

# 有机多层量子阱的能量转移<sup>\*</sup>

宋淑芳<sup>†</sup> 赵德威 徐 征 徐叙

(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)

(2006 年 7 月 10 日收到, 2007 年 2 月 5 日收到修改稿)

采用多源有机分子气相沉积系统制备了不同类型的有机多量子阱结构, 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、光致发光的特性. 电化学循环伏安法和吸收光谱的测量结果表明, PBD/8-羟基喹啉铝( $\text{Alq}_3$ ) 有机量子阱为 I 型量子阱结构, NPB/ $\text{Alq}_3$  和 BCP/ $\text{Alq}_3$  有机量子阱为 II 型量子阱结构. 荧光光谱的研究结果表明, PBD/ $\text{Alq}_3$  和 BCP/ $\text{Alq}_3$  量子阱结构可以实现 PBD, BCP 向  $\text{Alq}_3$  能量完全转移, 而 NPB/ $\text{Alq}_3$  量子阱结构, NPB 和  $\text{Alq}_3$  之间只是部分能量转移. 文中对影响能量转移的因素进行了讨论.

关键词: 有机量子阱, 能量转移

PACC: 7280L, 7865T

## 1. 引 言

1968 年研究人员开始的无机半导体材料量子阱研究, 给半导体科学注入了新的活力, 不断发现了新的物理现象, 提出了新的物理理论, 同时基于新原理研究产生了新器件. 当有机半导体的研究有一定的开展后, 也开始了有机量子阱的研究<sup>[1]</sup>. 由于大多数的有机晶体是分子晶体, 分子之间以相对比较弱的范德瓦尔斯力结合, 可以减少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. Ohmori 等人<sup>[2]</sup>利用有机量子阱结构观察到了发光峰的蓝移; Fujita 等人<sup>[3]</sup>的研究表明, I 型量子阱结构可以快速地将垒层的能量转移到阱层, 而 II 型量子阱结构的能量转移速度很慢; Liu 等人和 Qiu 等人<sup>[4-7]</sup>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.

目前, 大量工作集中在如何提高发光有机量子阱器件的性能, 对于一些基础研究相对比较少. 和掺杂的有机磷光器件一样<sup>[8]</sup>, 对构成有机量子阱两种材料之间能量转移的研究是非常必要和有意义的. 因此在本文中, 我们制备了两种类型的有机量子阱

结构, 讨论了量子阱中两种材料之间的能量转移过程, 以及影响能量转移的主要因素, 这些结果将对有机量子阱器件的设计起到指导作用.

## 2. 实 验

利用多源有机分子气相沉积系统(OMBD)制备了 NPB/8-羟基喹啉铝( $\text{Alq}_3$ ), PBD/ $\text{Alq}_3$ , BCP/ $\text{Alq}_3$  三种量子阱结构的样品. 选用石英作为衬底, 将 NPB/ $\text{Alq}_3$ , PBD/ $\text{Alq}_3$ , BCP/ $\text{Alq}_3$  分别交替生长.  $\text{Alq}_3$ , NPB, PBD 和 BCP 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每种材料的吸收光谱来确定. 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 溶液作为支持电解质, 将  $\text{Alq}_3$ , NPB, PBD 和 BCP 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.

<sup>\*</sup> 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(批准号: 2003CB314707)和国家自然科学基金重点项目(批准号: 10434030)资助的课题.

<sup>†</sup> 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; 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; 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. 对于有机量子阱结构, 类似与无机量子阱, 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类型与能量转移的关系, 那么对于材料 LUMO 和 HOMO 的位置确定也是非常重要的.

由于有机物特性的复杂性, 往往其电极还原反应较复杂, 所以本文中通过测定  $\text{Alq}_3$ , NPB, PBD 和 BCP 的氧化电位 ( $E^{\text{OX}}$ ) 直接推算出 HOMO 能级数值  $E_{\text{HOMO}}^{[9]}$ , 再结合吸收光谱测得的带隙  $E_g$ , 间接计算出 LUMO 能级数值  $E_{\text{LUMO}}$ .

若选用饱和甘汞电极作参比电极, 计算 HOMO 能级公式为

$$E_{\text{HOMO}} = -4.7 - eE^{\text{OX}}.$$

测量结果经过计算后可得,  $\text{Alq}_3$ , NPB, PBD 和 BCP 的 HOMO 如表 1 所示.

从  $\text{Alq}_3$ , NPB, PBD 和 BCP 的吸收光谱图中可知,  $\text{Alq}_3$ , NPB, PBD 和 BCP 的吸收边在 460, 388, 365 和 375 nm 处, 因此其带隙  $E_g$  如表 1 所示. 由公式

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

可得  $\text{Alq}_3$ , NPB, PBD 和 BCP 的 LUMO 的位置如表 1 所示. 根据  $\text{Alq}_3$ , NPB, PBD 和 BCP 的 LUMO, HOMO 的能量位置可以画出量子阱样品的能带图(如图 1). 从图 1 中可知,  $\text{Alq}_3$  的禁带完全落在 PBD 的禁带中, 因此不论对电子还是空穴,  $\text{Alq}_3$  都是势阱,

PBD 都是势垒, 因此 PBD/ $\text{Alq}_3$  量子阱结构类似于无机半导体中的 I 型量子阱结构. 而  $\text{Alq}_3$  和 NPB, BCP 的禁带并不对准,  $\text{Alq}_3$  的 LUMO 和 HOMO 都比 NPB 的 LUMO 和 HOMO 低, 因此在 NPB/ $\text{Alq}_3$  量子阱结构中  $\text{Alq}_3$  是电子的势阱, NPB 是空穴的势阱;  $\text{Alq}_3$  的 LUMO 和 HOMO 都比 BCP 的 LUMO 和 HOMO 高, 因此在 BCP/ $\text{Alq}_3$  量子阱结构中  $\text{Alq}_3$  是空穴的势阱, BCP 是电子的势阱, 所以 NPB/ $\text{Alq}_3$ , BCP/ $\text{Alq}_3$  量子阱结构类似于无机半导体中的 II 型量子阱结构.

表 1  $\text{Alq}_3$ , NPB, PBD 和 BCP 的  $E_{\text{LUMO}}$ ,  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_g$  值

	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_g/\text{eV}$
$\text{Alq}_3$	3.1	5.8	2.7
NPB	2.5	5.7	3.2
PBD	2.7	6.1	3.4
BCP	3.2	6.5	3.3

空位基线

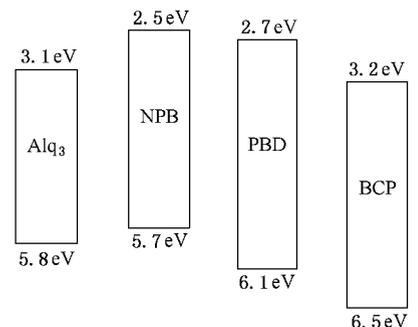


图 1  $\text{Alq}_3$ , NPB, PBD 和 BCP 的 LUMO, HOMO 的能量位置图

#### 3.2. 有机量子阱的能量传递

为了研究多层量子阱结构中两种材料之间的能量转移, 我们制备了总厚度为 40 nm 的双层和多层量子阱结构. 双层量子阱结构两种材料的厚度都为 20 nm, 对于多层量子阱结构, 两种材料的厚度都为 5 nm, 是四个周期的结构. 图 2 是上述样品的光致发光光谱, 激发波长是 330 nm. 从图 2 可知, 对于双层量子阱结构的光谱图, 都出现了两个比较宽的发光峰, 其中 515 nm 的发光峰对应于  $\text{Alq}_3$  的发光峰, 另外一个发光峰分别对应于 NPB, PBD 和 BCP 的发光峰. 对于量子阱结构的光谱图, PBD/ $\text{Alq}_3$  和 BCP/ $\text{Alq}_3$  量子阱结构只观察到了 515 nm 处  $\text{Alq}_3$  的发光峰(如图 2(b)(c)), 而 PBD 和 BCP 的发光峰消失, 实现了 PBD, BCP 向  $\text{Alq}_3$  能量完全转移, 但是对于 NPB/ $\text{Alq}_3$

量子阱结构(如图 2(a))除了 Alq<sub>3</sub> 的发光峰,还存在 NPB 的发光峰,只是与双层量子阱结构相比,Alq<sub>3</sub> 的发光强度增强,NPB 的发光强度降低,NPB 和 Alq<sub>3</sub> 之间只是部分能量转移,因此利用量子阱结构可以有效增加材料之间的能量转移。

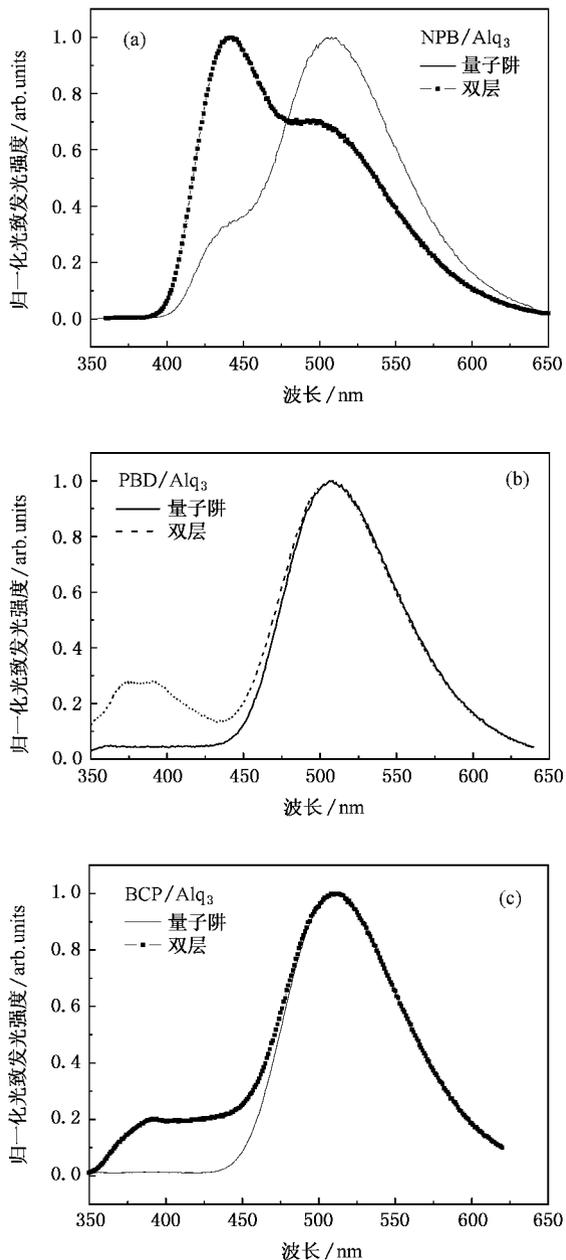


图 2 双层结构和多层量子阱结构光致发光谱

Fujita 等人研究了 PPCP/Alq<sub>3</sub>, PBD/Alq<sub>3</sub>, TPD/Alq<sub>3</sub> 三种量子阱能量转移,他们认为能量能否完全转移,主要原因决定于有机量子阱的类型,I 型量子阱结构可以实现完全能量转移,而 II 型量子阱结构能量只能部分转移.但是我们的实验结果和 Fujita

的结论不吻合,因为 BCP/Alq<sub>3</sub> 也是 II 型量子阱结构,却实现了 BCP 到 Alq<sub>3</sub> 能量的完全转移。

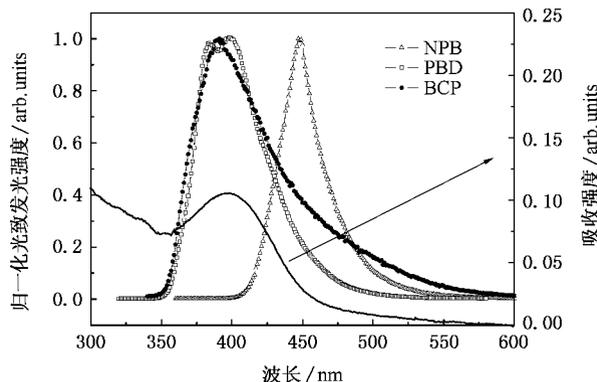


图 3 Alq<sub>3</sub> 的吸收光谱和 NPB, PBD, BCP 荧光光谱

对于有机半导体来说,每一个分子内的原子通过共价键牢固地结合在一起,而每一个分子彼此都是封闭和独立的,相互之间只是通过强度很弱的范德瓦尔斯力相互作用,因此其 LUMO 波函数和 HOMO 波函数之间的交叠很小,电子从一个分子迁移到另一个分子,必须穿过一个很大的势垒,因此在没有电场的情况下,有机量子阱两种材料之间的能量转移应该是 Förster 能量转移,即将能量以光的发射-再吸收的形式转移给别的激子,而不是直接将电子或空穴转移到另外的分子上形成新的激子的 Dexter 能量转移.发生 Förster 能量转移时,光子从一个处于激发态的分子(给体)发出,被另一个处于基态的分子(受体)所吸收,因此,其发生的概率正比于给体分子的荧光光谱和受体分子的吸收光谱的交叠程度.图 3 是 Alq<sub>3</sub> 的吸收光谱和 NPB, PBD, BCP 荧光光谱,从图中可知,给体分子 PBD, BCP 荧光光谱和受体 Alq<sub>3</sub> 的吸收光谱的交叠程度比较大,因而 Förster 能量转移发生的概率大, PBD, BCP 和 Alq<sub>3</sub> 之间的能量转移完全,给体分子 NPB 荧光光谱和受体 Alq<sub>3</sub> 的吸收光谱的交叠程度小,因而 Förster 能量转移发生的概率小, NPB 和 Alq<sub>3</sub> 之间的能量转移不完全.因此我们认为影响有机量子阱两种材料之间能量转移的主要因素不是有机量子阱的类型,而是两种材料的荧光光谱与吸收光谱之间的交叠程度。

上述结果和 Fujita 的实验数据并不矛盾,仔细分析其实验数据可以发现, I 型量子阱结构 PBD/Alq<sub>3</sub> 中,给体分子 PBD, BCP 荧光光谱和受体 Alq<sub>3</sub> 的吸收光谱的交叠程度比较大,所以 Förster 能量转移发生的概率大,能量转移完全;而 II 型量子阱结构

PPCP/Alq<sub>3</sub>, TPD/Alq<sub>3</sub> 中, 给体分子 PPCP, TPD 荧光光谱和受体 Alq<sub>3</sub> 的吸收光谱的交叠程度比较小, 因此 Förster 能量转移发生的概率小, 能量部分转移.

## 4. 结 论

我们利用 OMBD 制备了不同类型的有机多量子阱结构, 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、能量转移, 主要结果如下:

(1) 电化学循环伏安法和吸收光谱的测量结果

表明, PBD/Alq<sub>3</sub> 为有机量子阱 I 型量子阱结构, NPB/Alq<sub>3</sub> 和 BCP/Alq<sub>3</sub> 为有机量子阱 II 型量子阱结构.

(2) PBD/Alq<sub>3</sub> 和 BCP/Alq<sub>3</sub> 量子阱结构可以实现 PBD, BCP 向 Alq<sub>3</sub> 能量完全转移, 而 NPB/Alq<sub>3</sub> 量子阱结构, NPB 和 Alq<sub>3</sub> 之间只是部分能量转移.

(3) 有机量子阱两种材料之间的能量转移应该是 Förster 能量转移, 影响有机量子阱两种材料之间能量转移的主要因素是两种材料的荧光光谱与吸收光谱之间的交叠程度.

- [ 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 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 ] Dai G Z , Li H J , Pan Y Z , Dai X Y , Xie Q 2005 *Chin. Phys.* **14** 2590
- [ 9 ] Fujishima X ( ed. ) , Chen Z , Yao J N ( translated ) 1995 *Method of Electrochemistry* ( Beijing : Peking University Press ) ( in Chinese )  
[ Fujishima X 编著 陈 震、姚建年(译)1995 电化学测定方法 (北京 北京大学出版社)]

# Energy transfer in organic quantum well structures<sup>\*</sup>

Song Shu-Fang<sup>†</sup> 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 5 February 2007 )

## Abstract

Different types of organic quantum well structures have been grown by organic molecular beam deposition. Energy level and optical property of the quantum well are determined by cyclic voltammetry , optical absorption and photoluminescence. Cyclic voltammetry and optical absorption results indicate that PBD/ Alq<sub>3</sub> multilayer can be classified as type I , NPB/Alq<sub>3</sub> and BCP/ Alq<sub>3</sub> as type II . The PL experimental results indicate that the structures of PBD/ Alq<sub>3</sub> and BCP/ Alq<sub>3</sub> exhibit complete energy transfer from PBD or BCP to Alq<sub>3</sub> , and the structures of NPB/Alq<sub>3</sub> exhibit partial energy transfer from NPB to Alq<sub>3</sub> . The reason for energy transfer in organic quantum well structures is discussed in light of the theoretical and experimental results published in the literature .

**Keywords** : organic quantum well structures , energy transfer

**PACC** : 7280L , 7865T

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China( Grant Nos. 60576016 ,10374001 ) , the State Key Development Program for Basic Research of China( Grant No. 2003CB314707 ) and the State Key Program of National Natural Science of China( Grant No. 10434030 ).

<sup>†</sup> E-mail : sfsong@center.njtu.edu.cn