

爱丁堡 FLS1000 荧光光谱仪在 TADF 材料中的应用

前言

热激活延迟荧光材料 (TADF) 作为新一代的有机发光二极管 OLEDs 由于具有低成本、高稳定性及高色纯度等优势,近年来受到广泛的关注。实现高效 TADF 机制发光最重要的条件是具有较小的单重态-三重态能隙,也即电子交换能 (0.1 eV),从而使占激子总量 75%的三重态激子能通过热激活反系间窜越到单重态上,实现延迟荧光发光和 100%的内量子效率。

在 TADF 研究中,需要测量发射的荧光和磷光光谱,来确定组分来源并计算分子能级之间的能量分裂。本应用中,我们使用配置带门控 PMT 探测器和 VPL 脉冲激光器的 FLS1000 荧光光谱仪,测量 TADF 样品 CzDBA^[1]的瞬时荧光、延迟荧光和磷光光谱。VPL 系列脉冲激光器是由爱丁堡仪器公司设计生产的一种新型脉宽可调的激光器,用于测量长寿命发射,如上转换、延迟荧光和磷光。

实验

将浓度为 2×10^{-5} M CzDBA 甲苯溶液,置于 10 ml 荧光石英比色皿中,使用 FLS1000 配有门控的 PMT-900 检测器,单光子计数多通道寿命测试 MCS 模式,脉宽可调的激光器 VPL-375 以及 77 K-500 K 液氮低温恒温器附件 (Oxford DN2) 进行测试。



图 1. FLS1000 荧光光谱仪配置牛津液氮低温恒温控制器,用于测试低温下磷光光谱。

测试结果与讨论

- 在 300K 使用时间分辨光谱测试荧光和延迟荧光光谱

在室温下，光激发 TADF 产生的瞬时荧光是纳秒时间尺度，延迟荧光是微秒时间尺度。CzDBA 的瞬时荧光和延迟荧光采用单光子技术多通道扫描（MCS）模式，使用 VPL-375 作为脉冲光源，VPL 的脉宽调节范围可以从 100 ns 到 1000 μ s，能够很好的满足不同样品测寿命测试。如图 2 所示，VPL 的脉宽设置为 100 ns，可以提供足够能量的同时不遮蔽延迟荧光。

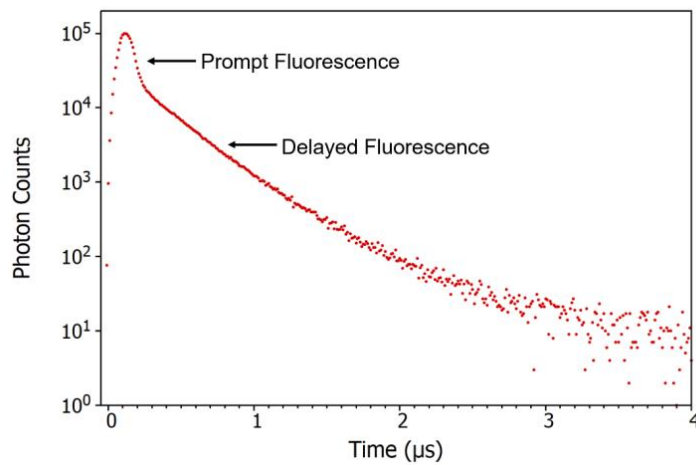


图 2. CzDBA 溶液 300 K 下使用 MCS 模式测试的衰减曲线。测量条件:激发光源 VPL-375, 脉宽 100 ns, 重复频率 100 KHz, $\lambda_{\text{ex}} = 375 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 530 \text{ nm}$, $\Delta\lambda_{\text{em}} = 2.00 \text{ nm}$ 。

测试瞬时荧光和延迟荧光成分最好的方法就是使用时间分辨的发射光谱（TRES）。在 TRES 测量中，测量的荧光衰减可作为发射波长的函数，建立一个三维的时间分辨光谱（如图 3a）。VPL 由于其高能量及高重复频率可以进行快速测试，是测试延迟荧光 TRES 测试的理想光源。图 3 的 TRES 谱图是在 15 min 内完成测试的。为了得到瞬时和延迟荧光的发射光谱，可以通过使用 FLS1000 中 Fluoracle 软件集成的 TRES 切谱功能，可以通过设置指定的时间窗口进行切谱即绘制出稳态光谱图。从图中可以看出，瞬时荧光与延迟荧光的谱图相同，说明延迟荧光的部分来自于 S_1 能级。

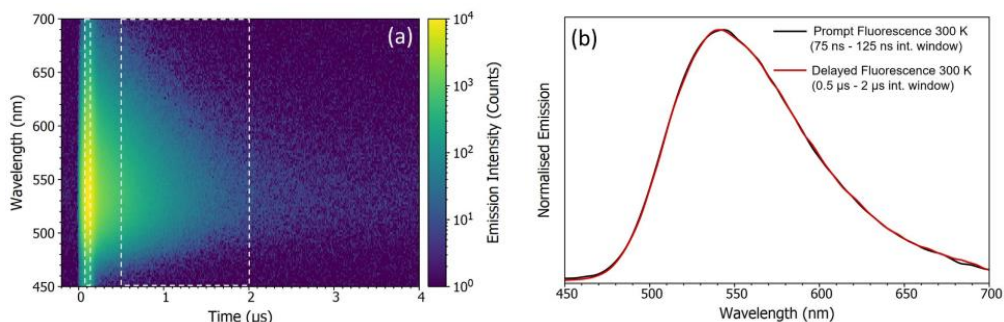


图 3. CzDBA 溶液 300K 下的时间分辨发射光谱 (TRES)。(a)TRES 的彩色谱图 (b) 通过 TRES 切图给出的瞬时荧光和延迟荧光光谱图。测量条件:激发光源 VPL-375, 脉宽 100 ns, 重复频率 100 KHz , $\lambda_{\text{ex}} = 375 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 530 \text{ nm}$, $\Delta\lambda_{\text{em}} = 2.00 \text{ nm}$, 采集时间 875 s。

- 在 80K 使用时间分辨光谱测试荧光和延迟荧光光谱

在室温下, TADF 材料由于三重态是通过反系间窜越电子转移到单重态, 因此没有有效的磷光发射。因此样品需要冷却至低温环境, 磷光光谱。FLS1000 可以耦合液氮、液氦等低温恒温器, 最低测试温度可降低至 3 K。

图 4 是 CzDBA 在 80 K 下, 纳秒尺度的荧光寿命和毫秒时间尺度的磷光寿命。由于磷光寿命具有更长的寿命尺度, 在测试时将 VPL 脉宽调节至 500 μs , 这样可以增加照射到样品上的脉冲能量, 对于测试较弱的磷光组分, VPL 具有灵活可调的优势。

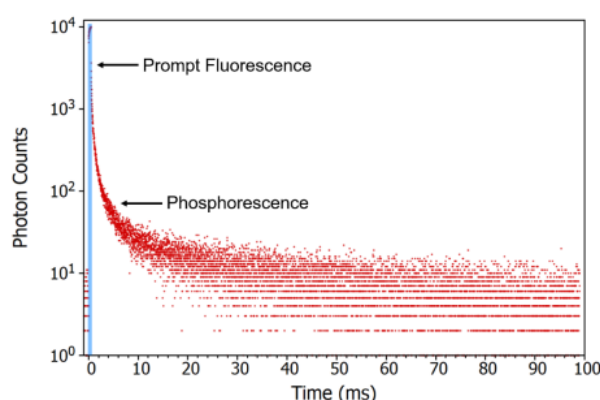


图 4. CzDBA 溶液 80K 下的寿命衰退曲线。测量条件:激发光源 VPL-375, 脉宽 500 μs , 重复频率 5KHz , $\lambda_{\text{ex}} = 375 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 530 \text{ nm}$, $\Delta\lambda_{\text{em}} = 2.00 \text{ nm}$ 。

原则上, 磷光光谱可以通过图 3 所示的 TRES 功能实现。然而, 图 4 所示的荧光和磷光成分的峰值强度之间的差异较大时, 这种方法的测试效率较低。荧光成分的峰值强度比磷光大约两个数量级, 这种强荧光发射会出现在 500 μs 窗口内 (激光脉冲时间)。FLS1000 上配置的 PMT 检测器的最大阈值为每秒可接收 1.5×10^6 光子数, 如果检测达到饱和, 信号输出则变为非线性。为了防止检测器饱和, 必须衰减 VPL 激光器的功率, 以保证在激光脉冲周期下, 峰值的光子数在饱和值之下。这种测试磷光光谱的方法由于受到荧光强度以及检测器饱和度的限制, 因此效率较低。

解决这一问题最好的方法是配置带有门控功能的 PMT 检测器 (如图 5)。检测器的门控电路, PMT 高压应用于用户定义的时间窗口内即门控。门控延迟 (从激光脉冲开始到门控开始的时间) 以及门宽的均可在 Fluoracle 软件中选择。对于测试磷光光谱, 通过选择门控延迟时间, 可以采集更多光子数的同时, 还可以将磷光与荧光分离。

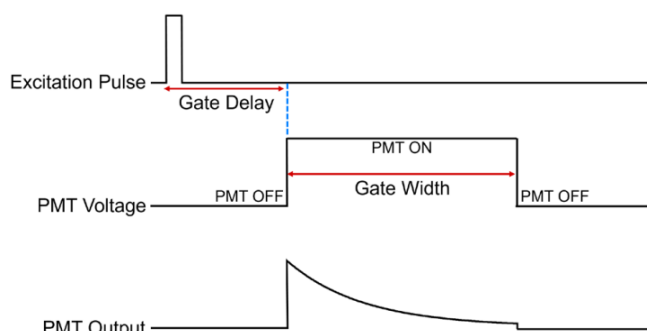


图 5.门控 PMT 检测时序图。

CZDBA 的磷光光谱如图 6 所示，选择门控延迟 5 ms, 门宽 50 ms 测试，采集 15 分钟。为了进行比较，80K 下的荧光光谱也通过门控来测试。

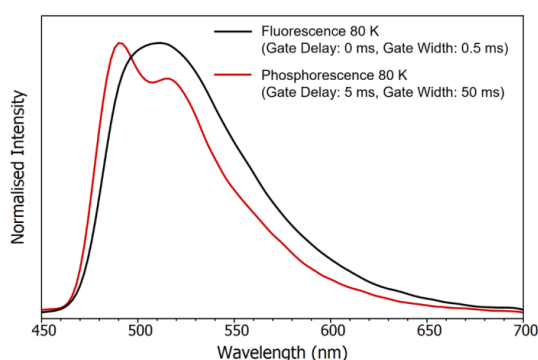


图 6. CzDBA 溶液 80K 下通过门控测试得到的荧光和磷光光谱。测量条件:激发光源 VPL-375, 脉宽 500 μ s, 重复频率 5KHz, λ_{ex} = 375 nm, λ_{em} = 530 nm, $\Delta\lambda_{em}$ = 2.00 nm。采集时间均为 875 s。

结论

CzDBA 溶液的瞬时荧光、延迟荧光以及磷光光谱均可通过配置带门控 PMT 检测器和 VPL 脉冲激光器的 FLS1000 荧光光谱仪进行测试。脉宽可调的脉冲给激光器 VPL 可应用于延迟荧光和磷光光谱的测试，结合 VPL 激光器与门控 PMT 检测器能够快速高效测得样品的低温磷光光谱。

参考文献

1. T. -L. Wu, M. -J. Huang, C.-C. Lin, P.-Y. Huang, T.-Y. Chou, R.-W. C.-H. Chen, H.-W. Lin, R.-S. Liu & C.-H.Cheng, *Nat. Photonics* 12 235-240 (2018)