

第 二 章

實 驗 原 理



- 2.1 共軛高分子
- 2.2 螢光理論
- 2.3 螢光能量轉移
- 2.4 光激發光與電激發光及其效率
- 2.5 共軛高分子發光二極體之結構及原理

2.1 共軛高分子

所有有機共軛高分子材料都是屬於導電高分子，導電度大約都介於 $10^{-12}(\Omega\text{-cm})^{-1}$ 變化到 $10^5(\Omega\text{-cm})^{-1}$ 【6】，其組成大約都是由 10^5 到 10^6 個單體重複相接形成巨大的分子鏈，定義上而言，一般的高分子則是主鏈上相鄰的碳原子以單鍵相接，但是共軛高分子為主鏈上的碳原子有一雙鍵及單鍵分別與相鄰的碳原子相接，如此一來使得共軛高分子有類似半導體的特性，經由參雜後還可以有類金屬的性質。

化學上八隅體而言，一個碳原子可以提供四個電子跟其他原子產生鍵結，三個價電子為 sp^2 軌域和一個 p_z 軌域，共軛高分子的結構形體是由三個 sp^2 軌域是以 120° 展開在一個共平面上，而 p_z 軌域則是垂直這個共平面，三個 sp^2 軌域與主鏈上鄰近的兩個碳原子和一個側鏈的原子鍵結形成三個 σ 鍵。主鏈上的碳原子皆剩下一個價電子(p_z 軌域)，兩個碳原子各提供一個價電子(p_z 軌域)並形成一個 π 鍵。一般而言，相鄰原子未配對的電子雲相互接觸，會使得未配對的電子沿著長鏈移動，但實際上，未配對的電子容易跟鄰近另一各未配對的電子結合，形成“單鍵-雙鍵”交替出現的情形，這種現象稱為配對化(dimerization)，如圖 2-1 所示，而

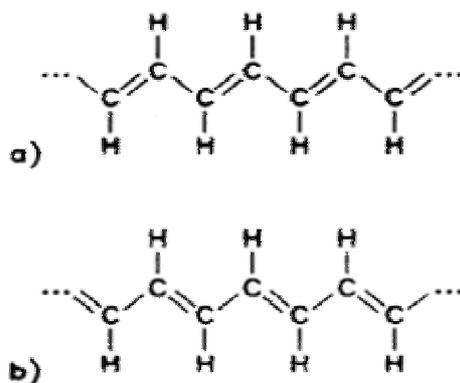


圖 2-1 配對化現象 a)與 b)交替出現。

目前為止一些常見的有機共軛高分子發光材料中，電洞遷移率是比電子遷移率要來得高的，但是若是要使元件有高效益的表現，電子跟電洞彼此的平衡是很重要的。



2.2 螢光理論

一個分子不受外力影響而處於最低能的穩定狀態時，稱此分子處於**基態**(ground state)，根據 Aufbau principle，此時電子將從最低能階開始依序填起，每個能階最多可填兩個電子，而電子所填入的最高能階稱為 **HOMO**(highest unoccupied molecular orbital)。

當分子接受到外界的能量，使得分子最外層的電子被激發到更高能量之能階時，稱此分子處於**激發態**(excited state)，一般而言處於激發態的分子通常會以某些方式如振動很快的讓系統來到最低能量的激發態，稱為**第一激發態**(the first excited state)，此時被激發的電子所填入的能階稱為 **LUMO**(lowest unoccupied molecular orbital)。

如圖 2-2，一電子從 HOMO 躍遷到 LUMO，而在 HOMO 留下一個空洞，吾人視其為一個帶正電的**電洞**(hole)，位於 LUMO 的電子將會與此電洞形成**激子**(exciton)，此激發態在一般的環境下是不穩定的，所以激子隨即以不同的能量釋放方式回到基態，如放光或發熱，其中激子為一種能量狀態，若激子以放光的形式回到基態，所放出的光依照其分子系統之**總自旋量子數**(total spin quantum number) S 為 0 和 1 分別稱為**螢光**(fluorescence)和**磷光**(phosphorescence)。

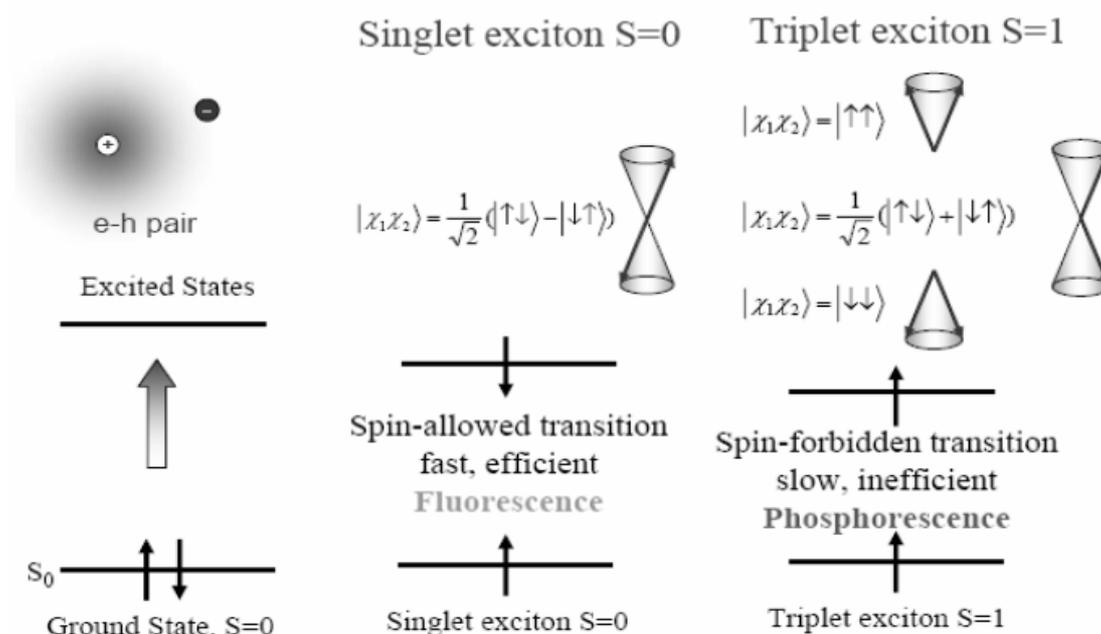


圖 2-2 單態與三重態激子的鬆弛圖像。

從量子理論來看，穩定鍵結的分子有偶數電子，且每一能階僅能填滿兩個自旋方向不同的電子，當經過電激發或光激發時，基態(S_0)和激發態(S_n 、 T_n ； $n \neq 0$)分別存在一個電洞和電子，此時產生激子，當此電洞和電子自旋方向不同時則為單一激發態(singlet)，亦即總自旋量子數為 0 (total spin quantum number $S = 0$)，磁量子數僅為 0 (magnetic quantum number $m = 0$)，當自旋方向相同則為三重激發態(triplet)，總自旋量子數為 1 (total spin quantum number $S = 1$)，磁量子數可為-1、0、+1 (magnetic quantum number $m = -1$ 、0、+1)，以此概念來說激子有四分之一成為單重激發態、四分之三成為三重激發態，見圖 2-2。當此單重激發態放出能量退回基態時，此能量則以可見光的形式放出稱為螢光，而三重激發態所放出的能量則稱為磷光，如圖 2-3。

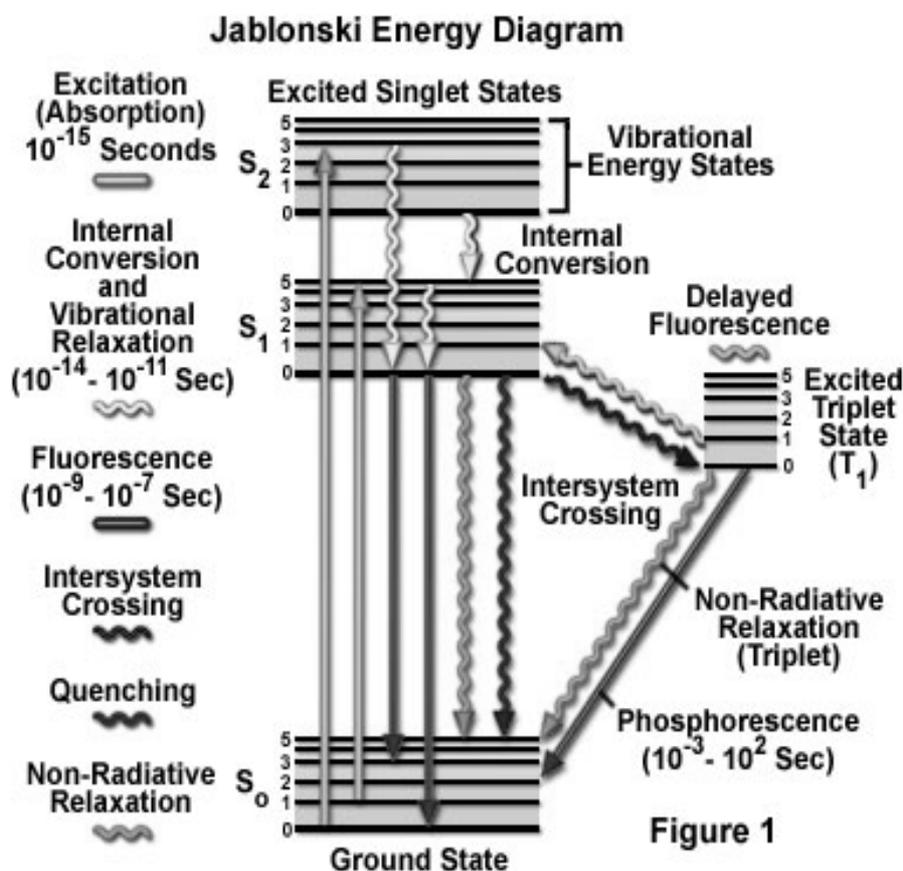


圖 2-3 激發態能量轉移和衰退的各種路徑。

上圖是指對一個螢光性的分子，電子吸收輻射能由基態躍遷至激發態，此時分子之間互相碰撞使得較高的振動能轉變成熟能而傳給其他分子，最後該激發態

的電子會落在最低的振動的激發態振動能階 S_1 。又來到 S_1 的電子非常容易以輻射方式返回基態的任一振動能階而放出螢光。如果 S_1 電子位能曲線之振動能階與 T_1 電子位能曲線之較高振動能階重疊，則電子倒轉其自旋方向而進入 T_1 能階的機率增加，此過程稱為**系統內轉換**(intersystem crossing)，此時位於 T_1 的電子將可以輻射方式返回原基態的任一振動能階而放出磷光。另外， S_1 和 T_1 的激發態分子有時會與未激發分子、或溶劑分子等其他分子相互碰撞而逐漸失去能量，此時能量將以非輻射方式而放出熱，稱為**外部轉化程序**(external conversion)，此現象在低溫或高黏度溶劑中可獲得改善。



2.3 螢光能量轉移

在共軛高分子發光元件的研究中，時常可見**摻雜系統**(blending system)，而在此所謂的摻雜系統是指在一個**主發光體**(host)中加進一或多種的**客發光體**(guest)。在這種系統之下，分子與分子之間將會有**能量轉移**(energy transfer)的現象發生，我們稱供給能量的分子為**施子**(donor)，接受能量的分子為**受子**(acceptor)。而理論上螢光的能量轉移又可大略分為**輻射能量轉移**(radiative energy transfer)與**非輻射能量轉移**(nonradiative energy transfer)兩種。

1. 輻射能量轉移(radiative energy transfer)

在一個摻雜系統中，扮演 donor 的分子受到外界激發因而來到激發態，再以放光的形式回到基態，放出的光又由扮演 acceptor 的分子所吸收，使之來到激發態，這樣能量的轉移方式我們稱為輻射能量轉移，如圖 2-4。

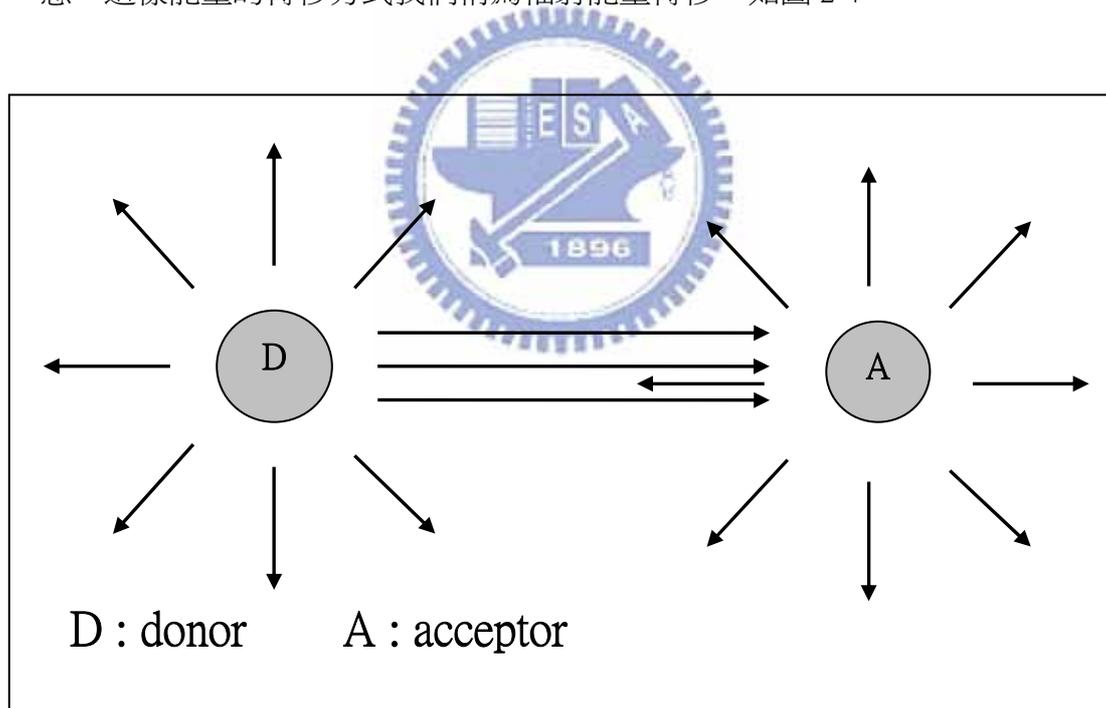


圖 2-4 輻射能量轉移

2. 非輻射能量轉移(nonradiative energy transfer)

非輻射能量轉移一般可分為 Förster energy transfer 以及 Dexter energy transfer，此一機制不同於輻射能量轉移的是 donor 與 acceptor 直接的交互作用，而不透過光的間接作用。

(1) Förster energy transfer

所謂 Förster energy transfer 又稱為**庫侖機制**(Coulombic mechanism)，此機制是激發態的 donor 與基態的 acceptor，經由彼此電磁場的作用而完成能量的轉移，使得 acceptor 被激發。大部分的單重態間的能量轉移過程，均是經由此機制完成的。由於此能量轉移之原因，是 donor 與 acceptor 間的庫侖感應所造成，因此兩者的距離即使遠達 100Å，仍然可以經此機制發生能量的轉移，圖 2-5 簡單的描述其過程。

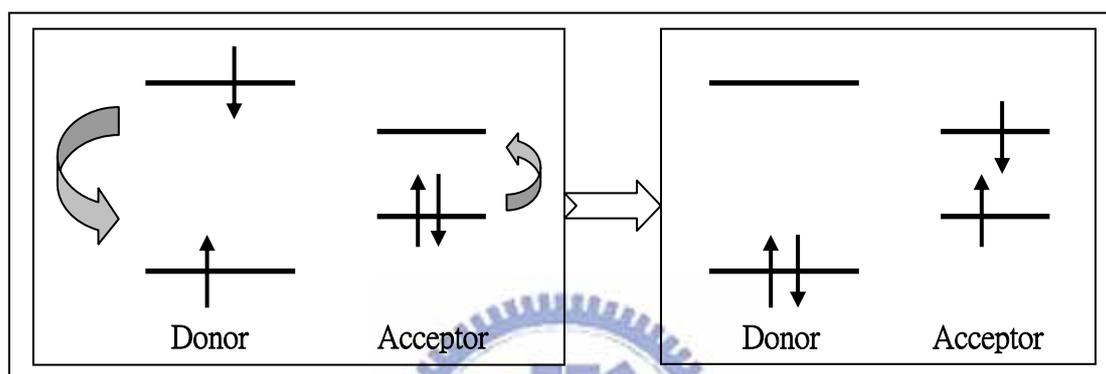


圖 2-5 Förster energy transfer

(2) Dexter energy transfer

Dexter energy transfer 又稱為**自旋交換機制**(exchange mechanism)，此機制是由於激發態之 donor 與基態的 acceptor 靠的很近，使得其電子軌域重疊而完成電子的轉移，因此它的發生距離約只有 10 Å 左右。此機制通常是發生於牽涉三重態的能量轉移，其原因純粹是屬於「量子力學」的效應。

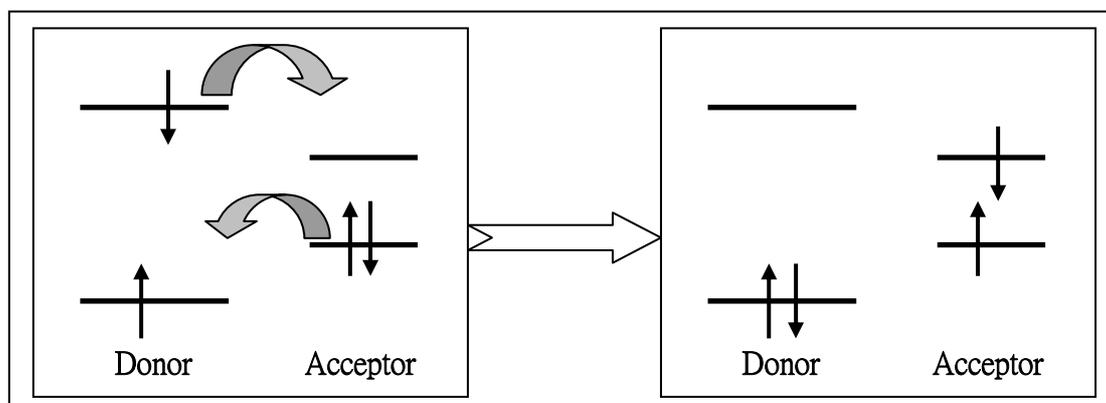


圖 2-6 Dexter energy transfer

2.4 光激發光與電激發光及其效率

2.4.1 光激發光與電激發光

在有機半導體中，共軛高分子的發光過程可分為光激發光(PL； photoluminescence)及電激發光(EL； electroluminescence)兩種。

1. 光激發光

當共軛高分子吸收光子後，電子會從最高佔據分子軌域能階(HOMO)，躍遷到最低未佔據分子軌域能階(LUMO)，形成單重態的激子，而此激子再以光的形式釋放出能量回到基態，則此現象稱之為光激發光。

2. 電激發光

當共軛高分子發光元件外加直流偏壓時，電子從元件陰極注入，電洞從元件陽極注入，兩種載子在有機發光層中感應到彼此存在而形成激子，激子再釋放能量，將有機發光層中的發光分子激發到單重態分子的激發態，而部份的發光分子從單重態分子的激發態回到基態時會選擇放光的形式釋放能量，這種現象就是電激發光。

對大多數共軛高分子發光二極體的 EL 光譜和 PL 光譜是非常相近的，雖然激發的形式不同，但是若不考慮與其他激發態的交互作用下，此兩種激發態所得到的激子應該是相同的，因此所得到的光譜也是類似的。

2.4.2 發光效率

接續上節所述，光激發光與電激發光的發光效率分別稱為光激發效率(PL efficiency)以及內部量子效率(Internal quantum efficiency)。其中光激發效率我們定義為：

$$\text{光激發效率(\%)} = (\text{放光光子數} / \text{吸光光子數}) \times 100\%$$

而單態的內部量子效率我們定義為：

$$\text{內部量子效率(\%)} = 1/4 \times (\text{放光光子數} / \text{元件注入電子數}) \times 100\%$$

其理論極限為 25%。

因為電激發光通常是做成發光元件，因此除了內部量子效率外，我們更特別的關注外部量子效率(external quantum efficiency; EQE)，單態的外部量子效率我們定義為：

$$\text{EQE(\%)} = \text{內部量子效率(\%)} \times \text{出光效率(\%)}$$

其中出光效率(light-coupling efficiency)是指元件材料本身的吸收、元件的幾何結構、元件及封裝材料的折射率差及元件結構的散射特性等，如下式。經計算可得知在大氣中，理論上玻璃封裝的元件其出光效率為 20%，圖 2-7 為其示意圖。

$$\text{出光效率(\%)} = 1 / (2n^2) \quad ; \quad n : \text{refractive index of glass}$$

因此我們可得知 EQE 之理論上限為 $25\% \times 20\% = 5\%$ 【1】。

不過，在實際的情形下，不同的材料應有不同的 EQE 上限，所以實際的 EQE 上限還得乘上共軛高分子的薄膜光激發效率：

$$\text{EQE(\%)} = 5\% \times \text{PL efficiency(film)}$$

由此可知，PL efficiency 限制了元件的效率，也表示 PL efficiency 是我們選擇共軛高分子發光材料一個很好的依據。

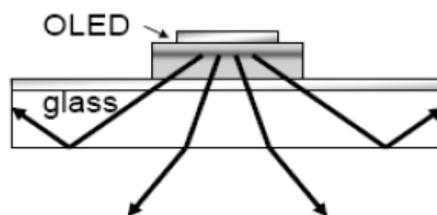


圖 2-7 出光效率示意圖

2.5 共軛高分子發光二極體之結構及原理

本節我們將介紹以共軛高分子做成發光元件所使用的結構，以及此發光二極體在理論上的一些探討。

2.5.1 共軛高分子發光二極體的結構

一般來說，典型的共軛高分子發光二極體元件是以電極夾住有機薄膜的三明治結構。以一個下發光的元件為例，除了夾在中間的高分子發光材料外，下面陽極通常是選用 ITO(Indium Tin Oxide；銻錫氧化物)，ITO 本身透明因此可濺鍍在透明基板上由基板出光，且功函數接近有機材料的電子游離能，亦即 ITO 的 Fermi level 接近有機材料的最高佔據分子軌域 HOMO，而陰極部分選擇功函數接近有機材料的電子親和力能，亦即 Fermi level 接近有機材料的最低未佔據分子軌域 LUMO 的材料，常見的有鈣(Ca)電極、鋁(Al)電極或是鎂(Mg)電極。如圖 2-8，在已經確定乾淨的 ITO 玻璃基板上旋轉塗佈上共軛高分子發光材料，接著再熱蒸鍍上陰極，及為一共軛高分子發光二極體元件。

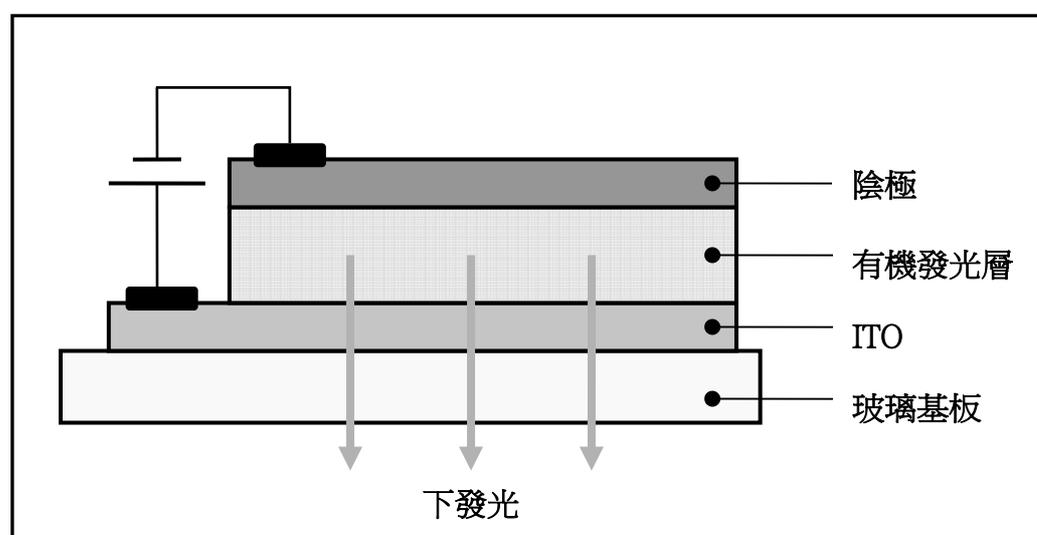


圖 2-8 PLED 元件三明治結構示意圖

2.5.2 共軛高分子發光二極體的相關理論

1. 共軛高分子發光二極體元件的操作行爲

共軛高分子發光二極體元件的操作行爲可用能帶圖來說明，圖 2-9 是元件在不同正偏壓下的能階圖。(A)爲未施偏壓時，費米能階必須拉平使得能帶在分子和金屬及 ITO 的界面產生彎曲；而在外加的電壓逐漸增加時，在某特定電壓可產生平帶(flat-band)的能階圖(B)，此時的電壓稱爲起始電壓(turn-on voltage)。若再加大正向偏壓，則能階圖將會更加地傾斜，如(C)所示，此時載子注入高分子層的能障寬度將會隨著電壓的增加而減少。

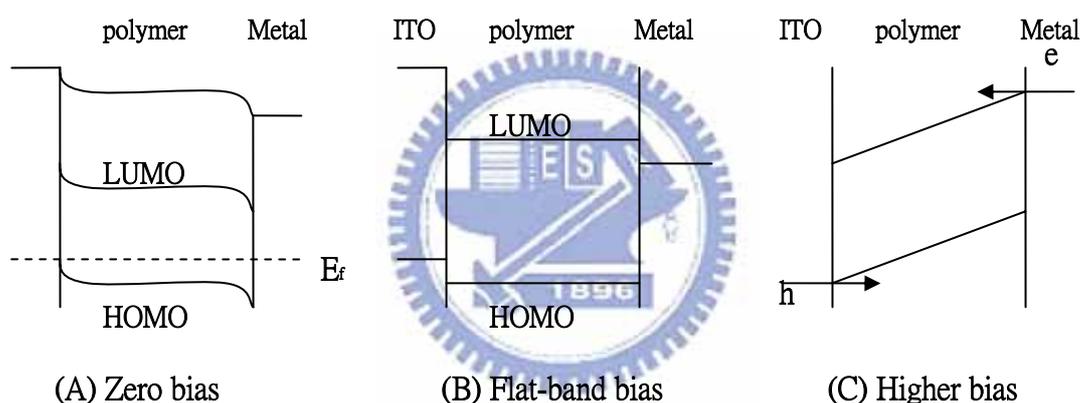


圖 2-9 PLED 在不同偏壓下的能帶圖

因此當外加正偏壓時，由於電場的存在使得電子與電洞分別從正、負電極注入，並分別越過其介面的能障，當注入發光層的電子、電洞在同一條共軛高分子相遇，因庫倫交互作用便產生激子，激子不帶電荷但有電偶極矩，並且有著束縛能(binding energy; E_b)，最後，以光的形式釋放出能量後然後衰退回基態。

在材料方面，不同的材料，電子和電洞所佔有的能階也不同其相對能階高度差即是決定兩載子結合所放出能量的高低，可以產生具有不同能量之光子，藉此可以控制 PLED 所發出光的波長，也就是光譜或顏色。因此欲決定 PLED 所發出

光的顏色，可以從材料的結構來選擇。

2. 塊材限制及界面限制

共軛高分子發光二極體在製作條件、操作環境與本身特性的影響，其電性並無法以單一種理論來解釋，目前可用來描述高分子發光二極體的 I-V 電性理論主要有**塊材限制**(bulk limited)及**界面限制**(junction limited)二種。

(1) 塊材限制

當介面能障小於 0.2eV 時，元件的載子注入量不受界面限制，其電流大小受材料本身的導電性影響，此時元件可用**空間電荷限制電流理論**(SCLC)來解釋其電洞的傳遞特性。

空間電荷限制電流理論

當元件為歐姆接觸，或是界面能障小於 0.2eV 時，元件的載子注入不受界面限制，則其電流特性受到有機材料本身的導電性影響，此種元件特性理論稱為空間電荷限制電流理論，而電流與電壓的關係可由下式來表示：

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \mu_{\text{eff}} \frac{V^2}{L^3}$$

其中 ε 為介電係數， μ_{eff} 為有效載子遷移率，L 為材料厚度

電流密度跟外加偏壓的平方成正比，跟材料厚度的三次方成反比，此外 Riess 的研究群還發現 ITO/PPV/Metal 的元件【7】在外加高偏壓下，電流密度和外加偏壓的 2~4 次方成正比。

有機發光二極體中由於電極傳導載子比有機材料快，因此有機層中靠近電極部分載子濃度較高，造成電荷堆積而限制住了電流的注入，因此有機層中以漂移電流為主，擴散電流幾乎可忽略。

(2) 界面限制

當介面能障大於 0.3eV 時，元件的載子注入會受到界面限制，其電流大小受材料本身的導電性影響。而用來解釋此種元件特性的理論在極低電場、低電壓下分別與**熱離子發射理論**(Thermionic emission theory)及**穿隧效應**(Tunneling effect)相關聯。

熱離子發射理論

在外加偏壓尚未抵達 flat band 的電場下或界面能障很小時，部份載子因為具有較高熱能，因此具有跨過界面能障的能量而進入高分子層，此過程稱為熱離子發射。由於此過程與載子的能量分布有關，因此受溫度的影響很深。而熱離子發射機制的電流-電壓關係公式為：

$$J = J_0 \{ \exp[q(V - IR_b) / kT] - 1 \}$$

$$J_0 = A^* T^2 \exp(-q\Phi_B / kT)$$

A* : Richardson constant

Riess 研究群【7】也發現元件在某一偏壓範圍下，元件的行為可以利用熱離子理論描述，也就是 $\log J$ (J 為電流密度) 與偏壓 V 成正比。元件的操作特性決定於 PPV/Metal 界面，而此界面屬於蕭基界面，因此具有整流的特性。

穿隧效應

當電壓達起始電壓(turn-on voltage)以上時，載子所看到的界面能障寬度減小，使得載子可以直接穿過界面能障進入高分子層。此過程所產生的電流其電流電壓特性可以利用 Fowler-Nordheim 的理論【8】來描述。

$$I \propto E^2 \exp\left(\frac{-K}{E}\right)$$

$$K = 8\pi \frac{\sqrt{2m^* \phi^3}}{3qh}$$

其中 Φ 為界面能障高度，E 為電場強度，K 為與能障相關的參數， m^* 為電子或電洞的有效質量(effective mass)。