

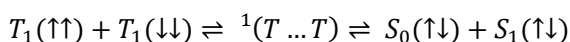
有機發光二極體重要的三重激發態融合至單重態螢光放射機制

成功大學光電科學與工程學系 吳建緻 朱庭逸

Nidya Chitraningrum 郭宗枋

前言

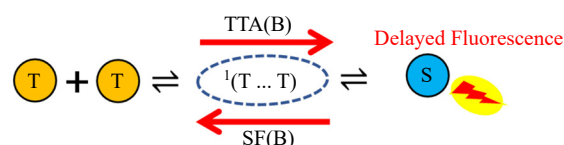
有機/高分子發光二極體(Organic/Polymer light emitting diodes, O/PLEDs)的發展可分為三個世代：(1)螢光放射 O/PLEDs；(2)磷光放射 O/PLEDs；(3)新型發光機制的 O/PLEDs：包含利用熱活化延遲螢光放射(Thermally activated delayed fluorescence, TADF)、與三重態-三重態湮滅(Triplet-triplet annihilation, TTA)至單重態螢光放射，又稱三重態融合作用反應(Triplet fusion, TF)。其中，TTA 機制為兩個三重態激子發生自旋重組，形成一個單重態激子並放光，理想上的內部量子效率(Internal quantum efficiency, IQE)可達 62.5% [1]，而上述 TTA 機制的反應過程可以由下式表示之：



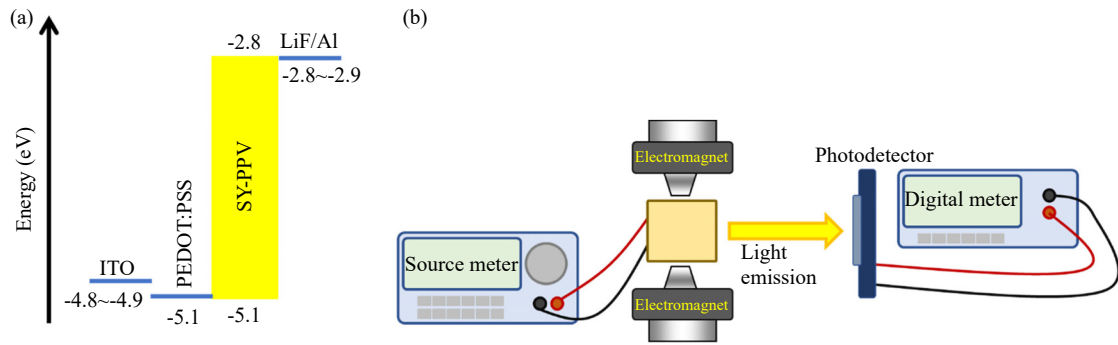
如下圖一所示，三重激發態的能量較單重激發態低，兩個三重激發態融合至單重態為一能量上轉換的過程，有利於發展藍光放射的短波長的電致發光元件。Chou 等人成功利用 TTA 機制製作出 IQE 高達 12.5% 的深藍光有機發光元件[2]。其中，正反應為 TTA、逆反應為單重態裂變(Singlet fission, SF)機制，兩項反應皆經由自旋重組的過程而沒有經歷自旋翻轉，因此不需要重金屬摻雜所產生的自旋軌道耦合(spin-orbital coupling)作用來翻轉自旋極化。然而，自旋重組的過程需要經由具單重態特性的中間三重態對 ${}^1(T \dots T)$ ，這個轉換的過程可受外部施加的磁場調控所影響。因此 O/PLEDs 元件的磁場效應可以用來研究元件內部中存在可能 TTA 的作用機

制[3-5]。

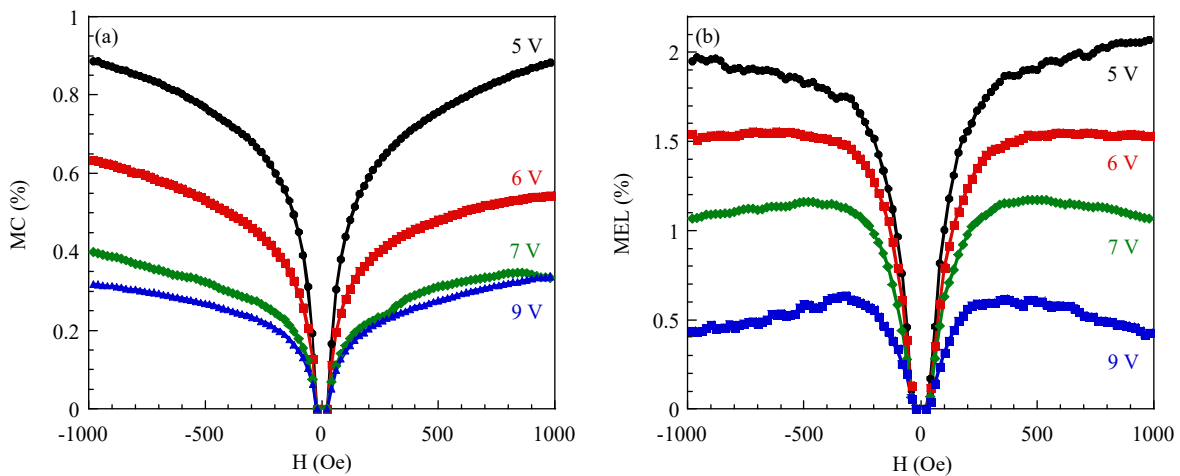
我們分析了以苯基取代的聚(對亞苯基亞乙烯基)共聚物(Super yellow, SY-PPV)為主動層之 PLEDs 元件的磁電導效應(Magnetoconductance, MC)和磁電致發光效應(Magnetoelectroluminescence, MEL)，探討元件在低溫與高電流密度操作下，三重激發態經由 TTA 反應至單重激發態螢光放射的效應。其中，SY-PPV 的 T_1 與 S_1 分別為 1.30 和 2.21 eV ($2 \times T_1 \geq S_1$)，說明兩個三重態激子轉換為單重態激子的反應為放熱反應，有利於反應的進行，且 Jankus 等人藉由摻雜三重態敏化劑成功觀察到 SY-PPV 薄膜的延遲螢光現象[6]，這項實驗結果可以預期在 SY-PPV 主動層內的 TTA 的反應。如圖一所示，兩個三重激發態可以藉由 TTA 反應產生單重態激子並貢獻電致發光(Electroluminescence, EL)。而在此研究中，我們利用高電流密度和於低溫狀態下操作



圖一 有機電激發光二極體中的 TTA 與 SF 機制示意圖： ${}^1(T \dots T)$ 數量可藉由外加磁場調控，因此 TTA(B)與 SF(B)反應途徑與外部磁場的強度有關。從 TTA 機制所產生的單重態激子可貢獻延遲螢光放射。T 為 Triplet 三重態，S 為 Singlet 單重態， ${}^1(T \dots T)$ 為具單重態特性的中間三重態對。



圖二 (a) SY-PPV 元件的能階圖；(b)MC 與 MEL 的量測系統示意圖。



圖三 SY-PPV 元件 (a)在不同電壓下的 MC 效應曲線；(b)在不同電壓下的 MEL 效應曲線。

元件的實驗條件增加三重態激子的濃度和壽命，以增強 TTA 機制，並藉由元件的磁場效應驗證三重態激子經由 TTA 融合至單重態激子螢光放射的反應。

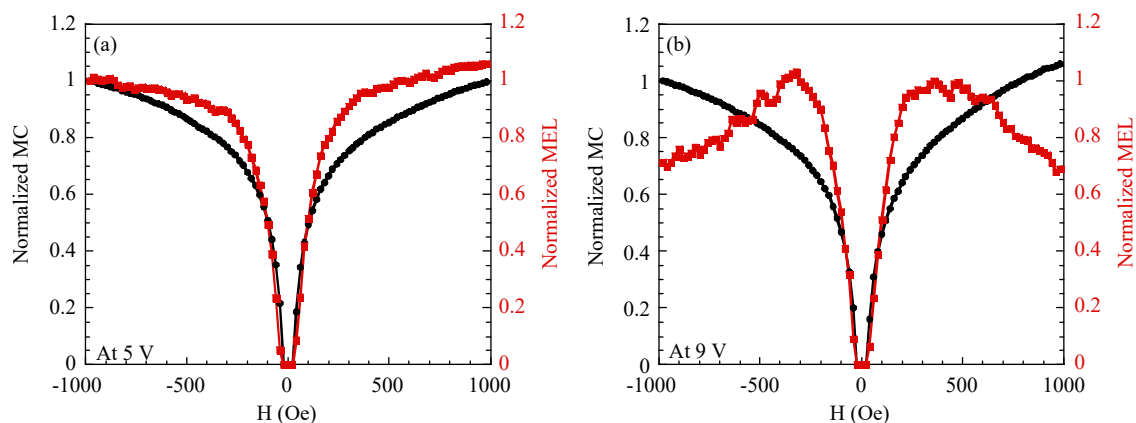
實驗方法與數據分析

陽極使用氧化銻錫(Indium Tin Oxide, ITO)；電洞傳輸層使用聚(3,4-亞乙二氧基呋吩):聚(苯乙烯-磺酸鹽)(PEDOT:PSS)；SY-PPV 聚合物為主動層；氟化鋰(LiF)和鋁(Al)分別為電子注入層與陰極。元件結構為：玻璃/ITO/PEDOT:PSS/SY-PPV/LiF/Al，其中，SY-PPV、LiF 和 Al 層的厚度分別為 40 nm、1 nm 和 100 nm。圖二(a)為元件結構與能階示意圖；圖二(b)為 MC 和 MEL 的量測示意圖。為避免大氣中濕氣與氧氣的影響，在真空管下($\sim 10^{-3}$ torr)進行量測。元件安裝在電磁鐵兩極中間，且電流的注入方向與外加磁場方向

垂直。為了消除元件的衰減效應與磁場造成的電流飄移現象對於量測磁場效應的影響，量測時，施加-1000 至+1000 Oe 的磁場，且連續在不同電壓下量測。本文中，MC 定義為： $MC(\%) = \Delta I(B)/I(0) = [I(B) - I(0)]/I(0)$ ，其中 $I(B)$ 和 $I(0)$ 分別為有與沒有外加磁場的元件電流。MEL 定義為： $MEL(\%) = \Delta EL(B)/EL(0) = [EL(B) - EL(0)]/EL(0)$ ，其中 $EL(B)$ 和 $EL(0)$ 分別為有與沒有外加磁場的電致發光強度。

SY-PPV 元件的磁效應

圖三(a)為 SY-PPV 元件在不同的外加電壓(5 至 9 V) 下的 MC 曲線。由於外加磁場可以調變極化子對(polaron pair)的系統間轉換速率，藉此調製單重態/三重態極化子對的比例。隨著外加磁場的增強，單重態極化子對的數量隨之提升，解離後可貢獻電流，因此所有曲線都為正



圖四 歸一化後 MC 與 MEL 效應曲線在(a)外加偏壓為 5 V；(b)外加偏壓為 9 V。

組成的 MC 效應。然而，外部電場有助於促進極化子對的解離並降低外加磁場對激發態的影響 [7]。因此，隨著外部電壓(5-9 V)的增加，可以觀察到 SY-PPV 元件的正組成 MC 隨之減小。圖三 (b)為 SY-PPV 元件在不同電壓 (5 至 9 V) 下的 MEL 效應。MEL 效應的曲線趨勢隨著外加偏壓而變化。當電壓為 5 V 的時觀察到正組成的 MEL 效應。但是，隨著電壓增加到 9 V 時，MEL 曲線隨外加磁場強度 (< 200 Oe) 增加，在高磁場 (> 200 Oe) 時略微減小。由於 SY-PPV 元件中的 EL 來自單重態激子的複合放光，故推測在 5 V 和 9 V 下，單重態激子有不同的運作機制存在。

三重態湮滅機制的磁效應

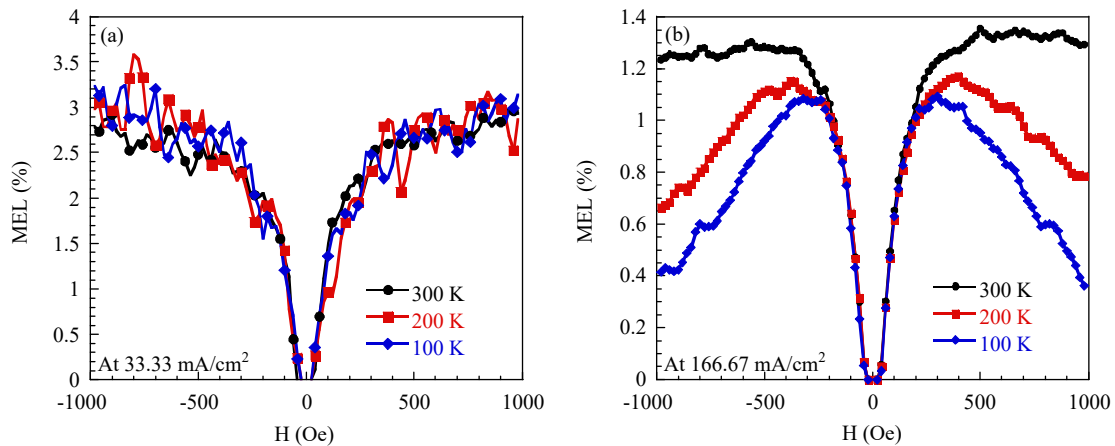
圖四(a)和(b)分別比較了在 5 V 和 9 V 時，歸一化後的 MC 和 MEL 曲線。如圖四(a)所示，當外加電壓為 5 V (電流密度為 83.27 mA/cm²) 時，元件的 MEL 效應與 MC 效應的曲線趨勢相似。然而，當外加電壓為 9 V (電流密度為 423.37 mA/cm²) 時，MEL 值在 1000 Oe 處下降約 30%，如圖四(b)所示。此時與 MC 曲線的趨勢不同。通常 MEL 與 MC 效應的成因為正相關，因為單重極化子生成單重態激子。由於外加磁場可以通過調製系統間轉換來改變單重態和三重態極化子對的比例 [8]，因此 MC 曲線的半高全寬(Full width half maximum, FWHM)可以說明其交換作用的強弱。如圖四(a)和(b)所示，在外加電壓分別為 5 V 和 9 V 時，低磁場 (< 200 Oe) 下歸一化後的 MC 和 MEL 曲線的 FWHM 和曲線趨勢相似，但是高磁場 (> 200 Oe) 不同。在高電流密度狀態

下，除了單重態極化子之外，還有另一個反應路徑有助於產生單重態激子，此機制容易被外部磁場所影響。然而，此機制受外部磁場 (> 200 Oe) 影響並導致 EL 下降。值得注意的是，TTA 機制可能有助於在高電流狀態下產生激子並放光。通常，TTA 機制為兩個三重態引發的相互作用，產生中間三重態對，接著產生單重態激子。其中，中間三重態對分別具有單重態、三重態的特性，但是兩個三重態激子到單重態激子的轉換僅來自於具有單重態特性的中間三重態對 (¹(T ... T))。原則上，外加低磁場會增加自旋混合並促進 TTA 機制 (正組成的 MEL 效應)。然而，在高磁場下 TTA 機制將減少，由於黎曼分裂(Zeeman splitting)使 ¹(T ... T) 的數量減少。

Davis 等人，曾提出 TTA 機制與三重態激子密度的平方成正比 [9]。元件中的三重態激子密度與電流密度有關。換句話說，當元件處於高電流密度狀態時，三重態轉換為單重態激子的 TTA 機制將對 EL 有貢獻，如圖一所示。可解釋圖四(a)與(b)中隱含不同的機制導致曲線趨勢改變。我們觀察到 SY-PPV 元件在 9 V 下，MEL 曲線中的 1000 Oe 處有 30% 的減少，此時電流密度為 423.37 mA/cm²，這是由於外部磁場抑制了 TTA 機制。另一方面，在 5 V 下，未觀察到 TTA 機制被抑制的特徵，此時電流密度為 83.27 mA/cm² 相對小於 9 V 時的電流密度。因此在圖四(a)的 MEL 效應中 TTA 機制可被忽略。

調控三重態湮滅機制的驗證

為進一步驗證 TTA 機制有助於 SY-PPV 元



圖五 在不同溫度下的 MEL 效應數據圖(a)注入電流為 33.33 mA/cm²; (b)注入電流為 166.67 mA/cm²。

件的 EL 放光，我們在低溫下量測 MEL，由於低溫下激子-聲子交互作用減弱，可有效延長三重態激子的壽命。圖五(a)和(b)分別為 SY-PPV 元件在 33.33 mA/cm² 和 166.67 mA/cm² 的電流密度下的變溫 MEL 曲線圖。如圖五(a)所示，當電流密度為 33.33 mA/cm² 時，所有曲線顯示正組成的 MEL，不論溫度從 300 K 降低到 100 K 都不會改變 MEL 效應的大小和曲線形狀。由此可知在低電流密度下，TTA 機制被最小化，此時極化子對的系統間轉換為主導機制。低電流狀態下的 TTA 機制不是主要反應途徑。在圖五(b)中，在 300 K 且高電流密度 166.67 mA/cm² 下的元件為正組成的 MEL 效應，沒有出現 TTA 機制的特徵。然而，當溫度降為 200 K 時，MEL 值隨著外部磁場(< 200 Oe)而增加，在高磁場(> 200 Oe)下，MEL 值有下降的趨勢。這些數據解釋了我們所做的預測。當元件在高電流密度或低溫時，部分的 EL 是來自於 TTA 機制所產生的單重態激子。當溫度從 300 K 降低到 100 K 時，TTA 機制被磁場抑制所產生的 MEL 下降現象更加明顯，因低溫狀態下三重態激子的壽命延長會增強 TTA 機制。這些實驗結果證明了先前的假設：高電流密度下的 MC 與 MEL 效應的趨勢變化來自於 TTA 機制，並有助於單重態激子的產生以及 SY-PPV 元件中的螢光放光。

三重態湮滅機制對於螢光放光的貢獻

我們藉由測量光偵測器的光電流來比較 SY-PPV 元件分別在 100 K 和 300 K 的 EL 強度。表

表一 SY-PPV 元件在不同狀態下的光電流值

參數	溫度	電流密度	光電流
A	300 K	33.33 mA/cm ²	1.94×10 ⁻⁶ A
B	100 K	33.33 mA/cm ²	2.29×10 ⁻⁶ A
C	300 K	166.67 mA/cm ²	1.46×10 ⁻⁵ A
D	100 K	166.67 mA/cm ²	1.89×10 ⁻⁵ A

一為 SY-PPV 元件在沒有外加磁場且不同狀態下的光電流值。在參數 A 與 B (電流密度為 33.33 mA/cm²) 中，溫度降低使光電流增加約 18%。在低溫下，增強的 EL 部分是來自於激子與光子之間的相互作用減少(非輻射放光)。然而，在參數 C 與 D (電流密度為 166.67 mA/cm²) 中，溫度降低使光電流增加約 30%。由此可知，參數 C 與 D 相較於參數 A 與 B，EL 強度的變化多了 12%。儘管在低溫下有許多機制可以解釋 EL 的增強，但從圖五(b)推測，三重態激子在低溫和高電流密度下會增強 TTA 機制且增加螢光放光。高磁場抑制 TTA 機制並產生 MEL 的負組成，因此當溫度從 300 K 降至 100 K 時，MEL 值在 1000 Oe 處隨之減小。

結論

總結，我們研究了以共軛高分子 SY-PPV 為主動層發光二極體的 MC 和 MEL 效應，觀察到在高磁場(> 200 Oe)下 MEL 值減小的現象，我們將此結果歸因於外部磁場抑制了 TTA 機制所致。換句話說，當 O/PLEDs 元件操作在高電流

密度之下，兩個三重激發態經由 TTA 反應融合至單重激發態，是有可能貢獻部分螢光放射與提升元件的外部量子效率表現。所以未來可以藉由適當的分子設計於提升三重態激子的 TTA 反應機制，能更有效的利用 O/PLEDs 元件內部三重態激子的能量，並將其擴展於能量上轉換的作用機制，發展高效率深藍光螢光放射的 O/PLEDs 元件，於新世代、高亮度、高效率顯示與照明元件的應用。

致謝

本文以及相關的研究成果受科技部(MOST 102-2628-M-006-001-MY3 和 105-2119-M-006-022-MY3)與美國空軍(AOARD FA2386-14-1-4012)研究經費補助。

此篇報導的內容已刊登在 *Organic Electronics* **62**, 505 (2018)和 *AIP Advances* **8**, 025209 (2018).

參考文獻

- [1] H. Sternlicht, G.C. Nieman, G.W. Robinson, J. Chem. Phys. **3**, 1326 (1963).
- [2] P.-Y. Chou, H.-H. Chou, Y.-H. Chen, T.-H. Su, C.-Y. Liao, H.-W. Lin, W.-C. Lin, H.-Y. Yen, I.-C. Chen and C.-H. Cheng, Chem. Commun. (J. Chem. Soc. Sect. D) **50**, 6869 (2014).
- [3] J. Wilkinson, A.H. Davis, K. Bussmann and J.P. Long, Appl. Phys. Lett. **86**, 111109 (2005).
- [4] Q.-S. Chen, W.-Y. Jia, L.-X. Chen, D. Yuan, Y. Zou and Z.-H. Xiong, Sci. Rep. **6**, 25331 (2016).
- [5] Q.-M. Peng, W.-J. Li, S.-T. Zhang, P. Chen, F. Li and Y.-G. Ma, Adv. Opt. Mater. **1**, 362 (2013).
- [6] V. Jankus, E.W. Snedden, D.W. Bright, V.L. Whittle, J.A.G. Williams and A. Monkman, Adv. Funct. Mater. **23**, 384 (2013).
- [7] T.-H. Lee, J.-H. Li, W.-S. Huang, B. Hu, J.C.A. Huang, T.-F. Guo and T.-C. Wen, Appl. Phys. Lett. **99**, 073307 (2011).
- [8] B. Hu and Y. Wu, Nat. Mater. **6**, 985 (2007).
- [9] A.H. Davis and K. Bussmann, J. Vac. Sci. Technol. A, **22**, 1885(2004).
- [1] H. Sternlicht, G.C. Nieman, G.W. Robinson, J.