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

潘睿亨, 汤仙童, 邓金秋, 胡叶倩, 熊祖洪, 陈晓莉*

西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715

* E-mail: xlchen@swu.edu.cn

收稿日期: 2017-08-26; 接受日期: 2017-12-12; 网络版发表日期: 2018-03-13

国家自然科学基金(批准号: 11374242)和中央高校基本科研业务费专项资金(编号: XDJK2017D141)资助项目

摘要 采用具有反向系间窜越(reverse intersystem crossing, RISC)特性的热活化延迟荧光(thermally activated delayed fluorescence, TADF)材料制备了量子阱有机发光二极管, 测量了器件的磁电导(magneto-conductance, MC)和磁电致发光(magneto-electroluminescence, MEL), 由此还可得到器件效率的磁效应($M\eta$), 并利用这些磁效应特征曲线来研究器件中的微观过程. 实验发现: 室温下, 尽管无量子阱参考器件的MC表现出RISC特性和载流子对三重态激子的解离机制, 但量子阱器件的MC则只表现出三重态激子对载流子的散射机制; 而且, 无量子阱参考器件的MEL和 $M\eta$ 都表现出了系间窜越(ISC)和三重态激子对的湮灭(TTA)的过程, 但量子阱器件的MEL则表现出ISC和三重态激子对载流子的散射机制, 且其 $M\eta$ 只表现出了ISC属性. 随着温度从室温降至20 K, 量子阱器件和参考器件的ISC都增强, 但量子阱器件在20 K还出现了TTA过程, 而参考器件的TTA则在100 K后消失. 我们提出根据量子阱器件和无量子阱器件的结构特性以及温度对Förster能量转移和三重态激子的浓度与寿命的影响可以较好地解释这些实验现象. 显然, 研究量子阱器件的磁效应, 不仅为发光器件提供设计思路, 同时还可加深对有机磁效应的认识.

关键词 热活化延迟荧光, 量子阱, 电致发光, 磁效应

1 引言

有机发光二极管(organic light-emitting diodes, OLEDs)因具有质量轻、厚度薄、效率高和主动发光, 以及在平板显示器、柔性显示和照明等方面的重要应用, 被认为将是下一代显示器件的主流^[1-3]. 目前, 通过新型材料合成技术提高OLEDs的外量子效率仍是科

学界的一个主要任务^[4]. 最近文献报道的热活化延迟荧光(thermally activated delayed fluorescence, TADF)材料, 其特点是分子最高占据轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)和最低未占据轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)电子云部分交叠, 所形成的单重态与三重态激子之间的能级差(ΔE_{ST})较小^[5-7], 三重态激子可吸收环境热量通过反向系间窜越

引用格式: 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: 745-754
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: 745-754, doi: [10.1360/N092017-00289](https://doi.org/10.1360/N092017-00289)

(reverse inter-system crossing, RISC)过程向上翻转为单重态激子^[8], 在理论上可实现外量子效率为100%的TADF-OLEDs^[9], 从而成为当前的一个热点研究.

在制备TADF-OLEDs时, TADF材料作为客体一般都是以百分之几的浓度掺杂在三重态激子能级较高的磷光主体材料如4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl(CBP)中^[10], 但掺杂过程中涉及对主、客体材料浓度的精确控制从而对制样设备提出更高的技术要求, 以及客体材料在主体材料中容易聚集等不利因素^[11], 这在一定程度上限制了TADF-OLEDs在商业上的大规模应用, 因而未掺杂(non-doped)的量子阱OLED和TADF-OLED器件引起了人们的关注. 2013年Zhao等人^[12]报道了发光层是超薄(ultra-thin)未掺杂的发射蓝光、绿光、橙光和红光OLEDs, 器件外量子效率(EQE)分别高达17.1%, 20.9%, 17.3%和19.2%. 2012年Yang等人^[13]报道了多个量子阱(multi-quantum wells)磷光OLEDs, 其EQE、电流效率(CE)和功率效率(PE)分别为20.31%, 40.31 cd/A和30.14 lm/W. 2016年Meng等人^[14]制备了超薄发光层未掺杂量子阱TADF-OLEDs, 在量子阱个数为7时, 器件的EQE, CE和PE分别为22.6%, 69 cd/A和50 lm/W. 由此可见, 未掺杂的量子阱TADF-OLEDs的发光效率较高, 因此有必要研究这种量子阱器件中的微观过程, 使其具有更好的实际应用前景.

近年来的研究表明, 在不包含任何磁性功能层的常规OLEDs中, 在室温 and 较小磁场下可呈现出较大的有机磁效应(OMFEs)^[15], 它包括磁电致发光(magneto-electroluminescence, MEL)和磁电导(magneto-conductance, MC), 也就是外加磁场可用来改变OLEDs的发光强度和器件的电流大小. 而且, OMFEs还可作为一种对器件无接触和无损伤的强有力探测工具, 揭示OLEDs中的诸多微观过程^[16,17], 包括极化子对(polaron pair)的系间窜越ISC和RISC、三重态激子对的湮灭(triplet fusion, TTA)、单重态激子的分裂(singlet fission, STT)以及三重态激子与电荷的反应(TQA)等, 这是因为这些微观机制在MEL或MC曲线中有各自的指纹特征线型^[10]. 因此, 本工作采用OMFEs来研究量子阱TADF-OLEDs中载流子和多种激发态的微观过程.

我们分别制备了7个量子阱的TADF-OLEDs和无量子阱结构的参考器件, 并测量它们的MEL和MC, 由此得到器件效率的磁效应($M\eta$). 实验发现: 室温下, 量

子阱器件的MC只表现出三重态激子对自由电荷的散射机制, 无量子阱参考器件的MC则表现出RISC特性和自由电荷对三重态激子的解离机制; 无量子阱参考器件的MEL和 $M\eta$ 都表现出ISC和三重态激子对的湮灭(TTA)过程, 而量子阱器件的MEL并未出现RISC的特征线型, 而是系间窜越(ISC)的特征线型和三重态激子对自由电荷的散射机制, 且其 $M\eta$ 只表现出ISC属性. 随着温度的降低, 量子阱与无量子阱器件的MEL对温度的依赖程度不相同: 量子阱器件的MEL曲线在室温300 K降至100 K的过程中, 高场部分表现为上升趋势, 但在20 K时却变为下降趋势; 无量子阱器件在300 K降到200 K时, MEL高场部分为下降趋势, 但在100 K到20 K时曲线则转变为上升趋势; 且在整个降温过程中, 量子阱器件和参考器件的MEL都反映出ISC过程增强, 这与常规OLEDs中ISC随温度的变化规律相反^[18]. 基于上述两种器件的磁效应现象, 我们将通过相关的实验数据对其产生的原因进行讨论, 以此加深有机半导体器件中多种自旋组态相互作用的理解.

2 器件的制备与测量

本文首先制备了以2,3,5,6-tetrakis(3,6-diphenylcarbazol-9-yl)-1,4-dicyanobenzene(4CzTPN-Ph)为发光层的量子阱器件, 结构为Indium tin oxide (ITO)/poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) (45 nm)/4,4',4"-tris(N-3-methylphenyl-N-phenylamino)triphenylamine (*m*-MTDATA) (40 nm)/[CBP (3.75 nm)/4CzTPN-Ph (0.5 nm)]7/CBP (3.75 nm)/4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (Bphen) (50 nm)/LiF (1 nm)/Al (120 nm)(器件1, QWs=7), 器件结构和能级如图1(a)所示. 其中PEDOT:PSS和*m*-MTDATA分别作为空穴注入层和空穴传输层; CBP为磷光主体材料, 具有较高的三重态激子能量, 可以束缚客体的三重态激子; 4CzTPN-Ph作为超薄TADF材料; Bphen为电子传输层, LiF用来提高电子的注入效率, ITO和Al分别为器件的阳极和阴极. 为了与量子阱器件对比, 将所有阱的厚度叠加起来, 单独生长一层TADF材料有机薄膜, 其中CBP总厚度为器件1中8层厚度之和, 以此制备的无量子阱参考器件为ITO/PEDOT:PSS (45 nm)/*m*-MTDATA(40 nm)/CBP (30 nm)/4CzTPN-Ph (3.5 nm)/Bphen (50 nm)/LiF (1 nm)/Al (120 nm)(即器件2), 其结

构如图1(b)所示. 带有ITO阳极的玻璃衬底直接从商业公司购买. 在沉积有机功能层之前, 依次使用清洗液(decon 90, 浓度4%, 水浴温度60℃)、去离子水对玻璃基片反复超声清洗, 之后再用无水乙醇、丙酮脱水. 随后将PEDOT:PSS水溶液旋涂于ITO阳极面上, 再将衬底放入真空恒温箱120℃下烘烤10 min并退火. 最后传入高真空(约10~5 Pa)有机分子束沉积系统, 采用有机分子束外延法生长有机层, 生长速率控制在0.01~0.05 nm/s范围内. Al阴极采用热阻蒸发方法制备(真空度约为10~5 Pa), 金属电极的生长速率控制在0.1~0.3 nm/s范围内, 且均通过金属掩模板方法生长在有机薄膜上. 生长速率及膜厚使用INFICON公司的膜厚仪(XTM/2)进行原位监测.

器件的测试是在闭循环冷却系统(Janis:CCS-350 S)里进行, 其温度在20~300 K范围内可调, 并将其冷头放入电磁铁(lakeshore:EM647)的两个磁极之间, 样品表面平行于外磁场, 即器件表面的法线垂直于磁场. 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、Keithley2400万用表进行控制, 其中Keithley2400为器件提供偏压, 同时可读出流过器件的

电流; 器件的电致发光强度由硅光电探测器测得并通过Keithley2000读取, 磁场大小可由Lakeshore421高斯计测出. 磁效应测量过程中器件均处于恒压偏置状态.

3 结果与分析

3.1 量子阱有机发光器件设计原理

4CzTPN-Ph是由咔唑基取代对苯二腈反应生成, 咔唑基具有较强的给电子能力, 苯二腈具有较强的得电子能力^[10,19]; 另外, Deng^[20]和Chen等人^[21]利用基于密度泛函理论(density functional theory, DFT)的DMOl³方法计算出4CzTPN-Ph分子能级轨道和最优化的几何轨道^[10,22], 发现其LUMO轨道主要分布在对苯二腈上, 而HOMO轨道主要分布在咔唑基上, 导致LUMO和HOMO轨道电子云部分交叠, 因此, 会形成分子内电荷转移态(charge-transfer states, CTs), 且单重态(CT)₁与三重态(CT)₃能级非常接近, 从而有利于发生RISC过程^[23]. 在本文中, 4CzTPN-Ph($\Delta E_{ST} < 0.1$ eV)在量子阱器件中作为阱, 其每一层的厚度为0.5 nm, 属于超薄型; CBP则为势垒, 且其三重态能级(~2.56 eV)要比

图1 (网络版彩图)(a)和(b)分别为量子阱器件1和参考器件2的能级结构示意图; (c) 室温下, 器件1, 2的发光强度随电流变化, 其中插图为二者的EL谱; (d) ISC, RISC和TTA过程的特征磁效应曲线

4CzTPN-Ph(~ 2.0 eV)的三重态能级高^[10]。同时,如图1(a)所示,CBP分子的LUMO能级与4CzTPN-Ph的LUMO能级间存在较高势垒(0.9 eV),其HOMO间也存在较高势垒(0.6 eV),这样就能抑制4CzTPN-Ph中的三重态能量回传给CBP,有效地将电荷与激子束缚在量子阱中,让每一层4CzTPN-Ph发光。从图1(c)中得到,室温下当注入电流为200 μ A时,量子阱器件1的发光亮度大约是无量子阱器件2的4倍。由它们的EL光谱可以看出:器件1和2的EL谱有且仅有一个峰位,大约为590 nm,这就表明两种器件均来自4CzTPN-Ph发光,这与Adachi课题组利用PL谱测得4CzTPN-Ph发光峰位(577 nm)相接近^[19]。分析器件1发现,适当多的量子阱结构不但可以减小4CzTPN-Ph分子之间发光的淬灭,而且器件内部激子间的能量传输更有效。但是量子阱个数达到一定程度后继续增加反而会使得CBP厚度减小,4CzTPN-Ph浓度增加,使阱与阱之间的相互作用增强,对整个量子阱器件的发光不利^[14]。从器件2的光谱来看,其发光峰位相对于器件1而言略有红移,这是由于器件2中4CzTPN-Ph浓度增加所引起^[10]。4CzTPN-Ph分子的聚集,其中三重态激子间容易发生湮灭,使得三

重态激子通过RISC过程转化为单重态激子的数量减少,发光强度减弱。因此相比较而言,量子阱器件的优越性明显。为了分析量子阱器件中激发态间的能量转移与演化过程,本文利用磁效应作为强有力工具来探索这些微观变化,这是因为多种微观机制在外加磁场中都有各自的指纹式响应,如图1(d)中ISC^[10],RISC^[10]和TTA^[24]线型。

3.2 室温下不同偏压的磁效应

室温下,图2所示为量子阱器件1和参考器件2在注入不同电流条件下的磁效应,分别为磁电导效应(MC)和磁电致发光效应(MEL)。它们的定义为: $MC = \Delta I / I = [I(B) - I(0)] / I(0) \times 100\%$, 其中, $I(B)$ 和 $I(0)$ 分别是有、无磁场时流过器件的电流; $MEL = \Delta EL / EL = [EL(B) - EL(0)] / EL(0) \times 100\%$, 其中 $EL(B)$ 和 $EL(0)$ 分别是有、无磁场时器件的电致发光强度。由图2(a)观察得到,量子阱器件1的MC曲线是随磁场的增大而上升,说明流过器件中的电流随磁场的增大而增加。这与文献[25]报道三重态激子-电荷湮灭(triplet-charge annihilation, TQA)散射过程的磁电导效应曲线一致。然而如图2(b)所示,

图2 (网络版彩图)室温下,量子阱器件1((a), (c), (e))和参考器件2((b), (d), (f))在注入不同电流下的MEL, MC, Mn

无量子阱器件的MC表现出RISC特性和载流子对三重态激子的解离机制。通过对比发现,在 $B=300\text{ mT}$ 处,注入电流从 $200\text{ }\mu\text{A}$ 降至 $50\text{ }\mu\text{A}$ 的过程中,器件1的MC幅值从 0.4% 增加到 0.7% ,器件2则从 -0.4% 减小到 -0.5% ,这就说明外加偏压对两种器件的传导电流的影响互不相同,进而反映出二者内部机制的差异性。图2(c)和(d)分别为两者的MEL曲线。很明显量子阱器件的MEL并未表现出RISC的特征线型,而是低场下的ISC过程与高场下三重态激子对载流子的散射过程的结合。由于量子阱中易于形成激子,器件发光增强^[14]。总体上,MEL随磁场的增加而增加。原因是低磁场抑制了ISC过程,而这种抑制作用在高磁场部分达到饱和^[10]。从图2(d)发现,无量子阱器件的MEL在低场是快速上升,而后在高场快速下降,这是系间窜越(ISC)和三重态激子对的湮灭(TTA)过程所引起。综上所述,在低场($<30\text{ mT}$)范围内,这两种器件的MEL曲线都表现出ISC属性,但在高场($>30\text{ mT}$)范围,二者曲线变化不一致。

在本研究工作中, 通过设计不同的器件结构, 以此研究量子阱器件中激子态间的微观演化和能量转移过程, 如图3所示. 当器件两端注入电流时, 会有大量的电子和空穴在各有机层内不断地输运, 当它们靠近到一定程度后会以 K_F 的速率形成分子间的电子-空穴对(又称极化子对, polaron pairs). 根据自旋统计原理, 包含25%的单重态极化子对(^1PP)和75%的三重态极化子对(^3PP)^[26]. 大部分极化子对中的电子和空穴由于库伦吸引作用, 将分别以 K_S 和 K_T 的速率生成单重态激子(sing-

let exciton, S_1)和三重态激子(triplet exciton, T_1). 有机分子中氢的核自旋与电子或空穴的自旋间的超精细相互作用(hyperfine interaction, HFI)使得 ^1PP 与 ^3PP 间可通过系间窜越(ISC)而发生转化. 当施加外加磁场时, 由于Zeeman作用 ^3PP 将分裂为 $^3PP_+$, $^3PP_0$ 和 $^3PP_-$, 使得 ^1PP 向 ^3PP 的转化减弱, 即磁场会抑制ISC过程, 从而 ^1PP 与 S_1 的浓度增加, 发光增强^[27]; 随着外加磁场强度超过超精细耦合强度后, 发光将很快趋于饱和, MEL不再随磁场变化. 如图3所示, CBP分子内会形成极化子对(^1PP , ^3PP)和激子(S_1 , T_1), 4CzTPN-Ph内形成(CT)₁和(CT)₃. 且一般而言, 在TADF-OLED中, 会有Förster和Dexter能量转移共存^[10]. Förster能量转移是单重激发态间通过电偶极子对的相互作用进行, 在较低TADF浓度的器件中起主要调控作用; Dexter能量转移则是发生在较高TADF浓度的器件中, 通过三重激发态间电子交换过程进行^[4,10]. 因而, 在量子阱器件中, 主要发生 S_1 到(CT)₁的Förster能量转移过程, 在外加磁场作用下表现为正的MEL曲线; 无量子阱器件中以 T_1 到(CT)₃的Dexter能量转移为主, 同时, (CT)₃可以通过RISC作用转化成(CT)₁, 发射延迟荧光. 在激子态间进行能量转移时还会有TQA过程发生^[25,28], 即三重态激子(T激子)在扩散过程中将与自由电荷(Q)碰撞形成一个短暂的结合态($T \cdots Q$). 并演化产生两种结果: (1) 自由电荷使T激子解离, 形成二次载流子, 增大流过器件的电流(即解离过程); (2) T激子对自由电荷造成散射, 降低了自由电荷的迁移率, 导致器件传导电流减小(即散射过程). 但是外加磁场对这两种过程均表现出抑制作用,

图 3 (网络版彩图)量子阱器件中的能量转移过程以及TOA作用的两种通道

从而改变器件的传导电流, 产生磁电导效应. 对于TQA解离过程, 外磁场将抑制二次载流子的产生, 器件表现出负的MC; 对于TQA散射过程, 外磁场减弱自由电荷受到的散射作用, 迁移率变大, 器件电流增加, 产生正的MC. 这两种反应过程如图3所示.

对于量子阱器件而言, 两极不断注入载流子, 发光区的电子和空穴将增多, 三重态激子与自由电荷的浓度都增加, 有利于TQA过程的发生. 根据图2(a)可得, 在注入不同的电流条件下, MC曲线都为正, 分析这是由TQA散射过程而导致. 但是, 该过程中空穴与电子会分别被散射在与器件两极相反的4CzTPN-Ph阱内壁上, 形成阱内建电场, 方向与器件原电场方向相反^[29]. 外加偏压增大时, 自由电荷数量增多, 散射过程增强, 阱内建电场增强, 导致器件外部两端的载流子不易注入. 器件内的传导电流减小, MC曲线随磁场增加上升幅值较小. 相反, 当电流减小时, 量子阱势垒界面处积累的载流子数量减少, 内建电场强度减小, 器件外部载流子易于注入, 传导电流越大, MC曲线幅值较大. 因此, 量子阱器件的MC曲线反映出磁场影响TQA散射过程与内建电场共同作用的结果. 但在无量子阱器件中, 如图2(b)所示, 4CzTPN-Ph浓度增加, 注入电流越大, CBP中三重态激子数目增多, 激发态间以Dexter能量转移为主, 如图3所示. 4CzTPN-Ph内形成更多的 $(CT)_3$, 通过RISC过程, $(CT)_1$ 数量增加, 该过程随磁场增加抑制越强^[30], 表现为在低场时MC曲线快速下降, 产生负的MC. 同时, TQA解离过程增强, 形成二次载流子数量增多, 高场对解离过程的抑制作用达到饱和, 则MC在高场下降缓慢. 另外, 外加偏压增大时, 较高内电场强度对激子的拆分增加^[31], 导致激子的寿命减小, 且 (CT) 态间库伦作用力较弱^[32], 导致 $(CT)_3$ 寿命减短, 不利于RISC $[(CT)_3 \rightarrow (CT)_1]$ 发生, MC曲线下降幅度减小. 相对于较小的外加偏压下, 易发生RISC, MC幅值下降更大些. 因此, 我们认为外加偏压通过调控三重态激子的寿命与浓度, 可以改变RISC和TQA过程.

如图2(c)所示为量子阱器件的MEL, 分析发现, 器件中分别形成 ^1PP 和 ^3PP , 且对应形成 S_1 与 T_1 , 同时, 各激发态又通过Förster和Dexter能量转移形成 $(CT)_1$ 和 $(CT)_3$, 其能量转移过程如图3所示. 但是, 量子阱器件结构会使4CzTPN-Ph分子间浓度淬灭降低, 各激子态间以Förster能量转移为主, 因而形成的 $(CT)_3$ 数量较少, RISC过程较弱, 在MEL曲线中未表现出来. 在低场是

以 ^1PP 与 ^3PP 和 $(CT)_1$ 与 $(CT)_3$ 间的超精细相互作用为主, 在外加磁场下表现为ISC线型. 器件注入电流, TQA散射过程发生, 高磁场对该过程抑制强烈, 电子迁移率增加, 再次形成激发态, 进而在器件中形成的 S_1 与 $(CT)_1$ 数量增加, 发光增强. MEL幅值随磁场增加而增加. 然而在无量子阱参考器件中, CBP材料通常在磷光掺杂器件中作主体材料, 其激子可以充分地将能量转移到客体分子上, 这主要得易于CBP激子的长寿命和高的三重态能量^[33]. CBP中 T_1 通过Dexter能量转移传递给4CzTPN-Ph, 立即发生严重的淬灭现象, 即两个三重激子发生湮灭, 产生一个额外的单重态激子发出延迟荧光, MEL表现为TTA过程, 如图2(d)所示. 当注入电流越大, 磁场抑制作用越强, 高场下降会越加明显.

综上所述, 常温下, 利用两种器件的磁效应曲线分别详细阐述了ISC, RISC, TTA和TQA过程机制, 进而得出在不同的器件中各个过程的主导地位也不相同. 通过定性的公式: $EL \propto \eta_{\text{ext}} I$ ^[24], 其中 η 为器件的外量子效率, I 是通过器件的电流. 可以推导出一个简单的关系式: $MEL = \Delta EL / EL = \Delta \eta / \eta + \Delta I / I = M\eta + MC$. 表明磁场不仅影响器件电致发光和电流的变化, 而且还会引起外量子效率的改变. 因而 $M\eta = MEL - MC$. 器件1和2的 $M\eta$ 如图2(e)和(f)所示. 分析发现, 二者的 $M\eta$ 线型均遵循各自的MEL线型趋势, 呈现出低场和高场效应. 量子阱器件的 $M\eta$ 只表现出ISC属性. 量子阱中的电子-空穴形成极化子对(^1PP , ^3PP)且两者的距离相对较远, 自旋交换作用较弱, ^1PP 与 ^3PP 之间的能级差(ΔE_{1-3})较小. 在超精细和塞曼分裂的作用下易发生自旋耦合, 使之处于相对的动态平衡^[34]. 当外磁场强度大于内部磁场(超精细场)时, 抑制了 ^1PP 向 ^3PP 的转化, 即抑制ISC过程, 高磁场对该抑制达到饱和. 使得 $^1PP_0$ 在量子阱势垒处逐渐积累, 器件量子效率提高, 发光增强. 而无量子阱器件的 $M\eta$ 表现出ISC和TTA过程. 相同的是, 两种器件的 $M\eta$ 在低场都为ISC过程. 此时, 无量子阱器件中的三重态激子数量增多, 发生TTA过程, 由无量子阱器件的MC曲线可知, 注入电流越小TQA过程受磁场的抑制相对于大电流而言较小, 则器件内传导电流较大, TQA解离过程越强, T激子数量减少, TTA过程减弱, 高场范围内 $M\eta$ 的变化幅值越小, 如图2(f)所示. 这就说明MEL与 $M\eta$ 可能来源于同一机制, 二者皆可反映器件内部单重态与三重态之间的自旋转换过程.

3.3 温度对有、无量子阱发光器件磁效应的影响

器件1和2随温度变化的MEL, I - V 曲线如图4(a)和(b)所示. 当注入电流为200 μA 时, 随温度的降低, 量子阱器件和参考器件的ISC都增强, 但量子阱器件在20 K还出现了TTA过程, 而参考器件的TTA则在100 K后消失. 从器件1的 I - V 曲线可知, 温度降低会使电子和空穴的迁移率降低, CBP中形成的激子数量减少, 导致每一层的CBP与每个量子阱4CzTPN-Ph之间的能量传递效率降低. 在图4(a)中, 温度 T 从300 K降到100 K的过程中, MEL曲线呈现上升趋势. 只有当温度 $T=20$ K时MEL高场呈下降趋势, 即发生TTA过程. 但是低场范围内, ISC过程随温度降低不断增强, 这与常规OLEDs中的ISC随温度的变化规律相反^[18]. 分析认为当温度逐渐降低时, 由于热声子的扰动减弱, 极化子对的寿命将增强, 所以ISC过程会增强. 且从光谱图4(c)可知, 当温度 $T=200$ K时, CBP会发光, 其EL峰位与文献报道接近^[33]. 降温时CBP中复合形成激子发光不断增强, 每个量子阱中的能量更小, 4CzTPN-Ph发光减弱. 因此整个器件的MEL表示为 $\text{MEL} = a_1 \times \text{MEL}_{\text{CBP}} + a_2 \times \text{MEL}_{4\text{CzTPN-Ph}}$, 其中 a_1 和 a_2 分别表示CBP和4CzTPN-Ph发光的比例大小, MEL_{CBP} 和 $\text{MEL}_{4\text{CzTPN-Ph}}$ 表示CBP和

4CzTPN-Ph发光引起的MEL. 温度越低, CBP中的激子发光对MEL贡献更大, 表现出MEL对温度的依赖增强^[35]. 即 $T=20$ K时, TTA过程容易发生. 对于器件2而言, 从图3(d)中的 I - V 曲线得到, 温度降低, 器件启动电压逐渐增大, 且在各个温度下普遍要比器件1的开启电压高许多, 同时并未发现CBP发光. 在 $T=100$ K时, TTA过程消失, ISC过程出现. 低温下, CBP中所形成的激子态数目会减少, 相应的能量也会越弱, 则通过Dexter能量转移在4CzTPN-Ph中形成的(CT)态数目和能量也会减小, 主要发生 $(\text{CT})_1 \rightarrow (\text{CT})_3$ 的过程, 该过程也会受磁场抑制^[10]. 但其逆过程在低温下受阻, 因此在低温下MEL表现为ISC线型. 同时发现, 器件2在低场范围内ISC过程也会随温度降低而不断增强, 如图4(b)所示.

3.4 器件电致发光高场效应随电流和温度的变化

通过对比量子阱器件1与无量子阱器件2在不同温度下的MEL曲线发现, 二者对温度的依赖程度互不相同. 最大的差异表现为高场效应, 如图5(a)和(b)所示. 器件1和2在随电流增大时, MEL的负效应越强, 即高场下降越明显. 同时, 器件1在温度越低时, MEL负效应会增加. 而器件2与之相反, MEL负效应减弱. 这些

图4 (网络版彩图)量子阱器件1(a), (c)和参考器件2(b), (d)在注入电流为200 μA 时, 不同温度下MEL的变化和EL谱, 其中的插图分别为两种器件在不同温度下的 I - V 曲线

图 5 (网络版彩图)量子阱器件1(Dev.1)和参考器件2(Dev.2)的高场效应随电流(a)和温度(b)的变化

现象也可以在前面器件1和2的MEL曲线中得以证实. 而两者对电流的依赖关系相同. 其原因本文在前面3.2节依次有详细讨论, 这里不再阐述. 但是温度对两种器件的MEL在高场部分的影响不相同. 温度降低, 器件1中CBP传递给每一层4CzTPN-Ph的能量更少, 发光越弱, 但CBP发光增强, 器件中激子发光对MEL的贡献更大, 因而温度对MEL的影响会更强, 表现为温度越低高场下降越明显. 而在器件2中, 温度越低, $(CT)_3$ 到 $(CT)_1$ 的RISC作用越弱, 因为 $(CT)_3$ 能量低于 $(CT)_1$ 能量, $(CT)_3$ 到 $(CT)_1$ 的转化需要外界提供热扰动^[36]. 一般而言, 反向系间窜越系数与温度之间的关系为 $K_{RISC} \times \exp(-\Delta E_{ST}/k_B T)$ ^[32], 其中 $\Delta E_{ST} > 0$, $k_B T$ 为热能, 温度减小, RISC越弱; 另外温度越低, 电子和空穴的迁移率越小, CBP中形成的三重态激子数目减少, 4CzTPN-Ph中形成的 (CT) 态数目也减少, 则主要发生 $(CT)_1 \rightarrow (CT)_3$ 的ISC过程, 因而负MEL效应减弱, MEL趋于正.

4 结论

为揭示热活化延迟荧光量子阱器件中的微观机制, 本文分别制备了以4CzTPN-Ph为发光层的量子阱器件和无量子阱参考器件, 测量了其MEL与MC, 同时

得到了 $M\eta$. 并利用这些曲线分别讨论了两种器件内部各激发态间的演化过程. 实验发现, 室温中量子阱器件的MC只表现出三重态激子对载流子的散射过程, 而MEL表现出ISC和三重态激子对载流子的散射共存机制, 但 $M\eta$ 只表现出ISC属性. 这主要是因为量子阱结构会减小4CzTPN-Ph间的淬灭, 弱化RISC作用, 磁场直接影响量子阱中 ^1PP 与 ^3PP , $(CT)_1$ 与 $(CT)_3$ 之间的超精细相互作用与TQA散射过程, 并且得出MEL与 $M\eta$ 可能来源于同一机制. 在无量子阱器件中, 其MC表现出RISC特性和载流子对三重态激子的解离机制, MEL和 $M\eta$ 都表现出了系间窜越(ISC)和三重态激子对的湮灭(TTA)的过程. 这也就对比说明两种器件中激子态间的能量传输与演化过程不相同. 此外, 两种器件在降温过程中MEL线型分别发生变化. 量子阱器件在 $T=20$ K时出现TTA过程, 而无量子阱器件在 $T=100$ K后消失. 分析发现降温会使ISC过程增强, 这与常规OLEDs中的ISC随温度的变化规律相反. 认为温度越低, 热声子的扰动减弱, 使得极化子对的寿命增强, ISC过程增强. 因此, 对量子阱有机发光器件磁效应的研究, 不仅加深对器件内部能量转移过程的理解, 而且为今后发光器件的设计提供了理论指导.

参考文献

- Reineke S, Thomschke M, Lüssem B, et al. White organic light-emitting diodes: Status and perspective. *Rev Mod Phys*, 2013, 85: 1245–1293
- Tang C W, VanSlyke S A. Organic electroluminescent diodes. *Appl Phys Lett*, 1987, 51: 913–915
- Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, et al. Erratum: Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 1990, 348: 352
- Cho Y R, Cha S J, Suh M C. Ideal combination of the host and dopant materials showing thermally activated delayed fluorescent behavior. *Synthetic Met*, 2015, 209: 47–54

- 5 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
- 6 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*, 2014, 2: 421–424
- 7 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 Edit*, 2014, 53: 6402–6406
- 8 Goushi K, Yoshida K, Sato K, et al. Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion. *Nat Photon*, 2012, 6: 253–258
- 9 Tanaka H, Shizu K, Miyazaki H, et al. Efficient green thermally activated delayed fluorescence (TADF) from a phenoxazine-triphenyltriazine (PXZ-TRZ) derivative. *Chem Commun*, 2012, 48: 11392–11394
- 10 Deng J, Jia W, Chen Y, 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
- 11 Wang Q, Oswald I W H, Perez M R, et al. Doping-free organic light-emitting diodes with very high power efficiency, simple device structure, and superior spectral performance. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 4746–4752
- 12 Zhao Y, Chen J, Ma D. Ultrathin nondoped emissive layers for efficient and simple monochrome and white organic light-emitting diodes. *ACS Appl Mater Interf*, 2013, 5: 965–971
- 13 Yang X, Zhuang S, Qiao X, et al. High efficiency blue phosphorescent organic light-emitting diodes with a multiple quantum well structure for reduced efficiency roll-off. *Opt Express*, 2012, 20: 24411–24417
- 14 Meng L, Wang H, Wei X, et al. Highly efficient nondoped organic light emitting diodes based on thermally activated delayed fluorescence emitter with quantum-well structure. *ACS Appl Mater Interf*, 2016, 8: 20955–20961
- 15 Lei Y, Zhang Q, Chen L, et al. Ultralarge magneto-electroluminescence in exciplex-based devices driven by field-induced reverse intersystem crossing. *Adv Opt Mater*, 2016, 4: 694–699
- 16 Wu Y, Hu B, Howe J, et al. Spin injection from ferromagnetic Co nanoclusters into organic semiconducting polymers. *Phys Rev B*, 2007, 75: 075413
- 17 Qin W, Yin S, Gao K, et al. Investigation on organic magnetoconductance based on polaron-bipolaron transition. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 233304
- 18 Lei Y L, Zhang Y, Liu R, et al. Driving current and temperature dependent magnetic-field modulated electroluminescence in Alq₃-based organic light emitting diode. *Org Electron*, 2009, 10: 889–894
- 19 Uoyama H, Goushi K, Shizu K, et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, 2012, 492: 234–238
- 20 Delley B. From molecules to solids with the DMol³ approach. *J Chem Phys*, 2000, 113: 7756–7764
- 21 Chen P, Wang L P, Tan W Y, et al. Delayed fluorescence in a solution-processable pure red molecular organic emitter based on dithienylbenzothiadiazole: A joint optical, electroluminescence, and magnetoelectroluminescence study. *ACS Appl Mater Interf*, 2015, 7: 2972–2978
- 22 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
- 23 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
- 24 向杰, 令勇洲, 陈颖冰, 等. 器件结构对激基复合物发光磁效应的影响. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2015, 45: 047002
- 25 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
- 26 Desai P, Shakya P, Kreouzis T, et al. Magnetoresistance and efficiency measurements of q_3 -based OLEDs. *Phys Rev B*, 2007, 75: 094423
- 27 Kalinowski J, Cocchi M, Virgili D, et al. Magnetic field effects on emission and current in Alq₃-based electroluminescent diodes. *Chem Phys Lett*, 2003, 380: 710–715
- 28 Yuan D, Niu L, Chen Q, et al. The triplet-charge annihilation in copolymer-based organic light emitting diodes: Through the “Scattering Channel” or the “Dissociation Channel”? *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 27609–27614
- 29 姜文龙, 孟昭晖, 丛林, 等. 双量子阱结构OLED效率和电流的磁效应. 物理学报, 2010, 59: 6642–6646
- 30 Chen P, Xiong Z, Peng Q, et al. Magneto-electroluminescence as a tool to discern the origin of delayed fluorescence: Reverse intersystem crossing or triplet-triplet annihilation? *Adv Opt Mater*, 2014, 2: 142–148
- 31 Wagemans W, Koopmans B. Spin transport and magnetoresistance in organic semiconductors. *Phys Status Solidi B*, 2011, 248: 1029–1041

- 32 Hu B, Wu Y. Tuning magnetoresistance between positive and negative values in organic semiconductors. *Nat Mater*, 2007, 6: 985–991
- 33 Xiang J, Chen Y, Yuan D, et al. Abnormal temperature dependent behaviors of intersystem crossing and triplet-triplet annihilation in organic planar heterojunction devices. *Appl Phys Lett*, 2016, 109: 103301
- 34 Hu B, Yan L, Shao M. Magnetic-field effects in organic semiconducting materials and devices. *Adv Mater*, 2009, 21: 1500–1516
- 35 袁德, 陈平, 张巧明, 等. 激子态和电荷转移态共存的聚合物发光器件中单重态与三重态之间的自旋混合过程. *科学通报*, 2015, 60: 3125–3132
- 36 Peng Q, Li A, Fan Y, et al. Studying the influence of triplet deactivation on the singlet-triplet inter-conversion in intra-molecular charge-transfer fluorescence-based OLEDs by magneto-electroluminescence. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 6264–6268

Investigation of micro-mechanism in thermally activated delayed fluorescence quantum well devices by utilizing organic magnetic effects

PAN RuiHeng, TANG XianTong, DENG JinQiu, HU YeQian, XIONG ZuHong & CHEN XiaoLi

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

The quantum well organic light-emitting diodes (OLEDs) based on thermally activated delayed fluorescence material with reverse intersystem crossing (RISC) characteristics have been fabricated in this paper. Meanwhile, the magneto-efficiency ($M\eta$) was obtained by measuring the magneto-conductance (MC) and magneto-electroluminescence (MEL) of the devices, and we research microscopic process of devices by analyzing the characteristic curves of magnetic field effects. Surprisingly, we found that the MC curves of non-quantum-well device showed typical RISC property and the dissociation of triplet excitons by holes at room temperature, but the MC curves merely exhibited the mechanism of electron scattering by triplet excitons in quantum well device. In addition, although the MEL and $M\eta$ curves of non-quantum well device demonstrated intersystem crossing (ISC) and triplet-triplet annihilation (TTA) process, the MEL of quantum well device showed the mechanism of electron scattering by triplet excitons and the $M\eta$ only displayed the typical ISC curves. As decreasing the temperature from 300 K to 20 K, the ISC processes of quantum or non-quantum well devices increased, however, the TTA process occurred in quantum well device at 20 K and the TTA process of non-quantum well device gradually vanished at 100 K. We propose that the structure property of quantum or non-quantum well devices, temperature-dependent Förster energy transfer, and the lifetime and concentration of the triplet excitons can explain the experimental phenomena very well. Obviously, the research of magnetic effects in quantum well devices not only provides ideas for designing high efficient light-emitting devices, but also can deepen the understanding of organic magnetic effects.

thermally activated delayed fluorescence, quantum well, electroluminescence, magnetic field effects

doi: [10.1360/N092017-00289](https://doi.org/10.1360/N092017-00289)