

论文

红荧烯共混器件中光致发光及光电流的磁效应研究

王影¹, 汤仙童¹, 马彩虹¹, 叶晨楠¹, 赵茜¹, 朱洪强^{2*}, 熊祖洪^{1*}

1. 西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715
2. 重庆师范大学物理与电子工程学院, 重庆 401331

* 通信作者. E-mail: 20132013@cqnu.edu.cn, zhxiong@swu.edu.cn

收稿日期: 2019-06-27; 接受日期: 2019-08-14; 网络出版日期: 2020-10-21

国家自然科学基金(批准号: 11874305)、集成光电子学国家重点实验室课题(批准号: IOSKL2017KF19)和重庆市教委科学技术研究计划(批准号: KJQN201800510)资助项目

摘要 为了研究红荧烯共混体系中激子的反应过程, 本文制备了一系列 rubrene 与 3TPYMB 共混的有机光电器件, 并测量了不同比例的共混器件在不同温度和外加偏压条件下的光致发光和光电流的磁效应。实验发现, 外加零偏压时, 共混器件中光致发光磁效应(magneto-photoluminescence, MPL)在不同温度下均为类“W”线型, 光电流的磁效应(magneto-photocurrent, MPC)则出现了没有报道过的类“M”线型, 且 MPC 高场效应与低场效应随温度有不同的变化规律; 同时, 在外加偏压调控光电流为正的情况下, 共混器件中的 MPC 幅值出现了正负转变。分析结果表明, 器件中类“W”型曲线是受磁场调控的单重态激子分裂(singlet fission, STT)过程引起的, 而类“M”型 MPC 的低场上升部分是 3TPYMB 分子中极化子对间的系间窜越(intersystem crossing, ISC)过程的作用, 高场下降部分则是由三重态激子-电荷湮灭(triplet-charge annihilation, TQA)过程所引起, MPC 幅值的正负转变与外加偏压强度有关。本工作不仅有利于深入认识光电器件中光致发光与光电流的微观机制, 而且为进一步优化红荧烯器件的光电性能提供了参考。

关键词 红荧烯, 光致发光磁效应, 光电流磁效应, 单重态激子裂变, 三重态激子-电荷湮灭

1 引言

1965 年 Singh 等^[1]首次提出单重态激子裂变(singlet fission, STT)过程, 它是指光激发产生的一个单重态激子 S_1 将能量的一半转移给附近处于基态的另一个分子 S_0 , 最终分裂为两个低能量的三重态激子 T_1 , 其动力学过程可以表示为^[2~6]

$$S_1 + S_0 \rightleftharpoons {}^1(TT)_i \rightleftharpoons T_1 + T_1, \quad (1)$$

引用格式: 王影, 汤仙童, 马彩虹, 等. 红荧烯共混器件中光致发光及光电流的磁效应研究. 中国科学: 信息科学, 2020, 50: 1756–1766, doi: 10.1360/SSI-2019-0138
Wang Y, Tang X T, Ma C H, et al. Investigation of magneto-photoluminescence and magneto-photocurrent in rubrene-based blending devices (in Chinese). Sci Sin Inform, 2020, 50: 1756–1766, doi: 10.1360/SSI-2019-0138

其中 ${}^1(TT)_i$ 是指两个 T_1 态激子相互耦合形成具有单重态特征的中间过渡态。如果裂变产生的两个 T_1 态激子可解离成自由电子和空穴，则可以用来成倍提高有机太阳能光伏器件的量子效率，因此这一过程引起了有机光电子领域研究者的广泛兴趣。激子裂变条件是 S_1 态激子能量 $E(S_1)$ 约等于两个 T_1 态激子能量之和 $2E(T_1)$ ，即 $E(S_1) \approx 2E(T_1)$ 。近年来，研究者在多种有机材料中观察到了明显的激子裂变过程，其中红荧烯是裂变材料的典型代表^[2,7]。光激发产生红荧烯 S_1 态激子能量为 2.23 eV， T_1 激子能量 1.14 eV，基本满足了两倍关系，则分子间可发生快速的激子裂变过程^[8,9]。此外，STT 的逆过程称为三重态激子聚变 (triplet fusion, TTA) 过程，根据文献报道，对孤立 rubrene 分子来说，非晶薄膜中载流子的迁移率不高，激子扩散速率慢，室温下 TTA 过程并不明显，可基本忽略不计^[7,10,11]。同时，rubrene 分子 S_1 态激子具有非常高的荧光产率 (>98%)，由 S_1 态激子向 T_1 态激子的系间窜越 (inter system crossing, ISC) 非常微弱 (<1%)，也可忽略不计^[2,7]。

文献中对基于 rubrene 薄膜光致发光的内部微观过程有一些报道，如：Chen 等^[2] 在 rubrene 与 Alq₃ (tris-(8-hydroxyquinolinato) aluminum) 共混薄膜的光致发光中观测到了 rubrene 分子间的 STT 过程；Zhou 等^[12] 探究了 BCP (Bathocuproine), TPBi (1,3,5-Tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl) benzene), NPB (N,N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine) 与 rubrene 共混薄膜中温度对光谱及其瞬态衰减曲线的影响，证实了 rubrene 分子间的 STT 过程需要吸热。尽管 Lei 等^[13] 探究了基于 rubrene 器件光电流的磁效应揭示了 T 激子损失通道间的相互竞争，但对基于 rubrene 器件中光电流微观过程的研究则较少。显然，若能将光致发光与光电流两者相结合进行研究，探究其产生的微观过程，必将有助于进一步提升器件的光电性能。因此，对光照下 rubrene 共混器件内部激子的微观过程进行深入研究是非常必要的。

目前，有机发光磁效应 (organic magnetic field effects, OMFEs) 作为一种非接触且无损的灵敏探测技术，广泛用于有机光电子器件微观过程的研究^[14~16]。如图 1(a) 所示，有机光电子器件中 ISC 过程、STT 过程、三重态激子 – 电荷湮灭 (triplet-charge annihilation, TQA) 过程 (包括解离和散射两个过程) 都有相应的特征磁效应曲线^[17~21]。基于此，本文以磁效应为手段，制备了结构为 ITO/3TPYMB: x%rubrene (150 nm)/Al (120 nm) 的共混器件，研究了在 325 nm 激光照射下不同温度和外加偏压对光致发光磁效应 (magneto-photoluminescence, MPL) 与光电流磁效应 (magneto-photocurrent, MPC) 的影响。研究发现：随着磁场增加，纯 rubrene 器件的 MPL, MPC，以及共混器件的 MPL 均为先下降后上升的类“W”线型，该线型由磁场调控的 STT 过程引起。而共混器件的 MPC 表现出先上升后下降的类“M”线型，结合纯 rubrene 器件分析，MPC 低场上升部分是由 rubrene 分子间 STT 过程与 3TPYMB 中极化子对间的 ISC 过程共同作用所致，高场下降部分则是由 TQA 导致；而且，随着温度降低，低场效应和高场效应有不同的变化规律。此外，本文还研究了偏压对 MPC 的影响，不同幅值偏压改变电注入强度，使器件内部激子的类型发生变化，从而导致不同偏压情况下 MPC 幅值的正负转变。通过对红荧烯共混器件的磁效应研究，加深了对器件内部激子反应的认识，进一步理解了光激发情况下器件内部光电流产生机理，有利于有机光电子器件的实际应用。

2 器件的制备与测量

本实验采用超高真空有机分子束沉积的方法，制作了 ITO/tris-[3-(3-pyridyl)mesityl]borane (3TPYMB): x% 5,6,11,12-tetraphenylnaphthacene(rubrene)(150 nm)/Al(120 nm) 有机光电器件，其中 x 表示混合层中 rubrene 分子的质量百分比，本实验设定 x = 30%, 50%, 70%, 100%；当 x 为 30%, 50%, 70% 时统称为共混器件，x 为 100% 时也称纯 rubrene 器件。此外，rubrene 和 3TPYMB 的分子结构如

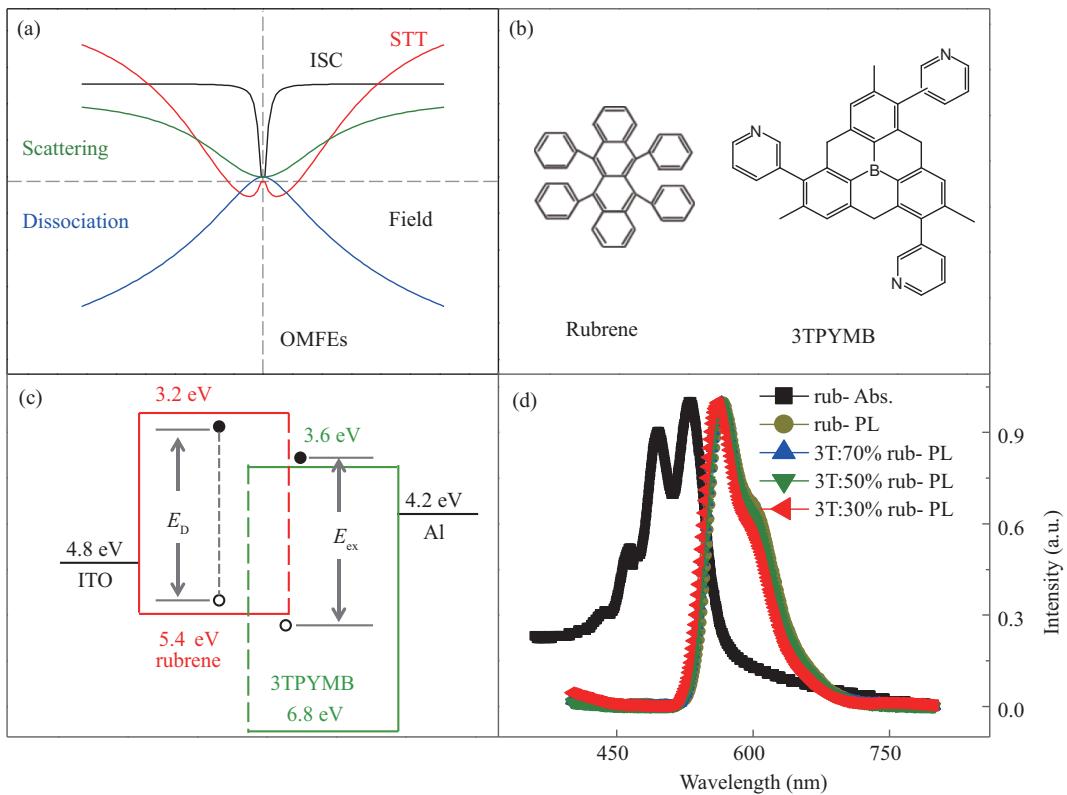


图 1 (网络版彩图) (a) ISC, STT 和 TQA 微观过程在外加磁场下的特征曲线; (b) 3TPYMB 和 rubrene 分子结构图; (c) 3TPYMB: $x\%$ rubrene 器件的能量结构图 (其中 E_D 表示给体单重态激子能量, E_{ex} 表示由给体 HOMO 与受体 LUMO 组成的电荷转移态能量); (d) 室温下归一化 PL 谱 (掺杂浓度 x 分别为 30%, 50%, 70%) 与 rubrene 的 PL 谱、吸收谱

Figure 1 (Color online) (a) Schematic magnetic field effects feature curves for ISC, STT and TQA. (b) The chemical structures of 3TPYMB and rubrene molecules; (c) the energy diagram of the 3TPYMB: $x\%$ rubrene devices (where E_D represents the single state exciton energy of the donor, E_{ex} stands for charge transfer energy consisting of the donor HOMO and the receptor LUMO); (d) the normalized PL spectra of the devices ($x = 30\%, 50\%, 70\%$), the normalized PL and absorption spectra of rubrene film at room temperature

图 1(b) 所示, 本实验制备的器件结构如图 1(c) 所示, 其中, 透明玻璃衬底上的 ITO (indium tin oxide) 作阳极, Al 作阴极, 中间为共混的发光层和电子受体材料. 带有 ITO 阳极的基片在沉积有机层之前, 要用去离子水和玻璃清洗液 (Decon 90, 浓度 4%) 水浴超声 (水浴温度 60°C, 每次 10 min) 多次, 然后用丙酮、无水乙醇进行脱水处理. 再将洁净的 ITO 基片传入真空腔 ($<10^{-6}$ Pa) 中, 在有机室通过共蒸发沉积有机功能层, 用热电阻蒸发方式沉积金属 Al 电极. 整个器件的制作过程中, 材料的生长速率以及膜厚的检测均采用 INFICON 公司的膜厚检测仪 (XTM/2) 进行原位检测, 制备的器件的发光面积为 2 mm×2 mm.

将制作好的器件迅速转移并固定在真空闭循环冷却系统 (Janis: CCS-3505S, 温控范围 10~325 K) 的冷头上, 该冷头放置在电磁铁 (Lakeshore: EM 647) 两磁极之间, 样品表面平行于磁场方向, 磁场的大小范围由计算机控制励磁电源得到, 最大磁场可达 1 T. 器件的外加电流与偏压可由 Keithley 2400 进行调控, 并且可读取流过器件两端的电流、电压. 器件光致发光的激发波长为 325 nm, 光致发光强度由 Keithley 2000 进行读取输出. 使用单色仪将波长为 562 nm 附近的发光选出, 在正负 300 mT 的磁场范围内监测器件光致发光以及光电流随温度、外加偏压的磁场效应.

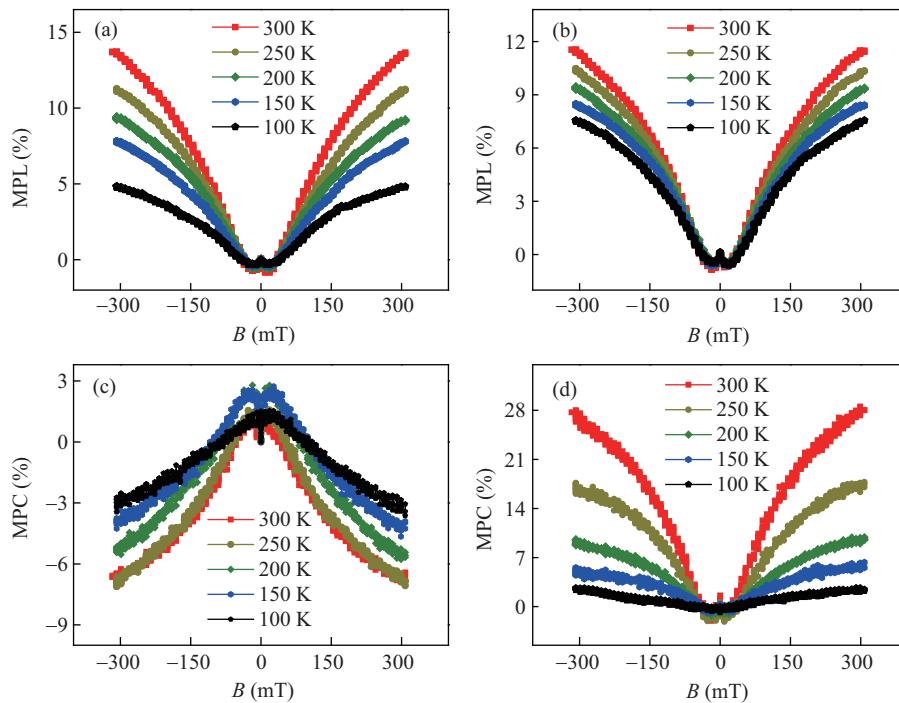


图 2 (网络版彩图) 不同器件在外加零偏压时随温度变化的 MPL 与 MPC

Figure 2 (Color online) The temperature-dependent MPL and MPC curves of 3TPYMB: x%rubrene devices ($x = 70\%, 100\%$) at zero bias voltage. (a) The MPL curves of 3TPYMB: 70%rubrene device; (b) the MPL curves of pure rubrene device; (c) the MPC curves of 3TPYMB: 70%rubrene device; (d) the MPC curves of pure rubrene device

3 结果与讨论

3.1 器件光致发光光谱的测量与分析

3TPYMB: $x\%$ rubrene 器件的归一化光致发光 (photo-luminescence, PL) 谱以及 rubrene 的归一化吸收谱 (absorption, Abs.), 如图 1(d) 所示. 从图中可以看出, rubrene 的吸收谱显示出了 4 个峰位, 分别为 436, 465, 496, 531 nm. 同时, 由于文献 [22] 报道的 3TPYMB 的 PL 谱峰位约为 407 nm, 因此可以判断电子受体 (3TPYMB) 的 PL 谱与电子给体 (rubrene) 的吸收谱能够较好的重叠, 导致 3TPYMB 和 rubrene 分子间能够发生能量转移过程. 此外, 从图 1(d) 中还可以看出, 所有 3TPYMB: $x\%$ rubrene 器件的 PL 谱都显示出两个峰位, 即峰位约为 562 nm 的主峰和 605 nm 的肩峰, 这与文献 [3, 4] 报道的 rubrene 的发光峰位基本一致. 说明 3TPYMB: $x\%$ rubrene 器件中只有给体 rubrene 发光, 而受体 3TPYMB 不发光. 同时, 该结论也进一步证明了 3TPYMB 和 rubrene 分子间确实发生了高效的能量转移过程.

3.2 温度对 MPL, MPC 的影响及理论分析

3TPYMB: 70%rubrene 器件和纯 rubrene 器件的 MPL 在外加零偏压时随温度变化的曲线分别如图 2(a) 和 (b) 所示, 其中 $MPL = [PL(B) - PL(0)]/PL(0) \times 100\%$, 其中 $PL(B)$, $PL(0)$ 是有无外加磁场时的 PL 强度, 表示 PL 由外加磁场引起的相对变化. 从这两幅图中可以看出, 两器件在任何温度下都具有相似的 MPL 线型且 MPL 在不同温度下具有相同的演化规律, 即: 在较小磁场范围内 ($|B| <$

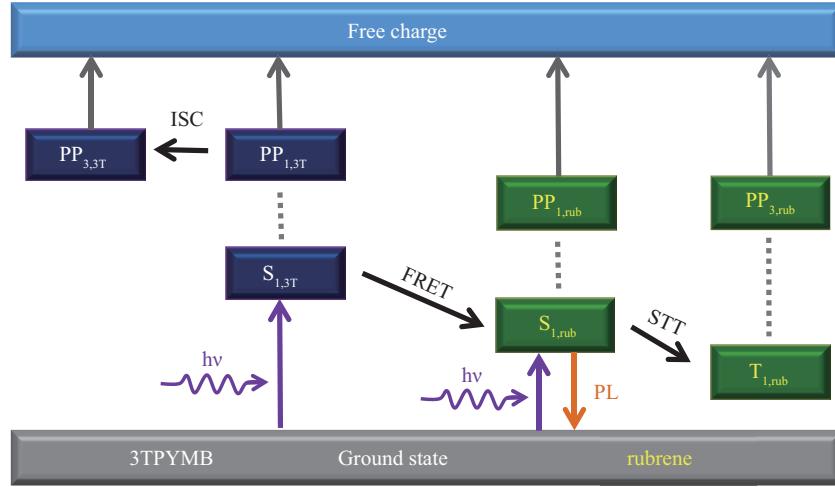
图 3 (网络版彩图) 光激发条件下 3TPYMB: $x\%$ rubrene 器件的内部激发态演化的机理图

Figure 3 (Color online) The evolutionary mechanism diagram for excited states in 3TPYMB: $x\%$ rubrene devices under the condition of photo-excitation

27 mT), MPL 值随着外加磁场的增加而减小, 在较大磁场范围内 ($27 \text{ mT} < |B| < 300 \text{ mT}$), MPL 值随着外加磁场的增加而增加, 此变化规律与文献 [2, 23] 报道的 STT 过程决定的 MPL 相一致; 此外, 两幅图中 MPL 在 $B = 300 \text{ mT}$ 处的幅值随着温度的降低而减小, 表明 STT 过程随降温而减弱, 此规律也与文献 [12] 报道一致, 本文为了更加清楚地比较曲线的变化, 便将这种由 STT 过程决定的线型称为类 “W” 线型。与图 2(a) 和 (b) 相对应器件随温度变化的 MPC 分别如图 2(c) 和 (d) 所示, 其中 $\text{MPC} = [\text{PC}(B) - \text{PC}(0)]/\text{PC}(0) \times 100\%$, $\text{PC}(B)$, $\text{PC}(0)$ 是有无外加磁场时的光电流, 表示光电流由外加磁场引起的相对变化。从这两幅图中可以看出, 3TPYMB: 70%rubrene 器件对应的 MPC (图 2(c)) 在不同温度下均呈现出与图 2(a) 中 MPL 近似相反的线型, 本文称之为类 “M” 型; 然而, 纯 rubrene 器件对应的 MPC (图 2(d)) 在不同温度下则均呈现出类 “W” 型, 此变化规律也由 STT 过程决定。总体来说, 与纯 rubrene 器件的类 “W” 型 MPC 相比, 这种在电子传输材料中混入红荧烯的器件 (即 3TPYMB: 70%rubrene 器件) 中出现的 MPC 线型反转现象 (即由类 “W” 线型转变为类 “M” 线型) 在文献中还未见报道。我们将在以下内容中详细分析这种线型出现转变的原因。

3TPYMB: $x\%$ rubrene 共混器件在光激发条件下的内部激发态演化机理图如图 3 所示。本文使用的激光源具有的能量约为 3.82 eV (对应激发波长为 325 nm), 该能量高于了给体 3TPYMB 和受体 rubrene 单重态激子的能量。因此, 对于本文研究的共混器件而言 (图 3), 在激光的作用下, 会首先形成受体 3TPYMB 中的单重态激子 (singlet exciton, $S_{1,3T}$) 和给体 rubrene 中的单重态激子 ($S_{1,rub}$)。同时, 由于 3TPYMB 和 rubrene 分子间存在有效的能量转移过程 (见 3.1 小节的分析), $S_{1,3T}$ 激子也可以通过 Förster 共振能量转移过程 (Förster resonance energy transfer, FRET) 形成 $S_{1,rub}$ 激子。部分 $S_{1,rub}$ 激子会向外辐射光子回到基态产生荧光。同时, 由于 rubrene 材料满足 $E(S_1) \approx 2E(T_1)$, 故 rubrene 材料中其他的 $S_{1,rub}$ 激子会发生 STT 过程生成两个三重态激子 (triplet exciton, $T_{1,rub}$) [2~4, 23], 即: $S_{1,rub} + S_0 \rightarrow T_{1,rub} + T_{1,rub}$ 。形成的激子 (包括 $S_{1,3T}$, $S_{1,rub}$ 和 $T_{1,rub}$) 在解离成自由的电荷前则先会形成相应的极化子对 (polaron-pair, PP) (包括 $PP_{1,3T}$, $PP_{1,rub}$ 和 $PP_{3,rub}$)。具体原因如下所示。

对于有机给体受体器件, 吸收光子后, 电子从最高占有轨道 (the highest occupied molecular orbital, HOMO) 跃迁到最低未占有轨道 (the lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 形成激子。由图 1(c)

可知, 器件的 ITO 阳极功函数为 4.8 eV, Al 阴极功函数为 4.2 eV, rubrene 的 HOMO 与 LUMO 能级分别为 5.4 和 3.2 eV^[13], 3TPYMB 的 HOMO 与 LUMO 能级分别为 6.8 和 3.6 eV^[22]; 导致 rubrene 和 3TPYMB 的 HOMO 能级与 ITO 阳极间的势垒分别为 0.6 和 2.0 eV, 它们的 LUMO 能级与 Al 阴极间的势垒分别为 1.0 和 0.6 eV. 这些能级势垒的存在将导致激子扩散到电极处形成相应的 PP 态, 再解离成自由电荷, 产生光电流 (photo-current, PC). 此外据文献 [24] 报道, 当给体单重态激子能量 E_D 大于电荷转移态 (由给体 HOMO 与受体 LUMO 组成) 的能量 E_{ex} , 利于激子解离成自由电荷. 由图 1(c) 可知, 给体 rubrene 单重态激子 E_D 为 2.23 eV, 电荷转移态能量 E_{ex} 为 1.8 eV, $E_D > E_{ex}$, 满足电荷转移条件, 促进激子解离成自由电荷, 进一步增大 PC.

此外, 据文献 [2, 23, 25, 26] 报道, 光致发光器件的发光强度可以用以下公式表示:

$$F_{PL} \propto \partial I_{exc} k_S / (k_S + k_{fiss}), \quad (2)$$

其中 ∂ 是指器件薄膜的光吸收系数, I_{exc} 是指激光的功率密度, k_S 是指 S_1 态激子发光速率, k_{fiss} 是指单重态激子裂变速率. k_S 不随外界条件变化而改变, 为一恒定值^[12], 而激子裂变过程实质上是分子间的一种自旋相互作用, 会受到外加磁场的影响, 从而引起了光致发光的磁效应. 激子裂变过程用式 (1) 表示, 而裂变速率 k_{fiss} 与 ${}^1(TT)_i$ 数量成正比, 外加磁场会影响 ${}^1(TT)_i$ 数目^[2, 27, 28]. 零磁场时, 由于自旋守恒的限制, 在 9 个 $(TT)_i$ 态中, 有 3 个 $(TT)_i$ 具有单重态特性, 则 $S_1 + S_0$ 可以与这几个态反应发生激子裂变; 有外加磁场时, 由于塞曼分裂作用, ${}^1(TT)_i$ 数目会增多, 最终 9 个 $(TT)_i$ 态均可具有单重态特征; 再增大磁场, 塞曼作用过强以后, 最终只有 2 个 $(TT)_i$ 具有单重态特征; 在外加磁场作用下, ${}^1(TT)_i$ 数目随磁场增大先增多后减少, 则 k_{fiss} 先变大后减小. 因此, STT 过程决定 MPL 随外加磁场的增大呈现出先下降后上升的变化趋势, 即呈现图 2(a) 和 (b) 中所示的类 “W” 型线型. 此外, 由于 STT 是个吸热过程^[2, 12], 会导致低温下 STT 过程减弱, 表现为 MPL 幅值随温度降低而减小.

为了进一步详细讨论共混器件在不同浓度下 MPC 随温度的变化关系, 本文将 30%, 50%, 70% 混入浓度的器件 MPC 呈现在图 4 中, 并对它们进行了定量分析. 同时, 为了更好地展示其幅值的变化, 对每条曲线进行了适当的平移. 从图 4(a)~(c) 中可以看出, 不同浓度下的 MPC 均由两部分组成, 即: 在较小磁场范围内, MPC 随着外加磁场的增加而快速增加, 此变化称之为低场效应 (low field effect, LFE); 在较大磁场范围内, MPC 随着外加磁场的增加而快速或缓慢减小, 此变化称之为高场效应 (high field effect, HFE). 为了更加定量化分析各微观过程随浓度和温度的变化, 本文定义 $MPC_{LFE} = MPC|_{27 mT} - MPC|_{0 mT}$, $MPC_{HFE} = MPC|_{27 mT} - MPC|_{300 mT}$. 并对图 4(a)~(c) 中 MPC 对应的 LFE 值和 HFE 值进行了计算, 相关变化总结在了图 4(d) 中. 从图 4(d) 中可以看出, 对于共混器件, 同一混入浓度下, 随着温度的降低, MPC_{HFE} 始终保持逐渐降低的趋势, MPC_{LFE} 先增大后减小. 尤其需要注意的是, 对于较小混入浓度 ($x = 30\%$), 温度降为 250 K 时, MPC_{LFE} 值达到最大值. 同理, 混入浓度增大到 50% 和 70% 时, 温度分别降为 200 和 150 K 时, MPC_{LFE} 值才能达到最大.

HFE 的变化常常可以用 TQA 作用来解释. 由于 TQA 反应存在两种损失通道^[21]: (i) 电子与 T 散射通道, 产生正 MPC; (ii) 空穴与 T 激子解离通道, 产生负 MPC. 因此, 我们推测本文中讨论 3TPYMB: $x\%$ rubrene 器件 MPC 的 HFE 是 TQA 解离作用引起的. 进一步分析可知, 3TPYMB 材料是电子传输材料, 有利于电子的传输, 解离产生的电子迁移至 Al 电极形成 PC, 剩下迁移率较低的空穴与 T 激子发生解离作用, 反应方程为 $T + h \rightarrow e + h + h$, 促进了 T 激子解离, 使 PC 增大. 而外加磁场抑制这个过程, PC 减小, 导致明显下降的负 MPC; 此外, TQA 反应除了受自由电荷及其浓度的制约, 还会受到 T 激子浓度的影响^[19]. T 激子浓度越高, 越易发生 TQA 散射, 产生正 MPC; T 激子浓度越低, 越易发生 TQA 解离, 产生负 MPC. 与图 2(c) 和 (d) 所展示结果一致, 共混器件中 T 激子

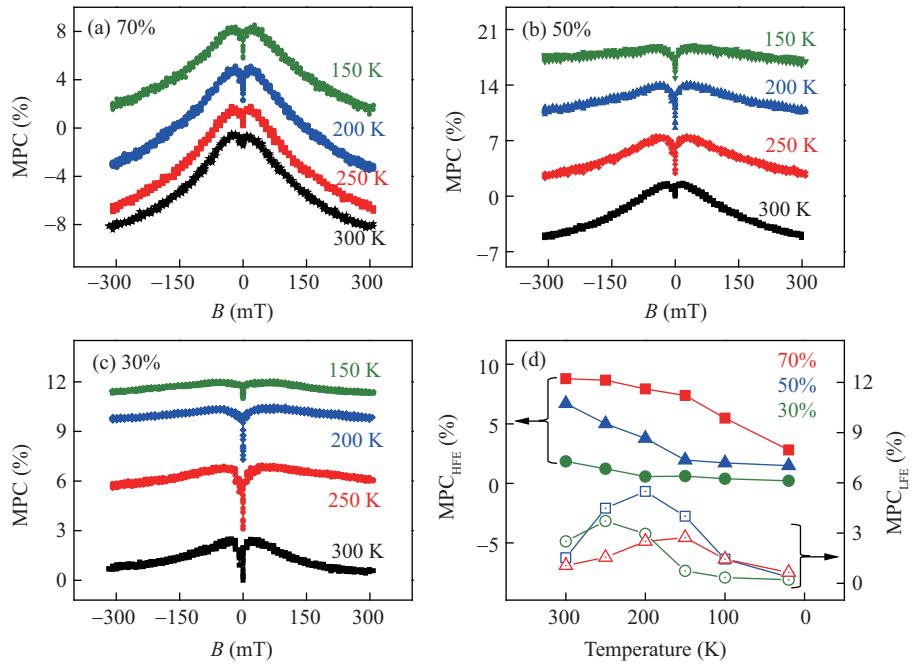


图 4 (网络版彩图) 共混器件在外加零偏压时不同温度下的 MPC (曲线进行了适当的平移)

Figure 4 (Color online) The temperature-dependent MPC curves of blending devices with different concentration at zero bias voltage all of curves is appropriately shifted for clarify. (a) 3TPYMB: 70%rubrene device; (b) 3TPYMB: 50%rubrene device; (c) 3TPYMB: 30%rubrene device; (d) high/low-field effects of MPC curves varying with temperature in devices with different blending concentrations

浓度低于纯 rubrene 器件, 前者为负 MPC, 后者为正 MPC, 进一步证实了 TQA 反应过程的存在。同时温度会影响自由电荷和激子迁移率, 温度降低, 迁移率减小, TQA 反应减弱, 导致了如图 4(d) 所示的 MPC_{HFE} 曲线随温度降低幅值逐渐减小的变化规律。

此外, 图 4 中所示的 LFE 与 ISC 过程的特征曲线一致^[17, 18]。由于 rubrene 中的 ISC 过程很难发生, 所以图 4(a)~(c) 中 LFE 体现出的 ISC 过程主要来自于 3TPYMB 分子中极化子对的贡献, 即 $\text{PP}_{1,3\text{T}} \rightarrow \text{PP}_{3,3\text{T}}$ (如图 3 所示)。从图 4(d) 中可以看出, 对于任一共混浓度的器件而言, 随温度降低, 器件的 MPC_{LFE} 值都会呈现出先增大后减小的非单调变化趋势。也就是说, 在某一温度下, 器件的 MPC_{LFE} 值会出现一个最大值, 即 3TPYMB 分子中的 ISC 过程最强。这种非单调变化现象的出现主要是由于两种因素的共同作用引起的。具体来讲, 以 3TPYMB: 30%rubrene 共混器件为例, 在较小范围的降温过程中 (300~250 K), 给体与受体间 FRET 能量转移的抑制作用占主导, 导致给体 3TPYMB 分子中 $\text{PP}_{1,3\text{T}}$ 态数量增多, 从而 $\text{PP}_{1,3\text{T}}$ 到 $\text{PP}_{3,3\text{T}}$ 态的转化增强, 表现为 3TPYMB 分子中的 ISC 过程在一定温度范围内会随温度的降低而增强; 在更低范围的降温过程中 (250~20 K), 热声子对 $\text{PP}_{3,3\text{T}}$ 态的扰动减小使得 $\text{PP}_{3,3\text{T}}$ 态的寿命增强且数量增多, $\text{PP}_{1,3\text{T}}$ 到 $\text{PP}_{3,3\text{T}}$ 态的转化减弱, 表现为 3TPYMB 分子中的 ISC 过程在更低温度范围内会随温度的降低而减弱。此外, 值得注意的是, 不同共混浓度器件的 MPC_{LFE} 最大值是在不同温度下出现的, 共混浓度为 30%, 50% 和 70% 时, MPC_{LFE} 最大值对应的温度分别为 250, 200 和 150 K。这是由于共混浓度越大, 器件中 rubrene 分子间的间距越小, 而 3TPYMB 分子间的间距越大, 从而导致器件中 $\text{PP}_{3,3\text{T}}$ 态的数量更少且寿命更短。在这种条件下, 需要更低的温度才能延长 $\text{PP}_{3,3\text{T}}$ 态的寿命, 体现出温度对 ISC 的抑制作用, 从而导致高浓度混合器件 MPC_{LFE} 达到最大值时的温度较低。

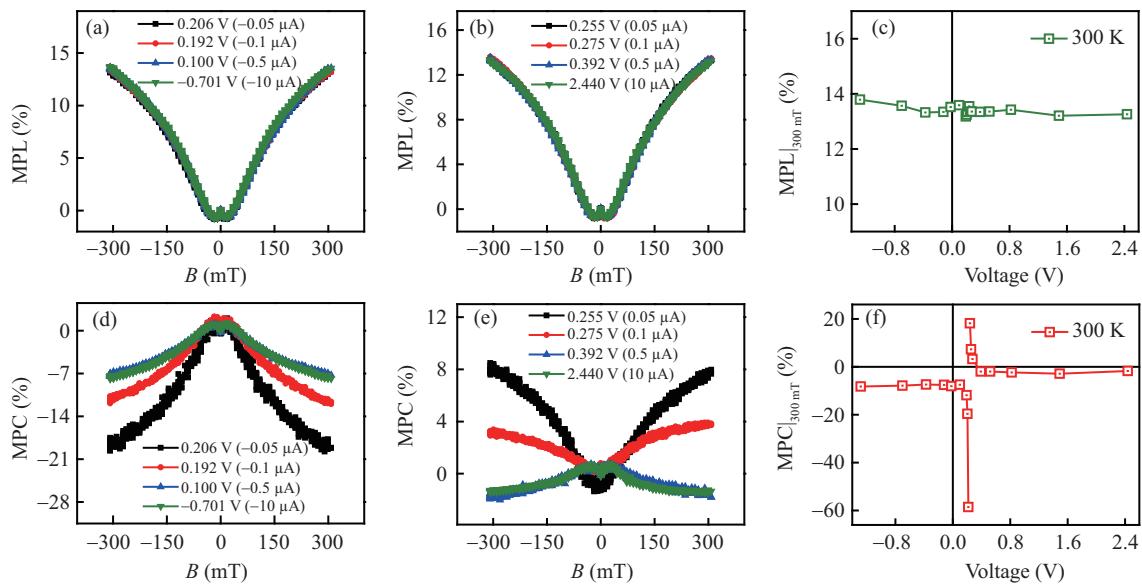


图 5 (网络版彩图) 室温时外加偏压情况下 3TPYMB: 70%rubrene 器件的 MPL 和 MPC

Figure 5 (Color online) The current/voltage-dependent MPL and MPC curves of 3TPYMB: 70%rubrene device at room temperature. (a) The MPL curves under the conditions of negative bias currents; (b) the MPL curves under the conditions of positive bias currents; (c) quantitative curve of $MPL|_{300\text{ mT}}$ values with bias voltage; (d) the MPC curves under the conditions of negative bias currents; (e) the MPC curves under the conditions of positive bias current; (f) quantitative curves of $MPC|_{300\text{ mT}}$ values with bias voltage

3.3 外加偏压对 MPL 与 MPC 的影响及理论分析

为了进一步探索外加偏压对 MPL 与 MPC 的影响, 测量了 3TPYMB: $x\%$ rubrene 器件 MPL 与 MPC 随外加偏压的变化关系, 各浓度有一致的电压依赖关系。图 5 为 3TPYMB: 70%rubrene 器件在室温 (300 K) 时 MPL 和 MPC 随外加偏压的变化关系。外加偏压情况下的 MPL 如图 5(a) 和 (b) 所示。从这两幅图中可以看出, 器件在任何偏压下都具有 STT 过程决定的类 “W” 型 MPL。此外, 对 $B = 300$ mT 处 MPL 幅值 ($MPL|_{300\text{ mT}}$) 随偏压的变化进行量化, 如图 5(c) 所示。从图中可以看出, 不同偏压下, $MPL|_{300\text{ mT}} \approx 12.5\%$, 说明外加偏压对器件的辐射发光没有影响。

与图 5(a) 和 (b) 相对应的随偏压变化的 MPC 分别如图 5(d) 和 (e) 所示。从图 5(d) 可以看出, 外加偏压调控光电流 PC 为负时, MPC 始终为类 “M” 型, PC 值越大, $MPC|_{300\text{ mT}}$ 幅值越小, 同时也与图 2(c) 所示零偏压时的图像有一致的线型且在有外加偏压情况下 $MPC|_{300\text{ mT}}$ 幅值更大; 图 5(e) 表明外加偏压调控光电流 PC 为正时, MPC 线型随着 PC 值的增大由类 “W” 型转变为类 “M” 型。当偏压低于 0.275 V (PC 低于 0.1 μA) 时, MPC 表现为类 “W” 线型, PC 值越大, $MPC|_{300\text{ mT}}$ 幅值越小; 当偏压高于 0.275 V (PC 高于 0.1 μA) 时, MPC 表现为类 “M” 线型, 进一步增大 PC, $MPC|_{300\text{ mT}}$ 幅值无明显变化。取 MPC 在 $B = 300$ mT 的幅值, 结合所加电压, 绘制出了图 5(f) 量化曲线, 从图中明显看出, $MPC|_{300\text{ mT}}$ 随外加偏压的变化是非连续的。

根据文献 [29] 报道, 外加正偏压较小时, 由于势垒的存在影响了电注入过程, 此时仍以光激发作用为主, 器件内部微观机制与零偏压时保持一致。但外加偏压会促进激子的解离^[13], 自由电荷数相对增多, PC 增大, 导致了外加偏压幅值越大, MPC 值相对越小的结果。进一步增大外加正偏压时, 由光激发和电注入两种机制共同作用。据文献 [8,30] 报道, 电注入形成激子的比例为 $S_1:T_1=1:3$, 光激发情况下对器件外加正偏压, S_1 激子与 T_1 激子数均会增加; 在一定偏压范围内, 以光激发为主, S_1 激子占

主导, STT 过程受磁场的调控, 导致类“W”型 MPC。外加偏压促进激子解离, 所加偏压越大, PC 越大, 则对应的 MPC 值越小。随着外加偏压进一步增大, 到某一电压时, 电注入形成的 T₁ 激子数远多于光生 S₁ 激子与电注入产生的 S₁ 激子数之和时, T₁ 激子占主导, 自由电荷与 T 激子的 TQA 作用增强, 导致了类“M”型的 MPC。根据文献报道, TQA 作用强度还与自由电荷、T 激子浓度有关^[21], 但由于内部激子解离产生的自由电荷有限, 通过继续增加外加偏压来提高 T₁ 激子浓度的方式, 对 TQA 影响微弱, 则当外加偏压到某一饱和值后, MPC 幅值不会继续增大。

4 结论

本文研究了基于 rubrene 有机光电器件中不同质量比、温度, 以及外加电压调控的光致发光与光电流的磁效应。实验发现, 零偏压情况下共混器件与纯 rubrene 器件有一致的类“W”型 MPL, 它们是磁场调控 rubrene 分子间 STT 过程的结果; 由于该 STT 过程需要吸热, 导致 MPL 幅值随温度降低而减小。有趣的是, 两类器件在外加偏压为零时的 MPC 却呈现出相反的变化趋势: 即在纯 rubrene 器件中, 类“W”型 MPC 是受磁场调控的 STT 过程引起的; 在共混器件中, 则形成类“M”型 MPC。该“M”型 MPC 的形成机制为: 不参与器件发光的 3TPYMB 增大了相邻 rubrene 的分子间距, 减弱了 STT 过程, 同时 3TPYMB 分子极化子对之间存在 ISC 过程, 二者共同作用导致了 LFE 的上升; 由于器件中不平衡的载流子传输特性, 促使 TQA 的发生, 形成了 HFE 的下降; LFE 与 HFE 不同的微观机制导致了其量化曲线有不同的温度依赖特性。偏压不影响激子的辐射导致 MPL 不随偏压变化, 同时偏压调控光激发器件中 S₁ 与 T₁ 的比例, 使 STT 与 TQA 过程相互竞争导致 MPC 幅值的转变。此外, 满足电荷转移条件的给受体材料会促进激子解离产生光电流, 为如何提高器件的光电流提供了一定参考。这些发现, 不仅对红荧烯器件的光致发光和光电流有了更深入的认识, 也对其光电特性的实际应用有了一定的指导作用。

参考文献

- 1 Singh S, Jones W J, Siebrand W, et al. Laser generation of excitons and fluorescence in anthracene crystals. *J Chem Phys*, 1965, 42: 330–342
- 2 Chen Z H, Li J, Xiong Z H, et al. Singlet exciton fission process in rubrene-doped organic films. *Chin Sci Bull*, 2014, 59: 1942–1948 [陈中海, 李婧, 熊祖洪, 等. 红荧烯掺杂有机薄膜中的单重态激子裂变过程. 科学通报, 2014, 59: 1942–1948]
- 3 Ren X W, Zhou L, Tian X Y, et al. Intermolecular distance dependence of singlet exciton fission by using transient fluorescence technique. *Chin Sci Bull*, 2016, 61: 3379–3387 [任晓伟, 周亮, 田晓语, 等. 利用瞬态荧光技术研究单重态激子裂变的分子间距依赖关系. 科学通报, 2016, 61: 3379–3387]
- 4 Chen X, Shen C M, Yan S Y, et al. Experimental study on the dynamic process and charge-transfer model of intermolecular singlet exciton fission. *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2018, 48: 047302 [陈茜, 沈成梅, 阎顺雅, 等. 分子间单重态激子裂变的动力学过程与电荷转移模型的实验研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2018, 48: 047302]
- 5 Smith M B, Michl J. Singlet fission. *Chem Rev*, 2010, 110: 6891–6936
- 6 Smith M B, Michl J. Recent advances in singlet fission. *Annu Rev Phys Chem*, 2013, 64: 361–386
- 7 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
- 8 Liu D Y, Xiang J, Chen Y B, et al. The competitive behavior of exciton reactions in rubrene doped system. *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2017, 47: 027001 [刘冬玉, 向杰, 陈颖冰, 等. 红荧烯掺杂体系中激子反应的竞争行为. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2017, 47: 027001]
- 9 Tang X T, Deng J Q, Hu Y Q, et al. The evolution of microscopic process mediated by current and temperature in rubrene-based organic light emitting diodes. *Sci Sin-Tech*, 2017, 47: 946–954 [汤仙童, 邓军权, 胡叶倩, 等. 红荧烯发

- 光器件中电流与温度调控的微观演化过程. 中国科学: 技术科学, 2017, 47: 946–954]
- 10 Chen P, Lei Y L, Liu R, et al. Influence of DCM dye doping on the magnetic field dependent electroluminescence in organic light emitting diodes. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2010, 53: 24–29
 - 11 Liu H, Jia W Y, Zhang Y, et al. Tuning magneto-electroluminescence in organic light emitting diodes by controlling the competition between singlet fission and triplet fusion. *Synth Met*, 2014, 198: 6–9
 - 12 Zhou L, Tian X Y, Meng Y, et al. Studying the temperature-dependence of singlet exciton fission by using transient fluorescence technique. *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2017, 47: 067301[周亮, 田晓语, 孟妍, 等. 利用瞬态荧光技术研究单重态激子裂变的温度依赖关系. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2017, 47: 067301]
 - 13 Chen L X, Lei Y L, Zhang Q M, et al. Magnetic field dependence of photocurrent in thermally evaporated rubrene-based devices. *Appl Phys Lett*, 2018, 112: 153301
 - 14 Desai P, Shakya P, Kreouzis T, et al. The role of magnetic fields on the transport and efficiency of aluminum tris (8-hydroxyquinoline) based organic light emitting diodes. *J Appl Phys*, 2007, 102: 073710
 - 15 Bloom F L, Wagemans W, Kemerink M, et al. Correspondence of the sign change in organic magnetoresistance with the onset of bipolar charge transport. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 263302
 - 16 Chen Y B, Jia W Y, Xiang J, et al. Identify triplet-charge interaction in rubrene-based diodes using magneto-conductance: coexistence of dissociation and scattering channels. *Org Electron*, 2016, 39: 207–213
 - 17 Chen P, Peng Q M, Yao L, et al. Identifying the efficient inter-conversion between singlet and triplet charge-transfer states by magneto-electroluminescence study. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 063301
 - 18 Peng Q M, Li A W, Fan Y X, et al. Studying the influence of triplet deactivation on the singlet-triplet inter-conversion in intra-molecular charge-transfer fluorescence-based OLEDs by magneto-electroluminescence. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 6264–6268
 - 19 Chen P, Xiong Z H, Peng Q M, et al. Magneto-electroluminescence as a tool to discern the origin of delayed fluorescence: reverse intersystem crossing or triplet-triplet annihilation? *Adv Opt Mater*, 2014, 2: 142–148
 - 20 Xiang J, Chen Y B, Jia W Y, et al. Realization of triplet-triplet annihilation in planar heterojunction exciplex-based organic light-emitting diodes. *Org Electron*, 2016, 28: 94–99
 - 21 Liu D Y, Chen L X, Xiang J, et al. Triplet induced competition between scattering and dissociation process in exciton-charge reaction. *Chin Sci Bull*, 2017, 62: 3885–3893 [刘冬玉, 陈历相, 向杰, 等. 三重态激子浓度对激子 – 电荷反应中散射和解离过程的调控. 科学通报, 2017, 62: 3885–3893]
 - 22 Basel T, Sun D, Baniya S, et al. Magnetic field enhancement of organic light-emitting diodes based on electron donor-acceptor exciplex. *Adv Electron Mater*, 2016, 2: 1500248
 - 23 Li J, Chen Z H, Ren X W, et al. Singlet exciton fission and its magnetic field effect in ordered and random systems. *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2016, 46: 037301 [李婧, 陈中海, 任晓伟, 等. 有序体系与无序体系中单重态激子的裂变过程及其磁场效应. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2016, 46: 037301]
 - 24 Huang W, Mi B X, Gao Z Q. *Organic Electronics*. Beijing: Science Press, 2011. 228–230 [黄维, 密保秀, 高志强. 有机磁电子学. 北京: 科学出版社, 2011. 228–230]
 - 25 Ma L, Zhang K K, Kloc C, et al. Fluorescence from rubrene single crystals: interplay of singlet fission and energy trapping. *Phys Rev B*, 2013, 87: 201203
 - 26 Zhang Y, Lei Y L, Zhang Q M, et al. Thermally activated singlet exciton fission observed in rubrene doped organic films. *Org Electron*, 2014, 15: 577–581
 - 27 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
 - 28 Merrifield R E. Theory of magnetic field effects on the mutual annihilation of triplet excitons. *J Chem Phys*, 1968, 48: 4318–4319
 - 29 Lei Y L, Zhang Q M, Chen L J, et al. Identifying the roles of the excited states on the magnetoconductance in tris-(8-hydroxyquinolinato) aluminum. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 113301
 - 30 Lei Y L, Song Q L, Xiong Z H. Progress in the magnetic field effects in organic semiconductor devices. *Chin Sci Bull*, 2010, 55: 2361–2370 [雷衍连, 宋群梁, 熊祖洪. 有机半导体器件中的磁场效应研究进展. 科学通报, 2010, 55: 2361–2370]

Investigation of magneto-photoluminescence and magneto-photocurrent in rubrene-based blending devices

Ying WANG¹, Xiantong TANG¹, Caihong MA¹, Shengnan YE¹, Xi ZHAO¹,
Hongqiang ZHU^{2*} & Zuhong XIONG^{1*}

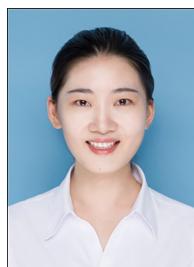
1. School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2. College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China

* Corresponding author. E-mail: 20132013@cqn.edu.cn, zhxiong@swu.edu.cn

Abstract In order to investigate the microscopic evolution process of different types of excitons in rubrene blending systems, this study fabricated a series of organic optoelectronic devices consisting of 5,6,11,12-tetraphenylnaphthacene (rubrene) blended with Tris(2,4,6-triMethyl-3-(pyridin-3-yl)phenyl)borane (3TPYMB). It then systematically measured the photoluminescence and photocurrent magnetic field responses of the devices with different blending proportions at different temperatures and applied voltages. The study found that the temperature-dependent magneto-photoluminescence (MPL) curves of the blending devices presented a W-like line-shape under zero bias voltage, while the magneto-photocurrent (MPC) curves showed an unreported M-like line-shape. The temperature dependences of high field effect and low field effect for the MPC curves demonstrated different evolution regulations. At the same time, the amplitudes of MPC curves changed from positive to negative signs with positive bias current. By analyzing these interesting variations in the curve line-shapes, we found that the W-like line-shape curves are caused by a magnetic-field-mediated singlet fission (STT) process. The rise in the MPC curve at low magnetic field can be attributed to the effect of the intersystem crossing (ISC) process, and the fall in the MPC curve at high magnetic field is caused by the triplet-charge annihilation (TQA) process. The positive to negative change in MPC amplitude is related to the intensity of electric injection carriers. This work not only contributes to the understanding of the microscopic mechanism of photoluminescence and photocurrent in organic optoelectronic devices, it can also serve as a reference for further optimizing the performance of rubrene-based optoelectronic diodes in the future.

Keywords rubrene, magneto-photoluminescence, magneto-photocurrent, singlet fission, triplet-charge annihilation



Ying WANG was born in 1995. She received her B.S. degree in Physics from Southwest University in 2018 and now is a master's degree candidate studying condensed matter physics. Her research interests include device physics and magnetic field effects in organic optoelectronic devices.



Xiantong TANG was born in 1993. Currently, she is a master's degree candidate at the School of Physical Science and Technology, at Southwest University, Chongqing, China. Her research interests focus on device physics, spintronics in organic semiconductors, and magnetic field effects in organic optoelectronic devices.



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