



红荧烯掺入多种激基复合物器件的微观过程

马彩虹¹, 汤仙童¹, 许静¹, 叶晟楠¹, 朱洪强^{2*}, 王影¹, 屈芬兰¹, 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, E-mail: 20132013@cqu.edu.cn; zhixiong@swu.edu.cn

2020-06-11 收稿, 2020-07-14 修回, 2020-07-20 接受, 2020-07-21 网络版发表

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

摘要 红荧烯(5,6,11,12-tetraphenylanthracene, Rubrene)是一种典型的发射橙黄光的荧光客体材料, 因具有丰富的微观过程而被广泛运用于主客体掺杂器件中, 但将其掺杂在具有延迟荧光特性的激基复合物主体中的研究还较少. 本文把2%的Rubrene掺杂到具有不同三重态激子能量的四种激基复合物主体里, 以指纹式的有机电致发光磁响应(magneto-electroluminescence, MEL)曲线作为探测工具, 研究了此类掺杂体系的能量传输和光发射机制. 实验发现, 当主体激基复合物的三重态激子(EX_3)能量低于Rubrene客体的第二级三重态激子($T_{2,Rub}$)能量时, 器件的MEL曲线表现为主体极化子对间的系间窜越(intersystem crossing, ISC)过程; 否则, 器件MEL低磁场部分的线型来源于Rubrene激子的高能级反向系间窜越(high-level reverse intersystem crossing, HL-RISC; $T_{2,Rub} \rightarrow S_{1,Rub}$)过程; MEL高磁场部分的线型在大电流密度下由Rubrene三重态激子间的聚合反应($T_{1,Rub} + T_{1,Rub} \rightarrow S_{1,Rub} + S_{0,Rub}$)引起, 在小电流密度下由单重态激子的分裂($S_{1,Rub} + S_{0,Rub} \rightarrow T_{1,Rub} + T_{1,Rub}$)过程决定. 此外, 温度和电流密度会通过调控Rubrene三重态激子($T_{1,Rub}$ 和 $T_{2,Rub}$)的寿命和数量来影响上述微观过程的强弱程度. 这是由于主体与客体的单、三重态激子的能级差会调控主客体间的能量转移, 进而通过调节客体Rubrene分子上三重态激子的数量和寿命来影响三重态激子的利用率, 最终影响器件的发光强度. 本文工作既可加深基于Rubrene发光器件微观机制的认识, 也可增强其发光效率提供理论参考.

关键词 红荧烯, 电致发光磁响应, 激基复合物, 能量转移, 高能级反向系间窜越

有机发光二极管(organic light-emitting diodes, OLEDs)因效率高、厚度薄、具有柔性和主动发光等优点而广泛应用于显示与照明领域^[1,2]. 在基于荧光材料的OLEDs中, 其用于辐射发光的单重态激子(singlet exciton, S)数目是其三重态激子(triplet exciton, T)数目的1/3, 使得器件发光的内量子效率限制在25%以内. 为提高器件的发光效率, 目前人们将注意力集中在T激子的利用率方面, 主要采用的机制是T激子对的聚合反应(triplet fusion, TF; $T + T \rightarrow S + S_0$)以及T激子的反向系间窜越过程(reverse intersystem crossing, RISC; $T_1 \rightarrow S_1$)^[3-6]. 红荧烯(Rubrene)分子因具有能量共振的性

质, 即其单重态激子的能量约为三重态激子能量的2倍, 很容易发生上述的TF过程($T_{1,Rub} + T_{1,Rub} \rightarrow S_{1,Rub} + S_{0,Rub}$)来提高OLEDs的发光效率, 这使得Rubrene材料成为高效率发光的重要掺杂剂之一^[7-9]. 研究表明, 纯Rubrene薄膜在常温下通常以单重态激子分裂(singlet fission, SF; $S_{1,Rub} + S_{0,Rub} \rightarrow T_{1,Rub} + T_{1,Rub}$)过程为主, 该SF过程虽然能够成倍提高有机太阳能电池的外量子效率, 但却不利于OLEDs的发光效率^[10,11]. 因此, Rubrene通常被用作客体分子掺杂到其他小分子或聚合物主体材料中来减弱SF过程, 进而提高器件的发光效率. 例如, Di等人^[9]将Rubrene掺杂到PVK(poly(9-vinylcarbazole))中实

引用格式: 马彩虹, 汤仙童, 许静, 等. 红荧烯掺入多种激基复合物器件的微观过程. 科学通报, 2021, 66: 63-72

Ma C H, Tang X T, Xu J, et al. Microscopic processes of Rubrene-doped devices with various exciplexes as hosts (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 63-72, doi: 10.1360/TB-2020-0705

现了聚合物发光二极管中三重态激子的高效利用. 此外, 我们课题组在基于CBP:Rubrene的掺杂器件中发现, Rubrene分子中还存在一种高能级反向系间窜越过程(high-level reverse intersystem crossing, HL-RISC; $T_{2,\text{Rub}} \rightarrow S_{1,\text{Rub}}$)^[12]. 它在TF的基础上进一步增加了三重态激子的利用率, 更好地提高了器件的效率. 因此, 寻找合适的主体材料并充分利用Rubrene的TF或HL-RISC过程来较大幅度地提高器件的发光效率很有必要. 近年来, 激基复合物成为高效率掺杂型OLEDs中广泛使用的主体材料, 这是因为它具有较小的单、三重态能级差(ΔE_{ST}), 三重态激子(EX_3)可通过吸收器件环境热量经RISC过程转变为单重态激子(EX_1), 将其自身的能量通过能量转移全部传输给客体, 实现高效率发光^[13,14]. 韩国Kim研究组^[14]利用TCTA:B4PYMPM形成的激基复合物和传统荧光材料DCJTb分别作为主体和掺杂剂, 实现了高达10.6%的外量子效率. 当前, 对激基复合物掺杂Rubrene器件微观过程的研究还比较少, 很显然这一掺杂体系具有可同时利用主体和客体的三重态激子以增强发光的可能性, 因此很值得系统研究. 本文有针对性地选取具有不同三重态能级的四种激基复合物作为主体, 深入研究基于Rubrene客体的OLEDs中的多种物理微观机制, 为实现高效率的OLEDs提供理论参考.

最近研究表明, 有机磁响应作为近年发展起来的一种不接触与无损伤的探测方法, 已成为除稳态和瞬态光谱等方法外研究OLEDs光-电-磁特性的又一重要工具^[2,3,10,15,16]. 本文以有机发光的磁响应(magneto-electroluminescence, MEL)为主要研究手段, 在室温和低温条件下测量了不同电流下四种激基复合物器件的MEL曲线. 实验发现, 主体为*m*-MTDATA:PO-T2T激基复合物器件的MEL线型表现为系间窜越(intersystem crossing, ISC)过程. 主体为*m*-MTDATA:Bphen的MEL线型由两部分组成: 低磁场部分的线型在室温下表现为ISC过程, 在低温下则逐渐过渡为RISC过程; 高磁场部分的线型在小电流下由Rubrene单重态激子的SF决定, 在大电流下则由Rubrene三重态激子的TF过程所决定. 主体为TCTA:PO-T2T的MEL线型与mCP:PO-T2T的相似, 其低磁场部分都由Rubrene的HL-RISC过程所主导, 只是幅值有所不同; 高磁场部分与主体为*m*-MTDATA:Bphen的相似. 通过对比器件中主客体激子的能级差、电流-亮度曲线(*I*-*B*)及归一化的电致发光谱(electroluminescence, EL), 我们发现主体与客体的单、三重态激

子能级差会调控主客体间的能量转移, 进而通过调节客体Rubrene分子上三重态激子的数量和寿命来影响三重态激子的利用, 最终影响器件的发光效率. 本文不仅进一步验证了Rubrene分子中存在HL-RISC过程, 而且通过调控主客体三重态激子能级差的大小, 并借助指纹式的MEL灵敏探测工具, 深入地了解了主客体中存在的微观过程及其演化机制.

1 器件制备与测量

本文实验是在一套超高真空有机分子束沉积系统上完成的. 在将衬底放入该设备之前, 先要使用清洗液和去离子水对氧化铟锡(ITO)玻璃基片进行多次擦洗和水浴超声, 水浴温度为60°C, 之后再使用无水乙醇和丙酮对基片多次脱水和去脂. 蒸镀各功能层时, 材料的蒸发速率和厚度均采用INFICON公司的膜厚检测仪(XTM/2)进行原位测量, 蒸发速率控制在0.4~0.6 Å/s. 本文分别制备了发光层为纯Rubrene的器件A和发光层为*m*-MTDATA:Bphen激基复合物的器件B, 以及发光层为*m*-MTDATA:Bphen:2%Rubrene的体异质结掺杂器件C. 器件C的结构为ITO/PEDOT:PSS/NPB(40 nm)/*m*-MTDATA(10 nm)/*m*-MTDATA:Bphen:2%Rubrene(40 nm)/Bphen(50 nm)/LiF(1 nm)/Al(120 nm), 其中ITO和Al分别为器件的阳极和阴极, NPB为空穴缓冲层. 为避免器件中其他激基复合物的形成, 将激基复合物的给体材料*m*-MTDATA和受体材料Bphen分别作为器件的空穴传输层和电子传输层. 另外, 本文中掺杂层的浓度比指的是速率比, 即材料的重量比. 为探究具有不同三重态激子能量的激基复合物主体对Rubrene客体材料微观机制的影响, 在保证器件相应功能层结构与厚度不变的情况下, 将器件C发光层中的激基复合物变为TCTA:PO-T2T、*m*-MTDATA:PO-T2T和mCP:PO-T2T, 并将其分别命名为器件D、E和F, 器件的空穴传输层和电子传输层也随发光层的改变做相应调整.

器件制作完成后, 将样品转移至真空闭循环的冷却系统(Janis: CCS-350S或Oxford: SpectromagPT)里, 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*由紧靠样品的霍尔片测量得到. 采用两端法对器件进行测试, 其中Keithley 2400电压-电流源表用以提供器件的外加偏压, 并同时测量流过器件内部的电流, 器件发光的相对强度则通过Si光电二极管转化成电压信号后由Keithley 2000万用表读取并输出到电脑里. 测量器件的EL谱时,

样品光束首先要经SpectraPro-2300i光栅光谱仪色散, 然后通过光电倍增管将光信号转变为电信号, 最后由锁相放大器放大输出到Spectrasense电脑软件里. 薄膜的PL谱是在上述EL谱的测试基础上结合325 nm波长的He-Gd激光器测量的. 激基复合物的瞬态PL谱由爱丁堡荧光光谱仪FLS 1000测量得到.

2 实验结果与讨论

2.1 器件的基本性能

考虑到激基复合物的双载流子特性以及功能层界面之间的能级势垒给器件性能带来的影响, 制备了如图1(a)所示的器件. 器件的发光层分别为*m*-MTADTA:Bphen(器件C)、TCTA:PO-T2T:2%Rubrene(器件D)、*m*-MTADTA:PO-T2T:2%Rubrene(器件E)和mCP:PO-T2T:2%Rubrene(器件F). 为了解器件中可能存在的微观机制, 我们测量了激基复合物主体光致发光(photoluminescence, PL)谱与Rubrene客体吸收(absorption, Abs)谱, 如图1(b)所示. 四种激基复合物的PL谱与Rubrene的Abs谱都存在一定的重叠, 表明器件C、D、E、F中均存在Förster能量转移作用, 且其强弱顺序为

$F > D > C > E$. 据文献[2,17~19]报道, 激子能量的转移方式有两种: Förster能量转移(Förster energy transfer, FRET)和Dexter能量转移(Dexter energy transfer, DET). 前者主要发生在单线态激子之间, 而后者主要发生在线态激子之间. 由于器件的发光效率不仅与主客体的能量机制有关, 还与主体的寿命密切相关^[13]. 我们表征了器件C~F中四个激基复合物薄膜(发射峰分别为560、556、625和488 nm)的瞬态光致发光衰减曲线(图1(c)), 发现除*m*-MTADTA:PO-T2T激基复合物外, 其他三个激基复合物的光谱均由瞬时荧光和延迟荧光两部分组成. 这说明器件E中主体三重态激子的反向系间窜越效率低, 而器件C、D、F的主体却存在着高效的RISC过程. 图1(d)所示为四个器件的*I*-*B*曲线图, 通过对比相同电流下器件的亮度可以得出, 器件D的外量子效率(external quantum efficiency, EQE)最高, 器件F和C次之, 而器件E的EQE最低. 这与激基复合物主体的RISC以及主客体间能量转移的强弱有关.

2.2 电流对器件MEL的影响

室温(300 K)下, 器件A、B、C和D在不同注入电流下的MEL曲线如图2所示. MEL定义为 $MEL = [EL(B) -$

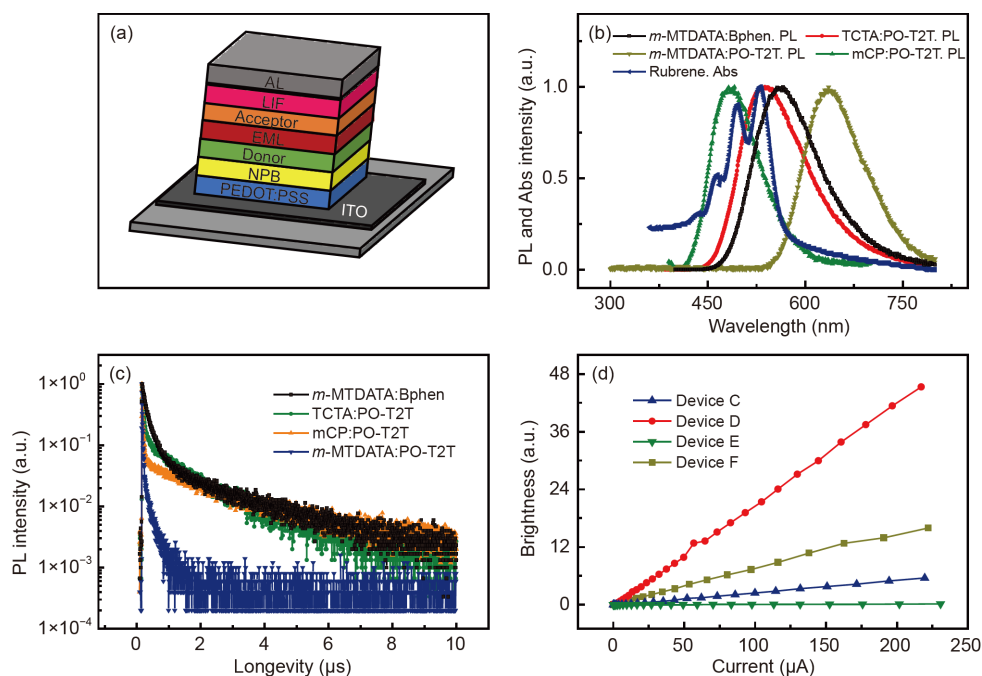


图1 (网络版彩色)器件结构图(a)、归一化的光致发光谱与吸收谱(b)、四种激基复合物薄膜的光致发光衰减曲线(c)和器件的电流-亮度(*I*-*B*)曲线(d)

Figure 1 (Color online) The structure diagram of devices (a), normalized PL and Abs spectrum (b), PL decay curves of four exciplex films (c) and current-brightness (*I*-*B*) curves of devices (d)

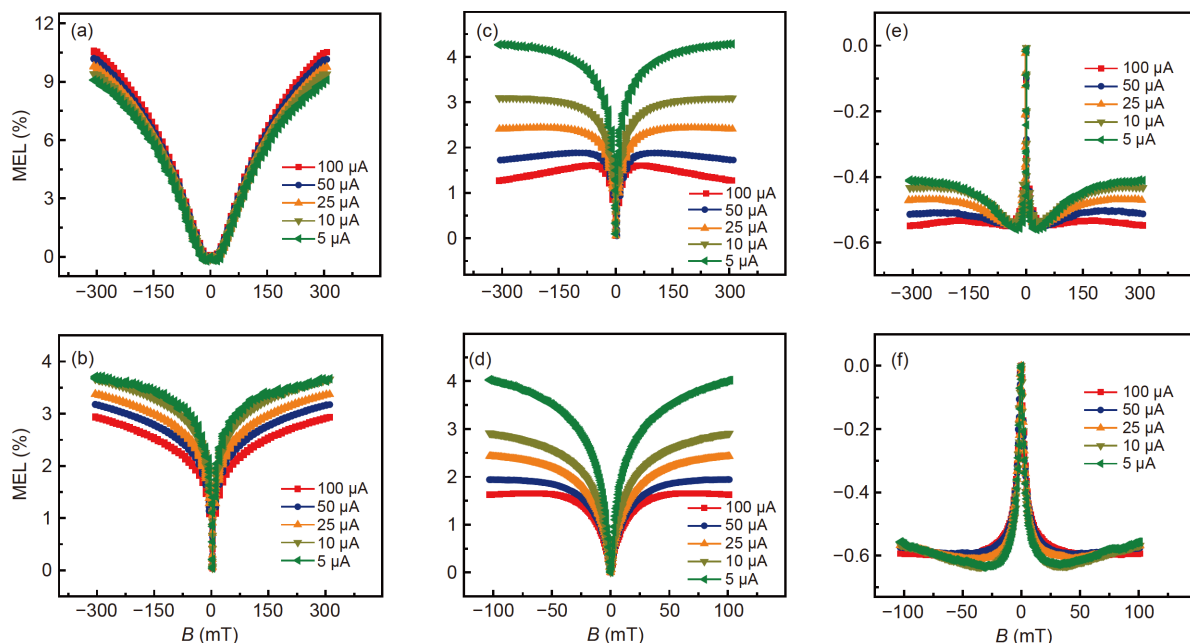


图2 (网络版彩色)室温下不同器件的MEL曲线. 器件A(a)与B(b)在300 mT磁场范围内的MEL; 器件C在300 mT(c)和100 mT(d)磁场范围内的MEL; 器件D在300 mT(e)和100 mT(f)磁场范围内的MEL

Figure 2 (Color online) MEL curves of different devices at room temperature. MELs of devices A (a) and B (b) in the range of 300 mT; MELs of device C in the range of 300 mT (c) and 100 mT (d); MELs of device D in the range of 300 mT (e) and 100 mT (f)

EL(0)]/EL(0), 其中EL(B)和EL(0)分别表示有无外加磁场时器件的电致发光强度. 在掺杂器件中, MEL曲线反映的是客体 and 主体的叠加效应, 要想深入研究器件内自旋对态(spin-pair states)间的相互转换过程, 应首先分别对发光层为纯激基复合物(对应器件B)和纯Ru-brene(即器件A)的MEL进行简单分析. 图2(a)为器件A的MEL曲线, 其表现为SF过程诱导的指纹式磁响应曲线, 且幅值基本不随电流发生改变^[20,21]. 图2(b)为器件B的MEL曲线, 与常规激基复合物器件中以ISC过程为主导的MEL曲线吻合^[22]. 以上两个器件的内部微观机理(如Rubrene中的SF和激基复合物的ISC)在文献[20~22]中已有详细报道, 此处不再赘述. 然而, 我们在*m*-MTADTA:Bphen与Rubrene共混的器件C中发现, 在低磁场范围内($|B| < 20$ mT), MEL曲线与器件B类似, 如图2(d)所示; 在高磁场范围内($20 \text{ mT} < |B| < 300 \text{ mT}$), MEL曲线由小电流下随磁场逐渐上升的趋势变为大电流下逐渐下降的趋势(图2(c)), 即小电流下以SF过程为主, 大电流下则以TF过程为主^[23]. 为详细探究激基复合物与Rubrene之间的相互作用, 在保证掺杂剂及掺杂浓度不变的情况下, 测量了器件D的MEL曲线图, 如图2(e)和(f)所示, 发现器件D与C在高磁场范围的MEL线型类似, 只是幅值整体减小; 而低磁场范围内的MEL线型却

截然相反, 且电流依赖关系也不同. 我们将借助图3的机理图对上述问题进行详细分析.

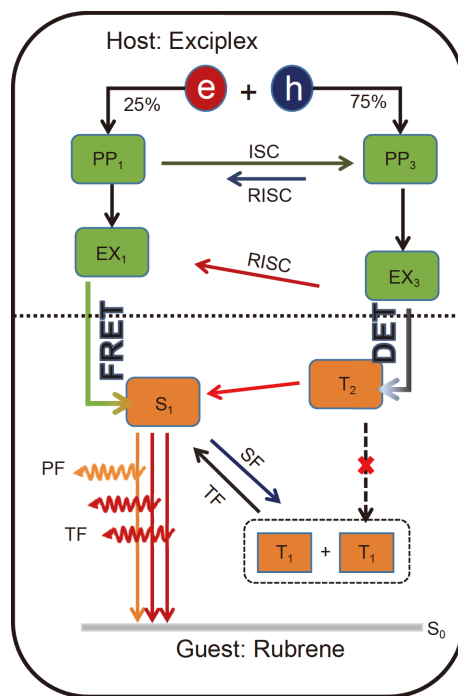


图3 (网络版彩色)器件机理图

Figure 3 (Color online) The mechanism diagram of the devices

在电激励模式下,注入的电子和空穴先在主体激基复合物上形成比例为1:3的单重态极化子对(singlet polaron pair, PP_1)和三重态极化子对(triplet polaron pair, PP_3),然后进一步演化成为激基复合物单重态激子(singlet exciplex states, EX_1)和三重态激子(triplet exciplex states, EX_3).之后 EX_1 与 EX_3 再分别通过FRET和DET传递给客体,形成客体Rubrene的单重态激子($S_{1,Rub}$)和三重态激子($T_{2,Rub}$), $T_{1,Rub}$ 激子则通过单重态激子 $S_{1,Rub}$ 的SF过程产生.其中, $S_{1,Rub}$ 能够直接辐射发光, $T_{1,Rub}$ 由于自旋禁阻不能直接发光,但是可通过TF过程产生延迟荧光.此时,器件中包含主体极化子对间的ISC($PP_1 \rightarrow PP_3$)过程、激子间的RISC($EX_3 \rightarrow EX_1$)过程以及客体激子间的SF($S_{1,Rub} + S_{0,Rub} \rightarrow T_{1,Rub} + T_{1,Rub}$)和TF($T_{1,Rub} + T_{1,Rub} \rightarrow S_{1,Rub} + S_{0,Rub}$)过程,这些微观过程都有自己的指纹式MEL响应曲线^[12,18].由于 $S_{1,Rub}$ 和 $T_{2,Rub}$ 的能级差(-0.17 eV)很小,器件中可能存在HL-RISC($T_{2,Rub} \rightarrow S_{1,Rub}$)过程.该过程是一个放热过程且强烈依赖于主客体间的能量转移,电流和温度的变化都会对上述过程产生影响^[12].具体的影响机制将在后文详细解释.

研究发现,在掺杂器件中,主体材料的波长短于客体掺杂剂的发光波长是允许器件发生能量转移的条件之一^[19].器件C中, m -MTDATA:Bphen的PL谱峰值(560 nm)^[24]与Rubrene(562 nm)的基本相等,即其 EX_1 能级(2.21 eV)^[24]与 $S_{1,Rub}$ 能级(2.23 eV)^[8,9]相等;而器件D中,主体TCTA:PO-T2T的PL谱峰位(538 nm)^[25]对应的单重态激子能量比 $S_{1,Rub}$ 的高.因此,器件C中不能有效发生主体到客体的FRET,器件D却与此相反.较多的 $S_{1,Rub}$ 和 $T_{1,Rub}$ 数目促进了器件D高磁场内SF和TF过程发生(图2(e)).此外, m -MTDATA:Bphen的 EX_3 能级(2.2 eV)明显低于 $T_{2,Rub}$ 能级(2.4 eV)^[12],而TCTA:PO-T2T的 EX_3 能级(2.32 eV)与 $T_{2,Rub}$ 能级(2.4 eV)接近.很显然,器件C中主体到客体的DET被抑制,器件D中却可以发生较强的DET.由于DET越强,形成的 $T_{2,Rub}$ 激子数目越多,HL-RISC过程也越容易发生,因此器件C的MEL低磁场线型表现为主体 m -MTDATA:Bphen极化子对间的ISC过程占主导,器件D则为客体Rubrene激子间的HL-RISC过程占主导.随着电流的增加, EX_1 更容易被解离,使得器件C中 $PP_1 \rightarrow PP_3$ 的转化被抑制,其MEL幅值随电流增大而减小.然而对器件D而言,减少的 EX_1 会减弱主体到客体的FRET,进而促进HL-RISC过程发生,表现出与器件C相反的电流依赖关系.另外,器件D中TF和

HL-RISC过程的有效发生提高了其 $T_{2,Rub}$ 和 $T_{1,Rub}$ 的利用率,发光效率也最强,如图1(d)所示.

综上所述,在此类Rubrene掺杂器件中,在DET作用下形成的 $T_{2,Rub}$ 激子数目会决定HL-RISC过程的发生,FRET则通过影响 $S_{1,Rub}$ 和 $T_{1,Rub}$ 的数目分别调控SF和TF过程的发生,而主体与客体的单、三线态激子能量差会通过调控FRET和DET的强弱来影响上述过程的发生.

为进一步论证上述观点的正确性,采用三线态能量更低的 m -MTDATA:PO-T2T(1.98 eV)和更高的mCP:PO-T2T(2.64 eV)^[26]激基复合物做主体来进行研究.如图4所示,器件E的MEL曲线整体表现为ISC特征指纹响应曲线,且电流依赖特性不明显.结合前文分析,我们认为,由于主体激基复合物(m -MTDATA:PO-T2T)的 EX_1 能级低于客体Rubrene的 $S_{1,Rub}$ 能级,抑制了主体向客体的能量转移,器件中以激基复合物发光为主.此外, m -MTDATA:PO-T2T激基复合物的RISC效率低(图1(c)),使得器件的发光效率也相对较低.然而,从图4(c)和(d)中可以看出,器件F和器件D的MEL线型整体上类似(图2(e)),但存在以下差别:(1)器件F的低磁场MEL幅值约为器件D的2/3;(2)器件F高磁场幅值的电流依赖关系较明显,且在大电流下的TF过程更强.这是因为尽管这两个器件都可以发生高效的FRET,但器件F中主体mCP:PO-T2T的 EX_3 能级高于器件D中主体TCTA:PO-T2T的能级,使得器件F中主体与客体存在更大的三线态能级差,导致DET较弱,HL-RISC过程较弱^[12,18].此外,在基于mCP:PO-T2T磁响应线型研究中,人们发现其本身也存在着类似SF过程所呈现出的“W”线型^[27],所以来自主体和客体的“W”线型的叠加会使得器件F高磁场线型产生明显的上升趋势.

2.3 温度对器件MEL的影响

为了解器件中的微观机制,我们还探究了温度对Rubrene掺杂器件MEL曲线的影响.如图5所示,整体来看,四个器件的高磁场MEL曲线随温度的变化趋势是一致的,即随温度的降低高磁场MEL下降明显.低磁场部分的变化却完全不同:器件E在降温过程中表现为ISC过程占主导(图5(a));器件C随温度发生了转变,由室温下的ISC过程转变为低温下的HL-RISC过程(图5(b));器件D和F始终以HL-RISC过程为主,且温度越低HL-RISC过程越强.造成上述现象的主要原因是:(1)器件E的MEL表现为主体激基复合物极化子对间的ISC过

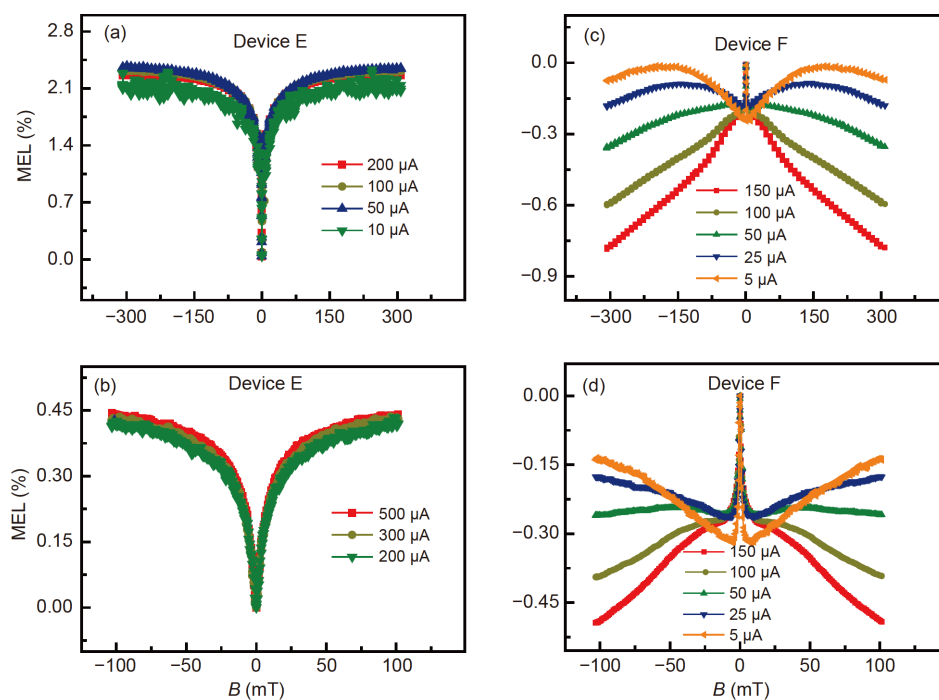


图4 (网络版彩色)器件E和F在不同磁场范围内的MEL曲线. 器件E在磁场为300 mT(a)和100 mT(b)范围内的MEL曲线; 器件F在磁场为300 mT(c)和100 mT(d)范围内的MEL曲线

Figure 4 (Color online) MEL curves of devices E and F in different magnetic fields. MEL curves of device E in the range of 300 mT (a) and 100 mT (b); MEL curves of device F in the range of 300 mT (c) and 100 mT (d)

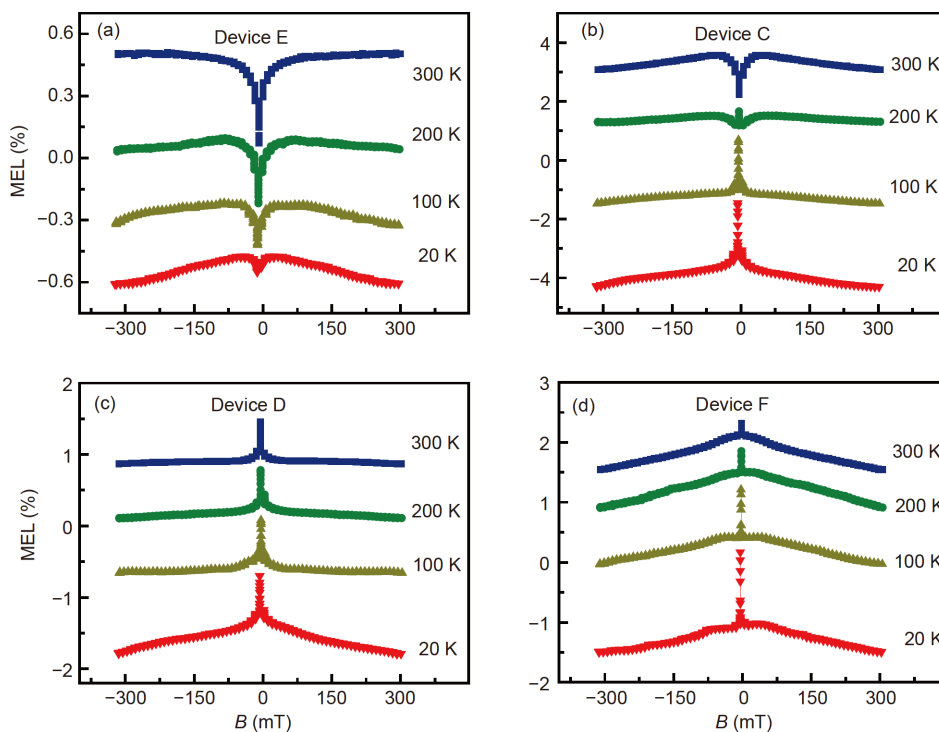


图5 (网络版彩色)电流相同时(100 μ A)四个器件在不同温度下的MEL曲线. (a) 器件E; (b) 器件C; (c) 器件D; (d) 器件F

Figure 5 (Color online) The MEL curves of four devices with different temperatures at 100 μ A. (a) Device E; (b) device C; (c) device D; (d) device F

程, 该过程会随着温度的降低而逐渐减弱^[28]; (2) 低温下, 三重态激子寿命会增强, 促进HL-RISC和TF过程的发生, 使器件C、D、F的MEL发生上述变化。

2.4 器件的电致发光光谱(electroluminescence spectra, EL)

前文中, 通过分析四个器件随温度和电流的MEL曲线得知, 具有高单重态激子的主体可以促进器件的FRET, 增强客体发光; 而主客体三重态激子间的能级差越小, 温度越低, DET越容易发生, 客体发光也越强。为了验证上述结论, 分别测量了四个器件(C、D、E和F)的EL谱, 如图6所示。首先, 从光谱来看, 器件C、D、F均表现为Rubrene的特征发光谱, 由主峰和肩峰构成。其中, 器件D和F(图6(c)和(d))的主峰和肩峰峰位相同, 分别位于561和601 nm, 且肩峰相对于主峰的发光强度随着温度降低逐渐降低。这与文献[8,12]中报道的Rubrene的发光峰位一致, 说明主客体间发生了有效的能量转移, 使得激基复合物主体激子发光完全淬灭。其次, 与器件D和F相比, 器件C的EL谱(图6(b))虽然也由两部分组成, 但它的半高宽略宽, 且其肩峰相对于主峰的发光强度随着温度降低逐渐升高。这是因为主体*m*-MTADTA:Bphen的EL发光峰位(562 nm)与Rubrene的主峰位接近, 导致器件中还有少量的主体激基复合物

也参与发光, 即图6(b)中位于561 nm的发光峰实际上是主体激基复合物(*m*-MTADTA:Bphen)和客体Rubrene两者的叠加。随着温度降低, 客体的发光逐渐增强, 使得肩峰峰位相对上升。这与前文中根据MEL曲线得出的结论相似。最后, 从图6(a)中可以看出, 器件E的EL谱与Rubrene的EL谱完全不同, 它的发光主要来自主体(发光峰位为632 nm), 仅有少量的客体Rubrene参与发光。这是因为客体Rubrene能级高于主体激基复合物的能级, 主客体之间的能量转移非常弱, 最终表现为激基复合物发光。

3 结论

本文把Rubrene作为客体材料掺杂到具有不同三重态能级的四种激基复合物主体中, 系统地研究了这四种器件中电流和温度依赖的MEL效应, 观察到不同激基复合物主体器件的MEL表现出不同的变化行为。在对器件的光谱及主客体激子的能级进行深入分析之后, 发现器件中存在Förster和Dexter两种能量转移机制, 它们分别调控MEL的高磁场和低磁场线型。其中, FRET会通过改变客体 $S_{1,Rub}$ 的数量来影响MEL高磁场范围内SF和TF过程的发生; DET则会影响 $T_{2,Rub}$ 激子形成的数目, 进而影响MEL低磁场范围内HL-RISC过程的强弱。较高的主体单重态激子能量和较小的主客体

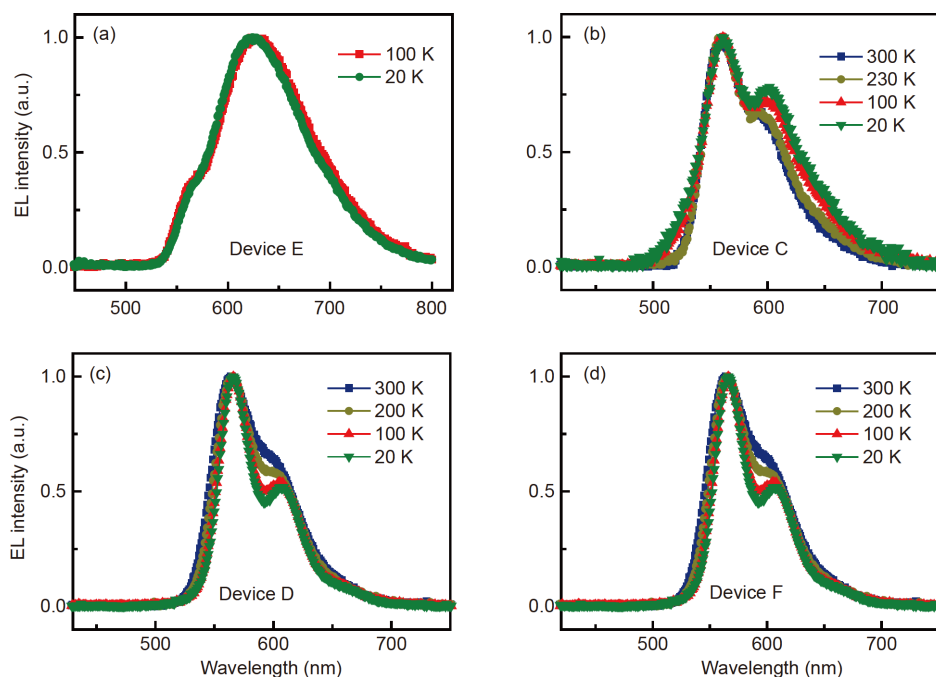


图6 (网络版彩色)室温时四个器件的归一化电致发光光谱。(a) 器件E; (b) 器件C; (c) 器件D; (d) 器件F

Figure 6 (Color online) The normalized EL of four devices at room temperature. (a) Device E; (b) device C; (c) device D; (d) device F

三重态激子能量差则会分别促进器件中FRET和DET的发生. 此外, 低温会延长三重态激子的寿命来增强TF和HL-RISC过程, 最终提高器件的发光效率. 该研究有

助于深入理解Rubrene掺杂器件中主客体间存在的微观机制, 也为提高掺杂器件的发光效率提供较好的参考价值.

参考文献

- 1 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
- 2 Xu J, Pan R H, Tang X T, et al. Abnormal current dependent behaviors of the magneto-electroluminescence from charge-transfer excitons (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2019, 49: 1583–1592 [许静, 潘睿亨, 汤仙童, 等. 电荷转移态激子发光磁效应的反常电流依赖关系. *中国科学: 技术科学*, 2019, 49: 1583–1592]
- 3 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
- 4 Goushi K, Yoshida K, Sato K, et al. Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion. *Nat Photonics*, 2012, 6: 253–258
- 5 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
- 6 Uoyama H, Goushi K, Shizu K, et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, 2012, 492: 234–238
- 7 Wilson M W B, Rao A, Johnson K, et al. Temperature-independent singlet exciton fission in tetracene. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 16680–16688
- 8 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主体的系间窜越的反常温度效应. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2018, 48: 117001]
- 9 Di D, Yang L, Richter J M, et al. Efficient triplet exciton fusion in molecularly doped polymer light-emitting diodes. *Adv Mater*, 2017, 29: 1605987
- 10 Piland G B, Burdett J J, Kurunthu D, et al. Magnetic field effects on singlet fission and fluorescence decay dynamics in amorphous rubrene. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 1224–1236
- 11 Bai J W, Chen P, Lei Y L, et al. Studying singlet fission and triplet fusion by magneto-electroluminescence method in singlet-triplet energy-resonant organic light-emitting diodes. *Org Electron*, 2014, 15: 169–174
- 12 Tang X, Pan R, Zhao X, et al. Achievement of high-level reverse intersystem crossing in rubrene-doped organic light-emitting diodes. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11: 2804–2811
- 13 Li W L. Designing Structure of Organic Optoelectronic Device Based on Excited State of Intermolecular Charge-transfer (in Chinese). Beijing: Science Press, 2019. 61–73 [李文连. 基于分子间电荷转移激发态的有机光电子器件结构设计. 北京: 科学出版社, 2019. 61–73]
- 14 Kim K H, Moon C K, Sun J W, et al. Triplet harvesting by a conventional fluorescent emitter using reverse intersystem crossing of host triplet exciplex. *Adv Opt Mater*, 2015, 3: 895–899
- 15 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
- 16 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
- 17 Ingram G L, Nguyen C, Lu Z H. Long-range energy transfer and singlet-exciton migration in working organic light-emitting diodes. *Phys Rev Appl*, 2016, 5: 064002
- 18 Xu J, Tang X T, Deng J Q, et al. Understanding the mechanisms of light emission from DCJTB charge-transfer states in OLEDs using organic magnetic field effects (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2019, 64: 694–704 [许静, 汤仙童, 邓金秋, 等. 利用有机磁效应探究基于DCJTB电荷转移态发光器件的微观机制. *科学通报*, 2019, 64: 694–704]
- 19 Wu S K, Wang P F. Organic Electronics Eng (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2010. 28–32 [吴世康, 汪鹏飞. 有机电子学概论. 北京: 化学工业出版社, 2010. 28–32]
- 20 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
- 21 Zhang Y, Lei Y, Zhang Q, et al. Thermally activated singlet exciton fission observed in rubrene doped organic films. *Org Electron*, 2014, 15: 577–581
- 22 Xiang J, Chen Y, Jia W, et al. Realization of triplet-triplet annihilation in planar heterojunction exciplex-based organic light-emitting diodes. *Org Electron*, 2016, 28: 94–99

- 23 Sher P H, Chen C H, Chiu T L, et al. Distinct routes of singlet fission and triplet fusion: A fluorescence kinetic study of rubrene. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 3279–3284
- 24 Zhou D Y, Zamani Siboni H, Wang Q, et al. Host to guest energy transfer mechanism in phosphorescent and fluorescent organic light-emitting devices utilizing exciplex-forming hosts. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 24006–24012
- 25 Yuan P, Guo X, Qiao X, et al. Improvement of the electroluminescence performance of exciplex-based OLEDs by effective utilization of long-range coupled electron-hole pairs. *Adv Opt Mater*, 2019, 7: 1801648
- 26 Chapran M, Pander P, Vasylieva M, et al. Realizing 20% external quantum efficiency in electroluminescence with efficient thermally activated delayed fluorescence from an exciplex. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 13460–13471
- 27 Yuan P, Qiao X, Yan D, et al. An inversion of magnetic field effects in electromer-based organic light-emitting diodes. *J Mater Chem C*, 2019, 7: 1035–1041
- 28 Hu B, Yan L, Shao M. Magnetic-field effects in organic semiconducting materials and devices. *Adv Mater*, 2009, 21: 1500–1516

Summary for “红荧烯掺入多种激基复合物器件的微观过程”

Microscopic processes of Rubrene-doped devices with various exciplexes as hosts

Caihong Ma¹, Xiantong Tang¹, Jing Xu¹, Shengnan Ye¹, Hongqiang Zhu^{2*}, Ying Wang¹, Fenlan Qu¹ & Zuhong Xiong^{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

* Corresponding authors, E-mail: 20132013@cqnu.edu.cn; zhxiong@swu.edu.cn

Recently, exciplex-based organic light-emitting diodes (OLEDs) have become hot topics in organic optoelectronics in terms of improving luminescent efficiency by controlling the energy transfer of excitons. This is because the formation of an exciplex can result in a small energy level difference, ΔE_{ST} between singlet and triplet exciplex states, and with the assistance of external thermal energy, nonradiative triplet exciplex states can transform into radiative singlet ones through the so-called reverse intersystem crossing (RISC) process. Moreover, this RISC process will enhance the luminescence of OLEDs based on host–guest systems through energy transfer from exciplexes to dopants. The energy-transfer capability of OLEDs will affect the number of polaron pairs and exciplexes in host–guest systems. Indeed, it is important to find an effective probing technique for simply studying these microscopic processes. Many literature reports have demonstrated that organic magneto-electroluminescence (MEL) traces could be used for exploring and understanding the formation of and interactions between polaron pairs, excitons, and/or exciplexes. This is because MELs exhibit sensitive fingerprint responses to intersystem crossing (ISC), high-level reverse intersystem crossing (HL-RISC), singlet exciton fission (SF), and triplet exciton fusion (TF). In this study, four different OLEDs with various exciplex hosts have been fabricated, and their MEL curves have been measured at different currents and temperatures. Four exciplexes with different triplet exciton energies were used as host materials, and Rubrene was used as a fluorescent dopant. To study the exciton energy transfer and luminescence mechanism in such doping systems, we fully analyzed the emission spectra of the host materials, absorption spectrum of the guest material, and triplet exciton energy of the host and guest materials. The experimental results show that when the combined energy of the exciplex's triplet excitons (EX_3) is lower than that of the second-order triplet excitons ($T_{2,Rub}$) of the Rubrene dopant, the MEL curve is dominated by the B -mediated ISC from host polaron pairs ($PP_1 \rightarrow PP_3$). Otherwise, the MEL curves are composed of both low-field and high-field components. The low-field components of MEL are governed by the B -mediated HL-RISC ($T_{2,Rub} \rightarrow S_{1,Rub}$) process of the Rubrene molecules, while the high-field components of MEL are the result of the TF process between the triplet excitons of Rubrene ($T_{1,Rub} + T_{1,Rub} \rightarrow S_{1,Rub} + S_{0,Rub}$) at high current densities or by the SF process of singlet excitons ($S_{1,Rub} + S_{0,Rub} \rightarrow T_{1,Rub} + T_{1,Rub}$) at low current densities. In addition, these microprocesses will be markedly affected by the operational temperature and bias-current of the devices, because the Rubrene triplet excitons have long lifetimes ($T_{1,Rub}$ and $T_{2,Rub}$) at low temperatures, and large quantities of Rubrene excitons are produced at high current densities. Moreover, the energy level difference between the single and triplet excitons of the host and guest will regulate the energy transfer from the former to the latter, i.e., the combined energy from the singlet excitons of the host being higher than that of the guest is the requirement of efficient Förster energy transfer where the smaller is the triplet exciton energy difference between the host and guest, the stronger is the Dexter energy transfer. Consequently, the energy-transfer mechanism will affect the utilization rate of the triplet excitons by adjusting the quantity and longevity of the singlet or triplet excitons on the Rubrene molecules, which ultimately affects the luminous intensity of the device. This work is helpful for further understanding the microscopic mechanisms of Rubrene-based devices and provides a theoretical reference for enhancing their luminescent efficiencies.

Rubrene, magneto-electroluminescence, exciplex, energy transfer, high-level reverse intersystem crossing

doi: 10.1360/TB-2020-0705