

利用磁致发光曲线研究 Rubrene 器件中激子分裂和湮没过程

陈秋松 袁德 贾伟尧 陈历相 邹越 向杰 陈颖冰 张巧明 熊祖洪

Investigation of excitons fission and annihilation processes in Rubrene based devices by utilizing magneto-electroluminescence curves

Chen Qiu-Song Yuan De Jia Wei-Yao Chen Li-Xiang Zou Yue Xiang Jie Chen Ying-Bing Zhang Qiao-Ming Xiong Zu-Hong

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 177801 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.177801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.177801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I17>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

共轭聚合物中均匀无序对极化子输运动力学的影响

[Effects of uniform disorder on polaron dynamics in conjugated polymers](#)

物理学报.2015, 64(6): 067201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.067201>

基于电子顺磁共振的 ZnTPP 激发态及其 TEMPO 各向异性的研究

[Study on the excited states of zinc porphyrinogen and anisotropy of 2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxy by the technology of electron paramagnetic resonance](#)

物理学报.2014, 63(9): 097201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.097201>

铌酸锂波导电光重叠积分因子的波长依赖特性分析

[Analyses of wavelength dependence of the electro-optic overlap integral factor for LiNbO₃ channel waveguides](#)

物理学报.2014, 63(7): 077801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.077801>

功能层厚度对叠层有机电致发光器件出光性能影响的数值研究

[Influence of the functional layer thickness on the light output property of tandem organic light emitting diode: a numerical study](#)

物理学报.2013, 62(24): 247201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.247201>

激子复合区厚度对有机磁效应的影响

[The influence of the excitation recombination zone on the organic magnetic-field effect](#)

物理学报.2013, 62(6): 067801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.067801>

利用磁致发光曲线研究Rubrene器件中激子分裂和湮没过程*

陈秋松¹⁾²⁾ 袁德¹⁾ 贾伟尧¹⁾ 陈历相¹⁾ 邹越¹⁾ 向杰¹⁾ 陈颖冰¹⁾
张巧明¹⁾ 熊祖洪^{1)†}

1) (西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715)

2) (贵州师范学院物理与电子科学学院, 贵阳 550018)

(2015年2月4日收到; 2015年5月14日收到修改稿)

为了研究 Rubrene 分子中激发态的能量共振和分子间 π - π 共轭的特性对有机磁效应的影响, 本文制备了基于不同浓度和厚度的 Rubrene 有机发光器件, 并在不同温度下测量了器件的电致发光磁效应 (magneto-electroluminescence, MEL). 实验发现, 发光层中 Rubrene 的厚度和浓度均可以对器件中的 MEL 产生较大的影响, 室温下 MEL 的高场值随 Rubrene 层厚度的增加而增加, 并在 30 nm 之后逐步趋于饱和; 随着 Rubrene 分子的浓度和测量温度的降低, MEL 高场增加的幅度逐渐减小, 甚至在低温时出现高场下降. 通过对实验曲线进行数值拟合, 认为 Rubrene 分子之间形成的 π - π 共轭结构有助于双分子相互作用的发生, 单重态激子分裂、三重态激子之间的湮没和单-三重态极化子对的系间窜越三种过程在器件中相互竞争导致了所得 MEL 的变化. 本工作有助于加深对有机光电子器件内部机理的认识.

关键词: 单重态分裂, 三重态湮没, 系间窜越, 电致发光磁效应

PACS: 78.20.Ls, 78.20.Jq, 72.80.Le

DOI: 10.7498/aps.64.177801

1 引言

单重态激子分裂 (singlet exciton fission, 即 STT 过程) 和三重态-三重态激子湮没 (triplet-triplet annihilation, 简称 TTA 过程) 是有机光电子学中重要的双分子物理过程, 前者可用于提高有机太阳能电池的外量子效率, 后者则有助于提高荧光材料的发光效率. 对于一般的有机材料, 单重态激子的能量比三重态激子的能量约高 0.5—1 eV, 很难在同一种材料中同时观察到 STT 和 TTA 过程. 最近研究表明^[1-3], Rubrene 分子中的单重态激子的能量与二倍的三重态激子能量很接近, 可以产生共振现象, 使得 Rubrene 分子间可能同时存在 STT 和 TTA 过程. 并且, 因 Rubrene 分子具有自组装形成 π - π 共轭结构的特性, 使载流子在多晶

和非晶结构的 Rubrene 分子中都具有较高的迁移率^[4-6], 有利于提高激子的碰撞和分离的速率, 从而改变 STT 和 TTA 过程在器件中的强度. 此外, Rubrene 分子具有较小的能隙, 与大部分有机分子共混时, 由于能级势垒的存在, 会对电荷形成陷阱效应, 使得激子更容易聚集在 Rubrene 分子上, 因此, Rubrene 被广泛地用作有机光电子器件的敏化材料, 并有助于降低有机发光二极管 (organic light-emitting diodes, OLEDs) 的开启电压^[7,8] 和提高发光效率^[9-12]. 正是由于 Rubrene 的以上特性, 使其成为当今有机光电子学研究的热点材料之一. 然而, Rubrene 分子间 π - π 共轭结构的形成比例对 STT 和 TTA 过程的影响还没有被较好地研究.

目前, 有机磁效应作为一种非接触式的研究手段, 已开始被应用于探究有机半导体器件内部

* 国家自然科学基金 (批准号: 11374242, 11404266) 和重庆市科委自然科学基金 (编号: CSTC, 2010BA6002) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhexiong@swu.edu.cn

微观机理^[13-24]. 大量的研究表明, 有机半导体中的STT和TTA过程均会受到磁场的影响, 它们在低场下(≤ 20 mT)都受到磁场的促进作用而在高场(> 20 mT)下都受到磁场的抑制作用^[14-16]. 但STT和TTA过程对器件发光有着截然相反的作用, 即前者使发光减弱, 后者使发光增强, 所以它们对应的发光磁效应曲线具有相反的线型. 因此可以通过观察Rubrene器件在不同条件下发光的磁场效应来分析单重态和三重态激子之间的演变过程. 例如, Geoffrey等^[22]利用磁效应手段分析了非晶态Rubrene分子STT过程的动力学过程, Tarasov等^[23]利用磁效应手段分析了非晶和多晶Rubrene分子TTA过程的差异. 但器件中纯Rubrene薄膜的不同厚度和同一厚度不同浓度导致的分子堆积差异对STT和TTA过程的影响还没有进行过细致研究, 显然, 从OLEDs内部微观机理的理解和光电转换的实际应用来看都值得深入探讨.

针对上述问题, 本文制备了结构为ITO(120 nm)/copper phthalocyanine (CuPc) (15 nm)/N, N'-bis (naphthalene-1-y)-N, N'-bis(phenyl) benzidine (NPB)(60 nm) / Rubrene (X nm)/Bathocuproine(BCP) (80- X nm)/LiF (1 nm)/Al (120 nm)的发光器件(X 为Rubrene层的厚度), 并在同一注入电流下测量了器件的磁电致发光效应(magneto-electroluminescence, MEL). 这些MEL曲线的高场值随着纯Rubrene薄膜厚度的增加逐渐增大, 并在30 nm之后趋于饱和. 这说明器件中STT过程的强度与Rubrene厚度有着明显的依赖关系. 为了进一步探究导致这一现象的微观机理, 本文还制备了不同Rubrene浓度(100%, 50%和20%)的发光器件, 并测量了器件在同一注入电流不同温度下的MEL曲线. 对测量结果进行对比分析和数值拟合表明, 本文MEL曲线变化的主要原因源于器件中STT, TTA和系间窜越(intersystem crossing, ISC)三个过程的共同作用. 进一步分析表明, Rubrene分子之间形成的 π - π 共轭结构在分子堆积中所占的比例是以上三个过程在器件中相对强度改变的主要原因.

2 器件的制备与测量

本文采用超高真空($< 10^{-5}$ Pa)有机分子束沉积技术, 制备了以ITO(120 nm)/CuPc(15 nm)/NPB(60 nm)/Rubrene(X nm)/BCP(80- X

nm)/LiF(1 nm)/Al(120 nm)的异质结器件(X 为Rubrene层的厚度), 并将BCP掺入30 nm的Rubrene的有机层制备了不同Rubrene浓度器件. 透明玻璃衬底上的ITO作为器件阳极, Al作为阴极, CuPc作为空穴注入层, NPB作为空穴传输层, BCP作为电子传输层, LiF作为提高电子注入效率的缓冲层. 在沉积各有机层之前, 首先依次使用浓度为4%的Decon 90清洗液、去离子水对ITO基片多次水浴超声, 随后使用无水乙醇, 丙酮进行脱水. 然后将器件传入超高真空(10^{-6} Pa)有机分子束沉积系统进行沉积, 沉积各功能层时采用INFICON公司的XTM/2型膜厚监测仪对材料的生长速率及成膜厚度进行原位实时监测, 掺杂层采用共蒸发技术进行制备, 阴极Al在真空度 10^{-4} Pa的条件下通过热电阻蒸发. 制备好的器件发光面积为 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$.

将制备好的器件固定在Janis CCS-3505S真空闭循环冷却系统(温控范围: 10—325 K)的冷头上, 该冷头被置在Lakeshore: EM 647电磁铁两磁极之间, 最大磁场可达1 T. 磁场的方向与器件中的电流传导方向垂直. 器件加载的电流和偏压由Keithley 2400万用表进行实时控制与读取. 电致发光强度则由实验前经反复确认不受磁场影响的硅光电探测器采集, 并通过Keithley 2000读取输出的信号. 整个测试系统连接在同一台计算机上, 并用自编Labview软件对系统中的闭循环冷却系统、电磁铁控制单元、霍尔探测器控制单元、温控单元(Lakeshore 331), Keithley 2400万用表、硅光电探头及Keithley 2000万用表进行控制. 器件在恒定偏压模式下, 通过随时间线性地改变磁场的方法对器件的发光进行测量.

3 测量结果与分析

3.1 Rubrene层厚度对电致发光磁效应的影响

为了研究磁场对器件发光的影响, 可以定义电致发光磁效应为

$$\text{MEL} = \frac{\text{EL}(B) - \text{EL}(0)}{\text{EL}(0)} \times 100\%, \quad (1)$$

其中 $\text{EL}(B)$ 和 $\text{EL}(0)$ 分别表示有外加磁场和无外加磁场时器件的发光强度. 图1(a)和(b)分别给出了Rubrene层厚度不同的器件在100 μA 时MEL和不同器件在500 mT时对应的MEL值. 从图中可

以发现, 所有器件的 MEL 低磁场时都先小幅下降, 在 20 mT 左右时达到最小值, 然后表现为迅速的上升趋势. 在 250 mT 时这种上升趋势开始变得缓慢, 但即使到 500 mT 也没有饱和. 尽管图 1 (a) 中所有器件的 MEL 表现出相同的线型, 但其幅值却明显受到 Rubrene 层厚度的影响. 从图 1 (b) 可以看出: 500 mT 的 MEL 值随着 Rubrene 层厚度一同增加, 并在 30 nm 左右时开始饱和, MEL 值可达到 22%. 继续增加到 60 nm, 500 mT 对应的 MEL 值也没有明显改变. 图 1 (b) 的插图为 Rubrene 层厚度分别为 4 nm 和 60 nm 的电致发光光谱. 这些光谱只有一个主峰, 表明 Rubrene 为器件的唯一发光层. 所以, 实验观察到的 MEL 曲线体现的是 Rubrene 分子上的激子退激发光强度随磁场的变化.

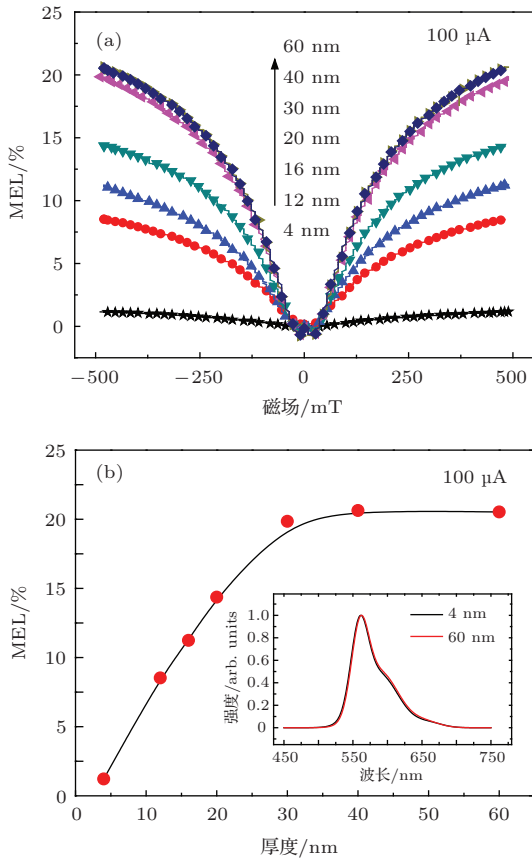


图 1 (网刊彩色) (a) 室温下 Rubrene 层厚度不同的器件的 MEL 曲线; (b) 磁场为 500 mT 时对应的 MEL 值随 Rubrene 层厚度的变化 (插图为 Rubrene 层厚度分别为 4 nm 和 60 nm 时器件的电致发光光谱; 注入电流均为 100 μ A)

Fig. 1. (color online) (a) The MEL curves changing with thickness of Rubrene at room temperature (RT); (b) the MEL at 500 mT vs thickness of Rubrene at room temperature. The insert in (b) is Electroluminescence spectra of these devices. The current of all devices is 100 μ A.

图 1 (a) 得到的 MEL 曲线与 Smith^[16], Jadhav^[19] 等描述的瞬时荧光在磁场中的变化规律一致, 都属于由 Geacintov 等在 1968 年首先发现的单重态激子分裂现象^[25]: 对于有机分子, 处于第一激发单重态的 S_1 能够和一个处于基态的 S_0 形成一个自旋耦合过渡激子对 $^1(TT)$. $^1(TT)$ 极不稳定, 容易分裂为两个总自旋为零的三重态激子. 相反, Johnson 等发现有机分子中存在 TTA 现象: 两个三重态激子形成一个 $^1(TT)$, 并进一步分化为一个单重态 S_1 和一个基态 S_0 ^[14,15], 以上两个过程可简单表示为如下公式:

$$S_1 + S_0 \rightleftharpoons ^1(TT) \rightleftharpoons T_1 + T_1. \quad (2)$$

由于声子的破坏作用, 室温下三重态激子寿命很短, 导致 TTA 过程难以发生, 所以在此材料中 STT 过程更容易被观察到. 根据分裂前单重态与分裂后 2 个三重态能量之和的差值, 可以将 STT 过程分为强放热型 (如并六苯的衍生物 6, 13-di-tricyclo-hexylsilylethynyl-hexacene (hexacene))、放热型 (如并五苯及其衍生物 6, 13-bis(triisopropylsilylethynyl) pentacene 等) 和吸热型 (如并四苯及其衍生物 Rubrene, 6, 13-di(2'-thienyl) tetracene (DTT) 等)^[1]. 其中, Rubrene 分子单重态激子的能量比 2 倍三重态激子略低 0.05 eV^[2], 再加上声子的辅助作用 ($k_b T = 0.0258$ eV, k_b 为波尔兹曼常数, T 取室温 300 K), 能够有效地促进 STT 过程的发生, 并且体现出一定的温度依赖关系.

除了 STT 这个双激子过程之外, Rubrene 分子上的单重态激子还存在着瞬时荧光发射这个不受磁场影响的退激过程, 设 STT 过程发生速率为 k_{fiss} , 瞬时荧光发射的速率常数为 k_s , 则发光强度与下式成正比:

$$EL \propto \frac{k_s}{k_s + k_{\text{fiss}}} [S]. \quad (3)$$

这里的 $[S]$ 为单重态激子的生成速率. 在一定的注入电流下, 单重态与三重态按照 1:3 的量子统计平均结果生成, $[S]$ 主要由注入电流决定, 并且 k_s 不受磁场影响, 因此实验观察到的 MEL 随外加磁场变化的曲线实际上反映的是磁场对 STT 过程发生速率 (k_{fiss}) 的影响. 用 $k_{\text{fiss}}(B)$ 和 $k_{\text{fiss}}(0)$ 分别表示在磁感应强度为 B 和无磁场时 STT 分裂的速率, 则 (1) 式可写为

$$\text{MEL} = \frac{k_s + k_{\text{fiss}}(0)}{k_s + k_{\text{fiss}}(B)} - 1. \quad (4)$$

因此图 1(a) 中 MEL 曲线在低场时 (≤ 20 mT) 的小幅下降源于磁场对 STT 过程促进作用, 提高了 k_{fiss} ; 高场时 (≥ 20 mT) MEL 的上升是因为磁场对 STT 过程的抑制作用, 降低了 k_{fiss} . 而器件 MEL 曲线变化的幅度开始时随着 Rubrene 层厚度的增加而增加, 在 30 nm 左右时趋于饱和的现象 (图 1(b)), 揭示出 Rubrene 层的厚度对 k_{fiss} , 即对 STT 过程的影响相同: 随着厚度的增加而增加, 在 30 nm 左右时逐步趋于饱和.

要想揭示这一现象的微观机理, 除了需要考虑能量的因素之外, 还要考虑不同分子的空间相对位置对 STT 过程的影响. 因为 STT 是一个双分子参与的微观过程, 不同 Rubrene 分子的取向和距离直接影响激子波函数的重叠程度, 从而影响激子的迁移速率和激子之间的演化过程, 这两个因素都与分子的结晶程度相关. Rubrene 属于电荷转移晶体 (charge-transfer crystal) [23], 处于结晶态中的相邻 Rubrene 分子所处的平面相互平行, 分子之间呈现出的 π - π 共轭结构能够有效促进载流子的转移和三重态的扩散 [26,27]. Tarasov 等用自旋晶格弛豫理论 (spin lattice-relaxation) 和随机刘维尔方程 (stochastic Louville equation) 对非晶和多晶 Rubrene 的光致发光磁效应进行理论分析后, 得到的 MEL 理论曲线与实验曲线非常吻合 [23]. 其实验结果和理论分析表明, 当三重态激子在不同 Rubrene 分子之间的跳跃速率 (k_h) 较低时, MEL 曲线的幅度会随 k_h 的增加而增加. 本文用分子束沉积法生长的非晶态 Rubrene 正属于 k_h 较低的情况. Takeya [28], Zhang [29] 等用分子动力学和密度泛函理论证明: 用分子束沉积法生长 Rubrene 分子时会自组装形成 π - π 共轭结构. π - π 共轭结构在分子堆积中所占的比例越高, 越有利于促进激子的迁移速率 [30], 同时也就增加激子碰撞生成过渡态 $^1(\text{TT})$ 的概率, 以及提高分裂出的两个三重态激子扩散的速率 k_h , 从而提高 k_{fiss} 的值, 增加 MEL 曲线的幅度.

本文采用的正是分子束沉积法生长有机层, Rubrene 的诱导层是先沉积的 NPB. 图 2 简单地描绘了 NPB 和 Rubrene 之间的界面情况. Rubrene 层沉积初期阶段, 分子之间的结构由诱导层决定, 有时甚至会出现不同分子之间的相互扩散. 诱导层 NPB 的非晶态特征以及凹凸不平的表面 [31] 导致 Rubrene 分子无法形成较高比例的 π - π 共轭结构, $^1(\text{TT})$ 也就难以大量形成, 从而只能出现很小

的 k_{fiss} 值. 随着 Rubrene 层沉积厚度的增加, 分子之间形成 π - π 共轭结构的概率更多的由 Rubrene 分子自身的结构决定, 即使在非晶态的情况, 也能明显观察到 STT 过程导致的 MEL 线形. 但当 Rubrene 沉积厚度继续增加时, 形成 π - π 共轭结构的概率不再改变, 因此 STT 过程发生的速率出现饱和. 这样就观察到了图 1 所示的 MEL 曲线的幅度开始时随着 Rubrene 层厚度的增加而增加, 在 30 nm 左右时趋于饱和的现象.

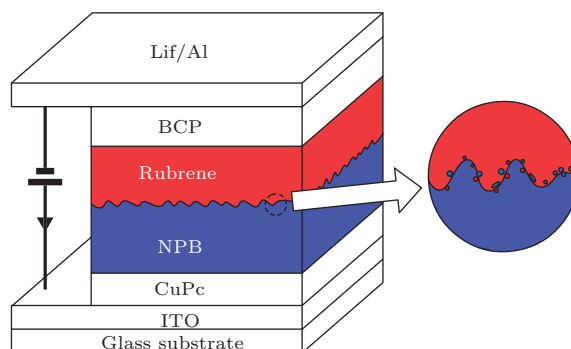


图 2 (网刊彩色) 器件结构及 NPB 与 Rubrene 界面情况示意图

Fig. 2. (color online) Architecture of the organic light diodes and schematic diagram of the interface between NPB and Rubrene.

3.2 测试温度和 Rubrene 浓度对器件 MEL 的影响

为了进一步探究 Rubrene 分子的自组装特性对器件中激子演变的影响, 我们将 BCP 客体分子掺入 30 nm 厚的 Rubrene 有机层中, 制备了不同 Rubrene 浓度 (100%, 50%, 20%) 的器件, 图 3(a), (b), (c) 分别为这三种器件在不同温度下的 MEL 曲线, (d) 为三种器件的电致发光光谱, 从光谱可以看出只有 Rubrene 分子发光, 并没有其他分子退激发光的迹象. 从图 3(a) 中可以看出, 纯 Rubrene 器件的 MEL 曲线随着温度的降低 (室温—120 K), 高场上升的幅度逐渐降低, 当温度继续降低时 (120—20 K), 甚至出现了高场下降的趋势. 这一现象充分地印证了 Rubrene 分子的 STT 是一个吸热过程, 即温度越低, STT 越弱. 同时由于温度的降低, 使三重态激子寿命逐渐延长, 导致 TTA 过程逐步增强. 当温度降到 100 K 时, MEL 值在低场时小幅上升, 达到最大值后转为降低, 直到 500 mT 时也没有完全饱和, 这与我们组之前观察到的 Alq₃ 发光器件在低温时表现出的 TTA 特征 MEL 曲线一致 [32].

对于 Rubrene 浓度为 50% 的器件, 在分子束沉积过程中, BCP 分子的加入势必会阻碍 Rubrene 分子自组装形成 π - π 共轭结构在分子堆积中所占的比例 [33], 使 Rubrene 分子上激子扩散的速率降低, 从而限制 $^1(TT)$ 的形成. 因此, STT 过程发生的速率 k_{fiss} 必然随之降低, 这样就得到了如图 3 (b) 所示的 MEL 曲线. 从图中可以看出, 室温下纯 Rubrene 器件在 500 mT 时的 MEL 值可以达到 19.5%, 而浓度为 50% 时只能达到 5.2%, 并且当温度降到 250 K 时就能明显地看到高场下降的趋势. 这表明, 此时器件中 TTA 过程发生的速率 (k_A) 已经超过了 STT 过程的速率 (k_{fiss}). 我们认为, 造成这一现象的原因可能来自于以下两个方面: 一

是如前所述的温度降低导致器件中的 TTA 过程加强; 二是因为“能级陷阱”的作用 [34]. BCP 分子 HOMO 与 LUMO 能级分别为 3.0 eV 和 6.5 eV, 可使 Rubrene 分子的 HOMO (3.15 eV) 和 LUMO (5.36 eV) 位于 BCP 分子的能隙之中, 使激子在转移时必须克服一定的能级势垒, 才能扩散到相邻的主体分子中去, 这导致客体分子中激子的热扩散长度将被大大缩短, 从而较大程度地降低了激子在热扩散过程中遇到的散射和俘获概率, 使得激子的寿命变长 [35]. 随着温度继续降低, TTA 过程将进一步增强, 低场上升和高场下降都更明显, 并且高场下降在 50 K 时基本趋于饱和.

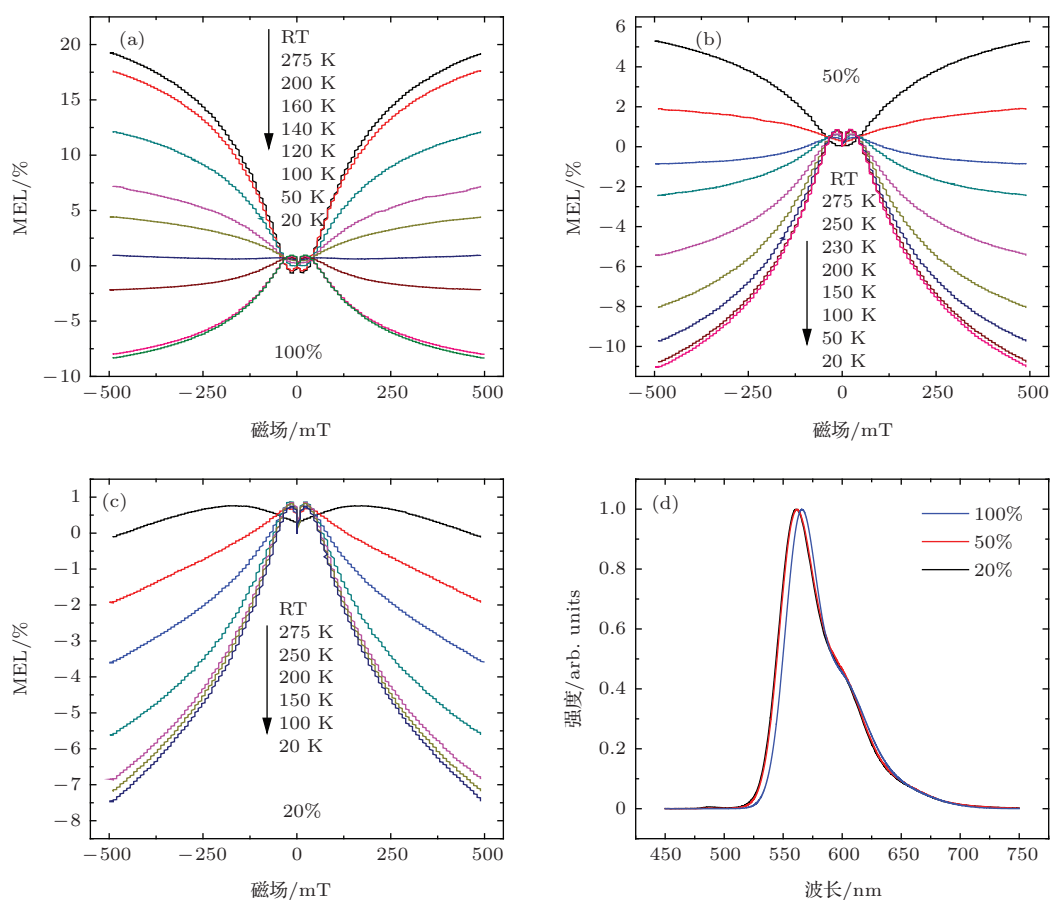


图3 (网刊彩色)(a), (b), (c) 为 Rubrene 浓度分别为 100%, 50%, 20% 的器件在不同温度下注入电流为 200 μ A 的 MEL 曲线; (d) 三种器件的电致发光光谱
 Fig. 3. (color online) (a), (b), (c) The MEL curves of Rubrene devices at various concentration of 100%, 50% and 20% with 200 μ A, respectively. (d) Electroluminescence spectra of these devices.

当将 Rubrene 的浓度降低到 20% 时, 所测得的 MEL 曲线如图 3 (c) 所示. 从图中可以发现, 在温度低于 275 K 测得的 MEL 曲线与之前的两个器件在低温时并没有明显的差别. 但在室温下, 低场时的小幅升高并不像其他器件那样达到饱和后就立

即降低, 而是继续升高, 只是升高速度变得平缓, 直到在 170 mT 时才出现下降, 在 460 mT 之后 MEL 变为负值, 并且一直到 500 mT 也没有饱和的迹象. 对于这一现象, 本文采用 Kai-Wei Tsai [36] 等的方法, 用激子演变的三种不同过程共同作用进行解

释, 并且将分别符合这三种过程的函数曲线叠加起来拟合实验测量到的电致发光 MEL 曲线.

3.3 三种有机电致发光磁效应曲线的合成

除了上述 TTA 和 STT 过程之外, 由超精细相互作用导致激子的 ISC 过程是有机分子中激子演变更为普遍的过程. Ni [20], Peng [21] 等的实验证明: 这种 ISC 过程的 MEL 曲线能够用一个 Lorentzian 函数 ($MEL_{ISC} = A_I \times B^2 / (B^2 + B_I^2)$) 进行拟合. 其中的系数 A_I 表示磁场无穷大时 ISC 过程的 MEL 值, B_I 表示曲线对应饱和磁场的大小.

根据 Merrifield 的唯一理论 [15], $^1(TT)$ 在外加磁场时自旋部分的哈密顿量可表示为: $\hat{H}_s(a, b) = g\beta H S_{a,b} + S_{a,b} \hat{D}_{a,b} S_{a,b}$, 其中的 H 为外加磁场, $S_{a,b}$ 为自旋算符, $\hat{D}_{a,b}$ 是零场劈裂张量, 角标 a, b 表示 $^1(TT)$ 中的激子. $g\beta H S_{a,b}$, $S_{a,b} \hat{D}_{a,b} S_{a,b}$ 分别描述了外加磁场导致的 Zeeman 分裂和激子间自旋导致的零场劈裂对波函数的影响, 二者共同作用会改变 $^1(TT)$ 原有的演变情况 [15]. 无外加磁场时 $^1(TT)$ 的 9 个子态中只有 3 个态含有单重态成分, 而当加外加磁场的 Zeeman 分裂作用与零场分裂的作用接近时, 使其中的 6 个子态含有单重态成分. 外加磁场继续增加时, Zeeman 分裂增强, 含有单重态成分的子态数量开始减少, 最终只能有 2 个子态含有单重态成分. 以上理论准确地解释了 Johnson [14] 在 1967 年发现的三重态激子湮没现象, 对比 Johnson 和 Smith [16] 的实验结果, 发现 TTA 和 STT 过程的 MEL 曲线均可以使用两个常用于描述 MEL 的函数叠加 ($MEL = A_L \times B^2 / (B^2 + B_L^2) + A_H * (1 - \exp(-|B|/B_H))$) 进行拟合, 其中第一部分为低场效应, 第二部分为高场效应, A_L 和 A_H 是两个符号相反的系数, B_L 和 B_H 分别为拟合函数的低场和高场两个部分饱和场的大小.

利用上述函数的组合能够很好地拟合器件的 MEL 曲线. 图 4 (a) 为 ISC, STT 和 TTA 三个过程分别对应的 MEL 特征曲线. 图 4 (b) 为对 Rubrene 浓度为 20% 的器件在室温时不同注入电流下 MEL 曲线的拟合结果, 其中空心图形为实验数据, 实线为对应的拟合曲线. 因此时 STT 和 TTA 共存, 二者的低场部分都很小, 并且几乎可以相互抵消. 所以拟合时主要考虑 ISC 过程以及 STT 和 TTA 过程的高场部分. 拟合中使用的参数为: $B_I = 5$ mT, STT 的高场饱和值 B_H 取对图 3 (a) 中室温下 MEL

曲线的拟合结果, 为 180 mT, TTA 的高场饱和值 B_H 取对图 3 (c) 中 20 K 下 MEL 曲线的拟合结果, 为 280 mT. 图 4 (c) 为对 (b) 中各 MEL 曲线拟合时使用的 STT 和 TTA 过程高场部分系数的绝对值随电流变化曲线. 由图可以看出, ISC 过程的十分微

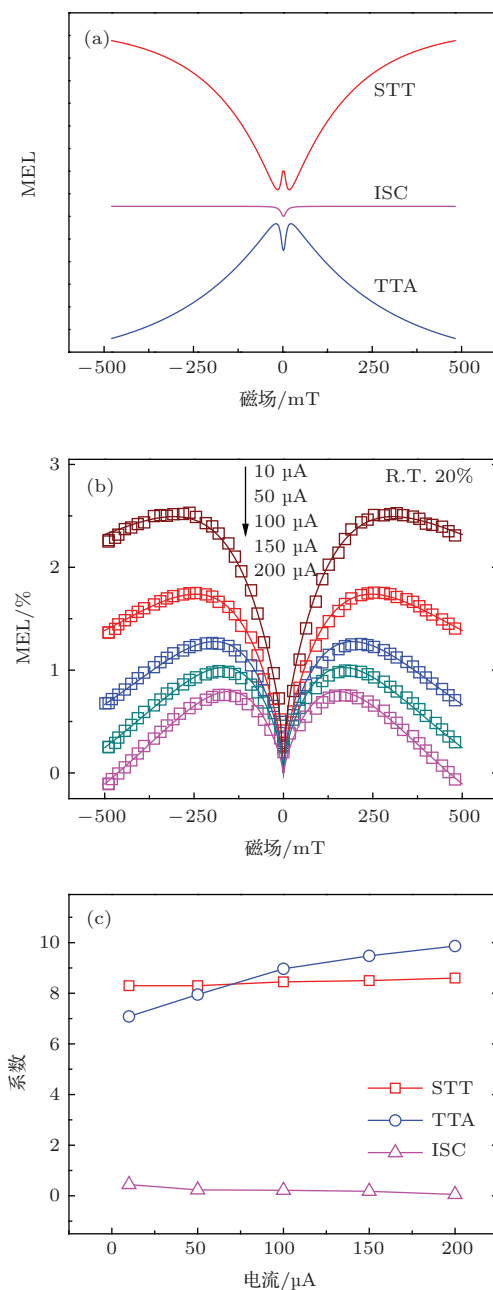


图 4 (网刊彩色)(a) 代表 STT, ISC 和 TTA 三个过程导致 MEL 的拟合曲线; (b) 室温下 Rubrene 浓度为 20% 的器件在不同注入电流时的 MEL 曲线, 实线为拟合结果; (c) 对 (b) 中各曲线的拟合系数随电流的变化曲线
Fig. 4. (color online) (a) Three components derived from curve fitting presenting different magnetic mechanism: STT, ISC, TTA; (b) the curves fitting the MEL of Rubrene devices at concentration of 20% in room temperature with various currents; (c) coefficient fitted for (b) vs current at room temperature.

弱,且随电流的增加而减弱. STT和TTA过程的强度都是随着电流的增加而增加,但TTA过程随电流的变化幅度更大^[14],导致不同电流的MEL曲线随着电流的增加而逐渐下沉.

4 结 论

本文通过对Rubrene发光器件磁效应进行实验研究,发现改变Rubrene的厚度和浓度,可以调控器件中 π - π 共轭结构的生成比例,从而达到对器件中STT和TTA过程相对强度的控制.再由三个分别符合STT,TTA和ISC过程磁效应的经验公式,拟合出了掺杂器件的MEL曲线,由此进一步确定了将客体材料BCP以一定质量比掺入器件时所测得MEL曲线的变化是因为STT,TTA和ISC三种过程在器件中相互竞争的结果.本工作深化了对Rubrene中激子演化过程的理解,并对有机发光二极管和有机太阳能电池性能的改进提供了一定的理论指导.

参考文献

- [1] Yost S R, Lee J, Wilson M W B, Wu T, McMahon D P, Parkhurst R R, Thompson N J, Congreve D N, Rao A, Johnson K, Sfeir M Y, Bawendi M G, Swager T M, Friend R H, Baldo M A, Van Voorhis T 2014 *Nat. Chem.* **6** 492
- [2] Higgins R W T, Monkman A P, Nothofer H G, Scherf U 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 857
- [3] Ma L, Zhang K, Kloc C, Sun H, Michel-Beyerle M E, Gurzadyan G G 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 8307
- [4] Park S W, Jeong S H, Choi J M, Hwang J M, Kim J H, Seongil Im 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 033506
- [5] Hsu C H, Deng J, Staddon C R, Beton P H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 193505
- [6] Zhou J L, Yu J S, Yu X G, Cai X Y 2012 *Chin. Phys. B* **21** 027305
- [7] Michio Matsumura, Takumi Furukawa 2002 *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** 2742
- [8] Pandey A K, Nunzi J M 2007 *Adv. Mater.* **19** 3613
- [9] Yong Qiu, Yudi Gao, Liduo Wang, Peng Wei, Lian Duan, Deqiang Zhang, Guifang Dong 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 3540
- [10] Zhang Z L, Jiang X Y, Xu S H, Nagatomo T, Omoto O 1998 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31** 32
- [11] Huang H H, Chu S Y, Kao P C, Chen Y C 2008 *Thin Solid Films* **516** 5669
- [12] Zang Y, Yu J S, Wang N N, Jiang Y D 2011 *Chin. Phys. B* **20** 017202
- [13] Zhang Y, Liu R, Lei Y L, Chen P, Zhang Q M, Xiong Z H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5817 (in Chinese) [张勇, 刘荣, 雷衍连, 陈平, 张巧明, 熊祖洪 2010 物理学报 **59** 5817]
- [14] Johnson R C, Merrifield R, Avakian P, Flippen R 1967 *Phys. Rev. Lett.* **19** 285
- [15] Mezyk J, Tubino R, Monguzzi A, Mech A, Meinardi F 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 087404
- [16] Smith M B, Michl J 2010 *Chem. Rev.* **110** 6891
- [17] Johnson R C, Merrifield R E 1970 *Phys. Rev. B* **1** 896
- [18] Bouchriha H, Ern V, Fave J L, Guthmann C, Schott M 1978 *J. Phys. France* **39** 257
- [19] Jadhav P J, Brown P R, Thompson N, Wunsch B, Mohanty A, Yost S R, Hontz E, Van Voorhis T, Bawendi M G, Bulovic V, Baldo M A 2012 *Adv. Mater.* **24** 6169
- [20] Ni G, Nguyen T D, Vardeny Z V 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 263302
- [21] Qiming Peng, Weijun Li, Shitong Zhang, Ping Chen, Feng Li, Yuguang Ma 2013 *Adv. Opt. Mater.* **1** 362
- [22] Piland G B, Burdett J J, Dharmalingam Kurunthu, Bardeen C J 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 1224
- [23] Tarasov V V, Zorinians G E, Shushin A I, Triebel M M 1997 *Chem. Phys. Lett.* **267** 58
- [24] Zhao J Q, Ding M, Zhang T Y, Zhang N Y, Pang Y T, Ji Y J, Chen Y, Wang F X, Fu G 2012 *Chin. Phys. B* **21** 057110
- [25] Geacintov N, Pope M, Vogel F 1969 *Phys. Rev. Lett.* **22** 593
- [26] Kihyun Kim, Min Ki Kim, Han Saem Kang, Mi Yeon Cho, Jinsoo Joo, Ju Hee Kim, Kyung Hwan Kim, Chang Seop Hong, Dong Hoon Choi 2007 *Synth. Met.* **157** 481
- [27] Demétrio A da Silva Filho, Kim E G, Brédas J L 2005 *Adv. Mater.* **17** 1072
- [28] Takeya J, Nishikawa T, Takenobu T, Kobayashi S, Iwasa Y, Mitani T, Goldmann C, Krellner C, Batlogg B 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5078
- [29] Congyun Zhang, Chuan Du, Hui Yan, Shiling Yuan, Lifeng Chi 2013 *RSC Adv.* **3** 15404
- [30] Thorsten Vehoff, Björn Baumeier, Alessandro Troisi, Denis Andrienko 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 11702
- [31] Chan M Y, Lai S L, Wong F L, Lengyel O, Lee C S, Lee S T 2003 *Chem. Phys. Lett.* **371** 700
- [32] Zhang Y, Liu R, Lei Y L, Xiong Z H 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 083307
- [33] Congyun Zhang, Zhen Xu, Hui Yan, Fengfeng Gao, Shiling Yuan 2013 *Chem. Phys. Lett.* **571** 38
- [34] Chen P, Lei Y L, Song Q L, Zhang Y, Liu R, Zhang Q M, Xiong Z H 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 213304
- [35] Yichun Luo, Hany Aziz, Richard Klenkler, Gu Xu, Zoran D Popovic 2008 *Chem. Phys. Lett.* **458** 319
- [36] Jiang J, Pearson J, Bader S 2008 *Phys. Rev. B* **77** 035303

Investigation of excitons fission and annihilation processes in Rubrene based devices by utilizing magneto-electroluminescence curves*

Chen Qiu-Song¹⁾²⁾ Yuan De¹⁾ Jia Wei-Yao¹⁾ Chen Li-Xiang¹⁾ Zou Yue¹⁾ Xiang Jie¹⁾
Chen Ying-Bing¹⁾ Zhang Qiao-Ming¹⁾ Xiong Zu-Hong^{1)†}

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

2) (School of Physics and Electronic Sciences, Guizhou Normal College, Guiyang 550018, China)

(Received 4 February 2015; revised manuscript received 14 May 2015)

Abstract

That the energy of triplet exciton in Rubrene is about half of its singlet leads to energy resonance. This resonance not only allows two triplets to annihilate into a singlet, but also makes a singlet probably fission into two triplets in different molecules. On the other hand, the π - π conjugation of two Rubrene molecules could be formed during molecules stacking, and this spatial relationship will affect the charge transport property enormously. In this article, we use organic magnetic-field effect as a convenient approach to explore the influence of the energy resonant excited states in the Rubrene molecules and the π - π conjugation between the different molecules on the luminescence property of Rubrene. Firstly, we fabricate organic light emitting diodes based on pure Rubrene and modulate the thickness of Rubrene. Experimental measurements of these devices at room temperature exhibit that the thickness can affect the devices' magneto-electroluminescence (MEL) curves substantially. Values of high-field MEL increase with the thickness of Rubrene and gradually saturate after reaching 30 nm. This can be attributed to the fact that the ratio of π - π conjugation in Rubrene molecules to the stacking will grow with increasing thickness, and then saturate at a proper thickness. Subsequently, we modulate the concentration of Rubrene by doping Buthocuproine (BCP) in the active layer. Experimental results at room temperature show that the values of high-field MEL decrease as the concentration of Rubrene decreases. These results verify that the influence of π - π conjugation is not only on the MEL curves, but also on the singlet fission. Furthermore, all the MEL curves exhibit a high-field decay at low temperatures since the endothermic fission process in the Rubrene molecules becomes weaker as the temperature decreases, and the longer triplet lifetime at lower temperatures also enhances the process of triplet annihilation. Besides, the extensively existent intersystem crossing between singlet and triplet polaron pairs may affect these devices as well. Finally, the MEL curves of 20% Rubrene device at room temperature changing with various currents are successfully fitted through the combination of two exponential functions and a Lorentzian function. By means of the fitting, we confirm that the singlet exciton fission, the triplet-triplet exciton annihilation, and the intersystem crossing between singlet and triplet polarons coexist in the devices. Therefore, the varieties of these MEL curves can be attributed to the competition of these processes. The fittings reveal that the triplet-triplet exciton annihilation rate increases more obviously than the singlet exciton fission rate with increasing current. Compared with the rates of the two bimolecular interactions given before, the change of the intersystem crossing rate could be neglected because of its small magnitude. This work is helpful to expand the understanding of the internal mechanism of organic optoelectronic devices.

Keywords: singlet exciton fission, triplet-triplet annihilation, intersystem crossing, magneto-electroluminescence

PACS: 78.20.Ls, 78.20.Jq, 72.80.Le

DOI: 10.7498/aps.64.177801

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11374242, 11404266), and the Natural Science Foundation of CQ CSTC, China (Grant No. CSTC, 2010BA6002).

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