

低启亮电压全溶液加工量子点发光器件

曹丽娟, 江从彪, 罗宇, 李妙姿, 黎佳立, 寸阳珂, 王坚, 彭俊彪, 曹镛

引用本文:

曹丽娟, 江从彪, 罗宇, 等. 低启亮电压全溶液加工量子点发光器件[J]. 液晶与显示, 2020, 35(8): 785–794.

CAO Li-juan, JIANG Cong-biao, LUO Yu, et al. All-solution processed quantum dot light-emitting diodes with low turn-on voltage[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2020, 35(8): 785–794.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/YJYXS20203508.0785>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于化学溶液法制备的氧化锌量子点发光二极管研究

Research of zinc oxide quantum dot light-emitting diodes based on preparation of chemical solutions

液晶与显示. 2016, 31(7): 635–642 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20163107.0635>

溶液法制备 SimCP : FIrpic 掺杂的蓝色磷光器件

Solution processible SimCP : FIrpic doped blue phosphorescent devices

液晶与显示. 2015(2): 240–245 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20153002.0240>

基于激基复合物主体的高性能OLED器件

OLED with high performance based on exciplex

液晶与显示. 2019, 34(9): 841–848 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20193409.0841>

显示技术比较及新进展

New developments and comparisons in display technology

液晶与显示. 2018, 33(1): 74–84 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20183301.0074>

在Liq中掺杂Yb作为电子注入层修饰电极Yb/Al

Yb/Al electrode modified by Yb-doped Liq electron injection layer

液晶与显示. 2020, 35(3): 189–197 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20203503.0189>

文章编号:1007-2780(2020)08-0785-10

低启亮电压全溶液加工量子点发光器件

曹丽娟, 江从彪, 罗宇, 李妙姿, 黎佳立, 寸阳珂, 王坚, 彭俊彪*, 曹镛
(华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要:采用旋涂制备的纳米银(Silver nanoparticle, Ag NPs)作为阴极,制备了全溶液加工的红、绿、蓝量子点发光二极管(red, green, blue-quantum dots light-emitting diodes, R-, G-, B-QLEDs)。并针对溶液加工 Ag NPs 阴极器件启亮电压(Turn-on voltage, V_t)较蒸镀 Ag 阴极器件偏高的问题,采用了低真空与热退火组合工艺干燥 Ag NPs 阴极,实现了可以与真空蒸镀金属阴极比拟的 V_t , R-, G-, B-QLEDs 的 V_t 分别为 1.9, 2.6, 3.2 V。实验结果表明,该阴极处理工艺可能为研制低 V_t 的全印刷显示发光器件提供新的工艺思路。

关键词:全溶液加工;低启亮电压;量子点发光二极管;纳米银电极;低真空/热退火干燥工艺

中图分类号:O482.31 **文献标识码:**A **doi:**10.37188/YJYXS20203508.0785

All-solution processed quantum dot light-emitting diodes with low turn-on voltage

CAO Li-juan, JIANG Cong-biao, LUO Yu, LI Miao-zi, LI Jia-li, CUN Yang-ke,
WANG Jian, PENG Jun-biao*, CAO Yong

(School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology,
Guangzhou 510640, China)

Abstract: All-solution processed red, green, blue-quantum dot light-emitting diodes (R-, G-, B-QLEDs) were fabricated by using spin-coated silver nanoparticles (Ag NPs) as the cathode. In order to solve the higher turn-on voltage (V_t) compared to QLEDs with vacuum deposited Ag cathode, a combination of low-vacuum and thermal annealing drying process was used to dry the Ag NPs cathode. With this new process, the V_t of R-, G-, B-QLEDs was reduced to 1.9 V, 2.6 V, 3.2 V, respectively, which was comparable to the devices with vacuum deposited Ag cathode. The results show that the cathode treatment process may provide a new process idea for fabricating fully printing display light-emitting devices with low V_t .

Key words: all-solution process; low turn-on voltage; quantum dot light-emitting diodes; silver nanoparticle electrode; low vacuum/thermal annealing drying process

收稿日期:2020-01-06;修订日期:2020-03-10.

基金项目:国家自然科学基金(No.U1601651)

Supported by National Natural Science Foundation of China(No.U1601651)

* 通信联系人, E-mail: psjbpeng@scut.edu.cn

1 引言

胶体量子点发光材料 (Colloidal quantum dots, QDs) 因其具有发射波长可调、发射光谱窄、效率高、光热稳定性好等优点, 在学术界和工业界都引起人们的极大关注^[1-9]。近年来, R-, G-, B-QLEDs 的外量子效率 (External quantum efficiency, EQE) 均超过 20%, 突显了 QLEDs 在显示中的巨大应用潜力^[10-14]。QDs 具有可溶液加工成膜的特点, 量子点发光器件的各功能层的制备可以采用溶液加工的制备方法, 但目前 QLEDs 的金属阴极仍然需要通过真空蒸镀的方法沉积。为在制备溶液加工的 QLEDs 时实现更好的工艺兼容性, 降低器件制备成本, 全溶液加工 QLEDs (包括阴极) 工艺是值得研究的。溶液加工电极材料可以选择碳纳米管^[15-16]、导电聚合物^[17-19]、金属网格、石墨烯^[20-21] 和金属纳米线^[22] 等材料, 但这些材料存在不同方面的问题, 如导电聚合物 (如 PEDOT : PSS) 的导电性较低, 电/热稳定性较差; 石墨烯和碳纳米管由于其自身的非极性性质, 在普通溶剂中分散性较差; 金属纳米线薄膜的线与线之间易形成较大接触电阻, 会限制载流子的注入。然而, 以银、铜等金属纳米粒子为基础的电极材料可以在较低的退火温度下实现高电导率, 已广泛应用于印刷电子领域^[23]。但是用于电致发光器件仍然面临一定的挑战, 比如金属纳米颗粒油墨的溶剂对其下面功能层的侵蚀和渗透, 会影响功能层的性质, 导致发光器件性能的劣化。

用导电银浆做阴极, 前期已有研究。对于有机发光器件, 曾文进^[24] 等人用刮涂的方法将导电银浆涂敷在一种聚电解质薄膜 PFNR₂ (水/醇溶性共轭聚合物, 聚[9, 9-二辛基芴-9, 9-双(N, N-二甲基胺丙基)芴]) 上, 制成了聚合物发光二极管, 实现了全溶液加工的红、绿、蓝高效率聚合物发光二极管 (Polymer light-emitting diodes, PLEDs), 但由于 PFNR₂ 被银浆溶剂侵蚀, 导致器件 V_t 相较于蒸镀电极器件偏高。随后, 郑华^[25] 等人用喷墨打印方法制备 Ag NPs 薄膜作为阴极, 实现了印刷全彩色高分子发光显示器件。为了防止导电银浆中的溶剂侵入到器件的功能层中, 将界面材料 PFN 与环氧树脂共混, 共同作为电子注入层 (Electron inject layer, EIL) 与溶剂阻挡层。从结果看,

PFN/环氧树脂还不能严格抵抗银浆中溶剂的侵蚀, 同样存在显示器件发光效率较低、驱动电压较高等问题。为解决这一问题, 宋晨^[26] 等人使用无机纳米氧化锌 (Zinc oxide, ZnO) 作为电子传输层 (Electron transport layer, ETL), 旋涂 Ag NPs 作为阴极, 制备了全溶液加工的有机电致发光器件 (Organic light-emitting diodes, OLED), 结果表明 ZnO 层不仅可以使电子有效注入, 而且表现出了抵挡银浆中溶剂对功能层的侵蚀和渗透作用, 使 OLED 器件具有较好的发光效率, 但是器件 V_t 仍然偏高。

针对 QLEDs, 为实现全溶液加工 QLEDs 的低 V_t , 本文采用 ZnO 作为 ETL 和溶剂阻挡层来制备全溶液加工的 QLEDs, 发明了低真空与加热干燥组合处理工艺。通过优化阴极处理工艺, 制备的 QLEDs 器件 V_t 与真空蒸镀 Ag 电极的基本相同。这一结果为实现低 V_t 的全溶液加工 QLEDs 提供了工艺参考。

2 实验

2.1 实验材料

实验采用的氧化铟锡 (indium tin oxide, ITO) 基板方阻为 15~20 $\Omega/\square$, 购自中国南玻集团; PEDOT : PSS (Clevios P VP AI 4083) 购自 Heraeus Electronic Materials Division; poly (9, 9-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenylamine (TFB) 购自 American Dye Source; 核壳结构的红、绿、蓝 CdSe/ZnS QDs, 配体分别为油酸、油胺和油酸, 荧光量子效率分别约为 88%、85% 和 80%, 购自嘉兴纳鼎光电技术有限公司; ZnO 购自广东省普加福光电科技有限公司; Ag NPs 墨水 (溶剂为三乙二醇单甲醚 (triethylene glycol monomethyl ether, TGME)) 购自 Advanced Nano Products; 实验中用到的二甲苯和乙醇纯度为 99.9%, 购自 Sigma-Aldrich。

2.2 器件制备

实验采用 QLEDs 的结构为 ITO/PEDOT : PSS (40 nm)/TFB (35 nm)/QDs (X nm)/ZnO (40 nm)/Ag NPs 或 Ag。这里 PEDOT : PSS、TFB、QDs、ZnO、ITO 和 Ag NPs 或 Ag 分别为空穴注入层 (Hole inject layer, HIL)、空穴传输层 (Hole transport layer, HTL)、发光层 (Emitting

material layer, EML)、ETL、阳极和阴极。在制备 QLEDs 器件之前,先对 ITO 基板进行预处理,ITO 基板分别在四氢呋喃、洗液、去离子水和异丙醇中依次超声清洗 10 min,最后放在 70 °C 的烘箱中干燥。在旋涂制备 PEDOT:PSS 薄膜之前,先对 ITO 玻璃进行 UV 处理 5 min,清洁 ITO 表面并提高 ITO 的功函数,然后在空气中旋涂制备 40 nm 厚度的 PEDOT:PSS。将 PEDOT:PSS 基板转移到氮气手套箱中,在 180 °C 下退火 10 min。再旋涂二甲苯 TFB 溶液,得到厚度为 35 nm 的 TFB 薄膜,然后在 120 °C 下退火 10 min。QDs 溶解在正辛烷中,浓度为 15 mg/mL,分别在 TFB 层上旋涂制备厚度为 30,25,27 nm 的 R-、G-、B-QDs 薄膜,并将 QDs 层在 100 °C 退火 11 min。然后在 QDs 层上旋涂厚度为 40 nm 的溶解于乙醇、浓度为 20 mg/mL 的 ZnO,在 120 °C 下退火 30 min。最后,在 1×10^{-4} Pa 的压力下沉积 120 nm 厚度的 Ag(记为:eva. Ag)。对于使用 Ag NPs 为阴极的器件,在 ZnO 上旋涂厚度为 150 nm 的 Ag NPs 薄膜,先在真空度为 1×10^{-3} Pa 的真空过渡舱中干燥 10 min,然后在氮气手套箱中进行 130 °C 退火 15 min(记为:sol-vac. Ag

NPs)。而直接在 130 °C 下退火 15 min 的器件,标记为 sol. Ag NPs。最后将制备完成的量子点发光器件进行封装,待测试。

2.3 器件表征

器件的光电性能表征使用电源(Keithley2400)和色彩亮度计(CS-200,Konica Minolta 公司)。薄膜厚度测量使用台阶扫描仪(Dektak 150,Veeco 公司)。器件截面形貌图使用高分辨率热场发射扫描电子显微镜进行观察(ZEISS 公司)。薄膜方块电阻使用四探针测试仪测量(KDY-1,广州昆德科技有限公司)。薄膜表面功函数使用扫描开尔文探针测试仪进行测量(UHVSKP,KP Technology Ltd.公司)。光生伏打效应测试是将器件置于 AM 1.5G (air mass 1.5 global)强度的太阳(SAN-EI,Japan)模拟光照下,通过使用电源采集器件的电流-电压特性曲线。

3 结果与讨论

3.1 全溶液加工量子点器件

量子点电致发光的器件结构和能级结构如图 1 所示。为了进行对比,相同条件下制备了蒸镀 Ag

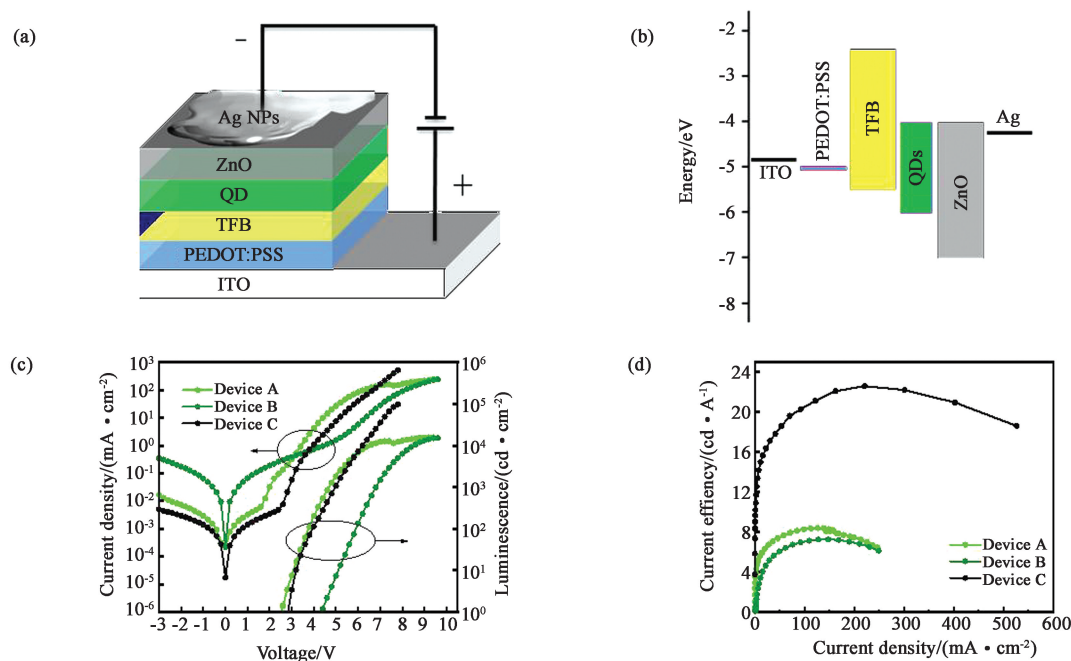


图1 (a)溶液加工 Ag NPs 阴极量子点器件结构图;(b)器件能级图;(c)不同阴极的 QLEDs 的 J - V - L 光电特性曲线;(d) J - η_{CE} 特性曲线。

Fig.1 (a) Device structure of QLEDs with solution-processed Ag NPs cathode; (b) Energy diagrams of the devices; (c) J - V - L characteristics; (d) J - η_{CE} characteristics of G-QLEDs with different cathodes.

电极的器件。ZnO 因其高的电子迁移率($2\times 10^{-3}\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)和与 QDs 层具有良好的能级匹配而被用作 ETL。并且,ZnO 层在热退火后具有良好的抗溶剂侵蚀性,这有利于制备全溶液加工的多层器件。共轭聚合物 TFB 由于其较高的空穴迁移率($1\times 10^{-2}\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)用于 HTL,有助于载流子平衡和提高器件电致发光(Electroluminescent, EL)性能。为了研究采用不同加工工艺的阴极对量子点电致发光器件 V_t 的影响,制备了 3 种不同加工类型阴极的 G-QLEDs。3 种发光器件

的电流密度(J)和亮度(L)随电压(V)变化的 J - V - L 特性曲线以及 J 与电流效率(η_{CE})的 J - η_{CE} 特性曲线,如图 1(c)和 1(d)所示。其中,3 种发光器件除阴极制备工艺不同外,其余各层制备方式相同。Device A 阴极为 sol-vac. Ag NPs, Device B 阴极为 sol. Ag NPs, Device C 阴极为 eva. Ag。从图中可以看出,Device B 具有较差的 EL 性能,表现为较低的 $\eta_{\text{CE}}\text{ }7.3\text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 和较高的 $V_t\text{ }4.2\text{ V}$ 。3 种器件的性能数据总结在表 1 中。

表 1 3 种 G-QLEDs 的性能汇总表

Tab.1 Device performances of the three kinds of G-QLEDs

Device	V_t/V	$\eta_{\text{CE max}}/(\text{cd}\cdot\text{A}^{-1})$	$L_{\text{max}}/(\text{cd}\cdot\text{m}^{-2})$	Performance at $1\text{ }000\cdot\text{cd m}^{-2}$	
				V/V	$\eta_{\text{LE}}/(\text{cd}\cdot\text{A}^{-1})$
A	2.8	22.6	9.8×10^4	5.0	14.2
B	4.2	7.3	1.5×10^4	6.8	4.6
C	2.6	8.4	1.6×10^4	4.8	6.4

3.2 启亮电压分析

由于 ZnO 具有较好的抗溶剂渗透和侵蚀性,因此导致溶液加工阴极器件的 V_t 较高的原因主要集中在阴极侧,也就是主要在 ZnO/Ag NPs 界面处。该处界面势垒的提高可能有以下方面的原因:(1)残余极性溶剂 TGME 在阴极界面可能会引入偶极子阻挡电子注入;(2)Ag NPs 退火温度较低,表面的配体脱落不完全,银膜导电性差;(3)ZnO 和 Ag NPs 在退火过程中可能在界面形成共混,形成电子陷阱,从而影响电子注入。

由于银浆的溶剂 TGME 的沸点较高(249

$^{\circ}\text{C}$),在 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的退火温度和 15 min 的时间下,溶剂可能没有完全被去除。残留的 TGME 溶剂可能会在 ZnO 薄膜的表面引入偶极子^[27],这可能会导致电子注入势垒的提高。为了探索 TGME 残留是否会引起器件 V_t 升高,制备了 TGME 处理 ZnO 的蒸镀 Ag 器件。具体处理方式:待器件完成 ZnO 层的制备后,以 $3\text{ }000\text{ r/min}$ 的转速和 30 s 的时间旋涂 TGME 溶剂在 ZnO 表面,并在 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下退火 15 min 。G-QLEDs 的 V - L 曲线如图 2(a)所示,器件的 V_t 均为 2.8 V 。可见,在阴极界面中引入 TGME 没有影响器件 V_t 。

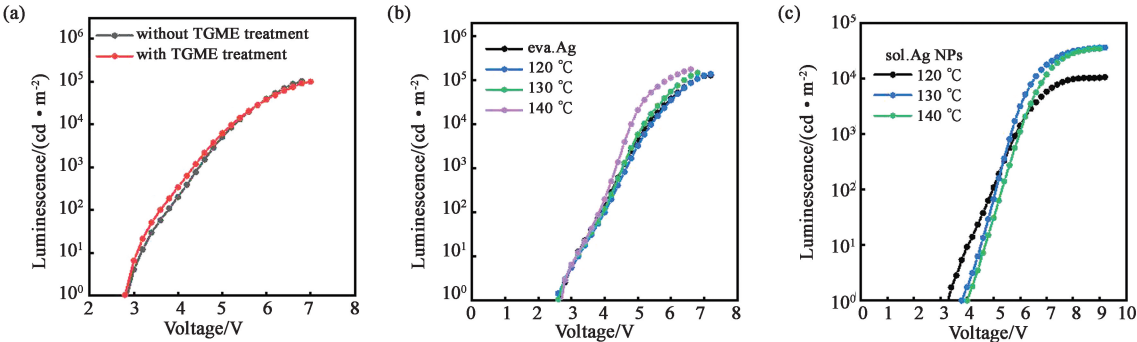


图 2 器件的 V - L 特性曲线。(a)用/不用 TGME 处理 ZnO 表面的 eva. Ag 器件;(b)eva. Ag 器件不同退火温度;(c)sol. Ag NPs 器件不同退火温度。

Fig.2 V - L characteristics of G-QLEDs. (a) Eva. Ag cathode devices with/without TGME treatment; (b) Eva. Ag devices with different cathode annealing temperature; (c) Sol. Ag devices with different cathode annealing temperature.

通常情况下,Ag NPs 表面被有机配体包围,以保护不稳定的活性裸金属表面并保持纳米颗粒的高表面积体积比,防止其自聚集,维持均匀分散状态^[28]。但是,这些绝缘配体将阻止电子在 Ag NPs 之间的传输。Moon^[29]等人报道,Ag NPs 薄膜在退火过程中,配体将从 Ag NPs 的表面脱落,使得纳米颗粒之间接触紧密,且随着退火温度的升高,配体脱落更完全,Ag NPs 之间融合得更加致密,从而增加 Ag NPs 薄膜的电导率。因此,为了提高 Ag NPs 薄膜的电导率,降低 V_t ,制备了阴极在不同退火温度下的 G-QLEDs 器件。图 2 (b)和 2(c)显示了在 120,130,140 °C 退火温度下 G-QLEDs 的 V - L 曲线。由表 2 可见,采用 sol. Ag NPs 阴极器件的 V_t 随着退火温度从 120 °C 升高至 140 °C 不仅没有降低,反而从 3.2 V 增加到 4.0 V,而 eva. Ag 为阴极器件的 V_t 则保持在 2.8 V。由此可知,全溶液加工器件出现较高 V_t 的原因不是由于 Ag NPs 膜中配体的残留引起阴极导电性差导致的。

表 2 不同退火温度器件的启亮电压

Tab.2 Turn-on voltage of devices with different cathode annealing temperature (V)

Cathode	none	120 °C	130 °C	140 °C
eva. Ag	2.7	2.7	2.7	2.7
sol. Ag NPs	—	3.2	3.9	4.0

为了探索溶液加工阴极器件 V_t 变化的原因,对 ZnO/sol. Ag NPs 截面的形貌进行了 SEM 表征,如图 3(a)所示。ZnO/sol. Ag NPs 的界面不清晰,可能产生了界面共混,为了验证共混情形的存在,我们分别测量了 ZnO、sol-vac. Ag NPs、sol. Ag NPs、eva. Ag、ZnO/sol-vac. Ag NPs、ZnO/sol. Ag NPs 和 ZnO/Ag 薄膜的膜厚,如表 3 所示。可以看到,直接退火的 ZnO/Ag NPs 薄膜总厚度小于分别测量的 ZnO 和 Ag NPs 厚度之和,说明 ZnO/sol. Ag NPs 界面发生共混,共混可能产生更多的界面陷阱,俘获电子能力增强,使得 G-QLEDs 的 V_t 升高。为了探究界面共混产生的具体原因,我们利用 TGME 溶剂蒸汽和 Ag NPs 溶液蒸汽对制备好的器件(除阴极)进行蒸汽处理。具体的操作如下:将 TGME 溶剂和 Ag NPs 溶液分别装在小玻璃瓶

里,瓶口大小刚好可以放下 ITO 玻璃片;然后将两个瓶子放到 130 °C 的温度下加热;将制备好的器件放在瓶口,用蒸汽处理 3 min;处理后再将器件放在热台上退火 15 min,待冷却后刮出阳极边,放入真空蒸镀舱进行 Ag 阴极制备。图 4(c)为蒸汽处理的示意图。

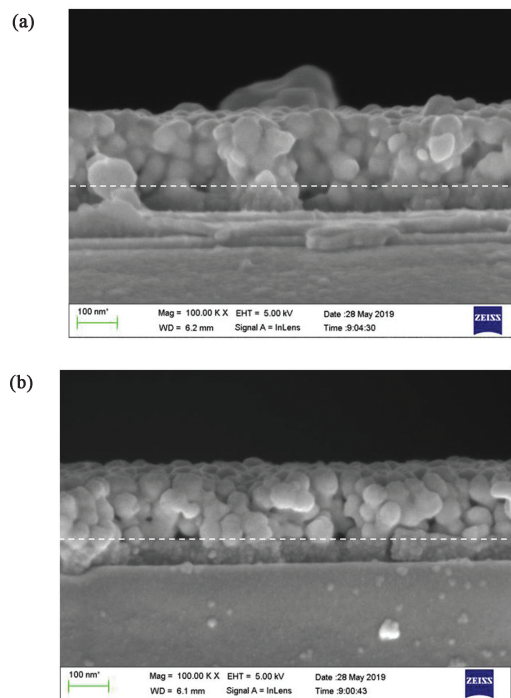


图 3 ITO/ZnO/Ag NPs 横截面的 SEM 图。(a) 直接退火;(b)退火前低真空干燥。

Fig. 3 SEM images of ITO/ZnO/Ag NPs cross section. (a) Annealing directly; (b) Low vacuum drying before annealing.

表 3 不同加工工艺薄膜厚度统计表

Tab.3 Film thickness for different processes (nm)

薄 膜	eva.Ag	sol. Ag NPs	vac-sol. Ag NPs
ITO/ZnO	40	40	40
ITO/cathode	120	127	116
ITO/ZnO/cathode	163	146	154

蒸汽处理 G-QLEDs 的光电性能如图 4(a)和 4 (b)所示。从图中可知,用高温蒸汽处理器件,无论是 TGME 蒸汽还是 Ag NPs 蒸汽都会使得器件性能急剧变差, V_t 升高至 4.8 V 和 7.5 V, η_{CE} 下降至 0.54 cd/A 和 0.20 cd/A。其中,用 Ag NPs 溶液蒸汽处理的器件性能更差,说明 Ag NPs 溶液中还有

其余添加剂在影响器件的性能。并且,对比图 2(a) 中 TGME 处理 ZnO 的器件 V_t 为 2.8 V, 而 TGME 蒸汽处理器件的 V_t 为 4.8 V 可知, 溶剂处理方式对器件性能的影响不同。旋涂 TGME 处理 ZnO 表面, 在进行后退火的过程中, 溶剂挥发的方向是四面挥发, 只有小部分溶剂可能正面影响 ZnO, 对

ZnO 的影响较小。而蒸汽处理是直接对 ZnO 表面进行影响, 因而两种器件性能表现差异较大。因此推测, 界面共混的产生是由于 Ag NPs 溶液中的其他添加剂在高温退火过程中侵蚀 ZnO, 导致溶解的 ZnO 在界面渗入 Ag NPs 间隙中, 形成共混并引起薄膜厚度发生变化。

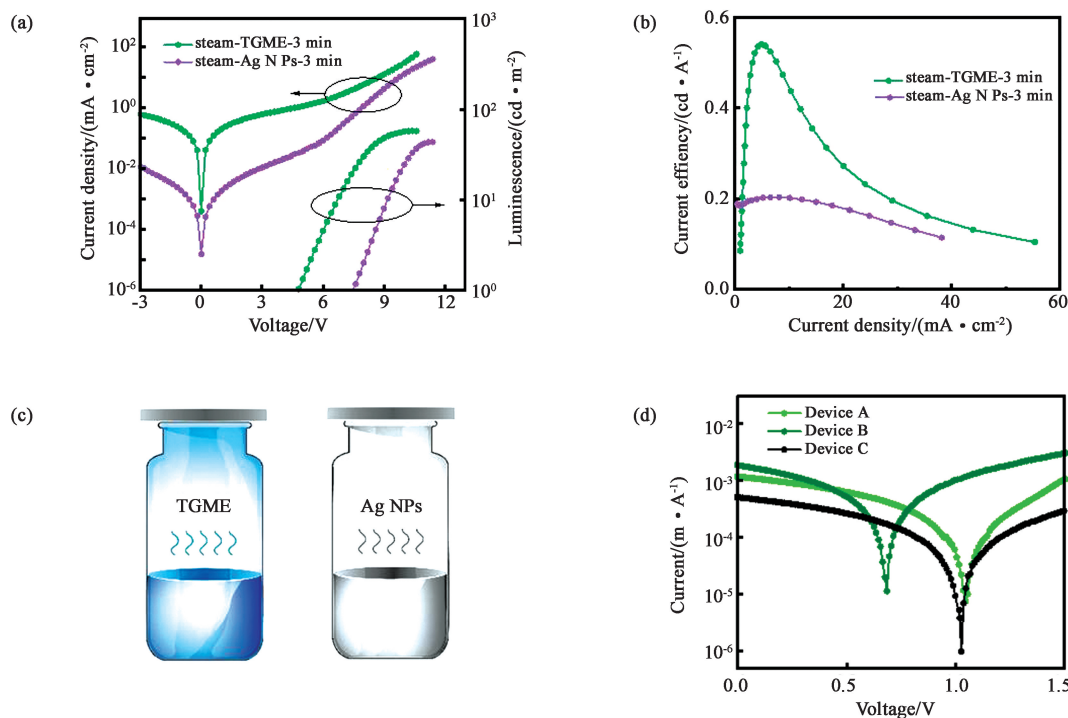


图 4 蒸汽处理 QLEDs 的 (a) J - V - L 曲线和 (b) J - η_{ce} 曲线; (c) 蒸汽处理示意图; (d) 不同阴极 QLEDs 的 I - V 特性。

Fig. 4 (a) J - V - L curves and (b) J - η_{ce} curves of QLEDs with steam treatment; (c) Illustration of steam treatment; (d) I - V characteristics of G-QLEDs with different cathodes.

为了进一步验证共混可能导致阴极势垒的形成, 利用光生伏打效应来测试器件的内建电势, 以研究接触电势与 V_t 之间的关系, 图 4(d) 显示了不同阴极的 G-QLEDs 的光生伏打测试曲线。此处 Device A、Device B、Device C 的制备工艺与图 1 (c) 中的各器件制备工艺相同且一一对应。Device B 和 Device C 的开路电压 (V_{oc}) 分别为 0.68 V 和 1.01 V。较小的 V_{oc} 意味着较大的电子注入势垒, 表明在 ZnO/sol. Ag NPs 界面处的混合导致更高的阴极势垒和 V_t 。随着退火温度的升高, 共混程度也越来越严重, 所以高温退火使器件的 V_t 进一步升高。为了抑制共混现象的发生, 我们将干燥过程分为两步, 首先采用低真空干燥的方式将 Ag NPs 薄膜内部残留的溶剂和添加剂抽干, 使其挥发方式为向上挥发, 降低对 ZnO 的

影响。其次将 Ag NPs 薄膜进行 130 °C 退火处理, 促使表面配体脱落以提高 Ag NPs 的电导率。基于以上干燥工艺, 制备了全溶液加工的 G-QLEDs。如表 1 所示, Device A 具备相对较低的 V_t , 约 2.6 V, 这与 Device C 相似。并且截面 SEM 表征结果和光生伏打效应测试同样表明了低真空预处理可以消除界面共混现象, 抑制势垒的产生。

基于真空/热退火的干燥工艺, 我们制备了全溶液加工的 R-、G-、B-QLEDs, 器件的 J - V - L 曲线和 J - η_{ce} 曲线如图 5(a) 和 (b) 所示, R-、G-、B-QLEDs 的 V_t 分别为 1.9, 2.6, 3.2 V, 最大亮度分别为 1.9×10^4 , 1.6×10^4 , 4.2×10^2 cd/m^2 , 最大 η_{LE} 分别为 5.4, 8.4, 0.16 cd/A 。R-、G-QLEDs 均显示带隙启亮, 表明阳极和阴极均是欧姆接触。

由于蓝色 QDs 的价带较深,因此 QDs 和 HTL 之间较大的势垒差会导致相对较高的 V_t 。该全溶液加工制备 QLEDs 的方法可实现良好的器件重

复性。图 5(c)和(d)所示,来自 4 个批次的 20 个器件分别显示 R-、G-、B-QLEDs 的平均 V_t 为 1.9, 2.6, 3.2 V 和平均峰值 η_{CE} 为 5.0, 6.8, 0.11 cd/A。

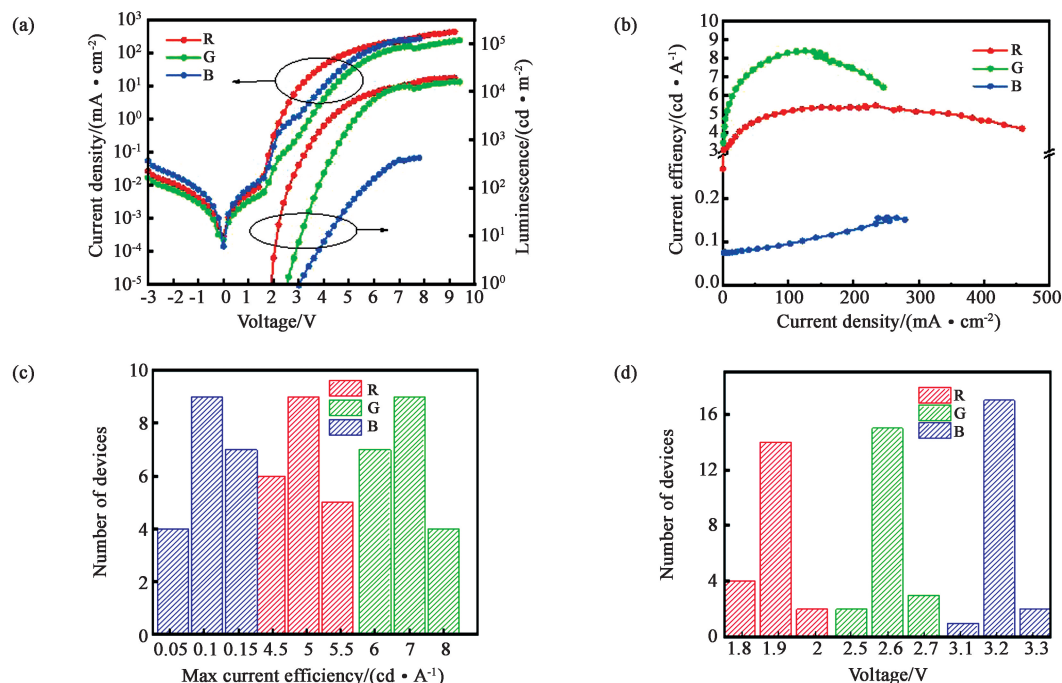


图 5 溶液加工 Ag NPs 阴极的 R-、G-、B-QLEDs 的(a) J - V - L 特性和(b) J - η_{CE} 特性;(c) 分别从 20 个器件测量的 R-、G-、B-QLEDs 的峰值 η_{CE} 的直方图;(d) 分别从 20 个设备测量的 R-、G-、B-QLEDs 的 V_t 直方图。

Fig. 5 (a) J - V - L characteristics and (b) J - η_{CE} characteristics of R-, G-, B-QLEDs with solution-processed Ag NPs cathodes; (c) Histogram of peak η_{CE} measured from 20 devices for R-, G-, B-QLEDs respectively; (d) Histogram of V_t measured from 20 devices for R-, G-, B-QLEDs respectively.

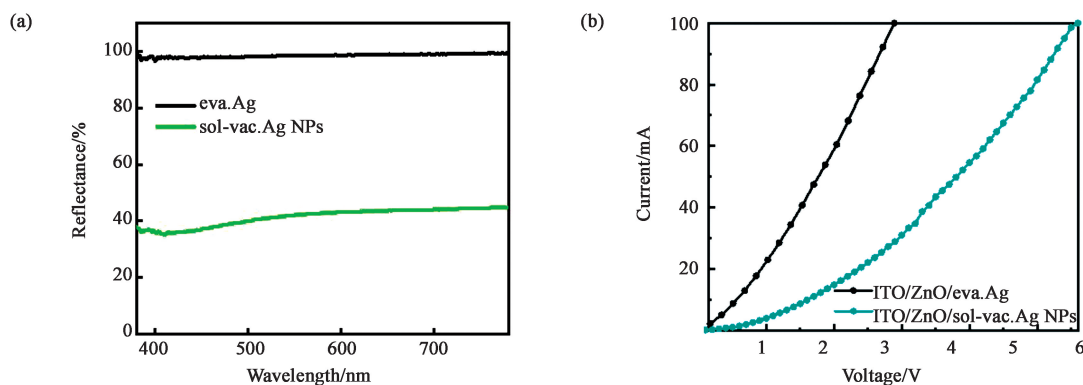


图 6 (a)不同阴极薄膜反射率谱图;(b)不同电极的单电子 I - V 曲线。

Fig. 6 (a) Reflectance of different cathodes film; (b) I - V curves for electron-only device with different cathodes.

尽管新的干燥工艺使得全溶液加工 QLEDs 的 V_t 与蒸镀 Ag 阴极 QLEDs 一致,但器件的 η_{CE} 和亮度均较差(表 1)。如图 6 所示, sol-vac. Ag

NPs 薄膜反射率仅有 eva. Ag 薄膜的一半,而以 sol-vac. Ag NPs 为阴极的电子电流密度低于 eva. Ag 为阴极的器件。Chen 等^[30] 在 Ag NPs

与功能层界面检测到大量的碳元素的存在,该工作指出界面残留的有机物会阻挡电子的传输。因此,全溶液加工器件性能的降低是由于 Ag NPs 薄膜的反射率低,减少了光输出,以及 Ag NPs 薄膜在退火过程中,脱落的有机配体残留在阴极界面处阻止电子传输,降低注入电子电流密度,减少激子形成数量导致。

4 结 论

本文探索了一种干燥工艺处理 Ag NPs 薄

膜,制备了全溶液加工的 QLEDs,使 R-、G-、B-QLEDs 的 V_t 分别为 1.9, 2.6, 3.2 V, 与蒸镀 Ag 器件基本一致。退火前的低真空干燥过程抑制了 ZnO 和 Ag NPs 界面处的共混形成,使得界面清晰,并在阴极中形成欧姆接触。尽管阴极势垒产生的具体物理机制尚不清楚,但实验证明了这种新工艺是抑制阴极额外势垒的形成,使得器件 V_t 较低的可行方式。本文首次具体研究了使用 Ag NPs 作为阴极,影响阴极界面势垒,器件 V_t 升高的原因,为以后低成本印刷制造发光显示器件提供了新的工艺思路。

参 考 文 献:

- [1] MURRAY C B, NORRIS D J, BAWENDI M G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, 115(19): 8706-8715.
- [2] PENG Z A, PENG X G. Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(1): 183-184.
- [3] CHEN O, ZHAO J, CHAUHAN V P, *et al.* Compact high-quality CdSe-CdS core-shell nanocrystals with narrow emission linewidths and suppressed blinking [J]. *Nature Materials*, 2013, 12(5): 445-451.
- [4] ZHOU J H, ZHU M Y, MENG R Y, *et al.* Ideal CdSe/CdS core/shell nanocrystals enabled by entropic ligands and their core size-, shell thickness-, and ligand-dependent photoluminescence properties [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(46): 16556-16567.
- [5] DAI X L, DENG Y Z, PENG X G, *et al.* Quantum-dot light-emitting diodes for large-area displays: Towards the dawn of commercialization [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(14): 1607022.
- [6] 马雪, 庄仕伟, 韩丽锦, 等. 合成及薄膜制备条件对 CsPbBr₃ 全无机钙钛矿量子点特性的影响 [J]. *发光学报*, 2019, 40(8): 949-955.
MA X, ZHUANG S W, HAN L J, *et al.* Effects of synthesis and film preparation conditions on properties of CsPbBr₃ inorganic perovskite quantum dots [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2019, 40(8): 949-955. (in Chinese)
- [7] 熊雪莹, 魏昌庭, 苏文明, 等. 喷墨打印镉基绿光量子点发光二极管及其界面 [J]. *发光学报*, 2019, 40(10): 1274-1280.
XIONG X Y, WEI C T, SU W M, *et al.* Performance and interface of inkjet-printed cadmium(Cd)-based green quantum dot light-emitting diodes [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2019, 40(10): 1274-1280. (in Chinese)
- [8] 叶芸, 喻金辉, 林淑颜, 等. 量子点背光技术的研究进展 [J]. *中国光学*, 2020, 13(1): 14-27.
YE Y, YU J H, LIN S Y, *et al.* Progress of quantum dot backlight technology [J]. *Chinese Optics*, 2020, 13(1): 14-27. (in Chinese)
- [9] 尹茂军, 潘腾, 刘士浩, 等. CdSe/ZnS 量子点下转换膜的红、绿、蓝顶发射有机发光器件 [J]. *中国光学*, 2019, 12(6): 1431-1441.
YIN M J, PAN T, LIU S H, *et al.* Top-emitting red, green and blue organic light-emitting devices with CdSe/ZnS quantum dots down-conversion films [J]. *Chinese Optics*, 2019, 12(6): 1431-1441. (in Chinese)
- [10] DAI X L, ZHANG Z X, JIN Y Z, *et al.* Solution-processed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots [J]. *Nature*, 2014, 515(7525): 96-99.
- [11] WANG L S, LIN J, HU Y S, *et al.* Blue quantum dot light-emitting diodes with high electroluminescent efficien-

- cy [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(44): 38755-38760.
- [12] FU Y, JIANG W, KIM D, *et al.* Highly efficient and fully solution-processed inverted light-emitting diodes with charge control interlayers [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(20): 17295-17300.
- [13] SHEN H B, GAO Q, ZHANG Y B, *et al.* Visible quantum dot light-emitting diodes with simultaneous high brightness and efficiency [J]. *Nature Photonics*, 2019, 13(3): 192-197.
- [14] SONG J J, WANG O Y, SHEN H B, *et al.* Over 30% external quantum efficiency light-emitting diodes by engineering quantum dot-assisted energy level match for hole transport layer [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(33): 1808377.
- [15] WU Z C, CHEN Z H, DU X, *et al.* Transparent, conductive carbon nanotube films [J]. *Science*, 2004, 305(5688): 1273-1276.
- [16] 张丹阳, 蔡瑶, 沈雨, 等. 多壁碳纳米管掺杂的铜基金属有机框架材料银离子固态电极研究 [J]. *分析化学*, 2018, 46(11): 1794-1801.
- ZHANG D Y, CAI Y, SHEN Y, *et al.* A Solid electrode for detection of silver ion based on copper-based metal-organic frameworks doped by multi-walled carbon nanotubes [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 46(11): 1794-1801. (in Chinese)
- [17] NA S I, KIM S S, JO J, *et al.* Efficient and flexible ITO-free organic solar cells using highly conductive polymer anodes [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(21): 4061-4067.
- [18] KRANTZ J S, TOBIAS R, MOSES S, *et al.* Spray-coated silver nanowires as top electrode layer in semitransparent P3HT: PCBM-based organic solar cell devices [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(13): 1711-1717.
- [19] 左双双, 刁爽. 基于聚吡咯的导电聚合物驱动器的制备及驱动特性研究 [J]. *分析化学*, 2019, 47(12): 1960-1966.
- ZUO S S, XI S. Study on fabrication process and actuating performance of conductive polymer actuator based on polypyrrole [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 47(12): 1960-1966. (in Chinese)
- [20] SEO J T, HAN J, LIM T, *et al.* Fully transparent quantum dot light-emitting diode integrated with graphene anode and cathode [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(12): 12476-12482.
- [21] 董子杰, 张璞, 李社红, 等. 柔性石墨烯平面电极对多巴胺的灵敏检测 [J]. *分析化学*, 2018, 46(7): 1039-1046.
- DONG Z J, ZHANG P, LI S H, *et al.* Flexible graphene platform-based electrochemical sensor for sensitive determination of dopamine [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 46(7): 1039-1046. (in Chinese)
- [22] 朱红, 田宇, 唐建新. 基于纳米压印 PET 基底的高效柔性有机电致发光器件 [J]. *液晶与显示*, 2016, 31(8): 733-739.
- ZHU H, TIAN Y, TANG J X. High-efficiency flexible organic light-emitting diodes on nanoimprinted PET substrate [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2016, 31(8): 733-739. (in Chinese)
- [23] LI D D, LAI W Y, ZHANG Y Z, *et al.* Printable transparent conductive films for flexible electronics [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(10): 1704738.
- [24] ZENG W J, WU H B, ZHANG C, *et al.* Polymer light-emitting diodes with cathodes printed from conducting Ag paste [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(6): 810-814.
- [25] ZHENG H, ZHENG Y N, LIU N L, *et al.* All-solution processed polymer light-emitting diode displays [J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1971.
- [26] SONG C, HU Z H, LUO Y, *et al.* Organic/inorganic hybrid EIL for all-solution-processed OLEDs [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2018, 4(2): 1700380.
- [27] LEE B R, JUNG E D, NAM Y S, *et al.* Amine-based polar solvent treatment for highly efficient inverted polymer solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(3): 494-500.
- [28] SPERLING R A, PARAK W J. Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2010, 368(1915): 1333-1383.
- [29] MOON K S, DONG H, MARIC R, *et al.* Thermal behavior of silver nanoparticles for low-temperature intercon-

nect applications [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2005, 34(2): 168-175.

- [30] CHEN J Q, NING H L, FANG Z Q, *et al.* Reduced contact resistance of a-IGZO thin film transistors with inkjet-printed silver electrodes [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2018, 51(16): 165103.

作者简介:



曹丽娟(1995—),女,四川自贡人,硕士研究生,2017年于西南大学获得学士学位,主要从事溶液加工量子点电致发光器件方面的研究。E-mail: 1686746845@qq.com



彭俊彪(1962—),男,山东宁津人,博士,教授,1993年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事发光显示器件及物理研究。E-mail: psjbpeng@scut.edu.cn