

## 有机发光器件的磁电导效应\*

张勇 刘亚莉 焦威 陈林 熊祖洪†

(西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715)

(2011年8月31日收到; 2011年10月28日收到修改稿)

制备了基于三(8-羟基喹啉)铝(tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (III), Alq<sub>3</sub>)的有机发光二极管,并在不同偏压下测量了器件的室温磁电导效应.在小偏压下,发光器件展示出明显的负磁电导效应.偏压增加后,磁电导由负值变为正值,出现了正负转变的现象.*N, N'*-二苯基-*N, N'*-(1-萘基)-1, 1'-联苯-4, 4'-二胺(*N, N'*-Di(naphthalen-1-yl)-*N, N'* diphenyl-benzidine, NPB)与铜酞菁(Copper phthalocyanine, CuPc)单极器件磁电导的测量结果表明,发光器件在小偏压下的负磁电导效应来源于器件中的CuPc层.双极电流的磁电导效应可用电子-空穴对模型进行解释,而单极电流的磁电导效应可归因于器件中的极化子-双极化子转变.在注入电流的变化过程中,发光器件的正负磁电导转变是两种机理共同作用的结果.

**关键词:** 有机发光二极管, 磁电导, 双极化子, 电子-空穴对

**PACS:** 71.35.Ji, 71.38.Mx, 75.47.-m

## 1 引言

近几年来,有机发光器件中的磁场效应引起了人们的极大兴趣.实验发现,一个很小的外加磁场就可以明显改变器件的传导电流和电致发光<sup>[1-17]</sup>.通常,当器件以恒定电压偏置时,将外加磁场导致器件传导电流的相对变化称为磁电导效应.若外加磁场使器件的传导电流增大,则称正磁电导效应<sup>[1-4,10,12,13]</sup>.反之,则称负磁电导效应<sup>[5,14]</sup>.与单纯的正或负磁电导效应不同,在某些器件结构中,当改变器件的偏置电压后,器件的磁电导出现正负转变,这种独特的现象可称之为正负磁电导效应<sup>[6-9,11]</sup>.由于器件中不含磁性元素和磁性电极,因此对磁电导效应的解释迅速成为一个被广泛研究的热点问题.

众多的实验结果显示,有机磁电导效应现象丰富、机理复杂.为了解释外加磁场导致电流变化的原因,研究者分别提出了“电子-空穴对”机理<sup>[1,5]</sup>、“激子-电荷反应”机理<sup>[5,6]</sup>,以及“双极化子”机

理<sup>[18,19]</sup>等理论模型.它们的适用范围不同,能够解释的实验现象有限,而且模型本身也不尽完善.一般的观点认为,器件磁场效应的产生,可能来源于器件内部激发态间、或激发态与自由电荷间的相互作用,这些微观物理过程具有自旋依赖的性质,因此它们的作用强度可以受外加磁场调控.理论上的争论也促使更多的实验研究来寻找磁电导效应随有机材料种类、器件结构特点以及测量条件的变化规律,若采用不同的有机材料和多样的器件结构,分别测量器件在不同条件下的磁电导并进行对比,则对检验和分析诸多理论模型的正确性具有重要的参考价值.

本文中,首先制备了常规的有机发光器件,其结构为铟锡氧化物(ITO)/铜酞菁(Copper phthalocyanine, CuPc)/*N, N'*-二苯基-*N, N'*-(1-萘基)-1, 1'-联苯-4, 4'-二胺(*N, N'*-Di(naphthalen-1-yl)-*N, N'* diphenyl-benzidine, NPB)/三(8-羟基喹啉)铝(tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum(III), Alq<sub>3</sub>)/LiF/Al,并在不同偏压下测量了器件的磁电导效应.实验发现,器件在小偏压下表现出负磁电

\* 国家教育部留学回国人员科研启动基金(批准号:教外司留[2010]1174号)、重庆市自然科学基金(批准号:CSTC2010BB9123, CSTC2010BA6002)和国家自然科学基金(批准号:10974157)资助的课题.

† E-mail: zhxiong@swu.edu.cn

导效应, 随着偏压的增大, 磁电导由负值逐渐变为正值, 出现了正负转变的现象. 为了分析器件中负磁电导效应的来源, 又分别制备了 NPB 单极器件和 CuPc 单极器件, 并测量了单极器件的磁电导效应. 将不同器件的磁电导测量结果进行对比, 可判定发光器件中的负磁电导是由 CuPc 层引起的. 基于“电子-空穴对”机理和“双极化子”机理两种模型, 最后对实验结果进行了分析和讨论.

## 2 器件的制备与测量

本实验采用 Alq<sub>3</sub> 作为电子传输兼发光材料, 以 NPB 作为空穴传输材料, 以 CuPc 作为空穴缓冲材料, 有机发光二极管的器件结构为 ITO(100 nm)/CuPc(15 nm)/NPB(60 nm)/Alq<sub>3</sub>(15 nm)/LiF(0.8 nm)/Al(120 nm), ITO 作为器件的阳极, Al 作为器件的阴极. NPB 单极器件的结构分别为 ITO(100 nm)/NPB(120 nm)/Al(120 nm) 和 Al(100 nm)/LiF(0.8 nm)/NPB(120 nm)/LiF(0.8 nm)/Al(120 nm), 前者为单极空穴电流器件, 后者为单极电子电流器件. CuPc 单极器件的结构与 NPB 器件相同, 分别为 ITO(100 nm)/CuPc(120 nm)/Al(120 nm) 和 Al(100 nm)/LiF(0.8 nm)/CuPc(120 nm)/LiF(0.8 nm)/Al(120 nm). 各有机层、LiF 和 Al 都是在高真空 (约为 10<sup>-5</sup> Pa) 条件下采用热阻蒸发得到. 热蒸发时, 各层厚度均采用膜厚监测仪进行原位测量. 器件的有效面积为 1.5 × 2 mm<sup>2</sup>. 测量时, 器件被固定在一对电磁铁的磁极之间, 外加磁场平行于样品表面, 磁场强度由霍尔探头直接测量. 器件的偏置电压由 Keithley 2400 提供, 并同时测量器件的注入电流. 器件在恒压偏置下的电流非常稳定, 电流的漂移和噪声都很小. 所有测量都在室温下进行. 此外, 对每一种结构的器件都进行了反复测量, 测量结果有很好的可重复性.

## 3 磁电导的测量结果

通常, 当器件中同时有电子和空穴两种载流子注入时, 可将此时的传导电流称为双极电流. 若器件中只有电子或者空穴一种载流子注入时, 则将此时的传导电流称为单极电流.

图 1 给出了 Alq<sub>3</sub> 发光器件在不同偏压下的磁

电导 (magnetoconductance, MC) 随外加磁场  $B$  的变化. 磁电导的定义为  $MC = [I(B) - I(0)]/I(0) \times 100\%$ , 即外加磁场导致器件传导电流发生相对变化的百分比. 由图 1 可见, 随着偏压的增大, 磁电导由负值逐渐变为正值. 偏压越低, 负磁电导效应越明显. 此外, 图 1 还显示出, 器件在小偏压时负磁电导随外加磁场的变化趋势与在大偏压时正磁电导随外加磁场的变化趋势明显不相同. 负磁电导在小磁场范围内迅速变化并很快达到饱和, 随磁场继续增强基本不变. 正磁电导不仅同样在小磁场范围内迅速变化, 而且随磁场继续增强仍然缓慢上升, 并不快速趋于饱和. 偏压越大, 正磁电导曲线在较大磁场范围内缓慢上升的趋势越明显.

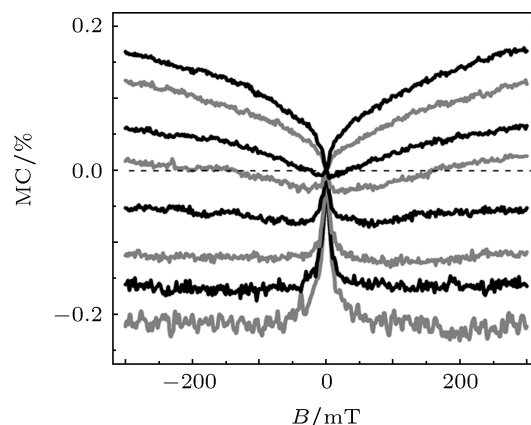


图 1 不同传导电流条件下 Alq<sub>3</sub> 发光器件的 MC 随外加磁场  $B$  的变化. 曲线从上至下, 对应的电流依次为 25, 10, 5, 2.5, 1.0, 0.5, 0.25 和 0.1  $\mu\text{A}$

正、负磁电导效应对磁场依赖关系的明显差别, 说明二者很可能是由不同机理引起的. 研究磁电导正负转变的原因, 以及在小偏压下负磁电导效应的来源, 有可能为解释磁电导现象提供重要线索. 在小偏压下, 器件中的传导电流主要由单极电流构成, 即一种载流子注入多而另一种载流子注入很少甚至没有. 此时, 各有机层、有机层之间、有机层与电极之间, 相当于一系列串联的电阻. 外加磁场可以降低或升高某一部分的电阻, 器件的磁电导是所有局部电阻变化的综合结果. 前期实验已证实, 不改变器件的结构, 仅增加 Alq<sub>3</sub> 层的厚度将导致器件的负磁电导效应完全消失<sup>[13]</sup>, 这说明小偏压下的负磁电导只可能来源于器件中的 NPB 层或 CuPc 层.

为了寻找负磁电导效应的来源, 需要对单极电流器件的磁电导进行逐一测量. 对 NPB

单极空穴电流器件 (结构为 ITO/NPB/Al) 进行测量, 发现该器件的传导电流没有明显的磁效应,  $MC \leq 0.02\%$ . 对于 NPB 单极电子电流器件 (结构为 Al/LiF/NPB/LiF/Al), 图 2 展示了该器件在不同

偏压下的测量结果. 由图 2 可见, 该器件的磁电导效应为正, 而且在任何测量条件下都不能得到负值, 这就排除了发光器件中负磁电导效应来自于 NPB 层的可能.

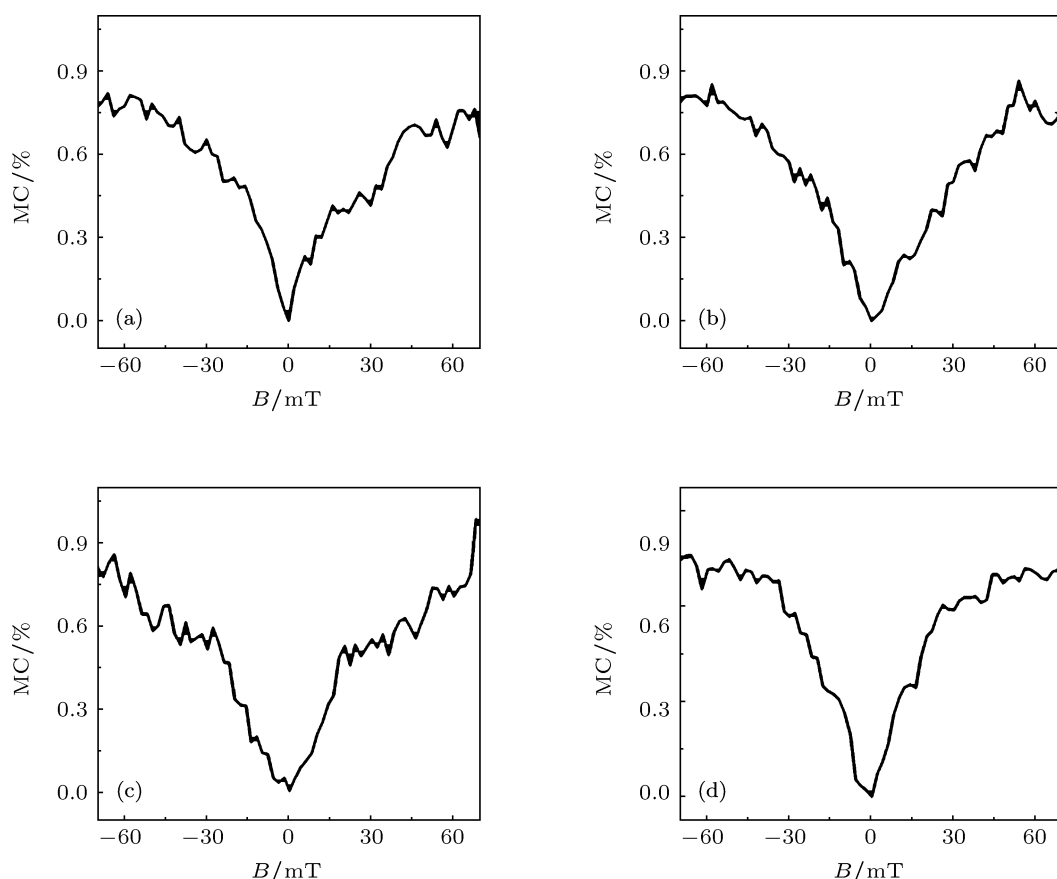


图 2 不同传导电流条件下 NPB 单极电子电流器件的磁电导随外加磁场的变化 (a) 33  $\mu\text{A}$ ; (b) 103  $\mu\text{A}$ ; (c) 194  $\mu\text{A}$ ; (d) 285  $\mu\text{A}$

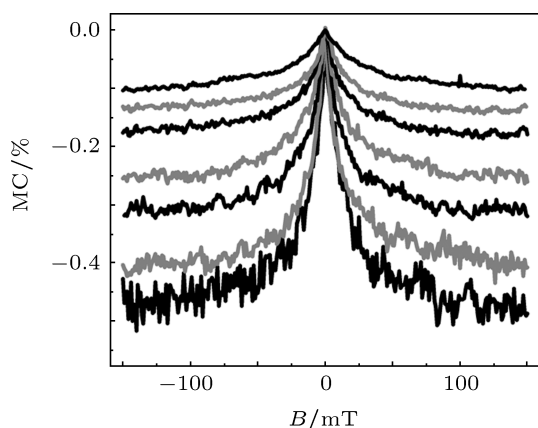


图 3 不同传导电流条件下 CuPc 单极电子电流器件的磁电导随外加磁场的变化 曲线从上至下, 对应的电流依次为 50, 5, 2.5, 1.0, 0.5, 0.25 和 0.1  $\mu\text{A}$

对于 CuPc 单极空穴电流器件 (结构为 ITO/CuPc/Al), 实验测量发现该器件仅有微弱的负磁电导效应,  $|MC| \leq 0.06\%$ . 而对于 CuPc 单极电子电流器件 (结构为 Al/LiF/CuPc/LiF/Al), 实验测量表明该器件具有明显的负磁电导效应. 图 3 展示了 CuPc 单极电子电流器件负磁电导效应的测量结果. 由图 3 可见, 在不同的偏压下器件的磁电导均为负值, 且偏压越小负磁电导效应越明显, 偏压增大后负磁电导效应反而减弱.

图 4 对比了  $\text{Alq}_3$  发光器件与 CuPc 单极电子电流器件磁电导曲线的幅度随传导电流的变化规律. 当以对数坐标显示电流时, 在小偏压下, 二者的负磁电导都随电流增加呈线性变化趋势, 且负磁电导的幅度为同一数量级, 其中 CuPc 单极电子电流

器件的负磁电导效应更显著. 对比结果表明, 在发光器件中, 小偏压下的负磁电导效应来自于 CuPc 层的内阻随外加磁场的变化.

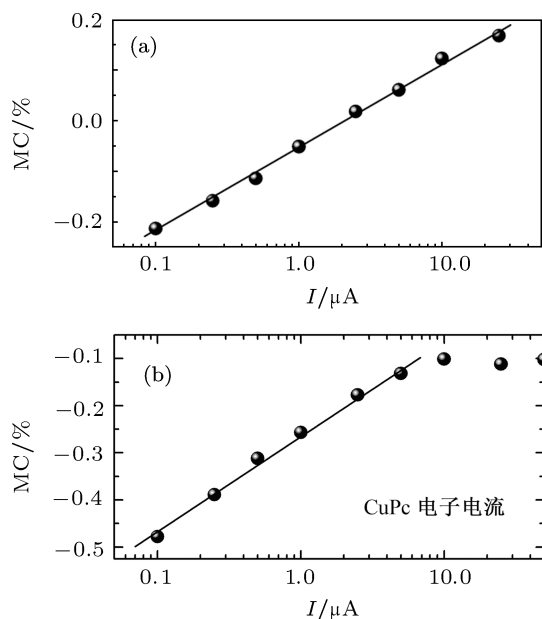


图4 Alq<sub>3</sub> 发光器件与 CuPc 单极器件的磁电导随传导电流的变化 (a) Alq<sub>3</sub> 发光器件; (b) CuPc 单极电子电流器件

## 4 讨论

迄今, 多个研究组已经在不同的有机材料和器件结构中分别测量到了正的、负的或正负磁电导. 如前所述, 目前对有机磁电导效应的产生机理还存在较大争论. 为了解释上述的实验测量结果, 有必要对磁电导的几种理论模型分别加以讨论和分析.

在小偏压下, 器件中的传导电流主要由单极电流构成, 由两种载流子复合构成的双极电流在总电流中的比重很小. 对单极电流的磁电导效应, 目前仅有“双极化子”模型可以给出理论上的解释. 在有机半导体材料中, 两个同种载流子之间通过共享由介电极化引起的分子形变而产生一定的吸引作用, 若吸引作用超过库仑排斥, 就可能形成一个具有两倍电荷且自旋为零的准粒子, 即双极化子. 双极化子模型的关键在于, 外加磁场可以调控载流子在单极化子与双极化子之间的转化<sup>[18,19]</sup>. 由于二者的迁移率不同, 外加磁场可以改变传导电流的大小, 既有可能产生负磁电导, 也有可能导致正磁电导. 而在双极电流区, 显然由不同载流子形成的激子的结合能远远大于由同种载流子形成的双极化子, 因此电子-空穴对机理更为合理. 电子-空穴对

机理的要点在于, 外加磁场能够使单重态电子-空穴对增多<sup>[1,5]</sup>. 由于单重态电子-空穴对更容易分解为自由电荷, 能增加器件中的载流子浓度, 故而磁场使电流增大, 导致正磁电导效应. 由于目前还没有出现不支持理论模型的实验结果, 越来越多的研究者认为用双极化子模型与电子-空穴对模型的组合来解释有机发光器件的磁场效应是合理的. 即当器件的传导电流由单极电流过渡到双极电流时, 引起器件磁电导的原因也由双极化子模型占主导逐步转变为电子-空穴对模型占主导. 在电流变化的过程中, 器件的磁电导效应是两种机理共同作用的结果. 应当注意, 电子-空穴对机理仅发生在发光层, 而在单纯的电荷传输层, 双极化子模型始终有效.

对于单极器件的磁电导效应, 实验结果显示电子与空穴两种载流子对外加磁场的响应有很大的差别. 通常迁移率低的载流子有明显的磁效应而迁移率高的载流子磁效应微弱, 这表明磁效应与载流子的迁移率有明显的关联<sup>[10,16]</sup>. 在一般的有机半导体材料中, 载流子的迁移率低往往是因为材料中有较高的电荷陷阱密度或更宽更深的电荷陷阱分布, 这些电荷陷阱对双极化子的形成有一定的辅助作用, 因此在这种情况下双极化子机理的作用将更显著. 在本实验中, NPB 和 CuPc 都是常用的空穴传输材料, 二者的单极电子电流都有明显的磁电导效应, 但其值却正负相反, 对于这种现象现在还不清楚其原因. 如果能够一一测量不同有机材料中单极电子电流和单极空穴电流的磁电导, 将有助于双极化子模型的进一步完善, 这不仅能够大大拓展人们对有机半导体材料中载流子输运性质与机理的认识, 也有利于正确认识影响有机发光器件磁电导效应的各种因素和微观机理.

## 5 结论

在有机发光器件中, 单极和双极的注入电流都可以引起器件的磁电导效应, 而磁电导效应的产生机理完全不同. 当器件的注入电流为单极电流时, 同种载流子之间可形成双极化子. 外加磁场可以调控载流子在单极化子与双极化子之间的转化, 从而导致器件正或负的磁电导效应. 特别地, 迁移率低的载流子常常有明显的磁效应而迁移率高的载流子磁效应微弱. 当器件被偏置在双极电流区, 注入

的电子和空穴可形成电子 - 空穴对, 电子 - 空穴对在单重态与三重态间的转化受外加磁场调控, 由此引起注入电流的正磁电导效应. 一般情况下, 器件的磁电导效应主要是双极化子与电子 - 空穴对两种机理共同作用的结果. 若两种机理导致的磁电导效

应正负相反且幅度相当, 器件中就可能会出现正负磁电导转变的现象. 深入地研究有机半导体器件中磁电导现象的产生机理, 正确认识器件中各种与载流子自旋相关的微观物理过程, 将对今后的有机自旋电子学理论和应用产生重要影响.

- [1] Kalinowski J, Cocchi M, Virgili D, Di Marco P, Fattori V 2003 *Chem. Phys. Lett.* **380** 710
- [2] Kalinowski J, Cocchi M, Virgili D, Fattori V, Di Marco P 2004 *Phys. Rev. B* **70** 205303
- [3] Mermer Ö, Veeraraghavan G, Francis T L, Wohlgenannt M 2005 *Solid State Commun.* **134** 631
- [4] Sheng Y, Nguyen T D, Veeraraghava G, Mermer Ö, Wohlgenannt M, Qiu S, Scherf U 2006 *Phys. Rev. B* **74** 045213
- [5] Hu B, Wu Y 2007 *Nature Mater.* **6** 985
- [6] Desai P, Shakya P, Kreouzis T, Gillin W P 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 073710
- [7] Bloom F L, Wagemans W, Kemerink M, Koopmans B 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 257201
- [8] Bloom F L, Wagemans W, Kemerink M, Koopmans B 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 263302
- [9] Bergeson J D, Prigodin V N, Lincoln D M, Epstein A J 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 067201
- [10] Nguyen T D, Sheng Y, Rybicki J, Wohlgenannt M 2008 *Phys. Rev. B* **77** 235209
- [11] Xin L Y, Li C N, Li F, Liu S Y, Hu B 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 123306
- [12] Bagnich S A, Niedermeier U, Melzer C, Sarfert W, von Seggern H 2009 *Appl. Phys. Lett.* **106** 113702
- [13] Zhang Y, Liu R, Lei Y L, Cheng P, Zhang Q M, Xiong Z H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5817 (in Chinese) [张勇, 刘荣, 雷衍连, 陈平, 张巧明, 熊祖洪 2010 物理学报 **59** 5817]
- [14] Jiang W L, Meng Z H, Cong L, Wang J, Wang L Z, Han Q, Meng F C, Gao Y H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6642 (in Chinese) [姜文龙, 孟昭辉, 从林, 汪洋, 王立忠, 韩强, 孟凡超, 高永慧 2010 物理学报 **59** 6642]
- [15] Ding B F, Yao Y, Sun Z Y, Wu C Q, Gao X D, Wang Z J, Ding X M, Choy W C H, Hou X Y 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 163302
- [16] Gómez J A, Nüesch F, Zuppiroli L, Graeff C F O 2010 *Synth. Met.* **160** 317
- [17] Peng Q M, Sun J X, Li X J, Li M L, Li F 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 033509
- [18] Bobbert P A, Nguyen T D, van Oost F W A, Koopmans B, Wohlgenannt M 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 216801
- [19] Schellekens A J, Wagemans W, Kersten S P, Bobbert P A, Koopmans B 2011 *Phys. Rev. B* **84** 075204

# Magnetoconductance effect in organic light-emitting devices\*

Zhang Yong Liu Ya-Li Jiao Wei Chen Lin Xiong Zu-Hong<sup>†</sup>

(School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China)

(Received 31 August 2011; revised manuscript received 28 October 2011)

## Abstract

Organic light-emitting diode (OLED) based on tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum(III) ( $\text{Alq}_3$ ) is fabricated, and its magnetoconductance (MC) effects are measured at different bias voltages. When the bias voltage is small, the OLED exhibits apparently a negative MC effect. After the bias voltage is increased, the MC value changes from negative to positive, displaying a negative-positive inversion. The MC effects in  $N, N'$ -Di(naphthalen-1-yl)- $N, N'$  diphenyl-benzidine (NPB) and Copper phthalocyanine (CuPc) unipolar devices show that the negative MC effect in OLED comes from the CuPc layer in device. The MC effect of bipolar current can be explained using the electron-hole pair model. The MC effect of unipolar current can be attributed to the polaron-bipolaron transition in device. The positive-negative MC inversion in OLED results from the simultaneous contributions of the above two mechanisms during the variation of the injection current.

**Keywords:** organic light-emitting diode, magnetoconductance, bipolaron, electron-hole pair

**PACS:** 71.35.Ji, 71.38.Mx, 75.47.-m

---

\* Project supported by the Scientific Research Starting Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, Ministry of Education of China (Grant No. [2010]1174), the Natural Science Foundation of Chongqing, China (Grant Nos. CSTC2010BB9123, CSTC 2010BA6002), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10974157).

<sup>†</sup> E-mail: zhxiong@swu.edu.cn