

· 成果快报 ·

兼具高亮度高效率量子点发光二极管(QLED)的结构设计及应用研究

申怀彬¹ 高强^{2,3} 林岳⁴ 李晓光³ 贾瑜^{1,5}
王书杰¹ 杜祖亮^{1*} 李林松^{1*} 张振宇^{2*}

1. 河南大学 特种功能材料重点实验室/高效显示与照明技术国家地方联合工程中心/
纳米功能材料与应用协同创新中心, 开封 475004;
2. 中国科学技术大学 国际功能材料量子设计中心/合肥微尺度物质科学国家研究中心/
量子信息与量子物理协同创新中心, 合肥 230026;
3. 深圳大学 高等研究院, 深圳 518060;
4. 中国科学技术大学 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 合肥 230026;
5. 郑州大学 物理与工程学院, 郑州 450001)

[摘要] 量子点发光二极管(QLED)存在高亮度时效率低、高效率下亮度低的问题。如何在高亮度的同时保持高效率、且具有高稳定性,是QLED领域亟需解决的难题,也是制约其在高亮高效显示和照明领域应用的关键技术瓶颈。针对这一挑战,本研究团队通过设计以硒为阴离子贯穿元素的核壳结构量子点(CdSe/ZnSe),优化了发光层能级与传输层能级的匹配,提高了载流子的注入效率和平衡,从而实现了器件整体性能的大幅度提升。在可见光区标志性的红、绿、蓝三基色QLED器件上,获得的最高亮度和外量子效率分别达到356 000、614 000、62 600 cd/m²和21.60%、22.90%、8.05%。在器件稳定性方面,红色和绿色QLED器件的寿命达到160万小时以上,蓝色的寿命达到7 000小时以上,解决了以往QLED在高亮度下低效率、高效率下低亮度的关键难题,首次实现了兼具高亮度高效率的红、绿、蓝QLED器件,原理上展示了QLED在显示与照明两大领域都将大有作为。

[关键词] 量子点发光二极管;核壳结构;外量子效率;高效高亮

由于量子限域和量子尺寸效应,半导体量子点具有激发光谱宽、半峰宽窄、发光波长连续可调和可溶液加工等特点,受到广泛关注^[1]。经过30多年的发展,量子点材料已实现了“绿色合成路线”,尤其是发展的“无磷法”高质量量子点材料绿色合成技术,实现了量子产率大于90%的高稳定核壳结构量子点材料的可控制备,为基于量子点材料的光电器件打下了坚实的基础^[2]。自1994年第一次提出QLED的器件结构以来,量子点发光二极管(QLED)作为量子点主动发光和显示中最基本的单

元,其研制取得了长足的进展,整体性能在过去几年中得到了稳步提高^[3]。作为在低亮度显示领域的应用,量子点发光二极管要满足在相对较低的亮度范围内运行($<2\ 000\text{ cd/m}^2$)且具有较高的外部量子效率(EQE)技术指标。目前,红绿蓝三基色QLED的亮度、外量子效率等技术指标上已经满足了作为低亮度显示器件的要求。然而,基于QLED在高亮度显示和照明领域的应用,要求亮度必须达到 $10^3\sim 10^4\text{ cd/m}^2$,同时在此高亮度下还要有较高的外量子效率EQE($\sim 6\%$)^[4]。到目前为止,文献报道

收稿日期:2019-04-23;修回日期:2019-05-17

* 通信作者,Email:zld@henu.edu.cn;lsli@henu.edu.cn;zhangzy@ustc.edu.cn

QLED 器件都是在高效率 and 低亮度下工作,或者在高亮度和低效率下工作。对于红色 QLED,尽管通过器件结构优化,器件的外量子效率已经提高到了 $\sim 20\%$,但其 EQE 的峰值亮度仍然在 $100 \sim 2000 \text{ cd/m}^2$ 的范围内,低于高亮度显示和照明应用的阈值^[5]。对于绿色 QLED 来说,最近才由加拿大 Edward H. Sargent 小组通过对量子点进行配体交换,提高载流子传输效率,实现了高亮度下且具有高的外量子效率($\sim 6\%$)^[6]。作为三基色缺一不可的蓝色,虽然最高 EQE 已经提高到 18% 以上,但对应的亮度(大约 10^2 cd/m^2)更低,而且器件寿命的稳定性依然没有得到解决^[7]。因此,在高亮度下同时保持高效率、且具有高稳定性,成为 QLED 在照明领域应用迫切需要解决的难题,也是制约其在高效高亮显示和照明领域应用的关键技术瓶颈。

“量身定制”量子点是实现高性能 QLED 的关键,只有获得稳定可靠的高性能量子点才能为后续的器件研究和应用打下基础。因此,量子点的发展基本和器件结构优化同步进行。自从将具有相对较高荧光量子产率的核壳结构 CdSe/CdS 量子点引入至 QLED,核壳结构量子点成了主要研究对象且取得了飞速的发展^[8]。其优势在于壳层能够很好地保护量子点,减少表面缺陷,抑制非辐射跃迁提高量子产率和材料稳定性,同时也对 QLED 器件中电荷的注入势垒造成显著影响。该注入势垒主要由两方面的因素构成,一是电荷传输层与核壳结构量子点的壳层及核之间的能级差,此处势垒主要是影响 QLED 的启亮电压;另一个则是由核壳结构量子点的壳层厚度引起的载流子注入势垒,该势垒主要影响载流子的注入效率和平衡,最终体现为影响器件效率的高低。因此通过对量子点壳层材料种类、组分、厚度选择实现调控发光层的能级结构,有望获得载流子高度平衡的功能层能级匹配,从而获得高效、高亮和高稳定性 QLED^[9]。

结合上述研究背景,针对 QLED 领域关键技术瓶颈,本研究团队从量子点的合成设计入手,构筑了以 Se 为阴离子贯穿元素的新型核壳结构高量子产率量子点(CdSe/ZnSe)。该核壳结构量子点实现了 Se 元素全颗粒分布及核、壳界面处的合金桥连,有效降低了空穴注入势垒,优化了量子点发光层能级与电荷传输层能级的匹配,提高了载流子的注入效率,克服了以往 QLED 中由于空穴注入不足、电子注入过多所引起的一系列问题,从而实现了器件整体性能的大幅度提升。基于该核壳结构量子点构筑

了高性能红绿蓝三基色 QLED 器件,其最高亮度和外量子效率分别达到 356000 cd/m^2 、 614000 cd/m^2 、 62600 cd/m^2 和 21.60% 、 22.90% 、 8.05% ^[10]。突破了以往 QLED 在高亮度下低效率、高效率下低亮度的关键难题,首次实现了兼具高亮度高效率的红绿蓝三基色 QLED 器件。

为了揭示这一新型核壳结构量子点 QLED 器件优异性能的原因,并为 QLED 器件进一步优化设计提供指导思路,我们对该核壳结构量子点和器件的能级结构进行了全面而深入的研究。首先,器件性能优异的一个主要原因是使用了 ZnSe 作为外壳材料,与广泛使用的 ZnS 或 CdS 壳层材料相比 ZnSe 具有较浅的价带能级,因此空穴注入的势垒可以得到有效的降低,从而提高空穴注入效率,改善量子点发光层电子-空穴的注入平衡,最终在高亮度下获得较高的器件效率^[10]。由于整个核/壳量子点 Se 元素的贯穿,从而使空穴可以更有效地注入到量子点的价带,大幅度提高了电子-空穴在量子点发光层的复合效率,从而提升了 QLED 器件的亮度和电流效率。在结构方面,在整个核/壳区域使用覆盖元素 Se 能够在原子水平上最大限度地提高壳层结构化学亲合力,并且有利于形成更好的界面。通过原子分辨球差电镜和扫描透射电镜图像清晰地展示 Se 元素在整个核壳结构量子点中的贯穿分布情况(图 1)。此外,该生长方法还促进了 Zn 原子向 CdSe 核的扩散,在 CdSe 晶核和 ZnSe 壳层之间形成了梯度 ZnCdSe 作为桥接层,从而有效抑制了尖锐势垒界面存在时造成的量子点闪烁现象的发生,极大提高了量子点膜的荧光量子产率和稳定性。

为了更加深入地理解 QLED 器件在高亮度下具有高效率的工作机制,通过建立等效电路模型,半定量的分析了 QLED 器件工作的基本原理。量子点发光二极管中的电致发光是载流子(电子和空穴)在量子点层辐射复合的结果。在 QLED 器件中表现为 3 种电流之间的竞争:(1) 通过量子点发光层的复合电流,对整体 EQE 有积极的贡献;(2) 由载流子迁移率不平衡和注入效率低下引起的漏电流,是引起器件效率滚降的主要因素;(3) 电阻电流,电子或空穴仅通过导带或价带,不发生复合^[11]。在这种唯象模型中,我们将 EQE 和电流密度的模拟结果与实验数据进行了比较,结果显示理论与实验结果的一致性充分证明了所提出模型的有效性^[10]。

为了更准确地描述新型 QLED 的发光特性,我们引入了一个新概念——“有效亮度(EFL)”,其定义

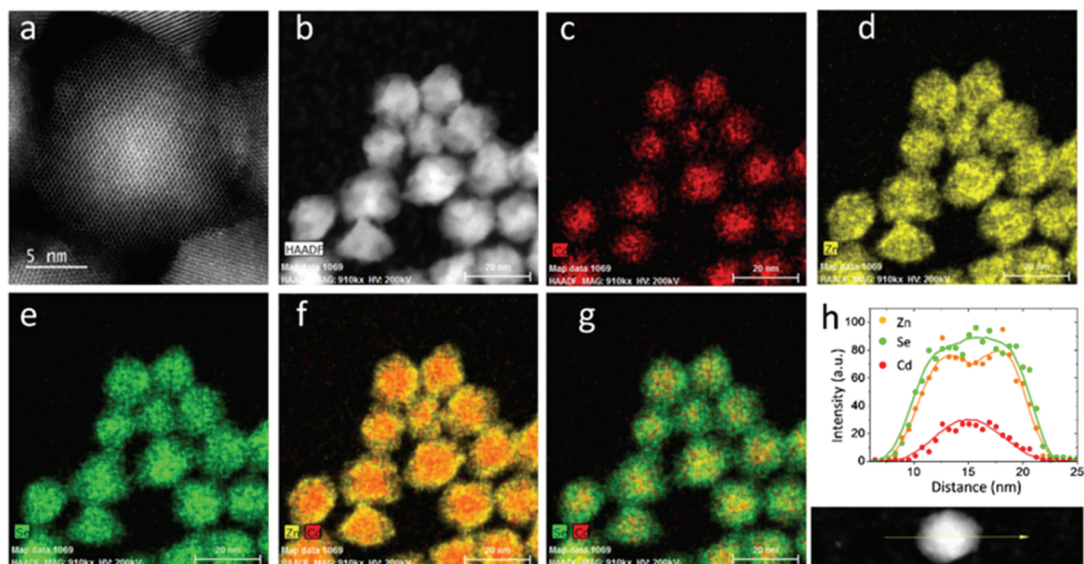


图1 CdSe/ZnSe核壳结构量子点球差电镜图和元素组分。(a) m 原子分辨球差电镜图;(b) STEM图像。(c)–(g) Cd、Zn和Se元素在量子点中的分布。(h) Cd、Zn和Se在核壳结构量子点中的线性。

为峰值EQE与其相对应发光强度的乘积,该概念的提出可有效的评估器件发光性能^[10]。而且,从照明对亮度和效率的要求来看,实验结果得到的三色QLED都已超过了相应的指标阈值。另外,QLED器件的工作稳定性(寿命)是制约其未来应用的另一个关键因素。研究结果显示,此新型QLED器件在寿命方面也表现出色,在初始亮度为 100 cd/m^2 时,红色、绿色QLED的 T_{50} 工作寿命(亮度下降到初始亮度一半的时间)达到160万小时以上,蓝色寿命达到7000小时以上。绿色和蓝色器件的寿命也是目前最高纪录。

本研究工作以硒为阴离子贯穿元素的核壳结构量子点(CdSe/ZnSe)为基础,构筑了兼具高亮度高效率红、绿、蓝三色QLED,使QLED性能突破了在照明领域的应用的阈值,解决了在高效高亮显示和照明领域应用的关键技术瓶颈。通过理论计算和模拟所建立的器件模型,不仅为材料体系的选择以及器件工作机制的理解提供了新的物理基础,也为未来QLED领域在量子点材料体系的设计和器件的进一步优化(尤其是蓝光)等方面提供了新思路。

致谢 本文工作得到国家自然科学基金(项目批准号:U1604261, 61474037, 61504040)资助。

参 考 文 献

- [1] Alivisatos AP. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science*, 1996, 271(5251): 933–937.
- [2] Shen HB, Bai XW, Wang AQ, et al. High-efficient deep blue light-emitting diodes by using high quality $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}/\text{ZnS}$ core/shell quantum dots. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(16): 2367–2373.
- [3] Colvin VL, Schlamp MC, Alivisatos AP. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer. *Nature*, 1994, 370 (6488): 354–357.
- [4] Shirasaki Y, Supran GJ, Bawendi MG, et al. Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies. *Nature Photonics*, 2013, 7(1):13–23.
- [5] Dai XL, Zhang ZX, Jin YZ, et al. Solution-processed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots. *Nature*, 2014, 515(7525): 96–101.
- [6] Li XY, Zhao YB, Fan FJ, et al. Bright colloidal quantum dot light-emitting diodes enabled by efficient chlorination. *Nature Photonics*, 2018, 12(3): 159–164.
- [7] Wang OY, Wang L, Li ZH, et al. High-efficiency, deep blue $\text{ZnCdS}/\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}/\text{ZnS}$ quantum-dot-light-emitting devices with an EQE exceeding 18%. *Nanoscale*, 2018, 10(12): 5650–5657.
- [8] Talapin DV, Lee JS, Kovalenko MV, et al. Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications. *Chemical Reviews*, 2010, 110(1): 389–458.
- [9] Bae WK, Park YS, Lim JH, et al. Controlling the influence of Auger recombination on the performance of quantum-dot light-emitting diodes. *Nature Communication*, 2013, 4: 2661–2665.

- [10] Shen HB, Gao Q, Zhang YB, et al. Visible quantum dot light-emitting diodes with simultaneous high brightness and efficiency. *Nature Photonics*, 2019, 13(3):192—197.
- [11] van Mensfoort SLM, Coehoorn R. Determination of injection barriers in organic semiconductor devices from capacitance measurements. *Physical Review Letters*, 2008, 100(8): 086802.

Structure design and application research of visible quantum dot light-emitting diodes with simultaneous high brightness and efficiency

Shen Huaibin¹ Gao Qiang^{2, 3} Lin Yue⁴ Li Xiaoguang³ Jia Yu^{1, 5}
Wang Shujie¹ Du Zuliang¹ Li Linsong¹ Zhang Zhenyu²

- (1. *Key Laboratory for Special Functional Materials of Ministry of Education, National & Local Joint Engineering Research Center for High-efficiency Display and Lighting Technology, and Collaborative Innovation Center of Nano Functional Materials and Applications, Henan University, Kaifeng 475004;*
2. *International Center for Quantum Design of Functional Materials (ICQD), Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, and Synergetic Innovation Center of Quantum Information and Quantum Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026;*
3. *Institute for Advanced Study, Shenzhen University, Shenzhen, 518060;*
4. *Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026;*
5. *School of Physics and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001*)

Abstract Quantum dot light-emitting diodes (QLEDs) have a long-standing mutex of high brightness and high efficiency. How to maintain high efficiency and high stability at high brightness is an urgent problem to be solved and also is a key technical bottleneck restricting the QLED's application in the fields of high-efficient display and lighting. To overcome this challenge, we designed a series of core-shell quantum dots (CdSe/ZnSe) with Se throughout the core/shell regions, optimized the matching of energy level between the emitting layer and the transport layer, improved the carrier injection efficiency and balance, and thus achieved a substantial improvement in the overall performance of the device. The maximum EQEs reached up to 21.60%, 22.90% and 8.05% for red, green and blue emission QLEDs with corresponding peak brightness of 356 000 cd/m², 614 000 cd/m² and 62 600 cd/m², respectively. For the device stability, the operation lifetime of red and green QLEDs reached up to 1.6 million hours, and lifetime of blue QLEDs also achieved 7 000 hours. All the performance of those QLEDs indicated that it solved the key problem of unachievable simultaneous attainment of high brightness and high efficiency QLEDs in the past. Red, green, and blue QLED devices with simultaneous high brightness and efficiency were achieved successfully for the first time, and this demonstrated, in principle, the significant potential applications of QLEDs in fields of display and lighting.

Key words quantum dot light-emitting diodes; core-shell structure; external quantum efficiency; high brightness and efficiency