

固态阴极射线发光的表征*

赵谏玲[†]

(北京交通大学光电子技术研究所 发光与光信息技术教育部重点实验室 北京 100044)

摘要 固态阴极射线发光(SSCL)是一种全新的激发方式,是发光的一个分支.文章作者辨认了固态阴极射线发光的本质,证明了它的普适性.文章对固态阴极射线发光的本质作了进一步的分析,分析了它的发光光谱及随驱动电压提高时的变化规律,证明了固态阴极射线激发既可引起激子发光,又可引起扩展态发光,扩展态的发光是激子离化后产生的电子-空穴的直接复合.文章作者还研究了固态阴极射线发光的瞬态特性及发光的衰减,证明了在它的发光波形中用传统的位相方法已不能表示固态阴极射线发光与激发电压的时间关系,并从它的两个发光峰随频率变化的明显差别提出了实测真实发光寿命的思路.

关键词 固态阴极射线发光,有机电致发光,激子,扩展态

Characterization of solid state cathodoluminescence

ZHAO Su-Ling[†]

(Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education, Institute of Optoelectronics Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

Abstract The character of solid state cathodoluminescence (SSCL), a new excitation mechanism of luminescence, has been identified and its universality demonstrated. The spectrum of SSCL and its change in behavior with the increase of driving voltage have been analyzed in detail. It is shown that SSCL includes the luminescence from exciton recombination and expanded state recombination. Under a high electric field, excitons dissociate to electrons and holes in expanded states, which results in luminescence from the expanded state recombination. The transient and decay characteristics of SSCL have also been investigated. It is concluded that the traditional phase method cannot be used to assess the temporal relationship between SSCL and the driving voltage. From the variation of SSCL with the excitation driving frequency we propose a new method to measure the true luminescence lifetime.

Keywords solid state cathodoluminescence(SSCL), organic electroluminescence, exciton, expanded state

现代信息社会使显示技术进入了一个全新的环境,平板显示(FPD)是现代显示技术的发展趋势.平板显示器件种类繁多,比较有代表性的有液晶显示器(LCD)、等离子显示器(PDP)、电致发光显示器件(ELD)和发光二极管(LED)等.这些显示器件或已经占据大量市场份额,或将要大批量投入生产,但到目前为止,它们的显示质量还不能与传统的阴极射线管(CRT)显示相比.电致发光显示被认为是下一代理想的平板显示技术之一,尤其是有机电致发光显示,但有机器件的寿命和效率一直是困扰其应用的棘手问题,因此还不能大批量地投入生产.在有机

电致发光过程中,电子和空穴复合后,单线态和三线态同时产生,按照自旋统计原则,发光分子的单线态及三线态激子数之比是1:3,所以单线态的发光只

* 国家自然科学基金(批准号:10774013,60576016)、北京市自然科学基金(批准号:2073030)、国家重点基础研究发展计划(批准号:2003CB314707)、国家自然科学基金重点基金(批准号:10434030)、教育部博士点基金(批准号:20070004024,20070004031)、北京市科技新星计划(批准号:2007A024)、校基金(批准号:2005SM057,2006XM043)资助项目

2008-03-31 收到

[†] Email: slzhao@bjtu.edu.cn

是全部被激发的分子的 1/4. 一般单线态的辐射跃迁是允许跃迁, 而三线态的辐射跃迁是被禁戒的. 这样就只有 1/4 被激发的分子可以发光, 所以一般认为有机场致发光的效率最大也不能超过光致发光的 25%. 无机电致发光器件的蓝色发光一直达不到实用化的要求, 限制了其在彩色显示方面的应用, 可以说, 蓝色发光是目前无机器件的一个瓶颈, 如果不能突破这个瓶颈, 无机薄膜电致发光器件在显示领域的应用将受到非常大的限制.

在研究有机和无机电致发光显示技术的同时, 我们提出了固态阴极射线发光^[1-2], 并证明了碰撞离化和注入复合两种激发方式可以并存. 其发光原理同真空阴极射线发光类似, 只是来自阴极的电子是在无机电子传输材料中而不是在真空中加速, 这样电子经过加速后可以直接碰撞有机发光层产生发光, 电子交出能量, 数目不减. 在混合激发中, 这种激发后的电子连同倍增电子、传导电子和注入的空穴复合, 它的发光亮度高于简单的传导电子复合的亮度, 理论上效率高于有机电致发光的效率, 同真空阴极射线(如场发射)相比, 其激发电压也大大降低.

在固态阴极射线发光器件中, 我们已经分别从有机聚合物、小分子有机发光材料、有机磷光材料、稀土配合物上发现了它们的固态阴极射线发光, 这证明了固态阴极射线发光的普适性. 同时, 用不同材料作为电子加速层时, 在同种发光材料上也得到了同样的结果. 本文着重分析了固态阴极射线发光的光谱特征、其中的物理现象、它的波形特点以及两个发光峰的衰减差异.

1 固态阴极射线发光(SSCL)的光谱特征

1.1 有机小分子的固态阴极射线发光光谱

我们最先是在 ITO/SiO₂/Alq₃/SiO₂/Al 结构的器件中发现了类阴极射线发光^[3-4]. 如图 1 所示, 在以小分子材料 Alq₃ 作为发光层, 以 SiO₂ 层作为电子加速层的夹层结构中, 在交流电驱动下, 当驱动电压比较低时, 得到了 517nm 处的 Alq₃ 激子发光; 而当驱动电压比较高时, 除了有激子发光外, 还得到了蓝色(457nm)的发光, 此发光对应于 Alq₃ 的 LUMO 能级到 HOMO 能级的直接辐射跃迁. 在夹层结构中, 二氧化硅是 n 型半导体, 几乎不能传输空穴, 器件中不会存在电极注入的空穴, 并且 Alq₃ 的迁移率

不高, 在有机层 Alq₃ 内, 积聚不出可以经碰撞引起发光的电子能量, 所以蓝色的发光不是场致发光, 其发光来源与传统的有机器件的注入发光不同, 而应该是类阴极射线发光. 这时电极注入的电子、电极/二氧化硅界面处的束缚态电子以及缺陷上的电子等在电场的作用下被释出并被加速, 成为过热电子后直接碰撞 Alq₃ 分子, 实现发光. 当 SiO₂ 中电子的加速使电子能量变得足够高时, 可以激发 Alq₃, 把 HOMO 中的电子直接激发到导带中, 但由于电子和声子相互作用很强, 电子能量消耗, 电子一般同 Alq₃ 内的空穴形成激子, 在比较高的电场下, 激子有可能被解离, 而出现 Alq₃ 的带带间复合, 即 HOMO 上的空穴与 LUMO 上的电子之间的复合发光, 这个能量与 457nm 处的发光峰吻合. 随着器件的驱动电压的提高, 发光峰由 517nm 逐渐向 457nm 移动(图 1), 这说明随着电压的增加, 电子在二氧化硅层中可以获得更高的能量, 激发增强, 随着电场的增强, 在 Alq₃ 层中的激子解离变强, 进入 LUMO 中的电子增多, 使得蓝光逐渐增强.

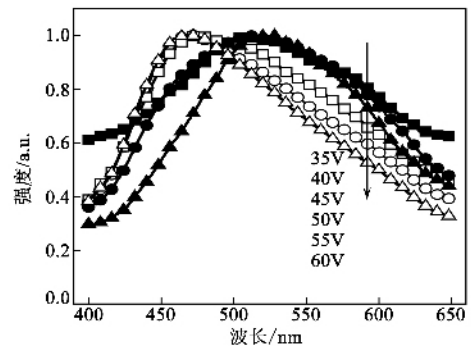


图 1 器件 ITO/SiO₂/Alq₃/SiO₂/Al 的电致发光光谱随驱动电压的变化关系

1.2 有机聚合物的固态阴极射线发光光谱

在同样结构的器件中, 当发光材料为有机聚合物 MEH-PPV 和 C₉-PPV 时, 我们也探测到了固态阴极射线发光. 图 2 为电子加速层是 SiO₂、发光层是 MEH-PPV 的固态阴极射线发光^[5]. 其中位于 580 nm 的长波长发光是对应着 MEH-PPV 的激子复合发光, 而位于 405 nm 处的短波长发光对应于 MEH-PPV 的带带复合. 此外, 还出现了一新的发射, 其波长位于 500 nm 处. 当电子加速层为 Si₃N₄ 时, 我们也得到了相同的结果.

在这种器件中, 在相同频率和不同电压的交流激发下, MEH-PPV 的发光随驱动电压的不同而变化, 如图 3 所示^[2-5]. 当驱动电压较低时, 只出现了

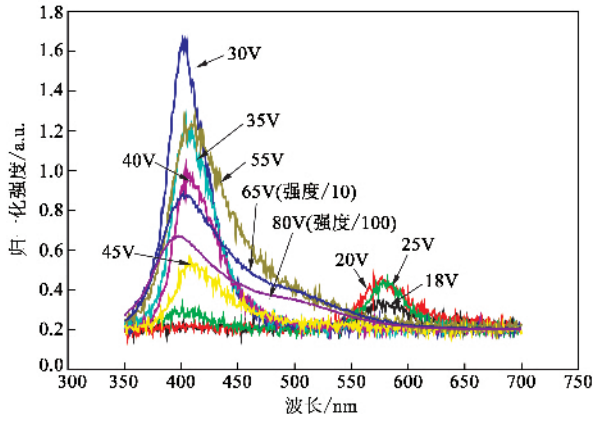


图2 器件ITO/SiO₂/MEH-PPV/SiO₂/Al的电致发光光谱随驱动电压的变化

MEH-PPV在580nm处的激子发射,并且它的发光强度随着驱动电压的上升而增强.当驱动电压超过一定值时,580nm的强度下降直至完全消失,同时,出现了短波长405nm的发射,其发光强度随着驱动电压的增大先增大,然后降低,而后继续增大,同时还出现了另一个波峰位于500nm的发射,并且其发光强度随着驱动电压的增大一直增强.

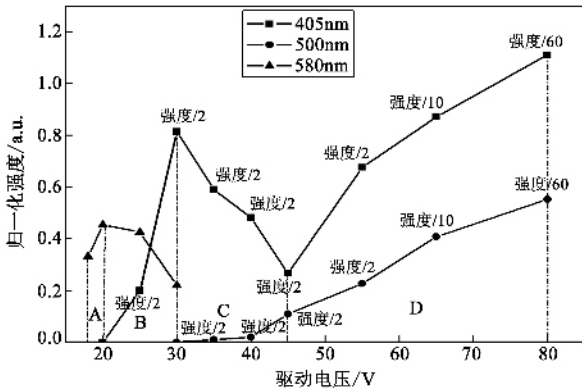


图3 器件ITO/SiO₂/MEH-PPV/SiO₂/Al的发光强度随驱动电压的变化

在以SiO₂为加速层的器件中,过热电子的能量可以达到10—100eV以上^[6],这些高能量的过热电子碰撞激发有机发光层,导致有机发光材料的发光,这不同于传统有机材料的注入发光.当驱动电压较低时,在较低的电场作用下,碰撞激发出的电子和空穴通过库仑相互作用形成Frenkel激子而发光,这种情况和有机材料的光致发光相似.在一定的电压范围内,随着驱动电压的增大,过热电子的能量增大和数目增多,使得有机材料碰撞激发后形成激子的速率增大和数目增多,因此激子的发光增强.但随着驱动电压的继续增大,导致有机材料上的场强增强,使

得碰撞激发后形成的激子发生离化,这时候,激子复合的速率小于激子离化的速率,因此长波长发光减弱.电子被离化到LUMO能级,由于在聚合物材料中电子的迁移率比较小,因此在电场的作用下,电子向电极方向的迁移较慢,另外,SiO₂的导带与MEH-PPV的LUMO之间势垒较大,电子很难从电极漏出,因此离化后的电子被限制在有机层中,极容易同HOMO能级的空穴发生复合,实现带带复合,产生短波长405nm的扩展态发光.另一方面,随着驱动电压的增大,过热电子的能量也随之增加,过热电子可以直接碰撞激发有机材料,实现短波长的发光,因此造成了短波长发光强度随驱动电压的上升而迅速增强.但随着驱动电压的进一步增强,短波长的发光强度反而下降,出现了峰值位于500nm处的发射,我们认为,这来源于电荷转移激子的发光.电荷转移激子也是中性的,移动时将正负电荷两个部分结合在不同的有机分子上运动,除了运动外,电荷转移激子还可以被俘获,大部分电荷转移激子是在电子-空穴复合过程中产生的,而500nm的发光正是在405nm的发光过程中产生的,405nm恰好是电子-空穴的直接复合发光.因此随着电荷转移激子的出现,激子离化而产生的直接电子-空穴的复合减少.随着电压的继续增大,405nm和500nm的发光都在增强,这是因为随着电场的增大,激子的离化进一步增强,并且过热电子的直接碰撞激发的几率也随之增强.

1.3 有机磷光体的固态阴极射线发光光谱

磷光材料在有机电致发光中,由于能有效地提高发光效率,因而备受重视.在过去的研究中,我们在有机小分子Alq₃和有机聚合物PPV,C₉-PPV,MEH-PPV等材料上,都已观察到了固态阴极射线发光.当发光材料为有机磷光体Ir(ppy)₃时,在交流驱动下,我们也观察到了它的固态阴极射线发光.图4(a)为ITO/SiO₂/PVK:Ir(ppy)₃/SiO₂/Al器件在正弦交流电压(500Hz)驱动下的电致发光光谱(文章已投《物理学报》).

当电压为110V时,器件的发光峰分别位于436nm和506nm处,其中506nm处为Ir(ppy)₃典型的三线态激子发光.随着驱动电压的升高,发光强度增强,发光峰没有移动.在SiO₂夹层的结构中,电子可以从电极隧穿过SiO₂层,进入有机发光层,而空穴很难从阳极隧穿过SiO₂层,进入有机层与注入电子复合,形成激子并发光,因此Ir(ppy)₃的发射不

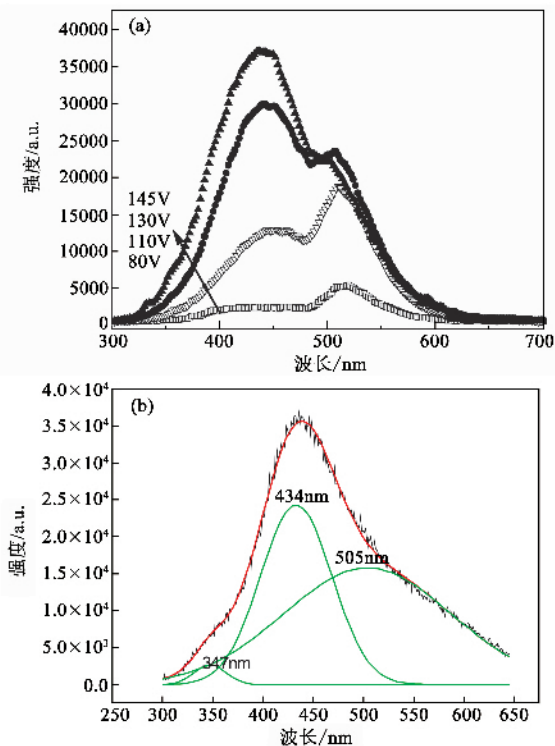


图4 两种 Ir(ppy)₃ 器件在交流驱动下的电致发光光谱 (a) ITO/SiO₂/PVK:Ir(ppy)₃/SiO₂/Al (b) ITO/SiO₂/Ir(ppy)₃/SiO₂/Al

是来自传统有机电致发光器件的双注入发光. 这种发光只能是经 SiO₂ 加速后的电子碰撞激发 Ir(ppy)₃. 随着驱动电压的升高, 经 SiO₂ 加速的过热电子的能量增加, 此外, SiO₂ 还具有倍增电子的能力, 也就是说, 过热电子的数量也会随着驱动电压的升高而增加, 可以有效地激发 Ir(ppy)₃, 因此使器件的发光亮度的得到不断的提高.

为了证明 436nm 发光的来源, 我们还制备了 ITO/SiO₂/Ir(ppy)₃/SiO₂/Al 器件, 图 4(b) 为此器件在交流 90V 电压驱动下的电致发光^[7], 发光峰分别位于 347nm、434nm 和 505nm 处, 除了 347nm 峰外, 发光光谱同 ITO/SiO₂/PVK:Ir(ppy)₃/SiO₂/Al 器件的相同, 这说明 434nm 和 505nm 发光都是来自于 Ir(ppy)₃ 的发射. Ir(ppy)₃ 在 345nm、412nm 和 460nm 处有很强的吸收, 对应于金属到配体电荷转移态跃迁的吸收. 由此可知, 在高能量电子的激发下, 347nm 和 434nm 的发射主要来源于金属和配体之间的电荷转移态跃迁的发射.

2 固态阴极射线发光的瞬态特性

固态阴极射线发光是电子加速成为过热电子后

碰撞有机发光材料得到的. 由图 3 可知, 在固态阴极射线发光中, 长波发射即激子的发光是先出现的, 而短波发射即扩展态的发光是后出现的, 是激子在高场下离化后导致的电子和空穴的直接复合. 为了进一步研究固态阴极射线发光的特性, 我们还研究了激子发光和扩展态发光在交流电驱动下的亮度波形. 图 5 为 ITO/SiO₂/MEH-PPV/SiO₂/Al 器件在 500Hz 和 30V 的交流驱动下的瞬态发光特性. 这里以 Al 电极接负电位、ITO 电极接正电位时为正向驱动, 反之为反向驱动. 由图 5 可知, 在正向和反向驱动下, 都观测到了 MEH-PPV 在 405nm 和 580nm 的发射, 当驱动电压是 30V 时, 两者在正向和反向驱动下的发光强度不同. 在正向驱动下, 电子可以有效地从阴极注入, 并在 SiO₂ 中加速, 因此通过有机发光层的电流大, 形成的激子数目多, 但落在 MEH-PPV 上的电场也大, 在这种情况下, 激子的离化几率要大于激子的复合几率, 因此激子的发光要弱于扩展态的发光. 而在反向偏压下, 电子不能从 ITO 侧有效注入, 因此落在 MEH-PPV 上的电压小, 电场也小, 形成的激子不能有效离化, 也就是说离化的几率要小于激子的复合几率, 因此在反向偏压下, 扩展态的发光要弱于激子的发光.

在频域内, 通常用位相法来表征不同发光先后、快慢及寿命, 通过对比和测量荧光信号相对于激发信号位相移动或调制幅度, 可获得激发态的信息, 如弛豫的先后、寿命等, 相移通常以极大值处的相移角表示. 在固态阴极射线的亮度波形中(如图 5), 如果以同周期内亮度的最大值的相移角作为发光位相变化, 则对比图 5(a) 和 (b) 可知, 405nm 的相位要先于 580nm 的相位, 因此直观上 405nm 的发光要先于 580nm 的发光. 但由图 3 的分析可知, 在有机发光材料中, 在过热电子的碰撞激发下, 先形成激子, 也就是先有激子的发光. 随着驱动电压的增大, 激子形成几率增加, 同时离化几率也在增加, 激子的离化使电子和空穴解离到 LUMO 和 HOMO 能级, 它们的直接复合导致了短波长(405nm)扩展态的发光. 实际上, 是激子的发光在前, 扩展态的发光在后. 另一方面, 由图 3 可知, 激子的发光随驱动电压是非线性变化的, 在激子发光和扩展态发光共存的区域内, 在不同电压的驱动下, 激子的发光可能强于也可能弱于扩展态的发光, 也就是说, 在不同电压驱动下的亮度波形中, 亮度最大值的位相是不固定的, 因此不能用传统的位相表示方法来表示固态阴极射线发光的先后、快慢和寿命, 因此我们在频域内提出了一种新的

测量发光寿命的方法,即用亮度随激发频率的变化来确定发光的真实寿命.过去70年的寿命测量只给出发光强度随时间的变化轨迹,在最简单的情况下,分立中心发光的衰减可用解析式 $B = B_0 e^{-t/\tau}$ 表示,其中 B 是亮度, t 是时间, τ 只是一个衰减参数,不是真正的寿命.真实寿命应是由 $B = B_0$ 降至 $B = 0$ 的时间,在已有方法中,这只有在 $t \rightarrow \infty$ 时才能实现,这是不现实的.我们的方法可以定出真实寿命,并可扩大应用领域,可扩展至非发光系统.

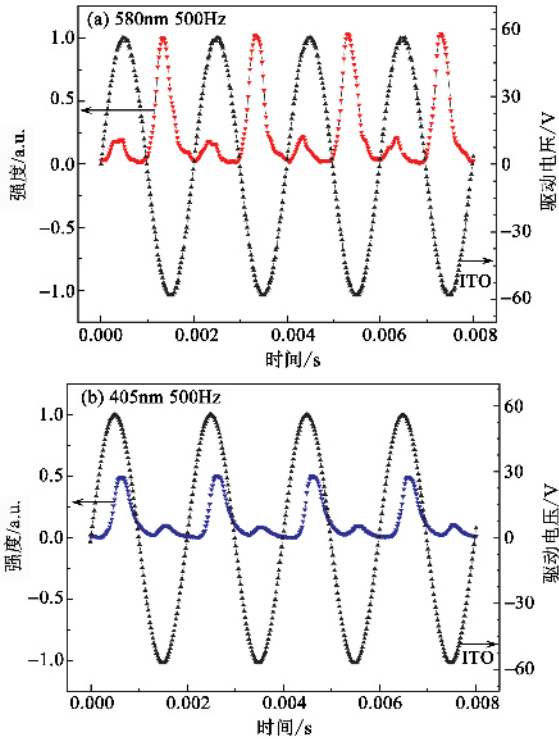


图5 器件 ITO/SiO₂/MEH-PPV/SiO₂/Al 的发光亮度波形 (a) 580nm (b) 405nm

3 结论

固态类阴极射线发光是一种全新的激发方式,我们在有机材料为发光材料的电致发光器件中,实现了固态阴极射线激发方式的发光,不论是小分子材料、聚合物发光材料,还是有机磷光体材料,均得

到了相类似的结果.此外,变换不同的电子加速层材料,如 SiO₂, ZnS, Si₃N₄, 也同样获得了有机材料的固态阴极射线发光,它不仅包括激子发光,还包括扩展态发光.当驱动电压较低时,在较低的电场作用下,经加速层加速后的过热电子碰撞激发出的电子和空穴通过库仑相互作用形成 Frenkel 激子而发光.随着驱动电压的增大,过热电子的能量增大,数目增多,使得有机材料碰撞激发后形成激子的速率增大,数目增多,激子的发光增强.但随着驱动电压的继续增大,导致有机材料上的场强增强,使得碰撞激发后形成的激子发生离化,离化到 LUMO 能级的电子极容易同 HOMO 能级的空穴发生复合,实现带带复合,产生短波长扩展态发光.另外,随着驱动电压的增大,过热电子的能量也随之增加,过热电子可以直接碰撞激发有机材料,实现短波长扩展态的发光.研究发现,在固态阴极射线发光中,随着驱动电压的增加,先出现激子的发光,后出现扩展态的发光.并且激子的发光随驱动电压是非线性变化的,在激子发光和扩展态发光共存的区域内,在不同电压的驱动下,激子的发光可能强于也可能弱于扩展态的发光,因此不能用传统的位相表示方法来表示固态阴极射线发光的先后、快慢和寿命,因此我们在频域内提出了一种新的测量发光寿命的方法,将在另文中讨论.

参考文献

[1] Xu Z, Teng F, Qu C *et al.* Physica B : Condensed Matter, 2004, 348 : 231
 [2] Xu Z, Qu C, Teng F *et al.* Appl. Phys. Lett., 2005, 86 : 061911
 [3] Xu X L, Chen X H, Hou Y B *et al.* Chem. Phys. Lett. 2000, 325 : 420
 [4] Xu X L, Xu Z, Hou Y B *et al.* J. Appl. Phys. 2001, 89 : 1082
 [5] 徐叙瑛, 徐征, 滕枫等. 发光学报 2003, 24 : 553 [Xu X R, Xu Z, Teng F *et al.* Chinese Journal of Luminescence, 2003, 24 : 553 (in Chinese)]
 [6] Fitting H J, Czarnowski A V. Phys. Stat. Sol. A, 1986, 93 : 385