论文

红荧烯发光器件中电流与温度调控的微观演化过程

汤仙童, 邓军权, 胡叶倩, 潘睿亨, 邓金秋, 熊祖洪*

西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715

* E-mail: zhxiong@swu.edu.cn

收稿日期: 2017-02-20; 接受日期: 2017-05-24; 网络出版日期: 2017-07-27

国家自然科学基金(批准号: 11374242)和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: XDJK2017D141)资助项目

摘要 有机发光磁效应对有机半导体中激发态的微观过程有指纹式响应, 本文采用这一灵敏方法探究了红荧烯(Rubrene)发光器件中微观机制随电流与温度的演化. 实验结果表明: 室温下, 注入较小电流(5~100 μA)时, Rubrene中主要发生单重态激子的分裂(singlet fission, SF), 且该过程几乎不受电流变化的影响; 注入中等电流(100~1000 μA)时, 除发生SF外, 由直接注入的三重态激子还可以发生聚合反应(triplet fusion, TF); 注入大电流(1000~4500 μA)时, 除了SF和TF, 还出现了系间窜越过程(inter-system crossing, ISC). 从室温到20 K的降温过程中, SF变弱, TF增强, ISC过程也越来越强. 本器件中ISC随电流与温度的演化规律均与常规发光器件中的规律相反. 我们采用相关微观过程的率常数以及不同电流和温度下激发态的寿命对实验结果进行了较好解释, 这对深入理解Rubrene在有机发光中的微观机制有一定的促进作用.

关键词 磁效应, 单重态激子分裂, 三重态激子湮灭, 系间窜越

1 引言

红荧烯(Rubrene)是一种可广泛应用于有机发光二极管(organic light-emitting diodes, OLEDs)、有机场效应晶体管(organic field-effect transistors, OFETs)和有机光伏电池(organic photovoltaic cells, OPVCs)领域的半导体材料: 作为荧光客体材料, 它可以应用在有机发光的显示与照明方面^[1]; 由于其在单晶状态下较高的载流子迁移率(40 cm^2/Vs), 它在有机场效应晶体管中也是一种明星材料^[2,3]; 由于其单重态激子能量 E_s 约为三重态激子能量 E_t 的2倍, Rubrene还具有把单重态激

子分裂成2个三重态激子的能力($S_1 + S_0 \rightarrow T_1 + T_1$, 本文下面简称为SF过程), 从而使OPVCs的外量子效率增加1倍^[4]. 因此, 科学界对基于Rubrene的薄膜、晶体以及器件进行了大量研究, 如利用稳态、瞬态、磁效应等方法研究其中的微观过程^[3,5,6]. 然而OLEDs目前存在的问题之一, 也是阻碍其商业化应用的原因之一, 就是器件中出现的效率滚降现象(efficiency roll-off), 即向OLED器件中注入大电流时, 由于双分子湮灭作用的出现以及焦耳热引起的激子解离作用的存在^[7], 将导致器件在更高的电流与亮度下效率会急剧下降, 只在低电流或低亮度时才有高的发光效率^[7-10]. 因此, 研

引用格式: 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
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, doi: 10.1360/N092017-00052

究较大电流变化范围内Rubrene器件中的各种微观过程, 对其在OLEDs的机制研究和实际应用中都具有良好的推动作用.

目前, 有机发光磁效应作为一种非接触、无损的灵敏探测技术, 已经被用来研究有机半导体薄膜或器件中多种激发态的演化过程^[3,11~13], 这是因为对于系间窜越(inter-system crossing, ISC)、三重态激子-电荷反应(triplet-charge annihilation, TQA)、单重态激子分裂(singlet fission, SF, 也就是STT)、三重态激子聚合(triplet fusion, TF, 也就是TTA)等过程它们都有各自指纹式的响应曲线. 值得强调的是, 利用SF这一特殊过程, 在基于Rubrene的不包含任何铁磁性电极的常规OLEDs中, 其室温电致发光磁效应(magneto-electroluminescence, MEL)的线型除了表现出SF的特性外, 其幅值在500 mT的外加磁场时可达25%^[11], 这也是目前有机磁效应比较大的几个典型体系之一. 因此, 在Rubrene体系的单个器件中就很容易实现集光-电-磁效应于一体的多功能器件.

Greyson等人^[14], Zhang和Forrest^[15]研究表明: 发生SF过程的条件是 $E_S \geq 2E_T$, TF发生的条件是 $E_S \leq 2E_T$. 由于Rubrene分子具有能量共振($E_S \approx 2E_T$)这一特殊性质, 导致Rubrene器件中SF过程与TF过程能够共存, 但在室温下由于热声子的扰动, 三重态激子的寿命较短, TF过程不容易发生, 器件中主要表现为SF过程. Bai等人^[11]发现Rubrene器件中电致发光磁效应(magneto-electroluminescence, MEL)很容易受到温度的调控: 在室温下的MEL表现为SF特质; 但随着温度从室温降至低温, SF逐渐减弱, 其逆过程TF则逐渐增强, 在150 K左右二者达到平衡; 在更低温度($T < 150$ K), 其MEL曲线则表现为TF特质, 且温度越低TF越强. 本文则是在这些工作的基础上, 发现在室温条件下, Rubrene器件的MEL主要受到电流大小的调控: 即当注入较小电流($I < 100 \mu\text{A}$)时, 器件主要发生SF过程, 但随着注入电流的逐渐增加($100 \mu\text{A} < I < 4500 \mu\text{A}$), 器件中还出现了TF过程与ISC过程; 并且该ISC过程随着温度降低而增强. 这种ISC变化趋势与没有SF过程的常规OLEDs中的ISC行为相反. Rubrene器件在室温下出现受电流调控的TF和ISC过程以及ISC过程随温度降低而增强的反常行为目前在文献中还没有报道过. 我们通过对相关实验数据进行理论分析和细致讨论, 加深了对注入较大电流情况下激发态演化过程的认识, 也进一步丰

富了Rubrene有机磁效应的行为表现.

2 器件制备与测量

本实验采用超高真空($<10^{-6}$ Pa)有机分子束沉积技术, 以PEDOT:PSS为空穴注入材料, *m*-MTDATA和Bphen分别为空穴和电子传输材料, 制备了基于Rubrene的有机发光器件, 器件结构为ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/*m*-MTDATA(60 nm)/Rubrene(30 nm)/Bphen(50 nm)/LiF(1 nm)/Al(120 nm). 从商业公司购买带有ITO阳极的玻璃衬底, 依次经去离子水、浓度为4%的Decon90清洗液进行水浴超声并反复清洗, 再使用无水乙醇和丙酮对其进行脱水处理; 然后将PEDOT:PSS水溶液旋涂于玻璃衬底上, 并放在hotplate加热仪上, 待温度升到120℃时烘烤15 min, 待温度降为60℃, 将基片传入超高真空有机分子束沉积系统进行各功能层的制备; 并利用已校准的INFICON公司的XTM/2型膜厚监测仪对各功能层的生长速率(0.01~0.05 nm/s)及膜厚进行原位监测. 测量数据时, 需将待测器件固定在温控范围为20~325 K的闭循环冷却系统(Janis: CCS-3050S)的冷头上, 并将该冷头放入最大磁场可达1 T的Lakeshore: EM 647电磁铁的两磁极之间, 外加磁场的方向平行于样品表面的方向. 使用计算机中的Labview软件来控制测量系统中的闭循环冷却系统、电磁铁、Keithley 2400万用表(为器件加载偏压及测量流过器件的电流)、Keithley 2000万用表(输出器件的电致发光强度)、硅光电探头及霍尔探头等, 器件在恒压模式下连续扫磁场的方法对器件的电致发光进行测量. 通过SpectraPro-2300i光栅光谱仪测量器件的光谱.

3 实验结果与讨论

3.1 器件的基本特性

图1(a)给出了器件在室温下的归一化电致发光光谱, 其插图为Rubrene的分子结构示意图. 如图所示, 器件光谱的2个峰位分别为565和610 nm, 这之前报道的Rubrene发光峰位一致^[5,11], 由此可判断, 本器件中Rubrene是唯一的发光层. 器件在室温下的电流-电压(*I*-*V*)特性曲线和发光-电压(*B*-*V*)特性曲线如图1(b)所示, 图中器件表现出良好的发光二极管特性, 且器件的

图1 (网络版彩图) 室温下器件的归一化电致发光光谱(a), 插图为Rubrene的分子结构图以及发光-电流-电压特性曲线(b), 插图为器件能级结构图

开启电压很小(约为2.5 V). 图1(b)的插图为器件的结构与能级示意图, 图中PEDOT:PSS为空穴注入层, *m*-MTDATA为空穴传输层, 它具有较低的电离势(5.1 eV)^[16], 有助于空穴的注入. *m*-MTDATA分子的LUMO能级(~1.9 eV)^[17]与Rubrene分子的LUMO能级(~3.2 eV)^[11]间存在较高的势垒(~1.3 eV), 使得*m*-MTDATA/Rubrene界面处有大量的电子. Bphen作为电子传输层, 由于其与Rubrene分子的HOMO能级间存在较高势垒(~1.0 eV), 又可视为空穴阻挡层, 因此大量的电子、空穴将聚集在发光层Rubrene中, 这为器件在不同注入电流密度下发生多种微观过程创造了有利条件.

3.2 室温下不同注入电流对器件MEL的影响

图2为室温下, 注入较小电流(5~100 μ A)时器件的电致发光随磁场的变化关系, 其中图2(a)和(b)分别是磁场范围为 ± 300 和 ± 50 mT的MEL. 其定义

为: $MEL = \Delta EL / EL = [EL(B) - EL(0)] \times 100\% / EL(0)$, 其中 $EL(B)$ 和 $EL(0)$ 分别表示有无磁场时的电致发光强度. 从图2(a)中可以观察到: 当磁场 $B < 20$ mT时, MEL随磁场的增大而出现小幅下降, 当 $B > 20$ mT时, MEL随磁场的增大而快速变大, 在 $B = 300$ mT处, MEL达到最大值约为18%, 未出现饱和现象, 器件此时呈现出典型的单重态激子分裂(SF)机制^[18]. 这也与Bai等人^[11]采用类似器件结构(ITO/CuPc/NPB/Rubrene/BCP/LiF/Al)中得到的结果一致. 并且, 由图2(a)可知, 电流虽然变化了2个量级, 但其MEL曲线的线型和幅值基本都不变, 即单重态激子的分裂过程几乎不随注入电流的变化而改变, 对图2(a)在 ± 50 mT的范围内进行精细测量, 即得到图2(b)的结果. 可以看出, 在低场(± 50 mT)范围内, 随着电流的增加, 尽管幅值有微小的变化(~0.5%), 但MEL曲线的线型却不变, 是典型的SF过程决定的指纹式响应曲线.

图2 (网络版彩图) 室温低电流(5~100 μ A)条件下器件的MEL曲线. (a) 磁场范围为 ± 300 mT的MEL; (b) 磁场范围为 ± 50 mT的MEL

随着注入电流的进一步增大, 如图3(a)所示, 300 mT处对应的MEL的幅值明显减小, 电流从250 μA 变为4500 μA 时, 所对应的MEL从17%变为7%(减少了10%), 我们推测MEL的这种变化是由于TF过程的增强导致的. 对图3(b)仔细观察可发现, 线型发生了较大变化, 即随着电流的增加MEL出现了新结构. 以注入电流为4500 μA 的MEL线型为例: 在 $|B| < 8$ mT的范围内先小幅上升; 在8 mT $< B < 20$ mT范围内开始缓慢下降; 20 mT $< B < 50$ mT时快速上升. 随着器件的注入电流逐渐减小(4500 μA 减小到250 μA), MEL线型在 $B > 8$ mT范围内变化不大, 但在 $|B| < 8$ mT的范围内上升的趋势逐渐减小, 即与图2(b)相比, 在 ± 8 mT范围内出现了新结构.

由于室温下SF过程基本不随电流变化(图2(a)), 采用较大电流(250~4500 μA)的MEL减去小电流(100 μA)对应的MEL值, 就如图3(c)所示的结果. 从图中可以发现, 不同电流密度下, MEL曲线的高场出现了TF的特征曲线^[11], 低场部分出现了ISC过程, 且这2种过程都随电流的增大而增强. 为了进一步定量分析, EL在低场的增加(low field effect, LFE)和EL在高场的减小(high field effect, HFE)我们定义^[13]: $\text{HFE}_{\text{TF}} = \text{MEL}(20$

mT) - MEL(300 mT), $\text{LFE}_{\text{ISC}} = \text{MEL}(8 \text{ mT}) - \text{MEL}(0 \text{ mT})$, 得到各过程随电流(电压)的变化关系如图3(d)所示. 从图中我们可以看到, TF过程在250 μA 处对应的MEL值非常小(接近于1%), 当注入电流变为4500 μA 时, MEL值大约增大到13%, 所以TF过程随电流增大而增加. 同理, 从图中也能清晰看到ISC过程随注入电流的增大而变强.

在不包含SF过程的常规OLEDs中的微观过程如图4(a)所示: 从阴极和阳极注入的电子和空穴因器件的正偏压在发光层相遇, 当它们靠近到一定程度后会以 k_r 的速率形成分子间的电子-空穴对(又称极化子对, polaron pairs). 根据自旋统计原理, 极化子对又包含占比为25%的单重态极化子对(PP^1)和占比为75%的三重态极化子对(PP^3)^[19]. 其中, 除了部分极化子对会以 k_D 的速率解离成自由的电子和空穴外, 大部分极化子对中的电子和空穴由于库伦吸引作用, 将分别以 k_S 和 k_T 的速率生成单重态激子(singlet, S_1)和三重态激子(triplet, T_1). 相对于电子和空穴处在同一个分子上的激子而言, 极化子对(PP^1 和 PP^3)中由于电子和空穴间的距离较远, 它们的自旋交换作用可以忽略, 有机分子中氢的核自旋与电子或空穴的自旋间的超精细相互

图3 (网络版彩图)室温下中等电流和大电流下的MEL曲线. (a) ± 300 mT处对应的MEL的幅值; (b) ± 50 mT处对应的MEL的幅值, 为便于观察, 曲线已进行适当平移; (c) 室温下中等电流和大电流下扣除SF影响的MEL曲线; (d) 不同微观过程对应的MEL值随电压的变化曲线

图 4 (网络版彩图) 常规器件和Rubrene器件的微观机制演变过程. (a) 常规器件的微观机制演变过程; (b), (c)和(d) 分别为Rubrene器件在不同注入电流(小电流、中等电流、大电流)下各激发态的形成和自旋相关的转变过程; (e), (f)和(g) 不同微观过程对应的演化过程

作用(hyperfine interaction, HFI)使得 PP^1 与 PP^3 间可通过系间窜越(ISC)而发生相互转化, 转换的方向则取决于 k_S 和 k_T 的相对大小^[20]. Kalinowski等人^[21]指出: 当外加磁场时, 由于Zeeman作用 PP^3 将分裂为 PP^3_+ , PP^3_0 和 PP^3_- , 使得 PP^1 向 PP^3 的转化减弱, 即磁场会抑制ISC过程, 从而 PP^1 与 S_1 的浓度增加, 发光增强; 随着外加磁场的进一步增加以致强度超过超精细耦合强度后, 发光将很快趋于饱和; 即在一定磁场范围下(~ 10 mT, 又称饱和场), 常规OLEDs中因超精细相互作用的MEL将随磁场的增加快速增大到某一值, 而后MEL不再随磁场变化, 这就是ISC决定的MEL的指纹式响应曲线^[22,12].

对于Rubrene器件而言, 由于具有快速的SF过程($10^{-14} \sim 10^{-11}$ s)^[23], 这将导致Rubrene器件中ISC的演化与

常规器件的大不相同. 迄今为止, Bai等人^[11]和Liu等人^[24]已经阐述了不同温度下注入较小电流($5 \sim 100 \mu A$)时Rubrene器件中的SF与TF过程, 但在他们的研究中都未观测到ISC过程. 而卢晨蕾等人^[12]和Jia等人^[13]则是通过将具有较高三重态激子能量的磷光材料mCP中掺入Rubrene中, 从不同掺杂浓度下的MEL曲线中观测到了ISC过程的存在. 本文则是通过改变注入电流范围来观测Rubrene器件中各种微观机制演化的过程, 在器件中得到了如图4(b)~(d)所示的极化子对(PP^1 和 PP^3)和激子对(SF和TF)的演化过程.

单重态激子分裂(SF)过程是指一个单重态分子与近邻的基态分子均分其激发能后转化为2个三重激发态的分子^[6], 如图4(e)所示. 在Rubrene器件中激子裂变

的动力学过程为^[18]

其中, ${}^1(\text{TT})_i$ 表示2个 T_1 激子碰撞形成的 T_1 态激子对, SF过程发生的速率为 k_{fiss} . 在本研究工作中, 如图4(b), 当注入电流较小(5~100 μA)时(此时对应的电压也较低), 电场对极化子对寿命的影响可以忽略. 由于SF过程(10^{-14} ~ 10^{-11} s)与ISC过程(10^{-8} ~ 10^{-3} s)相比发生得更快^[23], 将导致发光层中形成的 PP^1 和 PP^3 来不及发生相互转化, 而是分别形成 S_1 和 T_1 后进行快速的SF过程, 所以器件在此注入电流下ISC过程不发生. 又因单重态激子裂变过程虽会产生大量的 T 激子, 但此前有实验研究表明^[25], 室温下由于非晶薄膜中载流子的迁移率并不高, 激子的扩散速度慢, 造成 $T_1 + T_1 \rightarrow {}^1(\text{TT})_i$ 的速率太低, 通常导致室温下 $T_1 + T_1 \rightarrow S_1 + S_0$ 的TF过程(即图4(b)~(d)中虚线标示的TF过程)并不明显, 所以室温下SF过程将占主导. 而此时直接注入产生的 T 激子(即 $\text{PP}_3 \rightarrow T_1$), 由于热声子的扰动, T 激子寿命较短浓度较小^[22], 故由直接注入的 T 激子形成的TF过程也难以发生, 因此在图2(a)和(b)中只观测到SF过程的MEL线型.

当进一步增大注入电流(250~1000 μA)时, 从图3(a)中可以看到MEL曲线在高场的幅值发生明显减小. 通常三重态激子聚合过程可视为单重态分裂过程的逆过程, 如图4(f)所示, 因此它们具有相反的MEL特征线型. 又因室温下SF过程不受电流变化的影响, 所以高场幅值的减小是由于TF过程引起. 具体分析可知: 如图4(c)所示, PP_3 的浓度将会随注入电流的增加而变大, 从而 k_{fiss} 的增大导致 T 激子的浓度大大增加, 更多由直接注入形成的 T_1 将发生聚合($T_1 + T_1 \rightarrow S_1 + S_0 \rightarrow h\nu + S_0$), 如图4(c)中实线所标示的TF过程.

当注入更大电流(1000~4500 μA)时, 从图3(b)中我们还可以看到, 1000 μA 的MEL线型在 ± 8 mT磁场范围内开始出现新结构, 并且随着注入电流增大, 新结构更加明显. 由于此结构的变化与ISC的指纹式响应曲线在饱和场范围内的规律(如前所述)一致, 因此我们认为这种新结构是由于ISC过程的出现引起的. 具体分析可知: 如图4(d)所示, 当注入电流呈量级增加时, 尽管此时电场的作用不可忽略, 且极化子对(PP^1 和 PP^3)的寿命会随电场的继续增大有一定的减小^[26], 但与此同时 PP^1 和 PP^3 的浓度也会呈量级增加. 而极化子对浓

度的大幅增加将主要产生两方面的影响: 一方面 PP^1 将通过ISC过程与 PP^3 发生相互转化, 如图4(d)所示, 若将 PP^1 到 PP^3 的转化速率定义为 k_{ISC} , 那么 k_{ISC} 将随电流的增大而增大; 另一方面会使 T 激子的浓度增加(k_{fiss} 增大), 在MEL中, 增强的TF过程会较大程度抵消SF过程的主要贡献, 从而使得ISC过程随电流的变化在MEL中更容易被观察到, 体现为图3(b)中随着注入电流增大出现更加明显的新结构.

综上所述, 即使是在室温, 在注入较大电流条件下, SF, TF和ISC这3种不同的自旋作用过程都能在Rubrene器件中存在, 又因它们都具有各自的MEL特征曲线, 所以这3种过程相对强弱的变化会直接影响器件的MEL线型, Rubrene体系在室温下可出现TF和ISC及其随电流的变化规律目前在文献中还没有被报道过.

3.3 温度对器件MEL的影响

为了进一步探究不同温度下电流对器件的影响, 我们测定了3个不同电流(1000, 250和5 μA)下MEL曲线随温度的变化, 如图5所示. Bai等人^[11]和Li等人^[27]研究发现, 随着温度的降低, 三重态激子的寿命将会增加, 从而导致TF过程增强, 又因SF是一个吸热过程, 将导致SF过程的强度随温度的降低而减弱. 从图5(a), (c)和(e)分析可知, 不同电流下在 $B=300$ mT处对应的MEL值均随着温度的降低而减少, 这正是SF减弱和TF增强的双重作用所致, 这种变化规律与之前的报道^[11]一致, 在这里将不再详述. 而在 ± 50 mT范围内MEL曲线的变化规律, 却没有文献报道过, 下面将对它们进行细致研究.

比较图5(b)和3(b)可以发现, 在注入电流为1000 μA 时, 随着温度从室温降至20 K, 图5(b)中出现了与图3(b)中类似的新结构: 即器件的MEL曲线在 $|B| < 8$ mT 的范围内随磁场的增加呈现上升趋势, 且温度越低, 该部分越明显, 这与没有SF过程的常规OLEDs中的ISC随温度的变化规律相反^[22]. 图5(d)(器件电流为250 μA)中MEL曲线随温度变化的规律与图5(b)(器件电流为1000 μA)类似. 结合之前对室温的机制分析可知, 图5(b)和(d)对应的MEL曲线在较小磁场 ($|B| < 8$ mT) 范围随温度的变化, 是由于ISC过程随温度的降低而增强所引起的. 由图5(b)可知, 当注入1000 μA 的电流时, 室温下极化子对(PP^1 和 PP^3)间开始通过ISC过程发生转化; 当温度逐渐降低时, 由于热声子的扰动减弱, 极化子对的寿

图5 (网络版彩图)不同注入电流(大电流1000 μA 、中等电流250 μA 和小电流5 μA)下MEL随温度的变化. (a), (c)和(e)不同电流下在 ± 300 mT处对应的MEL值; (b), (d)和(f)不同电流下在 ± 50 mT处对应的MEL值

命将增强, 所以ISC过程会增强, MEL曲线则表现为在 $|B| < 8$ mT的范围内随磁场的上升趋势越明显. 当流过器件的电流从1000 μA 降至250 μA 时, 由图5(d)可知, 在300 K条件下则没有出现ISC结构, 只有当器件的温度降至200 K才可以观察到ISC结构; 且在此电流(250 μA)条件下, 也是温度越低(如从200 K降至20 K), 体现ISC新结构的比重越明显. 也就是, 要想在较小载流子浓度的情况下发生ISC过程, 则需要降低器件的温度来延长载流子的寿命, 从而增加产生ISC的几率.

图5(e)和(f)分别表示在小电流(~ 5 μA)情况下驱动Rubrene器件, 得到的MEL曲线的高磁场和低磁场部分随温度变化的关系. 从图5(e)中可以看出, 随着温度从300 K降至20 K, 外加磁场强度为300 mT时对应的MEL幅值从18%减小到2%. 研究表明, SF过程与TF过程的磁响应曲线分别类似于图5(a)中的300 K和20 K所对应曲线, 即它们具有变化趋势相反的特征线型^[28].

因此, 若曲线300 mT处对应的MEL值大于零, 则为SF过程为主; 反之, 则是TF过程为主. 据此我们可以判断, 在图5(e)中, 即使温度降至20 K, 器件中依旧是SF过程占主导. 这是由于在小电流情况下, 尽管随着温度的降低, T激子的寿命变长使得TF有一定的增加, 且SF是一个吸热过程会随降温而有一定程度的减弱, 但由于载流子的浓度太小, 器件在从室温到20 K的降温过程中TF(与载流子浓度的平方成正比^[29])仍然没能超过SF的强度, 因此表现为SF占主导. 进一步对器件在此注入电流下进行较小磁场范围内的精细测量, 可得到如图5(f)所示的结果. 从图5(f)中可以看出, 所有温度对应的曲线均表现为典型SF过程的特征线型的小场部分, 只是随着温度降低峰型的幅值逐渐减小. 因此我们认为图5(f)中出现的峰型变化的原因与引起图5(e)中幅值变化的原因一致, 即随着温度降低, SF过程减弱和TF过程增强的共同作用使得MEL曲线的峰型幅

值减小. 而且, 因电流密度过小, 随着温度降低图5(f)中并未出现如5(b)和(d)所示的ISC结构.

4 结论

本文通过研究不同温度下电流在较大范围变化时Rubrene发光器件的磁效应, 发现器件中微观机制的演化明显受到电流和温度的调控. 实验发现, 室温下注入较小电流时, 只发生不随电流变化的SF过程, 随着注入电流的增大, TF以及ISC过程逐渐出现, 且ISC过程随着温度的降低而逐渐增强. 这是由于, 室温注入小电流时, PP^1 将直接转化为 S_1 来发生快速的SF过程,

导致ISC不能发生. 当电流逐渐增大时, T激子浓度的不断增加(k_T 增大), 直接注入的T激子将发生TF过程. 又因大电流时, 虽然极化子对(PP^1 和 PP^3)的寿命会减小, 但由于极化子对的浓度呈量级增加, 从而可观察到ISC过程. 同一注入电流下, 当温度从室温降到20 K时, 由于SF是个吸热的过程, 以及热声子的扰动减弱, 使得极化子对与T激子的寿命增强, 从而可以得到随着温度的降低, SF减弱, 而TF和ISC过程增强. 本工作深化了对Rubrene器件中微观机制随电流与温度的演化过程的理解, 也进一步丰富了Rubrene有机磁效应的行为表现.

参考文献

- Shao Y, Yang Y. White organic light-emitting diodes prepared by a fused organic solid solution method. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 073510
- Yamagishi M, Takeya J, Tominari Y, et al. High-mobility double-gate organic single-crystal transistors with organic crystal gate insulators. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 182117
- 陈秋松, 袁德, 贾伟尧, 等. 利用磁致发光曲线研究Rubrene器件中激子分裂和湮没过程. *物理学报*, 2015, 64: 177801
- Karak S, Lim J A, Ferdous S, et al. Photovoltaic effect at the Schottky interface with organic single crystal rubrene. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 1039–1046
- 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
- Burdett J J, Bardeen C J. The dynamics of singlet fission in crystalline tetracene and covalent analogs. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 1312–1320
- Setoguchi Y, Adachi C. Suppression of roll-off characteristics of electroluminescence at high current densities in organic light emitting diodes by introducing reduced carrier injection barriers. *J Appl Phys*, 2010, 108: 064516
- Zhao Y K, Yun F, Huang Y, et al. Efficiency roll-off suppression in organic light-emitting diodes using size-tunable bimetallic bowtie nanoantennas at high current densities. *Appl Phys Lett*, 2016, 109: 013303
- Zang F X, Sum T C, Huan A C H, et al. Reduced efficiency roll-off in phosphorescent organic light emitting diodes at ultrahigh current densities by suppression of triplet-polaron quenching. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 023309
- Kuwae H, Nitta A, Yoshida K, et al. Suppression of external quantum efficiency roll-off of nanopatterned organic-light emitting diodes at high current densities. *J Appl Phys*, 2015, 118: 155501
- 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
- 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
- Jia W Y, Chen Q S, Chen L X, et al. Molecular spacing modulated conversion of singlet fission to triplet fusion in rubrene-based organic light-emitting diodes at ambient temperature. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 8380–8386
- Greyson E C, Stepp B R, Chen X D, et al. Singlet exciton fission for solar cell applications: Energy aspects of interchromophore coupling. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 14223–14232
- Zhang Y F, Forrest S R. Triplets contribute to both an increase and loss in fluorescent yield in organic light emitting diodes. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 267404
- 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
- Chen D C, Wang Z H, Wang D, et al. Efficient exciplex organic light-emitting diodes with a bipolar acceptor. *Org Electron*, 2015, 25: 79–84
- Smith M B, Michl J. Singlet fission. *Chem Rev*, 2010, 110: 6891–6936
- Desai P, Shakya P, Kreouzis T, et al. Magnetoresistance and efficiency measurements of Alq3-based OLEDs. *Phys Rev B*, 2007, 75: 094423
- Hu B, Wu Y. Tuning magnetoresistance between positive and negative values in organic semiconductors. *Nat Mater*, 2007, 6: 985–991

- 21 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
- 22 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
- 23 Wen X M, Yu P, Yuan C T, et al. Singlet and triplet carrier dynamics in rubrene single crystal. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 17741–17747
- 24 Liu H, Jia W Y, Zhang Y, et al. Tuning magneto-electroluminescence in organic light emitting diodes by controlling the competition between singlet fission and triplet fusion. *Synth Met*, 2014, 198: 6–9
- 25 陈中海, 李婧, 熊祖洪, 等. Rubrene掺杂有机薄膜中的单重态激子裂变过程. *科学通报*, 2014, 59: 1942–1948
- 26 Wagemans W, Koopmans B. Spin transport and magnetoresistance in organic semiconductors. *Phys Status Solidi B*, 2011, 248: 1029–1041
- 27 Li J, Chen Z H, Zhang Q M, et al. Temperature-dependent singlet exciton fission observed in amorphous rubrene films. *Org Electron*, 2015, 26: 213–217
- 28 Tarasov V V, Zorinants G E, Shushin A I, et al. The role of spin-lattice relaxation in magnetic field effects on the luminescence of amorphous and polycrystalline rubrene films. *Chem Phys Lett*, 1997, 267: 58–64
- 29 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

The evolution of microscopic process mediated by current and temperature in Rubrene-based organic light emitting diodes

TANG XianTong, DENG JunQuan, HU YeQian, PAN RuiHeng, DENG JinQiu & XIONG ZuHong*

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

The magnetic field effects (MFEs) of organic light-emitting diodes (OLEDs) is usually used as a fingerprint response for the microscopic mechanism of excited states in organic semiconductor. In this work, this sensitive method is employed to investigate the evolution of microscopic mechanism with the currents and temperatures in rubrene-based OLEDs. The experimental results of room temperature show that singlet fission (SF), which is rarely dependent on the bias currents, is the primary process in the device at small injection currents; at moderate injection currents, triplet fusion (SF) process gradually occurs besides the SF process; at large injection currents, the inter-system crossing (ISC) process appears except the process of TF and SF. When the temperature is reduced from ambient temperature down to 20 K, the intensity of SF process decreases, but both TF and ISC process become stronger. The temperature and current dependences of ISC in this rubrene-based OLEDs is contrary to those reported from conventional devices without SF process. We combine the rate constants of micro processes with the current- and temperature-dependent lifetime of excited states to well explain the experimental results. Our work is beneficial to a profound understanding of the microscopic mechanisms for OLEDs.

magnetic field effects, singlet fission, triplet fusion, inter-system crossing

doi: 10.1360/N092017-00052