LiF 分子的极化对有机发光二极管磁效应的影响

白江文^①, 张巧明^①, 雷衍连^①, 张勇^①, 熊祖洪^{①②*}

^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: zhxiong@swu.edu.cn

2012-11-18 收稿, 2013-04-22 接受

重庆市科委自然科学基金(CSTC, 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(11374242, 11204247)和中央高校基本科研业务费专项资金(XDJK2011C041)资助

摘要 在常规的有机发光二极管的发光层中掺入 lithium fluoride (LiF), 可以有效调控器件在不同温度下的电流与电致发光的磁场效应. 与未掺杂的参考器件相比, LiF 掺杂器件的磁场效应的线型与幅度都发生了明显的改变. 在室温下, 当外加磁场强度达到几百毫特斯拉时, 常规器件的磁场效应随磁场增加缓慢增大并趋于饱和, 而掺杂器件的磁场效应随磁场增加几乎呈直线增加, 且表现出了不饱和的高场效应. 此外, 随 LiF 掺杂浓度的增大, 电流与发光的高场效应的幅度均表现出先增加后降低的变化趋势. 掺杂器件与未掺杂器件磁场效应的差异, 可以归结为 LiF 颗粒在器件内电场中发生介电极化的结果. 发光层中的激子与 LiF 颗粒表面的极化电荷发生反应, 导致了器件特殊的磁场效应.

关键词

磁电导
极化
三重态激子
激子-电荷反应

自 2003 年 Kalinowski 等人^[1]在基于 tris-(8-hydroxy-quinoline)-aluminum (III) (Alq₃) 的有机发光二极管 (Organic light emitting diodes, OLEDs) 中发现外加磁场可以改变有机发光器件的注入电流和电致发光的强度 (分别称为磁电导和磁电致发光, 即 MC 和 MEL) 之后, 这一现象便引起了研究人员的极大兴趣. 近些年, 国内外各研究组在有机发光二极管的磁效应这一领域展开了深入研究^[2-8], 针对该磁效应的物理机制提出了多种可能的解释, 例如超精细相互作用机制^[1]、双极化子机制^[9]、激子-电荷反应机制^[10]、三重态激子淬灭机制^[11]等. 但是, 迄今为止还没有一个系统的理论能完全解释实验发现的所有现象. 在物理学中, 常用通过改变实验条件和实验对象探究实验结果产生的变化来揭示某一物理规律. 具体到有机磁效应的研究中, 可通过设计一些特殊的器件结构来探究磁效应的变化规律, 进而佐证或完善现有的磁效应机制. 通常来讲, 这些特殊的器件结构主要包括发光层中掺杂剂的引入^[12]、有机层界面间的插

层^[13,14]、界面的修饰^[15]等, 而其中插层和掺杂是常用的方法.

Odaka 等人^[13]在 α -NPD 和 Alq₃ 之间插入一定厚度的 lithium fluoride (LiF) 插层, 发现 LiF 插层能明显增大器件的 MEL 值, 但是其线型并未发生改变 (表现为随磁场的增大先迅速增大, 最后均趋于饱和). 他们还发现 LiF 插层的厚度不同, MEL 的最大值也不同, 最大可达到 8% (对应插层厚度为 1.5 nm). 在我们以前的工作中也曾发现类似的现象^[14], 并且我们还进一步研究了低温下 (15 K) LiF 插层对器件电致发光磁场效应的影响. 发现插层越厚, 高场下降越小, 当插层厚度为 3 nm 时, MEL 几乎没有出现高场下降. 上述结果都是基于 LiF 分子的绝缘性质, 即 LiF 插层增大了界面附近电子和空穴的距离, 增强了单重态电子-空穴对向三重态电子-空穴对的系间窜越 (ISC) 过程, 从而增大插层器件的磁效应值. 然而, 上述工作均未考虑 LiF 分子在外电场中还具有的极化特性. 文献^[16]报道 LiF 分子相当于一个电偶极子, 在外电场

引用格式: 白江文, 张巧明, 雷衍连, 等. LiF 分子的极化对有机发光二极管磁效应的影响. 科学通报, 2013, 58: 3045-3051

Bai J W, Zhang Q M, Lei Y L, et al. The influence of polarization in LiF molecules on the magnetic field effects in OLEDs (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 3045-3051, doi: 10.1360/972012-1653

作用下分子两端将产生极化电荷. 这导致发光器件中载流子的运输、激子的形成以及激子之间的相互作用发生改变, 进而为研究有机磁效应的物理机制(特别是激子与电荷相互作用机制)提供更为充实的实验证据.

为了使 LiF 分子的极化特性更加明显, 并考虑到 LiF 插层器件的一些缺点(LiF 插层的极化特性不显著, 插层对载流子的阻挡作用使得器件注入不平衡等), 我们制备了 LiF 掺杂器件. 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)/tris-(8-hydroxy-quinoline) aluminum (III): lithiumfluoride (LiF) (60 nm, $x\%$) /Bathocuproine (BCP) (20 nm)/LiF (1 nm) /Al (120 nm), (x 在 0~12%之间), 并在不同温度下研究了不同掺杂浓度器件的 MC 及 MEL. 另外, 本文建立了 LiF 分子在外电场作用下的极化模型, 并分析了 LiF 掺杂影响器件磁效应曲线的原因, 这不仅能促进对有机发光二极管磁效应物理机制的理解, 同时也提供了一种增大磁效应值的方法, 提高了磁效应的潜在应用价值.

1 实验

本文以 Alq_3 为发光层, CuPc 为空穴注入层, NPB 为空穴传输层, BCP 为电子传输层兼作空穴阻挡层, 以无机离子型晶体 LiF 为掺杂剂, 制备了 LiF 掺杂器件, 其结构如图 1(a)所示. 器件制备过程大致如下: 首先, 清洗带有 ITO(作为器件的阳极)的玻璃基片, 先用 Decon 90 清洗液(浓度为 4%)进行水浴超声清洗(水温加热至 60 °C), 再用无尘纸擦拭 ITO 玻璃, 接着用去离子水、酒精和丙酮分别超声水浴清洗, 清洗过程中变化超声频率. 其次, 在装样台上将 ITO 基片从沸腾的丙酮溶液中快速取出, 将其固定在样品托上, 并快速转移到高真空分子沉积系统真空腔内(本底真空度 $\sim 10^{-7}$ Pa). 然后, 进行有机功能层和电极的蒸镀. Alq_3 与 LiF 掺杂层采用共蒸发的方法制得, 掺杂浓度是通过调节 Alq_3 和 LiF 的热蒸发速率来控制的. 蒸发速率及薄膜厚度是采用 INFICON 公司的膜厚检测仪(XTM/2)进行原位监测, 速率控制在 0.05~0.2 nm/s. 120 nm 厚的 Al 作为器件的阴极. 有机层和阴极 Al 之间的 LiF(1 nm)是为了增强器件的电子注入效率. ITO、有机层和 Al 三者之间的交叠部分为器件的有效发光区域, 面积约为 1 mm $\times$ 2 mm.

测量时, 将样品快速地固定到一套闭循环冷却

图 1 (a) 器件结构示意图; (b) 室温下 LiF 掺杂器件与未掺杂器件的电流-电压(I - V)特性曲线

系统(Janis: CCS-305S)的冷头上, 其温度在 15~300 K 范围内连续可调. 外部磁场由位于冷却系统两侧的电磁铁提供, 磁场大小由计算机控制的励磁电源(Lakeshore EM647)调控, 由 Lakeshore421 高斯计测量, 最大可达到 500 mT, 磁场方向平行于样品表面(垂直于电流方向). 器件的驱动电压通过 Keithley 2400 电源提供, 同时还可以测量器件的电流. 器件的发光强度是由固定在 Janis: CCS-305S 透明外罩上的光电探测器测得并通过 Keithley 2000 输出. 经过反复的实验, 我们已经确认, 硅光电探测器的输出本身不受外磁场的影响, 而且, 外加磁场的方向与流过器件电流的方向无关, 对实验结果没有任何影响.

2 结果

2.1 器件结构及其 I - V 特性曲线

图 1(a)为器件的结构示意图, 阳极 ITO 和阴极 Al 之间是各种有机功能层. 图 1(b)为室温下 LiF 掺杂

器件与未掺杂的参考器件的电流-电压(I - V)特性曲线, 从该图可以看出, 两者都表现出了典型的二极管特性. 另外, LiF 掺杂增大了器件的启亮电压, 这与我们以前关于 LiF 插层的报道^[14]相类似. 其他温度下的电流-电压特性曲线与室温下相似, 只是温度越低, 器件的开启电压越大.

2.2 室温下 LiF 掺杂器件注入电流和电致发光的磁场效应

图 2(a)和(b)分别给出了室温下 LiF 掺杂器件与参考器件的磁电导曲线. 磁电导的定义是: $MC = [I(B) - I(0)]/I(0) \times 100\%$, 其中 $I(B)$ 和 $I(0)$ 分别为有、无磁场时流过器件的电流. 从该图可以看出, 与未掺杂器件的磁电导曲线相比, 掺杂器件的磁电导曲线的线型发生了较明显的改变. 未掺杂器件的磁电导曲线表现为随磁场的增加先快速增加(斜率绝对值较大), 然后增加变缓(斜率绝对值变小)并趋于饱和; 而掺杂器件的 MC 在小磁场部分($B < 40$ mT)表现为小幅的快速增加, 在高场部分($B > 40$ mT)则表现出近乎直线增加, 需要特别指出的是, 掺杂器件的 MC 在大磁场下没有表现出饱和迹象. 另外, 掺杂器件 MC 的最大值(500 mT 处所对应的值)与未掺杂器件相比也明显增

加. 上述现象在以前的文献中未见报道.

此外, 与未掺杂的参考器件相比, 掺杂器件电致发光的磁效应(MEL)也表现出了线型和值的变化, 如图 2(c)和(d)所示. 其中 MEL 的定义与 MC 的定义相似, 即 $MEL = [EL(B) - EL(0)]/EL(0) \times 100\%$, $EL(B)$ 和 $EL(0)$ 分别为有、无磁场时器件的电致发光强度. 从图中可以发现, 掺杂器件的 MEL 曲线的高场也不饱和. 同时, 其最大值与未掺杂器件的最大值相比也有较大幅度的增加. 另外, 与参考器件 MEL 的偏压依赖关系所不同, 掺杂器件的 MEL 曲线在不同偏压下都重合在一起, 即 MEL 曲线几乎不随器件偏压(电流)的改变而变化. 总体看来, LiF 掺杂无论对器件的 MC 和 MEL 的线型还是值的大小, 都能产生较为明显的影响.

2.3 温度对器件磁场效应的影响

图 3(a)~(d)分别为 300, 200, 100, 50 K 下 LiF 掺杂器件与参考器件的磁电导曲线. 为了便于比较, 所有温度下器件的掺杂浓度均为 8%, 注入电流都在 100 μ A 左右. 如图所示, LiF 掺杂器件的 MC 最大值随温度降低而快速减小(300 K 时最大值可达到 3.6%, 而 50 K 时仅仅为 0.6%), 与此不同, 未掺杂器件的 MC

图 2 室温下, 不同偏压(对应不同电流)所对应的器件 MC 和 MEL

(a) 掺杂器件 MC; (b) 未掺杂器件 MC; (c) 掺杂器件 MEL; (d) 未掺杂器件 MEL

值随温度的变化较小(300 K 时最大值为 1.4%, 50 K 时为 0.6%). 上述结果表明, LiF 掺杂不仅能增大器件的 MC 值, 而且也使得器件对温度的依赖关系更敏感, 即 LiF 的引入为提高器件对磁场和温度的灵敏度提供了可借鉴的方法. 更为重要的是, 在所有温度下 (50~300 K), LiF 掺杂器件和参考器件的 MC 的线型都有较明显的区别, 这一点在图 3(d)中可以看得更清楚. 在图 3(d)中, 两种器件的最大值都约为 0.6%, 但二者趋于最大值的方式不同. 当外磁场大于 40 mT 后, 参考器件几乎水平趋近于最大值, 而掺杂器件却呈近似直线增加达到最大值. 从图 3 我们可以更进一步的理解本文所说的曲线线型不同的含义: 当外磁场大于 40 mT 后, 两者趋于最大值的途径的不同. 这说明掺杂改变了器件中影响磁电导的微观机制. 另外, 掺杂器件的 MC 在所测磁场范围内并未出现饱和的趋势. 在此情况下, 如果进一步增大磁场, 将有可能获得更大的 MC 值.

2.4 掺杂浓度对器件磁效应的影响

室温下, 掺杂器件 MC 和 MEL 的高场效应(high field effect, HFE)随浓度的变化趋势, 分别如图 4(a), (b)所示. 磁电导的高场效应定义为: $HFE = [I(500 \text{ mT}) -$

$I(40 \text{ mT})]/I(0) \times 100\%$ ^[17], 其值的大小表示器件的 MC 值从 40 mT 到 500 mT 的变化程度的大小. HFE 值越大, 变化程度越大, 曲线变化越陡. 从图中可以看到, 掺杂器件 MC 的高场效应的大小依赖于掺杂浓度, 并随掺杂浓度的增加表现出先增加后下降的变化规律. 当掺杂浓度为 6% 左右时, 磁电导的 HFE 值最大, 掺杂器件的高场值始终大于未掺杂器件的高场值(浓度为 0 时的 HFE 的值). 并且, 在不同电流密度的条件下, 器件的最适掺杂浓度都为 6%. MEL 的高场效应随浓度的变化与 MC 相似, 如图 4(b)所示. 此外, 我们还做了更大掺杂浓度的器件(由于篇幅限制, 在此未呈现), 这些器件测量结果显示, 随着浓度的进一步增加, 磁电导值也进一步降低. 这一现象表明了 LiF 对器件的磁效应有直接的影响.

3 分析与讨论

有机发光二极管中, 电子和空穴分别从器件的阴极和阳极注入, 经电子传输层和空穴传输层到达发光层(Alq_3), 形成单重态和三重态两种电子-空穴对, 进而形成相应的激子, 数量比为 1:3^[10]. 单重态和三重态电子-空穴对之间可以通过系间窜越(intersystem crossing, ISC)过程而发生相互转换^[18,19], 从而可以改

图 3 (a)~(d)分别为 300, 200, 100, 50 K 下掺杂器件与参考器件的磁电导的变化趋势
电流和掺杂浓度分别为 100 μA 和 8%. 曲线 1 代表掺杂器件, 曲线 2 代表参考器件

图4 (a), (b)分别为室温下掺杂器件的MC和MEL高场效应随掺杂浓度的变化

变单、三重态电子-空穴对的数量比. 单重态激子可以通过辐射退激发光, 而三重态激子(T)由于自旋禁阻而不能直接发光, 只能通过非辐射退激或解离. T激子解离成为电子和空穴, 从而增大通过器件的电流. 此外, 三重态激子还可以和器件中的自由载流子反应^[6,10,20] (即TQA), 通过该反应过程, T激子被淬灭到基态(三重态激子丢失), 通过解离途径对器件电流产生贡献的T激子的数量减少, 从而影响器件的电流. 一般认为, ISC和TQA过程都受磁场的抑制^[17,18], 从而使得有机发光器件的电流和发光对外磁场有响应, 产生磁场效应. 需要指出的是, 三重态激子的寿命与温度密切相关, 温度越低, 三重态激子的寿命越长^[17]. 因此, 测量温度也可以影响器件的磁场效应. 对本文的参考器件而言, 由于注入相对平衡, 器件中几乎没有剩余电荷的累积, 不易观察到TQA过程对器件磁效应的影响, 其MC和MEL都表现为随磁场的增大先快速增大, 而后缓慢增大并趋于饱和, 如图2(b), (d)所示. 此现象可以用磁场抑制超精细相互作用进而调节ISC过程的速率进行解释^[1,19,21], 并且也得到了研究人员的广泛认同.

为了进一步认识有机器件内部激发态和电荷之间相互作用的微观机制, 我们在器件的发光层掺入一定浓度的LiF, 用以调节器件内部的电荷浓度. 文献[16]报道, LiF为离子型晶体, 其分子相当于一个电偶极子, 在外电场作用下, 将产生极化电荷. 由此产生的极化电荷将使得周围的Alq₃分子中产生相应的感应电荷. 由于这些感应电荷不是由注入而来, 因此在器件中将造成剩余电荷的产生, 这些剩余电荷将对器件的MC和MEL造成较大的影响, 如图2所示. 为了便于描述, 我们将磁效应曲线分为低场($B < 40$ mT)和高场($B > 40$ mT)两部分, 而且将主要讨论LiF

对MC的影响. 对磁效应的低场而言, 由LiF引入的感应电荷主要是降低了其低场值, 而对其线型无影响. 这是因为, 掺杂的LiF仅仅是淬灭了少量单/三重态激子, 使得激子解离成的电子和空穴的数量减少, 并不影响单重态和三重态电子-空穴对之间的ISC过程. 对高磁场而言, LiF的引入不仅改变了高场的线型而且也增大了磁效应值. 无磁场时, 由注入形成的三重态激子与LiF表面的极化电荷以其周围Alq₃分子中的感应电荷发生反应(TQA), 使得三重态激子发生淬灭(三重态激子丢失). 当外磁场逐渐增大时, 将抑制三重态激子与电荷的反应, 其结果是导致三重态激子数量相对增加, 这些三重态激子将通过解离途径而增大器件的电流. 总体说来, 高磁场的情况下, 器件中的电流将增大. 磁场越大, 对三重态激子与感应电荷反应的抑制作用越强, 因此, 在LiF掺杂器件中MC不会出现饱和的现象. 掺杂器件的MEL较未掺杂器件也表现出较明显的变化(图2(c)), 这是由MC的变化所引起的. 此外, 由MC引起的MEL则几乎不随外加电压变化, 可能是由于LiF在本文所采用的偏压范围内可接近完全极化, 所以, 外加电压在几伏范围内的变化几乎不影响由LiF掺杂引起的TQA过程的强度, 而不同偏压下MC的微小差别是由于偏压增加时导致的电流 I 的增大引起的, 如图2(a)所示. 因为偏压增加(电流增加)会导致迁移率的增大, 从而导致磁场引起的电流的改变 ΔI 也会增加, 但是当偏压增加(电流增加)时通过器件的电流 I 也会增大. 而且, 电流 I 增加的速度比 ΔI 增加的速度快, 所以由 $MC = \Delta I / I$ 可知, 当偏压增加(电流增加)时, MC总体表现出下降趋势.

为了证实上述说法的可能性, 我们还进一步比较了LiF掺杂器件和参考器件在相同电流、不同温度

情况下的磁电导效应. 如图 3 所示, 温度越低, 掺杂器件 MC 的最大值越小. 这是因为温度降低将会降低载流子的迁移率, 从而产生两方面的影响: 一方面, 载流子迁移率的降低会直接导致磁电导的值降低; 另一方面, 载流子迁移率的降低会使得注入的电荷在发光层积累, 导致空间电荷密度增大. 从而 LiF 掺杂引起的那部分感应电荷与三重态激子的反应(TQA)相对减弱, 即注入电荷积累在一定程度上“屏蔽”了由 LiF 掺杂引起的 TQA 作用, 导致 LiF 掺杂引起的 TQA 相对减弱, 其结果表现为器件 MC 的高场上升的幅度减小.

由此看来, 对于 LiF 的掺杂主要影响器件的高场效应, 为了加深对高场效应的认识以及机理的判断, 我们还测量了不同掺杂浓度器件的高场效应的变化规律, 如图 4 所示. 当掺杂浓度较低时(浓度小于 4%), LiF 分子在有机层里的分布密度较小, 在外电场作用下产生的感应电荷的数量也相对较少, 从而三重态激子与感生电荷发生作用的几率也较小, TQA 作用强度较弱. 因此, MC 的高场效应较小. 随着 LiF 掺杂浓度的增大, 感应电荷的密度也增大, 所以发生 TQA 作用的几率也随之增大, 将导致 MC 的高场效应增大. 因此, 在 LiF 掺杂中, MC 的高场上升值将比未掺杂器件上升值大, 并且在较小掺杂浓度范围内随着浓度的增加而增大. 随着 LiF 掺杂浓度的进一步增大(浓度大于 6%), 相邻 LiF 分子之间将会发生团聚

作用^[22]. 整个 LiF “分子团”对外显示的电量相对于未发生团聚作用时会减小, 使得 TQA 作用减弱, 从而 MC 的高场上升幅度减小. 此外, 掺杂浓度的增大将会阻碍器件内载流子的迁移, 从而降低其迁移率. 这样将导致注入电荷在发光层内的积累, 进而屏蔽 LiF 产生的感应电荷的作用, 最终导致 MC 高场上升值的降低. 综上所述, LiF 掺杂器件 MC 的高场上升值随着掺杂浓度的增加呈现先增加后减小的变化趋势, 如图 4(a)显示. 当掺杂浓度为 6%左右时, MC 的值达到最大, 证明此时浓度最适宜, 团聚作用最小. 此外, MEL 与 MC 是成正相关的, 随着掺杂浓度的增加, MEL 也表现出了与 MC 相同的变化趋势, 如图 4(b)所示. 此结果也佐证了 TQA 反应在该掺杂器件中占主导地位的可能性.

4 结论

实验结果显示, 在有机发光器件中掺入 LiF 不仅能改变器件在室温下 MC 和 MEL 的线型, 还使得器件的磁电导对温度变得较敏感. 并且, 随着掺杂浓度的增大, MC 和 MEL 的值均呈现先增加后减小的变化趋势. 因为 LiF 分子在外电场中会发生极化, 产生大量感生电荷, 引起了激子-电荷反应, 增大了器件在室温下的磁效应. LiF 掺杂对有机发光器件磁效应产生的影响, 为探究有机半导体材料内部激发态的相互作用机理提供了一条重要的途径.

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 Xiong Z H, Wu D, Vardney Z V, et al. Giant magnetoresistance in organic spin-valves. *Nature*, 2004, 427: 821–824
- 3 Pang Z Y, Chen Y X, Liu T T, et al. Giant magnetoresistance in La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃/Alq₃/Co sandwiched- structure organic spin valves. *Chin Phys Lett*, 2006, 23: 1566–1569
- 4 Dediu V, Hueso L E, Bergenti I, et al. Room-temperature spintronic effects in Alq₃-based hybrid devices. *Phys Rev B*, 2008, 78: 115203
- 5 Nguyen T D, Sheng Y, Wohlgenannt M, et al. Magnetic field-effects in bipolar, almost hole-only and almost electron-only tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum devices. *Phys Rev B*, 2008, 77: 235209
- 6 Hu B, Wu Y. Tuning magnetoresistance between positive and negative values in organic semiconductors. *Nat Mater*, 2007, 6: 985–990
- 7 Bergeson J D, Prigodin V N, Lincoln D M, et al. Inversion of magnetoresistance in organic semiconductor. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 067201
- 8 Li F, Xin L Y, Liu S Y, et al. Direct measurement of the magnetic field effects on carrier mobilities and recombination in tri-8-hydroxyquinoline-aluminum based light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 073301
- 9 Bobbert P A, Nguyen T D, Wohlgenannt M, et al. Bipolaron mechanism for organic magnetoresistance. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 216801
- 10 Desai P, Shakya P, Kreouzis T, et al. Magnetoresistance and efficiency measurement of Alq₃-based OLEDs. *Phys Rev B*, 2007, 75: 094423

- 11 Gärstitz C, Mücki A G, Cölle M. Influence of an external magnetic field on the singlet and triplet emissions of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (III) (Alq₃). *J Appl Phys*, 2005, 98: 104507
- 12 Chen P, Lei Y L, Song Q L, et al. magnetoelectroluminescence in tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum-based organic light-emitting diode doped with fluorescent dyes. *Appl Phys Lett*, 2009, 98: 213304
- 13 Odaka H, Okamoto H, Kawasaki M, et al. Control of magnetic-field effect on electroluminescence in Alq₃-based organic light emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 123501
- 14 刘荣, 张勇, 雷衍连, 等. LiF 插层对有机发光二极管磁场效应的调控. *物理学报*, 2009, 59: 4283–4288
- 15 朱文清, 蒋雪茵, 张志林, 等. 机电致发光器件中阴极界面修饰的材料、方法及分类. *功能材料*, 2004, 35: 272–275
- 16 侯晓远, 李述汤. 金属-有机物界面的偶极层. *物理*, 1999, 28: 152–157
- 17 Zhang Q M, Lei Y L, Xiong Z H, et al. Positive and negative components of magnetoconductance in hole transport limited organic light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 243303
- 18 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
- 19 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 Technol A*, 2004, 22: 1885–1891
- 20 张巧明, 陈平, 雷衍连, 等. 空穴阻挡层 BCP 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
- 21 Zhang Y, Liu R, Lei Y L, et al. Low temperature magnetic field effects in Alq₃-based organic light emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 083307–083309
- 22 Choudhury K R, Yoon J H, So F. LiF as an n-dopant in Tris(8-hydroxyquinoline)Aluminum thin films. *Adv Mater*, 2008, 20: 1456–1461

The influence of polarization in LiF molecules on the magnetic field effects in OLEDs

BAI JiangWen¹, ZHANG QiaoMing¹, LEI YanLian¹, ZHANG Yong¹ & XIONG ZuHong^{1,2}

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

²*Surface Physics Laboratory (National Key Laboratory), Fudan University, Shanghai 200433, China*

Doping lithium fluoride (LiF) in the fluorescent layer of conventional organic light-emitting diode is able to effectively tune the magnetic field effects (MFEs) on the current and electroluminescence. As compared with the undoped device, the line-shape and amplitude of MFEs in LiF-doped device showed apparent variation. At room temperature, when the applied external magnetic field reached several hundreds mili-Tesla, the MFEs in conventional device slowly increased and tended to be saturated. However, the MFEs in doped device almost linearly increased with the increasing field, displaying the abnormal and unsaturated high-field effects. Additionally, the amplitudes of high-field effects in current and fluorescence all went up firstly and down later when increasing the doping concentration of LiF. The differences between the MFEs in doped and undoped devices can be attributed to the dielectric polarization of LiF particles in the device's internal electric field. The reaction between the excitons in fluorescent layer and polarization charges on the surface of LiF particles resulted in the special MFEs in doped device.

magnetoconductance, polarization, triplet excitation, exciton-charge annihilation

doi: 10.1360/972012-1653