

# 衬底温度对 $\text{CaS}:\text{TbF}_3$ 薄膜 电致发光亮度的影响\*

孙甲明 钟国柱 范希武 郑陈玮<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup>(中国科学院长春物理研究所, 长春 130021)

(中国科学院激发态物理开放研究实验室, 长春 130021)

Gerd O. Mueller Regina Muller-Mach

(Hewlett Packard Laboratories, Electroluminescent Technology Department,  
49001 Lakeview Boulevard Fremont, CA 94538, USA.)

**摘要** 利用 X 射线衍射和扫描电子显微镜对不同衬底温度下电子束蒸发的  $\text{CaS}:\text{TbF}_3$  电致发光薄膜的结晶性和表面形貌进行了研究. 通过对薄膜的透射率和漫反射率的测量研究了薄膜的致密性. X 射线衍射表明衬底温度在 220 到 580 范围之间, 电子束蒸发的  $\text{CaS}:\text{TbF}_3$  电致发光薄膜为多晶立方晶相. 随着衬底温度的提高,  $\text{CaS}:\text{TbF}_3$  薄膜的表面形貌发生显著的变化, 薄膜的致密性增加, 从而增加了电致发光亮度.

**关键词** 硫化钙, 电致发光, 衬底温度, 表面形貌, 结晶性

## 1 引 言

稀土离子掺杂的  $\text{CaS}$  可以得到不同颜色的交流薄膜电致发光<sup>[1~3]</sup>. 其中  $\text{CaS}:\text{Eu}$  红色交流薄膜电致发光器件的亮度已接近实用的水平. 而蓝色和绿色电致发光的亮度还有待进一步提高. 在绿色电致发光材料中,  $\text{CaS}:\text{TbF}_3$  交流薄膜电致发光的亮度较高, 用原子层外延技术制备的  $\text{CaS}:\text{Tb}^{3+}$  交流薄膜电致发光器件在 60Hz 电压驱动下的亮度达到  $20\text{cd}/\text{m}^2$ <sup>[2]</sup>. 然而用电子束蒸发方法制备  $\text{CaS}:\text{Tb}^{3+}$  电致发光薄膜的性质还未达到原子层外延的水平. 根据电子束蒸发  $\text{CaS}:\text{Eu}$  电致发光薄膜的经验<sup>[1,4]</sup>, 提高衬底温度是提高稀土离子掺杂的  $\text{CaS}$  薄膜电致发光亮度的有效手段之一. 有人将电致发光亮度的提高归功于薄膜结晶性的改善<sup>[4]</sup>. 本文研究了提高衬底温度对  $\text{CaS}:\text{TbF}_3$  薄膜电致发光薄膜的结晶性、表面形貌和发光亮度的影响并得出了不同的结论, 即电致发光亮度的提高与  $\text{CaS}$  薄膜的结晶取向无直观的联系, 而是依赖于薄膜的致密程度.

## 2 实 验

图 1 是  $\text{CaS}:\text{TbF}_3$  薄膜电致发光的器件结构. 透明 ITO 电极是由电子束反应蒸发技术沉积的. 铝背电极通过加热蒸发方法制备. 绝缘层  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、过渡层  $\text{ZnS}$  和  $\text{CaS}:\text{TbF}_3$  发光层分别用电子束蒸发方法制备. 其中  $\text{CaS}:\text{TbF}_3$  发光层的制备采用双源蒸发的方法, 即电子束蒸发  $\text{CaS}$  的同时加热蒸发  $\text{TbF}_3$ . 衬底温度分别为 200、420、520 和 580 .

\* 中国国家 '863' 高新技术和美国惠普公司合作项目.

蒸发时间分别为 10、12、14 和 16 分. 膜厚约为 700nm. TbF<sub>3</sub> 的浓度约为 0.6mol%.

电致发光光谱的测量是在 1 千周正弦电压激发下进行的. 发光经过一个 44W 的单色仪, 由 Hamamatsu Photonics 公司生产的 R456 型光电倍增管接收后转化为电信号, 由记录仪绘出光谱. CaS TbF<sub>3</sub> 发光层的 X 射线衍射谱由 D/Max-RA 型 X 射线衍射仪测量. 表面形貌由 KYKY-1000D 型扫描电子显微镜观测. 膜的组分由 Noran Series

X 射线能谱分析系统测量. CaS TbF<sub>3</sub> 薄膜的透射率和相对漫反射率的测量采用波长为 620nm 探测光, 相对漫反射率的值是参照 CaS TbF<sub>3</sub> 粉末样品测量的. 用于表面形貌、透射率、和相对漫反射率测量的样品是沉积在玻璃衬底上的, 条件与电致发光样品相同, 薄膜的厚度为 700nm.

### 3 结果与讨论

图 2 是扫描电子显微镜拍摄的 CaS TbF<sub>3</sub> 薄膜的表面形貌, CaS TbF<sub>3</sub> 薄膜蒸发时的衬底温度分别为: (a) 220、(b) 520 和 (c) 580 . 由照片可以看到, 随着衬底温度的提高, 表面颗粒变小并相互紧密连接, 薄膜表面变得越来越光滑. X 射线衍射能谱分析表明膜的原子组分为 S: 50.73%、Ca: 49.25%, 并且不随衬底温度的变化而变化. 图 3 是不同温度下沉积的 CaS TbF<sub>3</sub> 薄膜的透射率和相对漫反射率随衬底温度的变化. 随着衬底温度的提高, 薄膜的透射率增加, 漫反射率减小. 漫反射率的减小表明薄膜变得致

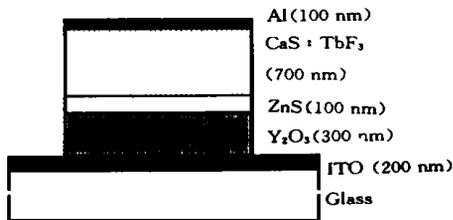


图 1 CaS TbF<sub>3</sub> 薄膜电致发光的器件结构

Fig. 1 Structure of CaS TbF<sub>3</sub> TFEEL device.

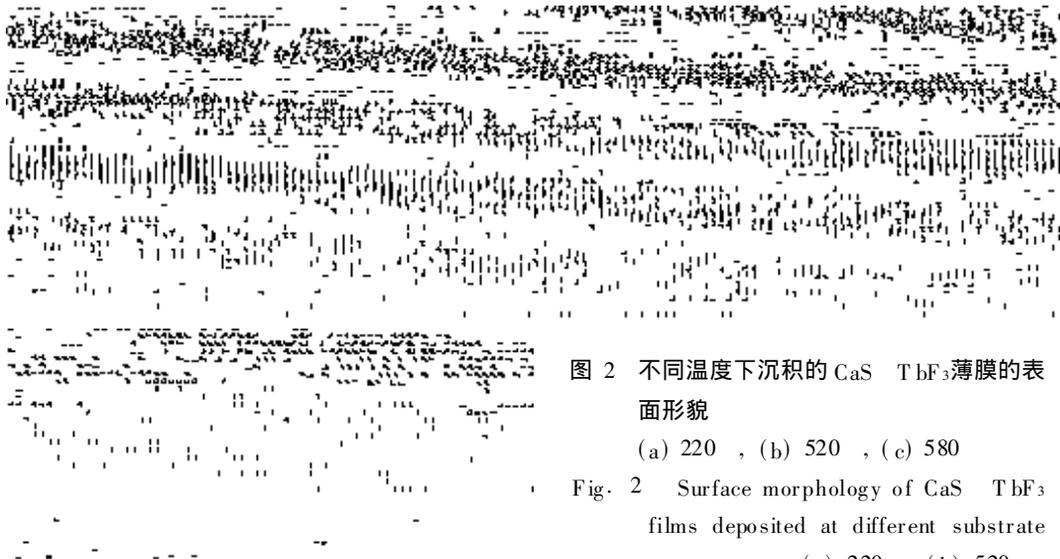


图 2 不同温度下沉积的 CaS TbF<sub>3</sub> 薄膜的表面形貌

(a) 220 , (b) 520 , (c) 580

Fig. 2 Surface morphology of CaS TbF<sub>3</sub> films deposited at different substrate temperatures. (a) 220 , (b) 520 , (c) 580 .

密,这与图 2 薄膜的表面形貌的变化相对应. 随着衬底温度的提高,表面颗粒排列得更加紧密,薄膜表面变得越来越光滑,这些变化减少了对光线的散射,从而使漫反射率减小,使透射率相应增加.

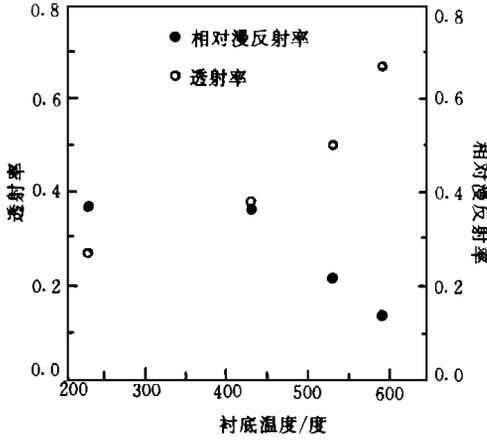


图 3 不同温度下沉积的 CaS:TbF<sub>3</sub> 薄膜的透射率和相对漫反射率随衬底温度的变化

Fig. 3 Transmittance and relative diffuse reflectance of CaS:TbF<sub>3</sub> film as functions of substrate temperature.

图 4 为对应于不同衬底温度的 CaS:TbF<sub>3</sub> 薄膜的 X 射线衍射谱. 除 CaS 的衍射峰之外,其它峰来源于 ITO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZnS 层. 从图 4 可以看到,在 220 到 580 温度范围内 CaS:TbF<sub>3</sub> 薄膜为多晶立方晶相,虽然各晶向的衍射峰的强弱随衬底温度的变化有明显的变化,但是衍射峰的半宽度变化很小,表明衬底温度的变化对薄膜的结晶性影响不大.

为了判定衬底温度对于电致发光亮度的影响,我们用 1kHz 正弦电压激发图 1 所示的电致发光结构并测量了 580 衬底温度下蒸镀的 CaS:TbF<sub>3</sub> 薄膜的电致发光光谱,如图 5 所示. 由晶场引起的源于 Tb<sup>3+</sup> 离子 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub> 的发光峰的分裂可清楚地观测到. 表明 Tb<sup>3+</sup> 离子已进入 CaS 的晶格中. 图 6 给出了 1kHz 正弦电压激发下不同衬底温度的 CaS:TbF<sub>3</sub> 薄膜电致发光的亮度-电压关系曲线. 衬底温度分别为: 220、420、500 和 580 . 可以看到随着衬底温度的提高,电致发光亮度迅速增加,阈值电压降低. 从 X 射线衍射谱来看,衬底温度从 220 增加到 580 , CaS:TbF<sub>3</sub> 薄膜的 (200) 衍射峰的半宽

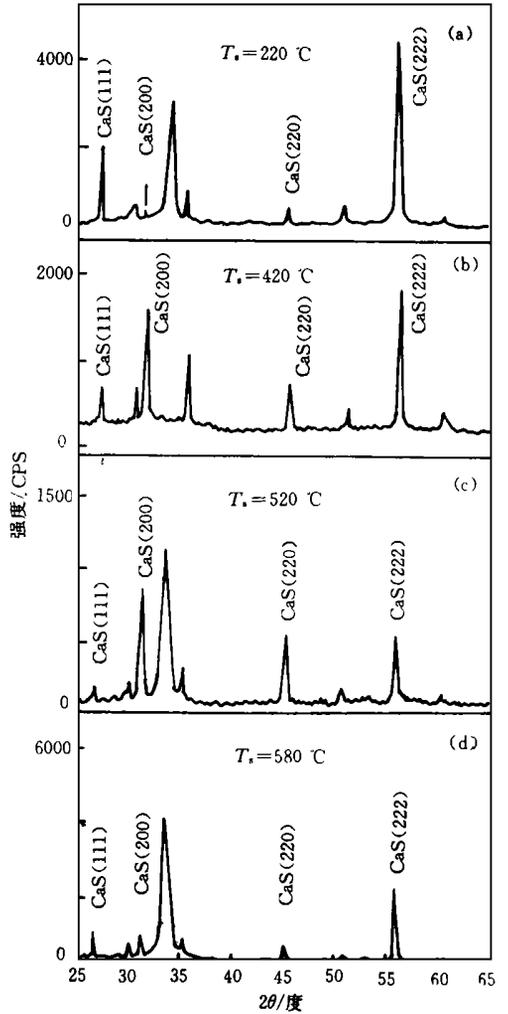


图 4 不同衬底温度下制备的 CaS:TbF<sub>3</sub> 薄膜的 X 射线衍射谱

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of CaS:TbF<sub>3</sub> films deposited at different substrate temperatures.

度迅速增加,阈值电压降低. 从 X 射线衍射谱来看,衬底温度从 220 增加到 580 , CaS:TbF<sub>3</sub> 薄膜的 (200) 衍射峰的半宽

度没有减小, 薄膜的结晶性没有显著的提高. 而电致发光亮度却增加了约三个数量级. 这表明电致发光亮度的提高不是由于 CaS TbF<sub>3</sub> 薄膜结晶性的改善, 而应归功于薄膜的其它性质如表面形貌, 透射率和漫反射率随温度的增加而发生的变化. 这些变化使 CaS TbF<sub>3</sub> 薄膜变得致密. 一方面改善了与电极的接触, 使热电子传输更容易, 降低了阈值电压. 另一方面减少了对热电子的散射作用, 提高了热电子的能量. 这些有利于提高电致发光亮度.

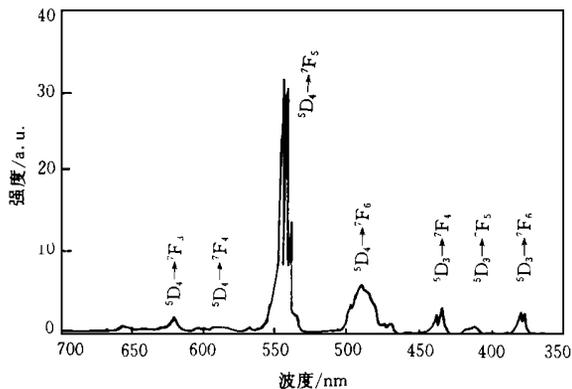


图 5 CaS TbF<sub>3</sub> 薄膜的电致发光光谱

Fig. 5 EL spectrum of CaS TbF<sub>3</sub> film.

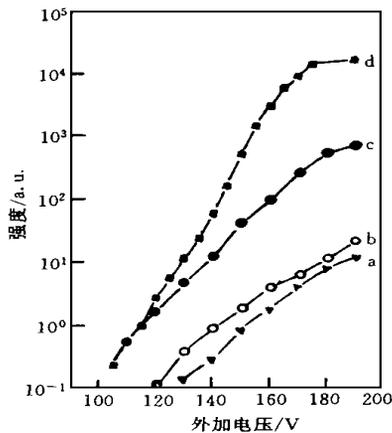


图 6 CaS TbF<sub>3</sub> 薄膜电致发光的亮度-电压关系曲线

(a) 220 , (b) 420 , (c) 520 , (d) 580

Fig. 6 B-V curves for CaS TbF<sub>3</sub> films deposited at different substrate temperatures.

## 4 结 论

总之, 本文利用 X 射线衍射和扫描电子显微镜对不同衬底温度下电子束蒸发的 CaS TbF<sub>3</sub> 电致发光薄膜的结晶性和表面形貌进行了研究. X 射线衍射表明衬底温度在 220 到 580 之间电子束蒸发的 CaS TbF<sub>3</sub> 电致发光薄膜为多晶立方晶相. 透射率和漫反射率的变化和扫描电子显微镜观测结果显示, 随着衬底温度的提高, CaS TbF<sub>3</sub> 薄膜的致密性增加. 这些变化减少了对热电子的散射作用, 提高了热电子的能量, 从而增强了电致发光亮度.

致谢 本工作得到长春物理研究所姜锦绣、李梅、葛中久等同志的大力支持, 在此表示谢意.

## 参 考 文 献

[ 1 ] Tank K, Miami A, Augur T *et al*, Appl. Phys. Lett., 1986, **48**: 1370.  
 [ 2 ] Leskela M, Makela M. Chemtronics, 1988, **3**: 113.  
 [ 3 ] Ghosh P K, Ray B. Progress in Crysta Growth and Characterization of Materials, 1992, **25**: 1.  
 [ 4 ] Onisawa K, Taguchi K, Fuyama M *et al*, J. Electrochem. Soc., 1989, **136**: 2739.

# EFFECT OF THE SUBSTRATE TEMPERATURE ON BRIGHTNESS OF CaS TbF<sub>3</sub> ELECTROLUMINESCENT THIN FILMS

Sun Jiaming Zhong Guozhu Fan Xiwu Zheng Chenwei<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> (*Changchun Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021*)

(*Laboratory of Excited States Processes, Changchun Institute of Physics,  
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021*)

Gerd O. Mueller Regina Muller-Mach

(*Hewlett Packard Laboratories, Electroluminescent Technology Department,  
49001 Lakeview Boulevard Fremont, CA 94538, USA.*)

## Abstract

The crystallinity and morphology of crystalline grains were studied on CaS TbF<sub>3</sub> electroluminescent thin films prepared by electron beam evaporation under different substrate temperatures from 220 to 580 °C. The brightness of the electroluminescence strongly increased with increasing the substrate temperatures. X-ray diffraction analysis indicated that the CaS TbF<sub>3</sub> films were polycrystalline with cubic phase. The surface morphology of the films, the decrease of the diffuse reflectance and the increase of transmittance indicated that the CaS TbF<sub>3</sub> films became denser with increasing the substrate temperatures. These changes reduce scattering to hot electrons and finally caused a strong increase of the electroluminescent brightness by increasing hot electrons energy in CaS TbF<sub>3</sub> films.

**Key words** calcium sulphide, electroluminescence, substrate temperature, surface morphology, crystallinity