

# 双量子阱结构 OLED 效率和电流的磁效应\*

姜文龙<sup>†</sup> 孟昭晖 丛 林 汪 津 王立忠 韩 强 孟凡超 高永慧

(吉林师范大学信息技术学院, 四平 136000)

(2009 年 10 月 16 日收到; 2010 年 1 月 7 日收到修改稿)

通过结构为 ITO/NPB(60 nm)/Alq<sub>3</sub>:1 wt% rubrene(20 nm)/Alq<sub>3</sub>(3 nm)/Alq<sub>3</sub>:1 wt% rubrene(20 nm)/Alq<sub>3</sub>(20 nm)/LiF/Al 的双量子阱的黄色有机电致发光器件, 研究了不同磁场强度下的发光效率和电流变化特性. 研究表明该器件的电流是随着磁场强度的增加而单调下降的, 显示了器件的电阻是随着磁场强度的增加而增加的. 同时也得到了该结构有机发光器件的发光效率的磁效应. 当外加磁场强度小于 20 mT 时, 器件的电流效率变化率是随着磁场强度的增加而增加的, 最大达到 9.13%. 当外加磁场强度大于 20 mT 时, 器件的电流效率变化率是随着磁场强度的增加而减少的.

**关键词:** 量子阱, 磁场, OLED, 磁效应

**PACC:** 7860F, 7138, 7215G, 7170

## 1. 引 言

自从 2004 年第一个有机自旋阀器件报道以来, 有机自旋半导体器件的研究引起了广泛的关注, 并取得了很大的进展<sup>[1]</sup>. 有机材料(通常由 C, H, N 组成)因具有较长的自旋弛豫时间和扩散距离可以实现较好的自旋调控而受到研究者的青睐<sup>[2]</sup>. 有机自旋电子学(organic spintronics)作为一门颇具潜力的新兴领域正吸引着越来越多的研究者, 它将有机半导体材料作为研究对象, 通过使用外加磁场的手段来研究有机半导体内部载流子的传输控制等方面问题<sup>[3-10]</sup>. 最近, 磁场作用下的有机电致发光器件(自旋 OLED 器件)更是受到了广泛的关注, 成为 OLED 领域的一个研究热点<sup>[11-22]</sup>. 2005 年以来, Mermer 等人在有机发光器件 ITO/PEDOT/Alq<sub>3</sub>/Ca 中, 分别研究了电流、发光的磁效应, 发现在不同温度(10 K 到室温)下, 器件的电流和发光都随磁场增加而单调递增, 在 10 mT 后就逐渐趋于饱和, 并且此饱和特性与器件的偏压没有关系. 相较于室温, 低温下的电流和发光变化率相对减弱, 但随磁场的变化趋势几乎不变<sup>[16, 17]</sup>. 2007 年, Desai 等人制备了基于 Alq<sub>3</sub> 的双层结构器件, 在 50 mT 时得到

了发光效率最大为 12% 的变化<sup>[18-20]</sup>. Xiong 研究小组对基于 Alq<sub>3</sub> 有机发光器件的磁效应进行了系统的研究, 认为磁场和温度对有机发光器件的光电性能的影响都是值得考虑的重要内容, 在 50 mT 磁场时得到发光最大约为 5% 的增加, 且随着温度的升高变化率逐渐减小<sup>[21, 22]</sup>. 近年来, 在有机发光器件的制备中, 有机多层量子阱结构(OMQWs)被引入, 提高了器件的发光效率<sup>[23]</sup>. 双量子阱结构器件表现出更高亮度和高于普通异质结器件的效率<sup>[24]</sup>, 且对于有机量子阱器件的磁效应研究也很少. 为此, 本文制备了量子阱结构的有机发光器件, 结构为 ITO/NPB(60 nm)/Alq<sub>3</sub>:1 wt% rubrene(20 nm)/Alq<sub>3</sub>(3 nm)/Alq<sub>3</sub>:1 wt% rubrene(20 nm)/Alq<sub>3</sub>(20 nm)/LiF/Al, 并研究了该器件的效率和电流的磁效应.

## 2. 实 验

实验所用的有机材料分子结构如图 1 所示. 采用的器件结构为 ITO/NPB(60 nm)/Alq<sub>3</sub>:1 wt% rubrene(20 nm)/Alq<sub>3</sub>(3 nm)/Alq<sub>3</sub>:1 wt% rubrene(20 nm)/Alq<sub>3</sub>(20 nm)/LiF/Al. 实验中将 ITO 玻璃衬底用清洁剂、丙酮、乙醇、去离子水反复擦洗、

\* 国家青年基金项目(批准号:10804036), 吉林省科技发展计划项目(批准号:20080528, 20082112), 吉林省教育厅科研计划项目(批准号:[2007]154, [2008]155), 四平科技局计划项目(批准号:四科合字第 2005007 号, 四科合字第 2006008 号)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: jiang\_wl@163.com

超声、干燥. 器件的制备在多源有机分子气相沉积系统中进行. 将所用材料分别放在不同的蒸发源(石英坩埚)中, 每个蒸发源的温度可以单独控制. 按设计的结构分别生长不同的有机功能层, 最后生长 LiF 和 Al 作为阴极, 在生长的过程中系统的真空度维持在  $5 \times 10^{-4}$  Pa 以上. 有机材料的蒸发速度大约为 0.1 nm/s. 在器件制备好后, 首先将器件置于常态环境下测得其亮度-电流-电压、光谱特性、色坐标等特性参数, 然后施加 0—80 mT 强度的磁场并依次测得每隔 10 mT 变化后器件的

亮度-电流-电压特性, 最后将外加磁场撤去再次测器件的特性参数. 有机膜的厚度由上海产的 FTM-V 型石英晶体膜厚监测仪监测. 器件的亮度-电流-电压特性由计算机控制的可编程的电流-电压源 Keithley Source 2400 和光谱扫描光度计 PR655 所构成的测试系统测量. 磁场由 U5-6 型电磁铁提供, 磁场强度是由上海亨通磁电科技有限公司产的 HT201 型数字高斯计测量的, 磁场方向垂直于电流方向, 如图 2. 所有的数据都是在室温下大气中测得.

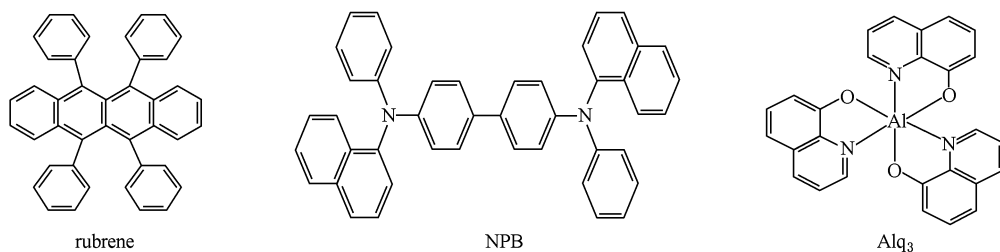


图 1 使用的有机材料的分子结构

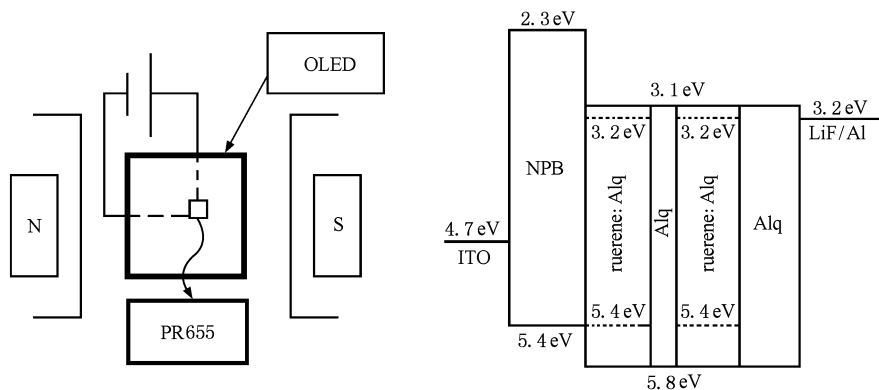


图 2 测试系统及器件能级结构图

### 3. 结果与分析

器件结构为 ITO/NPB (60 nm)/ Alq<sub>3</sub>: 1 wt% rubrene (20 nm)/ Alq<sub>3</sub> (3 nm)/ Alq<sub>3</sub>: 1 wt% rubrene (20 nm)/ Alq<sub>3</sub> (20 nm)/ LiF/Al. 为了证明磁场作用对器件性能的影响, 对器件施加 0—80 mT 磁场前后的性能进行了测试, 具体情况如表 1 所示. 由该表可以看出, 施加磁场前和撤去磁场后, 器件性能的变化很小.

图 3 是器件两端电压为 10 V 情况下不同磁场强度的电流曲线. 由该图可以看出, 器件的电流随

着外加磁场的增加而下降, 从 0 mT 的 1.37 mA 下降到 80 mT 的 0.56 mA.

图 4 是器件两端电压为 10 V 情况下电流效率的变化率随着磁场的变化曲线. 所谓的电流效率变化率为  $\Delta E/E = [E(T) - E(0)]/E(0) \times 100\%$ . 从图中可以看出, 磁场在 0—20 mT 的范围内变化时, 器件效率的变化率是随着磁场的增加而增加的, 在磁场达到 20 mT 时效率的变化率增加达到最大, 为 9.13%. 磁场在 20 mT 到 80 mT 的范围内, 器件效率的变化率是随着磁场的增加而减小的. 当磁场达到 60 mT 时器件效率的增加量呈现负值, 器件的效率随着磁场的增强而减小.

表 1 施加磁场前和撤去磁场后器件的电流及亮度情况

施加磁场前			撤去磁场后		
V/V	I/mA	L/cd·m <sup>-2</sup>	V/V	I/mA	L/cd·m <sup>-2</sup>
8	0.424	6.367	8	0.425	6.38
9	0.444	24.57	9	0.447	25.6
10	1.367	968.8	10	1.367	969.6
11	3.396	1234.3	11	3.401	1235.9
12	8.744	1654.8	12	8.748	1657.1

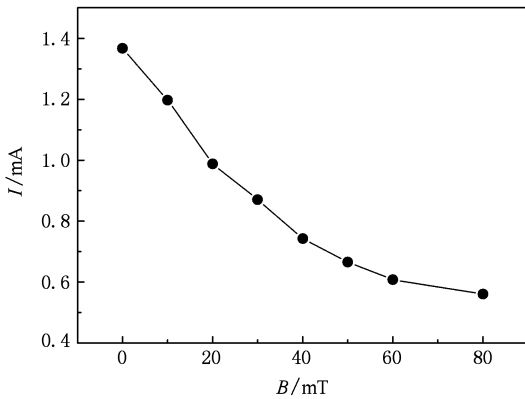
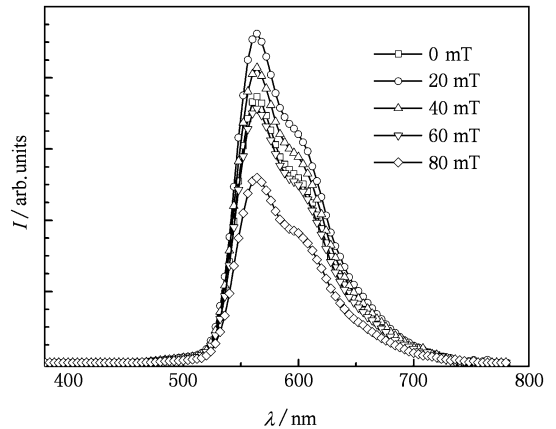
图 3 电压为 10 V 时器件的  $B-I$  曲线

图 5 电压为 10 V 时不同磁场强度下器件的发光光谱

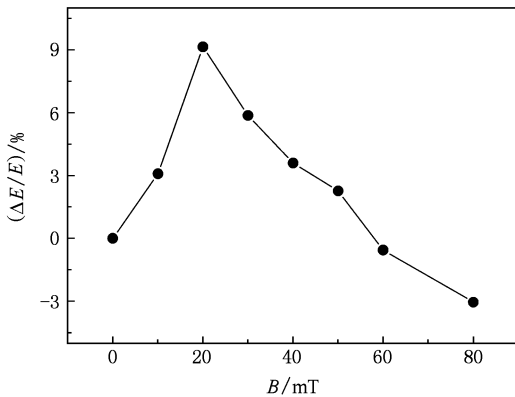
图 4 不同磁场电压为 10 V 时器件的  $\Delta E/E$  曲线

图 5 是在电压为 10 V 时不同磁场条件下器件的发光光谱. 由该图可以看出随着磁场强度的变化, 光谱的形貌并没有发生变化, 这就是说磁场并没有改变发光材料的属性和发光位置, 仍然是 rubrene 的发光. 同时还可以看出在磁场为 20 mT 时器件的发光强度最大.

器件的电流在 10 V 的固定电压下随磁场强度

的增加而下降的主要原因是由于量子阱结构的器件在较小的外加磁场的的作用下, 单重态极化子对向三重态极化子对的转化受到抑制, 从而使单重态极化子对的数量增多, 单重态的极化子对具有较强的离子特性, 从而在界面处单重态极化子对易分离成二次自由载流子, 二次自由载流子的数量随着磁场强度的增加而增加<sup>[25]</sup>. 二次自由载流子在电场的作用下, 向相反的电极方向移动, 在量子阱势垒的界面处进行积累, 从而使阱层中形成了与原场强方向相反的内建电场, 抑制了自由载流子的注入. 另外, 由于激子被限制在阱中, 存在激子与电极注入自由载流子的相互作用. 三重态激子的寿命 (约  $10^{-2}$  s) 远大于单线态激子的寿命 ( $10^{-8}$ — $10^{-9}$  s), 因此, 主要是三重态激子与自由载流子的相互作用<sup>[26]</sup>. 由图 3 可知, 该器件在电压 10 V 时的电流较大, 三重态激子和自由载流子的相互作用较强, 大量的自由载流子被束缚, 加之内建电场的抑制作用, 从而使器件中的电流逐渐下降.

在  $\text{AlQ}_3$  和 rubrene 的掺杂体系中, 通常认为

rubrene 的发光过程是载流子直接俘获与 Förster 能量转移并存的<sup>[27]</sup>. 该掺杂体系中, 当磁场强度在 0—20 mT 范围内变化时, 三重态极化子对在磁场的作用下发生了塞曼分裂, 解除了三重简并, 此时超精细耦合作用减弱, 单重态的极化子对向三重态的极化子对的转移受到了抑制, 使得由单重态的极化子对复合而成的单重态激子的数量增加<sup>[17]</sup>, 另外, 当外磁场作用下, 阱中三重态激子的湮没 (TTA) 可以产生数量更多的单重态激子, 致使  $\Delta E/E$  随磁场强度的增加而增加.

由于三重态极化子对的能量  $T$  高于单重态极化子对的能量  $S$ <sup>[28]</sup>, 当磁场强度继续增加时 (大于 20 mT), 三重态极化子对的塞曼分裂使  $T$  态更靠近单重态极化子对的  $S$  态<sup>[29]</sup>, 导致由  $S$  向  $T$  隙间窜越的速率  $K_{\text{ISCP}}$  增大, 使增加的单重态激子达到饱和. 另外, 在该掺杂体系中, rubrene 的 HOMO 和 LUMO 能级分别为 5.4 eV 和 3.2 eV, 位于 Alq<sub>3</sub> 的 HOMO 能级 (5.8 eV) 和 LUMO 能级 (3.0 eV) 之间, 器件的发光主要来自 Rubrene 分子的直接载流子俘获发光. 载流子俘获发光在高磁场的作用下三重态激子的湮没起主要作用<sup>[29]</sup>, 随着外磁场的增加, 激子受到的磁作用主要由外磁场决定, 此时 TTA 产生的单重态激子减少, 最终导致了  $\Delta E/E$  的下降.

## 4. 结 论

通过结构为 ITO/NPB (60 nm)/ Alq<sub>3</sub>: 1 wt% rubrene (20 nm)/ Alq<sub>3</sub> (3 nm)/ Alq<sub>3</sub>: 1 wt% rubrene (20 nm)/ Alq<sub>3</sub> (20 nm)/ LiF/Al 的双量子阱的黄色发光器件, 研究了不同磁场强度下的发光效率和电流变化特性. 研究结果表明该器件的电流是随着磁场强度的增加而单调下降的, 显示了器件的电阻是随着磁场强度的增加而增加的, 这对于研究有机磁敏电阻器件奠定了非常好的基础. 同时也得到了该结构的有机发光器件的发光效率的磁效应. 当外加磁场强度小于 20 mT 时, 器件的电流效率变化率  $\Delta E/E$  是随着磁场强度的增加而增加的, 最大达到 9.13%. 当外加磁场强度大于 20 mT 时, 器件的电流效率变化率  $\Delta E/E$  是随着磁场强度的增加而减小的. 发光效率的磁效应是三重态极化子的塞曼分裂和三重态激子湮没共同作用的结果. 当外磁场较小时, 三重态极化子的塞曼分裂起主要作用, 激子受到的磁作用主要由外磁场决定, TTA 产生的单重态激子数量减少. 而器件电流变化的磁效应是二次自由载流子导致形成相反的内建电场和三重态激子-自由电荷, 抑制了自由载流子的注入.

- [1] Xiong Z H, Wu D, Vardeny Z V, Shi J 2004 *Nature* **427** 821
- [2] Nguyen T D, Rybicki J, Sheng Y, Wohlgenannt M 2008 *Phys. Rev. B* **77** 235209
- [3] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A, Daughton J M, von Molnár S, Roukes M L, Chtchelkanova A Y, Treger D M 2001 *Science* **294** 1488
- [4] Hu B, Wu Y 2007 *Nat. Mater.* **6** 985
- [5] Xu W, Szulczewski G J, LeClair P, Navarrete I, Schad R, Miao G, Guo H, Gupta A 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 072506
- [6] Naber W J M, Faez S, van der Wiel W G 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** R205
- [7] Wang L X, Liu D S, Zhang D C, Xie S J, Han S H, Mei L M 2005 *Chin. Phys.* **14** 0186
- [8] Liu X J, Gao K, Li Y, Wei J H, Xie S J 2007 *Chin. Phys.* **16** 2091
- [9] Lei Y L, Liu R, Zhang Y, Tan X W, Xiong Z H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1269 (in Chinese) [雷衍连、刘荣、张勇、谭兴文、熊祖洪 2009 物理学报 **58** 1269]
- [10] Li F, Xin L Y, Ma Y G, Shen J C, Liu S Y 2008 *Chin. Sci. Bull.* **53** 2865 (in Chinese) [李峰、辛林远、马於光、沈家骢、刘式埔 2008 科学通报 **53** 2865]
- [11] Wu Y, Hu B, Howe J, Li A P, Shen J 2007 *Phys. Rev. B* **75** 035213
- [12] Kalinowski J, Cocchi M, Virgili D, Fattori V, Di Marco P 2004 *Phys. Rev. B* **70** 205303
- [13] Wilkinson J, Davis A H, Bussmann K, Long J P 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 111109
- [14] Kalinowski J, Cocchi M, Virgili D, Marco P D, Fattori V 2003 *Chem. Phys. Lett.* **380** 710
- [15] Odaka H, Okimoto Y, Yamada T, Okamoto H, Kawasaki M, Tokura Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 123501
- [16] Mermer Ö, Veeraraghavan G, Francis T L, Wohlgenannt M 2005 *Solid. State. Commun.* **134** 631
- [17] Francis T L, Mermer Ö, Veeraraghavan G, Wohlgenannt M 2004 *New J. Phys.* **185** 1
- [18] Desai P, Shakya P, Kreouzis T, Gillin W P, Morley N A, Gibbs M R J 2007 *Phys. Rev. B* **75** 094423
- [19] Desai P, Shakya P, Kreouzis T, Gillin W P 2007 *J. Appl. Lett.* **102** 073710
- [20] Shakya P, Desai P, Somerton M, Gannaway G, Kreouzis T, Gillin W P 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 3715

- [21] Wang Z, He Z H, Tang X W, Tao M L, Li G Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2979 (in Chinese) [王 振、何正红、谭兴文、陶敏龙、李国庆、熊祖洪 2007 物理学报 **56** 2979]
- [22] Liu R, Zhang Y, Lei Y L, Chen P, Xiong Z H 2009 *J. Appl. Lett.* **105** 093719
- [23] Huang J S, Yang K X, Xie Z Y, Chen B J, Jiang H J, Liu S Y 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 3348
- [24] Huang J S, Yang K X, Liu S Y 2000 *Appl. Phys Lett.* **77** 1750
- [25] Liu R, Lei Y L, Zhang Y, Wang Z, Xiong Z H 2009 *Sci. China Ser. G* **39** 662 (in Chinese) [刘 荣、雷衍连、张 勇、王振、熊祖洪 2009 中国科学 G 辑 **39** 662]
- [26] Em V, Merrifield R E 1968 *Phys. Rev. Lett.* **22** 593
- [27] Li L, Yu J S, Li W Z, Lin H, Li Q, Jiang Y D 2007 *Materials Review.* **21** 121 (in Chinese) [李 璐、于军胜、黎威志、林慧、李 青、蒋亚东 2007 材料导报 **21** 121]
- [28] Hu B, Yan L, Shao M 2009 *Adv. Mater.* **21** 1500
- [29] Chen P, Lei Y L, Song Q L, Zhang Y, Liu R, Zhang Q M, Xiong Z H 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 213304

## The role of magnetic fields on the efficiency of OLED of double quantum well structures\*

Jiang Wen-Long<sup>†</sup> Meng Zhao-Hui Cong Lin Wang Jin Wang Li-Zhong  
Han Qiang Meng Fan-Chao Gao Yong-Hui

(College of Information and Technology, Jilin Normal University, Siping 136000, China)

(Received 16 October 2009; revised manuscript received 7 January 2010)

### Abstract

The organic light emitting diodes with the structure of ITO/NPB(60 nm)/Alq<sub>3</sub>:Rubrene(1wt% ,20 nm)/Alq<sub>3</sub>(3 nm)/Alq<sub>3</sub>:Rubrene(1wt% ,20 nm)/Alq<sub>3</sub>(20 nm)/LiF/Al, which have multiple quantum well structures (MQW), were fabricated and the magnetic field effects on the efficiency and current of the OLEDs were measured. The experiment showed that the current decreased monotonically, i. e. the resistance of the device increased under the magnetic field. At the same time, the magnetic field effect on efficiency was achieved. The changing ratio of efficiency increased 9.13% maximally when the magnetic field was below 20 mT. The changing ratio of efficiency decreased with the magnetic field increasing when the magnetic field was higher than 20 mT.

**Keywords:** quantum well, magnetic field, OLED, magnetic field effects

**PACC:** 7860F, 7138, 7215G, 7170

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10804036), the Jilin in Provincial Research Foundation for Basic Research, China (Grant Nos. 20080528 and 20082212), the Research Foundation of Education Bureau of Jilin Province, China (Grant Nos. [2007]154, [2008]155), the Siping Bureau of Science and Technology, China (Grant Nos. 2005007 and 2006008).

<sup>†</sup> E-mail: jiang\_wl@163.com