

物理译丛

场致发光

科学出版社

53.7
539

物 理 譯 丛

場 致 发 光

黃美純 朱健生 吳伯儁 等譯

31588/22

科 学 出 版 社

內 容 簡 介

本譯从包括从英美书刊上选譯的有关場致发光的三篇总结性文章,即場致发光理論,場致发光及有关問題,硫化鋅型磷光体的場致发光。在这些文章中,討論了場致发光类型,发光机制,发光性能,測試,以及发光材料的制备及場致发光的各种可能应用。

物 理 譯 丛

場 致 发 光

黃美純 朱健生 吳伯儋 等譯

*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝陽門大街 117 号

北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

上海市印刷六厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店經售

*

1964 年 12 月 第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1964 年 12 月 第一次印刷 印張: 5 7/16

印数: 0001—3,650 字数: 143,000

統一书号: 13031·2033

本社书号: 3120·13—2

定价: [科七] 0.95 元

目 录

場致发光理論	D. Curie (1)
場致发光及有关問題	G. Destriau, H. F. Ivey (31)
硫化鋅型磷光体的場致发光	P. Zalm (98)

場致发光理論¹⁾

D. Curie

1. 引言

对发光的固态晶体施加电场,可以有不同类型的发光效应。我們將討論如下的几类:

(1) “純的”或“本征的”場致发光(Destriau 效应)。这个效应正如用場致发光盒所得到的,其中磷光体被埋在一种絕緣体里,并使它处于交变电場的作用下(见图 1),磷光体发光的激发是由于电場的单独作用。

当置于电場中的磷光体和电极沒有任何接触时,也

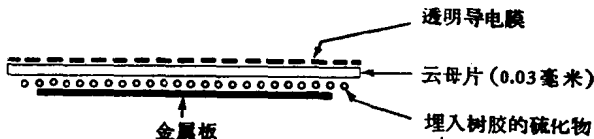


图 1. 实验室中使用的場致发光盒。

可观察到这个效应,因此沒有直流电流通过晶体。

(2) “載流子注入”場致发光。这是由于載流子通过一个整流结构而注入时所产生的光的发射,发光产生在触絲和晶体接触处,或在 $p-n$ 結的附近。

(3) 場光致发光(Gudden-Pohl 效应)。这是磷光物质預先受过光激发后的瞬时閃光。其他的效应,例如,在整个光激发期間加外电場时光致发光的猝灭和增强效应,将在同一节中給予討論。

Destriau 教授已发表了两篇关于場致发光及有关論題的报

1) 譯自 Progress in Semiconductors, Vol.2, p. 249. Ed. A. F. Gibson, R. E. Burgess and P. Aigrain (1957).

告^[1,2]，讀者从中可主要地得到實驗方面的一個廣泛的參考資料。本文着重介紹這問題的某些理論研究狀況(亦可看 Williams^[3,4])。

2. 燐光體的“純的”或“本征的”場致發光

2.1. 場致發光的機制

被普遍接受的機制是由 Destriau^[5] 提出的碰撞加速機制。Curie^[6,7] 研究了這個機制的含義，並提出它包含着下列三階段的激發過程：

(1) 在外電場的作用下，淺施主能級中的電子進入導帶(“離化”過程或“過程 1”)；

(2) 這些電子在導帶里加速；可能產生击穿前的雪崩(“電子鏈”) (“加速”過程或“過程 2”)；

(3) 高能量的電子和發光中心碰撞(“激發”過程或“過程 3”)。這個激發可以伴隨着具有效率 η 的光發射。

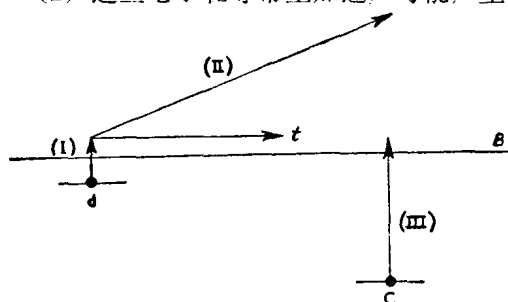


圖 2. 場致發光的碰撞加速機制。

B = 導帶, d = 淺施主能級, C = 發光中心。

(I) 施主的場離化, (II) 被釋出電子的可能加速 (t = 保持熱速度的電子的路徑), (III) 由於加速電子的碰撞, 原來在發光中心的電子釋放。

令 $f_1(E)$, $f_2(E)$, $f_3(E)$ 分別表示這三個過程的幾率。

則基本的亮度-電場的關係 $B(E)$ 為

$$B = f_1(E) \cdot f_2(E) \cdot f_3(E) \cdot \eta(E). \quad (1)$$

由以上亮度-電壓關係對所包含的不同的施主能級求積分(參看 Williams^[8] 和許多其他作者的文章), 同時對晶體的不同部分(這些地方的局部勢場不同)和對亮度波^[9]的不同成分求平均, 將推导出實驗觀察的亮度-電壓定律。這是尚不能解答的複雜問題, 但似乎主要依賴於激發項 f_3 , f_3 隨 E 迅速(指數式)地增大, 因而常

可以忽略其他項而得到和实验相符合的形式:

$$f_3 \simeq \exp(-b/E), \quad (2)$$

式中 $b \simeq$ 常数;

$$B \simeq f(E) \exp(-b/E), \quad (3)$$

其中 $f(E) \simeq$ 常数 (Destriau^[5])。当然, 在更好的近似中 $f(E)$ 应是随 E 增大的函数; 准确的 $B(E)$ 定律对于不同的磷光体可能是不同的。

按照这样一个公式, 场致发光并没有确定的阈电压。观察到的阈値有賴于探测仪器的灵敏度。

局部电场 E 和外加电压 V 之间的关系是最复杂的。Destriau^[11] 和 Matossi^[10] 研究了磷光体的内部极化效应。作用在晶体内的电场 E 和环绕在晶体周围的电场 E_0 是不同相的, 而且比 E_0 超前一个角度 φ :

$$\tan \varphi = \frac{2}{\kappa \rho f}, \quad (4)$$

其中 κ 是晶体的介电常数, ρ 是它们的电阻率, 而 f 是频率。

这两个电场值之关系为

$$E = E_0 \cos \varphi. \quad (5)$$

角度 φ 在亮度波上出现 (见图 5)。Roberts^[11] 和 Destriau^[12] 已给出了計及絕緣体的介电常数的公式。

2.2. 激发过程

让我们首先討論发光中心的激发 (f_3), 按照这个理論, 这是一个主要过程。在这一小节里我們允許加速电子作为一个实验事实而存在。如果一个荷电量为 q 的电子当加速开始之后在电场的方向上漂移了长度为 x 的路程, 它在导带中的动能将为

$$\epsilon = qEx. \quad (6)$$

設令发光中心被激发或离化所需之能量为 W , 电子能量必須增加到 $\epsilon > W$, 而 $x > l$, 其中

$$W = qEl. \quad (7)$$

令平均加速路程为 $\bar{x}$; 那些路程超过 l 的电子, 即那些有可能激发发光中心的电子的比例按照已知的公式是

$$f_3 = \exp(-l/\bar{x}) = \exp(-b/E), \quad (8)$$

其中

$$b = W/q\bar{x}, \quad (9)$$

表示式(8)依赖于 $\bar{x}$ 值在从 0 到 ∞ 的区域内为无规分布的假设。

当实验规律 $B(E)$ 已知时, 联系公式(9)和(3), 我们可以推导出平均路程 $\bar{x}$ 。 $\bar{x}$ 的数量级一般是 10^{-5} 厘米; l 比它大 10 倍, 即 $f_3 \sim 1/20000$ 。

用 Gudden-Pohl 效应对空陷阱深度所进行的研究导出同一数量级的 $\bar{x}$ 值^[6, 13]。

这些路程比中心和陷阱的宽度大得多。这个事实使我们有理由排除中心或陷阱被电场直接激发的假设。引进导带的另一理由是由于要观察到场致发光就需要一种结晶良好的材料(这个条件似乎是必要的但并不充分)。

平均路程 $\bar{x}$ 是加速着的电子在它的能量损失以前所走的路程。这路程遵从公式^[7, 14]

$$\frac{1}{\bar{x}} = \sum_i \frac{1}{\bar{x}_i}, \quad (10)$$

式中 i 包括除了场致发光之外的一切能量损耗的可能性(即由于光学支及声学支引起的晶格散射, 中性杂质和离子杂质的散射)^[7]。必须看到由于场致发光而产生的能量消耗是一种罕有的事件($l \gg \bar{x}$)。按照 Curie^[7], 求和式(10)中考虑的最重要的是在陷阱或缺陷上的能量损耗; 以上关于 $\bar{x}$ 的情况导出截面 $\sigma \sim 10^{-12}$ 平方厘米。陷阱的俘获截面要小得多。

$\bar{x}$ 可能和电场 E 有关 (Nagy^[14]); 它也依赖于样品的温度 T (见 2.4 节)。

用公式(9)可能可以进一步阐明发光中心的特性; 但这方面的研究尚未曾系统地尝试过。用铜和银激活的硫化锌, 发光中心是离化的, W 可能就是发光中心能级在导带下面的深度 ϵ_i 和发射的

光子 $h\nu$ 差别很小; 这个假设是在确定 $\bar{x}$ 时所作的。但是对于用锰激活的硫化物(图 3), 实验给出的 b 值总是比较大, 而 $h\nu$ 所对应的是黄-红光子, 不是绿发射或蓝发射的光子。

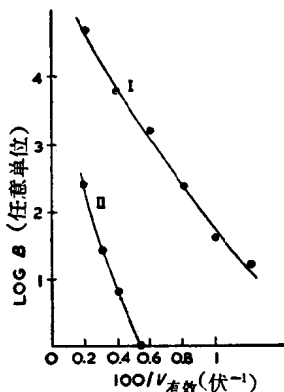


图 3. 亮度对电压关系。
Destriau^[1]所研究的 ZnS:Cu
(由曲线 I) 和 ZnS:Mn(曲线 II)。

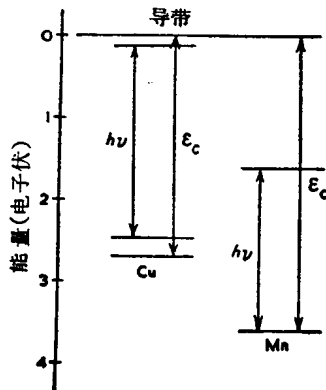


图 4. ZnS:Cu 有較大 b 值的可能
解釋(見文)。

Mn 能級的確切位置尚不清楚, 但
它似乎在价帶內部。

我提議用如下的模型来作解釋(图 4)。发射的光量子 $h\nu$ 是属于 Mn 离子的定域的激发能級之間的跃迁, 在场致发光和光致发光都是如此; 能量的损失 W 可能是 $h\nu$ 和 ϵ_c 之間的某种平均值。

另一方面, 对 ZnS:Cu 的蓝和绿发射的发光中心 b , 因而 W , 则似乎和 $h\nu$ 有相同的变化方式^[14]。

对于锰的情形, 在直接碰撞激发时可以发生能量损失 W , 就是对 Cu 中心和 Ag 中心一样。但是, 在巴黎发光学讨论会上, F. E. Williams 提出了一个完全不同的与此过程相竞争的激发过程, 即通过电子-空穴对共振迁移的激发 (resonance transfer excitation)。这个机制中自由电子的势能将不转换为动能而转换为光能。这个机制和以上的碰撞机制并行, 当然也能说明某些差别: W 可能是产生电子-空穴对所需要的能量。图 4 指的是直接碰撞激发的情况。

根据激活中心 Mn 或 Cu 的特性, 激发机制应有所不同这一

假設也符合于从亮度波的研究所給出的某些证据。图 5 表示由 ZnS:Mn 所得之亮度波的簡單形状和由 Cu 或 Ag 激活的 ZnS 底較复杂的波形之間的对比。

次峰的产生是由于在样品中的电子漂移远离它們的起始点而被离化了的 Cu 或 Ag 的中心再俘获^[7]。Zalm, Diemer 和 Klasens^[15]因此考虑了那些被陷阱所俘获的载流子;但 Destriau^[2]的实驗似乎說明只有当晶体和晶体发生接触时才出現次峰。無論如何, 不对称的波形所表征的好象是中心离化而导致复合发光的情形(因此这是一般的規律), 而从用 Mn 激活的 ZnS 所得到的总是簡單的波形, 在这种材料中只要激发就可导致有辐射的复合。

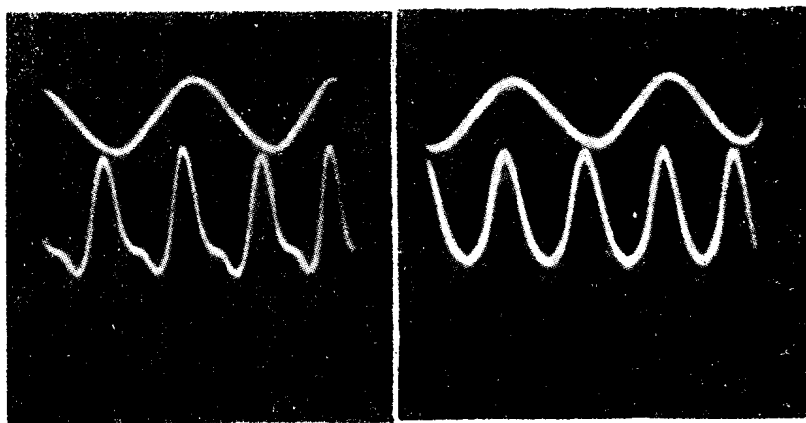


图 5. Mattler^[9] 用交变正弦电压研究获得的 ZnS:Cu 和 ZnS:Mn 的亮度波。

2.3. 場致发光的动力学

在光电导性磷光体中, 加速的电子和中心相碰撞, 通常伴随着原来处于中心的电子底放射, 因为后一个电子从前者接受了一个电场方向上的冲力^[7]。假如电子的速度大約为 10^7 厘米/秒, 則被放射的电子保留在中心的时间——小于 10^{-13} 秒, 对比起光的发射所需的寿命 10^{-8} 秒是非常短的。

Zalm 的实驗^[16]支持了这个結論。他用一个恒定方向的振荡

电场(在零至某给定值之间振荡)研究亮度波, 证明对于 $\text{ZnS}:\text{Cu}$, 当电场为零而导电电子再返回晶体的被激部分并和已离化的空的中心复合时, 出现光的发射。

锰型的激活中心表现出完全不同的波形; 这时光发射的极大值发生在当外加电压到达极大值时(由于受激态的寿命时间使极大值有所移动)。

因此, 在场致发光现象中, 电子返回离化中心的过程, 是“双分子”过程。

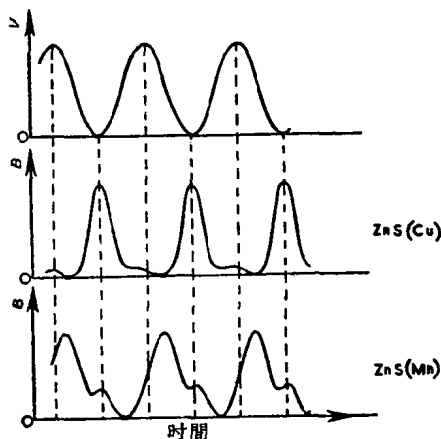


图 6. 固定方向的电场中的亮波 (Zalm^[16])。
 V = 外加的电压, B = 亮度。

场致发光的动力学同磷光的动力学即使对于同一磷光体而言也可以有基本的差别; 晶格散射及杂质散射对于高速电子的影响比较小, 因此在场致发光中电子的位移要大得多。表 1 总结了若干结果^[7,17]。

表 1. 当电子的位移变大时, 发光过程的动力学从“单分子”转变为“双分子”

研究的現象	电子的路程	現象的近似动力学
长衰减的磷光; 加热发光实验	小 ($< 10^{-6}$ 厘米)	单分子
红外刺激; 激发时的光致发光	中等	中间状态
完整晶体; 场致发光; 载流子注入	大 ($> 10^{-6}$ 厘米)	双分子

从双曲线衰减(双分子动力学)的假设可以推导出场致发光亮度同频率的理论关系如下^[7]:

$$\frac{1}{B} = a + \frac{\beta}{f}, \quad (11)$$

其中 α, β 是常数。

这个公式的推导应用了过分简化的考虑；但和实验的符合程度是足够令人满意的(图7)。

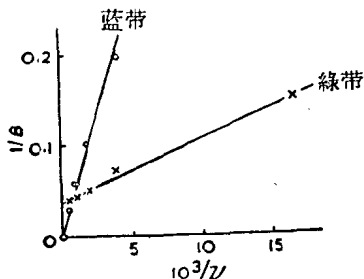


图7. ZnS:Cu 场致发光的蓝带和绿带随频率的变化。

实验点: Waymouth 等测量的^[18]。

直线: 由公式(11)计算的。

比值 β/α 依赖于辐射复合的时间常数；当时间常数非常短时(蓝发射带情形), β 比 α 大得多。于是

$$B \sim f. \quad (12)$$

Destriau 提出了直接计算这些时间常数的方法。他所得到的分别为导带中的电子和浅陷阱中的电子的结果的平均值。

2.4. 导带电子的来源

发光中心(以及不发光的施主能级)的离化过程可以导致加速电子数的“链式”增加。这种链式过程远不如“雪崩”击穿的大小。但是, 它似乎能够使自由电子的数目有一个重大的倍增(例如说1000倍)。当然, 场致发光盒必须有足够的厚度使链式过程能够达到这样一个倍增因子。

对于某些硅酸锌或硫化锌样品, 把它埋入绝缘油使它不和电极相接触, 并加上强电场(在2厘米上加20000伏), 要观察到光发射至少要有1毫米的厚度。

另有一些样品能以小颗粒发光: 这可以用原电子供给源更强来说明^[7]。

现在让我们研究这些原电子的来源。

电子进入导带是由于电场的作用还是由于热激活的作用呢? 从亮度的温度效应的研究(见 Mattler^[20] 和其他作者)表明, 当由电场提供电子时不存在热激活作用。

在某些情况下, 温度的增加似乎有助于施主的场离化^[21], 例如, ZnS:Cu 曲线的低温部分, 但曲线的斜率太小了, 以致于不能

只归结于热激活作用。那些深度为 ϵ 的施主的离化几率依赖于比率：

$$p \sim \exp \left[-\frac{\epsilon - f(E)}{kT} \right], \quad (13)$$

其中 $f(E)$ 是电场的函数。关于 $f(E)$ ，可以提出不同的解析式。这个假设曾经在 Thornton 最近的文献中较为仔细地考虑过^[21]。

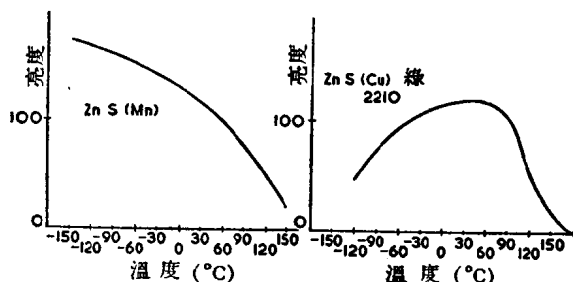


图 8. 场致发光亮度与温度的关系(根据 Mattler^[20])。

因为低温时，电子自由程大，故电子加速容易；

另一方面，可以相信高温时电子的供给较容易。

这两个效应是互相竞争的。热猝灭也会发生。

由这个机制所预言的场致发光亮度随温度而增大的现象的确常常发生，特别是在低温区域，但也观察到下降。有时可以把下降归因于热猝灭，但当这现象发生在低于室温的温度范围时，这一解释就值得怀疑了。低温下平均加速路程 $\bar{x}$ 可能比较大，如简单表示为 $x \sim T^{-1}$ ，则从公式(9)将导出

$$b \sim T. \quad (14)$$

虽然 Zalm 确实观察到 b 随温度的变化，但变化要复杂得多。

图 8 表示亮度对温度关系的两种典型形式，它可以归因于以上两个效应之间的竞争。曾经有人提出^[22]，由于温度的间接作用，陷阱的热离化可以调制空间电荷，结果使在给定的外加电压下局部电场发生改变。陷阱的填充和离化也似乎和场热致发光(electrothermoluminescence)相关(Gobrecht, Hahn 和 Gumlich)。

在硫化物中，有比发光中心为浅的施主能级，因而会在电场直接作用下出空，这已由 Piper 和 Williams^[23] 以及 Curie^[24] 独立

地提出来。在低温下对 CdS 单晶暗电导的研究^[26]证明了这种能级的存在,从实验上支持了这个假设。根据 Curie^[7],在 ZnS 中,这些能级的深度为 1 电子伏的数量级,即大于陷阱深度。对定域能级直接场离化的不同计算^[26,27]都一致要求要有比 10^6 伏/厘米更高的电场。根据 Williams^[7],用 Lanczos 对氦原子的计算方法,如果所牵连的能级足够定域化,则可对周围介质作改正,施主电离所需的临界电场将为

$$E_C = 2.4 \times 10^6 \epsilon^2 \text{ 伏/厘米}, \quad (15)$$

其中 ϵ 为施主的深度,用电子伏特表示。Franz 公式^[27]考虑了禁带宽度 ϵ_G ;对于方形施主势阱,他得到

$$E_C = \frac{10^7 \epsilon_G^{1/2}}{8 + \log E_C \tau} \epsilon^{3/2}. \quad (16)$$

假如选择能级的衰减常数 τ 之值在 1 毫秒至 1 微秒之间,可得到和 Lanczos 同数量级的数值。在磷光体内部存在这样大的电场是不可能的,但它可能存在于阴极势垒之中。

Piper 和 Williams^[23] 及 Diemer, Zahn 和 Klasens^[15,28],

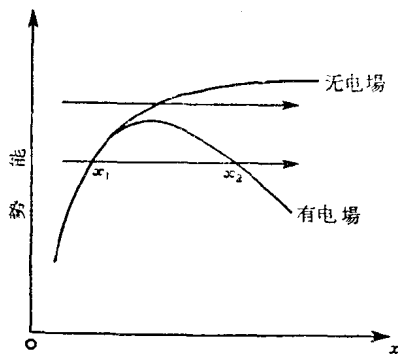


图 9. 定域能级的场离化^[26], 量子力学隧道效应通过势垒($x_1 x_2$)发生(离化前), 或越过势垒(离化)。

首先考虑了 Mott-Schottky 势垒, 对施主分布作了一定的假设(亦参看 Fischer^[29] 和 Howard^[30])。在场致发光样品和阴极无接触而有发光的情况下, 似乎存在着一种本征势垒^[7]。但是当有接触时, 就出现 Mott-Schottky 势垒; 由于淀积在金属电极上的材料颗粒的发光一般比两电极之间的同样颗粒来得

亮, 这种势垒比本征势垒更为重要。

令 N_S 为所包含的表面状态数目; 假使

$$N_S \sim N_D d, \quad (17)$$

則本征势垒和 Mott-Schottky 势垒同等重要，其中 N_D 为每立方厘米的施主濃度， d 为势垒厚度。如果我們取

$$N_D \sim 10^{18} \text{ 厘米}^{-3}, d \sim 5 \times 10^{-5} \text{ 厘米},$$

則由方程(17)推导出

$$N_S \sim 5 \times 10^{13} \text{ 厘米}^{-2}.$$

因此，如果要考虑本征势垒所起的較小的但不能忽略的部分作用，我們必須假定

$$N_S \sim 10^{12} \text{ 至 } 10^{13} \text{ 厘米}^{-2}. \quad (18)$$

根据所假設的施主分布，人們推导出不同的亮度对电場依賴关系的表示式。但所得結果对施主分布不很灵敏，它們都可以用公式(3)来描述，其不同只在于指数因子前面的緩变函数 $f(E)$ 的选擇有所不同。

必須特別注意的是即使在势垒中电場也不可能高到足以使发光中心直接离化。

2.5. 加速过程

假設导电电子加速現象是产生在阴极势垒的高場区中而不在材料的内部，要求导电电子加速是較易理解的。場致发光中的加速过程和电击穿理論中的类似过程之間的联系已經被 Curie^[6] 及 Piper 和 Williams^[23] (亦参看 Diemer^[31]) 独立地認識到。如所周知，击穿前雪崩的大小迅速地随外場的减小而减小。这种雪崩当电場低于击穿强度的五分之一时基本上是探测不出的。对硫化鋅的击穿强度尙不知道，但是有理由可以假設通常击穿前雪崩所需电場比 10^6 伏/厘米要高。在势垒中，至少在某些点上产生这样高的电場，而样品的平均电場可低至 10^4 伏/厘米。然而按作者的分析，低电場亦可以产生电子加速，但所得到的(属于施主能級和发光中心而不是价带离化)雪崩完全不同于通常击穿前的雪崩。

因此，必須考虑两种理論；第一种是假設表面势垒加速过程^[8,15,16,23,28,29,30]；第二种是假設表面供給原电子，随后进入体内加速的过程^[6,7,14]。在第一种情况下，光的发射是局限在紧靠势垒

附近的地方；第二种情况下，当外加电压接近場致发光場强閾值时，光的发射也是局限在某些电場較高的点上；但当外加电压較高时，发光将扩展到样品的内部。

这样一个发光区的扩展已經用硅酸鋅盒(willemite cell)^[7]观察到。Destriau 指出(私人通信)，这可以从公式(3)推导出来。讓我們把晶体示为 A_1 和 A_2 两个部分，对应这两个部分按照局部不均匀性，局部电場为 $E_1 = k_1 V$ 和 $E_2 = k_2 V$ ，其中 $k_1 < k_2$ (V = 外加电压)。让

$$B_1 \sim \exp(-b/E_1), \quad B_2 \sim \exp(-b/E_2), \quad (3)$$

則其比值随 V 而增加：

$$\frac{B_1}{B_2} \sim \exp\left[-\frac{b}{V}\left(\frac{1}{k_1} - \frac{1}{k_2}\right)\right]. \quad (19)$$

乍一看来，場致发光粉末的显微鏡观察看到的非常明亮的亮点，同用相同的粉末以紫外光輻射时出現的更为均匀的发光相比較，显然更有利于势垒理論。但是，作者看到的这种不均匀性，只在大的不完整的晶体中出現，較小晶体的发光似乎是从它們的内部发射出来的；在这样的晶体中好象沒有亮点出現，所以光的均匀外表难于归結为光的彌散。

此外，Destriau^[84] 曾着重指出，显微鏡的观察大大地增加了光点的表观亮度。令 G 为显微鏡的放大率；如所周知，点的清晰度 C_1 和連續发光的清晰度 C_2 之比为：

$$\frac{C_1}{C_2} = G^2. \quad (20)$$

晶体直接用眼睛看起来是极小的，但通过显微鏡观察，它的象将能遮盖許多网膜細胞(或者如果用照象板观察就会有許多“灵敏斑点”)；若 N_r 为被整个晶体之象所遮盖的网膜細胞数，而为簡化起見，我們假設只有一个細胞被亮点的象所遮盖。与此相对应的清晰度之比值是：

$$\frac{G_{\text{点}}}{G_{\text{體內}}} = N_r \gg 1 \quad (21)$$

(不如(20)式大, 但 > 10)。

因此, 局部亮点的存在一部分是实在的, 一部分則是光学的效果, 而体内发射在某些情形下不可能通过显微镜看到, 因为清晰度很差。

Frank^[35] 曾經指出一个在局部区域有光发射的晶体浸在高光学折射率的液体中, 則发射变得較為均匀。

現在讓我們研究前述两种理論的区别。

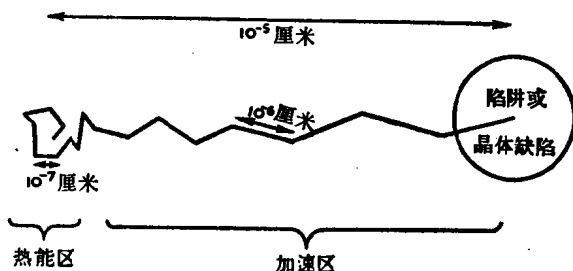


图 10. 导带中电场加速电子的轨迹。

(1) 表面势垒理論^[8, 15, 16, 22, 23, 28, 29]。这个假設利用了广泛研究的、电子在接近击穿的电場中加速的結果 (Von Hippel^[36], Seitz^[37], Fröhlich^[38], Seeger 和 Teller^[39]等等), 并没有牵涉到任何特殊問題。一般地說, 不发生击穿(看 Diemer^[31]), 部分地是由于高場势垒很薄的緣故。

自然势垒的宽度为

$$d = \left(\frac{\kappa V}{2\pi N_D q} \right)^{1/2}, \quad (22)$$

其中 V 是外加电压 ($= 300$ 伏), N_D 是施主濃度 ($= 10^{18}$ 厘米⁻³), κ 为 ZnS 的介电常数 ($= 8$)。因此,

$$d = 5.1 \times 10^{-5} \text{ 厘米}.$$

势垒中电場的极大值为

$$E = 2V/d \simeq 12 \times 10^6 \text{ 伏/厘米}. \quad (23)$$

电場 E 按 $V^{1/2}$ 增加, 同时如果应用第(3)式, 則亮度-电压关系变