

文章编号: 1000-7032(2024)01-0069-09

氢氟酸处理 InP/GaP/ZnS 量子点的 光学性能及其发光二极管应用

陈晓丽, 陈佩丽, 卢 思, 朱艳青*, 徐雪青, 苏秋成

(中国科学院广州能源研究所, 广东广州 510640)

摘要: 采用氢氟酸(HF)原位注入法制备了 InP/GaP/ZnS 量子点。通过紫外/可见/近红外光谱、光致发光光谱、透射电镜、球差校正透射电镜、X射线衍射、X射线光电子能谱等测试手段分析了 HF 对 InP 量子点的发光性能影响。实验结果表明, HF 刻蚀减少了量子点表面氧化缺陷状态, 有效控制了 InP 核表面的氧化, 并且原子配体形式的 F⁻钝化了量子点表面的悬挂键, 显著提升了量子点的光学性能。HF 处理的 InP/GaP/ZnS 量子点具有最佳的发光性能, PLQY 高达 96%。此外, 用 HF 处理 InP/GaP/ZnS 量子点制备的发光二极管, 其发光的电流效率为 6.63 cd/A, 最佳外量子效率(EQE)为 3.83%。

关键词: HF; InP/GaP/ZnS 量子点; 光学性能; 发光二极管

中图分类号: O482.31; TN312.8 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20230243

Optical Properties of InP/GaP/ZnS Quantum Dots Processed with Hydrofluoric Acid and Their Application in Light Emitting Diodes

CHEN Xiaoli, CHEN Peili, LU Si, ZHU Yanqing*, XU Xueqing, SU Qiucheng

(Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

* Corresponding Author, E-mail: zhuyq@ms.giec.ac.cn

Abstract: InP/GaP/ZnS quantum dots were prepared using HF *in-situ* injection method. The influence of HF on the luminescence performance of InP quantum dots was analyzed through testing methods such as UV-Vis-NIR absorption spectrum, Photoluminescence spectrum, transmission electron microscopy, spherical aberration corrected transmission electron microscope, X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy. The experimental results show that HF etching reduces the surface oxidation defect state of quantum dots, effectively controls the oxidation of InP core surfaces, and the atomic ligand form of F⁻ passivates the hanging bonds on the surface of quantum dots, significantly improving the optical performance of quantum dots. The HF-treated InP/GaP/ZnS quantum dots exhibit the best luminescence performance with PLQY reaching up to 96%. In addition, the light emitting diode prepared by treating InP/GaP/ZnS quantum dots with HF has a current efficiency of 6.63 cd/A and an optimal external quantum efficiency (EQE) of 3.83%.

Key words: HF; InP/GaP/ZnS quantum dot; optical performance; light emitting diode

1 引 言

量子点发光二极管(QLED)具有与有机发光

二极管(OLED)类似的器件结构和可溶液处理加工的特点,其发光层由半导体量子点(QDs)胶体溶液旋涂制成,因而具有与 OLED 同样的制备过

收稿日期: 2023-10-16; 修订日期: 2023-10-30

基金项目: 广东省基金与应用基础研究基金项目(2023A1515010345); 广东省省级科技计划项目(2023A0505010003); 中国科学院技术支撑人才项目(E329850301)

Supported by Guangdong Provincial Foundation and Applied Basic Research Fund Project(2023A1515010345); Guangdong Provincial Science and Technology Plan Project(2023A0505010003); Chinese Academy of Sciences Technology Support Talent Project(E329850301)

程简单、成本低、可制成柔性器件等优点^[1-6]。与 OLED 相比, QLED 具有更高的发光色纯度和色彩饱和度, 而且具有发光波长可调、宽色域、高荧光量子产率 (PLQY) 等优点, 在显示方面更具优势^[7-10]。尽管如此, 目前性能优异的镉系或钙钛矿量子点材料一般含有有毒元素 (镉或铅), 限制了其在市场上的实际应用。因此, 人们开始着手于环保型量子点材料的研究, 包括 ZnSe、ZnS 等 II-VI 族和 InP、InAs 等 III-V 族材料^[11-12]。其中 InP 量子点材料不仅具有低毒环保的特点, 而且发光范围可以覆盖整个可见光区域, 被视为下一代量子点明星材料^[13-15]。

在 InP 基量子点的合成中, In 和 P 容易氧化形成 PO_4 、 In_2O_3 或 InP_xO_y 等氧缺陷, 严重影响了 InP 基量子点的光学性能^[16-18]。为了改善 InP 基量子点的光学性能, 研究人员采用了许多方法, 例如壳层包覆、离子掺杂、表面钝化、离子钝化等^[19-21]。其中, F^- 离子处理 InP 量子点核是实现表面钝化和增强 PLQY 的一种有效方法。采用氢氟酸 (HF)、氟化铵 (NH_4F)、四氟硼酸盐 (BF_4^-)、六氟磷酸盐 (PF_6^-) 和十六烷基氟化胺 ($CH_3(CH_2)_{14}CH_2-NH_2 \cdot HF$) 等氟化物作为刻蚀剂去除表面磷空位^[22-24]。 F^- 离子既可以填补 InP 量子点表面的 P 空位, 也可以取代量子点表面 $InPO_x$ 氧化层中的氧。因此, 氟钝化使 InP 量子点的 PLQY 值提高到 40%^[23]。Mićić 等首次用 HF 处理胶体 InP 量子点表面, F^- 离子可以填补 InP 表面的磷空位, 并且刻蚀掉 P 悬挂键和 $InPO_x$ 氧化层, 经 HF 处理的 InP 量子点带边发射增加了 10 倍以上^[25]。最近, Kim 和 Jang 研究小组在 ZnSe 壳层生长过程中使用 HF 刻蚀出 InP 核的氧化表面, 并设计了壳层厚度, 减少了能量转移和俄歇复合, 最终得到了均匀的 InP 核和高度对称的 InP/ZnSe 核/壳量子点, 实现了 100% 的 PLQY^[26]。另外, 宽带隙的 ZnS 作为壳层在 InP 核表面外延生长可以约束激子大部分在核内复合而避免被表面缺陷所捕获, 直接在 InP 核上实现了宽禁带 ZnS 外延; 但 InP 与 ZnS 的晶格常数相差过大, 晶格失配不可避免地产生界面缺陷, 这阻碍了无缺陷的完美异质外延界面的形成, 并限制了外延壳层的厚度。另外, 科研人员经常使用 ZnSe 和 GaP 作为 InP 与 ZnS 之间的过渡层, 极大地减小了晶格失配。ZnSe 和 GaP 与 InP 之间的晶格偏差分别为 3.3% 和 6.82%^[27-29]。由

此可知, 使用 ZnSe 壳层会比使用 GaP 层引起较大的发射光谱红移, 因此, 本文选用 GaP 作为中间壳层。

在本工作中, 我们采用 HF 原位注入法制备 InP/GaP/ZnS 黄光量子点, 分析了 HF 对 InP/GaP/ZnS 量子点发光性能的影响。研究发现, HF 可以有效控制 InP 核表面的氧化, 有利于改善量子点的光学性能。HF 不仅可以有效地刻蚀氧化层, 还可以钝化 InP 核表面钢悬空键。HF 处理的 InP 量子点具有最佳的发光性能, PLQY 高达 96%。此外, 用 HF 处理 InP/GaP/ZnS 黄光量子点制备的发光二极管, 其发光的电流效率为 6.63 cd/A, 最佳外量子效率 (EQE) 为 3.83%。本文用 HF 处理 InP/GaP/ZnS 黄光量子点及其 QLED 器件的制备, 可为红绿蓝三基色 InP 基量子点及其 QLED 的制备提供技术参考。

2 实 验

2.1 实验材料

实验材料: 醋酸铟 ($In(Ac)_3$, 99.99%), 三(三甲硅烷基)磷 ($(TMS)_3P$, 10% (wt) 正己烷溶液, 98%), 醋酸锌 ($Zn(Ac)_2$, 99.99%), 月桂酸 (LA, 99%), 1-十八烯 (ODE, 90%), 1-辛硫醇 (OT, 98%), 氯化镓 ($GaCl_3$, 99.999%), 氢氟酸 (HF, 40wt. %), 正己烷 (C_6H_{14} , AR), 无水乙醇 (C_2H_5OH , AR), 丙酮 (CH_3COCH_3 , 98%), 聚 3,4-乙烯二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐 (PEDOT:PSS) 的水溶液 (15 mg/mL), 聚乙烯基吡啶 (PVK) 的氯苯溶液 (6 mg/mL), ZnO 纳米颗粒的乙醇溶液 (30 mg/mL)。

2.2 InP-HF/GaP/ZnS 量子点制备

2.2.1 前驱体制备

P 前驱体: 在氮气手套箱中, 将 1.3 mmol 三(三甲硅烷基)磷溶于 5 mL 的 ODE 中。

Ga 前驱体: 在氮气手套箱中, 将 0.68 mmol $GaCl_3$ 溶于 8 mL 的 ODE 中, 在 40 °C 的温度下超声约 30 min。

LA 溶液: 将 2.16 mmol 月桂酸加入 8 mL 的 ODE 中, 并在室温下超声处理 5 min。

HF 溶液: 0.5 mL HF 加入 5 mL 丙酮, 获得 HF 溶液备用。

2.2.2 InP-HF/GaP/ZnS 量子点合成

0.06 mmol (17.52 mg) 醋酸铟、0.25 mmol (45.87 mg) 醋酸锌、0.54 mmol (108.67 mg) 月桂酸、4 mL ODE 加入 25 mL 三口烧瓶, 在 120 °C 保持

30 min, 期间抽真空通氮气 3 次。在溶液中加入 0.5 mL P 前驱体, 加热至 250 °C, 加入 0.8 mL LA 溶液, 5 min 后注入 0.2 mL HF 溶液, 5 min 后获得 InP-HF 核。加入 0.2 mL Ga 前驱体保持 10 min, 再将 0.3 mmol 的 OT 快速注入到溶液中, 在 250 °C

下保持 10 min。最后, 将溶液冷却, 结束反应。图 1 所示为其量子点的制备工艺流程图。由于 In 和 P 在大约 110 °C 的条件下就容易结合, 而 Ga 和 P 的结合则需要更高的温度, 因此更容易形成 InP/ GaP/ZnS 量子点^[30-31]。

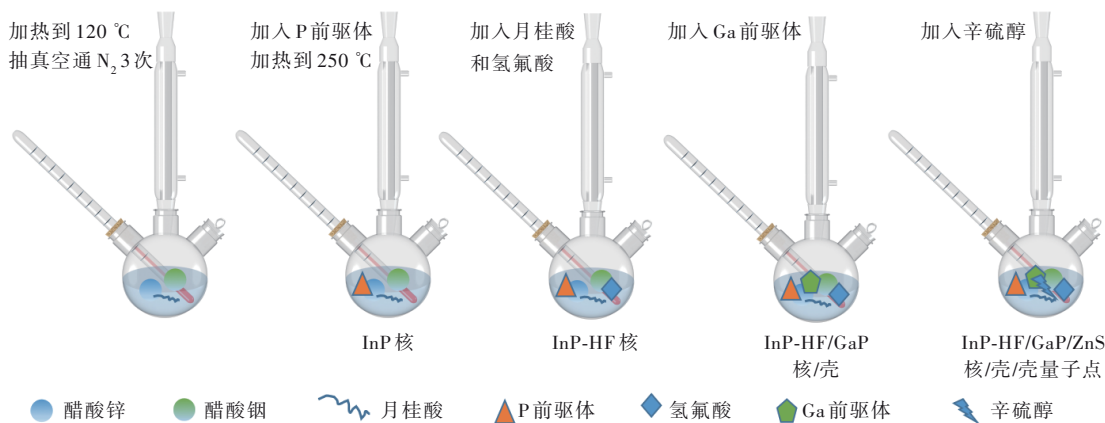


图 1 InP-HF/GaP/ZnS 量子点制备工艺

Fig. 1 Preparation process of InP-HF/GaP/ZnS quantum dots

2.2.3 InP-HF/GaP/ZnS 量子点纯化

将获得的 InP-HF/GaP/ZnS 量子点溶解在正己烷中, 并通过添加过量的丙酮沉淀, 并以 8 000 r/min 离心 5 min, 倒掉上清液, 然后将沉淀物重新分散在正己烷内。纯化过程重复三次。将纯化的 InP/GaP/ZnS 量子点溶解在正己烷中进行进一步表征。

2.3 QLED 器件制备

QLED 器件结构为: ITO/PEDOT: PSS/PVK/ QDs/ZnO/Ag。其制备方法为: 采用去离子水、异丙醇和乙醇依次对图案化 ITO 玻璃基板进行超声清洗 20 min。氮气吹干基底后, 再用 UV/Visible/Near infrared-臭氧处理 20 min, 在上述步骤之后, 将 PEDOT: PSS 层以 4 000 r/min/40 s 的条件旋涂在 ITO 基底上, 并在 150 °C 温度下退火 30 min, 移入手套箱以备下一膜层的制备; 随后, 6 mg/mL PVK 的氯苯溶液以 3 000 r/min 转速旋涂, 持续 45 s, 并在 120 °C 退火 10 min; 20 mg/mL 量子点的正己烷溶液以 3 000 r/min 转速旋涂, 持续 45 s, 并在 70 °C 下退火 10 min; 30 mg/mL ZnO 的乙醇溶液以 3 000 r/min 转速旋涂, 持续 45 s, 并在 70 °C 下退火 10 min; 最后, 利用热蒸发薄膜沉积工艺, 在真空度为 10^{-5} Pa 真空室中, 蒸镀 Ag 电极。发光区域为 ITO 阳极和 Ag 阴极的重叠部分, 面积为 6 mm^2 。

3 结果与讨论

3.1 量子点的光学特性

为了探讨 InP-HF/GaP/ZnS 量子点在合成过程中的光学性能, 在合成过程中对 InP 核、HF 刻蚀后的 InP 核 (InP-HF)、包覆 GaP 的样品 (InP-HF/GaP), 以及包覆 ZnS 后的量子点 (InP-HF/GaP/ZnS) 进行了采样和检测。使用 Lambda 750 紫外/可见/近红外分光光度计对样品进行了吸收光谱测试, 使用 FLS 980 瞬态稳态荧光光谱仪分别对样品进行了发射光谱、荧光寿命以及绝对量子产率的测试。图 2 显示了未经过 HF 处理的 InP、InP/GaP、InP/GaP/ZnS 量子点, 以及经过 HF 处理的 InP-HF、InP-HF/GaP 和 InP-HF/GaP/ZnS 量子点的吸收光谱、发射光谱和绝对量子产率的演化过程。从图 2(a)、(b) 可以看出, GaP 包覆后 InP 的吸收光谱和发射光谱没有明显的变化; ZnS 壳层包覆后, 吸收和发射光谱出现红移, 随着壳层的包覆, 荧光量子产率由 21% 提高到 73%。从图 2(c)、(d) 可以看出, 随着 HF 的刻蚀和每个壳层在核上的生长, 吸收光谱和发射光谱都出现不同程度的红移。由图 2(f) 可以明显看出, 经过 HF 的处理, InP-HF、InP-HF/GaP 和 InP-HF/GaP/ZnS 的 PLQY 值远大于未经过 HF 处理的 InP、InP/GaP、InP/GaP/ZnS 量子点的 PLQY 值。表 1 显示了 InP、InP-HF、InP-HF/

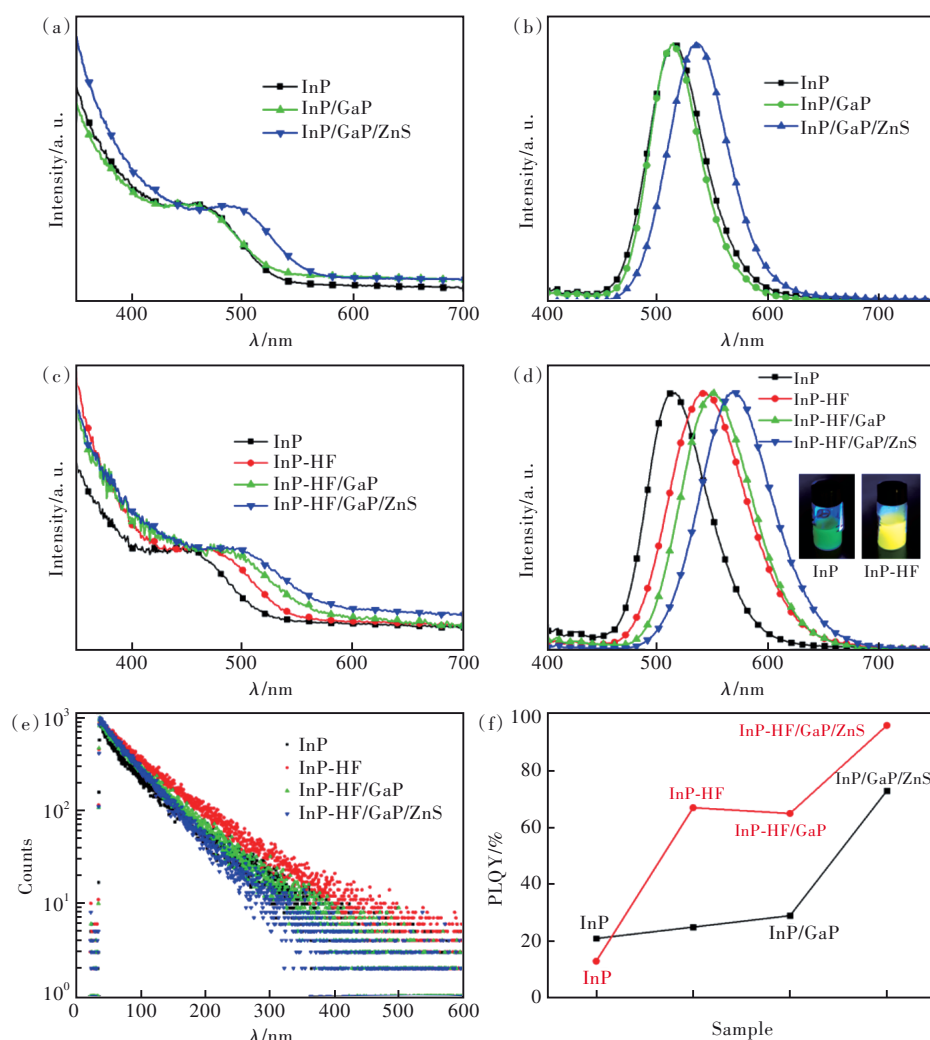


图2 InP、InP/GaP和InP/GaP/ZnS量子点的吸收光谱(a)、发射光谱(b); InP、InP-HF、InP-HF/GaP和InP-HF/GaP/ZnS量子点的吸收光谱(c)、发射光谱(d)(插图为HF处理InP核前后的照片)、荧光寿命(e),以及二者的绝对量子产率对比图(f)

Fig. 2 Absorption spectra (a) and emission spectra (b) of InP, InP/GaP and InP/GaP/ZnS quantum dots. Absorption spectra (c), emission spectra (d) (photos of InP nuclei before and after HF treatment), fluorescence lifetime (e), and absolute quantum yield comparison (f) of InP, InP-HF, InP-HF/GaP and InP-HF/GaP/ZnS quantum dots

GaP和InP-HF/GaP/ZnS量子点的吸收峰、发射峰和半峰宽参数。由表1可以看到, HF刻蚀后, 吸收峰从447 nm红移到472 nm, 对应的发射光谱从511 nm红移到541 nm, 半峰宽从64 nm增加至80 nm, PLQY从13%提升到67%。从图2(d)内的插图可以看出, HF刻蚀后量子点有明显的颜色变化和强度增强, 说明加入HF后, 随着反应时间的延长, 量子点尺寸继续增加, 使得吸收光谱和发射光谱红移; 但是, 随着HF的加入, 使得量子点的生长尺寸变得不均一(如图3所示), 导致了发射光谱半峰宽增大。另外, HF的加入可能刻蚀掉了InP表层部分氧化物, 使得量子产率大幅度提高^[25-26, 32]。随着GaP和ZnS壳层的生长, 表面缺陷

表1 InP、InP-HF、InP-HF/GaP和InP-HF/GaP/ZnS量子点的吸收峰、发射峰和半峰宽参数

Tab. 1 Absorption, emission and half peak width parameters of InP, InP-HF, InP-HF/GaP and InP-HF/GaP/ZnS quantum dots

样品	吸收峰/nm	发射峰/nm	半峰宽/nm
InP	447	511	64
InP-HF	472	541	80
InP-HF/GaP	487	548	75
InP-HF/GaP/ZnS	497	568	76

获得了进一步钝化, 并且将受激发产生的电子-空穴限制在核内, 从而减少了非辐射复合, 量子产率进一步提高至96%。同时, 吸收峰和发射峰出现

红移,并且半峰宽变为 75 nm 和 76 nm,说明相比于 HF 刻蚀的 InP 核,壳层包覆之后,量子点的尺寸变得更为均一。

为了深入了解量子点的激发态动力学,我们分别测量了 InP 核、InP-HF 核、InP-HF/GaP、InP-HF/GaP/ZnS 量子点的瞬态发光衰减曲线,如图 2(e)所示。利用如下三指数公式对衰减曲线进行拟合分析:

$$I(t) = \sum_{i=1}^3 B_i \exp(-t/\tau_i), \quad (1)$$

其中, τ_i 为第 i 个衰减通道的荧光寿命值, B_i 为第 i 个衰减通道在 $t=0$ 时的强度值。 $B_i\%$ 为每个衰减通道的占比,其计算公式为^[33]:

$$B_i\% = B_i \tau_i / (B_1 \tau_1 + B_2 \tau_2 + B_3 \tau_3) \quad i=1, 2, 3, \quad (2)$$

表 2 InP、InP-HF、InP-HF/GaP 和 InP-HF/GaP/ZnS 量子点瞬态荧光光谱拟合参数及荧光量子产率

Tab. 2 Fitting parameters and fluorescence quantum yield of transient fluorescence spectra of InP, InP-HF, InP-HF/GaP and InP-HF/GaP/ZnS quantum dots

样品	B_1 $B_1\%$	τ_1 /ns	B_2 $B_2\%$	τ_2 /ns	B_3 $B_3\%$	τ_3 /ns	PLQY/%	χ^2
InP	0.16 (0.75%)	2	0.36 (15.65%)	19	0.48 (83.60%)	76	13	1.056
InP-HF	0.08 (0.25%)	2	0.28 (14.40%)	33	0.63 (85.35%)	87	67	1.075
InP-HF/GaP	0.12 (2.19%)	9	0.46 (41.37%)	46	0.34 (56.44%)	85	65	1.043
InP-HF/GaP/ZnS	0.10 (2.00%)	10	0.87 (90.76%)	53	0.02 (7.23%)	183	96	1.035

3.2 量子点结构及形貌表征

为了考察量子点的粒径大小和尺寸分布的均匀性,使用 JEM-2100F 高分辨场发射透射电镜在 200 kV 工作电压下对样品进行观察拍摄。图 3 所示为 InP-HF/GaP/ZnS 量子点的 TEM 照片和尺寸分布图,其中尺寸分布图由相应 TEM 图中 100 颗

拟合结果如表 2 所示。较短寿命的 τ_1 可归因于表面相关复合的缺陷;较长寿命的 τ_2 为内部缺陷的辐射复合,涉及激发后的电子从量子化的导带跃迁到内部缺陷的过程;最长寿命的 τ_3 可归属于从供体到受体的复合,该复合是由空位、间隙和反空位等深缺陷态形成的。对于 InP-HF/GaP/ZnS 量子点,在 HF 处理和壳层包覆后, B_1 、 B_3 的值降低,而 B_2 值和荧光量子产率增加,这表明 HF 刻蚀减少了表面氧化缺陷状态,如 O_{in} 和 O_p ,并且以原子配体形式的 F⁻钝化了量子点表面的悬挂键。 B_2 值($B_2=90.76\%$)增大表明载流子通过导带到价带的辐射复合增加,表明 InP-HF/GaP/ZnS 量子点大部分属于单通道辐射复合,使荧光量子产率达到 96%。

量子点的统计结果所得。可以看出,量子点的形貌比较规则,并且接近球形。从图 3(a)右上角的高分辨 TEM 可以看出,晶格条纹十分明显,证明量子点的结晶性良好。经统计,量子点的尺寸分布为 (3.77 ± 1.27) nm,相对标准偏差为 33%,相对宽的尺寸分布也解释了前文 InP-HF/GaP/ZnS 量

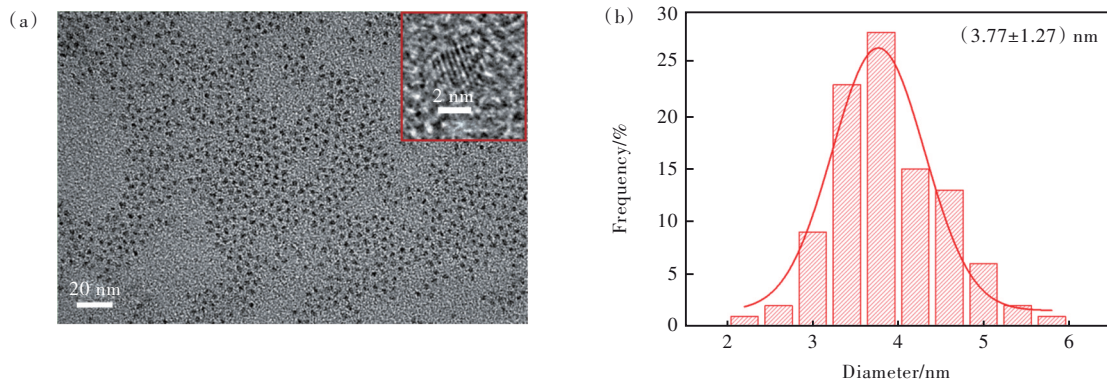


图 3 InP-HF/GaP/ZnS 量子点。(a)透射电镜照片(右上角为高分辨透射电镜照片);(b)尺寸分布图

Fig.3 TEM photos(high-resolution transmission electron microscopy photos in the upper right corner)(a), size distribution map (b) of InP-HF/GaP/ZnS quantum dots

子点的荧光光谱为何出现较宽的半峰宽。

为了探究 HF 刻蚀前后 InP 核的形貌变化,我们通过 JEM-ARM200F 球差校正透射电镜分别对刻蚀前后的 InP 核观察拍摄,如图 4 所示。通过对比发现,图 4(a) 中的 InP 核的大小相对均匀,尺寸约为 2.21 nm。而 HF 刻蚀之后,图 4(b) InP 核整体表现出明显的颗粒尺寸不均一,这也和图 2(d) 中的结论相一致,即加入 HF 之后,InP 核的半峰宽出现了明显的增大。同时, HF 刻蚀后, InP 核的平均尺寸变成 2.83 nm,使得发射峰红移。

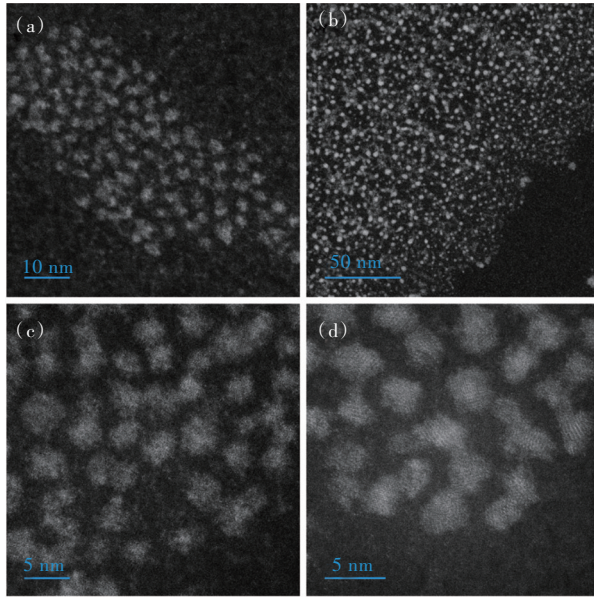


图 4 InP (a)、InP-HF (b)、InP-HF/GaP (c) 和 InP-HF/GaP/ZnS (d) 量子点的球差校正透射电镜照片

Fig. 4 ACTEM photos of InP (a), InP-HF (b), InP-HF/GaP (c) and InP-HF/GaP/ZnS (d) quantum dots

另外,我们还对包覆 GaP 和 ZnS 壳层后的 InP-HF/GaP、InP-HF/GaP/ZnS 量子点进行观察,如图 4(c)、(d) 所示。理论上,ZnS 是成功外延的,但是由于 ACTEM 照片不能看到清晰的核壳结构,因此为了证明 ZnS 是否成功外延,我们进行了 XRD 测试。

通过 Smart lab 多功能 X 射线衍射仪 (XRD) 进一步对量子点 (InP、InP-HF、InP-HF/GaP/ZnS) 进行物相和结构分析,如图 5(a) 所示。InP 核的 XRD 谱衍射峰不明显,(111) 面的半峰宽较宽。在 HF 处理后,InP 核的闪锌矿结构的 (220) 面特征峰开始出现。InP-HF/GaP/ZnS 量子点具有很好的结晶度,在包覆 GaP 和 ZnS 壳之后,所有指向闪锌矿结构的 (111)、(220) 和 (311) 面的特征峰都向 ZnS 峰的衍射角方向移动。以上结果说明 ZnS 成功外延。

为了进一步确认 HF 处理对量子点的影响,利

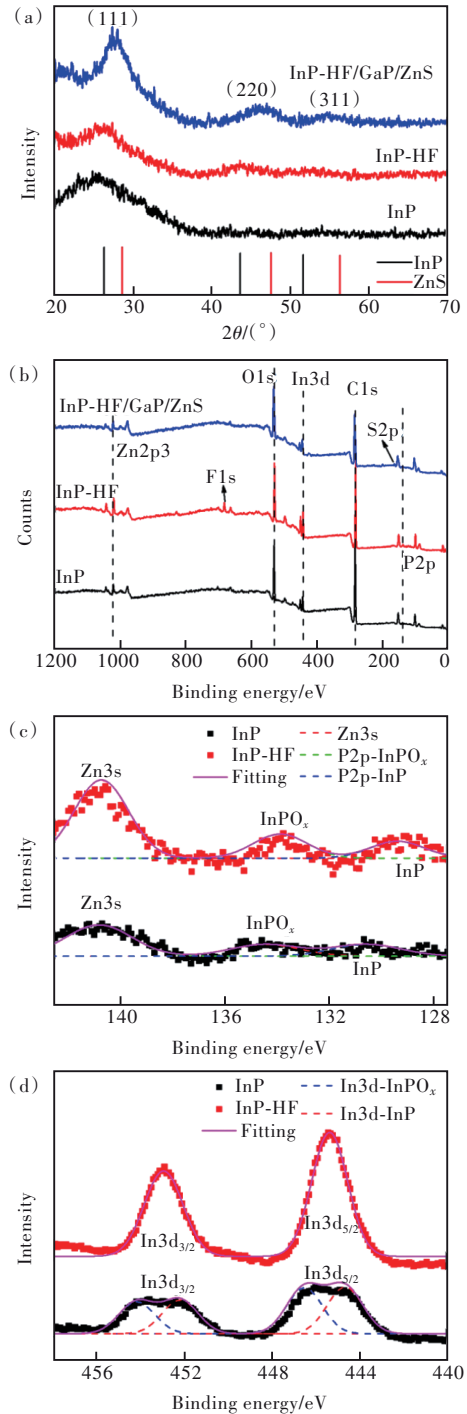


图 5 InP、InP-HF、InP-HF/GaP/ZnS 量子点的 XRD (a) 和 XPS (b) 谱; InP 和 InP-HF 核的 P2p (c) 和 In3d (d) XPS 谱

Fig. 5 XRD (a) and XPS (b) spectra of InP, InP-HF, InP-HF/GaP/ZnS quantum dots. P2p (c) and In3d (d) XPS spectra of InP and InP-HF nuclei

用 ESCALAB 250Xi 光电子能谱仪,采用单色化 Al_Kα、X 射线源对样品进行了测试。图 5(b) 为 InP、InP-HF 和 InP-HF/GaP/ZnS 量子点的 XPS 谱。可以看出, HF 处理后, InP 核在 686 eV 的位置出现了 F1s

的特征峰^[23],说明 F⁻可以作为表面配体吸附在 InP 核的表面。InP-HF/GaP/ZnS 量子点的 XPS 谱说明了 Zn2p、O1s、In3d 和 S2p 的存在,其特征峰分别在 1 023, 532, 445, 162 eV。图 5(c)、(d)为 InP 和 InP-HF 核的 P2p 和 In3d 的 XPS 谱、图。从 P2p XPS 谱、图中可以看出,有关 Zn3s 的峰位于 139 ~ 141 eV,因为在量子点合成过程中引入了 Zn 前体。对于 InP 的 P2p XPS 谱,位于 132 ~ 136 eV 的峰为 InPO_x^[34-35],在 129 ~ 132 eV 位置不明显的峰与 InP 有关,这表明 InP 核大部分已经被氧化。在 HF 处理后,InP 的 P³⁻在 127 ~ 130 eV 范围内的特征峰变得明显,这是因为氧化层可以通过 HF 被部分刻蚀^[36]。InP 核的 In3d 包含位于 443 ~ 447 eV 和 451 ~ 455 eV 处的两个宽峰,并且可以被拟合合成与 InPO_x 和 InP 相关联的两个分量^[37]。在 HF 处理后,In3d 谱图显示出 InP 的

两个窄峰,分别位于 444 ~ 447 eV (3d_{5/2}) 和 452 ~ 454 eV (3d_{3/2})。综上, HF 处理可以有效刻蚀 InP 核表面的氧化物,进而提高量子点的光学性能。

3.3 QLED 器件性能

将合成的 InP-HF/GaP/ZnS 量子点应用于 QLED 器件上,图 6(a)所示为其结构示意图,依次为 ITO、PEDOT:PSS、PVK、QDs、ZnO 和 Ag 电极。图 6(b)给出各膜层相应的能级分布图,电子和空穴分别从 Ag 和 ITO 两电极注入,并在量子点发光层中复合。图 6(c)为电流效率、电压、亮度 (*J-V-L*) 特征曲线,可以看出,其启亮电压为 3.1 V,最高亮度为 30 466 cd/m²。图 6(d)为电流效率、外量子效率和注入电流 (*CE-J-EQE*) 关系曲线,其最高电流效率为 6.63 cd/A,最大外量子效率为 3.83%。

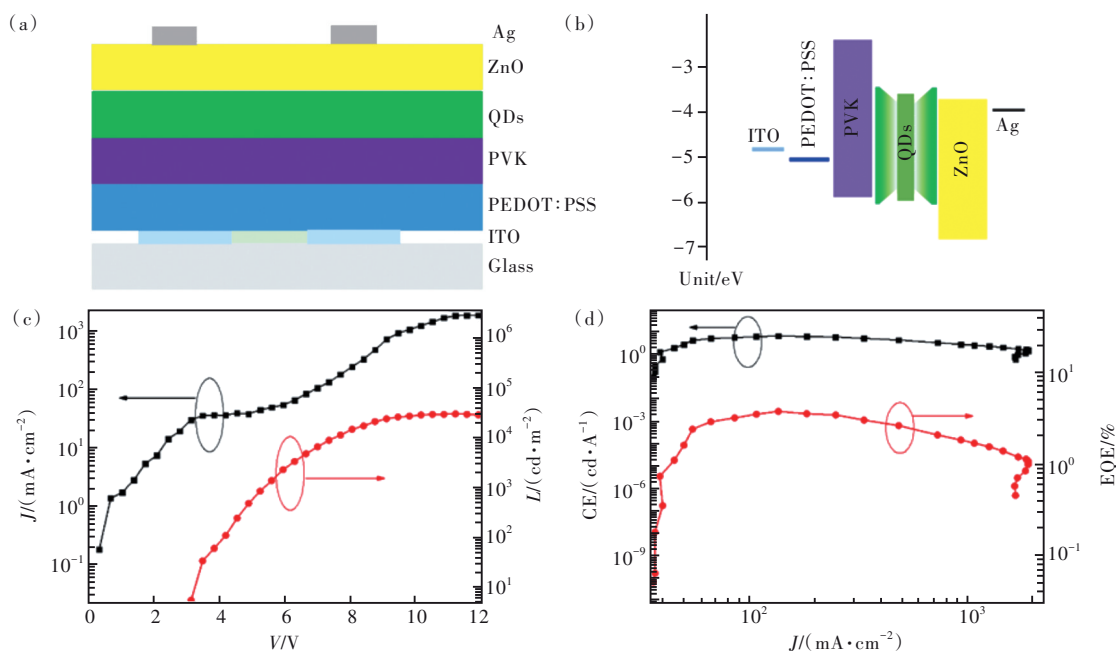


图 6 QLED 器件的结构示意图(a),膜层结构对应的能级排列图(b),电流效率、电压、亮度特征曲线(c)和电流效率、外量子效率与注入电流的关系曲线(d)

Fig.6 Structural schematic diagram(a), energy level arrangement diagram corresponding to the film layer structure(b), current efficiency, voltage, brightness characteristic curve(c), and relationship curve between current efficiency, external quantum efficiency, and injection current(d) of QLED device

4 结 论

本文系统地研究了 HF 处理对 InP/GaP/ZnS 量子点发光性能的影响。采用 HF 原位注入法制备 InP/GaP/ZnS 量子点,通过 UV/Visible/Near infrared、PL、TEM、ACTEM、XRD、XPS 等测试手段,分析了 HF 对 InP 量子点处理的影响。结果表明, HF 刻蚀减少了量子点表面氧化缺陷状态,有效控制

InP 核表面的氧化,并且以原子配体形式的 F⁻钝化了量子点表面的悬挂键,显著提升了量子点的光学性能。HF 处理的 InP/GaP/ZnS 量子点具有最佳的发光性能, PLQY 高达 96%。另外,用 HF 处理 InP/GaP/ZnS 量子点制备的发光二极管,其电流效率为 6.63 cd/A,最佳外量子效率 (EQE) 为 3.83%。HF 原位注入处理虽然提高了荧光量子产量,但是也带来了半峰宽增宽的问题,会直接

影响器件的色纯度。未来我们将进一步优化制备工艺,如非原位 HF 处理等方法,制备出适于显示器件应用的高量子产率和高色纯度的量子点。

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.20230243>.

参 考 文 献:

- [1] WEI C T, SU W M, LI J T, *et al.* A universal ternary-solvent-ink strategy toward efficient inkjet-printed perovskite quantum dot light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(10): 2107798.
- [2] TAO C L, MA J L, WEI C T, *et al.* Scalable synthesis of high-quality core/shell quantum dots with suppressed blinking [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(17): 2300533.
- [3] 刘萍, 李宇, 韦闯闯, 等. 界面调控对柔性量子点电致发光器件性能的影响 [J]. *发光学报*, 2023, 44(4): 641-656.
LIU P, LI Y, WEI C C, *et al.* Effects of interface regulation on performances of flexible quantum dot electroluminescent devices [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(4): 641-656. (in Chinese)
- [4] 关小雅, 王洪哲, 申怀彬, 等. 面向显示应用的量子点发光器件研究进展 [J]. *液晶与显示*, 2021, 36(1): 176-186.
GUAN X Y, WANG H Z, SHEN H B, *et al.* Research progress of quantum dot light-emitting devices for display application [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2021, 36(1): 176-186. (in Chinese)
- [5] 林永红, 黄文俊, 张胡梦圆, 等. 量子点在显示应用中的研究进展 [J]. *液晶与显示*, 2023, 38(7): 851-861.
LIN Y H, HUANG W J, ZHANG H M Y, *et al.* Research progress of quantum dots in display applications [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2023, 38(7): 851-861. (in Chinese)
- [6] 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)
- [7] SHU Y F, LIN X, QIN H Y, *et al.* Quantum dots for display applications [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(50): 22312-22323.
- [8] ZHANG J, ZHANG S H, ZHANG Y L, *et al.* Colloidal quantum dots: synthesis, composition, structure, and emerging optoelectronic applications [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2023, 17(3): 2200551.
- [9] AGARWAL K, RAI H, MONDAL S. Quantum dots: an overview of synthesis, properties, and applications [J]. *Mater. Res. Express*, 2023, 10(6): 062001.
- [10] 黄启章, 孙思琦, 刘铭泽, 等. 面向显示应用的胶体量子点电致发光二极管: 进展与挑战 [J]. *发光学报*, 2023, 44(5): 739-758.
HUANG Q Z, SUN S Q, LIU M Z, *et al.* Colloidal quantum dot electroluminescent diodes for display applications: progress and challenges [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(5): 739-758. (in Chinese)
- [11] LIU G Y, ZHANG S, XU L L, *et al.* Recent advances of eco-friendly quantum dots light-emitting diodes for display [J]. *Prog. Quant. Electron.*, 2022, 86: 100415.
- [12] 陈祥, 赵浩兵, 罗芷琪, 等. 基于不同 ZnSe 壳层厚度的 InP/ZnSe/ZnS 量子点光电性能 [J]. *发光学报*, 2022, 43(4): 501-508.
CHEN X, ZHAO H B, LUO Z Q, *et al.* Optoelectronic properties of InP/ZnSe/ZnS quantum dots with different ZnSe shell layer thicknesses [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(4): 501-508. (in Chinese)
- [13] SHEN C, ZHU Y Q, LI Z X, *et al.* Highly luminescent InP-In(Zn)P/ZnSe/ZnS core/shell/shell colloidal quantum dots with tunable emissions synthesized based on growth-doping [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(30): 9599-9609.
- [14] JALALI H B, SADEGHI S, YUKSEL I B D, *et al.* Past, present and future of indium phosphide quantum dots [J]. *Nano Res.*, 2022, 15(5): 4468-4489.
- [15] SHEN C, ZHU Y Q, TAO H, *et al.* Blue-emitting InP/GaP/ZnS quantum dots with enhanced stability by siloxane capping: implication for electroluminescent devices [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2022, 5(2): 2801-2811.
- [16] DUAN X J, MA J R, ZHANG W D, *et al.* Study of the interfacial oxidation of InP quantum dots synthesized from tris(dimethylamino)phosphine [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, 15(1): 1619-1628.
- [17] TESSIER M D, BAQUERO E A, DUPONT D, *et al.* Interfacial oxidation and photoluminescence of InP-based core/shell

- quantum dots [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30(19): 6877-6883.
- [18] STEIN J L, HOLDEN W M, VENKATESH A, *et al.* Probing surface defects of InP quantum dots using phosphorus K α and K β X-ray emission spectroscopy [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30(18): 6377-6388.
- [19] CHAO W C, CHIANG T H, LIU Y C, *et al.* High efficiency green InP quantum dot light-emitting diodes by balancing electron and hole mobility [J]. *Commun. Mater.*, 2021, 2(1): 96.
- [20] KIM Y, HAM S, JANG H, *et al.* Bright and uniform green light emitting InP/ZnSe/ZnS quantum dots for wide color gamut displays [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2019, 2(3): 1496-1504.
- [21] YANG W X, YANG Y W, KALEDIN A L, *et al.* Surface passivation extends single and biexciton lifetimes of InP quantum dots [J]. *Chem. Sci.*, 2020, 11(22): 5779-5789.
- [22] CHIKAN V, MCLAURIN E J. Rapid nanoparticle synthesis by magnetic and microwave heating [J]. *Nanomaterials*, 2016, 6(5): 85.
- [23] KIM T G, ZHEREBETSKYY D, BEKENSTEIN Y, *et al.* Trap passivation in indium-based quantum dots through surface fluorination: mechanism and applications [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(11): 11529-11540.
- [24] SIRAMDAS R, MCLAURIN E J. InP nanocrystals with color-tunable luminescence by microwave-assisted ionic-liquid etching [J]. *Chem. Mater.*, 2017, 29(5): 2101-2109.
- [25] MIĆIĆ O I, SPRAGUE J, LU Z H, *et al.* Highly efficient band-edge emission from InP quantum dots [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 68(22): 3150-3152.
- [26] WON Y H, CHO O, KIM T, *et al.* Highly efficient and stable InP/ZnSe/ZnS quantum dot light-emitting diodes [J]. *Nature*, 2019, 575(7784): 634-638.
- [27] CAO F, WANG S, WANG F J, *et al.* A layer-by-layer growth strategy for large-size InP/ZnSe/ZnS core-shell quantum dots enabling high-efficiency light-emitting diodes [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30(21): 8002-8007.
- [28] ZHANG H, HU N, ZENG Z P, *et al.* High-efficiency green InP quantum dot-based electroluminescent device comprising thick-shell quantum dots [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(7): 1801602.
- [29] ZHANG H, MA X Y, LIN Q L, *et al.* High-brightness blue InP quantum dot-based electroluminescent devices: the role of shell thickness [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(3): 960-967.
- [30] KIM S, KIM T, KANG M, *et al.* Highly luminescent InP/GaP/ZnS nanocrystals and their application to white light-emitting diodes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(8): 3804-3809.
- [31] LEE W, LEE C, KIM B, *et al.* Synthesis of blue-emissive InP/GaP/ZnS quantum dots *via* controlling the reaction kinetics of shell growth and length of capping ligands [J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(11): 2171.
- [32] REISS P, CARRIÈRE M, LINCHENEAU C, *et al.* Synthesis of semiconductor nanocrystals, focusing on nontoxic and earth-abundant materials [J]. *Chem. Rev.*, 2016, 116(18): 10731-10819.
- [33] SHEN W, TANG H Y, YANG X L, *et al.* Synthesis of highly fluorescent InP/ZnS small-core/thick-shell tetrahedral-shaped quantum dots for blue light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(32): 8243-8249.
- [34] SINGH A, SHARMA C, KUMAR M, *et al.* Enhanced luminescence efficiency of wet chemical route synthesized InP-based quantum dots by a novel method: probing the humidity sensing properties [J]. *J. Lumin.*, 2018, 198: 108-116.
- [35] PU Y C, FAN H C, CHANG J C, *et al.* Effects of interfacial oxidative layer removal on charge carrier recombination dynamics in InP/ZnSe_xS_{1-x} core/shell quantum dots [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(30): 7194-7200.
- [36] LIU P, LOU Y J, DING S H, *et al.* Green InP/ZnSeS/ZnS core multi-shelled quantum dots synthesized with aminophosphine for effective display applications [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(11): 2008453.
- [37] RAMASAMY P, KIM B, LEE M S, *et al.* Beneficial effects of water in the colloidal synthesis of InP/ZnS core-shell quantum dots for optoelectronic applications [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(39): 17159-17168.



陈晓丽(1978-),女,河北衡水人,博士,高级工程师,2007年于中山大学获得博士学位,主要从事材料性能的研究。

E-mail: chenxl@ms.giec.ac.cn



朱艳青(1983-),女,山东聊城人,博士,助理研究员,2017年于中国科学院大学获得博士学位,主要从事量子点发光材料及其器件的研究。

E-mail: zhuyq@ms.giec.ac.cn