

基于 MEH-PPV/ZnSe 纳米复合器件的电致发光特性的研究

熊莎, 黄世华*, 唐爱伟, 滕枫, 梁春军, 徐征

北京交通大学光电子技术研究所, 发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044

摘要 以巯基乙酸作为稳定剂在水相中制备了 ZnSe 纳米晶, 用 X 射线粉末衍射(XRD)和 X 射线光电子能谱(XPS)对其进行了表征。用表面活性剂将 ZnSe 纳米晶从水相中转移到有机相中, 使其与聚合物 MEH-PPV 复合作为发光层, 制备了多层电致发光器件 Glass/ITO/MEH-PPV:ZnSe/BCP/Alq₃。对 ZnSe 纳米晶和 MEH-PPV 薄膜的光致发光谱及其吸收光谱的比较表明 ZnSe 纳米晶和 MEH-PPV 之间存在着能量传递, 这是导致纳米复合薄膜的光致发光光谱和电致发光光谱存在差异的原因之一。文章对其在光激发和载流子注入条件下的不同发光机制进行了讨论。通过对器件的光电特性进行研究, 发现 ZnSe 纳米晶发光的比例随着外加电压的增加而增加, 而且器件的 *I-V* 特性基本上符合二极管的特性。

关键词 纳米复合器件; MEH-PPV/ZnSe; 电致发光

中图分类号: TN383+.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2008)02-0249-04

引言

由于有机电致发光器件应用于大面积平板显示的潜力, 它的研究逐渐成为一个焦点。然而目前有机电致发光器件仍然存在一些缺点, 比如有机材料的载流子迁移率较低, 热稳定性较差, 器件的发光效率较低等^[1,2]。近年来, 随着纳米科技的发展, 人们可以制造出不同维度和尺寸的无机纳米材料。纳米材料, 特别是无机半导体纳米材料, 由于其特殊的光学、电学和热学等性质而在生物医学和光电子学等领域具有广阔的应用前景。在电致发光器件中, 半导体纳米晶与导电聚合物复合也能显著提高器件的性能^[3,12]。

1994年, Alivisatos 研究小组^[3]在 [Nature] 上首先报道了这方面的工作, 之后关于这方面的工作迅速开展并取得了重大突破^[4-10]。然而, 这些器件中所使用的半导体纳米晶多为 CdSe 或 CdS 纳米晶, 作为蓝光材料的 ZnSe 纳米晶报道却非常少。而且, 在已有的报道中所使用的纳米晶材料多数是在有机体系中制备的, 由于所使用的有机原料大多数有毒而且不稳定, 制备过程比较复杂, 其应用受到了一定程度的限制^[3,7]。本文采用相对简单的传统实验方法在水相中制备了 ZnSe 纳米晶水溶胶, 并用表面活性剂将 ZnSe 纳米晶从水相中转移到有机相中并使其在有机相中得到了很好的分散, 然后将其与具有空穴传输性能的聚合物 MEH-PPV 复合作

为电致发光器件的发光层, 以 Alq₃ 作为电子传输层, 在发光层与 Alq₃ 之间加入空穴阻挡层 BCP, 制备多层电致发光器件, 研究了器件的发光特性。

1 实验

ZnSe 纳米晶的制备采用文献报道的方法并加以改进^[13,14], 具体步骤如下: 以 Se 粉和 Na₂SO₃ 溶液作为前驱物制备 Na₂SeSO₃ 溶液。将适量的巯基乙酸加入到醋酸镉溶液中, 用 1 mol·L⁻¹ 的氢氧化钠溶液将醋酸镉和巯基乙酸混合液的 pH 值调节到 10。在 N₂ 氛围中, 于剧烈搅拌下加入新制的 Na₂SeSO₃ 溶液, 在 90 °C 下回流约 2.5 h。在冷却后的混合液中加入异丙醇, 离心出沉淀物, 在真空环境中进行干燥, 得到 ZnSe 纳米晶。

称取一定质量的 ZnSe 纳米晶分散在去离子水中, 加入适量十六烷基三甲基溴化铵, 用磁力搅拌器充分搅拌并离心, 将沉淀物干燥后分散在氯仿中, 与 MEH-PPV 氯仿溶液混合在一起, 使 ZnSe 纳米晶与 MEH-PPV 的质量比为 2:1。在干净的 ITO 玻璃上旋涂 ZnSe 与 MEH-PPV 混合溶液, 制成厚度为 50 nm 的发光层, 其厚度由 XP-2 台阶仪测得。将其放入真空镀膜腔中, 在 3×10⁻³ Pa 的环境中分别蒸镀空穴阻挡层 BCP、电子传输层 Alq₃ 和 LiF/Al 电极, 器件结构如图 1 所示。

收稿日期: 2006-10-26, 修订日期: 2007-01-29

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2003CB314707), 国家自然科学基金项目(90301004, 10434030)和北京市科技新星计划项目(2004B10)资助

作者简介: 熊莎, 女, 1982年生, 北京交通大学光电子技术研究所硕士研究生 * 通讯联系人 e-mail: shuang@center.njtu.edu.cn

©1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

电致发光光谱和光致发光光谱均用 SPEX Fluorolog 3 型荧光光谱仪进行测定, 紫外-可见吸收光谱所用仪器为岛津 UV-3101PC 型吸收光谱仪, X 射线粉末衍射谱用 Philips APD-10 X 射线衍射仪 (X-Ray 源为 Cu K α 线, 波长为 0.154 178 nm), 在 VG MK II 型光电子能谱仪上进行 X 射线光电子能谱测试, 用 Al K α 单色 X 射线作为激发源。所有测试均在室温下进行。

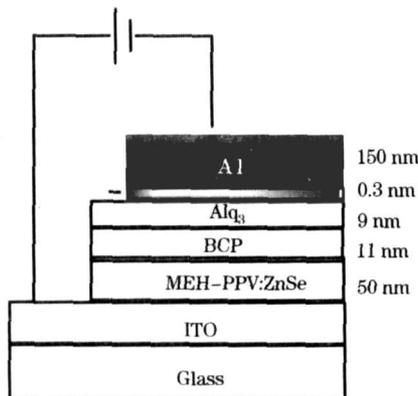


Fig 1 Configuration of the multilayered device

2 结果与讨论

图 2 给出了 ZnSe 纳米晶的 X 射线衍射图, 图中 3 个明显的衍射峰为 $2\theta = 27.9^\circ, 46.8^\circ, 55.1^\circ$, 分别对应 (111), (220) 和 (311) 晶面, 与标准卡片值匹配 (JCPDS-067791), 对比体相材料可知我们所制备的 ZnSe 纳米晶为立方晶型结构。较宽的 XRD 说明所制备的 ZnSe 纳米晶的粒径较小^[15]。根据 Debye Scherrer 公式可以算出 CdSe 纳米晶的粒径约为 2 nm。但是由于晶格的不完整会使 XRD 的谱展宽, 仅考虑颗粒细化的影响是不够的, 因此用 Debye Scherrer 公式估算出的结果会偏小。图 3 为 ZnSe 纳米晶的 Zn 元素和 Se 元素的 X 射线光电子能谱图, 其中图 3(a) 的两个峰位于 1044 eV 和 1021 eV, 分别对应于 Zn $2p_{3/2}$ 和 Zn $2p_{1/2}$ 的电子结合能, 图 3(b) 中 53.5 eV 的峰位对应着 Se(3d) 的电子结合能, 这与文献中报道的数值相吻合^[16], 表明纳米晶中 Zn 元素和 Se 元素的存在, 证实了 ZnSe 纳米晶的形成。

图 4 为 ZnSe 纳米晶水溶液和 MEH-PPV 薄膜的吸收光谱和光致发光光谱, 从图中可以明显的看到 ZnSe 纳米晶水溶液的光致发光光谱与 MEH-PPV 薄膜的吸收光谱有很大重叠, 根据能量传递的 Förster-Dexter 理论, 在 ZnSe 纳米晶和 MEH-PPV 之间存在着能量传递的可能^[17]。图 5 是 MEH-PPV:ZnSe 纳米复合薄膜的光致发光光谱及其电致发光光谱的比较。以 MEH-PPV 的发光强度进行归一化, 从图中可以看出在复合薄膜的光致发光光谱中几乎观察不到 ZnSe 纳米晶的发光, 而在电致发光光谱中可以明显看到 ZnSe 纳米晶的发光, 说明光致发光过程和电致发光过程明显不同。在光致发光过程中, 我们以 330 nm 激发纳米复合薄膜, 能量应该大部分由 ZnSe 吸收, 但由于能量传递, 来自

MEH-PPV 的发光占了主要地位。在电致发光过程中, 空穴从 ITO 直接注入到 MEH-PPV 中, 而电子从 LiF/Al 阴极通过电子传输层注入到复合薄膜层中。由于无机材料较有机材料具有更高的电子迁移率和亲合势, 电子很容易被 ZnSe 纳米晶所俘获, 激子在 MEH-PPV/ZnSe 界面上形成一个较宽的复合区域, 因此能同时观察到 MEH-PPV 和 ZnSe 的发光。

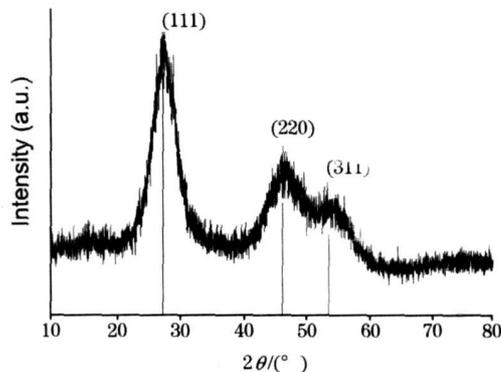


Fig 2 XRD patterns of ZnSe nanocrystals

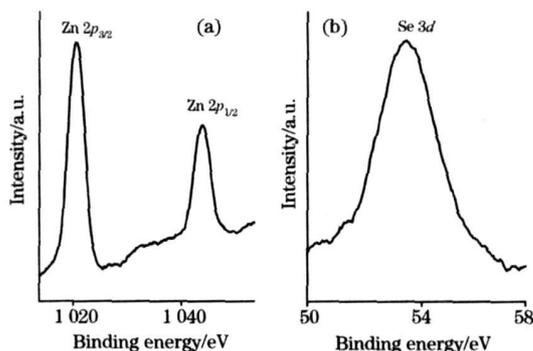


Fig 3 XPS spectrum of ZnSe nanocrystals

(a): XPS spectrum of Zn(2p); (b): XPS spectrum of Se(3d)

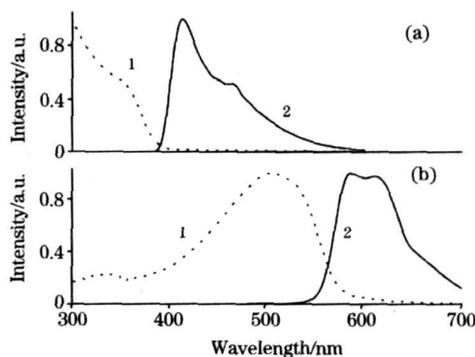


Fig 4 Absorption spectrum of and photoluminescence spectra of (a) ZnSe nanocrystals in aqueous solution and (b) MEH-PPV thin film

(a) —1: ZnSe Abs; 2: ZnSe PL;

(b) —1: MEH-PPV Abs; 2: MEH-PPV PL

不同电压下器件的电致发光光谱如图 6 所示。从图中可

可以看出,随着驱动电压从 8 V 增加到 14 V,器件的发光强度逐渐增强。为了便于比较,我们研究了来自 MEH-PPV 的发光峰的积分强度与 ZnSe 纳米晶发光峰的积分强度的比值随电压的变化情况(如图 6 中插图所示)。从图中可看出,随着驱动电压的增加,积分强度的比值在明显降低,表明随着电

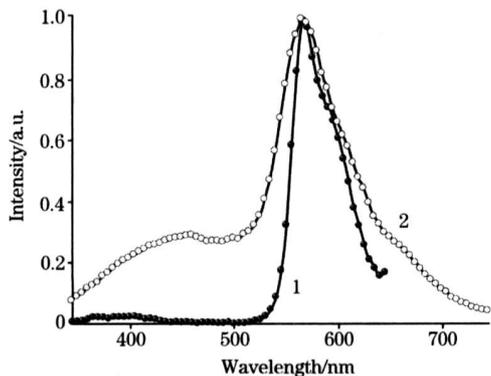


Fig 5 Comparison between photoluminescence spectrum and electroluminescence spectrum of MEHPPV : ZnSe nanocomposite

1: PL; 2: EL

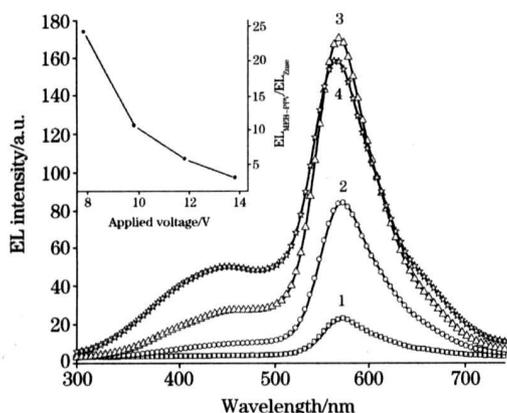


Fig 6 EL spectra of the device at different applied voltages. The inset shows the relationship between $I_{\text{MEH-PPV}}/I_{\text{ZnSe}}$ and the applied voltages

1: 8 V; 2: 10 V; 3: 12 V; 4: 14 V

压的增加来自 ZnSe 纳米晶的发光在逐渐增强。这是由于随着外加电压的增加,激子复合区域向 ZnSe 发生移动,导致 ZnSe 纳米晶的发光增强。另外,从器件的电致发光光谱中我们没有发现来自于 Alq₃ 的发光,这主要是由于空穴阻挡层 BCP 的存在限制了来自于阳极 ITO 的空穴与来自于阴极 LiF/Al 电极的电子在 Alq₃ 中复合^[11, 18]。

器件的电流-电压($I-V$)测试结果如图 7 所示。从图中可以看出, $I-V$ 曲线具有二极管的特性。在正向偏压下,电流密度在较高偏压下随着驱动电压的增加有明显增强,可以看出其导通电压大约在 10 V 左右。对器件的 $I-V$ 特性可以用隧穿模型来讨论。在外加电场作用下,空穴穿过聚合物/电极界面的势垒注入到 MEH-PPV 的价带,而电子隧穿到 ZnSe 导带,它们在外加电场作用下在复合层中运输,在 MEH-PPV 界面形成激子,复合发光。

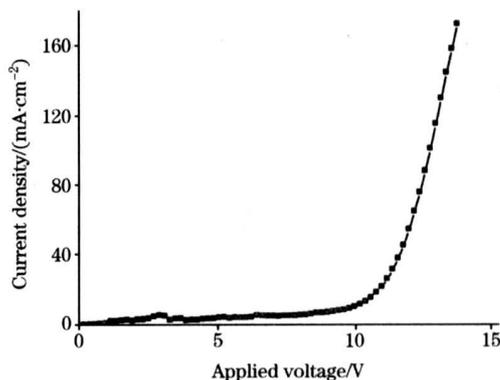


Fig 7 Current density voltage curves of nanocomposite device

3 结 论

以巯基乙酸为稳定剂在水相中制备了 ZnSe 纳米晶水溶液,并将其与 MEH-PPV 复合作为发光层制备纳米复合电致发光器件。器件的电致发光光谱由 ZnSe 纳米晶的发光和 MEH-PPV 的发光组成,并且随着驱动电压的增加,ZnSe 纳米晶的发光也逐渐增强。器件的光电特性研究结果表明,纳米复合器件的发光主要来源于载流子的直接注入并在 MEH-PPV/ZnSe 界面处复合。

参 考 文 献

- [1] Tang C W, Van Slyke S A. Appl. Phys. Lett., 1987, 51: 913.
- [2] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, et al. Nature, 1990, 347: 539.
- [3] Colvin V L, Schiamp M C, Alivisatos A P. Nature, 1994, 370: 354.
- [4] Schlamp M C, Peng X G, Alivisatos A P. J. Appl. Phys., 1997, 82(11): 5837.
- [5] Mattoussi H, Radzilowski L H, Rubner M F. J. Appl. Phys., 1998, 83(12): 7965.
- [6] Coe S, Woo W K, Bulovic V. Nature, 2002, 420: 800.
- [7] Coe Sullivan S, Woo W-K, Steckel J S, et al. Organic Electronics, 2003, 4: 123.
- [8] Zhao J L, Zhang J Y, Jiang C Y, et al. J. Appl. Phys., 2004, 96: 3206.
- [9] Zhao J L, Bardecker J A, Munro A, et al. Nano Lett., 2006, 6: 463.
- [10] Coe Sullivan S. Laser Focus World, 2007, 43(3): 65.

- [11] LIU Shu man, XU Zheng, Wageh H, et al(刘舒曼, 徐 征, Wageh H, 等). Optoelectronic • Laser(光电子 • 激光), 2003, 14(2): 118.
- [12] JIN Hui, TENG Feng, LIU Jur feng, et al(靳 辉, 滕 枫, 刘俊峰, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(8): 918.
- [13] TENG Feng, TANG Ai wei, GAO Yir hao, et al(滕 枫, 唐爱伟, 高银浩, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(5): 651.
- [14] TANG Ai wei, TENG Feng, GAO Yir hao, et al(唐爱伟, 滕 枫, 高银浩, 等). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 2005, 26(5): 622.
- [15] LIU Shu man, XU Zheng, Wageh H, et al(刘舒曼, 徐 征, Wageh H, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(6): 908.
- [16] XIE Ying, XU Jing-juan, YU Jur sheng, et al(谢 颖, 徐静娟, 于俊生, 等). Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报), 2004, 20: 663.
- [17] Xuan Y, Pan D C, Zhao N N, et al. Nanotechnology, 2006, 17: 4966.
- [18] TANG Ai wei, TENG Feng, GAO Yir hao, et al(唐爱伟, 滕 枫, 高银浩, 等). Journal of Functional Materials(功能材料), 2006, 37(7): 1105.

Investigation on Electroluminescence of MEH-PPV/ZnSe Nanocomposite Device

XIONG Sha, HUANG Shi hua*, TANG Ai wei, TENG Feng, LIANG Chun jun, XU Zheng

Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education, Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China

Abstract ZnSe nanocrystals were synthesized in aqueous solution by using mercapto acetate acid as stabilizer. Products were characterized by X-ray diffraction patterns (XRD) and X-ray photoelectron spectra (XPS). A surfactant was used to transfer the nanocrystals from the aqueous solution to organic solvent, so that ZnSe and MEH-PPV could be mixed sufficiently and were used as an emitting layer in a multilayered electroluminescence device: Glass/ITO/MEH-PPV:ZnSe/BCP/Alq₃/LiF/Al. A comparison between absorption spectra and photoluminescence spectra of ZnSe nanocrystals and MEH-PPV thin film exhibits an effective energy transfer from ZnSe nanocrystals to MEH-PPV, which is one reason for the existing difference between photoluminescence spectrum and electroluminescence spectrum of MEH-PPV:ZnSe nanocomposite film. The recombination mechanism of the nanocomposite film under photoexcitation and electric injection was discussed respectively. The authors investigated the photo- and electroluminescence properties of the device, and found that the EL intensity of ZnSe nanocrystals increased with the applied voltages. The *I-V* characteristic of this device is similar to that of a classic diode.

Keywords Nanocomposite device; MEH-PPV/ZnSe; Electroluminescence

(Received Oct. 26, 2006; accepted Jan. 29, 2007)

* Corresponding author