

Effect of Thickness of ZnCdSe/ZnS QDs Layer on Performance of QLEDs

Hechun Gong¹, Guangyi Ren¹, Hongtao Zhao¹, Yan Huang¹, Zhaohan Li²

¹National Lighting Product Test Center (Henan), Puyang Henan

²Zhengzhou Normal University, Zhengzhou Henan

Email: hchgong@126.com

Received: Oct. 7th, 2018; accepted: Oct. 23rd, 2018; published: Oct. 30th, 2018

Abstract

The sandwich-like QLEDs, using ZnCdSe/ZnS as the light-emitting layer, are fabricated by spin-coating. We focus on the effect of spin-coating rate on the performance of QLEDs. With the spin-coating rate decreasing, the current density and luminance of QLEDs decrease, while turn-on voltage rises. And the result shows that the EQE of QLEDs has an increasing trend with thickness of QDs increasing. A lower turn-on voltage (2.2 V) appears at 3000 rpm, while the peak value of EQE (14%) appears at 2000 rpm.

Keywords

Quantum Dots Based Light Emitting Diodes, Shell Thickness

ZnCdSe/ZnS核壳结构量子点层厚度对发光二极管性能的影响

巩合春¹, 任广义¹, 赵洪涛¹, 黄燕¹, 李昭函²

¹国家电光源产品监督检验测试中心(河南), 河南 濮阳

²郑州师范学院, 河南 郑州

Email: hchgong@126.com

收稿日期: 2018年10月7日; 录用日期: 2018年10月23日; 发布日期: 2018年10月30日

摘要

本文采用旋涂成膜的方法, 以ZnCdSe/ZnS核壳结构量子点为发光层, 制备了类似三明治结构的

ITO/PEDOT:PSS/TFB/QD/ZnO/Al发光器件,系统地研究了不同的旋涂速率对器件光电性能的影响。实验结果表明,随着旋涂速率的降低,器件的电流密度和亮度逐渐下降,启亮电压升高,而EQE随着量子点层厚度的增加呈现出上升的趋势。其中在3000 rpm条件下有最低的启动电压2.2 V,在2000 rpm条件下有最大的EQE 14%。

关键词

量子点发光二极管,壳层厚度

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来,半导体量子点由于其荧光量子产率高、光化学稳定性强、吸收光谱宽、单色性佳、发射光谱连续可调以及可溶液操作等特点引起了研究人员的广泛关注,特别是最近几年平板显示器行业研究的热点[1] [2]。由于QD-LED相比于OLED具有更低的功耗、更长的寿命和更低廉的制备成本,量子点发光二极管最有希望成为下一代平板显示[3] [4]。

目前,研究者们已通过多种手段提高器件的性能,如提高量子点的荧光量子产率、优化器件结构、优化电荷传输材料、提高载流子的平衡等。量子点发光二极管由电子传输层、量子点发光层和空穴传输层三层构成,其中电子传输层连接阴极,空穴传输层连接阳极。量子点的特性(如荧光量子产率、晶体结构、表面配体、粒径等)对量子点发光二极管的性能有着至关重要的影响。特别是在旋涂量子点时,量子点成膜厚度会影响器件的电子注入效率,从而影响器件的性能[5] [6] [7]。

对于多层结构的QLED器件,量子点层的厚度对器件的亮度及外量子效率均有很大的影响。因此,本论文以ZnCdSe/ZnS核壳结构量子点为发光层,以ZnO纳米晶为电子传输层,通过改变旋涂转速来控制发光量子点的厚度,量子点的厚度改变直接影响了二极管的发光性能,随着旋涂速率的降低,量子点层厚度的增加,载流子尤其是空穴注入量子点层更加困难,器件的电流密度和亮度逐渐下降,启亮电压升高,而EQE随着量子点层厚度的增加呈现出上升的趋势,从而发现在2000 rpm的条件下有最大的EQE 14%。

2. 实验

ITO玻璃基底先后分别使用洗涤剂、超纯水、丙酮和异丙醇各超声清洗15 min,将清洗后的ITO基底用氮气吹干后放入紫外-臭氧处理仪中处理15 min。将空穴注入材料Poly(ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS)的水溶液滴加在ITO基底上,以5500 rpm的转速旋转20 s,并在140℃条件下空气中退火15 min。退火结束后,快速地将旋涂有PEDOT:PSS的ITO基底转移至手套箱中。将空穴传输材料poly(9,9-dioctylfluorene-co-N-(4-(3-methylpropyl)diphenylamine) (TFB)的氯苯溶液(浓度8 mg/mL)以3000 rpm的条件旋涂在附着有PEDOT:PSS的ITO基底上,150℃条件下退火30 min。将ZnCdSe/ZnS核壳结构量子点溶于甲苯溶剂中,配成浓度为18 mg/mL的溶液,分别以2000 rpm、2500 rpm和3000 rpm的转速旋涂量子点发光层。将旋涂完量子点的样品以2000 rpm的转速旋涂电子注入层ZnO(浓度为20~60 mg/mL的乙醇溶液),然后在60℃的条件下退火处理30 min。以纯度为99.99%的Al颗粒

为阴极材料, 将样品转移至真空镀膜仪中, 以热蒸发的方式蒸镀 Al 电极, 厚度约为 100 nm。以紫外封装胶(环氧树脂)和盖玻片对 QLED 器件进行封装, 器件制备完成。实验中使用的 ZnCdSe/ZnS 核壳结构量子点和 ZnO 纳米晶由河南大学申怀彬课题组提供[6]。

透射电子显微镜(TEM)图像是由日本精工 JEOL JEM-2100 型的电镜所测量, 加速电压为 200 kV。QLED 器件的电流密度-亮度-电压特性是由吉时利数字源表(Keithley 2400 Source Meter)测量。QLED 的亮度使用 Minolta CS-100 Chroma Meter 进行校正并根据发光功率得出。电致发光光谱使用的是美国海洋光学公司的 USB 系列微型光纤光谱仪(Ocean Optics spectrometer, USB2000)和 Keithley 2400 Source Meter 测量。

3. 结果与讨论

我们对 ZnCdSe 核和 ZnCdSe/ZnS 核壳结构分别进行了透射电镜(TEM)表征, ZnCdSe 核的粒径 5 nm 左右, 其 TEM 图像如图 1 所示。ZnS 的壳层结构厚度约为 2 纳米, ZnCdSe/ZnS 核壳结构量子点的粒径约为 10 nm, ZnCdSe 核及 ZnCdSe/ZnS 核壳结构量子点粒径基本一致, 均具有非常好的分散性, 基本没有发现团聚现象。

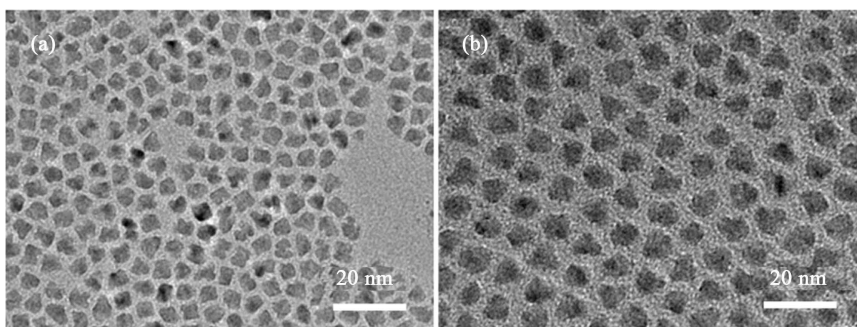


Figure 1. (a) TEM images of ZnCdSe QDs; (b) TEM images of ZnCdSe/ZnS core/shell QDs
图 1. (a) ZnCdSe 核; (b) ZnCdSe/ZnS 核壳结构量子点的 TEM

本实验采用全溶液法构筑 QLED 器件, 以 ITO 为阳极, PEDOT:PSS 和 TFB 分别为空穴注入材料和空穴传输材料, ZnCdSe/ZnS 核壳结构量子点为发光层, ZnO 纳米晶为电子注入材料, Al 为阴极, 器件结构示意图如图 2(a)所示。

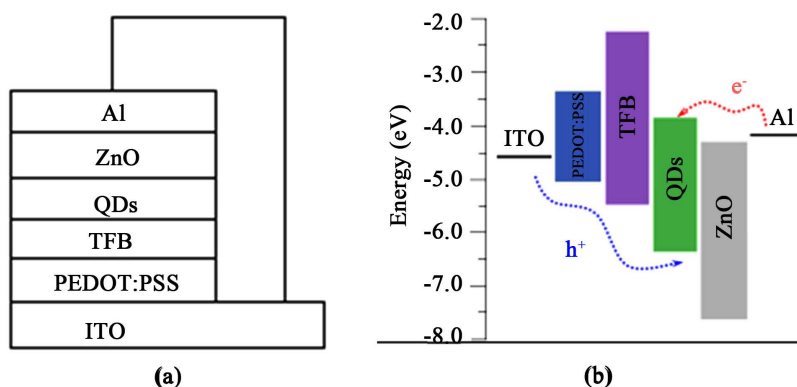


Figure 2. (a) Schematic illustration of all-solution-processed green QD-LED with a multilayered structure; (b) Energy-level comparison of materials in multilayered structure
图 2. (a) QLED 器件的结构示意图; (b) QLED 器件的能级结构示意图

图 2(b)为 QLED 器件的能级结构示意图, 由图中可以看出 TFB 不仅可以起到辅助空穴注入量子点发光层的作用, 还可以有效地阻碍电子向阳极运动。同样的, ZnO 纳米晶不仅可以辅助电子注入量子点发光层, 还可以有效地阻碍空穴向阴极运动而形成漏电流, 因此, 在 TFB 和 ZnO 纳米晶的共同作用下, 可以将电子和空穴限制在量子点发光层, 促进其复合发光。另外, 我们可以看到 ITO 的费米能级与量子点的价带顶之间存在较大的能量差, 因此空穴由阳极 ITO 注入量子点发光层需要克服较大的势垒, 而相对来说, 电子由阴极注入量子点发光层几乎不需要克服任何势垒。

众所周知, 不同的旋涂速率会造成量子点发光层的厚度不同, 本文中制备的样品分别为 2000 rpm、2500 rpm 和 3000 rpm 的条件下旋涂量子点发光层, 其他条件一致。图 3(a)是由 ZnCdSe/ZnS 核壳结构量子点所构筑 QLED 器件的电流密度-亮度-电压关系图。由图 3(a)可知, 基于 ZnCdSe/ZnS 核壳结构量子点的 2000 rpm-QLED 器件的启亮电压最高并且漏电流最高、亮度最低。这可能是因为随着旋涂速率的升高, 成膜性越来越好, 薄膜的粗糙度逐渐降低, 且量子点之间的间距变小, 所以在器件启亮之前其漏电流更小。在器件的工作电压大于 3 V 时, QLED 器件的电流密度和亮度大幅提高, 3000 rpm-QLED 远高于 2000 rpm-QLED 器件的电流密度与亮度。在 3.5V 的工作电压下, 3000 rpm-QLED 器件的亮度为 2000 cd/m², 高出 2000 rpm-QLED 器件的亮度(200 cd/m²)将近一个数量级。启亮电压由 2000 rpm-QLED 器件的 2.5 V 降至 2500 rpm-QLED 器件的 2.3 V、降至 3000 rpm-QLED 器件的 2.2 V, 这应该是由 ZnCdSe/ZnS 核壳结构量子点的外壳层为 ZnS, 其带隙较宽, 因此电子和空穴的注入均比较困难。所以, 随着量子点层厚度的增加, 载流子尤其是空穴注入量子点层更加困难, 因此器件的电流密度和亮度逐渐下降, 启亮电压升高。从图中可以看到随着电压的升高, 三个样品的电流密度和亮度逐渐变得趋于一致, 可能是由于随着电压的升高, QLED 器件可以更有效地促进载流子的注入和激子辐射复合, 量子点厚度对载流子注入量子点层的影响越来越小。

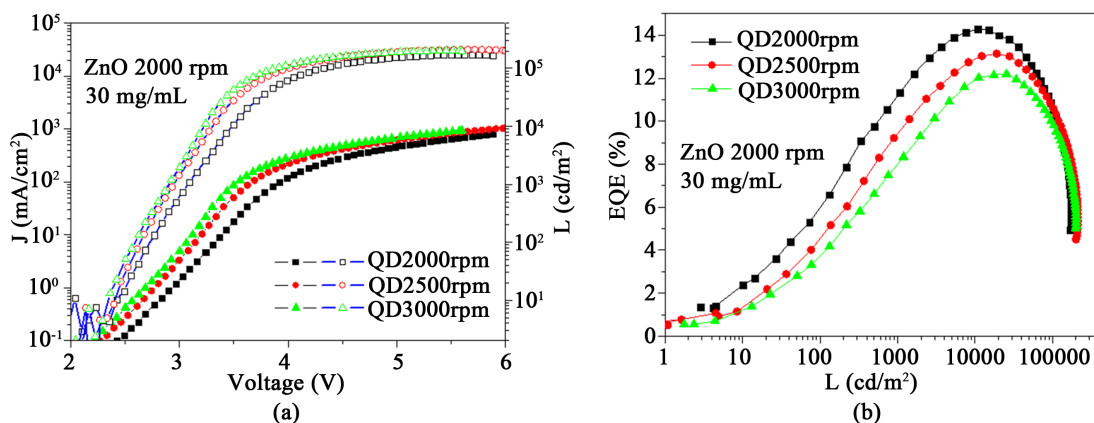


Figure 3. (a) Current density (J) and luminance (L) of the devices based on QDs of driving voltage (V); (b) external quantum efficiency of these devices as a function of L

图 3. ZnCdSe/ZnS 核壳结构量子点所构筑 QLED 器件的(a) 电流密度-亮度-电压关系图; (b) EQE-亮度关系图

QLED 器件的亮度-EQE 关系图如图 3(b)所示, 由 2000 rpm、2500 rpm 和 3000 rpm 旋涂速率 ZnCdSe/ZnS 核壳结构量子所构筑的 QLED 器件的最大 EQE 分别为: 14.29%、13.14%和 12.19%。其中, 2000 rpm 旋涂速率 ZnCdSe/ZnS 核壳结构量子点所构筑 QLED 器件的效率最高, 最大 EQE~14%, 并且在亮度 1000 cd/m²~100,000 cd/m² 的范围内器件的 EQE 均保持在 10%以上。这可能是因为量子点层的厚度比较小, 发光层的厚度仅为 1~2 个单层量子点。发光层的厚度过小使得器件的漏电流较大, 大部分的电子空穴不能在量子点中有效复合发光。此时电子和空穴的复合主要发生在量子点层与 TFB 层的界面附近,

因为电子注入相对容易使得大量的电子聚集在量子点层与 TFB 层的界面处。随着量子点层厚度的增加，发光中心逐渐向量子点层内部移动。当量子点层的厚度较大时，电子空穴的复合主要是在量子点层中进行，所以此时器件的效率最高[8] [9] [10]。

从图 4 可以看出，制备的样品 EL 光谱仅有位于 541 nm 的量子点发光峰，说明样品中没有 TFB 和 ZnO 的寄生发光，且量子点厚度的变化并没有改变激子复合的区域。在本实验中，构筑 QLED 器件所使用的量子点为壳层的量子点，可以有效地抑制 FRET，并且厚壳层能够较好的屏蔽外电场的影响，因此 QLED 随着电压的升高其 EL 谱均未出现较大的红移，如图 4 所示。器件的 EL 谱随电压的升高略微发生红移，我们推测，这主要是以下几个原因造成的：首先，空穴传输材料的 HOMO 能级与量子点的 HOMO 能级之间存在较大的势垒，空穴的注入相对困难，所以在空穴传输层和量子点发光层之间会聚集大量的空穴，发生俄歇复合，这将产生一定的热量，温度升高将导致 EL 谱的红移。图 4(d)为 3000 rpm 制备的样品在 4.0 V 电压下发光照照片，可以看出样品发光均匀性良好。图 4(e)为 3000 rpm 制备的样品在 4.0 V 电压下的 EL 谱的 CIE 色坐标。随着电压的变化，器件 EL 谱的色坐标一直保持在(0.3009, 0.6701)，说明器件具有非常良好的色稳定性。

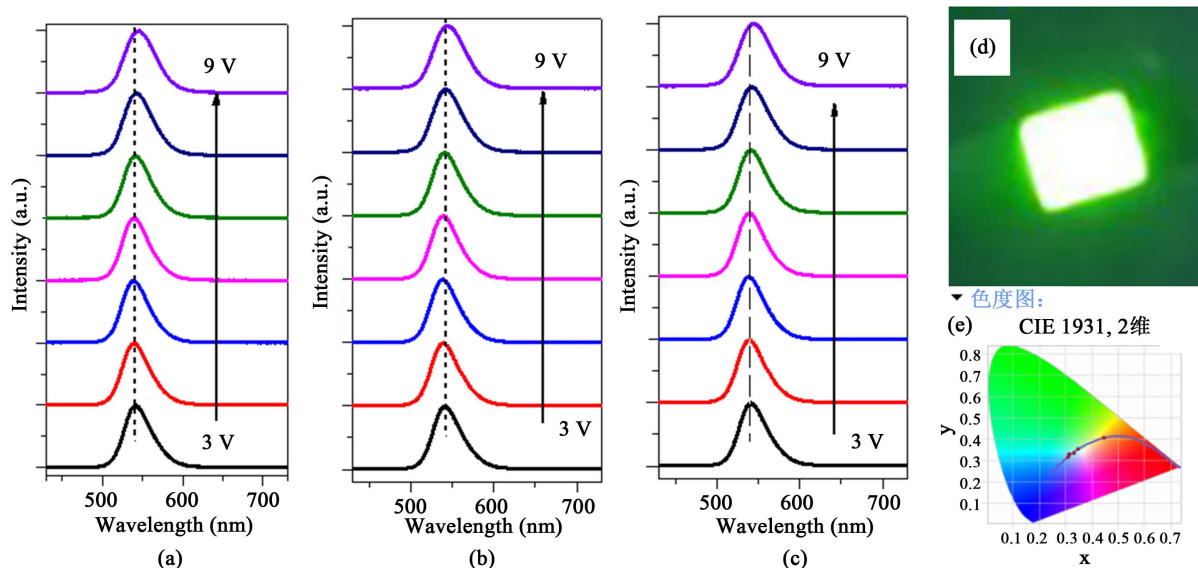


Figure 4. (a)-(c) Evolution of EL spectra of QD-LEDs with increasing voltage; (c) Photographic image of EL emission; (d) CIE color coordinates corresponding to the green emission spectra

图 4. (a)-(c)分别为 2000 rpm、2500 rpm 和 3000 rpm 对应的 QLED 器件的 EL 谱；(d)和(e)为 3000 rpm-QLED 器件的发光照照片和 EL 谱的 CIE 色坐标

4. 结论

本位以 ITO 为阳极，PEDOT:PSS 和 TFB 分别为空穴注入材料和空穴传输材料，ZnCdSe/ZnS 核壳结构量子点为发光层，ZnO 纳米晶为电子注入材料，Al 为阴极，制备了 ITO/PEDOT:PSS/TFB/QD/ZnO/Al 类似三明治结构的发光器件，系统的研究了不同的旋涂速率对器件光电性能的影响。随着旋涂速率的降低，量子点层厚度的增加，载流子尤其是空穴注入量子点层更加困难，器件的电流密度和亮度逐渐下降，启亮电压升高，而 EQE 随着量子点层厚度的增加呈现出上升的趋势，在 3000 rpm 条件下有最低的启动电压 2.2 V，在 2000 rpm 条件下有最大的 EQE 14%。这种控制量子点厚度的方法改变 LED 的性能，操作简单，重复性好，是一种有效的研究 LED 性能的途径。

基金项目

河南省质量技术监督局科技项目：2017zj15。

参考文献

- [1] Lee, K.H., Lee, J.H., Song, W.S., *et al.* (2013) High Efficient, Color-Pure, Color-Stable Blue Quantum Dot Light-Emitting Devices. *ACS Nano*, **7**, 7295-7302. <https://doi.org/10.1021/nn402870e>
- [2] Anikeeva, P., Steckel, J., Bawendi, M., *et al.* (2006) Photoluminescence of CdSe/ZnS Core/Shell Quantum Dots Enhanced by Energy Transfer from a Phosphorescent Donor. *Chemical Physics Letters*, **424**, 120-125. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.04.009>
- [3] Geng, W.D., Guo, J., Liu, H.G., *et al.* (2014) All-Inorganic Colloidal Quantum Dots Display Technology. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, **29**, 479-484. <https://doi.org/10.3788/YJYXS20142904.0479>
- [4] Lou, T.G., Hu, L., Wu, D.K., *et al.* (2012) Electroluminescent Characteristics of CdSe Colloidal Quantum Dots. *Journal of Inorganic Materials*, **27**, 1211-1215. <https://doi.org/10.3724/SP.J.1077.2012.12027>
- [5] Dai, X., Zhang, Z., Jin, Y., *et al.* (2014) Solution-Processed, High-Performance Light-Emitting Diodes Based on Quantum Dots. *Nature*, **515**, 96-99. <https://doi.org/10.1038/nature13829>
- [6] Shen, H., Cao, W., Shewmon, N.T., *et al.* (2015) High-Efficiency, Low Turn-On Voltage Blue-Violet Quantum-Dot-Based Light-Emitting Diodes. *Nano Letters*, **15**, 1211-1216. <https://doi.org/10.1021/nl504328f>
- [7] Hu, J.T., Feng, P., Mei, W.J., *et al.* (2017) Influence of Light Emitting Layer Thickness on the Performance of Quantum Dots LED Based on CdSSe/ZnS Quantum Dots. *Semiconductor Optoelectronics*, **38**, 493-497.
- [8] Li, Z.H., Hu, Y.X., Shen, H.B., *et al.* (2017) Efficient and Long-Life Green Light-Emitting Diodes Comprising Tridentate Thiol Capped Quantum Dots. *Laser & Photonics Reviews*, **11**, 1600227-1600229. <https://doi.org/10.1002/lpor.201600227>
- [9] Li, Z.H., Chen, F., Wang, L., *et al.* (2018) Synthesis and Evaluation of Ideal Core/Shell Quantum Dots with Precisely Controlled Shell Growth: Nonblinking, Single Photoluminescence Decay Channel, and Suppressed FRET. *Chemistry of Materials*, **30**, 3668-3676. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00183>
- [10] Wang, O.Y., Wang, L., Li, Z.H., *et al.* (2018) High-Efficiency, Deep Blue ZnCdS/CdxZn1-xS/ZnS Quantum-Dot-Light-Emitting Devices with an EQE Exceeding 18%. *Nanoscale*, **10**, 5650-5657. <https://doi.org/10.1039/C7NR09175C>

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2161-0916，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：mp@hanspub.org