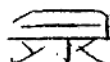
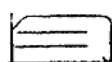


光致发场

《上》

长春市1035仗箱



第一章 序论	1
1.1 电光变换器件	1
1.2 所致发光的种类	2
1.3 所致发光的历史	4
第二章：发光现象	8
2.1 发光材料	8
2.2 粉末发光体	11
2.2.1 制法	11
2.2.2 晶格缺陷	12
2.2.3 晶格缺陷的电学性质	15
2.2.4 助燃剂	17
2.3 ZnS 单晶的制备	18
2.4 发光中心和发光机理	21
2.4.1 发光中心	21
2.4.2 能带模型	22
2.4.3 位型坐标模型	23
2.4.4 发光的温度猝灭	23
2.4.5 发光光谱的形状	25
2.5 余辉	27
2.5.1 余辉种类	27
2.5.2 自发型余辉	27
2.5.3 亚稳型余辉	28
2.5.4 复合型余辉	30
2.6 热释发光	32

~2~

2.6.1	热释光曲线	32
2.6.2	加热速度对加热发光曲线的影响	34
2.6.3	余辉衰减时间的影响	35
2.6.4	激发温度的影响	35
2.6.5	发光体粒度和表面的影响	36
第三章 场致发光材料		37
3.1	粉末发光体	37
3.2	用于场致发光的 ZnS 发光体	38
3.3	场致发光 ZnS 发光体中 Cu 的作用	40
3.4	粉碎的影响	41
3.5	场致发光磷光体的热释发光	42
第四章 场致发光的测量方法		45
4.1	测光装置	45
4.1.1	光电管	45
4.1.2	光电倍增管用的稳压电源	46
4.1.3	照度计	46
4.2	激发用的正弦波电源	47
4.3	脉冲电源	49
4.4	发光波形的测量	51
4.5	低温实验装置	52
第五章 场致发光元件		52
5.1	场致发光元件的种类	52
5.2	导电玻璃	53
5.3	粉末屏	54
5.3.1	粉末屏的种类	54
5.3.2	流动粉末屏	55
5.3.3	树脂粉末屏	56

5.3.4 柔软粉末屏	57
5.3.5 搪瓷粉末屏	57
5.3.6 真空粉末屏	58
5.4 介质的介电常数和屏的亮度	58
第六章 粉末屏的特性	59
6.1 电压特性	59
6.2 频率特性	62
6.3 温度特性	66
6.4 发光光谱	68
6.5 场致发光 (EPL)	

第一章 序 论

1.1 电光转换器件

我们所生活世界上，存在着风力、水力、煤、石油，以至原子能等各种能源，因此，可以说人类的科学史就是这些能源发现和利用的历史。

发现了火的人类经过了长期的未开化的阶段，及至十八世纪中期发明了蒸汽机，迎来了第一次工业革命，如果从能量方面来看，这就意味着成功地把热能变为机械能。

嗣后，十九世纪后半期，以发明电灯为转折点，人类掌握了从前完全不知道的新的能态。这样，象以前的蒸汽机那样的机械转动和齿轮进行的动力传递，由于发明了电动机，只用一个开关就可进行远距离操纵。也是在十九世纪后半期，这样的电能利用使人们发明了电信、电话，进而是真空管和半导体，使电子学呈现一派光辉灿烂的景象。如果说十九世纪是蒸汽时代，那么二十世纪就是电的时代，因为电能和过去的水力、火力等能源相比，是一种新的能态，同时其利用价值是极高的。

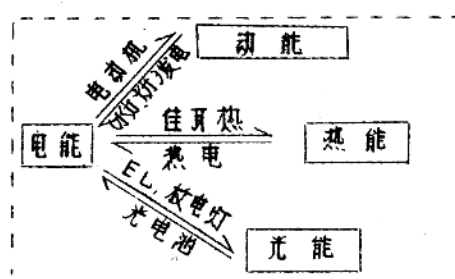


图 1.1 电能和其他能量的转换

电能和其他能量的相互关系如图 1.1 所示，这些能量间的相互转换是比较容易的，本书所讲的就是电能 $\rightarrow$ 光能的转换，这个转换所用的工具就取名为电光转换器件，这些器件有钨丝灯、气

体放电灯（包括萤光灯），所致发光屏，载流子注入激光等。钨丝灯是加热灯丝，把电能间接变成光能，而所致发光或载流子注入式的半导体激光不需要真空就能把电能直接变成光能。

下面，暂不谈钨丝灯和放电灯，这是因为他们在电光变换器件中与所致发光无关，本书以论述所致发光为主，并介绍一下载流子注入式激光的现状。

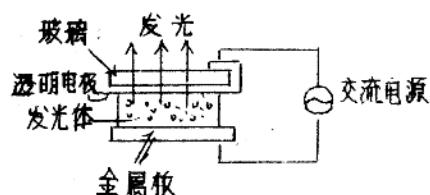
1.2 所致发光的种类

所致发光，简称EL，是对半导体，特别是发光体施加电压所产生的发光现象，这种现象大体上分为两大类：(1)本征式EL，(2)载流子注入式EL。

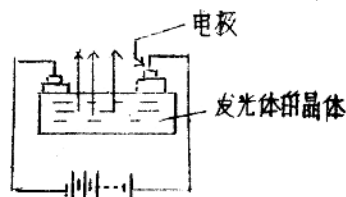
本征EL是把粉末状的发光体埋入粘合剂及其他电介质中，施加电压的一种EL。这是1936年法国的Destréan发现的，叫做内部形或者本征式EL，也有以发现者的名字来称呼，叫做Destréan效应。

载流子注入式EL，是在单晶一类材料的两面直接加上电极施加电压时的EL，1923年，Lossew用SiC进行了这样的实验，这种EL必须有载流子从电极注入，因而叫做载流子注入EL (Carrier injection)。最近发现的GaAs p-n结的激光等，也是注入式EL的一种。

若要实行EL的发光，一般要用如图1.2所示的EL盒，所加电压在本征EL用交流，在注入式EL情况下通常用直流，有时也用交流。



(a) 本征式EL



(b) 注入式EL

图1.2 EL 盒

以上是EL现象的分类，但这样的分类方法也有一些问题。例如，在本征EL的情况下，电极附近的发光体颗粒和电极直接接触，也有一部分载流子的注入，因而也有一部分注入式EL产生。然而，由于这样的分类能和发光的构造直接对应，较为便利，一般大多用这种分类方法。

另一方面，也可以把EL按其发光机构进行分类。如果简述EL产生的原因，这是由于在发光晶体中/电子加速能和发光中心碰撞激发产生的，这样的机构叫做碰撞机构。反之，若从电极注入的少数载流子直接或间接与多数载流子复合引起的发光机构，就叫做非碰撞机构。因此，EL从发光机构来分，可以分为碰撞EL和非碰撞EL，有时这样的分类是方便的，例如，从电极注入的载流子和发光中心碰撞而引起EL的情况下，其机构就依为碰撞机构来研究。

除以上所讲的两种EL外，还有被认为是EL现象的所谓光致发光，简称EPL及光调制致发光。前者是光致发光（用紫外线照射引起的发光）材料施加电场时的异常发光现象，后者是所谓致发光材料照射光（紫外线，可见光及红外线）时的异常发光现象。这些现象和普通的EL是稍有不同，但从广义说，仍被认为是EL现象，其机构也可以和EL同样进行研究。

最后总结这些分类如下：

EL现象的分类：

1. 本征EL. 发光体和电极不接触情况下的EL，在交流电场下发光。
2. 注入式EL，发光体和电极接触情况下的EL，在交、直流电场下都发光。
3. EPL，荧光或余辉被电场调制。
4. PEL，EL被光调制。

EL机构的分类：

1. 碰撞式 EL. 无论发光体和电极接触与否, 都有载流子碰撞而引起 EL.

2. 非碰撞式 EL. 由注入载流子的复合而引起 EL, 发光体和电极必须接触.

1.3 EL 的历史

近几年 EL 的研究进展很快, 然而, 这个现象的发现已是相当早了, 大约在 1920 年前后, 德国的 B. Gudden 和 R. W. Pohl 就已经指出, 有余辉的发光体, 加上电压后, 其余辉显著增强. 这种现象在前节的分类中被认为是 EPL 的一种.

其后, 1923 年 O. W. Lossew 看到, 在矿石整流器的材料 - Sie 上加上探针, 施以直流电压可以引起发光.

他在测定其整流特性的同时, 还测定了它的发光特性. 这应该算是关于注入 EL 的开创实验. 由于当时还没有单晶和 P-n 结制备技术, 半导体理论还没进展, 因此, 这一特别的发现, 还没有露面就被埋没了.

此外, 1936 年, 法国的 G. Destriau 发现, 把粉末发光体混在电介质里, 加以交流电压, 可产生持续的发光, 这就是一般的 EL, 即本征式 EL. Destriau 把这种现象取名为 EL. 由于那时还没有发明象现在这样的透明电极, Destriau 就把食盐溶在甘油里, 把这一具有导电性的东西涂在云母片上, 当作透明电极进行实验. 他们使用的 EL 盒的构造如图 1.3 所示.

Destriau 等在其后花了十多年工夫又继续进行了大量的研究, 但由于那时发光体及半导体制备技术和理论同现在比还是相当落后的, 再加上能透过 EL 的透明电极还是那么不完善, 这个

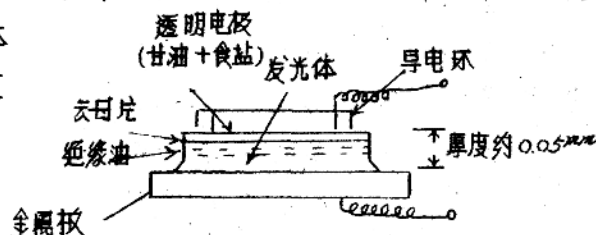


图 1.3 Destriau 用的 EL 盒

见最困难用是相当远的，因此能够配合这种研究的人员为数不多。

其后，到了1947年，非常凑巧，发现了划时代的透明电极，即现在我们所用的Nesa玻璃，有关的照明公司Sylvania公司的研究机构最早就注意到这一点，他们以用于照明为目的，进行了大规模的EL的研究，EL研究的快速进展是以导电玻璃的发明Sylvania公司用来进行研究为起点的。导电玻璃是1947年十月美国的McMaster发明的，由Corning公司及其他玻璃公司出售。1950年，Sylvania公司的C.W. Jerome等最初以EL灯为名发表了EL的研究，这和导电玻璃的发明几乎是同一个时间，因而Sylvania公司把EL用于照明进行研究时，不言而喻。美国的其它电机公司也全都把EL作为研究的主题。这样，在欧洲和我国（指日本——译者）有关EL的研究急剧地开展起来。

首先，EL的发光机构，从1952年前后由D. Curie开始的许多研究者进行了理论的和实验的研究。D. Curie断言：在强电场下加速的初电子，由于它激发了发光中心，可以引起EL。接着由W.W. Piper与F.E. Williams对这种发光机构进行了定量研究。

根据他们的理论，在发光体颗粒的表面存在表面能级，这些能级捕获了传导电子，在晶体内部形成空间电荷层，在加电压时，由于大部分电压降在这个区域，就出现局部的高场区，电子由于热的或电场的作用，由这个区域的陷阱上升到导带，再由高电场加速，得到了很大的能量。高能量的电子和发光中心碰撞，发光中心的电子就上升到导带，这就使得发光中心受激发，上升到导带的电子不断地反复这个过程，同时向正极运动。当所加电压极性反转时，电子回到原来的区域，落入发光中心，因此产生发光。W.W. Piper与F.E. Williams提出的发光理论大体上就是这样，这种机构叫碰撞机构，现在已被人们广泛承认。后来，Zahn为了弄清碰撞机构而进行广泛的研究，他在研究碰撞的初电子是怎样

未的同时，就EL的发光效率作了理论考察。

其次，关于注入EL，曾由O.W. Lossew实验的SiC从1952年前后开始又被研究了，1957年L. Patrick进行了相当精密的实验。确证在SiC晶体上形成P-n结，当在顺方向加上电压时，发黄光，而加反向电压时，发蓝光。

当然，把电压加在P-n结上所产生的发光也在Ge, Si这类理想的P-n结上证实了。它们的发光光谱在加顺方向电压时，禁带宽度大约相当于红外区，而在加反向电压时，由于高能电子直接和空穴复合，因而看到可见光区域的发光，此后又用GaAs等的P-n结试验了EL发光，发现有可能产生极高效率的发光。最近已成功地实现了激光发射。

以下，谈一谈关于EL的应用。象我们已讲过的那样，从1950年前后，Sylvania公司的C.W. Jerome等就以EL灯的名称，试验把EL作为一种新的照明手段。其后，又加以改良，发明了一种把EL发光粉混在搪瓷板内，形成耐久，坚固的EL灯。1953年前后，他们的商品命名为发光板，在市场上出售了。但是，由于这种屏寿命虽长，亮度却低，因此只能作为专门显示装置，装入钟表的文学盘或无发电的标度盘等。以后RCA, GE各个公司陆续以各种商品出售EL屏，特别是GE公司的发光屏，在市电频率下100V时亮度可达3-4呎朗伯(30-40勒克司)。然而作为光源使用仍嫌亮度不够，其发光效率在最大限度也只不过是每瓦2-3流明，因而，尽管EL屏大力出售，可是它的需求又有扩大。

另外，作为EL的利用装置，在1954年B.K. Orthuber发表了光加强器的文章。这是一个把EL和光电导结合起来使弱光增强得到一个亮的像的装置，其后RCA公司的B. Kazan又进行改良，做了一个最高放大率约为1000倍的光加强器。由于这个装置可以用X线作为入射光，因而在1960年发明了X线用的图像加强装置。同样，把EL与光导结合，可把真象直接变成正像，这就是象反

转器，这是在1960年根据当地，小桥等人完成的一个非常实用的装置。此外还有扫描EL屏，直接显示出电视图像，即所谓平板电视，也作为将来的幻想被提出来了。但在眼下，由于还没有适当的扫描方式，它距离实用还是相当远的，(这是1963年的看法——译注)

如图1.4所示，这是由H. F. Ivey前后三次结合了自己发表的2000件以上的EL文献目录依成的图表。从这个图表可以看到，国外EL的研究从1960年前后急速发展，大致到1960年前后达到顶点，少了。

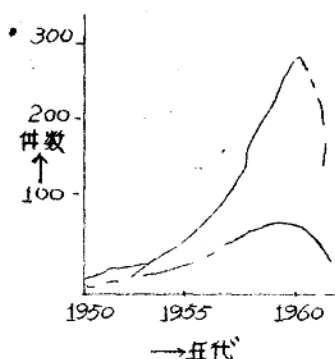


图1.4 CF研究报告和发表件数的发表

其原因是，EL研究最初的出发点是要用来照明，而从发光效率和亮度这一点来看，就很悲观了。的确，就目前状况来说，若只考虑发光效率这一点，它要比钨丝灯低，若和萤光灯比，也差一个数量级以上，因此，EL屏是不能作为照明手段的。但是，这只是硫化物系列发光体的本征EL的结果，不能断定其它材料及注入式EL也和硫化物系列一样。例如， $GaAs$ 等P-n结几乎可以得到接近100%的电光变换效率，而且，同一个硫化物系列的发光体在蒸发成发光薄膜的情况下，在低电压也可得到非常亮的发光。因此，从这个领域意外地用于照明这样的事情不见得不会出现。

可是，EL即使没有在意照明这样一个大的领域内推广，但是和其它器件组合起来作为显示装置或记忆器件采用都是大有希望的。此外，注入式激光今后的发展也是极有希望的。

EL就其现象本身来说是非常有趣的现象，从物性论来说，没有解决的问题还有很多。

第二章 发光现象

发光体是一种广义的电光变换器件，而 EL 作为一种典型的电光变换现象，也是一种发光现象。因此，在叙述 EL 之前，首先要叙述发光现象。

发光係指以吸收光能，电能或者摩擦、化学变化等为契机而发出的光，这是过去就知道的现象。发光这个词英文一般叫 *luminescence*，还有和它相似的一个词叫磷光 (*phosphorescence*)，它是指激发停止后的余辉中，双曲线型较长的那一段余辉。显示发光的叫发光体，显示磷光的叫磷光体，而两者之间是没有本质差别的。

2.1 发光材料

任何物质，一定要吸收从 X 射线区域到红外区域的电磁波的某个波段，因而依为其逆过程即发光好象也可以发生。这就是说，体系吸收能量，由基态能级 E_1 上升到激发能级 E_2 ，当它放出了由下式决定的频率为 ν 的光量子时，就应再回到能级 E_1 。

$$E_2 - E_1 = h\nu \quad (2.1)$$

可是实际上，显示发光的物质是极有限的。其理由是，在处于激发态的体系放出光量子回到基态之前，热和其它原因使激发能量损失掉了。通常，体系的激发态放出光子回到基态的几率叫做爱因斯坦的自发辐射系数，以下式表示：

$$A = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3hc^3} |\mu|^2 \quad (2.2)$$

式中 ν 是发射出的电磁波的频率， μ 是和跃迁有关的偶极子的偶极矩， h 是普朗克常数， c 是光速。

因为 A 是自发辐射几率 (秒^{-1})，其倒数 $1/A$ (秒) 就是激发态的寿命， μ 是一般偶极矩的值，为 10^{-18} e.s.u. ，当发射可见

光 (波长 $4000-8000\text{\AA}$) 时, 由式 (2.2) 计算, 激发态的寿命为 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ 秒。

在可见光区域的发光过程, 激发状态的寿命是相当长的, 在这段时间内, 开始发生热弛豫, 通过晶体内含有的杂质和晶格缺陷, 激发能量就很容易丧失。例如, 由于晶格点阵的振动, 热弛豫时间通常是 $10^{-10} \sim 10^{-13}$ 秒, 它和激发态的寿命相比是相当短的, 因此可见光的发射受到这种影响的可能性是相当大的。因此, 要使已吸收的激发能量用来发光, 在它受其它影响之前就要有一个把能量和发光过程结合起来的那么一个中心, 即要有发光中心。另外, 影响发光过程的杂质和晶格缺陷等也要尽量地少。

参与发光中心的微量杂质叫做激活剂 (activator), 可是当晶体纯度极高的情况下, 由于象上面所讲的那种影响很少, 电子和空穴直接复合也有可能产生发光。这样的发光叫做边缘发射 (edge emission), 这种情况就没有必要一定要有发光中心, 可是边缘发射是极特殊的例子, 因而通常仍然要有一个适当的发光中心。

有关发光中心将在 2.4 节叙述, 这里只简单介绍一下现在被利用的都有些什么发光体。

首先, 日常生活中, 我们身边存在的有日光灯用的发光体。这是 1946 年由 McKeag 等发明的, 是卤磷酸钙 ($3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaFCl} : \text{Sb}, \text{Mn}$)。这种发光体是加了 Sb 和 Mn 两种激活剂的三重激活发光体。其发光光谱如图 2.1 所示, 由于有 Sb 产生的 $4700\text{\AA}$ (兰色) 峰和 Mn 产生的 $5800\text{\AA}$ (桔色) 峰, 这些颜色相互成为互补色关系, 所以合成后, 就产生白色发光。

其次, 电视示波管用的发光体也是用相互具有互补色的两种发光体: $\text{ZnS} : \text{Ag}$ (兰色) 和 $\text{ZnCaS} : \text{Ag}$ (黄色)。其发光光谱如图 2.2 所示, $\text{ZnS} : \text{Ag}$ 的峰值约在 $4500\text{\AA}$ 显示兰色发光, 反之, $\text{ZnCaS} : \text{Ag}$ 的发光光谱是随 Ca 的含量而连续变化的, 把它们用

色度图表示，如图 2.3：若混合起来，发光色就在色度图上的 A 与 B₁ 或者 B₂ 的连线上移动，因此能够得到白色。

除了以上所讲之外，还有日常用的发光材料——发光漂白剂和荧光涂料用的发光体等，汇总列于表 2.1。

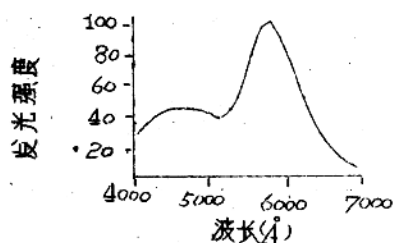


图 2.1 日光灯用的发光体
由磷酸钙的发光光谱

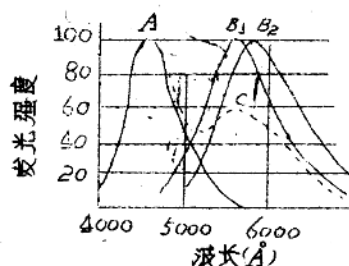


图 2.2 电视显像管用的发光体的
发光光谱

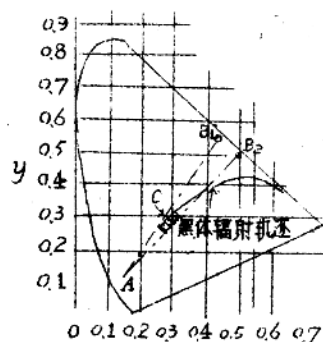


图 2.3 电视显像管用发光体在色度
图上的位置

A: $ZnS:Ag$

B₁ B₂: $CdZnS:Ag$

C: A、B 混合的发光体

表 2.1 各种发光体及其用途

激发方法	用 途	使用的主要发光材料
紫外光	日光灯 发光漂白剂	卤磷酸钙 (白) 有机发光染料 (兰)
X 射线	X 射线荧光板 X 射线感光纸	$ZnCdS:Ag$ (绿) $ZnS:Ag$ (兰) $CaWO_4$ (兰)
电子	普通示波管 TV 显像管 雷达显示管	$Zn_2SiO_4:Mn$ (绿) $ZnS:Ag$ (兰) 和 $ZnCdS:Ag$ (黄) 的混合 $ZnS:Ag$ (兰) 和 $ZnCdS:Cu$ (黄) 二属
放射线	闪烁材料 夜光涂料	$NaI:Tl$ 晶 混以 Ra 或 Sr^{90} 的 $ZnS:Cu$ (绿)
电力	EL 灯 (气体放电灯)	$ZnS:Cu$ (绿) 其它 (Hg, He, H_2 氛)

2.2 粉末发光体

2.2.1 製法

无论是过去作为研究对象的发光体，还是现在正广泛利用的发光体，其大部分是粉末状的发光体，因此，这里首先要讲粉末发光体。

发光现象，本来是一个极其结构灵敏 (*structure sensitive*) 的现象。在磁性体，电介质等物质中，当物质一定时，其特性也大致确定了，而发光体与此相反，即使基质晶体一样，但由于有微量杂质和晶格缺陷，其特性差别非常大。因此，制备发光体时原料的提纯和激活剂的掺杂是很重要的，而烧结时加的熔剂和气氛的影响也是非常之大的。

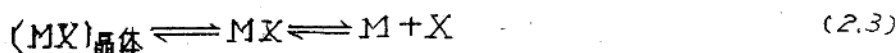
一般粉末发光体是在精製的基质材料里添加微量的激活剂；

再加以适当熔剂，用几百度到 1000°C 或者再高一些的高温经数十分钟至几小时烧成。其发光特性决定于原料的组成、激活剂的种类及添加量、气氛、熔剂等。

原来发光体的制备方法，特别是其灼烧过程大多依赖于经验观察，但是随着晶体制备技术的进步，对于至今的经验加以研究，不仅是要注意杂质的控制，而且最近人们还注意到晶格缺陷的控制。因此，以下要叙述晶格缺陷及缺陷浓度的控制。

2.2.2 晶格缺陷

一般而言，当用高温灼烧金属组分 M 和负电性组分 X 所组成的 MX 一类化合物发光体时，在结晶的同时也发生逆反应，即晶体气化为 MX 分子，而 MX 分子再发生热离解反应，成为 M 及 X 。它们之间建立了以下热平衡。



这样产生的原子态 M 及 X 跑到反应体系的外部或者停留在晶体的内部，参与晶格缺陷的形成。

现在，我们来考察一下由热离解产生的 M 原子停留在晶体内部的情形。这些原子，它们或者处在晶格点阵的间隙位置或者置换其对应组分 X 的晶格点阵的位置，二者必居其一。这些原子分别用记号 M_i 、 M_x 表示。另外， M 跑出后，晶体点阵的格点成了空位，这样的晶格缺位用记号 V_M 表示，同样还可以考察 X_i 、 X_M 、 V_X 等缺陷。

在这种晶格缺陷中， M_i 和 V_M （或者 X_i 和 V_X ）组成的叫做福廷克耳 (Frenkel) 型晶格缺陷，而由 V_M 和 V_X 组成的叫做肖特基 (Schottky) 型晶格缺陷而 M_x （或者 X_M ）叫做逆构 (antisite) 型晶格缺陷以上如图 2.4 所示。

至于 M_i 和 X_i 同时存在的情况，那是极其稀有的。以上所讲的各种缺陷都是点缺陷，而它们组合在一起就形成线缺陷或位

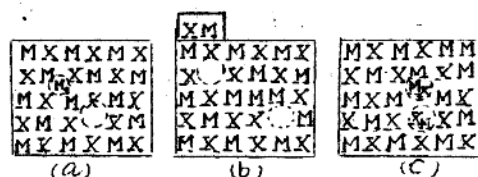


图2.4 各种晶格缺陷

a) 福连克耳型

b) 肖特基型

c) 逆构型

总之，晶格缺陷就是上述的点缺陷和线缺陷的总称。

下面推测各种晶格缺陷的浓度时，控制方法将是问题。但由于如(2.3)式那样在发光体烧结温度下晶格缺陷和晶体点阵保持热平衡，因此，有可能用热力学来计算它的浓度。也就是说，由于化学反应质量作用定律适用于晶格缺陷生成的反应，因此可以计算缺陷的浓度。

通常，设参与反应的第 i 个组份浓度为 x_i ，则质量作用定律可用下式表示。

$$\prod x_i^{\nu_i} = K \quad (2.4)$$

式中 K 如下所示为温度、物质等的函数，当温度 T 确定后可以认为它是一个常数。

$$\begin{aligned} K &= \exp\{-\sum n_i (\mu_i)_0 / RT\} \\ &= \exp(\sum n_i (S_i)_0 / R) \exp\{-\sum n_i (\mu_i)_0 / RT\} \\ &= C \exp\{-\sum h_i (\mu_i)_0 / RT\} \end{aligned} \quad (2.5)$$

其中： n_i ：参与反应的原子数。

μ_i ： i 的自由能 ($=\mu_i - TS_i$)

w_i ： i 的焓。

S_i ： i 的熵。