

聚合物发光二极管¹⁾

刘式墉

(吉林大学集成光电子学国家重点联合实验室, 长春 130023)

摘要 聚合物发光二极管是 80 年代末期发展起来的新一类发光二极管, 尽管目前尚未走向实用化, 但它的诸多特性已引起愈来愈多的研究工作者的浓厚兴趣. 在这篇文章中, 我们将主要讨论聚合物发光二极管的发光原理、设计方法、制造工艺、发展现状, 并指出为了使聚合物发光二极管走向实用化而迫切需要研究解决的问题.

关键词 聚合物, 发光二极管, 显示

Abstract The polymer Luminescence diode is a new type of Luminescence devices, which has been just developed. Though it is not in use today, more and more researchers are interested in it. In this paper, we discuss the principle of Luminescence design methods and stability problem.

Key words Polymer, Luminescence diode, display

聚合物发光二极管的主要特点是制造方便, 设备简单, 成本低廉和可以通过改变材料体系、掺杂或改变工作电压来改变发光颜色. 此外, 这种发光材料既可以制备在刚化衬底上, 也可制备在柔性材料上, 这些特点为聚合物发光二极管增添了许多新的活力, 使它成为发光器件中的重要一员. 随着聚合物发光二极管的日益成熟, 我们的世界将会被装扮得更加光彩夺目, 五彩缤纷.

1 发光原理, 尚需深入探讨

作为聚合物发光二极管的发光层, 基本上有两种: 一是共轭聚合物, 这是指用来构成聚合物链的重复单元, 是由具有 SP_2 和 π 键的原子组成的聚合物; 另一类聚合物主链是饱和的, 侧链上有悬挂集团. 与前一类聚合物相比, 后者电子的局域特性更强, 很像绝缘体, 用这种聚合物作发光材料通常要掺入发光中心. 不论哪种聚合物, 分子之间作用力都是范德瓦耳斯力, 但是从聚合物材料结构上看, 不能认为它是长程有序的.

通常为了分析方便, 作为一级近似, 聚合物仍可看作是分子晶体, 因而仍可借用能带模型来分析和讨论一些问题^[1]. 但是, 由于分子间作用力很弱, 电子局域特性较强, 而共有特性较弱, 因此当采用能带模型时, 聚合物材料的允许带宽度都较窄, 特别是后一类聚合物. 此外, 由于聚合物材料不是完全有序, 因此禁带中可能存在很多能级. 通常聚合物能带如图 1 所示^[1]. 尽管如此, 由于仍然使用了能带模型, 所以电子和空穴的概念仍可延用.

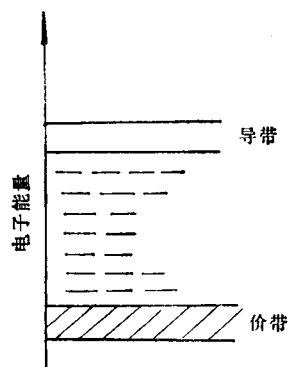
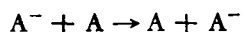


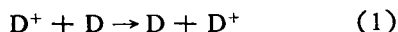
图 1 聚合物的能带图

1) 1994 年 6 月 22 日收到.

应该指出的是,这里借用电子、空穴的概念只是为了讨论问题的方便,并不能认为对聚合物材料载流子在带内的传输也是自由的。相反地,在这种窄的允许带内,用单电子近似计算出的载流子迁移率很小,因此对这种窄的允许带宽的能带,实际上是由一些间隔很小的分立能级组成,而载流子的迁移则是通过临近分子相同能量间的跳跃实现的^[2],即



或



于是,对于不掺入发光中心的本征型,聚合物发光二极管的发光机理亦可用这些能带之间或能带与分立能级之间载流子的跃迁来描述。

对某些聚合物来说,特别是第二类聚合物作为发光材料时,为了提高发光效率,常常要掺入发光中心。这时掺杂是分子水平掺杂,与无机半导体中为了改变载流子浓度和导电类型的代替式掺杂不同,这种掺杂的作用是在聚合物母体中形成发光中心。由于发光中心掺入母体后,常常在禁带中出现局部能级,这些局部能级通常可分为两类:(1)属于发光中心本身的局部能级;(2)由于发光中心的掺杂,使组成母体的分子受到扰动而引起的局部能级。为了便于讨论,我们用图2来说明,其中G代表局部能级的基态,A代表局部能级的激发态。如果激发态A捕获电子(例如从导带中),基态G从价带捕获空穴,然后电子、空穴在发光中心上复合,就有光发出。事实上这种发光过程常常还有一些中间过程引入。深入研究这个过程,对进一步弄清发光机理是十分必要的。显然,对掺杂型聚合物发光管来说,恰当选择发光中心,使它既与母体材料匹配,以产生所要求的局部能级,又要使这个局部能级对电子或空穴有足够高的捕获效率是十分必要的。

关于聚合物的导电和发光机理,许多化学家也常常通过分子轨道能级的计算来讨论^[3]。这时相应于一个分子轨道的波函数 ψ 可以写成组成这个分子的原子轨道波函数 X_i 的线性组合,即

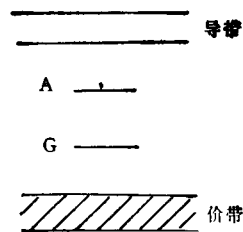


图2 发光中心的能级

$$\psi = C_1 X_1 + C_2 X_2 + \dots + C_n X_n \quad (2)$$

系数 C_i 是由能量最小原则通过 $\partial E / \partial C_i = 0$ 求出。为了讨论激发过程,基态和激发态中的电荷分布的计算是重要的,为此已经发展了一些方法。

W. Schnable^[4]曾提出,除了这种处于激发态的分子回到基态发光之外,在能量迁移过程中,这种处于激发态的分子可能与基态分子形成一种复合体——准分子。这种复合体回到基态也是一种重要的发光途径。图3给出了这种情况的示意图。

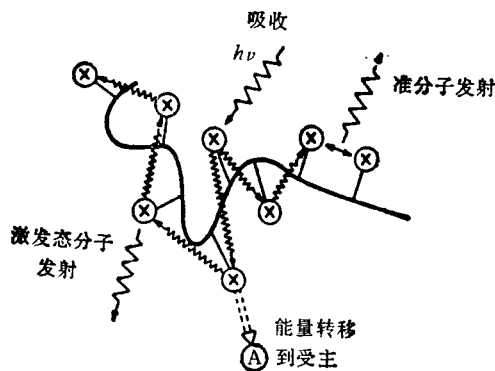


图3 准分子的形成及发光过程

很明显,用能带模型来分析发光机理是强调了电子的共有化特性,用分子轨道模型是强调了电子的局域化特性,但对某一种具体的聚合物,电子的共有性和局域性的程度到底如何,怎样描述它的导电机理与发光过程才更合适?这些问题应该在对这种聚合物的各种性质进行深入研究的基础上进行理论分析,以建立起更符合实际的发光机理,并在此基础上寻求恰当选择聚合物发光材料的方法和提高发光效率的

途径。

2 器件结构设计, 仿照无机发光器件

众所周知, 无机半导体发光管以及激光二极管, 都已经了几十年的研究历史, 为了提高这种器件的发光效率, 人们作了很多努力, 大体上经历了同质结结构、单异质结结构、双异质结结构、量子阱结构等过程。聚合物发光二极管的研究历史才只有几年, 如何设计聚合物发光二极管尚未见有人结合聚合物材料的特色进行专门的讨论, 而实际上研制的各种聚合物发光管, 基本上是参照无机半导体发光二极管的结构进行设计的。

由于一般地说聚合物材料常常是空穴传输剂(P型), 所以最初的聚合物发光管是利用共轭聚合物材料与合适的金属形成肖特基势垒结构(另一面为欧姆接触), 紧接着为了提高注入效率, 减小电极附近缺陷的影响, 在上述结构中加入了空穴阻挡层。这个空穴阻挡层常常是传

输电子的有机小分子材料。这种结构很类似于无机半导体的异质结发光二极管结构, 如图 4 所示^[5]。最近, 在研制蓝光有机小分子发光二极管时, Y. Ohmori 等人^[6]为了使发光谱线蓝移和减小谱宽, 把无机半导体中量子阱激光器的思路移植过来, 把发光层做得很薄, 取得了很好结果。我们吉林大学集成光电子国家实验室与吉林大学分子光谱与原子结构部门开放实验室从事蓝光聚合物发光二极管的研制工作已经取得很好结果, 并已开始从事量子阱结构蓝光聚合物发光二极管的研制。

由于目前研制的聚合物发光二极管都是平面发射(不是端面发射)出光, 通常都是选用透明的导电衬底, 它与聚合物形成欧姆接触。对于多层异质结构聚合物发光二极管的情况, 原则上说, 如果聚合物是P型, 有机物是N型, 若它们之间有较大势垒, 则金属与有机物之间应是欧姆接触, 反之, 若这二者之间没有较大势垒, 则金属与有机物之间仍必须形成肖特基势垒, 并且为了获得较高的注入效率, 应恰当选择有合适功函数的金属作电极。另外从稳定性角度看, 电极最好是“空气稳定”电极, 即应是在空气中不易氧化的金属, 如果这种金属的功函数不能满足要求, 则亦应是这二种金属的合金或是在最外层再蒸上一层空气稳定电极来保护。

在器件制造的工艺选择上, 聚合物通常都是溶于一定溶剂中, 用旋转涂敷的办法成膜(也有用其他办法成膜的)。在多层结构中, 其他几层常常最好是选择有机物, 从而可用有机分子束外延或蒸发的办法在聚合物上成膜, 而尽量避免也用旋转涂敷的办法, 以保证有良好的界面。

聚合物发光二极管的结构, 以及聚合物的分子量、聚合物中的掺杂浓度(如果是掺杂型的)、成膜质量、各层厚度、金属电极的选择等等都会影响发光效率。目前的研究并不全面系统, 为了获得良好的聚合物发光二极管, 还需要作深入细致的研究, 以便在此基础上设计并研制出具有更高发光效率的聚合物发光二极管。

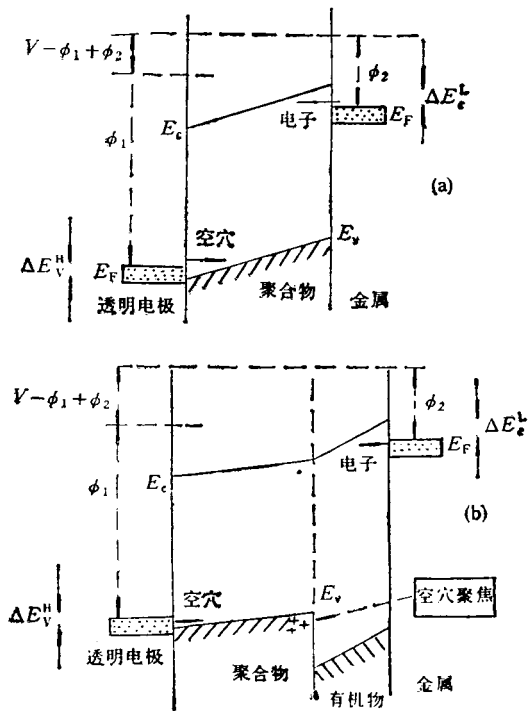


图 4 聚合物发光二极管的结构

(a) 无空穴堵塞层结构; (b) 有空穴堵塞层结构

3 红光已经应用, 蓝光刚刚起步

红光聚合物发光二极管相对说比较成熟, 亮度在 $1500\text{cd}/\text{m}^2$ 以上, 据报道, 有的可连续工作 4200h 以上. 1993 年日本东芝公司已率先用红光聚合物发光二极管发展了一种能在自由空间产生三维图像的体扫描红光发光管构成的显示器. 它是由 50 块板 (板间距为 2mm), 每板有 48×16 个红光聚合物发光二极管, 总共 38400 个像素构成, 可用于流体力学、医学成像、计算机辅助机械设计等的形象显示. 此系统具有产生线、面、球、立方体等功能. 为了提高分辨率, 他们还在研制每板有 100×100 个红光聚合物发光二极管, 板间距为 1mm, 共 100 个板, 1 兆位像素的体扫描器^[7].

对于黄光聚合物发光二极管, 美国加州大学 Santa Barbara 分校的聚合物与有机固体研究所作了许多有益的工作. 1993 年他们研究出一种新的发黄光的聚合物材料, 用 Ca 作电极, 导电电压为 8V, 发射波长峰值为 570nm, 量子效率为 0.35%. 当引入电子传输层, 并改用 In 电极后, 量子效率提高到 0.4%^[8]. 但从整个水平看, 黄光亮度还不够.

至于蓝光聚合物发光二极管的研制工作, 国际上只是从 90 年代初才有报道, 并且在很长一段时间许多研究工作只是报道发出室光可见的蓝光, 而没有测出具体亮度. 1993 年下半年吉林大学选用独特的材料体系, 研制出峰值波长为 450nm、亮度为 $44\text{cd}/\text{m}^2$ 的聚合物蓝光发光器件, 曾为当时国际上的最好水平. 但到 1993 年底, 日本 J. Kido 等人^[9]报道他们的工作有重大突破, 峰值波长为 430nm, 最大亮度为 $700\text{cd}/\text{m}^2$. 他们用的聚合物为 PVK, 电子传输层是用有机分子束外延设备制造的有机小分子材料薄膜. 最近, 我们用 PVK 作母体, 掺入发光中心, 再用普通蒸发的办法在 PVK 上形成两种良好的有机小分子材料作电子传输层, 用 Al 作电极, 获得了峰值波长为 450nm, 发光亮度为 $1800\text{cd}/\text{m}^2$ 的结果. 这个亮度是

当前国际上蓝光聚合物发光二极管的最好水平.

聚合物激光器, 目前也正在积极研制, 并预期应有较低阈值. 1993 年人们已经制出端面出光的聚合物发光二极管^[10], 并已观测到发散角小于 10° , 但尚未实现激励.

4 走向实用, 稳定性是关键

无论是红光还是蓝光聚合物发光二极管, 恰当地选择材料体系, 合理地设计器件结构, 把亮度作到实用, 并不是非常困难的. 这一点从目前聚合物发光二极管的研制水平可以得到证明. 但是, 能否真正实用就要看稳定性问题能否彻底解决. 特别是蓝光器件, 目前还没有看到任何稳定性问题的研究报告. 尽管早在 1987 年 W. Schnablel 就写了一本聚合物退化问题的专著, 在那本书中作者从原理上讨论了热退化、机械退化、光退化、高能辐照引起的退化以及化学退化等机理, 但对具体聚合物发光器件究竟什么是退化的主导原因, 基本上没有涉及.

根据我们两年多来关于聚合物发光二极管的研究工作中的体会, 结合我们多年对半导体激光器研究的经验, 我们认为改善聚合物发光器件的稳定性一个可行的办法是选择恰当的材料体系和器件结构, 使器件有较高的发光效率和尽可能低的开启电压, 使器件在较低电压下即可获得较高的亮度. 然后, 像使用半导体激光器那样, 要求器件有较高的线性输出功率却让它在较低的功率输出下工作, 以保证器件有较高的稳定性. 为了提高稳定性, 也要求发光器件有很高亮度, 但却在相对较低的亮度下工作 (当然, 这个亮度也必须满足使用要求). 在我们的研究工作中, 已经初步证明这一点是行之有效的. 当然, 这不是说究竟是什么因素造成聚合物发光管的退化研究就不重要了, 相反地为了使聚合物发光二极管尽快走入市场, 对究竟是什么因素引起聚合物发光器件退化必须进一步研究和探讨.

我们深信, 随着科学的发展、技术的进步,

聚合物发光二极管的可靠性问题一定能得到解决, 聚合物发光二极管的实用化一定不会为期太远。

参 考 文 献

- [1] D. A. Seanor, *Electrical Properties of Polymer*, Academic Press, (1982), 3.
- [2] D. A. Seanor, *Electrical Properties of Polymer*, Academic Press, (1982), 19.
- [3] Hans Meinheim, *Organic Semiconductors*, Weinheim, (1974), 20.
- [4] W. Schnable, *Polymer Degradation*, Macmillan

- Publishing Co. Inc., New York, (1981), 107.
- [5] R. Friend et al., *Physics World*, 5-11 (1992), 42.
- [6] Y. Ohmori et al., *Appl. Phys. Lett.*, **63**-14 (1993), 1871.
- [7] P. Mortensen, *Laser Focus World*, **29**-1 (1993), 30.
- [8] S. Aratani et al., *Journal of Electronic Materials*, 22-7 (1992), 745.
- [9] J. Kido et al., *Appl. Phys. Lett.*, **63**-19 (1993), 2627.
- [10] M. Hiramoto et al., *Appl. Phys. Lett.*, **62**-7 (1993), 666.

现代椭圆偏振光谱学研究和进展¹⁾

陈良尧 钱佑华

(复旦大学物理系, 上海 200433)

摘要 从原理、实验方法和结果等几方面对现代椭圆偏振光谱学领域的研究工作和新发展作了介绍, 着重介绍了近几年在椭偏法基础上发展起来的近正入射反射差别谱的原理、所观察到的新的实验现象及其在现代高新技术领域的应用, 并对椭偏光谱学领域的前景作了展望。

关键词 椭偏光谱, 反射差别谱, 光谱学

Abstract In this paper we describe the principle, experimental method and results of modern ellipsometric spectroscopy, as well as its research work and new development. Emphasis is placed on the principle, phenomena and high-tech application of the near normal incidence reflectance-difference spectroscopy that has been developed on the basis of ellipsometry in recent years. The future of the ellipsometric spectroscopy is also speculated.

Key words ellipsometric spectroscopy, reflectance-difference spectroscopy, optical spectroscopy

人们对光的偏振性的发现可追溯到17世纪中叶。1669年, 丹麦的 Bartolinus 教授第一次发现用方解石晶体能折射出两束光。20年之后, 荷兰物理学家 Huygens 发现其他一些晶体也具有类似的现象, 即这类晶体有两个折射系数, 并且折射出的两束光几乎强度相同。当时还不能对这些现象作出解释。大约又过了一个多世纪, 于1809年, 法国人 Malus 惊奇地发现从巴黎楼屋窗户上反射的光是高度偏振的。

六年以后, 苏格兰的 Brewster 在 Malus 研究工作的基础上, 发现了著名的 Brewster 反射率定律, 即当入射角等于 Brewster 角时, 从透明物体表面反射的光将成为纯的线偏振光。在同一时期, 法国的天文学家 Arago 发现在大气中传播的太阳光也是部分偏振的。实际上, 在人

1) 国家科学技术委员会基金和国家自然科学基金资助项目。

1994年1月4日收到。