

正比.但是在处理Anderson局域和光子禁带中的缺陷态等问题时,计算量剧增,这种情况下用转移矩阵方法比较方便.

引入缺陷的光子晶体在激光或光学回路中有广泛的应用,计算有单点缺陷、多点缺陷、线缺陷以至表面态的光子晶体能带可以用超元胞法进行平面波展开^[9,16];当混有多种缺陷时,可采用格林函数法^[17,18].

上述的理论计算方法只是在给定光子晶体的结构组成后才能定量定性地得出准确的结论.虽然我们知道有几个参数(如介电常数比、填充比、晶格结构等)对光子禁带有影响,但“到底是什么物理机制在光子禁带的形成中起了决定作用?”,也就是“怎样从物理上定性、定量或者半定量地分析和设计光子禁带?”尚没有明确的答案.例如,如果要得到一定频率范围的光子禁带,我们该找什么样的光子晶体结构组成呢?由于这方面的研究迄今不过十余年,所以还有大量的工作需要人们去做.

参 考 文 献

- [1] Yablonovitch E. Phys. Rev. Lett. ,1987 ,58 :2059 —2062
- [2] John S. Phys. Rev. Lett. ,1987 ,58 :2486 —2489
- [3] Joannopoulos J D ,Villeneuve P R ,Fan S. Solid State Commun. ,1997 ,102 :165 —173
- [4] Ho K M ,Chan C T ,Soukoulis C M. Phys. Rev. Lett. ,1990 ,65 :3152 —3155
- [5] Yablonovitch E ,Gmitter T J ,Leung K M. Phys. Rev. Lett. ,1991 ,67 :2295 —2298
- [6] Brown E R ,McMahon O B. Appl. Phys. Lett. ,1996 ,68 :1300 —1302
- [7] Hirayama H ,Hamano T ,Aoyagi Y. RIKEN Super Computing Prog. Rep. ,1996 ,1 :1
- [8] Hirayama H ,Hamano T ,Aoyagi Y. Appl. Phys. Lett. ,1996 ,69 :791 —793
- [9] Yablonovitch E ,Gmitter T J ,Meade R D. *et al.* Phys. Rev. Lett. ,1991 ,67 :3380 —3383
- [10] Smith D R ,Dalichaouch R ,Kroll N *et al.* J. Opt. Soc. Am. B ,1993 ,10 :314 —321
- [11] Lin S Y ,Hietala V M ,Lyo S K. Appl. Phys. Lett. ,1996 ,68 :3233 —3235
- [12] Pendry J B ,Mackinnon A. Phys. Rev. Lett. ,1992 ,69 :2772 —2775
- [13] Yang H Y D. IEEE Trans. Microwave Theory Tech. ,1996 ,44 :2688 —2695
- [14] Chan C T ,Yu Q L ,Ho K M. Phys. Rev. B ,1995 ,51 :16635 —16642
- [15] Yee K S. IEEE Trans. Antennas Propag. ,1966 ,14 :302 —307
- [16] Sigalas M ,Soukoulis C M ,Economou E N *et al.* Phys. Rev. B ,1993 ,48 :14121 —14126
- [17] Leung K M. J. Opt. Soc. Am. B ,1993 ,10 :303 —306
- [18] Maradudin A A ,McGurn A R. J. Opt. Soc. Am. B ,1993 ,10 :307 —313

无机材料的薄膜电致发光 *

赵丽娟¹⁾ 张光寅¹⁾

(南开大学物理科学学院 光子学研究中心 天津 300071)

钟国柱

(中国科学院长春物理研究所 激发态物理开放研究实验室 长春 130021)

摘 要 平板显示技术是信息时代对终端显示的基本要求,薄膜电致发光显示器具有全固体化平板显示的特点,是一种全新的终端显示器件.文章扼要介绍了薄膜电致发光原理,综述了电致发光材料尤其是蓝色和白色发光材料的研究进展,指出了目前存在的问题和解决方案,最后简述了彩色薄膜电致发光显示器的最新研究结果.

关键词 薄膜电致发光,彩色化,平板显示器

* 国家 863 计划资助项目

1998 - 10 - 12 收到初稿,1998 - 12 - 03 修回

1) 中国科学院长春物理研究所激发态物理开放研究实验室客座研究人员

THIN FILM ELECTROLUMINESCENCE OF INORGANIC MATERIALS

Zhao Lijuan Zhang Guangyin

(Photonic Research Center, Physics College, Nankai University, Tianjin 300071)

Zhong Guozhu

(Laboratory of Excited State Processes, The Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021)

Abstract Flat displays will be the basic requirement of terminal displays in the forthcoming information era. Thin film electroluminescence(TFEL) has made possible a new type of terminal display which is totally solid and flat. In this paper the TFEL principle is described and research on electroluminescent materials, especially white and blue phosphor materials, is summarized, as well as current problems and their solutions. To conclude, new research results on colored TFEL displays are presented.

Key words Thin film electroluminescence, color display, flat display

人类已经进入信息时代,信息科学、生物工程和功能材料是未来社会的三大支柱.信息显示是信息科学的重要组成部分,是人机对话的中介.平板显示技术是信息时代对终端显示的基本要求.目前主要的平板显示技术有液晶(LCD)、等离子体(PD)和薄膜电致发光显示器(TFELD),每一种技术都令人满意地再现了过去只有阴极射线管(CRT)才能显示出的屏幕图像.各种显示技术各具优势,在竞争中求发展.无机材料的TFELD具有全固体化平板显示、主动发光、视角大、分辨率高、响应速度快以及抗震能力强和使用温度范围宽等优点,是一种理想的平板显示器件,在科学仪器、便携式微机、航空航天和军事领域具有广阔的应用前景.

电致发光是一种将电能直接转化为光辐射的物理现象.电致发光一般分为以下几种:

电致发光(EL) $\left\{ \begin{array}{l} \text{高场 EL} \left\{ \begin{array}{l} \text{薄膜 EL: 交流(AC)和直流(DC) EL} \\ \text{粉末 EL: 交流(AC)和直流(DC) EL} \end{array} \right. \\ \text{注入 EL} \left\{ \begin{array}{l} \text{有机 EL} \\ \text{发光二极管和半导体激光器} \end{array} \right. \end{array} \right.$

TFEL器件采用双绝缘层的夹层式结构,也叫MISIM(metal-insulator-semiconductor-insulator-metal)结构,如图1所示.发光层一般用 π -族化合物,绝缘层为发光层实现高场电致发光提供保护作用.当外加电压超过

阈值电压以后,在Al电极和ITO电极的交叠处产生EL辐射,配置驱动电路后可以产生字符或图像.

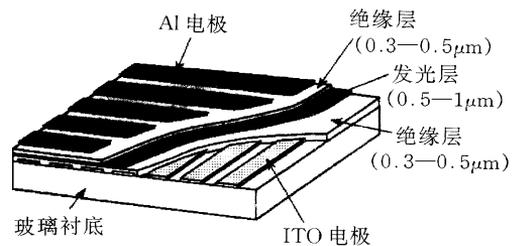


图1 TFEL器件的结构简图

1 薄膜电致发光原理

高场电致发光过程可以分为以下几步:

(1)电子注入发光层.在TFEL器件中,电子通过隧穿从绝缘层和发光层之间的界面注入,隧穿的阈值电场是 10^5V/cm 量级,另一部分初电子来自界面态的深能级.

(2)电子通过高场加速成为过热电子.在高场作用下,电子从电场获得能量加速运动,当半导体中的电场超过 10^5V/cm 时,电子获得足够的能量,成为过热电子,过热电子的能量分布用Baraff分布函数表示:

$$f(\epsilon) = \exp(-a + 0.5\epsilon) \exp(-b\epsilon),$$

式中

$$a = \frac{E_0 - eE}{2E_0 + eE}, b^{-1} = \frac{2}{3}eE + \frac{1}{3} \frac{(eE)^2}{E_0}, E_0$$

是光学声子能量, τ 是电子的平均自由程, E 是外加电场.

在 TFEL 器件中,电子在高场下的加速过程是十分复杂的,目前尚无与实验结果完全一致的理论.电子从高场中获得能量后沿电场方向加速运动,同时又通过辐射声子把一部分能量传递给晶格. Mach^[1] 等人认为,当高场达到 10^6V/cm 时,一部分电子的运动可能是无损耗过程,即电子在电场作用下增加的能量比辐射声子损失的能量多,电子成为过热电子.另一个研究小组^[2]提出了高场时电子在 ZnS 基质中传输的 Monte - Carlo 模型,模拟结果表明,电场超过 10^6V/cm 时,获得能量的电子对发光中心产生有效的碰撞激发.

(3) 过热电子碰撞激发发光中心产生 EL 辐射,或者碰撞离化发光中心,然后通过基质晶格传输能量,产生 EL 辐射.三价稀土离子在晶体中的激发过程很复杂:当掺有稀土离子的发光材料受到激发后,外界的激发能可能被直接激发,然后产生光辐射;也可能由基质吸收,然后通过能量传输把激发能转移到三价稀土离子,将它们激发到较高能级,当激发态电子回到基态时产生光辐射;或者稀土离子和基质材料同时被激发.究竟哪种激发方式更为有效,取决于发光中心本身的性质、基质材料的性质和发光中心与基质晶格耦合作用的强弱.

2 薄膜电致发光的材料特性

2.1 基质材料特性

在 TFEL 器件中,掺入基质材料的发光中心在可见光谱区产生辐射,这就要求 Ⅱ-Ⅵ 族半导体材料的禁带宽度大于 3.1eV (400nm).常用的基质材料有 ZnS 和碱土硫化物 SrS (CaS),一些基本参数见表 1.

ZnS 的离化率是 0.623,是闪锌矿结构,如图 2(a) 所示;碱土硫化物的离化率大于 0.785,

是岩盐结构,如图 2(b) 所示.碱土硫化物的晶格常数和阳离子半径较大,稀土离子掺杂时容易替位阳离子.

表 1 碱土硫化物和 ZnS 的一些物理性质^[3]

	CaS	SrS	BaS	ZnS
晶体结构	岩盐	岩盐	岩盐	闪锌矿
晶格常数/Å	5.697	6.019	6.384	5.409
阳离子半径/Å	0.99	1.13	1.35	0.74
离化率	0.785	0.785	0.785	0.623
禁带宽度/eV	4.41	4.32	3.78	3.66
介电常数	9.3	9.4	11.3	8.3

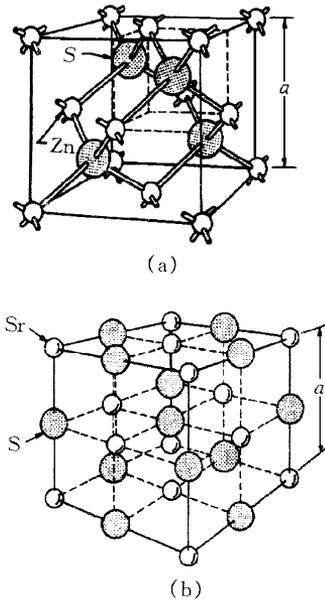


图 2 ZnS 和 SrS 晶体结构简图
(a) ZnS 晶体; (b) SrS 晶体

ZnS 和碱土硫化物的能带结构不同,如图 3 所示. ZnS 是直接带结构,导带最小值和价带最大值都位于 Γ 点,导带最低点来自 Zn 原子的 $4s$ 波函数,价带最高点来自 S 原子的 $3p$ 波函数. SrS 是间接带结构, X 点的导带最低点来自 Sr 原子的 $4d$ 波函数, Γ 点的价带最高点来自 S 原子的 $3p$ 波函数,与 ZnS 相同.

与 ZnS 相比,由于 SrS 的离化率较大,在 SrS 薄膜制备时容易失去 S,引起 SrS 材料的化学计量比的偏离,一般采用共蒸 S 或后退火方法弥补.

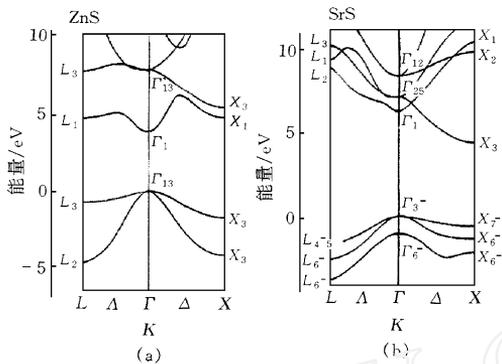


图3 ZnS和SrS的能带结构

(a) ZnS直接带结构; (b) SrS间接带结构

2.2 发光中心特性

TFEL材料的发光中心是分立发光中心,一般用过渡族元素 Mn^{2+} 和三价稀土离子 Re^{3+} , Mn^{2+} 的发光为橙黄色,关于 Mn^{2+} 的发光,文献[4]中已有详细论述。

稀土离子具有丰富的能级,目前彩色显示用发光材料多以稀土离子作发光中心,稀土离子的电子组态为 $4f^n 5s^2 5p^6$ ($n=1-13$),未了的 $4f$ 壳层被 $5s^2 5p^6$ 屏蔽,因此稀土离子的 $4f$ 电子受晶体场影响较小,在不同基质中,大多数稀土离子的特征辐射基本相似。

对于自由稀土离子, $4f^n$ 组态内电偶极跃迁是宇称禁戒的,当稀土离子掺入某些晶体中时,由于晶体场的奇对称成分使 $4f^n$ 组态和具有相反宇称的态混杂,宇称禁戒被解除或部分解除,从而产生 $4f^n$ 组态内的电偶极跃迁。有些稀土离子的 $4f^{n-1}5d$ 组态离 $4f^n$ 组态很近,甚至互相重叠。 $4f^{n-1}5d$ 激发态到 $4f^n$ 基态的跃迁在可见光谱区出现, $4f^{n-1}$ 接近半满或零的稀土离子 $4f^{n-1}5d$ 态能量较低,如 Ce^{3+} 。由于有 $5d$ 电子参与,这种跃迁受晶场影响较大,其发射光谱为宽带发射。

3 目前存在的问题及解决方案

3.1 蓝色薄膜电致发光材料

在薄膜电致发光中,单色显示的红色和绿色显示器件目前已有商品问世,彩色TFEL显

示器至今未商品化,其主要原因是蓝色电致发光材料的亮度或者色纯度达不到实用水平,无法利用三基色实现彩色显示,而白色电致发光材料都是宽带辐射,通过滤光片滤出的三基色辐射有效亮度较低,达不到实用要求。十几年来,科研人员围绕上述问题,在探索电致发光理论和实现TFEL彩色化方面取得许多进展。

稀土离子具有丰富的能级,从70年代中期开始,人们集中研究了稀土离子掺杂的ZnS薄膜的电致发光特性,希望从中得到蓝色辐射。由于ZnS基质的禁带宽度较窄和该材料的直接碰撞激发的电致发光机制,限制了蓝色电致发光亮度的提高。

ZnS是b-b族半导体化合物,碱土硫化物是a-b族半导体化合物,禁带宽度较ZnS宽。Barrow等人^[5]首先将 CeF_3 引入SrS基质中,得到较好的蓝绿色薄膜电致发光,比 TmF_3 和 CeF_3 掺杂的ZnS材料的蓝色发光在亮度和效率上提高近两个数量级,至此,人们把目光转向稀土离子掺杂的碱土硫化物的电致发光。

Crandall^[6,7]研究小组系统研究了SrS:Ce(和CaS:Eu)的电致发光机制,发现方波脉冲激发时的发光波形与ZnS材料明显不同,即发现了所谓的TE辐射(trailing edge emission)现象,认为在碱土硫化物中的电致发光是基质晶格参与的发光的中心离化机制。Tanaka^[8]从两种基质的能带结构差异和碱土硫化物中存在的光诱导传输电荷现象,支持了Crandall的论点。当然也有人持不同观点,如Mueller^[9]认为,碱土硫化物中发现的TE发光现象是由真空蒸发镀膜时,薄膜中的化学计量比偏离引起的,他认为碱土硫化物同ZnS一样,也是直接碰撞激发机制。

虽然SrS:Ce的发光亮度和效率较高,但蓝色色纯度偏差较大,尽管在制备工艺和薄膜结构等方面进行改进,终因色纯度和发光亮度达不到应用水平,使这一研究课题逐渐降温。

目前关于蓝色电致发光材料,人们正热衷于Ce掺杂的三元或四元硫代镓酸盐化合

物^[10,11],这种材料的蓝色辐射色纯度好,如果亮度和效率能提高一个数量级,就可以达到实用水平。

3.2 白色电致发光材料

日本鸟取大学的 Tanaka^[12]首先对白色电致发光材料进行了系统研究,并对激发机制作了初步探讨,接着许多实验室都开展了这项工作,目前已取得的结果见表 2:

表 2 白色电致发光器件的特征参数

发光材料	色坐标		亮度/cd/m ²			效率/lm/W 1kHz	参考文献
	X	Y	5kHz	1kHz	60Hz		
SrS Pr, K	0.38	0.40	1500	500	30	0.1	[13]
SrS Ce, Eu	0.28—0.40	0.42—0.40	1500	500	30	0.1	[14]
SrS Ce/ SrS Eu	0.38—0.46	0.38—0.39	520	200	12	0.03	[15]
SrS Ce/ ZnS Mn	0.30—0.42	0.38—0.42	1200	350	20	0.06	[12]
SrS Ce/ CaS Eu	0.25—0.35	0.40—0.35	1200	320	16	—	[16]
实用水平	0.310—0.313	0.316—0.329	—	—	>30	3.0 lm/W	[4]

表 2 中列举的 5 种白色电致发光材料中,除第一种外,其余 5 种都是宽带辐射,蓝色成分来自 Ce 中心的辐射,与蓝色发光材料存在相同的问题,即在白色电致发光中,蓝色辐射的色纯度较差,并且用滤光片滤光后,三基色的有效亮度大大降低.第一种白色发光材料中,Pr 的辐射只在 490nm 和 660nm 附近有 2 条谱线,用这种材料实现彩色显示缺少绿色辐射.基于以上原因,要想通过白色电致发光材料实现彩色显示,一种方法是寻找新材料,另一种方法就是在发光层结构方面有新的突破.

稀土离子 Ho³⁺ 具有丰富的能级,将 Ho³⁺ 掺入 ZnS 基质中,得到蓝、绿和红 3 条谱线,蓝色辐射很弱. Zhong 等人^[17]认为一是 ZnS 禁带较窄, Ho³⁺ 中较高能级上的激发态电子容易离化到导带;二是 ZnS 基质中的直接碰撞激发机制引起的.前人研究结果已经证明,稀土离子在 SrS 基质中的电致发光主要是晶格参与的碰撞离化机制,那么是否可以在宽禁带的 SrS 材料中得到蓝色辐射较强的白色辐射呢? 1989 年, Okamoto 等人^[18]曾尝试过 Ho³⁺ 在 SrS 基质中的电致发光,电致发光光谱为线谱辐射的白-浅绿光,3kHz 正弦波电压驱动时最高亮度为 110cd/m². 由于亮度较低,对这种材料的研究并未得到进一步发展.1996 年开始,中国科学院长春物理研究所对 Ho³⁺ 离子掺杂的 SrS 薄膜的电致发光进行了系统研究,通过对薄膜制

备工艺的改进,得到较好的效果:对夹层结构的薄膜电致发光器件,在 1kHz 正弦波电压驱动时最高亮度 500cd/m²,色坐标为 X = 0.32, Y = 0.38. 电致发光光谱具有三基色线谱辐射的特点.如果能减少 SrS HoF₃ 薄膜的本征缺陷密度,使 SrS HoF₃ 薄膜的电致发光效率进一步提高并达到实用水平,则通过 SrS HoF₃ 薄膜实现薄膜电致发光的彩色化将是一条很好的途径.

4 彩色薄膜电致发光显示器最新进展

彩色 TFELD 有两种结构,一种是利用蓝、绿和红 3 种发光材料在同一基底上制膜,如图 4(a)所示,称之为三基色发光型结构(patterned phosphor structure)^[19].这种结构是 Planan 公司的 King 在 1992 年的 SID (Society for Information Display) 会议上首次提出的,但由于蓝色显示材料的亮度始终未达实用水平,使这一结构的器件的发展受到限制.另一种结构是选择白色发光材料作发光层,利用滤光型结构(patterned filter structure)实现彩色显示^[20],如图 4(b)所示.作为终端显示器件,白色显示更接近印刷字体效果,符合人类的视觉习惯.利用滤光结构,还可以从白色辐射中分离出蓝、绿和红三基色,实现彩色显示或全色显示.滤光型结构的 TFELD 的制备工艺比发光

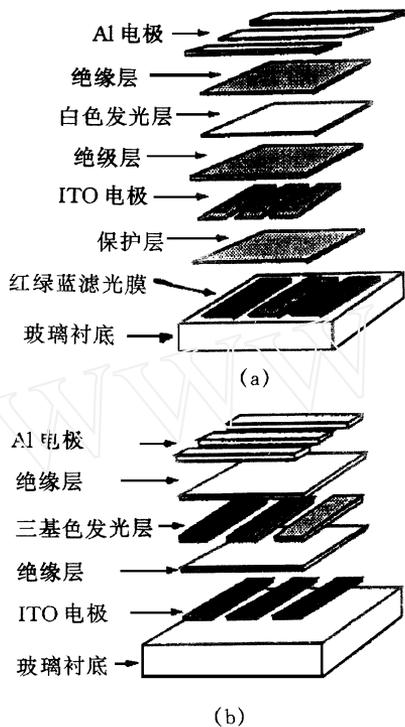


图4 彩色TFEL显示器的结构简图
(a)三基色发光型结构;(b)滤光型结构

表3 目前研制的彩色TFEL显示器的亮度和色度

发光材料	白 ZnS Mn/ SrS Ce	红 ZnS Mn + 滤光片 绿 ZnS Tb 蓝 $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_2\text{S}_4$ Ce
发光亮度 (180Hz)	白 $21\text{cd}/\text{m}^2$ 红 $7\text{cd}/\text{m}^2$ 绿 $11\text{cd}/\text{m}^2$ 蓝 $3\text{cd}/\text{m}^2$	白 $30\text{cd}/\text{m}^2$ 红 $9\text{cd}/\text{m}^2$ 绿 $17\text{cd}/\text{m}^2$ 蓝 $4\text{cd}/\text{m}^2$
色坐标 (X, Y)	白(0.44, 0.44) 红(0.62, 0.37) 绿(0.39, 0.57) 蓝(0.24, 0.31)	白(0.37, 0.41) 红(0.65, 0.35) 绿(0.31, 0.60) 蓝(0.14, 0.13)
参考文献	[20]	[21]

型结构简单得多,从未来产业化角度考虑,这种器件很有发展前景。

1983年,日本Sharp公司的ZnS Mn橙黄

色TFEL显示器产品走向市场,在此基础上,通过工艺改进,于1993年生产了商用红/绿多色TFEL显示器产品^[21]。为了实现TFEL彩色化,科技工作者一直不懈努力,目前已有几个实验室拿出彩色TFEL显示器样机,最新的研究结果列于表3中。

参 考 文 献

- [1] Mach R *et al.* J. Crystal Growth, 1990, 101: 967—975
- [2] Bhattacharyya K *et al.* Proc. 6th Int. Workshop on EL, 1992, 54—59
- [3] Tanaka S. J. Lumin., 1988, 40: 20—23
- [4] Kobayashi H. SPIE '93, San Jose, California, 1993, 1910: 15—30
- [5] Barrow W A *et al.* SID '84(Digest), 1984, 249—250
- [6] Crandall R S. Appl. Phys. Lett., 1987, 50: 641—643
- [7] Crandall R S *et al.* J. Appl. Phys., 1987, 62: 3074—3076
- [8] Tanaka S *et al.* J. J. Appl. Phys., 1991, 30(6A): 1021—1024
- [9] Mueller G O *et al.* Crystal Growth, 1990, 101: 999—1003
- [10] Barrow W A *et al.* SID '93(Digest), 1993, 761—762
- [11] Tuenge R T, Asia Display '95, 1995, 279—280
- [12] Tanaka S *et al.* J. J. Appl. Phys., 1986, 25(3): L225—L227
- [13] Tanaka S *et al.* Appl. Phys. Lett., 1988, 51(21): 1661—1663
- [14] Tanaka S *et al.* Appl. Phys. Lett., 1988, 52(25): 2102—2104
- [15] Benoit J *et al.* J. Lumin., 1981, 23(1): 175—179
- [16] Ono Y A *et al.* J. Lumin., 1988, 40: 796—797
- [17] Zhong G Z *et al.* Electrolumin., Springer Proceedings in Physics, 1988, 38: 153—158
- [18] Okamoto S *et al.* J. J. Appl. Phys., 1989, 28(3): 406—409
- [19] King C N. Electroluminescent Display. in: SID 1992 Seminar Lecture Notes, Los Angeles, 1992. PP M - 6/1 - 1 - 1/36—46
- [20] Haaranen J *et al.* SID '95(Digest), 1995, 883—884
- [21] Ono Y A. EL '96 Inter. Symp., 1996, 273—279