

Er^{3+} 离子浓度对 $\text{ZnS}:\text{ErF}_3$ 薄膜交流电致发光特性的影响

孟立建 李长华 钟国柱

(中国科学院长春物理研究所)

1987 年 10 月 26 日收到

本文研究了 Er^{3+} 离子浓度对 $\text{ZnS}:\text{ErF}_3$ 薄膜交流电致发光 (ACEL) 特性的影响。 $I(^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2})$ 受 Er^{3+} 离子浓度的影响较大,随 Er^{3+} 离子浓度增高, $I(^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2})$ 增强,甚至超过 $I(^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2})$ 。通过研究具有不同 Er^{3+} 离子浓度样品的电致发光衰减,绿红比随外加电压的变化关系以及不同能级的电致发光效率,我们发现,粒子从 $^4\text{S}_{3/2}$ 和 $^4\text{H}_{11/2}$ 能级向 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级弛豫是使 $I(^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2})$ 增强的主要原因。随 Er^{3+} 离子浓度增高,交叉弛豫速率也增高,因而使 $I(^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2})$ 随浓度的增高而增强。

一、引 言

$\text{ZnS}:\text{Mn}$ 薄膜 ACEL 平板显示器件在高亮度、长寿命和稳定性等方面所取得的进展使人们对这种显示器件的兴趣更大了。三价稀土离子掺杂的 ZnS 薄膜 ACEL 器件对于彩色平板显示有着诱人的应用前景。稀土离子在 ZnS 基质中的发光特性已有许多报道^[1-10],但大部分都是关于激发机理和发光中心方面的工作。关于稀土离子之间相互作用方面的工作并不多^[4,6]。最近, Kobayashi 等人^[6]报道了 TbF_3 , SmF_3 和 TmF_3 掺杂的 ZnS 薄膜的 ACEL 特性。他们研究了离子间的相互作用并提出了交叉弛豫模型。但迄今为止还未见到有关 Er^{3+} 离子浓度对 $\text{ZnS}:\text{ErF}_3$ 薄膜发光特性影响的详细报道。而通过研究 Er^{3+} 离子浓度对发光亮度、发光效率以及电致发光衰减的影响,可以得到最佳的掺杂浓度,能够了解电致发光的基本过程以及浓度猝灭机制,进一步提高 $\text{ZnS}:\text{ErF}_3$ 薄膜的发光性能。这无疑是一项很有意义的工作。

本工作利用电子束蒸发方法制备了不同 Er^{3+} 离子浓度的 $\text{ZnS}:\text{ErF}_3$ 薄膜样品。通过对这些样品的电致发光特性进行测量和分析,提出了 Er^{3+} 离子之间交叉弛豫的模型。对所得到的实验结果进行了满意的解释。

二、样品制备

样品是 MISIM 夹层结构,如图 1 所示。在 ITO 导电玻璃衬底上利用电子束蒸发方法顺序沉积 Y_2O_3 , $\text{ZnS}:\text{ErF}_3$, Y_2O_3 , 最后蒸上 Al 电极。 $\text{ZnS}:\text{ErF}_3$ 原料的制备过程如下:先将 ZnS 粉末在 1050°C S 气氛保护下灼烧 1h,而后根据所需要的 Er^{3+} 离子浓

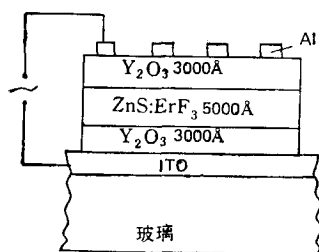
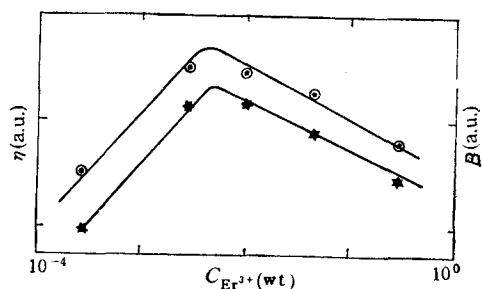


图1 实验中所使用的样品结构

图2 亮度 $B(\odot)$ 以及相对效率 $\eta(\star)$ 与 Er^{3+} 离子浓度的关系

度将 ErF_3 和 ZnS 粉末混合并研磨均匀,在每平方厘米 100 个大气压下压片。 Y_2O_3 厚约 300nm, ZnS:ErF_3 厚约 500nm。

三、实验结果

五个样品的浓度为 3×10^{-4} , 3×10^{-3} , 1×10^{-2} , 5×10^{-2} 和 $3 \times 10^{-1}\text{wt}$, 分别记为样品 A, B, C, D 和 E。

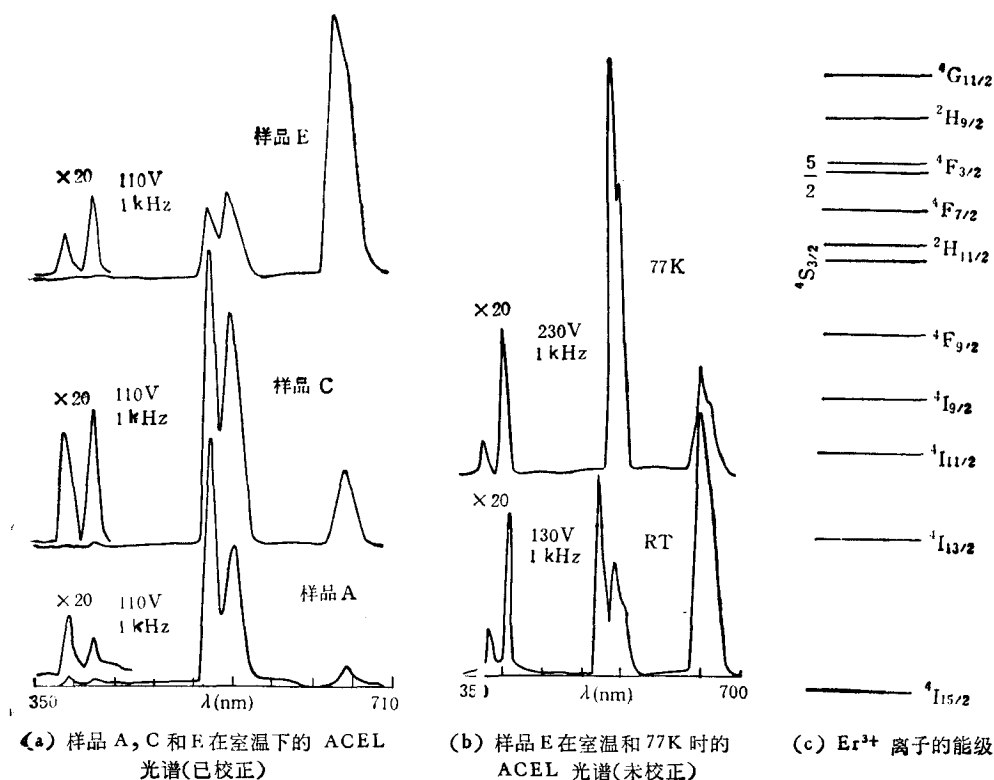


图 3

表 1 ZnS:ErF_3 薄膜 ACEL 光谱的谱线位置及相对应的跃迁

	跃 迁	波长 (nm)	波数 (cm^{-1})
I_1	$^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	384	26040
I_2	$^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	410	24390
I_3	$^4\text{F}_{3/2} + ^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	458	21830
I_4	$^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	494	20240
I_5	$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	525	19030
I_6	$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	547	18280
I_7	$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	660	15160

图 2 给出了这些器件的饱和亮度以及最大效率与 Er^{3+} 离子浓度之间的关系。当外加电压升高时,器件的发光亮度迅速上升,但当电压达到一定值后,电压继续升高,亮度变化不十分明显,我们把这时的发光亮度称为饱和亮度。发光亮度刚出现饱和时的发光效率

最高,我们称之为最大效率。从图 2 可以看到,在较低的 Er^{3+} 离子浓度下,随 Er^{3+} 离子浓度增高,发光亮度和效率都逐渐升高并达到极大值。当 Er^{3+} 离子浓度超过 $1 \times 10^{-2}\text{wt}$ 后,随 Er^{3+} 离子浓度增高,发光亮度和效率开始下降。图 2 显示出最佳的 Er^{3+} 离子掺杂浓度在 $5 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-2}\text{wt}$ 之间。

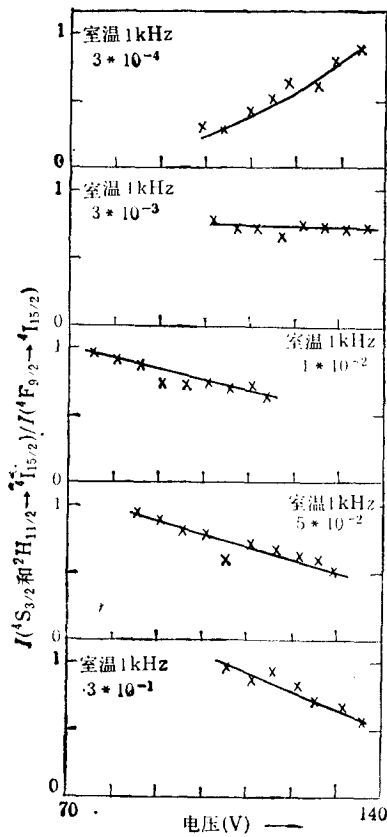


图 4 具有不同 Er^{3+} 离子浓度样品的绿红比随外加电压的变化关系

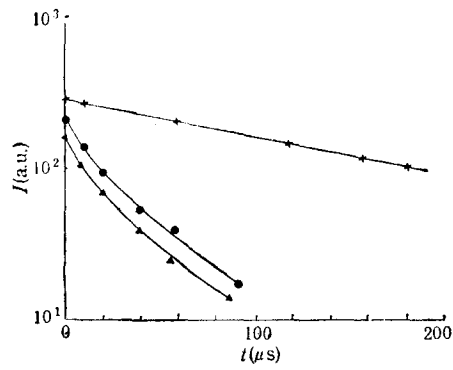


图 5 样品 E 中 Er^{3+} 离子 $^2\text{H}_{11/2}$ (●), $^4\text{S}_{3/2}$ (▲) 和 $^4\text{F}_{9/2}$ (×) 能级的电致发光衰减

我们测量了这些样品在室温和液氮温度下的 ACEL 光谱。测量范围为 $350-700\text{nm}$ 。包含七组谱线。发射波长和对应的跃迁列在表 1 中。 Er^{3+} 离子的能级如图 3(c) 所示。

表 2 不同浓度样品的电致发光衰减数据

浓度 (wt)	$^2\text{H}_{11/2}$					$^4\text{S}_{3/2}$					$^4\text{F}_{9/2}$
	J_{10}	$\tau_1(\mu\text{s})$	J_{20}	$\tau_2(\mu\text{s})$	J_{20}/J_{10}	J_{10}	$\tau_1(\mu\text{s})$	J_{20}	$\tau_2(\mu\text{s})$	J_{20}/J_{10}	$\tau(\mu\text{s})$
3×10^{-3}	135	60	25	25	0.20	110	60	30	25	0.27	75
1×10^{-2}	110	60	40	20	0.36	72	60	38	20	0.53	85
5×10^{-2}	140	60	60	18	0.43	80	60	55	18	0.69	120
3×10^{-1}	100	55	130	13	1.30	72	55	128	13	1.78	180

图 3(a) 给出了室温下样品 A, C 和 E 的 ACEL 光谱. 图 3(b) 给出了室温和液氮温度下样品 E 的 ACEL 光谱. 可以很清楚地看到, 随 Er^{3+} 离子浓度增高或温度升高, $I(^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{5/2})$ 有明显的增强. 当 Er^{3+} 离子浓度增高时, 将使晶格周期场受到破坏, 使电子被散射的几率增大, 平均自由程缩短, 导致长波辐射加强. 但外加电压升高仍将使电子能量分布向高能方向移动, 即: 绿红比应随外加电压的升高而增大^[8]. 我们测量了不同 Er^{3+} 离子浓度样品的 $I_5 + I_6/I_7$ 随外加电压的变化关系, 如图 4 所示. 当 Er^{3+} 离子浓度为 $3 \times 10^{-4}\text{wt}$ 时, 这个比值随外加电压的升高而增大; 而当 Er^{3+} 离子浓度超过 $3 \times 10^{-3}\text{wt}$ 时, 这个比值则随外加电压的升高而减小. 这个结果说明: 电子平均自由程的缩短不是使 I_7 增强的主要原因. Er^{3+} 离子浓度增高使绿红比随电压升高而减小说明, 在较高的 Er^{3+} 离子浓度下, 外加电压的升高有利于 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级的发射. 亦即激发密度越高, 越有利于 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级的发射.

图 5 给出了样品 E 中 Er^{3+} 离子 $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级的电致发光衰减. 可以看到, 它们都不是严格的指数形式. $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 两能级的衰减可以分成快、慢两种成份, 并可用公式 $J = J_{10}e^{-t/\tau_1} + J_{20}e^{-t/\tau_2}$ 进行拟合. $^4\text{F}_{9/2}$ 能级的衰减可近似用 $J = J_0e^{-t/\tau}$ 进行拟合. 电致发光衰减数据如表 2 所示. 从这些数据可以看到, $^4\text{F}_{9/2}$ 能级的衰减随 Er^{3+} 离子浓度增高而变慢, $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 两能级的衰减随 Er^{3+} 离子浓度增高而变快, 并且快成份在整个电致发光过程中所占的比重也随 Er^{3+} 离子浓度增高而增高.

我们测量了 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级以及 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级的电致发光效率随 Er^{3+} 离子浓度的变化关系, 如图 6 所示. $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的电致发光效率在 Er^{3+} 离子浓度超过 $3 \times 10^{-3}\text{wt}$ 后就开始下降, 而 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级的电致发光效率却一直在升高, 浓度超过 $5 \times 10^{-2}\text{wt}$ 后开始趋向饱和. 对稀土离子 Er^{3+} 来说, 我们看到了不同的能级有不同的浓度猝灭值. 因此, 笼统地说某一稀土离子的浓度猝灭是不确切的.

图 6 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级($\times$)以及 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级($\bullet$)电致发光效率与 Er^{3+} 离子浓度的关系 (1kHz 正弦电压激发)

四、讨 论

从图 2 中可见,亮度 B 随 Er^{3+} 离子浓度增高而增高,达到极大值后下降。当 Er^{3+} 离子浓度增高时,发光中心数目增加,因而发光亮度也增高。但浓度继续增高将破坏晶格的周期性排列,使过热电子的平均自由程减小,导致发光亮度下降。然而单单这一过程不能解释高浓度下绿红比随电压升高而下降、激发态的衰减随 Er^{3+} 离子浓度增高而改变等实验事实。这说明还存在更深刻的物理过程。

前面的一些实验结果表明,当 Er^{3+} 离子浓度超过 $3 \times 10^{-3} \text{wt}$ 后, Er^{3+} 离子之间的相互作用变得较为显著,这种相互作用使 Er^{3+} 离子的 $^4\text{S}_{3/2}$ 和 $^2\text{H}_{11/2}$ 能级的发射发生猝灭(图 6)。亦即处在这两个激发态上的粒子将有一部分以无辐射的形式将能量释放出去,且 Er^{3+} 离子浓度越高,这一成份所占比重越大。从图 3 中看到, Er^{3+} 离子浓度越高, $^4\text{F}_{9/2}$ 能级的发射越强。综合这些结果可以得出结论: 随 Er^{3+} 离子浓度增高, Er^{3+} 离子之间的相互作用增强,这种相互作用使粒子从 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 态无辐射弛豫到 $^4\text{F}_{9/2}$ 态,导致 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的发射发生猝灭, $^4\text{F}_{9/2}$ 能级的发射得到加强。

从这些样品的电致发光衰减数据(表 2)中可以看到,随着 Er^{3+} 离子浓度增高, $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 两能级衰减的快成份所占比重增大,且其衰减变快。对这一结果我们可做如下解释: Er^{3+} 离子在发光过程中有两种情况,一种情况是 Er^{3+} 离子之间没有相互作用,这类中心的衰减就是测得的慢成份;另一种情况是 Er^{3+} 离子间有相互作用,其衰减就是测得的快成份。随 Er^{3+} 离子浓度增高,有相互作用的 Er^{3+} 离子数目增加,因而使快成份所占比重增大,衰减变快。从表 2 中还可看到, $^4\text{F}_{9/2}$ 能级的衰减时间随 Er^{3+} 离子浓度增高而增加。可以认为, $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级上的粒子向 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级弛豫是造成这一结果的主要原因。

粒子从 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 态向 $^4\text{F}_{9/2}$ 态的弛豫有两种过程。一种是多声子弛豫过程,这一

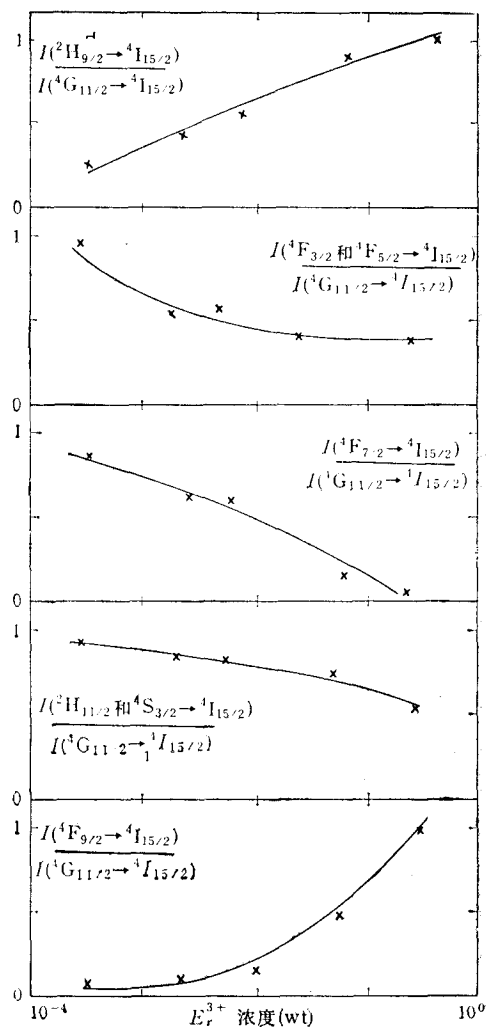


图 7 电致发光光谱中谱线强度比值与 Er^{3+} 离子浓度之间的关系 (1kHz, 110V 正弦电压激发)

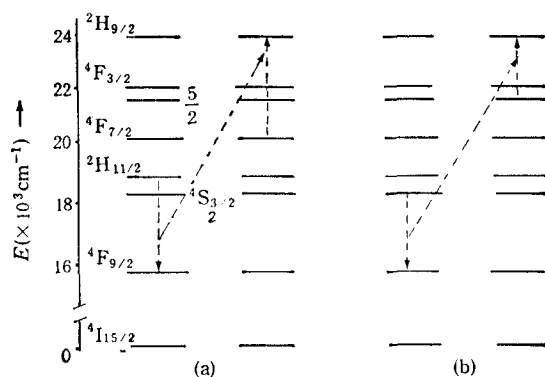


图 8 可能发生的交叉弛豫过程

过程已经被排除¹⁾。另一种是交叉弛豫过程^[6]。根据 Er^{3+} 离子能级图(图 3(c)), $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2}$ 以及 $^4\text{S}_{3/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级之间的差远小于 $^4\text{I}_{13/2}$ 和 $^4\text{I}_{15/2}$ 之间的能级差,因而这种交叉弛豫过程只能发生在处于激发态的离子之间。当 Er^{3+} 离子浓度超过 $3 \times 10^{-3}\text{wt}$ 时,绿红比随外加电压升高而下降(图 4),表明激发电压升高,亦即激发密度增大有利于这种交叉弛豫过程。这一实验结果为处于激发态的 Er^{3+} 离子间所发生的交叉弛豫过程提供了一个证据。

为了确定具体的交叉弛豫过程,我们测量了各能级发射强度相对于 $^4\text{G}_{11/2}$ 能级发射强度比值随 Er^{3+} 离子浓度的变化关系,如图 7 所示。由于这些样品的厚度基本上一致,因此只要外加电压一致就可以认为激发条件相同,因而就可以将得到的数据相互比较。从图 7 中可以看到,除了 I_2/I_1 以及 I_7/I_1 随 Er^{3+} 离子浓度增高而增大以外,其余的比值均随 Er^{3+} 离子浓度增高而减小。这表明随 Er^{3+} 离子浓度增高, $^2\text{H}_{9/2}$ 能级和 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级的发射增强,而 $^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$ 和 $^4\text{F}_{3/2}$ 以及 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的发射减弱。根据这些实验结果,我们可以给出如图 8 所示的两种交叉弛豫过程。多余的能量以声子的形式释放出去。温度效应(图 3(b))表明有声子参与这一过程。

我们已经阐明,电致发光衰减的快成份是由有交叉弛豫过程的 Er^{3+} 离子产生的,而慢成份是由没有交叉弛豫过程的 Er^{3+} 离子产生的,因而我们可利用下式求出交叉弛豫速率 $f^{(11)}$:

$$f = \frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_1}. \quad (1)$$

其中 τ_2 , τ_1 分别为快、慢成份的衰减时间。根据表 2 衰减数据我们求得不同 Er^{3+} 离子浓

表 3 不同 Er^{3+} 离子浓度样品的交叉弛豫速率

浓度 (wt) (%)	3×10^{-3}	1×10^{-2}	5×10^{-2}	3×10^{-1}
弛豫速率 (s^{-1})	2.3×10^4	3.3×10^4	3.9×10^4	5.9×10^4

1) 中国科学院长春物理研究所硕士论文(1986年)。

度样品的交叉弛豫速率 f , 结果列在表 3 中. 我们看到, 随 Er^{3+} 离子浓度增高, 交叉弛豫速率变大, 因而使 ${}^1\text{F}_{9/2}$ 能级的发射得到加强.

五、结 论

1. 在 ZnS:ErF_3 ACCEL 薄膜中观察到 I_7 随 Er^{3+} 离子浓度增高而得到明显加强这一实验事实. 当 Er^{3+} 离子浓度超过 $3 \times 10^{-1}\text{wt}$ 时, I_7 超过 I_6 .
2. 发现不同的 Er^{3+} 离子能级具有不同的浓度猝灭值.
3. 通过实验数据的分析, 发现在 Er^{3+} 离子浓度较高时, 存在激发态与激发态之间的交叉弛豫过程. 这种交叉弛豫过程使 I_7 得到加强.
4. 通过拟合电致发光衰减曲线, 得到了不同 Er^{3+} 离子浓度样品的交叉弛豫速率.

作者对于宝贵、关中素在衰减测试过程中所给予的协助表示感谢.

- [1] D. Kahng, *Appl. Phys. Lett.*, **13**(1968), 210.
- [2] E. W. Chase *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **40**(1969), 2512.
- [3] H. Kobayashi *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **13**(1974), 1110.
- [4] J. Benoit *et al.*, *J. Lum.*, **23**(1981), 175.
- [5] D. C. Krupka *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **43**(1972), 2314.
- [6] H. Kobayashi *et al.*, *Phys. Stat. Sol(a)*, **88**(1985), 713.
- [7] D. C. Krupka *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **43**(1972), 476.
- [8] H. Kobayashi *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **12**(1973), 1637.
- [9] X. M. Xu *et al.*, *J. Lum.*, **36**(1987), 101.
- [10] 虞家琪等, 发光与显示, **4**(1984), 12.
- [11] R. Reisfeld, *Structure and Bonding*, **13**(1973), 53.

THE EFFECT OF Er^{3+} CONCENTRATION ON ALTERNATING CURRENT ELECTROLUMINESCENCE CHARACTERISTICS OF ZnS:ErF_3 THIN FILMS

MENG LI-JIAN LI CHANG-HUA ZHONG GUO-ZHU

(Changchun Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

In this paper, we have studied the effect of Er^{3+} concentration ACCEL characteristics of ZnS:ErF_3 thin films. It is shown that $I({}^1\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^1\text{I}_{15/2})$ increase with increasing Er^{3+} concentration. By studying the EL decay, the ratio of green to red emission vs applied voltage and EL efficiencies of ${}^1\text{F}_{9/2}$ and ${}^2\text{H}_{11/2} + {}^4\text{S}_{3/2}$ energy levels of ZnS:ErF_3 thin films with different Er^{3+} concentration, we find that the increase of $I({}^1\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^1\text{I}_{15/2})$ is due to the cross-relaxation processes occurred between Er^{3+} ions. The cross-relaxation rate increase with increasing Er^{3+} concentration, and results in the increase of $I({}^1\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^1\text{I}_{15/2})$.