

真空微纳电子与器件专题

基于内场发射原理的无载流子注入型量子点 发光器件光电研究

谢彪¹ 吴朝兴^{1,2*} 郭太良^{1,2}

(1. 福州大学 物理与信息工程学院 福州 350108; 2. 中国福建光电信息科学与技术创新实验室 (闽都创新实验室) 福州 350108)

Non-Carrier-Injection Quantum Dot Light Emitting Device Based on Internal Field Emission

XIE Biao¹, WU Chaoxing^{1,2*}, GUO Tailiang^{1,2}

(1. College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China; 2. Fujian Science & Technology Innovation Laboratory for Optoelectronic Information of China, Fuzhou 350108, China)

Abstract Quantum dot (QD) light-emitting devices operating in non-carrier-injection electroluminescence (NCIEL) mode have attracted attention due to their extremely simple structure. Since no external carriers are involved in electroluminescence, elucidating the source of carriers required for stable device operation is crucial. It is valuable to understand the mechanism of operation and optimize the device structure. This study focuses on the optoelectronic properties of multilayer QD films in the non-carrier-injection mode. The experimental results show that the luminescence intensity increases rapidly to the maximum value with the increase of AC driving voltage and then decreases gradually. Similarly, the increase in AC driving frequency leads to an initial rise and subsequent decrease in luminescence intensity. In addition, the emission spectra remained consistent in terms of center wavelength and half-peak width at different voltage and frequency settings. Combined with the existence of an insulating organic ligand environment between QDs, a non-carrier-injection luminescence model for multilayer QDs based on the principle of internal field emission is proposed. This study is expected to provide methods for obtaining advanced QD-based light-emitting technology.

Keywords Electroluminescence, Quantum dot, Energy barrier, Non-carrier-injection

摘要 工作于无载流子注入工作模式下的量子点电致发光器件因其简单的结构而受到关注。由于没有外部载流子参与电致发光,揭示该器件稳定工作时所需载流子的来源对于理解器件工作机理、优化器件结构具有重要价值。文章研究了多层量子点薄膜在无载流子注入工作模式下的光电特性,实验结果表明:发光强度会随着交流驱动电压的幅度的增加迅速增加到一个最大值,然后逐渐降低;同样地,发光强度会随着交流驱动频率的增加而增加,然后逐渐降低。此外,在不同电压和频率下该发光谱具有完全相同的中心波长和半峰宽。结合量子点之间存在的绝缘有机配体环境,提出了基于内场发射原理的多层量子点无载流子注入发光模型。该研究有望为获得先进量子点发光技术提供参考。

关键词 电致发光 量子点 能量势垒 无载流子注入

中图分类号: TN383

文献标识码: A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202311009

量子点(QDs)有着许多优于传统荧光材料的特性,广泛应用于显示与发光领域。基于量子点构筑的电致发光型量子点发光二极管则具有发射波长

可调、半高宽窄、量子效率高和色纯度高的优势^[1-4],但是目前量子点发光二极管仍存在着一系列问题难以解决。例如,直流驱动下的电荷积累不可避免

收稿日期: 2023-11-13

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2021YFB3600400)

* 联系人: E-mail: chaoxing_wu@fzu.edu.cn

地导致器件寿命的缩短^[5]。同时能级匹配较复杂对材料要求较高,极大地限制了材料的选择^[6-8]。此外市场对高像素密度的需求不断增加^[9-10],器件功能层繁多不利于像素微型化。

近期,福州大学郭太良、吴朝兴教授提出一种基于无外部载流子注入工作模式的电致发光技术(下文简称无注入电致发光,NCIEL)^[11-13]。无注入电致发光是指在没有外部载流子注入的情况下,依靠发光材料内部固有载流子实现稳定的光输出。无注入电致发光器件结构简单,器件核心部分仅仅包括绝缘层/发光材料/绝缘层的三明治结构。双绝缘层可以有效地阻挡外部电子和空穴进入到发光材料,因此对电致发光有贡献的载流子来源于发光材料本身。正是这个原因,器件内部的载流子输运过程得以简化。此外,由于无需使用传统电致发光器件所需的复杂功能层(电荷注入层、传输层),器件的厚度和结构被简化,这有利于器件的横向尺寸微缩化。同时双绝缘层还能隔绝空气中的水氧分子,保护器件在未封装的情况下长期稳定使用。因此,无注入发光技术有望解决传统电致发光器件所面临的微型化、寿命问题。

然而,由于无注入电致发光仅仅是依靠内部固有载流子,同时交流电场难以分离出更多量子点本身的载流子,其发光亮度通常较低,且驱动电压偏高。因此,如何改善无注入发光的光电性能是迫切需要解决的关键问题。对此可以从两个方面进行考虑^[14],首先,应仔细选择和优化绝缘层。俄歇复合、电荷泄漏、焦耳热引起的量子点损伤和高电场下的激子猝灭等导致了器件的光电性能下降^[15]。因此选择具有高介电常数和电化学稳定性高的绝缘层材料有利于提高器件效率和寿命。另一方面,需要更为深入了解量子点的内在特性对电致发光器件工作机理的影响^[16-19]。然而,由于不明确的微观工作机制,高性能无注入电致发光器件的制造仍然具有挑战性和经验性。

一般认为,在量子点型无注入电致发光器件中,对电致发光有贡献的载流子来源于阱对阱的多重电离,即在电场作用下,量子阱中的电子可以被直接提取到相邻的量子点中,在初始位置留下空穴。器件依靠这些量子点固有的载流子来实现辐射复合。因此,进一步揭示电场作用下量子点间的电荷转移过程,并建立物理模型对优化器件性能具有重

要意义。

在本工作中,作者制备了基于多层胶体量子点薄膜的无注入电致发光器件。通过透射电子显微镜(TEM)图像发现了量子点间具有一定的距离。并根据NCIEL-电压特性、NCIEL-频率特性结合隧穿现象提出了一种基于内场发射原理的工作机理模型。本研究的结果有望为改进基于量子点的发光器件提供依据,并为获得先进的基于量子点的发光技术提供方法。

1 实验

量子点型 NCIEL 器件结构从下至上包括氧化铟锡电极(ITO)、氧化铝绝缘层(Al_2O_3 , 60 nm 厚)、胶体量子点层(55 nm 厚)、 Al_2O_3 层(60 nm 厚)和银电极(Ag)。其中,CdSe/CdZnS 量子点购买自普加福光电有限公司。该器件制备流程如图1所示。首先选择大小为 30 mm×30 mm 的 ITO 玻璃基板,刻蚀图形化电极作为器件的透明电极。其次,采用原子层沉积(ALD)系统(BENEQ, TFS 200)生长一层 60 nm 厚的 Al_2O_3 层。接着,将 CdSe/CdZnS QDs 溶液(25 mg/mL)旋涂至上述基板(转速 3000 r/min)。旋涂结束后在加热台上以 100℃ 退火 10 min 以形成一层 55 nm 厚的量子点层。接着,在量子点层上生长第二层 Al_2O_3 层,厚度同样为 60 nm。最后,热蒸镀图形化银电极。

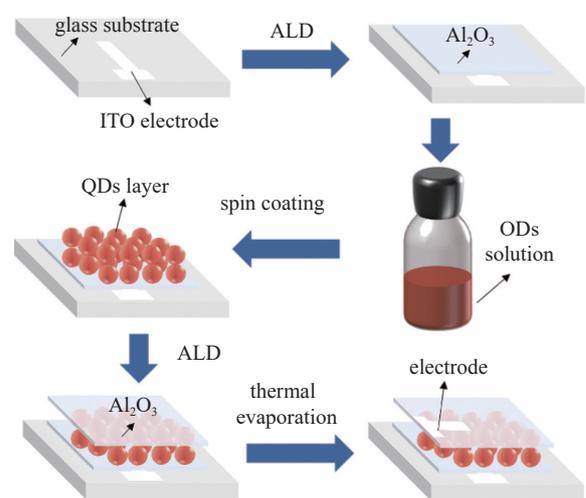


图1 量子点型无注入发光器件的制备流程

Fig. 1 Schematic diagram of the fabrication of QD-based NCIEL device

制作完成的器件需要通过交流电压驱动,该交流电压由函数发生器(RIGOL, DG4162)和放大器

(Aigtek, ATA-2161)产生。通过光谱仪(Ocean Insight, Maya2000pro)收集 NCIEL 光谱。通过光电倍增管(SENS-TECH, DM0090C)收集光子数。采用透射电子显微镜(TEM, FEI Titan 300)表征器件和量子点层的横截面形貌。

2 结果与讨论

器件结构示意图如图 2(a)所示, 为了实现 NCIEL, 将交流电压施加于底部的 ITO 电极和顶部的 Ag 电极, 以产生穿过量子点层的高频交变电场。此外, 器件应选择合适的绝缘层的厚度。如果绝缘层过薄, 虽然可以提高器件的发光强度, 但同时也增加了器件被外部电场击穿的风险, 且可能影响器件的寿命。如果绝缘层过厚, 虽然可以增强对量子点层的保护能力, 但在相同的驱动电压下, 器件的发光强度也会显著降低。所以, 本次实验中 Al_2O_3 绝缘层的厚度均为 60 nm。

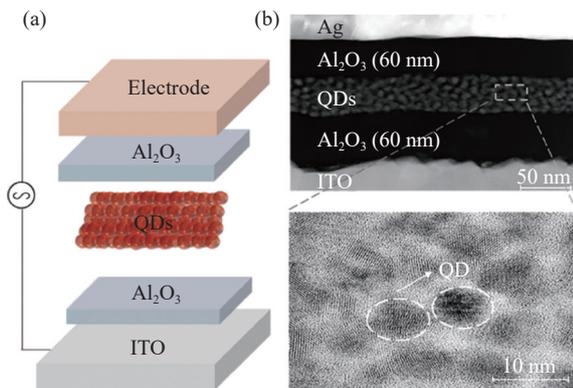


图2 量子点型无注入发光器件结构。(a)量子点型无注入发光器件结构图; (b)器件横截面的透射电镜图像

Fig. 2 Device structure of QD-based NCIEL device. (a) Schematic diagram of QD-based NCIEL device, (b) cross-sectional TEM image of the device

图 2(b)显示了器件的横截面 TEM 图像, 可以发现 Al_2O_3 /量子点层/ Al_2O_3 较为均匀地沉积在 ITO 玻璃上。此外, 从量子点发光层的高倍率图可以看出尽管量子点较为均匀地分布在了两个绝缘层间, 但是量子点与量子点间具有一定的纳米级间距。这是由于胶体量子点合成过程中表面存在大量的大分子有机配体(油酸), 同时量子点溶液中不可避免地残留大量杂质(锌盐、镉盐等)。这些间距会在量子点之间形成了能量势垒, 从而影响载流子在量子点薄膜之间的输运。因此, 量子点之间的电荷转移在整个过程中起着关键作用, 包括分离的电子/空

穴的产生和电致发光的相向运动过程, 这些将在下文有关机理模型方面详细阐述。

由于双绝缘层的存在, NCIEL 需要工作在高频交变电压下, NCIEL 强度将受到驱动电压的振幅和频率的影响。首先研究电压振幅对 NCIEL 强度的影响。图 3(a)为 NCIEL 强度-电压特性曲线, 其中频率固定在 40 kHz。器件的开启电压为 30 V, 此时光电倍增管可以测到明显的发光。在器件开始工作后, NCIEL 强度随着电压的增加呈指数式上升。这种现象是由于量子点需要一定的电场才能实现内部电子从基态到激发态的激励。在产生 NCIEL 之前, 量子点发光层上的压降较小, 无法产生足够强的电场。一旦电压增大, 量子点发光层上相应的

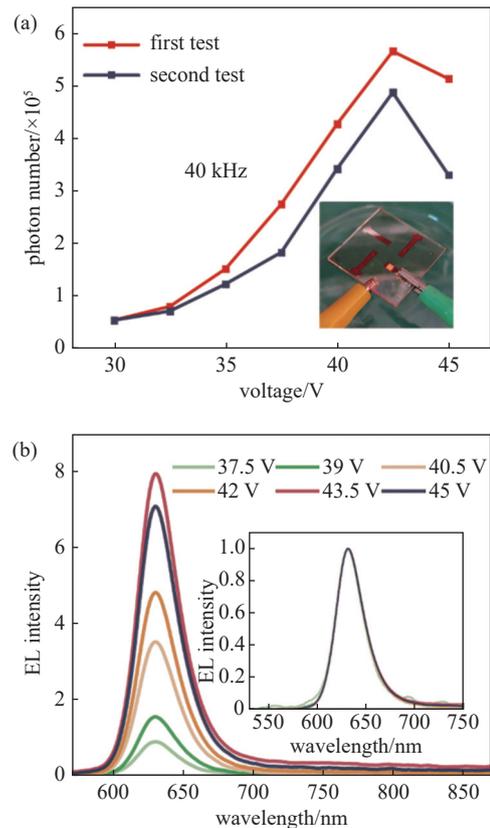


图3 量子点型无注入发光器件的电压响应特性。(a)驱动频率为 40 kHz 时的 NCIEL 强度和电压关系。插图: 器件的照片; (b)驱动频率为 40 kHz 时的 EL 频谱和电压关系。插图: 归一化 EL 光谱

Fig. 3 Voltage response of QD-based NCIEL device. (a) NCIEL intensity and voltage relationship at a driving frequency of 40 kHz. Inset: photograph of an operated device, (b) NCIEL spectra and voltage relationship at a driving frequency of 40 kHz. Inset: normalized NCIEL spectra

分压也会增大,这使得更多的电子被激发到激发态,因此 EL 强度随之增大。如图 3(a)的插图所示,在对器件施加正弦电压(40 kHz, 42.5 V)时,可以观察到具有红光发射的 NCIEL。然而随着电压的进一步增加,NCIEL 强度将逐渐下降。可能原因是强电场使得量子点薄膜被局部击穿或者烧毁,导致亮度下降。从第二次测试可以看出,器件性能相较于第一次测试发生显著的下降。

图 3(b)显示了在不同电压下(频率固定为 40 kHz)器件的 NCIEL 光谱。EL 强度随电压的增加而达到一个最大值然后开始下降,此时拐点电压在 42.5 V 附近。这与图 3(a)测得的规律一致。如图 3(b)插图所示,不同电压下的归一化 EL 光谱几乎相同,其中心波长为 630.44 nm,半峰宽为 37.7 nm。这表明穿过量子点层电场的变化不会改变器件中量子点的电子能级,而仅仅是影响载流子的电离和复合速率。

图 4(a)为 NCIEL 强度-频率特性图,此时电压幅值固定在 42.5 V。可以看出,器件在低频(0.1 kHz)情况下便可以产生发光。随着频率的增加,NCIEL 首先增加到最大值后再减小,器件的最佳频率为 40 kHz。由于每单位时间的载流子跃迁次数随着频率而增加,因此 NCIEL 强度随着施加的频率而增加。然而,当频率太高时,电场迅速变化,载流子没有足够的时间移动到发光中心,导致 NCIEL 强度降低。图 4(b)显示了驱动电压峰值为 42.5 V 时,不同频率下器件的 EL 光谱。其中,NCIEL 强度随频率的增加而达到一个最大值,然后开始下降。如图 4(b)插图所示,不同频率下的归一化 NCIEL 光谱几乎相同,说明频率与电压类似,是通过影响分离的电子/空穴的产生和电致发光的相向运动过程从而影响 EL 强度的,而不会改变器件中量子点的电子能级。

综合考虑到载流子在量子点薄膜之间的转移过程,作者提出了一种可能的 NCIEL 工作机理,如图 5 所示。为了简化模型,只考虑电子的运动。当施加电压为零时,量子点处于平衡状态而且不存在非平衡载流子。如图 5(a)所示,在 t_1 时刻外部施加电压达到最大值。此时,施加在量子点薄膜的电压也达到最大值。量子点的纳米级尺寸使得其表面电场会局部增强,该强电场在一定程度上拉低相邻量子点之间的势垒高度,并减薄势垒宽度,从而发生内场发射。因此,宏观上看,相当于电子从一个

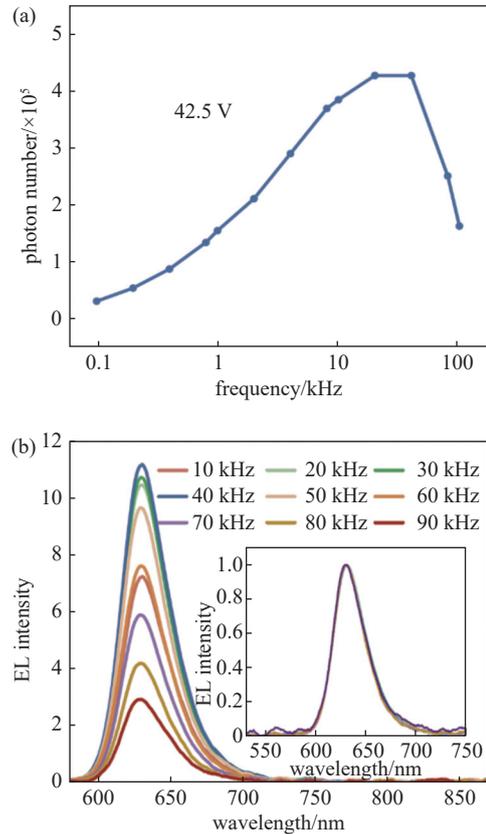


图4 量子点型无注入发光器件的频率响应特性。(a)驱动电压幅度为 42.5 V 时的 NCIEL 强度和频率关系;(b)驱动电压幅度为 42.5 V 时的 EL 谱和频率关系。插图:归一化 EL 谱

Fig. 4 Frequency response of QD-based NCIEL device. (a) NCIEL intensity and frequency relationship at a driving voltage amplitude of 42.5 V, (b) EL spectra and frequency relationship at a driving voltage amplitude of 42.5 V. Inset: normalized EL spectra

量子点转移到相邻的另外一个量子点,并在原来的量子点留下一个空穴。这个过程使得量子点薄膜中形成一个电子-空穴对。在外部电场的作用下,这个电子-空穴最终分离,形成自由电子空穴。这个过程发生在多个量子点,最终导致在器件两侧的量子点/ Al_2O_3 界面分别累积大量的电子和空穴。积累的电子会形成与外加电场方向相反的感应电场,而且随着积累的电子数量的增加,感应电场也相应增大,最终屏蔽掉外加电场,至此量子点薄膜内不再发生内场发射。

如图 5(b)所示,当交流驱动信号的电压处于下降阶段时,外加电场减弱,此时感应电场大于施加电场。其结果时总电场方向发生翻转,积累在两侧的电子空穴受电场驱动和浓度梯度驱动,向量子点

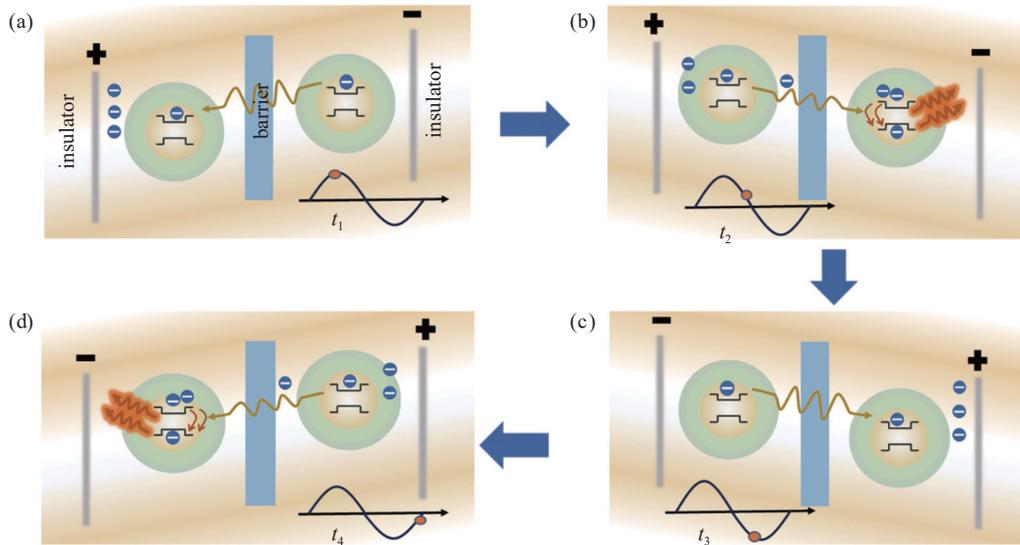


图5 量子点型无注入发光器件的工作原理。(a)量子点之间的内场发射过程示意图(t_1);(b)当感应电场大于施加电场时,NCIEL发生示意图(t_2);(c)反向偏压下量子点之间的内场发射过程示意图(t_3);(d)当感应电场大于施加电场时,NCIEL第二次发生示意图(t_4)

Fig. 5 Working mechanism of QD-based NCIEL device. (a) Schematic diagram of the inner field emission process (t_1), (b) Schematic diagram of NCIEL occurrence when the induced electric field is greater than the applied electric field (t_2), (c) Schematic diagram of the second process of the inner field emission process (t_3), (d) Schematic diagram of the second occurrence of NCIEL when the induced electric field is greater than the applied electric field (t_4)

薄膜中心移动。此时,电子通过隧穿效应穿过量子点间的势垒层,并在发光中心和空穴复合,产生电致发光。另一部分没有隧穿出量子间势垒的自由电子则积累在量子点界面,不参与电致发光。

当交流驱动信号的电压反向偏置并进一步增强时,与图5(a)所示的相类似情况发生。所不同的是此时电子的输运方向相反,电子与空穴积累的位置也不同,如图5(c)所示。随着反向驱动电压的减小,积累在两侧的电子空穴受电场驱动和浓度梯度驱动,向量子点薄膜中心移动,并产生电致发光,如图5(d)所示。此后NCIEL器件将在交流信号的驱动下重复从 t_1 到 t_4 的过程,并周期性地产生NCIEL。

3 结论

本文研究了多层量子点薄膜在无外部载流子注入模式下的光电特性。多层量子点薄膜的NCIEL显著受交流驱动电压和频率的影响。NCIEL强度随着交流驱动电压的幅度/频率的增加而增加,并存在一个极大值。驱动电压和频率是通过影响电子/空穴的产生和输运而影响发光强度的,并不会改变器件中量子点的电子能级,因此在不同的电压和频率下该发光谱具有完全相同的中心波

长和半峰宽。结合量子点之间存在的绝缘有机配体环境,提出了基于内场发射原理的多层量子点无载流子注入发光模型。交变电场下量子点之间的周期性内场发射过程为无注入电致发光提供了源源不断的载流子,这是量子点型无注入发光的电子来源。本研究的结果有望为改进基于量子点的发光器件提供依据。

参 考 文 献

- [1] Huang C Y, Li H, Wu Y, et al. Inorganic halide perovskite quantum dots: A versatile nanomaterial platform for electronic applications[J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 15(1): 16
- [2] Liu M, Yazdani N, Yarema M, et al. Colloidal quantum dot electronics[J]. *Nature Electronics*, 2021, 4(8): 548–558
- [3] Pu C, Qin H, Gao Y, et al. Synthetic control of exciton behavior in colloidal quantum dots[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(9): 3302–3311
- [4] Yuan Q, Wang T, Yu P, et al. A review on the electroluminescence properties of quantum-dot light-emitting diodes[J]. *Organic Electronics*, 2021, 90: 106086
- [5] Chung D S, Davidson-Hall T, Cotella G, et al. Significant lifetime enhancement in QLEDs by reducing interfacial

- charge accumulation via fluorine incorporation in the ZnO electron transport layer[J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14(1): 212
- [6] Chao W C, Chiang T H, Liu Y C, et al. High efficiency green InP quantum dot light-emitting diodes by balancing electron and hole mobility[J]. *Communications Materials*, 2021, 2(1): 96
- [7] Chen S, Cao W, Liu T, et al. On the degradation mechanisms of quantum-dot light-emitting diodes[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 765
- [8] 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(3): 192–197
- [9] Kweon H, Choi K Y, Park H W, et al. Silicone engineered anisotropic lithography for ultrahigh-density OLEDs[J]. *Nature communications*, 2022, 13(1): 6775
- [10] Li J, Qiu J, Xie B, et al. Light-emitting MOS junction for ultrahigh-resolution quantum dot displays[J]. *Nano Energy*, 2021, 120: 109105
- [11] Li W, Wang K, Li J, et al. Working mechanisms of nanoscale light-emitting diodes operating in non-electrical contact and non-carrier injection mode: Modeling and simulation[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(6): 912
- [12] Shen Y, Li W, Wang K, et al. In-well ionization from monolayer quantum dots for Non-carrier-injection electroluminescence[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2022, 13(45): 10649–10655
- [13] Wu C, Wang K, Zhang Y, et al. Emerging nanopixel light-emitting displays: significance, challenges, and prospects[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(14): 3522–3527
- [14] Wan Q, Li Z, Zhang C, et al. Surface oxidation of quantum dots to improve the device performance of quantum dot light-emitting diodes[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(52): 28424–28430
- [15] Yu P, Yuan Q, Zhao J, et al. Electronic and excitonic processes in quantum dot light-emitting diodes[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2022, 13(13): 2878–2884
- [16] Amelia M, Impellizzeri S, Monaco S, et al. Structural and size effects on the spectroscopic and redox properties of CdSe nanocrystals in solution: the role of defect states[J]. *Chem Phys Chem*, 2011, 12(12): 2280–2288
- [17] Kuçur E, Bücking W, Nann T. Electrochemical determination of mesoscopic phenomena, defect states in CdSe nanocrystals and charge carrier manipulability[J]. *Microchimica Acta*, 2008, 160: 299–308
- [18] Nguyen H T, Duong A T, Lee S. Investigation the effect of different surface ligand treatments on luminescence and performance of quantum dot LEDs[J]. *Journal of Materials Research*, 2021, 36(16): 3309–3316
- [19] Bozyigit D, Yarema O, Wood V. Origins of low quantum efficiencies in quantum dot LEDs[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(24): 3024–3029