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

汤仙童, 许静, 邓金秋, 潘睿亨, 胡叶倩, 熊祖洪, 陈晓莉*

西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715

*联系人, E-mail: xlchen@swu.edu.cn

收稿日期: 2018-03-29; 接受日期: 2018-04-23; 网络出版日期: 2018-08-03

国家自然科学基金(编号: 11374242)资助项目

摘要 为了研究基于红荧烯(Rubrene)发光器件的微观过程, 本文分别选用CBP和Alq₃作为主体材料, 制备了两种红荧烯掺杂器件, 并在20–300 K温度范围测量了器件的电致发光磁效应(Magneto-Electroluminescence, MEL). 实验发现器件的MEL曲线是由系间窜越(Intersystem Crossing, ISC)过程占主导的低场效应和三重态激子湮灭(Triplet-triplet Annihilation, TTA)过程占主导的高场效应两部分组成. 与未掺杂的常规有机发光二极管相比, 同一温度下, 这3种器件的低场效应呈现出相同的变化趋势, 不同温度下却表现出截然相反的变化规律. 即: 常规有机发光器件中的低场效应表现为ISC过程随着温度的降低而减弱, 而红荧烯掺入Alq₃和CBP的器件的低场效应则表现为ISC过程随温度的降低而增强. 通过分析器件的能级结构、主体发射谱和客体吸收谱可知, 红荧烯掺入Alq₃和CBP的器件的微观机制包括载流子陷阱效应和Förster能量转移过程, 其中载流子陷阱效应主要影响MEL的高场效应且基本不受温度变化的影响. 因此, ISC过程的反常温度效应则是由于Förster能量转移过程在低温时被抑制, 导致主体材料极化子对数量的增加和极化子对间的ISC作用增强. 本研究有助于深入理解基于红荧烯发光器件微观机制的演化过程.

关键词 红荧烯, 电致发光磁效应, 系间窜越, 载流子陷阱, Förster能量转移

PACS: 72.80.Le, 71.35.-y, 78.60.Fi, 78.55.Kz

1 引言

有机半导体红荧烯(5,6,11,12-Tetraphenyl-naphthalene, Rubrene)材料因具有较高的空穴迁移率^[1]、较长的激子扩散长度^[2]、较强的单重态激子分裂能力^[3]以及在柔性电子设备中的运用^[4], 科学界已利用稳态、

瞬态、磁效应等方法对基于rubrene的薄膜和器件中的光-电-磁学性质进行了大量研究^[5–13]. 其中, 电致发光磁效应(Magneto-Electroluminescence, MEL)已被作为一种无损的指纹式工具来分析有机发光二极管中复杂的自旋相关过程, 包括系间窜越(Intersystem Crossing, ISC)^[7]、单重态分裂(Singlet Fission, SF)^[8]、三重

引用格式: 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
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, doi: [10.1360/SSPMA2018-00088](https://doi.org/10.1360/SSPMA2018-00088)

态湮灭(Triplet-Triplet Annihilation, TTA)^[9]等. 例如, Chen等人^[10]通过分析具有双功能的rubrene/C₆₀器件的MEL, 发现器件的电致发光是源于TTA过程而不是界面俄歇复合形成的单重态激子. 最近, 我们通过分析注入较大电流条件下器件的MEL线型变化, 指出SF占主导的红荧烯器件中还存在ISC和TTA过程, 且这两种过程产生的延迟荧光导致红荧烯器件中没有明显的效率滚降现象^[11]. 然而, 当发光层为纯的红荧烯薄膜时, 通常器件中会发生明显的激子淬灭现象. 因此为了提高器件的发光强度、效率以及稳定性, 具有较低电离势的rubrene常常作为掺杂剂被掺杂到主体材料中. 例如: Zhang等人^[12]探究了将Rubrene作为客体材料掺杂到N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD)中对电致发光器件效率和稳定性的影响; Di等人^[13]将rubrene掺杂到poly(9-vinylcarbazole) (PVK)中实现了聚合物发光二极管中高效地利用三重态激子.

据文献报道^[13], 掺杂体系中主体的单重态能量(E_S)和三重态能量(E_T)要高于客体的 E_S 和 E_T 才能允许发生高效的主客体能量转移过程且确保客体较长的三重态激子寿命. 为了探究红荧烯掺杂体系中激发态间的微观过程, 本文选用4,4'-N,N'-dicarbazolebiphenyl (CBP)和tris-8-hydroxyquinoline aluminum(Alq₃) ($E_{T-CBP} \approx 2.56$ eV^[14], $E_{T-Alq_3} \approx 2.05$ eV^[15], $E_{T-rubrene} \approx 1.14$ eV^[16])为主体材料制备了两种红荧烯掺杂器件, 并测量了不同温度下这两种器件随电流变化的MEL曲线. 实验发现红荧烯掺入Alq₃和CBP的器件的MEL曲线均在低磁场范围表现为ISC过程占主导, 在高磁场范围表现为TTA过程占主导. 与未掺杂的常规器件对比发现, 这两类器件中的ISC过程呈现出一致的电流效应和完全相反的温度效应, 即: 同一温度下, 这两类器件中ISC均随电流的增大而减弱; 然而, 同一注入电流下, 常规器件中ISC随着温度的降低而减弱, 这也与大多数掺杂体系中ISC随温度的演变规律类似^[17,18], 称之为正常温度效应; 红荧烯掺入Alq₃和CBP的器件中观察到ISC随着温度的降低而增强, 与常规器件中的演变规律相反, 称之为反常温度效应. 通过分析红荧烯掺入Alq₃和CBP的器件的能级结构和内部机制演化过程, 发现载流子陷阱效应和Förster能量转移共存的红荧烯掺杂器件中, 由于载流子陷阱具有较弱的温度依赖关系且主要影响较高磁场范围MEL线型, 因此随着温度的降低, 被抑制的

Förster能量转移过程使得主体材料中的极化子对数量增多, 从而导致极化子对(Polaron Pair, PP_S和PP_T)间的ISC过程在低温的增强. 红荧烯掺入Alq₃和CBP的器件中这种ISC过程的反常温度效应目前在文献中还未见报道过. 本文通过对相关实验数据进行理论分析和细致讨论, 加深了对红荧烯掺杂体系中激发态演化过程的认识.

2 器件制备与测量

本文以Alq₃为发光材料和主体材料分别制备了参考器件A和器件B, 其中器件A的结构为 ITO/ poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)(PEDOT:PSS)/N,N'-bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine(NPB) (60 nm)/Alq₃ (100 nm)/LiF (1 nm)/Al (120 nm), 器件B的结构为ITO/PEDOT:PSS/NPB (60 nm)/Alq₃: 3%rubrene (40 nm)/Bathocuproine (BCP) (60 nm)/LiF (1 nm)/Al (120 nm). 以CBP为主体材料制备的红荧烯掺杂器件C的结构为: ITO/PEDOT:PSS/NPB (60 nm)/CBP: x%rubrene (40 nm)/BCP (60 nm)/LiF (1 nm)/Al (120 nm), 其中x为掺杂浓度(器件C₁为低掺杂浓度3%, 器件C₂为高掺杂浓度15%). 由于其他掺杂浓度与这两个掺杂浓度具有类似的变化规律, 为了使文章简洁, 本文只呈现这两个掺杂浓度对应的测量结果. 对于器件B和C而言, NPB为空穴传输层, Alq₃ (或CBP)掺杂rubrene为发光层, BCP为电子传输层, ITO和Al分别为器件的阳极和阴极, 且器件的有效发光面积为2 mm×3 mm. 首先将有助于空穴注入的PEDOT:PSS水溶液旋涂于清洗干净的基片上, 而后在超高真空(<10⁻⁶ Pa)蒸镀系统中进行热蒸发制备各功能层. 很多研究小组已报道^[5,19-22], 经过本文中超高真空热蒸发技术方式蒸镀的纯红荧烯薄膜或红荧烯掺杂薄膜通常都呈现无定形形貌(Amorphous Morphology). 正如Park等人^[23]所报道的, 若对薄膜进行高于室温的退火处理, 薄膜则会出现岛状晶畴(Island-Like Crystalline Domains). 也就是, 若在蒸镀薄膜时样品衬底高于室温, 非晶和结晶的混合相则可能出现在红荧烯薄膜中. 为了消除非晶和结晶相的共存, 在沉积过程中, 本实验将衬底保持在室温. 而后, 将制备好的样品保存在真空中(优于1×10⁻² Pa), 并在12 h以内完成测量. 因此, 我们制备的薄膜是没有晶畴的无定形薄膜. 在测量过程

中, 先将制备好的器件置于电磁铁(Lakeshore: EM 647)磁极间的真空闭循环冷却系统(Janis: CCS-3050S)的冷头上, 再测量器件的MEL曲线、电流-发光-电压特性曲线和光谱. 其中, 由Keithley 2400万用表给器件提供加载偏压, 由硅光电二极管测得并由Keithley 2000输出器件的电致发光强度, 由SpectraPro-2300i光栅光谱仪测量得到器件的光谱, 由计算机中的Lab-view软件来控制整个测量系统, 由Shimadzu UV-2600仪器测量rubrene薄膜的吸收谱.

3 实验结果与讨论

3.1 器件的基本特性

器件B和器件C₁在室温下的*I-V*特性曲线如图1(a)所示, 呈现 $I \propto V^m$ 的半导体特性, 器件结构如图1(a)的插图所示. 图1(b)为室温下Alq₃和CBP的归一化光致发光(Photoluminescence, PL)光谱, rubrene的归一化吸收谱以及室温下器件A、器件B和器件C₁的归一化EL谱. 其中, CBP和Alq₃的发光峰位分别约为372和531 nm, rubrene薄膜的稳态吸收谱有4个峰值(436, 465, 496和531 nm). 据Förster能量转移过程理论可知, 能量转换半径 R_0 ($R_0^6 = \alpha \int_0^\infty F_d(v) \epsilon_a(v) v^{-4} dv$)决定了主客体间的转移效率, 并且 R_0 又与主客体分子的偶极矩方向(α)、主体发射谱($F_d(v)$)和客体吸收谱($\epsilon_a(v)$)的交叠等因素有关^[24]. 如图1(b)中所示, 器件B中主体材料Alq₃的发射谱与客体rubrene的吸收谱具有较大部分的交叠, 器件

C₁中CBP的发射谱也与rubrene吸收谱部分交叠. 由此说明器件B和C中主客体间能够发生有效的Förster能量转移过程且器件B中的能量转移效率更高. 此外, 从图中还可以看出, 器件B和器件C₁的两个峰值均为565和605 nm, 与文献报道的rubrene发光峰位一致^[5,8,11], 说明了红荧烯掺杂器件中主体材料的荧光被完全淬灭, 同时也进一步证实了主客体间能量转移的有效性. 图1(c)为器件B在不同温度下的归一化EL谱. 据文献报道^[5,19,25], 565和605 nm处的荧光峰位分别对应0-0转变和0-1转变. 不同种类的分子聚集现象, 将导致光谱的线型会随着温度的降低而发生两种不同的变化. 具体来讲, J型聚集中, 0-0峰会随着温度的降低而增强; H型聚集中, 随着温度的降低, 0-0峰将失去其相对于0-1峰的相对强度(即0-0峰与0-1峰之比会发生明显变化). 从图1(c)中可以看出, 0-0峰基本不随温度发生改变, 0-0峰与0-1峰之比也未发生明显变化, 20 K时, 0-1峰的略微缩小与较长的电子失相一致(Longer Electronic Dephasing Time)^[25]. 因此, 在本文Alq₃掺杂rubrene薄膜中没有发生分子聚集. 此结论也与最近Tian等人^[19]报道的通过测量Alq₃掺杂rubrene薄膜的XRD图和随温度变化的光谱图得出的结论一致. 此外, 类似的现象也在器件C随温度变化的光谱中被观测到.

3.2 温度和电流对器件MEL曲线的影响

图2给出了器件A, 器件B和器件C₁在室温(300 K)和低温(20 K)时, 不同注入电流下MEL随外加磁场变化的关系. MEL定义为: $MEL = \Delta EL / EL = [EL(B) - EL$

图 1 (网络版彩图) 器件的*I-V*曲线、结构图、EL谱、材料的PL谱和吸收谱. (a) 室温下器件B和器件C₁的*I-V*曲线, 插图为器件的结构图; (b) 室温下Alq₃和CBP薄膜的归一化PL谱, rubrene薄膜的归一化吸收谱, 以及器件A、器件B和器件C₁的归一化EL谱; (c) 器件B在不同温度下的归一化EL谱

Figure 1 (Color online) The *I-V* curves, structure schematic, EL spectra of devices, normalized PL spectra and absorption spectra of materials. (a) The *I-V* curves of devices B and C₁, the inset is the structure schematic of device; (b) the normalized PL spectra of Alq₃ and CBP films, the normalized EL spectra of devices A, B, and C₁, as well as the normalized absorption spectrum of rubrene film; (c) the temperature-dependent normalized EL spectra of device B.

图 2 (网络版彩图) 温度为300 K和20 K时, 器件A, 器件B和器件C₁中随注入电流变化的MEL曲线. (a), (b) 器件A; (c), (d) 器件B; (e), (f) 器件C₁

Figure 2 (Color online) Current-dependent MEL curves of devices A, B, and C₁ at 300 K and 20 K. (a), (b) Device A; (c), (d) device B; (e), (f) device C₁.

(0)] $\times 100\%$ /EL(0), 其中EL(B)和EL(0)分别表示有无磁场时器件的电致发光强度. 从图2(a)和(b)中可以看出, 无论温度为300 K还是20 K, 常规器件A(参考器件)的MEL随磁场的增加可以分为两部分: 在低磁场范围($|B| < 27$ mT)快速增加(即低场效应, Low Field Effect, LFE); 在高磁场范围(27 mT $< |B| < 300$ mT)基本不变或是缓慢减小(即高场效应, High Field Effect, HFE). 据文献报道^[9,18], 器件A室温的MEL线型表现为典型的ISC过程决定的指纹式响应曲线, 低温的MEL线型则是由低场的ISC过程和高场的TTA过程共同作用决定. 对于Alq₃掺杂rubrene的器件B而言, 如图2(c)和(d)所示, 温度为300 K时, 注入电流5–50 μ A范围内的MEL曲线与器件A室温的MEL曲线(见图2(a))具有类似的MEL线型, 100 μ A观察到的高场下降则是由于TTA作用引起的; 温度为20 K时, 仍旧表现为与器件A低温下(见图2(b))类似的MEL线型, 即随着注入电流的增加, 低场的ISC作用减弱与高场的TTA作用增强. 另外, CBP掺杂rubrene的器件C₁对应的不同注入电流下的MEL曲线如图2(e)和(f). 从图2(e)中可以看出, 室温下, 器件C₁与器件A和B相比具有类似的低场效应, 但在高磁场

范围内, 器件C₁的MEL由小电流时的增加(即SF过程的体现)转变为大电流时的减小(即TTA过程的体现); 低温下(见图2(f)), 器件C₁则表现出与器件A和B低温类似的变化.

为了进一步研究温度对于器件中各激发态间相互作用的影响, 以50 μ A为例, 不同器件随温度改变的MEL曲线如图3所示. 从图3(a)中可以清楚地看到, 当温度从300 K逐渐降为20 K时, 随着磁场的增加, 器件A的低场范围表现为MEL的增幅逐渐减小, MEL的高场也由室温的基本不变演变为低温的逐渐降低. 这之前文献报道的常规器件随温度的演化规律一致^[9,18], 即低场效应反映出了ISC过程随温度的降低而减弱, 高场效应反映出了TTA过程随温度的降低而增强. 器件A中ISC随温度的降低而减小的演化规律可以被称为正常的温度效应. 器件B和器件C₁中MEL随温度的演化分别如图3(b)和(c)所示, 从图中可以看出, 随着温度的降低, 高场效应均表现出与器件A类似高场的变化, 即TTA过程随着温度的降低而增强; 低场效应则均表现出ISC随着温度的降低而增强, 此变化规律与器件A中ISC的演化规律(见图3(a))截然相反, 称之为反常温

图 3 (网络版彩图) 注入电流为50 μA 时器件在不同温度下的MEL曲线. (a) 器件A; (b) 器件B; (c) 器件C₁; (d) 器件C₂
Figure 3 (Color online) Temperature-dependent MEL curves of devices at 50 μA . (a) Device A; (b) device B; (c) device C₁; (d) device C₂.

度效应. 将CBP中rubrene的掺杂浓度增大为15%得到器件C₂, 其温度依赖关系如图3(d)所示, 从图中可以观察到, 由于rubrene的掺杂浓度变高, 其内部的单重态激子分裂作用增强, 导致室温HFE的MEL表现出随着磁场的增加而增加(也就是更强的SF线型特征), 随着温度的降低, TTA作用的增强导致了MEL出现高场下降, 但是LFE中ISC仍旧呈现反常温度效应.

为了定量比较不同器件中低场效应出现的ISC过程的强弱, 将低场磁效应值定义为: $\text{MEL}_{\text{LFE}} = \text{MEL}(27 \text{ mT}) - \text{MEL}(0 \text{ mT})$, 并根据图2和3中所示的随注入电流和温度变化的MEL曲线, 得到不同器件随注入电流和温度的变化关系(如图4所示). 从图4(a)可以明显看出, 无论是室温还是低温, 所有器件的 MEL_{LFE} 都会随着注入电流的增加而减小, 也就是ISC过程随着电流增加而减弱. 其中, 室温下器件A的ISC过程受电流调控最明显. 从图4(b)则可以看出, 红荧烯掺杂器件(即器件B、器件C₁和器件C₂)均明显表现出与常规参考器件(即器件A)完全相反的ISC演化规律, 即随着温度从300 K降为20 K, 器件A由3.7%减小到2.4%, 器件B、器件C₁和器件C₂则分别增大了0.6%, 0.5%和1.4%. 综上所述, 这些器件中ISC过程产生的低场效应具有相

似的电流依赖关系, 即ISC随着注入电流的增加而减弱. 这种依赖电流变化的关系也与一般掺杂器件中ISC随电流的演化规律也相似^[17,18,24]. 然而, 红荧烯掺入Alq₃和CBP的器件中出现的这种ISC过程的反常温度效应在文献中还未见报道过. 因此, 本文将在第3.3节细致分析各器件内部微观机制的演化以及ISC过程反常温度效应产生的原因.

3.3 分析与讨论

器件A的能级结构如图5(a)所示, 从图中可以看出, NPB分子的HOMO能级(~5.4 eV)和Alq₃的HOMO能级(~5.8 eV)间具有较低的势垒(~0.4 eV), 同时它们的LUMO能级差约为0.7 eV. 因此, 从ITO阳极注入的空穴与Al阴极注入的电子能在Alq₃层中复合. 如图5(b)所示, 由自旋统计理论可知, Alq₃层中的电子和空穴复合后会形成占比为25%的单重态极化子对(Singlet Polaron Pair, PP_S)和75%的三重态极化子对(Triplet Polaron Pair, PP_T)^[26], 并且PP_S能够通过ISC过程转化为PP_T. 由于外加磁场会使PP_T发生分裂, PP_S到PP_T的转化减弱, 使得S₁的数量增加且发光增强; 当磁场强度超过超精细耦合强度后, 发光将很快趋于饱和, 这就

图 4 (网络版彩图)不同器件的低场效应随电流和温度的变化. (a) 器件A, 器件B和器件C₁在温度为300和20 K时, 低场效应随电流的变化, 其中实心点表示300 K对应的变化, 空心点表示20 K对应的变化; (b) 注入电流为50 μA时, 器件A, 器件B, 器件C₁和器件C₂的低场效应随温度的变化

Figure 4 (Color online) Low-field effects of MEL curves varying with injected currents and temperature in different devices. (a) Current-dependent low-field effects of devices A, B, and C₁ at 300 K and 20 K, solid dots denote the variation corresponding to 300 K, hollow dots represent the variation corresponding to 20 K; (b) temperature-dependent low-field effects of devices A, B, C₁ and C₂ at 50 μA.

图 5 (网络版彩图)器件中的能级结构和内部机制作用示意图. (a) 器件A的能级结构图; (b) 器件A中发光层内部机制的作用示意图; (c) 器件B和器件C₁的能级结构图; (d) 器件B和器件C₁中掺杂层内部机制的作用示意图

Figure 5 (Color online) Energy diagrams and microscopic processes of devices. (a) The energy diagram of device A; (b) the schematic of microscopic process in device A; (c) the energy diagram of device B and C₁; (d) the schematic of energy transfer and microscopic process in device B and C₁.

是ISC过程($PP_s \rightarrow PP_T$)对应的MEL线型(见图2(a)). 此外, 由于库仑相互作用, PP_s 和 PP_T 也会进一步演化形成对应的单重态激子(Singlet Exciton, S_1)和三重态激子(Triplet Exciton, T_1). S_1 能够直接辐射退激发射荧光(Prompt Fluorescence, PF). T_1 本身由于自旋禁阻不能

直接辐射发光, 但两个 T_1 可以发生TTA过程($T_1 + T_1 \rightarrow S_1 + S_0$, S_0 为Alq₃分子的基态)产生 S_1 , 从而向外辐射延迟荧光(Delayed Fluorescence, DF). TTA过程对应的MEL曲线特征通常表现为: 在较小磁场范围($|B| < 25$ mT), MEL随着磁场的增加而小幅增加, 在较大磁场范围($|B|$

>25 mT), MEL随着磁场的增加而减小^[27]. 在常规激子型发光器件中(也就是器件A), 室温下由于热声子的辅助作用导致 T_1 寿命较短, 通常不能发生TTA过程, 若是注入极大电流, 增加 T_1 的浓度, TTA才可能在室温发生^[28]. 随着温度的降低, 热声子的扰动减弱, T_1 寿命增强, TTA过程也会增强, 如图2(b)所示.

对于本文的红荧烯掺杂体系而言, 器件的能级结构图如图5(c)所示, 从图中可以看出, 掺杂剂rubrene的HOMO能级高于主体材料的HOMO能级, 其LUMO能级低于主体材料的LUMO能级, 因此rubrene分子中能够有效地形成载流子陷阱. 此外, 据第3.1节的分析可知, 主客体间还存在有效的能量转移过程. 因此, 在红荧烯掺杂器件中载流子陷阱效应与Förster能量转移过程共同存在. 红荧烯掺杂体系中存在的这两种不同的微观机制将影响主客体上激子的形成和极化子对的相互作用, 从而影响器件的MEL. 如图5(d)所示, 注入的部分载流子会直接在主体材料中形成 PP_S 和 PP_T , 再进一步形成主体中的 S_1 和 T_1 . 客体中的 S_1 和 T_1 则分别是主体材料中 S_1 通过Förster能量转移(Förster Energy Transfer, FET)和主体材料中 T_1 通过Dexter能量转移(Dexter Energy Transfer, DET)形成的^[29]. 此种情况下器件中涉及的微观过程则不仅有客体rubrene分子间的SF过程($S_1+S_0 \rightarrow T_1+T_1$)和TTA过程, 还有主体材料CBP或Alq₃分子中极化子对的ISC过程. 此外, Luo等人^[30]已证明在窄带隙材料掺杂系统中具有广泛存在的能量捕获效应. 也就是说, 客体分子上的激子很难扩散到主体材料, 除非它们可以通过隧穿或其他激活方式来克服主客体间的能量势垒(ΔE_{HOMO} 和 ΔE_{LUMO}). 由于这种载流子陷阱作用的存在, 注入的另一部分载流子还可以直接在rubrene分子中进行复合^[31], 形成对应的极化子对和激子, 由于孤立的rubrene分子具有较高的荧光量子产率($>98\%$)但通过ISC过程转化成三重态的产率小于1%^[25], 以及rubrene中的ISC过程通常只能在较大注入电流下(>1000 μA)才能观察到^[11]. 因此本文将不考虑rubrene分子间的ISC作用. 由于室温的激活能(26 meV)远小于分子克服 ΔE_{HOMO} 和 ΔE_{LUMO} 势垒的能量(器件B中 $\Delta E_{HOMO} \approx 0.4$ eV, $\Delta E_{LUMO} \approx 0.1$ eV, 器件C₁中 $\Delta E_{HOMO} \approx 0.6$ eV, $\Delta E_{LUMO} \approx 0.9$ eV), 因此激子会被捕获在客体材料中, 减少了激子在热激发激子扩散期间通过非辐射复合而淬灭的几率, 同时也增强了三重态激子寿命. 掺杂体系中增强的三重态寿命将导致较大的三

重态浓度, 因此TTA过程将在室温出现, 随着注入电流的增加, 三重态浓度更大, 导致更强的TTA过程, 即更强的高场效应(见图2(c)和(e)). 随着温度的降低, 由于激活能 $k_B T$ 的值会更低, 激子更加难以克服 ΔE_{HOMO} 和 ΔE_{LUMO} 势垒的能量, 进一步减少了掺杂剂分子中的激子发生淬灭的几率. 也就是说温度对载流子陷阱效应影响较小, 表现为TTA随着温度的降低而增强, 但增加的幅度变化不大(见图3(b)和(c)). 据以上分析可以认为, 载流子陷阱效应的存在主要影响MEL的高场效应. 因此, 在以下分析产生低场效应的原因时, 则主要考虑能量转移过程的作用.

同一温度条件下(以300 K为例), 如图2(c)和(e)所示, 当器件中注入较小电流时, 主体材料Alq₃或CBP中形成的 PP_S 和 PP_T 间会通过ISC过程发生相互转化. 且Alq₃或CBP中激子复合形成的 S_1 会通过Förster能量转移过程将能量传递给客体, 并在客体上形成 S_1 . Förster能量转移过程的强弱将直接影响主体中激子和极化子对的数量. 随着注入电流的增加, 增强的电场将导致激子和极化子对的解离增强, 因此主体材料 PP_S 和 PP_T 间的ISC过程将减弱, 如图4(a)所示. 然而, 随着温度的降低, Förster能量转移过程被抑制, 使得主体材料中 PP_S 数量增加, 那么 PP_S 和 PP_T 间的ISC过程就会随着温度的降低而增强, 如图4(b)中所示, 这就是红荧烯掺入Alq₃和CBP的器件中反常温度效应发生的原因.

4 结论

本文研究了红荧烯掺入Alq₃和CBP的器件中受电流和温度调控的电致发光磁响应. 实验发现: 红荧烯掺入Alq₃和CBP的器件和常规器件的MEL曲线均表现出两段变化趋势, 即ISC过程占主导的低场效应和TTA调控的高场效应. 其中, 红荧烯掺入Alq₃和CBP的器件的低场效应具有正常的电流依赖关系以及反常的温度效应, 即ISC随着电流的增加而减弱, 但会随着温度的降低而增强. 通过分析器件的能级结构和内部机制发现, 红荧烯掺入Alq₃和CBP的器件的微观过程由Förster能量转移和载流子陷阱作用共同决定. 具体来讲, 同一温度下, 较小注入电流时, 主体材料中形成的极化子对间通过ISC作用发生转化, 当注入电流增大时, 电场的增加将导致激子和极化子发生解离, 从而主体间的ISC作用减弱. 载流子陷阱作用将导致TTA过程出现在室温, 且注入电流增加导致三重态激子浓度增加, 从而TTA

过程增强. 同一注入电流条件下, 随着温度的降低, Förster 能量转移过程被抑制将增加主体中单重态极化子数量, 从而增强主体中的 ISC 过程; 另外, 由于低温下较低的激活能难以克服 ΔE_{HOMO} 和 ΔE_{LUMO} 势垒能量, 将

导致温度对载流子陷阱作用影响的较小, 从而引起高场的 TTA 作用在降温时有小幅增加. 本研究工作深入分析了红荧烯掺杂器件中微观机制随电流和温度的演化, 同时还丰富了有机磁效应的表现形式.

参考文献

- Podzorov V, Menard E, Borissov A, et al. Intrinsic charge transport on the surface of organic semiconductors. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 086602
- Najafov H, Lee B, Zhou Q, et al. Observation of long-range exciton diffusion in highly ordered organic semiconductors. *Nat Mater*, 2010, 9: 938–943
- 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
- Briseno A, Tseng R, Ling M M, et al. High-performance organic single-crystal transistors on flexible substrates. *Adv Mater*, 2006, 18: 2320–2324
- 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
- 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
- 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
- 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
- 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
- Chen Q, Jia W, Chen L, et al. Determining the origin of half-bandgap-voltage electroluminescence in bifunctional rubrene/C₆₀ devices. *Sci Rep*, 2016, 6: 25331
- 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
- Zhang Z L, Jiang X Y, Xu S H, et al. The effect of rubrene as a dopant on the efficiency and stability of organic thin film electroluminescent devices. *J Phys D-Appl Phys*, 1998, 31: 32–35
- 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
- Liu S, Li B, Zhang L, et al. Enhanced efficiency and reduced roll-off in nondoped phosphorescent organic light-emitting devices with triplet multiple quantum well structures. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 083304
- Jia W, Chen Q, Chen L, 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
- Zhang Y, 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
- Chen P, Lei Y L, Song Q L, et al. Magnetoelectroluminescence in tris (8-hydroxyquinolato) aluminum-based organic light-emitting diodes doped with fluorescent dyes. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 213304
- 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
- Tian X, Zhou L, Chen X, et al. Nanoscale exponential distance dependence and electron-transfer model for intermolecular singlet exciton fission observed in rubrene-doped organic films. *Org Electron*, 2017, 50: 429–434
- Li J, Chen Z, Zhang Q, et al. Temperature-dependent singlet exciton fission observed in amorphous rubrene films. *Org Electron*, 2015, 26: 213–

217

- 21 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
- 22 Seo J H, Park D S, Cho S W, et al. Buffer layer effect on the structural and electrical properties of rubrene-based organic thin-film transistors. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 163505
- 23 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
- 24 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 Sin Bull*, 2010, 55: 1358–1364 [阚敏, 陈平, 曹绍谦, 等. 三重态激子在不同荧光染料掺杂体系中的湮灭过程. 科学通报, 2010, 55: 1358–1364]
- 25 Li J, Chen Z, Lei Y, et al. Competition between singlet exciton fission, radiation, and dissociation measured in rubrene-doped amorphous films. *Synth Met*, 2015, 207: 13–17
- 26 Desai P, Shakya P, Kreouzis T, et al. Magnetoresistance and efficiency measurements of Alq₃-based OLEDs. *Phys Rev B*, 2007, 75: 094423
- 27 Yokoyama K, Wakikawa Y, Miura T, et al. Solvent viscosity effect on triplet-triplet pair in triplet fusion. *J Phys Chem B*, 2015, 119: 15901–15908
- 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 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
- 30 Luo Y, Aziz H, Klenkler R, et al. Temperature dependence of photoluminescence efficiency in doped and blended organic thin films. *Chem Phys Lett*, 2008, 458: 319–322
- 31 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

Abnormal temperature dependent behaviors of intersystem crossing from rubrene guest dopant with Alq₃ and CBP hosts

TANG XianTong, XU Jing, DENG JinQiu, PAN RuiHeng, HU YeQian, XIONG ZuHong
& CHEN XiaoLi*

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

In order to study the microscopic process in rubrene-doped organic light emitting diodes, two kinds of devices were fabricated by utilizing the host materials of 4,4'-N,N'-dicarbazolebiphenyl (CBP) and tris-8-hydroxyquinoline aluminum (Alq₃), as well as the fluorescent dopant material 5,6,11,12-tetraphenylanthracene (rubrene). The magneto-electroluminescence (MEL) curves were measured in the temperature range of 20 K to 300 K. It was found that the MEL curves of rubrene dopant with Alq₃ and CBP devices were composed of two parts, namely, the low field effect dominated by the intersystem crossing (ISC) process and the high field effect dominated by the triplet-triplet annihilation (TTA) process. Compared with the conventional un-doped device, the low field effects of these three devices exhibit the same change trend at the same temperature. At different temperatures, these devices show diametrically opposite changes. Specifically, the low field effect in un-doped device shows that the ISC process weakens with the decrease of the temperature, but the low field effects of rubrene dopant with Alq₃ and CBP devices show that the ISC process increases with decreasing temperature. By analyzing the energy level structure of the device, the emission spectra of host materials and absorption spectra of guest material, it demonstrated that both the carrier trap effect and the Förster energy transfer process were included in the microscopic processes of rubrene dopant with Alq₃ and CBP devices. The carrier trap effect mainly affects the high field effect of MEL and is basically independent of temperature changes. This anomalous temperature-dependent behavior of ISC process can be ascribed to the suppression of Förster energy transfer process at low temperatures, leading to an increase in the number of polaron pairs in the host material. Therefore, the ISC interaction between the polaron pairs will increase with decreasing temperature. Our work has a certain role in promoting the understanding for the evolution of microscopic mechanisms in rubrene doped devices.

rubrene, magneto-electroluminescence, intersystem crossing, carrier trap effect, Förster energy transfer

PACS: 72.80.Le, 71.35.-y, 78.60.Fi, 78.55.Kz

doi: [10.1360/SSPMA2018-00088](https://doi.org/10.1360/SSPMA2018-00088)