

文章编号: 2095-4980(2019)03-0519-05

低温溶液法制备氧化钼及其在 QLEDs 中的应用

张婷婷^{1,2}, 顾小兵², 杨培志^{*1}, 熊楠菲², 李 凤², 张 芹^{*2}, 李清华²

(1. 云南师范大学 可再生能源材料先进技术与制备教育部重点实验室, 云南 昆明 650500;

2. 南昌航空大学 江西省光电检测技术工程实验室, 江西 南昌 330063)

摘 要: 空穴注入层(HIL)在量子点发光二极管(QLEDs)中有重要作用。使用低温溶液法制备了 MoO_x 纳米颗粒, 将其在氧化铟锡(ITO)玻璃上旋涂成膜后使用不同温度进行退火处理, 并作为空穴注入层进行量子点发光二极管的制作。实验结果表明, 氧化钼薄膜有着与ITO玻璃阳极和Poly-TPD空穴传输层匹配的能级, 可用作量子点发光二极管的空穴注入层, 而使用经100 °C退火处理后的 MoO_x 薄膜作为空穴注入层的器件性能最佳: 器件启亮电压为2.5 V, 最高外量子效率为11.6%, 在偏压为10 V时, 器件的最高亮度达到27 100 cd/m²。

关键词: 氧化钼; 低温溶液法; 量子点; 纳米颗粒; 发光二极管

中图分类号: TN304.2

文献标志码: A

doi: 10.11805/TKYDA201903.0519

Low-temperature solution-processed molybdenum oxide and its application for QLEDs

ZHANG Tingting^{1,2}, GU Xiaobing², YANG Peizhi^{*1}, XIONG Nanfei², LI Feng², ZHANG Qin^{*2}, LI Qinghua²

(1.Key Laboratory of Ministry of Education for Advanced Technique & Preparation for Renewable Energy Materials, Yunnan Normal University, Kunming Yunnan 650500, China; 2.Jiangxi Engineering Laboratory for Optoelectronics Testing Technology, Nanchang Hangkong University, Nanchang Jiangxi 330063, China)

Abstract: Hole Injection Layer(HIL) plays a key role in Quantum dot-based Light Emitting Diodes (QLEDs). Herein, MoO_x nanoparticles are prepared with a solution method under low temperature, next they are coated on the surface of Indium Tin Oxide(ITO) substrate by means of spin casting with following anneal under different temperatures, and then used as HILs to fabricate QLEDs. The experimental results show that the energy level of MoO_x film is matched to those of the ITO and Poly-TPD, and MoO_x is suitable to be used as HIL for QLEDs. By analyzing the performance of all the fabricated devices, it can be concluded that the QLEDs, corresponding to the MoO_x film annealed under 100 °C, exhibits the best turn-on voltage, External Quantum Efficiency(EQE) and brightness. In detail, this device has a low turn-on voltage of 2.5 V, a high EQE of 11.6%, and the highest brightness of 27 100 cd/m² at 10 V.

Keywords: molybdenum oxide; low-temperature solution synthesis; quantum dot; nanoparticles; Light Emitting Diodes

量子点(Quantum Dots, QDs)发光材料半峰宽窄, 发光波长调节范围广, 通过调节材料组成或反应温度, 发光波可覆盖可见光谱范围并延展至近红外区域, 且制备方法简单, 成本低廉, 被认为是新一代光电材料, 在发光二极管(LED)的照明和显示领域有广泛应用^[1-5]。自1994年量子点发光二极管(QLEDs)原型第一次被提出, 得益于量子点材料的制作工艺不断改进, QLEDs的性能已有极大提高, 如外量子效率(External Quantum Efficiency, EQE)在20世纪90年代小于0.01%, 而2014年, 浙江大学彭笑刚课题组研发的红光QLED的EQE已超过20%, 提高了约2 000倍^[6-7]。目前, QLEDs的电子传输层(Electron Transfer Layer, ETL)大多采用无机TiO₂或ZnO纳米颗粒, 而空穴传输层(Hole Transfer Layer, HTL)则为1,2,4,5-四(三氟甲基)苯(Poly(9-vinylcarbazole), PVK)、聚

收稿日期: 2018-02-02; 修回日期: 2018-05-07

基金项目: 国家自然科学基金面上基金资助项目(11774141; 61765011); 云南师范大学研究生科研创新基金资助项目; 广东省普通高校青年创新人才类资助项目(2018KQNCX153); 云南省基础研究重点资助项目(2017FA024)

*通信作者: 杨培志 email:pzyang@hotmail.com; 张 芹 email:zhangqin@163.com

(9-乙炔吡唑)(Poly(9,9-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl) diphenylamine), TFB)或 Poly-TPD(Poly[bis(4-phenyl)(4-butylphenyl)amine])等, 采用聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸)(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS)做空穴注入层(HIL)和表面修饰层。然而商业 PEDOT:PSS 呈弱酸性, 极易腐蚀 ITO 电极, 且能够吸收空气中的湿气, 导致器件寿命降低。

常见的过渡金属氧化物(Transition Metal Oxides, TMOs), 如 V_2O_5 ^[8], MoO_3 ^[9], WO_3 ^[10]等, 具有较高的功函数, 常在光电器件中被用作 HIL, 如有机发光二极管、太阳能电池等。然而, 大多数 TMOs 都采用真空蒸镀沉积制作。这种方法容易造成材料浪费, 且不适合大面积生产。化学溶液方法方便快捷, 成本低, 因此使用溶液法制备 TMOs 也一直备受关注。2013 年, 南洋理工大学杨绪勇课题组^[11]报道了利用溶液法制备 WO_3 纳米颗粒, 并且将其用在了 QLEDs 中, 得到了性能相对稳定的 QLEDs。2016 年, 南方科技大学陈树明课题组^[12]使用溶液法制备了 V_2O_5 纳米颗粒, 并作为 HIL 用于量子点发光器件中, 得到了 EQE 为 7.25%、电流效率为 10.91 cd/A 的 QLED 器件。2016 年, 台湾国立成功大学苏炎坤课题组^[13]在 80 °C 下分解四水合钼酸铵得到了 MoO_x 纳米颗粒, 经紫外光电子能谱(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS)测定, MoO_x 的功函数为 5.6 eV, 取代 PEDOT:PSS 作为 QLEDs 的 HIL, 器件的电流效率达到 10.8 cd/A。本文利用低温溶液法制备了 MoO_x 纳米颗粒, 并作为 HIL 材料应用在 QLEDs 器件中。在不同温度下对 MoO_x 薄膜进行加热, 并对相应条件下的 QLEDs 进行测试, 发现 MoO_x 薄膜在 100 °C 下加热后, QLEDs 器件性能表现最佳, 最高亮度达到 27 100 cd/m², 最高 EQE 为 11.6%。

1 实验部分

1.1 材料

钼粉(99.5%)、无水乙醇(99.8%)、过氧化氢(H_2O_2 , 30%)、去离子水、丙酮(95%)、异丙醇(95%)、二水合醋酸锌(99.995%)、四甲基氢氧化铵(98%)、无水乙醇、正辛烷(98%)、氯代苯(99.9%)、二甲基亚砜(99.9%)、PEDOT:PSS、Poly-TPD、CdSe/CdS/ZnS QDs。

1.2 实验

低温溶液法制备 MoO_x : 0.1 g 钼粉超声使其完全分散在 10 mL 无水乙醇中, 然后往溶液中逐滴加入 0.3 mL 的 H_2O_2 (30%), 剧烈搅拌反应 24 h。由于乙醇中的氢离子进入氧化钼晶格中, 溶液颜色先由灰变成黄色, 最后变成暗蓝色。接着将溶液在 40 °C 真空干燥箱中干燥, 最后将干燥得到的粉末溶解在 10 mL 的无水乙醇中得到 1 mg/mL 的 $H_{1-x}MoO_x$ 溶液。值得注意的是, 在此制备过程中, 乙醇主要起到以下 2 个作用: a) 减缓钼粉与 H_2O_2 之间的剧烈反应, 控制反应速度; b) 在反应过程中提供负电荷和氢离子, 少量的氢离子进入氧化钼晶格, 从而可制备得到 $H_{1-x}MoO_x$ 溶液。

ZnO 纳米颗粒的制备: 0.626 5 g 二水合醋酸锌溶解在 30 mL 的二甲基亚砜溶液中, 标记为溶液 A; 0.996 7 g 四甲基氢氧化铵溶解在 10 mL 无水乙醇中, 标记为溶液 B。将溶液 B 逐滴滴入溶液 A 中, 搅拌反应 1 h, 然后加入 160 μ L 二乙醇胺, 再搅拌反应 5 min 后停止反应。向原液中加入 3 倍的甲苯, 离心得到白色沉淀, 即 ZnO 纳米颗粒。将 ZnO 纳米颗粒溶解在无水乙醇中, 配制成浓度为 30 mg/mL 的溶液, 保存在冰箱中待用。

QLEDs 的研制: 将 ITO 玻璃分别放在去离子水、丙酮、异丙醇中各超声 15 min, 将超声后的 ITO 玻璃用氮气吹干, 放进紫外臭氧机中处理 15 min。设置匀胶机的转速为 3 000 rpm, 用移液枪取 $H_{1-x}MoO_x$ 溶液快速滴在高速旋转的 ITO 上, 旋涂 50 s 后取下 ITO 玻璃, 放在加热板上以设定温度进行退火处理, 30 min 后, 得到 MoO_x 薄膜。然后将 ITO 玻璃转移到手套箱中($O_2 < 20$ ppm, $H_2O < 20$ ppm), 以速度 2 000 rpm, 时间 30 s 旋涂 poly-TPD 空穴传输层, 并在 120 °C 下加热处理 20 min 并冷却。然后以速度 2 000 rpm, 时间 30 s 旋涂 CdSe/CdS/ZnS QDs, 再以速度 2 000 rpm, 时间 40 s 旋涂 ZnO 纳米颗粒, 接着 60 °C 蒸发多余的溶剂。最后在 4×10^{-6} mbar 的真空环境下, 以热蒸发的方式蒸镀 100 nm 厚、有效面积为 4 mm² 的金属 Al 电极。

2 结果分析与讨论

2.1 MoO_x 薄膜的测试与表征

将 1 mg/mL 的 $H_{1-x}MoO_x$ 溶液旋涂在经紫外臭氧处理后的 ITO 上成膜, 接着在空气中放在加热面板上进行退火处理, 退火温度 100 °C, 得到 MoO_x 薄膜。 MoO_x 薄膜用于半导体器件中时, 它的能级结构是一个非常值得考究的因素。图 1(a)~图 1(c)分别为 MoO_x 薄膜 UPS 的全谱, 以及全谱的二次电子截断区域和价带边缘区域。 MoO_x

薄膜的功函数可以从图 1(b)所示的二次电子截断区域得到,为 $21.22-16.48=4.74$ eV,而一般氧化钼的功函数都在 $4.25\sim 5.7$ eV^[14],因此制备的 MoO_x 薄膜符合要求。 MoO_x 的费米能级可由图 1(c)所示的价带边缘区域得到,为 3.26 eV。因此计算出 MoO_x 能级结构的价带顶(Valence Band Maximum, VBM)为 $4.74+3.26=8.00$ eV。图 1(d)是 H_xMoO_3 溶液的吸收光谱,做切线后可以得到 H_xMoO_3 的禁带宽度是 3.38 eV,从而 MoO_x 的导带底(Conduction Band Minimum, CBM)经计算为 $8.00-3.38=4.62$ eV。图 1(e)为空穴层的能级结构图,此图说明电子由空穴传输层 Poly-TPD 注入到半导体 MoO_x 层的传输机制。ITO(功函数约为 4.6 eV)和 VBM 为 8.00 eV 的 MoO_x 薄膜之间存在很大的能障,导致空穴很难从 ITO 注入到 MoO_x ,而再从 MoO_x 的 VBM 到 Poly-TPD 的 HOMO(Highest Occupied Molecule Orbital)能级 5.2 eV 也有 2.8 eV 的能障,几乎不可能实现空穴的传输。但是对于这样的能级结构,电子的传输就容易得多,这是因为 MoO_x 的 CBM 约为 4.62 eV,与 Poly-TPD 的 HOMO 能级间只有 0.58 eV 的势垒差,电子可以很容易从 Poly-TPD 薄膜传输至 MoO_x 薄膜。换言之,空穴从 MoO_x 注入到 Poly-TPD 可以看作是电子从 Poly-TPD 的 HOMO 能级传输到 MoO_x 的 CBM,因此 MoO_x 薄膜作为空穴传输层,与作为器件阳极的 ITO 和作为空穴注入层的 Poly-TPD 是能级匹配的。这种机理目前常被用来解释半导体氧化物和有机空穴传输层之间的空穴注入过程。

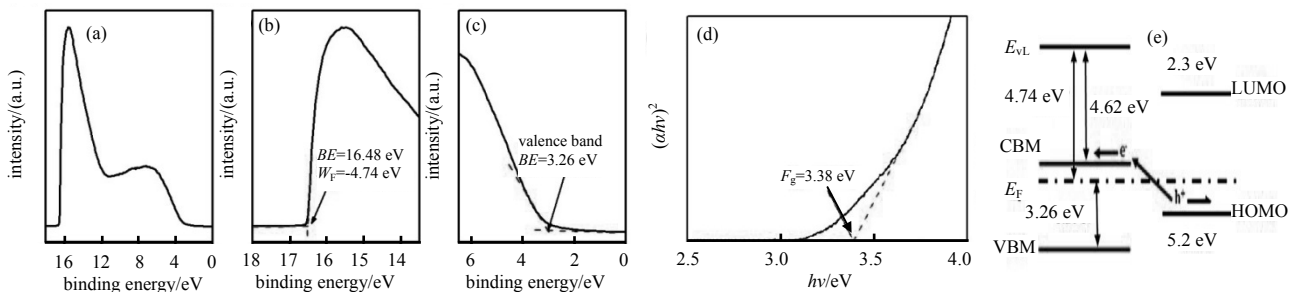


Fig.1 (a) UPS spectra of MoO_x film; (b) secondary-electron cut-off; (c) zoom-in of valence band edge; (d) schematic of hole injection mechanism; (e) absorption spectra of $\text{H}_{1-x}\text{MoO}_x$ solution

图 1 (a) MoO_x 薄膜的 UPS 全谱; (b) 二次电子截断区域; (c) 价带边缘区域; (d) $\text{H}_{1-x}\text{MoO}_x$ 溶液的吸收光谱; (e) 空穴注入机理简图

2.2 CdSe/CdS/ZnS 量子点的测试与表征

将 CdSe/CdS/ZnS QDs 作为 QLED 的发光层, CdSe/CdS/ZnS QDs 的透射电镜图(Transmission Electron Microscope, TEM)如图 2(a)所示。从 TEM 图中可以看到 CdSe/CdS/ZnS QDs 大多呈现出四边形形状,大小均一,颗粒平均直径在 8.25 nm 左右。图 2(a)中的插图为 CdSe/CdS/ZnS QDs 的高倍透射电镜图(High-Resolution Transmission Electron Microscope, HRTEM),从中可见到该量子点清晰规则的晶体结构,表明该量子点高度结晶状态。图 2(b)给出该量子点的 X 射线衍射光谱图(X-Ray Diffraction, XRD),图中仅有最外层的 ZnS 的衍射峰,并没有出现 CdSe 和 CdS 的衍射峰,因此, ZnS 壳层包覆效果明显,量子点表面缺陷得以减少。该量子点的量子荧光产率经测试大约在 90% 左右。图 2(c)是该量子点的可见吸收光谱和荧光光谱(Photoluminescence, PL)。从图 2(c)可以看到 CdSe/CdS/ZnS QDs 的吸收峰大约在 612 nm 左右,发射峰在 625 nm 左右,存在较大的斯托克斯位移。该量子点的荧光光谱的半高全宽约 29 nm,表明量子点发射纯正红光。

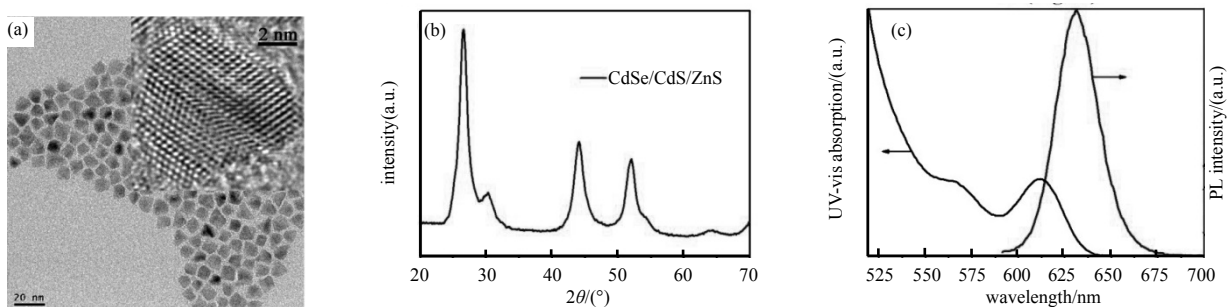


Fig.2 (a) TEM picture, the illustration is HRTEM picture; (b) XRD spectra and (c) abs and PL spectra of CdSe/CdS/ZnS QDs

图 2 CdSe/CdS/ZnS QDs 的(a) TEM 照片, 插图是 HRTEM 照片; (b) XRD 衍射谱; (c) 吸收谱和 PL 谱

2.3 MoO_x 作为空穴传输层的 QLED 器件的研制

图 3(a)~图 3(b)分别为 QLED 器件的结构示意图和能级分布图。本文使用的 QLED 结构为 ITO(180 nm)/MoO_x(8 nm)/Poly-TPD(30 nm)/QDs(40 nm)/ZnO(30 nm)/Al(100 nm)。其中, ITO 玻璃基地具有光透过率高和电阻率低等特点, 用作 QLED 器件的正极; MoO_x 能级结构与 ITO 和 Poly-TPD 能级匹配, 可用作空穴注入层; Poly-TPD 用作空穴传输层材料, 其 HOMO 能级-5.2 eV 和 $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的空穴迁移率, 可有效促进空穴的注入和传输。ZnO 纳米颗粒^[15]-3.5 eV 的导带底和-7.3 eV 的价带顶可起到促进电子注入和阻挡空穴传输到阴极的作用, 更好地将电子空穴对锁在量子点层, 从而增加电子-空穴对的复合几率。

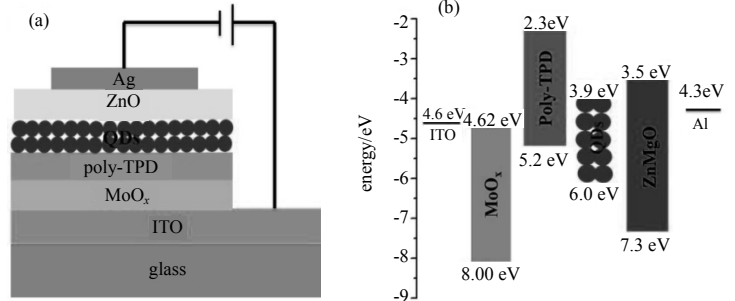


Fig.3 (a) schematic diagram and (b) energy level diagram of QLED device
图 3 QLED 器件的(a) 结构示意图和(b) 能级分布图

将经 80 °C, 100 °C, 150 °C, 200 °C 退火处

理后的 MoO_x 薄膜作为空穴注入层, 使用图 3 所示 QLED 器件的结构, 制作了 4 组 QLED 器件, 并对其性能进行测试, 测试结果如图 4 所示。为了提高实验结果可比性, 这 4 组 QLED 器件除了空穴注入层 MoO_x 薄膜的退火处理温度不同, 其他实验条件均相同。图 4(a)为 4 组器件的电流效率和亮度随偏压的变化关系, 图 4(b)为 4 组器件的外量子效率随偏压的变化关系。

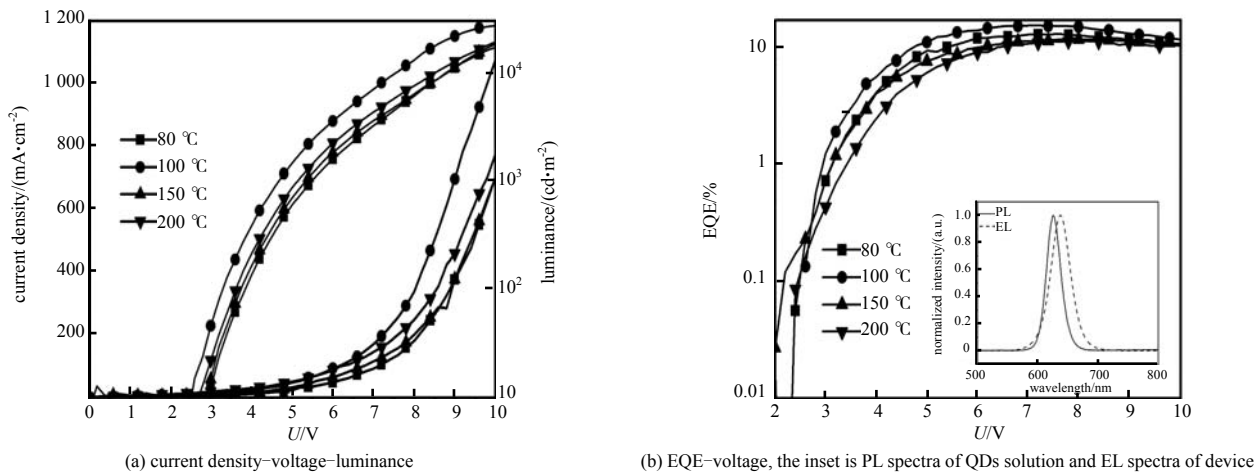


Fig.4 Device performance for QLED
图 4 QLED 性能比较

由图 4(a)~图 4(b)可见, 退火处理温度对 MoO_x 薄膜性能的影响很大, 从而导致 4 片器件的性能存在明显差异。由图 4(a)可知, 4 组 QLED 均在 2.5~3 V 开始启亮, 属于较低的启亮电压, 其中 MoO_x 经 100 °C 退火处理对应的器件的启亮电压为 2.5 V, 是所有器件中最低的。由图 4(b)可知, 这 4 组器件在 10 V 的时候亮度均达到最高, 但此时, MoO_x 经 100 °C 退火处理对应的器件的亮度最高, 为 27 100 cd/m², 另 80 °C, 150 °C 和 200 °C 所对应器件的最高亮度分别为 17 101.5 cd/m², 18 261.5 cd/m² 和 19 031.5 cd/m²。这些器件性能的差异可能来源于经退火处理的 MoO_x 薄膜的平整度不同以及功函数的不同。从电流密度来看, 如图 4(a)所示, 4 组样品在 6.5 V 之前的电流密度都低于 200 mA/cm², 并没有很明显的区别, 说明 4 种温度对薄膜的平整度影响不大; 而在 7 V 以后, 电流密度呈指数增长, 100 °C 对应器件的电流密度增长速度最快, 且亮度最高, 说明 MoO_x 薄膜经 100 °C 退火处理后达到了一个理想的功函数。除此以外, 从图 4(b)可以看到, MoO_x 经 100 °C 退火处理对应的器件 EQE 最高达到了 11.6%, 而其他 3 组分别是 10.3%, 10.7% 和 10.4%。因此, 作为空穴注入层, MoO_x 薄膜经 100 °C 退火处理后, 可使 QLED 器件性能达到最佳。

图 4(b)的插图给出 CdSe/CdS/ZnS QDs 溶液的 PL 谱和 MoO_x 经 100 °C 退火处理对应的 QLED 器件的电致发光(Electroluminescence, EL)谱。从图中可看到 EL 谱较 PL 谱有半峰全宽展宽和发射峰红移的现象, EL 峰从 PL 峰 625 nm 红移 13 nm 至 638 nm 处。相邻量子点之间的相互作用以及电场导致的斯托克斯效应减弱激子的结合能均可能是 EL 谱峰红移的原因。

3 结论

本文使用低温溶液法成功制备了 MoO_x 纳米颗粒溶液, 将其旋涂在 ITO 玻璃上成膜并在 $80\text{ }^\circ\text{C}$, $100\text{ }^\circ\text{C}$, $150\text{ }^\circ\text{C}$ 以及 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 4 种温度下进行退火处理, 使用紫外光电子能谱分析了 MoO_x 薄膜的价带和导带, 发现其能级与 ITO 玻璃阳极和 Poly-TPD 空穴传输层能级匹配, 能作为 QLEDs 器件的空穴注入层。使用经 4 种温度退火处理的 MoO_x 薄膜, 成功制备了稳定、高效率的 QLEDs 器件。通过对所制备的 QLEDs 器件性能的测试与分析, 发现 MoO_x 薄膜经 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 退火处理后, QLEDs 器件的启亮电压为 2.5 V , 最高 EQE 为 11.6% , 在偏压为 10 V 时, 最高亮度为 $27\ 100\text{ cd/m}^2$ 。

参考文献:

- [1] YANG X, ZHAO D, LECK K S, et al. Full visible range covering InP/ZnS nanocrystals with high photometric performance and their application to white Quantum Dot Light-Emitting Diodes[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(30):4180–4185.
- [2] ANIKEEVA P O, HALPERT J E, BAWENDI M G, et al. Quantum Dot Light-Emitting Devices with electroluminescence tunable over the entire visible spectrum[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(7):2532–2536.
- [3] QIAN L, ZHENG Y, XUE J, et al. Stable and efficient Quantum-Dot Light-Emitting Diodes based on solution-processed multilayer structures[J]. *Nature Photonics*, 2011, 5(9):543–548.
- [4] ZHANG Y, XIE C, SU H, et al. Employing heavy metal-free colloidal quantum dots in solution-processed white Light-Emitting Diodes[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(2):329–332.
- [5] SCHREUDER M A, XIAO K, IVANOV I N, et al. White Light-Emitting Diodes based on ultrasmall CdSe nanocrystal electroluminescence[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(2):573–576.
- [6] COLVIN V L, SCHLAMP M C, ALIVISATOS P A. Light-Emitting Diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer[J]. *Nature*, 1994, 370(4):354–357.
- [7] DAI X, ZHANG Z, JIN Y, et al. Solution-processed, high-performance Light-Emitting Diodes based on quantum dots[J]. *Nature*, 2014, 515(7525):96–99.
- [8] VISHAL S, LI G, YAO Y, et al. Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(7):073508.
- [9] LI G, CHU C, SHROTRIYA W, et al. Efficient inverted polymer solar cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(25):253503.
- [10] MEYER J, WINKLER T, HAMWI S, et al. Transparent inverted organic Light-Emitting Diodes with a tungsten oxide buffer layer[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(20):3839–3843.
- [11] YANG X, MA Y, MUTLUGUN E, et al. Stable, efficient, and all-solution-processed Quantum Dot Light-Emitting Diodes with double-sided metal oxide nanoparticle charge transport layers[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(1):495–499.
- [12] ZHANG H, WANG S, SUN, et al. Solution-processed vanadium oxide as an efficient hole injection layer for Quantum-Dot Light-Emitting Diodes[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(4):817–823.
- [13] VU H T, SU Y K, CHIANG R K, et al. Solution-processable MoO_x for efficient Light-Emitting Diodes based on giant quantum dots[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2016, 28(20):2156–2159.
- [14] 孟鑫沛. 钼及氧化钼纳米冷阴极的制备技术[D]. 广州:中山大学, 2008. (MENG Xinpei. Molybdenum and molybdenum oxide nano preparation of cold cathode technology[D]. Guangzhou, China: Sun Yat-sen University, 2008.)
- [15] 林左叶, 梁炯强, 刘韩, 等. 高迁移率 ZnO 纳米线的太赫兹探测器应用[J]. 太赫兹科学与电子信息学报, 2014, 12(5):647–652. (LIN Zuoye, LIANG Jongqiang, LIU Han, et al. High mobility ZnO nanowires for terahertz detection applications[J]. *Journal of Terahertz Science and Electronic Information Technology*, 2014, 12(5):647–652.)

作者简介:



张婷婷(1983–), 女, 福建省晋江市人, 博士, 讲师, 主要研究方向为光电材料与器件。
email: zhangtingting83@163.com.

杨培志(1966–), 男, 昆明市人, 博士, 教授, 主要研究方向为光电材料与器件。