

利用有机磁效应研究电荷平衡影响激基复合物器件发光效率的物理机制*

赵茜¹⁾ 郑冬¹⁾ 王晶晶²⁾ 陈敬²⁾ 杨俊²⁾周银琼²⁾ 张可怡²⁾ 熊祖洪^{2)†}

1) (重庆电力高等专科学校信息工程学院, 重庆 400053)

2) (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 11 月 16 日收到; 2025 年 1 月 11 日收到修改稿)

电荷平衡会影响激基复合物有机发光二极管的发光效率, 然而对其背后的物理机制却缺乏充分的理解. 本文利用有机磁效应包括磁电导 (magneto-conductance, MC)、磁电致发光 (magneto-electroluminescence, MEL) 和磁效率 (magneto-efficiency, $M\eta$) 作为指纹式探测工具来研究电荷平衡影响激基复合物器件发光效率的物理机制. 实验发现, 非平衡器件的 MC 曲线中快速上升的低场效应 (low-field effects, MC_L , $|B| \leq 10$ mT) 和缓慢下降的高场效应 (high-field effects, MC_H , $10 < |B| \leq 300$ mT) 分别归因于被磁场调控的系间窜越 (intersystem crossing, ISC) 过程和三重态激基复合物与多余电荷之间的三重态-电荷湮灭 (triplet-charge annihilation, TCA) 过程. 与非平衡器件不同, 平衡器件中快速下降的 MC_L 和快速饱和的 MC_H 分别归因于被磁场调控的反向系间窜越 (reverse intersystem crossing, RISC) 过程和平平衡的载流子注入. 随着注入电流从 200 μ A 减小到 25 μ A, 非平衡器件中 MEL 曲线的低场效应 (MEL_L) 始终反映被磁场调控的 ISC 过程, 然而平衡器件的 MEL_L 呈现从 ISC 向 RISC 过程的转换 ($ISC \rightarrow RISC$). 另外, 虽然非平衡和平衡器件中 $M\eta$ 曲线的低场效应 ($M\eta_L$) 都归因于被磁场调控的 ISC 过程, 但是平衡器件中 $M\eta_L$ 的幅值为非平衡器件的 $\sim 1/4$. 这两种器件中不同的 MC, MEL 和 $M\eta$ 曲线揭示平衡的载流子注入会通过减弱 TCA 过程来增加三重态激基复合物的数量, 从而增强 RISC 过程. 因为 RISC 可以将不能退激辐射的三重态激基复合物转换为能退激辐射的单重态激基复合物, 所以平衡器件的发光效率比非平衡器件的更高. 显然, 本文利用有机磁效应对电荷平衡影响激基复合物器件发光效率这个现象提出了一种新的物理机制.

关键词: 有机发光二极管, 磁电导, 磁电致发光, 磁效率**PACS:** 72.80.Le, 71.35.Ji, 78.60.Fi, 78.55.Kz**DOI:** 10.7498/aps.74.20241601**CSTR:** 32037.14.aps.74.20241601

1 引言

激基复合物有机发光二极管 (organic light-emitting diodes, OLEDs) 具有低成本和高效率的优点, 引起了科技工作者极大的研究兴趣. 文

献 [1–3] 报道, 激基复合物器件中电荷载流子的平衡程度会影响器件的发光效率. 例如, Ying 等 [4] 通过调控发光层中空穴传输材料与电子传输材料之间混合的比例来提高电荷的平衡程度, 从而增大激基复合物器件的发光效率. Hung 等 [5] 利用具有不同空穴迁移率的空穴传输材料作为空穴传输层来

* 国家自然科学基金 (批准号: 12474074) 和重庆市教育委员会科学技术研究项目 (批准号: KJQN202402606) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhixiong@swu.edu.cn

提高电荷的平衡程度, 从而将激基复合物器件的外量子效率从 9.7% 增至 11.9%. Sheng 等^[6]报道电荷的平衡程度提高后因为发光层中电子和空穴的复合区域增大, 所以激基复合物器件的发光效率增大. 虽然电荷平衡会影响激基复合物器件的发光效率, 并且一些文献已经对该现象给出了解释, 但是本质上的原因仍然需要进一步的探索.

事实上, 从载流子的注入到极化子对和激基复合物的形成然后到器件的荧光发射, 极化子对和激基复合物的多种物理微观过程都会影响荧光发射, 但电荷平衡对这些微观过程的影响还很少被报道. 最近, 有机磁效应 (organic magnetic field effects, OMFEs) 经常作为指纹式探测工具来观测激基复合物器件中极化子对和激基复合物的微观过程^[7-9]. OMFEs 包括磁电导 (magneto-conductance, MC)、磁电致发光 (magneto-electroluminescence, MEL) 和磁效率 (magneto-efficiency, $M\eta$). 同时, 极化子对和激基复合物的微观过程包括自旋单重态与三重态激基复合物 (singlet and triplet exciplexes, EX_1 and EX_3) 和极化子对 (singlet and triplet polaron pairs, PP_1 and PP_3) 之间的系间窜越 (intersystem crossing, ISC, $EX_1 \rightarrow EX_3$, $PP_1 \rightarrow PP_3$)^[10-12]、反向系间窜越 (reverse ISC, RISC, $EX_1 \leftarrow EX_3$, $PP_1 \leftarrow PP_3$)^[12,13] 和 EX_3 与多余电荷之间的三重态-电荷湮灭 (triplet-charge annihilation, TCA, $EX_3 + q \rightarrow e + h + q'$)^[14,15]. 因为这些微观过程具有不同的特征 OMFEs 曲线, 所以可以将特征 OMFEs 曲线作为微观过程的特征指纹来观测器件中 PP 和 EX 态所经历的演变过程. 例如, ISC 和 RISC 过程的特征 OMFEs 曲线分别展示线宽为几个毫特斯拉 (mT) 的倒置和正置 Lorentzian 线型^[10-13]. 因此, 利用 OMFEs 来观测不同电荷平衡下激基复合物器件中 PP 和 EX 态的微观过程可以揭示电荷平衡影响器件发光效率的物理机制.

本文在具有相同电子注入能力的 1, 3-bis(N-carbazolyl)benzene (mCP)/2, 4, 6-tris[3-(diphenylphosphinyl)phen-yl]-1, 3, 5-triazine (PO-T2T) 平面异质结 OLEDs 中通过改变器件的空穴注入能力来制备了载流子注入非平衡和平衡的激基复合物器件, 然后利用 MC, MEL 和 $M\eta$ 作为指纹式探测工具来研究电荷平衡影响器件发光效率的物理机制. 非平衡器件中 MC 曲线的低场效应 (low-field effects, MC_L , $|B| \leq 10$ mT) 和高场效应 (high-

field effects, MC_H , $10 < |B| \leq 300$ mT) 分别归因于被磁场调控的 ISC 和 TCA 过程, 并且 MEL 曲线的低场效应 (MEL_L) 反映被磁场调控的 ISC 过程. 与非平衡器件不同, 平衡器件的 MC_L 和 MC_H 分别归因于被磁场调控的 RISC 过程和平衡的载流子注入, 并且其 MEL_L 呈现从 ISC 向 RISC 过程的转换 (ISC $\rightarrow$ RISC). 另外, 虽然非平衡和平衡器件中 $M\eta$ 曲线的低场效应 ($M\eta_L$) 都归因于被磁场调控的 ISC 过程, 但是平衡器件中 $M\eta_L$ 的幅值为非平衡器件的 $\sim 1/4$. 通过分析这两种器件中不同的 MC, MEL 和 $M\eta$ 曲线, 发现平衡的载流子注入可以通过减弱 EX_3 的 TCA 过程来增加 EX_3 的数量, 从而增强 RISC 过程 ($EX_1 \leftarrow EX_3$), 即平衡器件的 RISC 比非平衡器件的更强. RISC 过程增强后, 器件中 EX_1 的数量增加. 因为由 RISC 形成的 EX_1 会通过退激辐射来发出延迟荧光 (delayed fluorescence, DF), 所以平衡器件的 DF 比非平衡器件的更强. DF 增强后, 器件的发光效率提高. 显然, 本文利用 OMFEs 进一步解释了电荷平衡如何影响激基复合物器件的发光效率.

2 器件的制备与测量

本文在具有相同电子注入能力的 mCP/PO-T2T 平面异质结 OLEDs 中, 通过改变器件的空穴注入层来调控空穴注入能力, 从而制备了载流子注入非平衡和平衡的激基复合物器件. 器件 1 是非平衡器件: ITO/poly(3, 4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) (40 nm)/mCP (80 nm)/PO-T2T (80 nm)/LiF (1 nm)/Al (120 nm). 器件 2 是平衡器件: ITO/1, 4, 5, 8, 9, 11-hexaazatriphenylene hexacarbonitrile (HAT-CN) (20 nm)/mCP (80 nm)/PO-T2T (80 nm)/LiF (1 nm)/Al (120 nm). 为了检验 HAT-CN 对改善载流子注入平衡的作用, 将 HAT-CN 插入到器件 1 中 PEDOT:PSS 与 mCP 之间来制备了器件 3. 器件 3 是平衡器件: ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/HAT-CN(20 nm)/mCP(80 nm)/PO-T2T(80 nm)/LiF (1 nm)/Al (120 nm). 总之, 器件 1 是非平衡器件, 然而器件 2 和器件 3 是平衡器件, 它们的空穴注入层分别为 PEDOT:PSS, HAT-CN 和 PEDOT:PSS/HAT-CN.

制备器件时, 首先将 PEDOT:PSS 溶液旋涂

在带有 ITO 阳极的玻璃衬底上, 然后将衬底放入真空腔体中并在 120 °C 的高温下烘烤 15 min, 最后利用多源有机分子束沉积方法在高真空中 (气体压强为 10^{-6} Pa) 生长其他有机功能层和 LiF/Al 阴极. 为了使有机材料均匀地生长在衬底上, 将材料的生长速率控制在 0.1—0.5 Å/s ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$) 范围内. 有机材料的生长速率和有机功能层的厚度是利用一个位于样品支架附近的石英晶体振荡器来监测, 这个石英晶体振荡器已经被校准过并且由 XTM/2 单元控制. 器件制备完成后, 将其固定在一个闭循环的冷头上 (Janis: CCS-350S). 测量器件的 OMFEs 时, 利用电磁铁 (Lakeshore EM647) 来给器件提供外加磁场, 磁场方向平行于器件表面. 器件所处磁场的磁感应强度是利用一个位于器件附近的霍尔探头来监测. Keithley 2400 数字源表用来给器件提供恒定偏压并同时记录流过器件的电流信号. 一个通过亮度计来连接硅光电探头的 Keithley 2000 数字源表用来记录器件发出的亮度信号. OMFEs 测量系统中所有的仪器都是由电脑上已经编好程序的 Labview 软件来进行控制. 测量器件的电致发光 (electroluminescence, EL) 谱时, 先利用 Keithley 2400 数字源表给器件施加恒定偏压, 等器件发出足够亮的荧光后利用光栅光

谱仪 (Acton SpectraPro 2300i) 来测量. 器件的有效发光面积为 $2 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$. 有机半导体薄膜的光致发光 (photoluminescence, PL) 谱是利用爱丁堡荧光光谱仪 (FLS 1000) 来测量.

3 实验结果与讨论

3.1 器件 1 和器件 2 的能级结构和光电特性

图 1(a)—(c) 分别展示了器件 1 和器件 2 的能级排布图以及这两个器件中有机材料的分子结构图. 器件 1 和器件 2 是具有不同空穴注入材料 (PEDOT:PSS 和 HAT-CN) 的 mCP/PO-T2T 平面异质结器件. 其中 mCP^[16] 是传输空穴的给体材料, 然而 PO-T2T^[17] 是传输电子的受体材料. 由于 mCP 分子中较浅的最低未占据分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 能级 (−2.3 eV) 和 PO-T2T 分子中较深的最高占据分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 能级 (−6.8 eV) 分别阻挡电子和空穴, 所以电荷载流子积累在 mCP/PO-T2T 界面. 这些电荷载流子可以通过电子-空穴耦合来复合成为激基复合物. 有机半导体薄膜的 PL 谱以及器件 1 和器件 2 的 EL 谱可以用来证明这两个器件中激基复

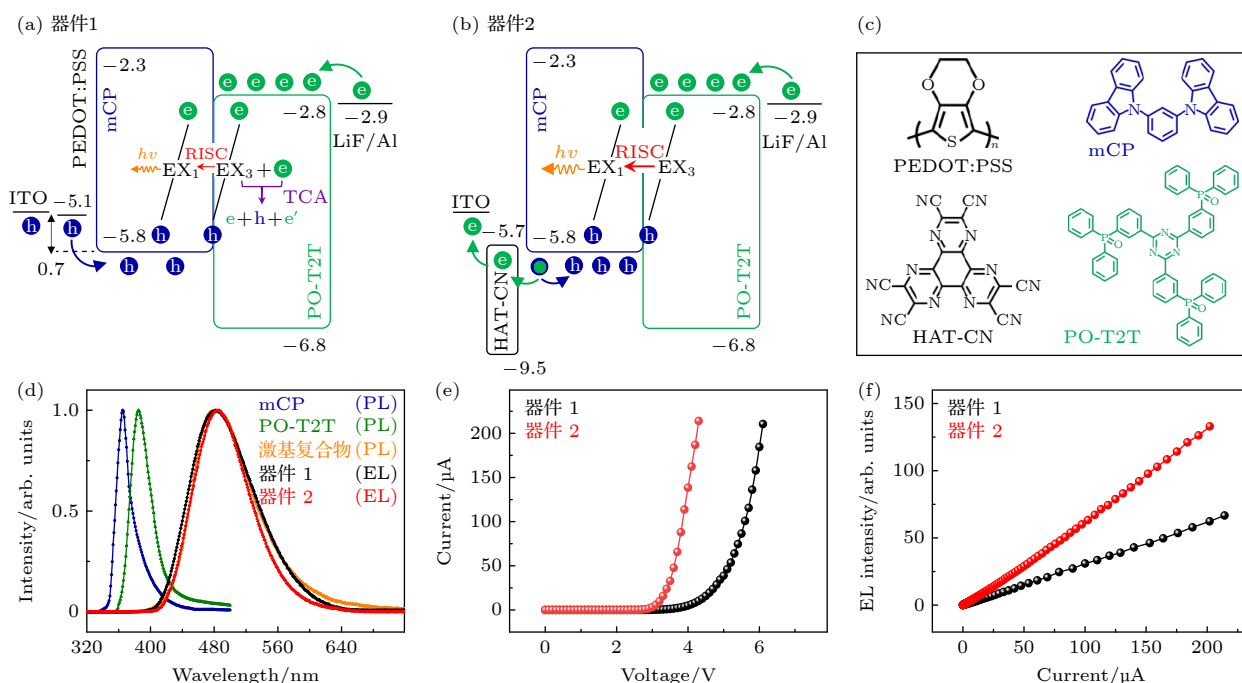


图 1 (a), (b) 能级排布图; (c) 有机材料的分子结构图; (d) 有机半导体薄膜的 PL 谱和器件的 EL 谱; (e), (f) 电流随电压的变化关系和 EL 强度随电流的变化关系

Fig. 1. (a), (b) Energy-level diagrams; (c) molecular structures of organic materials; (d) PL spectra of organic semiconductor films and EL spectra of devices; (e), (f) current as a function of voltage and EL intensity as a function of current.

合物的存在. 显然, mCP:PO-T2T 混合薄膜的 PL 谱 (480 nm) 相比 mCP 薄膜和 PO-T2T 薄膜的 PL 谱 (365 nm 和 395 nm) 呈现出红移和展宽 (图 1(d)). 如文献 [4–6] 报道, 光谱的红移和展宽是激基复合物退激辐射的特征. 这表示 mCP:PO-T2T 混合薄膜的 PL 发射峰来自单重态激基复合物的退激辐射. 与混合薄膜的 PL 发射峰相似, 器件 1 和器件 2 的 EL 发射峰 (482 nm) 也来自单重态激基复合物的退激辐射, 证明了这两个器件中激基复合物的形成. 虽然光谱的红移和展宽也是基态电荷转移 (charge transfer, CT) 复合物退激辐射的特征, 但是基态 CT 复合物不存在于本文的 mCP/PO-T2T 平面异质结器件. Shen 等 [18] 报道, 在给体分子与受体分子之间发生 CT 过程后给体分子上的空穴和受体分子上的电子会在库仑吸引作用下复合形成 CT 复合物. 根据 CT 复合物的形成机制 [18], CT 复合物分为基态 CT 复合物和激发态 CT 复合物. 基态 CT 复合物指的是基态与基态之间的 CT 复合物. 激发态 CT 复合物指的是激发态与基态之间的 CT 复合物, 即激基复合物. 判断器件中 CT 复合物是基态 CT 复合物还是激发态 CT 复合物 (激基复合物) 的方法是比较给体分子的 HOMO 能级和受体分子的 LUMO 能级 [18,19]. 如果给体分子的 HOMO 能级高于受体分子的 LUMO 能级, 则在给体分子和受体分子都处于基态的情况下 CT 可以自发地发生在给体/受体界面, 从而形成基态 CT 复合物. 相反, 如果给体分子的 HOMO 能级低于受体分子的 LUMO 能级, 则需要在光激发或电激发的条件下将基态给体分子或受体分子激发为激发态给体分子或受体分子, 从而形成激发态与基态之间的激发态 CT 复合物 (激基复合物). 因为本文中给体分子 mCP 的 HOMO 能级 (−5.8 eV) 低于受体分子 PO-T2T 的 LUMO 能级 (−2.8 eV), 所以在 mCP/PO-T2T 平面异质结界面形成的是激基复合物, 而不是基态 CT 复合物. 这个结论在已报道的 mCP/PO-T2T 平面异质结器件中可以得到验证 [17,20,21].

有趣的是, 虽然器件 1 和器件 2 具有相似的器件结构和 EL 谱, 但是器件 2 的开启电压比器件 1 的更低 (图 1(e)). 通过比较器件 1 和器件 2 中电荷载流子的注入势垒, 发现它们具有相似的电子注入势垒 (0.1 eV) 和不同的空穴注入势垒. 器件 1 中从 PEDOT:PSS 到 mCP 的 HOMO 能级的较高

势垒 (0.7 eV) 不利于空穴注入, 然而器件 2 中从 HAT-CN 的 LUMO 到 mCP 的 HOMO 的较低势垒 (0.1 eV) 有利于空穴注入. 注入势垒降低后, 空穴注入能力增强, 从而降低器件的开启电压. 除了更低的开启电压, 器件 2 还具有比器件 1 更高的电流效率 (图 1(f) 和图 2). 这是因为器件 2 中电荷载流子的注入比器件 1 的更平衡, 即器件 2 中空穴的注入势垒接近于电子的注入势垒, 但器件 1 中空穴的注入势垒远大于电子的注入势垒. 虽然文献 [1–3] 报道平衡的载流子注入可以通过提高载流子的复合效率来增大器件的发光效率, 但是本质上的原因仍然需要进一步的探索. 这是因为从载流子注入到极化子对和激基复合物的形成然后到器件的荧光发射, 极化子对和激基复合物的多种物理微观过程都会影响荧光发射, 但电荷平衡对这些微观过程的影响还很少被报道. 极化子对和激基复合物的微观过程主要包括单重态与三重态极化子对和激基复合物之间的 ISC [10,11] 和 RISC [12,13] 以及三重态激基复合物与多余电荷之间的 TCA [14,15]. 如引言部分所提到, OMFES 可以作为指纹式探测工具来灵敏地识别这些微观过程. 因此, 为了研究电荷平衡对微观过程的影响, 将在下文分析器件 1 和器件 2 的 OMFES 曲线.

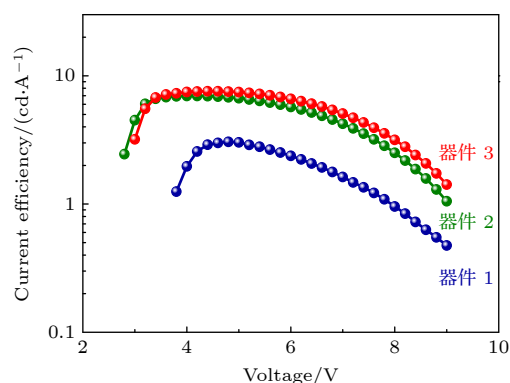


图 2 器件 1、器件 2 和器件 3 的电流效率-电压特性曲线
Fig. 2. Current efficiency-voltage characteristics of devices 1, 2, and 3.

3.2 器件 1 和器件 2 中 MC 曲线的电流依赖关系

图 3(a), (b) 分别呈现了器件 1 和器件 2 在 25—200 μ A 注入电流下的 MC 曲线. MC 是有磁场和无磁场下器件中 I 的相对变化率 [7,8], 即 (1) 式:

$$MC = \frac{I(B) - I(0)}{I(0)} \times 100\%. \quad (1)$$

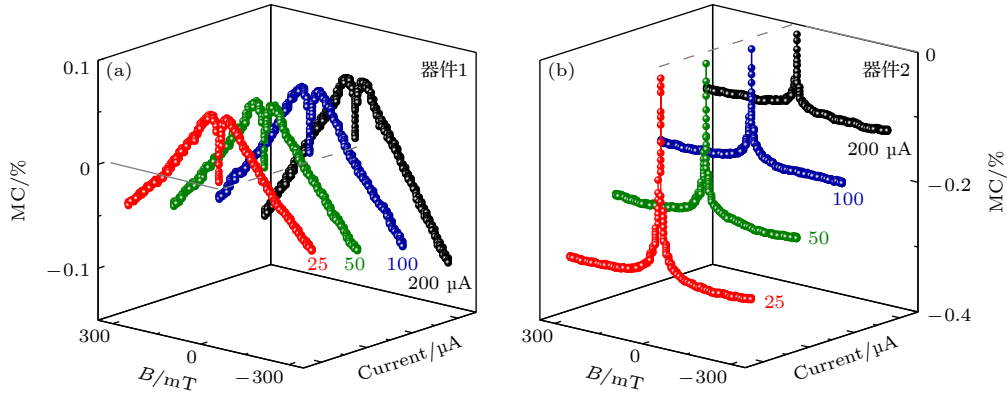


图 3 (a), (b) 器件 1 和器件 2 中 MC 曲线的电流依赖关系

Fig. 3. (a), (b) Current-dependent MC traces of devices 1 and 2.

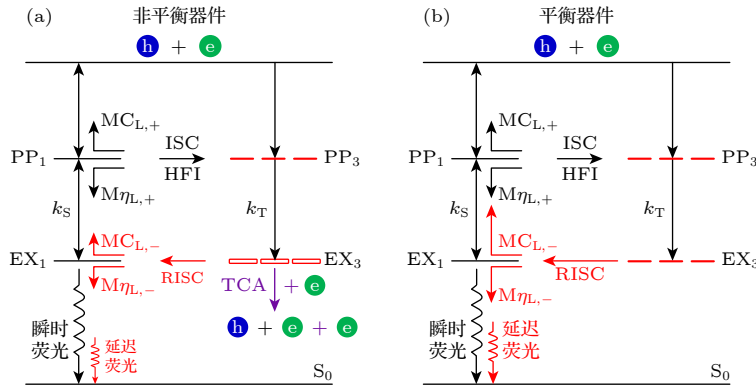


图 4 (a), (b) 器件 1 和器件 2 中 PP 态和 EX 态的形成和演变通道

Fig. 4. (a), (b) Formation and evolution channels of PP and EX states in devices 1 and 2.

其中, $I(B)$ 和 $I(0)$ 各自是有磁场和无磁场下流过器件的电流.

显然, 器件 1 和器件 2 的 MC 曲线都是由 MC_L 和 MC_H 组成. 令人惊讶的是, 虽然器件 1 和器件 2 具有相似的器件结构和 EL 谱, 但是这两个器件展示相反的 MC_L . 器件 1 的 MC_L 在零磁场附近快速上升 (倒置的 Lorentzian 线型), 然而器件 2 的 MC_L 快速下降 (正置的 Lorentzian 线型). 基于文献 [10–12] 报道的特征 MC 曲线, 器件 1 和器件 2 的 MC_L 分别归因于被磁场调控的 ISC 和 RISC 过程. 除了 MC_L , 器件 1 和器件 2 还展示不同的 MC_H . 器件 1 的 MC_H 缓慢下降, 然而器件 2 的 MC_H 快速饱和. 根据特征 MC 曲线 [14,15], 器件 1 和器件 2 的 MC_H 分别归因于被磁场调控的 TCA 过程和平衡的载流子注入. 显然, 器件 1 和器件 2 中不同的 MC_H 进一步证明器件 2 中电荷载流子的注入比器件 1 的更平衡. 这些不同的 MC_L 和 MC_H 将会在后文利用器件 1 和器件 2 中极化子对和激基复合物的形成和演变通道 (图 4) 来详细解释.

3.3 器件 1 和器件 2 中 MEL 曲线的电流依赖关系

图 5(a), (b) 分别呈现了器件 1 和器件 2 在 25—200 μA 注入电流下的 MEL 曲线. MEL 是有磁场和无磁场下器件中 EL 强度的相对变化率 [7,8], 即

$$\text{MEL} = \frac{\text{EL}(B) - \text{EL}(0)}{\text{EL}(0)} \times 100\%, \quad (2)$$

式中, $\text{EL}(B)$ 和 $\text{EL}(0)$ 各自是有磁场和无磁场下器件的 EL 强度. 可以看出, 器件 1 和器件 2 的 MEL 曲线都是由低场效应 MEL_L 和高场效应 MEL_H 组成. 在 25—200 μA 注入电流下, 器件 1 始终展示快速上升的 MEL_L 和缓慢上升的 MEL_H . 根据文献 [10–15] 报道的特征 MEL 曲线, 器件 1 的 MEL_L 和 MEL_H 分别归因于被磁场调控的 ISC 过程和 TCA 过程. 虽然器件 2 的 MEL_H 也归因于被磁场调控的 TCA 过程, 但是它的 MEL_L 呈现出有趣的变化. 随着注入电流从 200 μA 减小到 25 μA , 器件 2 的 MEL_L 展示从 ISC 过程向 RISC 过程的转换 ($\text{ISC} \rightarrow \text{RISC}$). 这个有趣的转换很少有文献报

道. 为了解释器件 1 和器件 2 中不同的 MEL_L , 将会在下文利用经验公式来分解 MEL 曲线.

3.4 器件 1 和器件 2 中 $M\eta$ 曲线的电流依赖关系

Sheng 等^[22]报道, OLEDs 的发光强度 EL 和流过器件的电流 I 遵循公式 $EL \propto \eta I/e$. 其中, η 代表器件的外量子效率, I 代表流过器件的电流, e 代表基本电荷. 因为外加磁场会改变器件的 EL, η 和 I ^[22-24], 所以可以得出 $\Delta EL/EL = \Delta I/I + \Delta \eta/\eta$, 如 (3) 式所示:

$$MEL = MC + M\eta, \quad (3)$$

其中, MEL 和 MC 都是实验测量值, 然而 $M\eta$ 是利用 MEL 减去 MC 得到的理论计算值. (3) 式表示 MEL 曲线是 MC 曲线和 $M\eta$ 曲线的叠加, 即可以通过将 MEL 曲线分解为 MC 曲线和 $M\eta$ 曲线来解释 MEL. 为了解释器件 1 和器件 2 中不同的 MEL_L , 先用这两个器件的 MEL 值 (图 5) 减去它们各自的 MC 值 (图 3) 来得到 $M\eta$ 值, 然后用这

些 $M\eta$ 值绘制出这两个器件的 $M\eta$ 曲线 (图 6). 器件 1 和器件 2 的 $M\eta$ 曲线展示相似的 $M\eta_L$ 和 $M\eta_H$, 即快速上升的 $M\eta_L$ 和缓慢上升的 $M\eta_H$. 根据文献^[9]报道的特征 $M\eta$ 曲线, 这两个器件的 $M\eta_L$ 和 $M\eta_H$ 分别归因于被磁场调控的 ISC 和 TCA 过程. 值得注意的是, 在相同的电流和磁感应强度下, 器件 2 中 $M\eta_L$ 的幅值约为器件 1 的 1/4. 这些不同的 $M\eta_L$ 将会在后文利用器件 1 和器件 2 中极化子对和激基复合物的形成和演变通道 (图 4) 来解释.

3.5 非平衡和平衡器件中电子-空穴对的物理微观过程

为了辅助解释器件 1 和器件 2 中 MC, MEL 和 $M\eta$ 曲线的电流依赖关系, 图 4(a), (b) 分别展示了这两个器件中极化子对和激基复合物的形成和演变通道. 最初, 穿过 mCP 层的空穴和穿过 PO-T2T 层的电子在库仑吸引下复合成为数量占比为 25% 的 PP_1 和占比为 75% 的 PP_3 ^[25]. 因为 PP_1 和 PP_3 是分子间的电子-空穴对, 所以它们的能级

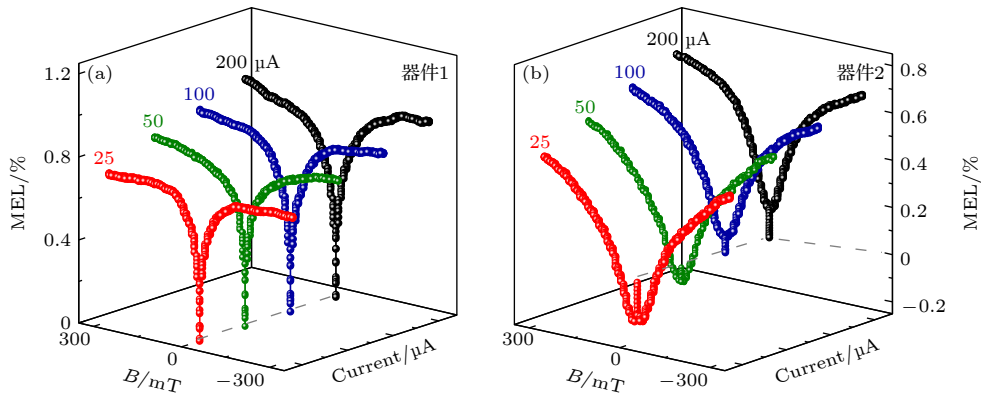


图 5 (a), (b) 器件 1 和器件 2 中 MEL 曲线的电流依赖关系

Fig. 5. (a), (b) Current-dependent MEL traces of devices 1 and 2.

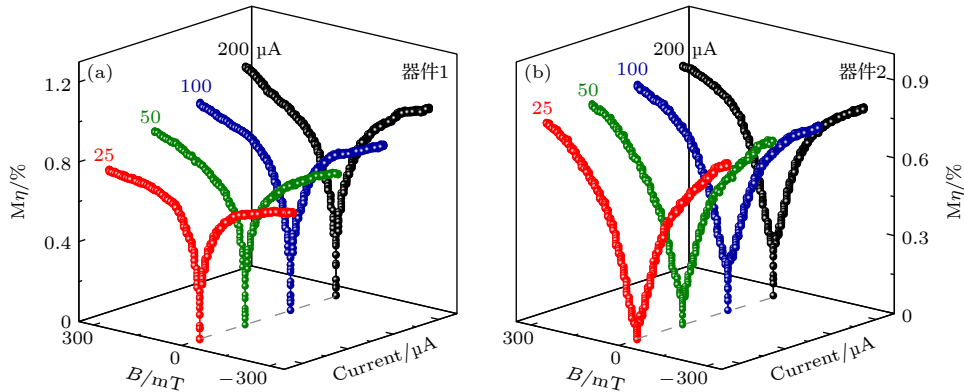


图 6 (a), (b) 器件 1 和器件 2 中 $M\eta$ 曲线的电流依赖关系

Fig. 6. (a), (b) Current-dependent $M\eta$ traces of devices 1 and 2.

是简并的. 另外, PP_1 和 PP_3 中电子的自旋可以通过超精细相互作用 (hyperfine interaction, HFI) 发生翻转^[26], 即 PP-ISC 过程 ($PP_1 \rightarrow PP_3$) 和 PP-RISC 过程 ($PP_1 \leftarrow PP_3$). 因为库仑吸引作用, 所以 PP_1 和 PP_3 进一步复合成分子间的 EX_1 和 EX_3 . PP_1 和 PP_3 的复合速率分别用 k_S 和 k_T 表示. 由于 k_T 一般大于 k_S ^[27,28], 所以 PP_1 与 PP_3 之间的相互转换是由 PP-ISC 过程主导. 与分子间的 PP 态相似, 分子间的 EX_1 和 EX_3 的能级几乎也是简并的^[12,29]. EX_1 和 EX_3 中电子的自旋也可以通过 HFI 发生翻转^[26], 即 EX-ISC 过程 ($EX_1 \rightarrow EX_3$) 和 EX-RISC 过程 ($EX_1 \leftarrow EX_3$). 由于 EX_3 的数目是 EX_1 的 3 倍并且 EX_3 的寿命 (10^{-6} s) 比 EX_1 (10^{-9} s) 长 3 个数量级^[30,31], EX 态的相互转换通常是由 EX-RISC 过程主导. 除了 EX-RISC, 非平衡器件的 EX_3 还会与器件中多余的电子相互作用, 即发生 TCA 过程. 至于 PP-ISC, EX-RISC 和 TCA 过程的特征磁效应曲线, 它们的形成机制已经在文献^[10–15]中被详细解释. 根据对被磁场调控的 PP-ISC 和 EX-RISC 过程的解释, 可以得出器件的 MC_L 是被磁场调控的 PP-ISC 引起的正 MC_L 与被磁场调控的 EX-RISC 引起的负 MC_L 的叠加. 同理, $M\eta_L$ 是被磁场调控的 PP-ISC 引起的正 $M\eta_L$ 与被磁场调控的 EX-RISC 引起的负 $M\eta_L$ 的叠加.

如图 1(a) 所示, 器件 1 中电子的注入势垒 (0.1 eV) 远小于空穴的注入势垒 (0.7 eV). 这表示电子的注入能力比空穴的更强, 即器件 1 是载流子注入非平衡的器件并且多余的电荷载流子是电子. 器件 1 中多余的电子会与 EX_3 相互作用, 导致 TCA 过程 ($e + EX_3 \rightarrow e' + h + e$) 的发生. 器件 1 中缓慢下降的 MC_H 检验了 TCA 过程的发生, 如图 3(a) 所示. 因为 TCA 会减少 EX_3 的数量从而减弱 EX-RISC 过程, 所以器件 1 中 EX-RISC 的强度比 PP-ISC 的更弱. 因此, 器件 1 的 MC_L 是由被磁场调控的 PP-ISC 主导.

与器件 1 不同, 器件 2 中电子的注入势垒 (0.1 eV) 等于空穴的注入势垒 (0.1 eV), 如图 1(b) 所示. 因为电子和空穴具有相同的注入势垒, 所以器件 2 中载流子的注入几乎是平衡的, 即器件 2 是平衡器件. 这表示器件 2 中几乎没有多余的电荷载流子, 并且 EX_3 不经历 TCA 过程. 如图 3(b) 所示, 器件 2 中快速饱和的 MC_H 证明了平衡的载流子注入. 当器件 2 中不发生 TCA 过程, 大量的 EX_3 通

过 EX-RISC 过程转换为 EX_1 , 所以器件 2 中 EX-RISC 的强度比 PP-ISC 的更强. 因此, 器件 2 的 MC_L 由被磁场调控的 EX-RISC 主导.

如文献^[32,33]所报道, EX-RISC 可将不能退激辐射的 EX_3 转换为能退激辐射的 EX_1 , 然后 EX_1 通过退激辐射来发射 DF. 因为器件 2 的 EX-RISC 比器件 1 的更强, 所以器件 2 中 DF 的强度比器件 1 的更强. 因此, 器件 2 中 EL 的电流效率比器件 1 的更高, 如图 1(f) 和图 2 所示. 除了不同的 MC_L 和 MC_H , 器件 1 和器件 2 还具有不同的 $M\eta_L$, 即器件 2 中 $M\eta_L$ 的幅值比器件 1 的更低, 如图 6 所示. 这是因为被磁场调控的 EX-RISC 引起负的 $M\eta_L$ 值^[34] 并且器件 2 的 EX-RISC 比器件 1 的更强.

随着注入电流的增大, 器件中有机半导体材料的电阻会引起更强的热效应, 即器件内部的热量增加. 增加的热量会通过缩短 EX_3 的寿命或减少 EX_3 的数量来减弱 RISC 过程. 具体地, 热量增加的同时, 器件中声子的数量也在增加. 因为声子会引起 EX_3 的非辐射衰减^[35], 所以 EX_3 的寿命缩短. 寿命缩短后, 更少的 EX_3 参与 RISC, 导致 RISC 过程减弱. 另外, 当器件中增加的热量足够多时, 器件内部的温度会达到有机半导体材料的玻璃化转变温度. Zhu 等^[36]报道, 有机半导体材料的温度达到材料的玻璃化转变温度后有机半导体薄膜的表面会出现缺陷. 这些缺陷会成为捕获电荷载流子的陷阱, 从而减少自由电荷载流子的数量. 因为更少的自由电荷载流子复合形成 EX_3 , 所以 EX_3 的数量减少, 导致 RISC 过程减弱.

3.6 器件 3 的能级结构、光电特性和有机磁效应

为了检验 HAT-CN 对改善载流子注入平衡的作用, 将 HAT-CN 插入到器件 1 中 PEDOT:PSS 与 mCP 之间来制备了器件 3, 如图 7(a) 所示. 与器件 1 和器件 2 的 EL 发射峰相似, 器件 3 的 EL 发射峰 (485 nm) 也来自单重态激基复合物的退激辐射 (图 7(b)), 证明了器件 3 中激基复合物的形成. 值得注意的是, 器件 3 的电流效率与器件 2 相似, 但比器件 1 高, 如图 1(f)、图 2 和图 7(c) 所示. 这是因为器件 2 和器件 3 具有相似的空穴注入能力和电子注入能力. 具体地, 器件 2 和器件 3 中空穴都产生于 HAT-CN/mCP 平面异质结这个电荷

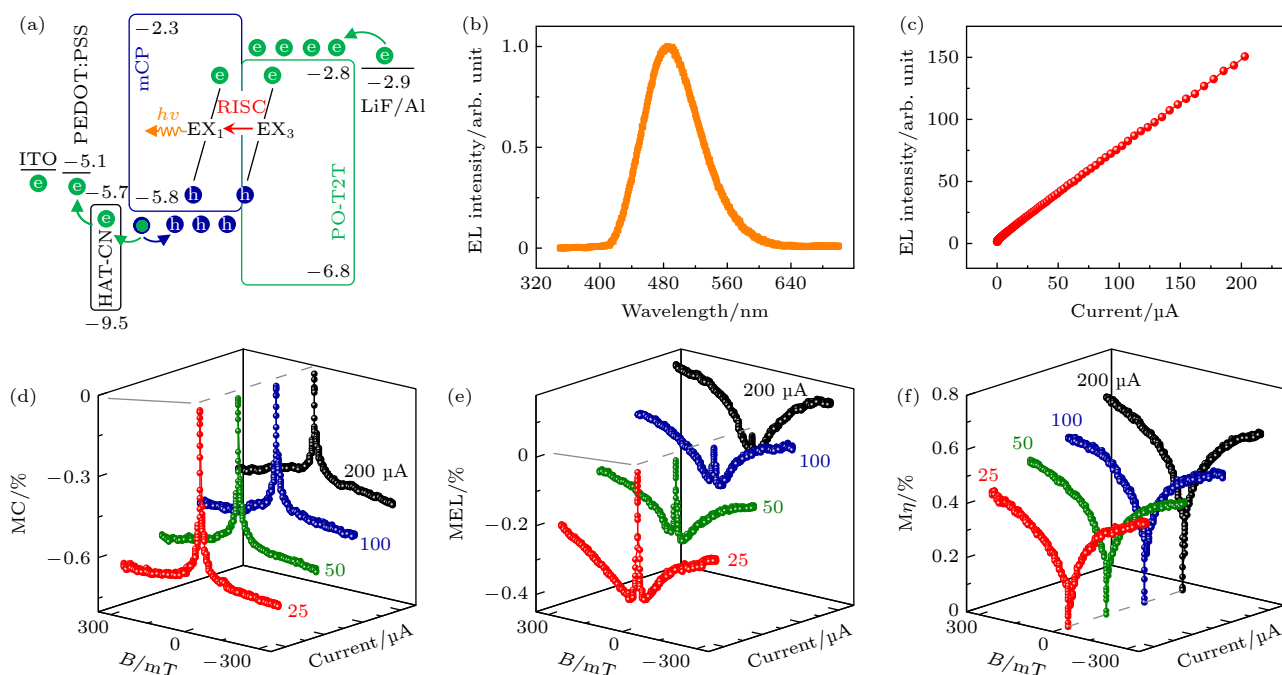


图7 器件3的能级结构、光电特性和有机磁效应 (a) 能级结构; (b) EL谱; (c) 亮度-电流特性; (d)–(f) MC, MEL 和 M_{η} 曲线的电流依赖关系

Fig. 7. Energy-level structure, photoelectric properties, and OMFEs of device 3: (a) Energy-level structure; (b) EL spectrum; (c) brightness-current characteristic; (d)–(f) current-dependent MC, MEL, and M_{η} traces.

产生单元, 并且电子都从 LiF/Al 阴极注入到 PO-T2T 层. 另外, 在器件 1 中加入 HAT-CN 后空穴的注入势垒与电子的注入势垒接近, 从而使载流子注入变得更加平衡. 注入变得平衡后, EX_3 的 TCA 过程减弱, 然而更多的 EX_3 通过 EX-RISC 过程转换为 EX_1 . 由 EX-RISC 形成的 EX_1 通过退激辐射来发出 DF, 从而增强 DF. DF 增强后, 器件的电流效率提高. 除了更高的电流效率, 器件 3 的 MC, MEL 和 M_{η} 曲线也与器件 1 的不同. 器件 1 的 MC_L 和 MEL_L 在 25–200 μA 电流下展示被磁场调控的 PP-ISC (图 3(a) 和图 5(a)), 然而器件 3 的 MC_L 和 MEL_L 在 25–200 μA 电流下展示被磁场调控的 EX-RISC (图 7(d), (e)). 另外, 器件 3 的 M_{η_L} 值约为器件 1 的 1/4, 如图 6(a) 和图 7(f) 所示. 显然, 器件 3 的 MC, MEL 和 M_{η} 曲线不但进一步证明加入 HAT-CN 可以通过改善载流子注入平衡来增强 EX-RISC 过程, 还有效地支撑了器件 2 的实验结果.

4 结 论

本文在具有相同电子注入能力的 mCP/PO-T2T 平面异质结 OLEDs 中, 通过改变空穴注入能力制备了载流子注入非平衡和平衡的激基复合物

器件, 并利用 MC, MEL 和 M_{η} 作为指纹式探测工具来研究电荷平衡影响器件发光效率的物理机制. 非平衡器件的 MC_L 和 MC_H 分别归因于被磁场调控的 ISC 和 TCA 过程, 并且其 MEL_L 反映被磁场调控的 ISC 过程. 与非平衡器件不同, 平衡器件的 MC_L 和 MC_H 分别归因于被磁场调控的 RISC 过程和平平衡的载流子注入, 并且它的 MEL_L 呈现从 ISC 向 RISC 过程的转换 (ISC $\rightarrow$ RISC). 另外, 虽然非平衡和平衡器件的 M_{η_L} 都归因于被磁场调控的 ISC 过程, 但是平衡器件中 M_{η_L} 的幅值约比非平衡器件的低 4 倍. 这些不同的 MC, MEL 和 M_{η} 曲线反映平衡的载流子注入可以通过减弱 EX_3 的 TCA 过程来增加 EX_3 的数量, 从而增强 RISC 过程, 即平衡器件的 RISC 比非平衡器件的更强. 因为由 RISC 形成的 EX_1 会通过退激辐射来发出 DF, 所以平衡器件的 DF 比非平衡器件的更强. DF 增强后, 器件的发光效率提高. 总之, 本文利用 OMFES 对电荷平衡影响激基复合物器件发光效率这个现象给出了一种新的解释.

参考文献

- [1] Gu J N, Tang Z Y, Guo H Q, Chen Y, Xiao J, Chen Z J, Xiao L X 2022 *J. Mater. Chem. C* **10** 4521
- [2] Amin N R A, Kesavan K K, Biring S, Lee C C, Yeh T H, Ko

- T Y, Liu S W, Wong K T, 2020 *ACS Appl. Electron. Mater.* **2** 1011
- [3] Li W S, Zhang X W, Zhang Y, Xu K, Xu J W, Wang H, Li H O, Guo J, Mo J H, Yang P Z 2018 *Synth. Met.* **245** 111
- [4] Ying S A, Yuan J K, Zhang S, Sun Q, Dai Y F, Qiao X F, Yang D Z, Chen J S, Ma D G 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 7114
- [5] Hung W Y, Chiang P Y, Lin S W, Tang W C, Chen Y T, Liu S H, Chou P T, Hung Y T, Wong K T 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 4811
- [6] Sheng R, Li A S, Zhang F J, Song J, Duan Y, Chen P 2020 *Adv. Optical Mater.* **8** 1901247
- [7] Ning Y R, Zhao X, 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]
- [8] Liu C H, Du H T, Yu Y, Chen Z, Ren J F, Fan J H, Liu Q, Han S H, Pang Z Y 2024 *Org. Electron.* **128** 107025
- [9] 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
- [10] Wei F X, Chen J, Zhao X, Wu Y T, Wang H Y, Chen X L, Xiong Z H 2023 *Adv. Sci.* **10** 2303192
- [11] Niu L B, Zhang Y, Chen L J, Zhang Q M, Guan Y X 2020 *Org. Electron.* **87** 105971
- [12] Zhao X, Chen J, Peng T, Liu J H, Wang B, Chen X L, Xiong Z H 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 167201 (in Chinese) [赵茜, 陈敬, 彭腾, 刘俊宏, 汪波, 陈晓莉, 熊祖洪 2023 物理学报 **72** 167201]
- [13] 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
- [14] Shao M, Yan L, Li M X, Ilia I, Hu B 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 1330
- [15] Zhao X, Tang X T, Zhu H Q, Ma C H, Wang Y, Ye S N, Tu L Y, Xiong Z H 2021 *ACS Appl. Electron. Mater.* **3** 3034
- [16] Hsiao C H, Liu S W, Chen C T, Lee J H 2010 *Org. Electron.* **11** 1500
- [17] Hung W Y, Fang G C, Lin S W, Cheng S H, Wong K T, Kuo T Y, Chou P T 2014 *Sci. Rep.* **4** 5161
- [18] Shen D, Chen W C, Lo M F, Lee C S 2021 *Mater. Today Energy* **20** 100644
- [19] Zhang Q, Liu X J, Jiao F, Braun S, Jafari M J, Crispin X, Ederth T, Fahlman M 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 275
- [20] Hua J, Li J X, Zhan Z L, Chai Y, Cheng Z Y, Li P D, Dong H, Wang J 2022 *RSC Adv.* **12** 21932
- [21] Miao Y Q, Wang G L, Yin M N, Guo Y Y, Zhao B, Wang H 2023 *Chem. Eng. J.* **461** 141921
- [22] Sheng Y, Nguyen T D, Veeraraghavan G, Mermer Ö, Wohlgenannt M, Qiu S, Scherf U 2006 *Phys. Rev. B* **74** 045213
- [23] Wang Y F, Tiras K S, Harmon N J, Wohlgenannt M, Flatté M E 2016 *Phys. Rev. X* **6** 011011
- [24] Zhang T T, Holford D F, Gu H, Kreouzis T, Zhang S J, Gillin W P 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 023303
- [25] Hu Y Q, Tang X T, Pan R H, Deng J Q, Zhu H Q, Xiong Z H 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 17673
- [26] Tang X T, Pan R H, Xiong Z H 2023 *Chin. Sci. Bull.* **68** 2401 (in Chinese) [汤仙童, 潘睿亨, 熊祖洪 2023 科学通报 **68** 2401]
- [27] Crooker S A, Liu F L, Kelley M R, Martinez N J D, Nie W Y, Mohite A D, Nayyar I H, Tretiak S, Smith D L, Ruden P P 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 153304
- [28] Liu F L, Kelley M R, Crooker S A, Nie W Y, Mohite A D, Ruden P P, Smith D L 2014 *Phys. Rev. B* **90** 235314
- [29] Chen P, Peng Q M, Yao L, Gao N, Li F 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 063301
- [30] Peng Q M, Li A W, Fan Y X, Chen P, Li F 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 6264
- [31] Janssen P, Cox M, Wouters S H W, Kemerink M, Wienk M M, Koopmans B 2013 *Nat. Commun.* **4** 2286
- [32] Yuan P S, Qiao X F, Yan D H, Ma D G 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 5721
- [33] Zhang T Y, Chu B, Li W L, Su Z S, Peng Q M, Zhao B, Luo Y S, Jin F M, Yan X W, Gao Y, Wu H R, Zhang F, Fan D, Wang J B 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 11907
- [34] 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]
- [35] Kim K H, Yoo S J, Kim J J 2016 *Chem. Mater.* **28** 1936
- [36] Zhu H Q, Jia W Y, Chen L X, Tang X T, Hu Y Q, Pan R H, Deng J Q, Xiong Z H 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 553

Research on physical mechanism of influence of charge balances on emission efficiency of exciplex-based OLEDs by using organic magnetic field effects*

ZHAO Xi¹⁾ ZHENG Dong¹⁾ WANG Jingjing²⁾ CHEN Jing²⁾ YANG Jun²⁾
 ZHOU Yinqiong²⁾ ZHANG Keyi²⁾ XIONG Zuhong^{2)†}

¹⁾ (School of Information Engineering, Chongqing Electric Power College, Chongqing 400053, China)

²⁾ (Chongqing Key Laboratory of Micro & Nano Structure Optoelectronics, School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China)

(Received 16 November 2024; revised manuscript received 11 January 2025)

Abstract

Charge balances can influence the emission efficiency of exciplex-based organic light-emitting diodes (OLEDs), but so far, the physical mechanism behind this phenomenon is not fully understood. Here, organic magnetic field effects (OMFEs) including magneto-conductance (MC), magneto-electroluminescence (MEL), and magneto-efficiency ($M\eta$) are used as fingerprint probing tools to study physical mechanism of influence of charge balance on the emission efficiency of exciplex-based OLEDs. Specifically, low- and high-field effects of MC traces [MC_L ($|B| \leq 10$ mT) and MC_H ($10 < |B| \leq 300$ mT)] from the unbalanced device are separately attributed to the magnetic field (B)-mediated intersystem crossing (ISC) process and the B -mediated triplet-charge annihilation (TCA) process between triplet exciplex states and excessive charge carriers, whereas those from the balanced device are respectively attributed to the B -mediated reverse intersystem crossing (RISC) process and the balanced carrier injection. As the injection current decreases from 200 to 25 μ A, low-field effects of MEL traces (MEL_L) from the unbalanced device always reflect the B -mediated ISC process, but those from the balanced device exhibit a conversion from ISC process to RISC process. Furthermore, although low-field effects of $M\eta$ traces ($M\eta_L$) from unbalanced device and balanced device are attributed to the B -mediated ISC process, $M\eta_L$ value in the balanced device is approximately one-fourth of that in the unbalanced device. These different MC, MEL, and $M\eta$ traces reveal that the balanced carrier injection can increase the number of triplet exciplex states via weakening the TCA process, which leads to the enhanced RISC process. Because RISC can convert dark triplet exciplex states into bright singlet exciplex states, the emission efficiency of the balanced device is higher than that of the unbalanced one. Obviously, in this work OMFEs are used to provide a new physical mechanism for charge balance that influences the emission efficiency of exciplex-based OLEDs.

Keywords: organic light-emitting diodes, magneto-conductance, magneto-electroluminescence, magneto-efficiency

PACS: 72.80.Le, 71.35.Ji, 78.60.Fi, 78.55.Kz

DOI: [10.7498/aps.74.20241601](https://doi.org/10.7498/aps.74.20241601)

CSTR: [32037.14.aps.74.20241601](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20241601)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12474074) and the Science and Technology Research Program of Chongqing Education Commission of China (Grant No. KJQN202402606).

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

利用有机磁效应研究电荷平衡影响激基复合物器件发光效率的物理机制

赵茜 郑冬 王晶晶 陈敬 杨俊 周银琼 张可怡 熊祖洪

Research on physical mechanism of influence of charge balances on emission efficiency of exciplex-based OLEDs by using organic magnetic field effects

ZHAO Xi ZHENG Dong WANG Jingjing CHEN Jing YANG Jun ZHOU Yinqiong ZHANG Keyi XIONG Zuhong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 107201 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20241601

CSTR: 32037.14.aps.74.20241601

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241601>

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

激基复合物有机发光二极管中系间窜越和反向系间窜越过程的非单调电流依赖关系

Non-monotonic current dependence of intersystem crossing and reverse intersystem crossing processes in exciplex-based organic light-emitting diodes

物理学报. 2023, 72(16): 167201 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230765>

激基复合物有机发光二极管中平衡载流子增强电荷转移态的反向系间窜越过程

Enhanced reverse inter-system crossing process of charge-transfer states induced by carrier balance in exciplex-type OLEDs

物理学报. 2023, 72(17): 177201 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230949>

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>

激基复合物与电致激基复合物共存体系中Dexter能量传递导致的负磁效率

Negative magnetic efficiency induced by Dexter energy transfer in coexistence system of exciplex and electropolex

物理学报. 2022, 71(22): 227201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221288>

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>

利用热激子反向系间窜越的特征磁响应探测界面型OLED中的Dexter能量传递过程

Detection of Dexter energy transfer process in interface-type OLED via utilizing the characteristic magneto-electroluminescence response of hot exciton reverse intersystem crossing

物理学报. 2023, 72(18): 187201 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230998>