

半导体聚合发光二极管的结特性研究*

马於光 唐建国 刘式墉 刘明大

(集成光电子学国家联合重点实验室 吉林大学实验区 长春 130023)

张瑞峰 沈家骢

(吉林大学分子光谱与分子结构开放实验室 长春 130023)

摘要 本文报道用旋转镀膜工艺制备的半导体聚合发光二极管及其半导体聚合物与电极接触形成的结特性的研究.

PACC: 7860F, 8120S

1 引言

对于无机半导体的界面接触,经过半个世纪的发展,已经建立了一整套比较完善的理论体系.随着材料科学的发展,有机物特别聚合物材料在电子科学领域的应用日益广泛,大量文献报道了^[1-3]聚合物材料在太阳能电池、光调制器、场效应管等器件上的应用.这类器件都涉及聚合物与金属电极间的界面接触,由于聚合物材料与无机材料在本体和表面性质上有很大差别,因此研究聚合物材料与金属间形成的结的特殊性质,这对于更好地利用这类材料并开发其新的应用领域具有重要的意义.最近美国加州大学的 Heeger^[4]和英国的 Caverdish 实验室 Brandey^[5]等开发出利用半导体聚合物作发光层的 LEDs,其原理是注入的电子和空穴在聚合物发光层内复合形成激子发光,聚合物 LEDs 的一个关键工艺就是正极与聚合物形成 Ohm 接触,以利于空穴的注入而负极要形成 Schottky 接触实现电子的有效注入.目前我们实验室正在进行聚合物 LEDs 研究.

2 实验

半导体聚合物是由我们实验组合成的侧链带 9-氨基吡啶的环氧氯丙烷与二胺的共聚合物(PAD),PAD 是宽带隙 P 型半导体,光致发光在 470(2.6eV),成膜性的热稳定性较好,是

* 国家自然科学基金及吉林省应用基础研究基金资助项目

马於光 男,1963 年生,副教授,当前从事专业:功能高分子及其在光电子器件中的应用

唐建国 男,1965 年生,硕士研究生,当前从事专业:光电子器件

1993 年 11 月 1 日收到初稿,1994 年 1 月 10 日收到修改稿

一个非常有希望实用化的蓝光发射材料. PAD 配制成重量比 5% 的氯仿溶液用于旋转镀膜.

LEDs 器件是在透明 ITO 玻璃上旋涂一层 PAD, 待干燥完全后, 蒸镀金属. Mg、Al、Ag 等金属电极在 $6.5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 的真空中下蒸镀.

器件的 I - V 特性曲线用 JT-1 型晶体管特性图示仪测得, 并用 GDB-8054 数字万用表较准.

3 结果与讨论

ITO 的功函数较高, 据文献报道约为 5.5eV ^[6], 半导体聚合物的电离势(即有机分子的价带失去一个电子变成正离子的能量)约为 5.7eV , 由吸收谱估计的 PAD 带隙为 3.0eV , 测得 PAD 电阻率为 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, 其有效载流子浓度非常小, 可认定 PAD 的 Fermi 能级在导带与价带的中部, 由此可估计出 PAD 的 Fermi 能级约为 4.2eV . 如图 1 所示, ITO 的 Fermi 能级与半导体聚合物的价带能量相当, 很多文献报道^[5] ITO 与半导体聚合物间是欧姆接触, 在电致发光过程中起到提供复合空穴并将其注入到 PAD 价带中的作用. 图 1 中同时看到 PAD 与金属电极间的接触特性(空间电荷区和势垒的大小)由金属的 Fermi 能级决定, 接触特性直接影响这种 Schottky 二极管的性能, 我们选择了三种不同电极的 LEDs 器件的 I - V 特性见图 2, Al、Mg 作负电极时, 可观测到明显的滤波特性, 整流比大约为 10^3 , 表明金属与 PAD 界面建立了如图 1 所示的空间电荷区, 形成了 Schottky 势垒; 由于 Ag 大的功函数, 其 Fermi 能级可能已同 PAD 的 Fermi 能级相近, 实验没有观测到 Ag/PAD 器件的滤波行为, 表现出欧姆接触的特性.

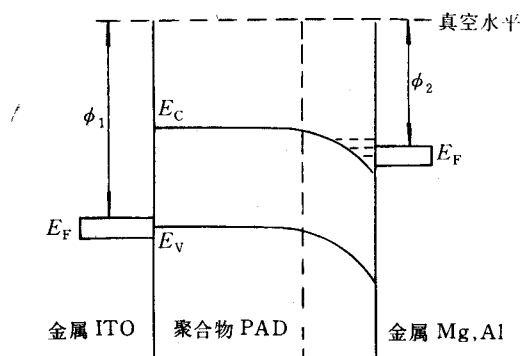


图 1 未加偏压下金属/PAD/ITO 二极管能带结构图
 ϕ_1 为正电极(ITO)的功函数, ϕ_2 为负电极的功函数

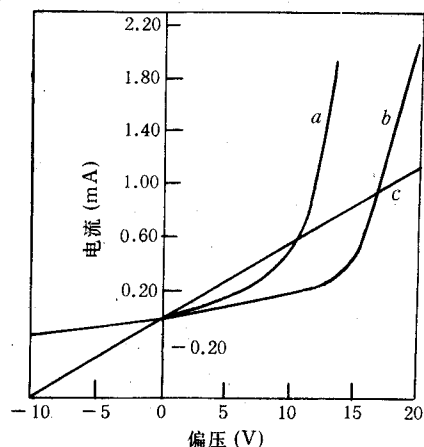


图 2 金属/PAD/ITO 结构的电流、电压特性
PAD 的厚度为 150nm , a: Al; b: Mg; c: Ag

与无机半导体相似电子由负电极注入的 PAD, 隧道贯穿和热发射是两种可能方式, 其 J - V 关系有所不同^[8].

对于热发射机制:

$$J = J_0 \exp(qV/nkT) \quad (1)$$

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

这里 A^* 为 Richardson 常数 $= 120 \text{ A/deg}^2/\text{cm}^2$, χ_b 为势垒高度, n 为理想因子.

对于隧道贯穿机制:

$$J = J_0 V^2 \exp(-b/V) \quad (3)$$

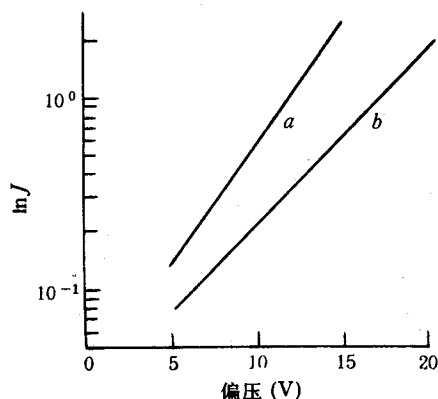


图 3 用 Al(a) 和 Mg(b) 作电极
金属/PAD/ITO 结构的 $\ln J$ - V 曲线

Al 或 Mg/PAD/ITO 器件的 $\ln J$ - V 为线性关系, $\ln J/V^2 - 1/V$ 则无明显规律, 说明电子注入是热发射机制. 由图 3 的 $\ln J$ - V 关系可计算出 Mg/PAD 势垒高度为 0.56 eV, Al/PAD 为 0.50 eV, 这个结果与金属功函数预计的趋势是一致的. 与无机半导体不同, 聚合物基本不存在表面态, 选择尽量低功函数的金属作负电极 (比如 Mg、Ca、Li 等) 是得到利于电子注入的高势垒 Schottky 接触途径. 这类低功函数金属易在空气中氧化, 必须加以保护, 我们采取在金属电极上覆盖 Ag 膜和在 N_2 气保护下测试的方法, 起到了保护并延长电极寿命的作用.

器件具有较大的开启电压 ($> 5 \text{ V}$), 其原因是金属电极的 Fermi 能级通常较 PAD 的导带能量高, 这使得电子注入到导带存在一定的势垒. 我们发现随膜厚的增加, 器件的开启电压增加, 这说明 PAD 膜体电阻也是影响开启电压的因素, 目前 Mg/PAD/ITO 器件已观测到发光, 有关的实验数据我们将另文发表.

参 考 文 献

- [1] M. F. Lawience, Z. Huang, C. H. Langford and I. Ordoez, J. Phys. Chem., 1993, **97**:944.
- [2] I. D. Parker, R. W. Gymer, M. G. Harrison, R. H. Friend and Ahmed, Appl. Phys. Lett., 1993, **62**:1519.
- [3] H. Keezuka, A. Ysumura, H. Fuchigami and K. Kuramoto, Appl. Phys. Lett., 1993, **62**:1794.
- [4] G. Gustafsson, Y. Cad, G. M. Treacy, N. Colasner and A. J. Heeger, Nature, 1992, **357**:477.
- [5] A. R. Brown *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1992, **61**(23):2793.
- [6] Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro and K. Yoshino, Jpn. J. Appl. Phys. Lett., 1991, **30**(11B):L1941.
- [7] A. C. K. Misra, M. K. Ram, S. S. Pandey and S. Chandra, Appl. Phys. Lett., 1992, **61**:1982.
- [8] S. M. Aze, Physics of Semiconductor Devices (Wiley, New York, 1981).

Characteristics of Schottky Junctions Formed in Polymer Electroluminescent Device

Ma Yuguang, Tang Jianguo, Liu Shiyong,
Liu Mingda, Zhang Ruifeng* and Shen Jiacong*

(National Laboratory of Integrated Optic Electronics Jilin University, Changchun 130023)

(“Key Laboratory for Molecular Spectra and Structure of Jilin Univesity”)

HT6 〕 Received 1 November 1993, revised manuscript received 10 January 1994

Abstract The light-emitting diodes can be fabricated by spin coating polymer film from solution without any subsequent processing or heat treatment. Schottky junctions have been formed by using the Al and Mg as electrode, and an Ohmic contact has been formed by using the Ag as electrode. Electrocal characterization has been carried out and electronics parameters are determined. The effect of the film thickness on the electronic characterization are also determined.

PACC: 7860F, 8120S