

粒子等离子共振对有机半导体共混体系中 激发复合体荧光发射的作用*

彭春增 张新平[†] 刘红梅 冯胜飞

(北京工业大学应用数理学院, 北京 100124)

(2009 年 11 月 4 日收到; 2009 年 12 月 14 日收到修改稿)

研究了具有局域等离子共振特性的金纳米岛状结构阵列对高分子材料共混体系中激发复合体荧光发射特性的影响. 实验结果表明, 当粒子等离子共振发生在激发复合体荧光光谱区时, 其荧光发射的强度得到了显著增强, 且荧光寿命也得以延长. 可以认为, 粒子等离子共振诱发的局域场增加了激子的扩散距离, 利于在相分离界面处激发复合体的形成.

关键词: 金纳米岛状结构, 粒子等离子共振局域场增强效应, 聚合物共混体系, 激发复合体

PACC: 7840, 7320M, 7145, 7855

1. 引 言

金属纳米结构中的粒子等离子共振诱发的局域场增强效应会作用于其周围的环境介质^[1,2], 必然会对材料的光电子学特性产生调制作用, 例如改变半导体材料中电荷的产生、离解和复合特性等. 根据材料特性不同、纳米结构的形貌不同、或作用机理、作用范围不同, 这种场增强效应可以实现荧光发射增强而应用于显示器件以及生物学、医学标记^[3-6]等; 也可能会增强电荷离解特性, 从而提高光电转换效率, 应用于光电探测器、传感器和太阳能电池器件^[7,8]等. 由于其中涉及多重复杂的光物理过程, 例如对于有机半导体薄膜器件还涉及金属纳米结构薄膜表面形貌的影响等因素, 相应的物理机理还需要进一步的研究得以确认和准确表征. 这就需要系统研究和深刻理解粒子等离子共振与多种半导体材料中各种激发态粒子的相互作用. 基于有机半导体材料的异质结结构的构造和物理学表征对于开发新型的发光显示器件和太阳能电池器件都具有重要意义. 激发复合体是有机半导体共混体系中相分离界面处典型的激发态, 对这种异质结结构激发态的理解和有效调控对于实现相关光电子

器件高效运行至关重要. 本文利用稳态和瞬态光谱学手段, 研究了金纳米岛结构的粒子等离子共振对两种典型的聚芴荧光高分子材料的混合物薄膜中激发复合体荧光发射的增强作用.

2. 实验方法

实验中所采用的有机半导体材料是从 ADS 公司购置的 Poly(9,9'-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole) (ADS133YE, F8BT) 和 Poly(9,9'-dioctylfluorene-co-bis-N, N'-(4-butylphenyl)-bis-N, N'-phenyl-1, 4-phenylenediamine) (ADS232GE, PFB) 两种高分子材料的混合物, 二者的分子结构如图 1 所示. 以二甲苯为溶剂分别将两种材料制备成浓度为 15 mg/ml 的溶液. 然后, 将其以 1:6 (F8BT: PFB) 的体积比混合. 光谱学实验表明, 在此浓度配比下, 可以获得激发复合体的最高相对荧光发射强度. 将制备好的混合物溶液分别旋涂在三种基片上: 纯石英片, 制备有金纳米岛状结构的石英片, 镀有连续金膜的石英片. 金纳米颗粒胶体的制备采用文献[9]的化学合成配制方法. 金纳米岛状结构阵列的制备过程如下^[10]: 1) 将金纳米颗粒胶体旋涂 (2000 r/min, 30 s) 在石英基片上, 厚度约 100 nm; 2) 将涂有金

* 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2007AA03Z306), 国家自然科学基金 (批准号: 10774011), 北京市教育委员会科技计划重点项目 (批准号: KZ200810005004) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: zhangxinping@bjut.edu.cn

纳米颗粒胶体薄膜的石英片放在马弗炉中 450 °C 加热 20min; 3) 空气中冷却至室温. 即获得具有局域等离子共振特性的金纳米岛结构.

实验中的光谱学研究采用消光光谱、稳态和瞬态荧光发射光谱的方法. 采用 Ocean Optics USB-4000 光谱计和实验室自行搭建的吸收光谱测试系

统测定薄膜器件的消光光谱, 并以卤钨灯作为白光光源. 稳态和瞬态荧光发射光谱采用时间相关单光子计数系统 (Edinburgh Instruments) 测定. 所用光源 80 ps 脉冲半导体激光器, 发射波长为 405 nm. 金纳米岛的显微结构采用日本 HITACHI 公司的 S-450-149-10 型扫描电子显微镜进行表征.

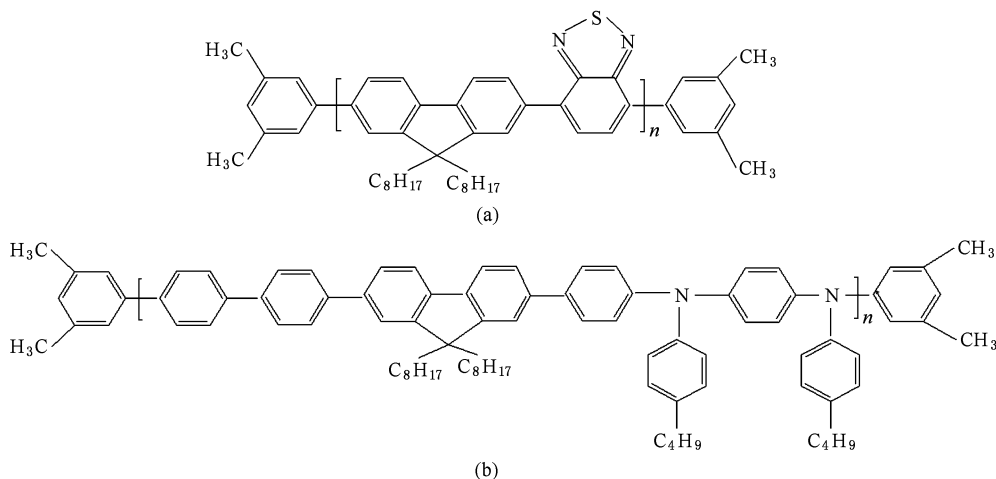


图 1 分子结构图 (a)F8BT; (b)PFB

3. 实验结果与分析

3.1. 金纳米岛状结构的显微和光谱学表征

图 2(a) 给出了金纳米岛结构的扫描电子显微图像 (SEM). 从图中可以看出, 当退火温度达到 450 °C 时, 金纳米颗粒胶体薄膜熔融成孤立的近似球形的岛状结构. 这些金纳米岛均匀排列在石英片

表面. 其平均直径在 100 nm 以下. 因此, 在空气中金纳米岛状结构的粒子等离子共振发生在 565 nm, 如图 2(b) 所示的消光光谱, 其半高全谱宽约为 122 nm. 为了便于比较, 图 2(b) 也给出了用溶液法制备的连续金薄膜结构的消光光谱. 可以看到, 连续金薄膜中没有粒子等离子共振现象发生.

3.2. 粒子等离子共振对共混薄膜消光(吸收)光谱的调制作用

图 3 中的实线给出了旋涂在金纳米岛结构上共

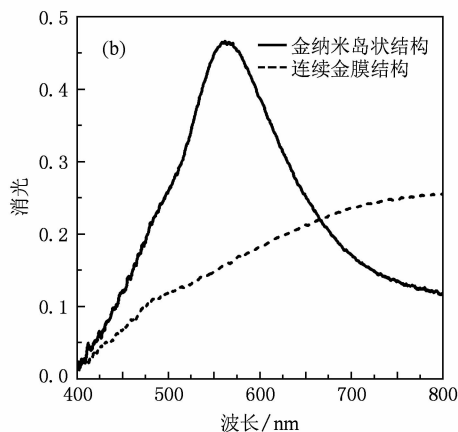
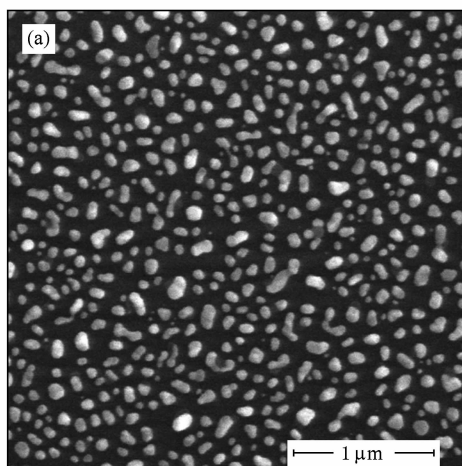


图 2 (a) 金纳米岛状结构的 SEM 图像; (b) 金纳米岛状结构(实线)与连续金膜结构(虚线)的消光光谱

混体系薄膜的消光光谱, 而虚线则是共混薄膜在玻璃基片上, 即其本征的吸收光谱. 也是为了便于比较, 图 3 中也给出了混合物薄膜在连续金膜上的吸收光谱, 如其中的点划线. 可以看到共混体系薄膜的本征吸收光谱峰值在 480 nm 左右, 这一吸收峰主要是由体系中 F8BT 成分引起的. 由于使用的白光光源在 400 nm 以下波段几乎没有发射, 而 PFB 成分的吸收峰值在 380 nm 左右, 图中显示光谱范围未能覆盖 PFB 的吸收带. 图 3 中的插图单独给出了生产商提供的 PFB 的吸收光谱.

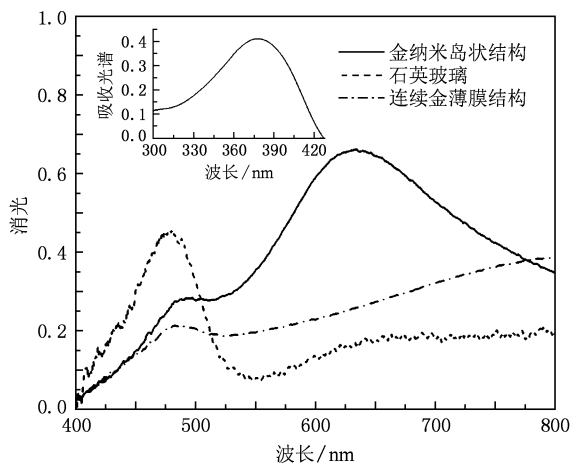


图 3 共混体系薄膜在三种基片上的消光光谱, 插图为生产商提供的 PFB 的吸收光谱

由于旋涂了混合物薄膜, 金纳米岛状结构的粒子等离子共振的峰值从 565 nm 红移到了 633 nm, 如图 3 中的实线光谱. 这是由于金纳米岛状结构的环境介质由空气变成了高分子材料的混合物薄膜, 其环境折射率获得了显著增加. 由于强烈的粒子等离子共振效应, 混合物薄膜的吸收峰也被从 480 nm 牵引至了 490 nm. 由于连续金膜中没有显著的粒子等离子共振效应, 旋涂混合物薄膜对其消光光谱影响不大, 这可以通过对比图 3 中的点划线光谱和图 2(b) 中的虚线光谱得以确认.

已有研究表明^[11,12], F8BT 和 PFB 两种高分子半导体材料构成共混体系中可形成异质结结构, 即所谓的激发复合体. 这是因为 F8BT 可视为 n 型材料, 而 PFB 为 p 型材料. 当两种材料同时被激发时, F8BT 激子中的电子与 PFB 激子中的空穴通过库仑作用在相分离界面处形成一种新的激发态粒子, 即激发复合体. 激发复合体的形成强烈依赖于两种分子的分相特性(即界面形貌)和激子的扩散距离. 根据已有报道, 这种激发复合体的荧光发射恰好

在 630 nm 附近. 也就是说, 粒子等离子共振与激发复合体的发射在光谱学特性上达到共振效果. 因此, 我们可以利用旋涂在金纳米岛状结构上的混合物薄膜实现粒子等离子共振与激发复合体间有效的物理作用.

3.3. 粒子等离子共振对激发复合体荧光发射的增强效应

图 4 给出了共混体系薄膜旋涂在金纳米岛结构(粗实线)、石英玻璃(虚线)和连续金膜(点划线)上的荧光发射光谱. 显然, 峰值在 630 nm 附近的激发复合体的发射在金纳米岛结构上最强, 而在连续金膜上最弱. 因此, 可以确定, 金纳米岛结构大大加强了激发复合体的荧光发射. 同时, 金属会对激子发射产生猝灭作用^[13,14]. 这是因为当荧光分子与金属表面距离过近或直接与金属表面接触时, 分子与金属之间可发生直接的非辐射能量转移, 从而使分子发生荧光猝灭导致荧光寿命降低, 同时荧光量子产率也会显著下降. 这就是连续金膜上的激发复合体的荧光发射最弱的原因.

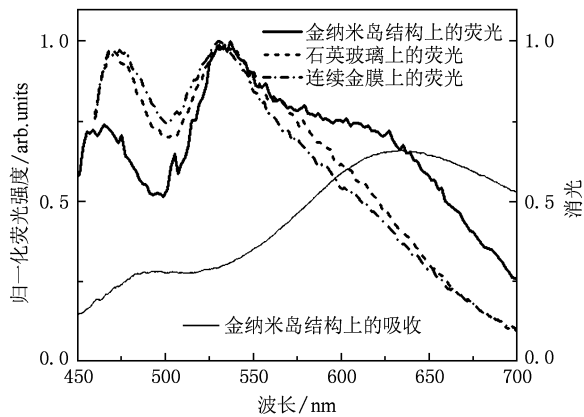


图 4 激发波长为 405 nm 时共混体系在金纳米岛结构上的荧光发射光谱, 细实线是共混体系在金纳米岛结构上的消光光谱

根据稳态荧光光谱可以确认, 金纳米岛结构是激发复合体荧光发射增强的主要原因. 而根据图 4 可以发现, 荧光发射增强只发生在粒子等离子共振的峰值附近(如图 4 中的细实线), 因此可以进一步确认, 粒子等离子共振效应是荧光增强的主要机理, 即金纳米结构中粒子等离子共振诱发的局域场增强了激发复合体的形成机理, 提高了激发复合体产生的概率, 从而增强荧光产率. 可以理解, 基于局域场增强的荧光发射增强效应, 应体现在两个方面: 1) 激发复合体的荧光发射对相应光谱位置总的荧光发射的贡献显著增加; 2) 激发复合体荧光发射

寿命发生显著变化.

为了进一步验证上述机理的主导作用,进行了瞬态荧光光谱学测试.图5给出了混合物薄膜在金纳米岛结构和石英玻璃基片上630 nm处荧光发射的动态演变过程.显然,两条曲线所示动态过程具有不同的时间寿命.分别对两条曲线利用二阶指数衰减函数进行拟合可以发现,动态演变过程包括两种寿命: τ_1 和 τ_2 .其中 τ_1 为F8BT分子的荧光寿命,而 τ_2 则为激发复合体的荧光寿命.拟合结果表明,对于金纳米岛结构上的混合物薄膜 $\tau_1 = 2.9$ ns, $\tau_2 = 26$ ns;而对于石英玻璃基片, $\tau_1 = 2.0$ ns, $\tau_2 = 22$ ns.因此在金纳米岛结构上的混合物薄膜, τ_1 和 τ_2 均变大了.并且,对于金纳米岛上的混合物薄膜在630 nm处的发射, τ_2 成分约贡献48%,而在石英基片上, τ_2 成分的贡献只有41%.由此,可以确定金纳米结构的粒子等离子共振效应是激发复合体荧光发射增强效应的主导物理机理.

同时,在金纳米岛上,荧光发射过程应该是受等离子共振增强效应和金对荧光的猝灭效应共同作用的结果.对图4和图5的综合分析表明,金纳米岛结构的粒子等离子共振效应是激发复合体荧光发射增强的主导因素,并且荧光发射增强效应远超过猝灭效应.因此,粒子等离子共振效应单独引起的激发复合体发射强度的增加和荧光发射寿命的延长要大于上述拟合的结果.根据图2(a)中的显微结构图可以估算金纳米岛的平均直径小于90 nm,而激子的平均扩散长度一般小于20 nm^[15,16].因此,可以初步认为粒子等离子共振诱发的局域电场增

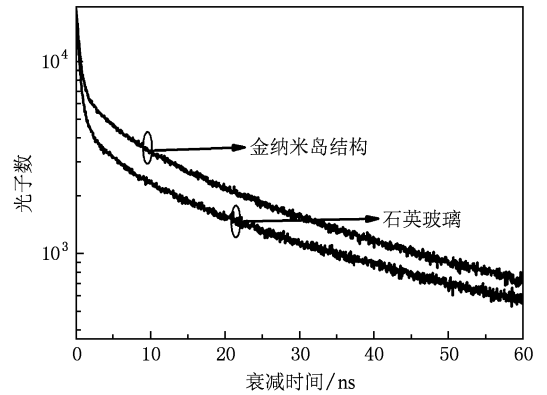


图5 共混体系薄膜在金纳米岛结构与石英玻璃上的荧光发射动态过程

加了激子的扩散距离,从而延长了激子寿命的同时,也提高了界面处激发复合体形成的几率和荧光发射强度.

4. 结 论

实验研究了采用溶液法制备的金纳米岛结构对F8BT和PFB两种高分子半导体材料共混体系荧光发射特性的作用.结果表明粒子等离子共振的局域场增强效应显著提高了共混薄膜中激发复合体荧光发射的强度和寿命.这对于理解有机半导体材料异质结构中激发态粒子的动态演变过程和光电子学行为,从而开发有机发光和太阳能电池器件具有重要意义.

[1] Hong X, Du D D, Qiu Z R, Zhang G X 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 7219 (in Chinese) [洪 昕、杜丹丹、裘祖荣、张国雄 2007 物理学报 **56** 7219]

[2] Wu Y C, Gu Z T 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2295 (in Chinese) [吴英才、顾铮琰 2008 物理学报 **57** 2295]

[3] Hong B, Kang K A 2006 *Biosens. Bioelectron.* **21** 1333

[4] Lukomska J, Malicka J, Gryczynski I, Leonenko Z, Lakowicz J R 2005 *Biopolymers.* **77** 31

[5] Szmajcinski H, Ray K, Lakowicz J R 2009 *Anal. Biochem.* **385** 358

[6] Chen T, Zheng L Y, Liang F 1989 *Acta Phys. Sin.* **38** 1755 (in Chinese) [陈 亭、郑丽羽、梁 钊 1989 物理学报 **38** 1755]

[7] Liebermann T, Knoll W 2000 *Colloids Surf. A* **171** 115

[8] Kim S S, Na S I, Jo J, Kim D Y, Nah Y C 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 073307

[9] Hostetler M J, Wingate J E, Zhong C J, Harris J E, Vachet R W, Clark M R, Londono J D, Green S J, Stokes J J, Wignall G D, Glish G L, Porter M D, Evans N D, Murray R W 1998 *Langmuir* **14** 17

[10] Zhang X P, Liu H M, Feng S F 2009 *Nanotechnology* **20** 425303

[11] Morteani A C, Dhoot A S, Kim J S, Silva C, Greenham N C, Murphy C, Moons E, Ciná S, Burroughes J H, Friend R H 2003 *Adv. Mater.* **15** 1708

[12] Morteani A C, Sreearunothai P, Herz L M, Friend R H, Silva C 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 247402

[13] Pan D H, Miao R C, Li X Y, Zhang P X 1989 *Acta Phys. Sin.* **38** 965 (in Chinese) [潘多海、苗润才、李秀英、张鹏翔 1989 物理学报 **38** 965]

[14] Fang Y, Wei F W, Wang Y L, Yu Y C 1994 *Acta Phys. Sin.* **43** 555 (in Chinese) [方 炎、魏凤文、王亚利、于永澄 1994 物理学报 **43** 555]

- [15] Mayer A C, Scully S R, Hardin B E, Rowell M W, McGehee M D 2007 *Mater. Today* **10** 28
Feldmann J, Scherf U, Harth E, Gügel A, Müllen K 1999 *Phys. Rev. B* **59** 15346
- [16] Haugeneder A, Neges M, Kallinger C, Spirkl W, Lemmer U,

Influence of particle plasmon resonance on the photoluminescence of exciplex in organic semiconductor blend film^{*}

Peng Chun-Zeng Zhang Xin-Ping[†] Liu Hong-Mei Feng Sheng-Fei
(College of Applied Sciences, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)
(Received 4 November 2009; revised manuscript received 14 December 2009)

Abstract

We investigate in this paper the influence of the localized plasmon resonance of gold nano-island structure on the photoluminescence of the exciplex in the polymer blends. The experimental results show that when the particle plasmon resonance overlaps the photoluminescence spectrum of the exciplex, the corresponding emission intensity is enhanced significantly. Furthermore, a longer lifetime is observed with the exciplex emission. We propose that the localized electrical field induced by the particle plasmon resonance increases the exciton diffusion length and thus conduces to the formation of the exciplex in the phase separation interface.

Keywords: gold nano-island structure, particle plasmon resonance, enhancement of the local field, polymer blends, exciplex

PACC: 7840, 7320M, 7145, 7855

^{*} Project supported by the High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2007AA03Z306), the Natural Science Foundation of China (Grant No. 10744001), the Beijing Municipal Education Commission (Grant No. KZ200810005004).

[†] Corresponding author. E-mail: zhangxinping@bjut.edu.cn