

文章编号: 1000-7032(2022)02-0238-09

氯化锌修饰蓝光量子点发光二极管

张玉玲, 肖毅, 王俊杰, 罗宇, 郭标, 李丹阳, 许伟, 彭俊彪*

(华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室, 广东 广州 510641)

摘要: 采用氯化锌($ZnCl_2$)修饰镉基 CdSe/ZnS 蓝光量子点(B-QD)薄膜,发现与量子点表面结合力更强的 $ZnCl_2$ 能够部分取代量子点长链配体油酸,有效钝化量子点表面缺陷,提高薄膜的荧光量子效率(PLQY)。此外,由于 $ZnCl_2$ 具有偶极作用,使量子点真空能级提高 0.2 eV,一方面可改善电子和空穴载流子注入平衡,另一方面可有效降低发光器件的启亮电压,提高器件的发光寿命。这种无机配体修饰量子点薄膜的方法可能为解决蓝光量子点发光二极管(B-QLEDs)因空穴注入困难和量子点表面缺陷导致器件性能不高的问题提供一个有效思路。

关键词: 氯化锌修饰层; 无机配体取代; 蓝光量子点发光二极管; 载流子平衡; 效率滚降减缓

中图分类号: TN312.8 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20210367

Zinc Chloride Modification of Blue Quantum Dot Light-emitting Diode

ZHANG Yu-ling, XIAO Yi, WANG Jun-jie, LUO Yu, GUO Biao, LI Dan-yang, XU Wei, PENG Jun-biao*

(State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510641, Guangdong)

* Corresponding Author, E-mail: psjpbeng@scut.edu.cn

Abstract: Inorganic zinc chloride ($ZnCl_2$) was used as a ligand to modify cadmium-based blue quantum dot (B-QD) film. In this case, $ZnCl_2$ can partially replace the original long-chain ligand of oleic acid (OA) because of a strong interaction between $ZnCl_2$ and QDs. The replaced $ZnCl_2$ can passivate the surface defects of QDs to enhance the photoluminescence quantum yield (PLQY) of the QDs film. Meanwhile, the strategy can significantly improve carrier transport capacity and pull up the vacuum energy level of the QDs film by 0.2 eV due to $ZnCl_2$ dipoles, which may improve electron and hole injection balance, reduce the turn-on voltage of EL devices, and extend device lifetime as well. This method might provide an effective way to improve performances of blue quantum dot light-emitting diodes.

Key words: zinc chloride modification; inorganic ligand exchange; blue quantum dot light-emitting diodes; balanced carriers; efficiency roll-off improvement

1 引 言

胶体量子点(QDS)具有优异的发光特性,其发光波长可通过粒子尺寸进行调谐,发射光谱窄,

色纯度高,应用前景广阔,在学术界、产业界受到极大关注^[1-2]。目前,红光和绿光量子点发光二极管(QLED)的外量子效率(EQE)均超过 20%,文献报道的器件寿命也高达百万小时^[3-4];然而,

收稿日期: 2021-11-18; 修订日期: 2021-12-01

基金项目: 国家自然科学基金(51521002,62074059,52073104); 广东省科技计划(2019B030302007,2019B010934001)资助项目
Supported by National Natural Science Foundation of China(51521002,62074059,52073104); Science and Technology Project of Guangdong Province(2019B030302007,2019B010934001)

虽然蓝光 QLED (B-QLED) 的最高效率也已经达到 20%^[5], 但大部分文献报道的效率都不超过 10%^[5-15], 稳定性远远达不到应用要求, 因此, 高效率和高稳定性的蓝光量子点器件仍需要进一步研究。蓝光 QDs 的溶液荧光量子效率 (PLQY) 虽然可达到约 80%, 但是用于电致发光, 其所具有的宽带隙、深最高占据分子轨道 (HOMO) 特性, 难以找到适配的高迁移率和深 HOMO 的空穴传输材料 (HTLs) 来设计可实现载流子平衡的高效率发光器件, 导致 B-QLED 的发光效率和稳定性受到较严重影响。目前常用的具有较深 HOMO 的 HTLs, 如聚乙烯基咔唑 (PVK)、4,4'-N,N'-二咔唑联苯 (CBP) 等, 要么空穴传输性差, 要么成膜性不好, 严重影响器件的发光性能, 如启亮电压较高、漏电流较大等。要设计载流子注入平衡的量子点蓝光器件, 另外可行的方法是通过调控 QDs 的配体, 提高蓝光量子点的 HOMO 能级。实际上, 量子点能级调控可以通过表面配体诱导偶极子来实现^[16], 通过改变与 QDs 表面结合的化学基团的特性和配体的偶极矩来改变表面偶极子的强度, 从而调控量子点的真空能级, 这在量子点太阳能电池领域有较多的研究^[17-19]。而在量子点发光领域, 也涉及到相关研究。2016 年, 成均馆大学 Chae 等用苯硫醇对绿光 QDs 进行配体交换, 显著提高了薄膜 PLQY, 通过配体偶极作用使空穴注入势垒降低 0.3 eV, 制备的正装器件效率可以提高 80%^[20]; 2019 年, 他们又用具有负偶极矩的苯硫酚衍生物对绿光 QDs 进行配体交换, 使 QDs/乙氧基化聚乙烯亚胺 (PEIE) 与聚双(4-苯基)(4-丁基苯基)胺 (P-TPD) 间的 HOMO 势垒降低了 0.3 eV, 制备出了效率高达 24.8% 的倒装 QLED^[21]; 2018 年, 多伦多大学 Sargent 等采用亚硫酰氯取代绿光 QDs 配体, 制备出的倒装 QLED 的亮度达 460 000 cd/m²^[22]; 此外, 有研究显示, 配体的修饰除了可调控 QDs 的能级外, 还可以钝化缺陷。2020 年, 韩国 Kim 等用氯化锌对蓝光 ZnTeSe/ZnSe/ZnS QDs 分别进行了液相配体取代和固相薄膜配体取代, 修饰后的 QDs 都有更好的缺陷钝化效果和电荷传输能力, 大大提高了 QLED 的性能, 获得了超过 20% 的无镉 B-QLEDs 的效率^[23]; 同年, TCL 钱磊等将油酸锌配体运用到 R-QDs 的液相配体交换中, 具有双离子钝化效果的油酸锌不仅提高了 QDs 墨水的光致发光性能, 还显著提

升了喷墨打印器件的稳定性, 制备了最高效率为 16.6% 和最长寿命 172 万小时的喷墨打印 QLED^[24]。由此可见, 配体修饰对提升 QD 器件性能, 特别是蓝光 QD 器件性能起到了重要作用。尽管如此, 对蓝光 QD 的研究相对较少。

文献表明^[25], 小尺寸的金属卤化物配体可以克服长链有机配体的空间位阻效应, 更易到达量子点表面未配位的位点, 且氯化物在醇溶剂当中的溶解性较好。所以本文采用无机盐卤化物 ZnCl₂ 修饰 B-QDs 薄膜的方法, 不仅可以有效钝化 QDs 的表面缺陷, 增强薄膜的 PLQY, 还能够改变与 QDs 表面的偶极相互作用, 提升 B-QDs 的 HOMO 能级, 改善空穴的注入能力。利用这一思想, 得到了较低启亮电压、亮度提升两倍、效率滚降明显减缓的 B-QLED, 这为解决 B-QLED 因空穴注入困难所导致的器件性能不良问题提供了一个有效的研究思路。

2 实 验

2.1 实验材料

实验中的氧化锌 (ZnO) 纳米颗粒购买于广东省普加福光电公司, 溶解于乙醇中, 浓度为 30 mg/mL; ZnCl₂ 购买于阿拉丁化学试剂公司, 溶解于乙醇溶剂中; 分散在正辛烷中的蓝光 QDs 购买于苏州星硕纳米科技有限公司, 其核壳结构为 CdSe/ZnS, 表面主要配体为油酸, 浓度为 20 mg/mL; 聚 9,9-二辛基芴-co-N-(4-丁基苯基)二苯胺 (TFB) 购自 American Dye Source, 溶解在氯苯中, 浓度为 8 mg/mL; 聚(3,4-乙烯二氧噻吩): 聚苯乙烯磺酸盐 (PEDOT: PSS) 购买于 Heraeus Electronic Materials Division; 图案化的氧化铟锡 (ITO) 购买于深圳南玻集团; 无水乙醇 (EtOH)、纯度为 99.8% 的异丙醇、正辛烷和氯苯等溶剂均购买于 Sigma-Aldrich。以上材料均直接使用, 未做其他处理。

2.2 器件制备

本文制备的正装对比器件结构分别为 ITO/PEDOT: PSS/TFB/QD/ZnO/Al 和 ITO/PEDOT: PSS/TFB/QD (ZnCl₂ 处理)/ZnO/Al。具体的制备步骤为: ITO 玻璃衬底依次用四氢呋喃、异丙醇、洗液、去离子水、去离子水和异丙醇混合溶剂在超声池中超声清洗 10 min, 再转移至烘箱中烤干, 并在器件制备前进行 10 min 的 UV 预处理; 接着在空气中的 ITO 基板上旋涂厚度约 45 nm 的 PEDOT: PSS, 在 150 °C 条件下退火 15 min; 之后将基板转

移至手套箱中,将溶解在氯苯中的 TFB 溶液旋涂在 PEDOT: PSS 上,薄膜厚度约为 40 nm,用 150 °C 退火 15 min;待其冷却至室温后,再旋涂上 QDs 溶液,约 18 nm,也随即在手套箱中用 95 °C 退火 10 min;之后用 ZnCl_2 溶液滴加至铺满整个 QD 层上,等候 30 s,随即用 1 000 r/min 的低速旋转 40 s,紧接着用无水乙醇以 1 000 r/min 的低速再旋涂一次,清洗掉多余的 ZnCl_2 ,并在手套箱中用 95 °C 退火 10 min 后,待其冷却;再旋涂约 40 nm 厚的 ZnO 纳米颗粒,95 °C 退火 10 min 冷却后,转移至蒸镀舱,在 1×10^{-4} Pa 的真空度下蒸镀 100 nm 厚度的 Al,蒸镀结束后,用树脂和玻璃盖板进行 UV 光照 5 min 固化封装(这里将未经处理的和经 ZnCl_2 处理的 QDs 分别定义为 OA-QDs 和 ZnCl_2 -QDs)。

2.3 器件表征

器件的光电性能由四合一数字源表(Keithley 2400)和分光色度计(CS-200)测量记录,在一定的电压范围内,采集电流和亮度等信号。器件的 EL 光谱由微型光纤光谱仪测量,薄膜的吸收谱由紫外-可见分光光度计来表征,薄膜的 PLQY 由绝对量子效率测试仪测量获得,PL 光谱由光纤光谱仪测试获得,薄膜中元素的种类和含量变化由 X 射线光电子能谱仪表征(XPS),薄膜中基团的种类和变化由傅里叶红外光谱仪的吸收模式(FT-IR)表征,薄膜电势的变化是由开尔文探针测量获得的。

3 结果与讨论

3.1 ZnCl_2 修饰对 B-QDs 薄膜光学性能的影响

根据文献报道,用体积小而导电性更好的无机盐卤化物 ZnCl_2 部分取代量子点表面长链有机油酸配体,可能会导致量子点发生聚集^[23],影响量子点溶液的分散性,进而影响量子点成膜质量。所以本文采用固相配体交换方法避免量子点在配体交换过程中发生聚集,即对量子点薄膜进行 ZnCl_2 修饰,具体修饰步骤如图 1。为了证明该修饰方法不会对量子点特性产生影响,对修饰前后的量子点薄膜测试了紫外-可见光吸收光谱,从图 2(a)可以看出,修饰后的薄膜吸收谱的吸收带边并未发生变化,在 477 nm 处仍有较为清晰的吸收边,光学带隙保持约为 2.6 eV。QDs 溶液的 PLQY 为 73%,而薄膜的 PLQY 下降到 50%,说明 QDs 表面部分有机配体发生脱落,产生了缺陷态,如图 2(b);乙醇溶剂清洗(EtOH-rinsed)后的 QDs 薄膜的 PLQY 仍旧保持为 50%,说明乙醇清洗未对量子点薄膜发光产生影响,而 ZnCl_2 乙醇溶液修饰的 ZnCl_2 -QDs 薄膜,其 PLQY 增加到了 60%,说明 ZnCl_2 既可以钝化 QDs 薄膜由于配体脱落产生的缺陷,又因与 QDs 表面结合力更强,在薄膜加热退火过程中可能会进一步减少 QDs 表面缺陷。图 2(c)表明, QDs 溶液、OA-QDs、EtOH-rinsed QDs 以及 ZnCl_2 -QDs 薄膜的荧光光谱都是典型高斯对称的,半峰宽约为 24 nm。其中溶液

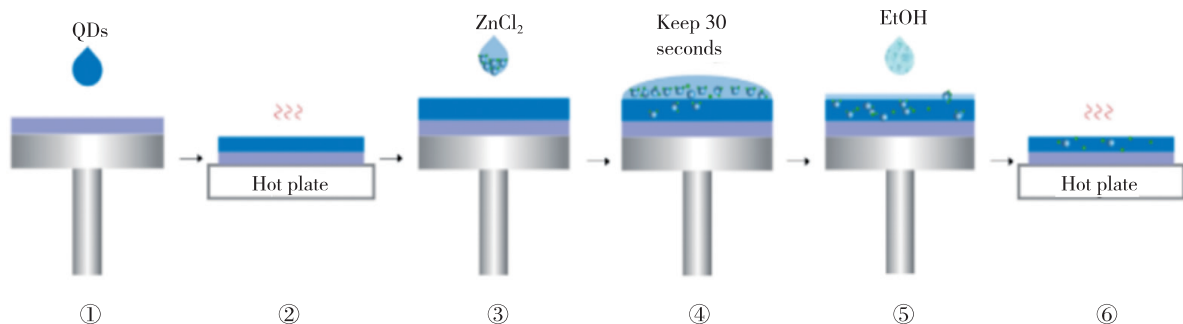


图 1 ZnCl_2 修饰蓝光量子点薄膜的工艺步骤。步骤①②: QDs 溶液在 TFB 衬底上旋涂成膜,并加热退火;步骤③④: 适量 ZnCl_2 溶液滴加至覆盖住 QDs 薄膜,并静置 30 s 后旋涂;步骤⑤: 适量乙醇滴加覆盖住步骤④中的薄膜并立即旋涂;步骤⑥: 薄膜加热退火。

Fig. 1 Schematic illustration of ZnCl_2 modification process. Step 1 and 2: QDs solution was spin-coated on the TFB substrate, and cooled after being annealed. Step 3 and 4: the appropriate amount of ZnCl_2 solution was coated on the QDs film and spinned after 30 s. Step 5: ethanol was spin-coated on the film immediately in step 4. Step 6: the film was annealed and cooled.

的 PL 峰位于 460 nm, OA-QDs 和 EtOH-rinsed QDs 薄膜的 PL 发射峰位于 462 nm, ZnCl_2 -QDs 薄膜的 PL 光谱红移到了 464 nm, 这可能是由于从溶液态到薄膜态, 以及 ZnCl_2 对原长链配体的部分取代, 使 QDs 之间的距离变短, 而相邻 QDs 间的电子耦合强度是随着点间距的减小成指数倍增的,

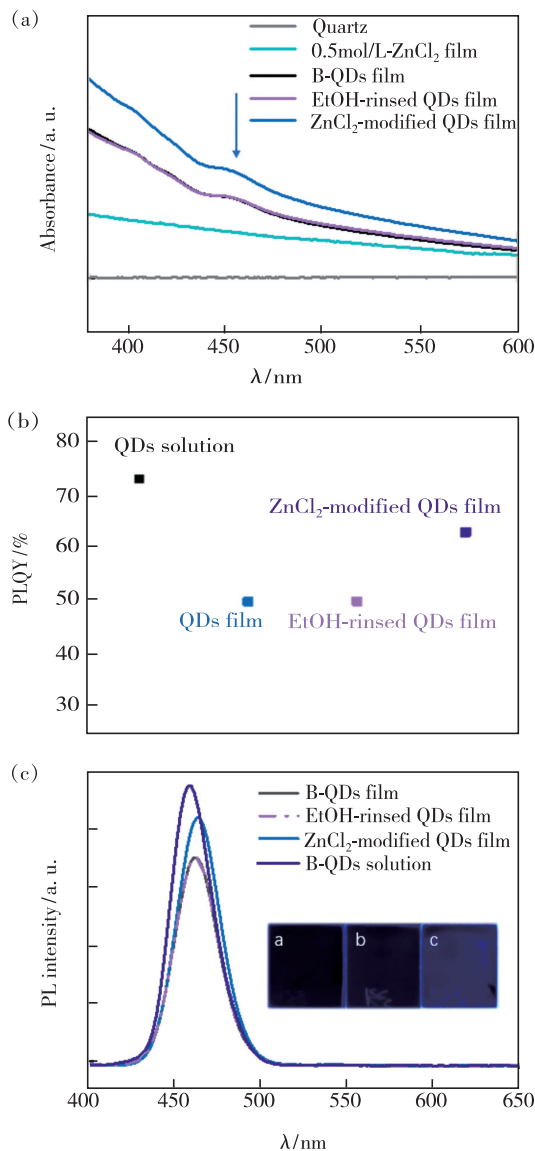


图 2 不同薄膜样品的紫外-可见吸收光谱 (a)、PLQY (b)、PL 及紫外光激发下实际样品的发光对比图 (c)。薄膜 a: quartz/QDs; 薄膜 b: quartz/EtOH-rinsed QDs; 薄膜 c: quartz/ ZnCl_2 -modified QDs。

Fig. 2 (a) UV-visible absorption spectra of several films. (b) PLQY. (c) PL measurement and actual luminescence under UV excitation of various films. Film a: quartz/QDs. Film b: quartz/EtOH-rinsed QDs. Film c: quartz/ ZnCl_2 -modified QDs.

QDs 波函数的扩展就会减轻量子限制效应, 使得电子可在不同粒径大小的 QDs 内辐射复合, 发生荧光共振能量转移 (Fluorescence resonance energy transfer, FRET), 从而导致 PL 红移^[26]。通过比较三种薄膜在同一紫外光照射下的发光照片 (图 2 (c)), 可以明显地看出薄膜 c 的蓝光强度相较于前两者 (薄膜 a 和 b) 更强。综上所述, 通过采用与 QDs 表面结合力更强的无机盐 ZnCl_2 进行修饰, 能够钝化蓝光 QDs 的表面缺陷, 使薄膜的光致发光性能得到提升。

3.2 ZnCl_2 修饰对 B-QDs 表面配体的影响

根据文献报道^[27], 溶解在较强极性溶剂中的金属卤化物盐修饰 QDs 可使金属卤化物解离, 卤素取代部分原油酸配体, 配位到 QDs 表面的正价金属悬挂键上, 如图 3 (a)。为验证该推测, 对修饰前后的 QDs 薄膜进行了 XPS 测试分析, 如图 3 (c) 所示, 为 QDs 薄膜的 $\text{Zn } 2p_{3/2}$ 轨道的 XPS 谱图, 相比于修饰前的薄膜, 修饰后的轨道电子束缚能增加了 0.3 eV, 说明 Zn 接受外来电子的密度减少 (ZnCl_2 中的 Cl 元素电负性小于 OA 中的 O) 使得内层电子受屏蔽作用减弱, 抵消的原子核的库伦作用变弱, 表现在 XPS 上即为峰位向高结合能方向移动。为进一步证明该修饰可发生配体取代的过程, 进行了 FTIR 测试分析 (图 3 (b)), 发现在 OA-QDs 薄膜的 2911 cm^{-1} 和 2847 cm^{-1} 处检测到较强的亚甲基振动峰, 这是表面原配体油酸长链中的基团^[20]; 而修饰后的薄膜并没有检测到同样强度的峰, 表明 ZnCl_2 修饰对 QDs 表面配体所产生的影响是: 在步骤④中一部分油酸配体脱落溶于乙醇后, 在步骤⑤中因旋涂离心力而去除掉其中绝大部分, 而剩余小部分的油酸配体虽脱落于量子点表面, 但仍吸附在薄膜上。

为了定量说明配体取代的比例, 用灵敏度因子法 $N = I/F_{AS}$ 来计算 XPS 测试中 O 元素 (原配体 OA 中的 O) 含量的变化, 其中 I 是谱峰面积, F_{AS} 是元素的灵敏度因子。这里以 ZnS 中的 S 元素含量为基准, 计算得出修饰前的薄膜 S/O 的原子含量比是 1/0.71, 修饰后变为 1/0.57 (表 1), 说明大约有 20% 的表面原配体 OA 脱落了, 如图 3 (d)、(e)。

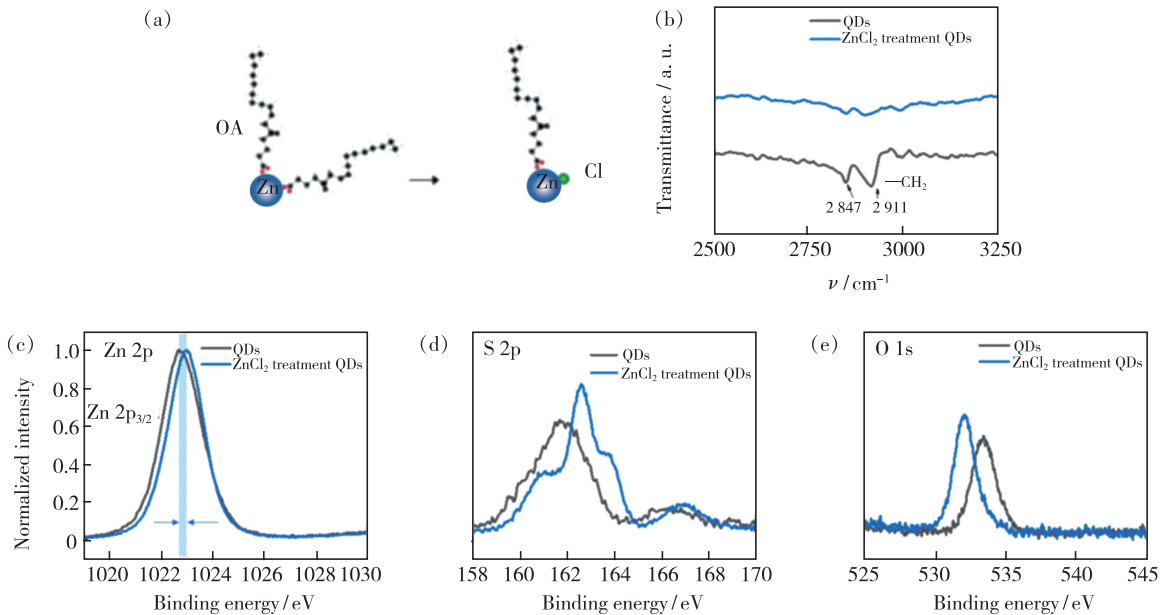


图 3 (a) $ZnCl_2$ 配体取代示意图; (b) 不同薄膜的傅里叶红外变换吸收光谱; (c) Zn 2p 轨道的 XPS 高分辨率扫描谱; (d) S 2p 的 XPS 高分辨率扫描谱; (e) O 1s 的 XPS 高分辨率扫描谱。
 Fig. 3 (a) Schematic illustration of ligand exchange of $ZnCl_2$ modification. (b) FTIR spectra. (c) Zn 2p core level spectra. (d) S 2p core level spectra. (e) O 1s core level spectra of two different films.

表 1 两种薄膜样品中 S/O 的含量比

Tab. 1 The content ratio of S and O elements in the films

Samples	O 1s 的谱峰面积/ (cps · eV)	S 2p 的谱峰面积/ (cps · eV)	S/O
QDs	33 548.96	33 800.06	1/0.71
$ZnCl_2$ -QDs	35 948.18	53 840.67	1/0.57

3.3 $ZnCl_2$ 修饰对 B-QDs 能级的影响

通过对 ITO 衬底样品、OA-QDs 和 $ZnCl_2$ -QDs 薄膜样品进行开尔文探针的电势测量,得到 ITO 衬底的电势为 286 mV, OA-QDs 和 $ZnCl_2$ -QDs 薄膜的电势分别为 523.4 mV 和 737.7 mV。通常文献中把 ITO 的功函数定义为 4.7 eV^[28], 所以 OA-QDs 和 $ZnCl_2$ -QDs 薄膜相对应的功函数分别为 4.9 eV 和 5.2 eV, 可见 $ZnCl_2$ 改变了 QDs 薄膜表面的能级, 将真空能级上拉了 0.2 eV, 如图 4 所示。为了进一步研究不同薄膜深度的电势变化情况, 用电子束轰击深度分别为 10, 16, 22 nm (表 2), 仍以 S 元素含量为参考基准, 计算 S/Cl 元素的含量比例在不同深度处分别为 1/0.19, 1/0.11 和 1/0.10; 另外还计算了浓度分别为 0.5, 0.3, 0.1 mol/L 的 $ZnCl_2$ 修饰的 QDs 深度在 10 nm 处 S/Cl 含量比, 如表 3 所示, 分别为 1/0.20, 1/0.09, 1/0.08, 而这三种薄膜样品测试的电势都同样为 737.7 mV。上述

计算结果表明, 0.5 mol/L $ZnCl_2$ 修饰的 18 nm 厚的 QDs 薄膜的能级都提高了 0.2 eV, 说明 $ZnCl_2$ 配位深入到 QDs 层内, 可有效降低与 TFB 之间的空穴注入势垒。

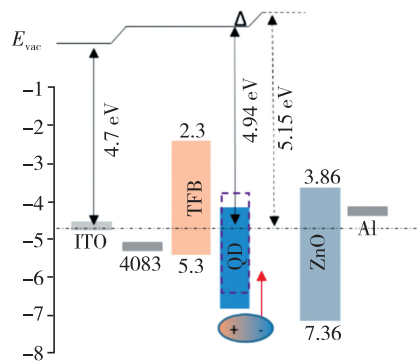


图 4 正装器件结构及能级变化示意图

Fig. 4 Illustration of device structure and energy diagram

表 2 0.5 mol/L- $ZnCl_2$ 修饰的 QDs 薄膜在不同刻蚀深度的 S/Cl 含量比

Tab. 2 The S/Cl content ratios of 0.5 mol/L- $ZnCl_2$ modified films of different etch depth

刻蚀深度/nm	S/Cl
10	1/0.19
16	1/0.11
22	1/0.10

表 3 不同浓度 ZnCl₂ 修饰的 QDs 薄膜在刻蚀深度为 10 nm 的 S/Cl 含量比和功函数

Tab. 3 The S/Cl content ratios and work functions of several concentrations modified films at the depth of etching 10 nm

ZnCl ₂ /(mol · L ⁻¹)	S/Cl	WF/eV
0.5	1/0.20	5.15
0.3	1/0.09	5.15
0.1	1/0.08	5.15

根据文献报道, QDs 真空能级的偏移主要是两种偶极作用的总和^[18]: 一个是 QDs 壳表面的原子与配位配体之间的偶极, 另一个是配体自身表现出的偶极。前者的偶极方向是从带正电的金属指向带负电的配体, 而后者的偶极方向取决于配体的化学结构和键合方向。与体积较大的油酸硫醇类有机配体相比, 无机卤化物配体缺少与 QDs

表面-配体间偶极相反方向的偶极, 这也是为什么在之前的研究当中发现这类卤化物的配体能够使真空能级上移^[23, 29-30]。在本文中, Cl 在 ZnS 表面与 Zn 配位^[23-24], 钝化 S 位点, 由于 Cl 配体自身偶极的缺失, 导致真空能级整体表现为向上偏移(图 4)。

3.4 ZnCl₂ 修饰对 B-QLED 性能的影响

本文制备了 OA-QDs 和 ZnCl₂-QDs 两种对比条件的正装器件, 如图 5(a)。TFB 的 HOMO 能级仅有 5.3 eV, 与 B-QDs 的深 HOMO 能级相差 1.4 eV, 这也是蓝光 QLED 中空穴注入的难题; 而上述 ZnCl₂ 对 QDs 层的能级上拉作用会减小空穴注入的势垒, 所以预期会对发光器件性能有一定的改善作用。从图 5(b) 看出, ZnCl₂-QDs 器件的漏电流密度减小了一个数量级, 启亮之后电流密度增长迅速, 在 3~4 V 区间内, 最大电流密度比

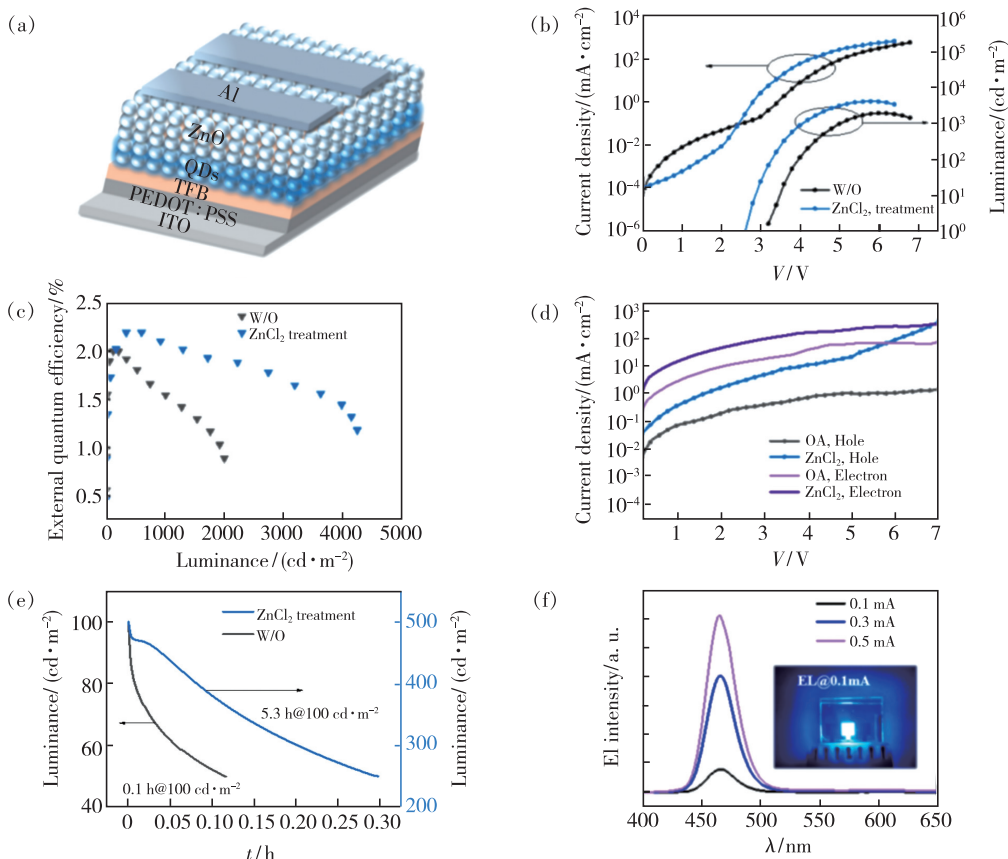


图 5 (a) 正装器件结构 ITO/PEDOT: PSS/TFB/QDs/ZnO/Al 示意图; (b) 器件的 J - V - L 特性曲线; (c) 器件 EQE 与亮度的关系曲线; (d) 单空穴 ITO/PEDOT: PSS/TFB/QDs/MoO₃/Al 与单电子器件 ITO/ZnO/QDs/ZnO/Al 的 J - V 特性; (e) 器件亮度衰减到初始一半的寿命; (f) ZnCl₂-QDs 器件在不同电流下的 EL 光谱及发光照片。

Fig. 5 (a) The device with traditional structure ITO/PEDOT: PSS/TFB/QDs/ZnO/Al. (b) J - V - L characteristic of devices. (c) The dependence of EQE on the luminance. (d) The J - V characteristics of HOD: ITO/PEDOT: PSS/TFB/QDs/MoO₃/Al and EOD: ITO/ZnO/QDs/ZnO/Al. (e) The lifetime of devices. (f) EL spectra under different current and luminous picture.

OA-QDs 器件的高一个数量级,同时亮度也相应地增加。这是因为修饰后 QDs 表面配体的空间位阻降低,绝缘有机长链配体的减少及体积小的无机 ZnCl_2 配体的补充配位,使载流子在 QDs 层的传输特性都有所增强,表现为器件的启亮电压从 3.2 V 降低到 2.8 V,最大亮度从 $2\,004\text{ cd/m}^2$ 增加至 $4\,003\text{ cd/m}^2$ 。图 5(e) 表明,器件的效率滚降有所减缓,如 OA-QDs 器件的最大 EQE 2% 在 230 cd/m^2 的低亮度下达到,随后在 $2\,000\text{ cd/m}^2$ 亮度左右效率滚降至最大 EQE 的 45%; 而 ZnCl_2 -QDs 器件在 230 cd/m^2 的低亮度下也同样能达到 OA-QDs 器件的最大 EQE 值,在 500 cd/m^2 的亮度处,效率进一步增长至 2.2%,且在 $2\,000\text{ cd/m}^2$ 亮度时,效率滚降为最大 EQE 的 86%。由此可见,器件当中的电子空穴是更加平衡的,推测是空穴注入与传输的增强带来的积极效应。为进一步验证这个推测,制备了单电子和单空穴的器件,如图 5(d)。

在 ZnO 作为 ETL 的 QLEDs 中,普遍认为电子是器件中的多数载流子,单载流子器件的 J - V 特性也表明 QDs 无论是否经过 ZnCl_2 的修饰,电子电流密度都大于空穴电流密度,但是 ZnCl_2 -QDs 的单载流子器件中的空穴与电子电流密度差距相比较 OA-QDs 单载流子器件的要小。如在 4 V 电压下, ZnCl_2 -QDs 器件的空穴和电子电流密度分别为 10.8 mA/cm^2 和 157.7 mA/cm^2 ,而 OA-QDs 器件的空穴和电子电流密度分别为 0.7 mA/cm^2 和 38.7 mA/cm^2 ,前者差距为 15 倍,而后者差距 55 倍。而且在 5 V 电压以后, ZnCl_2 -QDs 器

件的空穴电流密度仍呈现疾升状态,但在 OA-QDs 器件中空穴电流密度的增长已经趋于饱和,这也说明在高电压下保持增长的空穴电流密度对于器件高效率的维持起着很重要的作用。如图 5(e)、(f) 所示,在 100 cd/m^2 的初始亮度下,OA-QDs 器件的 T_{50} 约为 7.8 min; 而在 500 cd/m^2 的初始亮度下, ZnCl_2 -QDs 器件的 T_{50} 可延长至 18 min。也测试了 ZnCl_2 -QDs 器件分别在 0.1, 0.3, 0.5 mA 电流下的 EL 发射光谱,发射峰位于 465 nm,发光照片显示均匀的 EL 发光,器件性能汇总如表 4 所示。然而,相比于文献报道中类似器件结构的 B-QLEDs^[8,11,31],器件的效率和寿命都偏低。众所周知,蓝光器件的效率和寿命与量子点材料本身的效率、稳定性及器件中的电荷平衡关系密切^[32-33],从图 2(c) 中薄膜 PL 发光照片可以看出,其发光强度较弱,且在外界环境(如水氧)影响下,紫外光照射,发光强度会逐渐衰减,这可能与配体脱落引入的缺陷以及薄膜 QDs 之间的能量转移有关。而从器件来看,正装器件结构的电子传输层使用的是 ZnO,器件中载流子的不平衡导致 QDs 与 HTL 界面处的电子堆积不仅会增加 QDs 层的非辐射复合,降低发光效率和亮度,而且对 HTL 的稳定性也有一定的影响。尽管 ZnCl_2 配体修饰可以有效减少 QDs 缺陷,降低激子的非辐射复合,但对减弱薄膜由于密堆积 QDs 之间的能量转移和 ZnO 对 B-QDs 的严重荧光猝灭,还有较大局限。因此,高效稳定的 B-QLEDs 还需要开发高效稳定的 B-QDs 和与其适配的电子传输层材料。

表 4 两种 B-QLEDs 的性能汇总

Tab. 4 Summary of device performance of the two B-QLEDs

Devices	V_{on}/V	$\text{LE}_{\text{max}}/(\text{cd} \cdot \text{A}^{-1})$	$\text{EQE}_{\text{max}}/\%$	$L_{\text{max}}/(\text{cd} \cdot \text{m}^{-2})$	$T_{50}/\text{h}@100\text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$	EL/nm
OA-QDs	3.2	1.4	2.0	2 004	0.1	465
ZnCl_2 -QDs	2.8	1.6	2.2	4 263	5.3	465

4 结 论

本文采用无机配体 ZnCl_2 修饰 B-QDs 薄膜,使 ZnCl_2 约 20% 部分取代 QDs 表面的长链油酸配体,钝化了 QDs 从溶液态到薄膜态由于油酸配体脱落导致的缺陷,从而提高了 B-QDs 薄膜的 PLQY; 且 ZnCl_2 配位深入到 QDs 薄膜内,配体偶极的变化使得 QDs 真空能级提升 0.2 eV,器件的

电子和空穴注入平衡得以改善,启亮电压大幅降低,发光寿命也得以延长。该方法对 B-QLED 的性能提升有一定帮助,这将为改善 B-QLED 性能提供参考。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://ejl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210367>.

参 考 文 献:

- [1] DAI X L, DENG Y Z, PENG X G, *et al.* Quantum-dot light-emitting diodes for large-area displays: towards the dawn of commercialization [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(14):1607022-1-22.
- [2] QI H, WANG S J, JIANG X H, *et al.* Research progress and challenges of blue light-emitting diodes based on II-VI semiconductor quantum dots [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(30):10160-10173.
- [3] SONG J J, WANG O Y, SHEN H B, *et al.* Over 30% external quantum efficiency light-emitting diodes by engineering quantum dot-assisted energy level match for hole transport layer [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(33):1808377-1-9.
- [4] LI X Y, LIN Q L, SONG J J, *et al.* Quantum-dot light-emitting diodes for outdoor displays with high stability at high brightness [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(2):1901145-1-9.
- [5] WANG L S, LIN J, HU Y S, *et al.* Blue quantum dot light-emitting diodes with high electroluminescent efficiency [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(44):38755-38760.
- [6] QIAN L, ZHENG Y, XUE J G, *et al.* Stable and efficient quantum-dot light-emitting diodes based on solution-processed multilayer structures [J]. *Nat. Photonics*, 2011, 5(9):543-548.
- [7] WANG F Z, JIN S L, SUN W D, *et al.* Enhancing the performance of blue quantum dots light-emitting diodes through interface engineering with deoxyribonucleic acid [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2018, 6(21):1800578-1-10.
- [8] SUN K, LI F S, ZENG Q Y, *et al.* Blue quantum dot light emitting diodes with polyvinylpyrrolidone-doped electron transport layer [J]. *Org. Electron.*, 2018, 63:65-70.
- [9] SU Q, SUN Y Z, ZHANG H, *et al.* Origin of positive aging in quantum-dot light-emitting diodes [J]. *Adv. Sci.*, 2018, 5(10):1800549-1-7.
- [10] LIU Y, JIANG C B, SONG C, *et al.* Highly efficient all-solution processed inverted quantum dots based light emitting diodes [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(2):1564-1570.
- [11] HUANG X Y, SU S K, SU Q, *et al.* The influence of the hole transport layers on the performance of blue and color tunable quantum dot light-emitting diodes [J]. *J. Soc. Inf. Dis.*, 2018, 26(8):470-476.
- [12] CHEN S, CAO W R, LIU T L, *et al.* On the degradation mechanisms of quantum-dot light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1):765-1-9.
- [13] CHENG T, WANG F Z, SUN W D, *et al.* High-performance blue quantum dot light-emitting diodes with balanced charge injection [J]. *Adv. Electron. Mater.*, 2019, 5(4):1800794-1-9.
- [14] LI D Y, BAI J K, ZHANG T T, *et al.* Blue quantum dot light-emitting diodes with high luminance by improving the charge transfer balance [J]. *Chem. Commun.*, 2019, 55(24):3501-3504.
- [15] XU J, WANG L X, ZHAO X L, *et al.* High-performance blue quantum dot light emitting diode via solvent optimization strategy for ZnO nanoparticles [J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(4):959-1-9.
- [16] KIM D, FU Y, KIM J, *et al.* Improved electroluminescence of quantum dot light-emitting diodes enabled by a partial ligand exchange with benzenethiol [J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(24):245203-1-7.
- [17] BROWN P R, KIM D, LUNT R R, *et al.* Energy level modification in lead sulfide quantum dot thin films through ligand exchange [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(6):5863-5872.
- [18] SANTRA P K, PALMSTROM A F, TANSKANEN J T, *et al.* Improving performance in colloidal quantum dot solar cells by tuning band alignment through surface dipole moments [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119(6):2996-3005.
- [19] CHOI J, KIM Y, JO J W, *et al.* Chloride passivation of ZnO electrodes improves charge extraction in colloidal quantum dot photovoltaics [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(33):1702350-1-5.
- [20] KANG B H, LEE J S, LEE S W, *et al.* Efficient exciton generation in atomic passivated CdSe/ZnS quantum dots light-emitting devices [J]. *Sci. Rep.*, 2016, 6(1):34659-1-8.
- [21] MOON H, CHAE H. Efficiency enhancement of all-solution-processed inverted-structure green quantum dot light-emitting diodes *via* partial ligand exchange with thiophenol derivatives having negative dipole moment [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(1):1901314-1-5.
- [22] LI X Y, ZHAO Y B, FAN F J, *et al.* Bright colloidal quantum dot light-emitting diodes enabled by efficient chlorination [J]. *Nat. Photonics*, 2018, 12(3):159-164.

- [23] KIM T, KIM K H, KIM S, *et al.* Efficient and stable blue quantum dot light-emitting diode [J]. *Nature*, 2020, 586(7829):385-389.
- [24] XIANG C Y, WU L J, LU Z Z, *et al.* High efficiency and stability of ink-jet printed quantum dot light emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1):1646-1-9.
- [25] KIRKWOOD N, MONCHEN J O V, CRISP R W, *et al.* Finding and fixing traps in II-VI and III-V colloidal quantum dots; the importance of Z-type ligand passivation [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(46):15712-15723.
- [26] XU F, GERLEIN L F, MA X, *et al.* Impact of different surface ligands on the optical properties of pbs quantum dot solids [J]. *Materials*, 2015, 8(4):1858-1870.
- [27] CALVIN J J, SWABECK J K, SEDLAK A B, *et al.* Thermodynamic investigation of increased luminescence in indium phosphide quantum dots by treatment with metal halide salts [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142(44):18897-18906.
- [28] ZHONG Z J, ZOU J H, JIANG C B, *et al.* Improved color purity and efficiency of blue quantum dot light-emitting diodes [J]. *Org. Electron.*, 2018, 58:245-249.
- [29] BÖHM M L, JELICOE T C, RIVETT J P H, *et al.* Size and energy level tuning of quantum dot solids *via* a hybrid ligand complex [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, 6(17):3510-3514.
- [30] HE X M, HU J C, TIAN X. Electronic characteristics of PbS quantum dots passivated by halides on different surfaces [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2021, 568:150736.
- [31] GUO Y, LIU B C, CHEN Z, *et al.* Water-passivated ZnMgO nanoparticles for blue quantum dot light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(32):10381-10387.
- [32] 吕玫, 张丽, 张彦, 等. 量子点发光二极管稳定性提高策略 [J]. *中国光学*, 2021, 14(1):117-134.
LYU M, ZHANG L, ZHANG Y, *et al.* Strategies for improving the stability of quantum dots light-emitting diodes [J]. *Chin. Opt.*, 2021, 14(1):117-134. (in Chinese)
- [33] CHEN F, LIN Q L, SHEN H B, *et al.* Blue quantum dot-based electroluminescent light-emitting diodes [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2020, 4(5):1340-1365.



张玉玲(1997 -),女,安徽庐江人,硕士研究生,2019年于安徽工业大学获得学士学位,主要从事量子点发光显示器件的研究。
E-mail: ling2643239403@outlook.com



彭俊彪(1962 -),男,山东宁津人,博士,教授,1993年于中国科学院长春物理研究所获得博士学位,主要从事发光显示器件与物理的研究。
E-mail: psjbpeng@scut.edu.cn