

多孔铝镶嵌 8-羟基喹啉铝荧光光谱研究*

董艳锋 李清山

(曲阜师范大学物理系,曲阜 273165)

(2001 年 9 月 30 日收到,2001 年 12 月 20 日收到修改稿)

利用多孔铝非常高的孔隙率,将 8-羟基喹啉铝(Alq_3)镶嵌到多孔铝中,得到多孔铝 Alq_3 镶嵌膜.研究了镶嵌膜的荧光光谱,并与 Alq_3 在溶液状态下的荧光光谱进行比较,发现其荧光光谱与 Alq_3 在乙醇溶液中的光谱相似,呈现单分子的发光特征,并且光谱线形更加对称.实验表明,多孔介质有机镶嵌膜有可能成为进一步发展 Alq_3 在电致发光器件方面应用的新途径.

关键词:多孔铝,8-羟基喹啉铝,光致发光光谱

PACC:7855,4755M

1. 引言

社会的发展对显示技术的要求越来越高,人们不断地研究利用各种发光材料^[1-8].电致发光材料因其具有丰富的光电特性,制成的电致发光器件更是备受人们的关注,从电致发光器件输运过程的解析能带模拟^[4]到电子能量的空间分布^[9],从发光谱带较宽的有机小分子或有机聚合物发光层^[6]到谱带较窄的稀土荧光络合物发光层^[3]等.自从 1987 年 Tang 等人制备了以 8-羟基喹啉铝(Alq_3)薄膜作为发光层的高效率、高亮度的双层有机发光二极管(OLEDs)以来^[6], Alq_3 作为一种新型的、性能优异的有机小分子半导体发光材料,一直是人们研究的热点^[6,10,11].它有着非常广阔的应用前景,如有机发光二极管、大屏幕显示器等^[12].但人们在研究用 Alq_3 制备的 OLEDs 时发现,空气中的水汽、氧气严重影响 OLEDs 的性能^[13,14],降低其使用寿命.为了提高其性能及使用寿命,目前大多是让器件工作在特殊条件下实现的^[15],如让器件工作在真空中、氮气中、惰性气体中以及非活性的液体中等,并采取封装工艺、附带冷却装置等方法,这必然会提高器件的成本和体积.为此,考虑到多孔铝生长的自组织性和六角对称的长程有序性,它的孔相互平行,分布均匀,且垂直于衬底表面,孔径、孔隙率和孔深度可通过改变

制备条件而非常方便地控制^[16];而且多孔铝本身不发可见光,在 $0.3\mu\text{m} \leq \lambda \leq 6\mu\text{m}$ 波段内是光学透明的,不会干扰 Alq_3 发光.因此,我们设想多孔铝可能是一种更好的封装载体.

本文对 Alq_3 在多孔铝中的荧光光谱进行了研究,并与它们在溶液状态下的荧光光谱进行比较.结果发现, Alq_3 在多孔铝中有较好的发光性质,多孔介质有机镶嵌膜有可能成为进一步发展 Alq_3 在电致发光器件方面应用的一条新途径.

2. 样品制备与测量

本文采用纯度为 99.5% 铝片,先用丙酮在超声波洗涤器中清洗,去除表面油污,然后用高氯酸:乙醇(体积比 1:5)的混合溶液进行电化学抛光,时间为 5min,电压为 18V,接着用自制的样品池进行阳极氧化,如图 1 所示.电解液采用具有中等溶解能力的 15% 的 H_2SO_4 水溶液,时间为 1h,电压为 18V,由 DHD21 型直流稳流稳压电源提供.腐蚀结束后,样品用去离子水反复淋洗,以便清除掉吸附在膜表面和内部的电解液,从而增强膜的化学稳定性.然后将在相同条件下制备的多孔铝分别放在 Alq_3 浓度分别为 $1 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, $1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 的乙醇溶液中浸泡 3h 后取出,再用无水乙醇冲洗表面,去除膜表面的 Alq_3 .至此,获得了 Alq_3 固体镶嵌膜.然后,将镶

* 山东省自然科学基金(批准号:Y98A10013)资助的课题.

嵌膜放在干燥、避光的地方,在大气中晾干,以免测量时水汽对镶嵌膜的影响.

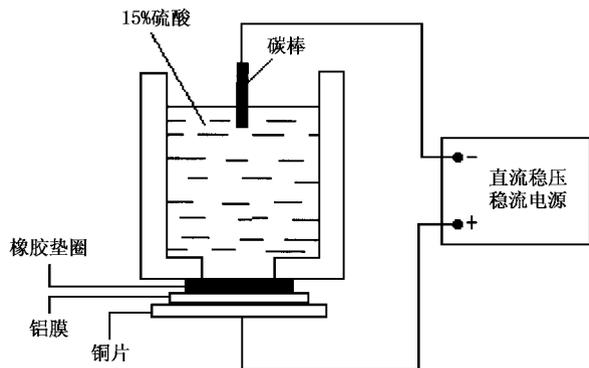


图 1 多孔铝阳极氧化实验装置

样品的激发光谱和发射光谱用 RF-5301PC 荧光分光光度计测量.

3. 实验结果与分析

测量了 Alq_3 与多孔铝复合镶嵌膜的荧光光谱,同时测量了它在溶液状态下的荧光光谱.

图 2 给出 Alq_3 在溶液中的激发光谱.由图 2 可知,样品激发光谱峰位在 380nm 左右,说明用该波长的光去激发样品,能获得较强的荧光.由图 3 可以看出,样品荧光光谱峰位在 500nm 左右,因此用 380nm 作为激发波长是合适的,这也与 Alq_3 的禁带宽度 2.9eV 基本一致^[6].

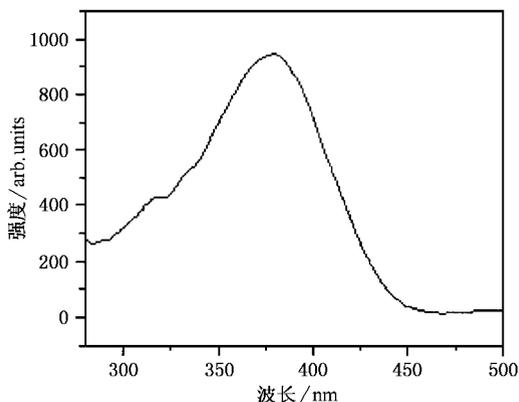


图 2 Alq_3 在乙醇溶液中的激发光谱

图 3 为两种状态下 Alq_3 的荧光光谱,其中谱线 a, b 为 Alq_3 多孔铝镶嵌膜的荧光光谱,对应的溶液浓度分别为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,谱线 c, d

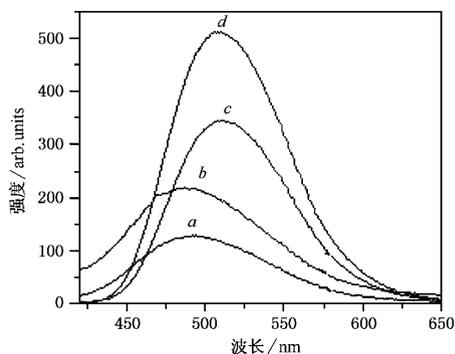


图 3 两种状态下 Alq_3 的荧光光谱

分别表示浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的 Alq_3 乙醇溶液的荧光光谱.表 1 比较了它们在两种不同状态下光致发光(PL)谱的峰位、半高宽、强度和光谱的对称程度.

表 1 Alq_3 在两种状态下 PL 谱的峰位、半高宽、强度和对称性比较

	Alq_3 多孔铝镶嵌膜		乙醇溶液中的 Alq_3	
	1×10^{-3} (mol/L)	1×10^{-4} (mol/L)	1×10^{-3} (mol/L)	1×10^{-4} (mol/L)
峰位/nm	494	487	511	509
半高宽/nm	98	106	85	87
对称因子($\Delta E_1/\Delta E_2$)	0.916	0.941	0.774	0.781
强度/arb. units	127	218	346	511

由于多孔铝在可见光波段是光学透明的,多孔铝本身不发可见光,而 Alq_3 的发光在可见光波段,因此可以认为测得的 PL 谱即为 Alq_3 的荧光光谱.由表 1 可以看出,溶液状态峰位在 510nm 左右,复合体系峰位在 490nm 左右.由此可知,溶液状态下 Alq_3 的峰值能量较低,复合体系的峰值能量较高.本文制备的多孔铝直径约为 19nm^[16],而 Alq_3 的分子直径约为 1nm,可以预测 Alq_3 能很好地进入多孔铝的孔中,多孔铝巨大的比表面积会使有机 Alq_3 小分子更容易以单体的形式吸附在多孔铝孔壁上^[17].

表 1 和图 3 表明,多孔铝镶嵌膜中有机 Alq_3 小分子的半高宽比溶液中的大.原因可能是:由于有机小分子每个电子态都有一组振-转能级,相邻转动能级之间的间隔通常为 0.01—0.001eV,一般的光谱无法辨认,而相邻电子能级和振动能级之间的间隔通常分别为数电子伏和 0.1eV,光谱显示的就是这种

类型的跃迁.多孔铝巨大的比表面积对有机小分子有较强的吸附作用,使得有机小分子基本以单体形式存在.当有机小分子受激发光照射时,从基态跃迁到第一激发态较高的振动能级上,由于小孔的限制作用,使分子的转动能量大大减弱,因转动弛豫而导致的非辐射复合减少,最后分子从激发态的不同振动能级跃迁到基态的不同振动能级上,发出荧光.而在溶液中,分子受激跃迁到激发态较高振-转能级后,由于溶剂分子对 Alq_3 分子的碰撞和扰动,使有机分子极快地无辐射跃迁到相应激发态的最低振动能级上,然后通过自发辐射跃迁到基态的不同振-转能级上,处于基态较高振动能级的分子再通过无辐射跃迁弛豫回到最低振动能级.

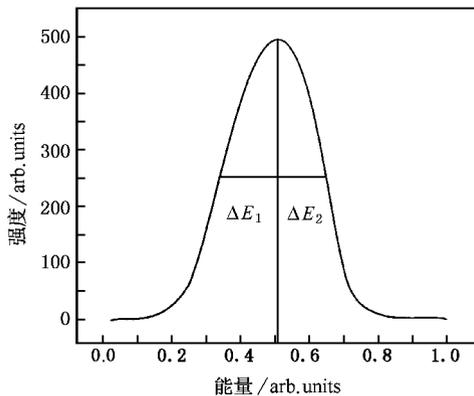


图4 对称因子定义为 $\delta = \Delta E_1 / \Delta E_2$

为了比较两种状态下光谱曲线的对称性,定义对称因子 $\delta = \Delta E_1 / \Delta E_2$,如图4所示. Alq_3 在两种不同状态下的 δ 值见表1.从表1可以看出,溶液中荧光光谱的对称因子分别为0.774、0.781,而与溶液中对浓度浓度的镶嵌膜中光谱的对称因子分别为0.916、0.941,可见镶嵌膜中光谱对称性明显提高.一般认为,有机分子荧光光谱线形的对称性与周围

环境有关.在多孔铝镶嵌膜中, Alq_3 分子被限制在小孔中,在水平方向无法自由移动,一方面避免了有机小分子之间的相互碰撞,也摆脱了溶剂分子的碰撞和扰动,使有机小分子振动和转动减弱,这些都导致了 Alq_3 分子相应的振-转能减弱,可能正因为如此,荧光谱线的对称性提高.

由图3谱线 a、b 和 c、d 还可以看出,多孔铝镶嵌膜的荧光光谱的强度明显低于溶液中的强度,这主要因为镶嵌膜中参与发光的分子数要小于相应浓度的溶液中的分子数.

4. 结 论

多孔铝镶嵌膜有较好的发光特性,多孔铝中的 Alq_3 呈现单分子发光性质,与溶液中 PL 谱相比,峰位蓝移,谱线线形更加对称.多孔铝作为有机发光物质的封装载体有以下优点:

1. 具有极强的吸附作用,有机发光分子被牢固地吸附在孔壁上,使有机小分子的转动减弱,使非辐射复合减少.

2. 有机发光物质中原有的杂质被隔离开,不会干扰发光过程.

3. 在多孔铝镶嵌膜中,有机发光分子由于被限制在小孔中,它基本上与周围空气、水汽隔离开,光学性质稳定.

4. 多孔铝膜光学性质非常稳定,在 0.3—0.6 μm 之间是光学透明的,是一种优良的光学材料.它的热稳定性也很好,耐高温,机械性能也非常好^[18].

5. 多孔铝制备工艺简单,造价低廉.

因此,多孔铝有可能为 Alq_3 电致发光器件的发展开辟一条新途径.

[1] Liu M et al 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 983 (in Chinese) 刘明等 2000 物理学报 **49** 983

[2] Burroughes J H et al 1990 *Nature* **347** 539

[3] Yang S Y et al 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 973 (in Chinese) 杨盛谊等 2001 物理学报 **50** 973

[4] Zhao H et al 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1867 (in Chinese) 赵辉等 2000 物理学报 **49** 1867

[5] Xu X L et al 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1390 (in Chinese) 许秀来等 2000 物理学报 **49** 1390

[6] Tang C W and Vanslyke S A 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913

[7] Wan J et al 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1741 (in Chinese) 万钧等 1998 物理学报 **47** 1741

[8] Du Y L et al 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1747 (in Chinese) 杜英磊等 1998 物理学报 **47** 1747

- [9] Deng C Y *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1385 (in Chinese) [邓朝勇等 2001 物理学报 **50** 1385]
- [10] Tang C W , Vanslyke S A and Chen C H 1989 *J. Appl. Phys.* **65** 3610
- [11] Vanslyke S A , Chen C H and Tang C W 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 4168
- [12] Bulovic V *et al* 1998 *Science* **279** 553
- [13] Yu G and Shen D Z 1999 *Chin. J. Lumines.* **20** 189 (in Chinese)
- [于 贵、申德振 1999 发光学报 **20** 189]
- [14] Zhou X *et al* 1998 *Chin. J. Lumines.* **19** 101 (in Chinese) [周翔等 1998 发光学报 **19** 101]
- [15] Burrows P E *et al* 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 2922
- [16] O 'Sullivan J P and Wood G 1970 *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **317** 511
- [17] Li P , Li Q S , Ma Y R and Fang R C 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 490
- [18] Harris L 1955 *Measur. Interfer. Filters* **45** 27

Photoluminescent spectra of 8-hydroxyquinoline aluminum embedded in porous alumina *

Dong Yan-Feng Li Qing-Shan

(Department of Physics , Qufu Normal University , Qufu 273165 ,China)

(Received 30 September 2001 ; revised manuscript received 20 December 2001)

Abstract

Organic electroluminescent (EL) device based on AlQ_3 has attracted much interest for its potentiality in material and device process , but the fluorescent degradation is significant in the presence of atmospheric moisture . At present , researchers try to encapsulate it in special environments with cooler equipments , thus it makes the capacity larger . Anodically oxidized alumina whose structure can be described as a close-packed array of columns , each containing many fine regular parallel-sided pores are usually used as a transparent host template for a variety of luminescent materials . The pore of anodic alumina was much larger than the molecular diameter of 8-hydroxyquinoline alumina , which can be successfully embedded in the porous alumina . We have studied the photoluminescence (PL) of the embedded films and compare them with the PL of AlQ_3 in alcohol . It was shown that the PL of the embedded film was similar to that in liquid , but the symmetry of the compound film is better . The peak of it exhibits blue shift , however , the full width at half maximum is larger . The experimental results suggest that the porous alumina may be a better encapsulated media for AlQ_3 , and this may invoke a new way for AlQ_3 in the application in electroluminescence .

Keywords : porous alumina , AlQ_3 , photoluminescent spectra

PACC : 7855 , 4755M

* Project supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province , China (Grant No. Y98A10013) .