

Фото- и электролюминесценция полупроводниковых коллоидных квантовых точек в органических матрицах: QD-OLED

© А.Г. Витухновский⁺, А.А. Ващенко⁺, Д.Н. Бычковский[‡], Д.Н. Дирин^{*},
П.Н. Тананаев^{*}, М.С. Вакштейн^{*}, Д.А. Коржонов⁺

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

^{*} ООО „НТИЦ „Нанотех-Дубна“,
141980 Дубна, Московская обл., Россия

[‡] ООО „ОПТОГАН-ОСР“,
198205 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 22 апреля 2013 г. Принята к печати 30 апреля 2013 г.)

Представлены результаты экспериментального исследования образцов органических светодиодов с люминесцентными слоями, изготовленными на основе двух типов полупроводниковых квантовых точек CdSe/CdS/ZnS со средним диаметром ядра CdSe 3.2 и 4.1 нм и одинаковым общим диаметром 6.5 нм. Определены зависимости эффективности светодиодов от прикладываемого напряжения. Высказаны предложения о способах оптимизации конструкции эффективных светоизлучающих диодов.

Коллоидные полупроводниковые квантовые точки (КТ) имеют значительно меньшую ширину линий излучения, $\sim (30-40)$ нм, по сравнению с традиционными люминофорами, которые используются в качестве источников белого света при определенной комбинации или как излучатели в определенной части спектра. Имеется возможность перестройки по спектру излучения при изменении их размера и структуры. При встраивании квантовых точек в различные светоизлучающие системы их спектр излучения может регулироваться в диапазоне от синей части спектра до среднего инфракрасного диапазона. Следует отметить их фотостабильность и высокий порог фотообесцвечивания, а также высокую квантовую эффективность. Эти важные преимущества коллоидных квантовых точек делают их хорошими кандидатами для использования не только в качестве эмиттеров в органических светодиодах [1–3], но и в качестве преобразователей спектра.

Коллоидные квантовые точки при определенных условиях можно использовать как объекты безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения (ферстеровский перенос). Возможность спектральной перестройки в результате эффекта квантового конфайнмента позволяет управлять ферстеровским переносом и контролировать передачу энергии [4,5].

В данной работе исследовано органическое светоизлучающее устройство, использующее в качестве активного излучающего элемента слой коллоидных квантовых точек CdSe/CdS/ZnS, имеющих конструкцию ядро-оболочка (core-shell). В литературе применяется англоязычная аббревиатура таких устройств QD-OLED (quantum dot organic light emitting diode). Использовано два образца квантовых точек — КТ1 и КТ2. Состав оболочек подобран так, чтобы они имели одинаковый внешний размер, $D_{\text{QD}} = (6.5 \pm 0.3)$ нм, и разный размер ядра: КТ1 — (3.2 ± 0.3) нм, КТ2 — (4.1 ± 0.3) нм (схе-

матически строение КТ изображено на рис. 1). По сравнению с аналогичными двухслойными КТ данные точки имеют более высокий квантовый выход люминесценции (КТ1 — 45%, КТ2 — 85%) с максимумами люминесценции на 590 нм (КТ1) и 630 нм (КТ2), а также обладают более высокой фотостабильностью [6,7].

Квантовые точки CdSe/CdS/ZnS, стабилизированные длинноцепочечными органическими аминами (длина цепи ~ 1.5 нм), были синтезированы в компании ООО „НТИЦ „Нанотех-Дубна“. Методика синтеза аналогична представленной в [8]. Синтез состоит из двух стадий. Сначала с помощью высокотемпературного коллоидного синтеза получают ядра CdSe с узким распределением по размерам ($\sim 10\%$). Их используют для дальнейшего послойного наращивания CdS и ZnS в среде олеатов и олеиламина после выделения и очистки. Рост оболочек проведен в растворе в октадецене при температуре $t = 240^\circ\text{C}$. Полученные образцы были исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ), оптической спектроскопии поглощения и лю-

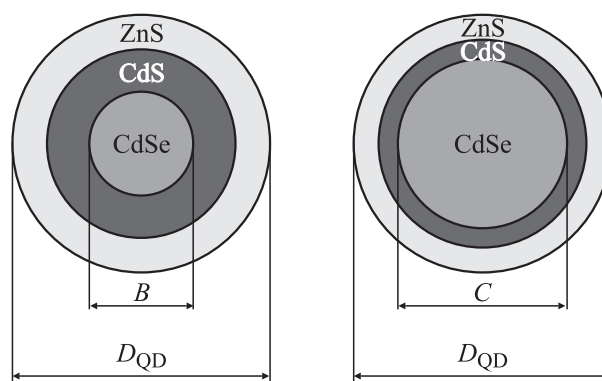


Рис. 1. Квантовые точки CdSe/CdS/ZnS одинакового внешнего диаметра, но с разным диаметром ядра: $D_{\text{QD}} = 6.5$ нм, $B = 3.2$ нм, $C = 4.1$ нм.

[†] E-mail: alexei@sci.lebedev.ru

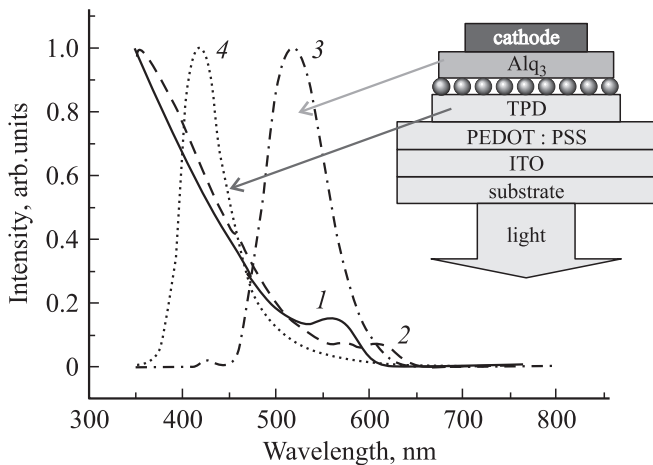


Рис. 2. Спектры поглощения квантовых точек CdSe/CdS/ZnS (1, 2) и спектры фотолюминесценции транспортных слоев (3, 4): 1 — КТ1, 2 — КТ2, 3 — слой Alq₃ с электронной проводимостью, 4 — слой TPD с дырочной проводимостью. На вставке — конструкция светоизлучающего устройства QD-OLED.

минесценции. Диаметр ядра CdSe квантовых точек по данным ТЕМ составил для КТ1 3.2 нм и для КТ2 4.1 нм с дисперсией размеров 10%; общее увеличение диаметра от наращивания оболочки для квантовых точек CdSe/CdS составляло $l_{\text{CdS}} = 3.2$ и 2.6 нм соответственно.

Образцы органических светоизлучающих устройств были созданы с использованием технологии центрифугирования (spin-coating) и имели следующую структуру ITO/PEDOT/TPD:KT (15 нм)/Alq₃ (30 нм)/Al (см. рис. 2, вставка). Концентрация КТ была подобрана таким образом, чтобы обеспечить высаживание при центрифугировании монослоя квантовых точек на поверхности слоя TPD с дырочной проводимостью.

Спектры поглощения были измерены при помощи спектрофотометра Perkin Elmer 45 в спектральном диапазоне 300–800 нм, спектры фото- и электролюминесценции — спектрометром Maya Pro 2000, Ocean Optics.

Одна из основных целей работы состояла в изучении влияния размеров ядра CdSe гибридной частицы на спектральные и электронные характеристики светоизлучающего диода и скорости передачи энергии электронного возбуждения от органических молекул (доноров) активному слою квантовых точек (акцепторов). В качестве молекул доноров рассматривались молекулы Alq₃, tris(8-hydroxyquinolinato) aluminium и TPD, *N, N'*-bis(3-methylphenyl)-*N, N'*-bis(phenyl)-benzidine), — составляющие соответственно электронный и дырочный транспортные слои светоизлучающего устройства. В ранней работе авторов [9] сделано основное предположение о механизме возбуждения квантовых точек активного слоя путем переноса энергии электронного возбуждения от донорных слоев.

Согласно [10], скорость (K_{D-A}) передачи энергии экситонного возбуждения от одной органической мо-

лекулы монослоя квантовых точек с поверхностной плотностью ρ_A определяется выражением

$$K_{D-A} = \frac{R_F^6}{\tau} \int_0^\infty \frac{2\pi\rho_A r dr}{(r^2 + l^2)^3} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{l_F}{l}\right)^4. \quad (1)$$

Здесь τ — время релаксации фотолюминесценции органических молекул, $\tau = 0.9$ нс для TPD и 18.2 нс для Alq₃, l — расстояние от молекулы донора до плоскости монослоя (см. рис. 2). Величина l_F определяет характерный размер эффективной передачи энергии экситонного возбуждения слою квантовых точек. В случае плотноупакованного слоя $l_F = R_F^{3/2}/a^{1/2}$ (a — внешний радиус квантовой точки). Ферстеровский радиус R_F , характеризующий расстояние эффективной передачи энергии от органической молекулы одной квантовой точке, вычисляется по формуле [11]

$$R_F^6 = \frac{3c}{32\pi^4 n^4} \int_0^\infty F_D(\lambda) \sigma_A(\lambda) \lambda^2 d\lambda. \quad (2)$$

Здесь c — скорость света, n — показатель преломления органической матрицы, $n = 1.7$, $\sigma_A(\lambda)$ — сечение поглощения света квантовой точкой (акцептором), $F_D(\lambda)$ — спектр фотолюминесценции органической молекулы (донора), нормированный условием $2\pi c \int_0^\infty F_D(\lambda) d\lambda / \lambda^2 = 1$.

Отметим также, что абсолютные величины скоростей передачи экситонного возбуждения от молекул TPD и Alq₃ плотноупакованному слою квантовых точек CdSe/CdS составляют соответственно $K_{D-A} = 1.1 \cdot 10^9$ и $5.5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ при расстоянии $l = l_F$ и заданных геометрических параметрах квантовой точки. Это позволяет сделать вывод о том, что в наших условиях передача энергии экситонного возбуждения более эффективным образом происходит от молекул TPD, чем от молекул Alq₃. Необходимые для соответствующих расчетов значения R_F и $l_F = R_F^{3/2}/a^{1/2}$, входящие в формулу (1), приведены в таблице. Константы скорости передачи энергии экситонного возбуждения посчитаны для условного расстояния $l = 10$ нм.

Полученные на основе квантовых точек CdSe/CdS/ZnS образцы QD-OLED имели довольно яркое свечение, достигавшее 400 кд/м² (рис. 3, кривые 1, 2).

Ферстеровский радиус, R_F , и характерная длина, $l_F = R_F^{3/2}/a^{1/2}$, передачи экситонного возбуждения от органических молекул TPD и Alq₃ (D) плотноупакованному слою гибридных квантовых точек CdSe/CdS/ZnS (A) с внешним диаметром D_{QD}

$D \rightarrow A$	TPD \rightarrow КТ	TPD \rightarrow КТ	Alq ₃ \rightarrow КТ	Alq ₃ \rightarrow КТ
D_{QD} , нм	6.4	6.7	6.4	6.7
R_F , нм	6.87	6.44	6.46	5.95
l_F , нм	10.1	8.9	9.2	7.9
K_{D-A} , с^{-1}	$1.14 \cdot 10^9$	$0.69 \cdot 10^9$	$3.9 \cdot 10^7$	$2.1 \cdot 10^7$

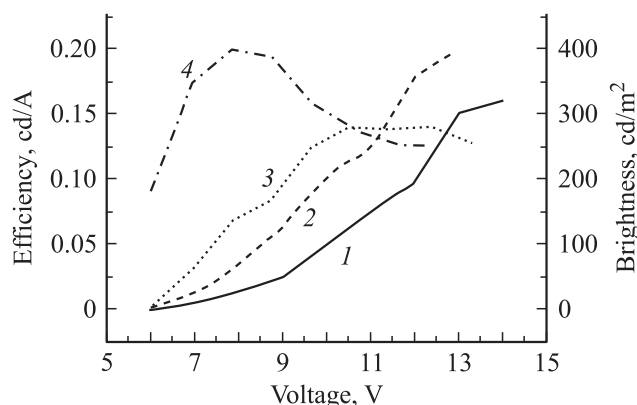


Рис. 3. Вольт-яркостные характеристики (1, 2) и токовая эффективность QD-OLED (3, 4) на основе КТ: 1, 3 — КТ1, 2, 4 — КТ2.

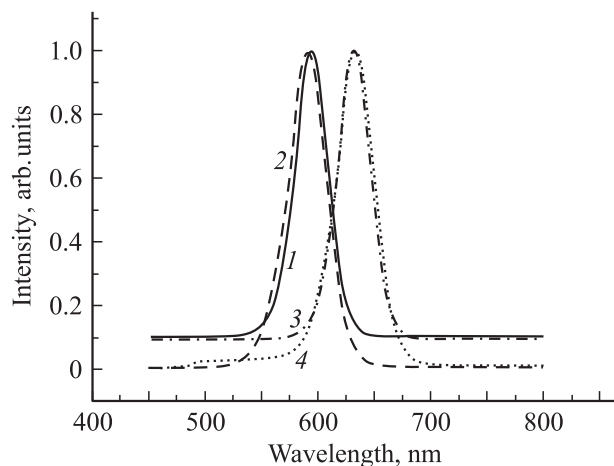


Рис. 4. Спектры фото- (1, 3) и электролюминесценции (2, 4) квантовых точек CdSe/CdS/ZnS. 1, 2 — КТ1, 3, 4 — КТ2.

Из таблицы следует, что скорости переноса энергии для более „длинноволновых“ квантовых точек (с большим ядром) оказываются в среднем в 2 раза меньше, чем для более „коротковолновых“ (с меньшим ядром). С учетом того, что квантовый выход „коротковолновых“ квантовых точек в 2 раза меньше, чем „длинноволновых“ (45 и 85% соответственно), становятся понятными одинаковые значения эффективности получаемых светодиодов при работе на высоких напряжениях (рис. 3, кривые 3, 4).

Приведенные на рис. 4 спектры электролюминесценции сопоставлены со спектрами фотолуминесценции квантовых точек в толуоле. Хорошее совпадение и максимумов излучения, и формы свидетельствует, что наблюдается действительно излучение QD-OLED. Авторы не ставили задачу получения высоких энергетических параметров QD-OLED, необходимо было выяснить роль параметров квантовых точек, в первую очередь размера ядра, в излучательных свойствах квантовых точек. При выборе неорганического наноразмерного излучате-

ля следует также принимать во внимание паразитный процесс мерцания люминесценции (blinking) при непрерывном возбуждении. Данный эффект может оказывать значительное влияние на эффективность QD-OLED с квантовыми точками, имеющими более тонкую оболочку [12].

Результаты исследования показывают важность конструкции наноразмерного излучателя, в частности соотношения размеров ядра и толщины оболочки. Очевидно, что образцы с диаметром ядра КТ 4.1 нм имеют более высокую эффективность при низких напряжениях (см. рис. 3, кривая 4). Проведенные исследования показывают, что изменение размеров ядра и оболочки квантовых точек CdSe/CdS позволяет существенно влиять не только на спектральные характеристики QD-OLED (в том числе на длину волны и ширину линии излучения), но и значительно модифицировать скорости передачи электронного возбуждения от органических молекул (доноров) квантовым точкам.

Работа выполнена при финансовой поддержке ООО „Оптоган — органические световые решения“. Авторы благодарны С.А. Амброзевичу за помощь и консультации.

Список литературы

- [1] J. Lim, W.K. Bae, J. Kwak, S. Lee, C. Lee, K. Char. *Opt. Mater. Exp.*, **2** (5), 594 (2012).
- [2] S. Coe-Sullivan, Z. Zhou, Y. Niu, J. Perkins, M. Stevenson, C. Breen, P.T. Kazlas, J.S. Steckel. *SID Symp. Digest of Technical Papers*, **42** (1), 135 (2011).
- [3] K.S. Cho, E.K. Lee, W.J. Joo, E. Jang, T.H. Kim, S.J. Lee, S.J. Kwon, J.Y. Han, B.K. Kim, B.L. Choi, J.M. Kim. *Nature Photon.*, **3**, 341 (2009).
- [4] C.R. Kagan, C.B. Murray, M.G. Bawendi. *Phys. Rev. B*, **54**, 8633 (1996).
- [5] S. Nizamoglu, H.V. Demir. *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 151111 (2009).
- [6] Q. Sun, G. Subramanyam, L. Dai, M. Check, A. Campbell, R. Naik, J. Grote, Y. Wang. *ACS Nano*, **3** (3), 737 (2009).
- [7] J. Kwak, W.K. Bae, D. Lee, I. Park, J. Lim, M. Park, H. Cho, H. Woo, D.Y. Yoon, K. Char, S. Lee, C. Lee. *Nano Lett.*, **12** (5), 2362 (2012).
- [8] Y.F. Loginova, S.V. Dezhurov, V.V. Zherdeva, N.I. Kazachkina, M.S. Wakstein, A.P. Savitsky. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **419** (1), 54 (2012).
- [9] А.А. Ващенко, В.С. Лебедев, А.Г. Витухновский, Р.Б. Васильев, И.Г. Саматов. *Письма ЖЭТФ*, **96** (2), 118 (2012).
- [10] H. Kuhn. *J. Chem. Phys.*, **53**, 101 (1970).
- [11] Th. Forster. *Ann. Phys. Modern Quant. Chem.*, **437**, 55 (1948).
- [12] Y. Chen, J. Vela, H. Htoon, J.L. Casson, D.J. Werder, D.A. Bussian, V.I. Klimov, J.A. Hollingsworth. *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (15), 5026 (2008).

Редактор Л.В. Шаронова

Photo- and electroluminescence of colloid semiconductor quantum dots in organic matrixes: QD-OLED

*A.G. Vitukhnovskii⁺, A.A. Vaschenko⁺,
D.N. Bychkovskii[‡], D.N. Dirin^{*}, P.N. Tananaev^{*},
M.S. Vakshtein^{*}, D.A. Korzhonov⁺*

⁺ Lebedev Physical Institute,
Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia
RTTC „Nanotech-Dubna“, LLC
141980 Dubna, Russia
[‡] „Optogan-OLS“ LLC,
198205 St. Petersburg, Russia

Abstract Experimental results of investigation of organic light-emitting diodes with emitting layers are presented for two types of semiconductor quantum dots CdSe/CdS/ZnS with the same total diameter of 6.5 nm, but different core diameter of CdSe (3.2 and 4.1 nm). The dependence of the efficiency of the QD-OLEDs on the applied voltage is studied. The way of design optimization of the light-emitting diodes is suggested.