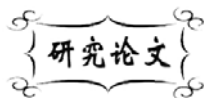


中图分类号: O482.31
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2017) 03-0210-07
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.12.007



CdSe@ZnS 胶体量子点的合成 及其在发光二极管中的应用

王艳伟, 李佳慧, 李耀刚, 张青红, 王宏志

东华大学 材料科学与工程学院, 先进玻璃制造技术教育部工程研究中心, 上海 201620

摘要: 以氧化镉、硒粉和二乙基二硫代氨基甲酸锌为原料, 采用微流体法合成了稳定的 CdSe@ZnS 核-壳结构胶体量子点, 利用 X 射线衍射仪 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM)、荧光光谱仪 (PL) 和紫外-可见吸收光谱 (UV-vis) 对量子点的结晶性能、微观形貌和发光性能进行了表征。将 CdSe@ZnS 核-壳结构量子点作为量子点发光二极管 (QLED) 的发光层材料, 成功组装出 ITO/PEDOT:PSS/Poly-TPD/CdSe@ZnS/PCBM/LiF:Al 三明治结构的量子点发光二极管, 在 2 V 电压下成功点亮, 器件发出黄色光, 亮度达到 4500 Cd/cm²。

关键词: 量子点发光二极管; CdSe@ZnS 量子点; 荧光光谱; 发光性能

近年来, 人机交互越来越引起人们的重视。随着虚拟实境 (Virtual Reality, VR)、车载显示器、智能手机、平板电脑等的普及和推广, 人们急需大尺寸、便携性、高分辨率的平板显示器来满足信息科技的需求。量子点发光二极管 (Quantum dot light-emitting diode, LED) 显示器具有自发光、广视角 (达 170° 以上)、反应时间快 (1 μs 量级)、发光效率高、工作电压低 (3 V ~ 10 V)、面板厚度薄 (小于 2 mm)、可制作大尺寸与可弯曲 (柔性) 面板及制造过程简单等特性^[1,2], 因此具有广阔的商业应用价值, 在新一代显示技术中具有强有力的竞争优势。

QLED 是一种电致发光器件, 通常采用三明治夹层结构^[3]。高效率的 QLED 需要多层结构来平衡载流子的传输, 便于激子复合发光。QLED 的器件结构主要包括载流子注入层、载流子传输层、激子复合层以及发光层等^[4,5]。目前, 这种多层结构器件在显示领域的应用还存在一些问题, 例如开启电压高、发光效率低、载流子注入不均衡等。因此, 根据器件各层的能级水平来选择合适的材料使电子和空穴能够平衡注入量子点发光层对提高器件性能至关重要。

收稿日期: 2016-12-19

收到修改稿日期: 2017-04-01

基金项目: 国家自然科学基金 (51672043)。

第一作者: 王艳伟 (1990 -), 女, 河南开封人, 硕士研究生。E-mail: 15618029422@163.com。

通讯作者: 王宏志 (1970 -), 男, 黑龙江哈尔滨人, 教授。E-mail: wanghz@dhu.edu.cn。

量子点发光材料具有发射峰窄、发光效率高、光谱可调、荧光寿命长、溶液稳定性好^[6-8]等特性, 适合用作发光显示材料。为了进一步提高量子点发光显示器的发光效率, 许多研究者^[9-11]合成了 CdSe@ZnS 核-壳结构的胶体量子点, 其内核上的电子限域效应很强, 电子跃迁受到限制, 无法到达外壳上, 因而这种结构的量子点荧光效应不受表面态的影响, 性能更加稳定。

本文采用微流体法在油相中分两步合成核-壳结构的 CdSe@ZnS 胶体量子点, 采用溶液旋涂法组装了 ITO/PEDOT:PSS/Poly-TPD/CdSe@ZnS/PCBM/LiF:Al 量子点发光二极管。器件用 Poly-TPD 和 PCBM 有机载流子传输层来平衡载流子的注入, 以期提高器件发光效率。

1 实验

1.1 CdSe@ZnS 量子点的制备

参照课题组之前的工作^[9]合成了 CdSe@ZnS 量子点, 并对其改进。合成过程如下:

(1) CdSe 核结构的制备: 称取一定质量的硒粉 (Se) 和一定体积的三辛基膦 (TOP), 在常温下搅拌使 Se 粉溶解在 TOP 中, 配置出浓度为 0.4 M 的 TOP-Se 溶液。称取 0.5 mmol (0.0642 g) 氧化镉 (CdO), 量取 8.5 mL 十八烯 (ODE) 和 1.5 mL 油酸, 放入四颈烧瓶中, 通入氮气加热到 100°C 并保温 30 min 以除去溶液中的水分, 继续加热至 150°C, 待氧化镉完全溶解后停止加热, 冷却至室温待用。取 1 mL 硒前驱体溶液、1 mL 油胺、3.2 mL 镉前驱体溶液混合后搅拌均匀, 得到均匀的反应液。将反应液注入微通道, 调节助推器的推进速率, 油浴加热至 280°C, 得到 CdSe 量子点溶液。通过调整助推器的推进速度来调整溶液微流管内的反应时间, 即可得到不同尺寸的 CdSe 胶体量子点溶液。

(2) ZnS 包覆 CdSe 核结构的制备: 使用二乙基二硫代氨基甲酸锌 $[(C_2H_5)_2NCSS]_2Zn$ 作为 ZnS 前驱体溶液, 取 4 mmol $[(C_2H_5)_2NCSS]_2Zn$ 溶于 10 mL TOP 中, 超声得到浓度为 0.4 mmol/L 的均匀的 ZnS 前驱体溶液, 将未处理的 CdSe 量子点溶液与 ZnS 前驱体溶液按 4: 1 的比例混合, 混合后的溶液超声后通入微反应器中, 反应温度 250°C。同样, 通过调整助推器的推进速度来调整溶液在微流通道内的反应时间, 即可得到不同尺寸的 CdSe@ZnS 胶体量子点溶液。

1.2 ITO/PEDOT:PSS/Poly-TPD/CdSe@ZnS/PCBM/LiF:Al 量子点发光二极管的组装

将 ITO 玻璃依次置于丙酮、乙醇、超纯水中, 分别超声清洗 20 min, 清洗完后烘干备用。将清洗干净的 ITO 玻璃放在紫外-臭氧仪中处理 10 min。在聚 3,4-乙撑二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸盐 (PEDOT:PSS) 水溶液中加入异丙醇 (PEDOT:PSS: 异丙醇 = 20: 1) 调节粘度, 将配好的 PEDOT:PSS 的异丙醇溶液用孔径为 0.45 μm 的水性针式过滤器过滤, 除去溶液中微量稍大颗粒物质。

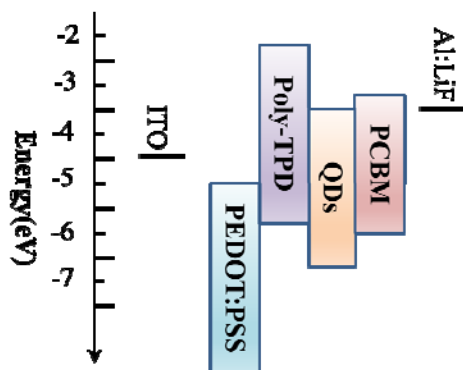


图 1 QLED 的能级结构示意图
Figure 1 Energy level structure of QLED

依次从阳极到阴极制备 QLED (能级结构如图 1 所示), 制备顺序为: (1) 将过滤好的 PEDOT:PSS 溶液旋涂于 ITO 阳极上。旋涂工艺是: 高速 4000 rpm, 时间 30 s; (2) 在 120°C 热台上退火 15 min, 形成空穴注入层薄膜; (3) 将 1.5 wt% 的聚[双(4-苯基)(4-丁基苯基)胺] (Poly-TPD) 的氯苯溶液沉积于 PEDOT:PSS 薄膜上。Poly-TPD 的旋涂工艺是: 低速 1000 rpm, 时间 10 s; 高速 4000 rpm, 时间 30 s; (4) 在 80°C 热台上退火处理, 形成 Poly-TPD 薄膜; (5) 将

用微流体法制备的 CdSe@ZnS 量子点沉积于 Poly-TPD 薄膜上, 并放置在 80°C 热台上退火处理, 形成量子点发光层; (6) 将 2 wt% 的 6,6-苯基-C61-丁酸甲酯 (PCBM) 的氯苯溶液沉积于量子点发光层薄膜上, 并置于 80°C 热台上进行退火处理, 形成电子传输层; 其中, CdSe@ZnS 溶液和 PCBM 溶液的旋涂工艺是: 低速 1000 rpm, 时间 10 s; 高速 4000 rpm, 时间 30 s; (7) 最后真空热蒸镀 LiF:Al 薄膜。真空热蒸镀 LiF 薄膜所用蒸发源工作电流为 130 A, 蒸镀时间 3 min; 真空热蒸镀 Al 薄膜所用蒸发源工作电流为 140 A, 蒸镀时间 7 min。

1.3 性能表征

采用美国光子技术国际公司 (PTI) 的稳态光谱仪 QuantMaster40 进行荧光光谱分析, 测试响应时间设为 1 s, 扫描速度设为 1000 nm/min。采用日本 Rigaku 公司的 D/MAX-2550v 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行 XRD 分析, 测试时采用 Cu 靶 $K_{\alpha 1}$ 辐射, 测试电压为 40 kV, 测试时工作电流是 20 mA, 扫描速率采用 4°/min, 步长 0.02°。采用日本电子光学实验室 (JEOL) 生产的 JEM-2100 型透射电子显微镜 (TEM) 表征, 加速电压在 80 kV ~ 200 kV。使用 HSP-3000 型光谱分析仪测试系统对 QLED 器件进行光学分析。采用 ACCENT HL5500 型变温高阻霍尔效应测试系统对各膜层的载流子迁移率、电导率和载流子密度进行分析。

2 结果和讨论

2.1 XRD 图谱分析

为了分析比对 CdSe@ZnS 胶体量子点的结晶性能, 选取制备时间最长的量子点和制备时间最短的量子点做为参考对象。将助推器推进速度分别为 1 mL/h 和 50 mL/h 条件下微流体法制得的 CdSe@ZnS 胶体量子点溶液旋涂在清洗干净的 ITO 玻璃上, 而后进行了 XRD 分析。如图 2 所示, 位于 $2\theta = 26.9^\circ$ 、 $2\theta = 47.7^\circ$ 和 $2\theta = 51.7^\circ$ 这三个位置上的衍射峰分别对应立方相 ZnS 的 (100)、(110) 和 (103) 晶面, 壳包覆以后的 CdSe 的衍射峰不明显, 而在 $2\theta = 31.2^\circ$ 、 $2\theta = 35.6^\circ$ 和 $2\theta = 61.8^\circ$ 这三个位置上的衍射峰分别对应的是 ITO 玻璃的结晶峰。

2.2 量子点的形貌和粒径分析

选取助推器推进速度为 10 mL/h 条件下制备的 CdSe@ZnS 胶体量子点溶液做为样本, 滴在铜网上进行测试。如图 3 所示, 可以看出所合成的量子点粒径均匀, 且单分散性好, 均匀的分散在甲苯溶剂中。计算得出晶格间距为 0.34 nm [图 3 (c)]。如图 3 (d) 所示, 粒径分布服从正态分布, 总体颗粒直径在 2.55 nm 到 3.95 nm 之间, 平均晶粒尺寸为 $3.25 \text{ nm} \pm 0.7 \text{ nm}$ 。

2.3 量子点的光学性能分析

通过微流体法成功合成了 CdSe@ZnS 胶体量子点, 所合成的量子点的粒径分布均匀 (图 3), 发出的可见光覆盖黄绿光到红橙光区域, 荧光发射光谱从 525 nm 到 625 nm。如图 4 (a) 所示的荧光光谱图是由 365 nm 波长的紫外光激发

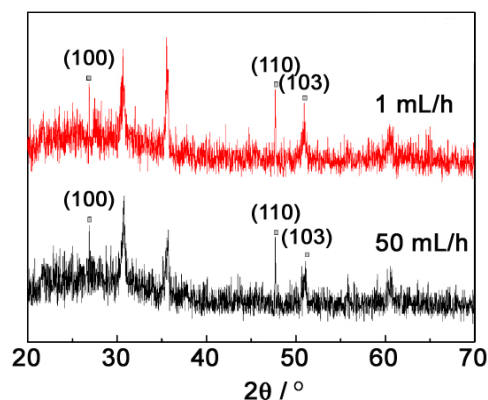


图 2 CdSe@ZnS 胶体量子点的 XRD 图谱
Figure 2 XRD patterns of CdSe@ZnS colloidal quantum dots

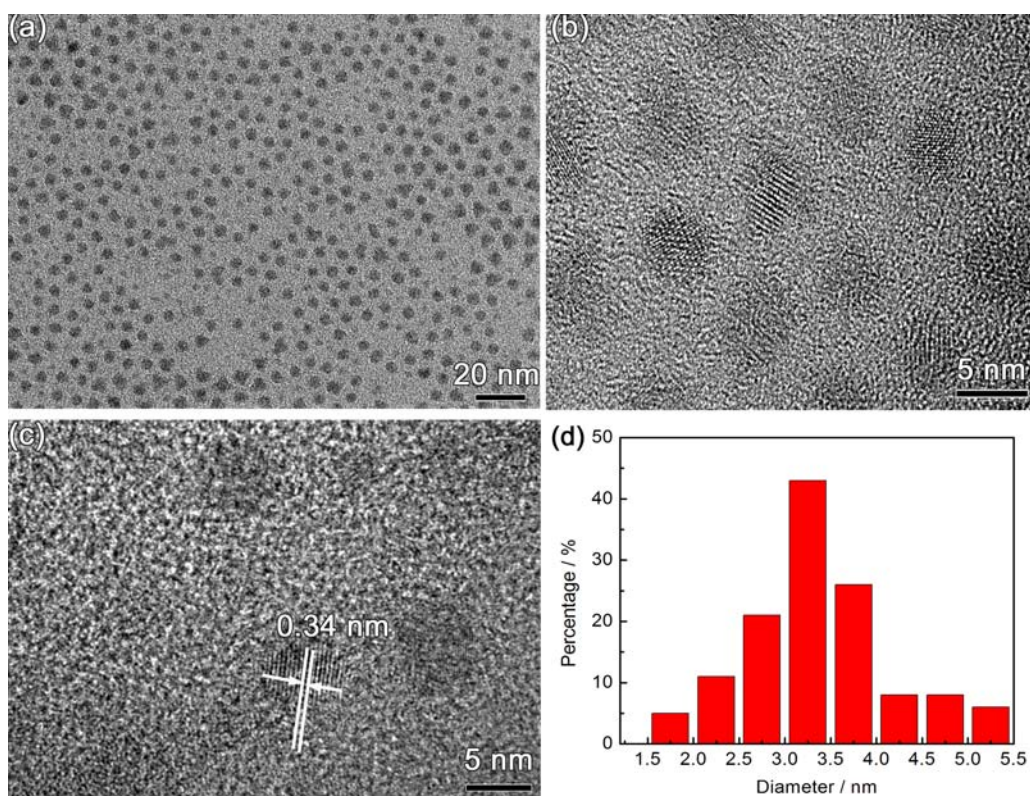


图 3 CdSe@ZnS 胶体量子点的透射电镜图 (a, b, c) 和胶体量子点的粒径分布统计 (d)
Figure 3 (a, b, c) TEM micrographs and (d) statistics of particle size distribution of CdSe@ZnS colloidal quantum dots

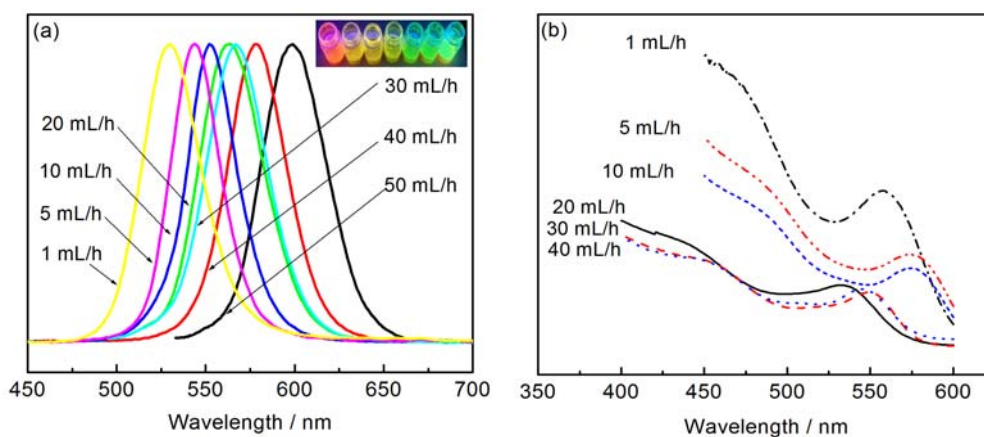


图 4 微流体法合成的 CdSe@ZnS 核-壳结构胶体量子点的 (a) 荧光光谱图和 (b) 紫外-可见吸收光谱。
(a) 中的插图是胶体量子点溶液在 365 nm 紫外光激发下的数码照片

Figure 4 (a) Fluorescence spectra and (b) ultraviolet-visible absorption spectra of CdSe@ZnS core-shell structure colloidal quantum dots synthesized by the microfluidic. The insert in (a) is digital photos of colloidal quantum dots solution under the 365 nm UV light excitation

得到的，发射光谱的半峰宽较窄 (25 nm ~ 15 nm)。通过调整推进器的推进速度来调整合成时间，随着反应时间的增加，量子点的荧光发射峰逐渐红移，证明量子直径逐渐增大。其中，1 mL/h 条件下合成的量子点反应时间最长，量子直径最大，荧光发射峰位于 610 nm 的波长位置，发出红橙色的可见光。

由图 4 (b) 所示的紫外-可见吸收光谱图看出，所合成的 CdSe@ZnS 胶体量子点的紫外-可见吸

收光谱的吸收峰都在 525 nm 以上, 可以认为有较大粒径的 CdSe@ZnS 胶体量子点生成, 而且表现出明显的斯托克斯位移, 有效避免了材料发光被自身吸收的可能, 降低了荧光自淬灭的几率。

2.4 量子点的荧光寿命和量子产率分析

荧光寿命是辐射能量在被发光中心吸收之后, 荧光在激发的过程中, 由激发态回到基态之前在激发态停留的时间。这个时间是 ns 级的, 荧光强度随时间呈指数衰减, 曲线衰减越快, 对应的荧光寿命越短。

合成速率分别为 5 mL/h、10 mL/h 和 15 mL/h 的 CdSe@ZnS 胶体量子点的荧光寿命测试结果如图 5 所示, 其中的每条曲线都是由两条寿命曲线的测试结果拟合而成。量子点的荧光强度衰减到最大强度的 1/e 时所消耗的时间即为量子点的荧光寿命。根据拟合结果计算得到合成速率分别为 5 mL/h、10 mL/h 和 15 mL/h 的胶体量子点的荧光寿命分别为 99.65 ns、121.7 ns 和 97.74 ns。5 mL/h 和 15 mL/h 的 CdSe@ZnS 胶体量子点的荧光寿命低于 10 mL/h 的量子点, 这是因为处于激发态的分子以非发射荧光的方式回到了基态, 包括淬灭和能量转移, 这些因素又加速了激发态的分子退激发回到基态的过程, 从而降低量子点的荧光寿命。

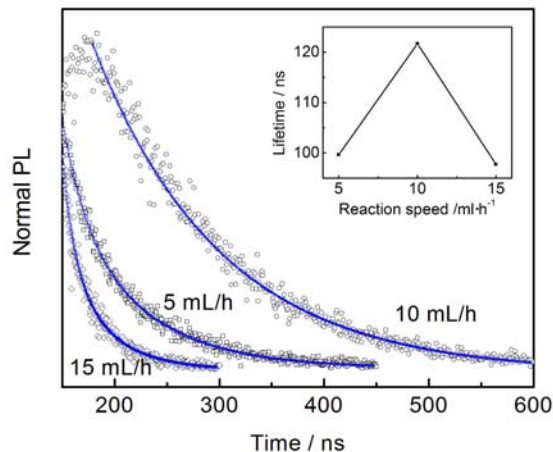


图 5 CdSe@ZnS 胶体量子点的荧光寿命图, 插图为计算得到的量子点寿命

Figure 5 Fluorescent life of CdSe@ZnS core-shell structure colloidal quantum dots synthesized by the microfluidic; the insert is the lifetime of quantum dots calculated

物质发射荧光的能力可以用荧光量子产率来表征。荧光量子产率 (EQE) 定义为荧光物质吸光后所发射的荧光光子数与所吸收的光子数之比, 可根据图 6 所示的 CdSe@ZnS 胶体量子点绝对量子产率图的激发峰面积与发射峰面积的比值近似得到。计算可得合成速率为 5 mL/h、10 mL/h 和 15 mL/h 的 CdSe@ZnS 胶体量子点的量子产率分别为 82.4%、85.9%和 95.7%, 证明合成速率为 15mL/h (发射峰位于 525 nm) 的 CdSe@ZnS 胶体量子点的量子产率最高, 因此其发射荧光的能力最强。

2.5 CdSe@ZnS 量子点发光二极管的组装和性能表征

选取高量子产率、合成速率为 15 mL/h 的 CdSe@ZnS 核-壳结构量子点作 QLED 的发光层材料,

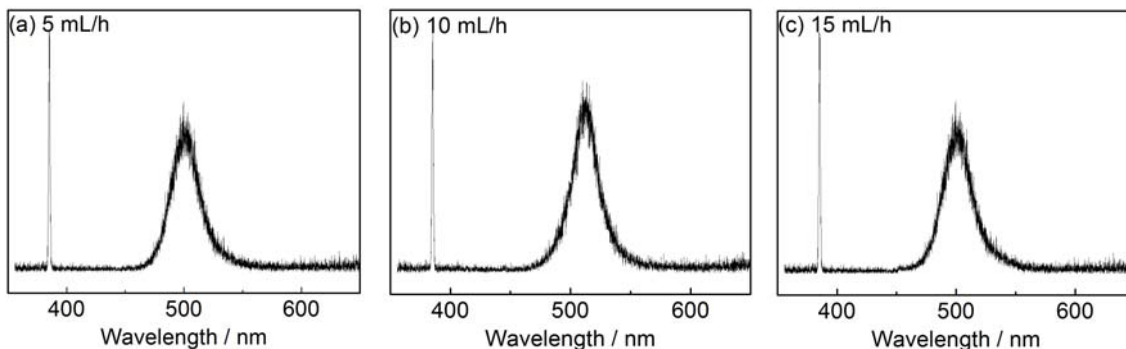


图 6 CdSe@ZnS 胶体量子点的绝对量子产率图

Figure 6 Fluorescence quantum yield of CdSe@ZnS core-shell structure colloidal quantum dots

表 1 QLED 器件各层薄膜的基本参数
Table 1 The basic parameters of the thin films of QLED

| Films | Charge carrier mobility / $\text{cm}^2 \cdot \text{Vs}^{-1}$ | Electrical conductivity / $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ | Average Hall coefficient / $\text{cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$ |
|-----------|---|--|---|
| PCBM | 2.718×10^1 | 2.154×10^3 | -1.262×10^{-2} |
| PEDOT:PSS | 1.802×10^1 | 2.497×10^3 | -7.215×10^{-3} |
| CdSe@ZnS | 1.518×10^1 | 2.957×10^3 | -5.133×10^{-3} |
| Poly-TPD | 2.384×10^1 | 2.228×10^3 | 2.228×10^3 |

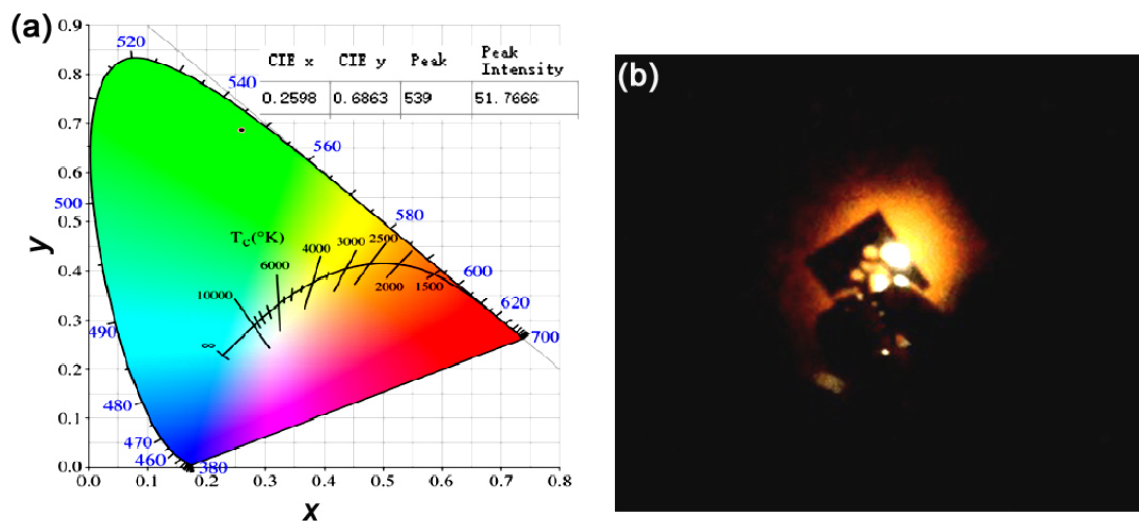


图 7 (a) CdSe@ZnS 核-壳结构量子点的色坐标位置; (b) 所组装的发光二极管的发光数码照片图
Figure 7 (a) Color coordinates of CdSe@ZnS core-shell structure colloidal quantum dots; (b) Digital photos of QLED structure of ITO/PEDOT:PSS/Poly-TPD/CdSe@ZnS/PCBM/LiF:Al

用载流子迁移率相近的 PCBM 薄膜 ($27.18 \text{ cm}^2 \cdot \text{Vs}^{-1}$) 和 Poly-TPD 薄膜 ($23.84 \text{ cm}^2 \cdot \text{Vs}^{-1}$) 分别作为器件的电子传输层和空穴传输层 (器件各层的基本参数列于表 1), 用溶液旋涂法对器件进行组装。图 7 所示为 ITO/PEDOT:PSS/Poly-TPD/CdSe@ZnS/PCBM/LiF:Al 结构的量子点发光二极管的发光数码图片, 其中所选取的 CdSe@ZnS 核-壳结构量子点的发光波长是 539 nm, 色坐标为 (0.2598, 0.6863)。可以看出, 器件发出黄光, 波长范围落在 577 nm ~ 597 nm 之间。

3 结 论

本文采用微流体法合成了 CdSe@ZnS 胶体量子点, 发出的可见光覆盖黄绿光到红橙光, 荧光发射光谱从 525 nm 到 625 nm, 粒径分布均匀, 外量子效率高达 95.7%, 紫外-可见吸收光谱在 350 nm 以上具有强烈的吸收峰, 表现出了良好的斯托克斯位移, 避免所发射荧光的自身吸收, 降低了自淬灭的几率。通过溶液法进行基于有机载流子传输层 QLED 的构筑, 选择载流子传输速率相当的 Poly-TPD 空穴传输层和 PCBM 电子传输层, 使载流子注入达到均衡, 有效地提高了量子点发光二极管的发光效率。选择发光波长位于 539 nm、色坐标为 (0.2598, 0.6863) 的 CdSe@ZnS 量子点溶液做量子点发光层材料, 成功组装出 ITO/PEDOT:PSS/Poly-TPD/CdSe@ZnS/PCBM/LiF:Al 三明治结构的量子点发光二极管, 组装的量子点发光器件表现出明显的二极管发光特性: 当加上 2 V 外加电压时, 器件被成功点亮, 发出黄色光, 亮度达到 4500 Cd/cm^2 。

参考文献

- [1] KAMAT PV. Quantum dot solar cells: the next big thing in photovoltaics [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4 (6): 908–918.
- [2] LEE JW, SON DY, AHN TK, et al. Quantum-dot-sensitized solar cell with unprecedentedly high photocurrent [J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: No. 1050.
- [3] GRAETZEL M, JANSSEN RAJ, MITZI DB, et al. Materials interface engineering for solution-processed photovoltaics [J]. *Nature*, 2012, 488 (7411): 304–312.
- [4] HO S, LIU S, CHEN Y, et al. Review of recent progress in multilayer solution-processed organic light-emitting diodes [J]. *Journal of Photonics for Energy*, 2015, 5 (1): 057611–057611.
- [5] BALDO MA, THOMPSON ME, FORREST SR. High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer [J]. *Nature*, 2000, 403 (6771): 750–753.
- [6] KIM TH, CHO KS, LEE EK, et al. Full-colour quantum dot displays fabricated by transfer printing [J]. *Nature Photonics*, 2011, 5 (3): 176–182.
- [7] SUN Q, WANG YA, LI LS, et al. Bright, multicoloured light-emitting diodes based on quantum dots [J]. *Nature Photonics*, 2007, 1 (12): 717–722.
- [8] 陈学诚. QLED 载流子传输层的形貌调控和性能研究[D]. 上海: 东华大学硕士学位论文, 2014.
- [9] ADACHI C, BALDO MA, THOMPSON ME, et al. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device [J]. *Journal of Applied Physics*, 2001, 90: 5048–5051.
- [10] WANG H, LI X, UEHARA M, et al. Continuous synthesis of CdSe/ZnS composite nanoparticles in a microfluidic reactor [J]. *Chemical Communications*, 2004, 1 (1): 48–49.
- [11] GILL R, BAHSHI L, FREEMAN R, et al. Optical detection of glucose and acetylcholine esterase inhibitors by H₂O₂-sensitive CdSe/ZnS quantum dots [J]. *Angewandte Chemie*, 2008, 47 (9): 1676–1679.

※ ※

Synthesis of CdSe@ZnS Colloidal Quantum Dots and Its Application in Light Emitting Diode

WANG Yan-Wei, LI Jia-Hui, LI Yao-Gang, ZHANG Qing-Hong, WANG Hong-Zhi

Engineering Research Center of Advanced Glasses Manufacturing Technology, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Ministry of Education, Shanghai 201620, China

Abstract: In this paper, CdSe@ZnS core-shell colloidal quantum dots were synthesized by the microfluidic method using cadmium oxide, selenium powder and zinc diethyldithiocarbamate as the raw materials. X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), fluorescence spectroscopy (PL) and ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-vis) were used to characterize the crystallization properties, crystal microstructure and luminescence properties of the QDs. QLED with the CdSe@ZnS core-shell quantum dots as luminescent layer materials were successfully fabricated. The QLED with sandwich structure of ITO / PEDOT: PSS / Poly-TPD / CdSe@ZnS / PCBM / LiF: Al emits yellow light with a luminance of 4500 Cd /cm².

Keyword: QLED; CdSe@ZnS quantum dots; Fluorescence spectra; Luminescence properties