

## CdSe 胶质量子点的电致发光特性研究

楼腾刚<sup>1</sup>, 胡炼<sup>1</sup>, 吴东锴<sup>1</sup>, 杜凌霄<sup>1</sup>, 蔡春锋<sup>1</sup>, 斯剑霄<sup>2</sup>, 吴惠桢<sup>1</sup>

(1. 浙江大学 物理学系, 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027; 2. 浙江师范大学 物理系, 金华 321004)

**摘要:** 采用胶体化学法合成硒化镉(CdSe)胶质量子点, 在此基础上制成了以 CdSe 胶质量子点为有源层, 结构为 ITO/ZnS/CdSe/ZnS/Al 的电致发光(EL)器件. 透射电镜测量表明量子点的尺寸为 4.3 nm, 扫描电子显微镜测量 ZnS 薄膜和 Al 薄膜结果显示表面均较为平整, 由器件结构的 X 射线衍射分析观察到了 CdSe(111)、ZnS(111)等晶面的衍射, 表明器件中包含了 CdSe 量子点和 ZnS 绝缘层材料. 光致发光光谱表征胶质量子点的室温发光峰位于 614 nm, 电致发光测量得到器件在室温下的发光波长位于 450 ~ 850 nm, 峰值在 800 nm 附近. 本文对电致发光机制及其与光致发光光谱的区别进行了讨论.

**关键词:** CdSe; 量子点; 电致发光; 光致发光

中图分类号: O443 文献标识码: A

## Electroluminescent Characteristics of CdSe Colloidal Quantum Dots

LOU Teng-Gang<sup>1</sup>, HU Lian<sup>1</sup>, WU Dong-Kai<sup>1</sup>, DU Ling-Xiao<sup>1</sup>, CAI Chun-Feng<sup>1</sup>, SI Jian-Xiao<sup>2</sup>, WU Hui-Zhen<sup>1</sup>

(1. Department of Physics, State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Department of physics, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

**Abstract:** Electroluminescent (EL) devices with an ITO/ZnS/CdSe/ZnS/Al structure were fabricated using chemically synthesized colloidal CdSe quantum dots (QDs) as active layer. The size of the CdSe QDs is about 4.3 nm measured by a transmission electron microscope. Scanning electron microscope characterization shows smooth surfaces of ZnS layers and Al electrodes. CdSe (111) and ZnS (111) diffraction peaks are observed in the X-ray diffraction patterns, verifying the incorporation of CdSe QDs and ZnS insulator materials in the devices. Room temperature photoluminescence (PL) spectra reveal that the CdSe QDs' emission peak is located at 614 nm. EL measurements at room temperature show a broad emission band ranging from 450 nm to 850 nm with a peak wavelength located at about 800 nm. Finally, the light emitting mechanism for the EL devices is proposed and the discrepancy between PL and EL spectra is interpreted.

**Key words:** CdSe; quantum dots; electroluminescence; photoluminescence

由于量子尺寸效应, 控制量子点的大小就能控制量子点的发光波长, 并且量子点发出的光单色性好、量子效率高、发光波长几乎可覆盖整个可见光区域, 因此, 量子点在平板显示和太阳能电池领域

有望得到广泛应用<sup>[1-4]</sup>. 对量子点的电致发光器件的研究主要涉及两方面: 有机量子点电致发光器件<sup>[5-7]</sup>和无机量子点电致发光器件<sup>[8-9]</sup>. 以量子点为有源层的白光 LED 器件一直是量子点电致发光器

收稿日期: 2012-01-06; 收到修改稿日期: 2012-03-31

基金项目: 国家自然科学基金(10974174, 91021020); 浙江省自然科学基金项目(Z6100117, Y1110563)

National Natural Science Foundation of China (10974174, 91021020); National Natural Science Foundation of Zhejiang province (Z6100117, Y1110563)

作者简介: 楼腾刚(1987-), 男, 硕士研究生. E-mail: zju\_loutg@zju.edu.cn

通讯作者: 吴惠桢, 教授. E-mail: hzwu@zju.edu.cn

件研究的热点. 近年来, 在这方面取得了一定的进展: Cheng 等<sup>[10]</sup>以 ZnS 包裹的 CdSe 量子点为有源层用有机荧光材料制作了量子点的白光 LED 器件; Li 等<sup>[5]</sup>用 ZnS 包裹的量子点作为红光发光层, 以有机材料作为绿光和蓝光的发光层做了以三基色原理为基础的白光 LED 器件; Wang 等<sup>[11]</sup>用 CdSe/CdS/ZnS 这种核壳结构的量子点为发光材料, 通过混合三种不同大小的量子点, 以三基色原理制作出了稳定性良好的电致发光器件. 以前量子点白光器件的研究, 都是由有机材料或者有机材料 and 无机材料混合组成的量子点白光器件, 或者以其它荧光材料激发量子点发白光, 但是有机材料的稳定问题还没有彻底解决. 对全部由无机材料构成的量子点自身发白光和近红外光的器件几乎没有报道, 本研究利用 CdSe 量子点的表面态发光特性, 采用直接带隙并且禁带宽度相对较小的 ZnS 作为绝缘层, 研究了 ITO/ZnS/CdSe/ZnS/Al 双绝缘夹层模式的 CdSe 量子点的电致发光器件特性, 使其很窄的光致发光区间变成发光范围从可见光区一直延伸到近红外区.

## 1 实验

### 1.1 实验仪器

PS-303DM 型直流稳压电源, Edinburgh FLS920 型 PL 测试仪, KEITHLEY-2612 型半导体特性测试仪, TDM-200 膜层监控仪, 杜瓦瓶, 超声清洗机, 离心机, 三口烧瓶(19 #, 50 mL), 圆底烧瓶(19 #, 50 mL)等.

### 1.2 CdSe 的制备

CdSe 量子点的制备参考文献[12], 所用试剂均为分析纯, 用 0.47 g Se 粉和 5 mL TOP 液 (三正辛基磷, 90%) 的混合物超声得到的 TOPSe 溶液作为 Se 的前驱液, 把 0.1423 g CdO、11 mL 十八烯、1.5 mL 油酸加入三口烧瓶, 在氩气氛围下保持 100℃ 以上 30 min, 除去其中的水分, 去水后在 300℃ 反应形成淡黄色澄清溶液, 待三口烧瓶内温度降至常温时, 加入 4.38 g 十八胺和 1.45 g 三正辛基氧化磷, 然后在氩气氛下加热到 300℃, 再加入 Se 的前驱液, 反应 3s 后三口烧瓶放入水浴降温停止反应, 将反应得到的红色液体与丙酮按 1:3 混合后在 6000 r/min 的转速下离心, 离心后的沉淀溶于氯仿后再用丙酮离心, 最后将二次离心后的沉淀溶于甲苯制成了 CdSe 量子点溶液<sup>[12]</sup>.

### 1.3 CdSe 量子点发光器件的制备

CdSe 量子点发光器件选用 ITO 的厚度为 60 nm

的 ITO 衬底, 把 ITO 衬底解理成 7.5 mm×7.5 mm 的小方块. 然后依次用四氯化碳、丙酮、酒精超声清洗 ITO 衬底各两遍, 每遍 5 min, 再用去离子水冲洗 ITO 衬底后, 氮气吹干, 用热蒸发的办法沉积 ZnS 绝缘层 150 nm, 蒸镀时的气压为  $4 \times 10^{-3}$  Pa, 然后旋涂上 CdSe 量子点, 量子点厚度为 550 nm, 量子点的大小为 4.3 nm. 然后再沉积上一层 ZnS 绝缘层 150 nm, 最后在 ZnS 和 ITO 上分别沉积厚度为 200 nm 直径为 0.9 和 1.1 mm 的 Al 电极, 在 Al 电极处引出金线, 最后把器件放入杜瓦瓶中测试器件性能. ZnS 和 Al 薄膜的厚度是通过热蒸发仪器上安装的晶振仪实时监测. 对于 CdSe 量子点薄膜厚度的获得是通过多次旋涂, 并用台阶仪测量得到的平均值.

### 1.4 分析测试

器件的 PL 谱和 EL 谱用 Edinburgh FLS920 型 PL 测试仪进行测试, 并用 PS-303DM 型直流稳压电源给器件加偏压, 用 KEITHLEY-2612 型半导体特性测试仪测试器件的  $I$ - $V$  特性,  $\chi$ 'Pert PRO X 射线衍射仪测量样品的结构, 用 SU-70 扫描电子显微镜观察薄膜表面形貌.

## 2 结果和讨论

### 2.1 CdSe 量子点的 TEM 和 PL 分析

从图 1 (a) TEM 照片中可以看出 #1 号量子点的大小均匀, 约为 4.3 nm. 从图 1 (b) #1 号 CdSe 量子点的 PL 谱中可见其发光峰值在 614 nm 附近, 半高宽约为 29 nm, 并没有明显的表面态跃迁峰, 但是其 PL 谱峰值两侧明显不对称, 长波边较短波边平缓, 这是由于表面缺陷态参与发光引起. 图 1 (b) #2 号 CdSe 量子点为所制作的带有明显缺陷态发光的量子点<sup>[13]</sup>, 从谱中可以看到除了带-带跃迁峰(614 nm), 还有明显的表面态跃迁峰 (672 nm). 由文献[13]也得知表面缺陷态在量子点中是普遍存在的, 区别的是密度不同, 因此图 2(b) #1 号量子点的 PL 谱中虽然没有明显的缺陷峰, 但仍然存在表面缺陷态. 化学合成 CdSe QDs 时试剂的纯度、Se 空位、悬挂键等都会导致缺陷态. 从经验公式(1)式可以估算 PL 谱峰值波长为 614 nm 的 #1 号 CdSe 量子点的大小<sup>[14]</sup>.

$$d = 2.6886 \times 10^{-9} \times \lambda^4 - 4.9348 \times 10^{-6} \times \lambda^3 + 3.4222 \times 10^{-3} \times \lambda^2 - 1.0511 \times \lambda + 121.74 \quad (1)$$

式(1)中  $d$  为量子点的直径,  $\lambda$  为量子点 PL 谱的峰值波长, 两者单位均为 nm, 从公式(1)可以算出 #1

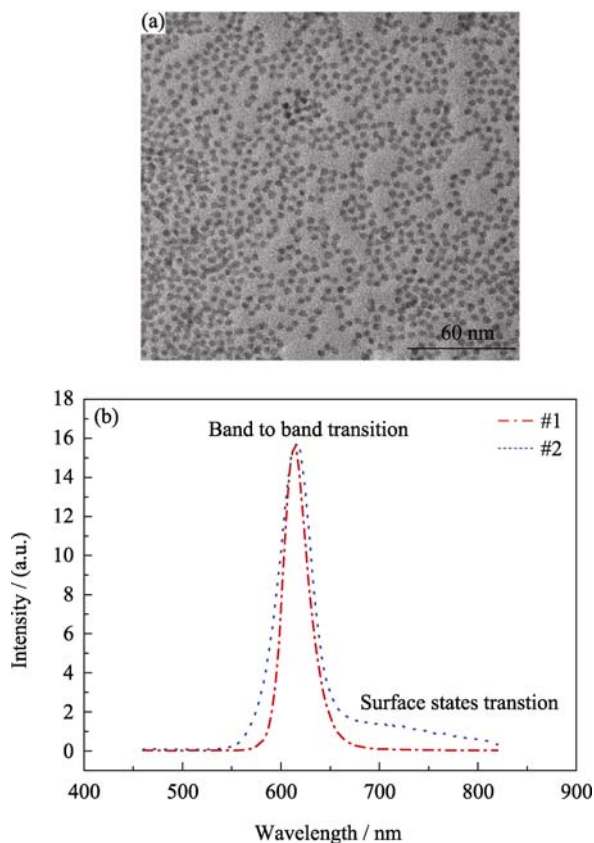


图 1 CdSe 量子点的 TEM 照片和 PL 谱

Fig. 1 TEM image (a) and PL spectra (b) of CdSe quantum dots  
No.1 QDs are used in this work

号量子点的大小为 4.9 nm, 这与 TEM 显示的大小相差不多。

## 2.2 ZnS 和 Al 表面表征和器件的 XRD 分析

图 2(a)、(b)分别为 ZnS 薄膜和 Al 薄膜的 SEM 照片, 从图中可以看出 ZnS 薄膜和 Al 薄膜表面均较为平整。图 2(c)为器件的 XRD 图谱,  $20^{\circ}$ ~ $30^{\circ}$ 之间的大包络峰来自于玻璃基底的峰。图 2(c)中还出现了 ITO 衬底的(222)和(400)面衍射峰<sup>[15]</sup>,  $25.8^{\circ}$ 、 $42.1^{\circ}$ 、 $49.7^{\circ}$ 衍射峰分别对应闪锌矿多晶结构 CdSe 的(111)、(220)、(311)面的衍射峰<sup>[16]</sup>, 由于 CdSe 薄膜为胶质固化而成, 因而衍射峰较弱。 $28.7^{\circ}$ 出现了闪锌矿结构 ZnS 的(111)面的衍射峰<sup>[17]</sup>, 峰高且尖锐, 说明成膜质量好。XRD 图谱说明较好地构造了 ITO/ZnS/CdSe/ZnS/Al 电致发光器件。

## 2.3 量子点器件的 $I$ - $V$ 分析

实验设计的器件结构如图 3 所示。图 3 给出了器件的截面图和俯视图示意图, 从截面图中看出器件的结构从下往上依次是 Glass/ITO/ZnS/CdSe/ZnS/Al, 俯视图中可以看出 Al 电极分别是从小 ZnS 和 ITO 上引出。

图 4 给出了器件的  $I$ - $V$  曲线, 从图中可以看出,

在电压为 6 V 时电流有一个快速增大的过程, 这是由于注入电子的能级与 CdSe 量子点表面缺陷态能

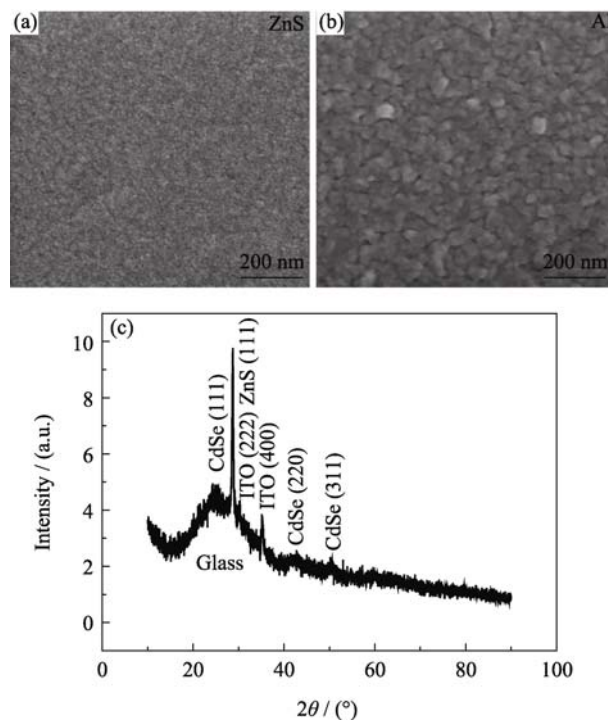


图 2 ZnS (a)和 Al(b)薄膜的 SEM 照片, (c)器件的 XRD 图谱

Fig. 2 SEM images of ZnS and Al film (a, b), XRD pattern of the electroluminescent device (c)

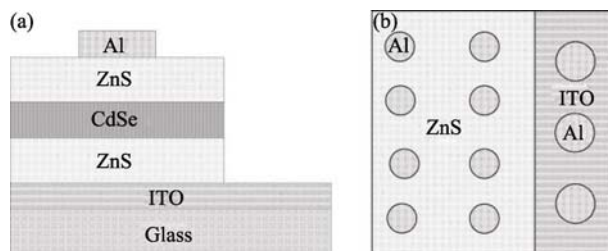


图 3 CdSe 量子点电致发光器件的截面图(a)和俯视图(b)

Fig. 3 Cross section (a) and top view (b) images of CdSe QDs electroluminescent device

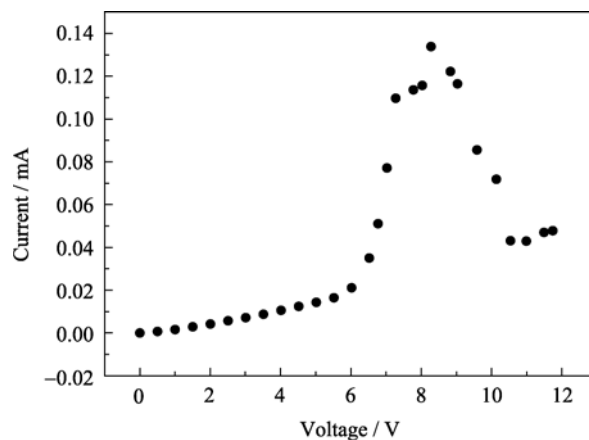
图 4 CdSe 量子点电致发光器件的  $I$ - $V$  曲线

Fig. 4  $I$ - $V$  curve of CdSe QDs electroluminescent device

级产生共振,使得在相对较低电压时电子能隧穿过 ZnS 绝缘层,器件开始导通并发光,随着电压的增大隧穿电流快速上升,在电压为 8.2 V 时电流达到最高值为 0.13 mA,电压继续增大电流开始下降,这可能是器件击穿引起的。

## 2.4 量子点器件的 EL 谱分析

图 5 (a) (b)分别给出了电压为 7.0、8.3V 时器件的 EL 谱线,从 EL 谱看出器件的电致发光波长约在 450 ~ 850 nm 之间,峰值在 800 nm 左右,其光子的能量约为 1.55 eV 左右. 图 5(a)左上插图为制成器件后,器件中量子点的 PL 谱线,可以看到其 PL 谱的峰位位于 622 nm,比未制成器件时量子点薄膜(如图 1 (b) #1 号量子点 PL 谱所示)的 PL 峰位 (614 nm) 红移了 8 nm,这个红移是由于器件制备过程中加热导致相邻量子点之间粘连、耦合的结果<sup>[13]</sup>。

对比器件结构的电致发光谱与图 1(b)给出的胶质 CdSe 量子点薄膜的 PL 谱,可以发现两者间也存在较大差别:(1)两者的发光区间和峰值不相同,EL 谱主要集中在红光区和近红外区,而 PL 谱的峰位在 614 nm;(2)EL 谱的半高宽比 PL 谱的宽得多,EL 谱的半高宽有 195 nm 左右,而 PL 谱半高宽仅为 29 nm。

上述不同点是由于 PL 和 EL 的发光机制不同引起的. 由图 1(b)可知#1 号量子点的 PL 谱虽然没有明显的缺陷峰,但表面仍然存在缺陷态发光中心,在镀膜过程中加热作用也使表面缺陷态发光中心增多. PL 发光过程是量子点直接吸收激发光子,产生带-带跃迁,因此看到的是带-带发光与表面缺陷态发光并存. 而 EL 则是从 ZnS 绝缘层注入到量子点有源层后,首先是注入电子与量子点表面碰撞,产生大量表面态跃迁,因此观察到发光波长大于带-带的发光. 通过对 EL 谱的拟合也得到了它是由多个缺陷能级产生的谱线所叠加而成(如图 5(a)、(b)所示),因此有较大的峰宽<sup>[18]</sup>。

图 5(a)给出了电压为 7.0 V 时器件 EL 谱的拟合曲线,可以看出由峰值分别在 680、745、791、803、822 nm 的 5 条高斯曲线可以很好的拟合电压为 7.0 V 时的 EL 谱,拟合曲线和 EL 曲线几乎完全重合,这说明了 EL 谱是由多个缺陷能级产生的谱线叠加而成. 电压为 7.0 V 时所拟合的曲线并没有看到量子点带-带的发光峰。

图 5 (b) 给出了 8.3 V 时 EL 谱的拟合曲线,由 5 条高斯曲线也可以很好的拟合发光曲线,从拟合曲线 1 可以看出该峰值波长与图 5(a)中测量到的 PL 峰值波长相符合,即在注入电子能量提高后激发出

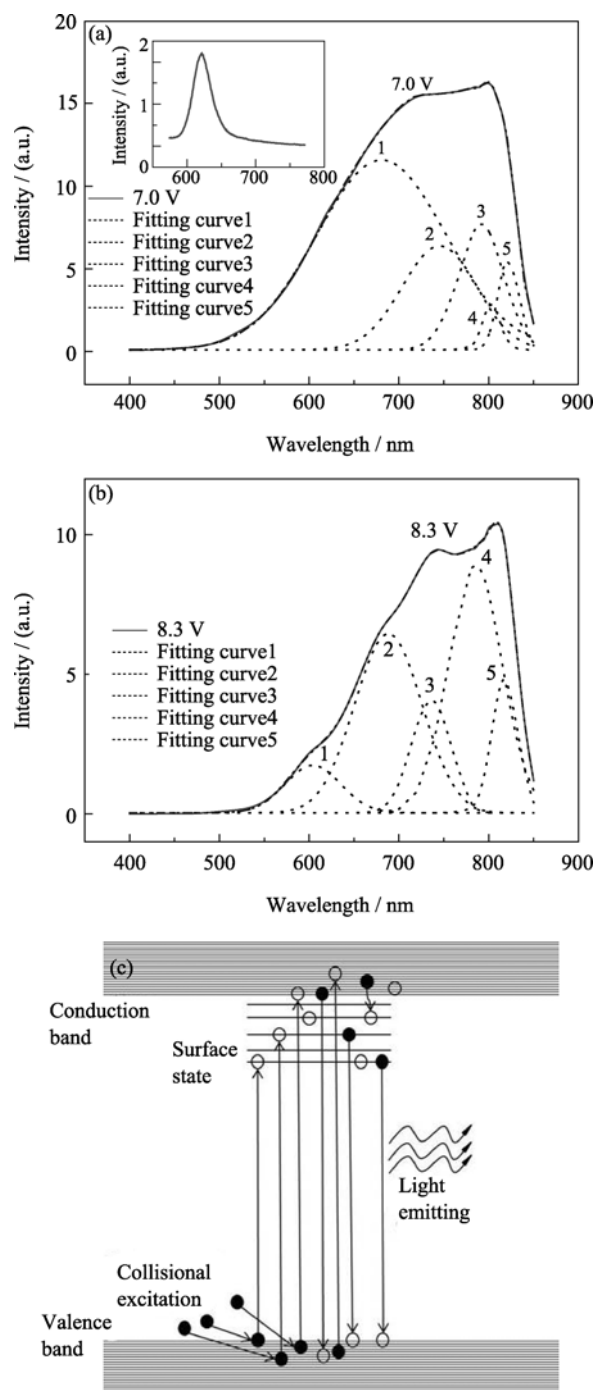


图 5 (a) #1 号量子点器件 7.0 V 时 EL 谱的拟合图和器件的 PL 谱(插图), (b) #1 号量子点器件 8.3 V 时 EL 谱的拟合图, (c) 量子点发光原理示意图

Fig. 5 (a) EL spectrum and fitting curves at bias voltage of 7.0 V and PL curves of CdSe quantum dot electroluminescent device (insert); (b) EL spectrum and fitting curves at bias voltage of 8.3 V; (c) Schematic diagram of light emitting of the devices

了 CdSe 量子点的带-带跃迁,这说明了器件是碰撞激发引起的发光而不是载流子注入式的发光,若为载流子注入式发光,应该在大于开启电压的偏压下同时看到量子点的缺陷发光和带-带发光,然而器件在较低偏置电压时以表面缺陷发光为主,在较高

电压时才出现量子点带-带跃迁发光. 因此, 在这个电致发光器件中, 发光机制是由于高场加速电子使电子从 ZnS 绝缘层隧穿注入, 然后撞击量子点的表面<sup>[19]</sup>, 拟合曲线得到的 2、3、4、5 的峰位与图 5 (a) 相对应的四个峰位(拟合曲线 1、2、3、5)比较稍有蓝移, 这可能是 CdSe 量子点器件由电子注入导致的能带填充效应所致.

图 5(c)为量子点的发光原理示意图, 由于表面缺陷态的存在, 电子碰撞激发产生的非平衡载流子首先弛豫到能量较低的缺陷态能级, 故而器件在低电压偏置时观察到表面缺陷发光为主; 随着偏压的提高、注入电流增大表面缺陷态电子填充达到饱和后, 电子开始填充到导带, 从而产生了带-带跃迁.

### 3 结论

采用胶体化学法合成了 CdSe 胶量子点, 通过碰撞激发原理, 用 CdSe 量子点制作了双绝缘夹层的量子点发光器件, 观察到了由多个 CdSe 量子点表面缺陷态参与的发光叠加而成的宽带荧光谱, 荧光峰值在 800 nm 附近, 发光波长在 450 ~ 850 nm 之间, 并且发光强度的均匀性较好, 其工作电压较低, 有可能成为白光 LED 光源.

### 参考文献:

- [1] Coe S, Woo W K, Bawendi M, *et al.* Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices. *Nature*, 2002, **420**(6917): 800–803.
- [2] Leventis H C, King S P, Sudlow A, *et al.* Nanostructured hybrid polymer-inorganic solar cell active layers formed by controllable in situ growth of semiconducting sulfide networks. *Nano Lett.*, 2010, **10**(4): 1253–1258.
- [3] Yoffe A D. Semiconductor quantum dots and related systems: electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems. *Adv. Phys.*, 2001, **50**(1): 1–208.
- [4] Li F S, Cho S H, Son D I, *et al.* UV photovoltaic cells based on conjugated ZnO quantum dot/multiwalled carbon nanotube heterostructures. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**(11): 111906–1–3.
- [5] Li Y Q, Rizzo A, Mazzeo M, *et al.* White organic light-emitting devices with CdSe/ZnS quantum dots as a red emitter. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**(11): 113501–1–4.
- [6] Anikeeva P O, Halpert J E, Bawendi M G, *et al.* Quantum dot light-emitting devices with electroluminescence tunable over the entire visible spectrum. *Nano Lett.*, 2009, **9**(7): 2532–2536.
- [7] Li F S, Guo T L, Kim T. Charge trapping in hybrid electroluminescence device containing CdSe/ZnS quantum dots embedded in a conducting poly(N-vinylcarbazole) layer. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**(6): 062104–1–3.
- [8] Caruge J M, Halpert J E, Wood V, *et al.* Colloidal quantum-dot light-emitting diodes with metal-oxide charge transport layers. *Nature Photonics*, 2008, **2**(4): 247–250.
- [9] Arians R, Kummell T, Bacher G, *et al.* Room temperature emission from CdSe/ZnSSe/MgS single quantum dots. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(10): 101114–1–3.
- [10] Cheng G, Mazzeo M, Rizzo A, *et al.* White light-emitting devices based on the combined emission from red CdSe/ZnS quantum dots, green phosphorescent, and blue fluorescent organic molecules. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**(24): 243506–1–3.
- [11] Wang X B, Li W W, Sun K. Stable efficient CdSe/CdS/ZnS core/multi-shell nanophosphors fabricated through a phosphine-free route for white light-emitting-diodes with high color rendering properties. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**(24): 8558–8565.
- [12] Du L X, Hu L, Zhang B P, *et al.* Photoluminescence enhancement of colloidal quantum dots embedded in a microcavity. *Acta Phys. Sin.*, 2011, **60**(11): 117803–1–5.
- [13] Hu L, Wu H Z, Du L X, *et al.* The effect of annealing and photoactivation on the optical transitions of band-band and surface trap states of colloidal quantum dots in PMMA. *Nanotech.*, 2011, **22**(12): 125202–1–6.
- [14] Wu D G, Kordes M E, Van Patten P G. A new class of capping ligands for CdSe nanocrystal synthesis. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(25): 6436–6441.
- [15] Benamar E, Rami M, Messaoudi C, *et al.* Structural, optical and electrical properties of indium tin oxide thin films prepared by spray pyrolysis. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 1999, **56**(2): 125–139.
- [16] Luan W L, Yang H W, Tu S T, *et al.* Open-to-air synthesis of monodisperse CdSe nanocrystals via microfluidic reaction and its kinetics. *Nanotech.*, 2007, **18**(17): 175603–1–6.
- [17] Qadri S B, Skelton E F, Hsu D, *et al.* Size-induced transition-temperature reduction in nanoparticles of ZnS. *Physical Review B*, 1999, **60**(13): 9191–9193.
- [18] Tang A W, Teng F, Gao Y H, *et al.* White light emission from organic-inorganic heterostructure devices by using CdSe quantum dots as emitting layer. *J. Lumin.*, 2007, **122**: 649–651.
- [19] Kobayashi S, Tani Y, Kawazoe H. Quantum dot activated all-inorganic electroluminescent device fabricated using solution-synthesized CdSe/ZnS nanocrystals. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters*, 2007, **46**(36-40): L966–L969.