

場致发光材料晶粒大小对效率的影响*

丁 恩 云

摘 要

根据場致发光“碰撞离化机构”，考虑到自由电子的复合几率和其能量的关系，来研究場致发光材料的效率。

测量了效率随电压的变化规律。结果是：随着晶粒尺寸的减小，效率随电压变化的极大值增加，同时效率随加在晶粒两端电压变化的极大值移向低电压。并对得到的实验结果提出定性的说明。

一、引 言

这一工作是试图从場致发光的激发机构出发来研究效率的变化规律，并对晶粒大小对效率的影响提出说明。

場致发光和光致发光的复合机构可以说是一致的。它们之间的本质差别在于激发机构。光致发光的激发机构是人们所熟知的，而場致发光的激发机构还处于研究和探讨阶段，目前大多倾向于“碰撞离化机构”^[1]，如图1所示。这种机构简单地說，就是电子在高电场区域受到电场加速与品格或发光中心碰撞，引起后者的离化，跃迁到导带的电子经过一定时间以后和离化的中心复合发光。所需高电场的强度接近于 ZnS 晶体的击穿场强，亦即 10^5 — 10^6 伏/厘米。这样的高电场，不是均匀地分布在整个晶体，而只是集中在晶体表面附近的区域。这种集中的高电场区的形成，是由于通过灼烧，在 ZnS 晶体表面形成了导电的 Cu_2S 层。通常把 ZnS 发光材料看成是 n 型半导体。这样，在場致发光的表面形成导体和 n 型半导体的接触，在接触面附近有一个带正电的空间电荷层，称为阻挡层，也就是高电场区域。随着电压的增加，这个高电场区域变宽，同时增强。

供给場致发光材料的能量除消耗于 ZnS 内部，还有一部分消耗于 ZnS 之外，如消耗于介质、漏电等，只有前者才能引起发光。这里试图从場致发光的激发机构出发来讨论在 ZnS 内部发光的效率。影响效率的因素估计有以下三种：

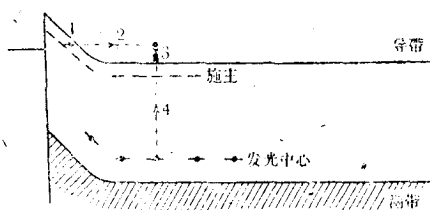


图1 碰撞离化机构示意图

1. 释放电子； 2. 电子受电场加速； 3. 电子和发光中心碰撞失去能量； 4. 发光中心离化。

* 1960年8月8日收到。

1) 低电场区的损耗

场致发光发生在 ZnS 晶体表面附近的高电场区域。在晶体内部的低电场区域,电子也受到加速,但对发光没有贡献,白白消耗能量。因而低电场区域的大小对效率有很大的影响。

2) 高电场区的损耗

高电场区域中电子受到加速的情况并不一样。只有使电子加速到足够引起碰撞离化的能量,才对发光有贡献,其余用于一般地加速电子的能量纯属损耗。因而电子来源、势垒的高度也会影响效率。

3) 电子复合的几率及复合发光的效率

激发产生的导带中的电子,在复合发光时的几率和电子所具有的能量有关。速度大的电子类似于光电子^[1],比热电子复合几率小,发光效率也可能低些^[2]。

这些影响将会在效率随电压改变及随发光材料的颗粒大小改变中反映出来。

二、效率随电压的改变

实验装置如图 2 所示,用 1P21 作光电倍增管作为接收器,消耗的电功率用补偿电路来测量,加在样品盒上的电压变化范围是 40 伏到 450 伏。场致发光样品装置如图 3 所示,二个平行板电极的间距为 70μ ; 为避免击穿,除了用蓖麻油还附加有云母片,其厚度为 20μ ; 电极的直径为 2 厘米; 试验时使用 ZnS 场致发光材料 10 毫克。测量时频率为

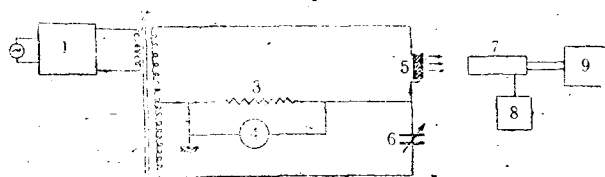


图 2 测量效率线路图

1. 音频振荡器; 2. 对称变压器; 3. 已知电阻; 4. 电子管电压表; 5. 场致发光样品; 6. 可变空气电容; 7. 光电倍增管; 8. 电流计; 9. 光电倍增管电源。

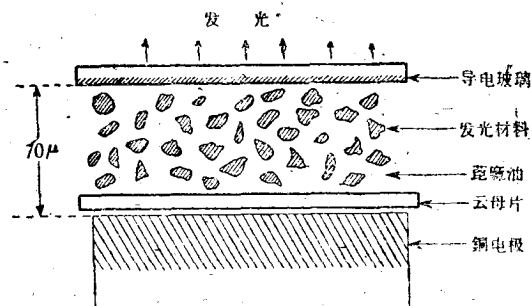


图 3 场致发光材料样品装置

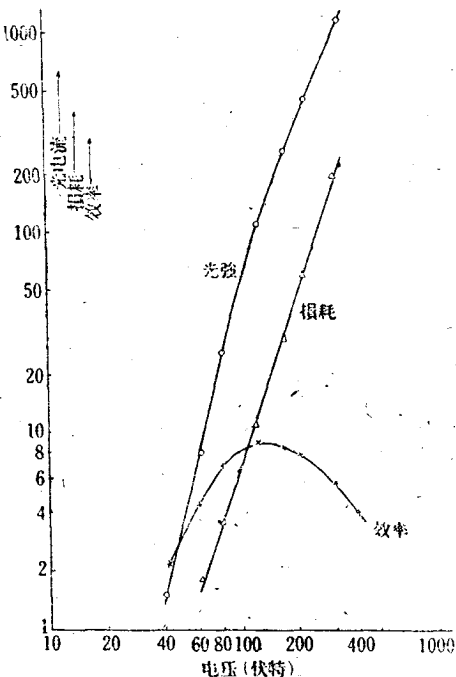


图 4 ZnS 场致发光材料光强、损耗、效率随电压的变化

- 1) 热电子是指由于热运动而从陷阱中跃迁到导带的电子,这种电子具有的能量较小。光电子是指由于光的照射而跃迁到导带的电子,这种电子具有比热电子更大的能量。

1000 周/秒,先在 450 伏特的电压下激发,直到比較稳定后才测量光强、损耗、效率随电压变化曲线,如图 4 所示。

对于图 4 所示的效率随电压变化曲线可作如下的分析。当外加电压很低时,例如电压为 60 伏特或者更低些, ZnS 晶体内部高电场区域很窄,同时场强也弱,这样白白消耗的能量较多,因而效率就很低。随着外加电压增加,高电场区随之变宽,场强也随之增加,这样白白消耗的能量减小,因而效率增加,如图 4 所示。

通常加在场致发光样品盒上的是交流电源。若在正半周内,电子从高场区加速,发生碰撞离化,离化后的电子就进入低场区。电压为负半周时,电子在低场区受到加速,回到原先的高场区,复合发光。如果外加电压不是很大,低场区的场强很小,电子到原来高场区时所具有的能量就相当于热电子。如果外加电压增至足够强时,电子能量较大,就类似于光电子。光电子的复合发光几率比热电子小二个数量级^[2]。同时,我們所用的场致发光材料都有紅外猝灭,说明光电子复合后发光的效率也较小。此外当外加电压增加时,较多的电子获得了超过离化发光中心所需要的能量。这些多余的能量也将白白地浪费掉。由此可知,若继续增高电压到一定程度后,效率将下降。

三、顆粒大小对效率极大值及效率随电压变化曲线的影响

根据“碰撞离化机构”,对于同样的发光材料,高电场区域的宽度近似地决定于加在晶体上的电压 V ,定量地讲,正比于 $\sqrt{V}$ 。若将同样的电压加在不同大小的晶体上,高场区的宽度应该是一致的,而它在整个晶体中所占的比重,随颗粒大小不同而有差异。颗粒线度大的高场区比重小,颗粒线度小的比重大。因此,小颗粒的效率极大值应该大于大颗粒的极大值。此外当加在晶粒上的电压增加时,高场区在小颗粒中所占的比重比在大颗粒中所占的比重增加得快。因而效率随电压变化时,小颗粒应该在較低的电压下出现效率的极大值,而大颗粒应该在較高的电压下出现效率的极大值。

我們选用三种颗粒大小不同的 ZnS 的场致发光材料进行了实验。这些颗粒大小不同的材料是把同一材料浸于无水酒精中,利用颗粒大小不同、沉淀速度不同而分离出来的。分离出来的颗粒用读数显微镜来测量其线度分布,分别为 $28 \pm 4 \mu$; $9 \pm 3 \mu$; $6 \pm 1 \mu$ 。实验时使用的场致发光材料约为 10 毫克,蓖麻油约为 10 毫克。在装置样品、激发条件……等方面都尽可能保持一致。同一种颗粒重复装几次测量的结果,效率随电压变化曲线中峰值所在的电压变化不大,而效率峰值的大小起伏较大。为了比較不同颗粒大小的效率的极大值,曾经多次进行实验,并取其平均值。实验结果是,颗粒线度为 $28 \pm 4 \mu$ 时效率极大值为 9.05; 颗粒线度为 $9 \pm 3 \mu$ 时效率极大值为 10.75; 颗粒线度为 $6 \pm 1 \mu$ 时,效率极大值为 11.4。实验结果表明随着颗粒线度的减小,效率的极大值增大。这个结论和我们前面所讨论的是一致的。颗粒大小对效率极大值所处的电压¹⁾的影响如图 5 所示,颗粒线度为 $28 \pm 4 \mu$ 时,效率极大值在 48 伏特;颗粒线度为 $9 \pm 3 \mu$ 时,效率极大值在 19.3 伏特;颗粒线度为 $6 \pm 1 \mu$ 时,效率极大值在 16.3 伏特。实验结果表明,随着颗粒线度的减

1) 这里的电压是指加在晶粒上的电压,而我們实际测量到的是加在样品盒上的电压,假定电极间电场是均匀的,就可以从加在样品盒上的电压算出加在晶粒二端的电压。

小,效率-电压曲线的效率极大值移向低电压。这个结论和我们前面所讨论的也相符合。W. Lehmann^[3]也曾经得到了颗粒大小对效率-电压曲线的影响,不过他们的曲线以加在电极上的总电压作为横坐标。如果换算成加在晶体上的电压,同样可以获得我们所期待的結果。

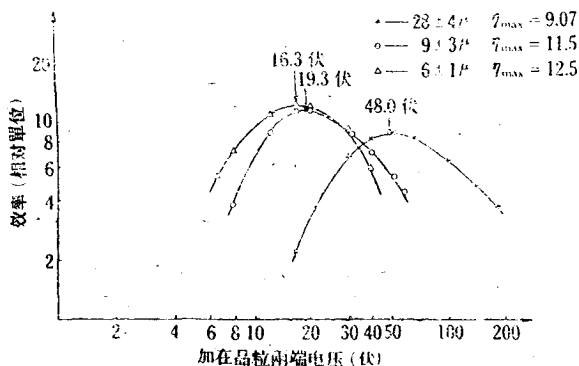


图5 不同颗粒大小对效率-电压曲线的影响

四、討 論

在实际计算能量的消耗时,除了在发光材料本身的消耗外,还包含由于混和了介质而引起的损耗。介质的损耗和总损耗的关系还不太清楚。但从我们已有的实验结果来看,

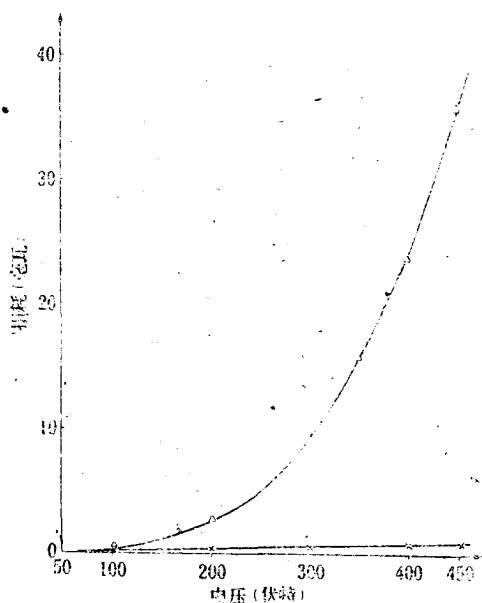


图6 比较装有发光材料和只装蓖麻油的损耗
发光面积3厘米

不会是线性的迭加。为了对介质的影响作一个初步的估计,我们在同样条件下单独测量了蓖麻油的损耗,它比之有发光材料时总的能量消耗小很多,如图6所示。所以在计算效率时,就把它忽略不计了。当然这是不够精确的。但它确实说明仅从介质损耗的角度来理解效率-电压曲线变化的规律是不可能的。测量蓖麻油的损耗时,也包含了其他外部损耗如样品盒的漏电等。因而,虽然前面的考虑只涉及到ZnS晶体内部的损耗,可是,对我们最后的结果仍然是可靠的。

在以上考虑中,只涉及了电子在导带中的运动。至于空穴的运动及其在发光中所起的作用都没有考虑。因此这仅是极粗略的一个定性的分析。

参 考 文 献

- [1] W. W. Piper and E. E. Williams, Brit. *J. Appl. Phys.* Suppl. 4 (1955) 39-41.
[2] 徐叙畤 物理学报 12 卷 1 期 (1956) 53—65 页.
[3] W. Lehmann; *J. Electrochem. Soc.* Vol. 105, 10 (1956) 535—536.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА КРИСТАЛЛИКОВ ФОСФОРА НА ВЫХОД ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Тень Эн-юнь

Резюме

Изучен выход электролюминесценции на основе механизма ударной ионизации с учетом зависимости вероятности рекомбинации от энергии свободных электронов.

Измерена зависимость выхода от напряжения электрического поля. Дано качественное объяснение полученных результатов: высота-пика на кривой вышеупомянутой зависимости увеличивается с уменьшением размера кристалликов фосфора, в то время как кривой зависимости выхода от напряжения, приложенного между двумя концами кристаллика смещается в сторону низкого напряжения.