

Введение магнитного поля в электролюминесценцию органических светоизлучающих приборов, легированных наночастицами $CoFe_2O_4$ ¹

С.П. МУКУР², Б. КАНИМКУРБЕЙ³, А. КОРКМАЗ⁴

² Научно-технический исследовательский совет Турции (TÜBİTAK), Исследовательский центр Мармара, Институт материалов, Коджаэли, Турция

³ Университет Амасья, Амасья, Турция

⁴ Стамбульский университет культуры, Стамбул, Турция

E-mail: selin.piravadili@tubitak.gov.tr

Аннотация

Магнитные наночастицы (МНЧ) феррита кобальта ($CoFe_2O_4$) были успешно получены методом автоматического сжигания (золь-гель процесс) с помощью лимонной кислоты и использованы в излучающем слое органического светоизлучающего диода (ОСД). Размерные, структурные и магнитные свойства наночастиц (НЧ) $CoFe_2O_4$ были исследованы и сравнены с помощью рентгеновской дифракции (РД), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и магнитометра с вибрирующим образцом (МВО). МНЧ $CoFe_2O_4$ использовались в различных концентрациях (0,5 % от массы, 1,0 % от массы и 2,0 % от массы) в излучающем слое ОСД. Были исследованы яркость, токовая эффективность и характеристики электролюминесценции приборов с и без МНЧ $CoFe_2O_4$. Также во время работы применялось внешнее магнитное поле $B_{внеш}$ к ОСД, легированным МНЧ. Было тщательно изучено влияние МНЧ на характеристики ОСД в поле $B_{внеш}$. В специализированной архитектуре устройства в качестве слоя дырочной проводимости (СДП) используются поли(3,4-этилендиокситиофен) полистиролсульфонат (PEDOT: PSS) и поли(2-метокси-5-(2-этилгексилокси)-1,4-фенилен (МЕН-PPV); в качестве эмиссионного слоя используются ИТО/PEDOT: PSS/МЕН-PPV: $CoFe_2O_4$ /Ca/Al. Полученные результаты изготовленных ОСД были улучшены в присутствии НЧ $CoFe_2O_4$ под действием $B_{внеш}$ за счёт обеспечения плотности состояний в полимерных матрицах. Напряжение включения немного уменьшилось в устрой-

стве, легированном 0,5 % массы МНЧ, по сравнению с устройствами с другими концентрациями МНЧ.

Ключевые слова: магнитное поле, ОСД, электролюминесценция, магнитные наночастицы.

1. Введение

Сфера деятельности органических устройств, основанных на π -сопряжённых органических материалах, быстро совершенствуется. В настоящее время технологии отображения (дисплеи) и полупроводникового освещения на основе органических светоизлучающих диодов (ОСД) являются наиболее имманентной и развивающейся областью [1–3]. Хотя был достигнут важный прогресс в работе ОСД, дальнейшее развитие всё ещё необходимо для завоевания места на рынке. Несбалансированная инжекция заряда, рекомбинация и малая доля синглетных экситонов ограничивают характеристики устройств [4, 5]. Использование различных слоёв инжекции и переноса заряда, которые имеют надлежащий энергетический уровень, или легирование слоёв переноса и эмиссии заряда является рецептом управления и балансировки носителей [4–8]. Разработка устройства и использование наноматериалов являются некоторыми примерами для повышения эффективности ОСД, поскольку синглетные экситоны имеют максимальные значения излучения 25 %, что является ограничением по эффективности устройства [5, 9–14]. Таким образом, существуют различные серьёзные ограничения для разработки ОСД. Недавно были проведены экспериментальные и теоретические исследования, в которых утверждается, что электрон-

но-дырочная рекомбинация зависит от спина [10, 15–21]. В частности, коэффициент рекомбинации повышается за счёт тяжёлых атомов, встроенных в полимеры [22]. Поли(*p*-фенилен винилен) (PPV), полифлуорен (PFO) и их производные являются наиболее часто используемыми полимерами в технологии устройств, но они не имеют тяжёлых атомов в своей основной цепи, а 75 % триплетов электронно-дырочных пар серьёзно ограничивают эффективность устройства. Таким образом, эффективность электролюминесценции (ЭЛ) повышается за счёт преобразования триплетов электронно-дырочных пар в синглетный экситон. Ну с соавторами использовал ферромагнитные нанопроволоки из $CoPt$ в МЕН-PPV и соединения иридия $Ir(ppu)$ для исследования образования экситонов [11]. При применении внешнего магнитного поля нанопроволоки $CoPt$ увеличивают отношение синглет-триплетных экситонов в органических полупроводниках, которые увеличивают отношение синглет-триплет. Легирование магнитных наноматериалов в ОСД на основе сопряжённых полимеров улучшило характеристики [11, 14, 23]. Sun с соавторами легировали магнитные наночастицы (МНЧ) $Co_{70}Fe_{30}$ в эмиссионном слое ОСД [23]. ЭЛ устройства была усилена легированием, а в дальнейшем она была ещё больше усилена, когда к устройству было приложено внешнее магнитное поле. Увеличение доли синглетных экситонов и новых областей захвата магнитным полем усиливало генерацию экситонов. Новаторские исследования были сделаны при открытии эффектов магнитного поля в органических полупроводниках в 1960-х годах [24–27]. За последнее время влияние магнитного поля на устройства на основе трис(8-гидроксихинолин) алюминия (III) (Alq_3) было исследовано различными группами [28–32]. Влияние магнитного поля на органические полупроводники объясняется экситонными [33, 34] и биполярными системами [35]. В экситонной модели магнитное поле изменяет скорости межсистемных переходов и удерживает носители в триплетном состоянии [33, 34]. В биполярной модели поляроны «скакали», а биполярны генерировались в магнитных полях [35].

Феррит кобальта ($CoFe_2O_4$) является разновидностью ферромагнитных

¹ Перевод с англ. А.Ю. Басова

материалов. В последнее время многие академические и промышленные исследования были проведены из-за магнитострикций $CoFe_2O_4$. Магнитострикция материалов вызывает изменение их формы или размеров во время намагничивания. Это свойство дало возможность применения на поверхностях крыльев самолётов, датчиков, коррозии в трубах. В этом исследовании мы рассматриваем эффекты МНЧ $CoFe_2O_4$, легированных МЕН-PPV. Исследования переноса дырок в композите МЕН-PPV и МЕН-PPV: МНЧ $CoFe_2O_4$ были проведены в конфигурации ИТО/PEDOT: PSS/МЕН-PPV: МНЧ $CoFe_2O_4$ /Ca/Al. В этих исследованиях были обнаружены интересные результаты, в том числе и при применении $V_{внеш}$. Легирование МНЧ феррита кобальта в МЕН-PPV снижает подвижность дырок за счёт обеспечения плотности состояний (ПС), новых положений ловушек и открывает путь для сбалансированной инжекции и радиационной рекомбинации носителей заряда для реализации улучшенных характеристик ОСД. Эти результаты описаны в работе.

2. Эксперимент

2.1. Материалы и синтез

Все химические вещества для синтеза аналитического класса, нонагидрат нитрата железа ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), тетрагидрат нитрата кобальта ($Co(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$), лимонная кислота и раствор аммиака (30 %), использовались без дополнительной очистки. МНЧ $CoFe_2O_4$ были синтезированы, как сообщается в литературе. Стехиометрические количества нитрата железа и нитрата кобальта растворяли в деионизированной воде и выливали

в тигель в молярном соотношении 2:1. При перемешивании этого раствора добавляли 2 г лимонной кислоты для облегчения равномерного распределения солей металлов и разделения ионов металлов [36]. Затем pH доводили до 7,5 путём добавления аммиака к раствору в тигле капля за каплей. Раствор сначала нагревали до образования вязкого геля, и когда температура достигала примерно 150 °С, происходил самораспространяющийся процесс горения. В результате получался серо-чёрный порошок.

2.2. Оборудование

Стеклоподложки, покрытые оксидом индия-олова (толщина 120 нм, 10 Ом/м²), были приобретены у компании *KINTEC Systems Ltd*. Гранулы алюминия и чистый кальций (чистота 99,99 %) были приобретены у компании *Kurt J. Lesker*. PEDOT: PSS и МЕН-PPV (около 40000–70000) были приобретены у *Heraeus Clevios GmbH* и *Sigma-Aldrich* соответственно. PEDOT: PSS фильтровали через мембранный ПВДФ-фильтр 0,45 мкм. Раствор МЕН-PPV готовили в смеси толуола: 1,2-дихлорбензол (3:1) с концентрацией 8 мг/см³ и фильтровали через мембранный ПТФЭ-фильтр 0,45 мкм. Порошок $CoFe_2O_4$ распределяли в бутилбензоате при концентрации 8 мг/мл, и смесь перемешивали в течение 2 часов с использованием ультразвука. Узорчатые стеклоподложки, покрытые оксидом индия-олова, очищали ультразвуком в ацетоне, раствором моющего средства (PCC-54, 2 %, диспергированным в H_2O) и, наконец, деионизированной водой и изопропиловым спиртом. За исключением слоёв дырочной проводимости (СДП), все слои устройства

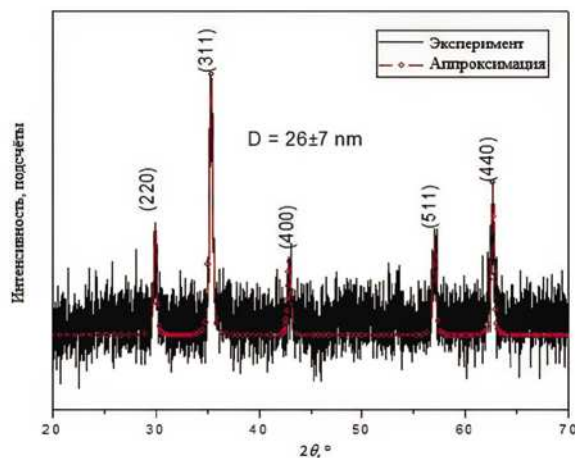
были нанесены в системе перчаточного бокса.

Фотонный многоканальный анализатор *Hamamatsu PMA-12 C10027* и цифровой мультиметр *2427-C3A Keithley* использовались для измерения электролюминесценции, токовой эффективности, яркости и ВАХ в устройствах с различной концентрацией МНЧ. Все устройства были измерены в тёмной камере для образцов, чтобы избежать любого влияния окружающего света. Для определения толщины органических слоёв использовали стилус-профилировщик (*KLA Tencor P-6*). Спектральная плотность коэффициента пропускания для излучения оптического диапазона регистрировали с использованием спектрофлуорометра *FS5 (Edinburg Inst, диапазон длин волн 300–800 нм)*. Изображения с растрового электронного микроскопа (РЭМ) были получены с помощью устройства *Philips XL 30 SFEG*. Распределение элементов и соответствующие спектры были получены с помощью энергодисперсионного рентгеновского спектрометра фирмы *EDAX*. Спектр резонанса электронного спина измеряли с помощью *Bruker ELEXSYS E580*. Магнитные исследования проводили при комнатной температуре с использованием магнитометра с вибрирующим образцом (МВО) (*LDJ Electronics Inc., модель 9600*) во внешнем поле до 15 кЭ. Кристаллическая структура МНЧ была определена с помощью рентгенодифракционных измерений с использованием *Bruker D8 DISCOVER* с дизайном *DAVINCI* с использованием *Cu K α* -излучения в диапазоне 2θ 20–70°. Отливка эмиссионного слоя выполнялась в контролируемой среде N_2 в системе перчаточного бокса. Все устройства в этом исследовании подвергались воздействию воздуха после капсулирования эпоксидной смолой под ультрафиолетовым излучением в течение 3 минут.

2.3. Изготовление устройства

PEDOT: PSS использовался для слоя дырочной инжекции (СДИ). Слой PEDOT: PSS (толщина ~ 60 нм) наносился методом центрифугирования на предварительно очищенное стекло, покрытое оксидом индия-олова, при 4000 об/мин в течение 30 с, а затем выпекался при 120 °С в течение 20 мин. Эта процедура выравнивает

Рис. 1. Порошковая рентгенограмма МНЧ $CoFe_2O_4$



предметные стёкла, избавляет от влаги на поверхности и предотвращает короткие замыкания. МНЧ $CoFe_2O_4$: МЕН-PPV смесь была приготовлена в концентрации 0,5 %, 1,0 % и 2,0 % от массы. Эту смесь наносили (толщина ~ 100 нм) поверх СДИ методом центрифугирования при 1000 об/мин в течение 40 с, а затем выпекали при температуре стеклования (T_g) в течение 20 мин в среде N_2 для испарения растворителей. Наконец, кальций как слой электронной инжекции (~ 15 нм) и катодный слой алюминия (~ 120 нм) были нанесены методом вакуумного испарения (5×10^{-6} мбар). Область активной эмиссии составляла 9,0 мм². Толщина испарённых слоёв измерялась кварцевым монитором. Были изготовлены устройства со структурой оксид индия-олова / PEDOT: PSS / МНЧ: МЕН-PPV / Ca / Al.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Рентгенодифракционный анализ МНЧ $CoFe_2O_4$

Структура и фазовая чистота МНЧ $CoFe_2O_4$ были подтверждены путём исследования их рентгенограммы (рис. 1). Все наблюдаемые пики рентгенограммы можно отнести к решётке кубической шпинели, что указывает на однофазную структуру кубической шпинели МНЧ $CoFe_2O_4$. Уширение пиков было обусловлено малым размером кристаллитов. Применялся метод подбора профиля линии, изложенный в работе Wejrzanowski с соавторами [37, 38]: подбор пяти наблюдаемых пиков порошковой рентгенограммы со следующими индексами Миллера: (220), (311), (400), (511) и (440) для расчёта среднего размера кристаллитов. Пики очень хорошо соответствовали файлу порошковой дифракции (ФПД) с номером 00-022-1086. Метод подбора профиля линии показал, что средний размер кристаллитов составлял 26 ± 7 нм.

3.2. РЭМ анализ МНЧ $CoFe_2O_4$

Строение МНЧ $CoFe_2O_4$ было исследовано с помощью изображений с растрового электронного микроскопа (РЭМ). Поверхность МНЧ $CoFe_2O_4$ состоит из тромбоцитов, как показано на рис. 2б. Тромбоцитоподобная структура также наблюдалась в исследовании Venkatesan с соавторами,

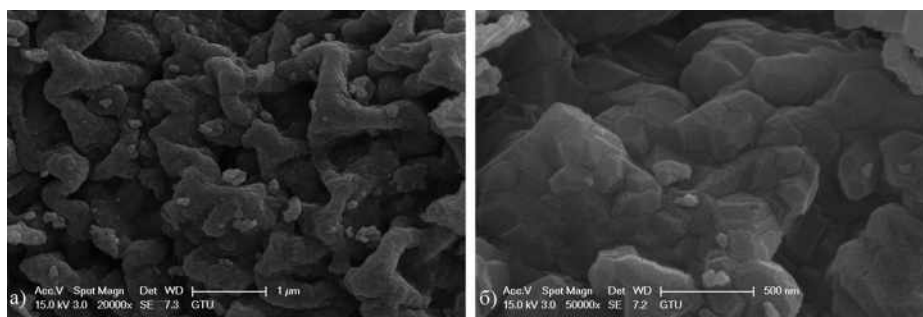


Рис. 2. РЭМ анализ МНЧ $CoFe_2O_4$: а) Увеличение 20000х; б) Увеличение 50000х

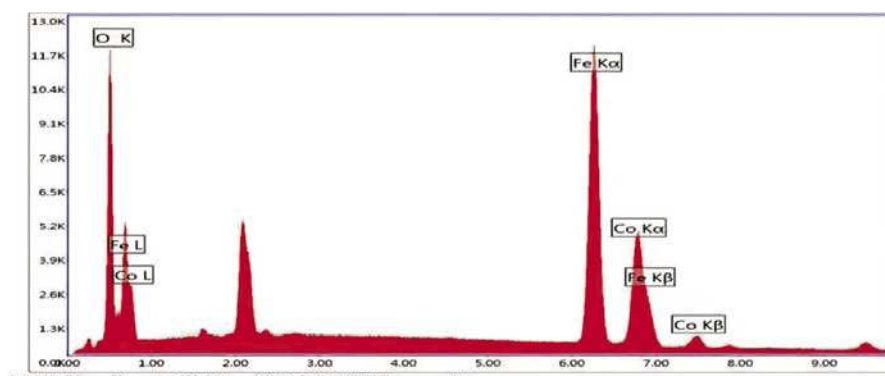
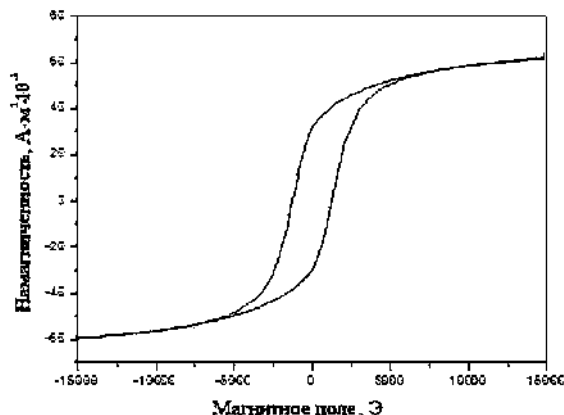


Рис. 3. Распределение частиц и соответствующий спектр были получены с помощью ЭДС EDAX для МНЧ $CoFe_2O_4$, покрытых золотом

Рис. 4. Намагниченность МНЧ $CoFe_2O_4$ как функция приложенного магнитного поля с использованием МВО при 300 К



где МНЧ $CoFe_2O_4$ были синтезированы методом сжигания в растворе. Они предположили, что образование агломерированных частиц было связано с меньшим выделением газа в процессе горения [39]. РЭМ анализ показал агломерацию частиц, которая также может быть связана с магнитным притяжением наночастиц друг к другу. Чтобы подтвердить наличие и состав наночастиц феррита кобальта, конечный продукт описали с помощью энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) в сочетании с модулем РЭМ. Развёртка ЭДС подтвердила наличие $CoFe_2O_4$ с включениями кобальта, кислорода и железа соответственно. В синтезированных МНЧ $CoFe_2O_4$ примесей не обнаружено. Характери-

стика этих четырёх элементов показана на рис. 3.

3.3. МВО анализ МНЧ $CoFe_2O_4$

Намагниченность МНЧ $CoFe_2O_4$ была изучена как функция приложенного магнитного поля с помощью магнитометра с вибрирующим образцом (МВО) при 300 К (рис. 4). Петля гистерезиса намагниченности указала на ферромагнитное поведение МНЧ $CoFe_2O_4$. Кривая зависимости намагниченности от поля $M(H)$ МНЧ $CoFe_2O_4$ регистрировалась при комнатной температуре путём изменения внешнего приложенного поля до ± 15 кЭ. Значение намагниченности насыщения (σ_s) определялось по закону

Рис. 5. Свойства пропускания и поглощения МНЧ тонкой плёнки

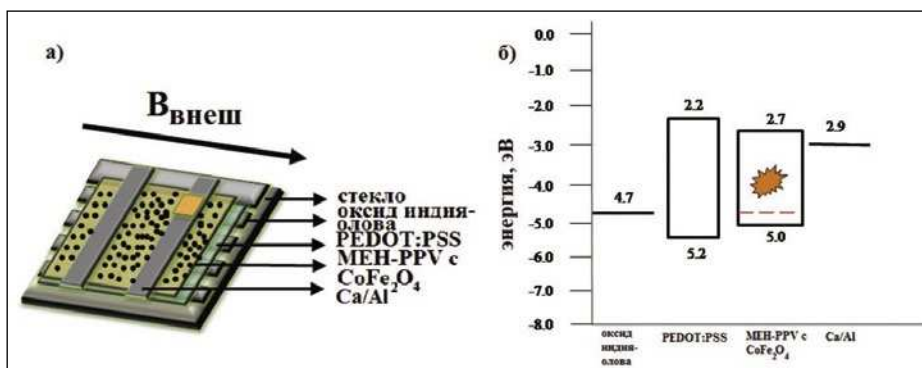
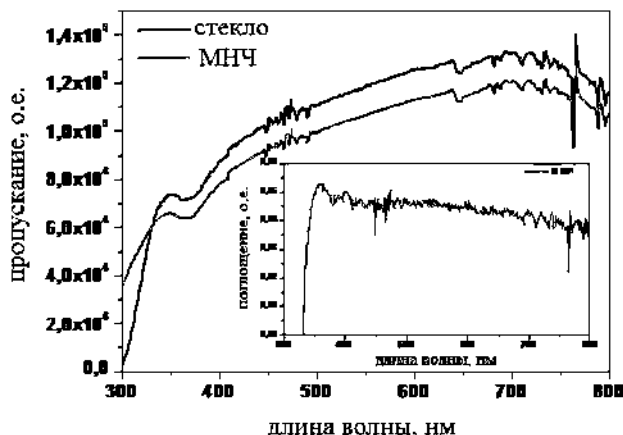


Рис. 6. а) Схематическая структура поперечного сечения ОСД и химическая структура полимера, используемого в исследовании; б) Энергетическая диаграмма ОСД. ВЗМО и НВМО энергетические уровни

приближения к насыщению, который также известен как модель Стонера-Вольфарта (СФ), путём экстраполяции графика зависимости σ (намагниченность) от $1/H^2$ до значения $1/H^2$, равного нулю [40]. Модель СФ учитывает однодоменные и невзаимодействующие частицы, несущие случайно ориентированные направления одноосной анизотропии [41]. На основе упомянутой выше модели СФ максимальное значение намагниченности насыщения (M_n) было определено как $60,78 \text{ Ам}^2\text{кг}^{-1}$, ниже, чем значение M_n $80,8 \text{ Ам}^2\text{кг}^{-1}$ для объёмного CoFe_2O_4 [42]. Остаточная намагниченность (M_o) была определена как $30,69 \text{ Ам}^2\text{кг}^{-1}$, а коэрцитивная сила (H_c) была определена как 1246 Э , что было несколько меньше, чем у объёмного CoFe_2O_4 с коэрцитивной силой при комнатной температуре $5,4 \text{ кЭ}$ [43]. Эти результаты могут быть связаны с оболочкой из спинового стекла, сформированной в виде магнитно мёртвого или инертного слоя на поверхности наночастиц феррита кобальта [42, 43].

Было установлено, что отношение остаточной намагниченности к намаг-

ниченности насыщения (M_o/M_n) составляет $0,50$, что было ожидаемо для системы с невзаимодействующими однодоменными частицами с направлениями одноосной анизотропии [44].

3.4. Фотофизические свойства МНЧ CoFe_2O_4

Фотофизические свойства МНЧ CoFe_2O_4 в тонкой плёнке бутилбензоата, нанесённой методом центрифугирования на стеклянные подложки, были исследованы с помощью УФ-видимого поглощения (рис. 5). Наблюдалось небольшое поглощение и, соответственно, значения пропускания были почти одинаковыми для стеклянных подложек. Эти высокие значения пропускания позволили использовать МНЧ в ОСД приборах.

3.5. Свойства электролюминесценции

Конструкцию изготовленного ОСД устройства можно увидеть на рис. 6а. Процедура изготовления подробно описана в разделе Эксперимент. Из рис. 6б видно, что энергетический

уровень высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) полимера МЕН-PPV соответствует энергетическому уровню ВЗМО PEDOT:PSS, таким образом, транспортировка дырок из оксида индия-олова в излучающий слой становится легче. МЕН-PPV также имеет подходящий энергетический уровень нижней вакантной молекулярной орбитали (НВМО) ($-2,75 \text{ эВ}$), который является достаточно высоким для переноса электронов с катода, таким образом, это повышает эффективность рекомбинации электронов и дырок в излучающем слое. Уровень Ферми легированных МНЧ CoFe_2O_4 был на $0,3 \text{ эВ}$ ниже, чем ВЗМО МЕН-PPV. Подобно легированию одностенных углеродных нанотрубок в полимерах [11, 14], может случиться так, что в этой ситуации также дырки могут быть инжектированы в МНЧ и переноситься путём внутреннего скачка через МНЧ. Чтобы исследовать влияние концентрации МНЧ CoFe_2O_4 на характеристики ОСД прибора, эмиссионный слой был легирован МНЧ CoFe_2O_4 в различных концентрациях: $0,5 \%$, $1,0 \%$ и $2,0$ от массы.

Все устройства показали одинаковые значения яркости (рис. 7а), в то время как устройство, легированное $0,5 \%$ МНЧ, имело максимальную световую эффективность и внешний квантовый выход (ВКВ) $0,83 \text{ кд/А}$ и $0,43 \%$ соответственно (рис. 7б и рис. 7г). Характеристики устройства были улучшены при различных концентрациях МНЧ, как показано в табл. 1. На рис. 7 показаны экспериментальные ВАХ приборов при различных концентрациях МНЧ. Значения напряжения при включении устройств немного отличались. Ожидалось, что проводимость и скачки заряда устройства, включая МНЧ, повысят подвижность носителей заряда и приведут к снижению напряжения при включении. В этом исследовании устройства с легированными МНЧ показали более низкое напряжение включения по сравнению с устройством без МНЧ. Напряжение включения устройства для эмиссии фотонов связано с инжекцией неосновных носителей. При низких напряжениях ВАХ показали омическое поведение. Было обнаружено, что при более высоких напряжениях ВАХ определяется проводимостью с ограниченным пространственным зарядом (ПОПЗ).

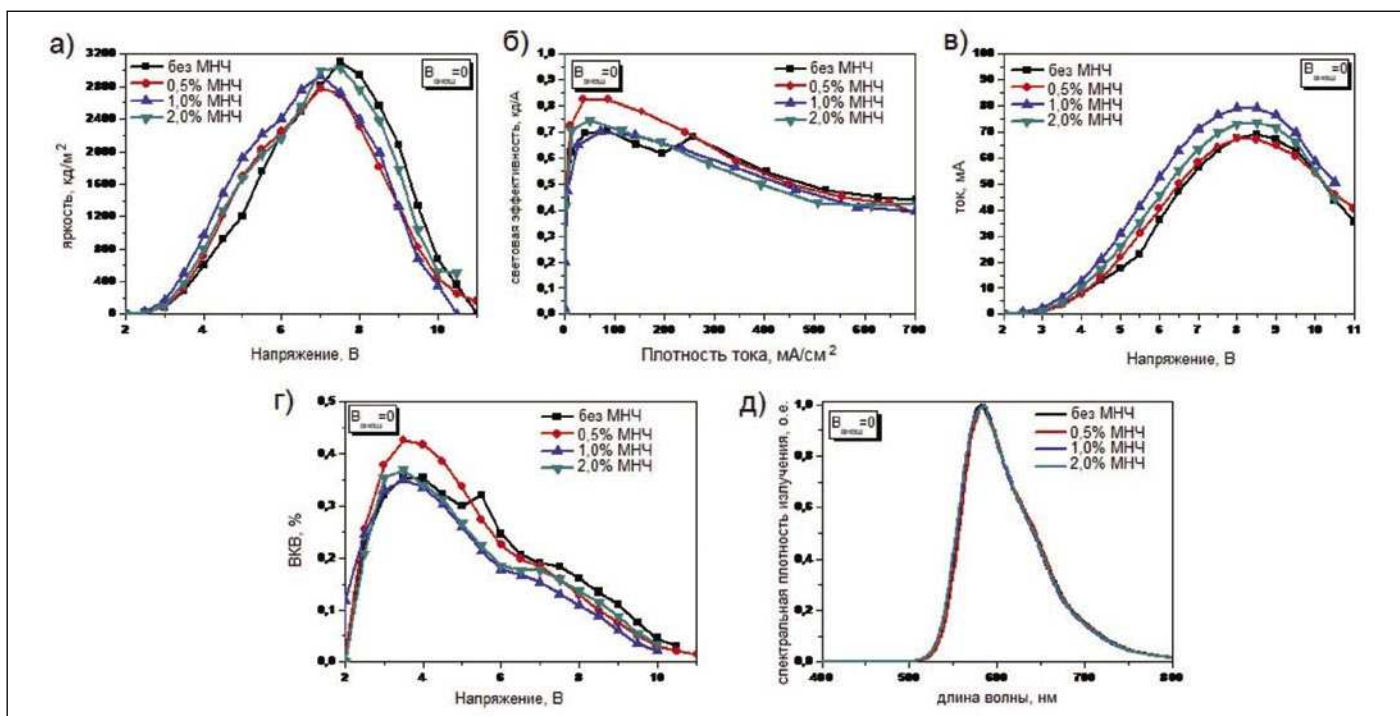


Рис. 7. Характеристики ОСД для различных концентраций МНЧ: а) Зависимость яркости от напряжения; б) Зависимость световой эффективности от напряжения; в) Зависимость тока от напряжения; г) Зависимость ВКВ от напряжения; д) Спектральная плотность излучения в относительных единицах

В ПОПЗ ток прямо пропорционален плотности состояний.

Как видно из рис. 7в, ток приборов с МНЧ был выше, чем у прибора без МНЧ, поэтому концентрация легирования могла бы увеличить плотность состояний. Однако из-за небольшого размера и низкой концентрации частиц в данном случае МНЧ не образовывали локальных проводящих каналов, как в случае с наностержнями. Кроме того, поскольку МНЧ были равномерно распределены по всему слою МЕН-PPV, вероятность внутреннего скачка через частицы была незначительной. Таким образом, наиболее вероятным образом каждая наночастица служила ловушкой для дырок. Поэтому плотность ловушек увеличивалась за счёт легирования МНЧ в МЕН-PPV. Следует отметить, что увеличение результирующей плотности ловушек в смеси не точно соответствовало плотности наночастиц. Прирост в местах ловушек был больше, чем плотность МНЧ в данном случае. В целом, ловушки были созданы в системе легированием/примесями и структурными/межфазными дефектами [42]. При легировании МНЧ в эмиссионном слое также создавались дефектные состояния на интерфейсе МЕН-PPV-МНЧ, которые также могли служить места-

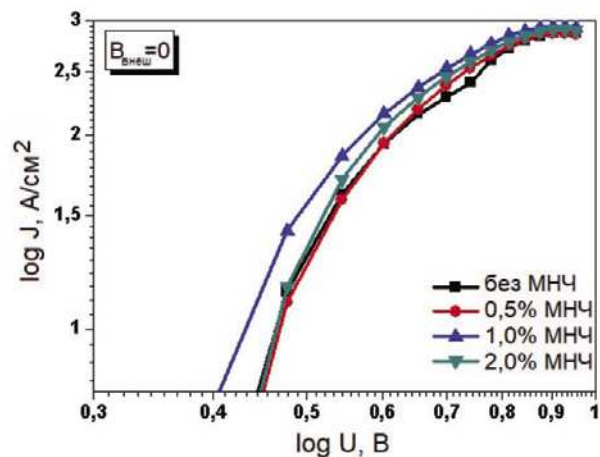
ми ловушек; поэтому количество мест ловушек увеличилось больше, чем плотность МНЧ. Также было важно отметить, что из-за низкого легирования и хорошей дисперсии МНЧ мы исключили возможность образования проводящих каналов и межчастичного взаимодействия в данном случае. Тем не менее, взаимодействие между частицами может играть важную роль при установлении характеристик устройства. Vakuzis и соавторы [43] исследовали взаимодействие между частицами в магнитных жидкостях, содержащих МНЧ. Взаимодействие частиц зависит от их концентрации. Чем выше концентрация частиц, тем меньше расстояние между частица-

ми, что увеличивает взаимодействие между наночастицами.

Спектры ЭЛ изготовленных ОСД показаны на рис. 7д. В спектре ЭЛ наблюдается максимум при ~ 594 нм. Все устройства имели максимум излучения ЭЛ на одной и той же длине волны, то есть МНЧ не влияли на строение и доминирующую длину волны излучаемого света от ОСД.

Кривые $J(V)$ были описаны степенным законом $J \sim V^{m+1}$ в логарифмическом масштабе (рис. 8) для определения механизмов электропроводности приборов. В области низкого напряжения зависимость задана кривой с $m = 1$ для всех устройств, поэтому это поведение может показать вклад тока

Рис. 8. Логарифмические зависимости кривых $J(V)$



Характеристики ОСД прибора в зависимости от концентрации МНЧ в излучающем слое с/без приложенного магнитного поля ($B_{внеш}$)

Конфигурация устройства	Напряжение при включении*, В	Максимальная яркость, кд/м ²	Максимальная световая эффективность, лм/А	ВКВ, %
$B_{внеш}=0$				
Без МНЧ	2,05	3101	0,71	0,35
0,5 % МНЧ от массы	2,04	2279±2,5	0,83±0,03	0,43±0,01
1,0 % МНЧ от массы	2,01	2931±5,7	0,70±0,01	0,35±0,04
2,0 % МНЧ от массы	2,04	3023±6,3	0,75±0,07	0,37±0,04
$B_{внеш} \neq 0$				
0,5 % МНЧ от массы	1,72	2879±0,5	0,87±0,02	0,44±0,03
1,0 % МНЧ от массы	2,02	2935±5,7	0,76±0,09	0,37±0,08
2,0 % МНЧ от массы	2,06	3108±8,8	0,91±0,10	0,47±0,04

* – напряжение при включении определялось как напряжение, когда яркость равна 1 кд/м²; каждая погрешность находилась между пикселями одного и того же устройства

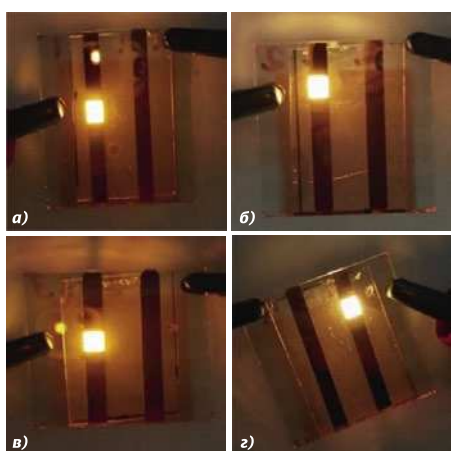


Рис. 9. Выход излучения ОСД при 6В: а) Без МНЧ; б) 0,5 % МНЧ; в) 1,0 % МНЧ; г) 2,0 % МНЧ

дырок как режим проводимости с ограниченным пространственным зарядом (ПОПЗ) без ловушек, определяемый как:

$$J = \frac{9 \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu U}{8 L^3}$$

где μ – подвижность зарядов; $\varepsilon_0 \varepsilon_r$ – диэлектрическая проницаемость МЕН-PPV, L – толщина образца. В области высокого напряжения можно наблюдать уменьшение плотности тока, что свидетельствует о распределении ловушек, где электроны были захвачены в основном МНЧ, которые были заполнены во время инъекции заряда в ОСД. При отсутствии механизма окисления на поверхностях МНЧ должны отдать предпочтение инъекции дырок, вызывающей снижение

критического напряжения, поскольку уровень Ферми МНЧ находится между уровнем оксида индия-олова и уровнем ВЗМО эмиссионного слоя.

На рис. 9 изображён выход излучения ОСД с различной концентрацией МНЧ при напряжении 6В.

На рис. 10 представлены характеристики приборов с МНЧ при воздействии $B_{внеш}$. В нашем исследовании было приложено однородное магнитное поле 45 мТл (450 Гс) к действующим легированным приборам. Значения также приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, характеристики всех легированных МНЧ-устройств под $B_{внеш}$ были улучшены. Например, яркость прибора, легированного 0,5 % МНЧ, увеличилась с 2279 кд/м² до 2879 кд/м², в то время как световая эффективность увеличилась с 0,83 кд/А до 0,87 кд/А соответственно. Этот прибор также имел самое низкое напряжение включения среди всех устройств (рис. 7). Эти исследования могут быть применены к другим устройствам, легированным МНЧ. Ранние исследования показали, что магнитные поля могут влиять на процесс триплет-триплетной аннигиляции в органических материалах и могут изменять интенсивность результирующего сигнала замедленной флуоресценции. Кроме того, было обнаружено, что магнитные поля также влияют на фотопроводимость органических плёнок. Наконец, широкий интерес к магнитным явлениям в органике начал возникать, когда было об-

наружено влияние магнитного поля на ток устройства и электролюминесцентные свойства ОСД-приборов [48–50]. В 2003 году Kalinowski с соавторами обнаружил, что в устройствах на основе три-(8-гидроксихинолин)-алюминия (Alq3) с немагнитными электродными материалами применение магнитного поля 500 мТл увеличивает ток, протекающий через приборы, а также их световую отдачу до 3 % [29]. Этот новый феномен начал получать повышенное внимание через год, когда Francis с соавторами продемонстрировал, что в ОСД на основе полифлуорена при комнатной температуре и слабых магнитных полях порядка 10 мТл может быть достигнуто значительное изменение сопротивления более чем на 10 % [31]. Эта публикация ввела термин «эффект органического магнитосопротивления» (эффект ОМС) и запустила несколько исследований в последующие годы. Mermer с соавторами показал, что эффект ОМС является общим явлением и может наблюдаться как в полимерных, так и в низкомолекулярных материалах [32]. Таким образом, улучшение характеристик прибора может быть связано с явлением замедленной флуоресценции из-за триплет-триплетной аннигиляции, поэтому в системе образуется синглетное состояние. Спектры ЭЛ изготовленных ОСД показаны на рис. 10д. В спектре ЭЛ наблюдался пик при ~ 594 нм, такой же, как при $B_{внеш} = 0$. То есть применение $B_{внеш}$ не оказало влияния на характе-

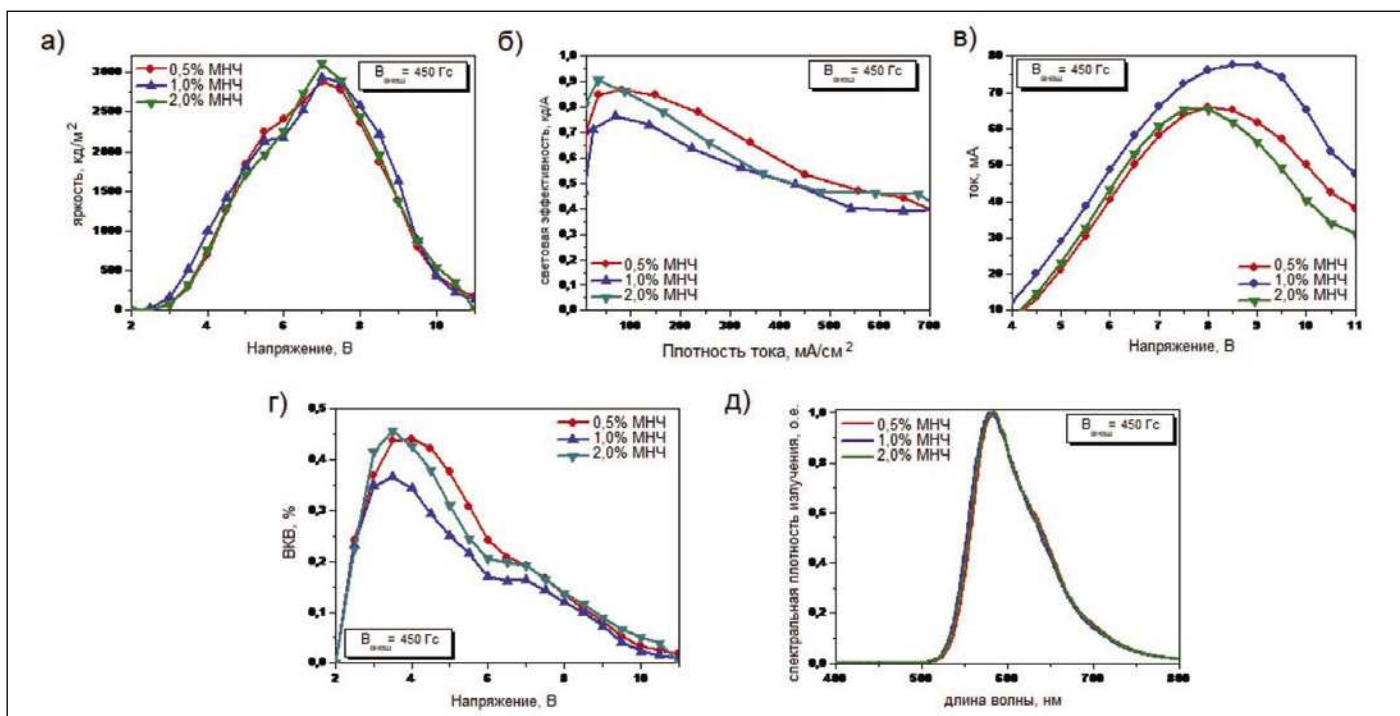


Рис. 10. Характеристики ОСД для различных концентраций МНЧ при приложенном поле $B_{внеш}$: а) Зависимость яркости от напряжения; б) Зависимость световой эффективности от напряжения; в) Зависимость тока от напряжения; г) Зависимость ВКВ от напряжения; д) Спектральная плотность излучения в относительных единицах

ристки излучаемого света, но улучшило характеристики приборов. Desai с соавторами отметил, что слабое магнитное поле может увеличить концентрацию триплета из-за увеличения скорости межсистемного перехода из фотогенерированного синглета в триплетное состояние [44]. При увеличении триплетных экситонов из-за более длительного времени жизни триплетных экситонов по сравнению со временем жизни синглетных экситонов в объёмных материалах диссоциированные носители заряда могут увеличиваться. Приложенное магнитное поле увеличивает межсистемную скорость пересечения, что приводит к увеличению популяции триплетов, что, в свою очередь, увеличивает эффективность.

4. Заключение

В настоящей работе представлено влияние концентрации МНЧ на характеристики ОСД при воздействии $B_{внеш}$. Напоследок были легированы МНЧ $CoFe_2O_4$ в МЕН-PPV, и были реализованы характеристики устройства при различных концентрациях под воздействием магнитного поля. Легирование МНЧ в МЕН-PPV не влияло на характеристики ЭЛ, но увеличивало плотность состояний. Производитель-

ность устройства с МНЧ была улучшена при использовании $B_{внеш}$ в рабочем режиме. Это был важный фундаментальный и прикладной вывод, который может помочь в достижении сбалансированной излучательной рекомбинации носителей заряда и, следовательно, улучшенных характеристик в ОСД.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Köhler A., Wilson J.S., Friend R.H. Fluorescence and phosphorescence in organic materials // *Advanced Engineering Materials*.— 2002. — Т. 4.— № 7.— 453 с.
2. D'Andrade B.W., Forrest S.R. White organic light-emitting devices for solid-state lighting // *Advanced Materials*.— 2004. — Т. 16.— № 18. — С. 1585–1595.
3. Feng J., Okamoto T., Naraoka R., Kawata S. Enhancement of surface plasmon-mediated radiative energy transfer through a corrugated metal cathode in organic light-emitting devices // *Applied Physics Letters*.— 2008. — Т. 93.— № 5.
4. Ahn T., Lee H., Han S.-H. Effect of annealing of polythiophene derivative for polymer light-emitting diodes // *Applied physics letters*.— 2002. — Т. 80.— № 3. — С. 392–394.
5. Misra A., Kumar P., Kamalasanan M., Chandra S. White organic LEDs and their recent advancements // *Semiconductor science and Technology*.— 2006. — Т. 21.— № 7.
6. Seo S.-M., Kim J.H., Park J.-Y., Lee H.H. Coordination-complex polymer as

an organic conductor for organic light-emitting diodes // *Applied Physics Letters*.— 2005. — Т. 87.— № 18.

7. Kim S.Y., Baik J.M., Yu H.K., Kim K.Y., Tak Y.-H., Lee J.-L. Rhodium-oxide-coated indium tin oxide for enhancement of hole injection in organic light emitting diodes // *Applied Physics Letters*.— 2005. — Т. 87.— № 7.

8. Li J.-H., Huang J., Yang Y. Improved hole-injection contact for top-emitting polymeric diodes // *Applied physics letters*.— 2007. — Т. 90.— № 17.

9. Suzuki M., Tokito S., Sato F., Igarashi T., Kondo K., Koyama T., Yamaguchi T. Highly efficient polymer light-emitting devices using ambipolar phosphorescent polymers // *Applied Physics Letters*.— 2005. — Т. 86.— № 10.

10. Baldo M., O'Brien D., Thompson M., Forrest S. Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic thin film // *Physical Review*.— 1999. Т. 60.— № 20.

11. Hu B., Wu Y., Zhang Z., Dai S., Shen J. Effects of ferromagnetic nanowires on singlet and triplet exciton fractions in fluorescent and phosphorescent organic semiconductors // *Applied physics letters*.— 2006. — Т. 88.— № 2.

12. Ruden P.P., Smith D.L. Theory of spin injection into conjugated organic semiconductors // *Journal of applied physics*.— 2004. — Т. 95.— № 9. — С. 4898–4904.

13. Blom P., De Jong M., Breedijk S. Temperature dependent electron-hole recombination in polymer light-emitting diodes // *Applied Physics Letters*.— 1997. — Т. 71.— № 7. — С. 930–932.

14. Xu Z., Wu Y., Hu B., Ivanov I.N., Geoghegan D.B. Carbon nanotube effects on electroluminescence and photovoltaic response in conjugated polymers // *Applied Physics Letters*.– 2005. – Т. 87.– № 26.

15. Cao Y., Parker I.D., Yu G., Zhang C., Heeger A.J. Improved quantum efficiency for electroluminescence in semiconducting polymers // *Nature*.– 1999. – Т. 397.– № 6718. – С. 414–417.

16. Ho P.K., Kim J.-S., Burroughes J.H., Becker H., Li S.F., Brown T.M., Cacialli F., Friend R.H. Molecular-scale interface engineering for polymer light-emitting diodes // *Nature*.– 2000. – Т. 404.– № 6777. – С. 481–484.

17. Wohlgenannt M., Tandon K., Mazumdar S., Ramasesha S., Vardeny Z. Formation cross-sections of singlet and triplet excitons in π -conjugated polymers // *Nature*.– 2001. – Т. 409.– № 6819. – С. 494–497.

18. Wilson J., Dhoot A., Seeley A., Khan M., Köhler A., Friend R. Spin-dependent exciton formation in π -conjugated compounds // *Nature*.– 2001. – Т. 413.– № 6858. – С. 828–831.

19. Shuai Z., Beljonne D., Silbey R., Brédas J.-L. Singlet and triplet exciton formation rates in conjugated polymer light-emitting diodes // *Physical review letters*.– 2000. – Т. 84.– № 1.

20. Kobrak M.N., Bittner E.R. Quantum molecular dynamics study of polaron recombination in conjugated polymers // *Physical Review*.– 2000. – Т. 62.– № 17.

21. Hong T.-M., Meng H.-F. Spin-dependent recombination and electroluminescence quantum yield in conjugated polymers // *Physical Review*.– 2001. – Т. 63.– № 7.

22. Cleave V., Yahioglu G., Barny P.L., Friend R.H., Tessler N. Harvesting singlet and triplet energy in polymer LEDs // *Advanced Materials*.– 1999. – Т. 11.– № 4. – С. 285–288.

23. Sun C.-J., Wu Y., Xu Z., Hu B., Bai J., Wang J.-P., Shen J. Enhancement of quantum efficiency of organic light emitting devices by doping magnetic nanoparticles // *Applied physics letters*.– 2007. – Т. 90.– № 23.

24. Франкевич Е.Л., Балабанов Е.И. Новый эффект увеличения фотопроводимости органических полупроводников в слабом магнитном поле // Письма в ЖЭТФ.– 1965. – Т. 1.– № 6. – С. 33–37.

25. Франкевич Е.Л. О природе нового эффекта изменения фотопроводимости органических полупроводников в магнитном поле // ЖЭТФ.– 1966. – Т. 50.– № 5. – С. 1226–1234.

26. Франкевич Е.Л., Балабанов Е.И. Изменение фотопроводимости монокристалла антрацена в магнитном поле // ФТТ.– 1966. – Т. 8.– № 8. – С. 855–889.

27. Франкевич Е.Л., Балабанов Е.И., Вселюбская Г.В. Исследование эффекта изменения фотопроводимости органических полупроводников в магнитном поле // ФТТ.– 1966. – Т. 8. – С. 1970–1973.

28. Kalinowski J., Szymkowski J., Stampor W. Magnetic hyperfine modulation of charge photogeneration in solid films of Alq 3 // *Chemical physics letters*.– 2003. – Т. 378.– № 3. – С. 380–387.

29. Kalinowski J., Cocchi M., Virgili D., Di Marco P., Fattori V. Magnetic field effects on emission and current in Alq 3-based electroluminescent diodes // *Chemical Physics Letters*.– 2003. – Т. 380.– № 5. – С. 710–715.

30. Davis A.H., Bussmann K. Large magnetic field effects in organic light emitting diodes based on tris (8-hydroxyquinoline aluminum)(Alq 3)/N, N'-Di (naphthalen-1-yl)-N, N' diphenyl-benzidine (NPB) bilayers // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*.– 2004. – Т. 22.– № 4. – С. 1885–1891.

31. Francis T., Mermer Ö., Veeraraghavan G., Wohlgenannt M. Large magnetoresistance at room temperature in semiconducting polymer sandwich devices // *New Journal of Physics*.– 2004. – Т. 6.– № 1.

32. Mermer Ö., Veeraraghavan G., Francis T., Sheng Y., Nguyen D., Wohlgenannt M., Köhler A., Al-Suti M.K., Khan M. Large magnetoresistance in nonmagnetic π -conjugated semiconductor thin film devices // *Physical Review*.– 2005. – Т. 72.– № 20.

33. Prigodin V., Bergeson J., Lincoln D., Epstein A. Anomalous room temperature magnetoresistance in organic semiconductors // *Synthetic Metals*.– 2006. – Т. 156.– № 9. – С. 757–761.

34. Desai P., Shakya P., Kreouzis T., Gillin W., Morley N., Gibbs M. Magnetoresistance and efficiency measurements of Al q 3-based OLEDs // *Physical Review*.– 2007. – Т. 75.– № 9.

35. Bobbert P., Nguyen T., Van Oost F., Koopmans v.B., Wohlgenannt M. Bipolaron mechanism for organic magnetoresistance // *Physical Review Letters*.– 2007. – Т. 99.– № 21.

36. Kavas H., Baykal A., Demir A., Toprak M.S., Aktaş B. ZnxCu (1-x) Fe₂O₄ Nanoferrites by Sol-Gel Auto Combustion Route: Cation Distribution and Microwave Absorption Properties // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*.– 2014. – Т. 24.– № 6. – С. 963–970.

37. Pielaszek R. Analytical expression for diffraction line profile for polydisperse powders // *Applied Crystallography, in Proceedings of the XIX Conference, World Scientific, Singapore*.– 2004. – С. 43–50.

38. Wejrzanowski T., Pielaszek R., Opalińska A., Matysiak H., Łojkowski W., Kurzydowski K. Quantitative methods for nanopowders characterization // *Applied Surface Science*.– 2006. – Т. 253.– № 1. – С. 204–208.

39. Venkatesan K., Babu D.R., Bai M.P.K., Supriya R., Vidya R., Madeswaran S., Anandan P., Arivanandhan M., Hayakawa Y. Structural and magnetic properties of cobalt-doped

iron oxide nanoparticles prepared by solution combustion method for biomedical applications // *International journal of nanomedicine*.– 2015. – Т. 10.– № 1.

40. Asiri S., Güner S., Demir A., Yıldız A., Manikandan A., Baykal A. Synthesis and Magnetic Characterization of Cu Substituted Barium Hexaferrites // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*.– 2018. – Т. 28.– № 3. – С. 1065–1071.

41. Kojima H. Fundamental properties of hexagonal ferrites with magnetoplumbite structure // *Handbook of Ferromagnetic Materials* 3.– 1982. – С. 305–391.

42. Kao K.C., Hwang W. Electrical transport in solids, with particular reference to organic semiconductors // Pergamon Press.– 1981.

43. Bakuzis A., Pereira A., Santos J., Morais P. Superexchange coupling on oleylsarcosine-coated magnetite nanoparticles // *Journal of applied physics*.– 2006. – Т. 99.– № 8.

44. Desai P., Shakya P., Kreouzis T., Gillin W.P. The role of magnetic fields on the transport and efficiency of aluminum tris(8-hydroxyquinoline) based organic light emitting diodes // *Journal of Applied Physics*.– 2007. – Т. 102.– № 7.



Селин Пиравадилли Мукур, в 2015 окончила Технологический Университет Гебзе (Турция) по специальности физика. Область научных интересов: оптоэлектронные материалы и приборы. Является автором около двадцати статей, имеет 2 патента



Бетюль Канимкурбей, доктор физ. наук. Область научных интересов: оптоэлектроника, органические полевые транзисторы, УФ-видимая спектроскопия. Является постоянным участником научных конференций и автором около двух десятков статей



Айше Демир Кормаз, доктор наук, научный сотрудник Стамбульского Университета Мединет. Является автором около 25 статей