

用 XPS 法研究硫化锌薄膜*

陈振湘 柳兆洪 刘瑞堂 王余姜 邱伟彬

(厦门大学物理学系, 361005)

1995-06-28 收稿, 1995-09-11 收改稿

提要 运用 XPS 法研究 ZnS : Cu, Cl, Er 薄膜器件的界面态及所掺激活剂的纵向分布, 认为氧吸附形成的 ZnS 薄膜的表面构态是产生薄膜界面态和界面陷阱能级的主要原因, 对研究薄膜器件的激发过程有参考意义。

关键词: 薄膜 氧吸附 界面态

中图分类号: TN383.1

Investigation of Zinc Sulfide Thin Film with XPS Analysis Method

Chen Zhenxiang Liu Zhaohong Liu Ruitang Wang Yujiang Qiu Weibin

(Dept. of Phys., Xiamen University, 361005)

Abstract: The interface states in ZnS : Cu, Cl, Er thin film and the longitudinal distribution of the activators doped in the film are investigated with XPS analysis method in this paper. It is considered that the surface structure states formed by oxygen absorption are the main cause of inducing interface states and energy levels of interface traps. The results are referable in study of the electroluminescent excitation process of the thin film devices.

Key Words: Thin Film Oxygen Absorption Interface States

1 引 言

把硫化锌薄膜作为电致发光薄膜器件, 有很多引人注目的优点。它有高的发光效率(以橙黄色的 ZnS : Mn 为例, 可达 1~5 lm/W), 好的对比度, 长的寿命(1/2 初始亮度大于 10⁴ h), 可进行多路驱动, 可能有存储效应, 有良好的环境温度特性以及体积小, 重量轻, 全固体化等, 在各种平板显示器中, 其发展速度最快。为进一步提高效率与亮度, 急切需要深入了解初电子源的供给和初电子的预热过程以及如何使它们达到弹射状态, 以突破电子从静止开始加速的限制。为此薄膜器件的界面态和界面陷阱能级特性的研究显得更为重要。作者对所研制的 ZnS

* 福建省自然科学基金资助项目

: Cu, Cl, Er 直流电致发光薄膜, 用 X 射线光电子能谱仪测试表面及表层的 XPS 谱图, 运用定性或半定量方法, 分析硫化锌薄膜的表面构态, 测试激活剂离子的纵向分布, 分析提高效率与亮度的有效途径。

2 实验结果与分析

2.1 样品制备和实验

在高真空下, 用分舟共蒸法研制 ZnS : Cu, Cl, Er 薄膜电致发光器件, 与此同时, 用钼片作衬底, 作为蒸制薄膜器件的陪片, 供 XPS 谱图测试用。XPS 谱图是在 VG, ESCA, LAB, MK- I 系统中测试的, 其激发源为 Mg K_{α} ($h\nu=1\ 253.6\ \text{eV}$)。

2.2 XPS 定量分析法

用单色的 X 射线照射被测样品, 当光电子能量 ($h\nu$) 大于样品中元素轨道电子的结合能时, 样品上这种元素原子的内壳层将发生一些光电过程, 将轨道电子激发出来, 这些得到一定动能的光电子, 被能量分析器收集, 所收集的光电子按能量高低的数量分布, 并将数量信息放大后记录下来, 即得到 XPS 谱图。于是, XPS 谱图的横坐标表示轨道电子的结合能, 纵坐标是相应能量所对应的光电子计数, 实验选用的 X 射线源为 Mg 靶的 K_{α} X 射线, 光子的能量值为 $1\ 253.6\ \text{eV}$, 这样的光子能激发原子深层芯能的电子, 只要在宽能量范围内对样品进行一次扫描, 从各谱峰对应的结合能便可确定样品表面元素的组成, 通常使用半经验性的相对含量分析法, 确定元素的灵敏度因子, 即有:

$$\rho = I/S \quad (1)$$

其中 I 是谱线的强度, S 是元素的相对灵敏度因子, $\rho(\text{cm}^{-3})$ 是被测元素的原子密度。对某一固体样品中的两种元素, 如已知其灵敏度因子是 S_1 和 S_2 , 从 XPS 谱图可求出 I_1 和 I_2 (谱峰强度的积分面积), 它们的原子密度比为

$$\rho_1/\rho_2 = \frac{I_1/S_1}{I_2/S_2} \quad (2)$$

那么某种元素所占的原子百分比:

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum_i (I_i/S_i)} \quad (3)$$

对 O1s 谱图用高斯曲线拟合法, 可分解各子峰的强度, 并用 (3) 式求出各子峰的百分比含量。

2.3 ZnS 薄膜的界面构态

实验中硫化锌薄膜表面和表层下 $0.5\ \text{nm}$ 处的 XPS 全谱图如图 1 所示。由图可见, 硫化锌表面有氧、碳峰出现, 而表层经氩离子激光器 (Ar^{3+}) 轰击剥蚀 $0.5\ \text{nm}$ 后 (在真空度为 $5 \times 10^{-8}\ \text{Pa}$ 的制备室中完成), 从表层剥蚀后的全谱图可见, C1s 峰已消失, O1s 峰仍存在且没有减弱, 这反映出薄膜表面的碳吸附属于键合力很弱的物理吸附, 而表层里的氧吸附属于化学吸附, 其

键合力强,活性大,对表面结构和性质均有较大影响。从 O1s 峰的展宽谱图(见图 2)可见,O1s 峰不对称,半宽度大于 3 eV。对所用测试系统,可知样品中含有多种价态的氧,用高斯曲线拟合 O1s 谱图,可得子峰 O_{I_1} (529.4 eV), O_{I_2} (530.5 eV), O_{I_3} (531.6 eV), O_N (532.6 eV), 这表明薄膜中有四种形态的氧存在,其分谱图呈叠峰形,分析表明^[1], O_N (532.6 eV) 是吸附氧的特征, O_{I_3} (531.6 eV) 是 $Cu(OH)_2$ 中 O^{2-} 的特征,这里进行的是表面静态化学分析,认为样品中掺入的 Cu 先被 O_2 氧化形成 CuO, 表层的 CuO 暴露于空气中,还可与水汽作用形成 $Cu(OH)_2$ 。随着暴露时间的增长,表面就会形成 CuO 和 $Cu(OH)_2$ 薄层,并可能阻挡 O_2 的进一步侵蚀。因此 O_{I_1} , O_{I_2} , O_N 分别对应于 CuO, OH^- 和 H_2O 中氧的价态。用灵敏度因子法测试了薄膜表面及表层中的硫与锌 XPS 谱峰的强度,计算 S 与 Zn 的含量比, (S/Zn) 比值分别为 0.18 和 0.22, 其比值偏离 1:1 较多,分析其原因,可能是因用的是热蒸发法,对 ZnS:Cu,Cl,Er 这一复杂组分的荧光体,各元素的蒸气压与化学活性差别大,且 ZnS 化合物化学键强度弱,Zn 和 S 都不会粘附于别的原子上,只能交替生长,自动达到化学计量比,这就受到衬底温度及蒸气压等的影响;且由于氧的电负性比硫强,存在氧直接取代硫与锌结合的可能性。锌化学吸附氧的结合能为 529.8 eV, 锌氧化物中氧的结合能为 532.0 eV^[2], 因此可认为 O_{I_2} (530.5 eV) 对应于 Zn^{2+} 中的氧吸附。以上分析表明,样品表面存在着多种价态的氧吸附构态,这形成了表面层与薄膜体内结构的差异,对器件的发光性能也将产生影响。

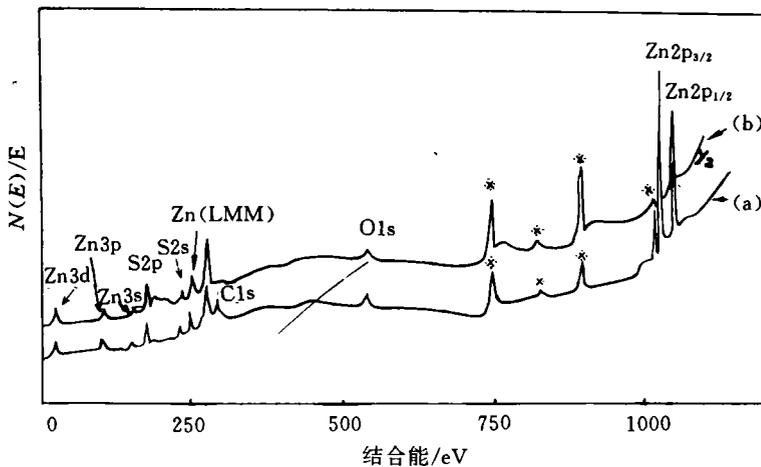


图 1 ZnS 薄膜表面的 XPS 全谱:(a) 表面;(b) 表面下 0.5 nm

2.4 铒的纵向分布

对研制的 A[#], B[#] 两个器件的陪片作纵深方向的 XPS 测量,用氩离子激光器 (Ar^{3+}) 在制备室轰击剥蚀 ZnS 薄膜,一次剥蚀十几 nm 后转入分析室,逐次对 ZnS 薄膜的内层进行 XPS 谱图的测试,对 A[#] 样品,从 Al 电极的下表面至 75 nm 深处,未观察到 Er^{3+} ,到 135 nm 处才出现了较强的 Er^{3+} 特征峰,到 350 nm 的深处, Er^{3+} 才消失,此时样品的衬底钼片已显露。对 B[#] 样品,蒸发器件时,控制靠钼片的约 50 nm 厚 ZnS 中不掺铒,其后才掺铒共蒸约 300 nm 厚的荧光粉层,用 XPS 测试 A[#], B[#] 两样品,其激活剂 Er^{3+} 的纵向分布如图 3,对 A[#], B[#] 两种器件,电极的结构相同,前电极均为 SnO,后电极均用 Al 电极,荧光粉层厚相同,用的是同一批 ZnS:Cu,Cl 粉末,投入的铒数量也相同,蒸发时间,电流等都保持一致,对其电学参数进行测量,

发现 A[#] 样品, 当 SnO₂ 电极接电源负极, Al 电极接电源正极, 能产生较强的光发射。而如 SnO₂ 电极接电源正极, Al 电极接电源负极, 器件发光微弱, 有的器件甚至不发光。对 B[#] 样品有与上述相反的现象, 只有当 SnO₂ 电极接电源正极, Al 电极接电源负极时, 器件才有较强的光发射。对于薄膜器件这一 SnO₂/ZnS: Cu, Cl, Er/ZnS: Cu, Cl/Al (如样品 A[#]) 或 SnO₂/ZnS: Cu, Cl/ZnS: Cu, Cl, Er/Al (如样品 B[#]) 等多层结构, 业已知道它存在多重势垒结构^[3], 而通过 XPS 谱图的分析, 可以发现器件多重势垒结构还与 ZnS: Cu, Cl, Er 层在薄膜中所处的位置有关, 在薄膜器件中, 电子是在晶体内部被加速的, 它的能量被限制在导带内, 而碰撞激化则起源于导带电子与发光中心的相互作用, 所以能带的具体结构对碰撞激化会有影响, 因过热电子与发光中心碰撞后, 导带电子从高能态被散射到低能态, 而发光中心则从基态被激发到激发态。改进薄膜结构, 使从电源负极注入的初电子获得有效预热, 将能有效地提高发光效率和发光亮度。

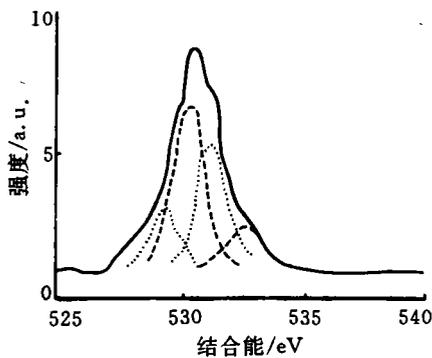


图2 ZnS薄膜表层下 O1s 峰的展宽谱

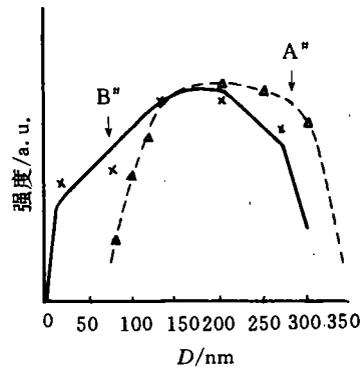


图3 ZnS薄膜中 Er³⁺ 的纵向分布

3 讨 论

用 XPS 法测试了 A[#], B[#], C[#] 三批 ZnS: Cu, Cl, Er 薄膜器件的陪片表面, 又测试了 A[#] 样品表面下 0.5 nm 处 (A₁[#]) 的 XPS 谱图, 现将 A[#], B[#], C[#], A₁[#] 样品的 O1s 峰各子峰的含量比列于表 1。由表 1 可见, A[#], B[#], C[#] 各样品表层水的吸附量各异, 而 ZnO 和 CuO 的含量较为接近, A[#] 样品表层下的 A₁[#] 的水的吸附显著减少, ZnO 的含量相对较高。这也反映, 器件的表面是吸附了大量的 H₂O, 器件在蒸发背电极 (Al) 时, 一般是用另一镀膜机, 所以表面的氧吸附及水吸附可能影响器件的稳定性和工艺上的重复性。

表面层中 ZnO、CuO 等的存在, 将在 ZnS 能带 (禁带) 中分别处于施主能级和受主能级的位置^[4], 当器件偏置电压改变时, 表层的缺陷 (陷阱) 中心形成的能级和 ZnS 中的费米能级的相对位置将发生变化, 即界面陷阱能级中电子 (或空穴) 的填充状态将发生变化, 这对薄膜器件初电子源的供给及预加速都将产生影响, 并对发光的瞬态过程产生影响。

表 1 ZnS 薄膜表面 O1s 各化学态的含量比

原子态 O1s	峰值结合能 /eV	化学态含量百分比				化学态
		A ^a	B ^a	C ^a	A ₁ ^a	
O ₁	529.4	18	17	18	21	CuO
O ₂	530.5	36	38	36	40	ZnO
O ₃	531.6	26	31	30	26	OH ⁻
O _n	532.6	24	14	16	13	H ₂ O

参 考 文 献

- 1 Cabrera A C, Karwacki E J, Kirner J F. *Journal of Vacuum Science & Technology* 1990; A8(6): 3 988-3 996
- 2 D Briggs. *X 射线与紫外光电能谱*(桂琳琳译), 北京: 北京大学出版社, 1984: 316
- 3 洪良基, 柳兆洪. *厦门大学学报(自然科学版)*, 1980; 19(1): 54-58
- 4 王余姜, 柳兆洪, 陈振湘. *电化学*, 1995; 1(3): 348-352



陈振湘(Chen Zhenxiang) 男, 1940 年生, 厦门大学物理系副教授, 长期从事固体发光学研究。



柳兆洪(Liu Zhaozhong) 男, 1941 年生, 厦门大学物理系副教授, 长期从事固体发光学研究。



刘瑞堂(Liu Ruitang) 男, 1934 年生, 厦门大学物理系教授, 长期从事固体发光学研究。

编辑部通告

《固体电子学研究与发展》自创刊以来,得到了广大读者、专家的积极支持,已成为半导体学科中一个有影响的全国性学术期刊。从 1985 年起对国外发行后,1987 年取得国际标准刊号(ISSN),1988 年被确定为国家自然科学基金委员会信息科学部半导体学科的主要刊物之一。1989 年起,被《中国物理文摘》列为引用文献源;同年起,还被英国《科学文摘》(SA)收录。1990 年起,被列为我国科技论文年度统计用期刊。在 1992 年 9 月出版的《中文核心期刊要目总览》一书中,被分别列为我国物理学和无线电电子学、电信技术两类专业的核心期刊。1994 年由美国国际 CODEN 中心确定了国际刊名代码,同年起,被美国《化学文摘》(CA)、《工程索引》(Ei)收录。在科技期刊评比中,1989 年度获江苏省优秀科技期刊奖;1983,1989~1990,1991~1992,1993~1994 年度,获电子部优秀科技期刊奖,1995 年,在江苏省首届洋河杯评比中,获优秀科技期刊奖。

特此通告

《固体电子学研究与发展》编辑部