

适用于喷墨打印制备发光二极管的 ZnO 量子点配体研究*

宋家宁 毛雨 王俊杰 李丹阳 欧家琦 彭俊彪†

(华南理工大学, 发光材料与器件国家重点实验室, 广州 510641)

(2023 年 3 月 2 日收到; 2023 年 5 月 9 日收到修改稿)

喷墨打印工艺具有无接触、材料利用率高、成本较低, 以及可图案化等优势, 是制备全彩量子点显示的关键技术. 迁移率高、材料稳定性好的 ZnO 量子点薄膜作为电子传输层一直是制备量子点发光二极管的重要材料. 然而, 在 ZnO 薄膜干燥的过程中, 存在 ZnO 量子点团聚的问题, 破坏了 ZnO 薄膜的形貌和厚度均匀性, 进而劣化了器件的发光性能. 通常在 ZnO 量子点合成后需要加入配体乙醇胺来将其稳定分散. 但是研究发现, 当 ZnO 量子点在空气中干燥成膜时, 其与乙醇胺配体连接的化学键容易断裂, 使 ZnO 量子点之间发生聚集. 同时氧含量随着时间不断上升, 表明外界的水氧结合在薄膜表面, 进一步加剧了 ZnO 量子点之间的团聚. 通过使用结合更加紧密的乙二胺四乙酸配体可有效地改善该现象, 制备出形貌良好、厚度均匀的 ZnO 薄膜, 进而制备出高效稳定的喷墨打印量子点发光二极管.

关键词: 喷墨打印, 粒子团聚, 配体脱落过程, 量子点发光二极管

PACS: 73.21.La, 61.46.Df, 75.75.Lf, 78.67.Bf

DOI: 10.7498/aps.72.20230312

1 引言

量子点发光二极管 (quantum-dot light-emitting diodes, QLED) 因其具有高饱和色发射, 出色的光稳定性以及由于尺寸依赖而导致的可调发射等多种优势, 受到发光器件研究领域广泛的关注. 随着对量子点中核壳结构, 量子点配体优化以及器件结构优化的研究不断深入, QLED 器件的效率与寿命都有所改善^[1-3]. 河南大学李林松团队^[4]分别使用 ZnO 和 TFB 作为电子传输层与空穴传输层, 通过优化 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}/\text{ZnSe}/\text{ZnS}$ 量子点的核壳结构改变了能级, 实现了红光 QLED 的最高外量子效率 (external quantum efficiency, EQE) (30.9%), 并且在 100 cd/m^2 亮度下的寿命约能保持 $1.8 \times 10^6\text{ h}$. 韩国三星的 Jang 等^[5]使用 ZnMgO 作为电

子传输层, 通过不同梯度的 ZnCl_2 与 HF 钝化 InP 量子点表面作为发光层, 实现了蓝光 QLED 的最高 EQE (21.4%). 然而, 若想实现 QLED 器件的产业化, 那么还需关注在大规模生产当中会出现的工艺问题. 上述对高效 QLED 进行的研究主要是基于旋涂工艺所制造的器件^[5,6]. 旋涂工艺是一种使用普遍又有效的成膜工艺, 但它的材料利用率很低, 并且无法实现 R, G, B 三色图案化的结构, 因此很难运用在大规模生产的显示面板, 如 8.5 代 ($2200\text{ mm} \times 2500\text{ mm}$) 和 10.5 代 ($2940\text{ mm} \times 3370\text{ mm}$) 上. 而喷墨打印作为一种无接触、材料利用率高、成本较低, 可图案化的溶液加工技术, 可能成为未来 QLED 生产的关键技术. 但由于其制备的薄膜不如旋涂薄膜平整均匀, 目前喷墨打印器件的效率整体仍处于较低的状态, 需要对其成膜的机理和过程进行进一步分析^[7,8].

* 广东省重点领域研发计划 (批准号: 2022B0303010001) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: psjbpeng@scut.edu.cn

近年来,有关喷墨打印量子点发光层的研究正在逐步推进,而对其他功能层如喷墨打印电子传输层的相关问题还未得到足够的关注^[9–11].在喷墨打印制备 QLED 器件时,器件结构的设计是重要的一环.在正装器件结构中,量子点发光层位于空穴传输层的上方,而常用的空穴传输层如 TFB 容易被量子点的溶剂侵蚀,导致两层薄膜之间的界面被破坏,增大漏电流并降低器件效率^[12,13].而在倒装器件结构中,量子点发光层位于 ZnO 电子传输层的上方,由于红光量子点 (red quantum dots, RQDs) 与 ZnO 量子点所使用的溶剂正交,使其很难对下层薄膜造成影响^[14].因此,本文采用倒装器件结构制备喷墨打印器件.

用于 QLED 电子传输层的 ZnO 量子点一般粒径在 2—5 nm,由于比表面积较大,容易产生表面缺陷使其团聚导致颗粒分布不均,对器件性能也会产生不利影响.在 ZnO 量子点的合成中,会引入表面配体来调节粒子生长的速率,控制形状以及大小^[15–18].除此之外,表面配体还有助溶,保持量子点在溶液中的稳定分散等作用^[19].目前普遍采用的 ZnO 溶液法合成中会引入乙醇胺 (ethanolamine, EA) 配体,以此控制 ZnO 量子点的成核和生长速率,且修饰量子点表面,使其均匀分散在溶剂中^[20–22].以此方法合成的 ZnO 量子点在旋涂器件中可以正常成膜,但由于喷墨打印过程耗费时间较长,薄膜会随时间发生变化.以美国 Microfab 公司的 JetLab II 型打印机为例,打印 31.5 mm × 42.0 mm,分辨率为 120 ppi 的基板用时约 40 min,在打印完成时最初打印的像素点中薄膜的厚度会增大为原本的 2—4 倍,且形貌粗糙.在长时间的打印当中,先打印的像素点薄膜形貌与器件性能较差,后打印的像素点则相对较好,这种变化对大尺寸印刷而言是非常不利的影响.造成这种现象的原因为喷墨打印的墨水在缓慢挥发时溶质粒子会不断运动并相互靠近发生团聚现象.在小面积打印时可以通过真空干燥使溶剂快速挥发,但大面积打印时很难控制各个区域的墨水同时干燥.因此观察其干燥时的团聚过程,增强 ZnO 墨水在干燥时的稳定性成为实现大尺寸喷墨打印倒装 QLED 器件生产的当务之急.

本文从探究团聚机理的角度出发,利用多种表征手段表述该过程,并通过使用乙二胺四乙酸 (ethylenediamine tetraacetic acid, EDTA) 配体,改善了配体脱落以及水氧侵蚀的现象,增强了

ZnO 量子点的稳定性,改善了团聚现象,提升了器件性能,这可为喷墨打印制备大尺寸显示器件提供一定的参考.

2 实验

2.1 原料与试剂

二水合醋酸锌 (99.8%)、四甲基氢氧化铵 (tetramethylammonium hydroxide, TMAH, 98%)、乙醇 (99.5%, extra dry)、乙醇胺 (99%)、乙酸乙酯 (99.9%, extra dry)、乙二醇 (ethylene glycol, EG, 99%) 和二甲基亚砷 (dimethyl sulfoxide, DMSO, 99.5%), 购买于 Aladdin 公司. 乙二胺四乙酸 (99%) 购买于 Adamas 公司. N, N-二甲基甲酰胺 (N, N-Dimethylformamide, DMF, 纯度 > 99.8%) 购买于 Sigma-Aldrich. 4, 4', 4'-三 (咔唑-9-基) 三苯胺 (4, 4', 4''-tris(carbazol-9-yl) triphenylamine, TcTa)、氧化钼 (MoO₃, 99.9%)、4, 4'-二 (9-咔唑) 联苯 (4, 4'-bis(carbazol-9-yl)biphenyl, CBP) 购买于西安宝莱特公司. RQDs 购买于苏州星硕纳米科技有限公司,其核壳结构为 CdSe/ZnS, 表面主要配体为油酸 (oleic acid, OA), 溶解在正辛烷中,浓度为 20 mg/mL,使用前用 0.45 μm 的有机相针式滤头进行过滤,平时置于手套箱中室温避光存储.

2.2 样品制备

2.2.1 ZnO 量子点合成

参考文献^[23]中的溶液合成方法并在引入配体时有所改变.将 3 mmol 二水合乙酸锌溶于 30 mL DMSO 当中,将 5.5 mmol TMAH 溶于 10 mL 乙醇当中.将乙酸锌溶液缓慢注入 TMAH 溶液当中,在室温下搅拌 150 min 使其充分反应,最后加入 120 μL EA 作为分散剂.将反应完成的溶液分装在 4 根离心管当中,每根加入 20 mL 乙酸乙酯,以 5000 r/min 速率离心 5 min,倒掉上清液,使用 1 mL 乙醇溶解管内沉淀.再加入 5 mL 乙酸乙酯,以 5000 r/min 速率离心 5 min,倒掉上清液,使用 1.8 mL 乙醇或 1.8 mL 打印溶剂 (EG:DMF = 6:4) 溶解管内沉淀.将配置好的溶液用 0.45 μm 的水相 PTFE 针头进行过滤,保存在 -22 °C 环境中,可直接用于旋涂或打印.EDTA-ZnO 量子点合成时在前驱体中加入 0.005 g EDTA 与二水合乙酸锌共同溶解,后续反应及提纯步骤不变.

2.2.2 发光器件的制备

图 1(a) 为 QLEDs 所用的倒装器件结构, 即 ITO/ZnO/RQDs/TcTa/CBP/MoO₃/Al, 其中 ITO 为透明阳极, MoO₃ 为空穴注入层, TcTa 为空穴传输层, Al 为金属阴极. 其器件制备流程如下.

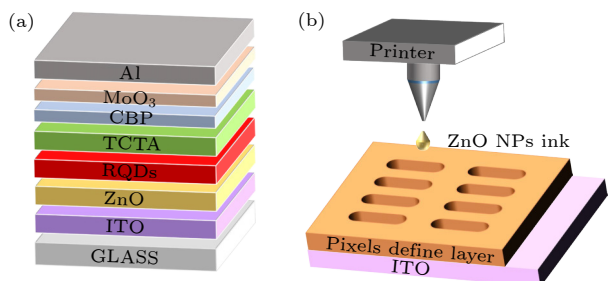


图 1 (a) 发光器件结构示意图; (b) 喷墨打印示意图
Fig. 1. (a) Structure of the light-emitting device; (b) diagram of the inkjet printing process.

1) 基板的清洗: 用于旋涂的 ITO 基板依次使用四氢呋喃、异丙醇、玻璃洗液、去离子水和异丙醇超声清洗基板 10 min, 之后在 75 °C 烘箱中烘干备用. 用于喷墨打印的带有像素坑的 ITO 基板使用两遍去离子水超声清洗 10 min, 之后在 75 °C 烘箱中烘干备用.

2) 电子传输层 (ZnO) 的制备: 将上一步中烘干的 ITO 基板进行 UV 处理 10 min; 对于旋涂器件, ITO 基板在手套箱中旋涂, ZnO 浓度约为 30 mg/mL, 旋涂转速为 3000 r/min, 旋涂时间为 30 s, 之后 150 °C 退火 12 min. 对于打印器件, 在空气中将 ZnO 墨水打印在像素坑基板上, ZnO 墨水浓度约为 30 mg/mL, 打印完成后真空干燥 30 min, 之后 150 °C 退火 12 min. ZnO 薄膜厚度约 40 nm, 打印示意图如图 1(b) 所示.

3) 量子点发光层的制备: 将已制备 ZnO 层的 ITO 基板与像素坑基板在手套箱中旋涂 RQDs, 量子点浓度约为 20 mg/mL, 旋涂转速为 3000 r/min, 旋涂时间为 30 s, 之后 120 °C 退火 15 min. 量子点薄膜厚度约为 15 nm.

4) 空穴传输层, 空穴注入层和阴极的制备: 在真空蒸镀设备中, 2×10^{-4} Pa 的压强下依次沉积 TcTa (50 nm), CBP (5 nm), MoO₃ (8 nm) 和 Al (110 nm). 器件的发光面积为 0.1 cm².

2.2.3 样品表征

使用表面轮廓仪 (Dektak 150, Veeco 公司) 测试像素坑内的薄膜厚度和表面形貌. 使用原子力显

微镜 (Dimension Icon, 德国 Bruker 公司) 测试薄膜表面的粗糙度. 使用四合一数字源表 (Keithley2400, 美国 Keithley 公司) 和分光光度计 (CS200, 日本 Konica Minolta 公司) 测试 QLED 器件的光电性能, 相应电压下器件的发光亮度和色坐标. 使用 X 射线光电子能谱分析 (K-ALPHA+, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司) 测试薄膜中的元素种类、含量及价态变化. 使用紫外-可见分光光度计 (UV2600, 日本岛津公司) 测试薄膜的吸收光谱, 使用透射电子显微镜 (FEI Titan Themis 200, 美国 FEI 公司) 测试 ZnO 量子点的粒径大小及其形状, 使用接触角测试仪 (OneAttention Theta Lite TL100, 瑞典百欧林) 测试薄膜的水接触角以及墨水在基板的接触角等.

3 结果与讨论

3.1 薄膜团聚过程

首先探究了像素坑中墨水的干燥时间. 将 2.2.1 节中配置好的 ZnO 墨水打印在像素坑当中, 观察其干燥的时间. 如图 2(a) 所示, 角落位置的像素坑中墨水在 5 min 内变化明显, 由银白色逐渐变为灰绿色, 此时基本干燥完成. 但由于周围溶剂氛围的影响, 中间位置的像素坑可以保持长时间的湿润状态. 这种在空气中的缓慢干燥会使薄膜的厚度和形貌发生明显的改变. 将正常抽真空干燥后退火的打印薄膜与在空气中放置 40 min 后再进行真空干燥并退火的薄膜进行对比, 使用台阶仪扫描探针测试像素坑内的薄膜厚度. 如图 2(b) 所示, 自然干燥的薄膜厚度是真空干燥薄膜的 3—4 倍, 且测试图像呈现左低右高的状态. 推测是由于探针从左向右扫描, 初始进入像素坑底部时惯性较大, 贯穿疏松的薄膜, 导致相应区域的厚度显示较低. 为了进一步探究薄膜厚度增加的原因, 使用原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 表征不同薄膜的形貌. 如图 2(c) 和图 2(d) 所示, 自然干燥的薄膜粗糙度 R_q 急剧上升, 由 2.80 nm 变为 12.63 nm, 上升幅度超过 3 倍, 表面出现很多缝隙, 形成不致密的薄膜. 由此得出厚度增加的本质并非是 ZnO 的含量增加, 而是由于疏松多孔的结构使体积增大. 将两种薄膜分别制备成 QLED 器件, 观察直接干燥退火与在空气中放置 40 min 后所制备器件在 2.8 V 工作电压下的电致发光显微镜照片. 如图 2(e) 和图 2(f) 所示, 真空干燥的器件发光均匀,

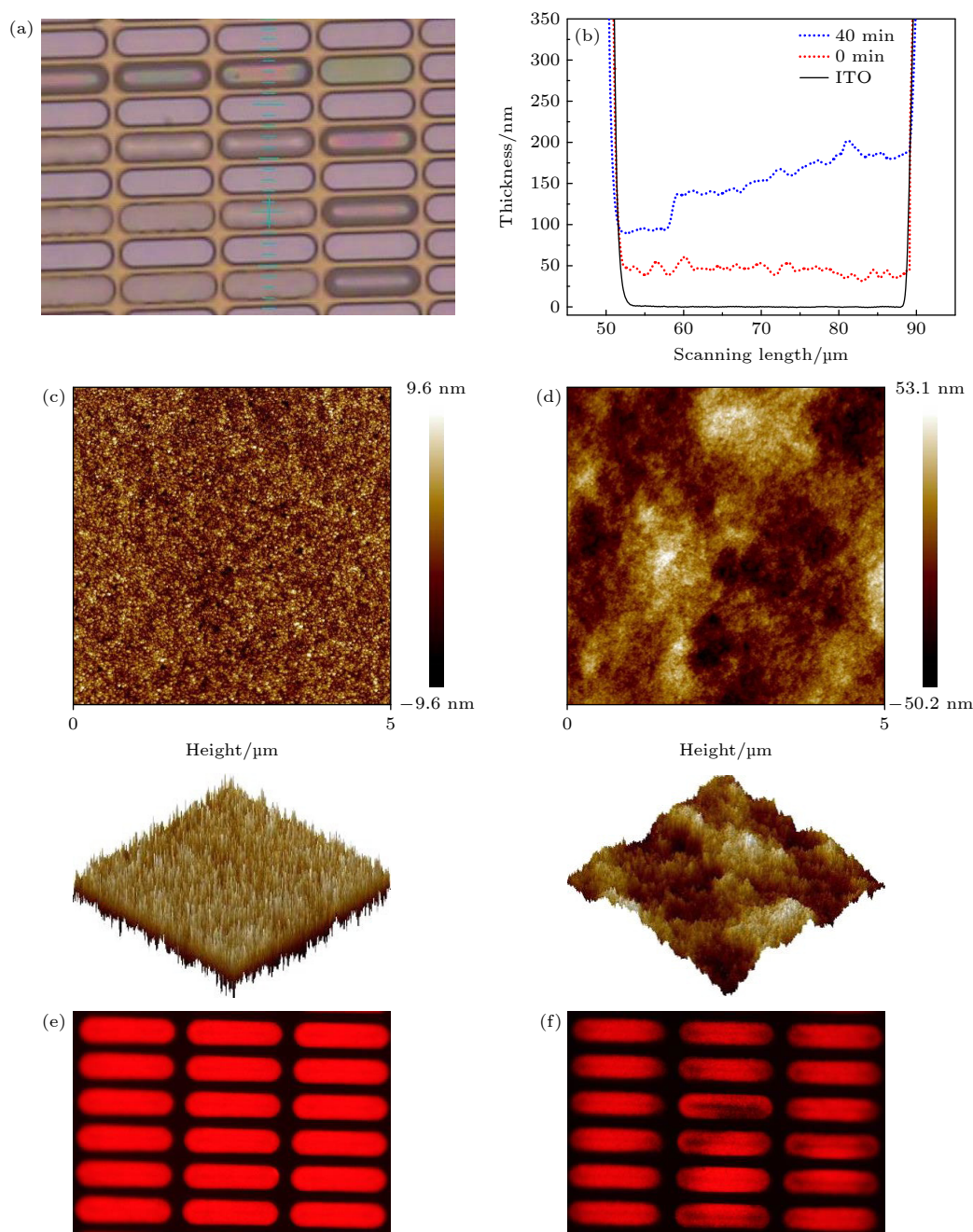


图 2 (a) 打印完成 5 min 后的显微镜照片; (b) 像素坑中薄膜厚度. 薄膜的 AFM 图像 (c) 直接进行真空干燥与退火处理; (d) 空气放置 40 min 后进行干燥退火处理. (e), (f) 所制备的 QLED 器件在 3.8 V 工作电压下的电致发光显微镜照片

Fig. 2. (a) Microscope photos for 5 min after printing; (b) film thickness in pixel pit. AFM image of the film: (c) Directly vacuum drying and annealing treatment; (d) air placement for 40 min and dry annealing treatment. (e), (f) Electroluminescence microscope photos of the QLED device at 3.8 V operating voltage.

而自然干燥的器件发光面积小, 中间布满黑斑, 推测是由于 ZnO 电子传输层中的缝隙孔洞阻碍了电流导致相应区域不发光.

为了探究薄膜内部发生的变化, 使用 X 射线光电子能谱分析 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 来表征薄膜内部的元素以及价态变化. 将 ZnO 墨水滴涂在 ITO 基板 a, b, c 上, 在空气中

分别放置 0, 30, 60 min, 以此来模拟打印环境. 为了排除空气中水和氧气对薄膜的影响, 再将滴涂墨水的基板 d 在手套箱的 N_2 氛围中放置 30 min, 之后将 4 片薄膜进行真空干燥和退火处理, 观察它们的 XPS 谱图变化. N 元素的峰位变化如图 3(a) 所示, 经过分峰可分为 399 eV 与 402.3 eV, 分别对应中性 N 峰和带有正电荷的 N 峰^[24]. N 元素在 ZnO

中是以配体 EA 的形式存在. EA 为双齿配体, 两端的羟基与胺基均可与 ZnO 量子点发生配位, 胺基配位的量对应 402.3 eV 的峰. 随着时间的变化, 峰的面积不断减弱, 甚至趋近于消失, 并且这种趋势在手套箱中依然存在, 说明其并不受环境的影响. Zn 元素的峰位变化如图 3(b) 所示, 在手套箱中制备的薄膜, 其峰位几乎不变, 但将薄膜在空气中放置时峰位略微右移, 60 min 后在 1023 eV 处多了一个小峰, 据报道可能是由于 ZnO 表面结合了较多羟基时会有此现象^[25]. 而在手套箱中由于接触不到外界的水氧则无此变化. O 元素的峰位变化如图 3(c) 所示, 可分峰为 529 eV, 530.5 eV 和 532 eV, 分别代表薄膜中的晶格氧, 氧空位和氢氧根. 可以发现随着在空气中放置时间的增长, 代表氢氧根的峰位不断上升, 甚至超过了晶格氧, 说明 ZnO 表面连接了大量的羟基. 表 1 列出了 O/Zn 的峰位面积比, 比值随着时间不断增大. 由于 Zn 的量在薄膜中基本固定, 因此可以确定多出的 O 是由外界吸附而来.

由上述现象可以推测薄膜在空气中自然干燥时发生的过程. 首先作为配体的 EA 在运动中脱落, 致使原本依靠 EA 相互隔离的 ZnO 量子点容易连接在一起, 发生团聚现象. 为了定量表征 EA

的脱落, 将薄膜在空气中以间隔更短的时间放置并观察 XPS 谱图变化, 计算 402.3 eV 的 N 峰位面积比值如图 3(d) 所示. 前 10 min 峰位面积快速下降, 到 20 min 后下降至原先的 20% 左右, 在之后的时间里变化较小, 因此推测此过程主要发生在前 20 min. 随着粒子团聚, 薄膜粗糙度与厚度变大, 与此同时更加疏松多孔, 薄膜内部的缝隙增多, 外界的水氧容易吸附在其中. 为了具体表征氧的附着量, 比较 532 eV 处代表氢氧根的峰位面积变化(图 3(e)), 发现其在 60 min 内都处于持续上升的状态, 说明这个过程是长时间持续的, 随着放置时间的增长, 附着的水氧会不断增加. 薄膜在空气中自然干燥时干燥的时间被像素点的位置影响, 由前文所述角落中的像素点在 5 min 左右干燥. 而若是周围的像素点均为湿润状态, 则在溶剂氛围影响下中间的像素点也不会完全干燥. 在干燥过程中发生

表 1 不同条件下的 ZnO 薄膜中的 O 和 Zn 元素含量比

Table 1. Content ratio of O and Zn elements in ZnO thin films under different conditions.

	In vacuum	30 min in air	60 min in air	30 min in N ₂
O/Zn	1.32	2.01	2.48	1.13

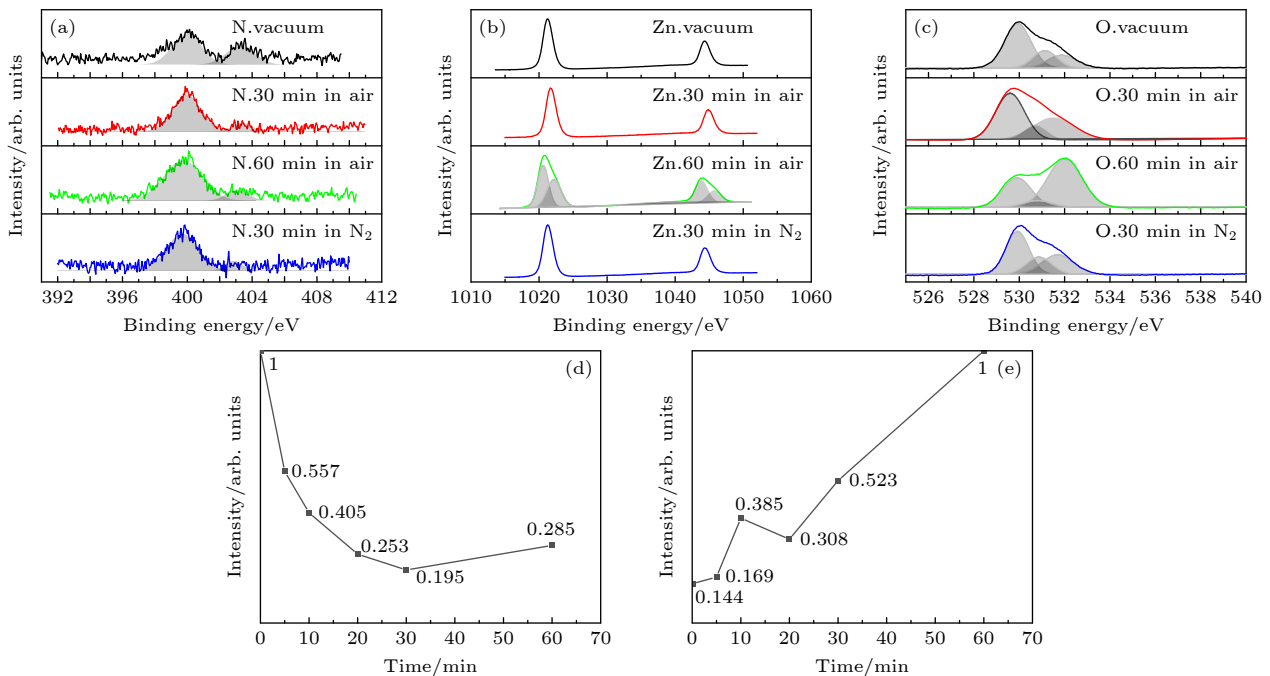


图 3 (a)–(c) ZnO 薄膜中 N, Zn, O 元素在氩刻蚀 (≈ 10 nm 深度) 的 XPS 光谱. N 元素的 402.3 eV 处峰位面积 (d) 与 O 元素的 532 eV 峰位面积 (e) 随在空气中放置时间的变化 (已进行归一化处理)

Fig. 3. (a)–(c) XPS spectra of N, Zn and O elements in ZnO films before and after argon etching (≈ 10 nm depth). Peak area at 402.3 eV of element N (d) and 532 eV of element O (e) as a function of time in air (Normalized).

的变化是由配体脱落与水氧附着这两者的共同作用造成. 在前 20 min 内, 配体脱落引起的粒子团聚是主要影响的因素, 而之后外界水氧的附着会使薄膜的厚度进一步增加, 形貌不断恶化.

3.2 EDTA 配体对 ZnO 量子点薄膜及发光器件的影响

3.2.1 EDTA 配体对 ZnO 量子点薄膜的影响

为了改善上述薄膜团聚现象, 使用配体 EDTA 作为分散剂, 使 ZnO 量子点在喷墨打印干燥时更加稳定且钝化了表面缺陷, 降低了电子传输层的迁移率, 进一步提升了量子点发光器件的效率. 使用 2.2.1 节中介绍的方法合成 EDTA 改性的 ZnO 量子点, 制备喷墨打印发光器件. EDTA 配体的结构为两个 N 原子由 C 原子连接, 每个 N 原子上连接两个羧基基团, 其与 ZnO 量子点的连接方式主要为羧基进行配位. 在碱性环境的合成过程中, 羧基处于解离状态, 而胺基处于非解离的状态. 据报道, 解离的羧基与非解离的胺基在 ZnO 的 $10\bar{1}0$ 面上的吸附能分别为 1.39 eV 与 0.88 eV^[26], 因此羧基与

ZnO 量子点的连接较胺基更加稳定, 且 EDTA 具有多分支链, 4 条分支的羧基均可与 ZnO 配位, 大量的支链带来的空间位阻效应有利于 ZnO 量子点的分散. 使用透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 分别对 ZnO 量子点与 EDTA-ZnO 量子点进行测试, 其结果如图 4 所示. 由于高配体结合能与空间位阻的双重作用, EDTA-ZnO 的粒径尺寸略小, 且分布更加均匀. ZnO 量子点的聚集状态 (图 4(a)) 在加入 EDTA 后 (图 4(c)) 得到有效缓解.

首先使用表面轮廓仪测试厚度时如图 5(a) 所示, 直接进行真空干燥的薄膜更加平滑, 而自然干燥的薄膜厚度比之略上升 10 nm 左右, 基本与原薄膜处于同一量级. 表面相较原薄膜而言有出现毛刺, 但与之前图 2(b) 中的自然干燥薄膜相比已经有了很大的改善. 图 5(d) 和图 5(e) 中, AFM 图像也证明了薄膜的粗糙度没有发生较大改变, R_q 仅从 1.97 nm 上升至 3.37 nm. 通过测试处理后 ZnO 薄膜的 XPS 谱图发现, N 元素的峰位通过引入配体而增强, 而代表羟基的 O 元素的 532 eV 的峰位面积随着在空气中放置时间的增强基本稳定, 如图 5(b) 所示. 代表外界附着的水氧更少. 为了进一

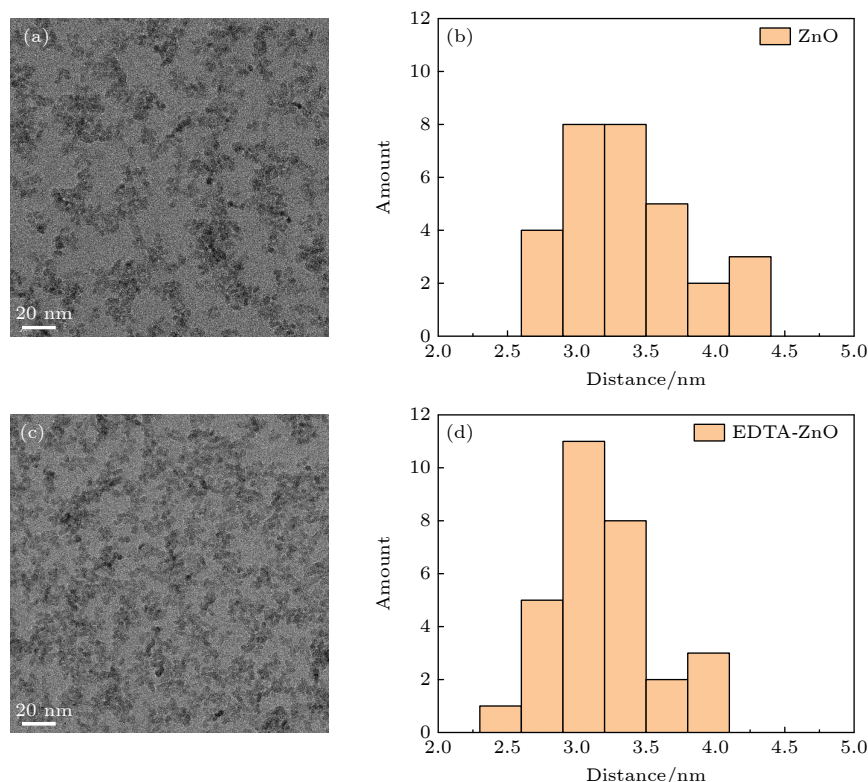


图 4 ZnO 量子点与 EDTA-ZnO 量子点的 TEM 图 (a), (c) 与粒径分布图 (b), (d)

Fig. 4. TEM images of ZnO quantum dots and EDTA-ZnO quantum dots (a), (c), Particle size distribution (b), (d).

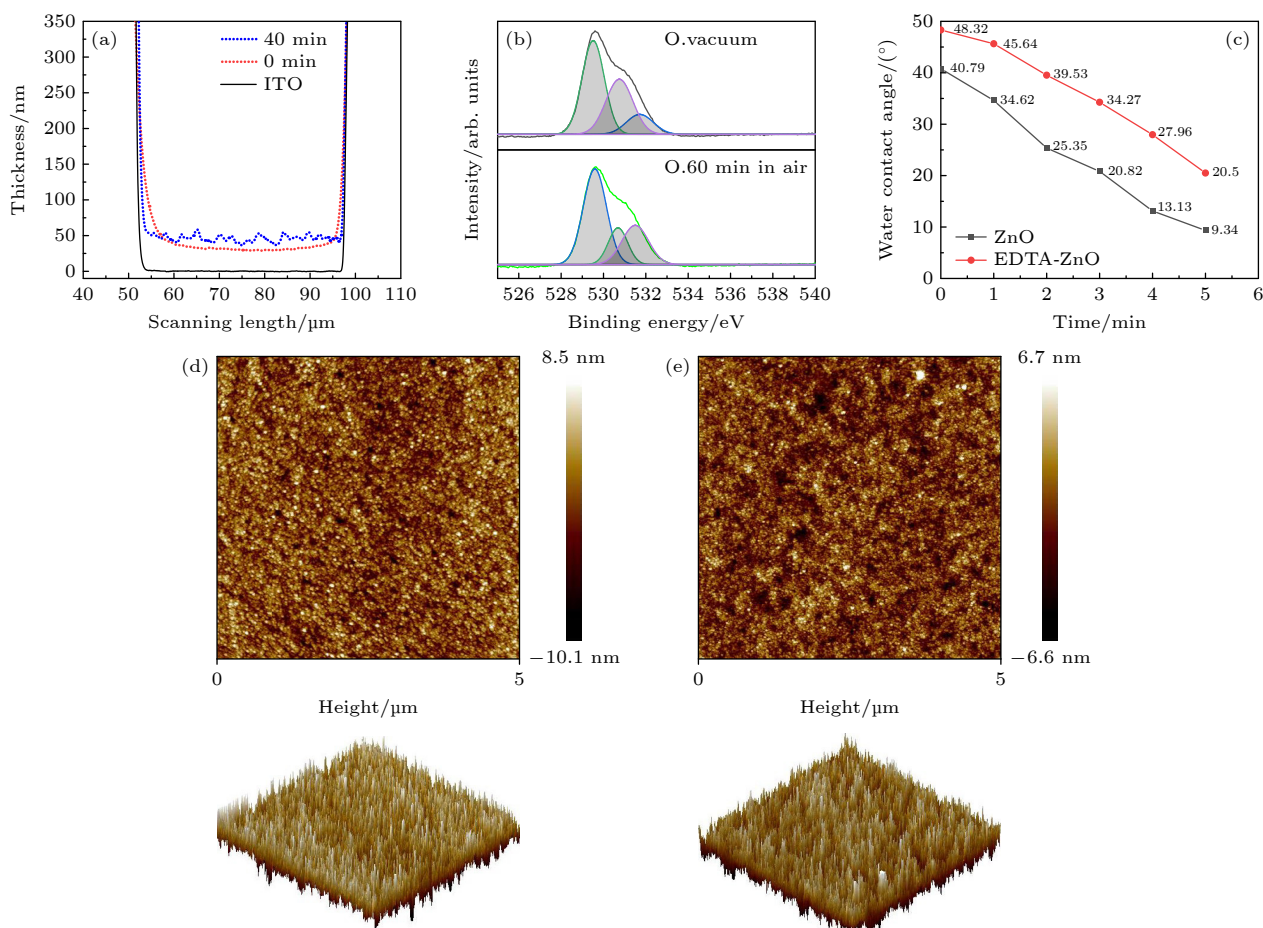


图5 EDTA-ZnO 打印薄膜在直接真空干燥退火与空气中放置 40 min 后干燥退火 表面轮廓仪图像 (a) 与 AFM 图像 (d), (e); (b) EDTA-ZnO 薄膜中的 O 元素在氩刻蚀 (≈ 10 nm 深度) 的 XPS 光谱; (c) ZnO 与 EDTA-ZnO 薄膜的水接触角随时间变化曲线

Fig. 5. Surface profilers image (a) and AFM image (d), (e) of EDTA-ZnO printed film after direct vacuum drying annealing and 40 minutes of drying annealing in air; (b) XPS spectra of O elements in EDTA-ZnO films etched with argon at ≈ 10 nm depth; (c) water contact angle curve of ZnO and EDTA-ZnO films with time.

步观察两者薄膜的不同, 分别测量其水接触角并观察后续的变化如图 5(c) 所示. 当去离子水滴在 ZnO 薄膜上时, 初始接触角较大, 但在短时间内接触角会不断下降, 液滴不断摊开. 由于 ZnO 量子点本身溶于水, 可以看作是一个水分子渗入缝隙并溶解薄膜的过程. ZnO 薄膜在 5 min 左右接触角下降至 10° 以下, 推测在底部的 ZnO 量子点已经基本溶解. 而 EDTA-ZnO 薄膜在 5 min 后接触角依然在 20° 左右, 是由于致密的薄膜与疏水性的配体减缓了溶解的过程.

除了对打印薄膜稳定性的提升, EDTA 本身对 ZnO 量子点也起到缺陷钝化作用, 这可以通过 ZnO 薄膜的光致发光光谱 (photoluminescence spectroscopy, PL) 得到证明. ZnO 量子点在约 546 nm 处存在宽峰的发光. 虽然该发射的机理还不十分清楚, 但普遍认为其来源于 ZnO 薄膜缺陷 [27,28]. 如

图 6(a) 所示, EDTA-ZnO 量子点在此处的 PL 强度有所减弱, 证明 EDTA 确实有效地钝化了其表面缺陷. 当量子点层与电子传输层接触时, 会发生电荷转移现象, 电子从量子点层自发地进入电子传输层, 使原本中性的量子点带正电, 产生非辐射的俄歇复合, 降低薄膜的 PLQY 以及激子寿命 [29,30]. 分别测试 RQDs 在石英基板与两种电子传输层上的荧光量子效率 (photoluminescence quantum yield, PLQY) 结果如图 6(b), 在 ZnO 层上旋涂的量子点层 PLQY 比直接旋涂的降低了 19% 左右, 而在 EDTA-ZnO 降低了 10% 左右. PLQY 的改善证明自发电荷转移现象的减弱, 这在电致发光中也能带来很大的优势. 使用时间分辨光致发光光谱 (time-resolved PL spectroscopy, TRPL) 可进一步观察这一点, 测试红光量子点在三种基板上的激子寿命如图 6(c) 所示.

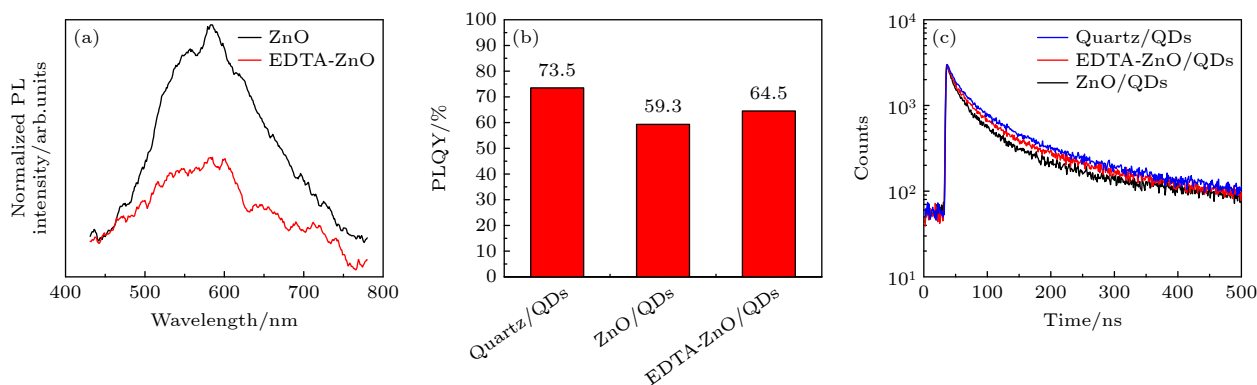


图 6 (a) ZnO 与 EDTA-ZnO 薄膜的 PL 发射谱图; 红量子点分别在石英基板、ZnO 基板、EDTA-ZnO 基板上旋涂成膜后的 PLQY 对比 (b) 和 TRPL 曲线 (c)

Fig. 6. (a) PL emission spectra of ZnO and EDTA-ZnO films; PLQY contrast (b) and TRPL curves (c) of red quantum dots coated on quartz substrate, ZnO substrate and EDTA-ZnO substrate.

将谱图由双指数进行拟合, 即激子直接发生辐射复合以及通过能量转移后再跃迁回基态进行复合的寿命. 第一种衰减过程的寿命设为 τ_1 , 其加权系数为 A_1 ; 第二种衰减过程的寿命设为 τ_2 , 其加权系数为 A_2 , 计算平均荧光寿命 τ_{au} 并总结在表 2 中. 当量子点在石英基板上时, 激子平均寿命为 62.90 ns. 而在普通 ZnO 层上的激子平均寿命降低至 51.14 ns, 说明其对荧光的淬灭较为严重. 而在 EDTA-ZnO 上激子平均寿命为 59.61 ns, 较之前提升了 16% 左右. 此结果与 PLQY 的测试结果一致, 证明使用 EDTA 配体钝化了 ZnO 量子点的缺陷, 减弱了自发电荷转移带来的非辐射复合.

表 2 不同 ETLs 上的 RQDs 瞬态荧光寿命拟合参数
Table 2. Transient fluorescence lifetime fitting parameters of RQDs on different ETLs.

Sample	$\tau_{\text{au}}/\text{ns}$	A_1	τ_1/ns	A_2	τ_2/ns
Quartz/QDs	62.90	35	15.36	64	89.86
ZnO/QDs	51.14	43	12.54	56	80.31
EDTA-ZnO/QDs	59.61	36	13.67	63	86.34

3.2.2 EDTA 配体对 ZnO 量子点制备发光器件的影响

基于改良后的 ZnO 量子点具有上述优势, 将其用于制备红光量子点发光器件并观察器件性能的变化. 首先制备旋涂器件, 采用如图 1(a) 所示的器件结构制备. 为了降低空穴传输层 TcTa 与空穴注入层 MoO_3 之间的接触势垒, 采用 CBP 作为中间层, 提升器件在空穴注入方面的能力. 改良后的 ZnO 制备的器件电流-电压曲线与电流效率曲线如

图 7(a) 和图 7(b) 所示, 电流效率 (current efficiency, CE) 由 14.2 cd/A 提升至 16.9 cd/A, EQE 最高可达 13.5%, 这是钝化缺陷与减弱激子淬灭的影响. 但相同电压下的亮度略有降低, 推测是由于电子传输层的迁移率降低, 使工作电压加大. 制备单载流子器件的电压-电流曲线如图 7(c) 所示, 使用 EDTA 配体的 ZnO 传输层迁移率下降了 1 个数量级左右, 但依然大于空穴传输层的迁移率. 因此改良后的 ZnO 使两者的迁移率更加平衡, 减少了发光层中电子的累积, 提升了发光效率. 但之后还需继续提升器件的空穴注入能力来减小驱动电压, 提升器件的稳定性.

将两种 ZnO 粒子薄膜分别使用立刻真空干燥与在空气中放置 40 min 使其自然干燥两种干燥方式, 之后用其制备喷墨打印 QLED 器件进行对比. 器件的电流-电压曲线等如图 7(d) 和图 7(e) 所示, 性能总结于表 3. 对于 EA 封端的 ZnO 所制备器件, 若是在空气中自然干燥, 器件的电流效率会大幅度下降至原先的 48% 左右. 并且启亮电压由 2.2 V 增加至 2.8 V, 推测是由于厚度不均匀导致有些区域产生短路现象. 而使用 EDTA 改良的 ZnO 所制备器件初始电流效率更高, 为 9.24 cd/A, 在自然干燥 40 min 后效率为原先的 74%. 启亮电压能够稳定保持在 2.2 V 左右, 漏电流的上升幅度也有所减缓.

EDTA 配体在喷墨打印器件上的改善更多与薄膜本身有关. 3.2.1 节已经通过表面轮廓仪和原子力显微镜观察了薄膜形貌和厚度的改善, 而喷墨打印器件在 2.8 V 工作电压下的电致发光显微镜照片进一步证明了这一点. 如图 7(f) 和图 7(g) 所

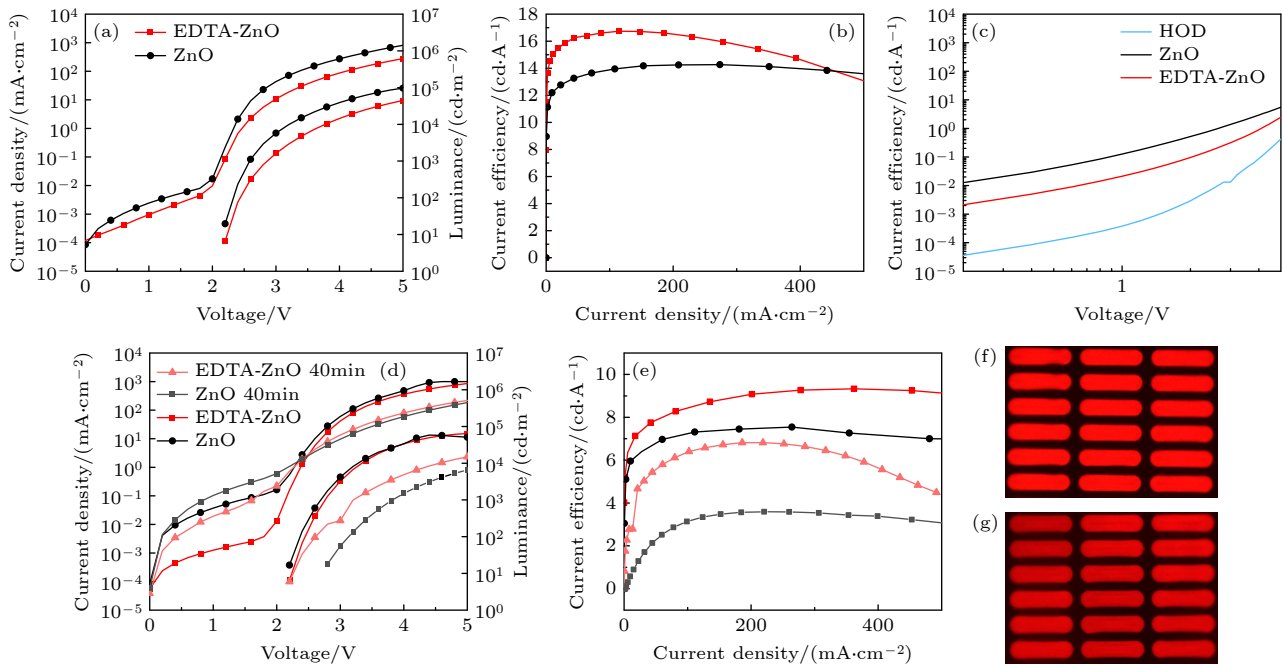


图7 ZnO 与 EDTA-ZnO 薄膜旋涂器件的 J - V - L 曲线 (a) 和 CE - L 曲线 (b); (c) 单载流子器件的 J - V 曲线; ZnO 与 EDTA-ZnO 薄膜在分别在直接真空干燥退火与空气中放置 40 min 后干燥退火两种条件下制备喷墨打印器件的 J - V - L 曲线 (d), CE - L 曲线 (e) 以及电致发光显微镜照片 (f), (g)

Fig. 7. J - V - L curves (a) and CE - L curves (b) of ZnO and EDTA-ZnO thin film spin coating device; (c) J - V curves of single carrier device; J - V - L curves (d), CE - L curves (e), electroluminescence microscope photos (f), (g) of inkjet printing devices prepared by ZnO and EDTA-ZnO thin films after direct vacuum drying annealing and drying annealing in air for 40 min.

示, 与 3.1 节中 EA 封端的 ZnO 量子点所制备器件的照片相比, 使用 EDTA 改良 ZnO 电子传输层制备的器件在空气中放置 40 min 后, 发光面积基本保持稳定, 像素坑中也很少出现黑色区域. 薄膜形貌的改善与器件性能的变化基本保持一致.

表 3 ZnO 与 EDTA-ZnO 薄膜在分别在真空干燥退火与空气中放置 40 min 后干燥退火两种条件下制备喷墨打印器件的性能

Table 3. Performance of inkjet printing devices prepared by ZnO and EDTA-ZnO films after drying annealing in vacuum and drying annealing after 40 min in air.

ETL	V_{on}/V	$CE_{max}/(cd \cdot A^{-1})$	$L_{max}/(cd \cdot m^{-2})$
ZnO	2.2	7.54	53773
EDTA-ZnO	2.2	9.24	64373
ZnO (40 min in air)	2.8	3.59	21474
EDTA-ZnO (40 min in air)	2.2	6.82	22592

4 结 论

本文通过多种表征手段研究了 ZnO 量子点薄膜在空气中放置所发生的厚度增加问题, 以及形貌

恶化等现象. 其本质是 ZnO 粒子在缓慢干燥的过程中运动引起封端配体脱落, 使粒子发生团聚, 并且吸引外界的水氧附着在薄膜上. 此现象受到多种因素的影响, 主要包括配体的选择、干燥时间和外界水氧浓度等. 通过引入连接更紧密且具有疏水性的 EDTA 作为 ZnO 的配体, 有效地改善了薄膜的团聚现象. 此外, EDTA 配体钝化了 ZnO 粒子的表面缺陷, 减少了界面处的非辐射复合, 最终制备的喷墨打印倒装 QLED 器件在空气中放置 40 min 后效率仍能保持稳定, 比对照器件提升了 90%, 为实现喷墨打印 QLED 器件的大规模生产所面临的工艺问题提供了参考.

参考文献

- [1] Pidluzhna A, Ivaniuk K, Stakhira P, Hotra Z, Chapran M, Ulaniski J, Tynkevych O, Khalavka Y, Baryshnikov G V, Minaev B F, Ågren H 2019 *Dyes Pigm.* **162** 647
- [2] Nguyen H T, Duong A T, Lee S 2021 *J. Mater. Res.* **36** 3309
- [3] Sun J, Wang H, Shi H, Wang S, Xu J, Ma J, Ma B, Wen M, Li J, Zhao J, Liu H, Wang Y, Jiang L 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 48820
- [4] Song J, Wang O, Shen H, Lin Q, Li Z, Wang L, Zhang X, Li L S 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1808377
- [5] Kim T, Kim K H, Kim S, Choi S M, Jang H, Seo H K, Lee H,

- Chung D Y, Jang E 2020 *Nature* **586** 385
- [6] Zhang W, Ding S, Zhuang W, Wu D, Liu P, Qu X, Liu H, Yang H, Wu Z, Wang K, Sun X W 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2005303
- [7] Giuri A, Saleh E, Listorti A, Colella S, Rizzo A, Tuck C, Corcione C E 2019 *Nanomaterials* **9** 582
- [8] Han Y J, Kang K T, Cho K H 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 50111
- [9] Chen M, Xie L, Wei C, Yi Y Q Q, Chen X, Yang J, Zhuang J, Li F, Su W, Cui Z 2021 *Nano Res.* **14** 4125
- [10] Zhan S, Suh Y H, Fan X B, Yang J, Ni L, Kim Y, Jo J W, Choi H W, Jung S M, Shin D W, Lee S, Kim J M 2022 *J. Soc. Inf. Display* **30** 748
- [11] Yang P, Zhang L, Kang D J, Strahl R, Kraus T 2020 *Adv. Opt. Mater.* **8** 1901429
- [12] Xiong X, Wei C, Xie L, Chen M, Tang P, Shen W, Deng Z, Li X, Duan Y, Su W, Zeng H, Cui Z 2019 *Org. Electron.* **73** 247
- [13] Liu Y, Li F, Xu Z, Zheng C, Guo T, Xie X, Qian L, Fu D, Yan X 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 25506
- [14] Han J, Ko D, Park M, Roh J, Jung H, Lee Y, Kwon Y, Sohn J, Bae W K, Chin B D, Lee C 2016 *J. Soc. Inf. Display* **24** 545
- [15] Adnan R H, Woon K L, Chanlek N, Nakajima H, Abd Majid W H 2017 *Aust. J. Chem.* **70** 1110
- [16] Wang Q, Sun Q, Jena P 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 164714
- [17] Wu Y, Li X, Wei S, Liu Y, Ma M Y, Huang L J, Pan D C 2019 *Mater. Res. Express* **6** 085060
- [18] Fragała M E, Aleeva Y, Malandrino G 2010 *Superlattices Microstruct.* **48** 408
- [19] Wang Z, Mahoney C, Yan J, Lu Z, Ferebee R, Luo D, Bockstaller M R, Matyjaszewski K 2016 *Langmuir* **32** 13207
- [20] Zanjani S M, Tintori F, Sadeghi S, Linkov P, Dayneko S, Shahalizad A, Pahlevaninezhad H, Pahlevani M 2022 *Adv. Photonics Res.* **3** 2200159
- [21] Lee Y, Jeong B G, Roh H, Roh J, Han J, Lee D C, Bae W K, Kim J Y, Lee C 2018 *Adv. Quantum Technol.* **1** 1700006
- [22] Chen H, Ding K, Fan L, Zhang R, Guo R, Zhang J, Hou L, Wang L 2022 *J. Mater. Chem. C* **10** 8373
- [23] Dai X, Zhang Z, Jin Y, Niu Y, Cao H, Liang X, Chen L, Wang J, Peng X 2014 *Nature* **515** 96
- [24] Jo Y J, Kim S Y, Hyun J H, Park B, Choy S, Koirala G R, Kim T I 2022 *Npj Flexible Electron.* **6** 31
- [25] Kaneva N, Stambolova I, Blaskov V, Dimitriev Y, Vassilev S, Dushkin C 2010 *J. Alloys Compd.* **500** 252
- [26] Moreira N H, Dominguez A, Frauenheim T, da Rosa A L 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 15445
- [27] Bai S, Jin Y, Liang X, Ye Z, Wu Z, Sun B, Ma Z, Tang Z, Wang J, Würfel U, Gao F, Zhang F 2015 *Adv. Energy Mater.* **5** 1401606
- [28] Li X, Liu X, Zhang W, Wang H Q, Fang J 2017 *Chem. Mater.* **29** 4176
- [29] Bae W K, Park Y S, Lim J, Lee D, Padilha L A, McDaniel H, Robel I, Lee C, Pietryga J M, Klimov V I 2013 *Nat. Commun.* **4** 2661
- [30] Wang H C, Zhang H, Chen H Y, Yeh H C, Tseng M R, Chung R J, Chen S, Liu R S 2017 *Small* **13** 1603962

Study on ZnO quantum dot ligands for inkjet printing of light-emitting diodes^{*}

Song Jia-Ning Mao Yu Wang Jun-Jie
Li Dan-Yang Ou Jia-Qi Peng Jun-Biao[†]

(State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

(Received 2 March 2023; revised manuscript received 9 May 2023)

Abstract

Inkjet printing as a contact-free, high material utilization, low cost, patternable solution processing technology, may become the future color quantum-dot light-emitting diodes (QLED) production of the key technology. However, owing to the existence of the pixel structure of the substrate array, the film prepared by inkjet printing technology is not so smooth and uniform as that by spin coating technology, which affects the luminescence performance of the device. Therefore, it is necessary to study the film forming mechanism and process of inkjet printing. In order to solve the above problems, this paper focuses on the material and process problems of preparing high-quality electronic transport layer ZnO thin films by inkjet printing. From the perspective of ligand, the ZnO quantum dot material, which is an indispensable electron transport layer, is

^{*} Project supported by the Research and Development Program in Key Areas of Guangdong Province, China (Grant No. 2022B0303010001).

[†] Corresponding author. E-mail: psjbpeng@scut.edu.cn

optimized to prepare the thin films with good morphology and stability in air, and the methods to improve the performances of inkjet printing QLED devices are explored. Firstly, the drying process and influence mechanism of ZnO quantum dot ink in air are investigated. As the thickness of ZnO quantum dot film prepared by inkjet printing increases, the film becomes loose and the surface becomes rough with the continuous extension of the time in the air. These changes make the efficiency of the QLED device decrease and the luminous region uneven. The reason for this phenomenon is that after the ZnO quantum dots are printed into the pixel pit, the random Brownian motion of quantum dots will continue in the process of solvent evaporation. In this process, the ligand ethanolamine connected to the surface of ZnO quantum dots will fall off with the movement and cannot play the role in dispersing the quantum dots. Besides, the external water oxygen and carbon dioxide attach to the film. The combination between the two effects makes the ZnO quantum dots aggregate into large particles and the film becomes loose and porous. In this paper, we use ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA) as ligand to synthesize ZnO quantum dots, which can effectively improve this phenomenon. The carboxyl group at the end of EDTA is more stable in connection with ZnO quantum dots. Moreover, the EDTA has multiple branch chains, which makes it have steric hindrance effect and can disperse ZnO effectively. A smooth and compact film with a roughness of 1.97 nm is prepared by inkjet printing. After 40 min exposure to air, the film is still able to maintain a stable morphology. Then, based on the EDTA-ZnO quantum dots synthesized above, red QLED devices with optimized performance are prepared. The current efficiency of the spin-coating device is 16.8 cd/A, which is better than that of the ZnO quantum dots before modification. The EDTA ligand passivates the surface defects of ZnO, alleviates the quenching phenomenon when contacting red quantum dots, and improves the fluorescence quantum efficiency and transient fluorescence lifetime of quantum dots on the electron transport layer. In addition, the EDTA regulates the carrier transport performance, making the carrier recombination of the device more balanced. In the inkjet printing device, the improvement of device morphology plays a leading role in improving the performance. The inkjet printing QLED based on EDTA-ZnO achieves a current efficiency of 9.24 cd/A, and maintains a current efficiency of 6.82 cd/A after 40 min in air, which are 23% and 89% higher than those of the control device. This work provides a reference for solving the problems of film thickness increase and morphology variation caused by particle agglomeration in the preparation of large area devices in inkjet printing.

Keywords: inkjet printing, agglomeration of particles, ligand detaching process, light emitting diode

PACS: 73.21.La, 61.46.Df, 75.75.Lf, 78.67.Bf

DOI: 10.7498/aps.72.20230312

适用于喷墨打印制备发光二极管的ZnO量子点配体研究

宋家宁 毛雨 王俊杰 李丹阳 欧家琦 彭俊彪

Study on ZnO quantum dot ligands for inkjet printing of light-emitting diodes

Song Jia-Ning Mao Yu Wang Jun-Jie Li Dan-Yang Ou Jia-Qi Peng Jun-Biao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 137301 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230312

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230312>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于改性空穴注入层与复合发光层的高效钙钛矿发光二极管

Perovskite light-emitting diode based on combination of modified hole-injection layer and polymer composite emission layer

物理学报. 2021, 70(4): 048502 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201379>

高效绿光钙钛矿发光二极管研究进展

Research progress of efficient green perovskite light emitting diodes

物理学报. 2019, 68(15): 158504 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190647>

自旋发光二极管研究进展

Research progress of spin light emitting diode

物理学报. 2020, 69(20): 208501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200866>

半导体黄光发光二极管新材料新器件新设备

Semiconductor yellow light-emitting diodes

物理学报. 2019, 68(16): 168503 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191044>

蓝光钙钛矿发光二极管: 机遇与挑战

Blue perovskite light-emitting diodes: opportunities and challenges

物理学报. 2019, 68(15): 158503 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190745>

钙钛矿发光二极管光提取性能增强的研究进展

Research progress of enhancing perovskite light emitting diodes with light extraction

物理学报. 2020, 69(21): 218501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200755>