第 59 卷 第 1 期 2010 年 1 月
1000-3290/2010/59(01)/0616-04

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol.59,No.1,January,2010
©2010 Chin. Phys. Soc.

ZnO 纳米棒在聚[2-甲氧基-5-(2-乙基-己氧基)-1,4-苯撑乙烯撑]固态阴极射线发光器件中的应用研究*

阚鹏志 赵谡玲† 徐 征 孔 超 王大伟 闫 悦

(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)

(2009 年 3 月 27 日收到;2009 年 5 月 12 日收到修改稿)

利用 ZnO 纳米棒阵列场发射电极,以 SiO_2 做为电子加速层制备了固态阴极射线器件,发光层为聚[2-甲氧基-5-(2-乙基-己氧基)-1,4-苯撑乙烯撑](MEH-PPV),在交流驱动下得到了 MEH-PPV 的固态阴极射线发光,探测到了长波峰和短波峰的发射,并和无电子加速层的器件做了比较,证明混合激发模式下的器件在长波长的发光亮度更大.

关键词:固态阴极射线,ZnO 纳米棒阵列,电子加速,电致发光

PACC:7860H,6146,7865H,7860F

1. 引 言

近年来平板显示技术发展迅猛,薄膜电致发光器件以其工艺简单,使用原材料少,具有自发光、低压驱动和低功耗、全固态、快速响应、高效发光、宽温度范围、高亮度等特性备受人们关注.但是目前不论是无机电致发光器件,还是有机电致发光器件,都有各自的优缺点,如无机薄膜电致发光的蓝光还没有达到适用水平,还不能实现全色显示;有机电致发光器件的寿命和效率一直是困扰其应用的棘手问题,因此还不能大面积的投入生产.而利用有机无机复合制备的电致发光器件可以实现有机材料和无机材料的优势互补[1].

在研究有机和无机电致发光显示技术的同时,我们提出了固态类阴极射线发光[2—6],并证明了碰撞离化和注入复合两种激发方式的可以并存.固态阴极射线发光的原理与传统的真空阴极射线发光相似,在真空阴极射线发光中,电子是在真空中加速,然后激发发光材料使之发光;在固态阴极射线发光器件中,电子是在固体中加速[7],获能量成为过热电子后激发发光材料发光.在这种器件中,有机材料的固态阴极射线发光强度和效率还受到很多限制,效率及强度还很低,其影响因素主要有初电子数目及电子加速能力.初电子的数目直接影响着过热电子数目,因此如何提高初电子数目,是改善和提高固态阴极射线发光亮度和效率的关键.

本文主要为了提高初电子数目,改善初电子的来源,利用 ZnO 纳米棒阵列的场发射电极[8,9],以 SiO_2 做为电子加速层,并得到了聚[2-甲氧基-5-(2-乙基-己氧基)-1,4-苯撑乙烯撑](MEH-PPV)的固态阴极射线发光,探测到了长波峰和短波峰的发射,并和无电子加速层的器件做了比较,在混合激发下,器件的长波长发光亮度得到了更大提高.其中 ZnO 纳米棒是在氧化铟锡(ITO)导电玻璃上制备的.

2. 实 验

实验制备了夹层器件 ITO/ZnO 纳米棒/SiO_2/MEH-PPV/SiO_2/Al,称之为器件 A,其结构如图 1 所示.器件的制备过程为:首先用去离子水将 ITO 导电玻璃清洗多次,再分别用丙酮、酒精超声波清洗.采用两步溶胶凝胶法制备 ZnO 纳米棒阵列[10,11],ZnO 纳米棒长度为 130 nm 左右(ZnO 纳米棒的 SEM 图如

* 国家高技术研究发展计划(863)(批准号:2006AA03Z0412),国家自然科学基金(批准号:10774013,10804006),高等学校博士学科点专项科研基金(批准号:20070004024),博士点新教师基金(批准号:20070004031),北京市科技新星计划(批准号:2007A024),高等学校学科创新引智计划(批准号:B08002)资助的课题.

† 通讯联系人.E-mail:slzhao@bjtu.edu.cn

图 2)．然后利用 EVA450 型电子束镀膜机以 0.1 nm/s 的沉积速率和 150 ℃的沉底温度在 ZnO 纳米棒上沉积一层厚度为 150 nm 的 SiO_2 层，其中 SiO_2 材料的纯度为 99.9%．将 5 mg/ml 的 MEH-PPV 的氯仿溶液旋涂到 SiO_2 上，转速为 1500 r/min．然后沉积第二层 SiO_2，沉积条件和第一层 SiO_2 相同，厚度为 150 nm，最后采用热蒸发的方法镀上阴极铝．测试时器件的驱动电压为 5000 Hz 的正弦交流电，用 SPEX 公司生产的 Fluolog-3 分光光度计测量了样品的电致发光光谱．

为了分析和比较，我们还制备了对比器件 ITO/ZnO 纳米棒/MEH-PPV/SiO_2/Al，称之为器件 B．制备 ZnO 纳米棒和其他薄膜的条件和器件 A 相同，SiO_2 的厚度为 60 nm．

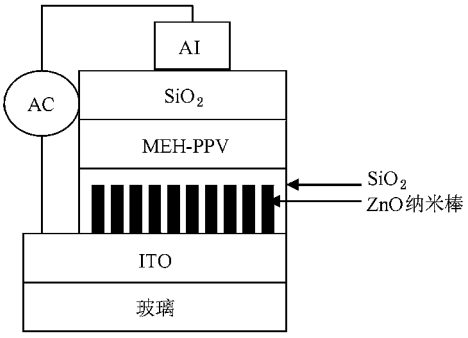


图 1　器件 A 结构图

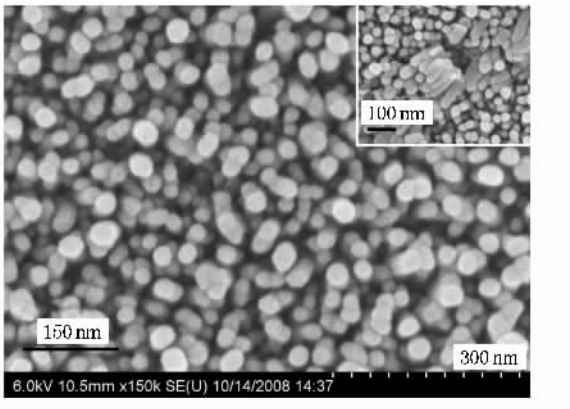


图 2　ZnO 纳米棒的 SEM 图

3．结果与讨论

图 2 为 ZnO 纳米棒阵列的俯视及侧视(插图) SEM 图，从图中看出 ZnO 纳米棒与衬底垂直，取向一致，直径约为 30 nm，长度约为 130 nm，并且纳米棒的端面呈六边形结构，说明结晶较好．

器件 A 在交流驱动下，当电压升高到一定值时可以观察到器件发光，图 3 为夹层器件 A 的在 5000 Hz 正弦交流电下的电致发光光谱．从图中可以看出，器件在较低电压驱动下，发光有一个峰，位于 580 nm，对应 MEH-PPV 的典型激子发光．随着驱动电压上升，发光出现了两个发光峰，一个是位于 580 nm 的 MEH-PPV 的激子发光；另一个波峰是 450 nm 的蓝紫色发光，来源于 MEH-PPV 扩展态发光．当驱动电压大于 65 V 时，随驱动电压的升高，580 nm 的发光减弱，450 nm 的发光相对增强．这两个发光都来源于固态阴极射线激发，它的发光机理是电子隧穿进入 SiO_2 中，高场下并在 SiO_2 中加速成为的高能电子(又称过热电子)，这些过热电子撞击 MEH-PPV 时，产生电子、空穴对，激发后的电子-空穴对在库仑力引力作用下形成激子，激子复合出现长波峰 580 nm 的发光．电压升高，导致落在有机层的电场也增强，因此产生的激子在较高的电场作用下又被离化成电子和空穴，因为 SiO_2 的阻挡作用，产生的电子和空穴不能向电极移动，它们在有机层中直接复合而形成 LUMO 至 HOMO 的电子跃迁，出现短波峰发光[2,12,13]．因为电子在固态材料中加速，碰撞激发有机材料得到的发光，因此这两个波长的发光都是固态阴极射线发光．同传统固态阴极射线发光器件(ITO/SiO_2/MEH-PPV/SiO_2/Al)相比，在相同条件下得到的发光强度明显增强，这是因为 ZnO 纳米棒具有一定的场发射特性，增加了单位面积上电子的浓度，提高了初电子数目，因此固态阴极射线发光增强．

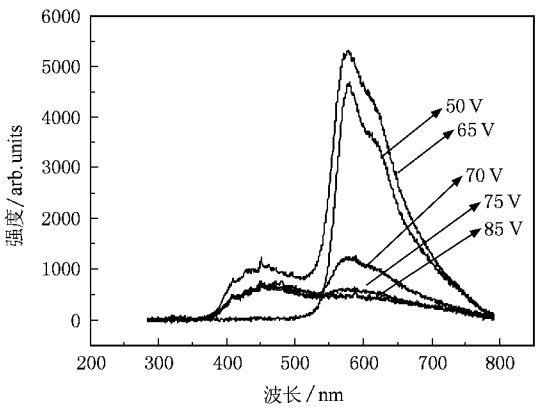


图 3　器件 A 在交流驱动下的发光光谱

为了对比 ZnO 纳米棒的作用，我们又研究了器件 B 的发光特性(如图 4)．器件 B 在相同频率的交

流驱动下,器件的耐压性差,当电压在超过 30 V 时,器件性能变差且未出现短波峰,只观测到了位于 580nm 处的 MEH-PPV 的长波长发光,但是长波长的发光亮度明显高于器件 A.原因是器件 B(ITO/ZnO 纳米棒/MEH-PPV/SiO_2/Al)存在两种激发方式.当电压为正半周(ITO 为正)时,发光机理是:1)隧穿进入 SiO_2 中的电子在电场下在 SiO_2 被加速,获得高能量成为过热电子,这些过热电子撞击 MEH-PPV 时,产生电子、空穴对,激发后的电子-空穴对在库仑力引力作用下形成激子,激子复合出现长波峰 580 nm 的发光.因为驱动电压比较低,产生的激子不能进一步解离成为电子和空穴,因此探测不到位于 450 nm 处的短波长发光.2)从 ZnO 纳米棒注入的空穴在 MEH-PPV 中与电子结合形成激子,激子复合出现长波峰 580 nm 的发光.分析认为,在正半周期,从 ZnO 纳米棒注入的空穴和由 SiO_2 注入的电子直接复合形成激子得到的发光是主要的.当电压为负半周(Al 为正)时,空穴不会通过 SiO_2 层,电压主要落在 SiO_2 上,而从 ZnO 纳米棒尖端发射的电子不会被加速称为过热电子,因此不会造成碰撞激发 MEH-PPV,得到的固态阴极射线发光,所以在负半周时器件不会发光.正因为在正半周的时器件属于混合激发模式,形成的激子数目多,所以器件 B 在长波长的发光亮度会更大.在器件 B 中,ZnO 纳米棒只起到了一个注入空穴的作用,得到了 MEH-PPV 典型的激子复合发光.

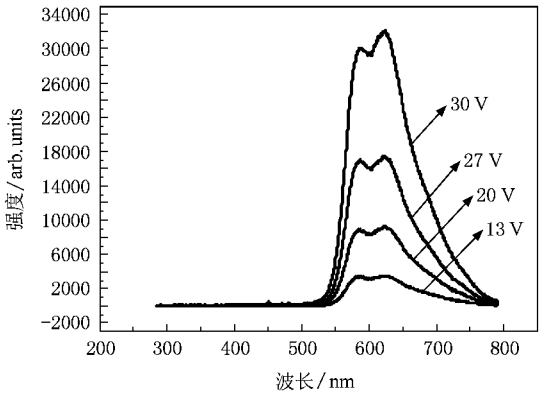


图 4 器件 B 在交流驱动下的发光光谱

4. 结 论

利用 ZnO 纳米棒阵列做场发射电极,制备了两种器件:(A) ITO/ZnO 纳米棒/SiO_2/MEH-PPV/SiO_2/Al 和(B) ITO/ZnO 纳米棒/ MEH-PPV/SiO_2/Al,在正弦交流电压驱动下都得到了的 MEH-PPV 的激子发光.器件 A 的发光主要来源于固态阴极射线发光,ZnO 纳米棒的引入有利于提高固态阴极射线发光的强度.而器件 B 的发光为混合激发模式,既来源于电子和空穴的直接复合,也来源于过热电子的碰撞激发,其中电子和空穴的直接复合是主要机理.器件 B 在交流驱动下耐压性较差,但与器件 A 相比,其在长波长的发光亮度更强.

[1] Sheats J R, Antoniadis H, Hueschen M, Leonard W, Miller J, Moon R, Roitman D, Stocking A 1996 *J. Science* **273** 884

[2] Xu X R, Xu X L, Yang X H, Xu Z, Hou Y B 2000 *Chin. J. Lumin.* **21** 285

[3] Xu Z, Qu C, Teng F, Zhang F J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 128

[4] Huang J Z, Xu Z, Zhao S L, Li Y, Song L 2007 *J. Huazhong Univ. Sci. Technol.* (Nature Science Edition) **35** (Suppl. Ⅰ) 9 (in Chinese) [黄金昭、徐 征、赵谡玲、李 远、宋 林 2007 华中科技大学学报(自然科学版)35(增刊Ⅰ) 9]

[5] Dong Q, Zhao S L, Xu Z, Zhang F J, Li Y, Song D D, Xu X R 2008 *Acta Phyt. Sin.* **57** 7896 (in Chinese) [董 谦、赵谡玲、徐 征、张福俊、李 远、宋丹丹、徐叙 2008 物理学报 **57** 7896]

[6] Kong C, Xu Z, Zhao S L, Zhang F J, Huang J Y, Yan G, Li J M 2008 *Acta Phyt. Sin.* **57** 7891 (in Chinese) [孔 超、徐 征、赵谡玲、张福俊、黄金英、闫 光、厉军明 2008 物理学报 **57** 7891]

[7] Xu X R, Xu Z, Teng F, Deng Z B, Hou Y B 2003 *Chin. J. Lumin.* **24** 553 (in Chinese) [徐叙 、徐 征、滕 枫、邓振波、侯延冰 2003 发光学报 **24** 553]

[8] Ye Z Z, Yang F, Lu Y F 2007 *Solid. State. Commun.* **142** 425

[9] Ni S L, Chang Y Q, Long Y, Ye R C 2006 *Acta Phyt. Sin.* **55** 5409 (in Chinese) [倪赛力、常永勤、龙 毅、叶荣昌 2006 物理学报 **55** 5409]

[10] Liu R, Zhang T, Zhao S L, Xu Z, Zhang F J, Yuang G C, Xu X R 2008 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **28** 2249 (in Chinese) [刘 然、章 婷、赵谡玲、徐 征、张福俊、袁广才、徐叙 2008 光谱学与光谱分析 **28** 2249]

[11] Gong M G, Xu X L, Cao Z L, Liu Y Y, Zhu H M 2009 *Acta Phyt. Sin.* **58** 1885 (in Chinese) [公茂刚、许小亮、曹自立、刘远越、朱海明 2009 物理学报 **58** 1885]

[12] Huang J S, Lin C F 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 014304

[13] Qu C, Xu Z, Teng F, Qian L, Yu W G, Qu anS Y, Xu X R 2004 *Acta Phyt. Sin.* **53** 4387 (in Chinese) [曲 崇、徐 征、滕

枫、钱　磊、于文革、权善玉、徐叙　2004 物理学报 53 4387]

The applications of ZnO nanorods in poly [2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-1, 4-phenylene vinylene] solid state cathodoluminescence device*

Kan Peng-Zhi　Zhao Su-Ling†　Xu Zheng　Kong Chao　Wang Da-Wei　Yan Yue

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

(Received 27 March 2009; revised manuscript received 12 May 2009)

Abstract

A solid state cathodoluminescence (SSCL) device in which ZnO nanorods act as the field emission electrode and SiO_2 as the electronic accelerating layer and poly [2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-1, 4-phenylene vinylene] (MEH-PPV) polymer as the luminescent layer is first designed. Under AC bias, SSCL of MEH-PPV is realized. The luminescence peaks are located at 580 nm and 450 nm, respectively. Compared with the device without the accelerating layer, we find that mixed-excited mode device can achieve greater brightness at long wavelength.

Keywords: solid state cathodoluminescence, ZnO nanorods array, electronic accelerate layer, electroluminescence

PACC: 7860H, 6146, 7865H, 7860F

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2006AA03Z0412), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10774013, 10804006), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20070004024), the Research Fund for the Youth Scholars of the Doctoral Program of Higher Education (Grant No. 20070004031), the Beijing NOVA Program (Grant No. 2007A024), the 111 Project (Grant No. B08002).

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