

# 电子俘获型薄膜材料的结构与光学性能

范文慧 王永昌

(西安交通大学理学院现代物理研究所, 西安 710049)

刘 英 过晓晖 张大慰 侯 洵

(中国科学院西安光学精密机械研究所, 西安 710068)

**摘 要** 采用电子束沉积技术成功制备了以碱土金属硫化物为基质材料、稀土元素离子作为激活中心的输出红光的红外上转换及光存储薄膜材料  $\text{CaS} \cdot \text{Eu}, \text{Sm}$ 。物相结构测试表明, 基片温度和后退火晶化处理对薄膜的晶态有很大影响。在本实验的制备条件下, (200) 面的衍射峰最强; 加硫共蒸或通入少量  $\text{H}_2\text{S}$  有助于改善  $\text{CaS}$  薄膜的化学计量比。光谱测试表明, 薄膜材料的光学性能与粉末材料基本相同。

**关键词** 电子俘获, 碱土金属硫化物, 光谱上转换, 光存储。

## 1 引 言

近年来, 随着激光和光存储技术的飞速发展, 利用碱土金属硫化物(AES)为基质材料, 掺入稀土元素而制成的电子俘获型红外上转换及光存储材料(ETM)愈来愈引起人们的重视<sup>[1-6]</sup>。这种材料是通过在宽带隙II-VI族化合物半导体中掺杂两种稀土元素制备而成, 即  $\text{AES} \cdot \text{D}_1, \text{D}_2$ , 其中一种元素  $\text{D}_1$ (主激活剂)作为光致发光中心, 另一种元素  $\text{D}_2$ (辅助激活剂)在基质材料中形成陷阱能级。由于稀土元素具有未充满的  $4f$  壳层和  $4f$  电子被外层的  $5s^2$ 、 $5p^6$  电子屏蔽的特性, 使其具有相当复杂的类线状光谱和奇特的光学性能。本文作者制备的光存储材料具有两个重要特性: 1) 红外上转换: 室温下可将红外光转换为可见光; 2) 光存储: 能将光信号以陷阱电子形式长期存储。这种材料在红外探测、红外上转换成像、光存储、信息处理、辐射剂量测定等方面具有重大的应用价值。研究表明<sup>[7]</sup>, 光存储材料红外响应范围宽( $0.8 \sim 1.6 \mu\text{m}$ )、量子转换效率高(可达 66%)、红外响应时间短。利用光存储材料制成光学功能薄膜作为一种极为方便的窗口波长转换材料, 有望使可见光探测器(例如光电倍增管、CCD 相机以及条纹相机、像增强器等)的应用扩展到近红外波段( $0.8 \sim 1.6 \mu\text{m}$ ), 甚至中红外波段( $3 \sim 5 \mu\text{m}$ ), 是一种适合研究快速红外过程的优良材料; 而且, 由于它具有写/读/擦速率快(ns 级)、存储密度高以及无限的读写循环寿命等优点, 开拓了光存储介质研究的新途径, 很可能成为最有希望的下一代光存储材料。

本文作者在成功制得发红光和蓝绿光的光存储材料多晶粉末材料的基础<sup>[8, 9]</sup>上, 利用电

子束沉积成功地制备了  $\text{CaS} \cdot \text{Eu}$ ,  $\text{Sm}$  薄膜, 并对其微观结构和光学性能进行了测试。

## 2 实 验

### 2.1 薄膜制备

利用 DMD-450 型光学多层镀膜机并采用电子束沉积(EBD)技术制备了  $\text{CaS} \cdot \text{Eu}$ ,  $\text{Sm}$  薄膜样品。直接生长的薄膜是透明的, 膜厚  $1 \sim 4 \mu\text{m}$ 。基片包括 Si 片、石英片、硼硅玻璃等, 基片温度控制在  $30 \sim 300^\circ\text{C}$  之间; 靶源与基片相距  $30 \text{ mm}$ ; 基片架旋转速率  $20 \sim 30$  转/分。沉积过程中采取通入少量  $\text{H}_2\text{S}$  等措施以补偿由于硫损失而造成薄膜化学计量比的偏离。成膜过程中, 真空室气压保持在  $2.7 \sim 6.7 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ , 薄膜沉积速率控制在  $50 \text{ nm/min}$  左右。靶材选用高纯  $\text{CaS}$  (4N)、 $\text{EuCl}_3$  (3N5)、 $\text{SmCl}_3$  (3N5) 等材料作为主要原料, 按一定化学计量比用万分之一电光天平精称配料, 充分研磨混合后压制成一定规格的生坯, 经高温烧结制成。靶材的化学计量比、密实程度及烧结温度等对所制备薄膜的成份、结构等均有影响, 将另文阐述。

### 2.2 样品测试

利用日本理学 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪(XRD)对制备的薄膜样品进行物相分析; 利用日立 S-2700 型扫描电子显微镜(SEM)观察表面形貌, 并用 X 射线能谱仪(EDAX)测定薄膜的化学组成; 利用日本 SHIMADZU 公司的 UV-3101 PC 分光光度计测量薄膜的红外激励光谱; 利用日本岛津 RF-540 荧光光谱仪测量薄膜的激发光谱和发射光谱。

## 3 结果与讨论

### 3.1 薄膜结构与表面形貌

利用 X 射线衍射仪对电子束蒸发靶及不同条件下制备的薄膜样品进行了测试(扫描范围为  $10 \sim 70^\circ$ , 扫描速度为  $10^\circ/\text{min}$ ), 如图 1 所示。由图 1(a)可知,  $\text{CaS}$  属岩盐结构(面心立方晶体), (200)面的衍射峰最强, 其它主要衍射峰(从左至右)依次为(220)、(222)和(400), 其晶格常数  $a_{200} = 0.5693 \text{ nm}$ ,  $a_{220} = 0.5693 \text{ nm}$ ,  $a_{222} = 0.5695 \text{ nm}$ ,  $a_{400} = 0.5695 \text{ nm}$ , 与 JCPDS 卡片值  $a = 0.5694 \text{ nm}$  吻合, 且图中每个谱峰的位置及相对强度值亦与 JCPDS 卡片的  $\text{CaS}$  吻合, 未发现其它杂质峰存在, 说明采用的高温烧结制靶工艺能制得符合要求的靶材。对制备薄膜的 X 射线衍射测量表明, 电子束沉积  $\text{CaS}$  薄膜的晶格常数为  $0.5704 \text{ nm}$ , 略大于粉末材料的测量值。

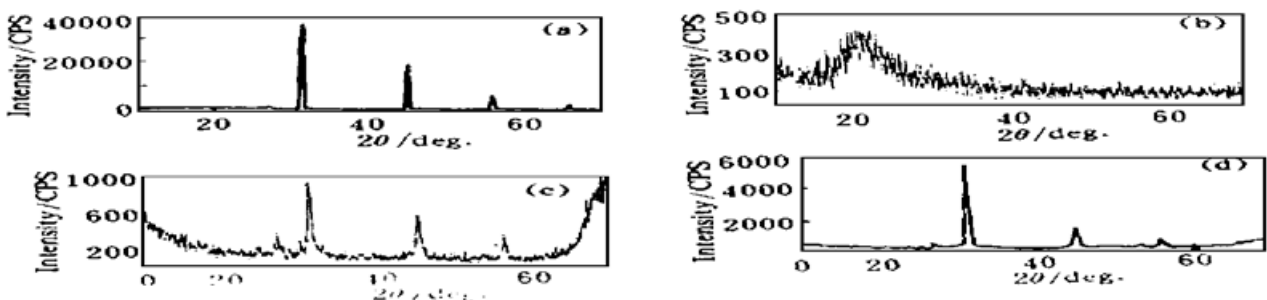


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the target and the prepared films. (a) X-ray diffraction pattern of the target for electron beam deposition, (b) X-ray diffraction pattern of sample 1<sup>#</sup>, (c) X-ray diffraction pattern of sample 2<sup>#</sup>, (d) X-ray diffraction pattern of sample 3<sup>#</sup>

分析图 1(b)~(d)可知, 基片温度和后退火处理温度对 CaS·Eu, Sm 薄膜的晶态均有影响, 从而影响其光学性质。就薄膜生长而言, 基片温度将影响薄膜生长的多个参数, 例如, 粘附系数、表面徙动速率、成核条件以及无定形基片上薄膜的结晶和取向等。而后退火晶化处理主要有两个作用: 一是激活发光中心; 二是进行晶化处理可使非晶薄膜通过释放能量, 向晶态转化, 即从非晶、纳米微晶到形成更大尺寸的晶粒。根据薄膜衍射峰宽度, 采用 Scherrer 公式<sup>[10]</sup> 估测薄膜晶粒大小可知, 直接生长的薄膜晶粒平均直径 50 nm, 而经后退火处理的薄膜晶粒尺寸增大到 200 nm 左右。需要注意的是, 后退火处理过程中, 升降温速率必须严格控制, 否则会造成膜层破裂、表面重构等现象。分析结果表明, 当基片温度为 30℃时, 未经退火处理的 1# 样品(硼硅玻璃衬底)的衍射谱上只存在一个宽化的衍射峰, 峰位对应的 2θ角从 13°左右开始一直延续到 40°, 如图 1(b)所示, 表明此时薄膜中的 CaS 以非晶形式存在, 这主要是由于基片温度太低, 沉积原子很快冷却, 难以在基片上徙动造成的。图 1(c)是在基片温度升高到 200℃、后退火处理温度为 500℃条件下制备的 2# 样品(硅衬底)的 X 射线衍射谱, 从中可以看出, 尽管噪声较大, 但 CaS 的主要衍射峰(200)、(220)和(222)均可分辨, 说明薄膜中已出现晶化现象。由图 1(d)可知, 对于基片温度为 200℃、后退火晶化处理温度 700℃的 3# 样品(硅衬底), 其衍射峰变得更加尖锐, 说明薄膜晶化程度大大提高。

图 2 给出了利用扫描电子显微镜拍摄到的不同放大倍率下的薄膜表面形貌图。可以看出, 薄膜表面存在很多微小的针孔和形状相似(接近圆柱状)的小岛, 但无明显的裂纹存在; 薄膜晶粒尺寸一般在 60~100 nm, 远小于典型 ZnS 薄膜的晶粒尺寸<sup>[11]</sup>, 这说明 CaS 薄膜的结晶性不如 ZnS。但是, 因为 CaS 的禁带宽度大于 ZnS 且 Ca<sup>2+</sup> 的离子半径与稀土离子半径更接近, 为了减少掺杂过程中由于晶格失配而带来的各种缺陷, 选择了 CaS 作为基质材料。这样, 为了提高薄膜的发光效率, 必须设法增大晶粒尺寸, 改善薄膜的表面形貌。

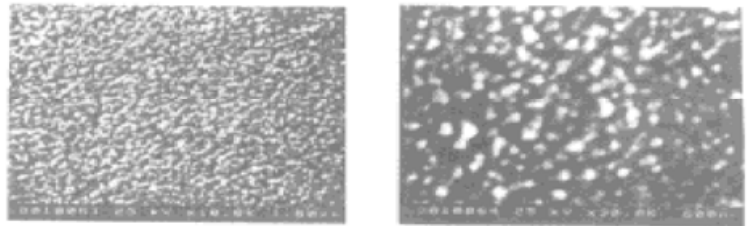


Fig. 2 Scanning electron microphotographs of the CaS·Eu, Sm films

3.2 薄膜的化学组成

对于理想的 CaS·Eu, Sm 薄膜, 应满足 Ca·S= 1·1, 但在采用电子束蒸发等技术成膜时, 常常由于硫化物靶材高温分解后, 硫与真空室中残余的氧、水份反应以及硫的附着力差等原因而造成薄膜化学计量比偏差较大(欠硫), 这将产生两方面的不利因素。首先, 晶格中将出现空位, 形成缺陷。研究表明<sup>[12]</sup>, 硫空位将在 CaS 晶体中形成 0.18~ 0.7 eV 的深能级陷阱, 这些陷阱将成为无辐射跃迁复合中心, 从而降低材料的发光效率。其次是引起晶格畸变, 在晶体内部产生应力, 损害晶体的完整性。因此, 必须采取相应措施解决薄膜制备过程中欠硫的问题, 本文作者在成膜过程中采取通入少量 H<sub>2</sub>S 或加硫共蒸等方法, 经过多次实验, 有效地改善了 CaS·Eu, Sm 薄膜化学计量比偏离的问题, 并利用 X 射线能谱仪(EDAX)分析了薄膜的化学组成(图 3)和不同制备条件下薄膜中 Ca/S 及 O/S 的计量比(Table 1)。

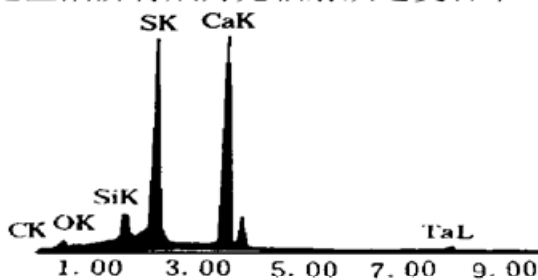


Fig. 3 X-ray energy pattern of CaS·Eu, Sm thin film

由图 3 可知, 制备的薄膜中主要有 Ca、S、Si、O、

C 和 Ta 等几种元素, 掺杂的稀土元素由于含量太低(不足万分之一而未被检出)。薄膜中的 Si 很可能是配料球磨过程中引入的; C 可能是制靶时因石墨舟污染而引入的; 至于 Ta 主要是因为成膜过程中采用钽舟所致; O 则一方面来自真空室中残余的氧, 另一方面可能是靶材制作过程中除气不彻底引入的。这些杂质对制备薄膜的性能均有不同程度的影响, 尤其是氧, 其吸收系数高, 对蒸发物 CaS、Ca、S 等在基片上的凝聚影响较大。由表 1 可知, 在成膜过程中加硫共蒸或通入少量  $H_2S$  可以有效地改善所制备薄膜的 Ca 与 S 比例, 减少真空室中的氧分压, 从而减少薄膜中的氧含量, 改善薄膜的结晶性。

Table 1. Chemical composition ratio Ca/S and O/S of the thin films under the different prepared conditions

	without S coevap.	a small amount of $H_2S$	with S coevap.
Ca/S	1.205	1.068	1.020
O/S	0.051	0.034	0.030

### 3.3 薄膜光谱测试

对电子束蒸发制备的 CaS·Eu, Sm 薄膜样品(石英基片温度  $200^\circ C$ , 后退火晶化处理温度  $700^\circ C$ )进行了光谱性能测试, 其中激发光谱是在探测波长  $640\text{ nm}$  条件下测量的, 红外上转换发光光谱是在  $1000\text{ nm}$  红外光入射条件下测得的。测试结果如图 4 所示, 其中图 4(a) 表明 CaS·Eu, Sm 不仅在紫外区有一个激发峰[峰值波长  $279\text{ nm}$ , 与  $Eu^{2+}$  的  $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d(Eg)$  跃迁相对应], 而且在可见光区( $400\sim 620\text{ nm}$ ) 存在宽激发带, 这与  $Eu^{2+}$  的  $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d(T_{2g})$  跃迁和  $Sm^{3+}$  离子激发有关; 图 4(b) 表明 CaS·Eu, Sm 在室温下存在一个较宽的近红外响应区( $0.8\sim 1.6\ \mu m$ ), 这是由于起电子陷阱作用的  $Sm^{2+}$  离子的最低激发态与导带很接近, 在近红外光作用下, 其俘获的电子被激发到高能态或导带中与空穴复合, 从而产生红外上转换发光; 而图 4(c) 中  $672\text{ nm}$  处的发光峰则是由  $Eu^{2+}$  的  $4f^65d \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$  跃迁产生的。

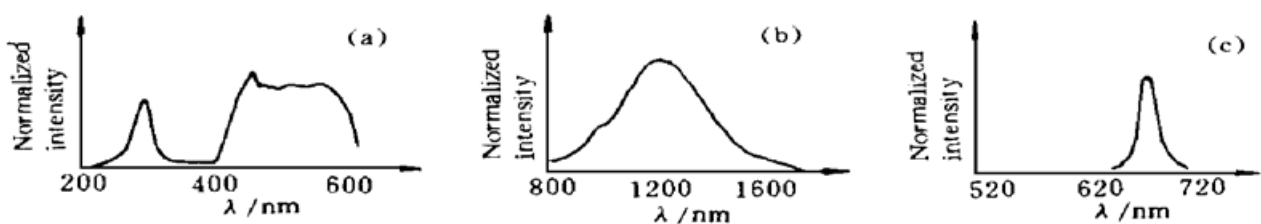


Fig. 4 Spectra of CaS·Eu, Sm thin film. (a) Excitation spectrum, (b) Stimulation spectrum, (c) Upconversion spectrum

光谱测试结果表明, 所制备薄膜材料的光学特性与粉末材料基本相同, 但发光亮度较弱。为了增强发光亮度, 薄膜的结晶性有待进一步改善; 另一方面, 要设法增加膜层厚度。

### 3.4 讨 论

电子俘获材料在很多场合需要制成薄膜形态使用, 例如红外变可见上转换屏、空间光调制器(SLM)等。为了提高其发光效率和光学特性, 最好能制成单晶薄膜, 但由于碱土金属硫化物具有很高的熔点(CaS:  $2600^\circ C$ , SrS:  $2430^\circ C$ ), 在如此高的温度下, 实现高压控制以阻止单晶薄膜生长过程中由于坍塌、氧化作用、氢氧化作用以及碳化作用引起的污染是制备单晶薄膜面临的主要障碍。对于双掺碱土金属硫化物, 不仅掺杂剂的稳定性、能级结构及跃迁几率等对其性能至关重要, 而且薄膜的微观结构也对其性能(如亮度、空间分辨率等)有严重

影响,这主要是由于基质材料的结晶性决定着晶体场的强弱,从而对电子传输过程产生影响。为此,要利用电子束蒸发、磁控溅射以及激光闪蒸等成膜技术,通过改变薄膜中掺杂剂浓度、选取最佳的基片温度和沉积速率以及控制最佳膜厚等措施改善薄膜的结晶性,从而提高其性能,进一步的实验研究正在进行。

### 参 考 文 献

- [1] J. Lindmayer, A new erasable optical memory. *Solid State Technology*, 1988, **31**(8): 135~ 138
- [2] S. Jutamulla, G. M. Storti, W. Selderman *et al.*, Use of electron trapping materials in optical signal processing. *Appl. Opt.*, 1993, **32**(5): 743~ 745
- [3] Z. Wen, N. H. Farhat, Z. J. Zhao, Dynamics of electron-trapping materials for use in optoelectron neurocomputing. *Appl. Opt.*, 1993, **32**(35): 7251~ 7265
- [4] Chen Shuchun, Dai Fengmei, Up-conversion and optical storage properties of SrS·Eu, Sm in PMMA. *Chinese J. Lasers*, 1993, **B2**(1): 67~ 69
- [5] 陈述春,戴凤妹, 电子俘获材料的光学性质及光存储机制研究. *光学学报*, 1995, **15**(6): 749~ 752
- [6] 陈述春,戴凤妹, 输出红光的电子俘获材料及其在图像存储和减法中的应用. *光学学报*, 1995, **15**(12): 1663~ 1668
- [7] 龚平,侯洵, 一种可用于红外条纹相机的新材料. *红外与毫米波学报*, 1995, **14**(2): 156~ 158
- [8] 龚平,杜力,过晓辉等, 一种发红光的电子陷获型红外上转换材料的制备. *光子学报*, 1995, **24**(2): 293~ 295
- [9] 范文慧,王永昌,龚平等, 一类电子俘获型红外可激发材料的制备和光学性质. *光子学报*, 1997, **26**(9): 803~ 808
- [10] 理学电机株式会社著, X射线衍射手册. 浙江大学分析测距中心编译, 1987: 70
- [11] K. Hirabayashi, H. Kozawaguchi, Photo-assisted metal organic chemical vapor deposition preparation of polycrystalline ZnS:Mn films for thin film electroluminescent devices. *Japan. J. Appl. Phys.*, 1989, **28**(5): 814~ 818
- [12] P. K. Ghosh, V. Shanker, Point defects in polycrystalline calcium sulphide. *J. Luminescence*, 1979, **20**(2): 139~ 145

## Microstructure and Luminescent Studies of Electron-Trapping Thin Film

Fan Wenhui      Wang Yongchang

(Institute of Modern Physics, School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Liu Ying      Guo Xiaohui      Zhang Dawei      Hou Xun

(Xi'an Institute of Optics and Precision Machanics, The Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710068)

(Received 21 March 1997; revised 24 June 1997)

**Abstract** Infrared upconversion and optical storage thin film CaS·Eu, Sm with red light output has been successfully developed by electron beam deposition (EBD). The film was prepared by doubly rare-earth ions doped alkaline earth sulfides (AES) CaS. Its phases and microstructures were identified by X-ray diffraction (XRD). Surface morphology of the films was observed by scanning electron microscope (SEM). The chemical composition of the films was determined by electron probe microanalysis (EPMA). The studies on the optical properties of the film were presented.

**Key words** electron trapping, alkaline earth sulfides, upconversion, optical storage.