

室温下磁场对基于 Alq_3 的有机电致发光器件的影响^{*}

姜文龙[†] 丛 林 孟昭晖 汪 津 韩 强 孟凡超 王立忠 丁桂英 张 刚

(吉林师范大学信息技术学院, 四平 136000)

(2009 年 7 月 15 日收到; 2009 年 9 月 21 日收到修改稿)

制备了 ITO/NPB/LiF/ Alq_3 /LiF/Al 的器件, 测量了该组器件效率和亮度的磁效应. 结果表明, 在 50 mT 磁场中, 当 LiF 缓冲层厚度为 0.8 nm 时, 器件的效率最大增加了 12.4%, 磁致亮度最大变化率 17%. 同时, 制备的磷光器件 ITO/NPB/LiF/CBP:6 wt% Ir(ppy)₃/BCP/ Alq_3 /LiF/Al, 在 50mT 磁场作用下, 当 LiF 缓冲层的厚度为 0.8 nm 时, 器件的效率最大增加 12.1%. 在 Alq_3 的荧光器件中, 由于发光材料在磁场的作用下产生了塞曼效应, 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, 从而使单重态激子的数量增加, 发光增强; 与荧光器件类似, 在 Ir(ppy)₃ 的磷光器件中, 效率增加的原因是由于荧光主体材料 CBP 在磁场的作用下单重态激子数量增加, 而间接的导致了磷光材料系间窜越现象的加剧所引起的.

关键词: 有机发光, 磁场, 效率, 磁致亮度

PACC: 7865T, 7135, 7170C, 7430G

1. 引 言

有机电致发光器件 (OLEDs) 因其在平板显示和照明等领域的应用前景而受到广泛关注^[1-9]. 有机电致发光是指从器件负电极注入的电子与从正电极注入的空穴在发光区形成激子辐射复合发光的结果. 8-羟基喹啉铝 (Alq_3) 是目前应用最为广泛的电子传输材料和发光材料之一^[10]. 磁场作为一个研究有机材料光学和电学性质的方法已有很长的历史. 20 世纪 70 年代, Groff 和 Merrifield 等人就提出磁场可以改变单重态和三重态的系间窜越进而影响有机材料的发光效率^[11,12]. 最近, 磁场作用下的有机电致发光 (MEL) 更是得到了广泛的关注, 成为 OLEDs 领域的一个研究热点^[11-21]. 2004 年, Kalinowski 等人制备了基于磷光铱配合物 (Ir(ppy)₃) 和铂配合物 (PtOEP) 的发光器件, 发现在外加磁场达到 500mT 时器件的外量子效率 ($\Delta\Phi_{\text{EL}}/\Phi_{\text{EL}}(0)$) 分别增加了 6% 和 2%, 并且呈现出饱和趋势^[13]; 2006 年, Odaka 等人报道了磁场对有机二极管 ITO/ α -NPD/LiF(0, 0.2, 0.5 nm)/ Alq_3 /LiF/Al

发光 (EL) 的影响, 发现室温下施加 40 kA/m (50 mT) 的磁场, 该器件 EL 有 3% 至 8% 的增加且在该场下就达到饱和^[14]; 2007 年, Desai 等人制备了基于 Alq_3 的双层结构器件, 在 50mT 时得到了发光效率最大为 12% 的变化^[15,16]; Xiong 等人研究了在 ITO/ α -NPD/ Alq_3 /LiF/Al 中电致发光的磁效应, 并研究温度对 MEL 的影响^[19,20]. 本文制备了 ITO/NPB/LiF(0.3, 0.8, 2, 2.5 nm)/ Alq_3 /LiF/Al 的器件, 发现在室温 50 mT 的磁场中器件的电流效率最大增加了 12.4%, 器件的磁致亮度最大变化约为 17%. 同时, 制备的磷光器件 ITO/NPB/LiF(0.8 nm)/CBP:6 wt% Ir(ppy)₃/BCP/ Alq_3 /LiF/Al, 在 50 mT 磁场作用下, 器件的电流效率最大增加了 12.1%.

2. 实 验

实验所用的有机材料如图 1(a) 所示. 器件结构分别为 ITO/NPB(80 nm)/LiF(0.3, 0.8, 2, 2.5 nm)/ Alq_3 (80 nm)/LiF/Al; ITO/NPB(50 nm)/LiF(0.8 nm)/CBP: Ir(ppy)₃(30 nm, 6%)/BCP(10 nm)/ Alq_3 (40 nm)/LiF/Al, 第一层 LiF 作为缓冲

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

[†] E-mail: jiang_wl@163.com

层. 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、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, 在生长过程中系统的真空度维持在 5×10^{-4} Pa 以上, 蒸发速度约为 0.1 nm/s , 器件有效发光面积约为 6 mm^2 . 在器件制备完成后, 首先将器件置于常态环境下测得其亮度-电流-电压特性及电致发光光谱, 然后施加 50

mT 强度的磁场测量器件的亮度-电流-电压特性及电致发光光谱, 最后将外加磁场调至 0 mT 再次测量上述参数.

器件的亮度-电流-电压特性及电致发光光谱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的. 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. 磁场由 U5-6 型电磁铁提供, 磁场强度由霍尔探头测量, 磁场方向垂直于电流方向. 所有的数据都是在室温下大气中测得.

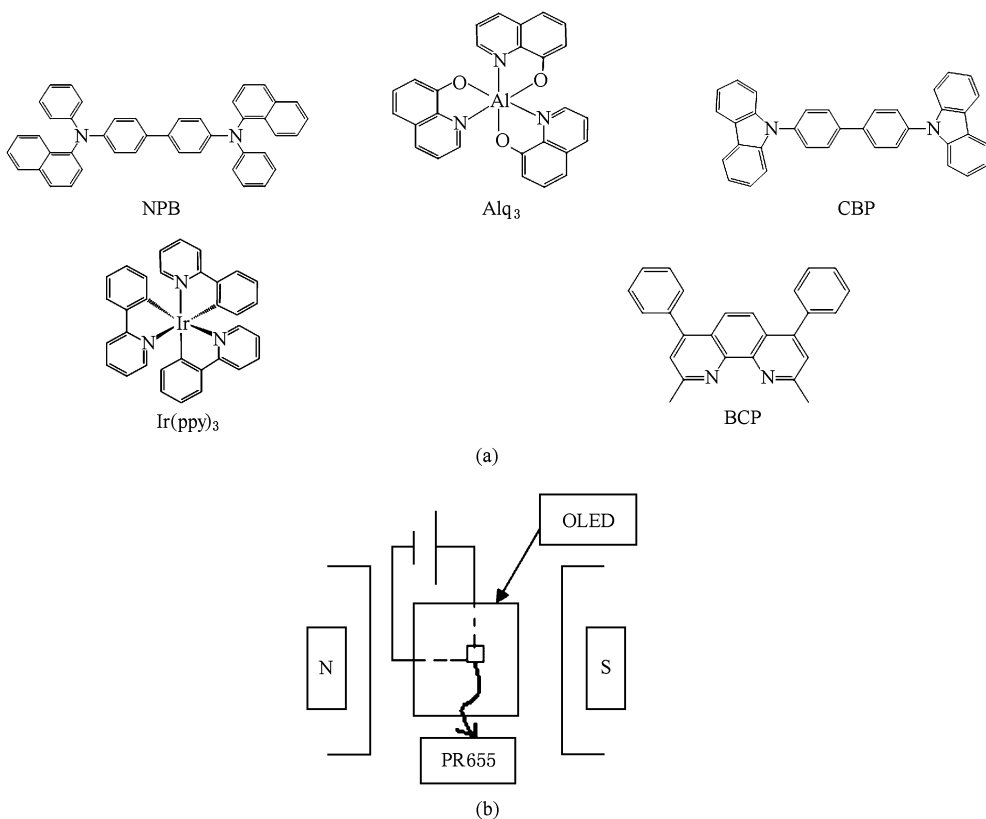


图1 (a) 器件所用材料的分子结构;(b)测试系统

3. 结果与分析

为了讨论有机层 NPB 和 Alq₃ 中间的 LiF 缓冲层厚度对磁场中器件性能的影响, 制备了四个 LiF 不同厚度的器件, 分别为 0.3 nm, 0.8 nm, 2 nm, 2.5 nm, 其序号依次为 A, B, C, D. 在没有磁场作用的情况下, 器件的电流密度和电压之间的关系曲线及亮度电压特性曲线分别如图 2 和图 3 所示. 由图可以看出, 当 LiF 缓冲层的厚度是 2 nm 时, 在相同电压下器件电流密度最大, 对应器件的亮度也最高.

LiF 是一种特殊的绝缘材料. 在其厚度适宜时, 能够使有机层能级变弯有利于载流子的注入和传输^[22,23], 但是当其厚度过大时, 不利于载流子在有机层间的跳跃, 对载流子的传输也起到相应的阻挡作用. 当缓冲层厚度等于 2.0 nm 时, 器件有较好的载流子传输特性, 对应的器件的亮度也较高. 当其厚度进一步增加时, 对载流子的阻挡作用占了主要方面, 在同样的电压下, 器件的电流密度较小, 当然对应的器件的亮度也不高. LiF 的厚度是 0.8 nm 的器件 B 的特性仅次于器件 C.

为了说明磁场作用前后, 器件性能的改变, 在

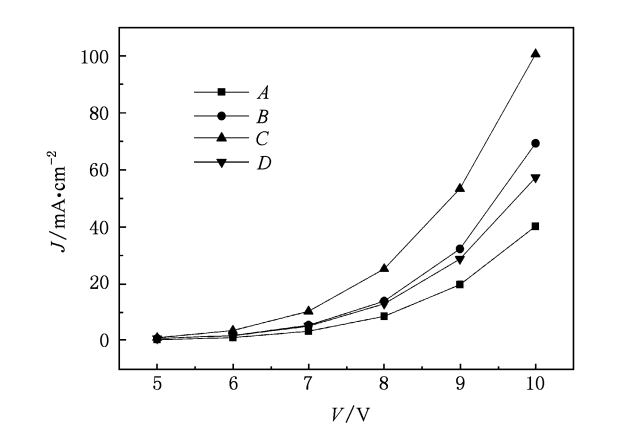


图2 器件的电压-电流密度曲线

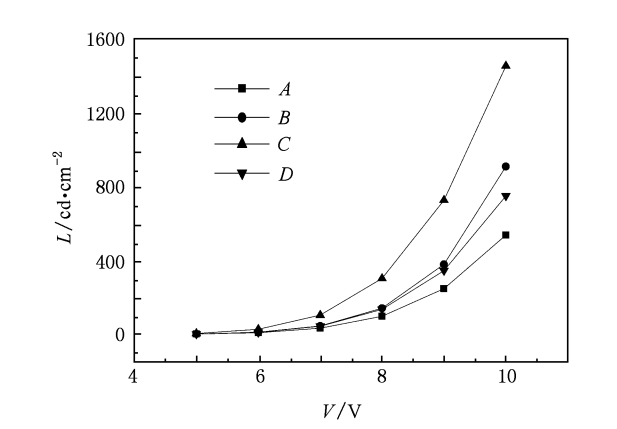


图3 器件的电压-亮度曲线

施加磁场前和撤掉磁场之后对器件 B 分别进行了零磁场的测试. 结果表明, 施加磁场前后器件的性能并未有大的改变, 如表 1 所示.

表 1 施加磁场前后器件的光电性能

加磁场前的测试结果			撤去磁场后的测试结果		
V/V	I/mA	L/cd·m ⁻²	V/V	I/mA	L/cd·m ⁻²
5	0.059	2.148	5	0.058	2.180
6	0.134	11.67	6	0.136	11.86
7	0.384	45.39	7	0.383	45.98
8	0.977	141.7	8	0.973	142.1
9	0.226	379.3	9	0.226	380.7
10	0.486	909.3	10	0.484	912.1

图 4 是在 50 mT 磁场作用下电流效率的变化率随电压的变化关系曲线. 所谓的电流效率变化率为 $\Delta E/E = ((E(50\text{ mT}) - E(0\text{ mT}))/E(0\text{ mT})) \times 100\%$. 从该图可以看出: 磁场作用下效率的变化率是正值, 表明磁场作用下, 这组器件的发光效率都

有所增加. 而且, LiF 缓冲层厚度为 0.8 nm 时的器件 B 在不同的电压下其效率增加最大, 在电压为 5 V 时增幅最大为 12.4%; 其他三个器件在不同的电压下效率的变化率均较低. 对于任一个器件的效率变化率随电压的增加都是下降的, 但器件 A 的效率改变率随电压的增加而改变的较少.

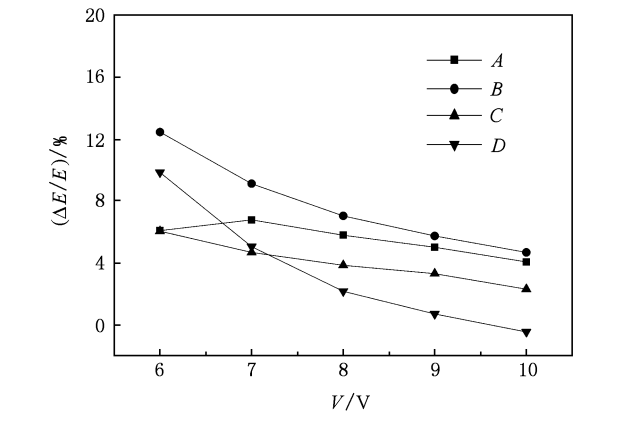


图4 50mT 磁场作用下效率的变化率与电压的关系

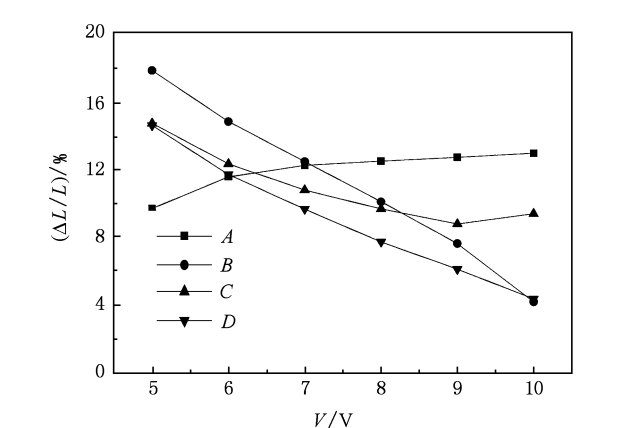


图5 50 mT 磁场作用下亮度的变化率与电压的关系

图 5 是器件磁致亮度的变化率随电压的变化关系曲线. 所谓的亮度变化率为: $\Delta L/L = ((L(50\text{ mT}) - L(0\text{ mT}))/L(0\text{ mT})) \times 100\%$. 从该图可以看出: LiF 缓冲层厚度为 0.8 nm 时的器件 B, 在电压为 5 V 时, 其亮度的增加最大为 17%; 而 LiF 缓冲层厚度为 0.3 nm 时的器件 A 的亮度变化率几乎不随电压的改变而改变, 其他几个器件的亮度变化率随电压的增大而减小.

图 6 为有无磁场时的电致发光光谱图. 从图中可以看出, 磁场并未改变发光峰的位置, 说明磁场并未改变材料的能级结构. 另外, 施加磁场使器件

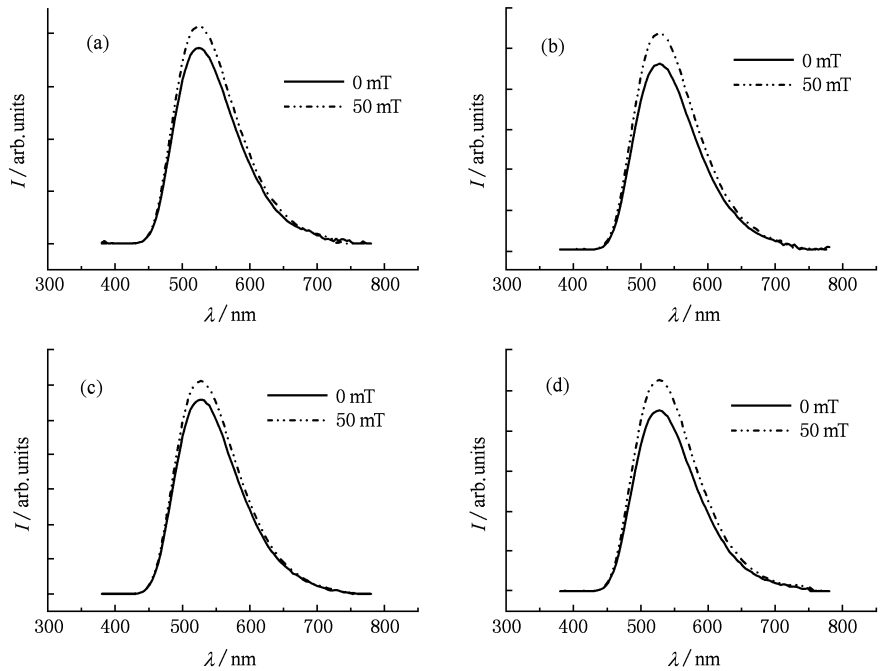


图 6 有无磁场时器件 A,B,C,D 的电致发光光谱,外加电压为 6 V

的发光强度出现了一定的增强,随着磁场的消失发光增强的现象也随之消失,表明了磁场使复合发光的单重态激子的比率获得了增加.

复合发光的单重态激子的比率的增加,是由于发光层 Alq₃ 在磁场作用下,三重态极化子对产生了塞曼分裂,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,从而使由单重态极化子对复合而成的单重态激子的数量增加,得到了增强的电致发光^[20]. 另外,由于 LiF 厚度的原因,限制了电子由 Alq₃ 迁往 NPB 层,也使发光层中的激子数增加,发光增强. 电压增加时,电子获得一定的能量将越过 LiF 的限制而进入 NPB 层,使部分激子解离,造成单重态激子的增加率下降,从而使亮度和效率的增加率随电压的增加而下降.

器件 A 的亮度变化率几乎不随电压的改变而改变;效率改变率随电压的增加而改变的较少. 这一现象的产生是由于 LiF 的统计厚度较薄引起的. 由于 LiF 的厚度较薄,其拉弯有机层能级的作用不足,使载流子的注入和传输均较差,在发光层中形成激子的总量较 LiF 的厚度是 0.8 nm 或 2.0 nm 时激子的总量要少,而且这些激子不像 LiF 较厚时受电压影响明显. 这种情况下亮度和效率的增加是由于磁场作用下发光材料的塞曼效应引起的^[24]. 所以这个

器件的亮度和效率的增加率几乎是不随电压而变化的.

为了同 Alq₃ 的荧光器件进行对比,研究了基于铱配合物(Ir(ppy)₃)的磷光器件 E 的磁效应. 器件结构为: ITO/NPB/LiF (0.8nm)/CBP: 6wt% Ir(ppy)₃/BCP/Alq₃/LiF/Al. 在无磁场作用下,器件的电流密度-电压和亮度-电压特性曲线如图 7 所示. 将器件 E 置于 50 mT 磁场中进行测试,发现:器件的电流效率最大增加了 12.1%,且随电压升高变化率逐渐下降,如图 8 所示.

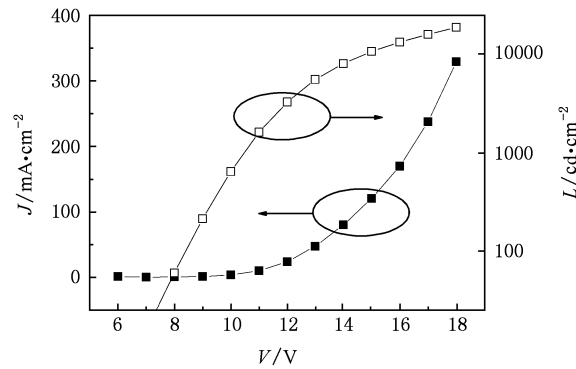


图 7 磷光器件的电流密度-电压和亮度-电压特性曲线

由于荧光主体材料 CBP 分子的自旋轨道耦合作用(SOC)较弱,磁场作用使 CBP 单重态激子的数量增加,通过 Förster 能量转移将主体材料 CBP 单重

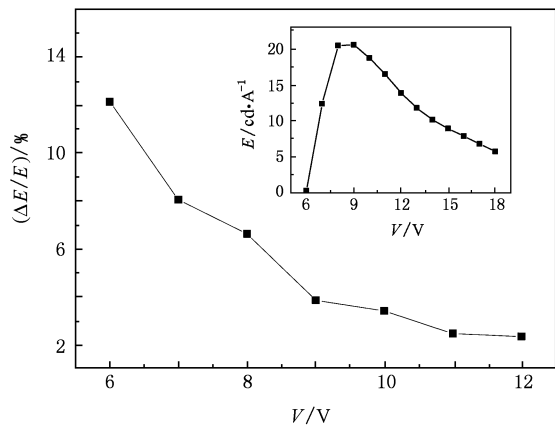


图8 50 mT 磁场下效率的变化率与电压的关系,插图是无磁场时该器件的效率与电压关系曲线

态激子的能量传递给客体材料 Ir(ppy)₃ 分子,在重原子的自旋轨道耦合作用下,Ir(ppy)₃ 单重态激子通过系间窜越转换为 Ir(ppy)₃ 三重态激子,导致增强的磷光发射^[25]. 另外,当外加电压大于 9 V 时,无磁场作用的器件 E 随电压的升高电流效率逐渐下降(如图 8 插图),主要是由于 T-T 湮没导致的结果. 磁场作用下虽然三重态激子数量进一步增加,但是也加剧了 T-T 湮没现象,因此随电压升高效率变化率逐渐下降.

上述结果表明,无论是荧光材料 Alq₃ 还是磷光材料 Ir(ppy)₃,其发光效率在磁场的作用下都获得了提高,其最大增加率分别为 12.4% 和 12.1%. 虽然两种材料参与发光的激子类型是不同的,而且发光效率增加的原因也不同,但是发光效率增加的幅度却十分相近. 这个结果和外加磁场的强度是密切相关的.

4. 结 论

结构为 ITO/NPB/LiF(0.3,0.8,2,2.5 nm)/Alq₃/LiF/Al 的有机电致发光器件,在 50 mT 磁场作用下,NPB 和 Alq₃ 中间的 LiF 薄层厚度是 0.8 nm 时,器件的电流效率最大增加了 12.4%,亮度最大增加率为 17%. 同时,制备的磷光器件 ITO/NPB/LiF(0.8 nm)/CBP:Ir(ppy)₃/BCP/Alq₃/LiF/Al,在 50 mT 磁场作用下,器件的电流效率最大增加了 12.1%. 前者效率的增加是由于发光材料在磁场作用下产生塞曼效应和 LiF 薄层对电子、空穴注入和传输限制共同作用的结果,后者效率的增加是由于 CBP 在磁场作用下单重态激子数量增加,间接导致了磷光材料系间窜越现象的加剧所造成的.

[1] Li C, Peng J B, Zeng W J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1992 (in Chinese) [李 春、彭俊彪、曾文进 2009 物理学报 **58** 1992]

[2] Hu Y, Rao H B 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1627

[3] Duan Y, He F, Chen P, Zhao Y, Liu S Y, Ma Y G 2008 *Opt. Quant. Electron* **40** 573

[4] Li Q, Yu J S, Li L, Jiang Y D, Suo F, Zhan X W 2008 *Acta Phys. Chim. Sin.* **24** 133 (in Chinese) [李 青、于军胜、李璐、蒋亚东、锁 钊、占肖卫 2008 物理化学学报 **24** 133]

[5] Hua Y L, Wang Y, Wu X M, Yin S G, Zhang L J 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3097

[6] Xie Y Q, Guo J H, Peng J B, Cao Y, Wang Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3424 (in Chinese) [谢玉卿、郭建华、彭俊彪、曹 镛、王 悦 2005 物理学报 **54** 3424]

[7] Yeh S J, Chen H Y, Wu M F, Chan L H, Chiang C L, Yeh H C, Chen C T, Lee J H 2006 *Org. Electron.* **7** 137

[8] Sun Y R, Giebink N C, Kanno H, Ma B W, Thompson M E, Forrest S R 2006 *Nature* **440** 908

[9] Qian L, Teng F, Xu Z, Quan S Y, Liu D A, Wang Y M, Wang Y S, Xu X R 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 929 (in Chinese) [钱磊、滕 枫、徐 征、权善玉、刘德昂、王元敏、王永生、徐叙璐 2006 物理学报 **55** 929]

[10] Tang C W, Vanslyke S A 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913

[11] Groff R P, Merrifield R E, Suna A, Avakian P 1972 *Phys. Rev. Lett.* **29** 429

[12] Groff R P, Suna A, Avakian P, Merrifield R E 1974 *Phys. Rev. B* **9** 2655

[13] Kalinowski J, Cocchi M, Virgili D, Fattori V, Di Marco P 2004 *Phys. Rev. B* **70** 5303

[14] Odaka H, Okimoto Y, Yamada T, Okamoto H, Kawasaki M, Tokura Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 3501

[15] Desai P, Shakya P, Kreouzis T, Gillin W P, Morley N A, Gibbs M R J 2007 *Phys. Rev. B* **75** 4423

[16] Desai P, Shakya P, Kreouzis T, Gillin W P 2007 *J. Appl. Lett.* **102** 3710

[17] Shakya P, Desai P, Somerton M, Gannaway G, Kreouzis T, Gillin W P 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 3715

[18] Veeraraghavan G, Nguyen T D, Sheng Y, Mermer O, Wohlgenannt M J. 2007 *Phys. Condes. Matter.* **19** 6209

[19] Wang Z, He Z H, Tang X W, Tao M L, Li G Q, Xiong Z H 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]

- [20] 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]
- [21] Wang G D, Cong L, Meng Z H, Meng F C, Zhang G, Gao Y H, Hua J, Wang J, Jiang W L 2008 *J. Liq. Cryst. Disp. Sin.* **23** 716 (in Chinese) [王广德、丛 林、孟昭晖、孟凡超、张 刚、高永慧、华 杰、汪 津、姜文龙 2008 液晶与显示 **23** 716]
- [22] Ihm K W, Kang T H, Kim K J, Hwang C C, Park Y J, Lee K B, Kim B S, Jeon C H, Park C Y, Kim K B, Tak Y H. 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 2949
- [23] Han K, Yi Y, Song W J, Cho S W, Jeon P E, Lee H, Whang C N, Jeong K 2008 *Org. Electron.* **9** 30
- [24] Kalinowski J, Cocchi M, Virgili D, Di Marco P, Fattor V 2003 *Chem. Phys. Lett.* **380** 710
- [25] Wu Y, Hu B, Howe J 2007 *Phys. Rev. B* **75** 5214

The role of magnetic fields on organic light-emitting devices based on aluminum tris(8-hydroxyquinoline) (Alq_3) at room temperature*

Jiang Wen-Long[†] Cong Lin Meng Zhao-Hui Wang Jin Han Qiang Meng Fan-Chao
Wang Li-Zhong Ding Gui-Ying Zhang Gang

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

(Received 15 July 2009; revised manuscript received 21 September 2009)

Abstract

We report the magnetic-field effect (MFE) in Alq_3 based organic light-emitting device (OLED) with the structure of ITO/NPB/LiF/ Alq_3 /LiF/Al. When an external magnetic field of 50 mT and insertion of LiF thickness of 0.8 nm is applied, the current efficiency and the brightness of the device increase to 12.4% and 17%, respectively. The origin of the improvements could be attributed to the Zeeman effect, which reduces the hyperfine interactions of electrons and holes, inhibiting energy transfer from the singlet polaron pairs to triplet polaron pairs and increasing the population of singlets. Similar MFE was observed in phosphorescent organic light-emitting diodes (PhOLEDs). The current efficiency of ITO/NPB/LiF(0.8 nm)/CBP:6 wt% Ir(ppy)₃/BCP/ Alq_3 /LiF/Al increases to 12.1% at 50 mT. Magnetic-field-induced increase of singlet excitons in the CBP matrix reflects increase of triplet excitons in the dispersed Ir(ppy)₃ molecules in the CBP + Ir(ppy)₃ blend.

Keywords: organic electroluminescence, magnetic field, efficiency, magnetoluminance

PACC: 7865T, 7135, 7170C, 7430G

* Project supported by the National Natural Science Youth Foundation of China (Grant No. 10804036), the Jilin Provincial Research Foundation for Basic Research, China (Grant Nos. 20080528 and 20082112), the Research Foundation of Education Bureau of Jilin Province, China (Grant No. [2007]154), the Siping Bureau of Science and Technology, China (Grant Nos. 2005007 and 2006008).

[†] E-mail: jiang_wl@163.com