

CdZnSe/ZnSeS/CdZnS 红光量子点的合成及其在发光二极管中的应用

田乃汜¹, 关锦城¹, 吕柏希¹, 孟凡源¹, 李阳², 陈钊^{1,2*}

(1. 五邑大学应用物理与材料学院, 广东 江门 529030; 2. 广东普加福光电科技有限公司, 广东 江门 529020)

摘要: 为实现高荧光量子产率和较浅价带的量子点, 选用镉掺杂硫化锌(CdZnS)和硫掺杂硒化锌(ZnSeS)分别为最外层壳和内层壳, 合成了核/壳结构为 CdZnSe/ZnSeS/CdZnS 的红光量子点。结果表明: 内部 ZnSeS 壳层能有效地将激子限制在量子点的核心内, 与 CdZnSe 核和 CdZnS 外层壳间晶格匹配较小, 使量子点具有完美的纳米结构和高光致发光量子产率; CdZnS 最外层壳能够调控量子点的价带, 减小空穴从聚合物到量子点之间的注入能垒, 有利于空穴从空穴传输层注入到红光量子点发光层, 实现量子点发光二极管中载流子平衡的复合; 基于这些新型量子点的红色量子点发光二极管的最大外部量子效率为 18.5%, 量子点发光二极管在低外加电压下表现出较高的亮度值, 具有较高的功率效率。基于 CdZnS 壳层的量子点具有较高的光致发光量子产率和较浅的价带能级, 其可作为一种极好的最外层壳, 以实现高性能的量子点发光二极管。

关键词: CdZnS 最外层壳; 高发光量子产率; 价带调控; 平衡复合; 高效量子点发光二极管

中图分类号: TB383.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2022)06-0998-10

引文格式: 田乃汜, 关锦城, 吕柏希, 等. CdZnSe/ZnSeS/CdZnS 红光量子点的合成及其在发光二极管中的应用[J]. 材料研究与应用, 2022, 16(6): 998-1007.

TIAN Naifan, GUAN Jincheng, LV Boxi, et al. The Synthesis of CdZnSe/ZnSeS/CdZnS Red-Emitting Quantum Dot and Its Application in Light-Emitting Diode[J]. Materials Research and Application, 2022, 16(6): 998-1007.

由于具有高的光致发光量子产率(Photoluminescence quantum yields, PLQYs)、发光光谱在整个可见光范围内可调、较窄的发射峰、等优良的光学性质, 胶体量子点(Quantum dots, QDs)能够作为一种高效的发光材料应用在发光二极管(Light-emitting diodes, LEDs)中, 并在照明以及显示领域表现出重大的研究意义和商业应用前景^[1-5]。众所周知, 在量子点发光二极管(QLEDs), 器件的工作状态和性能主要取决于载流子是否能平衡的注入和复合^[6-8]。因此, 平衡载流子的注入是实现高效 QLEDs 的必要条件。然而, 传统的量子点通常采用硫化锌(ZnS)作为其壳层结构, 但是由于 ZnS 具有极深的价带 (Valence band, VB 为 -6.9 eV), 能够明显地增加空穴传输层(Hole transport layers, HTLs)到发光层

(Emissive layers, EMLs)之间的能级差距 (大于 1.5 eV)^[8-12], 导致 QLEDs 中空穴注入困难。同时, 由于 EMLs 的能级与以氧化锌(ZnO)电子传输层(Electron transporting layers, ETLs)的能级十分匹配, 所以电子极容易从 ZnO 注入到 EMLs^[13-14]。另外, ZnO 具有较高的电子迁移率。因此, 在 QLEDs 中电子被过度注入到 EML 中, 从而导致空穴和电子不平衡的分布和复合, 这将显著增加器件内非辐射复合而造成明显的激子猝灭, 降低了 QLEDs 的器件性能, 使其具有高的启亮电压、低发光效率及明显的效率滚降^[15-17]。

为了解决 QLEDs 中载流子注入不平衡这一问题, 研究者们通常采用如下策略: (1) 在 ZnO 和 QD EMLs 之间插入绝缘层, 从而阻挡电子向发光层注

收稿日期: 2022-07-25

作者简介: 田乃汜(1998-), 女, 河北省廊坊人, 硕士研究生, 主要研究方向为发光材料与器件, E-mail: tiannaifan2022@163.com。

通信作者: 陈钊(1987-), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为电致发光器件, E-mail: chenzhao2006@163.com。

入;(2)使用具有稳定的最高占据分子轨道(The highest occupied molecular orbitals, HOMO)能级的空穴传输材料,减小空穴从空穴传输材料的HOMO到量子点VBs的能垒;(3)通过定制量子点的结构,实现具有较浅VB能级的量子点发光材料,从而减小空穴注入的能垒^[6,15-23]。2014年,浙江大学Peng等^[6],通过在QDs和ZnO之间介入一层超薄绝缘层(聚甲基丙烯酸甲酯, PMMA)作为电子阻挡层(Electron blocking layer, EBL),阻挡电子过度注入,同时采用具有能级渐变的多个空穴传输层(如聚双(4-苯基)(4-丁基苯基)胺/聚乙烯基咔唑(Poly-TPD/PVK))逐渐降低空穴注入势垒,实现器件内平衡的载流子复合,使红色QLEDs的外量子效率(External quantum efficiency, EQE)达到20.5%,使用寿命达到 1×10^5 h,已达到商业化要求,是QLEDs器件发展中的一个里程碑^[6]。但是,器件性能提升严重依赖于介电层的厚度,而纳米尺度的介电层极难制备和重复,限制了该策略的普适性。另外,值得注意的是这类器件的亮度较低、应用电压较高,这些限制了介电层大规模的应用。随后,Shen等^[7]通过将硒(Se)元素贯穿到整个量子点的核/壳区域,设计了结构为CdSe/ZnCdSe/ZnSe、CdSe/ZnSe和 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se/ZnSe}$ 的红绿蓝三色(RGB)量子点,用这些量子点制备出的器件具有非常优异的性能,其峰值EQEs对应极高的亮度(L),如RGB QLEDs的EQEs分别为21.6%、22.9%、8.05%时对应的亮度分别为13300、52500和10100 $\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 。使用核/壳的内部都具有Se元素的量子点,稳定量子点的VB,从而更利于空穴从聚(9,9-二辛基芴-CO-N-(4-丁基苯基)二胺)(TFB)注入到QDs EML,有利于实现EMLs中平衡的载流子复合。然而,空穴从TFB的HOMO到ZnSe的VB的能量势垒(约1.3 eV)仍然较大,空穴注入难这一问题仍然没有很好地解决。

本文提出了一种促进空穴注入的有效方法,即利用镉(Cd)掺杂的CdZnS作为最外层壳而合成了结构为CdZnSe/ZnSeS/CdZnS的量子点,从而调控量子点的VBs,使其能完美地匹配HTLs的HOMOs。文献[24-26]研究结果表明,空穴从TFB的HOMO到QD的VB的能垒缩小到1.0 eV以内,这有利于器件中的空穴注入。宽带隙的ZnSeS中间层用以有效地将载流子限制在量子点的发光中心(CdZnSe核),同时ZnSeS与CdZnSe核和最外层

CdZnS壳具有较好的晶格匹配,能够实现高晶体质量的量子点。因此,CdZnSe/ZnSeS/CdZnS具有高晶体质量、完美纳米结构、高发光性能(PLQY为94.4%)的特点。基于这些红色量子点的QLED表现出优异的性能,其EQE为18.5%,在低电压下具有较高的亮度(电压3 V时对应的亮度超过10 000 $\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$)。因此,CdZnS可以作为一种极好的最外层壳,实现高性能的QLED。

1 实验部分

1.1 量子点合成

1.1.1 前驱体制备

硒-三丁基膦(Se-TBP)前驱体($2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的制备。首先,将780 mg的硒粉和5 mL的TBP溶液加入到25 mL的反应管中,在惰性环境下加热到80 $^{\circ}\text{C}$,反应1 h,得到Se-TBP透明溶液。然后,将256 mg的氧化镉(CdO)加入到50 mL的双颈烧瓶中,再加入10 mL的油酸(OA),将二者的混合物在135 $^{\circ}\text{C}$ 下脱气1 h后,在氮气下进行加热到280 $^{\circ}\text{C}$,反应1 h,得到 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的油酸镉($\text{Cd}(\text{OA})_2$)前驱体,用于CdZnS壳的生长。按照Se-TBP前驱体制备的过程,准备硫前驱体(S-TBP)。所有前驱体都需保存在氮气环境中,除非需要加热,否则直接使用。

1.1.2 CdZnSe/ZnSeS/CdZnS量子点

将0.5 mmol的CdO、20 mmol的ZnO、20 mL的油酸和30 mL的十八烯(ODE)加入到500 mL的三颈烧瓶中并加热到80 $^{\circ}\text{C}$,待减压下形成透明溶液后在135 $^{\circ}\text{C}$ 下脱气1 h。在氮气的保护下将反应体系温度升高到300 $^{\circ}\text{C}$,形成 $\text{Cd}(\text{OA})_2$ 和 $\text{Zn}(\text{OA})_2$ 前驱体后迅速将1 mL的Se-TBP溶液注入烧瓶内,在300 $^{\circ}\text{C}$ 度下反应1 h,形成CdZnSe核(C)。为了在CdZnSe核表面形成ZnSeS壳,在上述反应液中注射0.5 mL的Se-TBP和0.5 mL的十二硫醇(DDT),随后在300 $^{\circ}\text{C}$ 下反应1 h,再注入0.2 mL的S-TBP($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和3 mL的 $\text{Cd}(\text{OA})_2$ 前驱体溶液($0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),并在300 $^{\circ}\text{C}$ 下反应1 h,最终形成最外壳层CdZnS^[27-31]。图1为CdZnSe/ZnSeS/CdZnS的核/壳结构量子点合成示意图。

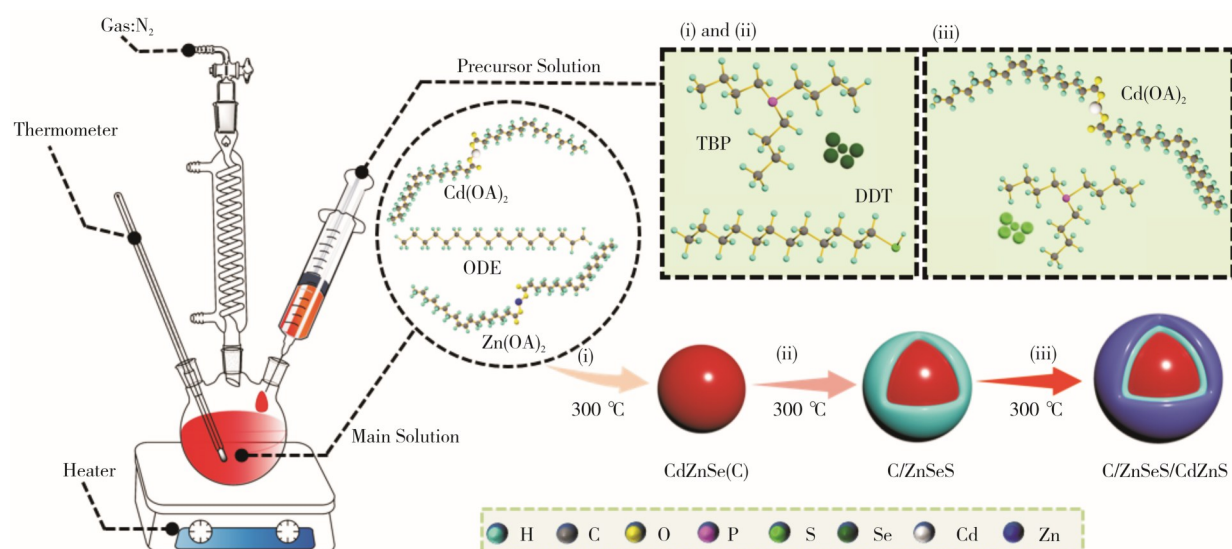


图1 CdZnSe/ZnSeS/CdZnS核/壳结构量子点合成示意图

Figure 1 Schematic diagram of synthesis of the CdZnSe/ZnSeS/CdZnS core/shell structured quantum dots

1.1.3 CdZnSe/ZnSeS/CdZnS量子点纯化

待CdZnSe/ZnSeS/CdZnS量子点反应液冷却至室温后,向反应瓶中依次加入100 mL的正己烷和适量的乙酸乙酯,直至量子点完全沉淀,在 $6000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速下离心20 min,获得粉末。将所得粉末再分散于正己烷中,按照上述纯化步骤,进行3次纯化,最终所得粉末稀释于正辛烷溶液中,配制量子点溶液。

1.2 器件制备

制备器件前,将方阻约为 $35\ \Omega$ 的氧化铟锡(ITO)基片在超声波清洗机中依次使用洗涤剂和去离子水进行清洗。首先将ITO基片用UV- O_3 进行表面处理45 min,再将聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚(苯乙烯磺酸酯)(PEDOT:PSS)涂抹在ITO基片上, $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火15 min,得到厚40 nm的空穴注入层(HIL)。随后,把器件转移到充满 N_2 的手套箱里,将空穴传输聚合物TFB($8\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-2}$ 的氯苯溶液)涂膜在HIL上,在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火10 min,得到厚30 nm的HTL层。将 $15\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的量子点正辛烷溶液旋涂在HTL上, $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火5 min,得到厚约为20 nm的量子点薄膜。在低压条件下,通过热蒸发制备厚3 nm的氧化钼(MoO_3)和厚100 nm的铝(Al)电极。因此,单空穴器件的器件结构为ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/TFB(30 nm)/QDs(约20 nm)/ MoO_3 (3 nm)/Al(100 nm)。然后,采用ITO/ZnMgO(40 nm)/QDs(约20 nm)/ZnMgO(40 nm)/Al(100 nm)结构制备了单电子器件。其

中,电子传输层是将 $20\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的ZnMgO乙醇溶液涂膜在衬底上,下层ZnMgO采用 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火10 min,上层采用 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下10 min。上述所有溶液加工时,匀胶机的转速均为 $3000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,时间40 s。最后,采用相似的过程,制备出结构为ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/TFB(30 nm)/QDs(约20 nm)/ZnMgO(40 nm)/Al(100 nm)的QLED器件^[32]。

1.3 性能表征

采用透射电子显微镜(TEM, JEM-2100HR或JEM-3100F)表征量子点表面形貌及其纳米尺寸,并结合高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)与能量色散谱(EDS)分析量子点的化学成分和其核/壳结构^[33]。采用紫外-可见吸收光谱(UV-vis, Lambda 950)、稳态和瞬态荧光光谱仪(爱丁堡仪器光谱仪FSL980)表征量子点溶液的光物理过程。使用Quantaaurus-QY Plus C13534-12(日本滨松)测量量子点溶液PLQY。以上光物理测试中所用量子点正辛烷溶液的浓度约为 $0.5\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 量子点的形貌和粒径分析

由于量子点的核/壳结构,所以它们呈现出球形形态。图2为量子点的透射电镜图。从图2可以看出,量子点具有连续的晶格条纹,没有观察到明显的晶格失配,表现出了完美的纳米结构。

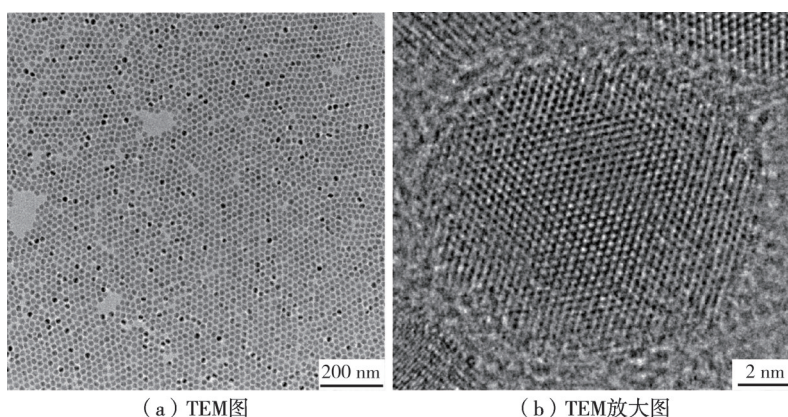


图 2 量子点的透射电镜图

Figure 2 TEM images of the quantum dots

图 3 为量子点的粒径分布统计。从图 3 可以看出,所合成的量子点粒径分布呈正态分布,总体颗粒直径在 10.62—17.65 nm 之间,平均晶粒尺寸为 14.87 nm。

为了确认量子点的最外层由 Cd 元素组成,利用 HAADF-STEM 和 EDS 元素映射得到量子点的元

素分布图^[34]。图 4 为量子点的 HAADF-STEM 图及元素能谱图。从图 4(a)—(d) 可见,两个量子点之间的距离相等,量子点的最外层由 Cd、Zn 和 S 元素组成^[35]。从图 4(e) 可见,每个量子点之间间隔较大,说明 Se 元素主要分布在量子点核内。

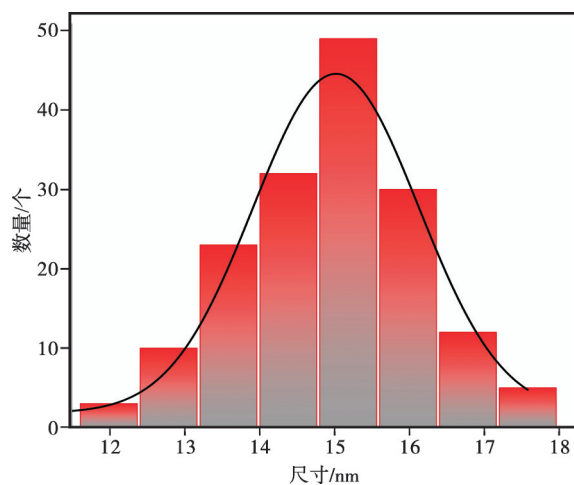


图 3 量子点的粒径分布统计

Figure 3 Particle size distribution of the quantum dots

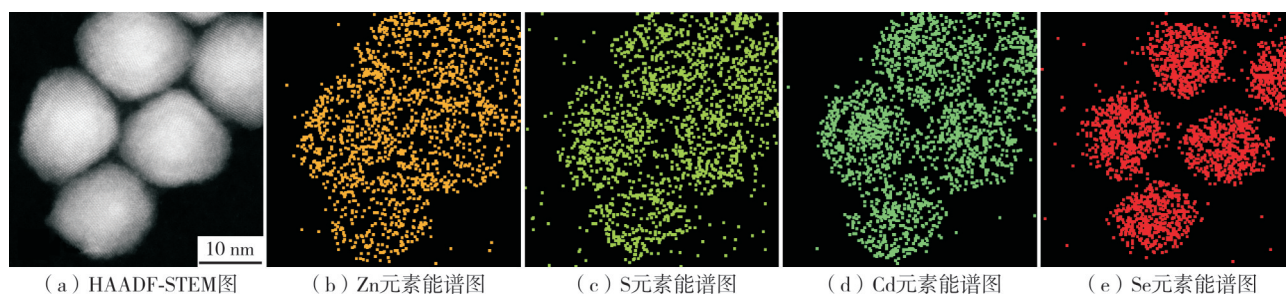


图 4 量子点的 HAADF-STEM 图及元素能谱图

Figure 4 HAADF-STEM image of the quantum dot and EDS elemental mappings of S, Cd, Se, Zn elements

2.2 量子点的光学性能分析

图5为紫外可见吸收光谱图。从图5可见,所合成的量子点的紫外-可见吸收光谱的吸收可延伸到600 nm以上,可以认为有较大粒径的胶体量子点生成,并表现出明显的自吸收过程。

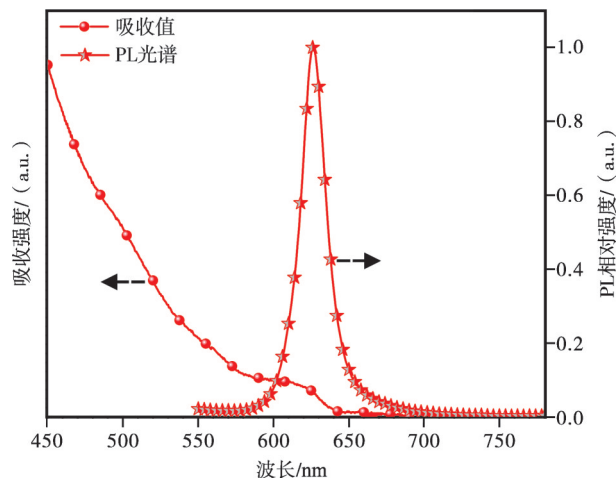


图5 量子点溶液的紫外-可见吸收和PL光谱图

Figure 5 UV-vis absorption and PL spectra of the quantum dot solution PL decay curve

为了更好地将电子和空穴的复合限制在CdZnSe核内,使用宽带隙的ZnSeS中间壳层,从而使核产生有效的辐射发光,而不是由其他壳层材料控制发光。图6为量子点溶液的PL衰减曲线。量子点溶液的单指数衰减曲线,对应其处于导带的受激电子退变到价带的本征辐射衰减过程。从图5可见:量子点的发射峰在630 nm左右,与尺寸为12.5 nm

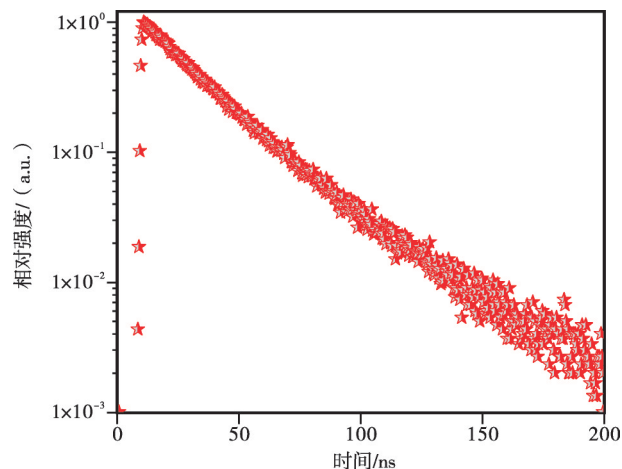


图6 量子点溶液的PL衰减曲线图

Figure 6 PL decay curve of quantum dot solution under a 365 nm UV excitation

的具有相似结构的CdZnSe/ZnSe/ZnS/CdZnS量子点相比较,发现发射峰有明显的红移,这是由CdZnSe/ZnSeS/CdZnS的大尺寸效应引起的^[24,36-38]。

在稀溶液中,这些红色量子点表现出强烈的荧光发射和较长的衰减寿命(τ),较长的 τ 值($\tau=24.0$ ns)表示稀溶液中相邻量子点纳米晶体之间的相互作用较小,从而限制了非辐射Förster共振能量转移(FRET)。图7为红光量子点溶液在UV激发下的图像。从图7可见,在波长365 nm的UV激发下,红光量子点溶液表现出明亮的红光,其对应的绝对荧光量子效率(QY)为95%。



图7 量子点溶液的在365 nm紫外激发下的图像

Figure 7 Image of quantum dot solution under a 365 nm UV excitation

2.3 单载流子器件

使用紫外光电子能谱图(UPS)分析量子点的价带能级,在测试过程中使用单色He I光源(21.21 eV)和VG Scienta R4000分析仪。图8为量子点的紫外光电子能谱图。从图8可见:真空能级到费米能级的距离大概为3.79 eV,费米能级到价带的偏移大概为2.37 eV;量子点的VB能级大约为-6.16 eV,与传统的ZnS(VB为-6.9 eV)和ZnSe(VB为-6.5 eV)相比,能够明显缩小空穴传输聚合物HOMO到量子点VB能级之间的能带偏移,从而有利于空穴的注入,实现器件内部平衡的载流子分布。

为了验证如上观点,制备了单载流子器件,单电子和单空穴器件结构分别为ITO/ZnMgO/QD/ZnMgO/Al和ITO/PEDOT:PSS/TFB/QDs/MoO₃/Al(见图9)。

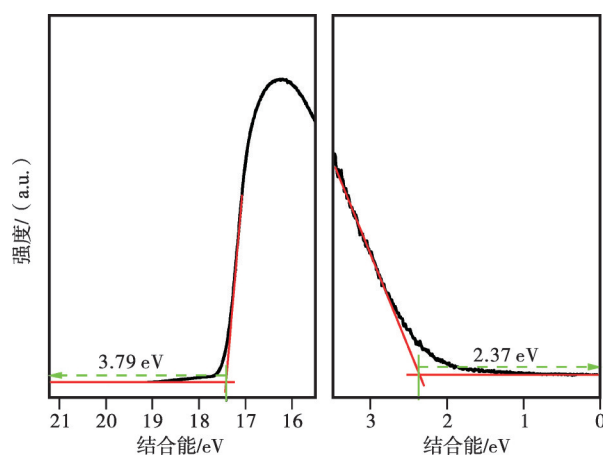
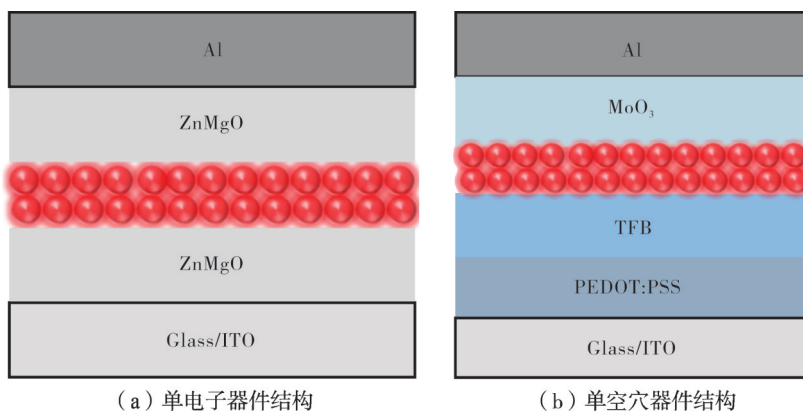


图 8 量子点的紫外光电子能谱图

Figure 8 The ultraviolet photoelectron spectroscopy image of the quantum dot



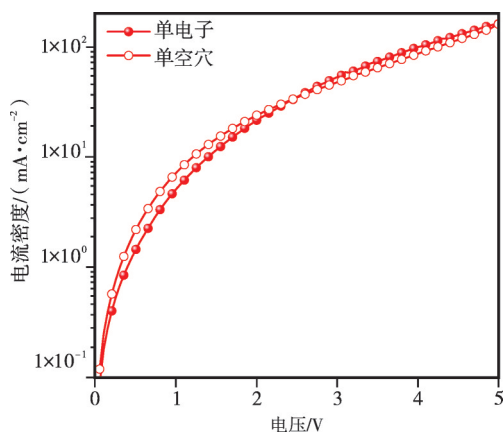
(a) 单电子器件结构

(b) 单空穴器件结构

图 9 单电子和单空穴器件结构图

Figure 9 The structures of electron-only and hole-only devices

图 10 为单载流子器件的电流密度-电压曲线。从图 10 可以看出:随着电压的增加电流密度逐渐变

图 10 单载流子器件的 J - V 图Figure 10 The J - V curves of these charge carrier-only devices

大,表明随着电压的增加越来越多的载流子被注入到量子点发光层中;单电子和单空穴器件表现出相接近的电流密度,说明其在相同的电压下通过量子点发光层的载流子是相匹配的,因此发光层中的载流子分布是平衡的。这可能是稳定的量子点 VB 能级减小了空穴从 TFB HOMO 到量子点 VB 的注入势垒,从而有利于器件内空穴的注入,增加了发光层的空穴浓度,从而使得空穴与电子的分布更加平衡。

2.4 量子点发光二极管性能表征

采用溶液加工法在 ITO 阳极表面依次旋涂 PEDOT:PSS (HIL)、TFB (HTL)、QD (EMLs) 和 ZnMgO (ETL),然后采用热蒸发法在 ZnMgO 顶部沉积厚 100 nm 的铝作为阴极,最后制备出红光 QLED^[32]。图 11 为 QLED 的结构及发光性能。从图 11 可见:QLED 的发射波长约为 628 nm,呈现红色发射,半峰全宽 (FWHM) 约为 25 nm,对应的色

坐标(0.68, 0.30)位于红色区域;由于TFB的HOMO(-5.33 eV)能级与量子点VB(-6.16 eV)之间的偏差较小,空穴能被有效地注入到量子点发光层中,器件表现出较低的开启电压($V_{on}=1.7$ V)和高亮度($L=1.89 \times 10^4$ $\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$, 3.3 V);器件的峰值电流(CE)及功率效率(PE)分别为31.8 $\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 和36.3 $\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$,对应峰值的EQE为18.5%;当初始亮度为10 000 $\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,器件的运行寿命为105 h。这主要是因为中间ZnSeS壳层的晶格与外部的CdZnS壳和内部的CdZnS核的晶格有良好的匹配,

使量子点具有高质量的纳米结构;同时,宽带隙的ZnSeS壳层有效地将电子和空穴限制在CdZnSe发光层内,确保量子点较高的荧光量子产率;另一方面,使用CdZnS作为最外层壳显著降低了空穴从TFB的HOMO到量子点的VB的能垒^[39]。因此,它保证了发光层内部空穴和电子平衡的分布,从而以实现高效的辐射复合和较高的外量子效率,并减缓了效率滚降。因此,高质量、高发光性能的量子点,以及QLED中有利的空穴注入的特点,使得器件具有高亮度、高效率和良好的稳定性。

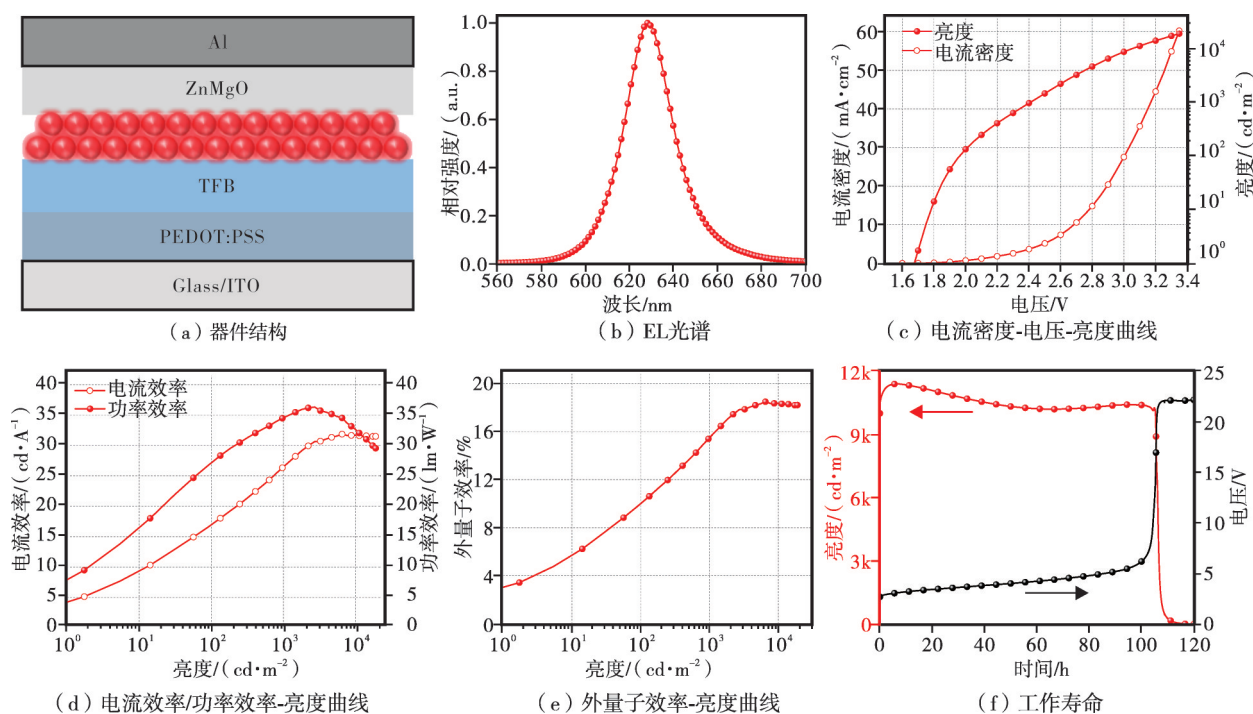


图11 QLED的结构及发光性能

Figure 11 The Structure and electroluminescence performance of QLED

3 结论

本文设计并合成了核/壳结构为CdZnSe/ZnSeS/CdZnS的红光量子点。首先,中间ZnSeS层壳、CdZnSe核和CdZnS最外层之间没有明显的晶格失配,能够确保所合成的量子点具有较小的晶格应力;其次,宽带隙的中间壳层,能够实现有效的载流子和激子限制,能将它们有效的控制在发光中心并促进高效的光辐射。因此,能够获得高质量、高光学性能的量子点(PLQY为95%)。CdZnS核的

使用能够明显缩小TFB与量子点之间的能带偏移,降低了空穴从TFB的HOMO到RQD的VB的能垒。因此,在QLED器件发光层中电子和空穴能更加平衡的分布和复合,以确保QLED的高效和稳定。表明,CdZnS可作为最外层壳结构,以实现高效的红光量子点,并且降低空穴注入势垒,实现QLED器件内部平衡的载流子复合。

参考文献:

- [1] MOON H, LEE C, LEE W. et al. Stability of quantum dots, quantum dot films, and quantum dot light-emitting

- diodes for display applications [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31:1804294.
- [2] YANG Z, GAO M, WU W, et al. Recent advances in quantum dot-based light-emitting devices: challenges and possible solutions [J]. *Materials Today*, 2019, 24: 69-93.
- [3] DAI X, DENG Y, PENG X, et al. Quantum-dot light-emitting diodes for large-area displays: Towards the dawn of commercialization [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29: 1607022-1607022.
- [4] CHO H, PAN J A, WU H, et al. Direct optical patterning of quantum dot light-emitting diodes via in situ ligand exchange [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32: 2003805.
- [5] NANNEN E, FROHLEIKS J, GELLNER S. Light-emitting electrochemical cells based on color-tunable inorganic colloidal quantum dots [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30: 1907349.
- [6] DAI X, ZHANG Z, JIN Y, et al. Solution-processed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots [J]. *Nature*, 2014, 515: 96-99.
- [7] SHEN H, GAO Q, ZHANG Y, et al. Visible quantum dot light-emitting diodes with simultaneous high brightness and efficiency [J]. *Nature Photonics*, 2019, 13: 192-197.
- [8] LEE K H, LEE J H, SONG W S, et al. Highly efficient, color-pure, color-stable blue quantum dot light-emitting devices [J]. *ACS Nano*, 2013(7): 7295-7302.
- [9] JIA H, WANG F, TAN Z, et al. Material and device engineering for high-performance blue quantum dot light-emitting diodes [J]. *Nanoscale*, 2020 (12) : 13186-13224.
- [10] ZHAO W, XIE L, YI Y Q Q, et al. Optimizing the central steric hindrance of cross-linkable hole transport materials for achieving highly efficient RGB QLEDs [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2020 (4) : 3368-3377.
- [11] SHEN H, CAO W, SHEWMON N T, et al. High-efficiency, low turn-on voltage blue-violet quantum-dot-based light-emitting diodes [J]. *Nano Letters*, 2015 (15): 1211-1216.
- [12] REISS P, PROTIÈRE M, LIANG L. Core/shell semiconductor nanocrystals [J]. *Small*, 2009 (5) : 154-168.
- [13] SUN Y, WANG W, ZHANG H, et al. High-performance quantum dot light-emitting diodes based on Al-doped ZnO nanoparticles electron transport layer [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018(10) : 18902-18909.
- [14] GUO Y, LIU B, CHEN Z, et al. Water-passivated ZnMgO nanoparticles for blue quantum dot light-emitting diodes [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021(9): 10381-10387.
- [15] BAE W K, PADILHA L A, PARK Y S, et al. Controlled alloying of the core-shell interface in CdSe/CdS quantum dots for suppression of auger recombination [J]. *ACS Nano*, 2013(7): 3411-3419.
- [16] SHIRASAKI Y, SUPRAN G J, TISDALE W A, et al. Origin of efficiency roll-off in colloidal quantum-dot light-emitting diodes [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110: 217403.
- [17] BOZYIGIT D, YAREMA O, WOOD V. Origins of low quantum efficiencies in quantum dot LEDs [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013(23): 3024-3029.
- [18] WANG H, ZHAO X, ZHANG B, et al. Blue perovskite light-emitting diodes based on Rb_x-doped polycrystalline CsPbBr₃ perovskite films [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019(7): 5596-5603.
- [19] LIU D, CAO S, WANG S, et al. Highly stable red quantum dot light-emitting diodes with long T₉₅ operation lifetimes [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2020(11): 3111-3115.
- [20] XIE L, XIONG X, CHANG Q, et al. Inkjet-printed high-efficiency multilayer QLEDs based on a novel crosslinkable small-molecule hole transport material [J]. *Small*, 2019(15): 1900111.
- [21] HO M D, KIM D, KIM N, et al. Polymer and small molecule mixture for organic hole transport layers in quantum dot light-emitting diodes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013(5): 12369-12374.
- [22] YANG Z, WU Q, LIN G, et al. All-solution processed inverted green quantum dot light-emitting diodes with concurrent high efficiency and long lifetime [J]. *Materials Horizons*, 2019(6): 2009-2015.
- [23] ZHANG Z, YE Y, PU C, et al. High-performance, solution-processed, and insulating-layer-free light-emitting diodes based on colloidal quantum dots [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30: 1801387.
- [24] LI Z, CHEN F, WANG L, et al. Synthesis and evaluation of ideal core/shell quantum dots with

- precisely controlled shell growth: nonblinking, single photoluminescence decay channel, and suppressed FRET [J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30: 3668-3676.
- [25] BAE W K, NAM M K, CHAR K, et al. Gram-scale one-pot synthesis of highly luminescent blue emitting $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}/\text{ZnS}$ nanocrystals [J]. *Chemistry of Materials*, 2008(20): 5307-5313.
- [26] LI X, ZHAO Y B, FAN F, et al. Bright colloidal quantum dot light-emitting diodes enabled by efficient chlorination[J]. *Nature Photonics*, 2018(12): 159-164.
- [27] CARION O, MAHLER B, PONS T, et al. Synthesis, encapsulation, purification and coupling of single quantum dots in phospholipid micelles for their use in cellular and in vivo imaging [J]. *Nature Protocols*, 2007(2): 2383-2390.
- [28] DABBOUSI B O, RODRIGUEZ-VIEJO J, MIKULEC F V, et al. (CdSe)/ZnS core-shell quantum dots: Synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101: 9463-9475.
- [29] ZHOU J, ZHU M, MENG R, et al. Ideal CdSe/CdS core/shell nanocrystals enabled by entropic ligands and their core size-, shell thickness-, and ligand-dependent photoluminescence properties [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139: 16556-16567.
- [30] JIN X, XIE K, ZHANG T, et al. Cation exchange assisted synthesis of $\text{ZnCdSe}/\text{ZnSe}$ quantum dots with narrow emission line widths and near-unity photoluminescence quantum yields [J]. *Chemical Communications*, 2020, 56: 6130-6133.
- [31] ALTINTAS Y, QULIYEVA U, GUNGOR K, et al. Highly stable, near-unity efficiency atomically flat semiconductor nanocrystals of CdSe/ZnS hetero-nanoplatelets enabled by ZnS-shell hot-injection growth [J]. *Small*, 2019(15): 1804854.
- [32] WU W, CHEN Z, ZHAN Y, et al. An efficient hole transporting polymer for quantum dot light-emitting diodes [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2021(8): 2100731.
- [33] MO H W, TSUCHIYA Y, GENG Y, et al. Color tuning of avobenzene boron difluoride as an emitter to achieve full-color emission [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26:6703-6710.
- [34] SUN Y, SU Q, ZHANG H, et al. Investigation on thermally induced efficiency roll-off: Towards efficient and ultrabright quantum-dot light-emitting diodes [J]. *ACS Nano*, 2019(13): 11433-11442.
- [35] PENG X, SCHLAMP M C, KADAVANICH A V, et al. Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS Core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, 119: 7019-7029.
- [36] ZHONG X, HAN M, DONG Z, et al. Composition-tunable $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ nanocrystals with high luminescence and stability [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125, 8589-8594.
- [37] XIE R, KOLB U, LI J, et al. Synthesis and characterization of highly luminescent CdSe-core CdS/ $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{ZnS}$ multishell nanocrystals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127, 7480-7488.
- [38] GROENEVELD E, WITTEMAN L, LEFFERTS M, et al. Tailoring ZnSe-CdSe colloidal quantum dots via cation exchange: from core/shell to alloy nanocrystals [J]. *ACS Nano*, 2013(7): 7913-7930.
- [39] LIU B, GUO Y, SU Q, et al. Cadmium-doped zinc sulfide shell as a hole injection springboard for red, green and blue quantum dot light-emitting diodes [J]. *Advanced Science*, 2022(9): 2104488.

The Synthesis of CdZnSe/ZnSeS/CdZnS Red-Emitting Quantum Dot and Its Application in Light-Emitting Diode

TIAN Naifan¹, GUAN Jincheng¹, LV Boxi¹, MENG Fanyuan¹, LI Yang², CHEN Zhen^{1,2*}

(1. School of applied Physics and materials, Wuyi University, Jiangmen 529020, China; 2. Poly Optoelectronics Tech. Ltd., Jiangmen 529020, China)

Abstract: In order to achieve the quantum dots with high photoluminescence quantum yield and shallow valence band, a new red-emitting quantum dot with a core/shell structure of CdZnSe/ZnSeS/CdZnS is

synthesized by using a cadmium-doped zinc sulfide (CdZnS) as an outermost shell and S-doped zinc selenide (ZnSeS) as an inner shell. Firstly, the inner ZnSeS shell confined the excitons inside the core of quantum dot and provided a better lattice match with the core and outermost shell. It resulted in a perfect nanostructure of quantum dot and hence a high photoluminescence quantum yield. Secondly, the valence band of quantum dot can be managed by using the outermost CdZnS shell so as to decrease the energy barrier for hole injection from a hole transport polymer to a quantum dot emitting layer. As a result, the CdZnS shell was in favour of the hole injection from the hole transport layer to the quantum dot emitting layer, achieving a balanced recombination of carriers in quantum dot-based light-emitting diode. Therefore, the quantum dot-based light-emitting diode made by the new quantum dot exhibited a peak external quantum efficiency of 18.5%. In addition, It also had an unexpected brightness at low applied voltages and hence a high power efficiency. Thus, CdZnS can be used as an excellent outermost shell to achieve high performance quantum dot-based light-emitting diode due to that it affords its quantum dot with the feature of high photoluminescence quantum yield and shallow valence band energy level.

Keywords: outermost CdZnS shell; high photoluminescence quantum yield; valance band management; balanced recombination; efficient quantum dot light-emitting diode

(学术编辑: 孙文)