论文

利用瞬态电致发光研究有机小分子发光器件中延迟荧光的发射机理

雷衍连^①, 陈平^①, 李峰^{②*}, 张巧明^①, 孙际翔^②, 熊祖洪^{①*}^① 西南大学物理科学与技术学院, 发光与实时分析教育部重点实验室, 重庆 400715;^② 吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 长春 130012

* 联系人, E-mail: zhexiong@swu.edu.cn; lifeng01@jlu.edu.cn

收稿日期: 2010-11-24; 接收日期: 2010-12-20

国家自然科学基金(批准号: 10974157 和 60878013)、重庆市科委自然科学基金资助项目(编号: CSTC, 2010BA6002)和中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(编号: XDJK2009A001)

摘要 制备了两种基于 Alq₃ 的有机小分子发光器件, 其结构分别为: ITO/NPB/Alq₃/LiF/Al 和 ITO/NPB/Alq₃:DCM/Alq₃/LiF/Al. 利用瞬态电致发光技术, 研究了这两种发光器件中延迟荧光的发射机理. 发现在 Alq₃ 的双层器件中, 延迟荧光较弱, 且主要是由电荷延迟注入所形成的单重态激子退激产生; 而在 Alq₃:DCM 染料掺杂器件中, 延迟荧光较强. 通过分析 Alq₃:DCM 掺杂器件的延迟荧光对反偏压和脉冲偏压脉宽的依赖关系, 进一步发现掺杂器件的延迟荧光主要来自于发光层中受陷电荷释放后的再复合过程以及 DCM 客体分子中的三重态-三重态激子淬灭(Triplet-Triplet Annihilation, TTA)过程. 其中, TTA 过程是 Alq₃:DCM 掺杂器件中延迟荧光产生的主要机制.

关键词 瞬态电致发光, 延迟荧光, 受陷电荷, 三重态激子淬灭**PACS:** 78.55.Kz, 78.60.Fi, 71.35.-y, 73.50. Gr

1987 年, Tang 和 VanSlyke^[1]基于有机小分子材料 tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum(III) (Alq₃) 实现了高效率、低驱动的有机电致发光, 为有机发光二极管的发展带来了革命性的创新. 此后, 有机发光材料和器件的研究引起了人们的广泛关注和深入研究. 目前, 有机发光器件的发光效率已经有了非常大的突破. 一些有机发光的初级产品也已相继面世, 并向人们展示了有机发光巨大的应用价值. 尽管如此, 追求高效、稳定和长寿命的有机发光器件仍然是今后有机发光研究的重中之重, 因此, 探索有机发光器件中

与之相关的微观机理仍然具有非常重要的意义.

在典型的有机发光二极管中, 有机功能层通常夹在两个电极之间. 在外加偏压的作用下, 电子和空穴分别从阴极和阳极注入到有机功能层中, 并在电场的作用下, 相互靠拢, 最终在电子传输层和空穴传输层的界面及其附近复合形成激子. 根据自旋组态不同, 激子可以分为单重态(自旋为 0)和三重态(自旋为 1), 其中单重态激子辐射退激, 产生电致荧光, 而三重态激子的辐射退激是自旋禁阻的. 由于电注入条件下单重态和三重态激子的数目之比为 1:3, 因此

引用格式: 雷衍连, 陈平, 李峰, 等. 利用瞬态电致发光研究有机小分子发光器件中延迟荧光的发射机理. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2011, 41: 249-255
Lei Y L, Chen P, Li F, et al. Mechanisms of delayed fluorescence in small molecular organic light-emitting diodes studied by transient electroluminescence (in Chinese). Sci Sin Phys Mech Astron, 2011, 41: 249-255, doi: 10.1360/132010-1135

一般认为电致荧光的发光效率要小于 25%。但是最近一些文献报道, 有机小分子发光器件中的荧光内量子效率可以超过理论极限 25%^[2-4], 并且认为其中一个重要的原因是三重态-三重态激子淬灭(triplet-triplet annihilation, TTA)产生了额外荧光, 即两个三重态激子淬灭生成一个额外的单重态激子和一个基态^[5], 额外单重态激子辐射退激, 发射额外荧光。由于 TTA 过程相对于电荷注入直接复合生成的单重态激子的退激过程要滞后, 因此额外荧光也称为延迟荧光^[6]。在我们最近的工作中^[7,8], 通过研究基于 Alq₃ 有机小分子发光器件的磁电致发光效应发现, 在 Alq₃ 的标准器件中, TTA 过程只有在低温和大电流驱动条件下才能发生^[7]; 而在红光染料 4-dicyanomethylene-2-methyl-6-p-dimethylaminostyryl-4H-pyran (DCM) 掺杂的发光器件中, TTA 过程发射的延迟荧光对发光强度的贡献在室温下也不容忽略^[8]。尽管以上实验结果在一定程度上说明了在有机小分子发光器件中 TTA 过程可能对电致荧光具有一定的贡献, 但是由于单重态激子的辐射退激过程和 TTA 过程发生较快且发生 TTA 过程的延迟时间较短, 因此在直流电压驱动下仍然缺少 TTA 过程产生延迟荧光的直接证据。此外, 小分子发光器件中的延迟荧光还与器件中陷阱电荷的数目和分布以及它们对载流子的捕获和释放过程密切相关^[9]。因此, 研究小分子发光器件中的延迟荧光对进一步探索有机发光的机理和器件内部的微观过程具有非常重要的作用。

本文制备了两种基于 Alq₃ 的有机小分子发光器件, 其结构分别为: ITO/NPB/Alq₃/LiF/Al 和 ITO/NPB/Alq₃:DCM/Alq₃/LiF/Al。在脉冲电压驱动下, 研究了这两种器件的瞬态电致发光随时间的演变过程。结果发现, 当撤掉驱动电压以后, 以上两种器件的延迟荧光随时间的演变表现出不同的特点。与 Alq₃ 的双层器件相比, Alq₃:DCM 掺杂器件的延迟荧光衰减较慢, 且在撤掉电压~0.1 μs 后, 发光强度有一个明显的突然增强。通过在延迟过程施加反偏压和改变脉冲电压的脉宽, 我们发现在基于 Alq₃ 的小分子发光器件中, 延迟荧光主要来自于以下三个可能的过程: 电荷延迟注入所形成的单重态激子辐射退激、陷阱电荷释放后的再复合过程以及 DCM 客体分子中的 TTA 过程。其中, DCM 客体分子中的 TTA 过程是 Alq₃:DCM 掺杂器件中延迟荧光产生的主要机制。

1 器件制备与测量

采用有机分子束沉积的方法制备了两种基于 Alq₃ 的有机发光器件, 即基于 Alq₃ 的双层器件和 Alq₃:DCM 染料掺杂器件, 其结构分别为: ITO/NPB (60 nm)/Alq₃ (80 nm)/LiF (0.7 nm)/Al (100 nm) 和 ITO/NPB (60 nm)/Alq₃:DCM (2 wt.%, 40 nm)/Alq₃ (30 nm)/LiF (0.7 nm)/Al (100 nm)。其中, NPB 是空穴传输材料, Alq₃ 为电子传输材料。在标准器件中, Alq₃ 兼作发光材料; 而在掺杂器件中, Alq₃:DCM 为发光层, 其中 Alq₃ 为主体材料, DCM 为客体材料。LiF 薄层用来提高电子的注入效率。掺杂浓度为 2 wt.% 的 Alq₃:DCM 掺杂层采用共蒸发技术通过严格控制 Alq₃ 和 DCM 的生长速率制得。器件制备的具体过程和参数与文献[10]报道一致。两种器件的发光面积均为 1 mm × 2 mm。

器件制备好以后, 被固定在光学支架上, 用于测量瞬态电致发光。整个测量系统如图 1 所示。脉冲电压通过脉冲信号发生器(Agilent 8114A)施加在样品器件上(脉冲频率为 1 kHz, 脉宽从 10 μs 到 100 μs 可调), 另一支脉冲电压信号同步输入到数字示波器(Tektronix DPO7104)中。器件的电致发光由光纤探头接收后输入到光电倍增管(Hamamatsu H5783-01)中。光电倍增管与数字示波器相连, 并将发光信号输入数字示波器显示并储存(数字示波器的采样速率为 5 GS/s)。具体测量过程与文献[11]报道一致。电致发光光谱则由 SpectraPro-2300i 光栅光谱仪测得。整个测

图 1 瞬态电致发光测量系统示意图

Figure 1 Diagram of the experimental setup for transient electroluminescence.

量过程都是在大气和室温下进行.

2 结果与讨论

2.1 Alq₃ 双层器件和 Alq₃:DCM 掺杂器件的延迟荧光

图 2 给出了 Alq₃ 双层器件和 Alq₃:DCM 掺杂器件的瞬态电致发光随时间的演变曲线, 其中脉冲电压幅度为 8 V, 脉宽为 100 μ s. 从图中我们可以看到, 当脉冲电压施加在样品上后, 两种器件都迅速达到静态平衡发光状态(Alq₃ 标准器件比 Alq₃:DCM 掺杂器件达到静态平衡状态的时间稍慢, 约 10 μ s). 当脉冲电压撤掉以后, Alq₃ 标准器件的电致发光强度迅速减弱, 并且在~10 μ s 内, 发光强度降为静态平衡发光状态时强度的 3/1000, 之后发光强度逐渐消失. 与 Alq₃ 标准器件的延迟光相比, Alq₃:DCM 掺杂器件的延迟光随时间的演变过程表现出两大不同之处: 第一, Alq₃:DCM 掺杂器件中延迟光的衰减要慢很多, 在~10 μ s 内, 发光强度迅速降为静态平衡发光时强度的 1/10, 之后变为呈指数衰减, 直到~400 μ s 后, 延迟荧光才降为静态平衡发光时的 3/1000; 第二, 在撤掉脉冲电压~0.1 μ s 后, Alq₃:DCM 掺杂器件的发光强度有一个明显的突然增强(尖峰).

图 2 的插图给出了 Alq₃ 双层器件和 Alq₃:DCM 掺

图 2 Alq₃ 双层器件和 Alq₃:DCM 掺杂器件的瞬态电致发光随时间的演变曲线

插图为 Alq₃ 双层器件和 Alq₃:DCM 掺杂器件的电致发光光谱

Figure 2 EL transients of the Alq₃ based bilayer device and Alq₃:DCM device driven by 100 μ s pulse. The normalized EL spectra of the two devices are compared in the insert.

杂器件的电致发光光谱. Alq₃ 双层器件的发光峰位在 531 nm, 对应的是 Alq₃ 分子的发光峰位; 而 Alq₃:DCM 掺杂器件的发光峰位为 597 nm, 说明电致荧光主要由 DCM 染料分子中的激子退激发射.

在 Alq₃ 双层器件中, 当脉冲电压施加给器件时, 电子和空穴将分别从阴极和阳极向器件中注入. 二者在电荷复合区内复合发光, 并很快达到静态平衡发光状态. 在撤掉偏压的瞬间以及在电压迅速下降为零的过程(约 400 ns), 仍然有部分的载流子向电荷复合区注入^[12], 我们把这个过程称为电荷的延迟注入. 延迟注入的电荷在电荷复合区内将先形成电子-空穴对进而继续复合生成激子. 部分的这些激子辐射退激, 从而产生延迟电致荧光. 因此, Alq₃ 双层器件的电致发光强度在撤掉偏压后并没有立刻降为零. 由于延迟注入的电荷较少, 且大部分所形成的电子-空穴对或激子将在内建电场的作用下解离, 因此电荷延迟注入过程产生的延迟荧光较弱, 器件延迟荧光的衰减较快, 在 10 μ s 内迅速降为静态发光时的 3/1000(如图 2 所示). 与 Alq₃ 双层器件相比, Alq₃:DCM 掺杂器件中延迟荧光的衰减却要慢很多. 这说明在 Alq₃:DCM 掺杂器件中, 除了存在以上形式的延迟荧光外, 还可能存在其他形式的延迟荧光. 在 Alq₃:DCM 的掺杂体系中, 由于 DCM 分子的最高占据分子轨道(Highest Occupied Molecular Orbit, HOMO)为 5.4 eV, 比 Alq₃ 的 HOMO(5.7 eV)高, 而最低未占有分子轨道(Lowest Unoccupied Molecular Orbit, LUMO)为 3.2 eV, 较 Alq₃ 的 LUMO(2.85 eV)低, 因此 DCM 染料分子通常作为载流子陷阱^[13]. 在脉冲电压驱动下, 当电子或空穴在外加偏压作用下注入到 Alq₃:DCM 的掺杂层后, 将被 DCM 分子捕获, 形成受陷载流子. 随着掺杂层中电荷密度的增大, 受陷载流子将与另一个极性相反的载流子复合, 形成客体染料分子中的激子, 激子辐射退激, 发射出红色荧光(如图 2 插图所示). 当 Alq₃:DCM 掺杂器件到达静态平衡发光状态时, 器件的掺杂层中充满了大量的受陷电荷或自由载流子. 在脉冲电压撤掉后, 受陷载流子不断被释放出来, 与自由载流子一道在内建场的作用下发生迁移, 其中空穴向阳极迁移, 电子向阴极迁移. 在迁移过程中, 电子和空穴的复合几率大大增加, 延迟荧光增强, 在瞬态电致发光曲线上表现为在撤掉脉冲偏压的初始阶段的一个小尖峰. 正是由于大量受陷电荷的存在, Luo 等人^[9]认为在

Alq₃:DCJT(B(DCJT(B 为另一种红光掺杂染料)的掺杂体系中, 器件的延迟荧光主要是受陷电荷释放后再次复合而产生的. 由于受陷电荷的释放过程较慢, 释放出的电荷不断发生复合并产生延迟荧光, 因此瞬态电致发光强度下降较缓慢. 但是在 Alq₃:DCM 掺杂器件中, DCM 分子在捕获电荷的同时, 也能对激子进行束缚^[13], 使得处于客体分子的激子必须通过隧穿或者其他方式才能扩散到相邻的主体分子中去. 因此, 处于客体分子“能级陷阱”中的激子其扩散长度将被大大缩短, 从而较大程度地降低了激子在扩散过程中的散射几率, 使客体分子中的激子寿命大大增加. Chen 等人^[8]研究了 Alq₃:DCM 掺杂器件中的磁电致发光效应, 发现正是由于 DCM 分子的“能级陷阱”作用, 使器件中客体分子中三重态激子的寿命增长, 并随着器件电流增大, DCM 客体分子中的三重态激子浓度不断积累, 从而导致 TTA 过程即使在室温下也能发生. 而外加磁场对 TTA 过程的抑制作用使得器件的发光强度在较高磁场作用下出现随磁场增加而下降的现象. 这说明在 Alq₃:DCM 掺杂器件中, 延迟荧光也可能来源于 DCM 客体分子中的 TTA 过程. 由于受陷电荷的释放过程与器件中的电场有关, 在脉冲电压撤掉以后, 外加反偏压可以加快受陷电荷的释放过程^[13,14], 使延迟荧光衰减变快. 而对于 TTA 过程, 一般认为在撤掉脉冲电压以后, 外加偏压对 TTA 的影响不大^[14]. 基于以上讨论, 我们可以通过在延迟过程施加反偏压的办法对以上两种形式的延迟荧光进行区分.

2.2 反偏压对延迟荧光的影响

我们在撤掉正脉冲电压的同时, 立刻给器件施加不同大小的反偏压. 图 3 给出了 Alq₃:DCM 掺杂器件的延迟荧光在不同反偏压下的衰减情况(其中脉冲幅度为 8 V, 脉宽为 40 μs). 由于 Alq₃ 双层器件的延迟荧光随反偏压的变化不大(图中未给出), 因此我们选取 Alq₃ 双层器件的延迟荧光在不加反偏(0 V)时的衰减情况作为对比. 图 3 的插图给出了延迟荧光的尖峰随反偏压的变化情况. 从插图中我们发现, 在 Alq₃:DCM 掺杂器件中, 随着反偏压的增大, 延迟荧光的最大值(峰值)不断增加, 且出现峰位的时间略有提前, 由 0 V 时的 0.11 μs 提前到 -8 V 时的 0.09 μs. 这一实验现象与之前的解释一致, 即随着反偏的增加, 受陷载流子的释放过程加速, 释放出来的载流子

数目增加, 因此载流子的再次复合形成单重态激子的几率增加, 发光强度增大并且达到峰值的时间缩短. 而 Alq₃ 标准器件的延迟荧光在撤掉正脉冲电压 0.1 μs 以后, 略有上升, 但是上升的幅度与 Alq₃:DCM 掺杂器件相比要小很多, 且峰值要小于器件静态平衡发光时的发光强度值. 这是因为在 Alq₃ 中虽然也存在一些载流子的陷阱, 并能捕获电荷, 但是与 Alq₃:DCM 掺杂器件相比, 受陷载流子的浓度要小很多, 受陷电荷释放后的再复合过程较弱.

图 3 Alq₃:DCM 掺杂器件的延迟荧光在不同反偏压下随时间的演变曲线

插图为 1 μs 内延迟荧光的衰减情况

Figure 3 Time-resolved EL intensity response of the Alq₃:DCM device followed by different reverse bias. The insert shows the detailed response within 1 μs.

当延迟时间大于 1 μs 以后, 大部分的受陷电荷在外加反偏的作用下都已经被释放出来了, 因此受陷载流子释放后的再复合过程变弱, 延迟荧光衰减将加快. 如图 3 所示, 在撤掉脉冲偏压的初期, Alq₃:DCM 掺杂器件的延迟荧光随着反偏压的增大, 衰减略有加快. 但是随着延迟时间增加, 外加反偏压对 Alq₃:DCM 掺杂器件中延迟荧光衰减过程的影响逐渐变小, 当延迟时间大于 50 μs 以后, 影响基本消失. 这说明当延迟时间大于 50 μs 以后, 器件中由受陷载流子释放后并发生再复合过程产生的延迟荧光可以忽略不计. 另一方面, 与 Alq₃ 双层器件的延迟荧光相比, 即使外加 -8 V 的反偏压, Alq₃:DCM 掺杂器件的延迟荧光在 1 μs 以后的衰减仍然要慢一个数量级. 这说明受陷电荷释放后的再复合过程并不是 Alq₃:

DCM 掺杂器件中延迟荧光产生的主要原因. 考虑到在撤掉脉冲偏压后外加(负)偏压对延迟荧光的衰减影响较小, 我们认为 Alq₃:DCM 掺杂器件的延迟荧光主要是由器件中 DCM 客体分子中的 TTA 过程所产生的. 为了进一步说明这一结论, 我们还研究了脉冲电压的脉宽对 Alq₃:DCM 掺杂器件的延迟荧光的影响.

2.3 脉宽对延迟荧光的影响

一般认为, 有机半导体中三重态激子的寿命大概在几十到上百微秒. 随着脉冲驱动电压的脉宽从 10 μ s 增大到 100 μ s, 初始时刻产生的三重态激子还未退激消失, 新产生的三重态激子又不断补充, 因此随着脉冲驱动电压的脉宽不断增大, 器件中积累的三重态激子数目将越多. 由于 TTA 过程主要由三重态激子的寿命和浓度决定, 激子浓度越多, 三重态激子发生的几率越大, 因此脉冲电压的脉宽越大, 越容易发生 TTA 过程, 产生的延迟荧光越多. 图 4 给出了 Alq₃:DCM 掺杂器件在不同脉宽的脉冲电压(电压幅度为 8 V)驱动下延迟荧光的衰减情况. 从图中我们可以看出, Alq₃:DCM 掺杂器件的瞬态电致发光强度在 5 μ s 范围内就达到了静态平衡发光状态. 随着脉冲电压脉宽从 10 μ s 增大到 100 μ s, 掺杂器件的延迟荧光衰减不断变缓, 说明在大脉宽的脉冲电压驱动下, 器件中由 TTA 产生的延迟荧光较多. 这一实验结果与以上的推论一致. 从图中我们还可以看出, 当

图 4 Alq₃:DCM 掺杂器件的延迟荧光在不同脉宽下的衰减情况

Figure 4 EL transients of the Alq₃:DCM device driven by the pulses with different width.

脉冲电压的脉宽为 100 μ s 时, 器件的发光强度在撤掉脉冲偏压 200 μ s 后仍然可以达到静态平衡时发光强度的 2%. 这说明当撤掉脉冲偏压 200 μ s 后, Alq₃:DCM 掺杂器件中仍然可以发生 TTA 过程.

由于器件中 TTA 过程产生延迟荧光的初始时刻很难确定, 而且在撤掉脉冲偏压的初期, 器件中受陷载流子的释放和再复合过程对延迟荧光的产生也有一定的贡献, 因此我们很难对 TTA 产生的延迟荧光占总发光的比例进行精确的计算. 但是, 我们仍然可以对延迟荧光与脉冲电压脉宽的依赖关系进行简单的定性讨论. 如 2.2 节讨论所知, 当延迟时间大于 50 μ s 后, 器件中由受陷载流子的释放和再复合过程产生的延迟荧光可以忽略不计, 因此我们选取了延迟时间分别为 50 μ s 和 100 μ s 时, 延迟荧光强度随脉宽的变化关系, 如图 5 所示. 从图中可以看到, 无论是延迟时间为 50 μ s 还是 100 μ s, 延迟荧光强度均随脉宽时间加大而增强. 这是因为在大脉宽的脉冲电压驱动下, 器件中由 TTA 产生的延迟荧光增多. 通过曲线拟合, 还发现延迟荧光强度随脉宽的变化关系满足以下关系式: $y=A\log(x)+B$, 其中 A 和 B 为拟合参数, A 表示 TTA 过程产生的延迟荧光随脉冲电压脉宽时间增长的速率. 如图 5 所示, 延迟时间为 50 μ s 时延迟荧光强度随脉宽时间的增加速率($A=0.0182$)大于 100 μ s 时延迟荧光强度随脉宽时间的增加速率

图 5 延迟时间分别为 50 μ s(实心方框)和 100 μ s(实心球)时, 延迟荧光强度随脉宽的变化关系

两条拟合曲线均满足: $y=A\log(x)+B$

Figure 5 Dependence of DF intensity obtained at delayed time of 50 μ s (solid squares) and 100 μ s (solid circles) on the pulse width. The solid lines are fitted with $y=A\log(x)+B$.

($A=0.0107$). 这说明 TTA 过程在延迟时间为 50 μs 时的发生强度要大于在 100 μs 时的发生强度. 这主要是因为延迟时间为 50 μs 时, 器件中三重态激子的数目更多, TTA 过程发生的几率更大. 以上实验结果进一步说明 TTA 过程产生的延迟荧光是 $\text{Alq}_3\text{:DCM}$ 掺杂器件中延迟荧光的主要来源.

3 结论

瞬态电致发光实验结果表明, 在基于 Alq_3 的双层发光器件中, 延迟荧光较弱, 且延迟荧光主要是电荷延迟注入所形成的单重态激子退激产生; 而在

$\text{Alq}_3\text{:DCM}$ 染料掺杂器件中, 延迟荧光较强. 通过研究反偏压和脉冲电压脉宽对延迟荧光衰减的影响, 我们发现 $\text{Alq}_3\text{:DCM}$ 染料掺杂器件的延迟荧光来自于器件中受陷电荷释放后的再复合过程以及 DCM 客体分子中的 TTA 过程. 其中, TTA 过程是 $\text{Alq}_3\text{:DCM}$ 掺杂器件中延迟荧光产生的主要机制. 以上实验结果表明, 在有机小分子掺杂器件中, 三重态激子可以通过 TTA 过程对电致发光强度产生额外的贡献. 这为进一步理解有机小分子发光器件中的发光机理和设计利用三重态激子来实现高效率的有机发光二极管提供了新的思路.

参考文献

- 1 Tang C W, VanSlyke S A V. Organic electroluminescence diodes. *Appl Phys Lett*, 1987, 51: 913–915
- 2 Kido J, Lizumi Y. Fabrication of highly efficient organic electroluminescent devices. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 2721–2723
- 3 Okumoto K, Kanno H, Takahashi H, et al. Green fluorescent organic light-emitting device with external quantum efficiency of nearly 10%. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 063504
- 4 Segal M, Singh M, Rivoire K, et al. Extrafluorescent electroluminescence in organic light-emitting devices. *Nat Mater*, 2007, 6: 374–378
- 5 Luo Y C, Aziz H. Space charge effects on the electroluminescence efficiency and stability of organic light-emitting devices with mixed emitting layers. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 073304
- 6 Popovic Z D, Aziz H. Delayed electroluminescence in small-molecule-based organic light-emitting diodes: Evidence for triplet-triplet annihilation and recombination-center-mediated light-generation mechanism. *J Appl Phys*, 2005, 98: 013510
- 7 Lei Y L, Zhang Y, Liu R, et al. Driving current and temperature dependent magnetic-field modulated electroluminescence in Alq_3 -based organic light emitting diode. *Org Electron*, 2009, 10: 889–894
- 8 Chen P, Lei Y L, Song Q L, et al. Magneto electroluminescence in tris-(8-hydroxyquinolato)-aluminum-based organic light-emitting diodes doped with fluorescent dyes. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 213304
- 9 Luo Y C, Aziz H. Correlation between triplet-triplet annihilation and electroluminescence efficiency in doped fluorescent organic light-emitting devices. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 1285–1293
- 10 Chen P, Lei L F, Liu R, et al. Influence of DCM dye doping on the magnetic field dependent electroluminescence in organic light emitting diodes. *Sci China Ser G-Phys Mech Astron*, 2010, 53: 24–29
- 11 Xin L Y, Li C N, Li F, et al. Inversion of magnetic field effects on electrical current and electroluminescence in tris-(8-hydroxyquinoline)-aluminum based light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 123306
- 12 Gan Z P, Liu R, Shinar R, et al. Transient electroluminescence dynamics in small molecular organic light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 113301
- 13 Kan M, Chen P, Cao S Q, et al. Triplet-triplet annihilation process in organic light-emitting diodes doped with fluorescent dyes (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2010, 55: 1358–1364
- 14 Kondakov D Y. Characterization of triplet-triplet annihilation in organic light-emitting diodes based on anthracene derivatives. *J Appl Phys*, 2007, 102: 114504

Mechanisms of delayed fluorescence in small molecular organic light-emitting diodes studied by transient electroluminescence

LEI YanLian¹, CHEN Ping¹, LI Feng^{2*}, ZHANG QiaoMing¹, SUN JiXiang²
& XIONG ZuHong^{1*}

¹*School of Physical Science and Technology, MOE Key Laboratory on Luminescence and Real-Time Analysis, Southwest University, Chongqing 400715, China;*

²*State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, Jilin University, Changchun 130012, China*

Two kinds of organic light-emitting diodes with structure of ITO/NPB/Alq₃/LiF/Al (Alq₃ bilayer device) and ITO/NPB/Alq₃:DCM/Alq₃/LiF/Al (Alq₃:DCM device) were fabricated. The mechanisms of delayed fluorescence (DF) in the two devices were studied by transient electroluminescence. These results show that the DF in the Alq₃-based bilayer device decays fast after removing the pulsed bias. We suggest that the DF in bilayer device is caused by the decay of the singlet excitons which were formed by the delayed charge injection after removing the pulsed bias. In contrast, the DF in the Alq₃:DCM device is very strong. The dependences of DF in the Alq₃:DCM device on reverse bias after removing the pulsed bias and on the pulsed width were also analyzed. We found that the detrapping and then recombination of the trapped charge can only generate a small fraction of DF intensity in Alq₃:DCM device. Large fraction of the DF intensity results from triplet-triplet annihilation process.

transient electroluminescence, delayed fluorescence, trapped charge, triplet-triplet annihilation

PACS: 78.55.Kz, 78.60.Fi, 71.35.-y, 73.50.Gr

doi: 10.1360/132010-1135