

有机聚合物量子阱结构及其应用*

刘式壝

(吉林大学电子系 长春 130023)

摘要 讨论了有机聚合物量子阱结构的生长方法、特性及其在改善发光器件性能和发展电泵有机激光中的应用。

关键词 有机聚合物量子阱结构, 发光效率, 电泵激光器, 分子力外延

ORGANIC/ POLYMER QUANTUM STRUCTURE AND ITS APPLICATIONS

Liu Shiyong

(Department of Electronics, Jilin University, Changchun 130023)

Abstract We discuss the growth and characteristics of an organic quantum well structures and its applications in improving the properties of organic electroluminescent devices and in developing electronically pumped organic lasers.

Key words organic/ polymeric quantum well structure, luminescent efficiency, organic electronic pump laser, molecular force epitaxy

1 引言

众所周知,近年来,由于 MOCVD 和 MBE 技术的发展,为高性能量子阱结构光电子器件的发展奠定了基础,而在能带理论上发展起来的低维结构物理,又对量子阱光电子器件特性给予了很好的说明.理论与实践相互促进,推动了半导体量子阱光电子器件的迅速发展,量子阱结构已成为当前半导体光电子器件中最重要的结构.

有机发光器件由于其制备工艺简单、成本低、功耗小,可以制备在 Si 基衬底和柔性衬底上等优点而日益为人们所重视.目前尽管寿命问题尚未彻底解决,但已经有很大进展,最好的结果已超过 2 万小时以上,美、日、英等国的许多公司已经投巨资开发,不久将有产品问世.但目前有机电发光器件多是“夹心式”的 3 层结构,工艺为旋转涂敷或真空蒸镀,这种方式制备

的有机薄膜常常是无定形结构,对于这种无定形结构的有机薄膜,显然不能用基于长程有序的能带理论来描述,但人们仍可以作为一级近似用它对有机材料的光电特性进行分析,并得到一些很好的结果.近年来刚刚发展的分子力外延技术,在恰当的生长条件下,可以把有机材料或以分子力结合的某些无机材料以晶态形式有序地生长在各种衬底上而无需考虑晶格匹配问题.显然,用能带理论分析分子力外延生长的有序化的有机薄膜的光电特性是较为合适的.而且我们认为,用有机分子力外延技术制造有机量子阱结构,因有序化而提高了有机薄膜中载流子迁移率,量子阱结构显然有利于提高发光效率,有利于降低激光器阈值,从而有利于改善有机发光器件特性和促进有机电泵激光的实现.当然,即使如此,我们也必须十分注意有机量子阱结构的特殊性,以便扬长避短.

* 1998 - 11 - 04 收到初稿,1998 - 12 - 21 修回

2 量子阱结构物理

对于由两种不同材料组成的一维周期结构,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,同时,势垒足够宽,以致没有阱间耦合效应发生,则称为多量子阱结构,用无限深势阱近似,通过解薛定谔方程可以求出分立能级表达式

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{n}{L_z} \right)^2, \quad (1)$$

式中 n 为量子数, L_z 为阱宽, m^* 为载流子有效质量. 当取量子数 $n=1$ 时, 状态密度

$$g(E) = \frac{m^*}{\hbar^2}.$$

如果考虑到高阶量子数, 则

$$g(E) = \sum_n \frac{m^*}{\hbar^2} H(E - E_n), \quad (2)$$

式中 $H(E - E_n)$ 为阶台函数. 从(1)式可见, 随着 L_z^2 的减小, E_n 成比例地增大, 如果同时考虑导带、价带载流子能量的分裂, 则总能量移动为

$$E = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_v^*} \right) \left(\frac{n}{L_z} \right)^2 \quad (n=1), \quad (3)$$

显然峰值能量移动与 L_z 成正比, 这正是量子尺寸效应的一个重要标志.

从(2)式我们可以看出, 与体结构状态密度 $g(E) \propto (m^*)^{3/2}$ 相比, 量子阱结构状态密度更低, 因此, 有利于实现粒子数反转, 或者说, 在理论上量子阱激光器应比体结构有较低的阈值. 如果我们比较等量激发电子数的体材料和量子阱结构在热平衡时的载流子相对能量分布状况, 则可看出, 量子阱结构电子能量分布宽度较窄, 因此其相应的光荧光半宽亦较窄.

此外, 由于量子阱结构把激子限制在一个窄层里, 增加了激子束缚能, 从而在室温就可以观察到激子的吸收峰. 当施加垂直电场于量子阱结构上时, 在外加电场作用下, 引起阱中电子、空穴在阱中向不同方向移动, 从而使跃迁带

隙变窄, PL 谱峰红移, 即所谓量子斯托克斯效应, 电吸收调制器就是利用这个效应. 在弱电场下, 利用二阶微扰方程, 从(1)式即可以求得这个垂直电场引起基态能量的变化为

$$E = 2.2 \times 10^{-3} \frac{m^* e^2}{\hbar} L_z^4 F^2 (\text{eV}), \quad (4)$$

这里 F 为电场强度. 显然, m^* 越大, L_z 越大, E 越明显.

3 分子力外延与有机量子阱结构

有机/聚合物材料中载流子既有共有特性的一面, 又有局域特性的一面, 从而迁移率很低, 这是有机/聚合物材料的固有特性, 并且通常生长的有机薄膜大多是无定形、无序生长的, 从而使得迁移率更低. 迁移率低就说明它导电特性差, 当通过一定电流时, 热功率耗散大. 而对于激光器来说, 由于增益与电流密度有关, 要获得足够增量来克服腔内损耗, 即达到阈值, 对于低的迁移率, 就要求有高注入载流子浓度或者是加大电场强度. 载流子浓度提高容易出现浓度淬灭效应, 使发光效率降低; 电场的提高需要增加输入功率, 并可能受到介质击穿电场的限制, 因此低迁移率是实现有机电泵激光的一大障碍.

在普通的 3 层结构有机/聚合物电发光器件中, 空穴、电子分别从正负电极注入, 然后通过迁移, 一些电子和空穴在器件中心某处形成激子. 按照统计理论, 在形成的激子中, 单态激子最大形成几率只占 25%, 而只有单态激子才能与辐射复合相联系, 因此辐射复合部分只是在注入的载流子中能形成激子部分的 1/4, 这时内量子效率可以表示为

$$\eta_i = 1/4 \text{ 载流子传输效率} \times \text{PL 效率}. \quad (5)$$

在量子阱结构中, 量子阱对载流子有很高的捕获效应. 在外电场作用下, 合理设计的多量子阱结构(包括垒宽、阱宽、阱数等), 由于阱间隧道效应可基本上实现各阱中载流子均匀分布, 从而增加了注入载流子形成激子的几率(与普通结构相比), 减少了载流子的传输损耗, 这样, 从

(5)式可知,增加了电发光效率.但是对于多量子阱结构,由于阱的引入,增加了界面,而界面上的复合常常是非辐射复合,如果认为各界面复合速度都是 S ,阱宽为 W ,则 $1/(2nS/W)$ 为由于引入 n 个阱引起的非辐射复合寿命,它将使总的非辐射复合增大.显然这两个效应的作用是相反的,但通过恰当设计量子阱的结构,是可以提高发光效率的.

近年来,美国、日本等国的科学家都在积极发展分子力外延技术,即在超高真空或高真空、低蒸发源温和恰当的源与衬底距离等条件下,以相当慢的沉积速率实现有机材料的有序生长,这对提高有机薄膜的质量以及有机发光器件性能都是十分有利的.显然,有机分子力外延生长有序薄膜有利于提高迁移率,有利于制备高质量界面,从而减小界面复合速度,因此分子力外延是制备有机量子阱结构发光器件以及有机电泵激光的最合适的技术,而恰当设计的量子阱结构又是实现高质量有机电发光器件的最有前途的结构.由于分子力外延制备的有机薄膜是有序的,因此我们用能带理论来分析这种结构的光电特性也就更加合理.

通常用小角 X 射线衍射来判断有机量子阱(超晶格)结构的质量,在我们实验室中,最好的情况下,可以观察到 4 级衍射峰(对于 PBD/Alq 体系,阱宽和垒宽均是 4nm),如图 1 所示,

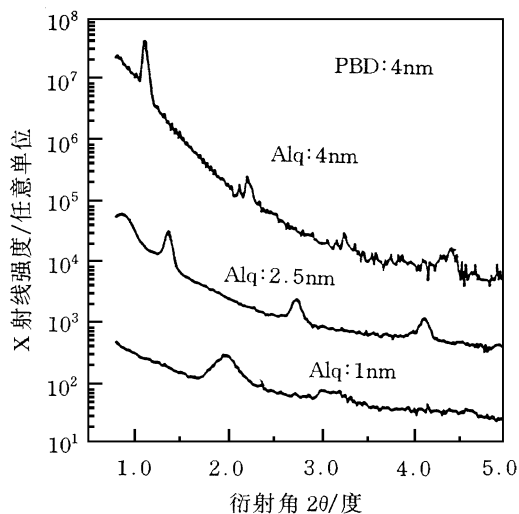


图 1 Alq/PBD 超晶格结构的小角 X 射线衍射谱

表明薄膜基本是有序的,界面的质量也较好.

在此基础上,我们研究了 PBD/Alq 体系阱(Alq)宽与 PL 谱峰值能量的关系,结果发现能量移动 E 基本上与 $1/L_z^2$ 成正比,如图 2 所示,从而认为这个移动是由于量子尺寸效应引起的,据此可求得这个体系的折合有效质量约为自由电子质量.

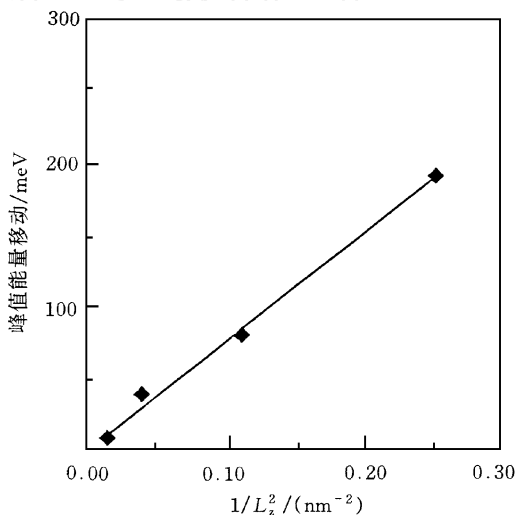


图 2 Alq/PBD 量子阱结构的峰值能量移动与阱宽的关系

尽管国际上一些实验室于 90 年代中期已经报道了有机量子阱电发光器件的研究工作,但是,大多属于物理研究,报道的器件水平还不高,亮度都在 1000 cd/m^2 以下.

4 有机量子阱电发光器件

像无机量子阱器件一样,对于有机量子阱发光器件来说,器件结构诸如阱宽、垒宽、阱数等的设计也是十分重要的,因此要想获得性能良好的器件,不仅在工艺上,而且要在设计上下功夫.

通常,对于有机材料载流子的有效质量较大,从而阱中载流子穿透到垒中的深度较小,因此即使在较薄垒层(如 4nm 左右)的情况下,垒中也没有载流子波函数的交叠,而是量子阱结构.窄的垒当然有利于载流子的阱间隧穿,所以垒宽实际上应该选择不发生载流子波函数交叠时的最窄宽度为宜.

对于阱宽,原则上应该结合工艺水平,因为在相同工艺下,阱宽愈小,限制因子也小,且界面不平整性的影响愈大.当然阱宽的不同,由于量子尺寸效应,PL谱峰值位置也有所不同.但由于有机材料有效质量大,靠这个效应调整峰值波长的范围不可能很大,这一点可由(3)式明显看出.

阱数也是量子阱器件的主要参数,当然,阱数多,限制因子大,但阱数愈多,界面影响愈大,且不易实现各阱中载流子的均匀分布,靠近正极的阱中空穴多,电子少,靠近负极的阱中电子

多,空穴少,反而不利于提高器件的发光效率.在我们的实验中,对 TPD/Alq 红荧烯(rubrene)多量子阱体系研究表明,两个阱是最合适的.这时的效率为 15.71m/W ,器件的亮度达到 7500cd/m^2 .量子阱电发光器件的另一个优点就是在材料选择上可以有更大的自由度,或者说受能带匹配条件的限制较少,因为这时各阱中的载流子是隧穿注入.利用这一道理,我们研制了白光量子阱器件,结构如图3所示.这时,器件的效率为 0.411m/W , 17V 下亮度为 4000cd/m^2 ,色坐标是 $x = 0.32, y = 0.38$.

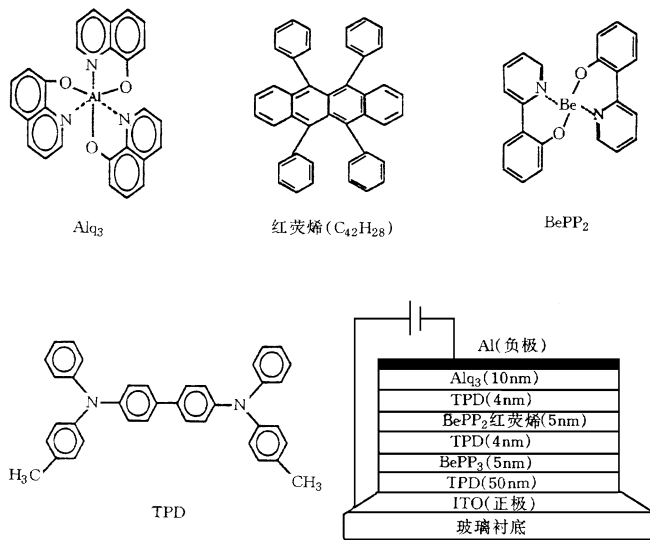


图3 有机量子阱白光器件中所用材料结构及器件结构

为了获得高质量有机量子阱电发光器件,有序化生长是十分重要的.这种有序化生长(分子力外延或自组装方法)可以获得高质量的界面和高的迁移率,显然这对于提高量子阱发光器件特性是十分重要的.

5 机电泵激光器

从1996年底首次报道了有机/聚合物光泵激光以来,英、美等国许多实验室陆续报道了他们的研究成果.目前,光泵激光从材料上看,有有机小分子也有聚合物的;从发光波长上看,从蓝紫光到红光;从结构上看,有双异质结结构、DBR结构、DFB结构,还有微腔结构.另一个主

要优点是这种激光器可以制备在各种衬底上,例如 Si, InP, 塑料等.

对小分子材料,大都是用 DCM 掺杂的 Alq 作为有源层的四能级体系.在这个体系中,由于 Alq 的发射峰和 DCM 的吸收峰恰好重叠,因此载流子从 Alq 高效率地转移到 DCM 上(Forest 能量转移),被激发的 DCM 的弛豫导致光辐射.还要指出的是,由于 Alq 和 DCM 两种材料各自的吸收峰与发射峰均有很大偏离($\sim 100\text{nm}$),因此这个系统的增益谱不在 Alq 的吸收带内,导致母体材料的高度透明,从而减小了阈值.因此,在主客体材料选择上是十分重要的,对于这个体系,实现的光泵激光光谱如图4所示.也有一部分光泵激光器是用聚合物材料作

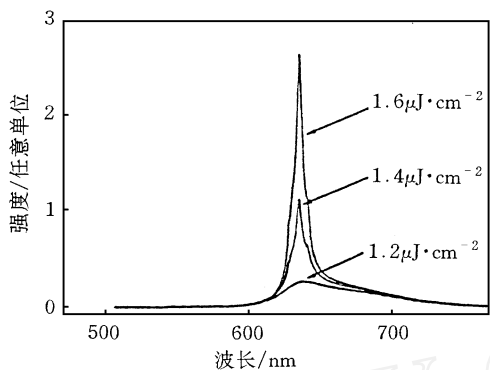


图4 Alq/DCM 激光器在阈值附近不同泵浦能量下的发射光谱

有源层,例如 PEH-PPV 等.

对于电泵激光,除此之外还必须考虑电极材料的选择与设计,以及前面谈到的如何提高载流子的迁移率.设计合理的结构,提高增量,减少损耗等等,都是十分重要的.

目前,对实现电泵激光最大的困难是有机材料的迁移率低,要想达到克服腔损耗所需的增量需要相当大的电场;其次是效率还不够高,而采用有序化生长和量子阱结构是有助于提高

迁移率和发光效率的.

6 结论

通过上述分析,我们可以认为:分子力外延生长可实现有机材料的有序化生长,量子阱结构可改善发光器件特性,这两者的结合,显然对高质量有机量子阱电发光器件乃至有机电泵激光都是非常重要的.

参 考 文 献

- [1] An H, Liu S *et al.* J. Phys. D, 1998, 31 (10): 1144—1148
- [2] Chen B, Liu S. Jpn. J. Appl. Phys. 1998, 37 (3B): 1665—1666
- [3] Hong H *et al.* Supramolecular Science, 1997, 4 (1—2): 67—70
- [4] Ohmori Y *et al.* Appl. Phys. Lett., 1993, 62 (25): 3250—3252
- [5] Ohmori Y *et al.* Jpn. J. Appl. Phys., 1995, 34 (7B): 3790—3793
- [6] Yomashita A, Hayashi T. Advanced Materials, 1996, 18(10): 791—799

暂态磁性*

敬超 董国胜 金晓峰

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室 上海 200433)

摘 要 利用超快脉冲技术研究铁磁金属的暂态磁性是自旋动力学是国际上最近开展起来的磁学研究新领域.文章简单介绍了这一研究领域的基本概念、实验方法和研究进展.

关键词 暂态磁性,自旋动力学

TRANSIENT MAGNETISM

Jing Chao Dong Guosheng Jin Xiaofeng

(Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract Transient magnetism and the spin dynamics of ferromagnetic metals studied by the

* 国家自然科学基金、教育部博士点基金、上海市基金、上海市科委基金、霍英东教育基金会高等院校青年教师基金、香港“求是”基金会基金资助项目

1998-10-28 收到初稿,1998-12-14 修回