

# 磁场对基于 Co 铁磁薄膜的有机发光器件 效率和电流的影响\*

汪 津<sup>†</sup> 姜文龙 华 杰 王广德 韩 强 常 喜 张 刚

(吉林师范大学信息技术学院, 四平 136000)

(2010 年 2 月 8 日收到; 2010 年 3 月 8 日收到修改稿)

制备结构为 ITO/Co/NPB/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al 的有机发光器件, 测量了室温下磁场对器件发光效率和电流的影响. 发现磁场强度小于 80 mT 时, 器件发光效率随磁场强度的增加而增大, 最大为 18.8%, 随磁场强度的继续增加发光效率的增强趋于饱和. 效率的增加是 Co 的自旋极化的注入和磁场效应共同作用的结果, 其中自旋极化注入起主要作用. 在磁场强度小于 60 mT 时电流随磁场增强而增加, 最大为 6.9%, 随磁场强度的进一步增加电流的增加有所减弱. 产生这种现象的原因可归结为磁场相关的单线态极化子对的解离和三线态激子与自由载流子相互作用导致的结果.

**关键词:** 有机电致发光, 自旋极化, 磁场效应

**PACC:** 7860F, 7225, 7430G

## 1. 引 言

2002 年, Dediu 等首次报道了在室温下观察到有机半导体(OSCs)材料中的自旋极化注入的现象<sup>[1]</sup>, 对有机自旋阀器件<sup>[2-6]</sup>、有机电致发光器件(OLEDs)<sup>[7-13]</sup>等有机光电子器件自旋极化注入和传输的物理机理和性质的研究引起了人们的广泛关注.

在 OLEDs 中, 由于超精细相互作用和自旋轨道耦合, 在激发过程中可形成单线态激子和三线态激子. 根据自旋统计规则, 单线态激子和三线态激子的比例为 1:3. 在荧光器件中, 仅有单线态激子的辐射衰减对器件的发光有贡献, 三线态激子不能直接跃迁到基态辐射发光. 一般情况下, 荧光器件的最大内量子效率只能达到 25%. 人们从理论上预言了通过自旋极化作用可以改变单线态和三线态的比例, 从而提高荧光器件的发光效率<sup>[9-11]</sup>. 许多研究组通过实验研究了磁场对含有铁磁材料的 OLEDs 器件的影响. Davis 和 Bussmann 分别采用铁磁材料

钴(Co)或贵金属金(Au)替代 ITO 作阳极, 铁磁材料钆(Gd)或顺磁材料钇(Y)替代 LiF/Al 作阴极, 制备了一系列 Alq<sub>3</sub> 发光器件, 研究了磁场对器件发光的影响<sup>[7]</sup>, 低温下(100K)器件发光强度随磁场的增强而增大, 饱和之后随磁场的继续增强逐渐衰减, 其中器件 Co/NPB/Alq<sub>3</sub>/Gd 的发光强度衰减可达 20%. Ding 等人研究了磁场对器件 STO/LSMO/TPD/Alq<sub>3</sub>/Al 的光电性能影响<sup>[12]</sup>. 磁场强度为 150 mT 时, 当磁场方向垂直于器件表面时, 发光强度增加 4.9%, 电流增加 0.7%; 当磁场方向平行于器件表面时, 发光强度增加 10.5%, 电流增加 2.6%. Hu 等人制备了结构为 ITO/MEHPPV/Co/Al 的聚合物发光的 OLED<sup>[11]</sup>, 器件在反向偏压作用下, 外磁场由 0 Oe 增加到 450 Oe(45 mT), 器件的发光效率不断增大, 最大达到 18%. 他们还分别掺杂 CoPt 磁性纳米线<sup>[14]</sup>和 CoPt 纳米粒子<sup>[15]</sup>到高分子聚合物发光材料中, 也发现了磁场作用增加了荧光器件的效率, 并认为效率的增加主要来自铁磁材料的自旋极化作用.

目前, 虽然实验中观察到了磁场作用下有机发

\* 国家自然科学基金(批准号:10804036), 吉林省基础研究计划基金(批准号:20082112, 20080528), 吉林省教育厅科技项目(批准号:2008155), 四川科技局计划(批准号:四科合字第 2009027)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: wangjinyq@163.com

光器件中铁磁材料自旋极化注入的现象,但是对自旋极化注入和传输的内部物理机理和性质目前还没有统一认识,仍需进一步探讨. 本文采用磁控溅射方法在 ITO 表面生长了约 3 nm 厚的铁磁材料 Co 薄层,制备了结构为 ITO/Co/NPB/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al 的荧光器件. 发现磁场强度小于 80 mT 时,器件发光效率随磁场强度的增加而增大,最大为 18.8%,随磁场强度的继续增加效率的增强趋于饱和. 在磁场强度小于 60 mT 时电流随磁场增强而增加,最大为 6.9%,随磁场强度的进一步增加电流的增加有所减弱.

## 2. 实 验

制备了含有铁磁材料 Co 薄层的器件和不含 Co 的对比器件,结构分别为 ITO/Co(3 nm)/NPB(50 nm)/Alq<sub>3</sub>(60 nm)/LiF(0.6 nm)/Al(器件 A) 和 ITO/NPB(50 nm)/Alq<sub>3</sub>(60 nm)/LiF(0.6 nm)/Al(器件 B). 器件 A 结构如图 1 所示.

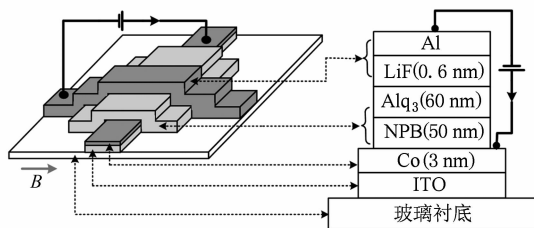


图 1 器件 A 的结构

ITO 玻璃衬底用丙酮、乙醇、去离子水反复超声清洗. Co 超薄层是利用 ATC 1800-F 型多靶磁控溅射系统,采用直流和射频溅射制备,靶材 Co 的纯度为 99.95%. 溅射系统的本底真空优于  $1.6 \times 10^{-4}$  Pa,溅射时 Ar 气的工作气压为 0.6 Pa,薄膜厚度由溅射时间控制. 将已制备好 Co 薄层的衬底和 ITO 衬底分别移至多源有机分子气相沉积系统中进行镀膜,真空度维持在  $5 \times 10^{-4}$  Pa 以上. 首先,将有机功能层 NPB, Alq<sub>3</sub> 依次蒸镀于的样品衬底上(发光面积为  $2 \times 2 \text{ mm}^2$ ),蒸发速率控制在 0.1—0.2 nm/s. 然后蒸镀缓冲层 LiF,蒸发速率约为 0.01 nm/s. 最后在  $5 \times 10^{-3}$  Pa 的真空度下覆盖阴极 Al. 蒸镀过程中采用 FTM-V 型石英晶体膜厚监测仪对有机功能层的厚度进行在线监测. 测试所需的磁场由 U5-6 型电磁铁提供,器件置于电磁铁磁极之间,磁场强度由霍尔探头通过高斯计直接测量. 器件的偏压由

Keithley 2400 电源提供,通过由计算机控制的 Keithley 2400 和光谱扫描光度计 PR655 所构成的测试系统对器件的亮度-电流-电压特性进行测试. 磁场方向平行于器件的发光表面(垂直于器件电流方向). 所有的测量均在室温条件下大气环境中进行.

## 3. 结果与讨论

在进行光电测试之前,对器件进行了老化稳定实验. 使器件在恒压条件下工作,当器件的电流和亮度稳定之后,再施加磁场进行光电性能测试,施加磁场前后器件的电流和亮度情况如表 1 所示. 可以看出,施加磁场前和撤去磁场后,器件性能的基本稳定.

表 1 施加磁场前和撤去磁场后器件的电流及亮度情况

V/V	施加磁场前		撤去磁场后	
	I/mA	L/cd · m <sup>-2</sup>	I/mA	L/cd · m <sup>-2</sup>
5	0.01715	2.176	0.01733	2.210
6	0.06730	9.156	0.06705	9.066
7	0.2174	31.13	0.2185	31.29
8	0.6256	89.90	0.6273	90.46
9	1.5614	220.3	1.5593	219.3
10	3.3627	449.4	3.3586	447.8
11	6.3954	777.0	6.407	779.2
12	10.9045	1227	10.9207	1229

图 2 为零磁场和 50 mT 磁场下,器件 A, B 的电流密度-效率-电压特性曲线,插图为器件 A, B 在电压为 8 V 时的电致发光光谱. 从光谱图可以看出, A, B 两个器件的发光峰均位于 528 nm 处,发光来自于 Alq<sub>3</sub> 激子的辐射,表明 Co 的插入并没有改变器件发光区的位置,仍位于 NPB/Alq<sub>3</sub> 的界面处. 但在相同电压下,器件 A 的电流低于器件 B 的电流(图 2(a)所示),这是由于 Co 与有机层之间形成了绝缘的复合物或势垒增大,导致界面电阻增大,空穴注入能力减弱<sup>[8]</sup>. 同时从图 2(b)中可以看到,器件 A 的效率也低于器件 B. 效率较低可能是由于 Co 薄层的插入减弱了阳极一侧光输出的透过率. 在 50 mT 磁场作用下,器件 A, B 的电流和效率均得到了增强.

图 3 为 50 mT 磁场作用下器件 A, B 的电流变化率  $\Delta I/I$  和效率变化率  $\Delta \eta/\eta$  随电压的变化曲线. 其中电流变化率定义为  $\Delta I/I = (I(B) -$

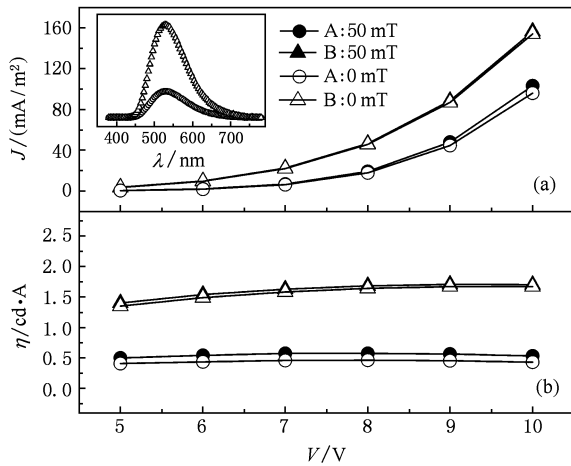


图2 器件 A,B 的电流密度-效率-电压特性曲线;插图为器件 A,B 驱动电压为 8V 时的电致光谱

$I(0)/I(0) \times 100\%$ , 效率变化率定义为  $\Delta\eta/\eta = (\eta(B) - \eta(0))/\eta(0) \times 100\%$ , 其中  $B$  为磁场强度. 可以看出, 随电压增加, 器件 A,B 的  $\Delta I/I$  和  $\Delta\eta/\eta$  变化趋势相似, 随电压增加  $\Delta I/I$  和  $\Delta\eta/\eta$  均略有减小, 说明相同磁场作用下, 电压对器件 A 和 B 的电流、效率的影响机理是一致的. 但与器件 B 相比, 器件 A 的电流和效率的增加幅度较大, 表明磁场对器件 A 和 B 的电流、效率影响机理存在差异.

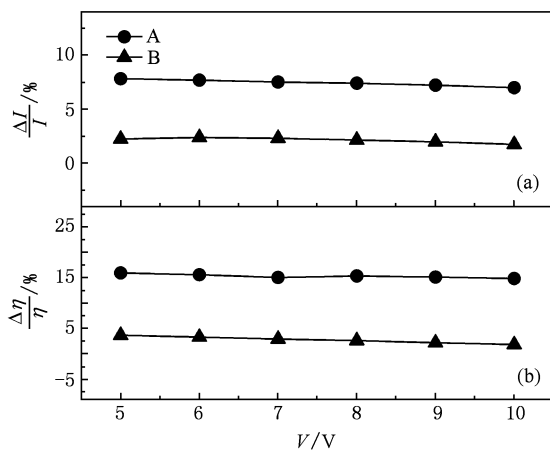


图3 器件 A,B 的电流变化率-效率变化率-电压关系曲线

图4和图5分别为器件 A,B 的效率变化率  $\Delta\eta/\eta$  和电流变化率  $\Delta I/I$  随磁场强度的变化曲线, 由图4可以看出,  $\Delta\eta/\eta$  随磁场的增强而增加. 在磁场强度为 80 mT 附近达到最大值 18.8%. 随着磁场的进一步增强,  $\Delta\eta/\eta$  趋于饱和. 在磁场强度小于 60 mT 时,  $\Delta I/I$  随磁场增强而增加, 最大为 6.9%, 随磁场的进一步增强  $\Delta I/I$  有所减小. 如图5所示, 器件

B 的  $\Delta\eta/\eta$  呈现出与器件 A 相似的变化趋势, 在磁场强度为 80 mT 时,  $\Delta\eta/\eta$  达到最大值 3.4%, 之后随磁场强度增加趋于饱和.  $\Delta I/I$  随磁场的增强而增大, 磁场强度为 50 mT 时趋于饱和, 最大增幅为 1.3%.

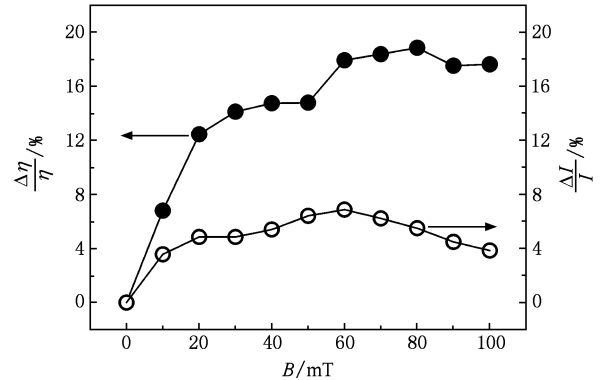


图4 器件 A 的效率变化率-电流变化率-磁场强度关系曲线(驱动电压为 12 V)

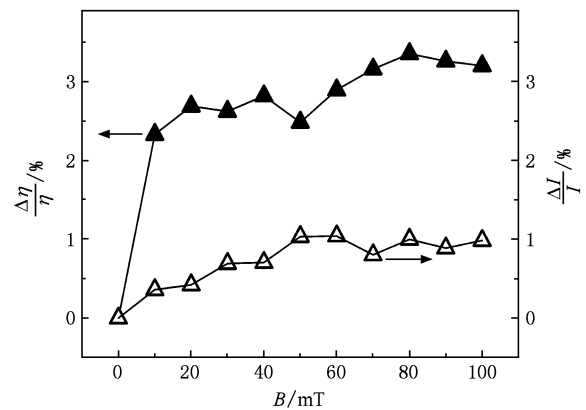


图5 器件 B 的效率变化率-电流变化率-磁场强度关系曲线(驱动电压为 8 V)

在  $\text{Alq}_3$  发光的器件中, 磁场不改变单线态激子辐射发光的比例<sup>[16]</sup>, 因此, 器件 A 中发光效率的增加是由于单线态激子比例增加导致的. 对于不含铁磁材料的 OLEDs, 磁场可以通过改变单线态极化分子的比例进而改变单线态激子的比例, 影响器件的发光强度和电流, 称之为磁场效应 (MFEs)<sup>[17-20]</sup>. 而对于含铁磁材料的 OLEDs, 考虑到铁磁材料的自旋极化注入作用, 能够改变单线态激子比例的机制有两种, 即自旋极化注入和磁场效应. 为了分析器件 A 中  $\Delta\eta/\eta$  随磁场变化这一现象的原因, 我们制备了不含铁磁材料的对比器件 B, 研究其磁场效应, 器件 B 的  $\Delta\eta/\eta$  随磁场强度增加呈现出的先增大, 之后

趋于饱和的现象,其原因为:由于有机材料中的超精细相互作用(HFC)作用较弱<sup>[18]</sup>,较小的外磁场能够引起三线态极化子对的塞曼分裂,减弱单线态极化子对和三线态极化子对的超精细相互作用,抑制单线态极化子对向三线态极化子对的转化,从而使单线态激子的比例增大,发光增强,效率提高.当外磁场强度继续增加到其作用超过精细相互作用时,这种抑制作用将达到饱和,发光效率也呈饱和趋势<sup>[17]</sup>.

器件 A 的  $\Delta\eta/\eta$  与在相同条件下制备的器件 B 相比更为显著,如磁场强度为 50 mT 时,器件 A 和器件 B 的  $\Delta\eta/\eta$  分别为 14.8% 和 2.5%. 因此,器件 A 效率增加的原因除磁场效应外,应该主要来自于 Co 薄层的作用. Co 是一种很好的自旋极化材料,自旋极化率为 34%<sup>[21]</sup>,在器件阳极一侧生长的 Co 对空穴有自旋极化作用. 另外,由于有机半导体材料中自旋轨道耦合作用和超晶格相互作用较弱,使自旋扩散长度可以很长<sup>[5, 22]</sup>. 自旋极化注入可以改变有机材料中的单线态和三线态激子的比例. 在器件 A 中,阳极一侧自旋极化注入的空穴和阴极非自旋极化注入的电子在电场的作用下相向移动,在 NPB/Alq<sub>3</sub> 的界面处首先形成三种极化子对态,其比例为  $^1(\text{pp})_{m=0}: ^3(\text{pp})_{m=0}: ^3(\text{pp})_{m=-1} = 1: 1: 2$ ,由于这三种态的比例不平衡,经过超精细作用重新分配极化子对的比例,三种极化子对态的比例均占 1/3. 由于库仑力的作用使极化子对进一步形成激子,单线态激子占总激子数的比例为 1/3. 而对于不含铁磁材料的非自旋极化注入器件,空穴和电子形成四种极化子对态  $^1(\text{pp})_{m=0}$ ,  $^3(\text{pp})_{m=0}$ ,  $^3(\text{pp})_{m=1}$  和  $^3(\text{pp})_{m=-1}$ ,所占比例均为 1/4,进而单线态激子占总激子数的比例为 1/4<sup>[11, 14]</sup>. 因此,Co 自旋极化注入作用可以有效的增加单线态激子的形成比例,提高荧光器件的效率. 通过对比器件 A 和器件 B 的  $\Delta\eta/\eta$  随磁场强度增加的变化情况,表明器件 A 效率的增加是由于 Co 的自旋极化注入起主要作用.

从图 4 和图 5 可以看出,器件 A, B 的电流变化率均受外磁场的影响,Mermer 将电流随磁场变化的现象称为有机磁阻效应(OMR)<sup>[23]</sup>. 研究表明 OMR 的产生与激发态密切相关<sup>[19, 24, 25]</sup>,包括与磁场相关的两个方面,即单线态极化子对的解离和三线态激子与自由载流子的相互作用<sup>[20]</sup>. 单线态极化子对具有较强的离子特性,相对于三线态极化子对更易解离<sup>[26, 27]</sup>,使器件的电流增大. 三线态激子能够与自

由载流子相互作用,产生束缚自由载流子的激子电荷结合态,Em 和 Merrifield 证明了磁场可以抑制激子电荷结合态分解为基态和自由载流子<sup>[28]</sup>,使器件的电流减小. OMR 是两个共同起作用的结果. 从图 4 和图 5 中可以看出,器件 A, B 总体上均表现出较强的负磁阻效应,表明单线态极化子对的解离起主要作用. 器件 A 电流增幅较大,最大增幅为 6.9%,而器件 B 的最大增幅仅为 1.3%,表明与器件 B 相对比,器件 A 中单线态极化子对解离的数量较多,这是由于 Co 的自旋极化作用产生了较多的单线态极化子对,增加了参与解离的单线态极化子对的数量,导致电流增幅较大. 当磁场强度超过 60 mT 时,器件 A 的电流增幅有所减弱,这是由于随磁场强度增加,不断增大的单线态极化子对( $^1(\text{pp})$ )与  $^3(\text{pp})_{m=1}$  和  $^3(\text{pp})_{m=-1}$  能级间隔抑制了它们之间的转化,单线态极化子对的数量不再随磁场增加<sup>[27]</sup>,从而使三线态激子的数量相对增加,三线态激子与自由载流子的相互作用增强,导致负磁阻效应减弱.

图 3 中随电压增加,器件 A, B 电流和效率的增幅均有所减小. 主要是由于在磁场不变的情况下,随电压的增加,从电极注入的自由载流子的数量增加,有更多的自由载流子与三线态激子相互作用产生激子电荷结合态,导致电流变化率减小,同时也减弱了三线态激子到单线态激子的转化,因而器件的效率变化率也随电压的增加而降低.

#### 4. 结 论

制备了结构为 ITO/Co/NPB/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al 的有机发光器件,在磁场的作用下发光效率增加达 18.8%,电流增加达 6.9%. 效率的增加是 Co 的自旋极化注入和磁场效应共同作用导致单线态激子的比例增加,其中自旋极化注入起主要作用. 在磁场强度小于 60 mT 时电流随磁场增强而增加,最大为 6.9%,随磁场强度的进一步增加电流的增加有所减弱. 产生这种现象的原因可归结为磁场相关的单线态极化子对的解离和三线态激子与自由载流子相互作用导致的结果. 与不含铁磁材料的 Alq<sub>3</sub> 器件相对比,含铁磁材料的器件表现出了较强的负磁阻效应,主要是由于磁场作用下该器件产生了更多的单线态极化子对所引起的,这也间接反映了 Co 的自旋极化作用.

- [1] Dediu V, Murgia M, Maticotta F C, Taliani C, Barbanera S 2002 *Solid State Commun.* **122** 181
- [2] Xiong Z H, Wu D, Vardeny Z V, Shi J 2004 *Nature* **427** 821
- [3] Ren J F, Fu J Y, Liu D S, Xie S J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3814 (in Chinese) [任俊峰、付吉永、刘德胜、解士杰 2004 物理学报 **53** 3814]
- [4] Ren J F, Zhang Y B, Xie S J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4785 (in Chinese) [任俊峰、张玉滨、解士杰 2007 物理学报 **56** 4785]
- [5] Dediu V A, Hueso L E, Bergenti I, Taliani C 2009 *Nat. Mater.* **8** 707
- [6] Li D M, Liu X J, Li Y, Li H H, Hu G C, Gao K, Liu D S, Xie S J 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3067
- [7] Davis A H, Bussmann K 2004 *J. Vac. Sci. Technol. A* **22** 1885
- [8] Davis A H, Bussmann K 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 7358
- [9] Arisi E, Bergenti I, Dediu V, Loi M A, Muccini M, Murgia M, Ruani G, Taliani C, Zamboni R 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 7682
- [10] Bergenti I, Dediu V, Arisi E, Mertelj T, Murgia M, Riminucci A, Ruani G, Solzi M, Taliani C 2004 *Org. Electron.* **5** 309
- [11] Wu Y, Hu B, Howe J, Li A P, Shen J 2007 *Phys. Rev. B* **75** 075413
- [12] Ding B F, Zhan Y Q, Sun Z Y, Ding X M, Hou X Y, Wu Y Z, Bergenti I, Dediu V 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 3307
- [13] Wang L X, Liu D S, Zhang D C, Xie S J, Han S H, Mei L M 2005 *Chin. Phys.* **14** 186
- [14] Hu B, Wu Y, Zhang Z T, Dai S, Shen J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 2114
- [15] Sun C J, Wu Y, Xu Z H, Hu B, Bai J M, Wang J P, Shen J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 5413
- [16] Wang Z, He Z H, Tan 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]
- [17] Kalinowski J, Cocchi M, Virgili D, Di Marco P, Fattori V 2003 *Chem. Phys. Lett.* **380** 710
- [18] Hu B, Yan L A, Shao M 2009 *Adv. Mater.* **21** 1500
- [19] Veeraraghavan G, Nguyen T D, Sheng Y, Mermer O, Wohlgenannt M 2007 *J. Phys. -Condes. Matter* **19** 6209
- [20] Hu B, Wu Y 2007 *Nat. Mater.* **6** 985
- [21] Tedrow P M, Meservey R 1973 *Phys. Rev.* **7** 318
- [22] Barnas J, Fuss A, Camley R E, Grünberg P, Zinn W 1990 *Phys. Rev. B* **42** 8110
- [23] Mermer O, Veeraraghavan G, Francis T L, Sheng Y, Nguyen D T, Wohlgenannt M, Kohler A, Al-Suti M K, Khan M S 2005 *Phys. Rev. B* **72** 205202
- [24] Prigodin V N, Bergeson J D, Lincoln D M, Epstein A J 2006 *Synth. Met.* **156** 757
- [25] Xin L, Li C, Li F, Liu S, Hu B 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 123306
- [26] Kalinowski J, Szymkowski J, Stampor W 2003 *Chem. Phys. Lett.* **378** 380
- [27] 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]
- [28] Ern V, Merrifield R E 1968 *Phys. Rev. Lett.* **21** 609

## Influence of magnetic field on efficiency and current in Co-based organic light emitting diode\*

Wang Jin<sup>†</sup> Jiang Wen-Long Hua Jie Wang Guang-De Han Qiang Chang Xi Zhang Gang

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

(Received 8 February 2010; revised manuscript received 8 March 2010)

### Abstract

Efficiency and current measurements of ferromagnetic Co thin layer based organic light emitting diode, which has a structure of ITO/Co/NPB/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al, are performed as a function of magnetic field at room temperature. The efficiency first increases by up to 18.8% as magnetic field increased to about 80 mT, and then appears to be almost saturated. The changes result from the spin-polarized injection of Co and the magnetic field effects (MFEs), both of which increase the fraction of singlets among the total excitons, and the former is primary. The changing rate of current through the device is found to increase by up to 6.9% at about 60 mT, and then decrease slowly with magnetic field increasing. These observations are explained in terms of the MFEs of polaron pairs dissociation and magnetic-field dependence of triplet-charge reaction in excited states.

**Keywords:** organic electroluminescence, spin-polarized injection, magnetic field

**PACC:** 7860F, 7225, 7430G

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10804036), the Jilin Provincial Research Foundation for Basic Research, China (Grant Nos. 20082112, 20080528), the Department of Education of Jilin Provincial Research Foundation, China (Grant No. 2008155), the Siping Bureau of science and Technology, China (Grant No. 2009027).

<sup>†</sup> E-mail: wangjinyq@163.com