

载流子阶梯效应调控有机发光二极管三线态激子的解离和散射*

保希 关云霞[†] 李万娇 宋家一 陈丽佳
徐爽 彭柯敖 牛连斌[‡]

(重庆师范大学物理与电子工程学院, 重庆市光电功能材料重点实验室, 重庆市高校光学工程重点实验室, 重庆 400715)

(2023年5月24日收到; 2023年7月28日收到修改稿)

三线态激子-电荷相互作用 (triplet excitation-charge interaction, TQI) 有解离和散射两种形式, 但至今仍未明确空穴注入层如何影响三线态激子的解离和散射以及磁电导 (magneto-conductance, MC) 正负之间的转变. 本文采用能产生载流子阶梯效应的 HAT-CN 作为空穴注入层, 运用磁效应作为工具对器件内部微观机理进行研究. 结果表明, 器件内部存在超精细、解离、散射三个特征磁场, 利用 Lorentzian 和 non-Lorentzian 函数对 MC 进行拟合并得以验证. 超精细场源于载流子自旋与氢核自旋间的超精细相互作用. 随磁场增强, 空穴注入层与空穴传输层界面产生载流子阶梯效应, 提高了空穴注入效率, 三线态激子被空穴解离后产生二次载流子. 载流子阶梯效应也会导致注入电荷大量积累, 载流子被三线态激子散射, 使其迁移率降低, 不利于激发态的形成和器件发光. MC 由 K_S/K_T (重组速率比) 调制, 电压较小时 $K_S \gg K_T$, 重组比相对较大, 产生正 MC; 随电压增大 $K_S \approx K_T = K$, 此时 K_S/K_T 趋近于 1, 出现负 MC; 尤其在低温下, MC 均为负值. 本工作为空间注入层调控三线态激子的解离和散射及 MC 正负之间的转变提供新思路.

关键词: HAT-CN, 有机发光二极管, 空穴注入层, 磁电导

PACS: 71.35.Ji, 76.60.Jx, 78.55.Kz, 78.47.da

DOI: 10.7498/aps.72.20230851

1 引言

有机半导体材料 HAT-CN(1, 4, 5, 8, 9, 11-hexaazatriphenylene hexacarbonitrile) 因其具有极深的最低未占据分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 能级和独特的空穴注入机制, 在有机发光二极管 (organic light-emitting devices, OLED) 研究领域备受科研者的广泛关注^[1,2]. 研究表明, 将 HAT-CN 充当空穴注入层 (hole injection layer, HIL) 可提高器件阳极的功函数和空穴注入

效率^[3]; 并且基于 HAT-CN 其强电子受体特性, 可制备出低启亮、高空穴注入效率的 OLED 器件^[4]. 当外加电压作用于 HAT-CN 半导体结构时, 载流子可以被激发到更高的阶梯能级, 从而增大了载流子密度, 形成载流子阶梯效应和载流子输运现象, 可以有效改善空穴注入势垒^[5]. 因此, 通过控制阶梯能级的能量大小, 可以调节材料的导电性能和光学性能, 这具有重要的应用价值.

在电注入条件下, OLED 器件中电极注入的电子和空穴形成载流子, 它们注入到达发光层时, 三线态激子 (triplet excitation, T) 会与其相互反应

* 国家自然科学基金 (批准号: 61874016)、重庆市自然科学基金 (批准号: CSTC2020jcyj-msxmX0282, CSTC2021jcyj-msxmX0576) 和重庆市教育委员会科学技术研究计划 (批准号: KJQN202200518) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: utk_lili@126.com

[‡] 通信作者. E-mail: niulb03@126.com

(triplet-charge interaction, TQI)^[6]. 在有机半导体材料中, TQI 会改变单线态激子 (singlet excitation, S) 与 T 激子比值和电荷密度的大小. 通常, 在磁场作用下, T 激子会产生 3 种类型的不同结果: 一种是 T 激子在库仑力作用下与自由电荷或者束缚电荷反应解离成二次载流子, 即会形成新的自由电子和空穴; 另一种则是 T 激子与自由载流子发生散射, 导致 T 激子的非辐射衰变和降低载流子的迁移率; 第三种是 T 激子的淬灭, 即 T 激子与自由电荷作用后失去能量淬灭成单线态的基态^[7-9]. 至今, 与 T 激子密切相关的磁电导效应的形成原因还未形成统一认识^[10-12]. 并且, 在 HAT-CN 器件中载流子阶梯效应如何调控激发态来影响 TQI 的过程? 至今仍是一个疑问. 此外, 提高 T 激子的利用率可以将这一部分电荷能够更有效地转变为辐射发光, 从而提高 OLED 器件的电致发光效率和色纯度. 因此, 阐明 TQI 机制是有机半导体材料光电和磁光电功能研究领域迫切需要解决的关键科学问题.

本文制作了一系列结构相近、空穴注入层完全不同的荧光 OLEDs. HAT-CN 具有独特的空穴注入方式, 使得 HAT-CN/NPB (N, N-Di(naphthalene-1-yl)diphenyl-benzidine) 界面产生载流子阶梯效应, 最终促使器件产生很高的发光效率及亮度. 为探究阶梯效应调控 OLED 三线态激子的解离和散射等内部微观机制, 利用电致发光磁效应 (magneto-electro luminescence, MEL) 和磁电导 (magneto-conductance, MC) 作为指纹式工具进行相关研究^[13,14]. 研究发现, 器件内存在超精细、解离、散射三个不同的特征场, 使用 Lorentzian 函数和 non-Lorentzian 函数对其进行拟合研究得以验证. HAT-CN 器件中载流子阶梯效应的存在, 提高了空穴的注入效率, 使得解离的强度大于散射, T 激子被空穴解离出更多的二次载流子更有利于发光. 但当载流子阶梯效应过强, 注入电荷的积累会导致激发淬灭, 此时自由电荷被 T 激子散射, 导致发光效率降低. 对器件进行低温处理, 发现降低温度并不能对解离和散射两通道进行调节, 只会延长 T 激子的寿命和增强 T 激子浓度, 并且 MC 曲线均为负值. MC 由 K_S/K_T 值调制, 其中 K_S , K_T 分别为 S 激子, T 激子的重组速率. 电压较小时 $K_S \gg K_T$, 重组比相对较大, 导致产生正 MC. 随电压进一步增大 $K_S \approx K_T = K$, 此时 K_S/K_T 趋近于 1, 出现负 MC. 对 MC 机制进行探讨, 不仅有利于澄清 OLED

中电荷与激发态间的相互作用微观机理, 也为优化器件性能提供了可行性的方案.

2 实验部分

本文制备出 3 种不同空穴注入层的激子型器件, 均使用 NPB 作为空穴传输层, Alq₃ 为发光层, CsCl 为阴极缓冲层, ITO 和 Al 分别作为器件的阳极和阴极. 其结构为: Indium-Tin-Oxide (ITO)/HIL (5 nm)/NPB(60 nm)/Tris-(8-hydroxyquinolino) aluminum (Alq₃)(80 nm)/CsCl(0.6 nm)/Al(120 nm); 其中器件 1 为参考器件无 HIL, 器件 2—4 的 HIL 分别为: MoO₃, PEDOT:PSS (Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)), HAT-CN. 其中带有 ITO 玻璃衬底的基片采取物理方法进行预处理以提高其功函数. 使用洗涤剂反复搓洗衬底正面, 去除 ITO 表面杂质及其油脂, 随即用去离子水冲洗直至无泡沫产生. 接着在超声清洗仪中依次使用去离子水、无水乙醇、丙酮各超声 15 min, 对衬底进行脱水处理, 最后进行烘干与臭氧处理. 经过预处理后的衬底, 通过使用旋涂技术制备 PEDOT:PSS 薄膜, 其余功能层在高真空状态下 (10^{-4} Pa) 利用热阻蒸发按各功能层依次蒸镀, 通过调节蒸发源的温度和电流控制材料的沉积速率, 蒸镀速率及膜厚使用膜厚检测仪 (SI-TM206C) 监测. 采集磁效应数据时, 将器件置于电磁铁 (Lakeshore 643) 之间的低温系统冷头上, 该冷头被置于一对电磁铁的磁极中间. 器件外加电场由 Keithley 2400 电源提供同时其测量器件电流, 采用硅光电二极管探头收集得到器件的电致发光强度, 通过光-电-磁一体化测试系统, 得到器件磁效应曲线数据. MEL 及 MC 分别定义为 $MEL = [EL(B) - EL(0)] / EL(0) \times 100\%$ 和 $MC = [I(B) - I(0)] / I(0) \times 100\%$, 即表示为外加磁场 (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. 器件电致发光光谱通过 PR-655 光谱仪测量得到, 器件未进行封装, 测试在大气环境下进行.

3 结果与讨论

3.1 器件基本光电性能及载流子阶梯效应原理

图 1(a) 为空穴传输层 NPB 及器件 2—4 中 HIL

的分子结构图. 从图 1(b) 的 EL 谱可知器件 1—3 峰值均为 520 nm, 其对应于固态薄膜 Alq_3 的电致发光峰位. 当 HAT-CN 作为空穴注入层时, 器件 4 峰值对应为 540 nm, 相较于参考器件红移 20 nm, HAT-CN 是一种强电子受体, 当引入 HAT-CN 作为空穴注入层时, 起到了电子陷阱的作用, 其空穴迁移率相对提高, 导致 EL 光谱发生红移 20 nm.

这说明载流子的复合区在向即阴极方向移动^[15]. 图 1(c) 为器件 4 的结构及能级图, 可看出 NPB 与 Alq_3 空穴注入势垒较小 (0.2 eV), CsCl 与 Alq_3 之间存在较大的能级势垒 (2.4 eV), 电子的注入势垒比空穴的注入势垒更大, 且 NPB 的空穴迁移率 (10^{-3} — 10^{-4} $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) 比 Alq_3 的电子迁移率 (10^{-5} — 10^{-6} $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) 高 1—2 个数量级^[16–18], 导致阴

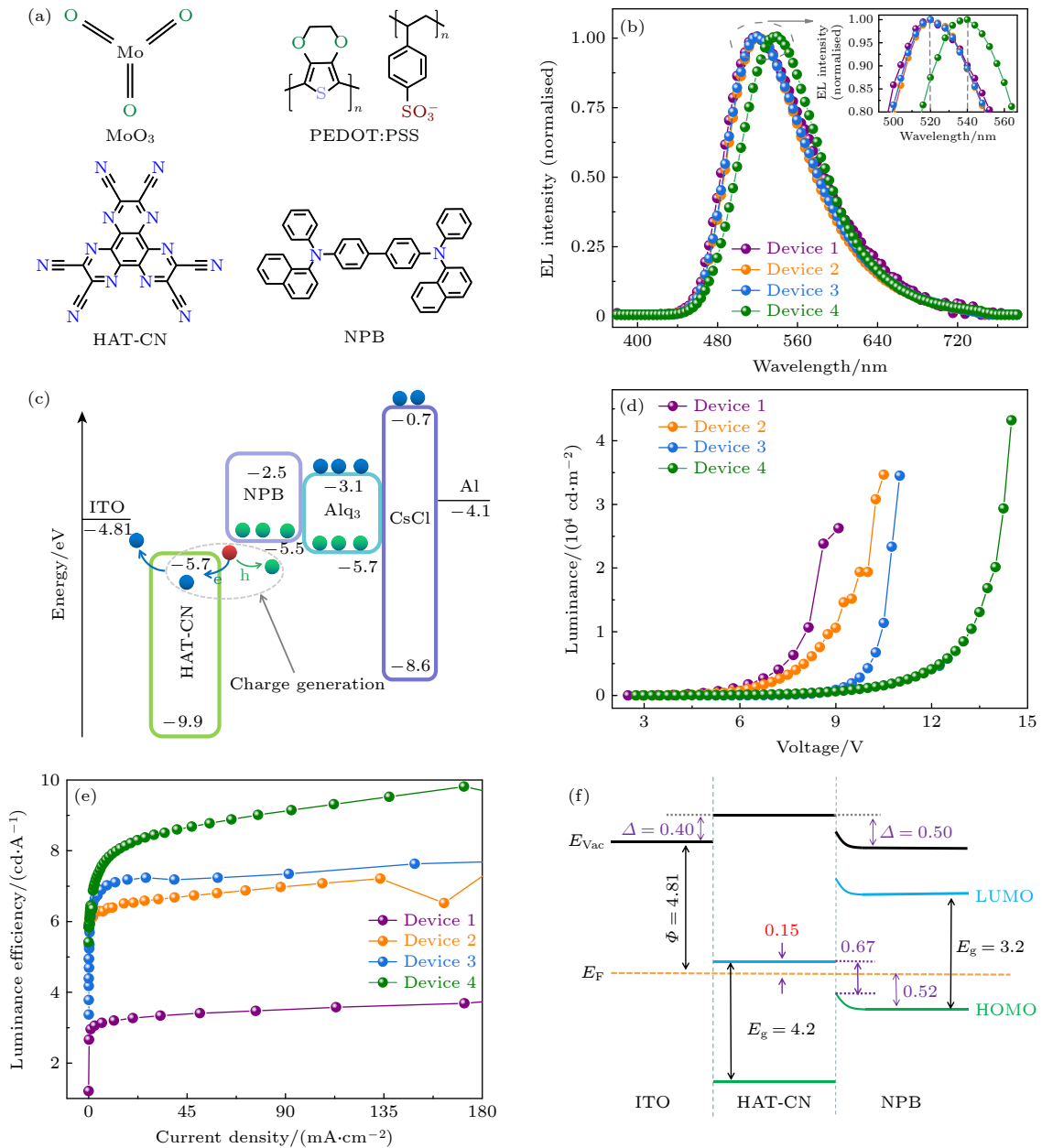


图 1 (a) MoO_3 , PEDOT:PSS, HAT-CN, NPB 分子结构; (b) 器件 1—4 的归一化电致发光谱图, 插图为发光峰局部放大图; (c) 器件 4 的器件结构图能级及电荷产生原理图; (d) 器件 1—4 的亮度-电压曲线; (e) 器件 1—4 的电流效率-电流密度曲线; (f) 器件 4 的界面 ITO/HAT-CN/NPB 能级排列图^[4]

Fig. 1. (a) Molecular structure of MoO_3 , PEDOT:PSS, HAT-CN, NPB; (b) normalized EL spectra of devices 1—4, illustrated as local magnification of luminous peaks; (c) device structure diagram and charge generation schematic diagram of device 4; (d) luminance-voltage curves of devices 1—4; (e) current efficiency-current density curves of devices 1—4; (f) ITO/HAT-CN/NPB energy level arrangement diagram at the interface of device 4^[4].

极产生的部分电子不能到达发光层,使 NPB/Alq₃ 界面的电子-空穴对 (electron-hole pair) 浓度更加不平衡. 并且 MoO₃, PEDOT:PSS 的引入使得空穴注入能力更强,电子和空穴数量更加悬殊,器件内空穴成为多子,为 TQI 创造一个有利的反应条件. 从图 1(d) 和图 1(e) 可清晰看出,器件 4 的亮度和发光效率分别高达 43210 cd/m², 9.8 cd/A, 明显高于器件 1—3. 虽然 HAT-CN 有较高电离能 9.9 eV, 其最高占据分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 与电极的 E_F 之间的直接空穴注入势垒高达 4.05 eV. 由于 HAT-CN 含有 6 个吸电子官能团 C≡N, 使其具备高电子亲和性, 因而 LUMO 与 E_F 非常接近, 导致 HAT-CN/NPB 界面产生的电子很容易通过 HAT-CN 的 LUMO 提取到阳极的 E_F 中^[19]. 为理解 HAT-CN/NPB 界面产生电荷的原理, 综合文献 [4] 的数据, 构建了图 1(f) 中 HAT-CN/NPB 薄膜界面的能级排列. 从图 1(f) 可看出此界面为反堆栈结构, 产生该排列是由于 HAT-CN 的强吸电子特性引起的界面偶极子. 从能级图可看出, NPB 异质结的 HOMO 固定在 E_F 以下的 0.52 eV 处. HAT-CN 的光学带隙为 4.2 eV, 其 LUMO 能级仅比 E_F 高 0.15 eV, 可通过计算得到 HAT-CN 的 LUMO 和 NPB 的 HOMO 之间的能量偏移确定的电荷生成势垒仅为 0.67 eV, 从而在 HAT-CN/NPB 界面形成 P-N 结, 并伴随产生一个内建电场. HAT-CN/NPB 界面形成电荷产生层发生电荷转移, 从而产生载流子^[20]. 最终, 电子通过 HAT-CN 的 LUMO 提取到 ITO 的 E_F 中, 空穴注入到传输层中. HAT-CN 的 LUMO 能级很低, 与 NPB 之间 LUMO 能级差形成较大的阶梯, 但因 HAT-CN 具有体电荷转移特性, HAT-CN 的费米能级与导带相邻, NPB 的费米能级与 HOMO 能级相邻, 因此界面间的空穴注入势垒仅为 0.67 eV, 使得界面之间的载流子极易传输形成载流子阶梯效应^[5]. 此效应不仅利于调节界面处能级排列, 产生界面偶极层, 减小空穴传输势垒, 而且还能有效调控 T 激子的解离和散射.

3.2 器件 4 中载流子阶梯效应对磁效应的影响

为揭示器件 4 光电性能最佳的原因, 对其内部微观机制进行深入探究. 图 2(a) 显示器件 4 在外加磁场下 MC 和 MEL 的表现曲线, 在相同电压

下, MEL 的强度比 MC 大. 由于在器件亮度施加电压后, 当电子和空穴之间的距离接近于库仑半径时, 会形成极化子对 (polaron pair, PP₁ 或 PP_{3±}⁰), 极化子对都会经历两个动态衰变过程: 第 1 种是形成紧密结合激子态 (S 激子或 T 激子) 的复合, 这部分激发态则会全部进行退激辐射, 对器件的发光产生贡献; 第 2 种是被分离成单独的电荷, 分离的电荷可能通过重组形成原始极化子对, 也会完全解离为自由电荷载流子, 对器件的电流增加产生贡献. 因此, 重组形成激发态的发射衰变概率为 1, 而分离极化子配对的解离概率由于不可忽略的重组概率而显著小于 1, 导致在同电压下 MEL 比 MC 大^[21]. 从图 2(a) 还可看出 MEL 未表现出符号反转的行为, 而 MC 在 0 mT < |B| < 6 mT 范围内表现出典型的符号反转. 从图 2(b) 可看出, 器件的 MC 在小磁场 B_{hf} 为 ±6 mT 时出现“W”线性, 造成此线性有以下 4 种推测: 1) 双极化子模型^[22], 当 Alq₃ 器件由单极注入转变为双极注入则会出现正负值的转变, 但本次实验均在器件启亮后进行测试, 因此全部为双极电荷注入. 2) TQI 的解离过程. 解离通道磁电导通常随指纹线宽的缓慢变化, 且指纹线宽在 T 激子的零场分裂数量级 (从几十 mT 到几百 mT)^[23]. 由图 2(b) 可知指纹线宽仅为 6.8 mT, 无法发生解离. 3) 单重态激子裂变 (singlet exciton fission, SF), 在 Alq₃ 型发光器件中单线态和三线态的能量分别为 $E_S = 2.8$ eV, $E_T = 2.0$ eV^[24], ΔE_{ST} 很小不足以发生 SF 过程. 4) 电子-空穴对模型^[25]. 电子-空穴对在 PP 的形成中是自旋依赖. 载流子能作用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: $B_{tot} = B + B_{hf}$, 其中 B_{hf} 服从三维的高斯分布^[26]. 总的自旋哈密顿量为

$$H = g\mu_B(S_\alpha B_{\alpha,tot} + S_\beta B_{\beta,tot}), \quad (1)$$

其中 g 表示极化子的 g 因子, μ_B 表示玻尔磁子, α 表示电子, β 表示空穴, S 表示载流子的自旋算符, 电子自旋与空穴自旋在 B_{hf} 中做拉莫进动, 因两者的进动频率不同, 会引起电子-空穴对在 S 激子与 T 激子态间的转化 (两种自旋态的混合). 当有外加磁场时, B_{tot} 先增大载流子自旋的进动频率, 使得电子-空穴对从 S → T 的转化加剧. 磁场 $|B| > 6$ mT 后, 外加磁场的影响迅速超过 B_{hf} , 电子和空穴在 B_{tot} 中的进动频率趋于一致, 从而又抑制电子-空穴对从 S → T 的转化, 由此导致器件的 MC 在

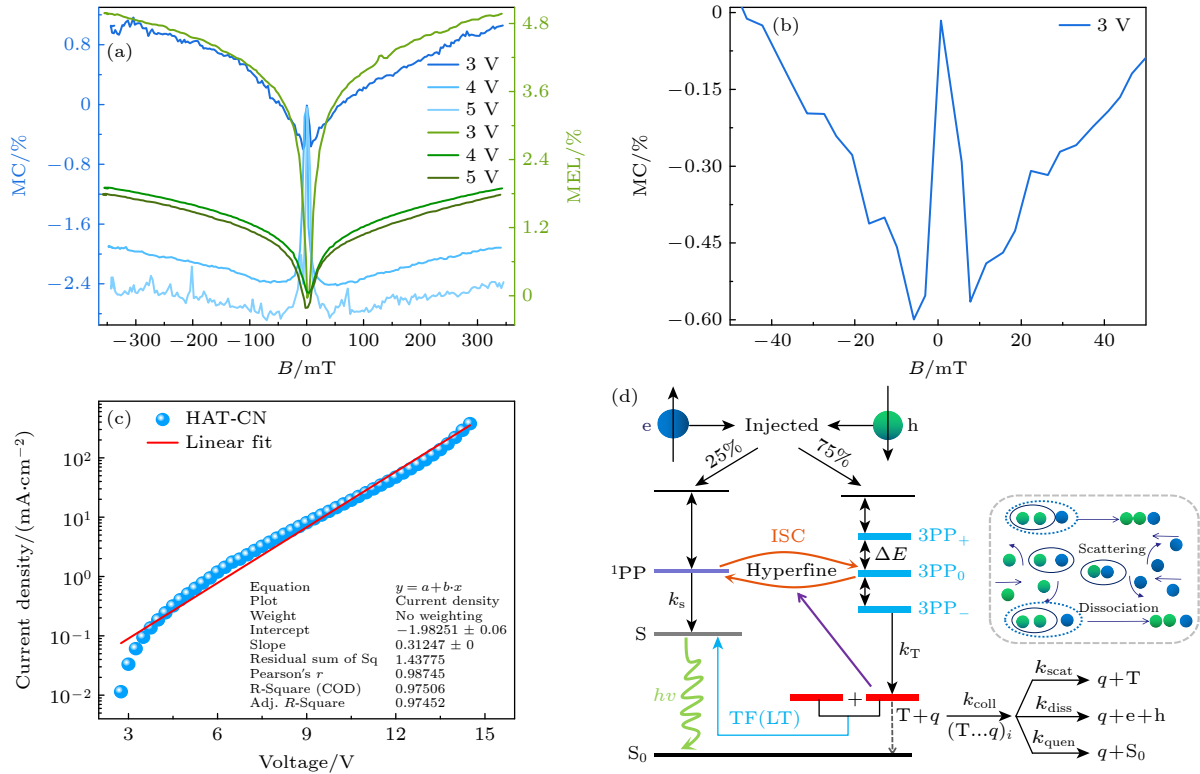


图 2 常温时器件 4 的磁效应 (a) 3—5 V 时的 MC(蓝色系曲线), MEL(绿色系曲线); (b) 3 V 时 0 mT < |B| < 50 mT 范围内 MC 曲线; (c) 电流密度-电压线性拟合曲线; (d) 内部微观机制反应原理; 其中 TF(LT) 表示低温条件时发生三线态-三线态激子湮灭过程; q 为电荷; ΔE 为能极差; S_0 为基态; ^1PP 和 ^3PP 分别为单线态极化子和三线态极化子; k_{coll} 为三线态激子和电荷相遇的速率常数; k_{scat} , k_{diss} , k_{quen} 分别为散射通道、解离通道和淬灭通道的速率常数.

Fig. 2. Magneto-effect of device 4 at room temperature: (a) MC (blue curve) and MEL (green curve) at 3–5 V; (b) the MC curve within the scope of 0 mT < |B| < 50 mT at 3 V; (c) linear fitting curve of current density-voltage; (d) reaction principle of internal microscopic mechanism. TF(LT) represents the triplet-triplet exciton annihilation process at low temperature. q is the charge. ΔE is the energy range. S_0 is the ground state. ^1PP and ^3PP are singlet polaron and triplet polaron respectively. k_{coll} is the rate constant at which triplet exciton and charge meet. k_{scat} , k_{diss} and k_{quen} are the rate constants of scattering channel, dissociation channel and quenching channel, respectively.

± 6 mT 出现如图的“W”线性^[27]. 随电压增大至 3 V 以上, 外加磁场继续增强 ($6 \text{ mT} < |B| < 40 \text{ mT}$), 如图 2(a) 所示, MC 曲线上升, 但仍然为负值. 是由于从图 2(c) 可看出器件 4 的电流密度-电压曲线拟合出的斜率小于 2, 表现出自由空间电荷限制电流 (space-charge-limited, SCLC)^[28], 说明器件不是注入受限. HAT-CN/NPB 界面附近区域聚集大量的电荷形成载流子阶梯效应, 且注入是空间电荷限制的过程, 提高 HAT-CN 的空穴注入效率. 如图 2(d), 当注入的电荷形成激子后, T 激子会与自由电荷碰撞并将其能量传递给被困极化子, 通过释放被困极化子来增加自由极化子密度, 这部分 T 激子会与自由载流子发生反应, 产生激子-电荷反应: 三重态激子被空穴解离成自由电荷、电子和空穴, 而磁场会抑制解离通道的速率常数, 电荷密度也将降低, 导致器件 4 的传导电流减少, 因此

MC 曲线在磁场范围内 ($6 \text{ mT} < |B| < 40 \text{ mT}$) 为负值. 上述由 TQI 机制引起的实验结果, 可以在三重态激子自旋哈密顿量的基础上得以验证^[29]:

$$\hat{H} = g\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + D S_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2), \quad (2)$$

其中 \mathbf{S} 为载流子的自旋算符; S_x , S_y , S_z 为不同方向的自旋状态; 第一项表示外磁场引起的塞曼场分裂相互作用, 其余项描述了零场劈裂, D 和 E 是零场参数. 最大反应速率发生在零场, 在 Alq_3 中, 测得零场劈裂参数为 $|E| \approx 0.011 \text{ cm}^{-1}$ (对应磁场约为 12 mT) 和 $|D| \approx 0.063 \text{ cm}^{-1}$ (对应磁场约为 68 mT)^[30], 当 T 激子塞曼劈裂大大超过零场劈裂时, 磁场诱导抑制饱和, 激发态的解离速率会影响 MC 曲线的线形. 当磁场在 $40 \text{ mT} < |B| < 350 \text{ mT}$ 范围, MC 曲线不断上升, 未有饱和之势. 是因 T 激子有较长的寿命与载流子充分接触反应, 在外加电压和磁场

增大的过程中 T 激子对自由极化子造成散射, 降低电荷的迁移率, 而外磁场减弱自由电荷受到的散射作用, 迁移率变大, 器件传导电流增大. 经以上推论, 低磁场 ($0 \text{ mT} < |B| < 6 \text{ mT}$) 范围 MC 出现“W”线性可归因于 EHPs 模型中磁场对超细场诱导的电荷对自旋混合的抑制所产生, 磁场在 ($6 \text{ mT} < |B| < 40 \text{ mT}$) 范围, 因载流子阶梯效应的作用下, 空穴载流子其密度的增加, T 激子被空穴解离为自由电荷; 高磁场 ($40 \text{ mT} < |B| < 350 \text{ mT}$) 范围, 是 T 激子对自由极化子造成散射.

3.3 拟合验证不同空穴注入层对器件磁电导的影响

为解释器件 1—3 与器件 4 是否具有相同的磁电导, 并验证器件 4 在 $0 \text{ mT} < |B| < 6 \text{ mT}$ 为何种微观机制. 采用拟合的实验手段进行研究, 图 3(a)—(d) 为在室温下 4 个器件在电压为 6 V 时 MC 和 MEL 随磁场变化的曲线和拟合曲线. 可以看出, 所

有器件 1—4 的 MC 曲线均由两部分组成: $0 \text{ mT} < |B| < 6 \text{ mT}$ 和 $6 \text{ mT} < |B| < 350 \text{ mT}$. 尽管器件 1—4 在 $6 \text{ mT} < |B| < 350 \text{ mT}$ 都展现出随磁场的增大 MC 也随之上升, 但器件 1—3 与器件 4 在 $0 \text{ mT} < |B| < 6 \text{ mT}$ 的 MC 曲线却呈现出截然相反的变化: 即在 $0 \text{ mT} < |B| < 6 \text{ mT}$ 磁场范围内器件 1—3 的 MC 随着磁场增大其迅速增加, 而器件 4 的 MC 曲线却随着磁场增大反而急速减小. 由文献 [31] 可知, 器件 1—3 在 $0 \text{ mT} < |B| < 6 \text{ mT}$ 对应的 MC 曲线是源于磁场 B 抑制极化子对间的系间窜越 (inter-system crossing, ISC). 即当注入的电子和空穴在 AlQ_3 的发光层中重组时, 氢原子核的自旋间会对载流子自旋产生影响, 因此分子间电子-空穴对之间产生单线态极化子对和三线态极化子对 (PP_1 和 $\text{PP}_{3\pm}^0$) 通过 ISC ($\text{PP}_1 \rightarrow \text{PP}_{3\pm}^0$) 过程进行转化. 因电子和空穴在库仑力的作用下, 它们将迅速演化为 S 激子和 T 激子 ($\text{PP}_1 \rightarrow \text{S}$ 和 $\text{PP}_3 \rightarrow \text{T}$), 外加磁场抑制 $\text{PP}_1 \rightarrow \text{S}$ 的形成, 使得

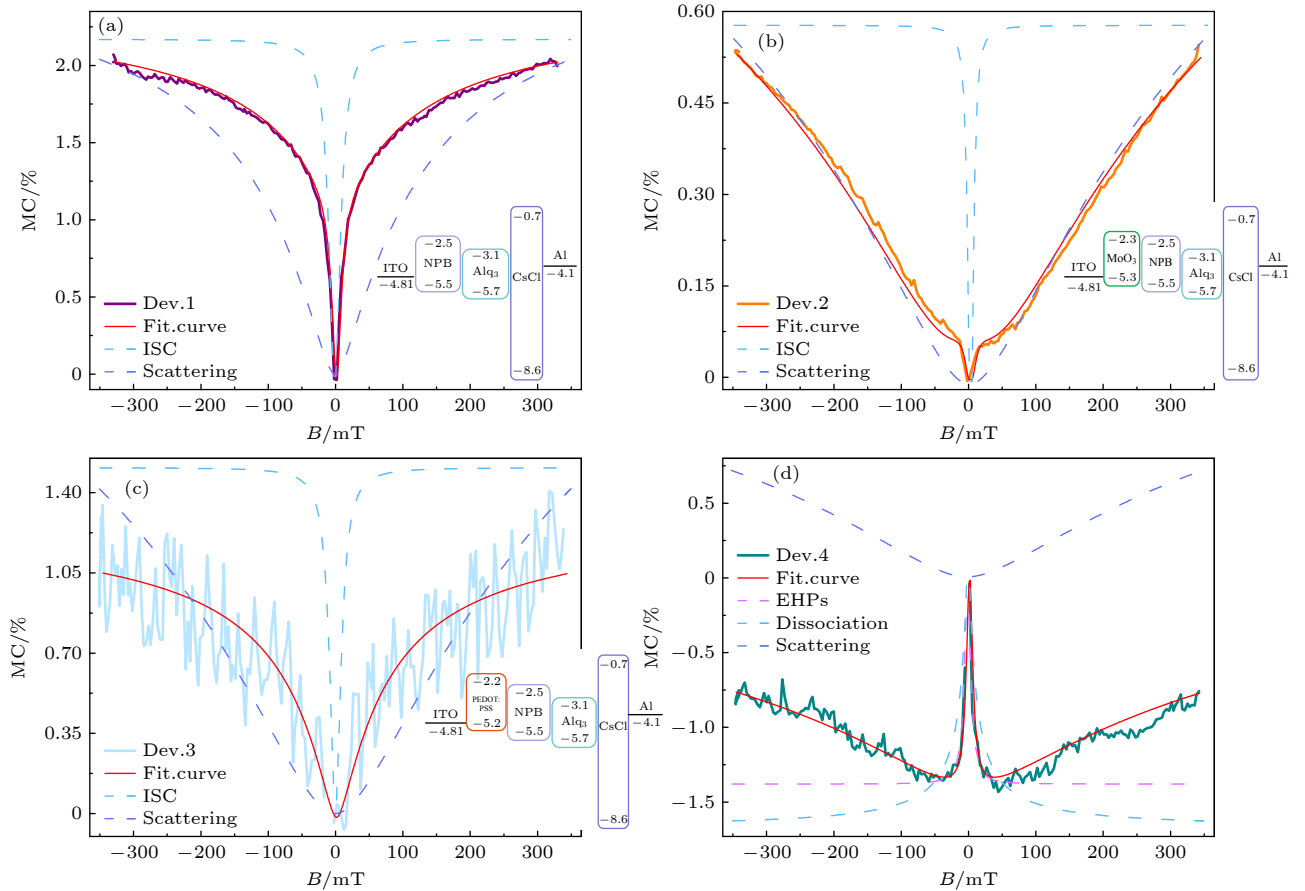


图 3 (a)—(d) 器件 1—4 在偏置电压为 6 V 时的 MC 实验曲线及拟合曲线; (a)—(c) 插图分别为器件 1—3 的结构及能级图
 Fig. 3. MC experimental curves and fitting curves of (a)—(d) devices 1—4 when the bias voltage is 6 V; (a)—(c) illustrations are the structure and energy level diagrams of devices 1—3 respectively.

PP₁, S 激子数量增多, 导致器件的传导电流增大, 如图 2(d). 器件 1—3 在 6 mT < |B| < 350 mT 对应的 MC 曲线, 是由于过量自由电荷在迁移过程中与 T 激子发生散射, 降低电荷的迁移速率, 并抑制 S 激子在荧光层中的扩散, 而外加磁场抑制该散射过程, 增大传导电流, 产生正 MC 效应 [32]. 而器件 4 的 MC 在整个磁场范围 0 mT < |B| < 350 mT 内并不能用 ISC 和散射来对其进行解释. 据文献 [33,34] 可知, 通过使用 Lorentzian 函数和 non-Lorentzian 函数可分别拟合 ISC 和 TQI 过程产生的 MC 曲线. 因此, 可采用图 3(a)—(d) 中器件 1—4 的实验曲线进行拟合, 公式如下:

$$MC = a_{ISC} \frac{B^2}{|B|^2 + B_{ISC}^2} + a_{scat} \frac{B^2}{(|B| + B_{scat})^2}, \quad (3)$$

$$MC = b_{hf} \frac{B^2}{|B|^2 + B_{hf}^2} + b_{diss} \frac{B^2}{(|B| + B_{diss})^2} + b_{scat} \frac{B^2}{(|B| + B_{scat})^2}, \quad (4)$$

(3) 式中第 1 项是 Lorentzian 公式用于拟合 ISC, 第 2 项是 non-Lorentzian 公式用于拟合散射. 此外, B 表示外加磁场, B_{ISC} , B_{scat} 分别为高场和低场的特征磁场; a_{ISC} , a_{scat} 为拟合系数, 分别表示低场和高场的反应强度. 使用 (3) 式, 器件 1—3 均可被完美拟合, 说明器件 1—3 在 0 mT < |B| < 6 mT 内因磁场抑制 ISC, 使 MC 快速上升, 而在 6 mT < |B| < 350 mT 的 MC 效应则是因 TQI 的散射过程所引起. 但 (3) 式对器件 4 并不适用, 因为器件 4 内存在不同 T 激子与电子、空穴之间的作用. 图 3(d) 中实线为两个 non-Lorentzian 的拟合曲线, 在 (4) 式中, b_{hf} , b_{diss} , b_{scat} 为拟合系数, 分别表示超精细相互作用、解离和散射的反应强度; B_{hf} , B_{diss} , B_{scat} 分别表示超精细场、解离和散射的特征磁场, 器件 4 中 $B_{hf} = 5.8$ mT, $B_{diss} = 40$ mT, $B_{scat} = 220$ mT, 对应于 $b_{hf} = -2.02$, $b_{diss} = 1.64$, $b_{scat} = 0.01$. 可明显看出存在 3 个特征磁场, $B_{hf} = 5.8$ mT 是超精细场, $B_{scat} = 220$ mT 是自由电荷与激发态发生散射所产生, $B_{diss} = 40$ mT 是三重态激子被空穴解离成自由电荷. 由此推论出器件 4 中 MC 来源于电子-空穴对, 在 6 V 的偏压下拟合的结果 $B_{hf} = 5.8$ mT, 这与 HFI 耦合作用力的大小相匹配. 因此, 可以推断导致 HAT-CN 器件 MC 的来源确实与 HFI 有关. 并且, 从上述实验结果可

知, 器件 1—4 结构相似, 唯有空穴注入层不同, 但却呈现出明显差异的 MC 特征曲线. 器件 1—3 在 6 mT < |B| < 350 mT 磁场范围内散射通道占为主导, 但是散射过程越强, 即载流子传输速率越慢, 这不利于激发态的形成和器件的发光; 而器件 4 中有载流子阶梯效应的存在, 提高了空穴的注入效率, 使得在 6 mT < |B| < 40 mT 范围内解离对其调控, 而在 6 mT < |B| < 40 mT 范围内散射对其调控, 并且从拟合系数 $b_{diss} = 1.64$, $b_{scat} = 0.01$ 可看出, 解离的强度大于散射. 器件 4 的发光亮度及效率都优于其余 3 块器件, 因此解离越强更有利于发光. 这就为设计 OLEDs 器件时需要兼顾发光与电荷注入, 寻求两者最匹配的结构提供了较好的参照.

3.4 变温及载流子阶梯效应强度对磁电导的调控

工作温度对有机发光器件中半导体内载流子的传输速率和激子的寿命有不可忽视的影响 [35], 因此温度对器件的 MC 将会产生显著的影响, 研究不同工作温度下器件的 MC 可揭示更多有关三线态激子与电荷相互作用的机制. 从图 4(d) 可看出, 器件在不同温度下, 整个线型都呈现较好的 $I \propto V^m$ 函数关系, 是典型的二极管整流特性和载流子传输特性. 图 4(a)—(c) 是展示器件 4 在 300, 195, 95 K 三个温度下施加不同注入电流的 MC 曲线. 室温下器件的 MC 在 0 mT < |B| < 40 mT 磁场范围表现为下降的线性, 在 40 mT < |B| < 350 mT 磁场范围内表现为未有饱和之势地上升, 随温度进一步降低, MC 在 40 mT < |B| < 350 mT 磁场范围上升部分逐渐减弱, 直至 195 K 时上升部分消失, 只存在随磁场的增大而 MC 曲线趋于平缓的部分 (图 4(a)—(c)). 且可看出当温度从 300 K 降至 195, 95 K 后, 器件 4 的 MC 在整个磁场范围内均为负 MC, 是因外加磁场会干扰自旋相互作用, 降低 TQI 的速率, 进而产生负 MC. 低温条件下, T 激子的寿命随温度降低而增长, 所以 T 激子浓度随温度的降低而增大. 降温至 195, 95 K 后 MC 在 40 mT < |B| < 350 mT 磁场范围内只可看出解离通道的存在, 是因外加磁场能有效削弱 T 激子与载流子之间的电荷反应 TQI, T 激子的电子和空穴分离, 导致 T 激子流向阴极, 并加强激子注入载流子. 综上所述, 改变温度并不能直接调控

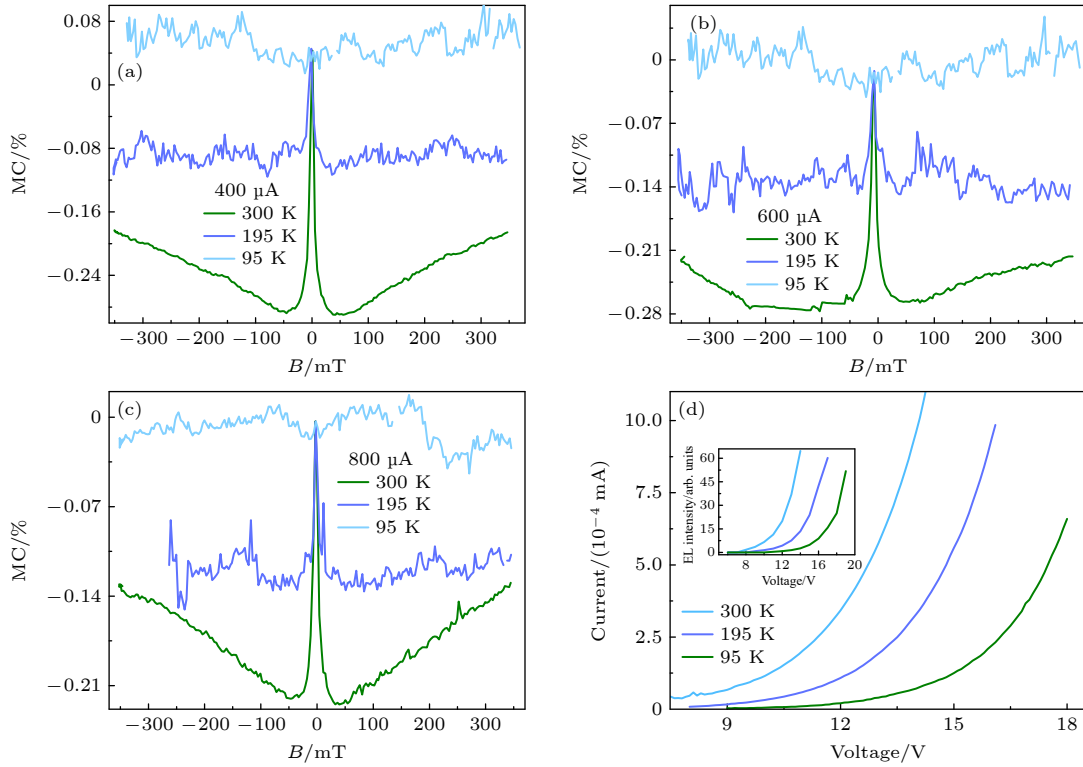


图 4 在 300, 195, 95 K 下, (a)—(c) 注入电流强度分为 400, 600, 800 μA 时器件 4 的 MC 曲线; (d) 电流-电压曲线, 插图为亮度-电压曲线

Fig. 4. (a)—(c) MC curves of device 4 at 300, 195, 95 K with current of 400, 600, 800 μA ; (d) current-voltage curves, where the inset shows the lightness-voltage curve.

TQI 的散射和解离, 只能延长 T 激子的寿命和调控 T 激子的浓度. 为进一步理解载流子阶梯效应强度对器件 MC 其符号的影响, 又制备了厚度分别为 10, 15, 20 nm 的 HAT-CN 作为空穴注入层去探究器件内部自旋混合过程.

从图 5(f) 效率图可看出, 随着 HAT-CN 的厚度增大, 其对应发光效率逐渐降低. 因 HAT-CN/NPB 异质结界面上载流子阶梯效应过强, 则注入器件的载流子发生积累进而激发淬灭, 不利于提高载流子传输效率; 且载流子阶梯效应强度对器件磁电导的影响也较为显著. 从图 5(a)—(d) 可明显看出, 电压为 3 V 和 4 V 时, 磁场在 200 mT 处 HAT-CN 为 10—20 nm 时器件的 MC 为正, 随电压进一步增强, 其符号会随之发生翻转; 而 HAT-CN 为 5 nm 时器件在 4 V 其 MC 即变为负值. 如图 5(e) 所示, 除 HAT-CN 为 5 nm 器件外, 其余器件在偏置电压为 5 V 时正负值开始发生反转. 针对以上, 电压强度对 MC 正负符号的影响可进行定性分析. 对于 SCLC 的有机半导体来说, 器件中同时存在电子和空穴, 其 MC 的表达式为 [36]

$$\text{MC}_{B(\infty)} = C \frac{q_T}{K_T + q_T} (K_S \gg K_T), \quad (5)$$

$$\text{MC}_{B(\infty)} = -C \frac{(q_S - q_T)^2}{4(K + q_T)(2K + q_S + q_T)} (K_S \approx K_T = K), \quad (6)$$

$$\text{MC}_{B(\infty)} = C \frac{q_S}{3(K_T + q_T)} (K_S \ll K_T), \quad (7)$$

其中, K_T , K_S 分别为电子-空穴对形成 T 激子和 S 激子的速率; q_T , q_S 分别为 T 激子和 S 激子的解离率, C 是与带隙相关的常数, K 为玻尔兹曼常数. 随着 K_S/K_T 的变化, MC 的符号会发生转变 [36]. HAT-CN 与 NPB 间形成 P-N 结, 在两者界面附近存在势垒, 势垒区存在空间电荷, 并在势垒区中产生出相应的内建电场, 空间电荷区的载流子漂移电流要受到相应空间电荷的限制, 外加正偏压较小时 $K_S \gg K_T$, K_S/K_T 的值小于 1, 重组比相对较大, 会形成正 MC. Ern 和 Merrifield 认为 [37], 在器件内 T 激子与顺磁中心相互作用 (如自由载流子), 此相互作用可导致 T 激子的淬灭或自由载流子的散射, 这两种情况均会导致载流子迁移率的降低, 反应可以写成: $T + D_{\pm 1/2} \xrightarrow{K_1} (T \cdots D_{\pm 1/2})$

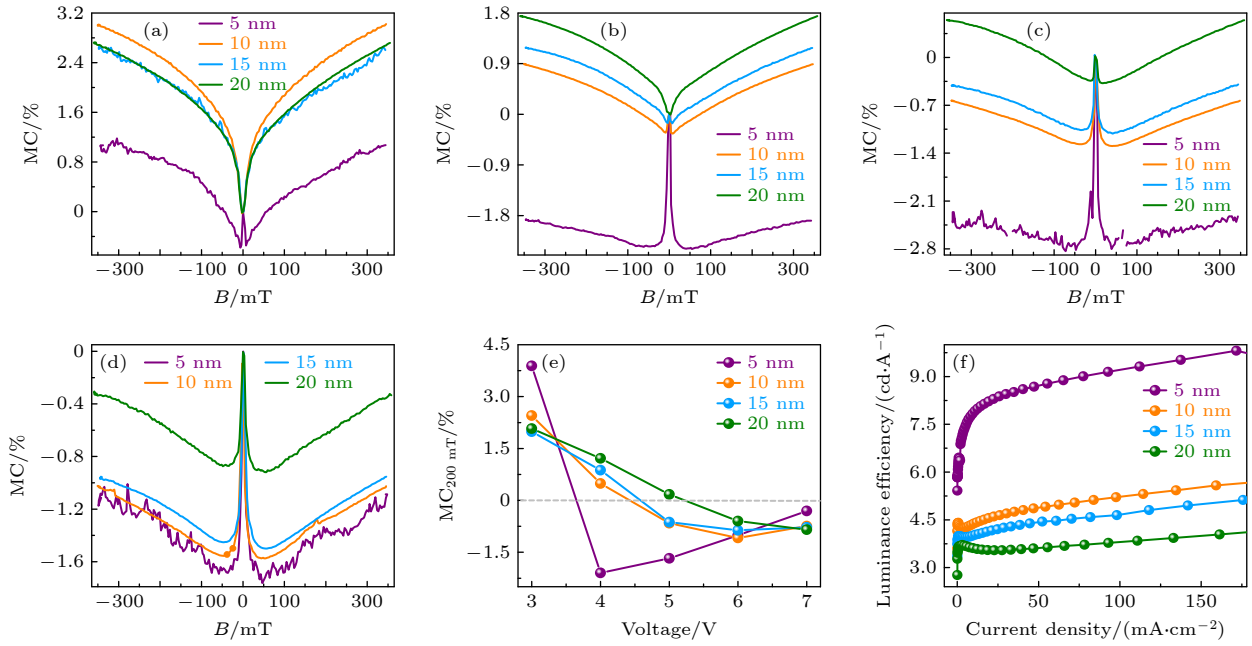


图 5 (a)—(d) HAT-CN 厚度为 5—20 nm 时, 电压为 3, 4, 5, 6 V 下的 MC 图; (e) 磁场为 200 mT 时, 不同偏压下的 MC 曲线; (f) 4 类器件的效率比较图

Fig. 5. (a)—(d) MC diagram with the voltage of 3, 4, 5, 6 V when the thickness of HAT-CN is 5—20 nm; (e) MC curves with a magnetic field of 200 mT and different bias voltages; (f) efficiency comparison diagram of four types of devices.

$\frac{K_2}{K_1} \rightarrow D_{\pm 1/2} + S_0^*$, 其中 $D_{\pm 1/2}$ 为自旋 $\pm \frac{1}{2}$ 顺磁中心, $(T \cdots D_{\pm 1/2})$ 为对态, T 为三线态, S_0^* 为激发态单线态, K_1 和 K_2 分别为散射和淬灭的速率常数. 根据该机理, 增强载流子阶梯效应, 会降低 T 激子浓度, 增大器件内自由载流子的迁移率, 从而增大电流, 这即是载流子阶梯效应强度过大观测到正 MC 的原因. 随外加电压增大 $K_S \approx K_T = K$, 此时 K_S/K_T 趋近于 1, 会形成负 MC. 根据 Fowler-Nordheim 理论及半导体能带理论^[38,39], 外部施加电压会使金属电极和半导体之间形成界面能带, 从而形成隧穿势垒, 更有利于载流子的注入. 在电压的作用下, 载流子阶梯效应产生的载流子一部分电子朝向 ITO 迁移, 一部分空穴向 NPB 迁移, 致使有部分电子未复合利用, 产生大量剩余的电子, 此时器件中有一定量 T 激子的存在, T 激子与电子发生相互作用, 两者作用后解离成二次载流子贡献于总电流中, 即 $T + Q \rightarrow e + h + Q$. 当施加磁场后, $S \rightarrow T$ 转换受到抑制, 从而 T 激子的数量减少, 最终二次载流子的数目较少, 导致总电流变小, 出现负 MC. 因此, 当器件启亮后 HAT-CN 为 5 nm 时, HAT-CN/NPB 界面更容易产生载流子阶梯效应且容易转变为负 MC, 随 HAT-CN 厚度增大, 载流子阶梯效应增强而解离强度越来越弱, 会造成大量载流子

发生散射不利于电荷的传输; 随外加电压增大, T 激子浓度越高导致解离过程越强, 磁场抑制越多的解离反应, 导致负 MC 下降幅度增大.

4 结 论

本文制备 3 种不同的激子型 OLED, 发现采用 HAT-CN 作为 HIL 时, 会产生载流子阶梯效应, 通过指纹式工具磁效应对载流子阶梯效应调控 OLED 三线态激子的解离和散射等内部微观机制进行研究. 研究表明, 器件内部存在超精细、解离、散射三个不同的特征磁场, 通过 Lorentzian 和 Non-Lorentzian 函数对 MC 进行拟合分析得以验证, 超精细特征磁场来源于磁场对超细场诱导的电荷对自旋混合的抑制, 随着磁场增强 HAT-CN/NPB 产生载流子阶梯效应, 激发态解离出二次载流子, 有利于形成激发态和器件光电性能的提升. 而载流子阶梯效应过强, 则会导致注入电荷大量积累, 降低 T 激子浓度, 自由载流子与 T 激子发生散射, 降低器件内载流子的迁移率. 在低温下, 器件内部 T 激子寿命延长, 外加磁场减弱 TQI 反应速率, 产生负 MC. 改变 HIL 厚度对 MC 曲线进行定性分析发现: MC 由 K_S/K_T (重组速率比) 调制, 电压较小时 $K_S \gg K_T$, 重组比相对较大, 产生正

MC; 随电压增大 $K_S \approx K_T = K$, 此时 K_S/K_T 趋近于 1, 出现负 MC. 本工作有助于加深对 TQI 过程的科学认知, 进一步理解 OLED 器件的内部微观机制, 并有助于拓展对有机半导体材料中载流子输运性质、激发态间作用机理的认识.

参考文献

- [1] Yuan J K, Dai Y F, Sun Q, Qiao X F, Yang D Z, Chen J S, Ma D G 2019 *Semicond. Sci. Technol.* **34** 105010
- [2] Chang Q, Lü Z Y, Yin Y H, Xiao J, Wang J L 2022 *Displays* **75** 102306
- [3] Oh E, Park S, Jeong J, Kang J S, Lee H, Yi Y 2017 *Chem. Phys.* **668** 64
- [4] Liu Z Y, Wei P C, Bin Z Y, Wang X W, Zhang D D, Duan L 2021 *Sci. China Mater.* **64** 3124
- [5] Park H G, Park S G 2019 *Coatings* **9** 648
- [6] Chen Y B, Jia W Y, Xiang J, Yuan D, Chen Q S, Chen L X, Xiong Z H 2016 *Org. Electron.* **39** 207
- [7] Hu B, Yue W 2003 *Nat. Mater.* **6** 985
- [8] Desai P, Shakya P, Kreouzis T, Gillin W P, Morley N A, Gibbs M R J 2007 *Phys. Rev. B* **75** 094423
- [9] Shao M, Yan L, Li M X, Llia I, Hu B 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 1330
- [10] Park C H, Kang S W, Jung S G, Lee J D, Park Y W, Ju B K 2021 *Sci. Rep.* **11** 3430
- [11] Wu F J, Zhao X, Zhu H Q, Tang X T, Ning Y R, Chen J, Chen X L, Xiong Z H 2022 *ACS Photonics* **9** 2713
- [12] Mischok A, Hillebrandt S, Kwon S, Cather M C 2023 *Nat. Photonics* **17** 393
- [13] Niu L B, Zhong Y, Chen L J, Zhang Q M, Guan Y X 2020 *Org. Electron.* **87** 105971
- [14] Wang H Y, Ning Y R, Wu F J, Zhao Q, Chen J, Zhu H Q, Wei F X, Wu Y T, Xiong Z H 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 217201 (in Chinese) [王辉耀, 宁亚茹, 吴凤娇, 赵茜, 陈敬, 朱洪强, 魏福贤, 吴雨廷, 熊祖洪 2022 物理学报 **71** 217201]
- [15] Huh J S, Sung M J, Kwon S K, Kim Y H, Kim J J 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2100967
- [16] Deng Z B, Lee S T, Webb D P, Chan Y C, Gambling W A 1999 *Synth. Met.* **107** 107
- [17] Kepler R G, Beeson P M, Jacobs S J, Anderson R A, Sinclair M B, Valencia V S, Cahill P A 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 3618
- [18] Chen B J, Lai W Y, Gao Z Q, Lee C S, Lee S T, Gambling W A 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 4010
- [19] Lee H, Cho S W, Yi Y 2016 *Curr. Appl. Phys.* **16** 1533
- [20] Ding L, Sun Y Q, Chen H, Zu F S, Wang Z K, Liao L S 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 10403
- [21] Weng Z C, Gillin W P, Kreouzis T 2019 *Sci. Rep.* **9** 3439
- [22] Van Eersel, H, Bobbert P S, Janssen R A J, Coehoorn R 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 163102
- [23] Hu B, Yan L, Shao M 2009 *Adv. Mater.* **21** 1500
- [24] Bi H, Huo C Y, Song X X, Li Z Q, Tang H N, Griesse-Nascimento S, Huang K C, Cheng J X, Nienhaus L, Bawendi M G, Lin H Y G, Wang Y, Saikin S K 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 9364
- [25] Hayashi H, Sakaguchi Y, Wakasa M 2001 *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **74** 773
- [26] Kersten S P, Schellekens A J, Koopmans B, Bobbert P A 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 197402
- [27] Jia W Y, Zhang Q M, Chen L J, Ling Y Z, Liu H, Lu C L, Chen P, Xiong Z H 2015 *Org. Electron.* **22** 210
- [28] Mark P, Helfrich W 1962 *J. Appl. Phys.* **33** 205
- [29] Wohlgenannt M, Vardeny Z V 2003 *J. Phys-condens. Mat.* **15** R83
- [30] Gärditz C, Mückel A G, Cölle M 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 104507
- [31] Tang X T, Hu Y Q, Jia W Y, Pan R H, Deng J Q, He Z H, Xiong Z H 2018 *ACS Appl. Mater. Inter.* **10** 1948
- [32] Zhang Q M, Chen L J, Jia W Y, Lei Y L, Xiong Z H 2016 *Org. Electron.* **39** 318
- [33] Obolda A, Peng Q M, He C Y, Zhang T, Ren J J, Ma H W, Shuai Z G, Li F 2016 *Adv. Mater.* **28** 4740
- [34] Tsai K W, Lee T H, Wu J H, Jhou J Y, Huang W S, Hsieh S N, Wen T C, Guo T F, Huang, J C A 2013 *Org. Electron.* **14** 1376
- [35] Ning Y R, Zhao Q, Tang X T, Chen J, Wu F J, Jia W Y, Chen X L, Xiong Z H 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 087201 (in Chinese) [宁亚茹, 赵茜, 汤仙童, 陈敬, 吴凤娇, 贾伟尧, 陈晓莉, 熊祖洪 2022 物理学报 **71** 087201]
- [36] Yuan P S, Qiao X F, Yan D H, Ma D G 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 1035
- [37] Ern V, Merrifield R E 1968 *Phys. Rev. Lett.* **21** 609
- [38] Zhang Z, Yates Jr J T 2012 *Chem. Rev.* **112** 5520
- [39] Jensen K L 2003 *J. Vac. Sci. Technol. B.* **21** 1528

Carrier ladder effect regulated dissociation and scattering of triplet excitons in OLED*

Bao Xi Guan Yun-Xia[†] Li Wan-Jiao Song Jia-Yi Chen Li-Jia
 Xu Shuang Peng Ke-Ao Niu Lian-Bin[‡]

(Chongqing Key Laboratory of Optical Engineering, Chongqing Key Laboratory of Optoelectronic Functional Materials, College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 400715, China)

(Received 24 May 2023; revised manuscript received 28 July 2023)

Abstract

Triplet exciton-charge interaction (TQI) has two forms: dissociation and scattering. However, it is still unclear how the hole injection layer affects the dissociation and scattering of triplet excitation and the transition between positive and negative values of magneto-conductance (MC). In this paper, HAT-CN, which can produce carrier ladder effect, is used as hole injection layer (HIL), and magnetic effect is used as a tool to study it. The results show that there are three characteristic magnetic fields in the device: hyperfine, dissociation and scattering, which are verified by fitting the MC with Lorentzian and non-Lorentzian functions. The hyperfine characteristic magnetic field results from the magnetic field suppressing superfine field-induced charge-spin mixing. With the enhancement of magnetic field, hole injection layer/hole transport layer interface produces carrier ladder effect, which improves the hole injection efficiency. The triplet excitons are separated by the hole, then the secondary carriers are produced, which makes the device's luminous brightness and efficiency reach to 43210 cd/m² and 9.8 cd/A, respectively. The carrier ladder effect will also lead to a large accumulation of injected charges, resulting in the scattering of charge carriers by triplet excitation, thereby reducing their mobility, which is not conducive to the formation of excited states nor device luminescence. The MC is modulated by K_S/K_T (recombination rate ratio), and when the electric field is small $K_S \gg K_T$, the recombination ratio is relatively large, resulting in positive MC. With the increase of electric field $K_S \approx K_T = K$, K_S/K_T approaches 1 at this time, resulting in an MC, which is negative in a low temperature environment. This work provides a novel approach for regulating and effectively utilizing triplet excitons.

Keywords: HAT-CN, organic light-emitting diode, hole injection layer, magnetic conductivity

PACS: 71.35.Ji, 76.60.Jx, 78.55.Kz, 78.47.da

DOI: 10.7498/aps.72.20230851

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61874016), the Natural Science Foundation Project of Chongqing, China (Grant Nos. CSTC2020jcyj-msxmX0282, CSTC2021jcyj-msxmX0576), and the Scientific and Technological Research Program of Chongqing Municipal Education Commission, China (Grant No. KJQN202200518).

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

[‡] Corresponding author. E-mail: niulb03@126.com



载流子阶梯效应调控有机发光二极管三线态激子的解离和散射

保希 关云霞 李万娇 宋家一 陈丽佳 徐爽 彭柯教 牛连斌

Carrier ladder effect regulated dissociation and scattering of triplet excitons in OLED

Bao Xi Guan Yun-Xia Li Wan-Jiao Song Jia-Yi Chen Li-Jia Xu Shuang Peng Ke-Ao Niu Lian-Bin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 217101 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230851

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230851>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

非周期微纳结构增强有机发光二极管光耦合输出的研究进展

Research progress of light out-coupling in organic light-emitting diodes with non-period micro/nanostructures

物理学报. 2018, 67(20): 207801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181209>

蓝色荧光有机发光二极管中的激子-电荷相互作用

Exciton-polaron interaction in blue fluorescent organic light-emitting diodes

物理学报. 2020, 69(16): 167101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191930>

利用银纳米立方增强效率的多层溶液加工白光有机发光二极管

Efficiency improvement in solution-processed multilayered phosphorescent white organic light emitting diodes by silica coated silver nanocubes

物理学报. 2020, 69(4): 047801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191526>

基于改性空穴注入层与复合发光层的高效钙钛矿发光二极管

Perovskite light-emitting diode based on combination of modified hole-injection layer and polymer composite emission layer

物理学报. 2021, 70(4): 048502 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201379>

溶液法制备的金属掺杂氧化镍空穴注入层在钙钛矿发光二极管上的应用

Perovskite light-emitting diodes based on solution-processed metal-doped nickel oxide hole injection layer

物理学报. 2020, 69(1): 018101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191269>

基于N型纳米晶硅氧电子注入层的钙钛矿发光二极管

Perovskite light-emitting diodes based on n-type nanocrystalline silicon oxide electron injection layer

物理学报. 2019, 68(12): 128103 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190258>