

# Alq<sub>3</sub>/HAT-CN 叠层电致发光器件的 激子调控机制探究<sup>\*</sup>

李万娇 关云霞<sup>†</sup> 保希 王成 宋家一 徐爽  
彭柯敖 陈丽佳 牛连斌<sup>‡</sup>

(重庆师范大学物理与电子工程学院, 重庆市光电功能材料重点实验室, 重庆 401331)

(2023 年 6 月 12 日收到; 2023 年 8 月 1 日收到修改稿)

叠层有机电致发光器件 (organic electroluminescent device, OLED) 因寿命长和电流效率高等优点引起广泛关注. 本文利用 Alq<sub>3</sub>/HAT-CN 作为中间连接层制备了双发光单元叠层 OLED, 对其光电性能和激子调控机制探究. 结果表明, 在 80 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下, 叠层 OLED 的亮度 (11189.86 cd/m<sup>2</sup>) 和效率 (13.85 cd/A) 达到了单发光单元 OLED (亮度和效率分别为 4007.14 cd/m<sup>2</sup> 和 5.00 cd/A) 的 2.7 倍. 在室温下, 磁场诱导极化子对发生系间窜越 (intersystem crossing, ISC), 增加三重态激子 (triplet exciton, T<sub>1</sub>) 浓度, 促进电荷散射, 使磁电致发光 (magneto-electroluminescence, MEL) 低磁场快速增加和高磁场缓慢上升. 当固定电流, Alq<sub>3</sub>/HAT-CN 器件中未复合的电荷较少, 导致 T<sub>1</sub> 与电荷湮灭 (triplet-charge annihilation, TQA) 减弱, 致使 MEL 上升幅度最小. 随电流增大, T<sub>1</sub> 浓度升高使 TQA 增强而 ISC 减弱. 降低温度, 电荷减弱, T<sub>1</sub> 浓度增大, 使 T<sub>1</sub> 湮灭 (triplet-triplet annihilation, TTA) 增强. 因此, 通过改变注入电流和温度可调控 T<sub>1</sub> 的浓度, 进而影响 ISC, TQA 和 TTA 的强弱, 导致直接发光的单重态激子数量的增加, 最终引起叠层 OLED 发光效率的提高. 总之, 本工作有助于深入理解小分子叠层 OLED 发光机制, 对探明其光电性能提高的机理具有重要意义.

**关键词:** 叠层有机电致发光器件, 中间连接层, 系间窜越, 三重态与电荷湮灭

**PACS:** 72.80.Le, 71.35.Ji, 76.60.Jx, 78.60.Fi

**DOI:** 10.7498/aps.72.20230973

## 1 引言

有机电致发光器件 (organic electroluminescent device, OLED) 以自发光、低耗电、重量轻薄、柔软等优点, 被广泛应用于平板显示和照明领域<sup>[1-4]</sup>. 但是, OLED 作为一种电流驱动的器件, 其亮度随电流的增大而增大, 然而过大的电流会产生较多的热量, 极大缩短器件的使用寿命<sup>[5-7]</sup>. 因此, 如何在降低电流密度的同时提高器件亮度成为 OLED 研

究领域的重要问题之一. 2003 年, Matsumoto 等<sup>[8]</sup>将两个以上的发光单元通过中间连接层垂直堆叠形成叠层 OLED, 实现亮度和效率提高一倍. 叠层结构的发光器件有效解决了传统 OLED 器件使用寿命短和电流效率较低的问题<sup>[7,9-14]</sup>.

而关于叠层 OLED 性能提高的探究, 往往是对连接层机理进行研究. 2017 年, Liu 等<sup>[10]</sup>通过开尔文探针和原子力显微镜对 LiF/Al/C<sub>60</sub>/rubrene: MoO<sub>3</sub> 连接层进行分析, 结果显示插入 Al 能够降低电子注入势垒和改善连接层表面的粗糙度. 这有

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号: 61874016)、重庆市自然科学基金 (批准号: CSTC2020jcyj-msxmX0282, CSTC2021jcyj-msxmX0576) 和重庆市教育委员会科学技术研究计划 (批准号: KJQN202200518) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: [utk\\_lili@126.com](mailto:utk_lili@126.com)

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: [niulb03@126.com](mailto:niulb03@126.com)

利于电子从连接层注入到电子传输层, 导致器件驱动电压降低和器件性能的提高. 2020 年, Yuan 等<sup>[7]</sup>对 HAT-CN/TAPC 的平面有机异质结连接层进行研究, 由于 HAT-CN/TAPC 的界面容易形成积累型空间电荷区, 使其具有高导电性, 产生的大量电子和空穴降低了电压, 提高了叠层 OLED 的效率. 2022 年, Wei 等<sup>[14]</sup>通过紫外光电子能谱对 Li: Bphen/HAT-CN/TPBi 的高效连接层进行研究, 发现电荷在连接层中的有效分离和传输是提高效率的关键; 并且 X 射线光电子能谱表明 Li 掺杂 Bphen 形成的金属-有机络合物层能防止有机化合物结晶, 提高器件使用寿命和效率. 以上工作通过形貌表征以及能谱对连接层进行机理探究, 并对叠层 OLED 性能的提升进行了解释. 但缺乏从系间窜越 (intersystem crossing, ISC) 和三重态与电荷湮灭 (triplet-charger annihilation, TQA) 等内部微观机制来研究叠层 OLED 器件效率提高的原因和影响因素.

在 OLED 中, 电子和空穴的注入及其在发光层内复合形成的激子等微观过程, 是决定器件发光性能与效率的主要因素, 但电子和空穴在各功能层间的传输微观机制非常复杂. 2003 年, Kalinowski 等<sup>[15]</sup>首次在夹层 OLED 中观察到磁效应现象. 随后的相关研究发现, 磁效应可作为一种探测器件内部微观机制的指纹式工具<sup>[16–18]</sup>, 其可有效探测 ISC<sup>[17]</sup>、反系间窜越 (reverse intersystem crossing, RISC)<sup>[18]</sup>、TQA<sup>[19]</sup>、单重态激子裂变 (singlet fission, STT)<sup>[20]</sup>、三重态激子湮灭 (triplet-triplet annihilation, TTA)<sup>[21]</sup> 等机理.

HAT-CN(1, 4, 5, 8, 9, 11-Hexaazatriphenylene-hexacarbonitrile) 在可见光范围内无吸收, 具有高透明度、强吸电子和强空穴注入能力<sup>[9,22,23]</sup>. 由于较深的最低未占分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 能级和较宽的带隙 (4.2 eV), 所以能较容易接受来自邻近最高占据分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 能级的电子, 从而有效地产生电荷<sup>[9]</sup>. 因此, 本文以  $\text{Alq}_3$  (Tris-(8-hydroxyquinolinato)aluminum)/HAT-CN 为连接层制备了结构为 ITO/MoO<sub>3</sub>/NPB(N, N-Bis(naphthalen-1-yl)-N, N-bis(phenyl)benzidine)/ $\text{Alq}_3$ /LiF/ $\text{Alq}_3$ /HAT-CN/MoO<sub>3</sub>/NPB/ $\text{Alq}_3$ /LiF/Al 的叠层 OLED. 其光电性能显示, 在电流密度为 80 mA/cm<sup>2</sup> 时, 相对于单发光单元

OLED (亮度 (4007.14 cd/m<sup>2</sup>) 和效率 (5.00 cd/A)), 该叠层 OLED 的亮度 (11189.86 cd/m<sup>2</sup>) 和效率 (13.85 cd/A) 提高 2.7 倍, 表明  $\text{Alq}_3$ /HAT-CN 是高效的连接层. 为探究其性能提高的原因, 以磁效应为主要研究方法, 测量了单发光单元 OLED 和叠层 OLED 的磁电致发光 (magneto-electroluminescence, MEL) 和磁电导 (magneto-conductance, MC) 曲线. 结果表明, 在室温下, 所有器件的 MEL 曲线由于磁场诱导的超精细相互作用 (hyperfine interaction, HFI)、极化子对间发生的 ISC 引起 MEL 低磁场 ( $|B| < 25$  mT) 快速上升<sup>[22,24]</sup>; 而高磁场 ( $|B| > 25$  mT) 时 MEL 的缓慢上升, 是源于磁场抑制的三重态激子 (triplet exciton, T<sub>1</sub>) 与电荷发生散射作用 (TQA) 导致<sup>[24]</sup>.

在有机发光器件中, 减少 ISC 和 TQA 有利于提高器件的光电性能. 而这两个机制均与 T<sub>1</sub> 浓度有关, 通过改变注入电流和温度调控 T<sub>1</sub> 的浓度, 进而影响 ISC, TQA 和 TTA 的强弱, 间接引起器件中用于直接发光的单重态激子 (singlet exciton, S<sub>1</sub>) 数量的变化, 最终造成叠层 OLED 的亮度和发光效率的提高.

## 2 器件的制备与测量

本文采用镀有 ITO 的透明玻璃衬底, 以小分子材料  $\text{Alq}_3$  和 HAT-CN 作连接层. 首先制备单发光 (electroluminescent, EL) 单元器件 A (即单发光单元 OLED), 结构为 ITO/MoO<sub>3</sub>(5 nm)/NPB(60 nm)/ $\text{Alq}_3$ (80 nm)/LiF(1 nm)/Al(120 nm); 双发光单元的叠层 OLED 器件 B, 结构为 ITO/第 1 个 EL 单元 (EL1)/LiF(1 nm)/ $\text{Alq}_3$ (10 nm)/HAT-CN(10 nm)/第 2 个 EL 单元 (EL2)/LiF(0.5 nm)/Al(120 nm), 其中  $\text{Alq}_3$ /HAT-CN 为中间连接层, EL1 和 EL2 的结构为 MoO<sub>3</sub>(5 nm)/NPB(30 nm)/ $\text{Alq}_3$ (40 nm), 结构示意图如图 1(a) 所示.

在制备器件之前, 由于 ITO 表面存在灰尘和油污, 首先需要使用去离子水对其进行清洗. 随后, 采用丙酮对 ITO 表面进行 30 min 超声处理和擦拭. 然后, 采用去离子水、无水乙醇和丙酮进行 15 min 超声处理, 并对其表面进行烘干和紫外臭氧处理. 各功能层的制备则通过超高真空镀膜设备制备. 最终制备好的器件放置在低温系统 (Janis CCS 350 s) 冷头内, 在此过程中所需的磁场和电流源

分别由电磁铁系统 (LakeShore-643) 和 Keithley 2400 提供. 而器件的电致发光光谱以及光电性能通过 PR-655 便携式光谱仪在大气环境下测得.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 叠层 OLED 器件的电流密度-亮度-发光效率特性

图 1(a) 展示了器件 A 和器件 B 的结构示意图, 以及  $\text{Alq}_3$  和 HAT-CN 的分子结构, 其中  $\text{MoO}_3$  和 NPB 材料分别用作空穴注入层和空穴传输层, 有机小分子材料  $\text{Alq}_3$  作为发光层, LiF 作为电子

注入层, ITO 和 Al 分别作为阳极和阴极. 图 1(b)—(d) 为单发光单元器件 A 和连接层为  $\text{Alq}_3/\text{HAT-CN}$  叠层器件 B 的电压-亮度-电流密度、电流密度-亮度与电流密度-发光效率的关系. 从图 1(b) 和图 1(c) 可以看出, 电流密度为  $80 \text{ mA/cm}^2$  时, 器件 A 与 B 的驱动电压分别为 7.96 V 和 17.45 V, 亮度分别为  $4007.14 \text{ cd/m}^2$  和  $10410.00 \text{ cd/m}^2$ . 连接层为  $\text{Alq}_3/\text{HAT-CN}$  叠层器件 B 的驱动电压和亮度分别是单发光单元器件 A 的 2.19 倍和 2.60 倍. 这是因为器件 B 由两个相同的单发光单元通过连接层串联在一起, 其结构相对于单发光单元器件 A 更为复杂. 相较于单发光单元器件 A, 叠层器

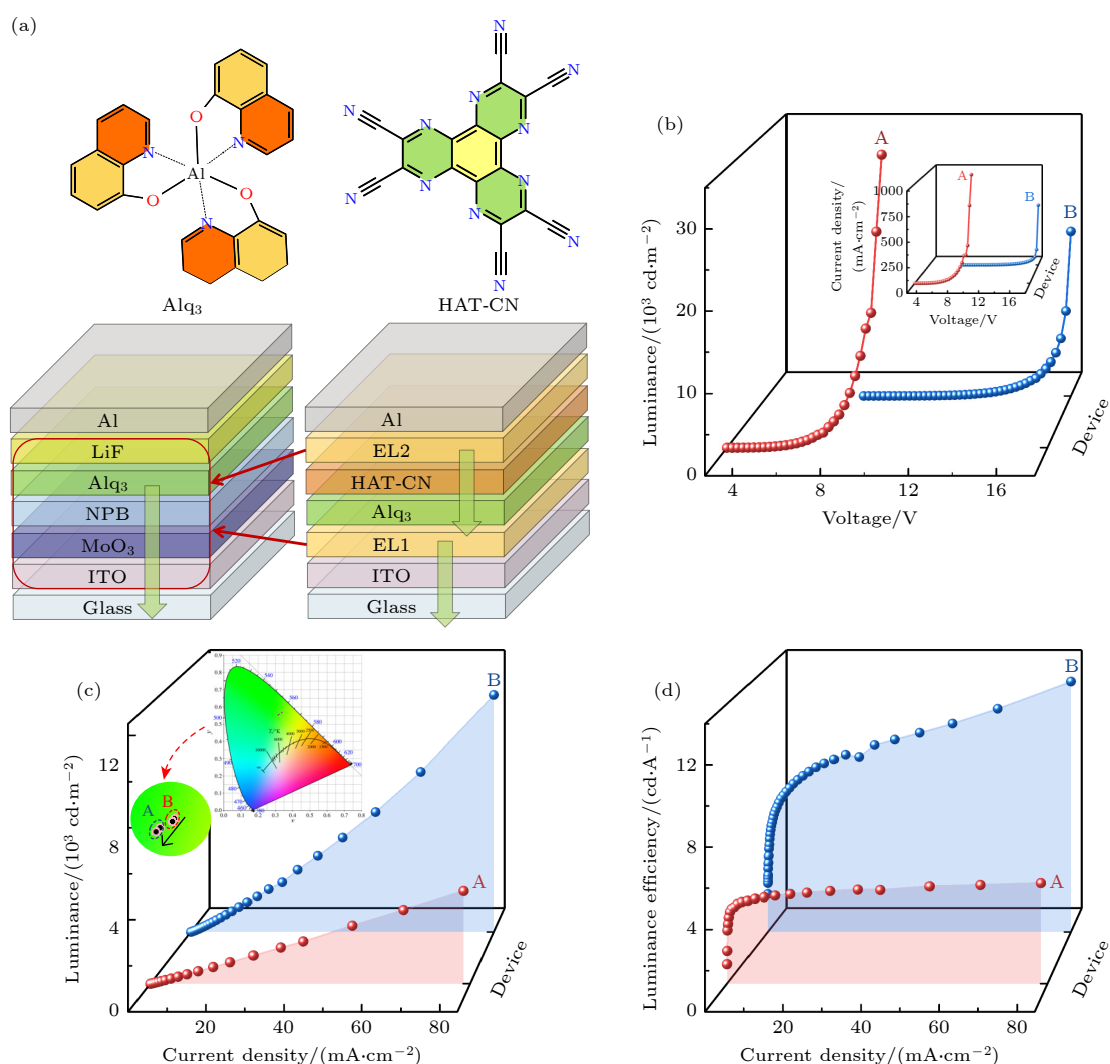


图 1 器件 A 和器件 B 的结构及其电流密度-亮度-发光效率特性 (a) 器件结构图以及  $\text{Alq}_3$ 、HAT-CN 的分子结构; (b) 电压-亮度曲线, 插图为电压-电流密度曲线; (c) 电流密度-亮度曲线以及在亮度为  $1000 \text{ cd/m}^2$  和  $15000 \text{ cd/m}^2$  的色坐标插图; (d) 电流密度-发光效率曲线

Fig. 1. Structural diagram of device A and device B and their current density-luminance-luminance efficiency curves: (a) Structural diagrams and molecular structures of  $\text{Alq}_3$  and HAT-CN; (b) voltage-luminance curves, insets shows the voltage-current density curves; (c) current density-luminance curves and color coordinate insets at luminance of  $1000 \text{ cd/m}^2$  and  $15000 \text{ cd/m}^2$ ; (d) current density-luminance efficiency curves.

件 B 存在更多的界面和能级对齐, 从而增加了电子和空穴的传输障碍. 注入相同的电流密度后, 器件 B 的 EL1 中电子传输的界面增多, 导致其驱动电压略大于器件 A 的两倍. 这说明  $\text{Alq}_3/\text{HAT-CN}$  可以有效地将发光单元串联在一起, 并且连接层具有较高的电导率和较小的电压降. 在相同电流密度下器件 B 的发光效率 ( $12.9 \text{ cd/A}$ ) 仍然是器件 A ( $5.00 \text{ cd/A}$ ) 的 2.59 倍, 如图 1(d) 所示. 这进一步说明  $\text{Alq}_3/\text{HAT-CN}$  连接层是有效的, 电荷能够在连接层中产生, 并产生的电荷能够顺利地注入到相邻的发光单元中进行复合发光, 使发光层内载流子更平衡. 而且, 叠层 OLED 的色稳定性更好, 例如当亮度从  $1000\text{--}15000 \text{ cd/m}^2$  的色坐标变化, 器件 A 从 (0.3207, 0.5582) 移动到 (0.3164, 0.5527), 有较大的移动 (0.0043, 0.0055), 而器件 B 从 (0.3397, 0.5706) 到 (0.3378, 0.5667), 只有 (0.0019, 0.0039) 的移动. 因此无论是  $x$  还是  $y$  坐标变化均比单发光单元器件 A 小 (0.0024, 0.0016), 其器件 A 和 B 的色坐标如图 1(c) 插图所示, 器件的性能在表 1 中展示.

### 3.2 $\text{Alq}_3/\text{HAT-CN}$ 连接层的电荷产生及分离

为验证  $\text{Alq}_3/\text{HAT-CN}$  连接层的有效性, 采用  $\text{MoO}_3(5 \text{ nm})/\text{NPB}(30 \text{ nm})/\text{Alq}_3(40 \text{ nm})$  作为发光单元 (EL1 和 EL2), 制备有无连接层的叠层 OLED. 其结构为  $\text{ITO}/\text{EL1}/\text{LiF}(1 \text{ nm})/\text{中间连接层}/\text{EL2}/\text{LiF}(0.5 \text{ nm})/\text{Al}(120 \text{ nm})$ , 其中中间连接层为无连接层,  $\text{Alq}_3(10 \text{ nm})$ ,  $\text{HAT-CN}(10 \text{ nm})$ ,  $\text{Alq}_3(10 \text{ nm})/\text{HAT-CN}(10 \text{ nm})$ ,  $\text{Al}(3 \text{ nm})/\text{Alq}_3$

(10 nm)/ $\text{HAT-CN}(10 \text{ nm})$  和  $\text{Alq}_3(10 \text{ nm})/\text{HAT-CN}(10 \text{ nm})/\text{TAPC}(5 \text{ nm})$  的器件 C—H, 图 2 为器件的能级结构. 图 3(e) 为单发光单元器件 A 和叠层器件 C—H 的归一化电致发光光谱图. 因器件 B 和器件 F 结构相同, 图中未显示器件 B. 图 3(e) 显示器件 A 的发光峰位  $516 \text{ nm}$ , 与文献 [25] 中的  $\text{Alq}_3$  发光峰位一致. 器件 C—H 的发光峰位分别为  $536, 540, 532, 528, 544, 528 \text{ nm}$ , 各连接层的叠层 OLED 因激子复合发光区发生移动和微弱的微腔效应导致发光峰位相较器件 A 有所红移 [23,26].

图 3(f) 为电流密度-电压的双对数图, 其电流密度可通过 Mott-Gurney 公式对器件 C—H 进行拟合 [27,28]:

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_r \varepsilon_0 \mu \frac{E^2}{d}, \quad (1)$$

其中  $J$  为电流密度,  $\varepsilon_r$  为介电常数,  $\varepsilon_0$  为自由空间介电常数,  $d$  为器件厚度,  $E$  为电场,  $\mu$  为载流子迁移率. 因 ITO 表面的偶极子排列和每个电荷跳跃的能量是无序的, 因此, 迁移率由  $E$  决定, 可用 Poole-Frenkel 公式表示:

$$\mu(E) = \mu_0 \exp(\beta \sqrt{E}), \quad (2)$$

其中  $\mu_0$  为零场的载流子迁移率,  $\beta$  为 Poole-Frenkel 系数. 根据 (1) 式和 (2) 式得到场相关的电流密度表达式:

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_r \varepsilon_0 \mu_0 \frac{E^2}{d} \exp(-0.89 \beta \sqrt{E}). \quad (3)$$

图 3(f) 显示曲线由 3 部分构成: 1) 欧姆接触区 (Ohmic); 2) 空间电荷限制电流区 (space charge limited current, SCLC); 3) 陷阱填充的空间电荷限

表 1 单发光单元器件 A 和连接层为  $\text{Alq}_3/\text{HAT-CN}$  叠层器件 B, 以及不同连接层的叠层器件 C—H 的光电性能  
Table 1. Photovoltaic performance of single EL unit device A, tandem device B with  $\text{Alq}_3/\text{HAT-CN}$  as the interconnect layers, and tandem devices C—H with different interconnect layers.

Device	Voltage <sub>on</sub> /V	Voltage/V	Luminance/(cd·m <sup>-2</sup> )		Luminance efficiency/(cd·A <sup>-1</sup> )	
		$J_{80}$	Max	$J_{80}$	Max	$J_{80}$
A	4.09	7.96	36640	4007.14	5.53	5.00
B	7.65	17.45	21710	10410.00	13.28	12.92
C	4.05	11.73	15200	3353.27	5.29	4.19
D	9.38	18.39	12080	5494.57	9.00	6.84
E	5.43	17.94	9181	3072.57	4.23	3.84
F	7.89	15.32	26420	11189.86	15.35	13.85
G	8.25	18.20	14530	6039.05	8.79	7.54
H	6.76	12.54	13630	6340.97	8.22	7.91

注:  $J$  表示电流密度,  $J_{80}$  数据列代表电流密度为  $80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  时, 相应参量的取值; Max 数据列表示相应参量的最大值.



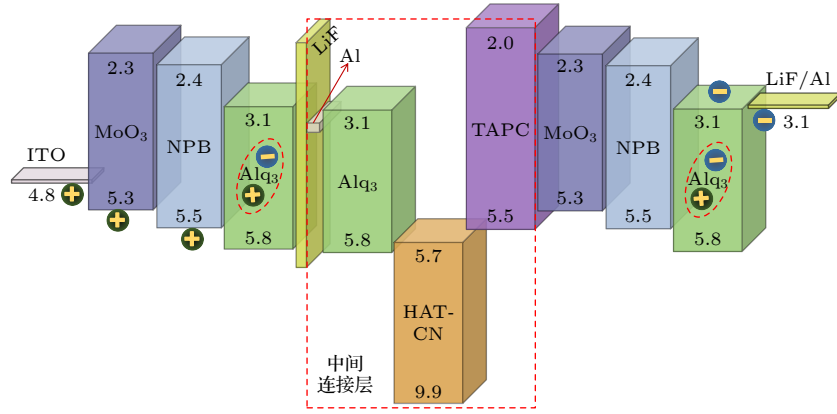


图 2 不同连接层 (无连接层,  $\text{Alq}_3$ , HAT-CN,  $\text{Alq}_3/\text{HAT-CN}$ ,  $\text{Al}/\text{Alq}_3/\text{HAT-CN}$ ,  $\text{Alq}_3/\text{HAT-CN}/\text{TAPC}$ ) 的器件 C—H 能级结构图, 其单位为电子伏特 (eV)

Fig. 2. Energy level structure of device C—H with differ interconnect layer (without interconnect layer,  $\text{Alq}_3$ , HAT-CN,  $\text{Alq}_3/\text{HAT-CN}$ ,  $\text{Al}/\text{Alq}_3/\text{HAT-CN}$ ,  $\text{Alq}_3/\text{HAT-CN}/\text{TAPC}$ ), unit is electron volts (eV).

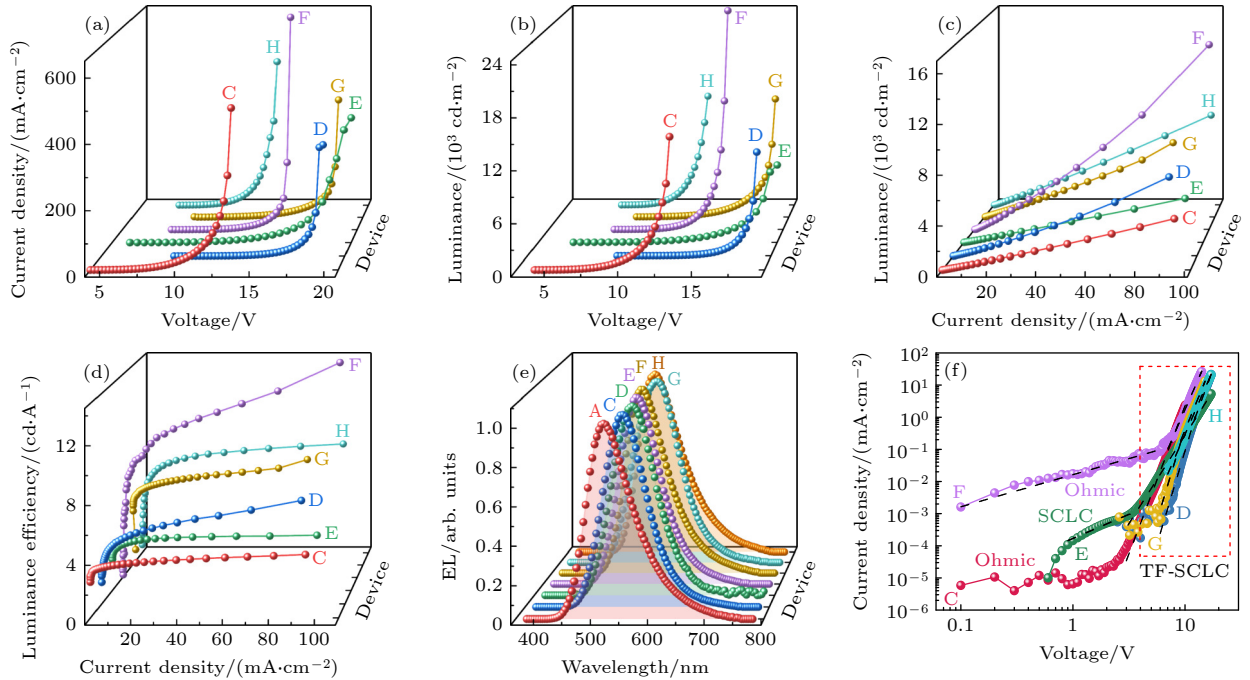


图 3 不同连接层的叠层 OLED 器件 C—H (无连接层, HAT-CN,  $\text{Alq}_3/\text{HAT-CN}$ ,  $\text{Al}/\text{Alq}_3/\text{HAT-CN}$  和  $\text{Alq}_3/\text{HAT-CN}/\text{TAPC}$ ) 的光电性能 (a) 电压-电流密度曲线; (b) 电压-亮度曲线; (c) 电流密度-亮度曲线; (d) 电流密度-发光效率曲线; (e) 归一化 EL 光谱图; (f) 器件 C—H 电压-电流密度双对数曲线图 (黑色为拟合曲线)

Fig. 3. Optoelectronic properties of tandem OLED devices C—H (without interconnect layer, HAT-CN,  $\text{Alq}_3/\text{HAT-CN}$ ,  $\text{Al}/\text{Alq}_3/\text{HAT-CN}$  and  $\text{Alq}_3/\text{HAT-CN}/\text{TAPC}$ ) with different interconnect layers: (a) Voltage-current density curves; (b) voltage-luminance curves; (c) current density-luminance curves; (d) current density-luminance efficiency curves; (e) normalized EL spectra; (f) the double logarithmic curves of voltage-current density of device C—H (black for fitting curve).

制电流区 (trap-filled space charge limited current, TF-SCLC). 图 3(c) 和图 3(d) 为器件 C—H 的电流密度-亮度以及发光效率图. 结果显示, 在电流密度为  $80 \text{ mA}/\text{cm}^2$  时, 器件 C, E 的亮度分别为  $3353.27, 3072.59 \text{ cd}/\text{m}^2$ , 效率分别为  $4.19, 3.84 \text{ cd}/\text{A}$ , 其器件性能较差. 这是由于器件 C 和 E 在电压小于  $3 \text{ V}$  时表现为 SCLC ( $J \propto V^2$ ), 而在电压  $3 \text{ V}$  以上

为 TF-SCLC ( $J \propto V^m$ ,  $m$  表示斜率, 其值为  $2-10$ ). 因此随着电压的增大, 器件中陷阱数量增多, 导致器件的性能较差. 且图 3(a) 和图 3(b) 显示, 器件 E 的性能最差, 启亮电压大于器件 C, 这主要是受中间连接层的影响. 在器件 E 中, HAT-CN 具有较深的 LUMO 能级, 具有较好的电子亲和力, 可以更好地产生电荷. 但  $\text{MoO}_3$  (或 HAT-CN) 与 LiF

间存在较大的电子势垒, 导致器件 E 在更大电压下形成陷阱数量更多. 而器件 C 在大电压下陷阱数量减弱, 致使器件 E 启亮电压较大, 造成 EL2 中电子和空穴注入更加不平衡, 器件形成激子的比值较低, 使得器件发光亮度和效率略低. 对于加入不同连接层的器件 D, G 和 H, 在 80 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下, 器件的亮度和效率分别为 5494.57, 6039.05, 6340.97 cd/m<sup>2</sup> 和 6.84, 7.54, 7.91 cd/A, 是单发光单元 OLED 的 1.37, 1.51, 1.58 倍和 1.37, 1.51, 1.58 倍. 这表明 Alq<sub>3</sub>, Al/Alq<sub>3</sub>/HAT-CN 和 Alq<sub>3</sub>/HAT-CN/TAPC 均为有效连接层.

有趣的是, 在器件 D 中发现其驱动电压是单发光单元 OLED 的 2.31 倍, 但亮度和效率仅为器件 A 的 1.37 倍. 这源于 Alq<sub>3</sub> 的 HOMO 和 MoO<sub>3</sub> 的 HOMO 能级相接近, 加入 Alq<sub>3</sub> 后可将 Al 极产生的电子传输到 EL1 中, 促使器件的发光亮度和效率高于器件 A. 但加入 Alq<sub>3</sub> 的器件在 6 V 以下的电压呈现欧姆接触, 在大于 6 V 的电压区由于陷阱增多, 导致 TF-SCLC 的形成, 最终影响器件的驱动电压, 造成器件 D 的亮度和效率只有器件 A 的 1.37 倍. 在器件 G 和 H 中引入 Al 和 TAPC 两种材料与 Alq<sub>3</sub>/HAT-CN 组成连接层. Al/Alq<sub>3</sub>/HAT-CN 和 Alq<sub>3</sub>/HAT-CN/TAPC 界面能够产生等量的电子和空穴, 器件 G 和 H 的效率为器件 A 的 1.7 倍, 其光电性能得到提升; 相对于器件 D 启亮电压也有所降低, 说明了连接层的有效性. 其中器件 G 的启亮电压大于器件 F, 因随电压的增大, 器件 F—H 的陷阱不发生变化. 因此, TF-SCLC 并不是导致启亮电压增大的原因. 器件启亮电压增大是由于在有机材料中蒸镀金属, 金属需要较高的蒸发温度导致与有机层不兼容, 造成点阵显示器中的像素串扰和低的光学透明度, 最终导致启亮电压和驱动电压都较大. 连接层为 Alq<sub>3</sub>/HAT-CN 的器件 F 的亮度 (11189.86 cd/m<sup>2</sup>) 和效率 (13.85 cd/A) 都是最佳, 是器件 A 的 2.79 倍和 2.77 倍. 这归因于加入 Alq<sub>3</sub> 降低了 LiF/Alq<sub>3</sub> 界面的能级差, 使得 HAT-CN 产生的电子高效通过 Alq<sub>3</sub> 注入到 LiF, 最终传输到 EL1 中进行发光, 导致器件 F 的亮度和效率都较高. 综上所述, Alq<sub>3</sub>/HAT-CN 的连接层具有较好的电荷分离和传输特性, 能有效改善各发光单元的载流子重组, 使其成为高效的中间连接层. 这进一步说明 Alq<sub>3</sub>/HAT-CN 连接层的叠层 OLED 相对于单发光单元器件和其他连接层的器

件, 它是一个载流子注入较为平衡的器件. 因 Alq<sub>3</sub>/HAT-CN 连接层的叠层 OLED 发光层没有复合的电荷较少, 从而降低了电荷与寿命较长的 T<sub>1</sub> 发生反应, 这将在图 4 和图 5 中得到验证.

### 3.3 室温和低温下叠层 OLED 器件的磁电致发光与磁电导特性

有机磁效应 (organic magnetic effects, OMFE) 是有机发光器件在外加磁场作用下使电流和电致发光强度变化的现象, 前者称为有机磁电导 (MC), 后者为有机磁电致发光 (MEL). 其 MEL 和 MC 定义如下:

$$\text{MEL} = \frac{\text{EL}(B) - \text{EL}(0)}{\text{EL}(0)} \times 100\%, \quad (4)$$

$$\text{MC} = \frac{I(B) - I(0)}{I(0)} \times 100\%, \quad (5)$$

其中, EL(*B*), EL(0), *I*(*B*) 和 *I*(0) 分别表示有磁场和无磁场下器件的发光和电流<sup>[26,29–31]</sup>. 图 4 以 Alq<sub>3</sub> 为单发光单元器件 A 和 Alq<sub>3</sub>/HAT-CN 连接层的双发光单元叠层器件 B, 恒流模式下在常温进行测量的 MEL 和 MC 曲线. 图 4(a) 和图 4(b) 的 MEL 以及图 4(d) 和图 4(e) 的 MC 显示, 对器件 A 和器件 B 注入不同电流, 它们的 MEL 和 MC 的线型随磁场强度的增大均由两个部分组成. 这两个部分包括较小磁场范围内 (即低磁场 |*B*| ≤ 25 mT) 的快速增大和高磁场范围 (即高磁场 |*B*| > 25 mT) 的缓慢增大. 其中 MEL 的低磁场快速上升主要归因于磁场抑制的极化子对间 ISC<sup>[16,17]</sup>. MC 的低磁场快速上升, 是由于单重态极化子对 (singlet polaron pair, PP<sub>S</sub>) 的离子性比三重态极化子对 (triplet polaron pair, PP<sub>T</sub>) 更强所导致. 在电子-空穴对形成 S<sub>1</sub> 和 T<sub>1</sub> 的过程中, 会产生一个中间极化子对 (polaron pair, PP) 态. 此 PP 态在库仑作用下, 一部分会形成 S<sub>1</sub> 和 T<sub>1</sub>, 而一部分则会解离成自由的电子和空穴. 但在低磁场下, PP<sub>S</sub> 更容易发生自旋, 并且离子性更高, 这说明 PP<sub>S</sub> 中电子和空穴更容易解离为自由的电子和空穴, 从而使器件电流在小磁场范围快速增大<sup>[32,33]</sup>. 而 MEL 和 MC 的高磁场缓慢上升来源于 TQA 散射过程<sup>[18]</sup>, 其详细的解释将在 3.4 节进行阐述. 由于本文只对 TQA 中散射过程进行讨论, 则下文统一使用 TQA. 为直接观察 MEL 和 MC 在低磁场和高磁场上幅度随电流的变化, 将其在低磁场和高磁场范围的

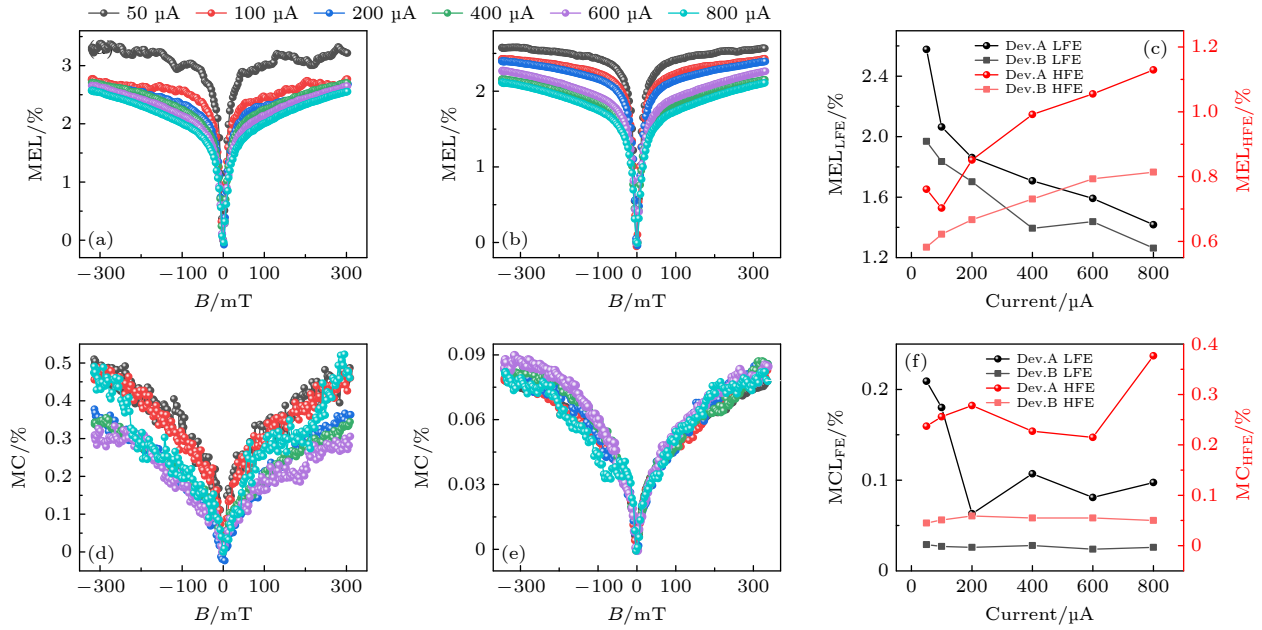


图 4 单发光单元器件 A 和叠层 OLED 器件 B 在不同电流下的 MEL, MC 曲线 (a) 器件 A 的 MEL; (b) 器件 B 的 MEL; (c) MEL 的低场和高场效应; (d) 器件 A 的 MC; (e) 器件 B 的 MC; (f) MC 的低场和高场效应

Fig. 4. The MEL, MC curves of single EL unit device A and tandem OLED device B at different current: (a) MEL curves of device A; (b) MEL curves of device B; (c)  $MEL_{LFE}$  and  $MEL_{HFE}$ ; (d) MC curves of device A; (e) MC curves of device B; (f)  $MC_{LFE}$  and  $MC_{HFE}$ .

上升幅度称作低场效应 (low field effect, LFE) 和高场效应 (high field effect, HFE). 其中 MEL 和 MC 的低场分别被定义为  $MEL_{LFE} = MEL_{(25\text{ mT})} - MEL_{(0\text{ mT})}$  和  $MC_{LFE} = MC_{(25\text{ mT})} - MC_{(0\text{ mT})}$ , 高场则被定义为  $MEL_{HFE} = MEL_{(300\text{ mT})} - MEL_{(25\text{ mT})}$  和  $MC_{HFE} = MC_{(300\text{ mT})} - MC_{(25\text{ mT})}$  [33]. 图 4(c) 和图 4(f) 为 MEL 和 MC 的低磁场和高磁场随电流变化关系. 结果显示, 同一电流下, 器件 B 的 MC 和 MEL 对应的 LFE, HFE 值明显低于器件 A, 即器件 B 的 ISC 和 TQA 较弱, 用于辐射发光的  $S_1$  比例相对增多, 导致器件的亮度和发光效率较高. 随电流增大, 器件 A 的  $MC_{HFE}$  值变化明显强于器件 B. 这是由于器件 B 的叠层结构降低了来自电极的等离子体淬灭效应和改善了载流子注入平衡, 致使电荷被  $T_1$  散射相对较弱 [34]. 而器件 A 和 B 的  $MEL_{LFE}$  值减小,  $MEL_{HFE}$  的值出现增强的趋势, 即随电流增大, ISC 减弱, TQA 增强. 虽然  $T_1$  散射增强会削弱发光, 但 ISC 对器件的影响明显强于散射, 导致随电流增大, 器件的发光和效率提高.

上述研究表明, 叠层 OLED 通过减弱 ISC 和 TQA 的发生可提高器件的光电性能. 为验证以上结果, 对不同连接层叠层 OLED 在同一电流下对其进行 MEL 和 MC 曲线的测量, 如图 5(a), (b) 所

示. 其中, 器件 C 和 E 的光电性能较差, 如图 3(a)—(d) 及表 1 所示, 因此不对其内部微观过程进行研究. 从图 5(a) 可以看出, 所有器件的 MEL 在低磁场均为极化子对间 ISC 引起的快速上升 [35,36]; 而高磁场主要呈现 TQA 占主导的缓慢上升. 图 5(b) 显示, MC 高场上升幅度不同, 这是由于不同连接层的影响, 每个器件的发光层中的电荷数有一定差异, 导致器件的高磁场 TQA 强度不同. 但叠层 OLED 中 TQA 相较于单发光单元 OLED 减弱程度更大. 因此, 减少 TQA 有利于提高器件的光电性能. 图 5(c), (d) 中不同连接层 MEL 低场随电流的变化规律是相同的, 均表现为随电流的增大上升幅度逐渐减弱. 高磁场下, 当电流高于  $200\text{ }\mu\text{A}$ , 除器件 H 外, 其他器件均随电流的增大 MEL 强度增大, 但器件 F 在整个磁场范围内 MEL 的变化始终最小. 这说明  $Alq_3$ /HAT-CN 连接层的器件相对于单发光单元 OLED 是一个载流子注入较为平衡的器件, 导致注入的电子和空穴能有效复合形成激子, 进一步退激辐射, 使  $Alq_3$ /HAT-CN 连接层的器件 F 发光效率最大.

据文献 [16, 20, 21] 报道, 温度会影响  $T_1$  的寿命以及浓度. 因此对电流为  $100\text{ }\mu\text{A}$  和  $800\text{ }\mu\text{A}$  的  $Alq_3$ /HATCN 的叠层 OLED 进行了 MEL 和 MC



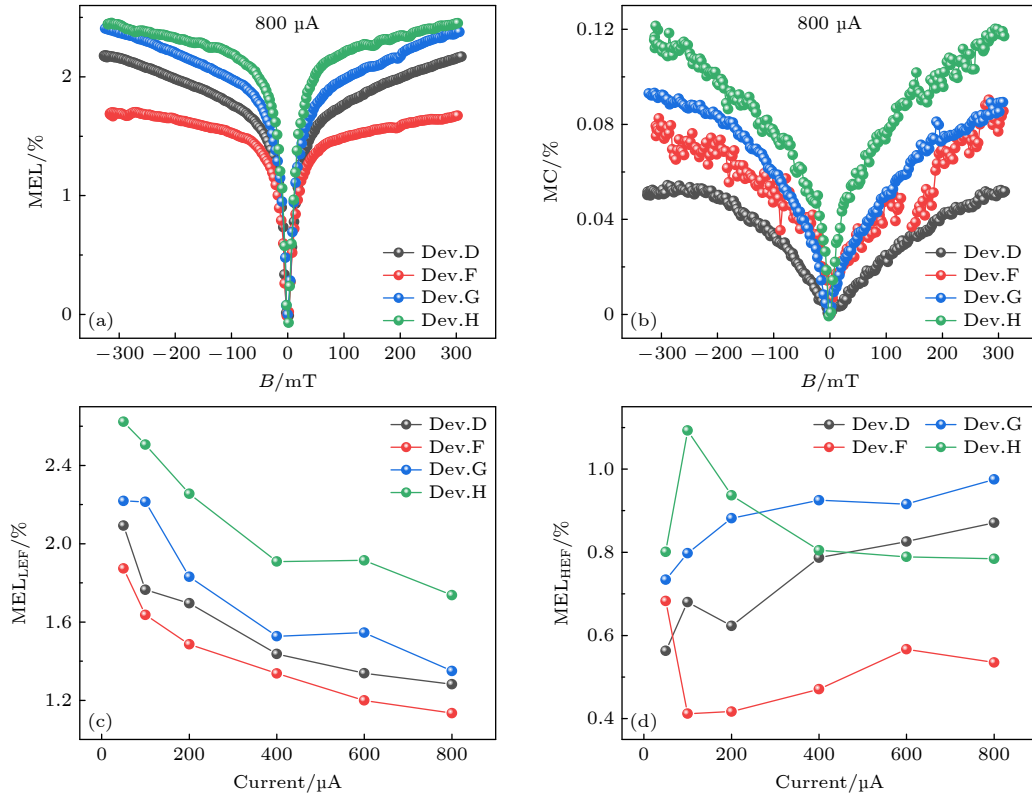


图 5 室温下不同连接层叠层 OLED 器件 D, F—H ( $\text{Alq}_3$ ,  $\text{Alq}_3/\text{HAT-CN}$ ,  $\text{Al}/\text{Alq}_3/\text{HAT-CN}$  和  $\text{Alq}_3/\text{HAT-CN}/\text{TAPC}$ ) 的 MEL 和 MC 曲线, 以及 MEL 的低场效应和高场效应随电流的变化 (a) MEL 曲线; (b) MC 曲线; (c) 随电流变化的 MEL 低场效应; (d) 随电流变化的 MEL 高场效应

Fig. 5. The MEL and MC curves of different interconnect layer tandem OLED devices D, F—H ( $\text{Alq}_3$ ,  $\text{Alq}_3/\text{HAT-CN}$ ,  $\text{Al}/\text{Alq}_3/\text{HAT-CN}$  and  $\text{Alq}_3/\text{HAT-CN}/\text{TAPC}$ ) at room temperature, and the variation of  $\text{MEL}_{\text{LFE}}$  and  $\text{MEL}_{\text{HFE}}$  with current: (a) MEL curves; (b) MC curves; (c)  $\text{MEL}_{\text{LFE}}$  of the current variation; (d)  $\text{MEL}_{\text{HFE}}$  of the current variation.

随温度变化的测量, 以探究温度对器件中电荷和  $T_1$  浓度的影响, 如图 6 所示. 图 6(a) 和图 6(b) 显示, 在一定电流下, 随温度的降低, MEL 高磁场从缓慢上升转变为快速下降, 即随温度的降低 TQA 减弱. 图 6(c) 和图 6(d) 的 MC 进一步表明随温度降低, TQA 逐渐减弱, 并且在大电流下出现了 MC 高场由正转变为负. 在低温条件下, 热声子的淬灭概率减弱,  $T_1$  的寿命延长, 导致  $T_1$  浓度增大, 从而导致 TQA 的增强, 这将造成 MEL 和 MC 上升幅度随温度的降低而增大 [37]. 然而, 这与图 6 显示的结果相反. 这是因为降低温度,  $\text{Alq}_3/\text{HATCN}$  器件中 TQA 相对减弱, 从而影响高磁场 MEL 缓慢上升, 而增加的  $T_1$  进一步增强 TTA, 导致 MEL 高场呈现快速下降.

### 3.4 叠层 OLED 的微观激子调控机制分析

图 7(a) 和图 7(b) 为单发光单元器件 A 的能级图和  $\text{Alq}_3$  的微观机制图. 当在器件两端施加一定的偏置电压, 阳极和阴极会产生相应的电荷. 在单

发光单元器件 A 中电荷直接通过无机注入层和有机传输层传输到同一个发光单元的发光层中并形成电子-空穴对, 最终退激辐射发射瞬时荧光 [15–18]. 而在叠层 OLED 中, 连接层部分会形成一个内建电场而产生电荷. 电荷在电场的驱动下向相邻的发光单元中进行传输, 与电极产生的电荷在不同发光单元形成电子-空穴对. 两个发光单元共同发光, 形成的激子数目是单发光单元 OLED 的两倍以上, 从而促使叠层 OLED 的发光效率和亮度是单发光单元 OLED 的两倍, 如图 1(c) 和图 1(d) 所示. 由于叠层 OLED 和单发光单元 OLED 中发光材料均是  $\text{Alq}_3$  (图 3(e)). 因此由自旋统计原理可知, 在电激发下, 电子-空穴对会形成弱束缚的 PP 态 (25% 的  $\text{PP}_S$  和 75% 的  $\text{PP}_T$ ). 在有机半导体材料中, 原子核与电子间自旋相互作用 HFI 可以通过改变电子和空穴的结合率, 使  $\text{PP}_S$  通过 ISC 向  $\text{PP}_T$  转换. 反之  $\text{PP}_T$  能够通过 RISC 转化为  $\text{PP}_S$ ,  $\text{PP}_S$  与  $\text{PP}_T$  间转换的方向由 ISC 和 RISC 的强弱决定 [38]. 因  $\text{PP}_S$  和  $\text{PP}_T$  在能量上几乎简并, 自旋翻转可以在



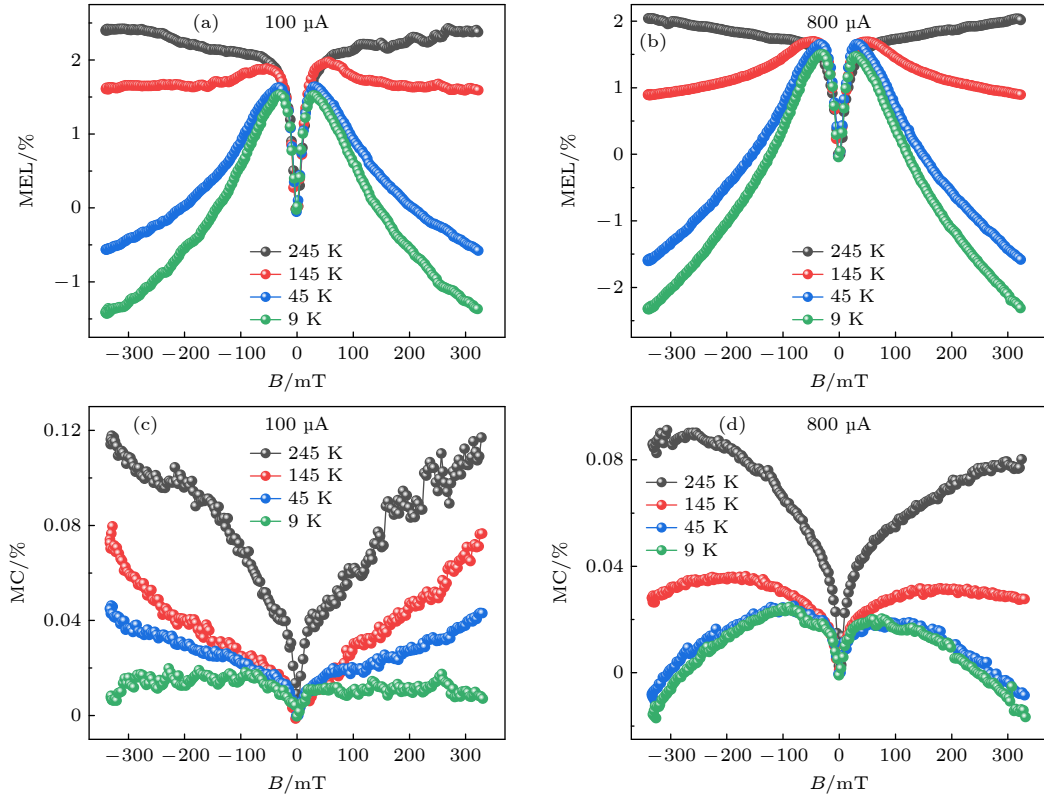


图 6 在一定电流下随温度变化的  $\text{Alq}_3/\text{HATCN}$  连接层叠层 OLED 的 MEL 和 MC 曲线 (a) 100  $\mu\text{A}$  的 MEL; (b) 800  $\mu\text{A}$  的 MEL; (c) 100  $\mu\text{A}$  的 MC; (d) 800  $\mu\text{A}$  的 MC

Fig. 6. The MEL and MC curves of  $\text{Alq}_3/\text{HATCN}$  interconnect layer tandem OLED that vary with temperature under a certain current: (a) MEL curves of 100  $\mu\text{A}$ ; (b) MEL curves of 800  $\mu\text{A}$ ; (c) MC curves of 100  $\mu\text{A}$ ; (d) MC curves of 800  $\mu\text{A}$ .

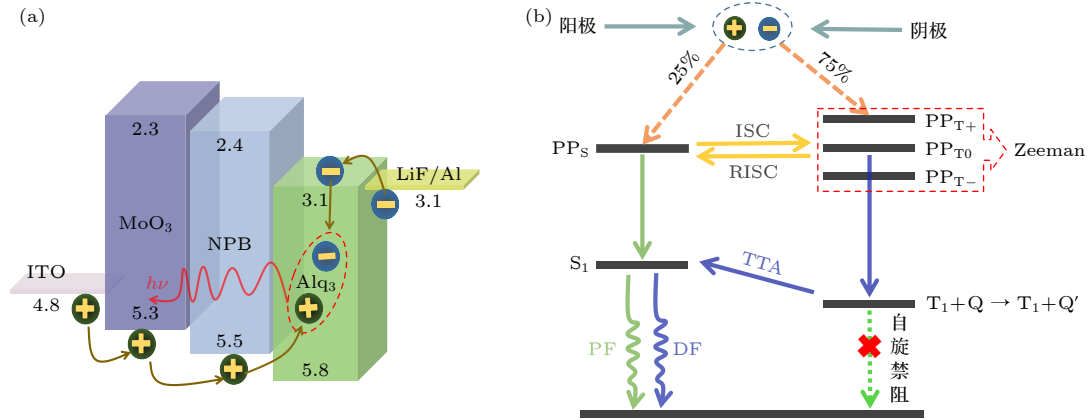


图 7 (a) 单发光单元 OLED 能级图, 其单位为电子伏特 (eV); (b)  $\text{Alq}_3$  发光材料器件的机制形成过程图

Fig. 7. (a) Energy level structure of single EL unit OLED, unit is electron volts (eV); (b) mechanisms formation process involved in  $\text{Alq}_3$  luminescent material devices.

数毫微米-特斯拉尺度的 HFI 下实现<sup>[39–41]</sup>, 而磁场会抑制这个过程. 在磁场较小时,  $\text{PP}_T$  是简并的, 而塞曼分裂将  $\text{PP}_T$  分裂为  $\text{PP}_{T+}$ ,  $\text{PP}_{T0}$  和  $\text{PP}_{T-}$ <sup>[42]</sup>. 而  $\text{PP}_S$  只能向  $\text{PP}_{T0}$  转化, 因此  $\text{PP}_S$  向  $\text{PP}_T$  的转化减弱, 磁场抑制 ISC 过程, 使  $\text{PP}_T$  的比例减弱,  $\text{PP}_S$  数量增加<sup>[38]</sup>. 在有机发光器件中由于库仑作用, 导致电子和空穴之间的距离减小,  $\text{PP}_S$  和

$\text{PP}_T$  会进一步转化为  $\text{S}_1$  和  $\text{T}_1$ . 因此, 增强的  $\text{PP}_S$  演化为  $\text{S}_1$  作用增强,  $\text{S}_1$  的数量将会增加<sup>[36]</sup>, 导致超精细场的小范围内电致发光增强, 即低场呈现快速上升 (图 4(a)、图 4(b)、图 5(a) 和图 6(a)). 而当磁场逐渐增强, 磁场强度超过超精细的强度, 由于极化子沿磁场方向自旋的进动, HFI 将被抑制, 导致高磁场 MEL 趋于饱和<sup>[43]</sup>.

在  $\text{Alq}_3$  型器件中  $T_1$  由于自旋禁阻不能直接发射荧光, 但两个  $T_1$  可以转化为  $S_1$  并向外辐射延迟荧光 (即 TTA)<sup>[16,20,21]</sup>. 室温下热声子的扰动, 导致  $T_1$  的寿命很短, 造成室温下难以发生 TTA (图 4 和图 5). 而一部分的  $T_1$  还会与电荷发生相互作用, 即 TQA. TQA 指的是  $T_1$  激发态与载流子之间的两个反应通道<sup>[44,45]</sup>: 1) 自由电荷对  $T_1$  激发态的解离; 2)  $T_1$  激发态对自由电荷的散射. 这两个过程都是发生在  $T_1$  与电荷间的碰撞, 解离通过增加载流子的数量来增大器件的传导电流, 而散射主要通过降低载流子迁移率, 从而减小器件的传导电流<sup>[44,45]</sup>.

由于器件 A 和 B 中的发光材料均为  $\text{Alq}_3$ , 阳极和  $\text{Alq}_3/\text{HAT-CN}$  连接层产生的空穴传输到  $\text{Alq}_3$  需要经过  $\text{MoO}_3/\text{NPB}$  (0.2 eV) 和  $\text{NPB}/\text{Alq}_3$  (0.3 eV) 的空穴注入势垒 (图 7(a)), 所以导致空穴的传输比电子的传输更为困难. 这样会造成两极的电子和空穴注入不平衡, 它们在  $\text{Alq}_3$  发光材料中不能完全复合, 导致电子易被  $T_1$  散射. 通常, 强束缚  $T_1$  态有利于散射通道, 而弱束缚  $T_1$  态有利于解离通道<sup>[37]</sup>. 而在  $\text{Alq}_3$  分子中  $T_1$  是强束缚态, 长寿命的  $T_1$  激子容易与电子发生碰撞, 造成电子被散射. 这个过程降低了器件的迁移率, 从而使器件的传导电流减小. 当散射过程被外部 B 抑制时, 载流子迁移率增大, 形成的激子数会增多, 器件的传导电流和发光强度均增大. 因此, MC 和 MEL 随着磁场的增大而呈现 TQA 散射引起的缓慢上升 (图 4(b) 和图 4(e))<sup>[32]</sup>.

在有机发光器件中, ISC 和 TQA 不利于器件发光, 这两个过程越强, 用于辐射荧光的  $S_1$  数量越少, 导致发光减弱. 而自由电荷和  $T_1$  会影响 ISC 和 TQA 的强弱. 通过改变电流和采用不同连接层器件中  $T_1$  浓度和自由电荷数量调控 ISC 与 TQA 强弱. 在同一电流时, 不同连接层的引入引起器件内未复合的电荷数量不同, 导致未参与 TQA 的  $T_1$  数量不同, 造成 TQA 的强度有差异 (图 5(b)). 因此, 对于不同连接层的叠层 OLED, 给定注入电流, TQA 散射作用越强, 磁场对其抑制作用越弱, 导致器件载流子迁移率越小. 与单发光单元 OLED 相比,  $\text{Alq}_3/\text{HAT-CN}$  叠层 OLED 是一个载流子注入相对较为平衡的器件 (图 1 和图 2). 器件中未复合的电荷较少, 加入  $\text{Alq}_3/\text{HAT-CN}$  抑制了  $T_1$  与电荷反应, 引起高磁场不表现出其他效应<sup>[20,24]</sup>. 其  $T_1$  与电荷散射作用的减弱,  $T_1$  比例相对增大, 进

而抑制极化子对间 ISC, 造成  $S_1$  激子数量相对增多, 从而致使叠层 OLED 亮度和发光效率得到提高. 在 MEL 和 MC 中表现为叠层 OLED 的低场和高场上升幅度最低 (图 4(c) 和图 4(f) 以及图 5). 增强器件的电流,  $T_1$  浓度相对增大, TQA 增强的同时 ISC 减弱更加明显, 亮度和发光效率随电流增大而增大 (图 1、图 2 和图 4).

随温度的降低,  $T_1$  的寿命相应延长, 进一步  $T_1$  的浓度增大, 从而增强 TQA 的散射过程, 导致 MEL 和 MC 的上升幅度均增大, 但图 6 中随温度的降低 MEL 和 MC 上升幅度也随之减小, 即 TQA 减少, TTA 增强<sup>[31]</sup>. 这归因于温度降低后  $\text{Alq}_3/\text{HAT-CN}$  叠层 OLED 中载流子的迁移率变小, 注入到器件中的载流子浓度相对降低, 电荷被  $T_1$  散射的概率降低<sup>[15,33]</sup>, 磁场对 TQA 的抑制减弱, 导致 MEL 高场上升幅度减弱 (图 6(a) 和图 6(b)). 因 TQA 被抑制, 致使更多未参与 TQA 的  $T_1$  之间发生湮灭, 而磁场抑制这个过程导致 MEL 高场出现下降. 并且随温度的降低,  $T_1$  的浓度增多, 造成 TTA 越强. 在大电流下, MC 出现正负转换和 9 K 时 MEL 下降幅值更大 (图 6(b) 和图 6(d)), 这是由于注入大电流, 相应地增加  $T_1$  的数量, 同样会使 TTA 增强.

## 4 结 论

本文以  $\text{Alq}_3/\text{HAT-CN}$  为连接层制备了结构为  $\text{ITO}/\text{MoO}_3/\text{NPB}/\text{Alq}_3/\text{LiF}/\text{Alq}_3/\text{HAT-CN}/\text{MoO}_3/\text{NPB}/\text{Alq}_3/\text{LiF}/\text{Al}$  的叠层 OLED. 通过光电性能显示, 在电流密度为  $80 \text{ mA}/\text{cm}^2$  时, 连接层为  $\text{Alq}_3/\text{HAT-CN}$  的亮度和效率最佳为  $11189.86 \text{ cd}/\text{m}^2$  和  $13.85 \text{ cd}/\text{A}$ , 是单发光单元 OLED 的 2.79 和 2.77 倍, 这证明  $\text{Alq}_3/\text{HAT-CN}$  连接层是高效的, 说明高效的连接层是实现高性能的关键. 为了探究叠层 OLED 性能提高的原因, 以磁效应为主要研究方法, 在室温条件下测量了器件在不同电流的 MEL 和 MC 曲线. 结果表明, 在室温下, 所有器件的 MEL 和 MC 线型为低磁场 ( $|B| \leq 25 \text{ mT}$ ) 快速变化和高磁场 ( $|B| > 25 \text{ mT}$ ) 缓慢变化的趋势. 当电流不变时,  $\text{Alq}_3/\text{HAT-CN}$  连接层的 TQA 较弱, 低场 MEL 上升幅值较低. 这是由于叠层 OLED 相对于单发光单元 OLED 是一个载流子注入较为平衡的器件, 自由电荷的减少使未参与 TQA 的  $T_1$  浓度增大,

导致 TQA 和极化子对间的 ISC 过程较弱. 而随电流的增大, MEL 低磁场上升幅度呈现减弱的趋势, 高磁场上升幅度出现增强, 这源于  $T_1$  的增加, 从而导致 ISC 减弱和 TQA 增强. 降低温度发现 TQA 没有增强反而出现减弱, 而 TTA 随温度的降低而增强. 这是由于降低温度, 器件中载流子迁移率会降低, 导致载流子浓度相对减少,  $T_1$  与电荷发生作用减弱. 总之, 通过改变电流以及温度, 能够进一步调控  $T_1$  的浓度和延长  $T_1$  的寿命, 进而调节 TQA 和 ISC 的强弱来影响器件的发光. 并且不同的连接层也会影响 TQA 的强弱, 通过注入发光层电荷的浓度来进行调控, 最终造成器件的发光和效率变化. 因此这项工作有利于理解小分子叠层 OLED 的发光微观机制, 对探究其光电性能提高的原因具有重要的意义.

## 参考文献

- [1] Liu Y C, Li C S, Ren Z J, Yan S Y, Bryce M R 2018 *Nat. Rev. Mater.* **3** 1
- [2] Chen Q S, Jia W Y, Chen L X, Yuan D, Zou Y, Xiong Z H 2016 *Sci. Rep.* **6** 25331
- [3] Chen L X, Jia W Y, Lan Z J, Tang X T, Zhu F R, Xiong Z H 2018 *Org. Electron.* **55** 165
- [4] Reineke S, Thomschke M, Lüssem B, Leo K 2013 *Rev. Mod. Phys.* **85** 1245
- [5] Lee S, Lee J H, Lee J H, Kim J J 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 855
- [6] Chiba T, Pu Y J, Miyazaki R, Nakayama K I, Sasabe H, Kido J 2011 *Org. Electron.* **12** 710
- [7] Yuan J K, Liu W, Yao J W, Sun Q, Dai Y F, Chen J S, Yang D Z, Qiao X F, Ma D G 2020 *Org. Electron.* **83** 105745
- [8] Matsumoto T, Nakada T, Endo J, Koichi M, Kawamura N, Yokoi A, Kido J 2003 *SID Symp. Dig. Tech. Pap.* **34** 979
- [9] Sun H D, Guo Q X, Yang D Z, Chen Y H, Chen J S, Ma D G 2015 *ACS Photonics* **2** 271
- [10] Liu Y, Wu X M, Xiao Z H, Gao J, Zhang Y, Rui H S, Lin X, Zhang N, Hua Y L, Yin S G 2017 *Appl. Surf. Sci.* **413** 302
- [11] Guo Q X, Dai Y F, Sun Q, Qiao X F, Chen J S, Zhu T Z, Ma D G 2018 *Adv. Electron. Mater.* **4** 1800177
- [12] Wang J, Wang Y, Qin Y, Li R Q, An J X, Chen Y H, Lai W Y, Zhang X W, Huang W 2021 *J. Mater. Chem. C* **9** 8570
- [13] Xu Y C, Niu Y X, Gong C L, Shi W, Yang X Y, Wei B, Wong W Y 2022 *Adv. Opt. Mater.* **10** 2200984
- [14] Wei H X, Zhang R, Huang G Y, Lv C K, Tang J X 2022 *J. Mater. Chem. C* **10** 5994
- [15] Kalinowski J, Cocchi M, Virgili D, Marco P D, Fattori V 2003 *Chem. Phys. Lett.* **380** 710
- [16] Tang X T, Pan R H, Zhao X, Jia W Y, Wang Y, Ma C H, Tu L Y, Xiong Z H 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2005765
- [17] Tang X T, Hu Y Q, Jia W Y, Pan R H, Deng J Q, Deng J Q, He Z H, Xiong Z H 2018 *ACS Appl. Mater. Inter.* **10** 1948
- [18] Xiang J, Chen Y B, Yuan D, Jia W Y, Zhang Q M, Xiong Z H 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 103301
- [19] Thompson N, Hontz E, Congreve D N, Bahlke M E, Reineke S, Voorhis T V, Baldo M A 2014 *Adv. Mater.* **26** 1366
- [20] Wang Y, Ning Y R, Wu F J, Chen J, Chen X L, Xiong Z H 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2202882
- [21] Zhang T T, Holford D F, Gu H, Kreouzis T, Zhang S J, Gillin W P 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 023303
- [22] Van Reenen S, Kersten S P, Wouters S H W, et al. 2013 *Phys. Rev. B* **88** 125203
- [23] Chang Q, Lü Z Y, Yin Y H, Xiao J, Wang J L 2022 *Displays* **75** 102306
- [24] Chen Q S, Yuan D, Jia W Y, Chen L X, Zou Y, Xiang J, Chen Y B, Zhang Q M, Xiong Z H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 177801 (in Chinese) [陈秋松, 袁德, 贾伟尧, 陈历相, 邹越, 向杰, 陈颖冰, 张巧明, 熊祖洪 2015 物理学报 **64** 177801]
- [25] Keawin T, Prachumrak N, Namuangruk S, et al. 2015 *RSC Adv.* **5** 73481
- [26] Wang C M, Lei Y L, Zhang Q M, Jiao W, You Y T, Xiong Z H 2013 *Sci. Sin-Phys. Mech. Astron.* **43** 732 (in Chinese) [王春梅, 雷衍连, 张巧明, 焦威, 游胤涛, 熊祖洪 2013 中国科学: 物理学 力学 天文学 **43** 732]
- [27] Can M, Havare A K, Aydin H, Yagmurcukardes N, Demic S, Icli S, Okur S 2014 *Appl. Surf. Sci.* **314** 1082
- [28] Talik N A, Yeoh K H, Ng C Y B, Tan C Y, Yap B K 2016 *J. Lumin.* **169** 61
- [29] Yuan P S, Guo X M, Qiao X F, Yan D H, Ma D G 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1801648
- [30] Engmann S, Bittle E G, Richter L J, Hallani R K, Anthony J E, Gundlach D J 2021 *J. Mater. Chem. C* **9** 10052
- [31] 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]
- [32] 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
- [33] Deng J Q, Tang X T, Pan R H, Hu Y Q, Zhu H Q, Xiong Z H, Chen X L 2018 *Chin. Sci. Bull.* **63** 2974 (in Chinese) [邓金秋, 汤仙童, 潘睿亨, 胡叶倩, 朱洪强, 熊祖洪, 陈晓莉 2018 科学通报 **63** 2974]
- [34] Jou J H, Lin W J, Shih S H, Wang Y S, Sahoo S, Singh M, Tsai Y C, Wen S W 2023 *Electronics* **12** 2099
- [35] Chen P, Peng Q M, Yao L, Gao Na, Li F 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 063301
- [36] Peng Q M, Li A W, Fan Y X, Chen P, Li F 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 6264
- [37] Liu H, Jia W Y, Zhang Y, Zhang Q M, Lei Y L, Lu C L, Ling Y Z, Xiong Z H 2014 *Synth. Met.* **198** 6
- [38] Desai P, Shakya P, Kreouzis T, Gilin W P, Morley N A, Gibbs M R J 2007 *Phys. Rev. B* **75** 094423
- [39] Sheng Y, Nguyen T D, Veeraraghavan G, Mermer Ö, Wohlgenannt M, Qiu S, Scherf U 2006 *Phys. Rev. B* **74** 045213
- [40] Baniya S, Pang Z Y, Sun D L, Zhai Y X, Kwon O, Choi H, Choi B, Lee S, Vardeny Z V 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 6930
- [41] Janssen P, Cox M, Wouters S H W, Kemerink M, Wienk M M, Koopmans B 2013 *Nat. Commun.* **4** 2286
- [42] Kim C Y, Lee C, Kim H J, Hwang J, Godumala M, Jeong J E, Woo H Y, Cho M J, Park S, Choi D H 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 6780
- [43] 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
- [44] Yuan P S, Qiao X F, Yan D H, Ma D G 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 5721
- [45] Shao M, Yan L, Li M X, Ilia L, Hu B 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 1330

# Exciton regulation mechanism of Alq<sub>3</sub>/HAT-CN tandem electroluminescent devices<sup>\*</sup>

Li Wan-Jiao   Guan Yun-Xia<sup>†</sup>   Bao Xi   Wang Cheng   Song Jia-Yi  
 Xu Shuang   Peng Ke-Ao   Chen Li-Jia   Niu Lian-Bin<sup>‡</sup>

(Chongqing Key Laboratory of Optoelectronic Functional Materials, College of Physics and Electronic Engineering,

Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China)

( Received 12 June 2023; revised manuscript received 1 August 2023 )

## Abstract

Tandem organic electroluminescent devices (OLEDs) have attracted widespread attention due to their long lifetime and high current efficiency. In this study, a double-emitting unit tandem OLED is fabricated by using Alq<sub>3</sub>/HAT-CN as an interconnect layer. Its photovoltaic properties and exciton regulation mechanism are investigated. The results show that the luminance (11189.86 cd/m<sup>2</sup>) and efficiency (13.85 cd/A) of the tandem OLED reaches 2.7 times that of the single electroluminescent (EL) unit OLED (luminance and efficiency of 4007.14 cd/m<sup>2</sup> and 5.00 cd/A, respectively) at a current density of 80 mA/cm<sup>2</sup>. This proves that the Alq<sub>3</sub>/HAT-CN is an efficient interconnect layer. At room temperature, the polaron pair undergoes intersystem crossing (ISC) due to hyperfine interaction (HFI) when a magnetic field is applied to the device. This increases the concentration of the triplet excitons (T<sub>1</sub>), thus promoting the charge scattering. The result is a rapid increase in the low magnetic field and a slow increase in the high magnetic field of the MEL. When the injection current strength is constant, there is less uncompounded charge in the Alq<sub>3</sub>/HAT-CN device than in other connected layer devices. Triplet-charge annihilation (TQA) is weak, resulting in a relative increase in the value of T<sub>1</sub>, which is not involved in the TQA. This suppresses the ISC and leads to a minimal increase in the MEL. As the current strength increases, the T<sub>1</sub> value increases, causing TQA to increase and ISC to decrease. Since the TQA is related to charge and T<sub>1</sub> value, lowering the temperature reduces the carrier mobility in the device, resulting in the relative decreasing of charge concentration and the weakening of TQA. Lowering the temperature reduces the quenching of thermal phonons and increases the T<sub>1</sub> value while extending its lifetime, resulting in the enhancement of triplet-triplet annihilation (TTA). At low temperatures, the high magnetic field shape of the MEL changes from slowly increasing to rapidly decreasing. Therefore, the T<sub>1</sub> value can be regulated by varying the current strength and temperature, which further affects the strength of ISC, TQA and TTA, and the luminescence and efficiency of the device can be effectively improved by reducing TQA and ISC. This work is of great significance in understanding the luminescence mechanism of small molecule tandem devices and studying the mechanism for improving their photovoltaic properties.

**Keywords:** tandem organic electroluminescent device, interconnect layer, intersystem crossing, triplet-charge annihilation

**PACS:** 72.80.Le, 71.35.Ji, 76.60.Jx, 78.60.Fi

**DOI:** [10.7498/aps.72.20230973](https://doi.org/10.7498/aps.72.20230973)

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61874016), the Natural Science Foundation of Chongqing, China (Grant Nos. CSTC2020jcyj-msxmX0282, CSTC2021jcyj-msxmX0576), and the Scientific and Technological Research Program of Chongqing Municipal Education Commission, China (Grant No. KJQN202200518).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [utk\\_lili@126.com](mailto:utk_lili@126.com)

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [niulb03@126.com](mailto:niulb03@126.com)



## Alq<sub>3</sub>/HAT-CN叠层电致发光器件的激子调控机制探究

李万娇 关云霞 保希 王成 宋家一 徐爽 彭柯教 陈丽佳 牛连斌

## Exciton regulation mechanism of Alq<sub>3</sub>/HAT-CN tandem electroluminescent devices

Li Wan-Jiao Guan Yun-Xia Bao Xi Wang Cheng Song Jia-Yi Xu Shuang Peng Ke-Ao Chen Li-Jia Niu Lian-Bin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 217201 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230973

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230973>

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>

低效率滚降、发光颜色稳定的磷光白色有机电致发光器件

Highly efficient all-phosphorescent white organic light-emitting diodes with low efficiency roll-off and stable-color by managing triplet excitons in emissive layer

物理学报. 2020, 69(4): 047202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191594>

微腔效应对顶发射串联蓝光有机电致发光器件性能的影响

Influence of microcavity effect on the performance of top emission tandem blue organic light emitting devices

物理学报. 2020, 69(9): 096104 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191576>

Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub> · (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>掺杂聚芴的有机电致发光器件

Research on Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub> · (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> doped polyfluorene organic light-emitting devices

物理学报. 2021, 70(7): 077202 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201444>

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>

零维Sb<sup>3+</sup>掺杂Rb<sub>7</sub>Bi<sub>3</sub>Cl<sub>16</sub>金属卤化物的三重态自陷激子发射

Zero-dimensional Sb<sup>3+</sup> doped Rb<sub>7</sub>Bi<sub>3</sub>Cl<sub>16</sub> metal halides with triplet self-trapped exciton emission

物理学报. 2021, 70(24): 247801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211024>