

蓝色显示材料及器件的研究

赵伟明 唐春玖 王林军 刘祖刚 蒋雪茵 张志林 许少鸿

(上海大学嘉定校区无机材料系, 上海 201800)

摘 要 用 H_2 和 CS_2 还原法制备 $Ce \cdot SrS$ 发光材料, 分析了两种方法对材料的结构及发光特性的影响, 得到了最高亮度为 950 cd/m^2 (1000 Hz) 的 $Ce \cdot SrS$ 薄膜电致发光(TFEL)器件; 用高温固相法得到 $Ce \cdot SrGa_2S_4$ 荧光粉, 用射频溅射沉积的 $Ce \cdot SrGa_2S_4$ 薄膜在 600°C 以上、 H_2S 气氛下快速热处理可以改善薄膜结晶性能, 提高杂质激发峰强度, 得到好的光致发光(PL)发光性能, 以陶瓷片作为基片同时作为绝缘层制得的 $Ce \cdot SrGa_2S_4$ 薄膜电致发光器件有微弱的发光。

关键词 蓝色显示材料, $Ce \cdot SrS$, $Ce \cdot SrGa_2S_4$, 薄膜电致发光, 光致发光。

1 引 言

在各种平板显示器中, 液晶显示器件(LCD)、等离子体显示器(PDP)和薄膜电致发光屏是最具有发展前途, 并受到高度重视的平板显示器件。薄膜电致发光显示器是一种新型的全固体化的平板显示器, 具有分辨率高、响应速度快、色彩鲜明、可靠性高等独特的优点, 越来越引人注目。这种显示器可用于计算机终端显示、机场时刻显示、高清晰度电视(HDTV)、办公自动化设备、军用和医用电子装置等。薄膜电致发光屏不仅作为显示和显像器件有很大的应用前景, 它还可以作为平板光源使用, 在液晶的背照明和数码显示器等领域也有很广泛的应用前途。

自 1984 年夏普公司实现橙黄色 $Mn \cdot ZnS$ 薄膜电致发光的商品化生产以后, 彩色薄膜电致发光显示得到了很大发展, 目前薄膜电致发光显示的研究重点是彩色和全色薄膜电致发光显示器件, 而实现彩色显示迫切需要解决的问题就是研制蓝色电致发光材料和器件。

本文作者自 1992 年开始对 $Ce \cdot SrS$ 发光材料的合成进行研究^[1], 用 H_2 和 CS_2 还原法制备 $Ce \cdot SrS$ 发光材料。因为 $Ce \cdot SrS$ 易潮解和对纯度的要求高, 合成工艺较复杂。分析了两种方法对材料结构及发光特性的影响, 并制得高亮度 $Ce \cdot SrS$ 薄膜电致发光器件。在此基础上, 为了寻找高效、稳定的蓝色发光基质材料^[2, 3], 探索了蓝色发光材料 $Ce \cdot SrGa_2S_4$ ^[4, 5], 对材料的结构、发光特性进行了较系统的分析, 实验表明 $Ce \cdot SrGa_2S_4$ 性能稳定, 不易潮解, 色纯度佳, 以陶瓷片作为基片同时作为绝缘层制备了 $Ce \cdot SrGa_2S_4$ 薄膜电致发光器件, 得到了微弱的发光。

* 国家自然科学基金及上海市教委资助项目。

收稿日期: 1997-01-10; 收到修改稿日期: 1997-03-17

2 材料和器件的制备

2.1 蓝色材料合成

2.1.1 Ce·SrS 材料的制备

用 H_2 或 CS_2 还原 $SrSO_4$ 得到 Ce·SrS 荧光粉。在高纯的 $SrSO_4$ 中掺入适当浓度的 $CeCl_3$ 和 K^+ 助熔剂, 充分研磨后放入石墨坩埚, 通入 H_2 气或 CS_2 , 在 $800\sim 1000^\circ C$ 下灼烧 $5\sim 6$ 小时, 得到 Ce·SrS 的发光粉压片后再烧即可用作电子束蒸发的靶材。

2.1.2 Ce·SrGa₂S₄ 材料的合成

Ce·SrGa₂S₄ 材料是通过高温固态反应制备的。首先分别制取 Ga_2S_3 和 Ce·SrS, 然后将 Ce·SrS 和 Ga_2S_3 按化学计量比混合, 均匀研磨后在 $900\sim 1000^\circ C$ 的 H_2S 气氛中灼烧, 即得到发光材料 Ce·SrGa₂S₄。

2.2 蓝色 Ce·SrS 薄膜电致发光器件制备

Ce·SrS 蓝色薄膜电致发光器件采用普通的双绝缘层 MISIM 夹心结构。考虑到绝缘层和发光层之间会有反应, 在绝缘层和发光层之间添加一层 ZnS 阻挡层。光刻导电玻璃得到 ITO 条状电极线宽为 0.3 mm , 电极间距为 0.2 mm ; 第一绝缘层用 SiO_2/Y_2O_3 复合介质层, SiO_2 绝缘层用高频溅射制备, 膜厚为 $50\sim 100\text{ nm}$, Y_2O_3 绝缘层用电子束蒸发制备, 厚度为 $300\sim 400\text{ nm}$; ZnS 阻挡层用电子束蒸发制备, 膜厚 $100\sim 150\text{ nm}$; Ce·SrS 发光层用电子束蒸发制备。沉积时的基片温度为 $400\sim 550^\circ C$ 。沉积后在真空中 $500\sim 600^\circ C$ 下热处理 1 小时。沉积时的基片温度及热处理温度对器件的发光特性影响很大, 一般来说温度高对发光有利, 但温度过高、降温速度过快又容易使得膜层和玻璃基片间产生应力, 导致膜层脱落或基片破裂。第二绝缘层为单层 Y_2O_3 , 也是电子束蒸发制备, 膜厚为 $300\sim 400\text{ nm}$ 。这样, 绝缘层、阻挡层、发光层都是同一电子束蒸发台中一次完成的, 避免了污染, 减少了针孔的出现, 提高了器件成品率。上电极为条状 Al 电极, 线宽 0.3 mm , 采用掩膜方法, 用电阻热蒸发的方法得到, 厚度约 $200\sim 400\text{ nm}$, 基片温度为室温。最后得到的器件采用硅油密封, 既防潮又利于散热。

3 性能与测试

3.1 蓝色 Ce·SrS 材料及器件性能测量结果

3.1.1 Ce·SrS 粉末发光材料的 X 射线衍射谱及光致发光

图 1 是 H_2 还原法制得的 Ce·SrS 发光粉的 X 射线衍射谱。 SrS 为岩盐($NaCl$) 结构, 其晶格常数 $a_{200} = 0.5934\text{ nm}$, $a_{220} = 0.5968\text{ nm}$, $a_{111} = 0.5904\text{ nm}$, 与理论值 $a = 0.6020\text{ nm}$ 相近, 图中每个谱峰的位置及相对强度值与 SrS 的粉末衍射卡片(JCPDS) 的数据值吻合, 无其它杂质峰存在。

图 2 给出 Ce·SrS 粉末的光致发光激发光谱与发射光谱。图中 $280\text{ nm}(4.30\text{ eV})$ 为基质激发峰, 430 nm 是杂质 Ce^{3+} 的激发峰; 发射峰 480 nm 和 530 nm 分别对应于 Ce^{3+} 激发态 D 至基态 $f_{7/2}$ 和 $f_{5/2}$ 的跃迁。

3.1.2 Ce^{3+} 浓度对 Ce·SrS 粉末材料的光致发光性能的影响

图 3 和图 4 给出了 Ce^{3+} 杂质浓度对 Ce·SrS 光致发光激发光谱的影响。由图可见, CS_2 法合成的 Ce·SrS 杂质激发始终低于基质激发; 而 H_2 法在较大浓度范围内, 杂质激发大于基质激发, 这对制备薄膜电致发光器件来说是有利的。二者最佳掺杂浓度约为 $5\times 10^{-4}\text{ mol/mol}$ 。

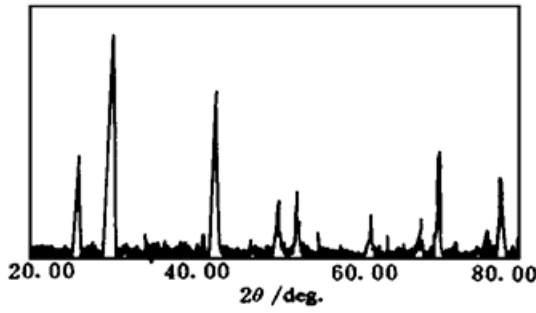


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of Ce·SrS powder prepared by H₂ reducing

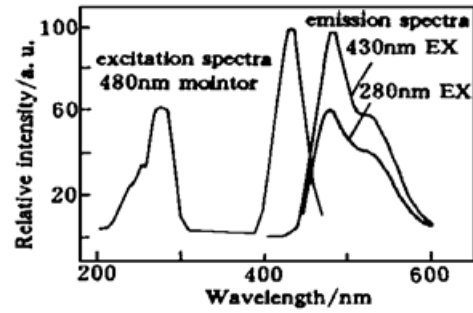


Fig. 2 Excitation and emission spectra of Ce·SrS powder prepared by H₂ reducing

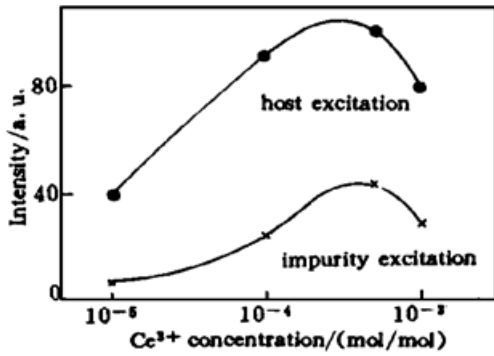


Fig. 3 Dependence of intensity of host excitation and impurity excitation of CS₂ reduced Ce·SrS powder on Ce³⁺ concentration

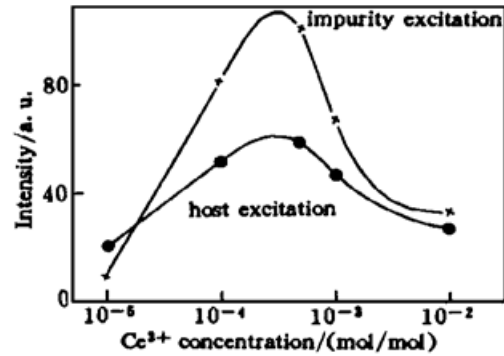


Fig. 4 Dependence of intensity of host excitation and impurity excitation of H₂ reduced Ce·SrS powder on Ce³⁺ concentration

Ce³⁺ 的浓度对发射谱会有影响，但影响不大。

3. 1. 3 Ce·SrS 薄膜电致发光器件

薄膜电致发光器件的发光亮度主要受 Ce·SrS 发光层的热处理温度和气氛的影响，但考虑到 S 的污染，本实验只考虑热处理温度的影响。

图 5 为不同热处理温度对薄膜电致发光器件发光亮度的影响，随着热处理温度的升高，发光强度增加。这可能是热处理改善了 Ce·SrS 发光膜的结晶性，X 衍射谱分析证实了这一推断。图 6 是单层 Ce·SrS 发光薄膜在不同热处理温度下的 X 衍射谱，随温度的上升，(111) 峰半宽度减小，强度增大，愈接近于粉末(111) 峰情况。由此可见高温热处理使得发光薄膜的结晶性得到改善，而结晶性的改善则提高薄膜电致发光的强度。

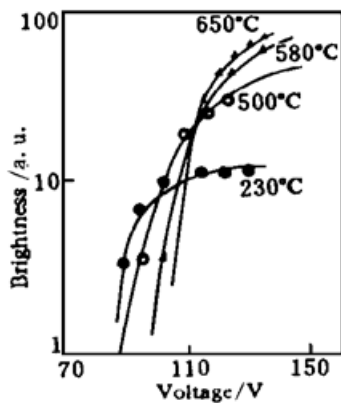


Fig. 5 B-V curves at different annealing temperature in H₂ atmosphere

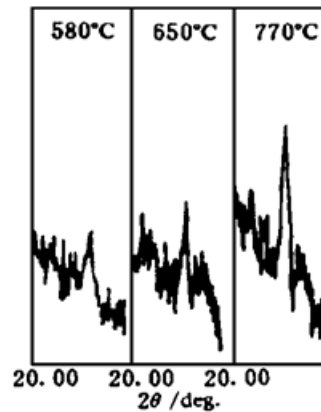


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of (111) plane at different annealing temperature in H₂ atmosphere

电子束蒸发制得薄膜电致发光非矩阵屏在 1000 Hz 时最高亮度为 950 cd/m²；矩阵屏面积为 40×75(mm²)，像元数为 80×150 线，像元面积为 0.3×0.3(mm²)，亮度可达 30 cd/

m^2 。

3.2 Ce·SrGa₂S₄ 的结构及发光特性

3.2.1 Ce·SrGa₂S₄ 的结构及光致发光光谱

Ce·SrGa₂S₄ 粉末的 X 射线衍射如图 7 所示, 试样衍射峰的位置和相对强度与 Ce·SrGa₂S₄ 衍射卡片相比较基本符合, 其结构属于空间群 $D_{2d}^{13}Fddd$, 为斜方晶系。Ce·SrGa₂S₄ 的晶格常数为 $a = 2.0840 \text{ nm}$, $b = 2.0495 \text{ nm}$, $c = 1.2212 \text{ nm}$, 硫代镓酸盐结构的晶胞参数很大。

室温下溅射法沉积的 Ce·SrGa₂S₄ 薄膜是光滑透明的, 其 X 射线衍射图中呈现很宽的漫散射峰, 表明此时薄膜是非晶态结构。经高温热处理后, 其 X 射线衍射如图 8, 所有峰的位置都对应于 SrGa₂S₄ 粉末的 X 射线衍射峰, 没有发现 SrS 和 Ga₂S₃ 相的存在。

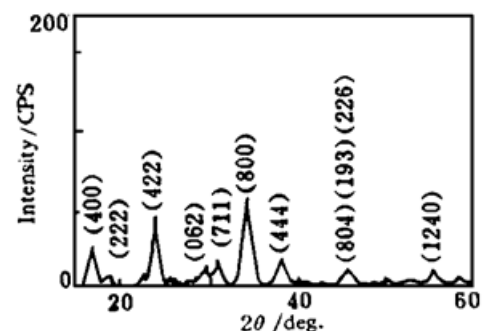
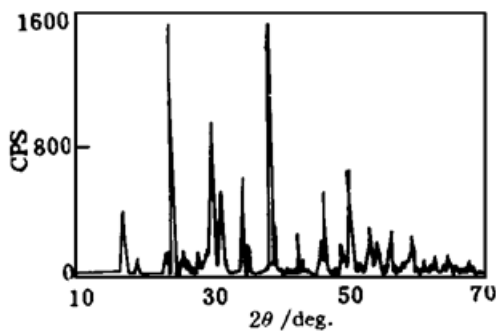


Fig. 7 X-ray diffraction pattern of Ce·SrGa₂S₄ powder Fig. 8 X-ray diffraction pattern of annealed Ce·SrGa₂S₄ thin film

高温处理后薄膜的表面呈雾状, 在扫描电子显微镜下观察到了晶粒的存在。其晶粒大小为 $10 \mu\text{m}$ 左右, 分布较均匀, 晶粒之间无空洞存在。

图 9 给出了 Ce·SrGa₂S₄ 粉末和薄膜的激发光谱和发射光谱, 样品中 Ce^{3+} 浓度为 $4.0 \text{ mol}\%$ 。Ce·SrGa₂S₄ 激发光谱的两个峰值在 320 nm 和 410 nm 处, 发射光谱的两个峰值在 450 nm [$T_{2g}(5d) \rightarrow F_{7/2}(4f)$] 和 482 nm [$T_{2g}(5d) \rightarrow F_{5/2}$] 处。

高温退火后得到的 Ce·SrGa₂S₄ 薄膜光致发光发射光谱由波长为 446 nm 和 480 nm 的两个发射峰组成, 与粉末相比发射峰值位置向短波方向移动。室温下, Ce·SrGa₂S₄ 薄膜光致发光的色坐标(CIE)示于图 9, $x = 0.14$, $y = 0.09$, 同时为了比较给出了 Ce·SrS 薄膜的色坐标。可见, Ce·SrGa₂S₄ 薄膜是一种色纯度很好的蓝色发光材料。

3.2.2 热处理条件对 Ce·SrGa₂S₄ 薄膜的光致发光特性的影响

热处理对 Ce·SrGa₂S₄ 薄膜的光致发光影响很大。作者研究了退火气氛、温度和时间等因素对发光特性的影响。发现不经过热处理的薄膜是不发光的无定形结构, 只有在一定气氛、一定温度下热处理后才转变为有光致发光的多晶薄膜。

沉积后的 Ce·SrGa₂S₄ 薄膜在 N_2 或 Ar 气氛下, 600°C 以上热处理均不发光; 而在 H_2S 气

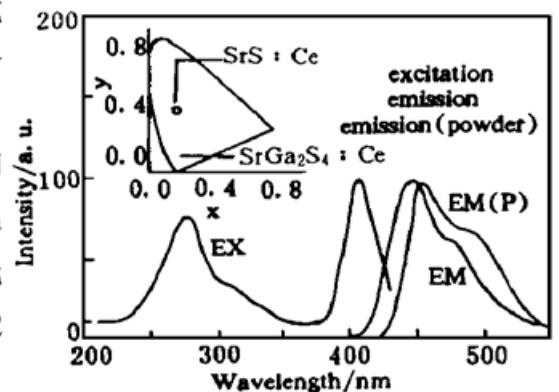


Fig. 9 PL excitation and emission spectra of an annealed Ce·SrGa₂S₄ ($4.0 \text{ mol}\%$) powder and thin film. The inset depicts the CIE color coordinates for Ce·SrGa₂S₄ and Ce·SrS thin films

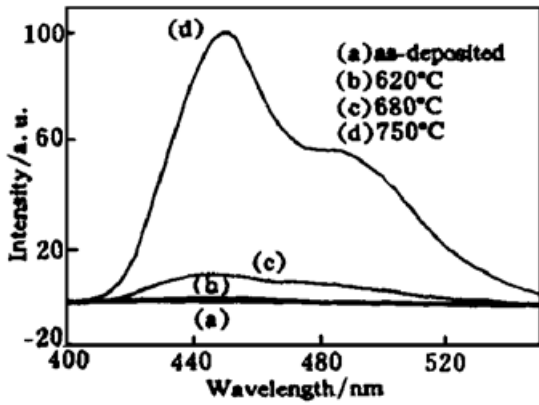


Fig. 10 Emission spectra of Ce·SrGa₂S₄ thin films postannealed at different temperatures for 1 h

氛中 600℃以上热处理后得到了蓝色发光, 并且随着热处理温度的提高, 发光强度明显增强, 如图 10 所示。图 11 给出了 Ce·SrGa₂S₄ 薄膜 X 射线衍射谱, 在 620℃左右, 薄膜的衍射峰较弱, 随着处理温度升高, 衍射峰强度逐渐增强, 表明 H₂S 气氛下热处理提高了 Ce·SrGa₂S₄ 薄膜的结晶性, 结晶性能的改善有利于薄膜的光致发光。把 N₂ 气中处理不发光的薄膜样品再用 H₂S 处理, 又得到了较强的蓝色发光。这表明, 高频溅射法制备薄膜存有大量 S 空位, 可能会产生失硫现象, 不能很好地满足化学配比要求, 采用 H₂S 气体热处理, 补充了一定程度上的硫, 改善了 Ce·SrGa₂S₄ 薄膜的化学配比。

实验还发现, 后退火时间对薄膜的光致发光强度没有明显的影响, 但对薄膜的激发光谱影响很大。从图 12 可以看出, 随着退火时间的缩短, Ce³⁺ 激发峰强度增大, 退火时间越短, 越有利于基质中 Ce³⁺ 的吸收。而在薄膜电致发光中一般认为强的杂质激发有利于提高电致发光的效率。这样, 从制备电致发光的角度来看, 为提高发光效率, 沉积后 Ce·SrGa₂S₄ 薄膜应该在 H₂S 下快速退火, 同时, 快速退火还可以防止薄膜中晶粒生长过大, 阻止薄膜中形成孔洞引起器件在高场下工作时击穿。

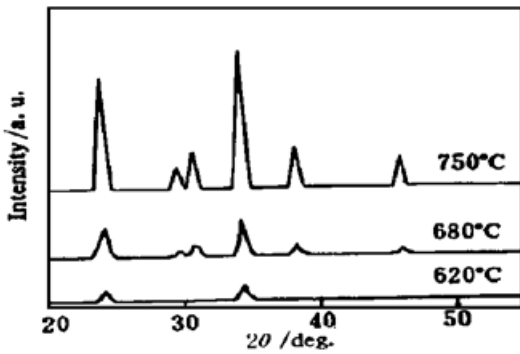


Fig. 11 X-ray diffraction patterns of Ce·SrGa₂S₄ thin films postannealed at different temperatures

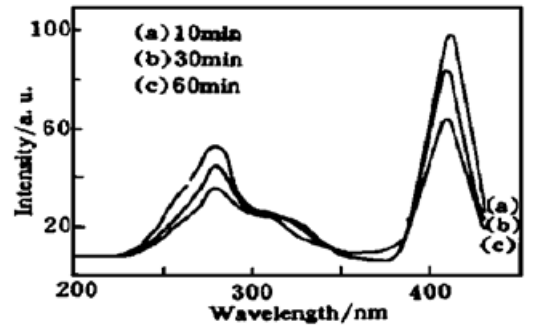


Fig. 12 Excitation spectra of Ce·SrGa₂S₄ thin films postannealed at different time

3. 2. 3 Ce·SrGa₂S₄ 薄膜电致发光器件

以陶瓷片作为基片同时作为绝缘层用溅射 Ce·SrGa₂S₄ 薄膜作为发光层得到了薄膜电致发光器件, 见到了微弱的发光。但如何解决发光层热处理时的气氛、高温对绝缘层和电极的损伤影响, 是得到高亮度蓝色电致发光器件的技术关键。

结 论 用 H₂ 气还原 SrSO₄ 得到了一种适合于薄膜电致发光的发光粉。用电子束蒸发制得的薄膜电致发光非矩阵屏在 1000 Hz 时最高亮度为 950 cd/m²; 矩阵屏面积为 40×75 mm², 像元数为 80×150 线, 像元面积为 0.3×0.3 mm², 亮度达 30 cd/m²。

用高温固相法得到 Ce·SrGa₂S₄ 荧光粉, 用射频溅射法沉积的 Ce·SrGa₂S₄ 薄膜在 600℃以上、H₂S 气氛下快速热处理可以改善薄膜结晶性能, 提高杂质激发峰强度, 得到好的光致发光性能, 以陶瓷片作为基片同时作为绝缘层制得的 Ce·SrGa₂S₄ 薄膜电致发光器件有微弱的发光。

参 考 文 献

- [1] 陈建荣, 蔡 昆, 沈 悦等, SrS·Ce 蓝色薄膜电致发光. 薄膜科学与技术, 1995, 8(1): 25~ 31
- [2] Peters T. E, Baglio J. A, Luminescence and structural properties of thiogallate phosphors Ce^{3+} and Eu^{2+} Activated phosphors. *J. Electrochem. Soc.*, 1972, 119(2): 230~ 236
- [3] Barrow W. A, Cowert R. C, Dickey E *et al.*, A new class of blue TFEL phosphors with applications to a VGA full-color display. *SID 93 Digest*, 761~ 764
- [4] 王林军, 陈忠传, 赵伟明等, 三元系 $SrGa_2S_4 \cdot Ce$ 蓝色发光材料. 发光学报, 1996, 17(4): 332~ 336
- [5] 王林军, 陈忠传, 赵伟明等, $MGa_2S_4 \cdot Ce$ ($M = Ca, Sr$) 光致发光特性研究. 发光学报, 1996, 17(supp): 35~ 37

Preparation of Blue Display Materials and Devices

Zhao Weiming Tang Chunjiu Wang Linjun Liu Zugang
Jiang Xueyin Zhang Zhilin Xu Shaohong

(Department of Inorganic Materials Science, Shanghai University Jiading Campus, Shanghai 201800)

(Received 10 January 1997; revised 17 March 1997)

Abstract SrS phosphors doped with Ce^{3+} was prepared by reducing $SrSO_4$ in H_2 and CS_2 atmosphere, and the influence of these two methods on the structure of powder and the characteristic of photoluminescence was studied. The maximum brightness of $Ce \cdot SrS$ TFEL was 950 cd/m^2 under 1000 Hz. The powder of $SrGa_2S_4$ doped with Ce^{3+} was made by high-temperature solid solution method. The $Ce \cdot SrGa_2S_4$ thin film was prepared by RF sputtering and the crystal characteristic of it was improved by annealing in H_2S atmosphere at over 600°C , also the characteristic was developed. $SrGa_2S_4$ thin film electroluminescent device with ceramic as substrate and insulator had a little electroluminescence.

Key words blue display materials, $Ce \cdot SrS$, $Ce \cdot SrGa_2S_4$, thin film electroluminescence (TFEL), photoluminescence (PL).