

有机量子阱的光学性质*

宋淑芳† 赵德威 徐 征 徐叙

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

(2006 年 7 月 10 日收到, 2006 年 10 月 24 日收到修改稿)

采用多源有机分子气相沉积系统(OMBD)制备了 Alq_3 、 PBD/Alq_3 、 $\text{PBD}/\text{Alq}_3/\text{PBD}$ 单层、双层以及量子阱结构, 利用电化学循环伏安法和吸收光谱、荧光光谱研究了量子阱的类型和样品的光致发光特性. 电化学循环伏安法和吸收光谱的测量结果表明, PBD/Alq_3 有机量子阱为 I 型量子阱结构. 荧光光谱的研究结果表明, 单层 Alq_3 的光致发光峰不随 Alq_3 厚度变化而变化, 但是双层 PBD/Alq_3 结构光致发光峰随 Alq_3 厚度的减小而发生蓝移, 同样对于 $\text{PBD}/\text{Alq}_3/\text{PBD}$ 量子阱结构光致发光峰随 Alq_3 厚度的减小而发生蓝移. 对引起光谱蓝移的原因进行了讨论.

关键词: 有机量子阱, 光谱蓝移

PACC: 7280L, 7865T

1. 引 言

自 1968 年江崎等人提出半导体超晶格、量子阱结构以来, 由于其奇特的电学和光学特性及在光电器件等方面的广泛应用, 半导体量子阱结构的研究越来越受到人们的重视. 但对无机量子阱结构所用的材料来说, 需考虑两种半导体材料之间的晶格匹配问题. 相比而言, 由于大多数有机晶体是分子晶体, 分子之间以相对比较弱的范德瓦耳斯力结合, 可以减小由于晶格失配产生的应力, 因此理论上利用有机材料可以制备出高质量的量子阱发光器件^[1]. Ohmori 等人^[2,3]利用有机量子阱结构观察到了量子尺寸效应, 而且有助于提高发光层的发光效率; Liu 小组和 Qiu 小组^[4-7]对有机量子阱的电致发光做了大量的工作, 他们的结果表明, 量子阱结构可以提高器件的发光效率、窄化光谱宽度. 但是对于有机量子阱的概念, Hu 等人^[8]提出了不同的观点. 他们认为在有机电致发光器件中, 由于电子态被局域化在各个分子中, 因此不可能出现量子效应.

为了研究在有机量子阱中光谱的蓝移是否是由

量子尺寸效应引起的, 本文制备了单层 Alq_3 、双层 PBD/Alq_3 以及 $\text{PBD}/\text{Alq}_3/\text{PBD}$ 有机量子阱结构, 讨论了量子阱的光学性质, 以及引起光谱蓝移的重要因素.

2. 实 验

利用多源有机分子气相沉积系统(OMBD)制备了 Alq_3 、 PBD/Alq_3 以及 $\text{PBD}/\text{Alq}_3/\text{PBD}$ 量子阱结构的样品. 选用石英作为衬底. Alq_3 和 PBD 的最低占据分子轨道(LUMO)与最高占据分子轨道(HOMO)的位置由电化学循环伏安法和吸收光谱来确定. 电化学测量在美国 CHI600 系统上进行, 测量时采用三电极体系, 对电极用铂丝, 工作电极用面积固定的铂片, 参比电极用甘汞电极, 通过盐桥和鲁金毛细管与工作电极相连接. 用乙氰/六氟磷酸四丁基铵配成 0.1 mol/L 作为支持电解质, 将 Alq_3 和 PBD 分别蒸镀到工作电极上即可进行电化学测量. 利用日本岛津公司生产的 UV-3101PC 吸收光谱仪、SPEX 公司的 Fluorolog-3 荧光光谱仪对样品进行吸收光谱和光致发光的测量. 所有测量都在室温下进行.

* 国家自然科学基金(批准号: 60576016, 10374001), 国家重点基础研究发展计划项目(973 计划)(批准号: 2003CB314707) 国家自然科学基金重点项目(批准号: 10434030) 资助的课题.

† E-mail: sfsong@center.njtu.edu.cn

3. 结果与讨论

3.1. 有机量子阱结构类型

江崎将无机半导体量子阱分成三类: I 型量子阱结构, 材料 A 的禁带完全落在材料 B 的禁带中, 因此不论对电子还是空穴, 材料 A 都是势阱, 材料 B 都是势垒, 即电子和空穴都约束在同一种材料中, 电子跃迁概率较大. II 型量子阱结构, 两种材料的禁带并不对准, 材料 A 的导带和价带都比材料 B 的导带和价带低, 因此材料 A 是电子的势阱, 材料 B 是空穴的势阱, 电子和空穴分别约束在两种材料中, 电子跃迁概率较小. III 型量子阱结构, 有一种材料具有零带隙, 它的导带位于价带顶之下. 因此, 在光学器件中, 为了增加电子和空穴的复合概率, 增加器件的发光强度, 多采用 I 型量子阱结构. 对于有机量子阱结构, 类似于无机量子阱, 同样也分成上述三类, 只是无机量子阱结构比较两种材料导带和价带, 而有机量子阱结构则比较两种材料的 LUMO 和 HOMO 的位置. 由于在无机量子阱结构中, 不同类型的量子阱结构导致电子和空穴在各层中的分布不同, 从而出现不同的光学和电学性质, 因此无机半导体量子阱类型的确定是非常重要的. 同样为了研究有机量子阱结构与光学性质的关系, 那么对于有机材料 LUMO 和 HOMO 的位置确定也是非常重要的.

由于有机物的特性和电极反应的复杂性, 往往其电极还原反应较复杂, 所以本文中通过测定 Alq₃ 和 PBD 的氧化电位 (E^{OX}) 直接推算出 HOMO 能级数值 E_{HOMO} , 再结合吸收光谱测得的带隙 E_g , 间接计算出 LUMO 能级数值 E_{LUMO} .

若选用饱和甘汞电极作参比电极, 计算 HOMO 能级公式为

$$E_{HOMO} = -4.74 - eE^{OX}$$

测量结果经过计算后可得 Alq₃ 和 PBD 的 HOMO.

从 Alq₃ 和 PBD 的吸收光谱图中可知, Alq₃ 和 PBD 的吸收边在 460 nm 和 365 nm 处, 因此其带隙 E_g 如表 1 所示. 由计算公式

$$E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

可以得到 Alq₃ 和 PBD 的 LUMO 的位置如表 1 所示. 根据 Alq₃ 和 PBD 的 LUMO, HOMO 的能量位置可以

画出量子阱样品的能带图(图 1). 从图 1 中可知, Alq₃ 的禁带完全落在 PBD 的禁带中, 因此不论对电子还是空穴, Alq₃ 都是势阱, PBD 都是势垒, 因此 PBD/Alq₃/PBD 量子阱结构类似于无机半导体中的 I 型量子阱结构.

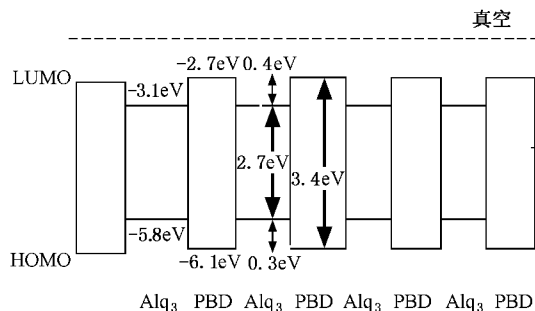


图 1 Alq₃ 和 PBD 的 LUMO, HOMO 的能量位置图

3.2. 单层 Alq₃、双层 PBD/Alq₃ 以及量子阱 PBD/Alq₃/PBD 的光致发光谱

张晓波^[9]在研究高效红色机电致磷光器件时发现发光层厚度变化引起发光峰的移动, 那么 Alq₃ 的厚度变化是否会引起发光峰的变化呢? 图 2 是不同厚度单层 Alq₃ 的光致发光图谱, 激发波长是 330 nm. 图中 515 nm 处的发光峰是 Alq₃ 的发光峰. 从图 2 中可知, Alq₃ 的厚度从 2.5 nm 变化到 40 nm 时, Alq₃ 的发光峰没发生太大变化, 位于 513 nm 到 515 nm 处, 因此单层 Alq₃ 的光致发光峰基本不随 Alq₃ 厚度变化而变化.

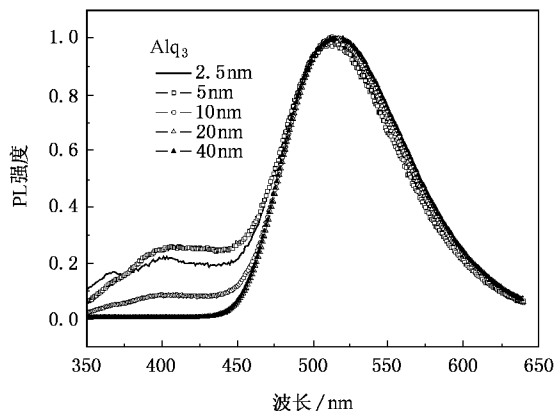
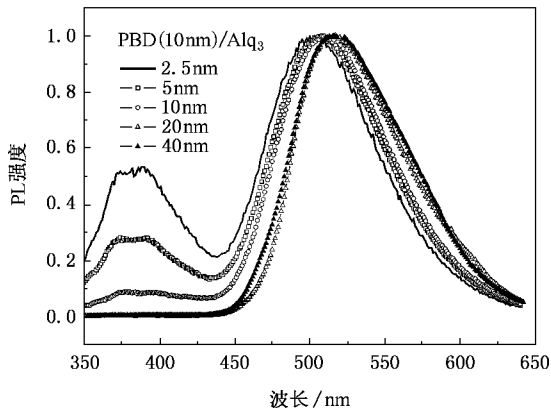


图 2 不同厚度单层 Alq₃ 的光致发光图谱

图 3 是 PBD/Alq₃ 双层结构样品的光致发光图谱, 激发波长是 330 nm, 其中 PBD 的厚度为 10 nm,

图3 PBD/Alq₃ 双层结构样品的光致发光光谱

Alq₃ 的厚度从 2.5 nm 变化到 40 nm. 图中 370 nm 到 390 nm 处的双发光峰, 是 PBD 的发光峰, 同样另外一个发光峰来源于 Alq₃. 从图中可知, 当 Alq₃ 的厚度从 2.5 nm 变化到 20 nm 时, Alq₃ 的发光峰从 503 nm 红移到了 515 nm, 因此对于 PBD/Alq₃ 双层结构, Alq₃ 的发光峰将随 Alq₃ 厚度的减小而发生蓝移, 同时 PBD 的发光峰 Alq₃ 厚度增加逐渐减弱. 但是当 Alq₃ 的厚度超过 20 nm 后达到 40 nm 后, 发光峰的位置就不再发生变化.

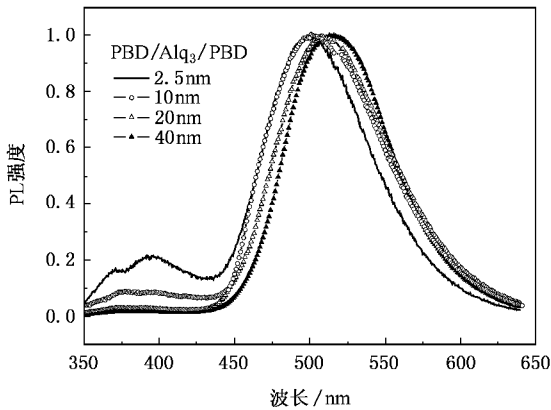
图4 PBD/Alq₃/PBD 量子阱结构样品的光致发光光谱

图4 是 PBD/Alq₃/PBD 量子阱结构样品的光致发光光谱, 激发波长是 330 nm, 其中每层 PBD 的厚度为 10 nm, Alq₃ 的厚度从 2.5 nm 变化到 40 nm. 图中 370 nm 到 390 nm 处的双发光峰, 是 PBD 的发光峰, 同样另外一个发光峰来源于 Alq₃. 从图中可知, 当 Alq₃ 的厚度从 2.5 nm 变化到 40 nm 时, Alq₃ 的发光峰从 503 nm 红移到了 515 nm, 因此对于 PBD/Alq₃/PBD 量子阱结构, Alq₃ 的发光峰将随 Alq₃ 厚度

的减小而发生蓝移, 同时 PBD 的发光峰将随 Alq₃ 厚度增加逐渐减弱. 表 1 中列出了器件结构和 Alq₃ 发光峰关系.

1989 年 So 和 Forrest 等人^[1]最早观察到了有机材料 PTCDA/NTCDA 构成的有机多层量子阱结构 (OMQWs) 吸收峰的蓝移现象, 提出可能是由于激子限制效应引起的. 之后, 许多研究人员投入到这方面的研究工作中. Ohmori 等^[2]利用 TPD/Alq₃ 有机多层量子阱结构得到电致发光发射峰随 Alq₃ 厚度的减小而向高能方向移动, 并指出电致发光峰蓝移现象可能归因于量子尺寸效应.

表 1 器件结构和 Alq₃ 发光峰位置

Alq ₃ 厚度/nm	单层 Alq ₃ 发光峰/nm	双层 Alq ₃ 发光峰/nm	量子阱 Alq ₃ 发光峰/nm
2.5	513	503	503
5	514	505	503
10	514	506	503
20	515	515	510
40	515	515	515

激子限制效应是指处于量子阱中的激子, 由于库仑作用增强, 激子半径减小, 故而激子束缚能增加, 吸收峰出现蓝移现象. 这个效应是黄昆研究量子阱中激子的二维性提出的, 研究的对象是无机半导体. 在无机半导体中, 激子是 Wannier 激子, 即激子半径大于材料的晶格常数, 在量子阱中可以认为是连续介质, 经过计算可以得出激子吸收峰出现蓝移, 因此激子限制效应的使用条件是量子阱中的 Wannier 激子. 因此 So 和 Forrest 等人在研究有机材料 PTCDA/NTCDA 构成的 OMQWs 吸收峰的蓝移现象时, 首先证明材料 PTCDA 中的激子是半径比较大的 Wannier 激子, 从而得出吸收峰的蓝移归因于激子限制效应. 但是本文的研究材料的 Alq₃ 分子大小为 30 Å 左右, 而其激子的半径为 4.9 Å, 因此 Alq₃ 材料中的激子是典型的 Frenkel 激子, 即激子是同一分子内电子的激发, 量子阱结构对激子的发光峰影响不大, 因而本文观察到的蓝移现象不可以用激子限制效应来解释.

量子尺寸效应是指量子阱中, 当阱层的厚度减小到小于电子平均自由程时, 电子在这个方向上的运动受到限制, 导带和价带上的能级变为分立能级, 能量移动的大小与阱层厚度平方的倒数成正比, 因此随着阱层厚度的逐渐减小, 发光峰将出现明显的

蓝移.量子尺寸效应是以能带理论为基础的,研究无机半导体导带和价带之间电子的跃迁,对应于有机半导体应该研究电子在 LUMO 和 HOMO 之间的跃迁, Alq_3 材料电子在 LUMO 和 HOMO 之间的跃迁的发光峰在 460 nm 处,而本文中测量到 Alq_3 的发光峰在 510 nm 处,应该是 Alq_3 中激子的发光峰,因而同样本文观察到的蓝移现象不可以用量子尺寸效应来解释.

综上所述,因此本文中出现的 Alq_3 发光峰蓝移应该是其他原因引起的.比较图 2、图 3、图 4 以及表 1 中的数据,可以得知,不同 Alq_3 厚度的双层结构就可以引起 Alq_3 发光峰的蓝移,与是否构成量子阱结构没有太多的关系.而与 PBD 的存在有直接的关系,因而可能是 PBD 的发光峰引起的.在 PBD 的厚度不变的情况下, Alq_3 厚度变薄,于是 Alq_3 的光致发光相对于 PBD 层的发光的强度减弱,于是 Alq_3 的绿光光谱和 PBD 的蓝光光谱的叠加,使得绿光光谱的峰值发生蓝移.此方面的工作还需要进一步的实

验来证实.

4. 结 论

我们利用多源有机分子气相沉积系统(OMBD)制备了 Alq_3 ,PBD/ Alq_3 ,PBD/ Alq_3 /PBD 单层、双层以及量子阱结构,采用电化学循环伏安法和吸收光谱、荧光光谱研究了量子阱的类型、以及光致发光谱,主要结果包括以下三个方面:

1. 电化学循环伏安法和吸收光谱的测量结果表明,PBD/ Alq_3 /PBD 为有机量子阱为 I 型量子阱结构.

2. PBD/ Alq_3 和 PBD/ Alq_3 /PBD 结构随 Alq_3 厚度的减小 Alq_3 的发光峰发生蓝移,因而引起 Alq_3 发光峰的蓝移与是否构成量子阱结构没有太多的关系.

3. PBD 的发光峰可能是引起 Alq_3 激子发光峰蓝移的主要原因.

[1] So F F, Forrest S R, Shi Y Q, Steier W H 1990 *Appl. Phys. Lett.* **56** 674

[2] Ohmori Y, Fujii A, Uchida M, Morishima C 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 1871

[3] Fujita S, Nakazawa T, Asano M, Fujita S 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 5301

[4] Liu S, Huang J, Xie Z, Wang Y, Chen B 2000 *Thin Solid Films* **363** 294

[5] Cheng G, Qiu S, Li F, Feng J, Ma Y G, Liu S Y 2003 *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** L376

[6] Qiu Y, Gao Y D, Wei P, Wang L D 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2628

[7] Wang L D, Gao Y D, Kan Y, Shu Z B, Qiu Y 2004 *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** L63

[8] Hu W P, Matsumura Michio, Wang M Z, Jin L P 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 4271

[9] Zhang X B, Cao J, Wei F X, Jiang X Y, Zhang Z L, Zhu W Q, Xu S H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 119 (in Chinese)[张晓波、曹进、委福祥、蒋雪茵、张志林、朱文清、许少鸿 2006 物理学报 **55** 119]

Optical property of organic quantum well structures^{*}

Song Shu-Fang[†] Zhao De-Wei Xu Zheng Xu Xu-Rong

(*Institute of Optic-electronical Technology , Beijing Jiaotong University , Key Laboratory of Luminescence and Optical Information , Ministry of Education Beijing 100044 , China*)

(Received 10 July 2006 ; revised manuscript received 24 October 2006)

Abstract

Single layer Alq₃ , double layer PBD/Alq₃ and quantum well PBD/Alq₃/PBD structures have been grown by organic molecular beam deposition. Energy levels and optical property of these samples are determined by cyclic voltammetry , optical absorption and photoluminescence (PL). Cyclic voltammetry and optical absorption results indicate that PBD/Alq₃/PBD structures can be classified as type I quantum well. The PL experimental results indicate that PL peak , of single layer Alq₃ structures do not shift to higher energy with decreasing layer thickness. However , for double layer PBD/Alq₃ and quantum well PBD/Alq₃/PBD structures , PL peaks shift to higher energy with decreasing layer thickness. The reason for blue shift of PL in organic quantum well structures is discussed in light of the theoretical and experimental results published in the literature.

Keywords : organic quantum well structures , blue shift

PACC : 7280L , 7865T

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant Nos. 60576016 ,10374001) , by the State Key Program of Basic Research of China(Grant No. 2003CB314707) and the State Key Program the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 10434030).

[†] E-mail : sfsong@center.njtu.edu.cn