

器件老化处理对有机发光磁效应的影响

张巧明^①, 雷衍连^①, 陈丽佳^①, 陈林^①, 张勇^①, 游胤涛^②, 熊祖洪^{①*}

① 西南大学物理科学与技术学院, 发光与实时分析教育部重点实验室, 重庆 400715;

② 复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433

* 联系人, E-mail: zhixiong@swu.edu.cn

2011-12-12 收稿, 2012-02-06 接受

重庆市科委自然科学基金(2010BA6002)、复旦大学应用表面物理国家重点实验室开放课题(KL2011_06)、国家自然科学基金(10974157)和中央高校基本科研业务费专项资金(XDJK2009A001, XDJK2011C041)资助

摘要 制备了基于小分子 tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum(III) (Alq_3)的有机发光二极管, 并在室温下对器件进行大电流老化处理; 然后测量了器件的光电性能, 以及电致发光磁效应(magneto-electroluminescence, MEL)随老化时间的变化关系. 实验结果显示, 经老化处理后, 器件的发光效率降低、工作电压增大; 但器件的 MEL 随老化时间则表现出先增加、后减小的特点, 且其线型保持不变. 基于器件光电性能退化的主要机制, 分析了器件 MEL 发生非单调变化的可能原因, 即器件中形成了对发光激子有淬灭作用的 Alq_3 阳离子, 该阳离子引起发光强度的减弱造成 MEL 在短时间处理后增加, 而阴极/ Alq_3 界面的退化导致发光层中电场的增大则引起器件 MEL 的减小. 这对理解有机发光的退化机制和有机磁效应的形成机制具有较好的促进作用.

关键词

老化处理
有机磁效应
 Alq_3 阳离子
界面退化

最近的研究发现, 有机发光二极管(organic light-emitting diodes, OLEDs)在外加较小磁场的作用下, 其发光强度会发生较大的变化, 人们把这种现象称为有机电致发光的磁效应(magneto-electroluminescence, MEL)^[1-7]. MEL 的发现为 OLEDs 的应用开辟了新方向, 使其在传感技术、触摸屏显示和手写输入等方面具有重要的应用价值^[8]. 但在实现这些应用之前, 还有许多问题值得探索, 其中一个较重要的问题就是器件性能的退化对 MEL 的影响. 随着 OLEDs 工作时间的延长, 其光电性能的退化是不可避免的. 在之前的研究中, 人们发现 OLEDs 光电性能的退化主要是由有机功能层中不稳定离子^[9,10]、“陷阱”的形成^[9,11]和界面的退化^[9,12]等因素造成的. 一个很自然的问题是: 这些因素的出现将对有机 MEL 产生怎样的影响? 到目前为止, 文献中还没有针对这一问题进行相关研究的报道.

本文制备了基于 tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum

(III)(Alq_3)小分子的 OLEDs, 并通过较大电流老化处理的办法加速器件性能的退化, 以此研究器件性能退化对 MEL 的影响及其作用机制. 结果发现, 经过老化处理后, 器件性能退化, 表现为工作电压增大和发光效率降低; 而 MEL 值则随老化时间的增加先增大而后缓慢降低, 甚至小于未处理前的值. 基于老化处理后器件光电性能退化的主要机制, 分析了 MEL 值非单调变化的可能原因: 认为发光层中形成的对发光激子有淬灭作用的 Alq_3 阳离子不仅能减弱器件的发光强度, 同时也是造成器件 MEL 值在短时间处理后增大的原因; 而器件工作电压的增大是由阴极/ Alq_3 界面的退化引起, 这一退化还将增大发光层 Alq_3 中的电场从而增强位于其中的单重态电子-空穴对的解离率, 最终减小器件的 MEL 值. 这对加深理解有机发光器件的老化机制, 探讨常规有机光电子器件中出现新奇磁效应的物理机制, 以及拓展有机半导体器件的新应用, 都具有较好的科学意义.

英文引用格式: Zhang Q M, Lei Y L, Chen L J, et al. Influence of aging treatment on magneto-electroluminescence in organic light emitting diodes (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2012, 57: 1100-1105, doi: 10.1360/972011-2547

1 器件制备与测量

本文制备了基于有机小分子 Alq_3 的常规型 OLEDs, 器件结构为: ITO/copper phthalocyanine (CuPc) (15 nm)/N,N'-bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)benzidine (NPB) (60 nm)/ Alq_3 (80 nm)/lithium fluoride (LiF) (1 nm)/Al(100 nm), 其发光层位于 Alq_3 . 器件的具体制备过程及参数与文献[7]报道一致. 通过金属掩膜板将器件的有效发光面积控制为 $1 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$. 器件制备完成后, 迅速将其转移到真空测量系统(Janis: CCS-340S)的冷头上, 该冷头被放置于电磁铁(Lakeshore: EM647)的恒定磁场区域, 样品表面平行于外磁场. 整个 MEL 测量过程由计算机通过 Labview 软件对各种仪器进行控制. 其中电磁铁最大磁场为 1 T, 其大小由霍尔探头通过 Lakeshore 421 高斯计直接测量, Keithley 2400 为器件提供偏压并同时测量流过器件的电流, 硅光电探头测量电致发光强度并由 Keithley 2000 万用表输出. 实验前反复确认硅光电探头本身不受磁场影响.

对器件的老化处理借助于 Keithley 2400 电源采用恒流偏置的方式进行, 其电流密度分别为 50, 75 和 100 mA/cm^2 . 处理电流的电流密度选定后, 在同一次测量过程中保持不变. 对器件进行一定时间的老化处理后, 将处理电流迅速降为 0, 然后将 Keithley 2400 换为恒压偏置的驱动状态, 调节电压使测量电流保持在 $200 \mu\text{A}$ 附近, 用约 3 min 的时间测量器件的 MEL 曲线及电流-发光强度-电压曲线. 然后再将 Keithley 2400 转换为恒流偏置状态, 对器件继续进行老化处理. 上述老化和测量过程在室温真空条件下间隔反复进行.

2 结果与讨论

2.1 老化处理后, 器件的发光强度-电压与发光强度-电流曲线的变化

图 1(a)所示为经过不同时间较大电流(75 mA/cm^2)老化处理后, 器件的发光强度-电压曲线随老化处理时间的变化关系. 其中未进行处理用 0 h 表示, 处理 0.2 小时用 0.2 h 表示, 其他处理时间的表示方式以此类推. 我们发现, 随着老化处理时间的增加, 器件的工作电压一直单调增大. 以启亮电压为例, 在 0 h 时器件的启亮电压为 7 V, 而老化处理 5.5 h 之后, 器件的启亮电压增加到 17 V. 老化处理后, 器件的发光强

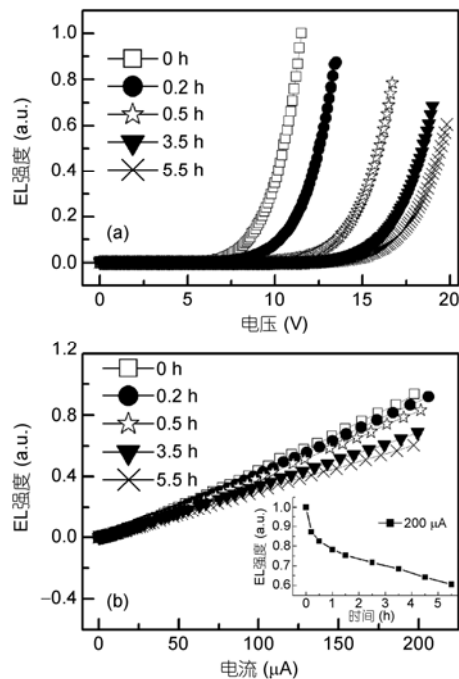


图 1 在 75 mA/cm^2 的大电流下, 器件的电压-发光强度(a)和电流-发光强度(b)随老化时间的变化关系

(b)中插图所示为 $200 \mu\text{A}$ 电流所对应的发光强度随老化时间的变化关系

度-电流曲线如图 1(b)所示. 由图可知, 相同测量电流(如都为 $200 \mu\text{A}$)所对应的发光强度随老化处理时间的增长而减弱, 发光强度-电流曲线的斜率(即发光效率)随处理时间的增长而降低. 为了更清晰地展示发光强度的变化过程, 将 $200 \mu\text{A}$ 电流所对应的发光强度随老化处理时间的变化关系具体地显示在图 1(b)的插图中. 由图可知, 发光强度不仅随老化时间的增长而减弱, 而且其退化速度在刚开始处理的 1 h 内明显快于其后的退化速度.

器件光电性能退化的主要影响因素包括: 有机功能层中“陷阱”^[9,11]、发光“淬灭中心”^[9,10]的形成和界面的退化^[9,12]等. 其中, “陷阱”的形成和界面的退化将分别降低器件中载流子的迁移率和注入效率而导致工作电压增大, 而“淬灭中心”的形成将有效减少发光激子的数量, 从而使器件的发光效率降低. 然而, 上述这些因素在不同有机器件中所处的地位并不相同. 以本文所制备的基于 Alq_3 的小分子器件为例, Alq_3 发光层中形成的“淬灭中心”(即 Alq_3 阳离子^[9,10])是其发光效率降低的主要原因. 然而, 由于电子和空穴分别在电子传输层(Alq_3 层)和空穴传输层(NPB层)

中输运而相对容易^[9], 因此“陷阱”的形成所导致的迁移率降低这一因素并不占主导. 在下文中, 我们将把引起器件工作电压增大的考察重点放在有机/电极界面退化这一因素上.

2.2 老化处理对 MEL 的影响

有机磁电致发光(MEL)表示器件的发光强度在有无磁场作用下的相对变化率, 即 $MEL = [EL(B) - EL(0)] / EL(0)$, 其中 $EL(B)$ 和 $EL(0)$ 分别表示在有无磁场情况下器件的电致发光强度. 图 2(a) 给出了器件经过不同时间的老化处理(电流密度为 75 mA/cm^2)后, 相同测量电流($200 \text{ }\mu\text{A}$)所测得的 MEL 曲线. 我们发现, 未进行老化处理时, 器件的 MEL 随磁场增大先快速增大 ($B < 40 \text{ mT}$), 然后缓慢增大并趋于饱和 ($B > 40 \text{ mT}$), 其最大值为 5.4% . 这与我们之前的测量结果一致^[4,6]. 随着老化时间的增加, MEL 曲线线型没有改变, 但其值却发生较为明显的变化. 图 2(b) 显示了 MEL 的最大值(即 500 mT 磁场处所对应的 MEL 值, $MEL_{500 \text{ mT}}$)随老化处理时间的变化规律. 从图中可以发现, 随着老化处理时间的增加, $MEL_{500 \text{ mT}}$ 值先增大后减小. 经

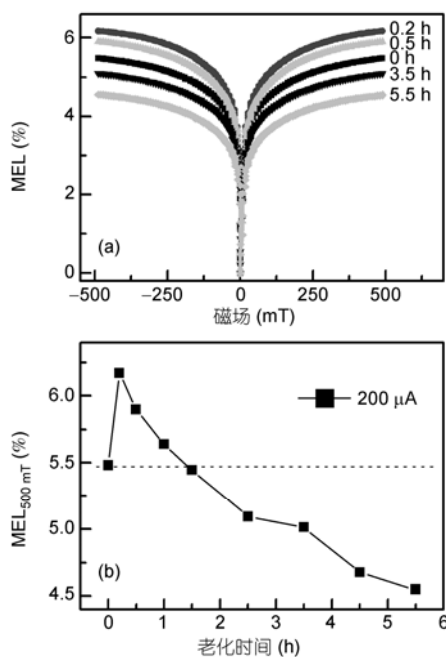


图 2 (a) 室温下, MEL 随大电流(75 mA/cm^2)老化处理时间的变化关系, 其中每条曲线的测量电流都为 $200 \text{ }\mu\text{A}$, 其电压值分别为 10.6 V (0 h), 13.5 V (0.2 h), 15.4 V (0.5 h), 19.1 V (3.5 h), 19.9 V (5.5 h); (b) 在 500 mT 磁场处, 器件的 MEL 值随大电流老化处理时间的变化关系

过 0.2 h 老化处理后, 器件的 $MEL_{500 \text{ mT}}$ 值由 5.4% (0 h) 增大到 6.1% , 其后反而下降; 当老化处理时间大于 1.5 h 后, 其值小于初始值; 经过 5.5 h 的老化处理后, $MEL_{500 \text{ mT}}$ 值减小为 4.6% .

在未经老化处理的 Alq_3 常规 OLEDs 中, 其 MEL 曲线表现为先快速增大而后缓慢增大这一现象已被很多研究组观测到^[1-6]. 普遍认为, 磁场调节的超精细相互作用是造成上述现象的主要原因^[1,2,4,5]. 与此同时, 研究人员在未进行老化处理的器件中还观测到其 MEL 值随外加偏压增大而减小的现象^[1,4,6,7], 并且认为位于器件发光层的单重态电子-空穴对的解离率(κ_1)增强将导致 MEL 值的上述变化^[1,4]. 当器件的外加偏压较小时, 单重态电子-空穴对的 κ_1 较小, 不足以影响 MEL. 外偏压增大时, 器件的 κ_1 增大导致对发光有贡献的单重态激子数目减少, 从而造成器件的 MEL 值减小^[4].

经过老化处理后, 基于 Alq_3 器件的 MEL 曲线线型并没有发生变化. 这表明磁场调节的超精细相互作用这一主要机制仍适用于老化处理后的器件中. 然而, MEL 值随老化时间的增长却发生明显的变化. 由于老化处理后, 器件的工作电压一直单调增大(如图 1(a)). 按上述 MEL 值随外电压的增大而减小的理论解释^[4], 老化处理后器件的 MEL 值应单调减小, 而不应该表现出非单调变化的特点. 为了确认 MEL 值随老化处理时间发生非单调变化这一现象的准确性, 我们又分别测量了器件经过 50 和 100 mA/cm^2 两种不同电流密度的大电流处理后, 其 MEL 最大值(即 $MEL_{500 \text{ mT}}$)随处理时间的变化关系, 如图 3 所示(为了便于比较, 我们将图 2(b)中 75 mA/cm^2 的测量结果也嵌入此图). 结果发现, 采用不同电流密度的老化处

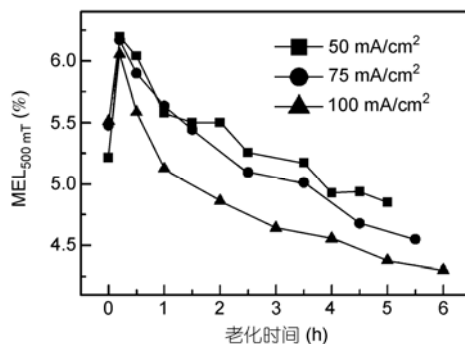


图 3 器件经过不同电流密度($50, 75$ 和 100 mA/cm^2)的大电流老化处理后, 在 $200 \text{ }\mu\text{A}$ 的测量电流下, MEL 在 500 mT 处所对应的值随老化时间的变化关系

理后, 器件的 $MEL_{500\text{ mT}}$ 值随老化时间的变化趋势相似, 都表现出先增大后减小的特点, 且最大值均出现在处理时间为 0.2 h 处. 由此看来, 器件经过短时间处理后其 MEL 值增大这一现象并不是由偶然因素引起的.

基于器件发光强度的退化速度在刚开始处理的 1 h 内明显快于其后的退化速度(如图 1(b)插图所示)这一实验事实, 我们认为, 器件经过短时间处理后其 MEL 值增大这一现象有可能是 MEL 定义式中作为分母的 $EL(0)$ 值减小造成的. 为了验证上述假设的合理性, 我们测量了相同条件(75 mA/cm^2 的老化电流)下器件发光强度在有/无磁场时的绝对变化值(即 ΔEL)随磁场的变化, 如图 4 所示. 从图中可以发现, ΔEL 曲线线型与 MEL 相似, 仍表现为随磁场的增大先快速增大然后缓慢增大并趋于饱和. 然而, 与 MEL 随老化时间的变化关系不同, ΔEL 值随老化时间的增加而单调减小. 图 4(b)将 ΔEL 的最大值(即 500 mT 磁场处所对应的 ΔEL 值, $\Delta EL_{500\text{ mT}}$)随老化时间的变化关系详细地展示出来. 在刚开始处理的 0.2 h 时间范围内, $\Delta EL_{500\text{ mT}}$ 值从 0.064 减小到 0.057, 减小幅度不大. 而老化处理 5.5 h 后, $\Delta EL_{500\text{ mT}}$ 值减小为 0.029, 降低为初始值的一半. 将 0.2 h 处器件的 MEL 和 ΔEL 相比较便会发现: MEL 值明显增大, 而 ΔEL 值却几乎不

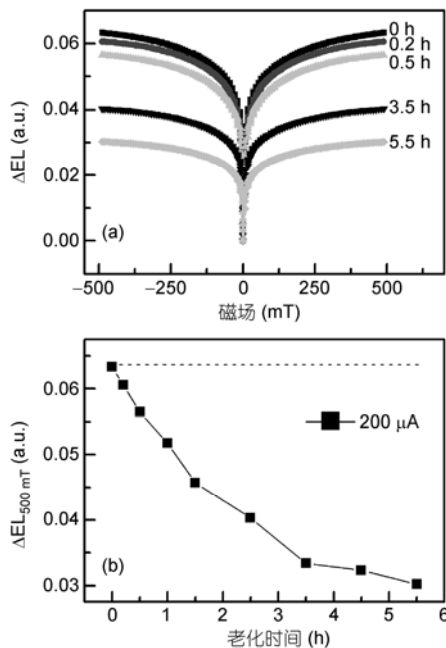


图 4 (a) 室温下, 经过不同时间的老化处理后, 器件的 ΔEL 随磁场的变化关系; (b) 500 mT 磁场所对应的 ΔEL 值随大电流老化处理时间的变化关系

变. 由此可以证明上述假设的正确性, 即短时间老化处理后, 器件 MEL 值增大是由 $EL(0)$ 值减小引起的.

经过较长时间($t > 0.2\text{ h}$)老化处理后, 器件的 MEL 值随处理时间增长而减小(如图 3 所示). 随着老化处理时间的增长, 阳极/空穴传输层、阴极/电子传输层之间的界面退化程度都将加深从而降低载流子的注入效率. 对阴极/电子传输层界面的退化而言, 为了维持一个固定的电子电流(因测量电流都为 $200\text{ }\mu\text{A}$)必须增大界面处的电场^[9]. 由于小分子器件是注入限制而非空间电荷限制^[9], 所以作为电子传输层兼作发光层的 Alq_3 中的电场将等效增大. 与此相应, 阳极/空穴传输层界面退化将造成空穴传输层 NPB 中电场的增大^[9]. 然而, 对外磁场有响应的电子-空穴对只存在于发光层 Alq_3 中, 所以只有 Alq_3 中电场的增大才能增强电子-空穴对的解离率. 因此, Alq_3 /阴极界面的退化所造成的工作电压增大是导致长时间老化处理后器件 MEL 值减小的主要原因.

从图 3 可以发现, 器件的老化处理电流密度越大, 经过相同时间($t > 0.2\text{ h}$)后其 $MEL_{500\text{ mT}}$ 值越小. 这是因为器件的处理电流密度越大, 其 Alq_3 /阴极界面的退化程度越严重, 要达到相同测量电流($200\text{ }\mu\text{A}$)所需的外电压也越大. 在此情况下, 器件中单重态电子-空穴对的 κ_1 也越大, 导致其 MEL 值越小. 因此, 老化处理的电流密度越大, 器件的 MEL 越小. 从图 3 中的数据我们还可以发现, 采用 50, 75 和 100 mA/cm^2 三种电流密度对器件进行老化处理, 其 MEL 的最大值(即 $MEL_{500\text{ mT}}$ 的最大值)几乎都出现在 0.2 h 处. 我们认为这三个老化电流密度虽然有所差异, 但它们仍处在相同的数量级上, 因此 $MEL_{500\text{ mT}}$ 的最大值几乎都出现在相同的时间范围内. 至于采用更大或更小(如一个数量级以上的差异)的电流密度进行老化处理, $MEL_{500\text{ mT}}$ 最大值出现的时间是否会有所改变, 这有待进一步的研究.

需要指出的是, Bagnich 等人^[13,14]对基于有机聚合物 poly(paraphenylene vinylene)(PPV)的发光二极管也进行了类似的大电流处理, 但其主要目的是获得较大的 MEL 值, 而不是探究老化处理对 MEL 的影响. 他们发现经过老化处理后, 器件的 MEL 值增大了一个量级, 且没有出现下降的趋势. 他们认为, 有机聚合物发光二极管中, 电极/有机界面为欧姆接触且有机材料的载流子迁移率相对较低, 因此载流子易注入而不易传输^[9,14]. 在此情况下, 老化处理将形

成对载流子有捕获作用的“陷阱”^[9,11,14]. 这些“陷阱”将降低器件中载流子的迁移率, 使器件的工作电压增大, 进而导致器件的 MEL 值单调增大^[13]. 而在我们的实验中发现, 基于小分子 Alq₃ 器件的 MEL 值随老化处理时间的增大表现出先增加后减小的非单调变化的特点, 并且认为这是由 Alq₃ 阳离子的形成和有机/Al 电极退化共同造成的. 我们认为二者所表现出的不同实验现象是由基于小分子和聚合物两种材料制备的器件的退化机制不同而产生.

3 结论

本文制备了基于有机小分子 Alq₃ 的发光二极管,

在室温下对器件进行大电流老化处理. 经过处理后, 器件的工作电压增大、发光效率降低, 这符合器件性能退化的表现. 虽然老化处理并不影响 MEL 曲线的线型, 但其 MEL 值却随老化处理时间的增加先增大而后减小. 对器件性能退化的成因分析后认为: 处理时间较短时, Alq₃ 阳离子造成 EL 值减小是导致 MEL 值增大的原因. 其后, MEL 值减小是由有机/Al 阴极界面退化导致器件 Alq₃ 层中电场增大进而增强发光层中的电子-空穴对的解离率所造成的. 上述现象表明, 器件经过长时间工作以后, 其 MEL 灵敏度下降. 对于如何避免这一影响, 将是我们后续研究工作的重点.

参考文献

- 1 Kalinowski J, Cocchi M, Virgili D P, et al. Magnetic field effects on emission and current in Alq₃-based electroluminescent diodes. *Chem Phys Lett*, 2003, 380: 710–715
- 2 Davis A H, Bussmann K. Large magnetic field effects in organic light emitting diodes based on tris(8-hydroxyquinoline aluminum) (Alq₃)/N,N'-Di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine (NPB) bilayers. *J Vac Sci Tech A*, 2004, 22: 1885–1891
- 3 Hu B, Yan L, Shao M. Magnetic field effect in organic semiconducting materials and devices. *Adv Mater*, 2009, 21: 1500–1516
- 4 Lei Y L, Zhang Y, Liu R, et al. Driving current and temperature dependent magnetic-field modulated electroluminescence in Alq₃-based organic light emitting diode. *Org Electron*, 2009, 10: 889–894
- 5 Zhang Q M, Lei Y L, Xiong Z H, et al. Positive and negative components of magneto-conductance in hole transport limited organic light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 243303
- 6 Chen P, Lei Y L, Xiong Z H, et al. Magneto-electroluminescence in tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (III)-based organic light-emitting diodes doped with fluorescent dyes. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 213304
- 7 张巧明, 陈平, 雷衍连, 等. 非平衡注入对掺杂型有机发光二极管中磁电导效应的影响. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2010, 40: 1507–1513
- 8 Francis T L, Mermer O, Veeraraghavan G, et al. Large magnetoresistance at room temperature in semiconducting polymer sandwich devices. *New J Phys*, 2004, 6: 185
- 9 Franky S, Denis K. Degradation mechanisms in small-molecule and polymer organic light-emitting diodes. *Adv Mater*, 2010, 22: 3762–3777
- 10 Aziz H, Popovic Z D, Hu N X, et al. Degradation mechanism of small molecule-based organic light-emitting devices. *Science*, 1999, 283: 1900–1902
- 11 Kim S, Hsu C, Zhang C, et al. Degradation of PLEDs and a way to improve device performances. *J Soc Inf Disp*, 2004, 5: 14–17
- 12 Yahiro M, Zou D C, Tsutsui T, et al. Recoverable degradation phenomena of quantum efficiency in organic EL devices. *Synth Met*, 2000, 111-112: 245–247
- 13 Niedermeier U, Vieth M, Patzold R, et al. Enhancement of organic magnetoresistance by electrical conditioning. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 193309
- 14 Bagnich S, Niedermeier U, Melzer C, et al. Origin of magnetic field effect enhancement by electrical stress in organic light emitting diodes. *J Appl Phys*, 2009, 105: 123706

Influence of aging treatment on magneto-electroluminescence in organic light emitting diodes

ZHANG QiaoMing¹, LEI YanLian¹, CHEN LiJia¹, CHEN Lin¹, ZHANG Yong¹,
YOU YinTao² & XIONG ZuHong¹

¹*School of Physical Science and Technology, MOE Key Laboratory on Luminescence and Real-Time Analysis, Southwest University, Chongqing 400715, China;*

²*State Key Laboratory of Surface Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China*

We investigated the influence of electric stress condition on organic magneto-electroluminescence (MEL) in tri-(8-hydroxyquinoline)-aluminum (Alq₃)-based organic light-emitting diodes. The results show that the performance of the devices goes to bad as increasing the aging time; in particular, the threshold voltage becomes larger and the luminescence efficiency gets lower. Moreover, the magnitude of the MEL increases firstly and then gets smaller with the line shape unchanged as the device aging. Possible explanations for the above effects were proposed based on the mechanism of the device aging. We suggested that the quencher, Alq₃ cation-radicals, which formed in the emitting layer, reduce the EL intensity and enhance the magnitude of MEL. In addition, the increase in turn-on voltage and the decrease in MEL are assigned to the degradation at the interface of Al/Alq₃.

aging treatment, organic magneto-electroluminescence, Alq₃ cation, interface degradation

doi: 10.1360/972011-2547