

## 薄膜电致发光材料的研究进展

佟洪波, 柳青

(辽宁石油化工大学机械工程学院, 辽宁 抚顺 113001)

[摘要] 薄膜电致发光(TFEL)显示是一种对材料有着严格要求的比较复杂的光电子器件。该多层结构通常包括2个电极, 2个绝缘层和1个半导体发光层。在介绍了薄膜电致发光器件结构及工作原理的基础上, 重点介绍了红色、绿色、蓝色和白色发光材料的研究现状, 并讨论了薄膜电致发光材料的发展趋势。

[关键词] 电致发光; 薄膜; 发光材料

[中图分类号] TG179

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)03-0065-03

## Research Development on Thin Film Electroluminescent Phosphor Materials

TONG Hong-bo, LIU Qing

(School of Mechanical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

[Abstract] Thin film electroluminescent (TFEL) displays are complex optoelectronic devices with challenging material requirements. The multilayer device structure includes two electrodes, two insulators, and a semiconducting phosphor layer. The structure and electroluminescent mechanism of TFEL devices were described. The current status of the red, green, blue and white TFEL phosphors was reviewed, and the future prospect was discussed.

[Key words] Electroluminescence; Thin film; Phosphor materials

### 0 引言

薄膜在光电子领域最有前景的应用就是薄膜电致发光。由于阴极射线管(CRT)显示具有体积大、功耗高等自身难以克服的缺点, 显示技术的发展方向是平板化。在众多的平板显示技术中, TFEL显示技术由于其主动发光、全固体化、耐冲击、视角大、适用温度宽、工序简单等优点<sup>[1]</sup>, 已引起了广泛的关注, 发展迅速。自从1974年日本Sharp公司的Inoguchi T<sup>[2]</sup>首先实现了薄膜电致发光后, 随着技术的不断进步, 现在已经实现了全色薄膜电致发光显示。本文主要综述了红色、绿色、蓝色以及白色电致发光材料的研究进展。

## 1 薄膜电致发光显示结构及原理

### 1.1 器件结构

典型的TFEL器件结构如图1所示。它一般是由金属-绝缘体-半导体-绝缘体-金属(MISIM)组成的薄膜结构。2个高介电常数的绝缘层对称地夹在发光层两侧, 该器件发光时加在发光层上的电场大约是 $10^6$  V/cm以上。在这样高的电场下, 如果将电极直接加在发光层上, 则发光层的任何缺陷都会形成短路, 而导致能量流失。因此将发光层夹在2层绝缘层之间, 绝缘层既

起到了限制电流的作用, 又可以储存电荷形成自建电场, 在反向时具有增大内部电场的作用, 使TFEL器件具有记忆效应。上下2层金属分别为顶电极和底电极, 中间的半导体为发光层。

M	反射电极(铝)
I	顶绝缘层
S	发光层
I	底绝缘层
M	透明电极(ITO)
	玻璃衬底

图1 TFEL显示器件的MISIM结构

Figure 1 MISIM device structure of a TFEL display

### 1.2 器件物理

TFEL器件的发光过程可以分成几个主要方面<sup>[1]</sup>(如图2所示)。1)注入: 达到阈值电压后, 在发光层和绝缘层之间的界面态电子通过高场辅助隧穿的方式被注入。2)输运: 注入电子被电场加速得到可以充分激发发光中心或宿主晶格的动能。3)碰撞激发: 高能电子通常称为过热电子, 通过碰撞激发机制直接激发发光中心。4)辐射复合: 当被激发的发光中心的电子辐射跃迁到基态, EL发射就实现了。也就是这些发光中心辐射发出光子。当然, 发光中心也可能通过非辐射路径而发射声子。

## 2 薄膜电致发光材料

TFEL器件的发光层是由基质和发光中心两部分组成。基质主要决定发光层的电学性质, 而发光中心决定了发光层的光

[收稿日期] 2008-02-22

[作者简介] 佟洪波(1972-), 男, 辽宁锦州人, 讲师, 博士, 研究方向为薄膜技术。

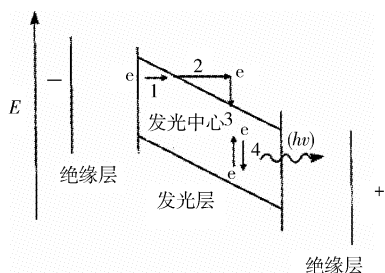


图2 TFEL器件4种物理过程

Figure 2 Four mechanisms that occur in a TFEL device

学性质。基质材料一个重要的要求就是该材料的禁带宽度必须大于发光中心产生光子的能量,这样为了不发生可见光吸收现象,宿主材料的禁带宽度至少要大于3.1eV,因为蓝光的能量为3.1eV。另一个要求就是宿主材料还要有较高的场输运性质。要实现发光性能,还需要在基质中掺杂形成发光中心,一个理想的发光中心需要从辐射动力学、碰撞激发截面和辐射跃迁能量三方面考虑。比较常用的发光中心一般包括稀土(RE)离子中心和过渡金属(TM)中心。稀土离子的最外层电子为 $5s^2$ 和 $5p^6$ 满壳层结构,形成很好的电屏蔽作用,使稀土离子4f电子的发射基本上保持离子的特征,周围晶体场对稀土离子的作用很弱,发光起源于稀土能级 $4f_n$ 间的跃迁,故在光谱中其发射跃迁呈线状光谱。而某些稀土离子的电子是从5d轨道返回4f轨道的跃迁,由于5d和4f两能级的位形坐标曲线不同,发射具有宽带特征。对于过渡金属离子,发生d-d层内跃迁。过渡金属离子的电子结构是d轨道,其电子是最外层轨道,没有外部电子轨道的保护,因此,掺杂过渡金属时的发光会受到宿主材料的强烈影响。

目前有2种方法用来实现全色TFEL显示,也就是红-绿-蓝(RGB)显示和白光显示。对于RGB显示,每个像素由1个红色、1个绿色和2个蓝色发光区域组成。对于白光显示,每个像素只有1个白光发光层,产生的白光再由红、绿和蓝色滤光片来滤光。对于RGB显示,明亮的红色和绿色TFEL发光材料已经得到了很好的发展,而蓝色发光体还需要发展。几种白色TFEL发光体也已经被开发,但是对于全色发光来说,蓝光的贡献还是太微弱。

## 2.1 红色发光材料

在20世纪80年代初基于ZnS:Mn的单体TFEL显示已经实现商业化,而且它们的性能到今天一直在完善。因为ZnS:Mn薄膜发光体发出的桔黄色光具有最高的亮度和发光效率,所以使商业应用成为可能<sup>[3]</sup>。ZnS:Mn的发光光谱来自Mn的 $^4T_1(3d)^{-6}A_1(3d)$ 的层内跃迁。它的发光亮度和效率可分别达到在60Hz时300cd/m<sup>2</sup>和在1kHz时2~4lm/W。这是由于Mn离子和Zn离子有着同样的价态(+2)和与ZnS晶格中与Zn离子有着相似的离子尺寸(仅仅差8%)。Zn<sup>2+</sup>和Mn<sup>2+</sup>的离子半径分别为0.074、0.080nm。这样,Mn可以在低温下被掺入到ZnS里,并且能均匀地分布,因此,能够得到大碰撞截面( $2 \times 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>)。可以用1个红滤光片滤掉ZnS:Mn发出的黄光来得到明亮的红光。Tuenge R T和Kane J<sup>[3]</sup>报道了使用CdSe制成的无机薄膜长波滤光片得到了明亮的红光。其他红色发光材料有CaS:Eu和ZnS:Sm,它们均不需要滤光片即可得到红光,但目前还

不能达到TFEL所需要的亮度要求。CaS:Eu薄膜的最高发光效率为0.21lm/W<sup>[4]</sup>,但它还远远小于ZnS:Mn的发光效率。

## 2.2 绿色发光材料

最有前景和亮度最高的绿光TFEL发光体为ZnS:Tb,F。它首先是在1968年由Kahng D<sup>[5]</sup>得到的,由于发光中心被认为是TbF<sub>3</sub>分子形成的,所以称作LUMOCEN(Luminescent from Molecular Center)。从那以后,通过优化F/Tb比例、增加电荷补偿,例如引入氧以及引入Ag、Cu、Ce等共掺杂物等方法来完善ZnS:Tb,F的亮度和效率。现在通过溅射方法制备的ZnS:TbOF薄膜电致发光器件的发光效率可达到11lm/W<sup>[6]</sup>。ZnS:Tb的发光峰值在545nm处,其CIE坐标值为 $x=0.31, y=0.60$ ,这与CRT显示采用的绿光标准非常接近。该薄膜的发光是由于Tb离子的跃迁引起的。氧和氟加入该发光体能够完善器件的性能。Sohn S H等人认为由于这两种元素的加入使材料更有利于晶化,从而减少了发生无辐射跃迁的场所<sup>[7]</sup>。

## 2.3 蓝色发光材料

最大及最有挑战性的问题是找到1个满意的蓝色TFEL发光体。第一个比较有前景的蓝色EL发光材料是SrS:Ce<sup>[8]</sup>。在这之后通过改善制备条件和掺杂比例,其亮度、效率和色度得到了很大的改善。采用蒸发制备并且同时掺杂Ag制备的SrS:Ce,Ag薄膜能使发光效率达到11lm/W<sup>[9]</sup>。但是,该发光体需要滤光片滤光才能得到很好的蓝光,经过滤光后的效率仅为0.1lm/W。采用蒸发制备的SrS:Ce发光体蓝光色度坐标可达到 $x=0.19, y=0.36$ <sup>[10]</sup>。为了完善蓝光色度,制备了SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Ce和CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Ce硫基发光体<sup>[11]</sup>。这些发光体具有很好的蓝光纯度( $x=0.15, y=0.10$ )但它们的发光效率很低(0.02~0.03lm/W)。这是由于这些材料热电子输运效率太低的缘故。

1997年发现了SrS:Cu,由于具有很好的蓝色色度( $x=0.15, y=0.23$ )和合理的效率(0.2lm/W)而被认为是一种很好的蓝光发光体<sup>[12]</sup>。这种现象是非常令人惊奇的,传统的CRT发光体ZnS:Cu却不是一个有效的EL发光体。研究表明Cu<sup>1+</sup>离子在SrS中形成局部的中心而不像在ZnS中的施主受主对中心。在SrS:Cu中Cu中心的不同特点使这种材料可以成为一个有效的EL发光体<sup>[13]</sup>。在此基础上掺杂Ag制备的SrS:Cu,Ag发光体能够保证在原来亮度和发光效率的基础上完善蓝光纯度达到 $x=0.17, y=0.16$ 。

另一种更具前景的TFEL蓝色发光体BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu在1999年被发现<sup>[14]</sup>。该发光体蓝光纯度为 $x=0.10, y=0.11$ ,发光效率可达到0.15lm/W。

## 2.4 白色发光材料

ZnS:Mn/SrS:Ce多层结构被证明可以用来作白光发光层,发光时每层发光过程没有变化,而仅仅是各个单色光混合形成白光。该发光层已经被采用激光沉积的方法制备得到<sup>[15]</sup>。

另一种白光实现的方法是在SrS基质中同时掺杂Eu和Ce。SrS:Eu,Ce系统的发光过程和单独SrS:Eu及SrS:Ce的发光是相同的,然而,当两者混合时就可以实现白光发射。

## 3 薄膜电致发光材料最新进展

TFEL平板显示的发展激发了研究人员开发了多种发光体。

硫化物或者包含硫离子的硫酸盐是当前主要的 TFEL 发光体。但是,由于它们存在化学不稳定以及对潮湿敏感等内在的缺点给器件制作带来了很大的困难,并且硫基 TFEL 器件在大气中工作时会出现很短时间内性能下降的情况,所以近年来一直在探索和研究其他的基质材料。

在过去几年,RE 和 TM 掺杂的 III-V 族氮化物,例如,GaN 和 AlN 由于具有比硫基发光体更高的化学和热稳定性而受到了广泛的关注<sup>[16-17]</sup>。III-V 族氮化物,GaN 和 AlN 的宽禁带这样不会吸收发光中心发出的可见光从而使该类材料有可能成为理想的 TFEL 器件基质材料。并且,RE 掺杂 III-V 族氮化物的浓度和其在硫基宿主的浓度是相当的<sup>[18]</sup>。另外,在 ZnS:RE<sup>3+</sup> 发光体中为了避免晶体缺陷而加入电荷补偿物质,这样会导致发光效率降低。而 III-V 族氮化物掺杂三价稀土不违背电中性,这样由于不需要加入电荷补偿物质而不会出现类似 ZnS:RE<sup>3+</sup> 的情况。以 III-V 族氮化物为发光体基质材料,首先是由 Steckl A J 等人制备的 Er 掺杂的 GaN 实现的<sup>[16]</sup>。经过这个开端后,各种 RE 和 TM 掺杂 III-V 族氮化物薄膜发光体被开发出来。可以预见,随着对该类发光材料的持续研究,III-V 族氮化物发光材料在薄膜光发射器件方面具有很大的应用前景。

#### [ 参 考 文 献 ]

- [1] Rack P D, Holloway P H. The structure, device physics, and material properties of thin film electroluminescent displays [J]. Materials Science and Engineering, R21(4): 171-219
- [2] Inoguchi T, Takeda M, Kakihara Y, et al. Stable high-brightness thin-film electroluminescent panels [A]. SID 74 Digest [C]. Los Angeles: SID, 1974. 84-85
- [3] Tuenge R T, Kane J. Bright red EL using a thin-film filter [A]. Digest of 1991 SID Int Symposium [C]. California: SID, 1991. 279-281
- [4] Yosioka T, Sano Y, Nakamura K, et al. Characteristics of red electroluminescence devices using CaS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>:Eu phosphor layers [A]. SID 89 Digest [C]. Baltimore: SID, 1989. 313-315
- [5] Kahng D. Electroluminescence of rare-earth and transition metal molecules in II-VI compounds via impact excitation [J]. Appl Phys Lett, 1968, 13(6): 210-212
- [6] Ohnishi H, Mohri F. Efficient green-emitting TFEL with sputtered ZnS:TbOF [A]. SID 92 Digest [C]. Boston: SID, 1992. 363-365
- [7] Sohn S H, Hyun D G, Noma M, et al. Effects of oxygen on electroluminescent characteristics of ZnS:TbOF and ZnS:TmOF devices [J]. Journal of Applied Physics, 1992, 72(10): 4877-4883
- [8] Barrow W A, Coover R E, King C N. Strontium sulfide: the host for a new high efficiency thin-film EL blue phosphor [A]. Digest of the 1984 SID Int Display Symposium [C]. New York: SID, 1984. 249-251
- [9] Velthaus K O, Hüttl B, Troppenz U, et al. New deposition process for very blue and bright SrS:Ce, Cl TFEL devices [A]. Digest of 1997 SID Int Display Symposium [C]. Toronto: SID, 1997. 411-413
- [10] Wu X. Multicolor thin-film ceramic hybrid EL displays [A]. Proc. of 1997 Int Display Workshop [C]. California: SID, 1997. 593-595
- [11] Barrow W, Coover R, Dickey E. A new class of blue TFEL phosphors with application to a VGA full-color display [A]. SID, 93 Digest [C]. Washington: SID, 1993. 761-763
- [12] Sun S S, Dickey E, Kane J, et al. Bright and efficient new blue TFEL phosphor [A]. SID confrecint display resconf [C]. Toronto: SID, 1997. 301-304
- [13] Nakanishi Y, Nakajima T, Kominami H, et al. Luminescent properties of blue-emitting SrS:Cu, F thin-film EL devices [J]. Physica Status Solidi B, 2002, 229(2): 1011-1012
- [14] Miura N, Kawanishi M, Matsumoto H, et al. High-luminance blue-emitting BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu thin-film electroluminescent devices [J]. Jpn. J. Appl. Phys., 1999, 38: L1291-L1292
- [15] Leppänen M, Härkönen G, Pakkala A, et al. Broadband double layer phosphor for an inverted filtered RGB electroluminescent display [A]. EuroDisplay [C]. Strasbourg: SID, 1993. 229-231
- [16] Steckl A J, Birkhahn R. Visible emission from Er-doped GaN grown by solid source molecular beam epitaxy [J]. Appl Phys Lett, 1998, 73(12): 1700-1702
- [17] Heikenfeld J, Steckl A J. Alternating current thin-film electroluminescence of GaN:Er [J]. Appl Phys Lett, 2000, 77(22): 3520-3522
- [18] Gurumurugan K, Chen H, Harp G R, et al. Visible cathodoluminescence of Er-doped amorphous AlN thin films [J]. Appl Phys Lett, 1999, 74(20): 3008-3010

(上接第 37 页)

### 3 结 论

通过在电弧喷涂铝丝材的过程中,向压缩空气中加入氧气,同时在电弧燃烧室内加入氧气后,可以获得更高的铝的气化效率及氧化效果,能够制备出 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉体材料。在此试验基础之上,今后将进一步改善试验设施和条件,对其产出率进行工艺试验的研究,并进行工艺参数的优化,以期获得更好的试验结果。

#### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 梅滨,王晓兰. 纳米材料的应用与进展 [J]. 煤炭技术, 2002, 21(12): 3-7
- [2] 傅正义. 反应合成与加工材料新技术 [J]. 复合材料学报, 1997, 14(1): 70-75
- [3] 梁波. 反应合成法制备先进陶瓷 [J]. 材料科学与工艺, 2000, 8(1): 84-89
- [4] 徐滨士. 表面工程与维修 [M]. 北京:机械工业出版社, 1996. 303-304