能量传输对基于4CzTPN-Ph发光器件磁效应的调控

邓金秋, 汤仙童, 许静, 潘睿亨, 胡叶倩, 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: 2018-09-16; 接受日期: 2018-11-05; 网络出版日期: 2019-04-28

国家自然科学基金(编号: 11874305和11374242)资助项目

摘要 把三重态激子(T_1)与单重态激子(S_1)能量接近的典型热辅助延迟荧光材料4CzTPN-Ph作为掺杂客体, 以具有不同 T_1 能量的材料分别作为掺杂主体、空穴传输层和电子传输层, 制备了一系列基于4CzTPN-Ph掺杂的有机发光二极管, 并测量了这些器件在室温下的磁电致发光效应(Magneto-Electroluminescence, MEL)和磁电导效应(Magneto-Conductance, MC), 以及器件随温度变化的MEL和MC. 实验发现: 室温下, 当空穴传输层、电子传输层和掺杂主体分别选用 T_1 能量高低不同的材料时, 各器件的MEL和MC在低磁场范围($|B| < 20$ mT)分别呈现出不同变化规律的线型, 具体表现为当器件各功能层同时都选用较高 T_1 能量的材料时, 器件MEL的幅度在低磁场范围内表现出随注入电流的减小而变小的反常行为, 并出现了由正到负的转变, MC曲线则表现出符号为负且其幅度随磁场的增加而变大的RISC属性; 而当器件的空穴传输层、电子传输层或掺杂主体材料的三重态能量较低时, MEL和MC表现出减弱的RISC过程; 并且, 当电子传输层或掺杂主体选用三重态能量与4CzTPN-Ph接近的Alq₃时, MEL和MC直接表现出类似未掺杂的Alq₃荧光器件的线型. 分析器件的能量传输过程可知, T_1 能量高低不同的空穴传输层、电子传输层或掺杂主体材料对4CzTPN-Ph三重态能量的束缚能力不同, 造成各器件中 T_1 激子不同的传输通道和能量损失, 从而使各器件在低磁场范围出现了不同的MEL和MC线型. 本研究不仅丰富了能量传输对4CzTPN-Ph发光器件内部机制的认识, 同时也对TADF器件中三重态激子的可控应用提供了一定的理论参考.

关键词 热活化延迟荧光, 磁电致发光效应, 磁电导效应, 反向系间窜越, 三重态激子, 能量传输

PACS: 71.35.Ji, 78.60.Fi, 73.50.Dn, 83.60.Np

1 引言

有机发光二极管(Organic Light-Emitting Diodes, OLEDs)因具有制备工艺简单、功耗低、视角宽、质量轻、可弯曲和主动发光等特点, 在白光照明以及平板显示等方面具有巨大的应用前景^[1,2]. 基于荧光发射

的OLEDs在受到电激发时会产生25%的单重态激子和75%的三重态激子^[3-5]. 这类OLEDs的三重态激子由于自旋禁阻而不能发光, 只剩下25%的单重态激子退激发光, 故器件的内量子效率最多只能达到25%^[6]. 因此, 如何充分利用三重态激子以提高器件的内量子效率成为科学界目前的主要任务和研究热点. 研究表明磷光

引用格式: 邓金秋, 汤仙童, 许静, 等. 能量传输对基于4CzTPN-Ph发光器件磁效应的调控. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2019, 49: 067002
Deng J Q, Tang X T, Xu J, et al. Mediation of energy transfer on magnetic field effects in 4CzTPN-Ph-based light-emitting diodes (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2019, 49: 067002, doi: 10.1360/SSPMA2018-00321

材料用于电致发光器件时, 可以使三重态激子的光辐射衰减成为可能^[7]. 因此从理论上讲, 基于磷光材料的发光器件内量子效率可达100%. 但磷光材料一般包含铱、铂等贵金属元素, 导致其价格昂贵, 成本较高^[7-9]. 近期日本科学家Adachi研究组^[10]提出了热活化延迟荧光(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)材料, 在不依赖重金属条件下就可以使发光器件的内量子效率在理论上达到100%, 为科学界提供了充分利用三重态激子的新思路 and 实验方法. 当TADF材料应用于OLEDs时, 由于TADF材料的最高占据轨道(HOMO)和最低未被占据轨道(LUMO)的电子云交叠较小, 使得其三重态激子和单重态激子的能量差(ΔE_{ST})较小, 因此三重态激子可以吸收环境热量后通过反向系间窜越(Reverse Intersystem Crossing, RISC)过程转化为单重态激子, 单重态激子再以辐射退激的方式产生延迟荧光^[11-15], 从而使器件的发光成倍增强, 因此TADF材料及器件目前不断被人们关注与研究^[16].

Sato等人^[17]通过将TADF材料PIC-TRZ2掺入三重态能量在2.33–3.5 eV范围的主体材料中, 发现器件的光致荧光量子效率(PLQE)随着主体材料三重态能量的增加而有效增加, 当主体材料为UGH2($E_{T1}=3.5$ eV), 其PLQE达到了59%±2%. 这说明掺杂主体具有较高的三重态能量则有利于束缚TADF掺杂客体的三重态能量, 可以减少甚至消除TADF发光材料中三重态激子损失的通道, 从而进一步增强器件的外量子效率. 也就是, 为了TADF材料的三重态激子得到充分利用, 就要尽可能避免TADF器件出现三重态激子的能量损失通道. 近年来的研究表明, 有机磁场效应(Organic Magnetic Field Effects, OMFEs)的特征线型作为一种对有机发光器件不接触和无损伤的实验探测工具, 可快速有效地分析OLEDs中的电荷传输、激子演化和能量传输等微观过程^[18-20]. OMFEs主要包括磁电致发光(Magneto-Electroluminescence, MEL)效应和磁电导(Magneto-Conductance, MC)效应等, 分别表示外加磁场引起器件的电致发光强度和电导幅度的相对变化率. 同时, OLEDs中的电荷传输、激子演化和能量传输等微观过程也会对器件的OMFEs线型进行调控. 目前, 基于TADF材料的荧光器件的磁效应研究较少, 并且从能量传输的角度来研究TADF荧光器件的相关机制鲜有报道. 因此, 很有必要从能量传输的角度对TADF器件的发光机制及其电流传输机制进行深入研究.

为此, 我们选用TADF材料2,3,5,6-tetrakis(3,6-diphenylcarbazol-9-yl)-1,4-dicyanobenzene (4CzTPN-Ph)作为掺杂客体, 制备了结构如下的器件: ITO/poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) (40 nm)/4,4',4''-tris[phenyl(*m*-tolyl)amino]triphenylamine (*m*-MTDATA) (60 nm)/4,4'-Bis(*N*-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP): 5% 4CzTPN-Ph (40 nm)/2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP) (60 nm)/LiF/Al (器件1), ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/*N,N'*-Bis-(1-naphthalenyl)-*N,N'*-bis-phenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPB) (60 nm)/CBP: 5% 4CzTPN-Ph (40 nm)/BCP (60 nm)/LiF/Al (器件2), ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/*m*-MTDATA (60 nm)/CBP: 5% 4CzTPN-Ph (40 nm)/aluminum tris(8-hydroxyquinolate) (Alq₃) (60 nm)/LiF/Al (器件3), ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/*m*-MTDATA (60 nm)/Alq₃: 5% 4CzTPN-Ph (40 nm)/BCP (60 nm)/LiF/Al (器件4). 并测量了室温下器件的MEL和MC随注入电流的变化、以及器件1固定某一电流时的MEL和MC随温度的变化. 实验发现: 室温下, 4个器件的MEL和MC在低磁场范围表现出各不相同的特点, 即: 器件1的MEL表现出随注入电流减小而减小的电流依赖关系, 并且出现了由正到负的转变, MC表现出随磁场增大而减小的RISC线型; 器件2的MEL表现出随注入电流减小而减小的电流依赖关系, 但MEL的值始终为正值, 未出现正负转变, MC也表现出随磁场增大而减小的RISC线型, 但减小的幅值明显比器件1减小的幅值小; 器件3和器件4的MEL和MC都表现为随电流的减小而增大, 这与器件1的变化规律相反. 室温下高磁场范围, 器件的MEL和MC都表现为随磁场增大而增大的线型, 但器件4的MEL和MC增加的幅值比其他3个器件明显大很多. 对于器件1, 注入电流为5 μ A时MEL和MC在低磁场范围的RISC过程随温度的降低逐渐减弱. 对于4个TADF器件出现的以上各不相同的磁效应现象, 我们从能量传输的角度对其原因进行讨论. 我们认为器件的空穴传输层、电子传输层或掺杂主体材料的三重态能量的高低对4CzTPN-Ph的三重态能量的利用具有调控作用, 进而影响器件的磁效应, 这在文献中还鲜有报道. 另外, 由于低温不利于RISC过程及主体向客体的能量转移, 因此随着温度的降低, 器件的MEL和MC中RISC过程逐渐减弱, 相应的器件的发光也逐渐减弱. 本工作不仅进一步揭示了

TADF掺杂器件的发光机制, 同时也为如何充分利用TADF器件中三重态激子提供了理论参考.

2 器件的制备与测量

器件中 m -MTDATA和NPB作为空穴传输层材料, BCP和Alq₃作为电子传输层材料, CBP和Alq₃作为掺杂主体材料, 4CzTPN-Ph作为掺杂客体材料. 以上有机材料均购买于台湾Lumtec公司, 且具有较高的纯度. 制备器件的ITO玻璃衬底在商业公司购买, PEDOT:PSS和LiF分别修饰ITO阳极和Al阴极, 以提高空穴和电子的注入性能. 样品制备和测量过程如下: (1) ITO玻璃衬底基片在使用之前用去离子水、浓度为4%的Decon 90清洗液进行水浴超声清洗, 并用无尘纸擦拭其表面, 再用无水乙醇和丙酮对其进行脱水处理, 以确保其表面清洁度; (2) 基片清洗好后, 采用旋涂技术使PEDOT:PSS均匀成膜于玻璃基片上, 并将其置于温度为120°C的热板上烘烤15 min, 随后将热板降温; (3) 当热板温度降到60°C时, 将基片进行装样并传入超高真空腔体($\sim 10^{-6}$ Pa), 采用超高真空有机分子束沉积技术依次在基片上生长其余各有机功能层薄膜以及LiF, 并用已校准的INFICON膜厚监测仪(XTM/2)对各功能层的生长速率和厚度进行原位监测, Al阴极采用热阻蒸发方法制备(真空度为 $\sim 10^{-5}$ Pa); (4) 器件制备好后, 将其安装于温度在20–300 K可调的闭循环冷却系统(Janis:CCS-350S), 并置于电磁铁(Lakeshore:EM647)两磁极之间, 使器件表面平行于磁场方向进行测量. 整个测量系统由本实验室编写的Labview软件来进行控制. 磁场大小由电磁铁(Lakeshore:EM647)获得, Lakeshore421高斯计用于实时监测磁场大小, Keithley 2400万用表为器件提供偏压, Keithley 2000输出由硅光电二极管测得的器件电致发光强度, SpectraPro-2300i光栅光谱仪用于测量器件的光谱.

3 结果与讨论

3.1 器件的基本特性

表1列出了所用材料的LUMO, HOMO能级和三重态能量. 据文献报道^[12,21,22], 4CzTPN-Ph作为TADF材料, 由于具有特殊的分子结构, 可形成分子内电荷转移态(Charge-Transfer States, CTs), 且CT₁:CT₃=1:3. 形成电荷转移态的电子和空穴距离较远, 自旋交换较弱,

表1 所用材料的能级

Table 1 The energy level of the materials

材料	LUMO (eV)	HOMO (eV)	E_{T1} (eV)
4CzTPN-Ph	4.0	6.0	2.00
CBP	2.3	6.0	2.56
m -MTDATA	1.9	5.1	2.68
NPB	2.4	5.4	2.30
BCP	3.2	6.7	2.50
Alq ₃	3.1	5.5	2.05

使得单重态与三重态之间的能量非常接近, 且在4CzTPN-Ph中 $\Delta E_{ST} < 0.1$ eV, CT₃可以依靠环境热量发生RISC过程转化为CT₁, 从而产生延迟荧光. 图1(a)给出了器件结构图, 其中HTL为 m -MTDATA或NPB, HOST为CBP或Alq₃, ETL为BCP或Alq₃. 图1(b)给出了器件的归一化电致发光光谱. 从图中可以看到, 器件1–4的光谱峰位都在590 nm左右, 与文献[10]报道的4CzTPN-Ph的峰位基本一致; 但器件3和器件4除了有4CzTPN-Ph的峰位, 还有Alq₃发光的峰位, 表明器件3中的电子传输层Alq₃也贡献了一部分发光, 而器件4中的掺杂主体Alq₃的能量没有完全传递给客体4CzTPN-Ph, 致使在器件4中也同时存在主体材料发光. 图1(c)为器件的发光强度随电流的变化. 从图中可以看到, 相同注入电流条件下器件1的发光是最强的, 器件2–4的发光则相对较弱. 这是因为器件1中的掺杂主体材料CBP, 空穴传输层材料 m -MTDATA和电子传输层材料BCP都具有较高的三重态能量, 能够很好地束缚发光层中4CzTPN-Ph的三重电荷转移态的能量, 使得器件1中CT₃能够通过RISC过程转化为CT₁从而产生延迟荧光, 使器件1的发光增强. 而与器件1不同的是, 器件2中空穴传输层材料NPB的三重态能量比 m -MTDATA的三重态能量低, 4CzTPN-Ph的电荷转移态的能量容易向NPB回传, 使得器件2中4CzTPN-Ph的能量受到损失, 从而使器件的发光减弱. 同样的道理, 器件3的电子传输层材料Alq₃和器件4中的掺杂主体材料Alq₃的三重态能量较低, 使4CzTPN-Ph发生能量损失或者主体向客体的能量转移不完全, 使得器件发光相对减弱, 这在图1(b)的归一化光谱中也有所体现: 器件3和器件4除了有4CzTPN-Ph的峰位, 还有Alq₃的发光峰位. 因此, 从器件发光的角度来看, 掺杂主体材料、空穴传输层材料和电子传输层材料都具有较高三重态能量的器

图 1 (网络版彩图) (a) 器件结构图, 其中HTL为*m*-MTDATA或NPB, HOST为CBP或Alq₃, ETL为BCP或Alq₃; (b) 器件的归一化电致发光光谱; (c) 器件的发光强度随电流的变化; (d) 4CzTPN-Ph吸收谱、CBP和Alq₃的PL谱, 其中插图为ISC, RISC和TQA散射过程特征磁效应曲线

Figure 1 (Color online) (a) Schematic diagram of device structure, and the HTL are *m*-MTDATA or NPB, HOST are CBP or Alq₃, ETL are BCP or Alq₃; (b) the normalized electroluminescence spectra of the devices; (c) the luminescent-current characteristic curves of the devices; (d) the absorption spectrum of 4CzTPN-Ph, and the photoluminescence spectrums of CBP and Alq₃, the inset is the MFEs curves of ISC, RISC and TQA.

件1是优于器件2-4, 也就是各功能层三重态能量的高低对器件的发光有较大影响。图1(d)是CBP和Alq₃的PL谱, 以及4CzTPN-Ph的吸收谱。从图中可以看到, 4CzTPN-Ph吸收谱与掺杂主体CBP和Alq₃的PL谱有很好的交叠, 说明器件主客体之间存在较好的Förster能量转移过程(Förster Resonance Energy Transfer, FRET)。图1(d)插图为RISC, ISC和TQA散射通道在磁场中的特征线型。下面将对以上各个器件的MEL和MC的变化进行分析, 并进一步从能量传输的角度对各个器件的MEL和MC进行讨论。

3.2 室温下器件的磁效应

图2给出了室温下4个器件的MEL随注入电流的变化曲线。MEL定义为器件的发光强度在有无磁场作用下的相对变化率, 即 $MEL = \Delta EL / EL = [EL(B) - EL(0)] \times 100\% / EL(0)$, 其中 $EL(B)$ 和 $EL(0)$ 分别表示有无外加磁场情况下器件的电致发光强度。如图2所示, 在

低磁场范围($|B| < 20$ mT), 随电流的减小, 器件1的MEL表现出明显的由正到负的转变, 即MEL随注入电流的减小而减小, 并在小电流(5 μ A)时出现了明显减小的MEL线型(如图2(a)所示); 器件2的MEL在低磁场范围虽然没有出现随电流变化的正负转化, 但也表现为随注入电流的减小而减小的电流依赖关系(如图2(b)所示); 器件3的MEL在低磁场范围不仅没有表现出随电流变化的正负转化, 并且MEL的值表现为随注入电流的减小而增大的电流依赖关系, 这与器件1和器件2刚好相反(如图2(c)所示); 器件4的MEL在低磁场范围与器件3一样, 表现为随注入电流的减小而增大的电流依赖关系(如图2(d)所示)。在高磁场范围(20 mT $< |B| < 300$ mT), 4个器件的MEL在不同注入电流条件下都表现为随磁场的增加而缓慢增加, 但相比于器件1-3较小的增加幅值, 器件4在高磁场范围增加的幅值明显更大。对比发现, 在低磁场范围, 器件1和器件2都表现出随注入电流的减小而减小的电流依赖关系, 但器件1

图 2 (网络版彩图)室温下4个器件的MEL随注入电流的变化曲线. (a) 器件1; (b) 器件2; (c) 器件3; (d) 器件4

Figure 2 (Color online) Current-dependent MEL curves of the fore devices at room temperature. (a) Device 1; (b) device 2; (c) device 3; (d) device 4.

随电流减小的程度明显比器件2强, 器件3和器件4表现出随注入电流减小而增大的电流依赖关系, 因此与器件2–4相比, 器件1的MEL表现出了更强的RISC过程; 而4个器件的MEL在高磁场范围具有相似的变化规律, 即随磁场的增加而缓慢增加。

图3给出了室温下4个器件在不同注入电流条件下的MC曲线. MC定义为器件的电流在有无磁场作用下的相对变化率, 即 $MC = \Delta I / I = [I(B) - I(0)] \times 100\% / I(0)$, 其中 $I(B)$ 和 $I(0)$ 分别表示有无磁场情况下流过器件的电流. 对比4个器件的MC, 发现在低磁场范围($|B| < 20$ mT), 器件1的MC表现为随磁场的增加而减小, 即RISC线型; 器件2的MC虽然也表现为与器件1类似的RISC线型, 但器件2在低磁场范围减小的幅值明显比器件1减小的幅值小; 而器件3和器件4的MC在低磁场范围都表现为随磁场增加而增加的线型, 与器件1线型相反. 也即是说, 器件1的MC相比于器件2–4出现了较强的RISC过程. 在高磁场范围($20 \text{ mT} < |B| < 300$ mT), 4个器件都表现为随磁场的增加而增加, 即正磁电导效应; 但器件4在高场增加的幅值明显比器件1–3更大。

对比4个器件的MEL和MC, 发现它们在低磁场范围的变化具有较大差异, 因此下面我们将从能量传输的角度详细分析4个器件在低磁场范围出现不同MEL和MC线型的原因。

据文献[23]报道, 在TADF掺杂器件中存在Förster能量转移和Dexter能量转移(Dexter Energy Transfer, DET)两种能量转移机制. 当掺杂浓度较低时, Förster能量转移占主导, 掺杂浓度较高时, Dexter能量转移占主导. 在本实验工作中, 器件的掺杂浓度较低(5%), 因此器件中主要发生Förster能量转移过程. 即主体CBP (或Alq₃)的单重态激子的能量通过Förster能量转移过程传递给4CzTPN-Ph中的CT₁, CT₁退激辐射发光. 因此, 磁场抑制掺杂主体中的ISC过程, 将会有更多的主体单重态激子形成, Förster能量转移能够有效发生. 图4分别给出了4个器件的能量传输微观机制图. 如图4所示, 当电子和空穴分别从器件的阴极和阳极注入后, 经电子传输层和空穴传输层注入到发光层, 并在发光层内形成极化子对(PP¹和PP³), 且PP¹: PP³ = 1:3^[24]. 由于库仑力的作用, PP¹和PP³将进一步靠近形

图 3 (网络版彩图)室温下4个器件在不同注入电流条件下的MC曲线,并对各曲线作了适当的上下平移处理. (a) 器件1; (b) 器件2; (c) 器件3; (d) 器件4

Figure 3 (Color online) The MC curves with different injection currents of the fore devices at room temperature, and the curves have been properly shifted up and down. (a) Device 1; (b) device 2; (c) device 3; (d) device 4.

成单重态激子(Singlet Exciton, S_1)和三重态激子(Triplet Exciton, T_1). 由于形成极化子对的电子和空穴的距离较远, PP^1 和 PP^3 之间的交换能较小, 在无外加磁场作用下时, PP^1 和 PP^3 能级简并, 二者可以通过超精细作用发生ISC过程. S_1 可以通过Förster能量转移将能量传递给4CzTPN-Ph中 CT_1 , 同时4CzTPN-Ph中 CT_3 也可以吸收环境热量通过RISC过程转化为 CT_1 . 因此器件的发光主要来自掺杂主体的ISC过程和掺杂客体的RISC过程.

首先来看低磁场范围($|B| < 20$ mT)的磁效应. 如图2(a)所示, 器件1的MEL表现为随电流减小而减小的电流依赖关系, 这与文献[23,25]报道是一致的, 表明器件的发光主要来自于掺杂客体的RISC过程与掺杂主体的ISC相互竞争. 图3(a)所示的器件1的MC表现为明显的磁场抑制的RISC线型, 进一步表明器件中发生了较强的RISC过程. 但发生在掺杂主体的ISC过程同样存在, 最终通过Förster能量转移过程表现为4CzTPN-Ph发光, 这在如图1(b)所示的归一化光谱中也有所体

现: 器件1的发光只有4CzTPN-Ph的峰位. 如图4(a)所示, 由于器件1中掺杂主体CBP($E_{T_1}^{CBP}=2.56$ eV)、空穴传输层 m -MTDATA($E_{T_1}^{m-MTDATA}=2.68$ eV)和电子传输层BCP($E_{T_1}^{BCP}=2.50$ eV)相比于4CzTPN-Ph($E_{T_1}^{4CzTPN-Ph}=2.00$ eV)都具有较高的三重态能量, 因此可以有效避免能量回传造成的能量损失, 4CzTPN-Ph的 CT_3 能量得到有效束缚, 保证RISC过程的发生. 但由于低掺杂浓度下, 器件中主客体之间的能量传递以Förster能量转移为主导, 即磁场抑制CBP中 $PP^1 \xrightarrow{ISC} PP^3$ 将会导致更多的 PP^1 进一步演化成为 S_1 , S_1 通过Förster能量转移将能量传递给 CT_1 , CT_1 进一步退激发光, 使器件的发光增强. 因此, 器件1的MEL在低磁场范围表现为磁场抑制的RISC过程与ISC过程的叠加.

对比图4(a)和(b)可以看到, 器件2的空穴传输层NPB的三重态能量($E_{T_1}^{NPB}=2.30$ eV)比 m -MTDATA的三重态能量($E_{T_1}^{m-MTDADA}=2.68$ eV)较低. 因此, 虽然器件2

图 4 (网络版彩图)器件的能量传输微观机理图. (a) 器件1; (b) 器件2; (c) 器件3; (d) 器件4

Figure 4 (Color online) The micro schematic diagram of the energy transfer of devices. (a) Device 1; (b) device 2; (c) device 3; (d) device 4.

的掺杂主体也是具有较高三重态能量的CBP, 同样起到有效束缚4CzTPN-Ph能量的作用, 但在能量传输过程中, 由于NPB较低的重态能量, 4CzTPN-Ph的CT₃易发生能量损失(如图4(b)所示), 导致4CzTPN-Ph中CT₃^{RISC}CT₁通道易被削弱. 而对于器件1, 由于空穴传输层m-MTDATA具有比NPB较高的三重态能量, 减少了能量损失, 因此器件1中发生了比器件2中更强的CT₃^{RISC}CT₁过程. 但由于 $E_{T_1}^{NPB} - E_{T_1}^{4CzTPN-Ph} = 0.30 \text{ eV}$, 即NPB与4CzTPN-Ph之间的能量差还是较大, 因此CT₃能量损失较小, 器件中还是可以发生RISC过程. 如图3(b)所示, 器件2的MC在低磁场范围表现出RISC线型, 并且从图中可以看到, 器件2在低磁场范围减小的幅值明显比器件1减小的幅值小, 说明器件2中的RISC过程相对器件1的RISC过程较弱, 图2(b)所示的MEL没有出现明显的正负转变也进一步说明器件2中发生的RISC过程比器件1中的RISC过程较弱. 因此, 虽然空穴传输层

三重态能量较低的器件2中还是发生了RISC过程, 但对比器件1和器件2, 还是可以说明较低三重态能量的空穴传输层会造成4CzTPN-Ph的CT₃出现能量损失, 削弱RISC过程, 使得器件2相比于器件1表现出MC在低磁场范围减小的幅值较小, MEL没有出现明显的正负转变.

考虑到器件2的空穴传输层NPB与4CzTPN-Ph的能量差较大, 使得在器件2的MEL和MC中还是可以观察到RISC线型, 为了进一步说明当器件的功能层具有较低三重态能量时, 不利于束缚4CzTPN-Ph的能量, 我们在器件1的基础上改变电子传输层或掺杂主体为三重态能量大小为2.05 eV的Alq₃制备了器件3和器件4. 首先来看电子传输层为Alq₃的器件3. 如图4(c)所示, 器件3中同样也存在发生在CBP中的ISC过程和发生在4CzTPN-Ph中的RISC过程. 但对比图4(c)和(a)可以看到, 器件3的电子传输层Alq₃的三重态能量($E_{T_1}^{Alq_3}$

$=2.05 \text{ eV}$)比器件1的 $E_{T_1}^{\text{BCP}}=2.50 \text{ eV}$ 更低, 并且接近于 $E_{T_1}^{4\text{CzTPN-Ph}}=2.00 \text{ eV}$. 因此, 结合上述分析不难理解, 在器件3中4CzTPN-Ph的 CT_3 将会出现向 Alq_3 回传, 造成能量损失, 那么4CzTPN-Ph中 $\text{CT}_3 \xrightarrow{\text{RISC}} \text{CT}_1$ 也将会受阻. 另外, 从表1可以看到, 电子传输层 Alq_3 的HOMO能级低于CBP的HOMO能级, 注入到掺杂层的空穴可以继续注入到电子传输层 Alq_3 中, 和电子结合形成激子发光, 所以器件3既有4CzTPN-Ph发光, 又有 Alq_3 发光, 如图1(b)归一化电致发光光谱所示. 因此在器件3中, 电子和空穴在 Alq_3 中结合形成激子的发光和电流机制就类似于基于 Alq_3 的普通荧光器件的发光机制, 外加磁场下表现为磁场抑制的ISC线型. 再结合器件3中来自于4CzTPN-Ph的RISC过程由于出现能量损失而被削弱可知, 器件3的MEL和MC在低磁场范围不仅没有表现出与器件1或器件2相似的线型, 反而表现为与普通激子型荧光器件类似的线型, 即MEL和MC在低磁场范围表现为随磁场的增加而增大, 并且MEL和MC都表现为注入电流的增大而减小的电流依赖关系, 如图2(c)和3(c)所示. 相比于器件1, 器件3进一步说明电子传输层的三重态能量较低时, 器件中4CzTPN-Ph会出现能量损失, 使RISC过程被削弱, 器件的发光也会相对减弱. 再来看掺杂主体为 Alq_3 的器件4. 从图4(d)中可以看到, 器件4中主体材料 Alq_3 的三重态能量($E_{T_1}^{\text{Alq}_3}=2.05 \text{ eV}$)与4CzTPN-Ph的三重电荷转移态能量($E_{T_1}^{4\text{CzTPN-Ph}}=2.00 \text{ eV}$)非常接近, $\Delta E = E_{T_1}^{4\text{CzTPN-Ph}} - E_{T_1}^{\text{Alq}_3} = 0.05 \text{ eV}$, 这将更加有利于两个三线态相互之间的能量相互发生转移^[26], 即客体材料易发生能量回传. 因此, 器件4中的4CzTPN-Ph的 CT_3 将会发生更强的能量损失, RISC过程受阻, 器件4的发光主要来自于 Alq_3 的 S_1 通过Förster能量转移向4CzTPN-Ph的 CT_1 传递, CT_1 退激发光. 因此器件4的MEL和MC只表现来自掺杂主体 Alq_3 中ISC过程. 因此, 相比于器件1, 器件4的MEL和MC表明掺杂主体的三重态能量较低时, 同样不利于对掺杂客体4CzTPN-Ph的能量束缚, RISC过程被削弱, 器件的发光主要来自主体 S_1 向客体的能量传递, MEL和MC表现为来自于主体的ISC过程.

对于高磁场范围($20 \text{ mT} < |B| < 300 \text{ mT}$)的磁效应, 从图2和3可以看到, 4个器件的MEL和MC在高磁场范围都表现为随磁场的增加而增加, 与文献[27]报道的

TQA散射过程线型类似. TQA过程主要包括解离通道(Dissociation)和散射通道(Scattering)^[19,24,28,29]. 解离通道是指三重态激子在与电荷发生碰撞后, 被电荷解离为二次载流子, 使器件的传导电流增大, 这些二次载流子可以通过再复合的方式形成激子发光, 使器件的发光增强; 散射通道则是三重态激子与电荷发生碰撞后, 对电荷造成散射从而影响其迁移, 使器件的传导电流减小, 相应形成的激子数会减少, 削弱器件的发光. 但外加磁场对解离通道和散射通道都起抑制作用, 分别表现出负的磁效应(解离通道)和正的磁效应(散射通道). 文献[27]报道, 在TADF器件中发生能量转移的同时, 还会有TQA过程发生. 因此, 我们认为引起器件的磁效应在高磁场范围增加的原因即是三重态激子对电荷的散射作用. 在主客体掺杂体系中, 当客体能隙小于主体能隙时, 将会形成客体分子引起的载流子能级陷阱^[30]. 因此, 在TADF掺杂器件中, 当电子和空穴分别从两极注入到发光层后, 一部分相互结合形成掺杂主体中的极化子对, 并进一步形成激子, 还有一些将会由于能级陷阱的作用, 被客体捕获. 此时器件中还有剩余的自由载流子, 并且单重态极化子对也可以发生解离生成二次载流子, 那么这些自由的载流子很容易与三重态激子发生碰撞, 迁移率降低, 使器件的电流减小. 但外加磁场对TQA散射过程的抑制作用将会使器件表现出正的MC, 同时, 由于磁场抑制TQA而未被散射的电子和空穴也还可以继续进一步结合形成激子, 增强器件发光, 即表现出正的MEL. 至于器件4的MEL和MC在高磁场范围出现的相较于其他3个器件明显增大的幅值, 本研究组已在相关研究工作中作了详细分析和解释, 具体可参考文献[31].

3.3 温度对器件磁效应的影响

为了进一步探究实验温度对器件磁效应的影响, 我们对在室温下发生了较强RISC过程的器件1进行了降温处理, 并测量了随温度变化(300–100 K)的MEL和MC, 并选取注入电流为 $5 \mu\text{A}$ 时的情况进行讨论, 如图5(a)和(b)所示. 从图5(a)可以看到, 随着温度的降低, 器件1的MEL在低磁场部分逐渐从负值转变为正值. 这表明, 低温条件下器件的RISC过程逐渐减弱. 图5(b)所示的器件1的MC表现为随温度降低, 低磁场范围下降的幅值减小, 并在100 K时, MC转变为正值, 表明温度降低时器件中RISC过程减弱. 这是因为4CzTPN-Ph

图 5 (网络版彩图)注入电流为5 μA 时, 器件1的MEL和MC随温度的变化, 器件1的归一化电致发光光谱随温度的变化和器件的发光强度随电流的变化. (a) MEL; (b) MC; (c) 归一化光谱; (d) 发光强度随电流的变化

Figure 5 (Color online) The temperature-dependent MEL and MC curves of device 1 at 5 μA , normalized electroluminescence spectrum of device 1 at different temperature, and luminescent-current characteristic curves of device 1 at different temperature. (a) MEL; (b) MC; (c) normalized spectrum; (d) luminescent-current characteristic curves.

中 $\text{CT}_3 \xrightarrow{\text{RISC}} \text{CT}_1$ 需要吸收外界热量, 而低温条件不能提供足够的热量. 因此, 降温后器件1中RISC过程被削弱, 器件发光主要来自于由掺杂主体CBP中 S_1 的能量通过Förster能量转移传递给4CzTPN-Ph的 CT_1 , CT_1 退激发光. 为此, 我们测量了器件1随温度变化的光谱和不同温度下器件1的发光强度随电流的变化. 从图5(c)器件1在不同温度下的归一化光谱中可以看到, 器件1的发光峰位基本不随温度改变, 说明器件的发光的确是来自于4CzTPN-Ph. 而如图5(d)所示, 相同注入电流条件下器件的发光随温度的降低而减弱, 表明温度降低不利于主体到客体的能量转移. 因此, 温度降低后, 器件中RISC过程受阻, 器件的发光主要来自于主体向客体的能量传递, 随温度降低, 器件的MEL在低磁场范围逐渐转变为ISC线型, MC也出现了由负到正的转变; 但由于低温不利于主体向客体的能量转移, 随温度的降低, 器件的发光逐渐减弱.

3.4 器件的低场效应随电流和温度的变化

观察器件1的MEL随温度的变化, 发现低温使器

件中RISC过程受阻, 相同注入电流条件下, 随温度降低表现为在低磁场范围器件的MEL逐渐表现出磁场抑制的ISC线型. 同时, 对比发现, 不同器件在低磁场范围对电流的依赖关系也有所不同. 为了进一步定量分析能量传输对器件在低磁场范围随电流或温度的变化, 我们将MEL在低磁场范围的增加程度称为低场效应(Low Field Effect, LFE), 将其定义为 $\text{MEL}_{\text{LFE}} = \text{MEL}_{(20 \text{ mT})} - \text{MEL}_{(0 \text{ mT})}$, 并得到了4个器件 MEL_{LFE} 随电流和温度的变化关系, 如图6(a)和(b)所示. 从图6(a)可以看到, 器件1和器件2的 MEL_{LFE} 表现为随注入电流的增加而增加, 而器件3和器件4的 MEL_{LFE} 表现为随注入电流的增加而减小. 根据前述分析, 我们知道器件1相比于器件2-4发生了较强的RISC过程, 器件1的MEL在低磁场范围随电流变化出现了正负转变, 而器件2-4由于空穴传输层、电子传输层或掺杂主体的三重态能量较低, 器件中发生能量损失, 导致RISC过程弱于器件1. 虽然器件2的空穴传输层NPB的三重态能量低于 $m\text{-MTDATA}$ 的三重态能量, 但 $\Delta E = E_{\text{T}_1}^{\text{NPB}} - E_{\text{T}_1}^{4\text{CzTPN-Ph}} = 0.30 \text{ eV}$, NPB对4CzTPN-Ph的能量束缚作用较弱, 使

图 6 (网络版彩图)器件MEL的低场效应随电流和温度的变化. (a) MEL_{LFE}随电流的变化; (b) 注入电流为50 μA时MEL_{LFE}随温度的变化.

Figure 6 (Color online) The current-dependent and temperature-dependent low field effects of MEL. (a) The variation of MEL_{LFE} with varying current; (b) the variation of MEL_{LFE} with varying temperature at 50 μA.

得器件2的MEL_{LFE}随电流的变化趋势与器件1类似, 但始终为正值. 而器件3和器件4由于 $\Delta E = E_{T_1}^{4CzTPN-Ph} - E_{T_1}^{Alq_3} = 0.05$ eV, 器件中更容易发生能量损失, 器件中来自于Alq₃的ISC过程明显比4CzTPN-Ph中RISC过程强, 因此, 器件3和器件4随电流变化的MEL_{LFE}与器件1的变化趋势相反. 图6(b)为注入的电流为50 μA时器件的MEL_{LFE}随温度的变化. 从图中可以看到, 随着温度的降低, 器件1和器件2的MEL_{LFE}逐渐增大, 而器件3和器件4的MEL_{LFE}逐渐减小. 由于低温使RISC过程受阻, 因此低温下器件的发光主要来自于主体S₁通过Förster能量转移向客体CT₁传递能量, CT₁退激发光. 因此器件1的MEL_{LFE}负效应随温度降低逐渐减弱, 器件2与之类似. 而器件3和器件4中ISC过程本就强于RISC过程, 当温度降低RISC过程受阻时, 器件3和器件4类似于普通荧光器件的特点表现得更加明显, 因此不难理解, 器件3和器件4的MEL_{LFE}负效应随温度降低逐渐增强.

4 结论

本文以4CzTPN-Ph作为掺杂客体, 制备了不同电子传输层、不同空穴传输层和掺杂主体的4CzTPN-Ph掺杂器件, 测量了室温下器件的MEL和MC, 并对室温

下不同器件的MEL和MC进行讨论分析. 分析发现, 低掺杂浓度下器件发光主要来自于掺杂主体通过Förster能量转移向4CzTPN-Ph进行能量传递. 当器件的电子传输层、空穴传输层和掺杂主体的三重态能量较高时, 对4CzTPN-Ph的能量起到了很好的束缚作用, 因而可以有效发生RISC过程, 此时器件的MC在低磁场范围表现出明显的RISC线型, 器件的发光即主体ISC与客体RISC叠加, MEL在低磁场范围表现出随注入电流减小而减小的线型, 如器件1(或器件2). 而当器件的电子传输层材料、空穴传输层或掺杂主体的三重态能量较低甚至接近于4CzTPN-Ph的三重电荷转移态的能量时, 极易造成4CzTPN-Ph发生能量损失, RISC过程受阻. 此时, 器件在低磁场范围的MEL和MC明显地表现出类似普通荧光器件的ISC线型, 如器件3或器件4. 器件在高磁场范围表现为随磁场增加而增加, 则是由于TQA反应的散射通道引起的. 另外, 由于TADF材料发生RISC过程需要环境提供热量, 因此低温不利于RISC过程的发生, 因此随温度的降低, 器件1的MEL和MC都出现了由负到正的转变, 而器件3和器件4随温度变化的低场效应也由于RISC过程受阻, 表现出与普通荧光器件类似的变化规律. 本工作不仅有助于人们进一步认识对基于4CzTPN-Ph的掺杂器件内部发光机制, 同时也对设计高效的TADF器件具有理论参考意义.

参考文献

- Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, 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,

arXiv: [1302.3435](#)

- 3 Brocklehurst B. Formation of excited states by recombining organic ions. *Nature*, 1969, 221: 921–923
- 4 Schulten Z, Schulten K. The generation, diffusion, spin motion, and recombination of radical pairs in solution in the nanosecond time domain. *J Chem Phys*, 1977, 66: 4616–4634
- 5 Karabunarliev S, Bittner E R. Spin-dependent electron-hole capture kinetics in luminescent conjugated polymers. *Phys Rev Lett*, 2003, 90: 057402
- 6 Rothberg L J, Lovinger A J. Status of and prospects for organic electroluminescence. *J Mater Res*, 1996, 11: 3174–3187
- 7 Baldo M A, O'Brien D F, You Y, et al. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature*, 1998, 395: 151–154
- 8 Baldo M A, Thompson M E, Forrest S R. High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer. *Nature*, 2000, 403: 750–753
- 9 Endo A, Ogasawara 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*, 2010, 21: 4802–4806
- 10 Uoyama H, Goushi K, Shizu K, et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, 2012, 492: 234–238
- 11 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
- 12 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
- 13 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, 53: 6402–6406
- 14 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
- 15 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
- 16 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. 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]
- 17 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
- 18 Hu B, Yan L, Shao M. Magnetic-field effects in organic semiconducting materials and devices. *Adv Mater*, 2009, 21: 1500–1516
- 19 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
- 20 Bloom F L, Wagemans W, Kemerink M, et al. Correspondence of the sign change in organic magnetoresistance with the onset of bipolar charge transport. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 263302
- 21 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
- 22 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
- 23 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
- 24 Desai P, Shakya P, Kreouzis T, et al. Magnetoresistance and efficiency measurements of Alq_3 -based OLEDs. *Phys Rev B*, 2007, 75: 094423
- 25 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 [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]

- 26 Baldo M A, Forrest S R. Transient analysis of organic electrophosphorescence: I. Transient analysis of triplet energy transfer. [Phys Rev B](#), 2000, 62: 10958–10966
- 27 Chen Y B, Yuan D, Xiang J, et al. Analysis of triplet dissociation and electron scattering in the rubrene-based devices by utilizing magnetoconductance (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 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]
- 28 Doubleday Jr. C, Turro N J, Wang J F. Dynamics of flexible triplet biradicals. [ACC Chem Res](#), 1989, 22: 199–205
- 29 Hu B, Wu Y. Tuning magnetoresistance between positive and negative values in organic semiconductors. [Nat Mater](#), 2007, 6: 985–991
- 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 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]

Mediation of energy transfer on magnetic field effects in 4CzTPN-Ph-based light-emitting diodes

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

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

4CzTPN-Ph is a kind of typical thermally activated delayed fluorescence (TADF) material with a small energy gap between its singlet and triplet levels of the charge-transfer states (CTs). In this paper, we used 4CzTPN-Ph as dopant and materials with different triplet exciton (T_1) energy as host, hole-transporting layer (HTL) or electron-transporting layer (ETL) to fabricate a series of 4CzTPN-Ph-doped organic light-emitting diodes (OLEDs). The magneto-electroluminescence (MEL) and magneto-conductance (MC) from these devices were measured with different bias currents at room temperature, and with various temperatures at a fixed injection current. The experimental results demonstrated that when the materials with different T_1 energy are selected as the HTL, ETL and doping host, the MEL and MC of these devices exhibited various line-shapes with different variation tendency within low magnetic fields ($|B| < 20$ mT), respectively. When each functional layer of the OLEDs with high T_1 energy, the amplitude of MEL curves showed abnormal behavior that reduced with decreasing injection currents at low magnetic field, and could convert from positive to negative. At the same time, the MC traces showed typical RISC process where the MC value was negative and rapidly enhanced with increasing magnetic field. However, when the HTL, ETL or host were selected with low T_1 energy materials, the MEL and MC of devices showed weakened RISC process. Especially, when Alq₃, whose T_1 energy is close to that of 4CzTPN-Ph, was used as the ETL or host, the MEL and MC traces of devices directly presented the line-shape that was similar to that of pure Alq₃-based fluorescent devices. By analyzing the energy transfer process of spin-pair states in these studied OLEDs, we found that the HTL, ETL and host materials with different T_1 energy could limit the T_1 energy of 4CzTPN-Ph with different intensity, causing different energy transfer channel and energy loss of T_1 in devices. Consequently, MEL and MC of these devices were diverse from each other in low magnetic fields. Not only could this work enrich the understanding of the intrinsic physical mechanisms of 4CzTPN-Ph-based OLEDs, but also provide a theoretical reference for the controllable applications of T_1 in TADF devices.

thermally activated delayed fluorescence, magneto-electroluminescence effects, magneto-conductance effects, reverse intersystem crossing, triplet exciton, energy transfer

PACS: 71.35.Ji, 78.60.Fi, 73.50.Dn, 83.60.Np

doi: [10.1360/SSPMA2018-00321](https://doi.org/10.1360/SSPMA2018-00321)