

Органический светоизлучающий диод на основе плоского слоя полупроводниковых нанопластинок CdSe в качестве эмиттера

А. А. Ващенко⁺, А. Г. Витухновский⁺, В. С. Лебедев^{+*1)}, А. С. Селюков⁺, Р. Б. Васильев[×], М. С. Соколик[×]

⁺ Физический институт им. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

* Московский физико-технический институт (государственный университет), 141700 Долгопрудный, Россия

[×] Московский государственный университет им. Ломоносова, 119992 Москва, Россия

Поступила в редакцию 5 июня 2014 г.

Проведен синтез полупроводниковых коллоидных нанопластинок CdSe с характерным продольным размером 20–70 нм и толщиной в несколько атомных слоев. Исследованы спектры и кинетика фотолюминесценции таких квазидвумерных наноструктур (квантовых ям) при комнатных и криогенных температурах. С использованием органических материалов TAZ и TPD, составляющих, соответственно, электронный и дырочный транспортные слои, разработан гибридный светоизлучающий диод, который функционирует на основе синтезированных в работе однокомпонентных нанопластинок в качестве плоского активного “излучающего” элемента (эмиттера). Получены спектральные и электрофизические характеристики созданного устройства с длиной волны излучения $\lambda = 515$ нм. Использование подобного типа квазидвумерных наноструктур (нанопластинок) является перспективным для создания гибридных светодиодов с чистым цветом.

DOI: 10.7868/S0370274X14140045

В настоящее время в ведущих научно-технологических центрах интенсивно проводятся фундаментальные и прикладные исследования, нацеленные на разработку фотонных и оптоэлектронных устройств, которые функционируют на основе гибридных материалов, содержащих органические компоненты и коллоидные полупроводниковые нанокристаллы различных формы и размеров. Это обусловлено уникальными оптическими свойствами полупроводниковых нанокристаллов и возможностями эффективного управления ими благодаря наличию квантоворазмерных явлений и эффектов формы. В частности, широко исследуются процессы и механизмы фото- и электролюминесценции коллоидных нанокристаллов сферической формы (CdSe, CdS, CdSe/ZnS, CdSe/CdS, ZnSe/CdSe/ZnS и т.д.), внедренных в органические матрицы. На этой основе в ряде работ, в том числе и авторов данной статьи, были созданы органические светоизлучающие диоды на квантовых точках (QD-OLED, см. [1–5] и приведенные там ссылки). При этом плоский слой квантовых точек, расположенный между электронным и дырочным слоями диода (или несколько смещенный внутрь того или иного органического транспортного слоя), выполняет роль активного

“излучающего” элемента светоизлучающего устройства. Другой пример – использование коллоидных полупроводниковых нанокристаллов (PbS, CdS и т.д.) и органических материалов в исследованиях и разработках эффективных солнечных батарей [6, 7].

Помимо получивших широкое распространение сферических квантовых точек, а также нанокристаллов в форме тетраподов [8], в нескольких недавних работах были синтезированы полупроводниковые коллоидные квазидвумерные наноструктуры – нанопластины (CdSe, CdS, CdTe, CdSe/CdZnS) с поперечным размером в несколько атомных слоев и с характерным продольным размером 30–200 нм [9–12]. В силу квантового конфайнмента положения пиков фотолюминесценции таких квазидвумерных наноструктур сильно зависят от их толщины, а время жизни флуоресценции оказывается чрезвычайно коротким из-за гигантской силы осциллятора перехода [13]. Благодаря равномерной толщине нанопластинок их спектры фотолюминесценции оказываются очень узкими, так что при $T = 300$ К их спектральные ширины на полувысоте (FWHM) составляют $\Delta\lambda = (5–10)$ и 20 нм [9, 10], соответственно, для однокомпонентных нанопластинок (CdSe, CdS, CdTe) и для нанопластинок, состоящих из ядра и оболочки (например, CdSe/CdZnS). Все указанные свойства оказываются весьма привлекательными для исполь-

¹⁾ e-mail: vslebedev.mobile@gmail.com

зования созданного из таких нанопластинок плоского неорганического слоя в качестве активного “излучающего” элемента в органическом светодиоде. Это недавно продемонстрировано в работе [14]. В ней был создан светодиод на основе слоя (толщиной 30–40 нм) нанопластинок CdSe/CdZnS, в которых ядро CdSe толщиной 1.2 нм покрыто внешней оболочкой CdZnS толщиной 2 нм. В качестве электронного транспортного слоя диода использовался слой наночастиц ZnO толщиной 60 нм, а дырочным транспортным слоем являлись органические полупроводниковые полимеры PVK ($\ell = (20-30)$ нм) и RTPD ($\ell = (30-40)$ нм).

В данной работе проведен синтез квазидвумерных наноструктур в виде однокомпонентных нанопластинок CdSe. Получены их спектры и изучена кинетика фотолюминесценции при комнатных и криогенных температурах. С использованием таких нанопластинок в качестве плоского активного элемента (эмиттера) нами разработан новый гибридный органический светодиод, Nanoplatelet – Organic Light Emitting Diode (NPL-OLED), с длиной волны излучения $\lambda = 515$ нм. В отличие от устройства [14] созданный нами светодиод функционирует на основе однокомпонентных нанопластинок CdSe (без внешней оболочки), а не нанопластинок типа ядро/оболочка. Это может дать определенные преимущества для создания светодиодов с чистым цветом, так как спектры фотолюминесценции однокомпонентных полупроводниковых нанопластинок оказываются существенно более узкими по сравнению с нанопластинками, построенными по типу ядро/оболочка. Кроме того, из-за отсутствия внешней оболочки барьер для инжекции носителей заряда в однокомпонентные нанопластинки CdSe оказывается ниже, чем для композитных нанопластинок CdSe/CdZnS. Поэтому можно ожидать, что в перспективе светодиоды, созданные на основе однокомпонентных нанопластинок, смогут функционировать при меньших рабочих напряжениях. Отметим также, что в нашем светодиоде (см. рис. 1) в качестве электронного и дырочного транспортных слоев используются чисто органические материалы: TAZ (3-(Biphenyl-4-yl)-5-(4-tert-butylphenyl)-4-phenyl-4H-1,2,4-triazole) и TPD [N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine]. Это вносит определенную специфику в скорости и механизмы передачи энергии экситонного возбуждения слою нанопластинок, выполняющему роль эмиттера в гибридном светодиоде.

Нанопластинки CdSe были получены по методике, аналогичной описанной в работах [9, 12]. Синтез проводился в некоординирующем растворителе ок-

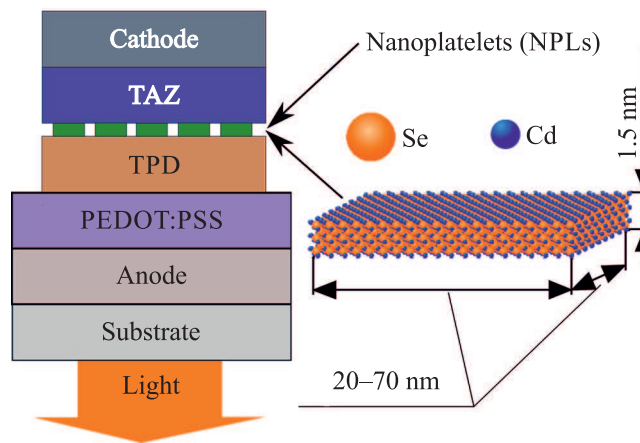


Рис. 1. Схематическое изображение светодиода NPL-OLED, состоящего из катода (Al), стеклянной подложки с нанесенным на нее прозрачным анодом (ITO) и слоем PEDOT:PSS, из которого в активные слои инжектируются дырки, органических транспортных слоев TAZ (e -слой) и TPD (p -слой) и излучающего слоя нанопластинок CdSe

тадецене в инертной атмосфере. В качестве стабилизатора выступала олеиновая кислота. Препаратами кадмия и селена служили предварительно приготовленные олеат кадмия и 0.1 М раствор селена в октадецене Se-ODE. Олеат кадмия был получен из ацетата кадмия и олеиновой кислоты. Раствор Se-ODE получали растворением селена в октадецене при 220 °С. При синтезе нанопластинок CdSe в предварительно дегазированный октадецен помещалась смесь олеата кадмия и селенового прекурсора. Мольное отношение $[Cd]/[Se] = 4/1$. Смесь нагревалась до 210 °С, и в колбу добавлялась дополнительная порция ацетата кадмия. Затем реакционная смесь доводилась до температуры роста нанопластинок (250 °С). По истечении 15 мин роста к реакционной смеси добавлялся 1 мл олеиновой кислоты. После этого смесь охлаждалась. Нанопластинки осаждались из реакционной смеси с помощью ацетона, а затем переводились в гексан. Синтезированные наноструктуры имели квазидвумерную морфологию и представляли собой пластинки прямоугольной формы с высокой однородностью формы и размеров. Латеральные размеры пластинок составляли от 20 до 70 нм, а их толщина – около 1.5 нм, что соответствует пяти монослоям CdSe.

Спектр фотолюминесценции нанопластинок CdSe был зарегистрирован при помощи спектрометра Ocean Optics Maya Pro 2000. В качестве источника возбуждения люминесценции использовался полупроводниковый импульсный лазер

PicoQuant 800-B (длина волны излучения 405 нм, частота повторения импульсов 40 МГц, длительность импульса 75 пс). Исследуемый образец представлял собой покровное стекло с нанесенными на него из раствора в гексане нанопластинами CdSe. Спектр поглощения раствора нанопластинок CdSe в гексане был зарегистрирован при помощи спектрофотометра Sresord M40. Для проведения эксперимента раствор был помещен в кварцевую кювету, установленную в кюветное отделение спектрофотометра. Полученные спектры представлены на рис. 2. В

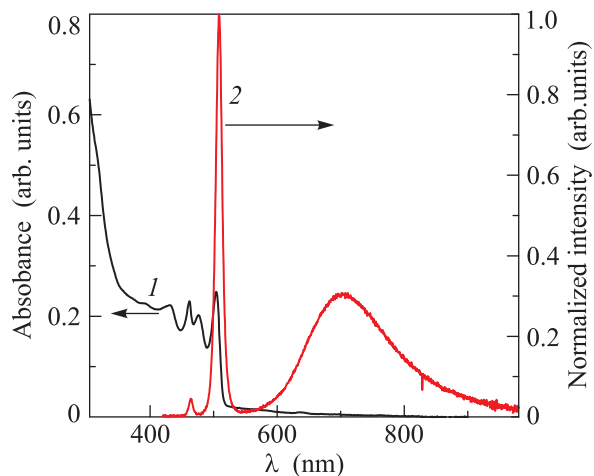


Рис. 2. Оптическая плотность раствора нанопластинок CdSe в гексане (кривая 1). Спектр фотолюминесценции нанопластинок CdSe (кривая 2)

спектре фотолюминесценции нанопластинок CdSe присутствуют три полосы. Первые две из них имеют максимумы люминесценции при $\lambda = 464$ и 508 нм с ширинами около 10 нм (FWHM). Третья полоса имеет максимум при $\lambda = 704$ нм и ширину 160 нм. В спектре поглощения нанопластинок CdSe отчетливо проявляются три полосы с максимумами на длинах волн 504, 477 и 463 нм. Отметим, что для спектра фотолюминесценции получено достаточно малое по сравнению с квантовыми точками значение стоксовского сдвига – 4 нм. Это объясняется малой энергией расщепления между “темным” и “светлым” экситонными состояниями в нанопластинках CdSe [15].

С помощью метода время-коррелированного счета одиночных фотонов нами были получены кривые затухания фотолюминесценции для нанопластинок CdSe толщиной 1.5 нм. Для измерений использовалась система счета фотонов PicoQuant TimeHarp 100. В качестве источника возбуждения люминесценции, как и при регистрации спектров излучения, применялся полупроводниковый импульсный лазер

PicoQuant 800-B, работающий с частотой повторения импульсов 100 кГц. Одиночные фотоны регистрировались с помощью ФЭУ PicoQuant PMA-C 192-N-M. На входе был установлен монохроматор. Спектры фотолюминесценции были измерены при различных температурах (см. рис. 3а), а кривые затухания фо-

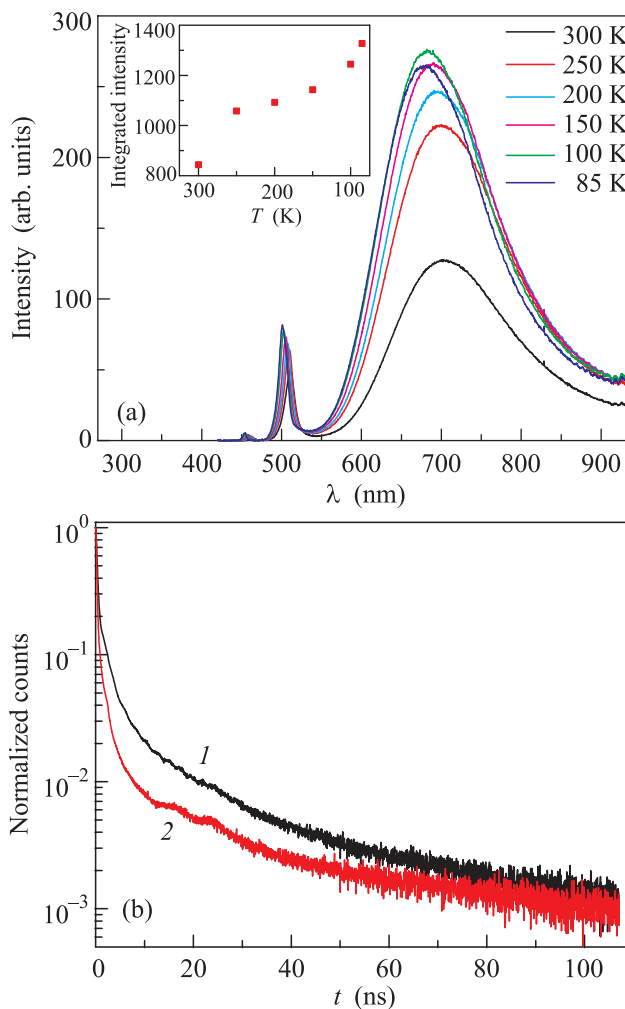


Рис. 3. (а) – Спектры фотолюминесценции нанопластинок CdSe ($\ell = 1.5$ нм) при различных температурах. На вставке – температурная зависимость интегральной интенсивности пика межзонной люминесценции. (б) – Кривые затухания люминесценции при $T = 300$ К (1) и 85 К (2)

толюминесценции – при $T = 300$ и 85 К (см. рис. 3б).

Обратим внимание на то, что при понижении температуры в спектрах фотолюминесценции происходит коротковолновый сдвиг (от 511 до 501 нм) максимума люминесценции (рис. 3а). Данный эффект объясняется ослаблением экситон-фононного взаимодействия [16]. При понижении температуры растет также интегральная интенсивность пика, обуслов-

ленного межзонной люминесценцией (см. вставку к рис. 3а). Отмеченный рост интегральной интенсивности люминесценции и уменьшение времени жизни возбужденных состояний при понижении температуры (обнаруженное по результатам сравнения и анализа кривых затухания люминесценции при $T = 300$ и 85 К, см. рис. 3б) означают, что для нанопластинок, как и для других квантовых ям, характерен эффект гигантской силы осциллятора перехода [13].

При исследовании электролюминесценции нанопластинок CdSe был изготовлен образец органического светодиода NPL-OLED. На подложки ITO для сглаживания их поверхности методом “spin-coating” наносился слой PEDOT:PSS, служивший также в качестве дополнительного буферного слоя для дырок. Раствор нанопластинок в толуоле смешивался с раствором TPD (5 г/л) в толуоле. Затем полученная смесь наносилась методом “spin-coating” при скорости вращения центрифуги 2000 об./мин. Толщина композитного слоя при этом составляла ~ 10 нм. Далее подложки высушивались в атмосфере Ag при $T = 60^\circ\text{C}$ в течение 20 мин. Электропроводящий слой TAZ наносился методом термического напыления в вакууме. Скорость и толщина напыления контролировались при помощи отградуированного микрокварцевого резонатора. Далее на подложки через маску производилось напыление Al-контакта. В местах пересечения ITO и алюминия формировался пиксель – светящаяся область органического диода. Площадь пикселя составляла 16 мм^2 . В результате было создано устройство со структурой ITO/PEDOT:PSS/TPD/NPLs/TAZ/Al (см. рис. 1). Спектр электролюминесценции светодиода, а также спектры фотолюминесценции составляющих его материалов приведены на рис. 4а.

На основе полученных спектров можно сделать вывод о том, что в созданном устройстве проявляется электролюминесценция именно нанопластинок CdSe, поскольку максимумы фотолюминесценции материалов TAZ и TPD находятся в коротковолновой области ($\lambda = 384$ и 422 нм соответственно), а максимум фотолюминесценции нанопластинок CdSe ($\lambda = 508$ нм) приблизительно соответствует максимуму электролюминесценции: ($\lambda = 515$ нм). Красный сдвиг ($\Delta\lambda = 7$ нм) максимума электролюминесценции может быть объяснен возникновением квантово-размерного эффекта Штарка [14]. Полоса излучения, соответствующая люминесценции дефектных состояний, которая наблюдалась при изучении фотолюминесценции нанопластинок, в спектре электролюминесценции не проявляется из-за сравнительно малой концентрации нанопластинок в слое эмиттера.

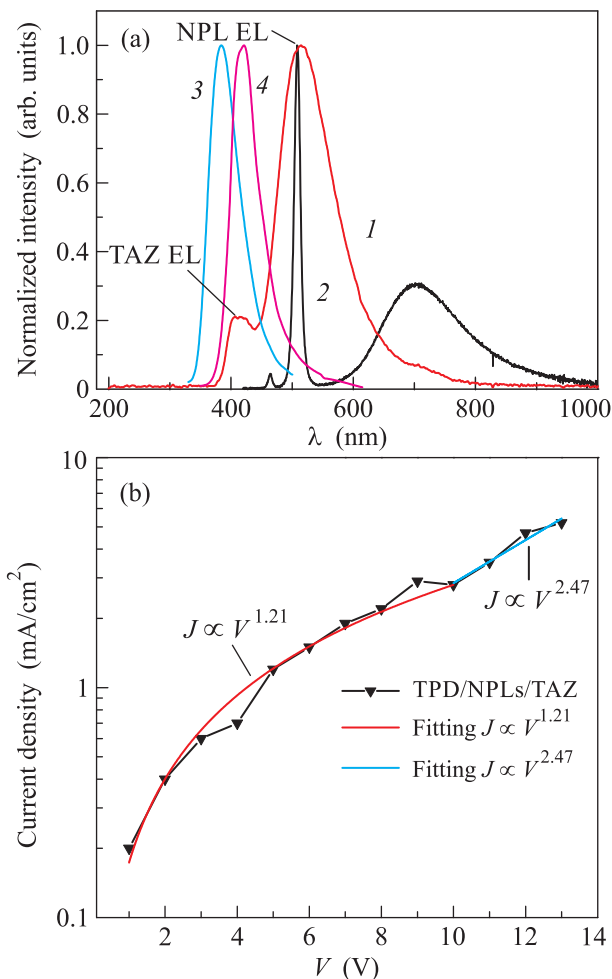


Рис. 4. (а) – Спектр электролюминесценции разработанного гибридного светодиода (1) и спектры фотолюминесценции составляющих его материалов: слоя нанопластинок CdSe (2) и транспортных слоев TAZ (3, *e*-слой) и TPD (4, *p*-слой). (б) – Вольт-амперная характеристика светодиода

Тем не менее в спектре электролюминесценции светодиода помимо полосы, обусловленной излучением активного слоя, присутствует также полоса с максимумом излучения при $\lambda = 414$ нм. По-видимому, она обусловлена электролюминесценцией одного из транспортных слоев вследствие частично сквозного протекания носителей заряда через слой нанопластинок. Скорее всего, эта полоса соответствует излучению электронного слоя TAZ, а не дырочного слоя TPD, поскольку для электролюминесценции характерны сдвиги максимумов излучения в длинноволновую область [17].

В работе была также получена вольт-амперная характеристика органического светодиода на нанопластинках CdSe (рис. 4б). Созданное устройство

имело очень малое пороговое напряжение ($V \approx 1$ В) по сравнению с подобными устройствами, используемыми в качестве активных излучающих слоев полупроводниковые квантовые точки (см. [3, 4]). Напряжение включения устройства составило 5.5 В (видимое проявление свечения). При дальнейшем повышении напряжения устройство продолжало функционировать вплоть до значения $V \approx 14$ В, при котором наступил электрический пробой между контактами. Вольт-амперная характеристика светодиода ($J \propto V^n$) может быть разделена на два участка: $n = 1.21$ (омический режим) и $n = 2.47$ (режим проводимости с пространственным разделением зарядов).

Таким образом, в настоящей работе синтезированы и исследованы квазидвумерные наноструктуры, представляющие собой однокомпонентные нанопластины CdSe. Впервые продемонстрирована возможность их использования в качестве активного “излучающего” слоя органического светодиода. Уникальные оптические свойства исследуемых квазидвумерных наноструктур (в том числе малые ширины спектров фотолуминесценции и гигантские силы осцилляторов перехода) и полученные электрофизические параметры созданного устройства (например, низкие рабочие напряжения) указывают на перспективность применения полупроводниковых коллоидных нанопластинок для создания эффективных гибридных светоизлучающих диодов и транзисторов с повышенной чистотой цвета.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты # 12-02-00713-а, 12-03-00839-а, 13-03-00760-а, 14-02-31269-мол-а, 14-02-90452-укр), программы “Фундаментальная оптическая спектроскопия и ее приложения” отделения физических наук РАН и программы фундаментальных исследований президиума РАН # 24, тема 1.1.8.2.

1. P. O. Anikeeva, C. F. Madigan, J. E. Halpert, M. G. Bawendi, and V. Bulović, *Phys. Rev. B* **78**, 085434 (2008).
2. L. Qian, Y. Zheng, J. Xue, and P. H. Holloway, *Nat. Photon.* **5**, 543 (2011).

3. А. А. Ващенко, В. С. Лебедев, А. Г. Витухновский, Р. Б. Васильев, И. Г. Саматов, *Письма в ЖЭТФ* **96**, 118 (2012) [A. A. Vashchenko, V. S. Lebedev, A. G. Vitukhnovskii, R. B. Vasiliev, and I. G. Samaton, *JETP Lett.* **96**, 113 (2012)].
4. А. Г. Витухновский, А. А. Ващенко, В. С. Лебедев, Р. Б. Васильев, П. Н. Брунков, Д. Н. Бычковский, *Физика и техника полупроводников* **47**, 962 (2013) [A. G. Vitukhnovskii, A. A. Vashchenko, V. S. Lebedev, R. B. Vasiliev, P. N. Brunkov, and D. N. Bychkovskii, *Semiconductors* **47**, 971 (2013)].
5. K. W. Song, R. Costi, and V. Bulović, *Adv. Mater.* **25**, 1420 (2013).
6. N. Zhao, T. P. Osedach, L.-Y. Chang, S. M. Geyer, D. Wanger, M. T. Binda, A. C. Arango, M. G. Bawendi, and V. Bulović, *ACS Nano* **4**, 3743 (2010).
7. S. Ren, L.-Y. Chang, S.-K. Lim, J. Zhao, M. Smith, N. Zhao, V. Bulović, M. Bawendi, and S. Gradecak, *Nano Lett.* **11**, 3998 (2011).
8. J. I. Wong, N. Mishra, G. Xing, M. Li, S. Chakraborty, T. C. Sum, Y. Shi, Y. Chan, and H. Y. Yang, *ACS Nano* **8**, 2873 (2014).
9. S. Ithurria, M. D. Tessier, B. Mahler, R. P. S. M. Lobo, B. Dubertret, and A. L. Efros, *Nat. Mater.* **10**, 936 (2011).
10. B. Mahler, B. Nadal, C. Bouet, G. Patriache, and B. Dubertret, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 18591 (2012).
11. M. D. Tessier, C. Javaux, I. Maksimović, V. Lorient, and B. Dubertret, *ACS Nano* **6**, 6751 (2012).
12. М. С. Соколикowa, Р. Б. Васильев, А. М. Гаськов, *Ж. неорг. химии* **59**, 577 (2014) [M. S. Sokolikova, R. B. Vasiliev, and A. M. Gaskov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **59**(5), 413 (2014)].
13. J. Feldmann, G. Peter, E. O. Goebel, P. Dawson, K. Moore, C. Foxon, and R. J. Elliot, *Phys. Rev. B* **59**, 2337 (1987).
14. Z. Chen, B. Nadal, B. Mahler, H. Aubin, and B. Dubertret, *Adv. Funct. Mater.* **1** (2013).
15. L. Biadala, F. Liu, M. D. Tessier, D. R. Yakovlev, B. Dubertret, and M. Bayer, *Nano Lett.* **14**, 1134 (2014).
16. A. W. Achtstein, A. Schliwa, A. Prudnikau, M. Hardzei, M. V. Artemyev, C. Thomsen, and U. Woggon, *Nano Lett.* **12**, 3151 (2012).
17. K. Wang, S. Huang, Y. Zhang, S. Zhao, H. Zhang, and Y. Wanga, *Chem. Sci.* **4**, 3288 (2013).