

氧化锌纳米颗粒薄膜的近紫外电致发光特性研究*

高松 赵谔玲[†] 徐征 杨一帆 刘志民 谢小漪

(北京交通大学光电子技术研究所, 发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044)

(2014年3月20日收到; 2014年4月3日收到修改稿)

利用溶胶-凝胶法(sol-gel method)制备了ZnO纳米颗粒薄膜(ZnO nanoparticle film), 并以此为发光层制备了结构为ITO/ZnO nanoparticle/MEH-PPV/LiF/Al的电致发光器件. 通过调整器件发光层厚度, 对器件的发光光谱和电学特性进行测试研究, 发现该器件在一定的直流电压下可以得到以ZnO近紫外(中心波长390 nm)发光为主的电致发光光谱, 显示出较好的ZnO近紫外电致发光特性. 对该器件的发光机理进行了一定的研究, 认为该器件的发光是基于载流子隧穿.

关键词: ZnO纳米颗粒, 有机无机复合, 电致发光

PACS: 77.55.hf, 78.60.Fi, 81.15.-z

DOI: 10.7498/aps.63.157702

1 引言

ZnO是一种直接带隙的宽禁带半导体材料, 在室温下的禁带宽度约为3.37 eV, 激子束缚能为60 meV, 远高于ZnSe(20 meV)和GaN(21 meV)的激子结合能. 较高的激子束缚能可以保证ZnO中的激子在较高温度下不易被热激发分解, 从而保持稳定, 有利于在室温下得到较强的激子发光. ZnO具备发射蓝光、紫外光的条件优势, 在短波长发光二极管、激光二极管、透明p-n结、容量存储等领域应用前景十分诱人^[1-5]. 另外, ZnO的原料来源丰富、价格低廉、无毒环保, 对设备技术要求低, 因此成为向短波发展的新星, 在光电领域受到越来越多的重视.

然而, p型ZnO的制备困难始终是限制ZnO紫外电致发光研究进展的一个瓶颈^[6,7]. 为了实现ZnO的电致发光, 很多研究人员利用其他p型半导体材料与n型ZnO制备无机异质结发光二极管^[8-11], 但由于两种材料间存在着晶格和能带不匹配的问题, 往往很难实现优良的发光性能. 近年

来, 随着有机半导体的快速发展和ZnO纳米结构的不断丰富, 许多课题组利用ZnO纳米结构与有机材料(PMT, PFO, PEDOT:PSS, NPB, MEH-PPV等)来制备有机无机复合电致发光器件^[12-17], 但测试结果多为有机材料发光或者ZnO缺陷发光. 本课题组利用水浴法合成ZnO纳米棒阵列, 并在ZnO纳米棒阵列表面旋涂有机物MEH-PPV, 实现了ZnO的近紫外电致发光^[16,18,19]. 针对水浴法生长的ZnO纳米棒阵列表面不够整齐, 旋涂制备的MEH-PPV有机层很容易被击穿, 器件稳定性不高的问题, 本人尝试利用溶胶-凝胶法制备ZnO纳米颗粒薄膜来实现近紫外电致发光. 制备了结构为ITO/ZnO纳米颗粒/MEH-PPV/LiF/Al的近紫外电致发光器件, 通过调整ZnO纳米颗粒薄膜厚度, 使得该器件实现了较强的ZnO近紫外(中心波长390 nm)电致发光.

2 实验部分

将ITO导电玻璃依次经过ITO玻璃清洗液、酒精、去离子水、酒精, 清洗干净后, 用氮气吹干.

* 国家重点基础研究发展计划(973计划)(批准号: 2010CB327704)、国家自然科学基金(批准号: 51272022)、国家高技术研究发展计划(863计划)(批准号: 2013AA032205)、教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-10-0220)、高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20120009130005, 20130009130001)和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 2012JBZ001)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: slzhao@bjtu.edu.cn

然后采用溶胶-凝胶法(sol-gel method)在洁净的ITO玻璃上制备ZnO纳米颗粒薄膜,其溶胶液由二水合乙酸锌($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)溶解于乙二醇甲醚($C_3H_8O_2$)中,然后加入与 Zn^{2+} 等摩尔浓度的乙醇胺(C_2H_7NO),室温下磁力搅拌2 h,即得到 Zn^{2+} 浓度为0.5 mol/L的透明溶液,将该溶液静置2天后即可以使用.旋涂溶胶液在干净的ITO玻璃衬底后,将衬底置于马弗炉(型号SX3-4-16)内400 °C高温下退火30 min,即可得到ZnO纳米颗粒薄膜.重复旋涂溶胶液,并置于马弗炉中退火,可以得到不同厚度的ZnO纳米颗粒薄膜.

将MEH-PPV溶解于氯仿中,静置6天,得到MEH-PPV浓度为6 mg/ml的溶液.将MEH-PPV的氯仿溶液直接旋涂于ZnO纳米颗粒薄膜表面,通过改变转速控制膜厚,以刚好完全覆盖ZnO晶种薄膜表面最佳.然后将器件放置在真空干燥箱中80 °C下退火15 min.利用真空热蒸发镀膜系统,在 5×10^{-4} Pa下蒸镀LiF(0.7 nm)和铝电极(100 nm).制备了如图1(a)所示结构的一组器件:

- A: ITO/ZnO纳米颗粒薄膜(~30 nm)/MEH-PPV/LiF/Al
- B: ITO/ZnO纳米颗粒薄膜(~60 nm)/MEH-PPV/LiF/Al
- C: ITO/ZnO纳米颗粒薄膜(~90 nm)/MEH-PPV/LiF/Al

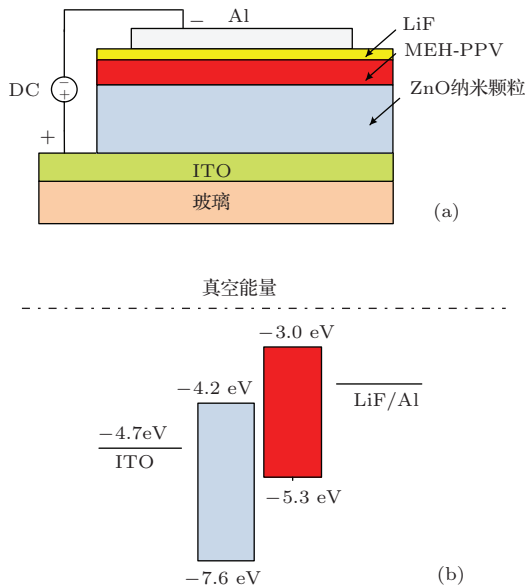


图1 (网刊彩色) (a) 器件的结构示意图; (b) 器件能级示意图

采用美国Perkin Elmer公司的LS-55型荧光光谱仪和日本HITACHI公司的S-4800型冷场发射扫描电子显微镜对ZnO纳米颗粒薄膜进行了光致

发光(PL)光谱和表面形貌的表征.在室温常压条件下,使用IN-SPECTRUMTM 0.150 m全集成成像CCD分光仪测量了器件在不同直流驱动电压下的电致发光光谱,用Keithley 2410和Minolta CS-100A Chroma Meter测量了器件的电流密度-电压($J-V$)特性曲线和发光强度-电压($L-V$)曲线.

3 结果与讨论

采用溶胶-凝胶法(sol-gel method)制备ZnO纳米颗粒薄膜的工艺简单、成本低,且所得纳米颗粒粒径比较均匀,薄膜表面比较平整.这样比较平整的表面,有利于有机材料MEH-PPV旋涂制备成均匀无针孔的薄膜.相比于水浴法生长的ZnO纳米棒阵列,采用溶胶-凝胶法制备ZnO纳米颗粒薄膜由粒径比较均匀的ZnO纳米颗粒堆积构成,ZnO纳米颗粒之间的缝隙明显小于纳米棒之间的缝隙,因此ZnO纳米颗粒薄膜表面与有机层的可接触面积明显大于ZnO纳米棒阵列(图2(d)),因而器件的有效发光面积会比较大.并且ZnO纳米颗粒薄膜表面的平整度明显高于纳米棒阵列(图2(e),(f)),这样有机层比较容易完全覆盖发光层,不易形成针孔结构.通过不同厚度ZnO纳米颗粒薄膜正面图(图2(a),(b),(c))比较可以看出,随着薄膜厚度的增加,纳米颗粒的平均粒径有所减小,同时薄膜表面的粗糙度上升,尤其是90 nm厚度时可以看到纳米颗粒的形状明显变得不规则,纳米颗粒表面的缺陷增多,且分布不均匀,纳米颗粒缺陷的增加在提高有机层覆盖难度的同时也会增加器件电致发光光谱中的缺陷成分.因而,ZnO纳米颗粒薄膜厚度越厚,制备的器件性能越差.另一方面,若ZnO纳米颗粒薄膜太薄,则纳米颗粒薄膜会受到ITO表面形貌影响,制备的器件性能也不理想.通过实验发现当ZnO纳米颗粒薄膜厚度大约为60 nm时,器件性能最好.

为了研究ZnO纳米颗粒薄膜的结晶性和光致发光性能,采用美国Perkin Elmer公司的LS-55型荧光光谱仪,通过中心波长为325 nm的紫外光照射不同厚度ZnO纳米颗粒薄膜表面,得到了图3所示的光致发光(PL)光谱.从图中可以看出,纳米颗粒薄膜的光致发光中心在393 nm附近,来源于ZnO的带边激子发射.随着纳米颗粒薄膜厚度的增加,位于445 nm和483 nm波长处的缺陷发光有所增加.这与SEM图观察到的随着纳米颗粒薄膜厚度增加,薄膜缺陷增多相符合.

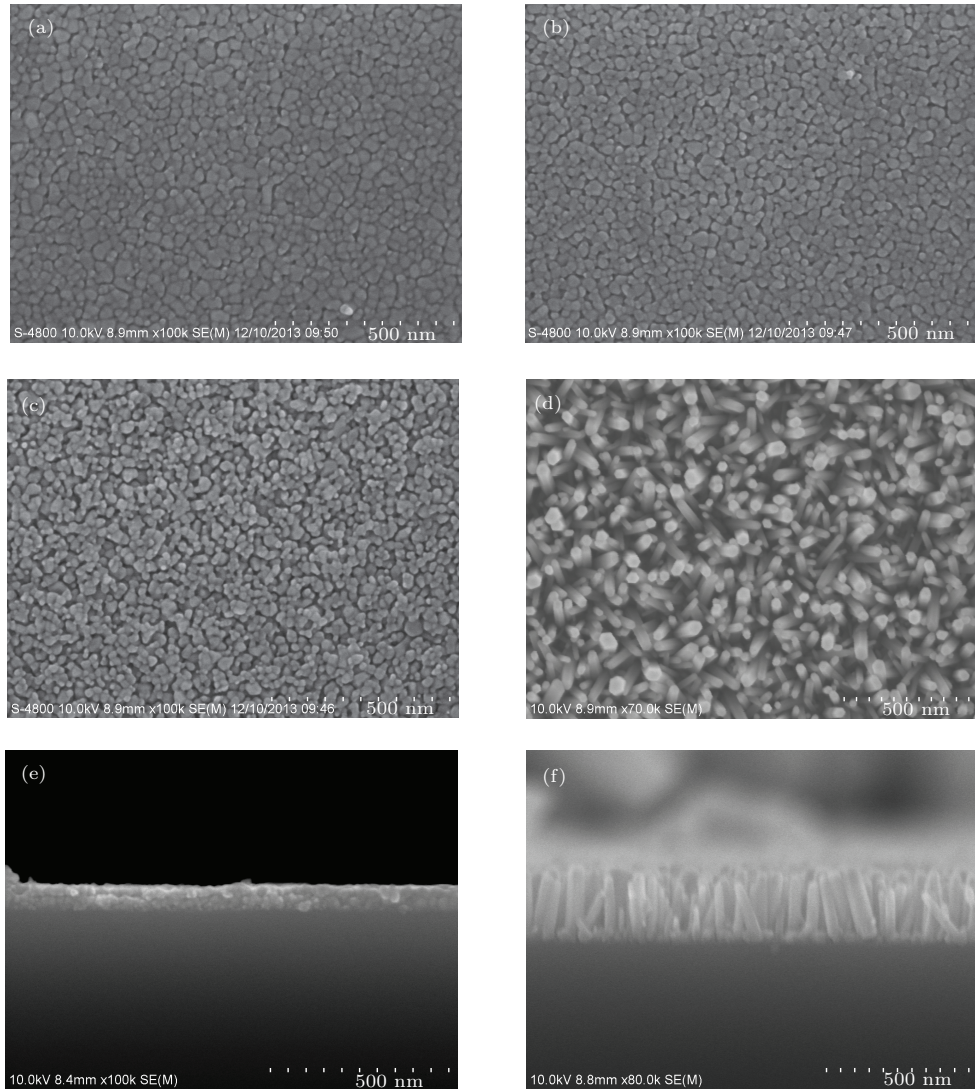


图2 SEM测试 ZnO 纳米颗粒薄膜正面图 (a) 30 nm; (b) 60 nm; (c) 90 nm; (d) ZnO 纳米棒正面图; (e) ZnO 颗粒薄膜截面; (f) ZnO 纳米棒截面图

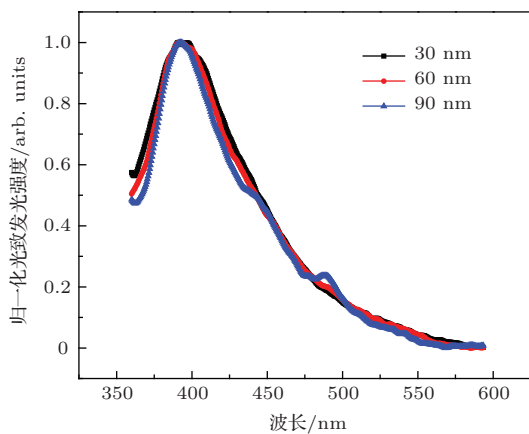


图3 (网刊彩色) 不同厚度 ZnO 纳米颗粒薄膜的光致发光光谱

图4为各器件在不同外加电压下的电致发光(EL)光谱. 通过各器件的电致发光光谱图可以发

现, 当器件外加电压超过一定值时, 可以探测到非常明显的 ZnO 近紫外光发射. 采用不同厚度 ZnO 纳米颗粒薄膜制备的器件 EL 光谱形状接近. EL 光谱中除了 ZnO 带边激子发射的近紫外光, 还包含 550—700 nm 的可见光和 760 nm 附近的近红外光成分, 这些光谱成分主要来源于 ZnO 的缺陷发光. 其中, 器件 A 和 B 的电致发光光谱中的缺陷发光较少. 这主要是由于 ZnO 纳米颗粒薄膜采用分步旋涂制备, 而 C 器件的旋涂次数较多, 随着旋涂次数的增加, 薄膜缺陷也逐渐增多(图4(c)), 造成电致发光光谱中的缺陷发光也较强. 器件 A 的 ZnO 纳米颗粒薄膜较薄, 其薄膜表面形貌受到 ITO 表面形貌影响较大, 表现为器件 A 的电致发光光谱中缺陷发光略高于器件 B. 插图中的归一化 EL 光谱表明发光峰位稳定, 不随电压改变而移动, 说明该器件的色坐标稳定性较好.

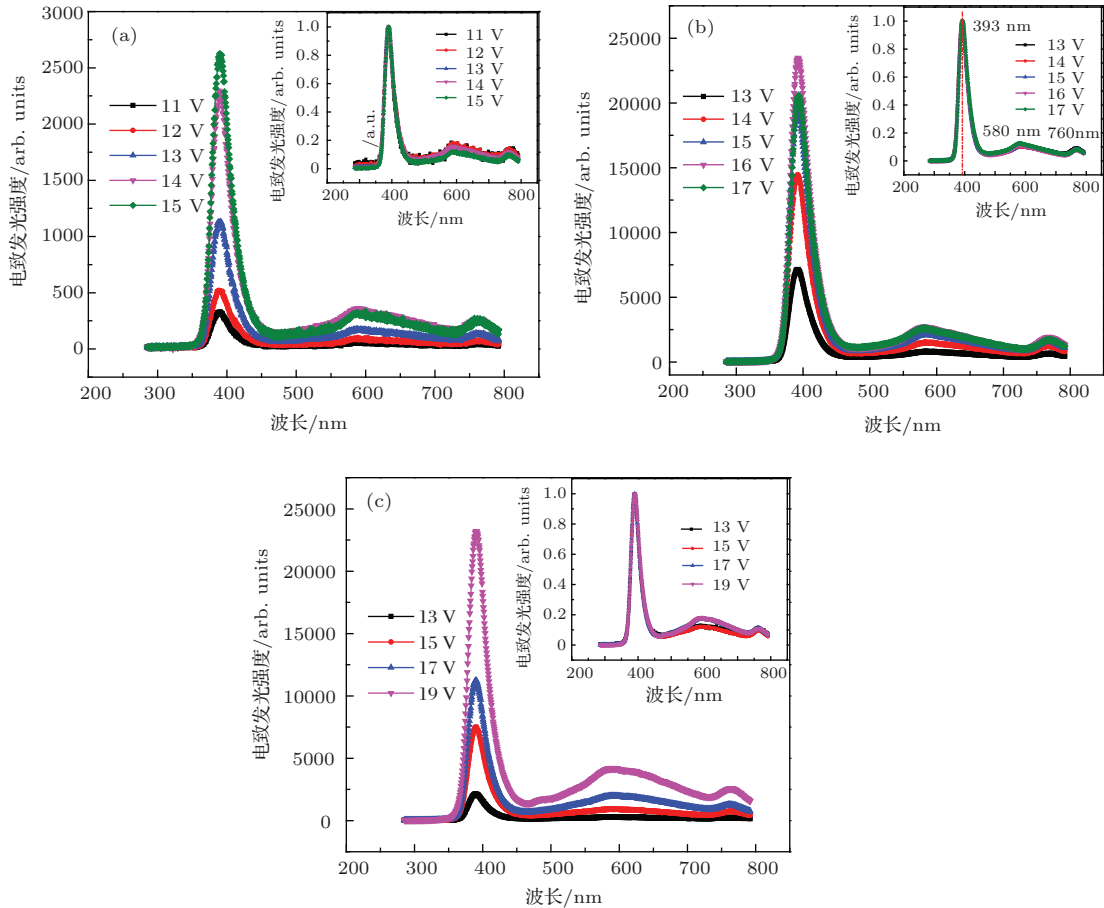


图4 (网刊彩色) 各器件电致发光光谱图及归一化光谱图

表1 介电常数模型的场强分布

	有机层 (MEH-PPV)	无机层 (ZnO 纳米颗粒薄膜)
分担电压	$\frac{\epsilon_2 d_1}{\epsilon_1 d_2 + \epsilon_2 d_1} V_{\text{total}} = \frac{1}{\frac{\epsilon_1 d_2}{\epsilon_2 d_1} + 1} V_{\text{total}}$	$\frac{\epsilon_1 d_2}{\epsilon_1 d_2 + \epsilon_2 d_1} V_{\text{total}} = \frac{1}{1 + \frac{\epsilon_2 d_1}{\epsilon_1 d_2}} V_{\text{total}}$

V_{total} 为有机层和无机层两层上所施加的电压总和; ϵ_1, ϵ_2 分别是有机聚合物 MEH-PPV 和无机物 ZnO 的介电常数; d_1, d_2 分别为有机层和无机层的厚度。

在固定电压驱动下, 器件中的场强分布会遵从介电常数原理: 场强的大小会随介电常数的增加而相应减小。根据介电常数的场强分布(表1), 可知在相同驱动电压下, 随着 ZnO 纳米颗粒薄膜厚度的增加, ZnO 纳米颗粒薄膜获得的分压增大, 有机层获得的分压降低, 因而需要更高的驱动电压方能令电子隧穿到 ZnO 中^[20]。从图5中的 $J-V$ 和 $L-V$ 曲线可以看出, 随着 A, B, C 三器件中 ZnO 纳米颗粒薄膜厚度的依次增加, 器件的启亮电压也依次增加, 这与以上的理论相符合。

从图2(a), (b) 和 (c) 三张 SEM 图可以看出, A 和 B 的 ZnO 纳米颗粒薄膜表面形貌类似, 而 C 的表

面缺陷明显增加且颗粒之间的缝隙增大, 颗粒平均直径也较小, 这就导致在用相同转速旋涂 MEH-PPV 有机层时, 有更多的 MEH-PPV 可以进入缝隙中, 构成器件 C 的有机薄膜会比 A 和 B 要薄, 电子更容易通过有机层隧穿进入到 ZnO 中, 因而器件 C 的电流密度会明显高于器件 A 和 B。而器件 C 的最大发光强度低于器件 B, 这主要归因于有机层过薄, 器件稳定性较差。器件 A 因为有较薄的 ZnO 无机层, 因此器件 A 的启亮电压最低。

虽然该组器件的发光强度只有几十纳瓦, 但是发光趋势很明显, 且发光功率随着电压的增加而快速增强。利用 ZnO 纳米颗粒与 MEH-PPV 构

成的有机无机复合电致发光器件与本课题组报道的 ZnO 纳米棒/MEH-PPV 异质结紫外电致发光器件 [16] 相比, 最大发光强度提高了约一倍, 且器件稳定性明显提高.

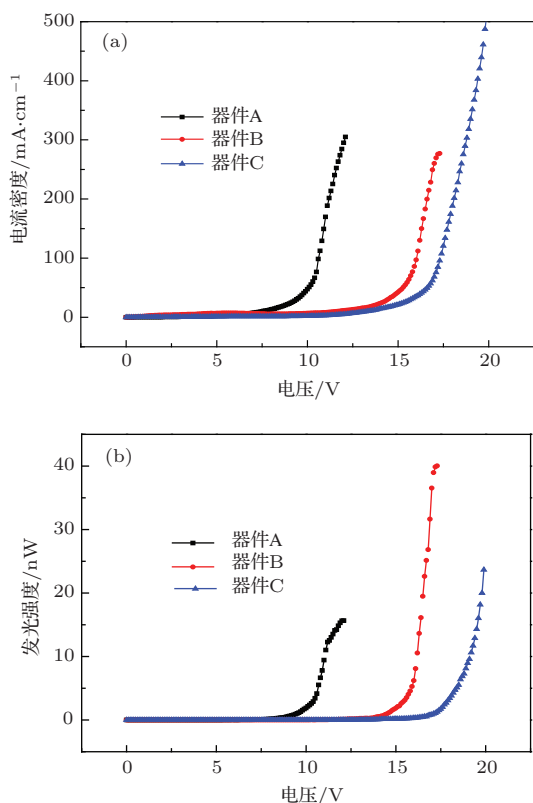


图5 (网刊彩色) 器件的 J - V 和 L - V 特性曲线

该结构器件能实现 ZnO 近紫外电致发光的原因可以从器件的能级结构 (图 1 (b)) 和构成异质结的两种半导体材料本身性能着手分析. 由于 MEH-PPV 是 p 型有机半导体材料, 空穴浓度远远低于 ZnO 中的电子浓度 [21], 并且 MEH-PPV 的电子迁移率比 ZnO 的空穴迁移率低 4 到 5 个数量级. MEH-PPV 相对于 ZnO 可近似看做绝缘材料. 在外加电压较低的时候, 阴极注入的电子很难穿过 MEH-PPV 到达 ZnO 层. 而阳极注入的空穴也因为 ZnO 价带与 MEH-PPV HOMO 之间比较大的势垒而聚集在 ZnO 靠近 MEH-PPV 的一侧. 这表现为在施加较低电压时, 探测到的电流密度和发光强度都几乎为零. 随着外加电压的增加, 部分电子隧穿通过 MEH-PPV 有机层到达 ZnO 纳米颗粒层, 与 ZnO 中聚集的大量空穴复合形成激子, 又由于 ZnO 纳米颗粒的结晶性较好, 缺陷较少, 因而产生的发光以 ZnO 的紫外发光为主. 尤其是当外加电压超过一定值时, 器件的电流密度和发光强度产

生了极大的提高. 这是由于此时的外加电场足够大, 以至于阴极处的电子能够比较容易的隧穿通过有机层而直接进入 ZnO 一侧, 并与 ZnO 中的空穴复合.

该结构的发光器件启亮电压在 10 V 以上, 较高的启亮电压主要有两方面的原因: 第一, 阳极 ITO 与 ZnO 价带之间的电势差很大, 空穴需要克服 2.9 eV 的势垒才能从阳极进入 ZnO 中; 第二, 有机层 MEH-PPV 的电子迁移率很低, 电子从阴极隧穿通过 MEH-PPV 到达 ZnO 中, 也需要较大的电压来提供足够的能量.

在 ZnO 纳米颗粒/MEH-PPV 结构中, MEH-PPV 起到的作用主要有两方面, 一是容易完全覆盖 ZnO 纳米颗粒薄膜表面, 防止产生类似针孔的缺陷造成局部短路; 二是 MEH-PPV 可以较好的将空穴限制在 ZnO 中, 从而使得电子空穴复合发光区域限制在 ZnO 中, 电致发光光谱以 ZnO 的近紫外发光成分为主. 基于以上两点, 可以看出 MEH-PPV 有机层相当于一层很薄的绝缘层, 为空穴的聚集和电子的隧穿提供可能. 在本器件结构中, LiF 的主要作用是保护 MEH-PPV 有机层, 防止 Al 电极在蒸镀的时候因能量过大而击穿有机层, 同时也有利于电子的隧穿 [22,23].

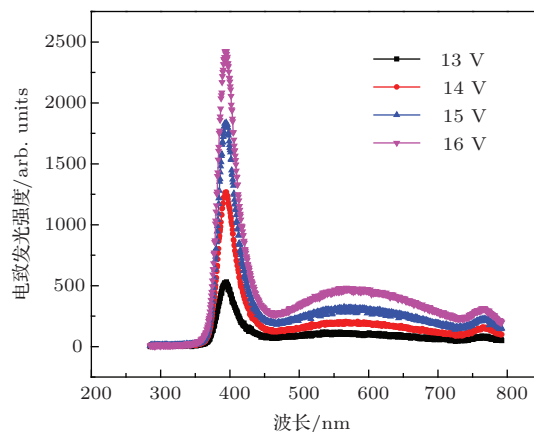


图6 (网刊彩色) 用 PMMA 代替 MEH-PPV 结构的电致发光光谱

若本器件中电子是通过 MEH-PPV 隧穿进入 ZnO 纳米颗粒薄膜中, 则采用其他有机绝缘层也可能实现与 MEH-PPV 相同的功能. 为了验证这一想法, 我们利用有机绝缘材料 PMMA 代替 MEH-PPV, 制备了结构为 ITO/ZnO 纳米颗粒薄膜/PMMA/LiF/Al 的电致发光器件. 通过测试, 我们发现该结构同样实现了 ZnO 的近紫外电致发光 (如图 6 所示). 由于 PMMA 是有机绝缘材料, 电子只

能通过隧穿的方式进入 ZnO 纳米颗粒层, 这从侧面说明, ZnO 纳米颗粒的近紫外发射来自于电子的隧穿复合. 而且 MEH-PPV 的分子具有多分支的链式结构, 支链长度远远大于 PMMA 支链 (如图 7 所示), 使得 MEH-PPV 能够更好地覆盖 ZnO 纳米颗粒表面, 器件的稳定性大大提高, 这是 PMMA 难以实现的.

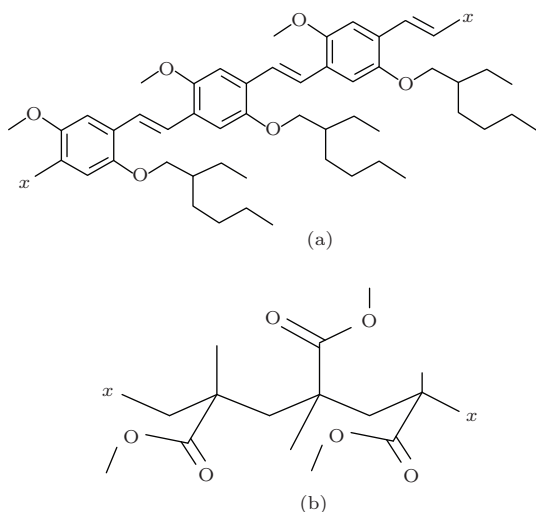


图 7 (a) MEH-PPV 与 (b) PMMA 分子结构对比

4 结 论

相比于 ZnO 纳米棒/MEH-PPV 异质结, ZnO 纳米颗粒/MEH-PPV 异质结大大提高了有机无机复合电致发光器件的稳定性和最大发光亮度, 同时降低了器件的起亮电压. 这主要归因于 ZnO 纳米颗粒聚集程度较高, 颗粒间缝隙较小, 有效发光面积明显高于氧化锌纳米棒, 且纳米颗粒薄膜的表面粗糙度明显低于氧化锌纳米棒, 可以利用更薄的有机层来有效覆盖纳米颗粒表面, 从而降低电子隧穿过有机层的难度, 使得器件的启亮电压降低.

利用溶胶-凝胶法制备的 ZnO 纳米颗粒, 相比于其他方法制备的 ZnO 纳米结构, 制备工艺简单, 对设备要求低, 成本低廉, 纳米颗粒均匀性较好, 缺陷较少. 器件的电致发光光谱成分以 ZnO 近紫外发光为主, 缺陷发光较弱. 通过进一步改进器件结构和工艺, 提高发光亮度和降低启亮电压后, 有望在紫外电致发光领域提供一种新型的紫外发光二极管.

参考文献

- [1] Yang P, Yan H, Mao S, Russo R, Johnson J, Saykally R, Morris N, Pham J, He R, Choi H J 2002 *Adv. Funct. Mater.* **12** 323
- [2] Sung J A, Gyu C Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 123109
- [3] Zhou H J, Wissinger M, Fallert J, Hauschild R, Stelzl F, Klingshim C, Kalt H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 181112
- [4] Özgür Ü, Alivov Ya I, Liu C, Teke A, Reshchikov M A, Doan S, Avrutin V, Cho S J, Morkoç H 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 041301
- [5] Gao H X, Hu R, Yang Y T 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 017305
- [6] Das S N, Choi J H, Kar J P, Lee T I, Myoung J M 2010 *Mater. Chem. Phys.* **121** 472
- [7] Yuan N Y, Li J H, Fan L M, Wang X Q, Xie J S 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3581 (in Chinese) [袁宁一, 李金华, 范利宁, 王秀琴, 谢建生 2006 物理学报 **55** 3581]
- [8] Sun J C, Zhao J Z, Liang H W, Bian J M, Hu L Z, Zhang H Q, Liang X P, Liu W F, and Du G T 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 121128
- [9] Goh E S M, Yang H Y, Han Z J, Chen T P, Ostrikov K 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 263506
- [10] Zhang Q B, Guo H H, Feng Z F, Lin L L, Zhou J Z, Lin Z H 2010 *Electrochim. Acta.* **55** 4889
- [11] Yang C, Wang X P, Wang L J, Pan X F, Li S K, Jing L W 2013 *Chin. Phys. B* **22** 088101
- [12] Guo H H, Zhou Z J, Lin Z H 2008 *Electrochem. Commun.* **10** 146
- [13] Zaman S, Zainelabdin A, Amin G, Nur O, Willander M 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 064324
- [14] Sun X W, Huang J Z, Wang J X, Xu Z 2008 *Nano Lett.* **8** 1219
- [15] Tu M L, Su Y K, Wu S S, Guo T F, Wen T C, Huang C Y 2011 *Synth. Met.* **161** 450
- [16] Zhao S L, Kan P Z, Xu Z, Kong C, Wang D W, Yan Y, Wang Y S 2010 *Org. Electron.* **11** 789
- [17] Yang Q, Liu Y, Pan C F, Chen J, Wen X N, Wang Z L 2013 *Nano Lett.* **13** 607
- [18] Wang D W, Zhao S L, Xu Z, Kong C, Gong W 2011 *Org. Electron.* **12** 92
- [19] Zhao S L, Wang Y S, Gao S, Yang Y F, Xu Z 2013 *Chin. Phys. Lett.* **30** 037302
- [20] Parker I D 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 1656
- [21] Amorim C A, Cavallari M R, Santos G, Fonseca F J, Andrade A M, Mergulhão S 2012 *J. Non-Cryst. Solids.* **358** 484
- [22] Hung L S, Tang C W, Mason M G 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 152
- [23] Jabbour G E, Kawabe Y, Shaheen S E 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 1762

Near ultraviolet luminescence characteristics of ZnO nanoparticle film*

Gao Song Zhao Su-Ling[†] Xu Zheng Yang Yi-Fan Liu Zhi-Min Xie Xiao-Yi

(Key Laboratory of Luminescence and Optical Information (Beijing Jiaotong University), Ministry of Education; Institute of Optoelectronics Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

(Received 20 March 2014; revised manuscript received 3 April 2014)

Abstract

In this paper, ZnO nanoparticle film is synthesized by using a sol-gel method. Then ITO/ZnO nanoparticles/MEH-PPV/LiF/Al heterostructure devices are fabricated. Next, the emission spectra and electrical properties of the devices are measured for different thickness of the ZnO nanoparticle films. Under DC bias, ultraviolet (UV) electroluminescence (EL) from ZnO band edge emission is observed. When the voltage is higher than 12 V, the UV electroluminescence at 390 nm from ZnO band edge emission can be observed clearly. The EL mechanisms are discussed in terms of carrier tunneling process.

Keywords: ZnO nanoparticles, organic inorganic hybrid, electroluminescence

PACS: 77.55.hf, 78.60.Fi, 81.15.-z

DOI: 10.7498/aps.63.157702

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2010CB327704), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51272022), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2013AA032205), the Program for New Century Excellent Talents in University, Ministry of Education of China (Grant No. NCET-10-0220), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant Nos. 20120009130005, 20130009130001), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No. 2012JBZ001).

[†] Corresponding author. E-mail: slzhao@bjtu.edu.cn