

偏置电场对聚对苯乙烯激发态弛豫特性的影响*

程 萍 高 峰 陈向东 杨继平[†]

(合肥工业大学电子科学与应用物理学院, 合肥 230009)

(2009 年 6 月 7 日收到; 2009 年 8 月 12 日收到修改稿)

为探讨洞悉电场对有机发光二极管电致荧光量子效率的影响, 通过激发-探测超快光谱技术研究了激子在电场下的瞬态行为. 与单重态激子相应的激发态在 $230 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 激发强度下, 显示了快慢两个弛豫过程. 快慢组分的权重因子及快组分弛豫时间常数是电场相关的, 在 $6.4 \times 10^5 \text{ V}/\text{cm}$ 的电场下, 与无偏置电场相比, 激子的快组分弛豫时间加速, 快组分的权重因子由 22% 增加为 72%, 约 50% 的初始激子又通过电场而离解. 慢组分是电场无关的, 其弛豫时间常数为 890 ps. 实验结果还揭示了由激发光所产生的长程声学声子, 其声速为 $17 \text{ \AA}/\text{ps}$.

关键词: 聚对苯乙烯, 超快光谱, 激子, 有机发光二极管

PACC: 7847, 7280L, 7280H

1. 引 言

光致或电致激子的产生、离解及重组是基于导电高分子材料的有机太阳能电池和有机发光二极管(OLED)中的基本物理过程. OLED 装置只有在相对低的驱动电压下, 才能获得最大的电致荧光量子产额^[1], 这样的限制有可能成为 OLED 在实际应用中的瓶颈^[2]. 为了减少电场对电致荧光量子效率的影响, 在电场条件下激子猝灭机制的研究就尤为重要. 最近的研究表明^[3], 高电场可以引起这类材料中激发态的离解, 这将导致激子的猝灭. 因而在激子猝灭的过程中, 激子离解是激子猝灭的主要原因之一^[3]. 尽管这类光物理过程已借助于稳态^[4]、瞬态荧光光谱^[5]及理论模拟^[6]进行了研究, 但是激子初始的猝灭时间并没有确定^[7]. 超快激光光谱技术的发展提供了研究瞬态光物理过程新的手段^[8], 而通过与电场相联系的时间分辨的瞬态吸收光谱可以使我们更好地比较在有电场时激子的衰减过程, 从而进一步洞悉激子猝灭的机制和时间常数. 我们采用典型的导电高分子材料聚对苯乙烯(PPV)作为样品, 借助于时间分辨的瞬态吸收光谱实验, 确定了施加的电场所引起初始激子的快速猝灭及其弛豫时间常数. 我们还观测到了在样品中由

激发光所产生的应变及与其相应的长程声学声子和超声速.

2. 实验方法

2.1. 样品制备

PPV 样品是从 1,4-苯二亚甲基-二(四硫酰氯)(1,4-phenylene dimethylene-bis(tetramethylen sulfonium chloride))的单聚体开始进行聚合, 并产生水溶性的磺盐电解质(sulfonium salt polyelectrolyte). 使用医生刀片技术(doctor blade technique)将其在镀有铟锡金属氧化物(indium-tin-oxide, ITO)导电层的石英片上制成薄膜, 随后在真空中 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下保持 3 h, 则转换成 PPV 薄膜, 其厚度为 140 nm. 在瞬态光谱实验中, 样品被放置在真空恒温器中. 在测量电场效应时, 施加电压为 9 V, 则相应的电场为 $6.4 \times 10^5 \text{ V}/\text{cm}$. 为了避免电荷注入, 采用反向偏置^[9], 即 ITO 为负电极.

2.2. 实验装置

在瞬态的光致感应的吸收实验中, 使用锁模的掺铈钇铝石榴石(Nd:YAG)激光器, 脉宽 35 ps, 基波波长 1064 nm, 基波的三倍频 355 nm 作为激发光

* 国家自然科学基金(批准号:20573030)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: yangjp@hfut.edu.cn

脉冲,激发脉冲能量为 30 μJ ,在样品上的光斑直径约 4 mm,相应于激发通量为 230 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$. 探测脉冲是由基波聚焦到重水(D_2O)中,产生皮秒白光,并被分成探测和参考光束. 探测和激发光束都通过真空恒温器的前石英窗口被聚焦到样品上,探测光束由后石英窗口出射并与参考光束分别引入 Y-型光纤入口,再由 Y-型光纤输入光学多道分析仪 (OMA). 探测和激发光束之间的时间延迟由时间延迟仪控制. 整个实验由计算机控制.

2.3. 实验数据处理

由 OMA 获得的探测和参考光束光谱,经如下数学计算后得到光致感应的透射率变化:

$$\begin{aligned} -\frac{\Delta T}{T}(\lambda, t) &= 1 - \frac{T}{T_0} \\ &= 1 - \left[\frac{I_T(\lambda, t)}{I_R(\lambda, -\infty)} \right] / \\ &\quad \left[\frac{I_T(\lambda, -\infty)}{I_R(\lambda, -\infty)} \right], \quad (1) \end{aligned}$$

其中 I_T 和 I_R 分别表示探测和参考光谱. 为了提高信噪比,在每一个时间延迟点,获取 30 个光谱,然后平均以计算光致感应的透射率变化. 当 $-\Delta T/T < 0$ 时,则意味着是消光或者受激荧光,反之,就是光致感应的吸收. 而激发态的弛豫过程则假设激发光是高斯函数形状的脉冲并由双指数拟合(或单指数):

$$\begin{aligned} -\frac{\Delta T}{T}(t) &= \left(1 + \operatorname{erf}\left(\frac{(2 \times 0.693(t - t_0))}{\tau} \right) \right) \\ &\quad \times \left(a \exp\left(-\frac{(t - t_0)}{\tau_1} \right) \right. \\ &\quad \left. + b \exp\left(-\frac{(t - t_0)}{\tau_2} \right) + c \right), \quad (2) \end{aligned}$$

其中 τ_1 和 τ_2 分别是弛豫时间常数, a 和 b 是两个弛豫时间常数的权重.

3. 结果和讨论

激发和探测光是从铝电极这面入射,即 Al/PPV/ITO. 图 1 表明了无偏置电场时瞬态吸收最大值时的光致感应的瞬态吸收谱. 实验研究表明,施加偏置电场对瞬态吸收谱轮廓没有本质上的改变. 图 1 中的插图则是 PPV 的静态吸收光谱. 与吸收光谱相比较,我们可以确定在瞬态吸收光谱中的负值部分是光致感应的消光. 消光部分有两个明显的振动结构,分别在 463 和 496 nm,这两个振动结

构的能量差约是 0.18 eV,这是 C=C 伸缩振动模. 而瞬态吸收有着一个宽的光谱范围,从 524 到 900 nm. 吸收中心位于约 810 nm 处,在 810 nm 这个波长范围只有光致感应的吸收,没有受激荧光. 由于在基态非简并的导电高分子材料中初始的光致感应的元激发是激子^[10],因而我们把此吸收归于激子的吸收. 在 543 nm 处也有一吸收峰,但是在此波长范围,受激荧光,光致感应的吸收和消光都交叠在一起,导致了在此波长随时间延迟的光致感应透射率的变化有着大的起伏(未用图表示). 而在 600 nm 附近有一低谷,这也是两个光物理过程光致感应的吸收和受激荧光竞争的结果.

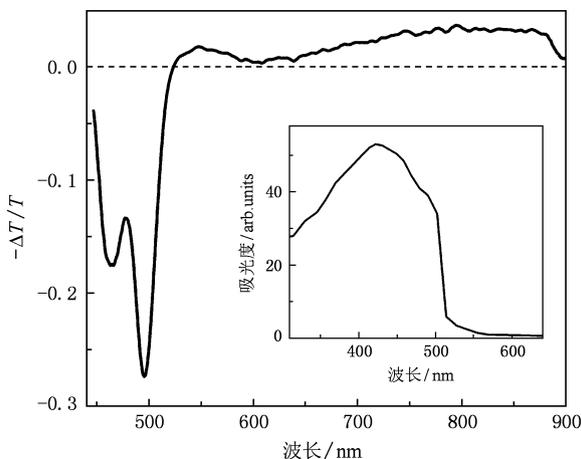


图 1 瞬态吸收谱图 (在 355 nm 激光脉冲激发下在“时间零点”PPV 的光致感应瞬态吸收谱),内插图是 PPV 的稳态吸收谱

如上所述,施加偏置电场对瞬态吸收谱轮廓没有本质上的改变,为了观测电场效应对光致感应吸收动态过程的影响,我们通过在各个时间延迟点测取的瞬态吸收谱,获得了在吸收峰值 810 nm 处与延迟时间变化相关的光致感应吸收动态过程,如图 2 所示. 从实验结果看到,与无电场相比,在施加偏置电场时,初始的激子弛豫明显加快.

有机导电高分子材料光致激子的超快弛豫过程通常是非单指数的衰减^[11],并常借助于速率方程^[11]或多指数^[12]进行数据拟合. 研究^[13,14]表明,有机分子在光激发后的超快弛豫过程又是激发强度相关的,Shkunov 等^[13]报道,在 PPV 的衍生物 DOO-PPV 中快组分是激发强度相关的. 当激发强度低于 20 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 时,光致感应的吸收只有慢组分. 在高强度激发下(250 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$),光致感应的吸收显示了快慢组分. 黎爱珍等^[14]也报道了聚合物荧光在高

激发密度的情况下,会出现超快猝灭过程. 我们的激发强度 ($230 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) 已远远地大于单组分弛豫的激发强度阈值 $20 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, 所以在 PPV 中光致感应的吸收变化显示了快、慢两个弛豫过程. 因而, 在高的激发强度下涉及到激子-激子的相互作用, 因此弛豫过程不再仅仅是一个慢过程. 而在数据拟合时, 为了真实地拟合受激分子在光激发后的信号, 应该要考虑到激发脉冲的函数并进行去卷积处理^[15], 正如方程 (2) 所描述的. 我们的数据拟合的结果表明, 双指数的拟合很好地描述了在 810 nm 处的光致感应吸收动态过程, 所有拟合结果如表 1 所示. 从表 1 中我们可以看到, 在测量误差范围内, 慢组分与施加电场无关. Samuel 等^[16] 报道, 单重态激子在 PPV 及它的衍生物中的寿命在 200 ps 到 1.2 ns 之间, 这依赖于样品的氧化程度^[17] 和共轭长度的分布^[15]. Heeger^[18] 报道, PPV 的激发态寿命是几百个皮秒, McBranch 等^[19] 确定了 PPV 的荧光寿命为 900 ps. 因而我们可以把时间常数为 860 ps 或 890 ps 的慢组分归于单重态激子的寿命. 快组分表现出电场相关, 从无偏置电场的 77 ps 到有偏置电场的 47 ps. Kepler 等^[20] 已经证实了在 PPV 等导电高分子材料中与激发强度相关的激子-激子的湮没, 黎爱珍等^[14] 也报道了聚合物荧光在高激发密度的情况下, 会出现由激子-激子相互作用所导致的快速猝灭过程, 因而我们把快组分归于光激发后的激子-激子

的湮没过程. 施加电场后, 又增加了一个激子猝灭过程, 即由电场引起的激子离解^[7, 21], 这就必然导致了快组分的加速弛豫. 快组分的时间常数也与 Arkhipov 等^[7] 推测激子初始的猝灭效应时间在 0.5—100 ps 之间一致的, 因而我们可以把快组分归于描述初始激子的猝灭过程. 另一方面是快慢组分权重的变化, 如表 1 所示, 在无偏置电场时, 近 80% 的激子由慢组分从激发态弛豫到基态; 而在施加电场时, 超过 70% 的激子在几十个皮秒内猝灭, 与无偏置电场的 22% 的快组分权重相比较, 其中 50% 的初始激子是由电场的离解而猝灭, 而小部分激子 (28%) 仍是由激发态弛豫到基态.

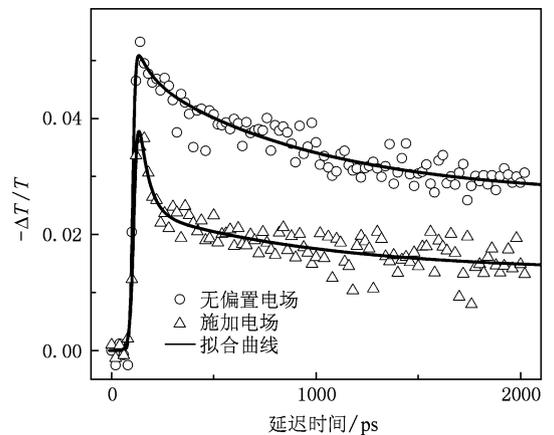


图2 时间演化动力学曲线 (在 355 nm 激光脉冲激发下在 810 nm 处 PPV 与延迟时间相关的瞬态吸收弛豫)

表 1 在有、无偏置场时瞬态弛豫的时间常数和权重

探测波长 / nm	偏置电场/V	权重 1	τ_1 / ps	权重 2	τ_2 / ps	谐振周期 / ps
810	0	0.22	77 ± 60	0.78	860 ± 230	
810	9	0.72	47 ± 18	0.28	890 ± 500	
496	0				890 ± 144	331 ± 3
496	9				1207 ± 239	334 ± 2

我们也观测了在消光光谱范围 496 nm 处的弛豫过程, 如图 3 所示, 结果显示了量子拍频的谐振结构. 由于谐振的特点, 在 810 nm 处观测到的快组分可能淹没在其中, 因而实验数据仅由单指数拟合并考虑到一个正弦函数的谐振振荡, 拟合结果如表 1 所示. 在实验误差范围内, 其弛豫时间常数是 810 nm 处获得的慢组分一致的, 而一个附加的谐振振荡周期分别是 331 ps (无偏置电场) 和 334 ps (有偏置电场), 考虑到实验误差, 谐振振荡周期应与电场无关. Thomsen 等^[22] 已在 $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$ 中观测到类似的现象, 并且在聚噻吩中也被测量到^[23], 他们把这些谐

振振荡归于在薄膜中相干声子的产生和传播, 即剩余的光子能量 (即激发光子能量 (3.5 eV) 和 PPV 吸收带底 (约 2.4 eV) 间的能量差) 产生热量, 并通过薄膜热膨胀产生平面应力波, 即长程声学声子^[24]. 因而这个应力波实质上是光-声相互作用, 在薄膜中激发出声脉冲且在膜的前后面反射, 并调制样品的吸收系数, 这时, 一个时间延迟的探测脉冲借助于声脉冲对样品吸收系数的调制, 可以探测到长程声学声子在薄膜中的传播^[22]. 当激发脉冲的宽度小于声子的振荡周期时, 时间延迟的探测脉冲就可以探测到声子的振荡周期. 从图 3 还可以看到实

实际的振荡周期是随延迟时间而缩短,一个固定的振荡周期常数不能完全拟合实验数据. 振荡的振幅也是随延迟时间而减小,这是因为声波在薄膜与石英玻璃交界处反射损失. 声波的传播速度可由 $v_s =$

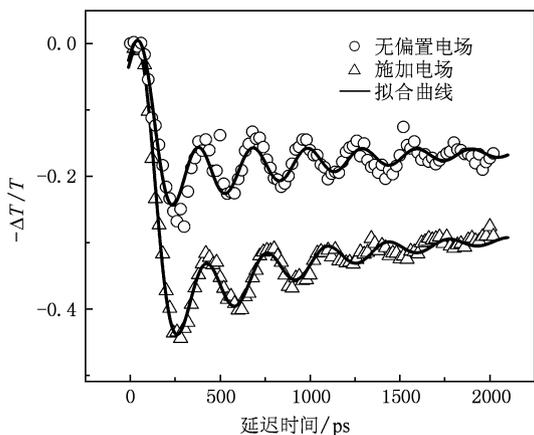


图3 时间演化动力学曲线 (在 355 nm 激光脉冲激发下在 496 nm 处 PPV 与延迟时间相关的瞬态消光弛豫)

$4d/\tau^{[22]}$ 获得,其中 d 是薄膜厚度, τ 是谐振振荡周期. PPV 的膜厚是 140 nm,由实验获得的谐振振荡周期为 331 ps,则声速是 17 Å/ps,相应于 1.7 km/s. 这个声速与文献[23]的预期是一致的,即长程声子的声速一般为每皮秒几个纳米.

4. 结 论

利用时间分辨的激发-探测瞬态光谱技术,我们研究和比较了导电高分子样品 PPV 在有/无施加偏置电场时激发态的弛豫特性. 激子的弛豫表现为快慢两个衰减过程:一个是超快的激子猝灭过程,是电场相关的,由无电场时的 77 ps 减少到有偏置场时的 47 ps,施加的偏置场加速了激子的离解;而慢弛豫过程是电场无关的,其时间常数约为 890 ps. 快慢组分的权重显现了明显的电场相关,超快过程由无电场时 22% 的权重增加为有电场时的 72%. 在消光光谱部分我们还观测到了长程声学声子,其声速是 1.7 km/s.

- [1] Mezyk J, Meinardi F, Cocchi M 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 093301
- [2] Kalinowski J 2005 *Organic Light Emitting Diodes: Principles, Characteristics, and Processes* (New York: Marcel Dekker) p135
- [3] Stampor W, Mezyk J 2007 *Chem. Phys.* **337** 151
- [4] Kalinowski J, Mezyk J, Meinardi F, Tubino R, Cocchi M, Virgili D 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 063532-1
- [5] Holzer W, Penzkofer A, Tsuboi T 2005 *Chem. Phys.* **308** 93
- [6] Jiang H, Xu X H, Sun X, Fu R L, Chu J H 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2327 (in Chinese) [姜浩、徐晓华、孙鑫、傅柔励、褚君浩 1999 物理学报 **48** 2327]
- [7] Arkhipov V I, Bäessler H, Deussen M, Göbel E O, Kersting R, Kurz H, Lemmer U, Mahrt R F 1995 *Phys. Rev. B* **52** 4932
- [8] Yang H, Zhang T Q, Wang S F, Gong Q H 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1292 (in Chinese) [杨宏、张铁桥、王树峰、龚旗煌 2000 物理学报 **49** 1292]
- [9] Gadermaier C, Grasse F, Perissinotto S, Graf M, Galbrecht F, Scherf U, List E J W, Lanzani G 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 057401
- [10] Bäessler H 1997 *Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers: Molecular Exciton Versus Semiconductor Band Model* (Singapore: World Scientific) p51
- [11] Maniloff E S, Klimov V I, McBranch D W 1997 *Phys. Rev. B* **56** 1876
- [12] Zaushitsyn Y, Gulbinas V, Zigmantas D, Zhang F L, Inganäs O, Sundström V, Zartsev A 2004 *Phys. Rev. B* **70** 075202
- [13] Shkunov M N, Huang J D, Vardeny Z V, Yoshino K 1999 *Synth. Metals* **102** 1118
- [14] Li A Z, Chen Z F, Wang H, Zhang Y W, Zhang W, Yu H C, Huang J W, Ji L N 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1321 (in Chinese) [黎爱珍、陈志峰、王惠、张燕伟、张伟、余汉诚、黄锦汪、计亮年 2009 物理学报 **58** 1321]
- [15] Yin S H, Liu J Y, Lou N Q 2006 *J. At. Mol. Phys.* **23** 49 (in Chinese) [尹淑慧、刘建勇、楼南泉 2006 原子与分子物理学报 **23** 49]
- [16] Samuel I D W, Crystal B, Rumbles G, Burn P L, Holmes A B, Friend R F 1993 *Chem. Phys. Lett.* **213** 472
- [17] Yan M, Rothberg L J, Papadimitrakopoulos F, Galvin M E, Miller T M 1993 *Phys. Rev. Lett.* **73** 2827
- [18] Heeger A J 1997 *Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers: Molecular Exciton Versus Semiconductor Band Model* (Singapore: World Scientific) p20
- [19] McBranch D W, Sinclair M B 1997 *Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers: Molecular Exciton Versus Semiconductor Band Model* (Singapore: World Scientific) p587
- [20] Kepler R G, Valencia V S, Jacobs S J, McNamara J J 1996 *Synth. Metals* **78** 227
- [21] Zhao E H, Fu R T, Sun X, Fu R L, Zhu J H 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 2031 (in Chinese) [赵二海、傅荣堂、孙鑫、傅柔励、褚君浩 1998 物理学报 **47** 2031]
- [22] Thomsen C, Strait J, Vardeny Z, Maris H J, Tauc J 1984 *Phys. Rev. Lett.* **53** 989

[23] Kanner G S, Vardeny Z V, Hess B C 1990 *Phys. Rev. B* **42**
5403

[24] Devos A, Robillard J F, Côte R 2006 *Phys. Rev. B* **74** 064114

Effect of the electric field on the decay of excited states in poly-phenylenevinylene*

Cheng Ping Gao Feng Chen Xiang-Dong Yang Ji-Ping[†]

(School of Electronic Science and Applied Physics, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

(Received 7 June 2009; revised manuscript received 12 August 2009)

Abstract

To gain an insight into the effect of electric field on the electro-luminescence of organic light emission diode, the ultrafast pump-probe spectroscopy is used to investigate the transient phenomena of the excitons induced by the electric field. Under the excitation density of $230 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, the decay of the singlet excitons shows a fast and a slow component. The amplitude factor and the relaxation time of fast component are field-dependent. Compared with the zero bias case, the relaxation time of the fast component becomes faster at a bias of $6.4 \times 10^5 \text{ V}/\text{cm}$, its amplitude factor is increased from 22% to 72%, about 50% initial excitons are dissociated by the electric field. The slow component is field-independent, its relaxation time-constant is about 890 ps. The longitudinal acoustic phonons with sound velocity of $17 \text{ \AA}/\text{ps}$ generated by excitation pulse are observed.

Keywords: poly-phenylenevinylene, ultrafast spectroscopy, exciton, organic light emission diode

PACC: 7847, 7280L, 7280H

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20573030).

[†] Corresponding author. E-mail: yangjp@hfut.edu.cn