

## 毕业设计英文资料翻译

**题 目：基于量子点的明亮多色发光二极管**

专业名称：电子科学与技术

班级学号：16083211

学生姓名：王文浩

指导教师：张芹

填表日期 年 月 日

**基于量子点的明亮多色发光二极管**

基于量子点的发光二极管的特点是具有窄带宽的纯和饱和发射色，以及它们可以通过改变量子点的大小，可以很容易地调整波长。然而，LED的亮度、效率和寿命需要改进以满足近期商业化的要求。在这里，我们报告红色，橙色，黄色和绿色最大亮度值为9064,3200,4470和3700cd/m2。到目前为止，以CdSe核和ZnS或CdS/ZnS壳为发射层的可溶液处理核壳量子点为研究对象。在设备中，通过优化器件组成层的厚度，我们能够开发出基于量子点的高电致发光效率LED（1.1-2.8cd/A21)，低开启电压（3–4V）和长工作寿命。这些发现表明，这种基于量子点的LED将有希望用于平板显示器。

-2

近年来，低成本、基于溶液的胶体半导体纳米晶体或量子点（QDs）的合成促进了对QD基LED（QD—LED）的研究，其呈现出窄带宽的纯和饱和颜色（电致发光（EL）峰值为30nm）的半高全宽（FWHM）。通过改变量子点的尺寸或组成，而不改变它们的加工特性，可以很容易地调节量子点LED的发射波长。因此，一种器件制造方法可用于不同的量子点，以产生宽波长范围的发射,覆盖可见光区域。此外，通过对纳米晶体表面进行细致的修饰,可以获得高荧光量子产率（QY）和光化学稳定性，这可能有利于提高器件的效率和稳定性。这些独特的特性使得QD LED有望应用于平板显示器(FPDs)和照明。

到目前为止，几乎所有QD LED的最佳性能都是在只有一个单层（ML）QD的器件上实现的，因为QD LED中较厚的QD层会导致较高的工作电压和较低的载流子注入效率，这是由于慢的点-点传输。展示了一种在N，N0-二苯基-N，N0-双间甲苯联苯胺的空穴传输层（HTL）和三（8-羟基喹啉）铝（Alq3）的电子传输层（ETL）之间具有CdSe/ZnS核壳QD-ML的器件。结果表明，在峰值波长为2%时，具有最大EL外量子电势（EQE）的红色发光QD LED，最大亮度值为2,000cd/m2-7,000cd/m2，已经被 记录，尽管很大一部分发射来自蓝色或红色的有机覆盖层。

最近用一毫升CdSe/CdS核壳量子点和热聚合HTL制备了红光LED(ref.4).QD LED表现出较窄（30 nm，FWHM）EL带宽，在100cd/m2的EQE为0.8%，最大亮度大于1000cd/m2。CdxZn1–xSe/CdyZn1 –yS ML核壳QDs已经融入了一个四层结构，在140cd/m2下，用0.81%的EQE实现了色饱和的绿色发射(ref.8)。QD发光二极管也通过将QDS掺入聚合物基体或从浓溶液中旋涂QD LMS而制备，但所有器件均表现出低EQEs（0.2%）、高导通电压（6V）、低最大亮度600cd/m2）和中等寿命（t80%=200h at 10cd/m2；t50%= 40h at 120cd/m2）。

QD LED虽然具有较高的EL特性和较低的导通电压，但由于QD区中的发色团数量少，激子质量差，其输出功率、最大亮度和色纯度受到限制。我们报道了基于具有CdSe核和ZnS或CdS/ZnS壳的QD的高 性能红色、橙色、黄色和绿色QD LED。它们的最大亮度分别达到9064，3200，4470和3700cd/m2， 到目前为止对于对应的彩色QD LED的最高值。此外，QD LED具有较低的开启电压（3-4V）、更高的 效率（1.1-2.8cd/A）、饱和颜色（窄EL带宽）和更长的工作时间（在较高亮度下(t50%=300h at 1100cd/m2). 实现了量子点在1.5cm~2.5cm的表面积上均匀无缺陷的EL发射，为量子点LED未来在大面积fpd中的应用提供了希望。这个QD LED的卓越性能来自于高纯度、均匀、单分散的制备。

图片包含 文字

描述已自动生成

图1：量子点发光二极管的结构、图像和HOMO和LUMO能级。a，量子点发光二极管的核-壳结构（顶部）、量子点的透射电子显微镜（TEM）图像（中间）和甲苯中四种颜色量子点溶液的PL照片（底部）。3nm、5.5nm、7.5nm和8.3nm表示量子点的大小。b，QD-LED中所涉及材料的HOMO和LUMO能级（聚TPD和Alq3的HOMO和LUMO值来自参考文献26-28）。通过电化学循环伏安法测定红色量子点的HOMO（见补充信息）。从带隙和HOMO能级估算了红色量子点的LUMO。c，PEDOT，poly-TPD和Alq3的分子结构。

胶体核壳量子点，聚合物HTL、量子点层和ETL厚度的优化

**一、**优质量子点的制备

本工作中使用的红色、橙色、黄色和绿色半导体量子点都具有相同的CdSe核和ZnS或CdS/ZnS壳的核壳结构。ZnS或CdS/ZnS壳层增加了量子点的光稳定性，因为CdS/ZnS或ZnS壳层的能级足够高以使空穴到达CdSe核，而电子在整个结构中被离域化，使得纳米晶体具有很高的光氧化稳定性7。通过控制CdSe核的尺寸和用ZnS单壳或CdS/ZnS双壳控制壳结构来调节发射色。用文献报道的低毒化学方法制备了具有高光致发光QY（PL-QY）、窄粒径分布、窄发射带宽和高纯度的高质量量子点22,23。对于用于量子点发光二极管，所有制备好的量子点通过重复去除有机配体的多步纯化过程进行进一步纯化。纯化后，红色、橙色和黄色量子点呈固体粉末状，QY在甲苯中高于30%，而绿色量子点由于尺寸较小，仍在液体溶液中，QY在甲苯中为10%。在纯化过程中，从量子点中去除有机配体会产生表面缺陷，可能捕获电荷。绿色量子点尺寸较小（3nm，如图1a所示），具有更大的表面积和更多的表面缺陷，因此其荧光QY大大降低。量子点的结构和光学性质见表1。红色、橙色、黄色和绿色量子点甲苯溶液的发光峰分别位于610nm、589nm、567nm和517nm，半高全宽范围为21-28nm。图1a显示了量子点的核-壳结构和透射电子显微镜（TEM）图像，以及甲苯中四种颜色量子点溶液的PL照片。

采用不同的合成策略控制CdSe核的发射波长，得到高PLQY的CdSe/ZnS核壳量子点。首先，以十八烷基磷酸镉（ODPA）为镉的前驱体，合成了直径为2nm、发光峰位于500nm的小尺寸CdSe核量子点，以制备绿色核壳量子点。同时，黄色、橙色和红色的CdSe核量子点——分别在560nm、570nm和580nm处出现荧光峰的量子点使用镉22–24。ZnS具有易表面纯化和高稳定性等优点，被用作外壳材料。一个ZnS单壳层用于黄绿光发射量子点，而一个CdS/ZnS双壳层用于获得橙色和红色的发射量子点，因为CdSe和CdS之间的电子功函数重叠导致CdSe/CdS/ZnS核壳量子点的发射与实验相比发生了红移（在我们的实验中红移超过40nm）CdSe/ZnS核壳量子点。

二、QD LED器件的结构设计

氧化铟锡（伊图）/聚（乙二氧噻吩）：聚苯乙烯磺酸盐（PEDOT:PSS）（25nm）/HTL（45nm）/QDS（15～20nm）/ETL（35nm）/Ca（15nm）/Al（150nm）的三层结构用于QD LED的制备，以ITO／PEDOT:PSS为阳极，聚（N，N0-双（4-丁基苯基）-N，以氯苯溶液为HTL，以甲苯溶液为发射层，Alq3为ETL，以Ca/Al为阴极（图1b），以N0-双（苯基）联苯胺（聚TPD）为旋涂层。红色发光QD-LED中所涉及的材料的分子结构和能级如图所示。图1b,c.PEDOT:PSS作为阳极的缓冲层，主

图片包含 屏幕截图

描述已自动生成

要是将阳极的功函数从4.7ev（ITO）提高到5.0ev，降低阳极的表面粗糙度，使器件获得稳定的无针孔导电25。考虑到聚TPD的最高占据分子轨道（HOMO）能级为5.2ev，与ITO/PEDOT:PSS阳极的功函数非常接近，且具有良好的空穴输运能力，因此采用聚TPD作为HTL26。此外，聚TPD已被证明是对非极性有机溶剂如甲苯和二甲苯的良好电阻27。与热聚合聚合物HTLs（参考文献4）的使用不同，HTLs的下垫PEDOT:PSS

缓冲层可在退火所需的高温下通过热交联破坏，由于聚TPD层不需要高的退火温度，因此可以使PEDOT:PSS缓冲层。Alq3具有良好的电子输运能力28和与QD层的界面相相容性，被选为ETL6。三、量子点LED的EL性能

图2a显示了典型的电流和亮度曲线，作为四色QD LED的外加电压的函数。在整个测量亮度范围内，包括四种颜色设备的发光效率和功率效率在内的能效变化如图所示。2b.所有器件都显示了3-4v的低开启电压，从而确保了QD LED电荷注入的最低势垒高度。最大亮度和发光效率分别为红色器件的9064cd/m2和2.8cd/A，橙色器件的3200cd/m2和1.8cd/A，黄色器件的4470cd/m2和1.3cd/A，以及绿色器件的3700cd/m2和1.1cd/A。最大亮度是迄今为止针对对应的彩色QD LED的最高值。在标准显示亮度（100–500cd/m2）下，对于红色、橙色、黄色和绿色发光器件，四种颜色的QD LED在100cd/m2下均显示出相对稳定且高的发光效率，分别为2.68、1.46、1.30和1.06cd/A，在500cd/m2下分别变为2.64、1.14、1.12和1.06cd/A。四个彩色QD LED的功率常数在接近开启时达到最大值，然后 在100cd/m2下降到0.33～1.11 lm/W21（绿色到红色），在500cd/m2时降低到0.27～0.78 lm/W21。

在不同亮度（电压）下工作的四个彩色QD LED的EL光谱如图2c所示；图中的插图显示了正在运行的QD LED的图像。在这些照片中，红色发光的QD-LED在1.5厘米2.5厘米的表面积上显示出明亮、均匀和无缺陷的EL发射，这是迄今为止报道的最大面积6,19，这表明QD-LED在大面积FPD中的应用前景。红色、橙色、黄色和绿色发光器件的EL发射分别在619nm、595nm、576nm和525nm处达到峰值。红色和橙色QD-LED的EL峰的FWHMs分别为28nm、35nm和32nm，显示了QD-LED的色饱和发光。此外，所有QD LED的EL谱在整个测量的亮度（电压）范围内保持稳定，从10cd/m2到最大亮度。聚合物HTL和 有机ETL对QD-LED的EL光谱没有明显的贡献。对于红色、橙色、黄色和绿色发光器件，QD LED发射光的国际照明委员会（CIE）坐标分别为（0.653,0.324）（0.544,0.418），（0.480,0.485）和（0.202,0.676）。当将QD LED的CIE坐标与国家电视系统委员会（NTSC）的颜色三角形进行比较时，如图2d所示，所有四种QD LED颜色都超过高清晰度电视（HDTV）标准6,8,19。如图3所示，通过在真空下以13V的恒定偏压操作器件并测量亮度随时间的变化，对红色发光QD LED进行寿命测试。红色发光的QD LED在0.1100cd/m2的亮度下连续工作数百小时，在300小时后缓慢衰减至初始值的50%。

四、量子点层厚度的优化

在QD发光二极管器件结构优化中，QD层的厚度对器件的颜色纯度、发光效率和最大亮度起着至关重要的作用。图4a显示了效率，它是量子点层厚度为2、3和4MLs的红色发光QD LED的注入电流的函数。显然，在整个注入电流范围内，QD 层厚度为2MLs的器件的效率高于QD层厚度为3MLs或4MLs的器件，这表明较厚的QD层限制了红色发光QD LED的效率，因为QD之间的电荷传输较差。

图片包含 地图, 文字

描述已自动生成然而，由于量子点单层膜中存在空穴、晶界和间隙空间，较薄的发射层到单层量子点，在没有辐射复合的情况下增加了通过量子点层的漏电流。这在具有不同QD层厚度的QD LED的EL光谱中很明显，如图4b所示。当QD层的厚度小于2MLs时，Alq3的发射出现在由540nm的最大值表征的光谱中，导致 QD LED的颜色纯度的劣化。Alq3对EL信号的贡献源于QD LED中ETL的孔泄漏（参考文献3）。与Alq3相比，在QD层和ETL之间加入2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉（BCP）的10nm空穴阻挡层，Alq3的发射仍然出现在高工作电压下，并且由于BCP的电子输运能力较差，QD LED显示出较低的效率。通过 结合图4a和b中的结果，我们确定2MLs是红色发光QD LED的QD层的最佳厚度。不同颜色的量子点LED中量子点层的最佳厚度取决于量子点的尺寸和结构。图4b的插图显示了具有不同QD层厚度的绿色 发光QD LED的EL光谱的变化。绿色器件的最佳厚度为7MLs，与红色器件的厚度相差很大。橙色和

黄色发光的QD LED 2.5MLs和4MLs的显示了最佳的器件性能。

图片包含 文字, 地图

描述已自动生成图二量子点LED的电致发光性能。a，红色、橙色、黄色和绿色发光QD LED的电流/电压和亮度/电压特性。插图显示了相应QD LED的原理图设备配置。b，作为亮度函数的QD LED的发光效率和功率效率。向左箭头表示曲线与发光效率有关。a,b指向右边的箭头表示与右轴有关的曲线和指向左边的箭头表示与左轴有关的曲线。c，在不同亮度（电压）下工作的红色、橙色、黄色和绿色发光QD LED的EL光谱。插图显示了正在运行的设备的图像。d，四个彩色QD LED发射光相对于NTSC颜色三角形的CIE坐标。

图片包含 地图, 文字, 天空

描述已自动生成最佳层厚随量子点尺寸和壳层结构的变化与报道的结果一致，这表明，由于量子点的HOMOs与底层HTLs之间的不匹配增加，向较小量子点注入自由载流子的效率明显低于向具有相同成分的较大量子点注入自由载流子的效率（参考文献3、6、8、9）。这一观察具有深远的意义，并为表面发光二极 管的替代提供了必要的指导。

图三 红色发光QD LED的寿命特性。该器件在室温真空（51023torr）下以13v偏压。图四量子点层厚度对量子点发光二极管电致发光性能的影响。a，不同QD层厚度的红色发光QD LED的效率与电流图。b，在3000cd/m2下工作的不同QD层厚度的红色发光QD LED的EL光谱。插图显示了在3000cd/m2下工作的具有不同QD层厚度的绿色发光QD LED的EL光谱。 图五HTL为45nm、QD层为2ml、ETL厚度不同的红色发光QD LED的效率与电流关系图。插图显示了在3000cd/m2下测量的具有不同ETL厚度的QD LED的EL光谱。五、HTL和ETL厚度的优化

图片包含 地图, 文字

描述已自动生成在QD发光二极管中，HTL和ETL的厚度都被优化，以确保注入的电子和空穴主要在QD层内重组，并提供最佳的空穴和电子传输。HTL厚度优化为45nm，器件在低开启电压和高亮度/效率之间达到平衡。当HTL厚度为40nm时，虽然有较低的开启电压，但由于较高的漏电流，器件效率降低。当HTL厚度为50nm时，QD发光二极管的导通电压增加，最大亮度/电势降低，因为聚-TPD的非均匀发射参与了QD发光二极管的EL过程。ETL厚度的优化尤为重要，因为Alq3本质上是一个高效的绿色发射器28。图5显示了具有不同ETL厚度、恒定HTL厚度（45nm）和QD层（2MLs）的红色发光QD LED的效率。EL电势和最大注入电流随着ETL厚度从20nm增加到40nm而不断增加。然而，当ETL厚度为40nm时，Alq3的发射开始出现在EL光谱中（图5的插图），这导致QD-LED的色纯度恶化。因此，QD-LED中的最佳ETL厚度为35nm，以在保证高色纯度的同时实现高EL效率。 本文所报道的工作是朝着应用具有明亮和饱和颜色、低成本和大面积的胶体QD发光二极管迈出的又一步。我们的研究结果表明，只要简单地调整量子点的结构，优化HTL、QD发射层和ETL的厚度，就可以获得高性能的多色QD发光二极管。方法一、量子点的合成与纯化

以CdO、ZnO、Se和S为前驱体合成CdSe/ZnS核壳量子点。不涉及有机金属前体。所有四种颜色的起始CdSe核都是用成熟的方法合成的，发射波长分别为500、560、570和580nm。绿色和黄色发光体的壳结构由ZnS组成，而橙色和红色发光体的壳结构为CdS/ZnS。核壳量子点的制备遵循连续离子层吸附与反应（SILAR）方法。有关准备和纯化程序的说明，请参阅补充信息。二、器件制作与表征 QD-LED器件的制作如下。在各种溶剂中彻底清洗预图形和抛光的ITO玻璃基板，并在UV/臭氧处理后用作阳极。PEDOT:PSS从其水溶液（Baytron，AL P4083）中旋铸到ITO表面，然后在150℃下热退火15min。采用在PEDOT:PSS层上旋涂氯苯溶液，然后在110℃下退火1h的方法，制备了一种高温超导材料（HTL）聚TPD（ADS 254BE）。将QDs溶解在甲苯中，并进行离心处理以去除残渣。然后，在1000r.p.m.下，在HTL顶部旋转涂覆浓度受控的QDs甲苯溶液，然后在80℃下退火30分钟，制备发射层。以0.1nm/s21的速率在QD层上通过热蒸发制备了Alq3层作为ETL，在热蒸发之前，对Alq3进行升华处理。阴极，钙覆铝，通过荫罩在1026 torr的压力下热沉积。除非另有说明，否则器件的指定有效面积为4平方毫米。制备PEDOT:PSS缓冲层后的所有过程均在充氮手套箱中进行。所有层厚度均由Ambios XP-2厚度专业人员监测。

EL光谱用日立F-4500荧光分光光度计记录。电流/电压（I-V）和亮度/电压（L-V）特性在计算机控制的Keithley 236源测量单元和Keithley 2000万用表以及硅光电倍增管上进行测量，并通过照片研究PR650摄像机进行校准。所有上述测量均在环境条件下进行。在室温下，在真空（51023 torr）中测试了QD发光二极管的寿命。使用HP 1310电源提供电压偏置，使用已知孔径的无偏Thorlab TA100硅探测器读取LED输出强度，然后将其转换为亮度。使用国家仪器（NI）数据记录器记录数据，并使用模拟-数字接口与计算机连接进行原位绘图。

三、QD层厚度的测定

图片包含 屏幕截图

描述已自动生成根据朗伯-比尔定律，通过测量量子点层在第一个激子峰位Aexciton处的峰值吸光度，并将其与量子点εexciton的消光系数进行比较，确定量子点层的厚度tQD：

其中C是QD层的摩尔密度（mol/L21）。讨论了CdSe量子点的尺寸依赖性激发值的确定29。消光系数以每摩尔粒子为单位，与粒子直径D和激子跃迁能DE有关，公式如下：

对于一阶近似，采用方程（2）计算。通过替换实际的CdSe/（Zn，Cd）S核壳结构有效值为平核结构的粒径相同的第一个激子吸收峰。在获得1个激子后根据方程式（1）计算量子点层，并将其表示为量子点的单层数。

参考文献

[1].Colvin,V.L.Schlamp.M.C.和Alivisatos,A.P.由硒化镉纳米晶和半导体聚合物制成的发光二极管[C].自然370,1994：354-357

[2].Dabbousi.B.O.Bawendi.M.G.Onitsuka.O.和Rubner.M.F.CdSe量子点/聚合物复合材料的电致发光[C].应用物理快报.66,1995:1316-1318

[3].Coe,S.Woo,W.-K.Bawendi,M.和Bulovic‘,V.分子有机器件中纳米晶体单层电致发光[C].自然420,2002:800-80

[4].Zhao,J.等.使用热聚合空穴传输层的高效CdSe/CdS量子点发光二极管[C].纳米快报. 6,2006:463-46

[5].Hikmet,R.A.M.,Chin,P.T.K.,Talapin,D.V.和Weller,H.偏振发光量子棒二极管[C].先进材料.17,2005:1436-143

[6].Coe Sullivan,S.,Steckel,J.S.,Woo,W.-K.,Bawendi,M.G.&Bulovic‘,V.自旋铸造过程中通过相分离的大面积有序量子点单分子膜[C].先进功能材料.15,2005:1117-1124

[7].Schlamp,M.C.,Peng,X.&Alivisatos,A.P..用CdSe（CdS）核/壳型纳米晶和半导体聚合物制成的发光二极管的效率提高[C].应用物理学.82,1997:5837-5842

[8].斯特克尔,J.S.等人.彩色饱和绿色发光QD LED[C].德国应用化学.45,2006:5796–5799

[9].斯特克尔,J.S.等人.（CdS）ZnS核壳纳米晶的蓝色发光[C].德国应用化学.43,2004:2154-2158

[10].穆勒,A.H.等人.基于GaN电荷注入层封装的半导体纳米晶多色发光二极管[C].纳米快报.5,2005:1039-1044

[11].Zhao,J.等人.多层发光二极管中CdSe/ZnS量子点的电致发光[C].应用物理学.96,2004:3206-321

[12].Chaudhary,S.,Ozkan,M.和Chan,W.C.W.三层混合聚合物量子点发光二极管[C].应用物理快报.84,2004:2925-2927

[13].Gao,M.等人.聚阳离子/CdTe纳米晶自组装薄膜的不同颜色电致发光[C].应用物理学.87,2000:2297-2302

[14].O'Connor,E.等人.基于胶体HgTe量子点阵列的近红外电致发光器件[D].应用物理快报.86,201114（2005）

[15].Steckel,J.S.和Bowendi,M.G.1.3-1.55mm可调谐电致发光,由嵌入有机器件中的PbSe量子点实现[C].先进材料.2003:1682-1686

[16].Bakueva,L.等人.半导体聚合物中PbS量子点纳米晶的尺寸可调红外（1000-1600nm）电致发光[C].应用物理快报.82,2003:2895-2897

[17].Murray,C.B.和Bawendi,M.G..单分散纳米晶和紧密堆积纳米晶组装体的合成和表征[C].材料科学年度评论.30:2000:545-610

[18].Qu,L.和Peng,X.CdSe纳米晶体光致发光性能的控制[C].美国化学会会刊.124,2002:2049-205

[19].Coe Sullivan,S.,Steckel,J.S.,Kim,L.A.,Bawendi,M.G.&Bulovic‘,V.饱和RGB量子点发光器件的制备方法过程[C].国际光学工程学会.5739,2005:108-115

[20].Li,Y.Q.等人.以CdSe/ZnS量子点为红色发射体的白色有机发光器件[D].应用物理学.97.113501(2005）

[21].Xu,J.等人.基于胶体半导体纳米晶量子点的微腔发光器件[N].技术快报.2008-2010(2005年）

[22].Peng,Z.A.&Peng,X.G..以CdO为前驱体形成高质量的CdTe,CdSe和CdS纳米晶[C].美国化学会会刊.123,2001:183-184

[23].Li,J.J.等人.采用空气稳定的试剂,通过连续离子层吸附和反应,大规模合成了近单分散CdSe/CdS核/壳纳米晶[C].美国化学会会刊125,2003:12567-12575

[24].Qu,L.,Peng,Z.A.&Peng,X..高质量CdSe纳米晶体的替代路线[C].纳米快报.1,2001:333-337

[25].卡特,J.C.等人.聚对苯撑乙烯基聚合物发光二极管的工作稳定性[C].应用物理快报.71,1997:34–36

[26].Sun,Q.J.等人.聚合物发光二极管的白光:氟利酮缺陷和激基复合物的利用[D].应用物理快报.88,163510(2006）

[27].孙建军,侯建海,杨建海,李建福,杨建云.用聚合物混合物作为空穴传输层增强白色聚合物发光二极管的性能[D].应用物理快报.89,153501(2006)

[28].Tang C.W.和Van Slyke,S.A.有机电致发光二极管[C].应用物理快报.51,1987:913-915

[29].Yu,W.W.,Qu,L.,Guo,W.和Peng,X..化学中CdTe,CdSe和CdS纳米晶体消光系数的实验测定[C].材料化学.15,2003:2854-2860

作者贡献

Q,J.S.,C.H.Y.和Y.F.L.设计、制造和表征这些装置。Y,A.W.,L.S.L.和D.Y.W.设计并合成了量子点。T,Z.和J.X.测量了器件的寿命并计算了QD层的厚度。