论文

利用瞬态荧光技术研究单重态激子裂变的温度依赖关系

周亮, 田晓语, 孟妍, 陈茜, 张勇*

西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715

*联系人, Email: yzh6127@swu.edu.cn

收稿日期: 2016-09-01; 接受日期: 2016-11-25; 网络出版日期: 2017-03-23

国家自然科学基金资助项目(编号: 61475126)

摘要 单重态激子的裂变过程被视为一种可以提高光伏器件能量转化效率的有效途径, 然而对该过程是否需要热激发的问题一直存在争论. 本实验以红荧烯分子为研究对象, 通过双源共蒸发的方法制备了4种红荧烯掺杂的混合薄膜, 并在不同温度下分别测量了混合薄膜的光致发光谱及其瞬态衰减曲线. 理论上, 基于“ $S_1+S_0 \leftrightarrow {}^1(TT)_i \leftrightarrow T_1+T_1$ ”三状态反应模型, 采用耦合的速率方程组对所有的发光衰减曲线进行拟合, 得到了激子裂变过程中所涉及的重要速率常数. 对速率常数的分析表明, “ $S_1+S_0 \leftrightarrow {}^1(TT)_i$ ”过程的速率随温度的变化关系符合Arrhenius定律, 证实了与红荧烯分子类似的、属于吸热反应的激子裂变过程都需要热激发. 进一步, 根据分子反应理论的细致平衡条件与Arrhenius公式, 由实验确定的吸热反应的能量差值也与理论值相吻合. 以上这些结果对于澄清激子裂变的微观图像与物理机制具有重要价值.

关键词 瞬态荧光, 激子裂变, 热激发过程, 红荧烯

PACS: 71.23.Cq, 71.35.Ji, 78.47.jd, 78.55.Kz

1 引言

当前, 随着化石能源的逐渐枯竭与环境污染的日益恶化, 社会发展对洁净能源的需求越来越迫切. 为了提高光伏器件的能量转化效率, Paci等人^[1]于2006年提出了利用单重态激子的裂变机制敏化有机光伏器件的思路. 在此后的十年时间里, 单重态激子的裂变(Singlet-Exciton Fission, SF)现象成为物理、化学、有机电子学等领域中备受关注的研究热点^[2,3]. 实际上, 早在1965年Singh等人^[4]就在蒽(Anthracene)的晶体中

观察到了激子裂变现象, 其基本的物理过程是指: 一个在有机材料中产生的能量较高的单重态激子 S_1 , 将其能量的一半转移给另一个未被激发的 S_0 基态分子, 随后 S_1 态激子和 S_0 态分子经过快速的内转换过程转变成两个能量较低的三重态激子 T_1 . 一般情况下, 激子裂变的动力学过程可以简单地表示如下^[2,3]:

(1)式也被称为三状态反应模型, 其中 ${}^1(TT)_i$ 态是

引用格式: 周亮, 田晓语, 孟妍, 等. 利用瞬态荧光技术研究单重态激子裂变的温度依赖关系. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2017, 47: 067301
Zhou L, Tian X Y, Meng Y, et al. Studying the temperature-dependence of singlet exciton fission by using transient fluorescence technique (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2017, 47: 067301, doi: 10.1360/SSPMA2016-00376

由两个 T_1 态激子形成的中间过渡态, 而 k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2} 是不同状态间相互转化的速率. 按照Paci等人的设想, 在光伏器件中能够发生激子裂变过程的材料吸收一个光子可以产生两个激子, 与传统光伏器件相比这相当于实现了载流子的倍增, 因而可以大幅提高器件的能量转化效率. 随着实验研究的不断深入^[5-9], 许多研究者都将激子裂变机制视为提高有机光伏器件能量转化效率的一种可行的战略性途径.

迄今已经在多种有机材料中发现了激子裂变过程, 它的基本条件是: $E(S_1) \approx 2E(T_1)$, 即 S_1 态激子的能量 $E(S_1)$ 应与两个 T_1 态激子的能量之和接近^[2,3]. 一方面, 随着超快超灵敏光谱测量技术的发展, 实验上已经可以分辨出反应时间仅 10^{-13} – 10^{-11} s量级的激子裂变过程^[10-16], 但另一方面, 大多数的实验测量都是在室温下进行的, 而对激子裂变过程的变温研究不多^[13,17-20], 因为变温测量要求将被测样品置于真空中, 实验上协调变温装置与测量光路比较困难. 关于温度对激子裂变过程的影响, 此前人们普遍认为: 当 $E(S_1) > 2E(T_1)$ 时, 激子裂变过程属于放热反应, 裂变速率不受温度影响; 而当 $E(S_1) < 2E(T_1)$ 时, 激子裂变过程属于吸热反应, 裂变速率会在低温下减弱. 这是因为: 为了补偿激子裂变过程的能量欠缺, 需要参与裂变的分子吸收声子的能量, 在低温下分子的热振动大大减弱, 这必然会导致激子裂变速率下降^[18,19]. 然而, Wilson等人^[20]通过测量吸收光谱的方法研究了并四苯(Tetracene)晶体中的激子裂变过程, 在30–300 K的温度范围内, 他们认为材料中的激子裂变速率几乎不随温度变化. 这一结果与上述对于温度效应的普遍认识完全相反, 并引发了研究者对于激子裂变过程是否需要热激发的争论. 因为在并四苯材料中 S_1 态激子的能量为 $E(S_1) = 2.32$ eV, 而两个 T_1 态激子的能量之和为 $2E(T_1) = 2.50$ eV, 两者间存在0.18 eV的能量欠缺, 激子裂变过程显然属于吸热反应. 尽管此后有人继续对并四苯材料进行了研究, 但对于上述的异常现象没能给出合理解释. 总之, 对于激子裂变过程随温度的依赖关系, 一方面文献报道的实验数据比较缺乏, 另一方面对实验数据的分析还存在疑问. 在这种情况下, 只有积累更多的实验结果才有可能得出明确的结论.

对激子裂变过程而言, 改变测量温度观察裂变速率的变化无疑是最基本的研究方法之一. 本实验以另一种具有激子裂变特性的红荧烯分子为对象, 研究其

激子裂变过程是否需要热激发. 红荧烯(Rubrene)是并四苯的一种衍生物, 具有与并四苯类似的能级结构, 其 S_1 态激子的能量为2.23 eV, 两个 T_1 态激子的能量之和为2.28 eV, 二者间的能量欠缺为0.05 eV, 因此在Rubrene分子间发生的激子裂变过程也属于吸热反应^[11]. 在以往的研究中, 涉及Rubrene的大部分实验都是在室温下测量Rubrene晶体中的激子裂变过程, 其反应时间仅为5–50 ps^[11,18,21], 这大大超出了所用仪器的时间分辨能力, 且红荧烯晶体不易制备. 如果使用普通的热蒸发方法, 制备的纯Rubrene薄膜往往存在多晶态与非晶态共存的现象^[22,23], 这又会严重影响实验测量的准确性. 为了避免这些问题, 本实验采用掺杂的方法, 将能够发生激子裂变过程的Rubrene分子与其他不参与裂变过程的惰性分子均匀互掺, 制备出非晶态的混合薄膜. 一方面, 混合薄膜中没有多晶态与非晶态混合的现象, 不存在分子排列有序度对裂变速率的影响; 另一方面, 与纯Rubrene材料相比, 混合薄膜中相邻Rubrene分子间的平均距离增大, 导致激子裂变过程的速率降低, 使得本实验所用仪器的时间分辨能力完全可以准确测量其过程. 此外, 通过调节惰性分子的掺杂种类和掺杂浓度, 还可以改变混合薄膜中Rubrene分子的周围环境与平均间距, 进而通过变温测量, 观察在不同混合体系中激子裂变过程随温度的变化是否存在一致性. 样品发光衰减曲线的拟合结果明确显示: 在 $E(S_1) < 2E(T_1)$ 类型的激子裂变过程中需要热激发, 裂变过程的速率随温度的降低而下降. 利用Arrhenius公式对实验确定的速率常数 k_2 与 k_{-2} 进行指数拟合, 所得裂变过程的能量欠缺与理论值(50 meV)符合良好.

2 器件的制备与测量

本实验中, 在高真空($\sim 10^{-6}$ Pa)条件下利用双源共蒸发方法将具有激子裂变特性的Rubrene分子分别与三种有机分子(2,9-二甲基-4,7-联苯-1,10-菲罗啉(简称BCP)、1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(简称TPBi)和N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯-4,4'-二胺(简称NPB))互掺, 制备了BCP:Rubrene (1:1), TPBi:Rubrene (1:1), NPB:Rubrene (1:1), NPB:Rubrene (3:2)四种混合薄膜, 括号中的比值表示在混合薄膜中两种材料的质量比. 在样品制备过程中, 将玻璃衬底始终保持在室温, 且每次都两种有机材料的总蒸

发速率控制在0.5–0.6 Å/s左右, 所制得的样品均为非晶态薄膜, 其X射线衍射图中没有出现衍射峰结构. 制备好的样品被保存在另一个低真空($\sim 10^{-2}$ Pa)腔体中, 并在24 h内完成测量. 使用Edinburgh Instruments公司的FLS-920型稳态/瞬态荧光光谱仪(配有低温恒温器, 能够实现对样品的变温), 在不同温度下分别测量了上述4个样品的光致发光谱及其瞬态衰减曲线, 测量时将激发光的波长统一设定为355 nm.

3 样品的光致发光谱及其瞬态衰减曲线

对4个混合薄膜, 通过低温恒温器改变测量温度, 在300, 250, 200, 150和100 K分别记录了样品的光致发光谱. 图1展示了光谱测量结果, 画图时将300 K时的最大发光强度(对应波长 $\lambda=562$ nm)设定为1. 随着薄膜温度的降低, 光谱的谱线形状越来越尖锐, 发光峰的峰值也越来越高, 且峰位波长发生了明显的红移. 这是因为: 低温时分子的振动强度降低, 振动弛豫作用对激子发光的影响减弱, 因而发光峰的宽度变窄, 而峰位波长的红移, 主要是由薄膜折射率的变化所引起的^[23]. 一般情况下, 对于薄膜中的Rubrene分子, 激子裂

变与辐射复合是 S_1 态激子两种最主要的退激途径. 用 k_{SF} 表示 $S_1+S_0 \rightarrow T_1+T_1$ 整个过程的表观速率, 用 k_S 表示 S_1 态激子的发光速率, 稳态下光致发光的强度 F_{PL} 有如下的近似关系^[24,25]:

$$F_{PL} \propto k_S / (k_S + k_{SF}). \quad (2)$$

根据Johnson-Merrifield (J-M) 唯象理论^[2], 结合(1)式中的速率常数, 激子裂变的表观速率可表示为

$$k_{SF} = k_{-2} \sum_{i=1}^9 |C_S^i|^2 / (1 + k_2 |C_S^i|^2 / k_{-1}),$$

其中 $|C_S^i|^2$ 为每个(TT)_i过渡态中具有单重态特征的概率幅. 对Rubrene分子, 由 $E(S_1) < 2E(T_1)$ 可知激子裂变属于热激发过程, 实验结果与此结论相符. 图1显示所有样品的光谱都呈现出相似的情况: 降温过程中表观速率 k_{SF} 减弱, 而 k_S 则不受温度影响, 故低温下(2)式的分数值变大, 发光明显增强.

前述提到, 本实验采用双源共蒸发方法制备出非晶态的混合薄膜, 然而混合体系通常会存在一个重要的疑问, 就是薄膜中的分子是否会发生某种方式的聚集. 通常在有机材料中可能出现两种分子的聚集方式:

图1 (网络版彩图)混合薄膜在不同温度下的光致发光谱, 插图中将每一条谱线进行了归一化处理. (a) BCP:Rub (1:1); (b) TPBi:Rub (1:1); (c) NPB:Rub (1:1); (d) NPB:Rub (3:2)

Figure 1 (Color online) Spectra of mixing films measured at different temperatures, all curves are normalized in the inserts. (a) BCP:Rub (1:1); (b) TPBi:Rub (1:1); (c) NPB:Rub (1:1); (d) NPB:Rub (3:2).

一种是“面面对(H)”型聚集, 另一种是“头尾相接(J)”型聚集^[23–25]. 为了排除在混合薄膜中是否出现了Rubrene分子聚集的疑问, 在图1的插图对不同温度下的光谱进行了归一化处理, 即将所有谱线的最大值都设为1. 如图1(a)所示, 波长在560–575 nm附近的发光峰(标注为峰A), 对应着Rubrene分子从 S_1 态向 S_0 态的跃迁, 而波长在610–625 nm附近的发光峰(标注为峰B), 对应着Rubrene分子从 S_1 态向 S_0 态的第一振动能级的跃迁. 此前在理论与实验上已经证明, 这两个发光峰高度的比值(A/B)会受到分子聚集效应的影响, 因而可以作为判断样品中是否出现了分子聚集现象的依据. 如果混合膜中出现H-型的分子聚集, 则随着温度降低峰高的比值会持续下降^[26,27], 而如果混合膜中出现J-型的分子聚集, 则随着温度降低峰高的比值会持续上升^[28,29]. 由图1的插图可见, 所有样品中两个Rubrene发光峰的相对高度都没有随温度下降发生明显的变化, 峰高间的比值基本不变, 只是在低温下发光峰变得更尖锐且发生中心波长的红移, 而这些现象与分子的聚集效应无关. 由此可以推断, 掺杂的Rubrene分子大致均匀地分布在非晶薄膜中, 两种分子的随机混合近似于固溶体的形式, 未发生同种分子之间的聚集.

通常分子的热振动在低温下会明显减弱. 对于本实验中的Rubrene分子, 其包含多种复杂的振动模式^[30]. 然而对于Rubrene分子的发光性质, 振动弛豫作用对 S_1 态激子的影响, 主要来自于分子中C—C共价键的伸缩振动^[31,32]. 在图2中重新绘制了BCP:Rub (1:1)薄膜在100 K下的光致发光谱, 画图时将谱线的横坐标由波长改为光子能量. 在图2中, 灰色的粗实线为实验测量谱线, 黑色的细实线为函数拟合曲线. 由图2可见, 发光谱基本可以分解为3个高斯型发光峰的叠加, 其中心光子能量分别为2.157 eV (峰A, 红线)、2.005 eV (峰B, 蓝线)、1.853 eV (峰C, 绿线). 如前所述, 峰A对应Rubrene分子从 S_1 态向 S_0 基态的跃迁, 峰B对应Rubrene分子从 S_1 态向 S_0 基态的第一振动能级的跃迁, 而峰C对应Rubrene分子从 S_1 态向 S_0 基态的第二振动能级的跃迁. 因此, 三者间的差值(152 meV)即为分子振动的声子能量, 此结果与文献[31](能量差值147 meV)和[32](能量差值149 meV)中的测量值非常相近. 除了BCP:Rub (1:1)薄膜外, 对其他3个样品的分析也可以得到相似的结果. 对发光谱线的分解, 表明Rubrene分子上的 S_1 态激子与分子振动之间有明显的关联, 由此可以做初

图2 (网络版彩图)对BCP:Rub (1:1)薄膜在100 K温度下的光致发光谱的分解

Figure 2 (Color online) Decomposing the spectrum of BCP:Rub (1:1) film measured at 100 K.

步的推断: 分子振动既然可以影响 S_1 态激子的辐射退激, 也可能影响 S_1 态激子的裂变过程.

为了研究不同温度下Rubrene分子间激子裂变的动力学过程, 在FLS-920瞬态光谱仪中, 利用单色仪将Rubrene分子在560–575 nm附近的发光选出, 在0–200 ns范围内分别测量了4个样品的瞬态发光衰减曲线, 如图3所示. 比较样品的发光衰减曲线可以看出: 在最初的0–10 ns内, 温度越高发光的衰减速度越快, 表明在高温下的激子裂变速率明显大于低温下的速率; 此后20–40 ns范围内, 样品中最初由光照激发的 S_1 态激子已基本衰减完毕, 发光的衰减速度明显减弱; 而在~60 ns以后, 薄膜的发光主要为延迟荧光^[2]. 此时薄膜中存在大量通过前期激子裂变过程产生的 T_1 态激子, 这些 T_1 态激子在自身衰减的同时, 又通过激子裂变的逆过程($T_1+T_1 \rightarrow S_1+S_0$ 的过程, 也被称为三重态激子的聚变, 即Triplet Exciton Fusion, 简称TF或激子聚变)不断地产生新的 S_1 态激子, 进而产生发光. 通常荧光材料中 T_1 态激子的寿命很长, 所以这部分发光的衰减速度比较缓慢. 图3表明在4个混合薄膜中 T_1 态激子的寿命大致相同, 且基本不随温度变化.

为了对图3的发光衰减曲线进行准确拟合, 首先需要确定Rubrene分子中 S_1 态激子的发光速率 k_s . 由于在本实验中使用了3种不同的惰性分子BCP, TPBi, NPB, 为此特别制备了3个低掺杂的BCP:Rubrene (~1%), TPBi:Rubrene (~1%), NPB:Rubrene (~1%)混合薄膜并进行了同样的瞬态测量, 测量结果展示在图3(a)–(c)的插图中. 如插图所示, 当Rubrene分子的掺杂浓度仅为~1%时, 样品光致发光的衰减近乎呈指数下降的规律.

图3 (网络版彩图)不同温度下混合薄膜的瞬态衰减曲线(彩色)和拟合曲线(灰色). (a) BCP:Rub (1:1); (b) TPBi:Rub (1:1); (c) NPB:Rub (1:1); (d) NPB:Rub (3:2). (a)–(c)插图中显示了Rubrene分子 S_1 态激子平均寿命的测量结果, (d)插图中显示了仪器响应函数(IRF)曲线

Figure 3 (Color online) Time-resolved fluorescence decay of mixing films measured at different temperatures. (a) BCP:Rub (1:1); (b) TPBi:Rub (1:1); (c) NPB:Rub (1:1); (d) NPB:Rub (3:2). The inserts show measurement results of average lifetime of S_1 excitons in rubrene molecules in (a)–(c), the insert shows curve of instrumental response function (IRF) in (d).

这是因为: 处于稀释状态的Rubrene分子之间平均距离太大, 近于孤立的Rubrene分子既不能发生 S_1 态激子的裂变也没有 T_1 态激子的聚变, 光照激发的 S_1 态激子只能通过辐射复合(也包括其他不随温度变化的非辐射复合)的方式退激. 在最初0–30 ns的时间范围内, 可认为发光强度的下降严格正比于指数 $\exp(-k_s t)$, 根据这一段发光的下降速度即可确定Rubrene分子中 S_1 态激子的发光速率. 指数拟合的结果表明, 在BCP:Rubrene (~1%), TPBi:Rubrene (~1%)和NPB:Rubrene (~1%) 3个混合薄膜中发光速率 k_s 的值几乎相同, 说明掺杂的BCP, TPBi, NPB分子对Rubrene分子的发光没有影响. 实验上同样对BCP:Rubrene (~1%), TPBi:Rubrene (~1%)和NPB:Rubrene (~1%) 3个混合薄膜的发光衰减进行了变温测量, 测量结果证实 k_s 的值不随温度变化. 指数拟合最终确定 $k_s=0.110 \text{ ns}^{-1}$. 此外, 图3(d)的插图中给出了FLS-920瞬态光谱仪的响应函数(Instrumental Response Function, IRF)曲线, 并将IRF曲线与NPB:Rubrene (3:2)样品在300 K时的发光衰减曲线进行了对比. IRF曲线

的半高宽度约为0.63 ns, 远小于薄膜中 S_1 态激子的平均寿命, 因此对于薄膜发光的衰减过程测量仪器有足够快的响应速度.

如前所述, 激子裂变的动力学过程通常可用三态反应模型来进行描述, 在此基础上可以列出一组耦合的微分方程组对薄膜发光的瞬态衰减曲线进行数值拟合, 通过拟合过程得到(1)式中速率参数 k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2} 的值. 令 N_s 为 S_1 态激子的数量, N_D 为中间过渡态 $^1(TT)_i$ 态的数量, N_T 为 (T_1+T_1) 激子对的数量, k_T 为 T_1 态激子发生非辐射复合的速率, 微分方程组的具体形式如下^[25]:

$$\frac{dN_s}{dt} = -(k_s + k_{-2})N_s + k_2N_D, \quad (3a)$$

$$\frac{dN_D}{dt} = -(k_2 + k_{-1})N_D + k_{-2}N_s + k_1N_T, \quad (3b)$$

$$\frac{dN_T}{dt} = -(k_T + k_1)N_T + k_{-1}N_D, \quad (3c)$$

上式中, 分别有 $k_s, k_{-2}, k_2, k_{-1}, k_1, k_T$ 6个速率参数以及

$N_s(0)$, $N_D(0)$, $N_T(0)$ 3个初始值. 设置合理的数值进行迭代运算, 即可利用(3)式将各个时刻 $N_s(t)$, $N_D(t)$, $N_T(t)$ 的值计算出来, 薄膜的发光强度正比于 $N_s(t)$, 图3中的拟合曲线即为 $N_s(t)$ 的值随时间 t 的变化. 从图3可见, 所有拟合曲线与实验曲线都符合良好. 表1–4分别列出了所有速率参数的拟合值.

表1–4也显示, 在100 K的温度下激子裂变的强度

已经非常低, 若继续降温则可以把激子裂变过程完全抑制, 然而由于速率 k_2 的值太小, 使得 k_2 在更低温度下的精确测量变得非常困难.

4 速率常数 k_2 与温度 T 的关系

前述利用(3)式的迭代运算对BCP:Rubrene (1:1),

表1 图3(a)中发光衰减曲线的拟合参数

Table 1 Fitting parameters used for simulated curves in Figure 3(a)

温度 (K)	k_{-2} (ns ⁻¹)	k_2 (ns ⁻¹)	k_{-1} (ns ⁻¹)	k_1 (ns ⁻¹)	k_T (ns ⁻¹)
300	0.252	0.021	0.060	0.011	0.011
250	0.192	0.024	0.056	0.011	0.011
200	0.133	0.027	0.052	0.012	0.012
150	0.063	0.034	0.047	0.012	0.012
100	0.021	0.062	0.041	0.013	0.012

表2 图3(b)中发光衰减曲线的拟合参数

Table 2 Fitting parameters used for simulated curves in Figure 3(b)

温度 (K)	k_{-2} (ns ⁻¹)	k_2 (ns ⁻¹)	k_{-1} (ns ⁻¹)	k_1 (ns ⁻¹)	k_T (ns ⁻¹)
300	0.205	0.024	0.057	0.011	0.012
250	0.165	0.027	0.055	0.011	0.012
200	0.115	0.031	0.050	0.011	0.012
150	0.055	0.041	0.047	0.011	0.013
100	0.015	0.067	0.040	0.012	0.013

表3 图3(c)中发光衰减曲线的拟合参数

Table 3 Fitting parameters used for simulated curves in Figure 3(c)

温度 (K)	k_{-2} (ns ⁻¹)	k_2 (ns ⁻¹)	k_{-1} (ns ⁻¹)	k_1 (ns ⁻¹)	k_T (ns ⁻¹)
300	0.181	0.027	0.055	0.011	0.012
250	0.132	0.029	0.055	0.011	0.012
200	0.091	0.035	0.050	0.011	0.012
150	0.045	0.046	0.045	0.011	0.013
100	0.011	0.073	0.040	0.012	0.013

表4 图3(d)中发光衰减曲线的拟合参数

Table 4 Fitting parameters used for simulated curves in Figure 3(d)

温度 (K)	k_{-2} (ns ⁻¹)	k_2 (ns ⁻¹)	k_{-1} (ns ⁻¹)	k_1 (ns ⁻¹)	k_T (ns ⁻¹)
300	0.091	0.030	0.050	0.011	0.012
250	0.074	0.033	0.050	0.011	0.012
200	0.045	0.039	0.045	0.011	0.012
150	0.022	0.048	0.035	0.012	0.013
100	0.005	0.079	0.022	0.012	0.013

表 5 利用Arrhenius公式进行指数拟合时的能量参数 E_{-2} 与 E_2 **Table 5** Energy parameters E_{-2} and E_2 used in exponential fitting with Arrhenius formula

样 品	E_{-2} (meV)	E_2 (meV)	$E_{-2}+E_2$
BCP:Rubrene (1:1)	32.3	13.7	46.0
TPBi:Rubrene (1:1)	34.1	13.1	47.2
NPB:Rubrene (1:1)	35.8	13.0	48.8
NPB:Rubrene (3:2)	37.3	12.6	49.6

TPBi:Rubrene (1:1), NPB:Rubrene (1:1), NPB:Rubrene (3:2)四种混合薄膜所有不同温度下的瞬态发光衰减曲线进行了数值拟合,所用的速率参数都在表1-4中列出. 在 k_{-2} , k_2 , k_{-1} , k_1 这4个参数中,其中最重要的无疑是 k_{-2} 与 k_2 两个速率. 对于 $S_1+S_0 \rightarrow {}^1(TT)_i$ 的转变,速率 k_{-2} 与温度 T 之间的关系可用Arrhenius定律来表示. 由于Rubrene分子间的激子裂变过程属于吸热反应,相应的Arrhenius公式可表示为 $k_{-2}=A\exp(-E_{-2}/k_B T)$,其中 E_{-2} 为活化能, k_B 是玻尔兹曼常数, T 是温度,参数 A 为指前因子^[2,18]. 利用Arrhenius公式对表1中所列 k_{-2} 的值进行指数拟合,可分别得到4个样品中的活化能 E_{-2} . 同理,由于激子裂变过程是可逆的,对于 ${}^1(TT)_i \rightarrow S_1+S_0$ 的转变,速率 k_2 与温度 T 之间的关系也可用类似的指数规律来表示. 由于Rubrene分子间的激子聚变过程属于放热反应,相应的指数公式可表示为 $k_2=B\exp(E_2/k_B T)$. 对表1中所列 k_2 的值进行指数拟合,也可分别得到4个样品中的耗散能 E_2 . 拟合所得的能量值 E_{-2} 与 E_2 均列于表5中,对4个不同样品所得数值稍有不同但大致接近.

图4展示了在4个不同薄膜中 k_{-2} 和 k_2 随温度的倒数 $1/T$ 的变化以及公式拟合的结果, k_{-2} 和 k_2 与温度 $1/T$ 之间符合指数下降和指数上升规律,4个样品的情况表现出很好的一致性,这就对前述关于激子裂变过程中温度效应的问题给出了明确的回答:与Rubrene分子类似的、属于 $E(S_1)<2E(T_1)$ 类型的激子裂变过程需要热激发,其反应速率随温度降低而减弱. 此外,对本实验中所获得的结果以及与其他实验间的对比给出一些更深入的探讨.

(1) 前述在Rubrene分子的激子裂变过程中存在~50 meV的能量欠缺,然而拟合所得的能量值 E_{-2} 和 E_2 并不与这个能量差值相符. 实际上,对于激子裂变与激子聚变这样的可逆反应,根据分子反应的动力学理论,能量差值并不与 k_{-2} 和 k_2 直接相关,而是与二者的比值相关. 由细致平衡条件与前述的Arrhenius公式,两者

的比值可表示为 $k_{-2}/k_2=C\exp(-\Delta E/k_B T)$,其中 $\Delta E=E_{-2}+E_2$ 即为整个反应过程的能量差值^[33,34]. 参照表2所列4个样品的结果,能量 ΔE 的拟合值与理论值(50 meV)基本吻合,但二者仍存在一定的差别,产生差别的原因可能来自两个方面:一方面来源于曲线拟合过程,即曲线拟合时确定 k_{-2} 的值比较容易,而确定 k_2 的值相对较难,取值上存在一定的误差;另一方面来源于分子掺杂体系,即掺杂的间隔分子(BCP, TPBi, NPB)的能级位置对Rubrene分子间的激子裂变过程产生了明显的影响,有可能引入了新的不确定因素并带来了误差.

(2) 图3展示出在4个不同样品中速率 k_{-2} 和 k_2 的值有明显的差别,这可以归结于所用的3种不同惰性分子BCP, TPBi, NPB在分子结构、能级结构、摩尔质量、

图 4 (网络版彩图)速率 k_{-2} (a)和 k_2 (b)与 $1/T$ 之间的Arrhenius关系**Figure 4** (Color online) Arrhenius relationships between rate constants k_{-2} (a) and k_2 (b) vs $1/T$.

摩尔体积等方面的不同. 由于在混合薄膜中Rubrene分子与惰性分子都呈现几乎均匀分布的状态, 因此所有Rubrene分子都不同程度地受到惰性分子的间隔作用. 相邻Rubrene分子间波函数交叠程度的不同, 影响了分子间的相互作用强度, 造成了不同混合体系中激子裂变过程速率的不同. 比较BCP, TPBi, NPB三种分子的性质可知: BCP通常被用作空穴阻挡材料, 其本身有良好的电子导电性但几乎没有空穴导电性, 在4个样品中BCP:Rubrene薄膜中的激子裂变速率最快, 表明激子裂变速率与Rubrene分子间电子波函数的交叠有关, 而与空穴波函数的交叠无关; NPB通常被用作空穴传输材料, 其本身有良好的空穴导电性而电子导电性最差. 因此, NPB:Rubrene薄膜中的激子裂变速率最慢; TPBi的能级结构介于BCP与NPB两种材料之间, 故TPBi:Rubrene薄膜中的激子裂变速率也介于前两者之间. 而对于NPB:Rubrene (1:1)与NPB:Rubrene (3:2)两个样品, 薄膜中Rubrene的含量分别为50%与40%, 在后者中相邻Rubrene分子间的平均距离更大, 分子波函数的交叠更小, 故而激子裂变的速率更低.

(3) 最后探讨材料结晶形态对激子裂变温度依赖关系的影响. 在文献[18]中, 作者研究了Rubrene晶体中的激子裂变过程, 为了获得在不同温度下的激子裂变速率 k_{SF} , 作者采用双指数相加的函数形式来拟合Rubrene晶体的瞬态发光衰减曲线, 即令发光强度 $F_{\text{PL}}=A_1\exp(-t/\tau_1)+A_2\exp(-t/\tau_2)$, 而令 $k_{\text{SF}}=1/\tau_1$. 尽管采用这种简单方法确定激子裂变速率有较大的误差, 但作者同样观察到了裂变速率随温度降低而减弱的情况, 速率 k_{SF} 与温度 T 之间大致符合Arrhenius定律. 实际上, 在Rubrene晶体中分子间的耦合非常微弱, 拉曼光谱显示晶体中的分子振动模式与孤立分子的振动模式几乎相同, 都属于分子内振动而没有分子间振动^[30]. 由于都是Rubrene分子内的声子振动(主要是C—C键的伸缩振动)对 S_1 态激子的寿命产生影响, 故而研究者

能够在不同结晶形态的Rubrene材料中观察到类似的激子裂变温度依赖关系. 与Rubrene相比, Tetracene则比较复杂. 在Tetracene晶体中分子间的耦合强度较大, 拉曼光谱显示晶体中的分子振动模式既有分子内振动也包含分子间振动^[30]. 此外, 在不同的结晶形态下, Tetracene材料中还会出现诸如晶格缺陷^[19]、分子聚集效应^[28]、超发射激子^[29]等因素. 这些因素不仅都可能影响Tetracene分子上 S_1 态激子的寿命, 并且在瞬态测量中不易对各种影响因素进行有效区分, 这就难以准确测定材料中的激子裂变速率. 由于不同研究者在对各自实验数据的分析上存在偏差, 导致在不同结晶形态的Tetracene材料中研究激子裂变得到了不同的温度依赖关系^[19,20].

5 总结

本实验中, 将具有激子裂变特性的Rubrene分子和3种不同的惰性分子BCP, TPBi, NPB进行掺杂, 形成BCP:Rubrene (1:1), TPBi:Rubrene (1:1), NPB:Rubrene (1:1), NPB:Rubrene (3:2)四种混合薄膜. 利用瞬态荧光光谱仪测量了混合薄膜在不同温度下的光致发光衰减曲线, 并利用一组耦合的微分方程组对发光的衰减过程进行拟合, 得到了激子裂变过程中所涉及的重要速率常数. 速率常数与温度之间的函数关系与热激发反应的Arrhenius定律相符, 并进一步通过分子反应的细致平衡条件得到了激子裂变过程的能量差, 实验值与理论值吻合. 以上结果证实: 当激子裂变过程属于吸热反应时, 裂变过程需要吸收声子的能量以弥补反应的能量差值, 即需要热激发. 此外, 本实验中通过合理的微分方程组描述激子裂变的动力学过程, 有助于分析激子裂变过程在有机光伏器件中的微观图像, 并为今后有效利用激子裂变过程提高器件的能量转化效率提供了重要的理论分析方法.

参考文献

- 1 Paci I, Johnson J C, Chen X, et al. Singlet fission for dye-sensitized solar cells: Can a suitable sensitizer be found? *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 16546–16553
- 2 Smith M B, Michl J. Singlet fission. *Chem Rev*, 2010, 110: 6891–6936
- 3 Smith M B, Michl J. Recent advances in singlet fission. *Annu Rev Phys Chem*, 2013, 64: 361–386
- 4 Singh S, Jones W J, Siebrand W, et al. Laser generation of excitons and fluorescence in anthracene crystals. *J Chem Phys*, 1965, 42: 330–332

- 5 Reuswig P D, Congreve D N, Thompson N J, et al. Enhanced external quantum efficiency in an organic photovoltaic cell via singlet fission exciton sensitizer. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 113304–113307
- 6 Congreve D N, Lee J, Thompson N J, et al. External quantum efficiency above 100% in a singlet-exciton-fission-based organic photovoltaic cell. *Science*, 2013, 340: 334–337
- 7 Wu T C, Thompson N J, Congreve D N, et al. Singlet fission efficiency in tetracene-based organic solar cells. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 193901
- 8 Chang W, Congreve D N, Hontz E, et al. Spin-dependent charge transfer state design rules in organic photovoltaics. *Nat Commun*, 2015, 6: 6415
- 9 Kawata S, Pu Y J, Saito A, et al. Singlet fission of non-polycyclic aromatic molecules in organic photovoltaics. *Adv Mater*, 2016, 28: 1585–1590
- 10 Chan W L, Ligges M, Jailaubekov A, et al. Observing the multiexciton state in singlet fission and ensuing ultrafast multielectron transfer. *Science*, 2011, 334: 1541–1545
- 11 Ma L, Zhang K, Kloc C, et al. Singlet fission in rubrene single crystal: Direct observation by femtosecond pump-probe spectroscopy. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 8307–8312
- 12 Tamai Y, Ohkita H, Bente H, et al. Singlet fission in poly(9,9'-di-*n*-octylfluorene) films. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 10277–10284
- 13 Schrauben J N, Ryerson J L, Michl J, et al. Mechanism of singlet fission in thin films of 1,3-diphenylisobenzofuran. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 7363–7373
- 14 Margulies E A, Wu Y L, Gaweł P, et al. Sub-picosecond singlet exciton fission in cyano-substituted diaryltetracenes. *Angew Chem*, 2015, 127: 8803–8807
- 15 Musser A J, Liebel M, Schnedermann C, et al. Evidence for conical intersection dynamics mediating ultrafast singlet exciton fission. *Nat Phys*, 2015, 11: 352–357
- 16 Bakulin A A, Morgan S E, Kehoe T B, et al. Real-time observation of multiexcitonic states in ultrafast singlet fission using coherent 2D electronic spectroscopy. *Nat Chem*, 2015, 8: 16–23
- 17 Jankus V, Snedden E W, Bright D W, et al. Competition between polaron pair formation and singlet fission observed in amorphous rubrene films. *Phys Rev B*, 2013, 87: 224202
- 18 Ma L, Zhang K, Kloc C, et al. Fluorescence from rubrene single crystals: Interplay of singlet fission and energy trapping. *Phys Rev B*, 2013, 87: 201203
- 19 Piland G B, Bardeen C J. How morphology affects singlet fission in crystalline tetracene. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 1841–1846
- 20 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
- 21 Ma L, Galst'yan G, Zhang K, et al. Two-photon-induced singlet fission in rubrene single crystal. *J Chem Phys*, 2013, 138: 184508
- 22 Park S W, Choi J M, Lee K H, et al. Amorphous-to-crystalline phase transformation of thin film rubrene. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 5661–5665
- 23 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
- 24 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]
- 25 Ren X W, Zhou L, Tian X Y, et al. Studying the intermolecular distance dependence of singlet exciton fission by using transient fluorescence technique (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2016, 61: 3379 [任晓伟, 周亮, 田晓语, 等. 利用瞬态荧光技术研究单重态激子裂变的分子间距依赖关系. 科学通报, 2016, 61: 3379]
- 26 Meinardi F, Cerminara M, Sassella A, et al. Intrinsic excitonic luminescence in odd and even numbered oligothiophenes. *Phys Rev Lett*, 2002, 89: 157403
- 27 Clark J, Silva C, Friend R H, et al. Role of intermolecular coupling in the photophysics of disordered organic semiconductors: Aggregate emission in regioregular polythiophene. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 206406
- 28 Lim S H, Bjorklund T G, Spano F C, et al. Exciton delocalization and superradiance in tetracene thin films and nanoaggregates. *Phys Rev Lett*, 2004, 92: 107402
- 29 Camposio A, Polo M, Tavazzi S, et al. Polarized superradiance from delocalized exciton transitions in tetracene single crystals. *Phys Rev B*, 2010, 81: 033306, arXiv: 1304.7958
- 30 Weinberg-Wolf J R, McNeil L E, Liu S, et al. Evidence of low intermolecular coupling in rubrene single crystals by Raman scattering. *J Phys-Condens Matter*, 2007, 19: 276204
- 31 Irkhin P, Rysanyskiy A, Koehler M, et al. Absorption and photoluminescence spectroscopy of rubrene single crystals. *Phys Rev B*, 2012, 86: 085143
- 32 Wen X, Yu P, Yuan C T, et al. Singlet and triplet carrier dynamics in rubrene single crystal. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 17741–17747

- 33 Henriksen N E, Hansen F Y. Theories of Molecular Reaction Dynamics. Oxford: Oxford University Press, 2008
34 Levine R D. Molecular Reaction Dynamics. Cambridge: Cambridge University Press, 2009

Studying the temperature-dependence of singlet exciton fission by using transient fluorescence technique

ZHOU Liang, TIAN XiaoYu, MENG Yan, CHEN Xi & ZHANG Yong^{*}

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

During the past ten years, singlet exciton fission has been considered as an effective carrier-multiplication method to improve the energy-conversion efficiency of photovoltaic devices. However, the question of whether this process requires thermal activation is still under debate. Although different researchers have made a lot of effort, more explicit experimental results are still required in order to elucidate this basic question. In this work, highly efficient fission molecule, i.e. rubrene, was selected to be the research object. By using co-deposition technique, we fabricated four rubrene-doped films in which rubrene molecules were uniformly mixed with other inert organic molecules, forming amorphous composite solid. For each sample, steady-state photoluminescence spectra and their time-resolved fluorescence decay curves were measured at 300, 250, 200, 150, and 100 K, respectively. Upon cooling from 300 K down to 100 K, the emission features continuously sharpened, leading to a substantial increase in the signal around 575 nm. Decomposition of photoluminescence spectrum confirms the close relevance between radiative recombination of singlet excitons and molecular thermal vibration. Theoretically, based on a traditional three-state reaction model of " $S_1+S_0 \leftrightarrow {}^1(TT)_f \leftrightarrow T_1+T_1$ ", all measured fluorescence decay curves could be well fitted by using a set of coupled rate equations. Then the important rate constants involved in singlet exciton fission process were obtained by curve-fitting. It was found that the functional relationship between the transition rate of " $S_1+S_0 \rightarrow {}^1(TT)_f$ " process and temperature was accordant with the conventional Arrhenius law. This was in line with the endothermic nature of singlet exciton fission in rubrene material. Furthermore, according to the detailed balance condition of molecular reaction dynamics and Arrhenius laws, the experimentally determined energy difference in endothermic reaction was consistent with its theoretical value. These results are of significance for clarifying the microscopic picture and physical mechanism of exciton fission. Finally, we give some deep analysis about the variation of temperature-dependences of singlet fission processes in rubrene and tetracene materials with different morphology.

transient fluorescence, exciton fission, thermally activated process, rubrene

PACS: 71.23.Cq, 71.35.Ji, 78.47.jd, 78.55.Kz

doi: [10.1360/SSPMA2016-00376](https://doi.org/10.1360/SSPMA2016-00376)