

有机半导体器件中的磁场效应研究进展

雷衍连, 宋群梁, 熊祖洪*

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

* 联系人, E-mail: zhxiong@swu.edu.cn

2010-01-13 收稿, 2010-03-17 接受

国家自然科学基金(10974157, 10974159)、教育部留学回国人员科研启动基金(教外司留(2007)1108号)和中央高校基本科研业务费专项资金(XDJK2009A001, XDJK2009B011)资助项目

摘要 有机半导体器件中的磁场效应,是指在不包含任何磁性功能层的有机半导体器件中,其电流或发光在外加磁场作用下发生改变的现象.由于有机半导体器件中的磁场效应具有高的灵敏度,且其绝对值即使在室温下也较大,因此有机半导体中的磁场效应具有重要的科学意义和实用价值,从而引起了科研人员的广泛兴趣,并取得了较大的研究进展.本文较详细地介绍了该领域的研究历史、现状和已经取得的主要研究结果,重点综述了产生该奇特磁场效应可能的物理机制,并对其未来的发展方向进行了展望.

关键词

有机半导体
磁场效应
超精细耦合
电子-空穴对
激子

随着有机电子学的迅速发展,有机半导体功能器件的研究也日益深入.与无机半导体相比,有机半导体具有取材广泛、结构可控组装以及器件主动发光和可折叠等特点.这些独特之处使有机半导体成为制备大面积、低成本电子器件的首选材料.目前,有机发光二极管(organic light emitting diode, OLED)和有机太阳能电池(organic solar cell, OSC)是发展最为迅速的有机半导体器件.其中, OLED 已经初步达到了实用化水平,有机电致发光显示技术也将可能成为下一代最具竞争力的平板显示技术之一.同时, OSC 的研究也取得了较大的突破,采用叠层结构的 OSC 其能量转化效率已经达到了 6.8%^[1].除了以上有机半导体光电特性的研究以外,最近有机半导体器件中的自旋效应^[2,3]和磁场效应^[4-6]也引起了人们的广泛关注.这是由于有机半导体主要由碳、氢、氮等轻元素组成,其自旋-轨道耦合作用较弱,使得有机半导体中电子的自旋弛豫时间长,自旋相干扩散距离大.这些特点使得有机半导体在自旋电子学中具有广泛的应用.2004年, Xiong 等人^[3]利用 π -共轭有机半导体 Alq_3 作为中间层,并采用铁磁材料钴和镧锶锰氧(LSMO)分别作为上下电极,成功制备出了

有机自旋阀,并发现在低温下有高达 40%的自旋阀效应.2008年, Dediu 等人^[7]采用类似结构得到了室温下工作的有机自旋阀.这些研究结果引起了人们对有机自旋电子学的广泛兴趣^[8-10].与此同时, Kalinowski 等人^[4]在不含任何磁性功能层的常规 OLED 中,发现器件的发光效率、注入电流等在外加磁场作用下会发生改变. Wohlgemuth 研究组^[6]也发现,室温下外加 100 mT 的小磁场能够使不含任何磁性结构的 OLED 器件的注入电流产生 10%的磁场效应.他们把这种电流的磁场效应称为有机磁电阻(organic magnetoresistance, OMAR).最近,我们在基于 Alq_3 作为发光层的常规有机发光器件中,还发现有机发光的磁场效应(magneto-electroluminescence, MEL)在低温和大电流下会表现出新的特点,即发现磁场调制的三重态-三重态激子淬灭过程(B-mediated TTA process)对 MEL 具有重要贡献^[11-13].该过程还可以通过改变器件结构(如在激子复合区附近的界面处插入隧穿层^[14]或在发光层中掺入荧光染料客体分子^[15])来进行有效调控.很显然,有机半导体的这类磁场效应有别于自旋阀效应,它不涉及电子的自旋注入和自旋相干输运等问题,是一种体相效应而非界面效应.由于有机

英文引用格式: Lei Y L, Song Q L, Xiong Z H. Progress in the magnetic field effects in organic semiconductor devices (in Chinese). Chinese Sci Bull (Chinese Ver), 2010, 55: 2361-2370, doi: 10.1360/972009-2108

半导体中磁场效应所需的磁场较小,且其改变量即使在室温下也较大,因此它将在磁头、磁存储器和磁传感器等方面具有重要的应用价值.近年来,人们对有机半导体中的磁场效应进行了大量研究,并取得了令人鼓舞的研究进展.

1 常规型有机发光二极管中的磁场效应

1.1 有机发光二极管中的基本物理过程

普遍认为 OLED 中的电流和发光与器件中载流子迁移率和浓度密切相关,且多数载流子影响器件的电流,而少数载流子影响器件的发光.当电子和空穴分别从阴极和阳极注入器件后,在电场的作用下二者相互靠近,并形成两种激发态:电子-空穴对(也称为极化子对)和激子.考虑电子的自旋组态,这两种激发态包括有单重态($S=0$)和三重态($S=1$)两种组态.由于极化子对和激子中的电子与空穴间的距离以及它们之间的结合能不同,使得激子和极化子对具有不同的性质,如激发态分离效率、与载流子等之间的作用强度等都有明显的差别.这些差别即使在同一种激发态中的不同自旋组态间也存在,如单重态极化子对较三重态极化子对的离子特性更强,能够更容易分离成自由载流子^[4,16].这些不同激发态和不同自旋组态间的差别与有机半导体中的磁场效应密切相关.

由于极化子对中电子和空穴的距离较远,交换能较小,使得单重态极化子对和三重态极化子对的能级简并.核自旋和电子自旋间的超精细相互作用使单重态和三重态极化子对间通过系间窜越(intersystem crossing, ISC)相互转化.这种相互转化的方向取决于单重态极化子对和三重态极化子对分别演化生成激子的相对速率^[17],而且认为在有机半导体中 ISC 的速率要远远快于极化子对演化生成激子的速率^[17,18].在外加磁场作用下,三重态极化子对将发生塞曼分裂,分裂成 $^3PP_+$, $^3PP_-$ 和 3PP_0 三个亚能级.这种分裂将使单重态极化子对 1PP_0 与 $^3PP_+$ 和 $^3PP_-$ 间的简并解除.超精细相互作用导致的 ISC 只能在 1PP_0 与 3PP_0 间进行,系间转化减弱,从而可以改变器件内部单重态和三重态之间的相对产率.极化子对通过电荷转移过程演化生成激子.由于要求自旋角动量守恒,一般来说,单(三)重态极化子对将演化生成单(三)重态激子.激子间也存在一定的系间窜越.但是由于激子中电子和空穴的距离较近,交换作用强,从而导致单重态激子和三重态激子间的能级间

隔较大.即使外加较大的磁场也不能使单重态激子和三重态激子的能级发生交叠,因此单重态激子通过超精细耦合作用转化成三重态激子的过程将非常困难.可以认为在实验室的一般磁场大小下,激子间的系间窜越与磁场无关^[19](如图 1 所示).

在荧光发光二极管中,电致发光主要来自单重态激子的辐射退激过程.因此电致发光的磁场效应与器件内部单重态激子的浓度有关.虽然三重态激子在荧光二极管中的辐射退激是自旋禁阻的,但是由于其较长的激子寿命,因而它可以与器件中的自由载流子^[20]、激子^[21]以及电极^[22]间发生相互作用,从而影响器件内部的自由载流子和单重态激发态的浓度.磁场通过调控三重态激子的这些相互作用可以影响器件的电流和电致发光强度,从而产生较明显的磁场效应.

1.2 有机发光二极管中电致发光的磁场效应

有机发光二极管中的电致发光强度在外加磁场作用下会发生改变,这一现象称之为磁电致发光(MEL).2003 年, Kalinowski 等人^[4]在基于 Alq₃ 的常规发光二极管中发现,器件的电致发光强度在外加磁场作用下得到增强.当磁场增大到 300 mT 时,发光强度可以增大到 5%(如图 2 所示).这一实验结果引起了人们对有机光电器件中磁场效应的广泛兴趣,因为常规有机发光二极管中没有任何磁性功能层,器件却呈现出明显的巨磁现象. Kalinowski 利用磁场依赖的极化子对间的系间窜越对其实验现象作了定性解释.他认为当外加磁场大于或者可比拟于超精细耦合场时,磁场引起的三重态极化子对的塞曼分裂能够有效抑制单重态极化子对到三重态极化子对间的系间窜越,从而使器件内单重态极化子对(以及随之演化而成的单重态激子)的数目增多,发光效率增加.

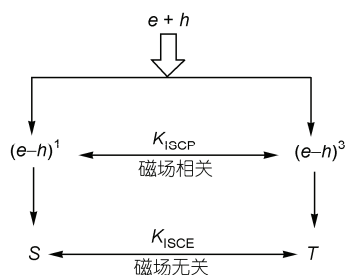


图 1 激发态间的相互转化示意图^[19]

Desai 等人^[22]则认为,器件中的三重态激子是引起有机半导体中磁场效应的关键因素.由于三重态激子具有较长的激子寿命(文献报道 Alq₃ 中三重态激子的寿命在 25 μ s^[23]~1 ms^[24]之间)和较大的激子浓度,它能够与器件内部的自由载流子或者陷阱电荷发生散射作用^[20],从而改变载流子的迁移率.由于器件中单重态激子和三重态激子的数目不平衡(根据自旋统计,单重态激子与三重态激子的数目比为 1:3),磁场的作用将促进三重态激子到单重态激子之间的系间窜越过程,使二者数目比例趋于平衡.磁场的这一作用,一方面增加了单重态激子的浓度,使发光效率增加;另一方面三重态激子减少,使三重态激子与自由载流子之间的散射减弱,载流子的迁移率增加,电流增加.他们在实验中还观测到电致发光的磁场效应与电流的磁场效应在一定范围内呈线性关系,他们认为这一实验现象是对以上理论解释的一个佐证.

虽然以上两个实验组对 MEL 的解释采用了不同的机制,但这两种机制都基于激发态(极化子对或激子)的弛豫过程,因此称之为“激子模型”.2005 年, Wohlgemant 研究组^[25]在基于不同有机半导体的发光二极管中也发现类似的磁场效应.他们试图采用基于超精细相互作用的激子模型对其实验现象进行解释,但却发现当改变器件中少数载流子的注入效率时,磁场效应对激子的形成和载流子的注入依赖不是很大,因此他们认为有机半导体器件中的磁场效应不是激子行为所引起的^[26].之后,他们又详细比较了 OLED 中电流、发光以及光电导等的磁场效应,并发现这些磁场效应对磁场的依赖关系相同,由此得出器件中电流、发光和光电导的磁场效应可能源

于同一种机制,且认为磁场影响的是载流子的迁移率而不是载流子的复合过程^[27].为了解释以上实验现象,他们提出了一种非激子模型,即双极化子模型^[28].该模型建立在双极化子形成过程的基础上,即同一个格点上占据着自旋相反的两个极化子.磁场通过改变双极化子的形成概率,从而改变载流子的迁移率,进而产生了一系列的磁场效应.

随着对磁场效应研究的进一步深入, Xiong 研究组^[11]最近发现,在低温条件下,基于 Alq₃ 的常规有机发光二极管中 OMAR 和 MEL 对磁场的依赖关系并不一致. $\Delta I/I$ 在低磁场范围内(0~40 mT)随磁场增加而迅速增加,之后增加变缓,最后将趋于饱和,且这种趋势与器件工作温度的高低和所加偏压的大小无关;而 MEL 在低磁场下迅速增加后则出现了随磁场增加而衰减的现象,且温度越低、偏压(或偏流)越大,该高场下降越明显(如图 3 所示).这与早期的有机晶体中电致发光在强磁场下的变化^[29,30]类似,且与 Davis 等人^[5]在含有铁磁电极的发光二极管中所观测到的实验现象类似.他们提出了一种复合模型^[13],把 MEL 分解为低场效应和高场效应,并认为 MEL 的低场上升主要是因为磁场抑制的单重态极化子对到三重态极化子对的转化,使单重态浓度增加造成的;而高场下降则是由磁场调制的三重态-三重态激子间的相互淬灭产生单重态激子(TTA)的过程所引起的. Lei 等人^[13]在不同温度和驱动电流下,详细研究了 OLED 中电致发光随磁场的变化关系.实验表明, MEL 对温度和驱动电流的依赖关系与复合模型能够得到较

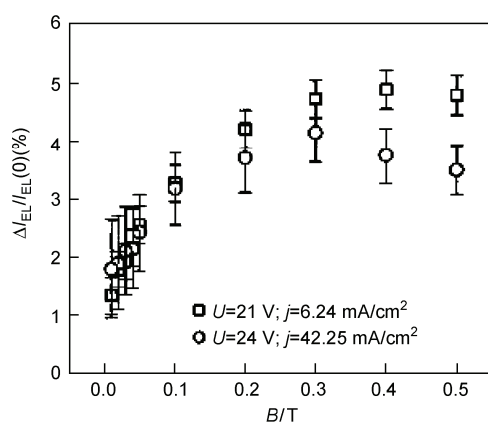


图2 电致发光的磁场效应^[4]

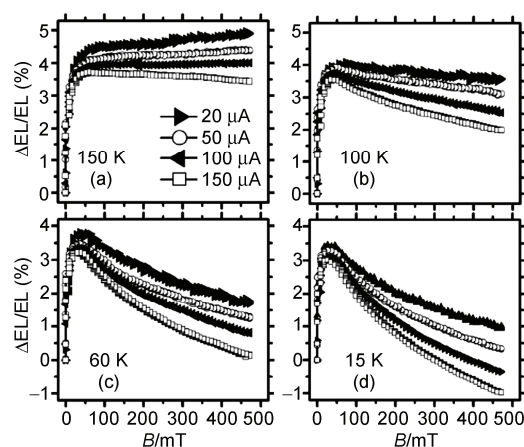


图3 常规有机器件中 MEL 随温度和偏压(或偏流)的变化关系^[12]

好的吻合。

最近, Hu 等人^[19]发现当 OLED 中电子和空穴由平衡注入转为非平衡注入时, MEL 可由正变成负。他们认为, 在非平衡注入条件下, 器件中三重态激子与载流子间的相互作用将产生大量的二次载流子, 二次载流子在库仑作用下自旋重组; 磁场通过干涉二次电子和空穴的自旋相关性, 促进单重态向三重态的转化, 从而产生 -MEL。Xin 等人^[31]最近发现, MEL 随偏压的增加, 在 7 V 左右将出现由正到负的转变; 他们认为 -MEL 的产生同样来自于磁场对二次载流子自旋相干性的干涉作用。但是, 对于磁场如何干涉电子和空穴的自旋相干性这一关键问题还需要进一步探索。

1.3 有机发光二极管中电流的磁场效应

在对 MEL 的研究中发现, 发光随磁场改变的同时, 电流也随磁场发生变化, 即 OMAR 效应。Desai 等人^[22]发现 OMAR 的出现总是伴随着发光的产生, 这意味着 OMAR 与激子的形成有关。但随后, Nguyen 等人^[32]在单空穴器件中也发现了类似的 OMAR 现象, 他们认为激子模型无法解释单极器件中的磁场效应, 并提出了一种与激子无关的双极化子模型。尽管人们对 OMAR 进行了大量研究, 并在不同的有机半导体材料和结构中发现了 OMAR 效应, 但对于 OMAR 产生的具体机制至今没有形成统一的认识。到目前为止, 产生 OMAR 最为典型的机制有以下 3 种: 磁场依赖的超精细相互作用模型^[4]、三重态激子与极化子相互作用模型^[22]和双极化子模型^[28]。Kalinowski 等人^[4]研究磁场增强电致发光的同时发现了电流也有 2% 的增强, 他认为磁场通过调节极化子对间的超精细相互作用, 使器件内单重态数目增多, 单重态激子扩散到电极并与电极反应、分离, 引起电子重新注入使电流得到增强。Desai 等人^[22]认为, 三重态激子对载流子的俘获或者散射能够较大地影响载流子的迁移率, 磁场能够促进三重态激子通过激子间的 ISC 转化为单重态激子, 使三重态激子减少, 载流子所受到的俘获和散射作用减弱, 迁移率增加, 电流增强。Wohlgenannt 研究组最近的研究发现, 电致发光磁场效应的绝对值(56%)已经突破了激子模型的理论值(50%)(如图 4 所示), 并在单极器件中也发现了磁电阻效应^[32]。他们认为 OLED 中的磁场效应并不是激子行为引起的, 而是磁场通过改变双极化子的形成概率, 从而影响载流子的迁移率导致的。最

近, Li 等人^[34]将瞬态电致发光的方法引入到有机发光器件的磁场效应研究中。瞬态电致发光的方法有如下的优点: 脉冲信号引起的器件性能衰减所引入的误差可以忽略; 从电脉冲加到器件上到器件发光的这段时间延迟对应于载流子迁移率的信息; 电脉冲去除之后, 器件电致发光的衰减对应于载流子的复合过程; 电脉冲平台的一段可以得到稳态的方法能够获得磁场效应的信息, 因而利用瞬态电致发光的方法很容易验证究竟是哪种模型在磁场效应中起主导作用。他们的研究结果简单直观地证实基于 Alq₃ 的有机发光器件中, 磁场是通过影响到极化子对的单重态与三重态的比例从而影响器件的发光强度和电流。

目前, 在 OMAR 的研究中, 最具争议的焦点之一是 $\pm$ OMAR 产生的物理机制。由于 $\pm$ OMAR 的研究能够更好判断各种物理模型中的合理性并最终揭示有机半导体中磁场效应的内部机制, 因此人们进行了广泛深入的研究。研究人员发现, OMAR 可随偏压^[34-36]、工作温度^[36,37]以及器件结构和功能层厚度^[38,39]的变化而改变它的符号。Desai 等人^[38]通过改变器件中 Alq₃ 的厚度发现, 当 Alq₃ 层减小到一定厚度时, OMAR 的符号会随偏压减小而由正变为负。他们认为正负磁电阻分别产生于两种不同的机制, 但都与器件内部三重态激子浓度密切相关。当 Alq₃ 的厚度较薄时, 三重态激子在阴极附近的分离以及它与自由载流子的散射都将对注入电流产生较大影响。在大偏压下, 电流主要来自电荷在电极的注入, 此时

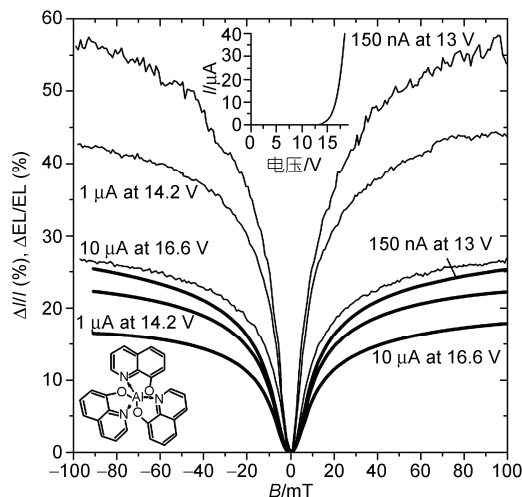


图 4 在 Alq₃ 的单层器件中, OMAR 和 MEL 的值可分别达 27% 和 56%^[32]

三重态激子与自由载流子间的散射作用占主导. 磁场导致三重态激子浓度降低, 散射减弱, 从而表现为+OMAR; 在小偏压下, 三重态激子在阴极附近的分离占主导, 磁场使三重态激子浓度减低, 分离减弱, 电流减小, 从而表现为-OMAR. Hu 等人^[39]通过改变器件结构进一步发现, 有机半导体中的 $\pm$ OMAR 分别来自于三重态与载流子间的反应和单重态分离所产生的二次载流子, 他们通过调节载流子注入的平衡度实现了 OMAR 在正负间的转变(如图 5 所示).

一般认为, 外磁场并不能改变有机非磁材料中载流子的迁移率, 但是单极器件中 OMAR 的发现说明磁场可以影响载流子的输运特性. 电子或空穴注入器件后, 受晶格振动作用而形成极化子^[40], 并在一定条件下形成双极化子^[41]. 由于双极化子的形成涉及电子的自旋组态, 外磁场通过影响内部的超精细耦合或者自旋-轨道耦合作用可以改变双极化子的形成概率, 最终影响有机半导体中电荷的输运特征. 最近, Bergeson 等人^[36]发现正负磁电阻的产生与器件内部电荷的输运有关, 他们认为, OMAR 是由于磁场通过影响电子和空穴的复合迁移率(recombination mobility)来改变器件的电流密度所引起的. Bloom 等人^[33,35]则发现, 当器件由单极注入转变为双极注入时(即少数载流子开始注入器件时), OMAR 的符号将发生改变; 他们最近的研究结果表明^[42], 少数载流子迁移率的减小会导致器件总电流的增加; 在具有空间电荷限制电流特征的双极器件中, 磁场通过分别改变电子和空穴(或者说多子和少子)的迁移率导致 OMAR 随偏压而发生符号的变化.

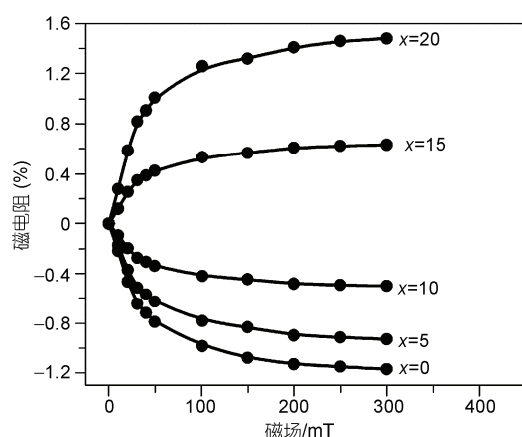


图 5 OMAR 随 PMMA 厚度增大(趋于非平衡注入)由负到正^[39]

从以上可以看出, 由于有机半导体的复杂性, 在不同器件结构和工作条件下, 器件内部的激子浓度、电流特征和电场分布等也不一样, 从而导致不同的磁电阻效应出现. 尽管不同研究组都在有机半导体器件中发现了正负磁电阻, 并对各自观察到的现象成功地进行了定性或者定量的解释, 但单一的物理机制并不能完全解释所有的磁电阻效应. 我们认为有机半导体中磁电阻效应并不是一种单一的磁场效应, 它可能包括有不同的组成部分, 这些组成部分在不同的条件下此消彼长, 最终表现为不同的磁电阻效应. 因此, 引起有机半导体中磁场效应的更为普适的物理机制还有待进一步研究和挖掘.

2 掺杂型有机半导体器件中的磁场效应

为了获得稳定、高效的有机发光器件, 人们采用共蒸发或者共混合的方法将荧光或磷光染料掺杂剂以一定浓度掺入主体材料中, 获得了较好的实验结果^[43~45]. 在掺杂型器件中, 发光主要通过能量转移^[44]或者电荷转移^[45]两个过程来实现. 能量转移过程将导致能量在单重态和三重态之间重新分布, 而电荷转移过程则将对有机半导体内电荷的输运产生重要影响. 这两个过程将导致有机半导体内单重态/三重态的比例以及激子浓度发生变化. 大量研究结果表明^[4,22,38,39], 激子行为对有机半导体器件中的磁场效应具有重要影响, 特别是对有机电致发光的磁场效应(即 MEL). 因此, 掺杂型有机半导体器件通过能量转移、电荷转移以及新元素的引入可以实现对有机磁场效应的调控.

2004 年, Kalinowski 等人^[46]发现, Ir(ppy)₃ 和 PtOEP 的磷光掺杂器件在 50 mT 磁场作用下可以分别观察到 6%和 2%的磷光效率增强. 他们认为在这种金属配合物的磷光掺杂器件中, 掺杂剂中的电子和空穴传输层中的空穴将形成相互关联的分子间电子-空穴对; 磁场通过调节这类电子-空穴对中的超精细相互作用, 使磷光效率增强. 但是在金属配合物的磷光掺杂剂中, 其中心原子大多数是重金属元素(如 Ir 和 Pt 等), 分子内自旋-轨道耦合作用较强. 据文献报道, 重金属元素增强的自旋-轨道耦合作用将极大削弱有机半导体中的磁场效应^[47]. Prigodin 等人^[48]在 Alq₃ 与 Ir(ppy)₃ 或 PtOEP 的共蒸发膜中发现, OMAR 效应将被极大地削弱甚至完全抑制. Sheng 等人^[49]采用更精密的测量方法, 在单层 Ir(ppy)₃ 中发现, 由于

强自旋-轨道耦合的存在, OMAR 在数值上减小了约两个数量级, 并且发现 OMAR 包含了符号相反的两个部分: 低场效应和高场效应. 他们认为超精细耦合作用和自旋轨道耦合作用分别导致了低场效应和高场效应的产生. Wu 等人^[50]将具有强自旋-轨道耦合的分子(Ir(ppy)_3)与弱自旋-轨道耦合的聚合物(PVK)共混合制成了器件, 并发现可以通过调整 Ir(ppy)_3 和 PVK 的相对浓度来调节器件中的磁场效应. 他们的研究表明, 主客体间的能量转移过程和分子间的自旋-轨道耦合作用可以分别对有机半导体中的磁场效应进行粗调和微调. 能量转移过程可以将磁场依赖的单重态/三重态比例在主体和客体分子间进行重新分配, 从而实现对磁场效应的调控, 而掺杂引起增强的分子间自旋-轨道耦合将在此基础上对磁场效应进行微调(如图 6 所示).

最近, 熊祖洪研究组的实验结果表明, 荧光染料掺杂可以调节有机电致发光的磁场效应^[15]. 他们在 DCM 和 Alq_3 的共蒸发体系中发现, 发光强度在室温下就表现为在低场范围内(超精细场)随磁场增加而迅速增加(低场效应), 之后将随磁场进一步增加而减弱(高场效应)(如图 7 所示); 而在非掺杂的标准器件中, 这一实验现象只有在低温大电流密度下才会出现^[11,13]. 我们认为掺杂所引起的“能级陷阱”^[51]对磁场效应产生了重要影响. 在掺杂体系中, 若客体分子的能隙小于主体发光材料的能隙, 将普遍存在由客体分子引起的能级陷阱效应; 能级陷阱能够对电子或空穴或同时对电子和空穴进行捕获, 形成主客体分子间的电子-空穴对或者客体分子里的激子. 这些激发态必须通过隧穿或其他的激发方式克服能级势

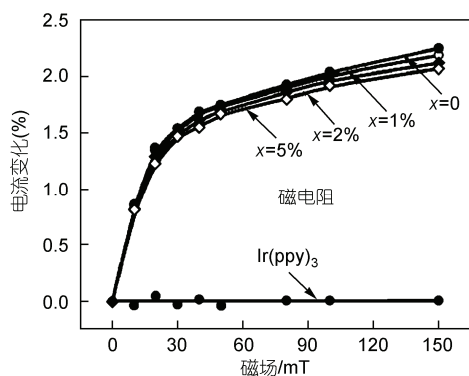


图 6 掺杂体系中 OMAR 随 Ir(ppy)_3 浓度的变化^[50]
x 为浓度(%)

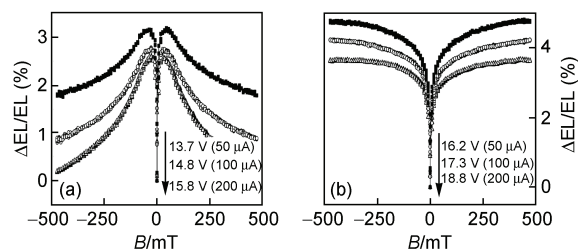


图 7 室温下 DCM 掺杂体系与非掺杂体系中的 MEL^[15]
(a) 掺杂 3%; (b) 未掺杂

垒(ΔE_{HOMO} 和 ΔE_{LUMO}), 才能扩散到相邻的主体分子中去. 由于“能级陷阱”的存在, 客体分子中激子的热扩散长度将被大大缩短, 从而较大程度地降低了激子在热扩散过程中所遇到的散射和俘获几率, 使激子的寿命变长. 掺杂体系中三重态激子寿命增加导致 TTA 过程在室温下也可以发生, 表现为 MEL 在高磁场范围随磁场增加而减小. 采用能隙较宽的绿光染料(DMQA)代替 DCM 进行对比实验, 结果发现这种具有浅能级陷阱的 DMQA 掺杂体系在室温大电流密度下仍然表现出了一定的高场效应, 但是由于 DMQA 对载流子的“捕获能力”较具有深能级陷阱的 DCM 弱, 使得室温下 TTA 过程也较弱, 在相同注入电流密度下表现为 MEL 的高场下降程度要比 DCM 掺杂体系中小, 这一控制实验结果被认为是对“能级陷阱”假设的一个有力佐证.

3 有机太阳能电池中的磁场效应

近年来, 对有机太阳能电池器件的研究和开发尤为迅速. 研究人员分别通过采用新材料^[52-54]和调整器件结构^[55,56], 使有机太阳能电池的能量转换效率从 1975 年的 0.001%^[57]提高到目前的 6.8%^[1]. 有机太阳能电池的性能主要取决于以下 3 个过程: 光吸收产生激子过程、激子的扩散和在界面的分离过程、自由载流子的输运和在电极的收集过程^[58]. 由于磁场可以调节有机半导体中单重态/三重态比值大小^[4], 以及影响三重态激子与载流子^[20]或者三重态激子与电极^[38]的相互作用, 因此外加磁场可以用来研究有机太阳能电池中的光伏过程和激子行为, 从而实现对光电流和能量转化效率的优化. 磁场能够改变有机晶体光电流的报道由来已久^[59,60], 最近研究人员发现磁场也可以增强有机半导体(包括小分子^[61,62]和聚合物^[63])的光电导, 并且认为磁场影响的是光生载

流子的密度而不是它的迁移率^[63]. Lei 等人^[64]和 Shaky 等人^[65]分别在聚合物与小分子的体相异质结太阳能电池中发现, 磁场可以增强有机太阳能电池的光电流, 但是二者的解释却分别基于不同的理论模型. Lei 等人^[64]认为, 磁场引起的塞曼分裂使单重态极化子对到三重态极化子对的系间窜越变小, 导致单重态极化子对增加, 激子的分离效率增加; 这一理论模型与 Kalinowski 等人^[4,61]的解释一致. Shaky 等人^[65]则认为, 光电流的增强是因为磁场增加了单重态激子到三重态激子的系间窜越, 使三重态激子数目增加引起的. 但是由于激子中电子和空穴的距离较小, 交换能较大, 因此一般认为激子间的系间窜越与磁场无关^[19,39].

在太阳能电池中, 激子的产生可以源于光激发或者电注入. 光激发产生的激子主要是单重态的, 而在电注入条件下根据自旋统计原则, 单重态/三重态的比例为 1:3, 因此在太阳能电池体系中可以通过光激发或者电注入的方式提供两种激子环境. 由于单重态/三重态的比例以及激子浓度与有机半导体中的磁场效应紧密相关, 我们可以在这两种激子环境下来研究有机太阳能电池中的 OMAR 效应, 这对探索有机半导体中磁场效应的微观机制具有重要的指导意义. Lee 等人^[66]在基于 P3HT 的二极管中发现, 短路电流在光照条件下有~4%的磁电导(magnetoconductance, MC)响应, 而当光照关闭后, MC 的响应将消减到<0.1%, 认为光照下的 MC 主要是由于光生激子所引起的. 他们还发现当 P3HT 与受体材料 PCBM 共混后, MC 同样将受到抑制, 这一实验结果与 Majumdar 等人^[67]和 Wang 等人^[68]所观测到的结果类似. Majumdar 等人^[67]通过采用不同的材料和共混体系来调节有机半导体的电子-空穴复合系数(β/β_L), 并且发现 β/β_L 越小, MC 的值就越小, 因此他们得出 MC 的产生与电子-空穴对的形成有关. Wang 等人^[68]也发现, 当聚合物与 PCBM 混合时, PCBM 的混合浓度能够改变 MC 的数值、线型甚至符号, 他们认为 PCBM 的加入可以改变器件内的双分子复合效率, 从而导致超精细相互作用机制、 Δg 机制和双极化子机制对 MC 都有一定贡献.

Lei 等人最近在 P3HT:PCBM 的体相异质结体系中发现^[69], MC 在光照和黑暗条件下表现出不同的响应. 在光照下, MC 在开路电压以下为正, 在开路电压以上为负; 在黑暗条件下, MC 均为负, 且 MC 的大小对偏压的依赖很小(如图 8 所示). 他们通过研究

MC 与器件中电流特征的关系发现, +MC 主要是由磁场调节的超精细转化导致的, 而-MC 则与器件中空间电荷限制电流的传导特性有关.

到目前为止, 虽然很多研究组都在有机太阳能电池器件中观察到了 OMAR(或 MC)效应, 但对于它们的物理机制仍然还不统一. 对于超精细场范围内的磁场效应, 大多数研究组都认为是磁场依赖的单重态到三重态的超精细转化引起的, 但对于高场效应则存在很大的争议. Majumdar 等人^[67]发现 OMAR 的高场部分能够用 $\sim B^{0.5}$ 拟合得很好, 并且认为高场效应是由电荷转移态的自旋亚能级混合所造成的. Lei 等人^[69]和 Xu 等人^[70]分别在不同体系中发现光电流的磁场效应在超精细场后将出现随磁场增加而减小的现象, 并且分别把原因归结为磁场影响的能级跃迁(level crossing)和磁场调制的三重态与载流子的相互作用.

4 磁场效应的研究展望

有机半导体器件中的磁场效应已经成为有机电子学研究的一个新热点, 包括美国、日本、欧洲、新加坡和中国等国家和地区的科研人员都在积极开展这一领域的研究工作. 尽管人们已经取得了长足的进展, 但目前仍处于研究的初级阶段, 还有许多问题亟待解决. 从实验现象的内容来讲, 磁场效应的表现形式呈现多样化, 如磁场效应呈现出低场部分和高场部分、有机磁电阻可正和可负、磁电致发光高场部分的温度和偏压依赖关系以及负的磁电致发光等; 从机理研究的角度来看, 其相应的物理机制如激子

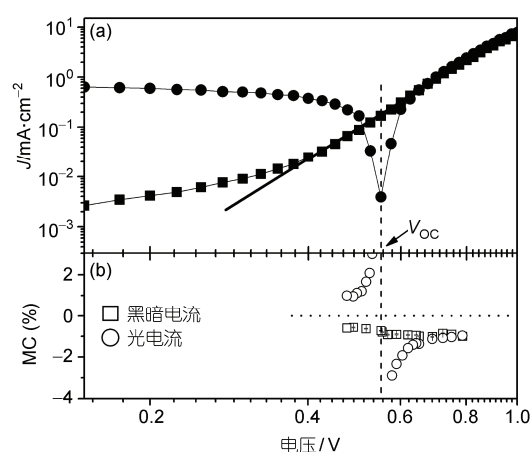


图 8 电流在光照和黑暗条件下的磁场效应以及相应的电流-电压特性曲线^[69]

模型、双极化子模型以及二次载流子模型等还没有统一。因此,还需要更多的科研力量投入和大量的实验积累来寻找规律和建立理论模型,从而完善有机半导体的理论体系,并推动有机电子学和有机自旋电子学的发展。另一方面,由于有机半导体的磁场效应具有所需磁场小、器件结构简单且在室温下数值较大等特点,因此它可用作开发集光、电、磁于一体的新型半导体器件,并将在能源、光通信以及传感技术等方面发挥巨大作用。要实现这些应用,关键在于找到磁场效应的有效调控手段。目前,许多研究小组纷纷通过设计实验来检测驱动条件、器件结构和掺杂浓度等对磁场效应的调控效果,并已取得了一定的成效,

但追求高效实用的调控技术仍是今后磁场效应应用研究的重要方向之一。另外,磁场效应可以作为探测有机半导体中电荷传导、激子行为和自旋输运等微观过程的一种强有力的实验工具,它通过研究有机半导体器件内有用或者无用的电荷反应和激发过程等,进而揭示有机半导体中丰富的电学、光学和磁学性质。这不仅有助于完善有机半导体器件物理的理论体系,也有助于合成新功能的有机半导体材料,指导开发和生产性能更优越的有机半导体器件(如有机发光二极管、有机自旋发光二极管、有机太阳能电池、有机场效应晶体管、有机自旋阀等),最终推动有机电子学的快速发展。

参考文献

- Kim J Y, Lee K, Coates N E, et al. Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing. *Science*, 2007, 317: 222—225
- Dediu V, Murgia M, Maticotta F C, et al. Room temperature spin polarized injection in organic semiconductor. *Solid State Comm*, 2002, 122: 181—184
- Xiong Z H, Wu D, Vardeny Z V, et al. Giant magnetoresistance in organic spin-valves. *Nature*, 2004, 427: 821—824
- Kalinowski J, Cocchi M, Virgili D P, et al. Magnetic field effects on emission and current in Alq₃-based electroluminescent diodes. *Chem Phys Lett*, 2003, 380: 710—715
- Davis A H, Bussman K. Large magnetic field effects in organic light emitting diodes based on tris(8-hydroxyquinolinealuminum)(Alq₃)/N,N'-Di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine (NPB) bilayers. *J Vac Sci Tech A*, 2004, 22: 1885
- 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
- Dediu V, Hueso L E, Bergenti I, et al. Room-temperature spintronic effects in Alq₃-based hybrid devices. *Phys Rev B*, 2008, 78: 115203
- Majumdar S, Laiho R, Laukkanen P, et al. Application of regioregular polythiophene in spintronic devices: Effect of interface. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 122114
- Drew A J, Hoppler J, Schulz L, et al. Direct measurement of the electronic spin diffusion length in a fully functional organic spin valve by low-energy muon spin rotation. *Nat Mater*, 2009, 8: 109—114
- Cinchetti M, Heimer K, Wüstenberg J P, et al. Determination of spin injection and transport in a ferromagnet/organic semiconductor heterojunction by two-photon photoemission. *Nat Mater*, 2009, 8: 115—119
- Zhang Y, Liu R, Lei Y L, et al. Low temperature magnetic field effects in Alq₃-based organic light emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 083307
- Liu R, Zhang Y, Lei Y L, et al. Magnetic field dependent triplet-triplet annihilation in Alq₃-based organic light emitting diodes at different temperatures. *J Appl Phys*, 2009, 105: 093719
- Lei Y L, Zhang Y, Liu R, et al. Driving current and temperature dependent magnetic-field modulated electroluminescence in Alq₃-based organic light emitting diode. *Org Electron*, 2009, 10: 889—894
- 刘荣, 张勇, 雷衍连, 等. LiF 插层对有机发光二极管磁场效应的调控. *物理学报*, 2010, 59: 311—317
- 陈平, 雷衍连, 刘荣, 等. DCM 染料掺杂对有机电致发光磁效应的影响. *中国科学 G 辑: 物理学 力学 天文学*, 2009, 39: 1459—1466
- Wohlgenannt M, Vardeny Z V. Spin-dependent exciton formation rates in π -conjugated materials. *J Phys: Cond Matter*, 2003, 15: R83—R107
- Iwasaki Y, Osasa T, Asahi M, et al. Fractions of singlet and triplet excitons generated in organic light-emitting devices based on a polyphenylenevinylene derivative. *Phys Rev B*, 2006, 74: 195209
- Steiner U E, Ulrich T. Magnetic field effects in chemical kinetics and related phenomena. *Chem Rev*, 1989, 89: 51—147
- Hu B, Yan L, Shao M. Magnetic field effect in organic semiconducting materials and devices. *Adv Mater*, 2009, 21: 1500—1516
- Ern V, Merrifield R E. Magnetic field effect on triplet exciton quenching in organic crystals. *Phys Rev Lett*, 1968, 21: 609—611
- Merrifield R E. Theory of magnetic field effects on the mutual annihilation of triplet exciton. *J Chem Phys*, 1968, 48: 4318—4319
- Desai P, Shakya P, Kreouzis T, et al. Magnetoresistance and efficiency measurement of Alq₃-based OLEDs. *Phys Rev B*, 2007, 75: 094423

- 23 Baldo M A, Forrest S R. Transient analysis of organic electrophosphorescence I. Transient analysis of triplet energy transfer. *Phys Rev B*, 2000, 62: 10958
- 24 Cölle M, Gärditz C. Delayed fluorescence and phosphorescence of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq₃) and their temperature dependence. *J Lumin*, 2004, 110: 200—206
- 25 Mermer O, Veeraraghavan G, Francis T L, et al. Large magnetoresistance in nonmagnetic π -conjugated semiconductor thin film devices. *Phys Rev B*, 2005, 72: 205202
- 26 Sheng Y, Nguyen T D, Veeraraghavan G, et al. Hyperfine interaction and magnetoresistance in organic semiconductors. *Phys Rev B*, 2006, 74: 045213
- 27 Veeraraghavan G, Nguyen T D, Sheng Y, et al. Magnetic field effects on current, electroluminescence and photocurrent in organic light-emitting diodes. *J Phys: Cond Matter*, 2007, 19: 036209—036222
- 28 Bobbert P A, Nguyen T D, Wohlgenannt M, et al. Bipolaron mechanism for organic magneto resistance. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 216801
- 29 Wittmer M, Zshokke-Granacher I. Exciton-charge carrier interactions in the electroluminescence of crystalline anthracene. *J Chem Phys*, 1975, 63: 4187—4194
- 30 Belaid R, Barhoumi T, Hachani L, et al. Magnetic field effect on recombination light in anthracene crystal. *Synth Met*, 2002, 131: 23—30
- 31 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
- 32 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
- 33 Bloom F L, Wagemans W, Kemerink M, et al. Separating positive and negative magnetoresistance in organic semiconductor devices. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 257201
- 34 Li F, Xin L Y, Liu S Y, et al. Direct measurement of the magnetic field effect on carrier mobilities and recombination in tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum based light-emitting diodes. *arXiv*: 1003.2695v1
- 35 Bloom F L, Wagemans W, Kemerink M, et al. Correspondence of the sign change in organic magnetoresistance with the onset of bipolar charge transport. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 263302
- 36 Bergeson J D, Prigodin V N, Lincoln D M, et al. Inversion of magnetoresistance in organic semiconductor. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 067201
- 37 Bloom F L, Wagemans W, Koopmans B. Temperature dependent sign change of the organic magnetoresistance effect. *J Appl Phys*, 2008, 103: 07F320
- 38 Desai P, Shakya P, Kreouzis T, et al. The role of magnetic fields on the transport and efficiency of aluminum tris-(8-hydroxyquinoline) based organic light emitting diodes. *J Appl Phys*, 2007, 102: 073710
- 39 Hu B, Wu Y. Tuning magnetoresistance between positive and negative values in organic semiconductors. *Nat Mater*, 2007, 6: 985—990
- 40 Graupner W, Partee J, Shinar J, et al. Dynamics of long-lived polarons in poly(para-phenylene)-type ladder polymers. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 2033
- 41 Voss K F, Foster C M, Smilowitz L, et al. Substitution effects on bipolarons in alkoxy derivatives of poly(1,4-phenylene-vinylene). *Phys Rev B*, 1991, 43: 5109
- 42 Bloom F L, Kemerink M, Wagemans W, et al. Sign inversion of magnetoresistance in space-charge limited organic devices. *Phys Rev Lett*, 2009, 103: 066601
- 43 Sun Y R, Giebink N C, Kanno H, et al. Management of singlet and triplet excitons for efficient white organic light emitting devices. *Nature*, 2006, 440: 908—912
- 44 Wu Y, Wu H R, Zhou Y C, et al. Excitation energy transfer between tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum and a red dye. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 123512
- 45 Shaheen S E, Kippelen B, Peyghambarian N, et al. Energy and charge transfer in organic light-emitting diodes: A soluble quinacridone study. *J Appl Phys*, 1999, 85: 7939—7945
- 46 Kalinowski J, Cocchi M, Virgili D P, et al. Magnetic field effects on organic electrophosphorescence. *Phys Rev B*, 2004, 70:205303
- 47 Wu Y, Hu B. Metal electrode effects on spin-orbital coupling and magnetoresistance in organic semiconductor devices. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 203510
- 48 Prigodin V N, Bergeson J D, Lincoln D M, et al. Anomalous room temperature magnetoresistance in organic semiconductor. *Synth Metal*, 2006, 156: 757—761
- 49 Sheng Y, Nguyen T D, Veeraraghavan G, et al. Effect of spin-orbit coupling on magnetoresistance in organic semiconductors. *Phys Rev B*, 2007, 75: 035202
- 50 Wu Y, Xu Z, Hu B, et al. Tuning magnetoresistance and magnetic-field-dependent electroluminescence through mixing a strong-spin-orbital-coupling molecular and a weak-spin-orbital-coupling polymer. *Phys Rev B*, 2007, 75: 035214

- 51 Luo Y C, Aziz H, Klenkler R, et al. Temperature dependence of photoluminescence efficiency in doped and blended organic thin films. *Chem Phys Lett*, 2008, 458: 319—322
- 52 Shao Y, Yang Y. Efficient organic heterojunction photovoltaic cells based on triplet materials. *Adv Mater*, 2005 17: 2841—2844
- 53 Mühlbacher D, Scharber M, Morana M, et al. High photovoltaic performance of a low-bandgap polymer. *Adv Mater*, 2006, 18: 2884—2889
- 54 Peet J, Kim J Y, Coates N E, et al. Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols. *Nat Mater*, 2007, 6: 497—500
- 55 Koetse M M, Sweelssen J, Hoekerd K T, et al. Efficient polymer:polymer bulk heterojunction solar cells. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 083504
- 56 Blom P W M, Mihailetchi V D, Koster L J A, et al. Device physics of polymer: Fullerene bulk heterojunction solar cells. *Adv Mater*, 2007, 19: 1551—1566
- 57 Tang C W, Albrecht A C. Photovoltaic effects of metal—chlorophyll-a—metal sandwich cells. *J Chem Phys*, 1975, 62: 2139—2149
- 58 Peumans P, Uchida C, Forrest S R. Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small-molecular-weight organic thin films. *Nature*, 2003, 425: 158—162
- 59 Frankevich E L, Sokolik I A. On the mechanism of the magnetic field effect on anthracene photoconductivity. *Solid State Comm*, 1970, 8: 251—253
- 60 Eichhorn M, Willig F, Tesche B, et al. Photoelectrochemically deposited silver clusters on the *ab* surface of anthracene single crystals. *Thin Solid Films*, 1984, 122: 287—296
- 61 Kalinowski J, Cocchi M, Virgili D P, et al. Magnetic hyperfine modulation of charge photogeneration in solid films of Alq₃. *Chem Phys Lett*, 2003, 378: 380—387
- 62 Desai P, Shakya P, Kreouzis T, et al. Magnetoresistance in organic-light emitting diode structures under illumination. *Phys Rev B*, 2007, 76: 235202
- 63 Frankevich E L, Lymarev A A, Sokolik I, et al. Polaron-pair generation in poly(phenylene vinylenes). *Phys Rev B*, 1992, 46: 9320—9324
- 64 Lei Y L, Liu R, Zhang Y, et al. Effects of magnetic field on current in polymer photovoltaic cell. *Acta Phys Sin*, 2009, 58: 1269—1275
- 65 Shakya P, Desai P, Kreouzis T, et al. The effect of applied magnetic field on photocurrent generation in poly-3-hexylthiophene:[6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester photovoltaic devices. *J Phys: Cond Matter*, 2008, 20: 452203
- 66 Lee T H, Guo T F, Huang J C A, et al. Modulations of photoinduced magnetoconductance for polymer diodes. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 153303
- 67 Majumdar S, Majumdar H S, Aarnio H, et al. Role of electron-hole pair formation in organic magnetoresistance. *Phys Rev B*, 2009, 79: 201202(R)
- 68 Wang F J, Bässler H, Vardeny Z V. Magnetic field effects in π -conjugated polymer-fullerene blends: Evidence for multiple components. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 236805
- 69 Lei Y L, Song Q L, Zhang Y, et al. Magnetoconductance of polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells. *Org Electron*, 2009, 10: 1288—1292
- 70 Xu Z, Hu B. Photovoltaic processes of singlet and triplet excited states in organic solar cells. *Adv Funct Mater*, 2008, 18: 2611—2617

Progress in the magnetic field effects in organic semiconductor devices

LEI YanLian, SONG QunLiang & XIONG ZuHong

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

The magnetic field effects (MFEs) in organic semiconductor devices are used to describe the changes of the current and electroluminescence when none magnetic organic semiconductor devices are submitted to an external magnetic field. The MFEs in organic semiconductor devices have attracted a broad interest in the past few years because of their scientific importance and wide application. Up to date, large progresses in this field have been made. In this article, we intend to summarize the history, advances and the major results made in the field of organic MFEs, specifically the underlying mechanism for the intriguing MFEs. In the end, an outlook of the organic MFEs is made.

organic semiconductor, magnetic field effect, hyperfine coupling, electron-hole pair, exciton

doi: 10.1360/972009-2108