

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

宁亚茹 赵茜 汤仙童 陈敬 吴凤娇 贾伟尧 陈晓莉 熊祖洪

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

Ning Ya-Ru Zhao Xi Tang Xian-Tong Chen Jing Wu Feng-Jiao Jia Wei-Yao Chen Xiao-Li Xiong Zu-Hong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 087201 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212068

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212068>

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

零维Sb³⁺掺杂Rb₇Bi₃Cl₁₆金属卤化物的三重态自陷激子发射

Zero-dimensional Sb³⁺ doped Rb₇Bi₃Cl₁₆ metal halides with triplet self-trapped exciton emission

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

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>

应力调控下二维硒化锗五种同分异构体的第一性原理研究

First-principles study of five isomers of two-dimensional GeSe under in-plane strain

物理学报. 2019, 68(11): 113103 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182266>

石墨烯/BiOI纳米复合物电子结构和光学性质的第一性原理模拟计算

First-principle calculation on electronic structures and optical properties of hybrid graphene and BiOI nanosheets

物理学报. 2018, 67(11): 116301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172220>

单分子尺度的光量子态调控与单分子电致发光研究

Single-molecule electroluminescence and its relevant latest progress

物理学报. 2018, 67(22): 223301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181718>

基于拉曼热测量技术的铜基复合物法兰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>

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*

宁亚茹 赵茜 汤仙童 陈敬 吴凤娇 贾伟尧 陈晓莉 熊祖洪†

(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)

(2021 年 11 月 8 日收到; 2021 年 12 月 31 日收到修改稿)

本文把同分异构体 3,3'-Di(9H-carbazol-9-yl)biphenyl (mCBP) 和 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)biphenyl (CBP) 作为给体, PO-T2T 作为受体, 以质量比 1:1 制备了两种激基复合物器件, 并在不同温度和偏压下测量了器件的发光磁效应 (magneto-electroluminescence, MEL). 发现室温下 mCBP 为给体的器件, 其 MEL 的低磁场部分表现出反向系间窜越 (reverse intersystem crossing, RISC) 过程, 降温时该 RISC 转变为系间窜越 (intersystem crossing, ISC) 过程; 而 CBP 为给体的器件则表现出 ISC 过程, 且降温时 ISC 过程先减弱后增强. 室温下两种器件 MEL 的高磁场部分都体现为三重态激子与电荷的猝灭, 但在 20 K 下 CBP 为给体的器件还出现了三重态-三重态激子湮灭. 两种完全相反的低磁场线型与 mCBP 和 CBP 不同的结构导致三重态激子能量的高低有关. 低温下微观过程的改变是因为低温不利于 RISC 过程、ISC 过程和能量损失等演化通道. 此外, 当 mCBP:PO-T2T 质量比从 1:4 到 1:1 再到 4:1 时, 器件中的 RISC 过程越来越强, 这是由于器件更趋平衡有利于 RISC 过程的结果. 当以两种激基复合物为主体掺入 TBRb 荧光客体材料, 在 mCBP:PO-T2T 为主体的器件中得到了更高的外量子效率. 本工作为制备高效率激基复合物发光器件提供了实验和理论参考.

关键词: 激基复合物, 电致发光磁效应, 三重态能量, 反向系间窜越

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

DOI: 10.7498/aps.71.20212068

1 引言

激基复合物型 (exciplex-type) 有机发光二极管 (organic light-emitting diodes, OLEDs) 是目前有机光电子领域的一个研究热点^[1-4]. 这是因为在该型 OLEDs 中存在电荷转移态的反向系间窜越 (reverse intersystem crossing (RISC), $EX_1 \leftarrow EX_3$) 过程, 显然此 RISC 过程可以提高三重态激子用于发光的利用率, 可望在不包含任何重金属的荧光材料中实现高效率的 OLEDs, 比如突破在荧光 OLEDs 中最大外量子效率 (external quantum efficiency, EQE) $\approx 5\%$ 的理论极限. 已有研究表明, 组成激基复合物的给体 (donor) 或受体 (acce-

ptor) 材料中三重态激子 (T_1) 能量的高低对该 RISC 过程有重要的影响. 例如 Yuan 等^[5] 探究了 4,4',4''-tris[phenyl(*m*-tolyl)amino]-triphenylamine (*m*-MTDATA):tris (2, 4, 6-trimethyl-3-(pyridin-3-yl)phenyl)borane (3TPYMB) 的三重态激基复合物 (triplet exciplex, EX_3) 能量低于 *m*-MTDATA 给体和 3TPYMB 受体的 T_1 能量, 形成了三重态激基复合物的能量限制, 有利于激基复合物间 RISC 过程的发生. 从已有文献报道可知, 3, 3'-Di(9H-carbazol-9-yl)biphenyl (mCBP) 和 4, 4'-Bis (carbazol-9-yl)biphenyl (CBP) 是包含咪唑基团且互为同分异构体的两种材料, 经常被用作高效率的荧光或磷光二极管的主体^[6,7]. mCBP 的化学结构中咪唑与中心联苯之间的连接方式是间位连接, 而

* 国家自然科学基金 (批准号: 11874305, 11374242) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhxiang@swu.edu.cn

CBP 中咪唑与中心联苯之间则是对位连接. 间位连接可以降低材料的共轭性, 从而导致更高的三重态能量. 尽管 mCBP 和 CBP 在文献中经常作为单一主体或与其他受体材料一起形成激基复合物共主体 (co-host) 用于荧光或磷光发射器件, 然而基于 mCBP 和 CBP 作为给体的激基复合物器件中的微观过程和光电性能有待进一步研究. 最近, 电致发光磁效应 (magneto-electroluminescence, MEL) 作为一种零接触、无损伤的测量方式, 可以用来研究 OLEDs 中与自旋有关的一系列微观过程, 包括系间窜越 (intersystem crossing, ISC) 过程, RISC 过程, 三重态-三重态激子湮灭 (triplet-triplet annihilation, TTA), 三重态激子与电荷的猝灭 (triplet-charge annihilation, TQA) 等, 因为这些过程在外加磁场下都有对应的指纹式磁响应曲线 [8–12], 所以可以利用已知的这些指纹式曲线来探究基于新材料或传统材料的各种发光器件中的微观过程, 进一步认清其中涉及的物理机制, 为制备高效率的 OLEDs 提供理论与实验支撑.

为了研究基于 mCBP 和 CBP 激基复合物体系中的微观过程和光电性能, 本文分别以质量比为 1:1 的 mCBP:2,4,6-Tris[3-(diphenylphosphiny)phenyl]-1,3,5-triazine (PO-T2T) 和 CBP:PO-T2T 作为发光层制备了两种激基复合物器件, 测量并对比了不同温度下器件随电流改变的 MEL 曲线. 实验结果表明: 虽然室温下两个器件在不同电流下的 MEL 高磁场部分 ($9 \text{ mT} < |B| \leq 300 \text{ mT}$) 都因磁场对器件中 TQA 过程的抑制而表现为快速上升 (后面简称为 MEL 曲线表现为 TQA 过程), 但是它们的 MEL 低磁场部分 ($|B| \leq 9 \text{ mT}$) 的变化趋势却完全相反. mCBP:PO-T2T 器件的 MEL 在低磁场范围内表现为随磁场增加而快速减小, 即表现为磁场调制的 RISC 过程的指纹式磁响应曲线 (后面简称为 MEL 曲线表现为 RISC 过程); 而 CBP:PO-T2T 器件的 MEL 在低磁场范围内却表现为随磁场增加而快速增加, 即磁场调制的 ISC 过程的指纹式磁响应曲线 (后面简称为 MEL 曲线表现为 ISC 过程) [5]. 二者截然的不同来源于 mCBP:PO-T2T 器件中 EX₃ 能量的有效限制促进了激基复合物中 RISC 过程的发生, 而 CBP:PO-T2T 器件中存在 EX₃ 到 CBP 的 T₁ 的能量传递, 抑制了激基复合物中的 RISC 过程, 导致该 RISC 过程弱于器件中极化子对的 ISC 过程, 外加磁场调控这两种过程后的总磁效应则表现为 ISC 过程.

高场发生的 TQA 过程则是因为 mCBP 和 CBP 的空穴迁移率都是 $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [13,14], 比 PO-T2T 的电子迁移率 ($10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [15] 低两个量级以及电子注入势垒低于空穴注入势垒导致器件的不平衡 [16]. 有趣的是: 随着温度从室温 300 K 降至 10 K, mCBP:PO-T2T 器件中 MEL 的低场部分出现了从 RISC 过程向 ISC 过程的转变, 而 CBP:PO-T2T 器件中 MEL 的低场 ISC 过程先减弱后增强. 前者是因为 RISC 过程的吸热特性 [2,17], 后者是因为低温抑制 ISC 过程 [4,18] 与低温使 PP 态寿命增加 [19] 之间的竞争. 此外, CBP:PO-T2T 器件中 MEL 的高场在 10 K 的大电流下发生了 TTA 过程, 这归因于低温下能量损失通道的抑制 [20] 以及三重态激基复合物寿命的增加所致 [11]. 为了细致探究 RISC 过程发生的影响因素, 本文还改变了 mCBP:PO-T2T 器件发光层中给体和受体的共混比例, 以此调控器件中载流子的平衡度, 发现激基复合物器件中 RISC 过程可受到较好调控. 最后, 在激基复合物中掺入 tetra(t-butyl)rubrene (TBRb), 在 mCBP:PO-T2T 为主体的器件中得到了 7.42% 的 EQE, 高于 CBP:PO-T2T 为主体的器件 (EQE = 5.8%), 进一步验证了激基复合物器件中有效的 EX₃ 能量限制对提高器件发光效率的重要性. 值得强调的是, 本文采用 MEL 探测技术来研究基于同分异构体 mCBP 和 CBP 激基复合物器件中电流和温度依赖的微观过程及其机理解释和相关器件性能在文献中都还没有被报道过. 显然, 本文的系统研究不仅加深了激基复合物发光体系中物理微观机制的理解, 还为利用不同给体与受体的组合制备更高效率的激基复合物型 OLEDs 提供了理论与实验基础.

2 器件制备与测量

采用超高真空有机分子束沉积技术制备了两个激基复合物器件: 器件 1 的结构为 ITO/poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)/Di-[4-(N,N-di-p-tolyl-amino)-phenyl]cyclohexane (TAPC)(40 nm)/mCBP(20 nm)/mCBP:PO-T2T(1:1, 50 nm)/PO-T2T(50 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm); 器件 2 在器件 1 的基础上, 将 mCBP 替换为 CBP, 即为 ITO/PEDOT:PSS/TAPC(40 nm)/CBP(20 nm)/CBP:PO-T2T(1:1, 50 nm)/PO-T2T(50 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm).

其中带有 ITO 阳极的玻璃衬底以及所有材料是从商业公司购买. 制备器件前, 首先要对 ITO 基片进行反复清洗, 再通过无水乙醇和丙酮进行脱水. PEDOT:PSS 是通过匀胶机旋涂到 ITO 上的, 而其他有机功能层和 LiF/Al 复合阴极都是通过分子束沉积方法进行蒸镀成膜的. 各有机功能层的生长速率及膜厚通过 INFICON 公司的膜厚检测仪 (XTM/2) 进行原位监测, 生长速率控制在 0.4—0.6 Å/s 之间, LiF 和 Al 的生长速率分别为 0.1 和 1.5 Å/s. 样品制备完成后, 将其放入手套箱保存, 并在 12 h 内完成测量.

在 MEL 测量过程中, 将制备好的器件安装在电磁铁 (Lakeshore: EM 647) 磁极间的真空闭循环冷却系统 (Janis: CCS-3050 S) 的冷头上, 测量不同温度下不同电流对应的 MEL 曲线. 该测量系统由计算机通过 Labview 软件对系统中的 Keithley 2400 恒流恒压源表、硅光电探头以及 Keithley 2000 万用表进行实时监控. 其中, Keithley 2400 不但为器件提供偏压, 还同时测量流过器件的电流. 硅光电探头测量器件的电致发光强度并通过 Keithley 2000 读取. 在整个测量过程中, 器件处于恒压偏置状态. 器件的电致发光 (electroluminescence, EL) 光谱由 SpectraPro-2300i 光栅光谱仪测量. 薄膜的光致发光 (photoluminescence, PL) 稳态谱和瞬态谱是在爱丁堡荧光光谱仪 FLS 1000 上完成测量的. 其中稳态谱是由氙灯发射的 285 nm 光线进行激发测量, 薄膜的瞬态 PL 衰减都是在 VPL-ED 光源的 340 nm 光线激发下测量, mCBP:PO-T2T 薄膜的监测波长为 488 nm, CBP:PO-T2T 薄膜的监测波长为 491 nm. 器件发光的电流效率和亮度分别是通过 Keithley 2400 和亮度计测量, EQE 则是通过测量得到的 EL 谱和器件发光亮度-电流关系计算得到.

3 结果与讨论

3.1 器件 1 和器件 2 的能级结构及光谱

图 1(a) 展示的是器件 1 和器件 2 的能级结构. 图 1(b) 给出了 mCBP 和 CBP 的化学分子结构. TAPC 作为空穴传输层可以降低空穴的注入势垒. 选用 mCBP 和 CBP 作为给体是因为 mCBP 和 CBP 的结构中都包含有咔唑基团, 有利于空穴的传输; PO-T2T 作为受体是因为其具有较高的电子迁移率, 是良好的电子传输层; 且 mCBP, CBP 的

最低未占有轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 能级 (2.3 eV) 与 PO-T2T 的最高占有轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 能级 (7.5 eV) 可以有效阻挡电子和空穴. 同时 mCBP 与 CBP 具有相同的 LUMO 和 HOMO 能级, 这将会导致器件 1 和器件 2 的发光峰位一致. 器件 1 的归一化 EL 谱以及纯膜 mCBP, PO-T2T 和质量比为 1:1 的共混膜 mCBP:PO-T2T 的归一化 PL 谱展示在图 1(c) 中. 我们发现器件 1 的 EL 谱与共混膜 mCBP:PO-T2T 的 PL 谱几乎重叠, 且相比于 mCBP 的发光峰位 (353 nm) 和 PO-T2T 的发光峰位 (385 nm) 都有了明显的红移和展宽, 这说明了器件 1 中 mCBP 中的空穴与 PO-T2T 中的电子在共混层中复合形成了激基复合物^[21]. 从图 1(a) 中可以看出, mCBP 的 HOMO 与 PO-T2T 的 LUMO 的能级差为 $6.0 \text{ eV} - 3.5 \text{ eV} = 2.5 \text{ eV}$. 显然这个值与激基复合物发射峰位对应的光子能量 (2.57 eV) 几乎一致, 这进一步证明了激基复合物的形成^[22]. 器件 2 的归一化 EL 谱以及纯膜 CBP, PO-T2T 和共混膜 CBP:PO-T2T 的归一化 PL 谱展示在图 1(d) 中. CBP 和 PO-T2T 的发光峰位分别位于 392 nm 和 385 nm. 与器件 1 一样, 器件 2 的 EL 谱与 CBP 的 PL 谱、PO-T2T 的 PL 谱相比也有了明显的红移和展宽. 不同的是器件 2 的 EL 谱的发光峰位 (532 nm) 与共混膜 CBP:PO-T2T 的 PL 谱 (491 nm) 不一致且半高宽从 98 nm 变为 126 nm, 根据文献^[23]报道可知, 器件 2 中 532 nm 的发光峰位可能来自于电致激基复合物. 此外, 可以看到器件 2 的 EL 谱在对应共混膜 CBP:PO-T2T 的 PL 谱峰位 (491 nm) 处有一定的波包, 表明器件 2 中同时存在两种成分的荧光发射, 即激基复合物和电致激基复合物, 只是该电致激基复合物是主要成分. 同样, CBP 的 HOMO 与 PO-T2T 的 LUMO 的差为 2.5 eV, 对应于激基复合物发射峰位的光子能量 (2.53 eV). 从材料 mCBP 和 CBP 的化学结构来看, 其最大的不同在于咔唑在中心联苯的连接方式不同 (对应于图 1(b) 中的红色和紫色部分): 间位连接的 mCBP 相比于对位连接的 CBP 由于降低了共轭性, 导致了高的三重态激子能量. 而给受体分子的三重态能量高低对激基复合物器件中的微观过程有较大影响. 幸运的是, 零接触和无损伤的 MEL 可以较好反映激子能量传递的物理微观过程, 因此本文下面将详细研究器件的 MEL.

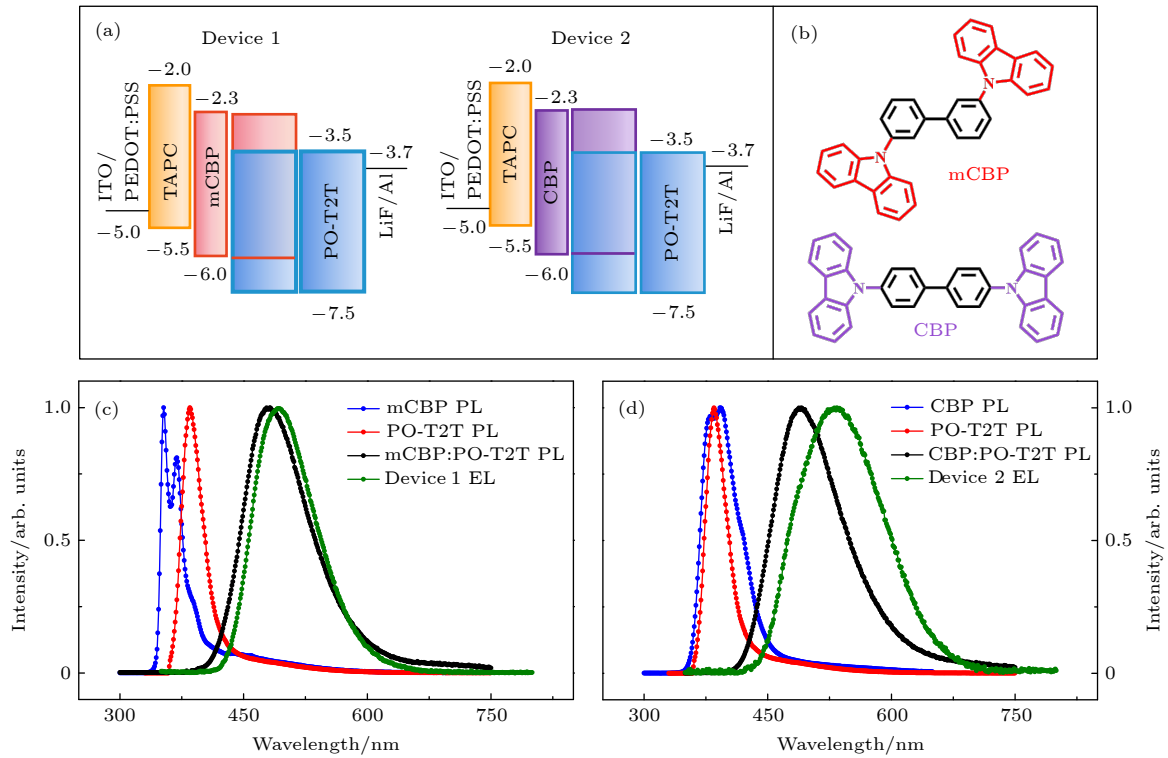


图 1 (a) 器件 1 和器件 2 的能级排布结构; (b) mCBP 和 CBP 的化学分子结构; (c) mCBP, PO-T2T 和 mCBP:PO-T2T 的归一化 PL 谱以及器件 1 的归一化 EL 谱; (d) CBP, PO-T2T 和 CBP:PO-T2T 的归一化 PL 谱以及器件 2 的归一化 EL 谱

Fig. 1. (a) Energy level structures of device 1 and device 2; (b) the chemical structures of mCBP and CBP molecules; (c) normalized PL spectra of mCBP, PO-T2T, and mCBP:PO-T2T and normalized EL spectrum of device 1; (d) normalized PL spectra of CBP, PO-T2T, and CBP:PO-T2T and normalized EL spectrum of device 2.

3.2 室温下电流对器件 MEL 的影响

为探究流过器件的电流对 MEL 的影响, 图 2(a) 和图 2(b) 分别给出了室温下器件 1 和器件 2 在不同电流下测得的 MEL 随磁场强度变化的曲线. 电致发光的磁效应定义为: $MEL = \Delta EL / EL = [EL(B) - EL(0)] / EL(0) \times 100\%$, 其中 $EL(B)$ 和 $EL(0)$ 分别为有、无外加磁场时器件的电致发光强度. 从图 2(a) 和图 2(b) 可以看出, 所有电流下器件 1 和器件 2 的 MEL 曲线都可以由两部分组成, 即快速变化的低场效应 (LFE, $|B| \leq 9 \text{ mT}$) 和变化缓慢的高场效应 (HFE, $9 \text{ mT} < |B| \leq 300 \text{ mT}$). 尽管器件 1 和器件 2 的 HFE 都表现出随磁场的增加而逐渐变大, 但其 LFE 却表现出完全相反的线型: 即在低场范围内器件 1 的 MEL 随着磁场增大快速减小, 而器件 2 的 MEL 则随磁场增大快速增加. 据文献报道^[9,10,12], 器件 1 和器件 2 的 MEL 的 HFE 是由磁场调制的 TQA 过程引起的指纹式磁响应曲线; 而它们的 MEL 的 LFE 则分别是由磁场调制的 RISC 过程和 ISC 过程决定的指纹式磁响应曲线. 更有趣的是: 在 $B = 9 \text{ mT}$ 处, 器件 1 的 MEL

幅值 (即其 LFE 的绝对值) 随着电流的增加而增大, 这与常规的激基复合物型器件的 RISC 过程的电流依赖关系相反^[4], 而器件 2 的 MEL 幅值随着电流的增大而减小, 这与常规的激基复合物型器件的 ISC 过程的电流依赖关系相同^[5], 即分别表现出反常和正常的电流依赖关系. 为了定量比较两个器件中低场效应出现 RISC 和 ISC 过程随电流变化的确切关系, 将 MEL 低场效应定义为: $MEL_{LFE} = MEL(B = 9 \text{ mT}) - MEL(B = 0 \text{ mT})$, 根据图 2(a) 和图 2(b) 中的 MEL_{LFE} 得到了室温下器件 1 和器件 2 的 $|MEL_{LFE}|$ 随注入电流的变化关系, 如图 2(c) 所示. 从图 2(c) 可以看出, 随着电流从 $5 \mu\text{A}$ 逐渐增大到 $150 \mu\text{A}$, 器件 1 的 $|MEL_{LFE}|$ 从 0.54% 增加到 0.8%, 表示器件 1 的 RISC 过程越来越强; 而器件 2 的 $|MEL_{LFE}|$ 则从 0.7% 减小到 0.57%, 表示其 ISC 过程越来越弱. 前面已经提到, RISC 过程是一个将三重态激子转变成单重态激子再退激辐射发光的过程, 因此 RISC 过程的存在可以在一定程度上提升器件的光电性能. 图 2(d) 展示了两个器件的电致发光强度-电流曲线, 斜率表示器件的电

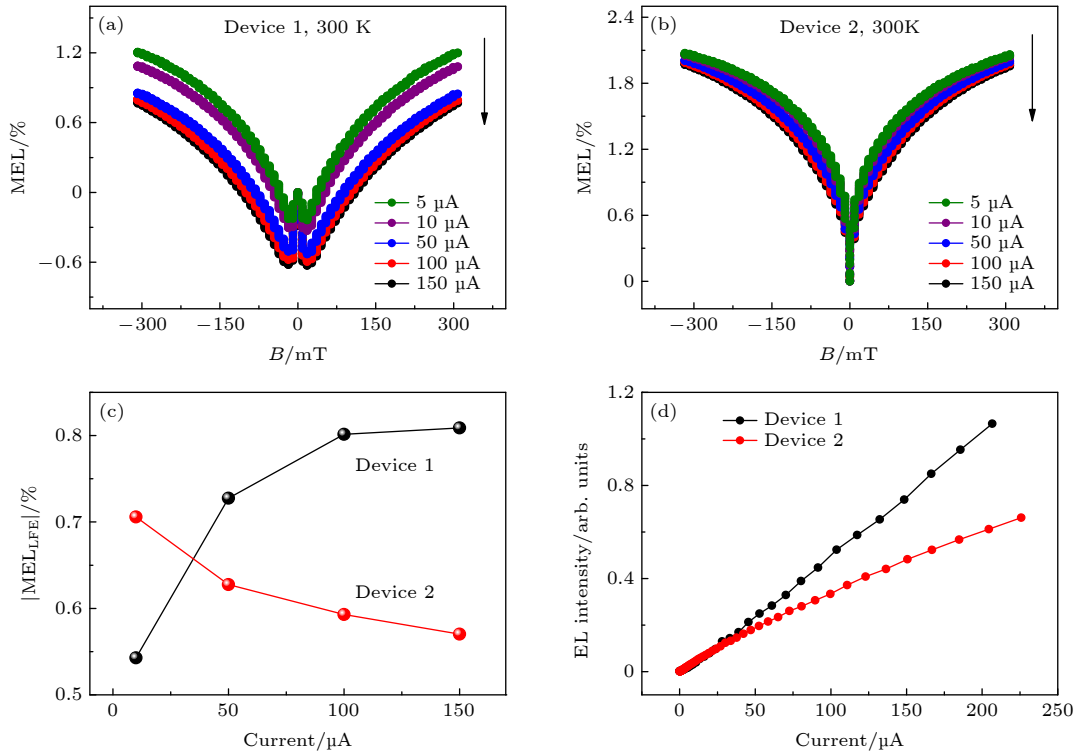


图 2 (a) 室温 300 K 下器件 1 在不同注入电流时的 MEL 曲线; (b) 室温 300 K 下器件 2 在不同注入电流时的 MEL 曲线; (c) 器件 1 和器件 2 的 MEL_{LFE} 幅值随电流的变化关系; (d) 器件 1 和器件 2 的电致发光强度随电流的变化曲线

Fig. 2. (a) The MEL curves of device 1 acquired at different injection currents at 300 K; (b) the MEL curves of device 2 obtained at different injection currents at 300 K; (c) MEL_{LFE} magnitudes of device 1 and device 2 at different injection currents; (d) electroluminescence intensity-current curves of device 1 and device 2.

流效率. 图 2(d) 中器件 1 的斜率大于器件 2 的斜率, 即器件 1 比器件 2 的发光效率更高, 这与器件 1 的 MEL 反映出 RISC 过程和器件 2 的 MEL 反映出 ISC 过程有较好的一致性. 器件 1 的结构相比于器件 2 只存在给体分子的不同, 两种分子互为同分异构体, 而其组成的激基复合物器件的 MEL 线型的 LFE 部分却完全相反. 这种由同分异构的给体分子导致激基复合物中 RISC 过程到 ISC 过程的转变在文献中还未见报道. 本文将在后面分析器件内部的微观机制以及器件 1 和器件 2 的 MEL 低场部分出现 RISC 和 ISC 过程的形成原因.

为了更好地理解两个器件中 MEL 反映的微观机制演化过程, 器件 1 和器件 2 的微观机理分别如图 3(a) 和图 3(b) 所示. 当器件在电注入条件下, 从电极注入的电子和空穴会在给体受体的混合层中以 1:3 的比例形成弱束缚的单重态极化子对 (singlet polaron pairs, PP₁) 和三重态极化子对 (triplet polaron pairs, PP₃)^[24]. 同时, 部分的 PP₁ 和 PP₃ 分别以 d_S 和 d_T 的速率解离成自由的电子和空穴. 由于 PP₁ 和 PP₃ 的能级基本相等, 两者会在超精

细场的作用下发生自旋混合并相互转换, 且一般来说 PP₁ 到 PP₃ 的转换是强于 PP₃ 到 PP₁ 的转换, 对应于 PP 态间的 ISC 过程是占主导的^[9]. 在库仑吸引的作用下, PP₁ 和 PP₃ 分别以 k_S 和 k_T 的速率进一步形成束缚力较强的单重态激基复合物 (singlet exciplex, EX₁) 和 EX₃. 与激子型 (exciton-type) 器件不同, 激基复合物器件中 EX₁ 和 EX₃ 的电子和空穴分别处在相邻不同种类的分子上, 导致 EX₁ 与 EX₃ 之间的能量差 (ΔE_{ST}) 几乎为零^[21], 这为 EX₁ 和 EX₃ 的相互转换创造了条件. 而由于 EX₃ 的数量是 EX₁ 的三倍, EX₃ 的寿命 ($\sim \mu s$) 是 EX₁ 的 ($\sim ns$) 三个数量级, EX₁ 会直接退激辐射回到基态产生瞬时荧光, 导致在环境热辅助下 EX 态间主要存在 EX₃ 到 EX₁ 的转换, 即主要存在 RISC 过程^[25], 通过 RISC 过程形成的 EX₁ 再退激辐射回到基态产生延迟荧光. 本工作中, 器件 1 中激基复合物 mCBP:PO-T2T 的 EX₃ 能量为 2.90 eV, mCBP 和 PO-T2T 的 T₁ 能量分别为 3.0 eV 和 3.1 eV^[26]. 因此, 从能量传递的角度, 不存在 EX₃ 传能量到给体或受体的 T₁ 这个通道, 即大量的 EX₃ 可以通过

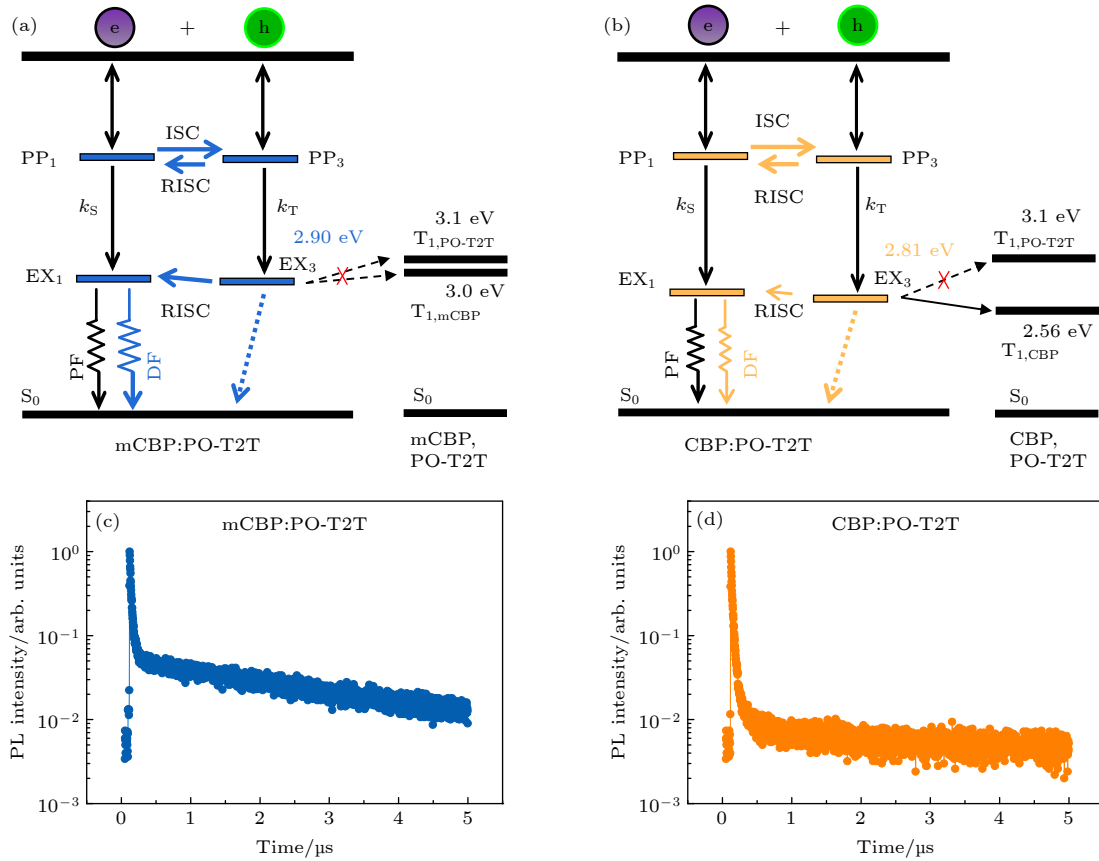


图 3 (a) 器件 1 的微观机理图; (b) 器件 2 的微观机理图; (c) 薄膜 mCBP:PO-T2T 的瞬态 PL 衰减曲线, 激发波长和监测波长分别是 340 nm 和 488 nm; (d) 薄膜 CBP:PO-T2T 的瞬态 PL 衰减曲线, 激发波长和监测波长分别是 340 nm 和 491 nm

Fig. 3. (a) Microscopic mechanisms in device 1; (b) microscopic mechanisms in device 2; (c) transient PL decay curves of mCBP:PO-T2T film, the wavelengths of excitation and detection are 340 nm and 488 nm, respectively; (d) transient PL decay curves of CBP:PO-T2T film, the wavelengths of excitation and detection are 340 nm and 491 nm, respectively.

RISC 过程产生延迟荧光, 如图 3(a) 所示. 而对于器件 2, CBP 中咔唑与中心联苯是对位连接, 较大的共轭性使 T_1 能量降低为 2.56 eV^[6], 使得激基复合物 CBP:PO-T2T 的 EX_3 (2.81 eV) 存在一个能量损失通道, 即 EX_3 到 CBP 的 T_1 的能量传递, 导致大量的 EX_3 被浪费. 虽然器件 2 中存在电致激基复合物发光, 但是从图 1(d) 中可以看出, 电致激基复合物的能量稍低于激基复合物的能量, 与 CBP 的 T_1 更加接近, 导致更强的能量损失, 因此器件 2 的 EX 态间的 RISC 过程很弱, 如图 3(b) 所示. 由于器件的 MEL 是器件内部各个微观机制引起的 MEL 的叠加, 器件中产生的 PP 态会进一步形成 EX 态, 所以器件 1 中 EX 态间的 RISC 过程强于 PP 态间的 ISC 过程, 总的磁效应就会表现出 B 调制的 RISC 过程. 而图 2(c) 中器件 1 的 RISC 过程随着电流的增大而增强的现象可以解释为电流增大, 载流子的数目增多, 使得 RISC 过程增强. 器件 2 中 PP 态间的 ISC 过程强于 EX 态间的 RISC

过程, 导致总的磁效应就会表现出 B 调制的 ISC 过程. 图 2(c) 中器件 2 的 ISC 过程随着电流的增大而减弱的现象与常规器件一致, 可归因于电流增加意味着电场的增加, 此时增大的电场导致电子和空穴加速运动, 从而使得电子-空穴对寿命减小, 发生的 ISC 过程就会减弱^[27].

由于 RISC 过程可以通过延迟荧光来反映^[2,17,28]. 为此, 分别测量了 300 K 下质量比为 1:1 的共混膜 mCBP:PO-T2T 和共混膜 CBP:PO-T2T 的瞬态 PL 谱, 如图 3(c) 和图 3(d) 所示. 从图 3(c) 和图 3(d) 可以明显地看出, mCBP:PO-T2T 的瞬态 PL 衰减中存在很强的延迟荧光. 图 3(c) 中的荧光衰减为双指数衰减, 寿命分别为 14.8 ns 和 2.830 μ s, 并且每部分的寿命所占的百分比分别为 13.34% 和 86.66%. 其中, 86.66% 的荧光寿命都为 2.830 μ s, 因此可以说该荧光发射中主要存在延迟荧光, 进一步证明了在器件 1 中 EX 态间存在很强的 RISC 过程. 而图 3(d) 中的 PL 强度随时间的变化出现了快速下降的趋

势, 从寿命的拟合参数来看, CBP:PO-T2T 的瞬态 PL 衰减也为双指数衰减, 寿命分别为 14.7 ns 和 1.031 μ s, 每部分的寿命所占的百分比分别为 81.37% 和 18.63%. 其中, 81.37% 的荧光寿命都为 14.7 ns, 因此该荧光发射中主要存在瞬时荧光, 进一步验证了器件 2 中弱的 RISC 过程.

3.3 温度对不同电流下器件 1 和器件 2 的 MEL 的影响

正如文献 [29] 所报道的, 器件的工作温度对有机半导体中载流子的迁移率和激子 (包括电荷转移态激子) 的寿命有较大的影响, 因此温度必将对器件的 MEL 产生某种影响. 即有必要研究不同温度下器件 MEL 的变化规律, 以此可望揭示更多有关激发态间相互作用的信息. 为此测量了不同温度下的 MEL 结果, 图 4(a)–(c) 展示了器件 1 在 10–

250 K 温度范围内不同电流下的 MEL. 温度从 250 K 降到 10 K 时, 器件 1 的 MEL 高场线型没有发生明显变化, 一直表现为 TQA 过程; 但是低场线型却在温度为 200 K 时, 出现了 RISC 过程到 ISC 过程的转变. 这是由于 RISC 过程是一种吸热过程, 其速率常数正比于 $\exp[-\Delta E_{ST}/(k_B T)]^{[2,17]}$, 其中 k_B 和 T 分别表示玻尔兹曼常数和温度. 温度降低时不利于发生 RISC 演化通道, 导致 RISC 过程减弱, 从而使 PP 态间的 ISC 过程占主导, 总的磁效应就会表现出 ISC 过程. 温度继续降低到 10 K 时, RISC 过程的进一步减弱导致总的 ISC 过程就会越强. 图 4(d)–(f) 展示了器件 2 在 200–10 K 温度范围内不同电流下的 MEL. 温度从 200 K 降到 10 K 时, 器件 2 的 MEL 低场线型没有发生改变, 只表现为 MEL 的增幅先减小后增大; 高场线型却从室温 (300 K) 的随磁场增加而上升演变为

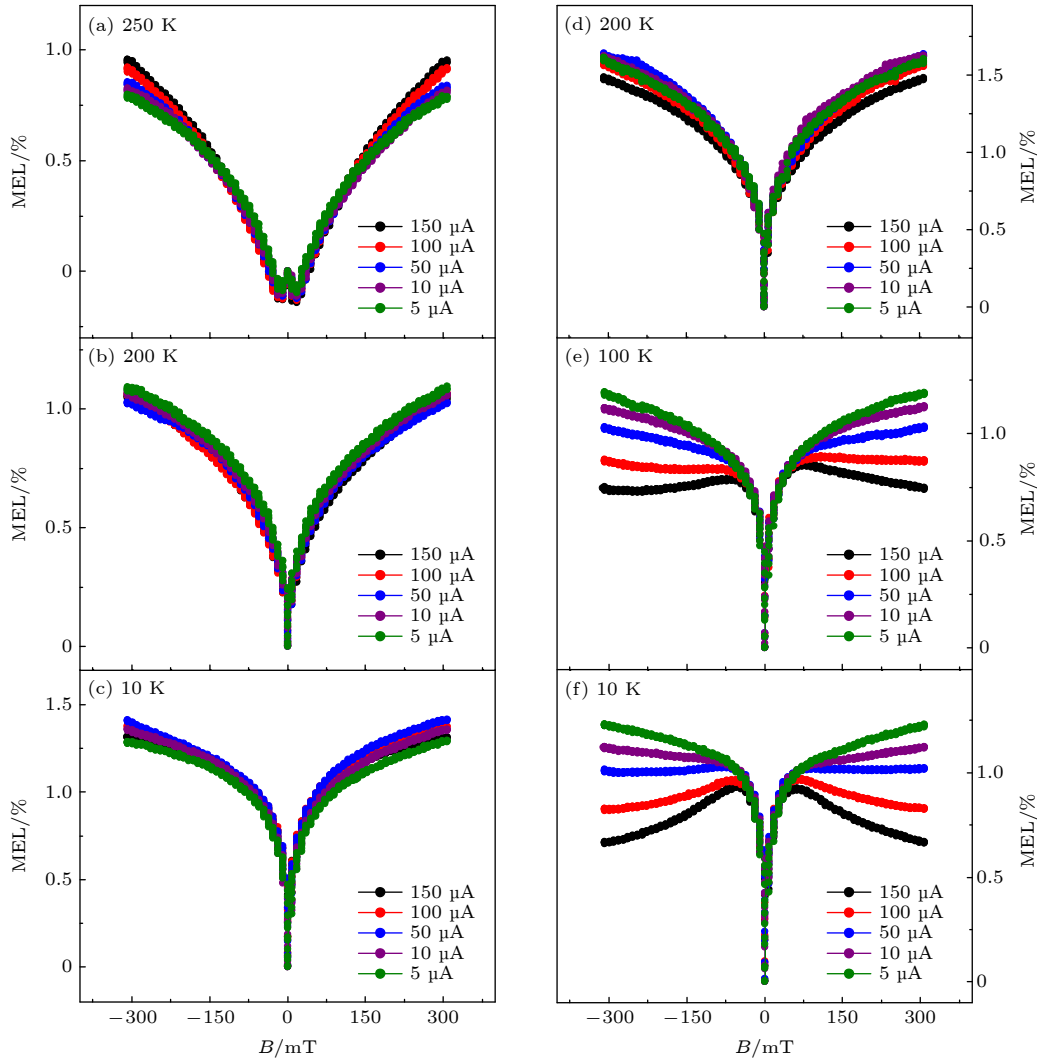


图 4 不同温度下不同注入电流的 MEL 曲线 (a)–(c) 器件 1; (d)–(f) 器件 2

Fig. 4. The MEL curves of device 1 (a)–(c) and device 2 (d)–(f) obtained at different injection currents at different temperatures.

低温的随磁场增加而下降. 即低场的 ISC 过程随温度的降低先减弱后增强, 高场在低温下的变化意味着器件发生了 TTA 过程 (由 TQA 转变为了 TTA). 根据文献报道^[18], 随着温度降低 ISC 过程会减弱, 但是低温下 PP 态的寿命也会增强^[19], 从而导致 ISC 过程又有一定的增强, 使得随温度的降低, 器件的低场表现出 ISC 过程的先减弱后增强. 由于低温下激基复合物的 EX₃ 到 CBP 的 T₁ 的能量传递通道也会减弱^[20], 导致 EX₃ 的数量有了一定的增加, 再加上低温下 EX₃ 被声子等热噪声淬灭的几率变小, 使得 EX₃ 的寿命变长, EX₃ 的数量和寿命的同时增加使得激基复合物型器件中 TTA 的发生成为可能. 一般来说低温和大电流都有利于 TTA 的发生, 因此器件 2 中的 TTA 过程在 10 K 下 150 μA 时表现为最强.

3.4 发光层给体 mCBP 和受体 PO-T2T 的共混比例对器件 MEL 的影响

前面已经利用器件的 MEL 结果、电致发光强度-电流曲线和瞬态 PL 衰减谱证明了激基复合物

mCBP:PO-T2T 可以有效发生 RISC 过程从而提高器件的发光效率. 为了研究发光层中给体和受体的共混比例对 MEL 曲线中 RISC 过程的影响, 将发光层的 mCBP 和 PO-T2T 按质量比分别为 1:4 和 4:1 制备了器件 3 和器件 4, 并测量其在 300 K 下不同电流时的 MEL, 展示在图 5(a) 和图 5(b) 中. 从图 5(a) 和图 5(b) 可以看出, 器件 3 和器件 4 中 MEL 的高场线型相同, 都表现出 B 调制的 TQA 过程. 而器件 3 的 MEL 的低场在电流从 5 到 10 μA 时, 表现为 ISC 过程到 RISC 过程的转变; 器件 4 的 MEL 的低场在所有电流下都表现为 RISC 过程, 且随电流的增加 MEL 的低场幅值越大. 高场出现的 TQA 过程是由于器件中载流子的不平衡导致的, 根据已有文献^[13-15] 可知, mCBP 和 CBP 的空穴迁移率都是 10⁻⁵ cm²·V⁻¹·s⁻¹, PO-T2T 的电子迁移率为 10⁻³ cm²·V⁻¹·s⁻¹, 相差两个量级; 此外, 由图 1(a) 中的器件能级图可以看出, 电子比空穴更容易注入, 使得器件中电子的数量是多于空穴的, 因此导致器件容易发生 TQA 过程. 已有研究表明, 在器件发光区域里载流子越平衡就越容易发

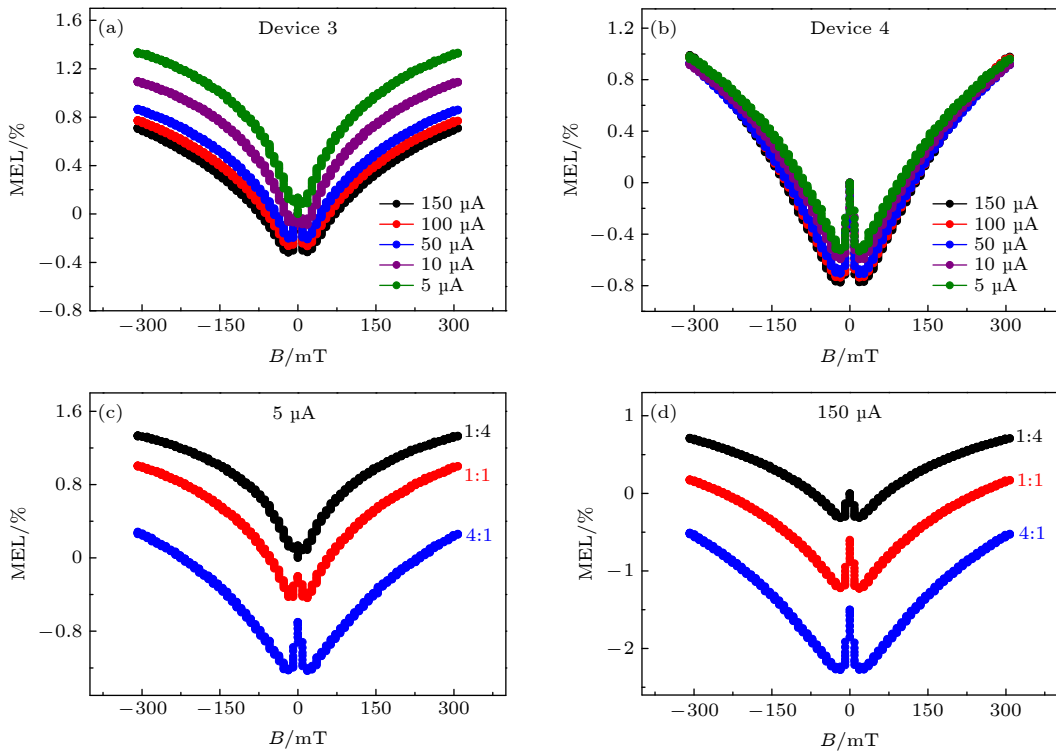


图 5 (a) 室温下器件 3 在不同注入电流时的 MEL 曲线; (b) 室温下器件 4 在不同注入电流时的 MEL 曲线; (c) 室温下电流为 5 μA 时器件 3 (1:4)、器件 1 (1:1) 和器件 4 (4:1) 的 MEL 曲线; (d) 室温下电流为 150 μA 时器件 3、器件 1 和器件 4 的 MEL 曲线
 Fig. 5. (a) The room temperature MEL curves of device 3 at different injection currents; (b) the room temperature MEL curves of device 4 at different injection currents; (c) the room temperature MEL curves of device 3 (1:4), device 1 (1:1), and device 4 (4:1) at 5 μA; (d) the room temperature MEL curves of device 3, device 1, and device 4 at 150 μA.

生 RISC 过程^[25], 这是由于平衡器件中 EX₃ 的寿命较长和数目较多从而有利于 RISC 过程所引起. 当发光层中 mCBP 和 PO-T2T 的质量比为 1:4 时, 发光层中 PO-T2T 的数量增多, 过多的电子使器件更加不平衡; 结合小电流下 EX₃ 的数量较少, 导致 5 μ A 时 MEL 的低场表现出了 ISC 过程. 当 mCBP 和 PO-T2T 的质量比为 4:1 时, 发光层中 mCBP 的数量增多, 空穴的增加提高了器件的平衡程度, 因此器件 4 的 MEL 在所有电流下均表现出 RISC 过程, 且随电流增加该 RISC 过程越强是因为大电下载流子和 EX₃ 的数量增多从而有利于 RISC 过程的产生. 为了直观地反映发光层中给体和受体的共混比例对器件微观过程的影响, 图 5(c) 和图 5(d) 分别展示了小电流 5 μ A 和大电流 150 μ A 时三个比例下的 MEL 曲线. 随着共混比例从 1:4 到 1:1 再到 4:1, 电流为 5 μ A 时, MEL 的低场线型由原来的随磁场增加快速增加转变为随磁场增加快速减小甚至减小得更多, 即发生了 ISC 到 RISC 过程的转变且 RISC 过程随给体浓度增加而变强; 而电流为 150 μ A 时, MEL 的低场线型总是随磁场增加快速减小, 且减小的幅值越来越大, 即 MEL

的低场线型总是表现为 RISC 过程且越来越强. 图 5(c) 和图 5(d) 的 MEL 结果可以用器件从极不平衡到逐渐平衡的过程来解释; 此外, 大电流注入下存在大量的电子和空穴, 促进了 RISC 过程的发生, 导致大电流和小电流下的线型与幅值有所改变.

3.5 激基复合物为主体掺杂 TBRb 客体的发光器件的光电特性

给体和受体组成的激基复合物体系经常被用来作为荧光发射器的共主体, 从而可望得到高效率的发光器件^[30-32]. 基于同样目的, 在器件 1 和器件 2 的基础上, 将 2% 的 TBRb 作为客体掺杂在发光层中制备了器件 5 和器件 6. 器件的能级结构如图 6(a) 所示. 虽然 TBRb 的 LUMO 高于 PO-T2T 的 LUMO, 这可能会影响发光层中电子的数量, 但两个器件中的受体都是 PO-T2T, 在对比两个器件的性能时, 这个影响可以忽略. 图 6(c) 展示了两个器件的 EL 谱, 可以看出两个 EL 谱完全重合, 且发光峰位在 565 nm, 没有任何主体和其他功能层的发射峰, 与文献报道的 TBRb 的发射峰一致^[31,32],

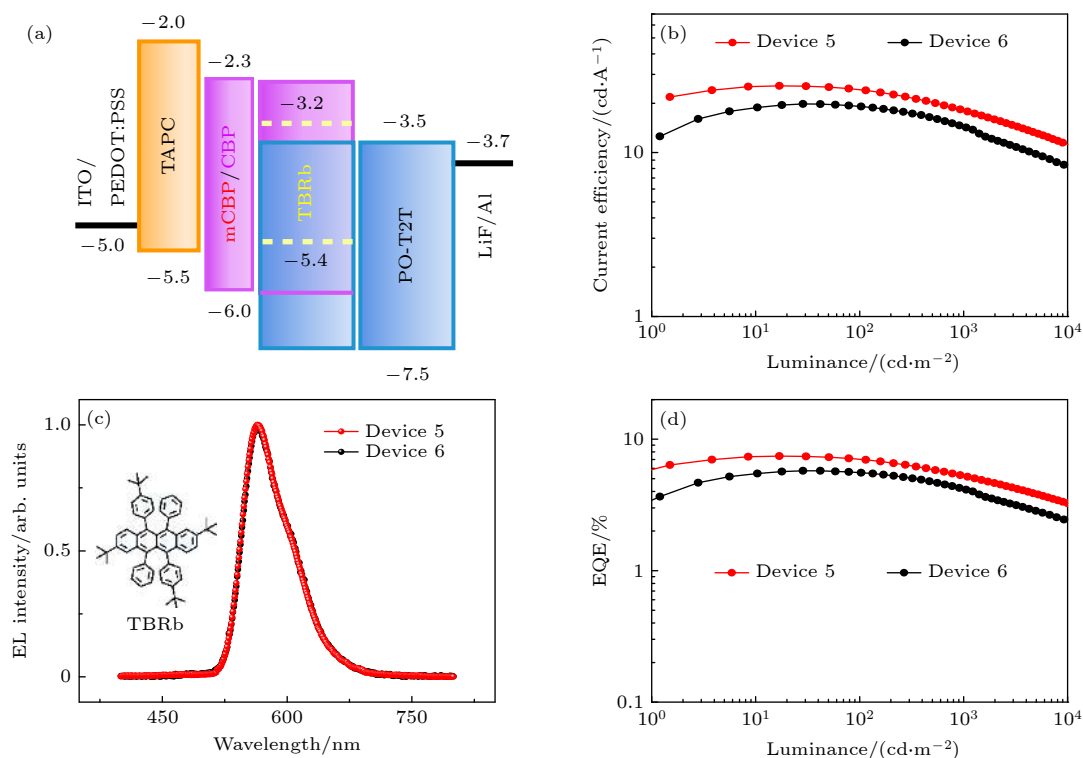


图 6 (a) 器件 5 和器件 6 的能级结构; (b) 器件 5 和器件 6 的电流效率-亮度特性曲线; (c) 器件 5 和器件 6 的归一化 EL 谱和 TBRb 的分子结构; (d) 器件 5 和器件 6 的 EQE-亮度特性曲线

Fig. 6. (a) Energy level structures of devices 5 and 6; (b) current efficiency-luminance characteristics of devices 5 and 6; (c) normalized EL spectra of devices 5 and 6 and molecular structure of TBRb; (d) EQE-luminance characteristics of devices 5 and 6.

说明了两个器件中主客体之间有效的能量传递. 图 6(b) 和图 6(d) 分别展示了两个器件的电流效率-亮度和 EQE-亮度特性曲线. 基于 mCBP:PO-T2T 为主体的器件 5 的最大电流效率和最大 EQE 分别为 25.5 cd/A 和 7.42%; 而 CBP:PO-T2T 作为主体时, 器件 6 展示了 19.8 cd/A 和 5.8% 的最大电流效率和最大 EQE, 相比器件 5 降低了 22%. 根据已有文献报道^[32], 激基复合物中掺入 TBRb 时产生延迟荧光的通道有两个: 1) 激基复合物的 EX₃ 通过 RISC 过程转变为 EX₁, 再经过 Förster 能量转移形成 TBRb 的 S₁ 辐射发光; 2) 激基复合物的 EX₃ 直接通过 Dexter 能量转移形成 TBRb 的 T₂, 接着 T₂ 通过高能态 RISC 变为 S₁ 辐射发光. 高能态 RISC 的发生需要满足主体激基复合物的 EX₃ 高于客体 TBRb 的 T₂ (2.4 eV), 对于主体 mCBP:PO-T2T 与 CBP:PO-T2T 来说, 这个条件都满足, 从而在器件 5 和器件 6 中都存在高能态 RISC 的发生, 因此可以排除通道 2) 对器件效率不同的影响. 而前面已经证明了 CBP:PO-T2T 中由于 EX₃ 到 CBP 的 T₁ 之间存在能量损失通道导致 RISC 过程很弱, 即器件 6 中利用通道 1) 产生的延迟荧光可以忽略, 器件 5 同时存在通道 1) 和通道 2) 产生的延迟荧光, 最终导致器件 5 的效率更高. 两种激基复合物中掺入 TBRb 的光电性能进一步验证了之前对两种激基复合物内部微观机制的分析.

4 结 论

本文研究了激基复合物型器件 mCBP:PO-T2T 与 CBP:PO-T2T 受电流和温度调控的电致发光磁效应. 实验发现了 300 K 下两个器件的 MEL 低磁场线型出现完全相反的两种变化趋势, 即随磁场增加而快速减小和快速增加对应于 RISC 和 ISC 过程决定的指纹式磁响应曲线. 同时低磁场效应分别具有反常的电流依赖关系和正常的电流依赖关系. 线型的变化主要是由于同分异构体 mCBP 和 CBP 的结构不同, 导致了不同的三重态能量, 从而在 CBP:PO-T2T 器件中产生了能量损失通道所引起. 随着温度从 300 K 降至 10 K, 器件 mCBP:PO-T2T 的低磁场效应出现 RISC 到 ISC 过程的转变, 器件 CBP:PO-T2T 的高磁场效应出现 TTA 过程, 这与低温不利于 RISC 过程和能量损失通道有关. 此外, 通过改变 mCBP:PO-T2T 发光层的共

混比例, 从而改变器件的平衡程度也影响了器件低磁场效应的 RISC 过程. 最后在激基复合物器件中掺入 TBRb 并测量其光电性能, 很好地验证了器件中有效的三重态激基复合物能量限制对提高器件发光效率的重要性. 显然, 本工作有助于深入理解激基复合物型 OLEDs 中的微观演化机制, 还为充分利用 RISC 过程制备高效率发光器件提供了参考价值.

参考文献

- [1] Goushi K, Adachi C 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 023306
- [2] Goushi K, Yoshida K, Sato K, Adachi C 2012 *Nat. Photonics* **6** 253
- [3] Kim K H, Yoo S J, Kim J J 2016 *ACS Chem. Mater.* **28** 1936
- [4] Zhao X, Tang X T, Pan R H, Xu J, Qu F L, Xiong Z H 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 10841
- [5] Yuan P S, Qiao X F, Yan D H, Ma D G 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 5721
- [6] Schrögel P, Langer N, Schildknecht C, Wagenblast G, Lennartz C, Strohrriegl P 2011 *Org. Electron.* **12** 2047
- [7] Bagnich SA, Rudnick A, Schroegel P, Strohrriegl P, Köhler A 2015 *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **373** 20140446
- [8] 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]
- [9] 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
- [10] Peng Q M, Li W J, Zhang S T, Chen P, Li F, Ma Y G 2013 *Adv. Opt. Mater.* **1** 362
- [11] Xiang J, Chen Y B, Yuan D, Jia W Y, Zhang Q M, Xiong Z H 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 103301
- [12] Chen Y B, Jia W Y, Xiang J, Yuan D, Chen Q S, Chen L X, Xiong Z H 2016 *Org. Electron.* **39** 207
- [13] Choi W H, Tan G P, Sit W Y, Ho C L, Chan C Y H, Xu W W, Wong W Y, So S K 2015 *Org. Electron.* **24** 7
- [14] Kim J M, Lee C H, Kim J J 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 203301
- [15] Ying S A, Pang P Y, Zhang S A, Sun Q, Dai Y F, Qiao X F, Yang D Z, Chen J S, Ma D G 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 31078
- [16] Guan S J, Zhou L J, Shen C M, Zhang Y 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 167101 (in Chinese) [管胜婕, 周林箭, 沈成梅, 张勇 2020 物理学报 **69** 167101]
- [17] Uoyama H, Goushi K, Shizu K, Nomura H, Adachi C 2012 *Nature* **492** 234
- [18] Tang X T, Hu Y Q, Jia W Y, Pan R H, Deng J Q, Deng J Q, He Z H, Xiong Z H 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 1948
- [19] Tang X T, Deng J Q, Hu Y Q, Pan R H, Deng J Q, Xiong Z H 2017 *Sci. Sin. Technol.* **47** 946 (in Chinese) [汤仙童, 邓军权, 胡叶倩, 潘睿亨, 邓金秋, 熊祖洪 2017 中国科学: 技术科学 **47** 946]
- [20] Tang X T, Xu J, Deng J Q, Pan R H, Hu Y Q, Xiong Z H, Chen X L 2018 *Sci. Sin-Phys. Mech. Astron.* **48** 117001 (in Chinese) [汤仙童, 许静, 邓金秋, 潘睿亨, 胡叶倩, 熊祖洪, 陈晓莉 2018 中国科学: 物理学 力学 天文学 **48** 117001]
- [21] 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
- [22] Zhu L P, Xu K, Wang Y P, Chen J S, Ma D G 2015 *Front. Optoelectron.* **8** 439
- [23] Song W, Lee J Y, Cho Y J, Yu H, Aziz H, Lee K M 2018 *Adv. Sci.* **5** 1700608
- [24] Desai P, Shakya P, Kreouzis T, Gillin W P 2007 *Phys. Rev. B* **75** 094423
- [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] Kim H B, Kim J J 2020 *Phys. Rev. Appl.* **13** 024006
- [27] Bagnich S A, Niedermeier U, Melzer C, Sarfert W, von Seggern H 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 113702
- [28] Chen D C, Xie G Z, Cai X Y, Liu M, Cao Y, Su S J 2016 *Adv. Mater.* **28** 239
- [29] 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]
- [30] Kim K H, Moon C K, Sun J W, Sim B, Kim J J 2015 *Adv. Opt. Mater.* **3** 895
- [31] Kim H G, Kim K H, Kim J J 2017 *Adv. Mater.* **29** 1702159
- [32] 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

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

Ning Ya-Ru Zhao Xi Tang Xian-Tong Chen Jing Wu Feng-Jiao
Jia Wei-Yao Chen Xiao-Li Xiong Zu-Hong[†]

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

(Received 8 November 2021; revised manuscript received 31 December 2021)

Abstract

The mCBP and CBP are two kinds of isomers containing carbazole groups and often used as the device hosts for fluorescence and phosphorescence emission. However, there are little studies on the microscopic mechanisms of exciplex-type devices based on mCBP or CBP. In this paper, the isomers of mCBP and CBP are used as donors and the PO-T2T is selected as an acceptor. The two kinds of exciplex-based devices are fabricated according to a mass ratio of 1:1, which are respectively referred to as device 1 (Dev. 1) and device 2 (Dev. 2). Their magneto-electroluminescence (MEL) curves are measured at different working temperatures and various injection currents. It is found that the low field effects of the MEL curves from Dev. 1 are dominated by the *B*-mediated reverse intersystem crossing (RISC) process at room temperature, and as the operational temperature decreases, the MEL line-shapes change gradually from RISC to the intersystem crossing (ISC) process. Conversely, the low field effects of the MEL curves of Dev. 2 are governed by the *B*-mediated ISC process at room temperature, and the ISC process first weakens then strengthens with temperature decreasing. The high field effects of the MEL curves of Dev. 1 and Dev. 2 are both dominated by the *B*-mediated triplet-charge annihilation (TQA) process at room temperature, but those of Dev. 2 at 20 K present the *B*-mediated triplet-triplet annihilation (TTA) process. The completely opposite low-field line-shapes of MEL traces from Dev. 1 and Dev. 2 can be attributed to their different structures of mCBP and CBP, which lead to the higher and lower triplet state exciton energy, respectively. The higher triplet exciton energy of the mCBP donor causes the triplet exciplex energy to be confined effectively, which promotes the RISC process ($EX_1 \leftarrow EX_3$) in Dev.1. Contrarily, the lower triplet exciton energy of the CBP donor causes the triplet exciplex to experience an energy loss process ($EX_3 \rightarrow T_1$, CBP), resulting in the suppressed RISC process in Dev. 2. Consequently, the overlapped effects of the ISC process of polaron pairs and the RISC process of exciplex in Dev. 2 under the

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11874305, 11374242).

[†] Corresponding author. E-mail: zhxiong@swu.edu.cn

action of external magnetic field display the ISC-determined process at room temperature. Moreover, the temperature-dependent change in the microscopic process of Dev. 1 such as the conversion from RISC to ISC is because decreasing temperature is not conducive to the occurrence of the RISC process of exciplex states due to its endothermic property. The low-temperature TTA process occurring in Dev. 2 is due to the suppressed energy loss process of triplet exciplex via the Dexter energy transfer from the triplet exciplex to the triplet exciton of CBP donor. In addition, when the mass ratio of mCBP donor to PO-T2T acceptor varies from 1:4 to 1:1 to 4:1, the RISC process of MEL curves of devices turns stronger and stronger, which is because the devices tend more to balance, favoring the RISC process. A higher external quantum efficiency is obtained in the mCBP:PO-T2T host than in the CBP:PO-T2T host when fluorescent guest material of TBRb is used as a dopant in these two exciplex-based devices, which verifies the importance of the effective confinement of triplet exciplex energy in improving the luminescence efficiency. Note that via the MEL detection technology, the current- and temperature-dependent microscopic processes and their reasonable interpretations and device performances from exciplex-based devices with the isomers of mCBP and CBP as donors have not been reported in the literature. This work provides experimental and theoretical references for fabricating the high-efficiency exciplex-based organic light-emitting devices.

Keywords: exciplex, magneto-electroluminescence, triplet state energy, reverse intersystem crossing

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

DOI: [10.7498/aps.71.20212068](https://doi.org/10.7498/aps.71.20212068)