Vol. 33 No. 12 Dec. , 2012

文章编号:1000-7032(2012)12-1351-06

团聚效应对基于 CdSe/ZnS 量子点的 电致发光二极管性能的影响

王 立,荣佳玲,曹 进*,朱文清,张建华*

(上海大学 新型显示技术及应用集成教育部重点实验室,上海 200072)

摘要:通过旋涂含有 CdSe/ZnS 量子点(Quantum dot,QD)的溶液为发光层薄膜,制备了叠层结构的电致发光 二极管,利用原子力显微镜研究了 QD 发光亮度、薄膜形貌与其工艺条件、参数的关系。研究结果表明:随 QD 厚度的增加,QD 纳米粒子薄膜由单层向多层薄膜形成,QD 纳米颗粒发生团聚现象,并使器件亮度降低。此 外,退火温度对 QD 薄膜形貌及其发光强度影响很大:当退火温度高于 150 ℃时,产生的热量也会造成 QD 纳 米粒子团聚,并导致 QLED 器件发光性能下降。

关 键 词:量子点;发光二极管;团聚
中图分类号:TN383⁺.1
文献标识码:A
DOI: 10.3788/fgxb20123312.1351

Influence of Agglomeration in CdSe/ZnS Quantum Dot on The Performances of Light-emitting Diode

WANG Li, RONG Jia-ling, CAO Jin*, ZHU Wen-qing, ZHANG Jian-hua*

(Key Laboratory of Advanced Display and System Application, EMC, Shanghai University, Shanghai 200072, China)
* Corresponding Author, E-mail: cj2007@ shu. edu. cn, jhzhang@ staff. shu. edu. cn

Abstract: Light-emitting diodes containing multilayer laminated structure are fabricated by spincoating CdSe/ZnS quantum dots (QD) films as emitting layer. The dependences of process conditions and parameters on the electroluminescence and the QD film morphology are researched by using atomic force microscopy. The results show that with the increased thickness of QD, the multi-layer nano-particle films are formed, which leads to the QD nano-particles agglomerate and the brightness of device decrease. In addition, the annealing temperature of the QD layer has an important impact on the device brightness. When annealing temperature is low, the device shows poor performance due to the solvent volatized incompletely. When annealing temperature is above 150 $^{\circ}$ C, the heat generated from annealing will cause the agglomeration of the QD nano-particles and then the performances of devices decline.

Key words: quantum dot; light-emitting diode; agglomeration

作者简介:王立(1986-),男,浙江杭州人,主要从事半导体器件的研究。

E-mail: wanglixu2005@163.com

收稿日期: 2012-09-23;修订日期: 2012-10-25

基金项目:上海市科委项目(11100703200);上海自然科学基金(09ZR1411900)资助项目

1引言

近年来,基于溶液工艺的核壳结构量子点 (Quantum dot, QD)由于其高色纯度、高发光效 率、高稳定性以及可柔性制作等特点,成为倍受人 们关注的新一代发光技术。尤其以核壳结构 CdSe@ ZnS 量子点为发光层的量子点电致发光二 极管(Quantum dot light-emitting diodes, QLED)的 研究已经取得了很大进展^[18]。S. Coe 等^[2]于 2002 年利用相分离技术实现了均匀的单层 QD 薄 膜的制备,并制作了性能良好的 OLED 器件(1.6 cd/A@2 000 cd/m²)。Q. J. Sun 等^[3]于 2007 年 通过细致优化叠层结构的 QLED 制备了高效率的 红、橙、黄、绿器件,其发光性能(1.1~2.8 cd/A) 基本能够满足平板显示要求。B.H. Kang 等^[4]于 2010 年采用 QD 掺杂的聚合物发光层,通过对 QD 浓度的精确调控实现了高效的绿光 QLED 器件 (7.5 cd/A)。S. Biswas 等^[5]于 2012 年研究了退 火温度对水溶性 CdSe/ZnS 量子点的影响; L. Qian 等^[6]于 2011 年采用溶液工艺的 ZnO 纳米薄 膜作为电子传输层,制备了低压、高效的红、蓝、绿 三基色 QLED 器件(蓝光:0.17 lm/W,绿光:8.2 lm/W,红光:3.8 lm/W),器件性能的提高被归因 于 ZnO 纳米晶体引起的俄歇辅助的能量上转换 过程。尽管 OLED 器件的性能已经得到很大的提 高,然而就目前而言,QLED 性能仍远未超过有机 发光器件^[9-15],也就是说 QD 本身的发光性能优 势仍未得到充分的发挥。

QD 材料固有的钝化层结构以及较高的价带 能级位置(>6.0 eV)造成 QLED 器件具有较高的 空穴注入势垒,是器件结构不稳定的主要因素之 一;除此之外,制作 QD 发光层时,纳米粒子和溶 剂之间的相互作用以及溶剂分子的挥发作用而导 致的 QD 粒子聚集,也是 QLED 性能下降的主要 因素。本文制备了叠层结构的 QLED 器件,研究 了 QD 薄膜制备工艺对 QLED 器件性能的影响。

2 实 验

采用 ITO(20 Ω/□)玻璃为衬底,通过常规方 法清洗、干燥后,用 UV-ozone 处理表面 10 min 以 提高 ITO 的功函数。然后,旋涂 20 nm 厚的 PE-DOT: PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly (styrenesulfonate))作为空穴注入层,转速、退火

温度、退火时间分别为5 000 r/min、150 ℃、30 min。然后把基片放入氮气手套箱内,依次旋涂 40 nm 厚的空穴传输层 poly 9,9-dioctyluorene-co-N-4, butylphenyl diphenylamine(TFB)和不同厚度 以及不同退火温度的 CdSe/ZnS OD 层作为发光 层。TFB转速定为1 000 r/min,110 ℃ 退火 30 min。对于不同 QD 层厚度的器件, QD 层厚度通 过旋涂转速来调节,旋涂转速分别设为500, 1 000,1 500,2 000,3 000 r/min, 对应的 QD 层厚 度分别为15,12,10,8,5 nm,退火温度和时间皆 为110 ℃和30 min。对于不同退火温度的器件, QD 层厚度定为 10 nm, 而退火温度分别为 25, 110,150,180 ℃,退火时间均为 30 min。QD 层制 备完成后,把基片放入真空蒸发室内依次蒸发40 nm 的电子传输层 tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq₃)、0.5 nm 的电子注入层 LiF 和 100 nm 的阴极 Al,完成整个 QLED 器件的制备。

蒸发室的工作真空度为5×10⁻⁴ Pa,有机层 以及金属薄膜的沉积速率均控制在0.1~0.2 nm/s之间,沉积速率和厚度采用石英振荡器监 控。旋涂TFB采用8 mg/mL的氯苯溶液,QD为 16 mg/mL的甲苯溶液。PEDOT: PSS、TFB、QD的 旋涂厚度由台阶仪测量,器件的发光面积为3 mm× 3 mm。器件的电流密度-亮度-电压特性由 Keithley 2400电流计和PR 650光谱计测得。QD、 TFB、Alq₃的光致发光光谱(Photoluminescence, PL)通过在石英玻璃基片上旋涂薄膜的方式由日 立 F-4500测量。表面形貌由原子力显微镜测量。 TFB、Alq₃等有机材料购买于江苏迈诺公司,CdSe @ ZnS 量子点购买于 Ocean Nano Tech 公司。所 有测量为器件制备完成后即刻在无封装和空气环 境中完成。

3 结果与讨论

采用多层叠层器件结构研究 QD 制备工艺对 其成膜性能以及器件的影响。器件结构如图 1(a)所示,图1(b)为 QD 的光致发光光谱。由图 可知,QD 材料的光致发光峰的中心位于 535 nm, 半高宽为 35 nm。我们分别制备了不同 QD 层厚 度而其他层结构相同的 QLED 器件,器件结构为: ITO/PEDOT: PSS(20 nm)/TFB(40 nm)/QD(x nm)/Alq₃(40 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(100 nm),其 中 x 分别为5,8,10,12,15 nm。器件结果如图 2



干

图 1 (a) QLED 器件结构图; (b) CdSe@ ZnS 量子点、 TFB、Alq₃ 的光致发光光谱, 插图为 CdSe@ ZnS 量 子点结构示意图。

Fig. 1 (a) Device structure of QLED. (b) Photoluminescence spectra of CdSe@ ZnS, TFB and Alq₃, the inset shows the structure of the CdSe@ ZnS quantum dot.

所示。由图 2(a)可知,随着 QD 厚度从 5 nm 左 右开始增加,QLED 器件的电流密度首先增大,在 10 nm 时达到最大,然后则明显减小。图 2(b)的 亮度-电压曲线呈现相似的规律,在 QD 层厚度为 10 nm 时,器件的亮度最大为 6 000 cd/m²。由插 图可知,不同 QD 厚度的 QLED 器件的电致发光 峰的中心均位于 535 nm,半高宽约为 35 nm。我 们所采用的 CdSe/ZnS 量子点、Alq₃、TFB 的光致 发光峰的中心分别位于 535,510,440 nm(见图 1(b)),Alq₃ 的发光光谱半高宽约为 100 nm,因 此,可以判断所有的 QLED 器件均为 CdSe@ ZnS 量子点发光。Alq₃、TFB 的光致发光光谱与 CdSe/ZnS 量子点的吸收光谱之间有很好的重 叠^[11],保证了 TFB、Alq₃ 到 CdSe/ZnS 量子点的能 量传递以及量子点的发光性能。

量子点的发光颜色由其尺寸大小决定,可见 光范围内的 QD 尺寸在 2~10 nm,对应绿光 535 nm 峰值的 QD 粒径一般约为 5 nm^[16-18]。我们通 过表面形貌的研究来说明不同 QD 厚度对 QLED



图 2 (a)不同 QD 厚度的 QLED 器件的电流密度-电压 曲线;(b)不同 QD 厚度的 QLED 的亮度-电压曲 线,插图为不同 QD 厚度的 QLED 器件的电致发光 光谱。

Fig. 2 (a) Current density-voltage characteristics of QLEDs with different thickness of QD. (b) Brightness of the QLEDs with different thickness of QD, the inset shows the electroluminescence spectrum of the QLEDs with different thickness of QD.

器件性能的影响。图 3 为不同厚度 QD 的 AFM 结果,器件结构为 ITO/PEDOT: PSS(20 nm)/TFB (40 nm)/QD(x nm),薄膜制备采用与 QLED 器 件相同的制备工艺,其中 x = 5,10,15 nm 时的表 面形貌结果如图 3 所示。由图可知,在 5 ~ 10 nm 范围内,QD 薄膜呈表面分散分布,并随着厚度的 增加,粒子的表面密度增加而粒径增大的趋势不明显;而当厚度达到 15 nm 时,薄膜表面出现明显 的粒子团聚现象。对应绿光 535 nm 峰值的 QD 粒径为 5 nm 左右,说明在 QD 纳米粒子由单层向 多层的形成过程中,将发生 QD 纳米颗粒的团聚 及其发光猝灭现象,并最终导致 QLED 器件的发 光性能下降。

QD 纳米粒子的团聚不仅受 QD 薄膜厚度的 影响,而且与纳米粒子和溶剂之间的相互作用以 及溶剂分子的挥发等因素密切相关。为研究制备 工艺对 QD 薄膜成膜的影响,我们制备了相同器



图 3 不同厚度 QD 层的 AFM 表面形貌图(2 μm ×2 μm)。(a)5 nm;(b)10 nm;(c)15 nm。

Fig. 3 AFM images $(2 \ \mu m \times 2 \ \mu m)$ of the interfacial morphology of different thickness of QD. (a) 5 nm, (b) 10 nm, and (c) 15 nm.

件结构但不同 QD 退火温度的器件,器件结构为: ITO/PEDOT: PSS(20 nm)/TFB(40 nm)/QD(10 nm)/Alq₃(40 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(100 nm)。 图 4(a)为 QD 层分别在 25(室温),110,150,180 ℃下退火 30 min 的 QLED 器件的光谱强度对比 图。由图 4(a)可知,当退火温度从室温增加到 150 ℃时,器件的发光呈增强趋势,其后发光强度 开始下降。此外,在不同退火温度下,QLED 器件 的发光峰位置和半高宽均为 535 nm 和 35 nm,与 QD 光致发光光谱一致(参见图 1(b)),说明不同 的退火温度没有改变 QLED 器件的发光区域以及 器件内的激子能量传递过程。图 4(b)为不同退 火温度 QLED 器件的电流效率-电流密度图,由图 可知,25 ℃和110 ℃退火器件的电流效率变化不 大,150 ℃器件的电流效率略有提高,而 180 ℃器 件的电流效率则明显下降。





Fig. 4 (a) Electroluminescence spectrum intensity of QLEDs. (b) The characteristics of current efficiency-current density based on different annealing temperature of QD.



图 5 不同退火温度的 QD 表面形貌图(2 μm × 2 μm)。(a) 25 ℃;(b) 150 ℃;(c) 180 ℃。

Fig. 5 AFM images (2 $\mu m \times 2 \ \mu m$) of the interfacial morphology of QD with different annealing temperature. (a) 25 °C, (b) 150 °C, and (c) 180 °C.

该结果可通过不同退火温度的 QD 薄膜表面 形貌来解释。图 5(a)~(c)为不同退火温度的 QD 表面形貌图,由图可知,随着退火温度升高, QD 纳米粒子的尺寸在整体上呈增大趋势,当退 火温度为 25~150 ℃时,QD 纳米粒子没有明显团 聚现象发生,此时退火产生的热量大部分由溶剂 挥发而吸收,并使得器件发光效率进一步提高。 而当退火温度达到 180 ℃时,由图 5(c)可知,QD 有团聚现象发生,此时退火产生的热量开始被 QD 纳米颗粒所吸收,并导致 QD 纳米粒子团聚以 及 QLED 器件性能下降。

4 结 论

制备了叠层结构的 QLED 器件,证明量子点团 聚是导致 QLED 器件性能下降的主要因素之一, QD 薄膜的成膜厚度、退火温度均对 QD 纳米粒子 表面形貌以及 QLED 器件性能产生影响。在 QD 纳米粒子由单层向多层的形成过程中,会产生 QD 纳米颗粒的团聚现象并降低器件性能。在合适的 退火温度下,QD 层内溶剂的完全挥发将进一步提 高 QLED 器件的发光性能;然而,过高的退火温度 也将导致 QD 团聚并降低 QLED 器件的性能。

参考文献:

- [1] Colvin V L, Schlamp M C, Alivisatos A P, et al. Light-emitting-diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer [J]. Nature, 1994, 370(6488):354-357.
- [2] Coe S, Woo W K, Bawendi M, et al. Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices [J]. Nature, 2002, 420(6917):800-803.
- [3] Sun Q J, Wang Y A, Li L S, et al. Bright, multicoloured light-emitting diodes based on quantum dots [J]. Nat. Photon., 2007, 1(12):717-722.
- [4] Kang B H, Seo J S, Jeong S, et al. Highly efficient hybrid light-emitting device using complex of CdSe/ZnS quantum dots embedded in co-polymer as an active layer [J]. Opt. Exp., 2010, 18(17):18303-18311.
- [5] Biswas S, Gosztola D J, Wiederrecht G P, et al. Annealing-induced morphological changes in nanocrystalline quantum dots and their impact on charge transport properties [J]. J. Electron. Mater., 2012, 41(3):524-529.
- [6] Qian L, Zheng Y, Xue J, et al. Stable and efficient quantum-dot light-emitting diodes based on solution-processed multilayer structures [J]. Nat. Photon., 2011, 5(9):543-548.
- [7] Liu A H, Yang L Y. Improved performance of organic light emitting diodes using combined hole-injecting layer [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(4):422-427 (in Chinese).
- [8] Zhang Y L, Zeng Q H, Kong X G. The influence of bioconjugate process on the photoluminescence properties of watersoluble CdSe/ZnS core-shell quantum dots capped with polymer [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(1):101-104 (in Chinese).
- [9] Cheng G, Mazzeo M, Rizzo A, et al. White light-emitting devices based on the combined emission from red CdSe/ZnS quantum dots, green phosphorescent, and blue fluorescent organic molecules [J]. Appl. Phys. Lett., 2009, 94(24): 243506-1-3.
- [10] Pal B N, Ghosh Y, Brovelli S, et al. Giant' CdSe/CdS core/shell nanocrystal quantum dots as efficient electroluminescent materials: Strong influence of shell thickness on light-emitting diode performance [J]. Nano Lett., 2012, 12(1): 331-336.
- [11] Anikeeva P O, Madigan C F, Halpert J E, et al. Electronic and excitonic processes in light-emitting devices based on organic materials and colloidal quantum dots [J]. Phys. Rev. B, 2008, 78(8):085434-1-8.
- [12] Likovich E M, Jaramillo R, Russell K J, et al. High-current-density monolayer CdSe/ZnS quantum dot light-emitting devices with oxide electrodes [J]. Adv. Mater., 2011, 23(39):4521-4525.
- [13] Anikeeva P O, Halpert J E, Bawendi M G, et al. Quantum dot light-emitting devices with electroluminescence tunable over the entire visible spectrum [J]. Nano Lett., 2009, 9(7):2532-2536.
- [14] Jing P T, Yuan X, Ji W Y, et al. Efficient energy transfer from hole transporting materials to CdSe-core CdS/ZnCdS/ZnSmultishell quantum dots in type II aligned blend films [J]. Appl. Phys. Lett., 2011, 99(9):093106-1-3.
- [15] Wang Y C, Wang M, Su X Y, et al. First principles on the electron structure and optical properties of the Mg-doped CdSe

system [J]. Chin. J. Lumin. (发光学报), 2010, 31(6):842-847 (in Chinese).

- [16] Anikeeva P O, Halpert J E, Bawendi M G, et al. Electroluminescence from a mixed red-green-blue colloidal quantum dot monolayer [J]. Nano Lett., 2007, 7(8):2196-2200.
- [17] Cho K S, Lee E K, Joo W J, et al. High-performance crosslinked colloidal quantum-dot lightemitting diodes [J]. Nat. Photon., 2009, 3(6):341-345.
- [18] Zhao Y B, Su Z S, Jin F M, et al. High efficiency phosphorescent organic light-emitting devices based on multiple quantum well structure [J]. Chin. J. Lumin. (发光学报), 2012, 33(8):803-807 (in Chinese).

向您推荐《液晶与显示》——中文核心期刊

《液晶与显示》是中国最早创办的液晶学科专业期刊,也是中国惟一的液晶学科和显示技术领域中 综合性专业学术期刊。它由中国科学院长春光学精密机械与物理研究所、中国光学光电子行业协会液 晶专业分会和中国物理学会液晶分会主办,科学出版社出版。

《液晶与显示》以研究报告、研究快报、综合评述和产品信息等栏目集中报道国内外液晶学科和显示技术领域中最新理论研究、科研成果和创新技术,及时反映国内外本学科领域及产业信息动态,是宣传、展示我国该学科领域和产业科技创新实力与硕果,进行国际交流的平台。本刊是英国《科学文摘》 (INSPEC)、美国《化学文摘》(CA)、俄罗斯《文摘杂志》(AJ)、美国《剑桥科学文摘》(CSA)、"中国科技论文统计源期刊"等 20 余种国内外著名检索刊物和文献数据库来源期刊。

《液晶与显示》征集有关各类显示材料及制备方法、液晶显示、等离子体显示、阴极射线管显示、发 光二极管显示、有机电致发光显示、场发射显示、微显示、真空荧光显示、电致变色显示及其他显示、各类 显示器件物理和制作技术、各类显示新型模式和驱动技术、显示技术应用、显示材料和器件的测试方法 与技术、成像技术和图像处理等研究论文。《液晶与显示》热忱欢迎广大作者、读者广为利用,踊跃 投稿。

《液晶与显示》为双月刊,国内定价40元。国内邮发代号:12-203;国外发行代号:4868BM。

地	址:	长春市东南湖大路 3888 号	国内]统一刊号: CN 22-1259/04
		《液晶与显示》编辑部	国际	标准刊号: ISSN 1007-2780
邮	编 :	130033	国际	刊名代码(CODEN): YYXIFY
电	话:	(0431)86176059	传	真: (0431)84695881
E-n	nail :	yjxs@ ciomp. ac. cn	Х	址: www.yjyxs.com