

磁性电极作为衬底的有机电致发光器件

关云霞¹, 陈丽佳¹, 陈平², 牛连斌¹

- (1. 重庆师范大学 物理与电子工程学院 重庆市光电功能材料重点实验室
重庆市高校光学工程重点实验室, 重庆 401331;
2. 西南大学 物理科学与技术学院, 重庆 400715)

摘要: 有机电致发光器件 (Organic Light-Emitting Device, OLED) 已成为当今最热门的研究领域之一。以钛酸锶(100)作为基底, 采用 RF 磁控溅射镀膜系统制成磁性电极 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) 薄膜, 为了增加钛酸锶基底 LSMO 薄膜的透光率, 对该基底进行了双面光学抛光。在此基础上, 以 LSMO 为衬底, 制作了结构为 LSMO/NPB/Alq₃/CsF/Mg:Ag 的有机电致发光器件。器件大约在 14 V 时启亮, 在 25 V 时, 器件达到最大亮度。在磁场作用下, 研究了器件的亮度-电压-电流特性。在大约 150 mT 磁场下, 器件的发光亮度增大 10%。研究表明: 由于经 LSMO 注入发光层内部的电子和空穴自旋方向被部分极化, 发光层单线态与三线态激子的形成比率增加。由于发光材料 Alq₃ 是单线态有机材料, 因而, 器件发光亮度增大。

关键词: 有机电致发光器件; LSMO; 磁场

中图分类号: TN383.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2015)07-2105-05

Organic light-emitting device based on LSMO

Guan Yunxia¹, Chen Lijia¹, Chen Ping², Niu Lianbin¹

- (1. Optical Engineering Key Laboratory of Chongqing Municipal Education Commission, Chongqing Key Laboratory of Optical Electronic Functional Materials, College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China; 2. School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: Organic Light Emitting Device(OLED) has been a promising new research area that has received a lot of attention in the recent. In this paper, the OLED was fabricated using spin LSMO substrate. The electrode was made of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) thin films by RF magnetron sputtering with SrTiO_3 (100) substrate. In order to increase light transmittance ratio of LSMO film, the substrate was double-sided polished. The structure was LSMO/NPB/Alq₃/CsF/Mg:Ag. Light was emitted at above 14 V. The brightness of device was the most at 25 V. The characteristic brightness, voltage and current of these devices were investigated with the magnetic field. The brightness of device was improved 10% with 150 mT. The photovoltaic character was little affected by the magnetic field in the device using LSMO substrate. This

收稿日期: 2014-11-05; 修订日期: 2014-12-13

基金项目: 国家自然科学基金(60806047); 重庆市教委科学技术研究项目(KJ1400509); 重庆市自然科学基金(CSTC2012jjA90016, CSTC2015jcyjA0358); 重庆市科技人才培养计划(cstc2013kjrc-qnc90003); 首批重庆市高等学校青年骨干教师资助计划(53); 重庆市教委教改项目(yig123100); 重庆师范大学教改项目(cyjg1219); 重庆高校创新团队建设计划(201013)

作者简介: 关云霞(1978-), 女, 高级工程师, 主要从事半导体器件方面的研究。Email: utk_lili@126.com

通讯作者: 牛连斌(1979-), 男, 教授, 主要从事半导体器件方面的研究。Email: niulb03@126.com

phenomenon was related on the ratio of single exciton and triplet exciton in the emissive layer. it would then be possible to preferentially form triplets or singlets by controlling the spin polarizations of the injected carriers. As Alq_3 belonged to singlet materials, the brightness of device was improved.

Key words: organic light-emitting device; LSMO; magnetic field

0 引言

有机电致发光器件(Organic Light-Emitting Device, OLED)因具有主动发光、能耗低、效率高、发光谱带宽、品种多样、制造成本低廉、轻薄、无角度依赖性等一系列独特优点而备受瞩目^[1-7],具有广阔的应用前景。

对于传统有机电致发光器件,与光激发直接产生单线态激子不同,电致发光是电子和空穴分别由相反极性的电极注入,即非成对载流子注入,电子和空穴复合形成激子复合辐射跃迁。这种情况下,三线态和单线态激子同时生成。按自旋统计理论的预计及实验研究^[8-9],三线态和单线态激子的比例为 3:1,由于三线激发态到基态的跃迁是自旋禁阻的,且大部分有机分子的三线态激子发光效率极低,有机电致发光器件的最高效率限制在 25%(对于光致发光效率是 100%)。因此,如果能控制单线态和三线态激子的比例对于提高有机电致发光器件的性能有很重要的意义。

单线态和三线态本身又具有不同的寿命、扩散长度、束缚能和自旋角动量。因此,利用它们之间这些性质的不同,控制单线态和三线态的比例是有可能的。最近,胡斌博士^[10]研究组发现在 MEH-PPV 和 Ir(ppy)_3 中均匀分散的顺磁 CoPt 纳米线产生了与磁场有显著依赖关系的发光。他们发现在 MEH-PPV 中单线态激子分数由 25%增加到 33%。这一实验结果表明,改变器件内部的单线态和三线态激子的比例是可以实现的。由此推断,如果能控制电子和空穴在电极注入过程中的相对自旋取向以有利于单线态激子的形成,则电致发光的效率将会成倍地增加。

LSMO 在室温底下具有磁性单自旋金属的特性。这种材料的特性在于自旋向上与自旋向下的电子具有不同的导电特性^[11-12]。一个自旋方向的电子呈现金属的导电特性,另一自旋方向则呈现半导体或绝缘的特性。在这种具有自旋极化特性的材料中,

所有的导电电子自旋都可能朝同一方向。这种同时具有金属与绝缘体能带特性的材料可以被视为一种新型态的材料,而它许多特有的性质也被认为在有机电致发光器件的应用上极具潜力^[13]。

文中以 LSMO 为器件的阳极,制作了结构为 $\text{LSMO/NPB/Alq}_3/\text{CsF/Mg:Ag}$ 的有机电致发光器件。通过分析这些器件的光电特性,初步研究了可控的自旋载流子注入对器件性能的影响。

1 实验

1.1 LSMO 薄膜的制备

制作器件使用的 LSMO 薄膜是 2D 磁性半导体,它是由 RF 磁控溅射镀膜系统(Radio Frequency Magnetron Sputtering System)制成。LSMO 薄膜的功函数是 5.0 eV。为了增加衬底的透射率,制作 LSMO 使用的衬底是钛酸锶(100),并且是双面光学抛光。LSMO 的厚度是 80 nm。图 1 和图 2 分别是通过原子

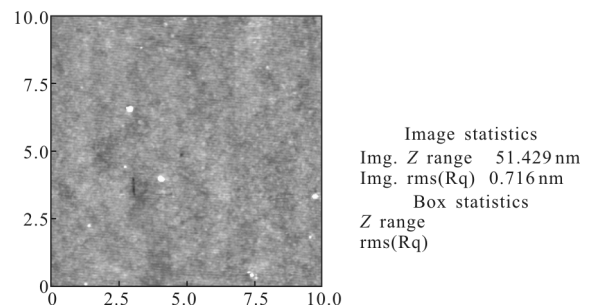


图 1 LSMO 薄膜表面的 AFM 图

Fig.1 Atomic force microscope topographical scan of LSMO

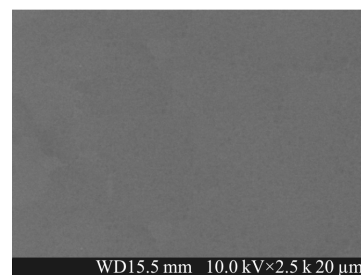


图 2 LSMO 薄膜表面的 SEM 图

Fig.2 Scanning electron microscope image of LSMO

力显微镜(AFM)和电子显微镜(SEM)对实验制作的 LSMO 膜的观察结果,其中 RMS 是 0.716 nm。从图可以看出 LSMO 膜的表面非常平整。

1.2 OLED 器件制备和测试

将 LSMO 衬底用丙酮、乙醇、去离子水反复擦洗和超声清洗。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材料层,最后生长 CsF 和 Mg:Ag 复合电极层。用石英振荡仪监测各薄膜层的厚度和成膜速率。在生长过程中系统的真空度维持在 9.4×10^{-4} Pa 左右,其中空穴传输层是 NPB,厚度是 60 nm;发光层是 Alq₃,厚度是 35 nm;CsF 近邻作为电子传输层的也是 Alq₃,厚度是 30 nm;CsF/Mg:Ag 电极层的厚度是 200 nm (其中 CsF 的厚度是 1.3 nm)。器件的电流-电压-亮度特性用计算机控制的 PR 655-KEITHLEY 2400 系统测量和记录。

2 结果与讨论

实验中选用 NPB[N, N'-双(1-萘基)-N, N'-二苯基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺] 作为空穴传输层, Alq₃(8-羟基喹啉铝)作为电子传输层和器件发光层, LSMO 及 CsF/Mg:Ag 为器件正负电极。器件结构和所用关键有机材料的分子式如图 3 所示。

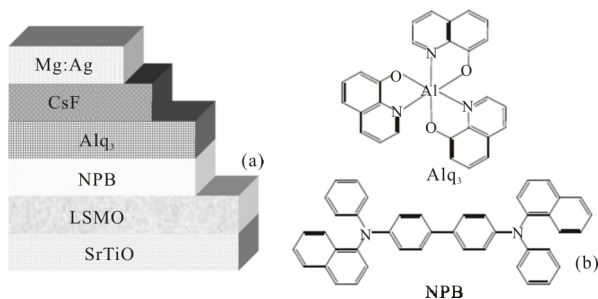


图 3 器件结构示意图和所用有机材料分子结构图

Fig.3 Device structure of LSMO/NPB/Alq₃/CsF/Mg:Ag with molecular structure of the materials studied

图 4 是器件的电流-电压特性图。从图可以看出,器件的 $I-V$ 曲线近似一条直线。显然,这种图线的变化趋势与普通 OLED 的完全相差很远,即没有呈现典型的二极管特性(小于一定电压时流过器件的电流很小,器件不开启,只有偏压高于某一值

时器件的 $I-V$ 曲线才开始呈指数式上升)。为什么这种器件会出现这样的变化趋势,现在还不知道确切的原因。初步分析认为,由于 LSMO 的方块电阻(约 $10\,000 \Omega/\square$)比较大,器件的大部分电压降都落到这层薄膜上。器件的 $I-V$ 表现出的是 LSMO 膜本身的电流-电压特性,而器件的整流特性被“抹杀”了。并且可以看到,器件的电流-电压特性曲线在加磁场与没有加磁场的条件下变化不是很大。由于笔者的磁场是用两块钕铁硼永久磁铁靠近器件来完成的,并且因为测试设备的限制,这个磁场的大小只能是 150 mT 左右。加磁场后电流-电压特性曲线没有很大变化可能与磁场没有达到自旋阀的临界有关。还有一种可能是,有机电致发光器件性能对电极材料特别敏感,电极材料的化学或物理性质都严重影响器件的性能,影响载流子的注入能力,因而可能观察到的磁场效应被电极材料 LSMO 的影响所掩盖住。但是无论何种原因,由于参与形成激子的电子和空穴都是有自旋特征的,因而都是有本征磁矩的,所以器件性能必然受到外磁场的影响。下一步,准备改造实验设备,把磁场加大到 2 T。在这种条件下继续推进笔者的实验。

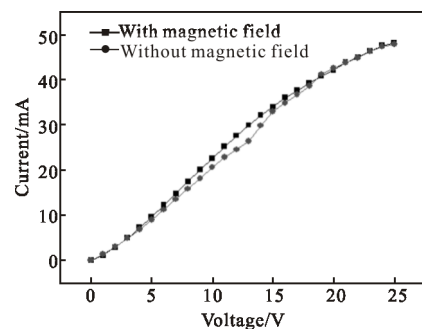


图 4 LSMO 衬底 OLED 的电流-电压图

Fig.4 Current versus voltage characteristics of device

图 5 是器件的亮度-电压图线。从图可以看出,这条图线的变化趋势与普通 OLED 电压-亮度的指数式变化规律完全一致。器件大约在 14 V 时启亮,在 25 V 时,器件达到最大亮度。加磁场后器件的亮度有大约 10% 的提升。然而,在相同实验条件下,普通结构的有机电致发光器件(ITO/NPB/Alq₃/CsF/Mg:Ag)亮度提升大约 3%。根据有机双分子激子发光理论,在普通 OLED 发光层内部,电子($e \downarrow, e \uparrow$)和空穴($p \downarrow, p \uparrow$)可形成如下四种不同的激子态:

$$e \downarrow p \downarrow + e \downarrow p \uparrow + e \uparrow p \downarrow + e \uparrow p \uparrow = T + (S+T) * 1/2 + (S+T) * 1/2 + T = S + 3T$$

即单线态激子 S 与三线态激子 T 比例为 1:3。而对于这种 LSMO 为衬底的有机电致发光器件,注入发光层内部的电子和空穴自旋方向已经被部分极化,结合 A.H.Davis^[14]和 M.Yunus^[15]的理论,极化的载流子形成激子过程如下:

$$e \downarrow p \downarrow = (S+T) / 2 = S * 1/2 + T * 1/2$$

即单线态激子 S 与三线态激子 T 比例为 1:1。这样,LSMO 为衬底的有机电致发光器件内部的单线态激子比例增加。由于发光材料 Alq₃ 是单线态发光材料,因而,器件发光亮度增大。

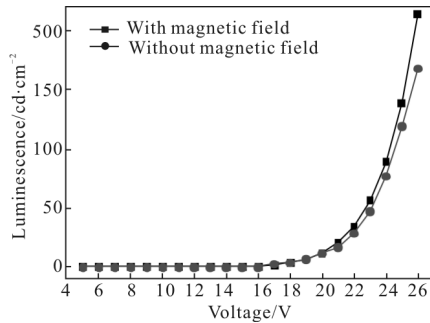


图 5 LSMO 衬底器件的亮度-电压图

Fig.5 Luminance versus voltage characteristics of the device

与此同时,从图 5 可以看到器件的最大亮度比较低,仅为 200 cd/m²,这主要是由于光经 LSMO 透射出来,而 LSMO 薄膜本身的可见光透射系数比较低,从图 6 LSMO 衬底的透射光谱图可知,透射率大约 5%左右。器件大部分的发光被阻挡在器件的内部,所以仪器检测到的亮度低。

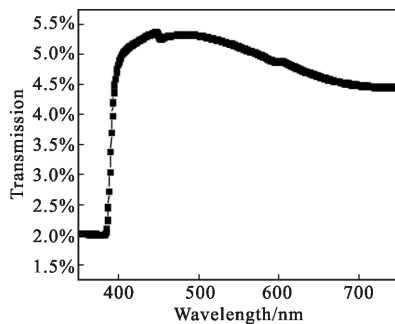


图 6 LSMO 衬底器件的可见光谱段的透射图

Fig.6 Transmission spectrum of LSMO film

图 7 是器件的电致发光光谱,从图可以看出,器件加磁场与没有加磁场的情况下,光谱谱形完全没

有变化。然而,与普通 ITO 为衬底的器件的谱形相比,LSMO 为衬底的器件的发光光谱的半波窄化,这是 LSMO 衬底本身对光的吸收引起的。

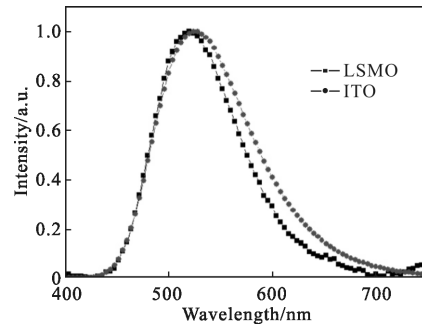


图 7 LSMO 衬底器件的电致发光光谱与 ITO 衬底器件的电致发光光谱比较

Fig.7 Normalized EL spectra of two kinds of devices (LSMO and ITO)

3 结论

文中以 LSMO 为器件衬底,制作了结构为 LSMO/NPB/Alq₃/CsF/Mg:Ag 的有机电致发光器件。在磁场作用下,研究了器件的亮度-电压-电流特性。在 150 mT 磁场的作用下,器件的发光亮度增大。这种现象表明:由于经 LSMO 注入发光层内部的电子和空穴自旋方向被部分极化,在发光层内部,单线态与三线态激子的形成比率增加,从而提高了器件的发光效率。该实验的不足是器件启亮电压较高,但文中结果对研究可控的自旋载流子注入对有机电致发光器件性能的影响有一定的科学意义。

参考文献:

- [1] Wu X M, Bi W T, Hua Y L, et al. C60/N,N'-bis (1-naphthyl) -N,N'-diphenyl -1,1'-biphenyl -4,4'-diamine: MoO₃ as the interconnection layer for high efficient tandem blue fluorescent organic light-emitting diodes [J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 102 (24): 243302.
- [2] Chen W B, Li X. Truncated cone model for OLED external quantum efficiency enhancement [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2007, 36(5): 718-720. (in Chinese)
- [3] Chang H W, Lee J H, Hofmann S, et al. Nano-particle based scattering layers for optical efficiency enhancement of organic light-emitting diodes and organic solar cells [J]. *J Appl Phys*, 2013, 113 (20): 204502.
- [4] Zhang W W, Bai Y L, Ouyang X, et al. Intelligent streak

- camera with OLED display[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2012, 41(2): 484–488. (in Chinese)
- [5] Niu L B, Guan Y X, Kong C Y. Organic light-emitting devices with thin Nano-ZnO film [J]. *Chin J Lumin*, 2010, 31(2): 162–165 (in Chinese).
- [6] Zhang W W, He H T, Dong J. The design of multi-function OLED power supply driver [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2014, 43(5): 1883–1888. (in Chinese)
- [7] Jin W P, Jong T L, Jong S O, et al. Electron-injecting properties of Rb_2CO_3 -doped Alq_3 thin films in organic light-emitting [J]. *J Vac Sci Technol A*, 2013, 31(3): 031101.
- [8] Brown A R, Pichler K, Greenham N C, et al. Optical spectroscopy of triplet excitons and charged excitations in poly (p-phenylenevinylene) light-emitting diodes [J]. *Chem Phys Lett*, 1993, 210(1): 61–63.
- [9] Baldo M A O, Brien D F, Thompson M E, et al. Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic thin film[J]. *Phys Rev B*, 1999, 60(20): 14422–144428.
- [10] Hu B, Wu Y. Effects of ferromagnetic nanowires on singlet and triplet exciton fractions in fluorescent and phosphorescent organic semiconductors[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(2): 022114.
- [11] Dediu V, Murgia M, Maticotta F C, et al. Room temperature spin polarized injection in organic semiconductor [J]. *Solid State Commun*, 2002, 122(3): 181–184.
- [12] Qin W, Zhang Y B, Xie S J. Study on the temperature effect of magnetoresistance in organic device $\text{Co}/\text{Alq}_3/\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO)[J]. *Acta Phys Sin*, 2010, 59 (5): 3494–3498. (in Chinese)
- [13] Yu Z G, Berding M A, Krishnamurthy S. Spin transport in organics and organic spin devices [J]. *IEE Proc –Circuits Devices Syst*, 2005, 152(4): 334–339.
- [14] Davis A H, Bussmann K. Organic luminescent devices and magnetoelectronics[J]. *J Appl Phys*, 2003, 93(10): 7358–7360.
- [15] Yunus M, Ruden P P, Smith D L. Spin injection effects on exciton formation in organic semiconductors [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 93(12): 123312.