利用有机磁效应探究基于 DCJTB 电荷转移态发光器件的微观机制

许静, 汤仙童, 邓金秋, 潘睿亨, 屈芬兰, 赵茜, 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

2018-11-09 收稿, 2018-12-13 修回, 2018-12-14 接受, 2019-01-25 网络版发表

国家自然科学基金(11874305)资助项目

摘要 能量转移(energy transfer, ET)和直接电荷捕获(direct charge trapping, DCT)是掺杂型有机发光二极管(organic light-emitting diode, OLED)中两种相互竞争的微观过程. 最近研究表明, 磁电致发光(magneto-electroluminescence, MEL)可作为探测OLED中微观机制的有效手段. 本文以电荷转移(charge transfer, CT)态材料4-(二氰基亚甲基)-2-叔丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久罗尼定基-4-乙基)-4H-吡喃(4-(dicyanomethylene)-2-tert-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidin-4-yl-vinyl)-4H-pyran, DCJTB)为客体, 以具有不同三重态激子能量的三(8-羟基喹啉)铝(tris-8-hydroxyquinoline aluminum, Alq₃)、4,4'-二(9-咔唑)联苯(4,4'-bis(*N*-carbazolyl)-1,1'-biphenyl, CBP)和2,4,6-三[3-(二苯基磷氧基)苯基]-1,3,5-三唑(2,4,6-tris[3-(diphenylphosphinyl)phenyl]-1,3,5-triazine, PO-T2T)为主体制备了3种OLED, 并测量了它们的MEL. 实验发现器件的MEL都由低场($|B| < 5$ mT)和高场($5 \text{ mT} \leq |B| < 300$ mT)两部分组成, 其高场部分均表现为由三重态激子-电荷反应和三重态激子对湮灭导致的随磁场正相关或负相关的MEL. 但它们的低场变化则完全不同: Alq₃:DCJTB器件表现为主体极化子对(polaron-pair, PP)的系间窜越过程($\text{PP}_S \rightarrow \text{PP}_T$)导致的正MEL, 而CBP:DCJTB器件和PO-T2T:DCJTB器件则表现为客体电荷转移态的反向系间窜越过程($^1\text{CT} \leftarrow ^3\text{CT}$)导致的负MEL. 这两类器件分别对应ET和DCT过程, 再加之主体三重态能级的高低对反向系间窜越过程的影响, 从而导致不同器件中多变的MEL线型; 另外, 低温环境更有利于DCJTB中三重电荷转移态参与的反向系间窜越和三重态激子对湮灭过程的发生. 本研究对基于DCJTB发光器件的内部微观机制有了更深入的理解.

关键词 电荷转移态, 磁电致发光, 能量转移, 电荷捕获, 微观过程

在荧光有机发光二极管(organic light-emitting diodes, OLEDs)中, 激子跃迁须遵从角动量守恒, 因自旋禁阻导致OLEDs发光的内量子效率会小于25%. 为提高器件的发光效率, 最有效的途径就是把三重态激子转换成单重态激子. 现阶段, 通过转换三重态激子来增强发光的过程主要有两种: 即三重态激子对的湮灭(triplet-triplet annihilation, TTA, $T_1 + T_1 \rightarrow$

$S_1 + S_0$)^[1~3]和反向系间窜越(reverse intersystem crossing, RISC)^[4~8]. 但是, 研究表明在发生TTA的同时, 三重态激子也可能发生三重态激子-电荷淬灭(triplet-charge annihilation, TQA)过程, 从而降低器件的发光效率^[9~11]. 近年来, Adachi研究组^[4,5,7,12]在一些分子间和分子内的电荷转移(charge transfer, CT)态中得到了较高的外量子效率, 立即引起了科学界广泛研究,

引用格式: 许静, 汤仙童, 邓金秋, 等. 利用有机磁效应探究基于 DCJTB 电荷转移态发光器件的微观机制. 科学通报, 2019, 64: 694–704

Xu J, Tang X T, Deng J Q, et al. Understanding the mechanisms of light emission from DCJTB charge-transfer states in OLEDs using organic magnetic field effects (in Chinese). Chin Sci Bull, 2019, 64: 694–704, doi: 10.1360/N972018-01101

使其成为目前主流的RISC体系。

4-(二氰基亚甲基)-2-叔丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久罗尼定基-4-乙烯基)-4*H*-吡喃(4-(dicyanomethylene)-2-*tert*-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidin-4-yl-vinyl)-4*H*-pyran, DCJTB)是一种典型的具有分子内CT态特征的荧光材料,它的单重态能级 $S_1 \approx 2.236$ eV,三重态能级 $T_1 \approx 1.974$ eV,能级差 $\Delta E_{S,T} \approx 0.352$ eV^[13],这与一些报道具有RISC特性^[6,7]的单三态能级差相当,能有效发生RISC.为提高器件的发光强度、效率以及稳定性,DCJTB常常作为客体掺杂到主体中.在这种掺杂型OLED中,能量转移(energy transfer, ET)和直接电荷捕获(direct charge trapping, DCT)是器件内部两种重要的微观机制,它们对主-客体分子上激子的形成会产生不同的影响.也有文献[14,15]报道,ET和DCT能够在主客体掺杂系统中共存,对于谁占主导需依据不同主客体的能级排布进行深入研究.

最近研究表明,有机半导体薄膜与器件中的磁效应(organic magnetic field effects, OMFES),是一种无损的探测OLEDs中多种微观过程的有效手段,且不同的能量传输机制还可以较好调制OMFES.为更好了解DCJTB这一材料的性质,以及它在不同主体材料的发射机制,我们以5%的DCJTB分子为客体,分别以三(8-羟基喹啉)铝(tris-8-hydroxyquinoline aluminum, Alq₃)、4,4'-二(9-咔唑)联苯(4,4'-bis(*N*-carbazolyl)-1,1'-biphenyl, CBP)和2,4,6-三[3-(二苯基膦氧基)苯基]-1,3,5-三唑(2,4,6-tris[3-(diphenylphosphinyl)phenyl]-1,3,5-triazine, PO-T2T)为主体制备了3种OLEDs,并测量了这些器件发光的磁效应(magneto-electroluminescence, MEL).实验发现,Alq₃:5%DCJTB器件的MEL在低磁场范围内表现为系间窜越(intersystem crossing, ISC)过程占主导,在高磁场范围内表现为TTA和TQA相互竞争.而CBP:5%DCJTB器件在低磁场范围内表现为RISC过程占主导,高磁场范围内的MEL与其类似.通过分析器件的能级结构、光谱以及内部机制演化过程,我们发现在Alq₃:5%DCJTB器件中ET过程占主导,其MEL线型是由主体Alq₃和客体DCJTB共同决定;在CBP:5%DCJTB器件中则是DCT过程占主导,其MEL线型仅由客体DCJTB决定.此外,三重态能级较高的主体材料能进一步确保RISC过程的发生.而且,随着温度的降低,器件中三重态激子的寿命和浓度都相应增加,使得TTA和RISC过程都增强.通过相关实验

数据的理论分析与讨论,对基于DCJTB的主-客体掺杂OLED中受能量转移过程和激子演变的调控机制进行了细致解释,加深了对掺杂DCJTB的OLED发光机制的理解.

1 器件制备与测量

采用超高真空有机分子束沉积技术制备了以下器件:ITO/PEDOT:PSS/*m*-MTDATA(40 nm)/TCTA(20 nm)/Alq₃(40 nm)/PO-T2T(50 nm)/LiF(1 nm)/Al(120 nm)(器件A)(其中,ITO为铟锡氧化物(indium tin oxide),PEDOT为聚乙撑二氧噻吩(poly(3,4-ethylene-dioxythiophene)),PSS为聚(苯乙烯磺酸盐)(poly(styrene-sulfonate))),*m*-MTDATA为4,4',4''-三[苯基(间甲苯基)氨基]三苯胺(4,4',4''-tris[phenyl(*m*-tolyl)amino]triphenylamine),TCTA为4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺(4,4',4''-tri(9-carbazoyl)triphenylamine),LiF为氟化锂(lithium fluoride)),ITO/PEDOT:PSS/*m*-MTDATA(40 nm)/TCTA(20 nm)/Alq₃:5%DCJTB(40 nm)/PO-T2T(50 nm)/LiF(1 nm)/Al(120 nm)(器件B),ITO/PEDOT:PSS/*m*-MTDATA(40 nm)/TCTA(20 nm)/CBP:5%DCJTB(40 nm)/PO-T2T(50 nm)/LiF(1 nm)/Al(120 nm)(器件C),ITO/PEDOT:PSS/*m*-MTDATA(40 nm)/TCTA(20 nm)/PO-T2T:5%DCJTB(40 nm)/PO-T2T(50 nm)/LiF(1 nm)/Al(120 nm)(器件D),其中*m*-MTDATA为空穴注入缓冲层,TCTA为空穴传输层,Alq₃:5%DCJTB,CBP:5%DCJTB和PO-T2T:5%DCJTB为发光层,PO-T2T为电子传输层.带有ITO阳极的玻璃衬底直接从商业公司购买.制备器件前,先将ITO基片用玻璃清洗液(Decon 90,浓度为4%)和去离子水在超声清洗仪(水浴温度60℃)中反复清洗与擦拭后,再经过无水乙醇、丙酮对其脱水.然后通过旋涂的方法将PEDOT:PSS覆盖在ITO基片上,置于温度为120℃的热板上烘烤15 min后冷却,随即放入超高真空蒸镀系统中沉积各功能层.其中单层均采用热阻蒸发的方式制备,掺杂层通过共蒸发技术获得.各层生长速率及膜厚通过INFICON公司的膜厚检测仪(XTM/2)进行原位检测,生长速率均控制在0.5 Å/s,器件的发光面积为2 mm×2 mm.制样完成后,将其放入真空室保存,并在12 h内完成测量.对器件发光进行测量时,首先将样品置于电磁铁(Lakeshore: EM647)磁极间的真空闭循环冷却系统(Janis: CCS-3050S)的冷头上,实现温度在20~300 K范围内的连

续可变. 再通过Keithley 2400万用表给器件提供加载偏压, Keithley 2000输出器件的电致发光强度, SpectraPro-2300i光栅光谱仪测量器件的光谱, 最后在计算机中的Lab-view软件中得到了器件的MEL和光谱.

2 结果与讨论

2.1 器件的基本特性

据文献[16]报道, 在主-客体掺杂体系中, 存在两种不同的激子形成方式. 一种方式是直接载流子陷阱作用, 也就是客体分子的能级陷阱导致注入发光层的载流子直接在客体上形成激子; 另一种方式是能量转移作用, 也就是说注入的电荷先在主体中形成激子, 再通过Förster/Dexter能量转移过程在客体上形成激子. 前者与器件的能级结构有关, 后者与主体的发射谱和客体吸收谱的重叠密切相关. 这两种机制在发光器件中常常会相互竞争, 从而影响器件

中的微观过程. 本文所研究器件的能级结构如图1(a)所示, 器件的电致发光(electroluminescence, EL)谱图、各材料相关的光致发光(photoluminescence, PL)谱和吸收谱(absorption, Abs.)如图1(b)所示.

具体来讲, 载流子在有机分子中的迁移被认为是在能带中进行跳跃运动. 当客体分子的最高占有轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)能级高于主体材料的HOMO能级且客体分子的最低未占有轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)能级低于主体材料的LUMO能级时, 那么客体分子上就能形成有效的载流子陷阱. 从图1(a)中可以看出, 客体DCJTb的LUMO分别比主体Alq₃, CBP和PO-T2T的LUMO低0.2, 0.3, 0.4 eV, 它的HOMO分别比主体材料Alq₃, CBP和PO-T2T的HOMO高0.3, 0.6, 1.4 eV. 这使得DCJTb的能级(HOMO和LUMO)完全陷入主体材料的能级之中, 为DCT过程的发生提供了有利的条件. 在此情况下, 当器件中注入电流时,

图1 (网络版彩色)器件的能级结构图、EL谱、材料的PL谱、材料的吸收谱和微观过程的特征曲线. (a) 器件的能级结构图; (b) 室温下Alq₃, CBP和PO-T2T薄膜的归一化PL谱, DCJTb的吸收谱, 以及器件B, C和D的归一化EL谱; (c) 系间窜越、反系间窜越、三重态激子对的湮灭和三重态激子-电荷淬灭微观过程在外加磁场下的特征曲线

Figure 1 (Color online) The energy level structure of devices, EL spectra of devices, normalized PL spectra and absorption spectra of materials, schematic MEL feature curves. (a) The energy level structure of devices; (b) the normalized PL spectra of Alq₃, CBP and PO-T2T films, the normalized EL spectra of device B, C and D, as well as the normalized absorption spectrum of DCJTb film at 300 K; (c) schematic MEL feature curves for intersystem crossing, reverse intersystem crossing, triplet-triplet annihilation, and triplet-charge annihilation

电子和空穴在运输的过程中直接被客体DCJTB捕获并形成激子。这些激子是很难扩散到主体材料中,除非它们可以通过隧穿或其他方式来克服主客体间的能量势垒^[17]。Peng等人^[14]对基于分子内电荷转移态材料TPN-NZP的发光器件的MEL曲线定量分析,发现当主客体材料的HOMO之差与LUMO之差的比值($\Delta E_{\text{HOMO}}/\Delta E_{\text{LUMO}}$)越大,DCT越占优势。通过计算,我们可以得到器件B、C和D的 $E_{\text{HOMO}}/E_{\text{LUMO}}$ 值分别为1.5, 2和3.5,也就是说器件B、C和D中DCJTB分子对载流子的“捕获能力”大小为:器件D>器件C>器件B。

对于能量转移机制而言,Förster能量转移是一种长程共振转移,通常用速率常数(K_{FET})来衡量Förster能量转移过程发生的效率。 $K_{\text{FET}} = k \times K_{\text{D}}^0 \times \frac{k^2}{R_{\text{DA}}^6} J(\varepsilon_{\text{A}})$,

其中, k 是由物质密度及折射率决定的常数, K_{D}^0 是主体激子的自然辐射速率, $J(\varepsilon_{\text{A}})$ 是包含消光系数 ε 的客体吸收光谱和主体发射光谱的重叠积分,在数学上可视为客体吸收光谱和主体发射光谱的重叠面积^[18]。从图1(b)中可以看出,主体材料Alq₃、CBP、PO-T2T各自的PL谱都与客体材料DCJTB的吸收谱有交叠,只是重合的面积却不同。由此我们可以得到器件B、C和D中主客体之间能够发生有效的Förster能量转移且能量转移效率不同。由于Dexter能量转移是通过跳跃运输来传递能量,主要发生在主体和客体的三重态激子之间。因此主客体间三线态能级差越小,越有利于Dexter能量转移^[18]。Alq₃、CBP、PO-T2T的三线态能级分别为2.05、2.66、2.97 eV,与DCJTB(1.974 eV)的三线态能级差分别为0.076、0.686、0.996 eV,由此我们可以相对地比较出器件B、C、D中发生Dexter能量转移强弱。从图1(b)中还可以看出,器件B、C和D的EL谱峰位分别为634、611和636 nm,都属于客体DCJTB发光,由此可以看出器件中主体材料的荧光被完全淬灭,表明器件中进行了有效的能量转移。据上述分析,不同器件的能量转移能力为:器件B>器件C>器件D。

综上所述,可以得出以下结论:器件B中ET过程占主导,器件C和D主要是DCT过程占主导。此外,电子-空穴对(e-h pair,包括极化子和激子)的行为会影响器件中各种微观过程的变化,且这些微观的变化能较好地由MEL线型中反映出来。为了便于分析下文涉及的微观机理,几种常见微观过程(ISC^[19,20], RISC^[7,21], TTA^[2,22]和TQA^[9,23])对应的MEL特征线型

如图1(c)所示。

2.2 器件的测量结果与分析

图2为室温(300 K)下,标准器件(器件A)和不同主体掺杂DCJTB客体(器件B和C)在多种注入电流下的MEL曲线。MEL的值定义为: $\text{MEL} = \Delta \text{EL} / \text{EL} = [\text{EL}(B) - \text{EL}(0)] \times 100\% / \text{EL}(0)$,其中 $\text{EL}(B)$ 和 $\text{EL}(0)$ 分别表示有无磁场时器件的电致发光强度。对于器件A而言,从图2(a)和(b)中可以看出,随着磁场的增加,不同注入电流下的MEL值均表现为先快速增加,而后缓慢增加并在300 mT时逐渐趋于饱和,且300 mT处对应的MEL值随着注入电流的减小而增加。这与文献[19,20]报道的Alq₃极化子对的ISC过程($\text{PP}_s \rightarrow \text{PP}_T$)决定的指纹式响应曲线的变化规律一致。对于以Alq₃为主体掺杂DCJTB客体的器件B而言,如图2(c)和(d)所示,不同注入电流下的MEL曲线均由两部分组成,即:在较低磁场范围内,注入不同大小的电流时,MEL值均随着磁场的增加而快速增加;在较高磁场范围内,注入较小电流时,MEL值随着磁场的增加而逐渐增加,但注入较大电流时,MEL值则逐渐减小。根据对图2(a)和(b)的分析,低场MEL曲线的变化仍然是由于ISC过程引起的。根据图1(c)的特征线型可以判断,高场MEL曲线的变化则可能是由于TQA和TTA两种过程的共同作用所导致的,且这两种微观过程分别在注入较小和较大电流时占主导作用。对于以CBP为主体掺杂DCJTB的器件C而言,从图2(e)和(f)中可以看出,器件C在 $|B| < 300$ mT范围内也表现出两部分的变化,其中高场变化与器件B对应高场的变化(如图2(c)所示)一致。值得注意的是,其在低磁场范围($|B| < 5$ mT)内的MEL变化(图2(f))与器件A和B的低场变化(图2(b)和(d))完全不同,即表现为MEL随磁场的增加快速下降,这与文献[21]报道的RISC过程决定指纹式响应曲线变化一致。因此我们推测在器件C中存在RISC、TTA和TQA 3种微观过程。从图2中可以看出,以不同材料为主体的DCJTB掺杂器件表现出了丰富的微观过程,这在文献中还未见报道过。

此外,我们还测量了器件B和C在室温不同注入电流下的磁电导效应(magneto-conductance, MC),如图3(a)和(b)所示。MC的值定义为: $\text{MC} = \Delta I / I = [I(B) - I(0)] \times 100\% / I(0)$,其中 $I(B)$ 和 $I(0)$ 分别表示有无磁场时器件的电流强度。从图3(a)和(b)中可以明显看出,器

图2 (网络版彩色)室温(300 K)下,不同器件在多种注入电流及不同磁场范围的MEL曲线。(a)器件A在 ± 300 mT范围内的MEL; (b)器件A在 ± 50 mT范围内的MEL; (c)器件B在 ± 300 mT范围内的MEL; (d)器件B在 ± 50 mT范围内的MEL; (e)器件C在 ± 300 mT范围内的MEL; (f)器件C在 ± 50 mT范围内的MEL

Figure 2 (Color online) Current-dependent MEL curves of different devices in the different field range (± 300 mT and ± 50 mT) at 300 K. (a) MEL curves of device A in the range of ± 300 mT; (b) MEL curves of device A in the range of ± 50 mT; (c) MEL curves of device B in the range of ± 300 mT; (d) MEL curves of device B in the range of ± 50 mT; (e) MEL curves of device C in the range of ± 300 mT; (f) MEL curves of device C in the range of ± 50 mT

件B和C表现出类似的线型及电流依赖关系,即:在较小磁场范围内,MC快速增加,在较大磁场范围内,MC缓慢增加,且300 mT处对应的MC值随着注入电流的增加而减小。常见的解释MC线型的机制主要包括两种:ISC过程和TQA过程,这两种过程对应的特征线型如图1(c)所示。根据文献[11,24,25],TQA过程包括解离(dissociation)和散射(scattering)两种通道。其中解离通道是指三重态激子与电荷作用后发生解离,形成二次载流子,使器件的传导电流增大;散射通道是指三重态激子对电荷进行散射,使电荷的迁移率降低,从而减小器件的传导电流。但外加磁场会抑制解离和散射两个过程,分别呈现随磁场的增加而减小或增加的两种MC线型,如图1(c)所示。因此,我们认为图3(a)和(b)中所示的器件B和C的MC曲线中,低场的变化是由于ISC过程引起的,高场的变化则主要是由于TQA过程的散射通道导致的。这些推论也与我们对图2分析得出的结论相一致。通过对MC曲线中蕴含的微观机制的探究,也进一步证明了TQA过程的确存在于DCJTB掺杂器件中,且TQA散射过程随着电流的增加而减弱。以下将详细分析

DCJTB掺杂器件中这些微观过程发生变化的原因。

根据前述分析可知,器件B中激子的形成主要是通过主客体间有效的能量转移过程实现。在电注入条件下,如图3(c)所示,器件B两极注入的电子和空穴首先会在主体材料Alq₃中形成比例为1:3的单重态极化子对(singlet polaron pair, PP_S)和三重态极化子对(triplet polaron pair, PP_T)。PP_S和PP_T会在超精细场的作用下发生自旋混合并相互转化,这就是Alq₃中ISC过程(PP_S→PP_T)。由于库伦吸引的作用PP_S和PP_T会进一步演化成S₁和T₁,然后通过Förster能量转移和Dexter能量转移分别形成客体中的¹CT和³CT。其中¹CT能够直接退激辐射回到基态并发射出瞬时荧光(prompt fluorescence, PF)。据文献[22]报道,由于CT激子中电子和空穴的距离较近,交换作用强,导致CT激子间的ISC过程(¹CT→³CT)很难发生。此外,³CT本身由于自旋禁阻不能直接辐射发光。理论上讲,³CT激子可以通过TTA过程(³CT+³CT→¹CT+S₀)或RISC过程(³CT→¹CT)产生¹CT激子退激辐射,产生延迟荧光(delayed fluorescence, DF)。然而,由于Alq₃的三重态能量(2.05 eV^[26])与客体DCJTB的三重态能量

图3 (网络版彩色)器件B和C的MC曲线和微观机理图. (a) 器件B的MC曲线; (b) 器件C的MC曲线; (c) 器件B的微观机理图; (d) 器件C的微观机理图

Figure 3 (Color online) MC curves of device B and C and microscopic mechanisms of devices. (a) MC curves of device B; (b) MC curves of device C; (c) microscopic mechanisms involved in device B; (d) microscopic mechanisms involved in device C

(1.974 eV)非常接近,在Dexter能量转移过程中,DCJTB会将其三重态能量回传给Alq₃,使客体DCJTB的³CT数目减少,导致CT激子间的RISC过程(³CT→¹CT)不能发生.此外,当器件中注入电流增加时,Alq₃分子中极化子对的解离作用增强,导致PP_s与PP_r间的ISC过程减弱,表现为MEL的低场上升减小,如图2(d)所示.同时,由于TTA过程发生的几率与三重态激子浓度的平方成正比,因此注入较大电流时器件中的TTA过程增强,表现为MEL的高场下降更加明显,如图2(c)所示.结合前文中对TQA散射的分析,可得出以下结论:在能量转移过程占主导的器件B中,MEL曲线的低场部分是由ISC过程决定,高场部分则是由TTA过程和TQA过程的散射通道决定.

对于CBP掺杂DCJTB器件而言,由2.1部分的分析可知,由于CBP的PL谱与DCJTB的吸收谱重叠很少,能量转移过程较弱,而载流子陷阱的作用较强,导致器件C中激子的形成主要是通过载流子陷阱作用而实现.器件C中的微观变化如图3(d)所示,由于载流子陷阱作用,注入的电子和空穴直接被客体

DCJTB捕获,并形成¹CT激子和³CT激子.此外,由于CBP的三线态能级为2.66 eV^[27],远大于DCJTB的三线态激子能量(1.974 eV),确保了客体DCJTB中³CT激子的寿命较长,为RISC过程的发生提供了有利的条件.通常来说,为了实现RISC,激子的寿命必须大于电子自旋发生翻转的时间(10⁻⁹ s)^[28].对于大部分有机半导体中的激子来说,激子的寿命通常在10⁻⁹~10⁻⁷ s范围内,受内电场的影响较小^[13].对于非紧束缚的电荷转移态材料DCJTB来说,它们的载流子之间的库伦吸引力较弱,内电场对三重态激子的拆分作用不能忽视^[13].器件内电场会随着电流增大而增强,使得三重态激子的寿命减小,从而导致RISC过程减弱,如图2(f)所示.同时,电流增大后,三重态激子的浓度增大,TTA增强,如图2(e)所示.结合TQA散射,可得出以下结论:在DCT过程占主导的器件C中,器件的MEL曲线的低场部分是由RISC过程决定,高场部分由TTA过程和TQA过程共同决定.

通过对比器件B和C的线型变化以及微观机制,可以发现:选用三重态能级较高的材料作为主体材

料, DCJT B作为客体时, 才能在DCJT B器件中观测到RISC过程.

此外, 我们还测量了器件A, B和C在不同温度下(注入电流为150 μ A)的MEL曲线来进一步探究温度对各微观机制的影响, 从图4(a)~(c)中可以明显地看出, 当温度从300 K降为20 K时, 器件A在高场范围的MEL曲线由室温的缓慢增加演变为低温的逐渐降低, 器件B和C在不同温度下高磁场范围内的MEL变化是类似的, 即表现为MEL随着磁场的增加而降低. 据文献[19,20]报道, 当温度降低时, 器件中三重态激子的寿命增加且浓度增大, 将导致更强的TTA过程, 使器件的MEL高场下降更加明显, 如图4(a)所示. 此外, 通过对图2的分析可知, 室温下器件B和C的高场是由TTA和TQA共同作用的. 由于通常温度的降低会使电荷的迁移率减弱, 导致TQA散射作用会随着温度的降低而减弱, 且表现为MEL幅值随着温度的降低而减小^[23]. 因此我们认为, 当温度降低时, 器件B和C高场的变化(如图4(b)和(c))是由于TTA过程增强和TQA散射过程的减弱而引起的. 对于低场的变化, 从图4(a)~(c)中可以看出, 当温度从300 K降为20

K时, 随着磁场的增加, 器件A和B的低场范围表现为MEL的增幅逐渐减小, 即低场效应反映出了ISC过程随温度的降低而减弱; 器件C的低场范围表现为MEL的减幅逐渐增大, 反映出RISC过程随温度的降低而增强. 由于高磁场范围的MEL变化不是单一机制决定的, 我们在此不作定量讨论. 为了定量比较不同器件中低场效应出现的ISC和RISC过程的强弱, 将低场效应(low field effects, LFE)值定义为: $MEL_{LFE} = MEL(B=5 \text{ mT}) - MEL(B=0 \text{ mT})$, 得到不同器件MEL_{LFE}值随温度的变化关系如图4(d)所示. 从图中可以清楚地看到, 随着温度的降低, 器件A和B的低场ISC作用都减弱. 这与之前文献[19,20]报道的常规器件中ISC过程随温度的演化规律一致. 这是由于温度降低, PP_T寿命增强, 抑制了PP_S→PP_T的转化, ISC过程减弱. 此外, 器件C低场的RISC作用随着温度降低而增强, 这与通常的RISC过程与温度的关系相反. 这是因为器件C的发射机制是DCT过程占主导, 它的MEL主要受到客体DCJT B的作用, 其反应的RISC过程强度与单三重态的相对浓度和各自寿命密切相关. 当温度降低时, 一方面³CT激子被声子等热噪声淬灭的

图4 (网络版彩色)注入电流为150 μ A时, 器件A, B和C的MEL曲线以及相应的LFE值随温度的变化. (a) 器件A的MEL曲线; (b) 器件B的MEL曲线; (c) 器件C的MEL曲线; (d) 器件A, B和C的低场效应随温度的变化

Figure 4 (Color online) Temperature-dependent MEL curves and LFE values of devices at 150 μ A. (a) Device A; (b) device B; (c) device C; (d) temperature-dependent low-field effects of devices A, B and C

几率越小,寿命增加,从而促进RISC;另一方面在低温条件下,环境的热激发能减少,从而抑制RISC.与声子等的热辅助作用相比,三重态的寿命对RISC过程的影响更大.因此随着温度的降低RISC过程增强.上述分析表明,低温导致三重态激子的寿命变长,对RISC和TTA过程都有促进作用,很大程度上提高了器件中三重态激子的利用率,增强了器件的发光.

为了进一步验证以上的推论,我们利用具有宽带系和较高三重态能量的材料PO-T2T($E_T \approx 2.96$ eV^[29])为主体材料制备了器件D,并测量了室温不同注入电流(如图5(a))以及同一注入电流不同温度(如图5(c))的MEL曲线.实验发现:器件D在室温下不同注入电流的MEL线型(图5(a))与器件C(图2(e))的类似;其在电流为150 μ A时随温度变化的MEL线型(图5(c))与器件C(图4(c))的MEL线型也类似.为了定量分析器件D在不同电流下相互竞争的微观过程,本文采用3个洛伦兹函数和2个非洛伦兹公式的组合对实验曲线进行拟合.拟合公式为

$$\text{MEL} = C_1 \frac{B^2}{B^2 + B_1^2} + C_2 \left[A_1 \frac{B^2}{B^2 + B_2^2} + A_2 \frac{B^2}{(B + |B_3|)^2} \right] + C_3 \left[A_3 \frac{B^2}{B^2 + B_4^2} + A_4 \frac{B^2}{(B + |B_5|)^2} \right], \quad (1)$$

其中,从左至右的3个部分分别代表器件内的RISC, TQA, TTA3个过程对MEL的贡献,其中 C_1, C_2, C_3 分别表示3个过程的相对强度.在拟合数据时,我们采用 $B_1=4$ mT, $B_2=50$ mT,这与文献[30]中报道RISC, TTA的特征磁场相吻合.从图5(a)和(b)中我们可以看出,此拟合公式可以较好地符合实验曲线的变化趋势.各反应过程对应的拟合系数与电流和温度的变化关系如图5(c)和(d)所示.从中可以看出, RISC过程和TQA过程随着电流的增加而减弱, TTA过程随着电流的增加而增强;此外,随着温度的降低, TTA过程和RISC过程逐渐增强,而TQA过程逐渐减弱.此拟合得到的规律与前文分析的规律相符,进一步证明了在器件D中磁电致发光效应产生机制的正确性,也对器件B和C的

图 5 器件D在室温(300 K)时不同注入电流的MEL曲线,以及注入电流为150 μ A时不同温度下的MEL曲线.(a) 器件D在室温时不同注入电流的MEL曲线;(b) 对图(a)中的MEL进行拟合时,相关拟合参数随电流的变化关系;(c) 器件D在注入电流为150 μ A时不同温度下的MEL曲线;(d) 对图(c)中的MEL进行拟合时,相关拟合参数随温度的变化关系.为了清晰,(a)和(c)中的曲线已经适当地上下平移,其中黄色实线为拟合结果

Figure 5 Temperature-dependent MELs at 150 μ A and current-dependent MELs at 300 K. For the sake of clarity, the curves in (a) and (c) have been vertically shifted up and down, the yellow solid lines denote the fitting results. (a) Current-dependent MELs of device D at 300 K; (b) current dependence of fitting parameters corresponding to each process; (c) temperature-dependent MELs of device D at 150 μ A; (d) temperature dependence of fitting parameters corresponding to each process

高场TTA和TQA过程的强弱做了进一步解释.

3 结论

本文通过把具有CT态的DCJTB作为客体掺入3种主体材料Alq₃, CBP和PO-T2T中, 系统地研究了3种器件中电流和温度调控的磁效应. 在对器件的能级结构、光谱以及三重态激子能级进行深入分析后, 发现器件中既存在载流子陷阱作用(即DCT过程), 又存在能量转移(ET过程)作用, 但在不同的器件中发生DCT和ET过程的强弱不同. 相关实验结果表明, Alq₃:5%DCJTB器件是由ET过程占主导的, 其低场ISC来自Alq₃, 高场TTA和TQA则是来自DCJTB; 而

CBP:5%DCJTB器件则是由DCT过程占主导的, 其低场的RISC和高场的TTA及TQA都是来自DCJTB的. 此外, 主体材料三重态能级的高低会对器件中的RISC过程产生影响, 把DCJTB掺入三重态能级较高PO-T2T中, 得到了与CBP:5%DCJTB器件类似的MEL曲线, 很好地验证了相关实验结论. 另外, 温度通过影响三重态激子的寿命及浓度对器件中各种微观机制也有重要的影响, 低温更有利于DCJTB中的³CT参与的RISC和TTA过程的发生. 本研究工作不仅丰富了有关DCJTB器件的磁电致发光效应, 而且加深了对基于DCJTB的OLED中ET和DCT过程的理解, 对提高器件三重态激子利用率也具有一定的参考价值.

参考文献

- Kondakov D Y. Characterization of triplet-triplet annihilation in organic light-emitting diodes based on anthracene derivatives. *J Appl Phys*, 2007, 102: 114504
- Luo Y, Aziz H. Correlation between triplet-triplet annihilation and electroluminescence efficiency in doped fluorescent organic light-emitting devices. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 1285
- Chiang C J, Kimyonok A, Etherington M K, et al. Ultrahigh efficiency fluorescent single and bi-layer organic light emitting diodes: The key role of triplet fusion. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 739
- Uoyama H, Goushi K, Shizu K, et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, 2012, 492: 234–240
- Goushi K, Adachi C. Efficient organic light-emitting diodes through up-conversion from triplet to singlet excited states of exciplexes. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 023306
- Endo A, Ogasawara M, Takahashi A, et al. Thermally activated delayed fluorescence from Sn⁴⁺-porphyrin complexes and their application to organic light emitting diode—A novel mechanism for electroluminescence. *Adv Mater*, 2009, 21: 4802
- Zhang Q, Li J, Shizu K, et al. Design of efficient thermally activated delayed fluorescence materials for pure blue organic light emitting diodes. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 14706–14709
- Goushi K, Yoshida K, Sato K, et al. Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion. *Nat Photon*, 2012, 6: 253
- 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 Technol*, 2016, 46: 61–67 [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]
- 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
- Hu B, Wu Y. Tuning magnetoresistance between positive and negative values in organic semiconductors. *Nat Mater*, 2007, 6: 985–991
- Goushi K, Yoshida K, Sato K, et al. Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion. *Nat Photon*, 2012, 6: 253–258
- Chen P. Study on magneto-electroluminescence of charge transfer states in organic light emitting diodes (in Chinese). Doctor Dissertation. Changchun: Jilin University, 2014 [陈平. 基于电荷转移态的有机磁电亮度变化研究. 博士学位论文. 长春: 吉林大学, 2014]
- Peng Q M, Gao N, Li W J, et al. Investigation of energy transfer and charge trapping in dye-doped organic light-emitting diodes by magneto-electroluminescence measurement. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 193304
- Ding B F, Yao Y, Wu C Q, et al. Using magneto-electroluminescence as a fingerprint to identify the carrier-to-photon conversion process in dye-doped OLEDs. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 20295–20300
- Lee J H, Lee S, Yoo S J, et al. Langevin and trap-assisted recombination in phosphorescent organic light emitting diodes. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 4681–4688
- Luo Y C, 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

- 18 Huang W, Mi B X, Gao Z Q. Organic Electronics (in Chinese). Beijing: Science Press, 2011. 94–98 [黄维, 密保秀, 高志强. 有机磁电子学. 北京: 科学出版社, 2011. 94–98]
- 19 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
- 20 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
- 21 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, 2: 142–148
- 22 Lei Y L, Song Q L, Xiong Z H. Progress in the magnetic field effects in organic semiconductor devices (in Chinese). *Chin Sci Bull (Chin Ver)*, 2010, 55: 2361–2370 [雷衍连, 宋群梁, 熊祖洪. 有机半导体器件中的磁场效应研究进展. 科学通报, 2010, 55: 2361–2370]
- 23 Deng J Q, Tang X T, Pan R H, et al. Abnormal magnetic field effects in doped organic light-emitting devices (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2018, 63: 2974–2984 [邓金秋, 汤仙童, 潘睿亨, 等. 有机发光掺杂器件中的反常磁效应. 科学通报, 2018, 63: 2974–2984]
- 24 Doubleday C, Turro N J, Wang J F. Dynamics of flexible triplet biradicals. *ACC Chem Res*, 1989, 22: 199–205
- 25 Desai P, Shakya P, Kreouzis T, et al. Magnetoresistance and efficiency measurements of Alq₃-based OLEDs. *Phys Rev B*, 2007, 75: 094423
- 26 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
- 27 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
- 28 Sheng Y, Nguyen T D, Veeraraghavan G, et al. Hyperfine interaction and magnetoresistance in organic semiconductors. *Phys Rev B*, 2006, 74: 045213
- 29 Liu W, Chen J X, Zheng C J, et al. Novel strategy to develop exciplex emitters for high-performance OLEDs by employing thermally activated delayed fluorescence materials, *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 2002–2008
- 30 Peng Q M, Li A W, Fan Y X, et al. Studying the influence of triplet deactivation on the singlet-triplet inter-conversion in intra-molecular charge-transfer fluorescence-based OLEDs by magneto-electroluminescence. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 6264–6268

Summary for “利用有机磁效应探究基于 DCJTB 电荷转移态发光器件的微观机制”

Understanding the mechanisms of light emission from DCJTB charge-transfer states in OLEDs using organic magnetic field effects

Jing Xu, Xiantong Tang, Jinqiu Deng, Ruiheng Pan, Fenlan Qu, Xi Zhao & Zuhong Xiong*

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

* Corresponding author, E-mail: zhxiong@swu.edu.cn

Although energy transfer (ET) and direct charge trapping (DCT) are two competing mechanisms that are known to occur in dye-doped organic light-emitting diodes (OLEDs), which of these processes governs the electroluminescence is not clear. Additionally, each process influences the formation of excitons, and the interactions between excitons, differently. If ET is the dominate process, the mechanism that governs an OLED involves both the host and guest materials. In contrast, if DCT is the dominant process, the mechanism that governs an OLED will only involve the guest material. Magneto-electroluminescence (MEL) is an effective technique for exploring and understanding the mechanisms that occur within OLEDs. It exhibits sensitive fingerprint responses to intersystem crossing (ISC), reverse intersystem crossing (RISC), triplet-triplet annihilation (TTA) and triplet-charge annihilation (TQA). In this work, we fabricated three different OLEDs and measured their MEL curves. Tris-8-hydroxyquinoline aluminum (Alq_3), 4,4'-*N,N'*-dicarbazolebiphenyl (CBP) and 2,4,6-tris[3-(diphenylphosphinyl)phenyl]-1,3,5-triazine (PO-T2T) were used as the host materials, each of which had a different triplet exciton energy. 4-(dicyanomethylene)-2-tert-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidin-4-yl-vinyl)-4*H*-pyran (DCJTB) was used as a charge-transfer (CT) dopant that had a small energy difference between the singlet and triplet excited states. By analyzing the energy level structure of the different devices, the absorption spectrum of the dopant, and the emission spectra of the host materials, we determined that ET was the dominant process when DCJTB was used as a dopant with Alq_3 . However, DCT dominated when DCJTB was used as a dopant with both CBP and PO-T2T. The current- and temperature-dependent MEL curves from all devices were composed of low field components ($|B| < 5$ mT) and high field components ($5 \text{ mT} \leq |B| < 300$ mT). The high field components of the MEL curves exhibited a positive or negative correlation with B because both TTA and TQA were competing processes, but their low-field changes were completely different. The MEL curves from the DCJTB/ Alq_3 device exhibited a positive MEL because polaron-pair (PP) states can occur on the host material via ISC ($\text{PP}_\text{S} \rightarrow \text{PP}_\text{T}$). Conversely, the DCJTB/CBP and DCJTB/PO-T2T devices exhibited negative MEL responses because RISC ($^1\text{CT} \leftarrow ^3\text{CT}$) occurred in the CT states of the dopant. However, the triplet energy levels of the host material simultaneously impacted RISC. Hence, these devices exhibited a diverse range of MEL curves. Low temperatures enhanced RISC and TTA of the triple CT state within DCJTB, which was attributed to the increased concentration and lifetime of triplet excitons at low temperature. This work serves as a reference for improving the internal quantum efficiency of fluorescent OLEDs by enhancing the use of triplet states, and importantly gives a deeper understanding of the mechanisms that govern light-emission from devices that incorporate DCJTB CT materials.

charge transfer state, magneto-electroluminescence, energy transfer, charge trapping, micro-mechanism

doi: 10.1360/N972018-01101