

Академик НАН Украины В. П. Семиноженко, О. О. Матвиенко,
А. С. Крыжановская, Ю. Н. Саввин, Н. В. Погорелова,
В. В. Ващенко, член-корреспондент НАН Украины О. В. Толмачев

Наногибридные электролюминесцентные гетероструктуры на основе поли(диоктилфлуорена) и градиентных квантовых точек CdZnSeS

Определены условия образования наногибридной планарной гетероструктуры со слоем полимерного полупроводника и сверхтонким слоем квантовых точек (QD) с функцией эффективного электролюминесцентного излучателя в OLED-структурах. Обнаружены особенности формирования однородной плотноупакованной бислойной пленки из квантовых точек CdSe/ZnS на поверхности водной субфазы методом Ленгмюра–Шефера и ее перенесение на тонкий слой поли(диоктилфлуорена). Проведено исследование и установлено влияние концентрации QD в коллоидном растворе на морфологию консолидированного слоя QD, помещенного на интерфейсе электронно- и дырочно-транспортных слоев, а также эффективность эмиссии электролюминесцентного устройства.

Для получения новых функциональных материалов перспективным является переход к новым наногибридным композитам, состоящим из полимерных органических соединений и полупроводниковых нанокристаллов — квантовых точек (quantum dots, QD) [1].

Технология изготовления полимернеорганического гибридного материала — сложный процесс, ключевыми стадиями которого являются тщательный подбор полимерной матрицы и полупроводниковых нанокристаллов в соответствующей лигандной оболочке, определение оптимального состава и конечной архитектуры соответствующего устройства, поскольку эффективность их работы в значительной степени зависит от позиционирования компонентов системы в активном слое.

Известны две альтернативные архитектуры планарных электролюминесцентных устройств на квантовых точках (QD-OLED устройства) [1]. В первом типе QD-OLED активный слой состоит из однородно распределенных квантовых точек в органической матрице. При этом QD выполняют роль ловушек мигрирующих экситонов, образованных в результате инжекции в матрицу носителей заряда из электродов. Спектральные характеристики и внешний квантовый выход люминесценции таких QD-OLED устройств в значительной степени зависят от эффективности переноса энергии возбуждения от молекул матрицы (доноры) к нанокристаллам (акцепторам) [2, 3].

В ряде работ [1, 4, 5] сообщалось об использовании в QD-OLED устройствах в качестве эмиссионных слоев мультислоев из нанокристаллов CdSe (до 20 монослоев). Такой относительно толстый слой QD выполнял как функции транспортирования носителей заряда, так и люминесцентных центров. Однако низкая подвижность электронов в слое квантовых точек приводила к дисбалансу концентрации дырок и электронов в эмиссионном слое и, как следствие, к низкой эффективности электролюминесценции, менее 0,10 кд/А [5].

© В. П. Семиноженко, О. О. Матвиенко, А. С. Крыжановская, Ю. Н. Саввин, Н. В. Погорелова,
В. В. Ващенко, О. В. Толмачев, 2013

В наших предыдущих исследованиях наносистемы на основе поливинилкарбазола (PVK) и полупроводниковых нанокристаллов типа ядро–оболочка CdSe/ZnS в стабилизирующей органической оболочке триоктилфосфин оксида [3, 6–7] был обнаружен эффект самоорганизации QD в квазидвумерные агрегаты, локализующиеся в приповерхностной области полимерной пленки. Эффект объясняется механизмом вытеснительной флокуляции (depletion flocculation), обусловленным фазовым разделением в двухкомпонентной системе [7, 8]. Аналогичный механизм образования монослоя QD наблюдался и для других органико-неорганических нанокомпозитных материалов [4].

В QD-OLED устройствах на основе активного наногибридного материала с планарной структурой, образованной как за счет вышеописанного процесса, так и непосредственно путем нанесения слоя QD на органическую полупроводниковую пленку, QD являются только центрами люминесценции и не участвуют в транспорте носителей заряда.

Цель нашего исследования — изучение условий формирования наногибридной планарной гетероструктуры со слоем полимерного полупроводника и сверхтонким слоем квантовых точек с функцией эффективного электролюминесцентного излучателя в OLED структурах. В качестве объекта исследования выбраны полимер-неорганические гетероструктуры на основе органического полупроводника *p*-типа проводимости поли(диоктилфлуорен) (PFO, $M_w = 58,200$, Sigma–Aldrich) с относительно высоким квантовым выходом фотолюминесценции $\varphi \approx 50\%$ при $\lambda_1 = 440$ нм и синтезированные полупроводниковые нанокристаллы типа ядро–оболочка CdZnSeS с градиентной структурой.

Среди многочисленных методов получения QD, состоящих из ядра CdSe с оболочкой ZnS с высокой эффективностью фотолюминесценции [9–12], выбран инъекционный метод, в котором к смеси олеатов Cd и Zn добавляют смесь прекурсоров Se и S [11]. При этих условиях, в первую очередь, образуются зародыши из почти чистого CdSe, на которых с высокой скоростью образуется оболочка из смеси всех четырех присутствующих элементов с постепенным уменьшением концентрации Cd, Se и увеличением Zn и S от центра к периферии. Состав органической оболочки на поверхности таких нанокристаллов специально не изучался, но должен быть близок к такому, как у QD, полученных родственными методами [11], — олеиновая кислота с определенной долей триоктилфосфиноксида, октилфосфоновой и диоктилпирофосфоновой кислот [12] (далее такая оболочка обозначается, как ТОРО).

В оригинальной работе [11] авторы утверждают, что предложенный метод позволяет получить QD с эмиссией от 500 до 600 нм и квантовым выходом до 80%. Адаптация данного метода в наших условиях подтвердила высокое качество полученных QD. Кроме того, варьированием соотношения прекурсоров (солей кадмия и цинка, селена и серы) нам удалось расширить возможности этого метода и получить квантовые точки с фотолюминесценцией в голубом и красном диапазонах с достаточно высоким квантовым выходом (табл. 1).

Особенность метода состоит в том, что длина волны люминесценции QD определяется не размерами нанокристаллов, а их составом. Таким образом, QD с эмиссией в синем, зеленом, желтом, красном диапазонах имеют близкие диаметры.

Эмиссионные слои QD формировались методами ленгмюровской технологии на установке для получения пленок Ленгмюра–Блоджетт (НИОПИК, Москва, Россия). Морфология пленок исследовалась методом просвечивающей микроскопии (ПЭМ) (в режиме светлого поля, EM-125 (Selmi, Украина)). Спектры фото- и электролюминесценции регистрировались на автоматизированном спектральном стенде на основе комплекса СДЛ-2 (ЛОМО, Россия).

Исследовались многослойные электролюминесцентные структуры с общей архитектурой ITO/PEDOT:PSS/PFO/ QD/Bu-PBD/Al. Методом центрифугирования (spin-coating) на предварительно очищенный прозрачный ITO электрод (Merk, поверхностное сопротивление $30 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$) наносился дырочно-транспортный слой — полиэтилендиокситиофен, допированный полистиролсульфонатом (PEDOT:PSS) (Sigma–Aldrich), толщиной 40 нм. Функции дырочно-транспортного слоя выполнял тонкий (50 нм) слой PFO, который наносился на слой PEDOT:PSS методом spin-coating. В качестве электронно-дырочного слоя использовался 2-(4-трет-бутилфенил)-5-(4-бифенилил)-1,3,4-оксодиазол (Bu-PBD) толщиной 20–30 нм, на который через металлическую маску методом термического вакуумного напыления наносилась пленка алюминия (катод) толщиной 150–200 нм.

Органическая оболочка в процессе синтеза QD образует на поверхности нанокристалла монослой толщиной 0,7–1,1 нм [12], который обеспечивает необходимые лэнгмюровские свойства для CdZnSeS/ТОРО нанокристаллов [14]. При исследовании и формировании слоев QD в лэнгмюровской ванне (НИОПИК, Москва, Россия) на поверхность водной субфазы капельным методом наносился толуольный раствор QD с концентрацией 2 мг/мл. Морфология слоя на границе раздела вода/воздух контролировалась методом ПЭМ. Перенос слоя QD на твердую подложку или медную сеточку с напыленной углеродной пленкой осуществлялся методом Лэнгмюра-Шефера (ЛШ) (методом горизонтального лифта) [15].

При низких поверхностных давлениях $\pi > 10\text{--}15 \text{ мН/м}$ (что эквивалентно низкой поверхностной плотности нанокристаллов) на поверхности водной субфазы наблюдалось образование агрегатов (скоплений) QD диаметром до 15 нм. При достижении оптимального диапазона давлений (20–30 мН/м) на поверхности водной субфазы образовывался достаточно плотный монослой нанокристаллов. Однако перенесенный с поверхности воды на твердую подложку (углеродную пленку) монослой оказался несплошным и содержал большое количество пор. Увеличение поверхностного давления до $\pi > 40\text{--}45 \text{ мН/м}$ приводило к коллапсу с образованием двух- и трехслойных агрегатов QD и, следовательно, к увеличению неоднородности пленки по толщине (рис. 1, а). Более однородная бислойная структура (толщиной $\sim 10 \text{ нм}$) с меньшим количеством пор образовывалась при увеличении концентрации QD до 3,8–4,0 мг/мл в толуольном растворе (рис. 1, б).

Увеличение концентрации QD в растворе выше 4,0 мг/мл приводило к формированию на подложках неоднородной мультислойной пленки. Определение особенностей формирования слоев QD на водной субфазе, а также их морфологии на углеродной подложке позволило получить однородные бислойные пленки QD на поверхности дырочно-транспортного

Таблица 1

Цвет люминесценции	Квантовые точки				Краситель (стандарт)		
	λ_{max} люминесценции, нм	Полуширина полосы люминесценции, нм*	Квантовый выход, %	Средний диаметр частиц, нм	Название/растворитель	Длина волны возбуждения, нм	Квантовый выход стандарта, %
Синий	440–460	18	44	7,5	Хинин/0,5 М H ₂ SO ₄	355	55
Зеленый	525–540	28–32	49–77	6,1	Родамин В, спирт	490	97
Желтый	570–575	30–35	55–68	5,8	Родамин В, спирт	490	97
Красный	610–640	35–37	16–24	5,9	CY5, вода**	580	25

*Ширина полосы люминесценции на половине ее высоты. ** CY5 — коммерческое название сульфоиндоцианинового красителя GE Healthcare, Amersham Biosciences (USA), квантовый выход (25%) взят из работы [13].

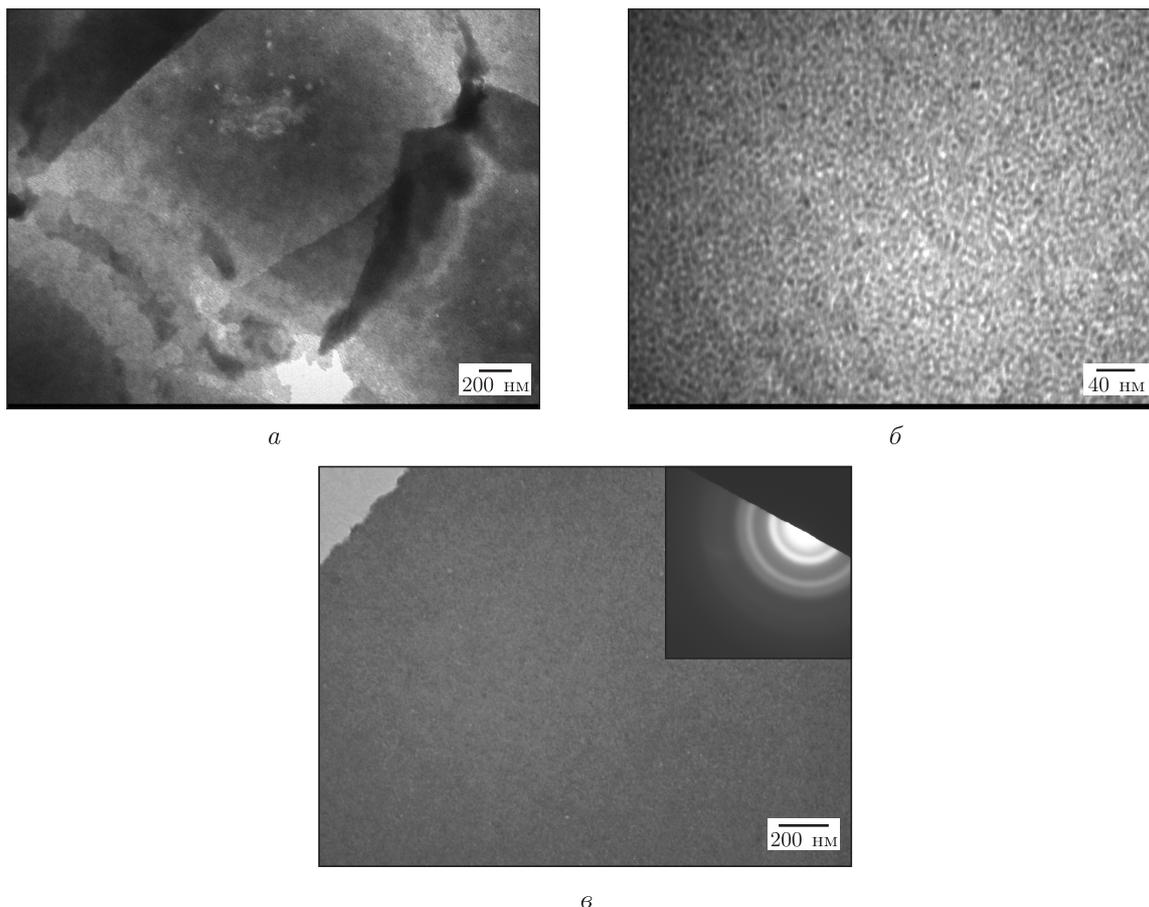


Рис. 1. ПЭМ изображение сколлапсированной (а), бислойной (б) пленки QD на углеродной подложке. ПЭМ изображение с микродифракцией для эмиссионного слоя QD на поверхности пленки PFO при концентрации QD в коллоидном растворе 4 мг/мл (в)

слоя PFO методом ЛШ. Проведена серия экспериментов по переносу многослойных пленок QD с водной поверхности на поверхность пленки PFO. Результаты, полученные методом ПЭМ, показали, что полученный слой квантовых точек является сплошным и полностью покрывает всю поверхность пленки PFO (рис. 1, в).

Состав, энергетическая диаграмма и спектр эмиссии электролюминесцентной (ЭЛ) структуры ITO/PEDOT:PSS/PFO/QD/Bu-PBD/Al со слоем QD на интерфейсе дырочно-и электронно-транспортного слоев (структура с планарным гетеропереходом) представлены на рис. 2. Из диаграммы видно, что дырочно-транспортный (PEDOT:PSS) и электронно-транспортный (Bu-PBD) слои уменьшают соответствующие потенциальные барьеры на границе ITO/PFO и QD/Al и, таким образом, увеличивают вероятность инжекции электронов из катода, а дырок — из ITO в эмиссионный слой. Интенсивная ЭЛ наблюдалась при $\lambda = 575$ нм, что отвечает эмиссии QD (рис. 2, кривая 1). Кроме того, имеет место слабая эмиссионная полоса с максимумом вблизи $\lambda = 420\text{--}440$ нм, обусловленным экситонной люминесценцией PFO. Для сравнения представлен спектр ЭЛ для структуры ITO/PEDOT:PSS/PFO + QD/Bu-PBD/Al с объемным гетеропереходом (QD локализируются в объеме слоя PFO) при условии неполного переноса энергии от матрицы к QD и, как

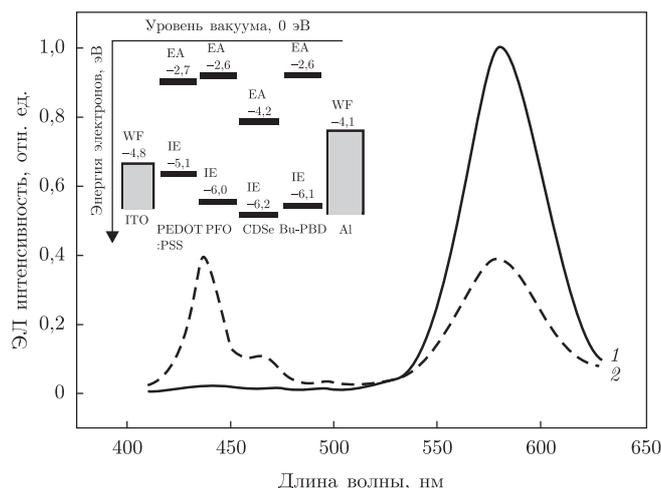


Рис. 2. Спектры электролюминесценции и энергетическая диаграмма структур (вставка): 1 — ITO/PEDOT:PSS/PFO/QD/Bu-PBD/Al; 2 — ITO/PEDOT:PSS/PFO + QD/Bu-PBD/Al

следствие, с одновременной эмиссией полимера ($\lambda = 440$ нм) и QD ($\lambda = 575$ нм) (рис. 2, кривая 2). Изменение цветовых координат в структурах с объемным гетеропереходом осуществляется вариацией концентрации нанокристаллов в полимерной матрице.

Известно [2], что для электролюминесцентных структур с эмиссионным слоем из нанокристаллов эффективность ЭЛ зависит от транспортных свойств электронов и дырок в соответствующих органических полупроводниках, эффективности образования экситонов, экситонной диффузии вдоль интерфейса органических полупроводников, эффективности инжекции экситонов в QD и эффективности фотолуминесценции нанокристаллов. При этом интенсивность ЭЛ является нелинейной функцией концентрации нанокристаллов, локализованных на интерфейсе органических полупроводников [2]:

$$I = C_{QD} \left[\frac{Z(C_{QD})}{1 + Z(C_{QD})\tau} \right] h\nu,$$

где τ — время жизни экситонов в QD; $Z(C_{QD})$ — скорость инжекции экситонов из интерфейса органических полупроводников к QD, которая определяется эффективностью ферстеровского переноса экситонов из органического полупроводника к QD, кинетикой экситонов на интерфейсе органических полупроводников и зависит от концентрации QD в монослое. При высокой концентрации нанокристаллов с учетом того, что количество центров люминесценции увеличивается, количество образованных экситонов к QD уменьшается, что связано, главным образом, с уменьшением площади поверхности, не занятой нанокристаллами. Таким образом, существует оптимальная концентрация QD на интерфейсе дырочно-транспортного и электронно-транспортного слоев.

Определено, что эффективность и интенсивность ЭЛ достигает максимального значения при концентрации QD в коллоидном растворе 4 мг/мл, что отвечает образованию не монослойной, а бислойной структуры эмиссионного слоя. С уменьшением концентрации QD относительно оптимальной и образованием монослойной пленки нанокристаллов на интерфейсе органических слоев эффективность ЭЛ уменьшалась. Можно предположить, что основной причиной являются дефекты упаковки QD и существование достаточно большой концентрации пор в структуре слоя QD, перенесенного на пленку PFO. С увеличением кон-

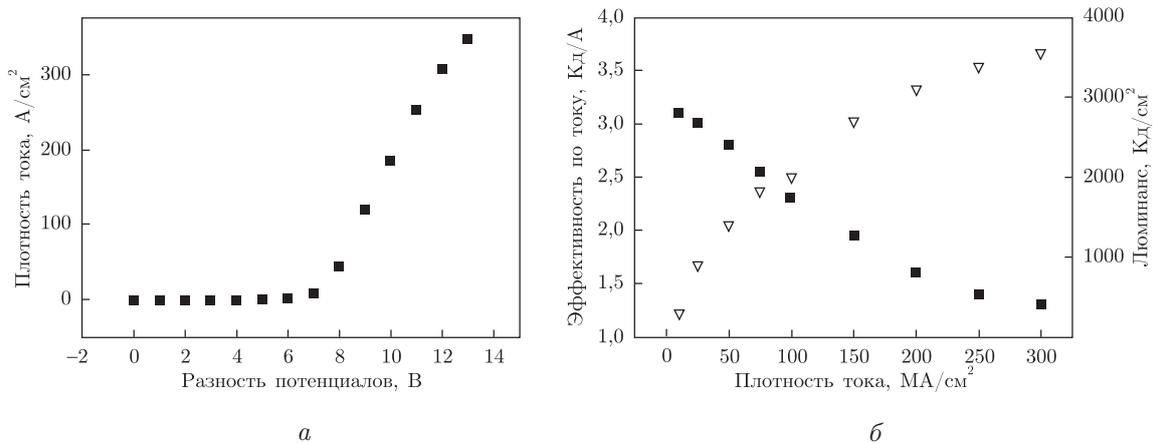


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика (а), зависимость яркости (∇) и эффективности (\blacksquare) ЭЛ от плотности тока (б) для структуры ITO/PEDOT:PSS/PFO/QD/Bu-PBD/Al

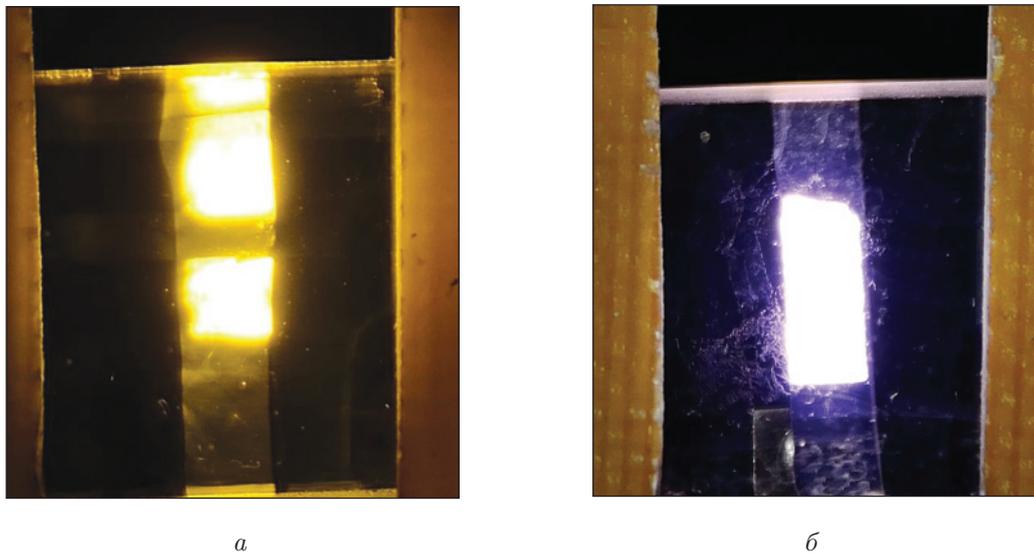


Рис. 4. Фотографии наногридных электролюминесцентных ячеек двух типов: а — ITO/PEDOT:PSS/PFO/QD/Bu-PBD/Al; б — ITO/PEDOT:PSS/PFO+QD/Bu-PBD/Al, сформированных на основе квантовых точек CdZnSeS ($\lambda_{\text{макс}} = 575$ нм) и поли(диоктилфлуорена) ($\lambda_{\text{макс}} = 440$ нм)

центрации QD в исходном коллоидном растворе количество пор слоя QD на пленке PFO уменьшалось, вероятно, за счет образования второго слоя нанокристаллов.

Увеличение концентрации QD в исходном коллоидном растворе приводило к увеличению толщины слоя QD и, как следствие, вызывало дисбаланс концентраций носителей и уменьшение эффективности электролюминесценции QD-LED устройства.

На рис. 3 представлены основные электролюминесцентные характеристики для оптимизированной по составу структуры с планарным гетеропереходом ITO/PEDOT:PSS/PFO/QD/Bu-PBD/Al: люминанс $2,2 \cdot 10^3$ Кд/м², эффективность по току 1,3 Кд/А при напряжении на электродах 10 В, суммарная площадь 2-х ячеек (пикселей) 0,12 см², цветовые координаты $X = 0,44$, $Y = 0,52$ (рис. 4, а). Для сравнения на рис. 4, б представлено изображение электролюминесцентной ячейки с объемным гетеропереходом (люминанс $1,5 \cdot 10^3$ Кд/м², эффективность 0,8 Кд/А при напряжении 11 В, размер ячейки 0,1 см², цветовые координаты $X = 0,26$, $Y = 0,30$).

Таким образом, морфология и структура эмиссионного слоя из нанокристаллов, размещенного на интерфейсе электронно- и дырочно-транспортных слоев, являются одними из наиболее важных факторов, определяющих эффективность ЭЛ. Она может быть оптимизирована как за счет подбора оптимальной концентрации QD в исходном коллоидном растворе, так и выбора соответствующего метода формирования плотноупакованного слоя QD. Кроме того, как показывают предварительные эксперименты, увеличение эффективности электролюминесценции в структурах с квантовыми точками может быть достигнуто также путем вариации состава органической оболочки QD, что влияет как на морфологию эмиссионного слоя, так и на эффективность инжекции и транспорт носителей заряда по такому слою.

Авторы благодарны НАН Украины за финансовую поддержку (проекты № 0111U000744 и № 0112U004502).

1. *Haverinen H.* Inkjet-printed quantum dot hybrid light emitting devices – towards display applications. – Oulu: Univ. of Oulu, 2010. – 351 с.
2. *Kohary K., Burlakov V., Pettifor D.* Modeling organic light-emitting diodes incorporating nanocrystal quantum dots // J. of Appl. Phys. – 2006. – **100**. – P. 114315.
3. *Тугай О., Саввин Ю., Крыжановская А., Вовк О.* Оптические свойств тонких наногибридных пленок на основе поливинилкарбазола (ПВК) и квантовых точек типа ядро-оболочка CdSe/ZnS // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – **12**. – С. 1–5.
4. *Coe-Sullivan S., Woo W.K., Steckel J.S. et al.* Tuning the performance of hybrid organic/inorganic quantum dot light-emitting devices // Organic Electronics – 2003. – **4**. – P. 123–130.
5. *Chaudhary S., Ozkan M., Chan W.* Trilayer hybrid polymer-quantum dot light-emitting diodes // Appl. Phys. Lett. – 2004. – **84**, No 15. – P. 2925–2927.
6. *Matvienko O., Savin Yu., Kryzhanovska A. et al.* Morphology and luminescence properties of nanocomposites films on the base of poly(n-vinylcarbazole) and semiconductor nanocrystals CdSe/ZnS // Functional Materials. – 2011. – **18**, No 4. – P. 452–456.
7. *Матвиенко О., Саввин Ю., Крыжановская А.* Самоорганизация наносистемы на основе поливинилкарбазола (ПВК) и полупроводниковых нанокристаллов CdSe/ZnS в бислойную структуру в процессе фазового разделения при spin-coating // Металлофиз. новейшие технол. – 2011. – **33** (спецвыпуск). – С. 65–74.
8. *Milling A., Vincent B., Emmett S., Jones A.* Depletion flocculation in dispersions of sterically-stabilised silica particles. The effect of grafted chain coverage // Colloid and Surfaces. – 1991. – **57**. – P. 185–195.
9. *Talapin D. V., Lee J.-S., Kovalenko M. V., Shevchenko E. V.* Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications // Chem. Rev. – 2010. – **110**, No 1. – P. 389–458.
10. *Chaudhuri R. G., Paria P.* Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications // Ibid. – 2012. – **112**, No 4. – P. 2373–2433.

11. *Bae W. K., Char K., Hur H., Lee S.* Single-step synthesis of quantum dots with chemical composition gradients // *Chem. Mater.* – **20**. – P. 531–539.
12. *Kopping J. T., Patten T. E.* Identification of Acidic phosphorus-containing ligands involved in the surface chemistry of CdSe Nanoparticles prepared in Tri-N-octylphosphine oxide solvents // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2008. – **130**. – P. 5689–5698.
13. *Oswald B., Patsenker L., Duschl J. et al.* Synthesis, spectral properties, and detection limits of reactive squaraine dyes, a new class of diode laser compatible fluorescent protein labels // *Bioconjugate Chem.* – 1999. – **10**. – P. 925–931.
14. *Ji X., Wang C., Xu J. et al.* Surface chemistry studies of CdSe(ZnS) quantum dots at the air-water interface // *Langmuir*. – 2005. – **21**. – P. 5377–5382.
15. *Фізика тонких плінок. Современное состояние исследований и технические применения. Т. 4 /* Под ред. Г. Хасса и Р. Э. Туна. – Москва: Мир, 1970. – 440 с.

НТК “Институт монокристаллов”
НАН Украины, Харьков

Поступило в редакцию 20.06.2012

Академік НАН України **В. П. Семіноженко, О. О. Матвієнко,**
О. С. Крижановська, Ю. М. Саввін, Н. В. Погорєлова, В. В. Ващенко,
член-кореспондент НАН України **О. В. Толмачов**

Наногібридні електролюмінісцентні гетероструктури на основі полі(діоктилфлуорену) і градієнтних квантових точок CdZnSeS

Визначено умови створення наногібридної планарної гетероструктури з шаром полімерного напівпровідника і надтонким шаром квантових точок з функцією ефективного електролюмінісцентного випромінювача в OLED-структурах. Виявлено особливості формування однорідної щільнопакованої бішарової плівки з квантових точок CdSe/ZnS на поверхні водної субфази методом Ленгмюра–Шефера та її перенесення на тонкий шар з полі(діоктилфлуорену). Проведено дослідження і виявлено вплив концентрації QD в колоїдному розчині на морфологію консолідованого шару з квантових точок, розміщеного на інтерфейсі електронно- і дірково-транспортних шарів, та ефективність емісії електролюмінісцентного пристрою.

Academician of the NAS of Ukraine **V. P. Semynozhenko, O. O. Matvienko,**
O. S. Kryzhanovska, Yu. N. Savin, N. V. Pogorelova, V. V. Vashchenko,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **A. V. Tolmachev**

Nanohybrid electroluminescent heterostructures on the basis of poly(dioctylfluorene) and gradient quantum dots CdZnSeS

The formation conditions of nanohybrid planar heterostructures with polymer semiconductor layer and thin quantum dot (QD) layer as an effective electroluminescent emitter for OLED-structures are studied. The features of formation of a uniform close-packed QD bilayer film on the water subphase by the Langmuir–Schaefer method and its transfer to the surface of a hole-conducting layer of poly(dioctylfluorene) are investigated. Influence of the QD concentration in the colloidal solution on the morphology of the consolidated QD layer placed on the interface between electron- and hole-conducting films and on the emission efficiency of the electroluminescent device are investigated and discussed.