

# 磁场作用下的有机电致发光<sup>\*</sup>

汪 津 华 杰 丁桂英 常 喜 张 刚 姜文龙<sup>†</sup>

(吉林师范大学信息技术学院, 四平 136000)

(2009 年 4 月 26 日收到 2009 年 6 月 8 日收到修改稿)

分别制备了荧光器件 ITO/NPB/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al 和磷光器件 ITO/NPB/CBP: Ir(ppy)<sub>3</sub>/BCP/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al, 测试了 50 mT 磁场作用下器件的  $I-V$  和  $L-V$  特性. 与零磁场相比荧光器件和磷光器件的效率分别增加了 4.4% 和 7%. 从有机电致发光的机制出发对该现象进行了解释, 认为外加磁场可以使三重态激子发生塞曼分裂, 进而在荧光器件中引起了三重态激子 T<sub>1</sub> 到单重态激子 S<sub>1</sub> 的转化. 磷光器件中增大了主体向客体的三重态能量传递速率. 磁场作用下器件的电流也同时变大, 对此认为是器件中的三重态激子与自由载流子的相互作用减弱, 引起自由载流子的散射概率变小, 迁移率变大的结果.

关键词: 有机电致发光, 磁场, 塞曼效应, 效率

PACC: 7855K, 7430G, 7170C, 7860F

## 1. 引 言

有机电致发光器件因其功耗低、主动发光、视角宽等优点, 在信息显示和照明领域有极其广阔的应用前景, 引起了科技界和产业界的浓厚兴趣<sup>[1-7]</sup>. 有机电致发光器件的效率是制约其发展的关键因素之一, 在电致发光过程中单重态激子和三重态激子数目比率又是影响器件效率的内在因素. 20 世纪 70 年代, Groff 等<sup>[8,9]</sup>发现磁场能够改变单重态和三重态间的系间窜越从而影响有机器件的效率. 近年来, 磁场作用下有机电致发光 (MEL) 更是受到了人们的广泛关注, 成为有机电致发光器件 (OLEDs) 领域的一个研究热点<sup>[10-21]</sup>. Kalinowski 等<sup>[17]</sup>对 Alq<sub>3</sub> 器件 MEL 研究发现, 当外磁场增至 500 mT 时, 器件的量子效率能提高 3%. Odaka 等<sup>[18]</sup>研究了磁场对器件 ITO/ $\alpha$ -NPD/LiF(0—2 nm)/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al 的发光性能的影响. 室温下外磁场的作用使得器件的发光效率都有增加, 且在 40 kA/m(50 mT) 下达到饱和, 其中 LiF 厚度为 1.5 nm 的器件效率增量最大, 为 8%. Xiong 等<sup>[19]</sup>在低温 150 K 下对器件 ITO/ $\alpha$ -NPD/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al 进行了研究, 发现器件的 MEL 随外磁场单调

增加, 在 40 kA/m(50 mT) 时达到最大值; 磁场继续增大时, 小偏压下器件的 MEL 基本不变, 而高偏压下 MEL 则明显衰减. 目前, 有机电致发光器件的 MEL 的研究对象多数是荧光器件 (Alq<sub>3</sub> 为发光层), 而对磷光器件人们却很少关注. 本文制备了荧光器件 ITO/NPB(50 nm)/Alq<sub>3</sub>(60 nm)/LiF(0.6 nm)/Al(150 nm), 磷光器件 ITO/NPB(50 nm)/CBP: 5% Ir(ppy)<sub>3</sub>(30 nm)/BCP(10 nm)/Alq<sub>3</sub>(20 nm)/LiF(0.6 nm)/Al(150 nm), 分别测试了 50 mT 磁场作用下器件的  $I-V$  和  $L-V$  特性, 发现两种器件的发光效率均有提高. 与零磁场相比, 荧光器件的效率提高了 4.4%, 磷光器件的效率提高了 7%.

## 2. 实 验

所用材料的分子结构及器件结构如图 1 和图 2 所示. 实验中将 ITO 玻璃基底用丙酮、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. 在  $5 \times 10^{-4}$  Pa 真空度下, 有机功能层依次蒸镀于 40  $\Omega/\text{sq}$  (发光面积为 2 mm  $\times$  2 mm) 的 ITO 玻璃基底上, 蒸发速率控制在 0.1—0.2 nm/s, 最后在  $5 \times 10^{-3}$  Pa 的真空度下覆

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号:10804036)吉林省基础研究计划(批准号:20082112,20080528)和吉林省教育厅科研基金(批准号:[2008]155)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人, E-mail: Jiang\_wl@163.com

盖阴极 Al。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监测。器件的 MEL 测试所需磁场由 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。整个测量系统如图 3 所示。

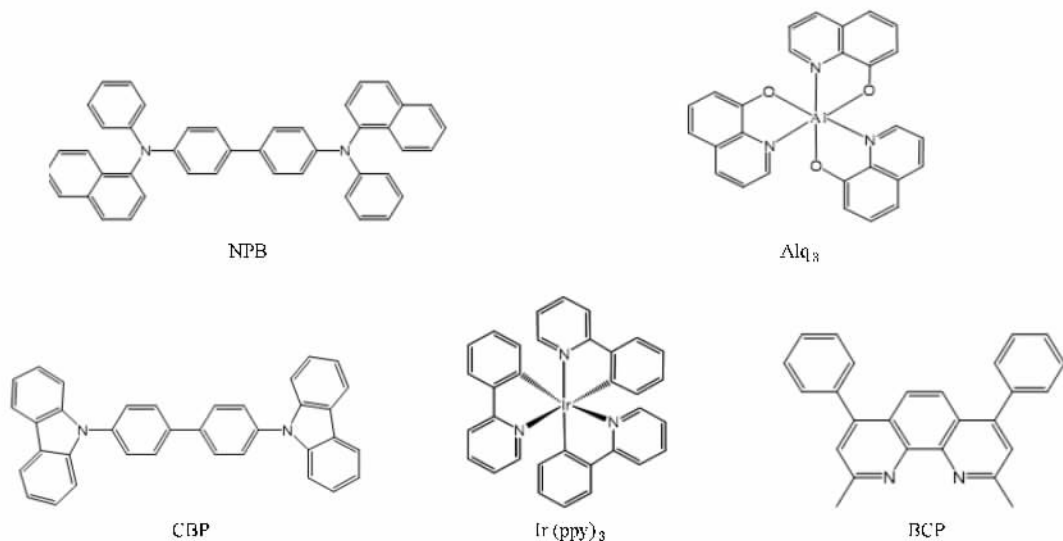


图 1 所用材料的分子结构

|                          |                                      |
|--------------------------|--------------------------------------|
| Al (150 nm)              | Al (150 nm)                          |
| LiF (0.6 nm)             | LiF (0.6 nm)                         |
| Alq <sub>3</sub> (60 nm) | Alq <sub>3</sub> (20 nm)             |
| NPB (50 nm)              | BCP (10 nm)                          |
| ITO                      | 5% Ir(ppy) <sub>3</sub> :CBP (30 nm) |
|                          | NPB (50 nm)                          |
|                          | ITO                                  |

(a)

(b)

图 2 器件结构 (a) 荧光器件 (b) 磷光器件

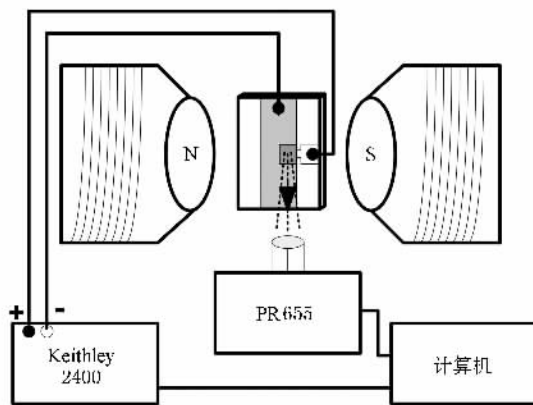


图 3 测试系统示意图

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 磁场对荧光器件性能的影响

在零磁场和 50 mT 磁场下分别测试了 Alq<sub>3</sub> 荧光器件的电流-电压 ( $I-V$ ) 曲线和亮度-电压 ( $L-V$ ) 曲线(见图 4), 并给出了两种情况下器件的效率-电压曲线 ( $EL-V$ ) 以及电流和效率的变化率随电压的变

化曲线(见图 5), 其中电流的变化率  $\Delta I/I$  定义为  $\Delta I/I = [I(50 \text{ mT}) - I(0 \text{ mT})] / I(0 \text{ mT}) \times 100\%$ , 效率的变化率  $\Delta EL/EL$  定义为  $\Delta EL/EL = [EL(50 \text{ mT}) - EL(0 \text{ mT})] / EL(0 \text{ mT}) \times 100\%$ . 可以看出磁场作用下器件的电流变大, 即器件表现为负磁阻特性, 与文献 16, 17 报道的现象一致; 同时器件的效率在磁场作用下也得到增强。随着电压的升高, 器件的电流变化率和效率的变化率均呈减小趋势。电压从 5 V 增加到 10 V, 器件的电流变化率从 2.4% 减小到 1.7%, 效率变化率从 4.4% 减小到 2.2%。

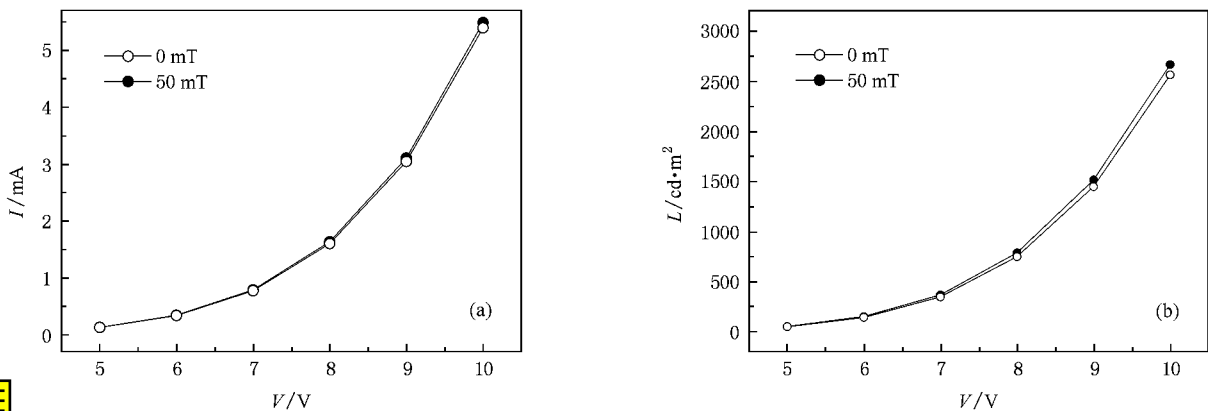


图4  $\text{Alq}_3$  荧光器件的电流-电压曲线和亮度-电压曲线 (a)  $I$ - $V$  曲线 (b)  $L$ - $V$  曲线

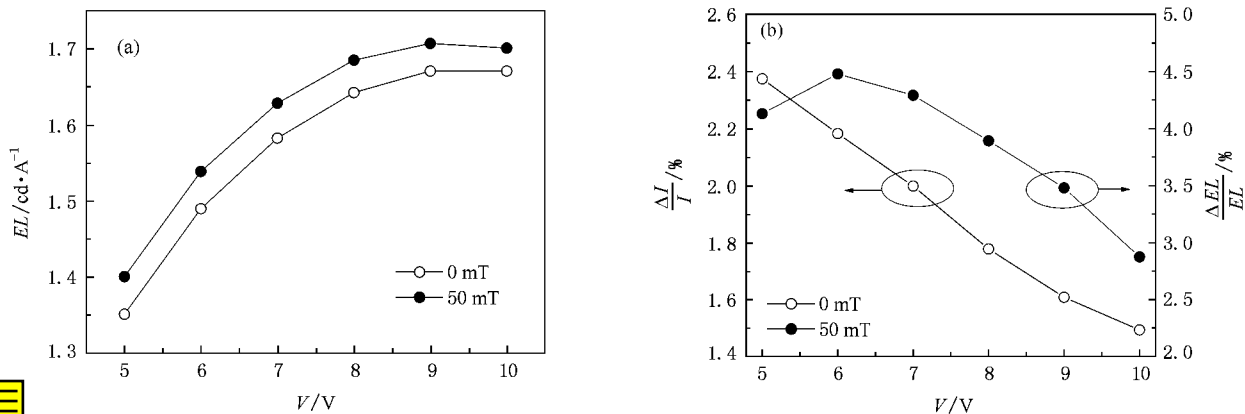


图5  $\text{Alq}_3$  荧光器件的效率-电压曲线和 50 mT 下器件的 MEL 随电压的变化曲线 (a)  $EL$ - $V$  曲线 (b) 电流和效率的变化率随电压的变化曲线

### 3.2. 磁场对磷光器件性能的影响

图 6 为零磁场和 50 mT 磁场下  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  磷光器件的  $I$ - $V$  曲线和  $L$ - $V$  曲线, 图 7 为两种情况下器件的效率-电压曲线( $EL$ - $V$ )以及电流和效率的变化率随电压的变化曲线. 可以看出, 该器件与  $\text{Alq}_3$  器件

表现出相似的特性, 即磁场作用下器件的电流增加, 也表现为负磁阻特性, 且随着电压的增加电流的变化率减小, 电压从 5 V 升到 11 V, 器件的电流变化率从 18.8% 减小到 13.6%; 同时器件的效率在磁场作用下表现为增强. 但是, 随着电压的升高效率变化率基本保持不变, 在 7% 附近.

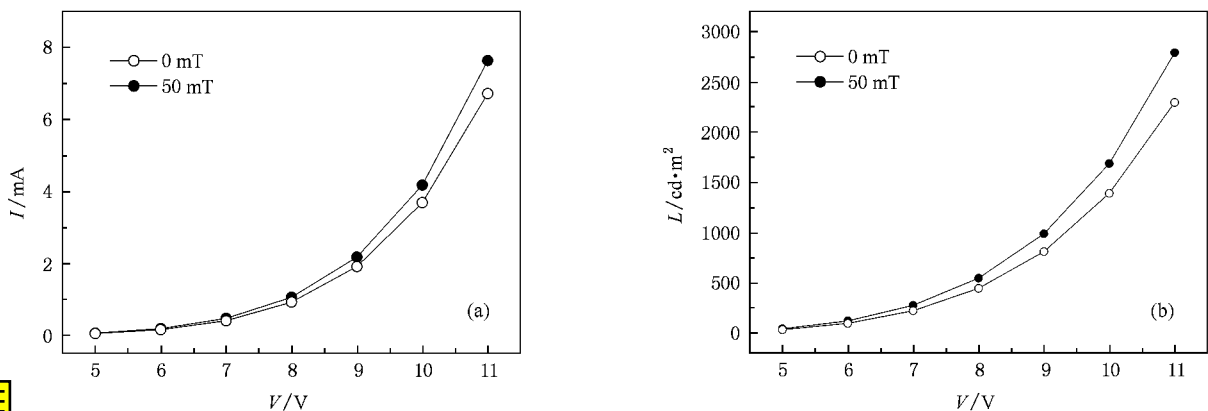


图6  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  磷光器件的电流-电压曲线和亮度-电压曲线 (a)  $I$ - $V$  曲线 (b)  $L$ - $V$  曲线

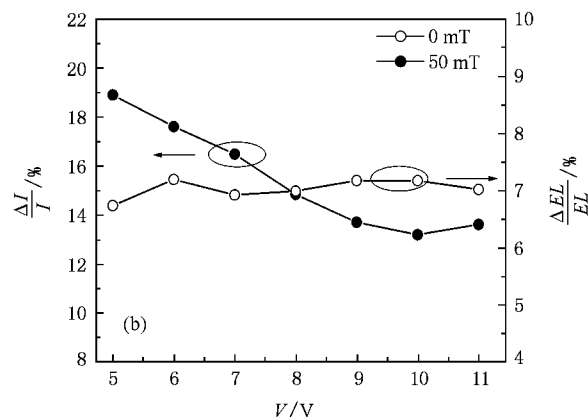
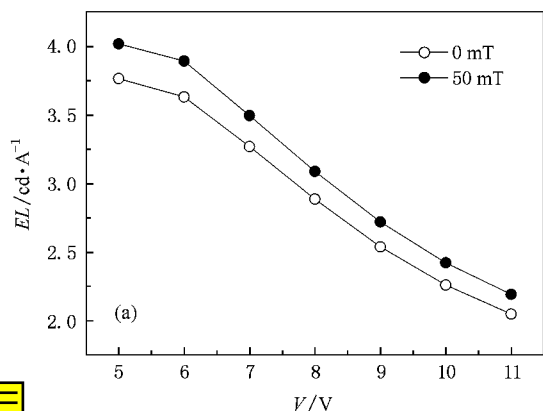
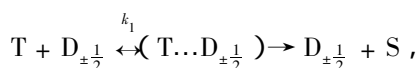


图7 Ir(ppy)<sub>3</sub> 磷光器件的效率-电压曲线和 50 mT 下器件的 MEL 随电压的变化曲线 (a) EL-V 曲线 (b) 电流和效率随电压的变化曲线

### 3.3. 讨论

有机器件电致发光是指在外电场作用下从阴极注入的电子和从阳极注入的空穴分别向阳极和阴极迁移, 到达发光区的界面处, 因库仑相互作用结合成激子, 激子通过辐射衰减跃迁回到基态, 以光子的形式释放出能量, 即观察到发光. 激子可分为单重态激子(S)和三重态激子(T), 单重态激子的辐射跃迁发射荧光, 三重态激子的辐射跃迁发射磷光. 在有机电致发光过程中, 单重态激子和三重态激子被认为是同时产生的, 且同种材料的三重态激子的能量比单重态激子的能量要低. 根据自旋统计理论, 形成三重态的几率被认为是形成单重态几率的三倍, 因此磷光器件的效率通常比荧光器件高. 另一方面, 在有机电致发光器件的发光过程中, 三重态激子和单重态激子可以通过超精细相互作用相互转化. 一般情况下, 三重态激子和单重态激子之间的能级间隔较大, 二者之间的转换比较困难; 同时根据 Ern 和 Merrifield<sup>[20]</sup>理论, 三重态激子能够与自由载流子发生相互作用, 生成一个激子电荷的结合态, 即



其中, T 为三重态激子,  $D_{\pm\frac{1}{2}}$  为自旋为  $\pm\frac{1}{2}$  的自由载流子,  $(T \dots D_{\pm\frac{1}{2}})$  为结合态, S 为单重态激子,  $k_1$  为速率常数.

对于有机荧光器件来说, 器件的发光效率与激子形成比率、单重态激子比率和单重态激子辐射发光的量子效率有关. 因为磁场不改变载流子的注入和单重态激子辐射发光的效率<sup>[18-21]</sup>, 故在磁场作

用下发光强度增加应为单重态激子比率的增加. Odaka 等<sup>[18]</sup>利用塞曼效应对该现象进行了解释. 当对发光器件施加外磁场时, 三重态激子在磁场的作用下将发生塞曼分裂, 分裂成  $T_+$ ,  $T_0$  和  $T_-$  三个态, 其中  $T_+$  态与单重态 S 间的能级间隔缩小, 这样就开启了  $S \leftrightarrow T$  间相互转化的通道. 由于三重态激子 T 的寿命(约  $10^{-3}$ — $10$  s)远大于单重态激子 S 的寿命(约  $10^{-9}$ — $10^{-8}$  s), 所以三重态激子 T 到单重态激子 S 的隙间窜越速率远大于 S 到 T 的速率, 使得单重态激子 S 的数目增加, 器件的发光效率增强. 同时, 由于三重态激子的减少, 使得三重态激子与自由载流子的相互作用减弱, 减小了载流子的散射概率, 增大了载流子的迁移率, 从而导致通过器件的电流增大. 在磁场不变的情况下, 随着电压的增加, 从电极注入的载流子增多, 有更多的载流子与三重态激子生成结合态, 导致电流变化率降低, 同时也减弱了  $T_+$  到 S 的转化, 因而器件的效率的变化率也随电压的升高而降低.

对于 Ir(ppy)<sub>3</sub> 磷光器件, 情况则不尽相同. 采用磷光材料作为发光中心制备电致发光器件时, 由于其三重态具有较长的寿命, 为避免激发三重态在浓度较高时发生湮灭现象, 磷光器件一般采用以磷光材料为客体, 三重态能量较高的荧光材料为主体的掺杂结构. 本实验制备的 Ir(ppy)<sub>3</sub> 磷光器件中以 CBP 荧光染料为主体, Ir(ppy)<sub>3</sub> 磷光染料为客体, 器件发光是主体向客体能量传递的结果. 主体到客体的单重态能量传递可通过 Förster 过程发生, 而三重态能量传递主要是 Dexter 能量传递过程<sup>[22]</sup>, 其速率正比于主体和客体的轨道重叠程度. 磁场作用下主体 CBP 和客体 Ir(ppy)<sub>3</sub> 的三重态激子发生塞曼分裂, 分别分裂成  $T_+$ ,  $T_0$ ,  $T_-$  三个态, 使得主体和客

体的三重态轨道重叠程度增强,增大了三重态能量传递速率,导致器件的效率得到提高,并且效率的变化率不会随电压的升高而变化.在磁场的作用下器件的电流增加,是由于在  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ :CBP 掺杂体系中,当掺杂浓度较低时,载流子主要在 CBP 分子间传输<sup>[23]</sup>.磁场引起 CBP 三重态激子能量向  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  传递速率增大,CBP 的三重态激子数量减少,使得三重态激子与自由载流子的相互作用减弱,从而导致通过器件的电流增大.

## 4. 结 论

分别制备了荧光器件 ITO/NPB/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al 和磷

光器件 ITO/NPB /CBP :  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ /BCP/ Alq<sub>3</sub>/LiF/Al, 测试了 50 mT 磁场作用下器件的发光特性.实验表明,磁场对荧光器件和磷光器件的效率都有增强作用.对此我们认为外加磁场可以使三重态激子发生塞曼分裂,进而在荧光器件中引起了三重态激子 T<sub>+</sub> 到单重态激子 S 的转化,增加了单重态激子的数目,使器件的效率得到增强;而在磷光器件中三重态激子的塞曼分裂,增大了主体向客体的三重态能量传递速率,使得  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  发光效率增强.磁场作用下器件的电流也同时变大,对此认为是器件中的三重态激子与自由载流子的相互作用减弱,引起自由载流子的散射概率变小,迁移率变大的结果.

- [ 1 ] Baldo M A , Thompson M E , Forrest S R 2000 *Nature* **403** 750
- [ 2 ] Howard W E , Prache O F 2001 *IBM J. Res. Dev.* **45** 115
- [ 3 ] Xie Y Q , Guo J H , Peng J B , Cao Y , Wang Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3424 ( in Chinese ) [ 谢玉清、郭建华、彭俊彪、曹 镛、王 悦 2005 物理学报 **54** 3424 ]
- [ 4 ] Sun Y R , Giebink N C , Kanno H , Ma B W , Thompson M E , Forrest S R 2006 *Nature* **440** 908
- [ 5 ] Xie W F , Zhang L T , Liu S Y 2006 *Opt. Express* **14** 10819
- [ 6 ] 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
- [ 7 ] Cao J S , Guan M , Cao G H , Zeng Y P , Li J M , Qin D S 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2725
- [ 8 ] Groff R P , Merrifield R E , Suna A , Avakian P 1972 *Phys. Rev. Lett.* **29** 429
- [ 9 ] Groff R P , Suna A , Avakian P , Merrifield R E 1974 *Phys. Rev. B* **9** 2655
- [ 10 ] Xiong Z H , Wu D , Vardney Z V , Shi J 2004 *Nature* **427** 821
- [ 11 ] Hu B , Wu Y 2007 *Nature Mater.* **6** 985
- [ 12 ] Sun C J , Wu Y , Xu Z H , Hu B , Bai J M , Wang J P , Shen J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 2110
- [ 13 ] Zurowska B , Kalinowska-Lis U , Brzuszkiewicz A , Ochocki J 2009 *J. Inorg. Chim. Acta* **362** 1435
- [ 14 ] Shakya P , Desai P , Kreouzis T , Gillin W P 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 3706
- [ 15 ] Veerarahavan G , Nguyen T D , Sheng Y , Memmer O , Wohlgenannt M 2007 *J. Phys. : Condes. Matter* **19** 6209
- [ 16 ] Desai P , Shakya P , Kreouzis T , Gillin W P , Morley N A , Gibbs M R J 2007 *Phys. Rev. B* **75** 094423
- [ 17 ] Kalinowski J , Cocchi M , Virgili D , Di Marco P , Fattori V 2003 *Chem. Phys. Lett.* **380** 710
- [ 18 ] Odaka H , Okimoto Y , Yamada T , Okamoto H , Kawasaki M , Tokura Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 3501
- [ 19 ] 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 ]
- [ 20 ] Ern V , Merrifield R E 1968 *Phys. Rev. Lett.* **21** 609
- [ 21 ] Shikoh E , Kawai T , Fujiwara A , Ando Y , Miyazaki T 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **310** 2052
- [ 22 ] Baldo M A , Forrest S R 2000 *Phys. Rev. B* **62** 10958
- [ 23 ] Baek H I , Lee C H 2008 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **41** 105101

# Effects of magnetic field on organic electroluminescence<sup>\*</sup>

Wang Jin Hua Jie Ding Gui-Ying Chang Xi Zhang Gang Jiang Wen-Long<sup>†</sup>

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

( Received 26 April 2009 ; revised manuscript received 8 June 2009 )

## Abstract

Electrofluorescent organic light-emitting device with the structure of ITO/NPB/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al and electrophosphorescent device with the structure of ITO/NPB/CBP : Ir(ppy)<sub>3</sub>/BCP/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al were fabricated. Their electroluminescence properties were measured under an external magnetic field of 50 mT. Compared to the case of without magnetic field, the electroluminescence (EL) efficiencies of the above-mentioned two kinds of devices increase 4.4% and 7%, respectively. Based on the luminescence mechanism of organic light-emitting diodes (OLEDs), the observed phenomena were explained. The origin of the improvement can be attributed to the Zeeman split of triplet state due to the external magnetic field influence, resulting in the conversion of triplets T<sub>+</sub> into singlet S in the electrofluorescent device and an increase of the rate constants of triplet energy transfer from host to guest in electrophosphorescent device, respectively. At the same time, the reduced concentrations of triplet decreases the interaction of triplets with free carriers, resulting in an increase in the mobility of free carriers within the device and hence increasing the current.

**Keywords** : organic electroluminescence , magnetic field , Zeeman effects , efficiency

**PACC** : 7855K , 7430G , 7170C , 7860F

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10804036 ), the Basic Research Program of Jilin Province , China ( Grant Nos. 20082212 20080528 ), and the Scientific Research Foundation of the Department of Education of Jilin Province , China ( Grant No. [ 2008 ] 155 ).

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