

# 硫化锌交流电致发光薄膜结构与特性研究<sup>\*</sup>

王余姜 柳兆洪 陈谋智 李丽美 刘瑞堂

(厦门大学物理系, 361005)

19980420收稿, 19980530收改稿

**提要** 用电子束研制不同介质膜作绝缘层的掺铒硫化锌交流电致发光薄膜器件, 用 X 射线衍射技术测量薄膜表面结构, 发现薄膜多晶的沉积有择优取向的趋势。观察不同绝缘层交流电致发光器件的初始稳定过程, 讨论绝缘层质量对交流电致发光器件的影响。

**关键词:** 薄膜结构 交流电致发光 绝缘介质层

**中图分类号:** TN 304 055 O 484 1

## Studies of Microstructure and ACEL Characteristics in Zinc Sulfide Thin Films

Wang Yujiang Liu Zhaohong Chen Mouzhi Li Limei Liu Ruitang

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

**Abstract** The devices of ZnS: Er<sup>3+</sup> thin film of alternating current electroluminescence (ACEL) are prepared with different insulation dielectric film respectively. Their insulation layers are prepared by electron beam evaporation. The crystal structure of the ZnS: Er<sup>3+</sup> films are measured by using X-ray diffraction (XRD) technology. The results show that the deposited polycrystalline films have a trend of preferred orientation. The originally electroluminescence steady process of the thin film devices with different insulation layers are observed, and the effects of prepared insulation dielectric layer quality on alternating current electroluminescence are discussed as well.

**Key Words** Thin Film Structure Alternating Current Electroluminescence  
Insulation Dielectric Layer

EEACC 0520

\* 福建省自然科学基金资助 (A 97006)

## 1 引言

目前, 硫化锌交流电致发光 (ACEL) 薄膜屏作为固体化、平板化信息显示器件已达到实用水平, ZnS: Mn (橙黄色) 薄膜电致发光器件已商品化。国内因发光亮度不理想、寿命不稳定及工艺的重复性差, 影响了进一步发展。长期以来, 由于没从解决薄膜器件的微晶结构与电致发光特性的关系入手, 也就没能了解掺杂层中发光中心的本质。近年 Sakama H 等人应用被加速电子的平均自由程理论, 认为薄膜的发光受晶粒尺寸的影响<sup>[1,2]</sup>。余庆选等报导了 ZnS: Tb F 薄膜结晶度和微结构对光致发光亮度的影响<sup>[3]</sup>。本文对研制的不同介质膜作绝缘层的掺铈硫化锌薄膜, 运用 X 射线衍射 (XRD) 技术检测硫化锌交流电致发光薄膜屏的微晶结构, 并对器件的交流电致发光过程进行观测与探讨, 为研制高效新型电致发光器件提供依据。

## 2 实验方法

在 DM D-45 型光学多层镀膜机上, 用电子束和分舟热蒸发技术, 分别在镀有透明导电层的玻璃衬底上沉积绝缘层 ( $Y_2O_3$  或  $Ta_2O_5$ ) 和掺铈硫化锌有源层, 薄膜为 MIM 结构<sup>[4]</sup>, 用光学测厚仪控制膜厚度, 绝缘层厚度约为 50 nm, 有源层厚度约为 400 nm。从透明导电层和背后铝电极焊接引线供光谱测试。用日本理学 Dmax-C 型 X 射线衍射仪, 分析薄膜的表面结构, X 射线激发源为  $CuK\alpha$ , ( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ )

## 3 实验结果和讨论

镀膜形成的硫化锌薄膜, 其 X 射线的衍射谱图 1(a) 与蒸发用硫化锌粉末的衍射谱图 1(b) 比较, 有十分明显的差别, 衍射谱峰参数如表 1 所示。硫化锌粉末有四个较强谱峰, 是闪锌矿型 (立方结构, U-ZnS) 结构; 掺铈硫化锌交流电致发光薄膜表面有四个强的衍射峰, 双强峰的参数表明是立方 (U-ZnS) 与六角 (T-ZnS) 晶相的混合结构, 且以纤锌矿型 (六角结构, T-ZnS) 为主。由衍射参数可见, 薄膜多晶的沉积有择优取向的趋势, 择优生长的结果, 将造成已沉积粒子对后沉积粒子的“阴影”效应, 从而使内部存在较多空隙<sup>[5]</sup>; 谱线的宽度与粉末材料相比也明显变窄了, 晶粒大小由 Scherrer 公式  $L = k\lambda / U_{co}\theta$  确定<sup>[6]</sup>。其中  $\lambda$  为 X 射线波长,  $\theta$  为布喇格角, 在  $U$  值测定中, 当  $U$  取衍射谱峰的积分宽度时,  $k = 1$  仪器宽化用硅粉标样扣除。硫化锌薄膜主要衍射峰的晶粒尺寸如表 2 表 2 表明在不同晶面, 沉积硫化锌微晶晶粒尺寸各不相同。这将导致掺杂剂稀土铈以不同键合形态在硫化锌基质薄膜内形成发光中心, 从而对发光过程产生影响<sup>[7]</sup>。Anderson W. W

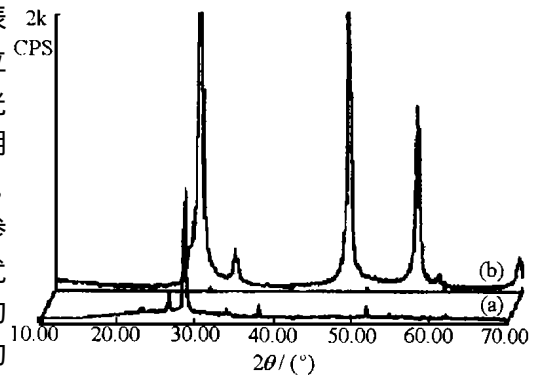


图 1 ZnS:  $Er^{3+}$  薄膜与 ZnS 粉末的 XRD 谱图  
(a) 薄膜 (b) 粉末

Fig 1 XRD spectra of surface of ZnS:  $Er^{3+}$  thin film and ZnS powder

认为<sup>[8]</sup>: 稀土离子在硫化锌中的发光是一种敏化发光, 有三种独特的激发传递形式, 第一是基质的敏化, 电场的激活能被硫化锌基质晶格吸收, 进而传递激发稀土离子; 第二是敏化中心与稀土杂质(或缺陷)紧密结合的时候; 第三是敏化中心远离稀土离子时; 敏化中心通过无辐射共振传递或通过自由电子与空穴的运动, 将能量传递给稀土发光中心。这就决定了硫化锌中微结构与发光中心的关系十分密切, 稀土发光中心的状态又十分复杂, 有待进一步深入的研究

表 1 ZnS粉末与 ZnS Er<sup>3+</sup> 薄膜的衍射谱参数

Tab 1 The X-ray diffraction parameters of ZnS Er<sup>3+</sup> thin film and ZnS powder/nm

ZnS powder			ZnS thin film		U-ZnS		T-ZnS		
hkl	$d_{exp}$	$I_{exp}/I_0$	$d_{exp}$	$I_{exp}/I_0$	$d_{cal}$	$I_{cal}/I_0$	hkl	$d_{cal}$	$I_{cal}/I_0$
(111)	0.3117	100	0.3326	21			(100)	0.3310	100
(200)	0.2706	7	0.3093	100	0.3123	100	(002)	0.3129	84
(220)	0.1910	52	0.2355	12	0.1912	51	(110)	0.19103	81
(311)	0.1630	32	0.1762	12	0.1633	30	(112)	0.16303	47

表 2 硫化锌的未灼烧粉末和掺铒硫化锌薄膜微晶晶粒尺寸

Tab 2 The sizes of crystalline grain in ZnS powder and ZnS Er<sup>3+</sup> thin film/nm

Samples	$\bar{D}$	hkl	Sizes	$\bar{D}$	hkl	Sizes	$\bar{D}$	hkl	Sizes
ZnS thin film	26.780	(100)	47.7	28.840	(002)	26.1	51.860	(103)	31.3
ZnS powder	28.120	(111)	16.3	47.50	(220)	17.6	56.500	(311)	18.3

对用  $Y_2O_3$  和用  $Ta_2O_5$  作绝缘层的两种薄膜器件, 在器件发光阈值电压附近, 观察电致发光的初始稳定过程, 阈值电压随时间变化示于图 2(a) 和 (b), 用  $Ta_2O_5$  作绝缘膜的器件, 发光阈值电压比用  $Y_2O_3$  作绝缘膜的器件低得多, 并且相当稳定, 在几小时内, 未观察到阈值电压上升和下降; 而  $Y_2O_3$  作绝缘膜的器件, 阈值电压随时间延长而上升, 并且观察到亮度下降; 由此可见, 器件的阈值电压与绝缘层介电常数及膜的厚度有关。  $Ta_2O_5$  膜的介电常数比  $Y_2O_3$  高, 较薄的膜就能较好地起绝缘作用。绝缘膜表面的致密性较好也有利于器件的稳定性。用  $Ta_2O_5$  作绝缘膜所制器件饱和亮度较低, 这可能与工艺条件有关<sup>[4]</sup>。

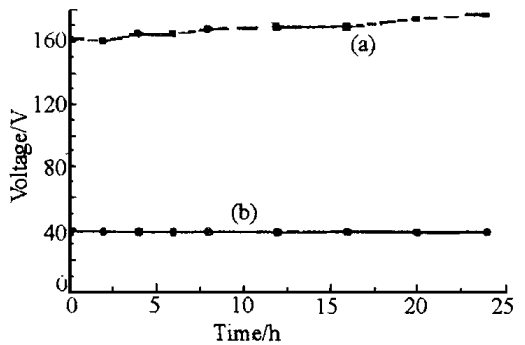


图 2 器件阈值电压与激发时间的关系 (用 5 kHz 正弦波激发)

Fig. 2 Time dependences of threshold voltage

## 4 结 论

所研制的掺铒硫化锌交流电致发光薄膜的结晶状态是立方 (U-ZnS) 与六角 (T-ZnS) 晶相的混合结构, 且以纤锌矿型 (六角结构, T-ZnS) 为主。薄膜多晶的沉积有择优取向的趋势。用电子束蒸发沉积不同介质绝缘层制备的发光器件, 以介电常数较大的  $Ta_2O_5$  膜为绝缘层与以

$Y_2O_3$ 膜为绝缘层的器件相比较,用  $TaO_5$ 膜的器件稳定性好, 阈值电压相对低得多。可以认为, 绝缘膜的质量是影响器件性能的一个关键问题。探索适当的工艺条件, 提高电致发光薄膜与绝缘膜的质量, 可进一步提高器件的电致发光性能。

### 参 考 文 献

- 1 Susan ZH, Salamanca R L, Wuttig M, et al *J Cryst Growth*, 1994 141: 165~ 174
- 2 Hiroshi Sakan a, Masanori Ohmura, Masayoshi Tonouchi et al *Jpn J Appl Phys* 1993 32(4): 1681~ 1690
- 3 余庆选, 班大雁, 张纪发等. 发光学报, 1996 17(3): 225~ 229
- 4 王余姜, 柳兆洪, 陈振湘等. 厦门大学学报(自然科学版), 1995 34(4): 553~ 556
- 5 徐静江, 唐晋发. 激光与红外, 1990 20(5): 37~ 41
- 6 (日本)理学电机株式会社分析中心编集, 浙江大学分析测试中心组织编译. X射线衍射手册, 浙江省诸暨印刷厂, 1987 71
- 7 Liu Z H, Wang Y J, Chen M Z, et al *Acta Physica Sinica* (Overseas Edition), 1998 7(3): 209~ 213
- 8 Anderson W W, Razi S, Walsn D J. *J Chemical Physics*, 1965 43(4): 1153~ 1158



王余姜 (Wang Yujang) 男, 1943年生, 厦门大学物理系副教授, 长期从事教学与半导体物理的科研工作。

### 编 辑 部 启 事

本刊自 1999年第 1期入编《中国学术期刊(光盘版)》《中国学术期刊(光盘版)》免收作者版面费, 并免费提供作者引文率统计资料。作者可通过作者所在单位设立的中国学术期刊文献检索咨询站免费查询检索本人在《光盘版》中发表文献的被引用情况, 本单位未设中国学术期刊文献检索咨询站的作者, 可直接向清华大学总站查询。凡本人文章不愿在《中国学术期刊(光盘版)》上刊载的作者, 请在来稿上声明, 该文经本刊刊载后, 不再编入《中国学术期刊(光盘版)》。