

利用热激子反向系间窜越的特征磁响应探测界面型 OLED 中的 Dexter 能量传递过程*

魏福贤¹⁾ 刘俊宏¹⁾ 彭腾¹⁾ 汪波¹⁾ 朱洪强^{2)†} 陈晓莉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)

(2023 年 6 月 16 日收到; 2023 年 7 月 7 日收到修改稿)

基于界面激基复合物作为主体的主-客体型有机发光二极管 (organic light emitting diodes, OLEDs) 的外量子效率已经突破 36%, 但其主-客体间能量传递过程还有待深入研究. 本文提出一种基于客体 Rubrene 热激子反向系间窜越 ($T_{2,\text{Rub}} \rightarrow S_{1,\text{Rub}}$) 的特征磁响应探测界面激基复合物型 OLEDs 中能量传递过程的实验策略. 具体通过表征主、客体材料的光物理特性, 证明了主-客体单重态激子间的 Förster 共振能量传递过程; 通过研究界面激基复合物型器件的磁电致发光响应曲线, 可视化了主-客体三重态激子间的 Dexter 能量传递过程, 且该过程有效发生对于器件电致发光具有不可忽视的促进作用. 本研究不仅为探测 OLEDs 中 Dexter 能量传递过程提供切实可行的理论方法, 还为进一步设计高性能热激子型 OLEDs 提供新的实验参考.

关键词: 界面激基复合物, 热激子, Dexter 能量传递, 磁电致发光

PACS: 72.20.Jv, 71.35.Ji, 73.40.-c, 78.60.Fi

DOI: 10.7498/aps.72.20230998

1 引言

近年来, 界面激基复合物型有机发光二极管 (organic light emitting diodes, OLEDs) 由于其高发光效率、易调控发光颜色和极简的器件结构等优点而受到广泛关注^[1-3]. 2013 年, Hung 等^[4]报道了外量子效率 (external quantum efficiency, EQE) 达 7.7% 的给体/受体 (donor/acceptor, D/A) 型界面激基复合物发光器件. 理论效率 ($\sim 5\%$) 的突破源于从激基复合物非辐射三重态 (EX_3) 到发光单重态 (EX_1) 的反向系间窜越 (reverse intersystem crossing, RISC, $EX_3 \rightarrow EX_1$) 过程. 2016 年, Nakamoto 等^[5]通过在 D/A 界面处插入薄的间隔层

(spacer, S) 制备了 D/S/A 型界面激基复合物发光器件. 相较于 D/A 型, 空间分离给体与受体的 D/S/A 型器件表现出更高电致发光 (electroluminescence, EL) 效率, 最大 EQE 有 8 倍提升, 说明利用 D/S/A 体系是进一步提高激发态能量利用率的有效途径. 而且, 该工作还在间隔层中掺入荧光发射体 (Emitter) 制备 D/S: $x\%$ Emitter/A 型器件, 并以此研究界面激基复合物作为能量传递主体的可能性. 实验表明, 该体系中有效发生了从激基复合物主体到荧光发射客体的 Förster 共振能量传递 (Förster resonance energy transfer, FRET, $EX_1 \rightarrow S_{1,\text{Emitter}}$) 过程. 2018 年, Song 等^[6]设计 D: $x\%$ Emitter/A 型红光 OLED, 通过利用 FRET 过程充分收集界面激基复合物主体激子能量, 实现了高效率红光发

* 重庆市教委科技项目 (批准号: KJQN202200569)、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@cqu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: zhixiong@swu.edu.cn

射, 器件 EQE 高达 21.01%. 2022 年, Ying 等^[7]充分利用从界面激基复合物主体到荧光客体的能量传递过程获得了一批高效率黄光、红光以及白光 OLEDs. 尽管这些年通过掺杂荧光客体去捕获界面激基复合物主体激子能量, 界面型 OLEDs 的 EL 效率被不断地提高, 但有关这类器件中发生的能量传递过程还有待深入研究. 在掺杂型界面激基复合物器件内, 主-客体单重态激子间的 FRET 过程被认为极易发生, 而三重态激子间的 Dexter 能量传递 (Dexter energy transfer, DET) 过程却常常被忽略^[4–8]. 因此, 急需一种能有效探测 DET 过程的实验方法, 这对于全面理解器件内部的能量传递机制和设计高性能界面 OLEDs 都很重要.

本文提出一种基于荧光客体 5, 6, 11, 12-tetraphenyltetracene (rubrene) 热激子反向系间窜越 (“hot exciton” RISC, hRISC) 的特征磁电致发光 (magneto-electroluminescence, MEL) 探测 D/S:*x*% Emitter/A 型器件中 DET 过程的实验策略. 根据文献^[9, 10]报道, 在 Rubrene 作为发射客体的 OLEDs 中, 若传输层材料和主体材料三重态激子能量都高于 Rubrene 热激子 $T_{2,\text{Rub}}$ 能量 (2.4 eV), 则主体三重态能量将能够通过 DET 过程 ($T_{1,\text{Host}} \rightarrow T_{2,\text{Rub}}$) 传递给 $T_{2,\text{Rub}}$ 态. 而短寿命 $T_{2,\text{Rub}}$ 态将通过具有放热属性的 hRISC ($T_{2,\text{Rub}} \rightarrow S_{1,\text{Rub}}$) 过程转化为单重态激子 (singlet state, $S_{1,\text{Rub}}$), 进而辐射发光. 因此, Rubrene 的 hRISC 过程是 DET 过程发生的一个直接证据. 本工作选用具有高三重态激子能量的给体材料 Tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl) amine (TCTA, 2.8 eV) 和受体材料 2, 4, 6-Tris[3-(diphenylphosphinyl)phenyl]-1, 3, 5-triazine (PO-T2T, 3.1 eV) 制备了 D/S/A 型 (TCTA/Bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether oxide (DPEPO)/PO-T2T) 和 D/S:*x*% Emitter/A 型 (TCTA/DPEPO:3% Rubrene/PO-T2T) 发光器件^[11]. 通过表征二者的光、电与磁物性, 研究 TCTA/DPEPO:3% Rubrene/PO-T2T 体系的能量传递过程. 实验结果表明, 该体系除了存在 FRET 过程外, DET 过程也能有效

地发生, 且通过该过程能进一步提高发光效率. 显然, 本研究不仅为探测 OLEDs 内部 DET 过程提供切实可行的理论方法, 还为设计用于照明与显示的高效率热激子器件提供实验基础.

2 实验方法

本研究涉及 3 种类型的 OLEDs, 详细器件结构见表 1, 其中 PEDOT:PSS 是空穴注入层, 全称为 Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene-sulfonate). 所有发光器件均采用超高真空有机分子束气相沉积系统制备而成. 正面含有条纹状 ITO 的玻璃基片放在 Decon 90 碱性清洗液、纯水、无水乙醇以及丙酮中连续超声清洗干净. 随后, PEDOT:PSS 被旋涂在基片 ITO 面, 紧接着以 120 °C 退火 20 min 除净水分. 完成这些步骤后, 快速将玻璃基片转移到沉积系统, 以制备其他功能层. 有机功能层和金属电极均在高真空环境中 ($\approx 10^{-6}$ Pa) 蒸镀而成. 最后, 器件的有效发光面积为 3 mm×2 mm. 此外, 直接沉积相应有机功能材料在纯净的石英基片上制备固态薄膜, 厚度均为 80 nm.

器件制备完成后, 被固定在真空闭循环冷却系统 (Janis: CCS-350S) 的冷头上进行光-电-磁物性测量. 采用 Keithley 2400 电源表和 CS-160 亮度计记录器件的电流密度及对应亮度, 并绘制出器件的电流-亮度 (current-brightness, *I-B*) 曲线. 利用 Lakeshore 331 温控仪控制器件工作温度, 采用 SpectraPRO-2300i 光栅光谱仪测量器件在不同温度下的 EL 光谱. 对于器件 MEL 测量, 通过计算机上的 LabView 测量软件控制 Keithley 2400 电源表给器件以恒定偏置电压并记录流过器件的电流 *I*, 由 Lakeshore: EM 647 单元驱动的电磁铁给器件施加一个外部扫描磁场 *B*. 同时, 利用 Keithley 2000 万用表和霍尔传感器实时采集器件 EL 强度和外部磁场值 *B*. 最后, 根据 MEL 定义式绘制器件的 MEL 响应曲线. 其中 MEL 被定义为 $\text{MEL}_{(B)} = [\text{EL}_{(B)} - \text{EL}_{(0)}] / \text{EL}_{(0)} \times 100\%$, 这里 $\text{EL}_{(0)}$ 是没有外

表 1 有机发光器件 1–3 的具体结构

Table 1. Specific structure of organic light-emitting devices 1–3.

Device name	Structure
Dev. 1	ITO/PEDOT:PSS/TCTA (50 nm)/PO-T2T (70 nm)/LiF (1 nm)/Al
Dev. 2	ITO/PEDOT:PSS/TCTA (50 nm)/DPEPO (4 nm)/PO-T2T (70 nm)/LiF (1 nm)/Al
Dev. 3	ITO/PEDOT:PSS/TCTA (50 nm)/DPEPO:3% Rubrene (4 nm)/PO-T2T (70 nm)/LiF (1 nm)/Al

加磁场时器件的 EL 强度, 而 $EL_{(B)}$ 是外加磁场为 B 时的 EL 强度. 对于薄膜光物理性质测量, 采用爱丁堡荧光光谱仪 FLS 1000 测量固态薄膜的光致发光 (photoluminescence, PL) 光谱. 其中集成的半导体激光器型号为 M10306-27, 激发波长为 371 nm. 采用 UV-2600 紫外可见分光光度计测量 Rubrene 的吸收谱.

3 结果与讨论

3.1 材料的分子结构、能级结构与光物理特性

图 1 为研究所涉及的有机功能材料的化学分子结构、器件能级结构以及固态薄膜的归一化光谱. 如图 1(a) 所示, 给体材料 (TCTA) 是咔唑衍生物, 具有较高空穴迁移能力. 同时, 受体材料 (PO-T2T) 富含具有良好电子传输能力的吡啶基团, 使得 PO-T2T 具有高电子迁移率. 据文献报道, 二者空穴与电子迁移率分别约为 $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ [12] 和 $4.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ [13,14], 是优异的载流子传输材料, 常被用于制备高效率光电子器件 [12–14]. 此

外, 间隔材料 (DPEPO) 和荧光发射客体 (Rubrene) 的分子结构也呈现在图 1(a) 中. 上述 4 个材料的最高占据分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 与最低未占据分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 能级分布如图 1(b) 所示. TCTA 的 HOMO (-5.7 eV) 与 PO-T2T 的 HOMO (-7.55 eV) 能级间偏移量 (ΔE) 为 1.85 eV , 同时二者 LUMO 间 ΔE 为 0.8 eV . 较大能级偏移使得二者共混或紧邻时, 在外部光或电激发条件下, 将会形成从 PO-T2T 的 LUMO 向 TCTA 的 HOMO 之间电子斜跃迁的分子间激基复合态 (EX states), 而不会形成 PO-T2T 或 TCTA 分子内的激子态 [15]. 具有较深 HOMO 能级和较浅 LUMO 能级的 DPEPO 作为间隔层制备了 D/S: $x\%$ Emitter/A (TCTA/DPEPO: $x\%$ Rubrene/PO-T2T) 型界面掺杂器件. 其中, 热激子材料 Rubrene 作为能量传递的“探针”用于探测器件内部发生的 FRET 过程和 DET 过程. 首先, 为证明器件中存在 FRET 过程, 测量了相应固态材料薄膜的 PL 光谱, 如图 1(c) 所示. TCTA 和 PO-T2T 的 PL 谱峰位分别位于 395 nm 和 387 nm 处. 而相比之下,

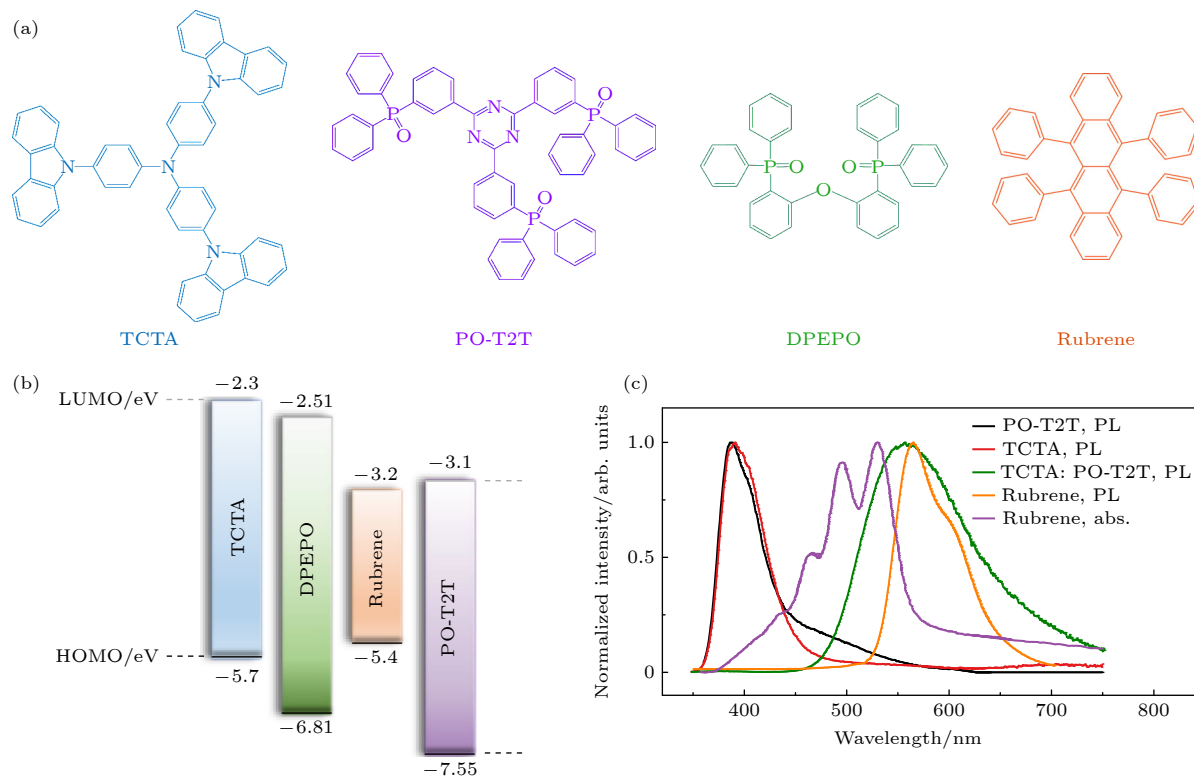


图 1 (a) 器件所涉及有机材料的化学分子结构; (b) 器件能级结构图; (c) 固态薄膜的 PL 谱和 Rubrene 的吸收谱

Fig. 1. (a) Chemical molecular structures of organic materials involved in devices; (b) schematic diagram of the energy level structure of devices; (c) PL spectra of solid-state films and the absorption spectrum of Rubrene.

二者共混薄膜的 PL 谱峰位位于 558 nm, 且该 PL 谱相较于 TCTA 和 PO-T2T 的 PL 谱有明显红移和展宽, 表明在 TCTA 和 PO-T2T 间形成了分子间激基复合物^[16]. 此外, Rubrene 吸收谱与此激基复合物 PL 谱有较宽重叠, 说明从激基复合物 EX₁ 态到 Rubrene 单重态 S_{1,Rub} 的 FRET 过程能够有效发生. 值得注意的是, 根据文献^[17] 报道, D/S:x% Emitter/A 体系由于存在间隔层增大了 D 和 A 分子与发射体的空间距离, 能够抑制从激基复合物到发射体的 DET 过程, 从而认为该体系中仅发生从激基复合物到发射体的 FRET 过程. 但是本工作通过对比研究 TCTA/DPEPO/PO-T2T 和 TCTA/DPEPO:3% Rubrene/PO-T2T 发光器件电流与温度依赖的 MEL 响应曲线, 证明 TCTA/DPEPO:3% Rubrene/PO-T2T 体系中除了 FRET 外, 同时还发生较强的 DET 过程. 并且该过程的存在对于 Rubrene 发光具有促进作用, 详细讨论将在 3.3—3.5 节展开. 在此之前, 将先介绍本工作所涉及发光器件的光电性能.

3.2 有机发光器件 1—3 的光电特性

为直观比较 D/A 型、D/S/A 型和 D/S:x%

Emitter/A 型 OLED 光电性能的差异, 本工作设计如下 3 个对照器件: 器件 1 (Dev. 1, TCTA/PO-T2T), 器件 2 (Dev. 2, TCTA/DPEPO/PO-T2T) 和器件 3 (Dev. 3, TCTA/DPEPO:3% Rubrene/PO-T2T), 具体结构参数归纳在表 1. 测量了器件 1 至 3 在不同工作温度时的 EL 谱及 *I*-*B* 特性曲线, 展示在图 2 中. 如图 2(a) 所示, 室温下, 器件 1 和 2 的 EL 谱峰位分别位于 557 nm 和 555 nm, 均为界面激基复合物发光. 器件 2 的 EL 谱相对于器件 1 有微弱蓝移, 这归因于形成 EX 态的电子-空穴对间距增大而导致的库仑吸引能降低 ($h\nu_{\max} = I_D - A_A - E_C$, 其中 $h\nu_{\max}$ 为单重态界面激基复合物能量的最大值, I_D 为给体的电势能, A_A 为受体的电子亲和能, E_C 为空穴-电子间库仑吸引能)^[5]. 此外, 器件 3 的 EL 谱有两个发射峰位, 分别为 565 nm 和 604 nm, 皆源于 Rubrene 发光, 说明激基复合物能量被有效地传递给了 Rubrene. 室温下器件 1 至 3 的 *I*-*B* 特性如图 2(b) 所示, 可以看到, 在相同偏置电流下, 器件 2 亮度比器件 1 更高. 发光亮度提高得益于更宽的空穴-电子复合区域以及更弱的聚集淬灭效应^[18]. 相比之下, 器件 3 亮度最高, 这是因为从激基复合物到 Rubrene 存在高效快速能

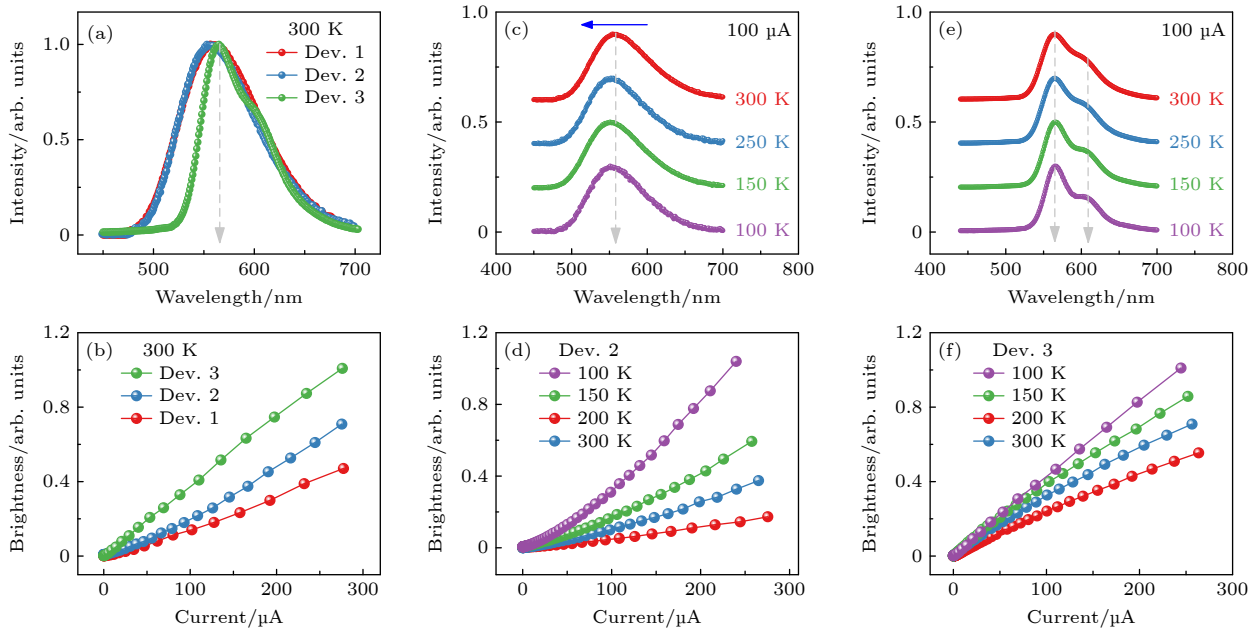


图 2 (a) 室温下器件 1—3 的归一化 EL 谱; (b) 室温下器件 1—3 的 *I*-*B* 曲线; (c) 不同工作温度下, 器件 2 在 100 μ A 偏置电流时的 EL 谱; (d) 器件 2 在不同工作温度下的 *I*-*B* 曲线; (e) 不同工作温度下, 器件 3 在 100 μ A 偏置电流时的 EL 谱; (f) 器件 3 在不同工作温度下的 *I*-*B* 曲线

Fig. 2. (a) Normalized EL spectra of devices 1—3 at room temperature; (b) *I*-*B* curves of devices 1—3 at room temperature; (c) EL spectra of Dev. 2 at bias current of 100 μ A with different operating temperatures; (d) *I*-*B* curves of Dev. 2 at different operating temperatures; (e) EL spectra of Dev. 3 at bias current of 100 μ A with different operating temperatures; (f) *I*-*B* curves of Dev. 3 at different operating temperatures.

量的传递过程提高了 EX 态能量利用率. 这里的能量传递通道包括 FRET 和 DET 通道, 二者均对 Rubrene 荧光发射具有促进作用.

为比较器件 2 和 3 发光性能的差异, 测量了二者在低温下的 EL 谱和 I - B 曲线, 如图 2(c), (d) 及图 2(e), (f) 所示. 可以看到, 随着工作温度从 300 K 降至 100 K, 器件 2 的 EL 谱有微弱蓝移, 发射峰位分别为 555 nm, 552 nm, 552 nm 和 551 nm, 这均来源于 TCTA 与 PO-T2T 分子间 EX_1 态发射. EL 光谱微弱蓝移归因于低温下空穴-电子库仑作用能降低^[19]. 除此之外, 如图 2(d) 所示, 对于同一偏置电流, 器件 2 的发光亮度随着温度降低而单调增大, 即温度越低亮度越高. I - B 曲线斜率反映器件的电流效率, 可见器件 2 的电流效率在低温下得到大幅提升. 效率提升源自低温下更高的激发态能量利用率. 随着温度降低, 环境中热声子扰动效应受到抑制, EX_3 态寿命得以延长. 因此, 更多 EX_3 态能够通过 RISC ($EX_1 \leftarrow EX_3$) 过程转化为发光 EX_1 态, 器件 EL 效率才得以提升^[20]. 器件 3 在低温下的 EL 光谱展示在图 2(e). 类似地, 器件光谱没有明显移动, 但是 604 nm 峰位的荧光发射强度

随温度降低而变大. 这是因为器件 3 中低浓度 Rubrene 分子间的位阻较小, 发生了 J 型聚集发光, 这在文献 [21] 中已有充分报道, 在此不做过多讨论. 除此之外, 如图 2(f) 所示, 随着温度降低, 器件 3 的亮度也单调地提高. 低温下 EX_3 态非辐射损失过程被有效抑制是致使器件 EL 效率提高的一个原因. 更重要的是, 从 $T_{2,Rub}$ 到 $S_{1,Rub}$ 态的热激子通道在低温下会进一步增强, 从而捕获更多非辐射三重态, 其中 $T_{2,Rub}$ 态需通过 DET ($EX_3 \rightarrow T_{2,Rub}$) 过程收集 EX_3 态能量生成^[22]. 在二者协同作用下, 器件 3 的发光亮度随温度降低而单调增大. 为证明上述激发态间演化过程的发生, 探测了器件 2 和 3 的发光强度在外加磁场下的变化曲线, 即 MEL 曲线, 并将结果展现在图 3. 接下来, 将具体分析器件的 MEL 响应曲线并详细解析器件内部的物理演化机制.

3.3 器件 2 和 3 的电流与温度依赖的 MEL 响应曲线

室温下, 器件 2 在 -30 — 30 mT 低磁场范围内电流依赖的 MEL 响应曲线如图 3(a) 所示. 对于某一

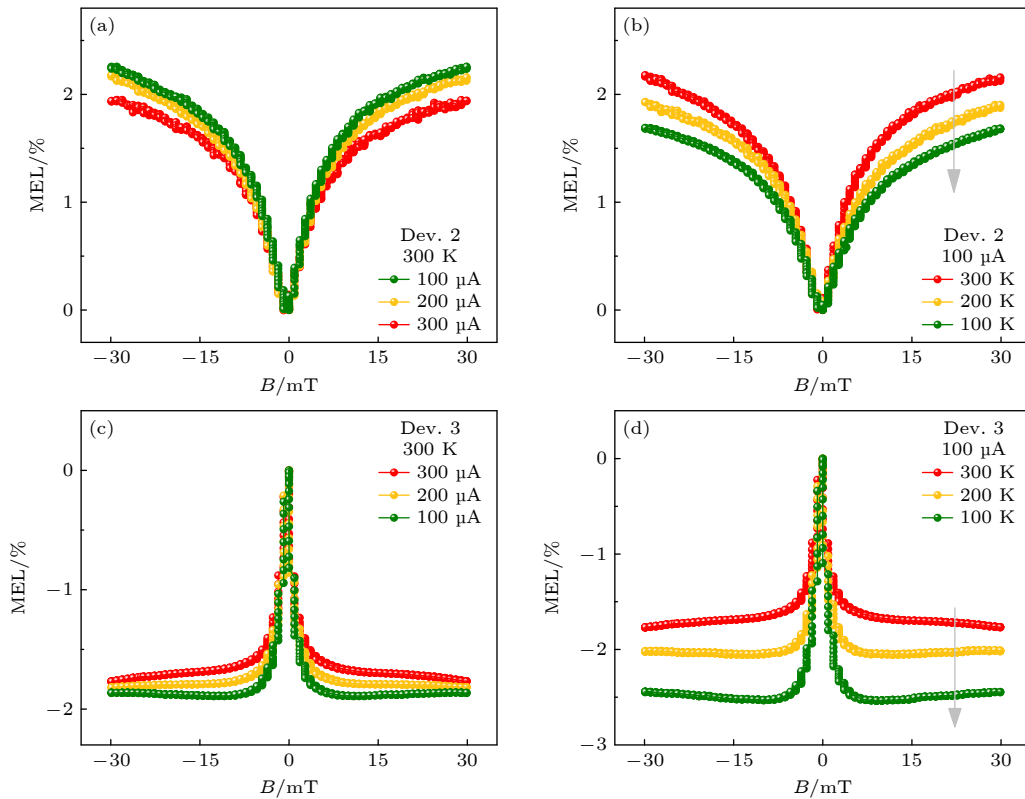


图 3 (a), (b) 器件 2 电流与温度依赖的 MEL 曲线; (c), (d) 器件 3 电流与温度依赖的 MEL 曲线

Fig. 3. (a), (b) Current- and temperature-dependent MEL curves of Dev. 2; (c), (d) current- and temperature-dependent MEL curves of Dev. 3.

恒定偏置电流, 增大外加磁场幅值 $|B|$, 器件 2 的发光亮度首先会快速增大 ($0 \rightarrow 10$ mT), 随后缓慢增大并趋于饱和 ($10 \rightarrow 30$ mT). 根据文献 [23] 报道, 这是 ISC 主导的 MEL 响应线型. 因为 MEL 是一种叠加效应, MEL 曲线表现为 ISC 线型不能说明器件 2 中只发生 ISC 过程, 而仅表示其内部同时发生的多个磁敏过程中 ISC 过程对总 MEL 响应贡献最大. 此外, 器件的 MEL 响应幅值随偏置电流增加 ($100 \rightarrow 300$ μ A) 而减小, 这在文献 [24] 中被称为正常电流依赖关系. 为比较器件 2 在低温下 MEL 响应曲线的变化, 将器件在不同工作温度下 100 μ A 偏置电流时的 MEL 曲线展示在图 3(b). 可以看到, 工作温度并未影响器件 MEL 线型. 所有工作温度下器件 2 的 MEL 曲线均为 ISC 线型, 且温度越低, 响应幅值越小. 幅值降低归因于低温下延长的 EX_3 态寿命和 EX_3 态遭遇更强的场致解离, 详细解释将在 3.4 节进行.

在分析清楚 D/S/A 型器件 2 的磁响应规律后, 测量了 D/S: $x\%$ Rubrene/A 型器件 3 电流与温度依赖的 MEL 曲线. 令人惊奇的是, 器件 3 与器件 2 的 MEL 响应线型差异极大. 如图 3(c) 和图 3(d) 所示, 器件 3 在 300 K 时所有工作电流下都呈现负 MEL 响应. 即随着 $|B|$ 增加, 器件 3 的亮度首先急剧下降 ($0 \rightarrow 4$ mT), 随后快速饱和并几乎不再变化 ($4 \rightarrow 30$ mT), 这是由磁场调制 RISC 过程引起的典型 MEL 线型 [25]. 此现象说明: 相对于器件 2, 器件 3 内部存在一个极强的 RISC 过程, 磁敏过程叠加使得器件 3 呈现 RISC 主导的 MEL 线型. 而对比器件 3 和 2 的结构可以发现, 二者差异仅仅在于极少量 Rubrene 掺杂剂. 因此, MEL 曲线所反映的 RISC 过程应该发生于 Rubrene 分

子内. 事实上, 此过程正是 Rubrene 的 hRISC 过程 ($T_{2,Rub} \rightarrow S_{1,Rub}$), 因为 Rubrene 具有较大的 $S_{1,Rub}$ 与 $T_{1,Rub}$ 态能量差 ($\Delta E(S_1T_1) = 1.16$ eV), 导致冷激子通道 ($T_{1,Rub} \rightarrow S_{1,Rub}$) 关闭, 而极小的 $\Delta E(S_1T_2)$ (-0.1 eV) 使得具有放热属性的 hRISC 过程极易发生 [26,27]. 器件 3 温度依赖的 MEL 曲线也证明 Rubrene 热激子通道的存在. 如图 3(d) 所示, 随着温度降低, 器件 3 负的 MEL 幅值增大, 即主导的 RISC 过程更强. 据文献 [28] 报道, RISC 过程的速率 k_{RISC} 正比于 $\exp(-\Delta E_{ST}/k_B T)$, 式中 ΔE_{ST} 为单三态能量差, k_B 是玻尔兹曼常数, T 表示该过程发生时的开尔文温度. 对于 Rubrene, 有 $\Delta E(S_1T_2) < 0$, 故 k_{hRISC} 反比于 T . 即温度越低, k_{hRISC} 越大, 这与图 3(d) 中温度依赖的 MEL 关系一致. 更为重要的是, hRISC 过程的存在证明器件 3 中有效发生了 DET 过程 ($T_{1,Host} \rightarrow T_{2,Rub}$) [26]. 为更直观地反映器件 2 和 3 中激发态间演化过程的差异, 接下来将分析它们各自内部的微观机理.

3.4 器件 2 中激发态间发生的微观演化过程

器件 2 是 D/S/A 型 OLED, 功能层中分子的分布如图 4(a) 所示. 相较于器件 1, 该器件中存在 4 nm 间隔层 DPEPO, 将给体 (TCTA) 和受体 (PO-T2T) 分子分离. 此外, 宽带隙 DPEPO 还能够阻挡载流子的进一步迁移. 图 4(b) 呈现发光器件 2 在电激发时的能级排布, 并示意了载流子输运过程. 外加驱动电压时, 空穴和电子分别从各自电极 (ITO/PEDOT:PSS 和 LiF/Al) 注入, 在电场作用下经传输层向前迁移. 最后, 空穴位于 TCTA 的 HOMO 能级, 电子处在 PO-T2T 的 LUMO 能级.

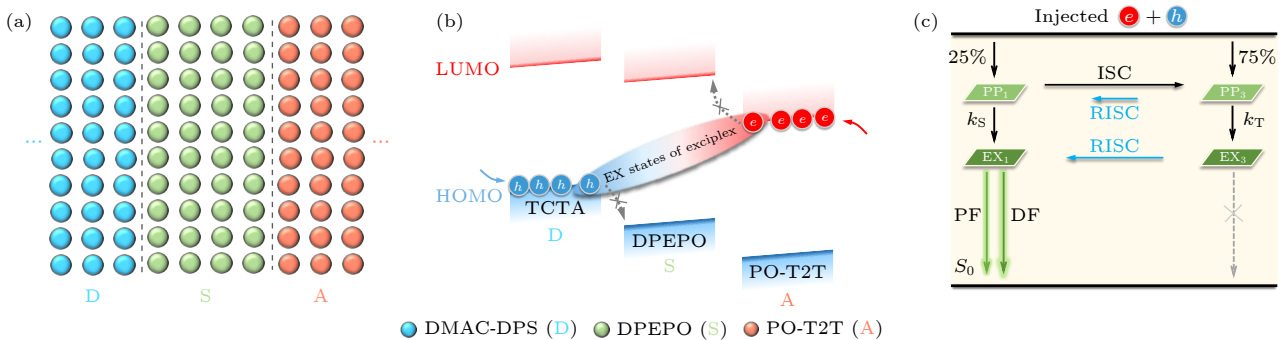


图 4 (a) 器件 2 中材料分子的分布图; (b) 器件 2 在电激发下载流子迁移和复合的示意图; (c) 器件 2 中发生的微观演化过程
Fig. 4. (a) Schematic diagram of the distribution of material molecules in Dev. 2; (b) schematic diagram of charge-carrier transport and recombination in Dev. 2; (c) microscopic evolutionary processes occurring in Dev. 2.

也正因外加电场作用, 材料的能级发生倾斜. 但由于较大的能级偏移, 空穴很难跃迁到 DPEPO 的 HOMO, 同理电子也不能进一步跃迁到 DPEPO 的 LUMO (如图中虚线所示), 导致空穴和电子分别聚集在 D/S 和 S/A 分界面. 与此同时, 空穴和电子在库仑引力下发生重组, 形成远距离极化子对 (Polaron pair, PP) 态, 随后形成近距离的分子间激基复合物态 (EX 态), 演化过程被细化在图 4(c). 根据电子与空穴复合的自旋统计规律, 形成的 PP 态包括自旋量子数 $S = 0$ 的单重态 (PP_1 , 25%) 和自旋量子数 $S = 1$ 的三重态 (PP_3 , 75%). PP 态能量简并, 二者在超精细相互作用下发生相互转化, 即同时存在 ISC ($PP_1 \rightarrow PP_3$) 过程和 RISC ($PP_1 \leftarrow PP_3$) 过程^[29]. 此外, PP_1 和 PP_3 以不相等速率 ($k_S < k_T$) 演化为 EX_1 和 EX_3 态, 故 ISC 过程主导 PP 态间的转化. 据文献^[16]报道, EX_1 和 EX_3 态间能量差 ($\Delta E(EX_1EX_3)$) 反比于形成 EX 态的给体-受体的空间距离, 故 $\Delta E(EX_1EX_3)$ 也趋近于零. 最后, EX_1 态以一定速率退激回到基态并产生瞬时荧光 (PF), EX_3 态由于自旋禁阻不能直接释放光子回到基态, 而会通过 RISC 过程转化为 EX_1 态或通过非辐射通道将其能量损失掉. 其中转化而成的 EX_1 态也会退激辐射并释放延迟荧光 (DF). 对于器件的 MEL 结果, 一般情况下, PP 态间的 ISC 过程强于 EX 态间的 RISC 过程. 又因 MEL 具有叠加效应, 所以器件总的 MEL 响应曲线会表现为 ISC 线型. 当外加偏置电场增大时, 部分弱束缚 PP 态在电场作用下将被解离为自由空穴和电子, 导致 ISC 过程减弱, 因而正 MEL 响应强度降低 (图 3(a)). 同理, 工作温度降低时, 载流子迁移率下降, 相同工作电流需要更大的偏压, 导致 PP 态遭

受的场致解离增强, ISC 强度降低 (见图 3(b)). 本节分析了 D/S/A 型器件 2 中的物理演化机制. 接下来将解析 D/S: $x\%$ Emitter/A 型器件 3 中激发态间的物理微观过程.

3.5 器件 3 中激发态间发生的微观演化过程

图 5(a) 和图 5(b) 为器件 3 的材料分子分布及载流子迁移和复合过程, 少量 Rubrene 分子 (3%) 掺入间隔层, 作为收集激基复合物能量的荧光客体. 在电激发条件下, 与器件 2 相同的是, 空穴-电子复合区域一样, 分子间 EX 态将在 TCTA 与 POT2T 之间形成. 不同的是, 由于存在高效且快速的能量传递过程, 器件 3 中发射荧光的不是 EX_1 态, 而是 $S_{1,Rub}$ 态 (见图 2). 研究者们将这样的 EL 谱红移现象简单归因于主-客体单重态间 FRET 过程, 而忽略三重态间的 DET 过程. 然而本文结果表明, 除了单重态间的 FRET 过程外, 从 EX_3 到 $T_{2,Rub}$ 的 DET 过程不可被忽略, 具体演化过程呈现在图 5(c). 空穴-电子在库仑吸引作用下形成相对稳定的中间态 EX_1 和 EX_3 . 由于激基复合物发射带与 Rubrene 吸收带较宽重叠, 直接或间接形成的 EX_1 态能量会通过高效快速的 FRET 过程传递给 $S_{1,Rub}$ 态激子, 进而退激辐射荧光 (通道 I). 因此, EX_1 态能量能够充分利用而不被损失. 同时, EX_3 态能量 ($E(EX_3) \approx 2.7$ eV) 高于 $T_{2,Rub}$ 态激子能量 ($E(T_{2,Rub}) = 2.4$ eV), 从 EX_3 到 $T_{2,Rub}$ 的 DET 过程也会有效地发生^[11]. 紧接着, 热激子 $T_{2,Rub}$ 通过 hRISC 过程转化为 $S_{1,Rub}$ 态激子, 进而退激辐射回到基态 (通道 II). 可以看到, 通过 DET 过程和 hRISC 过程去收集并转化 EX_3 态能量, 能进一

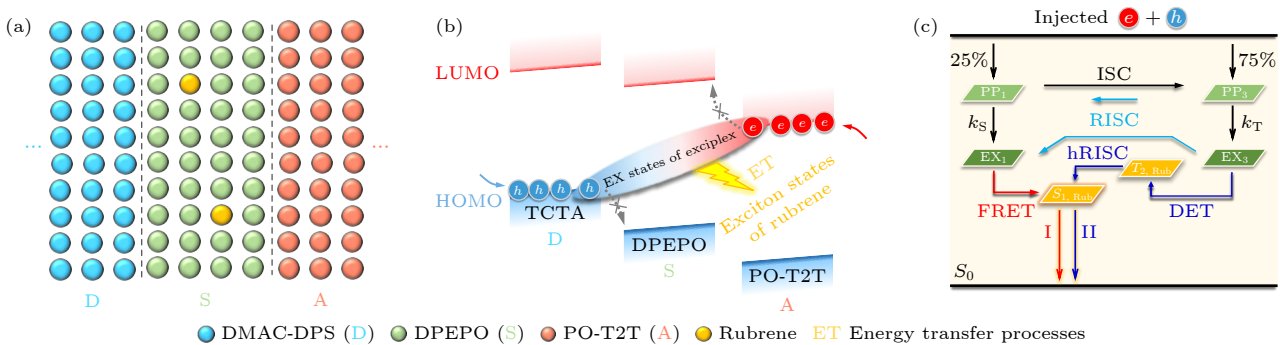


图 5 (a) 器件 3 中材料分子的分布图; (b) 器件 3 中载流子输运和复合的示意图; (c) 器件 3 中发生的微观演化过程

Fig. 5. (a) Diagram showing the distribution of material molecules in Dev. 3; (b) schematic diagram of charge-carrier transport and recombination in Dev. 3; (c) microscopic evolutionary processes occurring in Dev. 3.

步提高器件发光效率. 相比之下, 通道 I 是发光主要贡献通道, 同时通道 II 对发光的贡献不可忽略, 器件 EL 效率的提高归结于二者的协同作用. 对于磁响应测量, 由于 MEL 具有叠加效应, 且器件 3 中存在较强的 hRISC 过程, 故其 MEL 曲线表现为磁场调制 RISC 的特征线型 (图 3(c) 和图 3(d)). 在低温下, 负 MEL 响应增强再次证实 hRISC 过程的发生. 值得再次强调的是, hRISC 的存在证明发生了 DET 过程, 因为 $T_{2,\text{Rub}}$ 态需通过 DET 过程产生, 而非直接捕获载流子生成.

4 结 论

本文提出一种基于 Rubrene 热激子反向系间窜越 ($T_{2,\text{Rub}} \rightarrow S_{1,\text{Rub}}$) 的特征 MEL 响应探测界面型 OLED 中 Dexter 能量传递过程的实验策略. 制备了 TCTA/DPEPO/PO-T2T 和 TCTA/DPEPO:3% Rubrene/PO-T2T 发光器件. 通过表征二者的光物理性质, 证明 TCTA/DPEPO:3% Rubrene/PO-T2T 器件中有效发生了 Förster 共振能量传递过程; 测量器件的 MEL 响应曲线, 可视化了器件内的 Dexter 能量传递过程, 且该过程的存在对器件发光有不可忽略的促进作用. 此外, 还对比研究器件光电性能的差异, 再次印证该体系中同时发生 Förster 和 Dexter 能量传递过程. 本研究不仅为有效探测 OLEDs 中 Dexter 能量传递提供切实可行的实验方法, 还为设计高性能热激子型 OLEDs 提供理论和实验参考.

参考文献

- [1] Gu J N, Tang Z Y, Guo H Q, Chen Y, Xiao J, Chen Z J, Xiao L X 2022 *J. Mater. Chem. C* **10** 4521
- [2] Shao J H, Chen C, Zhao W C, Zhang E D, Ma W J, Sun Y P, Chen P, Sheng R 2022 *Micromachines* **13** 298
- [3] Liang B Y, Zhuang X M, Song X X, Liang J, Bi H, Wang Y 2023 *Chin. J. Lumin.* **44** 61 (in Chinese) [梁宝炎, 庄旭鸣, 宋小贤, 梁洁, 毕海, 王悦 2023 *发光学报* **44** 61]
- [4] Hung W Y, Fang G C, Chang Y C, Kuo T Y, Chou P T, Lin S W, Wong K T 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 6826
- [5] Nakanotani H, Furukawa T, Morimoto K, Adachi C 2016 *Sci. Adv.* **2** e1501470
- [6] Song X Z, Zhang D D, Huang T Y, Cai M H, Duan L 2018 *Sci. China Chem.* **61** 836
- [7] Ying S, Xiao S, Peng L, Sun Q, Dai Y F, Qiao X F, Yang D Z, Chen J S, Ma D G 2022 *ACS Appl. Electron. Mater.* **4** 3088
- [8] Han S H, Lee J Y 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 1504
- [9] Tang X T, Pan R H, Zhao X, Jia W Y, Wang Y, Ma C H, Tu L Y, Xiong Z H 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2005765
- [10] Xu Y W, Liang X M, Zhou X H, Yuan P S, Zhou J D, Wang C, Li B B, Hu D H, Qiao X F, Jiang X F, Liu L L, Su S J, Ma D G, Ma Y G 2019 *Adv. Mater.* **31** 1807388
- [11] Kim H B, Kim J J 2020 *Phys. Rev. Appl.* **13** 024006
- [12] Huh D H, Kim G W, Kim G H, Kulshreshtha C, Kwon J H 2013 *Synth. Met.* **180** 79
- [13] Ning Y R, Zhao X, Tang X T, Chen J, Wu F J, Jia W Y, 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]
- [14] Ying S, Pang P Y, Zhang S, Sun Q, Dai Y F, Qiao X F, Yang D Z, Chen J S, Ma D G 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 31078
- [15] Matsumoto N, Nishiyama M, Adachi C 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 7735
- [16] Zhang T Y, Chu B, Li W L, Su Z S, Peng Q M, Zhao B, Luo Y S, Jin F M, Yan X W, Gao Y, Wu H R, Zhang F, Fan D, Wang J B 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 11907
- [17] Zhao B, Miao Y Q, Wang Z Q, Chen W H, Wang K X, Wang H, Hao Y Y, Xu B S, Li W L 2016 *Org. Electron.* **37** 1
- [18] Song X Z, Zhang D D, Li H Y, Cai M H, Huang T Y, Duan L 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 22595
- [19] Huang W, Mi B X, Gao Z Q 2011 *Organic Electronic* (Beijing: Science Press) p52 (in Chinese) [黄维, 密保秀, 高志强 2011 *有机电子学* (北京: 科学出版社) 第 52 页]
- [20] Kim K H, Yoo S J, Kim J J 2016 *Chem. Mater.* **28** 1936
- [21] Tang X T, Tu L Y, Zhao X, Chen J, Ning Y R, Wu F J, Xiong Z H 2022 *J. Phys. Chem. C* **126** 9456
- [22] Tang X T, Pan R H, Xiong Z H 2023 *Chin. Sci. Bull.* **68** 2401 (in Chinese) [汤仙童, 潘睿亨, 熊祖洪 2023 *科学通报* **68** 2401]
- [23] Tsai K W, Lee T H, Wu J H, Jhou J Y, Huang W S, Hsieh S N, Wen T C, Guo T F, Huang J C A 2013 *Org. Electron.* **14** 1376
- [24] Yuan P S, Qiao X F, Yan D H, Ma D G 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 5721
- [25] 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
- [26] Tang X T, Pan R H, Zhao X, Zhu H Q, Xiong Z H 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 2804
- [27] Wang H Y, Ning Y R, Wu F J, Zhao X, Chen J, Zhu H Q, Wei F X, Wu Y T, Xiong Z H 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 217201 (in Chinese) [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 2022 *物理学报* **71** 217201]
- [28] Goushi K, Yoshida K, Sato K, Adachi C 2012 *Nat. Photonics* **6** 253
- [29] Crooker S A, Liu F, Kelley M R, Martinez N J D, Nie W, Mohite A, Nayyar I H, Tretiak S, Smith D L, Ruden P P 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 153304

Detection of Dexter energy transfer process in interface-type OLED via utilizing the characteristic magneto-electroluminescence response of hot exciton reverse intersystem crossing^{*}

Wei Fu-Xian¹⁾ Liu Jun-Hong¹⁾ Peng Teng¹⁾ Wang Bo¹⁾
 Zhu Hong-Qiang^{2)†} Chen Xiao-Li¹⁾ 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 16 June 2023; revised manuscript received 7 July 2023)

Abstract

The maximum external quantum efficiency of the host-guest-type organic light-emitting diodes (OLEDs) with interface exciplex as the host has been over 36%. However, studies about the energy transfer processes occurring from the host to guest remain lacking. Herein, a strategy is proposed to probe the energy transfer processes in interface-type OLEDs by utilizing the characteristic magneto-electroluminescence (MEL) response from the hot exciton reverse intersystem crossing ($T_{2,\text{Rub}} \rightarrow S_{1,\text{Rub}}$) of rubrene. Specifically, a donor/spacer/accepter (D/S/A)-type interface exciplex device and a D/spacer: $x\%$ Emitter/A (D/S:3% Rubrene/A)-type Rubrene-doped device are fabricated. The Förster resonance energy transfer (FRET) process occurring between the singlet state of the exciplex-host and the singlet state of Rubrene-guest is demonstrated by characterizing the photophysical properties of the donor, acceptor, and guest materials. The Dexter energy transfer (DET, $T_{1,\text{Host}} \rightarrow T_{2,\text{Rub}}$) process between the triplet state of the host and the triplet state of guest is visualized by the comparative studying of the current- and temperature-dependent MEL response curves of D/S/A and D/S:3% Rubrene/A devices, respectively. More importantly, the occurrence of the DET process greatly promotes the electroluminescence intensity of the D/S:3% Rubrene/A device. Furthermore, we also investigate the differences in the electroluminescence performance of devices at low temperature to demonstrate again the co-existence of FRET and DET process in the D/S:3% Rubrene/A system. Obviously, this work not only provides a promising strategy for probing the DET process in OLEDs, but also paves a new way for designing high-performance “hot exciton” type OLEDs.

Keywords: interface exciplex, hot exciton, Dexter energy transfer, magneto-electroluminescence

PACS: 72.20.Jv, 71.35.Ji, 73.40.-c, 78.60.Fi

DOI: 10.7498/aps.72.20230998

^{*} Project supported by the Foundation from the Education Commission of Chongqing, China (Grant No. KJQN202200569), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12104076, 11874305), the Natural Science Foundation of Chongqing, 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

利用热激子反向系间窜越的特征磁响应探测界面型OLED中的Dexter能量传递过程

魏福贤 刘俊宏 彭腾 汪波 朱洪强 陈晓莉 熊祖洪

Detection of Dexter energy transfer process in interface-type OLED via utilizing the characteristic magneto-electroluminescence response of hot exciton reverse intersystem crossing

Wei Fu-Xian Liu Jun-Hong Peng Teng Wang Bo Zhu Hong-Qiang Chen Xiao-Li Xiong Zu-Hong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 187201 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230998

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230998>

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

激基复合物与电致激基复合物共存体系中Dexter能量传递导致的负磁效率

Negative magnetic efficiency induced by Dexter energy transfer in coexistence system of exciplex and electroplex

物理学报. 2022, 71(22): 227201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221288>

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>

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

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

物理学报. 2022, 71(21): 217201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221060>

激子极化子共振束缚介导的光合作用能量传输

Energy transfer in photosynthesis mediated by resonant confinement of exciton-polariton

物理学报. 2022, 71(23): 234202 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221412>

基于拉曼热测量技术的铜基复合物法GaN基晶体管的热阻分析

Raman thermometry based thermal resistance analysis of GaN high electron mobility transistors with copper-based composite flanges

物理学报. 2020, 69(2): 028501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20190921>

分子聚集体中激子-激子湮灭过程

Exciton-exciton annihilation in molecular aggregations

物理学报. 2021, 70(4): 047302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201399>