

# 发 光 学 讲 座

## 第三讲 电致发光

范 希 武

(中国科学院长春物理研究所)

电致发光是将电能直接转换成光能的一类发光现象。能够产生电致发光的固体材料很多,但研究得较多且能达到实用水平的,主要是化合物半导体,它包括 III-V, II-VI 和 IV-IV 族的二元和三元化合物。电致发光按其材料的形态分类,有粉末、薄膜和结型三类。对于结型电致发光将在发光学讲座第四讲中专门叙述。对于粉末型和薄膜型电致发光,按其驱动方式又可分为交流驱动和直流驱动。本文介绍粉末型交流和直流以及薄膜型交流和直流电致发光的材料、屏、性能、机理和应用。

### 一、粉末型交流电致发光

将混和在介质中的粉末状 ZnS 发光材料置于两个平行的平板电极间,其中有一个电极必须是透明的,在两个电极上加交流电压就能使材料发出光来,这现象称为粉末型交流电致发光。1936年,Destriau 首次发现了这个现象,所以又称为 Destriau 效应。

最常用的发光材料是粉末状的 ZnS 型材料。在一个有代表性的材料  $ZnS_{1-x}Cd_xS_{1-y}Se_y$ : Cu(Cl, Br) 中,随着基质组分  $x$  和  $y$  的改变,可得到不同颜色的发光。激活剂 Cu, 和协同激活剂 Cl 和 Br 的含量对发光颜色也有很大影响。提高亮度和延长寿命是发光材料研究的重点。Lehmann 用硫气氛处理材料后,得到基本上不老化的长寿命发光材料的报道<sup>[1,2]</sup>是令人鼓舞的。不过,很难重复他的实验结果。

将粉末状 ZnS 发光材料混和在介质中,可

以做成电致发光屏。按照所用介质的性质,电致发光屏可分为三类:第一类是用有机介质和导电玻璃制作的玻璃屏;第二类是用有机介质制作并镀有透明电极的塑料的塑料软屏;第三类是用无机介质和钢板或铝板制作的搪瓷屏。在这三类屏中,玻璃屏是常用的;塑料软屏最受注意,因为它具有能弯曲、能剪裁的特点;搪瓷屏最坚固和稳定,但亮度最低。

粉末状 ZnS 发光材料是由大量线度为几个微米到几十个微米的小晶粒组成的。这些小晶粒在紫外线和阴极射线激发下,整个晶粒都发光,而在交流电场激发下,只有占整个晶粒体积约千分之一的一些彗星状的发光线发光。发光线通常是尾尾相对的彗星状线对,在交流电场作用下交替发光。有人估计发光线上的亮度可达  $3 \times 10^5 \text{nt}$ 。

发光线和晶体中的位错有密切的关系。若用层错参数(即偏离正常六角堆积的面的数目所占的百分比)来表示晶体中缺陷的多少,则发现不同温度下制备的材料的亮度和层错参数有几乎相同的变化规律。目前,对发光线和位错的具体关系还没有统一的看法,归纳起来有两种观点:一种是 Fischer 提出的<sup>[3]</sup>,认为位错周围的晶格发生畸变,成为杂质优先积聚的地方。在制备 ZnS:Cu 发光材料时,多余的 Cu 以  $Cu_xS$  相的形式沉积在位错线上。 $Cu_xS$  沉积相和 ZnS 基质形成 pn 异质结。在交流电场激发下, pn 异质结的发光就是观测的发光线。根据这一观点, Fischer 提出了两种可能的激发过程的模型,其中一种是碰撞离化模型。他认为在

制备时,在 ZnS 小晶粒中形成了  $p\text{-Cu}_2\text{S-n-ZnS}$  结。在外加电场作用下, pn 异质结的能带图如图 1 所示。  $\text{Cu}_2\text{S}$  导电线的一个顶端是高电场区。在电场为负的一端,陷阱中的电子被高电场释放到导带,然后在高场区加速,获得足够的能量,产生碰撞离化。由此产生的空穴向相反方向移动,直到被发光中心俘获,而倍增产生的电子流入导电线。当电场反向为正时,从导电线注入的电子与刚才俘获在发光中心上的空穴复合产生发光。另一种观点是 Bonfiglioli 等人<sup>[4]</sup>提出的,认为发光是缺陷线。他们认为 ZnS 晶体中存在着不同的多型态,多型态的边界线就是缺陷线。缺陷线有如下一些性质:其一,缺陷线上存在大量断裂键,它使缺陷区内的禁带宽度变小。可以计算出 ZnS 晶体内缺陷线区域的禁带宽度为 1.9eV,它比正常 ZnS 的带宽 3.7eV 来得小;其二,断裂键区域对电子有俘获作用,它们从价带俘获电子而留下空穴,使缺陷线区呈现导电的 P 型区,从而形成 pn 结;其三,沿缺陷边界线的导电性必然明显地高于基质的导电性。该文作者提出的在 ZnS 中存在的导电线与 Fischer 提出的导电线在性能上是相似的,但前者认为导电线是缺陷引起的,而后者认为是夹杂的  $\text{Cu}_2\text{S}$  相。

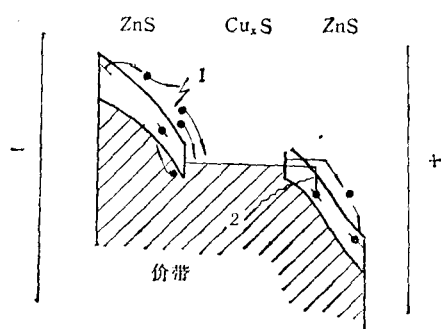


图 1 碰撞离化能带模型图  
1.碰撞离化; 2.复合发光

上述模型可以用来解释很多实验结果,但不能解释得到的全部实验结果。粉末型交流电致发光的机理至今还不完全清楚,其中有些可以肯定,例如发光线与位错有关以及发光起源于某些结;有些则不清楚,例如与发光线有关的

物理

位错线究竟是什么,以及产生电致发光的究竟是什么。

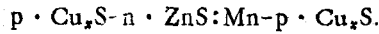
## 二、粉末型直流电致发光

1954年,Zalm 等人首次在无介质的 ZnS 粉末材料中发现了直流电致发光。直到 1966 年, Vecht 等人<sup>[5]</sup>研制出室温下亮度为 34nt、功率效率为 0.1% 的  $\text{ZnS:Mn,Cu}$  直流粉后,才受到重视。与粉末型交流电致发光材料不同,在制备粉末型直流电致发光材料  $\text{ZnS:Mn,Cu}$  时,通常要包一层  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,用包铜粉再做成发光屏。一块实际使用的发光屏,通常要经历一个形成过程,亦即将直流电压的负端加在屏的背面金属电极上,而正端加在屏的透明电极上,由于 ZnS 粉末表面  $\text{Cu}_2\text{S}$  的电阻率很低,将有一个大的电流(称为形成电流)通过,屏变得很热,但这时没有发光,随着时间的增加,形成电流减小,而发光强度增加,最后趋于稳定。发光屏形成后的结果是:第一,粉末层在靠近阳极(透明电极)侧产生一个局部的发光区;第二,发光区的电阻急剧增加,形成一个高阻区。形成过程的实质是  $\text{Cu}^+$  在电场作用下的迁移。

已经实际应用的粉末型直流电致发光材料,主要是发橙黄色光的  $\text{ZnS:Mn,Cu}$ 。其它颜色的发光材料尚在研制中,例如发红光的  $\text{CaS:Eu}$  和发蓝绿光的  $\text{SrS:Ce}$  等。使用的介质也和粉末型交流电致发光屏不同,因为前者是电阻性的,而后者是电容性的。直流屏的寿命和驱动方式有关,如用连续的直流驱动,一般寿命只有几百小时,最长的有达几千小时。现在实际上都采用直流脉冲驱动方法。若取频率为 150—350Hz,初始亮度为 340nt,则平均寿命为 5000h。直流屏已经商品化,应用于文字、数字、模拟、矩阵显示,在英国已在汽车、邮局、电话交换台和旅馆等处使用。

粉末型直流电致发光的产生也和 ZnS 晶体中某种结有关。1979年, Abdalla 等人<sup>[6]</sup>提出了一个模型,认为在未经形成的直流屏中,每个 ZnS 颗粒都可以是一个聚合的多重异质结构,

如下所示:



这种多重异质结在热平衡时的能带图如图2(a)所示。直流屏经过形成后的多重异质结构如下:

阳极  $-n \cdot \text{ZnS} : \text{Mn}$

←发光区 A →

$-\Sigma(p \cdot \text{Cu}_2\text{S} - n \cdot \text{ZnS} : \text{Mn} - p \cdot \text{Cu}_2\text{S})$  - 阴极

←非发光区 B (总体看为 P 型) →

在非发光区 B, ZnS 的作用被  $p \cdot \text{Cu}_2\text{S}$  所掩盖,就总体看是一层低阻的 P 型层,而在发光区 A 则是高阻的 ZnS 层,在发光区 A 和非发光区 B 的界面,形成了 pn 异质结。形成后的直流屏在反向偏压下的能带图如图 2(b) 所示。Miyata 等人分析了直流屏载流子的输运机构是隧道效应<sup>[7]</sup>,即电子从  $\text{Cu}_2\text{S}$  的价带隧穿进入 ZnS 的导带,这些电子在获得足够能量后去碰撞激发发光中心,而后产生发光。直流屏的发光机理还不完全清楚,尚在探索之中。

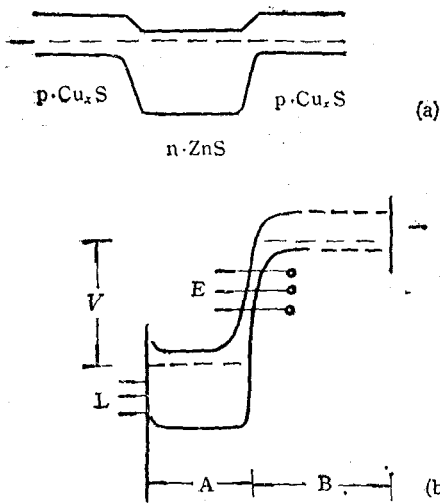


图 2 粉末型直流电致发光能带示意图

(a) 形成前, ZnS 晶粒未加偏压时;  
 (b) 形成后, 直流屏外加反向偏压时  
 (E——隧穿电子, L——发光, V——外加偏压,  
 A——发光区, B——非发光区)

ZnS:Mn 粉末直流屏还可以在交流激发下发光<sup>[8]</sup>, 其亮度比同样条件下粉末型交流电致发光屏高 1—2 量级, 这为直流屏的应用打开了

新的途径。要使直流屏在交流激发下发光, 也像在直流激发下发光一样, 需要一个形成过程, 发光也产生于形成的高阻区内。这说明直流屏在交流激发下的发光机理和直流激发下的相似, 而和粉末型交流电致发光的机理不同。

### 三、薄膜型交流电致发光

用真空蒸发、阴极溅射等方法制备的薄膜作为发光层, 置于二个平行的平板电极间, 其中一个必须是透明电极, 在交流或直流电场作用下出现的发光现象称为薄膜型交流或直流电致发光。本节主要介绍薄膜型交流电致发光。

薄膜型交流电致发光屏的结构是 1975 年猪口敏夫<sup>[9]</sup>提出的, 是双绝缘层夹心式的结构  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZnS} : \text{Mn} - \text{Y}_2\text{O}_3$ , 如图 3 所示。这种新型结构的提出, 引起了人们极大的注意。目前, 这种薄膜屏的寿命可达 20000h 以上, 亮度可达 5000nt 以上, 发光效率一般在 1.2 lm/W。

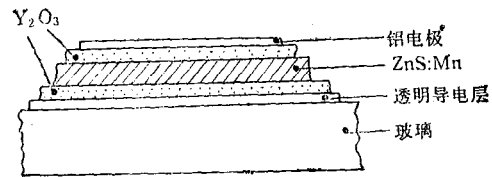


图 3 薄膜型交流电致发光屏结构图

通常使用的薄膜发光材料, 是发橙黄色光的 ZnS:Mn。改变掺杂, 特别是掺入不同的稀土元素, 可以得到各种颜色的发光, 如 ZnS:SmF<sub>3</sub> (红), ZnS:TbF<sub>3</sub> (绿), ZnS:ErF<sub>3</sub> (绿), ZnS:TmF<sub>3</sub> (蓝), ZnS:DyF<sub>3</sub> (白) 和 ZnS:PrF<sub>3</sub> (白) 等。改变基质也可以得到不同颜色的发光, 用得较多的材料有 SrS:Ce (蓝绿), CaS:Ce (绿), CaS:Eu<sup>2+</sup> (红) 和 SrS:Pr (白) 等。制备发光薄膜的方法, 除了早期使用的真空蒸发和阴极溅射法外, 近年来发展了几种新方法, 主要有: 原子层外延 (ALE)、有机金属化学气相沉积 (MOCVD)、分子束外延 (MBE) 和强脉冲离子束蒸发 (IBE) 等方法。使用这些方法的目的是提高发光薄膜的质量, 使驱动电压

降低和亮度提高。

绝缘层是决定薄膜屏稳定性和电学性能的重要因素。要求绝缘层的绝缘性能好、耐击穿，而且有高的介电系数。常用的材料有  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  及  $\text{PbTiO}_3$  等。为了增加屏的对比度，还用了黑色背电极，这种黑色材料是  $\text{As}_2\text{S}_3$  或一种特殊的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  结合的材料。

薄膜型电致发光的机理经过 60 年代的争论，到 70 年代已基本结束。1972 年，Krupka 用  $\text{ZnS}:\text{Tb}^{3+}$  薄膜型交流电致发光中  $\text{Tb}^{3+}$  的二条特征谱线强度比随外加电压的改变，来证明激发过程的性质<sup>[10]</sup>。 $\text{Tb}^{3+}$  有二个主要的激发态  $^5\text{D}_3$  和  $^5\text{D}_4$ ，它们分别位于基态  $^7\text{F}_4$  上 3.25 eV 和 2.54 eV。 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_4$  跃迁给出 4385 Å 谱线， $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$  跃迁给出 4880 Å 谱线。二条谱线的强度分别记作  $I(^5\text{D}_3)$  和  $I(^5\text{D}_4)$ 。当外加电压增加时，比值  $I(^5\text{D}_3)/I(^5\text{D}_4)$  也增加。这就说明，外加电压增加时，过热电子能量分布移向高能，因此有较多的高能电子使  $\text{Tb}^{3+}$  被激发到较高的激发态。从而证明了  $\text{ZnS}:\text{Tb}^{3+}$  薄膜型电致发光的激发过程是过热电子直接碰撞激发发光中心。这一结果适用于所有过渡元素和稀土金属激活的  $\text{ZnS}$  薄膜型电致发光。

在探讨碰撞激发机理中，初电子来源是十分重要的问题。薄膜型直流电致发光在碰撞激发过程中的初电子是从负电极源源不断地进入  $\text{ZnS}$  薄膜的。对于薄膜型交流电致发光，由于  $\text{ZnS}$  薄膜被夹在二个绝缘层之间，初始电子不

可能来自电极，但有可能来自  $\text{ZnS}$  和绝缘层之间的界面态。薄膜型交流电致发光屏的能带模型如图 4 所示。由图 4 可知，界面态中的电子在高场下隧穿到导带，电子被加速后积累能量，直接碰撞激发  $\text{Mn}^{2+}$  发光中心，而其余的电子被另一端界面态俘获。为了得到有效的发光，1979 年 Williams 提出了电子加速区和碰撞激发区在空间上分开的设想<sup>[11]</sup>。这一设想已在  $\text{SiO}_2\text{-ZnF}_2\text{:Mn-SiO}_2$  结构上初步实现。

#### 四、薄膜型直流电致发光

薄膜型直流电致发光已研究多年，目前仍处在实验室阶段，尚未达到应用水平，是四种电致发光屏中最不成熟的一种。

常用的发光材料是  $\text{ZnS}:\text{Cu,Mn}$  (橙黄色) 和  $\text{ZnS}:\text{Cu,Er}$  (绿色) 等。制备薄膜型直流电致发光材料时的关键是必须掺入  $\text{Cu}$  杂质，否则就不能发光。制备发光屏时，只能用一个绝缘层。这些都是和薄膜型交流电致发光不同之处。这类屏也具有薄膜交流屏的许多优点，现在的主要问题是亮度和寿命不够。迄今报道的薄膜型直流电致发光屏最长的寿命是在脉冲驱动下，亮度为 40nt 时，半寿命可达 4000h。这类屏一旦在亮度和寿命方面有所突破，将有它的特殊优点，例如能在低电压 (25V 以下) 下工作，易于与集成电路匹配；用交叉电极驱动时，几乎没有半亮度问题，有利于矩阵显示器的制备。

#### 五、电致发光的应用和前景

任何一种新技术的兴起和发展，总是和它在某些领域中的重大应用联系着的。电致发光的发展同样一直是同它在照明、指示、显示、显象等领域中的进展和突破相联系的。自 50 年代以来，电致发光的发展大致可以分为二个阶段。第一个阶段是粉末型电致发光屏，第二个阶段是薄膜型电致发光屏。

在第一个阶段，原来设想的主要目标是二个。第一个目标是作为第三代照明光源。我们知道照明光源的第一代是白炽灯——点光源，

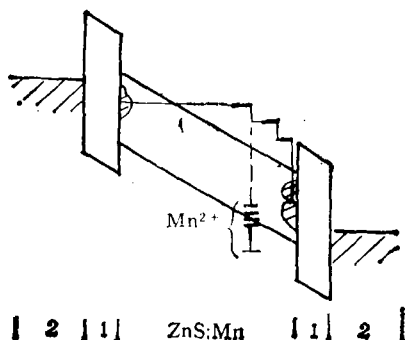


图 4  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZnS}\cdot\text{Mn-Y}_2\text{O}_3$  薄膜电致发光屏的能带模型图  
(1— $\text{Y}_2\text{O}_3$ ; 2—电极)

第二代是日光灯——线光源，第三代就是电致发光灯——面光源。第二个目标是作为固体平板显示和显象，用它可以取代或部分取代体积庞大的电真空阴极射线发光的显示和显象管。多年研究工作的实践表明，对于照明来说，粉末电致发光材料仍然是低亮度和短寿命，未能实现第一个目标。但是，由于粉末电致发光屏具有固体平板化、大面积和低功耗等特殊的优点，它在低亮度节能光源、特种平面光源领域仍有它自己地位和市场的。在粉末电致发光屏技术发展的进程中，除了常用的玻璃屏外，还发展了二类值得注意的屏。其一是粉末型交流电致发光塑料软屏，由于这类屏具有可弯曲性和任意剪裁性，使粉末型电致发光屏的应用范围扩大了；其二是粉末型直流电致发光屏，特别是这类材料在交流激发下的发光亮度比粉末型交流电致发光屏的亮度提高了一个多数量级。这一重大进展同样扩大了粉末电致发光屏的应用范围。第二个目标也尚未完全实现。但是，粉末电致发光屏在数字、字符显示，模拟显示，矩阵显示等领域内有它自己特色。除了已经做成的品种繁多的数字钟、记分器、字符显示器外，比较突出的成果有以下几个例子。近年来，中国科学院长春物理研究所为人民大会堂研制的会务信息的电致发光矩阵大屏幕显示屏已交付实际使用，并取得了较好的显示效果<sup>[12]</sup>。人民大会堂用了二种显示屏。其一为粉末型交流电致发光显示屏，矩阵屏幕尺寸为  $2.5 \times 3\text{m}^2$ ，由 30 块  $0.46 \times 0.46\text{m}^2$  的单元屏拼接而成，平均亮度为 20nt，对比度为 10:1；其二为粉末型直流电致发光显示屏，矩阵屏幕尺寸为  $1\text{m}^2$ ，行列数为  $120 \times 144$ ，平均亮度为 45nt，对比度大于 10:1。在环境照度为 60lx 条件下，上述二种显示屏的观察距离分别为 65m 和 20m 时，可以清晰地看清屏上的会务信息。此外，还有 1981 年上海师范大学研制的  $2.45 \times 3\text{m}^2$  的多色电致发光状态模拟显示屏，以及 1983 年中国科学院长春物理研究所研制的  $1 \times 3\text{m}^2$  的多色电致发光动态模拟数字显示屏等都在正常运转，实际使用，并有良好的效果。

电致发光发展的第二阶段是薄膜型电致发光屏。这一阶段的主要目标是实现固体平板显示。1975 年，日本 Sharp 公司的猪口敏夫提出，薄膜型双绝缘层夹心式结构的电致发光屏可以作为这一阶段的起点。这一新结构思想的提出，克服了第一阶段粉末型电致发光屏的缺点，将发光屏的亮度提高到 5000nt 以上，寿命延长到 20000h 以上。应当承认，这是电致发光发展史上一个突破性的进展。在此基础上，日本 Sharp 公司等率先将薄膜型交流电致发光屏用来制作便携式微机终端显示屏，实现了长期以来想用固体平板的电致发光屏来取代笨重、庞大的、抽真空的阴极射线显象管的愿望。这一成果很快成为商品推向市场。作为产品，电致发光显示屏的指标为：有效显示面积为  $90 \times 120\text{mm}^2$ ，矩阵电极数为  $320 \times 240$ ，象元素为 76800，象元大小为  $0.225 \times 0.275\text{mm}^2$ ，显示颜色为橙黄色，亮度为 85nt，外形尺寸为  $148.5 \times 178.5 \times 34\text{mm}^3$ ，重量为 600g，视角为  $120^\circ$ ，寿命为 40000h。薄膜型交流电致发光屏的另一项进展，是 1983 年芬兰 Lohja 公司研制成功的薄膜型电致发光航班显示屏。显示屏用的发光材料是用原子层外延法制备的  $\text{ZnS:Mn}$  薄膜。有效显示面积为  $2.6 \times 1.6\text{m}^2$ ，显示屏由  $45 \times 16$  块小屏拼接而成，每一块小屏可显示一个字符，在环境 5000lx 时，对比度为 10:1，相距 25m 内能清楚地观察到显示的信息。由已经积累的数据推算，薄膜显示屏的平均寿命可达 200000h 以上。

薄膜型交流电致发光屏在平板显示领域内取得的进展是令人鼓舞的，也确立了它自身在平板显示领域中的地位。但是，我们应当清醒地看到，在平板显示领域中，液晶和等离子体显示屏的进展同样是令人鼓舞的。在彩色电视领域内，液晶彩色电视机已推向市场，成为商品，51cm 等离子体彩电显象屏已完成实验室样机。在显示领域内，液晶和等离子体都已完成了单色和彩色的微机终端显示屏，液晶显示屏的微机又以其价廉而占领了便携式微机的市场。面

(下转第 206 页)