

# 掺铒硫化锌薄膜界面态 及其对弛豫发光影响的研究<sup>①</sup>

王余姜 柳兆洪 陈振湘

(厦门大学物理学系, 厦门 361005)

**摘要** 应用XPS及电容-电压测试研究硫化锌薄膜的界面态,采用电脉冲瞬态激发技术研究Er<sup>3+</sup>激活的ZnS薄膜特征跃迁非指数衰减过程的弛豫发光,分析了由于氧吸附形成的界面态对弛豫发光的影响。

**关键词** 硫化锌薄膜,氧吸附,弛豫发光

对电致发光显示器的基质材料,大多是研究化合物半导体固溶体.当采用稀土元素作为二价金属硫化物的掺杂剂时,则可获得多种颜色的发光.本文对所研制的ZnS:Cu,Cl,Er薄膜,用X射线光电子能谱仪测试表面的XPS谱图,分析了由于氧吸附形成的硫化锌薄膜表面构态,并在高频状态下测试了薄膜器件的电容-电压特性,认为ZnS表面氧吸附是形成界面态和界面陷阱能级的主要原因.采用电脉冲瞬态激发技术观测薄膜器件电致发光衰减过程中的弛豫发光峰,并进行理论拟合,所得结果支持上述分析.本文对于化学电镀和电解沉积的多元固溶体的电致发光性质的研究可供借鉴.

## 1 样品制备和实验方法

用于本文实验研究的ZnS:Cu,Cl,Er薄膜样品是在高真空下用分舟共蒸法制备的,其结构如图1.提供X射线光电子能谱测量是采用制作时的陪片(即把发光材料直接蒸制在钼片上).背电极是在另一真空系统下蒸镀的薄Al层(XPS测试用的样品不蒸背电极).XPS谱图是在VG ESCA, LAB. MK II上测试的,激发源为MgK $\alpha$  ( $h\nu=1253.6\text{ eV}$ ),分析室真空度优于 $1\times 10^{-8}\text{ Pa}$ ,制备室真空度优于 $5\times 10^{-8}\text{ Pa}$ .薄膜器件的电容-电压特性测试使用72-BD型Bontro精密电容仪.发光衰减过程是通过光谱瞬态测试系统观测的,实验装置见图2.

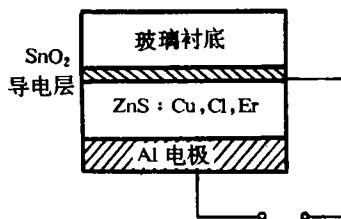


图1 硫化锌薄膜器件结构图

Fig. 1 The structure of the ZnS thin film devices

<sup>①</sup> 本文1995-01-16收到,1995-04-11收到修改稿; 福建省自然科学基金资助项目

## 2 实验结果和分析

### 2.1 硫化锌薄膜的XPS 分析

对所研制的ZnS:Cu, Cl, Er薄膜,测量XPS谱图,分析表层及内层所含的元素组分.结果表明样品表面的XPS谱图显示了氧(O<sub>1s</sub>)碳(C<sub>1s</sub>)元素谱峰.在高真空状态下用氩离子(Ar<sup>3+</sup>)轰击剥蚀薄膜表面0.5 nm后,发现C<sub>1s</sub>谱峰消失,而O<sub>1s</sub>谱峰仍存在,且强度不减弱.测量氧元素谱峰的半宽度大于3 eV,谱图呈交叠峰形.按所使用的XPS系统,当氧峰半宽度大于1.8 eV时,便能证明样品中含有多种价态的氧.所测薄膜表层氧峰半宽度如此之大,说明氧在薄膜表层形成的化学吸附是以多种价态形式存在,并且氧的键合力或活性又是很强的.图3给出室温时样品表面下0.5 nm处的O<sub>1s</sub>的XPS谱图,虚线是计算机解叠分解的子峰分谱O<sub>1</sub>, O<sub>1</sub>, O<sub>1</sub>, O<sub>N</sub>,其结合能分别为529.4 eV, 530.5 eV, 531.6 eV, 532.6 eV.相对含量用原子灵敏度因子计算,即:

$$C_i = \frac{I_i/S_i}{\sum I_i/S_i}$$

式中 $I$ 为XPS谱峰的强度, $S$ 为元素的原子灵敏度因子.参考有关研究<sup>[1]</sup>可初步判断:结合能较小的O<sub>1</sub>(529.4 eV)对应于CuO中的吸附氧,结合能较大的O<sub>1</sub>(531.6 eV)和O<sub>N</sub>(532.6 eV)分别对应于[OH]<sup>-</sup>和H<sub>2</sub>O中的吸附氧.其形成的直接原因是器件中的铜掺杂和气氛污染.又谱图中以O<sub>1</sub>峰强度最大,而薄膜表面和表层下(0.5 nm处)的硫(S)、锌(Zn)含量比(S:Zn)则分别为0.18和0.22,均小于1,即偏离化学计量比较大,说明ZnS薄膜表层有大量锌的悬挂键存在.由于氧的电负性比硫强,所以存在着氧直接与锌键合或取代硫与锌键合的可能性.已知锌化学吸附氧的结合能为529.8 eV,锌表面氧化物中氧的结合能为532.0 eV,所以本文认为O<sub>1</sub>对应于ZnO中的氧元素,且主要以锌化学吸附氧的形式存在于ZnS薄膜的表面<sup>[2]</sup>.

以上分析表明:ZnS表面存在着多种价态氧吸附构态,这就使得表面层与薄膜体内原子结构的差异增加了复杂性.文献<sup>[3]</sup>以ZnS为例给出Ⅱ-VI族化合物能带(禁带)中的各种缺陷能级,据此可判断由CuO、ZnO等形成的缺陷能级分别属于受主能级和施主能级.从而界面态对薄膜电学性能以及发光中心的激发过程将产生影响.

### 2.2 薄膜界面态的容-压特性( $\Delta C \sim V$ )分析

硫化锌的体电阻率高达 $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上,未掺杂的宽禁带半导体材料均具有这种高阻特

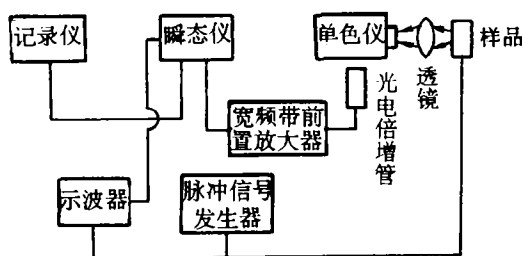


图2 电致发光实验装置概图

Fig. 2 Schematic diagram of the EL experiment

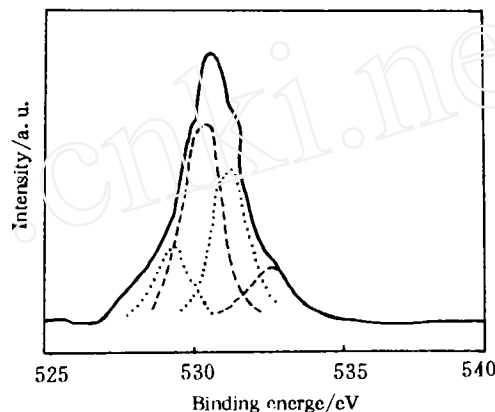


图3 样品表层O<sub>1s</sub>的XPS谱图

Fig. 3 O<sub>1s</sub> XPS of the ZnS surface after argon ion (Ar<sup>3+</sup>) etching 0.5 nm thick layer

性. 在本文所研制的硫化锌薄膜器件的基质ZnS中掺有Cu, Cl, Er等杂质, 在低压电场下, 它等同于一个电容器并联一个电阻, 即存在漏电流的普通电容器. 由于晶格失配和不完全键合等原因形成大量缺陷, 而且在表面层里还含有上述由XPS测试到的多种形式的氧吸附构态, 于是在金属电极(Al)与硫化锌薄膜界面之间就存在偏离于体相结构的界面态. 对所研制的薄膜器件(见图1)的电容-电压测试表明, 无论外加电压极性如何, 器件的电容增量 $\Delta C$ 均随外加偏压的增大而增大, 其特性如图4所示. 当器件偏置电压改变时, 表面层界面陷阱能级和硫化锌基质费米能级的相对位置将发生改变: 当费米能级位于界面陷阱能级之上时, 受主型(如CuO)的界面陷阱将带负电, 而当费米能级位于界面陷阱能级之下时, 施主型(如ZnO)的界面陷阱将带正电, 界面陷阱带电状态的变化将使界面层出现过剩的负电荷或过剩的正电荷, 这就增加了金属与硫化锌接触这一异质结的复杂性, 导致了正反向偏置时 $\Delta C \sim V$ 的关系的不对称性. 但随着外加电压增加, 空间电荷层变薄,  $\Delta C$ 增大, 图4实线显示出这一普遍特性. 当光照或温度变化时, 费米能级在禁带中相对位置发生改变, 亦将改变界面陷阱中电子的填充状态, 图4虚线给出器件光照时的容-压特性.

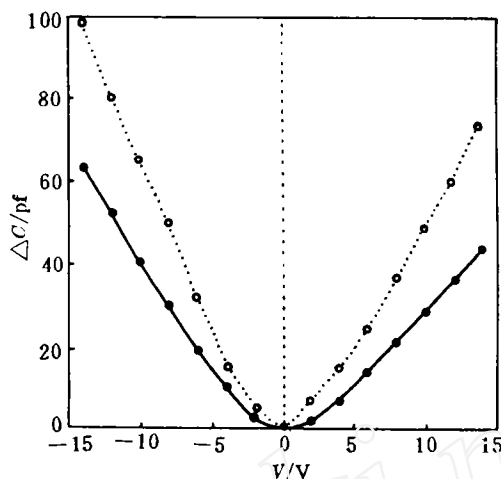


图4 薄膜器件的电容-电压特性

Fig. 4 Variation of the capacity with the applied voltage on devices

### 2.3 薄膜器件发光衰减过程的弛豫发光

用频率为1 kHz, 脉冲宽度为40  $\mu$ s的矩形脉冲激发ZnS:Cu, Cl, Er薄膜器件, 当外加电压降至零时, 所研制器件的发光开始衰减. 对于 $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 等三条 $Er^{3+}$ 的特征发光谱线, 均观察到衰减过程中的弛豫发光峰(见图5). 表1列出弛豫发光峰出现的相应时间, 我们曾报道过这一现象<sup>[4]</sup>, 深入研究有助于揭示发光过程的本质和改善薄膜器件的发光性能.

表1 衰减过程中弛豫发光峰出现的时间

Tab. 1 The time of relaxation peaks during decay process

跃 迁	第一弛豫峰	第二弛豫峰
	( $\mu$ s)	( $\mu$ s)
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	52	130
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	67	160
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	98	250

硫化锌薄膜器件的电致发光过程, 不仅仅是过热电子的直接碰撞激发, 而且存在其它激发机构<sup>[5]</sup>, 硫化锌薄膜中 $Er^{3+}$ 可以形成多种发光中心, 这是因为, 它既可取代ZnS晶格中的Zn, 也可以在 $Er^{3+}$ 离子周围形成 $Er^{3+}$ 离子团, 这就决定了 $Er^{3+}$ 发光的激发过程是多途径的: 可以是共振能量的电子-空穴对传递, 也可以是 $Er^{3+}$ 的4f组态之间的直接传递跃迁. 另外一个容易被忽略的传递形式, 即由界面层晶格构态或缺陷以及其它自激活中心的间接激发使周围的铒离子

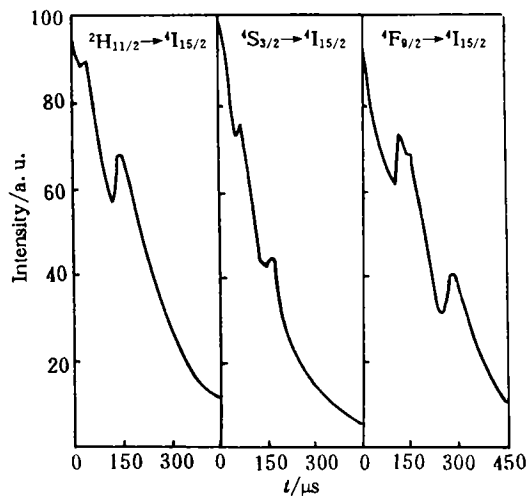
图5 ZnS:Er<sup>3+</sup>电致发光衰减过程的弛豫发光峰

Fig. 5 The relaxation luminance peaks during decay process of electroluminescence of ZnS:Er<sup>3+</sup>

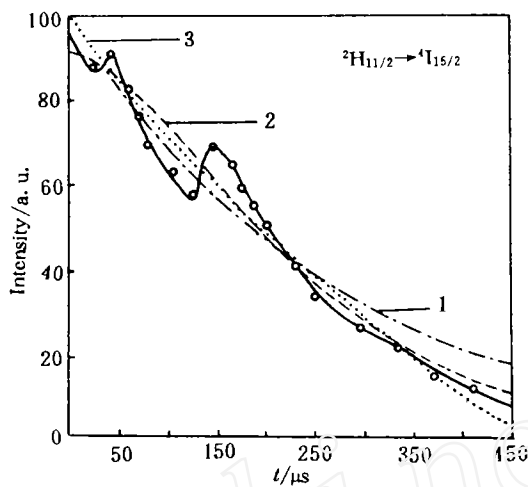


图6 用三个公式拟合的衰减曲线

Fig. 6 Three fitting curves based on different formula

产生或俘获束缚激子,也对发光过程产生贡献.基于前面对膜界面态的分析,本文认为:Er<sup>3+</sup>发光衰减过程中弛豫发光峰的出现,主要是这一传递形式的贡献.

### 3 讨论

对所研制的掺钇硫化锌薄膜器件电激发Er<sup>3+</sup>的<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>跃迁衰减过程中出现的弛豫发光峰,用下述几种能量传递形式的理论模型进行拟合,所得结果示于图6.图中1,2,3所示的曲线是根据下述公式(1),(2),(3)拟合的.

多段式指数衰减公式<sup>[4]</sup>:

$$I_1 = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_3 \exp(-t/\tau_3) \quad (1)$$

单分子中心传输模型公式<sup>[6]</sup>:

$$I_2 = G/(\tau_2 - \tau_1) [\tau_2 \exp(-t/\tau_2) - \tau_1 \exp(-t/\tau_1)] \quad (2)$$

扩散限制弛豫传输模型公式<sup>[7]</sup>:

$$I_3 = I_0 \exp \left\{ -\frac{t}{\tau} - \sqrt{\pi} \frac{C_2}{C_0} \left( \frac{t}{\tau} \right)^{1/2} \left[ \frac{1 + 10.87 \frac{D}{D_0} \left( \frac{t}{\tau} \right)^{2/3} + 15.5 \left( \frac{D}{D_0} \right)^2 \left( \frac{t}{\tau} \right)^{4/3}}{1 + 8.743 \frac{D}{D_0} \left( \frac{t}{\tau} \right)^{2/3}} \right]^{3/4} \right\} \quad (3)$$

用上述这三种公式拟合的曲线都是单调衰减的,仅仅在总体衰减趋势上,趋近于实际衰减曲线,都不能将弛豫发光峰包含在拟合曲线上.这进一步说明掺钇硫化锌薄膜电致发光过程中Er<sup>3+</sup>的激发是多途径的.衰减过程中不同时刻出现的弛豫发光峰很可能是由于界面氧吸附形成的界面陷阱能级的作用产生的:当ZnS:Cu, Cl, Er薄膜中Er<sup>3+</sup>发光中心激发产生特征谱线发光的过程中,薄膜中一些界面态或缺陷中心接受到电场的激活能并“存储”起来,在发光衰减

过程中不同深度陷阱里束缚的电子或空穴将“存储”的能量传递给 $\text{Er}^{3+}$ 发光中心,使得发光衰减过程中出现“再激发”,形成衰减曲线上不同时刻出现的弛豫发光峰。

## Study on the Surface States of Zinc Sulfide Thin Film Doped with Erbium and their Effect on the Relaxation Luminance

Wang Yujiang    Liu Zhaohong    Chen Zhenxiang

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

**Abstract** X-ray photoelectron spectrum and characteristics of the capacity, versus the voltage of the thin film devices are measured to study the surface states of the zinc sulfide thin film. The transient electroluminescence excited by pulses shows the relaxation luminance peaks during a non-exponential decay process of the characteristic transitions activated by  $\text{Er}^{3+}$  in the ZnS direct current thin film electroluminescence(DCTFEL) devices. The surface structures of ZnS: Cu, Cl, Er film with the absorption of oxygen, and the effect of the surface states on the relaxation luminance of the devices are discussed.

**Key words** ZnS thin film, Absorption of oxygen, Relaxation luminance

### References

- 1 Zhou Xiaoping et al. Investigation on high efficient catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane. *Chemical Research in Chinese Universities*, 1993,9(3):269
- 2 Briggs D. X 射线与紫外光电子能谱. 北京:北京大学出版社,1984:316
- 3 马尔富宁 A C. 矿物的谱学、发光和辐射中心. 北京:科学出版社,1984:134
- 4 柳兆洪,洪良基. 硫化锌发光薄膜中铒发光中心. 厦门大学学报(自然科学版),1991,30(1):33
- 5 Morton D C et al. Study of the effects of aging on the relaxation luminance in atomic layer epitaxy ZnS: Mn alternating-current thin-film electroluminescent devices. *Appl. Phys. Lett.*, 1993,63(7):863
- 6 柳兆洪,王余姜. ZnS:Cu, Cl, Er 直流电致发光薄膜激发机制的研究. 厦门大学学报(自然科学版),1994,33(5):614
- 7 Borthou C et al.  $\text{Mn}^{2+}$  concentration effect on the optical properties of  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  phosphors. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141(2):524