

电极处势垒对新结构器件电子输运的影响^{*}

陈立春

(天津大学激光与光电子学研究所, 天津 300072; 天津理工学院材料物理研究所, 天津 300191)

王向军 徐叙蓉

(天津理工学院材料物理研究所, 天津 300191)

姚健铨

(天津大学激光与光电子学研究所, 天津 300072)

(1994年11月2日收到)

在新结构薄膜电致发光器件中, 电极处的势垒的高度决定电子的注入数量. 在电极界面处插入不同的薄膜材料, 可以改变势垒的高度, 并对电子注入数量和器件的发光亮度产生影响. 通过拟合计算得到 ZnO/SiO₂, ITO/SiO₂ 的界面势垒高度分别为 0.51 和 1.87 eV.

PACC: 7860; 7390

1 引 言

场致发光器件经历了几十年的发展, 其形式已从粉末过渡到薄膜^[1]. 薄膜场致发光器件的结构也经历了许多改进, 第二代场致发光器件的提出^[2], 使器件的寿命延长至4万小时, 但第二代场致发光器件的发光效率还不理想, 尤其是实现蓝色发光极为困难, 这样就出现了第三代场致发光器件的理论^[3-5]. 通过对该结构器件进行研究^[12]: 首先, 该结构器件的电子运动范围不同于第二代场致发光器件. 在第二代场致发光器件中, 电子只能在发光层中运动, 但在第三代场致发光器件中, 电子不仅在发光层中运动, 而且在介质层(电子加速层和预热层)中运动; 其次, 电子源不同. 在第二代场致发光器件中, 电子主要来源于发光层与介质层间的界面; 而在第三代场致发光器件中, 电子不仅来源于界面, 而且有相当一部分来源于电极. 本实验的目的是通过在新结构器件两侧电极与 SiO₂ 的界面处插入新的薄膜, 改变电极处势垒, 研究界面的能级位移对新结构器件的电子输运及发光的影响.

2 实 验

2.1 薄膜制备

新结构薄膜电致发光器件的基本结构为: 玻璃/ITO/SiO₂/SiO₂/ZnS:Re/SiO₂/SiO₂/Al,

^{*} 天津市二十一世纪青年科学基金、天津市高等教育局重点学科基金和国家自然科学基金资助的课题.

其中 SiO 为电子预热层, SiO₂ 为电子加速层, ZnS:Re 为发光层. 通过测量该器件的 Q-V 曲线, 我们发现激发发光中心的电子不仅来源于 SiO₂/ZnS:Re 界面, 而且来源于电极电子; 从器件两侧电极注入电子的数量也不相同^[12].

我们估计影响新结构器件两侧注入电子数量不同的主要原因是电极处势垒不同, 即 ITO/SiO 界面的势垒小于 SiO/Al 界面的势垒. 本实验选择 ZnO, Y₂O₃ 作为插入薄膜, 分别插在这两个界面中, 形成新的界面, 研究这些界面能级位移对电子输运的影响. 采用电子束蒸发和热蒸发的方法制备新结构薄膜电致发光器件, 器件的结构如表 1 所示. 蒸发条件: 真空度 $P = 2 \times 10^{-5}$ Torr; 衬底温度 $T_s = 275$ °C.

表 1 样品的结构与各层的厚度(单位: nm)

0901	ITO	Y ₂ O ₃	SiO	SiO ₂	ZnS: Tb	SiO ₂	SiO	Al
		40	18	25	250	25	18	
0902	ITO		SiO	SiO ₂	ZnS: Tb	SiO ₂	SiO	Y ₂ O ₃ Al
			18	25	250	25	18	40
0602	ITO	ZnO	SiO	SiO ₂	ZnS: Tb	SiO ₂	SiO	Al
		60	18	25	250	25	18	
0701	ITO		SiO	SiO ₂	ZnS: Tb	SiO ₂	SiO	ZnO Al
			18	25	250	25	18	60

2.2 样品测量

采用 F-4010 荧光分光光度计测量样品的发光亮度, 样品的激发源为正弦波发生器. 利用 Sawyer-Tower 电桥^[6], 4400 型 Boxcar 信号平均器测量器件的注入电荷(串联电容为 0.04 μF).

3 实验结果

图 1 为样品的单向注入电荷量(从 ITO 一侧注入电子数量与从 Al 电极一侧注入电子数量的差)与外加电压的关系. 单向注入电荷等于从电容 C 上测得的 ITO 一侧加正压和负压时的充电电荷差. 从图 1 可以看出样品 0602, 0902 的单向注入电荷量随着电压的增大开始慢慢增大, 当电压超过某一值时, 单向注入电荷量突然增大, 该过程类似于二极管加反向电压时, 当外加电压克服某一势垒后电流突然增大的过程. 我们注意到样品 0602 单向注入电荷突然增大的阈值电压为

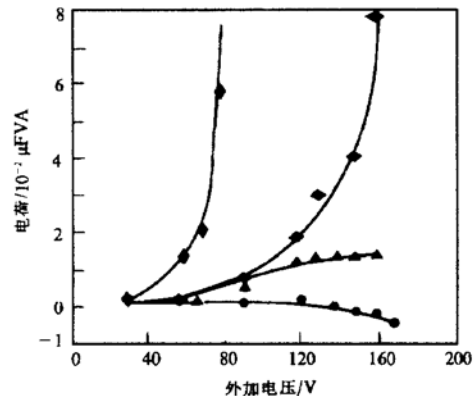


图 1 样品 0602, 0701, 0901, 0902 的单向注入电荷量与外加电压的关系. 激发频率为 5 kHz; 波形为正弦波; ◆为样品 0602; ▲为样品 0701; ●为样品 0902; ○为样品 0901

70 V, 而样品 0902 的阈值电压为 150 V. 样品 0701 的单向注入电荷量随外加电压的增大而增大, 当外加电压达到 120 V 时, 单向注入电荷量不再增大. 样品 0901 的单向注入电荷量随外加电压的增大开始基本不变, 当外加电压超过 130 V 时, 单向注入电荷量开始负增大, 说明这时单向注入电子是从 Al 电极一侧注入的. 显然单向注入电荷量与样品的结构有关, 样品 0602 与 0701 的结构差别是: 一个是将 ZnO 插在 ITO 与 SiO 之间, 另一个是将 ZnO 插在 Al 与 ITO 之间. 样品 0901 与 0902 的结构是在新结构中分别插入一层 Y_2O_3 , 这两个样品的差别是: 一个是将 Y_2O_3 插在 ITO 与 SiO 之间, 另一个是将 Y_2O_3 插在 Al 与 SiO 之间.

图 2 给出不同样品的发光强度与外加电压的关系. 从图 2 可以看出, 样品 0602 与 0701 的发光亮度约比样品 0901 与 0902 的发光亮度高一个数量级. 样品 0602 与 0701 中样品 0701 的发光亮度是样品 0602 发光亮度的 1.5 倍, 样品 0602 的击穿电压为 150 V, 样品 0701 的击穿电压为 160 V. 样品 0901 的击穿电压为 175 V, 样品 0902 的击穿电压为 150 V, 样品 0901 的发光亮度是样品 0902 发光亮度的 1.5 倍. 下面说明由于 ZnO, Y_2O_3 的插入, 改变了电极处势垒高度, 因而改变了单向电子的注入数量和器件的发光强度.

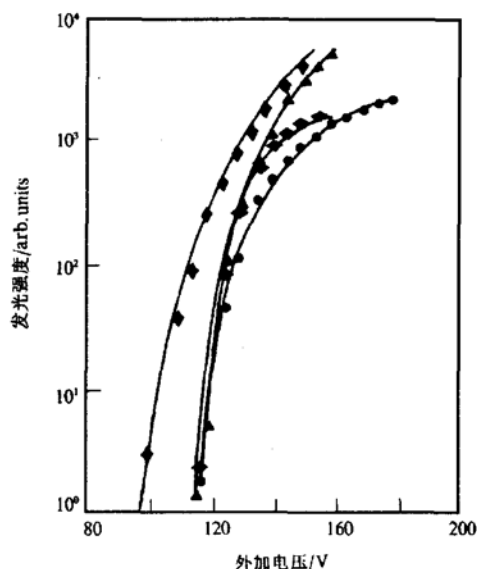


图 2 样品 0602, 0701, 0901, 0902 的发光强度与外加电压的关系 符号说明同图 1

4 讨 论

在新结构器件中电子从 ITO 或 Al 电极方向注入到 ZnS: Tb 层中有三个来源: 1) SiO/SiO_2 和 $SiO_2/ZnS: Tb$ 界面态电子; 2) SiO_2 和 SiO 层的浅陷阱中的电子; 3) 越过 Al/ SiO 和 ITO/ SiO 势垒的电极电子. ITO 与 SiO 的势垒为半导体与半导体的势垒, 而 Al 电极与 SiO 的势垒为金属与半导体的势垒. 从以前的工作^[12]可知电子从 ITO 一侧注入数量大于电子从 Al 电极一侧注入的数量, 这也证明 SiO/Al 的势垒高度大于 ITO/ SiO 界面的势垒高度.

实验上通过选择 ZnO, Y_2O_3 作为插入薄膜, 改变新结构器件电极处的势垒高度, 研究其对注入电子的影响. 实验中未改变 $SiO_2/ZnS: Tb$ 和 $ZnS: Tb/SiO_2$ 界面, 故这里不考虑这两个界面的影响.

首先研究了 ZnO 的插入对器件单向注入电荷的影响. 根据 Q-V 曲线的测量电路可知, 当外加电压为正向和反向最大时, 在串联电容上测得充电电荷差对应于器件的单向注入电荷. 从图 1 可以看出, 当将 ZnO 插在 ITO 和 SiO 之间时(样品 0602), 其单向注入电荷量相当大, 它与电压的关系与典型的齐纳二极管反向击穿电流-电压关系相似. 当将

ZnO 插入在 Al 电极与 SiO 之间时(样品 0701),单向注入电荷量又非常小.说明插入 ZnO 后,电子很容易通过 SiO 和 SiO₂,也就是说 ZnO 与 SiO 的导带势垒很小,电子通过隧道效应可以从 ZnO 进入 SiO, SiO₂, ZnS: Tb 薄膜中.通过 Sawyer-Tower 线路可知测量得到的 ITO 或 Al 电极一侧的注入电荷包括:发光层中浅陷阱中的电子 $Q_{\text{ZnS: Tb}}$;发光层和 SiO₂ 界面态电子 $Q_{\text{SiO}_2/\text{ZnS: Tb}}$; SiO/SiO₂ 界面态电子 $Q_{\text{SiO/SiO}_2}$ 及 SiO SiO₂ 中浅陷阱中的电子 Q_{SiO} , Q_{SiO_2} ;还有越过 ZnO/SiO 势垒,从电极 ITO 一侧过来的通过 ZnO 的电子 $Q_{\text{ZnO/SiO}}$;越过 Al/SiO 势垒,从 Al 电极一侧过来的电子 $Q_{\text{Al/SiO}}$.

对在 ITO 一侧插入 ZnO 的样品而言,电子还要越过两个势垒:ZnO/ITO 界面的势垒;ZnO/SiO 界面的势垒.尽管 ZnO 的禁带宽度为 3.4 eV^[7,8],当 ZnO 的化学配比变化时,它变成导电材料.氧化物一般在镀膜时常丢氧,因而 ZnO 薄膜的载流子浓度较高,且与制膜的条件有关.根据文献[9]可知 ZnO 和 ITO 的电子势垒为 0.05 eV,故这里只考虑 ZnO/SiO 界面的势垒.由于我们制备的样品中心部分是对称的,因而从 ITO 一侧过来的电子电荷量为

$$Q_{\text{ITO}} = Q_{\text{ZnO/SiO}} + Q_{\text{SiO}} + Q_{\text{SiO/SiO}_2} + Q_{\text{SiO}_2} + Q_{\text{SiO}_2/\text{ZnS: Tb}} + Q_{\text{ZnS: Tb}},$$

从 Al 电极一侧过来的电子电荷量为

$$Q_{\text{Al}} = Q_{\text{Al/SiO}} + Q_{\text{SiO}} + Q_{\text{SiO}_2} + Q_{\text{SiO}_2/\text{ZnS: Tb}} + Q_{\text{ZnS: Tb}}.$$

设器件的等效电容为 C' ,则 ITO 一侧加正压时,在串联电容上测得的充电电荷为 $Q_{\text{ITO}} + C'V$,Al 电极一侧加正压时的充电电荷为 $Q_{\text{Al}} + C'V$,所以器件两侧充电电荷的差(单向注入电荷量)为

$$Q_{\text{单向注入电荷量}} = Q_{\text{ZnO/SiO}} - Q_{\text{Al/SiO}},$$

其中 $Q_{\text{ZnO/SiO}}$ 为利用隧穿效应通过 ZnO/SiO 势垒的电子.当不平衡注入电子很大时,上式可表示为

$$Q_{\text{单向注入电荷量}} = Q_{\text{ZnO/SiO}}.$$

根据 Fowler-Nordheim 隧穿公式:

$$Q_{\text{ZnO/SiO}} \propto E^2 \exp(-8\pi(2m)^{1/2}\Phi^{3/2}/(3hqE)),$$

其中 E 为电场, m 为电子有效质量, h 为 Plank 常数, q 为电荷电量, Φ 为势垒高度.样品的单向注入电荷量与电压的关系与这个公式符合得很好,说明电子从 ITO 一侧通过 ZnO 向发光层注入是通过隧道进行的.根据该公式和样品 0602 的单向注入电荷量公式,电子有效质量取 $0.42 m_0$, m_0 为自由电子质量^[10],我们拟合出 ZnO/SiO 的界面势垒高度为 0.51 eV.

当将 ZnO 插在 Al 电极与 SiO 之间时(样品 0701),单向注入电荷量较小,说明这时电子从两侧注入的数量相差不大.从上面的讨论可以看出, ZnO/SiO 的界面势垒远小于 ITO/SiO 的势垒,因而若 ZnO 中有足够的电子,则通过 ZnO/SiO 的隧道电子数量远大于通过 ITO/SiO 的隧道电子数量.该样品两端的充电电荷的数量相差不大,说明 ZnO 中的浅陷阱电子较少, Al/ZnO 的势垒较高,该势垒限制了从 Al 电极一侧电子的注入数量.

现在研究 Y₂O₃ 的插入对单向注入电荷的影响.将 Y₂O₃ 插在新结构的 ITO(样品 0901)一侧和插在 Al 电极(样品 0902)一侧的情况作一比较,如图 1 所示,非常明显,当

Y_2O_3 插在 Al 电极一侧时, 单向注入电荷量比 Y_2O_3 插在 ITO 一侧大得多.

Y_2O_3 与 ZnO 不同, Y_2O_3 是一种良好的绝缘体^[11], 即使镀成膜后其绝缘性仍非常好, 因此, 当将 Y_2O_3 插在 ITO 与 SiO 之间时(样品 0901), 电子必须越过两个界面的势垒才能通过 SiO. 从图 1 可以看出, 不论将 Y_2O_3 插在哪一侧, 电子都很难越过, 说明 Y_2O_3 与 SiO 或者与 ITO, Al 的势垒至少有一个是较高的.

当 Y_2O_3 插在 Al 电极一侧时, 单向注入电荷量主要由 ITO 与 SiO 的势垒决定, 单向注入电荷量可表示为

$$Q_{\text{单向注入电荷量}} = Q_{\text{ITO/SiO}} - Q_{\text{Al/Y}_2\text{O}_3}.$$

当注入电荷较大时

$$Q_{\text{单向注入电荷量}} = Q_{\text{ITO/SiO}}.$$

根据该公式

$$Q_{\text{ITO/SiO}} \propto E^2 \exp(-8\pi(2m)^{1/2}\Phi^{3/2}/(3hqE)),$$

和样品 0902 的单向注入电荷量与电压的关系曲线可拟合出 ITO 与 SiO 的势垒高度为 1.85 eV, 该势垒的高度远高于 ZnO 与 SiO 势垒的高度.

当将 Y_2O_3 插在 ITO 与 SiO 之间, 从 Al 电极一侧过来的电子数量大于从 ITO 一侧过来的电子数量, 一方面说明 Y_2O_3 的绝缘性很好, 或者 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}$ 的界面势垒很高, 电子很难通过隧穿效应从 ITO 一侧穿过该势垒, 另一方面说明尽管 SiO/Al 的势垒很高, 电子仍可穿过该势垒, 造成从 Al 电极一侧注入的电子高于从 ITO 一侧注入的电子. 从图 1 的实验数据和隧道电流公式可估算出 SiO/Al 的势垒高度大于 3.0 eV, 该值与文献报道的 3.2 eV 的数据基本相符.

从图 2 中可以看出, 不论将 ZnO 插在器件的哪一侧, 所得样品(样品 0602 和 0701)的发光亮度均比将 Y_2O_3 插在器件任意一侧时所得发光亮度大一个数量级左右. 这一结果与注入电荷测量所得结果相一致. 从前面的讨论可知, 由于 ZnO/SiO 的能级位移较小, 并且 ZnO 可充当导体, 因而不论将 ZnO 插在 ITO 与 SiO 之间, 还是将 ZnO 插在 Al 与 ITO 之间, 均能提高从电极注入发光层的电子的数量, 因而将增加器件的发光亮度. 与此相反, Y_2O_3 是较好的绝缘体薄膜, 故不论将 Y_2O_3 插在 ITO 与 SiO 之间, 还是插在 Al 与 SiO 之间, 均减少从电极注入到发光层的电子数量, 因而将降低器件的发光亮度.

5 结 论

通过对新结构器件结构的分析, 证明该器件的激发发光中心的电子一部分来源于电极电子, 电极处的势垒决定电子的注入数量, 势垒越高, 注入的电子数量越少. 通过插入不同特性的薄膜材料, 改变器件中电极处界面势垒的高度, 从而改变电子注入数量, 并影响器件的发光亮度. 由此得到 ZnO/SiO 和 ITO/SiO 的界面能位移分别为 0.51 和 1.87 eV.

[1] G. Destrian, *J. Chem. Phys.*, **33**(1936), 578.

[2] T. Inoguchi *et al.*, Digest 194, SID Internat. Symp(Los Angeles, 1974), p. 222.

[3] Xu Xurong *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **101**(1990), 1004.

- [4] Shen Mengyan and Xu Xurong, *Sol. Stat. Commum.*, **72**(1988), 803.
- [5] Deng Zhenbo *et al.*, *Proc. Electroluminescence* (1992), p. 398.
- [6] Y. S. Shen and D. C. Krupta, *J. Appl. Phys.*, **43**(1972), 4089.
- [7] T. Seiyama *et al.*, *Anal. Chem.*, **34**(1962), 1502.
- [8] K. L. Chorpa, S. Major and D. K. Pandya, *Thin Film Solid Films*, **102**(1983), 1.
- [9] M. J. Davies and R. H. Williams, *Proc. Electroluminescence* (1989), p. 301.
- [10] M. Lenzlinger and E. H. Snow, *J. Appl. Phys.*, **40**(1969), 278.
- [11] W. M. Cranton, D. M. Spink, R. Stevens and C. B. Thomas, *Thin Solid Films*, **226**(1993), 156.
- [12] 陈立春、邓振波、徐叙培, 功能材料, **149**(1995), 151.

THE INFLUENCE OF ELECTRON BARRIER HEIGHT AT ELECTRODE ON ELECTRON TRANSPORT IN NEW DEVICE

CHEN LI-CHUN

(Institute of Optoelectronics and Laser, Tianjin University, Tianjin 300072;
Institute of Material Physics, Tianjin Institute of Technology, Tianjin 300191)

WANG XIANG-JUN XU XU-RONG

(Institute of Material Physics, Tianjin Institute of Technology, Tianjin 300191)

YAO JIAN-QUAN

(Institute of Optoelectronics and Laser, Tianjin University, Tianjin 300072)

(Received 2 November 1994)

ABSTRACT

The influence of electronic barrier heights on the quantity of injection charge and electroluminescence (EL) in newly designed devices have been studied. By sandwiching Y_2O_3 , ZnO thin films in between ITO and SiO or Al and ITO, we could change the electron barrier height and the quantities of the injection charges. It is found that Y_2O_3 film is a good electron barrier film, we sandwiched it in between Al and SiO layers and between ITO and SiO, respectively, and measured the injection charges data with different applied voltage. Using the Fowler-Nordeim tunneling current equation, the electron barrier height at SiO/Al 3.0 eV and at SiO/ITO 1.85 eV were obtained. The ZnO is a conducting film, the electron barrier height were reduced if sandwiched it between Al and SiO layers or between ITO and SiO layers, by using the same method, we obtained the electron barrier height at ZnO/SiO, which is 0.5 eV. The EL intensities of above devices have been measured and found that increasing the quantities of injection charges may increase the EL intensities in these new devices.

PACC: 7860; 7390