

文章编号:1007-2780(2014)04-0479-06

全无机胶体量子点显示技术

耿卫东*, 郭 嘉, 唐 静, 刘会刚*

(南开大学 光电子薄膜器件与技术研究所 光电子薄膜器件与技术天津市重点实验室
光电信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300071)

摘要:基于胶体量子点发光的全无机显示器件具有优于 OLED 的电致发光和抗环境性优势, 将成为新一代平板显示器件。本文介绍了全无机胶体量子点显示的优势和发展潜力, 介绍了 GaN 电荷传输层量子点显示器件、金属氧化物电荷传输层量子点显示器件、交流驱动多层结构的透明量子点显示器以及单极性量子点显示器件等。指出深入研究全无机胶体量子点发光器件的电荷输运机制, 在新材料、新器件结构和新驱动机制等方面, 改进器件的电致发光效率是目前需要解决的主要问题。

关 键 词:显示器件; 胶体量子点; 全无机显示器件; 外量子效率

中图分类号: TN383 **文献标识码:** A **doi:** 10. 3788/YJYXS20142904. 0479

All-inorganic colloidal quantum dots display technology

GENG Wei-dong*, GUO Jia, TANG Jing, LIU Hui-gang*

*(Institute of Photo-electronics Thin Film Devices and Technique of Nankai University,**Key Laboratory of Photo-Electronics Thin Film Devices and Technique of Tianjin,**Key Laboratory of Opto-electronic Information Science and Technology,**(Nankai University, Tianjin University) Ministry of Education, Tianjin 300071, China)*

Abstract: The all-inorganic display device based on colloidal quantum dots have the better electroluminescence and environmental resistance characteristics than OLED, and will become the next generation flat panel display. In this paper, the advantages and potential of all-inorganic colloidal quantum dots display are described, including the quantum dot display device with GaN charge transport layer, the quantum dot display device with metal oxide charge transport layer, alternating current driven multi-layer structure transparent quantum dots display device and the colloidal quantum dots display device with a unipolar device architecture. The major research direction such as charge transport mechanisms of all-inorganic colloidal quantum dots display devices, new quantum dot electroluminescent material, new device structures and new device drive mechanism to improve the electroluminescent efficiency of all-inorganic display devices was also discussed.

Key words: display device; colloidal quantum dot; all-inorganic display device; external quantum efficiency

收稿日期: 2014-04-28; **修订日期:** 2014-05-13.

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金资助课题 (No. 20130031120034); 天津市自然科学基金 (No. 13JCQNJC01200)

* 通信联系人, E-mail: gengwd@nankai.edu.cn; liuhg@nankai.edu.cn

1 引言

由于具有低成本、低功耗、超轻薄、窄带发光、色彩饱和度和发光亮度高以及可溶液加工等特点,近年来胶体量子点发光器件得到了长足的发展,也成为信息显示领域关注的新热点^[1-7],有望成为新一代的平板显示器件,具有很大的发展潜力。含有机电荷传输层的胶体量子点显示器件 QLED 已经取得了令人瞩目的发展,表现了具有超越现有 OLED 电致发光特性的潜力^[8],但是由于这种器件中含有有机材料,存在对空气中的水和氧气比较敏感,在高温条件下有机材料容易降解等问题^[9],需要对器件进行密闭封装而使成本增加。为了解决这样的问题,全无机量子点显示器件作为一种理想的平板显示技术引起了学术界和产业界的极大关注。本文较全面地介绍了目前国际上全无机胶体量子点显示器件的研究现状和发展方向,结合典型的全无机发光显示器件的结构、原理和技术特点,分析了全无机胶体量子点显示器件的发展前景以及目前所面临的主要技术挑战。

2 GaN 电荷传输层量子点显示器件

美国洛斯阿拉莫斯国家实验室的 Alexander H. Mueller 等人 2005 年最早实验了一种全无机结构的量子点发光器件^[10]。他们利用 MOCVD 在蓝宝石衬底上生长了一层 2 μm 厚的 p 型 GaN 作为空穴传输层,在上面沉积了一层核壳结构的 CdSe/ZnS 量子点,然后采用一种新的定向外延生长(ENABLE)技术,包覆着量子点沉积了薄薄的一层(100~400 nm)n 型 GaN 作为电子传输层,由于 ENABLE 技术可以在低温下($<500\text{ }^{\circ}\text{C}$)沉积 GaN,不会影响量子点的完整性和表面属性。这种基于 GaN 电荷传输层的量子点发光器件的结构如图 1 所示,器件具有半导体发光二极管的特性,在反向偏置时未见发光,而正向偏置时,量子点发出红光,而且器件的电致发光强度与流过的电流线性相关,这说明器件中的电荷输运过程是直接电荷注入,施加的驱动电压大于 30 V 时,器件发出可见弱蓝光,这种现象表明量子点有源层中有载流子泄露,从而导致 GaN 发光。这种

采用 GaN 电荷传输层的全无机量子点显示器件,在自然大气环境下连续工作 72 h 和贮存几个月的时间,其发光性能没有退化。但是这种器件仅有不足 0.01% 的外量子效率。

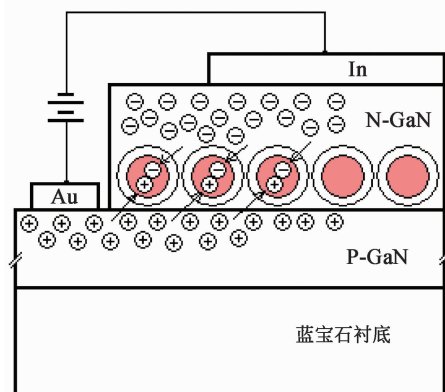


图 1 具有 GaN 电荷传输层的量子点显示器件
Fig. 1 Quantum dot display device with GaN CTLs

3 金属氧化物电荷传输层量子点显示器件

采用外延的方法制备 GaN 以及最近报道的硅量子点发光器件^[11],均无法实现量子点显示器的低成本大面积制作,人们必须尝试其他的方法。由于金属氧化物和硫属化物薄膜可以在室温下通过溅射法来沉积,通过微调薄膜材料的能带,可以满足发光显示器件的需要。2008 年美国 MIT 的 J. M. Caruge 等人采用 $\text{ZnO}:\text{SnO}_2$ 作为 N 型电子传输层,用 NiO 作为 P 型空穴传输层制备了一种全无机量子点器件^[9]。首先利用 RF 磁控溅射法在玻璃衬底上制备 60 nm 厚表面平滑的 ITO 阳极,之后在氧气氛中,溅射了一层 20 nm 厚的 p 型 NiO 作为空穴传输层。在 NiO 层上面利用旋涂法制备一层 ZnCdSe 量子点有源层,通过控制量子点溶液的浓度,使 NiO 上面有 3~4 层量子点(量子点的平均直径为 8 nm,配位体长度 1 nm)。然后在纯氩气环境中,在量子点有源层上面同时溅射 ZnO 和 SnO_2 ,其中 ZnO 的溅射功率为 15 W, SnO_2 的溅射功率为 9 W,控制溅射速率为 0.02 nm/s,他们采用慢速沉积是为了防止溅射工艺对量子点层的损坏。最后在 $\text{ZnO}:\text{SnO}_2$ 层上热法蒸镀 40 nm 厚的银电极作为阴极。由于金属氧化物比有机导电材料导电率更好,显

著提高了发光显示器件的电流密度和发光亮度,在电致发光亮度峰值为 $1\,950\text{ cd/m}^2$ 时,流过器件的电流密度达到了 3.5 A/cm^2 ,测得的最大外量子效率接近 0.1% ,与文献[10]相比具有大幅提高。图 2 所示是该器件的电流密度、外量子效率和发光亮度参数。

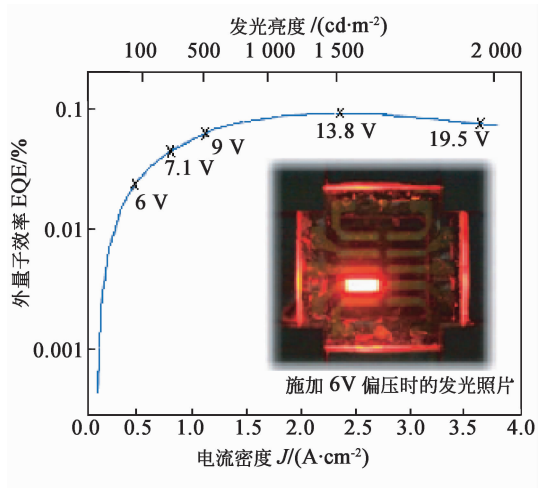


图 2 具有金属氧化物电荷传输层的量子点发光器件的电流密度、外量子效率和发光亮度

Fig. 2 Current density, EQE and EL of quantum dot display device with metal oxide CTLs

4 金属氧化物电荷传输层的改进

利用金属氧化物作为电荷传输层制备全无机量子点显示器件受到人们很大的关注^[3-4,9,12],但

是,这种结构的全无机量子点器件的发光效率一直是困扰人们的主要问题。金属氧化物电荷传输层的结构和电学特性成为设计和制备发光显示器件的关键。2009 年, V. Wood 等人系统的研究了金属氧化物电荷传输层的电子能级、导电性及其形态对量子点发光器件性能的影响。他们通过在 N 型金属氧化物电子传输层 ZTO 中加入绝缘的 ZnO 薄层的方法,减少量子点层附近自由载流子的数目,从而减少了荧光淬灭。并且在 ZTO 层通过射频磁控溅射沉积了一个 ZnS 薄层,调节电子传输层的能级结构,减小电子注入量子点层的势垒,使得量子点层注入的电子和空穴趋于平衡,从而减小了量子点层的充电现象。改进的金属氧化物电荷传输层的量子点发光器件最大外量子效率提高到了 0.2% ^[13]。

5 单极性全无机量子点显示器件

5.1 多层结构的透明量子点显示器

美国 MIT 的 Vladimir Bulovic 课题组为了实现在全透明的电致发光器件^[14],采用了多层 ZnS 隔离层和 Mn 掺杂量子点交替堆叠,制备了一种全无机量子点发光显示器件。这种发光显示器件的结构如图 3(a)所示,在 ITO 玻璃上用射频磁控溅射方法沉积一层 80 nm 厚的金属氧化物(氧化铝或氧化铪)作为绝缘层,然后采用 ZnS 隔离层和量子点发光层交替堆叠的结构制备量子点有源发光层。优化后的器件结构有 3 层 30 nm 厚

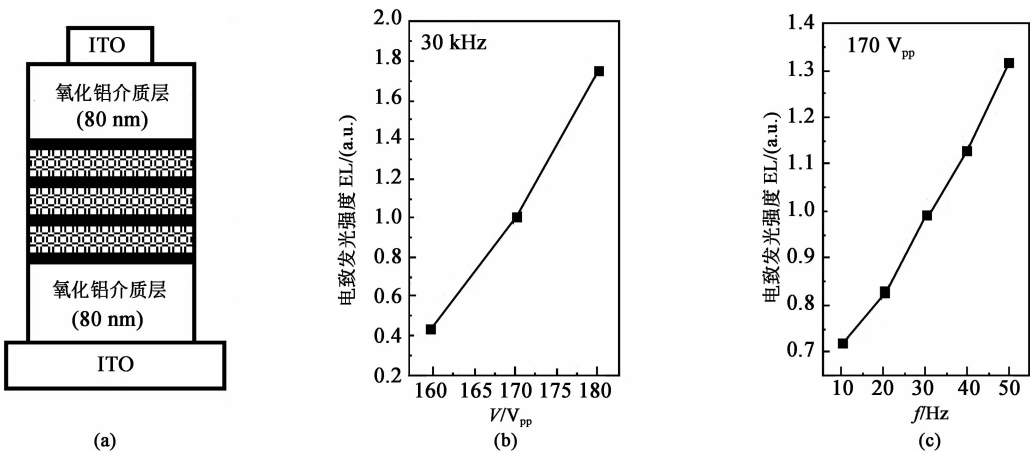


图 3 多层结构透明量子点显示器件及其电致发光特性

Fig. 3 Quantum dot display device with transparent multilayer structure and EL characteristics

ZnSe/ZnS:Mn/ZnS 量子点, 分别用 4 层 12 nm 厚 ZnS 层隔开, 量子点层采用了基于溶液旋涂的方法制备, 便于大面积涂覆。在外层的 ZnS 上面再溅射一层 80 nm 厚的金属氧化物绝缘层, 最后在金属氧化物绝缘层上面溅射 150 nm 厚的 ITO 作为上电极。整个器件是透明的, 上下为对称结构, 所以采用交流驱动工作方式。量子点中掺杂的 Mn 原子激发态的局域化, 能够有效地阻止能量向表面和周围介质的转移。该器件的量子产率达到了 65%, 而且器件具有较厚的 ZnS 隔离层, 提高了器件的稳定性。该文献作者认为量子点发光特性与量子点和隔离层的界面有关, 并证明了 4 层 ZnS 的器件具有最佳的电致发光特性。给器件施加 170 V_{pp} 的 30 kHz 交流电压时, 在 1 mm×2 mm 的像素面积上具有 2 cd/m² 的均匀亮度, 如图 3(b,c) 所示, 增加驱动电压和提高驱动信号频率都具有增强器件电致发光强度的趋势。

5.2 改善了荧光淬灭的单极性量子点显示器件

为了避免精确能带匹配的限制, V. Wood 等人研究了量子点激发的新机制, 提出了一种新颖的单极性器件结构, 将量子点发光层嵌入到 N 型的 ZTO(ZnO:SnO₂) 薄膜中间, 其制备过程是先在 ITO 玻璃上溅射 40 nm 厚的 N 型 ZTO 薄膜, 然后溅射 GdSe/ZnS 量子点发光层(红光), 再溅射 40 nm 厚的 N 型 ZTO 薄膜, 形成一种 NIN 结构。图 4 是这种器件的结构示意图和最大外量子效率。在这种结构中注入到量子点层的只有一种载流子(电子), 因此其工作机制是一种场驱动过程, 研究表明可以是直流电场, 也可以是交流电场。这种单极性器件中, 电极通过 ZTO 层直接向量子点层注入电子, 使得量子点层发生电荷积累, 就会有较大的电压降加在量子点层上。这虽然有利于量子点电离发光, 但是也会产生大量的荧光淬灭, 并不利于量子点的高效率发光, 因此 V. Wood 等人在 ZTO 层加入一层 ZnS 作为电子阻挡层, 如图 4 所示, 使电子积累现象发生在 ZnS 层而不是量子点薄膜内部, 这样就减少了量子点层的充电现象。结合 ZnS 薄层对器件结构进行优化后, 作者在对器件施加均方根电压 10~15 V 频率 50 kHz 的方波时可以观察到发光, 在达到 92 mA/cm² 的电流密度下, 从玻璃一面进行测试, 具有 1 040 cd/m² 的亮度和最大为 0.15% 的外量子效率(EQE)^[4]。

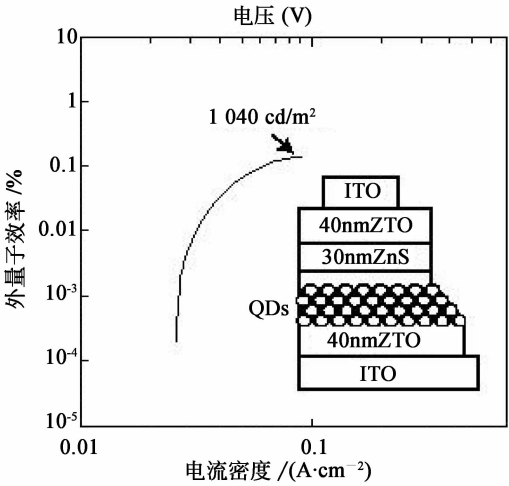


图 4 单极性全无机量子点显示器件及电致发光特性
Fig. 4 Unipolar all inorganic quantum dot display device and Its EL characteristics

6 目前面临的主要挑战

6.1 器件的电荷运输机制目前尚不清楚

含有机电荷传输层的量子点发光器件, 荧光共振能量转移很好地解释了器件的发光机理^[15]。而在全无机器件中, 原子通过化学键相互作用, 不存在荧光共振能量转移过程, 人们推测直接电荷注入是全无机量子点发光器件中电荷运输的主要方式, 基于这种推测, 能带对准是设计这种器件的关键^[4,16]。而另一种推测是在电场的作用下量子点被电离, 产生载流子并重组发光, 而无需电荷在器件中长距离运输, 基于这种原理, 全无机量子点发光器件载流子的产生和重组与材料的能带无关^[4]。到目前为止, 关于全无机量子点电致发光器件的电荷动力学原理仍需要深入探索。

6.2 全无机胶体量子点电致发光效率太低

目前所报道的器件其发光效率指标远远不能满足平板显示器的要求, 基于 GaN 电荷传输层的全无机发光显示器件的电致发光外量子效率只有不足 0.01%; 基于 ZTO 金属氧化物作为电荷传输层的全无机器件, 最高获得了 0.15% 的电致发光外量子效率。深入研究并解决量子点荧光淬灭、量子点薄膜充电和非辐射复合等问题, 提高器件的发光效率是全无机胶体量子点发光显示器件目前遇到的主要挑战之一^[17]。另外低毒无镉高

效的全无机量子点发光材料的研发与应用,也是该技术发展中需要解决的关键问题。

7 结 论

具有无机电荷传输层的全无机量子点发光显示器件,能够在自然空气环境下稳定发光,是一种非常理想的平板显示技术方案。目前全无机量子点发光器件还处于实验探索和基础研究阶段,在

信息显示产业和相关技术研究方面都有独特的发展机会。深入研究全无机量子点发光显示器件的电荷输运机理,量子点能带调控方法和量子点稳定发光的关键因素,研究无机传输层量子点发光器件平衡载流子注入的条件及其对量子点发光器件性能的影响,提出具有高效率发光的功能材料、器件结构和发光驱动机制,推进技术的实用化,对于未来具有高显像特性和低能耗工作的量子平板显示器的发展具有非常重要的意义。

参 考 文 献:

- [1] 海张锋,薛建设,喻志农,等.量子点发光在显示器件中的应用[J].液晶与显示,2012,27(2):163-167.
Zhang F, Xue J S, Yu Z N, *et al.* Quantum-dot light emitting device for display [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2012, 27(2): 163-167. (in Chinese)
- [2] Kwak J, Bae W K, Lee D, *et al.* Bright and efficiency full-color colloidal quantum dot light-emitting diodes using an inverted device structure [J]. *Nano Lett.*, 2012, 12(5):2362-2366.
- [3] Neshataeva E, Kuomml T, Bacher G, *et al.* All-inorganic light emitting device based on ZnO nanoparticles [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(9): 091115/1-3.
- [4] Wood V, Panzer M J, Caruge J M, *et al.* Air-stable operation of transparent, colloidal quantum dot based LEDs with a unipolar device architecture [J]. *Nano Lett.*, 2010, 10(1): 24-29.
- [5] Xuan R W, Xu J P, Zhang X S, *et al.* Continuously voltage-tunable electroluminescence from a monolayer of ZnS quantum dots [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98(4):041907/1-3.
- [6] 楼腾刚,胡炼,吴东锴,等.CdSe 胶量子点的电致发光特性研究[J].无机材料学报,2012,27(11):1211-1215.
Lou T G, Hu L, Wu D K, *et al.* Electroluminescent characteristics of CdSe colloidal quantum dots [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, 27(11):1211-1215. (in Chinese)
- [7] 刘博智,黎瑞锋,宋凌云,等.氧化锌锡作为电子传输层的量子点发光二极管[J].物理学报,2013,62(15):158504/1-6.
Liu B Z, Li R F, Song L Y, *et al.* QD-LED devices using ZnSnO as an electron-transporting layer [J]. *Acta Phys. Sin.*, 2013, 62(15):158504/1-6. (in Chinese)
- [8] Kim T H, Cho K S, Lee E K, *et al.* Full-colour quantum dot displays fabricated by transfer printing [J]. *Nature Photon*, 2011, 5(3):176-182.
- [9] Caruge J M, Halpert J E, Wood V, *et al.* Colloidal quantum-dot light-emitting diodes with metal-oxide charge transport layers [J]. *Nature Photon*, 2008, 2(4): 247-250.
- [10] Mueller A H, Petruska M A, Achermann M, *et al.* Multicolor light-emitting diodes based on semiconductor nanocrystals encapsulated in GaN charge injection layers [J]. *Nano Lett.*, 2005, 5(6):1039-1044.
- [11] Mu W M, Zhang P, Xu J, *et al.* Direct-current and alternating-current driving Si quantum dots-based light emitting device [J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2014, 20(4):8200106 /1-6.
- [12] Kobayashi S, Tani Y, Kawazoe H. Quantum dot activated all-inorganic electroluminescent device fabricated using solution-synthesized CdSe/ZnS nanocrystals [J]. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters*, 2007, 46(36-40): L966-L969.
- [13] Wood V, Panzer M J, Halpert J E, *et al.* Selection of metal oxide charge transport layers for colloidal quantum dot LEDs [J]. *ACS Nano*, 2009, 3(11): 3581-3586.
- [14] Wood V, Halpert J E, Panzer M J, *et al.* Alternating current driven electroluminescence from ZnSe/ZnS:Mn/ZnS nanocrystals [J]. *Nano Lett.*, 2009, 9 (6):2367-2371.
- [15] Panzer M J, Aidala K E, Anikeeva P O, *et al.* Nanoscale morphology revealed at the interface between colloidal

quantum dots and organic semiconductor films [J]. *Nano Lett.*, 2010,10(7):2421-2426.

[16] Wood V, Bulovic V. Colloidal quantum dot light-emitting devices [J]. *Nano Reviews*, 2010, 1(0): 5202-5208.

[17] Bozyigit D, Wood V, Shirasaki Y, *et al.* Study of field driven electroluminescence in colloidal quantum dot solids [J]. *J. Appl. Phys.*, 2012,111(11): 113701/1-7.

作者简介:耿卫东(1955—),男,河北沧州人,教授,博士生导师,主要从事平板显示技术与混合信号集成电路设计方面的研究。E-mail:gengwd@nankai.edu.cn

2014 年两岸三地高分子液晶态与超分子有序结构学术研讨会

(暨第十三届全国高分子液晶态与超分子有序结构学术论文报告会)

2014 年 8 月 12 日至 16 日,中国 长春

热烈欢迎您参加在中国长春举行的 2014 年两岸三地高分子液晶态与超分子有序结构学术研讨会(暨第十三届全国高分子液晶态与超分子有序结构学术论文报告会)。在国家自然科学基金委、中国科学院的支持下,本次会议将于 2014 年 8 月 12 日—16 日在长春市召开。

会议日期:

2014 年 8 月 12 日:注册 2014 年 8 月 13 日至 14 日:学术报告

学术报告范围:

该学术会议涵盖高分子液晶和超分子科学的各个方面,包括液晶高分子的合成与分子设计;超分子体系的自组装与分子识别;高分子有序结构的构筑与表征;液晶高分子的电—光—磁效应、器件以及应用;液晶高分子与新型超分子的生物模拟与仿生。

主办单位: 中国化学会高分子学科委员会	大会主席:
承办单位: 中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 吉林省众和聚业会议会展服务有限公司	主 席: 周其凤 院士 北京大学
协办单位: 《液晶与显示》杂志	程序委员会: 主 席: 韩艳春 研究员 长春应化所 副主席: 许千树 教授 台湾交通大学 唐本忠 教授 香港科技大学

目前应邀的报告人(按姓氏字母排序)

薄志山、陈道勇、陈国颂、陈俊太、陈 涛、陈文章、陈义旺、陈永明、陈 云、程巳雪、程正迪、池振国、迟力峰、崔树勋、董宇平、范星河、付 俊、高长有、何荣铭、和亚宁、胡文兵、贾欣茹、江 雷、姜世梅、姜 伟、李寒莹、李 磊、李 敏、李新明、李 振、李志波、梁好均、林嘉平、刘冬生、刘 俊、刘俊秋、刘 堃、马於光、马玉国、弭永利、缪 谦、裴 坚、秦安军、曲良体、任永华、阮至正、沈志豪、石 峰、史林启、苏朝晖、孙涛垒、孙亚贤、孙昭艳、唐本忠、田文晶、屠迎锋、宛新华、汪 勇、王建隆、王健君、王 维、王晓工、王 悦、吴立新、吴玉清、熊辉明、徐君庭、许华平、许 群、于海峰、俞燕蕾、袁金颖、张海良、张 皓、张会旗、张 坚、张 伟、张文彬、张文科、张珍坤、赵达慧、郑如忠、郑世军、朱锦涛

会议亮点:

该学术报告会主要包括大会报告、特邀报告和张贴报告。同时会议设立“优秀张贴论文奖”若干个。

注册费(现场现金):

2014 年 7 月 1 日前 1200 元/人,在读学生(凭学生证)1000 元/人,2014 年 7 月 1 日后 1600 元/人,在读学生(凭学生证)1400 元/人。

联系方式:

网站:<http://plss2014.csp.escience.cn>
联系邮箱:ppc@ciac.ac.cn
联系人:张吉东 高 瑛 电话:0431-85262897