

文章编号: 1000-7032(2012)11-1171-06

ZnO 作为电子传输层的绿光胶体 CdSe 量子点 LED(QD-LED)的制备与表征

张文君¹, 翟保才¹, 许 键^{2*}

(1. 上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093;

2. Department of Engineering Science and Mechanics, Penn State University, Pennsylvania 16802, USA)

摘要: 通过调节作为发光层的量子点的尺寸,可以制作出覆盖可见光(380~780 nm)以及近红外光谱的量子点 LED(QD-LED),其光谱范围很窄且半高宽可达 30 nm。然而量子点 LED 的寿命、亮度以及效率需要进一步提高才能满足商业化的需求。为了研究 QD-LED 器件的特性,本文采用 523 nm 波长的 CdSe/ZnS 核壳型量子点为发光层、poly-TPD 为空穴传输层、ZnO 为电子传输层,制备了绿光量子点 LED,并表征了器件的特性。

关键词: LED; 量子点 LED; 结构; 制备; 表征

中图分类号: TN383.1 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20123311.1171

Fabrication and Characterization of Green CdSe Quantum Dot Light Emitting Diodes with ZnO Electron-transport Layer

ZHANG Wen-jun¹, ZHAI Bao-cai¹, XU Jian^{2*}

(1. College of Optical Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

2. Department of Engineering Science and Mechanics, Penn State University, Pennsylvania 16802, USA)

* Corresponding Author, E-mail: jianxu@enr.psu.edu

Abstract: CdSe/ZnS core-shell QDs (523 nm) were used as emissive layers, poly-TPD as hole-transport layer (HTL) and ZnO as electron-transport layer(ETL). Green-emitting devices based on CdSe QDs were fabricated and characterized. Luminescence of semiconductor nanocrystal quantum dots (QDs) were used as luminescent centers in organic light emitting devices (OLEDs). By changing the size of QD, this OLED can emit visible to near-infrared spectrum with a narrow full-width at half-maximum (FWHM) of ~30 nm. However, the brightness, efficiency, and lifetime of LEDs need to be improved to meet the requirements of commercialization in the near future.

Key words: light emitting diode; QD-LED; architecture; fabrication; characterization

1 引 言

最近几年,随着胶体半导体纳晶量子点材料

成本的降低,国内外人员对其应用展开了大量的研究。量子点具有独特的光学性质,通过控制量子点的合成过程,可以得到颜色随尺寸变化的不

收稿日期: 2012-06-05; 修订日期: 2012-09-04

基金项目: 国家自然科学基金(61078007); 曙光计划(10SG46); 上海市科委(1052nm07100,11530502200)资助项目

作者简介: 张文君(1987-),男,甘肃陇西人,主要从事半导体器件的研制工作。

E-mail: zh446528836@163.com

同量子点,这些特性使其可以用来设计并制备具有简单器件结构和高光谱纯度的红、绿、蓝光量子点 LED。通过调节量子点的尺寸可以制备出覆盖可见光(380 ~ 780 nm)以及近红外光波段的量子点 LED。由于色饱和度及显色指数(CRI)的提高,量子点 LED 比普通的 LED 更适用于作为液晶显示的背光源。另外,蓝光和绿光量子点 LED 相比普通的蓝光和绿光 LED 具有更窄的带宽(30 nm)以及更好的色饱和度,在医学上的窄带成像内镜(NBI)应用中具有得天独厚的优势。纳米 ZnO 作为一种新型的纳米级材料被应用在深紫外探测以及发光器件的制备中,通常利用简单的化学反应在低温下便可制备得到直径在 10 nm 以下的纳米 ZnO 颗粒。纳米 ZnO 也可作为量子点器件的电子传输层。2011 年,美国佛罗里达大学报道了利用纳米 ZnO 制备的高亮 QD-LED,其蓝光量子点 LED 的最大亮度可达 $68\ 000\ \text{cd}/\text{m}^2$ [1]。

本文选取 523 nm 的 CdSe/ZnS 核壳型量子点作为发光材料,以纳米 ZnO 为电子传输层制备了绿光量子点器件并表征了器件的相关特性,目的是通过研究进一步提高器件的发光效率并探讨器件在 NBI(对于光谱宽度有着严格的要求)应用中的可能性。

2 器件结构

目前量子点 LED 发光器件的结构与有机发光器件的结构有着很大的相似之处,采用的都是三明治结构[2]。图 1 为本文用于研究的绿光量子点 LED 器件结构,基本构成为空穴注入层、空穴传输层、发光层 QDs、电子传输层以及电子注入层[3]。对于量子点 LED,由于单独的空穴注入层以及电子注入层在注入空穴和电子到 QD 层的效率不太高,故引进空穴传输层和电子传输层来提高空穴和电子的注入效率。另外相比于只有空穴注入层和电子传输层的单层器件结构而言,此种结构更有利于电子和空穴在发光层的复合。因为此结构一方面可以有效避免空穴或电子在相反电极处复合,另一方面还可以防止量子点直接跟电极接触发生猝灭,从而可使发光层发出所需波长的更高亮度的高纯度光。

对于量子点 LED 制备而言,其各层材料的选取直接影响到器件最终的各种光学和电学特性,如器件的发光效率、开启电压以及色饱和度等。

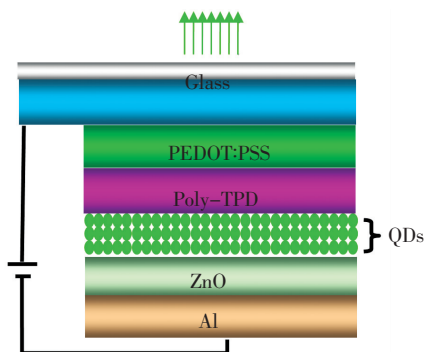


图 1 绿光量子点 LED 器件结构

Fig. 1 Architecture of green QD-LEDs

量子点 LED 器件的制备有两个很关键的步骤:一是电子传输层和空穴传输层的选取;二是量子点材料的选取[4-7]。电子传输层不仅要有阻碍空穴传输的作用,同时还要保证尽可能地不发出额外杂光,从而保证器件的发光色纯度。另外,电子传输层材料必须保证对 QD 的发光没有吸收。本研究选取 ZnO 为电子传输层,在性能上优于以 Alq_3 为传输层的器件。空穴传输层的引入降低了开启电压,同时减少了电子在电极处的猝灭,本研究选取 poly-TPD 为空穴传输层[8]。图 2 为本研究器件结构的能带图[8]。

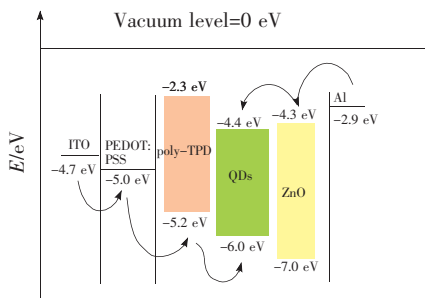


图 2 量子点 LED 的能带结构图

Fig. 2 Energy diagram of QD-LEDs

在量子点/有机物复合的发光器件中,裸核 CdSe 量子点表面容易被氧化,光稳定性差,量子产率低。目前大部分量子点材料都是核/壳类型的,在 CdSe 裸核量子点的表面包覆宽带隙的半导体材料(如 CdS、ZnS 等),可以显著地提高量子点的量子效率和稳定性。量子点材料的选择直接影响到器件的出光效率,因为量子点表面钝化的有机配体会阻碍空穴和电子注入到发光层进行复合。在进行 QD-LED 的制备时,通过离心沉淀可以除掉量子点表面的配体,从而改进电荷注入和传输效率。本研究选取美国大洋纳晶公司的 523

nm 波长的 CdSe/ZnS 核壳型量子点作为发光层。图 3 为甲苯溶液中 618, 608, 523 nm 波长的 CdSe/ZnS 核壳型量子点在 405 nm 光激发下的光致发光图片和光谱。对于金属阴极, 为了提高电子的注入效率, 应选用功函数尽可能低的材料, 如 Mg: Ag, Ti: Al 等合金^[10], 本研究选取最常见的 Al 材料为阴极。实验证明, QD-LED 的发光亮度、寿命与阴极的功函数有密切关系, 功函数越低, 发光亮度越高, 器件的寿命越长。同时为了提高空穴的注入效率, 要求阳极的功函数尽可能高。由于器件一般从阳极出光, 所以阳极一般采用高功函数的半透明金属(Au)、透明导电聚合物(如聚苯胺)和 ITO(氧化铟锡), 最普遍采用的材料是 ITO。本研究以直接购买的镀有 ITO 膜的玻璃为阳极。通常空穴传输层和 QDs 发光层通过溶液旋涂沉积得到, 而电子传输层则通过热蒸发得到, 如果电子传输层采用溶液旋涂有可能破坏已经沉积好的量子点膜层^[11]。本研究中的膜层除了阴极 Al 外均采用旋涂法实现, 故溶剂的选取非常重要。为了防止上层溶剂对先前沉积好的膜层的损害, 通常选择极性相反的溶剂来溶解不同膜层的材料^[12]。对于发光层材料, 由于单一溶剂在膜层的烘干过程中挥发速度过快, 导致量子点膜层颗粒大小不一, 因此通常选取挥发速度不同的试剂

进行混合来作为量子点的溶液环境, 如甲苯和氯仿等。两种挥发速度不同的试剂, 可以在基片加热时保证量子点膜层颗粒的尺寸基本保持均一, 且颗粒之间的裂隙较小, 从而降低由于电子和空穴直接隧穿复合而导致的其它层材料的发光。

3 器件的制备及表征

3.1 纳米 ZnO 的制备

纳米 ZnO 的制备采用文献中报道的通用制备方法制备, 在低温环境下由乙醇溶液中的醋酸锌和 NaOH 反应制备而得到。具体过程为将 0.08 mol 的醋酸锌和 0.05 mol 的 NaOH 放置在 100 mL 的三口烧瓶中进行反应, 反应完成后通过利用正己烷的清洗和离心便可得到所需的白色纳米 ZnO 颗粒, 最后利用乙醇将 ZnO 收集。图 4 为乙醇溶液中纳米 ZnO 的吸收谱, 吸收峰大约位于 325 nm 处, 估计带宽大约为 3.3 eV。纳米氧化锌颗粒的直径在 4 nm 左右。

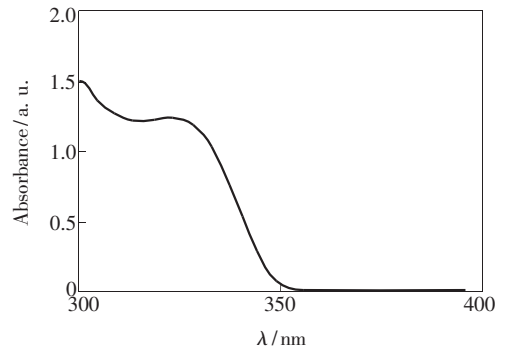


图 4 乙醇溶液中纳米 ZnO 的吸收谱

Fig. 4 Absorption spectrum of ZnO nanoparticles in ethanol

3.2 器件的制备

对于器件的制备, 量子点溶液、poly-TPD 溶液各自的配比会直接影响器件的出光量。同时旋涂各膜层时, 旋涂转速的控制一定程度上决定了膜层的厚度和膜表面的均匀性。因此在器件制备前期需要调节好转速以及溶液的浓度。本研究选取 7 mg 量子点溶于 1 mL 甲苯试剂, 12 mg 的 poly-TPD 溶于 1 mL 氯苯试剂。

器件制备时, 先紫外臭氧处理 ITO 镀膜基板, 丰富 ITO 表面氧的同时可以提高 ITO 表面的功函数。此过程通常可以使 ITO 表面的功函数提高 0.5 eV。在 2 000 r/min 的转速下旋转 40 s 将 PEDOT:PSS(30 nm) 旋涂在紫外臭氧处理后的 ITO 玻璃表面, 大气环境下在 150 °C 的加热平台上烘烤 15

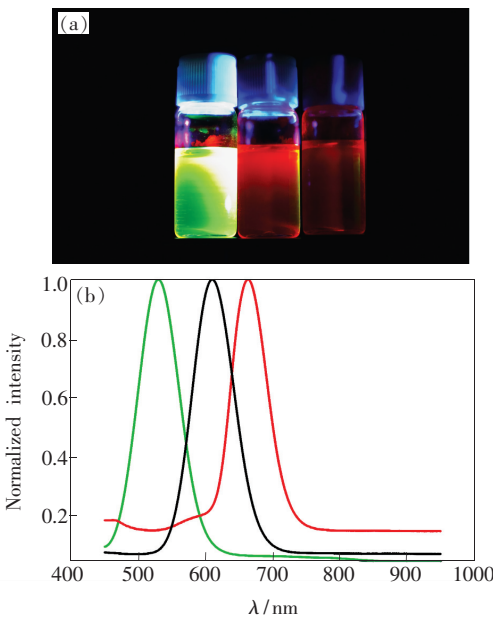


图 3 甲苯溶液中 618, 608, 523 nm 量子点在 405 nm 光激发下的光致发光图片和光谱

Fig. 3 PL spectra and Image of 618, 608, 523 nm QDs in toluene under excitation of 405 nm, respectively.

min。PEDOT:PSS 的引入增加了 ITO 阳极的功函数,降低了 ITO 表面的粗糙度以及针孔导电性^[13]。紧接着把样品放入氧含量($\leq 5 \times 10^{-6}$)和水含量($\leq 1 \times 10^{-6}$)可控的氮气手套箱中。随后在烘干的 PEDOT:PSS 表面旋涂氯苯溶液中的空穴传输层 poly-TPD(45 nm),转速为 1 000 r/min,时间为 40 s,将其在 120 °C 环境下加热 30 min。接着在烘干的空穴传输层 poly-TPD 表面旋涂溶于甲苯溶液的 CdSe/ZnS 核壳型量子点,转速为 1 000 r/min,时间为 40 s,并在 80 °C 的温度下加热 30 min 以形成活跃的 QD-LED 区域。通常为了平衡 QD-LED 的最大亮度和发光效率,可通过改变量子点溶液的浓度和沉积的旋转速度使 QD 发光层的厚度精确定制为 2~6 单层^[14],量子点膜层越厚,开启电压就越高,电子注入效率相应降低。量子点膜层的平整度可以有效地避免电子和空穴隧穿量子点膜层直接复合。然后旋涂乙醇溶液中的 ZnO(30 nm)(1 000 r/min,40 s)至量子点表面,在 80 °C 下加热 30 min。最后在真空条件下利用掩膜热蒸发形成铝(200 nm)阴极。通常掩膜的形状决定了 QD-LED 器件的形状,本研究器

件的形状为圆形且每个器件面积约为 20 mm²。图 5 为多层量子点膜层的原子力显微镜图片,其 RMS 为 1.693。

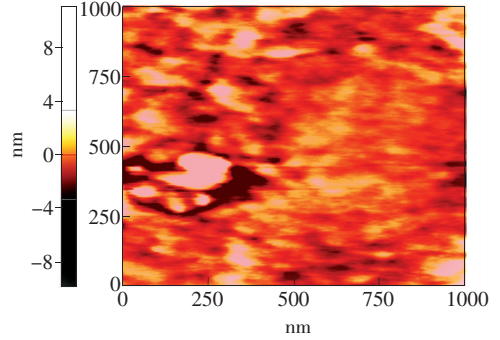


图 5 器件量子点膜层的原子力显微镜图片

Fig. 5 AFM image of QDs film of device

3.3 器件特性的表征

LED 的电气特性通过吉时利 4200 半导体参数分析仪测量,同时利用海洋光学的 UV-Vis 光谱仪记录输出光谱。LED 发光图片由佳能 EOS 600D CMOS 摄像机拍摄,并且所有测量均在室温环境下进行。图 6(a)为绿光(523 nm)器件的色坐标图,其色坐标为(0.242,0.447)。图 6(b)为

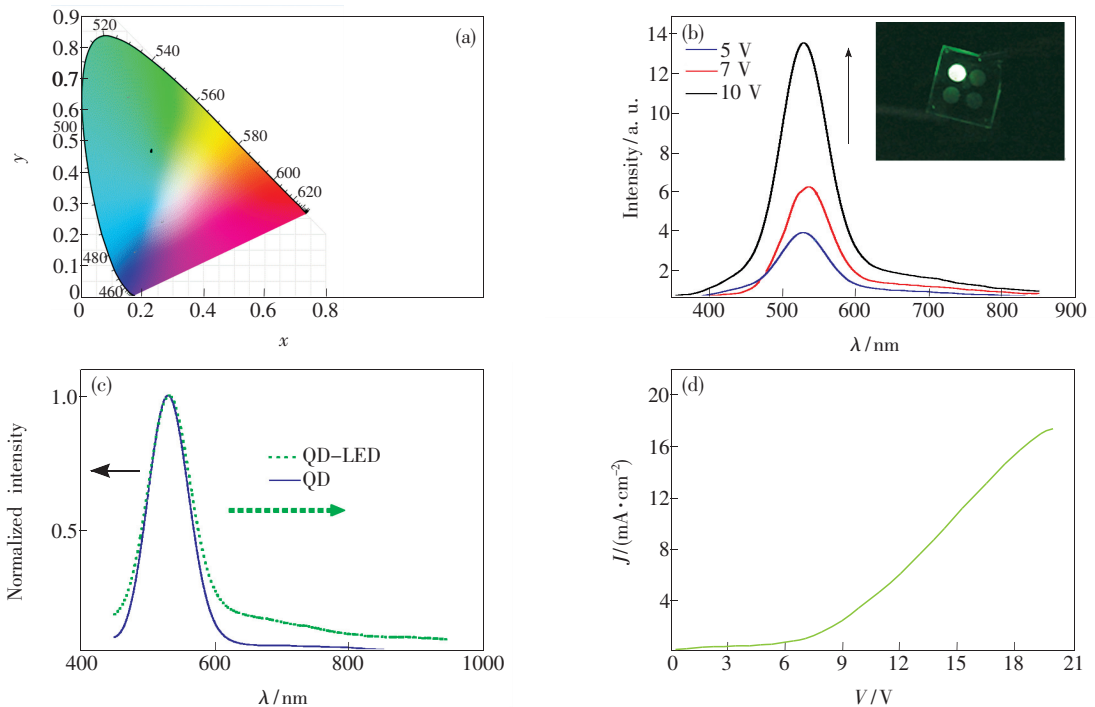


图 6 (a)绿光发光器件的 1931CIE 色度坐标;(b)不同电压下的器件的输出光谱曲线,插图为器件的发光照片;(c)器件的光致发光光谱和电致发光光谱;(d)器件的 I - V 曲线。

Fig. 6 (a) CIE-1931 chromaticity coordinates of light emission from green device. (b) EL spectra of QD-LEDs at different voltage and EL image of device in inset. (c) PL and EL spectra of QDs. (d) Current and voltage characteristic of the green device.

器件在不同输入电压下的电致发光光谱,其光谱半高宽约为 30 nm。随着输入电压的升高其光强也随之增大,但必须在器件工作范围之内进行调节^[15]。同时 QD-LED 的电致发光光谱表明,绿光量子点 LED 的发光主要来自于量子点膜层,这主要是由电荷的直接注入和辐射性复合引起的,并非由有机材料中激子转移能量的辐射和非辐射引起。图 6(b)中插图是器件在 10 V 电压时的发光照片,其亮度为 1 000 cd/cm²,可以看出器件的整个发光区域很均匀。通常器件制备的过程决定了器件发光面的均匀性。图 6(c)为器件归一化的光致发光光谱和电致发光光谱,可知器件的电致发光光谱相对于光致发光光谱出现了轻微的红移,这种现象主要是由 Stark effect 引起的。图 6(d)为器件的 *I-V* 曲线,可以看出器件的开启电压在 4 V 左右。

对于 QD-LED 的电致发光,有两个因素很关键:(1)载流子直接注入到 QD 层,然后复合导致饱和量子点辐射;(2)有机薄膜中形成的激子产

生的非辐射共振能量传输到了量子点。图 6(c)中 QD-LED 的电致发光光谱表明,量子点 LED 的发光主要来自于量子点膜层。这归功于电荷的直接注入辐射性复合引起的,并非由有机材料中激子转移能量的辐射和非辐射引起。通过进一步研究表明,本器件的发光来自于空穴和电子直接注入到量子点发光层复合引起的,并非来自 Förster 能量传递到量子点中激子的复合发光。

4 结 论

采用溶液旋涂的方法制备了绿光量子点 LED,表征了器件的光学和电学特性参数。对所用材料和溶剂的选取进行了详细的讨论,通过选取合适的溶剂,可以有效避免溶剂对先前沉积好的膜层的损害。器件的开启电压在 4 V 左右,发光区域均匀,色坐标为(0.242,0.447),电致发光光谱的半高宽约为 30 nm。这些研究对进一步通过改变器件结构来提高器件的光效提供了参考。

参 考 文 献:

- [1] Qian L, Zheng Y, Xue J, *et al.* Stable and efficient quantum-dot light-emitting diodes based on solution-processed multi-layer structures [J]. *Nature Photonics*, 2011, 5(9):543-548.
- [2] Anikeeva P O, Halpert J E, Bawendi M G, *et al.* Electroluminescence from a mixed red-green-blue colloidal quantum monolayer dot [J]. *Nano Lett.*, 2007, 7(8):2196-2200.
- [3] Sun Q, Wang Y A, Li L S, *et al.* Bright, multicoloured light-emitting diodes based on quantum dots [J]. *Nature Photonics*, 2007, 1(12):717-722.
- [4] Gopal A, Hoshino K, Kim S, *et al.* Multi-color colloidal quantum dot based light emitting diodes micropatterned on silicon hole transporting layers [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(23):1-9.
- [5] Jiang X F, Li X L, Cao J F, *et al.* Stimulated emission property of novel ZnO nanoneedle pumped by two-photon [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(1):109-113 (in Chinese).
- [6] Zhou X, He J, Liao L S, *et al.* Enhanced hole injection in a bilayer vacuum-deposited organic light-emitting device using a p-type doped silicon anode [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74(4):609-611.
- [7] Colvin V L, Schlamp M C, Alivisatos A P. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer [J]. *Nature*, 1994, 370(6488):354-357.
- [8] Stowdam J W, Janssen R A J. Green and blue quantum dot LEDs with solution processable ZnO nanocrystal electron injection layers [J]. *Mater. Chem.*, 2008, 18(16):1889-1894.
- [9] Zhang Y L, Zeng Q H, Kong X G. The influence of bioconjugate process on the photoluminescence properties of water-soluble CdSe/ZnS core-shell quantum dots capped with polymer [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(1):101-104 (in Chinese).
- [10] Tan Z, Hedrick B, Zhang F. Stable binary complementary white light-emitting diodes based on quantum-dot/polymer-bilayer structures [J]. *IEEE Photon. Tech. Lett.*, 2008, 20(23):1998-2000.
- [11] Sun Q, Subramanyam G, Dai L, *et al.* Highly efficient quantum-dot light-emitting diodes with DNA CTMA as a combined hole-transporting and electron-blocking layer [J]. *ACS Nano*, 2009, 3(3):737-743.

- [12] Carter J C, Grizzi I, Heeks S K, *et al.* Operating stability of light-emitting polymer diodes based on poly(p-phenylene vinylene) [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 71(1):34-36.
- [13] Coe-Sullivan S, Steckel J S, Kim L A, *et al.* Large-area ordered quantum-dot monolayers via phase separation during spin-casting [J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(7):1117-1124.
- [14] Tan Z, Zhang Y, Xie C, *et al.* Near-band-edge electroluminescence from heavy-metal-free colloidal quantum dots [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(31):3553-3558.
- [15] Yu L Y, Niu P J, Xing H Y, *et al.* Influence of electron beam irradiation on the luminescence properties of GaN-based LED [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(8):869-872 (in Chinese).

欢迎订阅 欢迎投稿 《光学 精密工程》(月刊)

《光学 精密工程》是中国仪器仪表学会一级学术期刊,中国科学院长春光学精密机械与物理研究所主办,科学出版社出版。由国内外著名科学家任顾问,陈星旦院士任编委会主任,青年科学家曹健林博士担任主编。

《光学 精密工程》坚持学术品位,集中报道国内外现代应用光学、光学工程技术、光电工程和精密机械、光学材料、微纳科学与技术、医用光学、先进加工制造技术、信息与控制、计算机应用以及有关交叉学科等方面的最新理论研究、科研成果和新技术。本刊自 2007 年起只刊发国家重大科技项目和国家自然科学基金项目及各省、部委基金项目资助的论文。《光学 精密工程》竭诚欢迎广大作者踊跃投稿。

本刊获奖:

中国精品科技期刊
中国权威学术期刊(RCCSE)
中国科学技术协会择优支持期刊
中国百种杰出学术期刊
第一届北方优秀期刊
吉林省精品期刊

国际检索源:

《美国工程索引》(EI Compendex)
《美国化学文摘》(CA)
《英国 INSPEC》(SA)
《俄罗斯文摘杂志》(PKJ)
《美国剑桥科学文摘》(CSA)

国内检索源:

中国科技论文统计源期刊
中国学术期刊(光盘版)
万方数据系统数字化期刊
台湾华艺中文电子期刊网
中国科学引文数据库
中国物理文献数据库
中国期刊网
中文核心期刊要目总览(北大)
中国学术期刊综合评价数据库
中国科学期刊全文数据库
中国光学文献数据库
中国学术期刊文摘
中国物理文摘

地 址:长春市东南湖大路 3888 号

《光学 精密工程》编辑部

邮 编:130033

电 话:(0431)86176855

传 真:(0431)84613409

E-mail: gxjmgc@ciomp.ac.cn

gxjmgc@vip.sina.com

http://www.oepe.net

国内邮发代号:12-166

国外发行代号:4803BM

定 价:50.00 元/期

帐 户:中国科学院长春光学
精密机械与物理研究所

银 行:中行吉林省分行营业部

帐 号:220801471908091001