

ZnSe 为发光层的蓝绿光薄膜电致发光器件的发光性能*

姜薇薇^{1,2} 赵谔玲^{1,2,†} 张福俊^{1,2} 徐 征^{1,2}

(1 北京交通大学光电子技术研究所, 北京 100044)

(2 发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044)

摘要: 采用具有电子加速能力的 SiO₂ 代替传统夹层结构中的绝缘层, 利用电子束蒸发的方法制备了结构为 ITO/SiO₂/ZnSe/SiO₂/Al 的电致发光器件, 观察到了传统夹层结构所没有的 ZnSe 层电致发光. 测量了器件的电致发光光谱及总发光强度随着驱动电压及驱动频率的变化关系. 讨论了器件的发光机理, 认为是初电子经过 SiO₂ 层加速, 获得较高能量, 然后碰撞 ZnSe 分子, 将其价带的电子激发到导带, 再跃迁回价带或缺陷能级与空穴复合发光. 由于这种发光方式类似于阴极射线发光, 只不过电子在固体中而不是真空中加速, 所以称之为固态阴极射线发光. 这种机理为实现蓝色电致发光提供了新的途径.

关键词: ZnSe; 蓝色发光; 电致发光; 固态阴极射线发光

PACC: 7860F

中图分类号: O482.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2008)04-0754-03

1 引言

无机薄膜电致发光在平板显示技术中占有非常重要的地位^[1]. 它有很多优点, 如主动发光、响应快、视角宽、工作温度宽和高对比度等. 目前, 红光和绿光无机 TFEL 器件已经得到了很好的发展, 并且在市场上已经有了相应的产品^[2,3]. 但蓝光问题始终没有很好地解决, 严重妨碍了无机电致发光薄膜在全色显示方面的应用. 要解决这个问题, 必须既要考虑材料, 也要考虑结构. 1989 年, 徐叙瑛提出了分层优化方案^[4~8], 其主导思想是将场致发光期间的电子分级加速、逐步倍增, 最后才激发发光. 从激发机理上看, 传统无机电致发光结构器件存在一定的弊端, 即电子加速、倍增和碰撞激发都在同一区域内进行, 影响了过热电子能量的提高. 而分层优化方案将电子的加速与碰撞激发发光中心的过程分开, 再根据需要分层优化. 电子先在加速层中加速、倍增, 然后进入发光层碰撞激发发光中心. 这种结构保证了更多的较高能量的过热电子进入发光层, 并在其中进一步加速, 以提高激发发光中心的过热电子的能量, 更易于激发能量较高的能级, 使获得蓝色发光更容易. 分层优化方案使用了非发光层的半导体特性, 而非其绝缘特性. 将这种分层优化思想用于有机电致发光, 发现了固态类阴极射线 (SSCL) 发光. 这种现象在以 Alq₃, PPV, MN-PPV, C₉-PPV, MEH-PPV 为发光层的器件中均被观察到^[9~13].

而 ZnSe 作为一种重要的 II-VI 族半导体材料, 具有较宽的直接带隙、低声子能、好的载流子传输特性等很多优点. 但由于自补偿的原因, 目前蓝色发光的 ZnSe

激光二极管和半导体发光二极管还非常不成熟. 为了实现其蓝光发射, 人们对其他结构的器件 (如 MIS 结构、异质结等) 作了很多研究.

本文采用电子束沉积方法制备了分层优化结构的 ZnSe 电致发光器件, 观察到了传统夹层结构中所未能出现的蓝色电致发光, 并对发光机理进行了探讨. 同时研究了驱动电压和频率对器件发光性能的影响.

2 实验

SiO₂, ZnSe 薄膜均采用电子束蒸发设备沉积在 ITO 导电玻璃衬底上, 沉积过程中系统真空度为 1.33×10^{-4} Pa, 沉积速率为 0.1 nm/s, 衬底温度为 150°C. 其中, 两层 SiO₂ 膜厚均为 100 nm, ZnSe 层厚度为 200 nm.

Al 电极是用热蒸发的方法蒸镀的, 厚度为 150 nm. 器件结构如图 1 所示. 器件的电致发光光谱是用 Spex Fluorolog-3 光谱仪在室温下测量所得.

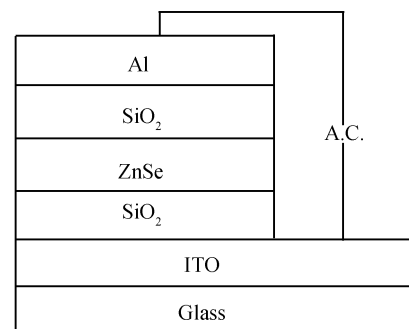


图 1 器件结构图

Fig. 1 Structure of the device

* 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2006AA03Z0412), 国家自然科学基金 (批准号: 60576016, 10434030), 北京市自然科学基金 (批准号: 2073030), 国家重点基础研究发展规划 (批准号: 2003CB314707) 资助项目

† 通信作者. Email: slzhao@bjtu.edu.cn, rosejiangwei@126.com

2007-09-20 收到, 2007-10-19 定稿

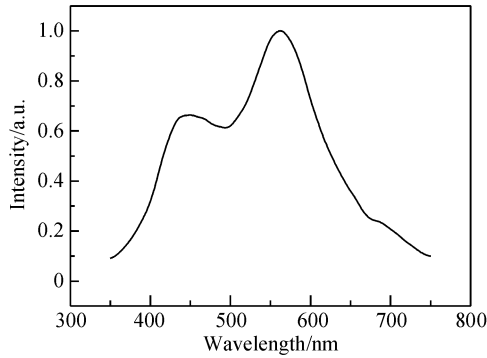


图 2 器件的电致发光光谱
Fig.2 Electroluminescence spectrum of the device

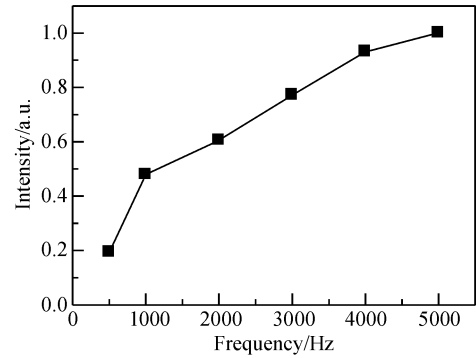


图 4 80V 下驱动频率与器件发光强度的关系
Fig.4 Relation between driven frequency and luminescence intensity under 80V

3 结果与讨论

3.1 器件的电致发光光谱

器件的电致发光光谱如图 2 所示.从图中可以看到有两个发光峰,分别位于 444 和 560nm.444nm 的发光峰基本与 ZnSe 的带隙相当,被认为其来源于 ZnSe 的带边发射.ZnSe 的缺陷能级一般包括 Zn 离子和 Se 离子的空位、间隙离子缺陷或其他杂质缺陷.Se 空位形成一种双施主能级,而 Zn 空位是一种受主型缺陷.刚生长成的 ZnSe 晶体电阻率一般都较高,这是由于在晶体生长过程中产生了大量的 Zn 空位引起的.如果在熔融的 Zn 中提纯 24h,补偿 Zn 空位,即产生大量 Se 空位,而 Se 空位形成施主能级,这样其电阻率大大降低.Phil 认为非掺杂 ZnSe 可以形成 p 型传导^[14],而本文实验中的 ZnSe 恰为新生长的 ZnSe 晶体,因此发光层中必然有 Zn 空位,所以 560nm 的发光峰应为导带电子与 Zn 空位所俘获空穴的复合发光.此外,为了证明这两个发光峰均来自 ZnSe,还制备了单层的 SiO₂ 发光器件,在相同测试条件下并未观察到发光.

3.2 器件的发光机理

实验中使用 SiO₂ 半导体薄膜取代传统的绝缘层,例如,Ta₂O₅,BaTiO₃ 和 PbTiO₃.由于 SiO₂ 的介电常数比 ZnSe 的低,所以分配在此层上的电压大,而发光层

ZnSe 上的电压相对较小.这样,电子在进入发光层之前,先在 SiO₂ 层加速、倍增,获得更高能量,成为过热电子.这些过热电子所具有的能量足够碰撞激发 ZnSe 分子,使得 ZnSe 价带中的电子被激发到导带,再跃迁回价带或与空位缺陷复合而发光.由于这种发光与真空阴极射线发光机理相似,都是由于电子的动能引起的碰撞激发或离化,只不过电子的加速过程发生在固体中,而不是真空中,因此这种发光现象可称为固态类阴极射线发光.

为了证实器件的发光机理,遂研究了器件的发光强度随着驱动电压和驱动频率的变化情况.图 3 为 5000Hz 时测量得到的器件总发光强度随驱动电压的变化曲线.从图中可以看出,器件的启亮电压为 40V,当频率不变时,随着驱动电压的升高,器件总发光强度也增加,这可从一定程度上说明过热电子能量随驱动电压增加.图 4 为 80V 时测量得到的器件总发光强度随驱动频率的变化曲线.当保持驱动电压不变时,随着驱动频率的增加,器件总发光强度也增加.发光强度是单位时间内发光次数的累加,所以当频率增加,则电子碰撞发光中心的次数增加,即发光次数增加,最终导致器件发光强度增加.

对于传统的无机电致发光器件,随着驱动电压的增加,过热电子平均能量逐步提高,所以短波长的发光强度应该增加得更快,但本实验的结果却并非如此.图 5 是器件的 444 和 560nm 两个发光峰的发光积分强度比与驱动电压的关系.从中看出,双峰的发光积分强度比

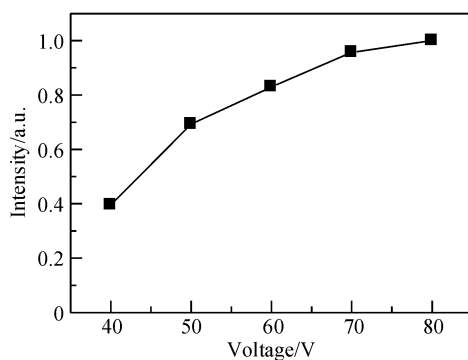


图 3 5000Hz 下驱动电压与器件发光强度的关系
Fig.3 Relation between driven voltage and luminescence intensity under 5000Hz

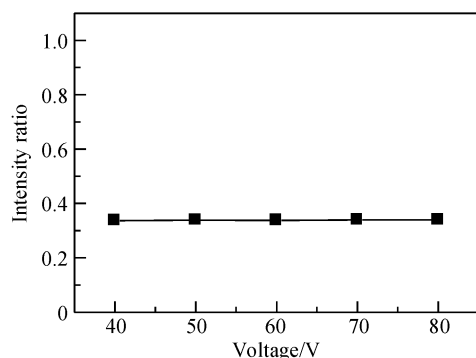


图 5 双峰发光积分强度比与驱动电压的关系
Fig.5 Relation between integral luminescence intensity of double peaks and driven voltage

基本不随电压的变化而改变.这说明蓝光和绿光两个跃迁过程的上能级相同,当电子在 SiO_2 层中加速后碰撞 ZnSe 分子,使其价带的电子被激发到导带,而导带电子向下跃迁时,回到不同的能级发出不同波长的光.当电子直接回到价带,发出蓝光;而当电子跃迁到 Zn 空位能级时,即得到绿光.这样,当改变驱动电压或频率时,只改变了被激发到导带上的电子数目,却改变不了电子从导带向不同能级跃迁的几率,因此双峰的发光积分强度比不随电压改变而变化.

4 结论

本文采用具有电子加速能力的 SiO_2 代替传统夹层结构中的绝缘层,利用电子束蒸发的方法制备了结构为 $\text{ITO}/\text{SiO}_2/\text{ZnSe}/\text{SiO}_2/\text{Al}$ 的电致发光器件,观察到了传统夹层结构所没有的 ZnSe 层电致发光.器件的启亮电压为 40V,电致发光强度随着驱动电压及驱动频率的增加而增加.器件的电致发光光谱中有两个发光峰,分别位于 444 和 560nm,前者属于 ZnSe 的带间跃迁,后者是由于 ZnSe 层中的缺陷引起的.双峰的发光积分强度比基本不随电压的变化而改变,这说明二者跃迁过程的上能级相同.讨论了器件的发光机理,认为是初电子经过 SiO_2 层加速,获得较高能量,然后碰撞 ZnSe 分子,将其价带的电子激发到导带,再跃迁回价带或缺陷能级与空穴复合发光.由于这种发光方式类似于阴极射线发光,只不过电子在固体中而不是真空中加速,所以称之为固态阴极射线发光.这种机理为实现蓝色电致发光提供了新的途径.

参考文献

[1] Ono Y A. Electroluminescent displays. World Scientific, Singapore, 1995

- [2] Kobayashi H, Tanaka S. The present and future prospects of electroluminescent phosphors. *Journal of the Society for Information Display*, 1996, 4(3): 157
- [3] Godlewski M, Leskela M. Excitation and recombination processes during electroluminescence of rare earth-activated materials. *Critical Review in Solid State Material Science*, 1994, 19: 199
- [4] Xu Xurong. Attempt at the third generation electroluminescence. *Acta Polytechnica Appl Phys*, 1990, 170: 133
- [5] Xu Xurong, Xu Zheng, Teng Feng, et al. Solid state cathodoluminescence (CL-like) of organic molecule. *Chin J Lumin*, 2003, 24(6): 553
- [6] Xu Xurong, Lei Gang, Shen Mengyan, et al. Preliminary trial of third generation electroluminescence. *J Cryst Growth*, 1990, 101: 1004
- [7] Lei Gang, Xu Zheng, Xu Xurong. EL device of spatial separation of carrier acceleration and excitation. *J Luminescence*, 1991, 48/49: 881
- [8] Xu Xurong, Lei Gang, Shen Mengyan. The attempt of the third generation electroluminescence. *Progress in Natural Science*, 1991, 1: 62 (in Chinese) [徐叙裕, 雷刚, 申猛燕. 第三代场致发光的尝试. *自然科学进展*, 1991, 1: 62]
- [9] Xu Xurong, Xu Xiulai, Yang Xiaohui, et al. Solid state cathodoluminescence and co-existence of different mechanisms of excitation in EL of organic-inorganic system. *Chin J Lumin*, 2000, 21: 285
- [10] Xu Xiulai, Xu Zheng, Hou Yanbing, et al. Direct interband transitions in tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum thin films. *J Appl Phys*, 2001, 89: 1082
- [11] Xu Zheng, Qu Chong, Teng Feng, et al. Why is the band model not contradictory to molecular theory in organic electroluminescence. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 061911
- [12] Qu Chong, Xu Zheng, Teng Feng, et al. Characteristics of solid state cathodoluminescence of PPV. *Chin Phys Lett*, 2003, 20: 1144
- [13] Qu Chong, Xu Zheng, Teng Feng, et al. Origin and characteristics of blue light emission in solid state cathodoluminescence of MEH-PPV. *Chin Phys Lett*, 2004, 21: 552
- [14] Yu P W, Park Y S. P-type conduction in undoped ZnSe . *Appl Phys Lett*, 1973, 22: 345

Luminescence Characteristics of a Blue-Green Emission Thin Film Electroluminescence Device Based on a ZnSe Emitting Layer*

Jiang Weiwei^{1,2}, Zhao Suling^{1,2,†}, Zhang Fujun^{1,2}, and Xu Zheng^{1,2}

(1 Institute of Optoelectronics Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

(2 Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education, Beijing 100044, China)

Abstract: A device with a $\text{ITO}/\text{SiO}_2/\text{ZnSe}/\text{SiO}_2/\text{Al}$ structure was deposited by electron beam evaporation. Blue-green electroluminescence of ZnSe film, which does not appear in the traditional sandwich structure, was observed. The dependence of emission on applied voltage and frequency were studied in detail. The luminescence mechanism of the device was discussed. It is thought that original electrons are accelerated in the SiO_2 layer where they obtain energy and bombard the ZnSe molecules. The electrons in the valence band of the ZnSe are excited to the conduction band. The excited electrons transit back to the valence band or the defect energy level and give emission. This mechanism is called solid state cathodoluminescence because the electrons accelerate in the solid but not in the vacuum. This phenomenon can provide a new way to realize blue inorganic electroluminescence.

Key words: ZnSe ; blue; electroluminescence; solid state cathodoluminescence

PACC: 7860F

Article ID: 0253-4177(2008)04-0754-03

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2006AA03Z0412), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 60576016, 10434030), the Natural Science Foundation of Beijing (No. 2073030), the State Key Development Program for Basic Research of China (No. 2003CB314707)

† Corresponding author. Email: slzhao@bjtu.edu.cn, rosejiangwei@126.com

Received 20 September 2007, revised manuscript received 19 October 2007