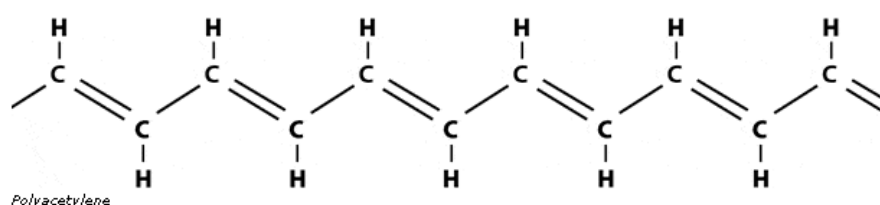


## Chapter 2. Experiment Theory

### 2.1 共軛高分子的特性

#### 2-1.1 何謂共軛高分子

所有的共軛高分子都屬於所謂的“導電高分子”。共軛高分子最簡單的例子是聚乙炔，它是由長鏈的碳分子以 $sp^2$ 鍵鏈結而成（見下圖）。由於 $sp^2$ 鍵結的特性，使得每一個碳原子有一個價電子未配對，且在垂直於 $sp^2$ 面上形成未配對鍵。我們可以想像，相鄰原子的未配對鍵的電子雲互相接觸，會使得未配對電子很容易沿著長鏈移動。



然而，實際的情況較為複雜，未配對電子很容易和鄰居配對而形成“單鍵-雙鍵”交替出現的結構。這種轉變稱為配對化(dimerization)，物理上稱為 Peirels 不穩定性。為了使共軛高分子導電，必須要做摻雜。這和半導體經過摻雜後可以經由荷電載子提高導電度類似。

發現導電高分子的故事蠻具戲劇性的。在一九七〇年代初，日本化學家白川英樹找到一個合成聚乙炔的新方法。在一次實驗的疏忽中，由於多加了一千倍的催化劑，因此形成一個漂亮的銀色薄膜，這薄膜是純度很高的聚乙炔。因此研究無機硫氮高分子的化學家克戴阿密德(A.G. McDiarmid)開始對有機導電性高分子發生興趣，經介紹與白川博士見面，目睹如同鋁箔狀的聚乙炔皮膜後，於是邀請白川前往賓州大學，並與在半導體與導電性高分子材料之基礎物性方面有相當成就的物理學家希格(A.Heeger)共同研究。

三人於一九七六年十一月廿三日發現聚乙炔膜可以用溴和碘加以化學摻雜

改質。摻雜 1% 的碘，使聚乙炔膜導電度較之未摻雜改質的聚乙炔膜導電度提升十億倍，第一個導電高分子就此誕生！

## 2-1.2 共軛高分子中的集聚體

有機共軛分子的常會因為相臨的共軛鏈段發生交互作用，而造成發光光色的偏移。此類作用可分為二大類，激態複體( **excited dimer** )與集聚體( **aggregation** )。

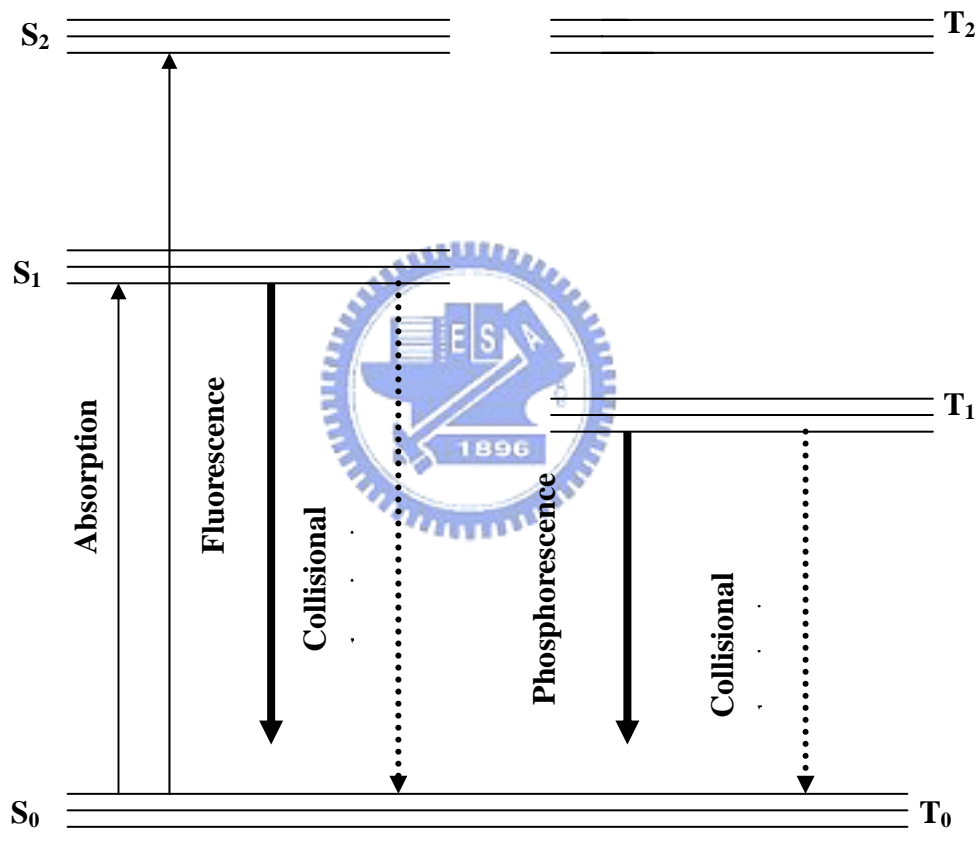
激態複體( **excited dimer** )是一處於基態的發光基團與另一個處於激發態的發光基團間形成的雙聚體，此作用產生一處於激發能的新發光物種，其發光能量通常較低，在長波長處將產生一新的放光，使得光譜變寬。而所謂的集聚體( **aggregation** )則是多個處於基態的發光基團間有交互作用，而產生基態的新物質，因為發光能量會比原來的發光體低，所以會在光譜上形成一個**肩帶( shoulder )**結構。

文獻上對於高分子的集聚體研究甚多，Blatchford 研究群發現共軛高分子形成的集聚體會使得高分子的螢光效率降低，且高分子的形態( **morphology** )與集聚體形成的程度有關，經由掃描式近場光學顯微鏡( **near-field scanning optical microscopy, NSOM** )，可發現集聚體多分布於大小 200 nm、分子鏈排列較規則的區域中。Scwartz 研究群發現集聚體的形程度與和所使用的溶劑與溶液濃度密切相關；而回火處理( **annealing** )也可能導致集聚體的形成。雖然集聚體使得螢光效率降低，但可能由於分子鏈在集聚體中排列較緊密，可阻礙氧氣在分子內的擴散，所以在集聚體多的樣品，氧化速度會比較慢。

## 2-2 分子發光二極體光性理論

### 2-2.1 螢光的成因

螢光的成因如下圖所示，當螢光分子吸收到可見光或紫外光時，其位於基態能階的電子將會被激發至激發態，此時位於激發態的分子稱為激子( exciton )，激子隨即以不同的能量方式 (光或熱) 衰退至基態。若以光的方式衰退則會產生一般我們所謂的螢光( fluorescence )或磷光( phosphorescence ) [12]。



以量子化學的觀點而言，大多數的穩定的分子都具有偶數電子，即所有的電子均成對且反向自旋於基態，此時我們稱之單一基態 $S_0$ ，當分子吸收外界輻射時，位於基態的電子會被激發至較高的能階，形成單一激發態 $S_1$ 或三重態激發態 $T_1$ 。其中前者之激發態電子的自旋方向與仍位於基態電子之自旋方向相反；而後者則相同，且其能量比前者為小。

對一激態分子產生的光衰退的步驟有下列二過程：

- (1) 振動能衰退過程：電子吸收輻射能由基態躍遷至激發態而處於高能狀態，如果未受其他輻射之擾動，此時分子之間的互相碰撞將使較高的振動能轉變成熟能獲傳給其他分子，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 $S_1$ 。
- (2) 螢光及磷光發射：對具螢光性的分子，其位於 $S_1$ 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，則電子到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。由於S-T (單重態 / 三重態) 或T-S的鬆弛程序涉及電子狀態的變化，發生的機率比S-S程序較低，所以 $T_1$ 之生命期約為 $10^{-4}$ 秒比螢光 ( $10^{-5}\sim 10^{-8}$ 秒) 來的長。

$S_1$ 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。

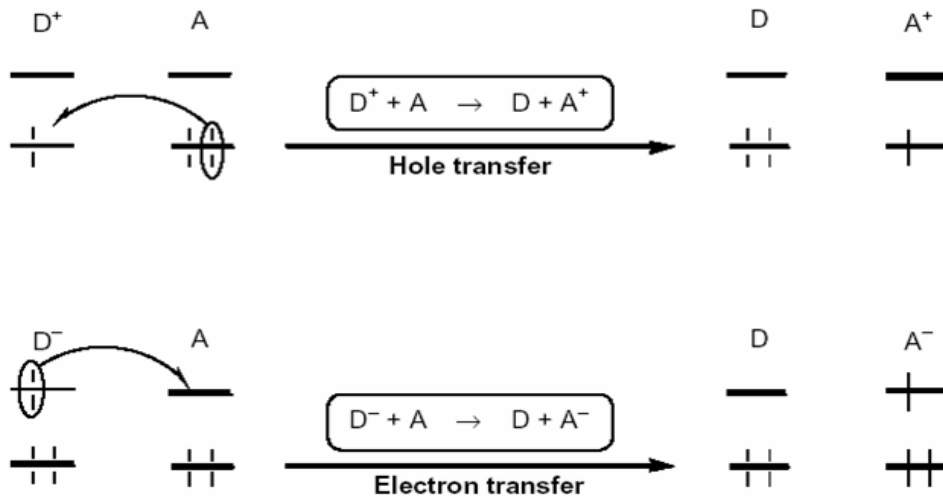
## 2-2.2 螢光的能量轉移及光激發光( PL )

能量在兩個分子之間的移轉可以分為下列兩大機制：

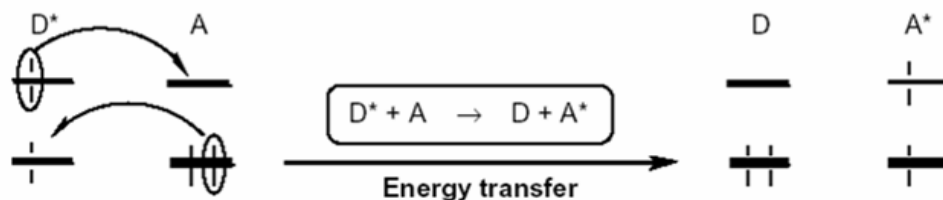
- (1) 輻射型能量轉移：當能量供給分子(Donor)被激發後，以放出光的方式回到基態，所放出的光被能量接受分子( Acceptor )所吸收，而使其激發，稱為放光機制。
- (2)非輻射型能量轉移：此機制是  $D^*$ 直接與 A 作用，完成能量的移轉回到基態，而不以放光的形式轉移能量。

其中非放射能量轉移發生的原因，可再細分為下面兩種機制：

- (a) 交換機制( Exchange mechanism )，或稱為 Dexter-type 的能量移轉：此機制是由於激發態之  $D^*$  與基態的 A 分子靠的很近，使的其電子軌域重疊而完成電子的移轉，因此它的發生距離只有短短的 10Å 左右，而造成 A 分子被激發。此機制通常是發生於牽涉三重態的能量移轉，其原因純粹是屬於「量子力學」的效應。



- (b) 庫侖機制( Coulombic mechanism )，或稱為 Forster-type 的能量移轉：此機制是激發態的  $D^*$  與基態的 A，經由彼此電磁場的作用而完成能量的移轉，使得能量接受者被激發。大部分的單重態間的能量移轉過程，均是經由此機制完成的。由於此能量移轉之原因，是能量供給分子與能量接受分子間的「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。



不論其為何種機制，發生能量轉移的先決條件為：D 分子的螢光光譜必須與 A 分子的吸收光譜有相當程度的重疊。

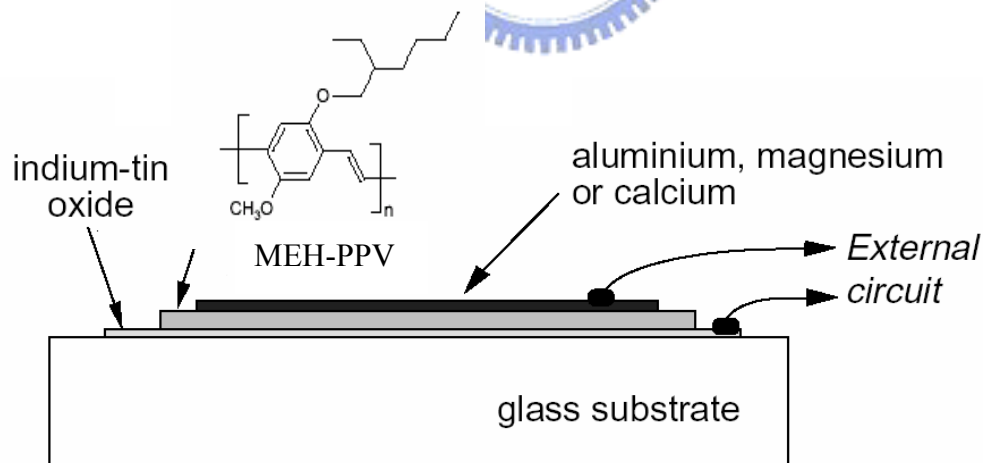
## 光激發光 (Photoluminescence, PL)

經由以上的理論介紹後可以我們瞭解，當共軛導電高分子吸收光子後，電子會從最高佔據分子軌域(HOMO)能階，躍遷到最低未佔據分子軌域(LUMO)能階，形成單重激發態的激子，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(PL)。

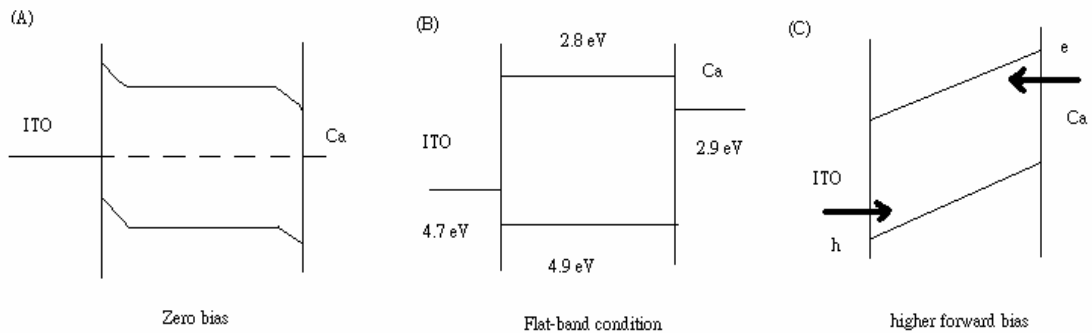
## 2-3 高分子發光二極體電性理論

### 2-3.1 發光原理及電激發光(EL)

共軛高分子最常的應用便是發光二極體，我們先探討典型的三明治結構(ITO/MEH-PPV/Ca)。一開始共軛高分子被用在發光二極體元件上時，結構就像三明治一樣(見下圖)，這裡的正電極選擇ITO的原因是它本身材料是透明的並且它的功函數接近發光材料MEH-PPV的電子游離能(IP)；而負電極則選擇功函數接近PPV的電子親和力能(EA)的材料，鈣。



其操作行為可用能帶圖來說明，下圖是元件在不同正偏壓下的能階圖。(A) 為未施偏壓時，高分子和金屬及 ITO 的界面因為二端的電子能量不同，而使能帶在界面處產生彎曲；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)。若再加大正向偏壓，則能階圖將會更加地傾斜，如圖(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。



當外加正偏壓時，在電場的存在下的電洞與電子分別從正、負電極出發，越過其個別的介面能障後在發光層相遇而形成激子，隨後激子以輻射放光的方式由激發狀態退回基態。

值得一提的是，有機發光二極體的發光機制和無機半導體利用 p-n 界面產生光的發光二極體類似，兩者雖然有共通性，不過在本質上仍有很大的差異，其不同點是無機 p-n 二極體再結合地發光過程，可以以直接躍遷或間接躍遷的方式放出光子。而有機材料則是在電場的作用下，電子電洞分別克服介面的能障後由負極與正極注入發光層，形成負極化子( negative polaron )與正極化子( positive polaron )，這兩個極化子繼續受到電場的作用，負極化子往正極移動，正極化子往負極移動，當這兩個極化子在同一條共軛高分子長鏈上相遇，形成不帶電的激子( exciton )，以光的形式釋放出能量後然後衰退回基態。

依材料的不同，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。

### 電激發光 ( Electroluminescence , EL )

當施加直流電壓時，電洞會由正極注入，而電子會由負極注入，因外加的電場所造成的電位差，使得載子在薄膜中移動並產生再結合，而部分從電子電洞再結合所釋放出來的能量，會將發光分子激發成單重激發態分子。當單重激發態分子釋放能量回到基態時，其中一定比例的能量會以光子的方式放出，所放出的光即為有機電激發光。

大多數的高分子二極體元件的 EL 光譜與材料本身的 PL 光譜非常相近，雖然激發的方式不同，但如果再激發態沒有其他的交互作用存在時，這兩種激發模式最後形成的放射物種應該同樣是單一激發態的基子 [13] 經由激子的輻射衰退可以得到相同的光譜。



### 2-3.2 塊材限制及界面限制

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」及「界面限制」二種。

#### (1)塊材限制 ( bulk limited )

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( SCLC )理論來解釋其電洞的傳遞特性。



### 空間電荷限制電流 ( space-charge limited current , SCLC ) 理論

若是界面處為歐姆界面，或是因為電壓持續增加，而導致界面能障變小，此時載子的注入不受界面所主宰，而是由共軛導電高分子本身傳導載子的能力來決定。這時用來解釋元件特性的模型就是空間電荷限制電流模型，而電流與電壓的關係可由 Mott-Gurney 下式來表示，也就是電流密度正比於電壓的平方。

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

其中  $\varepsilon$ ：介電係數， $\mu_{\text{eff}}$ ：有效載子遷移率，L：材料厚度

Riess 研究群發現 ITO/PPV/Metal 元件 [14] 在高外加正偏壓下，元件的電流密度與外加偏壓的 2~4 次方成正比。

當然，在有機發光二極體中，除了空間電荷以外，缺陷電荷也可能是影響電流的主因，主要是來自異質參雜或是非晶體結構( amorphous )的本質缺陷。



### (2) 界面限制 ( contact limited )

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、低電場下分別與熱離子發射理論及穿隧效應相關聯。

### 熱離子發射理論 ( Thermionic emission theory )

在極低電場的操作下 (尚未抵達 flat band) 或界面能障很小時，部份載子因為具有熱能，足以跨越界面的能障而進入高分子層，此過程稱為熱離子發射。而熱離子發射機制所造成的電流電壓關係可用下式來表示，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。

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

$$J_0 = A^* T^2 \exp(-q\Phi_B / kT) \quad A^* : \text{Richardson constant}$$

Riess 研究群 [14] 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  $\log J$  (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 ( Tunneling effect )

當電壓達導通電壓( 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 [15] 來描述。

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

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

其中  $\Phi$ ：界面能障高度，E：電場強度，K：與能障相關的參數， $m^*$ ：電子或電洞的有效質量( effective mass )



Uniax 公司利用上述的理論探討 MEH-PPV 的元件 [16]，發現此理論可以適當的描述實驗結果，並可得到下列幾點結論：

- PLED 中的正負載子均是以穿隧的方式進入發光層，其所造成的電流大小與其界面能障有絕對相關。
- PLED 的 I-V 曲線是由多數載子所控制；由於發光必須透過電子與電洞的重組( recombination )過程，所以發光的效率取決於少數載子。
- 穿隧理論中所謂的“起始電壓”是元件到達“ flat-band ”時所需的電壓，與高分子能隙和電極的能階有關；所以和厚度沒有直接的關係。
- 元件所謂的“操作電壓”是在某一電流密度下所外加的電壓，其值與厚度有關。

- 在穿隧理論下我們可以計算高分子的能障。但此理論的使用有其限制，當高分子能階與電極的能障很小時，由於熱離子發射的現象逐漸重要而偏離穿隧理論，而且當能障小於  $0.2\text{eV}$  時即不適用介面限制的理論。

在發光二極體的元件中，載子的注入和電極與發光層的介面能障高度有關，也就是正極或負極金屬之功函數分別和導電高分子的價電帶和導電帶值的差。介面能障比較低的一邊，載子注入比較容易，注入的載子比較多，故稱為多數載子；而介面能障比較高的地方，注入的載子相對會比較少，稱為少數載子。

