

# 有机多层阱结构中光谱蓝移的研究\*

黄金昭,李世帅,冯秀鹏,于峰

(济南大学 理学院,济南 250022)

**摘 要:**为了研究有机多层阱结构中光谱蓝移的原因,制备了以 N,N'-Di-[(1-naphthalenyl)-N,N'-diphenyl]-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPB) 为垒层和以 Tris-(8-quinolinolato)aluminum (Alq<sub>3</sub>) 为阱层的有机多层阱结构器件.利用光致发光的方法,对具有不同周期及不同阱层厚度的有机多层阱结构器件进行研究.分析认为有机多层阱结构中的光谱蓝移是由于光谱重叠造成的,而非量子尺寸效应或激子限制效应.

**关键词:**有机多层阱结构;有机量子阱;蓝移;光致发光;激子

**中图分类号:** TN383+.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1004-4213(2009)12-3100-4

## 0 引言

由于有机量子阱及超晶格结构能够提高发光器件的性能,从而备受相关科研人员的关注<sup>[1-5]</sup>,但对其存在性以及发光峰蓝移现象的解释一直都是一个有争议的话题.

90 年代初, F F So 和 S R Forrest 等人最早观察到了有机材料 PTCDA/NTCDA 构成的有机多层量子阱结构(OMQWs)吸收峰的蓝移现象,并通过计算和实验证明材料 PTCDA 中的激子是半径比较大的类 Wannier 激子,提出可能是由于激子限制效应引起的<sup>[6]</sup>.1993 年 Y Ohmori 报道了利用 TPD/Alq<sub>3</sub> 有机多层量子阱结构得到电致发光发射峰随 Alq<sub>3</sub> 厚度的减小而向高能方向移动,并指出电致发光发光峰蓝移现象可能归因于量子尺寸效应<sup>[7]</sup>.随后,吉林大学的相关课题组也做了大量的工作,肯定了发光峰的蓝移是由于量子尺寸效应<sup>[8-9]</sup>.

对于是否具有激子限制效应和量子尺寸效,这

与材料中形成的是何种激子,以及激子的有效半径与其所在的阱层的厚度的关系,另外和能带结构以及载流子的迁移率等有关.本文认为有机量子阱的存在需要一定的限制条件,对其要一分为二的看待.

本文以器件结构及材料为限定条件,对光激发下有机多层阱结构器件中光谱的蓝移进行了研究.

## 1 实验

实验中制备了如表 1 的器件,为便于光致发光的测量,所有的器件均是以石英作为衬底.其清洗过程是先用脱脂棉蘸洗涤剂清洗,然后依次在丙酮、酒精、去离子水中进行超声清洗,最后用氮气吹干. NPB 和 Alq<sub>3</sub> 是用热蒸发的方法制备的,生长过程中的真空度是 10<sup>-6</sup> Torr,生长速率为 0.03 nm/s. NPB 和 Alq<sub>3</sub> 分别放在不同的石英坩埚中,温度可以独立控制.在沉积过程中衬底匀速转动,以保证蒸镀膜的均匀性.器件的光致发光光谱用 SPEX 公司的 Fluorolog-3 荧光分光光度计测量.

表 1 不同结构的样品

单层器件结构	单阱器件结构	双阱器件结构
Alq <sub>3</sub> (3 nm)	NPB(5 nm)/Alq <sub>3</sub> (3 nm)/NPB(5 nm)	NPB(5 nm)/Alq <sub>3</sub> (3 nm)/NPB(5 nm)/Alq <sub>3</sub> (3 nm)/NPB(5 nm)
Alq <sub>3</sub> (10 nm)	NPB(5 nm)/Alq <sub>3</sub> (5 nm)/NPB(5 nm)	NPB(5 nm)/Alq <sub>3</sub> (5 nm)/NPB(5 nm)/Alq <sub>3</sub> (5 nm)/NPB(5 nm)
Alq <sub>3</sub> (20 nm)	NPB(5 nm)/Alq <sub>3</sub> (8 nm)/NPB(5 nm) NPB(5 nm)/Alq <sub>3</sub> (10 nm)/NPB(5 nm)	NPB(5 nm)/Alq <sub>3</sub> (8 nm)/NPB(5 nm)/Alq <sub>3</sub> (8 nm)/NPB(5 nm)

图 1 为所制备器件的能级图,从能级图可以看出,该结构类似于无机半导体的 II 型量子阱,其中 NPB 为垒层,Alq<sub>3</sub> 为阱层.

## 2 结果与讨论

图 2 是 NPB 激发峰(360 nm)的激发下,单阱结构的光致发光光谱.从图 2 可以看出,随着阱层厚度的减小, NPB 的发光强度逐渐增强, Alq<sub>3</sub> 的发光峰发生蓝移.由于 Alq<sub>3</sub> 的发光来源于 NPB 的能量传递<sup>[10]</sup>,并且在单阱的情况下,随着阱层厚度的减小,能量转移的程度也逐渐减弱<sup>[11]</sup>,也就是说 NPB 的发光在逐渐增强.所以认为发光峰的蓝移是由于

\* 济南大学博士基金(XBS0845)、山东省自然科学基金(Y2005A05、Y2008A21、SZR0704)和山东省教育厅基金(J2005A02、J08L112)资助

Tel: 0531-82765977

Email: jzhuangjz@hotmail.com

收稿日期: 2009-01-04

修回日期: 2009-03-26

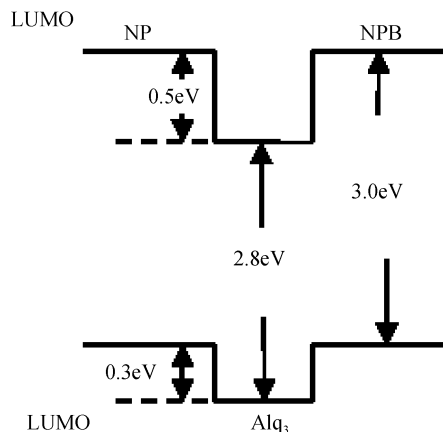


图1 有机多层阱结构器件的能级  
Fig.1 Schematic energy level diagram for organic multilayer well structure devices

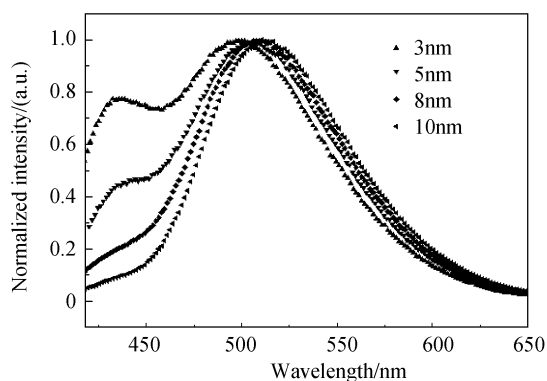


图2 在 NPB 激发峰(360 nm)的激发下单阱器件的光致发光谱  
Fig.2 Photoluminescence spectra of single well devices excited by the excitation wavelength of NPB (360 nm) NPB 发光的增强,并和 Alq<sub>3</sub> 的发光峰叠加而造成的。

为了进一步证明这一点,本文做了双阱结构的光致发光.双阱结构相对于单阱结构,能量转移比较充分,也就是说 NPB 的发光比较弱,或者没有<sup>[21]</sup>.按照我们所提出的,光谱的蓝移是由于光谱的重叠造成的,那么在双阱的情况下,Alq<sub>3</sub> 的发光峰位置应该没有变化,因为这时没有(或者说几乎没有) NPB 的发光,所以不会存在光谱重叠.图 3 是不同

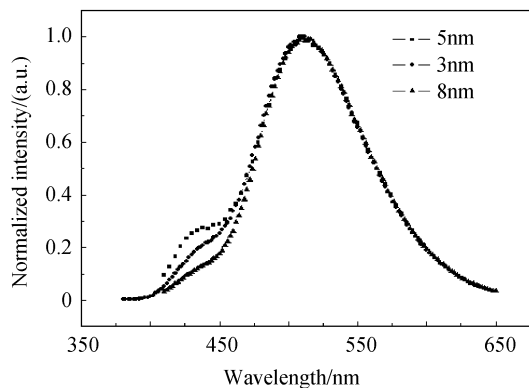


图3 在 NPB 激发峰(360 nm)的激发下双阱器件的光致发光谱  
Fig.3 Photoluminescence spectra of double well devices excited by the excitation wavelength of NPB (360 nm)

阱层厚度的双阱结构的光致发光谱,可以看出实验结果和前面提出的一样,Alq<sub>3</sub> 的发光峰位置没有变化.

Alq<sub>3</sub> 的厚度会不会对 Alq<sub>3</sub> 的发光峰位置有影响呢.图 4 是不同厚度单层 Alq<sub>3</sub> 器件的光致发光谱,可以看出厚度的不同对发光峰的位置没有影响.

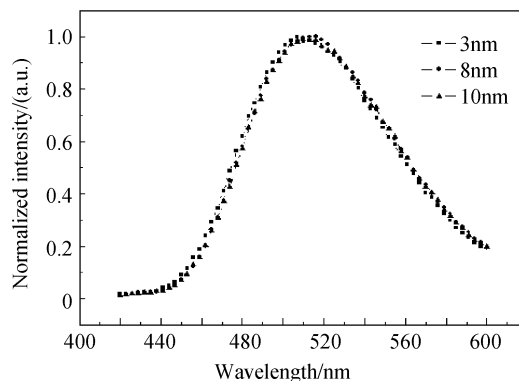


图4 在 Alq<sub>3</sub> 激发峰(395 nm)的激发下单层器件的光致发光谱

Fig.4 Photoluminescence spectra of single layer devices excited by the excitation wavelength of Alq<sub>3</sub> (395 nm)

表 2 给出了三中结构的 Alq<sub>3</sub> 的发光峰的位置.在能量传递不充分的情况下(单阱结构),随阱层厚度的减小发光峰蓝移,在能量传递比较充分的情况下(双阱结构),阱层厚度的变化不会带来光谱的移动,单层结构的厚度的变化也没有带来光谱的移动.但整体来讲,阱结构中 Alq<sub>3</sub> 的发光较单层器件的 Alq<sub>3</sub> 的发光要蓝移,这主要是由于阱的结构降低了激子由于运动而造成的能量损失,从而是使发光峰有所蓝移.

表 2 不同结构的器件中 Alq<sub>3</sub> 发光峰位置

Alq <sub>3</sub> 的厚度/nm	单层器件结构/nm	单阱器件结构/nm	双阱器件结构/nm
3	511	497	509
5	—	505	508
8	512	508	508
10	513	510	—

量子尺寸效应是指在量子阱中,当阱层的厚度减小到小于电子平均自由程时,电子在这个方向上的运动受到限制,导带和价带上的能级变为分立能级,能量移动的大小与阱层厚度平方成反比,因此随着阱层厚度的逐渐减小,发光峰将向高能方向移动.但在我们所用的有机材料中,载流子的迁移率很低,自由程很短,阱层的厚度很难远远小于它,所以很难存在量子尺寸效应.量子尺寸效应是以能带理论为基础的,要求势阱中的电子要符合能带模型,需考虑电子在无机半导体中的带间跃迁,而在有机半导体中则是 LUMO 与 HOMO 间的跃迁.本文使用的 Alq<sub>3</sub> 分子的带隙为 2.7 eV 左右,其相应的带间跃

迁发光为 460 nm 左右,而实验中所观察到的单层 Alq<sub>3</sub> 发光是在 515 nm 左右,这是 Alq<sub>3</sub> 分子中产生的激子发光.所以,蓝移现象就不能用量子尺寸效应来解释.

激子限制效应是指处于量子阱中的激子的有效半径和阱的宽度可以比拟的时候,随着阱的宽度的减小而激子的能量增加,从而造成发光峰的蓝移.在实验过程所用的阱层发光材料是 Alq<sub>3</sub>,其分子大小 3 nm 左右,其激子的半径为 0.5 nm,因此 Alq<sub>3</sub> 材料中的激子是典型的 Frenkel 激子.由于阱的宽度已经远大于其半径,所以对激子的发光峰影响不大,因而本文制备的样品所出现的蓝移现象不可以用激子限制效应来解释.

光激发下阱结构发光峰的蓝移,应该是光谱的重叠造成的而不是由于量子尺寸效应或激子限制效应引起的.

### 3 结论

有机多层阱结构中,随阱层厚度的减小而出现的蓝移是由于光谱的重叠造成的,而不是由于量子尺寸效应或激子限制效应.阱结构较单层结构中光谱的蓝移是由于激子被限制在阱中,降低了由于运动而损失的能量,从而使发光峰蓝移.

#### 参考文献

- [1] LI Wen-bing, ZHAO Guo-zhong, WANG Fu-he, *et al.* Intersubband transition optical absorption of semiconductor superlattice[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(1): 61-64.  
李文兵, 赵国忠, 王福合, 等. 半导体超晶格子带间跃迁光吸收理论研究[J]. 光子学报, 2006, **35**(1): 61-64.
- [2] QIU Yong, GAO Yu-di, WEI Peng, *et al.* Organic light-emitting diodes with improved hole-electron balance by using copper phthalocyanine/aromatic diamine multiple quantum wells[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, **80**(15): 2628-2630.
- [3] SHI Wei, HUANG Li-rong, DUAN Zi-gang, *et al.* Non-uniform distribution of injected carriers in multiple quantum wells[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(9): 1313-1316.  
施伟, 黄黎蓉, 段子刚, 等. 多量子阱中注入载流子的非均匀分布[J]. 光子学报, 2006, **35**(9): 1313-1316.
- [4] WANG Li-duo, GUO Yu-di, KAN Ying, *et al.* Influence of organic quantum-well structure on the electroluminescent characteristics of blue-light-emitting diodes based on anthracene derivative[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2004, **43**(1A/B): L63-L65.
- [5] LIU Xiao-yan, LÜ Hui-min. Study of the energy levels distributions in super lattice I in potential well and the regulation of the electronics jump[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(12): 1930-1933.  
刘晓燕, 吕惠民. I 类超晶格势阱中能级分布及电子跃迁规律研究[J]. 光子学报, 2006, **35**(12): 1930-1933.
- [6] SO F F, FORREST S R. Evidence for exciton confinement in crystalline organic multiple quantum wells[J]. *Phys Rev Lett*, 1991, **66**(20): 2649-2652.
- [7] OHMORI Y, FUJII A, UCHIDA M, *et al.* Fabrication and characteristics of 8-hydroxyquinoline aluminum/aromatic diamine organic multiple quantum well and its use for electroluminescent[J]. *Appl Phys Lett*, 1993, **62**(25): 3250-3252.
- [8] XIE Zhi-yuan, WONG T, HUANG Liang-sun, *et al.* Transient electroluminescence of organic quantum-well light-emitting diodes[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, **80**(8): 1477-1479.
- [9] HUANG Jin-song, YANG Kai-xia, LIU Shi-yong, *et al.* High-brightness organic double-quantum-well electroluminescent devices[J]. *Appl Phys Lett*, 2000, **77**(12): 1750-1752.
- [10] HUANG Jin-zhao, XU Zheng, ZHAO Su-ling, *et al.* Luminescence properties of type-II quantum well light-emitting diodes formed with NPB and Alq<sub>3</sub> [J]. *Applied Surface Science*, 2007, **253**(10): 4542-4545.
- [11] HUANG Jin-zhao, XU Zheng, ZHAO Su-ling, *et al.* Study on energy transfer in organic multilayer well structure [J]. *Synthetic Metals*, 2007, **157**: 739-742.

## Spectrum Blue-Shift in Organic Multilayer Well Structure

HUANG Jin-zhao, LI Shi-shuai, FENG Xiu-peng, YU Feng

(School of Science, University of Jinan, Jinan 250022, China)

**Abstract:** To investigate the reason of spectrum blue-shift in organic multilayer well structure, the organic multilayer well structures, in which the N,N'-Di-[(1-naphthalenyl)-N,N'-diphenyl]-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPB) and Tris-(8-quinolinolato) aluminum ( $\text{Alq}_3$ ) are used as barrier layer and well layer respectively, are fabricated. By changing the number of period and the thickness of well layer, the properties of photoluminescence in organic multilayer well structure are investigated. The blue-shift with the decreasing of well thickness is caused by the overlap of spectrum in the well structure, but not the quantum size effect and exciton confinement effect.

**Key words:** Organic multilayer well structure; Organic quantum well; Blue-shift; Photoluminescence; Exciton



**HUANG Jin-zhao** was born in 1979. He is an associate professor with the Ph. D. degree, and his research interests focus on optoelectronic material and device.