论文

热活化延迟荧光器件中的发光磁效应

邓军权, 贾伟尧, 陈颖冰, 陈历相, 向杰, 熊祖洪*

西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715

*联系人, E-mail: zhxiong@swu.edu.cn

收稿日期: 2016-01-22; 接受日期: 2016-03-03; 网络出版日期: 2016-07-08

国家自然科学基金(编号: 11374242)和中央高校基本科研业务费专项资金(编号: XDJK2015C149)资助项目

摘要 热活化延迟荧光(TADF)器件中, 三线态激子可以吸收环境热量通过反向系间窜越(RISC)转化为单线态激子从而发出延迟荧光, 可望实现100%的内量子效率. 为揭示TADF器件中电致发光的微观机制, 本文选取4CzTPN-Ph, 2CzPN, PIC-TRZ2三种不同带隙的高效TADF材料制成有机发光器件, 测量并分析器件的电致发光磁效应(MEL). 研究发现, 尽管这几种TADF器件具有增强发光的RISC过程, 但它们的MEL曲线却表现出与不具有RISC过程的普通荧光器件相似的线型, 这是由于外加磁场只影响极化子对间的超精细相互作用, 而并不影响激子间的系间窜越与RISC过程. 但是, 这些TADF器件的磁效应幅度却会随注入电流的增加而变强, 表现出与普通荧光器件相反的结果, 电流对三线态激子的形成速率 k_t 和单线态激子的形成速率 k_s 的相对影响(k_t/k_s)被用来解释了这一反常结果.

关键词 热活化延迟荧光, 电致发光, 反向系间窜越, 磁效应

PACS: 71.35.Ji, 71.35.Gg, 78.60.Fi, 83.60.Np

有机发光二极管(OLED)因其具有制备简单、价格低廉、柔性和超薄等优势, 正逐步走进人们的日常生活^[1,2]. 普通荧光OLED只有25%的电子-空穴对能复合成单线态激子退激发光, 剩下75%的三线态激子只能以非辐射退激的形式把能量耗散掉, 其内量子效率(IQE)被限制在25%以内^[3]. 磷光OLED依托贵金属铱、铂等的强自旋-轨道耦合作用使单线态激子和三线态激子都能被利用, 尽管内量子效率在理论上可以高达100%, 但因造价昂贵以及在大电流下效率滚降等缺点制约了其市场化进程^[4-7]. 近来, Adachi研究组^[8]提出了不依赖于贵金属其内量子效率也可高达100%的热活

化延迟荧光(TADF)材料设计的理论. TADF的理论框架是: 当有机发光材料的分子最高占据轨道(HOMO)和最低未占据轨道(LUMO)电子云交叠较小时, 形成激子的电子和空穴距离较远, 自旋交换作用较弱, 致使激子的单线态和三线态能级非常接近; 在自旋-轨道耦合作用(SOC)的同时, 三线态激子可以吸收环境热量被热活化而通过反向系间窜越(RISC)转化为单线态激子, 从而以辐射退激方式发出延迟荧光^[9-12]. 要实现RISC, 就要保证单线态激子和三线态激子的能级差(ΔE_{ST})足够小. 之后该小组在*Nature*上发表的一系列基于咪唑基取代的间苯二腈和对苯二腈的TADF材料,

引用格式: 邓军权, 贾伟尧, 陈颖冰, 等. 热活化延迟荧光器件中的发光磁效应. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2016, 46: 087011
Deng J Q, Jia W Y, Chen Y B, et al. The magnetic field effects of electroluminescence in thermally activated delayed fluorescence devices (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2016, 46: 087011, doi: 10.1360/SSPMA2016-00045

其发光峰位覆盖了从473 nm的天蓝光到577 nm的橙红光, 其中蓝光、绿光和红光器件外量子效率(EQE)分别达到了8%, 19.3%和11.2%^[13]. Lee等人^[14]将二唑唑与三嗪结合制备的蓝光TADF材料将 ΔE_{ST} 缩小至0.06 eV, 从而将蓝光器件的EQE提高到了12%. Gaj等人^[15]利用双极性mCPSOB作主体材料制备的蓝光TADF器件EQE高达26.5%. Wang等人^[16]以芳基胺作给体、噻吨酮作受体合成的红光TADF材料 ΔE_{ST} 仅为0.052 eV, EQE高达18.5%. Kim等人^[17]和Sun等人^[18]分别利用不同的混合型主体材料将绿光TADF材料4CzIPN的器件EQE优化到了28.6%和29.6%. 由此可见, 目前TADF器件的发光效率已达到与磷光OLED相当的水平, 极具市场竞争优势.

如今大量的TADF材料不断涌现, 材料和器件结构不断被人们合成优化, 其发光效率也不断攀升^[19]. 但是对于TADF材料和器件的研究还处于早期阶段, TADF理论也只提供了一个大体框架. 如何控制和有效利用TADF中的各种激发态是提高器件发光效率的重要途径. 显然, 要充分利用这些激发态就需要对其微观过程和机理进行研究. 磁效应(MFE)作为一种无接触和无损伤的探测方法, 可用来揭示OLED中的诸多微观过程^[20,21], 并对分析和检验多种理论模型的正确性具有重要的佐证作用^[22,23]. 目前, 对分子内TADF过程的磁效应研究还鲜有报道, 许多微观过程还需要进一步澄清, 如: 是否基于RISC的TADF器件就应该得到与系间窜越(ISC)相反的磁效应现象? 为此, 本文选取3种带隙不同的TADF材料4CzTPN-Ph, 2CzPN, PIC-TRZ2^[13,24]作为掺杂客体制备相应的OLED器件, 测量并分析这些TADF器件的电致发光磁效应(MEL). 实验发现, 尽管TADF器件具有RISC过程, 但它却表现出与不具有RISC过程的普通荧光器件相似的MEL线型, 然而其磁效应强度随电流的增加却变得更大(与普通荧光器件的结果相反). 我们采用磁场敏感的极化子对间的超精细作用和不同的单三态激子形成速率来解释了相关实验结果, 这揭示出TADF器件中电致发光的微观机制.

1 器件的制备与测量

本文首先制备了基于4CzTPN-Ph的热活化延迟荧光OLED器件, 器件结构为: ITO/PEDOT:PPS

(45 nm)/NPB(30 nm)/5 wt% 4CzTPN-Ph:CBP(40 nm)/TPBi(50 nm)/LiF(1 nm)/Al(120 nm)(器件1). 其中CBP为磷光主体材料, 具有较高的三线态能量, 可以束缚三线态激子; 4CzTPN-Ph作掺杂客体材料; PEDOT:PPS和NPB分别作空穴注入层和空穴传输层; TPBi作电子注入层兼电子传输层. 为了与TADF器件性质对比, 我们同时制备了不具备RISC过程的普通荧光器件: ITO/CuPc(15 nm)/NPB(40 nm)/Alq₃(60 nm)/LiF(1 nm)/Al(120 nm)(器件2), 以Alq₃发光的普通激子型荧光器件. 带有ITO阳极的玻璃衬底(从商业公司购买), 使用前依次用清洗液(Decon 90, 浓度4%, 水浴温度60°C), 去离子水反复超声; 然后用无水乙醇、丙酮进行脱水. 随后将PEDOT:PPS水溶液旋涂于衬底上, 再将衬底放入真空恒温箱120°C下烘烤10 min并退火, 最后传入真空腔室在高真空条件($\sim 10^{-5}$ Pa)下使用有机分子束外延的方法生长薄膜. 对各层的生长速率及厚度使用已校准的INFICON膜厚监测仪(XTM/2)进行原位监测. 器件的发光面积为2 mm $\times$ 2 mm.

器件的测试在高真空闭循环冷却系统(Janis: CCS-340S)里, 其温度在18–310 K之间可调, 并将其放入电磁铁(Lakeshore: EM647)之间, 样品表面平行于外磁场, 即样品的法线垂直于磁场. 该系统由计算机通过Labview软件对测量系统中的电磁铁(最大磁场为1 T)、霍尔探头、Keithley 2400万用表、硅光电探头及Keithley 2000万用表进行测控. 其中Keithley 2400为器件加载偏压, 同时可测量流过器件的电流. 器件的电致发光强度则由硅光电探测器测得并通过Keithley 2000读取. 磁场大小可由Lakeshore 421高斯计测出. 在整个测试过程中器件均处于恒压偏置状态.

2 实验结果与分析

2.1 4CzTPN-Ph分子结构及其发光表征

为实现足够小的单、三线态能量差, TADF材料的合成一般会将给体片段和受体片段接合成一个分子, 以形成分子内的电荷转移态, 从而形成高效率的TADF材料^[19]. 图1(a)为TADF材料4CzTPN-Ph的分子式. 4CzTPN-Ph是由唑唑基取代对苯二腈反应生成, 唑唑具有较强的给电子能力, 苯二腈具有较强的得电子能力^[13]. 利用基于密度泛函理论(DFT)的DMol 3分子

图 1 (网络版彩图)(a) 4CzTPN-Ph分子式; (b) LUMO和HOMO轨道; (c) 电致发光谱和光致发光谱; (d) 不同温度下的*I-V*曲线和发光强度随电流变化

Figure 1 (Color online) (a) Molecular formula of 4CzTPN-Ph; (b) LUMO and HOMO molecular orbital; (c) the EL spectra and PL spectra; (d) *I-V* and *B-I* curves of devices at various temperatures.

模拟软件^[25], 对4CzTPN-Ph分子进行了几何结构优化, 并计算了分子能级轨道如图1(b)所示, 其LUMO轨道主要分布在对苯二腈的苯环上, 而HOMO轨道主要分布在咔唑基上. 这使得HOMO和LUMO轨道电子云交叠较小, 形成激发态的单线态能级和三线态能级将会非常接近, 从而有利于RISC的发生. 图1(c)给出了器件1的电致发光(EL)谱及其器件中各材料的光致发光(PL)谱, 可以看出CBP, TPBi和NPB的发光峰位均位于400 nm左右的蓝光区, 而器件1的EL谱峰则位于588 nm处, 且仅有一个峰位, 这表明器件1中的峰位来自4CzTPN-Ph发光, 这与Adachi研究组^[13]利用PL测量的峰位(577 nm)接近. 图1(d)为器件1在不同温度下的*I-V*曲线, 由图可见在室温下的开启电压为6 V, 并且随着温度降低, 开启电压升高较大, 这与器件2相当, 而相比于分子间的激基复合物发光器件要高^[21,26]. 图1(d)中的插图不同温度下的发光强度随电流的变化, 随着温度降低, 4CzTPN-Ph的发光效率明显降低, 这与器

件2截然不同. 器件2的发光效率随温度变化不明显, 且在150–200 K时发光效率达到最大值. 而TADF器件发光效率随温度降低急剧下降, 这是由于TADF器件的延迟荧光主要靠三线态激子吸收环境热量转化为单线态激子发光. 温度高时, 三线态激子转化效率高, 温度低时不利于其转化, 从而导致器件发光效率受环境温度影响较大.

2.2 室温下不同偏压的电致发光磁效应

图2(a), (b)分别为室温下, 注入不同电流时器件1和器件2的电致发光随外加磁场的变化关系. 电致发光磁效应的定义为: $MEL = \Delta EL / EL = [EL(B) - EL(0)] / EL(0) \times 100\%$, 其中 $EL(B)$ 和 $EL(0)$ 分别是有、无磁场时器件的电致发光强度. 从整体上看, 两个器件的MEL表现出相似的线型, 即都是在低场(<50 mT)快速上升, 随后在高场(>50 mT)缓慢上升, 并逐渐趋于饱和. 按照TADF材料的设计机理, 其发光效

图2 (网络版彩图)(a)室温下TADF器件的MEL; (b) 普通荧光器件的MEL; (c), (d) 它们分别对应的微观机理图
Figure 2 (Color online) (a) The MELs in TADF device; (b) The MELs in ordinary device and the responding mechanisms (c) and (d).

率比普通荧光器件高的原因是三线态激子可以吸收环境热量, 通过RISC转化为单线态激子发出延迟荧光, 在理论上可实现100%的IQE^[8]. 而如果是RISC, 那么我们应该得到与ISC相反的磁效应现象, 即得到负的MEL^[27], 然而我们却得到了正的MEL. 对于普通荧光OLED, 空穴和电子分别由正、负电极注入, 在有机材料中传输, 并在长程的库仑吸引作用下靠近, 逐渐形成电子-空穴对(e-h Pair)激发态. 随着电子和空穴距离的缩短先形成极化子对(Polaron-Pair, PP), 进一步靠近形成激子, 最后以辐射或非辐射退激发, 其机理如图2(d)所示. 我们用 k_1 , q_s 分别表示单线态极化子对(PP^1)的形成与解离, 用 k_2 , q_t 分别表示三线态极化子对(PP^3)的形成与解离. 由于形成极化子对的电子-空穴距离相对较远, 其自旋交换作用较弱, 单线态与三线态能级差几乎为零, 很容易在超精细(HFI)与Zeeman分裂的作用下发生自旋混合, 从而达到一个单线态与三线态之间的平衡状态^[28]. 当加入外磁场, 磁场强度相当或略大于内部磁相互作用时, 外磁场能增强三线态能级的分裂, 抑制 PP^1 向 PP^3 的转化, 即抑制了ISC过程, 从而增加了单线态极化子的数量, 进而引起单线态激子(S_1)

数量增加, MEL便呈现出快速上升趋势. 当外加磁场继续增大, 磁场对ISC过程的抑制作用达到饱和, 所以MEL便出现趋于饱和趋势. 对于TADF材料的MEL机制与普通激子型荧光器件大体一致, 如图2(c)所示. 不同的是, 在TADF材料中, 由于激子的单线态与三线态能级也非常接近, 致使三线态激子(T_1)可以被热活化而转化为单线态激子发光. 激子中的电子-空穴距离相比于极化子对中的电子-空穴距离更接近, 从而使得激子中的电子-空穴对自旋交换作用非常强, 因此本文所采用的最大为0.5 T的外加磁场难以影响激子中的RISC过程, 否则应该产生相反变化趋势的MEL(即, -MEL, 也就是随外加磁场应先快速降低然后逐渐趋于饱和). 但是, 因为RISC过程会产生更强的发光(使得MEL的分母变大), 这会导致TADF器件的MEL幅值相对于不具有RISC过程的普通荧光器件的更小. 所以我们在具有RISC过程的TADF材料中观测到了与不具有RISC过程的普通荧光器件相似的MEL线型, 而其相同电流下的MEL幅值却更小. 所以外加磁场几乎不能影响激子间的ISC和RISC过程, 这在时间分辨的磁效应中也得到了证实^[29].

尽管TADF器件的MEL线型与普通荧光器件相似, 但其MEL随电流的幅度变化却是与其相反的. 普通荧光器件的MEL随电流的增大而减小, 而TADF器件的MEL随电流的增大而增大, 即磁效应随电流增大而增强. 三线态极化子对转化为三线态激子的速率 k_t 与单线态极化子对转化为单线态激子的速率 k_s 的比值 k 是影响器件MEL大小的一个重要参数, 当 k 值越大, 对应的MEL幅值将越大^[30]. 对于普通荧光器件, 随着注入电流的增大, 激发态数量会随之增加, 而三线态激子的寿命($\sim 10^{-5}$ s)远比单线态激子寿命长($\sim 10^{-9}$ s), 三线态激子又不能快速退激发光, 只能解离或以非辐射形式耗散^[28]. 这导致三线态激子数量累积, 从而抑制 k_t , k 相对于 k_s 变小, k 值减小, 所以MEL变小. 而对于TADF器件, 随着注入电流的增大, 尽管三线态激子浓度增大, 但三线态激子可以通过RISC转化为单线态激子, 致使 k_t 相对于 k_s 增大, k 值增大, 所以MEL的幅值随电流的增大而变大.

2.3 低温下不同偏压的电致发光磁效应

在低温下, 我们同样观测到了TADF器件与普通荧光器件相似的MEL线型. 图3(a), (b)分别为20 K时器件1和器件2注入不同电流时的MEL, 它们均表现出在低场快速上升, 并在高场快速下降. 这是由于低温下, 三线态激子寿命延长, 其浓度增大, 此时两个三线态激子通过相互作用, 湮灭产生一个额外的单线态激子再以辐射退激的形式发出延迟荧光, 即TTA过程, 而外加磁场将抑制这个过程^[31]. 当电流增大, 三线态激子数量增多, 所以TTA会更强. TTA过程是双分子过程,

两个三线态激子可通过自旋交换作用或自旋-轨道耦合诱导的自旋翻转转化为一个单线态激子, 且在能量上必须满足 $2T_1 > S_1$ ^[32]. 此时环境温度低, 对于TADF材料中的三线态激子要靠吸收环境热量才能通过RISC转化为单线态激子的通道受阻, 三线态激子数量也会增多, 所以表现出了与普通荧光材料几乎一致的MEL线型. 尽管外加磁场不能影响单线态激子与三线态激子之间相互转化这样的单分子过程, 却可以影响TTA这样的双分子过程^[33].

2.4 其他TADF材料电致发光的磁场效应

为了验证之前的推论, 我们进一步以2CzPN和PIC-TRZ2作为客体材料制备TADF有机发光器件, 并测量了它们的MEL, 如图4所示. 其器件结构分别为ITO/PEDOT:PPS(35 nm)/NPB(30 nm)/5 wt% 2CzPN:CBP(40 nm)/TPBi(50 nm)/LiF(1 nm)/Al(120 nm)和ITO/PEDOT:PPS(35 nm)/NPB(30 nm)/mcp(10 nm)/6 wt% PIC-TRZ2:mcp(30 nm)/DEOPO(60 nm)/LiF(1 nm)/Al(120 nm). 可以看出, 它们的MEL依然表现出与普通荧光材料相似的线型, 这表明外加磁场确实只影响到极化子对间的超精细相互作用, 对于激子间的ISC与RISC并没有影响; 并且, 随着注入电流增大, 其磁效应依然随之增强. PIC-TRZ2的 ΔE_{ST} 接近于零(~ 0.02 eV), 比4CzTPN-Ph与2CzPN的 ΔE_{ST} (0.1–0.5 eV)要小很多, 其外量子效率达15%^[25], 在相同电流密度下, PIC-TRZ2的发光强度以及对应的MEL幅值均比4CzTPN-Ph和2CzPN大. 这是因为较小的 ΔE_{ST} 使得PIC-TRZ2的RISC过程效率更高, 这将促进三线态极化子对向三线态激

图3 (网络版彩图)TADF器件(a)和普通荧光器件(b)在低温时不同电流的MEL

Figure 3 (Color online) The MEL in TADF device (a) and ordinary device (b) under various currents at low temperature.

图4 (网络版彩图)室温下2CzPN(a)和PIC-TRZ2(b)器件对应不同电流时的MEL

Figure 4 (Color online) The room-temperature MEL for 2CzPN (a) and PIC-TRZ2 (b) at various current intensities.

子的转化,使 k_t 相对于 k_s 更大,所以PIC-TRZ2的MEL幅值随电流增加而变得更大。

3 结论

为揭示具有RISC过程的TADF器件中电致发光的微观过程与机理,本文选取4CzTPN-Ph, 2CzPN, PIC-TRZ2三种高效的TADF材料作为掺杂客体制备相应的OLED器件。实验发现,这几种TADF器件的MEL在室温下表现出与不具有RISC过程的普通激子型荧光器件相似的线型,即都是在低场(<50 mT)快速上升,随后在高场(>50 mT)缓慢上升,并逐渐趋于饱和。这主要是

由于外加磁场只能影响极化子对间的超精细相互作用,而并不能影响单线态和三线态激子的ISC与RISC。但是,TADF器件的磁效应会随着注入电流的增大而变强,这与普通荧光器件的结果截然相反。三线态极化子对转化为三线态激子的速率 k_t 与单线态极化子对转化为单线态激子的速率 k_s 是影响这一过程的重要参数。对于TADF器件,随着电流增大,尽管三线态激子浓度增大,但三线态激子可以通过RISC过程转化为单线态激子,致使 k_t 相对于 k_s 增大,所以MEL随注入电流增大而增强。而普通荧光器件缺乏RISC通道,三线态激子的增加会抑制 k_t ,致使MEL随电流增大而减弱。

参考文献

- Burroughes J, Bradley D, Brown A, et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 1990, 347: 539–541
- Reineke S, Thomschke M, Lüssem B, et al. White organic light-emitting diodes: Status and perspective. *Rev Mod Phys*, 2013, 85: 1245–1293
- Segal M, Baldo M A, Holmes R J, et al. Excitonic singlet-triplet ratios in molecular and polymeric organic materials. *Phys Rev B*, 2003, 68: 075211
- Ma Y G, Zhang H Y, Shen J C, et al. Electroluminescence from triplet metal-ligand charge-transfer excited state of transition metal complexes. *Synth Met*, 1998, 94: 245–248
- Baldo M A, O'Brien D F, You Y, et al. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature*, 1998, 395: 151–154
- Baldo M A, Thompson M E, Förrest S R. High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer. *Nature*, 2000, 403: 750–753
- Endo A, Ogawara M, Takahashi A, et al. Thermally activated delayed fluorescence from Sn^{4+} -Porphyrin complexes and their application to organic light emitting diodes—a novel mechanism for electroluminescence. *Adv Mater*, 2009, 21: 4802–4806
- Tanaka H, Shizu K, Miyazaki H, et al. Efficient green thermally activated delayed fluorescence (TADF) from a phenoxazine triphenyltriazine (Pxx-TRz) derivative. *Chem Commu*, 2012, 48: 11392–11394
- Li J, Nakagawa T, MacDonald J, et al. Highly efficient organic light-emitting diode based on a hidden thermally activated delayed fluorescence channel in a heptazine derivative. *Adv Mater*, 2013, 25: 3319–3323

- 10 Wu S, Aonuma M, Zhang Q, et al. High-efficiency deep-blue organic light-emitting diodes based on a thermally activated delayed fluorescence emitter. *J Mater Chem C*, 2013, 2: 421–424
- 11 Lee S Y, Yasuda T, Yang Y S, et al. Luminous butterflies: Efficient exciton harvesting by benzophenone derivatives for full-color delayed fluorescence oleds. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 126: 6520–6524
- 12 Im Y, Lee J Y. Above 20% external quantum efficiency in thermally activated delayed fluorescence device using furodipyridine-type host materials. *Chem Mater*, 2014, 26: 1413–1419
- 13 Uoyama H, Goushi K, Shizu K, et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, 2012, 492: 234–240
- 14 Lee S Y, Yasuda T, Nomura H, et al. High-efficiency organic light-emitting diodes utilizing thermally activated delayed fluorescence from triazine-based donor-acceptor hybrid molecules. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 093306
- 15 Gaj M P, Hernandez C F, Zhang Y, et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from thermally activated delayed fluorescence using a sulfone-carbazole host material. *Org Electron*, 2015, 16: 109–112
- 16 Wang H, Xie L, Peng Q, et al. Novel thermally activated delayed fluorescence materials-thioxanthone derivatives and their applications for highly efficient OLEDs. *Adv Mater*, 2014, 26: 5198–5204
- 17 Kim B S, Lee J Y. Engineering of mixed host for high external quantum efficiency above 25% in green thermally activated delayed fluorescence device. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 3970–3977
- 18 Sun J W, Lee J H, Moon C K, et al. A fluorescent organic light-emitting diode with 30% external quantum efficiency. *Adv Mater*, 2014, 26: 5684–5688
- 19 Li C S, Ren Z J, Yan S K. Thermally activated delayed fluorescence materials in OLEDs devices: Design, synthesis and applications (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 2989–3004 [李晨森, 任忠杰, 闫寿科, 等. 热活性延迟荧光材料的设计合成及其在有机发光二极管上的应用. *科学通报*, 2015, 60: 2989–3004]
- 20 Qin W, Yin S, Gao K, et al. Investigation on organic magnetoconductance based on polaron-bipolaron transition. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 233304
- 21 Xiang J, Ling Y Z, Chen Y B, et al. The influence of device structure on magneto-electroluminescence in exciplex-based devices (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2015, 45: 047002 [向杰, 令勇洲, 陈颖冰, 等. 器件结构对激基复合物发光磁效应的影响. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2015, 45: 047002]
- 22 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
- 23 Yuan D, Chen P, Zhang Q M, et al. The spin mixing process between singlet and triplet in polymer light-emitting devices consisting of exciton and charge-transfer states (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 3125–3132 [袁德, 陈平, 张巧明, 等. 激子态和电荷转移态共存的聚合物发光器件中单重态与三重态之间的自旋混合过程. *科学通报*, 2015, 60: 3125–3132]
- 24 Sato K, Shizu K, Yoshimura K, et al. Organic luminescent molecule with energetically equivalent singlet and triplet excited states for organic light-emitting diodes. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 247401
- 25 Delley B. From molecules to solids with the DMol 3 approach. *J Chem Phys*, 2000, 113: 7756–7764
- 26 Park Y, Kim K, Kim J. Efficient triplet harvesting by fluorescent molecules through exciplexes for high efficiency organic light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 153306
- 27 Chen P, Xiong Z H, Peng Q M, et al. Magneto-electroluminescence as a tool to discern the origin of delayed fluorescence: Reverse intersystem crossing or triplet-triplet annihilation? *Adv Opt Mater*, 2014: 142–148
- 28 Hu B, Yan L, Shao M. Magnetic-field effects in organic semiconducting materials and devices. *Adv Mater*, 2009, 21: 1500–1516
- 29 Hontz E, Chang W, Congreve D N, et al. The role of electron-hole separation in thermally activated delayed fluorescence in donor-acceptor blends. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 25591–25597
- 30 Crooker S A, Liu F, Kelley M R, et al. Spectrally resolved hyperfine interactions between polaron and nuclear spins in organic light emitting diodes: Magneto-electroluminescence studies. *Appl Phys Lett*, 2014, 105: 153304
- 31 Lei Y L, Song Q L, Chen P, et al. Large contribution of triplet excitons to electro-fluorescence in small molecular organic light-emitting diodes. *Org Electron*, 2011, 12: 1512–1517
- 32 Kondakov D, Pawlik T, Hatwar T, et al. Triplet annihilation exceeding spin statistical limit in highly efficient fluorescent organic light-emitting diodes. *J Appl Phys*, 2009, 106: 124510
- 33 Xiang J, Chen Y B, Jia W Y, et al. Realization of triplet-triplet annihilation in planar heterojunction exciplex-based organic light-emitting diodes. *Org Electron*, 2016, 28: 94–99

The magnetic field effects of electroluminescence in thermally activated delayed fluorescence devices

DENG JunQuan, JIA WeiYao, CHEN YingBing, CHEN LiXiang,
XIANG Jie & XIONG ZuHong*

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

In device with the activation of delayed fluorescence (TADF), triplet excitons can be activated by the environment and then converted into singlet excitons through reverse intersystem crossing (RISC), leading to delayed fluorescence and internal quantum efficiency of 100%. To further reveal the underlying mechanism of electroluminescence based on TADF devices, this paper selected three types of high efficient TADF materials, 4CzTPN-Ph, 2CzPN, and PIC-TRZ2 to fabricate organic light emitting devices. Our results show that, although the TADF devices have RISC process, their magneto-electroluminescence (MEL) curves exhibited similar line-shapes with those in the ordinary devices. This is due mainly to the facts that magnetic field can only affect the intersystem crossing (ISC) and Reverse ISC of polaron pairs rather than exciton in the these devices. At the same time, we found that the magnitudes of magnetic field effects in TADF devices increase with increasing the injection current, which is contrary to those from ordinary exciton-based devices. The relative change between the triplet polaron to triplet exciton rate k_t and the singlet Polaron to singlet excitons rate k_s is used to interpret these abnormal experimental results.

thermally activated delayed fluorescence, electroluminescence, reverse inter-system crossing, magnetic field effects

PACS: 71.35.Ji, 71.35.Gg, 78.60.Fi, 83.60.Np

doi: [10.1360/SSPMA2016-00045](https://doi.org/10.1360/SSPMA2016-00045)