金纳米粒对发光二极管光电性能和磁效应的影响

王成, 徐冲, 关云霞*, 李万娇, 保希, 宋家一, 陈丽佳, 牛连斌*

重庆师范大学物理电子工程学院, 重庆 401331

*联系人, 牛连斌, E-mail: niulb03@126.com; 关云霞, E-mail: utk_lili@126.com

收稿日期: 2022-01-06; 接受日期: 2022-02-28; 网络出版日期: 2022-05-19

国家自然科学基金(编号: 61874016)、重庆市自然科学基金(编号: CSTC2020jcyj-msxmX0282, CSTC2019jcyj-msxmX0148)和重庆市特殊人才支持计划(编号: CSTC 2018kjcxljrc0050)资助项目

摘要 本文结合真空热蒸镀与旋涂法, 成功制备出金纳米粒(Gold Nanoparticles, Au-NPs)修饰阳极的4种绿光器件. 器件结构为ITO/Au-NPs/MoO₃/NPB/Alq₃/CBP/CsCl/Al. 在室温下测量器件的光电特性、磁电致发光(Magneto-Electroluminescence, MEL)和磁电导(Magneto-Conductance, MC). 在温度245–95 K, 对CBP膜厚为15 nm的器件研究了磁电致发光和磁电导. 结果表明, 在阳极ITO表面旋涂一层金纳米粒薄膜, 器件稳定性得到提升, 器件最大亮度为14710 cd/m², 最大电流效率为4.79 cd/A. 亮度为11890 cd/m², 电流效率滚降仅为5.47%, 并且在195 K出现与室温完全相反线型的MC曲线. 通过机理研究表明, 金纳米粒吸附在阳极表面, 缺陷被有效钝化, 这是提升器件效率稳定的主要原因. 利用非洛伦兹方程很好地拟合了245 K, 7 V的MC曲线, 拟合结果 $B_2=297.37$ mT. 器件内部的反向间窜越(RISC)过程引起MC线型反转, 由正变为负, 三重态激子突破了向单重态激子转换的障碍, 提高了三重态激子的利用率. 本研究深入探讨了基于Au-NPs低效率滚降器件中的多种微观物理机制, 同时也为设计高稳定性器件提供一种思路与可行的研究方法.

关键词 金纳米粒, 缺陷钝化, 效率滚降, 有机磁效应, 自旋混合

PACS: 85.60.Jb, 85.75.-d, 78.67.Bf, 82.45.Bb

1 引言

有机电致发光器件(Organic Light-Emitting Devices, OLEDs)结构一般由阴阳两个电极以及电极之间的活性层(Active Layer)构成. 自1987年被誉为“OLEDs之父”的Tang等人^[1]成功制备出高效率、低开启电压的双有机层绿光器件, 从此OLEDs开启了在发光领域的新篇章. 经过几十年的研究, 有机电致发光器件活

性层有机材料与器件制备工艺得到快速发展, 目前制备出的器件较第一代夹层式相比, 光电性能得到大幅提升, 在商业显示与照明领域均有广泛的应用, 且能够制备出从红光到紫光的全色域发光器件^[2–4]. 但目前大多数器件都存在的缺陷是在较大的电流密度和温度下, 引起有机材料形成的薄膜分解, 器件稳定性急剧下降, 甚至出现击穿短路现象^[5,6]. 为克服这一难题, 国内外一些课题组都做了相关的研究工作. 2014年, 张妍斐

引用格式: 王成, 徐冲, 关云霞, 等. 金纳米粒对发光二极管光电性能和磁效应的影响. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2022, 52: 294211
Wang C, Xu C, Guan Y X, et al. Effect of gold nanoparticles on photoelectric properties and magnetic effects of light-emitting diodes (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2022, 52: 294211, doi: [10.1360/SSPMA-2022-0007](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2022-0007)

等人^[7]利用高真空蒸镀技术将金蒸镀成膜, 制备出结构为ITO/Al/Au/TPD/Alq₃/LiF/Al的绿光器件, 发现插入金薄膜后, 电致发光谱的半高宽度变窄(27 nm), 透光层能滤掉部分红光, 得到色纯度更高的绿光器件. 2019年, Kotadiya等人^[8]利用高效的热活化延迟荧光材料CzDBA制备出单发光层器件, 外量子效率最大为19%, 内量子效率接近100%, 分析器件中电子-空穴自旋混合过程, 证明了器件内部存在多种激子相互作用的过程是导致器件具有良好稳定性的重要原因. 在此研究基础上, 叶晟楠等人^[9]将CzDBA材料以不同浓度掺杂到mCBP中, 利用有机发光磁效应探测技术, 进一步揭示了基于mCBP:CzDBA发光层器件的反常磁效应. 2021年, 许青林等人^[10]报道了在经过金纳米修饰钙钛矿发光器件的阳极后, 器件外量子效率从0.255%上升到6.98%. 从这些文献报道的研究成果来看, 插入金薄膜层后器件具有优良的光电性能. 但器件在较大电流密度下, 器件效率滚降现象仍然明显. 本文引入双极性材料CBP (4,4'-Bis(*N*-carbazolyl)-1,1'-biphenyl), 在阳极旋涂一层金纳米粒薄膜, 选取Alq₃ (8-hydroxy-quinoline)为发光层, 制备出了低效率滚降器件, 同时借助有机磁效应探测手段, 深入研究器件内部发生的微观物理过程, 为将来实现高稳定性OLEDs提供了一种简便可行的方法与思路.

近年来, 磁效应(Magnetic-Field Effects, MFEs)作为一种不需要接触样品的探测方式, 依据有机材料的特征磁响应曲线, 可以有效地分析出器件内部三重态激子与单重态激子相关的自旋动力学过程, 这种探测技术被国内外课题组广泛利用^[11-13]. 综合以上对器件结构的思考及其研究方法, 选取无机材料MoO₃, CsCl分别作为器件空穴注入层和电子传输层, n型半导体氧化铟锡(Indium Tin Oxide, ITO)与金属Al分别为器件阳极与阴极. CBP为空穴阻挡层, Alq₃作为器件的发光层与电子传输层, NPB (*N,N'*-bis-(1-naphthalenyl)-*N,N'*-bis-phenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine)为空穴传输层, 制备出4种不同CBP厚度的绿光器件. 本文设计的器件结构与材料选取具有以下优势: (1) 制备出的器件具有良好的光电性能, 稳定性好, 亮度为11890 cd/m², 电流效率滚降5.47%. (2) 控制了实验过程的成本, 采取旋涂方法将金以纳米粒的形式吸附在器件阳极表面, 与将固体金粒蒸发到阳极上的蒸镀法相比, 节约了器件制作成本.

2 器件制备与测试

正式制备器件之前, 对玻璃衬底ITO薄膜采取物理方法进行预处理. 使用洗涤剂反复搓洗衬底正反面, 祛除ITO表面灰尘及其油脂, 然后用去离子水冲洗2-3次. 接着使用超声清洗机, 依次用去离子水、丙酮、无水乙醇对衬底进行脱水处理, 最后进行烘干与臭氧处理. 经过预处理后的衬底, 用旋涂方法将金纳米溶液旋涂到衬底ITO表面, 设置旋涂转速为2500 r min⁻¹, 时间为60 s, 旋涂完后放入温度为120°C的磁力搅拌加热器, 进行15 min祛水与退火处理, 最后用真空蒸镀系统将各功能层依次蒸镀, 结构为ITO/Au(2500 r min⁻¹, 60 s)/MoO₃(5 nm)/NPB(60 nm)/Alq₃(80 nm)/CBP(5, 10, 15, 20 nm)/CsCl(0.6 nm)/Al(120 nm). 4种不同CBP厚度对应器件A, B, C, D. 通过调节蒸发源的温度和电流控制材料的沉积速率, 蒸镀速率及膜厚利用膜厚检测仪(SI-TM206C)监测. 整个蒸镀过程中, 各腔室真空度在10⁻⁴ Pa左右. 测试时, 器件置于电磁铁(Lakeshore 643)之间的低温系统冷头上, 使用光-电-磁一体化测试系统, 测试器件磁效应曲线数据. 器件电致发光光谱通过PR-655光谱仪测量, 器件测试在大气环境下进行, 未对器件做封装处理.

3 结果与讨论

3.1 器件基本光电性能

图1(a)是4种不同CBP膜厚的亮度-电压-电流密度图, 4种器件的电压-电流密度均呈现出典型的二极管曲线, 且随着CBP厚度的增加, 在相同电压下, 器件电流密度变小. CBP作为一种广泛使用的双极性材料, 可以阻挡载流子的传输^[14]. 当CBP厚度增大时, CBP与Alq₃之间的势垒高度会相应的增大, 对载流子传输阻碍作用增强, 引起器件的电流密度减小. 同理, 随着CBP厚度增加, 器件最大亮度降低. 结果表明, 当厚度大于10 nm, CBP对载流子传输阻碍作用急剧增强, 器件的最大亮度从11650降到584.7 cd/m². 图1(c)给出的是4种器件在偏压11 V的归一化光谱, 器件A的发光峰位于520 nm, 来自Alq₃薄膜发光, 器件B, C发光峰红移了12 nm, 器件D红移了16 nm, 原因是Alq₃/CBP形成量子阱结构时, Alq₃薄膜中的激子扩散长度在10-20 nm^[15], 所以CBP膜厚与激子的扩散长度相当时, 不能有效地

图 1 (网络版彩图)室温下器件的光电特性. (a) 亮度-电压-电流密度; (b) 材料能级与器件结构; (c) 11 V 归一化电致发光谱, 插图金纳米粒水溶液; (d) 电流密度-效率

Figure 1 (Color online) Photoelectric characteristics of devices at room temperature. (a) Luminance-voltage-current density; (b) energy level diagram of materials with structure of device; (c) normalized EL spectra at 11 V. Inset is Au-NPs aqueous solution. (d) Current density-efficiency diagram.

阻碍激子的扩散, 造成激子在复合区的能量降低, 引起器件发光光谱向长波方向移动. 图1(d)展示的是器件电流密度-效率图, 当器件电流密度范围在100–250 mA/cm²时, 经Au粒子修饰后, 器件电流效率滚降不明显, 尤其是器件A, 亮度达到11890 cd/m², 电流密度为270 mA/cm²时, 器件的效率滚降仅为5.47%, 未加Au粒子修饰, CBP厚度为20 nm的器件效率较低, 电流效率最大为0.16 cd/A, 远小于经Au粒子修饰后的器件. 一方面直径为20 nm的金纳米粒子通过5 min的静电吸附作用, 均匀吸附在阳极ITO表面, 经过钝化作用, 有效降低阳极ITO表面缺陷^[16]. 另一方面CBP的深最高占据分子轨道(HOMO)能级能够阻挡空穴的传输, 电子与空穴注入更加平衡, 提升激子在发光层的复合效率^[17], 器件效率的稳定性得到提升.

3.2 室温下器件的磁效应

图2给出经过Au-NPs修饰阳极ITO后4种器件的MEL曲线, MEL定义:

$$[EL(B) - EL(0)] / EL(0) = \Delta EL / EL(0) \times 100\%, \quad (1)$$

其中, $EL(B)$, $EL(0)$ 分别代表在有、无外加磁场时的器件亮度. (a)–(d)图MEL曲线整体趋势变化相同, 随着CBP厚度的增加, 也未改变4种器件的MEL线型, 即在低磁场范围内($|B| < 25$ mT), MEL曲线随着磁场增大而迅速上升, 磁场在25–330 mT, MEL曲线缓慢上升, 最终趋于饱和. 分析Alq₃与CBP能级可得, Alq₃分子HOMO能级(−5.80 eV)高于CBP的HOMO能级(−5.9 eV), 最低未占据分子轨道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)能级(−3.1 eV)低于CBP的LUMO能级(−2.7 eV), 载流子可以被有效地束缚在

图 2 (网络版彩图)室温下, MEL随电压变化曲线. (a) 器件A; (b) 器件B; (c) 器件C; (d) 器件D

Figure 2 (Color online) MEL curves as a function of voltage at room temperature. (a) Device A; (b) device B; (c) device C; (d) device D.

Alq₃层内, 形成陷阱效应. 从图1(c)未发现其余发光峰, 可以推断出Alq₃与CBP薄膜之间未产生激基复合物与有效的Förster能量传递. 除此之外, 有机半导体分子中普遍存在超精细相互作用(Hyperfine Interaction, HFI), 来源于电子与邻近原子核的相互作用, 理论与实验都已证明有机半导体材料中HFI会影响MEL线型, HFI作用引起激子发生系间窜越(Intersystem Crossing, ISC)过程, 致使器件亮度降低^[18,19]. 从图2四幅图可以看出器件亮度在外加磁场作用下反而增强, 证明了磁场对ISC过程有一定的抑制作用, 在饱和机制作用下, 最终器件亮度趋于稳定.

器件C和器件D不同电压的MC磁响应如图3所示, 有机磁电导MC定义:

$$[I(B) - I(0)] / I(0) = \Delta I / I(0) \times 100\%, \quad (2)$$

$I(B)$, $I(0)$ 分别表示在有、无外加磁场时的器件电流, 根据磁电导MC线型同理可以分析出器件内部激子自旋混合行为. 如图3(a), (b)所示, 磁场在0–25 mT, 器件C和器件D的MC线型与室温下4种器件MEL变化规律一致, 但磁场 B 在25–330 mT时, MC曲线并未趋于饱和. 文献^[20,21]报道了MC曲线在磁场调控下趋于饱和的

原因: 器件三重态利用效率低, 多余的长寿命三重态激子易于载流子或器件中的激子发生相互作用, 即发生微弱的三重态激子-电荷湮灭(Triplet Charge Annihilation, TCA)过程. 由此证明, 器件C, D中发生的TCA过程较强, 但外加磁场同样对TCA产生抑制作用^[22,23]. 针对TCA过程, 主要分为三重态激子的解离与淬灭和载流子的散射过程. 从图3可推断出, 较强的TCA过程, 导致器件电子迁移率降低, 器件MC上升的幅值随电压的增大而减小.

3.3 温度对器件磁效应的影响

图4展示的是器件C在不同温度(245, 195, 145, 95 K)的MEL曲线. (a)–(d)四幅图在低磁场范围内MEL曲线随磁场变化与室温下的变化规律相同, 都归结于磁场 B 对器件中单重态激子发生的ISC过程阻碍. 在245 K下, 随着电压的增大, 磁场在330 mT左右, MEL曲线趋于饱和现象越明显, 图(b), (c)也有类似的变化规律, 说明磁响应曲线的饱和机制在有机半导体中普遍存在.

当温度降到195 K时, 器件的MEL在高偏压下出现高场下降现象, 偏压越大, 曲线下降的幅值越大. 器

图 3 (网络版彩图)室温下, 器件C (a), 器件D (b)的MC磁响应曲线

Figure 3 (Color online) Magnetic response curves of device C (a) and device D (b) at room temperature.

图 4 (网络版彩图)器件C在温度245 K (a), 195 K (b), 145 K (c), 95 K (d)下, MEL响应曲线

Figure 4 (Color online) The MEL response of device C at 245 K (a), 195 K (b), 145 K (c), 95 K (d), respectively.

件两端加偏压时, 器件阴极和阳极分别注入电子与空穴, 在电场以及库仑作用下形成电子-空穴对(e-h). e-h按照自旋多重态分为单重态和三重态, 理论上两种激子比例为1:3, 室温下两种激子寿命分别在纳秒与毫秒量级, 三重态激子寿命远大于单重态激子寿命, 随着温度的降低, 三重态激子寿命将延长, 进而三重态激子浓度增加. 文献[24]基于Rubrene:mCP体系, 排除了器件

在低温下可能存在的TCA和RISC机制, 证明在高磁场部分, MEL下降的现象是由于三重态-三重态激子湮灭(Triplet-Triplet Annihilation, TTA)过程, 该过程可表示为

其中T, $(TT)_i$, S_1 , S_0 分别代表一个三重态激子、单重态

构型的T激子对、单重态激子、基态激子. 在转换过程中, 共有9种临时中间态(TT)_i, 受到外加磁场调控. 当磁场在0–25 mT时, 磁场引起塞曼分裂造成更多的单重态, 同时三重态与单重态相互转换速率也增大, 当磁场继续增加时, 塞曼分裂超过中间态的自旋混合作用, 中间态数(TT)_i量减少, 三重态聚变速度会先变大最后变小. 当器件中三重态激子数目增多, 器件C内部发生TTA过程, 外加磁场会扰乱TTA过程, 进而影响TTA过程的发生, 单重态激子数量降低, 器件亮度反而被削弱, MEL在高磁场部分出现不升反降的线型.

如图5所示, (a), (b)是器件C在245和195 K, 不同电压下的磁电导(MC)曲线. 当器件两端电压较小时, MC随外加磁场的变化与室温下MC有着相同的变化规律, 但随着电压逐渐增加, MC曲线在高磁场部分逐渐趋于饱和, 与常温下MC曲线的变化趋势不同, 由此可以推断, 温度和电压等条件可以对器件内部TCA过程的强弱进行调控, 即随温度降低以及器件两端电压增大, 可以削弱器件内部的TCA过程^[25,26].

在195 K, 随着器件两端的电压增大, MC线型由饱和逐渐演变为与室温下完全相反的线型, 即负的MC线型, 此现象更加有力地证明了温度和电压可以调控TCA过程的强弱. 近年来, 有文献也报道了在器件中存在负的磁电致发光(MEL)和负的磁电导现象^[27–31]. 荧光材料的三重态能级一般比单重态能级低, 器件中普遍存在单重态激子向三重态跃迁, 即ISC过程^[32], 该过程可以简单表述为: $S_1 \rightarrow T_1$, ISC过程的MC特征曲线是正的线型, 本文利用描述ISC与TCA两种过程的经验拟合公式, 在245 K, 7 V电压下对MC曲线进行了很好的拟合(图5(a)红色实线), 拟合函数:

$$MC = A_1 \times \frac{B^2}{(B^2 + B_1^2)} + A_2 \times \frac{B^2}{(|B| + B_2)^2}, \quad (4)$$

其中, 因子 A_1 , A_2 对应ISC, TCA过程的相对强度, B 代表外加磁场, B_1 , B_2 表示两种微观过程曲线饱和磁场大小. 拟合结果 $B_2=297.37$ mT, 与文献^[33]报道TCA过程的特征磁场值范围相吻合. 由于ISC过程引起三重态激子浓度增加, 在发光层积累, 器件内部发生较强的TCA过程, 产生如图5(a)的线型. 但是随着温度的降低, 图5(b)表现出了负的MC线型, 并且随着电压增加, 负磁电导现象越明显, 器件内部的三重态激子向单重态激子转变, 与ISC过程相反, 即发生RISC, 引起MC由正变为负, 器件内部激子突破了三重态向单重态转变的障碍.

4 结论

本文通过旋涂法将金纳米粒(Au-NPs)吸附在OLEDs阳极ITO表面, 利用超真空蒸镀技术, 成功制备出以Alq₃为发光层, 4种不同膜厚双极性材料CBP的低效率滚降绿光器件, 利用对自旋混合过程具有指纹式的磁响应曲线(MEL和MC), 深入研究了器件内部存在的多种微观物理机制. 结果表明, 器件阳极被Au-NPs修饰后, 表面缺陷被有效钝化, 在亮度为11890 cd/m², 电流密度为270 mA/cm², 器件电流效率滚降5.47%. 室温下, 器件MEL与MC曲线在低磁场范围内($|B| < 25$ mT), 两种磁响应曲线的线型相同, 在高磁场部分, MEL曲线趋于饱和, 表现为ISC线型, 而MC曲线仍然处于缓慢上升趋势, 表现为较强的TCA线型. 低温下, MEL在高场呈现出快速下降的线型, 器件受到温度与

图 5 (网络版彩图)器件C在245 K (a), 195 K (b)下, MC随电压变化曲线图

Figure 5 (Color online) MC curves from device C with different voltages at 245 K (a), 195 K (b).

电压的影响, 内部激子行为主要表现为TTA. 随着温度的降低, 器件内部TCA过程被削弱, 使MC曲线在高磁场部分趋于饱和. 此外, 随着器件两端的电压进一步增加, 引起器件内部的RISC过程, MC曲线由正逐渐变为

负. 三重态激子实现向单重态激子转变, 提高了激子利用效率. 本文加深了在不同Alq₃/CBP势阱层厚度的器件中多种微观物理机制的理解, 同时对器件结构设计和制备高稳定性器件都有一定参考价值.

致谢 特别感谢西南大学杨晓辉教授、张勇教授和陈平博士对本论文的有益帮助.

参考文献

- 1 Tang C W, VanSlyke S A. Organic electroluminescent diodes. *Appl Phys Lett*, 1987, 51: 913–915
- 2 Choi M, Bae S R, Hu L, et al. Full-color active-matrix organic light-emitting diode display on human skin based on a large-area MoS₂ backplane. *Sci Adv*, 2020, 6: b5898
- 3 Bauri J, Choudhary R B, Mandal G. Recent advances in efficient emissive materials-based OLED applications: A review. *J Mater Sci*, 2021, 56: 18837–18866
- 4 Ni T, Ding L, Wang J N, et al. OLED with high performance based on exciplex. *Chin J Liq Crys Disp*, 2019, 34: 841–848
- 5 Tang X T, Deng J Q, Hu Y Q, et al. The evolution of microscopic process mediated by current and temperature in rubrene-based organic light emitting diodes (in Chinese). *Sci Sin-Tech*, 2017, 47: 946–954 [汤仙童, 邓军权, 胡叶倩, 等. 红荧烯发光器件中电流与温度调控的微观演化过程. 中国科学: 技术科学, 2017, 47: 946–954]
- 6 Zhu Q, Zhou L, Wu R, et al. High efficiency white organic light-emitting diodes with co-doped iridium complexes as blue and yellow emitters. *Synth Met*, 2021, 272: 116666
- 7 Zhang Y F, Zhao S L, Xu Z. Improved color purity of green OLED device based on Au thin film (in Chinese). *Spectrosc Spectr Anal*, 2014, 34: 903–905 [张妍斐, 赵谡玲, 徐征. 通过插入Au薄膜改善绿光OLED器件的发光色纯度. 光谱学与光谱分析, 2014, 34: 903–905]
- 8 Kotadiya N B, Blom P W M, Wetzelaer G J A H. Efficient and stable single-layer organic light-emitting diodes based on thermally activated delayed fluorescence. *Nat Photon*, 2019, 13: 765–769
- 9 Ye S N, Xu J, Ma C H, et al. Anomalous magnetic-field response of doped devices based on the thermally activated delayed fluorescent material of CzDBA (in Chinese). *Sci Sin-Tech*, 2021, 51: 648–658 [叶晟楠, 许静, 马彩虹, 等. 热活化延迟荧光材料CzDBA掺杂器件的反常磁响应. 中国科学: 技术科学, 2021, 51: 648–658]
- 10 Xu Q L, Xiang T, Xu W, et al. Gold nanoparticles modified indium tin oxide anode for high performance red perovskite light emitting diodes (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2021, 70: 207803 [许青林, 项婷, 徐伟, 等. 金纳米粒子修饰氧化锡阳极的高效率红光钙钛矿发光二极管. 物理学报, 2021, 70: 207803]
- 11 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
- 12 Engmann S, Bittle E G, Richter L J, et al. The role of orientation in the MEL response of OLEDs. *J Mater Chem C*, 2021, 9: 10052–10064
- 13 Weng Z, Gillin W P, Kreouzis T. Fitting the magnetoresponses of the OLED using polaron pair model to obtain spin-pair dynamics and local hyperfine fields. *Sci Rep*, 2020, 10: 16806
- 14 Gao Z, Wang F, Guo K, et al. Carrier transfer and luminescence characteristics of concentration-dependent phosphorescent Ir(ppy)₃ doped CBP film. *Opt Laser Tech*, 2014, 56: 20–24
- 15 Song S F, Zhao D W, Xu Z, et al. Photoluminescence of 4, 4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl/8-hydroxyquinoline aluminum organic quantum well (in Chinese). *Chin J Lumin*, 2006, 27: 675–678 [宋淑芳, 赵德威, 徐征, 等. CBP/Alq₃有机量子阱结构的光致发光. 发光学报, 2006, 27: 675–678]
- 16 Lin K, Xing J, Quan L N, et al. Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 percent. *Nature*, 2018, 562: 245–248
- 17 Zhao H, Zhang F H, Lin Z C, et al. Effect of new spacer layer on fluorescent phosphorescent hybrid white organic light emitting devices (in Chinese). *J Optoelectron Laser*, 2019, 30: 1265–1272 [赵会, 张方辉, 林志超, 等. 新型间隔层对荧磷杂化白光OLED器件性能的影响. 光子·激光, 2019, 30: 1265–1272]

- 18 Nguyen T D, Ehrenfreund E, Vardeny Z V. Organic magneto-resistance at small magnetic fields compass effect. *Org Electron*, 2013, 14: 1852–1855
- 19 Nguyen T K T, Crépieux A, Jonckheere T, et al. Quantum dot dephasing by fractional quantum Hall edge states. *Phys Rev B*, 2006, 74: 45213
- 20 Thompson N J, Hontz E, Congreve D N, et al. Nanostructured singlet fission photovoltaics subject to triplet-charge annihilation. *Adv Mater*, 2014, 26: 1366–1371
- 21 Tang X, Hu Y, Jia W, et al. Intersystem crossing and triplet fusion in singlet-fission-dominated Rubrene-based OLEDs under high bias current. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 1948–1956
- 22 Doubleday Jr. C, Turro N J, Wang J F. Dynamics of flexible triplet biradicals. *Acc Chem Res*, 1989, 22: 199–205
- 23 Shao M, Yan L, Li M, et al. Triplet-charge annihilation versus triplet–triplet annihilation in organic semiconductors. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 1330–1336
- 24 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
- 25 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
- 26 Helfrich W. Destruction of triplet excitons in anthracene by injected electrons. *Phys Rev Lett*, 1966, 16: 401–403
- 27 Taboubi O, Radaoui M, Saidi H, et al. Role of triplet-doublet quenching in organic magnetoconductance. *Org Electron*, 2018, 62: 637–642
- 28 Geng R, Subedi R C, Liang S, et al. Discernment of possible organic magnetic field effect mechanisms using polymer light-emitting electrochemical cells. *SPIN*, 2014, 04: 1440010
- 29 Chen L, Jia W, Lan Z, et al. Tuning the polarity of organic magnetic field effects in polymer light-emitting diodes by incorporating a colloidal quantum dots thin layer. *Org Electron*, 2018, 55: 165–169
- 30 Peng Q, Li X, Li F. Time-resolved spin-dependent processes in magnetic field effects in organic semiconductors. *J Appl Phys*, 2012, 112: 114512
- 31 Zhao X, Tang X, Zhu H, et al. Room-temperature observation for reverse intersystem crossing in exciplex-based OLEDs with balanced charge injection. *ACS Appl Electron Mater*, 2021, 3: 3034–3043
- 32 Liang X, Wang Z, Wang L, et al. Tailoring excited state properties and energy levels arrangement via subtle structural design on D- π -A materials. *Chin J Chem*, 2017, 35: 1559–1568
- 33 Zhang S, Drew A J, Kreouzis T, et al. Modelling of organic magnetoresistance as a function of temperature using the triplet polaron interaction. *Synth Met*, 2011, 161: 628–631

Effect of gold nanoparticles on photoelectric properties and magnetic effects of light-emitting diodes

WANG Cheng, XU Chong, GUAN YunXia^{*}, LI WanJiao, BAO Xi, SONG JiaYi,
CHEN LiJia & NIU LianBin^{*}

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

In this study, four different kinds of green light-emitting devices with gold nanoparticles modified anode have been successfully fabricated by vacuum thermal evaporation and spin-coating. The device structure is ITO/Au-NPs/MoO₃/NPB/Alq₃/CBP/CsCl/Al. The photoelectric properties, magneto-electroluminescence (MEL) and magneto-conductance (MC) curves of the devices were measured at room temperature. The MEL and MC curves of the device with the CBP film thickness of 15 nm were measured at ambient temperature ranging from 245 to 9 K. Experimental results show that the stability of the devices improves after spinning a layer of nano-gold film on the surface of ITO. The value for maximum brightness is 14710 cd/m², and current efficiency is 4.79 cd/A. The efficiency roll-off ratio of 5.47% at luminance of 11890 cd/m². In addition, MC curves completely opposite line type appear at 195 K compared with room-temperature. The mechanisms show that main reason for improving the stability of device is that the nanoparticles were adsorbed to the anode surface and defects are effectively passivated. Non-lorentz equation was applied to well fit the MC curve at 245 K under 7 V, and the fitting result $B_2=297.37$ mT. The reverse intersystem crossing (RISC) process inside device reverses the MC line from positive to negative, triplet excitons break through the barriers to conversion to singlet excitons and increase the utilization rate of triplet excitons. We deeply explore the low-efficiency roll-off devices and micro-mechanisms based on Au-NPs, and provide a feasible idea and researchable method for designing high-stability devices in the future.

gold-nanoparticles, defects passivation, efficiency roll-off, organic magnetic effects, spin mixing

PACS: 85.60.Jb, 85.75.-d, 78.67.Bf, 82.45.Bb

doi: [10.1360/SSPMA-2022-0007](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2022-0007)