

# 基于多孔硅分布 Bragg 反射镜的有机微腔的 光学性质\*

吕 明 徐少辉 张松涛 何 钧 熊祖洪 邓振波 丁训民

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

(2000 年 5 月 13 日收到)

报道了采用多孔硅多层膜作为 Bragg 反射镜的有机半导体光学微腔. 被测样品的光致发光谱半高宽可由无微腔下的 83 nm 窄化为有微腔时的 4 nm, 非共振模得到有效的抑制. 同时共振峰强度的增强和峰位随出射角增大的“蓝移”等微腔效应也被观测到.

关键词: 微腔, 多孔硅, 有机半导体

PACC: 7865J, 4270J

## 1 引 言

自从 1987 年 Tang 报道有实用前景的 8-羟基喹啉铝 (Alq) 有机电致发光器件 (organic lighting emission devices, OLEDs)<sup>[1]</sup> 以来, 有机半导体就因其高效、全色以及器件的面发射等发光特征成为光电子器件和平面显示领域中最有前景的材料之一. 但是有机材料本身发光光谱的半高宽 (FWHM) 往往宽达 80 nm 甚至上百纳米, 这对制造基于三原色的平面彩色显示器和用于光纤通信的发光二极管非常不利. 而线度在光波长量级的光学微腔能够通过调制腔内光学模密度分布改变腔内激活物质的自发辐射特性<sup>[2,3]</sup>. 利用这一性质, 在微腔结构中实现了有机半导体的窄峰发光<sup>[4-15]</sup>.

与此同时, 在制备多孔硅 (porous silicon, PS) 时, 人们注意到, 多孔硅腐蚀主要发生在孔的根部, 对已形成的多孔硅层没有影响; 多孔硅的折射率  $n$  仅决定于多孔度, 对确定的硅片和腐蚀液配比, 多孔硅层的多孔度仅决定于腐蚀电流密度. 因此, 在制备多孔硅层过程中, 不断改变腐蚀电流密度和相应的腐蚀时间即能得到不同折射率和厚度的多孔硅多层膜. 在此基础上, 利用各种腐蚀手段实现了多孔硅光学多层膜和全多孔硅微腔<sup>[16-19]</sup>.

硅在微电子领域的地位不可替代, 但作为一种

间接能隙半导体, 在光电子领域却曾长期无所作为. 为此, 人们作出了各种尝试, 来实现硅基光电子集成. 相比较于电致发光效率较低的多孔硅, 将高效率的有机半导体发光材料与发展成熟的硅基工艺相结合, 很有可能是一种工艺简单、成本低廉的实现硅基光电子集成的更有效的途径.

本文报道制造工艺与传统半导体技术相兼容的采用多孔硅多层膜作为 Bragg 反射镜, 采用有机电致发光器件中最为常用的 Alq 和掺杂有激光染料 DCM 的 Alq 作为有源层材料的有机半导体微腔, 并研究了其在光激励下的光学性质.

## 2 实 验

### 2.1 样品的制备

如图 1 所示, 样品为典型的三明治结构. 银膜和 10 周期的  $\lambda/4$  堆积 (quarter wavelength stacks, QWS) 高/低折射率多孔硅多层膜充当微腔的两个反射镜. 有源层为小分子有机荧光材料. 考虑到银层对激励光有很强的衰减作用, 为了研究微腔结构对发光谱峰形及其位移的影响, 我们分别采用了“高反射率的厚银镜 + Alq 有源层 (样品 1)”和“低反射率的薄银镜 + 高荧光效率的掺有质量百分比约为 0.23% DCM 染料分子的 8-羟基喹啉铝有源层 (样

\* 国家自然科学基金 (批准号 59976010) 和上海市科委重点科技项目 (批准号 99JC14007) 资助的课题.

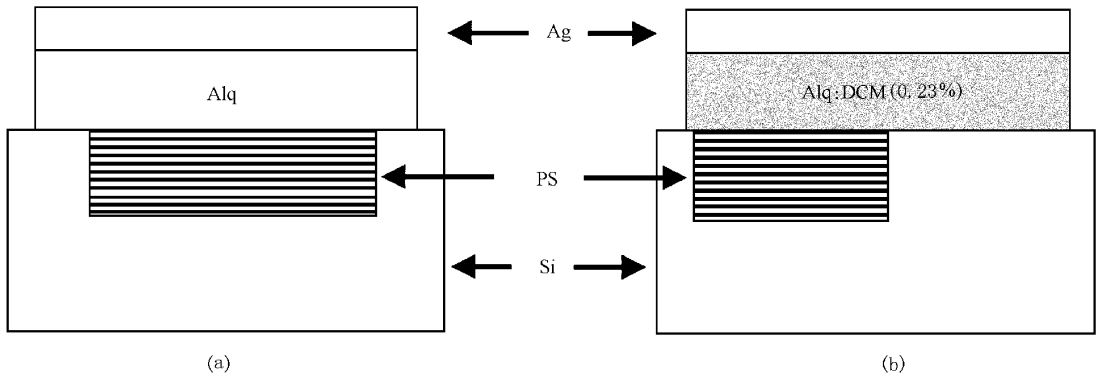


图 1 微腔样品的结构  
(a) 样品 1, (b) 样品 2

品 2) 两种组合.

多孔硅 Bragg 反射镜采用阳极电化学脉冲腐蚀的方法制得. 腐蚀所用基片为单面抛光的(100)晶向 p 型单晶硅片, 电阻率为  $0.008-0.02 \Omega \cdot \text{cm}$ , 经严格清洗后, 在非抛光面蒸铝, 并在氮气环境下  $450^\circ\text{C}$  退火 30 min, 形成良好的欧姆接触. 用比例为 1:1:2 的氢氟酸 (48%) 无水乙醇和去离子水的混合溶液作电解液, 由计算机控制的脉冲电化学腐蚀系统周期性交替改变腐蚀电流密度, 沿纵深方向形成高、低折射率交替变化的多孔硅 Bragg 反射镜. 实验测得两种反射镜的反射谱如图 2 所示.

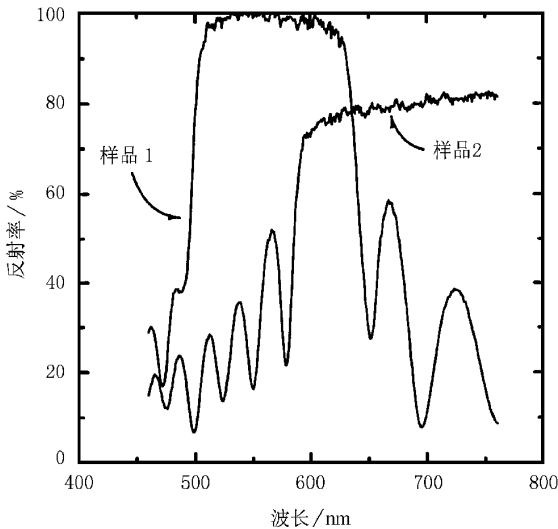


图 2 多孔硅 Bragg 反射镜的反射谱

经严格清洗, 反射镜被送入超高真空腔体中, 在优于  $5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  的本底真空中, 采用热蒸发的方法分别淀积有机膜和银膜. 淀积过程中蒸发速率和淀积厚度使用石英晶体振荡器监测, 由计算机严格控

制. 相应参数如表 1 所示. 由传输矩阵理论<sup>[20]</sup>计算得到“Alq/银膜/空气”体系的反射率见图 3. 计算中所用银的折射率  $n$  和消光系数  $\kappa$  由椭偏仪测得, 纯 Alq 和掺杂 Alq 的折射率在所计算波长范围取  $1.72^{[21]}$ .

表 1 样品制备的相关参数

材料		蒸发速率 ( $\text{nm}/\text{min}$ )	厚度 ( $\text{nm}$ )
Alq	样品 1	14	316
	样品 2	34	220
DCM	样品 2	0.078	220
Ag	样品 1	2.5	60
	样品 2	2.3	29

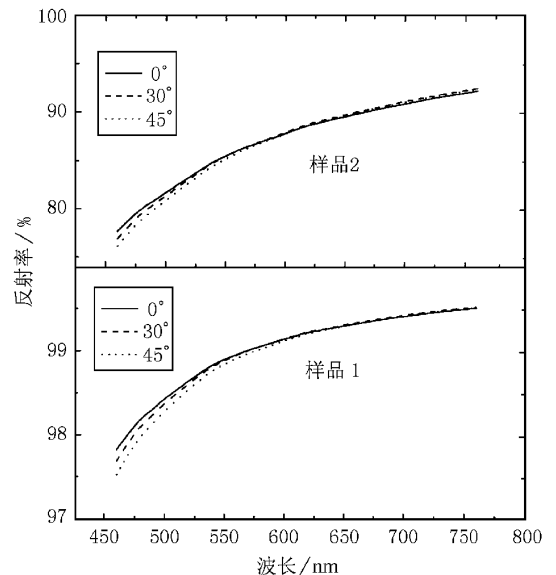


图 3 理论计算得到的银膜反射谱

### 2.2 测量

我们测量了样品的光致发光(PL)谱,并得到了不同出射角度下的 PL 谱.所有光谱测量都在一套 ARC SpectraPro-275 光栅光谱仪上进行.激发光为 He-Cd 连续激光器的 441.6 nm 谱线,功率约为 40 mW.光的激励和搜集都在样品的 Ag 镜侧进行.不同的出射角是这样得到的:在小角度(小于 15°)采用环形光阑采样,经透镜系统聚焦,进入单色仪;在大角度时通过旋转样品架使样品平面法线与光路夹角等于所要求的出射角.

## 3 结果与讨论

### 3.1 谱峰的窄化

图 4 是样品 1 的 PL 谱.可以看出,在预期的 500 nm 附近(495 nm),微腔样品的光谱出现明显的窄峰(共振峰).与单纯 Alq 薄膜样品相比,样品 1 PL 谱的半高宽(FWHM)由 83 nm 减小为 4 nm.共振峰的存在说明微腔结构起到了很好的限模作用.必须说明的是,由于银膜的存在,微腔样品和薄膜样品的 PL 谱强度不具有可比性.

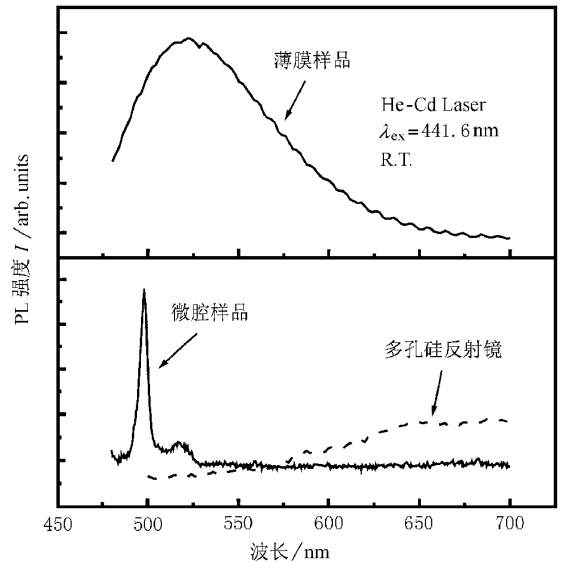


图 4 样品 1 与普通 Alq 薄膜样品 PL 谱的比较 (虚线为多孔硅反射镜的 PL 谱)

图 5 是样品 2 的 PL 谱.为了检验微腔的限模效应,通过改变腔长将其共振峰位置选为离腔内有机材料 PL 谱峰位较远的 665 nm.比较样品 2 下镜面为硅和多孔硅 Bragg 反射镜两部分的 PL 谱(谱线 a 和谱线 b),可见由于硅的反射效果远不如多孔硅反射镜,以前者为下镜面的腔的反馈作用不明显.

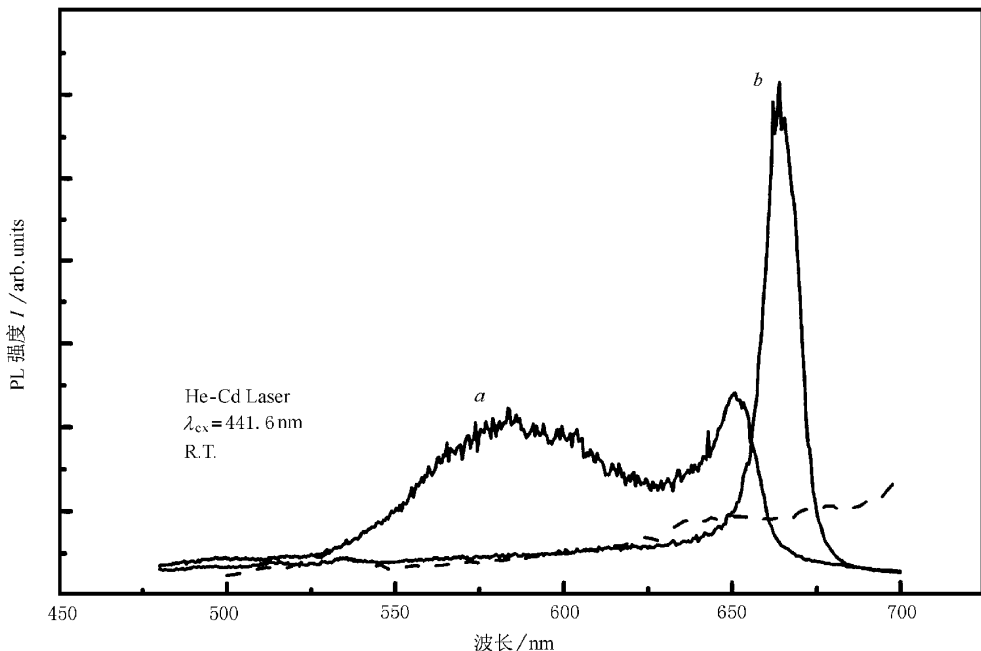


图 5 样品 2 的 PL 谱  
曲线 a 为 Si/Alq DCM/Ag 结构,曲线 b 为 PS 反射镜/Alq DCM/Ag 结构  
(虚线为多孔硅反射镜的 PL 谱)

在谱线  $a$  中  $\text{Alq}_3/\text{DCM}$  体系的体发光模未得到有效抑制, 仍然很强, 只在  $650\text{ nm}$  位置有一个强度与体发光峰相近的共振峰. 反观谱线  $b$ , 在多孔硅反射镜的强反馈下, 体发光模得到有效的抑制, 在  $665\text{ nm}$  位置出现明显窄化 ( $\text{FWHM} = 10\text{ nm}$ ) 的共振峰, 其强度也增加了一倍以上. 相比样品 1 的共振峰, 样品 2 的半宽较大. 这是因为样品 2 的银反射镜厚度小于样品 1 相应的在共振峰位置反射率要小得多. 这与 F-P 谐振腔理论的预言是一致的<sup>[22]</sup>.

为了评估多孔硅反射镜自身发光对微腔样品 PL 谱的影响, 我们预先测量了两块多孔硅反射镜的

PL 谱. 测量结果如图 4 和图 5 中虚线所示. 可见多孔硅反射镜本身的发光强度是很弱的. 加上多孔硅并不处于微腔中共振模的波峰/波谷位置, 不存在微腔增强效应. 可以认为, 多孔硅发光对样品 PL 谱的贡献可以忽略.

### 3.2 光谱的角度依赖关系

我们测量了样品 2 微腔部分不同出射角度下的 PL 谱. 共振峰位置与出射角度的依赖关系如图 6 所示. 随出射角增大, 共振峰发生蓝移. 这在许多文献中都有报道<sup>[11, 12, 14]</sup>.

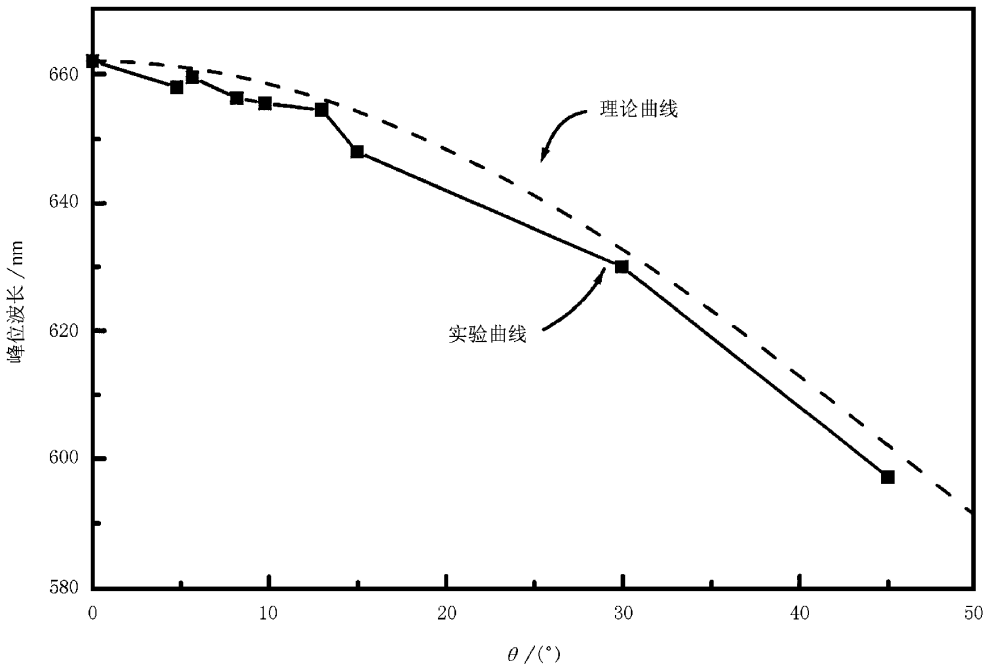


图 6 样品 2 共振峰位置与出射角度的依赖关系  
(实线为实验结果, 虚线为理论结果)

微腔的光学长度  $L$  为<sup>[14]</sup>

$$L = \frac{\lambda}{2} \left| \frac{n_{\text{eff}}}{\Delta n} \right| + \left| \frac{\Phi_{\text{Ag}} \lambda}{4\pi} \right| + n_{\text{org}} d \cos \theta_{\text{org}}, \quad (1)$$

式中  $\lambda$  为真空波长,  $n_{\text{eff}}$  为多孔硅多层膜的有效折射率,  $\Delta n$  为多孔硅交替层两种折射率的差值,  $n_{\text{org}}$  为有机材料的折射率,  $d$  为腔长,  $\theta_{\text{org}}$  为有机薄膜内光与界面法线的夹角,  $\Phi_{\text{Ag}}$  为光在有机/银的界面的相移<sup>[23]</sup>. 式中的第一项被称为光进入多孔硅反射镜的透入深度, 第二项被称为光进入银层的有效深度, 经计算, 在可见光范围不大于  $5\text{ nm}$ , 可以忽略.

由微腔的谐振条件

$$2L = m\lambda \quad (m = 1, 2, 3, \dots) \quad (2)$$

考虑到光的折射定律

$$\sin \theta = n_{\text{org}} \sin \theta_{\text{org}}, \quad (3)$$

式中  $\theta$  为出射角, 将 (1) (3) 式代入 (2) 式有

$$\lambda \propto \sqrt{n_{\text{org}}^2 - \sin^2 \theta} \left/ \left( m - \left| \frac{n_{\text{eff}}}{\Delta n} \right| \right) \right. \quad (4)$$

若认为  $n_{\text{eff}}/\Delta n$  为不随波长和角度改变, 则可得

$$\lambda(\theta) = \lambda(0) \sqrt{1 - (\sin \theta / n_{\text{org}})^2}. \quad (5)$$

从图 6 可以看出理论与实验结果符合得很好.

## 4 结 论

采用电化学脉冲腐蚀方法制备了 10 周期高/低

折射率多孔硅交替层的 Bragg 反射镜,并以此为衬底制作了多孔硅反射镜/有机半导体发光材料/银镜结构的光学微腔.该有机微腔结构能将 PL 谱半高宽由 83 nm 窄化到 4 nm,并有效地抑制非共振模.改变光谱的搜集角度,观测到共振峰位的蓝移,与理论值符合得很好.在腔中加入电致发光所需的电极层和空穴传输层后,有望实现光学性质类似的硅基微腔有机电致发光器件.

感谢复旦大学物理系半导体研究室赵海斌、邓世虎为本工作提供计算所需的银的折射率和消光系数.

- [ 1 ] C. W. Tang ,S. A. Van Slyke ,*Appl. Phys. Lett.* ,**51**( 1987 ) , 913.
- [ 2 ] H. Yokoyama ,*Science* ,**256**( 1992 ) 66.
- [ 3 ] G. Bjork ,S. Machida ,Y. Yamamoto *et al.* ,*Phys. Rev.* ,**A44** ( 1991 ) 669.
- [ 4 ] T. Nakayama ,Y. Itoh ,A. Kakuta ,*Appl. Phys. Lett.* ,**63** ( 1993 ) 594.
- [ 5 ] N. Takada ,T. Tsutsui ,S. Saito ,*Appl. Phys. Lett.* ,**63**( 1993 ) , 2032.
- [ 6 ] A. Dodabalapur ,L. J. Roghberg ,T. M. Miller *et al.* ,*Appl. Phys. Lett.* ,**64**( 1994 ) 2486.
- [ 7 ] N. Takada ,T. Tsutsui ,S. Saito ,*Appl. Phys. Lett.* ,**65**( 1994 ) , 1868.
- [ 8 ] A. Dodabalapur ,L. J. Roghberg ,T. M. Miller *et al.* ,*Appl. Phys. Lett.* ,**65**( 1994 ) 2308.
- [ 9 ] T. A. Fisher ,D. G. Lidzey ,M. S. Weaver *et al.* ,*Appl. Phys. Lett.* ,**67**( 1995 ) ,1355.
- [ 10 ] U. Lemmer ,D. Vacar ,D. Moses *et al.* ,*Appl. Phys. Lett.* ,**68** ( 1996 ) 3007.
- [ 11 ] Z. G. Liu ,C. J. Tang ,W. M. Zhao *et al.* ,*Acta Optica Sinica* ,**18**( 1998 ) ,793 [ in Chinese ] 刘祖刚、唐春玖、赵伟明等 ,*光学学报* ,**18**( 1998 ) ,793 ] .
- [ 12 ] B. Masenelli ,A. Gagnarire ,L. Berthelot *et al.* ,*J. Appl. Phys.* ,**85**( 1999 ) 3032.
- [ 13 ] S. Tokito ,T. Tsutsui ,Y. Taga ,*J. Appl. Phys.* ,**86**( 1999 ) , 2407.
- [ 14 ] A. Dodabalapur ,L. J. Roghberg ,R. H. Jordan *et al.* ,*J. Appl. Phys.* ,**80**( 1996 ) 6954.
- [ 15 ] A. Arena ,S. Patane ,G. Saitta *et al.* ,*Appl. Phys. Lett.* ,**72** ( 1998 ) 2571.
- [ 16 ] M. G. Berger ,C. Dieker ,M. Thonissen *et al.* ,*J. Phys.* ,**D27** ( 1994 ) ,1333.
- [ 17 ] M. G. Berger ,M. Thonissen ,R. Arens-Fischer *et al.* ,*Thin Solid Films* ,**255**( 1995 ) 313.
- [ 18 ] L. Pavesi ,C. Mazzoleni ,A. Tredicucci *et al.* ,*Appl. Phys. Lett.* ,**67**( 1995 ) 3280.
- [ 19 ] C. Mazzoleni ,L. Pavesi ,*Appl. Phys. Lett.* ,**67**( 1995 ) 2983.
- [ 20 ] Y. C. Lin ,W. Q. Lu ,*Principle of Optical Thin Films* ( National Defense Industry Press ,Beijing ,1990 ) ,p. 32—49( in Chinese ) [ 林永昌 ,卢维强 ,*光学薄膜原理*( 国防工业出版社 ,北京 , 1990 ) ,p. 32—49 ] .
- [ 21 ] P. E. Burrows ,V. Khalfin ,G. Gu *et al.* ,*Appl. Phys. Lett.* ,**73** ( 1998 ) 435.
- [ 22 ] C. C. Davis ,*Lasers and Electro-Optics :Fundamentals and Engineering* ( Cambridge University Press ,Cambridge ,1995 ) ,p. 79.
- [ 23 ] Y. C. Lin ,W. Q. Lu ,*Principle of Optical Thin Films* ( National Defense Industry Press ,Beijing ,1990 ) ,p. 63 [ in Chinese ] 林永昌 ,卢维强 ,*光学薄膜原理*( 国防工业出版社 ,北京 ,1990 ) ,p. 63 ] .

# OPTICAL PROPERTIES OF ORGANIC MICROCAVITY BASED ON POROUS SILICON BRAGG REFLECTOR<sup>\*</sup>

LU MING XU SHAO-HUI ZHANG SONG-TAO HE JUN XIONG ZU-HONG DENG ZHEN-BO DING XUN-MIN

(*Surface Physics Laboratory ( National Key Laboratory ), Fudan University, Shanghai 200433, China*)

( Received 13 May 2000 )

## ABSTRACT

The construction of an organic microcavity with an organic light-emitting thin film sandwiched between a porous silicon Bragg reflector and a silver film is demonstrated. The peak widths of the PL spectra are greatly reduced from 83 nm to 4 nm as compared with those measured from non-cavity structures. The off-resonant optical modes are highly depressed. As is always observed from an optical microcavity, the peak intensity is enhanced and the peak position shows a blue shift with increasing exit angles.

**Keywords** : microcavity , porous silicon , organic semiconductor

**PACC** : 7865J , 4270J

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 69976010 ).