

Ir(ppy)₃ 调控 Rubrene 激子分裂和发光过程的微观机制研究

屈芬兰¹, 汤仙童¹, 朱洪强¹, 许静¹, 段谋正², 赵茜¹, 熊祖洪^{1*}

1. 西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715

2. 西南大学农学与生物科技学院, 重庆 400715

* 通信作者. E-mail: zhxiang@swu.edu.cn

收稿日期: 2019-01-29; 修回日期: 2019-04-27; 接受日期: 2019-05-05; 网络出版日期: 2020-01-09

国家自然科学基金 (批准号: 11874305) 资助项目

摘要 为探究红荧烯 (Rubrene) 内部的单重态激子分裂 ($S_1 + S_0 \rightarrow T_1 + T_1$, STT) 和发光过程的微观机制, 本文选用具有强自旋轨道耦合 (spin-orbit coupling, SOC) 且发射绿光的磷光材料 Ir(ppy)₃, 以不同比例混入到发射橙光的 Rubrene 薄膜中制备了一系列发光器件, 并在不同温度和电流下测量了器件的电致发光磁效应 (magneto-electroluminescence, MEL) 和电流-发光 (I - B) 曲线. 实验发现: 室温下不同混入比例的发光器件, 其 MEL 线型均表现为磁场调制的 STT 指纹式特征曲线, 但 MEL 幅值随混入比例的增加却表现出先增加后减小的特性, 而其发光强度则表现为单调增加的特点, 这与常规 Rubrene 掺杂器件 (如 mCP: y %Rubrene) 随浓度增大其 STT 增强但发光减弱的结果不同. 通过对 Ir(ppy)₃ 的单、三重态激子能级和发射谱以及 Rubrene 吸收谱的分析可知, 器件中除了 Rubrene 分子间距会影响 STT 过程的强弱外, 还包括由 Ir(ppy)₃ 强的 SOC 导致的激子间的系间穿越 (intersystem crossing, ISC) 和 Ir(ppy)₃ 的 T_1 激子与 Rubrene 的 S_1 激子间的能量传递 (energy transfer, ET) 过程, 这 3 种微观机制的共同作用导致了器件 MEL 和发光的复杂变化, 且电流密度的大小和器件工作温度的高低对它们还有较好的调控作用. 显然, 本研究有助于深入理解基于红荧烯光电器件的微观过程及其演化机制.

关键词 红荧烯, 单线态激子分裂, 自旋轨道耦合, 能量转移, 发光的磁效应

1 引言

近年来, 红荧烯 (5, 6, 11, 12-tetraphenylanthracene, Rubrene) 因其独有的光物理特性 ($E_{S_1} \approx 2E_{T_1}$ 和较强的荧光效率)、高的载流子迁移率^[1] 和大的激子分裂速率^[2] 而成为有机半导体的明星材料,

引用格式: 屈芬兰, 汤仙童, 朱洪强, 等. Ir(ppy)₃ 调控 Rubrene 激子分裂和发光过程的微观机制研究. 中国科学: 信息科学, 2020, 50: 151–162, doi: 10.1360/N112019-00027
Qu F L, Tang X T, Zhu H Q, et al. Study of the microscopic mechanism of Ir(ppy)₃ regulating exciton splitting and luminescence process in Rubrene (in Chinese). Sci Sin Inform, 2020, 50: 151–162, doi: 10.1360/N112019-00027

它可广泛应用于有机发光二极管、有机场效应晶体管和有机太阳能电池等有机半导体功能器件中^[3]. 因其单线态和三线态激子能级满足 $E_{S_1} \approx 2E_{T_1}$ ^[4], 所以在 Rubrene 分子上可以发生高效的单重态激子分裂 ($S_1 + S_0 \rightarrow T_1 + T_1$, 即 STT 过程)^[5,6]. 该 STT 过程能使有机太阳能电池的光伏效率增加一倍^[3], 因此科学界对基于 Rubrene 的光电子器件进行了大量研究, 并取得了许多光电特性方面突出的成就^[3~13]. 另外, 也正是由于 $E_{S_1} \approx 2E_{T_1}$, Rubrene 器件中由 STT 过程产生的两个 T 激子还能相互湮灭并产生单线态激子 ($T_1 + T_1 \rightarrow S_1 + S_0$, 即 TTA 过程)^[5~7], 这些单重态激子再退激辐射到基态从而产生延迟荧光 (delayed fluorescence, DF), 这对器件发光会产生一定的增强效应. 显然, 从发光角度看, Rubrene 器件中单重态激子的直接退激辐射发光 ($S_1 \rightarrow S_0$) 与 STT 是相互竞争的过程: 即若 STT 过程较强, 用于直接退激辐射的 S 态激子就相对较少从而不利于发光; 虽然 STT 过程后也有一定比例 TTA 过程发生从而产生 DF, 但因 STT 过程产生的 T 激子不可能完全发生 TTA 过程, 因此总的发光会减弱, 这是 Rubrene 光电子器件存在的一个明显问题. 因此, 很有必要研究在 Rubrene 器件中加入某种功能材料, 达到即能增强其 STT 过程同时还能提高其发光强度的作用. 据报道, Forrest 等^[14] 将 1% 的磷光材料 Ir(ppy)₃ 掺入发光层 CBP:DCM 中, 使其发光效率提高了 3 倍; 而 Zhang 等^[15] 在 PVK 与 DCJTb 的共混体系中掺入 1% 的荧光材料 Alq₃, 虽然在一定程度上增强了 DCJTb 的发光强度, 但其量子效率提高不明显. 也就是, 相比之下, 加入磷光材料更有利于器件光电性能的提高. 虽然含有重金属的磷光材料在价格上高于荧光材料, 但是混入少量就可以大大提高器件的量子效率和发光强度, 这对提高器件的光电性能可以起到事半功倍的效果. 这是由于含有重金属的磷光材料具有强的自旋轨道耦合作用, 能充分利用其单线态激子和三线态激子, 将所有激子能量都尽可能多地传递给荧光发光材料, 从而引起器件的发光强度和量子效率都得到较大提升^[16]. 因此, 我们预计在 Rubrene 中加入适当比例的磷光材料, 因其充足的单、三线态激子能量可高效地转移至 Rubrene 分子上, 可望达到既增强 STT 过程又能增强发光的作用.

据文献^[17] 报道, 要在磷光材料与荧光材料 Rubrene 之间充分发生能量传递过程从而增强器件的发光, 就要求磷光材料的单、三线态激子能级相近, 且要略高于 Rubrene 的单重态能级, 以利于激子间的能量传递. 经典的磷光材料 Ir(ppy)₃ 满足这些要求, 因为它的单、三线态激子能级相近, 且其最低三线态激子能级 $E_{T_1-\text{Ir(ppy)}_3} = 2.4 \text{ eV}$ ^[18] 略高于 Rubrene 的单线态激子能级 $E_{S_1-\text{Rubrene}} = 2.2 \text{ eV}$ ^[4]. 我们采用不同的比例混入 Rubrene 中作为器件的发光层, 制备了不同混入浓度的 Rubrene: $x\% \text{Ir(ppy)}_3$ 器件, 并在 300~20 K 温度范围内测量了器件在多种注入电流下的电致发光随外加磁场的变化 (magneto-electroluminescence: MEL) 和器件发光强度随电流的变化情况. 实验发现, 在室温和小混入浓度时, 随着 Ir(ppy)₃ 混入浓度的增加, 其 MEL 线型与基于纯 Rubrene 发光层的参考器件的一致, 均为 STT 特征线型, 且 STT 过程和发光强度均随浓度增大而变强, 这与常规 Rubrene 掺杂器件 (如 $m\text{CP} : y\% \text{Rubrene}$) 表现出的随浓度增大 STT 增强但发光强度减弱^[8] 的规律不同; 当混入 Ir(ppy)₃ 分子浓度超过某一值时, 器件 MEL 的线型仍为 STT 线型, 但是其幅值却随浓度的增加而降低, 同时其发光则继续增强. 这些实验结果表明, 混入一定浓度的 Ir(ppy)₃, 确实可以同时增强 Rubrene 器件的 STT 过程和发光强度. 另外, MEL 还受温度和电流的有效调控 (以加入浓度为 10% 为例): 器件的 MEL 无论在室温还是低温都表现出 STT 线型, 这与基于纯 Rubrene 发光层的参考器件在 20 K 时呈 TTA 线型相反, 由于 TTA 与 STT 过程会产生相反的 MEL 线型^[9], 这种变温实验结果说明混入一定浓度的 Ir(ppy)₃ 有利于增强红荧烯的 STT 过程; 室温下, 由 STT 线型决定的 MEL 幅值随着电流增大而减小, 这与室温下基于纯 Rubrene 发光层的参考器件几乎不受电流调控不同. 通过分析器件的能级结构和内部机制演化过程, 发现 Rubrene 分子间距、Ir(ppy)₃ 强的自旋轨道耦合 (spin-orbit coupling, SOC) 导致的系间穿越过程 (intersystem crossing, ISC) 和 Ir(ppy)₃ 的 T₁ 激子与 Rubrene 的 S₁ 激子间的能

量传递 (energy transfer, ET) 过程共同影响器件的 MEL 及其发光强度.

2 器件制备与测量

本实验采用超高真空有机分子束外延沉积技术, 制备了结构为 ITO/poly(3, 4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate)(PEDOT:PSS)/N,N'-bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine(NPB) (60 nm)/Rubrene: $x\%$ Ir(ppy)₃ (40 nm)/Bathocuproine(BCP) (40 nm)/LiF (0.7 nm)/Al (100 nm) 的混杂型器件, 混入浓度为 $x = 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50$. 当混入浓度 $x = 0$ 时对应的器件为参考器件. 其中的 ITO 和 Al 分别作为阳极和阴极, PEDOT:PSS 为空穴注入层, NPB 充当空穴传输层, BCP 为电子传输层, Rubrene: $x\%$ Ir(ppy)₃ 作为发光层. 器件的制作方法如下: 第 1 步, 实验前首先要清洗从商业公司直接购买的 ITO 玻璃基片, 先经过去离子水反复超声清洗 (水温加热至 60°C), 并用无尘纸蘸玻璃清洗剂 (Decon90, 浓度 4%) 擦拭多次, 再用无水乙醇以及丙酮多次超声进行脱水. 第 2 步, 利用旋涂技术把液态 PEDOT:PSS 均匀旋涂在 ITO 玻璃基片上. 最后, 再采用超高真空有机分子束外延沉积方法, 于超高真空 (10^{-5} Pa) 状态下在 ITO 基片上沉积各有机功能层 (NPB, Rubrene: $x\%$ Ir(ppy)₃ 和 BCP) 和 LiF. 40 nm 厚的样品发光层采用共蒸发方法获得, 其混入浓度是通过调节二者速率比例来控制的. 厚度为 120 nm 的 Al 电极在真空度约为 10^{-5} Pa 状态下采用热阻蒸发方法制备. 器件有机层生长速率及膜厚采用 INFICON 公司的膜厚监测仪 (XTM/2) 进行原位测量, 其有效发光面积为 6 mm².

从制样室里取出制备好的器件, 将其迅速固定在置于电磁铁的磁极之间的真空冷却循环系统 (Janis: CCS-3505) 的冷头 (温度范围: 300~20 K) 上, 且器件膜面平行于磁场. 磁场大小通过计算机控制电磁铁电源 (Lakeshore: EM647) 获得, 大小由置于样品附近的高斯计 (Lakeshore 421) 实时测得. 器件偏压由 Keithley2400 加载, 同时可测量流过器件的电流. 由硅光电探测器测得的样品电致发光强度通过 Keithley2000 输出, 光谱由 SpectraPro-2300i 光栅光谱仪测得. 实验前反复确认硅光电探测器不受磁场的影响. 整个测量系统包括温控单元 (Lakeshore331)、闭循环冷却系统、电磁铁电源、霍尔探头控制单元, 以及 Keithley2400 电源和 Keithley2000 万用表等, 全部由通过本实验室计算机编写的 LabView 程序控制.

3 实验结果

3.1 器件的基本特性

Rubrene: $x\%$ Ir(ppy)₃ 器件的结构如图 1(a) 所示. 图 1(b) 给出了室温下 Rubrene: 10%Ir(ppy)₃ 器件和参考器件 (即纯 Rubrene 器件) 的电流 - 电压 (I - V) 特性曲线, 呈 $I \propto V^m$ 的典型二极管特性, 插图是 Ir(ppy)₃ 和 Rubrene 的分子结构. 图 1(c) 中呈现了室温下 Ir(ppy)₃ 和 Rubrene 薄膜的归一化光致发光 (photoluminescence, PL) 光谱, Rubrene 的归一化吸收谱, 以及室温下 Rubrene: 10%Ir(ppy)₃ 器件和参考器件的归一化 EL (electroluminescence) 谱. 其中, Ir(ppy)₃ 的发光峰约为 511 nm, Rubrene 薄膜的稳态吸收谱有 4 个峰值 (436, 465, 496, 531 nm). 从图 1(c) 中可以看出, 混杂器件中 Ir(ppy)₃ 的 PL 谱和 Rubrene 的吸收谱具有较大的重叠部分, 由此说明混杂器件中 Ir(ppy)₃ 与 Rubrene 间能够发生有效的能量传递过程. 此外, 从图中还可以看出, 混杂器件的峰值为 565 和 605 nm, 与文献报道的 Rubrene 的 EL 谱相符^[7, 10, 11], 说明了 Rubrene: $x\%$ Ir(ppy)₃ 器件中 Ir(ppy)₃ 的发出的磷光被完全淬灭, 这也进一步证实了 Ir(ppy)₃ 和 Rubrene 间能量传递的有效性. 图 1(d) 给出了室温下器件的发光

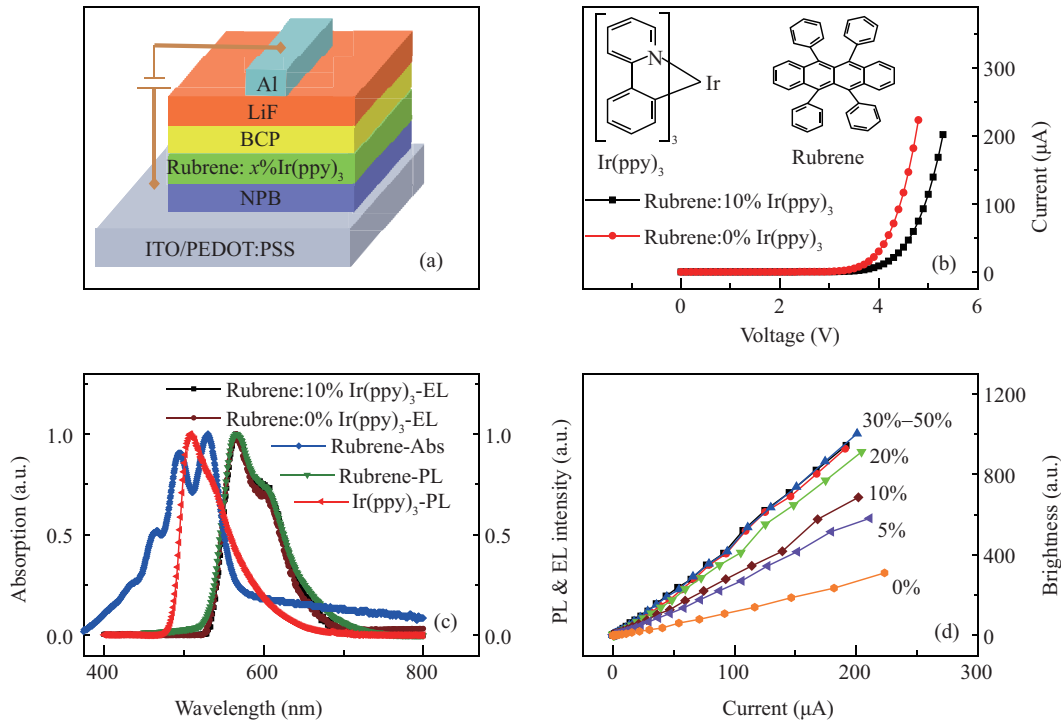


图 1 (网络版彩图) 器件的光电特性

Figure 1 (Color online) The device optical and electronic properties. (a) The diagram of device structure; (b) the I - V curves of devices, the inset is the molecular structures; (c) the normalized PL spectra of Ir(ppy)₃ and Rubrene films; (d) the brightness intensity of devices with different concentrations under various injection currents at room temperature

亮度随混入浓度 (0%, 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%) 和电流的变化, 可以看出发光亮度随混入浓度表现为单调增加的关系.

3.2 注入电流和工作温度对器件 MEL 曲线的影响

我们选择混入浓度为 10% 的器件 (即 Rubrene: 10%Ir(ppy)₃ 器件), 来探究注入电流 (I) 和工作温度 (T) 这两种因素对 Ir(ppy)₃ 混入 Rubrene 器件中各微观过程的影响, 并在 $T = 300 \sim 20$ K 温度范围内测量了该器件 (图 2(a)~(d)) 和参考器件 (图 2(e)~(h)) 在不同注入电流下 MEL 随外加磁场的变化关系. MEL 定义为: $MEL = \Delta EL/EL = [EL(B) - EL(0)]/EL(0) \times 100\%$, 其中 $EL(B)$ 和 $EL(0)$ 分别为有无磁场时器件的电致发光强度. 从图 2(a) 和 (e) 中可以看出, 室温下 ($T = 300$ K) 两种器件呈现出类似的线型, 即: 当 $|B| < 25$ mT 时, MEL 值均随着磁场的增加而小幅减小; 当 25 mT $< |B| < 300$ mT 时, MEL 值随着磁场的增加而逐渐增加, 直到 B 增加到 300 mT 时的 MEL 值也未达到饱和, 这种变化趋势与文献报道的 STT 过程决定的指纹式响应曲线一致^[12]. 当温度降为 200 K 时 (图 2(b) 和 (f)), 两器件依旧呈现出相似的 STT 过程决定的线型. 但随着温度进一步降低 (100 K), 两器件的 MEL 曲线 (图 2(c) 和 (g)) 在线型和幅值上开始发生了明显地变化. 当温度降为 20 K 时, 如图 2(d) 和 (h) 所示, 两个器件的 MEL 曲线均由两部分组成: 在较小磁场范围内, 两器件的 MEL 随着磁场的增加而快速增加, 即低场效应 (low-field effect, LFE); 随着磁场的进一步增加, MEL 逐渐增加 (Rubrene: 10%Ir(ppy)₃ 器件) 或逐渐减小 (参考器件), 即高场效应 (high-field effect, HFE). 据文献报道, 低场效应的变化与 ISC 过程决定的 MEL 指纹式曲线一致^[13]; 而在高场效应的变化中, MEL 曲线随磁场逐渐增加的趋势

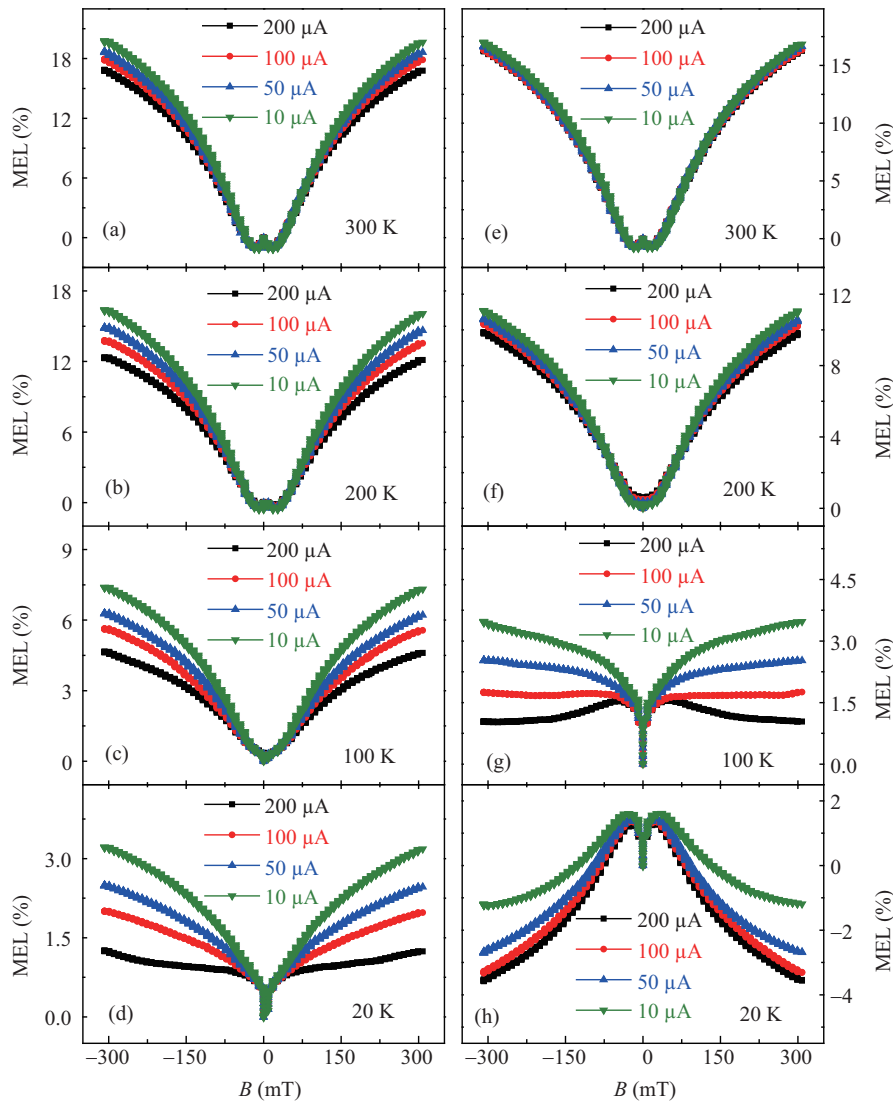


图 2 (网络版彩图) Rubrene: 10%Ir(ppy)₃ 器件和参考器件在不同温度和不同注入电流下的 MEL 响应曲线

Figure 2 (Color online) The MEL response curves of the reference device and the Rubrene: 10%Ir(ppy)₃ device at different temperatures and injection currents. (a)–(d) Rubrene: 10%Ir(ppy)₃ devices; (e)–(h) reference devices

则是由 STT 过程决定的, 反之, 逐渐减小的趋势则是由 TTA 过程决定的^[19]. 由于两器件对应 MEL 曲线的高场变化更为明显, 因此本文主要研究高场, 而对低场不做过多讨论.

为了更加清楚地探究温度和电流对 Rubrene: 10%Ir(ppy)₃ 器件中 MEL 曲线的影响, 我们将图 2 中所示 Rubrene: 10%Ir(ppy)₃ 器件在注入电流为 10 μA 时随温度变化的 MEL 曲线总结在图 3(a) 中, 且将两器件在不同温度不同电流下对应的 MEL 高场效应值 (MEL_{HFE}) 总结在图 3(b) 中. 其中, MEL_{HFE} 被定义为 $MEL_{HFE} = MEL(B = 300 \text{ mT}) - MEL(B = 18 \text{ mT})$. 从图 3(a) 中可以看出, 温度由 300K 降到 20K, Rubrene: 10%Ir(ppy)₃ 器件 MEL 曲线的高场效应都呈现出由 STT 过程决定的指纹式磁响应曲线, 且 STT 过程随着温度的降低而明显减弱. 这与文献报道的常规红荧烯器件中 STT 的温度依赖性一致^[7]. 此外, 从图 3(b) 中总体来看, 两器件具有大致相似的电流和温度依赖特性: 同一

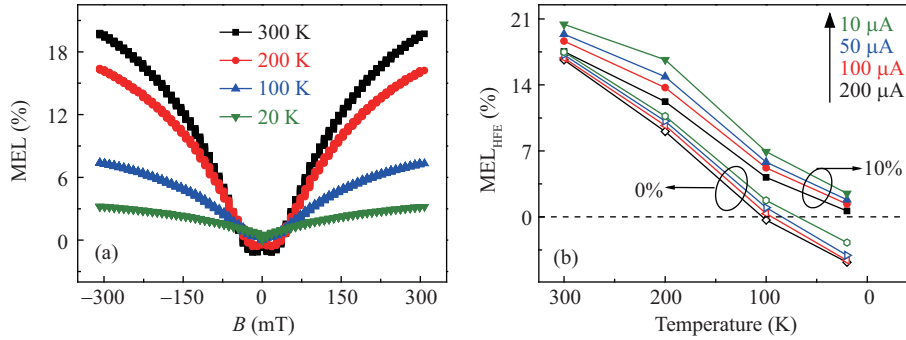


图 3 (网络版彩图) (a) 注入电流为 10 μA 时 Rubrene: 10%Ir(ppy)₃ 器件在不同温度下的 MEL 响应曲线; (b) 不同注入电流下, Rubrene: 10% Ir(ppy)₃ 器件和参考器件 MEL_{HFE} 值随温度的变化

Figure 3 (Color online) (a) Temperature-dependent MEL curves of the Rubrene: 10%Ir(ppy)₃ device at 10 μA ; (b) temperature-dependent MEL_{HFE} values of the reference device and the Rubrene: 10%Ir(ppy)₃ device

温度不同注入电流条件下, MEL_{HFE} 值随着电流的增加而减小; 同一注入电流不同温度下, MEL_{HFE} 值随着温度的降低而减弱. 然而, 有两点变化更加值得让人注意: (1) 相同温度对应电流条件下 (以 $T=300\text{ K}$, $I=10\ \mu\text{A}$ 为例), Rubrene: 10%Ir(ppy)₃ 器件的 MEL_{HFE} 值 (20%) 总是高于参考器件的 MEL_{HFE} 值 (17%); (2) 当温度降为 20 K 时, 参考器件对应的 MEL_{HFE} 值全为负, 而 Rubrene: 10% Ir(ppy)₃ 器件对应的 MEL_{HFE} 值依旧全为正. 这两点变化都说明了, 在 Rubrene 器件中, 混入一定量的磷光材料 Ir(ppy)₃, 在各个工作温度条件下, 都能够有效地促进 Rubrene 中 STT 过程的发生. 这一现象在文献中还未见报道过, 我们将在后文详细解释引起这些变化的原因.

3.3 混入浓度对器件 MEL 曲线的影响

为了进一步探究混入不同浓度的磷光对 Rubrene 器件中 STT 过程的影响, 我们测量了 Rubrene: $x\%$ Ir(ppy)₃ 器件在室温 ($I=10\ \mu\text{A}$) 不同混入浓度下的 MEL 曲线, 如图 4(a) 所示. 从图中可以看出, Rubrene: $x\%$ Ir(ppy)₃ 器件在不同浓度下的 MEL 曲线都表现 STT 线型, 只是不同浓度下的 MEL 曲线对应的 MEL_{HFE} 值发生了明显的改变. 为了进一步定量分析混入浓度对 MEL 幅值的影响, 我们总结出了室温不同注入电流 ($I=10, 50, 100, 200\ \mu\text{A}$) 下 MEL_{HFE} 值随浓度的变化关系如图 4(b) 所示. 从图中可以清楚地看到, 当加入较小浓度 (0%~10%) 的 Ir(ppy)₃ 时, 不同注入电流密度下 MEL_{HFE} 值在均表现为随着浓度的增加而增大, 表明器件中混入少量的磷光材料 Ir(ppy)₃ 有利于增强 Rubrene 中的 STT 过程; 当混入浓度大于 10% 时, MEL_{HFE} 值均随着浓度的增加而逐渐减小, 这说明混入大量的磷光材料 Ir(ppy)₃ 反而会抑制 Rubrene 的 STT 过程. 总的来说, 根据图 4(b) 中 MEL_{HFE} 值随混入浓度的变化可以看出, 在 Rubrene 器件中混入少量的磷光材料 Ir(ppy)₃ 能够有效地增强分子间的 STT 过程. 最佳混入浓度为 10% 左右. 混入过量的磷光材料 Ir(ppy)₃ 将会明显抑制 STT 过程的发生. 此外, 为了证明室温下所得出的结论, 我们也测量了不同温度且注入电流为 10 μA 时, Rubrene: $x\%$ Ir(ppy)₃ 器件在不同混入浓度下的 MEL 曲线. 其中, 温度为 20 K 时的数据如图 4(c) 所示, 且所有温度下 MEL_{HFE} 值随混入磷光材料浓度的变化关系总结在了图 4(d) 中. 从图 4(c) 中我们可以更加明显地观察到加入磷光材料能够促进 STT 过程这一现象. 也就是说, 对于未混入磷光材料的器件 ($x=0\%$, 也就是本文中的参考器件), MEL 曲线高场呈现出明显的下降趋势, 表现为 TTA 过程占主导. 然而, 对于混入不同浓度磷光材料的器件而言, 即使处于低温 20 K 条件下, 它们的高场依旧全都呈现出逐渐增加的趋势, 即 STT 在 20 K 时依旧占主导. 据文献 [13] 报道, 由于 Rubrene 分子两倍的

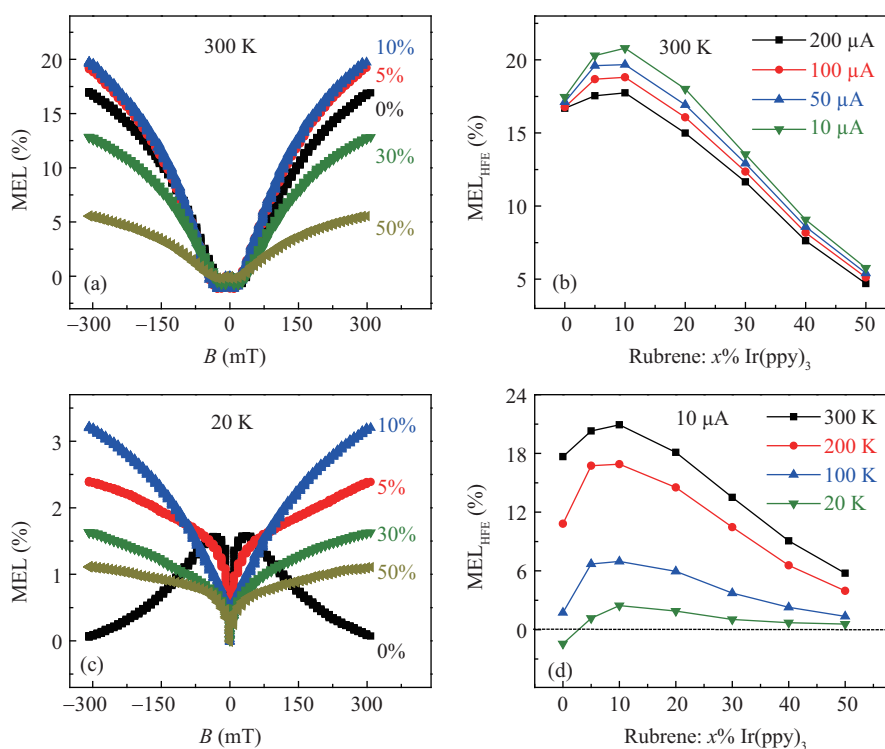


图 4 (网络版彩图) (a) 室温下注入电流为 $10 \mu\text{A}$ 时, $\text{Rubrene: } x\%\text{Ir(ppy)}_3$ 器件在不同混入浓度下的 MEL 曲线; (b) 室温下注入不同电流后的 MEL_{HFE} 值随混入浓度的变化; (c) 温度 20 K 注入电流为 $10 \mu\text{A}$ 时, $\text{Rubrene: } x\%\text{Ir(ppy)}_3$ 器件在不同混入浓度下的 MEL 曲线; (d) 注入电流为 $10 \mu\text{A}$ 时, 不同温度下 MEL_{HFE} 值随混入浓度的变化

Figure 4 (Color online) (a) Mixing concentrations-dependent MEL curves of device $\text{Rubrene: } x\%\text{Ir(ppy)}_3$ at room temperature when the current is $10 \mu\text{A}$; (b) mixing concentrations-dependent MEL_{HFE} value under different currents at room temperature; (c) mixing concentrations-dependent MEL curves of device $\text{Rubrene: } x\%\text{Ir(ppy)}_3$ at 20 K when the current is $10 \mu\text{A}$; (d) mixing concentrations-dependent MEL_{HFE} value under different temperature at $10 \mu\text{A}$

三重态能量比单重态能量大约高 0.05 eV , 导致了 STT 过程为典型的吸热过程. 在通常的纯 Rubrene 器件中 (对应本文的参考器件), 温度降到 100 K 左右, STT 过程就明显弱于 TTA 过程, 导致 TTA 过程占主导. 因此, 对于本文的 $\text{Rubrene: } x\%\text{Ir(ppy)}_3$ 器件而言, 它们表现出的低温下高场依旧表现为 STT 过程占主导的现象在文献中还未见报道过. 此外, 图 4(d) 也说明了, 在不同温度下, 依旧是混入浓度为 10% 时, 对 STT 的过程的促进作用最强. 我们将在下部分内容中, 详细分析引起这些变化的原因.

4 分析与讨论

$\text{Rubrene: } x\%\text{Ir(ppy)}_3$ 器件中载流子复合所涉及的相关微观过程如图 5(a) 所示. 据文献 [17] 报道, Ir(ppy)_3 的 HOMO 能级 (2.7 eV) 与 LUMO 能级 (5.5 eV) 完全包含了 Rubrene 的 HOMO 能级 (2.9 eV) 与 LUMO 能级 (5.2 eV), 且这两种材料的 HOMO 能级差 ($\Delta E_{\text{HOMO}} = 0.2 \text{ eV}$) 和 LUMO 能级差 ($\Delta E_{\text{LUMO}} = 0.3 \text{ eV}$) 较小. 因此, 如图 5(a) 所示, 当器件处于电激发条件下时, 电极注入的电子和空穴能够分别直接在 Ir(ppy)_3 与 Rubrene 分子中发生复合, 理论上形成占比为 25% 的单重态极化子对

(singlet polaron pair, PP_S) 和占比为 75% 的三重态极化子对 (triplet polaron pair, PP_T). 而后, 由于进一步的库仑吸引作用, PP_S 和 PP_T 会分别形成单重态激子 (singlet excitation, S₁) 和三重态激子 (triplet excitation, T₁). 对于 Ir(ppy)₃ 这种含有重金属的配合物中, 自旋轨道耦合效应 (SOC) 尤为突出^[20]. 这是因为在大多数的金属配合物中金属和配体相结合, 产生了金属 – 配体之间的电荷转移 (metal ligand charge transfer, MLCT) 态. 电荷转移单线态 (¹MLCT) 与三线态 (³MLCT) 之间, 以及 ¹MLCT 与以配体为中心的三线态 (³LC) 轨道之间, 能量相近, 空间位置相邻, 于是可产生很好的 SOC 作用. 本文中所用到的重金属配合物 Ir(ppy)₃ 材料的 S₁ 态能级与 T₁ 能级相近, 并且空间位置相邻, 从而这两个轨道的自旋状态可以发生耦合, 导致了 Ir(ppy)₃ 的 S₁ 态到 T₁ 的系间窜越 (ISC) 过程能够发生^[20], 又由于 Ir(ppy)₃ 的 T₁ 激子与 Rubrene 的 S₁ 激子之间能量差很小, 所以 Ir(ppy)₃ 的 T₁ 激子能将能量转移给 Rubrene 的 S₁ 激子^[21~23]. 虽然表面上看起来该能量转移过程 (ET) 角动量不守恒, 但是由于 Ir(ppy)₃ 中强的 SOC 使 Ir(ppy)₃ 的 T₁ 激子表现出其 S₁ 激子的部分特性^[20], 所以这种表现出部分 S₁ 激子特性的 T₁ 激子与 Rubrene 的 S₁ 激子之间能发生高效的能量转移过程. 与此同时, 强的 SOC 也会导致磷光过程的发生, 然而由于图 1(c) 中所示 Rubrene: x%Ir(ppy)₃ 器件的电致发光光谱图中只见 Rubrene 的发射峰位, 可见 Ir(ppy)₃ 的 T₁ 态并未直接辐射发光, 这也充分证明了上述能量传递过程的存在. 对于 Rubrene 分子而言, S₁ 除了能够直接辐射衰减发出瞬时荧光 (prompt fluorescence, PF) 以外, 还能够与基态分子一起发生湮灭并生成两个 T₁ 激子 (也就是 STT 过程, S₁ + S₁ → T₁ + T₁), 部分 T₁ 激子也可以通过 TTA 过程 (T₁ + T₁ → S₁ + S₁) 再次生成 S₁ 激子并辐射衰减发出延迟荧光 (delay fluorescence, DF).

根据以上分析可知, 对于 Rubrene: 10%Ir(ppy)₃ 器件而言, 在同一温度注入较小电流时, 由于 Ir(ppy)₃ 中 ISC 过程 (S₁ → T₁) 的存在将会增加其 T₁ 激子的数量, 进而增强了 Ir(ppy)₃ 中表现出部分 S₁ 激子特性的 T₁ 激子与 Rubrene 的 S₁ 激子之间高效的能量转移过程, 从而增加了 Rubrene 分子中的 S₁ 激子的数量且表现为对 STT 过程有促进作用, 也就是 Rubrene: 10%Ir(ppy)₃ 器件对应 MEL 曲线的幅值大于参考器件的幅值 (如图 2 和 3(b) 所示). 随着注入电流的增加, 数量成倍增加的 Rubrene 分子中的 T₁ 激子间会发生较弱 TTA 过程, 由于 TTA 过程于 STT 过程具有近似相反的特征线型, 因此 Rubrene: 10%Ir(ppy)₃ 器件在 MEL_{HFE} 值随着注入电流的增加而逐渐减小 (如图 3(b) 所示).

对于具有不同混入浓度的 Rubrene: x%Ir(ppy)₃ 器件而言, 在较小的混入浓度范围内, Ir(ppy)₃ 分子周围将有大量 Rubrene 分子的存在 (如图 5(b) 所示). 此条件下, 随着混入浓度的增加, Ir(ppy)₃ 分子中的 S₁ 激子能够通过 ISC 过程产生更多的 T₁ 激子, 且 Ir(ppy)₃ 分子中直接形成的 T₁ 激子也会增多, 这两种因素会同时导致能量转移过程增强, 进而 Rubrene 的 S₁ 激子增多. 也就是说, 在一定混入浓度范围以内, Ir(ppy)₃ 能够有效地促进 Rubrene 中的 STT 过程 (图 4). 此外, 我们将室温注入电流为 10 μA 条件下, B = 300 mT 处的 MEL 值和器件发光亮度随浓度变化的关系总结在图 5(c) 中. 从图中可以看出, 在较小的混入浓度范围内, MEL 值和器件的发光强度都随着混入浓度的增加而增强. 前者反映了 STT 过程的增强, 后者则反映了 Rubrene 中的 S₁ 激子增多. 然而, 当混入 Ir(ppy)₃ 分子浓度超过某一值 (例如 10%) 时, 器件中 STT 过程反而逐渐减弱, 器件的发光却继续增强. 这是因为混入 Ir(ppy)₃ 分子数量的增加, 将导致围绕在其周围的 Rubrene 分子数量减少 (如图 5(d) 所示), 进而导致 Rubrene 分子间的距离增大, 且 Rubrene 分子上直接注入形成的 S₁ 激子数量减少. 在此情况下, 即使 Ir(ppy)₃ 分子上能形成更多的 S₁ 激子和 T₁ 激子, 但由于其周围围绕的 Rubrene 分子更少, 使得增强的能量转移过程有限, 这两种因素的共同作用, 导致了 MEL 值随浓度的增加而减小 (图 4 和 5(c)), 即 STT 过程随着浓度的增加而减弱. 同时从发光的角度来看, S 激子直接退激辐射发光过程

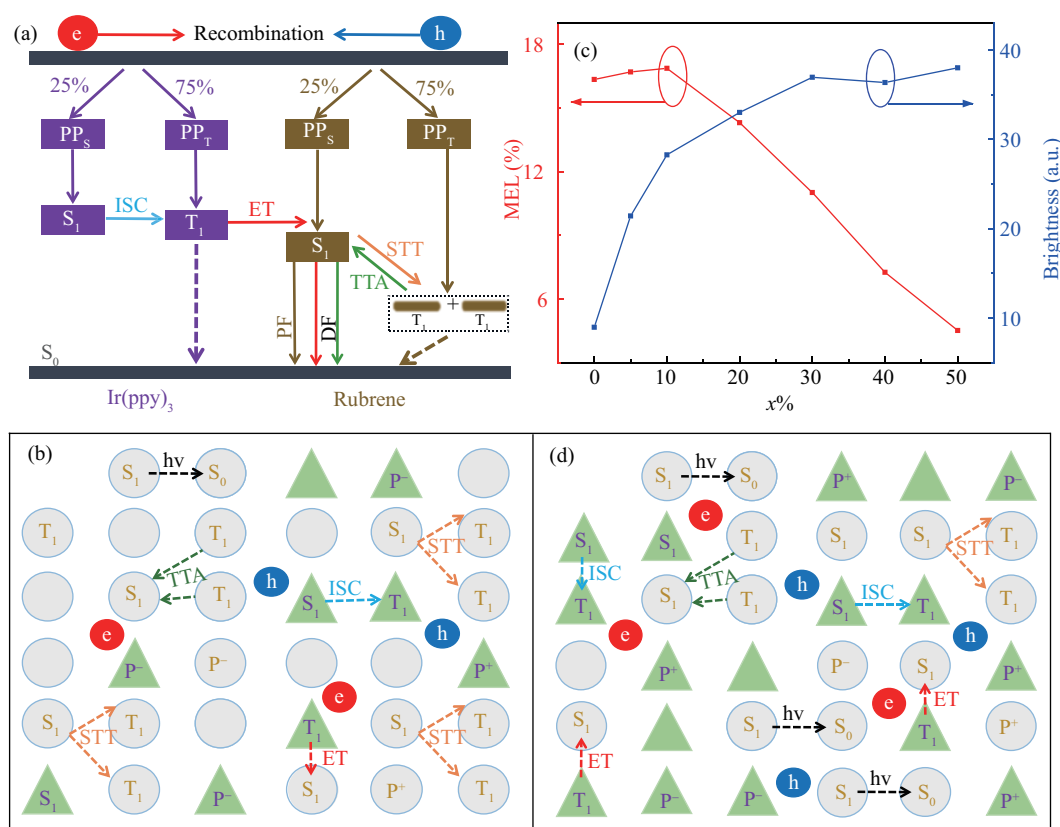


图 5 (网络版彩图) (a) 器件内部机制的作用示意图; (b) 小浓度混入时 Ir(ppy)₃ 与 Rubrene 间激子和极化子之间的相互作用示意图; (c) 为室温下, 注入电流为 10 μ A 时器件 MEL_{B=300} 值和发光强度随混入浓度的变化; (d) 较大浓度混入时 Ir(ppy)₃ 与 Rubrene 间激子和极化子之间的相互作用示意图. (b) 和 (d) 中圆圈代表 Rubrene, 三角形代表 Ir(ppy)₃

Figure 5 (Color online) (a) The microscopic processes of devices; (b) the schematic of microscopic process of exciton and polaron between Ir(ppy)₃ and Rubrene at low concentration mixing; (c) the MEL_{B=300} values and brightness intensity of devices with various different concentrations at room temperature and the injection current of 10 μ A; (d) the schematic of microscopic process of exciton and polaron between Ir(ppy)₃ and Rubrene at high concentration mixing. The circles represent Rubrene, and the triangles represent Ir(ppy)₃ in (b) and (d)

(S₁ → S₀) 与 STT 是相互竞争的过程, STT 过程减弱即原来用去发生 STT 的那部分 S 激子减少, 最终导致了器件的发光增强. 综上所述: 在较小的混入浓度范围内, 随着混入 Ir(ppy)₃ 浓度的增大, 增强的能量转移过程会导致 S 激子数量增多, 进而器件的 STT 过程与发光同时增强; 然而, 混入 Ir(ppy)₃ 浓度过高时, 虽然能量转移过程会导致直接退激辐射的发光过程增强, 但增大的 Rubrene 分子间距会使得器件中的 STT 过程减弱.

5 结论

本文研究了在 Rubrene 中混入不同比例 Ir(ppy)₃ 器件的 MEL 与发光随混入比例、电流和温度的变化. 实验发现, Rubrene: 10%Ir(ppy)₃ 器件 MEL_{HFE} 值随着注入电流的增加而逐渐减小, 这是由于随着注入电流的增加, 会导致 Rubrene 分子中的 T₁ 激子增多而发生较弱 TTA 过程, 因此 MEL_{HFE} 值减小. 此外, 不同混入比例器件的 MEL 都呈现出 STT 线型, 且其幅值随着混入比例的增加表现出

先增大后减小的变化关系, 而器件的发光强度则随着混入比例的增加表现出单调增强的特点. 当混入比例较小时, 器件 STT 与发光都增强. 这是由于随着混入浓度的增加, Ir(ppy)₃ 分子中由强的 SOC 导致的 ISC 过程形成的 T₁ 激子增多与其直接形成的 T₁ 激子也会增多的双重作用下导致 Ir(ppy)₃ 与 Rubrene 分子间高效地能量传递过程增强, 最终导致 Rubrene 的 S₁ 激子增多, 即这一方面有利于 Rubrene 中 STT 过程的发生, 另一方面增加了 Rubrene 单线态激子直接退激辐射的发光过程. 而当混入 Ir(ppy)₃ 分子比例过高时, 器件发光仍增强但其 STT 过程却减弱. 这是因为当混入浓度超过一定范围时, Rubrene 分子在数量上的减少导致其 S₁ 激子减少, 且与此同时 Rubrene 分子在空间上间距增大, 存在在 Ir(ppy)₃ 分子周围的 Rubrene 分子减少, 导致了它们之间的能量传递过程受限, 在这两种因素的双重作用下导致了 STT 减弱. 从发光的角度来看, STT 减弱即原来 Rubrene 中用来发生 STT 的那部分 S₁ 减少, 而 STT 过程与 S₁ 激子直接退激辐射发光过程 (S₁ → S₀) 是相互竞争的关系, 即直接退激辐射的 S₁ 激子增多即器件的发光增强. 本研究有助于深入理解基于 Rubrene 光电器件的微观过程及其演化机制.

参考文献

- 1 Podzorov V, Menard E, Borissov A, et al. Intrinsic charge transport on the surface of organic semiconductors. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 086602
- 2 Ma L, Zhang K K, Kloc C, et al. Singlet fission in Rubrene single crystal: direct observation by femtosecond pump-probe spectroscopy. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 8307–8312
- 3 Chen Q S. Investigation of magnetic field effects in organic light emitting devices based on Rubrene. Dissertation for Master Degree. Chongqing: Southwest University, 2016 [陈秋松. 基于 Rubrene 分子的有机发光器件中的磁效应研究. 硕士学位论文. 重庆: 西南大学, 2016]
- 4 Zhang Y, Forrest S R. Triplets contribute to both an increase and loss in fluorescent yield in organic light emitting diodes. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 267404
- 5 Liu Y L, Lei Y L, Jiao Y, et al. Influence of the singlet exciton fission process at different temperatures on the magneto-electroluminescence in the Rubrene-based organic light emitting device. *Sci Sin Phys Mech Astron*, 2013, 43: 54–60 [刘亚莉, 雷衍连, 焦威, 等. 不同温度下单重态激子裂变对 Rubrene 有机电致发光磁效应的影响. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2013, 43: 54–60]
- 6 Briseno A L, Tseng R J, Ling M M, et al. High-performance organic single-crystal transistors on flexible substrates. *Adv Mater*, 2006, 18: 2320–2324
- 7 Bai J W, Chen P, Lei Y L, et al. Studying singlet fission and triplet fusion by magneto-electroluminescence method in singlet-triplet energy-resonant organic light-emitting diodes. *Org Electron*, 2014, 15: 169–174
- 8 Jia W Y, Chen Q S, Chen Y B, et al. Magneto-conductance characteristics of trapped triplet-polaron and triplet-trapped polaron interactions in anthracene-based organic light emitting diodes. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 30733–30739
- 9 Chen Y B. Study on microscopic processes of triplet excitons in Rubrene-based organic light emitting diodes by utilizing organic magnetic field effects. Dissertation for Master Degree. Chongqing: Southwest University, 2017 [陈颖冰. 利用有机磁效应研究 Rubrene 发光器件中三重态激子相关的微观过程. 硕士学位论文. 重庆: 西南大学, 2017]
- 10 Tang X, Hu Y, Jia W, et al. Intersystem crossing and triplet fusion in singlet-fission-dominated Rubrene-based OLEDs under high bias current. *ACS Appl Mater Interface*, 2018, 10: 1948–1956
- 11 Piland G B, Burdett J J, Kurunthu D, et al. Magnetic field effects on singlet fission and fluorescence decay dynamics in amorphous Rubrene. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 1224–1236
- 12 Smith M B, Michl J. Singlet fission. *Chem Rev*, 2010, 110: 6891–6936
- 13 Chen Y B, Yuan D, Xiang J, et al. Analysis of triplet dissociation and electron scattering in the Rubrene-based devices by utilizing magneto-conductance. *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]
- 14 Baldo M A, Thompson M E, Forrest S R. High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phospho-

- rescent sensitizer. *Nature*, 2000, 403: 750–753
- 15 Zhang T, Xu Z, Qian L, et al. Optical and morphological investigation in interaction of dual dopants in poly (N-vinylcarzole). *J Lumin*, 2007, 122: 275–278
 - 16 Kanno H, Sun Y R, Forrest S R. White organic light-emitting device based on a compound fluorescent-phosphor-sensitized-fluorescent emission layer. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 143516
 - 17 Song D D, Zhao S L, Xu Z, et al. Study on the sensitizing effect of fac-tris(2-phenylpyridinato-N,C^{2'})iridium(III) on two different fluorescent materials. *Spectrosc Spectr Anal*, 2009, 29: 2626–2629 [宋丹丹, 赵谡玲, 徐征, 等. 磷光材料 fac-tris(2-phenylpyridinato-N,C^{2'})iridium(III) 对不同荧光材料的敏化作用及发光机制分析. *光谱学与光谱分析*, 2009, 29: 2626–2629]
 - 18 Zhao Y B, Zhu L P, Chen J S, et al. Improving color stability of blue/orange complementary white OLEDs by using single-host double-emissive layer structure: comprehensive experimental investigation into the device working mechanism. *Org Electron*, 2012, 13: 1340–1348
 - 19 Chen P, Lei Y L, Song Q L, et al. Control of magnetoconductance through modifying the amount of dissociated excited states in tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum-based organic light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 203303
 - 20 Huang W, Mi B X, Gao Z Q. *Organic Electronics*. Beijing: Science Press, 2011 [黄维, 密保秀, 高志强. 有机电子学. 北京: 科学出版社, 2011]
 - 21 Xu H H, Xu Z, Zhang F J, et al. Phosphorescent effect of Ir(ppy)₃ on the luminescent characteristic of Rubrene. *Spectrosc Spec Anal*, 2008, 28: 1608–1611 [许洪华, 徐征, 张福俊, 等. Ir(ppy)₃ 对 Rubrene 荧光材料的敏化性研究. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28: 1608–1611]
 - 22 Li Y R, Zhao S L, Yang S P, et al. Properties of energy transfer in two host materials doped with Ir(ppy)₃ and Rubrene. *Spectrosc Spec Anal*, 2009, 29: 1–5 [李艳蕊, 赵谡玲, 杨少鹏, 等. 两种主体材料中 Ir(ppy)₃ 和 Rubrene 的能量传递特性. *光谱学与光谱分析*, 2009, 29: 1–5]
 - 23 Jiang W L, Ding G Y, Wang J, et al. Highly efficient white phosphorescent organic light-emitting devices using an electron/exciton blocker. *J Optoelectron Laser*, 2008, 19: 595–598 [姜文龙, 丁桂英, 王静, 等. 通过引入电子阻挡层的高效率的有机磷光白光器件. *光电子·激光*, 2008, 19: 595–598]

Study of the microscopic mechanism of Ir(ppy)₃ regulating exciton splitting and luminescence process in Rubrene

Fenlan QU¹, Xiantong TANG¹, Hongqiang ZHU¹, Jing XU¹, Mouzheng DUAN², Xi ZHAO¹ & Zuhong XIONG^{1*}

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

2. School of Agriculture and Biotechnology, Southwest University, Chongqing 400715, China

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

Abstract To explore the microscopic mechanism of singlet exciton splitting ($S_1 + S_0 \rightarrow T_1 + T_1$, STT) and luminescence in Rubrene, a phosphorescent material Ir(ppy)₃ with strong spin-orbit coupling (SOC) and green emission was selected and mixed into Rubrene thin films with different proportions to fabricate a series of luminescent devices. By measuring the magneto-electroluminescence (MEL) and current-luminescence (I - B) curves of the devices under different temperatures and currents, we found that the MEL profiles of light-emitting devices with different mixing ratios at room temperature show an STT fingerprint characteristic curve of magnetic field modulation. MEL amplitude first increases and then decreases with increased mixing ratio, whereas luminescence intensity increases monotonously. This is different from conventional Rubrene doped devices (such as mCP: $y\%$ Rubrene) which show STT increases with increasing concentration but with decreasing luminescence. By analyzing the singlet and triplet energy levels and emission spectra of Ir(ppy)₃ and absorption spectra of Rubrene, it can be seen that aside from Rubrene's molecular space's influence on the STT process, intersystem crossing (ISC) caused by the strong SOC of Ir(ppy)₃ and energy transfer processes between the T_1 exciton of Ir(ppy)₃ and the S_1 exciton of Rubrene are also included in the devices. The combined action of these three micro-mechanisms leads to complex MEL and luminescence changes in the device, and the device's current density and working temperature also have a good regulatory effect on them. Obviously, this study helps with understanding of the microscopic process and its evolution mechanism based on Rubrene optoelectronic devices.

Keywords Rubrene, singlet fission, spin orbital coupling, energy transfer, magnetic effects of luminescence



Fenlan QU was born in 1995. She received her B.S. degree in physics from China West Normal University, Sichuan, in 2017. She is currently a graduate student in condensed matter physics at Southwest University, Chongqing. Her research interests include device physics and organic light-emitting diodes.



Xiantong TANG was born in 1993. She is a graduate master's student at the School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing. Her research interests focus on device physics, spin-electronics in organic semiconductors, and magnetic field effects in organic optoelectronic devices.



ductor devices.

Zuhong XIONG was born in 1970. He is a doctoral supervisor at the School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing. His research interests include device physics of optoelectronics and spintronics, such as organic light-emitting diodes and their array displays, organic magnetic sensors, electron spin injection, and transmission and detection in semicon-