

中国物理学会編

场致发光

(文献综述)

科学出版社

内 容 简 介

本文集收集了 1964 年 7 月在北京举行的全国场致发光学术会议上有关文献综述部分的部分报告。本文集并没有包括场致发光的所有重要的方面,而是主要介绍了应用可能性较广的硫化镱粉末状材料的发光机制,以及它们的制备、效率及老化等重要问题。这些文章一般都还比较详尽地总结了有关方面的工作。可供从事固体发光研究工作的人员参考。

场 致 发 光 (文 献 综 述)

中国物理学会编

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 117 号

北京市书刊出版业营业许可证出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1965 年 11 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1965 年 11 月第一次印刷 印张: 7 1/8

印数: 0001—1,800 字数: 179,000

统一书号: 13031·2211

本社书号: 3362·13—3

定价: [科七] 1.20 元

序

1964年7月在北京举行的全国场致发光讨论会上,曾交流了国际上场致发光研究工作的进展情况。现在将会上报告过的一部分文献综述汇编成册出版。

这里主要介绍了应用可能性比较广泛的硫化锌粉末状材料的发光机制,以及它们的制备、效率及老化等重要问题,未涉及硫化锌单晶及场致发光应用方面的问题。

薄膜方面的工作虽然迅速增加,但比较起来,数量还不算太多。非硫化锌型的粉末材料,由于工作零散,没有单独汇集成文。III-V族化合物受激发射的研究,发展很迅速。时过一年,内容已经显得不够。不过这方面的工作,在有关受激发射的出版物中,一定会有较多的报导,对此有兴趣的读者是可以很容易地找到所需资料的。

所以,这一文集并没有包括场致发光的所有重要方面。不过就已有的内容来看,多数文章都比较详尽地总结了有关方面的工作,是值得从事或关心场致发光研究工作的人们参考的。

編 者
1965年6月

目 录

硫化锌型场致发光材料的制备·····	罗 晞 (1)
电场在场致发光体中的作用·····	吳知非 (30)
粉末状 ZnS 场致发光磷光体中的电场分布·····	葛世潮 (42)
场致发光研究中的显微观察和弱光的测量·····	戴仁崧 (55)
极化现象·····	吳伯儋 (71)
粉末状 ZnS 场致发光材料效率·····	范希武 (80)
场致发光老化·····	刘行仁 (101)
硫化锌型晶态磷光体的光场效应·····	张在宣 (125)
场致发光薄膜的制备及物理性能·····	郑建和、许汝钧 (157)
硫化镉单晶的场致发光·····	张志林 (185)
<i>P-N</i> 结发光·····	陈金富 (200)
半导体受激发射·····	吳伯儋 (210)

硫化鋅型場致發光材料的製備

羅 晞

一、引 言

場致發光現象雖然早已被發現，但直到近十幾年來才受到重視並發展成為發光學中新的學科。就目前情況來說，儘管它的亮度還不夠，但已可以應用在很多方面。如果進一步提高材料性能，還可作為新的照明光源。

無論從應用還是從研究的角度看，場致發光材料的製備都是重要的環節。材料製備的方法，基本上還是一些經驗的方法。ZnS 型磷光體的能帶結構相當複雜，到目前為止還了解得很不夠，因此還遠遠不能設計出有預定參數的場致發光材料。

我們認為，在場致發光材料製備中的重要問題是：材料應該具備怎樣的結構——表面層、一定的晶型等，以及製備條件如何滿足形成這些結構的要求。

二、場致發光材料的製備方法

1. “冷”的表面化學處理

將不具有場致發光性能的 ZnS 材料浸入 CuSO_4 溶液中，取出乾燥後，在室溫下就可被電場激發而發光^[1]。若用真空中蒸發法在只具有光致發光或陰極射線致發光性能的 ZnS-Cu 的表面覆上一薄層 Cu 也會有同樣的效果^[2]。CdS-Ag 在 AgNO_3 中浸後覆上一層導電性較好的 Ag_2S ，也有了場致發光^[3]性能。

用上述方法製備的場致發光材料，被認為是由于表面有了導電層的緣故。如果將表面層去掉，例如腐蝕以後，就沒有場致發光

性能了。

很多非场致发光的晶态磷光体如与合适的金属粉末机械混合,或与非金属的导体混合后,可以被电场激发而发光,这就是接触场致发光^[4]。

这类场致发光都比较弱。

2. 高温煅烧

煅烧时材料的配方(激活剂、共激活剂、助熔剂),所选用的气氛,温度,时间,以及冷却速度等,都会对所生成的磷光体的发光性能有很大的影响。这些因素又往往相互联系、相互影响。

(1) 激活剂 制备场致发光材料往往要比一般发光材料多的 Cu 作为主激活剂(详见第三节)。Frölich 得到了不含氯的高浓度铜含量的场致发光有红及黄带,除了 Cu 以外,还加入三价的共激活剂如 Al^[5]。其他三价的阳离子如 Ga⁺³, Sc⁺³, In⁺³ 等也可作为共激活剂,它们对于形成蓝中心有利^[6]。

关于引入 Pb 的作用还在争论中, Homer^[7] 认为少量 Pb 有利于场致发光。但是 Wendel^[8] 发现场致发光与 Pb 含量没有什么关系。Wachtel^[9] 给出很多实验数据,证明 Pb 无论以何种铅盐引入,都大大降低场致发光亮度(达 4 倍至 10 倍)。不同作者获得的 Pb 作用的不同结果可能是制备条件不同所致。

(2) 气氛 Казанкин 等^[10,11] 比较了各种气氛及不同比例的混合气氛(H₂S + HCl)对场致发光亮度的影响,得到在 H₂S + HCl 中亮度比较高(见表 1),而 H₂S 与 HCl 之比为 20:80 时,亮度最佳(见表 2)。

同时, H₂S 与 HCl 的比例改变时还会对光谱有显著影响(见第 4 小节)。

含硫的气氛看来对场致发光是有利的。Larach 和 Shrader^[12] 得出,在 N₂ + S_x 中,样品的颗粒较大,同时有场致发光。Lchmann^[13] 在各种不同的气氛(空气, SO₂, S 蒸汽, CO, Zn + N₂, ZnCl₂, N₂, H₂S)中灼烧 ZnS-Cu, Cl, 结果以含 S 气氛最好。对于

表1 不同气氛对亮度的影响^[10]

气 氛	温 度, °C	相 对 亮 度
H ₂ S	800	1.3
空 气	800	4.5
H ₂ S + HCl	800	200
H ₂ S	1100	0.9
空 气	1100	2.2
H ₂ S + HCl	1100	64

表2 混合气氛比例不同对场致发光亮度的影响^[11]

气 氛	相 对 亮 度 %	
	ZnS-Cu	ZnS-Cu, Al
H ₂ S	100	1200
80%H ₂ S + 20%HCl	900	1260
60%H ₂ S + 40%HCl	1190	2280
40%H ₂ S + 60%HCl	1430	2385
20%H ₂ S + 80%HCl	2300	—
HCl	770	645

同样的配方, 在 S 气中的亮度比在 N₂ 气中的亮度提高一个数量级。Lehmann 认为煅烧 ZnS 时, 一些 S 从磷光体蒸发, 造成了 Zn 的过剩, 产生了晶格畸变。如在 S 蒸气中煅烧, 则 S 的蒸发可被抑制, 而磷光体的结晶也较好, 使场致发光性能得到了改进。

为了改进场致发光亮度, Wachtel^[9, 11] 煅烧样品时, 由 N₂ 气流通过装有 S₂Cl₂ (液体) 的洗气瓶, 引入等克原子的 S, Cl。他认为在含 S 气氛中可以抑制 ZnS 生成 ZnCl₂, 正如 HCl + H₂S 中 H₂S 的作用一样。但是不同于 H₂S 的是, S 所形成的氧化气氛对生成好的场致发光材料是有利的。

煅烧的温度和以后的退火对 ZnS 的晶型有影响 (详见第四节)。

3. 二次热处理的方法

在 1000°C 左右的高温下预烧 ZnS 原料, 然后在较低的温度

下扩散入激活剂,也可以制得较好的场致发光材料。

Mekeag 和 Steward^[15] 在 1100—1300°C 预烧 ZnS 原料, 在 700°C 下用 Cu 后激活, 得到很亮的场致发光样品。

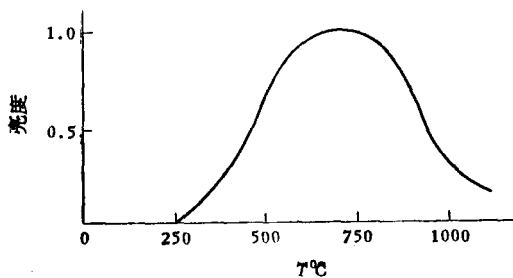


图 1 场致发光亮度与第二次热处理温度的关系^[15]

Wendel 在 HCl 或 HCl + H₂S 混合气流中灼烧无激活剂的 ZnS, 然后在室温至 650°C 间不同温度用 Cu 后激活 (一般在空气中进行退火, 在真空或氮气中结果和空气中相同)。实验结果如图 2 所示。在 200°C 范围内, 材料有很弱的淡蓝色场致发光, 材料的发光本领很易因在氰化物溶液中洗涤而消失, 因此作者认为这是一种表面效应。在 220—280°C 之间退火的样品几乎没有场致发光。由于 CuS 的分解温度约为 200°C, 因此作者认为可能是表面

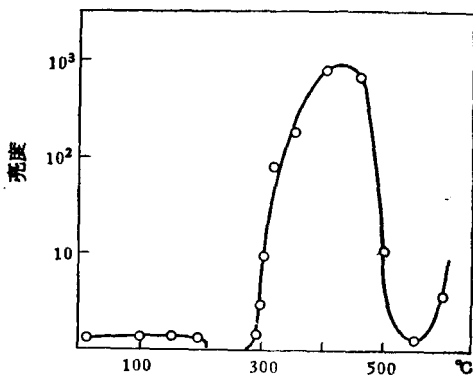


图 2 ZnS-Cu 场致发光强度和各个样品退火温度的关系^[16]

产生蓝带的同时,材料也有了场致发光。而产生蓝色铜带的铜浓度从下列实验中可以看到和制备条件有关,如实验时所用的气氛、温度、时间等。能够进入晶格(锌空位)的最大铜量也有同样的依赖关系。

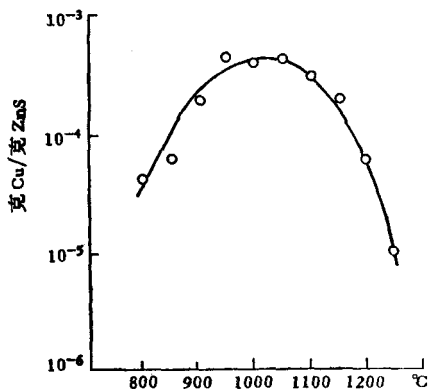


图3 能进入晶格的最好铜浓度和灼烧温度关系
灼烧时间 1 小时, 100% HCl

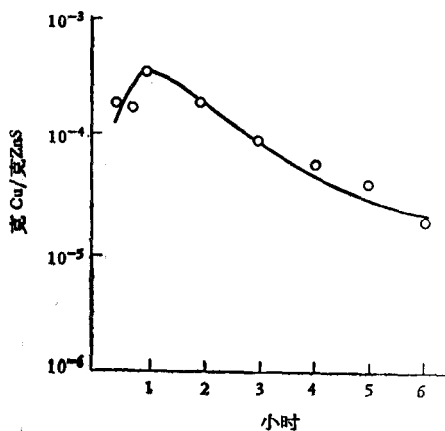


图4 能进入晶格的最佳铜浓度与灼烧时间的关系
灼烧温度 1100°C, 100% HCl

表3是在灼烧温度和
时间一定时,进入晶格的
铜浓度和气氛的关系。长
方形为绿色光致发光形成
区域,随着 HCl 比例的增
加,这个区域移向高的铜
浓度。在斜实线右边,有
时还在绿色光致发光区
域,样品已开始有了场致
发光。如温度升高,时间
延长而并不速冷,则将减
少锌空位数,从而减少能
容纳的铜量。见图3,4。

Wendel 用二次热处理的方法得到了场致发光效率较高(超过10流明/瓦)的材料。在用一般的方法如 Zalm 等^[1]的方法制备场致发光材料时,首要条件是铜量要比较多,即需要多于通常晶格所能容纳的铜量。Wendel 认为在高温灼烧时没有进入晶格的铜会在晶粒之间和表面产生导电或半导体区

域,这对场致发光没有贡献,而只会减低材料的效率。由于这些东西是在晶粒内,因此不易用氰化物溶液洗去。用二次热处理的方法,将使材料所能容纳的最合宜铜量进入晶格,多余的铜将以金属或金属化合物的形式沉积在表面,很容易洗去,所以能制得效率高的材料。

4. 发红光的场致发光材料和其他颜色的场致发光材料的制备

基质、助熔剂、激活剂种类及灼烧时所用的气氛都可能引起发射光谱的改变。

Orлов 发现,激活剂 Cu, Pb 含量改变时对场致发光发射光谱有明显的影 响。ZnS-Cu, Pb 当铜含量增大时蓝带降低,绿带增强,而 Pb 含量增大时则相反^[44]。见图 5 和图 6。

Zalm^[1] 得到 ZnS 中 Cu 量与 H₂S/HCl 一起改变时对场致发光颜色的影响(见表 4)。

由表 4 可以看到,随着 HCl 比例的增大,场致发光要在 Cu 浓度较大时才出现,而发光颜色则随之由蓝至绿。我们实验中也得

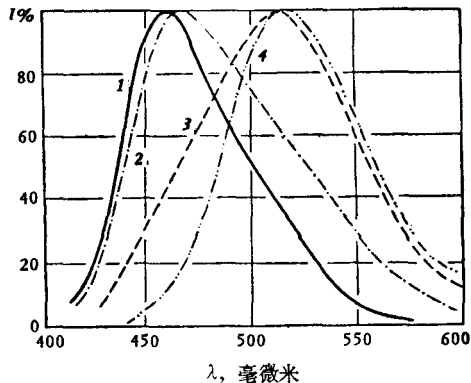


图 5 ZnS-Cu, Pb 发射光谱与 Cu 量的关系^[44]
 (配料: 100% ZnS + 3% ZnCl₂ + 4.2% ZnO + 8·10⁻⁸ 克 Pb/克 ZnS)
 1——3·10⁻⁴ 克 Cu/克 ZnS 2——7·10⁻⁴ 克 Cu/克 ZnS
 3——2·10⁻⁸ 克 Cu/克 ZnS 4——5·10⁻⁸ 克 Cu/克 ZnS

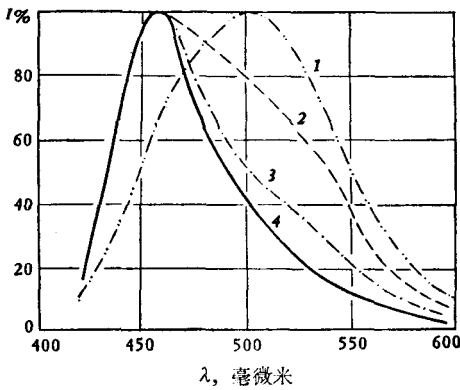


图 6 ZnS-Cu, Pb 发射光谱与 Pb 量关系^[44]

(配料: 100% ZnS + 3% ZnCl₂ + 4.2% ZnO + 3·10⁻⁴ 克 Cu/克 ZnS)

1——1.5·10⁻⁸ 克 Pb/克 ZnS 2——3.5·10⁻⁸ 克 Pb/克 ZnS
3——4.5·10⁻⁸ 克 Pb/克 ZnS 4——8.5·10⁻⁸ 克 Pb/克 ZnS

表 4 Cu 和 H₂S/HCl 改变时对场致发光颜色的影响

% HCl 在 H ₂ S 中 Cu%	% HCl 在 H ₂ S 中					
	1%	5%	13%	20%	30%	50%
0.001%	无场致发光	无场致发光				
0.002%	无场致发光					
0.005%	弱 绿	无场致发光				
0.01%	蓝	弱蓝	极弱蓝	无场致发光		
0.04%	蓝+弱红	强蓝	强蓝	强蓝+弱绿	强蓝+弱绿	
0.10%	中橙—红	强蓝	强蓝	强蓝	强蓝+弱绿	绿+蓝

到类似的结果。

很多作者指出助熔剂阴离子 Cl、Br、I 会影响发射光谱^[12]。Берченко^[19] 研究了助熔剂对场致发光发射光谱的影响。得到几条规律:

(1) 在周期表中同族阳离子位置愈低(愈大), 则颜色愈移向短波。如 NaCl 比 CsCl 更绿。

(2) 在周期表中同族阴离子位置愈低(愈大), 则颜色愈移向

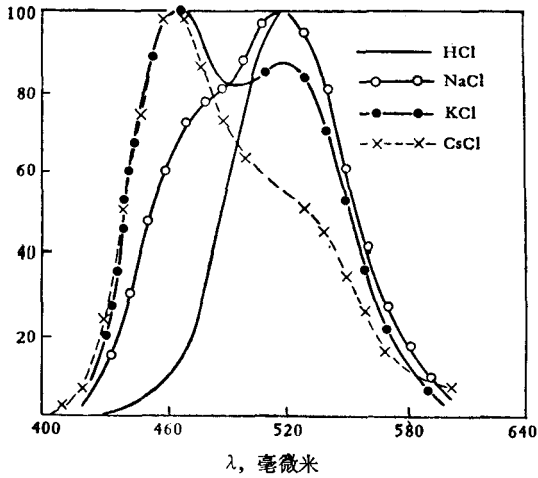


图7 阳离子对发光颜色的影响
阳离子愈大,则蓝带迅速增加(氯化物)^[10]

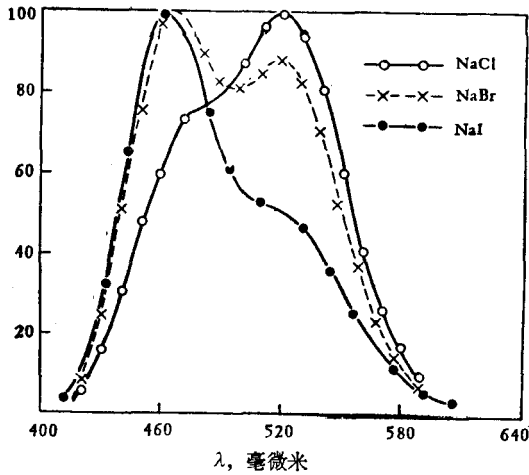


图8 阴离子对发光颜色的影响
阴离子愈大则蓝带越强(钠盐)^[10]

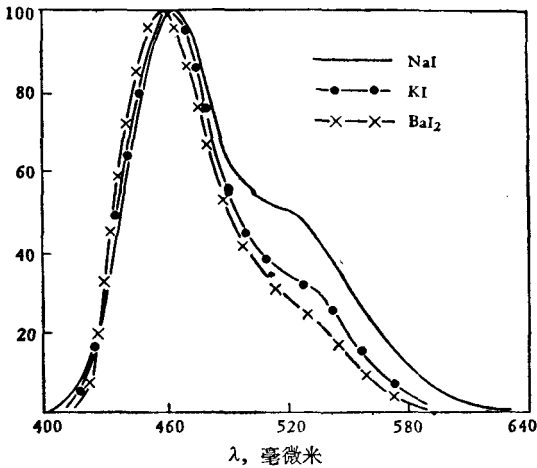


图9 阳离子对发光颜色的影响

NaCl 綠带为 50%，KI 綠带 30%，BaI₂ 綠带几乎没有^[19]

短波。如 KCl 比 KI 绿。

(3) 在同周期中阳离子位于愈右，则光谱愈向长波移动。

(4) 对于不同的助熔剂，如阴离子相同，而阳离子分别为第 I、II 族，又分别属于相邻二周期，则从上而下发射光谱重合。如 HCl 与 BeCl₂ 重合，LiCl 与 MgCl₂ 重合。

Zn(S, Se)、Zn(Se, Te)、(Zn, Cd)、(S, Se) 的混合基质可以使场致发光光谱向长波移动。很多作者都进行了这方面的工作^[9,12,20,21]。

Larach 等^[12] 得到，S, Se 比例不同的 Zn(S, Se)-Cu，用 Cl, Br, I 共激活时的光谱分布曲线。随着 ZnSe 比例的增加，光谱向长波方向移动。文中并提到，(Zn, Cd)Se 及 Zn(Se, Te) 的场致发光发射峰值可达 7000 埃，甚至超过 7000 埃。

Казакин^[22] 等在 50% H₂S + 50% HCl 气流中灼烧 Zn(S, Se)-Cu 得到在 5100—6300 埃范围内的发射峰。起亮电压比 ZnS-Cu 低。ZnSe 量大时，最大亮度向低温移动。他们认为，Se 的引入可

以減少深能级而使场致发光亮度提高,但是实验结果是,亮度沒有提高. 对此他们又认为,欲提高亮度,必须注意灼烧气氛中氧的问题.

Gelling, Haanstra^[23] 在 H_2S-H_2 气流、1000—1100°C 灼烧

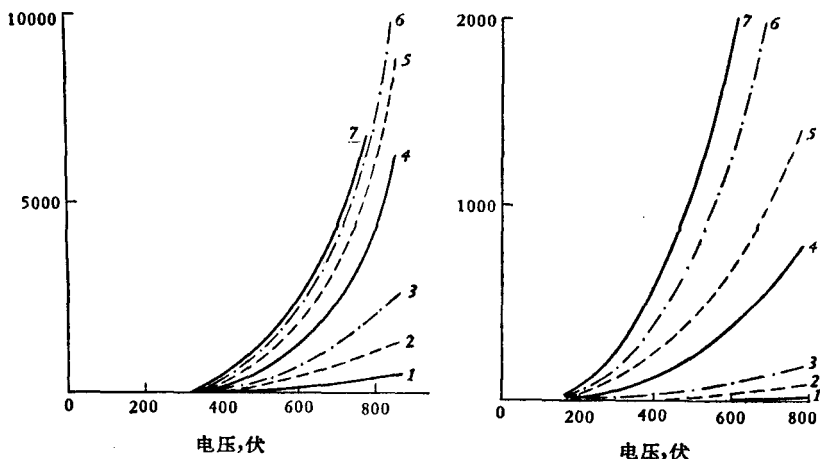


图 10 场致发光的亮度和电压的关系

a—ZnS (90%), ZnSe(10%), b—ZnS(10%), ZnSe(90%),
 频率: 1—100; 2—500; 3—1000; 4—3000; 5—5000; 6—10000;
 7—15000 赫^[23]

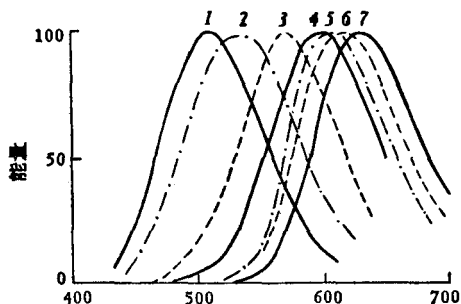


图 11 ZnSe 含量改变时 Zn(S, Se) 的发射光谱 (400 伏, 5000 赫)
 1—10% ZnSe; 2—30%; 3—50%; 4—70%; 5—80%;
 6—90%; 7—100%^[23]

ZnSe-Cu, Al, 得到发红光的场致发光材料。在室温时,用低频激发,发光较差,而用 1500 赫激发,则得到与同条件激发的绿色的 ZnS-Cu, Al 相等的量子输出。

CaS-Cu, Eu 的场致发光为红色^[24],但这是一种接触场致发光。它是用光致发光的 CaS-Eu 加过量的 Cu 再灼烧一次而得到的,效率很低。最好的样品也只有 0.1 流明/瓦(400 伏,1000 赫)。并且受潮气影响。湿度增加时,亮度迅速下降。其他碱土硫化物如 BaS-Cu, KBr, SrS-Ag, Na₂SO₄ 等^[25],在 H₂S 气流中灼烧可得到黄、橙、蓝绿色的场致发光。这类材料的橙色发光比 ZnS-CdS 要强些。

Wachtel^[26] 制备了发红光的 (Zn, Hg)S 和 (Zn, Cd, Hg)S 场致发光磷光体。他认为一般制备的 Zn(S, Se) 红色场致发光材料的缺点是起亮频率高,而 (Zn, Cd)S 则因为形成六角晶系^[9]使场致发光变得很弱。加 HgS 的材料可以避免这些缺点。

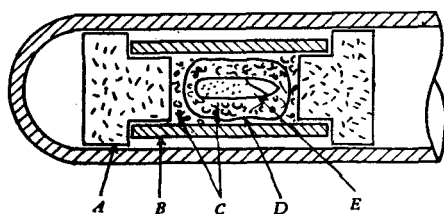


图 12 实验装置图

A—耐火砖, B—Mullite 管, C—石英棉, D—石英外套, E—灼烧管

由于 HgS 的升华温度很低,因此不能在常压下制备含 HgS 的发光材料。Wachtel 用的方法是将样品置于封闭的水晶管中灼烧,为了避免在灼烧时产生过高的压力,因此所用的 ZnS 原料要预先加热去水,并且样品中不能加入易分解的盐,如醋酸盐、卤化铵等。灼烧管用机械泵抽空后在 900°C 灼烧。

两种红色材料与标准绿色 ZnS-Cu, Cl 性能的比较如表 5 所示。

可以看到,红光和绿光的量子效率相等。

总地看来,以 HgS 为基质的材料,优点是起亮频率低,光谱可

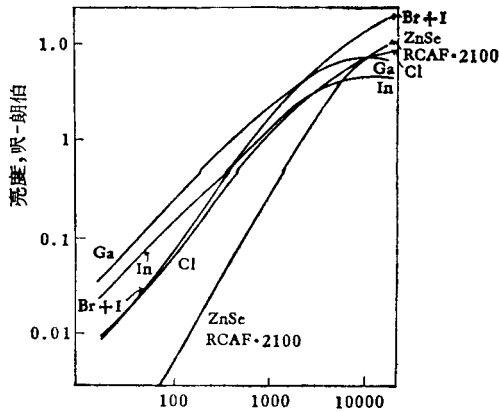


图 13 红橙 (Zn, Cd, Hg) S-Cu 材料用不同共激活剂时亮度与频率的关系 (并与 ZnSe-Cu 比较)

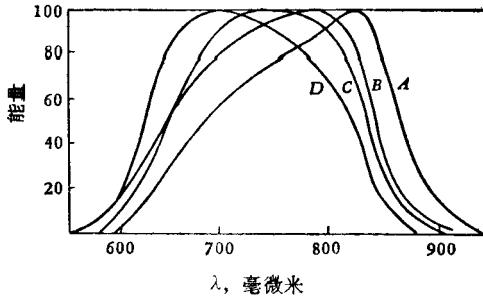


图 14 (Zn, Cd, Hg) S-Cu 发射光谱

- A—20.3% Cd, 18.7% Hg, 0.01% Br + 0.01% I;
- B—15.9% Cd, 13.8% Hg, 0.1% Br + 0.1% I;
- C—14.8% Cd, 11.1% Hg, 0.3% Br + 0.3% I;
- D—11.1% Cd, 9.3% Hg, 0.7% Br + 0.7% I

以向红外扩展 (HgS 含量高时)。缺点是制备需要特殊的技术装置。

Lehmann^[42] 的工作改进了 (ZnCd)S 的场致发光性能。他将高温灼烧后的 (Zn, Cd) S, 放在温度为 600—650°C 的 I₂ 蒸汽中, 然后处理, 这样, 就使得当 CdS 含量增至 15% 时仍为立方结构,