

电子注入层迁移率对 Rubrene/C₆₀ 基发光二极管半带隙开启电压的调控*

彭腾 王辉耀 赵茜 刘俊宏 汪波 王晶晶
周银琼 张可怡 杨俊 熊祖洪†

(西南大学物理科学与技术学院, 微纳结构光电子学重庆市重点实验室, 重庆 400715)

(2024 年 6 月 22 日收到; 2024 年 9 月 18 日收到修改稿)

半带隙开启特性是有机发光二极管独有的一种光电属性, 但电子注入层 (electron injection layer, EIL) 如何影响半带隙开启的研究还未见报道. 本文选取电子迁移率按数量级依次降低的 EIL 材料制备了三组控制器件, 发现随 EIL 电子迁移率的依次降低, 器件的开启电压分别呈现出半带隙 (half-band-gap) 开启、亚带隙 (sub-band-gap) 开启和正常开启的物理现象. 器件发光的特征磁效应 (magneto-electroluminescence, MEL) 结果显示: EIL 电子迁移率高的器件实现半带隙开启主要归因于三重态-三重态湮灭 (triplet-triplet annihilation, TTA, $T_{1,Rb} + T_{1,Rb} \rightarrow S_{1,Rb} + S_0$) 过程有效降低了器件的开启电压 (1.1 V). 但在 EIL 电子迁移率较低的器件中, 为注入更多电子需要在低电子迁移率的 EIL 上施加更高的电压, 从而抵消了 TTA 过程降低的开启电压, 因此随着 EIL 电子迁移率依次降低其开启电压表现为亚带隙开启 (2.1 V) 和正常开启 (4.1 V). 此外, 高 EIL 电子迁移率的器件中 TTA 更强, 亮度更高. 这是由于器件中形成了更多数量的三重激基复合物 EX₃ 态并通过 Dexter 能量传递过程形成 $T_{1,Rb}$. 本工作进一步加深了对 Rubrene/C₆₀ 型器件中电子迁移率对开启电压影响的理解以及相关物理微观机制的认识.

关键词: 有机发光二极管, 半带隙开启特性, 电子迁移率, 三重态-三重态湮灭

PACS: 72.80.Le, 73.40.-c, 78.47.da, 78.60.Fi

DOI: 10.7498/aps.73.20240864

CSTR: 32037.14.aps.73.20240864

1 引言

据报道, 通常有机发光器件的开启电压对应的能量大于发光材料最高占据分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 和最低未占据分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 之间的带隙^[1-4]. 但 Rubrene/C₆₀ 型有机发光二极管 (organic light-emitting diodes, OLEDs) 的开启电压很特别, 具有半带隙开启特性, 即开启电压 (亮度为 1 cd/m² 时的电压) 为发光层 Rubrene

带隙能量 (约 2.2 eV) 除以一个基本电荷的一半 (约 1.1 V)^[5]. 但对影响 Rubrene/C₆₀ 型 OLEDs 低开启电压的物理微观机制仍不清晰. 因此, 探究 OLEDs 半带隙开启特性的物理机制引起研究者的高度关注^[1-10]. Pandey 和 Nunzi^[5] 发现俄歇电子的上转换机制是获得超低开启电压的原因, 即在 Rubrene/C₆₀ 界面处形成的平面异质结 (planar heterojunction) 激基复合物态将能量传递给 C₆₀ LUMO 上的电子, 而获得能量的电子将越过 Rubrene 和 C₆₀ 的 LUMO 能级间的势垒到达 Rubrene 的 LUMO 能级, 这些俄歇电子与 Rubrene HOMO 能级上的

* 国家自然科学基金 (批准号: 12474074) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhixiong@swu.edu.cn

空穴发生复合, 形成激子后退激辐射产生光子. 但在 2019 年, Engmann 等^[6]建立漂移扩散模型来解释 Rubrene/C₆₀ 器件的半带隙开启特性. 但 Chen 等^[7]和 Tu 等^[8]利用电致发光的磁响应 (magneto-electroluminescence, MEL) 直接观察到 Rubrene/C₆₀ 器件中 Rubrene 的三重态-三重态湮灭 (triplet-triplet annihilation, TTA) 过程 ($T_{1,Rb} + T_{1,Rb} \rightarrow S_{1,Rb} + S_0$), 并将半带隙发光特性归结于器件中的 TTA 过程. 尽管这些研究从不同角度解释了半带隙开启特性的可能原因, 但大多集中于研究 Rubrene 和 C₆₀ 界面处的激子动力学过程. 而电子注入层 (electron injection layer, EIL) 的改变对 Rubrene/C₆₀ 型器件的开启电压同样有着不可忽视的影响, 相关研究还未见报道.

为了探究不同 EIL 对 Rubrene/C₆₀ 型器件开启电压及其物理微观机制的影响, 本文分别以电子迁移率约为 $10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ^[11,12], $10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ^[12] 和 $10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ^[13,14] 的 2, 9-Dimethyl-4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline (BCP, 器件 1), 4, 7-Diphenyl-1, 10-phenanthroline (Bphen, 器件 2) 和 1, 3, 5-Tri(1-phenyl-1 H-benzo[d]imidazol-2-yl)phenyl (TPBi, 器件 3) 作为 EIL, 制备了除 EIL 不同外其余功能层结构完全相同的发光器件. 测量器件的电流-亮度-电压 (current-brightness-voltage, *I-B-V*) 特性, 发现以 BCP 作为 EIL 的器件 1 观测到了与文献中一致的半带隙开启电压 (1.1 V)^[7,8], 而以 Bphen 和 TPBi 作为 EIL 的器件 2 和器件 3, 其开启电压分别为亚带隙开启 (2.1 V) 和正常开启 (4.1 V). 显然, EIL 的电子迁移率严重影响了器件的开启电压. 即随 EIL 层电子迁移率的依次降低, 器件 1—3 的开启电压依次升高 ($1.1 \text{ V} \rightarrow 2.1 \text{ V} \rightarrow 4.1 \text{ V}$), 其中只有器件 1 的开启电压为半带隙. 这是由于在器件 1 中以电子迁移率最高的 BCP 作为 EIL, 不需要更高的电压来促进电子的注入. 同时器件 1 中的 TTA 过程能够有效地降低器件的开启电压, 所以在 EIL 层电子迁移率高的器件 1 中开启电压为半带隙. 而器件 2 和器件 3 的开启电压分别升高为亚带隙开启和正常开启, 半带隙开启特性消失. 这是因为在器件 2 和器件 3 中 EIL 分别为 Bphen 和 TPBi, 它们相较于 BCP 具有更低的电子迁移率, 所以需要更高的电压使 EIL 层发生更大的能带倾斜来增加电子注入. EIL 上增加的电压会抵消 TTA 过程对开启电压的降低作

用. EIL 的迁移率越低, 需要增加的电压越大, 所以器件 2 和器件 3 才表现为亚带隙开启和正常开启. 又通过分析器件 MEL 曲线, 发现 EIL 电子迁移率高的器件 TTA 过程更强. 这是由于 EIL 电子迁移率的高低决定了注入电子数量的多少, EIL 电子迁移率高的器件 1 中有更多的电子注入并积累在 Rubrene/C₆₀ 界面处, 然后形成更多数量的 EX₃ 和更强的 Dexter 能量传递过程 ($\text{EX}_3 \rightarrow T_{1,Rb}$), 导致器件 1 中 TTA 过程最强, 发光亮度最大. 也就是在器件 1—3 中, 随着 EIL 电子迁移率依次降低, 它们的 TTA 过程和发光亮度的强弱顺序为器件 1 > 器件 2 > 器件 3. 此外, 随着温度的降低 ($300 \text{ K} \rightarrow 100 \text{ K}$) 器件 1—3 的开启电压增幅明显不同, EIL 迁移率高的器件在低温下开启电压增幅较小. 这是因为温度降低器件中载流子迁移率降低, 但相较于器件 1, 器件 2 和器件 3 的 EIL 电子注入能力更差, 所以需要更高的偏置电压增加电子的注入. 本工作深入地分析了不同电子迁移率的 EIL 引起 Rubrene/C₆₀ 型 OLEDs 半带隙开启电压发生改变的原因, 加深了在 Rubrene/C₆₀ 型 OLEDs 中电子迁移率对器件开启电压及相关物理机制影响的理解.

2 器件的制备与测量

采用超高真空有机分子束沉积技术制备了 3 种 Rubrene/C₆₀ 型 OLEDs 器件, 详细器件结构见表 1, 其中 PEDOT:PSS 是空穴注入层, 全称为 Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate). 器件 1、器件 2 和器件 3 分别是以 BCP, Bphen 和 TPBi 作为电子注入层材料, 带有 ITO 阳极的玻璃衬底和研究中所用到的有机材料均从商业公司购买. 首先将带有 ITO 阳极的玻璃衬底依次放入去离子水、Decon 90 碱性清洗液、无水乙醇、丙酮中连续超声清洗, 将玻璃衬底表面清洁干净后再通过匀胶机将空穴注入层 PEDOT:PSS 旋涂在玻璃衬底有 ITO 的一侧, 再 120°C 退火 15 min, 随后快速将衬底转移至高真空腔体中. 其他有机功能层材料以及 LiF/Al 在分子束沉积的真空腔体进行制备成膜, 各有机层的生长速率和膜厚采用膜厚检测仪 (XTM/2, INFICON 公司) 进行原位监测. 样品制备完成后, 将样品迅速转移至手套箱中隔氧、隔水保存, 以备后续的光-电-磁性能测量. 在

表 1 器件 1—3 的具体结构
Table 1. Specific structure of devices 1–3.

Device name	Structure
Dev. 1	ITO/PEDOT:PSS/Rubrene (35 nm)/BCP (3 nm)/C ₆₀ (50 nm)/BCP (10 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm)
Dev. 2	ITO/PEDOT:PSS/Rubrene (35 nm)/BCP (3 nm)/C ₆₀ (50 nm)/Bphen (10 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm)
Dev. 3	ITO/PEDOT:PSS/Rubrene (35 nm)/BCP (3 nm)/C ₆₀ (50 nm)/TPBi (10 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm)

MEL 测量过程中, 将制备好的样品安装在电磁铁 (Lakeshore: EM4) 磁极间真空闭循环冷却系统 (Janis: CCS-350S) 的冷头上, 磁场方向与样品表面平行. 该冷却系统的温度在 300—10 K 连续可调. 通过 Keithley 2400 电源表向器件提供工作电流, 器件的发光强度通过 Si 光电二极管转换成电信号并由 Keithley 2000 采集, 再由电脑的 Labview 驱动程序记录与存储. 将 OLEDs 中电致发光强度随外加磁场的改变而变化的现象定义为 MEL^[15–17], 用公式表示为

$$\text{MEL} = \frac{\Delta \text{EL}}{\text{EL}} \times 100\% = \frac{\text{EL}(B) - \text{EL}(0)}{\text{EL}(0)} \times 100\%. \quad (1)$$

公式中的 $\text{EL}(B)$ 和 $\text{EL}(0)$ 分别为器件在有、无外加磁场下的电致发光强度. 器件的 EL 光谱测量过程中, 通过 Keithley 2400 给器件施加电压使其发光, 器件发光通过凸透镜汇聚、斩波器提供参考信号频率、Spectra-2300i 光栅光谱仪分光与光电倍增管将光信号转变为电信号后由锁相放大器将电信号放大, 最后由测试软件将信号绘制成光谱和数据存储.

3 实验结果与讨论

3.1 器件的能级结构与光电特性

为了探究 EIL 对 Rubrene/C₆₀ 型 OLEDs 器件开启电压的影响, 制备了不同 EIL 的三种控制器件, 其能级结构示意图如图 1(a) 所示. 为排除 EIL 材料的能级结构影响器件的开启电压, 器件 1、器件 2 和器件 3 是分别以 BCP, Bphen 和 TPBi 作为 EIL 材料. 它们的 LUMO 能级分别为 3.2 eV, 2.9 eV, 3.0 eV, 这些 LUMO 值与 LiF/Al 层的功函数 (2.9 eV) 相比不存在电子注入势垒, 即电子不需要克服势垒便能够有效注入. 反之, 如果注入势垒较高, 载流子需要较大的能量来克服注入势垒. 因此, 器件 1—3 中 EIL 材料的能级结构对器件开启电压的影响可以忽略. 另外, 空穴传输兼发光层 Rubrene 的 LUMO (−3.2 eV) 与电子传输层 C₆₀ 的 LUMO (−4.5 eV) 能级间偏移量 (ΔE) 为 1.3 eV,

电子通常无法越过如此高的势垒, 因此大量的电子被阻挡在 Rubrene/C₆₀ 界面附近. 同样地, Rubrene 和 C₆₀ 的 HOMO 能级也存在 0.8 eV 的 ΔE , 大量空穴也驻留在 Rubrene/C₆₀ 界面附近. 在外加光或电激发条件下, 位于 C₆₀ LUMO 上的电子和 Rubrene HOMO 上的空穴发生复合形成界面异质结激基复合物 (exciplex, 包括单、三重态的 EX₁ 和 EX₃). 值得注意的是, 所有器件均在 Rubrene 和 C₆₀ 中间插入了 3 nm 的 BCP, 这是因为 Engmann 等^[6] 发现与没有 BCP 的器件相比, BCP 层能够大幅提升器件亮度, 并且不会影响器件的开启电压. 图 1(b) 展示了器件 1—3 的归一化电致发光 (electroluminescence, EL) 光谱. 通过观察图 1(b) 可知, 器件 1—3 具有相同的 EL 谱, 它们的发光峰均位于 567 nm, 且在 606 nm 都存在肩峰, 这与文献中报道的 Rubrene 的 EL 谱一致^[18,19]. 因此, 这三个器件的发光都来源于 Rubrene 的激子发射.

图 1(c) 展示了器件 1—3 的亮度-电压 (B - V) 特性曲线, 清楚地观察到器件 1、器件 2 和器件 3 的开启电压 (亮度 1 cd/m² 时的电压) 相差很大. 具体而言, 器件 1 的开启电压为 1.1 V, 是 Rubrene 带隙能量 (2.2 eV) 除以单位电荷的一半, 与文献中报道半带隙开启电压的实验结果一致^[7,8]. 器件 2 的开启电压为 2.1 V, 为亚带隙开启电压 (即低于 Rubrene 带隙能量 2.2 eV 除以单位电荷但高于半带隙电压). 器件 3 的开启电压为 4.1 V, 约为 Rubrene 带隙对应电压的两倍. 为了进一步探究电子注入能力对开启电压的影响, 我们测量了器件 1—3 的电流-电压 (I - V) 特性曲线, 展示在图 1(d) 中, 发现器件 1 的载流子注入能力最好, 器件 2 其次, 而器件 3 最差. 显然, 要在器件中注入相同的载流子, 器件 2 和器件 3 相比器件 1 需要更高的电压. 因此可以看出不同 EIL 的电子注入能力 (即电子迁移率) 对器件开启电压有着不可忽视的影响, 因为器件 1—3 中不同 EIL (分别为 BCP, Bphen 和 TPBi) 的厚度相同都为 10 nm, 且电子从 LiF/Al 注入到这三种 EIL 不存在能量势垒.

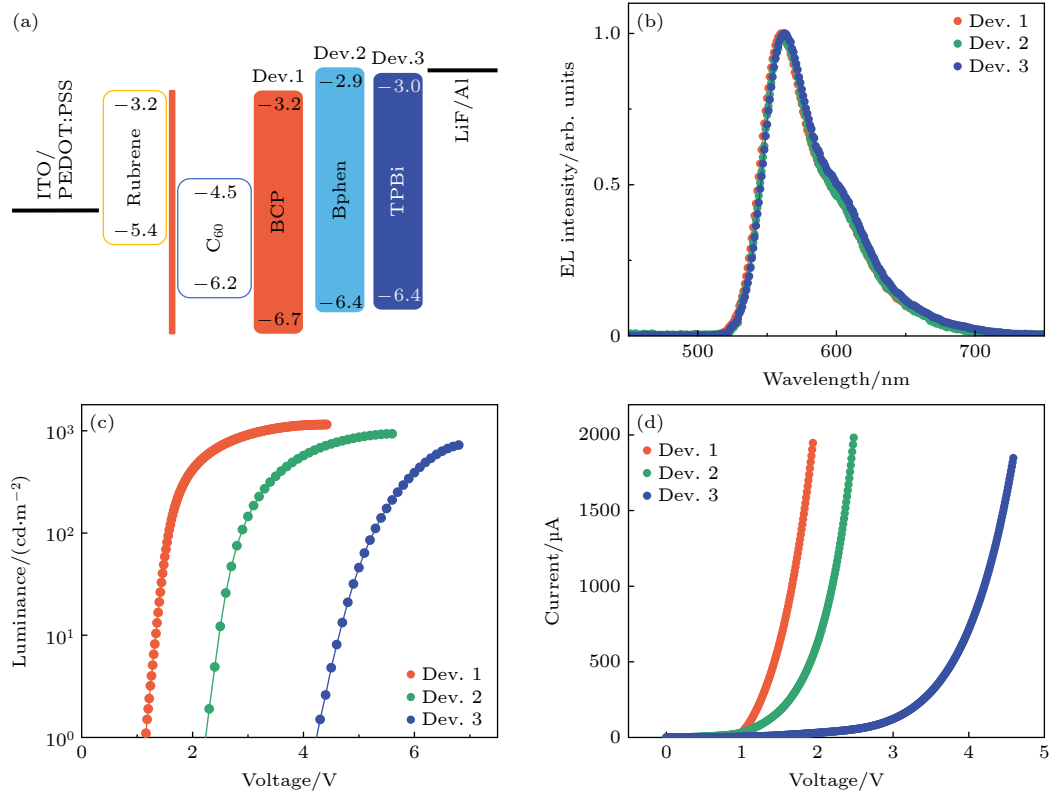


图 1 (a) 器件 1—3 的能级结构示意图; (b) 器件 1—3 的归一化 EL 谱; (c), (d) 室温下器件 1—3 的亮度-电压特性曲线和电流-电压特性曲线

Fig. 1. (a) Energy level diagram of device 1-3; (b) normalized EL spectra of devices 1-3; (c), (d) the brightness-voltage and current-voltage curves of devices 1-3 at room temperature.

3.2 器件内部的物理微观机制

图 2 展示了 Rubrene/ C_{60} 型 OLEDs 的激发态演化过程. 在外加电场作用下, 从阴极和阳极注入的电子和空穴分别到达 BCP^*/C_{60} 和 Rubrene/ BCP^* 界面 (BCP^* 特指 Rubrene 与 C_{60} 之间的夹层). 由于库仑相互作用, Rubrene/ BCP^* 界面上的空穴与 C_{60}/BCP^* 上的电子发生复合, 形成远距离弱束缚的极化子对 (polaron pair, PP) 态. 由于自旋取向不同, PP 态自旋量子数为 1 的 PP_3 态 (75%) 的数量为自旋量子数为 0 的 PP_1 态 (25%) 的三倍^[20]. 另外, 因为 PP_1 和 PP_3 态的能级简并, PP_1 和 PP_3 会在超精细相互作用 (hyperfine interaction, HFI) 下发生自旋翻转并相互转换. 其中, PP_1 向 PP_3 的转化称为系间窜越 (intersystem crossing, ISC) 过程, 而 PP_3 向 PP_1 的转化称为反向系间窜越 (reverse intersystem crossing, RISC) 过程^[20,21]. 同时, 部分 PP_1 和 PP_3 也会分别以 d_S 和 d_T 解离成自由载流子. 电子和空穴在库仑吸引力的作用下进一步靠近, PP_1 , PP_3 分别以 k_S 和 k_T 的速率形成 EX_1 , EX_3 . 随后 EX_3 态可以发生以下两个演化过程:

1) 在 BCP^*/C_{60} 界面上多余电子会导致 EX_3 态解离, 即三线态-电荷湮灭 (TCA, $EX_3 + e \rightarrow S_0, EX + e$) 过程; 2) 由于 EX_3 的能量与 $T_{1,Rb}$ 的能量相近, EX_3 通过 Dexter 能量传递 (Dexter energy transfer, DET) 过程形成 $T_{1,Rb}$. 最终在 Rubrene 层中发生 TTA 过程 ($T_{1,Rb} + T_{1,Rb} \rightarrow S_{1,Rb} + S_0$) 形成 $S_{1,Rb}$, 随后 $S_{1,Rb}$ 退激到基态 (S_0) 并发射延迟荧光 $h\nu$.

为了进一步探究电子注入层迁移率影响器件开启电压相关的物理微观机制, 器件 1—3 的物理微观机理分别展示在图 3(a)—(c) 中. 值得注意的是, 器件 1、器件 2 和器件 3 除了 EIL 层不同以外, 器件结构上没有任何差异, 其中不可忽视的是 EIL 材料的电子迁移率按数量级依次降低. 其中 BCP, Bphen 和 TPBi 的电子迁移率分别约为 $10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, $10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, $10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. 据 Hosokawa 等^[22] 报道, 脉冲电压开启后 EL 的延迟时间与载流子迁移率成反比, 延迟时间越短, 载流子迁移率越大. 从器件 1—3 的瞬态电致发光 (transient electroluminescence, TEL) 上升沿曲线 (见补充材料图 S1 (online)) 可以看出: 器件 1—3

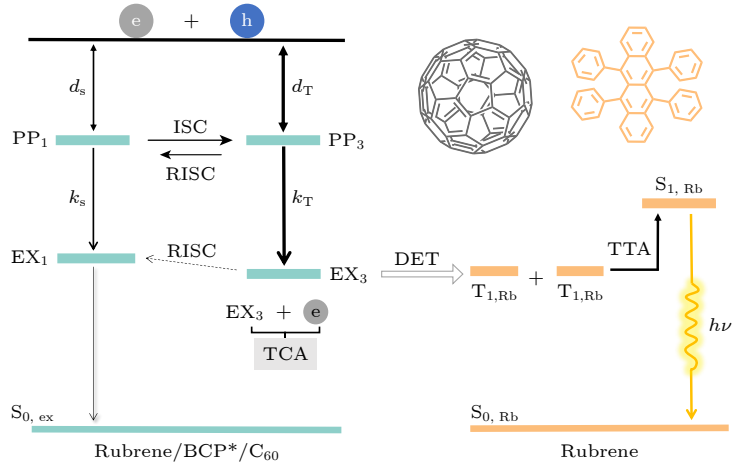


图 2 Rubrene/C₆₀ 型器件中激发态的微观演化过程, 其中插图分别展示了 C₆₀ 和 Rubrene 的化学分子结构

Fig. 2. Microscopic evolution processes of excited states occurring in the Rubrene/C₆₀ device. The inset shows the chemical molecular structure of C₆₀ and Rubrene.

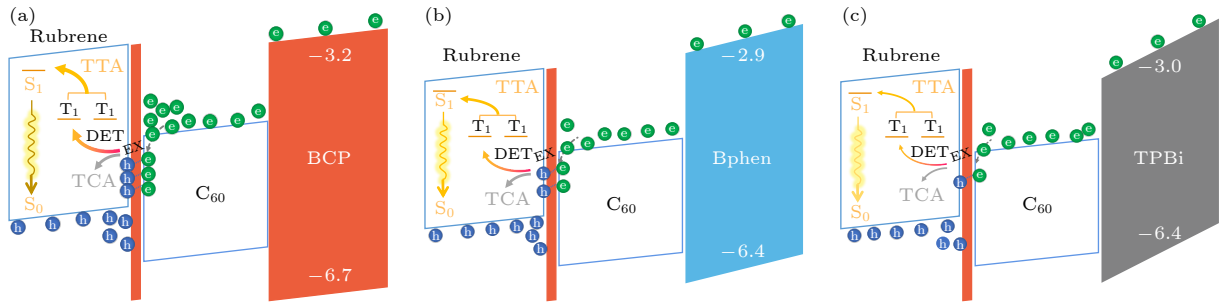


图 3 (a)–(c) 器件 1–3 的微观机理示意图

Fig. 3. (a)–(c) The schematic diagram of microscopic mechanisms occurring in devices 1–3.

中 EIL 电子迁移率的大小关系满足 $BCP > Bphen > TPBi$. 在电场的作用下, 有机材料的 HOMO 和 LUMO 将发生倾斜^[23]. 因为 Rubrene ($1 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) 和 C₆₀ ($0.3 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) 都具有极高的载流子迁移率^[24,25], 所以 Rubrene 和 C₆₀ 层在电场的作用下 HOMO 和 LUMO 倾斜的程度不明显. 相对地, 由于 EIL 电子迁移率较低导致器件 1–3 的 EIL 有明显的能带倾斜. 并且电子迁移率越低 EIL 的能带倾斜越明显, 即能带倾斜程度: 器件 1 > 器件 2 > 器件 3. 在外加电场的作用下, 为了向 EIL 注入相同数量的电子, 需要在电子迁移率低 (器件 2 和器件 3) 的 EIL 上施加更高的电压. 使得低电子迁移率的 EIL 发生更大的能带倾斜, 从而增加 EIL 电子的数量. 即器件 2 和器件 3 在 EIL 上需要更高的电压使得其具有与器件 1 相同的电子数量. 因此器件 2 和器件 3 中施加的电压会提高器件的开启电压, 使得在器件 2 和器件 3 中没有观察到半带隙开启特性. 同样地, 若减薄 EIL 厚度, 器件的开启

电压也会有所降低. 如图 S2(a)–(c) (online) 所示. 随着电子传输层厚度的变薄 ($10 \text{ nm} \rightarrow 5 \text{ nm}$), 器件的开启电压都有不同程度的降低, 但原本开启电压较低的其降幅较小. 这是由于要注入相同数量的电子需要在较厚的 EIL 上施加更高的电压. 但 EIL 的 5 nm 与 10 nm 厚度相差较小, 所以开启电压降幅较小.

此外, EIL 低的电子迁移率导致 Rubrene/C₆₀ 界面处累积的电子数目少, 从而影响形成的 EX₃ 态数量, 也就是说 EIL 电子迁移率越低在 Rubrene/C₆₀ 界面处的 EX₃ 态数量越少. 而 EX₃ 态数量的多少将严重影响 DET 过程的强弱, EX₃ 态越多 DET 过程越强. 具体而言, 与器件 2 和器件 3 相比, EIL 电子迁移率高的器件 1 中有更多的电子通过 EIL 到达 Rubrene/C₆₀ 界面处形成更多的 EX₃ 态. EX₃ 态数量多会促进器件 1 中的 DET 过程, 从而形成较多数量的 T_{1,Rb}, 而 T_{1,Rb} 数量将影响器件中的 TTA 过程^[26], 因此 T_{1,Rb} 数量多的器件 1

中其 TTA 过程越强, 即三个器件的 TTA 强弱过程应满足 $\text{TTA}_{\text{器件1}} > \text{TTA}_{\text{器件2}} > \text{TTA}_{\text{器件3}}$. 由于 TTA 过程可以将不能直接退激辐射的 $T_{1,\text{Rb}}$ 转换为可退激辐射的 $S_{1,\text{Rb}}$, 因此强的 TTA 过程将实现强的电致发光, 即器件的电致发光亮度与 TTA 过程强度成正比^[27]. 器件的 I - B - V 光电性能数据证实 EIL 电子迁移率会影响 TTA 强度. 如图 1(c) 所示, EIL 迁移率高的器件具有更高的发光亮度 (器件 1 > 器件 2 > 器件 3), 这表明 EIL 电子迁移率高的器件中 TTA 过程更强.

3.3 室温下器件的 MEL 曲线

据文献报道^[28-33], MEL 作为 OLEDs 研究中有效的探测工具, 可以不接触且无损伤地探测器件中激发态的动力学过程, 这是因为器件中常见的激发态微观演化过程都具有——对应的指纹式 MEL 曲线. 这些微观过程包括极化子对 (PP_1 和 PP_3) 或者激基复合物 (EX_1 和 EX_3) 的 ISC 和 RISC、以及三重态激子聚变 TTA 等演化过程. 具体来讲, 磁场 B 调制 ISC 过程的 MEL 曲线是线宽为几个 mT 的倒置洛伦兹线型, RISC 过程与 ISC 过程具有类似的线型但符号相反 (即正置洛伦兹线型), 而磁场调制 TTA 过程的 MEL 曲线则是先小幅增加在几十 mT 达到极大值后又逐渐减弱的两部分构成. 需要强调的是: OLEDs 中若同时存在多种磁敏过程时, 其总的磁效应曲线则是它们分别磁效应曲线的叠加结果, 如常见的低场效应与高场效应, 这些效应具有不同的特征磁效应宽度.

为了进一步验证 EIL 电子迁移率会影响 TTA 过程的强度, 以及 TTA 过程与器件开启电压的联系, 测量了器件 1—3 在不同电流下的 MEL 曲线, 如图 4(a)—(c) 所示. 可以看到器件 1—3 的 MEL

曲线都表现为: 先在几个 mT 的 B 范围内 ($B \leq 10$ mT) 急剧增加, 逐渐上升达到最大值, 然后随着 B 的进一步增加 ($10 < B \leq 300$ mT) 缓慢下降. 根据 Tu 等^[8]报道的特征 MEL 曲线, 器件 1—3 快速增加的低场和缓慢下降的高场可以分别用 B 调控的 ISC ($PP_1 \rightarrow PP_3$) 低场效应 (low filed effect, LFE) 和 TTA 高场效应 (high filed effect, HFE) 来解释. LFE 的 ISC ($PP_1 \rightarrow PP_3$) 过程表明 PP 态转换占主导, 这是因为 $PP_1 \rightarrow EX_1$ 和 $PP_3 \rightarrow EX_3$ 的转化速率常数 $k_s < k_T$, 所以在 PP 态之间通常 ISC 过程占主导^[20]. 而 EX 态间 EX_3 的数量是 EX_1 的 3 倍, 并且 EX_3 的寿命比 EX_1 长 3 个数量级^[34], 所以通常 EX 态间的转换过程是 RISC 过程占主导. 从器件 1—3 的 MEL 曲线低场结果是 ISC 过程来看, 说明 PP 态的 ISC 过程强于 EX 态的 RISC 过程, 因为 MEL 的低场效应是由磁场调制的 ISC 与 RISC 过程叠加结果所决定的. 有趣的是, 器件 1、器件 2 和器件 3 的 MEL 曲线的高场效应都是有 TTA 决定的, 且其幅值明显不同 (器件 1 为 7.3%, 器件 2 为 6.0%, 器件 3 为 5%), 即 TTA 过程的强弱为器件 1 > 器件 2 > 器件 3. 该实验结果再一次证实了 EIL 电子迁移率高的器件中 TTA 过程越强. 由于器件 1—3 中都存在较强的 TTA 过程, 这是否说明 TTA 对降低器件的开启电压没有作用, TTA 并不是器件 1 半带隙开启的主要原因呢? 其实, 在器件 1—3 中 TTA 对降低器件的开启电压仍有着重要的作用, 这是因为 TTA 过程不需要 C_{60} LUMO 能级上的电子越过 Rubrene 和 C_{60} LUMO 之间较高的能级势垒 (0.7 eV) 到达 Rubrene 的 LUMO 能级, 再与 Rubrene HOMO 上的空穴复合, 最终退激发光. 导致器件 1 (半带隙)、器件 2 (亚带隙) 和器件 3 (正常) 开启电压差

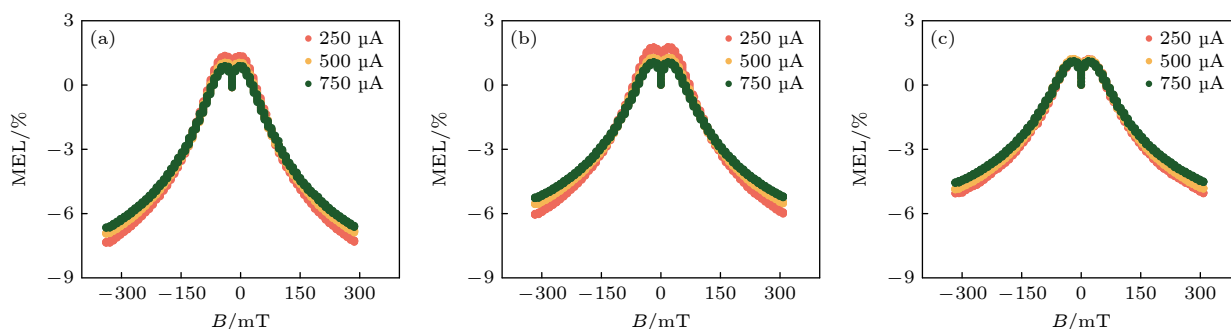


图 4 (a)—(c) 室温下器件 1—3 的 MEL 曲线

Fig. 4. (a)–(c) The MEL curves of devices 1–3 at room temperature.

异巨大的原因是器件中 EIL 的电子迁移率不同. 相较于电子迁移率高的 EIL, 电子迁移率低的 EIL 需要更高的电压增加电子的注入. EIL 上增加的电压使得器件 2 和器件 3 的开启电压升高, 从而抵消了 TTA 对降低开启电压的贡献.

3.4 电流电压特性的温度依赖关系

如 Chen 等^[35]所报道, 器件的工作温度会影响器件中半导体载流子的迁移率. 在一个固定的注入电流下, 器件的开启电压随着温度的降低而升高, 如图 5(a)—(c) 所示. 有趣的是, 虽然器件 1—3 的 I - V 曲线展现的都是随温度的降低开启电压升高, 但可以明显看到它们升高的幅值范围明显不同. 即随着器件工作温度的降低, EIL 电子迁移率更低的器件, 开启电压升高的越明显. 具体而言, 如图 5(a) 所示, EIL 迁移率高的器件 1 的环境温度每降低 100 K, 开启电压升高约 0.5 V, 且随温度降低器件的开启电压由 300 K 时的半带隙开启在 100 K 时变为了亚带隙开启. 这是由于温度降低器件中载流子迁移率降低, 电荷注入能力变差, 为了

注入相同数量的电子需要更高的偏置电压所引起的. 值得注意的是, 在低温下器件 1 仍有较低的开启电压 (< 2.2 V), 表明 TTA 过程在低温下对降低开启电压仍有贡献. 而 EIL 迁移率低的器件 2 和器件 3 随温度每降低 100 K 其开启电压分别升高约 1 V 和 2 V, 如图 5(b) 和图 5(c) 所示. 器件 2 和器件 3 相对于器件 1 随温度降低开启电压升高更多是因为它们的 EIL 电子迁移率更低, 更低电子迁移率的器件电荷注入能力更差, 要注入相同的电子需要更高的偏置电压. 此外, 温度的降低会影响到器件 1—3 中激发态的数量, 如图 5(d) 所示. 随着温度从 300 K 降低到 100 K, 器件的偏置电压升高, EIL 上的电压增加. 电压增加后, EIL 内的电场增强, 并且能带倾斜加剧. 在 EIL 电子迁移率低的器件中, 经过 EIL 到达 Rubrene/ C_{60} 界面处的电子数目减少, 使得在 Rubrene/ C_{60} 界面处形成的 EX_3 态数量较少, TTA 变弱.

3.5 温度改变对器件 MEL 曲线的影响

器件的工作温度不仅会影响器件中载流子的

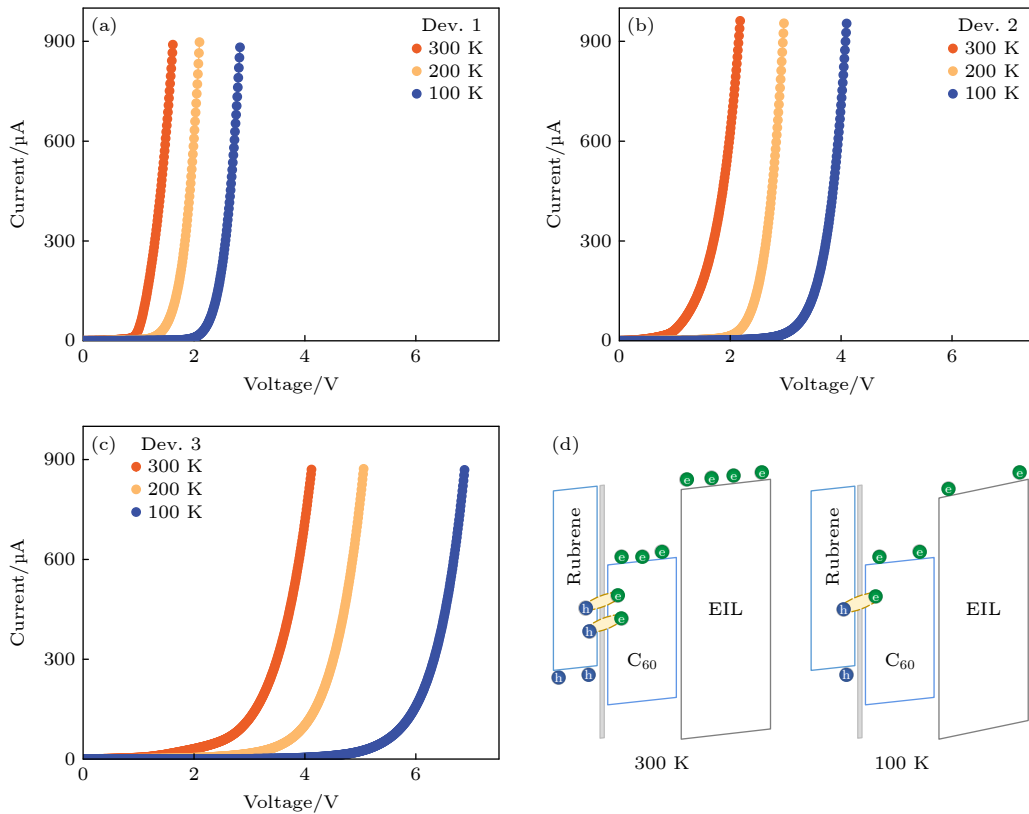
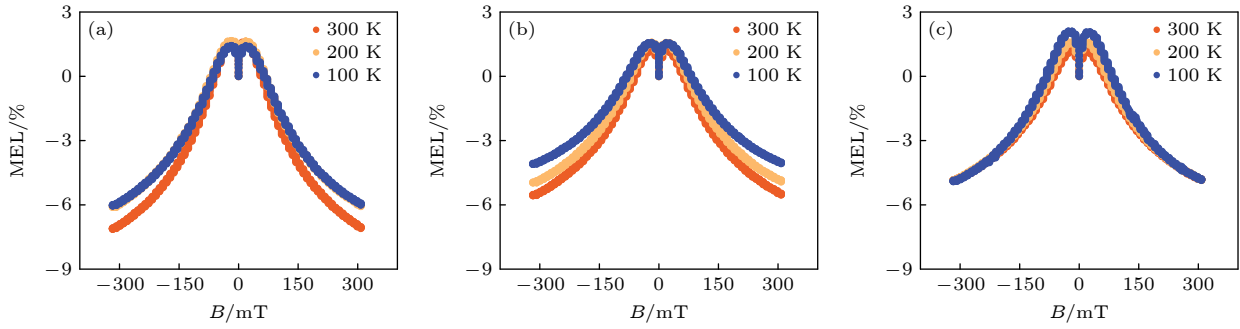


图 5 (a)–(c) 器件 1—3 在不同温度下的电流-电压特性曲线; (d) 在 300 K 和 100 K 下器件 1—3 中电荷载流子的运输和复合过程的微观示意图

Fig. 5. (a)–(c) Current-voltage curves of devices 1–3 at different operating temperatures; (d) schematic diagram of charge-carrier transport and recombination in devices 1–3 at 300 K and 100 K.

图 6 (a)–(c) 电流 500 μA 时器件 1–3 中温度依赖的 MEL 曲线Fig. 6. (a)–(c) Temperature-dependent MEL curves of devices 1–3 at bias current of 500 μA .

迁移率还会影响三重态激子的寿命^[35]. 为了进一步研究器件中温度对各激发态演化过程的影响, 还测量了器件 1–3 在 500 μA 和不同温度下的 MEL 曲线, 如图 6(a)–(c) 所示. 从图 6(a)–(c) 可以看出, 随着温度的降低, 器件 1–3 的 MEL 线型没有改变, 同样是由 ISC ($\text{PP}_1 \rightarrow \text{PP}_3$) 过程主导的 LFE 和 TTA 过程主导的 HFE 所构成. 但 EIL 电子迁移率较高的器件 1 和器件 2 中, MEL 曲线呈现出随温度的降低 TTA 过程有一定程度的减弱. 这是因为 EIL 迁移率较高的器件温度降低载流子迁移率下降对 TTA 过程的减弱作用占主导, 强于温度降低激子寿命延长引起 TTA 增强的效果. 不同的是, 如图 6(c) 所示, 器件 3 TTA 高场效应的 MEL 曲线幅值随着温度的降低几乎没有改变, 这是因为相比器件 1 和器件 2, 三重态激子寿命的延长对 TTA 过程的促进作用在器件 3 中占主导, 导致器件 3 中载流子迁移率降低对 TTA 过程的抑制作用和三重态激子的寿命延长对 TTA 过程的促进作用相互抵消, 所以表现为 TTA 过程的幅值不随温度的降低而改变.

4 结 论

本文通过调控 Rubrene/ C_{60} 型 OLEDs 器件中 EIL 的载流子迁移率, 研究了开启电压与 EIL 电子迁移率的关系, 澄清了该型器件呈现多种开启电压现象的物理起源. 首先对器件的能级结构、光谱以及 I - B - V 曲线进行全面分析, 观察到随着 EIL 电子迁移率依次降低, 器件的开启电压分别为半带隙 (1.1 V)、亚带隙 (2.1 V) 和正常开启 (4.1 V) 的实验现象. 开启电压呈现巨大差异是由于在相同注入电流下, 为了向 EIL 注入相同数量的电子, 在电

子迁移率较低的 EIL 上需要施加更大的电压. 这部分增加的电压会导致器件开启电压明显升高. 尽管器件中都存在 TTA 过程来降低开启电压, 但低电子迁移率 EIL 上增加的电压抵消了 TTA 过程降低的电压, 因此随着 EIL 电子迁移率依次降低, 器件的开启电压逐渐升高, 呈现出半带隙、亚带隙和正常开启的实验结果. 通过分析室温下器件的 I - B - V 曲线和 MEL 曲线, 发现 EIL 电子迁移率高的器件 TTA 过程更强, 这是因为在器件中形成了更多数量的 EX_3 态, EX_3 态通过 DET 能量传递过程 ($\text{EX}_3 \rightarrow \text{T}_{1,\text{Rb}}$) 在 Rubrene 层中形成更多数量的 $\text{T}_{1,\text{Rb}}$ 激子. 又通过器件降温, 降低的载流子迁移率导致 I - V 曲线开启电压涨幅明显不同, 且其 MEL 曲线因载流子迁移率降低和激子寿命延长的共同作用导致不同的温度依赖行为. 本工作加深了对 Rubrene/ C_{60} 型 OLEDs 中电子迁移率对开启电压以及相关物理微观机制影响的理解, 为将来研制更低驱动电压的 OLEDs 提供理论与实验参考.

参考文献

- [1] D'Andrade B W, Esler J, Lin C, Adamovich V, Xia S, Weaver M S, Kwong R, Brown J J 2008 *Proc SPIE* **7051** 70510Q
- [2] Reineke S, Lindner F, Schwartz G, Seidler N, Walzer K, Lussem B, Leo K 2009 *Nature* **459** 234
- [3] Helander M G, Wang Z B, Qiu J, Greiner M T, Puzzo D P, Liu Z W, Lu Z H 2011 *Science* **332** 944
- [4] Komoda T, Yamae K, Kittichungchit V, Tsuji H, Ide N 2012 *J. Photopolym. Sci. Technol.* **25** 321
- [5] Pandey A K, Nunzi J M 2007 *Adv. Mater.* **19** 3613
- [6] Engmann S, Barito A J, Bittle E G, Giebink N C, Richter L J, Gundlach D J 2019 *Nat. Commun.* **10** 227
- [7] Chen Q S, Jia W Y, Chen L X, Yuan D, Zou Y, Xiong Z H 2016 *Sci. Rep.* **6** 25331
- [8] Tu L Y, Tang X T, Wang Y, Zhao X, Ma C H, Ye S N, Xiong Z H 2021 *Phys. Rev. Appl.* **16** 064002
- [9] Xiang C Y, Peng C, Chen Y, So F 2015 *Small* **11** 5439

- [10] He S J, Lu Z H 2016 *J. Photonics Energy* **6** 036001
- [11] 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. Interfaces* **10** 1948
- [12] Yasuda T, Yamaguchi Y, Zou D C, Tsutsui T 2002 *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** 5626
- [13] Wang Y P, Li B, Jiang C, Fang Y, Bai P, Wang Y 2021 *J. Phys. Chem. C* **125** 16753
- [14] Hung W Y, Ke T H, Lin Y T, Wu C C, Hung T H, Chao T C, Wong K T, Wu C I 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 064102
- [15] Niu L B, Zhang Y, Chen L J, Zhang Q M, Guan Y X 2020 *Org. Electron.* **87** 105971
- [16] Jin P F, Zhou Z Y, Wang H, Hao J J, Chen R, Wang J Y, Zhang C 2022 *J. Phys. Chem. Lett.* **13** 2516
- [17] Wu Y T, Zhu H Q, Wei F X, Wang H Y, Chen J, Ning Y R, Wu F J, Chen X L, Xiong Z H 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 227201 (in Chinese) [吴雨廷, 朱洪强, 魏福贤, 王辉耀, 陈敬, 宁亚茹, 吴凤娇, 陈晓莉, 熊祖洪 2022 物理学报 **71** 227201]
- [18] Bai J W, Chen P, Lei Y L, Zhang Y, Zhang Q M 2014 *Org. Electron.* **15** 169
- [19] Piland G B, Burdett J J, Kurunthu D, Bardeen C J 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 1224
- [20] Crooker S A, Liu F, Kelley M R, Martinez N J D, Nie W, Mohite A, Nayyar I H, Tretiak S, Smith D L, Ruden P P 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 153304
- [21] Geng R, Subedi R C, Luong H M, Pham M T, Huang W C, Li X G, Hong K L, Shao M, Xiao K, Hornak L A, Nguyen T D 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 086602
- [22] Hosokawa C, Tokailin H, Higashi H, Kusumoto T 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 1220
- [23] Huang W, Mi B X, Gao Z Q 2011 *Organic Electronic* (Beijing: Science Press) p300 (in Chinese) [黄维, 密保秀, 高志强 2011 有机电子学 (北京: 科学出版社) 第300页]
- [24] Park B, In I, Gopalan P, Evans P G, King S, Lyman P F 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 133302
- [25] Kobayashi S, Takenobu T, Mori S, Fujiwara A, Iwasa Y 2003 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **4** 371
- [26] Peng Q, Chen P, Li F 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 023301
- [27] Qiao X F, Yuan P S, Ma D G, Ahamad T, Alshehri S M 2017 *Org. Electron.* **46** 1
- [28] Lei Y L, Zhang Y, Liu R, Chen P, Song Q L 2009 *Org. Electron.* **10** 889
- [29] Liu Y, Wu X M, Zhao Z H, Gao J N, Zhan J, Rui H S, Lin X, Zhang N, Hua Y L, Yin S G 2017 *Appl. Surf. Sci.* **413** 302
- [30] Tang X T, Pan R H, Zhao X, Jia W Y, Wang Y, Ma C H 2020 *Adv. Funct. Mater.* **5** 765
- [31] Wang H Y, Ning Y R, Wu F J, Zhao X, 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]
- [32] Wang Y, Ning Y R, Wu F G, Chen J, Chen X L, Xiong Z H 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2202882
- [33] Ning Y R, Zhao X, Tang X T, Chen J, Wu F J, Jia W R, 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]
- [34] Peng Q M, Li A W, Fan Y X, Chen P, Li F 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 6264
- [35] Chen Q S, Yuan D, Jia W Y, Chen L X, Zou Y, Xiang J, Chen Y B, Zhang Q M, Xiong Z H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 177801 (in Chinese) [陈秋松, 袁德, 贾伟尧, 陈历相, 邹越, 向杰, 陈颖冰, 张巧明, 熊祖洪 2015 物理学报 **64** 177801]

Modulation of half-band-gap turn-on electroluminescence in Rubrene/C₆₀ based OLEDs by electron injection layer mobility^{*}

Peng Teng Wang Hui-Yao Zhao Xi Liu Jun-Hong Wang Bo
Wang Jing-Jing Zhou Yin-Qiong Zhang Ke-Yi
Yang Jun Xiong Zu-Hong[†]

(Chongqing Key Laboratory of Micro & Nano Structure Optoelectronics, School of Physical Science and Technology,
Southwest University, Chongqing 400715, China)

(Received 22 June 2024; revised manuscript received 18 September 2024)

Abstract

Half-band-gap turn-on characteristic is a unique photoelectric property of organic light-emitting diodes (OLEDs), and has advantage in the development of low driving voltage devices. But the physical mechanism that the electron injection layer (EIL) affects the half-band-gap turn-on characteristic has not been reported. In this work, the change from half-band-gap turn-on electroluminescence (EL) to sub-band-gap turn-on EL to

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12474074).

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

normal turn-on EL is observed by regulating the electron mobility of EIL in Rubrene/C₆₀ based devices. Three sets of devices are fabricated by using BCP ($\sim 10^{-3}$ cm²/(V·s), Dev. 1), Bphen ($\sim 10^{-4}$ cm²/(V·s), Dev. 2) and TPBi ($\sim 10^{-5}$ cm²/(V·s), Dev. 3) as EIL materials. By measuring the I - B - V curves of devices at room temperature, it is found that the turn-on voltages of devices obviously increase by an order of magnitude with electron mobility of EIL decreasing. Specifically, the turn-on voltage of Dev. 1, Dev. 2, and Dev. 3 exhibit the physical phenomena of half-band-gap turn-on (1.1 V), sub-band-gap turn-on (2.1 V) and normal turn-on (4.1 V) properties, respectively. The magneto-electroluminescence (MEL) results show that the half-band-gap turn-on characteristic of high EIL electron mobility (Dev. 1) is attributed to the triplet-triplet annihilation (TTA, $T_{1,\text{Rb}} + T_{1,\text{Rb}} \rightarrow S_{1,\text{Rb}} + S_0$) process which can effectively reduce the turn-on voltage. However, the half-band-gap turn-on characteristic is not observed in the devices (Dev. 2 and Dev. 3) with low carrier mobility, which can be reasonably explained by a higher voltage that is applied to the EIL with low electron mobility in order to inject more electrons. The higher voltage offsets the reduced turn-on voltage of the TTA process, resulting in Dev. 2 and Dev. 3 with sub-band-gap turn-on and normal turn-on, respectively. In addition, although the TTA process is observed in all three devices, the TTA process is stronger and the EL is higher in Dev. 1 with high EIL electron mobility. This is because a large number of triplet Rubrene/C₆₀ exciplex states (EX₃) are formed at the Rubrene/C₆₀ interface, enhancing the Dexter energy transfer (DET, $\text{EX}_3 \rightarrow T_{1,\text{Rb}}$) process from EX₃ to triplet exciton of Rubrene ($T_{1,\text{Rb}}$). That is, Dev. 1 exhibits stronger TTA process and higher EL due to the presence of a large number of $T_{1,\text{Rb}}$ excitons formed by DET process than Dev. 2 and Dev. 3. Furthermore, by measuring the I - V curves of devices at low temperature, it is found that the reduced carrier mobility caused by lowering operational temperature increases the turn-on voltages of these three devices. The significantly different increases in the turn-on voltages of Dev. 1–3 at the same low temperature are due to the different influences of temperature on the electron mobility of EIL. The tradeoff between the decrease of carrier mobility and the extension of exciton lifetime makes the MEL curves present different temperature-dependent behaviors. This work further deepens the understanding of the influence of EIL electron mobility on the turn-on voltage and the related physical microscopic mechanism in Rubrene/C₆₀ devices.

Keywords: organic light-emitting diodes, half-band-gap turn-on characteristics, electron mobility, triplet-triplet annihilation

PACS: 72.80.Le, 73.40.-c, 78.47.da, 78.60.Fi

DOI: [10.7498/aps.73.20240864](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240864)

CSTR: [32037.14.aps.73.20240864](https://cstr.cn/32037.14.aps.73.20240864)

电子注入层迁移率对Rubrene/C₆₀基发光二极管半带隙开启电压的调控

彭腾 王辉耀 赵茜 刘俊宏 汪波 王晶晶 周银琼 张可怡 杨俊 熊祖洪

Modulation of half-band-gap turn-on electroluminescence in Rubrene/C₆₀ based OLEDs by electron injection layer mobility

Peng Teng Wang Hui-Yao Zhao Xi Liu Jun-Hong Wang Bo Wang Jing-Jing Zhou Yin-Qiong
Zhang Ke-Yi Yang Jun Xiong Zu-Hong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 217202 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240864

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240864>

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

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

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

物理学报. 2023, 72(21): 217101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230851>

基于BCPO发光材料近紫外有机发光二极管的电致发光效率与稳定性

Electroluminescence efficiency and stability of near ultraviolet organic light-emitting diodes based on BCPO luminous materials

物理学报. 2024, 73(4): 047801 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231301>

一种苯乙烯基喹啉衍生物的稳态和瞬态光电性质

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

物理学报. 2022, 71(1): 018501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211171>

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>

纯红荧烯器件中极化子对的系间窜越与高能三重态激子的反向系间窜越过程“消失”的原因

Reasons for “disappearance” phenomenon of both intersystem crossing of polaron-pair states and reverse intersystem crossing of high-lying triplet excitons in pure Rubrene-based OLEDs

物理学报. 2022, 71(21): 217201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221060>

强驱动单态-三重态量子比特的高保真单比特门

High-fidelity single-qubit gates of a strong driven singlet-triplet qubit

物理学报. 2023, 72(20): 200302 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230906>