



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105609651 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 25

(21) 申请号 201610008669. 4

(22) 申请日 2016. 01. 07

(71) 申请人 东南大学

地址 210096 江苏省南京市四牌楼 2 号

(72) 发明人 卡安纳 王昕 陈静 雷威

张晓兵

(74) 专利代理机构 南京苏高专利商标事务所

(普通合伙) 32204

代理人 孟红梅

(51) Int. Cl.

H01L 51/50(2006. 01)

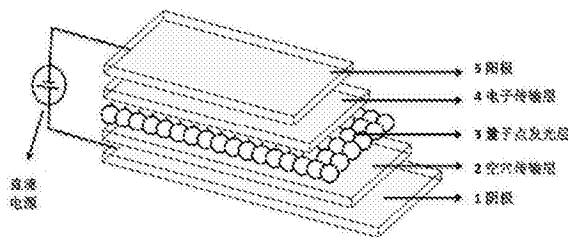
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

自组装聚合物空穴传输层结构的高效量子点发光二极管

(57) 摘要

本发明公开提出了一种自组装聚合空穴传输层结构的高效量子点发光二极管器件,除阴、阳极外,包括三层结构:空穴传输层、量子点发光层、电子传输层,其中量子点发光层一端与连接着空穴传输层相接,另一端与连接着电子传输层相连;所述电子传输层为掺杂后的无机纳米颗粒;空穴传输层为单聚物、多聚物、小分子、无机氧化金属纳米颗粒或二维纳米材料掺杂进入聚(3,4-乙撑二氧噻吩单体)组成;量子点为硫化锌,硒化锌,碲化锌,硫化镉,硒化镉,碲化镉,硫化汞,硒化汞,碲化汞或者他们的核壳纳米结构硒化镉-硫化锌,硫化镉-硫化锌,硫化镉-硒化锌,硫化镉-硒化锌,石墨烯量子点等等。阴极就是带有一层ITO或者FTO或者石墨烯的玻璃或PET。



1. 一种自组装聚合物空穴传输层结构的高效量子点发光二极管,其特征在于:所述二极管除了阳极和阴极之外,只需要三层材料,分别是空穴传输层、量子点发光层和电子传输层,所述量子点发光层一端与连接着阳极的空穴传输层相接,另一端与连接着阴极的电子传输层相连,所述空穴传输层的材料为单聚物或多聚物材料。

2. 根据权利要求1所述的量子点发光二极管,其特征在于,所述电子传输层材料为掺杂后的无机纳米颗粒。

3. 根据权利要求1所述的量子点发光二极管,其特征在于,所述空穴传输层材料为单聚物、多聚物、小分子、无机氧化金属纳米颗粒或二维纳米材料掺杂进入聚(3,4-乙撑二氧噻吩单体)组成,两者掺杂重量比例为0~20%。

4. 根据权利要求1所述的量子点发光二极管,其特征在于,所述量子点层的量子点为由II-VI族元素构成的量子点,或其构成核壳纳米结构量子点,或石墨烯量子点,或卤化钙钛矿有机金属量子点或以上材料的组合;所述由II-VI族元素构成的量子点包括硫化锌,硒化锌,碲化锌,硫化镉,硒化镉,碲化镉,硫化汞,硒化汞或碲化汞中的一种或几种;所述核壳纳米结构的量子点,包括硒化镉-硫化锌,硫化镉-硫化锌或硒化锌-硫化镉中的一种或几种。

5. 根据权利要求2所述的量子点发光二极管,其特征在于,所述电子传输层的材料为未掺杂的二氧化钛,氧化锌或者组合掺杂了包括钙,镉,钆,铈,铈,铜,镍,银,铝,锂,金,钨,三氧化二钽,氧化锡,氧化钨,硒化锌,硫化镉或硫化锌在内的金属或者非金属的纳米颗粒。

6. 根据权利要求2所述的量子点发光二极管,其特征在于,所述电子传输层材料中的掺杂材料为稀有金属铽,镱,铕,铈或者其组合。

7. 根据权利要求2所述的量子点发光二极管,其特征在于,所述电子传输层的掺杂后的无机纳米颗粒和量子点发光层的量子点材料的直径小于10纳米。

8. 根据权利要求3所述的量子点发光二极管,其特征在于,所述无机氧化金属纳米颗粒由P型氧化锌组成,掺杂的材料为P型氮化镓,氧化镍,三氧化二铬,二硫化钼,三氧化锰,三氧化二铋或者其组合;所述单聚物或者多聚物材料为:聚3,4-乙撑二氧噻吩单体PEDOT:PSS,聚N-乙基基咪唑PVK,聚N,N'-二苯基-N,N'-二间甲苯基联苯胺poIy-TPD,4-叠氮基-2,3,5,6-四氟苯甲酸N-琥珀酰亚胺酯TFB,聚对亚苯基亚乙烯基PPV,全氟离聚物PFIs,或者其组合;所述小分子为:4,4'-N,N'-咪唑联苯CBP,N,N'-偏1-萘基;-N,N'-联苯-1,1'-联苯-4,4'-二元胺 α -NPD,三N-咪唑基三苯胺TCTA或者其组合;所述二维纳米材料为:纯石墨烯,氧化石墨烯GO,氧化还原石墨烯RGO,硫化钴CoS或者其组合。

9. 根据权利要求1-8任一项所述的量子点发光二极管,其特征在于,所述空穴传输层厚10-30 nm,量子点发光层厚20-40 nm,电子传输层厚30-70 nm。

10. 根据权利要求1-8任一项所述的量子点发光二极管的制备方法,其特征在于,采用旋涂,旋膜,滴涂法,喷墨法或者其组合使用制备空穴传输层、量子点发光层和电子传输层。

自组装聚合物空穴传输层结构的高效量子点发光二极管

技术领域

[0001] 本发明属于量子点发光二极管器件领域,具体涉及一种自组装聚合物空穴缓冲传输层三层结构高效量子点发光二极管。

背景技术

[0002]

精确控制形态和成分的胶质无机量子点拥有独特的化学物理性质并且被应用于发光器件,太阳能电池,光探测器等器件。尽管量子点合成和器件结构的改善,使用方案处理型胶体堆积来制作高性能的固态器件仍然存在困难。

[0003] 许多报道中提及了单层和双层结构的量子点发光二极管(QLEDs)。利用了同时混合了传输和发射的功能单层膜的单层量子点发光二极管的实际性能远不如理论的计算值。双层的量子点发光二极管性能要强于单层的量子点发光二极管,但是双层量子点发光二极管将量子点层同时要发挥发射光子层和电子传输层的功能。量子点层和电子相邻阻碍了光子发射的效率。不久前,研究员们发明了有单独的空穴传输层和电子传输层的三层量子点发光二极管器件。尽管三层量子点发光二极管的发光效率相比之前提及的量子点发光二极管的发光效率提高了25倍,三层量子点发光二极管的表现在色彩饱和度和外部量子效率方面仍然无法达到基本的要求。主要的原因是空穴传输层注入量子点层的效率低和量子点发光层和与空穴传输层之间的巨大能量抵消。多层器件被提出来克服空穴注入的阻碍。大部分多层量子点发光二极管器件在空穴注入效率,外部量子效率,低驱动电压和高亮度方面的表现十分卓越。

[0004] 值得一提的是,最近多层量子点发光二极管发红光的外部量子效率已经逼近理论的极限值21%达到19%,这些器件的低驱动电压和高亮度归功于载流子的注入平衡。然而,从热力学角度来说,这些多层的传输层在器件会影响器件的寿命和负载功率。

发明内容

[0005] 发明目的:本发明的目的是提供一种能够提高量子点发光二极管能效的自组装聚合物空穴传输层三层结构的高效量子点发光二极管。

[0006] 技术方案:为了实现上述目的,本发明采用的技术方案是:

一种自组装聚合物空穴传输层结构的高效量子点发光二极管,除了阳极和阴极之外,只需要三层材料,分别是空穴传输层、量子点发光层和电子传输层,所述量子点发光层一端与连接着阳极的空穴传输层相接,另一端与连接着阴极的电子传输层相连,所述空穴传输层的材料为单聚物或多聚物材料。

[0007] 作为优选,所述电子传输层材料为掺杂后的无机纳米颗粒。

[0008] 作为优选,所述空穴传输层材料为单聚物、多聚物、小分子、无机氧化金属纳米颗粒或二维纳米材料掺杂进入聚(3,4-乙撑二氧噻吩单体)组成,两者掺杂重量比例为0~20%。

[0009] 作为优选,所述量子点层的量子点为由II-VI族元素构成的量子点,或其构成核壳

纳米结构量子点,或石墨烯量子点,或卤化钙钛矿有机金属量子点或以上材料的组合;所述由II-VI族元素构成的量子点包括硫化锌,硒化锌,碲化锌,硫化镉,硒化镉,碲化镉,硫化汞,硒化汞,碲化汞,硫化铅或硒化铅中的一种或几种;所述核壳纳米结构的量子点,包括硒化镉-硫化锌,硫化镉-硫化锌或硒化锌-硫化镉中的一种或几种。

[0010] 作为优选,所述电子传输层的掺杂后的无机纳米颗粒和量子点发光层的量子点材料的直径小于10纳米。

[0011] 作为优选,所述空穴传输层厚10-30 nm,量子点发光层厚20-40 nm,电子传输层厚30-70 nm。

[0012] 在具体的实施方式中,所述电子传输层的材料为未掺杂的二氧化钛,氧化锌或者组合掺杂了包括钙,镉,钐,铈,铜,镍,银,铝,锂,金,钨,三氧化二钽,氧化锡,氧化钨,硒化锌,硫化镉或硫化锌在内的金属或者非金属的纳米颗粒。

[0013] 在具体的实施方式中,所述电子传输层材料中的掺杂材料为稀有金属铯,镉,铊,铟,铷或者其组合。

[0014] 在具体的实施方式中,所述无机氧化金属纳米颗粒由P型氧化锌组成,掺杂的材料为P型氮化镓,氧化镍,三氧化二铬,二硫化钼,三氧化锰,三氧化二铋或者其组合;所述单聚物或者多聚物材料为:聚(3,4-乙撑二氧噻吩单体)(PEDOT:PSS),聚(N-乙烷基吡啶)(PVK),聚(N,N'-二苯基-N,N'-二(间甲苯基)联苯胺)(p0Iy-TPD),4-叠氮基-2,3,5,6-四氟苯甲酸N-琥珀酰亚胺酯(TFB),聚(对亚苯基亚乙烯基)(PPV),全氟离聚物(PFIs),或者其组合;所述小分子为:4,4'-N,N'-吡啶)联苯(CBP),N,N'-偏(1-萘基;)-N,N'-联苯-1,1'-联苯-4,4'-二元胺(α -NPD),4,4',400-三(N-吡啶基)三苯胺(TCTA)或者其组合;所述二维纳米材料为:纯石墨烯(G),氧化石墨烯(GO),氧化还原石墨烯(RGO),硫化钴(CoS)或者其组合。

[0015] 上述量子点发光二极管的制备方法:采用旋涂,旋膜,滴涂法,喷墨法或者其组合使用制备空穴传输层、量子点发光层和电子传输层。

[0016] 有益效果:与现有技术相比,本发明具有如下优点:

(1)通过自组装聚合物空穴传输层应用于量子点发光二极管中,在空穴传输层与量子点层间产生高效的电势差有力的注入空穴来控制平衡载流子的注入,使得量子点发光二极管获得更高的效率。同时,选用两种空穴层材料的复合,不仅可以提高空穴迁移率,而且两种能带形成能级阶梯,有助于加速空穴在空穴传输层内的传输速率,提高量子点发光二极管的能效。

[0017] (2)制作方式可采用旋涂,打印或者溅射的方法,制备方法简单,特别在制备大面积高质量的薄膜时有优势。

附图说明

[0018] 图1是正向偏压自组装聚合物空穴传输层结构高效量子点发光二极管结构示意图,其中:1-阴极,2-空穴传输层,3-量子点发光层,4-电子传输层,5-阳极。

[0019] 图2是反向偏压自组装聚合物空穴传输层结构高效量子点发光二极管结构示意图,其中:1-阴极,2-电子传输层,3-量子点发光层,4-空穴传输层,5-阳极。

具体实施方式

[0020] 下面结合附图和具体实施方式,进一步阐明本发明。应理解这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围,在阅读了本发明之后,本领域技术人员对本发明的各种等价形式的修改均落于本申请所附权利要求所限定的范围。

[0021] 实施例1:

正向式自组装聚合物空穴层的高效量子点发光二极管,如图1所示,包括基底上形成的阴极1、空穴传输层2,量子点发光层3,电子传输层4和阳极电极5,阴极置于底层,由下至上分别是空穴传输层,量子点发光层,电子传输层和阳极,其中空穴传输层厚10 nm,量子点发光层厚20 nm,电子传输层厚30 nm。

[0022] 上述正向式自组装聚合物空穴层的高效量子点发光二极管的制备方法,包括如下步骤:

(1)在透明导电玻璃基板上采用喷墨法制备空穴传输层全氟离聚物PFIs掺杂聚3,4-乙撑二氧噻吩单体PEDOT:PSS,全氟离聚物PFIs质量分数为10%,并在氮气环境下烧结20分钟,烧结温度150度。

[0023] (2)量子点的制备:采用旋膜法制备的量子点层,核为硒化镉,壳为硫化锌,并在氮气环境下烧结20分钟,烧结温度150度。

[0024] (3)将铟掺杂的ZnO纳米颗粒层制备于量子点层之上,将无机纳米颗粒发光层在氧气中烧结20分钟,烧结温度200℃。

[0025] (4)最后制备阳极电极,电极材料为铝。

[0026] 实施例2

反向式自组装聚合物空穴层的高效量子点发光二极管,如图2所示,包括基底上形成的阳极1、电子传输层2,量子点发光层3,空穴传输层4和阴极电极5,阳极置于底层,由下至上分别是电子传输层,量子点发光层,空穴传输层和阴极,其中电子传输层厚50nm,量子点发光层厚30nm,空穴传输层厚20nm。

[0027] 上述反向式自组装聚合物空穴层的高效量子点发光二极管的制备方法,包括如下步骤:

(1)将钙掺杂的TiO₂纳米颗粒层制备于阳极电极Al之上,将无机纳米颗粒发光层在氧气中烧结20分钟,烧结温度200℃。

[0028] (2)量子点的制备:采用喷墨法制备的量子点层,核为硒化镉,壳为硫化锌,并在氮气环境下烧结20分钟,烧结温度150度。

[0029] (3)在量子点层上采用喷墨法制备空穴传输层全氟离聚物PFIs掺杂聚3,4-乙撑二氧噻吩单体PEDOT:PSS,全氟离聚物PFIs质量分数为5%,并在氮气环境下烧结20分钟,烧结温度150度。

[0030] (4)最后制备阴极电极,电极材料为ITO。

[0031] 实施例3

正向式自组装聚合物空穴层的高效量子点发光二极管,如图1所示,包括基底上形成的阴极1、空穴传输层2,量子点发光层3,电子传输层4和阳极电极5,阴极置于底层,由下至上分别是空穴传输层,量子点发光层,电子传输层和阳极,其中空穴传输层厚30nm,量子点发光层厚40nm,电子传输层厚70nm。

[0032] 上述正向式自组装聚合物空穴层的高效量子点发光二极管的制备方法,包括如下

步骤:

(1)在透明导电玻璃基板上采用喷墨法制备空穴传输层聚对亚苯基亚乙烯基PPV掺杂聚3,4-乙撑二氧噻吩单体PEDOT:PSS,对亚苯基亚乙烯基PPV质量分数为5%,制备空穴传输层,并在氮气环境下烧结20分钟,烧结温度150度。

[0033] (2)量子点的制备:采用旋涂法制备量子点层,其组成为卤化钙钛矿有机金属量子点颗粒,并在氮气环境下烧结20分钟,烧结温度150度。。

[0034] (3)将钷掺杂的TiO₂纳米颗粒层制备于量子点层之上,将无机纳米颗粒发光层在氧气中烧结20分钟,烧结温度200℃。

[0035] (4)最后制备阳极电极,电极材料为金,铝,银等。

[0036] 实施例4

反向式自组装聚合物空穴层的高效量子点发光二极管,如图2所示,包括基底上形成的阳极1、电子传输层2,量子点发光层3,空穴传输层4和阴极电极5,阳极置于底层,由下至上分别是电子传输层,量子点发光层,空穴传输层和阴极,其中电子传输层厚50nm,量子点发光层厚30nm,空穴传输层厚20nm。

[0037] 上述反向式自组装聚合物空穴层的高效量子点发光二极管的制备方法,包括如下步骤:

(1)将镍掺杂的TiO₂纳米颗粒层制备于阳极电极金之上,将无机纳米颗粒发光层在氧气中烧结20分钟,烧结温度200℃。

[0038] (2)量子点的制备:采用旋涂法制备石墨烯量子点层,其组成颗粒尺寸小于10纳米,并在氮气环境下烧结20分钟,烧结温度150度。

[0039] (3)在石墨烯量子点层上制备空穴传输层,其组成为P型三氧化锰掺杂的聚3,4-乙撑二氧噻吩单体PEDOT:PSS,P型三氧化锰质量分数为8%,并在氮气环境下烧结20分钟,烧结温度150度。

[0040] (4)最后制备阴极电极,电极材料为ITO或者FTO或者石墨烯的玻璃或PET。

[0041] 上述实施例中的高效量子点发光二极管的三层结构中只是举例了一些典型的空穴传输层、量子点发光层和电子传输层使用的材料,其结构与制备方法同样适用于本发明技术方案中提及的其它材料,在此不一一列举。

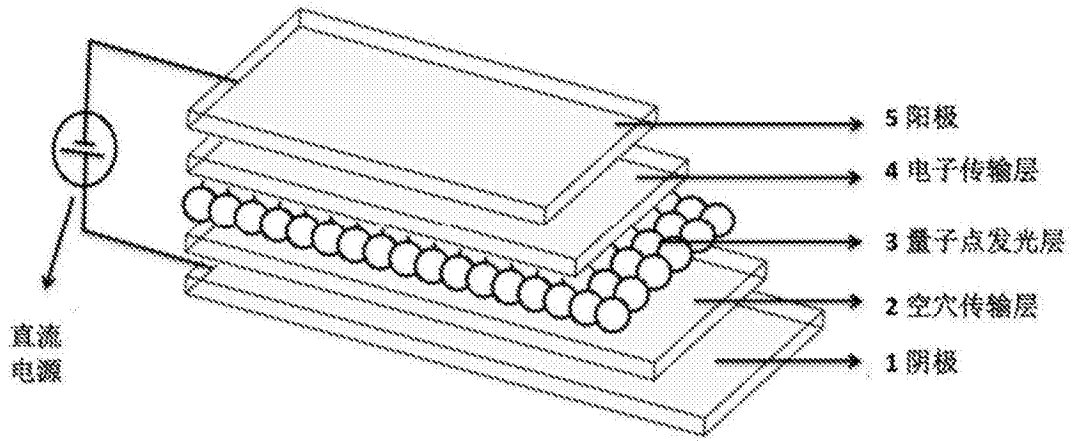


图1

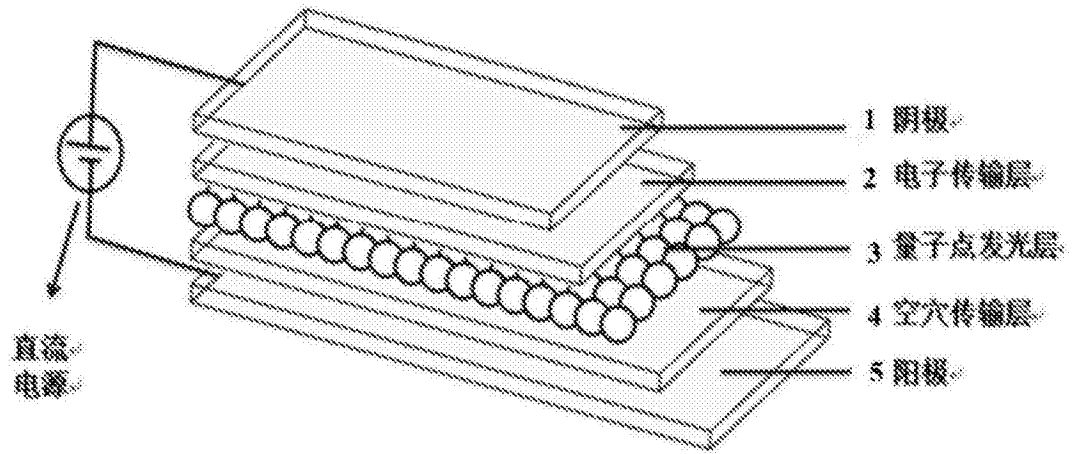


图2

专利名称(译)	自组装聚合物空穴传输层结构的高效量子点发光二极管		
公开(公告)号	CN105609651A	公开(公告)日	2016-05-25
申请号	CN201610008669.4	申请日	2016-01-07
[标]申请(专利权)人(译)	东南大学		
申请(专利权)人(译)	东南大学		
当前申请(专利权)人(译)	东南大学		
[标]发明人	卡安纳 王昕 陈静 雷威 张晓兵		
发明人	卡安纳 王昕 陈静 雷威 张晓兵		
IPC分类号	H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/502 H01L51/5056 H01L51/5072		
代理人(译)	孟红梅		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开提出了一种自组装聚合空穴传输层结构的高效量子点发光二极管器件，除阴、阳极外，包括三层结构：空穴传输层、量子点发光层、电子传输层，其中量子点发光层一端与连接着空穴传输层相接，另一端与连接着电子传输层相连；所述电子传输层为掺杂后的无机纳米颗粒；空穴传输层为单聚物、多聚物、小分子、无机氧化金属纳米颗粒或二维纳米材料掺杂进入聚(3,4-乙撑二氧噻吩单体)组成；量子点为硫化锌，硒化锌，碲化锌，硫化镉，硒化镉，碲化镉，硫化汞，硒化汞，碲化汞或者他们的核壳纳米结构硒化镉-硫化锌，硫化镉-硫化锌，硫化镉-硒化锌，硫化镉-硒化锌，石墨烯量子点等等。阴极就是带有一层ITO或者FTO或者石墨烯的玻璃或PET。

