

内含 C₆₀ 掺杂空穴传输层的量子点电致发光器件

沈兴超 杨伯平 张辉朝 于永亚 崔一平 张家雨*
(东南大学 电子科学与工程学院 先进光子学中心, 南京 210096)

摘要: 聚乙烯咔唑(PVK)中掺入富勒烯(C₆₀)的重量比从 0%到 10%变化,以研究在空穴传输层中掺杂 C₆₀ 后对量子点电致发光器件性能的影响。掺入 C₆₀ 后的 PVK 薄膜在氧化铟锡(ITO)基底上均方根粗糙度从 3 nm 降至 1.6 nm。另外,掺入 C₆₀ 后有利于空穴的注入和传输,改善器件中电子和空穴的平衡,提高了器件的效率。

关键词: 富勒烯; 聚乙烯咔唑; 量子点电致发光器件

中图分类号: O611.4; O433

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)06-1273-05

DOI: 10.11862/CJIC.2014.098

Quantum-Dot Electroluminescence Devices with C₆₀-Doped Hole Transport Layer

SHEN Xing-Chao YANG Bo-Ping ZHANG Hui-Chao YU Yong-Ya CUI Yi-Ping ZHANG Jia-Yu*
(Advanced Photonics Center, School of Electronic Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: The effect of fullerene (C₆₀) doping in poly (9-vinylcarbazole) (PVK) on the electroluminescent (EL) properties of quantum dot light-emitting devices was investigated by changing the C₆₀ content from 0wt% to 10wt%. The surface roughness of pure PVK film on ITO substrate was 3 nm, while that of C₆₀ doped PVK film was only 1.6 nm. The doping of C₆₀ in PVK could result in efficient hole injection and transport, and thus the balance of charge carriers and the EL efficiency were improved.

Key words: fullerene; poly(9-vinylcarbazole); quantum dot light-emitting device

0 引言

由于量子点具有发光波长可以随尺寸改变而变化以及发射光谱半高宽较窄等优点,量子点作为电致发光器件的发光层已有很多报道^[1-7]。量子点电致发光器件 (Quantum Dot Light-emitting Devices, QD-LEDs) 的性能主要由电荷注入层、电荷传输层和发光层所决定,尤其是器件的驱动电压、发光效率和稳定性等性能都与器件的电荷注入层和传输层相关。

目前将 QD-LED 应用在显示或者固态照明等领域还存在很多问题,比如器件的效率低、有机传输层发光和量子点缺陷发光等。这些问题主要是由于载流子不能有效地注入到量子点发光层及电子-空穴

这两种载流子注入不平衡导致的。与有机分子或者聚合物的最高占有分子轨道及最低未占分子轨道(分别为-5.5 eV 左右和-3 eV 左右)相比,量子点拥有更低的价带(-6~-7 eV)和导带(-4 eV 左右)。因此,空穴从聚合物注入相邻的量子点层需要克服较大的能级差(>1 eV),比电子难以迁移至量子点层。对于典型的以氧化铟锡(ITO)为阳极的 QD-LED,常用两类材料来改善空穴的注入^[8]。一类材料是导电聚合物,如聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS)^[2-4]。尽管 PEDOT:PSS 在 QD-LED 研究中广泛地应用,但是其功函数只有 5.0 eV,与量子点价带或者深能级的空穴传输层仍有着明显的能级差。另一类材料为强电子受体,这类材料夹在阳极和

收稿日期: 2013-09-09。收修改稿日期: 2013-11-04。

江苏省科技支撑计划(工业部分)(No.BE2012163)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jy Zhang@seu.edu.cn

空穴传输层之间通过改善两者的能级来提高 LED 器件的空穴注入。例如,以前报道的紫外光电子能谱(UPS)的数据可以知道作为强电子受体的 MoO_3 对阳极 ITO 真空能级的移动和空穴传输层的最高占据分子轨道(HOMO)能级的弯曲度均有作用^[9]。

在空穴传输层中掺入电子受体可以作为电致发光器件的空穴注入/传输层^[10-13]。 C_{60} 作为电子受体,可以作为传导聚合物中的 p 掺杂应用于有机 LED 器件,实验发现 C_{60} 的掺入可提高聚合物的空穴迁移率^[11-13]。例如,通过 PVK 中掺入 C_{60} 作为有机电致发光器件的空穴传输层,提高空穴传输层的空穴迁移率以及改善载流子的注入平衡^[13]。

本文将掺杂 C_{60} 的空穴传输层应用于量子点电致发光器件,研究不同掺杂浓度对器件性能的影响。从原子力显微镜(AFM)数据可以看出掺有 C_{60} 的聚乙烯咔唑(PVK)在 ITO 基底上成膜更平整。从电流电压关系(I - V)及发光强度随掺杂浓度变化关系可知,掺杂可以改善空穴的注入与传输,使电子和空穴在量子点发光层更加平衡,提高量子点电致发光器件的效率。

1 实验部分

1.1 CdSe/CdS 量子点

核壳结构胶体 CdSe/CdS 量子点根据传统方法合成^[14]。CdSe 核直径约为 6.5 nm,外面包覆 3 层 CdS。图 1 中的插图给出了室温(287 K)下测得的 CdSe/CdS 量子点的吸收谱和荧光谱,第一激子吸收峰在 609 nm,荧光峰位为 622 nm,荧光峰半高宽为 23 nm。上述量子点提纯后分散于甲苯溶液,浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

1.2 量子点电致发光器件制备

聚乙烯咔唑(PVK)和富勒烯(C_{60})从 Sigma-Aldrich 公司购买,使用前未进一步纯化,ITO 玻璃表面电阻约为 $10 \Omega/\square$ 。将聚乙烯咔唑(PVK)和富勒烯(C_{60})溶解于氯苯溶液,制成含不同 C_{60} 质量比的 PVK: C_{60} 溶液,浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。混合溶液搅拌 1 h 之后静置 24 h,然后在洗净的 ITO 表面以 $2000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速旋涂(spin coating)得到 30 nm 厚度的空穴传输层,并在 150°C 下烘烤 10 min,去除残余的溶剂。CdSe/CdS 量子点以 $2000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速旋涂以得到 30 nm 厚度的发光层,并在 60°C 下烘烤 20 min,去除残余的溶剂。最后,通过真空蒸发镀膜的方法得到 100 nm 厚度的铝电极。器件的有效面

积为 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ 。

1.3 分析测试

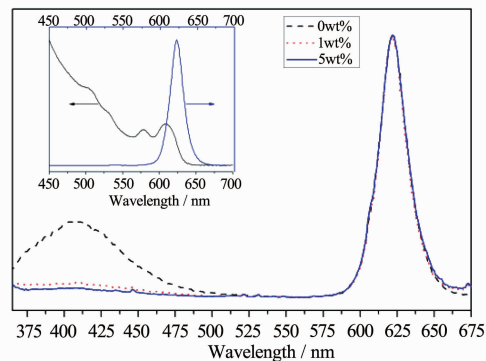
器件置于一个 Oxford Cryostat 中测量各种参数。荧光(PL)光谱和电致发光(EL)光谱由 Edinburgh FLS920 光谱仪测得,电流与电压由两个 Agilent HP3466A 万用表测得,亮度由 Minolta LS-110 亮度计测得。

2 结果与讨论

2.1 PVK: C_{60} 薄膜的 PL 和 AFM 分析

图 1 给出了不同掺杂浓度(0wt%、1wt%和 5wt%)的 ITO/PVK: C_{60} /QDs 的荧光图,激发波长为 350 nm,从图中可以看出,PVK 在 PVK: C_{60} 混合物中有明显的荧光淬灭,即使 C_{60} 只有 1wt%的掺杂浓度,PVK 的荧光淬灭现象就已经很明显,在给体-受体混合物中的荧光淬灭现象是两者之间发生电荷转移的重要证据^[15],这说明从 PVK 到 C_{60} 有充分的电荷转移,电荷从聚合物 PVK 转移到 C_{60} 的特征时间为 $\sim 50 \text{ fs}$ ^[15],然而电荷从 C_{60} 到 PVK 转移则伴随着非辐射过程^[16],转移过程在毫秒量级^[17]。与插图甲苯溶液中量子点发光相比,ITO/PVK: C_{60} /QDs 薄膜的荧光图中量子点的峰位和半高宽并没有明显的变化。

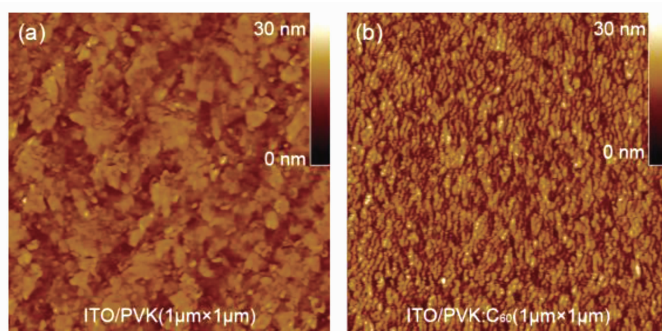
图 2 给出了 PVK 薄膜和 PVK: C_{60} 薄膜的原子力显微镜图(AFM)。PVK 和掺有 5wt% C_{60} 的 PVK 薄膜分别旋涂在 ITO 表面,厚度均为 30 nm。PVK 薄膜的表面均方根粗糙度为 3 nm,这是因为 ITO 和 PVK 之间存在着较大的表面能量适配,导致了它们之间



Inset shows the absorption (solid line) and photoluminescence (dashed line) spectra of the CdSe/CdS quantum dots in toluene (excited by 350 nm)

图 1 不同 C_{60} 掺杂浓度的 ITO/PVK: C_{60} /QDs 薄膜的荧光图

Fig.1 Photoluminescence spectra of ITO/PVK: C_{60} /QDs film with various C_{60} concentration

图2 ITO/PVK 薄膜(a)和 ITO/PVK:C₆₀ 薄膜(b)的原子力显微镜图Fig.2 AFM height images show (a) ITO/PVK film and (b) ITO/PVK:C₆₀ film

的附着力比较差^[18]。另一方面,PVK:C₆₀ 薄膜的表面均方根粗糙度为 1.6 nm, 这可以说明掺入 C₆₀ 后可以改善 PVK 薄膜的成膜质量。

掺入 C₆₀ 后改善薄膜的质量可能与 C₆₀ 和 PVK 之间的电荷转移有关。C₆₀ 是一种电子受体, 而 PVK 是电子给体。当 PVK 和 C₆₀ 混合时, 由于 C₆₀ 分子和 PVK 中的苯环之间的 π 电子重叠, PVK 中的电子将转移给 C₆₀^[12]。从图 1 中可以观察 PVK 和 C₆₀ 之间存在电荷转移。这种电荷转移过程可以提供 PVK 分子之间类偶极交联作用, 提高薄膜的质量。

2.2 量子点电致发光器件的 EL 谱与 PL 谱比较

图 3 中的插图给出了甲苯溶液中的 PVK、CdSe/CdS 量子点的吸收光谱和 PVK 的荧光光谱。PVK 的第一激子吸收峰位于 347 nm 左右, 荧光峰位于 410 nm 左右。由于 PVK 分子中的激子能量大于量子点中的激子, 在器件中存在 PVK 向量子点的激子能量转移。从图中可以明显看出, 量子点的吸收谱和

PVK 的荧光谱有效地重叠, 在 PVK 中形成的激子能量可以通过 Förster 能量转移机制有效地传递给量子点^[19]。

图 3 所示为常温下器件的 PL 和 EL 光谱。PL 光谱有 2 个发光峰, 一个来自于 PVK, 位于 410 nm 左右, 另一峰位来自于量子点, 位于 622 nm。而 EL 光谱只有一个来自量子点的发射峰, 而来自 PVK 的蓝光 PL 峰几乎消失了。这表明在电激励下, 从 PVK 向量子点的激子能量转移被进一步增强。

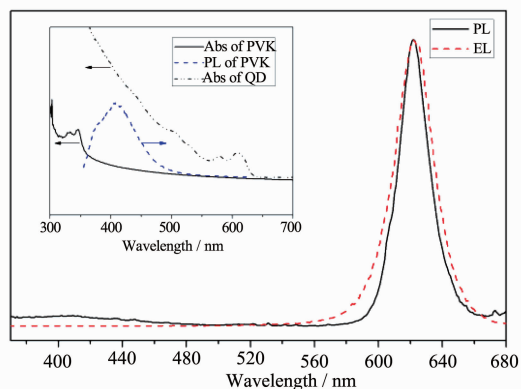
2.3 量子点电致发光器件的 I-V 和 EL 分析

图 4 给出了不同 C₆₀ 掺杂浓度器件的电流密度-电压关系和在 4 V 外加电压下的发光强度图。在相同电压下, 电流密度随着掺杂浓度的提高而减小。例如, 在 4 V 外加电压下, 纯 PVK 作为空穴传输层的器件电流密度为 68 mA·cm⁻², 而 5wt% 掺杂的 PVK:C₆₀ 作为空穴传输层的器件电流密度为 45 mA·cm⁻²。另一方面, 在 C₆₀ 掺杂浓度不高时, 器件的 EL 强度随着掺杂浓度的提高也相应提高, 但是, 当掺杂浓度过高时(10wt%), 发光强度有明显的降低。实验结果表明 EL 器件的最佳 C₆₀ 掺杂浓度为 5wt%。器件的发光强度(P_{EL})和电流密度(J_s)可以描述如下^[20-21]:

$$P_{EL} \propto J_e - J'_e = J_h - J'_h \quad (1)$$

$$J_s = J_h + J'_e = J_e - J'_h \quad (2)$$

其中 J_e 和 J_h 分别为来自阴极的电子和阳极的空穴的注入电流, J'_e 和 J'_h 分别为复合发光之外的到达相反电极的电子电流密度和空穴电流密度。根据图 4 所示的 P_{EL} 和 J_s 的实验结果, 在 C₆₀ 从 0wt% 到 5wt% 的掺杂浓度变化过程中, 电流密度随着掺杂浓度的提高而减小, 而发光强度随着掺杂浓度的提高而增强。由于不同 C₆₀ 掺杂浓度并不影响器件阴极的能级结构, 因此注入电子密度应该不变, 所以发光强度的增强可以归结于 J'_e 项的减小, 因此, 图 4 结



Inset shows the absorption spectra of PVK and CdSe/CdS QDs and PL spectrum of PVK in toluene

图3 室温下器件的 PL 光谱(实线)和 EL 光谱(虚线)

Fig.3 PL spectrum (solid line) and EL spectrum (dashed line) at room temperature

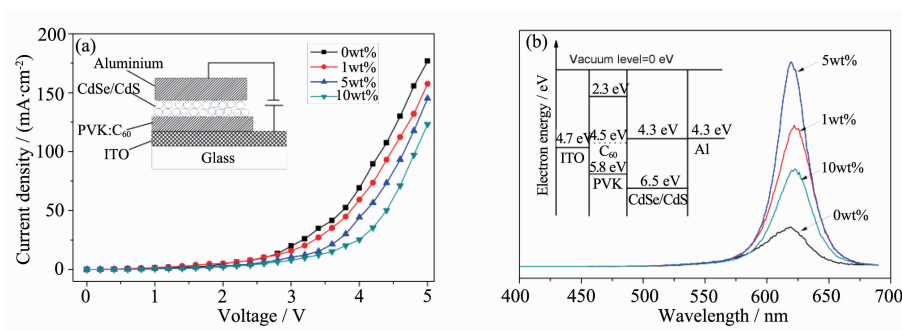


图 4 (a)不同 C_{60} 掺杂浓度器件的电流密度-电压曲线,插图为器件结构示意图,(b)不同 C_{60} 浓度掺杂浓度器件在相同电压(4V)下的 EL 光谱,插图为器件的能带结构图

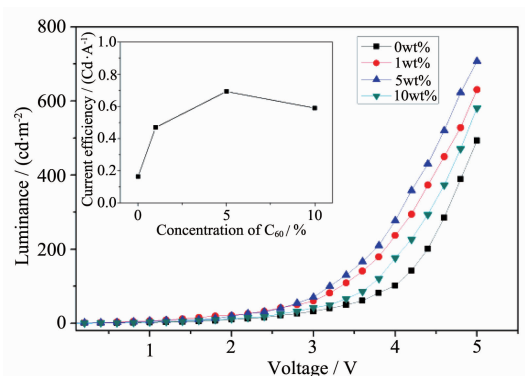
Fig.4 (a) Current density-voltage characteristics of C_{60} -doped devices. The inset shows the schematic of the device configuration. (b) EL spectra of C_{60} -doped devices at 4V. The inset shows the energy levels of the materials of the device

果表明: 掺有 C_{60} 的空穴传输层可以有效地减小漏电流。从器件能级结构图可以看出, 电子比空穴更易注入。在 C_{60} 掺入之前, 电子和空穴在 PVK 和量子点的边界处复合。在 C_{60} 掺入之后, 由于 C_{60} 有极强的亲电子性, 1 个 C_{60} 分子可以俘获 6 个电子, 一方面抑制了电子在阳极上的复合(即减小了电子漏电流), 另一方面俘获的电子在 PVK 空穴传输层中产生一个局域电场^[21], 该局域电场将增强从 ITO 到 PVK 层的空穴注入, 空穴的注入电流 J_h 的提高将有效地提高空穴和电子的注入平衡, 提高了器件的发光效率。也有文献认为适量的 C_{60} 掺入聚合物之后可以提高聚合物的空穴迁移率^[11,13], 使得空穴更易传输至发光层, 从而提高器件的 EL 效率。

然而, 对于 10wt% 掺杂浓度时, 器件的发光强度有明显的减弱, 这可能归结于 C_{60} 空穴迁移率很低^[20], 过多的 C_{60} 掺入导致空穴传输层的空穴迁移率降低, 从而降低了器件的发光效率。

2.4 掺杂浓度对器件亮度和效率的影响

图 5 给出了不同 C_{60} 掺杂浓度器件的亮度-电压关系。在 C_{60} 掺杂浓度不高时, 相同电压下器件的亮度随着掺杂浓度的提高也相应提高, 但是, 当掺杂浓度过高时(10wt%), 器件亮度有明显的降低。例如, 在 4 V 外加电压下, 器件亮度从 0wt% 掺杂浓度时的 $101 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 升至 $279 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$, 亮度增加了约 1.8 倍。但是, 当掺杂浓度为 10wt% 时, 器件亮度降至 $180 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 。虽然 10wt% 浓度掺杂时器件亮度有所下降, 但是仍然比未掺杂时器件的亮度要高。器件亮度的变化与电流效率的变化有关。图 5 的插图为固定电流密度为 $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时电流效率随 C_{60} 掺杂浓度变化关系。当 C_{60} 掺杂浓度不高时, 器件的电流效率随



Inset shows current efficiency versus doping concentration obtained from devices with different concentration of C_{60} doped at a constant current $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

图 5 不同 C_{60} 掺杂浓度器件亮度-电压特性

Fig.5 Luminescence-voltage characteristics of C_{60} -doped devices

着掺杂浓度的提高也相应提高, 但是, 当掺杂浓度过高时(10wt%), 电流效率有明显的降低。实验结果表明最佳掺杂 C_{60} 的浓度为 5wt%。

器件的亮度和电流效率均与电子和空穴的平衡注入有关^[12]。PVK 中掺入 C_{60} 有利于空穴的注入和传输, 进一步地平衡了电子和空穴的注入, 器件的亮度和电流效率相应提高, 但是由于 C_{60} 空穴迁移率很低, 过多掺入影响电子和空穴的平衡注入, 导致器件的亮度和电流效率均下降。

3 结 论

掺有富勒烯(C_{60})的聚乙烯吡唑(PVK)薄膜作为空穴注入及传输层应用于量子点电致发光器件。从成膜质量上看, 聚乙烯吡唑中掺入富勒烯(C_{60})后可以改善薄膜的粗糙度。从器件性能上看, 掺有一定浓

度的 PVK: C_{60} 作为空穴传输层的器件发光强度和效率都有所提高。这些性能上的提高归结于 C_{60} 的强电子接收能力带来的局部电场可以增加空穴注入, 以及 C_{60} 作为 p 掺杂可以增加 PVK 的空穴的传输能力。

参考文献:

- [1] Coe S, Woo W K, Bawendi M G, et al. *Nature*, **2002**, **420** (6917):800803
- [2] Anikeeva P O, Halpert J E, Bawendi M G, et al. *Nano Lett.*, **2007**, **7**(8):21962200
- [3] Cho K S, Lee E K, Joo W J, et al. *Nat. Photonics*, **2009**, **3**(6), 341345
- [4] Qian L, Zheng Y, Xue J, et al. *Nat. Photonics*, **2011**, **5**(9): 543548
- [5] Kwak J, Bae W K, Lee D, et al. *Nano Lett.*, **2012**, **12**(5): 2362-2366
- [6] Ji W Y, Jing P T, Fan Y, et al. *Opt. Lett.*, **2013**, **38**(1):7-9
- [7] Ji W Y, Jing P T, Zhao J L, et al. *Nanoscale*, **2013**, **5**(8): 3474-3480
- [8] Small C E, Tsang S W, Kido J, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, **22**(15):3261-3266
- [9] Irfan, Ding H J, Gao Y L, Small C, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2010**, **96**(24):243307(3pages)
- [10] Leem D S, Park H D, Kang J W, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, **91**(1):011113(3pages)
- [11] Lee J Y, Kwon J H. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, **86**(6):063514-1-3
- [12] Yuan Y, Grozea D, Lu Z H. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, **86**(4): 143509(3pages)
- [13] Xu D H, Deng Z B, Xiao J, et al. *J. Lumin.*, **2007**, **122**:642-645
- [14] Zhang J M, Zhang X K, Zhang J Y. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**(9):3904-3908
- [15] Saricitci, N S, Smilowitz L, Heeger A J, et al. *Science*, **1992**, **258**(5087):1474-1476
- [16] Yu G, Zhang C, Heeger A J. *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, **64**(12): 1540-15442
- [17] Brabec C J, Zerza G, Gerullo G, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, **340**(3/4):232-236
- [18] Cui J, Huang Q L, Veinot J C G, et al. *Langmuir*, **2002**, **18** (25):9958-9970
- [19] Lutich A A, Jiang G, Sushe A S, et al. *Nano Lett.*, **2009**, **9** (7):2636-2640
- [20] Liu D, Fina M, Chen Z Y, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, **91** (9):093514(3pages)
- [21] Song D D, Zhao S L, Zhang F J, et al. *J. Lumin.*, **2009**, **129** (12):1978-198