

# 射频磁控溅射 $\text{CaS}:\text{TmF}_3$ 薄膜的电致发光 及其激发过程的研究\*

孙甲明 钟国柱 范希武 郑陈玮

(中国科学院激发态物理开放研究实验室, 长春 130021)

(中国科学院长春物理研究所, 长春 130021)

Gerd O. Mueller Regina Muller-Mach

(Hewlett Packard Laboratories, Electroluminescent Technology Department,

49001 Lakeview Boulevard Fremont, CA 94538, U.S.A.)

**摘要** 首次报道了射频磁控溅射  $\text{CaS}:\text{TmF}_3$  薄膜的蓝色交流电致发光. 电致发光谱包含位于 480、653、703 和 803nm 的四组发光峰, 分别对应着三价  $\text{Tm}^{3+}$  离子的  $^1\text{G}_4$ 、 $^3\text{H}_6$ 、 $^1\text{G}_4$ 、 $^3\text{H}_4$ 、 $^3\text{F}_3$ 、 $^3\text{H}_6$  和  $^3\text{F}_4$ 、 $^3\text{H}_6$  的电子跃迁发光. 通过对  $\text{CaS}:\text{TmF}_3$  粉末的激发光谱的研究, 我们发现由于蓝峰和红外峰的激发峰的能量不同导致不同能量的光子激发下的光致发光光谱的红外/蓝峰的强度比有较大的差别. 通过对电致发光光谱中红外/蓝峰强度比与不同波长的激发光激发下  $\text{CaS}:\text{TmF}_3$  粉末的光致发光光谱的红外/蓝峰强度比的对比研究, 我们判断主要激发过程为从基质到  $\text{Tm}^{3+}$  中心的能量传递.

**关键词** 电致发光, 硫化钙, 氟化铈, 磁控溅射, 激发过程

## 1 引 言

蓝色电致发光材料研究与开发一直是交流薄膜电致发光 (ACTFEL) 领域的重要课题.  $\text{Tm}$  离子掺杂的  $\text{ZnS}$  薄膜的蓝色交流薄膜电致发光曾被广泛研究过<sup>[1-4]</sup>, 但至今为止, 这些器件的蓝色发光的最大发光亮度仅达到  $10 \sim 12 \text{cd/m}^{2[4,5]}$ , 远远达不到应用的要求. 原因在于  $\text{ZnS}$  基质中发光的激发过程主要是从基质到  $\text{Tm}^{3+}$  的能量传递<sup>[3,4]</sup>. 由于  $\text{ZnS}$  基质的禁带宽度窄,  $\text{Tm}^{3+}$  离子的  $^1\text{D}_2$ 、 $^1\text{G}_4$  不能得到有效激发, 电致发光中蓝峰弱, 红外峰很强. Miura 等人<sup>[6]</sup> 试图将  $\text{Tm}$  掺入禁带比  $\text{ZnS}$  宽的基质材料如  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$ 、 $\text{CdF}_2$ 、 $\text{ZnF}_2$  和  $\text{YF}_3$  中来提高蓝峰的强度并取得了一定的效果. 碱土金属硫化物如  $\text{CaS}$  和  $\text{SrS}$  具有较大的禁带宽度 ( $\text{CaS}$  为  $4.41 \text{eV}$ ;  $\text{SrS}$  为  $4.30 \text{eV}$ )<sup>[7]</sup>.  $\text{SrS}:\text{TmF}_3$  ACTFEL 器件的发光亮度达到  $15 \text{cd/m}^{2[8]}$ , 超过了  $\text{ZnS}:\text{Tm}$  的水平. 然而以磁控射频溅射方法制备的  $\text{CaS}:\text{TmF}_3$  薄膜的 ACTFEL 尚未有报道. 首次研究了用磁控射频溅射方法制备的  $\text{CaS}:\text{TmF}_3$  薄膜的电致发光特性及其可能的激发过程.

## 2 实 验

$\text{CaS}:\text{TmF}_3$  ACTFEL 器件结构如图 1 所示, 其中  $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  复合绝缘层是用射频磁控反应溅射方法获得, 靶材料为高纯  $\text{Si}$  和  $\text{Ta}$ . 反应气体为含  $\text{O}_2$  量为 35% 的  $\text{O}_2 + \text{Ar}$  混合气, 压强为 2Pa.  $\text{CaS}:\text{TmF}_3$  薄膜用射频磁控溅射方法制备. 首先将  $\text{CaS}$  粉末与纯

\* 本工作得到中国国家“863”高技术项目和美国惠普公司合作项目的资助

度为 99.9% 的  $\text{TmF}_3$  以 0.3 mol% 的浓度均匀混合, 然后压成面积为  $38.5\text{cm}^2$  的薄片, 再放入比它略大的铝质圆盘中作为靶片. 溅射气体为 99.9% 的 Ar 气体, 压强控制在 1.5 Pa 左右, 射频功率为 600 W, 衬底温度为  $550 \sim 600^\circ\text{C}$ , 衬底与靶之间的距离为 6 cm. 电致发光光谱的测量是在 1 千周正弦电压激发下进行的. 发光经过一个单色仪, 由 RCA No. 31034 光电倍增管接收后转化为电信号, 由记录仪绘出光谱.  $\text{CaS} : \text{TmF}_3$  (0.4 mol%) 粉末的光致发光是由功率为 20 mW、波长为 325 nm 的 He-Cd 激光器激发的. 光谱测量系统与电致发光光谱的相同. 粉末光致发光的激发光谱以及对应于不同激发波长的发光光谱是由惠普公司的 Regina Muller-Mach 用传统方法测量. 为了比较光谱中红外/蓝峰的强度比  $R_{\text{ib}}$ , 所有的光谱都进行统一的系统响应校正.

### 3 结果与讨论

图 2 给出了  $\text{CaS} : \text{TmF}_3$  ACTFEL 的电致发光光谱. 光谱包含四组谱线, 峰值分别位于 480 nm ( $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ )、653 nm ( $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$ )、705 nm ( $^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ) 和 803 nm ( $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ )<sup>[9]</sup>. 图 3 是红外/蓝强度比  $R_{\text{ib}}$  随外加电压的变化. 可以看到随着外加电压的提高,  $R_{\text{ib}}$  在误差范围内基本保持在 4.6 附近不变. 图 4 为 1 kHz 正弦电压激发下  $\text{CaS} : \text{TmF}_3$  ACTFEL 器件的亮度-电压关系, 与其它 ACTFEL 器件一样. 发光存在一阈值电压, 超过阈值电压后亮度随电压迅速增加. 随后增加变慢而趋向饱和.

由于  $\text{CaS} : \text{TmF}_3$  薄膜的光致发光很弱, 为便于比较电致和光致发光光谱, 我们将  $\text{TmF}_3$  浓度为 0.4 mol% 的  $\text{CaS}$  粉末在  $\text{S} + \text{N}_2$  气氛中保持温度 1000 $^\circ\text{C}$  烧结 2 小时, 制成光致发光粉末用来测量其光致发光特性. 图 5 是波长为 325 nm He-Cd 激光激发的  $\text{CaS} : \text{TmF}_3$  粉末的光致发光光谱. 图 6 为  $\text{CaS} : \text{TmF}_3$  粉末光致发光的激发光谱, 监测波长分别位于 480、653、705 和 803 nm. 可以看到, 480 和 653 nm 的发光峰具有相同的激发峰, 位于 314 nm (3.95 eV). 705 和 803 nm 发光的激发峰波长较短, 分别在 281 nm (4.41 eV) 和 288 nm (4.31 eV), 接近  $\text{CaS}$  的禁带宽度 4.41 eV. 这表明了 480 和 653 nm 两个发光峰来源于同一上能级  $^1\text{G}_4$ , 705 和 803 nm 的发光峰分别来源于另外一组能量相近的上能级  $^3\text{F}_3$  和  $^3\text{F}_4$ . 根据  $\text{Tm}^{3+}$  离子的能级图<sup>[9]</sup>,  $^3\text{F}_3$  和  $^3\text{F}_4$  能量位于  $^1\text{G}_4$  之下. 然而它们的激发峰

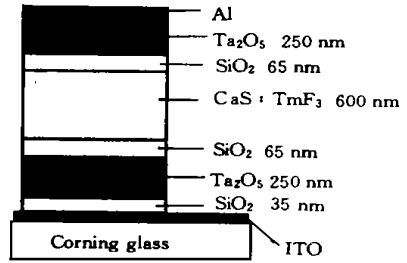


图 1  $\text{CaS} : \text{TmF}_3$  ACTFEL 器件结构  
Fig. 1 Structure of  $\text{CaS} : \text{TmF}_3$  ACTFEL device.

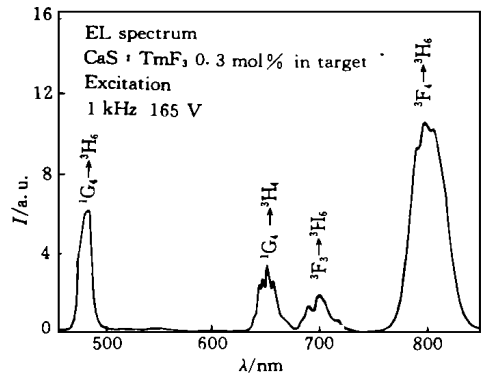


图 2  $\text{CaS} : \text{TmF}_3$  ACTFEL 的电致发光光谱  
Fig. 2 EL spectrum for  $\text{CaS} : \text{TmF}_3$  ACTFEL device.

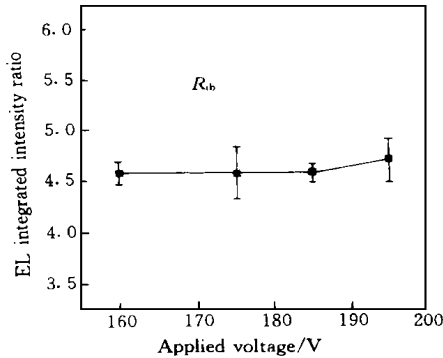


图 3 红外/ 蓝峰强度比  $R_{ib}$  随外加电压的变化

Fig.3. EL integrated intensity ratio of the infrared to blue peak versus the applied voltage.

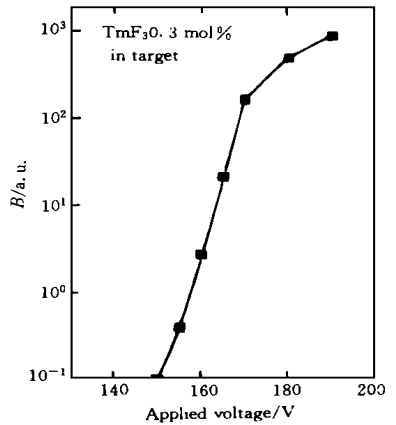


图 4 CaS : TmF<sub>3</sub> ACTFEL 器件的亮度- 电压关系

Fig. 4 Brightness-voltage characteristic for CaS : TmF<sub>3</sub> ACTFEL device.

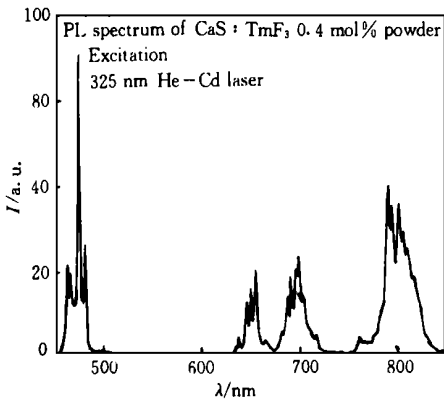


图 5 CaS : TmF<sub>3</sub> 粉末的光致发光光谱

Fig. 5 PL spectrum for CaS : TmF<sub>3</sub> 0.4mol% powder.

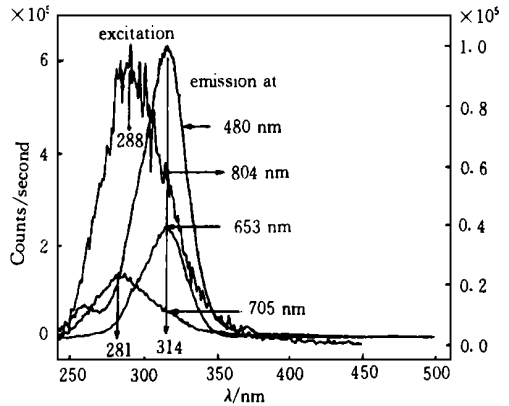


图 6 CaS : TmF<sub>3</sub> 粉末光致发光的激发光谱

Fig. 6 PL excitation for CaS : TmF<sub>3</sub> 0.4 mol% powder.

能量却高于<sup>1</sup>G<sub>4</sub>的激发能量。这种现象可解释为光致发光激发过程中由相应的激发能级向<sup>1</sup>G<sub>4</sub>、<sup>3</sup>F<sub>3</sub>和<sup>3</sup>F<sub>4</sub>能级的能量传递途径不同:<sup>3</sup>F<sub>3</sub>和<sup>3</sup>F<sub>4</sub>能级的激发主要来自导带电子的能量传递;<sup>1</sup>G<sub>4</sub>的激发来源于3.95 eV激发能级的能量传递。这一能级的能量与Tm<sup>3+</sup>的基态到<sup>1</sup>G<sub>4</sub>以上所有可能能级跃迁都不同,不可能来源于Tm<sup>3+</sup> <sup>1</sup>G<sub>4</sub>以上能级的能量传递,同时由于其能量小于CaS的禁带宽度,也不可能为带间激发。我们改变CaS的制备方法和掺杂的Tm化合物(用TmCl<sub>3</sub>)来制备发光粉末。结果仍出现这一激发峰,因此它也不是杂质的污染引起的。Gerd. O. Mueller认为可能是Tm<sup>3+</sup>的电荷转移态。由于光致发光红外峰和蓝峰的激发能级不同,所以通过改变激发光子的能量就能改变光致发光光谱中红外/蓝峰的积分强度比 $R_{ib}$ 。当激发过程为基质激发时,主要激发<sup>3</sup>F<sub>3</sub>和<sup>3</sup>F<sub>4</sub>能级,红外

峰较强,  $R_{ib}$  较大; 当激发过程为由  $3.95\text{eV}$  激发能级到  ${}^1\text{G}_4$  的能量传递时, 蓝峰较强,  $R_{ib}$  较小. 反过来, 如果电致发光的激发过程也是能量传递的话, 将电致发光光谱的红外/蓝峰的积分强度比  $R_{ib}$  和在不同激发光子的能量激发的光致发光光谱的  $R_{ib}$  相对照, 就可以判断出  $\text{CaS: TmF}_3$  薄膜中对电致发光起主导作用的能量传递途径. 图 7 给出了光致发光光谱的红外/蓝峰的积分强度比  $R_{ib}$  与不同激发光波长的关系曲线并标出了电致发光光谱的  $R_{ib}$  在曲线上的位置.

稀土离子掺杂的 ACTFEL 器件中, 电致发光有两种主要的激发机制. 一是过热电子直接碰撞稀土离子发光中心将基态电子激发到激发态, 然后激发态电子返回基态而发光. 另一种是基质的能量传递, 即导带电子或位于带尾能级的电子通过晶格共振把能量传递到发光中心, 基态电子跃迁到激发态, 然后从激发态返回基态而发光. 如果在电致发光中直接碰撞激发占据主要地位, 那么随着外加电压的提高, 热电子的能量将增加, 电子将会被激发到较高能量的激发态能级. 比如在碰撞激发占主导地位的  $\text{ZnS: Er}^{3+}$  薄膜电致发光器件中,  $\text{Er}^{3+}$  发光的绿/红比随着外加电压的升高而增加<sup>[10]</sup>. 同样道理, 在  $\text{CaS: TmF}_3$  薄膜中随着电压升高会有更多的电子被激发到  ${}^1\text{G}_4$ , 使电致发光光谱的红外/蓝峰的积分强度比  $R_{ib}$  随电压升高而减小. 如果后者在  $\text{CaS: TmF}_3$  电致发光中占据主要地位, 那么由于从基质到  ${}^3\text{F}_4$  能级的能量传递较强, 电致发光光谱的  $R_{ib}$  应接近  $280\text{nm}$  激发下光致发光光谱的  $R_{ib}$  值. 从图 3 来看, 在误差范围内  $R_{ib}$  不随外加电压而变化, 这一结果与  $\text{ZnS: Tm}$  薄膜电致发光器件相同<sup>[10]</sup>. 而在  $\text{ZnS: Tm}$  中, 电致发光的激发过程主要为从基质导带尾到  $\text{Tm}^{3+}$  中心的能量传递. 因此我们认为  $\text{CaS: Tm}$  和  $\text{ZnS: Tm}$  的电致发光很可能有相同的激发机制. 从图 7 来看, 电致发光光谱的  $R_{ib}$  非常接近带边激发下(激发波长  $280\text{nm}$ ) 的光致发光光谱的  $R_{ib}$  值, 这一结果支持了我们的判断. 二者的微小差别在于光致发光光谱中光电子的能量为函数分布, 电致发光薄膜中导带电子的能量分布较宽, 部分电子可能进入带尾能级. 所以我们在  $\text{CaS: TmF}_3$  电致发光中, 主要激发过程为从基质导带和带尾能级到  $\text{Tm}^{3+}$  中心的能量传递.

总之, 首次报道了磁控溅射的  $\text{CaS: TmF}_3$  薄膜的蓝色交流电致发光. 通过对电致发光光谱中红外/蓝峰强度比与不同波长的激发光激发下  $\text{CaS: TmF}_3$  粉末的光致发光光谱的红外/蓝峰强度比的对比研究, 我们判断主要激发过程为从基质到  $\text{Tm}^{3+}$  中心的能量传递.

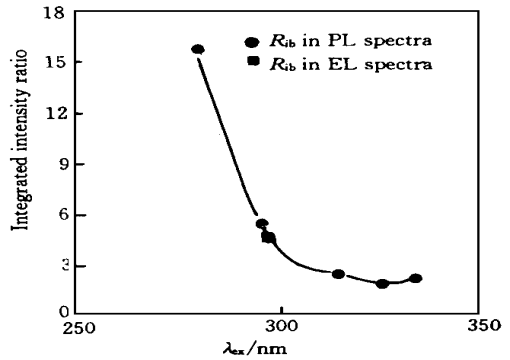


图 7 光致发光光谱的  $R_{ib}$  与不同激发光波长的关系

Fig. 7 PL integrated intensity ratio of the infrared to blue peak versus the excitation light wavelength.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Khomchenko V S, Veligura L I, Vlasenko N A. Appl. Phys. Series, 1990, No.170: 245.  
 [ 2 ] Okamoto O, Miura S. Appl. Phys. Lett., 1986, **49**: 1596.  
 [ 3 ] Zhang Z, Li Z, Mei B *et al*, Proce. 4th Int. Workshop on Electroluminescence, Tottori, 1988, Electroluminescence, (Springer-Verlag, Berlin, 1985) 105.  
 [ 4 ] Ma L, Zhong G Z, Xu S. Lumin. & Display Device, 1985, **6**: 192.  
 [ 5 ] Sohn S H, Hamakawa Y. Appl. Phys. Lett., 1993, **62**: 2242.  
 [ 6 ] Miura N, Ishikawa T, Sasaki T *et al*, Jpn. J. Appl. Phys., 1992, **31**: 46.  
 [ 7 ] Kobayashi H, Tanaka S, High field electroluminescence in Mn and rareearth doped - compound semiconductors, Proc. 5th Seoul Int. Symposium on the Physics of Semiconductors and Applications, 1990, 173.  
 [ 8 ] Okamoto S, Nakazawa E, Tsuchiya Y, Proce. 4th Int. Workshop on Electroluminescence, Tottori, 1988 (Springer-Verlag, Berlin, 1985) 195.  
 [ 9 ] Alshawa A K, Lozykowski H J. J. Electrochem. Soc., 1994, **141**: 1070.  
 [ 10 ] 马 力, 钟国柱, 许少鸿. 发光与显示, 1985, **6**: 192.

## STUDY OF THE ELECTROLUMINESCENCE AND EXCITATION PROCESS OF CaS TmF<sub>3</sub> FILM PREPARED BY RADIO FREQUENCY MAGNETRON SPUTTERING

Sun Jiaming Zhong Guozhu Fan Xiwu Zheng Chenwei

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

(Changchun Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021)

Gerd O. Mueller Regina Mueller-Mach

(Hewlett Packard Laboratories, Electroluminescent Technology Department,

49001 Lakeview Boulevard Fremont. CA 94538, U.S.A.)

### Abstract

Blue electroluminescence was reported for the first time from CaS TmF<sub>3</sub> thin film prepared by radio frequency magnetron sputtering method. Brightness-applied voltage characteristic was investigated in alternating current thin-film electroluminescent device. The integrated intensity ratio of infrared to blue peak of electroluminescent spectra was compared with that of the photoluminescent spectra from CaS TmF<sub>3</sub> powder excited by different photon energy. The main excitation processes in CaS TmF<sub>3</sub> electroluminescent thin film was considered to be energy transfer from the host to Tm<sup>3+</sup> centers.

**Key words** electroluminescence, CaS, TmF<sub>3</sub>, radio frequency magnetron sputtering, excitation process.