

# 提高电子注入的固态阴极射线发光的研究\*

李 远 赵谔玲<sup>†</sup> 徐 征 张福俊 黄金昭 宋 林 欧阳平

(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 12 月 30 日收到, 2007 年 1 月 31 日收到修改稿)

设计了  $\text{SiO}_2$  与电极间加入  $\text{ZnS}$  的复合加速层结构, 进一步说明靠电子注入的增强来扩大初电子源. 同时, 在电子发生倍增前后的电压下, 对比了单层和夹层结构的不同加速层的发光性能. 得到在低压直流下单侧复合加速层器件的发光优于单层  $\text{SiO}_2$  加速层器件而劣于单层  $\text{ZnS}$  器件; 在高压交流下复合加速层表现出明显的优势. 在复合加速层中,  $\text{ZnS}$  不仅对电子有加速作用, 而且对增强电子注入贡献很大. 同时  $\text{ZnS}$  和  $\text{SiO}_2/\text{ZnS}$  界面还提供了初电子源. 另外, 与  $\text{SiO}_2$  夹层器件作对比, 发现  $\text{SiO}_2$  依然是主要的加速层, 只是在加入  $\text{ZnS}$  以后, 改变了电场分布, 提高了电子的加速效果, 增强了短波峰的光强. 这种复合加速层结构, 尤其在高场下, 对提高固态阴极射线的初电子源, 从而提高其发光效率具有促进作用.

关键词: 电致发光, 复合加速层, 过热电子, 固态阴极射线

PACC: 7860F, 7860H, 7865H, 7865T

## 1. 引 言

平板显示技术是当前显示技术的发展方向, 也是显示器市场的主流, 其中的电致发光又是平板显示中的主要技术之一, 它具备很多优点, 例如全固态化、主动发光、反应快、视角宽、清晰度高等. 在解决无机电致发光中蓝色发光亮度不足的问题上, 徐叙

提出了分层优化方案, 把电子的加速和碰撞激发的功能分开, 即加速层和预热层, 依靠预热层和加速层来产生进入发光层的电子能量, 经进一步在发光层中的电子加速, 增大碰撞激发发光中心的电子能量, 从而提高薄膜电致发光的发光亮度. 这类似于多级火箭强于单级火箭的推力. 电子在电场中加速, 成为过热电子. 当过热电子能量足够高时, 它能引起发光中心的激发和离化, 发光中心激发态上的电子就可以回到基态而发光<sup>[1]</sup>. 将这种分层优化结构应用于有机电致发光中, 就发现了固态阴极射线<sup>[2]</sup>. 这种发光从机理上讲, 固态阴极射线的效率可以突破有机电致发光中单线态发光最大效率(25%)的极限, 并小于它的光致发光效率. 因为它是一种全新的激发方式. 过热电子碰撞发光层时, 使一个最高充填分

子轨道(HOMO)的电子激发到最低未占有分子轨道(LUMO)上, 同时在 HOMO 上留下一个自旋相反的空穴, 二者自然形成一个单线态激子, 而不会形成三线态激子. 所以从理论上讲, 这种激发方式的发光效率可以与光致发光相同. 然而, 过热电子有一个能量分布, 不是所有的经过加速后的电子都具有足够的能量激发发光层, 所以实际上, 其发光效率要比光致发光小一些. 但在固态阴极射线发光中, 这个能量分布能够有条件的集中到高能区. 另外, 由于常用的加速层具有一定的绝缘性, 电子的电极注入困难, 在低电压下的发光亮度没有传统注入式发光器件高<sup>[3]</sup>. 在电压高时有可能通过电子的二次特性(电子的倍增、加速特性)改善这一情况. 因此加速层的研究是固态阴极射线研究的关键.

电子在加速层中的行为分为两种情况<sup>[4]</sup>: 1) 低电压, 电子没有倍增时, 初电子属于注入复合发光. 2) 高电压, 电子由于高场下发生倍增时, 出现固态阴极射线, 属于碰撞激发发光. 影响加速层的加速效果的两个因素是电子加速和初电子源<sup>[5]</sup>. 文献[6]已经证明  $\text{ZnS}$  的电子注入作用强于  $\text{SiO}_2$ . 另外, 初电子主要来自电子的隧穿<sup>[7,8]</sup>, 次之为  $\text{SiO}_2/\text{ZnS}$   $\text{ZnS}$  与  $\text{SiO}_2$  的界面<sup>[9]</sup>. 常用的加速层是  $\text{SiO}_2$  和  $\text{ZnS}$ , 并且考虑到

\* 国家重点基础研究发展计划(973)项目(批准号: 2003CB314707), 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: 60576016, 10434030)和北京市自然科学基金(批准号: 2073030)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: slzhao@center.njtu.edu.cn

$\text{SiO}_2$  的加速能力强于  $\text{ZnS}$ , 我们提出将  $\text{ZnS}$  和  $\text{SiO}_2$  二者结合为复合加速层, 以  $\text{SiO}_2$  为主要加速层,  $\text{ZnS}$  为电子注入层<sup>[10]</sup>. 通过将其应用于直流单侧结构和交流夹层结构中, 兼顾电子加速与电子注入的优点. 本文针对低电压和高电压两个情况, 研究电子在加速层中的行为, 并对比找出最好的加速层结构.

## 2. 实验方法

为了对比  $\text{SiO}_2/\text{ZnS}$  复合加速层结构和  $\text{SiO}_2/\text{ZnS}$

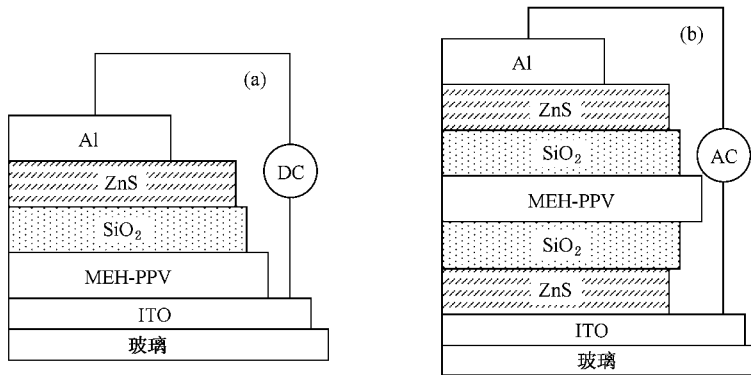


图 1 薄膜电致发光器件示意图 (a) 单侧的直流结构 (b) 夹层的交流结构

图 1 中氧化铟锡 (ITO) 导电玻璃的电阻为  $80 \Omega/\square$ . 共轭聚合物 (MEH-PPV) 发光层材料是利用旋涂得方法制备的, 旋涂时的转速为  $2000 \text{ r/min}$ , MEH-PPV 采用的是氯仿溶液, 浓度为  $4 \text{ mg/mL}$ <sup>[11]</sup>.  $\text{SiO}_2$  和  $\text{ZnS}$  (纯度均为  $99.9\%$ ) 薄膜是采用 EVA450 型电子束镀膜机制备的, 系统的真空度保持在  $1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  以内, 衬底温度保持在  $160^\circ\text{C}$  (由于 MEH-PPV 是在  $250^\circ\text{C}$  下合成的, 因此衬底温度在  $160^\circ\text{C}$  时, MEH-PPV 不会分解<sup>[12]</sup>). 沉淀速率为  $0.1 \text{ nm/s}$ , 用石英震荡测厚仪检测薄膜的厚度.

单层加速层结构在电子倍增前后时的性质, 我们设计了单侧的直流结构和夹层的交流结构. 其中, 单侧直流结构针对低电压的电子没有倍增情况, 交流夹层结构对应高压的电子倍增情况, 考察其加速层性能. 之所以要分为直流单侧和交流夹层两种, 是因为低压情况下夹层结构阻挡空穴注入, 电子空穴很难复合发光, 高压情况下单侧结构如果太薄则很容易击穿, 太厚则低压情况下根本无法发光. 因此高压采用夹层结构, 这样也可以阻挡空穴注入, 只观测高压下的短波峰. 具体结构如图 1 所示.

由于  $\text{SiO}_2$  和  $\text{ZnS}$  不具有良好的导电性, 在制作单侧直流器件时, 加速层不宜太厚, 同时, 为了保障复合加速层结构与单侧加速层结构的对比性, 制备的复合加速层总体厚度和单层厚度相同, 均为  $40 \text{ nm}$ . 由于交流夹层结构, 主要针对高电压的电子倍增时产生的短波峰. 据文献<sup>[13]</sup>报道, 当加速层厚度大于  $160 \text{ nm}$  时, 此类夹层器件主要以短波峰为主. 我们设计加速层厚度为  $200 \text{ nm}$ .  $\text{ZnS}$  的作用主要在于增加初电子源, 不需要靠厚度增加电子动能, 因而将其厚度定为  $40 \text{ nm}$ . 具体结构如表 1 和表 2 所示.

表 1 单侧直流结构

样品	器件	MEH-PPV/nm	$\text{SiO}_2/\text{nm}$	ZnS/nm
A	ITO/MEH-PPV/ $\text{SiO}_2/\text{ZnS}/\text{Al}$	100	20	20
B	ITO/MEH-PPV/ $\text{SiO}_2/\text{Al}$	100	40	0
C	ITO/MEH-PPV/ $\text{ZnS}/\text{Al}$	100	0	40

表 2 交流夹层结构

样品	器件	ZnS/nm	$\text{SiO}_2/\text{nm}$	MEH-PPV/nm	$\text{SiO}_2/\text{nm}$	ZnS/nm
D	ITO/ $\text{ZnS}/\text{SiO}_2/\text{MEH-PPV}/\text{SiO}_2/\text{ZnS}/\text{Al}$	40	200	100	200	40
E	ITO/ $\text{SiO}_2/\text{MEH-PPV}/\text{SiO}_2/\text{Al}$	0	200	100	200	0
F	ITO/ $\text{ZnS}/\text{MEH-PPV}/\text{ZnS}/\text{Al}$	40	0	100	0	40

### 3. 结果与讨论

将器件定义为低电压和高电压两种驱动方式, 主要在于器件中电子是否出现二次特性, 表现形式就是低压下得到的发光对应 MEH-PPV 的 580 nm 发光, 高压下得到的发光对应 MEH-PPV 的 430 nm 发光.

#### 3.1. 单侧直流低压情况

图 2 所示为三种结构在 15 V 时的光谱对比图. 它们的发光峰均在 580 nm 处, 为 MEH-PPV 电致发光的特征发光. 其发光强度由强至弱分别是样品 C, A, B. 由此可见, 在低电压下, 单层 ZnS 加速层结构的电致发光器件发光强度最高, 其次是复合加速层 ZnS/SiO<sub>2</sub> 结构, 最低的是单层 SiO<sub>2</sub> 结构. 因为在低电压情况下, 主要是电子的一次特性, 即电子没有在加速层中倍增加速而出现碰撞激发, 此发光依然是电致发光的电子空穴注入的复合发光. 此时, SiO<sub>2</sub> 和 ZnS 充当电阻作用, 承担一部分电压, 而 ZnS 的电子迁移率<sup>[14]</sup>优于 SiO<sub>2</sub>. 所以, 当外加电压相同时, 实际落到发光层 MEH-PPV 之上的电压由大至小分别为样品 C, A, B, 与发光强度由强到弱的顺序 C, A, B 一致. 由此, 也可以看到 ZnS 的电子注入能力优于 SiO<sub>2</sub>.

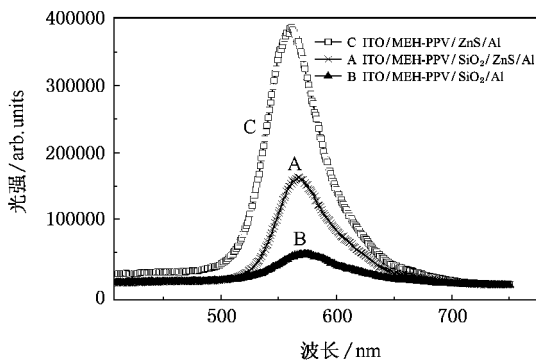


图 2 直流 15 V 时三种器件的光谱对比

三种器件的电压-亮度关系如图 3 所示. A, B, C 三种器件的起亮电压分别为 9 V, 11 V, 8 V, 符合上述不同加速层的分压能力. 而在亮度方面, 复合加速层器件 A 的性能在两种单层器件之间, 优于 SiO<sub>2</sub> 而劣于 ZnS, 这也说明 ZnS 有助于电子注入. 又因为在低电压下, 非晶 SiO<sub>2</sub> 缺陷能级上的电子还不能隧穿进入 SiO<sub>2</sub> 的导带扩展态, 提供可供 SiO<sub>2</sub> 加速的电子

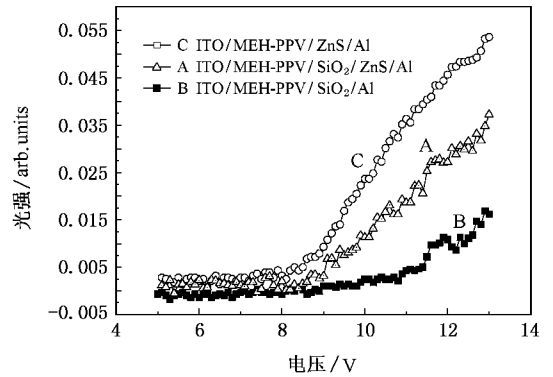


图 3 三种器件的直流电压-亮度图

来源, 这样 SiO<sub>2</sub> 在加速性能上的优势无法体现, 导致发光亮度不如以 ZnS 为加速层的器件. 同理, 低电压下, ZnS 和 SiO<sub>2</sub>/ZnS 界面处的初电子源无法提供足够电子, 复合加速层性能也因此受限<sup>[15]</sup>. 因而, 在低电压情况下, 复合加速层性能优于单层 SiO<sub>2</sub>, 而劣于单层 ZnS.

#### 3.2. 夹层交流高压情况

夹层结构主要用于通过加速层加速电子, 从而碰撞激发有机发光层, 得到短波峰发光. 因此, 对于夹层结构, 主要针对高电压情况, 而且主要监测短波峰. 图 4 为交流 65 V 时三种器件的光谱对比图. 三种器件 D, E, F 均在 430 nm 处有短波峰, 说明三种器件均出现电子的倍增加速从而碰撞激发 MEH-PPV 发光层发光. 其中 ZnS 加速层器件的光强最弱, 符合文献中记载的 ZnS 加速能力弱于 SiO<sub>2</sub>, 同时本文之所以设计 ZnS 厚度只有 40 nm, 就是因为主要利用 ZnS 的加速能力和它的电子注入能力. 复合加速层器件 D 和 SiO<sub>2</sub> 加速层器件 E 的发光强度近似, 说明复合加速层器件 D 的电子加速能力不逊于器件 E, 并且由于在 SiO<sub>2</sub> 外面增加 ZnS, 增加了加速层的分

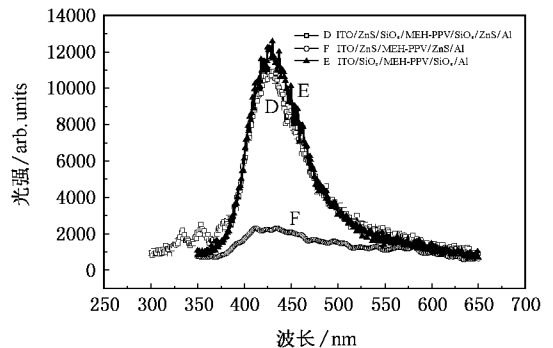


图 4 交流 65 V 时三种器件的光谱对比

压效果,此时,同等电压下,依然可以出现如此明显的短波峰,可见器件 D 中阴极的电子可以隧穿 ZnS 层的势垒并在  $\text{SiO}_2$  中加速,复合加速层与单独  $\text{SiO}_2$  加速层一样,都具有良好的加速能力。

设计复合加速层的目的,就是提高初电子源,因此在  $\text{SiO}_2$  外面增加了 40 nm 的 ZnS,根据上面单侧直流的研究,初电子是以电子注入为主,缺陷能级的电子隧穿为辅,在外面加入 ZnS 后,既提高了电子注入,又增加了两个初电子源的可能,即  $\text{SiO}_2/\text{ZnS}$  和 ZnS,从而提高发光强度。

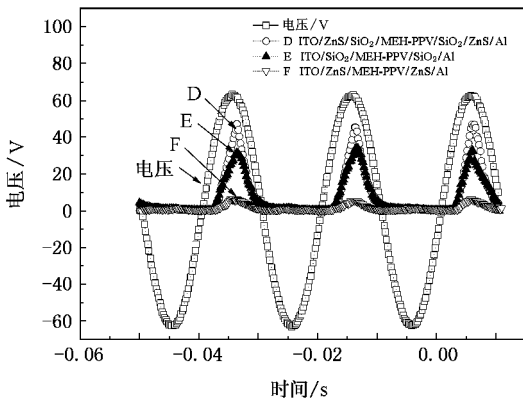


图 5 三种器件的时间电压-光强(430 nm)图

图 5 给出了三种样品的发光强度(430 nm 发光)波形与外加电压波形的关系(正弦波激发)。电压为正时即 ITO 一侧加正向电压,为了提高接收器的灵敏度,采用微分电路采集光电倍增管输出的光电流,这样发光强度波形与发光强度有一一对应的关系。如图 5 所示,在 65 V 交流电压驱动下,所有器件只在正半周期(ITO 为正)观察到了发光,而在负半周期没有观察到发光,由此可见,当 ITO 为负时,电子很难注入,因此观察不到发光。在正半周期,复合加速层器件 D 的光强高于器件 E 和 F(三种器件的最大光强之比为 5:4:1),这验证了器件 D 中的 ZnS 对

提高初电子有一定作用。因为 430 nm 的发光主要由  $\text{SiO}_2$  层加速电子碰撞激发 MEH-PPV 产生,只要  $\text{SiO}_2$  达到可以加速电子的电压,器件就会出现 430 nm 发光,而复合加速层中 ZnS 分去一部分电压,所以复合加速层器件 D 起亮电压略高于器件 E。同时,器件 F 起亮电压最高,且 430 nm 发光微弱。另外,由于  $\text{SiO}_2$  的电子注入很有限,所以可用于加速碰撞激发的电子也很受限,而复合加速层 ZnS 提高了电子注入的性能,使得  $\text{SiO}_2$  获得了更多的加速电子,提高了发光强度。因此,复合加速层器件 D 在交流高压下,不仅具有与单独  $\text{SiO}_2$  加速层近似的加速能力,同时,还具有比单层加速层提供更多的初电子源的能力,其总体发光性能优于单层加速层。

## 4. 结 论

为了对比复合加速层( $\text{SiO}_2/\text{ZnS}$ )和单层加速层( $\text{SiO}_2$  和 ZnS)的性能,我们将两种器件制备成单侧直流器件和夹层交流器件。在低压下的电子未发生倍增时,单侧复合加速层器件的光功率优于单层  $\text{SiO}_2$  加速层器件而劣于单层 ZnS 器件。我们认为这是由于 ZnS 具有两个优点:1)电子迁移率能优于  $\text{SiO}_2$ ,而电子倍增在低压下没有发生, $\text{SiO}_2$  高场下的加速电子优势没有展现。2)ZnS 的电子注入能力强,所以单层 ZnS 器件具有低压时的优势。而复合加速层器件也因为采用了 ZnS 作为最外层,减小了  $\text{SiO}_2$  的厚度,使得其性能优于单层  $\text{SiO}_2$  器件。而在高压下的电子倍增时,复合加速层表现出明显的优势,ZnS 不仅作为加速层有对电子的加速作用,还增加了电子注入以及 ZnS 和  $\text{SiO}_2/\text{ZnS}$  界面提供了初电子源。同时,与夹层  $\text{SiO}_2$  器件作对比,发现  $\text{SiO}_2$  依然是主要的加速层,只是在加入 ZnS 以后,提高了电子的加速效果,增强了短波峰的光强。

[1] Xu X R, Xu Z, Teng F, Deng Z B, Hou Y B 2003 *Chin. J. Lumin.* **24** 553  
 [2] Xu Z, Qu C, Teng F, Zhang F J 2005 *APL* **86** 128  
 [3] Liu M, Teng F, Sun S J, Liu S H, Xu Z 2003 *Chin. J. Lumin.* **24** 103  
 [4] Zhang F J, Xu Z, Zhao S L, Lou Z D, Yang S Y, Xu X R 2006 *Chin. Phys.* **15** 256  
 [5] Qu C, Xu Z, Teng F 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 552

[6] Xu Z, Wang X J, Teng F, Chen L C 1996 *Optoelectronics · Laser* **7** 370  
 [7] Zhang F J, Xu Z, Zhao S L, Lou Z D, Yang S Y, Xu X R 2006 *Chin. Phys.* **15** 526  
 [8] Zhang F J, Xu Z, Teng F, Yang S Y, Lou Z D, Meng L J, Xu X R 2006 *Journal of Luminescence* **117** 90  
 [9] Deng Z B, Chen L C, Xu X R, Gao Y, Liu X Y 1995 *Optoelectronic Technology* **14** 148

- [ 10 ] Liu M ,Xu Z ,Teng F 2003 *Chin. J. Lumin.* **24** 103  
and *Spectral Analysis* **24** 790
- [ 11 ] Qu C ,Xu Z ,Teng F ,Qian L ,Yu W G ,Quan S Y ,Xu X R 2004 *Acta Phys. 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 ] )
- [ 12 ] Wang X F ,Xu Z ,Chen X H ,Zhang X Q ,He D W ,Wang Y S 2001 *Optoelectronics · Laser* **12** 1477
- [ 13 ] Liu S S ,Teng F ,Xu Z ,Liu M ,Sun S J ,Xu X R 2004 *Spectroscopy*
- [ 14 ] Zhao H ,Wang Y S ,Xu Z ,Xu X R 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 533 ( in Chinese [ 赵 辉、王永生、徐 征、徐叙 1999 物理学报 **48** 533 ] )
- [ 15 ] Wang P ,Liu Y ,Ma Y ,Yang B ,Lou L R ,Xia S D 1997 *Chin. J. Lumin.* **18** 289

## Research on improving the electron injection in SSCL<sup>\*</sup>

Li Yuan Zhao Su-Ling<sup>†</sup> Xu Zheng Zhang Fu-Jun Huang Jin-Zhao Song Lin Ouyang Ping

( *Institute of Optoelectronics Technology ,Beijing Jiaotong University ,*

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

( Received 30 December 2006 ; revised manuscript received 31 January 2007 )

### Abstract

The key to improve the efficiency of SSCL( solid state cathodoluminescence ) is to improve the injection and acceleration of electrons in the accelerating layer. The electron acceleration ability of SiO is better than that of ZnS ,while the latter is better than the former in the ability of injecting charges. So our attention was turned to the complex accelerating layer SiO<sub>2</sub>/ZnS ,and prepared two kinds of devices to see whether the short peak occurs. One of them is the low voltage mono-side recombination device ,the othe the high voltage impacted two-side device. In result ,under low voltage ,the performance of the complex accelerating layer is superior to that of SiO<sub>2</sub> and inferior to that of ZnS. Under high voltage ,the complex accelerating layer is the best of all devices. Meanwhile ,SiO<sub>2</sub> was still found to be the main accelerating layer ,yet ZnS is very useful for improving the performance in electron injection of SSCL device.

**Keywords** : electroluminescence , complex accelerating layer , hot electron , solid state cathodoluminescence

**PACC** : 7860F , 7860H , 7865H , 7865T

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

<sup>†</sup> E-mail : slzhao@center.njtu.edu.cn