

文章编号: 1000-7032(2021)08-1257-10

三苯甲基改性油溶性碳量子点合成及其在发光器件中的应用

尚金梁¹, 卫迎迎¹, 王军丽², 刘旭光^{1,2*}, 苗艳勤^{2*}

(1. 太原理工大学 新型碳材料研究院, 山西 太原 030000;

2. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030000)

摘要: 碳量子点团聚将导致严重荧光猝灭, 大幅降低其发光效率, 阻碍了其作为发光材料在显示和照明器件中的应用。通过主客体掺杂方案可有效解决上述问题, 但水溶性的碳量子点不能和有机的主体材料相匹配。针对该问题, 本文通过在碳量子点表面接枝亲油性的芳香类官能团, 保证碳量子点油溶性的同时使其具备一定的载流子传输性能, 采用该方案制备出发光峰在 533 nm、荧光量子产率为 43% 的黄色油溶性碳量子点。将该碳量子点分散到聚甲基丙烯酸甲酯中涂敷在紫外发光二极管(365 nm)灯珠表面, 制备的光致发光器件发出明亮黄光(560 nm), 最大亮度达到 23 000 cd/m²。进一步将该碳量子点掺杂到聚乙烯基咪唑中作为发光层, 制备了主客体掺杂的电致发光器件, 器件的发射峰位于 552 nm, 最大亮度达到 35.07 cd/m²。上述研究表明, 合成油溶性的碳量子点发光材料并将其掺杂到母体材料中作为发光层, 可有效抑制碳量子点团聚诱导荧光猝灭问题, 对发展高性能碳量子点基发光器件具有重要意义。

关键词: 碳量子点; 发光二极管; 三苯甲基; 主客体掺杂发光层; 亮度

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210115

Synthesis of Triphenylmethyl Modified Oil-soluble Carbon Quantum Dots and Their Applications in Light-emitting Devices

SHANG Jin-liang¹, WEI Ying-ying¹, WANG Jun-li², LIU Xu-guang^{1,2*}, MIAO Yan-qin^{2*}

(1. Institute of New Carbon Materials, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030000, China;

2. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education,

Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030000, China)

* Corresponding Authors, E-mail: liuxuguang@tyut.edu.cn; miaoyanqin@tyut.edu.cn

Abstract: The aggregation of carbon quantum dots leads to serious fluorescence quenching, which greatly reduces the luminescence efficiency and hinders the application of carbon quantum dots as luminescent materials in display and lighting devices. The host-guest doping scheme can effectively solve the above problems, but the water-soluble carbon quantum dots can not match the organic host materials. In view of this, in this paper, the oil solubility of the carbon quantum dots was guaranteed by grafting the aromatic functional groups with liophilic properties on the surface of the carbon quantum dots, so that the carbon quantum dots had certain carrier transport performance. The yellow oil-soluble carbon quantum dots with a light peak of 533 nm and a fluorescence quantum yield of 43% were prepared by this scheme. The carbon quantum dots were dispersed into polymethyl methacrylate (PMMA) and coated on the surface of UV light emitting diode (365 nm) lamp beads. The

收稿日期: 2021-03-31; 修订日期: 2021-04-16

基金项目: 国家自然科学基金(51972221); 山西省回国留学人员科研资助项目(HGKY2019027, 2020-051); 山西重点研发计划(国际合作)(201903D421087); 山西省高等学校优秀青年学术带头人资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(51972221); Scientific Research Foundation for Returned Overseas Scholars of Shanxi Province(HGKY2019027, 2020-051); Shanxi Key Research and Development Program(International Cooperation)(201903D421087); Outstanding Young Academic Leader of Shanxi Higher Education Institutions

photoluminescent devices were prepared with a bright yellow light (560 nm) and a maximum luminance of 23 000 cd/m². Furthermore, the carbon quantum dots were doped into polyethylene carbazole (PVK) as the luminescent layer to fabricate host-guest doped electroluminescent devices. The emission peak of the devices is 552 nm, and the maximum luminance of the devices reaches 35.07 cd/m². The above studies indicate that the synthesis of oil-soluble carbon quantum dot luminescent materials and doping them into the parent material as the luminescent layer can effectively suppress the fluorescence quenching induced by carbon quantum dot aggregation, which is of great significance for the development of high-performance carbon quantum dot based luminescent devices.

Key words: carbon quantum dots; light-emitting diode; triphenyl methyl; host and guest doped luminescent layer; brightness

1 引 言

发光二极管 (Light-emitting diodes, LEDs) 在照明、显示领域具有重要应用,成为近年来学术及产业界的研究热点^[1]。传统胶体半导体量子点 (如 CdTe 和 CdSe 等) 具有窄带宽发射、色纯度高、量子产率高和可调带隙等优异的光学特性,成为近年来科研人员的研究重点^[2-3]。但该类量子点发光材料存在化学稳定性差、Cd²⁺ 和 Se²⁻ 等有毒离子环境污染严重、合成成本高等缺点,限制了其作为下一代发光材料在 LEDs 中的应用^[4-5]。

相比之下,碳量子点 (Carbon quantum dots, CQDs)^[6-10] 不仅拥有传统无机量子点的优良发光特性 (如化学稳定性高、耐光漂性好、发光颜色调色等),而且具有不含重金属、原料来源广泛、制备方便、成本低、环境友好等优点。因此,最近几年,CQDs 作为发光材料应用于发光器件吸引了诸多关注和广泛研究,并取得了极大的研究进展^[11-17]。但是,CQDs 发光材料仍存在合成机理不成熟、电致发光器件制备及发光机制不完善等问题,较少缺陷、高度碳化的边带发射 CQDs 的合成以及 CQDs 电致发光的实现依然是围绕 CQDs 发光材料需要迫切开展的重要的研究方向。

2011 年,中国科学院理化技术研究所王富等^[18]以十八烯为非配位溶剂、十六胺为表面钝化剂,通过热解柠檬酸得到荧光量子产率 (Quantum yield of fluorescence, QY) 为 60% 的 CQDs,并以 CQDs 为发光层制备了三明治结构的白光 LEDs,器件最大亮度达到 35 cd/m²,并展现出高的显色指数 (Color rendering index, CRI) 82。该研究证明了 CQDs 有望作为新型发光材料应用于量子点发

光二极管 (Quantum dots light-emitting diodes, QDs-LEDs)。2017 年,北京师范大学袁方龙等^[19]为了解决 CQDs 电致发光器件中由 CQDs 表面缺陷和分子态引起载流子注入效率低的问题,利用柠檬酸与二氨基萘设计、合成了蓝、绿、黄、橙、红五种颜色的带边复合 CQDs,并采用其作为发光层制备了无空穴传输层的简单电致发光器件。所有电致发光器件都实现了相应颜色的光发射,且所有器件都显示出非常稳定、不受电压影响的发光颜色。最优的蓝光器件的最大亮度达到了 136 cd/m²,是当时报道中亮度最高的碳量子点蓝色 LEDs。此外,该课题组将 CQDs 掺杂到聚乙烯基咔唑 (Polyvinylcarbazole, PVK) 制备的共混薄膜作为发光层,实现了色坐标为 (0.30, 0.33) 的白光发射,器件的最大亮度达到 2 050 cd/m²,成为 CQDs 电致白光器件中的一个里程碑。上述研究证明,合成具有高度表面钝化和碳化结晶的 CQDs 及采用主客体掺杂器件结构是提高 CQDs 电致发光器件亮度及效率的有效途径。基于此,在 2018 年,作者所在课题组^[20]以柠檬酸为碳源、十六胺为钝化剂,采用微波碳化的方法合成了亲油性黄光 CQDs,并将其掺杂到 PVK 作为发光层制备了黄光和白光发射的电致发光器件。黄光器件最大亮度达到 339.5 cd/m²,白光器件的最大亮度为 455.2 cd/m²,CRI 为 83,色坐标为 (0.29, 0.33),所得器件性能进一步证明了主客体掺杂实现高性能碳量子点电致发光器件的可行性。同时,我们发现相关器件的启亮电压会随着 CQDs 掺杂浓度的增大而升高,其原因在于为了增加 CQDs 的亲油性,在其表面引入长链钝化配体导致 CQDs 的载流子传输性能较差,从而影响 PVK-CQDs 主客

体发光层的载流子传输和电荷平衡。

在电致发光器件中, 发光层薄膜中缺陷的多少会直接决定器件的电致发光性能。CQDs 易团聚的缺点使其单独作为发光层不仅会导致严重的荧光猝灭, 而且也极大地增加发光层的缺陷, 阻碍电致发光器件性能的提升。防止团聚猝灭的有效方法是将 CQDs 分散到母体材料中制备成主客体混合薄膜作为发光层, 但常用的主体材料(如 PVK) 只能溶解在甲苯、氯苯以及邻二氯苯等非极性溶剂中, 而常规的水溶性 CQDs 只能溶解于乙醇、N,N-二甲基甲酰胺(N,N-Dimethylformamide, DMF)、二甲基亚砜(Dimethyl sulfoxide, DMSO)等极性溶剂中, 主、客体材料不能同时有效地溶解或分散到同一种溶剂中, 限制了 CQDs 主客体发光层电致器件的发展。

基于此, 本文提出对碳量子点表面进行油溶性改性的策略, 选择发光峰在 528 nm、QY 为 32% 的绿色碳量子点作为基础材料, 通过冰浴反应得到了表面具有三苯甲基的油溶性碳量子点, 其在低极性有机溶剂当中表现出了良好的溶解性。改性后的 CQDs 发光峰位于 533 nm 且依然具有荧光激发独立的特性, 溶解于甲苯时的 QY 达到 45%。将该碳量子点分散到聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethyl methacrylate, PMMA) 中涂敷在紫外 LED(365 nm) 灯珠表面, 制备的光致发光 LED 成功地发出纯黄光(560 nm), 最大亮度为 23 000 cd/m²。进一步将该碳量子点掺杂到 PVK 中作为发光层, 制备了主客体掺杂的电致发光器件, 器件的发射峰位于 552 nm, 最大亮度达到 35.07 cd/m²。

2 实 验

本实验所用的聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethyl methacrylate, PMMA)、三甲基氯甲烷、邻苯二胺均从上海麦克林生化科技有限公司购买, 丙酮、无水乙醇、二氯甲烷、甲苯、氯苯、邻二氯苯从天津市天力化学试剂有限公司购买。所有化学品没有经过进一步提纯, 直接用于实验中。

Amino-CQDs 的 QY 测试溶剂为无水乙醇。采用绝对法使用装有 120 mm 积分球的 Varian FLR025 光谱仪测定 Amino-CQDs 和 Trityl-CQDs 的 QY。本文所用 LED 芯片为深圳市光华士科技有限公司生产的工作电压为 3.4 ~ 4.2 V、发光波

长为 365 nm 的紫外 LED 芯片。采用电脑控制的 Keithley 电源和 BM-7A 对制备的发光器件进行电流密度-电压-亮度测试, 采用电脑控制 Keithley 电源和 PR655 光度计对制备的发光器件的电致发光光谱及色坐标数据进行采集。所有器件的测试均在室温、暗室条件下进行。

2.1 CQDs 合成

亲水性的碳量子点(Amino-CQDs)通过溶胶热反应得到。将 100 mg 邻苯二胺加入到 40 mL 无水乙醇中, 超声 10 min 使其充分溶解, 然后将其转移至 100 mL 聚四氟乙烯反应釜中。随后, 将装有邻苯二胺的反应釜放置于 200 °C 的烘箱中保温 10 h, 待反应结束后, 打开烘箱使反应釜冷却至室温。反应得到的 Amino-CQDs 粗产物为墨绿色, 包含有大量杂质, 首先使用 0.22 μm 的滤膜过滤去除粗产物当中的大粒径杂质, 随后采用柱层析色谱法多次提纯过滤得到的产物, 直至得到纯净的 Amino-CQDs。

亲油性的碳量子点 Trityl-CQDs 通过冰浴反应得到。将 50 mg Amino-CQDs 放置在 100 mL 圆底烧瓶中, 加入 50 mL 二氯甲烷和 100 mg 三乙胺后冰浴搅拌 1 h, 使溶液变为弱碱性环境。然后, 加入 700 mg 三苯甲基氯甲烷, 继续冰浴搅拌 10 h。待反应结束后, 将合成的碳点粗产物经多次柱层析色谱法提纯, 最后得到纯净的亲油性碳量子点 Trityl-CQDs。两种碳量子点的合成如图 1 所示。

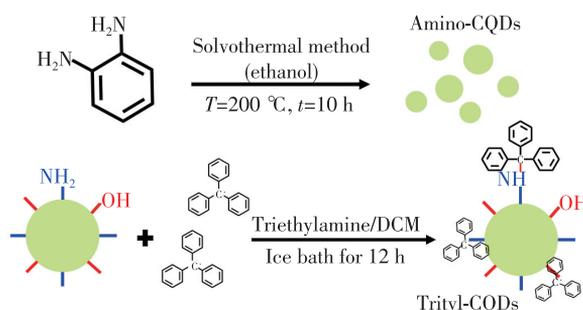


图 1 三苯甲基改性的油溶性碳量子点合成示意图
Fig. 1 Schematic diagram of the synthesis of oil-soluble CQDs modified by triphenylmethyl

2.2 发光器件制备及性能测试

光致发光器件的制备。将 500 mg PMMA 颗粒放在 20 mL 热丙酮中浸泡 3 h 至完全溶解, 随后将浓度 25 mg/mL 的 PMMA 丙酮溶液与浓度为 10 mg/mL 的 Amino-CQDs 乙醇溶液和 Trityl-

CQDs 二氯甲烷溶液等体积混合均匀。在混合液未冷却前,使用移液枪将混合液移取至 LED 灯珠,随后混合液在 LED 灯珠表面在室温下冷却固化。反复几次以提高 LED 灯珠的混合液固化厚度,以防止 LED 紫外光泄露。

电致发光器件的制备。所有器件制备在 ITO 导电玻璃基板上,首先将 ITO 玻璃在丙酮中超声 15 min,然后用洗洁精清洗,随后在去离子水中超声 15 min,最后在丙酮中超声 15 min。随后将清洗后的 ITO 玻璃基板放置在 60 °C 的烘箱中干燥。待干燥完毕后,将 ITO 玻璃基板放置于紫外线箱中臭氧处理 10 min,使 ITO 表面富氧,以增加 ITO 的功函数。清理基板结束后,用匀胶机在 3 000 r/min 条件下旋涂 35 s 得到厚度为 30 nm 的 PEDOT:PSS 薄膜,随后将涂有 PEDOT:PSS 的 ITO 基板放在加热台上 150 °C 退火 15 min。在 PEDOT:PSS 上以 3 000 r/min 旋涂发光层 PVK:Trityl-CQDs (10% (质量比)) 45 s 得到发光层的厚度为 30 nm,之后在加热台上 100 °C 退火 30 min。退火结束后,将旋涂好的 ITO 玻璃基板转移到真空蒸镀设备中,在 3×10^{-5} Pa 的压力下,真空热蒸镀 40 nm 厚的电子传输层 TPBi 和 LiF/Al 双层电极,其中 LiF、Al 的厚度分别为 1 nm 和 100 nm。

3 结果与讨论

3.1 碳量子点的结构表征

首先,对合成的两种碳量子点进行了微观结构、化学键以及能级能带的表征和研究。如图 2 所示,通过透射电子显微镜(Transmission electron microscope, TEM)可以看到,氨基碳量子点和三苯甲基碳量子点都呈现出类球形的结构特征,粒径

主要分布在 5 ~ 8 nm 之间,两种碳量子点的平均粒径分别为 (6.76 ± 1.14) nm 和 (6.78 ± 0.92) nm,证明了碳量子点的合成。从拉曼光谱(图 3(a))可以看出 Amino-CQDs、Trityl-CQDs 都具有两个明显的峰,位于 $1\,606\text{ cm}^{-1}$ 左右的 G 峰(源于碳点 SP^2 共轭碳或者结晶碳)和位于 $1\,360 \sim 1\,380\text{ cm}^{-1}$ 的 D 峰(源于缺陷碳和无定形碳),并且 G 峰强度比 D 峰强度明显要高,二者强度比($I_g:I_D$)分别为 2.59 和 3.23,这说明碳点具有大量 SP^2 共轭碳和高程度的结晶,有利于其作为发光层传输载流子。

如图 3(b)所示,从傅里叶变换红外光谱(Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR)上明显看出两种碳量子点 Amino-CQDs 和 Trityl-CQDs 化学结构的不同。在 Trityl-CQDs 的红外光谱中,可以看到由苯环骨架中 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动引起

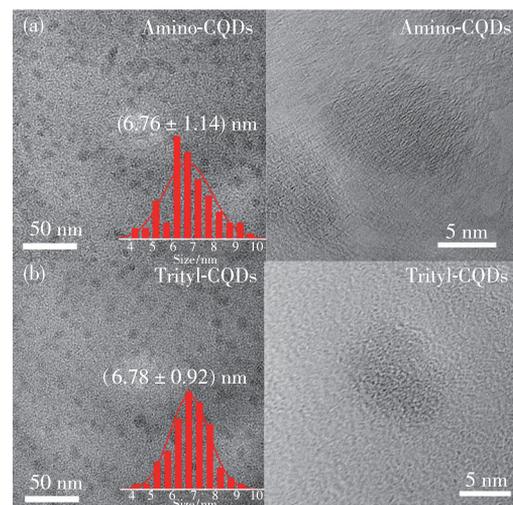


图 2 Amino-CQDs(a) 和 Trityl-CQDs(b) 的 TEM 图像
Fig. 2 TEM images of Amino-CQDs(a) and Trityl-CQDs(b)

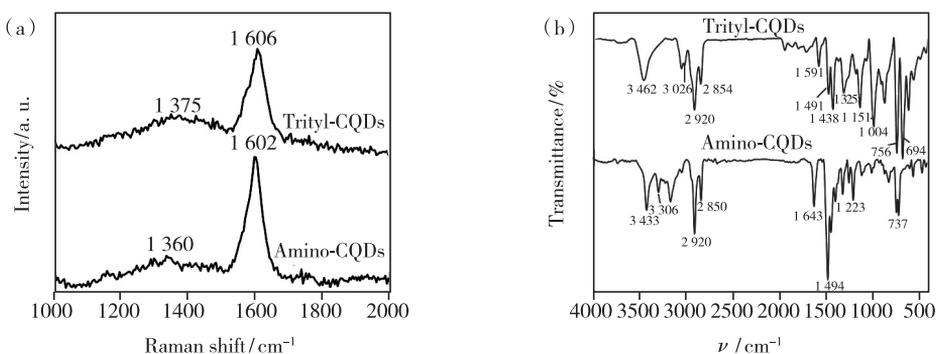


图 3 Amino-CQDs 和 Trityl-CQDs 的拉曼光谱(a)和红外光谱(b)
Fig. 3 Raman(a) and infrared(b) spectra of Amino-CQDs and Trityl-CQDs

的位于 $1\,591, 1\,491, 1\,438\text{ cm}^{-1}$ 3 个尖锐的吸收峰以及苯环上 C—H 伸缩振动产生的 $3\,026\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰,而在 Amino-CQDs 的红外光谱中没有这两种特征峰。

上述结果证明通过三苯甲基对水溶性碳量子点 Amino-CQDs 改性后,成功引入到 Amino-CQDs。在 Amino-CQDs 红外光谱中, $3\,433, 3\,306\text{ cm}^{-1}$ 处的双峰在改性反应之后变成了 Trityl-CQDs 红外光谱中 $3\,462\text{ cm}^{-1}$ 处的单峰,这说明碳量子点中的伯胺变为了仲胺。

进一步通过 X 射线光电子能谱分析 (X-ray

photoelectron spectroscopy, XPS) 对两种 CQDs 的表面元素以及官能团进行了分析,如图 4 所示。Amino-CQDs 的 XPS 宽谱扫描图中呈现出 3 个能级峰,分别为 284 eV (C1s)、 399 eV (N1s) 和 532 eV (O1s),而 Trityl-CQDs 的宽谱扫描图中只呈现出 C1s 和 O1s 两个能级峰。说明 Amino-CQDs 主要有 C、N、O 三种元素组成,而 Trityl-CQDs 中的 N 元素原子相对比例较小,这可以归因于 C 元素的大量引入。两种 CQDs 的各元素原子相对比例的详细对比如表 1 所示。

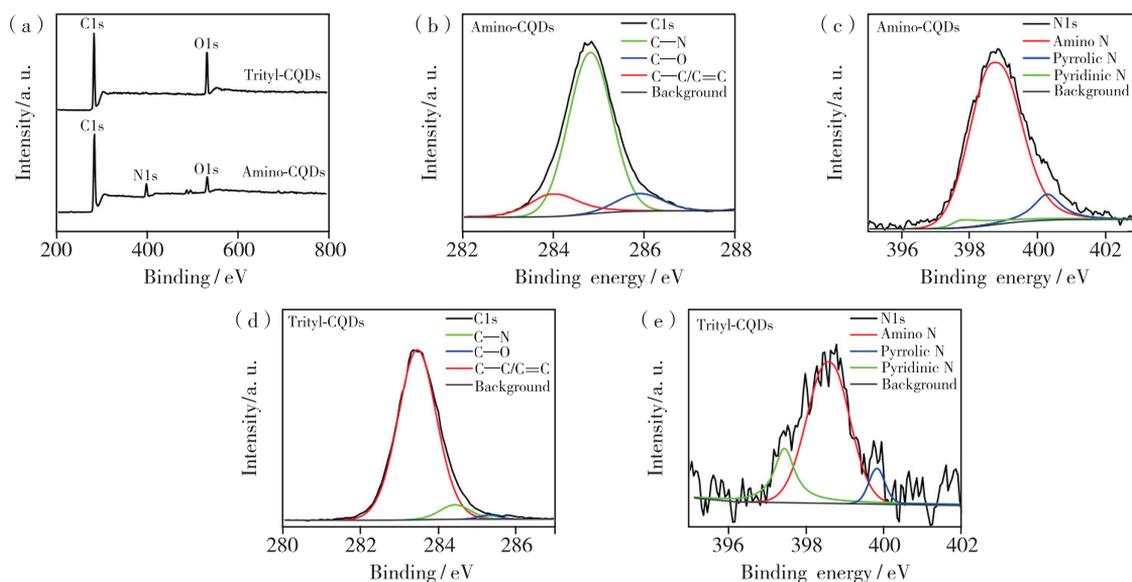


图 4 Amino-CQDs 和 Trityl-CQDs 的 XPS 宽谱扫描及 C1s((a)、(d))、N1s((c)、(e)) 的高分辨扫描图谱。

Fig. 4 XPS broad-spectrum scans of Amino-CQDs and Trityl-CQDs and high-resolution scans of C1s((a), (d)) and N1s((c), (e))

表 1 Amino-CQDs 和 Trityl-CQDs 的各元素原子相对比例

Tab. 1 Relative atom proportion of Amino-CQDs and Trityl-CQDs for each element %

	Amino-CQDs	Trityl-CQDs
C	72.07	86.71
H	6.13	7.14
N	21.51	0.58
O	0.29	5.57

如图 4(b) 和 4(d) 所示, C1s 的分峰拟合图中呈现出 3 个信号峰,位于 $284.0, 284.8, 285.9\text{ eV}$, 分别代表 C—C/C=C、C—N 和 C—O。与 Amino-CQDs 对比, Trityl-CQDs 的 C—C/C=C 含

量大量增加,这与 FTIR 的测试结果一致,说明经改性反应后,在 Amino-CQDs 表面氨基上引入了三苯甲基。

为了证明改性得到的 Trityl-CQDs 有良好的油溶性,我们分别对两种 CQDs 在不同极性溶剂中的溶解度进行了详细对比,如表 2 所示。像我们预料的一样, Amino-CQDs 水溶性很好,在乙醇、DMF、DMSO 等极性溶剂中有良好的溶解性,但在甲苯、氯苯、邻二氯苯等低极性或非极性溶剂中很难溶解。而改性后的 Trityl-CQDs 展现出很好的亲油性,在甲苯、氯苯、邻二氯苯等低极性或非极性有机溶剂中溶解性很好,且可与 PVK 以任意质量比共溶于甲苯、氯苯、邻二氯苯等低极性或非极性有机溶剂中。

表 2 室温条件下, Amino-CQDs 和 Trityl-CQDs 在不同有机溶剂中的溶解度

Tab. 2 Solubility of Amino-CQDs and Trityl-CQDs in different organic solvents at room temperature

	mg · mL ⁻¹	
	Amino-CQDs	Trityl-CQDs
乙醇	15.2	14.9
乙酸乙酯	14.5	14.7
二氯甲烷	3.4	13.8
甲苯	1.9	11.6
氯苯	1.3	12.5

3.2 碳量子点的光物理性质

在上述结构表征的基础上, 我们进一步考察了两种 CQDs 的光学特性, 对比改性前后两种 CQDs

的紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis) (图 5 (a) 和 5(d)) 和荧光光谱 (PL) (图 5(b) 和 5(e))。两种 CQDs 的吸收峰分别位于 429 nm 和 423 nm, 发射峰分别为 526 nm 和 533 nm, 最佳激发峰分别为 380 nm 和 420 nm。可以看出, 改性前后的 CQDs 仅发光颜色发生变化, 激发独立的特性没有改变, 意味着 CQDs 荧光来源没有改变。这一结论也可从时间分辨光谱 (Time-resolved PL spectra, TRPL) 分析中得到, 如图 5(c) 和 5(f) 所示, 采用邻苯二胺合成的两种 CQDs 均为单指数荧光衰减, 荧光寿命分别为 5.55, 4.82 ns。单指数衰减特性表明, CQDs 中的激子高度稳定且没有非辐射跃迁通道, 有利于有效的荧光发射。此外, 两种 CQDs 的吸收峰和发射峰之间有较小的重叠, 说明两种 CQDs 均存在部分自吸收, 这也有利于高效荧光的实现。

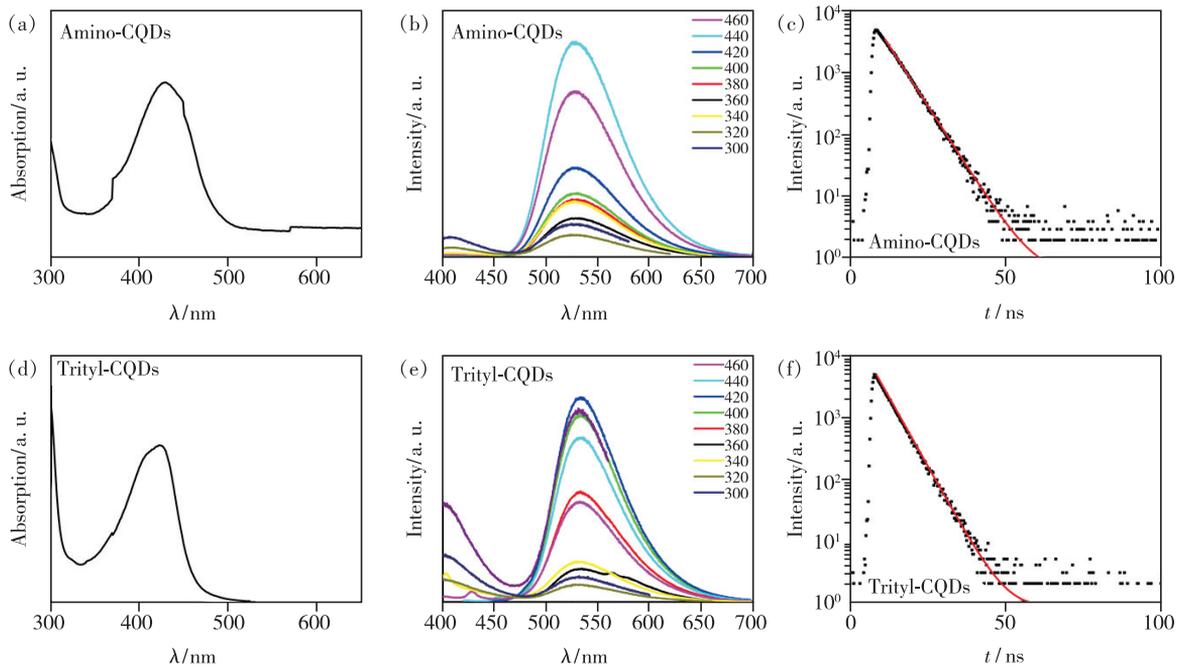


图 5 Amino-CQDs 和 Trityl-CQDs 的 UV-Vis((a)、(d))、PL((b)、(e)) 及 TRPL 光谱((c)、(f))。

Fig. 5 UV-Vis((a), (d)), PL((b), (e)) and TRPL((c), (f)) spectra of Amino-CQDs and Trityl-CQDs.

进一步对两种 CQDs 的能级水平进行了表征, 如图 6 所示, 通过对紫外光电子能谱 (Ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS) 做切线计算得出, Amino-CQDs 和 Trityl-CQDs 的 E_{cutoff} 和 E_{onset} 分别为 16.98, 3.74 eV 及 16.58, 2.38 eV。结合图 6(b) 和 6(d) 中的吸收光谱, 激子第一个吸收带在较长波长方向上的起始值

λ_{edge} 分别为 493.59 nm 和 460.63 nm, 采用公式 $E_{\text{gopt}} = 1240/\lambda_{\text{edge}}$ 计算得出两种 CQDs 的带隙分别为 2.51, 2.69 eV。利用 $E_{\text{HOMO}} = h\nu - (E_{\text{cutoff}} - E_{\text{onset}})$, 得出 Amino-CQDs 和 Trityl-CQDs 的 E_{HOMO} 和 E_{LUMO} 能级分别为 7.96, 5.45 eV 及 7.0, 4.31 eV。这为我们之后开展电致发光器件的研究提供了数据支持。

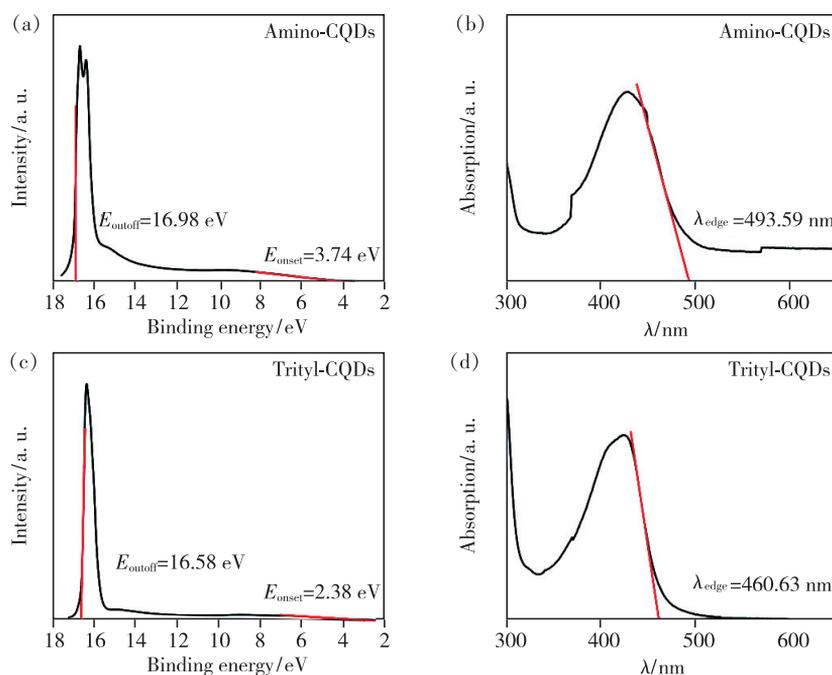


图 6 Amino-CQDs 和 Trityl-CQDs 的 UPS((a)、(b))、UV-Vis 光谱((c)、(d))。

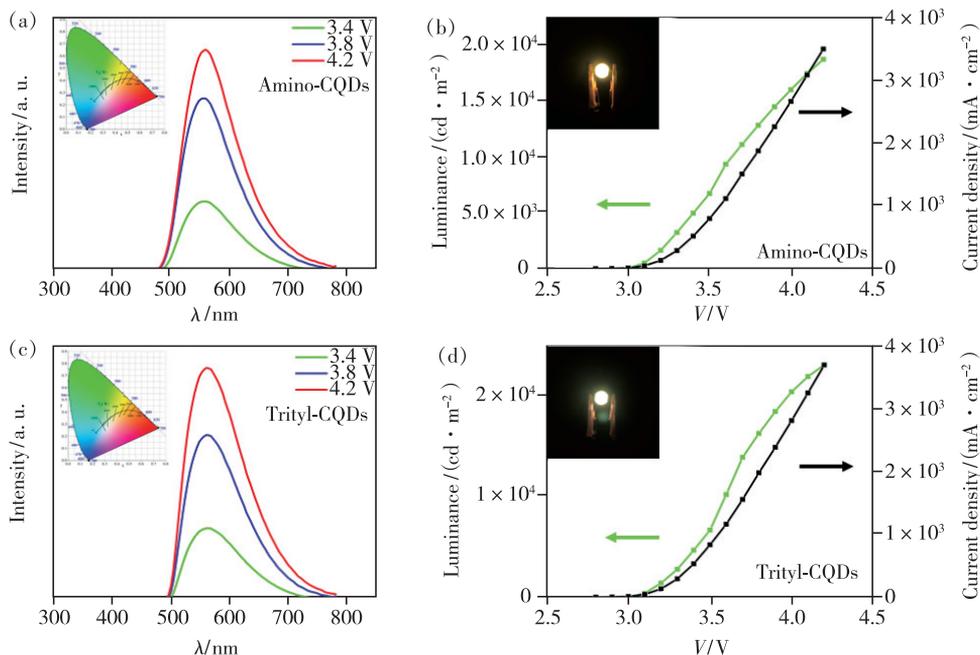
Fig. 6 UPS((a), (b)) and UV-Vis((c), (d)) spectra of Amino-CQDs and Trityl-CQDs

3.3 碳量子点在光致发光器件中的应用

两种碳量子点的强荧光发射及高荧光量子产率暗示其作为发光材料在光致发光器件中具有极大的应用潜力。我们采用 PMMA 作为成膜剂, 分别将浓度为 10 mg/mL 的 Amino-CQDs 乙醇溶液和 Trityl-CQDs 二氯甲烷溶液与 PMMA 均匀混合,

将配置好的两种溶液分别多次滴于 LED 灯珠帽表面, 待自然风干后作为发光涂层; 然后将涂覆有发光涂层的灯珠帽扣于紫外 LED 芯片上, 对其发光性能进行研究。

从图 7 可以看出, 采用两种 CQDs 制备的光致发光 LED 在 365 nm 紫外 LED 芯片的激发下均

图 7 Amino-CQDs 和 Trityl-CQDs 的 LED 光谱((a)、(c))和电流密度-电压-亮度特征曲线(J - V - L 曲线)((b)、(d))Fig. 7 LED spectra((a), (c)) and current density-voltage-brightness characteristic curves(J - V - L curve)((b), (d)) for Amino-CQDs and Trityl-CQDs

发出明亮的黄绿光,发射峰均位于 560 nm, CIE 坐标分别为(0.44,0.54)和(0.46,0.53)。且随着驱动电压的增加发射光谱几乎保持不变,在整个驱动电压范围内,在发射光谱中均无紫光出现,说明两种碳量子点的强荧光发射。基于 Amino-CDs 和 Trityl-CDs 制备的光致发光 LED 实现了高发光亮度,最大值分别达到 18 680,23 000 cd/m^2 。上述结果证明,采用三苯甲基对 Amino-CQDs 改性并不影响其光致发光的性质,且高器件亮度证明了两种碳量子点在光致发光 LED 中的极大应用潜力。

3.4 碳量子点在电致发光器件的探索

Trityl-CQDs 在甲苯、氯苯中优良的溶解性启发我们将其应用于电致发光器件中。我们采用主客体发光层结构,将油溶性的 Trityl-CQDs 以 10% (质量比) 的比例掺杂于主体材料 PVK 中,制备了图 8(a) 所示的电致发光器件。在该器件中,透明氧化铟锡 (ITO) 作为阳极;聚(3,4-乙烯二氧噻

吩):聚苯乙烯磺酸 (PEDOT:PSS) 作为空穴注入层(30 nm);Poly-TPD 作为空穴传输层(30 nm);PVK:10% Trityl-CQDs 作为发光层(30 nm);1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯 (TPBi) 作为电子传输层(40 nm);LiF 和 Al 作为电子注入层和阴极。

从图 8(c)、(d) 可以看出,采用的主客体发光层成功抑制了量子点团聚猝灭,制备的电致发光器件发出强黄绿光,发射峰位于 564 nm,很好地吻合了 Trityl-CQDs PL 发射光谱,说明电致发光来源为 Trityl-CQDs。且器件启亮电压低,为 5.7 V,在 11 V 时器件取得最大亮度值,达到 35.07 cd/m^2 ,对应的色坐标为(0.44,0.54)。器件的亮度较低可能的原因在于 Trityl-CQDs 表面大的三苯甲基官能团阻碍了载流子的传输,载流子存在大量非辐射跃迁。上述结果证明了油溶性碳量子点在电致发光器件中的应用潜力。

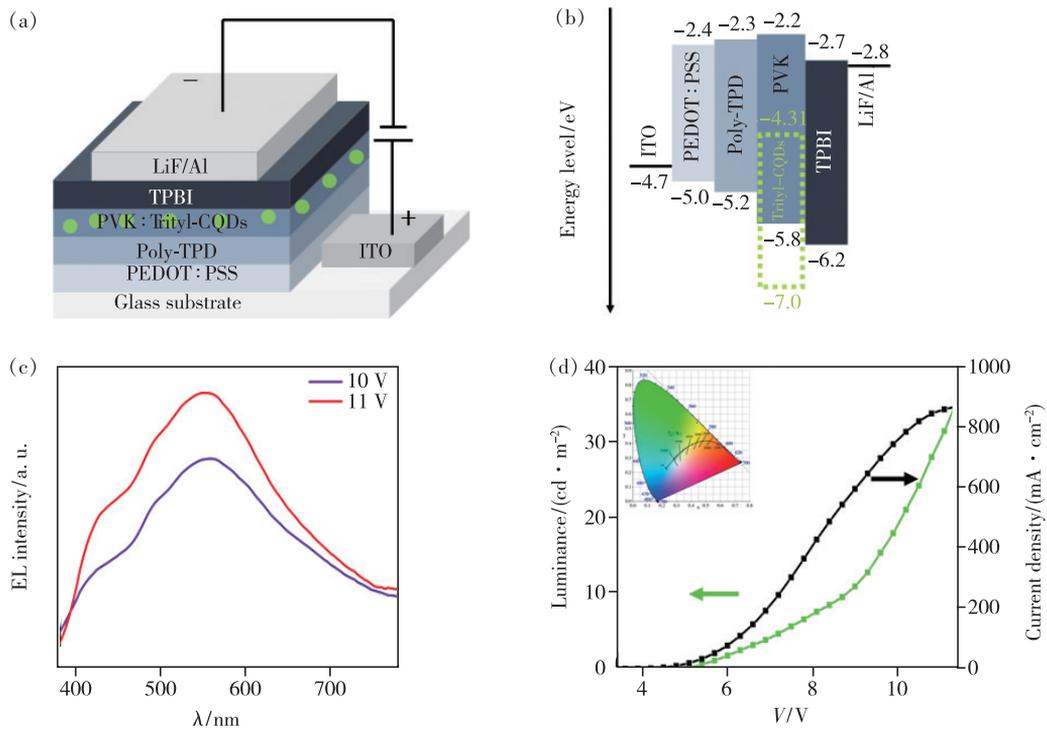


图 8 器件 A 的器件结构(a)、能级示意图(b)、EL 光谱(c)及 J - V - L 曲线(d)。

Fig. 8 Device structure(a), energy level diagram(b), EL spectra(c) and J - V - L curve(d) of device A.

4 结 论

本文通过在碳量子点表面接枝亲油性的芳香类官能团,成功合成了发光峰在 533 nm、QY 为 43% 的黄色油溶性碳量子点。该量子点可以与主体材料

PVK 以任意质量比互溶于甲苯中,提高了其通过掺杂应用在电致发光器件中的成膜性。将该碳量子点分散到 PMMA 中涂敷在紫外 LED(365 nm) 灯珠表面,制备的光致发光 LED 成功地发出明亮黄光(560 nm),最大亮度达到 23 000 cd/m^2 。进一步将该碳量

子点掺杂到 PVK 中作为发光层, 制备了主客体掺杂的电致发光器件, 器件的发射峰位于 552 nm, 最大亮度达到 35.07 cd/m²。上述研究表明, 合成油溶性的 CQDs 发光材料并将其掺杂到母体材料中作为发光层, 可有效抑制碳量子点团聚诱导荧光猝灭问题, 对

发展高性能碳量子点基发光器件具有重要意义。

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.20210115>.

参 考 文 献:

- [1] 朱小光. 浅谈 LED 照明技术的应用 [J]. 硅谷, 2010(6):27.
ZHU X G. Discussion on the application of LED lighting technology [J]. *Sil. Val.*, 2010(6):27. (in Chinese)
- [2] FRANTSUZOV P A, VOLKÁN-KACSÓ S, JANKÓ B. Model of fluorescence intermittency of single colloidal semiconductor quantum dots using multiple recombination centers [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 103(20):207402.
- [3] 刘博智. 氧化锌锡作电子传输层的 CdSe(S) 量子点发光二极管 [D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
LIU B Z. *CdSe(S) OD-LEDS Devices Using ZnSnO as Electron-transporting Layer* [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013. (in Chinese)
- [4] 查朝云. OLED 显示技术原理及其发展趋势 [J]. 电子制作, 2016(15):14-15.
ZHA Z Y. The principle and development trend of OLED display technology [J]. *Pract. Electron.*, 2016(15):14-15. (in Chinese)
- [5] LEWINSKI N, COLVIN V, DREZEKR. Cytotoxicity of nanoparticles [J]. *Small*, 2008, 4(1):26-49.
- [6] SUN Y P, ZHOU B, LIN Y, *et al.* Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(24):7756-7757.
- [7] KRYSMANN M J, KELARAKIS A, DALLASP, *et al.* Formation mechanism of carbogenic nanoparticles with dual photoluminescence emission [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 134(2):747-750.
- [8] SONG Y B, ZHU S J, ZHANG S T, *et al.* Investigation from chemical structure to photoluminescent mechanism; a type of carbon dots from the pyrolysis of citric acid and an amine [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3(23):5976-5984.
- [9] ZHANG F, WANG Y L, MIAO Y Q, *et al.* Optimal nitrogen and phosphorus codoping carbon dots towards white light-emitting device [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2016, 109(8):083103-1-5.
- [10] FENG X T, ZHANG F, WANG Y L, *et al.* Fluorescent carbon quantum dots as single light converter for white LEDs [J]. *J. Electron. Mater.*, 2016, 45(6):2784-2788.
- [11] PAULO-MIRASOL S, MARTÍNEZ-FERRERO E, PALOMARES E, *et al.* Direct white light emission from carbon nanodots (C-dots) in solution processed light emitting diodes [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(23):11315-11321.
- [12] ZHANG X Y, ZHANG Y, WANG Y, *et al.* Color-switchable electroluminescence of carbon dot light-emitting diodes [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(12):11234-11241.
- [13] CHEN Y H, ZHENG M T, XIAO Y, *et al.* A self-quenching-resistant carbon-dot powder with tunable solid-state fluorescence and construction of dual-fluorescence morphologies for white light-emission [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(2):312-318.
- [14] DO S, KWON W, KIM Y H, *et al.* N,S-induced electronic states of carbon nanodots toward white electroluminescence [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2016, 4(2):276-284.
- [15] LUO Z M, QI G Q, CHEN K Y, *et al.* Microwave-assisted preparation of white fluorescent graphene quantum dots as a novel phosphor for enhanced white-light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26(16):2739-2744.
- [16] WANG J L, ZHANG F, WANG Y L, *et al.* Efficient resistance against solid-state quenching of carbon dots towards white light emitting diodes by physical embedding into silica [J]. *Carbon*, 2018, 126:426-436.
- [17] SONG S H, JANG M H, CHUNG J, *et al.* Highly efficient light-emitting diode of graphene quantum dots fabricated from graphite intercalation compounds [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2014, 2(11):1016-1023.
- [18] WANG F, CHEN Y H, LIU C Y, *et al.* White light-emitting devices based on carbon dots' electroluminescence [J]. *Chem. Commun.*, 2011, 47(12):3502-3504.

- [19] YUAN F L, WANG Z B, LI X H, *et al.* Bright multicolor bandgap fluorescent carbon quantum dots for electroluminescent light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(3):1604436-1-6.
- [20] XU J C, MIAO Y Q, ZHENG J X, *et al.* Ultrahigh brightness carbon dot-based blue electroluminescent LEDs by host-guest energy transfer emission mechanism [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2018, 6(14):1800181.



尚金梁(1994 -),男,山西阳泉人,硕士研究生,2017年于山东理工大学获得学士学位,主要从事碳量子点在发光器件中应用的研究。
E-mail: 17836217764@163.com



苗艳勤(1987 -),男,山西临县人,博士,副教授,硕士研究生导师,2015年于太原理工大学获得博士学位,主要从事有机发光二极管(OLED)的效率滚降、照明用白光OLED的开发、量子点及钙钛矿发光二极管及其物理、深红及近红外光探测器件的研究。
E-mail: miaoyanqin@tyut.edu.cn



刘旭光(1965 -),男,山西翼城人,博士,教授,博士研究生导师,2000年于中国科学院山西煤炭化学研究所获得博士学位,主要从事纳米碳功能材料、碳量子点基光电材料的研究。
E-mail: liuxuguang@tyut.edu.cn