

一类多功能光电材料

贾 炜 侯 洵

(中国科学院西安光学精密机械研究所 710068)

摘 要 适当掺杂的碱土金属硫化物 (AES : D) 在当前光电技术的多个重要方面具有很高的应用价值, 是一类奇异的多功能光电子及光子材料。本文讨论了其基本特性、重要应用、目前的状况及研究动向。

关键词 AES; 稀土离子; 发光材料

0 引 言

最新研究表明, 用合适工艺制备并经适当掺杂的碱土金属硫化物 (AES : D) 具有很多优异的光电特性, 在目前几类重要的光电器件及光子器件上显示出极大的应用潜力。目前, 人们抱着浓厚的兴趣从基本特性, 实际应用等多个方面对这类材料进行研究开发^{1, 2}。

AES : D 做为典型的“Lenard 发光材料”和热离子材料, 在十九世纪后叶就引起了人们的注意; 到了二十世纪三十年代, 当发现这类材料具有红外释光效应后, 进一步受到重视。第二次世界大战期间, 美国军方为了寻求更有效的红外探测/成像材料, 组织了对这类材料的较大规模的研究开发。这一期间虽然取得了一些结果, 但是, 对这类材料的认识相当粗浅, 制备出的材料在结晶性能、化学稳定性和发光效率等方面都比较差, 与实用要求差距很大³。在随后的几十年间, 这类材料几乎为大多数物理学及材料科学工作者所忘记。

限制这类材料应用有几个方面的原因: 一是材料制备困难; 另一方面, 用传统工艺生长出的 AES 材料结晶特性差, 化学性质不稳定, 容易与空气中的水、二氧化碳等发生作用, 造成偏离化学比, 引起工艺上重复性差、后处理困难等问题。随着材料科学和材料生长技术的发展, 这种状况逐步得到了改善。特别值得一提的是, 1983年 Okamoto F 和 Kato K 将广泛用于制备稀土硫氧化物的助熔剂方法用来制备 CaS、SrS 以及不同的 AES 之间形成的混晶材料, 获得的材料在结晶性能以及化学稳定性方面都得到明显改善⁴。这使得制备出器件水平的 AES 材料成为可能。目前, 人们正在进行大量研究工作, 以开发这类材料在几种重要的光电器件及光子器件上的应用⁵。

1 AES 的基本特性

1.1 结构特点

AES 是一类 II A - VI A 化合物半导体材料, 它们与 I A - VII A 化合物材料具有相同的晶体结构 (fcc) 和类似的能带结构, 即这两类化合物半导体的价带都是由源于阴

收稿日期: 1992-07-03

离子的类 p 轨道构成, 导带都是由源于阳离子的类 s 轨道和类 d 轨道构成。但是, 它们的能带结构也有差异: 对于大多数 I A - VI A 化合物, 最小能隙发生在 Γ 点的 Γ_1 导带和 Γ_{15} 价带之间; 而对于除 BaO 以外的其它 II A - VI A 化合物, 因为由类 d 轨道劈裂产生的 X_3 导带的能量有明显降低, 最小能隙发生在 X_3 导带与 Γ_{15} 价带之间。换言之, I A - VI A 化合物是直接带隙半导体, 而 II A - VI A 化合物 (除 BaO 外) 是间接带隙半导体; 在这一点上 AES 与 ZnS 等 II B - VI A 化合物不同, 后者具有直接带隙, 最小能隙发生在 Γ 点^{6, 7}。

表 1 中给出了几种 II A - VI A 化合物晶体的禁带宽度能量值 (E_g): 表 2 是几种 II B - VI A 化合物晶体的禁带宽度能量值^{6, 7}。通过比较可以看出, 具有较大的禁带宽度是 II A - VI A 化合物半导体在结构上的另一个特点。

表 1 II A - VI A 化合物的禁带宽度 E_g (eV)

材 料 E_g (eV)		CaO	CaS	CaSe	SrS	SrSe	BaS	BaSe
间接带隙	$E_g(X-\Gamma_v)$	—	4.434	3.85	4.32	3.813	3.806	3.421
直接带隙	$E_g(X)$	6.875	5.343	4.898	4.831	4.475	3.941	3.658
	$E_g(\Gamma)$	—	5.80	—	5.387	4.570	5.229	4.556

表 2 II B - VI A 化合物的禁带宽度 E_g (eV)

材 料 E_g (eV)		ZnS	ZnSe	ZnTe	CdTe	HgS	HgSe	HgTe
直接带隙		3.8	2.82	2.56	1.50	-0.15	-0.24	-0.30

II A - VI A 化合物的另一个特点是, 与 II B - VI A 化合物相比, 它们具有更大的离子半径, 从而使某些激活剂离子 (如稀土离子) 更容易进入基质晶格中, 能够实现更有效的掺杂⁸。

1.2 基本特性

在间接带隙上发生光学跃迁时, 为保证动量守恒, 要求有晶格声子的参与⁹。在 II A - VI A 化合物晶体中, 要在奇宇称的 Γ_{15} 价带与偶宇称的 X_3 导带之间发生偶极跃迁, 要求在 X 一点必须有一个偶宇称的声子参与, 以保证动量及宇称的守恒。但是由于 AES 具有 fcc 结构, 晶体对称性决定了在 X 一点的所有光学声子和声学声子都是奇宇称的。这意味着在 AES 晶体的间接带隙上的偶极跃迁受到禁戒, 外界激发产生的电子—空穴对的主要复合过程是无辐射复合; 即处于激发态的电子—空穴对通过多声子散射能量很快降低, 结果产生大量 X —激子; 这些 X —激子通过发射声子转变为间接的 $X-\Gamma$ 激子, 这些间接激子的偶极跃迁受到禁戒, 从而具有比较长的寿命。这一特性对于从基质晶格到发光中心发生有效的能量转移非常有益¹。

另外, AES 晶体具有碱土金属 d 轨道的主要特点, 当在 AES 中掺入稀土 (RE) 离子时, RE 离子敞开的 d 轨道将与 X_3 导带能态发生有效交叠; 同样, RE 离子局域化的

4f轨道将与类p轨道的 Γ_{15} 价带能态杂化,这将进一步提高间接激子到发光中心的能量传递效率¹。

总之, AES的结构特性决定了它可以将能量有效地传递给发光中心,是一类良好的发光基质材料;通过适当掺杂,可以发展出很多种优质发光材料。

2 AES:D的重要应用

2.1 在高亮度、全色薄膜电致发光(TFEL)屏上的应用

目前,人们从两个方面对电致发光(EL)显示技术提出了新的和更高的要求:一是白光显示(或全色显示,多色显示);另一方面要求其有更高的发光亮度。

白光显示具有很多优点:一是形成的视屏与印刷物相似,更符合人类视觉要求;另一方面,将发白光的EL器件与恰当的滤光器件组合可以实现全色(或多色)显示。因而,开发能发白光的发光材料具有重要的实际意义。人们曾尝试用掺稀土的ZnS:RE型材料,但却遇到了两方面的困难:一是在ZnS基质中掺杂稀土离子工艺上比较困难,其二是绝大多数ZnS:RE的发光亮度都比较低。

如前所述,由于AES所具有的NaCl型晶体结构、较大的禁带宽度和较大的离子半径等特性,在工艺上可以比较容易地将RE离子有效地掺入到AES基质中。另一方面,通过选择恰当的激活剂, AES:D能够发射各种颜色——纯红、蓝色、蓝—绿色、桔黄色或白色,等等。同时AES:D一般都具有比较高的发光效率,其中某些材料的发光效率比现有最好水平高出数十倍¹⁰。

另外, AES:D材料在高电流密度激发下具有较好的亮度饱和特性,可以实现高亮度的EL显示。目前,人们已经利用这类材料制备出实验室水平的交、直流TFEL器件²。

2.2 在高清晰度电视(HDTV)上的应用

在阴极射线发光(CL)应用方面,除了具有发光颜色丰富、发光效率较高等特点外, AES:D还具有另一优点:在高的工作电压下亮度饱和特性较好,使得它在HDTV和投影电视(Projection TV)上具有很高的应用价值⁸。

2.3 在辐射剂量学方面的应用

AES:Ds做为剂量学材料具有很大的灵活性,不同的剪裁既可以使之成为TSL(热致发光)型剂量材料,也可以使之成为OSL(光致发光)型剂量材料。

现代技术的发展对剂量测量/成象提出了更高要求。OSL型材料适应这一要求因而变得日益重要¹¹。AES:D是一类很有竞争力的OSL型材料,具有很多优点:具有较大的动态能量和剂量范围;具有较高的灵敏度;响应时间快;重复性和空间分辨率比较好等。利用AES:D,在技术上可以比较容易地将现代激光技术应用到剂量学领域,从而实现实时成象和图象的数字化处理¹¹。在医疗诊断方面,利用AES:D可以降低辐射剂量要求,这在医学上具有较大的实际意义。

2.4 在IR方面的应用

通过在AES禁带中设计出合适的杂质能级或能带, AES:D可以成为一类有效的IR→可见光上转换光子材料,由此可以发展出造价低廉、使用方便的IR探测/成象器件,

在当前的光纤通讯等领域有广泛的应用前景,具有很高的经济价值¹²。

2.5 其他重要应用

恰当地设计可以使 AES:D 具有很好的能量存储特性,利用它发展出的光子器件在光学信息存储,光计算等领域具有一定的应用潜力¹³。另外利用这类材料开发出的发光涂料具有发光效率高、无放射性等优点,可广泛应用于路标、航标、灯塔、广告牌等多种标志中⁸。

3 研究动向

综上所述,利用 AES 做为基质材料可以发展出很多种性能优异的光电子及光子材料。另外,利用不同的 AES 之间以及 AES 与 II B—VI A 化合物(如 ZnS, CdS 等)之间良好的互溶性,制备多元 II—VI 化合物材料,开发具有新特性、新功能的材料,实现更多的光电应用⁸。

目前对 AES:D 的研究工作围绕下列几方面进行:改善现有的或寻求新的材料生长工艺,以制备出优质的 AES 基质材料¹⁴;探索 AES:D 成膜工艺,以期生长出符合化学计量比的优质 AES:D 膜;研究影响 AES:D 发光效率的各种因素,提高发光效率;AES:D 在光电及光子器件上新的应用开发,等等。

参 考 文 献

- 1 Kaneko Y, Koda T. 1988, 86(1):72~78
- 2 Tanaka S. J Crystal Growth, 1990, 101(2):958~966
- 3 O'Brien B. J Opt Soc Am, 1946, 36(7):369~371
- 4 Oramoto F, Kato K. J Electrochem Soc, 1983, 130(2):432~437
- 5 Tanaka S. J Crystal Growth, 1990, 101(2):950~956
- 6 Kaneko Y, Koda T. J Crystal Growth, 1988, 86(1):72~78
- 7 叶良修. 半导体物理学(上册). 北京:高等教育出版社, 1983:74~76
- 8 Rao R. P. J Mater Sci, 1986, 21(4):3357~3386
- 9 叶良修. 半导体物理学(上册). 北京:高等教育出版社, 1983:272~276
- 10 Shanker V, Tanaka S, Shiiki M. Appl phys Lett, 1984, 45(9):960~961
- 11 Gasiot J, Bräulich P. Appl phys Lett, 1982, 45(1):376~378
- 12 Lindmayer J. Sensors, 1986, 3(1):76~78
- 13 Lindmayer J. Solid State Technology, 1988, 8(2):195~197
- 14 贾炜, 侯瀚, 过晓晖等. 全国第六届发光学学术会议论文集, 中国科技大学出版社(合肥), 1992, 10

AN IMPORTANT GROUP OF VERSATILE OPTOELECTRONIC MATERIALS

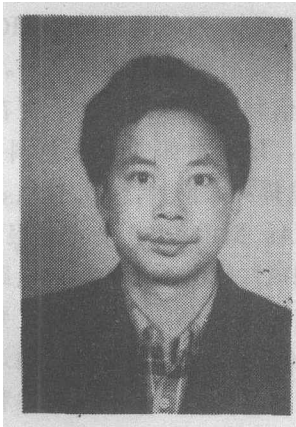
Jia Wei, Hou Xun

Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Academia Sinica 710068

Received date: 1992-07-03

Abstract Well-developed and properly-doped alkaline earth sulfides (AES:D) are gaining increasing importance in view of their versatile applications as a group of efficient phosphor materials in a number of modern optoelectronic devices, which include multi-color thin-film electroluminescence (TFEL) panels, high-definition TV (HDTV), TSL and particularly OSL dosimetry, infrared sensors/imaging devices, luminescent paints, and optical information storage and processing elements, etc. This paper discusses the basic properties, important applications and current issues of major research interest of AES:D.

Keywords AES; RE; Luminophor



Jia Wei born in 1964 in Xi'an, obtained the B.S. and M.S. degrees from Lanzhou University in 1986 and 1989, respectively. He is presently working in Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Academia Sinica, toward his Ph. D. degree. His current research work is focused on development of novel optoelectronic and photonic materials and devices, and previous research interests were centered around fabrication of opto-electric conversion devices with amorphous semiconductor materials.