

文章编号 2095-1531(2017)01-0013-12

# 蓝区无机薄膜电致发光材料研究进展

王小平\*, 宁仁敏, 王丽军, 柯小龙, 陈海将, 宋明丽, 刘凌鸿  
(上海理工大学理学院, 上海 200093)

**摘要:**介绍了蓝区无机薄膜电致发光材料的应用、电致发光器件的发光原理及结构类型,综述了蓝区无机薄膜电致发光材料的种类及其各自存在的问题,重点概述了已实用化的蓝区无机电致发光材料 GaN 的研究及应用现状。由于目前多数蓝光芯片核心技术被少数国外公司垄断,我国所掌握的技术离世界先进水平仍有相当大的差距,因此迫切需要国内能够加大对蓝区电致发光材料的研发。

**关键词:**蓝光材料;LED;TFEL;GaN

**中图分类号:** O484.1 **文献标识码:** A **doi:**10.3788/CO.20171001.0013

## Research progress of the blue area of inorganic thin film electroluminescent material

WANG Xiao-ping\*, NING Ren-min, WANG Li-jun, KE Xiao-long,  
CHEN Hai-jiang, SONG Ming-li, LIU Ling-hong

(College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

\* Corresponding author, E-mail: wxpchina64@aliyun.com

**Abstract:** This paper mainly introduces the application of the blue electroluminescent material, the principle and structure of the electroluminescent device. Blue light-emitting inorganic thin film electroluminescent materials are reviewed and their respective problems are pointed out. The practical application of the GaN blue-light-emitting materials are mainly summarized. At present, most blue-chip core technology is occupied by a few foreign companies, there is still a considerable gap on our available technology from the world's advanced level. So there is an urgent need to increase research and development of the blue electroluminescent light emitting material.

**Key words:** blue material;LED;TFEL;GaN

收稿日期:2016-08-22;修订日期:2016-10-04

基金项目:上海市教委重点创新资助项目(No. 14ZZ137)

Supported by Key Innovation Project of Shanghai Municipal Education Commission(No. 14ZZ137)

## 1 引言

常见的薄膜电致发光器件主要有(低场注入型)发光二极管(LED)和(高场)薄膜电致发光(TFEL)器件等。LED具有工作电压低、光效高、光色全、寿命长、环保、尺寸小等优点,被广泛应用于LED显示屏、交通信号灯、汽车用灯、液晶屏背光源、灯饰及照明光源。随着人们对生活质量要求的不断提高,在拥有快捷方便的通讯手段的同时,人们还希望拥有可视性良好的显示终端。TFEL器件显示因其独特的优点而备受关注,并成为平板显示家族中的一名重要成员,其基础理论及应用研究早已成为平板显示领域的重大研究课题之一。但无论是无机LED类照明用或彩色显示用器件,还是无机高场TFEL类彩色显示器件,都需要亮度高、色还原性好的蓝光发射光源。而“蓝光难题”却困扰了学术界和工业界长达30余年,直到2名日本科学家和1名美籍日裔科学家发明了高亮度GaN基蓝色发光LED<sup>[1-4]</sup>才补足了光谱上的最后缺口,使基于LED的白光照明和电致发光全彩色平板显示成为现实,也为之后出现的所有LED白光照明灯、LED背照明液晶显示器、LED全色显示点阵铺平了道路,他们也因此荣获了2014年度诺贝尔物理学奖。在国际上尽管蓝色无机材料电致发光问题由于GaN材料方面研究的重大突破已基本得到了解决,但值得注意的是,到目前为止,“蓝光芯片”等核心技术主要被美国和日本等少数国家的几个公司所垄断,我国在这方面所掌握的技术相当有限。

## 2 电致发光原理及结构

### 2.1 电致发光原理

电致发光(EL)是一种直接将电能转化为光能的发光现象,按照发光机理可分为高场发光(碰撞发光)和低场发光(注入型发光)两类<sup>[5]</sup>。碰撞发光是通过过热电子对发光中心的碰撞离化,激发发光中心,导带电子与被激发的发光中心形成的类受主态复合而引起的发光。注入型发光是靠给PN结加正向电压,从而使N区的电子和

P区的空穴都向结区注入,引起对向运动的空穴和电子的复合进而发光。无机低场电致发光中利用PN结载流子注入型发光的发光二极管(LED)已从无机EL中独立出来成为一种独立的平板显示技术和照明技术,并被人们广泛接受。高场电致发光则分为粉末电致发光和薄膜电致发光两种类型。无机高场薄膜电致发光机制较为复杂,其包括界面发射、电子运输、碰撞激发、场致离化等多个过程。电子注入发光层后,界面能级中受束缚的电子在电场作用下向导带隧穿,通过高场加速后,成为了“过热电子”,在运输过程中获得高能量的“过热电子”可以通过碰撞将能量传递给发光中心,引起发光中心的激发或离化,导带中(或施主态上)的电子与离化之后的发光中心(受主态或类受主态)复合导致发光的产生(见图1)。

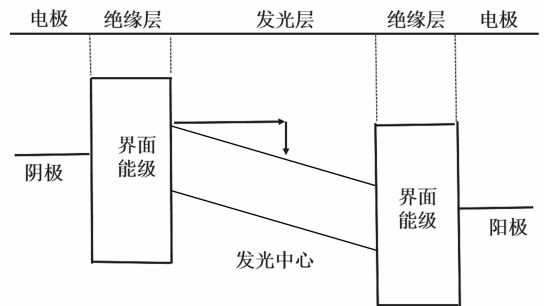


图1 无机薄膜电致发光机理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of thin film electroluminescent mechanism

### 2.2 器件结构

#### 2.2.1 无机薄膜LED结构

LED器件中pn结内部形成了由n区指向p区的内建电场,其在加正向偏压下工作时,电子与空穴对在注入耗尽层相遇并复合发光(其结构见



图2 LED器件结构简图

Fig. 2 Structure diagram of LED device

图2)。pn结又可分为同质pn结和异质pn结,同一种半导体材料制成的pn结称为同质结,不同种半导体材料制成的pn结称为异质结。为了提高LED的发光效率,许多科技工作者通过长期努力,已在相当大的程度上解决了半导体LED发光效率问题,比如:采用双异质结结构和发光层掩埋条形结构实现了高效半导体激光二极管(LD)器件的制备和应用。

### 2.2.2 无机薄膜高场电致发光器件结构

传统的无机TFEL器件采用双绝缘层的夹层式结构将发光层夹在两个绝缘层之间,两个绝缘层分别与电极相连,且其中一个电极是透明的,以便光能够透射出来。发光层一般为半导体材料。1990年前后,我国发光学的奠基人之一徐叙琰院士为了解决TFEL中发光亮度问题,提出了一种分层优化的AC-TFEL器件结构<sup>[6-7]</sup>,即ITO/SiO/SiO<sub>2</sub>/发光层/SiO<sub>2</sub>/SiO/Al结构,如图3所示。其中SiO层作为预热层提供初始电子,SiO<sub>2</sub>层作为电子加速层使电子加速,经过加速的过热电子进入发光层碰撞激发发光中心进而引起发光。由于电子加速和碰撞离化发光中心而发光的过程分别在两层中进行,使得电子有足够大的空间和充足的时间进行加速,从而获得更大数量和更高能量的过热电子,有效地提高了器件的发光效率<sup>[8]</sup>。

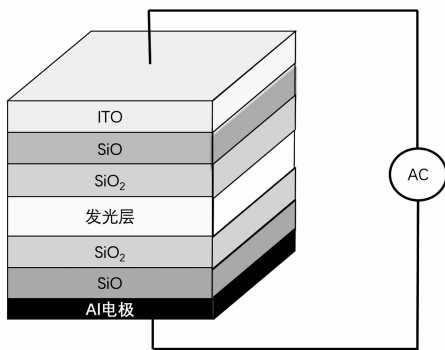


图3 分层优化的AC-TFEL器件结构

Fig.3 Layered optimization of AC-TFEL device

中国科学院长春光学精密机械与物理研究所钟国柱等人推导了二层介质的厚度选择原则<sup>[9]</sup>:

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{E_{2B}}{E_{1B}} - \frac{X_1}{X_2}, \quad (1)$$

式中, $d_1$ 、 $E_{1B}$ 、 $X_1$ 分别为介质1的厚度、击穿场强、介电常数; $d_2$ 、 $E_{2B}$ 、 $X_2$ 分别为介质2的厚度、击穿

场强、介电常数。式(1)的推导中,假设了介质1击穿时的复合绝缘层的总电压等于介质2的击穿电压。这个原则在理论上指导了选择制备薄膜的厚度,有利于薄膜制备的优化。

## 3 蓝区无机电致发光材料

### 3.1 应用于LED的主流材料—GaN

#### 3.1.1 以蓝宝石为衬底的GaN蓝区发光材料

2014年,诺贝尔物理学奖授予美籍日裔科学家中村修二(S. Nakamura)和日本名古屋大学的赤崎勇(L. Akasaki)、天野浩(H. Amano),以表彰他们在环境友好型、廉价型、高效型光源方面所做出的杰出贡献。他们在实验中制成了高效蓝光LED,但其采用的技术却并不相同。1986年,赤崎勇、天野浩制备GaN晶体时采用了金属有机物气相外延(MOVPE)技术。采用化学稳定性高的蓝宝石( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)作为衬底,在衬底上涂一层厚约为0.03  $\mu$ m的AlN作为缓冲层。在500  $^{\circ}$ C下,多晶AlN在衬底上成核。升温到1 000  $^{\circ}$ C后,引入GaN气束源,在缓冲层上生长GaN晶体。在加热过程中,AlN层形成具有细晶粒和择优取向的组织结构。GaN晶体生长过程中,初始位错密度高,随着厚度达到几微米,位错密度迅速降低,从而得到高品质GaN。此外,MOVPE技术还能生长n型掺杂本底浓度很低的GaN晶体<sup>[10]</sup>。中村修二采用金属有机物化学气相沉积(MOCVD)技术<sup>[11]</sup>制作GaN基双异质结蓝光LED。即生长过程中把金属有机化合物和其它气源通过气体载入反应室中,混合气体经过高温的衬底表面时,会发生热分解,在衬底表面发生化学反应形成结晶产物,在生长GaN的同时实现了对GaN的掺杂。赤崎勇和天野浩在生长高品质GaN晶体过程中取得了重大成果,解决了蓝色发光的基础问题。中村修二则突破了GaN掺杂的瓶颈,解决了掺杂技术问题,为LED照明产业化作出了重大贡献。图4为GaN基蓝色LED器件发光实物照片。近年来,图形化蓝宝石衬底技术占据了主要地位,这种技术能够解决晶格失配问题,从而提高LED的光效<sup>[12]</sup>。

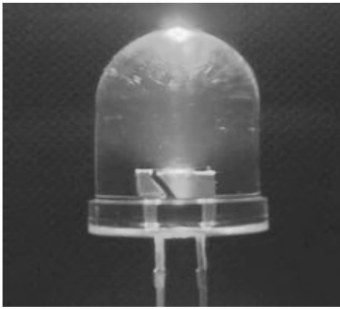


图 4 GaN 基蓝色 LED 器件发光照片

Fig. 4 Light emission image of a GaN LED device

### 3.1.2 以 SiC 为衬底的 GaN 蓝区发光材料

蓝光 LED 技术取得了突破性进展之后,采用蓝光 LED 激发黄光荧光粉来制作白光 LED 已成为当下半导体照明的主流技术。蓝光 LED 技术的核心是成膜技术,成膜的品质取决于衬底与待成膜材料的热失配和晶格失配。由于蓝宝石衬底的热导率( $0.5 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$ )较小,LED 在大电流下产生过多热量不能耗散,不仅导致 LED 热稳定性变差,还会引起 LED 发光效率降低。虽然采用倒装芯片(flip-chip)技术(其器件结构图和相应的发光光谱曲线分别见图 5 和图 6)能够提高散热效果<sup>[13]</sup>,但最根本的方法还是使用热导率更高的衬底。SiC 衬底具有较高的热导率( $4.9 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$ ),约是蓝宝石的 10 倍,并且与 GaN 的晶格失配更小。因此,在 SiC 衬底上更容易获得高品质的 GaN 薄膜<sup>[14]</sup>。但其价格非常昂贵,成膜技术仅掌握在国外少数几家公司里,至今国内仍没有商业化的 SiC/GaN 基 LED。2015 年,徐化勇等人<sup>[15]</sup>在实验室制得的 SiC 衬底蓝光 LED 光效高达 63%,主峰在 460 nm 处。

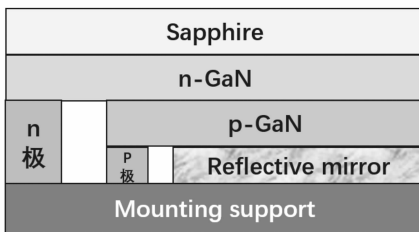


图 5 倒装芯片结构简图

Fig. 5 Schematic diagram of flip-chip

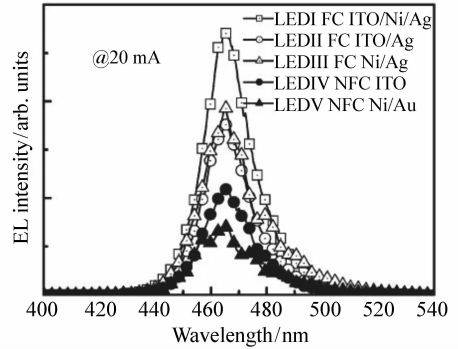


图 6 SiC 衬底 GaN 基 LED 器件发光光谱曲线

Fig. 6 GaN based blue LED spectra on SiC substrate

### 3.1.3 以 Si 为衬底的 GaN 蓝区发光材料

多年来,众多学者一直在苦苦追寻硅衬底上生长高质量 GaN 薄膜的方法。1973 年,IBM 公司申请了全球第一项硅衬底 GaN 基 LED 专利,1998 年,IBM 公司的 Guha 等人<sup>[16]</sup>研制出了世界上第一支硅衬底的 GaN 基 LED。2004 年,南昌大学江风益团队研制出国内第一支达到实用化水平的硅基蓝光 LED,晶能光电(江西)有限公司成立,开启了我国硅基 LED 产业化的进程,功率型硅基 LED 产品问世,并成功应用于路灯、手电筒等照明领域。南昌大学率先突破了硅衬底高光效 GaN 基蓝光 LED 材料生长及薄膜型芯片制造的关键技术,发明了选区生长、无掩模微侧向外延、光抽取效率提升及应力释放等技术<sup>[17]</sup>,仅用 100 nm 厚的单一高温 AlN 作缓冲层,制备了无裂纹、厚

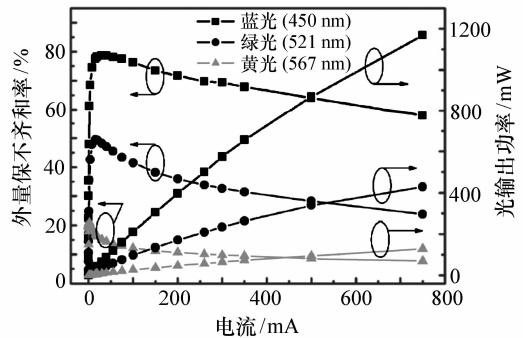


图 7 硅衬底 GaN 基蓝光、绿光以及黄光 LED 光功率及外量子效率与工作电流关系

Fig. 7 Relationship between EQE and working current for GaN based blue, green and yellow LED on silicon substrate

度大于3  $\mu\text{m}$  的器件级 GaN 基 LED 薄膜材料<sup>[18]</sup>。通过科研人员多年来的不懈努力,到 2013 年,硅基 LED 各项性能参数已经与主流技术路线(蓝宝石衬底)和贵族技术路线(SiC 衬底) GaN 基 LED 水平十分接近<sup>[19]</sup>。2015 年,江风益团队硅衬底的蓝光 LED 技术因此而荣获国家科技一等奖的殊荣。图 7 为江风益团队硅衬底 GaN 基蓝光、绿光以及黄光 LED 光功率及外量子效率与工作电流关系曲线<sup>[18]</sup>。目前,晶能光电的硅衬底 GaN 基 LED 研究水平达到了 160 lm/W,和蓝宝石衬底 GaN 基 LED 一样好,生产水平为 145 lm/W,是硅衬底 GaN 基 LED 国际最高水平<sup>[20]</sup>。

### 3.1.4 其他衬底的 GaN 蓝区发光材料

除了以上提及的蓝宝石衬底、SiC 衬底、Si 衬底 GaN 基 LED,近年还出现了 ZnO 衬底<sup>[21]</sup>、GaN 衬底<sup>[22]</sup>。ZnO 衬底 GaN 基 LED 的技术存在两个难点:(1)如何对衬底进行处理,减少衬底中的氧原子向形核区扩散,衬底表面的处理工艺是决定器件品质的重要因素之一<sup>[23]</sup>。(2)存在与其他衬底相同的问题,ZnO 衬底与 GaN 存在晶格失配和热失配。这些问题直接影响着 GaN 的形核质量和成膜品质。尽管新型衬底的 LED 性能未能与主流路线相媲美,但随着各项芯片技术的提高,新型衬底 GaN 基 LED 的前景却受到了人们的重视。

## 3.2 应用于 TFEL 蓝光器件的材料

### 3.2.1 SrS:Ce 蓝区发光材料

SrS:Ce 材料是最先被发现的、性能较好的蓝区电致发光材料,也是人们研究最多的蓝区电致发光材料之一。最初,SrS:Ce 材料的发光存在很多问题,例如色纯度差、材料易潮解等,并且 SrS:Ce 薄膜中硫空位的存在会导致发光的淬灭。随后发现,对 SrS:Ce 薄膜进行高温退火处理能够提高 SrS:Ce 薄膜的质量,并促进发光中心  $\text{Ce}^{3+}$  的形成。因此,退火处理被广泛应用于 SrS:Ce 的研究中。1994 年,Kouto 等人<sup>[24]</sup>利用退火处理的方法获得了发光亮度为 800  $\text{cd}/\text{m}^2$ ,发光效率为 0.42 lm/W 的 SrS:Ce 薄膜电致发光器件。后来,日本的 Taka 等人<sup>[25]</sup>将 SrS:Ce 器件在 2%  $\text{H}_2\text{S}$ -98% Ar 气氛下的退火,器件发光亮度高达 2 000  $\text{cd}/\text{m}^2$ ,滤光后仍然能够得到较高亮度的蓝

光,这是因为  $\text{H}_2\text{S}$  中的 S 原子填补了其中的 S 空位,使其中的 S 空位减少。2000 年,Karlw Barth 等人<sup>[26]</sup>用 MOCVD 法研制出了蓝光亮度为 51  $\text{cd}/\text{m}^2$  的 SrS:Ce 薄膜,其电致发光光谱如图 8。2016 年,Shubhra 等人<sup>[27]</sup>首次用电子束蒸发方法在玻璃衬底上沉积 SrS:Ce 薄膜,有望运用于 ACTFEL 器件和光电子领域。

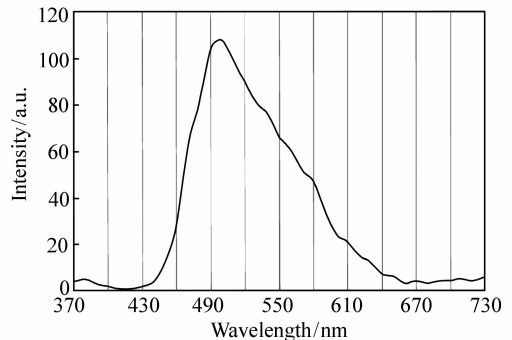


图8 MOCVD法研制的 SrS:Ce 电致发光光谱  
Fig. 8 EL emission spectrum of MOCVD SrS:Ce

### 3.2.2 SrS:Cu(Ag) 蓝区发光材料

为了实现 TFEL 全色显示,人们做了很多可能的尝试。在 SrS:Cu 的研究中,TFEL 器件的研究取得了突破性进展。1985 年,Kane 等人<sup>[28]</sup>最先用 CVD 方法获得了能够发蓝光的 SrS:Cu TFEL 器件。21 世纪初,Planar 公司的 Sun 等人<sup>[29]</sup>也对 SrS:Cu 进行了研究,发现 Cu 的掺杂浓度对 SrS:Cu 的发光特性有较大影响。另外,他们还用磁控溅射的方法制备了 SrS:Cu TFEL 器件,在 60 V 时发光亮度高达 28  $\text{cd}/\text{m}^2$ ,达到了实用化的要求。并且他们还发现 Cu, Ag 共掺杂的条件下,发光峰值从 480 nm 移到 430 nm,发生非常明显的蓝移,随着 Cu, Ag 比例的变化,发光亮度还有很大的提升空间。2002 年,Jae Young Choe 等人<sup>[30]</sup>用 PLD 方法制备的 SrS:Cu TFEL 器件,在 100 Hz 交流电源驱动下,器件蓝光亮度可达 6  $\text{cd}/\text{cm}^2$ ,其电致发光光谱如图 9。近些年,人们对 SrS:Cu TFEL 器件的发光机理进行了深入研究,并尝试在低温下制备 SrS:Cu TFEL 器件<sup>[31-32]</sup>。后来,人们发现退火温度会影响器件发光性能,2010 年,Yamda 等人<sup>[33]</sup>研究发现,退火温度为 500  $^{\circ}\text{C}$  时,SrS:Cu 薄膜发光性能最佳。

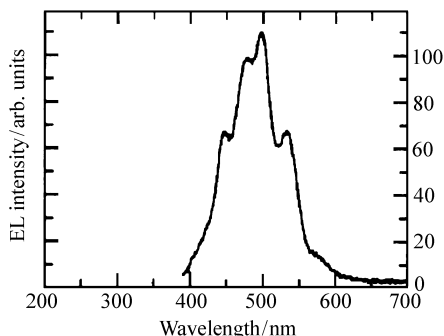


图9 SrS:Cu TFEL 器件的电致发光光谱曲线

Fig. 9 EL emission spectrum of SrS:Cu TFEL

### 3.2.3 $\text{M}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$ ) 蓝区发光材料

硫代镓酸盐  $\text{M}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Ce}$  ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$ )<sup>[34-35]</sup> 中的  $\text{Ce}^{3+}$  离子发光波长比在 SrS 中短,色纯度较好,且这种材料比较稳定,不易潮解。Limousin 等人<sup>[36]</sup>对硫代镓酸盐进行了详细的研究,在蓝光方面有了一定的进展,硫代镓酸盐在实验室条件下制得的样品,在 60 V 时发光亮度为  $10 \text{ cd}/\text{m}^2$ ,峰值波长在 459 nm 处。这种材料的亮度、色纯度、稳定性都达到了彩色化的基本要求。国内对硫代镓酸盐也有一定的研究,例如上海大学无机材料系的王林军等人<sup>[37-38]</sup>对  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$  和  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$  的发光特性及最佳  $\text{Ce}^{3+}$  浓度进行了研究,发现  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$  的发光强度高于  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ ,但  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$  的色纯度却低于  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 。 $\text{M}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Ce}$  材料是一种很有意义的蓝光材料,但由于  $\text{M}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Ce}$  材料是三元系,存在发光材料难以制备、发光效率低、薄膜结晶状态差等缺点,一直未能独占鳌头。Bayramov 等人<sup>[39]</sup>首次用闪蒸法制得  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$  和  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$  薄膜,亮度高于  $12 \text{ cd}/\text{cm}^2$ ,可运用于平板显示。

### 3.2.4 $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 蓝区发光材料

由于 TFEL 显示具有的诸多优点,人们一直在坚持不懈地寻找更合适的蓝色电致发光材料, $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$  材料便是其中之一。尽管  $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$  材料的发现已超过 30 年,但人们对它的兴趣却没有减少<sup>[40-42]</sup>。1999 年, Miura 等人<sup>[43]</sup>报道,用  $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$  薄膜制成的器件能够发出蓝光,器件发光亮度高达  $800 \text{ cd}/\text{m}^2$ 。随后, Ifire 公司利用  $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$  材料获得了亮度高达  $900 \text{ cd}/\text{m}^2$  的蓝色电致发光激发绿色及红色光致发光材料,得到了

色纯度非常高的三基色发光,实现了无机彩色电致发光。2001 年, Inoue 等人<sup>[44]</sup>对  $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$  TFEL 进行了理论研究,用电子束蒸发制得  $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$  薄膜样品,从样品的光谱图可以看出,  $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$  薄膜样品中的  $\text{Eu}^{2+}$  离子从  $4f^65d$  跃迁到  $4f^7$ ,在 473 nm 处产生了一个发射峰。2013 年, Yu 等人<sup>[45]</sup>证实了在  $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$  中掺入 Mg 离子,能够提高器件的发光亮度。

### 3.2.5 金刚石薄膜蓝区发光材料

早在上个世纪 30 年代, Naylor 等人最先发现了天然 I 型金刚石材料的阴极射线蓝区电致发光现象,之后很多学者对金刚石薄膜蓝区发光的物理机理进行了长期的研究<sup>[46-57]</sup>。然而,金刚石薄膜有着特殊结构使其难以实现 N 型半导体掺杂,很难制成同质 pn 结型,因此长期借助于 M-S(金属-半导体)或 MIS(金属-绝缘体-半导体)结构,得到高场电致发光。1989 年, Taniguchi 等人<sup>[49]</sup>采用双绝缘层结构制备出了金刚石薄膜高场电致发光器件,并首次使金刚石薄膜器件的蓝光亮度达到了  $3.6 \text{ cd}/\text{m}^2$ ,只可惜器件的寿命只有几秒到 10 min。为了进一步提高金刚石薄膜蓝区电致发光强度,2002 年,国内作者团队<sup>[52]</sup>在国际上首次制备出了  $\text{Ce}^{3+}$  离子掺杂金刚石薄膜蓝区电致发光器件,最大发光亮度达到  $3.5 \text{ cd}/\text{m}^2$ ,同时使器件的发光寿命大幅度提高,发光寿命超过 10 h,图 10 为当时其实物样品的发光照片。作者团队



图 10  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂金刚石薄膜电致发光照片

Fig. 10 Light emission image of the EL device

之所以选择在金刚石薄膜中进行稀土  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂,是由于稀土  $\text{Ce}^{3+}$  具有  $4f^1$  的电子组态,基态由  $^2F_{5/2}$  和  $^2F_{7/2}$  二重态组成,存在由  $5d-4f$  电偶极允许辐射跃迁,与其他三价镧系元素不同,由于  $\text{Ce}^{3+}$  的  $5d$

电子之外无任何屏蔽。相对于孤立的  $Ce^{3+}$  来说,基质材料晶体场对  $Ce^{3+} 5d$  能级分裂有着强烈的影响,从而使得  $4f$  到  $5d$  能级的能级差发生变化,而且不同材料的晶体场对  $Ce^{3+} 5d$  能级变化的贡献大小也各不相同,从而导致了在不同的基质晶体材料中由  $Ce^{3+} 5d-4f$  偶极允许跃迁辐射发光光谱的峰位可以从紫外区一直延伸到可见光区<sup>[56]</sup>。

近期作者团队又制备出了的金刚石/ $CeF_3$ 复合结构薄膜电致发光器件,结果在  $440\text{ nm}$  处得到了纯蓝色电致发光(图 11 为器件的发光光谱曲线),其蓝色发光亮度已超过  $15\text{ cd/m}^2$ <sup>[57]</sup>。

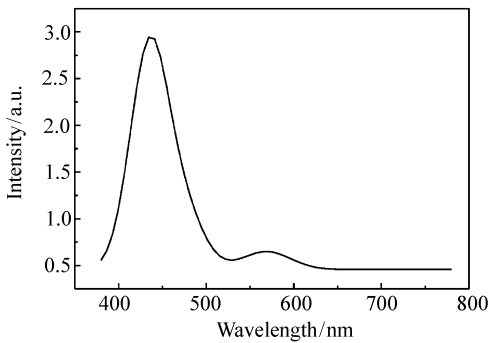


图 11 Diamond/ $CeF_3$  TFEL 器件的电致发光光谱曲线

Fig. 11 EL emission spectrum of diamond/ $CeF_3$

### 3.2.6 ZnS 蓝区发光材料

ZnS 系列电致发光材料已经在低亮度照明、液晶显示、汽车和航空仪表等领域得到了广泛运用<sup>[58]</sup>。ZnS 材料既是一种常见的绿色发光材料,又是一种蓝色发光材料<sup>[59]</sup>。ZnS 薄膜通过稀土离子掺杂可以获得各种颜色的发光,其中  $ZnS:Tm^{3+}$  发光为蓝色。 $Tm^{3+}$  是稀土离子中蓝色发光的最佳候选者<sup>[60]</sup>,激发态 $^1G_4$ 到基态 $^3H_6$ 的能量差大约为  $21.2 \times 10^3\text{ cm}^{-1}$ ,波长为  $480\text{ nm}$ <sup>[61]</sup>。经过多年的研究和探索,ZnS 为发光中心的研究工作取得了相当的成果,其最高亮度高达  $4\ 100\text{ cd/m}^2$ <sup>[62]</sup>。

### 3.2.7 ZnO 蓝区发光材料

ZnO 薄膜也是一种重要的发光材料。富 Zn 的 ZnO 薄膜在电致发光材料在  $480\text{ nm}$  处有一个蓝光发射峰<sup>[63]</sup>。此外在 ZnO 中掺入其他元素 (Al、Eu) 后,也可得到蓝光发射<sup>[64-66]</sup>。作为 II-VI 族半导体材料,一般来讲 n 型 ZnO<sup>[67-68]</sup> 较容易制

得,2009 年,张晓梅等人<sup>[69]</sup>通过在 p 型 GaN 晶片上生长 n 型 ZnO 纳米线研制出的异质结 LED 得到了蓝光发射。2010 年前后,王中林项目组<sup>[70]</sup>也制备出了 ZnO 纳米线阵列/p-GaN 异质结蓝光 LED,2013 年,该项目组制得的 LED,在电流为  $12\text{ mA}$  的正向驱动下,连续工作  $8.5\text{ h}$ ,仍然高效稳定地发出蓝紫光,体现了良好的发光特性和热稳定性。另外,Cho 等人<sup>[71]</sup>发现 ZnO 纳米棒装饰 LED,也可以提高 LED 发光效率。

### 3.2.8 其他蓝区电致发光材料

ZnSe 为宽禁带 II-VI 族半导体,自 1990 年,突破 N 原子进行 p 型 ZnSe 掺杂作为有效发光层以来,ZnSe 材料<sup>[72-73]</sup>作为蓝绿波段发光二极管的热门材料风靡一时。镓酸盐系<sup>[74]</sup>发光材料和硅酸盐系发光材料也都是很有前途的电致发光基质材料,通过在其中掺杂不同的稀土<sup>[75]</sup>或过渡族金属离子作为激活剂,可以不同程度地改进材料的电致发光性能,如:在其中掺入  $Ce^{3+}$  离子,即可得到蓝色发光。能够发出蓝光的无机 TFEL 材料还有富 Si 的  $SiO_2$  材料<sup>[61]</sup>,研究发现,在富 Si 的  $SiO_2$  薄膜中存在 Si 的纳米晶粒,Si 纳米晶粒在高场产生的过热电子激发下,可以发射蓝光。2005 年,Toshihiro Miyata 等人<sup>[76]</sup>以  $BaTiO_3$  为衬底,用磁控溅射法制得  $Ba_3(PO_4)_2:Eu$  TFEL 器件,发出亮度为  $2\text{ cd/m}^2$  的蓝光。除了以上提及的材料外,能够发出蓝光的无机材料还有  $CaS:Tm^{3+}$  材料<sup>[61]</sup>、多层  $BaS:Eu/Al_2S_3$  材料<sup>[77]</sup>、氧化石墨烯基质材料<sup>[78-79]</sup>、 $SrTiO_3$  材料<sup>[80-81]</sup>、 $TiO_2$  纳米晶体材料<sup>[82]</sup>、 $Yb^{3+}$  掺杂材料<sup>[83-84]</sup>,相信日后还会有更多的蓝区电致发光材料被发现。

## 4 无机 TFEL 应用中存在的问题

电致发光研究在得以迅速发展的同时,也遇到了不少问题,归纳起来主要有以下几个方面。

首先是部分材料的稳定性差,在高场作用下内部离子容易发生迁移,从而使器件的稳定性下降。其次是发光材料的附着性差,导致成膜不均匀。第三是器件的驱动电压一般比较高,需要高压集成电路。无机电致发光薄膜的发展方向就是实现全色显示和固态照明,长期以来,在全色显示

领域中,红色和绿色近 30 年前就已经达到实用化的要求,但作为三原色之一的蓝光的难题直到近年由于 GaN 基材料研究方面的重大突破才得以解决。即使如此,由于高质量氮化镓的沉积一般需要蓝宝石材料作衬底,其成本非常昂贵,所以人们一方面还在努力寻找其它成本较低的可替代衬底(如 SiC, Si 衬底),另一方面也在同时抓紧研发其他蓝区电致发光材料。江西大学江风益团队已率先突破了 Si 衬底蓝光 LED 技术,并已实现了产业化。解决了由于 GaN 外延材料与硅衬底之间存在的晶格失配和热失配等问题,提高了可靠性和发光效率。因此,在节能和环保已成为世界性主题的大背景下,进一步研究和提高各类半导体发光材料的能量利用效率,同时寻找新的蓝光发射材料是很有必要的。总之,到目前为止,蓝光核心技术及专利主要掌握在日本和美国等少数几家外国公司手里,而我国所掌握的技术离世界先进水平仍有相当大的差距,因此迫切需要国内能够加大对蓝区电致发光材料的研发,以弥补我们的不足。作者认为  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂材料和  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂材料具有良好的应用前景和研究价值。

## 5 结束语

本文较全面地综述了各种应用于 TFEL 的蓝光器件材料。虽然无机 TFEL 器件已实现彩色化要求,但其生产成本仍然相对较高、工艺复杂,且蓝光核心技术又掌握在国外少数几家公司手中,国内技术离世界先进水平仍有差距。但随着新材料、新技术的不断涌现,相信我国无机 TFEL 器件将会获得更广阔的应用和发展空间。根据目前国内无机 TFEL 的研究现状,今后我国无机 TFEL 的研究重点应该放在:(1)进一步研究器件的发光机理,优化器件结构,增强器件尤其是蓝光器件的稳定性;(2)通过采用新工艺和改进薄膜制备工艺方法,在努力吸收和消化国外蓝光技术的经验基础上,进一步提高无机 TFEL 器件的寿命和蓝光的亮度及色还原性;(3)寻找、研制其它有我国自主知识产权的蓝色发光材料,并进一步提高其蓝光的发光效率。总之,我国无机 TFEL 器件未来具有更好的发展前景。

## 参考文献:

- [1] NAKAMURA S, MUKAI T, SENOH M. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes[J]. *Applied Physics Letters*, 1994, 64(13):1687-1689.
- [2] ZHONG H, TYAGI A, FELLOWS N N, *et al.*. High power and high efficiency blue light emitting diode on freestanding semipolar(1011) bulk GaN substrate[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(90):233504-233504-3.
- [3] DENAULT K A, CANTORE M, NAKAMURA S, *et al.*. Efficient and stable laser-driven white lighting[J]. *Aip Advances*, 2013, 3(7):537-544.
- [4] YAMAGUCHI S, KARIYA M, NITTA S, *et al.*. Strain relief and its effect on the properties of GaN using isoelectronic In doping grown by metalorganic vapor phase epitaxy[J]. *Applied Physics Letters*, 1999, 75(26):4106-4108.
- [5] RACK P D, HOLLOWAY P H. The structure, device physics, and material properties of thin film electroluminescent displays[J]. *Materials Science & Engineering R-reports*, 1998, 21(4):171-219.
- [6] 徐叙蓉, 雷刚, 申猛燕. 第三代电致发光的尝试[J]. *自然科学进展*, 1991, 1(3):62-66.  
XU X R, LEI G, SHEN M Y, *et al.*. The the 3rd-generation electroluminescent attempt[J]. *Progress in Natural Science*, 1991, 1(3):62-66. (in Chinese)
- [7] XU X R, LEI G, SHEN M Y, *et al.*. Preliminary trial of third generation electroluminescence (EL) [J]. *J. Crystal Growth*, 1990, 101(1-4):1004-1008.
- [8] HE Q F, XU ZH, LOU D A, *et al.*. Monte Carlo simulation of the effect of impact ionization in thin-film electroluminescent devices[J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, 55(4):1997-2002.
- [9] 钟国柱, 孙甲明, 付国柱, 等. 复合绝缘层交流薄膜电致发光显示屏的综合设计[J]. *光电子技术*, 1996, 17(3):191-196.  
ZHONG G ZH, SUN J M, FU G ZH, *et al.*. Composite insulation AC thin electroluminescent display design[J]. *Optoelec-*

- tronic Technology*,1996,17(3):191-196. (in Chinese)
- [10] AMMO H,SAWAKI N,AKASAKI I,*et al.*. Metalorganic vaporphase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer[J]. *Applied Physics Letters*,1986,48(5):353-355.
- [11] NAKAMURA S,MUKAI T,SENO M,*et al.*. High Power GaN p-n junction blue light-emitting diode[J]. *J. Appl. Phys.*,1991,30(12A):1998-2001.
- [12] 周仕忠,林志霆,王海燕,等. 图形化蓝宝石衬底 GaN 基 LED 的研究进展[J]. 半导体技术,2012,37(6):417-424. ZHOU SH ZH,LIN ZH T,WANG H Y,*et al.*. Research progress of patterned sapphire substrate for gan-based light-emitting diodes[J]. *Semiconductor Technology*,2012,37(6):417-424. (in Chinese)
- [13] CHANG SH J,CHEN W S,SHEI S C,*et al.*. Highly reliable high-brightness GaN-based flip chip LEDs[J]. *IEEE Transactions on Advanced Packaging*,2007,30(4):752-757.
- [14] JOHN E,AMBER A,MIKE B,*et al.*. High efficiency GaN-based LEDs and lasers on SiC[J]. *J. Crystal Growth*,2004,272(1):242-250.
- [15] XU H Y,CHEN X F,PENG YAN,*et al.*. Progress in research of GaN-based LEDs fabricated on SiC substrate[J]. *Chinese Physics B*,2015,24(6):31-38.
- [16] GUHA S,BOJARCZUK N A. Ultraviolet and violet GaN light emitting diodes on silicon[J]. *Applied Physics Letters*,1998,72(4):415-417.
- [17] WANG G X,XIONG CH B,LIU J L,*et al.*. Improving p-type contact characteristics by Ni-assisted annealing and effects on surface morphologic evolution of InGaN LED films grown on Si(111)[J]. *Applied Surface Science*,2011,257(20):8675-8678.
- [18] JIANG F Y,LIU J L,WANG L,*et al.*. High optical efficiency GaN based blue LED on silicon substrate[J]. *Scientia Sinica*,2015,45(6):67302-067302.
- [19] 陈振. 基于氮化镓 GaN 硅衬底的 LED[J]. 集成电路应用,2015(4):32-33. CHEN ZH. GaN LED based on silicon substrate[J]. *Applications of IC*,2015(4):32-33. (in Chinese)
- [20] LEE Y CH,LU T Y,LAI Y H,*et al.*. Simulations of light extraction and light propagation of light emitting diodes featuring silicon carbide substrates[J]. *Optical Materials*,2013,35(6):1236-1242.
- [21] XIA Y,BRAULT J,DAMILANO B,*et al.*. Blue light-emitting diodes grown on ZnO substrates[J]. *Applied Physics Express*,2013,6(4):042101-042101-4.
- [22] XIE J,NI X,FAN Q,ET A L. On the efficiency droop in InGaN multiple quantum well blue light emitting diodes and its reduction with p-doped quantum well barriers[J]. *Applied Physics Letters*,2008,93(12):121107-121107-3.
- [23] 武芹,全知觉,王立,等. Si(111)衬底切偏角对 GaN 基 LED 外延膜的影响[J]. 发光学报,2015,36(4):466-471. WU Q,QUAN ZH J,WANG L,*et al.*. Influence of substrate miscut on properties of GaN-based LED films grown on Si(111)[J]. *Chinese J. Luminescence*,2015,36(4):466-471. (in Chinese)
- [24] OHMI K,FUJIMOTO K,TANAKA S,*et al.*. Improvement of crystallographic and electroluminescent characteristics of SrS:Ce thin film devices by post-deposition annealing in Ar-S atmosphere[J]. *J. Applied Physics*,1995,78(1):428-434.
- [25] MORISHITA T,MATSUI M,TONOMURA S,*et al.*. Distribution of luminescent centers in electroluminescent SrS:Ce films prepared by post-annealing in H<sub>2</sub>S[J]. *Applied Surface Science*,2000,157(1-2):61-66.
- [26] BARTHKARL W,LAU J E,PETERSON G G,*et al.*. Metallorganic chemical vapor deposition of SrS:Ce for thin film electroluminescent device applications[J]. *J. Electrochemical Society*,2000,147(6):2174-2180.
- [27] MISHRA S,KSHATRI D S,KHARE A,*et al.*. SrS:Ce<sup>3+</sup>, thin films for electroluminescence device applications deposited by electron-beam evaporation deposition method[J]. *Materials Letters*,2016,183:191-196.
- [28] KANE J,HARTY W,LING M,*et al.*. New electroluminescent phosphors based on strontium sulfide[C]. Symposium of Information Display, San Diego, CA, USA,1985:163-166.
- [29] SUN S S. A new blue emitting TFEL phosphor: SrS:Cu[J]. *Displays*,1999,19(4):145-149.
- [30] CHOE J Y,BLOMQUIST S M,MORTON D C,*et al.*. Characteristics of SrS:Cu thin-film electroluminescent device fabricated by pulsed-laser deposition[J]. *Applied Physics Letters*,2002,80(22):4124-4126.

- [31] ANILA E I, JAYARAJ M K. Low temperature deposition of SrS: Cu, F ACTFEL device by electron beam evaporation[J]. *J. Luminescence*, 2010, 130(11): 2180-2183.
- [32] ANILA E I, SANJAYKUMAR I P, JAYARAJ M K. Colour control in SrS: Cu, Cl powder phosphor[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2011, 530(11): 624-627.
- [33] YAMADA N, ITAKURA K, KURACHI Y, *et al.*. Evaluation of step-annealed SrS: Cu films for blue EL elements[J]. *Ice Technical Report Electron Devices*, 2008, 108(34): 11-14.
- [34] KATAYAMA M, KATO A, ITO N, *et al.*. Electroluminescent device; US 5612591[P]. 1997-03-18.
- [35] ZHANG X M, WU H, ZENG H P, *et al.*. Luminescent properties of SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup> and its application in green-LEDs[J]. *J. Rare Earths*, 2007, 25(6): 701-705.
- [36] RONO-LIMOUSIN I, GARCIA A, FOUASSIER C, *et al.*. Cerium concentration and temperature dependence of the luminescence of SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: Ce, Na, a blue-emitting material for electroluminescent and high current density cathodoluminescent displays[J]. *J. Electrochemical Society*, 1997, 144(2): 687-694.
- [37] 王林军, 陈忠传, 赵伟明, 等. 三元系 SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: Ce 蓝色发光材料[J]. *发光学报*, 1996(4): 332-336.  
WANG L J, CHEN ZH CH, ZHAO W M, *et al.*. Ternary system SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: Ce blue light-emitting materials[J]. *Chinese J. Luminescence*, 1996(4): 332-336. (in Chinese)
- [38] 王林军, 陈忠传. 赵伟明, 等. 蓝色发光材料 MGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: Ge (M = Ca, Sr) 发光特性的研究[J]. *无机材料学报*, 1997(3): 321-326.  
WANG L J, CHEN ZH C. ZHAO W M, *et al.*. Blue light emitting material MGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: Ge (M = Ca, Sr) light-emitting characteristics research[J]. *J. Inorganic Materials*, 1997(3): 321-326. (in Chinese)
- [39] BAYRAMOV A, NAJAFOV H, KATO A, *et al.*. Feasibility of TFEL application of Ce-doped CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, and SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, films prepared by flash evaporation method[J]. *J. Physics & Chemistry of Solids*, 2003, 64(10): 1821-1824.
- [40] PETRYKIN V, KAKIHANA M. Synthesis of BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: Eu electroluminescent material by the polymerizable complex method combined with CS<sub>2</sub> sulfurization[J]. *J. American Ceramic Society*, 2009, 92(s1): 27-31.
- [41] RUNHONG, NOBORU, MIURA A, *et al.*. Optical properties of blue-emitting BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: Eu thin-films for inorganic EL display[J]. *J. Rare Earths*, 2006, 24(z2): 119-121.
- [42] TANAKA I, INOUE Y, TANAKA K, *et al.*. Crystallographic and luminescence characterizations of blue-emitting BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: Eu electroluminescent thin films[J]. *J. Luminescence*, 2002, 96(1): 69-74.
- [43] MIURA N, KAWANISHI M, MATSUMOTO H, *et al.*. High-luminance blue-emitting BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: Eu thin-film electroluminescent devices[J]. *Japanese J. Applied Physics*, 1999, 38(38): 1291-1292.
- [44] INOUE Y, TANAKA I, TANAKA K, *et al.*. Atomic composition and structural properties of blue emitting BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup> electroluminescent thin films[J]. *Japanese J. Applied Physics*, 2001, 40(4A): 2451-2455.
- [45] YU R J, NOH H I, MOON B K. Enhanced photoluminescence of BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup> phosphor by Mg<sup>2+</sup> ions doping[J]. *Ceramics International*, 2013, 39(8): 9709-9713.
- [46] WOLFE R, WOODS J. Electroluminescence of semiconducting diamonds[J]. *Physical Review*, 1957, 105(3): 921-922.
- [47] DEAN P J. Bound excitons and donor-acceptor pairs in natural and synthetic diamond[J]. *Physical Review*, 1965, 139(2A): 588-602.
- [48] KAWARADA H, NISHIMURA K, ITO T, *et al.*. Blue and green cathodoluminescence of synthesized diamond films formed by plasma-assisted chemical vapour deposition[J]. *Japanese J. Applied Physics*, 1988, 27(4): 683-686.
- [49] TANIGUCHI Y, HIRABAYASHI K, IKOMA K, *et al.*. Blue electrooluminescence of thin-film diamond made by the hot-filament method[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1989, 28(10): 1848-1850.
- [50] ZHANG B L, SHEN SH P, WANG J E, *et al.*. Blue-green electroluminescence of free-standing diamond thin films[J]. *Chinese Phys. Lett.*, 1994, 11(11): 235-238.
- [51] MANFREDOTTI C, WANG F, POIESELLO P, *et al.*. Blue-violet electroluminescence and photocurrent spectra from polycrystalline chemical vapor deposited diamond film[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67(23): 3376-3378.
- [52] WANG X P, WANG L J, ZHANG B L, *et al.*. Electroluminescence of diamond: Ce thin films[J]. *Semi. Sci. Tech.* (UK)

2003,18:144-146.

- [53] WANG X P, WANG L J, ZHANG Q R, *et al.*. Electroluminescence spectrum shift with switching behaviour of diamond thin films[J]. *Chinese Phys. Lett.*, 2003, 20(10):1868
- [54] YANG C, WANG X P, WANG L J, *et al.*. White electroluminescence of n-ZnO: Al/p-diamond heterostructure devices [J]. *Chinese. Phys. B*, 2013, 22(8):088101.
- [55] WANG X P, LIU, WANG L J, *et al.*. Thickness-dependent white electroluminescence from diamond/CeF<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> multilayered films[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(12):121110-121110-4.
- [56] DORENBOS P. Crystal field splitting of lanthanide 4f<sup>n-1</sup>5d-levels in inorganic compounds[J]. *J. Alloys and Compounds*, 2002, 341:156-159.
- [57] CHEN H J, WANG X P, WANG L J, *et al.*. Bright blue electroluminescence of diamond/CeF<sub>3</sub> composite films[J]. *Carbon*, 2016, 109:192-195.
- [58] 董国义, 林琳, 韦志仁, 等. 退火处理对 ZnS: Cu, Mn 电致发光材料亮度的影响[J]. *发光学报*, 2005, 26(6):733-736.  
DONG G Y, LIN L, WEI ZH R, *et al.*. Annealing treatment of ZnS: administered Cu, Mn electroluminescent materials, the influence of brightness[J]. *Chinese J. Luminescence*, 2005, 26(6):733-736. (in Chinese)
- [59] 朱小平, 于长凤, 张脉官, 等. 无机电致发光材料的制备方法与研究现状[J]. *中国陶瓷*, 2006, 42(10):19-23.  
ZHU X P, YU CH F, ZHANG M G, *et al.*. Electroluminescent materials preparation methods and research status[J]. *China Ceramics*, 2006, 42(10):19-23. (in Chinese)
- [60] MUSCELLI W C, LIMA K D O, AQUINO F T, *et al.*. Blue and NIR emission from nanostructured Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for photonic applications[J]. 2016, 49(17):175107.
- [61] 钟国柱. II-VI族化合物薄膜电致发光[J]. *发光学报*, 2006, 27(1):6-17.  
ZHONG G ZH. II-VI compound thin film electroluminescent[J]. *Chinese J. Luminescence*, 2006, 27(1):6-17. (in Chinese)
- [62] SHEN H, BAI X, WANG A, WANG H, *et al.*. High-efficient deep-blue light-emitting diodes by using high quality Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S/ZnS core/shell quantum dots[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(16):2367-2373.
- [63] YI L, HOU Y, HUI Z, *et al.*. The photo- and electro-luminescence properties of ZnO: Zn thin film[J]. *Displays*, 2000, 21(21):147-149.
- [64] CHEN H, DING J, GUO W, *et al.*. Blue-green emission mechanism and spectral shift of Al-doped ZnO films related to defect levels[J]. *Rsc Advances*, 2013, 3(30):12327-12333.
- [65] BAO N, LIU Y, LI Z W, *et al.* / Construction of order mesoporous (Eu-La)/ZnO composite material and its luminescent characters[J]. *J. Luminescence*, 2016, 177:409-415.
- [66] GIL-ROSTRA J, FERRER F J, MART N I R, *et al.*. Cathode and ion-luminescence of Eu: ZnO thin films prepared by reactive magnetron sputtering and plasma decomposition of non-volatile precursors[J]. *J. Luminescence*, 2016, 178:139-146.
- [67] 衣立新, 张希清, 侯延冰, 等. 富锌型氧化锌薄膜的蓝区及近紫外区发光特性[J]. *科学通报*, 2001, 48(6):517-520.  
YI L X, ZHANG X Q, HOU Y B, *et al.*. Type zinc rich zinc oxide thin film blue area and near ultraviolet light-emitting character[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2001, 48(6):517-520. (in Chinese)
- [68] TSUKAZAKI A, KUBOTA M, OHTOMO A, *et al.*. Blue light-emitting diode based on ZnO[J]. *Japanese J. Applied Physics*, 2005, 44(21):643-645.
- [69] ZHANG X, LU M, ZHANG Y, *et al.*. Fabrication of a high-brightness blue-light-emitting diode using a ZnO-nanowire array grown on p-GaN thin film[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(27):2767-2770.
- [70] XU S, XU C, LIU Y, *et al.*. Ordered nanowire array blue/near-UV light emitting diodes[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(22):4749-53.
- [71] CHO C Y, KIM N Y, KANG J W, *et al.*. Improved light extraction efficiency in blue light-emitting diodes by SiO<sub>2</sub>-coated ZnO nanorod arrays[J]. *Applied Physics Express*, 2013, 6(4):532-538.

- [72] 张吉英,申德振,杨宝均,等. ZnSe pn 二极管蓝绿色电致发光[J]. 发光学报,1997,18(2):110-114.  
ZHANG J Y, SHEN D ZH, YANG B J, *et al.*. ZnSe pn blue-green electroluminescent diode[J]. *Chinese J. Luminescence*, 1997, 18(2): 110-114. (in Chinese)
- [73] JEON H, DING J, NURMIKKO A V, *et al.*. ZnSe based multilayer pn junctions as efficient light emitting diodes for display applications[J]. *Applied Physics Letters*, 1992, 60(7): 892-894.
- [74] MINAMI T, KUROI Y, MIYATA T, *et al.*. ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, as host material for multicolor-emitting phosphor layer of electroluminescent devices[J]. *J. Luminescence*, 1997, s72-74(97): 997-998.
- [75] 付作岭,董晓睿,盛天琦,等. 纳米晶体中稀土离子的发光性质及其变化机理研究[J]. 中国光学, 2015, 8(1): 139-146.  
FU Z L, DONG X R, SHENG T Q, *et al.*. Luminescence properties and various mechanisms of rare earth ions in the nanocrystals[J]. *Chinese Optics*, 2015, 8(1): 139-146. (in Chinese)
- [76] MIYATA T, MOCHIZUKI Y, MINAMI T, *et al.*. Blue-violet phosphate phosphor thin films for EL[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 496(1): 174-178.
- [77] SMET P F, POELMAN D, MEIRHAEGHE R L V. Blue electroluminescence from multilayered BaS:Eu/Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films [J]. *J. Applied Physics*, 2004, 95(1): 184-190.
- [78] SUBRAHMANYAM K S, KUMAR P, NAG A, *et al.*. Blue light emitting graphene-based materials and their use in generating white light[J]. *Solid State Communications*, 2010, 150(37-38): 1774-1777.
- [79] KOU L, LI F, CHEN W, *et al.*. Synthesis of blue light-emitting graphene quantum dots and their application in flexible nonvolatile memory[J]. *Organic Electronics*, 2013, 14(6): 1447-1451.
- [80] KAN D, TERASHIMA T, KANDA R, *et al.*. Blue-light emission at room temperature from Ar<sup>+</sup>-irradiated SrTiO<sub>3</sub> [J]. *Nature Materials*, 2005, 4(11): 816-819.
- [81] PAZIK R. Up-conversion emission and in vitro cytotoxicity characterization of blue emitting, biocompatible SrTiO<sub>3</sub> nanoparticles activated with Tm<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> ions[J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(45): 39469-39479.
- [82] GHAMSARI M S, GAEENI M R, HAN W, *et al.*. Highly stable colloidal TiO<sub>2</sub> nanocrystals with strong violet-blue emission[J]. *J. Luminescence*, 2016, 178: 89-93.
- [83] SOUAMTI A, MART N I R, ZAYANI L, *et al.*. Blue up-conversion emission of Yb<sup>3+</sup>-doped langbeinite salts[J]. *Optical Materials*, 2016, 53: 190-194.
- [84] WANG G, GAO L, ZHU H, *et al.*. Hydrothermal synthesis of blue-emitting YPO<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup> nanophosphor[J]. *Frontiers of Materials Science*, 2016, 10(2): 197-202.

#### 作者简介:



王小平(1964—),男,陕西合阳人,博士,教授,研究生导师,1986年毕业于东北师范大学获得学士学位,2002年于郑州大学获得博士学位,主要从事固体薄膜材料光电特性方面的研究,E-mail:wpxchina64@aliyun.com