激基复合物器件的光电流和光致发光磁效应

马彩虹¹, 许静¹, 潘睿亨¹, 王影¹, 赵茜¹, 叶晟楠¹, 朱洪强^{2*}, 熊祖洪^{1*}

1. 西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715;

2. 重庆师范大学物理与电子工程学院, 重庆 401331

*联系人, 朱洪强, E-mail: 20132013@cqu.edu.cn; 熊祖洪, E-mail: zhxiang@swu.edu.cn

收稿日期: 2019-06-14; 接受日期: 2019-07-30; 网络出版日期: 2019-08-30

国家自然科学基金(编号: 11874305)资助项目

摘要 本文制备了一系列不同浓度、厚度和禁带宽度的激基复合物光电器件, 在325 nm激光照射下, 测量了不同偏压和温度下器件的光电流磁效应(Magneto-photocurrent, MPC)和光致发光磁效应(Magneto-photoluminescence, MPL). 实验发现, 在不同温度下, 尽管器件的MPC和MPL线型均表现为ISC (Intersystem Crossing, ISC)过程主导的指纹式响应曲线, 但其偏压依赖关系却完全不同, 即MPC幅值随外加负偏压的增加而减小, 随外加正偏压的增加先增加后减小; 而MPL幅值与外加偏压无关. 此外, 随着浓度的增加, MPC幅值逐渐减弱, MPL幅值先增大后减小; 随着厚度的增加, MPC幅值减小, MPL幅值保持不变. 另外, MPC幅值在禁带宽度较小的激基复合物器件中表现更大. 分析认为, MPC幅值变化是由器件中ISC过程与激子的解离和传输作用共同决定, 而界面处激子的辐射与ISC过程的竞争则会影响MPL幅值的变化. 该工作对理解光激发下激基复合物器件的微观机制具有一定的参考价值.

关键词 激基复合物, 系间窜越, 光电流, 光致发光, 磁效应

PACS: 71.35.Ji, 75.50.Pp, 78.55.Kz, 83.60.Np

1 引言

在有机光电子器件中, 激基复合物发光是普遍存在的一种现象, 它来自于两个不同分子间电子-空穴对的复合. 自1963年Leonhardt等人^[1]证明激发态的茈分子与基态的二甲基苯胺分子可以相互作用形成激基复合物以来, 由于激基复合物可以很大程度地影响光电器件的光学和电学特性, 激基复合物就引起了人们的广泛关注^[2-5]. 在早期的研究中, 由于激基复合物发光

存在效率低、不稳定以及光谱红移等问题^[2,3], 通常选择更换材料或引入隔离层来避免它的形成. 然而, 最近日本科学家Adachi研究组^[4,5]通过选择合适的给体和受体材料以及优化器件结构, 利用三重态到单重态的反向系间窜越(Reverse Intersystem Crossing, RISC)过程得到了较高的外量子效率, 这使得之前不被看好的激基复合物发光成为新的研究热点. 目前, 人们主要采用电注入和光激发两种方式来进行研究. 由于不同器件结构中激子和载流子的产生、输运和演化过

引用格式: 马彩虹, 许静, 潘睿亨, 等. 激基复合物器件的光电流和光致发光磁效应. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2019, 49: 107001

Ma C H, Xu J, Pan R H, et al. The magnetic effects of photocurrent and photoluminescence in exciplex-based devices (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2019, 49: 107001, doi: 10.1360/SSPMA-2019-0221

程不同, 就会导致不同的有机光电特性^[6,7]. 在现有报道中, 对激基复合物器件在电注入方式下的内部微观过程研究已较为深入, 如Xiang等人^[8]在基于*m*-MTDATA和TPBi的平面异质结激基复合物电致发光中观测到了低温下三重态激子的湮灭过程(是一种四体的物理过程)并分析其产生条件; Chen等人^[9]探究了基于*m*-MTDATA, Bphen和TPBi等材料制备的激基复合物器件电致发光中的ISC过程. 然而, 光激发下激基复合物微观过程的研究则相对较少. 尽管Huang等人^[10]在基于*m*-MTDATA和3TPYMB的激基复合物薄膜中得到了较强的光致发光并通过瞬态光谱特性研究其高量子效率的原因, Zhang等人^[11]在基于*m*-MTDATA和TPBi的激基复合物器件中利用紫外激光器探测到器件的光伏与发光现象并发现光伏与发光存在竞争关系. 显然, 由于研究手段的局限性, 激基复合物体系的内部微观机制还有待进一步研究. 因此, 对光照下激基复合物器件内部激子的微观过程进行深入研究是非常必要的.

有机磁响应作为近年发展起来的一种无接触和无损伤的探测方法, 因其与激发态电子-空穴对的形成及其演化过程紧密地联系在一起, 所以可利用它来实时监测器件内部的载流子输运, 激发态的形成及演化等物理过程^[12-14]. 基于此, 本文以有机磁响应为手段, 制备了结构为ITO/*m*-MTDATA: 25% 3TPYMB (150 nm)/Al (120 nm)的激基复合物器件, 并将其置于325 nm激光照射下, 测量器件在20–300 K温度范围内和不同偏压下的电流和发光磁效应. 实验发现, 随着温度的降低, 器件的光电流磁效应(Magneto-photocurrent, MPC)和光致发光磁效应(Magneto-photoluminescence, MPL)曲线始终表现为在低场部分快速增加, 高场缓慢增加并趋于饱和的现象. 但不同的是, MPC曲线幅值会随外加负偏压的增加而减小, 随正偏压的增加先增加后减小, 而MPL幅值却与外加偏压无关. 为进一步探究影响器件MPC和MPL变化的因素, 我们改变了受体3TPYMB的浓度、有机层的厚度以及其他给体和受体材料. 结果发现, MPC幅值会随着浓度和厚度的增加逐渐减弱, 利用禁带宽度较小的材料制备的激基复合物器件会提高MPC幅值. 而对器件的MPL来说, 其幅值会随受体浓度的增加先增大后减小, 器件的厚度却不影响它的改变. 本文利用外加磁场对ISC过程的抑制作用及不同条件下器件中电子-空穴对的解离、输运和辐射作用的强弱, 解释了光照下激基复合物器件

电流和发光磁效应的变化. 这不仅丰富了有机磁效应的实验现象, 也有利于揭示激基复合物器件光致发光过程的内在机制.

2 器件制备与测量

本文采用超高真空有机分子束沉积技术, 分别制备了以4,4',4''-tris[3-methylphenyl (phenyl) amino]triphenylamine (*m*-MTDATA), 4,4',4''-Tris(carbazol-9-yl) triphenylamine (TCTA)及*N,N'*-bis-(1-naphthalenyl)-*N,N'*-bis-phenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPB)为电子给体; tris-[3-(3-pyridyl) mesityl]borane (3TPYMB), 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-Phenanthroline (BCP)和4,7-diphenyl-1, 10-Phenanthroline (Bphen)为电子受体的体异质结型激基复合物器件. 器件结构分别为ITO/*m*-MTDATA: *x*% 3TPYMB (150 nm)/Al (120 nm)和ITO/*m*-MTDATA: 25% 3TPYMB (50, 150, 300 nm)/Al (120 nm)及其他几种类似的体异质结器件(器件结构将在后文给出), 其中掺杂浓度*x*为3, 10, 25, 50, 75等. 在将衬底放入真空系统进行有机分子束沉积之前, 先要使用清洗液(Decon 90, 浓度为4%)和去离子水对氧化铟锡(ITO)基片多次擦拭及水浴超声(水浴温度为60°C), 之后依次使用无水乙醇和丙酮对其脱水, 最后放入超高真空有机分子束沉积系统进行蒸镀. 其中掺杂层蒸发速率及膜厚度均采用INFICON公司的膜厚监测仪(XTM/2)进行原位测量, 速率控制在0.4–0.6 Å/S. 制备好的器件有效发光面积为~3 mm×2 mm, 发光均匀无暗斑.

测量数据时, 首先将样品固定在位于电磁铁(Lakeshore: EM467)间的真空闭循环冷却系统(Janis: CCS-350S, 温度范围: 20–325 K)的冷头上. 磁铁最大强度为1 T, 外加磁场的方向与样品法线方向垂直, 然后采用波长为325 nm的激光源照射器件(ITO与金属Al的相交面积). 利用Keithley电表对器件进行两端法测试, 其中Keithley 2400万用表用以提供外加偏压, 同时测量流过器件的电流, 器件的发光强度则由Keithley 2000读取并输出.

3 结果与分析

3.1 器件的能级结构、光谱和发光磁响应

图1(a)展示的是器件的能级图及材料*m*-MTDATA

和3TPYMB的化学结构图. 从器件能级图中可以看出, *m*-MTDATA的最高占有轨道(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)能级与ITO功函数差为0.4 eV, 3TPYMB的最低未占有轨道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)能级与阴极Al的功函数差为0.9 eV, 这会导致阳极收集空穴要比阴极收集电子更容易. 图1(b)给出了室温下器件*m*-MTDATA: *x*% 3TPYMB的归一化光致发光光谱(Photoluminescence, PL). 结果显示, 器件在530 nm处的发光较强, 且该发光峰相对于单个材料^[10,15]存在明显的红移和展宽. 这说明器件中的确形成了激基复合物. 另外, 器件发光随3TPYMB的浓度发生变化. 当3TPYMB浓度为25%时, 器件发光仅来自激基复合物, 而在其他浓度下, 由于电子空穴的不平衡导致给体或受体分子自身也参与发光.

我们以3TPYMB浓度为25%时为例, 测量了其在室温零偏压下的MPC和MPL, 如图1(c)所示. 其中 $MPC = [PC(B) - PC(0)] / PC(0)$, 式中 $PC(B)$ 和 $PC(0)$ 表示有外加磁场下器件的光电流; $MPL = [PL(B) - PL(0)] / PL(0)$, $PL(B)$ 和 $PL(0)$ 表示有外加磁场下的器件发光强度. 从图1(c)中可以看出, 随着磁场的增加, MPL和MPC呈现为类似的线型, 即在低场范围($B < 40$ mT)内, 随着磁

场的增加快速上升, 而在高场范围($B > 40$ mT)随着磁场的增加缓慢趋于饱和. 因此, 我们猜测MPL和MPC的内部激子演化过程可能来自同一个机制, 具体如后文所述.

3.2 不同偏压下的光电流和光致发光磁响应

根据上述光谱分析可知, 当受体3TPYMB浓度为25%时, 可形成纯的激基复合物发光. 故以*m*-MTDATA: 25% 3TPYMB器件为例来进一步研究偏压对MPL和MPC的作用. 实验发现, 随着磁场的变化, 器件的电流和发光磁效应均表现出和图1(c)中类似的线型, 但是MPC与外加正负偏压的依赖关系有所不同. 如图2(a)和(b)所示, MPC幅值随着外加负偏压的增加单调递减. 而在正向偏压情况下, 器件的MPC呈现两部分变化: (1) 在开路电压(0.129 V)以上, 如图2(c)和(d)所示, MPC幅值随着外加正偏压的增加先增加后减小, 在电压为0.51 V处呈现最大值; (2) 在开路电压(电流为零)附近(图2(e)), 器件的MPC发生了正负转变, 且MPC绝对值很大, 该现象与Desai等人^[16,17]报道一致. 器件MPL随外加偏压的依赖关系如图2(f)所示, 随着外加偏压的改变, MPL幅值基本不变, 这说明外加偏压不

图1 (网络版彩图)器件*m*-MTDATA: *x*% 3TPYMB (150 nm)的能级结构、PL谱和磁响应曲线图. (a) 器件的能级结构和 *m*-MTDATA, 3TPYMB的化学结构; (b) 归一化光致发光光谱; (c) 掺杂浓度*x*为25%时, 室温零偏压下的MPC, MPL曲线图

Figure 1 (Color online) The energy level structure, PL spectra, and magnetic response of the device *m*-MTDATA: *x*% 3TPYMB (150 nm). (a) The energy level structure of devices and the chemical structure of *m*-MTDATA and 3TPYMB; (b) the normalized PL spectra; (c) MPC and MPL curves at room temperature with a doping concentration *x* of 25%.

图 2 (网络版彩图)室温下器件 *m*-MTDATA: 25% 3TPYMB (150 nm) 在不同偏压下的 MPC, MPL 曲线. (a) 负偏压下的 MPC 曲线; (b) 300 mT 处 MPC 值随负偏压的变化; (c) 正偏压下的 MPC 曲线; (d) 300 mT 处 MPC 值随正偏压的变化; (e) 开路电压(电流为零)附近的 MPC 曲线; (f) 正负偏压下的 MPL 曲线

Figure 2 (Color online) The MPC and MPL curves of *m*-MTDATA: 25% 3TPYMB (150 nm) device with different bias voltages at room temperature. (a) MPC curves at reverse bias; (b) MPC values under reverse bias at 300 mT; (c) MPC curves at forward bias; (d) MPC values under forward bias at 300 mT; (e) MPC curves around open-circuit voltage; (f) voltage-dependent MPL curves.

会影响光致发光强度. 下面将对以上现象进行详细的讨论.

基于激基复合物的光电器件, 由于其单线态激子 (Singlet Exciplex Exciton, ^1EX) 与三线态激子 (Triplet Exciplex Exciton, ^3EX) 的电子-空穴相距较远, 它们之间的自旋交换能 ($J_e \exp(-ar)$) 较小^[18], 从而导致单三线态激子的能级间隔 ΔE_{ST} 足够小 (约为 51 meV)^[10]. 相较于一般的激子型器件, 更有利于发生 ISC ($^1\text{EX} \rightarrow ^3\text{EX}$) 过程, 而外加磁场会通过抑制 ISC 过程增加单重态激子的数量, 进而增强器件中的电流和发光, 表现出图 1(c) 所示的磁响应线型^[8,19]. 在光激发过程中, 根据自旋禁阻跃迁原则, 器件中会首先形成 *m*-MTDATA 分子的单重态激子 (Singlet Exciton, S_1), S_1 经过扩散到达 *m*-MTDATA 和 3TPYMB 界面后快速形成电荷转移复合物. 该复合物一部分解离为自由电荷, 并由电极收集形成光电流; 另一部分形成激基复合物后辐射衰减成荧光^[6,20], 如图 3(a) 所示. 在此基础上, 我们对器件施加正负偏压, 来探究光激发和电激发共同作用时对光电流和光致发光的影响.

考虑到激基复合物器件中单重态激子可能发生的过程及相应过程的强弱程度, 我们认为器件中单重态激子主要存在以下三个损失机制: 单重态激子退激辐

射产生荧光、单重态激子通过 ISC 过程转化为三重态激子、单重态激子解离为自由电荷. 据文献报道, 激子在界面处的电流和发光过程可用 Onsager-Braun 原理解释^[10,21]. 具体分析如下: 在稳态下样品的发光强度 PL 可近似表示为^[22,23]

$$\text{PL} = \beta I_{\text{exc}} \frac{k_{\text{rad}}}{k_{\text{rad}} + k_{\text{ISC}}}, \quad (1)$$

其中 β 是器件的光吸收系数, I_{exc} 是激发光的功率密度, k_{rad} 和 k_{ISC} 分别表示单重态激子的辐射和系间窜越速率. 外加磁场会影响 k_{ISC} 的大小, 从而引起器件的发光产生磁场效应. 令 $r = k_{\text{rad}} / k_{\text{ISC}(0)}$, $\alpha = k_{\text{ISC}(B)} / k_{\text{ISC}(0)}$, 则光致发光磁效应可表示为

$$\text{MPL} = \frac{\text{PL}(B)}{\text{PL}(0)} - 1 = \frac{r+1}{r+\alpha} - 1, \quad (2)$$

其中 α 为系间窜越的磁场效应, 一般被认为是常数^[17,22], r 为零磁场下单重态激子辐射速率与系间窜越速率的比值. 故从 (2) 式中可以看出, MPL 幅值仅受 r 的影响. 同理, 假设界面产生的电荷都能被有效地收集. 则无外加磁场下的光电流可近似用以下公式表示:

$$\text{PC} = \frac{k_{\text{diss}} + k_{\text{ISC}(0)}}{k_{\text{diss}} + k_{\text{ISC}(0)} + k_{\text{rad}}}. \quad (3)$$

图 3 (网络版彩图)机理图和室温零偏压时, 器件 m -MTDATA: $x\%$ 3TPYMB (150 nm) (x 为3, 10, 25, 50, 75)的特征曲线. (a) 器件的微观机理图; (b) 器件的工作模式图; (c) 器件的MPC曲线; (d) 器件的MPL曲线

Figure 3 (Color online) Mechanisms and characteristic curves of m -MTDATA: $x\%$ 3TPYMB (150 nm) ($x=3, 10, 25, 50$ and 75) devices without applied bias at room temperature. (a) Microscopic mechanisms in the devices; (b) the operating mode of devices; (c) MPC curves of devices; (d) MPL curves of devices.

令 $r = k_{\text{rad}} / k_{\text{ISC}(0)}$, $\alpha = k_{\text{ISC}(B)} / k_{\text{ISC}(0)}$, $d = k_{\text{diss}} / k_{\text{ISC}(0)}$, 其中 r 和 α 与前文表示相同, d 表示单重态激子的解离速率与零磁场下系间窜越速率的比值, 则外加磁场下的光电流磁效应可表示为

$$\text{MPC} = \frac{\text{PC}(B)}{\text{PC}(0)} - 1 = \frac{1 + \frac{r}{d+1}}{1 + \frac{r}{d+\alpha}} - 1, \quad (4)$$

其中 r 的值可由(2)式获得, 一般室温下同一器件的荧光辐射速率和系间窜越速率较稳定^[10,24]. 则从(4)式中可近似认为 d 会影响 MPC 幅值的大小.

在光激发下, 由于 m -MTDATA 和 3TPYMB 的 LUMO 能级差会在器件内部形成内建电场, 而内建电场通过调节有机层能带的倾斜来促进激子的解离与传输, 然后到达电极并向外输出负电流^[21], 如图 3(b1)所示. 当施加正偏压直至器件输出电流趋近于零时, 器件的有机层能带就会出现如图 3(b2)所示的情形. 当有外

加磁场影响时, 根据 Desai 等人^[16,17]报道, 在开路电压附近的 MPC 幅值会出现图 2(e)所示的正负转变现象, 且幅值很大. 进一步增加正偏压, 器件有机层能带的倾斜方向(图 3(b4))与图 3(b1)的相反. 在外加磁场的作用下, 随外加正偏压的增大, MPC 幅值表现为先增大后减小(图 2(c)和(d)). 这是因为光激发产生的空穴向高电势方向(阴极)移动, 电子与之运动方向相反. 而注入外加正偏压后, 电注入产生的电子和空穴会与光激发解离产生的电子和空穴发生重组^[25], 使得电极收集到的电流减小, 从而导致 MPC 幅值快速增大. 持续增大正偏压, 器件中电注入影响加强且占主导, 出现与电致发光类似的电压依赖关系^[26], 导致器件 MPC 幅值在外加偏压较大时会出现减小的趋势. 当给器件施加反向偏压时, 如图 3(b3)所示. 此时, 器件中允许流过很小的注入暗电流, 但外加电场与内电场方向一致, 导致有机层能带倾斜程度相对于图 3(b1)更明显, 这会促进激子

的解离. 结合(4)式及其分析可知, 随着外加偏压的增大, 激子的解离速率加快, MPC幅值逐渐减小(图2(a)). 但值得注意的是, MPL幅值不随外加偏压发生变化. 这是因为界面处的辐射速率较解离速率迅速, 所以激子在界面处的辐射不受解离影响. 同时结合(2)式及其分析, 外加偏压对单重态激子的辐射与系间窜越速率无影响, 故MPL幅值不随偏压改变.

3.3 不同掺杂浓度下的光电流和光致发光磁响应

通过(4)式及其分析, 界面处的解离会影响MPC幅值的大小. 而解离作用不仅与外加偏压有关, 而且受体浓度也会影响它的强弱. 如图3(c)和(d)所示, 将器件外加偏压置于零时, 器件的MPC幅值随着受体3TPYMB浓度的增加单调递减, 而MPL幅值却随浓度表现为先增大后减小, 且在浓度为25%时达到最大值. 从器件的PL光谱中发现(图1(b)), 器件中激子与激基复合物共存, 而器件中激基复合物形成的数量会随受体浓度发生变化. 另外, 将器件置于零偏压状态下, 在Keithley电表上收集到的光电流值随受体浓度变化分别为: $-0.1 \mu\text{A}$ (3%), $-0.2 \mu\text{A}$ (10%), $-1 \mu\text{A}$ (25%), $-0.03 \mu\text{A}$ (50%), $-0.03 \mu\text{A}$ (75%). 这说明浓度可以通过调控器件中激基复合物的数量及载流子的浓度来影响器件的MPL和MPC. 对于MPL来说(图3(d)), 受体3TPYMB浓度为25%左右时, 器件的MPL幅值最大, 这是因为此时器件仅存在激基复合物发光. 当浓度小于25%时, 器件中会产生 m -MTDATA激子, 使器件的MPL幅值降低; 反之器件中会产生3TPYMB激子, 同样使器件的MPL幅值降低. 对于MPC来说(图3(c)), 电子-空穴对的解离和平衡都会影响其幅值的改变. 其中前者主要与电子和空穴间束缚能力有关, 相对于激子来说, 激基复合物的电子和空穴相距较远, 束缚作用较弱, 其解离速率较快; 后者主要与给受体的作用界面及迁移率有关. 一方面, 由于 m -MTDATA空穴迁移率为 $5 \times 10^{-4} \text{cm}^2/(\text{V s})$ [27], 3TPYMB电子迁移率为 $1 \times 10^{-5} \text{cm}^2/(\text{V s})$ [28], 电子传输能力较空穴传输能力低一个量级. 因此, 随着受体3TPYMB浓度的增加, 形成激基复合物的界面会向阳极(ITO)移动, 使得激基复合物中的单重态激子在阳极处大量积累, 从而发生淬灭, MPC幅值减小. 另一方面, 由MPL可知, 当受体3TPYMB浓度为25%左右时, 激基复合物数目最多, 此时解离最强; 当浓度大于或小于25%时, 解离作用相对

较弱. 但值得注意的是, 当3TPYMB浓度较高时, 激基复合物中的单重态激子易发生淬灭. 因此, 解离作用主要存在于3TPYMB浓度较低的情形. 综上所述, 随着受体3TPYMB浓度的增加, MPC幅值逐渐减小.

3.4 光电流和光致发光磁响应对器件厚度和温度的依赖关系

根据文献[29]报道, 发光层的厚度对器件的电流和发光都会产生一定的影响. 因此, 以3TPYMB浓度为25%为例, 通过改变器件发光层的厚度来研究器件在同一偏压下的MPC和MPL. 如图4(a)所示, 当器件厚度为50 nm时, MPC在300 mT处幅值为48%; 当增加至150 nm时, MPC在300 mT处幅值为15%; 继续增加厚度至300 nm时, MPC幅值基本不变. 这是因为在保持激光源、受体浓度、器件外加偏压不变的情况下, 分离后的电荷能否被有效运输到电极是影响MPC的主要因素[21]. 当器件厚度小于或接近激子的扩散长度(几个到几十纳米[11,21])时, 有利于器件中电荷的运输, 激基复合物的单重态激子被解离后能够在激子寿命内到达电极, 进而增加单重态激子的利用率, 使MPC幅值较高. 随着器件厚度的增加, 激子在有限寿命内难以到达电极, 使单重态激子的利用率降低, MPC幅值减小直到饱和. 对于MPL来说, 从图4(b)中可以看出, MPL幅值随厚度的增加并未发生明显变化. 通过(2)式及其分析, 由于单重态激子的辐射跃迁与电荷的运输过程无关, 故MPL幅值不随器件厚度发生变化.

此外, 我们还研究了温度对器件MPC和MPL的影响, 发现温度通过改变系间窜越的速率来影响MPC和MPL值. 如图4(c)和(d)所示, 在相同偏压下, 器件ITO/ m -MTDATA: 25% 3TPYMB (150 nm)/Al的MPC和MPL均表现为ISC线型, 且幅值都随着温度的降低而减小. 根据 $k_{\text{ISC}} = A \exp(-\Delta E_{\text{ST}}/K_{\text{B}}T)$ [29]可知, 当 ΔE_{ST} 为恒定值时, 随着温度的降低, k_{ISC} 减小, 则MPL和MPC幅值随着温度的降低而减小.

3.5 不同材料下的光电流和光致发光磁效应

为进一步探索光照下激基复合物电流和发光的磁响应, 我们采用不同禁带宽度的给受体材料制备了厚度为150 nm的5种光电器件. 其结构分别为: m -MTDATA: 25% BCP (器件1)、 m -MTDATA: 25% Bphen (器件2)、 m -MTDATA: 25% 3TPYMB (器件3)、NPB:

图 4 (网络版彩图)偏压恒定时, 器件 *m*-MTDATA: 25% 3TPYMB 在不同厚度和温度下的 MPC, MPL 曲线. (a), (b) 分别为室温不同厚度下的 MPC 和 MPL 曲线; (c), (d) 分别为器件厚度在 150 nm 时不同温度的 MPC 和 MPL 曲线

Figure 4 (Color online) MPCs and MPLs of the device *m*-MTDAT2A: 25% 3TPYMB with different temperatures or thicknesses at a constant bias. (a), (b) respectively represent thickness-dependent MPCs and MPLs at room temperature; (c), (d) represent temperature-dependent MPCs and MPLs for 150 nm thickness, respectively.

25% 3TPYMB (器件4)、TCTA: 25% 3TPYMB (器件5).

如图5(a)和(b)所示, 5种器件的MPC和MPL都表现为与前文相似的ISC线型, 但其在300 mT处的幅值不同. 从器件的光致发光谱(图5(c))可知, 器件4和器件5的发光峰位分别位于426和438 nm, 这与文献[10,30]报道的NPB和TCTA分子的本征发光峰位相同, 表明器件4和5并没有形成激基复合物. 而在以 *m*-MTDATA 为给体的器件1, 2, 3中, 其发光峰均区别于所用给受体的光致本征发光峰^[9,10], 出现了明显的红移和展宽, 这说明器件1, 2, 3中形成了激基复合物. 从图5(a)中可以明显看出, 激基复合物器件的MPC幅值要比激子型器件的大, 这给前文中激基复合物能够有效发生ISC过程提供了有力的依据. 另外, 在激基复合物器件中, 不同器件的幅值也有所不同. 为此, 我们对器件1, 2, 3的能级结构进行分析, 如图5(d)所示. 可以看到, *m*-MTDATA 的HOMO能级与3TPYMB的LUMO能级差最小, BCP次之, Bphen最大. 这与图5(a)中器件的MPC幅值变化相同. 因此, 我们认为激基复合物器件的MPC值的高低依赖于给体HOMO能级与受体LUMO能级之差, 且能级差越小, ΔE_{ST} 越小, 越有利于激基复合物单重态

向三重态的转化, 这与电致发光中得到的结论相同^[9]. 前文中我们认为MPL与MPC来自同一机理, 故MPL可能也会有上述变化, 但由于其幅值太小, 故还需进一步探索.

4 结论

本文通过选取不同的电子给体和受体材料, 制备了基于体异质结激基复合物的光电器件, 并采用同一激光器(325 nm, 20 mW)照射器件, 系统地研究了器件在不同偏压、不同温度范围(20–300 K)、不同电子受体浓度以及不同激基复合物层厚度下的光电流磁效应(MPC)和光致发光磁效应(MPL). 研究结果表明, 在外加条件下, 器件的磁响应均表现出低场快速增加, 高场缓慢增加并趋于饱和的现象, 但其强弱容易受外加条件影响而发生变化. 这是因为外加偏压会调控器件中激子的解离, 而不影响激子的辐射; 受体浓度变化会影响器件中形成激基复合物的数量, 进而影响激子的解离和辐射; 器件厚度与激子扩散长度相当时, 会提高单重态激子的利用率, 但不影响激子的辐射. 同时,

图 5 (网络版彩图)厚度为150 nm时, 室温下不同器件的MPC和MPL曲线, 归一化光致发光光谱及能级结构. (a), (b)分别为零偏压下5种器件的MPC和MPL曲线; (c) 归一化光致发光光谱; (d) 器件1, 2, 3的能级结构

Figure 5 (Color online) The MPCs, MPLs, normalize PL spectra, energy level structures for different devices with 150 nm thickness at room temperature. MPLs (a) and MPCs (b) of five different devices without applied bias; (c) normalized PL spectra; (d) energy level structures for Dev. 1, Dev. 2 and Dev. 3

室温条件和给体HOMO与受体LUMO间较小的能级差会促进系间窜越过程的发生. 这些发现, 不仅对激基复

合物器件光致发光有了更深入的认识, 也对有机半导体小分子材料光电效应有了更清晰的理解.

参考文献

- Leonhardt H, Weller A. Elektronenübertragungsreaktionen des angeregten perylens. *Berichte Bunsengesellschaft physik Chem*, 1963, 67: 791–795
- Wang D, Li W, Chu B, et al. Highly efficient green organic light-emitting diodes from single exciplex emission. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 053304
- Hao Y Y, Lei J F, Fang X H, et al. Theoretical studies on geometrical and electronic structure of electropex at the NPB/PBD interface in organic light-emitting diodes. *Curr Appl Phys*, 2010, 10: 744–748
- 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
- Goushi K, Adachi C. Efficient organic light-emitting diodes through up-conversion from triplet to singlet excited states of exciplexes. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 023306
- Hu B, Wu Y. Tuning magnetoresistance between positive and negative values in organic semiconductors. *Nat Mater*, 2007, 6: 985–991
- Jiao W, Lei Y L, Zhang Q M, et al. Light-induced magnetoconductance effect in organic light-emitting diodes (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2012, 61: 187305 [焦威, 雷衍连, 张巧明, 等. 有机发光二极管的光致磁电导效应. *物理学报*, 2012, 61: 187305]
- 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]

- 9 Chen P, Peng Q, Yao L, et al. Identifying the efficient inter-conversion between singlet and triplet charge-transfer states by magneto-electroluminescence study. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 063301
- 10 Huang Q, Zhao S, Wang P, et al. Investigating the evolution of exciplex states in thermally activated delayed fluorescence organic light-emitting diodes by transient measurement. *J Lumin*, 2018, 201: 38–43
- 11 Zhang G, Li W, Chu B, et al. Highly efficient photovoltaic diode based organic ultraviolet photodetector and the strong electroluminescence resulting from pure exciplex emission. *Org Electron*, 2009, 10: 352–356
- 12 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
- 13 Zhang Q, Lei Y, Jia W, et al. Modulating the competition between dissociation and spin mixing in electron-hole pairs: An investigation of ultra-small field induced magnetoconductance responses in blended devices. *Org Electron*, 2013, 14: 2875–2879
- 14 Nguyen T D, Sheng Y, Rybicki J, et al. Magnetic field-effects in bipolar, almost hole-only and almost electron-only tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum devices. *Phys Rev B*, 2008, 77: 235209
- 15 Ling Y, Lei Y, Zhang Q, et al. Large magneto-conductance and magneto-electroluminescence in exciplex-based organic light-emitting diodes at room temperature. *Appl Phys Lett*, 2015, 107: 213301
- 16 Desai P, Shakya P, Kreouzis T, et al. Magnetoresistance in organic light-emitting diode structures under illumination. *Phys Rev B*, 2007, 76: 235202
- 17 Shakya P, Desai P, Kreouzis T, et al. The effect of applied magnetic field on photocurrent generation in poly-3-hexylthiophene:[6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester photovoltaic devices. *J Phys-Condens Matter*, 2008, 20: 452203
- 18 Lei Y L, Liu R, Zhang Y, et al. Effects of magnetic field on current in polymer photovoltaic cells (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2009, 58: 1269–1275 [雷衍连, 刘荣, 张勇, 等. 磁场对聚合物光电池中电流的影响. *物理学报*, 2009, 58: 1269–1275]
- 19 Kalinowski J, Szymtkowski J, Stampor W. Magnetic hyperfine modulation of charge photogeneration in solid films of Alq₃. *Chem Phys Lett*, 2003, 378: 380–387
- 20 Xu Z, Zang H, Hu B. Solar energy-conversion processes in organic solar cells. *JOM*, 2008, 60: 49–53
- 21 Huang W, Mi B X, Gao Z Q. Organic Electronics (in Chinese). Beijing: Science Press, 2011. 230–235 [黄维, 密保秀, 高志强. 有机磁电子学. 北京: 科学出版社, 2011. 230–235]
- 22 Li J, Chen Z, Lei Y, et al. Competition between singlet exciton fission, radiation, and dissociation measured in rubrene-doped amorphous films. *Synth Met*, 2015, 207: 13–17
- 23 Li J, Chen Z H, Ren X W, et al. Singlet exciton fission and its magnetic field effect in ordered and random systems (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2016, 46: 037301 [李婧, 陈中海, 任晓伟, 等. 有序体系与无序体系中单重态激子的裂变过程及其磁场效应. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2016, 46: 037301]
- 24 Yu J S, Zhong J. Introduction to OLED Display Technology (in Chinese). Beijing: Science Press, 2018. 17–19 [于军胜, 钟建. OLED显示技术导论. 北京: 科学出版社, 2018. 17–19]
- 25 Lei Y L, Zhang Q M, Chen L X, et al. Identifying the roles of the excited states on the magnetoconductance in tris-(8-hydroxyquinolino) aluminum. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 113301
- 26 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]
- 27 Kuwabara Y, Ogawa H, Inada H, et al. Thermally stable multilayered organic electroluminescent devices using novel starburst molecules, 4,4',4''-tri-(N-carbazolyl)triphenylamine (TCTA) and 4,4',4''-tris(3-methylphenylphenylamino)triphenylamine (*m*-MTDATA), as hole-transport materials. *Adv Mater*, 1994, 6: 677–679
- 28 Ahmed E, Earmme T, Jenekhe S A. New solution-processable electron transport materials for highly efficient blue phosphorescent OLEDs. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 3889–3899
- 29 Zhang Y, Zhang Q M, Liu Y L, et al. Positive-negative inversion of magnetoconduce in Alq₃-based organic light-emitting diode (in Chinese). *Chin Sci Bull (Chin Ver)*, 2011, 56: 1425–1430 [张勇, 张巧明, 刘亚莉, 等. Alq₃有机发光二极管中的正负磁电导转变. *科学通报*, 2011, 56: 1425–1430]

- 30 Feng Y, Lu T, Liu D, et al. High-performance blue phosphorescent and thermally activated delayed fluorescent solution-processed OLEDs based on exciplex host by modifying TCTA. *Org Electron*, 2019, 67: 136–140

The magnetic effects of photocurrent and photoluminescence in exciplex-based devices

MA CaiHong¹, XU Jing¹, PAN RuiHeng¹, WANG Ying¹, ZHAO Xi¹, YE ShengNan¹,
ZHU HongQiang^{2*} & XIONG ZuHong^{1*}

¹ School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China;

² College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China

A series of exciplex-based devices with different doping concentrations, thicknesses and bandgaps have been fabricated in this paper, and their magneto-photocurrent (MPC) and magneto-photoluminescence (MPL) at different bias voltages and temperatures have been measured under 325 nm laser excitation. Experimental results show that although both MPC and MPL curves show the fingerprint-like line shape dominated by the intersystem crossing (ISC) process at various temperatures, their bias dependences are completely different. The value of MPC decreases with increasing the reverse bias, and increases first and then decreases with increasing the forward bias. But the value of MPL is independent on the applied bias. In addition, the value of MPC gradually decreases with increasing the concentration or thickness, but the value of MPL increases first and then decreases with increasing the concentration and is independent on thickness. What's more, the value of MPC for the exciplex-based devices with a small band gap is large. By analyzing the structure, spectra and energy level distribution of exciplex-based devices, we conclude that the change for the magnitude of MPC is determined by the dissociation, transport and ISC processes of exciton in the devices, and the amplitude of MPL is governed by the radiation and ISC processes of exciton at the interface. This work will provide a reference for understanding the microscopic mechanisms in the exciplex-based devices under photoexcitation.

exciplex, intersystem crossing, photocurrent, photoluminescence, magnetic field effect

PACS: 71.35.Ji, 75.50.Pp, 78.55.Kz, 83.60.Np

doi: [10.1360/SSPMA-2019-0221](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2019-0221)