度的变化关系.

### 3.2 不同 Alq<sub>3</sub> 厚度器件的磁电致发光效应

图 4(a), (b) 分别给出了 50 K 和 300 K 两种测量温度下,不同 Alq<sub>3</sub> 层厚度器件的发光强度随外加磁场的变化关系,即有机磁电致发光.图 4(a) 中的插图给出了 200 K 时不同激子复合层厚度器件的发光强度随注入电流的变化关系.与有机磁电导的定义相似,有机磁电致发光 ( $\Delta EL/EL$ ) 定义为器件的发光强度在有无外加磁场作用下的相对变化率,即  $\Delta EL/EL = [EL(B) - EL(0)]/EL(0)$ ,其中  $EL(B)$  和  $EL(0)$  分别表示有无外加磁场作用下的发光强度.从图 4(a) 中,我们可以看出,当注入电流为 100  $\mu A$  时,在 50 K 温度下,不同 Alq<sub>3</sub> 层厚度的器件 (2 nm 除外) 的磁电致发光的线型均与对照器件相同.即低场 (小于 30 mT) 快速上升、高场 (大于 30 mT) 随外加磁场增加而缓慢下降.当激子复合层 Alq<sub>3</sub> 层厚度在 10 至 80 nm 之间时,高场下降幅度随复合层厚度减薄而增大;当复合层厚度在 4 和 10 nm 之间时,高场下降幅度随厚度减薄而减小;当复合层厚度小于 4 nm 时,高场下降消失,线型与室温下对照器件相同.

当激子复合层的 Alq<sub>3</sub> 层减薄和 BCP 层加厚时,由于 BCP 层对空穴的阻挡以及 BCP 层较低电子迁移率,器件的注入电流将变得不平衡.在注入相同数目载流子的条件下,形成电子 - 空穴对的

比例减小,相应的由其形成的电子 - 空穴对和激子的数目减少.其中单重态激子可以通过辐射跃迁的方式从激发态退激发到基态,并产生瞬态荧光<sup>[24,30]</sup>;三重态激子由于跃迁禁阻<sup>[18,31]</sup>,不能靠直接退激发而发光,然而两个三重态激子可以相互淬灭,即 TTA (triplet-triplet annihilation)<sup>[21,32]</sup> 过程,产生一个单重态激子,单重态再退激发产生延迟荧光<sup>[30]</sup>.文献报道,TTA 作用强度与三重态激子浓度的平方成正比<sup>[18]</sup>,三重态激子的浓度越大,TTA 作用越强.而外加磁场可以抑制 TTA 过程<sup>[21]</sup>,使得 TTA 过程产生的延迟荧光减少,出现  $\Delta EL/EL$  高场随外加磁场增加而减小的现象.本实验组之前的大量研究结果表明<sup>[10,14,18]</sup>,有机磁电致发光效应是磁场调控的超精细相互作用和磁场抑制的 TTA 作用相互叠加的结果,且 TTA 作用越强,高磁场下降幅度越大.室温下,由于热声子对三重态激子的干扰作用,使得三重态激子的寿命较短<sup>[21]</sup>,TTA 过程基本不会发生.因此室温下的  $\Delta EL/EL$  不会出现因磁场抑制 TTA 过程引起的高场下降,而是表现为随外加磁场增加快速饱和的线型,即本实验中室温下不同复合层厚度器件磁电致发光的情形.由于 TTA 作

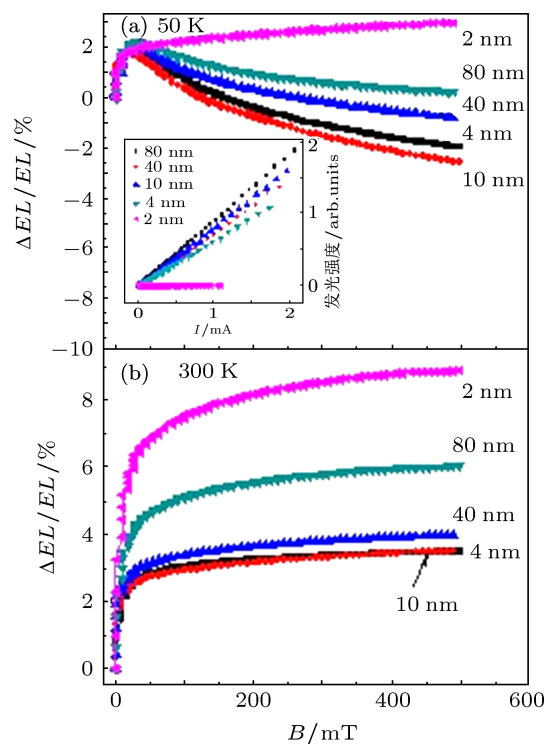


图 4 (a) 100  $\mu A$ , 50 K 温度下,不同 Alq<sub>3</sub> 厚度的  $\Delta EL/EL$  随外加磁场的变化,插图为 100  $\mu A$ , 200 K 温度下,不同 Alq<sub>3</sub> 厚度器件的发光强度随注入电流的变化关系; (b) 100  $\mu A$ , 300 K 温度下,不同 Alq<sub>3</sub> 厚度的  $\Delta EL/EL$  随外加磁场的变化



用强度与  $\Delta EL/EL$  高磁场下降幅度正相关,则由图 4(a) 可以推断出,低温下:当激子复合层较厚(大于 10 nm 小于 80 nm)时,随复合层厚度减小三重态激子的浓度逐渐增加,复合层厚度为 10 nm 时激子的浓度达到最大;当激子复合层厚度较薄(小于 10 nm 大于 4 nm)时,器件内激子的浓度开始减小;当复合层厚度进一步减小时(小于 4 nm),器件内部三重态激子的浓度已不足以产生明显的 TTA 过程.该推断与上文中阐述磁电导机制时对三重态激子浓度变化的假定完全一致.

关于低温下复合区为 2 nm 的器件磁电致发光,可解释为:当  $Alq_3$  层的厚度减小到 2 nm 时,激子复合区极窄,复合区内供激子占据的位点非常有限,导致复合区内激子的数目很少;同时,由于激子复合区较窄,激子生成之后,在极短的时间内,就扩散到  $Alq_3$  和 NPB 的界面被淬灭<sup>[20]</sup>,也导致复合区激子浓度及总数减小.这一点可以从器件的发光效率中明显看出(如图 4(a)中插图所示):2 nm 器件的发光效率远远小于其他器件,说明 2 nm 器件复合区内激子数目非常少.同时,一方面由于 TTA 过程需要一定的时间<sup>[33]</sup>,而此时激子在界面的拆分和淬

灭过程进行极快,TTA 作用来不及发生;另一方面,三重态激子的浓度较低,TTA 作用很弱.所以,此时对磁电致发光起主导作用的是磁场对超精细相互作用的调制作用.因此,低温下 2 nm 复合层厚度的器件与室温下参考器件的磁电致发光线型均表现为低场快速上升,高场迅速饱和的趋势.

## 4 结论

制备了复合区  $Alq_3$  不同厚度的有机发光二极管器件,测量并对比了不同器件在不同温度下的电流和发光强度的磁场效应.实验发现:低温高场下,磁电导和磁电致发光随复合区厚度的非单调性变化.认为激子复合区以及 BCP 厚度变化可以有效调节复合区内激子的浓度以及器件的平衡程度:即 BCP 厚度增加器件不平衡程度加剧,复合区内空穴浓度逐渐增加,同时复合区减薄(80—10 nm),激子浓度增加,当复合区厚度小于 10 nm 时,激子在界面的拆分及淬灭效应,使得激子数目和浓度减小,从而实现对磁场影响下的 TTA 作用以及 TQA 作用强度的有效调控.

- [1] Kalinowski J, Cocchi M, Virgili D, Marco D P, Fattori V 2003 *Chem. Phys. Lett.* **380** 710
- [2] Nguyen T D, Sheng Y, Rybicki J, Wohlgenannt M 2008 *Phys. Rev. B* **77** 235209
- [3] Hu B, Wu Y 2007 *Nat. Mater.* **6** 985
- [4] Desai P, Shakya P, Kreouzis T, Gillin W P 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 073710
- [5] Bobbert P A, Nguyen T D, Van Oost F W A, Koopmans B, Wohlgenannt M 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 216801
- [6] Bloom F L, Wagemans W, Kemerink M, Koopmans B 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 257201
- [7] Li F, Xin L Y, Liu S Y, Hu B 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 073301
- [8] Wang Z, He Z H, Tan X W, Tao M L, Li G Q, Xiong Z H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2979 (in Chinese) [王振,何正红,谭兴文,陶敏龙,李国庆,熊祖洪 2007 物理学报 **56** 2979]
- [9] Chen P, Lei Y L, Song Q L, Zhang Y, Liu R, Zhang Q M, Xiong Z H 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 213304
- [10] Lei Y L, Song Q L, Xiong Z H 2012 *Chin. Sci. Bull.* **55** 2361
- [11] Veeraraghavan G, Nguyen T D, Sheng Y, Mermer Ö, Wohlgenannt M 2007 *IEEE. Trans. Electr. Dev.* **54** 1571
- [12] Ren J F, Fu J Y, Liu D S, Xie S J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3814 (in Chinese) [任俊峰,付吉永,刘德胜,谢士杰 2004 物理学报 **53** 3814]
- [13] Buchschuster A, Schmidt T D, Brütting W 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 123302
- [14] Liu R, Zhang Y, Lei Y L, Chen P, Zhang Q M, Xiong Z H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4283 (in Chinese) [刘荣,张勇,雷衍连,陈平,张巧明,熊祖洪 2010 物理学报 **59** 4283]
- [15] Khalifa M B, Vaufrey D, Tardy J 2004 *Org. Electron.* **5** 187
- [16] Xie Z Y, Huang L S, Lee S T 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1048
- [17] Wu Y Z, Zhang W L, Ni W D, Zhang C R, Zhang D J 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 098101 (in Chinese) [吴有智,张文林,倪蔚德,张材荣,张定军 2012 物理学报 **61** 098101]
- [18] Lei Y L, Zhang Y, Liu R, Chen P, Song Q L, Xiong Z H 2009 *Org. Electron.* **10** 889
- [19] Chen P, Lei Y L, Song Q L, Zhang Y, Liu R, Zhang Q M, Xiong Z H 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 203303
- [20] Lei Y L, Song Q L, Zhang Y, Chen P, Liu R, Zhang Q M, Xiong Z H 2009 *Org. Electron.* **10** 1288
- [21] Zhang Q M, Chen P, Lei Y L, Liu R, Zhang Y, Song Q L, Huang C Z, Xiong Z H 2010 *Sci. China G* **40** 1507 (in Chinese) [张巧明,陈平,雷衍连,刘荣,张勇,宋群梁,黄承志,熊祖洪 2010 中国科学 **40** 1507]
- [22] Ren J F, Zhang Y B, Xie S J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4785 (in Chinese) [任俊峰,张玉滨,谢士杰 2004 物理学报 **56** 4785]
- [23] Chen P, Li M L, Peng Q M, Li F, Liu Y, Zhang Q M, Zhang Y, Xiong Z H 2012 *Org. Electron.* **13** 1774
- [24] Zhang Y, Liu R, Lei Y L, Xiong Z H 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 083307
- [25] Fong H H, Choy W C H, Hui K N, Liang Y J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 113510
- [26] Jiao W, Lei Y L, Zhang Q M, Liu Y L, Chen L, You Y T, Xiong Z H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 187305 (in Chinese) [焦威,雷衍连,张巧明,刘亚莉,陈林,游胤涛,熊祖洪 2012 物理学报 **61** 187305]
- [27] Wang X P, Mi B X, Gao Z Q, Guo Q, Huang W 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 087808 (in Chinese) [王旭鹏,密保秀,高志强,郭晴,黄维 2011 物理学报 **60** 087808]
- [28] Zhu Z E, Zhang Y W, An Z L, Zheng F H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 067701 (in Chinese) [朱智恩,张冷文,安振连,郑飞虎 2012 物理学报 **61** 067701]

- 报 61 067701]
- [29] Karl N 2003 *Synth. Met.* **133** 649
- [30] Peng Q M, Sun J X, Li X J, Li M L, Li F 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 033509
- [31] Davis A H, Bussmann K 2004 *J. Vac. Sci. Technol. A* **22** 1885
- [32] Chen P, Song Q L, Choy W C H, Ding B F, Liu Y L, Xiong Z H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 143305
- [33] Merrifield R E 1968 *J. Chem. Phys.* **98** 013510

# The influence of the exciton recombination zone on the organic magnetic-field effect\*

Li Dong-Mei<sup>1)</sup> Wang Guan-Yong<sup>1)</sup> Zhang Qiao-Ming<sup>1)</sup> You Yin-Tao<sup>2)</sup>  
Xiong Zu-Hong<sup>1)†</sup>

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

2) (Surface Physics Laboratory (National Key Laboratory), Fudan University, Shanghai 200433, China)

(Received 8 September 2012; revised manuscript received 17 November 2012)

## Abstract

In this work we explore the influence of the exciton recombination zone (RZ) on magnetic-field effect in tris-(8-hydroxyquinolino) aluminum (Alq<sub>3</sub>) based organic light-emitting diodes by changing the thickness of Alq<sub>3</sub>. The magneto-electroluminescence and magneto-conductance (MC) in these devices are investigated at various temperatures and bias voltages. It is found that the sign of MC changes from positive to negative, and then back to positive with the reduction of the thickness of Alq<sub>3</sub> at 50 K. The phenomenon observed is ascribed to the change of the exciton density in the exciton RZ. Based on the mechanisms including the hyperfine mixing, the triplet-charge interaction and interfacial dissociation or quenching of excitons, the observed results are explained qualitatively.

**Keywords:** exciton recombination zone, exciton density, organic magneto-electroluminescence, organic magneto-conductance.

**PACS:** 78.20.Jq, 78.20.Ls, 72.80.Le, 78.66.Qn

**DOI:** 10.7498/aps.62.067801

\* Project supported by Nature Science Foundation of Chongqing, China (Grant No. 2010BA6002), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10974157), the Open Project Support by State Key Laboratory of Surface Physics and Department of Physics, China (Grant No. KL2011.06), and the National University Student Innovation Program, China (Grant No. 201210635129).

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