

## 混合量子点器件电致发光的能量转移研究\*

何月娣 徐征† 赵谔玲 刘志民 高松 徐叙蓉

(北京交通大学光电子技术研究所, 发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044)

(2014年3月5日收到; 2014年5月5日收到修改稿)

在量子点的研究中, 对于量子点光致发光研究报道较多, 而量子点电致发光研究报道较少, 特别是对于混合量子点电致发光器件中能量转移机理的研究未见报道, 由于不同量子点之间的能量转移机理决定着器件的性能, 为此本论文对该方面进行了研究. 分别制备了单种量子点器件和混合器件, 混合器件是利用红、绿、蓝三种量子点按照 1:1 的比例两两混合, 做成结构为 ITO/PEDOT:PSS/QDs/Al 的器件. 研究发现在一定电压范围内, 单种量子点器件的发光强度随着电压增加持续上升, 而混合量子点器件的发光出现了短波长下降, 长波长上升的现象, 表明当有外加电场时不同尺寸的量子点间产生了较高效率的能量转移. 同时首次对混合量子点电致发光器件能量转移的各项参数进行了计算, 得到了能量转移效率  $E$ 、临界能量转移距离  $R_0$  与外加电场的关系, 对制备混合量子点电致发光器件具有指导意义.

关键词: 量子点, 电致发光, 能量转移, 电场

PACS: 73.21.La, 78.60.Fi

DOI: 10.7498/aps.63.177301

## 1 引言

由于量子点可以通过控制其尺寸调节发射荧光的波长<sup>[1-5]</sup>, 并且具有宽的激发光谱、窄的发射光谱、高的荧光量子产率、长的荧光寿命、颜色可调和光化学稳定性高等特殊性质, 这些性质使得半导体量子点在各种光电器件、生物标识<sup>[6-8]</sup>、单电子器件<sup>[9]</sup>、以及存储器等方面具有极为广泛的应用<sup>[10-14]</sup>.

目前, 实现白光量子点器件的制备主要有两种方法: 一是将不同种量子点分层甩膜作为发光层; 二是将不同颜色的量子点混合成一层膜作为发光层. 由于后者工艺简单、易于成膜, 故选择混合的方法制备本文中的器件. 由于不同量子点之间的能量转移机理决定着器件的性能, 而弄清楚混合量子点器件电致发光的具体发光过程和机理, 有利于调节白光器件中不同颜色量子点的比例, 对于制备出发

光亮度高、性能较好的白光器件具有指导意义.

因此, 在本文中我们将不同尺寸的红、绿、蓝三种量子点按照 1:1 的比例两两混合, 制备出结构为 ITO/PEDOT:PSS/QDs/Al 的发光器件, 并且研究了混合量子点间的发光及能量转移特性.

## 2 实验部分

我们首先制备了混合量子点器件, 器件结构分别为: 器件一 ITO/PEDOT:PSS/QDs(红:绿 = 1:1)/Al; 器二 ITO/PEDOT:PSS/QDs(红:蓝 = 1:1)/Al; 器件三 ITO/PEDOT:PSS/QDs(绿:蓝 = 1:1)/Al, 如图 1 所示.

实验中, 我们使用的量子点分别为: 红光量子点 (CdSe/CdS/ZnS, 3 nm/2 nm/2 nm), 绿光量子点 (CdSe/ZnO, 3.5 nm/2.5 nm), 蓝光量子点 (CdSe/ZnS, 4 nm/2 nm), 量子点均溶于氯仿中, 浓度为 10 mg/ml, 量子点的结构示意图如图 2 所

\* 国家重点基础研究发展计划 (973 计划)(批准号: 2010CB327704)、国家自然科学基金 (批准号: 51272022)、国家高技术研究发展计划 (863 计划)(批准号: 2013AA032205)、教育部博士点基金 (批准号: 20120009130005, 20130009130001)、教育部新世纪优秀人才支持计划 (批准号: NCET-10-0220) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 2012JBZ001) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zhengxu@bjtu.edu.cn

示. 我们使用的是镀有ITO的透明玻璃基片, ITO薄膜已经刻蚀成条状, 导电ITO的方块电阻为60 Ω/Sq. 在旋涂甩膜前依次采用去离子水、乙醇、丙酮超声清洗20 min, 氮气吹干, 并用臭氧处理10 min, 这样可以提高其功函数, 有利于减小ITO和有机层之间的注入势垒<sup>[15]</sup>. 然后利用匀胶凝胶机的高速旋转在衬底上旋涂PEDOT:PSS成膜(滴液量120 μl, 匀胶时间40 s, 转速3000 r/min). 将甩有PEDOT:PSS的片子放入真空干燥箱中120 °C退火20 min. 再进入手套箱中, 在近真空的状态下, 旋涂量子点膜层(滴液量130 μl, 匀胶时间40 s, 转速2500 r/min). 阴极Al是利用热蒸发铝的方法制备. 蒸镀过程中, 直接将铝丝缠成一个长条状置于钨丝圈内, 放入无机腔中蒸镀, 蒸镀的真空度为

$2 \times 10^{-5}$  Pa, 厚度为100 nm, 薄膜的厚度和生长速率由石英晶振膜厚仪监测.

接着, 我们又制备了单量子点器件, 器件结构为

ITO/PEDOT:PSS/QDs(CdSe/CdS/ZnS)/Al, 红光;

ITO/PEDOT:PSS/QDs(CdSe/ZnO)/Al, 绿光;

ITO/PEDOT:PSS/QDs(CdSe/ZnS)/Al, 蓝光.

单量子点器件的制备与混合量子点器件的制备方法相同, 区别是作为发光层的量子点是一种单色的量子点, 浓度均为10 mg/ml.

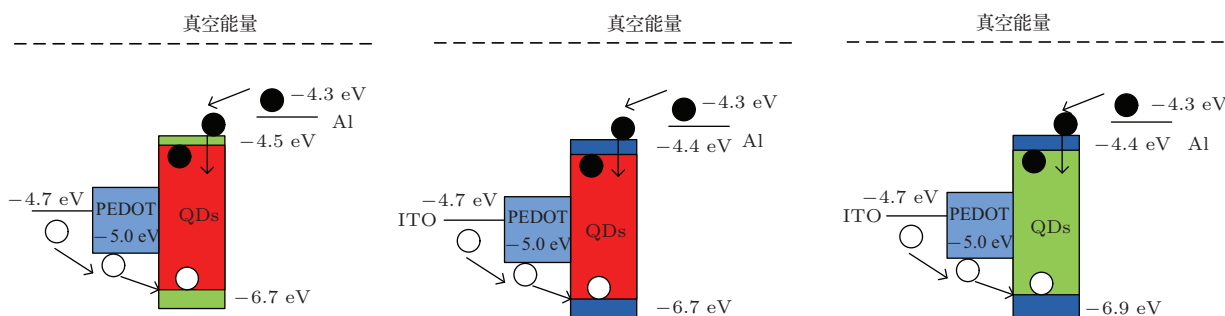


图1 器件一, 二, 三的能级结构

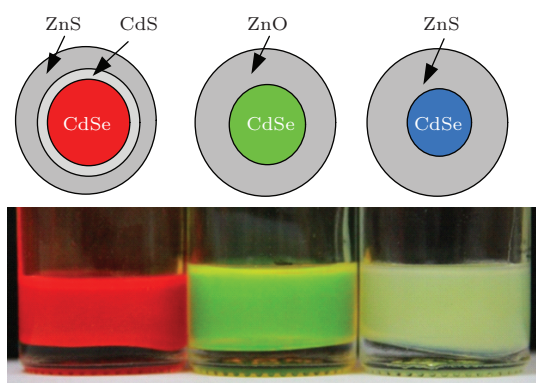


图2 量子点的结构示意图和样品图

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 混合量子点器件电致发光的能量转移过程

将制备好的混合量子点器件用光纤(CCD)光谱仪测量其电致发光光谱, 并作出其归一化电致发光光谱如图3示.

从电致发光光谱图中我们可以看到, 随着电压

的增加, 量子点的电致发光经历了如下的三个过程: 1) 低电压(3—7 V)时, 只有红量子点发光, 且随着电压增加而发光增强(图3(a)); 2) 7—10 V, 绿量子点开始启亮, 但亮度低于红光的, 随着电压的增加, 绿光发光强度比例增加(图3(b)); 3) 电压大于10 V, 绿光的强度开始下降, 红光发光继续增强(图3(c)); 从归一化的电致发光光谱(图3(d))可以更明显的看出绿光强度下降的过程.

这三个过程的物理分析可从以下几方面来理解: 器件的能级结构如图1所示, 对于过程1), 在阳极ITO产生的空穴, 先跃迁到PEDOT:PSS的HOMO能级, 对于红绿量子点器件一(图1)而言, 由于PEDOT:PSS的HOMO能级到红光量子点价带的势垒要比到绿光的小, 空穴需要克服的势垒小, 所以, 空穴会先跃迁到红光量子点的价带; 同理, 在Al电极产生的电子会先跃迁到绿光量子点的导带. 但是, 由于电子具有往阳极运动的趋势, 同时, 量子点具有电子传输功能, 电子能够较快速的运输<sup>[16-19]</sup>, 在绿光量子点导带上的电子要跃迁到红

光量子点的导带上;并最终先在红光量子点内复合生成激子进而在低电压下先发出红光.

过程2)和过程3)均有红、绿两种颜色的发光,由于绿光量子点的发射谱与红光量子点的吸收谱有较好的重叠(如图4),发出的绿光部分被红光量子点吸收,它们之间发生了能量转移.过程2)绿光的强度之所以继续增强,是因为在能量转移和电场二者的作用中,电场的作用占了主导(单种绿光量

子点器件电致发光随着电压增加而增强,如图5).而过程3)则是能量转移占据了主导,导致了绿光的发光强度比例下降的现象.能量转移这一过程中,可以把红、绿量子点看成一个能量的给、受体对来研究,绿光量子点作为能量的给体,红光量子点作为能量的受体,且它们的发光峰互不重叠,容易分辨,给观察两个发光峰强度的相对变化带来了方便.

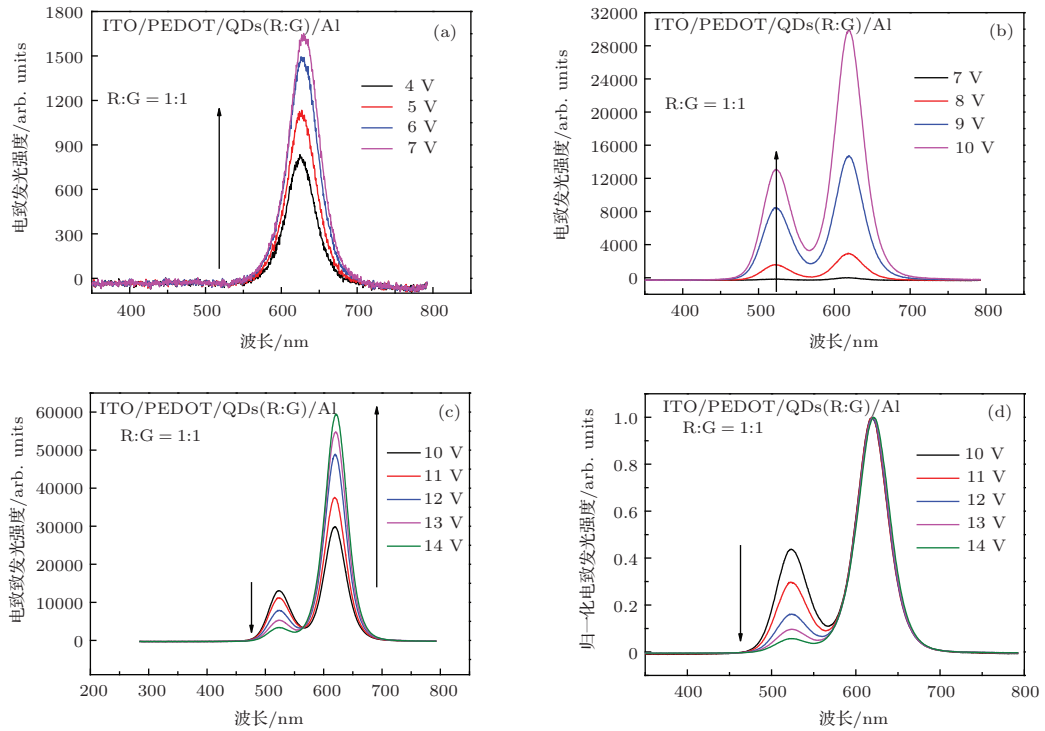


图3 红、绿量子点混合器件的电致发光及其归一化光谱

### 3.2 紫外可见吸收光谱和荧光光谱的测定

为了进一步证明上述混合量子点器件中存在能量转移,我们将红、绿、蓝三种量子点溶液分别用旋涂甩膜的方法,利用匀胶凝胶机的高速旋转在石英玻璃上旋涂成膜,测试量子点的紫外可见吸收和荧光光谱如图4所示.图中我们可以得到蓝光量子点的吸收往短波方向增强到280 nm左右时吸收急速增加,荧光峰位于442 nm.绿光量子点的第一吸收峰位于438 nm处,荧光峰位于520 nm处,由  $E_g = 1240/\lambda$  知绿光量子点对应带隙为2.38 eV.红光量子点的第一吸收峰位于450 nm处,荧光峰位于618 nm处,对应带隙为2.0 eV.从图中我们可以看出红、绿、蓝三种量子点的发射光谱没有重叠;蓝光量子点的发射光谱与红、绿光量子点的吸收光谱具有较大的重叠积分,绿光量子点的发射光谱与红

光量子点的吸收光谱具有部分重叠积分.光谱的重叠也为混合量子点器件的能量传递提供了依据,且给、受体的发射光谱不会产生相互干扰.从图中我们还可以看到吸收光谱随着量子点半径变小而蓝移,这一现象正是量子限域效应的生动体现<sup>[20]</sup>.

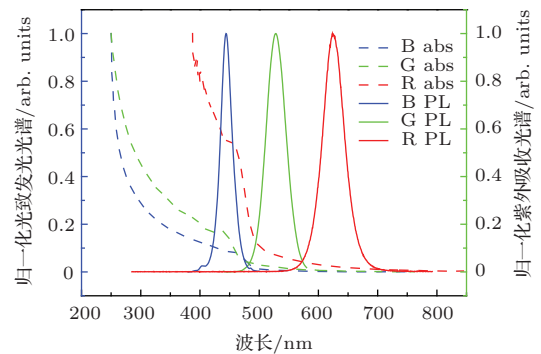


图4 红、绿、蓝三种量子点的紫外吸收光谱(abs)和荧光光谱(PL)

### 3.3 单种量子点器件的电致发光光谱研究

为了进一步解释过程2), 制备了单种量子点器件并研究了其电致发光过程. 图5是单种红(R)、绿(G)、蓝(B)量子点器件在7—15 V电压下的电致发光及其归一化光谱图.

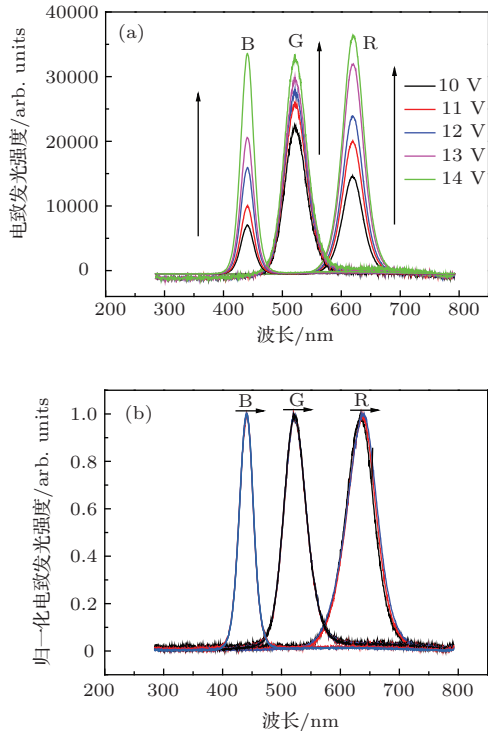


图5 红、绿、蓝单种量子点器件在7—15 V电压下的电致发光及其归一化光谱

从图中我们可以看出, 单种器件的电致发光(EL)光谱(图5(a))与其对应的PL光谱(图4)基本重合. 随着电压的增加, 三种颜色的量子点单种器件的EL发光增强, 这是由于随着驱动电压的增加, 注入到器件内部的电子和空穴均在增加, 使得复合产生的激子也随之增加, 从而获得了更高的亮度, 这也进一步解释了过程2)中绿光不断增强的现象. 而从归一化的电致发光光谱(图5(b))中可以看出, 随着驱动电压的增加, 三种量子点器件的发光峰都发生了微小的红移, 约5 nm. 这是因为: I 电压的增加导致系统温度升高从而发生红移; II 量子点产生了表面缺陷.

### 3.4 混合量子点器件能量转移参数的计算

上述实验验证了混合量子点器件间确实存在着能量转移的过程, 对此进行了能量转移的各项参

数的计算.

根据Forster能量转移理论<sup>[21-25]</sup>, 能量转移效率  $E$  与给-受体间的距离  $r$  以及临界能量转移距离  $R_0$  的关系式为

$$E = 1 - \frac{F_{DA}}{F_D} = \frac{nR_0^6}{nR_0^6 + r^6}, \quad (1)$$

$F_{DA}$  为有受体时给体的发光强度,  $F_D$  为没有受体时给体的发光强度,  $n$  为每个给体分子周围受体分子的数目,  $R_0$  为  $E = 50\%$  时临界距离,

$$R_0^6 = 8.79 \times 10^{-25} K^2 n^{-4} \Phi_D J(\lambda), \quad (2)$$

式中,  $K$  为偶极空间取向因子,  $n$  为介质的折射系数,  $\Phi_D$  为给体(绿光量子点)的荧光量子产率,  $J(\lambda)$  为给体(绿光量子点)荧光光谱与受体(红光量子点)吸收光谱的重叠积分

$$J(\lambda) = \frac{\int F(\lambda)\varepsilon(\lambda)\lambda^4 d\lambda}{\int F(\lambda) d\lambda}, \quad (3)$$

式中,  $F(\lambda)$  为给体(绿光量子点)在波长  $\lambda$  处的发光强度,  $\varepsilon(\lambda)$  为受体(红光量子点)在波长  $\lambda$  处的摩尔吸光系数. 取向因子取供体-受体各项随机分布的平均值, 即  $K^2 = 2/3$ ; 绿光量子点的荧光量子产率  $\Phi_D$  为0.81, 折射指数  $n$  取1.34, 以外加电压10 V为例, 计算红绿混合量子点器件的各项能量转移参数. 外加电压10 V时,  $J(\lambda) = 5.516 \text{ cm}^3\text{L/mol}$ , 单色绿光量子器件的峰值处(519 nm)的发光强度  $F_D$  为22350(图5), 混合器件的绿光量子点给体的峰值处(520 nm)的发光强度为  $F_{DA}$  为13092(图3), 代入(2)式可以计算出  $R_0$  为3.05 nm. 由于是等摩尔的两种量子点混合, 所以(1)式中的  $n$  取1, 代入(1)式可以计算出  $r$  为3.23 nm,  $E$  为0.414. 同理, 可计算不同外加电压下的能量转移效率  $E$ 、临界能量转移距离  $R_0$ 、以及给-受体距离  $r$ . 对于红蓝、绿蓝混合量子点器件, 蓝光量子点的荧光量子产率  $\Phi_D$  为0.55, 代入计算可得不同电压下的红蓝、绿蓝混合量子点器件  $E$ ,  $R_0$ (如图6所示). 从图6中可知, 在一定的电压范围内, 混合量子点器件间的能量转移效率  $E$  随着电压的增加而增加; 能量转移的临界距离  $R_0$  基本不随电压变化.



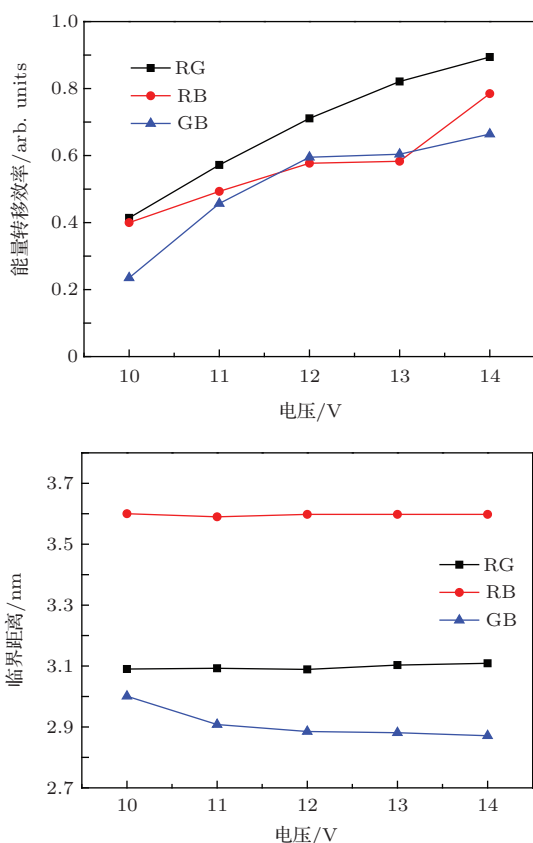


图6 不同电压下混合量子点的能量转移效率  $E$ 、临界距离  $R_0$  与电压  $V$  的关系

## 4 结 论

为了弄清楚混合量子点器件的具体发光过程和机理,有效控制混合量子点电致发光器件发光性能,我们研究了混和量子点器件的电致发光光谱及其能量转移的过程,以红绿光量子点器件为例,其中绿光量子点为给体,红光量子点为受体的能量转移体系.在选定的实验条件下,我们发现给体-受体能量传递的效率与外加的电场有关,首次通过计算得到了量子点电致发光器件中给体与受体的物质的量之比为1:1时,能量转移效率  $E$ 、临界能量转移距离  $R_0$  与外加电场的关系:随着电压增强,能量转移效率  $E$  有一定的增强,而临界能量转移距离  $R_0$  基本不发生变化.

## 参考文献

[1] Colvin V L, Schlamp M C, Alivisatos A 1994 *Nature* **370** 354

[2] Bulovi V, Bawendi M G 2004 *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 2154  
 [3] Yu W W, Qu L H, Guo W Z, Peng X G 2003 *Chem. Mater.* **15** 2854  
 [4] Sargent EH 2005 *AdvMater.* **17** 515  
 [5] Steckel J S, Coe-Sullivan S, Bulovi V, Bawendi M G 2003 *Adv. Mater.* **15** 1862  
 [6] Lee J I, Ha K S, Yoo H S 2008 *Acta Biomater.* **4** 791  
 [7] Clapp A R., Medintz I L, Mauro J M, Fisher B R., Bawend M G, Mattoussi H J 2004 *Am. Chem. Soc.* **126** 301  
 [8] Yang D Z, Xu SK, ChenQF 2007 *Spectrosc. Spectr. Anal.* **27** 1807 (in Chinese) [杨冬芝, 徐淑坤, 陈启凡 2007 光谱学与光谱分析 **27** 1807]  
 [9] Wang Z G 2002 *International Progress of Material Science and Engineering* (Jinan: Publishing Company of Shandong Science and Technology) p42 (in Chinese) [王占国 2002 材料科学与工程国际前沿 (济南山东科学技术出版社) 第42页]  
 [10] Sopanen M, Xin H P, Tu C W 2002 *Appl. Phys. Lett.* **76** 994  
 [11] Rogalski A 1999 *Infrared Phys. Technol.* **40**279  
 [12] Shchekin O B, Deppe D G 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3277  
 [13] Moeller G, Sulliwansc 2006 *Adv. Display* **70** 44  
 [14] Qiao Y, Feng X Y, Zhang J Y, Cui Y P 2006 *China Illumination Eng. J.* **17** 1 (in Chinese) [乔毅, 冯雪元, 张家雨, 崔一平 2006 照明工程学报 **17** 1]  
 [15] Wu C C, Wu C I, Sturm J C, Kahn A 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 1348  
 [16] Cho K S, Lee E K, Joo W J, Jang E 2009 *Nature Photonics* **3** 341  
 [17] Zhu H N, Xu Z, Zhao S L, Zhang F J, Kong C, Yan G, Gong W 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 80939 (in Chinese) [朱海娜, 徐征, 赵谡玲, 张福俊, 孔起, 闫光, 龚伟 2010 物理学报 **59** 80939]  
 [18] Wang D Y, Sun H Q, Xie X Y, Zhang P J 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 227303 (in Chinese) [王度阳, 孙慧卿, 解晓宇, 张盼君 2012 物理学报 **61** 227303]  
 [19] Kong Y C, Zhou D Y, Lan Q, Liu J L, Miao Z H, Feng S L, Niu Z C 2003 *Chin. Phys.* **12** 97  
 [20] Xu X R, Su M Z 2004 *Luminescence and Light Emitting Material* (Beijing:Chemical Industry Press) p218 (in Chinese) [徐叙瑭, 苏勉曾 2004 发光学与发光材料 (北京:化学工业出版社) 第218页]  
 [21] Kagan C R, Murray CB, Nirmal M, Bawendi M G 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76**1 517  
 [22] Du P, Zhang X Q, Sun X B, Yao Z G, Wang Y S 2006 *Chin. Phys.* **15** 1370  
 [23] Aaron R. C, Igor L M, Matthew M 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 301  
 [24] Xie W F 2006 *Chin. Phys.* **15** 203  
 [25] Ye H, Lu P F, Yu Z Y, Yao W J, Chen Z H, Jia B Y, Liu Y M 2010 *Chin. Phys. B* **19** 047302

# Electroluminescent energy transfer of hybrid quantum dots device\*

He Yue-Di Xu Zheng<sup>†</sup> Zhao Su-Ling<sup>2)</sup> Liu Zhi-Min Gao Song Xu Xu-Rong

(Institute of Optoelectronics Technology, Beijing Jiaotong University, Key Laboratory of Luminescence and Optical Information  
(Beijing Jiaotong University), Ministry of Education, Beijing 100044, China)

( Received 5 March 2014; revised manuscript received 5 May 2014 )

## Abstract

The hybrid quantum dot (QD) electroluminescent devices are fabricated by mixing every two kinds of QDs in the red, green, blue three types of QDs in a ratio 1:1, which are based on the structure of “ITO/PEDOT:PSS/QDs/Al”. In the systematical investigation of the electroluminescent spectrum, when the voltage increases, we find that the luminance intensity of the controlling devices continues to grow, while the hybrid QD devices first increase then decrease, showing that there is an energy transfer in the hybrid QD devices. And we also obtain the relationships among the energy transfer efficiency, the critical energy transfer distance, the donor-acceptor distance, and the electric field.

**Keywords:** quantum-dot, electroluminescent, energy transfer, electric field

**PACS:** 73.21.La, 78.60.Fi

**DOI:** 10.7498/aps.63.177301

---

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2010CB327704), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51272022), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2013AA032205), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant Nos. 20120009130005, 20130009130001), the Program for New Century Excellent Talents in University, Ministry of Education of China (Grant No. NCET-10-0220), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No. 2012JBZ001).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [zhengxu@bjtu.edu.cn](mailto:zhengxu@bjtu.edu.cn)