

八羟基喹啉镉薄膜制备及其光学特性*

路飞平 彭应全[†] 宋长安 邢宏伟 李训桂 杨青森

(兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

摘要: 用真空蒸镀方法,在玻璃衬底上制备了衬底温度不同的八羟基喹啉镉薄膜. XRD 分析表明,八羟基喹啉镉薄膜呈多晶态,且衬底温度越高,衍射峰越强,薄膜的结晶性能逐渐变好,结晶晶粒尺度也越大. AFM 研究表明,衬底温度升高,薄膜表面形貌越均匀有序,质量变好. MM-16 相调制型椭圆偏振光谱仪研究发现,衬底温度升高导致反蒸发增强,薄膜生长速率减小,随着入射光波长的增加,薄膜的折射率和消光系数逐渐减小. 随着衬底温度升高,因薄膜晶粒尺度增大,折射率和消光系数也增大;并给出了它们的变化范围.

关键字: 八羟基喹啉镉; 薄膜; 折射率; 消光系数

PACC: 7280L; 7865T; 8115

中图分类号: O47 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2007)07-1063-06

1 引言

有机电致发光器件(OLED)具有功耗低、高亮度、视角宽、效率高、响应快、柔韧性好和价格低廉等优点,在许多领域中得到了广泛应用. OLED 材料已广泛应用于有机电致发光器件^[1~7]、太阳能电池^[8~11]、光电探测器^[12~14]、薄膜晶体管^[15,16]等诸多领域,成为国内外研究的热点,基于此,许多研究人员致力于新有机发光材料的合成研究,取得了可喜的成就^[17~19].

半导体薄膜的光电特性是影响半导体器件特性的重要因素之一,对于无机半导体,人们在理论和实验上做了大量的工作^[20~25],同无机半导体材料一样,对有机半导体薄膜的光电特性研究也非常重要. 有机半导体薄膜的光学特性是影响有机发光器件的外量子效率的重要因素之一^[26],部分研究人员开始关注和研究有机半导体薄膜的光学常数^[27]. 另外,为了制做寿命长、稳定性好的有机电子器件,需要有机半导体薄膜具有良好的成膜特性,基于这些因素,研究薄膜的生长特性也是开发高性能的有机电子器件的重要环节之一. 研究发现,衬底温度也是影响有机半导体薄膜结构和表面形貌的一个重要因素^[28,29]. 八羟基喹啉类金属配合物是一类非常重要的电致发光材料物质,具有较高的玻璃化温度,本身又具有电子传输性,可以用真空蒸镀法生成质量很好的薄膜,一直为研究有机电致发光器件的学术界和工业界所应用. 八羟基喹啉镉(8-hydroxylquin-

line cadmium, Cdq₂) (分子式见图 1) 是一种重要的单极型电子传输材料,目前对它的研究报道比较少. 这里,我们以八羟基喹啉镉为原料,通过真空蒸镀法制备了衬底温度不同的 Cdq₂ 薄膜,用原子力显微镜(AFM)和 X 射线衍射(XRD)仪研究了 Cdq₂ 薄膜的表面形貌和结构随衬底温度的变化特性,然后用 MM-16 相调制型椭圆偏振光谱仪测量了不同衬底温度制备的 Cdq₂ 薄膜的折射率和消光系数,结合 X 射线谱、AFM 表面形貌图和紫外可见吸收光谱,解释了折射率和消光系数随衬底温度变化的原因.

2 实验

为了得到干净的载玻片,按照以下顺序清洗:去离子水中超声 20min→丙酮溶液中超声 20min→热

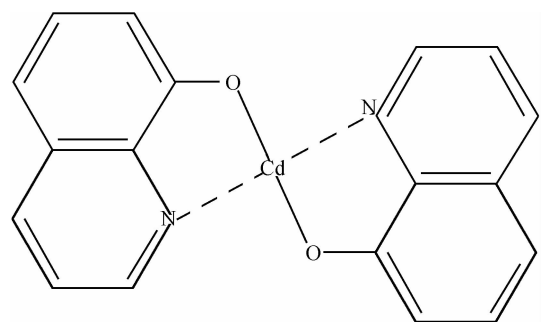


图 1 八羟基喹啉镉分子结构图
Fig. 1 Molecule structure of Cdq₂

* 甘肃省自然科学基金资助项目(批准号:ZS021-A25-033-Z)

[†] 通信作者. Email: yqpeng@lzu.edu.cn

2007-01-25 收到, 2007-03-13 定稿

去离子水中多次震荡清洗(去除载玻片上的丙酮)→乙醇溶液中超声 20min→热去离子水中超声 10min(去除载玻片上的乙醇)→烘干,这样可以得到干净的载玻片.在真空度为 $3\sim 5\times 10^{-5}$ mmHg 下,将坩埚温度控制在 420K 使样品蒸发,蒸发时间一律为 20min 不变的前提下,在上述干净的载玻片上制备衬底温度分别为 310,330 和 350K 的 3 组八羟基喹啉镉薄膜样片.用 D/max-2400 型 X 衍射仪对不同衬底温度的 Cdq_2 薄膜进行 X 射线谱分析,所用 X 射线为 $\text{CuK}\alpha$ 线,波长为 0.154056nm;用 Topometrix Explorer 型原子力显微研究衬底温度对 Cdq_2 薄膜表面形貌的影响;用 MM-16 相调制型椭圆偏振光谱仪来研究薄膜厚度、折射率及其消光系数随衬底温度的变化特性.

3 结果与分析

3.1 不同衬底温度薄膜的 XRD 分析

图 2 所示为不同衬底温度的 Cdq_2 薄膜的 XRD 图谱.从图可以看出, Cdq_2 薄膜出现较宽的单一的衍射峰,说明 Cdq_2 薄膜呈现良好的定向生长, Cdq_2 分子呈现较好的有序排列,且为多晶态.且随着衬底温度的升高,衍射单峰逐渐增强,同时衍射峰半高宽(FWHM)逐渐减小,显示出 Cdq_2 薄膜的结晶性能随着衬底温度的升高逐渐变好.由 Scherrer 公式 $D = C\lambda/\beta\cos\theta$ 可计算出不同衬底温度薄膜的晶粒尺度大小,如表 1 所示.这里 C 为 Scherrer 常数,其值为 0.89, D 为晶粒尺度(nm), β 为积分半高宽度,单位为弧度(rad); θ 为衍射角; λ 为 X 射线波长,为 0.154056nm.从表 1 可以看出,晶粒尺寸随衬底温度升高逐渐增大,也说明了薄膜致密度增大.由表 1 还可以看到, Cdq_2 薄膜的衍射角在 $8.320^\circ\sim 8.100^\circ$ 之间变化.在研究酞菁铜(CuPc)等薄膜结晶时,人们发现酞菁铜晶体中含有 $\alpha\text{-CuPc}$ 和 $\beta\text{-CuPc}$ 两种形态的晶态存在,且随着衬底温度的变化,这两种形态的含量也在变化^[29]. Cdq_2 薄膜出现这种现象,也很有可能是有两种结构的晶态存在,随着衬底温度的变化,这两种晶态的含量也在变化,对此更进一步的研究尚在进行之中.从 Cdq_2 薄膜 XRD 衍射图谱还可以看到,在衍射角约为 25° 处有一很宽的峰存在,这是由非晶态的玻璃衬底所引起的.

3.2 衬底温度对 Cdq_2 薄膜表面形貌的影响

利用 Topometrix Explore 型原子力显微镜对 Cdq_2 薄膜表面进行扫描,给出表面形貌图,

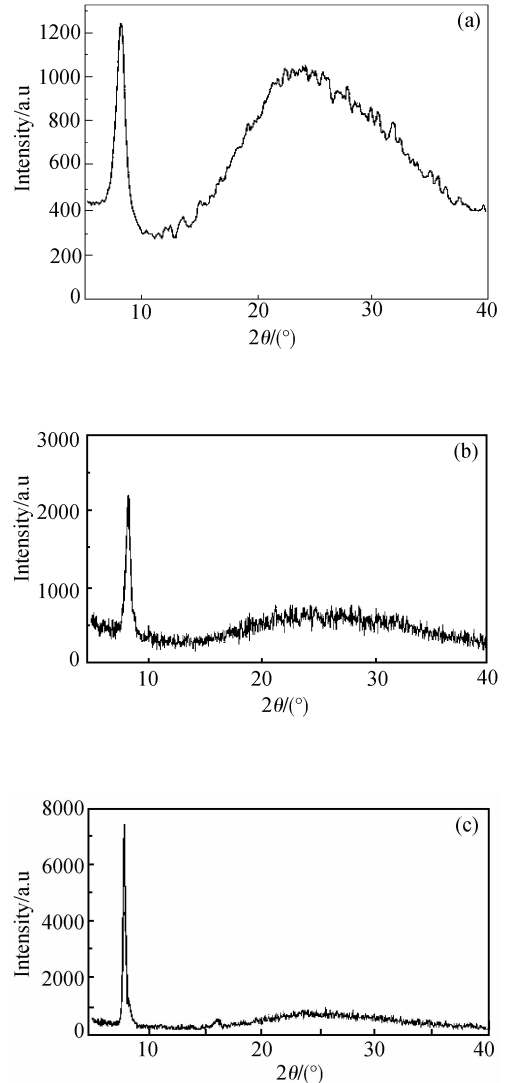


图 2 衬底温度为 310K(a),330K(b)和 350K(c)时的 Cdq_2 薄膜 X 射线衍射图谱

Fig.2 X-ray diffraction spectra of Cdq_2 thin film with the substrate temperature 310K (a), 330K (b), and 350K (c), respectively

在表面的垂直方向上用灰度表示高度,灰度越小表明微轮廓 z 方向起伏高度越大.图 3(a),(b)和

表 1 Cdq_2 薄膜的制备条件及其物理参数

Table 1 Preparation situation of the Cdq_2 and it's physics parameters

样品蒸发温度/K	420	420	420
衬底温度/K	310	330	350
蒸发时间/min	20	20	20
厚度/nm	411	355	206
FWHM	0.923	0.769	0.231
$2\theta/(\circ)$	8.280	8.320	8.100
晶粒尺度/nm	8.532	10.241	34.087

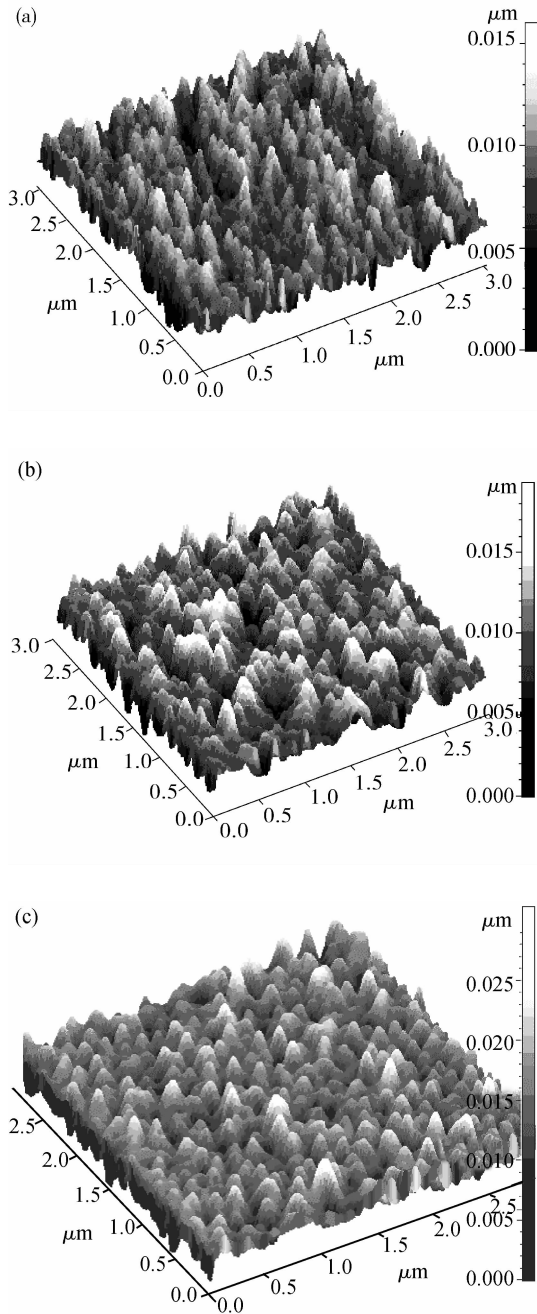


图3 衬底温度分别为310K (a), 330K (b) 和350K (c) 时 Cdq₂ 薄膜的 AFM 图

Fig. 3 AFM images of Cdq₂ thin film with the substrate temperature 310K (a), 330K (b), and 350K (c), respectively

(c)所示为衬底温度分别为310, 330和350K时所制备的八羟基喹啉镉薄膜的拓扑式 AFM 扫描图像. 可以看出, 随着衬底温度的升高, 薄膜表面形貌生长更加均匀有序, 这说明衬底温度升高, 薄膜结晶性能更好, 成膜质量也变好. 可见选择合适的衬底温度, 可以得到高质量的 Cdq₂ 薄膜.

3.3 衬底温度对 Cdq₂ 薄膜的折射率和消光系数的影响

当一束原来线偏振或椭圆偏振的非正入射光, 经由半导体表面反射后, 其电矢量振幅和偏振状态(相位)都会改变, 其中 p 光与 s 光的反射系数分别为:

$$R_p = R_p e^{i\phi_p}, R_s = R_s e^{i\phi_s} \quad (1)$$

椭圆偏振光谱测量的基本公式是:

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \rho_0 e^{i\Delta} \quad (2)$$

其中 $\rho_0 = \tan\psi = r_p/r_s$, $\Delta = \delta_p - \delta_s$ (3)

式中 R_p 和 R_s 分别是 p 偏振光(平行于入射面)和 s 偏振光(垂直于入射面)的复振幅反射系数; $\tan\psi$ 给出了 E_p 矢量反射波和 E_s 矢量反射波的相对振幅衰减; Δ 给出了反射引起的两个电矢量间的相位移之差. 椭圆偏振光谱测量得到的两个参数 ψ 和 Δ 是光波长(或光子能量)和入射角度的函数, 通过测量不同波长下的 ψ 和 Δ , 就可以得到相应波段被测样品的光学常数谱. 一般而言, 用复折射率来描述薄膜对光的折射的强弱, 可以通过一个三相模型(空气、样品和衬底)来获得^[25]:

$$N = n + ik = N_0 \tan\phi \left[1 - \frac{4}{(1 + \rho)^2} \sin^2\phi \right]^{1/2} \quad (4)$$

其中 实部 n 为折射率; 虚部 k 为消光系数或吸收系数, 一般固体材料的复折射率随着入射波长的变化而变化; $N_0 (=1)$ 为真空折射率; ϕ 为光波的入射角, 本实验中为 70° .

从表1中可以看到, 衬底温度升高, 薄膜的厚度减小, 这主要是由于衬底的温度升高, 玻璃衬底对八羟基喹啉镉分子的反蒸发逐渐增强的缘故, 即大量 Cdq₂ 分子到达衬底后还未来得及凝集成核就已经被反蒸发掉. 一般而言, 在同一束分子中, 各个分子的能量大小不一, 那些能量比较低的分子生长粘附在玻璃衬底上的几率要大些, 那些能量比较高的分子, 则有较大的几率克服玻璃衬底的吸附而飞离衬底. 随着衬底的温度增加, 衬底表面以及衬底附近区域的能量也增加, 即使那些原来能量相对低的分子, 粘附在衬底及其附近而生长的几率也将减小, 故而有更多的分子飞离薄膜表面, 造成了反蒸发加大, 从而使薄膜生长速率降低.

图4是不同衬底温度的 Cdq₂ 薄膜的折射率随入射光波长变化的曲线, 可以看到, 在光波长 450~850nm 范围内, 随着入射波长的增加, Cdq₂ 薄膜的折射率单调的减小, 这就是折射率的色散^[30]. 且可以看到, 随着衬底温度的升高, 折射率逐渐增大. 由 XRD 分析可知, 随着衬底温度的增加, Cdq₂ 薄膜晶

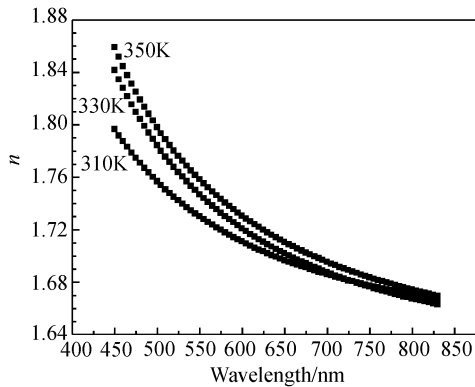


图 4 不同衬底温度的 Cdq₂ 薄膜折射率随波长变化的关系图
Fig. 4 Relation between the refractive index and wavelength of the Cdq₂ thin film at various substrate temperatures

粒越大,薄膜致密度增大,将会使折射率变大^[30],两者结果一致.

图 5 是用 MM-16 相调制型椭圆偏振光谱仪测量的一个光波长范围从 450~850nm 的 Cdq₂ 的消光率图.可以看到,消光系数随着波长增加而逐渐减小.这可以用 Cdq₂ 薄膜的紫外可见吸收光谱来解释(见图 6),从图 6 可以看到,当光波长大于 400nm 时,Cdq₂ 薄膜对光的吸收度也逐渐减小并趋于零,这导致了消光系数的减小.从图 6 还可以看到,Cdq₂ 薄膜和 Alq₃, Gaq₃, Inq₃ 薄膜一样,当波长大于 400nm 时,对光的吸收能力逐渐减小^[31],不同的是,Cdq₂ 薄膜的最大吸收峰约处于 380nm 处,而 Alq₃, Gaq₃, Inq₃ 薄膜最大吸收峰在 400nm 左右.从图 5 还可以看到,随着衬底温度的增加,消光系数也增加,这是因为衬底温度升高,晶粒尺度变大,晶粒对光子的散射增强,从而使得消光系数增大.

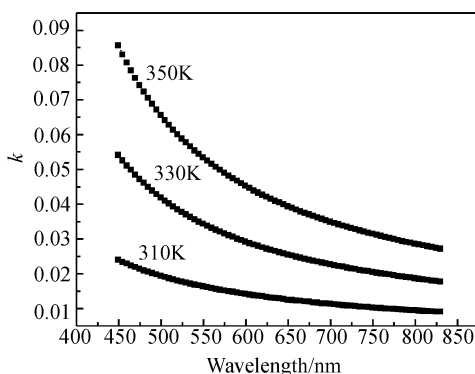


图 5 不同衬底温度的 Cdq₂ 薄膜消光系数随波长变化的关系
Fig. 5 Relation between the extinction index and wavelength of the Cdq₂ thin film at various substrate temperatures

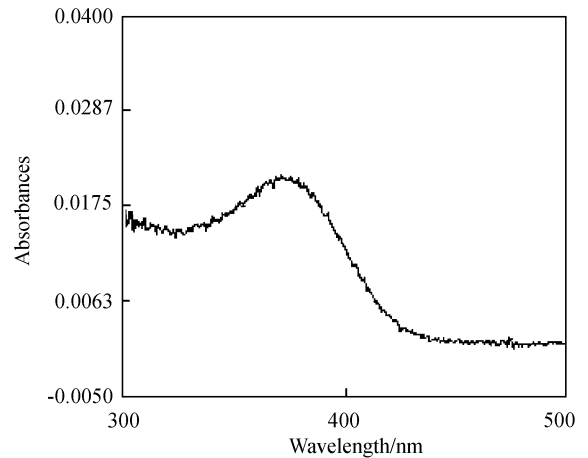


图 6 Cdq₂ 薄膜的紫外可见吸收光谱
Fig. 6 UV/Visible spectrum of the Cdq₂ thin film

4 结论

用真空蒸发的方法制备了不同衬底温度的 Cdq₂ 薄膜.用 X 射线衍射仪对 Cdq₂ 薄膜作了 XRD 分析,发现 Cdq₂ 薄膜呈多晶态,且随着衬底温度升高,薄膜晶粒尺度增加,结晶性变好,分子排列的有序性增强;利用原子力显微镜对八羟基喹啉镉薄膜表面做了 AFM 研究,发现随着衬底温度的升高,薄膜表面形貌分布越均匀有序,说明合适的衬底温度是制备高质量薄膜的重要因素.利用 MM-16 相调制型椭圆偏振光谱仪研究了不同衬底温度的八羟基喹啉镉薄膜的厚度、折射率和消光系数,发现随着衬底温度的增加,反蒸发能力也增强,薄膜生长速率减小.折射率和消光系数在光波长 450~850nm 范围内,随光波长的增加而逐渐减小,且随着衬底温度的升高,折射率和消光系数变大,这是由于衬底温度升高,薄膜的晶粒尺度增大所造成的.

参考文献

- [1] Tang C W, Vanslyke S A. Organic electroluminescent diodes. Appl Phys Lett, 1987, 51(12): 913
- [2] Lmimouni K, Legrand C, Dufour C, et al. Diamond-like carbon films as electron-injection layer in organic light emitting diodes. Appl Phys Lett, 2001, 78(17): 2437
- [3] Cheng Gang, Zhang Yingfang, Zhao Yi. White organic light-emitting devices with a phosphorescent multiple emissive layer. Appl Phys Lett, 2006, 89(4): 043504
- [4] Zheng Daishun, Zhang Xu, Qian Keyuan. Influence of hole buffer layer CuPc on Properties of organic light-emitting devices. Chinese Journal of Semiconductors, 2005, 26(1): 78 (in Chinese) [郑代顺, 张旭, 钱可元. 空穴缓冲层 CuPc 对有机电致发光器件特性的影响. 半导体学报, 2005, 26(1): 78]
- [5] Zhu W Q, Wu Y Z, Zheng X Y, et al. Multicomponent excited-state emission in a bilayer organic electroluminescent de-

- vices. *Acta Physica Sinica*, 2004, 53(7): 2325 (in Chinese) [朱文清, 吴有智, 郑新友, 等. 双层有机电致发光器件中多成分激发态发射. *物理学报*, 2004, 53(7): 2325]
- [6] Wei Fuxiang, Cao Jin, Zhang Xiaobo, et al. Blue and white organic light emitting diodes based on a new stilbene derivative dopant. *Acta Physica Sinica*, 2006, 55(04): 2008 (in Chinese) [委福祥, 曹进, 张晓波, 等. 新型苯乙烯衍生物掺杂的蓝色及白色有机电致发光器件. *物理学报*, 2006, 55(04): 2008]
- [7] Li Hongjian, Yan Lingling, Huang Baiyun, et al. Electron injection enhancement by diamond-like carbon film in polymer electroluminescence devices. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2006, 27(1): 30
- [8] Shrotriya V, Li Gang, Yao Yan. Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(7): 073508
- [9] Rappaport N, Solomesch O, Tessler N. The interplay between space charge and recombination in conjugated polymer/molecule photocells. *J Appl Phys*, 2005, 98(3): 033714
- [10] Duerr M, Bamedi A, Yasuda A, et al. Tandem dye-sensitized solar cell for improved power conversion efficiencies. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(17): 3397
- [11] Feng W, Cao M, Wei W, et al. Properties of conducting polymer donor-acceptor composite films and photovoltaic characteristics of junction devices. *Acta Physica Sinica*, 2001, 50(6): 1157 (in Chinese) [封伟, 曹猛, 韦玮, 等. 有机聚合物受体-给体复合体薄膜光伏电池性能研究. *物理学报*, 2001, 50(6): 1157]
- [12] Stübinger T. Exciton diffusion and optical interference in organic donor-acceptor photovoltaic cells. *J Appl Phys*, 2001, 90(7): 3632
- [13] Schilinsky P, Waldauf C, Brabec C J. Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(20): 3885
- [14] Peumans P, Yakimov A, Forrest S R. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. *J Appl Phys*, 2003, 93(7): 3693
- [15] Anthopoulos T D. High performance n-channel organic field-effect transistors and ring oscillators based on C₆₀ fullerene films. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(21): 213504
- [16] Zhang Jian, Wang Jun, Wang Haibo, et al. Organic thin-film transistors in sandwich configuration. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(1): 142
- [17] Slooff L H, Polman A, Cacialli F, et al. Near-infrared electroluminescence of polymer light-emitting diodes doped with a lissamine-sensitized Nd³⁺ complex. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(15): 2122
- [18] List E J W, Leising G, Schulte N, et al. White light emission from a polymer-macromolecule blend system due to energy and charge transfer. *Jpn J Appl Phys*, 2000, 39(Part. 2, 7B): L760
- [19] Pandey S S. Photocarrier transport in regioregular poly(3-octadecylthiophene) Stochastic model, Pool-Frenkel, GPC analysis, molecular weight, number average. *Jpn J Appl Phys*, 2001, 40(Part I, 9A): 5350
- [20] Forouhi A R, Bloomer I. Optical dispersions for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics. *Phys Rev B*, 2001, 34(15): 7018
- [21] Hu Z G, Ma J H, Huang Z M, et al. Dielectric function of ferroelectric Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ thin films on Si(100) substrates. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(18): 3686
- [22] Hu Z G, Huang Z M, Wu Y N, et al. Ellipsometric characterization of LaNiO_{3-x} films grown on Si(111) substrates: Effects of oxygen partial pressure. *J Appl Phys*, 2004, 95(8): 4036
- [23] Price J, Hung P Y, Rhoad T, et al. Spectroscopic ellipsometry characterization of Hf_xSi_yO₂ films using the Cody-Lorentz parameterized model. *Appl Phys Lett*, 2004, 85(10): 1701
- [24] King F W. Sum rules for the optical constants. *J Math Phys*, 1976, 17(8): 1509
- [25] Bahng J H, Lee M, Park H L. Spectroscopic ellipsometry of SrBi₂Ta₂O₉ ferroelectric thin films. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(11): 1664
- [26] Troadec D, Moliton A, Ratier B, et al. Optical characterization of polychromatic organic light emitting diodes. *J Appl Phys*, 2005, 97(4): 043103
- [27] Wang Yang, Gu Donghong, Gan Fuxi. Refractive index and absorption of a new subphthalocyanine thin film. *Journal of Chinese Optics Letters*, 2001, 21(5): 634 (in Chinese) [王阳, 顾冬红, 干福熹. 亚太菁薄膜的折射率和吸收特性. *光学学报*, 2001, 21(5): 634]
- [28] Su Hongbo, Dai Jiangnan, Pu Yong, et al. Effect of growth temperature on properties of ZnO thin films. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2006, 27(1221): 30 (in Chinese) [苏宏波, 戴江南, 蒲勇, 等. 生长温度对 ZnO 薄膜性能的影响. *半导体学报*, 2006, 27(1221): 30]
- [29] He Zhibing, Han Gaorong, Wu Weidong, et al. Microstructure and optical properties of copper-phthalocyanine film grown by vacuum sublimation. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2005, 25(4): 278 (in Chinese) [何智兵, 韩高荣, 吴卫东, 等. 真空热蒸发酞菁铜 (CuPc) 薄膜的结构及光学、电学性能研究. *真空科学与技术学报*, 2005, 25(4): 278]
- [30] Guan Zhenduo, Zhang Taizhong, Jiao Jinsheng. Physics character of the inorganic materials. Beijing: Tsinghai University Publication, 1992 [关振铎, 张太中, 焦金生. 无机材料物理性能. 北京: 清华大学出版社, 1992]
- [31] Burrows P E, Shen Z, Bulovic V, et al. Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light-emitting devices. *J Appl Phys*, 1996, 79(10): 7991

Preparation and Optical Properties of 8-Hydroxyquinoline Cadmium Thin Film *

Lu Feiping, Peng Yingquan[†], Song Chang'an, Xing Hongwei,
Li Xunshuan, and Yang Qingsen

(School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: 8-hydroxyquinoline cadmium(Cdq_2) thin films were prepared on glass substrate using vacuum coating technology at different substrate temperatures. The surface and structure were investigated using atomic force microscopy(AFM) and X-ray diffraction(XRD), respectively. The results show that Cdq_2 thin film is polycrystalline in structure, and higher substrate temperature results in better morphology, larger grain size, and better structure order. The spectroscopic ellipsometry results show that the refractive index and extinction index decrease with increasing wavelength, and the value of the refractive index and extinction coefficient increase as the substrate temperature increases.

Key words: 8-hydroxyquinoline cadmium; thin film; refractive index; extinction index

PACC: 7280L; 7865T; 8115

Article ID: 0253-4177(2007)07-1063-06

* Project supported by the Natural Science Foundation of Gansu Province (No. ZS021-A25-033-Z)

[†] Corresponding author. Email: yqpeng@lzu.edu.cn

Received 25 January 2007, revised manuscript received 13 March 2007

©2007 Chinese Institute of Electronics