

电场诱导聚合物分子取向对单线态和三线态 激子形成截面的影响*

刘 军 侯延冰[†] 孙 鑫 师全民 李 妍 靳 辉 鲁 晶

(发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京交通大学光电子技术研究所, 北京 100044)

(2006 年 6 月 27 日收到, 2006 年 10 月 13 日收到修改稿)

通过对聚乙烯吡唑(PVK)掺杂三(2-苯基吡啶)铱($\text{Ir}(\text{ppy})_3$)和 4-二氰亚甲基-2-叔丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久咯呢定基-9-烯基)-4H-吡嗪(DCJTb), PVK 掺杂 DCJTb 和 PVK 掺杂 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 聚合物在成膜时高压电场作用下分子取向变化对单线态和三线态激子形成截面的研究, 发现, 随着成膜时电场的增强, 单线态激子的形成截面在增加, 而三线态激子的形成截面却减小.

关键词: 分子取向, 激子形成截面, 三线态, 单线态

PACC: 7135, 7280L, 3425, 7860F

1. 引 言

电子自旋统计力学研究表明, 在常规有机材料的电致发光(electroluminescence, EL)中单线态激子和三线态激子的形成比率为 1:3. 三线态激子对应的跃迁是自旋禁戒的, 有机电致发光器件(OLEDs)只能利用发光材料的单线激发态产生荧光, 其电致发光的内量子效率最高为 25%^[1-4]. 由于磷光材料的 EL 过程可以利用单线态和三线态激子, 有可能突破 25% 的理论极限. 由于重金属原子的引入增大了自旋-轨道耦合, 使原本禁戒的三线激发态向基态跃迁变为部分允许, 增加辐射跃迁概率, 提高了器件发光效率^[5-7]. 其中以铱(Ir)和铂(Pt)的配合物掺杂器件的 EL 效率为最高. 最新报道的此类器件的外量子效率可达到 13.7%^[8]. Heeger 等认为, 当激子的束缚能很小时($< 0.1 \text{ eV}$), 载流子复合产生三线态的生成截面变小, 单线态激子的形成比例将会突破 1/4 的限制^[9]. Bredas 等人的理论计算也给出了类似的结论^[10, 11], 即单线态的形成概率可以表示为 $\alpha_1 = (1/4)\exp\{-[\Delta E - (E_g - E_s)]/kT\}$. 其中, ΔE 为空穴或电子的束缚势垒高度, E_g 为发光分子的带隙宽

度, E_s 为发光分子的单线态能级. 显然当 ΔE 较大(深束缚)时并且(或者)发光分子的单线态能级(E_s)与带隙(E_g)的差很小时, $\alpha_1 \ll 1/4$ 和 $\alpha_2 \rightarrow 1$. 而在浅束缚时($\Delta E \rightarrow 0$), α_1 有可能大于 1/4. 事实上, α_1, α_2 通常是依赖于材料属性的一个很复杂的关系, 对绝大多数有机材料来说, 不会超过 1/3.

在聚合物中有很多因素可能影响激子形成截面. 本文研究了外电场作用下聚合物分子取向对三线态激子和单线态激子的形成截面的影响, 并对其机理进行了探讨. 由于外场(力, 磁场, 电场等)作用下共轭聚合物分子链有拉伸取向, 可以增加聚合物链在取向方向上的长度, 降低电荷传递中的势垒, 增加电荷的离域性^[12]. 经研究显示电场诱导分子取向后, MEH-PPV 的载流子迁移率会有明显的增加^[13]. Haggler^[12]和 Weder 小组^[14]分别研究了聚苯撑乙烯和聚苯撑乙炔与超高分子量聚乙烯共混物的拉伸取向行为, 随共混物拉伸比的增大, 共轭聚合物的紫外吸收和光致发光二向色率均增大.

2. 实 验

实验所用材料 PVK, $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 和 DCJTb 的分子结

* 教育部跨世纪人才基金、教育部重点项目(批准号:105041)、国家自然科学基金(批准号:90401006, 10434030 和 90301004)、973 计划(批准号:2003CB314707)和华南理工大学特种功能材料及其制备新技术教育部重点实验室资助的课题.

[†] 通讯联系人, E-mail: ybhoul@science.njtu.edu.cn

构式如图 1 所示. 图 2 是实验所用器件结构, 其中发光层材料有 PVK : Ir(ppy)₃ : DCJTb, PVK : Ir(ppy)₃ 和 PVK : DCJTb 三种.

玻璃基片(ITO), 先经过洗涤剂和无水乙醇擦洗, 然后依次用去离子水、丙酮、无水乙醇、高纯水超声清洗, 最后用高纯氮气吹干. PEDOT : PSS 的水基分散溶液旋涂在 ITO 玻璃衬底上, 涂有 PEDOT : PSS 的基片经过 70℃ 和 150℃ 两步热处理. 发光材料 PVK : Ir(ppy)₃ : DCJTb 以 1 : 0.1% : 0.1% 的质量比溶于四氢呋喃中, 同样方法还配置了 PVK : Ir(ppy)₃ 和 PVK : DCJTb 质量比分别为 1 : 0.1% 的溶液. 溶好的

溶液旋涂在经过热处理的 PEDOT : PSS 层上, 旋涂时在与 ITO 玻璃平面垂直的方向加一高压电场, 电场强度分别为 0 kV/cm, 1.5 kV/cm, 3 kV/cm. 聚合物层制备完成后, 利用真空镀膜法在真空度为 3×10^{-3} Pa 的条件下蒸镀电极层. 最后在充有氮气的手套箱中进行封装, 手套箱中的水和氧的含量都小于 5 ppm. PEDOT : PSS 为空穴注入层, LiF 为电子注入增加层. 各功能层的厚度依次分别为 20 nm (PEDOT : PSS), 100 nm (PVK), 0.4 nm (LiF). EL 与光致发光 (photoluminescence, PL) 光谱都是利用 spex 公司生产的 fluorolog-3 型荧光光谱仪在室温、大气条件下测得.

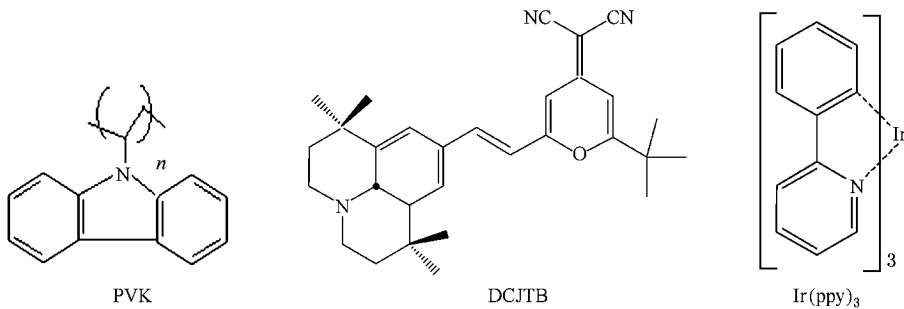


图 1 实验中所用的发光材料的分子结构

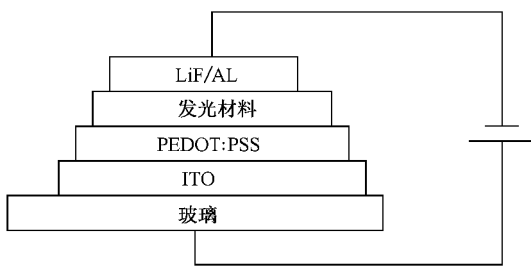


图 2 器件结构

3. 实验结果与讨论

实验中我们首先测量了 PVK : Ir(ppy)₃ : DCJTb 掺比为 1 : 0.1% : 0.1% 的 PL 光谱, 测量时的激发光为 345 nm, 发光强度的归一化图如图 3(a). 图中 406 nm 处的为 PVK 发光峰, 510 nm 处的为 Ir(ppy)₃ 的发光峰, 574 nm 处的为 DCJTb 的发光峰. 从图中可以发现, 在没加电场和分别加 1.5 kV/cm, 3 kV/cm 电场的情况下, 归一化后, PL 光谱变化不大. 随后测量了 EL 谱, 图 3(b, c, d), 测量电压分别为 15 V, 18 V, 20 V.

从图 3 可以清楚地看到, 在测量电压分别为 15 V, 18 V 和 20 V 的情况下, 随着成膜时所加电场强度从 0 kV/cm 经 1.5 kV/cm 增至 3 kV/cm, 在 Ir(ppy)₃ 的发光峰处归一化后, DCJTb 的 EL 相对强度在逐渐增强, 即 Ir(ppy)₃ 的 EL 强度逐渐减弱. 由于在实验中 PVK 是作为主体材料, Ir(ppy)₃ 是一种磷光染料, DCJTb 为荧光染料, 两者为客体材料, 所以可以说在此试验中, 成膜时外加强电场的作用, 在 EL 中增强了荧光, 磷光减弱. 在 345 nm 光激发下, Ir(ppy)₃ 和 DCJTb 的 PL 主要来自 PVK 的能量传递. PVK 吸收激发光, 然后在其上形成激子, 通过 Förster 能量传递和系间能量穿越转移, 将能量传递给 DCJTb 和 Ir(ppy)₃ 形成掺杂分子上的单线态激子和三线态激子, 然后复合发光^[15]. EL 过程中, 除了存在主体向客体的能量传递外, 还存在载流子分别直接在 Ir(ppy)₃ 的三线态和 DCJTb 单线态形成三线态激子和单线态激子, 研究显示, 载流子的直接复合在 EL 过程中占重要地位^[16-18]. 在接下来的讨论中暂且不考虑 Förster 能量传递和系间能量穿越转移, 仅考虑载流子的直接复合. 在高压电场的作用下, 聚合物分子链沿电场方向发生了取向, 而且随着电场的增强,

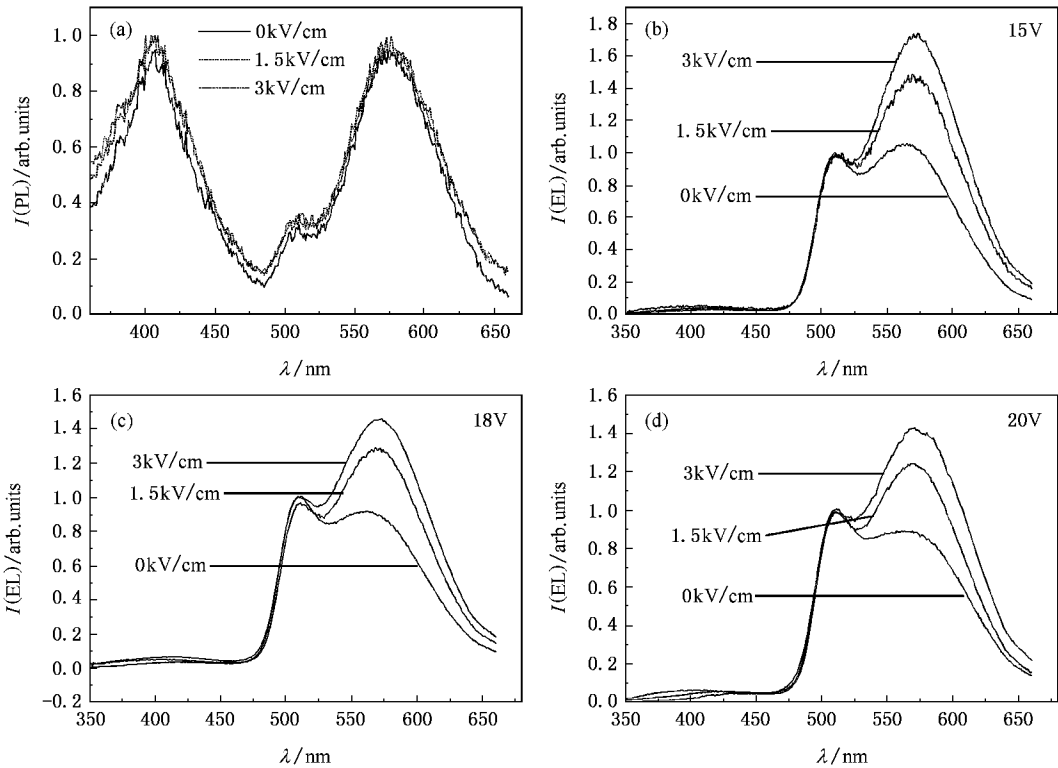


图3 不同电场强度下制备的PVK:IK(ppv)₂:DCJTb(1:0.1%wt:0.1%wt)的PL谱(a),以及不同测量电压下的EL谱(b,c,d)(图中右上角的数字表示测量电压)

取向作用也越明显^[12].取向可能引起分子的刚性增强,共平面性增强,相邻分子链趋于平行. Shuai等人^[19-21]利用分子轨道模型和量子化学计算,认为在共平面结构的双链ppv模型中,分子链间电荷的耦合主要考虑两种近似,即弱耦合和强耦合.在弱耦合下电子态局域于单链上,在强耦合下,电子态是局域电子组态的相干组合.在强耦合情况下存在两个戴维多夫(Davydov)态,即最终的激子态.用公式表示为

$$|D_1\rangle = (|x_1\rangle + |x_2\rangle)/\sqrt{2},$$

$$|D_2\rangle = (|x_1\rangle - |x_2\rangle)/\sqrt{2}, \quad (1)$$

$$|x_1\rangle = \left[\sum_{i_1 a_1} Z_{i_1 a_1} (a_{i_1 \uparrow}^+ i_{1 \uparrow} \pm a_{i_1 \downarrow}^+ i_{1 \downarrow}) \times |\text{HF-SCF}\rangle \right] / \sqrt{2}, \quad (2)$$

$|x_2\rangle$ 与前者的表示类似,只需将公式中的2改为1即可. $|x_1\rangle$ 与 $|x_2\rangle$ 是利用单组态相互作用(SCI)的方法计算的链内激子态的表示.在(2)式中,"1"表示分子链1;"+"和"-代表单线和三线激发态; Z_{ia} 是一个电子从占据分子轨道(MO) i 到空分子轨道 a 所形成的电子组态的组态相互作用(CI)因子; $|\text{HF-}$

SCF是Hartree-Fock自洽场基态Slater的表示式.在有两个相互作用的分子链时,可用下面两个初态来模拟EL器件中的电荷传输过程:

$$|in_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(L_{2 \uparrow}^+ H_{1 \uparrow} \pm L_{2 \downarrow}^+ H_{1 \downarrow}) | \text{HF-SCF} ;$$

$$|in_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(L_{1 \uparrow}^+ H_{2 \uparrow} \pm L_{1 \downarrow}^+ H_{2 \downarrow}) | \text{HF-SCF} , \quad (3)$$

其中 L 表示LUMO能级, H 表示HOMO能级;"1"和"2"分别表示链1和链2."+"和"-代表单线和三线激发态.

在强耦合的情况下这两个初态表示为

$$|D_3\rangle = (|in_1\rangle + |in_2\rangle)/\sqrt{2},$$

$$|D_4\rangle = (|in_1\rangle - |in_2\rangle)/\sqrt{2}. \quad (4)$$

但是应注意的是

$$D_1 | H' | D_4 = D_2 | H' | D_3 = 0, \quad (5)$$

式中的 H' 是链间电荷相互作用的哈密顿量.(1)-(5)式的具体推导可参阅文献[19]与[20].

当两个链相互平行时,只有 D_1 对发光有贡献,而 D_2 对发光没有贡献.随着电荷组态间相互作用的增强,与 D_1 相关联的形成的单线态与三线态激

子的比在增加^[19-21]. 在我们的实验中, 电场的取向作用可以把邻近分子链看作平行链来处理; 同时电场的作用使得电子和空穴注入也随之增强, 电流密度增加, 这点可以从器件的电流-电压曲线中看出, 如图 4. 但是电子和空穴的注入是否平衡通过此试验不能看出.

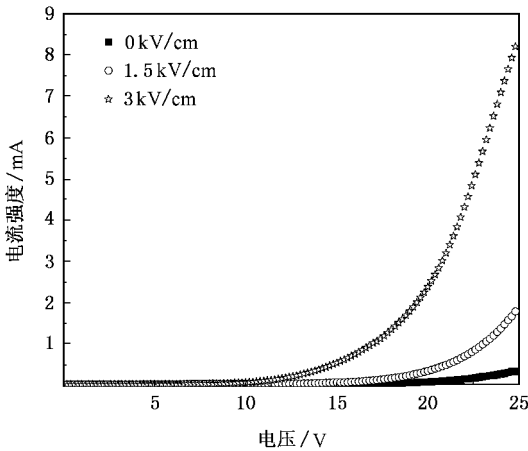


图 4 不同电场强度作用下 PVK:Ir(ppy)₃:DCJTB 为 1:0.1% wt:0.1% wt 器件的电流-电压关系

从图 4 可看出, 在相同电压下, 电场为 3 kV/cm 的器件的电流最大, 1.5 kV/cm 的次之, 0 kV/cm 的最

小(器件的发光点的发光面积是相同的). 所以说电场诱导的取向作用确实可以增强载流子的注入, 器件的电流密度增加, 电荷组态间的强相互作用也随之增强. 结合上面的讨论可知电场诱导聚合物分子取向有利于单线态激子的形成, 对三线态激子的形成不利.

在双掺杂体系中, 不能排除荧光增强、磷光减弱是由于 Ir(ppy)₃ 向 DCJTB 的能量传递引起的. 为了进一步澄清分子极化引起磷光减弱, 荧光增强. 随后我们测量了发光材料为 PVK:Ir(ppy)₃ 与 PVK:DCJTB 质量浓度比都为 1:0.1% 的器件的 PL 与 EL 谱, 如图 5 与图 6 所示. PL 的激发光波长都为 345 nm.

从图 5(a) 和图 6(a) 中看出, 电场的作用对 PL 几乎没有影响. 从图 5(b)(c)(d) 中可以发现, 在 EL 中, 测量电压相同(分别为 12 V, 15 V, 18 V)的情况下, 随着成膜时电场的增强, 在 PVK 发光峰位处归一化后, Ir(ppy)₃ 的发光强度在逐渐减弱. 图 6(b)(c)(d) 中显示, 随着电场的增强, 测量电压相同(分别为 15 V, 18 V, 20 V)时, 同样在 PVK 发光峰位处归一化后, DCJTB 的 EL 强度在逐渐增强. 进一步证实了我们上面的结论: 成膜时电场的增强对单

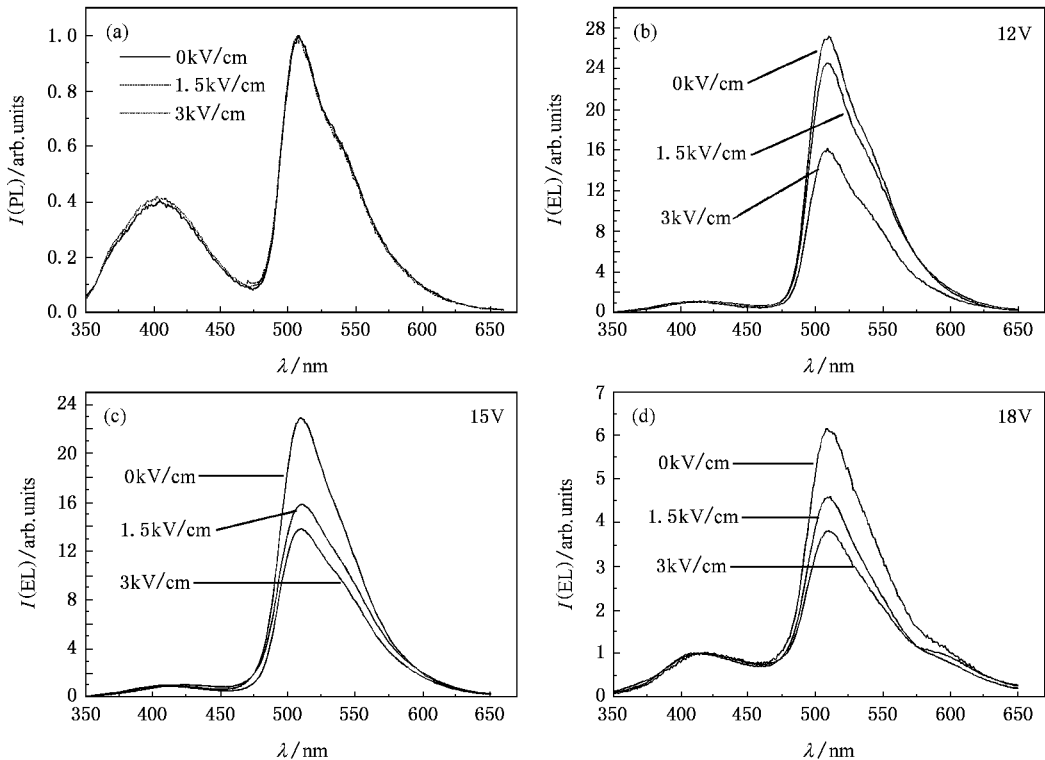


图 5 不同电场强度下制备的 PVK:Ir(ppy)₃(0.1% wt) 膜的 PL 谱(a) 及不同测量电压下的 EL 谱(b)(c)(d) (图中右上角的数字表示测量电压)

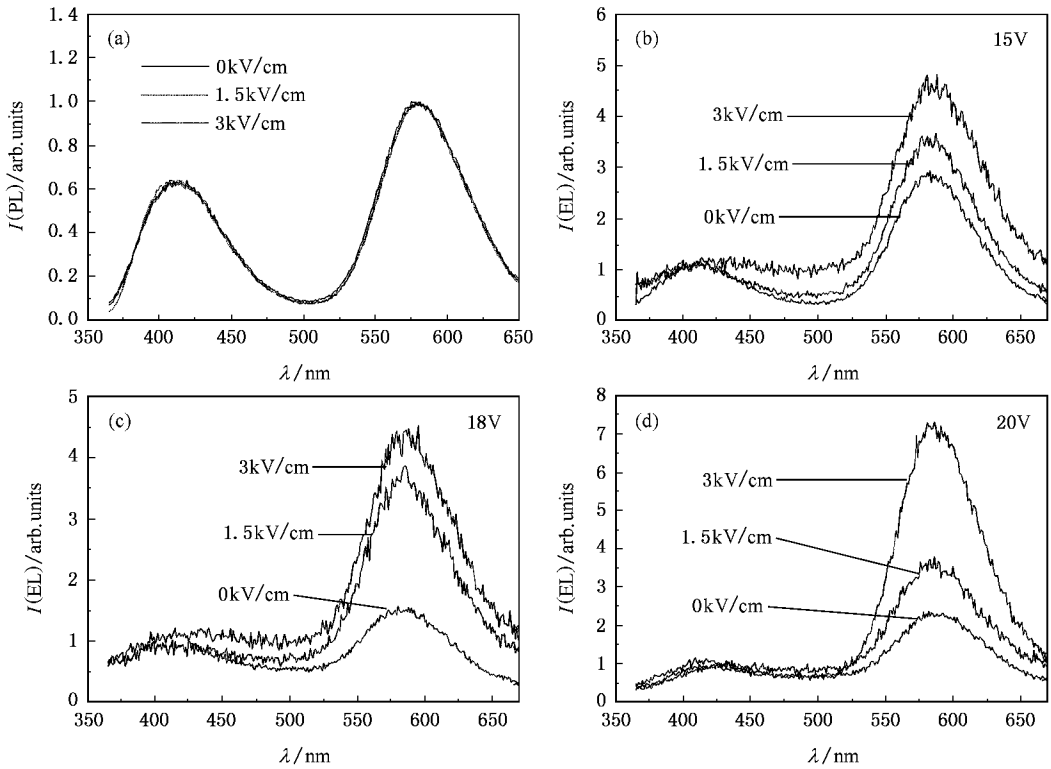


图 6 不同电场强度下制备的 PVK :DCJTB (0.1% wt) 膜的 PL 谱 (a) 以及不同测量电压下的 EL 谱 (b) (c) (d) (图中右上角的数字表示测量电压)

线态的形成有利,不利于三线态激子的形成。

另外,从图 5(b)(c)(d) 和图 6(b)(c)(d) 可以看出,随着成膜时电场的增强, Ir(ppy)₃ 的发光在减弱,DCJTB 的发光增强,所以分子链取向作用也并没有增强 Ir(ppy)₃ 向 DCJTB 的能量传递,消除了上边提出的疑虑,从而证实了电场诱导取向作用有利于单线态激子的形成截面的增大。另外,我们的掺杂浓度只有千分之一,在如此低的浓度下两者之间的能量传递概率较低。

在上面的三个掺杂体系中,PL 光谱都几乎没有变化,我们认为主要是由于成膜时电场增强导致的分子链取向增强并没有改变 PVK 向 Ir(ppy)₃ 和 DCJTB 的 Förster 能量转移几率。我们以 PVK 掺杂 Ir(ppy)₃ 的发光来说明。PVK 掺杂 Ir(ppy)₃ 的 EL 发光过程如图 6 所示。

PVK 分子的发光强度可以表示为

$$EL_{PVK} = n_e n_h \sigma_{s_1} C_1 K_1 (K_1 + K_{n_1} + K_{ET})^{15} \quad (6)$$

其中, n_e 和 n_h 表示电子和空穴注入的浓度; σ_{s_1} 表示 PVK 单线态激子的形成截面; C_1 表示混合溶液中 PVK 的摩尔浓度。

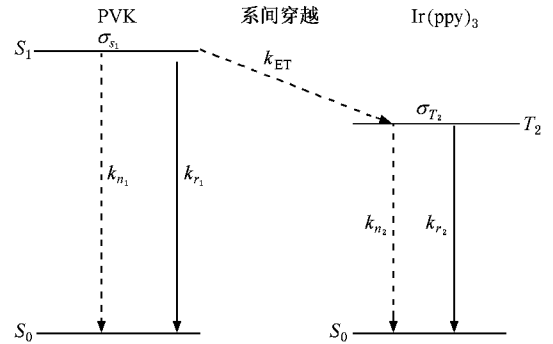


图 7 PVK 掺杂 Ir(ppy)₃ 的电致发光过程

Ir(ppy)₃ 的 EL 强度可表示为

$$EL_{Ir} = [n_e n_h K_2 (K_2 + K_{n_2})] C_2 \sigma_{T_2} + C_1 \sigma_{s_1} K_{ET} (K_1 + K_{n_1} + K_{ET}) \quad (7)$$

其中 σ_{T_2} 表示 Ir(ppy)₃ 三线态激子的形成截面; C_2 表示混合溶液中 Ir(ppy)₃ 的摩尔浓度。

由(6)(7)式可得出 Ir(ppy)₃ 与 PVK 的 EL 强度之比为

$$R_{EL} = K_2 [C_2 \sigma_{T_2} (K_1 + K_{n_1} + K_{ET}) + C_1 \sigma_{s_1} K_{ET}] / C_1 \sigma_{s_1} K_1 (K_2 + K_{n_2}) \quad (8)$$

即

$$R_{\text{EL}} = \frac{(C_2(K_{r_1} + K_{n_1} + K_{\text{ET}})\sigma_{T_2}/\sigma_{S_1} + C_1 K_{\text{ET}})K_{T_2}}{C_1 K_{r_1}(K_{T_2} + K_{n_2})} \quad (9)$$

不同电场下制备薄膜的 PL 无明显变化,这说明聚合物的取向不会引起动力学速率常数 K 的变化。 R_{EL} 的变化只能由 $\sigma_{T_2}/\sigma_{S_1}$ 引起的。不同电场强度下制备的样品的 EL 光谱显示,随着分子取向的增强, R_{EL} 降低。由此可知分子取向导致 $\sigma_{T_2}/\sigma_{S_1}$ 降低,即三

线态激子形成截面降低。

4. 结 论

通过对电场下制备 Ir(ppy)₃ 和 DCJTb 掺杂 PVK 薄膜 PL 和 EL 研究发现,分子取向对 PL 发光影响比较小,对 EL 光谱影响比较大。进一步的理论分析了分子取向变化对单线态和三线态激子形成截面的影响,研究显示,分子取向可以导致单线态激子分支比增加,不利于三线态激子的形成。

- [1] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, Marks R N, Mackay K, Friend R H, Burns P L, Holmes A B 1991 *Nature* **347** 539
- [2] Baldo M A, O'brien D F, Thompson M E, Forrest S R 1999 *Phys. Rev.* **B60** 14422
- [3] Wilson J S, Dhoot A S, Seeley A J A B, Khan M S, Köhler A, Friend R H 2001 *Nature* **413** 828
- [4] Shen F Z, Lu P, Qiu S, Ma Y G 2003 *Chin. J. Lumin.* **24** 599 (in Chinese)[沈方中、路萍、邱松、马於光 2003 发光学报 **24** 599]
- [5] Baldo M A, O'brien D F, You Y, Shoustikov A, Sibley S, Thompson M E, Forrest S R 1998 *Nature* **395** 151
- [6] Baldo M A, Lamansky S, Burrows P E, Thompson M E, Forrest S R 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 4
- [7] Xie Y Q, Guo J H, Peng J B, Cao Y, Wang Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3424 (in Chinese)[谢玉卿、郭建华、彭俊彪、曹镛、王悦 2005 物理学报 **54** 3424]
- [8] Tsutsui T, Yang M J, Yahiro M, Nakamura K, Watanabe T, Tsuji T, Fukuda Y, Wakimoto T, Miyaguchi S 1999 *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **38** L1502
- [9] Pakbaz K, Lee C H, Heeger A J 1994 *Synth. Met.* **64** 295
- [10] Shuai Z, Beljonne D, Silbey R J, Bredas J L 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 131
- [11] Ye A, Shuai Z, Bredas J L 2002 *Phys. Rev. B* **65** 045208
- [12] Haggler T W, Pakbaz K, Moulton J, Wudl F, Smith P, Heeger A J 1991 *Polym. Commun.* **32** 339
- [13] Shi Q M, Hou Y B, Lu J, Li Y B 2006 *Chem. Phys. Lett.* **425** 353
- [14] Brown A R, Pichler K, Greenhan N C, Bradley D D, Friend R H, Holmes A B 1993 *Chem. Phys. Lett.* **210** 61
- [15] Lu J, Hou Y B, Shi Q M, Li Y B, Jin H 2007 *Spectroscopy and Spectral Analysis* (in Chinese)[鲁晶、侯延冰、师全民、李云白、靳辉 2007 光谱学与光谱分析, 已接受]
- [16] Li Y B, Teng F, Xu Z, Hou Y B, Xu X R, 2004 *Chin. J. Lumin.* **25** 633 (in Chinese)[李云海、滕枫、徐征、侯延冰、徐叙镕 2004 发光学报 **25** 633]
- [17] Lei G T, Wang L D, Duan L, Qiu Y 2004 *Science Bulletin* **49** 1954 (in Chinese)[雷钢铁、王力铎、段炼、邱勇 2004 科学通报 **49** 1954]
- [18] Dai G Z, Li H J, Pan Y Z, Dai X Y, Xie Q 2005 *Chinese Physics* **14** 2595
- [19] Beljonne D, Shuai Z, Cornil C, Calbert J P, Brédas J L 2001 *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **144** 57
- [20] Shuai Z, Ye A, Beljonne D, Silbey R J, Brédas J L 2001 *Synthetic Met.* **121** 1637
- [21] Shuai Z, Beljonne D, Silbey R J, Brédas J L 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 131

The influence of electric field introduced polymer molecular orientation on the formation cross-section of singlet and triplet excitons in PLED *

Liu Jun Hou Yan-Bing[†] Sun Xin Shi Quan-Min Li Yan Jin Hui Lu Jing

(Key Laboratory of Luminescence and Optical Information(Ministry of Education), Institute of Optoelectronic Technology ,
Beijing Jiaotong University , Beijing 100044 China)

(Received 27 June 2006 ; revised manuscript received 13 October 2006)

Abstract

Ir(PPY)₃ and DCJTb doped PVK films were fabricated in the presence of electric field which induced the orientation of polymer molecules , and their photoluminescence and electroluminescence were measured. The influence of electric field-induced orientation on the formation cross-sections of singlet and triplet excitons is investigated. The results showed that the electric field-induced orientation of polymer does not cause significant change in PL spectrum. However , the orientation of polymer results in obvious change in EL spectrum. For the devices based on polarized PVK , the EL from triplet states is reduced , which shows that polarization of PVK leads to the increase in the formation cross-section of singlet exciton and the decrease in the formation of triplet exciton.

Keywords : molecular orientation , exciton cross-section , triplet state , singlet state

PACC : 7135 , 7280L , 3425 , 7860F

* Project supported by the Trans-Century Training Program Foundation for the Talents of Natural Science by the State Education Commission , Key Project of Chinese Ministry of Education (Grant No. 105041) , the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 90401006 , 10434030 and 90301004) , State Key Project of Basic Research (Grant No. 2003CB314707) and the Key Laboratory of Specially Functional Materials and Advanced Manufacturing Technology , South China University of Technology , Ministry of Education , China.

[†] Corresponding author. E-mail : ybhou@science.njtu.edu.cn