

基于有机异质结的有机-无机复合单量子阱发光性质的研究

钱磊, 徐征, 滕枫, 刘德昂, 权善玉, 王元敏, 王永生, 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

摘要 制备了包含有机异质结的有机-无机复合单量子阱器件ITO/SiO₂ (60 nm)/MEH-PPV (40 nm)/Alq₃ (40 nm)/SiO₂ (60 nm)/Al。通过对这种新结构器件光致发光和电致发光的研究, 发现介电限域效应和量子尺寸效应对它的发光和电学性质有明显的影响。在交流电驱动下, OISQWOH (organic inorganic quantum well with organic heterojunction) 有三个发光峰: 410, 510 和 590 nm。其中410 nm的发光与MEH-PPV的扩展态相关, 510和590 nm的发光分别来源于Alq₃和MEH-PPV的激子发光。

主题词 单量子阱; 有机-无机复合体系; 异质结

中图分类号: TN383.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)02-0240-04

引言

有机-无机复合体系因其特殊的性质而被广泛用于光电器件中^[1-5]。与传统的无机材料相比, 有机材料具有较高的载流子迁移率和物理强度, 而有机材料的发光效率又比无机材料略显优势。将两者制成复合体系, 取长补短, 使其在平板显示技术中具有极大的应用前景^[6-10]。

有机和无机材料的禁带宽度和介电常数存在很大的差异, 所以有机-无机量子阱结构具有明显的二维量子限域效应^[11]。而在有机发光二极管和光伏器件中引入异质结结构能极大地改善器件的亮度和效率^[12-14]。本文把纳米尺度的有机异质结引入到两层绝缘层之间, 形成了包含有机异质结的有机-无机复合量子阱结构器件。与有机异质结器件相比, OISQWOH的光致发光和电致发光明显受到介电限域效应和量子尺寸效应的影响。

1 实验

我们制作了结构为ITO/SiO₂ (60 nm)/MEH-PPV (40 nm)/Alq₃ (40 nm)/SiO₂ (60 nm)/Al的有机-无机复合量子阱的器件, 为了比较, 同时制备了传统的有机异质结结构的器件ITO/MEH-PPV (40 nm)/Alq₃ (40 nm)/Al[如图1(a)所示]。首先用电子束热蒸发的方法在洗净的ITO玻璃基片(方块电阻为80 Ω/□)上沉积第一层二氧化硅。在沉积过程中,

真空度小于10⁻⁴ Pa, 玻璃衬底的温度保持在200 °C。之后将MEH-PPV的氯仿溶液旋涂在二氧化硅层上。有机异质结的另一层Alq₃ (40 nm)是用热蒸发的方法蒸镀在MEH-PPV层上的, 蒸镀的速率大约为0.05~0.10 nm·s⁻¹。然后在Alq₃层上制备第二层二氧化硅, 为保护有机层不受破坏, 衬底温度保持在150 °C。两层二氧化硅的沉积速率都为0.1 nm·s⁻¹。最后用热蒸发的方法制备了80 nm厚的Al电极。有机层的厚度由AmBios TECHNOLOGY公司的XP2台阶仪测得。有机-无机复合单量子阱和有机异质结(OISQWOH)的电致发光光谱是在500 Hz的正弦交流电驱动下测得。所有的光致发光和电致发光光谱均由Spex Fluorolog 3光谱仪上测得。亮度-波形曲线由Tektronix TDS 540D型示波器测出(Four channel digital phosphor oscilloscope)。

2 结果和讨论

图1(b)给出了有机-无机复合单量子阱和有机异质结器件的能级示意图。MEH-PPV的HOMO和LUMO分别为4.94和2.82 eV, 都位于禁带内, 由于势垒差, 发光区应在MEH-PPV层内。图2(a)是有机异质结不同电压下的电致发光谱, 其中577 nm处有一较强的发光, 它应是来自MEH-PPV的激子复合。另外在位于510 nm处有一个相对较弱的Alq₃的发光, 其相对强度随施加电压的增加而增大。这是由于有机材料中载流子的迁移率受电场的影响特别大, 复合区将会随着施加电压的变化而移动。Alq₃激子发光峰强

收稿日期: 2004-09-29, 修订日期: 2005-01-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(10374001, 10434030), “973”国家重大基础研究项目(2003CB314707), 北京市自然科学基金(2032015)和博士点基金(20020004004)

作者简介: 钱磊, 1974年生, 北京交通大学光电子技术研究所博士研究生 * 通讯联系人

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

度随电场强度增大而增加,表明复合区逐渐移向 Alq_3 层。但是用交流电驱动的有机-无机复合量子阱电致发光却与有机异质结有所不同:如图 2(b), (c), 在有机-无机复合量子阱中 MEH-PPV 的发光峰位于 587 nm 处,其强度和峰位随施加电压的增加而分别逐渐减少和蓝移。同时短波峰的强度和峰位却随电压的增加而分别增大和红移。相比之下在有机异质结器件中, MEH-PPV 的激子发光几乎不随电压的增大而变化。有机-无机复合单量子阱器件中 MEH-PPV 的发光随电压的增加从 587 nm 蓝移至 569 nm,而且发光强度逐渐降低,而有机异质结中其发光几乎不随电压的增加而变化。这是由于累积在有机-无机界面的载流子形成了非常强的内建场,当施加的反向电压增大时,有机层中的电场强度也随之增强从而导致发光峰蓝移,再加之极化效应可减少聚合物中激子的束缚能也可能引起发光蓝移。在如此高的电场作用下,激子的解离概率增加,也会使 MEH-PPV 的发光强度有所减弱。另外当复合区随电压的增加逐渐接近 Alq_3 层时,也能引起 MEH-PPV 发光的减少。短波峰随电压的增加从 410 nm 红移到 480 nm,这表明复合区逐渐移向 Alq_3 层。410 nm 的发射来源于 MEH-PPV 扩展态的发射^[9]。其发光强度随电压的增加而增强,并逐渐超过了 Alq_3 激子发射的强度,以至于短波峰先随电压增加红移然后在 65 伏以后又逐渐蓝移。

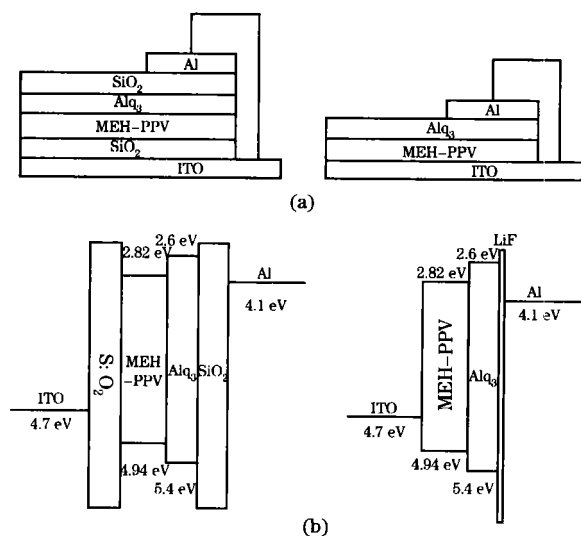


Fig 1 (a), Device structures; (b), Energy band scheme (left: OISQWOH; right: organic heterojunction)

在光致发光光谱中(如图 3), 有机异质结和有机-无机复合单量子阱器件中 MEH-PPV 的激子发射分别位于 578 和 588 nm, 与电激发下的光谱相一致。我们认为有机异质结和有机-无机复合单量子阱器件器件光致发光中 MEH-PPV 激子发射的能量差可能是由介电限域效应引起的^[15-16]。这是由于介电限域效应可增大材料的介电常数,从而引起发光红移。

另外 Alq_3 的激子发射却略有蓝移, 这表明量子尺寸效应对 Alq_3 的影响比 MEH-PPV 的更显著。之所以与有机异

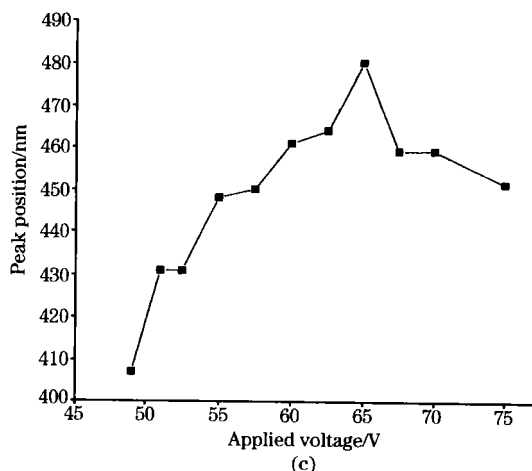
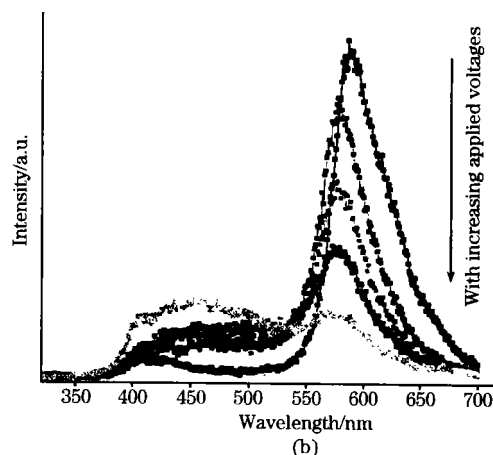
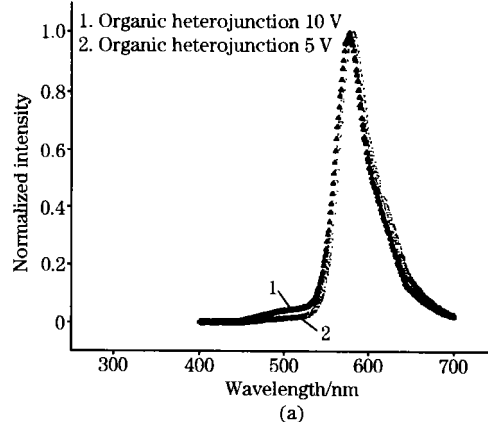


Fig 2 (a), Electroluminescence spectra of organic heterojunction; (b), Electroluminescence spectra of OISQWOH under AC voltages; (c), The trend of short wave peak emission position with increasing applied voltages

质结器件中的 Alq_3 发光相比出现蓝移, 与两侧无机材料对有机层的二维量子限域效应有关^[11]。另外 MEH-PPV 激子的扩散长度大约为 40 nm 而 Alq_3 激子的扩散长度为 20 nm^[17,18], 量子尺寸效应的影响程度不同, 所以两种材料的发射峰位才表现出不同的变化趋势。

从图 4 中可以看到, 相比于有机异质结结构, 有机-无机

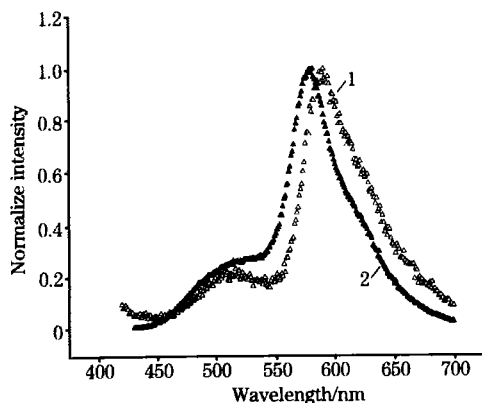


Fig 3 Photoluminescence spectra of OISQWOH

1, organic heterojunction; 2, excited at 400 nm

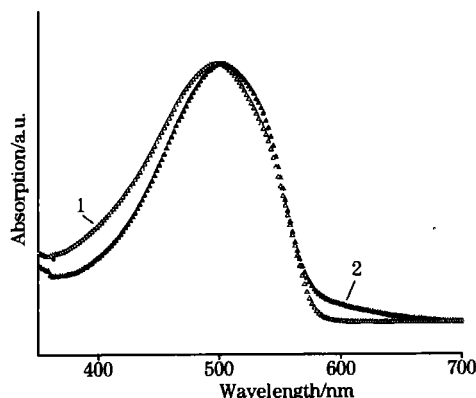


Fig 4 Absorption spectra of OISQWOH (1), and organic heterojunction (2)

复合单量子阱器件中 MEH-PPV 的吸收带边基本上没有变化。这从另一个侧面说明了在光致发光光谱中, MEH-PPV 激子复合发射的红移应该与吸收的变化无关。只是在有机-无机复合单量子阱器件结构中, 有机和无机材料很大的介电常数的变化所引起的介电限域效应才是 MEH-PPV 激子发光红移的原因。

3 结 论

我们制备了新型结构的器件有机-无机复合单量子阱器件, 并研究了它的电致发光和光致发光的特性。介电限域效应使 MEH-PPV 的激子发射红移, 而量子尺寸效应却导致了 Alq_3 激子发射的蓝移。两种材料表现出的光谱的明显不同的变化趋势与它们的激子扩散长度有关。有机-无机复合单量子阱器件的电致发光包含有三个发射峰: 410, 510 和 590 nm, 它们分别来源于 MEH-PPV 扩展态的发射, 以及 MEH-PPV 和 Alq_3 的激子发射。

参 考 文 献

- [1] Takada J, Waji H A, Koshioka M, et al. Appl. Phys. Lett., 1992, 61: 2184.
- [2] Tokito S, Sakata J, Taga Y. Appl. Phys. Lett., 1994, 64: 1353.
- [3] Imanishi Y, Ishihara S. Thin Solid Films, 1998, 331: 309.
- [4] Ito T, Okayama Y, Shiratori S. Thin Solid Films, 2001, 393: 138.
- [5] Wang T C, Cohen R E, Rubner M F. Adv. Mater., 2002, 14: 1534.
- [6] Xu Z, Teng F, Qu Ch, et al. J. Lumin., 2003, 102-103: 291.
- [7] Xiu X L, Xu Z, Hou Y B, et al. J. Appl. Phys., 2001, 89: 1082.
- [8] Xiu X L, Chen X H, Hou Y B, et al. Chem. Phys. Lett., 2000, 325: 420.
- [9] Qu Ch, Xu Z, Teng F, et al. Chin. Phys. Lett., 2004, 21: 552.
- [10] Qu Ch, Xu Z, Teng F, et al. Chin. Phys. Lett., 2003, 20: 1144.
- [11] Nukeaw J, Upprakhhot K, Rahong S, et al. Physica E, 2004, 21: 1070.
- [12] Kiramoto M, Kumaoka H, Yokoyama M. Synth. Met., 1997, 91: 77.
- [13] Brabec C J, Shaheen S E, Fromherz T, et al. Synth. Met., 2001, 121: 1517.
- [14] Deng X Y, Zheng L P, Yu G, et al. Synth. Met., 2003, 135-136: 823.
- [15] Brus L E. J. Chem. Phys., 1984, 80: 4403; Brus L E. J. Phys. Chem., 1986, 90: 2555.
- [16] Goldoni G, Rossia F, Orlandi A, et al. Physica E, 2000, 6: 482.
- [17] Savenije T J, Warman J M, Goossens A. Chem. Phys. Lett., 1998, 287: 148.
- [18] Kalinowski J, Giro G, Di Marco P, et al. Chem. Phys. Lett., 1997, 265: 607.

The Emission of Organic Inorganic Single Quantum Well with Organic Heterojunction

QIAN Lei, XU Zheng, TENG Feng, LIU De ang, QUAN Shan yu, WANG Yuan min, WANG Yong sheng, XU Xu rong*

Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education, Beijing 100044, China

Abstract Organic inorganic single quantum well with organic heterojunction $\text{ITO}/\text{SiO}_2(60\text{ nm})/\text{MEH-PPV}(40\text{ nm})/\text{Alq}_3(40\text{ nm})/\text{SiO}_2(60\text{ nm})/\text{Al}$ has been fabricated. With the detailed investigation of photoluminescence and electroluminescence of this novel device, the authors found that the permittivity confinement effect and the quantum size effect have obviously an effect on the optical and electrical properties of organic inorganic quantum well with organic heterojunction. The electroluminescence of organic inorganic quantum well with organic heterojunction included three different emissions under alternative current voltages: 410, 510 and 590 nm, which originated from radiative recombination of MEH-PPV, recombination of Alq_3 excitons and MEH-PPV excitons respectively.

Keywords Single quantum well; Organic inorganic hybrid; Heterojunction

* Corresponding author

(Received Sep. 29, 2004; accepted Jan. 15, 2005)

《光谱学与光谱分析》2006 年征订启事

欢迎投稿 欢迎订阅

《光谱学与光谱分析》1981 年创刊, 国内统一刊号: CN 11-2200/O4, 国际标准刊号: ISSN 1000-0593, CODEN 码: GYGFED, 国内外公开发行, 大 16 开, 192 页, 月刊; 是中国科协主管, 中国光学学会主办, 钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的学术性刊物。北京大学出版社出版, 每期售价 30.00 元, 全年 360 元; 国内邮发代码 82-68, 国外发行代码 M 905。刊登主要内容: 激光光谱测量、红外、拉曼、紫外、可见光谱、发射光谱、吸收光谱、X 射线荧光光谱、激光显微光谱、光谱化学分析、国内外光谱化学分析领域内的最新研究成果、开创性研究论文、学科发展前沿和最新进展、综合评述、研究简报、问题讨论、书刊评述。

《光谱学与光谱分析》适用于冶金、地质、机械、环境保护、国防、天文、医药、农林、化学化工、商检等各领域的科学研究单位、高等院校、制造厂家、从事光谱学与光谱分析的研究人员、高校有关专业的师生、管理干部。

《光谱学与光谱分析》为我国首批自然科学核心期刊, 中国科协优秀科技期刊, 中国科协择优支持基础性、高科技学术期刊, 中国科技论文统计源刊, “中国科学引文数据库”, “中国物理文摘”, “中国学术期刊文摘”, 同时被国内外的 CSCI, SCI, AA, CA, EI, PK, MEDLINE 等文献机构收录。根据国家科技部信息研究所发布信息, 中国科技期刊物理类影响因子及引文量《光谱学与光谱分析》都居前几位。

《光谱学与光谱分析》的主管单位为中国科协, 主办单位为中国光学学会, 承办单位为钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学。《光谱学与光谱分析》的主编为黄本立院士。

欢迎新老客户到全国各地邮局订阅, 若有漏订者可直接与光谱学与光谱分析期刊社联系。

联系地址: 北京市海淀区学院南路 76 号, 光谱学与光谱分析期刊社。

邮政编码: 100081

联系电话: 010-62181070, 62182998

电子信箱: chngpxygpfx@vip.sina.com