

低压驱动薄膜电致发光特性 及其机理的研究

张家雨 顾培夫 刘旭 唐晋发

(浙江大学光学与光电子薄膜研究所, 杭州 310027)

摘 要 采用低电阻率的 Ta_2O_5/SiO_2 、 Ta_2O_5/Al_2O_3 复合层制备出低压驱动 ZnS : Mn 薄膜电致发光器件, 它的阈值电压在 40 V 以下。当驱动电压为 60 V、频率为 50 Hz 时, 发光亮度在 200cd/m² 以上。这种器件具有其独特的亮度-电压特性和电荷存储量-电压特性。利用空间电荷限制电流模型分析了发光层中空间电荷、电场强度在这种低压驱动电致发光器件发光层中的分布特性, 并对低压驱动薄膜电致发光机理、亮度-电压特性、电荷存储量-电压特性进行了解释。分析表明复合层的电导性质是获得低压驱动电致发光器件的关键。

关键词 电致发光, 低压驱动, 空间电荷限制电流。

1 引 言

交流薄膜电致发光(AC-TEFL)显示器件具有亮度高、对比度好、视角大、工作温度范围宽、寿命长和效率高等特点, 在平板显示领域里具有相当重要的地位。但是该器件的驱动电压往往在 150 V 以上, 很难用半导体集成电路来驱动, 影响了它的推广应用。因此设法降低其驱动电压是目前研究的一个主要方面^[1~3]。介质层的性能极大地影响着电致发光器件的可靠性和稳定性, 提高介质层薄膜的耐压性能, 减小介质层的厚度, 或者采用高介电常数的介质材料, 可在一定程度上降低器件的驱动电压^[1,2]。Hsu 等人采用溅射制备的、具有一定导电能力($10^8 \sim 10^9 \Omega \cdot cm$)的 HfO_2 介质层制备出高发光效率的器件^[3]。作者采用低电阻率的 Ta_2O_5/SiO_2 、 Ta_2O_5/Al_2O_3 复合层获得了低压驱动的 ZnS : Mn 薄膜电致发光器件, 这种器件具有其独特的亮度-电压 ($B \sim V$) 特性和电荷存储量-电压 ($Q \sim V$) 特性。

本文利用空间电荷限制电流模型分析了发光层中空间电荷、电场强度在这种低压驱动电致发光器件的发光层中的分布特性, 并对这种低压驱动薄膜电致发光机理、 $B \sim V$ 特性和 $Q \sim V$ 特性进行了很好地解释。

2 实验和结果

2.1 低压驱动薄膜电致发光器件制备及其特性研究

本文的交流薄膜电致发光器件的结构如图 1 所示。在涂覆氧化锡铟透明电极(ITO)的玻

璃基片上依次沉积 SiO_2 层(厚度 500 nm), Ta_2O_5 层(100 nm), $\text{ZnS}:\text{Mn}$ 发光层(600 nm), Ta_2O_5 层(100 nm), Al_2O_3 层(500 nm)和 Al 电极, 形成夹层结构的交流薄膜电致发光器件。实验中 SiO_2 、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 等薄膜用电子束热蒸发。发光层 $\text{ZnS}:\text{Mn}$ 是电阻热蒸发 $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ 烧结粉末而成。曾对 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ 等复合层关于蒸发速率、基板温度、氧气分压、样品结构和样品厚度等工艺因素详细地进行了正交试验。在本文的工艺条件和在 $10^4\sim 10^5\text{ V/cm}$ 电场作用下其电阻率在 $5\times 10^6\sim 10^7\ \Omega\cdot\text{cm}$ 之间。分别用 50 Hz、100 Hz 和 200 Hz 的正弦电压驱动, 其亮度-电压特性如图 2 所示。从图中曲线可以看出, 这种器件的阈值电压远低于一般报道的器件。当频率为 50 Hz、它的阈值电压的 40 V 以下。当驱动电压为 60 V 时, 发光亮度在 200 cd/m^2 以上。

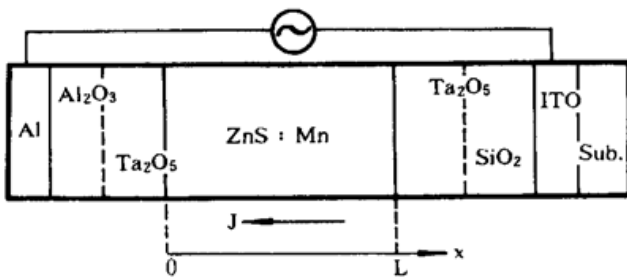


Fig. 1 The schematic structure of AC-TFEL devices

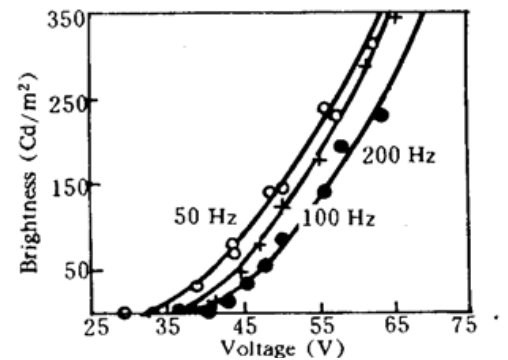


Fig. 2 The characteristics of $B\sim V$ curve of the device at 50 Hz, 100 Hz and 200 Hz sinusoidal voltage

这种低压驱动电致发光器件的亮度-电压特性也与一般的器件不同。一般的器件当驱动电压超过其阈值电压后发光亮度急剧增加, 然后趋于饱和; 频率越高, 亮度越高。但是从图 2 中曲线可以看出, 当驱动电压大于阈值电压后, 发光亮度随驱动电压增大而增大, 但并没有呈现饱和趋势; 驱动电压的频率增加, 阈值电压变大, 亮度-电压特性曲线变得平坦。但当驱动电压频率过高或过低, 器件发光都会出现闪烁现象, 无法正常发光。

制作了几个复合介质层电阻率不同的器件。实验发现: 复合层电阻率愈大, 器件的阈值电压愈高。当电阻率高于 $10^9\ \Omega\cdot\text{cm}$ 数量级时, 观察不到低压驱动薄膜电致发光现象。这表明复合层的电导性质是获得低压驱动薄膜电致发光器件的关键。

此外, 热蒸发制备的薄膜具有柱状微观结构, 在其中存在针孔。较之单层膜, 采用 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合层能较好地消除贯穿膜层的针孔, 并且有较好的耐压特性。因器件的驱动电压较低, 它能很好地满足器件的耐压要求。因此器件的性能较稳定, 器件的寿命可达到 10^4 小时。

2.2 低压驱动薄膜电致发光器件的电荷存储量-电压特性

利用 Sawyer-Tower 电路来测量了这种低压驱动薄膜电致发光器的电荷存储量-电压 ($Q\sim V$) 变化曲线。图 3(a) 是实验所用的测试电路原理示意图^[4], 图 3(b)、图 3(c) 和图 3(d) 是从示波器上拍摄的照片, 其中图 3(b) 对应于外加电压很小时器件的 $Q\sim V$ 变化曲线。图 3(c) 对应于外加电压增加、但小于阈值电压时器件的 $Q\sim V$ 变化曲线。图 3(d) 对应于外加电压继续增加、超过阈值电压时器件的 $Q\sim V$ 变化曲线。

图 3(b) 的 $Q\sim V$ 变化曲线近似是一条直线, 说明器件在外加电压很小时等效于一个电容器, 器件的漏电流很小。图 3(c) 的 $Q\sim V$ 变化曲线是一种类似于李萨如图形的环状曲线(open

loop), 说明与检测电容器(Sense capacitor)相比电压降有位相差, 即它既有电容效应, 又有电阻效应。即器件在 $10^4 \sim 10^5 \text{ V/cm}$ 数量级电场强度作用下不再能简单地等效于一个电容器, 而应等效于一个电容与一个电阻的并联。另外此曲线并不是椭圆, 说明电容值和电阻随着场强的变化而变化。图 3(d) 的 $Q \sim V$ 曲线出现折点, 表明当外加电压大于阈值电压后, 器件的存储电荷量急骤增加, 或者说其电容值急骤增加。这是由于发光层部分处于击穿状态, 等效于器件这个电容器的厚度变小^[5]。综上所述, 这种器件的等效电路如图 3(e) 所示。

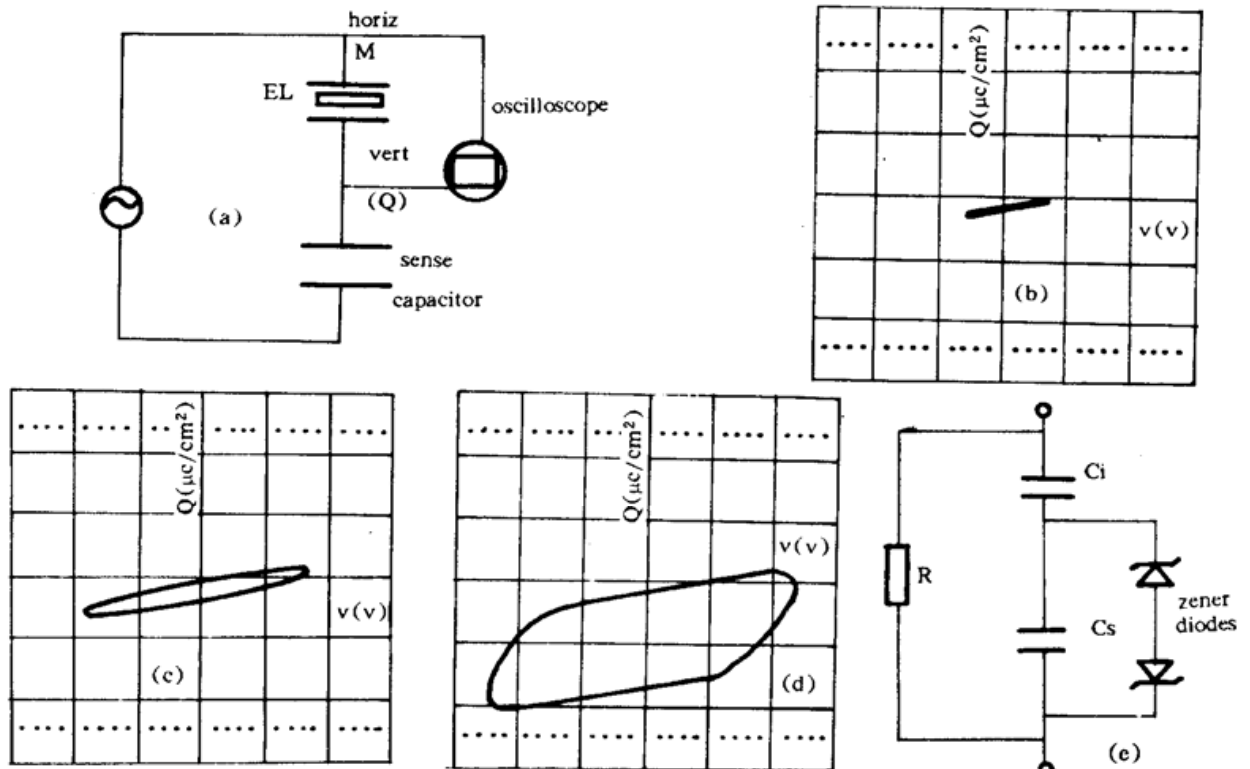


Fig. 3 (a) shows Sawyer-Tower circuit, the sense capacitor is $10 \mu\text{F}$, and the area of the sample is 1 cm^2 .

(b)、(c)、(d) are the photographs taken from the oscilloscope, which illustrate the $Q \sim V$ figures for operation at different voltage, the horizontal axis is 1 V/div , and the vertical axis is 20 V/div . (e) shows the equivalent circuit for the device

实验所得的 $Q \sim V$ 变化曲线与一般文献报道的相比有两个显著的特点: 1) 在小于阈值电压时, 文献报道的器件的 $Q \sim V$ 变化曲线呈直线^[6], 而本文的 $Q \sim V$ 变化曲线呈环状; 2) 随着外加电压的增加, $Q \sim V$ 曲线沿着 y 轴负方向平移。有关这方面的原因有待进一步研究。

3 低压驱动电致发光的空间电荷限制电流模型

3.1 在 $10^4 \sim 10^5 \text{ V/cm}$ 的恒定电场作用下

先作两点说明^[7,8,9]: 1) 因为 ZnS 的禁带宽度为 3.66 eV , 掺杂 Mn^{2+} 在禁带中形成的定域能级远离导带和价带, 因此发光层 $\text{ZnS} : \text{Mn}^{2+}$ 是一种高阻半导体, 近似认为其中不存在可供导电的载流子, 其电阻率在 $10^8 \sim 10^9 \text{ V/cm}$ 之间。另一方面, 因为在 $10^4 \sim 10^5 \text{ V/cm}$ 电场作用下, 复合层的电阻率比 ZnS 大得多, 因此可认为当器件所加电场达到 $10^4 \sim 10^5 \text{ V/cm}$ 数量级时, 复合层能有效地向发光层提供注入电子。正如图 3(c) 说明的器件具有电阻效应能很好地证实这一点。2) 半导体的介电弛豫时间 $T_d = \epsilon \epsilon_0 \rho$, 电子穿过发光层的渡越时间 $T_t \approx L / \mu_n E$; 对于发光层 $\text{ZnS} : \text{Mn}^{2+}$, 电阻率 $\rho > 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, 相对介电常数 $\epsilon = 10$, 电子迁移率 $\mu_n = 140 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, 发光层厚度 L 在 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 之间, 在 $10^4 \sim 10^5 \text{ V/cm}$ 电场作用下, T_d 远大于 T_t , 因此

ZnS 半导体自身不可能对注入的电荷提供任何屏蔽, 它们将构成半导体层中的空间电荷。

基于上述两点说明, 可以这样描述器件的导电模型: 电子从其中一侧复合层注入到 ZnS 中, 构成半导体层中的空间电荷, 并在其中建立起电场。同时这些注入电子在上述电场作用下, 由阴极向阳极作漂移运动, 构成通过样品的空间电荷限制电流。通过样品单位面积的空间电荷限制电流 J (略去电子的扩散) 为:

$$J = n(x) e \mu_n E(x) \quad (1)$$

其中 $n(x)$ 为注入电子即空间电荷的分布。应用麦克斯韦方程 $\nabla \cdot D = \rho$, 考虑到电场只在 x 方向变化, 如图 1 所示, 有

$$dE(x)/dx = en(x)/\epsilon\epsilon_0 \quad (2)$$

由以上两式, 得到关于电场的方程

$$dE(x)/dx = J/\mu_n \epsilon\epsilon_0 E(x) \quad (3)$$

积分得

$$E^2(x) = 2Jx/\mu_n \epsilon\epsilon_0 + E_0^2(V) \quad (4)$$

其中 $E_0(V)$ 表示 $x = 0$ 处的电场强度值, 它和外加电压 V 有关。由上式可见发光层中电场强度分布是不均匀的, 从阴极到阳极依次增大。

下面来计算 $n(x)$ 以及发光层两端的电压 V_{ph} 。将(4)式代入(1)式可求得

$$n(x) = \frac{J}{e\mu_n} \frac{1}{\sqrt{\frac{2Jx}{\mu_n \epsilon\epsilon_0} + E_0^2(V)}} \quad (5)$$

可见空间电荷的分布也是不均匀的, 从阴极到阳极依次减小。而发光层两端的电压 V_{ph} 可表示为:

$$V_{ph} = \int_0^L E(x) dx = \frac{1}{3J} \sqrt{\frac{1}{\mu_n \epsilon\epsilon_0}} \{ [2JL + E_0^2(V) \mu_n \epsilon\epsilon_0]^{3/2} - [\mu_n \epsilon\epsilon_0 E_0^2(V)]^{3/2} \}$$

3.2 器件外加超过其阈值电压的交变电压

随着外加电压的增加, 电流 J 增大, 发光层中的电场强度增加, 并且靠近阳极的那部分发光层首先达到其击穿强度, 电子加速并且倍增, 碰撞发光中心, 产生发光现象。如果外加电压继续增大, 发生击穿的那部分发光层将向阴极方向扩展, 即参与发光的发光层厚度增大, 发光亮度增强。随着外加交流电压极性反向, 发光层的击穿发光部分将发生在另一侧。因此低压驱动电致发光的机理是空间电荷限制电流引起在发光层中电场强度的不均匀分布。

由于复合层只具有有限的导电能力, 电子倍增将导致电子在靠近阳极的发光层/复合介质层界面上积累, 如果外加电压的频率太低, 势必导致电子的大量积累, 即改变了(5)式所表述的空间电荷分布, 也就破坏了(4)式所表述的电场不均匀分布。另一方面, 如外加电压的频率太高, 其周期接近于电子的渡越时间 T_t , 注入电子无充裕时间来形成(5)式所表述的空间电荷分布, 也就在发光层形成不了(4)式所表述的电场不均匀分布。因此这种低压驱动电致发电器件具有其独特的频率特性。

器件的电容值和电阻值分别为

$$C = A \frac{\int_0^L en(x) dx}{V} = 3A\epsilon\epsilon_0 J \frac{\sqrt{2JL + \mu_n \epsilon\epsilon_0 E_0^2(V)} - \sqrt{\mu_n \epsilon\epsilon_0 E_0^2(V)}}{[2JL + E_0^2(V) \mu_n \epsilon\epsilon_0]^{3/2} - [\mu_n \epsilon\epsilon_0 E_0^2(V)]^{3/2}}$$

$$R = \frac{V}{AJ} = \frac{1}{3AJ^2} \sqrt{\frac{1}{\mu_n \epsilon \epsilon_0}} \{ [2JL + E^2(0) \mu_n \epsilon \epsilon_0]^{3/2} - [\mu_n \epsilon \epsilon_0 E^2(0)]^{3/2} \}.$$

其中 A 为样品的面积, 可见其电容值和电阻值随着外加电压的变化而变化。

结 论 1) Q - V 实验证实这种低压驱动电致发电器件工作时有贯穿器件的电流存在, 并且空间电荷限制电流模型能很好地解释低压驱动电致发电机理以及它的独特的发光亮度-电压特性、频率特性、电荷存储量-电压特性。这说明低压驱动电致发光的机理是空间电荷限制电流引起在发光层中电场强度的不均匀分布。2) 器件在电场作用下具有贯通的空间电荷限制电流是因为 Ta_2O_5/SiO_2 、 Ta_2O_5/Al_2O_3 等复合层在 $10^4 \sim 10^5$ V/cm 数量级电场强度下具有一定的导电能力。因此复合层的电导性质是获得低压驱动薄膜电致发光器件的关键。

参 考 文 献

- [1] Junichi Ohwaki, Haruki Kozawaguchi, Bunjiro Tsujiyama, Green electroluminescence in low-voltage-driven metal-insulator-semiconductor structure devices. *Japan J. Appl. Phys.*, 1983, **22**(7): 1133~1136
- [2] Tadatsugu Minami, Toshihiro Miyata, Shinze Takata *et al.*, High-luminance green $Zn_2SiO_4:Mn$ thin film electroluminescent device using an insulating $BaTiO_3$ ceramic sheet. *Japan J. Appl. Phys.*, 1991, **30**(1B): 1117~1119
- [3] C. T. Hsu, J. W. Li, C. H. Liu *et al.*, A high luminous efficiency thin-film electroluminescent devices with low resistivity insulating materials. *J. Appl. Phys.*, 1992, **73**(3): 1509~1512
- [4] C. B. Sawyer, C. H. Tower, Rochelle salt as a dielectric. *Phys. Rev.*, 1930, **35**(2): 229~235
- [5] Junichi Ohwaki, Noriyoshi Yamauchi, Haruki Kozawaguchi *et al.*, The role of stack insulating layers on thin-film electroluminescent devices. *Japan J. Appl. Phys.*, 1987, **26**(7): 1064~1068
- [6] D. H. Smith, A. C. Modeling, thin-film electroluminescent device. *J. Lumin.*, 1981, **23**(1,2): 209~235
- [7] 叶良修, 半导体物理学, 北京, 高等教育出版社, 1983 年
- [8] 王季陶, 刘明登, 半导体材料, 北京, 高等教育出版社, 1990 年, § 14.1
- [9] 曲喜新, 过壁君, 薄膜物理, 北京, 北京电子工业出版社, 1984 年, § 5.1

Low-Voltage-Driven Thin Film Electroluminescent Devices and Mechanism

Zhang Jiayu Gu Peifu Liu Xu Tang Jingfa

(Department of Optical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(Received 2 April 1995; revised 28 July 1995)

Abstract Low-voltage-driven thin film electroluminescent devices are developed by using low-resistivity stacked film SiO_2/Ta_2O_5 and Al_2O_3/Ta_2O_5 . At 50 Hz sinusoidal wave voltage excitation, its threshold voltage is below 40 V, and brightness is above 200 cd/cm² at 60 V. Its characteristics of brightness ~ voltage ($B \sim V$) curve and integrated charge ~ voltage ($Q \sim V$) figure are different from usual one. By using a model of space-charge-limited-current, the distribution characteristics of the space charge and electrical field across the phosphor in the device are analyzed, the mechanism of low-voltage-driven thin film electroluminescence, and the characteristics of $B \sim V$ curve and $Q \sim V$ figure are well explained. It is considered that the electroconductibility of the stacked film is the key of low-voltage-driven thin film electroluminescence.

Key words electroluminescence, low-voltage-driven, space-charge-limited-current.