

文章编号: 1000-7032(2022)04-0591-07

基于混合量子点的颜色可调 QLED 器件性能及其白光应用

阙思华¹, 卫黎明¹, 周雄图^{1,2*}, 张永爱^{1,2}, 吴朝兴^{1,2}, 郭太良^{1,2}, 严 群^{1,2}

(1. 福州大学 物理与信息工程学院, 福建 福州 350116;

2. 中国福建光电信息科学与技术创新实验室, 福建 福州 350116)

摘要: 采用红色、绿色混合量子点作为发光层, 制备了结构为 ITO/PEDOT: PSS/TFB/Mixed-QDs/ZnO/Ag 的颜色可调量子点发光二极管(QLED)器件, 研究了 QLED 器件的电致发光光谱。实验结果表明, 混合 QLED 器件具有明显的颜色可调特性。随着外加电压增大, 混合 QLED 器件呈现出从暗红色到橙黄色再到耀眼的黄绿色的颜色变化。其开启电压为 2.0 V, 最大亮度可达到 6×10^4 cd/m²; 且器件在 31 934 cd/m² 亮度下实现了 21 cd/A 的最大电流效率和 7.5% 的最大外量子效率。作为应用展示, 本文将颜色可调的混合 QLED 器件与氮化镓基蓝光 LED 相结合制备了白光 LED, 相关色温可从 3 568 K(暖白光)调至 10 269 K(冷白光), 且显色指数不低于 70, 在照明应用中具有广阔的应用前景。

关键词: 量子点发光二极管; 颜色可调; 白光应用; 相关色温

中图分类号: TN383; TN312 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20210392

Color-tunable QLED Based on Mixed Quantum Dots and Its White-light Application

QUE Si-hua¹, WEI Li-ming¹, ZHOU Xiong-tu^{1,2*},ZHANG Yong-ai^{1,2}, WU Chao-xing^{1,2}, GUO Tai-liang^{1,2}, YAN Qun^{1,2}

(1. College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China;

2. Fujian Science & Technology Innovation Laboratory for Optoelectronic Information of China, Fuzhou 350116, China)

* Corresponding Author, E-mail: xtzhou@fzu.edu.cn

Abstract: A color tunable quantum-dot light emitting diode (QLED) with the structure of ITO/PEDOT: PSS/TFB/Mixed-QDs/ZnO/Ag was fabricated by using red and green mixed quantum dots as the light-emitting layer, and the electroluminescence spectrum of QLED device was studied. The experimental results show that the QLED device has significant color tunability. With the increase of applied voltage, the QLED device presents a color change from dark red to orange and then to dazzling yellow-green. The QLED device exhibits a turn-on voltage of 2.0 V and the maximum brightness can reach 6×10^4 cd/m². What's more, the device achieves a maximum current efficiency of 21 cd/A and a maximum external quantum efficiency of 7.5% at 31 934 cd/m². As an application demonstration, we further combine the color tunable QLED device with GaN-based blue LED to prepare a white light emission. The results show that the color temperature of white light emission can be tuned from 3 568 K (warm white) to 10 269 K (cold white) and color rendering index is not less than 70, exhibiting great prospects in the application of lighting.

收稿日期: 2021-12-15; 修订日期: 2022-01-06

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB3600104); 福建省自然科学基金(2021J01577)资助项目

Supported by National Key R&D Program of China (2021YFB3600104); Natural Science Foundation of Fujian Province (2021J01577)

Key words: quantum-dot light emitting diode; color tunable; white-light application; correlated color temperature

1 引 言

由于量子点 (Quantum dot, QD) 具有发射光谱窄、波长可调和量子效率高等独特优势^[1-3], 近年来被广泛应用于生物学^[4]、光伏器件^[5]、发光二极管^[6]、光电探测器^[7]等领域。根据发光原理不同, 量子点的应用可分为光致发光和电致发光。相比于需要外加光源激发的光致发光器件, 电致发光器件直接将载流子注入发光层中, 无需背光源可主动发光, 不存在漏光现象, 有更高的对比度和更大的可视角度^[8-12]。利用电致发光量子点作为发光层制备的量子点发光二极管 (Quantum-dot light emitting diode, QLED) 与有机电致发光二极管 (Organic light emitting diode, OLED) 和液晶显示器件 (Liquid crystal display, LCD) 相比, 具有高效率、长寿命、广色域、高色纯度等特点, 在显示和照明领域有着广阔的应用前景^[13-15]。

自 2007 年 Sun 等^[16]利用不同尺寸大小的量子点制备了红色、橙色、黄色和绿色量子点发光二极管以来, 越来越多的科研人员着力于基于混合量子点的白光应用研究^[17-19]。2014 年, 韩国科学家 Bae 等^[20]将红色量子点、绿色量子点、蓝色量子点这三种量子点以 6:1:1 的比例混合后作为发光层, 制备了器件峰值亮度为 6 400 cd/m²、外量子效率为 1.0% 的白光 QLED。2017 年, 韩国科学家 Lee^[21]利用红色、绿色、蓝色这三种颜色的量子点与蓝光均聚物混合溶液作为发光层, 制备了峰值亮度达到 15 950 cd/m² 且开启电压低于 2 V

的白光 QLED。同年, 中国台湾交通大学研究团队^[22]将 CdTe 量子点应用于蓝色 LED, 获得了高显色指数 (>92) 并能稳定运行 (>1 500 h) 的高质量白光光源。2020 年, Li 等^[23]将红绿蓝三色量子点按 1:4:10 进行混合作为发光层, 得到 CIE 坐标为 (0.36, 0.34) 的标准白光发射, 并引入光提取结构得到了 28.4% 的外量子效率。然而, 这些白光 QLED 都存在着色温单一不可调、显色指数低的问题, 无法满足人们对色温可调智能白光的需求。

本文充分利用电致发光量子点的溶液可加工性, 采用红色量子点和绿色量子点比例为 1:5 的混合量子点溶液作为发光层制备混合 QLED, 研究了不同电压对混合 QLED 器件发光颜色的影响。实验结果表明, 混合 QLED 发光颜色随着电压增大呈现出从暗红色变化为橙黄色再变化到耀眼的黄绿色的颜色变化。这说明该混合 QLED 器件具有明显的颜色可调性。基于此, 本文进一步将颜色可调的混合 QLED 器件与氮化镓基蓝光 LED 相结合, 制备出可实现从暖白光到标准白光再到冷白光的大范围色温可调 (3 568 ~ 10 269 K) 且显色指数不低于 70 的白光 LED。

2 实 验

本实验中, 采用红绿量子点比为 1:5 的混合量子点溶液作为发光层制备混合 QLED 器件^[23]。混合 QLED 器件结构如图 1(a) 所示。QLED 器件各功能层配制及制备流程如下:

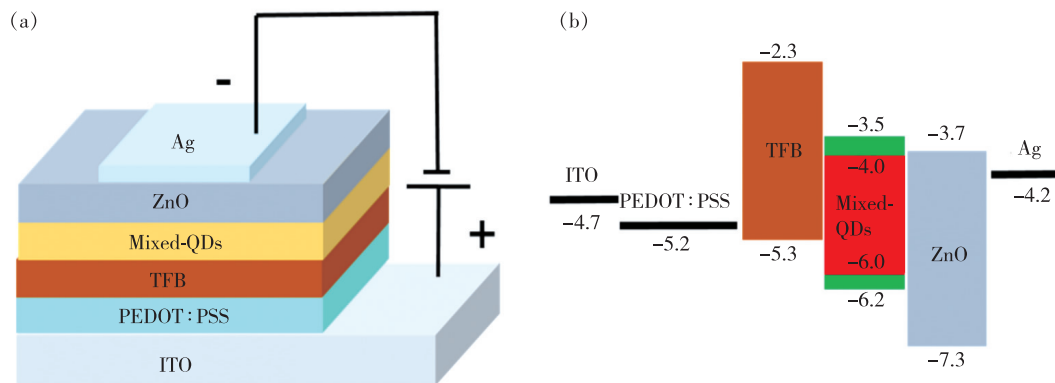


图 1 (a) 混合 QLED 器件结构示意图; (b) 混合 QLED 能级结构示意图。

Fig. 1 (a) The device structure of mixed-QLED. (b) The energy level of mixed-QLED.

(1) 基板表面清洗和处理:将带有 ITO 的玻璃基板在丙酮、乙醇和去离子水中分别超声清洗 15 min。接着,放置于 70 °C 烘箱中烘烤 10 min。玻璃基板干燥后,在空气等离子处理机中利用紫外光处理 20 min,增加 ITO 表面氧含量,提高其表面功函数。

(2) 空穴注入层成膜:以 3 000 r/min 的转速在玻璃基板上旋涂浓度为 15 mg/mL 的 PEDOT:PSS,时长为 40 s。旋涂后,将基板置于 120 °C 加热台烘烤 20 min,空穴注入层厚度为 40 nm。接着,将样品转移至充满氮气的手套箱中沉积其他功能层。

(3) 空穴传输层成膜:在 PEDOT:PSS 薄膜上,将 TFB(8 mg/mL,溶剂为氯苯)以高速 3 000 r/min 旋涂 40 s,然后将基板置于 120 °C 的加热台上加热 20 min 以除去溶剂,厚度为 35 nm。

(4) 发光层成膜:将浓度均为 12.5 mg/mL 的红色量子点和绿色量子点(CdSe/ZnS 量子点,溶剂均为正辛烷)按 1:5 的体积比混合,搅拌 10 min 使两种溶液充分混合,静置 5 min 后取量 40 μ L 的混合溶液,在空穴传输层上以转速为 2 000 r/min 旋涂 40 s。旋涂后,将样片置于 90 °C 的加热台上烘烤 20 min,得到厚度为 30 nm 的发光层。

(5) 电子传输层成膜:电子传输层采用 ZnO 溶液(12.5 mg/mL,溶剂为正丁醇),以转速为

2 000 r/min 旋涂 40 s,旋涂后,将样片置于 100 °C 的加热台上烘烤 15 min,厚度为 50 nm。

(6) 阴极蒸镀:采用 Kurt J. Lesker 真空蒸镀系统在高真空(低于 8×10^{-2} Pa(6×10^{-4} torr))条件下在混合 QLED 器件表面沉积 100 nm 的银电极作为 QLED 器件的阴极。

(7) 器件表征:采用半导体测试系统(Keithley 4200-SCS)和光谱仪以及积分球和硅光二极管测量器件光电性能。

3 结果与分析

3.1 混合 QLED 器件发光性能

图 1(b)为混合 QLED 器件的能级结构示意图。图 2 为混合 QLED 器件的电致发光光谱随电压的变化情况,插图为该电压下混合 QLED 器件实际发光颜色。由器件能级图可知,空穴从 ITO 注入到空穴注入层 PEDOT:PSS 需要克服 0.5 eV 的势垒,之后仅需克服 0.1 eV 的势垒即可进入空穴传输层。红色量子点相比于绿色量子点有更低的导带和更窄的禁带宽度,因此空穴更容易注入红色量子点中。同时,电子由阴极注入到 ZnO 传输层,并能直接注入到红色量子点,而注入到绿色量子点则需要克服 0.2 eV 的势垒,这在一定程度上阻碍了电子的注入。而且根据福斯特能量转移理论,在较大带隙量子点中形成的激子倾向于将

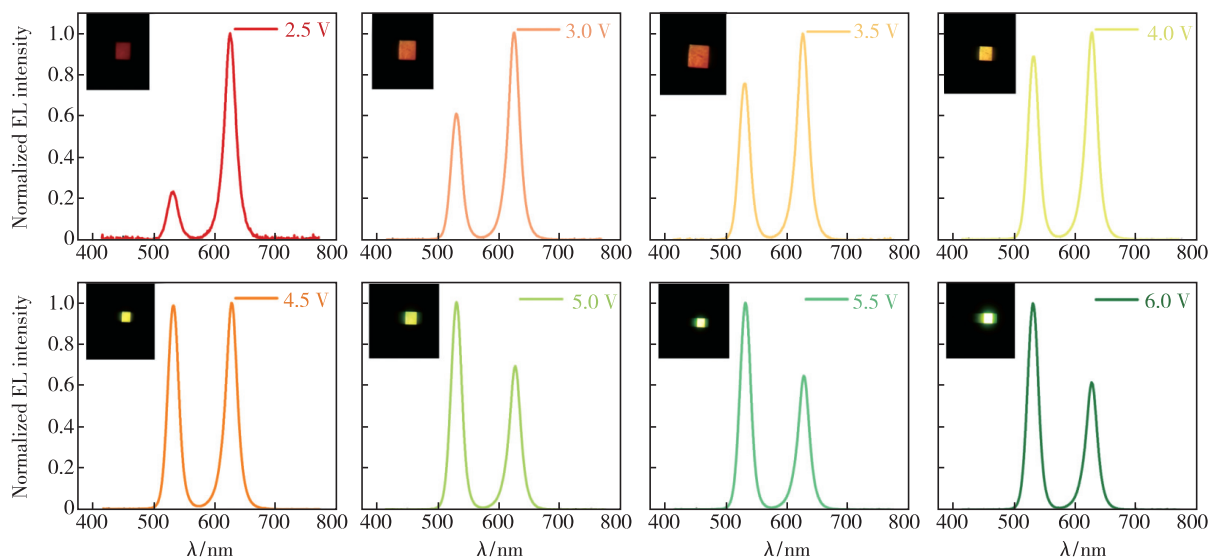


图 2 不同电压下混合 QLED 器件的电致发光光谱随电压变化关系。插图为器件实际发光照片,发光面积为 2 mm × 2 mm。

Fig. 2 Electroluminescence spectra according to the applied voltage of the color-tunable mixed-QLED. The insets showed the actual emission photo of the device with lighting area of 2 mm × 2 mm.

它们的能量转移到较小带隙的量子点,即绿色量子点会将能量转移给红色量子点^[24],因此低电压下空穴电子对更容易在红色量子点复合发光,红光发射占主导地位,发光颜色呈现暗红色。随着电压的增大,注入的空穴电子增多,在红色量子点中复合完全后,更多的空穴电子在绿色量子点复合,且电压越大,空穴电子在绿色量子点中复合越充分。因此,随着电压增大,混合 QLED 发光颜色

从暗红色变化为橙黄色再变化到耀眼的黄绿色,表现出明显的颜色可调性。

如图 3(a)、(b)所示,分别为混合 QLED 的电流密度-电压-亮度(J - V - L)、电流效率-亮度-外量子效率(CE - L - EQE)曲线。器件开启电压在 2.0 V,最大电流密度为 300 mA/cm²,最大亮度可达到 6×10^4 cd/m²。且器件在 31 934 cd/m² 亮度下能实现最大电流效率 21 cd/A 和 7.5% 的最大外量子效率。

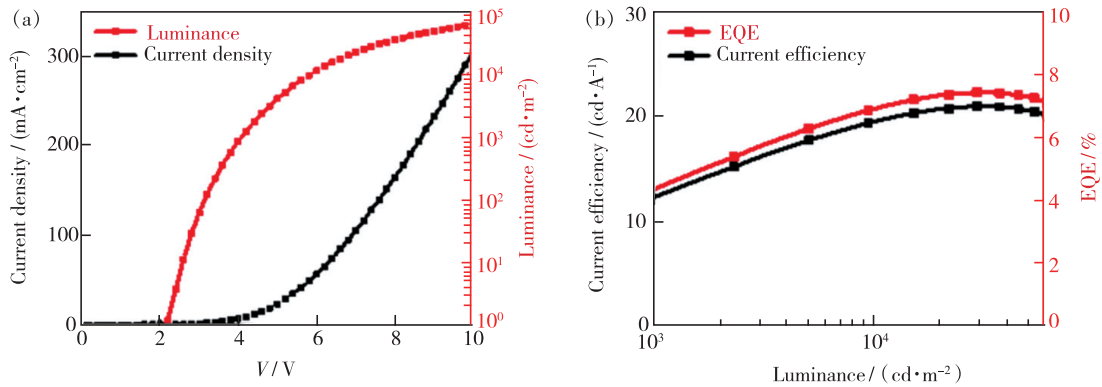


图 3 混合 QLED 器件性能表征。(a) J - V - L 关系;(b) CE - L - EQE 关系。

Fig. 3 Characterization of mixed-QLED devices. (a) Current density-voltage-luminance(J - V - L) characteristics. (b) Current efficiency-luminance-external quantum efficiency(CE - L - EQE) characteristics.

3.2 混合 QLED 器件应用

本实验中,以红绿量子点比为 1:5 的混合量子点溶液作为发光层制备的混合 QLED 器件具有明显的颜色可调性。因此,可将其与氮化镓基蓝光 LED 相结合实现色温可调的白光发射。

利用金属有机化学气相沉积外延生长技术在蓝宝石衬底上生长 GaN-LED,向下深刻蚀至 n-GaN 层,随后在 n-GaN 台面上沉积 ITO 和 SiO₂ 绝缘层,制备带有 ITO 开口的 LED 器件^[25],接着旋涂 QLED 制备 LED/QLED 混合器件。由于刻蚀深度大约只有 1 μm,所以 LED 的高度对 QLED 成膜影响不大。

图 4(a)所示为 LED 和 QLED 的混合器件结构,两者并行排列,共用阴阳极,中间有 SiO₂ 绝缘层相隔,互不影响。LED 和 QLED 的有效发光面积分别是 2 mm × 1 mm 和 2 mm × 2 mm,整个混合型白光 LED 的平面尺寸是 1.5 cm × 1.5 cm。图 4(c)为 LED 和 QLED 的横截面示意图,两者分层明显,说明 LED 外延生长和 QLED 旋涂良好。LED 电致发光光谱如图 4(d)所示,发射波长为 455 nm,半峰宽为 17 nm。它的 J - V - L 、 CE - L - EQE 如图 4(e)、(f)所示。LED 的开启电压在 2.3 V,

最大亮度在 4.6 V 时能达到 32 9243 cd/m²,最大电流效率和外部量子效率分别能达到 13 cd/A 和 41%。图中出现拐点的原因分析为电压较低时,仅有少量载流子能突破 pn 结势垒进行复合,此时 EQE 较低;增大电压,载流子突破 pn 结势垒的概率变大,更多的载流子在 pn 结中辐射复合发光,非辐射复合降低,导致 EQE 快速增加^[26-27]。

为了展示 LED/QLED 混合器件白光发射的色温可调性,对混合器件施加交流方波电压,电压驱动示意图如图 4(b)所示。正向电压施加在 QLED 上,负向电压施加在 LED 上,通过控制正负向电压的幅值,控制 LED 和 QLED 的发光强度。本实验将交流方波电压的占空比设置为 50%,频率设置在 100 Hz,在这一频率下利用人眼视觉暂留效应可实现 LED 和 QLED 的“同时”发光。并在 QLED 器件和 LED 器件上方覆盖微透镜阵列以有效混合两者所出射的光,实现色温可调白光发射。如图 5(c)插图所示,左边是 LED 和 QLED 分别发光示意图,右边是利用微透镜混合发光示意图。

如图 5(a)、(c)所示,固定 V_{QLED} 为 4.5 V,改变 V_{LED} ,LED 的发光强度随着变化。当 V_{LED} 从

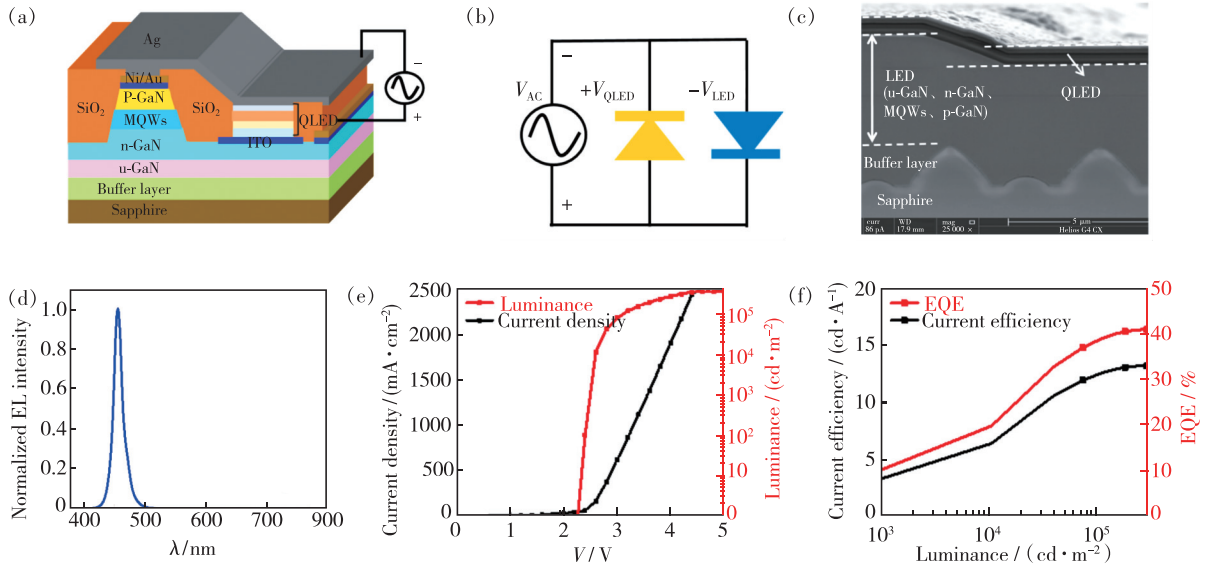


图 4 (a) LED 和混合 QLED 器件结构图; (b) 混合器件电压驱动图; (c) LED 和混合 QLED 器件横截面图; (d) 蓝光 LED 电致发光光谱; (e) LED J - V - L 图; (f) LED CE- L -EQE 图。

Fig. 4 (a) The device structure of LED and mixed-QLED. (b) The driving method of the hybrid structure. (c) The cross sectional images of the structure of LED and mixed-QLED. (d) Electroluminescence spectra of GaN-based blue LED. (e) J - V - L of GaN-based blue LED. (f) CE- L -EQE of GaN-based blue LED.

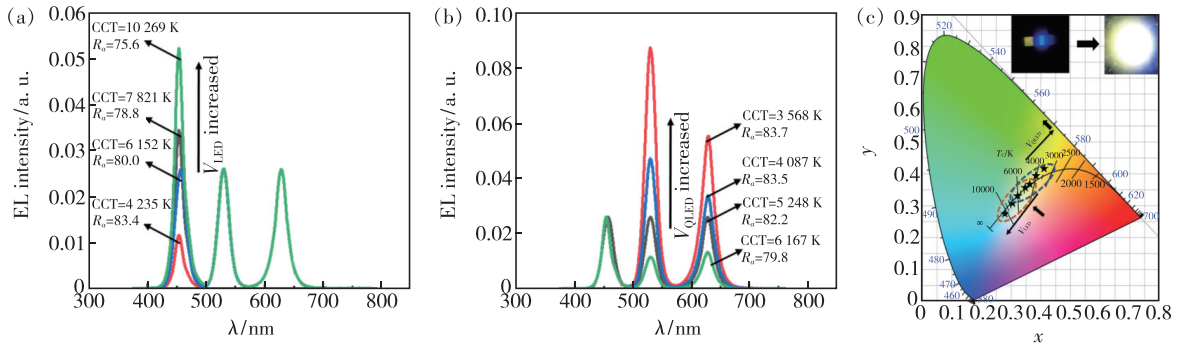


图 5 (a) 固定 V_{QLED} 、增加 V_{LED} 的白光光谱变化; (b) 固定 V_{LED} 、增加 V_{QLED} 的白光光谱变化; (c) 两者的 CIE 色坐标随电压变化图, 插图为 LED 和 QLED 分别发光和混合发光实际照片。

Fig. 5 (a) Tuning white-light-emission by varying the amplitude of V_{LED} . (b) Tuning white-light-emission by varying the amplitude of V_{QLED} . (c) CIE coordinates of the white-light-emission varied by the V_{LED} and the V_{QLED} . The insets showed the actual emission photo of separated emitting and mixed emitting.

-2.48 V 增加到 -2.54 V 时 (增量为 0.2 V), LED 发光强度在增加, 混合白光发射从暖白光 (0.37, 0.38) 变化为冷白光 (0.27, 0.28), CCT 从 4 235 K 增加到 10 269 K, 显色指数从 83.4 降低到 75.6。

同理, 如图 5(b)、(c) 所示, 固定 V_{LED} 为 -2.50 V, 改变 V_{QLED} 从 4.0 V 增加到 5.5 V (增量为 0.5 V), QLED 的发光强度逐渐增加且发光颜色由橙黄色转变为黄绿色, 混合白光发射从冷白光 (0.315, 0.335) 变化到暖白光 (0.423, 0.406), CCT 从 6 167 K 降低到 3 568 K, 显色指数从 79.8

增加到 83.7。

因此, 通过调控混合 LED 器件中 V_{QLED} 和 V_{LED} 的施加电压幅值, 可以得到一系列不同发光强度的蓝光和蓝光。利用微透镜将蓝光、蓝光混合成白光发射, 可以实现从暖白光到标准白光再到冷白光的大范围色温可调 (3 568 ~ 10 269 K) 且显色指数不低于 70 的白光 LED。

4 结 论

本文利用电致发光量子点可直接将载流子注入发光层和溶液可加工的特点, 通过实验研究了

红绿量子点比为 1:5 的混合量子点溶液作为发光层所制备的混合 QLED 器件的性能,探究了不同电压对该混合 QLED 器件发光颜色的影响。实验结果表明,该混合 QLED 器件具有明显的颜色可调性。随着电压增大,发光颜色呈现出从暗红色变化为橙黄色再变化到耀眼的黄绿色的颜色变化。混合 QLED 器件的开启电压为 2.0 V,最大亮度可达到 6×10^4 cd/m²,且器件在 31 934 cd/m² 亮度下实现了最大电流效率 21 cd/A 和 7.5% 的最大外量子效率。

在此基础上,本文进一步将颜色可调的混合 QLED 器件应用在氮化镓基蓝光 LED 上,通过带有 ITO 开口的 LED 器件有效结合颜色可调 QLED 和蓝光 LED,制备出可实现从暖白光到标准白光再到冷白光的大范围色温可调(3 568 ~ 10 269 K)且显色指数不低于 70 的白光 LED。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210392>.

参 考 文 献:

- [1] DAI X L,ZHANG Z X,JIN Y Z,*et al.* Solution-processed,high-performance light-emitting diodes based on quantum dots [J]. *Nature*, 2014,515(7525):96-99.
- [2] SHEN H B,GAO Q,ZHANG Y B,*et al.* Visible quantum dot light-emitting diodes with simultaneous high brightness and efficiency [J]. *Nat. Photonics*, 2019,13(3):192-197.
- [3] 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.
- [4] KIM S,LIM Y T,SOLTESZ E G,*et al.* Near-infrared fluorescent type II quantum dots for sentinel lymph node mapping [J]. *Nat. Biotechnol.*, 2004,22(1):93-97.
- [5] TANG J,KEMP K W,HOOGLAND S,*et al.* Colloidal-quantum-dot photovoltaics using atomic-ligand passivation [J]. *Nat. Mater.*, 2011,10(10):765-771.
- [6] HE L R,FEI M,CHEN J,*et al.* Graphitic C₃N₄ quantum dots for next-generation QLED displays [J]. *Mater. Today*, 2019,22:76-84.
- [7] SUKHOVATKIN V,HINDS S,BRZOZOWSKI L,*et al.* Colloidal quantum-dot photodetectors exploiting multiexciton generation [J]. *Science*, 2009,324(5934):1542-1544.
- [8] PARK S J,SONG S H,KIM S S,*et al.* Charge modulation layer and wide-color tunability in a QD-LED with multiemission layers [J]. *Small*, 2021,17(17):2007397.
- [9] 赵越,高旭鹏,路坡,等. 量子点白光 LEDs 及其在智慧照明中的应用 [J]. *液晶与显示*, 2021,36(1):187-202.
ZHAO Y,GAO X P,LU P,*et al.* Quantum dot-based white LEDs and their applications of smart lighting [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2021,36(1):187-202. (in Chinese)
- [10] CAO F,WANG H R,SHEN P Y,*et al.* High-efficiency and stable quantum dot light-emitting diodes enabled by a solution-processed metal-doped nickel oxide hole injection interfacial layer [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2017,27(42):1704278-1-7.
- [11] CAO F,ZHAO D W,SHEN P Y,*et al.* High-efficiency,solution-processed white quantum dot light-emitting diodes with serially stacked red/green/blue units [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2018,6(20):1800652-1-7.
- [12] 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.
- [13] SUPRAN G J,SHIRASAKI Y,SONG K W,*et al.* QLEDs for displays and solid-state lighting [J]. *MRS Bull.*, 2013,38(9):703-711.
- [14] SUN Y Z,SU Q,ZHANG H,*et al.* Investigation on thermally induced efficiency roll-off:toward efficient and ultrabright quantum-dot light-emitting diodes [J]. *ACS Nano*, 2019,13(10):11433-11442.
- [15] SHEN P Y,LI X M,CAO F,*et al.* Correction:highly efficient,all-solution-processed,flexible white quantum dot light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020,8(45):16241.
- [16] SUN Q J,WANG Y A,LI L S,*et al.* Bright,multicoloured light-emitting diodes based on quantum dots [J]. *Nat. Photonics*,

- 2007,1(12):717-722.
- [17] LEE K H, HAN C Y, JANG E P, *et al.* Full-color capable light-emitting diodes based on solution-processed quantum dot layer stacking [J]. *Nanoscale*, 2018,10(14):6300-6305.
- [18] ZHUANG Z, GUO X, LIU B, *et al.* High color rendering index hybrid III-nitride/nanocrystals white light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016,26(1):36-43.
- [19] SONG S H, PARK S J, BAE T J, *et al.* All-solution-processed colour-tuneable tandem quantum-dot light-emitting diode driven by AC signal [J]. *Nanoscale*, 2020,12(32):17020-17028.
- [20] BAE W K, LIM J, LEE D, *et al.* R/G/B/natural white light thin colloidal quantum dot-based light-emitting devices [J]. *Adv. Mater.*, 2014,26(37):6387-6393.
- [21] LEE J S, KANG B H, KIM S H, *et al.* All-solution-processed high-brightness hybrid white quantum-dot light-emitting devices utilizing polymer modified quantum dots [J]. *Org. Electron.*, 2017,42:393-398.
- [22] HSU S C, KE L A, LIN H C, *et al.* Fabrication of a highly stable white light-emitting diode with multiple-layer colloidal quantum dots [J]. *IEEE J. Sel. Top. Quant.*, 2017,23(5):2000409-1-9.
- [23] ZHU Y B, XU R, ZHOU Y G, *et al.* Ultrahighly efficient white quantum dot light-emitting diodes operating at low voltage [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020,8(24):2001479.
- [24] YUAN Q L, WANG T, YU P L, *et al.* A review on the electroluminescence properties of quantum-dot light-emitting diodes [J]. *Org. Electron.*, 2021,90:106086-1-23.
- [25] 严群,孙捷,聂君杨,等. 一种由 LED 和 OLED 相反极性并联组成的显示器件;中国,111785714A [P]. 2020-10-16. YAN Q, SUN J, NIE J Y, *et al.* Display device formed by parallel connection of opposite polarities of LED and OLED;CN, 111785714A [P]. 2020-10-16. (in Chinese)
- [26] CHEN P W, HSIAO P W, SHEN P C, *et al.* Improved performance of passive-matrix micro-LED displays using a multi-function passivation structure [J]. *IEEE Photonics J.*, 2020,12(4):7000711-1-11.
- [27] CHEN Z, YAN S K, DANESH C. MicroLED technologies and applications; characteristics, fabrication, progress, and challenges [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2021,54(12):123001-1-34.



阙思华(1996-),男,福建龙岩人,硕士研究生,2019年于福州大学获得学士学位,主要从事光电显示技术与器件的研究。

E-mail: 1306505551@qq.com



周雄图(1982-),男,福建晋江人,博士,教授,2010年于华东师范大学获得博士学位,主要从事光电显示技术与器件的研究。

E-mail: xtzhou@fzu.edu.cn