

Исследование влияния длины пассивирующего квантовые точки лиганда на электрооптические характеристики органических светодиодов

© Н.С. Курочкин^{+,*}, А.А. Ващенко^{+,*†}, А.Г. Витухновский^{+,*‡}, П.Н. Тананаев[•]

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

* Московский физико-технический институт,
141700 Долгопрудный, Россия

‡ Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
115409 Москва, Россия

• ВНИИА им. Н.Л. Духова,
101000 Москва, Россия

(Получена 9 декабря 2014 г. Принята к печати 15 декабря 2014 г.)

Исследованы электрооптические характеристики органических светодиодов с квантовыми точками в качестве светоизлучающего элемента, пассивированными органическими лигандами различной длины. Установлено, что толщина покрытия квантовых точек лигандами незначительно влияет на ферстеровский перенос энергии в светодиоде, но существенно влияет на прямую инжекцию носителей заряда в слой квантовых точек. Показано, что толщина пассивирующей оболочки квантовой точки в плотноупакованном слое наночастиц определяется как длиной пассивирующих лигандов, так и степенью покрытия ими квантовой точки.

1. Введение

Впервые электролюминесценция органических соединений была обнаружена А. Бернанозом и его коллегами в 1953 г., которые наблюдали свечение, прикладывая переменный ток высокого напряжения к тонким пленкам из акрихина и акридина оранжевого. Однако в действительности эра светоорганических диодов (organic light emitting diode, OLED) началась в 1987 г., когда Ч. Танг, сотрудник компании Eastman Kodak, обнаружил яркую электролюминесценцию трис(8-оксихинолята) алюминия (Alq_3) в составе двухслойного устройства, содержащего помимо алюминиевого комплекса дырочнопроводящий слой триарилдиамин [1].

Поиски новых материалов привели к созданию светоизлучающих диодов, основанных на полупроводниковых нанокристаллах — квантовых точках (КТ), которые впервые были успешно синтезированы методом коллоидной химии в 1993 г. [2]. Эта технология получила название QD-OLED (от quantum dot — квантовая точка) и активно развивается в течение последних двух десятилетий. Предпосылками для применения квантовых точек в этом направлении являются такие их свойства, как люминесценция в узком диапазоне длин волн, фотофизическая стабильность и легкость варьирования длины волны излучения посредством изменения размера КТ [3,4]. Сейчас, как правило, для изготовления органических светодиодов используют коллоидные квантовые точки, состоящие из ядра и одного или нескольких слоев различных полупроводников. Такие КТ имеют более высокий квантовый выход флуоресценции и меньше подвержены неблагоприятному воздействию внешних

факторов. Также КТ в процессе изготовления покрываются органическими лигандами с целью достижения диспергируемости наночастиц в растворе.

В нескольких недавних работах было показано, что изменение природы и длины пассивирующих лигандов значительно влияет на характеристики и свойства КТ [5,6], что в свою очередь сказывается и на характеристиках создаваемых на их основе светодиодов. Так, в работе [5] показано, что изменение длин лигандов позволяет управлять длиной диффузии экситонов в слое квантовых точек, а изменение природы лигандов способно существенно менять положения зоны проводимости и валентной зоны КТ [6]. Вместе с тем работ, посвященных изучению влияния длины пассивирующих лигандов одинаковой природы на характеристики устройств на основе высоколюминесцентных КТ, мало (например, работа [7]).

В данной работе изучались квантовые точки CdSe/CdS/ZnS, стабилизированные лигандами различной длины. Было исследовано влияние толщины слоя лигандов, покрывающих КТ, на характеристики органических светодиодов, сделанных на основе этих квантовых точек.

2. Материалы и методика эксперимента

Для изготовления органических светоизлучающих диодов на квантовых точках (ОСИД-КТ) были использованы такие известные органические химические соединения, как N, N' -дифенил- N, N' -бис(3-метилфенил)-[1,1'-дифенил]-4,4'-диамин (TPD), поли(3,4-этилендиокситиофен) полистирен сульфат (PEDOT:PSS), 8-гидроксинолилат алюминия (Alq_3). Они выполняли роли дырочнопроводящего (TPD), дырочноинжектиру-

† E-mail: andrewx@mail.ru

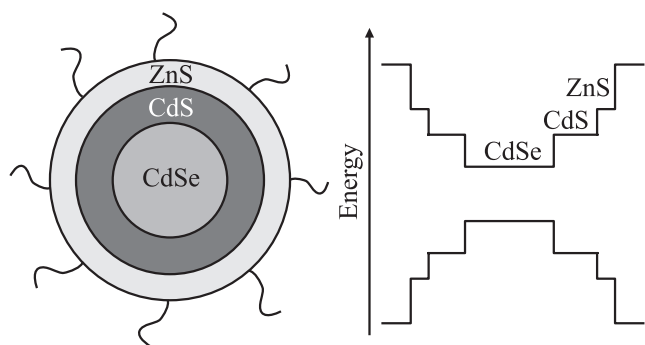


Рис. 1. Схематическое строение квантовой точки CdSe/CdS/ZnS (структура ядро–оболочка–оболочка), стабилизированной органическими лигандами, и ее качественная энергетическая диаграмма.

ющего (PEDOT:PSS) и электропроводящего (Alq_3) слоев.

Трехслойные коллоидные квантовые точки CdSe/CdS/ZnS (структура ядро–оболочка–оболочка) были синтезированы в компании ООО „Нанотех-Дубна“ по методикам, аналогичным описанным в статьях [8,9]. В такой структуре (рис. 1) потолок валентной зоны ядра расположен выше валентной зоны оболочек, а дно зоны проводимости — ниже, чем зоны проводимости оболочек, поэтому она имеет ряд преимуществ по сравнению со структурой без полупроводниковых оболочек. Во-первых, в ней волновые функции электрона и дырки локализованы в ядре, что увеличивает вероятность их рекомбинации внутри ядра, в то время как вероятность нерадикационного распада поверхностных состояний уменьшается. Это дает больший квантовый выход фотолюминесценции КТ [3]. Во-вторых, оболочки защищают активное ядро наночастицы от внешних воздействий, например, от молекул воды и кислорода, приводящих к деградации полупроводникового материала [10]. Молекулы-лиганды, покрывающие КТ, также повышают фотостабильность частиц. При этом ширина запрещенной зоны органического материала (этих молекул) значительно больше ширины запрещенной зоны ядра и оболочек КТ, что существенно для ОСИД-КТ. В качестве лигандов-стабилизаторов квантовых точек применялись лиганды с изогнутой и линейной структурой: олеиламин ($\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_2$), молекула которого изогнута за счет двойной связи, октилтиол ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$) и додекантиол ($\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{SH}$). Покрытие КТ октилтиолом и додекантиолом осуществлялось путем замены исходного лиганда олеиламина при длительном перемешивании дисперсии исходных КТ в избытке соответствующего алкилтиола и последующей многократной очисткой КТ переосаждением спиртами.

Наночастицы исследовались с помощью спектрометров поглощения и флуоресценции, просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) и растрового электронного микроскопа (РЭМ). Квантовый выход фотолюминесценции КТ определялся относительно родами-

на 6G ($\eta = 95\%$), растворенного в этаноле, по методике, описанной в статье [11]. Измерения показали, что это значение одинаково (различие не более 5%) для всех трех видов КТ, независимо от типа пассивирующего лиганда, и составляет $\sim 60\%$. Подбор растворов с одинаковой концентрацией КТ осуществлялся измерением спектров их поглощения с учетом закона Бугера–Ламберта–Бэра, согласно которому поглощение пропорционально концентрации. Изучение спектров фотолюминесценции растворов и пленок производилось на приборе Perkin Elmer LS45. Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 45.

Образцы органических светодиодов были изготовлены с использованием технологий центрифугирования и термического напыления и имели структуру: подложка/ITO/PEDOT:PSS/TPD/КТ(частичное заполнение поверхности)/ Alq_3 (30 нм)/Al (100 нм). Слой PEDOT:PSS наносился центрифугированием из раствора в воде на установке TC 100 Spin coater компании МТИ при частоте вращения 2000 об/мин. Слой квантовых точек и TPD накапливались одновременно из раствора в толуоле объемом 50 мкл при той же частоте. Данные, полученные на РЭМ (рис. 2), подтверждают фазовое разделение TPD и используемых КТ, которое впервые наблюдалось еще в 2002 г. для двухслойных квантовых точек с другими лигандами-стабилизаторами в работе [12]. Остальные слои, Alq_3 и алюминия, были напылены с помощью установки Univex 300 производства Leybold-Heraeus при давлении не выше $2 \cdot 10^{-5}$ Торр.

Спектры органических светодиодов измерялись спектрометром LR1 фирмы ASEQ Instruments. Измерения

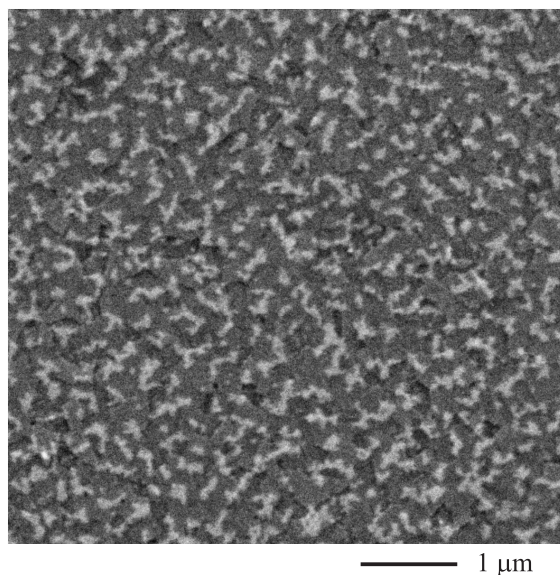


Рис. 2. Изображение КТ на поверхности TPD, полученное с помощью растрового электронного микроскопа, для примера показаны КТ с лигандами октилтиола. Более светлые участки соответствуют наночастицам, собравшимся в так называемую островковую структуру. Заполнение поверхности квантовыми точками составляет 20–25%.

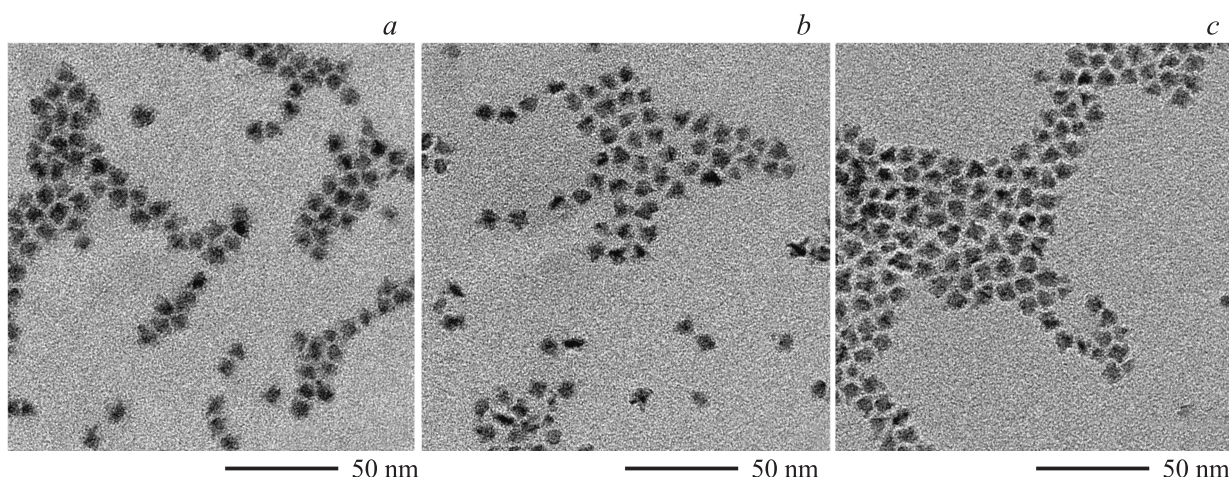


Рис. 3. Изображения в электронном просвечивающем микроскопе КТ с лигандами: *a* — октилтиол, *b* — олеиламин, *c* — додекантиол.

их вольт-амперных характеристик (ВАХ) проводились в течение нескольких секунд в автоматическом режиме с компьютерным управлением.

3. Экспериментальные результаты

Изображения квантовых точек в ПЭМ, стабилизированных различными лигандами, приведены на рис. 3. Из них видно, что, как и на поверхности TPD, наночастицы собираются в структуры островков на поверхности сетки для ПЭМ.

Промежутки между ближайшими КТ в одном островке обусловлены наличием пассивирующих лигандов, которые имеют менее плотную структуру по сравнению с КТ. Это расстояние, а также связанная с ним эффективная толщина оболочки лигандов (для дальнейших рассуждений — равная половине длины промежутка), определяется как длиной лиганда, так и факторами, зависящими от условий синтеза наночастиц. Оцененные длины таких промежутков для каждого случая представлены в таблице. Видно, что более толстый слой лигандов имеют КТ, покрытые молекулами олеиламина, менее толстый — покрытые молекулами октилтиола и додекантиола. Сравнение этого результата с химическими формулами лигандов показывает, что для исследованных КТ длина лиганда, определяемая количеством атомов углерода в цепи, коррелирует с толщиной слоя лигандов

Длины промежутков между ближайшими КТ, покрытыми разными лигандами

Лиганд	Среднее расстояние, нм	Стандартное отклонение, нм
Олеиламин	3.6	0.5
Октилтиол	2.7	0.6
Додекантиол	2.8	0.5

весьма условно. Так, в образцах с лигандами октилтиола и додекантиола, несмотря на то что данные молекулы имеют разную длину, наблюдается практически одинаковое среднее расстояние между квантовыми точками. Данный результат, вероятно, обусловлен различной степенью покрытия квантовых точек лигандами. Поскольку степень покрытия квантовой точки тем или иным лигандом измерить напрямую не представляется возможным и значение этого параметра может неконтролируемо меняться в процессе синтеза наночастиц, для оценки концентраций КТ в плотноупакованном слое можно рекомендовать только прямое измерение методами электронной микроскопии.

Также из полученных изображений было найдено распределение диаметров неорганической (без учета длин лигандов) части КТ, которое, как и ожидалось, в пределах погрешностей одинаково для квантовых точек с каждым типом лигандов и имеет форму гауссова пика с дисперсией по размерам 10% и средним диаметром ~ 7.5 нм.

Как известно, в ОСИД-КТ есть два основных механизма образования экситонов в КТ: прямая инжекция носителей заряда в КТ и ферстеровский перенос энергии с транспортных слоев, молекулы которых выступают в роли доноров экситонов [13]. При этом, как было отмечено в [13], большая часть экситонов образуется в электропроводящем слое Alq_3 вблизи границы $Alq_3/КТ$. Ранее для однослойных КТ было получено, что вклад в люминесценцию механизма прямой инжекции значительно зависит от эффективной толщины покрытия КТ лигандами и падает экспоненциально с ростом этой толщины [14]. Также в нашей предыдущей работе [15] было показано, что вероятность ферстеровской передачи энергии может сильно зависеть от расстояния R между слоем КТ и донором экситонов. Так, вероятность передачи энергии по ферстеровскому механизму от молекулы-донора, находящейся вблизи границы слоев $Alq_3/КТ$, к слою квантовых точек пропорционально (R_F/R^6) ,

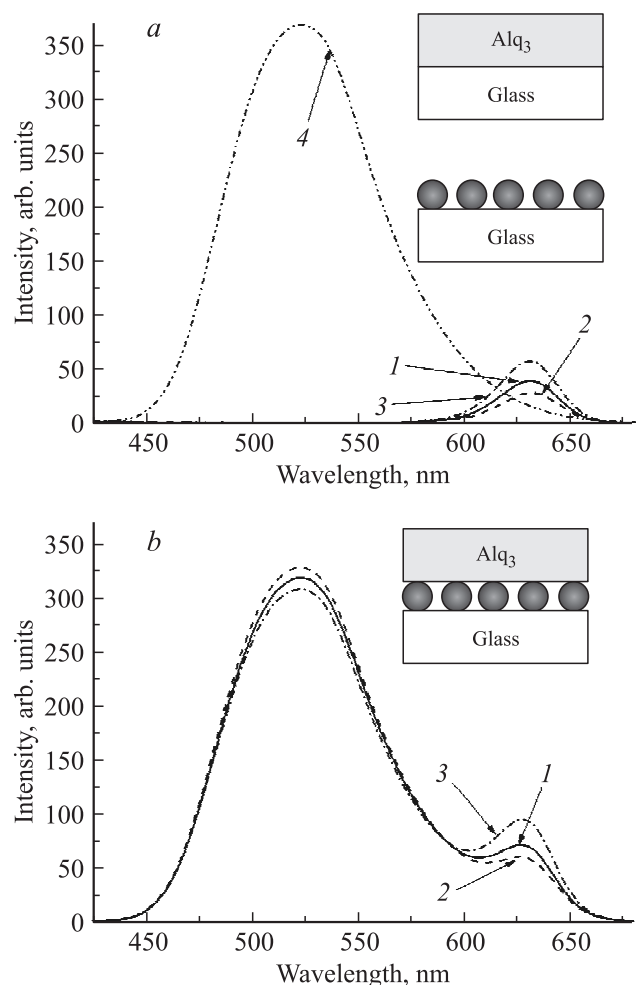


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции образцов структур стекло/КТ (*a*) и стекло/КТ/ Alq_3 (30 нм) (*b*). Лиганды: 1 — олеиламин, 2 — октилтиол, 3 — додекантиол. *a*: 4 — спектр фотолюминесценции образца стекло/ Alq_3 (30 нм). На вставках — схематические изображения образцов.

где R_F — ферстеровский радиус, характеризующий расстояние эффективной передачи энергии возбуждения от органической молекулы к одной квантовой точке, поэтому возрастание расстояния R на величину 1 нм при переходе от октилтиола к олеиламину (см. таблицу) может приводить к значительному снижению скорости ферстеровской передачи энергии.

Для определения того, каким образом зависит вклад в люминесценцию ферстеровского механизма в светодиодах на квантовых точках от типа лиганда, были исследованы спектры фотолюминесценции отдельных слоев Alq_3 , КТ (рис. 4, *a*), КТ/ Alq_3 (рис. 4, *b*), нанесенных на стекло и имевших ту же структуру, что и в изготовленных затем ОСИД-КТ.

Концентрация наночастиц в растворах при изготовлении структур стекло/КТ методом центрифугирования для каждого типа квантовых точек подбиралась одинаковой. Структуры стекло/КТ/ Alq_3 (30 нм) изготавливались напылением Alq_3 на уже измеренные образцы стекло/КТ.

Из рис. 4, *a* видно, что спектры фотолюминесценции слоев КТ с разными типами лигандов оказались различными по интенсивности, несмотря на то что при их нанесении использовались растворы с одинаковой концентрацией наночастиц и значения квантового выхода фотолюминесценции КТ равны. Мы объяснили это различием количества нанокристаллов на подложке, возникающим из-за погрешности при накапливании пленок КТ на центрифуге. После напыления слоя Alq_3 отмечалось увеличение интенсивности излучения от КТ на 40–55% и падение интенсивности Alq_3 на 10–15% (по сравнению с образцом стекло/ Alq_3). Ввиду малого поглощения пленок (не более 5% от падающего излучения) процессами перепоглощения можно пренебречь, поэтому изменение интенсивности объясняется ферстеровским переносом экситонов из слоя Alq_3 (30 нм) в слой нанокристаллов и оно в пределах погрешностей получилось независимым от длины пассивирующего лиганда. По-видимому, в нашем случае расстояние R между слоем КТ и молекулой-донором Alq_3 , находящейся вблизи слоя наночастиц, оказывается меньше критического R_F , поэтому эффективность передачи энергии [16] между донором и акцептором $E = 1/[1 + (R/R_F)^6]$ (она характеризует долю образующихся экситонов, которая переносится в КТ) с ростом толщины оболочки лигандов меняется незначительно, и в результате не происходит в конечном счете заметного изменения в интенсивности ферстеровского переноса экситонов из слоя Alq_3 в КТ.

Для сравнения характеристик органических светодиодов на основе КТ с различной толщиной слоя лигандов была изготовлена серия из трех органических диодов с квантовыми точками, покрытыми олеиламином, октилтиолом и додекантиолом. Концентрация наночастиц в растворах при изготовлении светодиодов во всех случаях была одинаковой и такой же, как в предыдущем эксперименте по фотолюминесценции.

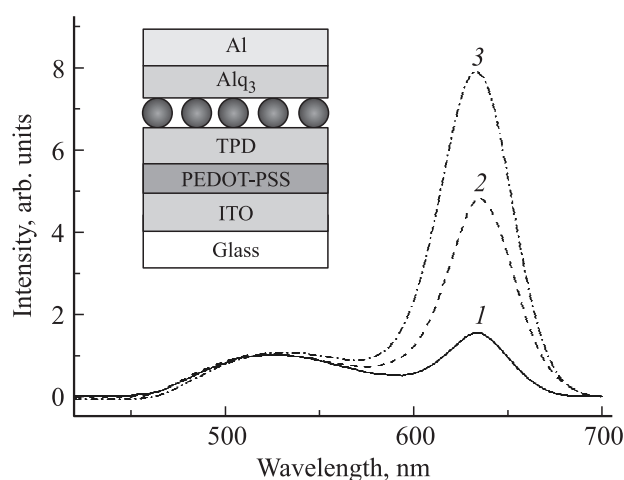


Рис. 5. Нормированные спектры электролюминесценции ОСИД-КТ на основе КТ с молекулами олеиламина (1), октилтиола (2), додекантиола (3) при напряжении 6.8 В. На вставке — схема светодиода.

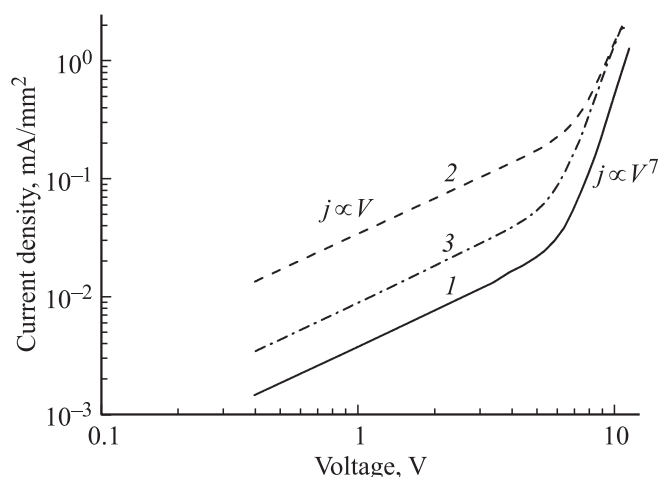


Рис. 6. Вольт-амперные характеристики ОСИД-КТ на основе КТ с молекулами олеиламина (1), октилтиола (2), додекантиола (3).

Спектры электролюминесценции изготовленных диодов, нормированные на излучение Alq₃, имеющего максимум на длине волны 525 нм, представлены на рис. 5. Более узкий пик излучения соответствует квантовым точками и имеет максимум на длине волны 635 нм. Видно, что соотношение пиков излучения КТ и Alq₃ изменилось в пользу квантовых точек по сравнению с опытом по фотолюминесценции. Такое поведение спектров можно объяснить как вкладом новых механизмов возбуждения КТ (прямой инжекцией носителей заряда в КТ и ферстеровским переносом энергии от транспортного слоя TPD), так и сужением зоны генерации экситонов в Alq₃ при переходе от фото- к электролюминесценции. Как было сказано выше, основная часть экситонов образуется в Alq₃ на границе со слоем КТ, поэтому, как и в случае с фотолюминесценцией, можно утверждать, что эффективность ферстеровской передачи энергии при изменении длины лиганда-пассиватора меняется незначительно. Из спектров также следует, что относительный вклад излучения от КТ больше для диода на основе наночастиц с короткими молекулами лигандов октилтиола и додекантиола по сравнению с относительно длинными молекулами олеиламина.

Представленные на рис. 6 ВАХ светодиодов $j(V)$ в двойном логарифмическом масштабе подтверждают влияние пассивирующих оболочек КТ на условия протекания зарядов в органических структурах. Видно, что при одинаковых напряжениях диоды на квантовых точках с наиболее длинными молекулами олеиламина имеют наименьшие рабочие токи, а с наиболее короткими молекулами октилтиола — наибольшие. Кроме того, на ВАХ всех трех диодов можно выделить два режима протекания тока: омический режим, при котором плотность тока j пропорциональна напряжению V , и режим, ограниченный ловушками, при котором $j \propto V^n$ ($n > 2$) [17].

Различие в ВАХ, а также в спектрах светодиодов на основе КТ с октилтиолом и додекантиолом, имеющих почти одинаковую толщину слоя, мы объяснили как следствие погрешности накопления пленок наночастиц в процессе изготовления, приводящей к разному заполнению нанокристаллов на подложке. При этом меньшие рабочие токи для ОСИД-КТ на квантовых точках с молекулами додекантиола свидетельствуют о большей концентрации наночастиц в слое (КТ являются барьером для носителей заряда), что согласуется со спектрами диодов. Интерпретировать же ВАХ и спектр ОСИД-КТ на основе наночастиц с молекулами олеиламина можно только исходя из различия в прямой инжекции, которая значительно ниже для нанокристаллов с толстым слоем олеиламина.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что толщина покрытия КТ лигандами слабо влияет на ферстеровский перенос энергии в ОСИД-КТ, но существенно — на прямую инжекцию электронов и дырок в КТ. Для получения светодиодов с большими рабочими токами при заданном напряжении (соответственно с большими яркостями), а также более чистым излучением от КТ лучше использовать наночастицы, покрытые более тонким слоем коротких молекул-лигандов (при условии, что покрытие этими лигандами не меняет характеристики КТ, такие как квантовый выход фотолюминесценции).

4. Заключение

Таким образом, нами показано, что толщина пассивирующей оболочки квантовой точки в плотноупакованном слое КТ определяется длиной лиганда лишь частично. На расстояние между квантовыми точками значительное влияние может оказывать степень покрытия КТ лигандами, поэтому при оценке концентраций КТ в плотноупакованном слое можно рекомендовать прямое измерение методами электронной микроскопии. Установлено, что в квантовых точках CdSe/CdS/ZnS толщина пассивирующей оболочки значительно влияет на электролюминесценцию в ОСИД-КТ. Для увеличения электролюминесценции, обусловленной прямой инжекцией зарядов, необходимо выбирать пассиваторы с наименьшей длиной молекулы.

Авторы благодарны С.А. Амброзевичу (ФИАН) за помощь и консультации, а также А.А. Лизуновой (МФТИ) за помощь в проведении микроскопических измерений.

Список литературы

- [1] C.W. Tang, S.A. VanSlyke. Appl. Phys. Lett., **51**, 913 (1987).
- [2] C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi. J.Amer. Chem. Soc., **115**, 8706 (1993).
- [3] J. Lim, W.K. Bae, J. Kwak, S. Lee, C. Lee, K. Char. Optical Materials Express, **2** (5), 594 (2012).
- [4] Р.Б. Васильев, Д.Н. Дирин, *Квантовые точки: синтез, свойства, применение* (М., ФНМ, 2007).

- [5] G.M. Akselrod, F. Prins, L.V. Poulikakos, Elizabeth M.Y. Lee, M.C. Weidman, A.J. Mork, A.P. Willard, V. Bulovic, W.A. Tisdale. *Nano Lett.*, **14**, 3556 (2014).
- [6] P.R. Brown, K. Donghun, R.R. Lunt, N. Zhao, M.G. Bawendi, J.C. Grossman, V. Bulovic. *ACS Nano*, **8** (6), 5863 (2014).
- [7] A.M. Munro, J.A. Bardecker, M.S. Liu, Y.-J. Cheng, Y.-H. Niu, I.J.-L. Plante, A.K.-Y. Jen, D.S. Ginger. *Microchimica Acta*, **160** (3), 345 (2008).
- [8] J.Z. Niu, H. Shen, C. Zhou, W. Xu, X. Li, H. Wang, S. Lou, Z. Du, L.S. Li. *Dalton Trans.*, **39**, 3308 (2010).
- [9] H. Shen, H. Wang, Z. Tang, J.Z. Niu, S. Lou, Z. Du, L.S. Li. *Cryst. Eng. Commun.*, **11**, 1733 (2009).
- [10] P. Reiss, M. Protiere, L. Li. *Small*, **5** (2), 154 (2009).
- [11] J.N. Demasa, G.A. Crosby. *Phys. Chem.*, **75** (8), 991 (1971).
- [12] S. Coe, W.-K. Woo, M. Bawendi, V. Bulovic. *Nature*, **420**, 800 (2002).
- [13] P.O. Anikeeva. *Ph. D. thesis* (Massachusetts, USA, MIT, 2009) p. 46.
- [14] Y. Liu, M. Gibbs, J. Puthussery, S. Gaik, R. Ihly, H.W. Hillhouse, M. Law. *Nano Lett.*, **10** (5), 1960 (2010).
- [15] А.А. Ващенко, В.С. Лебедев, А.Г. Витухновский, Р.Б. Васильев, И.Г. Саматов. *Письма ЖЭТФ*, **96** (2), 118 (2012).
- [16] P.R. Selvin. *Nature Structural and Molecular Biology*, **7**, 730 (2000).
- [17] Z. Chen, B. Nadal, B. Mahler, H. Aubin, B. Dubertre. *Adv. Funct. Mater.*, **24** (3), 269 (2013).

Редактор Л.В. Шаронова

Influence of length of passivating ligand quantum dots on electro-optical characteristics of organic light-emitting diodes

N.S. Kurochkin⁺⁺, A.A. Vashchenko⁺⁺,
A.G. Vitukhnovsky^{+*≠}, P.N. Tananaev[•]

⁺ P.N. Lebedev Physical Institute,
Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia

^{*} Moscow Institute of Physics and Technology,
141700 Dolgoprudny, Russia

[≠] National Research Nuclear University MEPhI,
115409 Moscow, Russia

[•] N.L. Dukhov VNIIA,
101000 Moscow, Russia

Abstract We have studied electro-optical characteristics of organic light-emitting diodes with quantum dots passivated with organic ligands of different lengths. It is established, that the thickness of quantum dot ligand cover influences slightly on the Förster energy transport in light-emitting diode, but significantly affects the direct injection of charge carriers into quantum dot layer. The thickness of quantum dot passivating cover is determined both by the ligand length and the degree of covering of quantum dot with ligands.