

基于量子点和MEH-PPV的白光发光二极管的研究

孙立志 赵谿玲 徐征 尹慧丽 张成文 龙志娟 洪晓霞 王鹏 徐叙蓉

White light emitting diode based on quantum dots and MEH-PPV

Sun Li-Zhi Zhao Su-Ling Xu Zheng Yin Hui-Li Zhang Cheng-Wen Long Zhi-Juan Hong Xiao-Xia Wang Peng Xu Xu-Rong

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 067301 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.067301

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.067301>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I6>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

准一维半导体量子点中电偶极自旋共振的物理机理

The mechanisms of electric-dipole spin resonance in quasi-one-dimensional semiconductor quantum dot

物理学报.2015, 64(16): 167303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.167303>

热处理温度对量子点粒度分布的影响

Influence of annealing temperature on the distribution of particle sizes of quantum dots doped glass

物理学报.2015, 64(12): 127302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.127302>

电子-声子相互作用对平行双量子点体系热电效应的影响

Influences of electron-phonon interaction on the thermoelectric effect in a parallel double quantum dot system

物理学报.2015, 64(7): 077301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077301>

耦合锗量子点中空穴态对称特性研究

Asymmetry of hole states in vertically coupled Ge double quantum dot

物理学报.2014, 63(22): 227301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.227301>

混合量子点器件电致发光的能量转移研究

Electroluminescent energy transfer of hybrid quantum dots device

物理学报.2014, 63(17): 177301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.177301>

基于量子点和MEH-PPV的白光 发光二极管的研究*

孙立志 赵谏玲[†] 徐征 尹慧丽 张成文 龙志娟 洪晓霞
王鹏 徐叙蓉

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

(2015年11月16日收到; 2015年12月22日收到修改稿)

利用无机纳米材料与有机聚合物材料相结合的方法制备白光发光二极管器件, 研究了蓝光量子点 QDs(B) 掺杂聚[2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基-1, 4-苯撑乙烯撑)(MEH-PPV) 复合体系的发光特性及量子点 QDs(B) 掺杂浓度(质量分数)不同对器件发光特性的影响. 制备了ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV:QDs(B)/LiF/Al 结构的电致发光器件, 测试了器件的电致发光光谱和电学、光学特性. 当 QDs 掺杂浓度为40%, 驱动电压为8 V时器件能得到较为理想的白光发射. 同时, 对比研究了非掺杂体系的发光特性, 制备了结构为ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/QDs(B)/LiF/Al的器件, 掺杂体系相较于非掺杂体系, 器件的最大亮度增大, 启亮电压降低, 并分析了掺杂体系器件性能改善的原因.

关键词: 量子点, MEH-PPV, 白光, 掺杂

PACS: 73.21.La, 61.82.Pv, 85.60.Jb

DOI: 10.7498/aps.65.067301

1 引言

无机半导体量子点(quantum dots, QDs)可以通过控制其粒径尺寸大小调节荧光发射的波长^[1-4], 并且具有发射光谱窄、激发光谱宽, 荧光量子产率高, 荧光寿命长, 颜色可调和光化学稳定性高等^[5-8]特殊性质, 这些性质使得半导体量子点成为下一代平板显示与固态照明^[9,10]的明星材料. 在显示领域内, 有机发光二极管器件(OLED)和量子点发光二极管器件(QLED)各有其优缺点, 商业竞争激烈, 二者都有可能成为下一代显示领域的领跑者.

近年来, QLED的研究取得重大突破, 2014年10月, 浙江大学Peng等^[11]基于溶液法制备了高外量子效率、高亮度及稳定性好的红光QLED; 2015

年10月, 韩国H Yang等^[12]同样基于溶液法, 利用红、绿、蓝三种颜色量子点混合溶液作为发光层, 制备了高性能的白光QLED; 二者的工作分别在单色和白光QLED上是创纪录之作, 这种溶液法、低成本、大规模生产出来的QLED, 有望成为下一代显示和照明技术的理想选择.

而将QDs运用到OLED中, 则能够把有机材料良好的加工性和无机量子点材料的高电子迁移率、物理化学稳定等性能结合起来, 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. 本文工作出发点主要是利用有机聚合物和无机量子点复合发光制备白光QLED. 利用QDs掺杂聚[2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基-1, 4-苯撑乙烯撑)(MEH-PPV)的方式实现有机/无机复合^[13,14], 在合适的掺杂比例、驱动电压下得到白光

* 国家高技术研究发展计划(批准号: 2013AA032205)、国家自然科学基金(批准号: 11474018, 51272022, 61575019)、高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20130009130001, 20120009130005)和深圳市华星光电技术有限公司技术开发合同(合同编号:HETONG-150188-04E008)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: slzhao@bjtu.edu.cn

发射, 并研究了掺杂体系与非掺杂体系器件性能的差别.

2 实验部分

首先制备了ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV:QDs(B)/LiF/Al结构的电致发光器件, 结构如图1所示, 其中材料能级来源于参考文献[15, 16], 器件制备和测试过程如下.

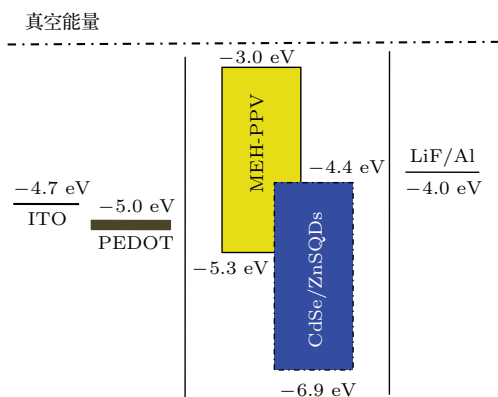


图1 (网刊彩色) 器件结构的能级图

Fig. 1. (color online) Energy level of the devices.

我们使用的是商用镀有氧化铟锡(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, 使用前, 利用ITO玻璃清洗液、去离子水、酒精顺序清洗ITO导电玻璃, 而后氮气吹干ITO导电玻璃并在紫外臭氧环境下处理10 min, 以清洁ITO表面残留的有机物, 同时提高ITO的功函数[17], 这样有利于减小ITO和有机层之间的空穴注入势垒. 然后, 利用匀胶凝胶机高速旋转在衬底上旋涂PEDOT:PSS膜(滴液量150 μL, 匀胶时间40 s, 转速3000 r/min). 将涂有PEDOT:PSS的基片放入真空干燥箱中, 在150 °C温度下退火10 min后, 再送入手套箱里来旋涂发光层MEH-PPV:QDs(B).

本实验分别配置了蓝光CdSe/ZnS核壳结构QDs(购自广东普加福光电科技有限公司)的氯仿溶液(浓度10 mg/mL)和可溶性聚对苯乙炔(MEH-PPV)的氯仿溶液(浓度5 mg/mL), 将两种溶液以一定的比例混合, 按QDs的质量分数, 配成不同掺杂浓度MEH-PPV:QDs的溶液, 如表1所列.

在氮气环境手套箱中, 将不同QDs掺杂浓度的MEH-PPV:QDs溶液各取120 μL, 分别旋涂在

PEDOT:PSS退火后的基片上, 然后放在手套箱内的加热平台上在80 °C温度下退火20 min后, 经过相分离[18], QDs和有机材料MEH-PPV分离为两个膜层, 且量子点紧密地相嵌在MEH-PPV膜层中, 两个膜层之间能完美地结合, 有利于电荷之间的传输. 然后在 5×10^{-4} Pa的真空条件下蒸镀阴极修饰层LiF(0.6 nm)和铝电极(100 nm), 器件的发光面积为0.09 cm².

表1 不同器件中的QDs掺杂浓度

Table 1. QDs-doped concentration of the different kind of devices.

器件编号	A	B	C	D	E	F
掺杂浓度	10%	20%	30%	40%	50%	60%

本实验用HORIBA JY Fluorolog-3荧光光谱仪测试了MEH-PPV和QDs的光致发光光谱. 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SpectroradiometerCR-250测量了器件的电流-电压-亮度曲线. 所有测试均在室温常压下进行.

3 结果与分析

实验测得MEH-PPV和QDs的光致发光(PL)光谱如图2所示, 蓝色QDs的PL峰值在455 nm, 半高宽(FWHM)为30 nm, MEH-PPV典型的发光峰值在588 nm, 并在630 nm处有一个肩峰. 从光致发光来看, 通过量子点(QDs)发出的蓝光和MEH-PPV发出的橙黄色光复合可以形成白光发射.

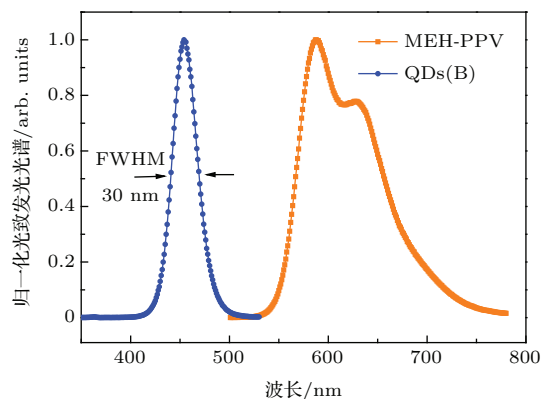


图2 (网刊彩色) QDs, MEH-PPV薄膜的归一化PL光谱

Fig. 2. (color online) Normalized PL spectra of QDs and MEH-PPV films.

把蓝光 QDs 掺杂在 MEH-PPV 中作为发光层, 制备了系列器件 A—F, 它们的电致发光 (EL) 光谱随电压变化情况如图 3 所示. 可以看出, 在 QDs 掺杂浓度较低时, 器件的电致发光光谱中 QDs 的发光较弱, 主要是 MEH-PPV 的发光. 随着 QDs 掺杂浓度的增大, 经过相分离所形成的量子点膜层逐渐增厚^[19], 器件中位于 450 nm 的 QDs 发光越来

越强, 当掺杂浓度为 40% 时, 器件中 QDs 的发光与 MEH-PPV 的发光相对强度接近, 可以实现白光发射, 而在电压为 8 V 时, 器件能够得到较为理想的白光, 色坐标为 (0.35, 0.32). 同时在掺杂体系中, 随着电压的增加, 电场增强, 阳极附近分压增大, 复合区域朝量子点区域移动, 导致 MEH-PPV 发光峰发生微弱蓝移^[20,21].

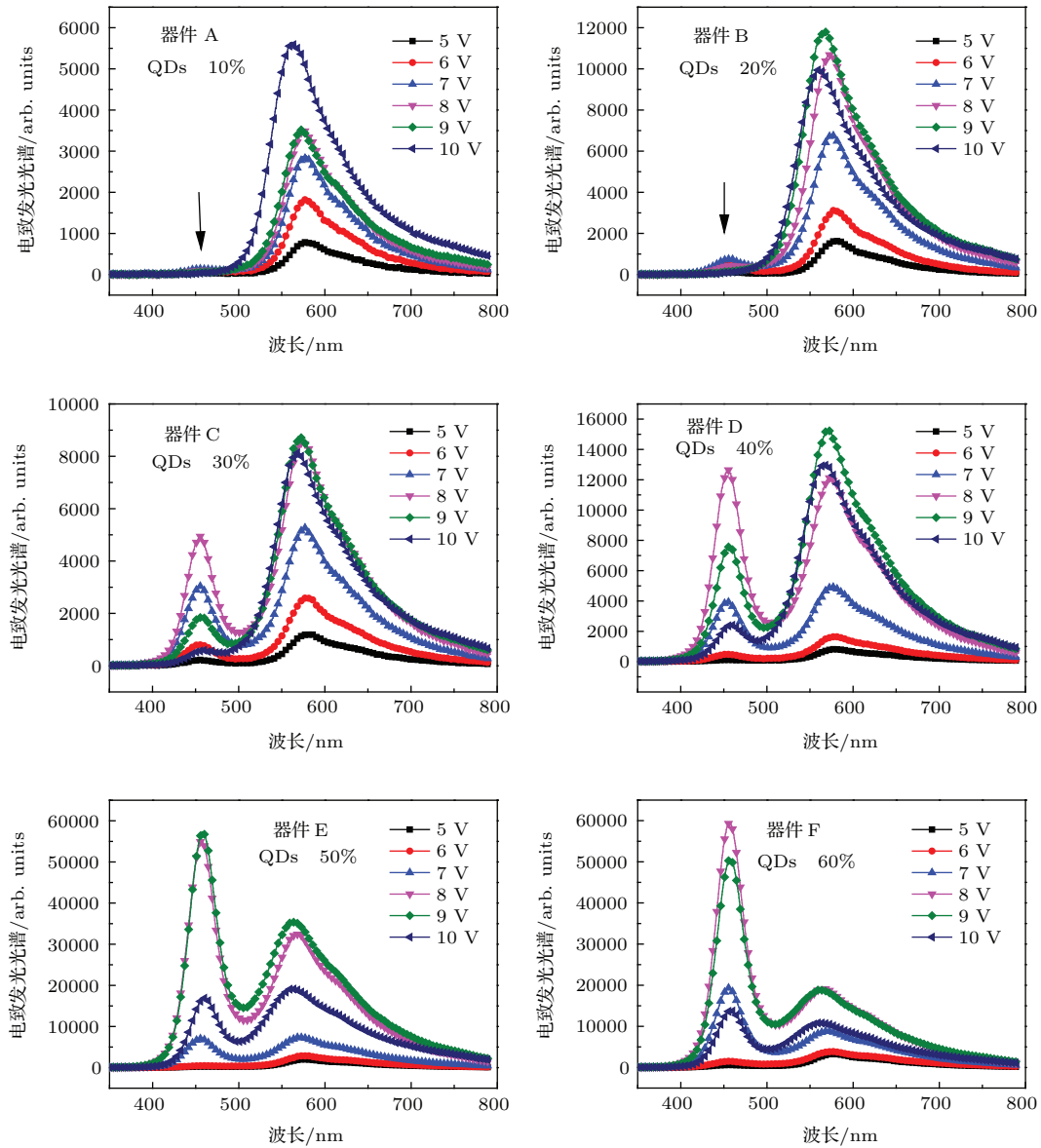


图 3 (网刊彩色) 器件 A—F 的电致发光光谱随电压的变化

Fig. 3. (color online) Voltage-dependent EL spectral variations of the A—F devices, respectively.

在驱动电压为 8 V 时, 不同掺杂浓度的器件的 EL 光谱如图 4 (a) 所示, 可以看出, 掺杂体系中 EL 光谱随 QDs 掺杂浓度的增加而发生变化. 因此只要控制合适的 QDs 掺杂浓度, 在一定的驱动

电压下, 就能够得到较为理想的白光发射, 本文实验表明 QDs 掺杂浓度为 40% 的器件在 8 V 的驱动电压下能够得到色坐标为 (0.35, 0.32) 的白光, 如图 4 (b).

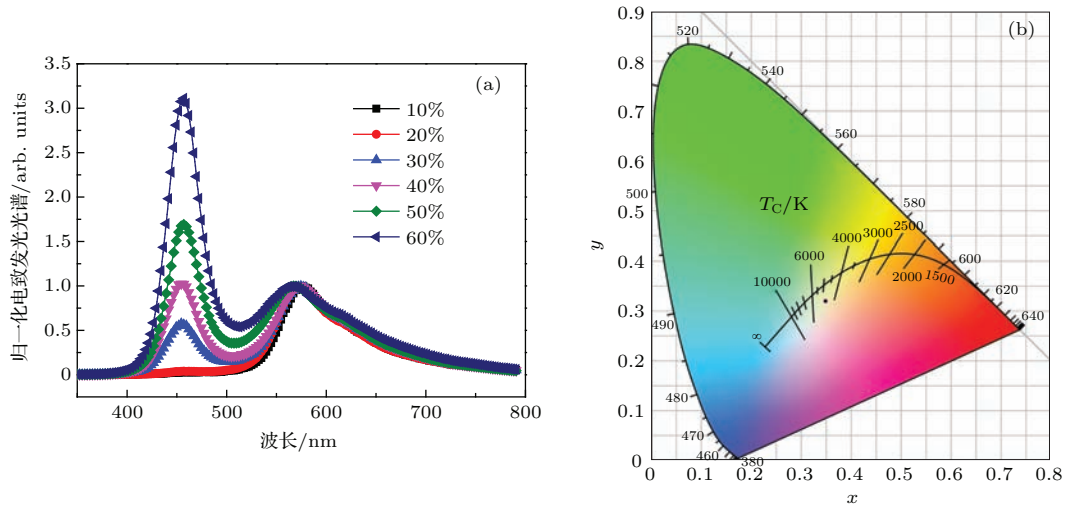


图4 (网刊彩色) (a)8 V时不同掺杂浓度器件的EL光谱; (b) 掺杂浓度40%, 驱动电压为8 V时的白白色坐标
Fig. 4. (color online) (a) EL spectra of the devices with different doped concentration at 8 V; (b) the corresponding CIE coordinates with 40%-doped concentration at 8 V.

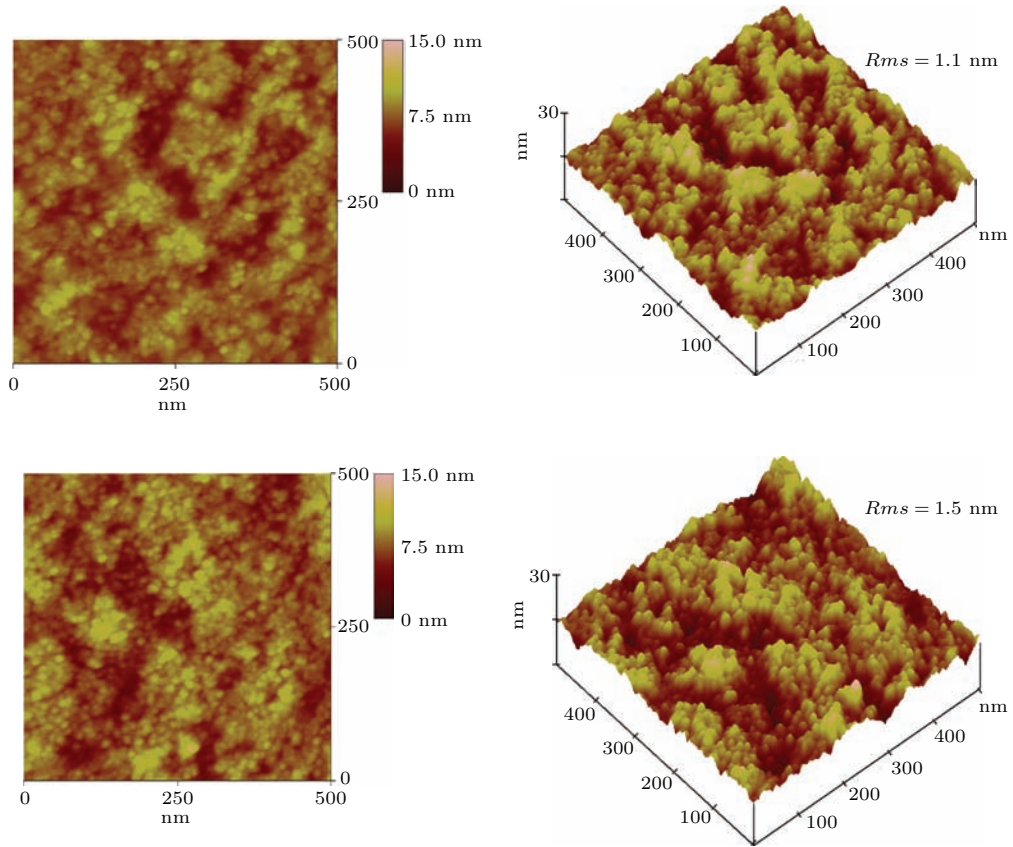


图5 (网刊彩色) 上图为器件D的AFM高度图(左)和三维形貌图(右), 下图为器件G的AFM高度图(左)和三维形貌图(右)
Fig. 5. (color online) Atomic force microscopy (AFM) height (left) and three-dimensional (right) image of the device D (above) and device G (below).

本文利用相分离法实现有机聚合物与无机量子点的复合白光, 较之分层旋涂两种溶液法有两大优点: 1) 只需旋涂一层, 工艺简单; 2) 启亮电压较低. 为说明以上优点, 制备了对比器件G:

ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/ QDs(B)/ LiF/Al. 对比可知, 分层旋涂的器件启亮电压为6 V, 最大亮度210 cd/m², 而掺杂法制备的器件启亮电压为4.5 V, 最大亮度250 cd/m², 器件性能较分层旋涂

器件有所提升. 主要是由于相分离法能够让量子点膜层与 MEH-PPV 膜层更好地接触, 二者能形成相对较为平滑的膜层, 部分量子点甚至相嵌在 MEH-PPV 膜层中, 更有利于电荷传输, 实验测得器件 D 和器件 G (未镀 LiF 和 Al) 的 AFM 图 (图 5), 可以看出器件 D 表面较平滑, 粗糙度 (Rms) 较低, 相分离较好, 所以器件 D 启亮电压低, 亮度较大. 器件 D 和 G 的电流密度-电压-亮度 (J - V - L) 曲线如图 6 所示, 从图中可以看出器件 D 的发光性能优于器件 G.

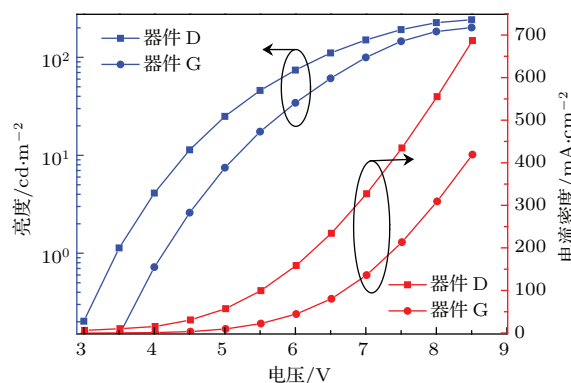


图 6 (网刊彩色) 器件 D 和器件 G 的电流密度-电压-亮度曲线

Fig. 6. (color online) Current density-voltage-luminance characteristics of the devices.

4 结 论

通过运用蓝光 QDs(B) 掺杂 MEH-PPV 的方法, 研究了掺杂浓度对于器件性能的影响. 研究表明: 掺杂浓度 40%, 驱动电压为 8 V 时, 能够得到较为理想的白光发射. 选择这两种材料的原因是因为 MEH-PPV 作为发光层的同时还具有良好的空穴传输特性, 而量子点不仅发光效率高, 还是良好的电子传输材料 [22,23]. 结合二者的优点制备有机无机复合电致发光器件, 能提高器件性能.

同时研究了分层旋涂即非掺杂体系器件的性能, 相比非掺杂体系, QDs(B) 掺杂 MEH-PPV 的方法两种材料成膜均匀, 相分离良好, 器件性能明显得到改善, 如亮度增大、启亮电压降低等.

参考文献

[1] Steckel J S, Snee P, Coe-Sullivan S, Zimmer J P, Halpert J E, Anikeeva P, Kim L A, Bulovic V, Bawendi M G 2006 *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** 5796

[2] Steckel J S, Zimmer J P, Coe-Sullivan S, Stott N E, Bulovic V, Bawendi M G 2004 *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 2154

[3] O'Connor E, O'Riordan A, Doyle H, Moynihan S, Cuddihy A, Redmond G 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 201114

[4] Bakueva L, Musikhin S, Hines M A, Chang T W F, Tzolov M, Scholes G D, Sargent E H 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2895

[5] Lee J I, Ha K S, Yoo H S 2008 *Acta Biomater.* **4** 791

[6] Sun Q J, Wang Y A, Li L S, Wang D Y, Zhu T, Xu J, Yang C H, Li Y F 2007 *Nature Photon.* **1** 717

[7] Clapp A R, Medintz I L, Mauro J M, Fisher B R, Bawendi M G, Mattoussi H 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 301

[8] He Y D, Xu Z, Zhao S L, Liu Z M, Gao S, Xu X R 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 177301 (in Chinese) [何月娣, 徐征, 赵谔玲, 刘志民, 高松, 徐叙塔 2014 物理学报 **63** 177301]

[9] Kim H H, Park S, Yi Y, Son D I, Park C, Hwang do K, Choi W K 2015 *Sci. Reports* **5** 8968

[10] Pust P, Schmidt P J, Schnick W 2015 *Nature Mater.* **14** 454

[11] Dai X L, Zhang Z X, Jin Y Z, Niu Y, Cao H J, Liang X Y, Chen L W, Wang J P, Peng X G 2014 *Nature* **515** 96

[12] Lee K H, Han C Y, Kang H D, Ko H, Lee C, Lee J, Myoung N, Yim S Y, Yang H 2015 *ACS Nano* **9** 10941

[13] Qi D F, Fischbein M, Drndić M, Šelmić S 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 093103

[14] Yang X Y, Divayana Y, Zhao D W, Leck K S, Lu F, Tan S T, Abiyasa A P, Zhao Y B, Demir H V, Sun X W 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 233110

[15] Breeze A J, Schlesinger Z, Carter S A, Brock P J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 125205

[16] Anikeeva P O, Halpert J E, Bawendi M G, Bulovic V 2009 *Nano Lett.* **9** 2532

[17] Wu C C, Wu C I, Sturm J C, Kahn A 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 1348

[18] Chen W B, Xu Z X, Li K, Chui S S Y, Roy V A L, Lai P T, Che C M 2012 *Chin. Phys. B* **21** 078401

[19] Liu Z M, Zhao S L, Xu Z, Gao S, Yang Y F 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 097302 (in Chinese) [刘志民, 赵谔玲, 徐征, 高松, 杨一帆 2014 物理学报 **63** 097302]

[20] Yin Y H, Deng Z B, Lun J C, Lü Z Y, Du H L, Wang Y S 2012 *Chin. J. Lumin.* **33** 171 (in Chinese) [殷月红, 邓振波, 伦建超, 吕昭月, 杜海亮, 王永生 2012 发光学报 **33** 171]

[21] Lee T W, Park O O, Kim J, Kim Y C 2002 *Chem. Mater.* **14** 4281

[22] Cho K S, Lee E K, Joo W J, Jang E, Kim T H, Lee S J, Kwon S J, Han J Y, Kim B K, Choi B L, Kim J M 2009 *Nature Photon.* **3** 341

[23] Fang Z D, Gong Z, Miao Z H, Xu X H, Ni H Q, Niu Z C 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 2061

White light emitting diode based on quantum dots and MEH-PPV*

Sun Li-Zhi Zhao Su-Ling[†] Xu Zheng Yin Hui-Li Zhang Cheng-Wen Long Zhi-Juan
Hong Xiao-Xia Wang Peng 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 16 November 2015; revised manuscript received 22 December 2015)

Abstract

The white light emitting diode (LED) devices, in which blue-emitting quantum dots doped in the polymer of poly [2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1, 4-phenylene vinylene] (MEH-PPV) serve as the active layer, have been fabricated in a nitrogen-filled glove box; the devices have the structure of ITO/PEDOT/MEH-PPV:QDs(B)/LiF/Al. After a systematical investigation, we report the effect of different quantum dots (QDs) doping concentration (mass fraction) on the electroluminescent spectrum, current density, brightness, CIE coordinates of the devices and atomic force microscopy (AFM) characterizations of the emitting layer. With the increase of QDs doping concentration, we find that the QDs luminance intensity of the controlling devices continues to grow. When the QDs doping concentration is 40%, the normal white light emission is obtained in the devices. The CIE coordinates of the white QD-LED are (0.35, 0.32), which are close to the balanced white coordinates. Besides, we also fabricate the non-doped devices, in which the structure is ITO/PEDOT/MEH-PPV/QDs(B)/LiF/Al. After finishing the active layer's preparation, the morphology of the films are investigated by AFM. By comparing the analysis, the doped system has a lower level on the root mean squared roughness. In addition, the doped devices demonstrate a superior performance, and exhibit a low turn-on voltage and a high maximum value of luminance.

Keywords: quantum dots, MEH-PPV, white light, dope

PACS: 73.21.La, 61.82.Pv, 85.60.Jb

DOI: 10.7498/aps.65.067301

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2013AA032205), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11474018, 51272022, 61575019), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant Nos. 20120009130005, 20130009130001), and the Technological Development Contract (csot) (Grant No. HETONG-150188-04E008).

[†] Corresponding author. E-mail: slzhao@bjtu.edu.cn