

自组装银膜增强8-羟基喹啉铝(Alq_3)光致发光的实验和理论研究*

叶松¹⁾²⁾ 王向贤¹⁾ 侯宜栋²⁾ 张志友²⁾ 杜惊雷^{2)†}

1) (巢湖学院电子工程与电气自动化学院, 合肥 238000)

2) (四川大学物理科学与技术学院, 成都 610064)

(2013年12月10日收到; 2014年1月12日收到修改稿)

实验和理论研究了不同自组装密度的银纳米颗粒膜对8-羟基喹啉铝(Alq_3)光致发光的影响. 结果表明: Alq_3 光致发光的表观增强和发射增强因子与银纳米颗粒膜密度呈正相关关系, 最大值约为3.2和13; 理论计算表明银纳米颗粒膜对 Alq_3 光致发光的量子效率和发射的最大增强因子约为1.4和15. 对比实验和理论结果, 金属纳米颗粒膜的近场场强增强是导致 Alq_3 光致发光发射强度增强的主要因素, 且 Alq_3 光致发光效率与 Alq_3 相对银纳米颗粒的分布和“热点”区域面积覆盖率有关.

关键词: 光致发光, 近场增强, 量子效率, 光学天线

PACS: 78.55.-m, 73.20.Mf, 72.80.Tm

DOI: 10.7498/aps.63.087802

1 引言

金属纳米颗粒的近场场强增强效应已经应用到生物标记、荧光成像、表面增强拉曼光谱以及光电器件等领域^[1-6]. 有机发光器件(OLED)是光电器件的重要成员, 而较低的发光效率影响了OLED的应用. 利用金属纳米颗粒的近场场强增强效应提高OLED器件的发光效率是一种有效方法. 例如, Park等^[7]研究了3 nm厚的银岛膜对聚(9,9-二己基芴)(PFH)和聚[2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-苯撑乙烯撑](MEH-PPV)光致发光(photoluminescence, PL)的影响. 相对于没有银纳米颗粒膜, PFH和MEH-PPV的表观增强分别约2.5倍和2.0倍. Cho等^[8]使用银膜/ITO玻璃使MEH-PPV的发光表观增强5.0倍. 该结构中, 利用纳米颗粒的局域表面等离激元与膜层的表面等离

激元耦合较大地增强了近场场强. Yang等^[9,10]在OLED结构中用氟化锂作为缓冲层分隔银纳米颗粒和8-羟基喹啉铝(Alq_3)膜层, 观察到 Alq_3 的PL强度有约2.4倍的表观增强, 量子效率(quantum efficiency, QE)有约1.7倍的增强. 类似地, Fujiki等^[11]证实金纳米颗粒膜的近场场强增强有效地提高了 Alq_3 的电致发光效率.

目前, 大量研究将PL表观增强归因于金属纳米颗粒的近场场强增强特性^[7,8,11], 然而文献^[9,10]的结果表明QE增强是影响PL表观增强的重要因素. 因此分析PL表观增强机理时需要厘清PL发射增强和QE增强的影响. 本文实验和理论研究了不同自组装密度的银纳米颗粒膜对 Alq_3 PL增强的影响. 实验中, 通过控制自组装时间改变银纳米颗粒膜的面积覆盖率和 Alq_3 与银纳米颗粒间的平均距离, 得到了不同的 Alq_3 PL的表观增强和发射增强. 理论上, 分析了实验条件下银纳米颗粒对

* 国家自然科学基金(批准号: 11305111)、安徽省高校自然科学基金(批准号: KJ2013B163)、巢湖学院自然科学基金(批准号: XLZ201201)和巢湖学院博士科研启动基金(批准号: 2012)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: yes_zhu98@126.com

Alq₃ PL增强的近场场强增强和量子效率增强. 对比实验和理论结果, 认为近场电场增强是导致Alq₃ PL增强的主要原因.

2 实验过程

银纳米颗粒采用柠檬酸三钠还原硝酸银得到. 在通风橱中用集热式磁力搅拌机将0.017%质量比的硝酸银水溶液在80 °C回流加热1 h, 再将1%质量比的柠檬酸三钠水溶液2 mL逐滴、快速加入热的硝酸银水溶液中, 保持80 °C 1 h. 反应溶液自然冷却后得到油黄色的银溶胶.

用于自组装银纳米颗粒的石英玻璃片依次用丙酮、酒精、食人鱼溶液 (piranha solution)、高纯水清洗; 清洗后的石英玻璃片浸泡在双氧水/浓氨水/高纯水的溶液中1 h (溶液组分的体积比为1 : 1 : 5); 最后将石英玻璃片浸没在3-氨丙基三甲氧基硅烷 (APTMS) 水溶液 (体积比浓度1%) 中避光放置12 h. 使用时, 先用大量高纯水去除石英玻璃表面多余的硅烷膜, 再浸没到银纳米颗粒水溶液中. 自组装一定时间后, 银纳米颗粒在氨基化的石英玻璃表面形成稳定的膜层.

在通风橱中分别配制了质量浓度为2和10 mg/mL的Alq₃和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 氯仿溶液; 取1 mL Alq₃氯仿溶液加入盛有9 mL PMMA氯仿溶液的容量瓶, 得到含Alq₃为0.2 mg/mL的PMMA/氯仿溶液. 实验中, 取该混合溶液0.5 mL旋涂到银纳米颗粒膜表面.

银纳米颗粒膜用日立S4800场发射扫描电镜 (SEM) 进行形貌表征. 放大倍率为50000时, 加速电压为5 kV, 工作距离8 mm; 放大倍率为10000时, 加速电压为5 kV, 工作距离7.9 mm. 复合膜的光致发光特性用岛津RF5301PC荧光分光光度计测试, 激发波长为365 nm.

3 实验结果与理论分析

3.1 银纳米颗粒粒径分布

图1(a)—(c)显示银纳米颗粒密度随着自组装时间的增加而增加, 并出现团聚. 自组装3 h后, 玻璃表面吸附的银纳米颗粒出现较多团聚, 主要是二聚体、三聚体; 自组装6 h后, 银纳米颗粒出现三聚

体、四聚体等多种纳米颗粒链. 聚体之间的间隙是近场场强增强的“热点”.

基于图1(d)—(f), 应用图像分析技术获取到不同自组装时间样品的粒径分布, 如图2(a)—(c)所示. 结果表明粒径主要分布在50—80 nm的区间, 平均粒径约70 nm. 自组装过程中, 基底优先吸附粒径相近的纳米颗粒; 随着自组装时间增加, 较小的银纳米颗粒被吸附到基底表面, 并且银纳米颗粒在基底表面移动时发生碰撞形成团聚, 导致较大粒径的纳米颗粒数目增加. 因此, 在误差范围内, 平均粒径不变而标准差增加.

为定量地描述银纳米颗粒膜密度, 引入面积覆盖比例 (RCA). RCA定义为统计区域中的银纳米颗粒总截面积与统计区域面积的比值. 图2(d)是对应图1(d)—(f)的银纳米颗粒膜的RCA.

3.2 银纳米颗粒增强Alq₃的PL实验

图3是Alq₃/PMMA/银纳米颗粒膜PL实验结果, Alq₃的PL峰值位于495 nm处. Alq₃的PL是由苯酚环上最高占有轨道的电子向吡啶环的最低未占有轨道跃迁产生. 溶液或粉末中, Alq₃分子间的碰撞或聚集使分子能级间距减小, Alq₃ PL峰值位置在515—530 nm之间; 而Alq₃以单分子形式存在时, 其分子能级间距增加, PL峰值位置在490 nm左右.^[12,13] 因此, 该结果表明Alq₃以单分子形式分散在PMMA中.

图3显示Alq₃的PL强度随着自组装密度增加而增强. PL表观增强因子 (apparent enhancement factor, AEF) 可以定义为PL最大发射峰强度的比值或者峰下面积的比值. 不同于激光, Alq₃的PL峰有较大的带宽, 而银纳米颗粒对Alq₃的PL增强因子是波长的函数. 因此要评价银纳米颗粒对PL的整体影响不能只考虑特定波长的情况, 即AEF采用峰下面积的比值来定义更合适.

Alq₃ PL增强是Alq₃与银纳米颗粒近场作用的结果, 因此评价银纳米颗粒的PL增强效果只需要考虑位于银纳米颗粒附近的Alq₃^[14]. 已知银纳米颗粒的RCA和Alq₃的AEF, 可以得到银纳米颗粒对Alq₃ PL的发射增强因子 (EE):

$$\langle EE \rangle = 1 + \frac{AEF - 1}{RCA}. \quad (1)$$

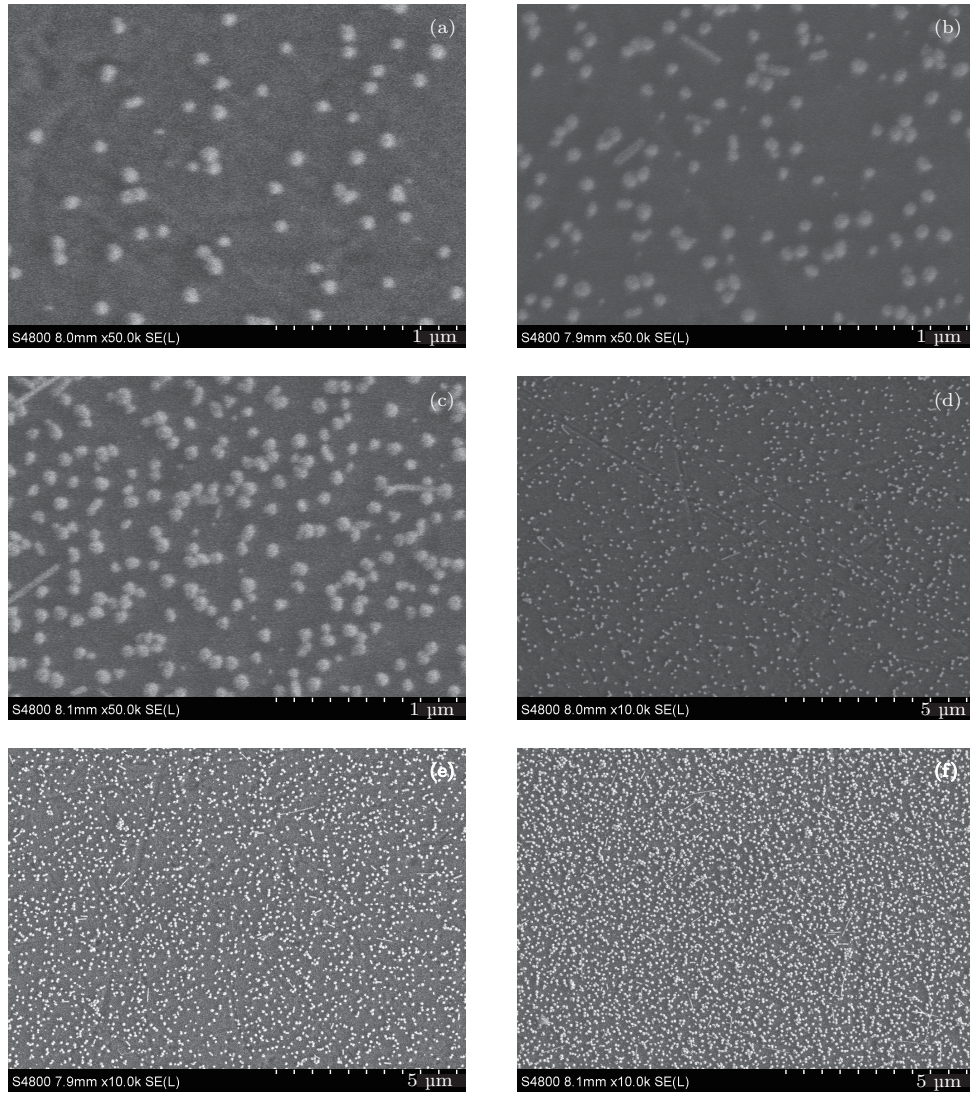


图1 (a)—(c) 50 k 和 (d)—(f) 10 k 为自组装 1.5, 3.0 和 6.0 h 的银纳米颗粒的 SEM 图

如图 4 所示, Alq_3 PL 的 AEF 和 $\langle \text{EE} \rangle$ 值均随自组装时间增加而增加. AEF 值包括了不受银纳米颗粒影响的 Alq_3 的 PL 发射和受到银纳米颗粒影响的 PL 发射. 随着银纳米颗粒密度增加, 位于银纳米颗粒附近的 Alq_3 分子数目增加, 使 AEF 值增加. $\langle \text{EE} \rangle$ 反映银纳米颗粒对 Alq_3 PL 的增强. 正如后文所示, 在不考虑银纳米颗粒间的耦合作用时, $\langle \text{EE} \rangle$ 值仅是银纳米颗粒粒径的函数, 与银纳米颗粒膜密度无关. 因此, $\langle \text{EE} \rangle$ 值随银纳米颗粒膜的密度增加而增加可以归因于金属纳米颗粒的耦合作用. 随着自组装时间增加, 团聚增多且纳米颗粒间的距离减小, 金属纳米颗粒的耦合作用导致“热点”区域增加, 其电场强度是单个银纳米颗粒近场的十多倍, 对 $\langle \text{EE} \rangle$ 的影响不可忽略.

3.3 银纳米颗粒增强 Alq_3 PL 的理论分析

银纳米颗粒对 Alq_3 PL 增强可以应用纳米光学天线理论分析. 纳米光学天线理论认为, 金属纳米颗粒对发光材料的激发和发射过程均能产生影响. 激发光与金属纳米颗粒作用可以导致金属纳米颗粒周围的场分布发生变化, 尤其是近场场强得到增强; 发光材料受激发后与金属纳米颗粒作用可以影响 Alq_3 PL 的 QE 值. 基于纳米光学天线理论分析可以了解实验中银纳米颗粒对 Alq_3 PL 增强的主导因素.

激发光 (λ_{exc})、 Alq_3 分子 (D) 和银纳米颗粒 (S) 之间的位置如图 5 所示. 平面激发光沿图 5 所示方向入射到半径为 a 的银纳米颗粒, Alq_3 位于与入射方向夹角为 θ_1 且与球心距离为 $(z + a)$ 处.

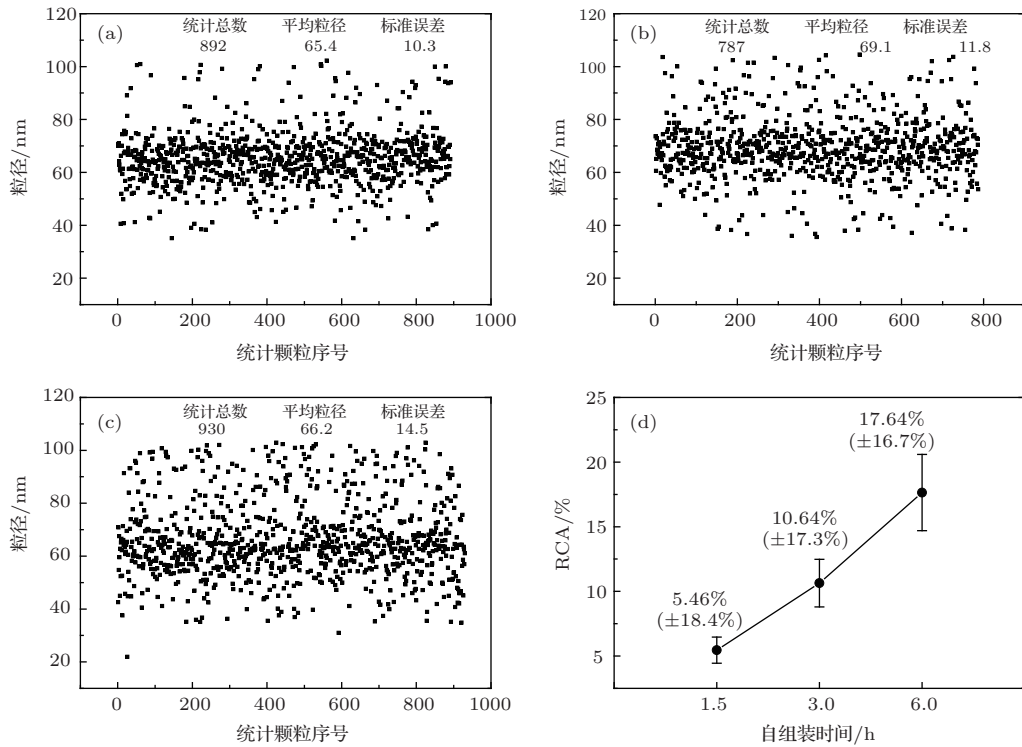


图2 不同自组装时间的银纳米颗粒膜的粒径分布和面积覆盖比例

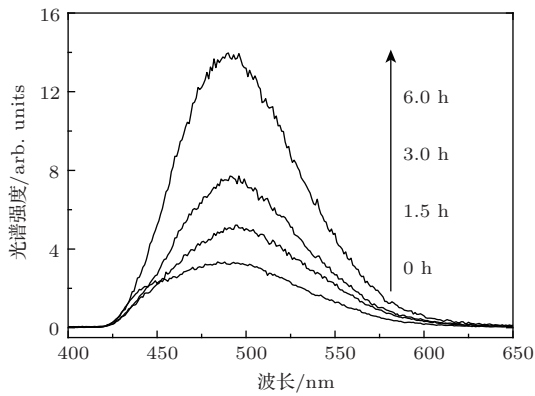


图3 Alq₃/PMMA/银纳米颗粒膜的PL谱

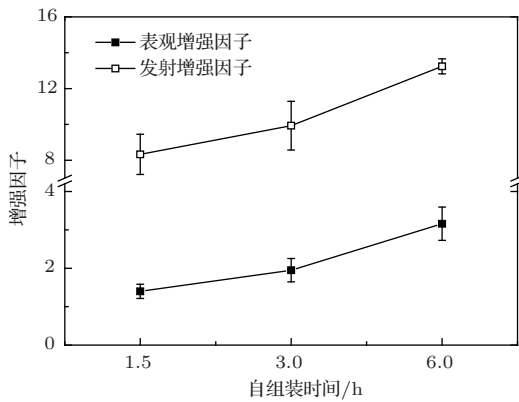


图4 荧光表观增强因子和对应的银纳米颗粒对荧光的增强

Alq₃ 的跃迁动量 (p) 与 Alq₃ 分子-球心连线的夹

角为 φ . 位于银纳米颗粒附近时, Alq₃ 的 PL 受到近场场强影响. 在静电场近似, 且忽略银纳米颗粒间的耦合作用, 激发光与银纳米颗粒相互作用的近场场强增强因子为 [15,16]

$$EF = \left| 1 + 2 \frac{a^3}{(a+z)^3} \frac{\varepsilon(\lambda_{exc}) - \varepsilon_s}{\varepsilon(\lambda_{exc}) + 2\varepsilon_s} \right|^2 \cos^2 \theta_1 + \left| -1 + \frac{a^3}{(a+z)^3} \frac{\varepsilon(\lambda_{exc}) - \varepsilon_s}{\varepsilon(\lambda_{exc}) + 2\varepsilon_s} \right|^2 \times \sin^2 \theta_1, \quad (2)$$

式中, $\varepsilon(\lambda_{exc})$ 和 ε_s 分别表示 $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$ 时银纳米颗粒和 PMMA 的介电系数 [17].

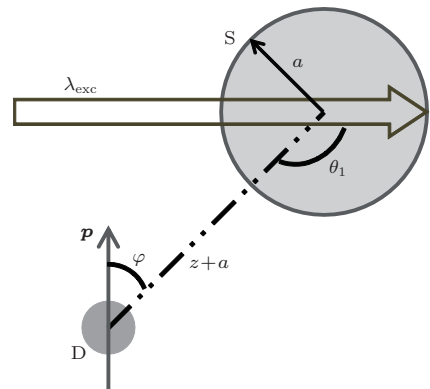


图5 理论分析银纳米颗粒增强 Alq₃ PL 的模型示意图

实验中, Alq₃ 分子等概率地随机分布在银纳米颗粒附近, 因此需要将 (2) 式对立体角分布取平均值:

$$\langle \text{EF} \rangle = \frac{1}{3} \left| 1 + 2 \frac{a^3}{(a+z)^3} \frac{\varepsilon(\lambda_{\text{exc}}) - \varepsilon_s}{\varepsilon(\lambda_{\text{exc}}) + 2\varepsilon_s} \right|^2 + \frac{2}{3} \left| -1 + \frac{a^3}{(a+z)^3} \frac{\varepsilon(\lambda_{\text{exc}}) - \varepsilon_s}{\varepsilon(\lambda_{\text{exc}}) + 2\varepsilon_s} \right|^2. \quad (3)$$

当 Alq₃ 分子分布在银纳米颗粒附近, Alq₃ 分子的 QE 发生变化 [18]:

$$q = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_{\text{nr}} + (1 - q^0)/q^0}, \quad (4)$$

式中

$$\Gamma_r = \left| 1 + 2 \frac{a^3}{(a+z)^3} \frac{\varepsilon(\lambda_{\text{em}}) - \varepsilon_s}{\varepsilon(\lambda_{\text{em}}) + \varepsilon_s} \right|^2, \quad (5)$$

$$\Gamma_{\text{nr}} = \frac{3}{16} \text{Im} \left[\frac{\varepsilon(\lambda_{\text{em}}) - \varepsilon_s}{\varepsilon(\lambda_{\text{em}}) + \varepsilon_s} \right] \frac{1}{k_{\text{em}}^3 z^3} \times (1 + \cos^2 \varphi), \quad (6)$$

Γ_r 和 Γ_{nr} 表示存在银纳米颗粒时 Alq₃ 的辐射速率和非辐射速率与不存在银纳米颗粒时辐射速率和非辐射速率的比值; $q^0 = 0.25$ 是 Alq₃ 的固有量子效率 [19].

Alq₃ 分子的跃迁动量在空间各个方向的概率相同, 因此平均量子效率为

$$\langle q \rangle = \frac{\int_0^\pi q \sin \varphi d\varphi}{\int_0^\pi \sin \varphi d\varphi} = \frac{1}{2} \int_0^\pi q \sin \varphi d\varphi. \quad (7)$$

综合 (3) 和 (7) 式, Alq₃ 分子的 PL 发射强度的增强因子为

$$\text{EE} = \langle \text{EF} \rangle \cdot \frac{\langle q \rangle}{q^0}, \quad (8)$$

由于, Alq₃ 分子 PL 发射强度的增强因子是银纳米颗粒粒径 a , 发射波长 λ_2 和 z 的函数, 其平均值为

$$\langle \text{EE} \rangle = \frac{1}{N \Delta \lambda z} \sum_{i=1}^N \int_{\lambda_{20}}^{\lambda_{20} + \Delta \lambda} \int_0^{\Delta z} \text{EE}(a_i, z, \lambda) \times d\lambda dz, \quad (9)$$

式中 N 是实验统计的银纳米颗粒数目, $\Delta \lambda$ 表示 Alq₃ PL 光谱带宽, Δz 表示 Alq₃/PMMA 膜层厚度.

图 6 是计算得到的不同自组装密度的银纳米颗粒膜对 Alq₃ QE 和 PL 的增强因子和银纳米颗粒

膜近场场强增强因子的平均增强因子. 计算结果表明, 银纳米颗粒膜对 Alq₃ 量子效率的平均增强因子只有约 1.35, 而近场场强因子约为 12. 即近场场强增强是提高 Alq₃ 发射的主要因素. 由 (3) 式可知, 近场场强增强因子 $\langle \text{EF} \rangle$ 是粒径的函数, 在粒径一定时, $\langle \text{EF} \rangle$ 值保持不变. 与图 4 对比, 在 RCA 较小时, $\langle \text{EE} \rangle$ 的实验值比理论值有最大约 35% 的偏差, 随着 RCA 值增加, $\langle \text{EE} \rangle$ 的实验值与理论值偏差减小. 可能的原因是: 在 RCA 较低时, Alq₃ 分子与银纳米颗粒的平均距离较大, Alq₃ 分子处近场场强增强要小于理论平均值; 在 RCA 较大时, Alq₃ 分子与银纳米颗粒的平均距离减小, 同时由于“热点”区域的增加, 近场场强增强因子较大, 与理论值偏差减小.

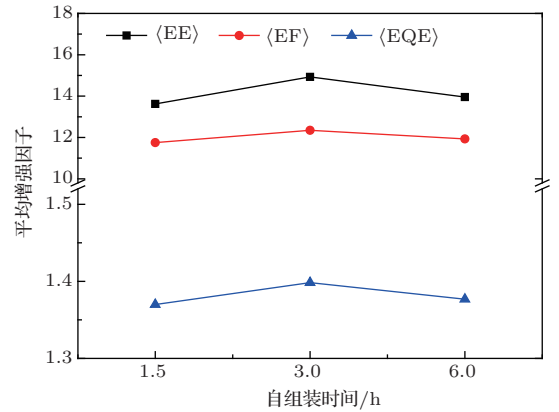


图 6 Alq₃ 量子效率、银纳米颗粒膜的近场场强和银纳米颗粒对 Alq₃ PL 发射增强因子平均值与自组装时间的关系

4 结 论

本文通过控制银纳米颗粒自组装时间的方法改变银纳米颗粒与 Alq₃ 分子的距离和“热点”区域面积, 使 Alq₃ PL 的最大表观增强因子约 3.2、最大发射增强因子约 13. 基于光学天线理论的计算表明银纳米颗粒对 Alq₃ 的最大发射增强因子约 15, 而量子效率增强因子只有 1.4. 对比实验和理论结果, 银纳米颗粒对 Alq₃ 的发射增强的主要原因是近场场强增强. 进一步的工作是要研究在实现发射增强时近场场强增强和量子效率增强分别起主导作用和协同增强作用的条件.

参考文献

- [1] Reilly T H, van de Lagemaat I J, Tenent R C, Morfa A J, Rowlen K L 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 243304
- [2] Aslan K, Malyn S N, Zhang Y, Geddes C D 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 084307
- [3] Hutter E, Fendler J H 2004 *Adv. Mater.* **16** 1685
- [4] Tong J B, Huang Q, Zhang X D, Zhang C S, Zhao Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 047801 (in Chinese) [佟建波, 黄茜, 张晓丹, 张存善, 赵颖 2012 物理学报 **61** 047801]
- [5] Ren Y D, Hao S J, Qiu Z Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 147302 (in Chinese) [任艳东, 郝淑娟, 邱忠阳 2013 物理学报 **62** 147302]
- [6] Qiu D J, Fan W Z, Weng S, Wu H Z, Wang J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 087301 (in Chinese) [邱东江, 范文志, 翁圣, 吴惠楨, 王俊 2011 物理学报 **60** 087301]
- [7] Park H J, Vak D, Noh Y Y, Lim B, Kim D Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 161107
- [8] Cho K H, Ahn S I, Lee S M, Choi C S, Choi K C 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 193306
- [9] Yang K Y, Choi K C, Ahn C W 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 173301
- [10] Yang K Y, Choi K C, Ahn C W 2009 *Opt. Express* **17** 11495
- [11] Fujiki A, Uemura T, Zettsu N, Akai-Kasaya M, Saito A, Kuwahara Y 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 043307
- [12] Tagaya M, Ogawa M 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 6849
- [13] Dong Y F, Li Q S 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1645 (in Chinese) [董艳锋, 李清山 2002 物理学报 **51** 1645]
- [14] Emmanuel F, Samuel G 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 013001
- [15] Tanabe K 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 15721
- [16] Wilson L R, Richards B S 2009 *Appl. Opt.* **48** 212
- [17] Johnson P B, Christy R W 1972 *Phys. Rev. B* **6** 4370
- [18] Bharadwaj P, Beams R, Novotny L 2011 *Chem. Sci.* **2** 136
- [19] Mattoussi H, Murata H, Merritt C D, Iizumi Y, Kido J, Kafafi Z H 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 2642

Experimental and theoretical study of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq_3) photoluminescence enhanced by self-assembled silver films*

Ye Song¹⁾²⁾ Wang Xiang-Xian¹⁾ Hou Yi-Dong²⁾ Zhang Zhi-You²⁾ Du Jing-Lei^{2)†}

1) (Department of Electrical Engineering and Electrical Automation, Chaohu University, Hefei 238000, China)

2) (School of Physical Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

(Received 10 December 2013; revised manuscript received 12 January 2014)

Abstract

Alq_3 photoluminescences (PL) enhanced by self-assembled silver films are investigated experimentally and theoretically. The experimental results show that both the apparent enhancement factor (AEF) and the emission enhancement factor (EEF) of Alq_3 PL increase with the increase of density of average 70 nm diameter silver nanoparticles on the substrate. The maxima of AEF and EEF are about 3.2 and 13, respectively. Based on the optical antenna theory, the theoretical maxima of both quantum efficiency enhancement factor and EEF of Alq_3 PL are about 1.4 and 15, respectively. By comparing of the experimental results with the theoretical results, we can conclude that the near-field enhancement of silver nanoparticles makes a major contribution to Alq_3 PL emission enhancement, and the emission enhancement is dependent on the Alq_3 -silver nanoparticle distance and the area coverage ratio of silver nanoparticles to substrate.

Keywords: photoluminescence, near-field enhancement, quantum efficiency, optical antenna

PACS: 78.55.-m, 73.20.Mf, 72.80.Tm

DOI: [10.7498/aps.63.087802](https://doi.org/10.7498/aps.63.087802)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11305111), the Natural Science Foundation of the Higher Education Institutions of Anhui Province, China (Grant No. KJ2013B163), the Natural Science Foundation of Chaohu University, China (Grant No. XLZ201201), and the Starting Foundation of Scientific Research for Doctors of Chaohu University, China (Grant No. 2012).

† Corresponding author. E-mail: yes_zhu98@126.com