论文

利用有机磁电导分析 Rubrene 发光器件中三重态激子解离和电子散射过程

陈颖冰, 袁德, 向杰, 陈秋松, 贾伟尧, 张巧明, 熊祖洪*

西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715

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

收稿日期: 2015-08-05; 接受日期: 2015-10-16; 网络出版日期: 2015-12-11

国家自然科学基金(批准号: 11374242, 11404266)资助项目

摘要 为了研究红荧烯(5,6,11,12-tetraphenylnaphthacene, Rubrene)器件中三重态激子与电荷相互作用的微观过程, 制备了基于 Rubrene 的有机发光二极管, 并测量了室温下器件的磁电导(magneto-conductance, MC). 实验发现, 器件 MC 曲线的幅值非常小且表现出了奇特的变化: 即在 0~8 mT 的磁场范围内, MC 随磁场快速增大; 当磁场处于 8~100 mT 时, MC 则表现为下降; 但当磁场大于 100 mT 时, MC 则表现为缓慢增加. 分析发现, Rubrene 器件中除了超精细相互作用外, 还有空穴对三重态激子的解离作用和三重态激子对电子的散射作用的共存, 且它们都受单重态激子分裂(singlet fission)的影响. 利用 Lorentzian 和 non-Lorentzian 经验函数可以对 MC 进行较好拟合, 进一步证实了上述观点. 三重态激子解离和电子散射共存这一发现不仅有助于对 Rubrene 器件中电荷与激发态间相互作用机制的认识, 在优化器件性能方面也有一定的指导意义.

关键词 红荧烯分子, 磁电导, 三重态激子-电荷作用, 单重态激子分裂

1 引言

有机半导体材料 5,6,11,12-tetraphenylnaphthacene (Rubrene)因其突出的光电性质而受到广泛关注. 它的第一激发单重态激子的能量约等于两倍的第一激发三重态激子的能量($E_{S1} \approx 2E_{T1}$)^[1-3], 这一性质使得在 Rubrene 器件中可以发生单重态激子分裂过程(singlet fission, $S_1 + S_0 \rightarrow T_1 + T_1$, 简称为 STT 过程)^[4-6], 其所产生的三重态激子可以进一步解离成自由载流子, 从而使有机太阳能电池(organic solar cells, OSCs)

的外量子效率可以超过 100%^[7]. 另外, Rubrene 中也可以发生三重态激子淬灭(triplet-triplet annihilation, TTA)^[2], 它可以利用器件中的三重态激子使有机发光二极管(organic light emitting diodes, OLEDs)的内量子效率理论值从 25%增大到 62.5%^[8].

因此, 无论是提高 OSCs 的外量子效率还是提高 OLEDs 的发光效率, 对 Rubrene 器件中的三重态激子的利用都显得尤为重要. 但是, 在有机半导体器件中三重态激子常常会通过非辐射的方式损失掉, 其中最常见的是三重态激子-电荷淬灭(triplet-charge

引用格式: 陈颖冰, 袁德, 向杰, 等. 利用有机磁电导分析 Rubrene 发光器件中三重态激子解离和电子散射过程. 中国科学: 技术科学, 2016, 46: 61-67
Chen Y B, Yuan D, Xiang J, et al. Analysis of triplet dissociation and electron scattering in the Rubrene-based devices by utilizing magneto-conductance (in Chinese). Sci Sin Tech, 2016, 46: 61-67, doi: 10.1360/N092015-00247

annihilation, TQA)^[9~12]过程. 对一般器件而言, 由于受热声子的退激作用, 室温下三重态激子的寿命偏短, 浓度降低, 使得三重态激子的微观演化过程不易发生^[13,14]. 然而, 在 Rubrene 器件中, 快速的 STT 过程(反应时间约为 10^{-12} s^[15])导致室温下有 90% 的单重态激子会通过 STT 过程生成三重态激子^[5]; 并且三重态激子的寿命约为 100 ± 20 μ s^[3], 其通过 STT 过程的生成速率远大于淬灭速率. 这都将增大三重态激子的浓度, 使得三重态激子在室温下有可能与器件中的剩余电荷发生反应, 即 TQA 过程. 那么在 Rubrene 器件中 TQA 过程以何种方式进行? 这一疑问目前尚未得到满意解答. 此外, 为了最大限度提高器件中三重态激子的利用率, 也需要对 TQA 过程展开进一步的探究.

TQA 过程是器件中一种较复杂的微观动力学过程, 难以通过常规手段检测出来. 由于 TQA 是一个自旋相关的过程, 外加磁场可对其进行调控, 从而对器件的传导电流将会产生一定影响, 因此有机器件的磁电导效应(magneto-conductance, MC)可作为研究 TQA 过程的有效工具^[10,11,16~19]. 本文制备了基于 Rubrene 的发光器件, 其结构为 ITO/CuPc(Copper phthalocyanine)/NPB(N,N'-Di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine)/Rubrene/BCP(Bathocuproine)/LiF/Al. 其中 NPB 与 Rubrene 的最低未占据分子轨道(LUMO)能级差和 BCP 与 Rubrene 的最高占据分子轨道(HOMO)能级差可以分别对电子与空穴形成势垒, 造成界面处累积大量的净余电荷, 为三重态激子与电荷发生相互作用创造有利条件. 在不同偏压下测量了器件电流随外磁场的变化, 发现器件 MC 表现出了不同于常规器件的新特点, 即 MC 线型表现出三种变化趋势且幅值很小($\sim 0.1\%$), 对于该线型可以通过 1 个 Lorentzian 和 2 个 non-Lorentzian 经验公式拟合. 结果表明: 在 Rubrene 器件界面处发生了 TQA 作用并可直接影响器件传导电流, 该作用包括 2 种不同的动力学过程, 即空穴对三重态激子的解离和三重态激子对电子的散射. 其中, 解离作用促进三重态激子拆分, 因此有利于提高 OSCs 的外量子效率而不利于 OLEDs 的发光; 而散射过程降低载流子迁移率, 将影响 OSCs 的电荷输运与收集. 通过对 MC 产生原因的讨论, 不仅有利于澄清 Rubrene 发光器件中电荷与激发态间的相互作用微观机制, 同时也丰富了有机磁电导的理论内容, 对优化器件性能提供了可行性

的参考意见.

2 器件制备与测量

本实验分别采用有机功能材料 CuPc 作为空穴注入层、NPB 作为空穴传输层、BCP 作为电子传输层兼空穴阻挡层、Rubrene 作为器件发光层, 制备了结构为 ITO/CuPc(15 nm)/NPB(45 nm)/Rubrene(30 nm)/BCP(60 nm)/LiF(1 nm)/Al(120 nm)(器件 1)的有机发光二极管, 其中 ITO 作为器件的阳极, Al 作为器件的阴极. 同时, 还制备了器件 ITO/CuPc(15 nm)/NPB(45 nm)/Rubrene(30 nm)/tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq₃) (80 nm)/LiF(1 nm)/Al(120 nm)(器件 2, 其中 Alq₃ 作为电子传输层, 其空穴阻挡能力相对于 BCP 来说较弱)和常规型参考器件 ITO/CuPc(15 nm)/NPB(60 nm)/Alq₃(80 nm)/LiF(1 nm)/Al(120 nm)(器件 3)来做对比分析. 在有机功能层的生长之前, 先使用去离子水对 ITO 玻璃基片反复超声清洗, 然后采用乙醇、丙酮进行超声清洗与脱水后, 传入制样真空室内. 各有机层、LiF 和 Al 均采用分子束沉积方法制备, 器件的有效面积为 2 mm $\times$ 2 mm, 制备过程中真空度优于 $\sim 10^{-5}$ Pa, 生长速率及膜厚采用 INFICON 公司的膜厚监测仪(XTM/2)进行原位监测.

器件制备好后, 立即从制样真空室内取出并快速固定到高真空闭循环冷却系统(CCS-350S, Janis, 美国)的冷头上, 将器件置于电磁铁(EM 647, Lakeshore, 美国)的磁极之间, 样品法线方向与外加磁场方向垂直, 磁场的最大强度为 1 T. 整个测量过程由一套计算机软件(LabView)驱动的电磁铁(EM 647, Lakeshore, 美国)、Lakeshore 421 高斯计、Keithley 2400 电源和 Keithley 2000 万用表组成的测量系统完成. 该系统的磁场大小由霍尔探头通过 Lakeshore 421 高斯计测量. Keithley 2400 电源为器件提供偏压并测量器件的电流, 器件的发光通过 Si 光电二极管把光信号转换成电信号输入 Keithley 2000 万用表, 之后由电脑软件采集相对发光强度.

3 结果与讨论

图 1(a)给出了室温下器件 1, 2 和 3 的归一化电致发光(EL)光谱图. 如图所示, 器件 1 的光谱有 2 个峰位, 分别位于 563 和 600 nm, 这与文献中所报道的

Rubrene 发光峰位一致^[20]; 器件 2 的光谱除了有 Rubrene 的 2 个峰位外, 还有 1 个峰位与参考器件 3 的接近, 即 Alq₃ 的发光峰位于 523 nm^[21]. 图 1(b) 给出了 3 个器件在室温下注入电流为 100 μ A 时的磁电导曲线. 有机磁电导定义为 $MC = [I(B) - I(0)] / I(0) \times 100\%$, 其中 $I(B)$, $I(0)$ 表示器件在有、无外加磁场时器件的电流大小. 从图 1(b) 中可以看出, 三个器件的 MC 表现不同. (1) 对于常规型参考器件 3, 其 EL 完全来自纯 Alq₃ 的发光, 得到的 MC 的幅值最大; 该 MC 线型表现为在低磁场范围内 ($B < 40$ mT) 迅速上升, 之后随磁场进一步增加该上升趋势变缓并逐渐趋于饱和, 这是由于极化子对间的系间窜越 (inter-system crossing, ISC) 过程在低磁场受到抑制而随磁场增加抑制作用出现饱和所致^[22]. (2) 对于 EL 来自纯 Rubrene 发光的器件 1, 其 MC 表现出两大特点: 一是幅度很小 ($\sim 0.1\%$), 二是表现出了丰富的变化趋势, 即有低磁场 ($0 < B < 8$ mT)、中等磁场 ($8 < B < 100$ mT) 和高磁场 ($B > 100$ mT) 三部分结构; 其中低磁场范围的 MC 与参考器件 3 在低磁场下的表现一致, 即极化子对间的 ISC 作用受到磁场抑制的结果. (3) 同样, 器件 2 的低磁场下 MC 也是由 ISC 过程引起的, 但由于器件 2 的 EL 来自于 Rubrene 与 Alq₃ 的混合发光, ISC 过程除了来源 Rubrene 外还包含 Alq₃ 的贡献, 因此其磁场抑制的 ISC 过程对应的 MC 线型幅度介于器件 1 和 3 的 MC 之间. 需要注意的是, 具有 STT 过程的器件 1 的 MC 幅度值相对于参考器件 3 的降低了 1 个量级以上, 这是由于相对于 ISC 过程的反应时间 ($10^{-8} \sim 10^{-3}$ s), Rubrene 器件的 STT 过程 ($\sim 10^{-12}$ s) 要快得多, 所以当 STT 过程发生时器件的 ISC 过程将受到严重抑制^[15],

致使磁场调制的 ISC 过程几乎表现不出来, 从而造成了器件 1 中 MC 的幅度远小于参考器件 3 的 MC 幅度值.

对比发现, 器件 1 在中等磁场和高磁场范围的 MC 与参考器件 3 的表现完全不同, 受磁场抑制的 ISC 过程不再适用, 应当考虑是否有其他的物理过程影响了线型的变化. 从 Rubrene 分子的特性和器件能级结构分析, 其可能的物理机制有 STT 过程和 TQA 过程. 对于 STT 过程: (1) 器件 1 与器件 2 中同样有 STT 过程参与, 但它们的 MC 线型在中等磁场范围内的表现却不一样, 由此得出器件 1 的 MC 快速下降部分不是由 STT 过程所致. (2) 从文献的报道可知^[2], Rubrene 器件中磁场抑制 ISC 过程引起的磁致发光 (magneto-electroluminescence, MEL), 其幅值比 STT 过程导致的 MEL 要小约 2 个量级, 即器件中的 ISC 过程比 STT 过程要弱得多, 甚至可以忽略; 另一方面, 从 MC 曲线可以看出, 器件 1 中 MC 的三部分在幅值上是可比拟的, 器件 2 中 MC 的低磁场幅值变化甚至大于其高磁场部分, 如果器件 1 和 2 中 MC 的高磁场部分是由 STT 过程所引起, 那就会得出在器件 1 和 2 中发生 ISC 过程与 STT 过程的强弱差不多, 这与从 MEL 中得出的结论 (即 ISC 过程比 STT 过程弱) 相悖. 因此, STT 过程并不能解释 Rubrene 器件中 MC 的中等磁场和高磁场部分.

这里, 我们通过器件的能级结构以及 Rubrene 分子的特性来分析器件 1 和 2 的 MC. 图 2(a) 呈现的是 Rubrene 器件 1 (BCP 作为电子传输层) 和器件 2 (Alq₃ 作为电子传输层) 的能级图. 由图可知, 由于 NPB 分子的 LUMO 能级 (~ 2.3 eV) 与 Rubrene 分子的 LUMO

图 1 (网络版彩图) 室温下, 器件 1, 2 和 3 的归一化 EL 光谱图(a)以及同一注入电流 (100 μ A) 下的 MC 曲线(b) (插图为器件 1 的低磁场 MC 的放大)

图2 (网络版彩图) Rubrene 器件的器件结构以及电子和空穴输运过程(a)和 TQA 作用的两种通道(b)和(c)

能级(~3.2 eV)之间有较大能级差, 约有 0.9 eV 的势垒, 电子很难隧穿这个势垒, 导致大量的电子在 NPB/Rubrene 界面处靠 Rubrene 一侧形成堆积. 同样, 器件 1 中 BCP 分子的 HOMO 能级(~6.5 eV)与 Rubrene 分子的 HOMO 能级(~5.4 eV)间也存在较高的势垒(有 ~1.1 eV), 使得在 Rubrene/BCP 界面处形成大量的空穴堆积. 而在器件 2 中, 尽管在 NPB/Rubrene 界面处也有大量的电子堆积, 但因 Alq₃ 与 Rubrene 的 HOMO 能级差(~0.3 eV)较小, 在 Alq₃/Rubrene 界面处不易形成空穴堆积, 这从其 EL 谱(图 1(a)的曲线 2)中得到证实. 这种能级上的差异将会引起两种器件的 MC 有较大不同. 另一方面, 室温下的 Rubrene 器件中激子演化以 STT 过程为主导, 即一个单重态激子通过 STT 过程分裂成 2 个三重态激子, 这将导致发光区有大量的三重态激子. Rubrene 分子上的三重态激子的扩散长度(约 2~8 μm)^[24,25]比器件中 Rubrene 薄膜的厚度(30 nm)大得多, 因此发光区形成的三重态激子很容易扩散到界面处(即 NPB/Rubrene 和 Rubrene/BCP), 为三重态激子与界面处的电荷发生 TQA 过程创造了有利条件, 我们认为 TQA 过程可以对 MC 进行解释.

根据 TQA 模型, 三重态激子(T 激子)在扩散过程中将与自由电荷(Q)碰撞形成一个短暂的结合态(T...Q). 结合态的演化将会产生两种结果: 一是自由电荷使 T 激子解离, 形成二次载流子, 增大流过器件的电流(即解离过程); 二是 T 激子对自由电荷造成散射, 降低了自由电荷的迁移率, 导致器件传导电流减小(即散射过程). 外加磁场可以降低 TQA 的反应速率^[26], 从而改变器件的传导电流, 产生磁电导效应. 对于 TQA 解离过程, 外磁场将抑制二次载流子的产生, 器件表现出负的 MC^[10]; 对于 TQA 散射过程, 外磁场减弱自由电荷受到的散射作用, 迁移率变大, 器件电流增加, 产生正的 MC^[17,18]. 结合对器件 1 和 2

中电荷堆积的讨论结果, 并对比两种器件在中等磁场和高磁场部分的 MC 线型(图 1(b)中曲线 1 和曲线 2), 得出: 器件 1 中 MC 曲线在中等磁场的即快速下降是由于空穴对 T 激子的解离所引起, 而其 MC 曲线的高磁场的上升则是 T 激子对电子的散射作用所引起, 反应过程如图 2(b)所示. 另外, 对于中等磁场和高磁场范围的 MC 幅值, 与低磁场相关的 ISC 过程类似, TQA 过程的反应时间也是纳秒量级^[27], 相对于 STT 过程来说很慢, 当外加磁场作用时, STT 过程对磁场的响应比 TQA 过程要快得多, 所以得到的 MC 幅值也只有 0.1% 左右.

根据上述分析, 如果增大注入器件的电流, 注入到发光区的电子和空穴将增多, 发光区的三重态激子与自由电荷的浓度都增加, 这更加有利于 TQA 过程的发生. 外加磁场作用下, TQA 过程受到抑制更明显. 一方面三重态激子解离生成的二次载流子减少得更多, 其表现为中磁场部分的 MC 下降更明显; 另一方面, 外加磁场对散射过程抑制作用更强, 电子的迁移率增大得更多, 器件的电流更大, 高磁场的 MC 随电流增大而上升幅度更大. 为了进一步证实这一观点, 我们测量了器件 1 在不同电流下的 MC 曲线. 从图 3 可知, 器件 1 的 MC 线型很大程度受到器件电流的调控. (1) 在低磁场范围内, MC 的上升幅值随注入电流的增加而减小, 即 ISC 过程随着电流的增加逐渐减弱, 这与文献报道一致^[22]; (2) 在中等磁场范围内, MC 随注入电流的增加其下降幅度增大; (3) 在高磁场范围内, 随着注入电流的增加, MC 曲线由平缓变为逐渐上升, 并且升速逐渐增大. 实验结果正好与理论分析一致, 器件 1 的 MC 线型的确是由 ISC 过程、空穴对 T 激子的解离作用和 T 激子对电子的散射作用共同导致的.

另外, 我们利用

$$MC = a_1 \times \frac{B^2}{(|B|^2 + B_1^2)} - a_2 \times \frac{B^2}{(|B| + B_2)^2} + a_3 \times \frac{B^2}{(|B| + B_3)^2} \quad [16]$$

对实验结果进行了拟合, 拟合结果如图 3 中实线所示. 拟合公式的第一项是 Lorentzian 经验公式, 用来拟合 ISC 过程导致的 MC, 后两项都是 non-Lorentzian 经验公式, 用来拟合解离(dissociation)与散射(scattering)两个过程对应的 MC, 3 个公式的特征曲线如图 4(a)所示. a_1 , a_2 和 a_3 为拟合系数, 反应了 3 个过程的相对强度, 而 B_1 , B_2 , B_3 分别是 3 个过程的特征场大小, 拟

图 3 (网络版彩图)室温下器件 1 在不同注入电流下的 MC 曲线及拟合结果
(a) ± 500 mT; (b) ± 100 mT. 空心图形为实验结果, 实线为拟合曲线

图 4 (网络版彩图) MC 中三个过程对应的特征曲线(a)以及三种过程对应的拟合系数随电流的变化关系(b)
diss., 解离; scat., 散射

合得出 $B_1=3$ mT, $B_2=30$ mT, $B_3=180$ mT, 这表明三重态激子与电子、空穴之间的作用是两个不一样的过程, 其作用的有效场大小存在明显差异. 图 4(b)是各 MC 曲线拟合时 ISC、解离以及散射过程对应的拟合系数随注入电流的变化关系, ISC 过程随着电流的增加逐渐减弱, 解离与散射两个过程的强度都随着电流的增加而增强, 与前述分析相符.

4 结论

本文制备了基于 Rubrene 的发光器件, 并对其磁电导效应进行了探究, 研究结果表明: 器件的 MC 线

型出现了明显的三部分, 这三部分是由不同的机制所引起, 即 ISC 过程和 TQA 过程. 其中 TQA 过程有两种不同的作用途径, 通过分析器件能级结构发现三重态激子与电子和空穴间存在不同的作用机制, 即空穴对三重态激子进行解离, 电子被三重态激子散射. 同时 Rubrene 器件的 ISC 过程与 TQA 过程与 STT 过程相比都比较慢, 导致器件 MC 的幅值很小. 本工作不仅丰富了有机半导体材料的磁电导实验现象, 理论解释更有助于拓展 TQA 过程的科学认知, 对完善半导体器件内部激发态间的作用机制和优化器件性能有着重要参考价值.

参考文献

- 1 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
- 2 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
- 3 Ryasnyanskiy A, Biaggio I. Triplet exciton dynamics in rubrene single crystals. *Phys Rev B*, 2011, 84: 193203
- 4 Li J, Chen Z, Lei Y, et al. Competition between singlet exciton fission, radiation, and dissociation measured in rubrene-doped amorphous films. *Synthetic Met*, 2015, 207: 13–17
- 5 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
- 6 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, 4: 396–402
- 7 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
- 8 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
- 9 Thompson N J, Hontz E, Congreve D N, et al. Nanostructured singlet fission photovoltaics subject to triplet-charge annihilation. *Adv Mater*, 2014, 26: 1366–1371
- 10 Hu B, Wu Y. Tuning magnetoresistance between positive and negative values in organic semiconductors. *Nat Mater*, 2007, 6: 985–991
- 11 Shao M, Yan L, Li M, et al. Triplet-charge annihilation versus triplet-triplet annihilation in organic semiconductors. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 1330–1336
- 12 Jia W, Zhang Q, Chen L, et al. Spin-orbital coupling induced high-field decay of magneto-electroluminescence in pristine Alq₃-based organic light-emitting diodes. *Org Electron*, 2015, 22: 210–215
- 13 Mermer Ö, Veeraraghavan G, Francis T, et al. Large magnetoresistance in nonmagnetic π -conjugated semiconductor thin film devices. *Phys Rev B*, 2005, 72: 205202
- 14 Street R, Salleo A, Chabinc M. Bipolaron mechanism for bias-stress effects in polymer transistors. *Phys Rev B*, 2003, 68: 085316
- 15 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
- 16 Tsai K W, Lee T H, Wu J H, et al. Antagonistic responses between magnetoconductance and magnetoelectroluminescence in polymer light-emitting diodes. *Org Electron*, 2013, 14: 1376–1382
- 17 Desai P, Shakya P, Kreouzis T, et al. Magnetoresistance and efficiency measurements of Alq₃-based OLEDs. *Phys Rev B*, 2007, 75: 094423
- 18 Desai P, Shakya P, Kreouzis T, et al. The role of magnetic fields on the transport and efficiency of aluminum tris(8-hydroxyquinoline) based organic light emitting diodes. *J Appl Phys*, 2007, 102: 073710
- 19 Zhang Y, Zhang Q, Lei Y, et al. Magnetoconductance response due to the triplet exciton-charge interaction in organic light-emitting diodes. *Org Electron*, 2013, 14: 2505–2509
- 20 刘亚莉, 雷衍连, 焦威, 等. 不同温度下单重态激子裂变对 rubrene 有机电致发光磁效应的影响. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2013, 1: 54–60
- 21 O'brien D, Baldo M, Thompson M, et al. Improved energy transfer in electrophosphorescent devices. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 442–444
- 22 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
- 23 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. *Synthetic Met*, 2014, 198: 6–9
- 24 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
- 25 Irkhin P, Biaggio I. Direct imaging of anisotropic exciton diffusion and triplet diffusion length in rubrene single crystals. *Phys Rev Lett*, 2011, 107: 017402
- 26 Doubleday Jr C, Turro N J, Wang J F. Dynamics of flexible triplet biradicals. *Accounts Chem Res*, 1989, 22: 199–205
- 27 Howard I A, Hodgkiss J M, Zhang X, et al. Charge recombination and exciton annihilation reactions in conjugated polymer blends. *J Am Chem Soc*, 2009, 132: 328–335

Analysis of triplet dissociation and electron scattering in the Rubrene-based devices by utilizing magneto-conductance

CHEN YingBing, YUAN De, XIANG Jie, CHEN QiuSong, JIA WeiYao, ZHANG QiaoMing & XIONG ZuHong

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

The organic light-emitting diodes (OLEDs) based on 5,6,11,12-tetraphenylnaphthacene (Rubrene) have been fabricated to investigate the microscopic evolution of triplet-charge interaction in this work. The magneto-conductance (MC) of the devices has been measured at room temperature. The MC curves possess a very small magnitude and peculiar line-shape compared to those from the reference samples. Specifically, the MC magnitude is around 0.1%, and the MCs sharply increase in low field (≤ 8 mT) and reach a maximum, then decrease in medium field ($8 \leq B \leq 100$ mT) and reach a minimum, and then rise slowly while the field strength is larger than 100 mT. By fitting the MC curves with the combination of one Lorentzian and two non-Lorentzian empirical equations, three mechanisms which are all influenced by singlet fission are proposed. They are hyperfine interaction, the dissociation process of the triplet excitons with holes, the scattering process of electron by the triplet excitons. This study is helpful for understanding the microscopic process of the interaction between triplet excitons and charges and improving the performance of organic optoelectronic devices.

Rubrene, magneto-conductance, triplet-charge annihilation, singlet fission

doi: 10.1360/N092015-00247