

一种苯乙烯基喹啉衍生物的稳态和瞬态光电性质

成燕琴 徐娟娟 王有娣 黎卓熹 陈江山

Steady-state and transient optoelectronic characteristics of styrene-and quinoline-based derivative

Cheng Yan-Qin Xu Juan-Juan Wang You-Di Li Zhuo-Xi Chen Jiang-Shan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 018501 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211171

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211171>

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

## 一种苯乙烯基喹啉衍生物的稳态和瞬态光电性质\*

成燕琴<sup>1)†</sup> 徐娟娟<sup>1)</sup> 王有娣<sup>1)</sup> 黎卓熹<sup>1)</sup> 陈江山<sup>2)‡</sup>

1) (广州新华学院药学院, 广州 510520)

2) (华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640)

(2021年6月22日收到; 2021年9月7日收到修改稿)

苯乙烯和喹啉是有机荧光材料的常用官能基团, 已经在有机发光二极管 (OLED) 中得到了应用. 本文用一种苯乙烯基喹啉衍生物 2,2'-(2,5-二甲氧基-1,4-苯二乙烯基) 双-8-乙酰氧基喹啉 (MPV-AQ) 同时作为发光材料和电子传输材料, 研究了它在 OLED 器件中的稳态和瞬态光电性质. 研究发现, 在基于 N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基-联苯胺 (NPB)/MPV-AQ 的双层 OLED 中, 电子以 Fowler-Nordheim(FN) 隧穿的方式从阴极注入到 MPV-AQ 层, 这与 MPV-AQ 单电子器件中电子以 Richardson-Schottky(RS) 热电子发射的注入方式完全不同. 这种电子注入方式的差别, 主要是由于 MPV-AQ 的电子迁移率较低, 大量空穴在 NPB/MPV-AQ 界面处形成电荷积累, 使得 MPV-AQ 层的能带发生了弯曲, 造成阴极一侧的电子隧穿距离减小, 从而导致了 FN 隧穿的发生. 通过拟合稳态电流-电压特性得到了电子注入势垒为 0.23 eV, 通过瞬态电致发光的延迟时间计算得到 MPV-AQ 的电子迁移率在  $10^{-6} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  数量级, 通过瞬态电致发光的衰减获得了复合系数, 并发现复合系数随电压增大而减小, 与这种发光器件的效率滚降规律一致. 本研究为弄清 OLED 中载流子的注入、传输和复合等基本物理过程提供了基础, 能够为提高器件性能提供有益的帮助.

**关键词:** 有机发光二极管, 载流子注入, 复合系数, 瞬态电致发光**PACS:** 85.60.Bt, 85.60.Jb, 72.80.Le, 81.05.Fb**DOI:** 10.7498/aps.71.20211171

## 1 引言

1987年 Tang 和 VanSlyke<sup>[1]</sup> 首次报道了一种具有双层结构的有机发光二极管 (OLED), 他们采用三苯胺衍生物 (TPD) 作为空穴传输层, 8-羟基喹啉铝 ( $\text{Alq}_3$ ) 同时作为电子传输层和发光层, 制备的绿光器件驱动电压小于 10 V, 外量子效率超过了 1%, 亮度大于  $1000 \text{ cd/m}^2$ , 实现了 OLED 的性能突破. 这种双层器件结构为 OLED 的发展奠定了良好的基础, 使人们看到了 OLED 作为面光源在显示和照明领域的巨大潜力. 此后的几十年, 由于科研界和企业界的不断努力和加大投入, OLED

在材料和结构等方面都取得了极大的进步和发展<sup>[2-12]</sup>, OLED 已经进入了产业化阶段, 特别是 OLED 显示实现了商业化并展现出了强大的市场竞争力.

在 OLED 中, 载流子的注入、传输和复合以及激子的形成和辐射跃迁等物理过程对器件的性能起到了非常关键的作用. 深入研究这些基本物理过程, 对开发新材料和设计器件结构等具有重要的指导意义, 可以为提高 OLED 的性能提供有效的帮助, OLED 的相关机理研究也越来越受到人们的重视<sup>[13-18]</sup>. 众所周知, 研究稳态电流-电压特性是了解 OLED 器件中载流子注入和传输过程与机制的重要方法, 一些研究人员在这方面开展了理论与实验相结合的研究. Matsumura 等<sup>[19-21]</sup> 对 TPD/ $\text{Alq}_3$

\* 广东省教育厅普通高校特色创新类项目 (批准号: 2018KTSCX318)、华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室 (批准号: skllmd-2021-03) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: 10602511@qq.com

‡ 通信作者. E-mail: msjschen@scut.edu.cn

双层结构 OLED 的电流-电压特性进行了分析, 他们发现无论是电子注入还是空穴注入都符合 Schottky 发射机理. Koehler 等<sup>[22]</sup>对聚合物/C60 双层器件的电流-电压特性进行了研究, 发现器件的正向电流受空间电荷的限制, 他们认为空穴和电子分别在聚合物层和 C60 层形成了空间电荷区, 并建立了一个简单的空间电荷限制电流 (space-charge limited current, SCLC) 模型, 从理论上解释了他们所获得的电流-电压实验结果. 此外, 欧姆注入、阻挡注入等物理模型<sup>[23–25]</sup>也被用来研究双层 OLED 中载流子的注入特性. 在 OLED 器件中, 电流是注入限制还是体限制, 在很大程度上取决于有机半导体材料和电极材料的种类和性质, 特别是器件中有机/有机和有机/电极的接触性质.

除稳态电流-电压特性的理论拟合外, 瞬态电致发光 (electroluminescence, EL) 测量也是一种研究 OLED 基本物理过程的有效方法<sup>[26–31]</sup>, 这种时间分辨的技术常常被用来研究载流子的传输和复合过程. Barth 等<sup>[32]</sup>用瞬态 EL 研究了 Alq<sub>3</sub> 的电荷传输性质, 发现 Alq<sub>3</sub> 的电子迁移率与外加电场具有弱相互关系. Kalinowski 等<sup>[33]</sup>通过研究 TPD/Alq<sub>3</sub> 双层器件的瞬态 EL, 分析了其中的动力学行为, 从 EL 的衰减曲线中获得了载流子复合的相关信息, 计算得到了这种双层发光器件的复合系数. Grüne 等<sup>[34]</sup>用变温瞬态 EL 方法研究了基于激基复合物体系的热活化延迟荧光 (thermally activated delayed fluorescence, TADF) OLED, 揭示了三重态-三重态湮灭 (triplet-triplet annihilation, TTA) 对发光过程的影响. 最近, 这种瞬态 EL 技术也被应用于量子点和钙钛矿发光器件的研究<sup>[35–38]</sup>.

本文用稳态电流-电压特性和瞬态 EL 技术研究了一种苯乙炔基喹啉衍生物的光电性质, 用 2, 2'-(2, 5-二甲氧基-1, 4-苯二乙炔基) 双-8-乙酰氧基喹啉 (MPV-AQ) 同时作为发光材料和电子传输材料, N, N'-二(萘-1-基)-N, N'-二苯基-联苯胺 (NPB) 作为空穴传输材料, 构筑了具有 NPB/MPV-AQ 双层结构的 OLED 器件, 通过电流-电压特性分析了电子从阴极到 MPV-AQ 的注入过程, 通过瞬态 EL 研究了 MPV-AQ 的电子传输能力以及电子和空穴的复合能力. 这种稳态和瞬态相结合的方法为研究载流子的注入、传输和复合等基本物理过程提供了有效途径, 能够为优化 OLED 的器件性能提供指导和帮助.

## 2 实验

### 2.1 材料与器件制备

苯乙炔基喹啉衍生物 MPV-AQ 按照之前的文献进行合成<sup>[39]</sup>, 分子结构如图 1 所示, 其中两个喹啉基团通过苯二乙炔基对称连接. 空穴传输材料 NPB 从吉林奥来德光电材料股份有限公司购买, 其分子结构也如图 1 所示. 电子注入材料 LiF 从 Sigma-Aldrich 公司购买, 阴极材料高纯 Al 从中诺新材 (北京) 科技有限公司购买, 图案化的氧化铟锡 (ITO) 玻璃基片从华南湘城科技有限公司购买.

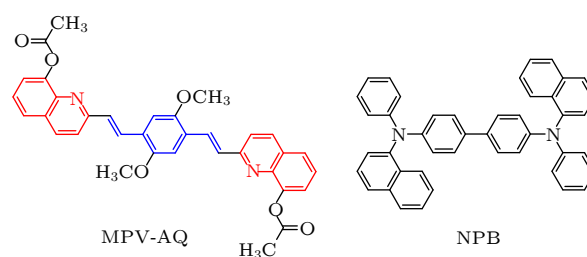


图 1 MPV-AQ 和 NPB 的分子结构式

Fig. 1. Molecular structures of MPV-AQ and NPB.

器件制备前, ITO 玻璃基片先用去污剂清洗, 再用丙酮、异丙醇和去离子水分别超声 10 min, 然后在鼓风干燥箱里 120 °C 干燥半小时, 冷却至室温后用紫外臭氧处理 15 min. 处理后的 ITO 玻璃基片转移至真空镀膜设备中, 当腔体的气压降低至  $1 \times 10^{-4}$ — $5 \times 10^{-4}$  Pa 时开始蒸镀各功能层, 有机材料 NPB 和 MPV-AQ 的蒸发速率控制在  $2 \text{ \AA/s}$ , LiF 的蒸发速率控制在  $0.1 \text{ \AA/s}$ , 而 Al 的蒸发速率控制在  $5 \text{ \AA/s}$ . 器件的有效面积由 ITO 和 Al 电极之间的交叉区域决定, 大小为  $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ . 器件制备完成后在氮气保护的手套箱里进行封装.

### 2.2 光电性能测试

器件的稳态电流-电压特性用源表 Keithley 2400 测量. 在瞬态 EL 测试中, 采用可编程脉冲发生器 (Agilent 8114A 100 V/2 A) 对 OLED 器件施加矩形脉冲电压, 脉冲的频率为 1 KHz, 脉冲的宽度为  $5 \text{ \mu s}$ , 时间依赖的 EL 信号由示波器 (Agilent Model 54825A, 500 MHz/2 Gs/s) 检测, 示波器接有  $50 \text{ \Omega}$  的输入电阻和一个光电倍增管 (时间分辨率约为  $0.65 \text{ ns}$ , 位于发光器件的正前方).

### 3 结果与讨论

#### 3.1 单载流子器件的电流-电压特性

为了研究载流子的注入特性, 制备了单载流子器件, 其中单电子器件结构为 Al(100 nm)/MPV-AQ(50 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm), 单空穴器件结构为 ITO/NPB(50 nm)/Al(100 nm). 两种单载流子器件的电流-电压曲线如图 2(a) 所示, 将电流的对数 ( $\ln J$ ) 与电场的平方根 ( $F^{1/2}$ ) 做图, 得到如图 2(b) 所示的结果, 可以看出, 在电压超过 1 V 后  $\ln J$  与  $F^{1/2}$  呈现出很好的线性关系, 这表明在较高电场时电子从 LiF/Al 注入到 MPV-AQ 和空穴从 ITO 注入到 NPB 都符合热电子发射模型. 对于 Richardson-Schottky (RS) 热电子发射, 电流  $J$  与电场  $F$  的关系式表示为<sup>[40]</sup>

$$J = A^* T^2 \exp[-\Phi_B/(KT)] \cdot \exp(\beta_{RS} F^{1/2}), \quad (1a)$$

其中  $A^*$  是 Richardson 常数,  $T$  是温度,  $\Phi_B$  是势垒高度,  $\beta_{RS} = [e^3/(4\pi\epsilon_r\epsilon_0)]^{1/2}/(kT)$ . 如果将  $A^* T^2 \exp[-\Phi_B/(KT)]$  记为  $J_0$ , 则  $J_0$  为零电场下的注入电流, 于是 (1a) 式可以表示为

$$J = J_0 \exp(\beta_{RS} F^{1/2}). \quad (1b)$$

用 (1b) 式拟合图 2(b) 中的实验数据, 可以得到 MPV-AQ 单电子器件中的  $J_0$  和  $\beta_{RS}$  分别为  $2.8 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$  和  $11.4 \times 10^{-3} (\text{V/cm})^{-1/2}$ , 而 NPB 单空穴器件中的  $J_0$  和  $\beta_{RS}$  分别为  $2.4 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$  和  $12.8 \times 10^{-3} (\text{V/cm})^{-1/2}$ . 其中拟合得到的  $\beta_{RS}$  值与  $\epsilon_r = 3$  和  $T = 300 \text{ K}$  时的理论值  $8.5 \times 10^{-3} (\text{V/cm})^{-1/2}$

接近, 这也说明了 RS 热电子发射模型对单载流子器件的适用性.

#### 3.2 双层发光器件的电流-电压特性

双层发光器件结构为 ITO/NPB(50 nm)/MPV-AQ(50/75/100 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm). 在这种双层器件中, 外加电压 ( $V_{\text{app}}$ ) 可以认为是 NPB 空穴传输层的分压 ( $V_h$ ) 和 MPV-AQ 电子传输层的分压 ( $V_e$ ) 之和, 而各层中的分压等于其平均电场与厚度的乘积, 于是可以得到:

$$V_{\text{app}} = V_h + V_e = F_h L_h + F_e L_e, \quad (2)$$

其中  $F_h$  和  $F_e$  分别为 NPB 和 MPV-AQ 层的平均电场, 而  $L_h$  和  $L_e$  分别为 NPB 和 MPV-AQ 层的厚度. 通过改变 MPV-AQ 的厚度, 可以得到不同固定电流时两个有机层的平均电场强度. 图 3(a) 是不同 MPV-AQ 厚度时的电流-电压曲线, 图 3(b) 给出的是  $J = 1, 10$  和  $100 \text{ mA/cm}^2$  时的  $V_{\text{app}}$  和  $L_e$ , 发现它们呈现出很好的线性关系, 根据 (2) 式可以得到对应的  $F_h$  和  $F_e$ . 于是从图 3(a) 可以得到  $J-F_h$  和  $J-F_e$  曲线, 如图 3(c) 所示.

用 (1b) 式对  $\ln J-F_h^{1/2}$  和  $\ln J-F_e^{1/2}$  进行拟合, 如图 4(a) 和图 4(c) 所示, 发现空穴注入仍然满足 RS 热电子发射机理, 而电子注入与 RS 热电子发射模型之间存在较大偏差, 这与单电子器件中电子注入的情况不同. 除了 RS 热电子发射外, Fowler-Nordheim(FN) 隧穿也是载流子注入的重要途径, 在 FN 隧穿模型中  $J$  与  $F$  的关系式表示为<sup>[40]</sup>

$$J = \chi_0 \exp(-b_{FN}/F), \quad (3)$$

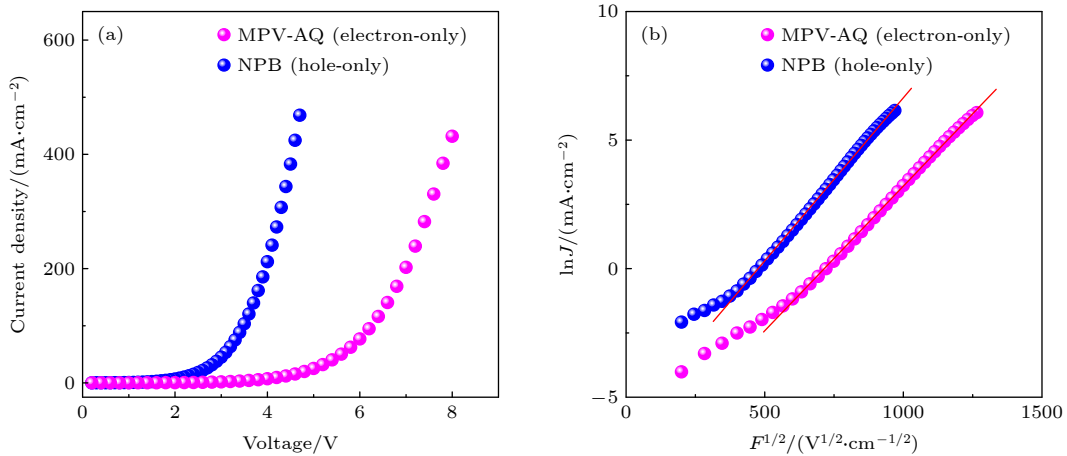


图 2 单载流子器件的电流-电压特性 (a)  $J-V$  曲线; (b)  $\ln J-F^{1/2}$  曲线

Fig. 2. Characteristics of current density and voltage in the electron-only and hole-only devices: (a)  $J-V$  curves; (b)  $\ln J-F^{1/2}$  curves.

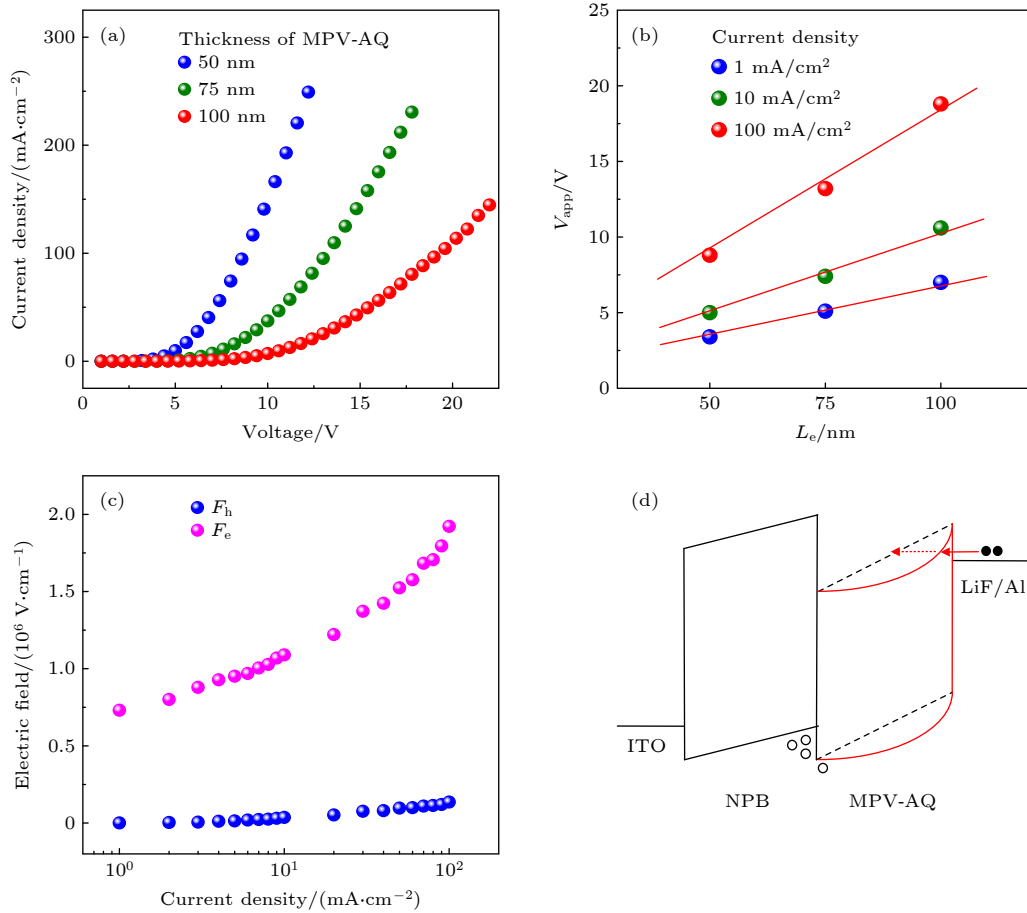


图 3 (a) 不同 MPV-AQ 厚度时双层 OLED 的电流-电压特性; (b) 外加电压与 MPV-AQ 厚度的关系; (c) NPB 和 MPV-AQ 层中平均电场 ( $F_h$  和  $F_e$ ) 与电流的关系; (d) 双层 OLED 的能级结构示意图

Fig. 3. (a) Characteristics of current density and voltage in the bilayer OLEDs with different MPV-AQ thickness; (b) relationship of applied voltage and MPV-AQ thickness; (c) relationship of average electric field ( $F_h$  and  $F_e$ ) and current density in the NPB and MPV-AQ layers; (d) diagram of energy levels in the bilayer OLEDs.

其中  $\chi_0$  是前因子,  $b_{FN} = [8\pi(2m^*)^{1/2}\Delta^{3/2}]/(3eh)$ ,  $m^*$  是有效质量,  $\Delta$  是隧穿的势垒高度,  $h$  是普朗克常数. 用 (3) 式对  $\ln J-1/F_h$  和  $\ln J-1/F_e$  进行拟合, 如图 4(b) 和图 4(d) 所示, 可以看到电子注入完全满足 FN 隧穿模型, 而空穴注入并不满足 FN 隧穿模型. 通过电子 FN 隧穿拟合得到  $\chi_{0,e} = 2.63 \times 10^3$  mA/cm<sup>2</sup> 和  $b_{FN} = 5.96 \times 10^6$  V/cm, 若  $m^* = m_e$  则根据  $b_{FN} = [8\pi(2m^*)^{1/2}\Delta^{3/2}]/(3eh)$  可以计算得到电子隧穿势垒高度  $\Delta = 0.23$  eV, 这一势垒高度略低于 LiF/Al 的功函数 (-3.5 eV) 与 MPV-AQ 的最低空轨道 (LUMO, -3.2 eV) 能级之间的差值.

由上述分析可以得知, 在双层 OLED 中, 电子由 LiF/Al 到 MPV-AQ 的注入方式发了变化, 即由单电子器件的 RS 热电子发射变成了 FN 隧穿. 引起这一变化的原因应该是 NPB/MPV-AQ 界面处积累了大量的载流子 (主要是空穴), 使 MPV-

AQ 的能带发生了弯曲, 如图 3(d) 所示, 这样会使得隧穿势垒的宽度变窄, 有利于隧穿的发生. 而且由于 MPV-AQ 的电子迁移率低 (将在后面的瞬态 EL 部分讨论), 施加的电压大部分被 MPV-AQ 层分担, 这样 MPV-AQ 层中的电场强度远大于 NPB 层 (图 3(c)), 而高电场也有利于隧穿的发生.

### 3.3 瞬态电致发光特性

为了研究电子在 MPV-AQ 层中的传输以及电子与空穴的复合动力学, 对 NPB/MPV-AQ 双层 OLED 的瞬态 EL 进行了测试. 图 5(a) 给出了不同脉冲电压时的瞬态 EL 曲线, 这里 NPB 和 MPV-AQ 的厚度均为 50 nm, 电压脉宽为 5  $\mu$ s. 可以看到, EL 与电压之间有一个延迟时间  $t_d$ , 而且随着电压增大  $t_d$  不断变小. 这个延迟时间主要由载流子在有机层中的传输决定, 在 NPB/MPV-AQ 双

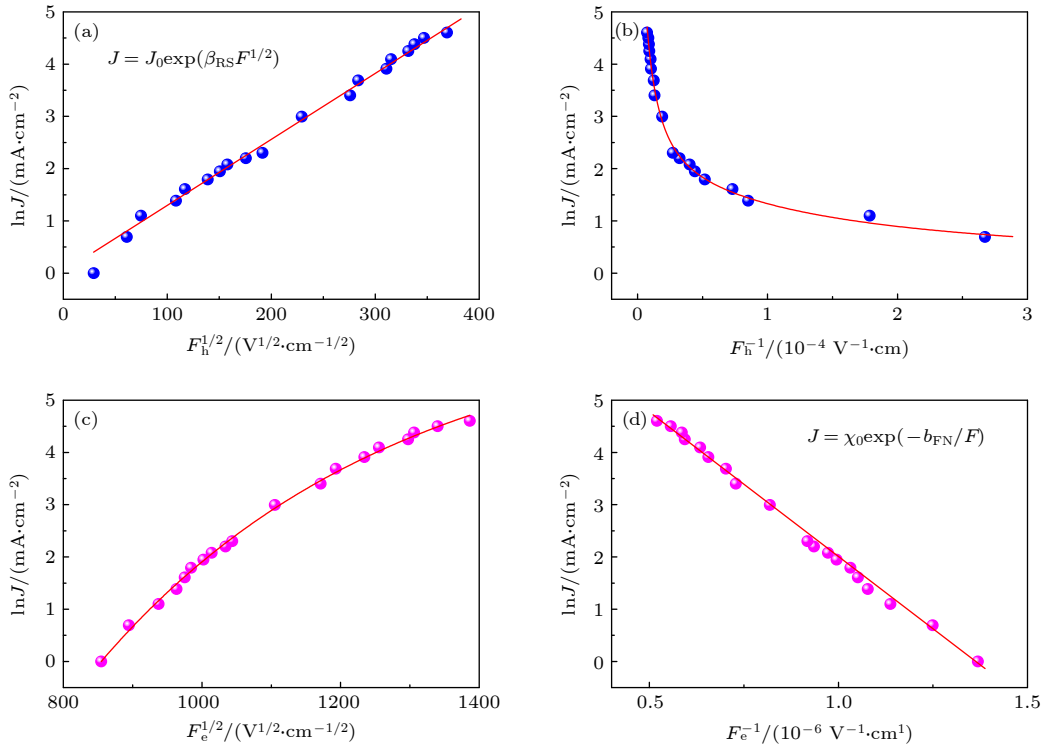


图 4 NPB 和 MPV-AQ 层中电流与电场 ( $F_h$  和  $F_e$ ) 的关系 (a), (c)  $\ln J-F^{1/2}$  曲线; (b), (d)  $\ln J-F^{-1}$  曲线

Fig. 4. Relationship of current density and electric field in the NPB and MPV-AQ layers ( $F_h$  and  $F_e$ ): (a), (c)  $\ln J-F^{1/2}$  curves; (b), (d)  $\ln J-F^{-1}$  curves.

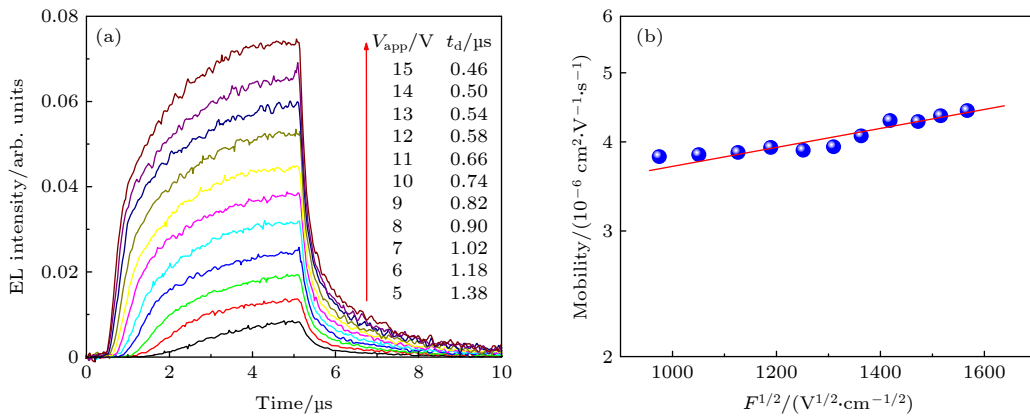


图 5 (a) 双层 OLED 中瞬态 EL 随电压的变化, 其中 NPB 和 MPV-AQ 的厚度都等于 50 nm; (b) MPV-AQ 电子迁移率与电场平方根的关系

Fig. 5. (a) Voltage dependence of the transient EL from the bilayer OLED with the same thickness of 50 nm for NPB and MPV-AQ; (b) electron mobility of MPV-AQ as a function of the square root of electric field.

层 OLED 中, 由于 NPB 的空穴传输比 MPV-AQ 的电子传输快, 所以  $t_d$  可以认为是电子从阴极到 NPB/MPV-AQ 界面的渡越时间, 这样就可以用来计算 MPV-AQ 的电子迁移率. 迁移率的关系式为  $\mu = L/(t_d F)$ , 这里  $L$  和  $F$  分别为 MPV-AQ 的厚度  $L_e$  和平均电场  $F_e$ , 因为  $L_e$  和  $L_h$  相等而且  $F_e$  远大于  $F_h$ , 由 (2) 式可得  $F_e \approx V_{app}/L_e$ , 于是电

子迁移率可以表示为  $\mu = L_e^2/(t_d V_{app})$ . 图 5(b) 是计算得到的 MPV-AQ 的电子迁移率, 可以看到电子迁移率在  $4.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  左右, 并随着电场强度的增加而缓慢增加, 这与大多数有机半导体材料的性质相似.

在这种由空穴和电子传输层组成的 pn 型 OLED 中, 通常认为空穴和电子在中间界面处很窄

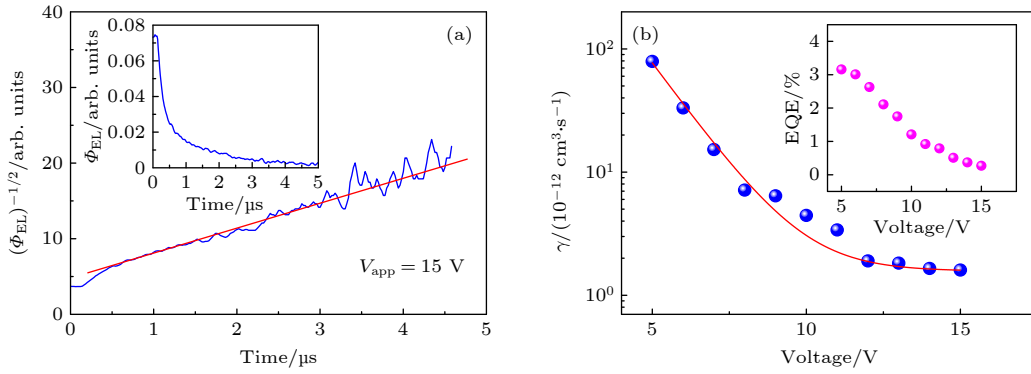


图 6 (a) 脉冲电压 15 V 时  $(\Phi_{\text{EL}})^{-1/2}$  与时间的关系, 插图为对应 EL 的衰减曲线; (b) 不同电压下的复合系数, 插图为不同电压下 OLED 的外量子效率

Fig. 6. (a) EL decay at the falling edge of a 15 V pulse plotted in  $(\Phi_{\text{EL}})^{-1/2}$  vs time scale. The inset shows the corresponding EL decay curve; (b) dependence of recombination coefficient on the voltage. The inset shows the external quantum efficiencies (EQEs) at various voltages in the OLED.

的范围内进行复合, 是一种双分子复合过程, 因此载流子的复合动力学可以用以下公式表示<sup>[33]</sup>:

$$\frac{dn_h}{dt} \cong \frac{j_h}{eL_h} - \gamma n^2, \quad (4a)$$

$$\frac{dn_e}{dt} \cong \frac{j_e}{eL_e} - \gamma n^2, \quad (4b)$$

其中  $\gamma$  是复合系数,  $j_h$  和  $j_e$  分别是空穴电流和电子电流. 如果忽略界面的漏电流, 则器件的电流  $j = j_h = j_e$ , 由于  $L_e = L_h = L$ , 所以复合区中自由载流子的初始浓度  $n_0 = [j/(e\gamma L)]^{1/2}$ . 同时假设复合区中自由空穴和自由电子浓度相等, 即  $n_h = n_e = n$ , 在这种情况下如果撤去脉冲电压, 载流子浓度随时间的衰减可以简单地表示为

$$\frac{dn}{dt} \cong -\gamma n^2, \quad (5)$$

于是可以得到

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_0} + \gamma t. \quad (6)$$

考虑 EL 的产率  $\Phi_{\text{EL}} = \varphi_{\text{PL}} P_s \gamma [n(t)]^2$ , 其中  $\varphi_{\text{PL}}$  为荧光量子产率,  $P_s$  为单线态产生系数, 可以得到 EL 强度随时间衰减的关系为

$$\frac{1}{\sqrt{\Phi_{\text{EL}}(t)}} = \frac{1}{\sqrt{\varphi_{\text{PL}} P_s \gamma n_0^2}} + \sqrt{\frac{\gamma}{\varphi_{\text{PL}} P_s}} t, \quad (7)$$

这说明 EL 强度平方根的倒数与时间呈线性关系, 其中斜率  $S = [\gamma/(\varphi_{\text{PL}} P_s)]^{1/2}$ , 而截距  $A = (\varphi_{\text{PL}} P_s \gamma n_0^2)^{-1/2}$ . 结合前述得到的  $n_0 = (j/e\gamma L)^{1/2}$ , 由 (7) 式的斜率  $S$  和截距  $A$  可以计算出复合系数  $\gamma = (S/A)^2 eL/j$ . 图 6(a) 给出了电压为 15 V 时  $\Phi_{\text{EL}}$  与时间的关系, 其中插图是图 5(a) 中 EL 的衰

减曲线, 这里设撤去电压的时间为  $t = 0$ , 可以看到  $t > 0.5 \mu\text{s}$  后  $\Phi_{\text{EL}}^{-1/2}$  与  $t$  呈线性关系, 拟合得到  $S = 3.6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ,  $A = 4.2$ , 由  $L = 50 \text{ nm}$  和  $j = 380 \text{ mA/cm}^2$  计算得到  $\gamma = 1.6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$ . 同样的方法能够计算得到其他电压时的复合系数, 如图 6(b) 所示, 可以看到复合系数随着电压的增大而不断减小, 这与器件的发光效率的变化趋势相同 (如图 6(b) 中的插图所示), 说明复合系数的降低与这种 OLED 的效率滚降有着内在的联系. 因此, 要想实现 OLED 的高效率, 并解决效率滚降问题, 必须提高载流子的有效复合, 这要从材料、器件和工艺等方面进行优化.

## 4 结 论

本文通过考察稳态电流-电压特性和瞬态 EL 特性, 研究了基于 MPV-AQ 的双层 OLED 中的载流子注入、传输和复合等基本物理过程. 稳态电流-电压研究发现, 在 NPB/MPV-AQ 双层发光器件中电子注入符合 FN 隧穿模型, 而在 MPV-AQ 单电子器件中电子注入的方式为 RS 热电子发射, 这种电子注入行为的转变是由于 NPB/MPV-AQ 界面处的电荷积累引起 MPV-AQ 能带弯曲造成的, 这说明除了有机/电极界面外, 有机/有机界面同样会影响载流子的注入行为. 瞬态 EL 研究发现, MPV-AQ 的电子传输性能较差, 电子迁移率的数量级为  $10^{-6} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ , 而且载流子的复合效率较低, 复合系数较小并随电压增加而降低, 这与器件低发光效率和效率滚降的规律相对应. 因此, 要想

改善这种 OLED 的发光性能, 在提高载流子注入和传输的同时, 还需要提高载流子的复合效率. 本研究表明, 稳态和瞬态光电特性研究可以了解 OLED 中的基本物理过程提供有效方法, 将为提高器件性能提供指导和帮助.

## 参考文献

- [1] Tang C W, VanSlyke S A 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913
- [2] Sun Y R, Giebink N C, Kanno H, Ma B W, Thompson M E, Forrest S R 2006 *Nature* **440** 908
- [3] Uoyama H, Goushi K, Shizu K, Nomura H, Adachi C 2012 *Nature* **492** 234
- [4] Lin T A, Chatterjee T, Tsai W L, Lee W K, Wu M J, Jiao M, Pan K C, Yi C L, Chung C L, Wong K T, Wu C C 2016 *Adv. Mater.* **28** 6976
- [5] Fung M K, Li Y Q, Liao L S 2016 *Adv. Mater.* **28** 10381
- [6] Ai X, Evans E W, Dong S Z, Gillett A J, Guo H Q, Chen Y X, Hele T J H, Friend R H, Li F 2018 *Nature* **563** 536
- [7] Wu T L, Huang M J, Lin C C, Huang P Y, Chou T Y, Chen-Cheng R W, Lin H W, Liu R S, Cheng C H 2018 *Nat. Photonics* **12** 235
- [8] Liu Y C, Li C S, Ren Z J, Yan S K, Bryce M R 2018 *Nat. Rev. Mater.* **3** 18020
- [9] Kondo Y, Yoshiura K, Kitera S, Nishi H, Oda S, Gotoh H, Sasada Y, Yanai M, Hatakeyama T 2019 *Nat. Photonics* **13** 678
- [10] Chan C Y, Tanaka M, Lee Y T, Wong Y W, Nakanotani H, Hatakeyama T, Adachi C 2021 *Nat. Photonics* **15** 6
- [11] Jeon S O, Lee K H, Kim J S, Ihn S G, Chung Y S, Kim J W, Lee H, Kim S, Choi H, Lee J Y 2021 *Nat. Photonics* **15** 9
- [12] Xu Y W, Xu P, Hu D H, Ma Y G 2021 *Chem. Soc. Rev.* **50** 1030
- [13] Ma D, Hummelgen I A, Jing X B, Hong Z Y, Wang L X, Zhao X J, Wang F S, Karasz F E 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 312
- [14] Baldo M A, Forrest S R 2001 *Phys. Rev. B* **64** 085201
- [15] Goushi K, Yoshida K, Sato K, Adachi C 2012 *Nat. Photonics* **6** 253
- [16] Tang X, Cui L S, Li H C, Gillett A J, Auras F, Qu Y K, Zhong C, Jones S T E, Jiang Z Q, Friend R H, Liao L S 2020 *Nat. Mater.* **19** 1332
- [17] Lee J, Jeong C, Batagoda T, Coburn C, Thompson M E, Forrest S R 2017 *Nat. Commun.* **8** 9
- [18] Ostroverkhova O 2016 *Chem. Rev.* **116** 13279
- [19] Matsumura M, Jinde Y, Akai T, Kimura T 1996 *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **35** 5735
- [20] Matsumura M, Akai T, Saito M, Kimura T 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 264
- [21] Matsumura M, Jinde Y 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 2872
- [22] Koehler M, Roman L S, Ingnas O, da Luz M G E 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 5575
- [23] Crone B K, Davids P S, Campbell I H, Smith D L 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 1974
- [24] Yang J, Shen J 2000 *J. Phys. D:Appl. Phys.* **33** 1768
- [25] Tutis E, Bussac M N, Masenelli B, Carrard M, Zuppiroli L 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 430
- [26] Cai M, Zhang D, Xu J, Hong X, Zhao C, Song X, Qiu Y, Kaji H, Duan L 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 1096
- [27] Nabha-Barnea S, Gotleyb D, Yonish A, Shikler R 2021 *J. Mater. Chem. C* **9** 719
- [28] Lee J H, Lee S, Yoo S J, Kim K H, Kim J J 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 4681
- [29] Tak Y H, Pommerehne J, Vestweber H, Sander R, Bässler H, Hörhold H H 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1291
- [30] Weichsel C, Burtone L, Reineke S, Hintschich S I, Gather M C, Leo K, Lüssem B 2012 *Phys. Rev. B* **86** 075204
- [31] Liu R, Gan Z, Shinar R, Shinar J 2011 *Phys. Rev. B* **83** 245302
- [32] Barth S, Muller P, Riel H, Seidler P F, Riess W, Vestweber H, Bässler H 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 3711
- [33] Kalinowski J, Camaioni N, Di Marco P, Fattori V, Martelli A 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 513
- [34] Grüne J, Bunzmann N, Meinecke M, Dyakonov V, Sperlich A 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 25667
- [35] Dong Q, Mendes J, Lei L, Seyitliyev D, Zhu L, He S, Gundogdu K, So F 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 48845
- [36] Yuan Q, Wang T, Wang R, Zhao J, Zhang H, Ji W 2020 *Opt. Lett.* **45** 6370
- [37] Elkhoully K, Gehlhaar R, Genoe J, Heremans P, Qiu W 2020 *Adv. Opt. Mater.* **8** 2000941
- [38] Xu M, Peng Q, Zou W, Gu L, Xu L, Cheng L, He Y, Yang M, Wang N, Huang W, Wang J 2019 *Appl. Phys. Lett.* **115** 041102
- [39] Liang F, Chen J, Cheng Y, Wang L, Ma D, Jing X, Wang F 2003 *J. Mater. Chem.* **13** 1392
- [40] Sze S M 1981 *Physics of Semiconductor Devices* (2nd Ed.) (New York: Wiley)



# Steady-state and transient optoelectronic characteristics of styrene-and quinoline-based derivative\*

Cheng Yan-Qin<sup>1)†</sup> Xu Juan-Juan<sup>1)</sup> Wang You-Di<sup>1)</sup>  
Li Zhuo-Xi<sup>1)</sup> Chen Jiang-Shan<sup>2)‡</sup>

1) (*College of Pharmacy, Guangzhou Xinhua College, Guangzhou 510520, China*)

2) (*School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*)

( Received 22 June 2021; revised manuscript received 7 September 2021 )

## Abstract

Styrene and quinoline groups are commonly incorporated into the organic fluorescent materials for organic light-emitting diodes (OLEDs). In this work, a type of small molecule derived from styrene and quinoline, with a chemical structure of 2,2'-(2,5-dimethoxy-1,4-phenylenevinylene)bis-8-acetoxyquinoline (MPV-AQ), is employed as the emitter and electron transporting material in the OLEDs, and its optoelectronic characteristics such as charge-carrier injection, transporting and recombination are investigated by the steady-state and transient technologies. It is found that the electron injection from the cathode into the MPV-AQ layer shows the Fowler-Nordheim (FN) tunneling characteristic in the N,N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine (NPB)/MPV-AQ bilayer OLED, which is different from the Richardson-Schottky (RS) thermionic emission in the electron-only device based on the MPV-AQ single-layer. The difference in electron injection is attributed to the bend of energy bands of MPV-AQ in the NPB/MPV-AQ device, which can be caused by the charge accumulation at the NPB/MPV-AQ interface. The accumulated charges should mainly be the holes on the side of NPB layer because the electron mobility of MPV-AQ is much lower than the hole mobility of NPB. Owing to the bending of lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of MPV-AQ, the tunneling distance for electrons is significantly reduced, which is favorable for the FN tunneling. The barrier height for electron injection is calculated to be 0.23 eV by fitting the current-voltage curve of the NPB/MPV-AQ bilayer OLED. And the electron mobility of MPV-AQ is determined by the delay time of transient electroluminescence (EL) and shows field-dependence with the value on the order of  $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/(V·s). In addition, the electron-hole recombination coefficient is obtained from the long time component of the temporal decay of the EL intensity, and the coefficient is found to decrease with the applied voltage increasing, which is consistent with the efficiency roll-off in this bilayer OLED. This study may provide a foundation for understanding the electronic processes of carrier injection, transport and recombination in the OLEDs, which is helpful in improving the device performance.

**Keywords:** organic light-emitting diodes, carrier injection, recombination coefficient, transient electroluminescence

**PACS:** 85.60.Bt, 85.60.Jb, 72.80.Le, 81.05.Fb

**DOI:** 10.7498/aps.71.20211171

\* Project supported by the Department of Education of Guangdong Province, China (Grant No. 2018KTSCX318) and the State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, China (Grant No. skllmd-2021-03).

† Corresponding author. E-mail: 10602511@qq.com

‡ Corresponding author. E-mail: msjschen@scut.edu.cn