

# Электрoluminesценция квантовых точек CdSe/CdS и перенос энергии экситонного возбуждения в органическом светоизлучающем диоде

А. А. Ващенко<sup>+</sup>, В. С. Лебедев<sup>+\*</sup>, А. Г. Витухновский<sup>+</sup>, Р. Б. Васильев<sup>×</sup>, И. Г. Саматов<sup>×</sup>

<sup>+</sup> Физический институт им. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

<sup>\*</sup> Московский физико-технический институт, 141700 Долгопрудный, Россия

<sup>×</sup> МГУ им. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 19 июня 2012 г.

Разработан светоизлучающий диод на основе многослойных наноструктур, в котором роль эмиттеров выполняют полупроводниковые коллоидные квантовые точки CdSe/CdS. Получены их спектры поглощения, фото- и электрoluminesценции. Продемонстрировано сильное влияние размерного эффекта и плотности расположения частиц в слое на спектральные и электрофизические характеристики диода. Показано, что скорости передачи энергии экситонного возбуждения от органических молекул квантовым точкам сильно возрастают даже при небольшом увеличении радиуса ядра (CdSe) частицы и существенно зависят от толщины ее оболочки (CdS). С использованием полученных экспериментальных данных проведены оценки оптимального расположения слоя квантовых точек относительно области  $p-n$ -перехода. Результаты работы демонстрируют возможность эффективного управления спектральными характеристиками и скоростями электронных процессов в светоизлучающих устройствах, созданных на основе внедренных в органическую матрицу квантовых точек.

В последние годы в ведущих научных и технологических центрах интенсивно проводятся исследования и разработки новых композитных наноматериалов, а также фотонных и оптоэлектронных устройств, созданных с использованием разнообразных гибридных наноструктур [1]. В частности, ведутся исследования и разработки органических светоизлучающих диодов [2], фотовольтаических элементов [3], электрооптических переключателей [4] и нанолазеров [5], функционирующих на основе плазмонно-индуцированных явлений в металлосодержащих наноструктурах, а также квантово-размерных эффектов в полупроводниковых квантовых точках (QD). Значительный интерес для этих целей представляют многослойные наноструктуры, включающие органические матрицы и внедренные в них полупроводниковые коллоидные квантовые точки “ядро–оболочка” сферической (CdSe/ZnS) и более сложной (например, CdTe/CdSe) формы [6]. Созданные на основе таких структур органические светоизлучающие диоды (QD-OLED) [7–9] обладают рядом преимуществ перед обычными органическими светодиодами (OLED). Это связано с уникальными оптическими свойствами коллоидных квантовых точек, в том числе с высокой эффективностью люминесценции и возможностями перестройки длины волны излучения в широком спектральном диапазоне. Боль-

шинство созданных в настоящее время QD-OLED функционирует на основе квантовых точек CdSe/ZnS [8] и нанокристаллов кремния [10].

В данной работе разработан и создан органический светоизлучающий диод, использующий в качестве активного излучающего элемента слой коллоидных квантовых точек CdSe/CdS, которые имеют высокий квантовый выход люминесценции и обнаруживают значительную фотостабильность [6]. Схема устройства показана на рис. 1. Одна из основных целей работы состоит в изучении влияния размеров ядра (CdSe) и толщины оболочки (CdS) гибридной частицы, а также плотности их расположения в плоском слое на спектральные и электрофизические характеристики светодиода и скорости передачи энергии экситонного возбуждения от органических молекул доноров активному слою квантовых точек (акцепторов). В качестве молекул доноров используются молекулы Alq<sub>3</sub> (Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium-Al(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NO)<sub>3</sub>) и TPD (N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine – C<sub>38</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>), составляющие, соответственно, электронный и дырочный транспортные слои диода.

Квантовые точки CdSe были синтезированы растворным методом с использованием в качестве стабилизатора олеиновой кислоты по методу, описанному в [6]. После выделения и очистки на квантовых

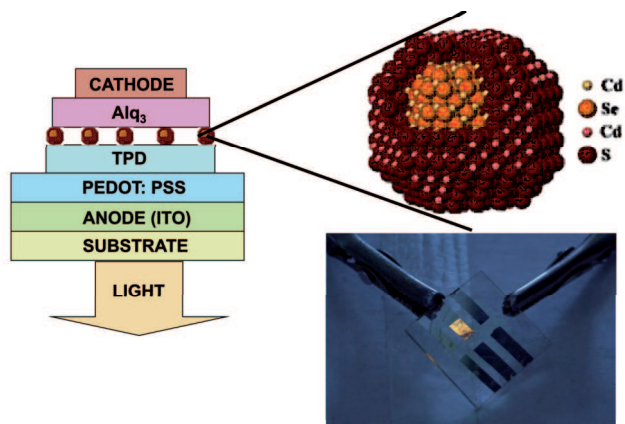


Рис. 1. Схематическое изображение светоизлучающего диода, состоящего из катода (Cu), прозрачного анода (ITO), органических транспортных слоев Alq<sub>3</sub> (*e*-слой) и TPD (*p*-слой), подложки и монослоя гибридных квантовых точек CdSe/CdS (их изображение дано в правом верхнем углу). В правом нижнем углу представлена фотография устройства на подложке

точках CdSe наращивалась оболочка CdS с использованием олеата кадмия и раствора серы в триоктилфосфине в качестве катионного и анионного прекурсоров соответственно. Рост оболочки проводился в растворе в октадецене при  $t = 240^\circ\text{C}$ . Были приготовлены два образца с максимумами люминесценции  $\lambda_{\text{max}} = 585$  и  $625$  нм. Полученные образцы были исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ), рентгеновской дифракции, оптической спектроскопии поглощения и люминесценции. Диаметр ядра CdSe квантовых точек по данным ТЕМ составил  $d = 3$  и  $5$  нм с дисперсией размеров  $\sim 15$ – $20\%$ . Толщина оболочки для квантовых точек CdSe/CdS составила  $\ell_{\text{CdS}} = 0.5$  нм. Спектры поглощения для образца CdSe/CdS были получены на спектрофотометре Varian Cary 50 в спектральном диапазоне  $300$ – $800$  нм. Для исходного образца CdSe с размером  $3$  нм коэффициент экстинкции на экситонном максимуме  $\lambda_{\text{max}} = 545$  нм составил  $9.6 \cdot 10^4$  моль<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>. После наращивания оболочки экситонный максимум сместился к  $570$  нм, а коэффициент экстинкции увеличился до  $13.3 \cdot 10^4$  моль<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>. Квантовый выход люминесценции, определенный относительно родамина, составил  $40$  и  $20\%$  для образцов с полосой люминесценции с центрами при  $\lambda_{\text{max}} = 585$  и  $625$  нм.

Полученные в работе экспериментальные данные по сечениям поглощения света квантовыми точками CdSe/CdS при значениях диаметра ядра  $d_{\text{CdSe}} = 3$  и  $5$  нм и фиксированной толщине оболочки  $\ell_{\text{CdS}} = 0.5$  нм приведены на рис. 2а. Видно, что даже

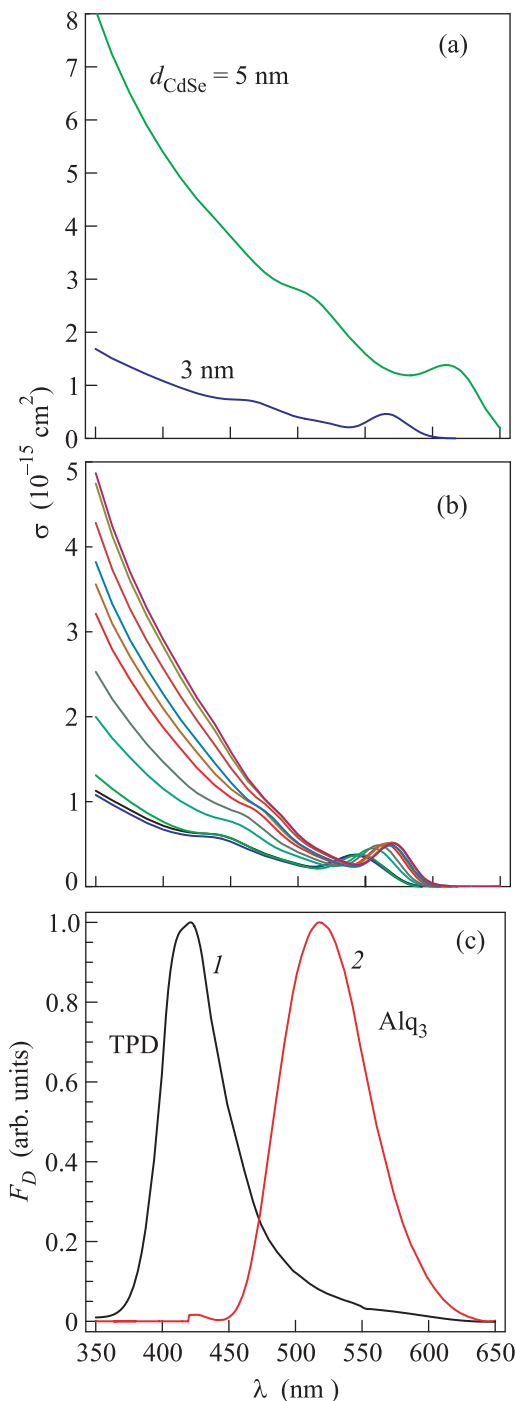


Рис. 2. Сечения поглощения света квантовыми точками CdSe/CdS. (а) – Экспериментальные данные при диаметрах ядра  $d_{\text{CdSe}} = 3$  и  $5$  нм и толщине оболочки  $\ell_{\text{CdS}} = 0.5$  нм. (б) – Данные, полученные в ходе наращивания оболочки при варьировании ее толщины  $\ell_{\text{CdS}}$  от  $0.1$  до  $1.1$  нм и  $d_{\text{CdSe}} = 2.8$  нм. (в) – Спектры фотолюминесценции органических молекул доноров TPD и Alq<sub>3</sub>

при небольшом увеличении внешнего радиуса частицы  $a = r_{\text{CdSe}} + \ell_{\text{CdS}}$  от  $2$  до  $3$  нм происходят силь-

ное увеличение сечения поглощения и существенный сдвиг положения экситонного максимума в сторону больших длин волн. На рис. 2b представлены зависимости сечений поглощения от длины волны при фиксированном значении диаметра ядра  $d_{\text{CdSe}} = 2.8$  нм, полученные нами в ходе наращивания толщины оболочки  $\ell_{\text{CdS}}$ , варьируемой в пределах от 0.1 до 1.1 нм. Видно, что рост величины  $\ell_{\text{CdS}}$  также приводит к росту сечения поглощения и к длинноволновому сдвигу положения экситонного максимума. На рис. 2c приведены полученные в работе спектры фотолюминесценции органических молекул Alq<sub>3</sub> и TPD, необходимые для расчетов интегралов перекрытия спектральных функций донора и акцептора при изучении процесса передачи экситонного возбуждения.

В случае QD-OLED обсуждаются два механизма возбуждения экситонов в квантовых точках [7, 8]. В первом экситоны генерируются в органических молекулах, окружающих квантовые точки, а затем происходит перенос энергии экситонного возбуждения от молекул доноров к акцепторам (QD). Второй механизм связан с образованием экситона в квантовой точке в результате прямого инжектирования носителей зарядов от органических транспортных слоев TPD (*p*-слой) и Alq<sub>3</sub> (*e*-слой) диода. Этот механизм обычно оказывается менее эффективным в плане возбуждения экситонов в квантовых точках. Экспериментальные данные, приведенные на рис. 2, позволяют нам провести расчеты скорости передачи экситонного возбуждения от молекул Alq<sub>3</sub> и TPD квантовым точкам CdSe/CdS и изучить их зависимости от радиуса ядра и толщины оболочки частицы.

Скорость  $W$  [с<sup>-1</sup>] резонансной передачи энергии экситонного возбуждения от одной органической молекулы слою квантовых точек с поверхностной плотностью  $\rho$  определяется выражением [11]

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

Здесь  $\tau$  – время релаксации фотолюминесценции органических молекул ( $\tau = 0.9$  нс для TPD и 18.2 нс для Alq<sub>3</sub>),  $l$  – расстояние от молекулы донора (D) до плоскости монослоя (см. рис. 1). Величина  $l_F$ , соответствующая расстоянию, при котором резонансный перенос энергии на акцепторы (A  $\equiv$  QD) и спонтанная дезактивация органической молекулы (донора) равновероятны, определяет характерный размер эффективной передачи энергии экситонного возбуждения слою квантовых точек. В случае плотноупакованного слоя  $l_F = R_F^{3/2}/a_{\text{QD}}^{1/2}$ , где  $a_{\text{QD}} = r_{\text{CdSe}} + \ell_{\text{CdS}}$  – внешний

радиус квантовой точки. Ферстеровский радиус  $R_F$ , характеризующий расстояние эффективной передачи энергии возбуждения от органической молекулы одной квантовой точке, вычисляется по формуле [12]

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

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  $2\pi c \int_0^\infty F_D(\lambda) d\lambda / \lambda^2 = 1$ . Формулы (1) и (2) применимы, когда  $l \gtrsim a_D, a_A$ , где  $a_D$  и  $a_A$  – радиусы молекул донора и акцептора (QD) соответственно.

Согласно (1) скорость передачи энергии экситонного возбуждения от органической молекулы слою квантовых точек  $W \propto R_F^6 \rho / l^4$ . Таким образом, из полученных нами экспериментальных данных и проведенных расчетов можно сделать вывод о том, что скорости этих процессов сильно возрастают при увеличении внешнего радиуса  $a_{\text{QD}} = r_{\text{CdSe}} + \ell_{\text{CdS}}$  квантовой точки. Так, при одном и том же значении поверхностной плотности частиц CdSe/CdS в слое скорости  $W$  передачи им энергии возбуждения от молекул Alq<sub>3</sub> в транспортном *e*-слое и от молекул TPD в транспортном *p*-слое увеличиваются, соответственно, в 6.39 и 5.23 раза даже при изменении радиуса  $a_{\text{QD}}$  гибридной частицы CdSe/CdS всего от 2 до 3 нм (их сечения поглощения приведены на рис. 2а и б). Отметим также, что абсолютные значения скоростей  $W$  передачи экситонного возбуждения от молекул TPD и Alq<sub>3</sub> слою квантовых точек CdSe/CdS составляют, соответственно,  $W = 1.1 \cdot 10^9$  и  $5.5 \cdot 10^7$  с<sup>-1</sup> при критическом значении расстояния  $l = l_F$  и заданных геометрических параметрах квантовой точки:  $d_{\text{CdSe}} = 3$  нм и  $\ell_{\text{CdS}} = 0.5$  нм.

Таким образом, при одном и том же значении расстояния  $l$  от молекулы донора до плоскости монослоя QD передача энергии экситонного возбуждения происходит эффективнее от молекул TPD, нежели от молекул Alq<sub>3</sub>. Поскольку скорость передачи возбуждения от молекулы донора слою квантовых точек быстро ( $\propto l^{-4}$ ) убывает с ростом  $l$ , можно сделать вывод о том, что наиболее предпочтительно помещать монослой квантовых точек в транспортный дырочный слой (TPD, см. рис. 1) на расстояниях от области *p*–*n*-перехода, не превышающих нескольких значений критической длины  $l_F$ . Рассчитанные здесь значения ферстеровского радиуса  $R_F$  и характерной длины  $l_F$  передачи возбуждения от молекул TPD и Alq<sub>3</sub>

плотнупакованному слою квантовых точек, необходимые для определения скорости  $W$  (см. (1)) при произвольном значении  $l$ , для исследованных нами значений радиуса частицы приведены в таблице.

**Ферстеровский радиус  $R_F$  и характерная длина  $l_F = R_F^{3/2}/a^{1/2}$  передачи экситонного возбуждения от органических молекул TPD и Alq<sub>3</sub> плотноупакованному ( $\rho_A = 100\%$ ) слою гибридных квантовых точек CdSe/CdS с внешним радиусом  $a_{QD} = r_{CdSe} + l_{CdS}$**

D→A	TPD→QD	TPD→QD	Alq <sub>3</sub> →QD	Alq <sub>3</sub> →QD
$a_{QD}$ , нм	2	3	2	3
$R_F$ , нм	6.10	8.03	6.01	8.19
$l_F$ , нм	10.65	13.15	10.42	13.53

С помощью формул (1) и (2) и полученных экспериментальных данных (рис. 2b и c) нами были проведены расчеты скоростей  $W$  передачи экситонного возбуждения от молекул доноров Alq<sub>3</sub> и TPD слою квантовых точек CdSe/CdS при фиксированном диаметре ядра  $d_{CdSe} = 2.8$  нм и различных значениях толщины оболочки  $l_{CdS}$ , варьируемой в диапазоне от 0.1 до 1.1 нм. Плотности  $\rho$  квантовых точек в слое полагались при этом одинаковыми. Результаты расчетов показывают, что увеличение толщины оболочки гибридной частицы (наращивание около двух-трех внешних слоев CdS) оказывает существенное влияние на скорость процесса передачи возбуждения от молекул доноров слою квантовых точек CdSe/CdS. Отношение скоростей передачи возбуждения от молекул TPD и Alq<sub>3</sub> квантовым точкам CdSe/CdS составляет в этих условиях  $W_{TPD \rightarrow QD}(l = 1.1 \text{ нм})/W_{TPD \rightarrow QD}(l = 0.1 \text{ нм}) = 3.37$  и  $W_{Alq_3 \rightarrow QD}(l = 1.1 \text{ нм})/W_{Alq_3 \rightarrow QD}(l = 0.1 \text{ нм}) = 1.69$ .

На рис. 3а и b приведен вид спектров фотолюминесценции квантовых точек CdSe/CdS и электролюминесценции созданных на их основе светоизлучающих диодов при значениях  $d_{CdSe} = 5$  и 3 нм диаметра ядра CdSe гибридной частицы соответственно. Толщина оболочки в обоих случаях составляла  $l_{CdS} = 0.5$  нм. Рис. 3а демонстрирует существенное влияние квантоворазмерного эффекта на положение максимума  $\lambda_{max}$  пика фотолюминесценции: соответствующий сдвиг положения максимума в коротковолновую область составляет  $\Delta\lambda_{max} = 25$  нм даже при небольшом (на 1 нм) уменьшении внешнего радиуса гибридной частицы CdSe/CdS. Характер спектров электролюминесценции диодов определяется вкладом излучения квантовых точек (длинноволновые максимумы на рис. 3а и b) и молекул Alq<sub>3</sub> (по-

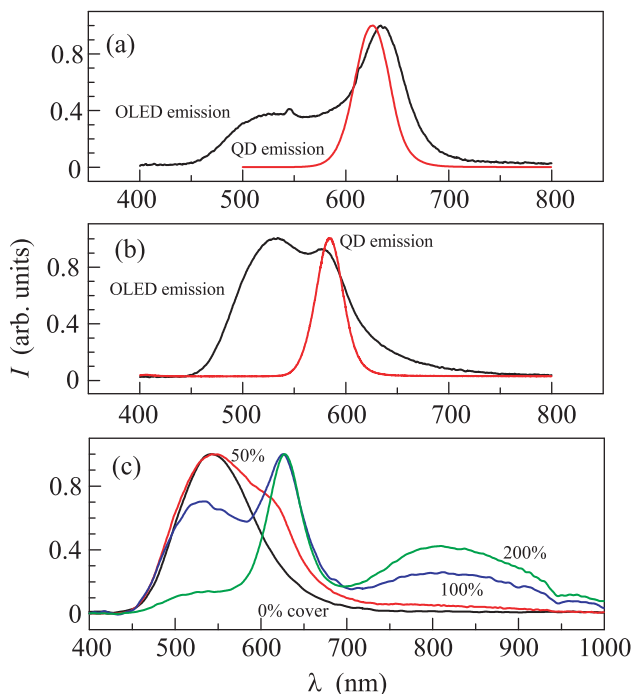


Рис. 3. (Цветной онлайн) Вид спектров фотолюминесценции квантовых точек CdSe/CdS (красные кривые) и электролюминесценции созданных на их основе светодиодов (черные кривые) при двух значениях диаметра ядра CdSe гибридной частицы:  $d_{CdSe} = 5$  нм (а) и 3 нм (b). (c) Спектры электролюминесценции диодов при различной плотности заполнения квантовыми точками ( $d_{CdSe} = 5$  нм) плоского слоя QD-OLED. Толщина оболочки во всех случаях –  $l_{CdS} = 0.5$  нм

логии максимумы с центром при  $\lambda \approx 530$  нм, соответствующие спектру, показанному на рис. 2с, кривая 2). Как следует из результатов работы, отношение интенсивностей этих двух пиков существенно зависит от размеров квантовых точек и плотности их расположения в QD-слое. Из рис. 3 видно также, что для светодиода на квантовых точках с диаметром ядра 5 нм пик в спектре электролюминесценции, обусловленный вкладом излучения квантовых точек, оказывается существенно более интенсивным, чем для диода на квантовых точках с диаметром ядра 3 нм. Максимально достигнутый в условиях наших экспериментов внешний квантовый выход светодиода (EQE) на квантовых точках CdSe/CdS составил 0.3–0.5%. Это сопоставимо с имеющимися результатами для QD-OLED [7, 8, 10] на квантовых точках CdSe/ZnS и на нанокристаллах Si.

Из полученных в работе экспериментальных данных (рис. 3с) следует, что с ростом концентрации квантовых точек их вклад в электролюминесценцию возрастает, а вклад молекул Alq<sub>3</sub> снижается.

При максимальной исследованной нами плотности заполнения области  $p$ - $n$ -перехода квантовыми точками ( $\rho_{\text{CdSe/CdS}} = 400\%$  – четыре монослоя) свечение  $\text{Alq}_3$  практически полностью исчезает. Однако появляется более длинноволновая компонента излучения, которая, вероятно, связана с люминесценцией примесных поверхностных состояний квантовых точек. Такая же компонента появляется и в экспериментах с фотолюминесценцией квантовых точек в растворах [13].

В работе также проведено исследование вольт-амперных характеристик QD-OLED на квантовых точках  $\text{CdSe/CdS}$  при различных плотностях  $\rho_{\text{CdSe/CdS}}$  заполнения ими плоского слоя в светоизлучающем диоде (см. рис. 1). Полученные при этом экспериментальные данные (см. рис. 4) указывают

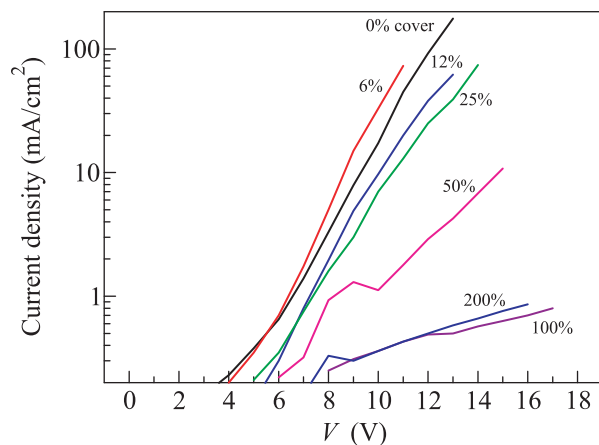


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики светоизлучающих диодов на квантовых точках  $\text{CdSe/CdS}$ , полученные при различных плотностях  $\rho_A$  (см. формулу (1)) заполнения плоского слоя QD-OLED

на то, что с ростом поверхностной плотности QD в транспортном  $p$ -слое светодиода (TPD, см. рис. 1) проводимость образцов, определяемая традиционным механизмом транспорта, ограниченного ловушками зарядов [14], постепенно уменьшается. Такое поведение объясняется тем, что при повышении плотности  $\rho_{\text{CdSe/CdS}}$  квантовых точек происходит увеличение числа ловушек зарядов, что приводит к снижению проводимости и изменению наклона вольт-амперных характеристик на рис. 4.

Таким образом, в результате проведенных в работе исследований установлено, что изменение размеров ядра и оболочки синтезированных квантовых точек  $\text{CdSe/CdS}$  позволяет существенно влиять

на спектральные характеристики светодиода (QD-OLED) и значительно модифицировать скорости передачи экситонного возбуждения от органических молекул доноров квантовым точкам. Наряду с изменением плотности расположения квантовых точек в активном слое диода это дает возможность сильно влиять на его электрофизические характеристики и на эффективность функционирования устройства. Проведены оценки характерных расстояний между областями  $p$ - $n$ -перехода (где происходит образование экситонов в органических молекулах на границе транспортных слоев диода) и областью, в которой должен быть размещен слой квантовых точек для наиболее эффективного функционирования устройства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант # 12-02-00713-а), Программы “Фундаментальная оптическая спектроскопия и ее приложения” Отделения физических наук РАН и Минобрнауки РФ (гос. контракт # 16.516.11.6071). Авторы признательны сотрудникам ООО “Оптоган-ОСР” за обсуждение результатов и поддержку.

1. *Nanophotonics and Nanofabrication* (ed. by M. Ohtsu), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, 2009.
2. М. Н. Бочкарев, А. Г. Витухновский, М. А. Каткова, *Органические светоизлучающие диоды (OLED)*, Н. Новгород: ДЕКОН, 2011, 360 с.
3. S. Ren, L.-Y. Chang, S.-K. Lim et al., *Nano Lett.* **11**, 3998 (2011).
4. Z. L. Sámsón, K. F. MacDonald, F. De Angelis et al., *Appl. Phys. Lett.* **96**, 143105 (2010).
5. M. A. Noginov, G. Zhu, A. M. Belgrave et al., *Nature* **460**, 1110 (2009).
6. Р. Б. Васильев, Д. Н. Дирин, А. М. Гаськов, *Успехи химии* **80**, 1190 (2011).
7. P. O. Anikeeva, J. E. Halpert, M. G. Bawendi, and V. Bulović, *Nano Lett.* **9**, 2532 (2009).
8. Y. Q. Zhang and X. A. Cao, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 253115 (2010).
9. S. Geyer, V. J. Porter, J. E. Halpert et al., *Phys. Rev. B* **82**, 155201 (2010).
10. C.-C. Tu, L. Tang, J. Huang et al., *Appl. Phys. Lett.* **98**, 213102 (2011).
11. H. Kuhn, *J. Chem. Phys.* **53**, 101 (1970).
12. Th. Förster, *Ann. Phys.* **437**, 55 (1948).
13. R. Vasiliev, S. Dorofeev, D. Dirin et al., *Mendeleeev Comm.* **14**, 169 (2004).
14. Z. Shen, P. E. Burrows, V. Bulović et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 401 (1996).