

## 红光量子点掺杂PVK体系的发光特性研究\*

刘志民 赵谔玲<sup>†</sup> 徐征 高松 杨一帆

(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)

(2013年12月20日收到; 2014年1月20日收到修改稿)

无热处理制备了红光CdSe/ZnS量子点掺杂PVK的ITO/PVK:QDs/Alq<sub>3</sub>/Al结构电致发光器件. 测试器件的发光光谱和电学特性等, 研究了掺杂浓度(质量分数)对体系发光特性的影响, 将非掺杂与掺杂体系做了比较, 提出了优化掺杂体系的一些可行方案. 量子点掺杂浓度较低时, 主要为Alq<sub>3</sub>的发光; 掺杂浓度为20%时, Alq<sub>3</sub>的发光得到抑制, 红光发射最佳; 继续增大掺杂浓度, QDs发光峰发生微弱红移, 器件性能变差. 与非掺杂体系相比, 掺杂浓度合适的PVK:QDs体系大大提高了器件的稳定性.

关键词: 无热处理, 掺杂, 量子点, PVK

PACS: 73.21.La, 78.60.Fi, 61.82.Pv

DOI: 10.7498/aps.63.097302

## 1 引言

无机半导体量子点(quantum dots, QDs)可以溶液合成, 发光颜色可通过调整其结构或尺寸实现在可见光<sup>[1-3]</sup>和近红外区<sup>[4-6]</sup>的连续可调, 其发光谱线宽度较窄, 颜色纯净饱满, 并且通过对QDs表面细致的修饰可以得到高的荧光量子产出(QY)和良好的光化学稳定性. 此外, QDs还具有良好的电子传输能力, 在平板显示和发光明领域具有巨大的应用潜力.

早期研究专注于在固态衬底上制备QDs的二维和三维点阵<sup>[7-12]</sup>, Li等实现了当时文献报道的最大值亮度的红光、橙光、黄光和绿光QDs电致发光器件<sup>[13]</sup>, 这种方法需要很长的操作时间, 对表面相互作用精确控制和材料提纯净化要求很高.

将QDs应用到OLED中, 可以把无机材料良好的电学和光学特性与有机材料的多样性结合起来, QDs和有机材料扬长避短、相互补充. 把有机材料良好的加工性和无机材料高的电子迁移率、稳定的物理化学性能结合起来, 可以实现长寿命、高

效率、高稳定性且低成本、易加工、柔性、大面积的发光器件. 本文针对有机电致发光色纯度差、寿命有待进一步提高等问题, 利用红光QDs代替有机发光材料制备了系列器件, 并研究了影响发光性能的因素.

## 2 实验部分

制备了ITO/PVK:QDs(~90 nm)/Alq<sub>3</sub>(10 nm)/Al结构的电致发光器件结构, 如图1所示, 其中, 材料的能级来自文献报道<sup>[14,15]</sup>. 器件制备与测试过程如下:

将ITO导电玻璃(电阻是15 Ω/□, 深圳晶华显示器材有限公司)依次经过ITO玻璃清洗液、酒精、去离子水清洗干净后, 用氮气吹干. 将清洗干净的导电玻璃放在紫外臭氧的环境下处理10 min, 以清洁ITO表面的有机物, 同时提高ITO的功函数<sup>[16]</sup>.

分别配置红光CdSe/ZnS核壳结构QDs和聚乙烯咪唑(poly(*N*-vinylcarbazole), PVK)的氯仿溶液, 两者浓度均为10 mg/mL. 将两种溶液以一定比例混合, 制成PVK:QDs不同掺杂浓度(QDs

\* 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)、教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-10-0220)、高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20120009130005, 20130009130001)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.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: slzhao@bjtu.edu.cn

的质量分数)的溶液,其中器件F的掺杂浓度为100%,即只有QDs,用作和QDs掺杂PVK体系作对比,如表1所示.

表1 各器件中QDs的掺杂浓度

器件编号	A	B	C	D	E	F
掺杂浓度/%	10	20	30	40	50	100

在氮气环境手套箱中,将不同QDs掺杂浓度的PVK:QDs溶液各取120 μL,分别旋涂在干净的ITO玻璃衬底上,室温静置15 min,经过相分离<sup>[17]</sup>和自组装<sup>[18]</sup>,QDs和有机材料PVK分离为两个膜层,其中,PVK作为电致发光器件的空穴传输层,QDs层作发光层(EML).使用SD 400D多源有机分子气相沉积系统(沈阳市四达真空技术研究所)真空蒸镀小分子材料八羟基喹啉铝(tris(8-hydroxyquinolinolato)aluminum, Alq<sub>3</sub>),利用热蒸发在5 × 10<sup>-4</sup> Pa下蒸镀铝电极,器件的有效发光面积为0.09 cm<sup>2</sup>.

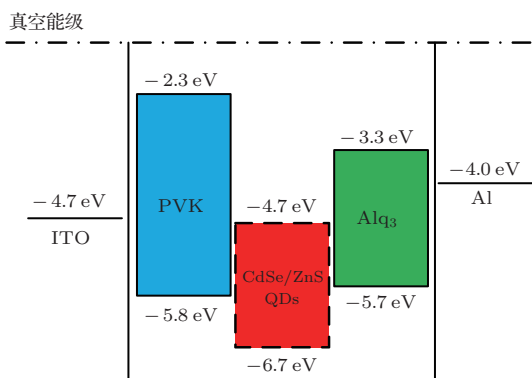


图1 器件的能级结构图

用Perkin Elmer LS55傅里叶分光仪分别测量了QDs, PVK和Alq<sub>3</sub>薄膜的光致发光(PL)光谱.使用IN-SPECTRUMTM 0.150 m全集成成像CCD分光仪测量了器件在不同驱动电压下的电致发光光谱,用Keithley 2410和Minolta CS-100A Chroma Meter测量了器件的电流密度-电压(*J-V*)和亮度-电压(*L-V*)特性曲线.所有测试均在室温常压下进行.

### 3 结果与讨论

分别测量PVK, Alq<sub>3</sub>和QDs薄膜的光致发光(PL)光谱,如图2所示,PVK, Alq<sub>3</sub>和QDs的PL峰值分别在410 nm, 520 nm和628 nm. QDs的发光

峰半峰宽(FWHM)为30 nm,说明量子点的尺寸均一性较好.

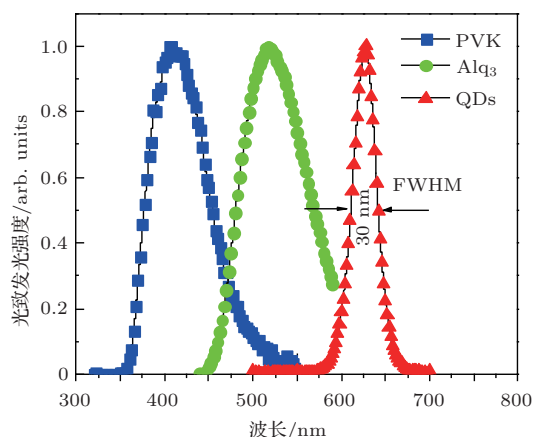


图2 PVK, Alq<sub>3</sub>和QDs薄膜的PL光谱

器件A的电致发光(EL)光谱随电压的变化情况如图3所示.随着电压的增加,Alq<sub>3</sub>的发光峰值逐渐接近继而超过QDs的发光峰值,这是因为QDs的价带与PVK的HOMO能级差较大,在电压较低时,多数空穴累积在PVK和QDs的界面,少数空穴以一定概率穿过势垒到达Alq<sub>3</sub>的HOMO能级,随着电压的增加,这种穿过势垒的概率得到提高,有更多的空穴经过PVK:QDs层进入到Alq<sub>3</sub>层.虽然Alq<sub>3</sub>的电子迁移率大于PVK的空穴迁移率,并随着电场的增大前者比后者增加得更快<sup>[19]</sup>,但是由于QDs的导带能级和PVK, Alq<sub>3</sub>的LUMO能级差较大,形成二维量子阱结构<sup>[20,21]</sup>,电子被限制在量子阱较难到达PVK中,所以在工作电压范围内,器件B的EL光谱有Alq<sub>3</sub>和QDs的发光,但没有PVK的发光.在不同电压下,Alq<sub>3</sub>和QDs的发光峰峰位稳定,不随电压改变而移动.

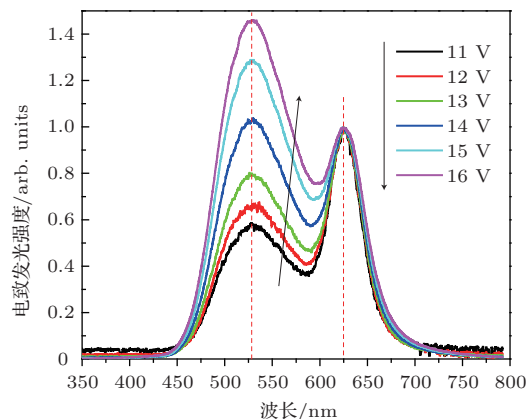


图3 (网刊彩色) 器件A在不同电压下的EL光谱

测试了在相同电压(11 V)下, 器件A到E的电致发光光谱, 如图4所示(10%, 20%, ..., 50%, 100% 等数值表示的是各器件的掺杂浓度, 下同), 器件A, B的Alq<sub>3</sub>发光峰A对应波长以及A、E的QDs发光峰对应波长已在图中标注. 除了器件A能探测到较明显的Alq<sub>3</sub>发光外, 器件B到器件E都主要表现为QDs的发光, 所有器件都没有探测到PVK的发光. 从器件A到器件E, 随着QDs浓度的增大, QDs间距离减小, 导致QDs的发光峰发生了微小红移<sup>[22]</sup>. 随着QDs掺杂浓度增大, 部分QDs发生团聚, 尺寸分布不均, 于是QDs的EL半峰宽(40 nm)相对于PL半峰宽(30 nm)有所增加. EL半峰宽并未随着QDs浓度的增大而改变, 这也说明了QDs作为掺杂剂得到了性能比较稳定、单色性比较好的电致发光.

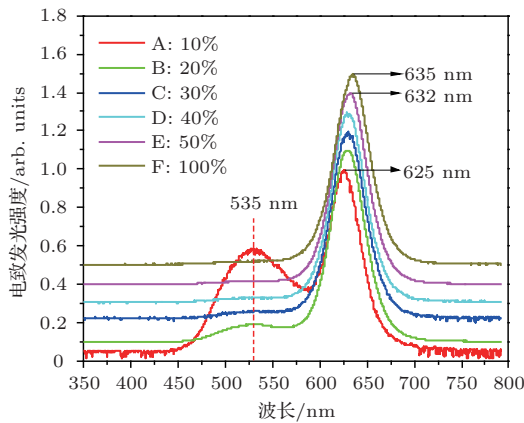


图4 (网刊彩色) 各器件在11 V电压下的EL光谱

图5为各个器件的电流密度-电压( $J$ - $V$ )特性曲线. 器件A, B, C中, 随着掺杂浓度增加, QDs更好地阻挡空穴到达Alq<sub>3</sub>和金属阴极, 电流密度降低. 器件D, E的掺杂浓度高, 导致QDs与PVK相分离不够充分, 混在PVK层内的QDs传导电子到达ITO阳极, 电流密度(漏电流)增大, 同时器件的稳定性变差. 图6为各个器件的亮度-电压( $L$ - $V$ )特性曲线, 器件A的亮度明显高于其他器件是由于Alq<sub>3</sub>参与发光的贡献. 器件B和C亮度相当. 器件D和E的QDs层较厚, QDs间电荷运输效率低<sup>[18]</sup>, 导致电流密度小、亮度低、稳定性差. 器件F虽然在较低电压下相对于其他器件有较大的亮度, 但是其稳定性差且电流密度大, 主要是部分电子直接到达ITO阳极形成漏电流. 在图5所示电流密度-电压特性曲线中, 将器件F的实际值除以5后与其他器件的实际值放在一起作图.

将器件F与A到E做对比可以看出, 掺杂浓度合适的PVK:QDs体系大大提高了器件的稳定性. 体系中PVK的存在有助于形成量子阱、阻挡电子; PVK有助于提高无机量子点材料的成膜性, 降低量子点提纯净化的操作时间和难度; PVK可以提高量子点的热力学稳定性, 可以对量子点粒径进行有效的控制、防止其团聚. 改变PVK厚度以及加入合适的修饰层<sup>[23]</sup>有助于提高器件的性能.

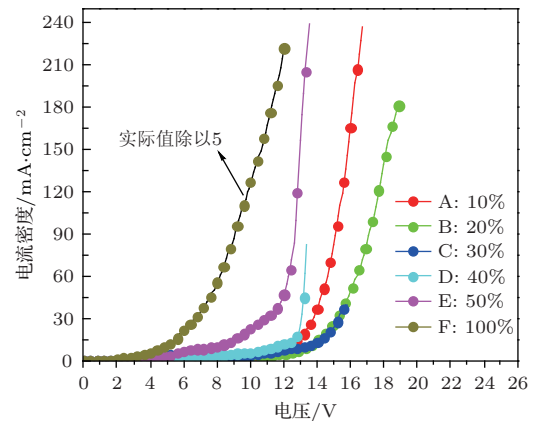


图5 (网刊彩色) 各器件的 $J$ - $V$ 特性曲线

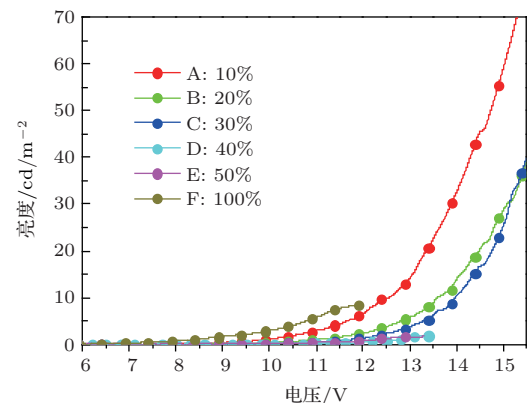


图6 (网刊彩色) 各器件的 $L$ - $V$ 特性曲线

## 4 结论

相比于非掺杂体系, 掺杂浓度合适的PVK:QDs体系大大提高了器件的稳定性 and 最大亮度. 体系中PVK的存在有助于形成量子阱、阻挡电子; PVK有助于提高无机量子点材料的成膜性, 降低量子点提纯净化的操作时间和难度; PVK可以提高量子点的热力学稳定性, 可以对量子点粒径进行有效的控制、防止其团聚.

PVK:QDs体系中量子点的掺杂浓度对器件的

电致发光光谱、电流密度、亮度、稳定性等影响明显. 可以改变掺杂浓度微调 QDs 发光峰的位置. 量子点掺杂浓度较低时, 主要为 AlQ<sub>3</sub> 的发光; 掺杂浓度为 20% 时, AlQ<sub>3</sub> 的发光得到抑制, 红光发射最佳; 继续增大掺杂浓度, QDs 发光峰发生微弱红移, 器件性能变差.

### 参考文献

- [1] Colvin V L, Schlamp M C, Alivisatos A 1994 *Nature* **370** 354
- [2] Steckel J S, Snee P, Coe-Sullivan S, Zimmer J P, Halpert J E, Anikeeva P, Kim L A, Bulovi V, Bawendi M G 2006 *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** 5796
- [3] Steckel J S, Zimmer J P, Coe-Sullivan S, Stott N E, Bulovi V, Bawendi M G 2004 *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 2154
- [4] O'Connor E, O'Riordan A, Doyle H, Moynihan S, Cud-dihy A, Redmond G 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 201114
- [5] Steckel J S, Coe-Sullivan S, Bulovi V, Bawendi M G 2003 *Adv. Mater.* **15** 1862
- [6] Bakueva L, Musikhin S, Hines M A, Chang T-WF, T-zolov M, Scholes G D, Sargent E H 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2895
- [7] Murray C B, Kagan C R, Bawendi M G 1995 *Science* **270** 1335
- [8] Lin X M, Jaeger H M, Sorensen C M, Klabunde K J 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 3353
- [9] Santhanam V, Andres R P 2004 *Nano Lett.* **4** 41
- [10] Dabbousi B O, Murray C B, Rubner M F, Bawendi M G 1994 *Chem. Mater.* **6** 216
- [11] Collier C P, Saykally R J, Shiang J J, Henrichs S E, Heath J R 1997 *Science* **277** 1978
- [12] 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
- [13] Sun Q J, Wang Y A, Li L S, Wang D Y, Zhu T, Xu J, Yang C H, Li Y F 2007 *Nat. Photonics* **1** 717
- [14] Gordan K C, Walsh P J, McGale E M 2004 *Curr. Appl. Phys.* **4** 331
- [15] Anikeeva P O, Halpert J E, Bawendi M G, Bulovi V 2009 *Nano Lett.* **9** 2532
- [16] Wu C C, Wu C I, Sturm J C, Kahn A 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 1348
- [17] Chen W B, Xu Z X, Li K, Chui S Y, Roy V A L, Lai P T, Che C M 2012 *Chin. Phys. B* **21** 78401
- [18] Coe-Sullivan S, Steckel J S, Woo W K, Bawendi M G, Bulovi V 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 1117
- [19] Chen B J, Liu S Y 1997 *Synth. Met.* **91** 169
- [20] Zhu H N, Xu Z, Zhao S L, Zhang F J, Kong C, Yan G, Gong W 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8093 (in Chinese)[朱海娜, 徐征, 赵谔玲, 张福俊, 孔超, 闫光, 龚伟 2010 物理学报 **59** 8093]
- [21] Dong W F, Yang Q Q, Li J, Wang Q M, Cui Q, Zhou J M, Huang Q 1996 *Chin. Phys.* **5** 456
- [22] Dabbousi B O, Bawendi M G, Onitsuka O, Rubner M F 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 1316
- [23] Nie H, Zhang B, Tang X Z 2007 *Chin. Phys.* **16** 730

# Luminescence characteristics of PVK doped with red-emitting quantum dots\*

Liu Zhi-Min Zhao Su-Ling<sup>†</sup> Xu Zheng Gao Song Yang Yi-Fan

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

( Received 20 December 2013; revised manuscript received 20 January 2014 )

## Abstract

Multilayer electroluminescent devices with a system in which red-emitting quantum dots doped PVK serves as the active layer is fabricated through non-treatment process, the device structure being ITO/PVK:QDs/Alq<sub>3</sub>/Al. Measuring the emission spectra and electrical characteristics of the devices we study the effect of different QDs doping concentration (mass fraction), and propose some possible solutions to optimize the PVK:QDs system after taking pure QDs for comparison. Experimental results show that changing QDs doping concentration would bring significant impact on the electroluminescence (EL) spectra, current density, brightness, and the stability of devices. When QDs doping concentration is low, we will mainly see the light of Alq<sub>3</sub>; when QDs doping concentration is 20%, saturated pure red light emission is observed and it is brighter than other devices. However, when the doping concentration is high, a slight red shift occurs in the EL spectra, and the performance of the device gets worse. With a suitable doping concentration, the PVK:QDs may increase the stability of devices.

**Keywords:** non-treatment, dope, quantum dots, PVK

**PACS:** 73.21.La, 78.60.Fi, 61.82.Pv

**DOI:** 10.7498/aps.63.097302

---

\* 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 Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China (Grant No. NCET-10-0220), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant Nos. 20120009130005, 20130009130001), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No. 2012JBZ001).

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