

陶瓷厚膜电致发光器件的 电致发光特性研究*

唐春玖 刘祖刚 赵伟明 王林军 蒋雪茵 张志林 许少鸿
(上海大学材料学院无机材料系, 上海 201800)

摘 要 研制了以四元系组分 PMN-PT-PFN-PCW 陶瓷厚膜为绝缘层的无 Y_2O_3 介质层和有 Y_2O_3 介质层两种结构的电致发光器件, 并对陶瓷厚膜的制备条件与厚膜厚度等因素对陶瓷厚膜电致发光器件电致发光特性的影响进行了深入的研究.

关键词 电致发光器件, 陶瓷厚膜, 绝缘层.

1 引 言

用厚度为 10^{-4} m 量级的陶瓷片或厚度为 10^{-5} m 量级的陶瓷厚膜作为绝缘层的薄膜电致发光器件(CSTFEL)^[1-3], 因其制备工艺简单、改善了耐压性能、提高了稳定性, 而成为解决薄膜电致发光器件实用化的一个新的方向.

本文作者曾用反铁电、高介电常数、高击穿强度的加镧的锆钛酸铅(PLZT)系列陶瓷片作为基片同时作为绝缘层, 制备了具有一定亮度的稳定的器件^[4, 5]. 这种器件直接由 50 Hz 的 220 V 市电驱动, 它耗电少, 使用方便. 但由于该陶瓷片同时作为基片使用, 因而具有一定的厚度, 对发光亮度有一定的限制.

为了得到发光亮度更高或驱动电压更低(如国外 110 V 的市电或 60 V 以下的安全电网)的器件, 本文作者又研究了用介电常数更高的陶瓷厚膜来作为绝缘层、采用另外的陶瓷片作为基片的薄膜电致发光器件, 得到了 50 Hz 频率下驱动电压较低、以四元系陶瓷厚膜为绝缘层的稳定发光的陶瓷厚膜电致发光器件^[6], 报道了这种器件的电致发光性能与厚膜的制备方式、厚膜的厚度和烧结条件等的关系.

本文将进一步报道这种陶瓷厚膜电致发光器件的电致发光性能, 如亮度-电压、效率-电压等规律与陶瓷厚膜的厚度、烧结条件、以及另一绝缘层 Y_2O_3 的存在与否对器件的发光性能的影响.

2 实 验

2.1 器件的制备

陶瓷厚膜电致发光器件的结构如图 1 所示. 在四元系 PMN-PT-PFN-PCW 陶瓷生料片

* 国家自然科学基金和上海市教委资助课题.

收稿日期: 1997-09-25; 收到修改稿日期: 1998-03-06

或熟料片制成的陶瓷基板上依次印刷并烧结上银钯合金(Ag·Pd)内电极、四元系陶瓷厚膜,然后沉积发光层 ZnS·M_n、Y₂O₃ 介质绝缘层和铝掺杂的氧化锌(ZnO·Al, 简称 AZO)透明电极,即制得陶瓷厚膜电致发光器件. 在器件的内电极银钯合金 Ag·Pd 和透明电极 AZO 之间加上 50 Hz、60 V 左右的交流电,就可产生 ZnS·M_n 的橙黄色发光.

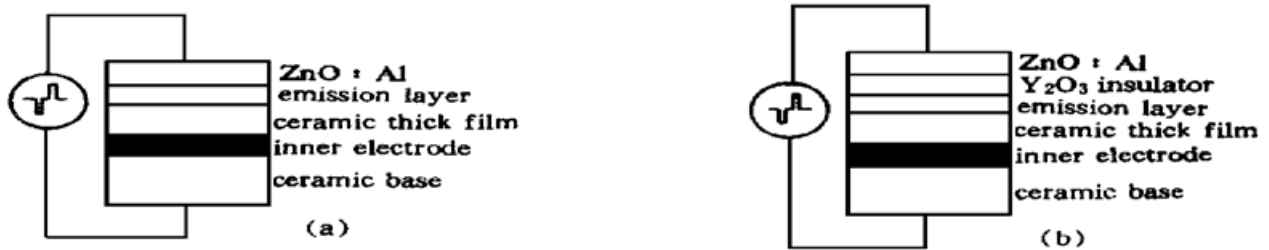


Fig. 1 The scheme of ceramic thick film electroluminescent device. (a) Without Y₂O₃ layer, (b) With Y₂O₃ layer

选用四元系的 PMN-PT-PCW-PFN 陶瓷粉料来制备陶瓷厚膜,具体的制备方法参见文献[6]的报道. 发光层 ZnS·M_n、介质层 Y₂O₃ 在 DM 450 型真空镀膜机内制备,具体的制备条件参见文献[7~9]. 采用高频溅射的方法在 JG-PF38 型高频溅射仪内溅射透明电极 ZnO·Al, 具体的制备条件见文献[10]. 然后在内电极和透明电极上引出电极,用玻璃和粘接剂密封发光器件,这样就可进行参数的测量了.

2.2 参数测量

使用 XFD-A 低频信号发生器作为电源提供正负信号,用 8045 型数字多用表测量电压,SL-801 亮度计测量器件发光亮度. 流明效率是用已报道过的 Sawyer-Tower^[8] 线路测量,利用 $Q-V$ 回线,按下列公式计算得:

$$\Delta Q = C_s V_c / S, \quad P_{in} = 2f V_{th} \Delta Q, \quad \eta_L = \pi B / P_{in}$$

其中, S 为厚膜电致发光的面积, B 为亮度, f 为驱动电源频率, V_{th} 为阈值电压, ΔQ 为传导电荷密度, C_s 为发光器件的电容, V_c 为 C_s 电容两端的电压值, P_{in} 为吸收功率, η_L 为发光效率.

3 结果和讨论

3.1 陶瓷基板和烧结条件的选择

研究了三种不同的陶瓷片作为器件的基板对发光器件的影响. 一种是经喷砂抛光的氧化铝片,一种是与陶瓷浆料同质的陶瓷熟片,还有一种是与陶瓷浆料同质的生料片.

对氧化铝基板来说,用一次烧结和多次烧结的方法均不能形成致密的烧结膜,膜的色泽偏黄,介电常数低,不能满足发光器件的需要,与发光层配合后不能产生发光.

在同质生料片上印制内电极并干燥后,即可印制单层或多层陶瓷厚膜,一次烧成. 厚膜的质量均较高,多层厚膜的介电常数都很高,与发光层和透明电极配合之后,器件的发光均匀,击穿点很少,发光亮度也高.

同质熟料片同上法一次烧结所得单层、双层和三层厚膜均有露点. 在烧成片上继续分别印刷一层、二层或三层浆料多次烧结成 20 μm (记为样品“11”)、40 μm (记为样品“22”)、60 μm (记为样品“33”或“222”)、和 90 μm (“333”)等不同厚度的陶瓷厚膜. 其中:“11”代表每次印刷一层二次烧结,因而薄,厚度只有 20 μm ;“22”代表每次印刷二层二次烧结,厚度为 40 μm ;“33”代表每次印刷三层二次烧结,厚度为 60 μm ;“222”代表每次印刷二层三次烧结,厚度为 60 μm ;“333”代表每次印刷三层,三次烧结,厚度为 90 μm . 除“11”样品有露点之外,其

余样品与发光层和透明电极配合后均成稳定发光的器件. 但发光亮度不高, 这是因为介电常数不高所致^[6].

以陶瓷生片为基片, 在印刷了内电极和三层陶瓷浆料之后, 分别在 900℃、950℃和 1000℃三种温度下烧结两小时. 发现只有 950℃下烧结的厚膜能满足发光器件的要求. 900℃烧结的厚膜不致密, 比较疏松. 介电常数在 100 以下, 与发光层配合不能产生发光. 1000℃下烧结的厚膜有明显的熔融现象, 并且所印刷的内电极遭到破坏, 大多 Ag·Pd 已消失或熔入陶瓷厚膜之中, 所以也不能得到电致发光器件.

3.2 陶瓷厚膜厚度对器件电致发光性能的影响

采用图 1(a) 的器件结构, 用不同的方法制得了不同厚度的陶瓷厚膜电致发光器件, 下面就测量的结果进行讨论.

3.2.1 烧结次数对电致发光器件亮度的影响

以同质生料片为基片, 分别一次烧制一层、二层、三层、四层厚度依次为 10 μm、20 μm、30 μm 和 40 μm 的陶瓷厚膜, 然后分别以此陶瓷厚膜做绝缘层制得电致发光器件. 图 2 给出了这四种厚度陶瓷厚膜电致发光器件的亮度与电压关系.

以同质熟片为基片, 多次烧结不同厚度的陶瓷厚膜. 二次烧结的厚度分别为 40 μm 和 60 μm; 三次烧结的厚度分别为 60 μm 和 90 μm. 这些器件的亮度与电压的关系如图 3 所示.

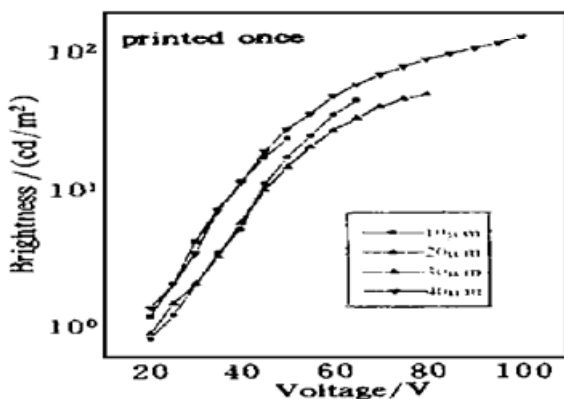


Fig. 2 $B-V$ curves of CTFEL devices with CTF printed on green sheet base only once

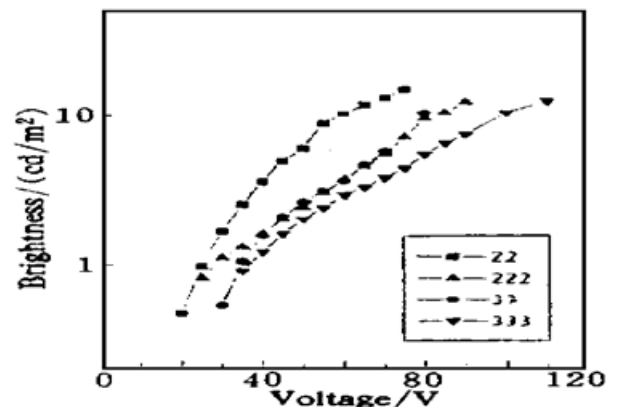


Fig. 3 $B-V$ curves of CTFEL devices with CTF printed on sintered base many times

从图 2 和图 3 可看出, 两种烧结方法制得的不同厚度的陶瓷厚膜器件的亮度-电压曲线都是典型很的, 即在超过一定的阈值电压后, 亮度随电压上升很快, 当升到一定数值后, 亮度趋于饱和. 并且在相同条件下随陶瓷厚膜层数的增多, 相应器件的最高亮度在增强, 器件的耐压也在提高, 这是由于随陶瓷厚膜层数的增加, 相应器件的厚度也在增大的缘故.

所有的以同质生料片作基片用一次烧结方法得到的陶瓷厚膜的质量均较好. 厚膜具有与基片相同的色泽, 介电常数都比较高, 介电损耗也符合要求. 其中厚度为 10 μm 的厚膜形成器件后在 7 V 左右产生发光, 但击穿电压较低, 约为 50 V. 厚度为 20 μm 的厚膜的成膜质量较好, 制得的器件的阈值电压也较低, 9 V 左右起亮, 但击穿电压有所提高, 为 80 V 左右. 厚度为 30 μm 的厚膜制得的器件约 11V 起亮, 击穿电压为 110 V. 厚度为 40 μm 厚膜器件 12 V 左右起亮, 130 V 时才有击穿, 最高亮度在 160 cd/m² 以上.

以同质熟片为基片, 多次烧结不同厚度的陶瓷厚膜制得的器件的亮度-电压曲线表明, 器件的阈值电压与厚膜的厚度成正比关系, 厚膜厚度薄的器件的阈值电压低; 如 40 μm (22")

的厚膜器件阈值电压是 25 V, 60 μm (“222”)的器件是 30 V, 而 90 μm (“333”)的器件在 40 V 左右. 对厚度相同的(“222”)和(“33”)的厚膜器件, 烧结次数多的器件阈值电压较低. 但是所有多次烧结的陶瓷厚膜制得的电致发光器件的阈值电压都较一次烧结的陶瓷厚膜制得的器件的阈值电压要高好几倍, 而前者的最高亮度却较后者的最高亮度要低近一个数量级. 因此, 一次烧结的陶瓷厚膜电致发光器件可以在较低电压如 30~ 60 V 的安全电网上稳定地工作.

3.2.2 不同厚度的陶瓷厚膜对电致发光器件效率的影响

图 4 给出了以同质生料片做基片一次烧结的 10 μm 、20 μm 、30 μm 和 40 μm 四种不同厚度的陶瓷厚膜作绝缘层制得的电致发光器件的效率与电压关系.

从效率-电压曲线可以看出四种不同厚度的陶瓷厚膜器件的效率都随电压的升高而增加, 到达最大效率后, 电压再增加效率反而开始下降. 随着陶瓷厚膜厚度的增厚, 相应器件的最高效率也在增大, 其中以四层厚膜器件的最大效率为最大, 这与四层器件的最高亮度也是最高是相一致的, 因为只有高的发光效率才有高的发光亮度.

从图 2 和图 4 可以看出一次烧结的陶瓷厚膜制得的电致发光器件的亮度和效率都较高, 它们可以在较低电压如 30~ 60 V 的安全电网上稳定地工作.

3.3 Y_2O_3 绝缘层对电致发光性能的影响

采用如图 1(b) 的器件结构, 在透明电极端加入薄膜绝缘层 Y_2O_3 , 制得陶瓷厚膜电致发光器件, 发现它的发光亮度较无 Y_2O_3 绝缘层的陶瓷厚膜器件成倍地增加并且耐压也提高许多. 图 5 给出了相同厚度的有 Y_2O_3 和无 Y_2O_3 绝缘层的陶瓷厚膜电致发光器件的亮度-电压规律. 由图可见, 无 Y_2O_3 绝缘层的器件其阈值电压较低, 发光较早, 但其发光亮度增长速度比较缓慢, 而有 Y_2O_3 层的器件其阈值电压较高, 但超过阈值电压以后发光亮度增长很快, 最后超过无 Y_2O_3 层的器件. 在电压达到 100 V 时后者的亮度已超过前者的一倍, 但此时有 Y_2O_3 层的器件的亮度明显未达到其饱和点, 仍在继续上升, 而无 Y_2O_3 层的器件的亮度已饱和了. 因此有 Y_2O_3 层的器件的耐压也较无 Y_2O_3 层的器件的耐压要高许多. 不加绝缘层的陶瓷厚膜电致发光器件因为起亮电压低, 可用于指示、微光照明. 而有绝缘层结构的陶瓷厚膜电致发光器件因有陡的 B-V 曲线、高的亮度可用于显示、显像.

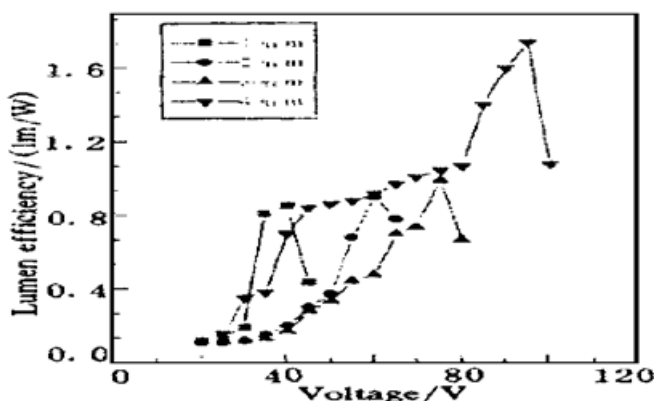


Fig. 4 η -V curves of CTFEL devices with different thickness of CTF printed once on green sheet base

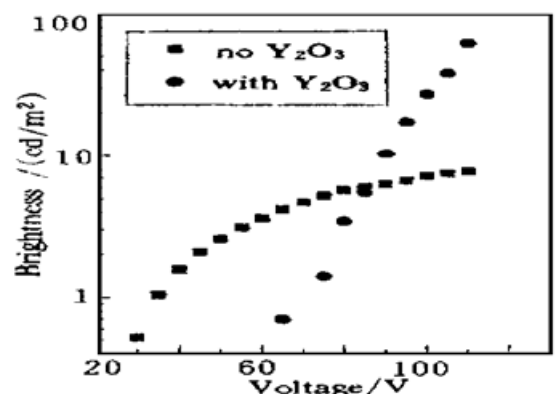


Fig. 5 B-V characteristics of ceramic thick film devices with and without Y_2O_3

结 论 分别以同质生料片和熟片为基片制备了烧结次数和厚度不同的陶瓷厚膜. 以同质生料片作基片用一次烧结方法得到的陶瓷厚膜的质量均较好; 以该陶瓷厚膜为绝缘层制得的陶瓷厚膜电致发光器件因具有低的阈值电压和高的发光亮度可以在较低电压如 30~ 60 V 的安全电网上稳定地工作. 以同质熟片为基片, 多次烧结不同厚度的陶瓷厚膜制得的器件的阈值

电压与厚膜的厚度成正比关系,对厚度相同的厚膜器件是烧结次数多的器件阈值电压较低.但是所有用多次烧结的陶瓷厚膜制得的电致发光器件的阈值电压都较用一次烧结的陶瓷厚膜制得的电致发光器件的阈值电压要高好几倍,而前者的最高亮度却较后者的最高亮度要低近一个数量级.

采用同质生料片一次烧结的陶瓷厚膜为绝缘层制备了两种陶瓷厚膜电致发光器件,一种是以陶瓷厚膜为绝缘层、 $ZnS \cdot Mn$ 为发光层、AZO 为透明电极的无介质层的陶瓷厚膜电致发光器件;另一种是在 $ZnS \cdot Mn$ 发光层和透明电极之间又加一层 Y_2O_3 绝缘层的有介质层的陶瓷厚膜电致发光器件.研究了它们的亮度-电压和效率-电压等电致发光特性,结果表明在陶瓷厚膜器件中加入 Y_2O_3 可大大提高器件的耐压,从而使发光亮度成倍地增加,使亮度-电压曲线变陡.当用于指示、照明时,可使用不加绝缘层的陶瓷厚膜器件;而当用于显示、显像时,可采用有绝缘层结构的陶瓷厚膜器件.

参 考 文 献

- [1] Y. Sano, K. Nunomaro, N. Koyama *et al.*. A novel TFEL device using a high-dielectric -constant multilayer ceramic substrate. *Proc. SID*, 1986, **27**(3): 169~ 172
- [2] W. X. Wu, N. Dalacu, A. H. Kitai. Contrast enhancement for ceramic insulator electroluminescent devices. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, **137**(9): 2987~ 2989
- [3] X. Wu, P. Bailey, D. E. Carkner *et al.*. In: *Proceedings of 1994 Intern. Workshop on EL*, ed. Xurong Xu, Beijing, Science Press, 232~ 237
- [4] 赵伟明, 张志林, 蒋雪茵等. 陶瓷基片薄膜电致发光器件. *发光学报*, 1995, **16**(3): 256~ 260
- [5] 赵伟明, 刘祖刚, 张志林等. $ZnS \cdot Mn$ 交流薄膜电致发光陶瓷灯. *薄膜科学与电子技术*, 1995, **15**(4): 274~ 279
- [6] 刘祖刚, 赵伟明, 唐春玖等. 以陶瓷厚膜为绝缘层的电致发光器件研究. *功能材料与器件学报*, 1997, **3**(3): 175~ 180
- [7] 陈建荣, 蔡 昆, 沈 悦等. $SrS \cdot Ce$ 蓝色薄膜电致发光. *薄膜科学与技术*, 1995, **8**(1): 25~ 31
- [8] 赵伟明, 唐春玖, 王林军等. 蓝色显示材料及器件的研究. *光学学报*, 1997, **18**(1): 68~ 73
- [9] 唐春玖, 赵伟明, 王林军等. 变色的 $ZnS \cdot Mn/SrS \cdot Ce/ZnS \cdot Mn$ 薄膜电致发光的研究. *发光学报*, 1996, **17**(4): 317~ 321
- [10] 赵伟明, 张志林, 蒋雪茵等. 高频溅射 $ZnO \cdot Al$ 透明导电薄膜性能研究. *薄膜科学与技术*, 1995, **8**(2): 153~ 156

Electroluminescent Property of Ceramic Thick Film Device

Tang Chunjiu Liu Zugang Zhao Weiming Wang Linjun

Jiang Xuyin Zhang Zhilin Xu Shaohong

(Department of Inorganic Materials, Shanghai University, Shanghai 201800)

(Received 25 September 1997; revised 6 March 1998)

Abstract Two ceramic thick film electroluminescent (CTFEL) devices with or without Y_2O_3 which using the tetrad system PMN-PCW-PFN-PT ceramic thick film as insulator have been prepared. The CTFEL devices can be driven at 50 Hz between 30~ 110 Volts, and may be used as indicator or label lamp in safety electricity net. The electroluminescent performance of the EL devices with the different processing of ceramic thick film has been investigated in detail. It is indicated that the brightness of the CTFEL device with Y_2O_3 as insulator was higher than that without Y_2O_3 as insulator.

Key words EL device, ceramic thick film, insulator.