

將DBPPV和CdSe/ZnS量子點雙混合在氮化鎵鎵發光二極體上而放射出白光

蘇炎坤*、蔡炳傑、黃俊元、陳應誌

國立成功大學電機資訊學院電機工程系、微電子研究所、尖端光電中心

yksu@mail.ncku.edu.tw

IEEE Electron Device Letters 29, 575 (2008)

摘要

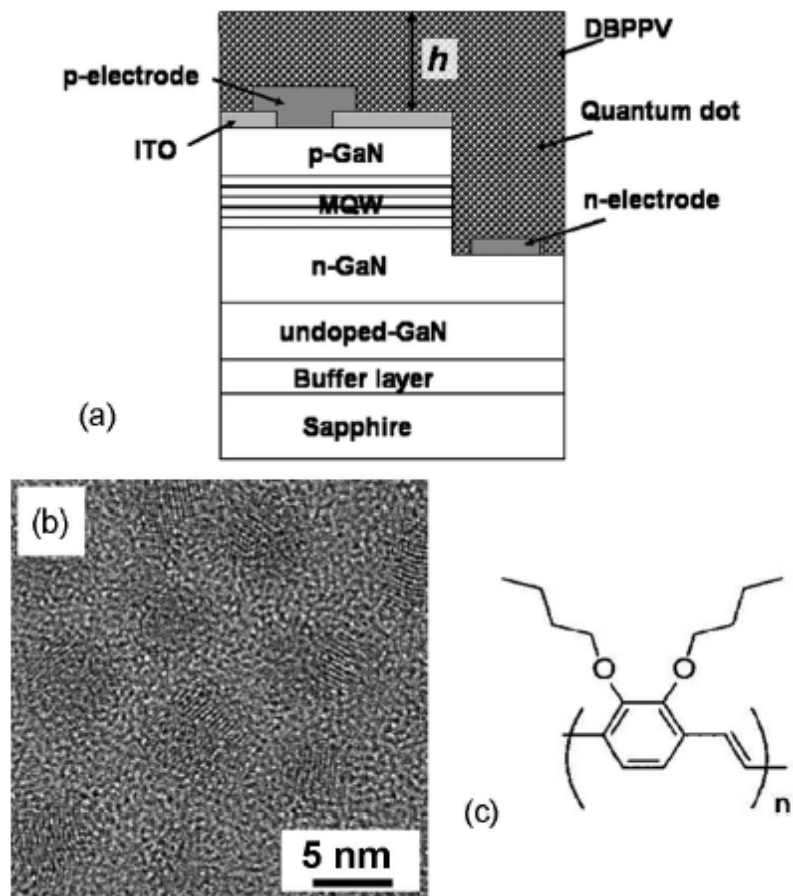
我們驗證了從新的混合式發光二極體放射出白光，具有厚度0.61 μm 的polymer/QD混合的薄膜，元件所發出的光在CIE座標是(0.33, 0.36)。當厚度增加時座標位置被移動到(0.43, 0.46)，同時，發光光譜顯示超過90%的藍光被有效的能量轉移到綠色和紅色光。對於長時間操作下，由於光氧化效應，聚合物的發光強度在5小時內被減少降低62%。

I. 序論

因為具有包括節能、環境保護、安全和可靠性的優點，藉由使用白光發光二極體(WLED)當成固態照明已經吸引到全世界的注意。估計固態照明能降低全球對於照明之耗電量的50%，在今後5年內，期望發光二極體之白色光源將完全取代一般的白熾燈和螢光燈¹。事實上，WLEDs的製造技術已經有巨大進步而被為商業化應用。現今，利用LEDs有幾種方法被發展而達成白光放射，包括整合多個晶片，多重量子井或者在整個晶片內摻雜雜質，以及顏色轉換的螢光粉^{2,3}，在這些之中，對於大量生產而言顏色轉換的WLEDs是最容易且可實用的，尤其，隨著固態的LEDs的成熟發展，當在聚合物LEDs操作時，從聚合物螢光粉的光學激發放射避開遭遇因電性引起的損害^{4,5}，這說明混合聚合物/固態WLEDs是更可靠的白光光源。對於單獨聚合物或QD混合型元件已經有相當多的研究報告³，不過，少有驗證在藍光或者紫外線的LEDs上使用雙混合的聚合物和QDs。Demir等⁶最近論證在近紫外線的LEDs上用雙混合QDs和polyfluorene而沒有更進一步的討論關於混合的元件的可靠性。在這篇期刊裡，我們證明白光放射可以透過雙混合的2,3-dibutoxy-1,4-poly(phenylene vinylene)(DBPPV)且在InGaN LED上的CdSe/ZnS QDs有適當的合成薄膜厚度而被達成。

II. 實驗

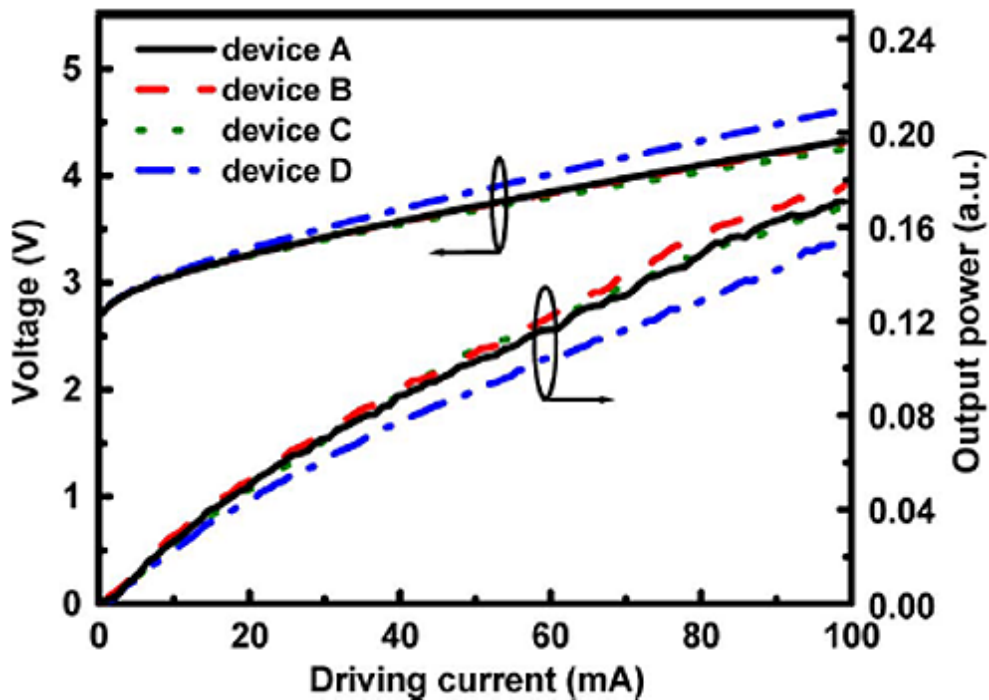




圖一 (a)混合型LED之圖示結構，(b) CdSe/ZnS量子點之TEM影像，(c) DBPPV之化學結構。

圖1(a)表示此元件結構。CdSe/ZnS量子點(QDs)及DBPPV混合的薄膜被旋轉塗佈在InGaN藍光LED晶片上。對於含聚合物-QDs的LEDs，選擇QDs與DBPPV是因為他們已經被證明是很好的材料⁷。圖1(b)顯示QDs的穿透式電子顯微鏡影像，QDs的平均直徑為5.5奈米，QDs首先被溶於濃度為10 mg/ml的甲苯中，且其光激發光(PL)為610奈米與半高寬(FWHM)為32奈米。同時，DBPPV[化學結構顯示在圖1(c)]被溶解在1.5重量百分比的甲苯中，且以體積比為4 : 1而進一步與QD溶液混溶在一起，超過24小時以上以完全將DBPPV/QD混合。而InGaN LED由一個30奈米厚的GaN緩衝層，2微米厚未摻雜的GaN層，1微米厚Si摻雜的GaN層，一InGaN/GaN多重量子井主動層和一200奈米厚Mg摻雜的GaN層所組成。其峰值波長 λ_p 為436奈米及15奈米的FWHM。之後，精確地控制混合物薄膜厚度，即4種旋轉速度-4000、3000、2000、與1000 r/min -而得到最佳光特性，這4種混合物薄膜厚度 h 為0.22、0.30、0.61、及0.87奈米。這四種厚度分別標記為A、B、C與D。

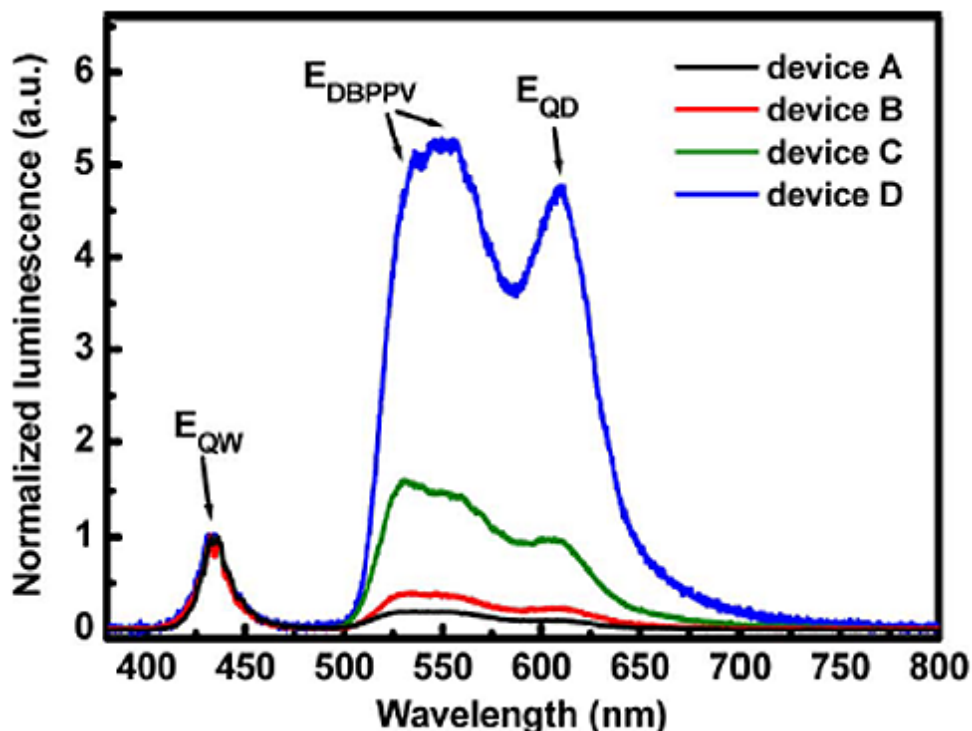
III. 結果和討論



圖二 混合型LEDs厚度分別為0.22、0.30、0.61及0.87 μm 的電壓-電流(V-I)以及光-電流(L-I)曲線。

圖2為混合型LEDs的電壓-電流(V-I)以及光-電流(L-I)曲線，元件在2.8V導通且對於元件A、B、C與D之順向電壓(在20mA的偏壓下)分別為3.25、3.25、3.24、及3.31V。對於元件D其順向電壓的增加應該起因於探針與金屬電極之間DBPPV/QD混合物的電阻移除不完全，即元件D與其他元件之間大約有 3Ω 的串聯電阻差異。另一方面，L-I亦有相同的情況即元件D的發光強度是較弱，因為光輸出是由矽檢測器量測，然此檢測器量到之光譜響應並沒有並沒有根據人眼睛靈敏度函數做修正，被測量的數據明顯地受混合物的顏色變換效率和檢測器的響應所影響。

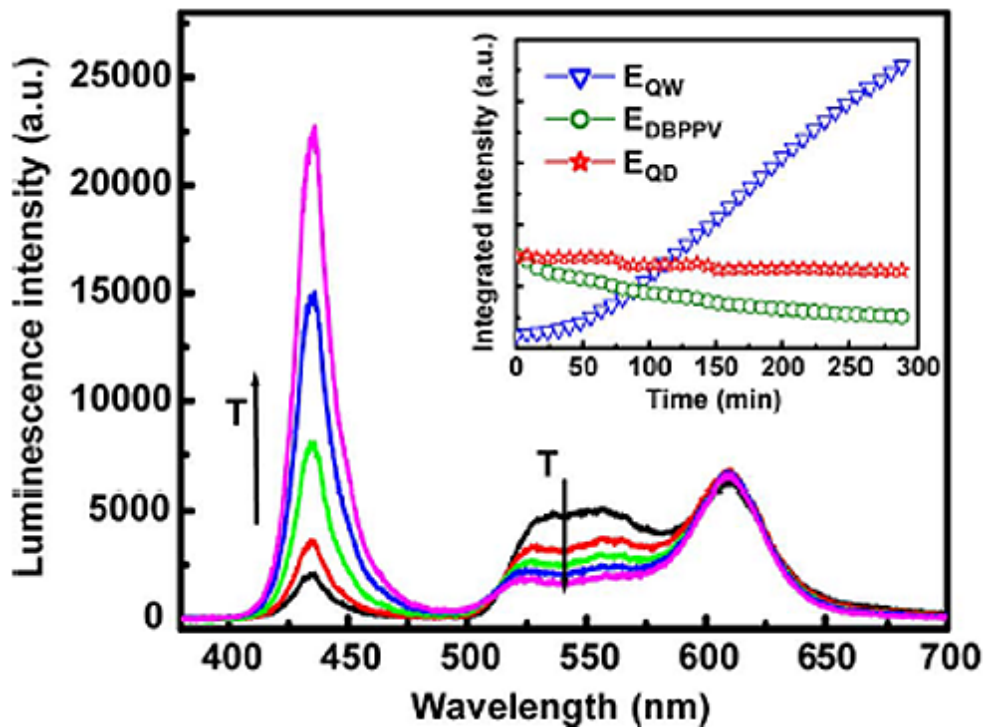
在20 mA下測量元件的電激發光(EL)光譜如圖3所示。為了清楚觀察變化，從InGaN QWs(E_{QW})放射出的波長被正規化到436奈米，除這個波長之外，另外3個波長也如預期般被觀察到。即較寬的波段大約在550



奈米是源自於

圖三 在室溫，20 mA下測量元件的電激發光(EL)光譜。

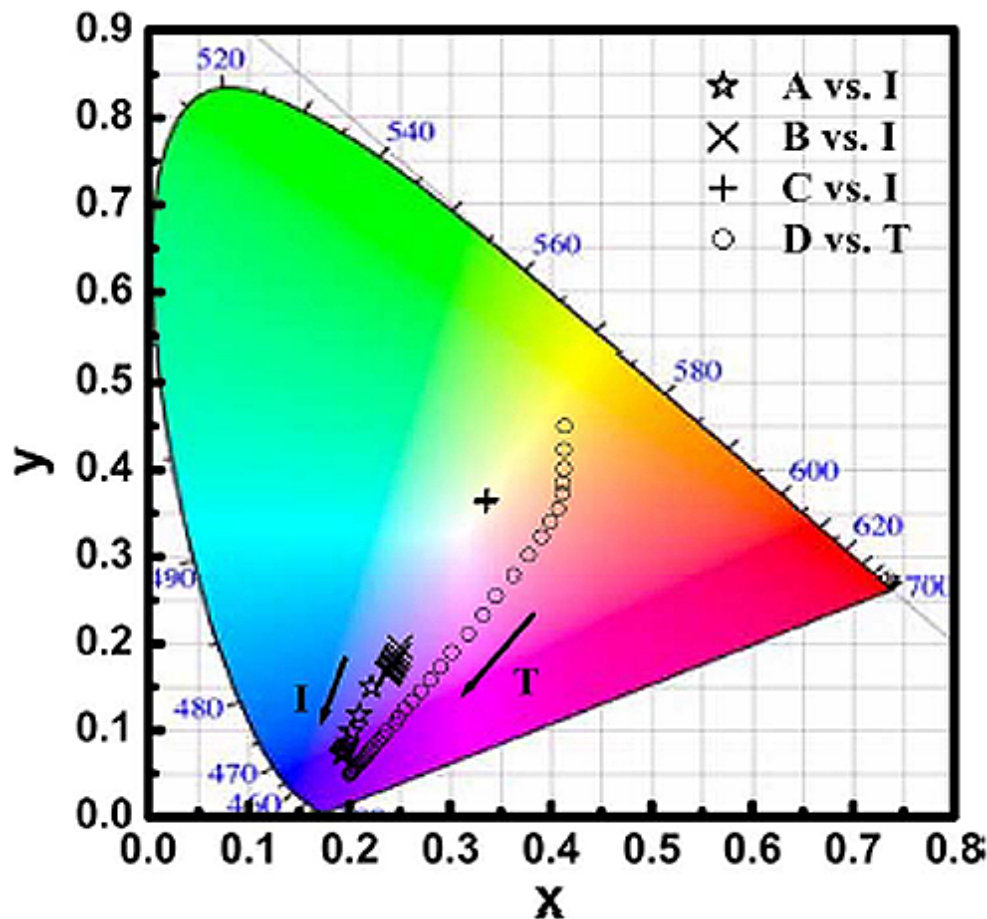
DBPPV(E_{DBPPV})，是分別由525和563奈米的波長所組成。如之前報告的那樣，在較短波長(E_1)的峰值是來自單聚合物鏈(或是intrachain)激發放射，而其它峰值(E_2)是與從interchain種類像是excimers或aggregates有關⁸。在更低的旋轉速度(較厚的厚度)，大多數聚合物鏈被抓住而沒散開，這導致較少的 E_1 主要光譜⁹。因為QDs在短波長有較高的吸收係數，從QDs放射出610奈米(E_{QD})主要是由藍光所激發。隨著混合物薄膜厚度增加，放射光的顏色逐漸被改變，因此從元件C可以得到白光。CIE色度座標是(0.33, 0.36)，其相關的色溫(CCT)大約是5300 K。在校正之後，元件C在20 mA時的光通量是0.5 lm，這相當於8.7 lm/W的發光效率。不過，當厚度進一步增加到0.87微米，座標被移動到黃色區域(0.43, 0.46)。而且發光光譜顯示超過90%的藍光被轉移到綠光及紅光色。



圖四 5小時，20 mA下元件D之發光光譜變化。插圖為InGaN QWs (EQW)，DBPPV (EDBPPV)，及QDs (EQD)之積分強度變化。

為了研究DBPPV/QD混合物的穩定性，在室溫下元件D穩定地操作在20 mA的注入電流，分析其發光光譜。 E_{QW} ， E_{DBPPV} 和 E_{QD} 的發光強度也被分別表示為一個時間的函數。與時間有關的EL光譜如圖4所示，而插圖則顯示 E_{QW} ， E_{DBPPV} 和 E_{QD} 的強度變化。顯而易見， $E_{DBPPV}(E_1 + E_2)$ 在5 h內被降低62%，而 E_{QW} 被迅速增加， E_{QD} 幾乎恆定。因為可靠性試驗是在空氣環境中，同時氧的滲透力和光激發導致光氧化影響，在PPV系列物中裡是光衰退一個主要原因之一¹⁰，因此，源自於與氧有關的光化學反應之vinylene雙重鏈分裂逐漸降低激發並且引起峰值藍移 (bandgap加寬)¹¹。DBPPV的PL效率被減少，而且化合物薄膜變得透明，這導致 E_{QW} 快速的增加。

與電流有關的元件發光色彩，操作在6到60mA偏壓下之結果如圖5所示。隨著化合物厚度增加，與電流有關的CIE座標變化是往減少方向，而且當薄膜厚度大於0.61微米以上變化就不明顯了，圖4也顯示元件D與時間有關的CIE座標結果，在前30分鐘內，座標是往粉紅色範圍移動，在藍色的組成部分變得主要之後，他們是單一方向性地朝向藍色範圍移動並且最終轉向的紫光。



圖五 6到60mA偏壓下，元件A，B及C之CIE座標變化，同時也顯示了元件D之CIE座標與老化時間之關係。

IV. 摘要

為了達成白光放射，合成的紅光放射CdSe/ZnS QDs結合發出綠光的DBPPV被雙重混合在藍光InGaN LEDs上。當覆蓋的DBPPV/QD混合物薄膜厚度達到0.61微米時，對應CIE色度座標是(0.33, 0.36)，它是落在白光範圍內，並且CCT大約為5300 K。然而，當厚度更進一步增加到0.87微米時座標被移動到黃光區域(0.43, 0.46)。同時，發光光譜顯示超過90%的藍光被有效的轉移到綠光和紅光。最後，對於長時間操作下，在5小時內DBPPV的發光強度減少到它原來強度的38%。

參考書籍

- [1] R. Peon, G. Doluweera, I. Platonova, and G. Irvine-Halliday, "Solid state lighting for the developing world—The only solution," *Proc. SPIE*, vol. 5941, pp. 594 10N.1–594 10N.15, Sep. 2005.
- [2] Y. J. Lee, H. C. Kuo, and S. C. Wang, "Dichromatic InGaN-based white light emitting diode by using laser lift-off and wafer-bonding schemes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 16, p. 161 115, Apr. 2007.
- [3] Y. Li, A. Rizzo, R. Cingolani, and G. Gigli, "White-light-emitting diodes using semiconductor nanocrystals," *Microchim. Acta*, vol. 159, no. 3/4, pp. 207–215, Jul. 2007.
- [4] S. Y. Kim, K. Y. Kim, Y. H. Tak, and J. L. Lee, "Dark spot formation mechanism in organic light emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 13, pp. 132 108-1–132 108-3, Sep. 2006.
- [5] J. H. Park, J. Y. Kim, B. D. Chin, Y. C. Kim, and O. O. Park, "White emission from polymer/quantum dot ternary nanocomposites by incomplete energy transfer," *Nanotechnology*, vol. 15, no. 9, pp. 1217–1220, Sep. 2004.
- [6] H. V. Demir, S. Nizamoglu, T. Ozel, E. Sari, and N. Tian, "White light generation tuned by dual

hybridization of nanocrystals and conjugated polymers,” *New J. Phys.*, vol. 9, no. 10, pp. 362-1–362-13, Oct. 2007.

[7] C. Y. Huang, Y. K. Su, T. C. Wen, T. F. Guo, and M. L. Tu, “Singlelayered hybrid DBPPV-CdSe-ZnS quantum-dot light-emitting diodes,” *IEEE Photon. Technol. Lett.*, vol. 20, no. 4, pp. 282–284, Feb. 2008.

[8] F. Kong, X. L. Wu, R. K. Yuan, C. Z. Yang, G. G. Siu, and P. K. Chu, “Optical emission from the aggregated state in poly [2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-p-phenylene vinylene,” *J. Vac. Sci. Technol. A, Vac. Surf. Films*, vol. 24, no. 2, pp. 202–205, Mar./Apr. 2006.

[9] J. Liu, T. F. Guo, and Y. Yang, “Effects of thermal annealing on the performance of polymer light emitting diodes,” *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 3, pp. 1595–1600, Feb. 2002.

[10] H. Y. Low, “Photo and photo-oxidative degradations of poly (phenylene vinylent),” *Thin Solid Films*, vol. 413, no. 1/2, pp. 160–166, Jun. 2002.

[11] X. Y. Deng, K. Y. Wong, and Y. Q. Mo, “Three-color polymeric lightemitting devices using selective photo-oxidation of multilayered conjugated polymers,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 6, p. 063 505, Feb. 2007.

Copyright 2008 National Cheng Kung University