

量子点在光电功能器件的研究进展

翁增胜*, 林秀菊

(中国科学院大学 广州化学研究所, 广州 510000)

摘要:量子点是准零维的纳米材料,其三个维度的尺寸都在 100nm 以下,内部电子在各方向上的运动都受到局限,具有强的量子限域效应。近年来,具有特殊光电性能的量子点在发光、电池等诸多领域中逐步得到了应用。本文首先概述量子点的电子和光学特性,然后以发光器件、太阳能电池和场效应晶体管三个方向为代表介绍了量子点在光电器件领域应用的研究进展,并针对最新的量子点光电器件的性能及问题进行总结分析,最后对量子点在未来光电器的发展进行了展望。

关键词:量子点; 光电器件; 太阳能电池; 场效应晶体管; 发光器件

引言

信息时代下,人们通常使用半导体硅材料用于构建高性能电子电路、太阳能电池和发光器件。然而,电子产品的发展越来越快,这对半导体器件的性能、加工等提出了更多要求,如柔性、更丰富的发光特性、更快的载流子迁移率等。量子点将独特的光学、电学性能和可溶液处理的功能应用相结合^[1],应用其制作的各类纳米电子器件和纳米光电子器件,将逐渐成为下一代微电子器件和光电子器件的最佳候选者之一。

量子点是粒子直径小于或接近激子波尔半径的半导体纳米晶粒,其尺寸通常在 2nm~20nm 之间,具有一定的壳核结构。由于量子限域效应,内部的电子和空穴的运动均受到限制^[2];同时,由于量子点具有分立的能级结构,它的发光波长仅由组成量子点的材料种类和尺寸大小决定^[3]。相对于其它结构的无机半导体材料,量子点材料可以通过在一定范围内对量子点尺寸进行调节,实现对量子限制效应和激子特性进行调控^[4],这使得量子点在光电器件中具有较大的应用前景。

按照量子点壳核结构的不同可以分为两种类型,I 型核/壳异质结构和 II 型或准 II 型异质结构。在 I 型核/壳异质结构中,内部的芯与外部的壳完全分开,将电子限制在芯中。在 II 型或准 II 型异质结构中,芯和壳带边缘交错,允许一个载体部分或完全延伸到壳体中,电子和空穴之间的分离降低了相互作用以及辐射复合速率。其中 I 型核/壳量子点有利于实现有效电致发光所需的高光致发光量子产率,而 II 型量子点提供有利于光伏器件或光电检测器的电荷分离。近年来,高光效和尺寸可调的多色荧光量子点已经实现了初步的商业化应用。例如,核-壳 InP/ZnS 量子点已经被用于三星电视机中实现鲜艳的色彩。

1 光电性质

由于量子限域效应,量子点中的电子和空穴的运动会受到限制,费米能级附近的电子能级由连续态分裂为独立能级,同时禁带宽度随着尺寸减小而增大^[5]。除了量子限域效应,表面结构和掺杂的类型也会显著影响量子点的能级结构。Wang 等^[6]在利用密度泛函理论研究了 1.4nm 的硅量子点电子结构,得到不同烯烃和炔烃的链长和钝化程度对电子结构几乎没什么影响,但是当表面配体中含有氨基或含硫官能团时,基态电子结构中最高占据分子轨道能量将有所增加^[7~10]。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.08.017

收稿:2017-11-03;修回:2018-06-28;

作者简介:林秀菊,广东省汕尾市人,研究生,主要研究方向新型减水剂的合成。E-mail:linxj@gic.ac.cn;

* 通讯联系人:翁增胜,广东省汕头市人,研究生,主要研究方向高分子复合材料。E-mail:wengzs@gic.ac.cn.

在量子点结构中,载流子传输被限域在量子点之间,只有当量子点之间的距离足够小,形成波函数重叠时,电子才能进行跳跃,并由于量子隧穿效应进行电荷的有效传输^[11],因此量子点的表面钝化能改变电荷传输的有效率。在本体量子点中,可以通过在量子点表面处引入原子、离子或配体来实现掺杂。这些表面修饰可以改变载流子传输,不仅通过充当掺杂剂,而且可以通过移动量子点的能级,从而改变器件中载流子注入的效率。掺杂的效率和能级变化的大小取决于表面物种的类型和氧化状态以及量子点的类型和氧化态。

量子点由于量子限域效应造成的能级分裂使得带边的电子态密度减少,导致其带边吸收较弱。但在能量大于带隙的光的激发下,电子跃迁所涉及的能级的电子态密度相对带边明显增加^[12],从而能表现出接近于直接禁带半导体的光吸收行为;同时,量子限域效应使硅量子点中电子有可能在价带和导带间直接跃迁,不需要声子的参与^[13~15]。这就使得电子和空穴辐射复合的几率大大增加。

最近的研究已经证明了在量子点表面钝化未配位的原子对捕获和散射电荷载体有一定的作用,表面原子、配体和离子可以作为掺杂剂来控制量子点的电子亲和力。有报道,新的配体化学和基质材料可以改变激子和电荷载体的动力学以及界面的自由度^[1]。在量子点表面化学和物理性能取得的进展已经部分转化为高迁移率晶体管、发光器件以及高效光伏器件的最新成果。

2 光电功能器件的应用

2.1 量子点太阳能电池

太阳电池作为一种具有发展前途的清洁能源,已经成为全球增长最快的高新技术产业之一。但是由于传统光伏材料昂贵的造价和不够理想的光伏转化效率,使得它的应用受到限制^[16]。由于胶体量子点具有带隙可调性,高吸收系数,溶液可加工性和多种激子产生可能性^[17~20],量子点太阳电池作为第三代太阳电池具有潜在的优势,通过以下两个效应可以大大增加光电转换效率:(1)是单光子能够产生多激子的效应;(2)是在带隙里形成中间带,可以有多个带隙起作用,来产生电子空穴对^[21~24],理论上可以得到 60% 的高转化率^[22]。

量子点太阳能电池的工作原理为:高能光子被量子点吸收后激发出电子空穴对,在内建电场的作用下,电荷分离并进行迁移,电子向金属氧化物即阳极一端移动,空穴向对电极一端移动^[31],若在对电极与阳极之间接入外电路负载便会构成通路,形成电流。

一般的太阳电池只能吸收特定波长的光,而量子点太阳电池可以通过改变量子点的大小,从而改变可吸收光波的波长,尺寸小的量子点可以吸收高能量范围的太阳光,尺寸大的量子点可以吸收低能量范围的太阳光,而且生长量子点的精确度越高,吸收光波的控制能力以及转换效率也就越高^[26~28]。目前已有很多研究者尝试了不同材料不同结构的量子点太阳电池,最高转换效率在聚光条件下已经能达到 21%^[23,29,30]。

目前量子点太阳电池主要存在的问题有量子点结晶时自身形成的缺陷、电子空穴复合率高和电荷收集效率不理想^[29,30,32~34]。

界面重组是限制量子点太阳电池性能的主要因素之一^[30],即量子点在结晶时自身形成的缺陷会抑制氧化物阳极上电荷的复合。目前常见的解决方法是使用 ZnS 作为光电阳极涂层材料,防止其在量子点太阳电池中界面复合:这种无机外涂层可作为能量屏障,以防止纳米结构氧化物中的光生电子与位于空穴导体(例如电解质)中的空穴复合。Kim 展示了一种新颖的无机 ZnS/SiO₂ 双层处理过的光电阳极,用于强力抑制量子点太阳电池中的界面复合过程,同时提供改善的电池的稳定性。虽然量子点对电子传递速率和无机阳极外涂层不敏感,但随后的无机处理强烈地抑制了氧化物表面的反向复合。通过开发这种方法,得到了记录为 8.21% 的效率^[35]。

在量子点太阳能电池膜中,大的比表面积与体积比导致多电子缺陷的形成,这些缺陷会导致电荷收

集率下降。配体辅助表面钝化法是解决这一问题常用的方法,有关研究者已经探索了一系列短链有机配体(如巯基丙酸、乙二硫醇、硫氰酸酯)和无机配体(如 Cl^- 、 Br^- 、 I^-)^[19,32~36]。这些配体的表面钝化是基于量子点-配体结合强度差异驱动的固态配体交换过程,理想情况下,配体交换法将保留在交换过程之前存在的钝化状态,即长链有机配体封端的量子点的钝化状态^[37]。在配体交换之前进行钝化可能进一步提高量子点的特性,Sargent 课题组^[38]报道了一种基于溶液的钝化方案,其特征是在非极性溶剂中的碘分子(I_2)存在下,在 PbS 量子点表面发生氧化还原反应($\text{PbS} + \text{I}_2 \rightarrow \text{PbI}_2 + \text{S}$)。溶液处理有利于增加对卤素反应的控制,避免过度反应和改善溶液中量子点的总体钝化,由优化的反应性产生的更好钝化的量子点在膜中显示出更长的载流子扩散长度,因此,能够制造具有较厚活性区域的光伏器件,而不会影响电荷收集,这种优化最终导致量子点太阳能电池的转换效率为 9.9%。

然而,分子碘的高反应活性可导致其与 PbS 量子点的反应不受控制,同时,PbS 量子点的高表面能和处理过程中配体的损失可能是效率仍不理想的主要原因。对此,Lan^[39]尝试用更温和的碘源——甲基碘化铵处理量子点,并采用共溶剂体系来调节溶剂极性,以便在均相中同时实现甲基碘化铵溶剂化和疏水性 PbS 量子点的分散。该过程使得量子点具有更高的钝化效率,且表面缺陷大幅度减少,从而将太阳能电池的转换效率达到 10.6%。

进一步改进量子点的制备工艺获得表面缺陷少、高质量的量子点。通常,优化量子点沉积方法、通过表面修饰或预处理来有效提高量子点在光电阳极中高负载量,减少界面重组过程以提高电荷收集率,都是进一步提升量子点太阳能电池效率的重要手段^[29,32]。随着太阳电池领域的深入研究,量子点太阳电池一定会有更加惊人的突破。

2.2 量子点发光二极管

量子点发光二极管(QDLED)是以量子点为发光层的电致发光器件,其一般结构包括透明电极、空穴注入与传输层、量子点发光层电子传输层和金属电极。量子点发光二极管具有光谱可调、半峰宽较窄、色彩饱和度高、理论上更高的发光效率等优点^[33],相比有机发光二极管,能更好地还原物体的原始色彩,是下一代显示技术的发展方向之一。

为了得到明亮和稳定的发光,防止与电子或空穴的捕获复合是有效的途径^[40]。量子点表面在电荷捕获过程中特别活跃,目前常通过生长具有核-壳形态的外延异质结构来解决这一问题。晶体宽间隙壳有助于将电子和空穴限制在核上,并消除表面处或附近的电荷捕获点。化学分级的合金壳(例如 CdSe 核和 CdS/CdZnS/ZnS 分层壳)在核-壳界面处具有较小的反应活性,可以进一步完善量子点结构并提高发光量子效率^[1]。这些成果已被部分公司(如 Evident Technologies, QD Vision, Nanosys)进一步优化而进行商业量产。

尽管有许多优点,实际上量子点发光二极管的发光效率仍不够理想,主要原因是以 CdSe 为核结构的量子点发光层中空穴的注入势垒高,导致载流子的复合效率低。为了解决该难点,彭笑刚课题组^[41]在发光层与电子传输层中加入电子阻挡层 PMMA,降低了电子的传输效率,得到了发光波长为 640nm、半峰宽为 28nm 的高饱和度发光器件,该器件外量子效率达到 20.5%,在高功率显示中得到了较好的应用。Zhang 等^[36]通过制备不同厚度 NiO 的量子点发光二极管来证明较薄的 NiO 量子点层能够有效降低空穴和量子点层的注入势垒,从而提高空穴的注入能力。基于这一点,Tang 等^[42]通过在 NiO 前旋涂一层 MnO_3 来制备量子点发光二极管,提高了器件的电致发光强度。也有研究表明,通过在量子点层和空穴传输层之间嵌入一层分离层,使得电荷积累界面和激子复合区域相分离,促进了载流子的注入平衡,提高了器件的性能。在过去的几年里,有大量关于提高载流子复合效率的研究,这些研究的思路主要有通过加入空穴促进层,降低空穴注入势垒或加入电子阻挡层,提高载流子复合有效率。

目前研究的高能量子点发光二极管大部分集中在 CdSe 量子点上,其性能已与有机发光二极管相当。为了解决毒性问题,有关学者研究了基于 CuInS_2 、 InP 、 C 、 ZnSe 量子点制造的量子点发光二极管器件。 CuInS_2 量子点是具有 500~800nm 可调光谱波长的大的低毒物质,高达 80% 的高量子产率和 90~

120nm 的半峰全宽,这些特征使得 CuInS_2 量子点可能成为新一代无毒白光技术的优良器件。Bai 等^[43]制造了一种基于 6-巯基己醇封端的 $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ 量子点发光器件,并证明了使用羟基封端的量子点与常规的长烷基链封闭的量子点(如油胺封端)相比,发光层内的载流子传输率增加,有利于电子的注入以及在绿色极性溶剂如乙醇中的加工。使用该方法制备的器件亮度高达 $8,735\text{cd/m}^2$,外部量子效率高达 3.22%,是目前非镉基量子点发光二极管报告的最高值。

2.3 量子点场效应晶体管

量子点场效应晶体管(QDFET)是掺入量子点薄膜作为半导体沟道层的一类晶体管器件。量子点能提高器件电子及空穴的迁移率、减少中间带隙在复合中心的密度,同时扩大吸收光谱的范围,增加激子的数目^[44]。近年来已经证明了^[45]铅硫化物量子点(PbS)是用于制造可解决流体的场效应晶体管和其它光电子器件的有趣的半导体构建块。PbS 量子点被长链烷基链配体封端,具有良好的溶液分散性,为进一步溶液加工创造了机会^[45~48]。在场效应晶体管中,半导体/绝缘体界面的性质至关重要,当使用 SiO_2 作为电介质时,由于介电表面上的羟基基团的悬键作为载流子阱,使得载流子迁移率降低。评价场效应晶体管器件的主要因素为载流子迁移率,目前的研究表明提高量子点场效应晶体管载流子迁移率的方法有通过紧密的配体交换和表面钝化^[46]以及掺杂和降低量子点的电子结构不均匀性,从而允许配体与化学沉积的量子点进行化学交换^[47]两种方式。

量子点场效应晶体管中与量子点层接触的两个界面同样对器件的性能有较大的影响,一个是栅极电介质层,另一个是与源极和漏极。介电常数高的半导体栅极能够影响量子点载流子阱状态的密度,其从导带和价带延伸到带隙中并导致载流子散射和捕获的增加。目前的研究工作表明,用 Al_2O_3 或 ZrO_2 层来代替 SiO_2 层能有效提高载流子的迁移率^[45]。金属源极和漏极与量子点层之间的界面和通常有较高的电荷注入势垒,不利于载流子的传输。为此,有关研究者通过对金属电极进行化学沉积处理,证明通过原子层沉积生长的金属氧化物量子点场效应晶体管薄膜器件兼具强的稳定性和高载流子迁移率^[47,48]。

迄今为止,高迁移率量子点场效应晶体管器件主要由 II-VI、III-V 或 IV-VI 量子点来制造。来自宽带隙 II-VI 和 III-V 的量子点场效应晶体管显示出高电流调制,但仅实现了 n 型 FET 器件。相反,来自较窄带隙 IV-VI 量子点的量子点场效应晶体管显示低电流调制,可分别作为 n 型或 p 型掺杂器件^[1,5]。然而,有关量子点的带隙对器件的性能影响仍有待深入的研究。

3 展望

近年来,量子点因其特殊的电子和光学性能,已经在发光器件、太阳电池、晶体管等领域取得了令人瞩目的研究进展。然而性能仍与理论值有较大的距离,主要原因在于量子点的表面缺陷态密度较高,尺寸大小和密度分布还不能做到精确控制,以形成完全有序排布的量子点阵列结构。

总而言之,量子点光电功能器件的进一步应用仍面对着一系列的挑战,这包括进一步发展量子点的制备工艺以期获得表面缺陷少、高质量的量子点,特别是设计制备成本低、毒性低、禁带宽度窄、消光系数高以及环境友好的量子点材料,优化量子点沉积方法,发展新颖的表面修饰或预处理方法有效解决量子点器件中载流子复合问题等。随着对量子点的不断深入研究,其功能器件的性能将会有更大的突破。

参考文献:

- [1] Cherie R, Kagan, Edward H, Dmitri V. Science, 2016, 28: 885~894.
- [2] Siffalovic P, Badanova D, Vojtko A, et al. Appl Opt, 2015, 54: 7094~7098.
- [3] Zhao Y, Zhu K. Phys Chem Lett, 2014, 5:4175~4186.
- [4] Peng Y C, Ma L. Research Prog SSE, 2008, 28(2): 235~240.
- [5] Park J, Lee J, Kim S. Sci Rep, 2016, 6: 30094~30110.
- [6] Zhitomirsky D, Voznyy O, Hoogland S, Sargent E H, ACS Nano, 2013, 7: 5282~5288.

- [7] Ibanez M, Korkosz R J, Mondragon R, et al. *Chem Soc*, 2015, 137:4046~4049.
- [9] Qin W, Liu H, Guyot-Sionnest P. *ACS Nano*, 2014, 8(1): 283~291.
- [10] Gassensmith J J, Erne P M, Paxton W F. et al. *Adv Mater*, 2013, 25(2): 223~226.
- [11] Huang J, Xu B. *ACS Appl Mater*, 2014, 6:18808~18815.
- [12] Hoang T B, Akselrod G M, Mikkelsen M H, et al. *Nano Lett*, 2016, 16(1): 270~275.
- [13] Senary J, Berry N E. *ACS Nano*, 2013, 7:2413~2421.
- [14] Ning Z, Voznyy O. *Nat Mater*, 2014, 13:822~828.
- [15] Dolzhenkov D S, Zhang H, Tyagi V, et al. *Science*, 2015, 347: 425~428.
- [16] Morley G, Lueders P, Mohammady M H, et al. *Nat Mater*, 2013, 12(2): 103~107.
- [17] Chen S J, Wang Z, Berry N E, et al. *Nano Lett*, 2014, 14: 6210~6216.
- [18] Liu W, Lee J S, Talapin D V, et al. *Chem Soc*, 135: 1349~1357.
- [19] Song W S, Kim J H, Lee J H, et al. *Mater Lett*, 2013, 92: 325~329.
- [20] Knowles K E, Nelson H D, Zhao Q, et al. *J Am Chem Soc*, 2015, 137 (40): 13138~13147.
- [21] Wu J, Ramsay A, Sanchez A, et al. *Nano Lett*, 2016, 1: 504~511.
- [22] Lecroy G E, Sonkar S K, Yang F, et al. *ACS Nano*, 2014, 8 (5): 4522~4529.
- [23] Deli X, Danhua Y, Hua H, Mengmeng G. *Chem Soc Rev*, 2013, 140: 120~125.
- [24] Lim S Y, Yan H, Tan M, et al. *Chem Soc Rev*, 2015, 44(1): 362~381.
- [25] Zhang G H, Zhang D, Cheng F, et al. *Adv Mater*, 2016, 27(14): 2400~2405.
- [26] Lan X Z, Wu H, Fan M, et al. *Nano Lett*, 2016, 16(7): 4630~4634.
- [27] Liu Q, Ma X, Wang J, et al. *Adv Funct Mater*, 2016, 26(6): 919~930.
- [28] Shen T, Hang Z L, Tian Z Q, et al. *Sci China-Mater*, 2016, 59(10): 833~841.
- [29] Wu K, Zhang L, Liu C, et al. *Neuroscience*, 2016, 334: 275~282.
- [30] Cao H J, Lin Y, Qi B, et al. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(48): 15727~15735.
- [31] Gary D C, Glassy B A, Cossairt B M. *Chem Mater*, 2014, 26 (4): 1734~1744.
- [32] Pietra F, De Trizio L, Hoekstra A W, et al. *ACS Nano*, 2016, 10(4): 4754~4762.
- [33] Furtaw M D, Anderson J P, Middendorf L, et al. *Plasmonics*, 2014, 9 (1): 27~34.
- [34] Kim K, Yoo D, Choi H, et al. *Ange Chem*, 2016, 128(11): 3778~3782.
- [35] Kim J H, Yang H. *Nanotechnology*, 2014, 25: 801~811.
- [36] Zhang X L, Dai H T, Zhao J L, et al. *Thin Solid Films*, 2014, 567: 72~76.
- [37] Ha M, Seo J W, Wang G, et al. *Nano Lett*, 2013, 13: 954~960.
- [38] Dai X, Zhang Z, Ju X, et al. *Nature*, 2014, 515: 96~99.
- [39] Kim G H, Yoon Y J, Lan X Z. et al. *Nano Lett*, 2016, 16 (1): 822~822.
- [40] Shin M H, Hong H G, Kim H J, et al. *Appl Phys*, 2014, 7: 782~786.
- [41] Chuang C H, Brown P R, Bulovic V. *Nat Mater*, 2014, 13: 796~801.
- [42] Tang L Y, Zhao J L, Zhang X L, et al. *IET Micro Nano Lett*, 2014, 9(6): 421~424.
- [43] Milliron D J. *Nat Mater*, 2014, 13: 772~773.
- [44] Jo D Y, Yang H, Lumin J. *Appl Energy*, 2015, 166: 227~232.
- [45] Lee M M, Teuscher J, Chuai C, et al. *Science*, 2012, 338: 643~647.
- [46] Pellet N, Gao P, Gregori G, et al. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 3151~3157.
- [47] Lee J W, Seol D J, Cho A N. *Adv Mater*, 2014, 26: 4991~4998.
- [48] Kawawaki T, Wang H, Kubo T K. *ACS Nano*, 2015, 9: 4165~4175.

Research Progress of Quantum Dots in Photoelectric Functional Devices

WENG Zeng-sheng* , LIN Xiu-ju

(Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences University, Guangzhou 510000, China)

Abstract: Quantum dots are quasi-zero-dimensional nanomaterials, whose dimensions are below 100 nanometers. The movement of internal electrons in all directions is limited, resulting a strong quantum confinement effect. In recent years, quantum dots with special photoelectric properties have been applied in optoelectronic devices such as light emitting fields and battery fields, and a series of research progress has been made. In this paper, we first summarize the electronic and optical properties of quantum dots, then introduce the research progress of quantum dots in the field of optoelectronic devices, including light-emitting devices, solar cells and field-effect transistors and summarizes the performance and problems of the latest quantum dot optoelectronic devices. Finally, we outlook the development of quantum dots in the future of photonics.

Key words: Quantum dots; Optoelectronic devices; Solar cell; Field effect transistors; Light-emitting devices