

交流粉末场致发光材料*

金长清 孙玉琴 高慧媛

(中国科学院吉林物理研究所)

本文描述了粉末场致发光材料的制备工艺方法和发光性能的测试结果。在交流电场激发下,比较了绿色材料 ZnS: Cu, Eu (以铜钬激活的硫化锌)、红色材料 (Zn, Cd) (S, Se): Cu, Gd (以铜钬激活的硫硒化钬镨) 和蓝色材料 ZnS: Cu, Cl (以铜氯激活的硫化锌) 的发光性能。在 300V, 600Hz 电场激发下,它们的发光亮度依次在~120 尼特、~10 尼特和~80 尼特以上。实践表明,这些材料正日益广泛地用于工业、农业和国防上,有广阔的应用前景。

一、引言

交流粉末场致发光材料,是主要以硫化锌等 II-VI 族化合物为基质,经掺杂、加热处理之后,在交流(或脉冲)电场作用下,发出可见光的一种半导体材料。

目前,可以用它来制作平板化固体显示、显象、特殊光源等器件,在工农业、国防、文体等各方面,已有很多应用。深入的研究和进一步的推广工作,正在广泛地开展。特别是大屏幕场致发光电视和各种多象元的显示技术等要求提高和丰富发光材料的性能。我们遵照“独立自主、自力更生”的伟大方针,在这方面作了一点工作,得到了一定的结果,并在生产实践中得到一定的应用。

二、制备方法

制备粉末场致发光材料常用的方法有氯化氢气流法和硫气氛法。在制备过程中,主要问题有:硫化锌、硒化锌、硫化镉基质的质量指标是否得到满足,特别是硫化锌的质量好坏,对材料的性能有直接的影响;激活杂质掺杂分布的是否均匀;烧结处理后是否具有发光所需要的晶体结构特征;化学后洗除铜是否合适等等。

由于硫化锌中常含有一些金属的硫酸盐、氢氧化物、氧化物等有害杂质,因此硫化锌的实际组成跟理论值发生了很大偏离。一般说来,对硫化锌的要求有三:第一,杂质的含量要少,如铁<0.3ppm,钴<0.1ppm,镍<0.1ppm;硫酸盐等其它化合物也应当除净。第二,其中 β 相硫化锌(β -ZnS)成分要多、 α 相硫化锌(α -ZnS)成分要少,以便烧结出较亮的材料。第三应当

是分散的、颗粒小的、比重接近于 20℃ 比重值(β -ZnS 为 4.10, α -ZnS 为 3.98)的,这样的硫化锌,颗粒表面积大,有利于激活杂质的掺杂扩散,从而有利于提高亮度和延长发光粉寿命。

因为在基质晶格中要引入 $\sim 10^{-3}$ 量级的铜,所以高温下有较大的溶解度,在颗粒表面上(或内部)形成硫化铜(Cu_2S)或硒化铜(Cu_2Se)相,便于电场激发,铜本身作为发光中心而发光,这是场致发光的一个先决条件。在室温下,铜离子一旦和硫化锌、硒化锌、硫化镉接触,立即生成硫(或硒)化亚铜(CuS 或 CuSe),很难溶于水(溶度积是 $4 \cdot 10^{-38}$)^[1]。这就要求掺杂铜等一些激活杂质时,在粉末状基质中分布要均匀,避免局部集结大量的硫(或硒)化亚铜,使得铜在所有颗粒表面上有均匀分布,有利于扩散到基质晶格中去,产生更多的发光中心,提高发光亮度。

1. 发绿光的场致发光材料

ZnS: Cu, Cl 是标准的发绿光的场致发光材料。近年来,已有所改进。譬如在硫化锌中引入百分之几的硫化镉或硒化锌,并用溴离子(Br^-)代替氯离子(Cl^-),在饱和硫气氛下或氯化氢气流中烧结,得到了寿命长和亮度高的材料^[2,3]。这是当前常用的一种大量制备发光材料的方法。

(Zn, Cd)S: Cu, Eu 的配制

根据我们的经验总结出的方法是,首先在荧光纯硫化锌中加入 3% 的荧光纯硫化镉和 2% 的光谱纯硫磺,再加入 $2 \cdot 10^{-3}$ 克 Cu^{++} /1 克 ZnS (以 CuBr_2 形式加入) 和 $1 \cdot 10^{-4}$ 克 Eu^{+++} /1 克 ZnS (以 EuBr_3 形式加入) 的混合液,调成糊状,球磨二十四小时。嗣后,在 120℃ 烘八小时,充分干燥。

高温烧结

气氛法——取上述配料装入石英舟,和少量的升华硫一起送进一端封死的石英管内,其开口一端套入一头封死的另一支石英管。在 850℃ 烧结 30 分钟,出炉后,自然冷却至室温。气流法——通以硫化氢气流,

* 1976 年 7 月 20 日收到。

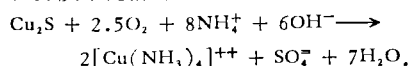
1020℃ 烧结 30 分钟,仍自然冷却。用蓖麻油作介质,进行一次亮度测量。在 300V, 600Hz 正弦电压激发下,可有~80 尼特的亮度。

烧结过程中,要严格控制温度和硫蒸汽的浓度,以使烧结后的硫化锌镉材料主要是β-相结构,可以有较高的一次亮度和二次亮度特性。硫蒸汽的浓度对亮度有直接影响。实验表明,有一个最佳的硫浓度,这时发光亮度最高。值得强调的是,烧结出炉之后,在室温冷却时,仍然保持原来硫蒸汽的环境,直到温度降至室温,才可取料,否则,亮度有明显下降。

退火和后洗

经气氛法烧结过的材料,在空气下,300℃ 退火 60 分钟,然后自然冷却至室温。退火的作用在于使激活剂铜在硫化锌晶格中溶解适度;同时除掉颗粒表面附着的游离硫;进一步促使β-相组分的增多。这有利于材料亮度的提高和老化性能的提高。

所谓后洗,是指烧结退火之后的材料,用氨水除掉颗粒表面上过量铜,用以提高发光亮度和降低损耗。在氧化性介质中,氨法除铜的络合反应是:



将 80 克 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶于 500ml 水,再加入 380ml NH_4OH 和 120ml H_2O_2 配成铵溶液。它和后洗材料的体积比是 2:1。反应在室温下(或水浴稍热)进行,产生蓝色的铜氨络离子 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ 。这时可适当控制温度、时间、铵溶液浓度、体积比等,以求最佳效果。30 分钟洗一次,如此反复进行多次,直到洗液中的蓝色十分淡薄为止。40 克 NH_4Cl 溶于 650ml 水中,再加入 350ml NH_4OH ,配成缓冲溶液。用缓冲溶液洗涤 30 分钟。最后用去离子水冲洗至中性。这样将过剩而沉积在发光粉表面的铜洗掉。120℃ 烘十二小时,干燥后,可以得到平均粒度为 10μ 左右的场致发光材料。用一次亮度测量条件,进行二次亮度测量。洗过的样品,亮度将比未洗过的提高 50% 至一倍。损耗也大为降低。

2. 发蓝色光的场致发光材料

在标准的 $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Cl}$ 场致发光材料中,当铜的重量含量为 $\sim 10^{-4}$ 克数量级时,则产生蓝色场致发光。常用低温扩散法制备。硫化锌先在氯化氢气流(或气氛)中 1000℃ 左右烧灼,再进行充分研磨。然后每克硫化锌加入 $5 \cdot 10^{-4}$ 克的铜(以 CuCl_2 形式加入),再在氯化氢气流(或气氛)中 600℃ 烧结,使铜扩散到硫化锌晶格里,可以得到发射光谱峰值为 450nm 的蓝色场致发光材料。

3. 发红光的场致发光材料

在工作 [3] 中,我们曾介绍过这种材料的制备方

法。这里简要加以叙述。

将荧光纯的硒化锌、硫化镉、硫化锌,按 8:1:1 的重量百分比混合球磨二十四小时。然后加入 20% 的固体溴化铵 (NH_4Br),装舟放入石英管,在空气中 600℃ 烧结 1 小时,出炉后自然冷却,其中加入 $1 \cdot 10^{-3}$ 克 Cu^{++} /1 克 (Zn, Cd) (S, Se) (以 CuBr_2 形式加入)和 $5 \cdot 10^{-4}$ 克 Gd^{+++} /1 克 (Zn, Cd) (S, Se) (以 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 溶液形式加入)混合液,球磨二十四小时后,在 120℃ 烘八小时,至充分干燥,复又加入 20% 固体溴化铵和 1% 氧化镁,球磨二十四小时。以石英舟盛料,装在密封的石英管里,使其内部空气压力在 5mmHg 柱以下。在 1,100℃ 烧结 20 分钟,自然冷却。用氰化钾法除掉过量铜,便得到红色发光的场致发光材料 (Zn, Cd) (S, Se): Cu, Gd 。在 300V, 6,000Hz 电场激发下,蓖麻油作介质,将有 8 尼特的亮度,发射光谱峰值在 650nm 附近。

三、发光特性的测量结果和讨论

如上所述,对红、蓝、绿三基色发光材料,按照通用的方法制成屏,我们测量了下面几种发光性能。

1. 发射光谱

图 1 表示三基色发光材料的发射光谱分布曲线。由于发光材料中硒化锌,硫化镉等禁带宽度较大,铜成为发光中心时,光谱在整个可见区分布很广,半宽度很宽。红、蓝、绿光屏的半宽度依次为 110nm、50nm、70nm;峰值依次为 660nm、450nm、510nm;色坐标依次为 $X = 0.65, Y = 0.34, X = 0.15, Y = 0.06, X = 0.19, Y = 0.52$ 。实验表明,除一些特殊材料外,一般得到的光谱分布和电压、频率的依赖关系不太大。在实际应用中,从半宽度和色坐标来看,红材料和蓝材料性能不好,尤其是红材料。为此,曾采用罗达明 B

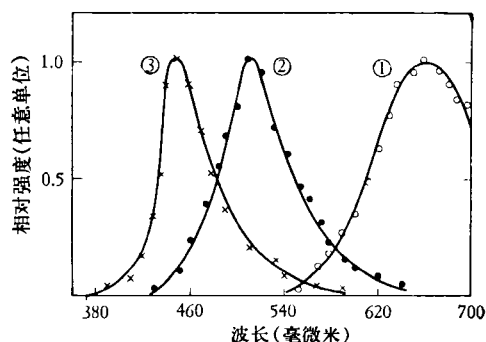


图 1 红、蓝、绿色发光屏的光谱分布

- ① 红光屏: 300V, 1000Hz 激发;
- ② 绿光屏: 150V, 3000Hz 激发;
- ③ 蓝光屏: 90V, 3000Hz 激发。

涂屏,或在三元基质中引入氧化镓 (Ga_2O_3)、氧化铟 (In_2O_3)。这样一来,不但半宽度变小,色度得到了改善,亮度也有所提高^[1]。

2. 亮度和电压的关系

实践中常在不同电压和频率的电场激发下使用发光屏,针对三基色发光材料,我们测量了相应的亮度变化规律。

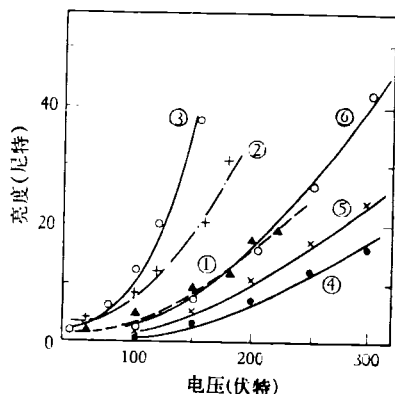


图2 红色发光屏和蓝色发光屏的亮度和电压关系
 红光屏: ① 1000Hz; ② 2000Hz; ③ 3000Hz。
 蓝光屏: ④ 600Hz; ⑤ 1000Hz; ⑥ 2000Hz。

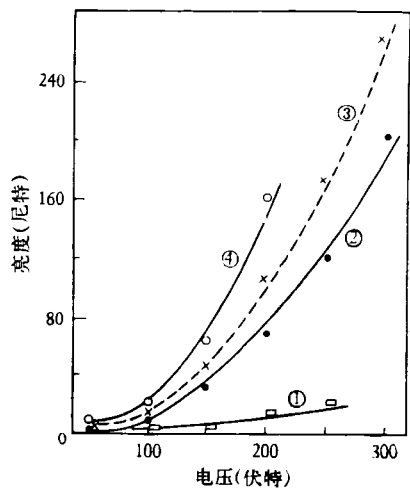


图3 绿色发光屏的亮度和电压关系
 (① 50Hz; ② 600Hz; ③ 1000Hz; ④ 2000Hz)

从图2和图3可以看出,发光亮度随着电压的升高急剧变大,特别在200—300V之间。在300V以内,频率愈高,发光亮度变化愈快,曲线的斜率也愈大。绿色发光屏在市电条件下已有160尼特左右的亮度,在一定的照度环境下是可以适用的。然而红色发光屏和蓝色发光屏只有在高频(大于2000Hz)和高电压(大于220V)的情况下,才有一定的亮度,所以只能在特定

的环境下使用。

3. 功率损耗

由于红、蓝、绿三种材料颗粒度的不同,加上涂屏工艺过程的差异,表现在损耗上也大不一样。红材料的粒度分布80%以上是15—30 μ ,蓝、绿材料的粒度分布80%以上却只有5—10 μ 左右。成屏以后,绿光屏每 cm^2 的功率损耗为几个毫瓦,红光屏为十几个毫瓦,蓝光屏则介于二者之间。所以,需要通过颗粒分选,使其粒度小的分布百分数变大,以期达到低功耗和高亮度的效果。

我们知道,粒径为5—30 μ 的发光材料颗粒,在介质分散溶液中,下沉运动的规律符合斯托克斯公式。于是我们以百分浓度为0.1%的 K_2SiO_3 水溶液为介质,采用沉降法对发光材料实行分选。分选结果列于下表。将发光材料分选为三种不同的粒度分布。第一种是<10 μ ,其中主要分布是5 μ ;第二种是<15 μ ,其中主要分布是10 μ ,有少量5 μ 和15 μ ;第三种是<20 μ ,其中主要分布是10—15 μ ,有较多的15—20 μ 的。从表上我们可以看到,<10 μ 一种材料比未分选材料的亮度和效率都有所提高,特别是效率提高约1倍,这说明颗粒度的分布对亮度和效率影响很大。在实用上,用<10 μ 和<15 μ 两种材料涂屏,亮度和耐击穿电压都有了很大提高,发光均匀性的效果也很好。所以,通过颗粒分选把粒径较大的分出,可以提高材料的发光亮度和发光效率(降低功率损耗)。

表1 氯材料分选结果的比较

未分选		分 选					
5—30 μ		<20 μ		<15 μ		<10 μ	
亮度 (尼特)	效率 (流明/瓦)	亮度 (尼特)	效率 (流明/瓦)	亮度 (尼特)	效率 (流明/瓦)	亮度 (尼特)	效率 (流明/瓦)
76.0	1.0	68.4	0.5	73.2	1.6	82.8	2.1
92.8	1.6	85.6	1.3	90.4	3.5	100.0	4.4
97.6	1.5	92.8	0.6	110.0	3.2	110.0	3.8
100.0	1.3	66.0	0.2	119.6	1.3	107.2	2.5
66.0	0.5	63.6	0.6	73.2	0.8	78.0	1.1
97.6	1.4	88.0	0.8	104.8	1.4	110.0	1.5

4. 寿命

红、蓝、绿三基色发光屏,如在封装防潮条件下,用市电激发,一般来说,寿命(亮度衰减到起始亮度的一半)均可以达到上千小时。当频率增大时,如3000Hz,三基色屏的寿命相差很大。若在220V,400Hz电场激发下,红光屏寿命可在2000小时以上,而蓝、绿光屏却只有500小时左右。所以,比较起来,红光屏的寿命要长,绿光屏次之,蓝光屏较差。

如何延长发光寿命,延缓发光材料的老化过程,这是要着重解决的问题。普遍认为,发光材料在温度和电场联合作用下,硫空位从颗粒表面扩散到内部,致使深陷阱增多,产生老化;由于 H₂O 的存在,硫化锌表面的锌-硫键断裂,产生游离锌,促使老化和击穿。因此,采用饱和硫蒸汽烧结,并设法防潮,都收到延长发光寿命、延缓老化过程的效果。硒易于挥发,在颗粒表面有较多阴离子空位,所以红材料比绿、蓝材料老化的慢。

四、结 语

根据固体化显示现象的要求,制订了红、蓝、绿三基色场致发光材料制备方法,给出发射光谱、亮度、功耗、寿命的测量结果,达到了一定的指标要求。在多年的生产实践当中,绿材料较为成熟,特别是制作大面积

场致发光电视已达到一定水平,而红、蓝色材料距实用尚有一定距离,有待于今后的努力。目前,材料的主要问题,仍然是亮度低,寿命短,尤以提高亮度最为迫切。另外,多色化,存贮擦除有余辉等,也为人们所探讨。

作者对徐燕华同志在测试中所给予的帮助表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Казанкин, О. Н. и др., *Прикладная Электролюминесценция, Сов. радио*, (1974), с 84.
- [2] Lehmann, W., *J. Electro. Soc.*, **113**-1 (1966), 40.
- [3] 《固体发光文集(二)》,吉林物理所, (1970) 1, 8.
- [4] СССР. И. №. 276294, 1970/1969.
- [5] Ковалев, Б. А., 等, *Сб. научн. тр. Всес. н.-и. ин-т люминофоров и особ. чист. веществ.*, **1-2** (1969), 111, 3.

双频单模激光器的输出特性和波长检定*

赵 克 功

(中国计量科学研究院)

一、引 言

中国计量科学研究院和陕西机械学院研制的双频单模激光干涉仪已在北京进行了鉴定。与会者一致赞扬这是一项在毛泽东思想指引下取得的科研成果。双频单模激光干涉仪的研制成功,可以满足我国当前日益发展的重型精密机械、国防工业、测绘等部门所需大长度精密测量的要求。因此,对双频单模激光器件的进一步研制,了解和掌握它的性能以及开展对它的检定是十分必要的。

双频单模激光干涉仪是交流系统,克服了单频激光干涉仪的直流漂移;抗干扰能力强,适合于车间精密测量使用;量程大,速度快(当频差为~2兆赫时,测量速度可达0.5米/秒)。但对空气折射率的影响需经修正。另外双频单模激光器的波长复现性差,目前也仅在10⁻⁷量级内。

双频单模激光干涉仪的核心部件之一是双频单模激光器件。本文略谈双频单模激光器的输出特性以及这些特性对差频稳定性与复现性的影响,并提出对双频单模激光器的设计要求和简述双频单模激光器的波长检定。

二、双频单模激光器原理

为了阐明双频单模激光器的输出特性,必须对轴向磁场的塞曼效应作简要说明。

激光介质处于均匀的轴向磁场中,由于激光跃迁中所包含的原子态的角动量的变化,使激光能级分裂为等效的磁精细能级。分裂的大小可由下式确定:

$$\Delta W_M = g_j \mu_B M_j H / h. \quad (1)$$

式中 g_j 为朗道 g 因子, M_j 为磁量子数, μ_B 为玻尔磁子, H 为磁场强度, h 为普朗克常数。

在激光技术中,塞曼效应分为:强磁塞曼效应,即 $\Delta W_M > \Delta \nu_D$ ($\Delta \nu_D$ 为激光增益曲线的多普勒宽度);中磁塞曼效应,即 $\Delta \nu_D > \Delta W_M > \Delta \nu_N$ ($\Delta \nu_N$ 为激光谱线的自然宽度);弱磁塞曼效应 $\Delta W_M < \Delta \nu_N$ 。对于 $\Delta W_M > \Delta \nu_D$, 磁场强度 H 约为500—1000奥斯特。作为双频激光干涉仪的激光器所用的磁场强度应在500奥斯特以下,约为250奥斯特左右,具体要由激光器的输出特性来定。要求分裂曲线的交点应处于功率曲线斜率最大处(如图1所示)。

* 1976年10月8日收到。