

有机多层量子阱结构的光致发光特性的研究

赵德威, 宋淑芳, 赵谔玲, 徐征, 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 采用多源高真空有机分子束沉积系统(OMBDs), 将两种有机小分子材料 PBD 和 Alq₃ 以交替生长的方式, 制备了不同厚度的 PBD/Alq₃ 有机多层量子阱结构(OMQWs), 并利用电化学循环伏安法和光吸收分别测定了 PBD 和 Alq₃ 的最低空分子轨道(LUMO)和最高占据分子轨道(HOMO)。该结构类似于无机半导体中的型量子阱结构, PBD 层作为势垒层, Alq₃ 层作为势阱层和发光层, 并进行了小角 X 射线衍射(XRD)的测量。利用荧光光谱研究了 OMQWs 光致发光(PL)特性, 得到随着阱层厚度的降低, 光致发光的峰位将蓝移; 同时随垒层厚度的减小, PBD 的发光峰逐渐消失。利用量子阱结构可以使 PBD 的能量有效的传递给 Alq₃, 从而增强 Alq₃ 的发光。

关键词 有机多层量子阱结构(OMQWs); 激子发光; 光致发光(PL)

中图分类号: O47 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2007)04-0625-04

引言

自 1968 年江崎等提出半导体超晶格、量子阱结构^[1]以来, 由于其奇特的电学和光学特性及在光电器件等方面的广泛应用, 半导体量子阱结构的研究越来越受到人们的重视。但对无机多层量子阱结构所用的材料来说, 需考虑晶格匹配的问题。相比而言, 有机材料是由弱的范德瓦尔斯力结合, 这就避免了由不同晶格常数的材料导致的晶格应力的产生^[2]。

1989 年 So 等最早报道了使用有机材料 PTCD A 和 DTCDA 构成的有机多层量子阱结构(OMQWs), 指出吸收峰蓝移的可能原因是极化效应和激子限制效应。之后, 许多研究人员投入到这方面的研究工作中^[3, 4]。1993 年 Ohmori 等报道了利用 TPD/Alq₃ 有机多层量子阱结构得到的发射光谱的谱线峰值半高宽(FWHM)随层厚的减小而窄化, 电致发光的发射峰也随阱厚的减小而向高能方向移动^[5, 6]。1998 年开始, An 等对 OMQWs 的特性进行了深入的研究, 并指出发光峰蓝移现象归因于量子尺寸效应, 同时利用这种结构制备出了高效的有机电致发光器件和白光器件^[7, 9]。

本文中采用了多源高真空有机分子束沉积系统(OMBDs), 将两种有机小分子材料 PBD 和 Alq₃ 以交替生长的方式, 制备了 PBD/Alq₃ 有机多层量子阱结构(OMQWs)。而后利用电化学循环伏安法和光吸收边测定并计算了 PBD

和 Alq₃ 的 LUMO 和 HOMO, 绘出了能级图, 归为型量子阱结构。利用小角 XRD 研究量子阱结构的成膜性和完整性。讨论了具有多层 PBD/Alq₃ 交替生长的量子阱结构的光致发光特性, 并且对不同结构的光致发光峰蓝移现象及能量转移进行讨论。

1 实验

利用多源高真空有机分子束沉积系统制备了 PBD (*t*-BuPBD: 2-(4-biphenyl)-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole) 和 Alq₃ (Alq₃: tris(8-hydroxyquinoline)aluminum) 多层量子阱结构。以石英、普通玻璃为基片, 将 PBD/Alq₃ 交替生长在其上, 分别用于吸收和光致发光、小角 XRD 的测量。为了使实验有可比性, 且有较好的发光特性, 将结构周期定为 4^[10, 11]。有机薄膜生长速率为 0.03~0.06 nm·s⁻¹, 厚度是用晶体振荡测厚仪实时控制。测试设备为 SPEX 公司的 Fluorolog-3 荧光光谱仪, 日本岛津公司生产的 UV-310IPC 吸收光谱仪。所有测试均是在常温下进行的。样品制备如表 1。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

对样品 A2 的薄膜层状量子阱结构进行小角 XRD 衍射

收稿日期: 2006-01-16, 修订日期: 2006-04-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(60576016), “863”计划项目(2006AA03Z0412), 北京市自然科学基金项目(20073030)和国家自然科学基金重点项目(10434030)资助

作者简介: 赵德威, 1981 年生, 北京交通大学光电子技术研究所硕士研究生 * 通讯联系人 e-mail: rxru@center.njtu.edu.cn

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

测量分析, 图 1 是 XRD 图样。2 θ 在小角度(0.6°~5°) 范围内变化, 在小角度 2° 以下可以明显地观测到三级甚至是四级布拉格衍射峰, 且峰较窄, 较为尖锐, 说明在此实验条件下制备的量子阱结构, 界面质量非常好, 成膜也较为均匀。

Table 1 4-period organic quantum well structures with different thickness of PBD and Alq₃

样品号	PBD/ nm	Alq ₃ / nm	周期数
A1	10	2.5	4
A2	10	5	4
A3	10	10	4
A4	10	20	4
B1	2.5	2.5	4
B2	10	2.5	4
B3	20	2.5	4

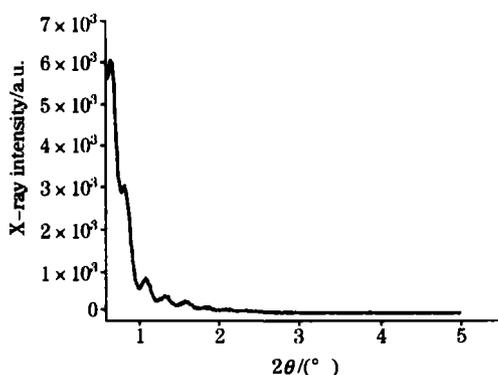


Fig 1 The X-ray diffraction pattern of the sample A2

通过电化学循环伏安法和光吸收谱测定了 PBD 与 Alq₃ 的 LUMO 和 HOMO, 分别为 -2.7 和 -3.1 eV; -6.1 和 -5.8 eV, 如图 2 所示为它们的能带图。这种器件结构类似无机半导体量子阱, 为型多层量子阱结构。

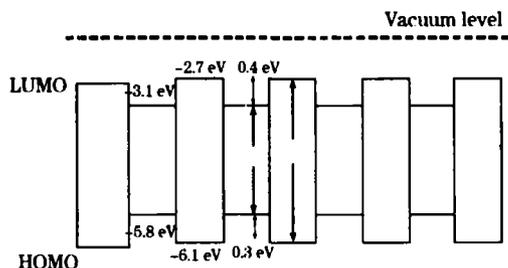


Fig 2 The LUMO and HOMO energy diagram of PBD/Alq₃ quantum well structures

2.2 PBD 发射谱与 Alq₃ 吸收谱

为了研究这种量子阱的发光特性, 首先在 250~550 nm 研究了单层 Alq₃ 和 PBD 的吸收特性。图 3 所示为 PBD 和 Alq₃ 的吸收峰图谱, 其中 PBD 的吸收峰为 310 nm, Alq₃ 最强的吸收峰为 396 nm。当用 330 nm 激发 PBD 时, 在蓝光区域探测到了 PBD 的发射, 发射峰分别为 372 和 391 nm, 如图 3 所示。其中 PBD 的发射光谱和 Alq₃ 的吸收光谱有较大

的重叠, 这样, 在外界单色光, 如 330 nm 光激发 PBD 和 Alq₃ 双层结构时, PBD 的发光会被 Alq₃ 吸收, 从而激发 Alq₃, 使 Alq₃ 发光, 这样 PBD 的部分发光能量转移到 Alq₃ 的发光, 达到能量转移的效果。能量转移的多少, 是否完全, 与量子阱的结构和厚度有关, 将在光致发光中给予讨论。

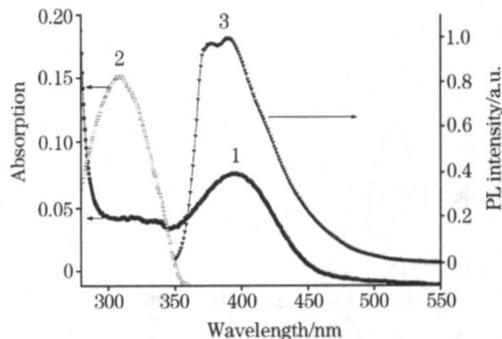


Fig 3 The absorption spectrum (Abs) of Alq₃ and the normalized photoluminescence spectrum (PL) of PBD

1: Absorption of Alq₃; 2: Absorption of PBD;
3: Emission of PBD

2.3 光致发光特性(PL)

在 330 nm 光的激发下, 测试了 A 系列 PBD/Alq₃ 多层量子阱结构样品的光致发光光谱, 如图 4 所示。当 PBD 的厚度一定而变化 Alq₃ 的厚度时, PBD/Alq₃ 多层量子阱为 Alq₃ 的典型发射峰, 如 A4 样品, 其发射峰位于 522 nm (2.38 eV)。随着 Alq₃ 厚度的降低, 发光峰位由 522 nm 移动到 498 nm (2.49 eV) 处, 移动了 20 nm (0.11 eV) 多。在光致发光中, 因为激发波长为 330 nm, 由 PBD 和 Alq₃ 的吸收光谱可知, 330 nm 的光同时被二者吸收, 其中大部分被 PBD 吸收, 进而激发 PBD 和 Alq₃。但在这个量子阱结构中只观察到 Alq₃ 的发射, 却没有观察到 PBD 的发射, 这是因为激发后的 PBD 将能量传递给了 Alq₃, 使 Alq₃ 再次受到激发, 导致在这层中存在着大量的电子和空穴, 部分电子和空穴对束缚在一起形成激子, 进而激子发光。PBD 和 Alq₃ 形成型量子阱结构, PBD 势垒有效地将电子和空穴限制在 Alq₃ 中, 即将激子限制在阱中。随着阱层的厚度减小, 这种限制作用

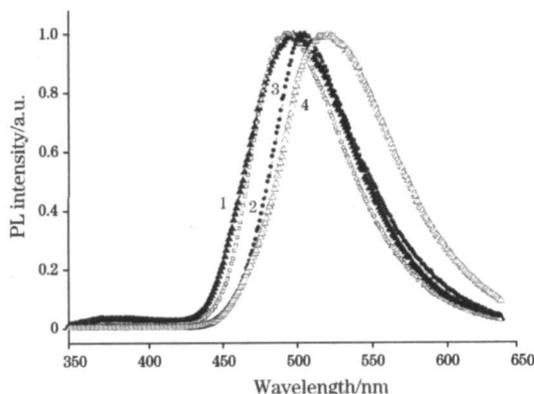


Fig 4 The normalized photoluminescence spectra(PL) of a series of sample A

1: A1; 2: A2; 3: A3; A4

更加明显, 激子被压缩, 其半径减小, 激子束缚能相应增加, 导致激子发光的峰位向高能方向移动。

当固定 Alq_3 的厚度为 2.5 nm, 变化 PBD 的厚度分别为 2.5 nm(样品 B1), 10 nm(样品 B2), 20 nm(样品 B3), 用 330 nm 光作为激发光时, 探测了系列 B 样品的 PL 光谱(见图 5)。在此图中, 在 PBD 的厚度小于 10 nm 时, PL 完全来源于 Alq_3 , 而当 PBD 的厚度等于或高于 20 nm 时, 开始出现 PBD 的 PL 峰, 并且随着 PBD 的厚度的增加, PBD 的 PL 峰的强度不断增强。Fujii 等指出 PBD/ Alq_3 界面的非辐射复合的确发生, 但是这并不显著地影响整体 PL 的强度或者是在多层结构中的 PL 动力学。因此我们可以忽略存在于界面的非辐射复合^[12]。那么, 对于 PBD/ Alq_3 型量子阱结构, 在激发光的作用下, 在各层膜中均有 HOMO 的电子跃迁到 LUMO 上, 产生电子、空穴, 二者束缚成激子, 各层中均有激子发光。在光致发光中, 随着 PBD 层的增厚, 从 PBD 垒层

向 Alq_3 能量转移的时间也在不断地增加^[13, 14]。在 PBD 为 10 nm 以下时, PBD 层中的激子发光延迟时间和向 Alq_3 转移能量的基本一致。在外界单色光激发量子阱结构时, 由于 PBD 的发射谱与 Alq_3 的吸收谱有很大的重叠, 所以 PBD 层中的激子发光再次激发 Alq_3 , 被其再吸收, 使 Alq_3 产生电子和空穴, 进而结合成激子, 导致 Alq_3 中的激子再次发光, 所以只观察到 Alq_3 的发光。但是当 PBD 的厚度达到 20 nm 时, 其自身的发光有明显增强的趋势。这表明当阱层厚度一定时, 垒层厚度对 PL 有影响, 厚度越小, 越有助于 PBD 的能量转移到 Alq_3 层中, 从而使 Alq_3 的发光强度增强, 此时 PBD 的能量向 Alq_3 转移的较为完全。

3 结 论

我们采用多源高真空有机分子束沉积系统(OMBD)在基片上交替生长了 PBD/ Alq_3 量子阱多层结构。利用电化学循环伏安法和光吸收边测定了 PBD 和 Alq_3 的 LUMO 和 HOMO, 绘出能带图可得其类似于无机半导体的型量子阱结构。小角 X 射线衍射(XRD)的测量, 说明在此实验条件下制备的量子阱结构, 界面质量非常好, 成膜也较为均匀。研究量子阱结构光致发光特性, 表明 PBD 势垒可以有效地阻挡电子和空穴, 并将激子限制(束缚)在 Alq_3 层中, 从而增强 Alq_3 的发光。由于该结构类似于型量子阱结构, 电子和空穴被限制在 Alq_3 层中, 固定 PBD 的厚度, 随着阱层 Alq_3 厚度的降低, 激子被限制得更加明显, 激子半径减小, 束缚能增加, 导致发光峰位蓝移。同时固定 Alq_3 的厚度, 随着垒层 PBD 厚度的减小, 越有利于 PBD 的能量转移到 Alq_3 层中, 增强 Alq_3 的发光强度。这些都有助于研究多层量子阱结构的发光动力学, 从而更好地探索有机发光的机理。

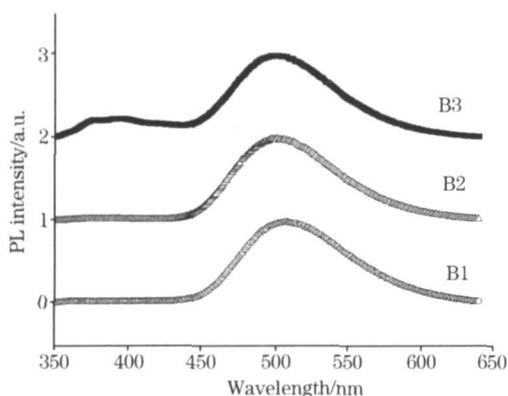


Fig 5 The photoluminescence spectra (PL) of a series of sample B

参 考 文 献

- [1] HUANG Kun(黄 昆). Physics(物理), 1986, 15: 519.
- [2] Akimichi A, Inoshita T, Hotta S, et al. Appl. Phys. Lett., 1993, 63: 3158.
- [3] So F F, Forrest S R, Shi Y Q, et al. Appl. Phys. Lett., 1990, 56: 674.
- [4] So F F, Forrest S R. Phys. Rev. Lett., 1991, 66: 2649.
- [5] Ohmori Y, Fujii A, Uchida M, et al. Appl. Phys. Lett., 1993, 63: 1871.
- [6] Ohmori Y, Fujii A, Uchida M, et al. Appl. Phys. Lett., 1993, 62: 3250.
- [7] An H Y, Chen B J, Hou J Y, et al. J. Phys. D: Appl. Phys., 1998, 31: 1144.
- [8] An H Y, Hou J Y, Chen B J, et al. Thin Solid Films, 1998, 326: 201.
- [9] Xie Z Y, Huang J S, Li C N, et al. Appl. Phys. Lett., 1999, 74: 641.
- [10] Qiu Y, Gao Y D, Wei P, Wang L D. Appl. Phys. Lett., 2002, 80: 2628.
- [11] Qiu Y, Gao Y D, Wang L D, et al. Appl. Phys. Lett., 2002, 81: 3540.
- [12] Fujii A, Yoshida M, Ohmori Y, et al. Jpn. J. Appl. Phys., 1994, 33: L348.
- [13] Fujita S, Nakazawa T, Asano M, et al. Jpn. J. Appl. Phys., 2000, 39: 5301.
- [14] QIAN Lei, TENG Feng, XU Zheng, et al(钱 磊, 滕 峰, 徐 征, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(4): 601.

The Photoluminescence Characteristics of Organic Multilayer Quantum Wells

ZHAO De-wei, SONG Shu-fang, ZHAO Su-ling, XU Zheng, WANG Yong-sheng, XU Xue-rong*

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

Abstract By the use of multi-source high-vacuum organic beam deposition system, the authors prepared organic multilayer quantum well structures, which consist of alternate organic small molecule materials PBD and Alq₃. Based on 4-period organic quantum wells, different samples with different thickness barriers and wells were prepared. The authors measured the lowest unoccupied molecular orbit (LUMO) and the highest occupied molecular orbit (HOMO) by electrochemistry cyclic voltammetry and optical absorption. From the energy diagrams, it seems like type-I quantum well structures of the inorganic semiconductor, in which PBD is used as a barrier layer and Alq₃ as a well layer and emitter. From small angle X-ray diffraction measurements, the results indicate that these structures have high interface quality and uniformity. The photoluminescence characteristics of organic multilayer quantum wells were investigated. The PL peak has a blue-shift with the decrease of the well layer thickness. Meanwhile as the barrier thickness decreases the PL peaks of PBD disappear gradually. And the energy may be effectively transferred from PBD to Alq₃, inducing an enhancement of the luminescence of Alq₃.

Keywords Organic multilayer quantum well structures; Exciton luminescence; Photoluminescence(PL)

(Received Jan. 16, 2006; accepted Apr. 28, 2006)

* Corresponding author