

纯红荧烯器件中极化子对的系间窜越与高能三重态激子的反向系间窜越过程“消失”的原因*

王辉耀¹⁾ 宁亚茹¹⁾ 吴凤娇¹⁾ 赵茜¹⁾ 陈敬¹⁾ 朱洪强^{2)†}
魏福贤¹⁾ 吴雨廷¹⁾ 熊祖洪^{1)‡}

1) (西南大学物理科学与技术学院, 微纳结构光电子学重庆市重点实验室, 重庆 400715)

2) (重庆师范大学物理与电子工程学院, 光电功能材料重庆市重点实验室, 重庆 401331)

(2022年5月28日收到; 2022年7月4日收到修改稿)

有机发光二极管 (OLEDs) 中电致发光磁效应 (MEL) 是一种能够揭示多种激发态微观过程的探测工具. 最新研究成果 (Tang X T, Pan R H, Zhao X, Jia W Y, Wang Y, Ma C H 2020 *Adv. Funct. Mater.* **5** 765) 表明: 将低浓度的红荧烯 (Rubrene) 分子掺杂在一定主体作为发光层的 OLEDs 中, 存在一种高能三重态激子 ($T_{2,Rub}$) 的反向系间窜越过程 (HL-RISC, $S_{1,Rub} \leftarrow T_{2,Rub}$). 但本文发现: 以 Rubrene 作为纯发光层且其两边的载流子传输层也不存在 $T_{2,Rub}$ 激子的能量损失通道的 OLEDs 中, 在室温下只观察到单重态激子 (S_1) 的分裂过程 ($S_1+S_0 \rightarrow T_1+T_1$), 却没能观察到该 $T_{2,Rub}$ 激子的 HL-RISC 过程; 而且, 最基本的因电子和空穴在纯 Rubrene 发光层中直接注入形成极化子对 (polaron-pair, PP_1 和 PP_3) 的系间窜越过程 (ISC, $PP_1 \rightarrow PP_3$) 也没有被观察到. 为了揭示该反常现象背后的微观物理机制, 以纯 Rubrene 分子和质量分数为 5% 的 Rubrene 掺杂主体作为发光层来制备器件, 并对两种器件的 MEL 进行变温实验. 对所得实验结果比分析后发现: 室温下 PP 态的 ISC 和 $T_{2,Rub}$ 激子的 HL-RISC 产生的 MEL 正好完全相互抵消, 这是采用 MEL 在纯 Rubrene 作为发光层的 OLEDs 中同时观察不到 ISC 和 HL-RISC 的物理原因, 这种如此巧合的物理现象在文献中还未曾报道.

关键词: 红荧烯, 磁电致发光, 系间窜越, 高能态反向系间窜越

PACS: 72.80.Le, 71.35.Ji, 78.60.Fi, 78.55.Kz

DOI: 10.7498/aps.71.20221060

1 引言

许多已发表的研究结果表明: 有机发光二极管 (organic light-emitting diodes, OLEDs) 中电致发光磁效应 (magneto-electroluminescence, MEL) 作为一种有效的探测工具, 可以不接触且无损伤探测器件发光过程中存在的多种自旋混合过程^[1-10].

这些自旋混合过程包括极化子对 (polaron-pair, PP_1 和 PP_3) 或者激基复合物 (exciplexes, EX_1 和 EX_3) 的系间窜越 (intersystem crossing, ISC) 和反向系间窜越 (reverse intersystem crossing, RISC)、单重态激子分裂 (singlet fission, SF)、三重态激子聚合 (triplet fusion, TF) 以及高能三重态激子的反向系间窜越 (high-level reverse intersystem crossing, HL-RISC) 等演化过程^[8]. 这是因为这些自旋混合

* 国家自然科学基金 (批准号: 12104076, 11874305)、重庆自然科学基金 (批准号: cstc2019jcyj-msxmX0560) 和重庆师范大学校级基金 (批准号: 21XLB050) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: 20132013@cqnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: zhxiang@swu.edu.cn

过程在外加磁场作用都会表现出自身独特的“指纹式”MEL线型, 它们的形成机制已在相关文献中有详细的解释^[1-4]. 需要强调的是, 若器件中同时存在多种自旋混合过程, MEL则表现为所有过程磁响应的叠加结果^[4]. ISC, RISC和HL-RISC过程常由超精细相互作用决定, 外加磁场抑制该作用引起MEL线型的线宽常常只有几个毫特(mT), 且ISC与RISC和HL-RISC引起MEL的符号相反; 而SF和TF引起的MEL线宽一般是与三重态激子的零场劈裂能(对应几十mT)处于一个量级, 但它们的符号也相反. 因此, 在实验室常见的由一般电磁铁线圈提供的500 mT磁场范围内, 当器件中有PP态和激子态共存时, MEL曲线常常由线宽不同的两部分组成, 即低场($|B| < 20$ mT)部分与高场(20 mT $< |B| < 500$ mT)部分, 且还有正、负号之分^[1-4].

近年来, Rubrene (5, 6, 11, 12-Tetraphenyl-naphthacene) 因具有高效的黄色光发射(还与蓝光是互补色)、出色的稳定性和便宜的材料价格, 被广泛应用于多种功能OLEDs的研制中^[5-7]. 最新有关MEL的研究结果显示: 以较低浓度的Rubrene分子掺杂在具有高三重态激子能量的主体作为发光层(emitting layer, EML)的OLEDs中, 在室温下存在一种能够极大增强发光的高能三重态激子($T_{2,Rub}$)的HL-RISC过程($S_{1,Rub} \leftarrow T_{2,Rub}$), 与激基复合物主体相结合可得到高达16.1%的外量子效率^[8]. 意想不到的是, 本文发现: 以纯Rubrene作为EML且其两边的载流子传输层也不存在 $T_{2,Rub}$ 激子的能量损失通道的OLEDs中, 采用MEL在室温下只观察到较强的SF($S_{1,Rub} + S_{0,Rub} \rightarrow T_{1,Rub} + T_{1,Rub}$)过程, 却没能观察到该 $T_{2,Rub}$ 激子的HL-RISC过程; 而且, 最基本的因电子和空穴在纯Rubrene发光层中直接注入形成极化子对的ISC过程($PP_1 \rightarrow PP_3$)也没有被观察到.

为了揭示上述如此反常实验现象背后的微观物理机制, 我们以纯Rubrene和质量分数为5% (若无特殊说明, 均指质量分数)的Rubrene掺杂主体作为EML来制备OLEDs, 并对两种器件的MEL进行变温实验. 在以纯Rubrene作为发射层的器件A中, 室温下MEL曲线仅表现为SF线型(即MEL曲线没有显现出ISC和HL-RISC过程); 当温度降至200 K时, MEL曲线的低场线型随着电流的增加从SF转变为ISC线型; 当温度继续降

低至100 K和10 K时, MEL曲线的低场线型一直表现为ISC线型. 该线型转变是因为随着温度的降低, $T_{2,Rub}$ 激子的内转换(internal conversion, IC, $T_{2,Rub} \rightarrow T_{1,Rub}$)过程增强^[9], 减少了 $T_{2,Rub}$ 的数目, 导致没有显现的HL-RISC过程减弱, 从而器件A在低温下显现出ISC过程(因为MEL曲线的低场线型是由磁响应符号相反的PP态ISC与 $T_{2,Rub}$ 激子HL-RISC过程叠加所致). 而在主体具有高三线态激子能量(即 $T_{1,host} > T_{2,Rub}$)的掺杂器件中, 室温下MEL曲线的低场线型仅表现为HL-RISC线型(即 $T_{2,Rub}$ 激子的HL-RISC强于PP态的ISC过程), 并且随着温度的降低, HL-RISC增强. 这是由低温下 $T_{2,Rub}$ 寿命增强所引起^[8,11,12], 虽然低温下IC过程增强, 但延长的 $T_{2,Rub}$ 激子寿命对HL-RISC的影响更强. 此外, 纯Rubrene发光的器件和Rubrene作为客体的掺杂器件的高场MEL曲线在室温下均表现为SF线型, 而随着温度的降低, MEL曲线的线型从SF转变成TF线型. 这是因为SF是吸热过程, 降温导致 $S_{1,Rub}$ 分裂速率减弱, 不利于SF的发生; 但降温会延长三重态激子 $T_{1,Rub}$ 的寿命, $T_{1,Rub}$ 聚合速率增强而引起TF强于SF^[13].

对比以上实验结果, 由此得出纯Rubrene发光器件中室温下存在PP态的ISC和 $T_{2,Rub}$ 激子的HL-RISC过程, 并且两个过程发生的概率几乎一致, 导致它们产生的正、负MEL正好完全抵消, 所以在MEL曲线测量中只显现了SF过程, 而没能显现ISC与HL-RISC过程, 这种如此巧合的物理现象在文献中还不曾报道. 显然, Rubrene是一种有机半导体“明星”材料(除可用于高效发光外, 还广泛应用于有机太阳能电池和有机晶体管), 本工作进一步加深了对Rubrene这种“明星”材料中存在的一些独有微观过程与物理现象(如还具有 $2T_1$ 与 S_1 能量共振和 T_2 与 S_1 的能量接近)的理解.

2 器件的制备与测量

本文采用超高真空有机分子束沉积技术来制备OLEDs, 具体的器件结构为ITO/Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PDEOT:PSS, 40 nm)/4, 4', 4''-Tris(carbazol-9-yl) triphenylamine(TCTA, 60 nm)/EML(40 nm)/2, 4, 6-Tris[3-(diphenylphosphinyl)phenyl]-1, 3, 5-triazine(PO-T2T, 60 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm),

其中, 器件 A 的 EML 是纯 Rubrene 薄膜, 器件 B 的 EML 为 TCTA:5% Rubrene 掺杂膜, 器件 C 的 EML 为 PO-T2T:5% Rubrene 的掺杂膜. 带有 ITO 阳极的玻璃衬底和其他所有材料均从商业公司购买. 首先通过去离子水、迪康 90、无水乙醇、丙酮等溶液清洗玻璃衬底, 保证衬底表面干净; 其次通过匀胶机将空穴注入层 PEDOT:PSS 旋涂在衬底上, 并采用热板对其烘烤, 使其可以更好地依附在衬底上并形成致密平整的薄膜; 随后将旋有 PEDOT:PSS 的基片通过磁力传样杆送到分子束沉积的真空腔体中, 蒸镀各个有机功能层和阴极材料 LiF/Al. 各有机层的生长速率和膜厚采用膜厚检测仪 (XTM/2, INFICON 公司) 进行原位监测. 样品制备完成后, 将样品迅速转移至手套箱中隔氧、隔水保存, 以备后续的光-电-磁性能测量.

在器件的电致发光 (electroluminescence, EL) 测量过程中, 通过 Keithley 2400 给器件施加电压使其发光, 器件发光通过凸透镜汇聚、斩波器提供参考信号频率、Spectra-2300i 光栅光谱仪分光与光电倍增管将光信号转变为电信号后由锁相放大器将电信号放大, 最后由测试软件将信号绘制成光谱. 在 MEL 测量过程中, 将制备好的样品安装在电磁铁 (Lakeshore: EM4) 磁极间真空闭循环冷却系统 (Janis: CCS-350S) 的冷头上, 磁场方向与样品表面平行. 该冷却系统的温度在 300—10 K 连续可调. 该测量系统通过 Keithley 2400 控制器件的注入电流让器件工作, 器件的发光由硅光电探头转换成电信号并经 Keithley 2000 由电脑的 Labview 驱动程序记录与存储. MEL 的定义式为: $MEL = \frac{\Delta EL}{EL} = \frac{EL(B) - EL(0)}{EL(0)}$, 其中 $EL(B)$ 和 $EL(0)$ 是在有、无外加磁场下的发光强度.

3 结果与讨论

3.1 器件 A 的能级排布、MEL 曲线和微观机制

图 1(a) 展示了器件 A 中各功能层的能级排布图. 选用 TCTA 和 PO-T2T 分别作为空穴和电子传输层, 是因为 TCTA 的最低未占据分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) (-2.4 eV) 高于 Rubrene 的 LUMO (-3.2 eV), 而 PO-T2T 的最高占据分子轨道 (highest occupied

molecular orbital, HOMO) (-6.8 eV) 低于 Rubrene 的 HOMO (-5.38 eV), 这样可以将电子与空穴有效限制在 EML 中, 有利于激子的高效形成. 而且, TCTA 和 PO-T2T 的最低三重态激子 (T_1) 的能量分别为 2.80 eV 和 3.10 eV, 远高于 Rubrene 的高能三重态 $T_{2,Rub}$ 激子的能量, 可以很好地把 $T_{2,Rub}$ 激子限制在 Rubrene 发光层中, 即 $T_{2,Rub}$ 激子的能量损失通道会被极大抑制. 这是因为在室温下除了不能向传输层传递能量外, 由于 Rubrene 分子的 $T_{2,Rub}$ 和 $T_{1,Rub}$ 激子具有较大能量差 (约为 1.14 eV), $T_{2,Rub} \rightarrow T_{1,Rub}$ 的内转换 (IC) 过程可以忽略不计^[14]. 图 1(b) 的插图是器件 A 归一化的 EL 谱, 该 EL 光谱的峰位处于 567 nm, 与文献 [15,16] 报道的 Rubrene 发光的 EL 谱相同, 说明器件 A 中仅有 Rubrene 分子在发光. 图 1(b) 展示了器件 A 在室温下注入电流为 $50 \mu A$ 的 MEL 曲线. 从该 MEL 曲线明显看到, 随着磁场的逐渐增加, MEL 的幅值在低场 ($|B| < 20$ mT) 先小幅减小, 随后在高场 (20 mT $< |B| < 300$ mT) 逐渐变大, 这与文献 [15,17] 报道的磁场作用下 SF 过程所具有的指纹式磁响应曲线一致. 磁场诱导的 SF 过程形成的 MEL 曲线的原因是: 小磁场促进单线态分裂速率, 引起单重态激子 ($S_{1,Rub}$) 数量减少, 因此发光减弱, 即 MEL 幅值减小; 但高磁场却会抑制分裂速率, $S_{1,Rub}$ 数量增加, 发光增强, 即 MEL 幅值在高磁场下变大^[15,16,18].

更重要的是, 从图 1(b) 可以发现一个很有意思的现象: 即在纯 Rubrene 作为 EML 的器件 A 中, 其室温下的 MEL 曲线只显现了 SF 过程, 但却没能显现出几乎所有 OLEDs 器件都具有 PP 态的 ISC 和已在掺杂器件中证实存在 $T_{2,Rub}$ 的 HL-RISC 过程. 因此, 一个必须回答的科学问题是它们真不存在还是它们存在但产生的 MEL 正负抵消后无法显现? 我们在对比分析器件 A 温度依赖的 MEL 曲线 (图 2, 在低温下显现了 ISC 过程) 和掺杂器件的 MEL 结果 (图 3(c) 与图 3(d)) 后认为: 器件 A 的纯 Rubrene 发光层中确实存在 PP 态的 ISC 和 $T_{2,Rub}$ 激子的 HL-RISC 两个过程, 但因产生 ISC 与 HL-RISC 过程的概率接近, 且它们 MEL 曲线是符号相反的 Lorentzian 曲线, 导致 MEL 曲线相互抵消, 所以在室温下 MEL 曲线仅显现了 SF 过程, 没能显现 PP 态的 ISC 和 $T_{2,Rub}$ 激子的 HL-RISC 过程.

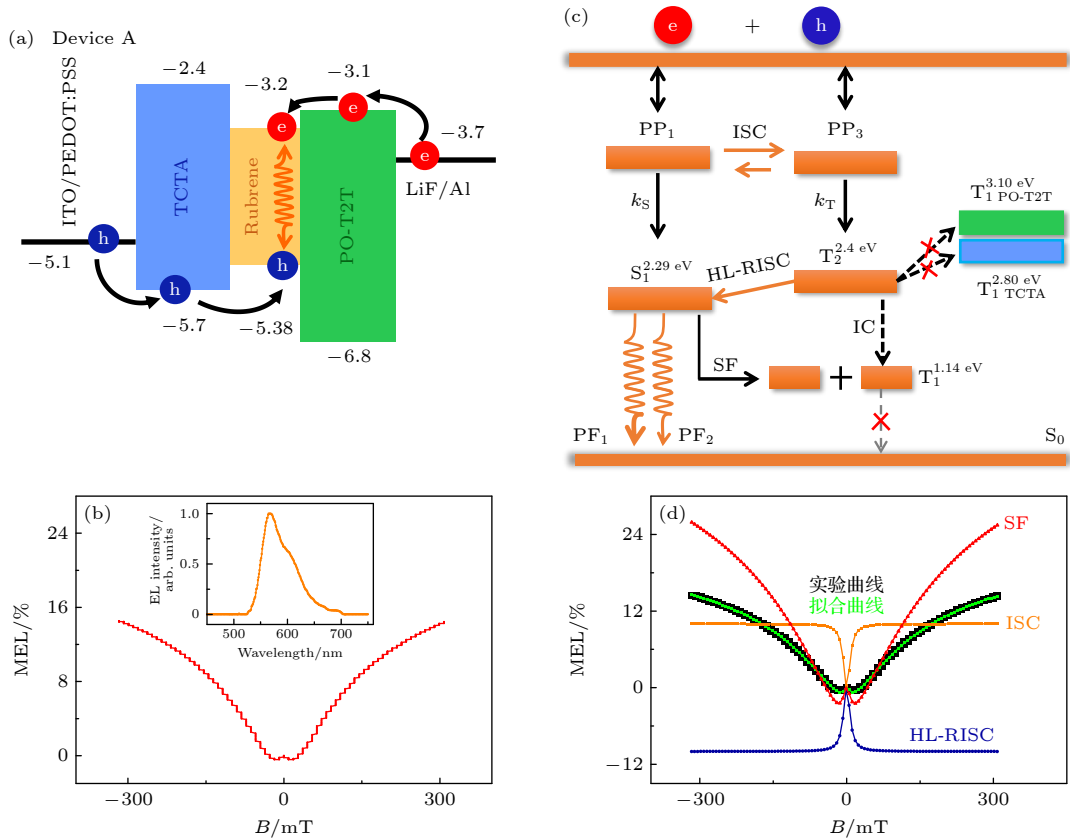


图 1 (a) 器件 A 中每个功能层的能级图; (b) 室温下器件 A 在 $50 \mu\text{A}$ 时的 MEL 曲线, 插图展示了器件 A 归一化的 EL 光谱; (c) 器件 A 的微观机制过程; (d) 采用三种过程 (ISC, HL-RISC, SF) 拟合器件 A 的 MEL 曲线

Fig. 1. (a) Energy level alignments of each functional layer used in device A; (b) the room-temperature MEL curves of device A operated at a bias current of $50 \mu\text{A}$, the inset shows the normalized EL spectrum of device A; (c) micro-mechanism diagram of device A; (d) fitted MEL curve of device A using three different processes (ISC, HL-RISC, and SF).

为了解释室温下器件 A 的 MEL 曲线仅表现为 SF 曲线, 将通过器件 A 的微观机理 (见图 1(c)) 来阐释. 在图 1(c) 中, 从电极注入的电子与空穴经载流子传输层后在 EML 的 Rubrene 分子中被捕获, 根据自旋统计规则, 首先形成分子间电子-空穴对 PP_1 和 PP_3 ^[19], 因 PP_1 和 PP_3 的能级几乎简并, 在超精细相互作用 (hyperfine interaction, HFI) 下发生自旋混合而相互转换 ($\text{PP}_1 \leftrightarrow \text{PP}_3$); 又因 $k_T > k_S$, 导致 PP_1 到 PP_3 的 ISC 过程占主导^[8,20]. k_T 与 k_S 分别是极化子对形成相应的 $\text{T}_{2,\text{Rub}}$ 与 $\text{S}_{1,\text{Rub}}$ 的速率. 随后 PP_1 和 PP_3 在库仑引力作用下分别以 k_S 和 k_T 的速率形成 $\text{S}_{1,\text{Rub}}$ 和 $\text{T}_{2,\text{Rub}}$. 此后 $\text{S}_{1,\text{Rub}}$ 激子有两条演化通道: 一是自发辐射复合跃迁到基态产生瞬时荧光 (prompt fluorescence, PF_1), 二是发生 SF 过程形成 $\text{T}_{1,\text{Rub}}$ 激子. 高能三重态激子 $\text{T}_{2,\text{Rub}}$ 因与 $\text{S}_{1,\text{Rub}}$ 激子很接近 ($\text{T}_{2,\text{Rub}}$ 比 $\text{S}_{1,\text{Rub}}$ 高 0.1 eV) 但与 $\text{T}_{1,\text{Rub}}$ 存在大的能级差 ($\text{T}_{2,\text{Rub}}$ 比 $\text{T}_{1,\text{Rub}}$ 高 1.14 eV)^[15,21], 因此通过 HL-

RISC 转换成 $\text{S}_{1,\text{Rub}}$ 激子 (即在室温下 $\text{T}_{2,\text{Rub}} \rightarrow \text{T}_{1,\text{Rub}}$ 的内转化过程可以忽略不计), 然后 $\text{S}_{1,\text{Rub}}$ 激子再发生辐射复合跃迁到基态, 因该过程发生的时间为 ns 量级^[22,23], 故 $\text{S}_{1,\text{Rub}}$ 激子辐射产生 PF_2 . 与此同时, 由于 TCTA 和 PO-T2T 的三重态激子能量 (分别为 2.8 eV 和 3.1 eV) 高于 $\text{T}_{2,\text{Rub}}$ ^[24], 所以不存在从 $\text{T}_{2,\text{Rub}}$ 到 $\text{T}_{1,\text{TCTA}}$ 和 $\text{T}_{1,\text{PO-T2T}}$ 的能量损失通道. 综上所述, 器件 A 在 300 K 时存在以下三个磁敏的微观过程: $\text{PP}_1 \rightarrow \text{PP}_3$ 的 ISC 过程, $\text{T}_{2,\text{Rub}} \rightarrow \text{S}_{1,\text{Rub}}$ 的 HL-RISC 过程以及 $\text{S}_{1,\text{Rub}} + \text{S}_0 \rightarrow \text{T}_{1,\text{Rub}} + \text{T}_{1,\text{Rub}}$ 的 SF 过程. 但如图 1(b) 所示, 在室温下器件 A 的 MEL 曲线只显现了 SF 过程, 因为 ISC 和 HL-RISC 两个过程产生的 MEL 正负抵消后无法显现.

据报道, 磁场诱导 ISC 和 RISC 过程产生的 MEL 曲线可以分别通过倒置和正置 Lorentzian 公式进行较好地拟合, 而 SF 过程诱导的 MEL 曲线可以通过 Lorentzian 公式和 non-Lorentzian 公式

结合来分别拟合 MEL 曲线的低场和高场部分^[25-27]. 因此, 图 1(b) 中的 MEL 曲线可采用如下公式拟合:

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

其中, 第一项表示 ISC 过程, 第二项表示 HL-RISC 过程, 第三项表示 SF 过程; C_1, C_2, C_3 分别表示 ISC, HL-RISC, SF 三个过程的强度因子; B_1, B_2 分别为 ISC 和 HL-RISC 过程的特征磁场值; B_3, B_4 分别表示 SF 过程在低场和高场的特征磁场值. 为了证实室温下 ISC 与 HL-RISC 两个过程强度相同, 采用 (1) 式拟合 ISC, HL-RISC 与 SF 三个过程, 拟合结果展示在图 1(d). 可以看出: 拟合曲线 (绿色) 与实验曲线 (黑色) 一致, 在数值上室温下 ISC 过程与 HL-RISC 过程强度相等, 符号相反. 为了进一步对纯 Rubrene 中没有显现的 ISC 与 HL-RISC 过程进行细致研究, 我们对器件 A 进行降温实验和设计了掺杂器件 (见实验部分), 相关的实验结果与原理将在下面展示并对其详细讨论.

3.2 变温对器件 A 中电流依赖 MEL 曲线的影响

由于温度对有机半导体中载流子的迁移率和激子的寿命有较大影响^[28], 因此很有必要对器件进行变温实验, 即研究不同温度下的 MEL 规律对揭示器件发光的微观机制有重要意义. 图 2(a)–(d) 分别展示了器件 A 在 300, 200, 100, 10 K 四个温度下电流依赖的 MEL 曲线. 当温度从 300 K 降到 200 K 时, 器件 A 的 MEL 高场线型没有发生明显改变, 一直表现为 SF 过程; 但当温度降低至 100 K 时, 高场线型从 SF 线型转变为 TF 线型, 在 10 K 同样保持着 TF 线型. 这是因为随着温度的降低, $T_{1, \text{Rub}}$ 的寿命延长, 聚合速率增强, 从而引起 TF 变强^[14,18]. 同时, 从图 2(b) 和图 2(c) 还注意到, SF 过程随着电流的增加而减弱, 而 TF 过程随着电流的增加而增加, 这是由 TF 发生的概率与电流的平方成正比引起的^[29,30]. 当电流增大时, TF 过程增强; 又因 SF 与 TF 是互逆的动力学过程, 具有符号相反 MEL 曲线, 故导致 SF 在高场随着电流的增大而减弱, TF 过程随着电流的增加而增强.

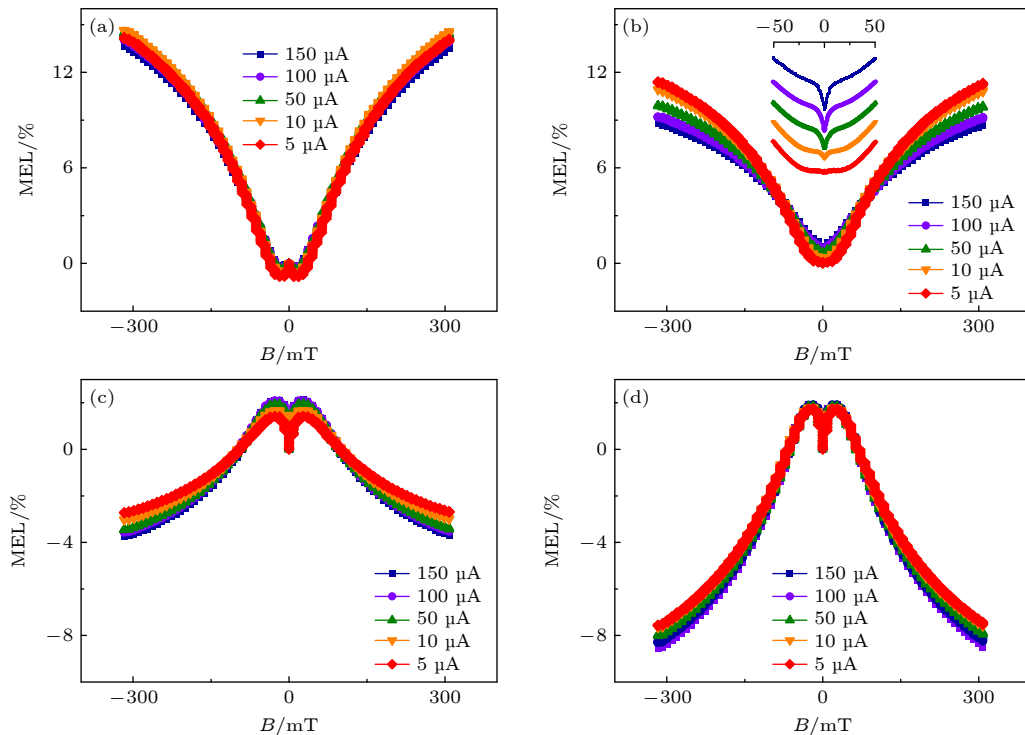


图 2 器件 A 在不同温度下电流依赖的 MEL 曲线 (a) 300 K; (b) 200 K; (c) 100 K; (d) 10 K. 图 2(b) 的插图是器件 A 在 200 K 时, 磁场为 50 mT 的 MEL 曲线

Fig. 2. I -dependent MEL curves of device A obtained at various operational temperatures: (a) 300 K; (b) 200 K; (c) 100 K; (d) 10 K. The illustration in Fig. 2(b) shows the MEL curves of device A at 50 mT magnetic field and 200 K.

更重要的是, 器件 A 在室温下的 MEL 低场线型为 SF 线型, 但当温度降至 200 K 时, 低场线型随着电流的增大从 SF 线型转变为 ISC 线型 (见图 2(b) 插图), 当温度继续降低至 100 K 和 10 K 时, 低场线型表现为 ISC 线型. 发生线型转变的原因是随着温度的降低, IC 过程增强^[9], $T_{2,\text{Rub}}$ 的数目减少, 导致在室温下没有显现的 HL-RISC 过程减弱, 从而使器件 A 在 200 K 时 MEL 的低场部分显现出 ISC 过程. 这是因为 MEL 的低场部分主要是 PP 态的 ISC (在零磁场附近具有倒置洛伦兹线型) 和 $T_{2,\text{Rub}}$ 激子的 HL-RISC (在零磁场附近具有正置洛伦兹线型) 叠加而成; 当温度降到一定值时, IC 过程增强达到饱和, 导致在 100 K 和 10 K 时一直保持 ISC 线型. 同时还注意到 100 K 和 10 K 低场的 MEL 幅值随着电流的增加而增加, 即表现为反常的电流依赖关系. 这是因为在同一温度下, 电流增大, 增多的 $T_{2,\text{Rub}}$ 解离效应也变强, 损失了大量的 $T_{2,\text{Rub}}$, 进而减弱了 HL-RISC 过程, 导致器件 A 低场的 MEL 曲线 (体现 ISC 过程) 随电流的增加而增加.

3.3 掺杂器件 B 和 C 的能级排布及其室温下的 MEL 曲线

据报道, $T_{2,\text{Rub}}$ 的数量和寿命将影响 HL-RISC 过程发生的强弱^[8,11]. 选用具有高能量的激基复合物作为主体制备 Rubrene 的掺杂器件, 可以通过能量转移的方式提高客体中的 $T_{2,\text{Rub}}$ 数量, 从而促进客体中的 HL-RISC 过程. 因此, 我们选用 TCTA 和 PO-T2T 做主体, 5% Rubrene 为客体, 制备了掺杂器件 B 和器件 C, 它们的能级排布如图 3(a) 和图 3(b) 所示. 电子与空穴经电极注入后, 器件 B 和器件 C 分别在电子传输层与 EML 的界面和 EML 与空穴传输层的界面形成了 TCTA/PO-T2T 激基复合物. 考虑到 TCTA/PO-T2T 激基复合物中 EX_3 的能量 (2.6 eV) 低于 TCTA (2.8 eV) 和 PO-T2T (3.1 eV) 的三重态激子的能量 (但 EX_3 高于 $T_{2,\text{Rub}}$ 激子的能量 (2.4 eV)), 所以不存在 EX_3 到 $E_{T_1,\text{TCTA}}$ 和 $E_{T_1,\text{PO-T2T}}$ 的能量损失通道. 因此, TCTA/PO-T2T 激基复合物是一种良好的主体, 因 EX_3 高于 $T_{2,\text{Rub}}$ 激子的能量 (2.4 eV) 有利于 HL-RISC 过程的发生. 图 3(c) 与图 3(d) 展示了器件 B 与器件 C

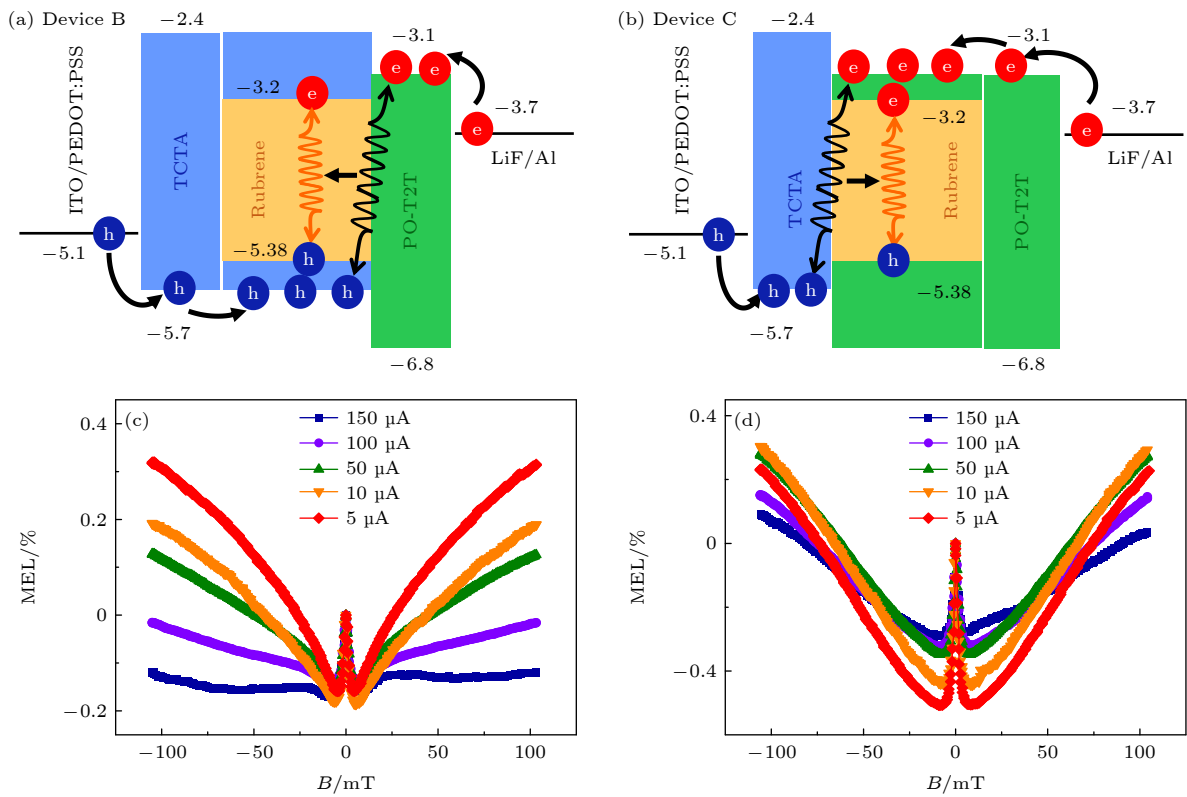


图 3 掺杂器件的能级排布图及其室温下电流依赖的 MEL 曲线 (a), (c) 器件 B; (b), (d) 器件 C

Fig. 3. Energy level alignments of the doped devices and their I -dependent MEL curves at room temperature: (a), (c) Device B; (b), (d) device C.

在室温下不同注入电流的 MEL 曲线. 可以看到尽管器件 B 与器件 C 的 MEL 高场线型都是 SF 线型; 但与器件 A 的 MEL 低场曲线相比 (见图 2(a)), 器件 B 与器件 C 的 MEL 低场线型都体现出 HL-RISC 过程, 且器件 C 的 MEL 低场幅值整体都大于器件 B 的 MEL 低场幅值. 对于器件 A, B 和 C 来说, 这意味着器件 C 中的 HL-RISC 过程最强, 器件 B 次之, 而器件 A 中的 HL-RISC 最弱, 造成该现象的原因我们将在掺杂器件中的微观机理加以解释.

3.4 掺杂器件 B 和 C 的微观机制

为了更好地理解两个掺杂器件中 MEL 反映的微观机制, 器件 B 与器件 C 涉及的激发态微观过程如图 4 所示. 注入的电子与空穴除了被客体 Rubrene 分子直接捕获而发生在器件 A 中的过程外 (器件 A 的微观机理见图 1(c)), 还会被主体 TCTA/PO-T2T 激基复合物所捕获, 形成 TCTA/PO-T2T 激基复合物的极化子对 ($PP_{1,Ex}$ 和 $PP_{3,Ex}$) 和激子 (EX_1 和 EX_3), 随后分别通过 Förster 能量传递 (Förster energy transfer, FRET) 和高能态 Dexter 能量转移 (high-level Dexter energy transfer, HL-DET) 形成客体 Rubrene 的 $S_{1,Rub}$ 和 $T_{2,Rub}$. 值得注意的是, 在 TCTA/PO-T2T 激基复合物中, 因 $k_S < k_T$, 故 PP_1 到 PP_3 的 ISC 过程占主导. 又

因 EX_3 的寿命远长于 EX_1 , 且 EX_3 的数量约为 EX_1 的三倍, 所以 EX_3 到 EX_1 的 RISC 过程占主导. 因此, 在 TCTA/PO-T2T 激基复合物中存在两个主要过程, 分别是 $PP_{1,Ex}$ 到 $PP_{3,Ex}$ 的 ISC 过程和 EX_3 到 EX_1 的 RISC 过程.

综上所述, 在器件 B 与器件 C 中, 存在 5 个磁敏过程, 分别是客体 Rubrene 分子的 3 个过程 ($PP_1 \rightarrow PP_3$, $T_{2,Rub} \rightarrow S_{1,Rub}$, $S_{1,Rub} + S_0 \rightarrow T_{1,Rub} + T_{1,Rub}$) 和主体 TCTA/PO-T2T 激基复合物的两个过程 ($PP_{1,Ex} \rightarrow PP_{3,Ex}$, $EX_3 \rightarrow EX_1$). MEL 曲线是磁场作用多个过程叠加而成的曲线, 因此在测量掺杂器件的 MEL 曲线时, 激基复合物以及 Rubrene 中涉及到的所有微观过程共同作用, 形成了图 3(c) 和图 3(d) 所示的 MEL 线型. Rubrene 的 HL-RISC 过程容易受到器件中 $T_{2,Rub}$ 的数量和寿命的影响 [8,11]. 此外, 这些掺杂器件 B 与 C 的 MEL 低场曲线与纯 Rubrene (器件 A) 的 MEL 低场曲线明显不同, 这是因为对器件 B 与 C 来说, 从主体 TCTA/PO-T2T 激基复合物的 EX_3 到客体 Rubrene 的 $T_{2,Rub}$ 的 HL-DET 过程需要通过增加 $T_{2,Rub}$ 的数量来促进客体 Rubrene 中的 HL-RISC 通道, 以此增强 Rubrene 中的 PF 发射. 所以器件 B 与器件 C 的 MEL 曲线的低场部分整体表现为 HL-RISC 曲线, 而器件 B 与器件 C 的 MEL 高场线型表现为 SF 线型, 这是来源于客体 Rubrene 分子中的 SF 过程. 此外, 对器件 B 和器件 C 的低场来说, 尽管因为 TCTA/PO-T2T 激基复合物的 EX_3 通过 HL-DET 过程将能量转移给 $T_{2,Rub}$, 从而增强了 HL-RISC 过程, 但由于 TCTA 的迁移率 (约 $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [31,32] 小于 PO-T2T 的迁移率 (约 $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [33,34], 器件 C 中电子和空穴注入后, 将比器件 B 更快地到达 EML 与传输层的界面形成更多的界面激基复合物, 使更多的激基复合物能量传递到 $T_{2,Rub}$ 上, 增加 $T_{2,Rub}$ 的数目, 从而增强器件 C 的 HL-RISC 过程, 导致器件 C 的 HL-RISC 过程强于器件 B, 所以在室温下器件 C 的 HL-RISC 幅值大于器件 B 的 HL-RISC 幅值.

对比器件 A 与掺杂器件的 MEL 曲线, 掺杂器件 B 和 C 因存在 HL-DET 通道使掺杂器件在室温下的 MEL 低场曲线均显现出 HL-RISC 过程, 这意味着 Rubrene 存在 HL-RISC 过程. 需要强调的是, 3 个器件均是 Rubrene 发光, 因此器件 A 中也存在 HL-RISC 过程. 此外, 室温下器件 A 的

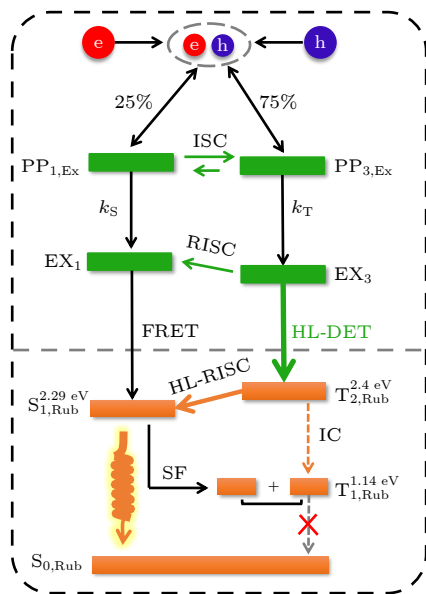


图 4 器件 B 与器件 C 的微观机理示意图

Fig. 4. Schematic diagram of micro-mechanisms for device B and device C.

MEL 曲线的低场仅反映了 SF 特征曲线 (图 2(a)), 但通过对器件 A 降温发现 MEL 曲线的低场由 SF 逐渐转变 ISC 过程, 这表明器件 A 中也存在 ISC 过程. 但在纯 Rubrene 中极化子对的系间窜越与高能三重态激子的反向系间窜越过程都“消失”了 (图 1(b) 和图 2(a) 的 MEL 曲线的低场部分), 这是因为 ISC 与 HL-RISC 具有相反的 Lorentzian 曲线, 在室温下 ISC 与 HL-RISC 两个过程强度相同使得在 MEL 测量中二者相互抵消, 故导致室温下纯 Rubrene 的 MEL 曲线中仅能观测到 SF 曲线, 其实 PP 态的 ISC 与 $T_{2,Rub}$ 的 HL-RISC 都存在只是没有显现出来.

3.5 降温对器件 B 和 C 中电流依赖 MEL 曲线的影响

器件 A 由于降温会增强 IC 通道使其 MEL 曲线发生了巨大的变化. 而器件 A 与器件 B 和 C 存在的差异就是 EML 不同, 故对器件 B 与器件 C 降温也会改变其 MEL 曲线, 因此测量了器件 B 与器件 C 在不同温度和不同注入电流下的 MEL 曲线, 分别如图 5(a)—(c), 图 5(d)—(f) 所示. 当温度从 200 K 降到 10 K 时, 器件 B 与器件 C 的 MEL 曲线的高场线型没有发生太大的改变, 一直都是 TF 过程占主导, 但其幅值随着温度的降低而增加. 这是因为低温下, $T_{1,Rub}$ 的寿命延长, 增强聚合速率而引起的 [16]. 值得注意的是, 器件 B 与器件 C

的低场都表现为 HL-RISC 线型, 其幅值随着温度的降低而增加. 这是因为 HL-RISC 的速率常数 ($k_{HL-RISC}$) 取决于 $e^{-\frac{\Delta E_{S-T}}{k_B T}}$ [12,35], 其中 ΔE_{S-T} 为单重态和三重态的能级差, k_B 为玻尔兹曼常数, T 表示开尔文温度. 在器件 B 与器件 C 中, ΔE_{S-T} 为常数 ($\Delta E_{S_{1,rub}-T_{2,rub}} = -0.11$ eV), 仅有温度影响 $k_{HL-RISC}$, 所以当 T 减小时, $k_{HL-RISC}$ 增强. 同时, 低温下 $T_{2,Rub}$ 被热声子淬灭的概率减弱, 导致 $T_{2,Rub}$ 寿命增长, 增强了 HL-RISC 过程. 虽然在低温下 IC 过程增强, 但 $T_{2,Rub}$ 激子的寿命对 HL-RISC 的影响大于 IC 过程的影响, 所以 HL-RISC 过程随着温度的降低而增强.

4 结论

本文通过 MEL 研究了 Rubrene 体系中存在的多种微观动力学过程. 纯 Rubrene 作为 EML 的器件, 其 MEL 曲线在室温下主要显现了 Rubrene 的 SF 过程, 但其 PP 态的 ISC 和高能三重态 $T_{2,Rub}$ 的 HL-RISC 都没有显示; 降温后显现了 ISC 过程且在低温下保持 ISC 过程占主导. 其次采用 TCTA 和 PO-T2T 作为主体, Rubrene 作为客体制作两个对比的掺杂器件, 掺杂器件在不同温度下的 MEL 曲线低场均能显现 HL-RISC 过程. 这是由于存在 HL-DET 过程, 增加了 $T_{2,Rub}$ 的数目, 因此增强了 HL-RISC 过程. 通过比对分析纯 Rubrene

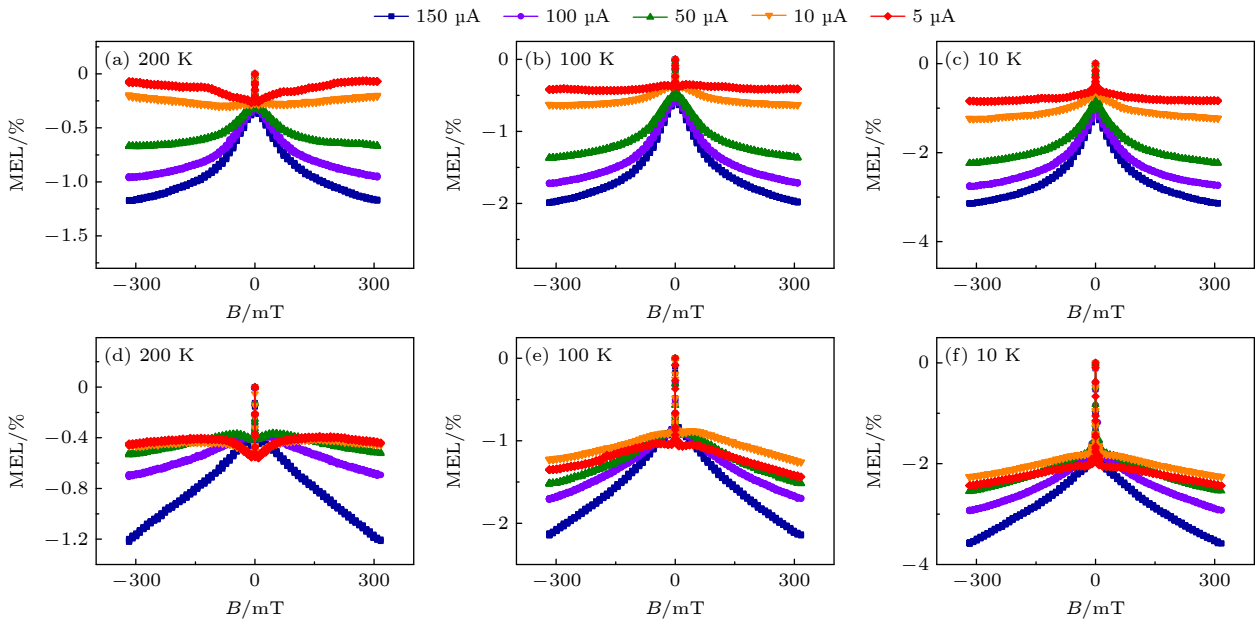


图 5 在 200, 100, 10 K 下电流依赖的 MEL 曲线 (a)—(c) 器件 B; (d)—(f) 器件 C

Fig. 5. I -dependent MEL curves obtained at operational temperatures of 200, 100, 10 K: (a)—(c) Device B; (d)—(f) device C.

发光器件的变温实验与掺杂器件在室温的 MEL 结果, 得出纯 Rubrene 中室温下存在 PP 态的 ISC 和 $T_{2, \text{Rub}}$ 激子的 HL-RISC 过程, 并且两个过程发生的概率一致, 导致两个过程产生的 MEL 正好完全相互抵消, 所以在 MEL 曲线测量中只观察到 SF 过程, 而没有同时观测到 ISC 与 HL-RISC 线型. 本工作进一步加深了对有机半导体“明星”材料 Rubrene 中存在一些独有的微观过程与物理现象 (如还具有 $2T_1$ 与 S_1 能量共振和 T_2 与 S_1 的能量接近) 的理解.

参考文献

- [1] Lei Y L, Zhang Y, Liu R, Chen P, Song Q L 2009 *Org. Electron.* **10** 889
- [2] Liu R, Zhang Y, Lei Y L, Chen P 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 093719
- [3] Chen P, Peng Q M, Bai J W, Zhang S T, Li F 2014 *Adv. Opt. Mater.* **2** 142
- [4] Lu C L, Jia W Y, Bai J W, Zhang Q M, Ling Y Z, Liu H, Xiong Z H 2015 *Sci. Sin.-Tech.* **45** 396 (in Chinese) [卢晨蕾, 贾伟尧, 白江文, 张巧明, 令勇洲, 刘洪, 熊祖洪 2015 *中国科学技术科学* **45** 396]
- [5] Liu Y, Wu X M, Zhao Z H, Gao J N, Zhan J, Rui H S, Lin X, Zhang N, Hua Y L, Yin S G 2017 *Appl. Surf. Sci.* **413** 302
- [6] Qu F L, Jia W Y, Tang X T, Xu J, Zhao X, Ma C H, Ye S N 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 9451
- [7] Chen Q S, Jia W Y, Chen L X 2016 *Sci. Rep.* **6** 25331
- [8] Tang X T, Pan R H, Zhao X, Jia W Y, Wang Y, Ma C H 2020 *Adv. Funct. Mater.* **5** 765
- [9] Wang Y, Ning Y R, Wu F G, Chen J, Chen X L, Xiong Z H 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2202882
- [10] Zhang Y, Liu Y L, Jiao W, Chen L, Xiong Z H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 117106 (in Chinese) [张勇, 刘亚莉, 焦威, 陈林, 熊祖洪 2012 *物理学报* **61** 117106]
- [11] Tang X T, Zhao X, Tu L Y, Ma C H, Wang Y, Ye S N 2021 *J. Mater. Chem. C* **9** 2775
- [12] Tang X T, Pan R H, Zhao X 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 2804
- [13] Li J, Chen Z H, Zhang Q M, Xiong Z H, Zhang Y 2015 *Org. Electron.* **26** 213
- [14] Xu Y W, Xu P, Hu D H, Ma Y G, 2021 *Chem. Soc. Rev.* **50** 1030
- [15] Bai J W, Chen P, Lei Y L, Zhang Y, Zhang Q M 2014 *Org. Electron.* **15** 169
- [16] Piland G B, Burdett J J, Kurunthu D, Bardeen C J 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 1224
- [17] Chen Y B, Jia W Y, Xiang J, Yuan D, Chen Q S, Chen L X 2016 *Org. Electron.* **39** 207
- [18] Zhang Y, Lei Y L, Zhang Q M, Xiong Z H 2014 *Org. Electron.* **15** 577
- [19] Desai P, Shakya P, Kreouzis T, Gillin W P 2007 *Phys. Rev. B* **75** 094423
- [20] Crooker S A, Liu F L, Kelley M R, Martinez N J, Nie W, Mohite A, Nayyar I H, Tretiak S, Smith D L, Ruden P P 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 153304
- [21] Kawata S, Pu Y J, Saito A, Kurashige Y K, Beppu T, Katagiri H S, Hada, M Kido J J 2016 *Adv. Mater.* **28** 1585
- [22] Hu D H, Yao L, Yang B, Ma Y G 2015 *Phil. Trans. R. Soc. A* **373** 20140318
- [23] Pan Y Y, Li W J, Zhang S T, Yao L, Gu C, Xu H, Yang B, Ma Y G 2014 *Adv. Opt. Mater.* **2** 510
- [24] Kim H B, Kim J J 2020 *Phys. Rev. Appl.* **13** 024006
- [25] Obolda A, Peng Q M, He C, Zhang T, Ren J J, Ma H W, Shuai Z G, Li F 2016 *Adv. Mater.* **28** 4740
- [26] Tu L Y, Tang X T, Wang Y, Zhao X, Ma C H, Ye S N 2021 *Phys. Rev. Appl.* **16** 064002
- [27] Wang F J, Bassler H, Vardeny Z V 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 236805
- [28] Chen Q S, Yuan D, Jia W Y, Chen L X, Zou Y, Xiang J, Chen Y B, Zhang Q M, Xiong Z H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 177801 (in Chinese) [陈秋松, 袁德, 贾伟尧, 陈历相, 邹越, 向杰, 陈颖冰, 张巧明, 熊祖洪 2015 *物理学报* **64** 177801]
- [29] Peng Q M, Li W J, Zhang S T, Chen P, Li F, Ma Y G 2013 *Adv. Opt. Mater.* **1** 362
- [30] Peng Q M, Li A M, Fan Y X, Chen P, Li F 2014 *J. Phys. Chem. C* **2** 6264
- [31] Huh D H, Kim G W, Kim G H, Kulshreshtha C, Kwon J H 2013 *Synth. Met.* **180** 79
- [32] Zhao X, Tang X T, Zhu H Q, Ma C H, Wang Y, Ye S N, Tu L Y, Xiong Z H 2021 *ACS Appl. Electron. Mater.* **3** 3034
- [33] Wu I W, Wang W H, Tseng W H, Chang J H, Wu C I 2012 *Org. Electron.* **13** 13
- [34] Ning Y R, Zhao X, Tang X T, Chen J, Wu F J, Jia W R, Chen X L, Xiong Z H 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 087201 (in Chinese) [宁亚茹, 赵茜, 汤仙童, 陈敬, 吴凤娇, 贾伟尧, 陈晓莉, 熊祖洪 2022 *物理学报* **71** 087201]
- [35] Goushi K, Yoshida K, Sayo K, Adachi C 2012 *Nat. Photon.* **6** 253

Reasons for “disappearance” phenomenon of both intersystem crossing of polaron-pair states and reverse intersystem crossing of high-lying triplet excitons in pure Rubrene-based OLEDs*

Wang Hui-Yao¹⁾ Ning Ya-Ru¹⁾ Wu Feng-Jiao¹⁾ Zhao Xi¹⁾ Chen Jing¹⁾
 Zhu Hong-Qiang^{2)†} Wei Fu-Xian¹⁾ Wu Yu-Ting¹⁾ Xiong Zu-Hong^{1)‡}

1) (*Chongqing Key Laboratory of Micro & Nano Structure Optoelectronics, School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China*)

2) (*Chongqing Key Laboratory of Optoelectronic Functional Materials, School of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China*)

(Received 28 May 2022; revised manuscript received 4 July 2022)

Abstract

With unique advantages of high sensitivity, no-contact, and non-destructiveness, magneto-electroluminescence (MEL) is usually employed as an effective detection tool to visualize the microscopic mechanisms of excited states existing in organic light-emitting diodes (OLEDs) because their evolution channels of many spin-pair states in OLEDs have the fingerprint MEL line-shapes even with opposite signs. The recently-published MEL results (Tang X T, Pan R H, Zhao X, Jia W Y, Wang Y, Ma C H 2020 *Adv. Funct. Mater.* **5** 765) have demonstrated the existence of high-level reverse intersystem crossing process (HL-RISC, $S_{1,\text{Rub}} \leftarrow T_{2,\text{Rub}}$) of high-lying triplet excitons ($T_{2,\text{Rub}}$) in Rubrene when Rubrene with a typical value of several percent in content is doped into a host with high triplet exciton energy and there are no energy loss channels of triplet excitons from charge-carrier transporting layers either. Furthermore, this HL-RISC process can considerably increase the efficiency and brightness of OLEDs operated at room temperature, for example, high external quantum efficiency up to 16.1% and ten thousands of brightness have been achieved in Rubrene-doped OLEDs with a co-host of exciplex. Herein, surprisingly, in the pure Rubrene-based OLEDs (i.e. the pure Rubrene film is used as an emissive layer) with no energy loss channels of triplet excitons from charge-carrier transporting layers, only strong singlet fission ($S_{1,\text{Rub}}+S_{0,\text{Rub}} \rightarrow T_{1,\text{Rub}}+T_{1,\text{Rub}}$) processes are detected at room temperature, but this HL-RISC process is not observed. Moreover, even the most usual evolution process of intersystem crossing of polaron-pair (ISC, $PP_1 \rightarrow PP_3$) cannot be observed in this pure Rubrene-based OLEDs, where the polaron-pair is generated through the recombination of the injected electrons and holes in the pure Rubrene emissive layer. To determine the cause of the underlying physical mechanism behind this abnormal and fascinating experimental phenomena, two kinds of devices with pure Rubrene and 5% Rubrene-dopant as emissive layers are fabricated and their current- and temperature- dependent MEL responses are systematically investigated. By comparing and analyzing these tremendously different MEL curves of these two types of devices, we find that the positive Lorentzian MEL curves induced from B -mediated ISC of polaron-pair just completely cancel

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12104076, 11874305), the Chongqing Natural Science Foundation Project, China (Grant No. cstc2019jcyj-msxmX0560), and the University-level Foundation of Chongqing Normal University, China (Grant No. 21XLB050).

† Corresponding author. E-mail: 20132013@cqnu.edu.cn

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

out the negative Lorentzian MEL curves induced from B -mediated HL-RISC process of $T_{2,\text{Rub}}$ excitons. Note that such an abnormal and coincidental experimental phenomenon is the physical reason why the ISC process and HL-RISC process cannot be observed simultaneously in the pure Rubrene-based OLEDs, and this phenomenon has not been found in the literature. Clearly, this work further deepened our understanding of some unique microscopic processes and physical phenomena in organic semiconductor “star” material of Rubrene (such as the energy resonance between $2T_1$ and S_1 and the energy approach between T_2 and S_1).

Keywords: Rubrene, magneto-electroluminescence, intersystem crossing, high-level reverse intersystem crossing

PACS: 72.80.Le, 71.35.Ji, 78.60.Fi, 78.55.Kz

DOI: [10.7498/aps.71.20221060](https://doi.org/10.7498/aps.71.20221060)

纯红荧烯器件中极化子对的系间窜越与高能三重态激子的反向系间窜越过程“消失”的原因

王辉耀 宁亚茹 吴凤娇 赵茜 陈敬 朱洪强 魏福贤 吴雨廷 熊祖洪

Reasons for “disappearance” phenomenon of both intersystem crossing of polaron-pair states and reverse intersystem crossing of high-lying triplet excitons in pure Rubrene-based OLEDs

Wang Hui-Yao Ning Ya-Ru Wu Feng-Jiao Zhao Xi Chen Jing Zhu Hong-Qiang Wei Fu-Xian Wu Yu-Ting Xiong Zu-Hong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 217201 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20221060

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221060>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

2-甲基吡嗪分子激发态系间交叉过程的飞秒时间分辨光电子影像研究

Intersystem crossing of 2-Methylpyrazine studied by femtosecond photoelectron imaging

物理学报. 2020, 69(10): 103301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200092>

利用发光磁效应研究同分异构体mCBP和CBP作为给体的激基复合物器件的微观过程

Investigations of microscopic mechanisms in exciplex-based devices with isomers of mCBP and CBP as donors via magneto-electroluminescence

物理学报. 2022, 71(8): 087201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212068>

苯乙炔分子电子激发态超快动力学研究

Ultrafast dynamics of electron excited states of phenylacetylene

物理学报. 2021, 70(5): 053302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201473>

零维 Sb^{3+} 掺杂 $\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$ 金属卤化物的三重态自陷激子发射

Zero-dimensional Sb^{3+} doped $\text{Rb}_7\text{Bi}_3\text{Cl}_{16}$ metal halides with triplet self-trapped exciton emission

物理学报. 2021, 70(24): 247801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211024>

类富勒烯团簇发光性能的理论研究

First-principles study of luminescence of fullerene-like clusters

物理学报. 2022, 71(12): 123601 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212426>

混合型碘系钙钛矿薄膜变温光致发光特性的研究

Temperature-dependent photoluminescence in hybrid iodine-based perovskites film

物理学报. 2019, 68(24): 246801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191238>