

绿色陶瓷厚膜电致发光器件研究*

唐春玖 赵伟明 刘祖刚 朱文清 蒋雪茵 张志林 许少鸿
(上海大学嘉定校区无机材料系, 上海 201800)

摘要 报道了采用高介电常数的陶瓷厚膜作绝缘层、 $ZnS \cdot Er, Cl$ 作为发光层的绿色薄膜电致发光器件(CTFEL)。器件结构为陶瓷基片/内电极/陶瓷厚膜/发光层($ZnS \cdot Er, Cl$)/透明电极($ZnO \cdot Al$)。制备的器件在市电频率驱动下发出明亮的绿光, 测量了器件的电致发光(EL)光谱和亮度-电压曲线, 研究了发光机理和效率-电压等特性。

关键词 陶瓷厚膜, 绝缘层, 电致发光。

1 引言

用 1 毫米左右厚的高介电常数的陶瓷片或几十微米厚的更高介电常数的陶瓷厚膜来代替无机薄膜电致发光器件中的薄膜绝缘层所制成的薄膜电致发光器件(CTFEL)^[1~4], 具有制备工艺简单、启亮电压低、耐压性能好及稳定性较高等优点, 成为推进薄膜电致发光实用化的一个新方向。在国际上有关的陶瓷及陶瓷厚膜器件有黄色 $ZnS \cdot Mn$ 和绿色 $ZnS \cdot Tb$ ^[1~4], 未见有其他发光材料和颜色的报道。在国内, 我们曾报道过以反铁电、高介电常数、高击穿强度的 PLZT 系列陶瓷片作为绝缘层、市电(220 V, 50 Hz)驱动的电致发光器件^[5], 未见其他有关以陶瓷片或陶瓷厚膜为绝缘层的电致发光器件的报道。为了制备以 50 Hz 更低电压甚至安全电网上工作的电致发光器件, 我们发展了用更高介电常数的陶瓷厚膜来作为绝缘层的薄膜电致发光器件, 其中利用丝网印刷的方法来制备陶瓷厚膜绝缘层, 已得到性能较好的陶瓷厚膜, 并以其为绝缘层相继成功地制备出黄色 $ZnS \cdot Mn$ ^[6, 7], 绿色 $ZnS \cdot Er$ ^[8] 和红色 $ZnS \cdot Sm$ ^[9] 陶瓷厚膜电致发光器件。

本文报道用高介电常数($> 10^4$)的陶瓷厚膜作绝缘层、 $ZnS \cdot Er, Cl$ 为发光层的绿色薄膜电致发光器件。器件结构为陶瓷基片/内电极/陶瓷厚膜/发光层($ZnS \cdot Er, Cl$)/透明电极($ZnO \cdot Al$), 如图 1 所示。

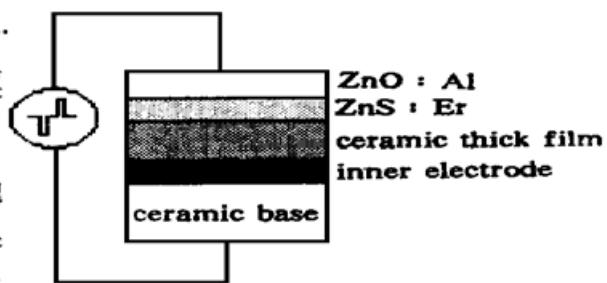


Fig. 1 The scheme of green CTFEL devices

2 实验

采用以铝掺杂的氧化锌 $ZnO \cdot Al$ (简称 AZO)为靶材, 用 JG-PF38 高频溅射仪以溅射法制

* 国家自然科学基金及上海市教委资助。

成透明电极。发光层采用自制的 ZnS·Er, Cl 靶材, 其中 Er 的含量的摩尔比为 0.14%, 用电子束蒸发的方法, 在 DMD-450 型镀膜机内制成。蒸发的条件是: 灯丝电流 9 A, 高压 2 kV, 束流 60 mA, 膜厚为 720 nm。

采用日立 850 荧光分光光度计测量了器件的电致发光光谱, 使用浙江大学 SL-801 型亮度计测量了该器件的亮度与电压的关系。流明效率是用 Sawyer-Tower 线路测量^[10], 利用电荷-电压回线, 按下列公式计算的:

$$\Delta Q = \frac{C_s V_e}{S}, \quad P_{in} = 2f V_{th} \Delta Q, \quad \eta_l (\text{lm/W}) = \frac{\pi B}{P_{in}},$$

其中: S 为厚膜电致发光的面积, B 为亮度(cd/m^2), 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_e 是 C_s 电容两端的电压, P_{in} 为吸收功率, η_l 为发光效率。

3 结果和讨论

测得器件的电致发光谱示于图 2, 亮度与电压关系示于图 3。驱动频率为 50 Hz, 根据测得的亮度-电压曲线, 利用上述公式计算得出的效率-电压关系示于图 4。

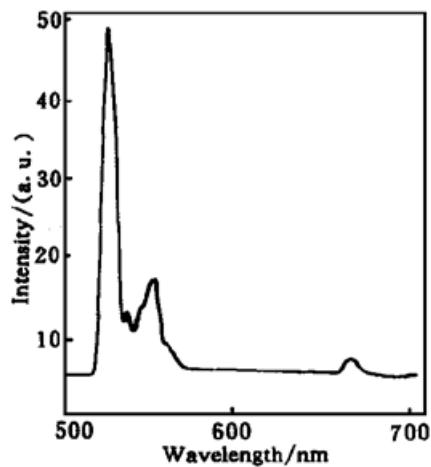


Fig. 2 EL spectrum of green CTFEL devices

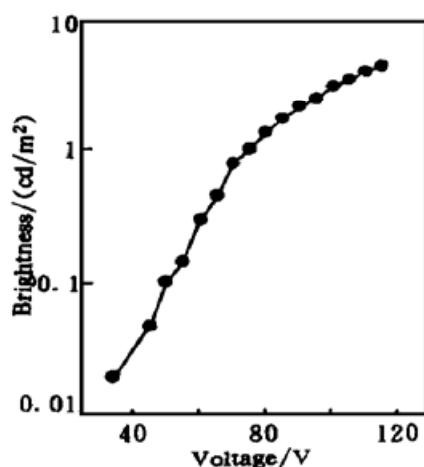


Fig. 3 B - V characteristics of green CTFEL devices

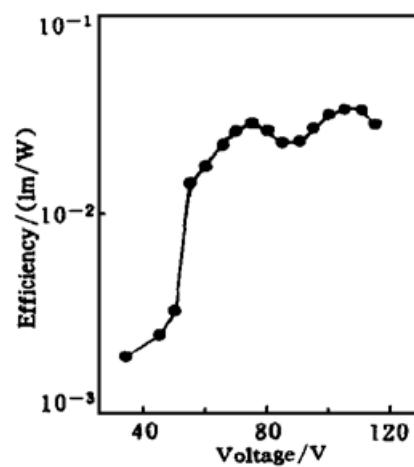


Fig. 4 η - V curves of green CTFEL devices

从电致发光谱可以看出发光峰值波长分别是 530 nm、556 nm 和 668 nm, 这分别是 Er^{3+} 的 $4f$ 电子能级 $H_{11/2} \rightarrow I_{15/2}$ 、 $S_{3/2} \rightarrow I_{15/2}$ 、和 $F_{3/2} \rightarrow I_{15/2}$ 之间跃迁的结果, 其中最强峰和次强峰的峰值波长分别是 530 nm 和 556 nm, 均为绿光。文献[11, 12]报道 Er^{3+} 的 $4f$ 电子能级 $H_{11/2} \rightarrow I_{15/2}$ 、 $S_{3/2} \rightarrow I_{15/2}$ 、和 $F_{3/2} \rightarrow I_{15/2}$ 之间跃迁的波长分别是 520 nm、550 nm、660 nm。获得的光谱结果与文献报道的结果一致, 只是由于 ZnS 和 Cl^- 的晶体场的微扰作用, 使 $\text{ZnS}\cdot\text{Er}, \text{Cl}$ 的电致发光谱较 Er^{3+} 相应的峰值波长向长波方向偏移, 偏离大约在 6 nm~10 nm 范围之内。

从图 3 的亮度-电压和图 4 的效率-电压曲线可以看出: 以陶瓷厚膜为绝缘层的电致发光器件与以薄膜为绝缘层的厚膜电致发光器件一样, 均属于典型的亮度-电压曲线。即在到达阈值电压后随电压的增加亮度增加, 达到最大值后亮度出现饱和不再随电压增加而增加。效率与电压关系要复杂一些, 不过总的来看也是先随电压增加效率增加, 到达最大值后, 电压再增加效率反而下降。该器件在 50 Hz 频率驱动下 25 V 启亮, 最高亮度为 $4.4 \text{ cd}/\text{m}^2$, 最高效率为 $0.03 \text{ lm}/\text{W}^3$ 。与相同条件下黄色 $\text{ZnS}\cdot\text{Mn}$ 陶瓷厚膜电致发光器件相比, 其亮度和效率均

不太高。原因有两个: 一是 $ZnS \cdot Er$ 的发光效率本来就较 $ZnS \cdot Mn$ 的发光效率要低; 二是目前采用的陶瓷厚膜的介电损耗还太大, 需要进一步研究既具有高的介电常数而损耗又小的陶瓷厚膜, 进一步提高以其为绝缘层的电致发光器件的亮度和效率。

结 论 采用高介电常数的陶瓷厚膜作绝缘层、 $ZnS \cdot Er$, Cl 作为发光层制备了绿色薄膜电致发光器件, 制备的器件在市电频率驱动下发出明亮的绿光。

参 考 文 献

- [1] Sano Y, Nunomaro K, Koyama N et al.. A novel TFEL device using a high-dielectric -constant multilayer ceramic substrate. *Proc. Soc. Infor. Disp.*, 1986, **27**(3) : 169~ 172
- [2] Wu W X, Dalacu N, Kitai A H. Contrast enhancement for ceramic insulator electroluminescent devices. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, **137**(9) : 2987~ 2989
- [3] Wu X, Bailey P, Carkner D E et al.. Hybrid electroluminescent devices incorporating thick and thin film technologies. In: *Proceedings of 1994 Intern. Workshop on EL*, ed. Xurong Xu, Beijin: Science Press, 232~ 237
- [4] Bailey P, Carkner D, Wu X. Trailing edge light emission from $ZnS \cdot Mn$ and $ZnS \cdot Tb$, F in a thick dielectric electroluminescent display. *J. Appl. Phys.*, 1997, **81**(2) : 931~ 936
- [5] 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
- [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] 唐春玖, 刘祖刚, 赵伟明等. 陶瓷厚膜电致发光器件的电致发光特性研究. 光学学报, 1999, **19**(3) : 402~ 406
- [8] 唐春玖, 朱文清, 赵伟明等. 以陶瓷厚膜为绝缘层的绿色薄膜电致发光器件. 液晶与显示, 1999, **14**(1) : 39~ 41
- [9] 唐春玖, 朱文清, 赵伟明等. 以陶瓷厚膜为绝缘层的红色 $ZnS \cdot Sm$, Cl 电致发光器件. 光学学报, 1999, **19**(10) : 1430~ 1432
- [10] Ono Y A, Kawakami H, Fuyama M et al.. Transferred charge in the active layer and EL device characteristics of TFEL cells. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1987, **26**(9) : 1482~ 1499
- [11] 王 颖, 陈一宏, 干福熹. 氟锆酸盐玻璃中 Tm^{3+} 对 Er^{3+} 可见发光的猝灭. 发光学报, 1996, **17**(2) : 104~ 110
- [12] Blasse G, Grabmaier B C. *Luminescent Materials*. Berin Heidelberg: Springer-Verlag, 1994. 198~ 201

Green Thin Film Electroluminescent Devices Using Ceramic Thick Film as Insulator Layer

Tang Chunjiu Zhao Weiming Liu Zugang Zhu wenqing

 Jiang Xueyin Zhang Zhilin Xu Shaohong

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

(Received 2 September 1998)

Abstract A green thin film electroluminescent device using ceramic thick film as insulating layer has been manufactured. The transparent layer is ZnO doped with Al made by sputtering and the luminescent layer is $ZnS \cdot Er$, Cl made by electron-beam evaporation method. The dependence of brightness on voltage was measured as well as the dependence of efficiency on voltage.

Key words ceramic thick film, insulator layer, electroluminescence.