

# 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\*

王辉耀 魏福贤 吴雨廷 彭腾 刘俊宏 汪波 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 6 月 6 日收到; 2023 年 6 月 27 日收到修改稿)

电荷转移 (charge transfer,  $CT^1$  和  $CT^3$ ) 态的反向系间窜越 (reverse inter-system crossing, RISC,  $CT^1 \leftarrow CT^3$ ) 过程是提高激子利用率的有效途径, 精准利用该过程对于制备高效率激基复合物型 (exciplex-type) 有机发光二极管 (organic light-emitting diodes, OLEDs) 具有重要科学价值和应用前景. 基于  $m$ -MTDATA:Bphen 的典型激基复合物由于其内部高的 RISC 速率而受到广泛关注. 但到目前为止, 在实验上仅从瞬态光致发光谱中推测存在该 RISC 过程, 这不利于全面认识并运用该过程设计高性能的光电器件. 本文通过精确调控发光层 ( $x$   $m$ -MTDATA: $y$  Bphen,  $x, y$  为质量分数) 中给体与受体的共混比例和流过器件的载流子密度, 获得了载流子平衡与非平衡的激基复合物器件, 采用特征磁电导 (magneto-conductance, MC) 响应曲线可视化了平衡激基复合物器件中  $CT$  态间的 RISC 过程, 且相比于非平衡器件, 该器件具有更高的电致发光效率. 本工作不仅能加深对于激基复合物器件中给体/受体共混比例影响载流子平衡的理解, 还为最优利用 RISC 过程制备高效率光电器件提供理论依据和实验基础.

**关键词:**  $m$ -MTDATA:Bphen 激基复合物, 给体/受体的共混比例, 磁电导, 反向系间窜越过程

**PACS:** 72.80.Le, 71.35.Ji, 78.47.da, 78.55.Kz

**DOI:** 10.7498/aps.72.20230949

## 1 引言

激基复合物型 (exciplex-type) 有机发光二极管 (organic light-emitting diodes, OLEDs) 因可以实现 100% 的内量子效率受到科学界广泛关注<sup>[1–3]</sup>. 这是因为在激基复合物 OLEDs 中, 存在从三重到单重电荷转移 (charge transfer, CT) 态的反向系间窜越过程 (reverse inter-system crossing, RISC,  $CT^3 \rightarrow CT^1$ ). 显然, 该 RISC 过程可将非辐射的  $CT^3$  态转化为可辐射荧光的  $CT^1$  态, 在理论上可实现 100% 的内量子效率<sup>[4]</sup>. 因此, 探索如何有效识别和捕获  $CT^3$  态, 增强器件的 RISC 过程是制备并获得高效率的 OLEDs 重要前提. 2014 年, Zhang 等<sup>[5]</sup>

通过瞬态光致发光发现 4, 4', 4''-Tris(N-3-methyl-phenyl-N-phenyl-amino)-triphenylamine:4, 7-Diphenyl-1,10-phenanthroline ( $m$ -MTDATA:Bphen) 激基复合物器件中  $CT^3$  和  $CT^1$  间的能量差几乎为零, 因此容易发生 RISC 过程进而实现 7.79% 的外量子效率.  $m$ -MTDATA:Bphen 作为典型的激基复合物, 但到目前为止, 在实验上仅能从瞬态光致发光光谱中推测存在此 RISC 过程, 显然这不利于全面认识并运用该过程去设计高性能的光电器件. 本文通过磁电导 (magneto-conductance, MC,  $C_M$ ) 观测到  $m$ -MTDATA:Bphen 平衡器件中从  $CT^3$  到  $CT^1$  的 RISC 过程. 正如文献 [6–10] 中所报道的, MC 和电致发光磁响应 (magneto-electroluminescence, MEL,  $\alpha_{MEL}$ ) 作为一种零接触、无损伤的

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11874305) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhxiang@swu.edu.cn

指纹式探测工具,能够直接探测到 OLEDs 中丰富的自旋混合过程. 这些微观过程包括极化子对 (polaron pairs,  $PP^1$  和  $PP^3$ ) 的系间窜越 (inter-system crossing, ISC,  $PP^1 \rightarrow PP^3$ ) 和 RISC ( $PP^1 \leftarrow PP^3$ )、激基复合物 CT 态的 ISC 和 RISC、以及三重态激子与电荷的湮灭 (triplet-charge annihilation, TQA) 等过程. 这是因为这些微观过程在外加磁场作用下都表现出独有的 MC 和 MEL 曲线, 它们的形成机制在文献 [11–14] 中已有详细的解释. 需要强调的是, MC 和 MEL 是一种叠加效应, 即若发光层中同时存在多种自旋对态 (spin-pair states) 的混合过程, MC 和 MEL 将是所有自旋混合过程的叠加 [14]. 另外, MC 和 MEL 一般可以分为缓慢变化的高场效应 ( $20 \text{ mT} < |B| < 300 \text{ mT}$ ,  $MC_H$  和  $MEL_H$ ) 和急剧变化的低场效应 ( $|B| < 20 \text{ mT}$ ,  $MC_L$  和  $MEL_L$ ) [10–13]. 本文使用指纹 MC 和 MEL 响应曲线作为有效的探测工具, 通过改善激基复合物器件发光层中的载流子平衡, 成功观测到 *m*-MTDATA:Bphen 激基复合物平衡器件中的 RISC 过程, 并且该器件相对于非平衡器件具有更高的 EL 效率. 使用该测量手段可视化从  $CT^3$  到  $CT^1$  的 RISC 过程, 迄今还未见文献报道.

本文制备了一系列不同给体与受体共混比例的激基复合物器件 [1:1, 3:1, 5:1, 7:1(质量比) 分别对应着器件 A, B, C, D, 详细器件结构见实验部分], 并测量不同器件在室温下电流依赖的 MC 和 MEL 曲线. 发现器件 A 与 B 的  $MC_L$  曲线均表现为 ISC 线型, 且该线型的幅值随着偏置电流的增大而增大, 即反常电流依赖的 ISC 过程. 但器件 C 与 D 的  $MC_L$  曲线在小电流下均表现为 RISC 线型, 随着偏置电流的增大却转变为 ISC 线型. 该线型转变归因于高偏置电流下器件中存在强 TQA 过程 [15–16]. 另外, 不同激基复合物器件中的  $MC_H$  均表现为磁场调制 TQA 的特征线型. 对比不同器件在相同偏置电流下的  $MC_L$  和  $MC_H$  幅值, 发现器件 A–D 中 RISC 过程的强弱满足  $RISC_C > RISC_D > RISC_B > RISC_A$ , TQA 过程的强弱满足  $TQA_C < TQA_D < TQA_B < TQA_A$ . 据报道 [17], 激基复合物器件中 RISC 过程越强, TQA 过程越弱, 则器件的载流子越平衡. 因此器件 AD 中载流子平衡的强弱具有以下关系: 器件 C > 器件 D > 器件 B > 器件 A. 随后, 分析不同激基复合物器件的 MEL 曲线, 发现器件在不同偏置电流下的  $MEL_L$

和  $MEL_H$  分别展示为被磁场抑制的 ISC 和 TQA 过程. 器件 A, B 和 D 的  $MEL_L$  曲线随着偏置电流的增大而减小 (即正常电流依赖的 MEL 曲线), 而器件 C 的  $MEL_L$  曲线随偏置电流增大而增大 (即反常电流依赖的 MEL 曲线). 一般电流范围内 ( $0\text{--}200 \mu\text{A}$ , 器件面积为  $2 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ ), OLEDs 的电致发光 (electroluminescence, EL) 强度与电流成正比 (即  $EL \propto \eta \cdot I$ ), 且 EL 和电流均受外加磁场的影响, 因此 MEL 表现为 MC 和磁效率 (magneto-efficiency,  $\eta_M$ ) 的叠加 ( $\alpha_{MEL} = C_M + \eta_M$ ) [18–21]. 为了解释激基复合物器件中不同电流依赖的 MEL 曲线, 本文测量了器件 A–D 的  $\eta_M$  曲线. 发现不同激基复合物器件的  $\eta_M$  曲线与 MEL 曲线线型类似, 但整体幅值小于 MEL 曲线幅值. 具体地, 器件 A, B 和 D 的  $\eta_{ML}$  幅值随着偏置电流增大表现为正常电流依赖的 MEL 曲线, 而器件 C 的  $\eta_{ML}$  幅值随着偏置电流增大表现为反常电流依赖的 MEL 曲线. 结合不同器件的 MC 和  $\eta_M$  曲线, 发现正是这些激基复合物器件中不同的 MC 和  $\eta_M$  曲线叠加形成了如上所述的电流依赖 MEL 曲线. 最后, 通过分析这些激基复合物器件中的物理微观机制, 发现改变发光层中给体与受体的共混比例即改变了发光层中空穴与电子的密度. 空穴与电子的密度不匹配将导致发光层中存在大量未形成极化子对的空穴或电子, 而多余空穴或电子将与  $CT^3$  态发生反应, 增强器件中的 TQA 过程, 从而减弱  $CT^3$  态参与的 RISC 过程. 因此发光层中较强的 TQA 过程导致了激基复合物器件的不平衡, 而平衡激基复合物器件中较强的 RISC 过程和较弱的 TQA 过程有利于器件发光, 导致了其 EL 效率高于不平衡器件. 显然, 本文的系统研究不仅能加深对激基复合物器件中给体与受体共混比例对载流子平衡的理解, 还为有效控制给体受体共混比例从而增强 RISC 过程和制备高效率发光器件提供理论依据和实验基础.

## 2 器件的制备与测量

本文采用超高真空有机分子束沉积技术制备了不同给体/受体共混比例的激基复合物型 OLEDs, 具体的器件结构为: ITO/Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PDEOT:PSS, 40 nm)/*m*-MTDATA (40 nm)/*x m*-MTDATA: *y*

Bphen( $xy$  40 nm)/Bphen (50 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm), 其中发光层中给体与受体的共混比例为  $x:y = 1:1, 3:1, 5:1, 7:1$  (质量比) 分别对应着器件 A, B, C, D. OLEDs 中带有 ITO 的玻璃衬底和有机材料均从商业公司购买. 在制备 OLEDs 前, 首先采用 Decon 90 和乙醇等材料清洗带有 ITO 的玻璃衬底, 减小外界环境对 OLEDs 性能的影响. 在制备 OLEDs 过程中, 除了 PEDOT:PSS 是采用匀胶机旋涂外, 其余的有机材料和电极均是通过分子束沉积技术蒸镀在 ITO 衬底上. 为防止空气中水、氧等分子对制备好的样品产生不利的影响, 需要将样品尽快保存在水氧分子浓度  $\leq 0.1 \times 10^{-6}$  的手套箱中, 以备后续光-电-磁性能的测量. 在测量过程中, 将样品安装在电磁铁 (Lakeshore: EM4) 磁极间的真空闭循环冷却系统 (Janis: CCS-350S) 的冷头上, Keithley 2400 为其提供恒定的偏置电压并记录流过样品的电流信号, 安装在样品附近的硅光探头读取样品的发光信号并由 Keithley 2000 万用表记录, 器件所承受的磁场大小由样品附近的

霍尔传感器测量. 另外, 器件的 EL 光谱由 Spectra-2300i 光栅光谱仪测量, 最终由测试软件记录信号并绘制成光谱. 薄膜的光致发光 (photoluminescence, PL) 光谱由英国爱丁堡荧光光谱仪 FLS 1000 测量.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 激基复合物器件的能级结构以及薄膜和器件的归一化光谱

图 1(a) 展示了激基复合物器件的能级结构. 器件均选用 *m*-MTDATA 和 Bphen 分别作为给体和受体制备体异质结激基复合物. 这是因为 *m*-MTDATA 的最高分子占有轨道能级 (5.1 eV) 与 Bphen 的最低分子未占有轨道能级 (2.8 eV) 偏移量较大, 有效地促进 *m*-MTDATA:Bphen 激基复合物的形成. 且 *m*-MTDATA 的空穴迁移率 ( $1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ )<sup>[22]</sup> 与 Bphen 的电子迁移率 ( $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ )<sup>[23]</sup> 在同一个量级上, 这为发光

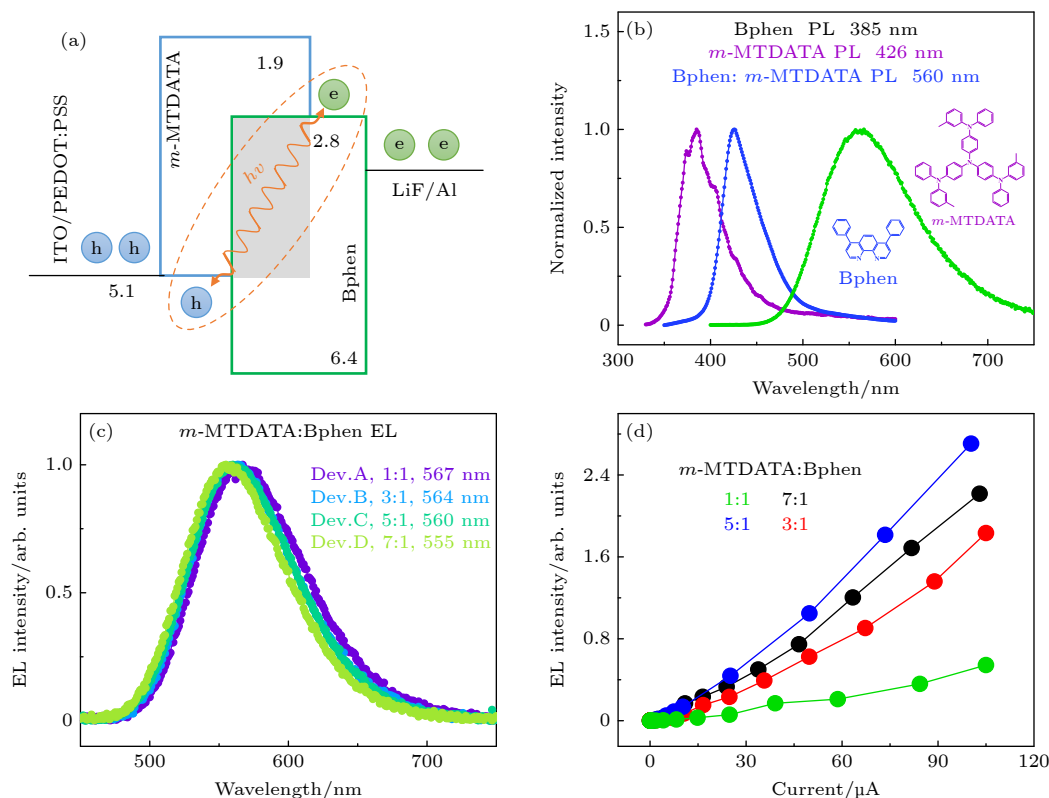


图 1 (a) 激基复合物器件的能级结构; (b) *m*-MTDATA 纯膜、Bphen 纯膜和 *m*-MTDATA:Bphen 混合膜的归一化 PL 谱, 插图展示了 *m*-MTDATA 和 Bphen 的化学分子结构; (c) 器件 A—D 的归一化电致 EL 谱; (d) 器件 A—D 的 EL 强度随偏置电流的变化曲线

Fig. 1. (a) Energy level structure diagram of exciplex device; (b) normalized PL spectra of pure films of *m*-MTDATA, Bphen and composite film of *m*-MTDATA:Bphen, the inset shows the chemical molecular structure of *m*-MTDATA and Bphen; (c) normalized EL spectra of devices A—D; (d) the EL intensity as function of bias current for devices A—D.



层中的载流子平衡提供了重要保证. 另外,  $m$ -MTDATA 和 Bphen 的三重激子态能量 [ $E(m\text{-MTDATA}) = 2.70$  eV,  $E(\text{Bphen}) = 2.56$  eV]<sup>[24–25]</sup> 均高于 CT<sup>3</sup> 态的能量 [ $E(\text{CT}^3) = 2.47$  eV]<sup>[26]</sup>, 能够有效抑制发光层中 CT 态到载流子传输层激子态的能量损失. 为了证实器件中  $m$ -MTDATA:Bphen 激基复合物态的形成, 分别测量了  $m$ -MTDATA 纯膜、Bphen 纯膜以及  $m$ -MTDATA:Bphen 混合膜的归一化 PL 谱, 如图 1(b) 所示. 相比于  $m$ -MTDATA (426 nm) 和 Bphen (385 nm) 的 PL 峰位,  $m$ -MTDATA:Bphen 混合膜的 PL 谱 (560 nm) 呈现出明显红移和展宽, 表明在  $m$ -MTDATA 和 Bphen 分子间形成了激基复合物.

据文献 [27] 报道, 改变发光层中给体与受体的共混比例将严重影响器件中的物理微观过程, 而精确调控器件中的微观过程可获得高的 EL 效率. 因此通过改变发光层中给体浓度, 制备了不同给体/受体共混比例的激基复合物器件 (详细器件结构见实验部分). 图 1(c) 展示了器件 A—D 的归一化 EL 谱. 随着器件发光层中  $m$ -MTDATA 的浓度增大, 相应器件的 EL 峰位逐渐从 567 nm 蓝移到 555 nm, 这表明 CT<sup>1</sup> 态的能量随着  $m$ -MTDATA 相对比例的增大而增大. 一般情况下, 激基复合物 CT<sup>1</sup> 态的能量可以表示为:  $h\nu_{\text{CT}} \approx I_{\text{D}} - A_{\text{A}} - E_{\text{C}}$ , 其中  $h\nu_{\text{CT}}$  表示  $m$ -MTDATA:Bphen 激基复合物 CT<sup>1</sup> 态的能量,  $I_{\text{D}}$  表示离化势能,  $A_{\text{A}}$  表示电子亲和能,  $E_{\text{C}}$  表示电子空穴库仑吸引能<sup>[28–29]</sup>.  $I_{\text{D}} - A_{\text{A}} = \text{HOMO}_{m\text{-MTDATA}} - \text{LUMO}_{\text{Bphen}} = 2.3$  eV,  $E_{\text{C}} = e^2 / (4\pi\epsilon\epsilon_0 r)$ ,  $e$ ,  $\epsilon$ ,  $\epsilon_0$ ,  $r$  分别表示基本电荷量, 有机材料的相对介电常数, 自由空间的介电常数, 正负电荷之间的距离<sup>[30]</sup>. 随着  $m$ -MTDATA 的浓度增多,  $m$ -MTDATA 与 Bphen 的距离增大即  $r$  增大, 使得  $E_{\text{C}}$  减小. 而  $I_{\text{D}} - A_{\text{A}}$  是  $m$ -MTDATA 与 Bphen 的固有属性不随外界因素变化, 因此  $h\nu_{\text{CT}}$  增大, 即随着  $m$ -MTDATA 浓度增多, 激基复合物的 CT<sup>1</sup> 态能量增大, 导致器件的 EL 峰位发生蓝移. 图 1(d) 展示了器件 A—D 的 EL 强度随偏置电流增大的变化曲线, 曲线的斜率表示器件的电流效率. 明显地, 器件 C 的斜率大于其余激基复合物器件, 器件 D 与 B 次之, 而器件 A 的斜率最低. 这表明在相同偏置电流下, 器件 C 的 EL 效率强于其余激基复合物器件, 器件 D 与 B 次之, 而器件 A 的 EL 效率最低. 器件 A—D 中只改变了给体与受体的共混比

例, 但 EL 效率呈现出较大差异, 这可能是器件中不同的微观过程所引起. 幸运的是, MC 和 MEL 可以较好地反映器件中不同的物理微观过程, 因此后文将详细研究不同激基复合物器件的 MC 和 MEL.

### 3.2 激基复合物器件 A—D 中电流依赖的 MC 曲线

为了探究流过器件的电流对 MC 的影响, 图 2(a)—(d) 分别展示了器件 A—D 在室温下电流依赖的 MC 曲线. 器件的磁电导定义为:  $C_{\text{M}} = (I_{\text{B}} - I_0) / I_0 \times 100\%$ ,  $I_{\text{B}}$  和  $I_0$  分别表示有无外加磁场的偏置电流. 可以看到, 器件 A 与 B 的 MC<sub>L</sub> 曲线均表现为 ISC 线型 (见图 2(a) 和图 2(b)), 且 MC<sub>L</sub> 幅值随偏置电流的增大而变大, 即表现为反常电流依赖的 MC 曲线 (见图 2(e)). 增大偏置电流是靠增大器件的偏压实现的, 这会导致器件内部电场增强, 因此分子间的激发态 (包括 PP 态和 CT 态) 因场致解离增强会引起其 ISC 和 RISC 过程减弱. 但 CT 态的寿命比 PP 态的要长 2—3 个量级, 因此, 在非平衡器件中场致解离对 CT 态 RISC 过程的减弱要强于对 PP 态 ISC 过程的减弱. 在激基复合物体系里, 其 MC 曲线是磁场调制 PP 态 ISC 过程和 CT 态 RISC 过程的叠加, 但 ISC 和 RISC 具有相反的磁效应. 这将导致器件 A 和 B 的 MC<sub>L</sub> 表现为电流越大其 ISC 越强, 即表现出反常的电流依赖关系. 与器件 A 和 B 不同的是, 器件 C 与 D 的 MC<sub>L</sub> 曲线在小电流下均表现为 RISC, 但随着偏置电流的增大却转变为 ISC 线型 (见图 2(c)—(d)). 该线型转变归因于高偏置电流下, CT<sup>3</sup> 态与自由载流子发生 TQA 过程, 减少 CT<sup>3</sup> 的数目, 导致 CT<sup>3</sup> 所参与的 RISC 过程被减弱, 因此高偏置电流下转变为 ISC 过程占主导的线型<sup>[15–16]</sup>. 为更好对比不同器件中 MC<sub>L</sub> 幅值的大小, 将 MC<sub>L</sub> 幅值随偏置电流改变的规律总结在图 2(e) 中. 对比不同器件在相同偏置电流下的 MC<sub>L</sub>, 发现 MC<sub>L</sub> 幅值满足  $\text{MC}_{\text{L,C}} < \text{MC}_{\text{L,D}} < \text{MC}_{\text{L,B}} < \text{MC}_{\text{L,A}}$ . 这表明器件 A—D 中 RISC 过程的强弱存在以下关系式:  $\text{RISC}_{\text{C}} > \text{RISC}_{\text{D}} > \text{RISC}_{\text{B}} > \text{RISC}_{\text{A}}$ . 与此同时, 还注意到器件 A—D 的 MC<sub>H</sub> 均表现为磁场调制 TQA 的特征线型. 已有文献 [31] 深入研究 TQA 线型随偏置电流的变化, 本文主要研究不同给体/受体共混比例对 TQA 过程的影响, 因此测

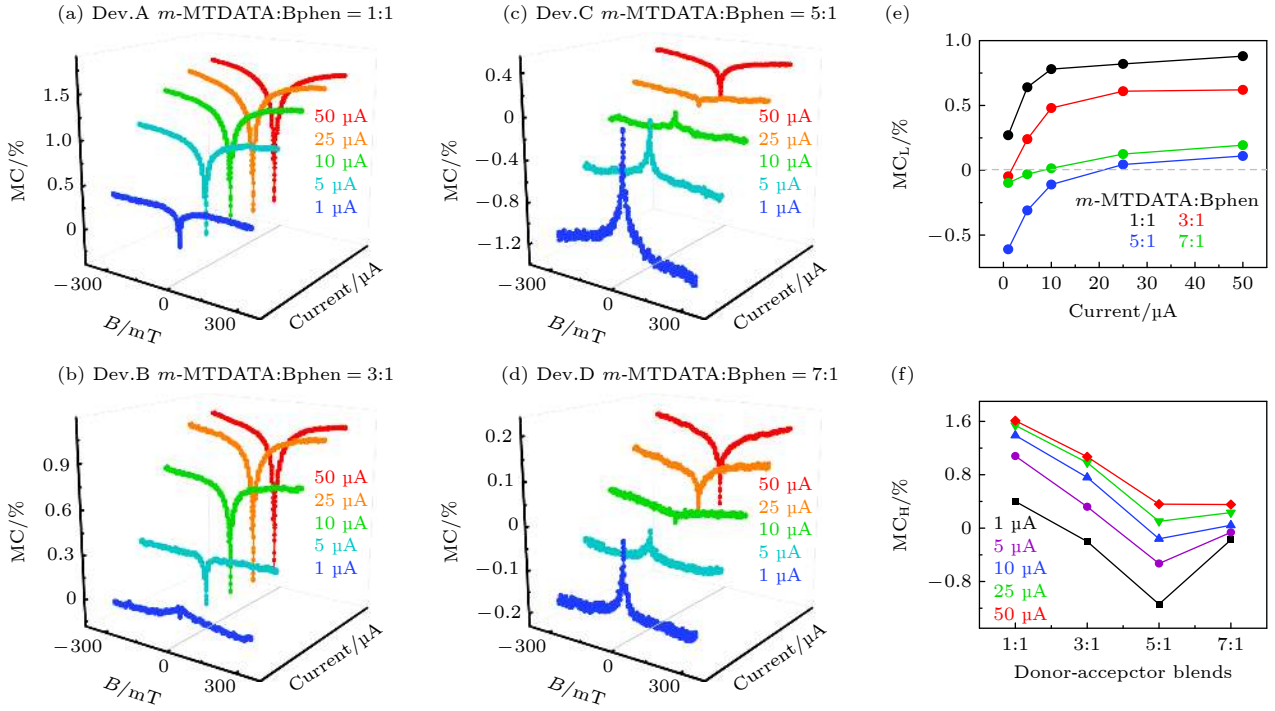


图2 (a)–(d) 室温下器件A–D中电流依赖的MC曲线; (e) 器件A–D中MC<sub>L</sub>幅值随偏置电流的变化曲线; (f) 不同偏置电流下MC<sub>H</sub>幅值随给体/受体共混比例的变化曲线

Fig. 2. (a)–(d) The current-dependent MC curves of devices A–D at room temperature; (e) the MC<sub>L</sub> values as a function of bias current in devices A–D; (f) the MC<sub>H</sub> values as a function of donor-acceptor blending ratio at various bias currents.

量了相同偏置电流下MC<sub>H</sub>幅值随给体浓度增大的变化曲线,如图2(f)所示.可以看出,在相同偏置电流下器件A–D中的MC<sub>H</sub>幅值满足MC<sub>H,C</sub> < MC<sub>H,D</sub> < MC<sub>H,B</sub> < MC<sub>H,A</sub>.这表明在器件A–D中,器件C的TQA过程最弱,器件D和B次之,而器件A的TQA过程最强(即TQA<sub>C</sub> < TQA<sub>D</sub> < TQA<sub>B</sub> < TQA<sub>A</sub>).已有研究成果表明,载流子平衡的激基复合物器件中,存在强的RISC过程<sup>[17]</sup>.这归因于平衡器件中CT<sup>3</sup>态具有较长的寿命和较多的数目,有利于RISC过程的发生.显然,RISC过程与TQA过程属于竞争关系,故平衡器件中不利于TQA过程的发生.因此,综合分析器件A–D的MC<sub>L</sub>和MC<sub>H</sub>曲线,发现在这些激基复合物器件中,器件C的载流子平衡最好,器件D与B次之,而器件A的载流子平衡最差.

### 3.3 激基复合物器件A–D中电流依赖的MEL和 $\eta_M$ 曲线

为更加全面地了解激基复合物器件中极化子对和CT态的物理微观过程,本工作测量了不同激基复合物器件在室温下电流依赖的MEL曲线,如图3(a)–(d)所示.电致发光的磁效应定义为:

$$\alpha_{\text{MEL}} = \frac{\Delta\varphi_{\text{EL}}}{\varphi_{\text{EL}}} = \frac{[\varphi_{\text{EL}}(B) - \varphi_{\text{EL}}(0)]}{\varphi_{\text{EL}}(0)} \times 100\%$$
 其中 $\varphi_{\text{EL}}(B)$ 和 $\varphi_{\text{EL}}(0)$ 分别是有、无外加磁场时的EL强度.这些激基复合物器件在不同偏置电流下的MEL<sub>L</sub>和MEL<sub>H</sub>分别展示为ISC和TQA线型[见图3(a)–(d)].具体地,器件A、B和D的MEL<sub>L</sub>幅值随偏置电流的增大而减小(即正常电流依赖的MEL曲线),而器件C的MEL<sub>L</sub>幅值随着偏置电流的增大而增大(即反常电流依赖的MEL曲线)[见图3(e)].另外,器件A和B的MEL<sub>H</sub>幅值随偏置电流的增大呈现出非线性变化,即先增大后减小.器件C的MEL<sub>H</sub>幅值随偏置电流的增大而增大,而器件D的MEL<sub>H</sub>幅值随偏置电流的增大而减小[见图3(f)].Sheng等<sup>[21]</sup>报道,OLEDs的电致发光强度与电流成正比,即: $\varphi_{\text{EL}} = \eta I/e$ ,其中 $\eta$ 为外量子效率, $e$ 为单位电荷量.又因为EL, $\eta$ 和 $I$ 均对外磁场敏感,所以在外磁场条件下有: $\frac{\Delta\varphi_{\text{EL}}}{\varphi_{\text{EL}}} = \Delta I/I + \Delta\eta/\eta$ ,即 $\alpha_{\text{MEL}} = C_M + \eta_M$ .该公式表示 $\alpha_{\text{MEL}}$ 是 $C_M$ 与 $\eta_M$ 的叠加.为了解释激基复合物器件中不同电流依赖的MEL曲线,本文测量了不同器件中电流依赖的 $\eta_M$ 曲线(即发光器件工作在恒流模式下的MEL曲线),如图4(a)–(d)所示.可以看出,这些激基复合物器件在不同

偏置电流下的  $\eta_{ML}$  和  $\eta_{MH}$  分别展示 ISC 和 TQA 线型. 且器件 C 的  $\eta_{ML}$  和  $\eta_{MH}$  幅值随着偏置电流的增大而增大, 而器件 A, B 和 D 的  $\eta_{ML}$  和  $\eta_{MH}$  幅值随着偏置电流的增大而减小. 结合器件 A—D

的 MC 和  $\eta_M$  曲线结果, 发现正是这些激基复合物器件中不同的 MC 和  $\eta_M$  曲线叠加形成了如上所述的电流依赖 MEL 曲线.

3.2 节探究改变给体浓度对器件 A—D 中  $MC_H$

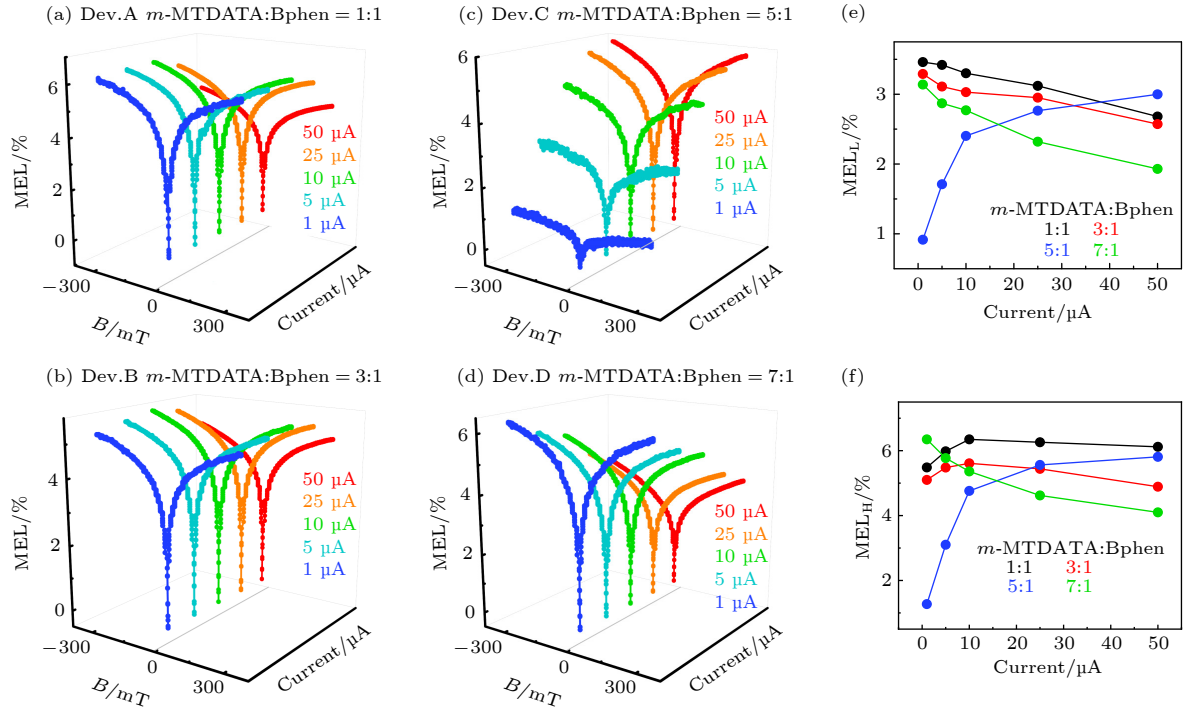


图 3 (a)—(d) 室温下器件 A—D 中电流依赖的 MEL 曲线; (e), (f) 器件 A—D 中 MEL<sub>L</sub> 和 MEL<sub>H</sub> 幅值随偏置电流的变化曲线  
Fig. 3. (a)—(d) The current-dependent MEL curves of devices A—D at room temperature; (e), (f) the MEL<sub>L</sub> and MEL<sub>H</sub> values as a function of bias current in devices A—D.

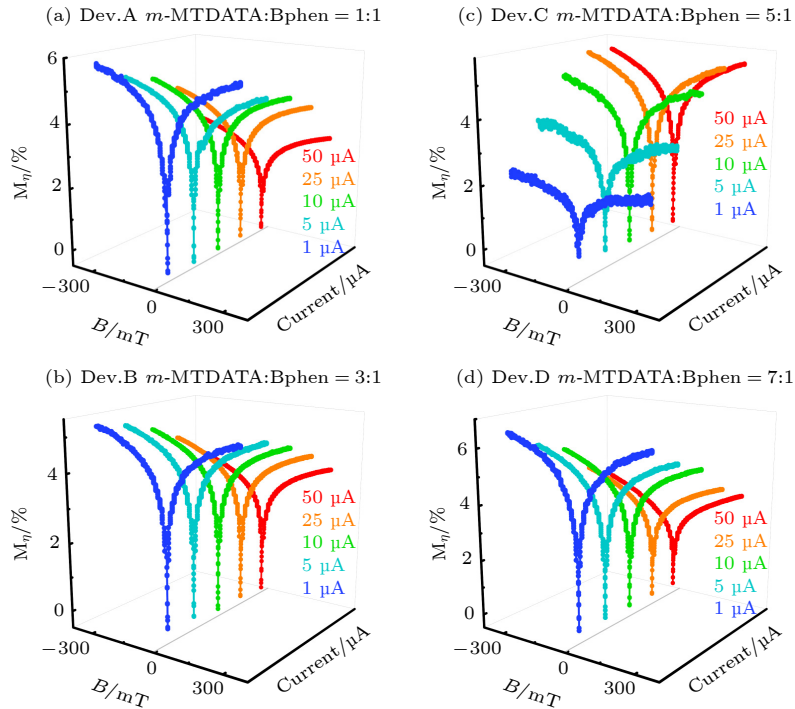


图 4 (a)—(d) 室温下器件 A—D 中电流依赖的  $\eta_M$  曲线

Fig. 4. (a)—(d) The current-dependent  $\eta_M$  curves of devices A—D at room temperature.



幅值的影响, MEL 是 MC 和  $\eta_M$  的叠加曲线, 因此改变发光层中的给体浓度也必将影响器件的 MEL<sub>H</sub> 幅值. 为此本文量化偏置电流为 5  $\mu\text{A}$  时不同激基复合物器件的 MEL<sub>H</sub> 幅值. 发现 MEL<sub>H</sub> 幅值随着给体浓度的增大, 从 1:1 到 3:1 再到 5:1 发生减小 (6.26%  $\rightarrow$  5.44%  $\rightarrow$  3.10%), 从 5:1 到 7:1 增大 (3.10%  $\rightarrow$  5.77%). MEL<sub>H</sub> 展现为 TQA 线型即对应着器件中的 TQA 过程, 因此随着 *m*-MTDATA 浓度的增大, 器件 A—D 中 TQA 过程先减弱后增强. 换言之, 在这些激基复合物器件中, 器件 C 的载流子平衡最好, 器件 D 与 B 次之, 而器件 A 的载流子平衡较差. 这与 3.2 节中 MC<sub>H</sub> 值随给体浓度改变的现象一致.

### 3.4 平衡与非平衡激基复合物器件的物理微观机制

为了较好解释激基复合物器件中形成如图 2 和图 3 所示的 MC 和 MEL 曲线, 提出了平衡器件与非平衡器件的微观机制图, 如图 5(a), (b) 所示. 从电极注入的空穴和电子传输至 *m*-MTDATA:Bphen 混合层后, 电子和空穴在库仑吸引作用下产生配对, 首先在 *m*-MTDATA 和 Bphen 分子之间形成弱束缚的 PP<sup>1</sup> 和 PP<sup>3</sup> 态<sup>[32]</sup>. 此时, 有少量的 PP<sup>1</sup> 和 PP<sup>3</sup> 态将分别以  $d_S$  和  $d_T$  的速率解离成自由的载流子. 由于 PP<sup>1</sup> 和 PP<sup>3</sup> 态的能级简并, 在超精细场下 PP<sup>1</sup> 和 PP<sup>3</sup> 态很容易发生自旋混合而相互转化. 一般情况下, 由于  $k_S < k_T$ , 故导致从 PP<sup>1</sup> 到 PP<sup>3</sup> 态的 ISC 过程强于从 PP<sup>3</sup> 到 PP<sup>1</sup> 态的 RISC 过程<sup>[31,33–34]</sup>, 其中  $k_S$  和  $k_T$  分别指 PP<sup>1</sup> 和 PP<sup>3</sup> 形成 CT<sup>1</sup> 和 CT<sup>3</sup> 的速率. 在库仑吸引的作用下, PP<sup>1</sup> 和

PP<sup>3</sup> 态分别以  $k_S$  和  $k_T$  的速率进一步形成的 CT<sup>1</sup> 和 CT<sup>3</sup> 态. 此后, CT<sup>1</sup> 态退激辐射至基态产生瞬时荧光 (PF), 但 CT<sup>3</sup> 态由于自旋禁阻导致其不能直接通过辐射光子的方式回到基态. 据文献 [5, 26] 报道, *m*-MTDATA:Bphen 激基复合物中 CT<sup>1</sup> 和 CT<sup>3</sup> 态间的能量差几乎接近零. 因此非辐射的 CT<sup>3</sup> 态可以通过 RISC 过程高效转化为可辐射的 CT<sup>1</sup> 态, 随后 CT<sup>1</sup> 态以高辐射速率直接退激至基态并产生延迟荧光 (DF). 综上所述, 在所有 *m*-MTDATA:Bphen 激基复合物器件中, 均同时存在从 PP<sup>1</sup> 到 PP<sup>3</sup> 态的 ISC 过程和从 CT<sup>3</sup> 到 CT<sup>1</sup> 的 RISC 过程. 但值得注意的是, 平衡器件中 CT 态间的 RISC 过程强于非平衡器件. 这归因于非平衡器件中 *m*-MTDATA 与 Bphen 分子浓度不匹配, 造成发光层中存在多余的电子或空穴, 而多余的电子或空穴将与 CT<sup>3</sup> 发生反应 (TQA 过程), 促进 TQA 过程, 减少 CT<sup>3</sup> 的数目, 进而减弱 CT<sup>3</sup> 参与的 RISC 过程, 导致了不平衡器件的 RISC 过程弱于平衡器件的 RISC 过程.

结合不同激基复合物器件的 MC 和 MEL 曲线结果以及上述的物理微观机制, 可得出以下结论: 1) 在这些激基复合物器件中, 器件 C 的载流子平衡最好, 器件 D 与 B 次之, 而器件 A 的载流子平衡最差. 这是因为器件 C 中 *m*-MTDATA 和 Bphen 的分子浓度相互匹配, 在电注入条件下电子和空穴能够有效形成一一配对的极化子对态, 高效地利用每一个电子和空穴促进发光层中的载流子平衡. 而其余激基复合物器件 (器件 A, B, D) 中 *m*-MTDATA 与 Bphen 的分子浓度不匹配, 导致发光层中存在许多未形成极化子对的空穴或电子, 而多余的空穴或电子将会加剧 TQA 过程, 从而减弱

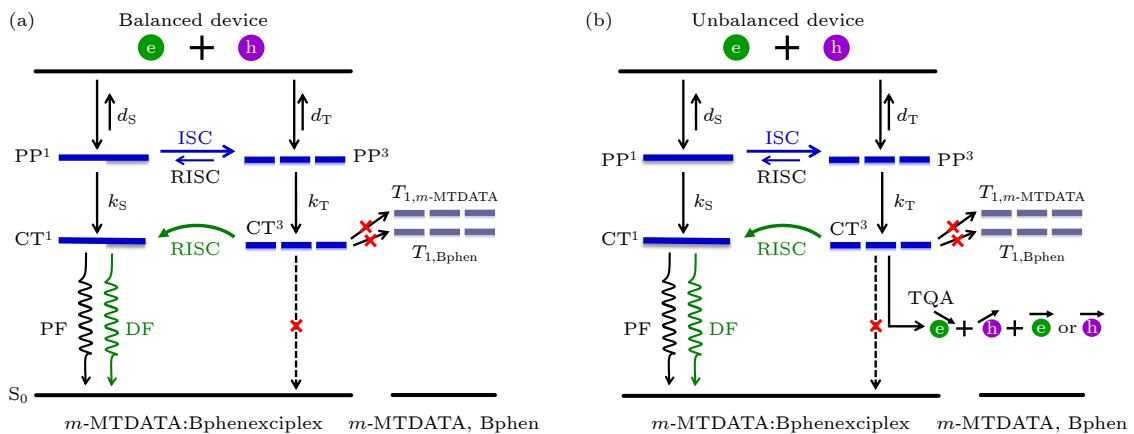


图 5 平衡器件与非平衡激基复合物器件的微观机制图

Fig. 5. Microscopic mechanisms in balanced and unbalanced exciplex devices.

RISC 过程. 因此不平衡器件中拥有强的 TQA 和弱的 RISC 过程, 就会形成如图 2 和图 3 中所示的 MC 和 MEL 曲线. 2) 正是器件 A—D 中载流子平衡的强弱满足器件 C > 器件 D > 器件 B > 器件 A, 使得器件 A—D 中 RISC 过程的强弱满足  $\text{RISC}_C > \text{RISC}_D > \text{RISC}_B > \text{RISC}_A$ , 又因为 RISC 过程有利于增强器件的延迟光发射, 因此形成了图 1(d) 所示的 EL 效率 ( $\text{EL}_C > \text{EL}_D > \text{EL}_B > \text{EL}_A$ ), 即 *m*-MTDATA:Bphen 激基复合物器件中发光层的载流子越平衡, 器件中的 RISC 过程越强, 则器件的 EL 效率越高.

## 4 结 论

本文通过改变发光层中给体与受体的共混比例和流过器件的载流子密度, 获得了载流子平衡与非平衡的激基复合物器件. 研究不同激基复合物器件在室温下电流依赖的 MC 和 MEL 曲线. 发现非平衡激基复合物器件中的 MC 曲线均表现为 ISC 线型, 且线型的幅值随着偏置电流的增大而变大. 但载流子平衡的激基复合物器件中, MC 曲线在小电流下均以 RISC 过程占主导, 但随着偏置电流增大却转变为 ISC 过程占主导. 该线型转变主要归因于高偏置电流下强 TQA 过程所引起. 值得强调的是, 发现调节给体与受体的共混比例和流过器件的电流将严重影响器件的载流子平衡, 而器件的载流子平衡很大程度的影响器件的 EL 效率. 这是因为载流子平衡的激基复合物器件拥有较强 RISC 和较弱的 TQA 过程, 促进非辐射的  $\text{CT}^3$  态转化为可辐射的  $\text{CT}^1$  态, 从而获得高的 EL 效率. 显然, 本工作有助于深入理解 *m*-MTDATA:Bphen 激基复合物的物理微观机制, 还为有效控制激基复合物器件中 RISC 过程制备高效率发光器件提供了参考价值.

## 参考文献

- [1] Goushi K, Adachi C 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 023306
- [2] Park Y S, Lee S H, Kim K H, Kim S Y, Lee J H, Kim J J 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 4914
- [3] Kim K H, Yoo S J, Kim J J 2016 *ACS Chem. Mater.* **28** 1936
- [4] Goushi K, Yoshida K, Sato K, Adachi C 2012 *Nat. Photon.* **6** 253
- [5] Zhang T Y, Chu B, Zhao B, Jin F M, Yan X W, Gao Y, Wu, H R, Li W L, Su Z S 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 11907
- [6] Chen P, Peng Q M, Bai J W, Zhang S T, Li F 2014 *Adv.*

- Opt. Mater.* **2** 142
- [7] 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
- [8] Qu F L, Jia W Y, Tang X T, Xu J, Zhao X, Ma C H, Ye S N 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 9451
- [9] Chen Q S, Jia W Y, Chen L X, Yuan D, Zou Y, Xiong Z H 2016 *Sci. Rep.* **6** 25331
- [10] Zhang Y, Liu Y L, Jiao W, Chen L, Xiong Z H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 117106 (in Chinese) [张勇, 刘亚莉, 焦威, 陈林, 熊祖洪 2012 物理学报 **61** 117106]
- [11] Lei Y L, Zhang Y, Liu R, Chen P, Song Q L 2009 *Org. Electron.* **10** 889
- [12] Liu R, Zhang Y, Lei Y L, Chen P 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 093719
- [13] Lu C L, Jia W Y, Bai J W, Zhang Q M, Ling Y Z, Liu H, Xiong Z H 2015 *Sci. Sin-Tech.* **45** 396 (in Chinese) [卢晨蕾, 贾伟尧, 白江文, 张巧明, 令勇洲, 刘洪, 熊祖洪 2015 中国科学: 技术科学 **45** 396]
- [14] Xu J, Tang X T, Zhao X, Zhu H Q, Qu F L, Xiong Z H 2020 *Phys. Rev. Appl.* **14** 024011
- [15] 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
- [16] Guan S J, Zhou L J, Shen C M, Zhang Y 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 167101 (in Chinese) [管胜婕, 周林箭, 沈成梅, 张勇 2020 物理学报 **69** 167101]
- [17] 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.* **33034**
- [18] Zhang Y, Liu R, Lei Y L, Xiong Z H 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 083307
- [19] Chen P, Song Q L, Choy W C H, Ding B F, Liu Y L, Xiong Z H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 143305
- [20] Wang Y F, Sahin-Tiras K, Harmon H J, Wohlgenannt M, Flatté M E 2016 *Phys. Rev. X* **6** 011011
- [21] Sheng Y, Nguyen T D, Veeraraghavan G, Mermer Ö, Wohlgenannt M, Qiu S, Scherf U 2006 *Phys. Rev. B* **74** 045213
- [22] Wang D, Li W L, Chu B, Su Z S, Bi D F, Zhang D Y, Zhu J Z, Yan F, Chen Y R, Tsuboi T 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 053304
- [23] Naka S, Okada H, Onnagawa H, Tsutsui T 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 197-199.
- [24] Tierce N T, Chen C H, Chiu T L, Lin C F, Bardeen C J, Lee J H, 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 27449
- [25] Zhu L, Xu K, Wang Y, Chen J, Ma D 2015 *Front. Optoelectron.* **8** 439
- [26] Wu F J, Zhao X, Zhu H Q, Tang X T, Ning Y R, Chen J, Chen L X, Xiong Z H 2022 *ACS Photonics* **9** 2713
- [27] 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 2022 物理学报 **71** 087201]
- [28] Attar H A A, Monkman A P 2016 *Adv. Mater.* **28** 8014
- [29] Huang Q Y, Zhao S L, Wang P 2018 *J. Lumin.* **201** 38
- [30] Nakanotano H, Furukawa T, Morimoto K 2016 *Sci. Adv.* **2** e1501470
- [31] Zhang Q M, Chen P, Lei Y L, Liu R, Zhang Y, Song Q L, Huang C Z, Xiong Z H 2010 *Sci-Phys. Mech. Astron.* **40** 1507 (in Chinese) [张巧明, 陈平, 雷衍连, 刘荣, 张勇, 宋群梁, 黄承志, 熊祖洪 2010 中国科学: 物理学 力学 天文学 **40** 1507]
- [32] Desai P, Shakya P, Kreouzis T, Gillin W P 2007 *Phys. Rev. B* **75** 094423
- [33] Tang X T, Pan R H, Zhao X, Jia W Y, Wang Y, Ma C H 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2005765
- [34] Wang Y, Ning Y R, Wu F G, Chen J, Chen X L, Xiong Z H 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2022882



# Enhanced reverse inter-system crossing process of charge-transfer stated induced by carrier balance in exciplex-type OLEDs\*

Wang Hui-Yao   Wei Fu-Xian   Wu Yu-Ting   Peng Teng

Liu Jun-Hong   Wang Bo   Xiong Zu-Hong<sup>†</sup>

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

( Received 6 June 2023; revised manuscript received 27 June 2023 )

## Abstract

The reverse inter-system crossing (RISC,  $CT^3 \rightarrow CT^1$ ) process in charge transfer ( $CT^1$  and  $CT^3$ ) states is an effective approach to improving the energy utilization rate of excited states, and precise control and full use of the RISC process have important scientific significance and application prospect for fabricating and realizing the efficient exciplex-type organic light-emitting diodes (OLEDs). The conventional exciplex-type OLEDs based on *m*-MTDATA: Bphen have received extensive attention among researchers owing to the fact that the energy difference between  $CT^1$  and  $CT^3$  around zero promotes the efficient occurrence of RISC process. But up to now, only transient photoluminescence can infer the existence of RISC process in experiment, which is quite unfavorable for the comprehensive understanding and application of this process to design high-performance OLEDs. Fortunately, in this paper, a series of balanced and unbalanced exciplex-based devices are prepared by changing the donor-acceptor blending ratio in the emitting layer ( $x\%$  *m*-MTDATA: $y\%$  Bphen;  $x\%$ ,  $y\%$  is the weight percent) and the carrier density flowing through the device. The RISC process of CT states is directly observed via analyzing fingerprint magneto-conductance (MC) traces of the balanced device at room temperature, and the balanced device has higher electroluminescence (EL) efficiency than the unbalanced device. Specifically, the low-field MC curves of unbalanced device only show an inter-system crossing (ISC) line shape, whereas those from the balanced exciplex device present an RISC line shape at low bias-current and the conversion into an ISC line shape with the further increase of bias current. The line shape transition from RISC to ISC is attributed to the triplet-charge annihilation (TQA) process caused by excessive charge carries under high bias current. Combining the physical microscopic mechanism of device, the above-mentioned MC curves of various exciplex devices can be explained as follows: under the same bias current, extra holes or electrons are generated in the emitter layer of unbalanced devices due to the mismatch of donor-acceptor molecular concentrations. These superfluous holes or electrons will react with the  $CT^3$  state, which aggravates the TQA process in the device and weakens the RISC process in which the  $CT^3$  state participates. That is to say, there are strong TQA process and weak RISC process in unbalanced exciplex device. Contrarily, the strong RISC process and weak TQA process in the balanced exciplex device are beneficial to the occurrence of delayed fluorescence, resulting in its EL efficiency higher than that of the unbalanced device. This work not only deepens the physical understanding of the influence of donor-acceptor blending ratio on the carrier balance in exciplex devices, but also paves the way for designing highly efficient OLED by fully employing the RISC process of balanced device.

**Keywords:** *m*-MTDATA: Bphen exciplex, donor-acceptor blending ratio, magneto-conductance, reverse inter-system crossing

**PACS:** 72.80.Le, 71.35.Ji, 78.47.da, 78.55.Kz

**DOI:** 10.7498/aps.72.20230949

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

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [zhxiong@swu.edu.cn](mailto:zhxiong@swu.edu.cn)



## 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

王辉耀 魏福贤 吴雨廷 彭腾 刘俊宏 汪波 熊祖洪

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

Wang Hui-Yao Wei Fu-Xian Wu Yu-Ting Peng Teng Liu Jun-Hong Wang Bo Xiong Zu-Hong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 177201 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230949

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230949>

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 electroplex

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

#### 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>

#### 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>

#### 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>

#### 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>

#### 激发态电荷转移有机体的多铁性研究

Excited charge-transfer organics with multiferroicity

物理学报. 2018, 67(15): 157509 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180759>