

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*

赵茜 陈敬 彭腾 刘俊宏 汪波 陈晓莉 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)

(2023 年 5 月 11 日收到; 2023 年 6 月 8 日收到修改稿)

激基复合物有机发光二极管 (exciplex-based organic light-emitting diodes, EB-OLEDs) 中自旋对态 (spin-pair states) 的系间窜越 (intersystem crossing, ISC) 和反向系间窜越 (reverse ISC, RISC) 是重要的自旋混合过程. 它们通常展示正常的电流依赖关系, 即随电流的增大而减弱. 本文利用磁电致发光 (magneto-electroluminescence, MEL) 作为指纹式探测工具, 在具有不同电荷平衡的 EB-OLEDs 中观察到多种电流依赖的 ISC 和 RISC 过程. 它们有趣的表现为: 随着器件注入电流增大, 非平衡器件中电流依赖的 MEL 曲线呈现从正常 ISC ($1\text{--}25\ \mu\text{A}$) 向反常 ISC ($25\text{--}200\ \mu\text{A}$) 过程的转换, 而平衡器件中电流依赖的 MEL 曲线则展示从正常 ISC ($1\text{--}5\ \mu\text{A}$) \rightarrow 反常 RISC ($10\text{--}50\ \mu\text{A}$) \rightarrow 正常 RISC ($50\text{--}150\ \mu\text{A}$) \rightarrow 反常 ISC ($200\text{--}300\ \mu\text{A}$) 过程的转换. 通过拟合和解析 MEL 曲线, 发现非平衡和平衡器件中的 ISC 和 RISC 过程随着电流增大都先增强后减弱. 这些丰富而有趣的转换可归因于增大电流时自旋对态增加的数量与其减短的寿命之间的竞争. 此外, 平衡器件中的 RISC 过程比非平衡器件中的更强, 从而导致平衡器件的外量子效率比非平衡器件的更高. 显然, 本文不但加深了对 EB-OLEDs 中电流依赖的 ISC 和 RISC 过程的理解, 还为设计制作高效率 EB-OLEDs 提供了清晰的器件物理思路.

关键词: 激基复合物, 磁电致发光, 系间窜越, 反向系间窜越

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

DOI: 10.7498/aps.72.20230765

1 引言

在激基复合物有机发光二极管 (exciplex-based organic light-emitting diodes, EB-OLEDs) 中存在自旋对态 (spin-pair states) 的两种重要演化过程. 它们是单重态与三重态极化子对 (singlet and triplet polaron pairs, PP_1 和 PP_3) 和激基复合物 (singlet and triplet exciplexes, EX_1 和 EX_3) 之间的系间窜越 (intersystem crossing, ISC) ($\text{PP}_1 \rightarrow \text{PP}_3$, $\text{EX}_1 \rightarrow \text{EX}_3$) 和反向系间窜越 (reverse ISC, RISC) ($\text{PP}_1 \leftarrow \text{PP}_3$, $\text{EX}_1 \leftarrow \text{EX}_3$) 过程^[1–3]. 显然, 这两种微观过程可以有效地调控这些单/三态的数

量和比例. 为了通过增大单/三态比例来提高器件的量子效率, 需要很好地理解 ISC 和 RISC 过程的物理机制. 最近, 磁电致发光 (magneto-electroluminescence, MEL) 作为指纹式探测工具经常被用来研究 EB-OLEDs 中 ISC 和 RISC 过程的物理机制^[4–6]. 这是因为 ISC 和 RISC 过程是高度自旋依赖的, 并且产生指纹式 MEL 曲线^[4–6], 见补充材料图 S1. 具体地, ISC 和 RISC 过程的特征 MEL 曲线分别展示倒置和正置的洛伦兹线型. 2019 年, Yuan 等^[7]利用 MEL 发现 EB-OLEDs 中 EX 态的 RISC 过程随着 EX 态中电子-空穴耦合距离的增大而增强. Chen 等^[8]利用 MEL 发现 EB-OLEDs 中 PP 态的 ISC 过程随着电子给体材料的最高占据分子轨道 (highest occupied molecular orbital,

* 国家自然科学基金 (批准号: 11874305) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhixiong@swu.edu.cn

HOMO) 与电子受体材料的最低未占据分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 之间能隙的减小而增强. 在我们之前的工作中, 通过测量 EB-OLEDs 在不同注入电流下的 MEL 曲线, 发现 ISC 和 RISC 过程通常展示正常的电流依赖关系, 即随着电流的增大而减弱^[9-11]. 虽然对 EB-OLEDs 中的 ISC 和 RISC 过程的物理机制已有一定的理解, 但是仍然需要对它们进行更深入的探索. 这是因为 ISC 和 RISC 过程的物理机制与器件结构、注入电流、环境温度和有机材料的薄膜形貌密切相关.

本文利用 MEL 特征线型, 从具有不同电荷平衡的 1, 1-bis[(di-4-tolylamino)phenyl]-cyclohexane (TAPC)/2, 4, 6-tris[3-(diphenylphosphinyl) phenyl]-1, 3, 5-triazine (PO-T2T) 异质结 EB-OLEDs 中观察到多种电流依赖的 ISC 和 RISC 过程. 具体地, 非平衡器件中电流依赖的 MEL 曲线展示从正常 ISC (1—25 μA) 向反常 ISC (25—200 μA) 过程的转换. 但是, 通过修饰器件的空穴注入层来提高载流子注入平衡后, 平衡器件中电流依赖的 MEL 曲线则呈现从正常 ISC (1—5 μA)→反常 RISC (10—50 μA)→正常 RISC (50—150 μA)→反常 ISC (200—300 μA) 过程的转换. 为了解释这些转换过程, 利用由洛伦兹函数和非洛伦兹函数组成的公式来拟合 MEL 曲线. 拟合结果显示非平衡和平衡器件中的 ISC 和 RISC 过程随着电流增大都先增强后减弱. 这是由增大电流时 PP 态和 EX 态增加的数量与它们减短的寿命之间的竞争所引起. 另外, 因为平衡的载流子注入可以促进 EX_3 态的形成并减弱 EX_3 与多余电荷载流子之间的三重态-电荷湮灭 (triplet-charge annihilation, TQA) 过程, 所以平衡器件中的 RISC 过程比非平衡器件中的更强. 这个增强的 RISC 过程可以增大 EX_1/EX_3 的比例, 从而导致平衡器件的外量子效率 (external quantum efficiency, EQE) 比非平衡器件的更高. 因此, 本文不但丰富了对 EB-OLEDs 中电流依赖的 ISC 和 RISC 过程的理解, 还为高效率 EB-OLEDs 的设计制作提供了理论指导.

2 器件的制备与测量

采用超高真空有机分子束沉积技术, 制备了具有不同空穴注入层的 TAPC/PO-T2T 异质结 EB-OLEDs. 器件 1 (Device 1, Dev. 1) 的结构为 ITO/

poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) (40 nm)/TAPC (80 nm)/PO-T2T (80 nm)/LiF(1 nm)/Al(120 nm). 器件 2 (Device 2, Dev. 2) 的结构为 ITO/1, 4, 5, 8, 9, 11-hexaaza-triphenylene-hexacarbonitrile (HAT-CN)(20 nm)/TAPC(80 nm)/PO-T2T(80 nm)/LiF (1 nm)/Al(120 nm). 带有 ITO 阳极的玻璃衬底从商业公司购买. 在把衬底放入真空沉积系统进行有机分子束沉积之前, 首先采用去离子水和清洗液 (Decon 90, 浓度为 4%) 对其正面和反面进行反复擦洗并在超声清洗仪中进行水浴超声 (水浴温度为 60 $^{\circ}\text{C}$). 然后用丙酮和无水乙醇分别对衬底进行有机杂质的溶解和脱水处理. 随后, 采用旋涂法在衬底上制备 PEDOT:PSS 空穴注入层. 最后, 将衬底传入真空系统 (10^{-6} Pa) 进行有机功能层和金属电极的蒸镀. 在蒸镀有机功能层时, 采用 INFICON 公司的膜厚检测仪 (XTM/2) 对有机材料的生长速率和各功能层的厚度进行原位监测. 其中, 有机材料和金属电极的生长速率分别控制为 0.5 $\text{\AA}/\text{s}$ 和 1.2 $\text{\AA}/\text{s}$ (1 $\text{\AA} = 10^{-10}$ m).

器件制备完成后, 将其固定在一套高真空闭环冷却系统 (Janis: CCS-350S, 温度范围: 15—310 K) 的冷头上. 然后将装有器件的冷却系统放入电磁铁 (Lakeshore: EM647) 之间, 并且使器件表面平行于外磁场. 该测量系统由计算机通过 Labview 软件对系统中的电磁铁、霍尔探头、Lakeshore 421 高斯计、Keithley 2400 数字源表、硅光电探头和 Keithley 2000 数字源表进行实时监控. 其中, Lakeshore 421 用来测量外磁场的大小. Keithley 2400 不但为器件提供恒定偏压, 还可同时测量流过器件的电流. 硅光电探头测量器件的电致发光 (electroluminescence, EL) 强度并通过 Keithley 2000 读取. 测量器件的 EL 谱时, 先利用 Keithley 2400 给器件提供偏置电压使其发光, 当器件发光经过凸透镜汇聚、斩波器提供参考信号频率、Spectra-2300i 光栅光谱仪分光、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, 最后通过 SpectraSense 光谱软件将电信号绘制成光谱. 另外, 测量薄膜的光致发光 (photoluminescence, PL) 谱时, 先利用由氙灯发射的波长为 285 nm 的光线作为激发光源来激发薄膜中的有机小分子使其发光, 然后用爱丁堡荧光光谱仪 FLS 1000 测量光谱, 最后通过 Fluoracel 软件绘制光谱.

3 实验结果与讨论

3.1 器件的能级结构和光电特性

如图 1(a) 和图 1(b) 所示, Dev. 1 和 Dev. 2 分别为空穴注入层为 PEDOT:PSS 和 HAT-CN 的 TAPC/PO-T2T 平面异质结 OLEDs. TAPC 和 PO-T2T 的化学分子结构见图 1(c). 因为 TAPC 与 PO-T2T 之间具有大的 LUMO 能级差 (0.8 eV) 以及 HOMO 能级差 (1.3 eV), 所以从阳极注入的空穴和从阴极注入的电子会被阻挡在 TAPC/PO-T2T 界面. 这些电子和空穴分别位于两个不同的分子上, 并且它们在库仑吸引的作用下复合形成 EX 态. 为了验证 Dev. 1 和 Dev. 2 中 EX 态的形成, 测量了这两个器件的 EL 谱以及 TAPC 纯膜, PO-T2T 纯膜和 TAPC:PO-T2T 共混薄膜的 PL 谱, 如图 1(d) 所示. 可以看出, TAPC:PO-T2T 共混薄膜的 PL 发射峰 (570 nm) 相对于 TAPC 纯膜和 PO-T2T 纯膜的 PL 发射峰 (372 nm 和 375 nm) 具有明显的红移和展宽. 这表示 TAPC:PO-T2T 薄膜的 PL 谱呈现 TAPC:PO-T2T 激基复合物发射. 与

TAPC:PO-T2T 薄膜的 PL 谱相似, Dev. 1 和 Dev. 2 的 EL 谱显示 TAPC/PO-T2T 激基复合物发射.

为进一步研究 Dev. 1 和 Dev. 2 的光电特性, 测量了这两个器件的电流-电压和 EQE-电流密度特性曲线, 见图 1(e) 和图 1(f). 可以看出, Dev. 2 的开启电压比 Dev. 1 的更低. 这是因为 Dev. 1 和 Dev. 2 具有相同的电子注入能力, 但 Dev. 2 的空穴注入能力比 Dev. 1 的更强. 具体地, Dev. 1 和 Dev. 2 中从 LiF/Al 阴极到 PO-T2T 的 LUMO 的电子注入势垒是 0.1 eV, 但 Dev. 2 中从 HAT-CN 的 LUMO 到 TAPC 的 HOMO 的空穴注入势垒 (0.2 eV) 小于 Dev. 1 中从 ITO/PEDOT:PSS 阳极到 TAPC 的 HOMO 的空穴注入势垒 (0.4 eV). 显然, 相对于 Dev. 1 的空穴注入势垒 (0.4 eV), Dev. 2 的空穴注入势垒 (0.2 eV) 更接近其电子注入势垒 (0.1 eV). 也就是说, Dev. 2 中的载流子注入比 Dev. 1 中的更平衡, 从而引起 Dev. 2 具有比 Dev. 1 更高的 EQE. 虽然平衡的载流子注入可以提高器件的 EQE, 但其本质上的原因缺乏充分的分析. 这是因为从载流子的注入到器件的荧光发射, 器件中存在 PP 态和 EX 态的多种物理微观过

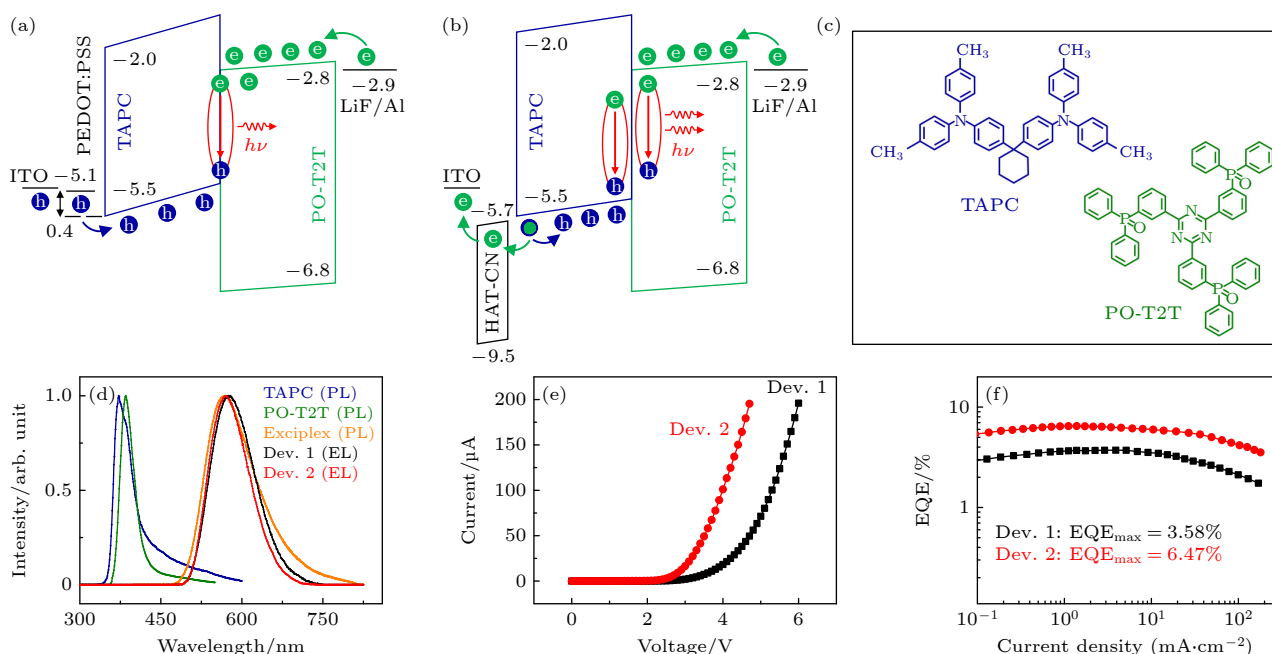


图 1 器件的能级结构和光电特性 (a), (b) Dev. 1 和 Dev. 2 的能级结构; (c) TAPC 和 PO-T2T 的化学分子结构; (d) TAPC 纯膜, PO-T2T 纯膜和 TAPC:PO-T2T 共混薄膜的 PL 谱以及 Dev. 1 和 Dev. 2 的 EL 谱; (e) Dev. 1 和 Dev. 2 的电流-电压特性曲线; (f) Dev. 1 和 Dev. 2 的 EQE-电流密度特性曲线

Fig. 1. Energy-level structures and photoelectric properties of devices: (a), (b) Energy-level structures of Dev. 1 and Dev. 2; (c) chemical molecular structures of TAPC and PO-T2T; (d) PL spectra from pure TAPC and PO-T2T films and TAPC:PO-T2T co-deposited film and EL spectra from Dev. 1 and Dev. 2; (e) current-voltage characteristics of Dev. 1 and Dev. 2; (f) EQE-current density characteristics of Dev. 1 and Dev. 2.

程并且这些过程都会影响最后的荧光发射. 这些过程包括单重态与三重态之间的 ISC 和 RISC^[9–11], 三重态与多余电荷载流子之间的 TQA^[12,13], 以及三重态-三重态湮灭 (triplet-triplet annihilation, TTA)^[14–16]. 如文献 [4–9] 所报道, 这些过程可以被 MEL 这个指纹式探测工具灵敏识别. 因此, 为了探索 EQE 提高的物理起源, Dev. 1 和 Dev. 2 的 MEL 曲线将在后文讨论.

3.2 器件的 MEL 曲线

图 2(a) 和图 3(a) 分别为 Dev. 1 和 Dev. 2 中电流依赖的 MEL 曲线. MEL 被定义为有外加磁场和无外加磁场时器件发光强度的相对变化^[4–6], 如 (1) 式所示. 其中, $EL(B)$ 和 $EL(0)$ 分别表示有

外加磁场和无外加磁场时器件的发光强度:

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

如图 2(a) 所示, Dev. 1 的 MEL 曲线是由快速上升的低场效应 (low-field effect, LFE) ($B \leq 10$ mT) 和缓慢上升的高场效应 (high-field effect, HFE) ($10 < B \leq 300$ mT) 组成. 根据文献 [9–11] 报道的特征 MEL 曲线, Dev. 1 的 LFE 和 HFE 分别归因于被磁场抑制的 PP 态的 ISC 过程和被磁场抑制的 EX_3 态的 TQA 过程. 此外, ISC 过程通常展示正常的电流依赖关系, 即随电流的增大而减弱^[9–11]. 这是因为激基复合物有机发光二极管中偏置电流的增大是通过提高器件的偏置电压来实现的. 当器件的偏置电压被提高, 器件内的电场增强. 因为增

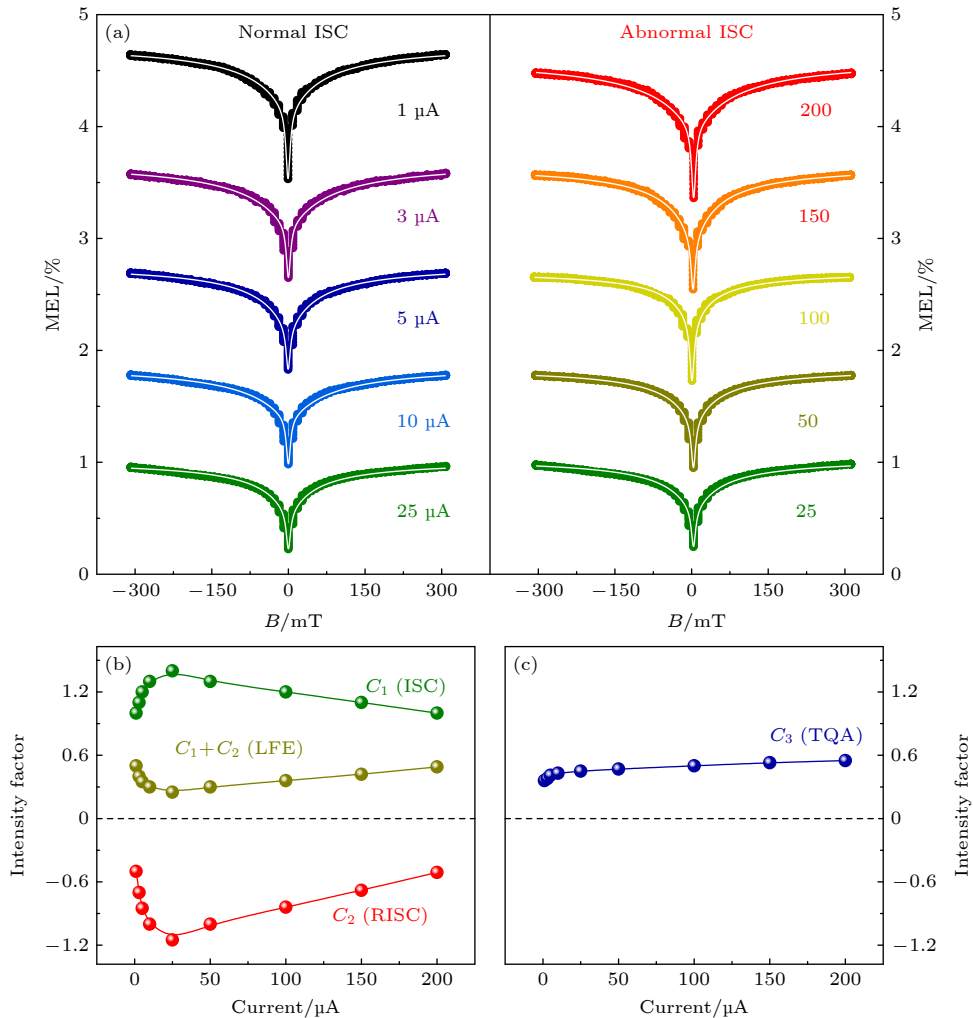


图 2 (a) Dev. 1 中电流依赖的 MEL 曲线和它们的拟合曲线 (白色实线); (b), (c) 不同注入电流下 Dev. 1 中 ISC, RISC 和 TQA 过程的强度因子

Fig. 2. (a) Current-dependent MEL traces of Dev. 1 and their fitted curves (white solid lines); (b), (c) intensity factors of ISC, RISC, and TQA processes in Dev. 1 at different bias-currents.

强的电场会促进 PP 态的电场致解离, 所以 PP 态的寿命减短, 从而减弱 PP 态的 ISC 过程. 有趣的是, 虽然 Dev. 1 中的 ISC 过程在小电流 (1—25 μA) 下展示正常的电流依赖关系, 但是它在大电流 (25—200 μA) 下具有反常的电流依赖关系. 也就是说, 一个从正常 ISC 到反常 ISC 过程的转换发生. 这个有趣的转换很少有文献报道.

为了解释这个转换, Dev. 1 中电流依赖的 MEL 曲线被 (2) 式拟合 [9,17–19]:

$$\text{MEL} = C_1 \frac{B^2}{B^2 + B_1^2} - C_2 \frac{B^2}{B^2 + B_2^2} + C_3 \frac{B^2}{(|B| + B_3)^2}. \quad (2)$$

在 (2) 式中, 两个洛伦兹函数和一个非洛伦兹函数分别模拟 ISC, RISC 和 TQA 过程, B 是外加磁场, B_1 (~10 mT), B_2 (~10 mT) 和 B_3 (~100 mT)

分别是 ISC, RISC 和 TQA 过程的特征磁场大小, C_1 , C_2 和 C_3 分别用来描述 ISC, RISC 和 TQA 过程的强度因子. 如图 2(a) 所示, 白色的拟合曲线与实验结果很好的一致. 另外, Dev. 1 中 ISC, RISC 和 TQA 过程在不同注入电流下的强度因子分别被总结在图 2(b) 和图 2(c). 下文将详细解释这些强度因子. 接下来讨论 Dev. 2 在不同注入电流下的 MEL 曲线. 如图 3(a) 所示, Dev. 2 在 1—5 μA 的电流下的 LFE 和 HFE 也分别展示被磁场抑制的 ISC 和 TQA 过程, 并且 ISC 过程具有正常的电流依赖关系. 有趣的是随着电流从 1 μA 增大到 50 μA , Dev. 2 的 LFE 从快速上升转变为快速下降, 也就是从倒置的洛伦兹线型转变为正置的洛伦兹线型. 根据已在文献 [9–11] 中被报道的特征 MEL 曲线, 快速下降的 LFE 归因于被磁场抑制的 EX 态的

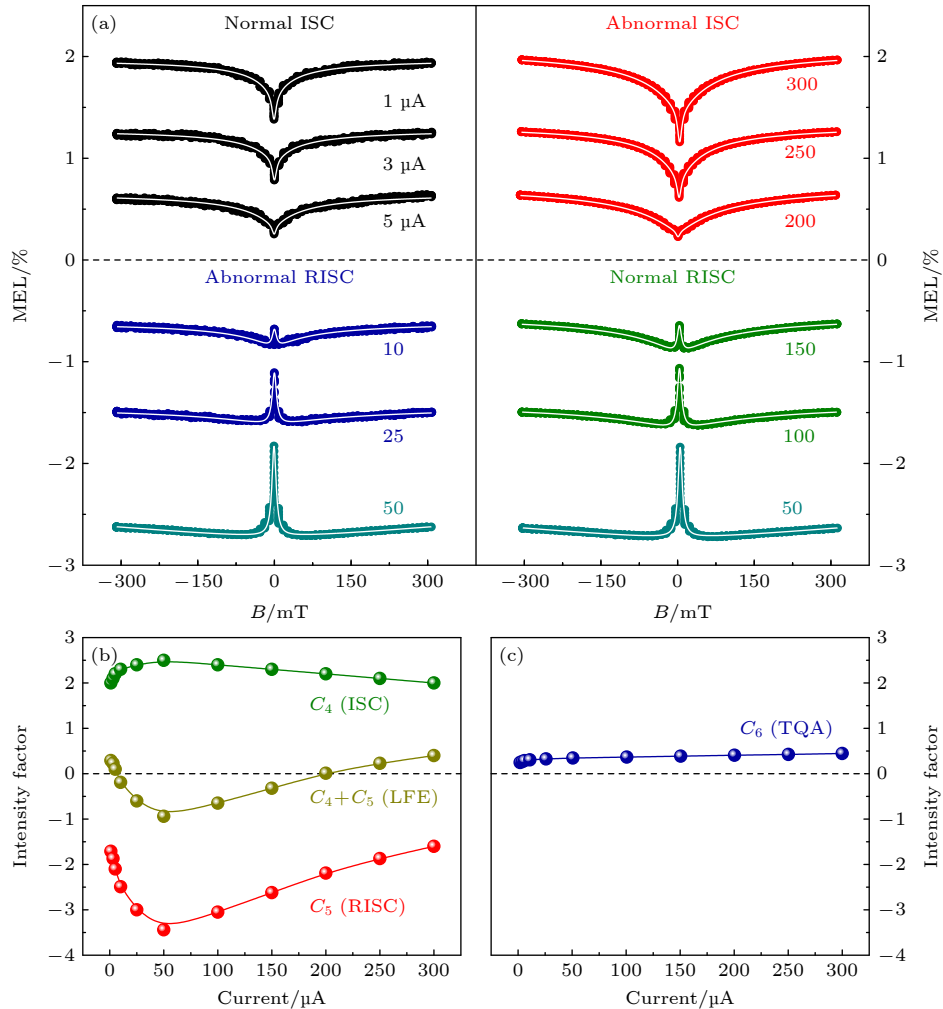


图 3 (a) Dev. 2 中电流依赖的 MEL 曲线和它们的拟合曲线 (白色实线); (b), (c) 不同注入电流下 Dev. 2 中 ISC, RISC 和 TQA 过程的强度因子

Fig. 3. (a) Current-dependent MEL traces of Dev. 2 and their fitted curves (white solid lines); (b), (c) intensity factors of ISC, RISC, and TQA processes in Dev. 2 at different bias-currents.

RISC 过程. 另外, RISC 过程通常具有正常的电流依赖关系, 即随电流的增大而减弱^[9–11]. 这是因为器件内增强的电场促进 EX 态的电场致解离, 从而减短 EX 态的寿命并减弱 EX 态的 RISC 过程. 但是器件 2 中的 RISC 过程在 10—50 μA 的电流下呈现反常的电流依赖关系. 也就是说, 发生了一个从正常 ISC (1—5 μA) 向反常 RISC (10—50 μA) 过程的转换. 更有趣的是, 随着电流从 10 μA 增大到 150 μA , 这个反常 RISC 转变为正常 RISC (50—150 μA) 过程. 此外, 当电流从 50 μA 进一步增大到 300 μA , 这个正常 RISC 转变为反常 ISC (200—300 μA) 过程. 总体来说, 随电流增大, 从正常 ISC (1—5 μA)→反常 RISC (10—50 μA)→正常 RISC (50—150 μA)→反常 ISC (200—300 μA) 过程的转换发生. 这些丰富的转换很少被报道. 为了解释这些转换, Dev. 2 中电流依赖的 MEL 曲线被 (2) 式拟合. 如图 3(a) 所示, 白色的拟合曲线很好地模拟了实验结果. 至于 Dev. 2 中 ISC, RISC 和 TQA 过程在不同注入电流下的强度因子, 可见图 3(b) 和图 3(c). 这些强度因子将会在下文详细解释.

3.3 器件中极化子对和激基复合物态的形成和演变机制

为了理解 Dev. 1 和 Dev. 2 中电流依赖的 MEL 曲线, 这两个器件中 PP 态和 EX 态的形成和演变机制分别如图 4(a) 和图 4(b) 所示. 可以看出, 从

阳极注入的空穴和从阴极注入的电子首先在库仑吸引的作用下复合然后形成弱束缚的 PP 态. 因为 PP_1 和 PP_3 具有简并的能级并且自旋翻转可以在超精细相互作用下实现, 所以 PP_1 和 PP_3 可以通过 ISC 和 RISC 过程相互转换^[20–22]. 接下来, PP_1 和 PP_3 分别以速率常数 k_S 和 k_T 进一步演变成弱束缚的 EX_1 和 EX_3 . 因为 k_T 通常大于 k_S , 所以 PP_1 与 PP_3 之间的相互转换是由 ISC 过程主导^[21]. 当一个外加磁场存在, 简并的 PP_3 ($\text{PP}_{3,0}$, $\text{PP}_{3,+}$, $\text{PP}_{3,-}$) 发生塞曼分裂^[22]. 由于 PP_1 与 $\text{PP}_{3,0}$ 之间的能级差仍然很小, PP_1 依然可以转变成 $\text{PP}_{3,0}$. 但 PP_1 与 $\text{PP}_{3,+}$ 和 $\text{PP}_{3,-}$ 之间的能级差较大, 从而导致 PP_1 不能转变为 $\text{PP}_{3,+}$ 和 $\text{PP}_{3,-}$. 这引起被磁场抑制的 ISC 过程和 PP_1 增加的数量. 因为 PP_1 的数量增加, 所以更多的 PP_1 演变成 EX_1 , 从而增加 EX_1 的数量. 这会在几个 mT 的外磁场范围内快速增强器件的发光强度, 也就是 MEL 曲线快速上升的 LFE^[21,22], 详见补充材料中的图 S1. 与 PP 态相似, 因为 EX_1 和 EX_3 在能级上几乎是简并的, 所以 EX 态也会在超精细相互作用下通过 RISC 和 ISC 过程相互转换^[23]. 如文献^[9, 10, 12]所报道, EX 态的相互转换通常是由 RISC 过程主导. 这是因为 EX_3 的数量是 EX_1 的 3 倍^[23], 并且 EX_3 的寿命比 EX_1 长 3 个数量级^[24]. 另外由于简并的 EX_3 ($\text{EX}_{3,0}$, $\text{EX}_{3,+}$, $\text{EX}_{3,-}$) 的塞曼分裂, RISC 过程也会被外

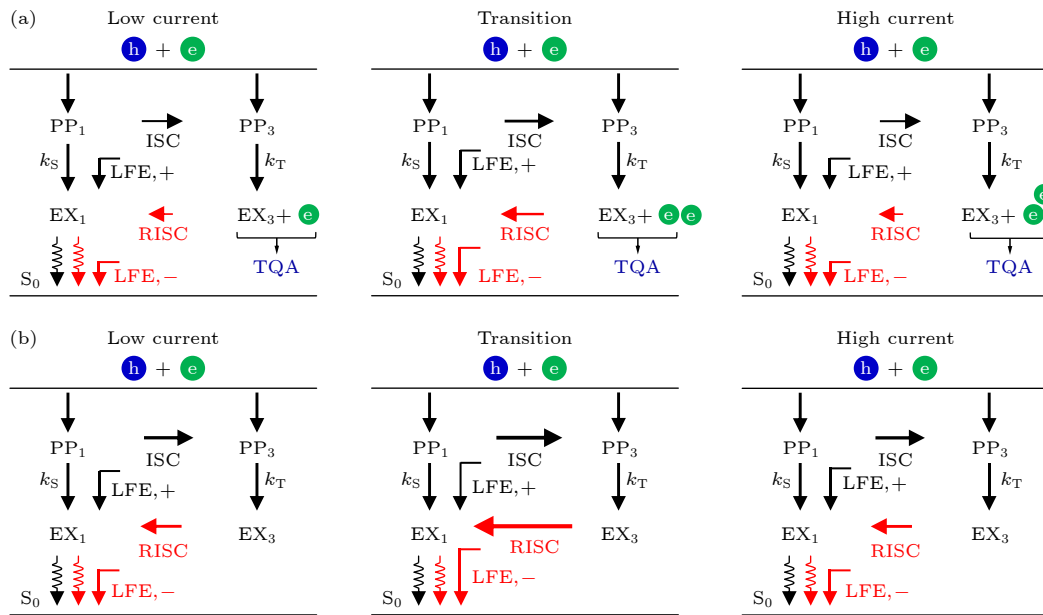


图 4 不同注入电流下器件中 PP 态和 EX 态的形成和演变机制 (a) Dev. 1; (b) Dev. 2

Fig. 4. Formation and evolution mechanisms of PP and EX states in devices at different bias-currents: (a) Dev. 1; (b) Dev. 2.

加磁场抑制^[9,10,12]. 当 RISC 过程被抑制, EX_1 的数量减少. 这会在几个 mT 的外磁场范围内快速减弱器件的发光强度, 也就是 MEL 曲线快速下降的 LFE^[9,10,12] (补充材料图 S1). 基于以上对被磁场抑制的 ISC 和 RISC 过程的描述, 得出 MEL 曲线的 LFE 是被磁场抑制的 ISC 的正 LFE 和被磁场抑制的 RISC 的负 LFE 的叠加. 至于被磁场抑制的 TQA 过程引起的 HFE, 因为它的形成机制已经在文献^[9, 12, 13]中被详细解释, 所以不再赘述.

如图 2(a) 所示, Dev. 1 的 LFE 是由 ISC 过程主导, 也就是说 ISC 过程强于 RISC 过程. 这是因为 TQA 过程 ($\bar{e} + EX_3 \rightarrow e \downarrow + S_0$) 发生在 Dev. 1 中, 并且 TQA 过程会通过减少 EX_3 的数量来减弱 RISC 过程. 为了解释 Dev. 1 中从正常 ISC 向反常 ISC 过程的转换, 其 MEL 曲线被拟合. 拟合结果见图 2(b) 和图 2(c). 可以看出, 随着注入电流增大, Dev. 1 的 LFE 值 ($C_1 + C_2$) 先减小后增大, 这貌似表示 ISC 过程先减弱后增强. 事实上, Dev. 1 中的 ISC 和 RISC 过程 (C_1 和 C_2) 都先增强后减弱, 如图 2(b) 和图 4(a) 所示. 这是因为增大电流时 PP 态和 EX 态增加的数量与它们减短的寿命相互竞争. 具体地, PP 态和 EX 态的绝对数量随着电流的增大而增加. 但是它们的寿命随着电流的增大而减短. 这是因为电流的增大是通过提高器件的偏压来实现的. 当器件偏压增大, 器件内部的电场增强. 根据 Onsager 理论, 增强的电场会促进 PP 态和 EX 态的场致解离, 从而导致它们减短的寿命^[25–27]. 当 PP 态和 EX 态的寿命短于它们的自旋演变时间 (10^{-9} s), 它们则不能经历 ISC 和 RISC 过程^[25]. 因此, 虽然 PP 态和 EX 态的绝对数量随着电流的增大而增加, 但是可以参与 ISC 和 RISC 过程的 PP 态和 EX 态的相对数量先增加后减少, 也就是说 ISC 和 RISC 过程先增强后减弱.

注意到, RISC(C_2) 变化得比 ISC(C_1) 更快. 这是因为 EX_3 的数量变化得比 PP_1 更快. 由于 EX_3 来自 PP_3 的演变并且 PP_3 的数量远大于 PP_1 ^[23]. 也就是说, 电流依赖的 LFE 值是由被磁场抑制的 RISC 过程主导. 因为被磁场抑制的 RISC 过程展示负的 LFE 值并且其随着电流的增大先增强后减弱, 所以 Dev. 1 的 LFE 值先减小后增大. 这表面上呈现 ISC 过程先减弱后增强, 即从正常 ISC (1—25 μ A) 向反常 ISC (25—200 μ A) 过程的转换发生, 如图 2(a) 所示. 与 Dev. 1 相似, 因为增大电流

时 PP 态和 EX 态增加的数量与它们减短的寿命之间的竞争也发生在 Dev. 2 中, 所以 Dev. 2 中的 ISC 和 RISC 过程 (C_4 和 C_5) 随着电流增大也都先增强后减弱, 如图 3(b) 和图 4(b) 所示. 但是 Dev. 2 中的 RISC 过程比 Dev. 1 中的更强. 这是因为 Dev. 2 中的载流子注入比 Dev. 1 中的更平衡并且平衡的载流子注入可以促进 EX_3 态的形成并减弱 EX_3 的 TQA 过程^[28]. 由于这个增强的 RISC 过程和被磁场抑制的 RISC 过程的负 LFE 值, Dev. 2 在 10—150 μ A 的电流下展示负的 LFE 值. 因此, Dev. 2 的 LFE 值 ($C_4 + C_5$) 先从正减小到负, 然后从负增大到正. 这表面上呈现从正常 ISC (1—5 μ A)→反常 RISC (10—50 μ A)→正常 RISC (50—150 μ A)→反常 ISC (200—300 μ A) 过程的转换, 如图 3(a) 所示.

4 结 论

本文利用 MEL 在具有不同电荷平衡的 TAPC/PO-T2T 异质结 EB-OLEDs 中观察到多种电流依赖的 ISC 和 RISC 过程. 具体地, 非平衡器件中电流依赖的 MEL 曲线显示从正常 ISC (1—25 μ A) 向反常 ISC (25—200 μ A) 过程的转换, 但是平衡器件中电流依赖的 MEL 曲线则呈现从正常 ISC (1—5 μ A)→反常 RISC (10—50 μ A)→正常 RISC (50—150 μ A)→反常 ISC (200—300 μ A) 过程的转换. 这些转换被合理地解释通过拟合并解析 MEL 曲线. 拟合结果反映非平衡和平衡器件中的 ISC 和 RISC 过程随着注入电流增大都先增强后减弱. 这是由增大电流时 PP 态和 EX 态增加的数量与它们减短的寿命之间的竞争所引起. 另外, 因为平衡的载流子注入可以促进 EX_3 态的形成并减弱 EX_3 的 TQA 过程, 所以平衡器件中的 RISC 过程比非平衡器件中的更强. 这个增强的 RISC 过程会增大 EX_1/EX_3 的比例, 从而引起平衡器件的 EQE 比非平衡器件的更高. 显然, 本工作不但进一步理解了 EB-OLEDs 中电流依赖的 ISC 和 RISC 过程, 还为高效率 EB-OLEDs 的设计制作提供帮助.

参考文献

- [1] Yuan P S, Qiao X F, Yan D H, Ma D G 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 5721
- [2] Zhang B H, Xie Z Y 2019 *Front. Chem.* **7** 306

- [3] Yang H Y, Zheng C J, Zhang M, Zhao J W, Shi Y Z, Pu C P, Lin H, Tao S L, Zhang X H 2022 *Sci. China Mater.* **65** 460
- [4] Niu L B, Zhang Y, Chen L J, Zhang Q M, Guan Y X 2020 *Org. Electron.* **87** 105971
- [5] 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
- [6] 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]
- [7] Yuan P S, Guo X M, Qiao X F, Yan D H, Ma D G 2019 *Adv. Optical Mater.* **7** 1801648
- [8] Chen P, Peng Q M, Yao L, Gao N, Li F 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 063301
- [9] Xu J, Tang X T, Zhao X, Zhu H Q, Qu F L, Xiong Z H 2020 *Phys. Rev. Appl.* **14** 024011
- [10] 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
- [11] Deng J Q, Jia W Y, Chen Y B, Liu D Y, Hu Y Q, Xiong Z H 2017 *Sci. Rep.* **7** 44396
- [12] 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]
- [13] Zhao C G, Zhao F G, Wang K, Yu H M, Huang T Y, Wang R, Zhang C X, Hu B, Duan L 2020 *Phys. Rev. Appl.* **14** 034059
- [14] Xu Y W, Liang X M, Zhou X H, Yuan P S, Zhou J D, Wang C, Li B B, Hu D H, Qiao X F, Jiang X F, Liu L L, Su S J, Ma D G, Ma Y G 2019 *Adv. Mater.* **31** 1807388
- [15] Zhang T T, Holford D F, Gu H, Kreouzis T, Zhang S J, Gillin W P 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 023303
- [16] Zhao X, Tang X T, Pan R H, Xu J, Qu F L, Xiong Z H 2019 *Chin. Sci. Bull.* **64** 2514 (in Chinese) [赵茜, 汤仙童, 潘睿亨, 许静, 屈芬兰, 熊祖洪 2019 科学通报 **64** 2514]
- [17] Mermer Ö, Veeraraghavan G, Francis T L, Sheng Y, Nguyen T D, Wohlgenannt M, Köhler A, Suti-Al M K, Khan M S 2005 *Phys. Rev. B* **72** 205202
- [18] Wang Y F, Tiras K S, Harmon N J, Wohlgenannt M, Flatté M E 2016 *Phys. Rev. X* **6** 011011
- [19] Zhu M P, Yuan X T, Ni G 2019 *Micromachines* **10** 546
- [20] 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]
- [21] 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
- [22] 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
- [23] Janssen P, Cox M, Wouters S H W, Kemerink M, Wienk M M, Koopmans B 2013 *Nat. Commun.* **4** 2286
- [24] Peng Q M, Li A W, Fan Y X, Chen P, Li F 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 6264
- [25] Bagnich S A, Niedermeier U, Melzer C, Sarfert W, Seggem H V 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 113702
- [26] Inal S, Schubert M, Sellinger A, Neher D 2010 *J. Phys. Chem. Lett.* **1** 982
- [27] Li B B, Gan L, Cai X Y, Li X L, Wang Z H, Gao K, Chen D C, Cao Y, Su S J 2018 *Adv. Mater. Interfaces* **5** 1800025
- [28] 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

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

Zhao Xi Chen Jing Peng Teng Liu Jun-Hong

Wang Bo Chen Xiao-Li Xiong Zu-Hong[†]

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

(Received 11 May 2023; revised manuscript received 8 June 2023)

Abstract

Intersystem crossing (ISC) and reverse ISC (RISC) between singlet and triplet polaron-pair and exciplex state are important spin-mixing processes in exciplex-based organic light-emitting diodes (EB-OLEDs). These two processes usually show normal current dependence which weakens with the increase of bias-current. This is because the bias-current increases by improving the device bias-voltage. When the bias-voltage rises, the electric field within the device is enhanced, which facilitates the electric-field-induced dissociation of polaron-pair and exciplex states and then reduces their lifetime. That is, less polaron-pair and exciplex states participate in the ISC process and RISC process, leading these two processes to weaken. Here, magneto-electroluminescence (MEL) is used as a fingerprint probing tool to observe various current-dependent ISC and RISC processes in EB-OLEDs with different charge balances via modifying the device hole-injection layer. Interestingly, current-dependent MEL traces of the unbalanced device display a conversion from normal ISC (1–25 μA) process to abnormal ISC (25–200 μA) process, whereas those of the balanced device show conversions from normal ISC (1–5 μA) into abnormal RISC (10–50 μA) and then into normal RISC (50–150 μA) and finally into abnormal ISC (200–300 μA) process. By fitting and decomposing the current-dependent MEL traces of the unbalanced and balanced devices, we find that the ISC process and RISC process in these two devices first increase then decrease as the bias-current increases. These non-monotonic current-dependent ISC process and RISC process are attributed to the competition between the increased number and the reduced lifetime of polaron-pair state and exciplex state during improving the bias-current. Furthermore, the RISC process in the balanced device is stronger than that in the unbalanced device. This is because the balanced carrier injection can facilitate the formation of triplet exciplex states and weaken the triplet-charge annihilation (TQA) process between triplet exciplex states and excessive charge carriers, which leads the number of triplet exciplex states to increase. That is to say, more triplet exciplex states can be converted into singlet exciplex states through the RISC process, causing the external quantum efficiency of the balanced device to be higher than that of the unbalanced device. Obviously, this work not only deepens the understandings of current-dependent ISC and RISC processes in EB-OLEDs, but also provides an insight into the device physics for designing and fabricating high-efficiency EB-OLEDs.

Keywords: exciplex, magneto-electroluminescence, intersystem crossing, reverse intersystem crossing

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

DOI: 10.7498/aps.72.20230765

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11874305).

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

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

赵茜 陈敬 彭腾 刘俊宏 汪波 陈晓莉 熊祖洪

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

Zhao Xi Chen Jing Peng Teng Liu Jun-Hong Wang Bo Chen Xiao-Li Xiong Zu-Hong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 167201 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230765

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230765>

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

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>

利用发光磁效应研究同分异构体mCBP和CBP作为给体的激基复合物器件的微观过程

Investigations of microscopic mechanisms in exciplex-based devices with isomers of mCBP and CBP as donors via magneto-electroluminescence

物理学报. 2022, 71(8): 087201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212068>

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>

2-甲基吡嗪分子激发态系间交叉过程的飞秒时间分辨光电子影像研究

Intersystem crossing of 2-Methylpyrazine studied by femtosecond photoelectron imaging

物理学报. 2020, 69(10): 103301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200092>

类富勒烯团簇发光性能的理论研究

First-principles study of luminescence of fullerene-like clusters

物理学报. 2022, 71(12): 123601 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212426>

非周期微纳结构增强有机发光二极管光耦合输出的研究进展

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

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