

实用场致发光学

〔苏〕M. B. 福克等著

科学出版社

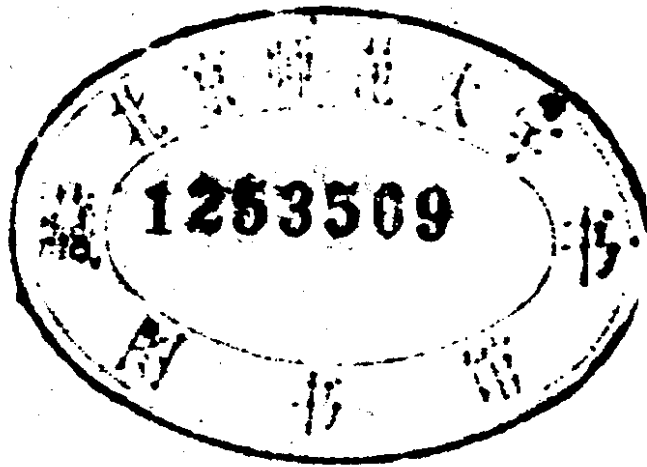
741/202/04

实用场致发光学

〔苏〕M. B. 福克 等著

丁清秀 等译

徐叙瑭 范希武 校



科学出版社

1984

内 容 简 介

本书论述场致发光的应用,主要是为了研制显示系统。内容包括从事研制场致发光器件的工程师与科研人员所必须了解的广泛问题。着重阐述如何计算和设计场致发光符号显示器、屏和象转换器的物理技术原理,并从技术和工程心理学观点,阐述对这些装置的要求。此外,对场致发光电容器和发光二极管的性质作了描述,还介绍了场致发光物理以及用于场致发光装置的场致发光材料和光电导材料的化学原理。

本书可供研制显示系统和图象转换器的工程师和科研人员使用。它对从事光电子学、控制系统的科技人员,以及相应专业的研究生和大专院校师生,也是很好的参考书。

М. В. Фок и др.

Прикладная электролюминесценция

Москва, «Советское радио», 1974

实用场致发光学

[苏] М. В. 福克 等著

丁清秀 等译

徐叙珩 范希武 校

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137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

*

1984年11月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1984年11月第一次印刷 印张: 12 1/8

印数: 0001—4,100 字数: 272,000

统一书号: 13031·2724

本社书号: 3749·13—3

定 价: 1.90 元

译 者 的 话

场致发光是将电能直接转换为光能的一类发光现象。有不少固态材料具有这种性能，目前能够实际应用的主要是化合物半导体，如 II-VI 族及 III-V 族化合物。II-VI 族材料制成的粉末、薄膜及单晶都可以发光，而 III-V 族材料当前还只限于单晶。

II-VI 族粉末材料目前已经找到三种类型：1. 交流电场激发发光材料，以 ZnS 为主要基质，Cu 的掺杂量高达 10^{-3} 。2. 直流电场激发发光材料，以 ZnS-Cu, Mn 为最好。3. 有存贮性能的材料，如 ZnS-Mn，以直流电压激发时，它不发光，但同时加以辐照，即可发光，而且撤除辐照后，它仍维持发光。用于交流电场激发的 II-VI 族粉末材料，用介质粘合后作成发光屏，就能广泛地应用于特殊照明、字符显示、模拟显示等技术，而且也适用于象转换及图象显示技术。这类发光屏的耗电量低（约 10^{-3} 瓦/平方厘米），发光效率较高（约 10 流明/瓦），视角大，在各方面的亮度几乎不变，可以制成任意形状、任意大小面积的发光屏。发光颜色也比较齐全，从蓝色到红色，都可做出发光材料，但目前以绿色发光为最好。

II-VI 族薄膜材料可以是多晶的，也可以制成单晶的。薄膜可以不用或少用介质，作成较薄的层，例如几个微米。所以可以在比较低的电压下发光。II-VI 族单晶的工作目前还处于探索阶段，就现有结果来看，它在提高发光效率、扩展发光波段及实现多功能发光器件方面都存在很大的潜力。

III-V 族材料的场致发光是当今广泛应用的发光二极管

的基础。近年来，利用窄直接带及宽间接带材料的混晶以扩大发光波段的工作，和利用等电子陷阱以及所谓能带结构效应以提高发光效率的工作都取得了成功。发光二极管的发光特点是：工作电压低，直流驱动，易和集成电路配合，发光亮度高，寿命长，显示视角大，可以作到小型化。它们主要用于计算机的读出、指示、计数、报警、数字符号显示，光电子学中的光源及耦合器件，也在试作矩阵多象元显示装置。

在这本书中，主要内容是关于粉末场致发光材料的制备、性能、成屏及应用的问题。虽然原书是几年前写的，但由于书中所参考的文献很多是我们手边没有的，所阐述的问题在今天仍然具有参考价值，对问题也有相当全面及一定深度的介绍和分析。所以，这个译本对从事场致发光研究及其应用的人们仍然是有帮助的。

本书各章是分别由丁清秀、金长清、范希武、唐树延、周速祥、孟宪信、吴乐琦、王全坤、周映雪、金亿鑫等同志按章节顺序共同翻译的，最后由徐叙瑭、范希武二同志校订。原书中个别地方的印刷上或计算中的错误，我们顺便作了修改。希望读者注意。

译者

前 言

从固体场致发光的发现到现在,已经有五十多年了.但是,仅在最近十年内,它在技术方面的应用才开始迅速发展起来.这大概和两种情况有关.

第一,制作明亮和高效的场致发光装置是一个非常复杂的工艺课题,首先是化学上的课题.必须研制出制备场致发光材料的方法,包括原材料的提纯,所需化合物的合成,直到掺杂方法,即应使得杂质不均匀地、以完全确定方式分布在晶体中.在过去十年内这个问题已成功地解决了,这就给场致发光未来的技术应用创造了先决条件.

第二,近年来场致发光技术的迅速发展与建立控制系统的共同问题有关,它是所有近代技术都要解决的问题.问题是,即使最完善的控制系统,在复杂情况下也离不开人.但是,正是由于情况复杂,人不能用很多时间来把仪器的读数翻译成人们习惯的概念,因为没有时间去想出答案.必须给操作人员提供他最方便的信息.而场致发光就能帮助解决这一课题.利用它可以显示出任意形状的动态和静态发光图象,且能长期保留它,或者相反,很快地用其它图象更换它.也可以改变这些图象的颜色和亮度.

场致发光除用于显示系统外,还可以用在逻辑线路、数据传输线等方面.目前已制成一系列有广泛用途的场致发光装置.不少装置暂时还是实验室样品,还有一部分处在探索研究阶段.

制作这种装置是一系列看来相互联系很少的科学和技术

领域边缘之间的问题。这里包括宽禁带半导体和有机电介质的化学及物理学、弱电流电工学、无线电电子学、照明技术和工程心理学。一般说来，知识这样广泛的专家是没有的。但是，谁要想在应用场致发光学的领域内有效地工作，他就必须，哪怕是粗浅地了解这些问题。在文献中有许多有关场致发光的文章，但几乎没有一本专著。写这本书的目的，是为了在某种程度上填补这一空白，给研究工作者不仅提供有关具体专业的知识，而且也使他们有全面了解问题的可能性。因此，本书把主要注意力放在问题的原理方面。如读者想详细了解现有场致发光装置的结构问题，可参阅1968年基辅《Наукова Думка》出版社出版的В. П. 杰尔卡奇（Деркач）和В. М. 科尔苏恩斯基（Корсунский）合著的“场致发光装置”一书。

本书的作者们都在与场致发光有关的某一领域内工作了多年，这些领域合起来就包括了应用场致发光的足够广泛的问题。

本书是集体编写的。因此现在很难准确地说出谁写了哪些部分。大致分工如下：О. Н. 卡赞金（Казанкин）——§2.2；И. Я. 利亚米契夫（Лямичев）——§1.5, §2.5, §3.2, §3.3, §4.1, 第六、七、八章；Ю. Н. 尼柯拉耶夫（Николаев）——§1.3, §2.3, 第十章；И. Н. 奥尔洛夫（Орлов）——§2.1, 2.4, §2.5；Ф. В. 索尔金（Соркин）——§1.4, 第三章, §4.2, §4.3, §4.4, §4.5, §4.6, 第五章, §6.1；Н. И. 塔博尔科（Таборко）——第九章；М. В. 福克（Фок）——§1.1, §1.2, §1.3, §1.5, 第三章。

本书各章是这样写的，就是大体上不必读其它的章节就能看懂。每章后引用的参考文献不是很全，其中主要引用基础著作或篇幅较大的综述文章。如果基本内容已在书中介

绍,一般我们就不再引注原文. 有关场致发光电容器的参考文献可在《电工学及动力学》文摘 B 部中“光源及其制造工艺”一栏中查到.

作者们对 И. И. 利特瓦克(Литвак) 和 И. К. 韦列沙京(Верещагин) 为提高本书质量提供的宝贵意见,对 Л. Н. 彼托希娜(Петошина) 热心地提供第三、四章中研究某些场致发光材料方面的资料表示深切谢意. 在编写本书的四年过程中,场致发光技术领域取得了显著成就: 改善了材料特性,研制和应用了新型场致发光材料,改善了场致发光显示器的特性. 但是,场致发光技术发展的总方向仍没有改,它在本书中得到了足够完全的反映.

目 录

第一章 基本物理概念	1
1.1 晶态磷光体的发光	1
发光定义 晶态磷光体的性质 光致发光 场致发光	
1.2 初期击穿的场致发光机理	7
晶体中的电场分布 用直流电压激发 用交流电压激发	
基本特性 双级模型 初始电子源 费锡尔-迈德模型 与电极直接接触的初期击穿的场致发光	
1.3 注入式场致发光	17
半导体中的电子-空穴结 伏-安特性 宽禁带半导体的特点 发光特性 发光二极管的等效电容	
1.4 电化学发光(电解荧光效应)	30
可能的电化学发光的实际应用	
1.5 晶体材料的暗电导和光电导	36
线性光电导的情况 空间电荷的作用	
第二章 场致发光材料和光导材料	43
2.1 硫化锌系半导体中杂质中心的物理化学性质 ..	43
2.2 $A^{II} B^{VI}$ 化合物为基质的粉末场致发光材料 ...	47
成分和结构 合成方法 形成过程 工业场致发光材料	
2.3 发光二极管用的单晶	60
原材料 原材料的电子物理性质和光学性质	
2.4 以硫化镉或硒化镉为基质的光导材料和非线性电阻	69
光导材料 硫化镉非线性电阻	
2.5 光导层的主要参数	76

电导率变化倍数 非正弦电流对场致发光亮度的影响
光导材料的惰性

第三章 场致发光电容器用作光源和新型仪器的基本元件	90
3.1 场致发光电容器的电学特性	90
场致发光电容器按照工作方式分类 等效电路 有功漏阻 整流特性 电极电阻	
3.2 在正弦电压激发下场致发光材料的特性	99
场致发光电容器特性的测量方法 电压-亮度特性 频率特性 惰性 光谱特性 发光与温度的关系 场致发光材料的老化 场致发光电容器的能量效率和光度效率	
3.3 在单个脉冲和脉冲群激发下场致发光材料的特性	121
测量方法 用单次脉冲和脉冲序列激发 在正弦群激发下场致发光电容器的发光特征 在正弦和脉冲激发下场致发光电容器的效率 效率与激发条件的关系	
第四章 场致发光电容器的工艺与结构	137
4.1 计算场致发光层的组分及对发光性质的影响...	137
4.2 粘结介质性质的影响	142
4.3 介质和发光粉的性质及浓度影响的实验研究...	146
4.4 场致发光电容器制作工艺的基础	150
用有机介质粘结剂的场致发光电容器 透明导电层的制备及其性质 内掩膜和电极的形成方法 发光层和可反射(吸收)光的保护层的形成 发光层和保护层涂敷过程的机械化 场致发光电容器的装配和密封 用无机介质粘结剂的场致发光电容器 有机介质和陶瓷介质场致发光电容器的比较	
4.5 场致发光显示器的结构问题	165
4.6 场致发光显示器的工作特性和可靠性	167

可靠性的定量特性 电学状态对场致发光电容器工作性能的影响 气候条件对场致发光电容器工作性能的影响(温度的影响 湿度的影响 大气压力的影响 机械负载的影响 离化辐射的影响) 克服瞬变性故障 提高发光器件的可靠性

第五章 接收编码信息的场致发光显示器	182
5.1 显示器的基本要求和任务	182
5.2 场致发光显示器的分类	185
信号和显示装置 电控屏	
5.3 编码系统的编制原理	187
场致发光光源 字母-数字编码, 图形编码 颜色编码	
5.4 场致发光显示器中发光颜色的变化	195
用物理方法改变场致发光粉的发光颜色 单激活场致发光粉色度的变化 混合色色度变化 复杂的双激活的场致发光粉色度变化 用结构的方法改变发光颜色	
5.5 场致发光符号显示器的图像对比度	204
5.6 场致发光显示中建立信息模型的原则	211
建立信息模型的实例 (通用的信号——模拟盘 准备程度积分显示器 传呼显示器(表格) 固定标志板 信息传呼的按钮装置)	
第六章 场致发光屏	218
6.1 场致发光屏种类	218
镶嵌屏 带有活动点的矩阵屏 通用矩阵屏	
6.2 带有非线性元件的屏, 计算方法	229
提高对比度用的非线性材料 屏的结构	
6.3 通用屏的控制	239
增加平均亮度的方法 控制装置 (外存储器 调制器 输出器)	
6.4 矩阵屏的效率及其功耗	246
(屏的发光亮度)	

6.5	矩阵屏的分配装置	250
	延迟线分配器 延迟线和存储装置共同使用	
第七章	场致发光显示器的控制线路	254
7.1	半导体和铁氧体控制元件	254
	pn pn 二端器件 磁芯 参数器 场效应晶体管(单极型 晶体管)	
7.2	铁电体控制元件	261
	基本计算式的结果 控制陡度	
7.3	振幅——相位法控制矩阵屏	268
7.4	控制线路	270
	决定控制线路质量的基本参数 继电器线路 用铁电体 的桥式电路 用一个铁电元件的线路 用铁电体和 $pnpn$ 二端器件的线路 利用场致发光电容器非线性的 铁电体线路 用铁电体和 $pnpn$ 三端器件的线路 用 $pnpn$ 三端器件的线路 用 $pnpn$ 二端器件和二极管的 线路 自激振荡线路 磁芯变压器线路 用参数器的 线路 铁氧体——三极管和铁氧体——二极管线路 用光导元件的线路 用 $p-n$ 结的线路 用场效应晶体 管的线路 各种类型控制线路的比较	
第八章	象增强器与象转换器	296
8.1	基本参数	296
8.2	亮度增强器的计算	298
8.3	对比度增强器的计算	303
8.4	不同类型 X 射线转换器的对比	308
8.5	改进转换器参数的方法	311
	降低光电导材料的固有电容 颜色对比度的引入	
第九章	利用光反馈的装置	320
9.1	利用各层参数的计算方法	322
	定态特性 转换特性 光导材料的非线性伏安特性 计	

算的实验验证

9.2 利用无光反馈转换器特性的计算方法 336

 定态特性 时间特性 337

第十章 注入式光源 340

 10.1 制备方法,电学和光学性质 340

 发光二极管制备工艺的一般问题 砷化镓发光二极管

 磷化镓发光二极管 碳化硅发光二极管 固溶体在发

 光二极管中的应用

 10.2 发光二极管的应用 355

 在微电子学和计算技术中的应用 在通讯系统中的应用

 在光接收器的标准化和校准方面的应用 用作高强度

 光源

结论 359

参考文献 360

第一章 基本物理概念

1.1 晶态磷光体的发光

发光定义

人类从远古就知道有发光（我们可以想起朽木和萤火虫的发光），但是直到上个世纪才开始系统的研究。上世纪末魏德曼（Видеман）把发光现象定义为超出于物体热辐射的部分。这一定义突出了以下事实：和灼热体的发光不同，激发发光不需要加热物体，尽管它必须输入其它形式的能量。

发光体吸收的激发能量在其内部存留一段时间，而后其中一部分以光的形式释放出来，而其余能量则转变为热。С. И. 瓦维洛夫（Вавилов）院士注意到这一延迟的重要意义，他在魏德曼之后近半个世纪补充了发光定义，指出，与光散射等现象不同，在激发作用消失后一段时间内仍然持续发光。了解了这一情况，С. И. 瓦维洛夫及时地将瓦维洛夫-契伦柯夫（Черенков）现象与发光区别开，从而在很大程度上促进了这一现象的发现。

现代公认的发光定义是：如果在给定的光谱范围内超出物体热辐射的部分具有比光的振动*周期更长的余辉，这一部分就叫发光。根据发光激发能量供给的形式不同，分为光致发光、阴极射线发光、场致发光和其它类型的发光。

各种类型的发光机理都有许多共同点。上面列举的三种

* 这是在量子振荡器发明之前下的定义。现在看来应当补充说明，发光是非相干的。但对这个问题公认的观点尚未确立。

类型发光中,光致发光机理最简单,最复杂的是场致发光。因此,首先我们简单地研究一下光致发光机理。发光的物质可以是固态,也可以是液态或气态,但是,我们将只研究晶态物质——晶态磷光体的发光,因为在本书所讲的各类场致发光装置中使用的正是这种磷光体。

晶态磷光体的性质

通常把能发可见光和紫外光的无机晶体叫做晶态磷光体。有时这一概念也推广到能在近红外光谱区发光的晶体。从固体物理观点来看,晶态磷光体是宽禁带半导体,虽然其中有些常常称为电介质,因为它们的电阻率很大。尽管如此,对于这些电介质也和其它晶态磷光体一样,固体的能带图也是适用的。以后我们将广泛地用它,并不区分是半导体还是晶体电介质。

晶态磷光体一般含有一定量的杂质。这些杂质在发光中起着非常重要的作用,因为正是它们在晶格中形成能发光的中心。这些杂质称为发光的激活剂。它们是在制备晶态磷光体时专门掺入的。此外,为了使磷光体能很好地发光(即效率高),一般还要加进至少一种杂质原子——共激活剂。这两类杂质都在晶态磷光体的禁带内引进局部能级,但是,它们能级的符号相反:如果激活剂是施主,那么共激活剂就是受主;或者相反,有意的掺入杂质叫激活或掺杂。除激活剂和共激活剂外,在晶态磷光体中,当然还会存在无意掺入的其它杂质,它们也会引进自己的能级。

如果在晶体中施主和受主处于近邻,它们形成所谓施主——受主对,在某些晶态磷光体的发光中,它们起很大作用。一般说来,所有的中心都能和价带及导带交换电荷。但是,由于条件的不同,这种交换可有不同的强度。如果该中心主要和某一能带交换电荷,那么就把它叫做相应电荷的陷阱。一般是和中心能级较近的那个能带交换。如果能级离能带很远,那么,中心只能俘获导带的电子和价带的空穴。结果放出一定能量,而两个电荷互相中和而消失。这一过程叫做复合。

把中心分为俘获（陷阱）* 中心和复合中心对于研究发光动力学是很方便的。但是,这种区分方法是很不严格的,因为某一过程并非总是比另一过程(指电荷的热释放或它们的复合)更占优势。严格说来,两者在任何条件下均能产生,只是比率不同而已。究竟哪一过程较强,这与温度、自由载流子浓度有关。例如,在低温下电子的热释几率小,陷阱可能成为复合中心。同样,自由电荷浓度的增加也产生类似的影响,因为这时局部电荷的复合几率与热释几率之比也增加了。

光致发光

晶态磷光体的光致发光机理大体概括如下。激发光量子被发光中心吸收(图 1.1 中跃迁 1)**或被基质晶格吸收(跃迁 1')。结果电荷分离。在第一种情况下,其中之一成为自由电荷,而另一个定域在发光中心上。在第二种情况下,二种载流子都是自由的。而后自由载流子定域在陷阱中和发光中心上(跃迁 2 和 2')。晶态磷光体的激发过程到此结束。我们说在这种状态下的磷光体中贮存有光和,这意味着磷光体中有某些分离电荷的积累,复合时它们会释出相应数量的光量子。

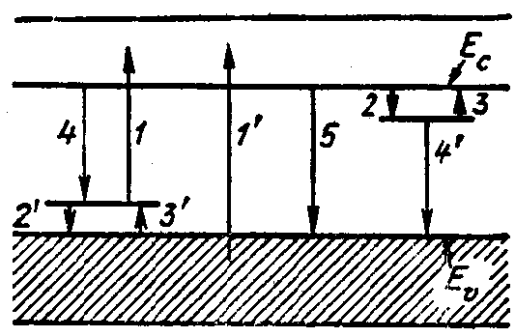


图 1.1 晶态磷光体光致发光时产生的电子跃迁图:

E_c ——导带; E_v ——价带; 1——吸收激发光量子时发光中心的离化; 1'——吸收激发光量子时晶格原子的离化(组成电子空穴对); 2——陷阱俘获电子; 2'——陷阱俘获空穴; 3——从陷阱中释放电子; 3'——从陷阱中释放空穴; 4——电子和离化的发光中心复合(这种复合通常放出发光的光量子); 4'——自由空穴和定域在陷阱中的电子的复合(这种复合可能不发光); 5——自由电子和自由空穴的复合

* 它们还叫俘获能级,定域能级或粘附能级。
 ** 在图上用箭头表示电子跃迁。空穴在相反方向实现跃迁。

激发时定域在杂质能级上的电荷由于热振动的影响,逐渐被释放(跃迁 3 和 3')*,其中有一些和相反符号的电荷相遇,和它们结合——复合(跃迁 4 和 4'),而另一些又重新被陷阱俘获。复合一般发生在完整晶格的缺陷处——杂质原子,晶格的空位,间隙原子等等。如果这些复合中心,在复合时可将释放出的能量变为光,就称它们为发光中心,没有这种能力的复合中心称做猝灭中心,因为在这些中心上复合时释放出的能量变为热,这样对发光来说这个能量不可逆地损失了。

如果两种符号的自由电荷浓度足够大,则处于自由状态的电荷的复合也可起显著作用(跃迁 5)。在这种情况下,通常也放出光量子。

如果去掉激发光,那么发光仍将持续一段时间(有时很长),随着分离电荷的减少而逐渐减弱。发光复合机理的特点是在余辉期间,亮度不按指数衰减:余辉初期亮度下降快,而后愈来愈慢。不能仅用时间常数 τ 来表征这个曲线的特点。因此在说晶态磷光体的发光具有时间常数 τ 时,应非常慎重。通常这简单地意味着衰减曲线的某一段可以用包含 τ 的指数来近似。为了使这一论点有意义,必须指明是哪一段时间范围或亮度范围。常常只是在衰减的开始有明显的指数规律,这时亮度仅下降了二分之一到三分之二,而后逐渐慢下来。

上述发光机理中,这种衰减缓慢下来的原因如下。复合速度(即单位时间内发生的复合的数量)正比于复合双方的浓度积,例如定域空穴和自由电子(或自由空穴和定域电子)的浓度积。由于复合,分离电荷的浓度减小了;而随着它们浓度的减小,彼此愈来愈难相遇了,所以它们在没有来得及复合之前被陷阱俘获的次数愈来愈多。

但是在某些场合,几乎在整个余辉过程中,即亮度变化几个数量级时**都能观测到衰减的指数过程。如果在全过程定域电荷浓度几乎不

* 为了简便起见,我们暂时忽略杂质间的复合。

** 文献中常把双曲线衰减情况叫“双分子”复合,把指数衰减情况叫“单分子”复合。但是在复合时经常是一对同时参加。因此认为在哪种情况是单分子的,只会把问题弄混。除此而外,复合动力学的所有可能情况决不仅限于双分子和单分子复合。这只是理想的极限情况。所有这些表明这个术语是非常不合适的。因此,尽管它在文献中用得很多,我们将不予采用。