

08

Яркость и эффективность светодиода с транспортно-блокирующими слоями полиметилметакрилата и квантовыми точками: теоретическая модель, эксперимент, оптимизация

© А.Ю. Саунина¹, А.А. Ткач¹, А.Е. Александров^{1,2}, Д.А. Лыпенко^{1,2}, В.Р. Никитенко¹,
И.Р. Набиев^{1,3}, П.С. Самохвалов¹

¹ Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва, Россия

² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

³ Laboratoire de Recherche en Nanosciences, Université de Reims Champagne–Ardenne, Reims, France
E-mail: ayus03@mail.ru

Поступило в Редакцию 26 октября 2021 г.

В окончательной редакции 12 января 2022 г.

Принято к публикации 12 января 2022 г.

Представлены результаты исследований влияния толщин электрон-блокирующего, дырочно-проводящего и рекомбинационного слоев на вольт-яркостные и другие электрофизические характеристики многослойного светодиода с активным слоем на основе полупроводниковых квантовых точек. Определены оптимизированные толщины и напряжения для достижения максимальной эффективности электролюминесценции светодиода.

Ключевые слова: квантовые точки, светодиоды, блокирующий слой.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.07.52284.19064

Полупроводниковые нанокристаллы (квантовые точки, QD) все шире применяются в оптоэлектронных устройствах, в том числе в светодиодах (quantum dot light emission diode, QDLED) [1,2]. Такие устройства являются многослойными гетероструктурами, в которых электролюминесцентные QD-слои используются в комбинации с органическими слоями различного функционального назначения [3,4]. Включение в структуру светодиода слоев, блокирующих транспорт носителей зарядов, приводит к многократному повышению эффективности электролюминесценции; ранее это было показано на примере органических LED, в которых дырочно-транспортный слой (HTL) служил и электрон-блокирующим слоем (EBL) [5,6]. Однако взаимодействие синглетных экситонов с зарядами, накопившимися на интерфейсах QD-слоя и соседних транспортных слоев, снижает эффективность электролюминесценции. Подавить влияние зарядов возможно, если зона рекомбинации (QD-слой) имеет значительную толщину и излучательная рекомбинация происходит в глубине указанного слоя, вдали от накопленных в приповерхностном слое излишних зарядов QD. Другой важной проблемой, связанной с QDLED, является обеспечение баланса электронного и дырочного токов для того, чтобы избыточный заряд не накапливался в объеме активного QD-слоя. Наличие такого объемного заряда уменьшает эффективность электролюминесценции, в частности вследствие оже-рекомбинации [7]. Перспективным подходом для балансировки токов является введение в структуру светодиода EBL, ограничивающего поток электронов между электронно-транспортным слоем (ETL) и QD-слоем. Такой слой может быть изготов-

лен, например, из полиметилметакрилата (PMMA) [8,9], поскольку положение энергетических уровней PMMA обеспечивает высокий потенциальный барьер для инжекции электронов в QD-слой. В работе [4] была исследована многослойная QDLED-структура с EBL разной толщины, изготовленными из PMMA, расположенными между QD-слоем и ETL. Было показано, что характеристики QDLED существенно зависят от толщины EBL.

В настоящей работе с помощью простой теоретической модели проведен анализ влияния толщин функциональных слоев на зависимости плотности тока и яркости QDLED-структуры от напряжения. Моделируется QDLED-структура ITO/PEDOT:PSS/poly-TPD/PVK/QDs/PMMA/ZnO/Al с излучающим слоем толщиной 40 nm, состоящим из многооболочечных QD с ядром CdSe и оболочкой ZnS/CdS/ZnS, описанная нами ранее в работе [4]. Здесь ITO — оксид индия-олова, PEDOT:PSS — слой дырочно-инжектирующего поли-3,4-этилендиокситиофена с полистирол-сульфонатом толщиной 40 nm, poly-TPD и PVK — HTL из поли[N,N'-бис(4-бутилфенил)-N,N'-бис(фенил)бензидина] толщиной 30 nm и поливинилкарбазола толщиной 5 nm соответственно. ETL толщиной 50 nm сформирован из наночастиц ZnO. Энергетическая диаграмма QDLED-устройства приведена на рис. 1. Типичный спектр электролюминесценции представлен на вставке к рис. 2. На границе между PMMA и ZnO формируется высокий (около 0.5 eV) барьер для прохождения электронов, что приводит к накоплению отрицательного приповерхностного заряда с поверхностной плотностью электронов Σ_e . Менее значительный барьер для дырок на границе между poly-TPD и PVK приводит к накоп-

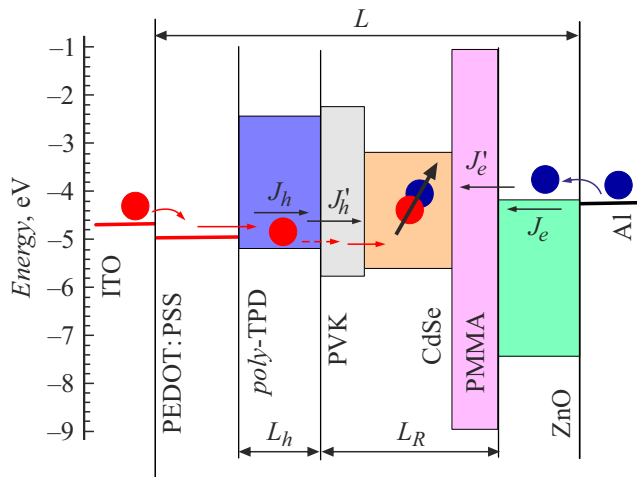


Рис. 1. Энергетическая диаграмма QDLED-устройства и схема процессов переноса электронов (синие кружки) и дырок (красные кружки), их рекомбинации (черная стрелка) на квантовых точках в случае, когда выходом электронов и дырок из слоя QD можно пренебречь. Энергия отсчитывается от уровня вакуума. Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи.

лению на интерфейсе HTL/QD положительного заряда с поверхностной плотностью дырок Σ_h . Поскольку $\Sigma_e > \Sigma_h$, в слое ZnO напряженность электрического поля меньше его среднего значения для всего устройства $F_0 = (V - V_{bi})/L$, а в слое *poly*-TPD — больше. Здесь V_{bi} — встроенный потенциал, V — приложенное напряжение, L — толщина устройства (между электродами) (рис. 1).

По сравнению со слоями *poly*-TPD, PVK, PMMA и QD слои PEDOT:PSS и ZnO обладают высокой проводимостью, поэтому падением напряжения в них в рамках модели можно пренебречь. Далее рассматривается падение напряжения только в HTL (*poly*-TPD) толщиной L_h и слое с эффективной толщиной L_R , который состоит из QD-слоя (толщиной L_{QD}) и прилегающих тонких блокирующих полимерных слоев PVK (L_{PVK}) и PMMA (L_{PMMA}) (рис. 1). Напряженности поля в этих слоях (соответственно F_h и F_R) связаны между собой уравнением $V - V_{bi} = F_R L_R + F_h L_h$. Учитывая различие диэлектрических проницаемостей полимерных слоев и QD-слоя (ϵ_p и ϵ_{QD} соответственно), получаем $L_R = L_{QD} + (L_{PMMA} + L_{PVK})\epsilon_{QD}/\epsilon_p$. Из уравнения Пуассона находим $F_R = e\Sigma_e/(\epsilon_{QD}\epsilon_0)$, $F_h = F_R - e\Sigma_h/(\epsilon_p\epsilon_0)$ где ϵ_0 — электрическая постоянная. Поскольку QD-слой имеет значительную толщину, можно предполагать, что рекомбинация происходит преимущественно в глубине этого слоя (как и в работе [10]), а рекомбинацией на границах QD-слоя можно пренебречь, поскольку носители не выходят из QD-слоя. Таким образом, плотности токов в ZnO (J_e) и *poly*-TPD (J_h) равны плотностям токов, переходящих из этих слоев в QD-слой (J'_e и J'_h соответственно). Таким образом, для плотности тока в

структуре J получаем $J = J'_e = J'_h$. В условиях наличия высоких энергетических барьеров для вычисления J'_e и J'_h и применена модифицированная модель инжекции Фаулера–Нордгейма [11] (аналогично работе [10]): $J'_e = v_e \Sigma_e \exp(-\Delta_e/F_R)$, $J'_h = v_h \Sigma_h \exp(-\Delta_h/F_R)$, где факторы v_e и v_h характеризуют частоту попыток туннелирования. Величины Δ_e и Δ_h связаны с высотами энергетических барьеров H_e и H_h на границах PMMA/ZnO и *poly*-TPD/PVK соответственно следующим образом: $\Delta_i = \chi H_i^{3/2} \sqrt{2m}/(\hbar e)$, $i = e, h$. Здесь фактор χ учитывает возможное отклонение формы барьера от треугольной (как должно быть в модели Фаулера–Нордгейма); e — элементарный заряд, \hbar — постоянная Планка, m — эффективная масса соответствующей частицы. Значения параметра χ определяются подгонкой под экспериментальные вольт-амперные характеристики (ВАХ) [4].

Из приведенных выше выражений для безразмерных величин u и j , связанных с плотностью тока J и напряжением V посредством выражений $J = u j \Delta_e \epsilon_{QD} \epsilon_0 v_e / [e(1 - p j^s)]$ и $V - V_{bi} = u \Delta_e (L_R + L_h)$, получено следующее уравнение: $j = \exp[-(1 - p j^s)/u]$. Его численное решение дает ВАХ QDLED. Форма ВАХ определяется только двумя безразмерными параметрами: $p = \epsilon_{QD} v_e L_h / [\epsilon_p v_h (L_h + L_R)]$ и $s = (\Delta_e - \Delta_h) / \Delta_e < 1$. На рис. 2 приведены рассчитанные ВАХ в сравнении с экспериментальными данными для QDLED-структуры при различных толщинах слоя PMMA из работы [4]. Вычисления проведены средствами программы Wolfram Mathematica. При моделировании использованы значения подгоночных параметров: $v_e = 1.8 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$, $v_e/v_h = 0.68$, $H_e = 0.5 \text{ eV}$, $H_h = 0.22 \text{ eV}$, $L_h = 30 \text{ nm}$, $L_{QD} = 40 \text{ nm}$, $L_{PVK} = 5 \text{ nm}$ [4]; $\epsilon_p = 3$, $\epsilon_{QD} = 10$. Значения всех параметров, кроме χ и v_h , с той и иной точностью известны из предшествующих работ. Качественное согласие модели с экспериментальными данными достигается при увеличении значения фактора χ для электронов вместе с ростом толщины PMMA, по-видимому вследствие изменения электрофизических характеристик слоя.

Разработанная модель была применена для дальнейшей оптимизации параметров структуры QDLED. В частности, были сделаны оценки напряжения и толщин L_h , L_{QD} и L_{PMMA} , при которых яркость и токовая эффективность QDLED максимальны. Значение напряжения $V \approx 3.5 \text{ V}$, при котором достигается максимум токовой эффективности для светодиодов с разной толщиной EBL, было определено из экспериментальных данных, представленных на рис. 3, а. Экспериментальные значения максимальной эффективности и вычисленные в рамках модели значения плотности тока использованы для сравнительной оценки величин яркости для различных значений толщин L_h и L_{QD} . На рис. 3, б, в показана смоделированная зависимость яркости от толщин L_h и L_{QD} при $V \approx 3.5 \text{ V}$ для различных значений толщины слоя PMMA. Результаты моделирования показали, что при увеличении толщины L_h яркость

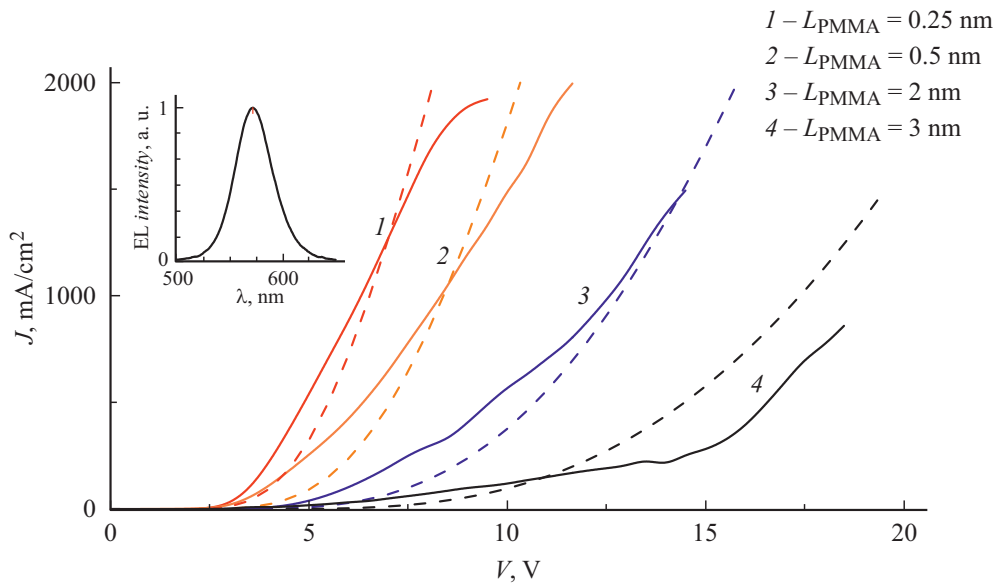


Рис. 2. Результаты моделирования вольт-амперных характеристик QDLED (штриховые линии) и экспериментальные данные [4] (сплошные линии) для различных толщин слоя PMMA. Значения параметра χ (слева направо): 0.044, 0.062, 0.1, 0.15. Соответствующие им значения параметра s : 0.7, 0.78, 0.87, 0.91. На вставке показан типичный спектр электролюминесценции QDLED [4].

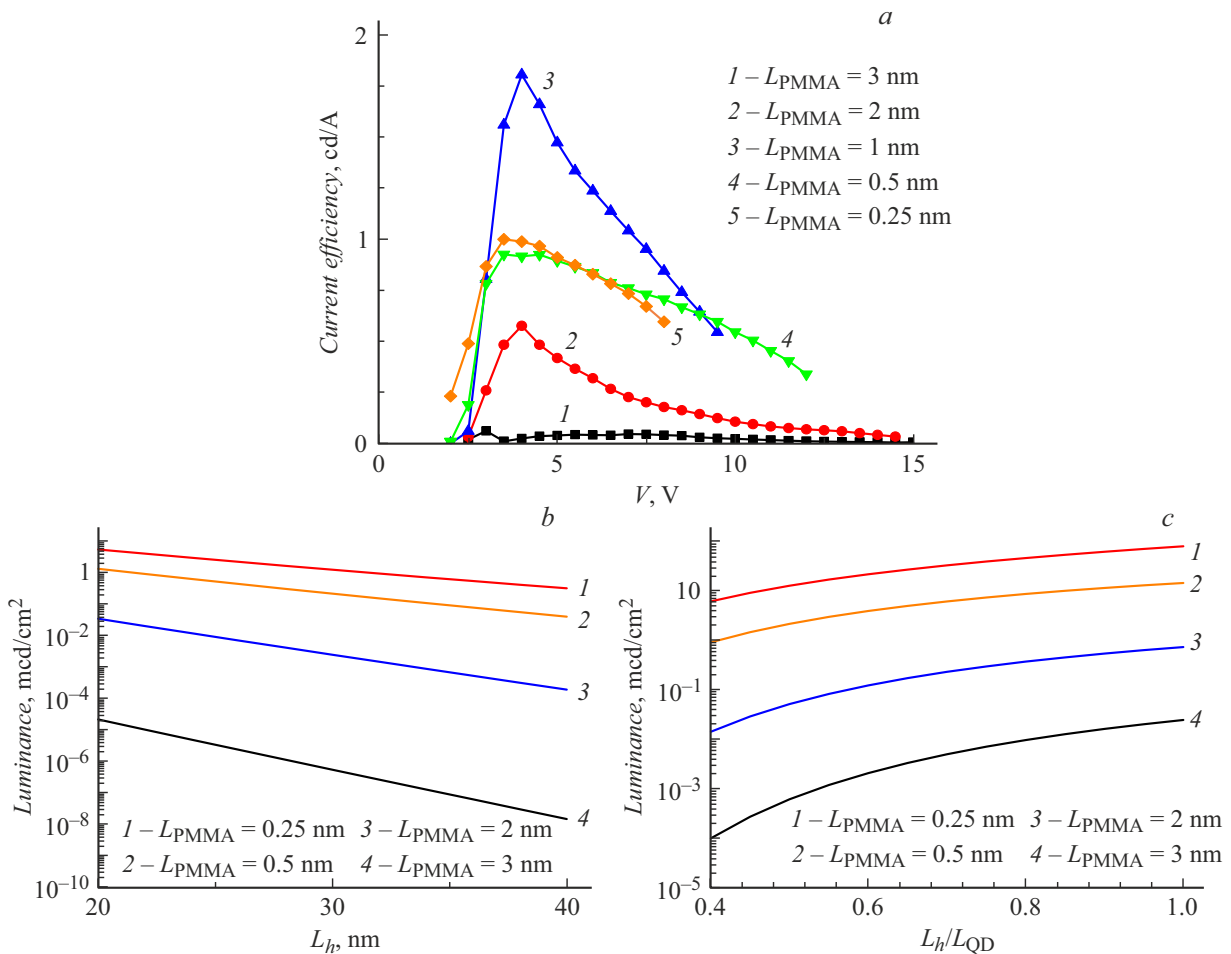


Рис. 3. Экспериментальные зависимости токовой эффективности светодиода от напряжения при $L_h = 30$ nm, $L_{QD} = 40$ nm (a) и результаты моделирования зависимости плотности тока при $V = 3.5$ V от толщины слоя *poly*-TPD при $L_h/L_{QD} = 0.5$ (b) и от отношения L_h/L_{QD} при $L_h = 30$ nm (c). Остальные значения параметров те же, что для рис. 2 (см. текст).

уменьшается по экспоненциальному закону. В то же время яркость растет при увеличении толщины L_h относительно толщины L_{QD} (рис. 3, *c*). Таким образом, для достижения наибольшей яркости QDLED следует предельно уменьшить величину L_h , т.е. толщину слоя *poly*-TPD, сохраняя при этом соотношение $L_h/L_{QD} \approx 1$. При очень малых толщинах L_{QD} диффузия экситонов будет приводить к их выходу на границы QD-слоя и безызлучательному разделению зарядов. В устройствах с малым значением L_{QD} также нарушается применимость модели, поскольку перестает работать предположение о том, что рекомбинация происходит в глубине QD-слоя, а не на границах. Рекомбинация вблизи границ, а также рост напряженности поля при уменьшении толщины излучающего QD-слоя уменьшает квантовый выход электролюминесценции. Таким образом, поскольку длина диффузии экситонов в слоях квантовых точек CdSe достигает 20–30 nm [12], для QDLED на основе таких QD следует ожидать наибольшей яркости при значениях $L_h \approx L_{QD} \approx 20$ nm.

Результаты настоящей работы показывают, что при приложенных напряжениях около 3.5 V и эффективной толщине блокирующего слоя PMMA около 1 nm достигается максимальная токовая эффективность исследованной QDLED-структуры. Развита в работе теоретическая модель согласуется с измеренными ВАХ QDLED-структуры. При указанных оптимальных параметрах модель предсказывает значительный рост тока (и яркости) QDLED-структуры с увеличением толщины HTL относительно QD-слоя.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-19-00588-П).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Lim, B.G. Jeong, M. Park, J.K. Kim, J.M. Pietryga, Y.-S. Park, V.I. Klimov, C. Lee, D.C. Lee, W.K. Bae, *Adv. Mater.*, **26**, 8034 (2014). DOI: 10.1002/adma.201403620
- [2] Y. Dai, Y. Deng, X. Peng, Y. Jin, *Adv. Mater.*, **29**, 1607022 (2017). DOI: 10.1002/adma.201607022
- [3] Y.Z. Sun, Y.B. Jiang, X.W. Sun, S. Zhang, S. Chen, *Chem. Rec.*, **19**, 1729 (2019). DOI: 10.1002/tcr.201800191
- [4] M. Zvaigzne, A. Alexandrov, A. Tkach, D. Lypenko, I. Nabiev, P. Samokhvalov, *Nanomaterials*, **11**, 2014 (2021). DOI: 10.3390/nano11082014
- [5] Y. Kijima, N. Asai, S.-I. Tamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 5274 (1999). DOI: 10.1143/JJAP.38.5274
- [6] V. Nikitenko, H. Bassler, *J. Appl. Phys.*, **90**, 1823 (2001). DOI: 10.1063/1.1333028
- [7] P.O. Anikeeva, C.F. Madigan, J.E. Halpert, M.G. Bawendi, V. Bulović, *Phys. Rev. B*, **78**, 085434 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevB.78.085434
- [8] X.L. Dai, Z.X. Zhang, Y.Z. Jin, Y. Niu, H. Cao, X. Liang, L. Chen, J. Wang, X. Peng, *Nature*, **515**, 96 (2014). DOI: 10.1038/nature13829
- [9] M. Rahmati, S. Dayneko, M. Pahlevani, Y. Shi, *Adv. Funct. Mater.*, **29**, 1906742 (2019). DOI: 10.1002/adfm.201906742
- [10] S. Dayneko, D. Lypenko, P. Linkov, N. Sannikova, P. Samokhvalov, V. Nikitenko, A. Chistyakov, *Mater. Today: Proc.*, **3**, 211 (2016). DOI: 10.1016/j.matpr.2016.01.059
- [11] Л.Н. Добрецов, М.В. Гомоюнова, *Эмиссионная электроника* (Наука, М., 1966), с. 406.
- [12] G.M. Akselrod, F. Prins, L.V. Poulikakos, E.M.Y. Lee, M.C. Weidman, A.J. Mork, A.P. Willard, V. Bulović, W.A. Tisdale, *Nano Lett.*, **14**, 3556 (2014). DOI: 10.1021/nl501190s