电子传输层对有机电致发光器件磁效应的影响

钱雅翠¹, 牛连斌^{1*}, 徐冲¹, 杨明军¹, 崔玉亭¹, 关云霞^{1*}, 张勇^{2*}

1. 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, 重庆市高校光学工程重点实验室, 重庆 401331;

2. 西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715

*联系人, 牛连斌, E-mail: niulb03@126.com; 关云霞, E-mail: utk_lili@126.com; 张勇, E-mail: yzh6127@swu.edu.cn

收稿日期: 2019-12-23; 接受日期: 2020-02-13; 网络出版日期: 2020-04-22

国家自然科学基金项目(编号: 61874016, 11875010)、重庆市基础科学与前沿技术研究专项(编号: CSTC 2017jcyjAX0333, CSTC 2019jcyj-msxmX0148)、重庆市特殊人才支持计划(编号: T04040003)和重庆市洁净能源材料与技术重点实验室开放基金项目(编号: JJNY201907, JJNY201905)资助

摘要 本文以Alq₃:Liq为电子传输层, 运用光电磁一体化测量技术, 研究了电子传输层对有机电致发光器件磁效应的影响. 在不同电压和不同温度下, 测量了器件(ITO/MoO₃/NPB/Alq₃/Alq₃:Liq/CsCl/Al)的电流强度和电致发光强度随外加磁场作用的变化, 深入研究了不同电压以及不同掺杂厚度器件的磁电导效应(MC)和磁电致发光效应(MEL), 并且探讨了低温下器件的磁效应机制. 实验发现, 不同掺杂厚度器件的磁电导和磁电致发光效应都表现出不同变化, 且相同掺杂厚度的器件在不同偏压和不同温度下的MC以及MEL曲线也有较为明显的规律. 利用磁场调控的超精细相互作用(HFI)、单重态激子裂变(STT)和三重态-三重态激子淬灭(TTA)等磁效应理论, 对器件的磁效应进行探讨. 实验结果证明, 通过改变电子传输层掺杂厚度, 可以有效控制电子的注入, 从而实现对发光层三重态激子浓度的调节, 最终达到对有机磁效应的调控. 本文对上述现象的研究进一步丰富了有机磁效应的实验规律, 同时也提供了一种通过改变掺杂厚度实现有机磁效应调控的新方法.

关键词 电子传输层, 有机磁效应, 三重态激子浓度

PACS: 72.80.Le, 78.66.Qn, 78.20.Ls

1 引言

自从Kalinowski等人^[1]在基于小分子8-羟基喹啉铝(Alq₃)的有机电致发光器件(OLEDs)中发现有机磁电导效应和有机磁电致发光效应后, 研究人员开始广泛关注不含任何磁性材料的有机电致发光器件中的磁场效应(Magnetic Field Effects, MFEs). 有机电致发光

器件中的磁场效应是指器件的电流强度以及发光强度在外加磁场作用下发生明显变化的现象, 且这种变化往往是磁场的函数^[2-5], 前者被称为有机磁电导(Magneto-Conductance, MC)效应, 后者为有机磁电致发光(Magneto-Electroluminescence, MEL)效应. 有机电致发光器件内部不同的载流子相互作用往往导致不同的MC和MEL特征曲线, 这些曲线作为各种微观过程的

引用格式: 钱雅翠, 牛连斌, 徐冲, 等. 电子传输层对有机电致发光器件磁效应的影响. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2020, 50: 074201
Qian Y C, Niu L B, Xu C, et al. The influence of electron transport layer on magnetic-field effect of organic light-emitting diode (in Chinese). Sci Sin Phys Mech Astron, 2020, 50: 074201, doi: 10.1360/SSPMA-2019-0412

指纹, 为我们提供了一种非常有效的研究分析有机电致发光器件内部机制的方法.

2015年, 卢晨蕾等人^[6]在mCP主体层中掺入荧光客体染料Rubrene, 制备了结构为ITO/CuPc/NPB/mCP: Rubrene/BCP/LiF/Al的掺杂型有机电致发光器件, 通过研究不同掺杂浓度、不同注入电流密度和低温下磁电致发光效应曲线的变化, 证明了这些磁效应变化曲线是由超精细相互作用(HFI)、单重态激子裂变(STT)和三重态-三重态激子淬灭(TTA)三种微观机制共同作用所致. 最近, 邓金秋等人^[7]通过将4CzTPN-Ph作为掺杂客体掺入主体Alq₃材料中发现, Alq₃:4CzTPN-Ph器件的反常磁效应主要与低场部分的系间窜跃(ISC)以及高场部分三重态激子对电荷的散射作用(TQA)有关. 当器件掺杂浓度改变时, 器件中三重态激子浓度也会变化, 而三重态激子浓度的变化则会影响TQA反应的强弱, 从而导致不同于普通掺杂器件的反常磁效应. 由此可见, 掺杂浓度对有机磁效应有非常重要的影响. 但是目前为止, 大多研究者都是通过改变器件的掺杂浓度研究其对磁效应的影响. 关于掺杂厚度对有机磁效应影响的研究还未见报道. 因此, 研究器件掺杂厚度对有机磁效应的影响对于进一步发现有机磁效应的物理机制具有重要意义.

综合上述考虑, 本文选用Alq₃为掺杂主体, 8-羟基喹啉锂(Liq)为掺杂客体, 制备了结构为ITO/MoO₃(5 nm)/NPB(60 nm)/Alq₃(x nm)/Alq₃:Liq(1:1, y nm)/CsCl(0.5 nm)/Al(120 nm)($x=50, 60, 70, 75$ nm, $y=30, 20, 10, 5$ nm)的器件, 通过改变电子传输层Alq₃:Liq的掺杂厚度, 分析了随外加电压、掺杂厚度和温度变化的器件的MEL和MC曲线. 实验发现: MC和MEL曲线均呈现出低磁场下的快速上升和高磁场下的缓慢上升并逐渐趋于饱和的现象. 常温下, 相同掺杂厚度的器件随着外加电压的增大, 其MC和MEL曲线的上升幅值减小; 相同外加电压下的器件随着掺杂厚度的增大, 其MEL的上升幅值也增大, 但是, MC曲线却出现了和MEL不同步的反常磁效应现象. 另外, 本文还研究了实验温度对于器件磁效应的影响, 发现随着温度的下降, 器件的MEL曲线上幅值反而增大的异常现象. 基于以上实验现象以及对有机磁效应的各种物理机制的研究, 本文利用磁场调制的超精细相互作用、单重态激子裂变和三重态-三重态激子淬灭等磁效应机制^[8-10], 对上述实验现象进行了深入的探讨.

2 器件的制备与测量

本次实验所用材料NPB, Alq₃, Liq购于长春拓彩科技有限公司, 纯度99.5%以上. MoO₃购于Sigma-Aldrich公司, 纯度99.9%以上. CsCl购于北京国药集团. ITO衬底玻璃基片购自深圳南玻集团. 实验所用镀膜设备为JD-2019型全彩镀膜专用设备.

本文制备了结构为ITO/MoO₃(5 nm)/NPB(60 nm)/Alq₃(x nm)/Alq₃:Liq(1:1, y nm)/CsCl(0.5 nm)/Al(120 nm)($x=50, 60, 70, 75$ nm, $y=30, 20, 10, 5$ nm)的器件. 其中, MoO₃为空穴注入层, NPB为空穴传输层, Alq₃为发光层, Alq₃掺杂Liq为电子传输层, 而CsCl为电子注入层. 各有机功能材料分子结构式及器件结构如图1所示.

器件制备之前, 首先对ITO玻璃基片进行预处理, 用洗涤剂手动搓洗玻璃基片, 去除基片表面的大颗粒杂质. 然后将基片放入丙酮溶液中超声波清洗15 min, 接着用镊子取出基片将其放置在装有丙酮溶液的玻璃器皿中, 用无尘棉反复擦拭片子的正反面直至基片表面水膜完整滑下, 最后将玻璃基片依次用去离子水、无水乙醇以及丙酮超声波清洗15 min. 清洗完后将玻璃基片放入烘干柜中, 110°C烘干5 min. 烘干结束后将基片放入臭氧机, 臭氧处理30 min. 实验开始时, 将处理好的玻璃基片迅速放入真空腔体($\sim 10^{-4}$ Pa)中, 依次在玻璃基片上蒸镀各功能层薄膜. 实验过程中, 蒸镀速率以及膜厚均由膜厚仪进行监测, 首先以0.05和0.6 Å/s的速率分别蒸镀MoO₃以及NPB, 之后加热Alq₃至正常镀膜速率0.8 Å/s蒸镀所需厚度, 然后降低Alq₃的速率至0.5 Å/s, 同时开始加热Liq, 使其速率也达到0.5 Å/s, 开始进行共蒸, 以此实现电子传输层1:1掺杂. 最后以0.01和1.2 Å/s的速率分别蒸镀CsCl以及Al阴极. 在整个实验过程中真空室压强基本维持在 10^{-4} – 10^{-5} Pa.

实验结束后, 将器件取出放置在低温系统(Janis CCS 350s)内, 使用Lakeshore-475提供外加磁场. 通过Keithley2400给器件提供电压, 器件的发光强度由装在器件下方的光探头直接测得. 以上各测量系统通过一套Labview软件控制, 测量实验所需各种磁效应数据.

3 结果与讨论

3.1 室温下器件的基本光电特性

图2是4种不同掺杂厚度器件的电流密度-电压、

图 1 (网络版彩图)器件各功能层材料(MoO₃, NPB, Alq₃, Liq以及CsCl)分子结构式和器件结构图

Figure 1 (Color online) Molecular structure formula of each functional layer material (MoO₃, NPB, Alq₃, Liq and CsCl) and schematic diagram of the device structure.

图 2 (网络版彩图)室温下器件的电流密度-亮度-电压特性曲线(a)和器件归一化电致发光光谱图(b)

Figure 2 (Color online) Current density-luminance-voltage characteristic curve of device at room temperature (a) and the normalized electroluminescence spectra of the devices (b).

亮度-电压以及归一化光谱图。如图2(a)中器件的 I - V 特性曲线, 可以看出器件具有典型的发光二极管整流特性, 并且器件的电流密度随着掺杂厚度的增大而减小, 当掺杂厚度为5 nm时, 器件的电流密度最大。同理, 从图2(a)中的 L - V 曲线中可得, 器件的亮度也随掺杂厚度

的增大而减小, 掺杂厚度为5 nm时器件的最大亮度为2796 cd/m²。综上所述, 当器件的掺杂厚度为5 nm时, 器件的性能相对最佳, 这可能是由于Alq₃:Liq掺杂厚度大于5 nm时, 电子的传输效率过大, 导致电子与空穴的注入不平衡, 复合区电子的数量远大于空穴的数

量, 电子与空穴的复合几率减小, 器件发光层激子浓度降低, 从而影响器件的电流密度以及亮度. 虽然本实验所制备的掺杂器件的启亮电压相对较高, 最大亮度相对较低, 但是器件的发光和电流是否能够对外加磁场产生响应才是本文研究的重点, 所以器件的光电性能并不会影响器件在磁效应方面的应用. 图2(b)是4种不同器件在相同电压下的归一化光谱与标准未掺杂器件的归一化光谱相比较, 可发现在器件发光最高峰(520 nm左右)右边出现一个肩峰, 其中520 nm处的峰位来自于主体材料Alq₃, 而640 nm处的峰位则来自于客体材料Liq, 这说明Alq₃和Liq之间存在能量转移^[11], 并且没有完全转移, 导致掺杂材料Liq也出现了发光现象.

3.2 电压对器件磁电导和磁电致发光的影响

有机磁电导的定义为器件的注入电流在有外加磁场作用下的相对变化率, 即 $\Delta I/I = [I(B) - I(0)] \times 100\% / I(0)$, 其中 $I(B)$ 和 $I(0)$ 分别表示有无外加磁场作用下的

注入电流^[12]. 有机磁电致发光定义为器件的发光强度在有外加磁场作用下的相对变化率, 即 $\Delta EL/EL = [EL(B) - EL(0)] \times 100\% / EL(0)$, 其中 $EL(B)$ 和 $EL(0)$ 分别表示有无外加磁场作用下的发光强度^[12]. 图3和4给出了室温297 K下掺杂厚度分别为30, 20, 10和5 nm时外加不同电压的MC和MEL曲线, 从图中可得, 器件的MC和MEL曲线总体均呈现出低磁场下的快速上升和高磁场下的缓慢上升并逐渐趋于饱和的现象. 并且可以看到随着外加电压的增大, MC和MEL曲线的线型基本不变但是在高磁场下曲线的上升幅值却在逐渐减小. 因为4种不同掺杂厚度器件的磁效应曲线的线型以及变化趋势基本一致, 这也进一步验证了以上的实验现象并不是偶然现象.

综合上述实验现象, 8组实验数据都表现为基本一致的线型, 这种低磁场下快速上升和高磁场下缓慢上升并逐渐趋于饱和的现象主要是由于器件内部的超精细相互作用^[13]导致的. 在有机分子中, 超精细相互作用是普遍存在的, 这种相互作用主要来源于有机分子

图3 (网络版彩图)室温下4种掺杂器件随外加电压改变的MC曲线. (a) Alq₃:Liq 30 nm器件; (b) Alq₃:Liq 20 nm器件; (c) Alq₃:Liq 10 nm器件; (d) Alq₃:Liq 5 nm器件

Figure 3 (Color online) The MC curves of four doped devices under different voltages at room temperature. (a) Alq₃:Liq 30 nm device; (b) Alq₃:Liq 20 nm device; (c) Alq₃:Liq 10 nm device; (d) Alq₃:Liq 5 nm device.

图 4 (网络版彩图)室温下4种掺杂器件随外加电压改变MEL曲线. (a) Alq_3 :Liq 30 nm器件; (b) Alq_3 :Liq 20 nm器件; (c) Alq_3 :Liq 10 nm器件; (d) Alq_3 :Liq 5 nm器件

Figure 4 (Color online) The MEL curves of four doped devices under different voltages at room temperature. (a) Alq_3 :Liq 30 nm device; (b) Alq_3 :Liq 20 nm device; (c) Alq_3 :Liq 10 nm device; (d) Alq_3 :Liq 5 nm device.

中极化子的自旋与邻近原子核之间的相互作用。而在有机半导体材料中，通过上述的超精细相互作用、单重态电子-空穴对与三重态电子-空穴对可以发生系间窜跃^[14]，导致单重态电子-空穴对向三重态电子-空穴对转换。而外加一定的磁场会导致单重态电子-空穴对到三重态电子-空穴对之间的相互转换受到抑制，使单重态激子数目相对增加从而产生明显的有机磁效应现象。图3与4的低磁场下快速上升和高磁场下缓慢上升并逐渐趋于饱和的现象就是由于低磁场下起主导作用的超精细相互作用导致的系间窜跃使得单重态激子数量减少，导致注入电流以及电致发光减弱，而外加磁场会抑制系间窜跃，从而使得器件的注入电流与电致发光增强，表现为图3和4数据中的低磁场下的MC与MEL的迅速上升。但是前人大量文献证明^[4,15,16]，磁场对系间窜跃的抑制作用在几个mT量级就已经达到饱和，因此，在高磁场下MC和MEL曲线会缓慢上升并达到饱和状态。

根据自旋统计规则，在有机电致发光器件内部基于自旋成对的单重态激子仅占全部激子数量的25%，其余75%则为三重态激子^[17]。而荧光发光器件中三重态激子由于自旋禁阻往往对器件的发光没有贡献，为了提高器件的发光效率，研究人员开始研究如何将大量的三重态激子利用起来^[18,19]，最终发现器件内部的单重态激子和三重态激子在一定条件下可以相互转换，除了超精细相互作用，单重态激子还可以通过分裂过程转换成三重态激子对^[20]，另外三重态激子对也可以通过淬灭过程产生单重态激子^[21]，所以三重态激子对对有机电致发光器件磁效应起到重要影响。TTA过程对磁效应的影响主要表现为小磁场下有小幅度增加，随着磁场的增大，MC和MEL开始下降。而STT过程对于磁效应影响则与TTA过程恰恰相反，表现为先下降后上升。由于 Alq_3 和CsCl的LUMO能级分别为3.0和2.14 eV^[22]，而Liq的LUMO能级为2.8 eV^[23]，处于 Alq_3 和CsCl两者之间，能够有效地降低电子传输的界面势

垒, 并且Liq还具有较高的载流子迁移率, 这就使得电子传输效率得到大幅度的提升, 增大电子与空穴的复合概率从而提高发光层激子浓度. 由上述情况可知, 本实验制备的掺杂器件中存在TTA与STT两种机制共同作用的情况, 根据器件内部三重态激子浓度的变化, TTA与STT过程也会随之增强或减弱, 若三重态激子浓度上升, TTA过程增强, STT过程减弱, 导致在器件内部的各种相互作用中TTA过程占主导地位, 在高磁场下表现为MC和MEL曲线的上升幅值减小. 若三重态激子浓度下降, 情况与上述相反. 如图3与4中, MC与MEL在高磁场下的上升幅值随着外加电压的增大而减小, 就是由于增大外加电压导致器件内部注入电流密度增大, 从而使得三重态激子的浓度上升, TTA过程得到增强并占主导, STT过程减弱, 器件的MC与MEL曲线的上升幅值就会随外加电压的增大而减小. 这一现象也验证了不少文献^[6,9,24]中提到的TTA过程与

器件内部电流密度的平方成正比的结论.

3.3 厚度对器件磁电导和磁电致发光的影响

以12和14 V电压下的4种不同掺杂厚度的器件的MEL和MC曲线为例, 研究电子传输层掺杂厚度对器件有机磁效应的影响(图5). 首先在图5(a)和(c)中可以看到, 4种不同掺杂厚度的器件的MEL线型基本一致, 都是低磁场下的快速上升和高磁场下的缓慢上升并逐渐趋于饱和, 这种现象与上述的超精细相互作用过程有关, 在此不多做赘述. 但是4种不同掺杂厚度的器件的MEL曲线在高磁场下的上升幅值还是有所不同, 随着掺杂厚度的减小, 上升幅值也减小, 掺杂厚度为5 nm时, 器件MEL的上升幅值最小. 这是由于随着掺杂厚度的减小, 电子与空穴的注入更加平衡, 到达发光层的电子和空穴复合概率提高, 电子-空穴对的浓度上升, 没有多余的自由载流子与三重态激子发生淬灭

图5 (网络版彩图)室温下不同掺杂厚度器件的MEL和MC曲线(以外加电压12和14 V为例). (a) 12 V电压下不同掺杂厚度器件的MEL曲线; (b) 12 V电压下不同掺杂厚度器件的MC曲线; (c) 14 V电压下不同掺杂厚度器件的MEL曲线; (d) 14 V电压下不同掺杂厚度器件的MC曲线

Figure 5 (Color online) The MEL and MC curves of devices with different doped thicknesses at room temperature (example of applied voltages at 12 and 14 V). (a) The MEL curves of devices with different doping thickness at 12 V; (b) the MC curves of devices with different doping thickness at 12 V; (c) the MEL curves of devices with different doping thickness at 14 V; (d) the MC curves of devices with different doping thickness at 14 V.

导致器件内部的三重态激子浓度上升, 于是TTA过程增强并占主导地位, STT过程减弱, 表现为如图5(a)和(c)高磁场下的MEL幅值随电子传输层掺杂厚度的减小而减小. 由此可以看出, 虽然掺杂厚度30 nm器件的光电性能差, 但是它的MEL效应却是最显著的, 这证明了器件的有机磁效应往往与它的光电性能不相关.

图5(b)和(d)中的4种不同掺杂厚度的器件的MC曲线的线型基本一致, 归因于器件内部的超精细相互作用. 但是4条MC曲线在高磁场下的上升幅值与上述MEL曲线表现出不同步的变化, 在高磁场(约120 mT)之后, 低掺杂厚度(5和10 nm)器件的上升幅值反而大于高掺杂厚度(20和30 nm)器件的幅值. 这种现象可能是由于掺杂厚度较大时, 到达发光层的电子数量远大于空穴, 这些多余的自由电子会与三重态激子发生淬灭^[7,25,26], 导致器件内部的三重态激子浓度降低, 从而减弱对电荷的散射作用, 导致器件的电流密度降低, 从而表现为高掺杂厚度器件的MC曲线幅值减小. 又因为三重态激子通过TTA过程转换成单重态激子后, 单重态激子再进行退激辐射从而发光, 这一过程会导致一定的荧光延迟^[12,24,27,28], 使得MEL还未出现变化而MC已经提前表现.

3.4 温度对器件磁致发光的影响

图6给出的是不同温度下掺杂器件的MEL曲线, 以掺杂厚度为20 nm、外加电压为15 V实验数据为例. 如图6所示, 实验温度从常温(290 K左右)开始, 通过冷却系统每降50 K测一次MEL数据, 得到从290 K到140 K的MEL曲线. 温度降到140 K时, MEL曲线波动较大, 但是基本线型也与其他3条曲线一致, 并且呈现出低磁场下快速上升和高磁场下缓慢上升并逐渐趋于饱和的现象, 说明温度对超精细相互作用影响不大. 图中还可看出随着温度的降低, 掺杂器件在高磁场下的MEL曲线的上升幅值大致处于不断增大的状态. 这是因为随着温度的降低, 器件的耐压增大, 导致器件内部的注入电流不断减小, 载流子的迁移率下降, 从而使得发光层的三重态激子浓度降低, TTA过程减弱, STT过程却在不断增强并逐渐占据主导地位, 表现为随温度的降低MEL曲线的上升幅值却在增大. 但当温度降到一定的临界点时, 器件的MEL曲线的幅值基本不再增大, 如图6中的240, 190和140 K三条曲线基本重合, 这种现象是由于STT过程会受温度的影响, STT

图6 (网络版彩图)不同温度下器件的MEL曲线(以Alq₃:Liq 20 nm器件外加15 V电压为例)

Figure 6 (Color online) The MEL curves of devices at different temperatures (take Alq₃:Liq 20 nm device at 15 V as an example).

作用本身是一个吸热过程^[6,28], 低温会抑制STT, 所以温度降到一定情况下, 器件的MEL幅值不再增大. 综上所述, 温度会对器件的有机磁效应产生一定的影响, 因此可利用改变温度来调控有机电致发光器件的磁效应强弱.

4 结论

本文制备了结构为ITO/MoO₃(5 nm)/NPB(60 nm)/Alq₃(x nm)/Alq₃:Liq(1:1, y nm)/CsCl(0.5 nm)/Al(120 nm)(x=50, 60, 70, 75 nm, 掺杂厚度y=30, 20, 10, 5 nm)的器件. 其中, MoO₃为空穴注入层, NPB为空穴传输层, Alq₃为发光层, Alq₃掺杂Liq为电子传输层, 而CsCl为电子注入层. 在不同偏压和不同温度下, 测量了器件的电流强度和电致发光强度随外加磁场的变化. 通过研究发现, 不同掺杂厚度的器件磁电导和磁电致发光效应都表现出不同变化, 且相同掺杂厚度的器件在不同偏压和不同温度下的MC以及MEL曲线也有较为明显的规律, 证明了器件的电子传输层掺杂厚度、外加电压以及实验温度都对有机电致发光器件的磁效应有一定程度上的影响. 这些实验数据进一步加深了对磁效应各种作用机制的探索, 并且提供了一种通过改变电子传输层掺杂厚度实现有机磁效应调控的新方法.

致谢 特别感谢西南大学陈平博士对本论文的有益帮助.

参考文献

- 1 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
- 2 Hu B, Yan L, Shao M. Magnetic-field effects in organic semiconducting materials and devices. *Adv Mater*, 2009, 21: 1500–1516
- 3 Zhang T, Holford D F, Gu H, et al. Hole-exciton interaction induced high field decay of magneto-electroluminescence in Alq₃-based organic light-emitting diodes at room temperature. *Appl Phys Lett*, 2016, 108: 023303
- 4 Bloom F L, Wagemans W, Kemerink M, et al. Separating positive and negative magnetoresistance in organic semiconductor devices. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 257201
- 5 Zhang Y, Liu R, Lei Y L, et al. Low temperature magnetic field effects in Alq₃-based organic light emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 083307
- 6 Lu C L, Jia W Y, Bai J W, et al. The magnetic field effects caused by three-combined mechanisms in organic light emitting diodes (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2015, 45: 396–402 [卢晨蕾, 贾伟尧, 白江文, 等. 有机发光二极管中多种微观机制共存的有机磁效应. 中国科学: 技术科学, 2015, 45: 396–402]
- 7 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 [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]
- 8 Hu B, Wu Y. Tuning magnetoresistance between positive and negative values in organic semiconductors. *Nat Mater*, 2008, 6: 985–991
- 9 Jia W Y. The Analysis on Magnetic Field Effects of Spin Mixing Process of Electron-Hole Pair in Organic Electroluminescence Device (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Chongqing: Southwest University, 2016 [贾伟尧. 有机电致发光器件中电子-空穴对的自旋混合过程及磁效应分析. 博士学位论文. 重庆: 西南大学, 2016]
- 10 Zhang Y, Forrest S R. Triplets contribute to both an increase and loss in fluorescent yield in organic light emitting diodes. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 267404
- 11 Chen X Q, Wei W Y, Wu Y Y, et al. Fabrication and study of a white organic light-emitting device (in Chinese). *J Opto Las*, 2008, 19: 1023–1026 [陈小强, 魏万印, 吴有余, 等. 以Liq:rubrene为单电子传输层的白色OLED的制备与研究. 光电子·激光, 2008, 19: 1023–1026]
- 12 Li D M, Wang G Y, Zhang Q M, et al. The influence of the excitation recombination zone on the organic magnetic-field effect (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2013, 62: 067801 [李东梅, 王观勇, 张巧明, 等. 激子复合区厚度对有机磁效应的影响. 物理学报, 2013, 62: 067801]
- 13 Veeraraghavan G, Nguyen T D, Sheng Y, et al. Magnetic field effects on current, electroluminescence and photocurrent in organic light-emitting diodes. *J Phys-Condens Matter*, 2007, 19: 036209
- 14 Niu L B, Chen L J, Chen P, et al. Hyperfine interaction vs. spin-orbit coupling in organic semiconductors. *RSC Adv*, 2016, 6: 111421–111426
- 15 Bobbert P A, Nguyen T D, van Oost F W A, et al. Bipolaron mechanism for organic magnetoresistance. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 216801
- 16 Bloom F L, Kemerink M, Wagemans W, et al. Sign inversion of magnetoresistance in space-charge limited organic devices. *Phys Rev Lett*, 2009, 103: 066601
- 17 Sharma R K, Katiyar M, Rao I V K, et al. Effect of the electric field during annealing of organic light emitting diodes for improving its on/off ratio. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 2747–2755
- 18 Baldo M A, Thompson M E, Forrest S R. High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer. *Nature*, 2000, 403: 750–753
- 19 Uoyama H, Goushi K, Shizu K, et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, 2012, 492: 234–238
- 20 Qiao X F, Zhao C, Chen B B, et al. Trap-induced photoconductivity in singlet fission pentacene diodes. *Appl Phys Lett*, 2014, 105: 033303
- 21 Kondakov D Y, Pawlik T D, Hatwar T K, et al. Triplet annihilation exceeding spin statistical limit in highly efficient fluorescent organic light-emitting diodes. *J Appl Phys*, 2010, 106: 124510
- 22 Lü J F. Influence of CsCl on Organic Light-Emitting Devices Properties (in Chinese). Dissertation for Master's Degree. Chongqing: Chongqing Normal University, 2016 [吕建凤. CsCl对有机电致发光器件性能的影响. 硕士学位论文. 重庆: 重庆师范大学, 2016]

- 23 Li J F, Zhao Y P, Chang W L, et al. Study on characteristics of 8-hydroxyquinolinololithium and its devices (in Chinese). *Semi Opt*, 2009, 30: 228–231 [李建丰, 赵燕平, 常文利, 等. 8-羟基喹啉锂材料及器件特性的研究. *半导体光电*, 2009, 30: 228–231]
- 24 Zhang Y, Liu R, Lei Y L, et al. Prompt fluorescence and delayed fluorescence in Alq₃-based organic light-emitting diode (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2010, 40: 416–424 [张勇, 刘荣, 雷衍连, 等. 基于Alq₃的有机发光二极管中的瞬时荧光与延迟荧光. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2010, 40: 416–424]
- 25 Mężyk J, Kalinowski J, Meinardi F, et al. Triplet exciton interactions in solid films of an electrophosphorescent Pt (II) porphyrin. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 111916
- 26 Niu L B, Chen L J, Tao S L, et al. Spin-orbit coupling effects on energy transfer channel in organic semiconductors. *J Mol Liquids*, 2018, 259: 411–415
- 27 Xiang J, Ling Y Z, Chen Y B, et al. The influence of device structure on magneto-electroluminescence in exciplex-based devices (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2015, 45: 047002 [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]
- 28 Zhang Y, Zhang Q M, Liu Y L, et al. Exciton annihilation and its magnetic-field effect in Alq₃-based organic light-emitting diode (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2011, 41: 1089–1095 [张勇, 张巧明, 刘亚莉, 等. Alq₃有机发光二极管中的激子湮灭过程及其磁场效应. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2011, 41: 1089–1095]

The influence of electron transport layer on magnetic-field effect of organic light-emitting diode

QIAN YaCui¹, NIU LianBin^{1*}, XU Chong¹, YANG MingJun¹, CUI YuTing¹,
GUAN YunXia^{1*} & ZHANG Yong^{2*}

¹ Chongqing Key Laboratory of Optical Engineering, Chongqing Key Laboratory of Optical Electronic Functional Materials, College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China;

² School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China

In this paper, Alq₃:Li_q is used as the electron transport layer, and the optical-electromagnetic integrated measurement technology is used to study the effect of the electron transport layer on the magnetic-field effect of the organic light-emitting diode. At different voltages and temperatures, we measured the changes in the current intensity and electroluminescence intensity of the device (ITO/MoO₃/NPB/Alq₃/Alq₃:Li_q/CsCl/Al) with the effect of an external magnetic field, and studied the magnetic conductance effect (MC) and magneto-luminescence effect (MEL) of the device under different voltages and different doping thicknesses. The mechanism of the magnetic-field effect of the device at low temperature is also discussed. The MC and MEL of devices with different doping thicknesses show different changes, moreover, the MC and MEL curves of devices with the same doped thickness at different bias voltages and temperatures also have obvious rules. The magnetic-field effects of the device are discussed using the theory of hyperfine interaction (HFI), singlet exciton fission (STT), and triplet-triplet exciton quenching (TTA). The experimental results prove that by changing the doping thickness of the electron transport layer, the electron injection can be effectively controlled, so that the triplet exciton concentration of the light-emitting layer can be adjusted, and finally the organic magnetic effect can be adjusted. The study of the above phenomena in this paper further enriches the experimental phenomena of organic magnetic-field effects, and also provides a new method for regulating the organic magnetic-field effects by changing the doping thickness of the electron transport layer.

electron transport layer, organic magnetic-field effect, triplet exciton concentration

PACS: 72.80.Le, 78.66.Qn, 78.20.Ls

doi: [10.1360/SSPMA-2019-0412](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2019-0412)