文章编号:1000-7032(2012)12-1324-05

# 倒置器件结构及局域等离子体效应对 CdSe 量子点 LED 发光性能的改进

陈肖慧1\*,赵家龙2

(1. 东北大学 理学院, 辽宁 沈阳 110819;

2. 发光学及应用国家重点实验室 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033)

**摘要:**研究了倒置器件结构以及 CdSe 量子点发光材料与金属纳米粒子之间的相互作用对量子点的电致发 光性能的影响。利用 TiO<sub>2</sub> 作为电子传输/注入层,成功地制备了倒置结构的量子点电致发光器件。通过对单 载流子器件电压-电流特性的分析,证明了 ITO 作为阴极到 TiO<sub>2</sub> 的电子注入特性与 Al 作为阴极时的效果几 乎相同。观察到金属纳米粒子产生的局域等离子体效应提高了器件的效率,使得效率随电流增大而降低的 速度明显减小。在电流密度为 200 mA/cm<sup>2</sup> 时,电致发光器件的效率大约提高了 42%。

**关 键 词:**量子点;电致发光;倒置量子点 LED;金属纳米粒子 中图分类号:047 **文献标识码:** A **DOI**: 10.3788/fgxb20123312.1324

# Improvement of Performance for CdSe Quantum Dot LEDs by Using An Inverted Device Structure and Localized Surface Plasmon Resonance

CHEN Xiao-hui<sup>1\*</sup>, ZHAO Jia-long<sup>2</sup>

 School of Science, Northeast University, Shenyang 110819, China;
 State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China) \* Corresponding Author, E-mail: hxc 006@163.com

Abstract: The improvement of the performance for CdSe quantum dot light emitting diodes (QD-LEDs) was studied by using the inverted device structure and localized surface plasmon resonant (LSPR) coupling of Au nanoparticles with the QDs. We fabricated inverted QD-LEDs with TiO<sub>2</sub> as the electron injection/transport layer. The current density-voltage characteristics of electron-only device were studied. The electron-injection current from the top Al electrode with the forward-bias voltage (Al was used as the cathode) was symmetrical with that of the bottom ITO electrode with reverse-bias voltage (ITO was used as the cathode), indicating the electron injection from ITO to TiO<sub>2</sub> is facilitated like the case from Al cathode. It was noticed that the efficiency of QD-LEDs with Au nanoparticles was enhanced while the drop rate of the efficiency was clearly reduced with increasing the current density. A significant enhancement of 42% for current efficiency of the LEDs was achieved under high current density of 200 mA/cm<sup>2</sup>.

Key words: quantum dot; electroluminescence; inverted quantum dot LED; metal nanoparticle

作者简介: 陈肖慧(1964 -), 女, 辽宁沈阳人, 主要从事纳米材料的物理性质的研究。

收稿日期: 2012-08-19;修订日期: 2012-09-26

基金项目:国家自然科学基金(11274304)资助项目

E-mail: hxc\_006@163.com, Tel: (024)83687658

## 1引言

随着科学技术的发展,人们开始深入研究介 观体系。而半导体量子点材料(QDs,尺度在1~ 10 nm 范围)作为介观体系中一个重要的研究部 分,以其独特的光电性质正在成为器件研究的热 点。经过30多年的研究,量子点材料的性能有了 很大的提高,已逐渐应用于光电子学、医学、生物 学等领域。量子点材料具有诸多优异的性能,如 CdSe 量子点发光颜色从红到蓝色连续可调、高的 发光效率(量子效率高达85%以上)<sup>[1-3]</sup>、窄的激 子发光带线宽(一般 < 30 nm)、极好的光稳定性、 大的自旋轨道耦合和简单的溶液加工处理技术 等。基于上述诸多优点,半导体量子点材料可用 作发光器件的复合发光中心,可以不改变材料的 化学组分而只通过调节量子点的尺寸来调节器件 的发光颜色、从而得到各色发光的电致发光器件。 由于具有高的色纯度、低的制作成本、简单的成膜 工艺(如旋涂)和发光波长从可见到红外连续可 调等优点,无机半导体量子点电致发光器件(OD-LED)得到了广泛深入的研究。自从 1994 年 Alivisatos 等在 Nature 杂志上首先报道了利用有 机分子聚合物和量子点制备的 QD-LED 以来<sup>[4]</sup>, OD-LED 的相关研究已经取得了飞速的发展。人 们利用高效的多壳层量子点材料和三明治式多层 结构成功地制备了高亮度、发光颜色饱满的 OD-LED.使其很有希望应用于下一代平板显示器件 和照明器件<sup>[5-11]</sup>。特别是前不久中国科学院化学 研究所和美国海洋纳米技术实验室的研究者[7] 在有机空穴传输层上沉积各种厚度的量子点层. 获得了高效的各种颜色(红,黄,橘黄,绿)QD-LED,红光器件亮度超过9000 cd/m<sup>2</sup>,发光效率 >3 cd/A,寿命为几百小时,为实现高性能的量子 发光器件带来了希望。

尽管胶体量子点的合成、器件的制备及相关 工作机理研究取得了较好的成果,QD-LED 的性 能也得到了一定的改善,但是当前这种器件的亮 度、效率和寿命等参数还远低于已经商品化的 GaN 和 GaInP 基 LED 等无机发光器件的性能指 标,相比于有机电致发光器件(OLED)也有一定 的差距。目前所报道的 QD-LED 器件多为三明治 结构,即量子点层被两层或多层有机层夹在中间。 在旋涂 QD 层时,必须考虑所选溶剂,使得该溶剂 不会破坏下面的有机空穴传输层。这就使有机空 穴传输层及量子点溶剂的选择受到极大的限制, 制约了 QD-LED 的发展<sup>[5-12]</sup>。最近,韩国的研究 小组<sup>[13]</sup>利用 ZnO 纳米粒子制备了倒置的 CdSe QD-LED。本文利用 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子作为电子传输 层,制备了倒置 QD-LED,并研究了 Au 纳米粒子 对 CdSe QD-LED 性能的影响。

### 2 实 验

#### 2.1 器件制备

将ITO玻璃衬底用清洁剂、丙酮、乙醇、去离 子水反复擦洗、超声,干燥。器件的制备在多源有 机分子气相沉积系统中进行。将所用材料分别放 在不同的蒸发源(石英坩埚)中,每个蒸发源的温 度可以单独控制,按设计的结构分别生长不同的 有机材料层,最后将在另外一个蒸镀室中完成 Al 的生长。在有机物生长的过程中,系统的真空度 维持在 4.5 × 10<sup>-4</sup> Pa 左右, 蒸发速度控制在 0.1~0.2 nm/s;对于金属,其真空度维持在 3 ×  $10^{-3}$  Pa 左右。Poly (4-butylphenyl-diphenyl-amine) (Poly-TPD)层、QD 层、TiO, 层和 Au 纳米晶层采 用溶液旋涂的方式制备。TiO,溶胶-凝胶前驱体 (DuPont tyzol BTP) 溶解于正丁醇中,质量分数为 7%,振动完全溶解后,利用旋涂的方法在清洗好 的 ITO 衬底上旋涂成膜,厚度约为 35 nm。Au 纳 米粒子按照文献[14]报道的方法合成。通过扫 描电镜分析,Au 纳米粒子为直径约 10 nm 的球形 结构。Poly-TPD 溶解在氯苯中,质量分数为 0.5%。器件的有效发光面积为4 mm<sup>2</sup>。为了对 比,制备了下列器件:

(1)倒置结构,ITO/TiO<sub>2</sub>(35 nm)/QD1/TCTA(45 nm)/MoO<sub>3</sub>(8 nm)/Al(200 nm);

(2)正置结构,ITO/Au 纳米晶/MoO<sub>3</sub>(5 nm)/ Poly-TPD(20 nm)/QD2/TPBi(35 nm)/LiF(35 nm)/Al(200 nm);

(3)正置结构,ITO/MoO<sub>3</sub>(5 nm)/Poly-TPD
(20 nm)/QD2/TPBi(35 nm)/LiF(35 nm)/Al
(200 nm)。

#### 2.2 发光测量

器件的亮度-电流-电压特性、色坐标及电致 发光光谱由计算机控制的可编程的电流-电压源 Keithley Source 2400 和光谱扫描光度 PR655 所构 成的测试系统测量。有机膜的厚度由石英晶体膜 厚监测仪监测。光致发光光谱(PL)由 F-4500 测得。所有的数据都是在室温下的空气中测得。

## 3 结果与讨论

目前所研究的高效 QD-LED 器件多为三明治 结构,即量子点层夹在两层有机电荷传输层中间, 这使得在旋涂 QD 层时,必须考虑所选溶剂,使得 该溶剂不会破坏下面的有机空穴传输层。倒置 QD-LED 利用金属氧化物作为电子注入/传输层, 在其上旋涂沉积各种厚度量子点层,再蒸镀有机 电荷传输材料,从而克服了传统结构器件的缺点, 使得发光性能有了较大提高<sup>[13]</sup>。

图 1 为电子单载流子器件的电流-电压特性, 器件结构为 ITO/TiO<sub>2</sub>(80 nm)/Al(200 nm)。从 图中可以看出,该器件具有几乎对称的电流特性, 这也说明由 ITO 和 Al 到 TiO<sub>2</sub> 的电子注入是相同 的,这就保证了倒置器件的电子注入/传输特性。





Fig. 1 The current density-voltage curve for electrononly device

图 2 为倒置 QD-LED 的发光性能曲线。器件 结构为 ITO/TiO<sub>2</sub>(35 nm)/QD1/TCTA(45 nm)/ MoO<sub>3</sub>(8 nm)/Al(200 nm),发光层为发红光的 QD1,器件的开启电压为 4.0 V。从图 2(a)中可 看到,随着电流密度的增加,其亮度迅速增大,最 大亮度达到 1 100 cd/m<sup>2</sup>。从图 2(b)中可看到, 随着电流密度的增加,器件的效率略有下降,最大 效率为 3.8 cd/A。同以前的正置 QD-LED 的亮度-电流密度关系曲线相比,该器件相对稳定<sup>[67,9]</sup>,并 且该器件的最大效率为 3.8 cd/A。

图 3 为发光器件在 5.5 V 电压下的电致发光 光谱(EL)。为了比较,我们给出了溶液中 QD1 的 PL 光谱。可以看出电致发光的峰值存在明显 的红移,可能是由于电场感应的斯塔克(Stark)效



图 2 (a)器件亮度特性,插图为器件照片;(b)器件的效率转性。



![](_page_2_Figure_14.jpeg)

图 3 器件的 EL 光谱和 QD1 在溶液中的 PL 光谱 Fig. 3 The EL of the device and PL for the QD1 in toluene

应或从小尺寸 CdSe 量子点到大尺寸粒子之间的 能量传递引起的<sup>[15]</sup>。

我们进一步研究了 Au 纳米粒子对 QD-LED 性能的影响。图 4(a)为 Au 纳米粒子旋涂在石英衬 底上的吸收光谱,其等离子体共振峰位于 540 nm。

![](_page_2_Figure_18.jpeg)

- 图4 (a) 热处理后 Au 纳米粒子的吸收光谱;(b) QD2 的吸收、发光光谱及器件的 EL 光谱。
- Fig. 4 (a) Absorption spectrum of Au nanoparticles. (b) Absorption spectrum of CdSe QDs and PL and EL spectra of the QD2.

为了与 Au 纳米粒子等离子体共振峰匹配,我们 选择了发光位于 544 nm 的 QD2 样品来制备正置 QD-LED。图 4(b)为 QD2 在甲苯溶液中的发光、 吸收谱及器件的 EL 谱,所加电压为 5.5 V。为了 研究 Au 纳米粒子对器件性能的影响,我们制备 了有 Au 和无 Au 的对比器件。从图中可以看出, 两个器件具有相同的 EL 发射,也就是说 Au 的引 入并没有改变器件的激子发光波长。在有无 Au 纳米晶的情况下,器件的激子复合区域都位于 QD2 发光层。

图 5 为器件的效率特性曲线。从图中可以看

![](_page_3_Figure_3.jpeg)

图 5 有 Au 纳米粒子和无 Au 纳米粒子器件的效率特性

Fig. 5 The efficiency curves for LEDs with/without Au nanoparticles

# 出,在 Au 纳米晶引入之后,在相同电流密度下, 器件的发光效率有所提高。另外,电流密度越高, 提高的幅度越大。在电流密度为 200 mA/cm<sup>2</sup>时, 器件的效率约提高 42%。我们注意到金属纳米 粒子产生的局域等离子体效应提高了器件的效 率<sup>[16-17]</sup>,这种局域等离子体效应可能减少了器件 中的无辐射跃迁,使得发光效率随电流增大而降 低的速度明显减小。

#### 4 结 论

利用溶胶-凝胶的 TiO<sub>2</sub> 作为电子注入/传输 层制备了具有倒置结构的 QD-LED。这一结构 克服了正置结构的很多缺点,如溶液法制备多 层膜时的溶液选择问题。在 TiO<sub>2</sub> 氧化物电子注 入/传输层上旋涂 QD 溶液,无需考虑有机溶液 对 TiO<sub>2</sub> 层的破坏,而在 QD 发光层上,通过热蒸 发方式制备的空穴传输层材料也可按照需要进 行选择,这就极大地增加了 QD-LED 制备的灵活 性,为深入研究器件特性提供了一个有效途径。 另外,我们在正置器件中引入了 Au 纳米粒子, Au 纳米粒子的等离子体效应对 QD 的发光动力 学过程有很大影响,器件的效率得到了一定的 提高。

#### 参考文 献:

- [1] Li J J, Wang Y A, Guo W Z, et al. Large-scale synthesis of nearly monodisperse CdSe/CdS core/shell nanocrystals using air-stable reagents via successive ion layer adsorption and reaction [J]. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125 (41): 12567-12575.
- [2] 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).
- [3] Jang E, Jun S, Jang H, et al. White-light-emitting diodes with quantum dot color converters for display backlights [J].
   Adv. Mater., 2010, 22(28):3076-3080.
- [4] 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.
- [5] Coe S, Steckel J S, Woo W K, et al. Large-area ordered quantum-dot monolayers via phase separation during spin-casting
   [J]. Adv. Funct. Mater., 2005, 15(7):1117-1124.
- [6] Niu Y H, Munro A M, Cheng Y J, et al. Improved performance from multilayer quantum dot light-emitting diodes via thermal annealing of the quantum dot layer [J]. Adv. Mater., 2007, 19(20):3371-3376.
- [7] Sun Q J, Wang Y A, Li S L, et al. Bright, multicoloured light-emitting diodes based on quantum dots [J]. Nat. Photon., 2007, 1(12):717-722.
- [8] 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.

- [9] Zhao J L, BardeckeR J A, Munro A M, et al. Efficient CdSe/CdS quantum dot light-emitting diodes using a thermally polymerized hole transport layer [J]. Nano Lett., 2006, 6(3):463-467.
- [10] Caruge J M, Halpert J E, Wood V, et al. Colloidal quantum-dot light-emitting diodes with metal-oxide charge transport layers [J]. Nat. Photon., 2008, 2(4):247-250.
- [11] Mashford B S, Nguyen T L, Wilson G J, et al. All-inorganic quantum-dot light-emitting devices formed via low-cost, wetchemical processing [J]. J. Mater. Chem., 2010, 20(1):167-172.
- [12] Wang X Y, Liu X Y, Zhao J L. Synthesis and luminescence properties of CuInS<sub>2</sub> nanocrystals [J]. Chin. J. Lumin. (发光学报), 2012, 33(1):7-11 (in Chinese).
- [13] Kwak J, Bar W K, Lee D, et al. Bright and efficient full-color colloidal quantum dot light-emitting diodes using an inverted device structure [J]. Nano. Lett., 2012, 12(6):2362-2366.
- [14] Brust M, Walker M, Bethell D, et al. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system [J]. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1994(7):801-802.
- [15] Zhao J L, Zhang J Y, Jiang C Y, et al. Electroluminescence from isolated CdSe/ZnS quantum dots in multilayered lightemitting diodes [J]. J. Appl. Phys., 2004, 96(6):3206-3210.
- [16] Kulakovich O, Strekal N, Yaroroshevich A, et al. Enhanced luminescence of CdSe quantum dots on gold colloids [J]. Nano Lett., 2002, 2(12):1449-1452.
- [17] Guo L, Zhao D X, Zhang Z Z, et al. Photoluminescence and photoresponse property of Ag modified ZnO nanowire [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(3):216-219 (in English).

# 《发光学报》网上在线投稿通知

由于学报发展的需要,《发光学报》网站已经建成开通,欢迎广大作者浏览我们的网页并提出宝贵意见,共同建好这个为广大作者和读者进行交流以及展示作者相关科研成 果的平台。《发光学报》网页上建有网上在线投稿平台,我们只接收网上在线投稿,欢迎 大家使用。如有问题,请与我们联系:

E-mail: fgxbt@126.com, Tel: (0431)86176862,84613407

《发光学报》网址: http://www.fgxb.org

《发光学报》编辑部