

固态阴极射线发光的发现*

冀国蕊[†] 徐叙瑛

(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 通过分层优化方案,采用有机场致发光材料,发现了一种新的激发发光方式,即固态阴极射线发光(solid state cathodoluminescence,简称SSCL),文章主要介绍了固态阴极射线发光的发现历史、发光现象的辨认、发光现象的普适性考察以及其良好的发展前景。

关键词 固态阴极射线发光,过热电子,发光强度

The discovery of solid state cathodoluminescence

Ji Guo-Rui[†] XU Xu-Rong

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

Abstract A novel form of luminescence, solid state cathodoluminescence (SSCL) was discovered when certain organic materials were employed as the active layer in an optimally designed scheme. In this paper we recount the history of the discovery of SSCL, identification of the experimental phenomena, investigation of its universal characteristics, and its potential development.

Keywords solid state cathodoluminescence(SSCL), hot electrons, luminescence intensity

1 引言

从20世纪30年代,人类对发光进行系统深入的科学研究,并取得长足的进步,尤其是在照明、信息显示技术方面,取得的成就更加令人瞩目。大家所熟悉的显示技术是阴极射线管(CRT),由于其色彩丰富、亮度高、工艺成熟,被广泛使用。但由于它体积笨重、功耗高等缺陷,人们开始努力寻找新型的平板显示技术,如电致发光显示、等离子体显示(PDP)、液晶显示(LCD)、发光二极管显示(LED)。

在这些平板显示技术中,它们各有其优缺点,而电致发光显示技术是比较理想的,它表现出优越的特性:主动发光、全固化、宽视角、高分辨率、耐震动等,但无论是有机发光器件还是无机发光器件都有其局限性。由于无机发光器件的蓝色发光达不到实用化的要求,在彩色显示方面受到限制,而有机器件虽然解决了蓝色发光的问题,但工作寿命还需进一步完善。为了将两者优势互补,充分利用二者的优

点,开辟一条新的途径,我们采用有机无机复合的方法制备优势互补的器件,并在分层优化方案^[1-5]的基础上,采用有机场致发光材料,发现了固态阴极射线发光。

2 固态阴极射线发光的发现

2.1 分层优化

在分层优化方案中,预热层和加速层通常分别采用SiO和SiO₂,在加速层前,另加一个预热层,使电子在进入加速层前已有了一定的能量,进一步加速后,才进入发光层。由于发光层内也有电场,电子还可加速,便可获得高能量的过热电子,这样就得到高亮度的发光器件,其结构如图1所示。

这种结构有以下一系列的优点:

* 北京市自然科学基金(批准号:2073030)、教育部博士点基金(批准号:20070004024)资助项目

2008-03-31收到

[†] 通讯联系人。Email: grji@bjtu.edu.cn

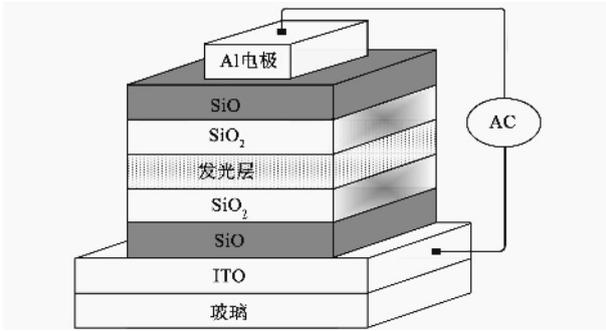


图1 分层优化结构

(1) SiO_2 加速电子的能量在有的实验条件下可达到 100eV 。电子在 SiO_2 中被加速后, 能够有足够的能量来碰撞激发发光中心使之发光, 这样一个电子有可能多次激发发光, 从而提高了电子的利用率。

(2) 通过分层优化结构, 提高了经加速注入发光层的电子能量, 达到 8eV 后, 可实现加速后的电子的助推作用, 使电子在发光层内进一步加速, 过热电子能量显著提高。

(3) 在高场下, 过热电子的能量分布向高能区集中, 提高了可以引起激发的过热电子的数目。

(4) 可以观察到二次跃升, 并用 Monte Carlo 模拟论证了实现二次跃升的条件。

(5) 它可以提高电致发光的蓝、红比, 增强蓝光, 这可为全彩色发光提供急需的蓝光。

2.2 固态阴极射线发光的发现

将这种分层优化结构中的发光层改用绝缘发光材料, 如 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$, 也可以得到很均匀的 Eu 的发光, 但几率很小, 估计是由于 Eu 的周围晶体结构不好。考虑有机材料分子间相互作用很小, 遂改用有机发光材料, 这样在无机/有机异质结作分层优化结构的实验中, 发现了一种崭新的发光方式^[6-11], 我们称其为固态阴极射线发光。它是由于电子在 SiO_2 中被加速后, 过热电子能量可以达到 100eV , 过热电子直接碰撞发光层, 就能使发光材料中处于基态的电子被激发到激发态, 激发态的电子回到基态而释放出光子。一次激发只用几个 eV, 所以, 一个电子有可能先后激发几个中心。

固态阴极射线发光(SSCL)与真空阴极射线(VCL)相比在发光激发的方式上是相同的, 都是因电子的动能引起的碰撞激发, 其不同之处在于电子的加速方式, SSCL 是在固体中而不是在真空中加速, 因此固态阴极射线发光也称作类阴极射线发光。固态阴极射线发光的激发能量来源于固体中被加速

的电子。在低电场中, 电子能量的分布符合玻尔兹曼函数 $f(E) \propto \exp(-E/E_0)$, 其中 E 是电子能量, E_0 是电子平均能量。其中能量较高的电子数只占总数中的一小部分, 初电子的密度也还没有设法控制。真空阴极射线发光的能量来源是在真空中加速的电子, 它的能量可以很高。像电视显像管中的电压可以加到 3 万伏, 所有加速电子的能量比较集中, 色散很小, 分布在 3 万电子伏附近, 初电子的密度也很高, 可以达到 $14\text{mA}/\text{mm}^2$ 。但真空阴极射线则因电子能量很高, 常先引起一些与发光无直接关系的其他效应, 如产生二次电子发射、X 射线等, 直到电子的能量降低到可以和离化或激发能相比拟时, 才引起激发。而固态阴极射线发光则不同, 它本身即可直接引起激发, 这对固态阴极射线发光中激发能量的利用比较有利。

3 固态阴极射线发光的辨认

3.1 与已知的电场诱导的发光不同

首先, 固态阴极射线发光不是击穿本身的发光或击穿发光激发的光致发光, 它也不是电场诱导的发光。电场诱导的发光, 有 p-n 结发光、场致发光、有机场致发光(OEL)等。p-n 结发光及有机场致发光都是电子和空穴分别从阴极和阳极注入, 然后在发光层中形成激子, 进而复合发光。而在固态阴极射线发光中无法从外界进入空穴, 不能形成 p-n 结发光及 OEL, 有机材料的迁移率低, 无法积累可以引起发光的能量, 也不能形成场致发光。它的激发类似于真空阴极射线, 电子从阴极注入到薄膜器件中, 在加速层中加速, 获得较高能量, 碰撞发光层的发光中心, 使其中的电子从基态跃迁到激发态。这一碰撞激发是固态阴极射线发光的核心、起源及基础, 在高场下激子离化, 出现扩展态的复合发光。在这种激发方式中, 过热电子碰撞发光层时, 像光致发光一样, 使一个 HOMO 的电子激发到 LUMO 上, 同时在 HOMO 上留下一个自旋相反的空穴, 二者自然形成一个单线态激子, 而不会形成三线态激子。所以从理论上讲, 这种激发方式的发光效率可以与光致发光相同。

3.2 交叉证明

为了用其他方法交叉证明固态阴极射线发光的真实性, 又制备了两种相反的单侧发光器件, 即 $\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{PPV}/\text{ITO}$ 和 $\text{Al}/\text{PPV}/\text{SiO}_2/\text{ITO}$ 。如图 2^[12, 13]

所示,虚线是驱动电压的波形,实线是发光强度的波形.就图 2(a)而言,当 Al 电极为负时,电子在 SiO_2 中加速,产生的固态阴极射线轰击 PPV 而产生电子、空穴对,电子向 ITO 阳极漂移,而正好同其他激发产生的空穴及从阳极注入的空穴相遇,复合发光.当 Al 电极为正时,只有电子注入或加速,但无空穴进入 PPV,所以它不会发光.对于图 2(b),当 ITO 电极为负时,注入到界面能级上的电子可在 SiO_2 中加速,轰击 PPV,产生电子、空穴对,电子及空穴在电场中的极化使电子向 Al(正)电极方向漂移而逸出,空穴则向 SiO_2 (负)电极方向漂移,受阻而存储于 PPV 一侧,这半周没有电子、空穴对的复合,不能发光.当电场反向,Al 电极又变为负时,电子注入到 PPV 和存储于 PPV 中的空穴相遇.二者复合产生发光,所以它的发光也在 Al 为负的半周.这样,从图 2(a)、图 2(b)中发光的位相相同证实了这一现象是由于固态阴极射线的激发作用,即证实了固态阴极射线发光的存在.

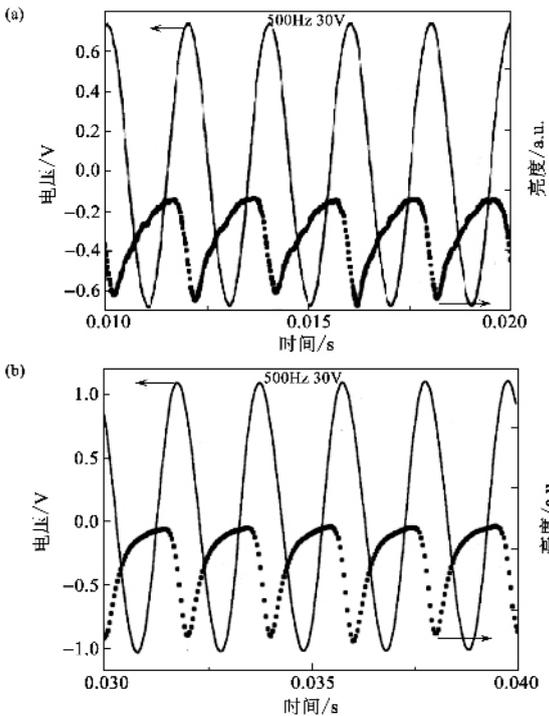


图 2 (a) Al/SiO₂/PPV/ITO 的发光强度及电压波形; (b) Al/PPV/SiO₂/ITO 的发光强度及电压波形

4 固态阴极射线发光的普适性

固态类阴极射线发光的发现是利用有机场致发光材料,但是从它的发光机理来看,它同样也可在无机发光材料中实现,这在 ZnSe 上观察到了这一现

象.另一方面,也有多种材料可以充当电子加速层,这说明它具有很好的普适性.

(1)无机发光材料(包括半导体(n型或p型)发光材料,绝缘体发光材料),以及一些有机的半导体发光材料(n型或p型)等多种发光材料都可有固态阴极射线发光.用各种发光材料作分层优化中的发光材料,比如 Alq₃, PPV, C₉-PPV, MEH-PPV, 早期观察到的 Y₂O₃:Eu 以及 ZnSe, 都发现了固态阴极射线发光,这说明从 SiO₂ 中加速出来的高能电子可以激发多种材料^[14,15],其中 C₉-PPV 的固态阴极射线发光见图 3^[16].

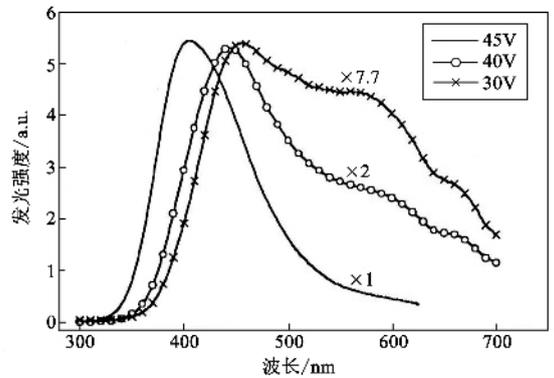


图 3 Al/SiO₂/C₉-PPV/SiO₂/ITO 的归一化光谱随着交流电压的提高,发光峰蓝移

(2)SiO₂, ZnS, Si₃N₄ 和 Ta₂O₅ 都可作为电子加速层.制备了 ITO/ZnS/PPV/ZnS/Al,用 ZnS 中加速的电子碰撞 PPV,也得到了固态类阴极射线发光.但这时只得到长波峰的激子发光,而没有复合的蓝光,表明 PPV 所在处的电场强度不够强,激子没有离化.同样,在制备的 ITO/Ta₂O₅/PPV/Ta₂O₅/Al 器件中,也发现了固态阴极射线发光.

固态阴极射线的特征是在它的光谱中出现短波发光峰.实验证明,长波发光峰的减弱是由于电场离化效应.为此,研究了所用样品的光致发光受电场的调制作用,发光随电场上升而下降,这是由于处于激发态的激子中的电子在电场中的离化(或猝灭)而引起的.将这一效应出现的电压阈值和固态阴极射线的短波峰出现的电压相比,发现短波峰的出现是在激子的电场离化之后,从而找出了电子处于局域态与扩展态的分水岭,解释了在有机场致发光中能带模型和分子理论并不矛盾,只是适用的条件不同.激子的离化是随电场强度而渐进地变化,因此会有一个两种过程并存的范围.即在低压情况下,激子没有离化,发光为长波峰,符合分子理论.当电压逐渐增加时,激子完全离化,电子进入扩展态,表现为短波峰发光,符合

能带理论. 在高压和低压中间, 两种波峰的发光同时存在. 这时两种理论分别适用于激子及扩展态. 这样, 固态阴极射线发光模型也就阐明了发光中分子理论和能带理论各自的适用范围.

有人怀疑这里观察到的蓝光来自 SiO_2 , 这是没有丝毫实验根据的. 我们从 3 个方面证实它只能是有机发光材料的固态阴极射线发光:

(1) 首先制作了 $\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{ITO}$ 器件, 采用了类似的有利于发光的激发条件, 均未发现发光, 说明它不是 SiO_2 的发光.

(2) 实验表明, 以 SiO_2 或其他材料为加速层时, 使用不同有机场致发光材料时, 蓝光的波长随所用材料而变, 而非固定的 SiO_2 的发光.

(3) 保持发光层 MEH-PPV 不变, 改变加速层的材料, 如 SiO_2 、 Si_3N_4 , 则所得到的发光光谱雷同, 并不随加速层的材料更换而变化.

5 固态阴极射线发光的良好发展前景

(1) 从发光机理上讲, 固态阴极射线的复合效率可以突破有机电致发光中最大发光效率的极限 (25%). 因为在它的激发方式中, 过热电子碰撞发光层时, 像光致发光一样, 使一个 HOMO 的电子激发到 LUMO 上, 同时在 HOMO 上留下一个自旋相反的空穴, 二者的空间位置几乎不变, 自然形成一个单线态激子, 而不会形成三线态激子. 所以从理论上讲, 这种激发方式的发光效率可以与光致发光相同^[17].

(2) 一般情况下, 在电场中的过热电子有一个能量分布, 不是所有的经过加速后的电子都具有足够的能量激发发光层, 所以固态阴极射线发光的效率要比光致发光小. 但在固体中加速的电子, 随电场的增加, 这个能量分布由于谷间散射等将向高能区集中, 极大地提高了过热电子的激发效率.

(3) 根据文献 [18] 中的数据, SiO_2 中的过热电子能量在电场强度为 $3\text{MV}/\text{cm}$, 样品厚度 500nm 时可以达到 100eV , 这比已经有多年应用历史的低压荧光显示 (VFD) 的电子能量 (一般为 24eV) 还高很多.

(4) 通过增加初电子源, 提高电子加速能力及使用固态阴极射线与有机场致发光的混合激发等均可提高发光亮度或效率, 例如, 无机有机复合时, 在低电压下的注入发光亮度应比纯有机发光器件的传统注入式发光的亮度高, 在电压高时则可以通过电

子的注入及二次特性进一步改善发光亮度或效率. 这时有激发能力的过热电子既可激发中心, 又能保留自己, 和传导及倍增电子一道参与有机场致发光.

目前, 未经优化的固态阴极射线发光的亮度已经可以达到 $650\text{—}1000\text{ cd}/\text{m}^2$. 我们正在通过 3 种途径来提高其发光亮度或效率: (1) 扩大初电子源; (2) 提高电子加速能力; (3) 通过固态阴极射线发光与有机场致发光的混合激发或级联发光, 将固态阴极射线发光放大. 这三方面都大有潜力. 相信固态阴极射线发光必将在现实技术领域占有它的地位.

固态阴极射线发光也已受到国际物理学出版界的积极关注, *Appl. Phys. Lett.* 期刊审稿人对它的评价是: “我相信这些作者已经接触到有机发光中一个重要的、导致场致发光的新的机理, 它直接涉及到固体中的两类本征激发, 即能带和轨道, 我想这是一个重要的贡献”.

应美国 NOVA 出版社之邀, 徐征教授编写的 “Solid state cathodo-luminescence (固态阴极射线发光)” 一文于 2005 年同时刊登在 “New topics in condensed matter research” (《凝聚态物质物理的新主题》) 及 “New developments in condensed matter physics” (《凝聚态物质物理的新进展》) 两本专著上.

参考文献

- [1] Lei G, Shen M Y, Xu Z *et al.* *Acta Polytechnica Scandinavica Appl. Phys.*, 1990, 170: 295
- [2] Shen M Y, Xu X R. *Sol. St. Comm.*, 1989, 72: 803
- [3] Xu X R, Lei G, Shen M Y *et al.* *J. Crystal Growth*, 1990, 101: 1004
- [4] Lei G, Shen M Y, Xu Z *et al.* *J. Lum.*, 1991, 48/49: 881
- [5] Xu X R, Lei G, Shen M Y *et al.* *Acta Polytechnica Scandinavica Appl. Phys. series*, 1990, 170: 133
- [6] Xu X R. *J. Lum.*, 2007, 122: 593
- [7] Xu Z, Teng F, Qu C *et al.* *Physica B* 2004, 348: 231
- [8] 曲崇, 徐征, 滕枫等. *物理学报*, 2004, 53: 4387 [Qu C, Xu Z, Teng F *et al.* *Acta Physica Sinica*, 2004, 53: 4387 (in Chinese)]
- [9] Xu X R, Xu X L, Wang X F *et al.* *Ch. J. Polymer Science*, 2001, 19: 579
- [10] Xu X R, Xu Z, Qu C *et al.* *Chin. J. Lumin.*, 2005, 26(1): 1
- [11] 黄金昭, 徐征, 赵媛玲等. *华中科技大学学报*, 2007, 35(增刊 I): 8-11
- [12] Qu C, Xu Z, Teng F *et al.* *Chin. Phys. Lett.*, 2003, 20: 1144
- [13] Xu Z, Teng F, Qu C *et al.* *J. Lum.*, 2003, 102/103: 291
- [14] Xu X L, Chen X M, Hou Y B *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 325: 420
- [15] Qu C, Xu Z, Zhang F J *et al.* *J. Lum.*, 2007, 122/123: 720
- [16] 衣立新. 北京交通大学理学院 2001 年博士学位论文, 第 55 页
- [17] 徐叙瑗, 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)]
- [18] Fitting H J, Czarnowski V. *Phys. Stat. Sol.(a)* 1986, 93: 385