有机发光掺杂器件中的反常磁效应

邓金秋, 汤仙童, 潘睿亨, 胡叶倩, 朱洪强, 熊祖洪, 陈晓莉*

西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715

* 联系人, E-mail: xlchen@swu.edu.cn

2018-05-02 收稿, 2018-07-20 修回, 2018-07-23 接受, 2018-09-10 网络版发表

国家自然科学基金(11374242)和中央高校基本科研业务费专项(XDJK2017D141)资助

摘要 采用不同浓度的热活化延迟荧光(thermally activated delayed fluorescence, TADF)材料2,3,5,6-四(3,6-二苯基-9-咔唑基)-对苯二腈(2,3,5,6-tetrakis(3,6-diphenylcarbazol-9-yl)-1,4-dicyanobenzene, 4CzTPN-Ph)为掺杂剂, 三(8-羟基喹啉)铝(tris-8-hydroxyquinoline aluminum, Alq₃)为主体材料制备了发光层为Alq₃:x% 4CzTPN-Ph的有机发光二极管器件, 并测量了室温下不同注入电流和不同掺杂浓度, 以及固定某一电流和掺杂浓度在不同温度下器件的磁电致发光(magneto-electroluminescence, MEL)效应和磁电导(magneto-conductance, MC)效应. 实验发现, 在主客体掺杂类型器件中, 与普通掺杂器件减小的磁效应相比, 这种器件具有明显的反常磁效应——即表现出增强的MEL和MC幅值. 以室温下注入电流为150 μ A的实验为例, 发光层为Alq₃:5% 4CzTPN-Ph器件的MEL幅值在磁场为300 mT处达到了10%左右, 大约是参考器件(发光层为CBP:5% 4CzTPN-Ph)的MEL幅值(~0.75%)的13倍, 且该器件对应的MC幅值在磁场为300 mT处达到了6%左右, 大约是此参考器件MC幅值(~0.12%)的50倍. 此外, 这种掺杂器件的MEL和MC明显受到掺杂浓度的调控, 当掺杂浓度达15%左右时, MEL和MC幅值可达到最大值. 在不同温度下, 这种掺杂器件的MEL和MC值均随着温度的降低而减小. 通过分析器件的能级结构和光谱可知, Alq₃:4CzTPN-Ph器件具有主客体分子间特殊的能级排布, 造成客体分子的能级陷阱较弱, 外加磁场抑制三重态激子对电荷的散射作用(TQA)就可产生显著的MEL和MC幅值, 从而得到不同于普通掺杂器件的反常磁效应. 此外, 由于TQA过程受三重态激子浓度与载流子浓度的影响, 掺杂浓度和实验温度也能通过影响三重态激子浓度和载流子浓度来对TQA反应强弱进行调控, 从而有效地调控这种反常磁效应. 本研究工作有助于深入理解基于4CzTPN-Ph发光器件微观机制的演化过程, 并将促进有机发光二极管在磁学器件方面的应用.

关键词 热活化延迟荧光材料, 磁电致发光效应, 磁电导效应, 散射过程, 能级陷阱

有机发光二极管(organic light-emitting diodes, OLEDs)中的磁场效应(magnetic field effects, MFEs)是指在各功能层不包含任何磁性材料的器件中, 外加较小磁场就能改变器件电流强度或发光强度的现象^[1-6], 前者被称为磁电导(magneto-conductance, MC)效应, 后者为磁电致发光(magneto-electroluminescence, MEL)效应. 近年来, 科学界已将有机磁效应作为一种灵敏高效的探测工具, 用于探究OLED中的电荷传

输、激子演变和发光机制等微观过程^[7-9]. 此外, 有机磁效应还可广泛应用于磁开关、磁存储和磁传感等磁性器件方面, 这就要求器件能够对外加磁场产生更加灵敏和显著的响应, 且还需要器件具有较好的稳定性和较高的效率. 为了得到稳定性好、效率高的发光器件, 通常需要对器件进行掺杂处理^[10]. 然而, 本课题组^[11-17]相关实验结果表明在主客体掺杂类型器件中, 掺杂型器件的电流强度和发光强度对外加磁

引用格式: 邓金秋, 汤仙童, 潘睿亨, 等. 有机发光掺杂器件中的反常磁效应. 科学通报, 2018, 63: 2974–2984

Deng J Q, Tang X T, Pan R H, et al. Abnormal magnetic field effects in doped organic light-emitting devices (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 2974–2984, doi: 10.1360/N972018-00434

场的响应并不显著,即这些掺杂器件的MEL和MC幅值相对于未掺杂器件都会大幅度地减弱。例如,在三(8-羟基喹啉)铝(tris-8-hydroxyquinoline aluminum, Alq₃)中掺入4-(二巯基亚甲基)-2-甲基-6-(对二甲氨基苯乙炔基)-4*H*-吡喃(4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4*H*-pyran, DCM)^[11],在*N,N'*-二苯基-*N,N'*-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(*N,N'*-bis-(1-naphthalenyl)-*N,N'*-bis-phenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine, NPB)中掺入DCM^[12],在4,4'-二(9-咔唑)联苯(4,4'-bis(*N*-carbazolyl)-1,1'-biphenyl, CBP)中掺入DCM^[13],在1,3-二-9-咔唑基苯(1,3-di-9-carbazolylbenzene, mCP)中掺入4-(二氰甲烯基)-2-叔丁基-6(1,1,7,7-四甲基久罗尼定基-9-烯基)-4*H*-吡喃(4-(dicyanomethylene)-2-*t*-butyl-6(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4*H*-pyran, DCJTb)^[14]和在CBP中掺入2,3,5,6-四(3,6-二苯基-9-咔唑基)-对苯二腈(2,3,5,6-tetrakis(3,6-diphenylcarbazol-9-yl)-1,4-dicyanobenzene, 4CzTPN-Ph)^[15-17]得到的MEL线型都各不相同,并且MEL的幅值都较小,同时其对应的MC的幅值也不到1%。因此,很有必要寻找一种具有较大磁响应的掺杂器件。

近几年来,Adachi研究组^[18]提出的热活化延迟荧光(thermally activated delayed fluorescence, TADF)材料成为OLED研究的热点。基于TADF材料的器件不断发展和被优化,器件效率也得到了较大幅度提高^[19]。TADF材料具有特殊的分子结构,其分子最高占据轨道(HOMO)和最低未占据轨道(LUMO)的重叠较小,从而形成分子内电荷转移态,并且三重态(³CT)和单重态(¹CT)之间能级差(ΔE_{ST})较小,三重态激子吸收环境热量通过反向系间窜越(reverse intersystem crossing, RISC)转化为单重态激子的过程增强,单重态激子退激发光^[18,20-23],从而可以较好地提高器件的发光效率。因此,TADF材料通常作为客体应用于主客体掺杂型器件,并采用三线态能量较高的材料(如CBP和mCP)作为掺杂主体^[16,24],有效束缚TADF材料中的三线态激子的能量,从而充分利用RISC过程将三线态激子转变成单线态激子,显著增强器件的效率。

本文选用Alq₃作为掺杂主体,TADF材料4CzTPN-Ph作为掺杂客体,制备了器件结构为ITO/PEDOT:PSS/*m*-MTDATA/Alq₃:*x*% 4CzTPN-Ph/BCP/LiF/Al的器件(其中,ITO为铟锡氧化物(indium tin oxide),

PEDOT为聚乙撑二氧噻吩(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)),PSS为聚(苯乙烯磺酸盐)(poly(styrenesulfonate)),*m*-MTDATA为4,4',4''-三[苯基(间甲苯基)氨基]三苯胺(4,4',4''-tris[phenyl(*m*-tolyl)amino]triphenylamine),BCP为(2,9-二甲基-4,7-联苯-1,10-菲罗啉(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-Phenanthroline),LiF为氟化锂(lithium fluoride),并测量了MEL和MC随注入电流、掺杂浓度和实验温度的变化。实验发现:室温条件下,Alq₃:5% 4CzTPN-Ph器件的MEL和MC线型基本不随电流发生变化,并且该器件表现出与普通掺杂器件不同的反常磁效应,即:与普通掺杂器件减弱的磁效应相比,该器件具有增强的MEL和MC幅值。具体来讲,例如当注入电流为150 μ A时,该器件的MEL和MC幅值在磁场为300 mT处分别达到了10%和6%,大约是参考器件(发光层为CBP:5% 4CzTPN-Ph)的MEL幅值(~0.75%)和MC幅值(~0.12%)的13倍和50倍。分析器件的特殊能级排布结构可知,由于Alq₃:*x*% 4CzTPN-Ph器件较弱的能级陷阱作用,外加磁场抑制三重态激子对电荷的散射作用导致增多的载流子容易逃出陷阱,可直接对器件的电流产生贡献,同时还可以通过再复合对器件的发光产生贡献,从而引起器件的MC和MEL相对于普通掺杂器件具有更大的幅值。此外,本文还具体分析了这种反常磁效应随掺杂浓度和温度的变化:随着掺杂浓度增加,MEL和MC的幅值会先增加再减小,其中掺杂浓度在15%左右的器件可以得到最大的MEL和MC幅值,分别为13.4%和9.3%。但是随着掺杂浓度的进一步增大,过高的掺杂浓度会导致三重态激子发生明显的浓度淬灭,从而减弱对电荷的散射作用,导致更高掺杂浓度下MEL和MC幅值减小。另外,由于这种器件具有较好的稳定性,低温条件下依旧可以观测到MEL和MC信号,但由于载流子的迁移率在低温下会降低,使得三重态激子对电荷的散射作用减弱,从而导致MEL和MC幅值均随着温度的降低而减小。Alq₃主体材料中掺入TADF材料4CzTPN-Ph作为客体材料的器件中出现的反常磁响应在文献中还未见报道过。本研究工作对进一步认识掺杂器件的微观机制具有促进作用,同时也将扩展有机发光二极管在光-电-磁相关方面的综合应用。

1 器件制备与测量

本文制备了结构为ITO/PEDOT:PSS/*m*-MTDATA

(60 nm)/Alq₃:x% 4CzTPN-Ph(40 nm)/BCP(60 nm)/LiF/Al的器件(掺杂浓度x%分别为2%, 5%, 10%, 15%, 20%和30%). 其中, *m*-MTDATA为空穴传输层, Alq₃中掺杂4CzTPN-Ph为发光层, BCP为电子传输层, PEDOT:PSS和LiF分别修饰ITO阳极和Al阴极以提高空穴和电子的注入性能. 同时还制备了结构为ITO/PEDOT:PSS/*m*-MTDATA(60 nm)/CBP:5% 4CzTPN-Ph(40 nm)/BCP(60 nm)/LiF/Al的参考器件. 制备器件前先将带有ITO阳极的玻璃基片用去离子水、浓度为4%的Decon 90清洗液进行水浴超声清洗, 并用无尘纸擦拭玻璃基片表面, 再使用无水乙醇和丙酮对其进行脱水处理. 然后采用旋涂的方法将PEDOT:PSS旋涂于玻璃基片上, 并将基片放在温度为120℃的热板上烘烤15 min. 随后, 待温度降到60℃时, 将带有PEDOT:PSS薄膜的基片传入超高真空(~10⁻⁶ Pa)腔体, 采用超高真空有机分子束沉积技术依次在基片上生长其余各有机功能层薄膜以及LiF和Al阴极, 并用已校准的INFICON膜厚监测仪(XTM/2)对有机薄膜的生长速率和厚度进行原位监测. 器件制备好后, 将其安装在处于电磁铁(Lakeshore: EM647)两磁极之间, 温度在18~310 K内可调的闭循环冷却系统(Janis: CCS-350S)的冷头上进行测量, 安装时使器件表面平行于磁场方向. 该系统中Lakeshore 421高斯计用于测量磁场大小; Keithley 2400万用表为器件提供电压并测量电流; 硅光电二极管探头用于测量器件的电致发光强度并由Keithley 2000万用表输出; 器件的光谱由SpectraPro-2300i测得. 整个测量系统均由本实验室编写的Labview软件控制.

2 实验结果及分析

2.1 器件的基本特性

图1为器件结构图、材料分子式、器件归一化光谱和室温下器件的电流-发光-电压特性曲线. 如图1(c)所示, CBP:5% 4CzTPN-Ph器件的光谱只有一个峰位(约为590 nm), 这之前报道的4CzTPN-Ph的发光峰位(577 nm)^[18]基本一致. 然而, Alq₃:5% 4CzTPN-Ph器件的光谱显示有510和590 nm两个峰位, 其中510 nm处的峰位来自主体材料Alq₃, 590 nm处的峰位来自客体材料4CzTPN-Ph. 因此, 从图1(c)中可以看出, CBP:5% 4CzTPN-Ph器件中主体材料的荧光被完全淬灭, 表明器件中主客体间进行了有效的能量转移;

Alq₃:5% 4CzTPN-Ph器件中, 主体材料Alq₃的能量没有完全传递给客体材料, 致使其自身也有一定的发光. 此外, 从器件的电流随电压变化关系的角度来看(图1(d)), Alq₃:5% 4CzTPN-Ph器件的开启电压比CBP:5% 4CzTPN-Ph器件的开启电压大, 这是由于Alq₃:5% 4CzTPN-Ph器件的主体材料和客体材料之间特殊的能级分布结构, 使得载流子不能很好地在掺杂层注入和传输而引起的. 相比于CBP:5% 4CzTPN-Ph器件, Alq₃:5% 4CzTPN-Ph器件的发光强度较弱(如图1(d)插图), 这是由于在CBP:5% 4CzTPN-Ph器件中, CBP的三重态激子能量较高, 能够有效地束缚4CzTPN-Ph中三重态激子能量^[16], 使得4CzTPN-Ph中RISC过程能够高效进行, 导致发光增强; 而在Alq₃:5% 4CzTPN-Ph器件中, Alq₃的三重态激子能量较低, 不能很好地束缚4CzTPN-Ph中三线态激子能量, 器件中存在能量损失, 导致器件的发光要弱一些. 但器件的发光和电流能够对外加磁场产生灵敏显著的响应才是器件是否能够应用于磁开关和磁传感等方面的判断依据. 因此, 虽然该器件的开启电压比参考器件稍大, 发光强度较参考器件要弱一些, 但这对器件在磁学方面的应用没有太大影响.

2.2 室温不同注入电流下器件的磁效应

室温下注入不同电流时Alq₃:5% 4CzTPN-Ph器件和CBP:5% 4CzTPN-Ph参考器件的MEL和MC曲线如图2所示. MEL和MC分别定义为 $MEL = \Delta EL / EL = [EL(B) - EL(0)] \times 100\% / EL(0)$, $MC = \Delta I / I = [I(B) - I(0)] \times 100\% / I(0)$, 即器件发光(*EL*)和电流(*I*)随外加磁场(*B*)发生相对变化的百分比. 从图2(a)和(b)中可以看到, Alq₃:5% 4CzTPN-Ph器件的MEL和MC曲线的线型及幅值基本不随注入电流发生变化, 但总体上却表现为增加的趋势, 且MEL和MC幅值相对于参考器件的MEL和MC幅值(图2(c)和(d))却是非常大. Alq₃:5% 4CzTPN-Ph器件的MEL和MC变化具体表现为: 在低场范围(|*B*|<20 mT)内, MEL和MC均表现为快速上升; 在高场(20 mT<|*B*|<300 mT)范围内, MEL和MC均表现为缓慢上升, 且当磁场增加到300 mT时MEL和MC的幅值分别达到了大约10%和6%, 但并未出现饱和现象. 参考器件(CBP:5% 4CzTPN-Ph器件)的MEL和MC曲线随电流的变化关系则如图2(c)和(d)所示. 参考器件的MEL和MC幅值在高磁场范围内随注入电流的减小而减小, 且其幅值都较小, 其中MEL的幅

图 1 (网络版彩色)器件结构图、材料分子式、器件归一化光谱和室温下器件的电流-发光-电压特性曲线. (a) 器件结构图, 其中掺杂层(doping layer)为 Alq_3 :5% 4CzTPN-Ph和CBP:5% 4CzTPN-Ph; (b) Alq_3 , CBP和4CzTPN-Ph分子结构图; (c) 室温下器件的归一化电致发光光谱图; (d) 室温下器件的电流-电压特性曲线, 插图为器件的发光-电流特性曲线

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of device structure, the chemical structures of materials, the normalized electroluminescence spectra of the devices and the current-luminescent-voltage characteristic curve of the device at room temperature. (a) Schematic diagram of device structure, and the doping layer are the Alq_3 :5% 4CzTPN-Ph or CBP:5% 4CzTPN-Ph; (b) the chemical structures of Alq_3 , CBP and 4CzTPN-Ph molecules; (c) the normalized electroluminescence spectra of the devices at room temperature; (d) the current-voltage characteristic curve of the device, and inset is the luminescent-current characteristic curve of the device

值在注入电流为150 μA 时只有大约0.75%, 对应的MC幅值也只有0.12%左右. 在小场部分, 参考器件MEL的幅值随电流的变化出现了正负转化, MC的值随电流的减小而减小, 表现为负值. 与参考器件相比, Alq_3 :5% 4CzTPN-Ph器件的发光和电流对外加磁场产生了非常灵敏的响应, 比如在磁场为300 mT处, Alq_3 :5% 4CzTPN-Ph器件的MEL和MC幅值分别是参考器件的约13倍和50倍. 下面我们将详细分析这种较大磁响应产生的原因.

据文献[25]报道, 在客体材料能隙小于主体材料能隙的掺杂体系中, 客体分子能有效地形成载流子陷阱(即客体分子能捕获器件中注入的电子和空穴并形成激子). 图3(a)和(b)分别给出了 Alq_3 :5% 4CzTPN-Ph器件和CBP:5% 4CzTPN-Ph器件的能级结构图. 从图3(b)的能级结构图可以看出, 参考器件

中4CzTPN-Ph的LUMO和HOMO能级几乎完全处于CBP的LUMO和HOMO能级之间. 因此在参考器件中由4CzTPN-Ph分子形成的陷阱较强, 电子和空穴能够被大量捕获, 并在4CzTPN-Ph分子中形成激子. 由于主体CBP较高的三重态激子能量能够束缚4CzTPN-Ph的三重态激子能量, RISC过程能够在4CzTPN-Ph中高效率进行^[17], 器件能够产生更强的发光(即 $\text{MEL} = \Delta\text{EL}/\text{EL}$ 中分母变大), 这将直接导致测到的MEL幅值较小(图2(c)). 由于本文主要讨论器件中MEL和MC幅值大小的差异, 因此对参考器件中MEL随电流改变出现的正负转变不作讨论, 具体原因可参考本研究组^[16]已经发表的研究工作. 对于参考器件的MC(图2(d)), 在小磁场范围内随磁场的增加快速减小, 这是典型的RISC线型; 但随磁场的进一步增加, MC的幅值却表现为缓慢增加, 我们认为

图2 室温下实验器件和参考器件的MEL和MC曲线. (a) Alq₃:5% 4CzTPN-Ph器件随电流改变的MEL曲线; (b) Alq₃:5% 4CzTPN-Ph器件随电流改变的MC曲线; (c) CBP:5% 4CzTPN-Ph器件随电流改变的MEL曲线; (d) CBP:5% 4CzTPN-Ph器件随电流改变的MC曲线

Figure 2 The MEL and MC curves of experimental device and contrastive device at room temperature. (a) The current-dependent MEL curves of Alq₃:5% 4CzTPN-Ph device; (b) the current-dependent MC curves of Alq₃:5% 4CzTPN-Ph device; (c) the current-dependent MEL curves of CBP:5% 4CzTPN-Ph device; (d) the current-dependent MC curves of CBP:5% 4CzTPN-Ph device

这是由三重态激子与电荷间的反应,即三重态激子-电荷淬灭(triplet-charge annihilation, TQA)过程引起的.据文献[8,26~28]报道,TQA过程包括解离(dissociation)和散射(scattering)两种通道,如图3(c)所示.其中解离通道是指三重态激子在与电荷作用后发生解离,形成二次载流子,使器件的传导电流增大;散射通道是指三重态激子对电荷进行散射,减缓电荷的迁移,使器件的传导电流减小.但外加磁场会抑制解离和散射这两种过程,分别产生随磁场而减小和增大的MC线型.此外,三重态激子和电荷浓度越大,TQA反应越强.因此,图2(d)中MC高场缓慢增加可归因于三重态激子对电荷的散射作用所引起的,但由于被陷阱捕获的电子和空穴数量几乎相当,形成激子后剩余电荷数量较少,使得三重态激子对电荷的散射作用较弱.并且参考器件的能级陷阱较强,载流子难以摆脱束缚,很难对器件的电流做出贡献,导致了不同注入电流条件下,MC的值虽然增大,但增加的幅值较小.

与参考器件相比,Alq₃:5% 4CzTPN-Ph器件表现出反常的磁效应.图3(d)是Alq₃:5% 4CzTPN-Ph器件中激子演化的微观过程.电子和空穴分别从阴极和阳极注入后,再通过各有机层注入到发光层,并在主体材料中形成电子-空穴对¹PP和³PP.根据自旋统计原理^[27],¹PP和³PP分别占比25%和75%,即¹PP:³PP=1:3.由于库仑力的作用,电子和空穴之间的距离进一步减小,¹PP和³PP将进一步形成单重态激子(singlet exciton, S₁)和三重态激子(triplet exciton, T₁).有机分子中超精细相互作用(hyperfine interaction, HFI)使得¹PP可以通过系间窜越(intersystem crossing, ISC)向³PP转化.由于塞曼分裂,外加较小磁场时,³PP将分裂为³PP₊,³PP₀和³PP₋.而¹PP只能向³PP₀转化,因此¹PP向³PP的转化减弱.磁场抑制ISC过程使得¹PP数量增多,¹PP进一步转化为S₁,S₁浓度增加,使得器件发光增强^[1],表现为在外加较小磁场下快速增加的MEL;同时,由于¹PP较³PP的离子性更强,¹PP还可以解离为自由电子空穴,从而使器件电流增加^[29],表

图 3 (网络版彩色)器件的能级结构, TQA过程和器件激子演化过程示意图. (a) Alq₃:5% 4CzTPN-Ph器件的能级结构示意图; (b) CBP:5% 4CzTPN-Ph器件的能级结构示意图; (c) TQA反应解离通道和散射通道示意图; (d) 器件中激子演化微观过程示意图

Figure 3 (Color online) Energy level structure of devices, schematic diagram of TQA and the microcosmic process of exciton evolution in the device. (a) Energy level structure of the Alq₃:5% 4CzTPN-Ph device; (b) energy level structure of the CBP:5% 4CzTPN-Ph device; (c) schematic diagram of the dissociation channel and scattering channel of the TQA; (d) the schematic diagram of the microcosmic process of exciton evolution in the device

现为在外加较小磁场下快速增大的MC. 而客体材料 4CzTPN-Ph分子中主要发生³CT→¹CT的RISC过程, 从而产生延迟荧光, 使得器件的发光增强, 并且主体材料和客体材料之间存在Förster和Dexter能量转移^[16]. 因此, 如图2(a)和(b)所示的MEL和MC的低场部分($|B| < 20$ mT)快速增大即是来自于磁场抑制Alq₃中的ISC过程使得器件的发光和电流增强. 随着磁场的进一步增大, 高场部分(20 mT $< |B| < 300$ mT) MEL和MC缓慢增加, 不再是磁场调控ISC过程引起的. 文献[30]报道, 器件中进行有效的能量转移及激子态之间进行相互转化的同时也会发生TQA反应. 如图3(a)所示, Alq₃:5% 4CzTPN-Ph器件中4CzTPN-Ph的LUMO和HOMO能级没有完全处于Alq₃的LUMO和HOMO能级之间, 相比之下, 4CzTPN-Ph对空穴的捕获能力相对较弱. 因此, 该器件中由4CzTPN-Ph形成的能级陷阱较弱, 被捕获的载流子很容易摆脱陷阱成为自由的载流子. 由于4CzTPN-Ph对空穴的捕获较弱, 4CzTPN-Ph分子中出现电子较多而空穴较少的不平衡状态, 当形成4CzTPN-Ph分子内¹CT和³CT后,

还会有大量电子剩余, 并且³CT数量是¹CT的3倍, 这就为TQA反应的散射通道提供了有利条件. 由于磁场对TQA散射过程的抑制作用, 并且器件的能级陷阱作用较弱, 被捕获的载流子可以逃出陷阱而成为自由载流子. 逃出陷阱后的载流子首先对器件的电流产生贡献, 使器件的传导电流增加, 即磁场抑制TQA散射过程使得器件的MC增加; 同时逃出陷阱的载流子还可以在器件中发生再复合, 进一步形成激子从而使器件发光增强, 即磁场抑制TQA散射过程使得器件的MEL增加. 因此, 如图2(a)和(b)所示的MEL和MC的高场部分(20 mT $< |B| < 300$ mT)缓慢增加则是由该器件较弱的能级陷阱与磁场抑制TQA反应的散射过程来调控的.

综上所述, Alq₃:5% 4CzTPN-Ph器件出现的较大磁响应可分为两部分, 即磁场抑制的ISC过程和TQA反应散射过程. 其低场部分主要是来自于磁场抑制主体材料中ISC过程, 而在高场部分较大的MEL和MC幅值则主要是由于器件中能级陷阱作用较弱, 磁场抑制TQA反应散射过程, 被捕获的载流子逃出陷

阱从而使器件的传导电流增大,同时逃出陷阱的载流子可以通过再复合从而使器件的发光增强.

2.3 掺杂浓度对Alq₃掺杂4CzTPN-Ph器件磁场效应的影响

室温下当注入电流为100 μ A时, Alq₃掺杂4CzTPN-Ph器件的MEL和MC曲线随浓度变化关系如图4(a)和(b)所示. 从图中可以看出,不同浓度下的MEL和MC具有类似的线型,即随着磁场的增加均表现为:在低磁场范围MEL(或MC)快速增加,高磁场范围MEL(或MC)缓慢增加,只是各浓度对应的幅值不同. 为了进一步定量分析各微观过程随掺杂浓度的变化,我们将MEL和MC的幅值在高磁场范围和低磁场范围的增加程度称为高场效应(high field effect, HFE)和低场效应(low field effect, LFE),并且将MEL和MC的HFE定义为 $MEL_{HFE}=MEL_{(300\text{ mT})}-MEL_{(20\text{ mT})}$ 和 $MC_{HFE}=MC_{(300\text{ mT})}-MC_{(20\text{ mT})}$, LFE定义为 $MEL_{LFE}=MEL_{(20\text{ mT})}-MEL_{(0\text{ mT})}$ 和 $MC_{LFE}=MC_{(20\text{ mT})}-MC_{(0\text{ mT})}$,并得到MEL和MC的高场效应和低场效应分别随掺杂浓度的变化关系,如图4(c)和(d)所示. 总体来看, MEL和MC的HFE和LFE均表现出类似的变化规律:在一定掺杂浓度范围(2%~15%)内,其值随着浓度增大而增加,而后随着浓度的继续增加(15%~30%)而减小. 但从图4(c)和(d)可以看出, MEL和MC的高场效应随掺杂浓度的变化更为明显. 因此下面主要分析MEL和MC的高场效应.

当器件掺杂浓度较低时,器件中三重态激子浓度也随着掺杂浓度的增加而增加,相应的TQA反应

图4 (网络版彩色)室温下不同掺杂浓度的MEL和MC曲线,以及MEL和MC的高场效应和低场效应随掺杂浓度的变化. (a) 不同掺杂浓度器件的MEL曲线; (b) 不同掺杂浓度器件的MC曲线; (c) MEL的高场效应和低场效应随掺杂浓度的变化; (d) MC的高场效应和低场效应随掺杂浓度的变化

Figure 4 (Color online) The MEL and MC curves of different doping concentration devices at room temperature, and the variation of HFE_{MEL} , LFE_{MEL} , HFE_{MC} , and LFE_{MC} with doping concentration. (a) The MEL curves of different doping concentration devices at room temperature; (b) the MC curves of different doping concentration devices at room temperature; (c) the variation of MEL_{HFE} and MEL_{LFE} with doping concentration; (d) the variation of MC_{HFE} and MC_{LFE} with doping concentration

的散射过程强度也随着掺杂浓度的增加而增强,那么磁场对这个过程的抑制作用也将越强.因此,能够逃出陷阱的载流子数量也随着掺杂浓度增加而增多,从而直接使器件的传导电流增加,并且通过再复合形成激子使器件发光增强,表现为 MEL_{HFE} 和 MC_{HFE} 随着掺杂浓度的增加而明显增大.当掺杂浓度继续增加,三重态激子浓度达到最佳值,此时器件的 MEL_{HFE} 和 MC_{HFE} 达到最大值.当掺杂浓度继续增加时, MEL_{HFE} 和 MC_{HFE} 开始减小.这表明,较高掺杂浓度下,器件中三重态激子浓度降低.这是由于较高掺杂浓度情况下出现的激子浓度淬灭引起三重态激子自身损耗而造成的^[31,32].因此器件中TQA反应强度减弱,与前述过程一样,但却表现为 MEL_{HFE} 和 MC_{HFE} 随器件掺杂浓度的进一步增加而减小.因此,掺杂浓度对 $Alq_3:4Cz$ TPN-Ph器件高场效应调控体现在:器件中三重态激子浓度主要受掺杂浓度的影响,

三重态激子浓度的大小直接影响TQA反应的强弱,从而影响器件 MEL_{HFE} 和 MC_{HFE} 对掺杂浓度的依赖关系.

2.4 温度对 $Alq_3:5\%$ 4CzTPN-Ph器件磁响应的影响

为了进一步探究器件温度对磁效应的影响,我们测量了 $Alq_3:5\%$ 4CzTPN-Ph器件的MEL和MC随温度的变化关系,并选取注入电流为100 μA 时器件的测量结果进行讨论,如图5所示.对于器件中三重态激子,由于在低温下受热声子淬灭的几率减小,其寿命也得到延长,从而低温下三重态激子的浓度较高^[12].在此基础上,结合前述分析,降温实验中得到MEL和MC幅值也应该增大.但如图5(a)和(b)所示,器件的MEL和MC幅值反而表现为随温度的降低而减小,尤其是高场部分下降最为明显.因此我们推

图 5 (网络版彩色)注入电流 100 μA 时 $Alq_3:5\%$ 4CzTPN-Ph器件的MEL和MC随温度的变化,不同温度下器件的归一化光谱和不同温度下器件的电流-电压特性曲线. (a) MEL随温度的变化; (b) MC随温度的变化; (c) 器件不同温度下的归一化光谱; (d) 器件在不同温度下的电流-电压特性曲线

Figure 5 (Color online) The temperature-dependent MEL and MC curves of $Alq_3:5\%$ 4CzTPN-Ph device at 100 μA , normalized electroluminescence spectra of device at different temperatures, and current-voltage characteristic curves of device at different temperatures. (a) The temperature-dependent MEL curves; (b) the temperature-dependent MC curves; (c) normalized electroluminescence spectra of device at different temperatures; (d) current-voltage characteristic curves of device at different temperatures

测: 随温度的降低, Alq_3 :5% 4CzTPN-Ph器件中影响高磁场部分的TQA反应可能相对减弱. 为此我们测量了器件的归一化光谱随温度的变化关系和不同温度下电流随电压的变化关系. 如图5(c)所示, 对器件在不同温度下的归一化光谱进行观察, 肩峰(~510 nm)随着温度的降低而增强, 即 Alq_3 对器件发光的贡献增强, 这表明温度降低不利于主体材料向客体材料的能量转移. 如图5(d)所示, 器件的开启电压随温度的降低而增大, 表明温度降低后, 器件中载流子的迁移率减弱, 注入到器件中的载流子浓度也较低. 因此, 虽然降温后三重态激子寿命得到延长, 浓度相对增加, 但由于低温下载流子的迁移率降低, 使得载流子浓度也较低, 因此器件中电荷被三重态激子散射的几率也随之降低, 磁场对TQA反应的抑制作用也会随之减弱. 同时, 通过磁场抑制散射过程使器件电流增加和载流子再复合使器件发光增强的强度也会减弱, 即器件的MC和MEL随温度的降低而减小.

3 结论

本文通过将TADF材料4CzTPN-Ph作为掺杂客体

掺入主体 Alq_3 材料中(即 Alq_3 :x% 4CzTPN-Ph器件), 得到了与普通掺杂器件(如参考器件CBP:5% 4CzTPN-Ph)的磁效应不同的反常磁效应. 分析发现, Alq_3 :4CzTPN-Ph器件在低场部分主要来自于磁场抑制的ISC过程, 而高场部分主要是来自于磁场抑制的TQA反应散射过程与该器件较弱的能级陷阱. 较弱能级陷阱作用下, 外加磁场抑制TQA的散射过程而导致载流子容易逃出陷阱, 直接使器件的电流增大, 并在迁移过程中通过再复合使器件的发光增强, 而引起器件的MEL和MC相对于普通掺杂器件表现出更大的幅值. 当器件掺杂浓度改变时, 器件中三重态激子浓度也将受到掺杂浓度的影响, 而三重态激子浓度的高低直接影响TQA反应的强弱, 从而影响器件 MEL_{HFE} 和 MC_{HFE} 对掺杂浓度的依赖关系. 温度则主要通过影响器件中载流子的浓度来调控器件中TQA反应的强弱, 从而影响器件的MEL和MC的值随温度降低而减小. 在 Alq_3 :4CzTPN-Ph掺杂器件中得到不同于普通掺杂器件的反常磁效应, 不仅有利于深化对4CzTPN-Ph掺杂器件微观机制的认识, 同时也能促进有机发光二极管的发展和应用.

参考文献

- Kalinowski J, Cocchi M, Virgili D, et al. Magnetic field effects on emission and current in Alq_3 -based electroluminescent diodes. *Chem Phys Lett*, 2003, 380: 710–715
- Obolda A, Peng Q, He C, et al. Triplet-polaron-interaction-induced upconversion from triplet to singlet: A possible way to obtain highly efficient OLEDs. *Adv Mater*, 2016, 28: 4740–4746
- Gillin W P, Zhang S, Rolfe N J, et al. Determining the influence of excited states on current transport in organic light emitting diodes using magnetic field perturbation. *Phys Rev B*, 2010, 82: 195208
- Clarke R H, Connors R E, Keegan J. Magnetic field effect on the low temperature triplet state population of an organic molecule. *J Chem Phys*, 1977, 66: 358–359
- Davis A H, Bussmann K. Large magnetic field effects in organic light emitting diodes based on tris(8-hydroxyquinoline aluminum) (Alq_3)/N,N'-Di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine (NPB) bilayers. *J Vac Sci Tech A*, 2004, 22: 1885–1891
- Kalinowski J, Cocchi M, Virgili D, et al. Magnetic field effects on organic electrophosphorescence. *Phys Rev B*, 2004, 70: 205303
- Hu B, Yan L, Shao M. Magnetic-field effects in organic semiconducting materials and devices. *Adv Mater*, 2009, 21: 1500–1516
- Desai P, Shakya P, Kreouzis T, et al. The role of magnetic fields on the transport and efficiency of aluminum tris(8-hydroxyquinoline) based organic light emitting diodes. *J Appl Phys*, 2007, 102: 073710
- Bloom F L, Wagemans W, Kemerink M, et al. Correspondence of the sign change in organic magnetoresistance with the onset of bipolar charge transport. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 263302
- Tang C W, vanSlyke S A, Chen C H. Electroluminescence of doped organic thin films. *J Appl Phys*, 1989, 65: 3610–3616
- Wang C M, Lei Y L, Zhang Q M, et al. Influence of excitation recombination zone movement with the changing temperature on the magnetic field effect in OLED (in Chinese). *Sci Sin Phys Mech Astron*, 2013, 43: 732–738 [王春梅, 雷衍连, 张巧明, 等. 激子复合区随温度移动对 OLED 磁效应的影响. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2013, 43: 732–738]
- Zhang Q M, Chen P, Lei Y L, et al. Influence of BCP hole blocking layer on magnetoconductance effect in dye doped organic light emitting diodes (in Chinese). *Sci Sin Phys Mech Astron*, 2010, 40: 1507–1513 [张巧明, 陈平, 雷衍连, 等. 空穴阻挡层 BCP 对掺杂型有机发光二极管中磁电导效应的影响. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2010, 40: 1507–1513]

- 13 Liu D Y, Chen L X, Xiang J, et al. Triplet induced competition between scattering and dissociation process in exciton-charge reaction (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2017, 62: 3885–3893 [刘冬玉, 陈历相, 向杰, 等. 三重态激子浓度对激子-电荷反应中散射和解离过程的调控. *科学通报*, 2017, 62: 3885–3893]
- 14 Zou Y, Jia W Y, Chen Q S, et al. The influence of doping concentration and temperature on magnetic field effect of delayed fluorescence in organic light-emitting diode (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2016, 61: 1679–1686 [邹越, 贾伟尧, 陈秋松, 等. 掺杂浓度和温度对有机延迟荧光磁效应的影响. *科学通报*, 2016, 61: 1679–1686]
- 15 Pan R H, Tang X T, Deng J Q, et al. Investigation of micro-mechanism in thermally activated delayed fluorescence quantum well devices by utilizing organic magnetic effects (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2018, 48, doi: 10.1360/N092017-00289 [潘睿亨, 汤仙童, 邓金秋, 等. 利用有机磁效应研究热活化延迟荧光量子阱器件中的微观机制. *中国科学: 技术科学*, 2018, 48, doi: 10.1360/N092017-00289]
- 16 Deng J Q, Jia W Y, Chen Y B, et al. Guest concentration, bias current, and temperature-dependent sign inversion of magneto-electroluminescence in thermally activated delayed fluorescence devices. *Sci Rep*, 2017, 7: 44396
- 17 Deng J Q, Jia W Y, Chen Y B, et al. The magnetic field effects of electroluminescence in thermally activated delayed fluorescence devices (in Chinese). *Sci Sin Phys Mech Astron*, 2016, 46: 087011 [邓军权, 贾伟尧, 陈颖冰, 等. 热活化延迟荧光器件中的发光磁效应. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2016, 46: 087011]
- 18 Uoyama H, Goushi K, Shizu K, et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, 2012, 492: 234–240
- 19 Li C S, Ren Z J, Yan S K. Thermally activated delayed fluorescence materials in OLEDs devices: Design, synthesis and applications (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 2989–3004 [李晨森, 任忠杰, 闫寿科. 热活性延迟荧光材料的设计合成及其在有机发光二极管上的应用. *科学通报*, 2015, 60: 2989–3004]
- 20 Li J, Nakagawa T, MacDonald J, et al. Highly efficient organic light-emitting diode based on a hidden thermally activated delayed fluorescence channel in a heptazine derivative. *Adv Mater*, 2013, 25: 3319–3323
- 21 Wu S, Aonuma M, Zhang Q, et al. High-efficiency deep-blue organic light-emitting diodes based on a thermally activated delayed fluorescence emitter. *J Mater Chem C*, 2013, 2: 421–424
- 22 Lee S Y, Yasuda T, Yang Y S, et al. Luminous butterflies: Efficient exciton harvesting by benzophenone derivatives for full-color delayed fluorescence oleds. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 6402–6406
- 23 Im Y, Lee J Y. Above 20% external quantum efficiency in thermally activated delayed fluorescence device using furodipyridine-type host materials. *Chem Mater*, 2014, 26: 1413–1419
- 24 Sato K, Shizu K, Yoshimura K, et al. Organic luminescent molecule with energetically equivalent singlet and triplet excited states for organic light-emitting diodes. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 247401
- 25 Luo Y C, Aziz H, Klenkler R, et al. Temperature dependence of photoluminescence efficiency in doped and blended organic thin films. *Chem Phys Lett*, 2008, 458: 319–322
- 26 Doubleday C, Turro N J, Wang J F. Dynamics of flexible triplet biradicals. *Acc Chem Res*, 1989, 22: 199–205
- 27 Desai P, Shakya P, Kreouzis T, et al. Magnetoresistance and efficiency measurements of Alq₃-based OLEDs. *Phys Rev B*, 2007, 75, 094423
- 28 Hu B, Wu Y. Tuning magnetoresistance between positive and negative values in organic semiconductors. *Nat Mater*, 2007, 6: 985–991
- 29 Wohlgenannt M, Vardeny Z V. Spin-dependent exciton formation rates in π -conjugated materials. *J Phys Condens Matter*, 2003, 15: R83–R107
- 30 Chen Y B, Yuan D, Xiang J, et al. Analysis of triplet dissociation and electron scattering in the rubrene-based devices by utilizing magneto-conductance (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2016, 46: 61–67 [陈颖冰, 袁德, 向杰, 等. 利用有机磁电导分析 Rubrene 发光器件中三重态激子解离和电子散射过程. *中国科学: 技术科学*, 2016, 46: 61–67]
- 31 Bruno A, Mauro A, Nenna G, et al. Insights on photophysical proprieties of DCM dye in PVK host matrix. *Polym Compos*, 2013, 34: 1500–1505
- 32 Feng S W, Shih M C, Huang C J, et al. Impacts of dopant concentration on the carrier transport and recombination dynamics in organic light emitting diodes. *Thin Solid Films*, 2009, 517: 2719–2723

Summary for “有机发光掺杂器件中的反常磁效应”

Abnormal magnetic field effects in doped organic light-emitting devices

Jinqiu Deng, Xiantong Tang, Ruiheng Pan, Yeqian Hu, Hongqiang Zhu, Zuhong Xiong & Xiaoli Chen*

School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China

* Corresponding author, E-mail: xlchen@swu.edu.cn

Organic magnetic field effects (OMFEs), which primarily includes magneto-electroluminescence (MEL) and magneto-conductance (MC), is a non-contact, non-destructive and sensitive tool for probing the mechanisms that occur within in organic light-emitting diodes (OLEDs). Not only OMFEs can be used to detect charge transport, exciton evolution and luminescence mechanisms in OLEDs, and can also be used in magnetic devices, including magnetic switches, magnetic storage and magnetic sensors, etc. Stable magnetic devices are usually required for practical applications. There is a wealth of research that shows that doped devices exhibit improved stability when compared with non-doped devices, however, they always show weaker OMFEs responses. Therefore, it is important to achieve strong OMFEs responses from stable, doped devices. In this work, we have fabricated OLEDs using the thermally activated delayed fluorescence (TADF) material 2,3,5,6-tetrakis(3,6-diphenyl-carbazol-9-yl)-1,4-dicyanobenzene (4CzTPN-Ph) of different doping concentration as the dopant, and either tris-8-hydroxyquinoline aluminum (Alq_3) and 4,4'-*N,N'*-dicarbazole-biphenyl (CBP) as the host materials. The light-emitting layer in these OLEDs was $\text{Alq}_3:x\%$ 4CzTPN-Ph (studied devices) or CBP:5% 4CzTPN-Ph (reference device). The MEL and MC curves from these devices were measured with different injection currents and doping concentrations at room temperature, and with varying temperatures at a constant injection current and doping concentration. Compared with the reduced OMFEs observed from the reference device, the studied devices exhibited increased amplitudes in their MEL and MC responses. For example, at an injection current of 150 μA at room temperature, the amplitude of the MEL from the studied device reached $\sim 10\%$ when exposed to a magnetic field of 300 mT, which was approximately 13 times larger than that observed from the reference device ($\sim 0.75\%$). The corresponding amplitude from the MC from the studied device was $\sim 6\%$ at 300 mT, which was approximately 50 times larger than that observed from the reference device ($\sim 0.12\%$). In addition, the MEL and MC responses from the studied devices were determined by the doping concentration. At a doping concentration of approximately 15%, the MEL and MC values from the studied devices at 300 mT reached maximum values of 13.4% and 9.3%, respectively. Both MEL and MC values from the studied device reduced with decreasing temperatures. Analysis of the energy levels and optical spectra from these studied devices indicated that the special energy level arrangement between the guest and host molecules resulted in a weak energy level trap. The external magnetic field suppressed the scattering of charges by triplet excitons, a channel for triplet-charge annihilation (TQA), which generated significant MEL and MC responses. Therefore, OMFEs that were stronger than those from the reference device were obtained. In addition, since TQA is affected by the concentration and mobility of triplet excitons and carriers, the doping concentration and working temperature can also mediate TQA by modifying the concentration and mobility of triplet excitons and carriers, which eventually affects the OMFEs. This work gives insight into the mechanisms that occur within 4CzTPN-Ph-based light-emitting diodes, and also importantly promotes practical applications of magnetic organic light-emitting diodes.

thermally activated delayed fluorescence materials, magneto-electroluminescence effects, magneto-conductance effects, scattering process, energy level trap

doi: 10.1360/N972018-00434