



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104178142 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 03

(21) 申请号 201310191471. 0

(22) 申请日 2013. 05. 22

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

地址 518000 广东省深圳市南山区南海大道
海王大厦 A 座 22 层

申请人 深圳市海洋王照明技术有限公司
深圳市海洋王照明工程有限公司

(72) 发明人 周明杰 王平 陈吉星 张娟娟

(74) 专利代理机构 广州三环专利代理有限公司
44202

代理人 郝传鑫 熊永强

(51) Int. Cl.

C09K 11/64 (2006. 01)

H01L 33/50 (2010. 01)

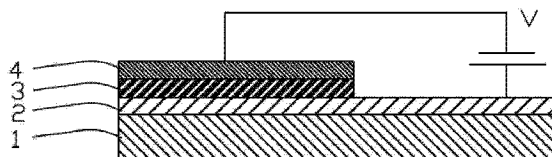
权利要求书2页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜、制备方法及其应用

(57) 摘要

一种锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜,其化学式为 $\text{MeAlSiN}_3:\text{xMn}^{4+}$, 其中, $0.01 \leq x \leq 0.08$, MeAlSiN_3 是基质, 锰元素是激活元素, Me 为锌元素, 镁元素, 钙元素, 锶元素和钡元素中的一种。该锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜的电致发光光谱 (EL) 中, 在 655nm 波长区都有很强的发光峰, 能够应用于薄膜电致发光显示器中。本发明还提供该锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜的制备方法及其应用。



1. 一种锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜,其特征在于,其化学式为 $\text{MeAlSiN}_3:\text{xMn}^{4+}$,其中, $0.01 \leq x \leq 0.08$, MeAlSiN_3 是基质,锰元素是激活元素,Me 为锌元素,镁元素,钙元素,锶元素和钡元素中的一种。

2. 根据权利要求 1 所述的锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜,其特征在于,所述锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜的厚度为 $80\text{nm} \sim 300\text{nm}$ 。

3. 一种锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将衬底装入化学气相沉积设备的反应室中,并将反应室的真空度设置为 $1.0 \times 10^{-2}\text{Pa} \sim 1.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$;

调节衬底的温度为 $250^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$,转速为 50 转/分钟 \sim 1000 转/分钟,采用氩气气流的载体,根据 $\text{MeAlSiN}_3:\text{xMn}^{4+}$ 各元素的化学计量比将 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Me}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ 、硅烷和甲基二茂锰通入反应室内;及

通入氨气,进行化学气相沉积得到化学式为 $\text{MeAlSiN}_3:\text{xMn}^{4+}$ 的锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜,其中, $0.01 \leq x \leq 0.08$, $\text{MeAlSiN}_3:\text{xMn}^{4+}$ 是基质,锰元素是激活元素,Me 为锌元素,镁元素,钙元素,锶元素和钡元素中的一种。

4. 根据权利要求 3 所述的锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜的制备方法,其特征在于,所述 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Me}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ 、硅烷和甲基二茂锰摩尔比为 $1:(0.92 \sim 0.99):1:(0.01 \sim 0.08)$ 。

5. 根据权利要求 3 所述的锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜的制备方法,其特征在于,所述氩气气流量为 $5 \sim 15\text{sccm}$,所述氨气气流量为 $10 \sim 200\text{sccm}$ 。

6. 根据权利要求 3 所述的锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜的制备方法,其特征在于,将所述衬底装入所述反应室后将所述衬底在 $600^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 下热处理 10 分钟 \sim 30 分钟。

7. 一种薄膜电致发光器件,该薄膜电致发光器件包括依次层叠的衬底、阳极层、发光层以及阴极层,其特征在于,所述发光层的材料为锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜,该锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜的化学式为 $\text{MeAlSiN}_3:\text{xMn}^{4+}$,其中, $0.01 \leq x \leq 0.08$, MeAlSiN_3 是基质,锰元素是激活元素,Me 为锌元素,镁元素,钙元素,锶元素和钡元素中的一种。

8. 根据权利要求 7 所述的薄膜电致发光器件,其特征在于,所述发光层的厚度为 $80\text{nm} \sim 300\text{nm}$ 。

9. 一种薄膜电致发光器件的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

提供具有阳极的衬底;

在所述阳极上形成发光层,所述发光层的薄膜为锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜,该锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜的化学式为 $\text{MeAlSiN}_3:\text{xMn}^{4+}$,其中, $0.01 \leq x \leq 0.08$, MeAlSiN_3 是基质,锰元素是激活元素,Me 为锌元素,镁元素,钙元素,锶元素和钡元素中的一种;

在所述发光层上形成阴极。

10. 根据权利要求 9 所述的薄膜电致发光器件的制备方法,其特征在于,所述发光层的制备包括以下步骤:

将所述衬底装入化学气相沉积设备的反应室,并将反应室的真空度设置为 $1.0 \times 10^{-2}\text{Pa} \sim 1.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$;

调节衬底的温度为 $250^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$,转速为 50 转/分钟 \sim 1000 转/分钟,采用氩气气流作为载体,根据 $\text{MeAlSiN}_3:\text{xMn}^{4+}$ 各元素的化学计量比将 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Me}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ 、硅烷和甲基二茂锰通入反应室内,其中,氩气气流量为 $5 \sim 15\text{sccm}$,

然后通入氨气,氨气气流量为 10 ~ 200sccm;沉积薄膜在所述阳极上形成发光层。

锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜、制备方法及其应用

【技术领域】

[0001] 本发明涉及一种锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜、其制备方法、薄膜电致发光器件及其制备方法。

【背景技术】

[0002] 薄膜电致发光显示器 (TFELD) 由于其主动发光、全固体化、耐冲击、反应快、视角大、适用温度宽、工序简单等优点, 已引起了广泛的关注, 且发展迅速。目前, 研究彩色及至全色 TFELD, 开发多波段发光的薄膜, 是该课题的发展方向。但是, 可应用于薄膜电致发光显示器的锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜, 仍未见报道。

【发明内容】

[0003] 基于此, 有必要提供一种可应用于薄膜电致发光器件的锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜、其制备方法该锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜电致发光器件及其制备方法。

[0004] 一种锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜, 其化学式为 $\text{MeAlSiN}_3 : x\text{Mn}^{4+}$, 其中, $0.01 \leq x \leq 0.08$, MeAlSiN_3 是基质, 锰元素是激活元素, Me 为锌元素, 镁元素, 钙元素, 锶元素和钡元素中的一种。

[0005] 锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜的厚度为 80nm ~ 300nm。

[0006] 一种锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜的制备方法, 包括以下步骤:

[0007] 将衬底装入化学气相沉积设备的反应室中, 并将反应室的真空度设置为 $1.0 \times 10^{-2} \text{Pa} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$;

[0008] 调节衬底的温度为 $250^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$, 转速为 50 转/分钟 ~ 1000 转/分钟, 采用氩气气流的载体, 根据 $\text{MeAlSiN}_3 : x\text{Mn}^{4+}$ 各元素的化学计量比将 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Me}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ 、硅烷和甲基二茂锰通入反应室内, 及

[0009] 然后通入氨气, 进行化学气相沉积得到锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜其化学式为 $\text{MeAlSiN}_3 : x\text{Mn}^{4+}$ 的锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜, 其中, $0.01 \leq x \leq 0.08$, MeAlSiN_3 是基质, 铈元素是激活元素, Me 为锌元素, 镁元素, 钙元素, 锶元素和钡元素中的一种。

[0010] $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Me}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ 、硅烷和甲基二茂锰摩尔比为 $1 : (0.92 \sim 0.99) : 1 : (0.01 \sim 0.08)$;

[0011] 氩气气流量为 5 ~ 15sccm, 氨气气流量为 10 ~ 200sccm。

[0012] 一种薄膜电致发光器件, 该薄膜电致发光器件包括依次层叠的衬底、阳极层、发光层以及阴极层, 所述发光层的材料为锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜, 该锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜的化学式为 $\text{MeAlSiN}_3 : x\text{Mn}^{4+}$, 其中, $0.01 \leq x \leq 0.08$, MeAlSiN_3 是基质, 锰元素是激活元素, Me 为锌元素, 镁元素, 钙元素, 锶元素和钡元素中的一种。

[0013] 一种薄膜电致发光器件的制备方法, 包括以下步骤:

[0014] 提供具有阳极的衬底;

[0015] 在所述阳极上形成发光层, 所述发光层的材料为锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜,

该锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜的化学式为 $\text{MeAlSiN}_3:\text{xMn}^{4+}$, 其中, $0.01 \leq x \leq 0.08$, MeAlSiN_3 是基质, 锰元素是激活元素, Me 为锌元素, 镁元素, 钙元素, 锶元素和钡元素中的一种;

[0016] 在所述发光层上形成阴极。

[0017] 在优选的实施例中, 所述发光层的制备包括以下步骤:

[0018] 将衬底装入化学气相沉积设备的反应室中, 并将反应室的真空度设置为 $1.0 \times 10^{-2} \text{Pa} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$;

[0019] 调节衬底的温度为 $250^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$, 转速为 50 转/分钟 \sim 1000 转/分钟, 采用氩气流为载体, 根据 $\text{MeAlSiN}_3:\text{xMn}^{4+}$ 各元素的化学计量比将 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Me}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ 、硅烷和甲基二茂锰通入反应室内, 其中, 氩气流量为 5 \sim 15sccm, 及

[0020] 然后通入氢气, 流量为 10 \sim 200sccm; 进行化学气相沉积得到发光层化学式为 $\text{MeAlSiN}_3:\text{xMn}^{4+}$ 的锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜, 其中, $0.01 \leq x \leq 0.08$, $\text{MeAlSiN}_3:\text{xMn}^{4+}$ 是基质, 锰元素是激活元素, Me 为锌元素, 镁元素, 钙元素, 锶元素和钡元素中的一种。

[0021] 上述锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜 ($\text{MeAlSiN}_3:\text{xMn}^{4+}$) 的电致发光光谱 (EL) 中, 在 655nm 波长区都有很强的发光峰, 能够应用于薄膜电致发光显示器中。

【附图说明】

[0022] 图 1 为一实施方式的薄膜电致发光器件的结构示意图;

[0023] 图 2 为实施例 1 制备的锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜的电致发光谱图;

[0024] 图 3 为实施例 1 制备的锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜的 XRD 图;

[0025] 图 4 为实施例 1 制备的薄膜电致发光器件的电压与电流和亮度关系图。

【具体实施方式】

[0026] 下面结合附图和具体实施例对锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜、其制备方法和薄膜电致发光器件及其制备方法作进一步阐明。

[0027] 一实施方式的锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜, 其化学式为 $\text{MeAlSiN}_3:\text{xMn}^{4+}$, 其中, $0.01 \leq x \leq 0.08$, MeAlSiN_3 是基质, 锰元素是激活元素, Me 为锌元素, 镁元素, 钙元素, 锶元素和钡元素中的一种。

[0028] 优选的, 锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜的厚度为 80nm \sim 300nm, x 为 0.05。

[0029] 该锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜中 MeAlSiN_3 是基质, 锰元素是激活元素。该锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜的电致发光光谱 (EL) 中, 在 655nm 波长区都有很强的发光峰, 能够应用于薄膜电致发光显示器中。

[0030] 上述锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜的制备方法, 包括以下步骤:

[0031] 步骤 S11、将衬底装入化学气相沉积设备的反应室中, 并将反应室的真空度设置为 $1.0 \times 10^{-2} \text{Pa} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 。

[0032] 在本实施方式中, 衬底为铟锡氧化物玻璃 (ITO), 可以理解, 在其他实施例中, 也可以为掺氟氧化锡玻璃 (FTO)、掺铝的氮化锌 (AZO) 或掺铟的氮化锌 (IZO); 衬底先后用甲苯、丙酮和乙醇超声清洗 5 分钟, 然后用蒸馏水冲洗干净, 氮气风干后送入反应室;

[0033] 优选的, 反应室的真空度为 $4.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 。

[0034] 步骤 S12、将衬底在 600℃～800℃下热处理 10 分钟～30 分钟。

[0035] 步骤 S13、调节衬底的温度为 250℃～650℃，转速为 50 转/分钟～1000 转/分钟，采用氩气气流的载体，根据 $\text{MeAlSiN}_3 : x\text{Mn}^{4+}$ 各元素的化学计量比将 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Me}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ 、硅烷和甲基二茂锰通入反应室内；

[0036] 所述 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Me}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ 、硅烷和甲基二茂锰摩尔比为 1 : (0.92～0.99) : 1 : (0.01～0.08)；

[0037] 所述衬底的温度优选为 500℃，衬底的转速优选为 300 转/分钟，氩气气流量为 5～15sccm；

[0038] 所述氩气气流量为 10sccm；

[0039] 步骤 S14、然后通入氨气，进行化学气相沉积得到锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜其化学式为 $\text{MeAlSiN}_3 : x\text{Mn}^{4+}$ ，其中， $0.01 \leq x \leq 0.08$ ， MeAlSiN_3 是基质，锰元素是激活元素，Me 为锌元素，镁元素，钙元素，锶元素和钡元素中的一种。

[0040] 所述氨气气流量为 10～200sccm，x 为 0.05。

[0041] 更优选氨气气流量为 120sccm。

[0042] 步骤 S15、沉积完毕后停止通入 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Me}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ 、硅烷和甲基二茂锰及氨气，继续通入氨气使锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜的温度降至 80℃～150℃。

[0043] 本实施方式中，优选的，使锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜的温度降至 100℃。

[0044] 可以理解，步骤 S12 和步骤 S15 可以省略。

[0045] 请参阅图 1，一实施方式的薄膜电致发光器件 100，该薄膜电致发光器件 100 包括依次层叠的衬底 1、阳极 2、发光层 3 以及阴极 4。

[0046] 衬底 1 为玻璃衬底。阳极 2 为形成于玻璃衬底上的氮化铟锡 (ITO)。发光层 3 的材料为锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜，该锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜的化学式为 $\text{MeAlSiN}_3 : x\text{Mn}^{4+}$ ，其中， $0.01 \leq x \leq 0.08$ ， MeAlSiN_3 是基质，锰元素是激活元素，Me 为锌元素，镁元素，钙元素，锶元素和钡元素中的一种。阴极 4 的材质为银 (Ag)。

[0047] 上述薄膜电致发光器件的制备方法，包括以下步骤：

[0048] 步骤 S21、提供具有阳极 2 的衬底 1。

[0049] 本实施方式中，衬底 1 为玻璃衬底，阳极 2 为形成于玻璃衬底上的氮化铟锡 (ITO)。可以理解，在其他实施例中，也可以为掺氟氮化锡玻璃 (FTO)、掺铝的氮化锌 (AZO) 或掺铟的氮化锌 (IZO)；具有阳极 2 的衬底 1 先后用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗并用对其进行氨等离子处理。

[0050] 步骤 S22、在阳极 2 上形成发光层 3，发光层 3 的材料为锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜，该锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜的化学式为 $\text{MeAlSiN}_3 : x\text{Mn}^{4+}$ ，其中， $0.01 \leq x \leq 0.08$ ， MeAlSiN_3 是基质，锰元素是激活元素，Me 为锌元素，镁元素，钙元素，锶元素和钡元素中的一种。

[0051] 本实施方式中，发光层 3 由以下步骤制得：

[0052] 首先，将衬底装入化学气相沉积设备的反应室中，并将反应室的真空度设置为 $1.0 \times 10^{-2} \text{Pa} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ，

[0053] 再则、将衬底在 600℃～800℃下热处理 10 分钟～30 分钟。也可以无需此步骤。

[0054] 其次，调节衬底的温度为 250℃～650℃，转速为 50 转/分钟～1000 转/分钟，采

用氩气气流的载体,根据 $\text{MeAlSiN}_3 : x\text{Mn}^{4+}$ 各元素的化学计量比将 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Me}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ 、硅烷和甲基二茂锰通入反应室内;

[0055] 在优选的实施例中, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Me}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ 、硅烷和甲基二茂锰摩尔比为 $1 : (0.92 \sim 0.99) : 1 : (0.01 \sim 0.08)$;

[0056] 在优选实施例中,衬底的温度优选为 500°C ,衬底的转速优选为 300 转/分钟,氩气流量为 $5 \sim 15\text{sccm}$;

[0057] 更优选实施例中,氩气流量为 10sccm ;

[0058] 然后通入氩气,进行化学气相沉积薄膜在所述阳极上形成发光层。

[0059] 优选实施例中,氮气的流量优选为 $10 \sim 200\text{sccm}$;

[0060] 更优选实施例中,氮气流量为 120sccm 。

[0061] 最后、沉积完毕后停止通入 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Me}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ 、硅烷和甲基二茂锰及氩气,继续通入氮气使锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜的温度降至 $80^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 。

[0062] 本实施方式中,优选的,使锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜的温度降至 100°C 。可以无需此步骤。

[0063] 步骤 S23、在发光层 3 上形成阴极 4。

[0064] 本实施方式中,阴极 4 的材料为银(Ag),由蒸镀形成。

[0065] 下面为具体实施例。

[0066] 实施例 1

[0067] 衬底为 ITO 玻璃,先后用甲苯、丙酮和乙醇超声清洗 5 分钟,然后用蒸馏水冲洗干净,氮气风干后送入设备反应室。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽至 $4.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$;然后把衬底进行 700°C 热处理 20 分钟,然后温度降为 500°C 。打开旋转电机,调节衬底托的转速为 300 转/分,通入有机源 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zn}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ 、硅烷(SiH_4) 和甲基二茂锰的摩尔比为 $1 : 0.95 : 1 : 0.035$,载气气体为氩气,氩气流量为 10sccm 。通入氮气,氮气流量为 120sccm ,开始薄膜的沉积。薄膜的厚度沉积至 150nm ,关闭有机源和载气,继续通氮气,温度降到 100°C 以下,取出样品 $\text{ZnAlSiN}_3 : 0.05\text{Mn}^{4+}$ 。最后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag,作为阴极。

[0068] 本实施例中得到的锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜的化学通式为 $\text{ZnAlSiN}_3 : 0.05\text{Mn}^{4+}$,其中 ZnAlSiN_3 是基质,锰元素是激活元素。

[0069] 请参阅图 2,图 2 所示为实施例 1 得到的锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜的电致发光谱(EL)。由图 2 可以看出,实施例 1 得到的锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜的电致发光谱曲线在 655nm 波长区都有很强的发光峰能够应用于薄膜电致发光显示器中。

[0070] 请参阅图 3,图 3 为实施例 1 制备的锰掺杂碱土氮铝硅盐发光薄膜的 XRD 曲线,测试对照标准 PDF 卡片。从图 3 中可以看出,对照标准 PDF 卡片,图中大部分为碱土氮铝硅盐的衍射峰,没有出现掺杂元素以及其它杂质的衍射峰,证明掺杂元素是进入了碱土氮铝硅盐的晶格,没有出现分相。

[0071] 请参阅图 4,图 4 为实施例 1 制备的薄膜电致发光器件的电压与电流和亮度关系图,曲线 1 是电压—电流密度,可看出器件从 5.5V 开始发光,曲线 2 是电压—亮度,最大亮度为 $80\text{cd}/\text{m}^2$,表明器件具有良好的发光特性。

[0072] 实施例 2

[0073] 衬底为 ITO 玻璃,先后用甲苯、丙酮和乙醇超声清洗 5 分钟,然后用蒸馏水冲洗干

净,氮气风干后送入设备反应室。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽至 1.0×10^{-3} Pa;然后把衬底进行 700°C 热处理 10 分钟,然后温度降为 250°C 。打开旋转电机,调节衬底托的转速为 50 转 / 分,通入机源 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zn}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ 、硅烷(SiH_4)和甲基二茂锰的摩尔比为 1 : 0.99 : 1 : 0.01,载气气体为氩气,氩气气流量为 10sccm。通入氨气,氨气气流量为 10sccm,开始薄膜的沉积。薄膜的厚度沉积至 80nm,关闭有机源和载气,继续通氨气,温度降到 100°C 以下,取出样品 $\text{ZnAlSiN}_3 : 0.01\text{Mn}^{4+}$ 。最后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag,作为阴极。

[0074] 实施例 3

[0075] 衬底为 ITO 玻璃,先后用甲苯、丙酮和乙醇超声清洗 5 分钟,然后用蒸馏水冲洗干净,氮气风干后送入设备反应室。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽至 1.0×10^{-2} Pa;然后把衬底进行 700°C 热处理 30 分钟,然后温度降为 650°C 。打开旋转电机,调节衬底托的转速为 1000 转 / 分,通入有机源 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zn}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ 、硅烷(SiH_4)和甲基二茂锰的摩尔比为 1 : 0.92 : 1 : 0.08,载气气体为氩气,氩气气流量为 10sccm。通入氨气,氨气气流量为 200sccm,开始薄膜的沉积。薄膜的厚度沉积至 300nm,关闭有机源和载气,继续通氨气,温度降到 100°C 以下,取出样品 $\text{ZnAlSiN}_3 : 0.08\text{Mn}^{4+}$ 。最后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag,作为阴极。

[0076] 实施例 4:衬底为 ITO 玻璃,先后用甲苯、丙酮和乙醇超声清洗 5 分钟,然后用蒸馏水冲洗干净,氮气风干后送入设备反应室。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽至 4.0×10^{-3} Pa;然后把衬底进行 700°C 热处理 20 分钟,然后温度降为 500°C 。打开旋转电机,调节衬底托的转速为 300 转 / 分,通入有机源 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mg}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ 、硅烷(SiH_4)和甲基二茂锰的摩尔比为 1 : 0.95 : 1 : 0.05,载气气体为氩气,氩气气流量为 10sccm。通入氨气,氨气气流量为 120sccm,开始薄膜的沉积。薄膜的厚度沉积至 150nm,关闭有机源和载气,继续通氨气,温度降到 100°C 以下,取出样品 $\text{MgAlSiN}_3 : 0.05\text{Mn}^{4+}$ 最后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag,作为阴极。

[0077] 实施例 5:衬底为南玻公司购买的 ITO 玻璃,先后用甲苯、丙酮和乙醇超声清洗 5 分钟,然后用蒸馏水冲洗干净,氮气风干后送入设备反应室。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽至 1.0×10^{-3} Pa;然后把衬底进行 700°C 热处理 10 分钟,然后温度降为 250°C 。打开旋转电机,调节衬底托的转速为 50 转 / 分,通入机源 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mg}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ 、 SiH_4 和甲基二茂锰的摩尔比为 1 : 0.99 : 1 : 0.01,载气气体为氩气,氩气气流量为 10sccm。通入氨气,氨气气流量为 10sccm,开始薄膜的沉积。薄膜的厚度沉积至 80nm,关闭有机源和载气,继续通氨气,温度降到 100°C 以下,取出样品 $\text{MgAlSiN}_3 : 0.01\text{Mn}^{4+}$ 。最后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag,作为阴极。

[0078] 实施例 6:衬底为南玻公司购买的 ITO 玻璃,先后用甲苯、丙酮和乙醇超声清洗 5 分钟,然后用蒸馏水冲洗干净,氮气风干后送入设备反应室。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽至 1.0×10^{-2} Pa;然后把衬底进行 700°C 热处理 30 分钟,然后温度降为 650°C 。打开旋转电机,调节衬底托的转速为 1000 转 / 分,通入有机源 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mg}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ 、 SiH_4 和甲基二茂锰的摩尔比为 1 : 0.92 : 1 : 0.08,载气气体为氩气,氩气气流量为 10sccm。通入氨气,氨气气流量为 200sccm,开始薄膜的沉积。薄膜的厚度沉积至 300nm,关闭有机源和载气,继续通氨气,温度降到 100°C 以下,取出样品 $\text{MgAlSiN}_3 : 0.08\text{Mn}^{4+}$ 。最后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag,作为阴极。

[0079] 实施例 7:衬底为南玻公司购买的 ITO 玻璃,先后用甲苯、丙酮和乙醇超声清洗 5

分钟,然后用蒸馏水冲洗干净,氮气风干后送入设备反应室。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽至 4.0×10^{-3} Pa;然后把衬底进行 700°C 热处理 20 分钟,然后温度降为 500°C 。打开旋转电机,调节衬底托的转速为 300 转 / 分,通入有机源 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ca}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ 、 SiH_4 和甲基二茂锰的摩尔比为 1 : 0.95 : 1 : 0.05,载气气体为氩气,氩气气流量为 10sccm。通入氨气,氨气气流量为 120sccm,开始薄膜的沉积。薄膜的厚度沉积至 150nm,关闭有机源和载气,继续通氨气,温度降到 100°C 以下,取出样品 $\text{CaAlSiN}_3:0.05\text{Mn}^{4+}$ 。最后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag,作为阴极。

[0080] 实施例 8:衬底为南玻公司购买的 ITO 玻璃,先后用甲苯、丙酮和乙醇超声清洗 5 分钟,然后用蒸馏水冲洗干净,氮气风干后送入设备反应室。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽至 1.0×10^{-3} Pa;然后把衬底进行 700°C 热处理 10 分钟,然后温度降为 250°C 。打开旋转电机,调节衬底托的转速为 50 转 / 分,通入有机源 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ca}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ 、 SiH_4 和甲基二茂锰的摩尔比为 1 : 0.99 : 1 : 0.01,载气气体为氩气,氩气气流量为 10sccm。通入氨气,氨气气流量为 10sccm,开始薄膜的沉积。薄膜的厚度沉积至 80nm,关闭有机源和载气,继续通氨气,温度降到 100°C 以下,取出样品 $\text{CaAlSiN}_3:0.01\text{Mn}^{4+}$ 。最后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag,作为阴极。

[0081] 实施例 9:衬底为南玻公司购买的 ITO 玻璃,先后用甲苯、丙酮和乙醇超声清洗 5 分钟,然后用蒸馏水冲洗干净,氮气风干后送入设备反应室。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽至 1.0×10^{-2} Pa;然后把衬底进行 700°C 热处理 30 分钟,然后温度降为 650°C 。打开旋转电机,调节衬底托的转速为 1000 转 / 分,通入有机源 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ca}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ 、 SiH_4 和甲基二茂锰的摩尔比为 1 : 0.92 : 1 : 0.08,载气气体为氩气,氩气气流量为 10sccm。通入氨气,氨气气流量为 200sccm,开始薄膜的沉积。薄膜的厚度沉积至 300nm,关闭有机源和载气,继续通氨气,温度降到 100°C 以下,取出样品 $\text{CaAlSiN}_3:0.08\text{Mn}^{4+}$ 。最后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag,作为阴极。

[0082] 实施例 10:衬底为南玻公司购买的 ITO 玻璃,先后用甲苯、丙酮和乙醇超声清洗 5 分钟,然后用蒸馏水冲洗干净,氮气风干后送入设备反应室。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽至 4.0×10^{-3} Pa;然后把衬底进行 700°C 热处理 20 分钟,然后温度降为 500°C 。打开旋转电机,调节衬底托的转速为 300 转 / 分,通入有机源 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Sr}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ 、 SiH_4 和甲基二茂锰的摩尔比为 1 : 0.95 : 1 : 0.05,载气气体为氩气,氩气气流量为 10sccm。通入氨气,氨气气流量为 120sccm,开始薄膜的沉积。薄膜的厚度沉积至 150nm,关闭有机源和载气,继续通氨气,温度降到 100°C 以下,取出样品 $\text{SrAlSiN}_3:0.05\text{Mn}^{4+}$ 。最后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag,作为阴极。

[0083] 实施例 11:衬底为南玻公司购买的 ITO 玻璃,先后用甲苯、丙酮和乙醇超声清洗 5 分钟,然后用蒸馏水冲洗干净,氮气风干后送入设备反应室。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽至 1.0×10^{-3} Pa;然后把衬底进行 700°C 热处理 10 分钟,然后温度降为 250°C 。打开旋转电机,调节衬底托的转速为 50 转 / 分,通入有机源 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Sr}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ 、 SiH_4 和甲基二茂锰的摩尔比为 1 : 0.99 : 1 : 0.01,载气气体为氩气,氩气气流量为 10sccm。通入氨气,氨气气流量为 10sccm,开始薄膜的沉积。薄膜的厚度沉积至 80nm,关闭有机源和载气,继续通氨气,温度降到 100°C 以下,取出样品 $\text{SrAlSiN}_3:0.01\text{Mn}^{4+}$ 。最后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag,作为阴极。

[0084] 实施例 12:衬底为南玻公司购买的 ITO 玻璃,先后用甲苯、丙酮和乙醇超声清洗 5 分钟,然后用蒸馏水冲洗干净,氮气风干后送入设备反应室。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽至 1.0×10^{-2} Pa;然后把衬底进行 700℃ 热处理 30 分钟,然后温度降为 650℃。打开旋转电机,调节衬底托的转速为 1000 转 / 分,通入机源 $(C_5H_5)_2Sr$ 、 $(CH_3)_3Al$ 、 SiH_4 和甲基二茂锰的摩尔比为 1 :0.92 :1 :0.08,载气气体为氩气,氩气气流量为 10sccm。通入氨气,氨气气流量为 200sccm,开始薄膜的沉积。薄膜的厚度沉积至 300nm,关闭有机源和载气,继续通氨气,温度降到 100℃ 以下,取出样品 $SrAlSiN_3:0.08Mn^{4+}$ 。最后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag,作为阴极。

[0085] 实施例 13:衬底为南玻公司购买的 ITO 玻璃,先后用甲苯、丙酮和乙醇超声清洗 5 分钟,然后用蒸馏水冲洗干净,氮气风干后送入设备反应室。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽至 4.0×10^{-3} Pa;然后把衬底进行 700℃ 热处理 20 分钟,然后温度降为 500℃。打开旋转电机,调节衬底托的转速为 300 转 / 分,通入机源 $(C_5H_5)_2Ba$ 、 $(CH_3)_3Al$ 、 SiH_4 和甲基二茂锰的摩尔比为 1 :0.95 :1 :0.05,载气气体为氩气,氩气气流量为 10sccm。通入氨气,氨气气流量为 120sccm,开始薄膜的沉积。薄膜的厚度沉积至 150nm,关闭有机源和载气,继续通氨气,温度降到 100℃ 以下,取出样品 $BaAlSiN_3:0.05Mn^{4+}$ 。最后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag,作为阴极。

[0086] 实施例 14:衬底为南玻公司购买的 ITO 玻璃,先后用甲苯、丙酮和乙醇超声清洗 5 分钟,然后用蒸馏水冲洗干净,氮气风干后送入设备反应室。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽至 1.0×10^{-3} Pa;然后把衬底进行 700℃ 热处理 10 分钟,然后温度降为 250℃。打开旋转电机,调节衬底托的转速为 50 转 / 分,通入机源 $(C_5H_5)_2Ba$ 、 $(CH_3)_3Al$ 、 SiH_4 和甲基二茂锰的摩尔比为 1 :0.99 :1 :0.01,载气气体为氩气,氩气气流量为 10sccm。通入氨气,氨气气流量为 10sccm,开始薄膜的沉积。薄膜的厚度沉积至 80nm,关闭有机源和载气,继续通氨气,温度降到 100℃ 以下,取出样品 $BaAlSiN_3:0.01Mn^{4+}$ 。最后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag,作为阴极。

[0087] 实施例 15:衬底为南玻公司购买的 ITO 玻璃,先后用甲苯、丙酮和乙醇超声清洗 5 分钟,然后用蒸馏水冲洗干净,氮气风干后送入设备反应室。用机械泵和分子泵把腔体的真空度抽至 1.0×10^{-2} Pa;然后把衬底进行 700℃ 热处理 30 分钟,然后温度降为 650℃。打开旋转电机,调节衬底托的转速为 1000 转 / 分,通入机源 $(C_5H_5)_2Ba$ 、 $(CH_3)_3Al$ 、 SiH_4 和甲基二茂锰的摩尔比为 1 :0.92 :1 :0.08,载气气体为氩气,氩气气流量为 10sccm。通入氨气,氨气气流量为 200sccm,开始薄膜的沉积。薄膜的厚度沉积至 300nm,关闭有机源和载气,继续通氨气,温度降到 100℃ 以下,取出样品 $BaAlSiN_3:0.08Mn^{4+}$ 。最后在发光薄膜上面蒸镀一层 Ag,作为阴极。

[0088] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

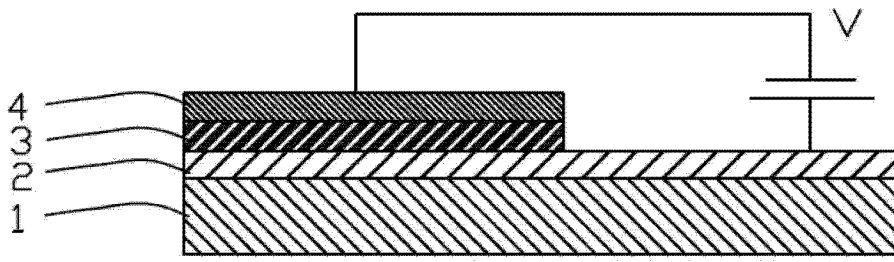


图 1

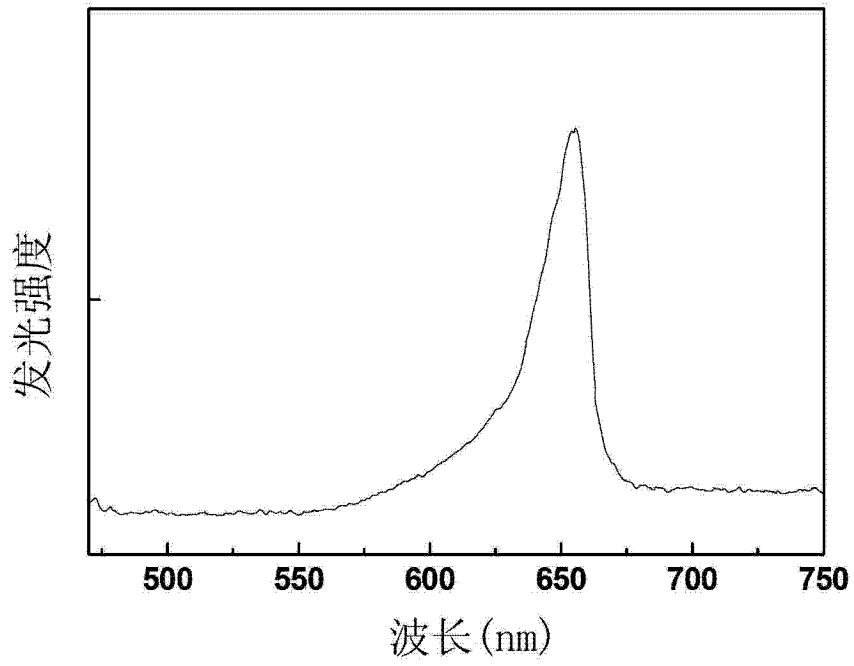


图 2

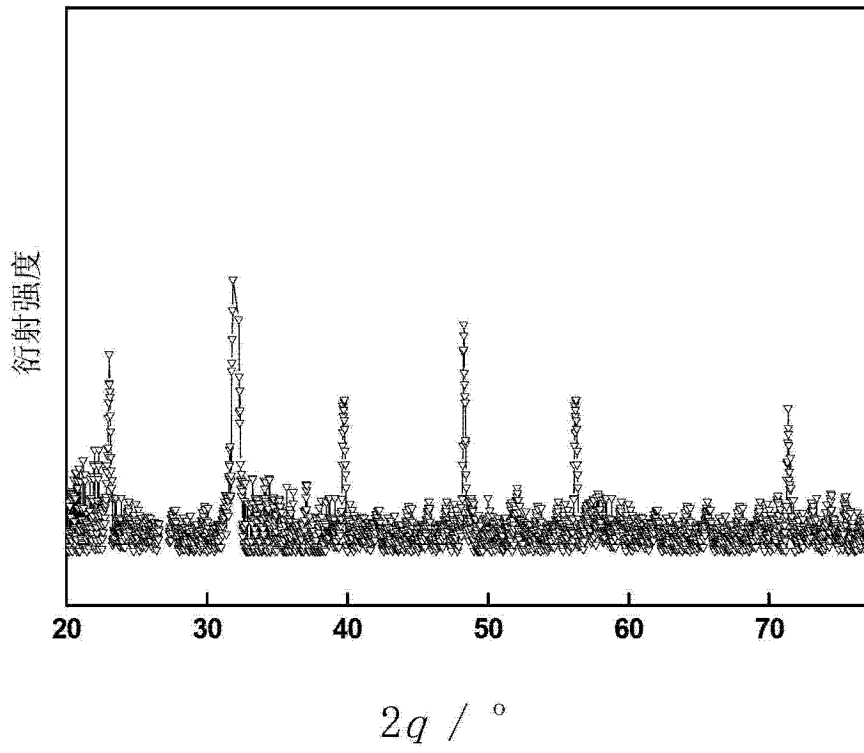


图 3

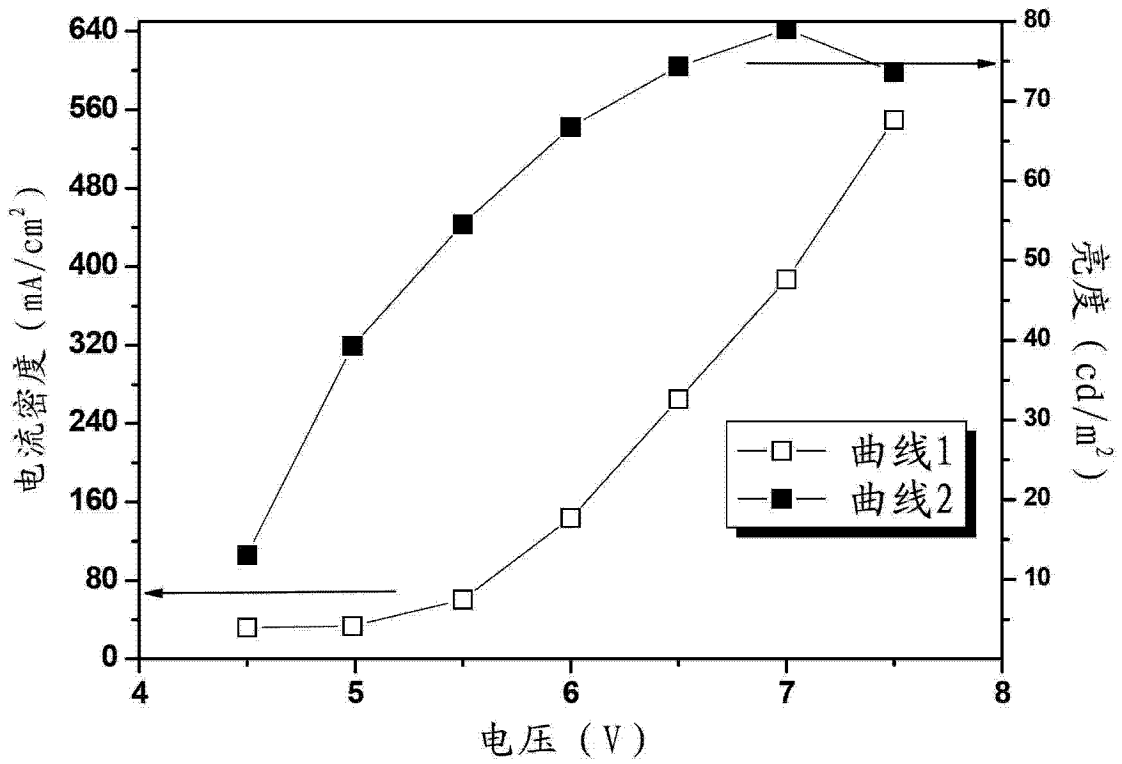


图 4