

## 以快速電流退火達成高亮度紅光量子點發光二極體

陳柏維、劉享諺、蘇微雅、黃俊元\*

國立臺東大學應用科學系

### 摘要

近年來以硒化鎘為主的核殼式量子點其合成與元件製作技術發展快速，量子點因其無機天性具有較高的環境穩定度及螢光效率，光譜半高寬窄以致高色純度。本論文中開發紅光漸變組成式量子點發光二極體之新式製程，為了更加提升元件亮度，在高溫退火後進行快速高電流元件衝擊，結果顯示紅光量子點發光二極體能夠透過電流退火移除量子點表面或介面間的非輻射複合缺陷；在結果上，輝度可從  $61253 \text{ cd/m}^2$  成長到  $114620 \text{ cd/m}^2$ ，電激光譜主峰波長為  $633 \text{ nm}$ ，效率從  $4.4$  提升到  $6.4 \text{ cd/A}$ ，特性明顯改善，因此，本文所揭露的快速高電流退火製程應可在之後的量子點元件製作中扮演關鍵性角色。

**關鍵字:** 核殼式量子點、發光二極體、電流退火

## High Brightness Red Quantum Dot Light-Emitting Diodes (QLEDs) Achieved by Rapid Current Stress

Po-Wei Chen, Hsiang-Yen Liu, Wei-Ya Su, and Chun-Yuan Huang\*

Department of Applied Science, National Taitung University

### Abstract

In this article, we have demonstrated that by rapid current stressing, the maximum luminance and current efficiency of the CdZnSe@CdZnS core/shell quantum dot light-emitting diodes (QLEDs) can be significantly improved. Briefly, after the fabrication of the QLED with device structure of ITO/PEDOT:PSS/poly-TPD/QDs/ZnO/Al, A post-metalization annealing at  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  and a current stress at  $10 \text{ mA}$  for less than 10 minutes were adopted to improve the device performance. As a result, the maximum luminance and current efficiency were increased from  $61253$  to  $114620 \text{ cd/m}^2$  and from  $4.4$  to  $6.4 \text{ cd/A}$ , respectively. From the variation of the luminance-current density-voltage curves, it is suggested that the nonradiative defects at the QD surface and interfaces can be eliminated by the rapid current stressing.

**Keywords:** Core/shell quantum dots, light-emitting diodes, current stressing

---

陳柏維，國立臺東大學應用科學系學生。

劉享諺，國立臺東大學應用科學系學生。

蘇微雅，國立臺東大學應用科學系學生。

黃俊元 (通訊作者)，國立臺東大學應用科學系教授。Email: laputa@nttu.edu.tw

## 壹、前言

膠態量子點(quantum dots, QDs)之合成始於一九九零年代初，起初材料以 II-VI 族之硒化鎘(CdSe)為主，其量子產率(quantum yield, QY)普遍小於 10%，初期之合成方式除了使用之前驅物具有高毒性且不穩定外，量子點表面存有太多缺陷造成使用上受到極大的侷限。經過改良，鎘元素之前驅物改用較穩定的氧化鎘，並且表面以磊晶方式成長出一層高能隙的 CdS 或 ZnS 保護層後，可以侷限激子(exciton)遠離表面，增加電子-電洞複合率，如此可提升量子產率到達 50%以上。量子點的發展非常迅速，硒化鎘/硫化鎘之核/殼結構因材料晶格常數較為匹配且擁有良好的穩定性，在製作元件上，具有高亮度與高量子產率，因而逐漸受到關注，也因光譜半高寬較窄，核/殼結構已被應用於 QLED，染料敏化太陽能電池與生物成像上，在未來發展性備受展望。

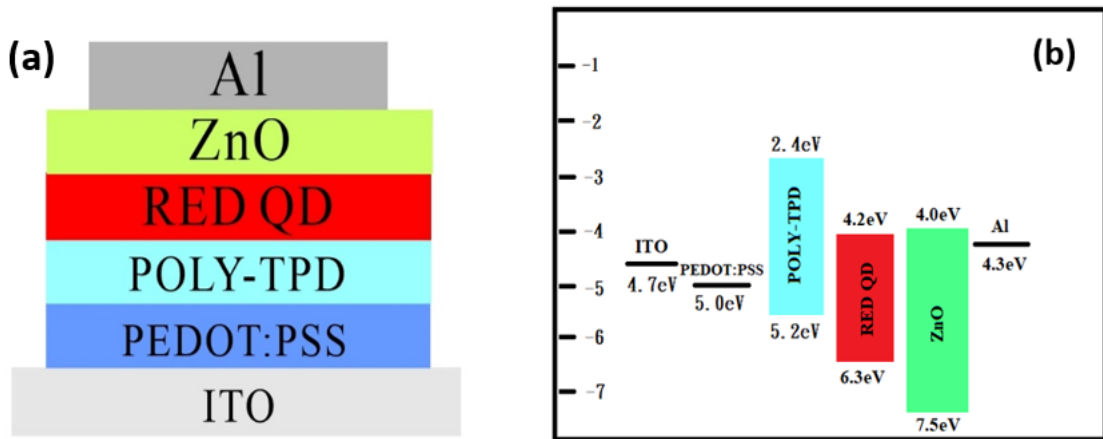
首先，在元件的後處理上，我們參考了 2018 年 10 月美國化學學會期刊中論文提到的後金屬化退火(Post metallization annealing)處理[1]，文章中使用的元件結構為氧化銻錫/聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)/聚[(9,9-二辛基芴-2,7-二基)-共-(4,4'-(N-(4-仲丁基苯基)二苯胺)](TFB)/量子點/氧化鎂鋅(MgZnO)奈米粒子/鋁，該論文透過實驗數據顯示，Al 和 MgZnO 在退火後形成合金，能降低鋁電極的接觸電阻，增加量子點發光二極體(QLED)的電荷注入，因此獲得較佳的載子注入平衡並提升元件最大亮度及效率[2,3]，該論文實驗結果，紅光與綠光元件之外部量子效率(EQE)從 11.47 和 13.6%分別增加到 15.57 和 16.59%，由此，熱退火步驟成為 QLED 元件製作之標準製程步驟。

該文章中揭露退火有助於提升元件效能，且紅光 QLED 在 100 度時為最佳退火溫度，本實驗中，我們在熱退火後，藉由短時間(5 分鐘內)的高電流衝擊退火效應，發現紅光 QLED 可以在熱退火後藉由電流衝擊進一步提高亮度與效率。在以聚[N, N'-雙(4-丁苯基)-N, N'-雙(苯基)-聯苯胺](poly-TPD)做為電洞傳輸層的元件中，輝度可從 61253 cd/m<sup>2</sup> 成長到 114620 cd/m<sup>2</sup>(表一)。因此，我們認為此現象對 QLED 的未來發展極有幫助。

## 貳、實驗方法

### 元件製作：

關於元件之製作，首先，將完成圖案化之氧化銻錫玻璃基板使用超音波震盪機進行震盪清洗 10 分鐘，接著將基板依序浸泡在清潔劑與水之混合溶液(清潔劑:水=1:20)、丙酮(acetone)、蒸餾水、丙酮、異丙醇(Isopropyl Alcohol)溶液中超音波震盪 10 分鐘，最後使用氮氣槍吹乾基板表面。再將基板使用紫外光臭氧處理 25 分鐘以清除殘留有機物、改善後續塗佈之濕潤能力及提高 ITO 功函數。完成後在大氣環境下進行旋塗 PEDOT:PSS，轉速與時間為 4000rpm 與 40 秒，退火溫度與時間為 170 度 30 分鐘。接著將基板送入充滿氮氣手套箱(水氣與氧氣濃度皆小於 1 ppm)內進行操作，旋塗 poly-TPD 氣苯溶液，原始濃度為 8mg/mL，轉速與時間為 2000rpm 與 40 秒，退火溫度與時間為 110 度 30 分，完成後旋塗 CdZnSe@CdZnS 量子點辛烷溶液，原始濃度為 12mg/mL，轉速與時間為 5000rpm 與 40 秒，退火溫度與時間為 60 度 30 分鐘，接著旋塗氧化鋅(ZnO)乙醇溶液做為電子傳輸層，原始濃度為 15mg/mL，轉速與時間為 5000rpm 與 40 秒，退火溫度與時間為 110 度 30 分鐘，最後將樣品送入蒸鍍機並抽真空，在  $5 \times 10^{-7}$  torr 的背景壓力下鍍上厚度 120nm 的鋁電極。



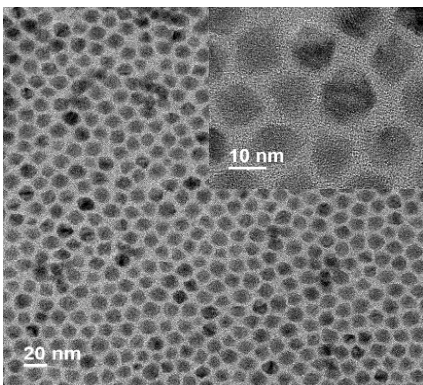
圖一、(a)元件結構示意圖 (b)元件結構能帶圖，圖中能階位置皆為參考文獻所揭露之結果[1, 2-4]

如圖一(a)所示，QLED 結構可標示為氧化銦錫 (ITO)/ PEDOT:PSS/poly-TPD/ CdZnSe@CdZnS 紅光量子點/氧化鋅 (ZnO) 奈米粒子/鋁，除了 PEDOT:PSS 不須在手套箱內進行沈積，其他結構層必須在充滿氮氣的環境下進行以減少薄膜特性退化，圖一(b)為元件能帶結構圖，poly-TPD 其最高占據分子軌域(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)能階為 5.2 eV[4]，能有效降低電洞注入發光層所遭遇之能障，而氧化鋅之價帶邊緣能階與鋁功函數相近，電子容易注入至發光層，達到電子-電洞注入平衡的目的。

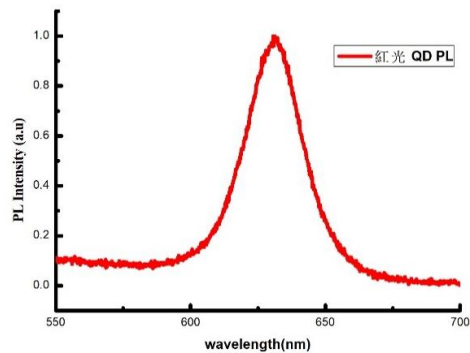
### 參、結果與討論

首先，從圖二的穿隧式電子顯微鏡(TEM)照片中，我們能觀察到紅光 QD 的粒子是平均分散且無團聚的現象，平均粒徑約為 12 nm，部分量子點呈現非完美之球形，可能與成長晶面之各向異性有關。

圖三顯示了紅光 QD 分散於辛烷中之 PL 光譜，光譜峰值落在 631 nm，半高寬(FWHM)為 25 nm，顯示其粒徑一致，與 TEM 的結果相符，量子點-辛烷溶液具備高穩定性，在手套箱氮氣環境下保存可達數星期之久。



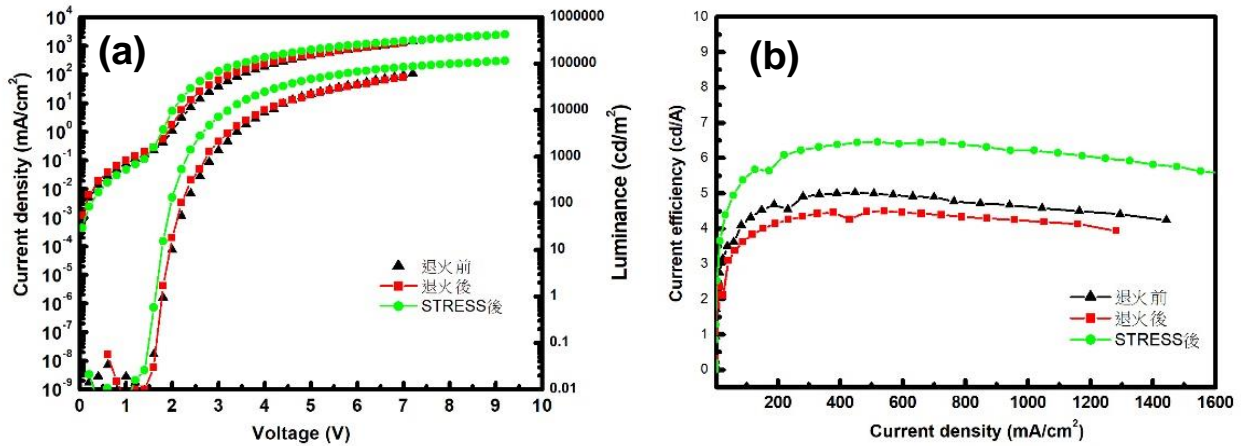
圖二、紅光 QD 之 TEM 圖



圖三、量子點之光激光能譜圖

圖四顯示元件在熱退火與電流退火前後輝度-電流密度-電壓曲線與電流效率-電流密度曲線之比較，其結果整理如表(一)，實際上，尚未熱退火之元件不論在最大亮度與電流密度的表現上皆比較突出，當在相同電壓為 7 V 時，亮度為 61253 cd/m<sup>2</sup>、效率最大為 5 cd/A。與退火後的元件相比，亮度僅 50559 cd/m<sup>2</sup> 且最大效率 4.4 cd/A，呈現倒退的跡象。但經由施行電流退火之步驟後，如圖六，給定高電流 10 mA(相應電流密度為 694 A/cm<sup>2</sup>)，

對應之初始亮度為  $33750 \text{ cd/m}^2$ ，在經過 520 秒之後，元件光輝度成長了 1.25 倍。元件電壓也從原本的 7.0 V 上升至大於 7.6 V，比較後發現，處理後的元件最大亮度提升為  $114620 \text{ cd/m}^2$ ，效率為  $6.4 \text{ cd/A}$ ，分別為未熱退火前的 1.87 和 1.28 倍，元件在電流退火處理後耐受性亦有明顯增加，因此，藉由我們的成果展示，電流退火的方法可使紅光 QLED 效能明顯提升，並且此後處理並不影響元件製程。

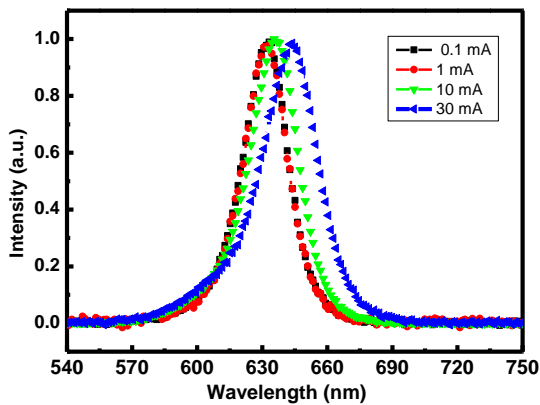


圖四、(a)紅光 QLED 之 LJV 圖，(b)為紅光 QLED 的效率圖

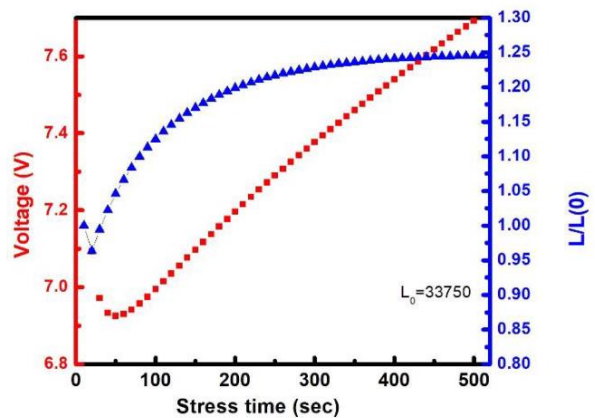
表一、詳細數據整理圖

紅光量子點	Luminance ( $\text{cd/m}^2$ )	$V_{\text{on}}$ (V)	CE ( $\text{cd/A}$ )
尚未退火	61253	1.4	5
100°C熱退火後	50559	1.4	4.4
熱退火+電流退火後	114620	1.2	6.4

圖五顯示了紅光 QD 的電激光譜(Electroluminescence, EL)，在 0.1、1、10、30mA 下，EL 光譜波峰和半高寬(FWHM)分別為 631 nm、631、635、643 nm 和 24、24、26、30 nm，此紅移效應應該是大電流操作下溫度急遽上升所致[5,6]。



圖五、不同驅動電流下紅光量子點之電激光譜



圖六、10 mA 電流退火過程中，光輝度與電壓隨時間變化曲線圖，初始光輝度為  $33750 \text{ cd/m}^2$

## 肆、結論

本文章中我們展示了透過快速電流退火可達成高亮度紅光量子點發光二極體，實驗結果顯示，偏高溫的後金屬化退火對元件特性提升並不明顯，但經過大電流(10 mA)退火後，雖然電壓明顯上升，但元件最大光輝度可從 61253 cd/m<sup>2</sup> 成長到 114620 cd/m<sup>2</sup>，電激光譜主峰波長為 633 nm，效率從 4.4 提升到 6.4 cd/A，特性顯著改善。

## 伍、參考文獻

- [1] Q. Su, H. Zhang, Y. Sun, X. W. Sun and S. Chen, “Enhancing the Performance of Quantum-Dot Light-Emitting Diodes by Postmetallization Annealing,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, pp. 23218-23220, 2018
- [2] Y. Lei , Y. Zhao , Q. Zhang , Z. Xiong and L. Chen, “Highly efficient and bright red quantum dot light-emitting diodes with balanced charge injection,” *Org. Electron.*, p. 105683, 2020.
- [3] J. Chen, D. Song, Z. Xu , S. Zhao , B. Qiao , W. Zheng, P. Wang, X. Zheng and W. Wu, “Solvent treatment induced interface dipole and defect passivation for efficient and bright red quantum dot light-emitting diodes,” *Org. Electron.*, p.105412, 2019.
- [4] G. Malik, S. Mourya, J. Jaiswal and R. Chandra, “Effect of annealing parameters on optoelectronic properties of highly ordered ZnO thin films,” *Mater. Sci. Semicond. Processing*, pp.200-213, 2019.
- [5] W. W. Yu, E. Chang, R. Drezek and V. L.Colvin, “Water-soluble quantum dots for biomedical applications,” *Biochem. Biophys. Research Comm*, pp. 781-786, 2006.
- [6] K. Surana, P. K. Singh, H. W. Rhee and B. Bhattacharya, “Synthesis, characterization and application of CdSe quantum dots,” *J. Industrial Eng. Chemistry*, pp.4188-4193, 2014.
- [7] Y. Choi, M. Seol, W. Kim, and K. Yong, “Chemical Bath Deposition of Stoichiometric CdSe Quantum Dots for Efficient Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell Application,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, pp. 5664–5670, 2014.