

电致发光屏界面的阻抗谱和分形研究^①

帅建伟 陈坚令 洪秀霞 吴伯信

(物理学系)

摘要 采用电学方法测量 ZnS:Mn,Cu DCEL 粉末屏的复阻抗谱,运用多节 RC 等效电路、逾渗理论和自仿射康托体分形模型,分析 EL 屏界面和发光区在形成或老化过程的变化,认为逾渗相变形成发光区,发光区导电相分布具有分形特征,发光区内铜离子进一步迁移导致老化,老化屏发光区分维值趋于 2.

关键词 阻抗谱, 逾渗, 分形

20 多年来,利用各种宏观电、热、光学等测量手段,对粉末 DCEL 器件在形成,老化过程中的各种宏观变化规律,如 $I-V$ 、 $B-V$ 、 $B-I$ 、 $C-V$ 、 $B-f$ 、 $C-f$ 等,进行了大量的工作,但对器件的复阻抗谱研究仅见文献^[1]报道. 由于 DCEL 粉末器件的复杂性,对器件形成、发光和老化机制的研究难于深入. 近年来,对复杂现象的研究有了一些新的理论方法,本文尝试用分形、逾渗等理论分析 EL 屏的复阻抗谱,从而对 DCEL 器件的形成和老化获得一些新的认识.

1 实验原理及样品

DCEL 器件的复阻抗谱,是指在不同频率的小信号电压输入下,经过 EL 器件后输出电压的振幅相位的变化规律. 本实验主要利用 PRAC5206 型锁相放大器,建立了一套阻抗谱测量系统,该系统有关振幅相位的精度优于 1%.

实验样品采用包铜 ZnS:Mn,Cu DCEL 粉末屏,前电极为 SnO_2 ,背电极为 Sn. 样品在连续使用后发生老化,为保持一定亮度而不断升高使用电压. 本实验测量了形成前、形成过程和连续老化升压使用后的样品的阻抗谱.

2 样品阻抗谱的测量分析

2.1 形成过程阻抗谱分析

图 1 画出了样品在形成前(0V 曲线)和连续老化升压使用后的阻抗谱虚部(电抗)曲线.

形成前电抗谱有两个极点谱峰 ω_a 和 ω_b ,它们分别对应

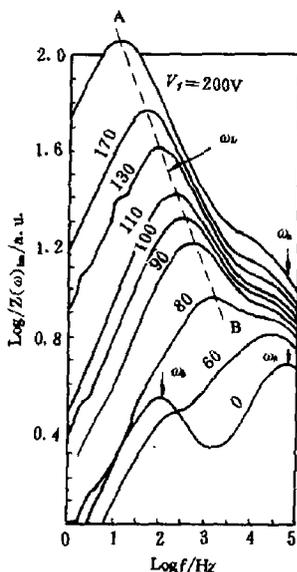


图 1 样品在形成前和连续老化升压使用后的电抗曲线

Fig. 1 The reactance vs. frequency of panel before forming and during the aging progress

① 本文 1992-12-12 收到; 国家自然科学基金资助项目

于包铜区及背电极界面层. 背电极界面处可能存在氧化层及空间电荷区.

实验中,当形成电压为 80 V 时 EL 屏发光. 对比图 1 中 0 V, 60 V, 80 V 曲线可见,形成过程中, ω_b 谱峰消失,这可能是由于电流的热作用促使背电极界面层消失,新出现的谱峰 ω_n , 对应于高阻发光区;形成过程中包铜区变化不大,故非发光区极点谱峰也对应 ω_n .

通常认为^[3],在形成电流热作用下,前电极界面一薄层 ZnS 颗粒表面所包导电相(Cu_xS)的铜离子迁移,形成高阻发光区. 本文认为该过程可用逾渗(Percolation)理论^[3]进一步分析. 逾渗理论研究复杂无序系统的相变问题,对 DCEL 粉末屏则是低阻 Cu_xS 和高阻 ZnS 混合问题. 在相变点附近电阻率 ρ 变化规律是^[4]:

$$\rho \propto (P - P_c)^{-t} \quad (P > P_c) \quad (1)$$

$$\rho \propto (P_c - P)^t \quad (P < P_c) \quad (2)$$

其中 P 是低阻键占有几率, P_c 为形成无穷大低阻连通集团最小占有几率,即相变点时的 P . P_c 值随不同空间点阵而变, $t \approx 1.7$. 在相变点时低阻逾渗集团为一分形(fractal)网络,其分维值为 2.5. 形成前,存在无穷大低阻连通集团,形成电流的热作用,使紧靠前电极的一层 ZnS 颗粒表面所包的铜离子大量迁移,导致该区低阻键几率迅速减小. 当 P 小于 P_c 时,逾渗相变,无穷大低阻连通集团消失,电流须经过高阻键 ZnS 导通,形成高阻发光. 相变点附近, P 变化迅速,且由式(1)知此时 P 的微小变化也导致总电阻的极大变化,所以形成过程十分迅速.

2.2 老化过程阻抗谱分析

形成后 EL 屏主要由发光区和非光区构成,它们的电抗谱峰分别对应图 1 中 ω_L 和 ω_n 峰. 使用电压的不断提升,也即表明 EL 屏老化的加剧. 在一级近似下,每层用简单电阻电容并联电路近似,两层串联成 EL 屏,计算其老化过程中的等效电阻电容,结果列于表 1.

表 1 老化过程中发光区和非发光的等效电阻电容值
Tab. 1 The resistance and capacitance of the luminescent region (LR) and the non-LR during the aging progress

老化电压(V)	80	90	100	110	130	170	200
总电阻(kΩ)	28	77	115	198	420	720	2 200
总电容(pF)	162	131	129	127	120	115	104
发光区 极点谱峰 ω_L (Hz)	2 000	500	300	175	75	45	15
电阻 (kΩ)	16	63	100	183	400	700	2 200
电容 (pF)				5 000			
非发光区 极点谱峰 ω_n (kHz)	86	86	83	83	83	83	81
电阻 (kΩ)	12	14	15	15	16	17	19
电容 (pF)	162	131	129	127	120	115	104

由表 1 知,老化过程中,非发光区电阻稍有变大,但对总电阻的影响却越来越小,对老化影响可忽略;发光区电阻逐渐变大,但等效电容 C_L 基本不变. C_L 不变也可由图 1 中斜率为 -1 的极点峰连线 AB 直接推得. 它表明发光区厚度基本不变,但电阻率变大. 从物理机制上考虑,形成后电压降集中在高阻发光区,非发光区被加热的温度低于形成温度,该区 ZnS 颗粒表面所包的导电相铜离子移动微弱,所以两个区域的厚度基本不变. 但发光区在电流的热作用下,

ZnS 颗粒内部沉积的导电相铜离子进一步迁移,即是逾渗网络中的低阻键几率 P 变小,电阻率按式(2)变大,导致老化.

本文结论与文献[5]结论不同,该文认为老化原因是,1)发光区进一步形成而变宽;2)非发光区变得更加绝缘.

3 发光区的分形研究

3.1 Contor Block 分形模型

图 2 给出了样品在 130 V 和 170 V 老化升压使用电压下导纳谱.由图知,发光区段的电导和电纳曲线在双对数图上一定频段内互相平行,具有同一斜率 η .它表明发光区导纳谱具有恒相角行为,即导纳谱在某一频段内具有形式:

$$Y \propto (j\omega)^\eta \quad (3)$$

其中 $j = \sqrt{-1}$,CPA 指数 η 取值范围 $0 < \eta < 1$.

CPA 行为是电化学工作者在研究电化学电池时首先发现的,经典电学理论认为,一高频电流通过电极界面时,可忽略直流通路,这时导纳关系有 $Y \propto j\omega$,即 $\eta=1$,为一电容元件.由于 CPA 行为不能用简单电阻电容的串并联电路说明,引起了人们的兴趣,认为电极间的粗糙接触导致了 CPA 行为.分形几何学^[6]的兴起,使人们认识到 CPA 行为实质上是由于粗糙界面具有分形几何结构所引起的^[7].为模拟粗糙界面或表面,Kaplan 建立了自仿射康托体(Self-affine Cantor Block)分形模型^[8],它是康托线段在三维欧氏空间的推广,如图 3 示,每一步有 $N_x \times N_y$ 个新的分支凸起,其长、宽、高变化率分别为 $1/a_x, 1/a_y, 1/a_z, N_x, N_y$,是康托体上沿 X-Z, Y-Z 平面上每步凸出所产生的分支数,显然有 $a_x > N_x, a_y > N_y$.康托体的等效电路如图 4 所示,它与 Cayley 树具有相同的拓扑性质,每一分支为一串联电阻 R 通过一电容 C 接地.对 $a_x = a_y = a, a_z = 1, N_x = N_y$ 情况,由于每次分支横截面积按 $1/a^2$ 减少,电阻按 a^2 增大,而电容由每次分支的侧面积决定,按 $1/a$ 缩小,故有

$$Z_n = \rho \times L_n / S_n = R_0 \times a^{2n} \quad (4)$$

$$Y_n = j\omega \times C_n = j\omega C_0 \times a^{-n} \quad (5)$$

其中 Z_n 表示第 n 级串联电阻, Y_n 表示第 n 级电容电抗.可得其总导纳为一连分式:

$$Y_{i,\omega} = \frac{1}{Z_0 + \frac{1}{Y_0 + \frac{1}{Z_1 + \frac{1}{Y_1 + \frac{1}{Z_2 + \frac{1}{Y_2 + \dots}}}}} \quad (6)$$

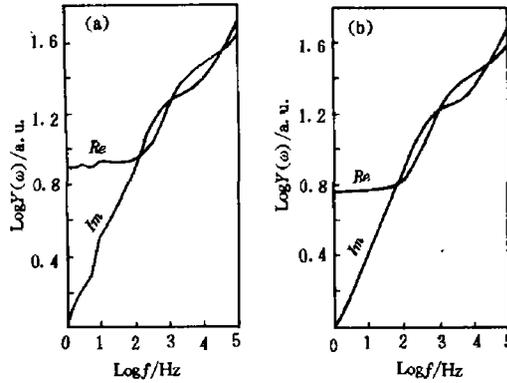


图 2 样品在 130 V 和 170 V 老化升压使用电压下的导纳谱 (a)为 130 V 谱图 (b)为 170 V 谱图 图中 Re 表示电导, Im 表示电纳

Fig. 2 The admittance spectra of the panel during the aging progress

对 $N^2 > a$, 有解: $Y(\omega) = k \times (j\omega)^\eta$ (7)

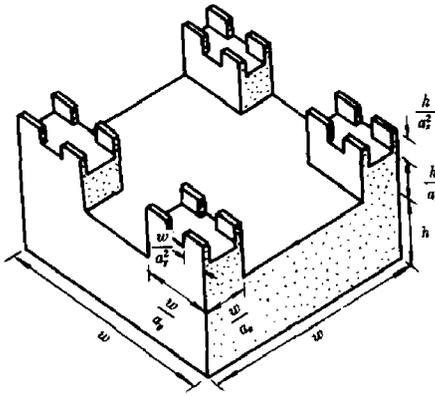


图 3 自仿射康托体分形模型
图中 $N_x = N_y = 2$

Fig. 3 Self-affine Cantor block fractal model

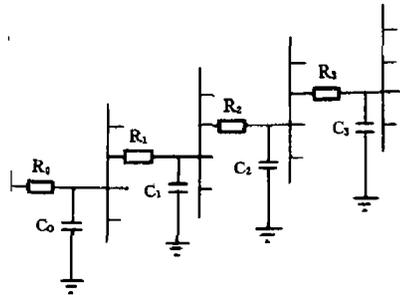


图 4 康托体的等效电路图

Fig. 4 The equivalent circuit of Cantor block

其中 k 为常数, 且

$$\eta = 2 - \ln N^2 / \ln a \tag{8}$$

由 $N^2 > a > N$, 有 $0 < \eta < 1$. 式(7)说明康托体分形 RC 电路在某一频段内具有 CPA 行为.

界面分维由测量不同标度 γ 下的总面积计算, 令 $S_n(\gamma)$ 表示第 n 级结构在测量标度 γ 时的面积, 设初始第零级的测量标度 $\gamma = 1$, 则第 n 级标度为 a^{-n} , 由下式可得分维值 D :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{A_n(a^{-n})}{A_{n-1}(a^{-(n-1)})} = a^D \tag{9}$$

当 n 较大时, $A_n(a^{-n}) \approx (N^2 \times a)^n \times 4S_0$, 由此得

$$D = 1 + \ln N^2 / \ln a \tag{10}$$

$$\text{故有 } D + \eta = 3 \tag{11}$$

且 $2 < D < 3$, 得到一个介于 2 维和 3 维之间的分维值.

所以 CPA 指数 η 实质上由分维值 D 决定, 反映了界面粗糙接触的分形特征. 随着 N 值变小或 a 值变大, 康托体的凸起数减小, 凸出的体积也变小, 粗糙度降低, 分维值变小, 这时也易得 Cayley 树等效电路的直流电阻值迅速变大. 而当 N 较小, a 很大, 满足 $a \geq N^2$ 时, 凸起很小, 可忽略, 可认为该表面近似于一平面, 即 $D \approx 2$.

3.2 发光区导纳谱的分形研究

目前对 EL 屏的导纳谱研究很少, 尚未见关于其导纳谱 CPA 行为和分形结构的研究报道. 考虑到发光区宽度约 $1 \sim 2 \mu\text{m}$, 是由许多大小不一的且其内部随机沉积有 Cu_2S 导电相的 ZnS 颗粒无规堆积而成, 宏观上可视为是与正电极和非发光区两良导电层粗糙接触的过渡界面层, 电学上等等效为数值不等的大量微电阻微电容构成的无规 RC 网络, 发光区的 CPA 行为表明该无规 RC 网络具有分形特征, 即发光区的复杂导电相分布具有分形特征.

利用康托体分形 RC 理论,计算发光区导纳谱 CPA 指数 η ,得分维值 D ,结果列于表 3.

表 3 连续升压使用老化过程中发光区的分维值

Tab. 3 The fractal dimension values of the LR during the aging progress

老化电压 (V)	100	110	130	170	200
CPA 指数 η	0.64	0.80	0.83	0.90	0.99
分维值 D	2.36	2.20	2.17	2.10	2.01

结果表明,随着老化,分维值 D 变小,趋于 2,康托体分形变得平坦简单,趋于平面结构.这说明发光区内导电相分布的变化趋势:刚形成时,发光区内不均匀地分布着 Cu_2S 导电相,具有较大分维值;使用过程中, Cu_2S 导电相沉积处获得较大电流,电流热作用导致该处铜离子比其它部分铜离子更易迁移;长时间使用,发光区内 Cu_2S 导电相均匀耗尽,即分维值趋于 2. 同时电阻值进一步变大,导致老化.

上述结果也表明,发光区的等势面具有分形状分布.刚形成时,电势极无规,具有较大分维值,热电子速度具有复杂的空间分布,发光点分布极无规;进一步使用,铜离子的不等速迁移,导致分形等势面趋于平坦,热电子速度的空间分布趋于均匀,发光点分布也趋于均匀.

4 讨论

关于老化,一般认为是发光区变宽导致电阻升高及非发光区变得更加绝缘所致,文献[1]对阻抗谱的分析也得出这一结论.但在我们的实验中,包括对另外两个样品的测量,其电抗谱曲线极点峰连线的斜率都为 -1 ,表明发光区电容不变,即发光区宽度基本不变.我们的实验结果也表明非发光区电阻变化不大,对老化影响可忽略.

本文根据发光区导纳谱 CPA 行为初步认为,发光区导电相具有分形特征,可用分维值 D 来定量地表征器件的品质因素.实际上发光区分形结构是一个体分形,康托体分形模型也忽略了直流通路的影响,更恰当的模式有待进一步发展.发光区等势面的分形分布说明了实际发光点分布也具有分形特征.分形结构对发光亮度、发光衰减、能量传输等的影响,以及分维变化与逾渗的关系,都值得进一步深入探讨.

参 考 文 献

- 1 徐征译.直流电致发光粉末显示器件的电导纳测量及其失效模式.发光快报,1989,(1/2):13~16
- 2 Abadalla M I, D. C. electroluminescence mechanisms in ZnS devices. *J. Lum.*, 1979,(18/19):743~748
- 3 [美]R 泽仑著,黄 昉译.非晶态固体物理学,第四章,逾渗模型.北京:北京大学出版社,1988
- 4 Stephen M J et al. Mean-field theory and critical exponents for a random resistor network. *Phys. Rev. B*, 1978,17:4 444~4 453
- 5 Alder C J et al. An investigation of the electrical and optical properties of DC electroluminescent ZnS: Mn, Cu powder panels. *IEEE Trans. Electr. Dev.*, ED-28,1981,6:680~688
- 6 Mandelbrot B B. *The Fractal Geometry of Nature*. USA: San Francisco, Freeman, 1982
- 7 Sapoval B et al. Electrical response of fractal and porous interface. *Phys. Rev. A*, 1988,38,5 867~5 887

- 8 Kaplan T et al. Self-affine fractal model for a metal-electrolyte interface. *Phys. Rev. B*, 1987, 35:5 379
~5 382

An Investigation of the Impedance Spectrum and Fractal of DCEL Powder Devices During Forming and Aging Processes

Shuai Jianwei Chen Jianling Hong Xiuxia Wu Boxi

(Dept. of Phys.)

Abstract A system is set to measure the electrical impedance-frequency spectrum of DCEL ZnS:Mn,Cu-powder panels. It's suggested that the forming process is one of the percolation phase transitions. Adopting RC parallel equivalent circuit model, the variation characteristics of the luminescent region (LR) and the non-LR during the aging progress are investigated. It's confirmed that during the aging progress the width of the LR almost keeps unchanged and the resistivity increases rapidly and causes the failure of the EL panel. The small increase of resistance of the non-LR has little effect on failure. According to the Cantor-block fractal RC network theory, the CPA behavior of the admittance spectra is analoged and the fractal dimensions of the LR under the different aging voltages are calculated. The fractal dimension of the LR approaches to 2 for the aging panels.

Key words Impedance spectrum, Percolation, Fractal