

有机电致发光器件的磁电导效应研究进展

贾西贝,牛连斌,黄晓雪,傅小强,吕建凤,崔玉亭

(重庆师范大学 物理与电子工程学院,重庆 401331)

摘要:有机电致发光器件的磁电导效应,是指在恒定外加偏压下,对于不含有任何磁性材料功能层的有机电致发光器件,通过器件的电流发生变化的现象。由于器件对外磁场很敏感,通过给器件施加偏压,如果有外磁场的存在,器件的电流会有较显著地改变,通过与事先测定好的B-I特性曲线对比,便能测定外加磁场的大小。因此利用这种效应可以制成磁场传感器等新型实用器件。有机电致发光器件中存在复杂的激发态及自旋弛豫过程,充分了解这些复杂的物理机制有助于开发更加高效的器件,而磁场会对以上物理过程产生作用,因此是一种很好的研究有机电致发光机制的工具。故这种研究具有较大的科学价值和社会应用前景。文中将从有机电致发光器件磁电导效应的研究背景、发展现状及存在问题等几个方面做详细的论述,并探讨磁电导效应产生的可能微观机制,并对未来的研究方向做进一步的展望。

关键词:有机电致发光器件; 磁效应; 三重态激子; 电子-空穴对

中图分类号: TN383 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2015)01-0162-08

Progress in magneto-conductance effect of organic light-emitting diode

Jia Xibei, Niu Lianbing, Huang Xiaoxue, Fu Xiaoqiang, Lv Jianfeng, Cui Yuting

(Institute of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China)

Abstract: The magneto-conductance effect is used to describe the changes of the current of the OLED (organic light-emitting diode), whose organic functional layer has no ferromagnetic material. In the presence of external magnetic field, the current in the device would be changed significantly since the diode is sensitive to the magnetic field. The magnitude of the magnetic field could be got through comparing the value of current with the curve of B-I which was measured and stored in the computer. Therefore, this special effect could be used to produce the new type of sensor of magnetic field. If the complex excited state and the process of spin relaxation in the OLED could be studied thoroughly, the new luminescence materials could be synthesized and the new structure could be designed which can help us improve the performances of OLED. Furthermore, the magnetic field can have a significant influence on the excited state process in the diode which can be a tool to study the underlying mechanisms of

收稿日期:2014-05-20; 修订日期:2014-06-23

基金项目:国家自然科学基金(11074160);重庆市科委自然科学基金(cstc2013jjB50001);重庆市自然科学基金(cstc2012jjA90016);重庆市科技人才培养计划(cstc2013kjrc-qnc90003);重庆市教委科学技术研究项目(KJ1400509);重庆市教委教改项目(yjgl23100)

作者简介:贾西贝(1989-),男,硕士生,主要从事有机电致发光磁效应方面的研究。Email:626430778@qq.com

导师简介:崔玉亭(1963-),男,教授,硕士生导师,博士,主要从事光电和磁性功能材料方面的研究。Email:cytcyt111@163.com

OLED. Up to now, the tremendous progress has been made in the field of magneto-conductance effect. This article summarized the background, progress, the major achievement and the possible microscopic mechanism in the field of magneto-conductance effect. In addition, the prospect in the field of magneto-conductance effect has been made.

Key words: organic light-emitting diode; magnetic field effect; hyperfine coupling; electron-hole pair

0 引言

自 1987 年 C.W.Tang 开发出高效率的绿光荧光器件以来,有机电致发光器件逐步迈入高速发展阶段^[1]。全世界各大研究小组从开发各种高效有机荧光磷光材料,设计不同的器件结构入手^[2],已经大大提高了器件的发光亮度^[3-4],改善了器件的使用寿命^[5]。有机电致发光器件逐步迈入商业化应用阶段。同传统 LED 及 LCD 器件相比,有机电致发光器件具有流明效率高、可视角度大、色彩鲜艳、对比度高、可制成柔性曲面应用于革命性的可穿戴数码产品等诸多优良性能^[6],被业界视为 21 世纪最有应用前景的新型显示器件。并且在未来极有可能取代目前的 LED 及 LCD 显示技术,应用于各种民用数码产品及军事显示设备,引领 21 世纪的显示技术革命。研究有机电致发光器件的磁效应需从探索外磁场与器件内部激子、载流子的传输及两者之间的反应等物理现象入手,而这些过程也与电致发光联系紧密。因此,研究磁效应就成为理解复杂的有机电致发光现象的一种工具,有利于完善有机电子学方面的理论^[6],使我们能根据理论设计更加合理的有机电致发光材料和器件结构,极具研究价值,成为新的研究热点。

2003 年, Kalinowski^[7]研究小组发现,对于只含有氢、氮、氧等非磁性元素功能层的有机电致发光器件,在恒定偏压及外加磁场的作用下发现通过器件的电流,器件的发光强度,发光效率均有明显变化。到了 2005 年, Wohlgenannt^[8]等人在此基础上,发现在常温下,即使施加一较小磁场(100 mT),通过器件的电流也会发生明显的变化(10%)。Wohlgenannt^[8]将恒压下的有机电致发光器件,在外磁场的作用下,通过器件的电流发生变化的现象称为有机磁电导效应 OMAR(Organic Magnetoresistance),而将器件的发光强度发生变化的现象称为有机磁电致发光效应, MEL(Organic Magneto-electroluminescence)。后随着研

究的进一步深入,研究者发现在外加恒定偏压下,有机电致发光器件的电流的变化较之施加磁场之前可以增大,也可以减小,并将前者称为正磁电导效应^[9-17],后者称为负磁电导效应^[14,18]。并且对于同一个器件,随着外加偏压,外界温度及磁场的不同,器件的磁电导符号可发生正负的转变,并将这种现象称为正负磁电导转变^[19-22]。由于有机电致发光器件各功能层中均不包含任何铁磁元素,因此出现的这种磁效应立刻引起全世界的关注。最近,国内的 Xiong 研究小组^[17,23]还发现,基于传统小分子绿光材料 Alq₃ 制成的有机电致发光器件的磁电导效应在低温及大电流下会出现与众不同的特性:在外加磁场大于正负 45 mT 时,与在常规实验条件下相比,器件的磁电导效应出现明显的下降趋势,并且温度越低,通过器件的电流越大(在器件允许的范围)这种下降的趋势越明显。以上的种种发现,器件均可以在外加磁场不大的情况下出现一个明显的电流变化过程,因此可将此效应应用于各种新型磁场传感器^[6]等新型实用器件,应用前景广阔。

1 有机电致发光器件发光的基本物理过程

有机电致发光器件的发光过程主要分为以下几个步骤:(1) 载流子从电极注入;(2) 载流子在有机层中迁移;(3) 载流子在发光区域复合,形成激子;(4) 激子退激发出可见光。

保证器件的发光效率及亮度,通常选取功函数低的阴极材料,功函数高的阳极材料,并适当选取能级匹配合理的有机功能材料。当电子和空穴传输到达发光层时,由于两者之间的库仑相互作用,距离越来越远,当它们到达两个相邻分子时,便会形成极化子对。由于电子和空穴本身具有自旋,根据量子力学的知识,它们可形成自旋平行或反平行两种组态,即为单重态极化子对和三重态极化子对,根据统计规律,两者数目之比为 1:3。当电子、空穴之间的距离

进一步缩小时,两者便会进入到一个分子之中,形成激子。极化子对自旋守恒,因此形成两种激子:单重态激子 S 和三重态激子 T。T 有 T_+ , T_- , T_0 三种构型^[24]。三者能量相同,为简并态。单重态激子可以跃迁辐射出一定波长的可见光。而三重态激子对于辐射跃迁禁闭,只能无辐射跃迁以热能的方式将能量耗散。因此,对于一般的荧光发光器件来说,内量子效率不会达到 25%。

2 解释器件磁电导效应的几种模型

2.1 超精细相互作用模型

2003 年, Kalinowski^[7] 研究小组在研究基于 Alq_3 的有机电致发光器件(器件结构为: $Ag/Ca/Alq_3/TPD:PC/ITO$)的磁效应时发现,当外加磁场增加到 300 mT 时,器件的发光亮度和电流较之未加磁场分别增加了 5% 和 3%。并且磁场效应的强弱与所加偏压关系密切。

有机物中的氢原子核会形成超精细场 BH ^[25], 在无外加磁场时,电子和空穴只能绕着超精细场旋进,而 BH 方向不确定,因此载流子的自旋也就不确定性。如图 1 所示:状态(1)、(2)、(3)自旋方向发生改变^[26-27]。

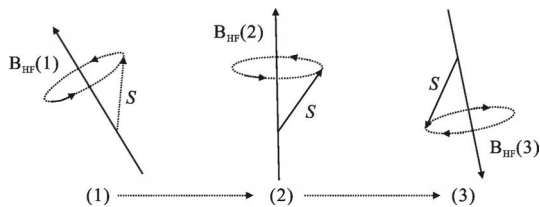


图 1 载流子跟随超精细耦合场做拉莫进动自旋翻转示意图

Fig.1 Schematic diagram of carriers make the Rabi precession in the hyperfine coupling field

因此会造成单重态与三重态的电子-空穴对能发生相互转化,即为系间窜越 ISC ^[7,28] (Intersystem crossing)。Kalinowski^[7] 认为外加磁场能够抑制单重态激子向三重态激子的转化,导致器件当中的单重态激子数目增多,它又可以更容易的解离成载流子,使器件中电流增大,导致正磁电导效应。

2.2 三重态激子-电荷反应模型

2007 年, Desai^[29-31] 研究小组提出三重态激子-电荷相互作用模型 TAQ (Triplet-charge annihilation)。该小组认为,由于三重态激子的寿命较单重态激子长^[27-28],因此在形成磁电导效应的过程中占主导地

位。Desai^[29-31] 认为三重态激子能够散射器件中的载流子,而外加磁场能够增强三重态激子向单重态的转化概率,使三重态激子的数目减少,载流子受散射的几率减小,迁移率增大,产生正磁电导效应。他认为由于三重态激子的寿命足够长,使其能够到达阴极与之反应生成二次载流子,而磁场能够减少三重态激子的数目,产生负磁电导效应。

Hu 等人^[14,18,32-33] 也提出相似的模型,不同的是他认为只有在载流子注入非平衡的情况下这种磁电导现象才明显。同 Desai 一样,他同样认为磁场能够增加三重态激子向单重态激子的转化,器件内部单重态激子的数目增多,单重态激子又能够解离生成二次载流子,生成的二次载流子的数目增多,产生正磁电导效应^[24]。他还认为三重态激子不但能够与载流子反应生成二次载流子,还能够与束缚载流子反应生成自由载流子,而磁场能够减少三重态激子的数目,使这种反应的强度减弱,引起负磁电导效应。

2.3 双极化子模型

2007 年, Bobbert^[34] 研究小组认为外加磁场能够改变载流子的迁移率,产生磁电导效应。双极化子是电子-空穴对在形成激子过程中的一种过渡状态,它是由同种载流子在传输到同一个晶格节点时形成的。由于这种同种载流子之间存在着库伦斥力,两者之间的距离不能太近,只能同时存在于能量不高的晶格节点上。受泡利不相容原理的限制,在同一晶格节点上同种载流子的自旋方向只能反平行,形成单重态的双极化子。在无外加磁场时,受氢原子核产生的超精细相互作用场的影响,电子和空穴都要绕着它做拉莫旋进,由于超精细耦合场的方向随机,因此载流子的方向就会随之变化。在没有载流子占据的晶格节点处,到此处的载流子很容易占据此节点,形成电流。当有一个电子或空穴在节点时,其他的电子或空穴只需自旋方向与之相反也能顺利通过,形成电流。当施加外加磁场时,器件内部载流子不但能感受到超精细耦合场,还受外界磁场的影响,当外加磁场的大小超出超精细耦合场一定范围之后,载流子便会趋向于绕外加磁场的固定方向做拉莫旋进,使器件内部的载流子的自旋方向趋于一致。此时,如果晶格节点处还有一个载流子,其他相同的载流子只能选择绕过此处节点。造成载流子的迁移率减小,形成磁电导效应。以上三种模型的示意图如图 2 所示。

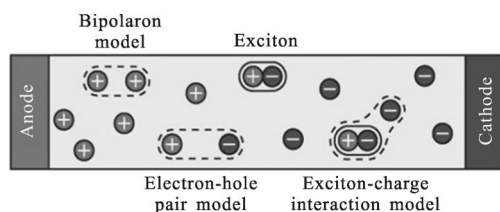


图 2 三种模型示意图

Fig.2 Schematic diagram of three models

3 国内外磁电导效应研究现状

2003 年, Jan Kalinowskia^[7] 等人在研究基于小分子荧光材料 Alq₃ 的有机电致发光器件时发现, 当外加磁场增加到 300 mT 时, 器件的发光亮度和电流较之未加磁场分别增加了 5% 和 3%。正的磁场效应与器件所加偏压有关。可以退激辐射的单重态激子是通过与之相关的电子-空穴对形成的。并且驱动电流是由单重态激子注入的电子贡献的。单重态激子的浓度是由超精细场调控的, 单重态与三重态电子-空穴对之间的比例是受磁场调控的, 它们构成了最初的分子激发态。建立了超精细相互作用模型, 对实验现象给出了定性解释。同年, M. Wohlgenant^[35] 小组在研究结构为 ITO/PEDOT/Alq₃ (150 nm)/Ca 的器件时发现, 在外加磁场的作用下, 最大能产生 27% 和 56% 的磁电导效应和磁电致发光效应。2004 年, 西南大学 Xiong^[36-37] 研究小组用有机荧光材料 Alq₃ 作为中间层, Co 和 LSMO (镧锶锰氧) 作为电极成功制成有机自旋阀, 并在温度为 8 K 时发现大小为 40% 的磁电导效应, 也称之为有机巨磁电阻现象。

2004 年, Davis^[38] 等人制成结构为 ITO/NPB/Alq₃/Li/Al 的器件, 研究其磁效应时发现, 当外加磁场增大时, 器件的发光亮度也随之增大, 当磁场增大到一定时, 其磁电致发光效应趋于饱和。他又进一步把阳极 ITO 换成是 Au 或是 Co, 阴极材料换成 Y 或 Gd, 发现随磁场的增加器件的磁致发光效应先达到最大值, 然后随磁场的增加并没有趋于饱和, 而开始减小, 在外磁场为 2 T 时, 其磁场效应竟达 -20%, 与 Kalinowskia 等人之前的研究结果并不同。

2005 年, M. Wohlgenant 小组^[39] 在前人研究聚合物聚苯乙烯夹层器件磁效应的基础上, 又制备出基于不同 π 共轭的聚合物及不同有机小分子的有机电致发光器件, 综合研究了它们的有机磁效应。作者在 300 K 及 10 mT 磁场下得到了 10% 的磁电导效应, 不

同的材料及外界条件得到的磁电阻并不相同, 作者采用之前建立的超精细相互作用模型及三重态激子-电荷反应模型均无法对实验现象进行解释, 故其认为激子的行为不是导致磁场效应的原因^[40], 他们比较了器件中的光致磁电导效应, 磁电导效应及磁电致发光效应之间的依赖关系, 认为它们之间遵循一种相同的规律, 建立了自己的理论模型^[41]。然而, 到了 2011 年, Peng Qiming^[42] 研究小组利用瞬态电致发光的方法研究了基于 Alq₃ 的有机电致发光器件的 EL 时间曲线, 发现不管偏移电压为 0 还是大于器件的开启电压, EL 信号在有无外加磁场的情况下上升沿信号吻合地很好, 而下降沿信号却出现分离(上升沿信号对磁场不敏感, 但在无外加磁场的情况下, 下降沿信号在有磁场时的下方), 此实验说明是载流子的复合过程而不是传输过程导致了磁效应的产生, 即磁效应的产生应与器件内部激发态的演化机制有关, 否定了 M. Wohlgenant 小组的观点。实验图像如图 3 所示。

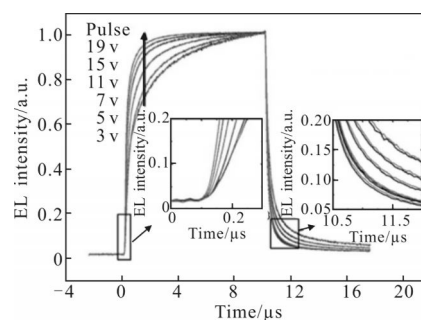


图 3 在不同的偏移电压及有无磁场时, 归一化的 EL 曲线

Fig.3 Normalized transient EL response of the device with different offset voltage and magnetic field

2005 年, Mermer^[39] 等人在研究结构为 ITO/polyfluorene/Ca 的器件磁效应时发现, 当温度为 200 K 时, 器件偏压较小时, 磁电导效应为正, 随着外加偏压的增大, 磁电导效应逐渐减小, 最后为负。发现了正负磁电导转化效应。

2006 年, Odaka^[43] 等人制成结构为 ITO/-NPB/LiF (0, 0.2, 0.5 nm)/Alq₃/LiF/Al 的器件, 研究发现, 器件的磁电致发光效应都是随着磁场的增大而增加, 当外加磁场达到 50 mT 时, 三种器件的磁电致发光效应均达到最大时(3%到 8%)。并且随着磁场的进一步增大而趋于饱和, 在 LiF 插层的厚度为 0.5 nm 时, 器件的发光效率达最大值 8%。2007 年, Veeraghavan^[44] 等人制备出 ITO/PEDOT/polyfluorene (150 nm)/Ca 和

ITO/PEDOT/Alq₃(100 nm)/Ca 的器件,研究发现,器件的偏压越大,同等条件下的磁场效应就越小。

2007年,Desai^[29-31]研究小组提出三重态激子-电荷相互作用模型 TAQ(Triplet-charge annihilation)。该小组认为磁场能够抑制三重态激子散射载流子的效应由此产生正磁电导效应,而磁场抑制三重态激子与阴极反应生成二次载流子产生负磁电导效应,不同的器件两者的强弱不同,因此可能会形成正,负磁电导效应,在改变条件的情况下甚至会产生正负磁电导转换效应。2007年,Bobbert^[34]研究小组认为磁场能够减小载流子的迁移率,从而形成器件的负磁电导效应。

2009年,Rolfe等人^[45]研究用含有氘的 Alq₃和作为对照用普通 Alq₃做成的器件的磁效应时发现,在相同的实验条件下,两者的磁效应曲线是完全吻合的,这就否定了是由超精细相互作用产生的磁效应的假设。两者的磁效应图形如图4所示,图中普通 Alq₃及含有氘的 Alq₃分别用圆圈及三角形表示。

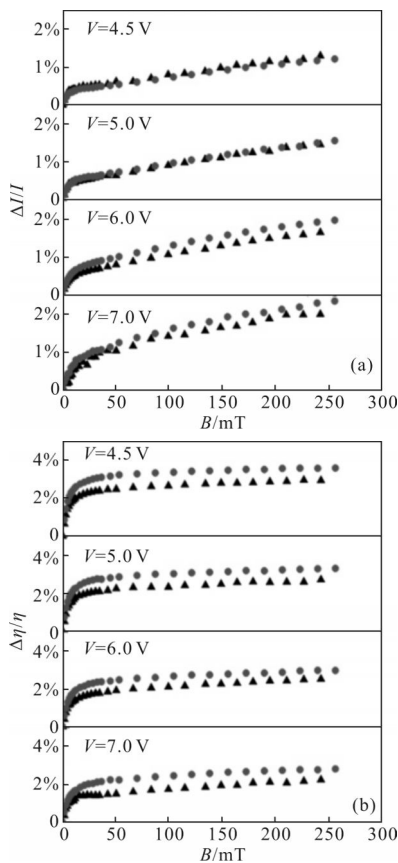


图4 用普通 Alq₃及含有氘的 Alq₃制成器件的电流及发光效率的磁效应曲线

Fig.4 Magnetic effect of the current and luminous efficiency response of the devices with the Alq₃ having and not having the deuterium

2009年,国内的 Xiong^[46]小组发现,低温下,器件的有机磁电导效应 OMC 和有机磁电致发光效应 MEL 曲线趋势并不一致,说明两者的原理并不相同,应该分开来研究。实验发现,低温下有机磁电导曲线随着磁场的增加而增加,当增大到最大值时,曲线趋于饱和。而 MEL 曲线则在较小的磁场下迅速增加,当达到最大值时,随着磁场的增加迅速减小。且温度越低,偏压越大,这种下降的趋势越明显。这与之前的研究结果类似。他们在后来的文中把这种 MEL 变化趋势分为低场效应和高场效应^[17]来进行解释,认为低场效应可以用超精细相互作用模型来解释,高场效应可以用 TQA 模型进行解释。同年,Hu^[18]等人研究发现,当器件中的载流子注入由平衡转入非平衡时,MEL 曲线出现了正负磁电导转换。该小组认为,由于载流子非平衡注入,三重态激子便会与剩余载流子反应生成二次载流子,磁场能够影响单重态激子与三重态激子的比例,形成负磁电导效应。后来的 Li F 研究小组^[47]经过试验验证了 Hu 等人的实验结果,他们测量出当外加偏压增大到 7 V 时,器件开始出现正负磁电导转变。

2010年,Vardeny^[48]等人在研究基于聚合物的有机电致发光器件的磁效应时发现,当采取 Rolfe 等人同样方法将聚合物中的氢元素换成氘之后,与氢元素聚合物电致发光器件相比,它的发光效率,电流等物理量在相同磁场下的响应均与之不同。其实,分析 Rolfe 等人的实验数据可知,在外加偏压增大时,不同器件的电流和发光效率磁场效应曲线开始出现分离,如图5所示。

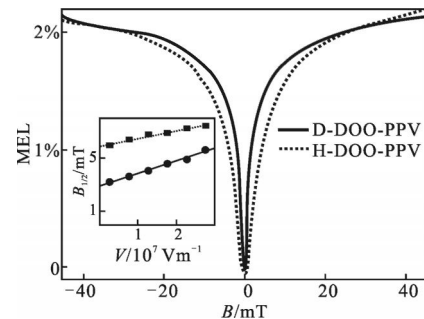


图5 基于不同氢的同位素的聚合物有机电致发光器件的有机磁电致发光效应曲线

Fig.5 Magneto-electroluminescence(MEL) response of the polymer light emitting diode(PLED) with different isotope of hydrogen

两人的实验结果证实超精细相互作用在某些情

况下确实是成立的,丰富了有机半导体领域内的电子,空穴自旋规律的研究,为以后的电子,空穴传输机制乃至三重态激子与单重态激子及载流子之间的相互反应提供一定的理论支持。

2012年,Andreas^[49]等人研究了磁场对有机磁电导效应及有机磁电致发光效应的作用原理是否一致,为此制备了三组器件作为对比。分别测量了各个器件的有机磁电阻及有机磁电致发光效应随磁场的变化曲线。发现,在加入阻挡层之后,有机磁电阻随磁场的增加而增加,而有机磁电致发光效应与未加阻挡层相比,基本未变。这就证明了之前认为有机磁电导效应与有机磁电致发光效应随磁场的变化规律一致的结论是错误的,应分别建立相应的理论模型进行研究。该实验进一步丰富了有机磁效应领域内的研究背景,为理论的进一步完善提供了重要的学术价值。实验图像如图6所示。

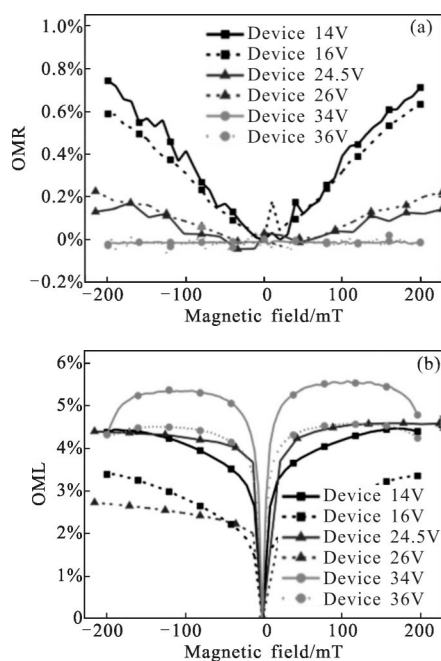


图6 不同器件的有机磁电阻及有机磁电致发光效应随磁场的变化

Fig.6 Organic magneto-resistance(OMAR) and magneto-electroluminescence(MEL) with magnetic field in different devices

2013年,Y. L. Lei^[50]等人研究了单层 Alq₃ 器件在不同偏压下的 MC 曲线。通过对曲线进行拟合发现,超精细作用场对单重态和三重态电子-空穴对的影响导致了洛伦兹线形的 MC 曲线。三重态激子与

电荷之间的反应引起 MC 曲线在高场部分遵循非洛伦兹曲线。从而将激子和电子-空穴对对 MC 的不同作用分离开,弄清了激子和电子-空穴对在 MC 产生过程中的作用。并且,对于正向和反向偏压,两者的 MC 高场特征宽度是不同的,表明在 Alq₃ 层中,电子和空穴对,激子的反应速率是不同的,应该分开进行研究。

4 磁电导效应的研究展望

自2003年发现磁电导效应及相关磁效应以来^[51],吸引了全世界本领域科学家的广泛关注,国内研究小组的研究成果也占有重要地位。但总体来说,关于磁效应产生机理的研究尚处于初始阶段,各大研究小组很多仅仅是从定性角度给出自己的模型及解释。鉴于发光及电子、空穴传输材料,电极材料的种类各异和器件结构的千变万化,不同实验小组往往得到不同的实验结论,有时这些结论甚至是相互矛盾的。尚没有一种模型能够解释所有的实验现象。由于有机功能层中载流子的自旋及输运过程,电子和空穴形成电子-空穴对的机理,及转化为激子的规律,激子的退激辐射及非辐射弛豫过程是有机电子学和有机自旋电子学要研究的重要课题,他们同时也与磁场密切相关。因此,磁场是研究这些机理的有效工具,利用这些丰富的实验结论将有助于丰富并建立完善的有机电子学及有机磁电子学的理论体系。未来各个研究小组势必会投入更多精力来进行有机半导体磁效应的研究,逐步完善有机电子学的内容,完全弄清器件内部载流子的传输及复合,退激发过程,这将使通过理论指导加之化学合成技术生产更高效,长寿命,高色纯度的有机发光材料,使有机电致发光器件真正的迈入商业应用阶段成为可能。

由于磁效应中电流的变化在某些器件当中非常明显,因此有机半导体器件不但可以用来发光,还可制成高效磁场感应器^[6]。通过给器件施加一恒定偏压,测量器件当中的电流变化,与储存在电脑中的电流磁场特征曲线比较,便可以得知磁场的大小。用这种方法测量的磁场不但效率高,而且成本低,应用前景十分广阔。

参考文献:

- [1] Tang C W, VanSlyke S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl Phys Lett*, 1987, 51(12): 913-914.

- [2] Niu Lianbin, Zhang Fujia. Enhanced performance by inserting ultrathin SiO₂ layer in organic light-emitting devices[J]. *Phys Stat Sol*, 2007, 204(3): 900–906.
- [3] Niu L, Guan Y, Kong C Y, et al. Highly efficient bipolar connecting layers for tandem organic light-emitting devices [J]. *Appl Phys B*, 2011, 105(4): 857–862.
- [4] Wu Qingyang, Xie Guohua, Zhang Zhensong, et al. Highly efficient all fluorescent white organic light-emitting devices made by sequential doping[J]. *Acta Phys Sin*, 2013, 62(19): 7204–7207. (in Chinese)
吴清洋, 谢国华, 张振松, 等. 基于连续性掺杂的高效全荧光白色有机电致发光器件的研究 [J]. *物理学报*, 2013, 62(19): 197204–197207.
- [5] Taeshik Earmme, Samson A Jenekhe. Improved electron injection and transport by use of baking soda as a low-cost, air-stable, n-dopant for solution-processed phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *Appl Phys Lett*, 102(23): 3305–3308.
- [6] Chen Ping. Control of the magnetic field effects in organic optoelectronic devices [D]. Chongqing: Southwest University, 2011. (in Chinese)
陈平. 有机光电子器件中的磁场效应调控 [D]. 重庆: 西南大学, 2011.
- [7] Kalinowski J, Cocchi M, Virgili D P, et al. Magnetic field effects on emission and current in Alq₃-based electroluminescent diodes [J]. *Chem Phys Lett*, 2003, 380(5–6): 710–715.
- [8] Mermer Ö, Veeraraghavan G, Francis T L, et al. Large magnetoresistance at room-temperature in small-molecular-weight organic semi-conductor sandwich devices [J]. *Solid State Commun*, 2005, 134(9): 631–636.
- [9] Kalinowski J, Cocchi M, Virgili D P, et al. Magnetic field effects on organic electrophosphorescence [J]. *Phys Rev B*, 2004, 70(20): 5303–5307.
- [10] Odaka H, Okimoto Y, Yamada T, et al. Control of magnetic-field effect on electroluminescence in Alq₃-based organic light emitting diodes [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(12): 3501–3503.
- [11] Shengh Y, Mermer Ö, Wohlgenannt M, et al. Hyperfine interaction and magnetoresistance in organic semiconductors [J]. *Phys Rev B*, 2006, 74(4): 5213–5219.
- [12] Prigodin V N, Bergeson J D, Lincoln D M, et al. Anomalous room temperature magnetoresistance in organic semiconductor [J]. *Synth Metal*, 2006, 156(9–10): 757–761.
- [13] Desai P, Shakya P, Kreouzis T, et al. Magnetoresistance and efficiency measurement of Alq₃-based OLEDs [J]. *Phys Rev B*, 2007, 75(9): 4423–4425.
- [14] Hu B, Wu Y. Tuning magnetoresistance between positive and negative values in organic semiconductors [J]. *Nat Mater*, 2007, 6: 985–990.
- [15] Nguyen T D, Sheng Y, Wohlgenannt M, et al. Magnetic field-effects in bipolar, almost hole-only and almost electron-only tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum devices [J]. *Phys Rev B*, 2008, 77(23): 5205–5209.
- [16] Zhang Y, Liu R, Xiong Z H, et al. Low temperature magnetic field effects in Alq₃-based organic light emitting diodes [J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 94(8): 3303–3307.
- [17] Lei Y L, Zhang Y, Liu R, et al. Driving current and temperature dependent magnetic-field modulated electroluminescence in Alq₃-based organic light emitting diode [J]. *Org Electron*, 2009, 10(5): 889–894.
- [18] Hu B, Yan L, Shao M. Magnetic field effect in organic semiconducting materials and devices [J]. *Adv Mater*, 2009, 21: 1500–1516.
- [19] Bloom F L, Wagemans W, Kemerink M, et al. Separating positive and negative magnetoresistance in organic semiconductor devices [J]. *Phys Rev Lett*, 2007, 99(25): 7201–7204.
- [20] Bloom F L, Wagemans W, Kemerink M, et al. Correspondence of the sign change in organic magnetoresistance with the onset of bipolar charge transport [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 93(26): 3302–3303.
- [21] Bergeson J D, Prigodin V N, Lincoln D M, et al. Inversion of magnetoresistance in organic semiconductor [J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 100(6): 7201–7204.
- [22] Xin L Y, Li C N, Li F, et al. Inversion of magnetic field effects on electrical current and electroluminescence in tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum based light-emitting diodes [J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 95(12): 3303–3306.
- [23] Liu R, Zhang Y, Lei Y L, et al. Magnetic field dependent triplet-triplet annihilation in Alq₃-based organic light emitting diodes at different temperatures [J]. *J Appl Phys*, 2009, 105: 093719.
- [24] Zhang Qiaoming. The magnetoconductance effect in organic optoelectronic devices [D]. Chongqing: Southwest University, 2011. (in Chinese)
张巧明. 有机光电器件的磁电导效应 [D]. 重庆: 西南大学, 2012.
- [25] Knapp Ernst Walter, Schulten K. Magnetic field effect on the hyperfine-induced electron spin motion in radicals undergoing diamagnetic-paramagnetic exchange [J]. *J Chem Phys*, 1979, 71(4): 1878–1880.
- [26] Tiba M V. Organo-metallic structures for spintronic applications [D]. Eindhoven: Eindhoven University of Technology, 2009.

- [27] Baldo M A, Forrest S R. Transient analysis of organic electrophosphorescence. II. Transient analysis of triplet energy transfer [J]. *Phys Rev B*, 2000, 62(16): 10967–10977.
- [28] Colle M, Gärditz C. Delayed fluorescence and phosphorescence of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq_3) and their temperature dependence [J]. *J Lumin*, 2004, 110(4): 200–206.
- [29] Desai P, Shakya P, Kreouzis T, et al. Magnetoresistance in organic-light emitting diode structures under illumination [J]. *Phys Rev B*, 2007, 76(23): 235202–235202–5.
- [30] 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]. *J Appl Phys*, 2007, 102(7): 073710–073710–5.
- [31] Desai P, Shakya P, Kreouzis T, et al. Magnetoresistance and efficiency measurement of Alq_3 -based OLEDs [J]. *Phys Rev B*, 2007, 75(9): 094423–094423–5.
- [32] Wu Y, Hu B. Metal electrode effects on spin-orbital coupling and magnetoresistance in organic semiconductor devices [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(20): 203510–203510–3.
- [33] Wu Y, Xu Z, Hu B, et al. Tuning magnetoresistance and magnetic-field-dependent electroluminescence through mixing a strong-spin-orbital-coupling molecular and a weak-spin-orbital-coupling polymer [J]. *Phys Rev B*, 2007, 75(3): 035214–035214–6.
- [34] Bobbert P A, Nguyen T D, Wohlgenannt M, et al. Bipolaron mechanism for organic Magnetoresistance [J]. *Phys Rev Lett*, 2007, 99(21): 216801–216801–3.
- [35] Nguyen T D, Sheng Y, Rybicki J, et al. Magnetic field-effects in bipolar, almost hole-only and almost electron-only tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum devices [J]. *Phys Rev B*, 2008, 77(23): 235209–235209–5.
- [36] Xiong Z H, Di Wu, Z V Vardeny, et al. Giant magnetoresistance in organic spin-valves [J]. *Nature*, 2004, 427: 821–824.
- [37] Wu D, Xiong Z H, Li X G, et al. Magnetic-field-dependent carrier injection at $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ / and organic semiconductor interfaces [J]. *Phys Rev Lett*, 2005, 95(1): 016802–016802–4.
- [38] Davis A H, Bussmann K. Large magnetic field effects in organic light emitting diodes based on tris (8-hydroxyquinoline aluminum) (Alq_3)/N, N'-Di(naphthalen-1-yl)-N, N diphenyl-benzidine (NPB) bilayers [J]. *J Vac Sci Technol*, 2004, 22(4): 1885–1891.
- [39] Mermer O, Veeraraghavan G, Francis T L, et al. Large magnetoresistance in nonmagnetic π -conjugated semiconductor thin film devices [J]. *Phys Rev B*, 2005, 72(20): 205202–205202–12.
- [40] Sheng Y, Nguyen T D, Veeraraghavan G, et al. Hyperfine interaction and magnetoresistance in organic semiconductors [J]. *Phys Rev B*, 2006, 74(9): 045213–045213–9.
- [41] Veeraraghavan G, Nguyen T D, Sheng Y, et al. Magnetic field effects on current, electroluminescence and photocurrent in organic light-emitting diodes [J]. *J Phys: Cond Matter*, 2007, 19(3): 036209–036222.
- [42] Peng Qiming, Sun Jixiang, Li Xianjie, et al. Investigation of the magnetic field effects on electron mobility in tri-(8-hydroxyquinoline)-aluminum based light-emitting devices [J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 99(3): 033509–033509–3.
- [43] Odaka H, Okimoto Y, Yamada T, et al. Control of magnetic-field effect on electroluminescence in Alq_3 -based organic light emitting diodes [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(12): 123501–123501–3.
- [44] Veeraraghavan G, Nguyen D T, Sheng Y. Magnetic field effects on current, electroluminescence and photocurrent in organic light-emitting diodes [J]. *J Phys: Condens Mater*, 2007, 19(3): 036209.
- [45] Rolfe N J, Heeney M, Wyatt P B. Elucidating the role of hyperfine interactions on organic magnetoresistance using deuterated aluminium tris (8-hydroxyquinoline) [J]. *Phys Rev B*, 2009, 80(24): 241201–241201–4.
- [46] Wittmer M, Zshokke-Granacher I. Exciton-charge carrier interactions in the electroluminescence of crystalline anthracene [J]. *J Chem Phys*, 1975, 63(10): 4187–4194.
- [47] Xin L Y, Li C N, Li F, et al. Inversion of magnetic field effects on electrical current and electroluminescence in tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum based light-emitting diodes [J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 95(12): 123306–123306–3.
- [48] Nguyen T D, Markosian G H, Wang F, et al. Isotope effect in spin response of π -conjugated polymer films and devices [J]. *Nature Mater*, 2010, 9: 345–352.
- [49] Buchschuster A, Schmidt Tobia D, Brütting W. Evidence for different origins of the magnetic field effect on current and electroluminescence in organic light-emitting diodes [J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 100(12): 123302–123302–3.
- [50] 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 [J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 102(11): 113301–113301–3.
- [51] Belaid R, Barhoumi T, Hachani L, et al. Magnetic field effect on recombination light in anthracene crystal [J]. *Synth Met*, 2002, 131(1–3): 23–30.
- [52] Wiebe Wagemans, Bert Koopmans. Spin transport and magnetoresistance in organic semiconductors [J]. *Phys Status Solidi B*, 2011, 248(5): 1029–1041.