

聚合物发光器件中激子的解离与复合效率^{*}

李宏建¹⁾ 彭景翠¹⁾ 许雪梅¹⁾²⁾ 瞿 述¹⁾ 夏 辉¹⁾

¹⁾ 湖南大学光电子材料研究所, 长沙 410082)

²⁾ 中南大学材料科学系, 长沙 410083)

(2000 年 12 月 23 日收到, 2001 年 5 月 21 日收到修改稿)

对聚合物发光器件中极化子激子的形成与解离过程进行了详细探讨, 提出了极化子激子解离的理论模型及解离概率的解析式, 分析了激子解离后正、负极化子的输运过程, 认为是极化子的链间跃迁实现了聚合物的电导, 计算并讨论了内量子效率随外加电场、温度及杂质浓度的变化关系. 该模型较好地解释了有关实验现象.

关键词: 聚合物发光器件, 极化子激子, 激子解离, 内量子效率

PACC: 7860

1 引 言

自 1990 年发现有机聚合物的电致发光^[1]现象以来, 这类材料引起了学术界的极大关注. 原因在于高分子的电致发光频率处于可见光范围, 且存在大量可以随意组装和裁剪的有机分子, 能提供各种颜色发光. 同时, 由于近年来超快速过程进展迅速, 分辨率已达到飞秒量级, 有可能用超快速过程方法研究激发态的响应过程. 激发态具有基态所不具有的物理性质, 这些物理性质是各种光电功能材料和器件的基础, 已成为一个新的研究热点^[2-4]. 但理论研究与实验方面的迅速进展相比, 对有机电致发光的各种过程(包括载流子注入、输运、激子的形成与复合、接触效应等)的基本理解仍然是不够的, 特别是对激子的解离和复合概率的研究尚未见诸系统的报道.

聚合物电致发光是一个双分子过程, 在外加电场作用下, 向聚合物导带注入电子, 向价带注入空穴, 这样就在聚合物中出现了额外的电子和空穴(用光照射同样可在聚合物中引起额外的电子和空穴), 这额外的电子和空穴将引起聚合物晶格结构的局域畸变^[5,6], 使电子和空穴成为自陷束缚态(极化子), 而电子-空穴束缚态就是激子. 这种激子称为自陷激子或极化子激子. 在外加电场作用下, 这种激子会束

缚得更紧.

本文从实验出发, 在分析了 Onsager 模型的局域性后, 将 Donovan 和 Wilson 模型推广到描述激子离化成极化子的过程, 并分析了激子解离后极化子的输运过程, 得到了激子离化概率的解析式. 讨论了内量子效率随外加电场、温度及杂质浓度的变化关系.

2 极化子激子的解离

这种极化子激子必须在比 Coulomb 俘获半径 r_c 小的分离距离(即正、负电荷间距离) r_{th} 处被离化(即逃脱复合), 才会对器件电流作出贡献. 描述这个过程的理论框架首先由 Onsager 提出^[7]: 一旦一个激子(电子-空穴束缚态)以概率 P_1 被离化, 正、负极化子将在外加电场作用下分别顺电场和逆电场方向以漂移速度 v_d 运动, 经过时间 τ_b 之后, 它遇到一个浅的势阱, 再经过等待时间 τ_w , 它从势阱中跳出进入带态, 最后它要么遇到一个深势阱, 要么在电极处复合. 按照 Onsager 理论, 在一维情况下, 极化子激子离化的概率

$$P_1 = \frac{er_{th}^2}{r_c kT} E \exp(-r_c/r_{th})$$
$$r_{th} < r_c, \quad E < \frac{kT}{er_c}, \quad (1)$$

其中 $r_c = e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon kT$ 为 Coulomb 俘获半径, E 为外

^{*} 湖南省自然科学基金(批准号 98JJY2047)资助的课题.

加电场 k 为玻耳兹曼常数.

如果仔细分析(1)式所表示的 P_1 ,就会发现 ,它只对应一个 r_{th} ,实际上 ,极化子激子会在不同距离上被离化 ,因此可作如下修正 :

$$P'_1 = \int_s^{r_c} e^{-x/s} P_1 dx / \int_s^{r_c} P_1 dx , \quad (2)$$

其中 s 为平均自由程.

在分析了电子和空穴从注入到相遇形成激子的实际物理过程 ,极化子激子在离化成正、负极化子前都必须越过一个势垒 ,这个过程由图 1 给出.

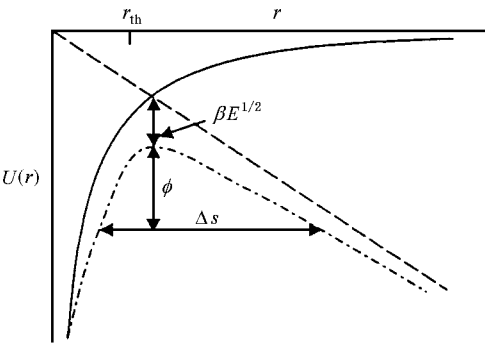


图 1 一个电子极化子与它成对的空穴极化子相距 r_{th} 处被离化时所处的势场 ——为极化子给出的 Coulomb 势 , --- 为外加电场 , - · - 为两者的结合

$$\phi = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_{th}} - \beta E^{1/2} , \quad (3)$$

其中 $\beta = 2\left(\frac{e^3}{4\pi\epsilon_0\epsilon}\right)^{1/2}$, $\beta E^{1/2}$ 这一项为由于外加电场所引起的势垒降低 ,势垒宽度为

$$\Delta s = \frac{e}{4\pi\epsilon_0\epsilon E r_{th}} - r_{th} . \quad (4)$$

经过一系列假设 ,可得描述这一过程激子离化概率的渐近形式为

$$\log P_2 = - \frac{Ce}{4\pi\epsilon_0\epsilon s^2 E} + \text{const.} , \quad (5)$$

其中 C 为与注入的载流子能量、聚合物能隙等有关的常数 , s 为平均自由程 . Donovan 和 Wilson^[8] 利用(5)式解释实验事实时 ,假定 s 为一个常数 .事实上 s 为温度的函数 .图 2 给出 $s(T)$ 的测量结果^[9].

由于聚合物链不是无限长 ,可以将其看成具有许多反射端的有限的一维链构成 .因此 ,在计算总的离化概率时 ,必须考虑以下两个因素 :第一 ,要同时包括无扩散越过势垒而离化(P_2)和扩散过程中而引起离化(P_1)的过程 ;第二 ,在链端的载流子既要往回扩散 ,又会引起链间跃迁 .假定往回跑的极化子

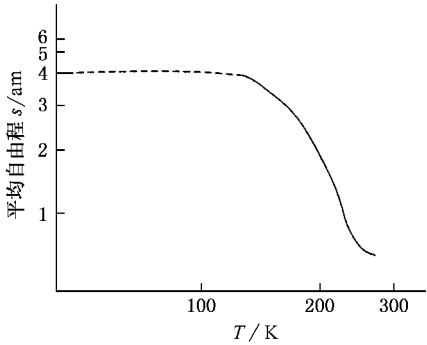


图 2 PDA 单晶中 ,载流子平均自由程 s 与温度 T 的依赖关系

全部重新形成激子 ,只有发生链间跃迁 ,才能对电导作出贡献 .第二个因素可以这样考虑 :因为聚合物链并不会从宏观材料一端延伸到另一端 ,如果某一链上有一个极化子 ,它能等能地跳到另一链上 ,这样在电场作用下 ,就可实现链间运输 .

极化子的跃迁概率为

$$P_3 = AF(x) r x e^{-(x/L + \beta l)} , \quad (6)$$

其中 A 为归一化常数 , r 为杂质浓度(极化子浓度低时 ,就近似为极化子浓度) , L 为平均链长 , l 为链间平均距离 , β 为与聚合物性质有关的常数 , $F(x)$ 为两个极化子波函数重叠的平方 ,计算时将其重叠部分视为一等腰三角形处理 .

考虑了以上两个因素后 ,则激子被解离的总概率为

$$P = (aP_1 + bP_2)P_3 , \quad (7)$$

a 和 b 可由归一化和在一定温度下 P_1 和 P_2 相等这两个条件确定 .

3 复合发光效率

众所周知 ,形成的极化子激子有单重态和三重态两种激发态 ,而只有单重态的激子才会以辐射跃迁形式产生荧光 ,三重态激子则以无辐射跃迁或产生磷光(如图 3) .一般而言 ,电致发光需要的是荧光 ,因此 ,只有单重态激子对发光有贡献 ,而单重态与三重态激子的生成概率比为 1:3 ,即单重态激子的最高生成概率为 25% .

发光器件的内量子效率可用

$$\eta_{\text{内}} = \chi Q q \quad (8)$$

表示 ,式中 χ 为器件内产生的激子数与注入的电子(空穴)数的比例 , Q 为激子中单重态激子的比例 , q

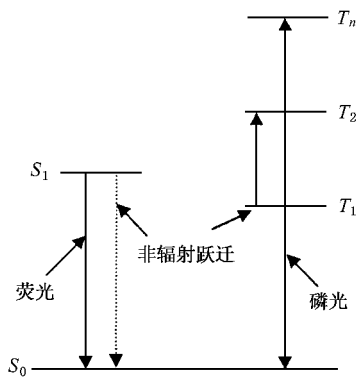


图3 单重态和三重态的失活过程 S_0 为基态, S_1 和 T_1 分别为单重态和三重态的第一激发态

为单重态激子辐射跃迁失活的效率,它与发光材料的荧光效率有关.假设保持载流子注入和传输平衡及有效复合,且 χ 、 q 取最大值 1,那么器件的最高内量子效率为 25%.但产生的激子不可能全部被复合,在强电场下,有一部分激子被解离成极化子(假定单重态和三重态激子也按比例 1:3 解离),且未被解离的激子全部复合,则内量子效率

$$\eta_{\text{内}} = \frac{1}{4}(1 - P). \quad (9)$$

从(9)式可知,发光器件内量子效率总是小于 25%.根据(9)式,可研究内量子效率 η 与场强 E 、温度 T 及杂质浓度 r 的关系.

图4给出内量子效率 η 与场强 E 的关系曲线.从图4可以看出,内量子效率 η 随电场 E 增加先降低较少,当场强大于某一临界值时, η 出现突然陡降.这是因为:从非线性激发角度看,产生一个极化子激子的能量小于产生一个正极化子和一个负极化子能量,激子被离化成正、负极化子所需能量由外加电场供给,外加电场小时,不足以提供解离能量,只有极化,这时解离的概率小,但当电场增加到某一电场 E_c 时,外加电场提供足以使激子解离成正、负极化子的能量,解离概率大,致使内量子效率降低较多.但当电场增加时,器件的发光强度却是先增加后降低,到某一电场(E_c)时,从电极注入的电子和空穴,由于速度很高,来不及复合就在相反电极处猝灭,这时,发光强度陡降,甚至猝灭.这是由于电场增加时,电极/聚合物界面势垒降低,由电极注入的电子和空穴数目增加,同时载流子的迁移率增加,形成激子的数目增加很多,这时,尽管复合效率降低,但

发光强度仍然增加,到某一电场时,由于复合效率陡降,致使发光强度迅速降低,甚至猝灭.这和聚合物中激发元被强电场直接解离成正、负极化子的实验事实^[6]及电致发光被强电场猝灭的实验结果^[10]一致.

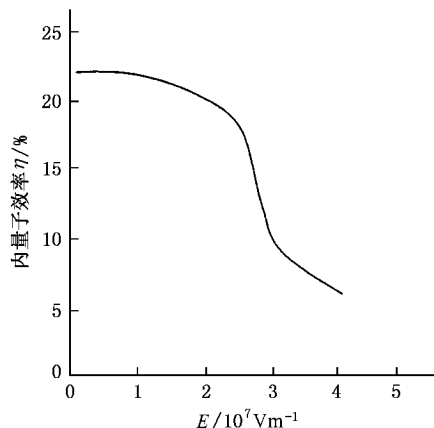


图4 内量子效率随外加电场变化关系 $T = 180\text{K}$, $r = 2.5\%$

图5给出内量子效率 η 与杂质浓度的变化关系曲线.可见内量子效率 η 随杂质浓度 r 增加而下降.我们认为,对掺杂聚合物,聚合物与杂质之间会发生电荷转移,伴随这种电荷转移,在杂质附近,聚合物会发生局域形变,且 π 键的有效共轭长度会发生变化.这可从分析其 Raman 谱的外形而推算出来^[11].杂质一旦进入链间,则杂质原子将从邻近的格点俘获一个电子,使之成为 X^- .这样,掺入的杂质一方面能媒介链间电子的跳跃,促进链间载流子的转移;另一方面,由于链间杂质的存在,也会影响缺陷(如极化子)的结合能和延展范围.所以随杂质

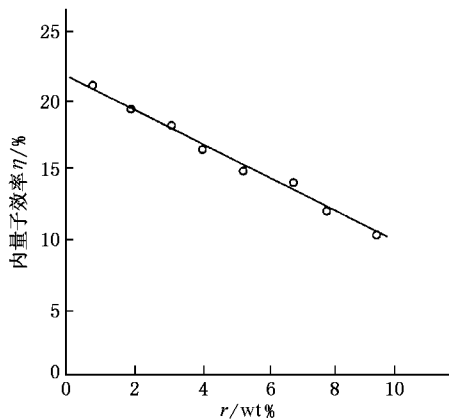


图5 内量子效率随杂质浓度变化关系 $E = 10^7 \text{Vm}^{-1}$, $T = 180\text{K}$

浓度的增加,促进了激子的解离,使内量子效率降低,到某一浓度 r_c 时,出现浓度荧光猝灭.

图 6 给出内量子效率 η 与温度的变化关系曲线.由图 6 可见,内量子效率 η 随温度升高而降低.这可从 (1) 和 (5) 式得到解释(如图 7),扩散过程引

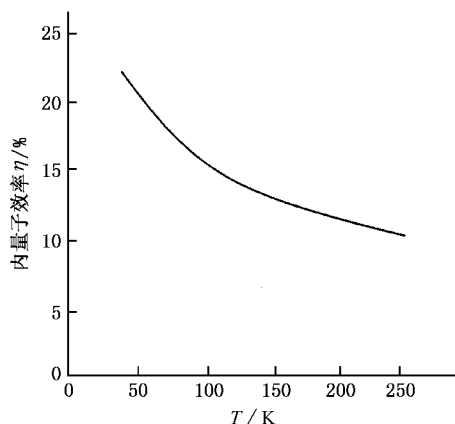


图 6 内量子效率 η 随温度的变化关系 $E = 10^7 \text{ Vm}^{-1}$, $r = 2.5\%$

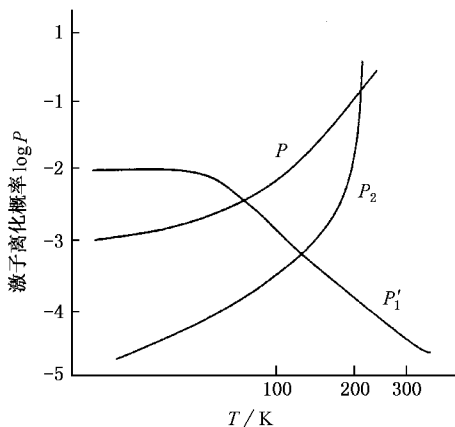


图 7 激子离化概率对温度的依赖关系

起的离化概率随温度的升高而下降,而无扩散越过势垒而离化的概率随温度升高而增加很多,但极化子激子总离化概率随温度升高而增大,造成内量子效率随温度升高而降低.

为了对本模型与已报道的理论比较,通过调节参量电场 E (10^5 — 10^7 Vm^{-1}),温度 T (150—350K) 及杂质浓度 r (1%—10%),利用 (9) 式可求出其内量子效率 η 为 0.1%—22%,与文献 [12] 报道的理论结果 2%—7% 基本相符.且本模型用到的参量更少,这些参量容易被实验测得(如电场、温度、杂质浓度等).

迄今为止,已报道的有机薄膜电致发光器件效率的实验结果一般较分散,有的较低,为 0.005%—0.05%,有的较高,为 0.6%—1.1%,但总的趋势是实验结果低于理论值.我们认为,实验结果的分散性说明器件的量子效率强烈地依赖于制备条件和工艺,理论值比实验结果偏高主要是由于各种界面的性质对器件的影响较大,模型中对器件中各种界面效应考虑不够.

4 结 论

通过分析聚合物发光器件中载流子注入、运输、激子的形成和解离过程,提出激子的解离应考虑两个因素:第一,要同时包括无扩散越过势垒而离化和扩散过程中引起的离化;第二,在聚合物链端极化子既要往回扩散,又会引起链间跃迁.考虑这两个因素后,给出了聚合物中激子解离概率的解析式,并计算和讨论了聚合物发光器件内量子效率随外加电场、温度和杂质浓度的变化关系,能较好地说明实验现象.

[1] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown *et al.*, *Nature*, **347**(1990), 539.
 [2] L. Li *et al.*, *Acta Phys. Sin.*, **47**(1998), 1536 (in Chinese) [李雷等, *物理学报*, **47**(1998), 1536].
 [3] E. H. Zhao *et al.*, *Acta Phys. Sin.*, **47**(1998), 2023 (in Chinese) [赵二海等, *物理学报*, **47**(1998), 2023].
 [4] X. Sun, R. L. Fu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **84**(2000), 2060.
 [5] R. L. Fu, H. J. Ye, R. T. Fu *et al.*, *Acta Phys. Sin.* (Overseas Edition), **2**(1993), 528.

[6] W. Graupner, *Phys. Rev. Lett.*, **81**(1998), 3259.
 [7] L. Onsager, *Phys. Rev.*, **54**(1938), 554.
 [8] K. J. Donovan, E. G. Wilson, *J. Phys.*, **C19**(1986), 357.
 [9] F. Braunschweig, H. Bassler, *Chem. Phys.*, **93**(1985), 307.
 [10] R. Kersting, U. Lemmer, H. J. Bakker *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **73**(1994), 1440.
 [11] J. C. Peng, *Sci. China*, **A30**(1998), 1196 (in Chinese) [彭景翠, *中国科学*, **A30**(1998), 1196].
 [12] D. D. C. Bradley, *Synth. Met.*, **54**(1993), 401.

THE EFFICIENCY OF THE FORMATION AND FISSION OF POLARON-EXCITONS IN POLYMER LIGHT-EMITTING DEVICES^{*}

LI HONG-JIAN¹⁾ PENG JING-CUI¹⁾ XU XIE-MEI^{1,2)} QU SHU¹⁾ XIA HUI¹⁾

¹⁾*(Institute of Optoelectronic Materials, Hunan University, Changsha 410082, China)*

²⁾*(Department of Materials Science, Centerson University, Changsha 410083, China)*

(Received 23 December 2000; revised manuscript received 21 May 2001)

ABSTRACT

The processes of formation and fission of polaron-excitons in polymer light-emitting devices are investigated in detail. A theoretical model and a complete analytic function for polaron-excitons fission is proposed. The influences of applied bias, temperature and dopant concentrations on recombination internal quantum efficiency are thoroughly studied. This theoretical model could explain the experimental phenomena.

Keywords : polymer light emitting device, polaron-exciton, exciton fission, internal quantum efficiency

PACC : 7860

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant No. 98JJY2047).