

# 不同电致发光材料老化机理的探讨

朱 宁, 孟宪斌, 石 磐

(天津理工学院 光电显示研究室, 天津 300191)

**摘要:** 对比了 HBr、HCl 和 S 气氛三种方法制备的电致发光材料的热释光曲线和老化曲线。得出结论, 三种材料老化速度不同的原因是由于俘获能级的分布不同而引起的。此外, 杂质的离子半径大小也影响老化速度。

**关键词:** 热释光; 离子半径; 电致发光; 老化

**中图分类号:** TN873.3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-7032(2000)02-0159-03

## 1 引 言

目前电致发光显示屏用量很大, 例如, 消防应急疏散标志灯由消防局指定采用电致发光屏作为显示屏, 目前已经广泛应用与高层建筑、地铁、车站和商场等地。是理想的绿色照明光源。随之而来的是显示屏的使用寿命问题。目前大批量生产的发光显示屏还不能达到在中频激发下长时间使用的要求, 这直接影响着电致发光屏的推广应用。

根据以往的经验, 解决电致发光的寿命问题, 必须作好干燥、密封防潮工作。国内采用的方法是将发光屏进行干燥密封封装, 在实际生产中这一步工序必须严格把关, 否则就造成严重的损失。国外是将发光粉进行包膜处理, 使得每个发光颗粒与外界空气隔离, 使发光屏的生产工艺得以简化。但是如需很彻底解决发光屏寿命问题, 有必要对不同材料的老化机理做进一步的探讨。

关于老化机理曾经做过初步分析<sup>[1-3]</sup>。本文从另一角度出发对市场上用三种方法制备的材料做了对比, 分别做了三种材料的热释光曲线和老化曲线。对三种材料的老化机理做了初步探讨。

## 2 实验结果

发光晶体中掺入杂质, 在禁带内产生各种定域能级, 由于这些能级的存在, 可以俘获发光体中的电子和孔穴, 对材料的弛豫过程及光学电学性质产生重要的影响。研究俘获能级的深度及分布是发光研究的重要课题。采用方法以分析热释光曲线最为灵敏。热释光的基本原理是在液氮的低温下, 用紫外光激发发光体, 使电子充满陷阱。

停止激发, 待荧光完全消失以后, 以一定的速度等速升温, 使电子上升到导带, 然后再与发光中心复合发光。测量了光强度和温度关系, 可得热释光, 从曲一峰值位置和曲线包围面积, 可以计算出俘获能级的深度及分布。

### 2.1 热释光实验

液氮温度下以 366nm 波长的光激发样品 20 分钟, 待荧光消失以后, 以 4 度/分的速度等速升温, 测光强随温度变化曲线, 即热释光曲线, 见图 1。用 HBr、HCl 及 S 气氛制备的三种材料热释光峰值位置相差不大, 分别为 -153(HBr)、-153(HCl)、-168(S), 都是较浅的电子陷阱, 是由 Br 和 Cl 离子所产生。(S 气氛烧制的材料, 也有少量 Br 离子, 所以也有较小的释光曲线)。三种气氛制备的材料热释光曲线所限制面积明显不同。

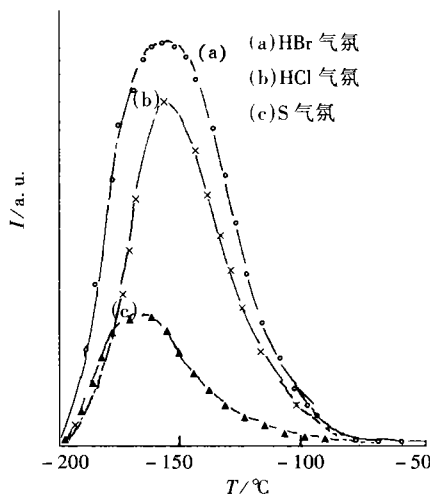


图 1 电致发光材料的热释光曲线

Fig.1 Thermoluminescence of electroluminescent phosphors.

收稿日期: 2000-04-13

作者简介: 朱 宁(1962-), 男, 副研究员, 主要从事电致发光工作。

根据电荷补偿原理, 协同激活剂加入以后, 形成俘获能级, 这些能级的存在可以将 Cu 离子引进 ZnS 晶格, 形成发光中心, 提高绿材料亮度, 延缓老化。实验结果正是如此, 这可以从后面的老化曲线看出。

## 2.2 老化实验

将 HBr、HCl 及 S 气氛制备的三种材料分别用同样条件制屏。介质用环氧树脂和氰乙基酯, 密封防潮以后, 用 5kHz, 200V 激发, 做老化实验, 见图 2。图中明显的看出 HBr 气氛制备的材料老化速度最慢。HCl 气氛制备的材料老化速度居中, S 气氛制备的材料老化速度最快。这与热释光曲线所包围的面积大小的顺序是一致的。

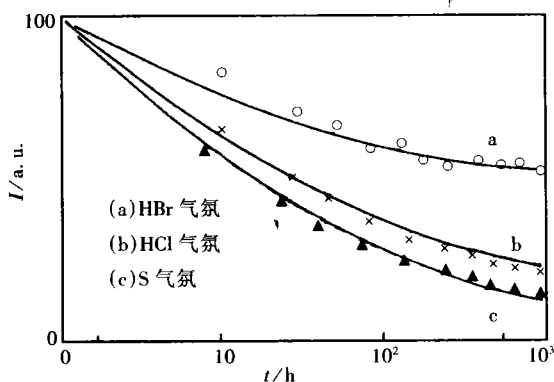


图 2 电致发光材料的亮度对时间的依赖

Fig. 2 Time dependence of brightness for electroluminescent phosphors.

HBr 气氛和 S 气氛制备的材料老化速度不同的原因是与掺杂引起的俘获能级分布有关。根据电荷补偿原理,  $\text{Br}^-$  形成较多的俘获能级, 可以引入较多的  $\text{Cu}^+$  进入 ZnS 晶格形成发光中心, 提高绿材料亮度, 减缓老化。但  $\text{Br}^-$  也不能加入过多, 引入过多的  $\text{Cu}^+$  进入 ZnS 晶格, 会形成猝灭中心。而另一方面, 为了获得好的电致发光材料又需要富 Cu 相存在。

HBr 气氛与 HCl 气氛制备的材料老化速度不

同的原因, 除了掺杂所引起的电子陷阱分布有较小的差别外, 离子半径大小也是影响材料老化速度的另一原因。 $\text{Br}^-$  离子半径大, 阻止 Cu 离子的迁移<sup>[4]</sup>。所以, HBr 气氛较 HCl 气氛制备的材料老化速度慢。

## 3 结论与讨论

以上实验所用的材料是收集各单位制备的材料, 除了气氛不同外, 后处理的差异也会影响老化速度, 详细情况并不知道, 但气氛是影响老化速度的重要原因之一, 这是肯定的。

1. 用 HBr、HCl 及 S 三种气氛制备的材料分别做热释光曲线和老化曲线。HBr 气氛制备的材料老化速度最慢, 对应的热释光曲线所限面积最大, 也就是掺杂引起的俘获能级分布不同影响了发光体的老化速度。

2. HBr 比 S 气氛制备的材料老化速度慢的原因是由于掺杂所产生的俘获能级分布不同而引起的。根据电荷补偿原理,  $\text{Br}^-$  离子引入较多的 Cu 进入 ZnS 晶格形成发光中心。提高绿材料亮度, 减缓老化。但  $\text{Br}^-$  离子过多, 引起 Cu 中心的浓度猝灭,  $\text{Br}^-$  也不能过多引入。

3. HBr 比 HCl 气氛制备的材料老化速度慢的原因, 除了掺杂产生的俘获能级有较小的差别外, 离子半径大小也是影响老化速度的另一原因。 $\text{Br}^-$  离子半径大, 阻止 Cu 离子迁移。

4. HBr 气氛制备的材料老化速度慢, 但是, HBr 需用四氢萘。因萘的毒性较大, 现在市场已经很少出售萘丸, 都用樟脑代替。我们最早使用 HBr 气氛做材料, 现已停用, 现在仍使用四氢萘的单位应慎重考虑, 尽可能避免对操作人员身体的危害。

我们建议, 可在使用其它气氛生产电致发光材料时适当加入  $\text{Br}^-$  离子, 可延缓老化。

## 参 考 文 献

- [1] Meng Xianyu, Zhu Ning, Wu Yixun. Effect of annealing and quenching on electroluminescent phosphor deterioration [J]. *Chin. J. Lumin.*, 1989, 10(3): 186-190 (in Chinese).
- [2] Meng Xianyu, Zhuning. Study on A-C powder EL phosphor deterioration [J]. *Chin. J. Lumin.*, 1992, 13(2): 154-158 (in Chinese).
- [3] Meng Xianyu, Zhu Ning, Shi Pan. Influence to the lattice structure of EL phosphors on deterioration [J]. *J. Photoelectronics·Laser*, 1995, 6: 8 (in Chinese).
- [4] Yoshio Itoh, et al, *The electroluminescence of ZnS:Cu, Br phosphor* [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1982, 4: 813-815.

## Discussion on the Deterioration Mechanism of Different Electroluminescent Phosphors

ZHU Ning, MENG Xian-yu, SHI Pan

(*Laboratory on Opto-electro Display, Tianjin Institute of Technology, Tianjin 300191, China*)

### Abstract

In the discussion the deterioration mechanism of difference electroluminescent phosphors was discussed. By using thermoluminescence, it was found that the deterioration velocity of electroluminescent phosphors is determined by distribution of catching level.

It was also showed that the deterioration velocity of electroluminescent phosphors is determined by salt halogen ion radius.

The electroluminescent phosphors were made by general way. The raw-min is fired in quartz tubes, which are surrounded by HBr, HCl or S atmosphere during flaring, respectively.

We can conclude that the deterioration velocity of electroluminescent phosphors using HBr as atmosphere is slower than that at HCl and S atmosphere.

**Key words:** thermoluminescence; ion radius; electroluminescence; deterioration