第 58 卷 第 1 期 2009 年 1 月
1000-3290/2009/58(01)/0518-05

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol.58,No.1,January,2009
©2009 Chin.Phys.Soc.

Alq_3 和 CdSeS 量子点掺杂体系的载流子输运性质的研究*

张淑平 杨泽超 彭亚晶 王英慧 刘玉强 杨延强†

(哈尔滨工业大学物理系凝聚态科学与技术研究中心,哈尔滨 150001)

(2008 年 5 月 5 日收到;2008 年 7 月 11 日收到修改稿)

利用飞行时间法(time-of-flight)测定了有机小分子发光材料 8-羟基喹啉铝(Alq_3)与 CdSeS 量子点掺杂体系的载流子迁移率.研究了 Alq_3 和 CdSeS 混合薄膜的载流子迁移率与外加电场强度和量子点浓度的变化关系.研究结果表明,CdSeS 量子点的掺杂浓度的增加会引起薄膜样品位置无序的增加.除此之外,Alq_3 和 CdSeS 量子点界面之间的电荷转移作用,以及在量子点之间进行跳跃传输的电子数量都会改变样品的载流子迁移率.

关键词:Alq_3,CdSeS 量子点,飞行时间法

PACC:7320D,7360R,7360L

1. 引 言

量子点是一种半导体纳米晶体.它具有受激光谱宽,且连续分布,但是其发射光谱宽度却很窄,颜色可调,并且光化学稳定性高,不易分解.这些优点使得它在光电子器件、荧光标记、化学催化等方面有着广泛的应用前景[1—4].三元合金量子点也称为合金半导体或混晶半导体是一种重要的半导体纳米晶体,它的重要性能参数,如晶格常数、带隙、光学性质随组分变化而连续变化,因而可通过对其组分的控制来调制材料的基本性质,如可以"裁剪"它的带隙、带结构和晶格常数等,为器件设计者对材料的选择提供了很大的自由度[5].Ⅱ-Ⅵ族合金量子点的许多性质与构成它们的相应二元化合物相似,在光电器件方面受到重视.

近年来,国内外许多研究小组开始将量子点与有机聚合物复合[6,7],制成量子点-有机电致发光器件(QD-OLEDs),它综合了有机材料和无机量子点的双重优点,明显改善了器件的性能.但是,量子点的引入必定会改变材料的载流子输运性能,而且,如果将无机量子点掺杂在空穴传输层、电子传输层或注入缓冲层中,可以通过调控材料载流子迁移率,提高载流子的注入平衡,增强电荷转移,提高器件的量子效率.这就使得载流子迁移率的研究成为进一步优化 QD-OLEDs 的关键问题.然而,关于有机材料与量子点掺杂体系的载流子迁移率方面的报道却很少.虽然 Watt 和 Choudhury 研究组[8,9]对量子点与聚合物的掺杂体系进行了报道,但是,量子点与有机小分子发光材料的掺杂体系载流子输运性质的研究尚未见报道.因此在文本中,我们以有机小分子电子传输材料 8-羟基喹啉铝(Alq_3)与合金量子点 CdSeS 的掺杂体系作为研究对象,利用飞行时间法(TOF)测定了掺杂体系的电子迁移率,着重研究了掺杂浓度以及电场强度对体系迁移率的影响,并对实验结果进行了初步探讨.

2. 实验装置及方法

本实验使用的量子点是用高温分解方法得到的,其制备方法在文献[10]中已有详细的报道.即用 0.0386 mol 的 CdO,0.6 ml 的油酸(oleic acid)和 10 ml 的 octadecene 的混合溶液加热到 300℃得到澄清溶液,在充分搅拌该溶液情况下将准备好含有不同摩尔比的 S:Se 的三辛基氧磷溶液加入该溶液中,以形成过饱和溶液并成核,具有不同带隙宽度的 CdSeS

* 国家自然科学基金(批准号:60478015)资助的课题.

† E-mail:yqyang@hit.edu.cn

量子点可以通过改变 S/Se 的摩尔比得到. 使用 1∶1 的极性溶剂(甲醇和丁醇)分离开反应混合物,得到的沉淀经真空烘干,形成量子点固体粉末.

将所得 CdSeS 量子点与 Alq_3 分别配成三氯甲烷溶液,再将两种溶液按所需比例配成混合溶液,将不同浓度的 Alq_3 与 CdSeS 混合溶液(CdSeS 的质量分数为 30wt%—70wt%)旋涂到经过清洁处理后的 ITO 玻璃基片上,制备了结构为 ITO/Alq_3 :CdSeS/Al 的器件. 其中,ITO 导电玻璃的方阻为 60 Ω/□左右,在可见以及紫外光范围内具有非常好的透明性(透过率为 85%). Al 电极是在 2×10^{-3} Pa 的真空下用热蒸发的方法蒸镀上的.

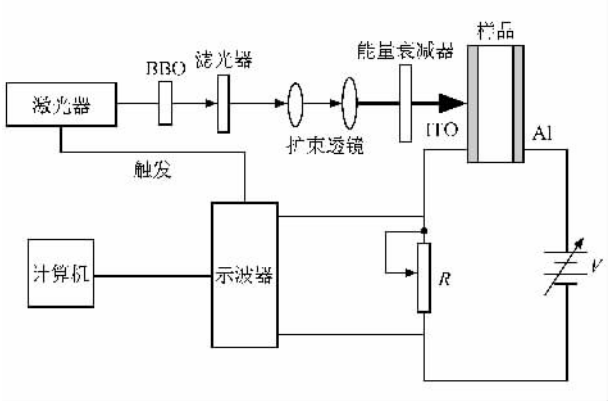

图 1　TOF 方法的实验装置图

图 1 为 TOF 方法的实验装置图,实验使用飞秒激光作为激发光源,满足了飞行时间方法要求的光脉冲宽度 $T\ll t_{tr}$(样品的渡越时间)的条件. 飞秒激光系统的输出波长是 800 nm,因此,首先要经过 BBO 晶体(福建科腾)进行倍频得到 400 nm 激光脉冲. 为了得到较纯的单色光,实验中使用了滤光器. 入射光斑经扩束透镜扩展到与样品的有效面积相当的程度. 另外,由于飞行时间方法要求弱光注入,以避免样品出现体激发,因此,实验使用能量衰减器对扩束后的光进行能量衰减,以达到弱光注入的目的. 这样,从能量衰减器出来的光才能够作为本实验的实验光源. 入射光通过透明的 ITO 电极激励样品产生薄层的电子-空穴对,假定在 Al 电极上加正电压,电子被拉向正电极方向,作薄层运动,在样品内部就形成了电流. 光电流信号由存储示波器(TDS 5052 型)监视可变电阻(R = 100 kΩ—100 Ω)两端的电信号获得.

3. 实验结果及分析

图 2 为室温下纯 Alq_3 和 CdSeS 量子点、及其不同量子点浓度的混合薄膜的可见吸收光谱图. 从图 2 中可以看出,纯 Alq_3 和 CdSeS 量子点在 400 nm 处均有很强的吸收. CdSeS 量子点具有明显的第一带间吸收峰(566 nm 左右),而 Alq_3 最大吸收峰对应波长为 389 nm,来源于金属铝离子与配体之间的跃迁[11]. 在混合薄膜的吸收光谱中,同时出现 Alq_3 和 CdSeS 的吸收峰,并且 CdSeS 的第一吸收峰随 CdSeS 浓度的增加而增大,但并没有新的吸收峰产生或是光谱增宽的现象. Alq_3 的吸收峰相对较强,而 CdSeS 量子点的吸收峰(566 nm 左右)则相对较弱. 插图为纯 Alq_3 和 CdSeS 量子点在 400 nm 激发光下归一化了的光致发光光谱. 从中可知 CdSeS 量子点的荧光半峰宽仅为 31 nm,具有良好的量子点发光性能.

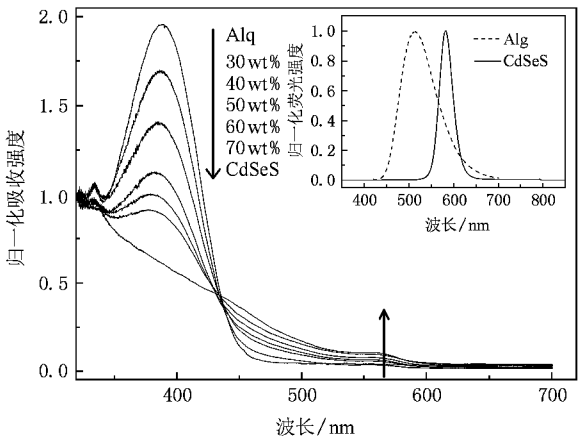

图 2　室温下纯 Alq_3 和 CdSeS 量子点、及其不同量子点浓度的混合薄膜的可见吸收光谱(插图为纯 Alq_3 和 CdSeS 量子点在400 nm 激发光下的光致发光光谱)

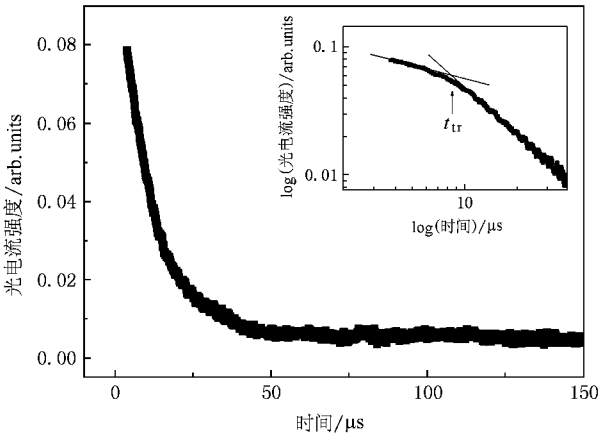

图 3　纯 Alq_3 在场强 $E=2\times10^6$ 下的 TOF 瞬态光电流信号(插图表示双对数图)

图 3 为纯 Alq_3 在场强 $E = 2 \times 10^6$ 下的 TOF 瞬态光电流信号. 从理论分析可知,如果样品为晶态半导体,脉冲光照射样品形成的载流子薄层在样品内作漂移运动中,因非平衡载流子统计分布性质影响,薄层电荷包将发生一定程度的分散. 虽不是完全理想的矩形波包,但仍是有对称形式的高斯型传导分布,经 $t > t_{tr}$ 后载流子波包流出样品,形成近似矩形的光电流信号. 而对非晶态有机半导体情况则不同了,光注入引起的载流子电荷包不再是对称分布,光电流随时间逐渐减小,如图 3 所示,这种传导称为弥散输运. 采用 Scher-Monstoll[12] 方法对 TOF 瞬态光电流信号取双对数(插图)来变换电流和时间坐标轴,从图上可以很容易地确定出载流子的渡越时间 t_{tr}. 根据计算公式 $\mu = \frac{L}{t_{tr} \cdot E}$[13] 可以求出迁移率的数值.

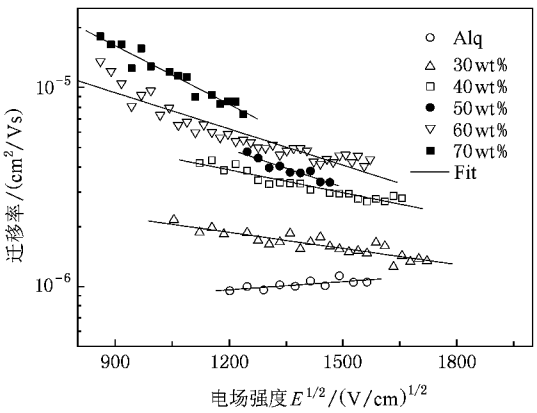

图 4 纯 Alq_3 和不同量子点浓度的混合薄膜的电子迁移率与场强的关系

图 4 为纯 Alq_3 和不同量子点浓度的混合薄膜的电子迁移率与电场平方根关系的变化曲线. 从图中可以看出,纯 Alq_3 的电子迁移率随着外加场强的增大而增大,它们之间的关系常用 Poole-Frenkel[14] 模型来描述,它描述的是载流子的电离能在外加电场库仑势作用下的降低,从这个理论中得到的载流子迁移率电场的关系式可表示为

$$\mu = \mu_0 \exp(\beta E^{1/2}), \tag{1}$$

其中,μ_0 为零场迁移率,β 为 Poole-Frenkel 常数. 但是值得注意的是在对 Alq_3 和 CdSeS 混合薄膜的数据进行类似处理时却发现它们的迁移率的大小是随电场强度的增加而减小的,而且,拟合曲线的斜率 k 随量子点浓度的变化而改变. 图 5(a)总结了混合薄膜中 k 随 CdSeS 量子点浓度的变化关系,从图中可

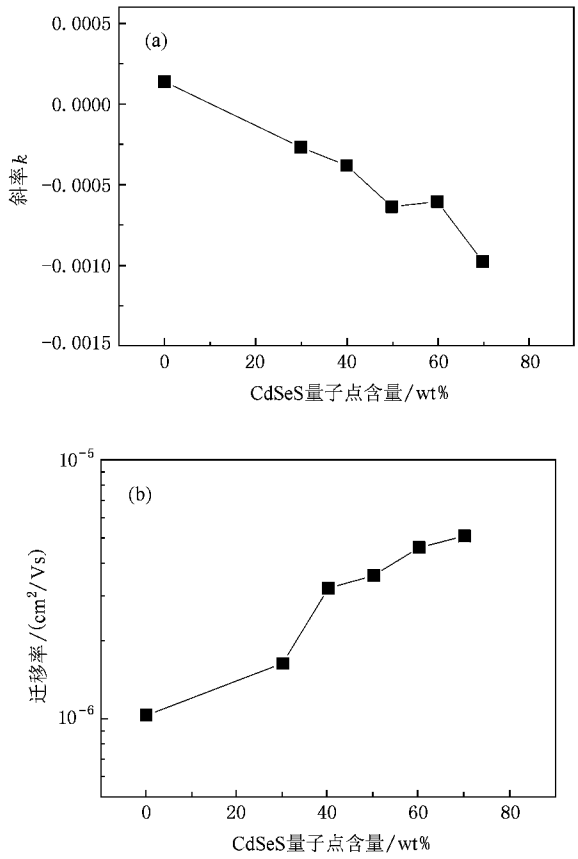

图 5 (a)斜率 k 随 CdSeS 量子点浓度的变化关系;(b)在场强 $E = 2 \times 10^6$ 下,电子迁移率随 CdSeS 量子点掺杂浓度的变化关系

以看出,斜率 k 大体随着量子点浓度的增加而减小. 而其中有一个点偏离了这个规律,这可能是由于薄膜厚度的测量或渡越时间测量时引起的偶然误差. 我们可以利用 Bässler 提出的能量和位置无序理论来进行解释. 该模型认为激子能量按高斯分布,在这个模型中有两个重要的参数影响着载流子的迁移率,分别为能量无序 $\hat{\sigma}$,即跳跃点之间存在着能量涨落,和位置无序 Σ,即跳跃点波函数重叠程度的涨落,并由这种无序状态决定了电荷传输过程,其中 $\hat{\sigma} = \sigma / k_B T$,$\sigma$ 为态密度(DOS). 从这个理论中得到的载流子迁移率、温度和电场的关系式可表示为[15]

$$\mu = \mu_0 \exp\left[-\left(\frac{2\sigma}{3 k_B T}\right)^2 \right] \times \exp C_0 \left(\left(\frac{\sigma}{k_B T}\right)^2 - \Sigma^2 \right) \sqrt{E}, \tag{2}$$

其中,k_B 为玻尔兹曼常数,C_0 为经验常数. 而(2)式又可以写为

$$\ln\mu = \left[\ln\mu_0 - \left(\frac{4\sigma^2}{9 k_B^2 T^2}\right) \right]$$

$$+ C_0\left(\frac{\sigma^2}{k_B^2 T^2} - \Sigma^2\right)\sqrt{E}. \quad (3)$$

从(3)式可以看出，如果位置无序参数 Σ 超过能量无序 $\sigma/k_B T$，迁移率变化曲线的斜率 k 将变为负值. 由于 CdSeS 量子点的掺杂会对光注入的非平衡态载流子起到陷阱的作用，因此，量子点浓度的增加会增大载流子的密度，而对于高斯分布的跳跃传输体系来说，载流子的密度的增加会有效的增加态密度 σ[16]. 由此，可以推断 CdSeS 量子点的掺杂浓度的增加必定引起了 Alq_3 样品位置无序 Σ 的增加，才使得位置无序参数 Σ 超过能量无序 $\sigma/k_B T$. 此时，在具有较大的位置无序的样品中，随着电场的增加，一些本应沿着较快的传输路径跳跃的载流子也被迫转向电场方向运动[17]，这样随着电场的增加必将会引起载流子迁移率的减小. 分析图 4 还可以看出，即使在相同的电场下，载流子迁移率也会随着量子点掺杂的浓度不同而发生变化. 图 5(b)总结了混合薄膜在场强 $E = 2\times10^6$ 下，电子迁移率随 CdSeS 量子点掺杂浓度的变化关系. 从图中可知，电子迁移率随着量子点掺杂浓度的增加而增大，这可能是因为 Alq_3 和 CdSeS 量子点界面之间的电荷转移作用，使得激子解离效率增加[18]，提高了载流子的注入效率，同时，电子也会因电荷转移作用转移到量子点的导带. 在强场的作用下，在量子点之间进行跳跃传输的电子数量会随着量子点浓度的增加而增多，因而使得电子迁移率增大.

4. 结　　论

本文报道了有机小分子发光材料 8-羟基喹啉铝(Alq_3)与 CdSeS 量子点掺杂体系的载流子迁移率的性质. CdSeS 量子点的掺杂会引起 Alq_3 样品位置无序的增加，使得样品的载流子迁移率的大小随外加电场强度的增加而减小，而且，拟合曲线的斜率随量子点浓度的变化而改变. 同时，Alq_3 和 CdSeS 量子点界面之间的电荷转移作用，也会使得样品的载流子迁移率发生变化，提高载流子的注入效率，增强电荷转移效率.

[1] Alivisatos A P 1996 *Science* **271** 933

[2] Mandal A, Nakayama J, Tamai N, Biju V, Isikawa M 2007 *J. Phys. Chem.* B **111** 12765

[3] Wang Y S, Gao X G, Zhao L, Wang Y Z, Wang R Z 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2775 (in Chinese) [王引书、高兴国、赵　亮、汪艳贞、王若桢 2004 物理学报 **53** 2775]

[4] Wu W Z, Yan Y X, Zheng Z R, Jin Q H, Liu W L, Zhang J P, Yang Y Q, Su W H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2926 (in Chinese) [吴文智、闫玉禧、郑植仁、金钦汉、刘伟龙、张建平、杨延强、苏文辉 2007 物理学报 **56** 2926]

[5] Yu H Y 2007 *Journal of Anhui Normal University* (*Natural Science*) **30** 151 (in Chinese) [余红英 2007 安徽师范大学学报(自然科学版) **30** 151]

[6] Li Y, Rizzo A, Mazzeo M, Carbone L, Manna L, Cingolani R, Gigli G 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 113501

[7] Zhao J, Zhang J, Jiang C, Bohnenberger J, Basché T, Mews A 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 3206

[8] Watt A, Eichmann T, Rubinsztein-Dunlop H, Meredith P 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 253109

[9] Choudhury K R, Samoc Marek, Patra A, Prasad P N 2004 *J. Phys. Chem.* B **108** 1556

[10] Jun S, Jang E, Park J, Kim J 2006 *Langmuir* **22** 2407

[11] Ravi Kishore V V N, Aziz A, Narasimhan K L, Periasamy N, Meenakshi P S, Wategaonkar S 2002 *Synthetic Metals* **126** 199

[12] Bässler H 1993 *Phys. Stat. Sol.* (b) **175** 15

[13] Kim J Y, Chung I J, Kim Y C, Yu J W 2004 *Chem. Phys. Lett.* **398** 367

[14] Liu S W, Lee J H, Lee C C, Chen C T, Wang J K 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 142106

[15] Borsenberger P M, Bässler H 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 5327

[16] Chen Z, Ma D 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 024510

[17] Borsenberger P M 1990 *J. Appl. Phys.* **68** 5682

[18] Li L, Rao X S, Sun X, Fu R L, Chu J H, Zhang Z L 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1536 (in Chinese) [李　蕾、饶雪松、孙　鑫、傅柔励、褚君浩、张志林 1998 物理学报 **47** 1536]

Charge-carrier transport properties of blend film of Alq_3 and CdSeS quantum dot*

Zhang Shu-Ping Yang Ze-Chao Peng Ya-Jing Wang Ying-Hui Liu Yu-Qiang Yang Yan-Qiang†

(*Center for Condensed-Matter Science and Technology, Department of Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin* 150001, *China*)

(Received 5 May 2008; revised manuscript received 11 July 2008)

Abstract

The charge-carrier mobility of the blend films consisting of organic small molecule and quantum dots (QDs), Alq_3 and CdSeS, are studied by time-of-flight (TOF) technique. The dependence of charge-carrier mobility in the blend films on electric filed and QD concentration is measured. The results show that the positional disorder in the blend films are increased with the increase of QD concentration. Moreover, the charge transport mechanisms between Alq_3 and QDs and the number of electron hoppings between QDs will lead to the change of the charge-carrier mobility.

Keywords: Alq_3, CdSeS quantum dots, time-of-flight

PACC: 7320D, 7360R, 7360L

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60478015).

† E-mail: yqyang@hit.edu.cn