

光学与光学工程

——庆贺王大珩院士诞辰90周年学术论文选

陈星旦 主编



科学出版社

www.sciencep.com

043-53

2

光学与光学工程

——庆贺王大珩院士诞辰 90 周年学术论文集

陈星旦 主编

科学出版社
北京

内 容 简 介

本书为庆贺王大珩院士九十华诞所出版的学术论文集。作者有老一辈科学家,更多的是在王大珩院士精心关怀和培养下,在不同时期成长起来的专家。

本书概括建国以来我国光学和光学工程领域的发展历程,从早期的光学材料、光学仪器,发展到今天的能代表国家高科技水平的空间光学、图像信息处理等,凝结了几代科研工作者辛勤劳动所结成的硕果。

本书可供从事光学与光学工程科学研究工作者作为参考用书。也适用于大学相关专业师生用于教学参考。

图书在版编目(CIP)数据

光学与光学工程——庆贺王大珩院士诞辰 90 周年学术论文
集/陈星旦主编. —北京:科学出版社,2004

ISBN 7-03-014760-X

I. 光... II. 陈... III. ①光学—学术会议—文集②工程
光学—学术会议—文集 IV. ①O43-53②TB133-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 133529 号

责任编辑:刘洪楷,王彤光,梁晶,孟宪奎/封面设计:肖海福

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码 100717

<http://www.sciencep.com>

吉林农业大学印刷厂

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

2005 年 1 月第一版 开本:787×1092 1/16
2005 年 1 月第一次印刷 印张:23 插页:1
印数:1 000 字数:530 000

定价:85.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

2005年2月是我国现代光学事业的奠基人和开拓者、中国科学院院士、中国工程院院士王大珩先生诞辰90周年。为此,我们编辑出版了《光学与光学工程——庆贺王大珩院士诞辰90周年学术论文集》。

王大珩,1915年2月26日生,江苏吴县人。1936年毕业于清华大学物理系,1938年赴英国深造,就读于伦敦帝国理工学院、谢菲尔德大学。1948年回国。历任大连工学院物理系教授,中国科学院仪器馆馆长,长春光机所所长,长春光机学院院长,哈尔滨科技大学校长,中国科学院长春分院院长,中国科学院技术科学部主任兼空间科学及应用中心主任,中国科协副主席等职。先后当选为中国科学院学部委员(1994年改称院士)、中国工程院院士、国际宇航科学院院士、国际计量委员会委员、国际光学工程学会会员,是第三、四、五、六届全国人民代表大会代表,第三、七届全国政协委员。

王大珩先生对我国应用光学、光学工程、光学精密机械、空间光学、计量科学的创建和发展起了重要作用,为国防科学技术现代化做出了突出贡献。1952年主持创建了仪器馆,并发展成为长春光机所。1958年倡导创办了我国第一所光学专业高等院校——长春光机学院。1964年,主持筹建了上海光机所,并兼任第一任所长。1978年受中国科学院的委托筹办了哈尔滨科技大学。20世纪50年代初,领导并亲自参加研制成功中国第一块光学玻璃和八种有代表性的光学精密仪器(即“八大件一个汤”)。1965年主持研制成功靶场用大型精密跟踪电影经纬仪,其后形成系列,多次出色地完成导弹轨道光学测量任务;为国家培养出一批出色的应用光学、光学工程研究人才,建立了雄厚的光学技术基础,从而使长春光机所成为我国知名的应用光学和光学工程研究开发基地,被誉为中国光学事业的摇篮。1986年他和王淦昌、陈芳允、杨嘉墀等中国著名科学家联名向党中央提出了发展中国高科技的建议,后作为国家高技术研究发展的重要计划——“863计划”付诸实施。1992年又与其他五位学部委员倡议并促成了中国工程院的成立。1980年获国防科技成果奖一等奖两项,1985年获国家科技进步奖特等奖,1995年获何梁何利基金科学与技术成就奖,1999年获中共中央、国务院、中央军委颁发的“两弹一星”功勋奖章。

本文集收录的大多数文章系首次公开发表,内容涉及光物理、光化学、光学材料、集成光学、信息光学、生物光学、应用光学、量子光学、激光技术与应用、光学仪器、医用光学等领域。

感谢论文作者对本文集的大力支持。在编辑过程中,长春光机所总工程师办公室的老专家对文稿进行了认真审核和校对,在此一并致谢。

编委会
2004年12月

编辑委员会

主任：宣 明

副主任：甘建国

委员：贾 平 申德振 陈 涛 马明亚 宋志义

主 编：陈星旦

统 稿：金 宏 张春玉

编 辑：于晓光 刘洪楷 王彤光 梁 晶

目 录

场诱导发光的分层优化及固态阴极射线发光	徐叙瑛(1)
微米/纳米科学研究与技术开发	丁衡高(20)
半导体激光泵浦固体激光器进展	王之江(24)
超高密度光信息存储技术的发展和应 用	干福熹(53)
白光光学信息处理及其彩色摄影术	母国光(62)
人眼高阶波前误差的测量和实时校正	凌 宁, 张雨东, 饶学军, 姜文汉(73)
轻小型高分辨率 TDI-CCD 相机的光学设计	薛鸣球, 沈为民(90)
高级爱好者天文摄影用物镜的设计/比较	潘君骅(97)
超衍射极限分辨 AF/PSTM 型多功能光学显微镜	吴世法, 章 健, 潘 石(100)
一级精度齿轮磨床的分度系统	王立鼎(110)
光子中医学的新进展	刘颂豪, 孟耀勇, 赵燕平(113)
宽带激光光纤的增益比较	姜中宏, 戴世勋, 杨建虎(118)
透射电子显微镜之今昔	姚骏恩(124)
近红外光谱分析技术	陈星旦(134)
大气光学与遥感	荀毓龙(139)
宽带 II-VI 族半导体量子点的生长和特性研究	范希武, 单崇新, 羊 亿等(149)
基色显示特性偏移与复现颜色变化及其在色域空间的关系	丁铁夫, 陈 宇(157)
碳化硅反射镜表面质量研究	张学军, 范 镛(165)
激光二极管泵浦腔内和频橙黄光连续激光器	檀慧明, 高兰兰, 吕彦飞等(170)
量子点发光在分子生物学和医学领域中的应用	孔祥贵(176)
激光直写光刻工艺研究	李凤有, 卢振武, 刘 华等(183)
空间光学窗口不均匀温度场形成机理及热控	王 雷, 韩双丽, 卢 钙等(190)
光电位移传感器发展的回顾与展望	熊经武, 万秋华(195)
信息融合技术在光电测控设备中的应用研究	邢忠宝, 谭振江, 袁洪印等(210)
船载电视摄像系统的电子稳像技术	熊经武, 张永祥, 孙 辉等(217)
长光电视	宋建中(225)
航天相机 MTF 分析与辐射标定	韩昌元(230)
莫尔条纹在船体角度变形测量中的新应用	乔彦峰, 李向荣, 郭平等(242)
Nd: KGW 激光掩膜投影技术的研究	李雨田, 谢冀江, 李 维等(247)
基于 DSP 的实时匹配处理系统的设计	李耀彬, 张云峰, 韩国良(250)
模糊图像分割理论及其应用	朱 明(257)
圆光栅用于角度基准的研究	朱应时, 胡国屿, 周世红等(265)
数字 X 光(CR)医学影像处理技术	黄康卿(275)
光电跟踪经纬仪伺服控制系统检测方法	吴国栋, 贺庚贤, 沈湘衡(284)

大功率半导体激光器应用及研究进展	王立军, 宁永强(289)
多 CCD 拼接相机系统中畸变误差研究	何 昕, 王 军, 魏仲慧等(303)
非致冷红外热像仪	金龙旭, 郭伟强(307)
全固态激光彩色视频显示技术	刘伟奇, 魏忠伦, 康玉思等(313)
陀螺稳定与控制技术	葛文奇, 王连明(317)
衍射光栅色散理论研究	巴音贺希格(324)
近红外分析仪在蛋白质分析中的应用	张 军, 陈谨仙, 朴仁官等(333)
MGM 型光学梳状滤波器偏振分析	邵永红, 马 莹, 王 成等(338)
像移对航空摄影成像效果的影响	刘 明, 翟林培, 刘 钢等(341)
光纤线列图像分割器调制传递函数数值分析	王 慧, 向 阳, 禹秉熙(346)
热成像系统主要性能的实验室评估	孙军月, 马冬梅(350)
光电经纬仪融合跟踪的实现	王红宣, 高慧斌, 刘 鑫(354)

场诱导发光的分层优化及固态阴极射线发光

徐叙琰

(北京交通大学 光电子技术研究所, 北京 100044)

摘要 在无机场致发光中考虑到导带具体结构的影响后对场致发光中的瓶径过程之一碰撞激发截面作了计算,发现过热电子的能量不仅对于激发截面的大小有重要影响;而且对该截面的性质具有重要的原则性意义。这个截面不是单调上升,而是具有极大值和各向异性的,遂提出分层优化方案。这个方案的核心是利用加速层的协助,在不提高发光层中电场强度的情况下,使发光层中的过热电子能量得到提高。在经过微观及宏观现象的分析,肯定了分层优化的优越性。将分层优化方案应用到有机电致发光材料,发现了固态阴极射线发光(SSCL),经过对它的辨认、交叉证明、普适性的验证,肯定了固态阴极射线的发光确实存在。这是无机及有机场致发光之外的另一种完全新型的场诱导的发光。SSCL的特征是在它的光谱中出现短波发光峰,在电场提高过程中长波发光峰的减弱是由于电场离化效应所致。研究了这种效应出现的电压阈值并和SSCL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,解释了在有机电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而已。由于无机及有机场致发光的工作场强相近,证实了两种发光机理的并存,并可以通过增加初电子和空穴数量的办法提高SSCL。而且与其他类型的场诱导的发展混合,可以创造更多新的发光特性,具有极大的发展空间。

关键词: 分层优化; 固态阴极射线发光; 无机场致发光; 有机场致发光

1 序言

近代显示技术的发展趋势是平板化,包括发光及不发光显示两大类,都在不断发展。其中无机及有机场致发光有很多明显优于其他技术的特点,但它们又有各自的弱点。是否可以将它们的优势互补,使得好上加好,是值得研究的问题。在深入研究无机场致发光的分层优化中,我们明确了从加速层加速出来的电子可以有大于10 eV的能量,利用这些电子激发有机场致发光材料,发现了有机发光材料的固态阴极射线发光。进一步改进其特性的可能。分层优化本身有实现足够亮度的蓝光发射的几种途径;固态阴极射线发光则参考真空阴极射线发光的发展径迹,也有清楚的提高方向。而且二者的紧密结合有深刻的物理内涵,可以了解其中比较深层次的物性及规律,揭示无机及有机场致发光中更本质的行为,把几种发光的优点集成在一起,为发光显示提供新型器件。

2 分层优化结构

薄膜的发光由于其厚度较薄,一般仅 μm 量级,吸收少,又有干涉现象及内反射的影响,在测量上存在一定困难。但为研究发生在表面与界面的现象,如场诱导发光,选用薄膜材料是非常理想的选择。

薄膜的场致发光有两类:碰撞激发及注入复合。前者已经在单色平板显示中得到应用,后者在近年内也有很大进展和潜力。就平板显示而言,碰撞激发类型的场致发光有很多优点:全固体化、耐冲击、视角大、反应快、工作温度范围宽、图像清晰度高等,在平板显示的各种技术中,其发展速度较快。目前的主要问题是寻找可用于全色显示的三基色发光材料,特别是发蓝光的场致发光材料。国际上利用夹层结构选用不同材料以解决这个问题的尝试,已经作了多年。但是久攻不下,仍是难题。最近 Ifre 公司利用厚膜技术及 BaAl₂S₄: Eu 的蓝色场致发光激发绿色及红色光致发光材料,获得了全色显示屏,取得进展。但它仍在夹层结构的框架之内,我们认为这种情况说明它的解决既要考虑材料,又要考虑结构。为此,有必要从头分析了场致发光中的激发及发光过程。

2.1 碰撞激发截面的理论分析

在粉末场致发光中用光脉冲法直接证明了碰撞离化及电子倍增过程^[1], Krupka 则在薄膜上证实了碰撞激发过程^[2]。根据这些实验结果,对薄膜中的碰撞激发截面作了理论分析。

过去,在这种估计中都假定电子是自由的。但实际上,电子是在固体中被加速,理应受到材料导带结构的限制。为此,以立方硫化锌为例,考虑到其导带结构,用黄金定则计算了在能量守恒条件下能级间的跃迁速率。得到碰撞激发的微分截面^[3]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{n(F_{\text{eff}}/F_0)^2 e^2} \cdot \frac{1}{\tau_e} \cdot \frac{48\pi^3 m_e e^2 (E_{\text{low}}/E_{\text{upp}})^2}{(E_{\text{ex}} - E_{\text{ground}})^3} \cdot \left(\sum_{n,m} \frac{\alpha_{\text{low}}(G_n) \alpha_{\text{upp}}^*(G_m)}{|(K' + G_n) - (K + G_m)|} \right)^2$$

其中 n 是折射率, (F_{eff}/F_0) 是有效场之比。这一关系式表示微分碰撞截面既与电子经碰撞(即散射)后的运动方向有关,又和电子在碰撞时的入射方向有关。

相应于红、黄、绿、蓝四种发光色的跃迁能量分别是 1.88, 2.1, 2.5, 2.75 eV, 针对这些跃迁,我们作了数值计算。首先计算了沿(1,1,0)方向入射的过热电子碰撞立方 ZnS 的情况,这时,在不同散射方向上碰撞截面的大小是同一量级,总的碰撞激发截面随着入射电子能量的增加先是增大,经过极大值后,在大约 3.2 eV 处下降到零。然后,又计算了电子沿(1,0,0)方向入射的情况,这时沿不同方向散射的碰撞激发截面数值相差很多,只有沿(1,0,0)方向的散射截面最大,其微分碰撞截面的峰值可以达到 $10^3 \text{ \AA}^2 \mu\text{s}$ (图1)。

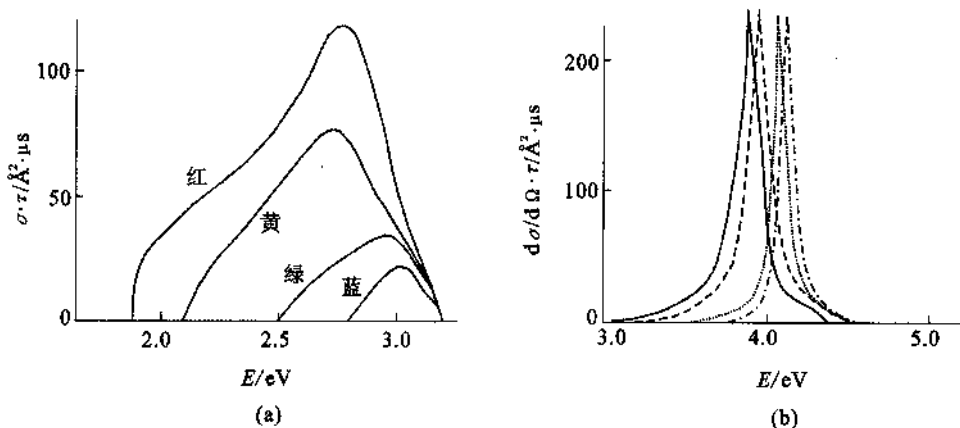


图1 (a)沿(1,1,0)入射时的 $\sigma\tau$; (b)沿(1,0,0)入射及(1,0,0)散射的 $d\sigma/d\Omega \cdot \tau$

可以看出,它有6个特征:

1. σ 值具有强烈的各向异性,如果入射电子能量 < 3.2 eV, 优先方向是(1,1,0), 如果入射能量介于 3.2 eV 及 4.5 eV 之间, 优先方向是(1,0,0)。
2. σ 值随入射电子能量而变。
3. σ 值和 τ 值成反比。
4. 入射电子对每一能级都有一阈值能量。
5. σ 正比于跃迁中达到的末态密度。
6. σ 值不是单调上升而是具有极大值。

其中 1、6 与文献中的估计截然不同,可用实验检查这一理论结果的正确与否。从这些特征又可看出,要获得蓝光或者验证上述理论必须获得能量足够高的过热电子。为此,提出了预热、加速、碰撞分层优化的方案^[4,5]。同时,采用场致发光光谱中的蓝光(或绿光)强度及红光强度之比来近似地衡量电子能量的高低。按照这一思想,选择了 SiO 作预热层, SiO₂ 作加速层,以及谱线丰富的 ZnS: Er 作发光层。利用 ZnS: ErF₃ 的场致发光中 Er 发射的绿光(²H_{1/2} → ⁴I_{5/2} 及 ⁴S_{3/2} → ⁴I_{5/2}) 与红光(²F_{9/2} → ⁴I_{5/2}) 强度之比,定性地估计电子能量分布的变化,绿红比 R 变大表示过热电子的能量分布向高能方向偏移。

2.2 实验设计

针对过热电子能量的原则重要性,我们设计了分层优化方案,在夹层结构的基础上外加一个电子加速层及电子预热层。以提高过热电子的能量,具体结构如图 2 所示。

2.3 过热电子的行为

2.3.1 过热电子的能量分布

采用将计算得到的场致发光光谱和实测光谱相拟合的方法,求出过热电子的能量分布。在计算中,这个分布以 Boltzman 函数近似,即

$$f(E) \propto \exp(-E/E_0)$$

其中 E_0 是过热电子的特征能量。测量了不同激发态的寿命(其中寿命更短的部分数据取自文献)。然后,按照

$$I_j \propto \frac{nNS_j}{\tau_j} \int f(E) V(E) \sigma_j(E) g_j(E) dE$$

以 $f(E) g_j(E)$ 为参数,计算了光谱。另一方面,实测了相应条件下的光谱。通过拟合,得到如图 3 的结果。

E_0 的最大值可以达到 1.58 eV,而在传统夹层结构中,在 AC 激发情形下 $E_0 \sim 0.3$ eV。而在传统 DC 激发的情形下 $E_0 \sim 0.16$ eV^[6]。

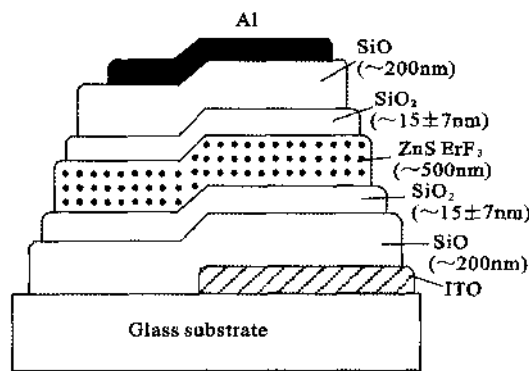


图 2 分层优化器件结构的截面图

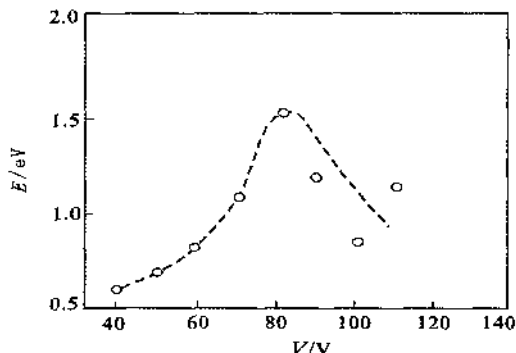


图 3 分层优化方案中过热电子的特征能量随电压的变化

2.3.2 过热电子的倍增

倍增系数是倍增后的电流与倍增前的电流之比。假定碰撞离化系数

$$\alpha = \exp\left(-\frac{b}{E}\right)$$

其中 b 是碰撞离化常数。则倍增系数

$$M = \frac{1}{1 - \int_0^{\delta_{eff}} \alpha dx} = \frac{1}{[1 - \delta_{eff} \alpha(E_{max})]}$$

其中 δ_{eff} 是倍增区的有效长度。

首先,我们需要了解电子倍增主要发生在什么地方。假定发生电子倍增的这一层的厚度有一定增加, δ_{eff} 也将增加。这时尽管电场强度会有削弱,但倍增系数 M 却可维持不变或有所增加。在图 4(a) 中传导电流与电压的关系曲线随 SiO_2 层的变厚而变陡,是由于 δ_{eff} 增加的效应,而倍增阈值电压的提高则是由于电场强度变弱的效应。

假如不发生电子倍增层的厚度有一定的增加,其结果相当于在发光层上又串联了一个电阻,这将分去一部分电压,使倍增区的电压降低。要维持原有的倍增就需要增大外加电压。 ZnS 厚度的增加,就是这种情况,这样,电子倍增主要发生在 SiO_2 层^[7](见图 4)。

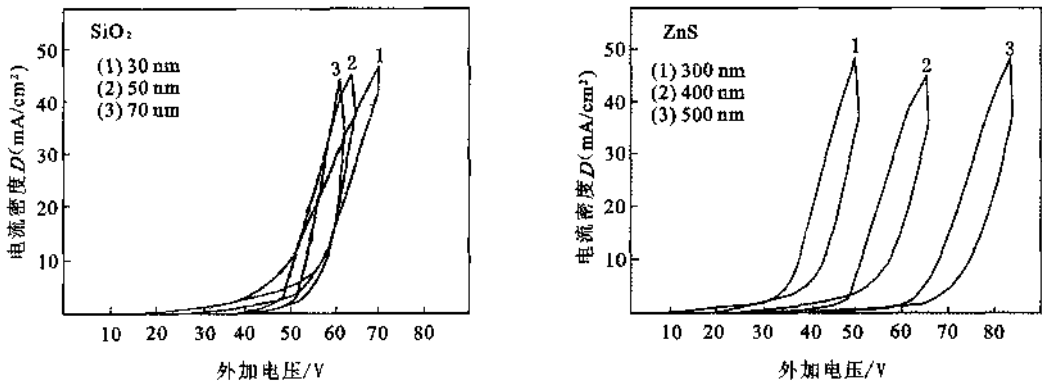


图 4 (a) 三种 SiO_2 膜厚的 D - V 特性; (b) 三种 ZnS 膜厚的 D - V 特性

由图 4(a) 我们以曲线(1)为例,计算了在不同电压 V 下的 M 值。算出 SiO_2 中的场强,从而得到离化系数 α 随场强的变化,示于图 5。然后通过拟合,计算了碰撞离化常数 $b = 4.4 \times 10^7$ (V/cm)。图 5 中还列出了文献中的同类数据作为比较,曲线(1)是 Solomon 分析击穿时的初始瞬态电流,在 SiO_2 单晶中得到的数据^[8]。曲线(3)是 Allen 用光注入载流子的方法,在 ZnS 肖特基二极管中得到的数据^[9]。

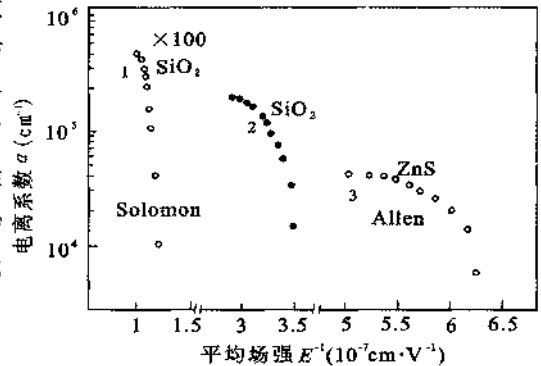


图 5 碰撞离化系数与电场倒数的关系

2.4 影响电子运输的因素

2.4.1 电子的能谷转移

在 ZnS 的能带模型中有三个能谷,它们是 F, L, X , 其中 F 能谷的电子能量最低。在施加

电场后,电子能量逐步提高,并开始向高能谷转移,有一部分低能谷中电子的动能转化为高能谷中的势能。电场恒定时,电子在各能谷间的分布达到平衡。这个转移过程与电场强度有关,场强越高,发生转移的时间越早。以 Monte Carlo方法模拟,在 4 MV/cm 的场强下这一转移是一个超快过程,约 5 fs 即已达到平衡状态。

图 6 表示电子在各能谷中的分布^[10],从图 1 中看出电子在不同能谷中激发截面与电子能量的关系有很大差别,在 L 谷中电子能量达到 3.5~4.6 eV 时,激发截面有一个很大的提高。

2.4.2 能带断错(带阶)

在分层优化方案中载流子的运动要经过几个界面,如 SiO/SiO₂、SiO₂/ZnS 界面,界面上的能带配置对载流子的输运十分关键。为了分析界面处的能带断错,采用了价带的光电子能谱技术 UPS,并使用 HeI ($h\nu = 21.2 \text{ eV}$) 为激发源。在这种测量中我们把样品做在 Si 衬底上,并覆有一 Al 层。以增加衬底的导电性。但是,首先要找出界面的位置。采用了 Ar⁺ 离子束剥层的方法,它的能量是 3 keV,电流是 40 nA,每次剥层进行 15 s。每剥离一层,测一次芯能带的光电子能谱 XPS,所用激发源是 Al K 线,其能量为 $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$,分辨率 0.3 eV,在 SiO₂/ZnS 的情形中利用 XPS 中 O1s 及 Si2p 的峰位及幅度判断 O 及 Si 的成分,根据这些成分随剥层次数的变化找出它们的界面,图 7 给出了 SiO₂/SiO 界面附近 O 与 Si 成分的变化。这样它的界面是在第 8 次剥层后。再用 UPS 判断出在 SiO₂/ZnS 界面上的能带断错是 2.6 eV,ZnS 的价带顶比 SiO₂ 的要高。图 8 示出在 SiO₂/ZnS 界面上的能带断错及两边的能带弯曲。可以看出弯曲的程度不很严重,特别是在 ZnS 一边。这说明在这个界面上没有电荷的积累^[11]。

利用这些实验结果及文献中关于每层材料的带隙,可以得到整个系统的能带图。

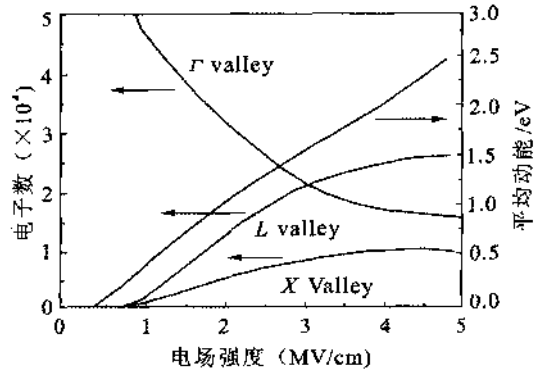


图 6 不同能谷中电子分布和平均动能与所加电场的依赖关系

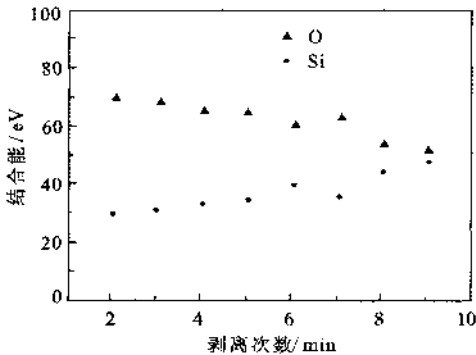


图 7 SiO₂/SiO 界面附近 O 和 Si 成分的变化

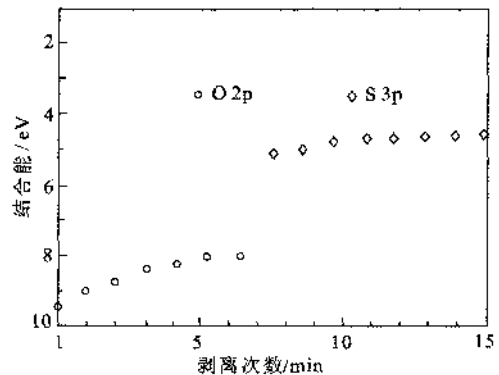


图 8 SiO₂/ZnS 界面上的能带断错

2.4.3 初电子源

在场致发光中另外一个重要的瓶颈过程是初电子来源,主要是深能级。它可能处于界

面,也可能处于体内。所以,需要了解深能级的空间分布。我们使用了光电容法^[12]。所用的样品有3种:

- (1) ITO/SiO₂/ZnS: Mn/SiO₂/SiO/Al;
- (2) ITO/ZnS: Mn/Al;
- (3) ITO/ZnS/Al。

图9中曲线(1)及曲线(2)是从样品(1)得到的结果。曲线(3)是从样品(2)得到的结果。曲线(4)是从样品(3)得到的结果。在曲线1、2中峰位相同,位于820,660,580,480及420 nm,或1.51,1.88,2.14,2.58及2.95 eV。从单层 ZnS: Mn 或 ZnS 的光电容测量,只发现一位于580 nm 或2.14 eV的深能级。这样,大部分深能级都在 ZnS 层之外。

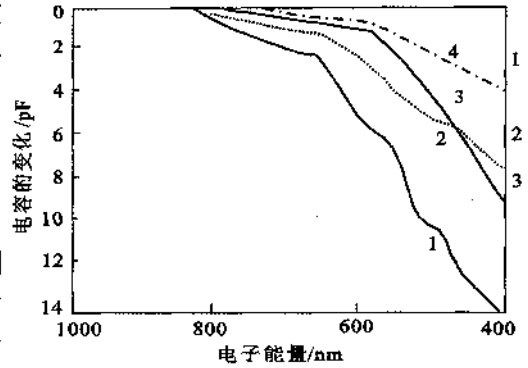


图9 ZnS: Mn 分层结构中的光电容谱

2.5 发光中心的行为

场致发光能反映碰撞激发的信息,也能反映发光中心被激发后的性质。

2.5.1 发光寿命对碰撞激发截面的影响

为了验证碰撞激发截面反比于发光寿命的关系,比较了长寿命及短寿命的发光随激发频率的变化。所用样品是以 CeF₃ 及 NdF₃ 共激活的 ZnS。为保证不会发生能量传递,各种杂质的浓度都限制在质量分数低至 10⁻⁴ 以下。相应于 Ce³⁺ 的发光是

$$I_1: 5d(^2D) \rightarrow 4f(^2F_{7/2})$$

$$I_2: 5d(^2D) \rightarrow 4f(^2F_{5/2})$$

Nd³⁺ 的发光是

$$I_3: ^4G_{7/2} \rightarrow ^4I_{9/2} \quad \tau_3: 3.2 \mu s$$

$$I_4: ^4G_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2} \quad \tau_4: 4.8 \mu s$$

$$I_5: ^4H_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2} \quad \tau_5: 4.2 \mu s$$

Ce³⁺ 发光的寿命约为 30 ~ 100 ns。测量 Ce³⁺ 及 Nd³⁺ 的发光强度随激发频率的变化。证实,激发频率增加时,寿命短的发光优于寿命长的发光(图 10)。

2.5.2 电场中发光中心的行为

由于可以发射蓝光或绿光的激发态离导带底很近,在这些能级上的电子就有可能被电场离化到导带。在以 Er, Tm, Ce 分别掺杂的 ZnS 薄膜场致发光器件上观察到在激发脉冲前沿出现了尖峰(图 11)。

表 1 中列出观察到这种现象的跃迁, + 号表示有尖峰, - 号则表示无尖峰。现象只发生在从较高能级开始的跃迁^[13]。它被理解为导带内残余电子与离化中心的复合。而这些离化中心是残余的激发中心在电场作用下被离化的。

离化过程可以利用 Franz-Keldysh 效应进行分析,在电场强度为 F 时,在吸收边处下降的能量

$$\Delta E = 1.6(m^*)^{-1/3}(e\eta F)^{-2/3}$$

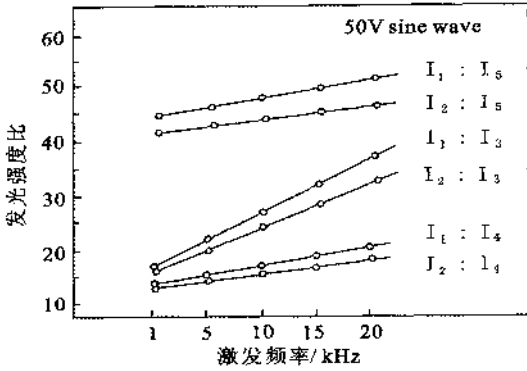


图 10 频率增加时 Ce³⁺ 及 Nd³⁺ 发光强度比值的变化

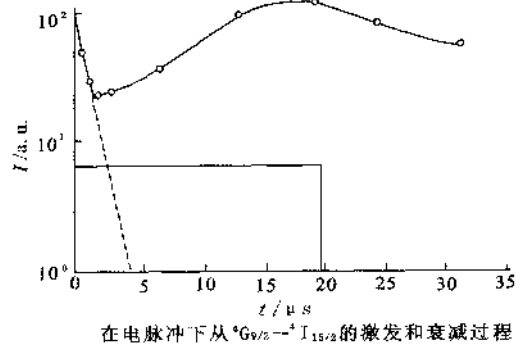


图 11 在电脉冲激发下 (20 μs) ⁴G_{9/2} - ⁴I_{15/2} 的激发和衰减过程

表 1 不同 ZnS: Er³⁺ 中尖峰的出现

Er		Tm		Nd		Ce	
⁴ G _{11/2} → ⁴ I _{15/2}	+	¹ G ₄ → ³ H ₆	+	⁴ G _{7/2} → ⁴ I _{9/2}	-	⁵ d(² D) → ⁴ F _{7/2}	+
⁴ G _{9/2} → ⁴ I _{13/2}	+	¹ G ₄ → ³ H ₄	+	⁴ G _{5/2} → ⁴ I _{9/2}	-	⁵ d(¹ D) → ³ F _{5/2}	+

从实验上可以验证。ZnS: Er 在电场强度从 1.8 MV/cm 到 3 MV/cm 的范围,吸收边移动量从 0.32 eV 变到 0.44 eV。同样,可以找出 ZnS: Tm 中的吸收边移动量是 0.28 ~ 0.37 eV,而 ZnS: Ce 中是 0.28 ~ 0.48 eV^[14]。图 12 给出了在高电场作用下导带电子的波函数和高激发态上电子的波函数发生重叠时,在禁带中 E 能级上发现导带电子的几率^[15]

$$\exp\left\{-\left[\frac{E_c - E}{\Delta E(F)}\right]^{3/2}\right\}$$

当 $\Delta E(F)$ 接近 $(E_c - E)$ 时,这个概率为 1/e。其中 $(E_c - E)$ 是导带底至高激发态之间的能量差。这个过程是处于电场中的发光中心特有的过程,它不利于蓝光的获得,因为电子进入导带后有可能被猝灭。

2.5.3 能量弛豫及能量传递过程也不利于蓝光发射

在发光较强的 ZnS: Mn 中有很强的能量弛豫。它有 5 个激发带,由于过热电子的能量分布是连续宽谱,相应于这 5 个激发带的激发都可同时发生。又由于 ZnS: Mn 中的电声子相互作用很强,这些激发态上的电子都逐渐弛豫到最低的激发态,然后从这个激发态跃迁到基态,产生橙黄色发光。这样,能量较高的激发态不会产生短波发光,而是把激发能传给了这个最低的激发态。从波形看,在外加脉冲电压停止后,ZnS: Mn 的场致发光还继续增长(图 13)^[16]。稀土离子的能级丰富,当其浓度增加后,常以交叉弛豫的形式,将能量传递出去,这样,将本来

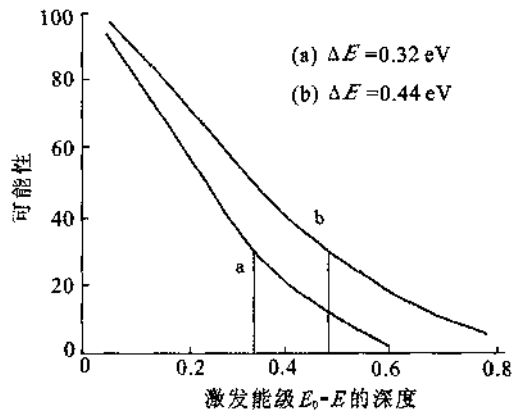


图 12 在禁带中发现导电电子的概率与在不同电场下发光中心激发态能级距导带底深度的依赖关系

可以从高激发态跃迁到基态的短波发射被弛豫后所产生的长波发射所取代。

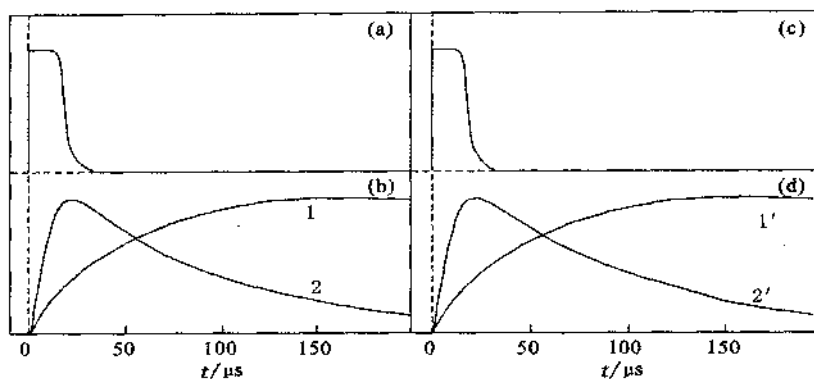


图 13 不同场致发光器件的场致发光波形

(a)电压波形;(b-1)发光波形;ZnS: MnCl₂(监测波长:585 nm);(b-2) ZnS: PrF₃(监测波长494 nm);(c)电压波形;(d) ZnS: MnCl₂,PrF₃的发光波形;(d-1)监测波长585.0;(d-2)监测波长494nm)

2.6 分层优化的优势

采用分层优化方案后得到了五方面明确的效果,证明这种结构是优越的。

2.6.1 观察到传统结构看不到的发光

在夹层结构中看不到的 ZnS: Ce 的发光,用分层优化结构就可以观察到它发光的 3 个量级的变化(图 14),并且可以测出它的发光光谱(图 15)。

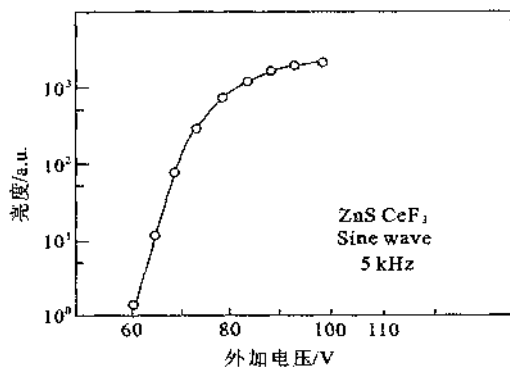


图 14 ZnS: Ce 薄膜发光对电压的依赖关系

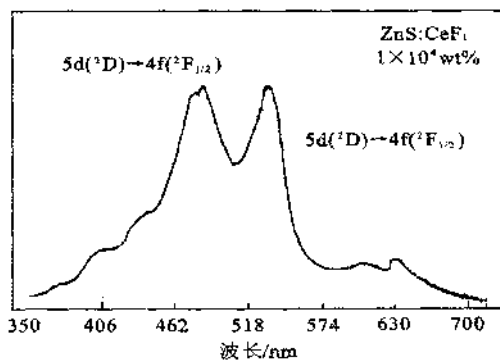


图 15 ZnS: Ce 薄膜的 EL 光谱

2.6.2 对绝缘发光材料也可激发

Y₂O₂S: Eu 是绝缘材料,但作为发光体放入分层优化的结构中时,可以观察到正常亮度的 Eu 的特征发光,但出现的概率很低,估计小于 1%,这是由于分立发光中心要求周围的晶体结构完整,而在 SiO₂/Y₂O₂S 界面上经常达不到它的要求。

2.6.3 发光强度发生量变

分层优化的使用提高了发光强度及绿红比,发光效率,降低了发光的电压阈值,实现了量变。为了确保这一关系只是激发造成的结果,而不受 Er 离子各能级间的能量传递的影响,通

过时间分辨光谱的测量,证明各能级间没有能量传递。用 4 kHz 正弦波电压激发 $\text{SiO}_2/\text{ZnS}:\text{ErF}_3/\text{SiO}_2$ 结构的样品,测量发光效率及红绿比 R 。和通常的夹层结构 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZnS}:\text{ErF}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 相比, R 值增大至传统夹层结构的 3 倍以上。维持外加电压不变,增加 SiO_2 的厚度, R 及发光强度都先增加 1 至 3 倍,图 16(b) 这只能是在 SiO_2 中加速了电子才能解释。如果 SiO_2 只起介电层的作用,它的厚度增加后, ZnS 中的电场降低,发光强度及 R 值都会变低。如果 SiO_2 只起势垒作用,过热电子从 SiO 隧穿过 SiO_2 ,它的增厚也会引起发光强度的下降,这都与实验不符。

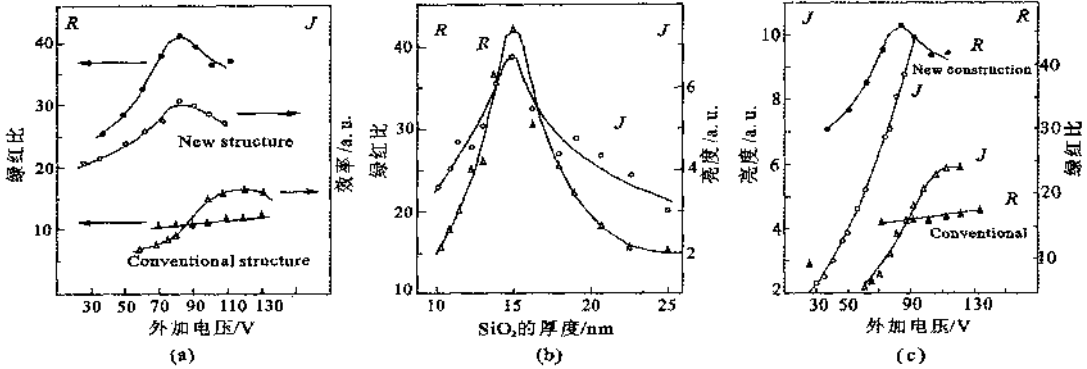


图 16 (a) 分层优化及夹层结构的比较 绿、红比和发光效率随外加电压的变化; (b) 分层优化结构中 绿、红比和发光强度随 SiO_2 厚度的变化; (c) 分层优化结构与夹层结构的发光强度 J 及绿红比 R

2.6.4 发光强度发生突变

当外加电压提高到 290 V 时,可以获得发光的二次跃升。从数值计算的结果,碰撞激发截面在 3.2 eV 后降至为零。而在另一方向上却又再次上升。过热电子经过一系列散射后将改变原有的方向。这样从效果上看,碰撞激发截面在 3~4 eV 之间经历了一个低谷,实验上采取了提高电压的办法,使一部分电子既有足够能量,又沿 (1,0,0) 方向运动,所用样品是 $\text{ITO}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{ZnS}:\text{Er}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 。如图 17 所示,当外加电压达到 160 V 时,象传统夹层结构样品一样发光强度上升很快,达到 4 个数量级,然后就稳定下来。但是,继续提高外加电压至 290 V 时,发现另一新的电压阈值,发光强度陡然上升两个数量级^[17]。但谱线宽度并未改变,就不会是受激发射。这个结果证明了估计迸发光体的具体能带后计算得到的碰撞激发截面是正确

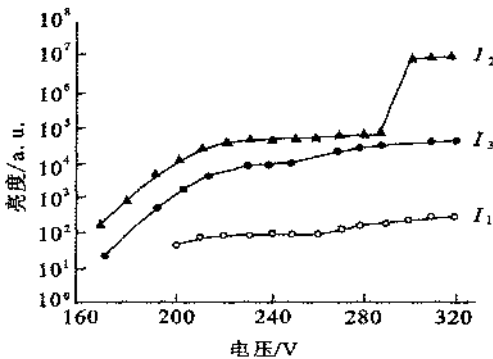


图 17 $\text{ZnS}:\text{Ce}^{3+}$ 谱线随电压增加后出现的发光强度第二次陡升

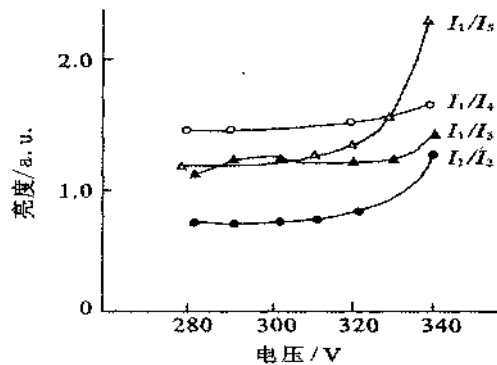


图 18 $\text{ZnS}:\text{Ce}^{3+},\text{Nd}^{3+}$ 发光的 $I_1(496\text{nm})$ 谱线随电压增高时的第二次跃升

的,又证明了我们提出的分层优化方案确实提高了过热电子的能量。保持发光体的基质不变,而使用其他掺杂,(如 ZnS: Ce, Nd; Ce^{3+} 的发光是 I_1 及 I_3 ,其余的 I_2, I_4, I_5 都是 Nd 的发光, I_1 的波长是 496 nm)。可以看到 I_1/I_2 及 I_1/I_5 也有类似的突然上升(图 18)。这个现象只发生在短波光,可能与激发态的寿命有关,实现了突变。如果改用有机电致发光材料,就发生了质变,得到了固态阴极射线发光,这是一种完全新型的发光现象。

3 固态阴极射线发光(SSCL)

SSCL 是新近发现的一种崭新的产生发光的方式。在激发机理上固态阴极射线发光同真空阴极射线的激发是相同的,都是由于电子的动能引起的碰撞激发或离化。固态阴极射线发光的激发能量的来源是在固体中的电子加速,过热电子能量可以达到 10 eV 以上。电子能量的分布有一很宽的范围,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办法控制。而常见的阴极射线发光的能量来源是在真空中的电子加速,电子的能量可以很高。像电视显像管中的电压可以加到 30 kV,所有加速电子的能量比较集中,色散很小,分布在 3 keV 附近,初电子的密度也很高,可以达到 14 mA/mm^2 。在激发能量的利用上,固态阴极射线本身即可引起激发,但真空阴极射线则不同,因电子能量很高,先引起一些与发光无直接关系的其他效应,如二次电子发射,产生 X 光等。直到电子的能量降低到可以和离化或激发能相比拟时,才引起与发光直接相关的激发。二者的激发效应并无原则上的差别,固态阴极射线发光及真空阴极射线发光的根本区别在于它们加速电子的环境不同,一个是在固体中,一个是在真空中,因此称之为固态阴极射线发光,或者固态类阴极射线发光。

它的发现得助于:

1. 以 II-VI 族电子型半导体代替有机电子传输层,利用它的电子传输特性(一次特性)取得了成功。
2. 有机场致发光中提高效率的途径之一,是促使两种载流子的电流平衡,对空穴导电的发光体,采用电子传输层的二次特性(倍增、加速)进一步增强传输电子密度。
3. 无机场致发光及有机场致发光出现的电场强度相近,都在 10^6 V/cm 左右,可以设想在同一电场下既有无机场致发光,又有有机场致发光的两种激发机制的并存。
4. 从无机场致发光中的分层优化方案,对在固体加速层及它加速电子的各种性质及效果,有了相当清楚的认识。
5. 从 $Y_2O_3S: Eu$ 在分层优化方案中充当发光层的实验中,虽然 Eu^{3+} 发光实现的概率很低,大约小于百分之一,但仍有相当明亮的红色发光。考虑它出现概率很低的主要原因,很大可能是由于在两种材料的界面上晶体结构不够完整,从而分立的发光中心不能正常发光。
6. 有机小分子或聚合物之间的相互作用很弱,属 Van Der Waals 力,因而个别分子在一定程度上仍保留了它本身的特性。同时有机场致发光是用非晶态的结构,并不要求完整的晶体,尽管在 $Y_2O_3S: Eu$ 上发光实现的概率不大,在小分子及聚合物的有机发光材料上很可能就是常见现象。

固态阴极射线发光与无机场致发光也有原则上的区别。无机场致发光材料的种类有限,只限于少数有半导体性质的化合物。而固态阴极射线则既可激发半导体,又可激发绝缘体。只要能发光的材料大都可以激发。