热活化延迟荧光材料CzDBA掺杂器件的反常磁响应

叶晟楠¹, 许静¹, 马彩虹¹, 赵茜¹, 汤仙童¹, 王影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

* E-mail: 20132013@cqu.edu.cn; zhixiong@swu.edu.cn

收稿日期: 2020-08-17; 接受日期: 2020-10-15; 网络版发表日期: 2021-05-13

国家自然科学基金(批准号: 11874305, 11374242)、重庆市教委科技项目(编号: KJQN201800510)和重庆市自然科学基金(编号: CSTC2019JCYJ-MSXM0953)资助

摘要 CzDBA是一种donor-acceptor-donor (D-A-D)型的热活化延迟荧光(TADF)材料, 具有比普通D-A型的TADF材料更好的发光性能. 为了探究基于CzDBA发光器件的微观过程, 本文制备了发光层为CzDBA和4CzTPN-Ph的两种器件, 并在室温下测量了它们的电致发光的磁效应(magneto-electroluminescence, MEL)和电导的磁效应(magneto-conductance, MC). 实验发现, 尽管它们都含有咔唑基团, 但它们的MEL表现为两种不同的线型: 前者表现为系间窜越过程占主导的正MEL, 后者表现为反向系间窜越过程占主导的负MEL; 且CzDBA器件的MC与其MEL具有相同的线型. 为了深入研究CzDBA的这种反常磁响应, 我们还制备了发光层为mCBP:x%CzDBA的掺杂器件. 实验发现, 与纯的CzDBA器件相比, 掺杂器件表现出相似的MEL和MC线型, 但却具有相反的温度依赖关系. 分析可知, 纯的CzDBA器件极化子对间ISC过程占主导作用, 使其MEL始终为正值. 但是, 加入mCBP主体后, mCBP与CzDBA客体间存在较强的能量转移过程(ET), 低温抑制掺杂器件的ET过程, 导致反向系间窜越过程减弱, 使其表现出不同于纯的CzDBA器件的反常温度效应. 此外, 主客体的能量转移过程与载流子陷阱作用的相互竞争, 导致掺杂器件亮度-电流曲线和MEL幅值随掺杂浓度增大呈现不单调变化, 这进一步证明了器件机制的正确性. 显然, 本工作有助于深入理解基于CzDBA发光器件微观过程的演化机制.

关键词 CzDBA, 热活化延迟荧光, 反向系间窜越, 系间窜越, 磁响应

1 引言

9,10-bis(4-(9H-carbazol-9-yl)-2,6-dimethylphenyl)-9,10-diboraanthracene (CzDBA)是最近文献[1]中报道的一种新型热活化延迟荧光(TADF)材料. 尽管都含有

咔唑基团, CzDBA不同于Uoyama等人^[2]2012年报道的donor-acceptor-type (D-A型)的4CzTPN-ph材料, 它是一种D-A-D型的TADF材料. 这种新型材料有一个优点: 即发光层为不掺杂的CzDBA纯膜时, 器件的外量子效率(EQE)也较高. 如最近文献[3]报道, 在发光层为

引用格式: 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

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, doi: 10.1360/SST-2020-0345

纯CzDBA薄膜的单层器件中得到了较好的发光性能: 在2.9 V的驱动电压下就可实现10000 cd/m²的亮度, 在亮度为500 cd/m²时可以得到19%的EQE. 尽管从瞬态光致发光谱、材料计算和器件性能等方面都证明了CzDBA中存在增强发光的反向系间窜越(reverse intersystem crossing, RISC)通道, 但在电注入下, 器件除了电荷转移态激子(¹CT和³CT)外, 还存在极化子对(polaron pair, PP)的这种中间态, 以及激子-电荷或激子-激子间的相互作用等微观过程. 显然, 这些微观过程发生的强弱与器件发光效率的进一步提升以及降低目前TADF材料中普遍存在的效率滚降等问题都有直接的关系, 因此很有必要深入研究CzDBA这种新型TADF材料中存在的微观过程. 本工作采用不与样品接触且无损的有机磁效应作为一种灵敏的探测工具来揭示CzDBA中存在的微观过程^[4-6], 这里使用的有机磁效应主要包括有机发光的磁效应(magneto-electroluminescence, MEL)和器件电导的磁效应(magneto-conductance, MC). 这是因为大量的文献报道^[7-10]表明, 有机

发光二极管(OLEDs)中的多种微观过程都有指纹式的MEL和MC线型, 如图1(d)中展示的是磁场调制系间窜越(intersystem crossing, ISC)、RISC和三重态激子-电荷湮灭(triplet-charge annihilation, TCA)过程的指纹式响应曲线. 因此, 可以利用这些已知的指纹式磁效应曲线, 来研究新型材料作为发光层制成的器件中存在的微观过程. 本文的MEL和MC实验结果表明, 尽管CzDBA中存在电荷转移态激子间的RISC(³CT→¹CT)过程, 但因其前驱体PP态间的系间窜越(ISC: ¹PP→³PP)的磁效应更强, 因此, 器件MEL最终却表现为ISC的特征曲线, 这一特性不依赖于CzDBA是作为纯的发光层还是作为掺杂剂的混合发光层; 而且由于降温对载流子迁移率、激发态寿命和激子能量传输速率的综合影响, 则可导致纯的CzDBA作为发光层的器件其MEL幅值随着温度降低而减小, 但把CzDBA作为掺杂剂的器件其MEL则随温度降低而增加. 此外, 由于主客体间的能量转移过程与载流子陷阱作用的相互竞争导致掺杂器件的发光-电流曲线和MEL幅值随掺杂浓度出现

图1 (网络版彩图)器件的光电特性. 器件A(a)和CzDBA掺杂器件(b)的能级结构图; (c) 不同浓度CzDBA器件的归一化EL谱; (d) 系间窜越、反系间窜越或三重态激子-电荷湮灭微观过程独立存在时在外加磁场下的特征MEL曲线

Figure 1 (Color online) Optical and electronic properties of devices. The diagram of the energy level structure of device A (a) and CzDBA-doping devices (b); (c) normalized EL spectra of CzDBA-doped devices with different dopant concentrations; (d) fingerprint MEL curves of intersystem crossing (ISC), reverse intersystem crossing (RISC), and triplet-charge annihilation (TCA) under external magnetic fields when these three microscopic interactions exist independently.

非单调变化. 显然, 本工作有助于对CzDBA这种新型D-A-D型TADF器件微观机制的理解, 也可为制备高发光效率和低效率滚降的有机发光器件(OLEDs)提供理论指导.

2 器件制备与测量

本实验采用超高真空有机分子束沉积技术, 以CzDBA分子为发光材料, 制备了结构为ITO/PEDOT:PSS/NPB(40 nm)/TCTA(20 nm)/CzDBA(40 nm)/B4PYMPM(60 nm)/LiF(1 nm)/Al(120 nm)的器件A, 如图1(a)所示. 该器件结构中的空穴注入层PEDOT:PSS、空穴传输层NPB、电子阻挡层TCTA和电子传输层B4PYMPM的全称分别为Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)dryre-dispersiblepellets[Synonym, *N'*-Bis-(1-naphthalenyl)-*N,N'*-bis-phenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamineSynonym, 4,4',4''-Tris(carbazol-9-yl)triphenylamine和4,6-Bis(3,5-di(pyridine-4-yl)phenyl)-2-methylpyrimidineSynonym. 同时我们针对器件A的发光层, 以2,3,5,6-tetrakis(3,6-diphenylcarbazol-9-yl)-1,4-dicyanobenzene(4CzTPN-Ph)为发光层制备了相似器件B. 此外为了更好地分析器件A的微观机制, 我们采用3,3'-Di(9H-carbazol-9-yl) biphenylSynonym (mCBP)作为主体, 以CzDBA为客体, 在保持其他功能层及其厚度不变的条件下制备了发光层为mCBP:*x*%CzDBA的掺杂器件(掺杂浓度*x*%分别为3%, 10%, 25%, 50%和75%, 如图1(b)所示), 我们将掺杂浓度为25%的器件称为器件C. 器件制备步骤如下: 首先把从商业公司购买的带有ITO的玻璃衬底分别使用清洗液(Decon 90, 浓度4%, 水浴温度为60°C)和去离子水反复擦拭和超声清洗后, 依次使用无水丙酮、乙醇对其脱脂和脱水; 之后通过旋涂的方式将PEDOT:PSS覆盖在ITO基片上, 将其置于温度为120°C的热板上烘烤13 min, 待其温度自然冷却至60°C以下, 立即传入超高真空有机分子束沉积系统制备各功能层, 各功能层的生长速率和厚度均使用INFICON公司的膜厚监测仪(XTM/2)进行原位测量. 器件制备完成后, 将样品转移至真空闭循环冷却系统(Janis: CCS-350S或Oxford: SpectromagPT), 在其冷头上固定样品使得外加磁场方向与样品法线方向垂直, 施加在样品上的磁感应强度(*B*)由紧靠样品的霍尔传感器测量得到, 并利用Keith-

ley 2400, Keithley 2000和SpectraPro-2300i光栅光谱仪等仪器测量器件(图2)的光-电-磁特性及温度效应.

3 结果与讨论

3.1 器件的基本性能

图1(a)为器件A的能级结构图, 从图中可以看出CzDBA的最高占有分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)与TCTA的HOMO接近, 且最低未占有分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)和B4PYMPM的LUMO相当, 说明器件A中载流子注入能力较强, 有利于电子-空穴在CzDBA中复合发光. 作为对比, 我们保持空穴和电子传输层不变, 制备了发光层为mCBP:*x*%CzDBA的掺杂器件, 如图1(b)所示. 从图1(b)中可以看出, 客体CzDBA的HOMO能级高于主体mCBP的HOMO能级, 且LUMO能级低于mCBP的LUMO能级, 使得CzDBA的能级完全陷入主体mCBP的能级中, 能够有效地形成载流子陷阱^[11,12], 有利于发生直接电荷捕获(direct charge trapping, DCT)过程. 另外, 主客体掺杂器件中除了DCT外, 还存在激子能量转移(energy transfer, ET)过程^[13], 如Förster共振能量转移(FRET)或Dexter能量转移(DET)过程. 显然, 这两种微观机制(ET和DCT)形成客体激子的方式不同, 会对器件中各自旋对态(spin-pair states)间的相互作用产生不同的影响, 从而通过MEL和MC反映出来. 此外, 我们还分析了不同掺杂浓度器件的归一化电致发光(electroluminescence, EL)谱, 如图1(c)所示. 发现随着CzDBA掺杂浓度的增加, 掺杂器件的

图2 (网络版彩图)光-电-磁性能测量仪器示意图

Figure 2 (Color online) Schematic diagram of instruments for measuring the optical-electrical-magnetic performances of OLEDs.

EL谱有一定的红移, 但均与文献[14]中报道的CzDBA的EL谱峰位相近, 这表明主体mCBP和客体CzDBA间存在高效的ET过程. 因此, 在掺杂器件中ET和DCT两种机制共存, 使得客体CzDBA的激子形成存在两种方式, 其具体过程我们将在本文的3.4节进行详细讨论. 图1(d)中罗列了几种常见的微观过程(ISC, RISC和TCA)单独存在时所对应的MEL特征曲线, 它们的形成机制在相关的文献中有详细解释^[15-19]. 显然, 若发光器件中同时存在两种及以上的磁敏微观过程时, 器件总的MEL曲线则表现为它们相应特征曲线的叠加.

3.2 注入电流对器件A和器件B磁响应的影响

CzDBA是一种D-A-D型的TADF材料(见图3(a)插图), 与D-A型的4CzTPN-Ph(见图3(b)插图)相比, 其分子结构明显不同, 表现出的光电性质也有所不同. 近年来有关4CzTPN-Ph的研究较多, 包括器件发光效率、大电流下效率滚降和磁响应等^[20-22]. 而CzDBA是最近报道的一种新型发光材料, 其作为发光层的器件表现了优异的光电特性, 但其磁效应还没有报道过. 因为CzDBA与4CzTPN-Ph不同的分子结构会对器件的物理微观过程产生不同影响, 我们预测基于CzDBA和

4CzTPN-Ph的发光器件在MEL和MC方面也应有所不同. MEL的定义为: $MEL = \Delta EL / EL = [EL(B) - EL(0)] / EL(0) \times 100\%$, 其中 $EL(B)$ 和 $EL(0)$ 分别表示一定电压下有、无外加磁场 B 时器件的电致发光强度; MC的定义类似: $MC = [I(B) - I(0)] / I(0) \times 100\%$, 其中 $I(B)$ 和 $I(0)$ 分别表示器件的某一偏压下有、无外加磁场 B 时器件中电流的大小. 基于纯CzDBA和纯4CzTPN-Ph的发光器件A和B的MEL分别如图3(a)和(b)所示. 让人意想不到的是, 从图3(a)中可以看出, 具有RISC过程的纯CzDBA器件A的MEL线型却表现为ISC过程占主导^[15,16], 即在低磁场范围($|B| < 20$ mT)内快速增加, 高磁场范围(20 mT $< |B| < 300$ mT)内缓慢增加直至饱和. 值得注意的是, 在电流为1 μ A时, 器件A在300 mT处的MEL幅值高达12.4%. 而在一般情况下, 纯TADF材料作为发光层的器件都会表现出明显的RISC特性, 且其MEL幅值一般都较小^[20], 如图3(b)中纯4CzTPN-Ph的器件B的MEL所示, 且其随电流增加而减小的正常电流依赖关系与文献报道的基于4CzTPN-Ph高掺杂浓度器件的变化规律一致^[18]. 也就是, 虽然同为TADF材料, 但从MEL线型上看, CzDBA和4CzTPN-Ph器件具有完全相反的线型, 因此非常值得细致研究. 有关不同浓度4CzTPN-Ph

图3 (网络版彩图)室温(298 K)下器件A和B的磁响应曲线. 器件A(a)和器件B(b)电流依赖MEL曲线; (c) 器件A和B在磁场为20 mT的MEL幅值随电流的变化关系; (d) 器件A的电流依赖MC曲线

Figure 3 (Color online) Magnetic response curves of devices A and B at room temperature (298 K). Bias current-dependent MEL curves of device A (a) and device B (b); (c) the MEL amplitudes of device A and B acquired at 20 mT as a function of bias current; (d) the current-dependent MC curves of device A.

掺杂器件的MEL线型的转变及其微观机制, 本实验组Deng等人^[23]已做过详细研究, 不再赘述. 为了更直观地看出器件A和器件B在低磁场范围内MEL幅值随电流的依赖关系, 我们对各个电流下磁场为20 mT处的MEL幅值进行了量化, 如图3(c)所示, 器件A和B都呈现出正常的电流依赖关系, 即随着电流的增加, MEL幅值减小. 此外, 我们还测量了器件A的MC曲线, 如图3(d)所示, 其线型主要是由低磁场范围的ISC过程所决定的, 而高磁场范围则由较弱TCA散射所引起^[24-26]. 该MC低场的ISC同样也表现出随电流的增加而减小的正常依赖关系; 而器件A的高磁场MC曲线上升较为平缓基本趋近于饱和, 表明器件A中TCA的散射通道较弱, 三重态激子利用率较高, 导致器件发光相对较强. 也就是, 从图3(a)和(d)可以看出, MEL和MC的高磁场效应都不明显, 下面主要研究器件A的低磁场效应.

3.3 不同注入电流和温度下器件C的MEL和MC以及不同温度下器件A的MEL

正如文献^[23,27]中所报道的, TADF材料一般都会用作受体材料掺杂到主体材料中, 因此尽管CzDBA作为纯发光层就有较好的发光性能, 但把它作为客体分

子掺杂到主体材料以此研究其磁效应并揭示其中的微观过程也很有必要. 图4(a)和(b)分别为室温下器件C (其发光层mCBP:25%CzDBA)的MEL和MC曲线. 分别对比图4(a)与3(a)和图4(b)与3(d)发现, 器件C的MEL和MC与器件A存在异同点. 相同的是它们的线型类似, 均表现为ISC占主导; 不同的是器件C的MEL幅值明显小于器件A的MEL幅值, 而器件C的MC幅值却高于器件A的MC幅值, 并且器件C的高场TCA作用相对较强. 此外, 我们对器件C和A进行了降温处理, 它们在100 μA 下温度依赖的MEL曲线分别如图4(c)和(d)所示. 从整体上来看, 变温对这两个器件MEL的线型没有影响, 两个器件的MEL线型都类似, 即ISC占主导; 但两个器件的MEL幅值随温度的依赖关系却截然相反: 即器件A的ISC过程随温度降低而减弱, 但器件C的ISC过程随温度降低而增强. 下面我们将对图3和4中实验现象的微观机制进行详细分析与解释.

3.4 器件A和器件C的微观机制解释

为便于理解以mCBP:25%CzDBA作为发光层的掺杂器件C中的微观机制, 我们先对以CzDBA作为纯发光层的器件A中涉及的微观过程进行简单分析. 在电激发下, 注入器件A中的电子和空穴在经过相应的载

图4 (网络版彩图)室温下器件C的温度依赖性MEL曲线(a)和MC曲线(b); 不同温度下器件C的MEL曲线(c)和器件A的MEL曲线(d). 为了清楚地看出器件C和A的低场效应, (c)和(d)中的曲线已经适当地上下平移

Figure 4 (Color online) The current-dependent MEL (a) and MC (b) curves of device C at room temperature; The temperature-dependent MEL curves of device C (c) and A (d) at 25 μA . To clearly see the low-field MEL curves of devices C and A, the curves in figures (c) and (d) have been vertically shifted properly.

流子传输层后将全部被发光层CzDBA捕获, 从而形成单重态极化子对(singlet polaron pair, PP_S)和三重态极化子对(triplet polaron pair, PP_T), 如图5(a)所示. 因为有机半导体材料中普遍存在超精细相互作用, 所以 PP_S 和 PP_T 会发生自旋混合过程, 即CzDBA极化子对间的ISC过程($PP_S \rightarrow PP_T$)和RISC($PP_S \leftarrow PP_T$)过程. 随后在库仑力的作用下, PP_S 和 PP_T 会进一步演化成单、三重态的电荷转移态激子(1CT 和 3CT). 其中 1CT 能够直接退激辐射发光, 3CT 因为自旋禁阻不能直接辐射发光, 但因为CzDBA的 1CT 和 3CT 的能量差($\Delta E_{ST} \approx 0.033$ eV)^[14]较小并且 3CT 寿命较长, 所以 3CT 在吸收一定的器件环境热量后可以通过RISC过程($^1CT \leftarrow ^3CT$)转化为 1CT 并产生延迟荧光(delayed fluorescence, DF). 因此, 纯的CzDBA器件A中包含PP态间的ISC和RISC过程以及CT态间的RISC过程. 由于引起ISC或RISC过程的超精细相互作用常常只有几毫特斯拉大小, 所以图3(a)中器件A的MEL曲线呈现出半高宽(full width at half maximum, FWHM)只有几毫特斯拉的洛伦兹线型. 正如3.1节所提及的, 若器件中同时存在多种磁敏微观过程时, 有机磁效应则是在磁场作用下多种微观过程各自磁响应的叠加效应. 因此, 当PP态间ISC过程强于RISC过程时, 由于ISC和RISC过程具有反对称的MEL曲线, 因此叠加出来的结果就是体现ISC过程占主导的MEL线型, 即此时器件A的MEL曲线表现为被磁场抑制的ISC过程. 因此, 从图3(a)和(d)中器件A的MEL和MC线型可以合理推断出这样的结论: 即在CzDBA这种材料中, 极化子对的ISC过程($PP_S \rightarrow PP_T$)不仅强于极化子对间的RISC($PP_S \leftarrow PP_T$)过程和CT态间的RISC过程

($^1CT \leftarrow ^3CT$), 而且也要强于这两种RISC叠加的效果. 于是我们就可得到图5(a)中纯CzDBA作为发光层的PP态和CT态间演化过程强弱的示意图: 箭头的方向代表相关激发态的演化方向, 箭头的长短代表该微观过程发生的强弱.

在对纯CzDBA作为发光层的器件A的微观机制有了清晰认识后, 下面我们对CzDBA作为掺杂剂的器件C (以mCBP:25% CzDBA作为发光层)的微观机制进行分析讨论, 如图5(b)所示. 根据前面第3.1节的分析可知, 器件C中包含载流子陷阱和激子能量转移的作用. 也就是说, 注入器件C的电子和空穴除了被客体CzDBA直接捕获而发生器件A中的上述过程外, 还会被主体mCBP所捕获, 形成mCBP的极化子对(1PP 和 3PP)和激子(S_1 和 T_1), 再分别通过Förster和Dexter能量转移过程(FRET和DET)形成客体CzDBA的 1CT 和 3CT ^[28]. 由于mCBP的 S_1 和 T_1 能级差较大, 因此在主体中是PP态间的ISC过程($^1PP \rightarrow ^3PP$)占主导. 此时, 器件C在mCBP极化子对间的ISC过程、CzDBA极化子对间的ISC以及其CT态间的RISC和TCA过程的共同作用下, 形成了如图4(a)所示的MEL线型. 这里需要说明的是, 虽然器件C的MEL线型整体表现为ISC占主导, 但是CT态间的RISC过程也是存在的, 它会通过注入电流和温度影响器件A和C的MEL幅值有较大的不同和形成反常的温度依赖关系. 具体分析如下: 随着注入电流的增加, 电子和空穴数目增多, CzDBA通过载流子陷阱作用形成的 3CT 数目增多, RISC过程增强. 此外, 电流的增加会导致Förster能量转移逐渐饱和, Dexter能量转移较强, 同样使得 3CT 数目增多和RISC过程

图 5 (网络版彩图)器件A(a)和不同CzDBA掺杂浓度器件(b)的微观机理图

Figure 5 (Color online) Schematic diagrams of microscopic mechanisms for device A (a) and devices with various dopant contents (b).

增强. 在上述两者的共同作用下, 器件C中的RISC过程远远强于器件A. 这使得器件C中RISC过程导致负MEL较大, 致使器件C中整体的ISC幅值远小于器件A的ISC幅值. 在前文中我们已经发现器件A和器件C的MEL幅值随温度的依赖关系是相反的, 这也是对我们上述结论的进一步验证. 事实上, 温度降低, 三重态激子的寿命增强和数目增多^[29], 使得器件A和器件C中的RISC过程都会增强, 因此两个器件中ISC过程都会随温度的降低而减弱. 然而, 我们在器件C中却得到了相反的结果, 即ISC过程随温度降低而增强. 这是因为温度降低, 能量转移作用减弱^[30], 使得浓度较高的主体mCBP极化子对间的ISC过程增强, 从而引起上述反常现象.

3.5 掺杂浓度对器件发光及磁场效应的影响

众所周知, 客体掺杂浓度能够较大程度影响器件中能量转移过程的强弱, 从而调控器件的发光和MEL曲线. 图6(a)为不同CzDBA掺杂浓度(3%, 10%, 25%, 50%及75%)下器件的亮度-电流($B-I$)曲线, 我们发现器件的发光强度随CzDBA掺杂浓度增加呈现出非单调变化, 即随浓度增加发光强度先逐渐增强, 至10%时达到最大, 然后又随浓度增加而逐渐减弱. 此外, 我们还测量了器件的MEL曲线, 如图6(b)所示. 随着掺杂浓度的增加, 器件的低场MEL幅值先减小后增加, 也呈现出非单调的性质, 且MEL幅值最小时的浓度(10%)对应着器件亮度为最大时的浓度. 显然, 在一定假设基础上, 可以采用已报道的经验公式来拟合这些MEL曲线, 从而得到相关微观过程随CzDBA浓度的定量变化关系, 以此达到深入理解这些微观机制的目的. 从图5的器件

微观机制图并结合图6(b)中MEL曲线高、低磁场部分的线型来看, 可以假设这些曲线主要由三部分构成: 即低磁场范围的ISC和RISC以及高磁场范围的TCA散射过程引起的MC对MEL的贡献. 首先来看低磁场范围的ISC和RISC, 从图5(b)可以看出, 该掺杂器件中主要包括主体mCBP极化子对(polaron pair, PP)的ISC和RISC和客体CzDBA极化子对的ISC和RISC以及CzDBA的CT态间的RISC. 从目前大部分报道的实验结果来看, 宽带隙主体材料如CBP和mCP等其PP态间的ISC过程一般都是强于其RISC过程的, 且从前面图3(a)中的MEL线型可知CzDBA极化子对的ISC也是强于其RISC的; 由于PP态间的ISC和RISC具有反对称的MEL曲线, 因此, 在简单情况下可以认为这4种微观演化机制(即mCBP极化子对的ISC和RISC和CzDBA极化子对的ISC和RISC)等价于一个净的ISC过程. 对于CzDBA的CT态间的RISC过程, 可以看成不同于mCBP极化子对的RISC和CzDBA极化子对的RISC的独立过程, 这是因为PP态与CT态常常具有不同的MEL线宽(FWHM). 这就是图6(b)中MEL曲线低磁场范围的ISC和RISC微观机制的来源. 下面来看图6(b)中MEL曲线高磁场部分的线型: 与图3(a)相比较, 图6(b)中MEL曲线的高磁场部分更明显, 这些高场部分主要来自掺杂器件MC的贡献. 这是因为如前面在图4(d)部分所述, 尽管如图3(d)的MC所示, 在以纯的CzDBA作为发光层的器件A中TCA散射作用较弱, 一般情况下可以忽略, 但当把CzDBA作为客体掺入到mCBP形成的器件C时, 由于CzDBA能级陷阱的作用导致TCA的散射机制增强, 从而会形成高磁场部分更明显的MC线型如图4(b)所示. 这些MC线型会体现在MEL中, 如图6(b)中MEL曲

图6 (网络版彩图)室温下不同掺杂浓度器件的亮度-电流曲线(a)和注入电流为25 μA 下的MEL曲线(b); (c)为(b)中MEL曲线拟合的相关拟合参数随浓度的变化关系. 为了清晰, (b)中的曲线已经适当地上下平移, 其中白色实线为拟合结果

Figure 6 (Color online) The brightness-current ($B-I$) curves (a) and the MEL curves (b) of devices with different doping concentrations acquired at 25 μA and room temperature; (c) the relevant fitting parameters obtained from fitting the MEL curves as a function of the dopant concentration. For the sake of clarity, the curves in figure (b) have been vertically shifted properly, and the white lines stand for the fitting results.

线的高磁场部分所示. 这是因为如图6(a)所示, 一般情况下器件的EL强度与注入电流 I 成线性正比关系: 即 $EL \propto \eta I$, 其中 η 是外量子效率因子; 由此可得 $MEL = M\eta + MC$, 即MC会体现在MEL中. 鉴于以上对MEL线型高、低场部分的分析和文献中报道的针对ISC, RISC和TCA散射三种微观机制的经验公式, 我们对掺杂器件在注入电流为25 μA 下的MEL曲线进行拟合, 该拟合公式为

$$MEL = C_1 \frac{B^2}{B^2 + B_1^2} - C_2 \frac{B^2}{B^2 + B_2^2} + C_3 \frac{B^2}{(|B| + B_3)^2}. \quad (1)$$

等号右边从左到右3个部分分别代表ISC, RISC和TCA等三个过程对器件MEL的贡献, 其中 C_1 , C_2 和 C_3 分别表示三个过程的相对强度, B_1 , B_2 和 B_3 分别标志它们的特征磁场. 通过拟合得出 B_1 , B_2 , B_3 的值分别为5, 8, 95 mT, 这与文献[15,31,32]报道的ISC, RISC和TCA的特征磁场吻合. 且从图6(b)可以看出, 拟合公式(1)得到的实验曲线(图中白色实线)可以较好地符合实验曲线的变化趋势, 并得到了如图6(c)所示的变化规律. 从图中可以看出, 低场ISC过程随着掺杂浓度的增加先减弱然后增强, 低场RISC过程随着浓度的增加先增强然后减弱, 高场TCA过程基本不随浓度发生变化, 因此我们主要讨论器件的低场变化. 从整体来看, 器件的MEL曲线均表现为ISC占主导, 但幅值高低有所不同. 这是因为随着CzDBA浓度的增加, DET作用增强, 三重态激子数目增多, RISC过程增强, 使得器件发光增强, 最终呈现出如图6(a)所示的低浓度下器件发光随浓度增加而增强的结果. 同时, 器件发光增强使得MEL定义式的分母变大, 导致MEL幅值在低浓度下随浓度增加有所降低; 而当浓度过大时, 浓度淬灭会大量消耗CzDBA的三重态激子^[33], 使得参与RISC过程的激子数目减少, RISC过程减弱, 器件的MEL幅值则会相对增加. 显然, RISC过程减弱也会导致器件的发光减弱, 呈现出如图6(a)所示在高浓度下器件发光衰减的现象.

显然, 通过磁效应观察CzDBA激发态的演化机制可知, 要想获得高效率的TADF器件, 需要做好以下两方面的调控工作. 首先, 要合理设计TADF分子结构, 使其LOMO和HOMO轨道电子云波函数交叠面积较小,

以便获得更小的单、三重态激子能级差 ΔE_{ST} , 通过增强RISC过程来提高器件效率. 其次, 可以将TADF材料作为客体掺入具有较高三重态能级的主体材料中制备主客体掺杂体系发光器件, 在掺杂时存在一个最佳的浓度范围, 使其既要充分利用主客体能量传递过程(FRET)来增强CzDBA的光发射过程进而提高器件的发光效率, 又要考虑到高CzDBA掺杂浓度下易引起直接电荷俘获(DCT)和激子淬灭过程, 使得器件发光效率降低, 所以存在一个最佳客体掺杂浓度范围. 该最佳掺杂浓度范围可以通过浓度依赖的磁效应与浓度依赖的发光效率的一致性关系来进行确定.

4 结论

本文制备了发光层为纯CzDBA, mCBP:x% CzDBA及纯4CzTPN-Ph的三种器件, 并通过指纹式的有机发光磁效应MEL和电导磁效应MC曲线来研究CzDBA这种D-A-D新型TADF材料中存在的微观机制. 实验发现, 虽然都包含有咔唑基团, 不同于D-A型的4CzTPN-Ph器件的MEL表现出TADF器件所具有的电荷转移态激子的RISC线型, D-A-D型的CzDBA器件却表现出普通激子型器件所具有的ISC线型, 且这一线型不随CzDBA掺杂浓度而发生改变. 在对器件的能级结构和光谱深入分析后发现, CzDBA的极化子对间的ISC过程强于其电荷转移态激子间的RISC过程, 因它们具有相反磁效应且ISC幅值更大的叠加结果就使其MEL始终表现为ISC线型. 掺杂器件中的主客体间的能量传递过程可以有效促进CzDBA的电荷转移态激子中RISC过程的发生, 进而减小其MEL幅值. 同时降温会影响主客体的能量转移, 使掺杂器件呈现出与纯的CzDBA器件相反的温度依赖关系. 此外, 改变掺杂器件中CzDBA的浓度会影响能量转移过程和载流子陷阱作用, 进而引起客体的RISC过程发生变化, 使得器件的发光和MEL幅值随浓度增加表现出先增强后减弱的非单调变化. 显然, 这些基于CzDBA器件微观过程的研究, 对进一步提高此类新型TADF器件的发光效率具有一定的参考价值.

参考文献

- 1 Wu T L, Huang M J, Lin C C, et al. Diboron compound-based organic light-emitting diodes with high efficiency and reduced efficiency roll-off.

- Nat Photon, 2018, 12: 235–240
- 2 Uoyama H, Goushi K, Shizu K, et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, 2012, 492: 234–238
- 3 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 Photonics*, 2019, 13: 765–769
- 4 Bobbert P A, Nguyen T D, van Oost F W A, et al. Bipolaron mechanism for organic magnetoresistance. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 216801
- 5 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
- 6 Peng Q, Gao N, Li W, et al. Investigation of energy transfer and charge trapping in dye-doped organic light-emitting diodes by magneto-electroluminescence measurement. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 193304
- 7 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]
- 8 Huang X X, Guan Y X, Jia X B, et al. Research progress on the electromagnetic effects of the organic electroluminescent devices (in Chinese). *Mater Rev*, 2014, 28: 59–65 [黄晓雪, 关云霞, 贾西贝, 等. 有机电致发光器件的电磁效应研究进展. 材料导报, 2014, 28: 59–65]
- 9 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]
- 10 Zhang Y, Liu Y L, Jia W, et al. Magnetoconductance effect in organic light-emitting devices (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2012, 61: 455–460 [张勇, 刘亚莉, 焦威, 等. 有机发光器件的磁电导效应. 物理学报, 2012, 61: 455–460]
- 11 Yang F J, Qin W, Xie S J. Investigation of giant magnetoconductance in organic devices based on hopping mechanism. *J Chem Phys*, 2014, 140: 144110
- 12 Ding B F, Yao Y, Wu C Q, et al. Using magneto-electroluminescence as a fingerprint to identify the carrier-to-photon conversion process in dye-doped OLEDs. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 20295–20300
- 13 Lee J H, Lee S, Yoo S J, et al. Langevin and trap-assisted recombination in phosphorescent organic light emitting diodes. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 4681–4688
- 14 Lu L, Zhang X, Zhao Q H. Research progress on thermal activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes (in Chinese). *Mater Rev*, 2019, 33: 2589–2601 [卢伶, 张祥, 赵青华. 热激活延迟荧光材料在有机电致发光器件中的研究进展. 材料导报, 2019, 33: 2589–2601]
- 15 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
- 16 Liu R, Zhang Y, Lei Y L, et al. Magnetic field dependent triplet-triplet annihilation in Alq₃-based organic light emitting diodes at different temperatures. *J Appl Phys*, 2009, 105: 093719
- 17 Zhang Q, Li J, Shizu K, et al. Design of efficient thermally activated delayed fluorescence materials for pure blue organic light emitting diodes. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 14706–14709
- 18 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
- 19 Jia W Y, Yuan D, Chen Y B, 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]
- 20 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]
- 21 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]
- 22 Deng J Q, Tang X T, Xu J, et al. Mediation of energy transfer on magnetic field effects in 4CzTPN-Ph-based light-emitting diodes (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2019, 49: 067002 [邓金秋, 汤仙童, 许静, 等. 能量传输对基于4CzTPN-Ph发光器件磁效应的调控. 中国科学: 物

理学 力学 天文学, 2019, 49: 067002]

- 23 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
- 24 Hu B, Wu Y. Tuning magnetoresistance between positive and negative values in organic semiconductors. *Nat Mater*, 2007, 6: 985–991
- 25 Doubleday Jr C, Turro N J, Wang J F. Dynamics of flexible triplet biradicals. *Acc Chem Res*, 1989, 22: 199–205
- 26 Desai P, Shakya P, Kreouzis T, et al. Magnetoresistance and efficiency measurements of Alq₃-based OLEDs. *Phys Rev B*, 2007, 75: 094423
- 27 Qian S, Zhang H, Lan J, et al. Facile access to isocoumarin-based D-A-D triad: A thermally activated delayed-fluorescence host for efficient red phosphorescent OLEDs. *Org Electron*, 2020, 84: 105792
- 28 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]
- 29 Davis A H, Bussmann K. Large magnetic field effects in organic light emitting diodes based on *tris*(8-hydroxyquinoline aluminum) (Alq₃)/N,N'-Di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine (NPB) bilayers. *J Vacuum Sci Tech A-Vacuum Surfs Films*, 2004, 22: 1885–1891
- 30 Tang X T, Xu J, Deng J Q, et al. Abnormal temperature dependent behaviors of intersystem crossing from rubrene guest dopant with Alq₃ and CBP hosts (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2018, 48: 117001 [汤仙童, 许静, 邓金秋, 等. 红荧烯客体分子掺入Alq₃和CBP主体的系间穿越的反常温度效应. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2018, 48: 117001]
- 31 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
- 32 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
- 33 Baldo M A, Adachi C, Forrest S R. Transient analysis of organic electrophosphorescence. II. Transient analysis of triplet-triplet annihilation. *Phys Rev B*, 2000, 62: 10967–10977

Anomalous magnetic-field response of doped devices based on the thermally activated delayed fluorescent material of CzDBA

YE ShengNan¹, XU Jing¹, MA CaiHong¹, ZHAO Xi¹, TANG XianTong¹, WANG Ying¹, ZHU HongQiang² & XIONG ZuHong¹

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

CzDBA is a donor-acceptor-donor (D-A-D)-type of thermally activated delayed fluorescence (TADF) material that has been recently reported in the literature; it has better luminous performance than ordinary D-A-type TADF materials. To explore the microscopic processes involved in CzDBA-based light-emitting devices, we fabricated two kinds of devices with light-emitting layers of pure CzDBA and 4CzTPN-Ph films and measured their magneto-luminescence (MEL) and magnetic conductance (MC) at room temperature. Experimental results show that although both of them contain carbazole groups, their MEL traces present two different line shapes; the former (CzDBA-based OLEDs) exhibits positive MEL curves dominated by intersystem crossing processes (ISC), whereas the latter depicts negative MEL traces governed by reverse ISC (RISC). In addition, CzDBA-based OLEDs have the same line shapes of MEL and MC traces. To investigate this anomalous magnetic-field response in CzDBA further, we prepared a doped device with a light-emitting layer of mCBP:x%CzDBA. Experimental results show that compared with devices with pure CzDBA as an emission layer, doped devices exhibit similar MEL and MC line types but have opposite temperature-dependent MEL traces. Detailed analyses related to MEL and MC traces show that the ISC process of polaron pairs dominates pure CzDBA devices, making their MEL values always positive. However, the doping of CzDBA into an mCBP host results in a strong exciton energy transfer (ET) process in the doped devices; this ET process is suppressed at low temperature, leading to a weakened RISC effect and an abnormal temperature effect different from that of pure CzDBA devices. In addition, the competition of the energy transfer process between host and guest and the trapping effect of charge carriers produce a nonmonotonic change in the MEL amplitude of the doped device by increasing the dopant concentration. This change further proves the correctness of the proposed microscopic mechanisms for these CzDBA-based OLEDs. This work is beneficial to the further understanding of the evolution mechanisms of the microscopic processes in devices based on excellent CzDBA luminescent materials recently discovered in literature.

CzDBA, thermally activated delayed fluorescence, reverse intersystem crossing processes, intersystem crossing processes, magnetic field effects

doi: [10.1360/SST-2020-0345](https://doi.org/10.1360/SST-2020-0345)