

基于 ZnSe 的有机-无机异质结电致发光器件^{*}

姜 燕 杨盛谊[†] 张秀龙 滕 枫 徐 征 侯延冰

(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)

(2006 年 1 月 16 日收到, 2006 年 3 月 10 日收到修改稿)

以电子束蒸发的方法制备硒化锌(ZnSe)薄膜,研究了基于 ZnSe 的有机-无机异质结电致发光器件.在双层器件 ITO/ZnSe(50nm)/Alq₃(12nm)/Al 中看到了峰值位于 578nm 的 ZnSe 电致发光,却很难得到单层器件 ITO/ZnSe(50—120nm)/Al 的电致发光.在此基础上进一步引入有机空穴传输层(HTL),通过改变器件的结构,讨论了 ZnSe 对有机-无机异质结器件 ITO/HTL/ZnSe/Alq₃/Al 电致发光特性的影响.其电致发光光谱的研究结果证实了 ZnSe 在器件中的作用. ZnSe 既起传输电子的作用,也起到传输空穴的作用,还作为发光层.并对 ZnSe 的发光机理进行了讨论.

关键词: 硒化锌, 有机-无机异质结, 电致发光, 空穴传输层

PACC: 7340L, 7860F, 7865, 7280L

1. 引 言

众所周知,在有机电致发光器件中,由于大多数聚合物是空穴传输材料,往往会导致载流子的非平衡注入,结果使空穴和电子结合为激子的概率降低,从而降低器件的复合效率和亮度.而且,大多数有机材料的空穴传输能力优于电子传输能力,致使电子和空穴的复合区域靠近阴极而导致激子容易被猝灭.另一方面,有机半导体的发光机理类似于无机半导体的发光机理,它们工作时的电场强度也非常相近(约 10^5 — 10^6 V/cm)^[1-5].因此,采用有机-无机异质结器件结构,可以充分利用这些具有发光效率高的有机半导体和载流子密度大、载流子迁移率高和化学稳定性好的无机半导体,为制作高效的发光器件提供了新的途径^[3,6,7].对于不同结构的电致发光器件,它们的发光机理是不一样的^[4,7],无机材料在其中所起的作用更是值得深入探讨.所以,对具有不同结构的有机-无机异质结器件的研究,特别是空穴(或电子)传输层对异质结器件的发光特性的影响,是目前各国科研工作者的研究热点.

作为空穴传输材料和蓝色发光材料, PVK 和 NPB 广泛应用于有机电致发光器件之中.另外, ZnSe

是重要的 II-VI 族半导体材料,其特征能带宽为 2.7eV ^[8-11],被认为是蓝光器件的理想材料,主要被用作电子传输层及发光层. Fujita 等人^[11]曾制备了结构为 Au/TAD(0.3 μm)/ZnSe(1—2 μm)/GaAs/In(其中 ZnSe 是用分子束外延方法制备的)的有机-无机异质结器件,当 Au 电极加有正向电压(5—10V)时,该器件出现 464nm 的蓝色发光,这被认为是 ZnSe 的带-带发射.

用电子束蒸发的方法制备 ZnSe 薄膜,我们分别以 PVK 及 NPB 为空穴传输层(HTL), Alq₃ 为电子传输层,设计了有机-无机异质结器件 ITO/HTL/ZnSe/Alq₃/Al,通过改变器件结构,研究了有机空穴传输层(PVK 及 NPB)对器件发光的影响并对 ZnSe 在器件中所起的作用进行了讨论.通过对其光致发光光谱和电致发光光谱的研究,证实了 ZnSe 在器件中的三重作用: ZnSe 既起传输电子的作用,又起到传输空穴的作用,还充当发光层.同时也对 ZnSe 的发光机理进行了讨论.

2. 实 验

实验中所用的 ITO 玻璃在使用前依次用酒精、丙酮进行超声清洗,每次超声清洗之后都用去离子

^{*} 国家重点基础研究专项基金(批准号: 2003CB314707),国家自然科学基金(批准号: 60406006, 10434030),教育部留学回国人员科研基金(批准号: S27)和北京市自然科学基金(批准号: 2062019)和北京交通大学科技基金(批准号: 2003SM001, LJ03004)资助的课题.

[†] E-mail: syyang@center.njtu.edu.cn

水冲洗干净,之后放入真空烘箱中烘干.在真空度 8×10^{-4} Pa 下用电子束蒸发的方法蒸镀 ZnSe 薄膜,沉积速率为 1 \AA/s ,衬底温度保持在 100°C ;NPB,BCP 和 Alq_3 薄膜都是在高真空条件下,用热蒸发的方法制备的,其沉积速率均为 0.3 \AA/s .PVK 薄膜是用甩膜的方法制备的.先将 PVK 溶于氯仿中 (10 mg/ml),然后通过溶液进行甩膜.PVK 薄膜的厚度是由甩膜的速率和溶液量的多少来控制的.薄膜厚度最终由 XP-2 台阶仪测定.

实验中,所有器件的发光特性和电学特性都是在室温下和空气中测量的.

3. 结果与讨论

首先,我们制作了单层器件 ITO/ZnSe(50nm—120nm)/Al,但很难看到其电致发光,且器件的电流较大.为此,我们用 Alq_3 为电子传输层制作了双层结构器件 ITO/ZnSe(50nm)/ Alq_3 (12nm)/Al,果然看到了峰值位于 578nm 的电致发光,如图 1 所示.与器件的光致发光峰值(在 583nm 处)相比,其电致发光的峰值有 5nm 的蓝移.众所周知, Alq_3 的发光峰应在 520nm 处,因此,我们认为 578nm 的发光峰来源于 ZnSe.由此可见,用电子束蒸发的方法制备的 ZnSe 薄膜的质量并不佳,薄膜内存在缺陷,正是由于其内部的缺陷能级,不容易得到带-带跃迁的蓝光发射.单层结构器件 ITO/ZnSe(50nm—120nm)/Al 具有较大的电流也说明了这一点.另外,不难看出我们观察到的峰值位于 578nm 的电致发光属于注入载流子的复合发光.

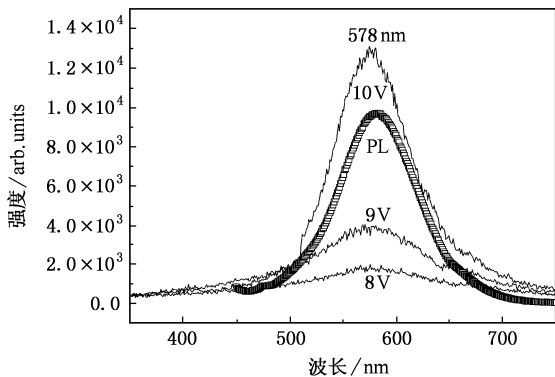


图 1 器件 ITO/ZnSe(50nm)/ Alq_3 (12nm)/Al 在不同电压下的电致发光光谱及其光致发光光谱(420nm 激发)

了三层结构器件 ITO/PVK/ZnSe(100nm)/ Alq_3 (15nm)/Al.改变 PVK 的厚度(50nm,80nm 和 100nm),分别测量这类三层结构器件(器件 A:PVK=100nm;器件 B:PVK=80nm;器件 C:PVK=50nm)的电致发光光谱,发现它们的光谱不一样.如图 2 所示,在相同电压下(23V)随着 PVK 厚度的增加,光谱的长波部分(对应于 ZnSe 和 Alq_3 的发光)的相对发光强度有所增强.这是由于随着器件中 PVK 层厚度的增加导致电压在器件上进行重新分布,使得复合区域移向 ZnSe 层和 Alq_3 层.与 Alq_3 层的发光相比,ZnSe 层的发光强度相对较弱,其原因之一是 ZnSe 的荧光效率很低.

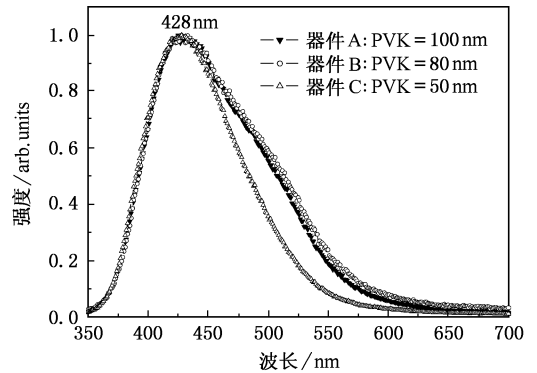


图 2 相同电压下(23V)器件 A,B 和 C 的归一化电致发光光谱

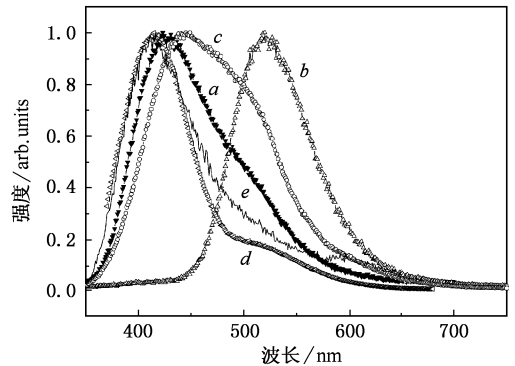


图 3 器件 B 的归一化电致发光光谱(曲线 a)和光致发光光谱(曲线 d,325nm 激发).同时,也给出了器件 ITO/NPB(40nm)/ Alq_3 (15nm)/Al(曲线 b),ITO/PVK(80nm)/Al(曲线 e)和 ITO/PVK(80nm)/ZnSe(120nm)/ Alq_3 (15nm)/Al(曲线 c)的归一化电致发光光谱

更进一步,我们研究了 ZnSe 厚度对器件电致发光特性的影响.保持 PVK 的厚度不变(80nm),当 ZnSe 的厚度增加到 120nm 时,器件中 ZnSe 和 Alq_3 的相对发光强度进一步增强,如图 3 中的曲线 c 所

进一步,引入有机空穴传输材料 PVK 我们制备

示.这也是由于随着器件中 ZnSe 层厚度的增加导致电压在器件上进行重新分布,ZnSe 和 Alq₃ 层中的激子数量相对增多,使得 ZnSe 和 Alq₃ 层中的发光增强,说明有更多的空穴穿越 ZnSe 层到达 Alq₃ 层并与那里的电子形成激子并复合发光.为了便于比较,器件 B 的电致发光光谱和光致发光光谱以及器件 ITO/NPB(40nm)/Alq₃(15nm)/Al(曲线 b)和 ITO/PVK(80nm)/Al(曲线 e)的归一化电致发光光谱也都画在图 3 中.

对于载流子迁移率更大的有机空穴传输材料,情况又会怎样呢?为此,我们又选用有机材料 NPB 制备了器件 ITO/NPB(40nm)/ZnSe(120nm)/Alq₃(15nm)/Al.在正向电压作用下其电致发光的峰值位于 520nm(如图 4 中的插图所示),与器件 ITO/NPB(40nm)/Alq₃(15nm)/Al 的电致发光光谱非常相似.很显然,该发光峰与 Alq₃ 激子的发光峰一致,应该就是 Alq₃ 激子的发光.可见,从阳极 ITO 注入的空穴可以越过 NPB/ZnSe 界面的势垒并穿越 ZnSe 层到达 Alq₃ 层,然后与从阴极注入的电子在 Alq₃ 层中形成激子并复合发光.在 NPB/ZnSe 界面处空穴注入势垒为 1.4eV,电子注入势垒为 0.7eV,在 ZnSe/Alq₃ 界面空穴的注入势垒等于电子的注入势垒,都是 1.1eV,由于 NPB 的空穴迁移率远大于 Alq₃ 的电子迁移率^[12-15],激子的复合发光区域位于 Alq₃ 层,因此,可以确定该器件中 ZnSe 也起传输空穴的作用,它具有较强的空穴迁移率.

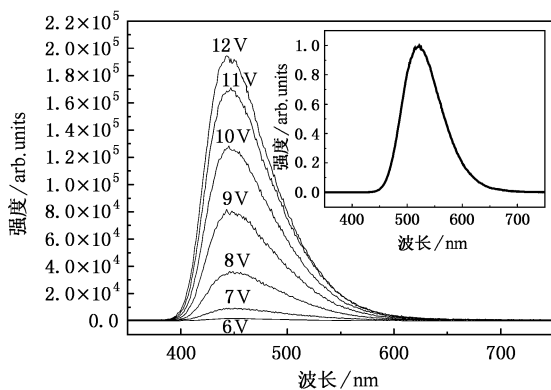


图 4 器件 ITO/NPB(40nm)/BCP(10nm)/Alq₃(15nm)/Al 在不同电压下的电致发光光谱(插图为器件 ITO/NPB(40nm)/ZnSe(120nm)/Alq₃(15nm)/Al 的归一化电致发光光谱)

那么,如果用空穴迁移率较低的空穴阻挡层材料 BCP 取代 ZnSe,其结果又会如何呢?图 4 为器件 ITO/NPB(40nm)/BCP(10nm)/Alq₃(15nm)/Al 在不同

电压下的电致发光光谱.可见,其发光峰位于 440nm 处,这是 NPB 的发光.很显然,尽管 NPB 的空穴传输能力强于 Alq₃ 的电子传输能力,由于空穴被 NPB/BCP 界面处较高的势垒所阻挡(势垒 1.1eV),故 BCP 有效地抑制了空穴向 Alq₃ 层的注入,因此发光区位于 NPB 层,NPB 起空穴传输层兼发光层的作用,而 BCP 起空穴阻挡层兼电子传输层的作用.可见,同样是作为空穴阻挡层且在与 NPB 的界面处都具有较高的空穴注入势垒,但由于 BCP 具有比 ZnSe 低得多的空穴迁移率,所以空穴很难越过 BCP 层进入到 Alq₃ 层中.

表 1 列出了实验中所用材料的最高占据轨道能级(HOMO)和最低未占据轨道能级(LUMO)的数值.可看出,ITO/NPB 界面的空穴注入势垒为 0.8eV,Al/Alq₃ 界面的电子注入势垒是 1.2eV,因此,在 ZnSe 与 ITO 之间插入 NPB 可以使空穴注入势垒降低 1.4eV,更有利于空穴的注入.另一方面,在 Al 和 ZnSe 之间插入 Alq₃ 层能提高器件的稳定性,而且,正是由于电子注入势垒的增加(增加了 1.1eV 的电子注入势垒)而减缓了电子的注入.

表 1 实验中所用材料的 HOMO 和 LUMO 数值

材料	ITO	PVK	NPB	ZnSe	Alq ₃	BCP	Al
HOMO/eV	4.6	6.1	5.4	6.8	5.7	6.5	-
LUMO/eV	-	2.5	2.4	4.1	3.0	3.2	4.2

众所周知,ZnSe 作为一种重要的 II-VI 族半导体材料,具有宽的直接带隙(2.7eV)、低声子能、好的载流子传输特性等很多优点.虽然人们已经做了大量的努力,但由于自补偿的原因,ZnSe 的 p 型掺杂依然很难实现,目前最好的结果是氮掺杂的 ZnSe,载流子浓度为 10¹⁸ cm⁻³ 左右,但这样低的掺杂浓度是很难实现低阻抗欧姆接触 p-n 结的^[16,17].所以到目前为止,蓝色发光的 ZnSe 激光二极管和半导体发光二极管还很不成熟,为了实现 ZnSe 的蓝光发射,人们还对 ZnSe 器件的其他结构(比如 MIS 结构、异质结等)做了很多研究.

文献 11 报道了利用分子束外延方法制备的有机-无机异质结器件出现了 ZnSe 带-带发射的蓝光,我们认为这是由于分子束外延的镀膜方法能普遍提高薄膜的质量,减少薄膜中的各种缺陷.正是由于 ZnSe 较宽的直接带隙而使得它本征的缺陷能级较多且较复杂.其缺陷能级一般包括锌离子和硒离子的空位、间隙离子缺陷或其他杂质引起的缺陷^[18-21].一般认为 Se 空位形成一种双施主能级,能

级位置位于导带下 0.02eV 和 0.3eV, 而 Zn 空位是一种受主型缺陷, 其能级位于价带上 0.5—0.6eV, 不过也有报道认为其能级位置在价带上 0.3eV^[22, 23]. Yu 等人^[24]认为非掺杂 ZnSe 可以因为锌空位或锌空位的复合物而形成 p 型传导, 而本实验中发光层是通过电子束蒸发 ZnSe 晶体的方法制备的多晶薄膜, 它不可避免地存在着 Zn 空位缺陷, 所以我们认为 578nm 的发光与 Zn 空位缺陷的发光有关. 实际上, 如果改用其他方法改变晶体中 Zn/Se 的比率, 则其内部缺陷能级位置会有变化, 相应的缺陷发光的峰值也会有所变化. 因此, 我们的下一个目标是希望通过提高 ZnSe 的成膜质量以及改变器件结构等方法来得到 ZnSe 的蓝光发射, 该项研究正在进行之中.

4. 结 论

用电子束蒸发方法蒸镀 ZnSe 薄膜, 我们成功制

备了基于 ZnSe 的有机-无机异质结发光器件并研究了它们的发光特性. 对于单层器件 ITO/ZnSe(50—120nm)/Al, 很难看到 ZnSe 的电致发光且流过器件的电流较大, 插入电子传输层 Alq₃ 后, 看到了峰值位于 578nm 的 ZnSe 电致发光, 可知用电子束蒸发的方法制备的 ZnSe 薄膜的质量并不佳, 具有缺陷能级而很难看到带-带跃迁的蓝光发射. 在此基础上进一步引入有机空穴传输层(PVK 或 NPB), 并通过改变器件的结构, 讨论了有机-无机异质结器件 ITO/HTL/ZnSe/Alq₃/Al 的发光特性. 通过其电致发光光谱的研究, 证实了 ZnSe 在器件中的作用: ZnSe 既起传输电子的作用, 也起到传输空穴的作用, 还是发光层. 此外, 单层器件 ITO/ZnSe/Al 中 ZnSe 的发光机理属于注入载流子的复合发光. 我们相信: 通过改进 ZnSe 的镀膜方法(如 MBE)切实减少薄膜中的缺陷以及改变器件结构等方法, 不难看到 ZnSe 带-带跃迁的蓝光发射.

- [1] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, Marks R N, Mackay K, Friend R H, Burns P L, Holmes A B 1990 *Nature* **374** 539
- [2] Colvin V L, Schlamp M C, Allvisatos A P 1994 *Nature* **370** 354
- [3] Yang X H, Xu X R 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 797
- [4] Kalinowaki J 1999 *J. Phys. D* **32** 179
- [5] Rack P D, Holloway P H 1998 *Mater. Sci. Eng. R* **21** 171
- [6] Deepak Kumar N, Joshi M P, Friend C S, Prasad P N, Burzynski R 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 1388
- [7] Yang S Y, Qian L, Teng F, Xu Z, Hou Y B, Xu X R 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 126101
- [8] Yokoyama M, Chen N T, Ueng H Y 2000 *Journal of Crystal Growth* **212** 97
- [9] Li H Y, Jie W Q 2003 *Journal of Crystal Growth* **257** 110
- [10] Chang C C, Lee C H 2000 *Thin Solid Films* **379** 287
- [11] Fujita S, Yoshie T, Kohama K, Kawakami Y, Fujita S 1993 *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** 1691
- [12] Aziz H, Popovic Z D, Hu N X, Hor A M, Xu G 1999 *Science* **283** 1900
- [13] Kovac J, Wong T C, Fung M K, Liu M W, Kremmican V, Bello I, Lee S T 2001 *Materials Science and Engineering B* **85** 172
- [14] Deng Z B, Lee S T, Webb D P, Chan Y C, Gambling W A 1999 *Synthetic Metals* **107** 107
- [15] Brütting W, Riel H, Beierlein T, and Riess W 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 1704
- [16] Nurmikko A, Gunshor R L 1997 *Semicond. Sci. Technol.* **12** 1337
- [17] Wenish H, Ohkawa K, Isemann A, Fehrer M, Hommel D 1998 *Electron. Lett.* **34** 891
- [18] Yamaguchi M, Yamamoto A 1977 *Jpn. J. Appl. Phys.* **16** 77
- [19] Heinke H, Behringer M, Wenish H, Grobmann V, Hommel D 1998 *J. Crystal Growth* **184/185** 587
- [20] Nakata H, Yamada K, Itazaki Y, Ohyama T 2001 *Physica B* **302/303** 277
- [21] Gurskii A L 1999 *J. Lumin.* **82** 145
- [22] Stringfellow G B, Bube R H 1968 *Phys. Rev.* **171** 903
- [23] Kenzo, Igaki Shiro Satoh 1979 *Jpn. J. Appl. Phys.* **18** 1965
- [24] Yu P W, Park Y S 1973 *Appl. Phys. Lett.* **22** 345

ZnSe-based organic-inorganic heterostructure diodes^{*}

Jiang Yan Yang Sheng-Yi[†] Zhang Xiu-Long Teng Feng Xu Zheng Hou Yan-Bing

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

(Received 16 January 2006; revised manuscript received 10 March 2006)

Abstract

ZnSe-based organic-inorganic heterostructure diodes in which ZnSe layer was fabricated by electron-beam evaporation were studied. Electroluminescence from ZnSe peaking at 578nm was observed from bilayer device ITO/ZnSe(50nm)/Alq₃(12nm)/Al, but it is difficult to observe any EL emission from single-layer diode ITO/ZnSe(50—120nm)/Al. Based on this, we further introduced a PVK or NPB hole-transporting layer (HTL), to make trilayer devices ITO/HTL/ZnSe/Alq₃/Al to investigate the influence of ZnSe layer on the emission of the trilayer devices by varying the device structure. Our experimental data of EL emission confirm the roles played by ZnSe in these devices of transporting not only electrons but also holes, as well as acting as an emissive layer. Furthermore, a luminescence mechanism of charge carriers injection luminescence in ZnSe layer is suggested.

Keywords : zinc selenide (ZnSe), organic-inorganic heterostructures, electroluminescence, hole-transporting layer

PACC : 7340L, 7860F, 7865, 7280L

^{*} Project supported by the National Key Basic Research Special Foundation (NKBRSF) (Grant No. 2003CB314707), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60406006 and 10434030), and the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, State Ministry of Education (Grant No. 527), the Beijing Natural Science Foundation (Grant No. 2062019) and the Science Foundation of BJTU (Grant Nos. 2003SM001 and LJ03004).

[†] E-mail: syyang@center.njtu.edu.cn