

# 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\*

吴雨廷<sup>1)</sup> 朱洪强<sup>2)†</sup> 魏福贤<sup>1)</sup> 王辉耀<sup>1)</sup> 陈敬<sup>1)</sup>  
宁亚茹<sup>1)</sup> 吴凤娇<sup>1)</sup> 陈晓莉<sup>1)</sup> 熊祖洪<sup>1)‡</sup>

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)

(2022 年 6 月 30 日收到; 2022 年 8 月 2 日收到修改稿)

因具有反向系间窜越过程 (reverse intersystem crossing, RISC) 在低成本就可实现高效率发光, 激基复合物 (exciplex) 型有机发光二极管 (organic light-emitting diodes, OLEDs) 是目前的一个研究热点. 其微观过程通常表现为极化子对的系间窜越 (ISC) 过程占主导, 引起的磁电致发光 (magneto-electroluminescence, MEL) 效应和磁电导 (magneto-conductance, MC) 效应都是正值, 且 MEL 幅值大于 MC 幅值; 由于在一般电流 ( $I$ ) 范围内存在线性关系  $EL \propto \eta \cdot I$ , 对应的磁效率 (magneto-efficiency,  $M\eta$ ) 也是正值. 本工作却在激基复合物与电致激基复合物 (electroplex) 共存的器件中发现: 虽然在小电流下 MEL 值也大于 MC 值, 但是电流增大后 MEL 值逐渐小于 MC 值, 即  $M\eta$  值由正变成负. 通过对比该型器件与纯激基复合物型器件中不同的物理微观过程发现: 激基复合物与电致激基复合物共存器件中存在从激基复合物到电致激基复合物的 Dexter 能量转移 (Dexter energy transfer, DET) 过程, 此过程会增强电致激基复合物的 RISC 过程, 且 DET 过程会随电流的增大而增强, 导致器件在大电流下表现为 RISC 过程主导的负  $M\eta$ . 本工作有助于认识激基复合物型 OLEDs 中激发态间的相互作用规律, 也为制作高效率发光器件提供了理论参考.

**关键词:** 磁效率, 电致激基复合物, Dexter 能量传递, 反向系间窜越

**PACS:** 72.80.Le, 76.60.Jx, 78.55.Kz, 78.47.da

**DOI:** 10.7498/aps.71.20221288

## 1 引言

有机发光二极管 (organic light-emitting diodes, OLEDs) 的电致发光 (electroluminescence, EL) 是指分别从器件的正、负电极注入的空穴和电子经过传输层后在发光层中形成电子-空穴对 (e-h pairs) 辐射复合的现象<sup>[1]</sup>. 因电子和空穴可以处在相邻分子或同一个分子上, 前者有极化子对

(polaron pairs, PP) 或分子间的电荷转移态 (如激基复合物 (exciplex, EX)) 之分, 后者有分子轨道较好重叠的激子 (excitons) 态或分子内的电荷转移态 (分子轨道部分重叠, 可产生所谓的热活化延迟荧光 (thermally-activated delayed fluorescence, TADF))<sup>[2–4]</sup>. 又由于电子和空穴都具有自旋 (spin) 属性, 因此这些 e-h pairs 激发态都有单重态 (singlet) 和三重态 (triplet) 之分, 如单重态的  $PP_1$  和三重态的  $PP_3$ , 单重态的  $EX_1$  和三重态的  $EX_3$ , 以及

\* 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: zhxiang@swu.edu.cn

单重态激子  $S_1$  和三重态激子  $T_1$  等. 而且, 电子和空穴的自旋与有机半导体材料中包含氢原子的核自旋存在超精细相互作用, 即载流子自旋可以围绕氢原子核自旋形成的磁场产生进动, 导致 e-h pairs 的单、三重态间可以相互转换<sup>[3]</sup>. 需要强调的是: 由于这些激发态上电子和空穴之间距离的不同, 导致这些单、三重态间的能量差既可以较小 (如  $PP_1$  与  $PP_3$  能量简并,  $EX_1$  与  $EX_3$  能量接近), 也可以相差较大 (如  $S_1$  和  $T_1$  可大到 0.5—1.0 eV 以上的能量差)<sup>[2,5]</sup>. 这个特点决定了这些 e-h pairs 的单、三重态间的转换 (如系间窜越 (intersystem crossing, ISC) 或反向 ISC(reverse ISC, RISC)) 效率可以相差很大, 且外加磁场 ( $B$ ) 可以通过抑制电子和空穴的超精细相互作用来调控这些转换过程<sup>[3,5]</sup>. 如目前已经发现的外加几个至几十毫特 (mT) 的磁场就可以对  $PP_1$  与  $PP_3$ ,  $EX_1$  与  $EX_3$  以及分子内电荷转移单重态与三重态的 ISC 或 RISC 有明显的抑制作用, 从而引起这些激发态数目的改变, 最终导致器件发光和电流的改变, 即 OLEDs 具有明显的有机磁场效应 (organic magnetic field effects, OMFEs), 包括电致发光的磁效应 (magneto-electroluminescence, MEL =  $(\Delta EL)/EL \times 100\%$ ) 和注入电流的磁效应 (magneto-conductance, MC =  $(\Delta I)/I \times 100\%$ )<sup>[6]</sup>. 而且, 外加磁场调制不同演化通道 (如 ISC 或 RISC) 会得到指纹式的磁响应曲线: 如磁场抑制 PP 态的 ISC ( $PP_1 \rightarrow PP_3$ ) 或激基复合物的 ISC ( $EX_1 \rightarrow EX_3$ ) 引起的 MEL 或 MC 曲线体现为在零场附近、线宽只有几个 mT 的倒置洛伦兹线形, 即正的磁效应<sup>[7]</sup>; 而磁场抑制 PP 态的 RISC ( $PP_1 \leftarrow PP_3$ ) 或激基复合物的 RISC ( $EX_1 \leftarrow EX_3$ ) 过程 MEL 或 MC 曲线则具有与 ISC 过程相同的线形但符号相反, 即正置洛伦兹线形<sup>[8]</sup>. 此外, 外加磁场抑制单重态激子  $S_1$  的分裂 (singlet fission (SF),  $S_1 + S_0 \rightarrow T_1 + T_1$ )<sup>[9]</sup>、三重态激子  $T_1$  的聚合 (triplet fusion (TF),  $T_1 + T_1 \rightarrow S_1 + S_0$ )<sup>[10]</sup> 以及非平衡载流子注入时的激子与电荷的湮灭反应 (triplet-charge annihilation (TCA))<sup>[11]</sup> 等所引起的 MEL 和 MC 曲线, 其线宽可达几十上百 mT, 符号可正、可负, 线形可以为单纯的非洛伦兹线形或洛伦兹线形与非洛伦兹线形的组合. 因此, 可以通过这些已知的指纹式磁响应曲线来探究 OLEDs 中存在的微观过程及其演化通道. 据文献报道<sup>[3,12–14]</sup>, 近年来 MEL 或 MC 作为一种不接触、无损伤的探

测方式, 已广泛应用于 OLEDs 内部自旋对态微观演化过程的研究中.

本工作以目前的一个热点研究体系——激基复合物型 OLEDs 作为研究对象, 这是因为不含重金属元素的激基复合物具有三重态到单重态的 RISC 通道 ( $EX_1 \leftarrow EX_3$ ), 利用此激子演化通道, 可以低成本实现高效率发光. 在一般的电流密度范围内, 不管是激子型还是激基复合物型 OLEDs 都具有发光 (EL) 与注入电流 ( $I$ ) 的线形关系, 即  $EL \propto \eta \cdot I$ , 由此公式可得  $MEL = M\eta + MC$ . 目前许多研究报道表明<sup>[15–17]</sup>: 激基复合物 OLEDs 中因磁场抑制 ISC 过程引起的 MEL 和 MC 曲线在许多情况下都表现为在零场附近、线宽只有几个 mT 的倒置洛伦兹线形, 即正的磁效应, 且其 MEL 幅值大于 MC 幅值, 由此得到其  $M\eta$  也是正的磁效应. 令人惊讶的是, 我们在激基复合物 (exciplex) 与电致激基复合物 (electroplex) 共存的双发射型 OLEDs 中却发现: 虽然小电流时 MEL 幅值大于 MC 幅值, 但在大电流下表现出 MEL 小于 MC, 所以该器件的  $M\eta$  为负值. 该器件是以 di-[4-(N, N-ditoly-amino)-phenyl]cyclohexane (TAPC) 和 1, 3, 5-Tris (1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzene (TPBi) 分别作为电子给体 (donor) 和受体 (acceptor). 为了揭示 TAPC 和 TPBi 形成的激基复合物型 OLED 大电流下的  $M\eta$  为负值, 并研究该器件内部自旋对态的微观演化机制, 本文制备了三种 OLEDs, 在其中两种器件中观测到了激基复合物与电致激基复合物的双发射, 在另外一种器件中仅观察到激基复合物的发射. 这三个器件的磁效应曲线表明, 对于不含电致激基复合物发射的器件, 其 MEL 和 MC 曲线均表现为正常电流依赖的 ISC 过程<sup>[18]</sup>, 其  $M\eta$  曲线也表现为 ISC 过程, 即都为正的磁效应; 对于含电致激基复合物发射但不占主导的器件, 其 MEL 和 MC 曲线均表现为反常电流依赖的 ISC 过程<sup>[18]</sup>, 且其  $M\eta$  曲线表现为 ISC 过程, 也为正的磁效应; 对于含有电致激基复合物发射且占主导的器件, 其 MEL 和 MC 曲线均表现为正常电流依赖的 ISC 过程, 其  $M\eta$  曲线在小电流下表现为 ISC 过程, 但大电流下表现为 RISC 过程, 即随着电流增大发生了从负到正的转变. 本文通过测量三种器件的 OMFEs 曲线, 来分析 TAPC 和 TPBi 形成的激基复合物型器件与常规激基复合物型器件的内部动态微观机制的差别, 进而解释该器件大

电流产生负  $M\eta$  值的原因. 研究结果表明, TAPC 和 TPBi 的组合除了产生激基复合物型外, 还产生了低能量的电致激基复合物, 并存在从激基复合物向电致激基复合物的 Dexter 能量转移 (Dexter energy transfer, DET) 过程, 从而促进了电致激基复合物的 RISC 过程, 因为 DET 过程强度与电流呈正相关, 所以大电流下  $M\eta$  表现为负值. 显然, 本工作有助于理解器件内部微观物理机制和揭示器件中激发态相互作用的规律, 也为制作高效率有机发光器件提供一定的理论参考.

## 2 器件的制备与测量

利用超高真空有机分子束沉积技术, 制备了以下三种激基复合物型器件. 第一个器件 (称为器件 1) 分别以 4, 4', 4''-tris[phenyl(*m*-tolyl)amino]-triphenylamine (*m*-MTDATA) 和 4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline (Bphen) 为给体和受体: indium tin oxide (ITO)/poly(3, 4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)/*m*-MTDATA (50 nm)/*m*-MTDATA:Bphen(1:1, 60 nm)/Bphen(50 nm)/LiF/Al; 第二个器件 (称为器件 2) 分别以 TAPC 和 Bphen 为给体和受体: ITO/PEDOT:PSS/TAPC(50 nm)/TAPC:Bphen(1:1, 60 nm)/Bphen(50 nm)/LiF/Al; 第三个器件 (称为器件 3) 分别以 TAPC 和 TPBi 为给体和受体: ITO/PEDOT:PSS/TAPC(50 nm)/TAPC:TPBi(1:1, 60 nm)/TPBi(50 nm)/LiF/Al. 这三个器件的空穴传输层 (或电子传输层) 与形成激基复合物的电子给体 (或受体) 材料相同, 是为了避免器件中形成其它的激基复合物. 在制备器件前, 首先对从商业公司购买的带有 ITO 阳极的玻璃基片进行清洗, 以清除灰尘和污物. 将玻璃基片清洗干净后, 利用匀胶机通过旋涂的方式将 PEDOT:PSS 覆盖于 ITO 玻璃基片表面上. 其它有机功能层和 LiF/Al 复合阴极在高于  $10^{-6}$  Pa 真空度的有机分子束沉积系统中蒸发镀膜完成. 蒸镀期间, 材料的生长速率由 INFICON 公司的石英振荡膜厚监测仪 (XTM/2) 实时监测.

器件的测量是计算机通过 Labview 软件在真空闭环冷却系统 (Janis: CCS-350 S) 中完成的. 将器件固定在电磁铁 (Lakeshore EM647) 中间的冷头上, 电磁铁施加的磁场方向与器件的法线方向

垂直, 施加在器件上的磁场大小由霍尔片同步测量. 器件的偏置电压由 Keithley 2400 恒流恒压源表提供, 并读取流过器件的电流. 器件的 EL 强度是由硅光电探头测量并由 Keithley 2000 万用表读取. 器件的 OMFEs 曲线利用连续扫磁场的方式进行测量, 其中 MEL 和 MC 采用恒压模式,  $M\eta$  采用恒流模式. 器件的 EL 谱由 SpectraPro-2300 i 光栅光谱仪测得, 薄膜的光致发光 (photoluminescence, PL) 谱由爱丁堡荧光光谱仪 FLS 1000 测量.

## 3 结果与讨论

### 3.1 器件的结构和光谱

图 1(a) 是器件 1 的能级结构图. 因为 *m*-MTDATA 与 Bphen 的最高占有轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 能级差 (1.3 eV) 和最低未占有轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 能级差 (1.0 eV) 较大, 有利于激基复合物的形成. 为了证明器件 1 中确实形成了激基复合物, 我们测量了器件 1 的 EL 谱, 以及纯膜 *m*-MTDATA、Bphen 和共混膜 *m*-MTDATA:Bphen 的 PL 谱, 如图 1(d) 所示. 从图 1(d) 可以看到, 薄膜 *m*-MTDATA:Bphen 的 PL 谱峰位为 557 nm, 相对于单体 *m*-MTDATA 和 Bphen 的 PL 谱峰位 (分别为 425 nm 和 385 nm) 来说, 其发光峰表现出明显的红移和展宽, 且器件 1 的 EL 谱与薄膜 *m*-MTDATA:Bphen 的 PL 谱基本重合, 说明 *m*-MTDATA 与 Bphen 确实形成了激基复合物<sup>[19]</sup>.

有关文献表明<sup>[20]</sup>, TAPC 的空穴迁移率较大, 它作为空穴传输层时能有效地提高器件的发光性能, 将器件 1 中的空穴传输层与激基复合物的给体 *m*-MTDATA 换成 TAPC 后记为器件 2, 其能级结构如图 1(b) 所示. 为了证明 TAPC 与 Bphen 也能形成激基复合物, 也测量了器件 2 的 EL 谱, 以及纯膜 TAPC 和共混薄膜 TAPC:Bphen 的 PL 谱, 如图 1(e) 所示. 从图 1(e) 中可以发现, 与器件 1 的 EL 谱中的单峰不同, 器件 2 的 EL 谱有两个发光峰位, 分别为 485 和 560 nm, 它们相对于单体 TAPC 和 Bphen 的 PL 谱均有明显的红移和展宽. 据文献报道<sup>[21]</sup>, 因为 EL 谱和 PL 谱均可以看到激基复合物发射, 而电致激基复合物发射只能在 EL 谱中出现, 所以可以根据 PL 谱和 EL 谱来区分激基复合物和电致激基复合物. 对比薄膜



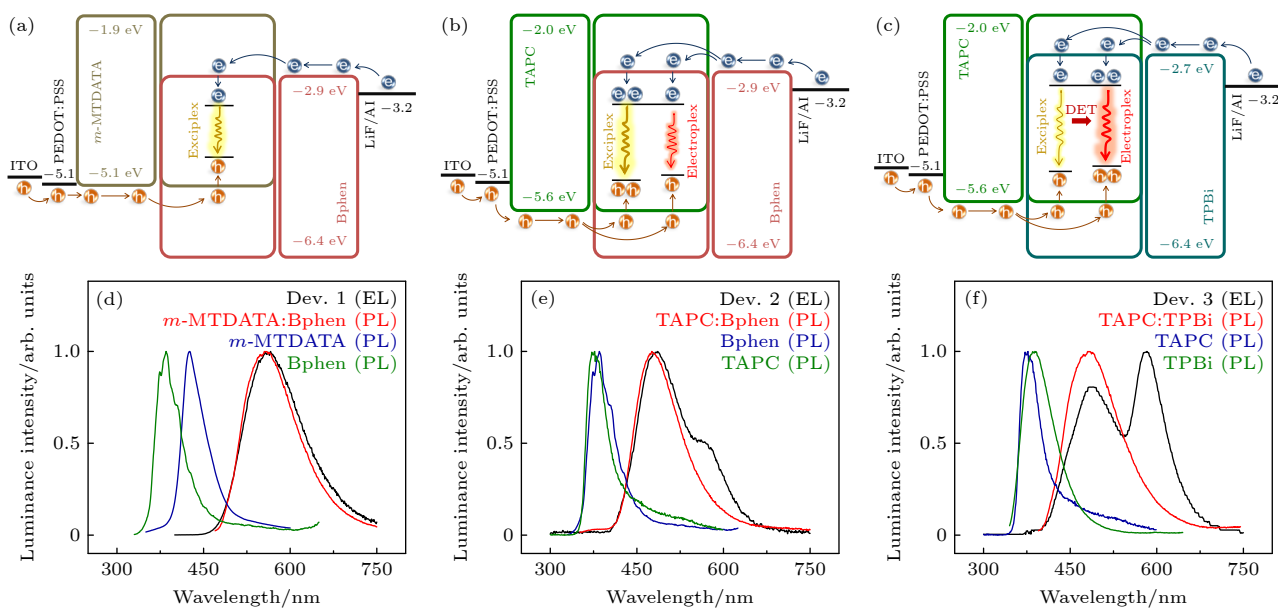


图1 能级结构和光谱 (a), (d) 器件1; (b), (e) 器件2; (c), (f) 器件3

Fig. 1. Energy level structures and luminance intensity: (a), (d) Device 1; (b), (e) device 2; (c), (f) device 3.

TAPC:Bphen 的 PL 谱发现, 器件 2 的 EL 谱中的 485 nm 处的峰位来自 TAPC 与 Bphen 形成的激基复合物的发射, 560 nm 处的峰位是电致激基复合物的发射. 由图 1(e) 可知, 器件 2 中激基复合物的发射强于电致激基复合物的发射, 即激基复合物的数量多于电致激基复合物的数量. 对比器件 1 和器件 2 发现, 将激基复合物的给体 *m*-MTDATA 换成 TAPC 后就会产生电致激基复合物, 表明 TAPC 对电致激基复合物的形成有至关重要的作用. 据有关文献报道<sup>[22]</sup>, 因为 TAPC 分子结构的具有高度的灵活性, 电场环境下 TAPC 分子与受体分子的极化诱导聚集会导致 TAPC 分子结构的改变和重新构向, 所以当激基复合物以 TAPC 作给体时总能伴随着电致激基复合物的形成. 与正常构型的激基复合物相比, 构型变化的电致激基复合物的偶极反应导致其发射峰相对于构型未变化的激基复合物的发射峰有一定的红移.

为了进一步证明文献中 TAPC 有助于形成电致激基复合物的这一观点, 在器件 2 的基础上, 不改变器件的空穴传输层和激基复合物的给体 TAPC, 将电子传输层与受体 Bphen 换成 TPBi, 制备器件 3, 其结构如图 1(c) 所示. 为了证明器件 3 是激基复合物与电致激基复合物共存的器件, 测量了器件 3 的 EL 谱, 以及纯膜 TPBi 和共混薄膜 TAPC:TPBi 的 PL 谱, 如图 1(f) 所示. 器件 3 的 EL 谱中有两个发射峰位, 分别为 487 和 582 nm. 根据薄

膜 TAPC:TPBi 的 PL 谱判断, 器件 3 的 EL 谱中 487 nm 处的峰位来自激基复合物的发射, 582 nm 处的峰位来自电致激基复合物的发射. 所以器件 3 与器件 2 一样均为激基复合物与电致激基复合物共存的双发射型器件. 但与器件 2 不同的是, 图 1(f) 表明器件 3 的电致激基复合物的发光强度大于激基复合物的发光强度, 说明器件 3 中电致激基复合物的数量多于激基复合物的数量.

近年来, 诸多研究专注于提高 OLEDs 发光的色纯度, 而发光色纯度与器件内部各种自旋对态的演化过程以及激发态的退激辐射有关, 但是对激基复合物与电致激基复合物两种激发态共存时发光色纯度的调控鲜有报道. 幸运的是, 因为自旋对态的相互作用具有磁场依赖性, 所以 OMFEs 可以反映 OLEDs 中的微观机理. 据文献报道<sup>[23]</sup>, OLEDs 中的多种微观物理过程都有相应的指纹式磁效应曲线, 若器件中存在多种微观过程, 则器件总的 OMFEs 曲线表现为各个过程相应特征磁敏曲线的叠加. 为了分析激基复合物与电致激基复合物共存体系中自旋对态的微观演化过程, 测量了以上三个器件的 OMFEs 曲线.

### 3.2 激基复合物型器件的 OMFEs 曲线

图 2(a)–(c) 给出了室温下器件 1 在不同注入电流时 OMFEs 曲线 (包括 MEL, MC 和  $M\eta$  曲线). MEL 和 MC 分别定义为外磁场变化时 OLEDs

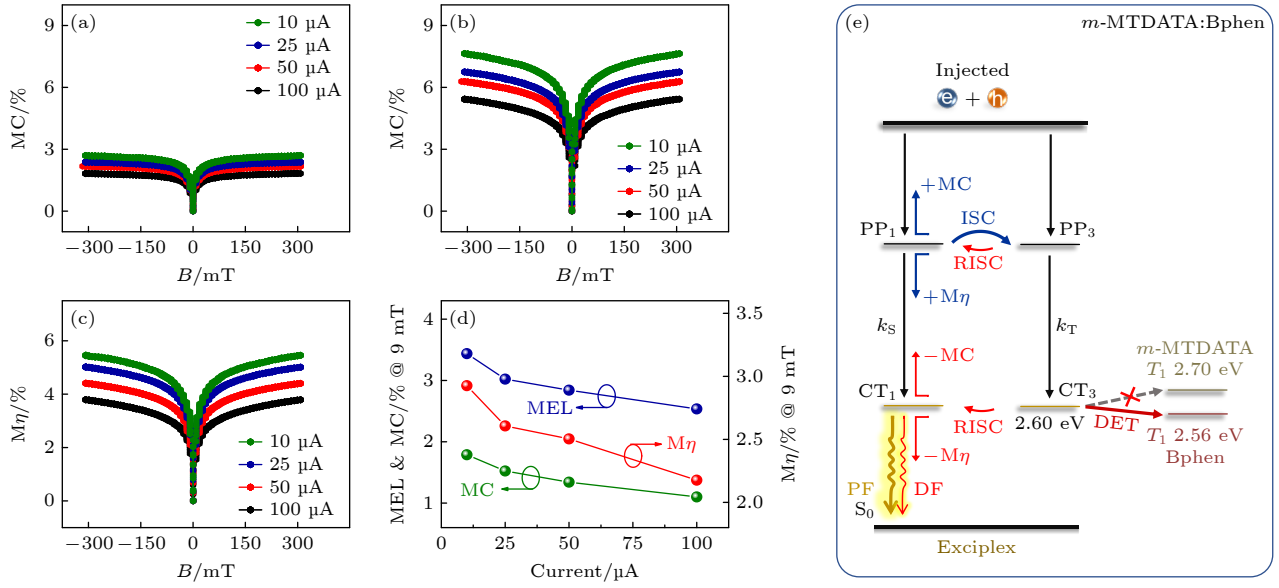


图 2 (a)–(c) 室温下不同电流时器件 1 的 MC, MEL 和  $M\eta$  曲线; (d) 它们的低场幅值随电流的变化规律; (e) 器件 1 的微观机理图

Fig. 2. (a)–(c) The current-dependent MC, MEL and  $M\eta$  curves of device 1 at room temperature; (d) their low magnetic field values as a function of current; (e) microscopic mechanisms in device 1.

的电致发光强度的相对变化率和电流的相对变化率, 用公式表示为:

$$\text{MEL} = \frac{\Delta \text{EL}}{\text{EL}} = \frac{\text{EL}(B) - \text{EL}(0)}{\text{EL}(0)} \times 100\%;$$

$$\text{MC} = \frac{\Delta I}{I} = \frac{I(B) - I(0)}{I(0)} \times 100\%,$$

其中  $\text{EL}(B)$  和  $I(B)$  分别为有外磁场时器件的电致发光强度和电流强度,  $\text{EL}(0)$  和  $I(0)$  分别为无外磁场时器件的电致发光强度和电流强度. Sheng 等<sup>[24]</sup>报道, 在 OLEDs 中电致发光强度与电流成正比, 即:  $\text{EL} = \eta I/e$ , 其中  $\eta$  为外量子效率,  $e$  为单位电荷量. 又因为  $\text{EL}$ ,  $\eta$  和  $I$  均对外磁场敏感, 外磁场条件下有:  $\Delta \text{EL}/\text{EL} = \Delta I/I + \Delta \eta/\eta$ , 即  $\text{MEL} = \text{MC} + M\eta$ . 该公式表明 MEL 为 MC 与  $M\eta$  的叠加. 从图 2(a)–(c) 可以看到, 器件 1 的 OMFEs 曲线都可以分为两个部分: 高场 ( $10 \text{ mT} < |B| < 300 \text{ mT}$ ) 效应和低场 ( $|B| < 10 \text{ mT}$ ) 效应. 低场范围下 OMFEs 曲线的幅值随磁场的增大而快速增大, 表现出几个 mT 线宽的倒置洛伦兹线形; 高场范围下随磁场的增大而趋于饱和. 根据文献所报道的指纹式 OMFEs 曲线可知<sup>[25]</sup>, 低场时 OMFEs 曲线的线形是由磁场抑制的 ISC 过程主导而引起. 为定量分析器件 1 中 OMFEs 曲线的低场幅值随电流变化的关系, 图 2(d) 给出了低场时 OMFEs 在不同电流下的值. 从图 2(d) 可以看出, 器件 1

中 OMFEs 曲线的低场幅值随电流的增大而减小, 这属于正常电流依赖的 ISC 过程.

为了更好地理解器件 1 中 OMFEs 曲线所反映的微观物理过程, 图 2(e) 给出了器件 1 的微观机理图. 首先, 电子和空穴因外加电场的作用分别从阴极和阳极注入, 分别在电子传输层 Bphen 的 LUMO 能级和空穴传输层 *m*-MTDATA 的 HOMO 能级上相向输运, 然后在混合层中相遇并复合, 在自旋统计规律下以 1:3 的比例形成弱束缚和能量简并的极化子对单重态 (singlet polaron pairs,  $\text{PP}_1$ ) 和三重态 (triplet polaron pairs,  $\text{PP}_3$ )<sup>[3,5,26]</sup>. 因为  $\text{PP}_1$  和  $\text{PP}_3$  的能量基本相等, 它们会在超精细相互作用下发生自旋混合并相互转化, 即超精细相互作用诱导的 ISC 过程和 RISC 过程<sup>[27,28]</sup>. 同时, 大部分的  $\text{PP}_1$  和  $\text{PP}_3$  会因 Coulomb 作用分别以  $k_S$  和  $k_T$  的速率演化为较强束缚的电荷转移单重态 (singlet charge-transfer states,  $\text{CT}_1$ ) 和三重态 (triplet charge-transfer states,  $\text{CT}_3$ )<sup>[3]</sup>.  $\text{PP}$  态和  $\text{CT}$  态统称为自旋对态. 一般而言, 由于  $k_S < k_T$ , 所以  $\text{PP}$  态之间的相互转化是 ISC 过程 ( $\text{PP}_1 \rightarrow \text{PP}_3$ ,  $\text{PP-ISC}$ ) 占主导<sup>[3]</sup>. 外磁场条件下,  $\text{PP}_3$  由于 Zeeman 效应会分裂为三个子态  $\text{PP}_3^+$ ,  $\text{PP}_3^0$ ,  $\text{PP}_3^-$ . 其中  $\text{PP}_3^0$  与  $\text{PP}_1$  的能量最接近, 使得  $\text{PP}$  态之间的 ISC 与 RISC 过程只能在  $\text{PP}_3^0$  与  $\text{PP}_1$  之间发生, 即外磁场抑制  $\text{PP-ISC}$  过程.  $\text{PP-ISC}$  过程受抑制后使

得  $PP_1$  的数量增多,  $PP_1$  更强的解离过程和演化过程分别会增加器件的传导电流和发光强度, 导致 MC 和 MEL 曲线的低场幅值随外磁场增大而迅速增大. 类似于 PP 态之间的相互转换过程, 由于  $CT_1$  与  $CT_3$  的能量接近<sup>[29,30]</sup>, 激基复合物的 CT 态之间也会有相应的 ISC 过程和 RISC 过程<sup>[31]</sup>. 但因为  $CT_3$  的数量多且寿命长, 导致 CT 态之间的相互转换过程则由 RISC 过程 ( $CT_1 \leftarrow CT_3$ , CT-RISC) 占主导<sup>[18]</sup>. 在外磁场条件下,  $CT_3$  也会分裂为三个子态  $CT_3^+$ ,  $CT_3^0$ ,  $CT_3^-$ . ISC 与 RISC 过程只能在  $CT_3^0$  与  $CT_1$  之间发生, 即外磁场抑制 CT-RISC 过程. CT-RISC 过程受抑制后使得  $CT_1$  的数量减少, 导致  $CT_1$  的解离过程和复合过程减弱. 因此, 器件的 MC 和 MEL 曲线的低场幅值随外磁场增大而迅速减小. 当外磁场继续增大时, ISC 与 RISC 过程主导的 MC 和 MEL 曲线的线形趋于饱和, 这是外磁场对自旋对态间的 ISC 与 RISC 过程的抑制作用达到饱和的缘故.

以下解释器件 1 中形成图 2(a)—(c) 的 OMFEs 曲线的微观机理. 由光谱可知, 器件 1 中仅含激基复合物的激发态. 从能量传递的角度分析, 器件 1 中  $CT_3$  的能量为 2.60 eV<sup>[25,32,33]</sup>, 单体 *m*-MTDATA 与 Bphen 的三重态激子 ( $T_1$ ) 能量分别为 2.70 eV 和 2.56 eV, 所以存在  $CT_3$  到 Bphen 的  $T_1$  的 DET 过程, 即  $CT_3$  存在能量损失通道.  $CT_3$  的数量减少后会削弱 CT-RISC 过程, 导致 PP-ISC 过程强于

CT-RISC 过程. 因为 OMFEs 曲线是器件内部各种微观过程的叠加, 所以总的 MEL 和 MC 曲线表现为 ISC 过程占主导, 如图 2(a)—(c) 所示. 因为 PP 态是弱束缚态, 电场会使  $PP_1$  解离为自由电荷<sup>[27,34]</sup>, 导致 PP-ISC 过程减弱<sup>[35]</sup>, 在 MEL 和 MC 曲线上表现为电流增加低场幅值减小的正常电流依赖的 ISC 过程, 且 MEL 的幅值大于 MC 的幅值, 所以  $M\eta$  的幅值为正, 如图 2(d) 所示.

### 3.3 激基复合物与电致激基复合物共存器件的 OMFEs 曲线

图 3 给出了室温下器件 2 和器件 3 在不同注入电流时的 OMFEs 曲线. 由图 3 可知, 器件 2 和器件 3 的 MEL 和 MC 曲线均是由磁场抑制的 ISC 过程主导而引起的. 但是两者不同的地方在于, 器件 2 的 MEL 和 MC 曲线的低场幅值随着电流的增大而增大, 这属于反常电流依赖的 ISC 过程; 而器件 3 的 MEL 和 MC 曲线的低场幅值随着电流的增大而减小, 这属于正常电流依赖的 ISC 过程. 对比图 3(a)、图 3(b) 和图 3(d)、图 3(e) 可知, 器件 2 的 MEL 曲线的幅值大于其 MC 曲线的幅值, 而器件 3 虽然小电流下的 MEL 曲线的幅值也大于其 MC 曲线的幅值, 但是大电流时的 MEL 曲线的幅值小于器件 MC 曲线的幅值. 所以可以预测器件 2 在任何电流下的  $M\eta$  曲线的幅值应该为正, 而器件 3 的  $M\eta$  曲线的幅值随电流的逐渐增加会

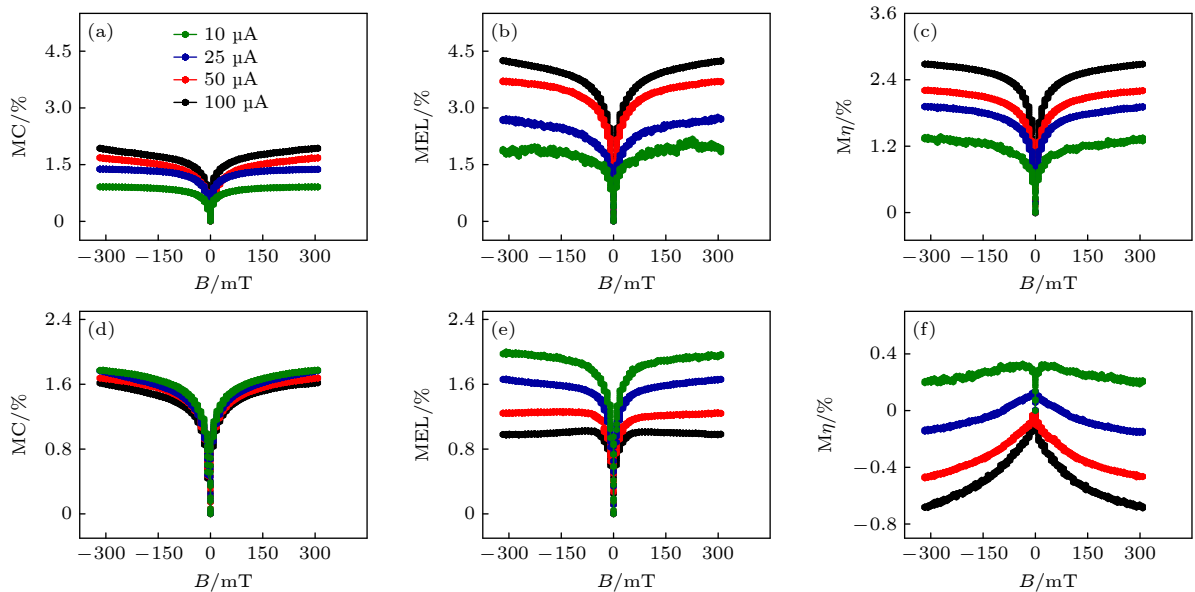


图 3 (a)—(c) 器件 2 和 (d)—(f) 器件 3 室温下不同电流时的 MC, MEL 和  $M\eta$  曲线

Fig. 3. The current-dependent MC, MEL and  $M\eta$  curves of device 2 (a)—(c) and device 3 (d)—(f) at room temperature.

有从负到正的转变. 图 3(c) 和图 3(f) 分别为器件 2 和器件 3 在不同电流下测得的  $M\eta$  曲线, 该结果符合我们的预期: 器件 2 的  $M\eta$  曲线表现为 ISC 过程占主导, 器件 3 的  $M\eta$  曲线随电流的增加表现为从 ISC 过程向 RISC 过程的转变. 在以往对 OLEDs 的磁响应研究的文献中, 很少出现低场时 MEL 曲线的幅值小于 MC 曲线的幅值, 而使得  $M\eta$  值为负的现象. 器件 2 与器件 3 的 MEL 和 MC 曲线的电流依赖关系刚好相反, 且  $M\eta$  曲线呈现出很大的差

异, 表明这两个器件内部自旋对态的微观过程有着很大的差别. 图 4 画出了器件 2 和器件 3 的微观机理图, 以此来解释器件内部形成丰富的 OMFEs 曲线的微观物理机制.

与只有激基复合物单发射的器件 1 不同的是, 器件 2 和器件 3 均为激基复合物与电致激基复合物共存的双发射型器件. 图 5(a) 和图 2(b) 给出了器件 2 和器件 3 在不同电流下的归一化 EL 谱. 由图 5(a) 和图 2(b) 可知, 随着偏置电流的增大,

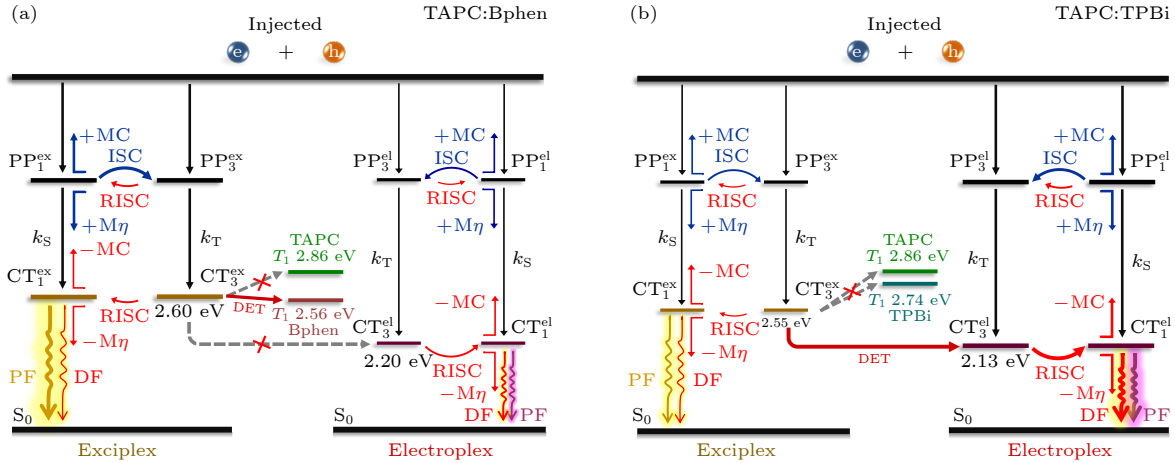


图 4 (a) 器件 2 和 (b) 器件 3 的微观机理图

Fig. 4. Microscopic mechanisms in device 2 (a) and device 3 (b).

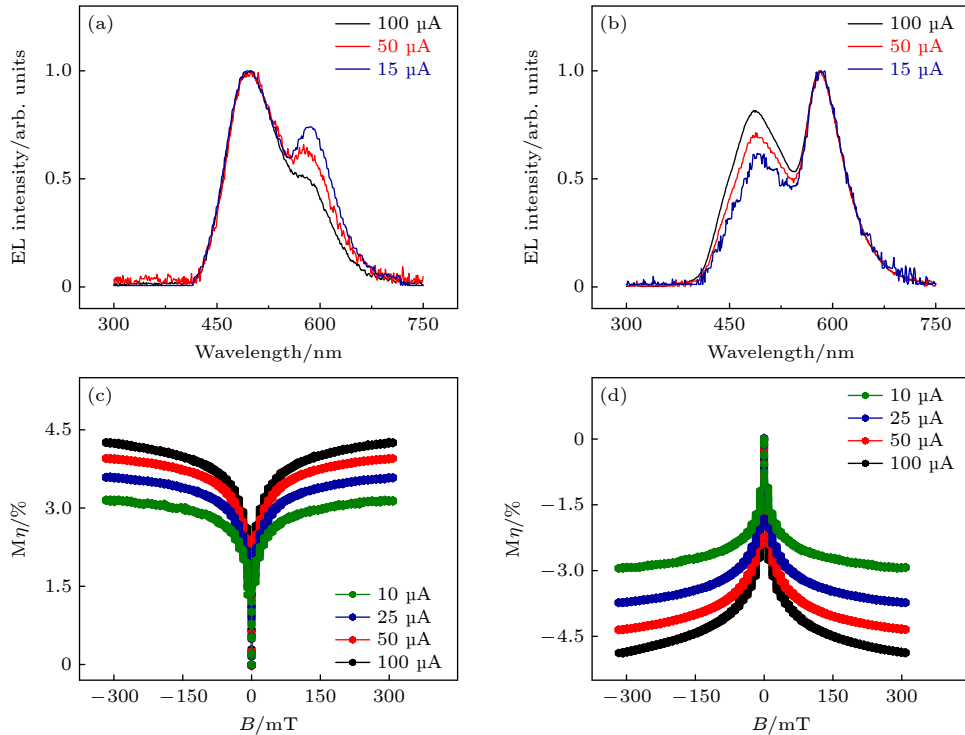


图 5 (a) 器件 2 和 (b) 器件 3 在室温下不同电流时的归一化 EL 谱; 器件 3 中 (c) 激基复合物和 (d) 电致激基复合物的  $M\eta$  曲线  
Fig. 5. The normalized current-dependent EL spectra of device 2 (a) and device 3 (b) at room temperature;  $M\eta$  curves of exciplex (c) and electrophex (d) for device 3.



器件 2 和器件 3 均表现为激基复合物的发射强度比电致激基复合物的发射强度增加得更快, 表明电流的增加更有利于激基复合物的形成. 图 4(a) 和图 4(b) 分别为器件 2 和器件 3 的微观机理图, 因为器件 2 和器件 3 中分别以激基复合物的发射和电致激基复合物的发射占主导, 在机理图中表示为相应态的线段更粗. 虽然器件 2 和器件 3 中存在与器件 1 中类似的激基复合物的自旋对态的形成与演化过程, 但是在器件 2 和器件 3 中还形成了电致激基复合物的自旋对态. 为了论述方便, 将激基复合物的自旋对态标记为“ex”, 将电致激基复合物的自旋对态标记为“el”.  $PP^{ex}$  态和  $CT^{ex}$  态分别存在  $PP^{ex}$ -ISC 过程和  $CT^{ex}$ -RISC 过程,  $PP^{el}$  态和  $CT^{el}$  态分别存在  $PP^{el}$ -ISC 过程和  $CT^{el}$ -RISC 过程. 因为器件 2 中激基复合物的发射占主导, 所以载流子复合形成的  $PP^{ex}$  和  $CT^{ex}$  态更多. 从能量角度分析,  $CT_3^{ex}$  的能量为 2.60 eV, TAPC 与 Bphen 的  $T_1$  能量分别为 2.86 eV 和 2.56 eV, 由于  $CT_3^{ex}$  与 Bphen 的  $T_1$  的能量接近, 所以存在从  $CT_3^{ex}$  到 Bphen 的  $T_1$  的 DET 过程. 该 DET 过程减少了  $CT_3^{ex}$  的数量, 削弱了  $CT^{ex}$ -RISC 过程和从  $CT_3^{ex}$  到  $CT_3^{el}$  的 DET 过程. 尽管存在  $CT^{el}$ -RISC 过程, 但由于  $PP^{ex}$  和  $CT^{ex}$  态数目更多, 所以 MC 曲线和  $M_\eta$  曲线均表现为  $PP^{ex}$ -ISC 过程占主导. 因为相对于电致激基复合物, 电流增加更有利于激基复合物的形成, 所以电流增大期间激基复合物自旋对态的数量增加得比电致激基复合物更快, 导致  $PP^{ex}$ -ISC 过程随电流增加而迅速增强, 且大电流下激基复合物的 CT 态受浓度猝灭而抑制  $CT^{ex}$ -RISC 过程 [36]. 所以器件 2 的 MC 与  $M_\eta$  曲线表现为低场幅值随电流增加而增加的反常电流依赖的 ISC 过程, 而 MEL 曲线为两者叠加的结果, 如图 3(a)—(c) 所示.

相反地, 器件 3 中电致激基复合物发射占主导, 所以在器件 3 中载流子复合形成的  $PP^{el}$  和  $CT^{el}$  态更多. 从能量角度分析,  $CT_3^{ex}$  的能量为 2.55 eV, 小于 TAPC 与 TPBi 的  $T_1$  能量 (分别为 2.86 eV 和 2.74 eV). 而  $CT_3^{el}$  的能量为 2.13 eV, 所以  $CT_3^{ex}$  只能通过 DET 过程传递给  $CT_3^{el}$ , 使得  $CT_3^{ex}$  的数目减少,  $CT_3^{el}$  的数目增加. 该 DET 过程抑制了  $CT^{ex}$ -RISC 过程, 也增强了  $CT^{el}$ -RISC 过程. 小电流下激基复合物的数目少, 较弱的 DET 过程无法促进  $CT^{el}$ -RISC 过程. 此时的  $PP^{ex}$ -ISC 过程与  $PP^{el}$ -ISC 过程叠加的强度大于  $CT^{ex}$ -RISC 与  $CT^{el}$ -RISC

过程叠加的强度, 所以小电流下  $M_\eta$  曲线表现为 ISC 过程, MC 曲线表现为幅值较大的 ISC 过程. 电流增大时激基复合物的数量随之增多, 增加的  $CT_3^{ex}$  使得 DET 过程增强. 尽管  $PP^{ex}$ -ISC 过程与  $PP^{el}$ -ISC 过程也会随着电流的增加而增强, 但直接载流子俘获与增强的 DET 过程会大幅提高  $CT_3^{el}$  的数量 [37,38], 这有力地促进了  $CT^{el}$ -RISC 过程. 所以电流增加后  $CT^{ex}$ -RISC 过程与  $CT^{el}$ -RISC 过程叠加的强度逐渐大于  $PP^{ex}$ -ISC 过程与  $PP^{el}$ -ISC 过程叠加的强度, 使得大电流下  $M_\eta$  曲线表现为 RISC 过程占主导, MC 曲线的低场幅值表现为随着电流增大而减小的正常电流依赖的 ISC 过程, 而 MEL 曲线为  $M_\eta$  与 MC 曲线的叠加, 如图 3(d)—(f) 所示. 因为相同电场强度 (如约  $10^4 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) 下 TAPC 的空穴迁移率 (约  $10^{-2} \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) [20] 与 TPBi 的电子迁移率 (约  $10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) [39] 严重不匹配, 高场下  $M_\eta$  曲线的幅值表现为随磁场的增加而缓慢降低, 这可能是空穴与  $CT_3^{el}$  的相互作用导致的 [7].

为了验证器件 3 中从  $CT_3^{ex}$  向  $CT_3^{el}$  的 DET 过程对大电流下  $M_\eta$  曲线表现为 RISC 过程有重要影响, 借助滤色片分别测量了器件 3 中仅存在激基复合物发射和仅存在电致激基复合物发射时的  $M_\eta$  曲线, 如图 5(c) 和图 5(d) 所示. 从图 5(c) 和图 5(d) 可以看出, 仅激基复合物发射和仅电致激基复合物发射时的  $M_\eta$  曲线分别表现为反常电流依赖的 ISC 过程和反常电流依赖的 RISC 过程, 且大电流下的 RISC 过程明显强于 ISC 过程. 因为双发射型器件 3 中总的  $M_\eta$  是仅存在激基复合物发射和仅存在电致激基复合物发射时  $M_\eta$  的叠加, 所以大电流下整体上表现为 RISC 过程. 仅激基复合物发射的  $M_\eta$  曲线表现为反常电流依赖的 ISC 过程的原因是  $PP^{ex}$ -ISC 过程强于  $CT^{ex}$ -RISC 过程, 且电流的增大时  $PP^{ex}$ -ISC 过程增加得更快; 仅电致激基复合物发射的  $M_\eta$  曲线表现为反常电流依赖的 RISC 过程的原因是 DET 过程导致  $CT^{el}$ -RISC 过程强于  $PP^{el}$ -ISC 过程, 且大电流时增强的 DET 过程会有效地促进  $CT^{el}$ -RISC 过程. 另一方面, 图 5(d) 说明了器件中  $M_\eta$  的高场下降来自电致激基复合物. 图 5(c) 和图 5(d) 表明器件 3 中低能量的电致激基复合物与 DET 过程对  $M_\eta$  曲线表现为 RISC 过程有着重要的作用, 从而证明了器件 3 中微观物理机制的正确性 (图 4(b)).



## 4 结 论

我们制备了三种激基复合物型 OLEDs, 发现以 TAPC 和 TPBi 分别为给体和受体的激基复合物型器件中还存在能量更低的电致激基复合物. 该器件的  $M\eta$  曲线在大电流下表现为磁场抑制的 RISC 过程 (即在零场附近线宽只有几个 mT 的正置洛伦兹线形, 也是负的磁效应), 这与大多数常规的激基复合物型 OLEDs 的  $M\eta$  曲线表现为 ISC 过程 (即具有正的磁效应) 的现象不同. 从理论上通过分析器件的内部微观机理, 解释了该器件产生此现象的原因, 发现从高能量的激基复合物向低能量的电致激基复合物的 DET 过程, 是导致该器件的  $M\eta$  曲线表现为磁场抑制 RISC 过程的关键. 因为大电流下增强的 DET 过程能有效地增加电致激基复合物三重态的数量, 从而增强电致激基复合物的 RISC 过程, 导致该器件的  $M\eta$  曲线表现为磁场抑制的 RISC 过程, 因此具有负的磁效应. 本工作不仅能让我们更好地理解基于激基复合物和电致激基复合物 OLEDs 器件内部的微观物理机制, 也为制作高性能发光器件提供一定的理论参考.

## 参考文献

- [1] Godlewski J, Obarowska M 2007 *Eur. Phys. J. -Spec. Top.* **144** 51
- [2] Pan Y Y, Li W J, Zhang S T, Yao L, Gu C, Xu H, Yang B, Ma Y G 2014 *Adv. Opt. Mater.* **2** 510
- [3] 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
- [4] Uoyama H, Goushi K, Shizu K, Nomura H, Adachi C 2012 *Nature* **492** 234
- [5] Liu F L, Kelley M R, Crooker S A, Nie W Y, Mohite A D, Ruden P P, Smith D L 2014 *Phys. Rev. B* **90** 235314
- [6] Kalinowski J, Cocchi M, Virgili D, Marco P D, Fattori V 2003 *Chem. Phys. Lett.* **380** 710
- [7] Zhang T T, Holford D F, Gu H, Kreouzis T, Zhang S J, Gillin W P 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 023303
- [8] Zhang L, Cheah K W 2018 *Sci. Rep.* **8** 8832
- [9] Bera K, Douglas C J, Frontiera R R 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 5929
- [10] Zhao X, Tang X T, Pan R H, Xu J, Qu F L, Xiong Z H 2019 *Chin. Sci. Bull.* **64** 2514 (in Chinese) [赵茜, 汤仙童, 潘睿亨, 许静, 屈芬兰, 熊祖洪 2019 *科学通报* **64** 2514]
- [11] Doubleday C, Turro N J, Wang J F 1989 *Acc. Chem. Res.* **22** 199
- [12] 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]
- [13] 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]
- [14] Xiang J, Chen Y B, Yuan D, Jia W Y, Zhang Q M, Xiong Z H 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 103301
- [15] Zhang Y, Liu R, Lei Y L, Xiong Z H 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 083307
- [16] Chen P, Song Q L, Choy W C H, Ding B F, Liu Y L, Xiong Z H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 143305
- [17] Wang Y F, Sahin-Tiras K, Harmon H J, Wohlgenannt M, Flatté M E 2016 *Phys. Rev. X* **6** 011011
- [18] 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
- [19] 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
- [20] Gruenbaum W T, Sorriero L J, Borsenberger P M, Zumbulyadis N 1996 *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** 2714
- [21] Lei J F, Hao Y Y, Fan W H, Fang X H, Xu B S 2009 *Chin. J. Lumin.* **30** 590 (in Chinese) [雷俊峰, 郝玉英, 樊文浩, 房晓红, 许并社 2009 *发光学报* **30** 590]
- [22] Wei M Y, Gui G, Chung Y H, Xiao L X, Qu B, Chen Z J 2015 *Phys. Status Solidi B* **252** 1711
- [23] Deng J Q, Jia W Y, Chen Y B, Liu D Y, Hu Y Q, Xiong Z H 2017 *Sci. Rep.* **7** 44396
- [24] Sheng Y, Nguyen T D, Veeraraghavan G, Mermer Ö, Wohlgenannt M, Qiu S, Scherf U 2006 *Phys. Rev. B* **74** 045213
- [25] Yuan P S, Qiao X F, Yan D H, Ma D G 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 5721
- [26] Scharff T, Ratzke W, Zipfel J, Klemm P, Bange S, Lupton J M 2021 *Nat. Commun.* **12** 2071
- [27] Janssen P, Cox M, Wouters S H W, Kemerink M, Wienk M M, Koopmans B 2013 *Nat. Commun.* **4** 2286
- [28] 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]
- [29] Liu W, Chen J X, Zheng C J, Wang K, Chen D Y, Li F, Dong Y P, Lee C S, Ou X M, Zhang X H 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 2002
- [30] Zhang M, Liu W, Zheng C J, Wang K, Shi Y Z, Li X, Lin H, Tao S L, Zhang X H 2019 *Adv. Sci.* **6** 1801938
- [31] Chen P, Peng Q M, Yao L, Gao N, Li F 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 063301
- [32] Sasabe H, Tanaka D, Yokoyama D, Chiba T, Pu Y J, Nakayama K, Yokoyama M, Kido J 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 336
- [33] Liu X K, Chen Z, Zheng C J, Liu C L, Lee C S, Li F, Ou X M, Zhang X H 2015 *Adv. Mater.* **27** 2378
- [34] Hu B, Wu Y 2007 *Nat. Mater.* **6** 985
- [35] Bagnich S A, Niedermeier U, Melzer C, Sarfert W, von Seggern H 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 113702
- [36] Fan Y X, Sun A H, Tian Y H, Zhou P C, Niu Y X, Shi Wei, Wei B 2022 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **55** 315103
- [37] Xu Z, Gong Y B, Dai Y F, Sun Q, Qiao X F, Yang D Z, Zhan X J, Li Z, Tang B Z, Ma D G 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1801539
- [38] Wu Z B, Wang Q, Yu L, Chen J S, Qiao X F, Ahamad T, Alshehri S M, Yang C L, Ma D G 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 28780
- [39] Mondal A, Paterson L, Cho J, et al. 2021 *Chem. Phys. Rev.* **2** 031304

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

Wu Yu-Ting<sup>1)</sup> Zhu Hong-Qiang<sup>2)†</sup> Wei Fu-Xian<sup>1)</sup> Wang Hui-Yao<sup>1)</sup>  
 Chen Jing<sup>1)</sup> Ning Ya-Ru<sup>1)</sup> Wu Feng-Jiao<sup>1)</sup>  
 Chen Xiao-Li<sup>1)</sup> Xiong Zu-Hong<sup>1)‡</sup>

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

2) (*School of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Key Laboratory of Optoelectronic Functional Materials, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China*)

( Received 30 June 2022; revised manuscript received 2 August 2022 )

## Abstract

Exciplex-type organic light-emitting diodes (OLEDs) are research focus at present, because of their high-efficiency luminescence at low cost due to the reverse intersystem crossing (RISC,  $\text{EX}_1 \leftarrow \text{EX}_3$ ). Their microscopic processes usually exhibit intersystem crossing (ISC,  $\text{PP}_1 \rightarrow \text{PP}_3$ ) process dominated by polar pairs, leading the magneto-electroluminescence [MEL,  $\text{MEL} = (\Delta\text{EL})/\text{EL} \times 100\%$ ] effect values and the magneto-conductance [MC,  $\text{MC} = (\Delta I)/I \times 100\%$ ] effect values to be both positive, the amplitude of MEL to be greater than that of MC at the same current, and the corresponding magnetic efficiency [ $\text{M}\eta$ ,  $\text{M}\eta = (\Delta\eta)/\eta \times 100\%$ ] values to be also positive due to the linear relationship  $\text{EL} \propto \eta \cdot I$  within general current ( $I$ ) range. Surprisingly, although the MEL value of the device coexisting with exciplex and electroplex is also greater than the MC value at low current, MEL value is less than MC value at high current. In other words,  $\text{M}\eta$  value of this device undergoes a conversion from positive to negative with current increasing. In this work, to find out the reason why  $\text{M}\eta$  value of exciplex-type OLED formed by TAPC and TPBi shows a negative value under high current and also to study the micro-dynamic evolution mechanism of spin-pair states in this device, three OLEDs are fabricated and their luminescence spectra and organic magnetic field effect curves are measured. The results indicate that the electroplex is produced in the exciplex-type OLED formed by TAPC and TPBi. Since the triplet exciton energy of monomers TAPC and TPBi is higher than those of triplet charge-transfer states of exciplex ( $\text{CT}_3^{\text{ex}}$ ), and the  $\text{CT}_3^{\text{ex}}$  energy is greater than the energy of triplet charge-transfer states of electroplex ( $\text{CT}_3^{\text{el}}$ ), the  $\text{CT}_3^{\text{ex}}$  energy can only be transferred to  $\text{CT}_3^{\text{el}}$  through Dexter energy transfer (DET) process without other loss channels. The electroluminescence (EL) spectrum of this device shows that the luminescence intensity of exciplex is greater than that of electroplex, which indicates that the quantity of exciplex is more than that of electroplex. Besides, EL spectra at different currents prove that the formation rate of exciplex is faster than that of electroplex with current increasing. Owing to less quantity of exciplex at low current, the DET process from  $\text{CT}_3^{\text{ex}}$  to  $\text{CT}_3^{\text{el}}$  is too weak to facilitate the RISC process of charge-transfer states of electroplex ( $\text{CT}^{\text{el}}$ ). Therefore, the low field amplitude of  $\text{M}\eta$  curve is positive at low current. The number of

\* Project supported by the Science and Technology Research Program of Chongqing Municipal Education Commission (Grant No. KJQN202200569), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12104076, 11874305), the Chongqing Natural Science Foundation project (Grant No. cstc2019jcyj-msxmX0560) and the University-level Foundation of Chongqing Normal University (Grant No. 21XLB050).

† Corresponding author. E-mail: [20132013@cqnu.edu.cn](mailto:20132013@cqnu.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [zhxiong@swu.edu.cn](mailto:zhxiong@swu.edu.cn)

spin-pair states of exciplex increases with current increasing, which enhances the DET process. These processes of direct charge carriers trapped and energy transferred critically increase the number of  $\text{CT}_3^{\text{el}}$  at high current, which greatly strengthens the RISC process of  $\text{CT}^{\text{el}}$ . Therefore, the low field amplitude of  $M\eta$  curve changes from positive to negative with current increasing. Furthermore, the  $M\eta$  curves of this device are measured when only exciplex exists and only electropex exists in the employing filter, respectively. As expected, the results confirm the accuracy of the mechanism of the negative value of the total  $M\eta$  for this device. Obviously, this work contributes to the comprehension of the internal micro-physical mechanism in OLEDs and the law of interactions between excited states.

**Keywords:** magneto-efficiency, electropex, Dexter energy transfer, reverse intersystem crossing

**PACS:** 72.80.Le, 76.60.Jx, 78.55.Kz, 78.47.da

**DOI:** [10.7498/aps.71.20221288](https://doi.org/10.7498/aps.71.20221288)





## 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

吴雨廷 朱洪强 魏福贤 王辉耀 陈敬 宁亚茹 吴凤娇 陈晓莉 熊祖洪

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

Wu Yu-Ting Zhu Hong-Qiang Wei Fu-Xian Wang Hui-Yao Chen Jing Ning Ya-Ru Wu Feng-Jiao  
Chen Xiao-Li Xiong Zu-Hong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 227201 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20221288

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221288>

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

#### 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>

#### 类富勒烯团簇发光性能的理论研究

First-principles study of luminescence of fullerene-like clusters

物理学报. 2022, 71(12): 123601 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212426>

#### 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>

#### 用于提高微波无线能量传输系统接收端能量转换效率的肖特基二极管

Ge Schottky diode for improving energy conversion efficiency of the receiver of microwave wireless power transfer

物理学报. 2020, 69(10): 108401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191415>

#### 载流子复合及能量无序对聚合物太阳能电池开路电压的影响

Impact of charge carrier recombination and energy disorder on the open-circuit voltage of polymer solar cells

物理学报. 2020, 69(4): 046101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191699>