

# 量子点发光二极管界面调控研究进展

顾 伟, 皮孝东, 杨德仁

浙江大学材料科学与工程学院硅材料国家重点实验室, 浙江 杭州 310027

**摘要** 在量子点发光二极管(QLED)中,由于电荷传输层材料能带和迁移率的差异,不可避免地存在电荷注入不平衡的问题。为了制备电荷注入尽可能平衡的高性能 QLED,通常利用界面调控。结合 QLED 的结构,分别从阳极界面调控、阴极界面调控和两相界面调控三个方面综述了近年来 QLED 界面调控的研究进展,分析了界面调控机理及其对 QLED 性能的影响。指出了 QLED 目前存在的问题,并展望了其未来的发展趋势。

**关键词** 光学器件; 量子点; 发光二极管; 界面调控; 界面层

**中图分类号** TN29      **文献标识码** A

**doi:** 10.3788/LOP54.070005

## Progress on Interfacial Control of Quantum Dot Light-Emitting Diodes

Gu Wei, Pi Xiaodong, Yang Deren

State Key Laboratory of Silicon Materials, School of Materials Science and Engineering,  
Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China

**Abstract** Due to the difference in energy band and mobility of material in the charge transfer layers of the quantum dot light-emitting diode (QLED), the unbalanced charge injection inevitably occurs. In order to fabricate a high-performance QLED with the most balanced charge injection, the interfacial control is commonly used. Combined with the QLED structures, the recent research progress on the QLED interfacial control for anodes, cathodes, and two-phase interfaces is reviewed. The interfacial control mechanisms and the effects of the interfacial control on the QLED performance are discussed. Challenges and trends in the development of QLED are presented.

**Key words** optical devices; quantum dots; light-emitting diodes; interfacial control; interface layer

**OCIS codes** 230.5590; 160.4236; 230.3670; 250.5590

## 1 引 言

量子点是半导体纳米晶体的重要分支,尺寸通常在 2~20 nm 之间,具有量子限域和表面等效效应<sup>[1]</sup>。量子点由于具备发光效率高、发光峰窄、发光峰位随尺寸可调、稳定性好且与全溶液的低温工艺相兼容等优势,在照明、显示、光学医疗、通讯、传感及安全监控等领域具有巨大的应用潜力。

自 1994 年 Colvin 等<sup>[2]</sup>在实验室发现了 CdSe 量子点的电致发光现象以来,量子点发光二极管(QLED)越来越受到关注。与有机发光二极管(OLED)类似,QLED 通常由量子点作为发光层<sup>[3-4]</sup>。制备高效的 QLED 需要最大限度地将电子、空穴限制在量子点发光层内发光。QLED 根据结构可分为正型和反型结构的 QLED,如图 1 所示,其中 QDs 代表量子点。通常对于正型结构的 QLED,器件结构自下而上依次由氧化铟锡(ITO)阳极、空穴注入层、空穴传输层、量子点发光层、电子传输层和金属阴极组成;而对于反型结构的

**收稿日期:** 2017-01-18; **收到修改稿日期:** 2017-03-10

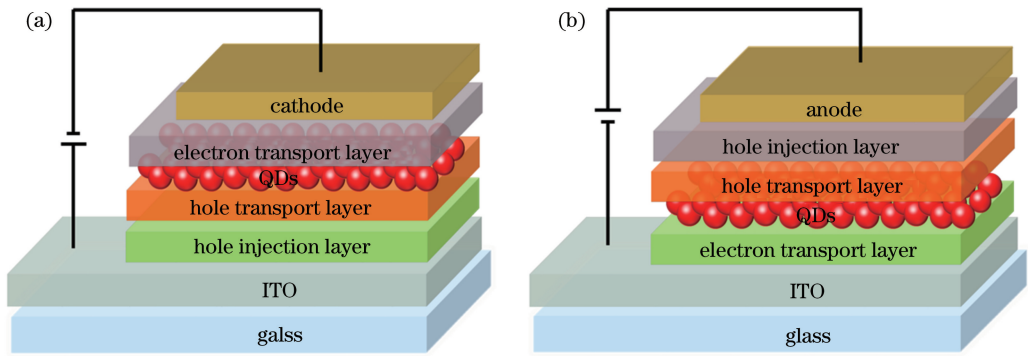
**基金项目:** 国家 973 计划(2013CB632101)

**作者简介:** 顾 伟(1991—),男,硕士研究生,主要从事量子点发光材料和器件方面的研究。

E-mail: 18256073230@163.com

**导师简介:** 皮孝东(1974—),男,博士,教授,主要从事低维半导体材料及器件方面的研究。

E-mail: xdpi@zju.edu.cn(通信联系人)

图1 (a)正型和(b)反型结构的 QLED 器件结构示意图<sup>[4]</sup>Fig. 1 Structural diagrams of QLED devices with (a) traditional and (b) inverted structures<sup>[4]</sup>

QLED, 器件结构自下而上依次为 ITO 阴极、电子传输层、量子点发光层、空穴传输层、空穴注入层、金属阳极。

目前,基于空穴传输层/量子点/电子传输层结构的 QLED 的研究工作虽然取得了不少进展,但是空穴传输层材料的电荷迁移率通常比电子传输层材料的低<sup>[5-6]</sup>,导致器件在工作时电子、空穴注入不平衡,从而影响了其发光效率。此外,各层之间界面引起的非辐射复合以及发光淬灭也成为限制 QLED 性能提升的重要因素。鉴于 QLED 的多层结构,学者们提出在层与层之间引入插层,通过界面调控的方式解决上述问题。从器件物理的角度考虑,可大致把 QLED 中的界面分为阳极界面、阴极界面和两相界面,本文将针对以上三种界面的调控分别进行介绍。

## 2 阳极界面调控

对于正型结构的 QLED,ITO 是最常用的阳极材料。这是由于 ITO 不仅具有优异的导电性,而且在可见光波段具有良好的透过率(超过 90%)。虽然 ITO 的功函数对应能量较高(约 4.7 eV),但是当它作为阳极材料时,其功函数对应能量较大多数空穴传输层材料的最高占据轨道(HOMO)能级能量低,因此空穴注入通常存在界面势垒,如图 2 所示,其中  $\Delta\phi$  为 ITO 功函数对应能量与空穴传输层的 HOMO 能级能量之间的差值。为了削弱空穴注入势垒,促进空穴的注入和传输,学者们提出了许多可行的 ITO 阳极界面调控方法。其中,应用最广泛的是臭氧等离子体处理和引入聚 3,4-乙撑二氧噻吩(PEDOT:PSS)界面层<sup>[7-8]</sup>。臭氧等离子体处理一方面可以去除 ITO 表面残留的有机物,改善其润湿性能,从而有利于成膜;另一方面可以提高 ITO 的功函数,从而降低空穴注入势垒。由于 PEDOT:PSS 能级介于 ITO 和空穴传输层材料的 HOMO 能级之间,恰好能形成一个阶梯势垒,因而可以提高空穴注入效率。

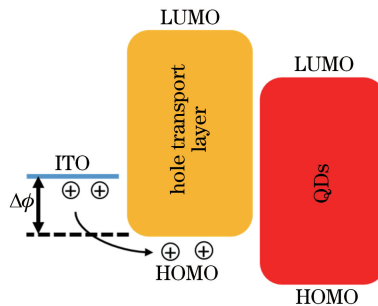


图2 空穴注入势垒示意图

Fig. 2 Schematic diagram of hole injection barrier

### 2.1 金属氧化物阳极界面层

虽然 PEDOT:PSS 可以促进 QLED 中空穴的注入,但是在应用过程中,学者们逐渐发现 PEDOT:PSS 自身有一定的酸性,会腐蚀 ITO 阳极,从而影响器件稳定性<sup>[9]</sup>。因此,近年来学者们又开始尝试在 ITO 阳极和空穴传输层之间嵌入其他界面层材料来提高 QLED 的空穴注入效率。其中,最常见的是用以

$\text{MoO}_3$ <sup>[10-12]</sup> 和  $\text{WO}_3$ <sup>[13-14]</sup> 为代表的过渡金属氧化物代替 PEDOT:PSS。过渡金属氧化物通常具有较低的 HOMO 能级, 有利于空穴的注入。下面先介绍  $\text{MoO}_3$  作为阳极界面层在 QLED 中的应用研究。

2013 年, He 等<sup>[10]</sup> 用溶液法在 ITO 玻璃衬底上制备  $\text{MoO}_3$  薄膜, 以取代 PEDOT:PSS 作为阳极界面层, 在此基础上以聚[双(4-苯基)(4-丁基苯基)胺](poly-TPD) 作为空穴传输层、以  $\text{Alq}_3$  作为电子传输层制备了基于 CdSe/ZnS 核壳结构量子点的发光二极管(LED), 器件结构如图 3(a) 所示。他们发现,  $\text{MoO}_3$  的引入不仅可以使 ITO 的功函数由 4.7 eV 提高到 5.0 eV, 从而降低空穴注入势垒, 还能使 ITO 的表面粗糙度减小, 在器件中形成良好的欧姆接触。因此, 以  $\text{MoO}_3$  作为阳极界面层的器件性能要明显优于 PEDOT:PSS 体系的, 图 3(b) 给出了两种器件的发光效率对比。Vu 等<sup>[12]</sup> 开展了类似的研究工作, 并比较了分别以  $\text{MoO}_3$  和 PEDOT:PSS 作为界面层的器件的稳定性, 他们得到的结论与 He 等<sup>[10]</sup> 的一致。值得一提的是, 以  $\text{MoO}_3$  作为阳极界面层的 QLED 具有更小的漏电流和更好的稳定性。但是, 以上提到的工作并没有对  $\text{MoO}_3$  界面层厚度作出明确的优化, 并且  $\text{MoO}_3$  薄膜的制备均采用溶液法。

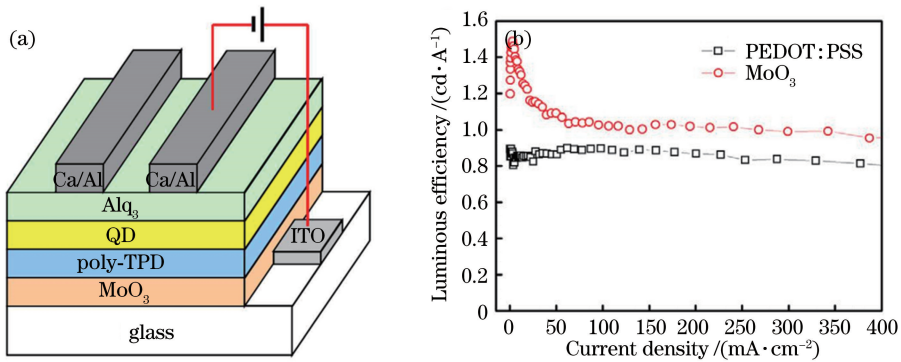


图 3 (a) 以  $\text{MoO}_3$  作为阳极界面层的 QLED 器件结构示意图;

(b) 分别以  $\text{MoO}_3$  和 PEDOT:PSS 作为阳极界面层的 QLED 发光效率<sup>[10]</sup>

Fig. 3 (a) Structural diagram of QLED device with  $\text{MoO}_3$  as anode interface layer;

(b) luminous efficiency of QLED with  $\text{MoO}_3$  and PEDOT:PSS as anode interface layers, respectively<sup>[10]</sup>

2014 年, Tang 等<sup>[11]</sup> 在 ITO 和 NiO 之间蒸镀一层  $\text{MoO}_3$  作为界面层, 制备了基于 NiO 空穴传输层和 ZnO 电子传输层结构的全无机的 CdSe/ZnS QLED, 并研究了  $\text{MoO}_3$  界面层厚度对器件性能的影响。研究表明, 适当厚度的  $\text{MoO}_3$  界面层可以有效促进空穴注入, 使器件获得更好的电荷平衡, 从而很大程度地提高发光强度和外量子效率(EQE)。但是, 当  $\text{MoO}_3$  厚度偏大时, 器件的串联电阻也会增加, 反而导致器件性能变差。因此,  $\text{MoO}_3$  界面层存在一个最佳厚度(约为 5 nm), 此时器件的 EQE 约为无  $\text{MoO}_3$  界面层器件的 10 倍, 如图 4 所示。

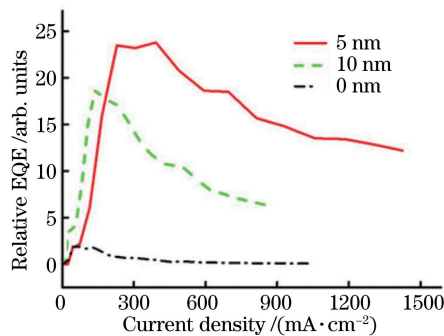


图 4 不同厚度的  $\text{MoO}_3$  界面层对应的 QLED 的 EQE<sup>[11]</sup>

Fig. 4 EQE of QLEDs with different thicknesses of  $\text{MoO}_3$  interface layer<sup>[11]</sup>

除了  $\text{MoO}_3$  外,  $\text{WO}_3$  也是常用的阳极界面层材料。2014 年, Yang 等<sup>[14]</sup> 用溶液法合成  $\text{WO}_3$  纳米颗粒作为阳极界面层材料, 制备了基于 CdSe/ZnS 核壳结构量子点的绿光 LED。他们对比了分别以  $\text{WO}_3$  纳米颗粒和 PEDOT:PSS 作为阳极界面层时 QLED 的各项性能指标, 结果见表 1。不难发现, 以  $\text{WO}_3$  纳米颗粒

作为阳极界面层的器件具有更低的开启电压、更高的发光强度和器件效率以及更好的稳定性。

表1 以  $\text{WO}_3$  纳米颗粒(A)和 PEDOT:PSS(B)作为阳极界面层的 QLED 各项性能对比<sup>[14]</sup>

Table 1 Performance comparison of QLEDs with  $\text{WO}_3$  nanoparticles (A) and PEDOT:PSS (B) as anode interface layers<sup>[14]</sup>

Anode interface layer	Turn-on voltage /V	Maximum luminance / ( $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ )	Maximum EQE /%	Maximum current efficiency / ( $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$ )	Maximum luminous efficacy / ( $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$ )	Lifetime /s
$\text{WO}_3$ nanoparticle	3.8	30006 (@50 mA)	3.32	9.75	6.8	6530
PEDOT:PSS	4.2	25202 (@40 mA)	3.02	8.74	6.0	3130

与 Yang 等<sup>[14]</sup> 的研究工作不同, Kim 等<sup>[13]</sup> 在制备绿光 QLED 时并没有简单地用  $\text{WO}_3$  取代 PEDOT:PSS, 而是将  $\text{WO}_3$  和 PEDOT:PSS 以不同比例混合作为阳极界面层制备发光器件。他们发现, 当 PEDOT:PSS 和  $\text{WO}_3$  的质量比为 10:1 时, 所制备 QLED 的 EQE 最高 (约为 7.15%), 并且此时的器件性能整体优于只用 PEDOT:PSS 作为界面层的, 这与前面研究工作得到的结论是吻合的。

以上讨论都基于正型结构的 QLED, 而反型结构的器件通常具有更高的发光效率以及更好的稳定性<sup>[15-16]</sup>, 近年来越来越受到青睐。在反型结构的 QLED 中, 一般是以低功函数的 Al 或者  $\text{Ag}$  作为阳极, 而在低功函数金属电极的功函数与有机空穴传输层 HOMO 能级之间通常存在较高的势垒, 不利于空穴的注入。类似于正型结构, 为了促进空穴的注入, 可在金属电极和有机空穴传输层之间插入一层  $\text{MoO}_3$  作为界面层<sup>[17-19]</sup>。

## 2.2 氧化石墨烯阳极界面层

氧化石墨烯(GO)是表面接上了含氧官能团的片状石墨烯, 这些含氧基团通常以环氧基或者羟基的形式附在石墨烯的基面或者边缘。GO 中含有很大一部分与氧相连的  $\text{sp}^3$  杂化的碳原子, 具有绝缘体的性质, 因此其禁带宽度很大。早期, GO 作为空穴传输层材料已成功应用到有机光伏器件中<sup>[20]</sup>。近年来, 随着二维层状材料的快速发展, 学者们又开始拓展其在 QLED 阳极界面调控领域的应用。

2012 年, Wang 等<sup>[21]</sup> 首次将溶液法合成的 GO 作为阳极界面层应用到 CdSe/ZnS QLED 中。他们在 ITO 上分别旋涂沉积了厚度为 2, 4, 10 nm 的 GO, 通过吸收光谱测得 GO 的带隙在 3.6 eV 左右。这样的宽带隙能对阴极注入的电子形成有效阻挡, 从而更好地将电子、空穴限制在量子点层复合发光。光电子能谱仪测试结果表明, 随着 GO 厚度的增加, ITO/GO 电极的功函数由 5.17 eV 增加到 5.41 eV, 这是有利于空穴注入的。然而, 由于 GO 的绝缘体性质, 界面层厚度的增加会导致器件的串联电阻增加, 从而降低器件的电流密度, 如图 5(a) 所示。图 5(b) 对比了不同厚度 GO 对应的 QLED 的发光强度, 不难发现 GO 的引入可以显著提高器件的发光强度, 并且 2 nm 是最佳的界面层厚度。此外, 他们还量子点厚度进行了优化, 发现当采用两个单层的量子点时, 器件的 EQE 最高约为 0.12%, 发光强度最高为  $165 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

虽然石墨烯阳极界面层能有效促进 QLED 中空穴的注入, 但是由于其具有较低的空穴迁移率, 通常器件的开启电压都很高, 功率效率也偏低。为解决以上问题, Lou 等<sup>[22]</sup> 用氨水还原 GO 作为阳极界面层制备

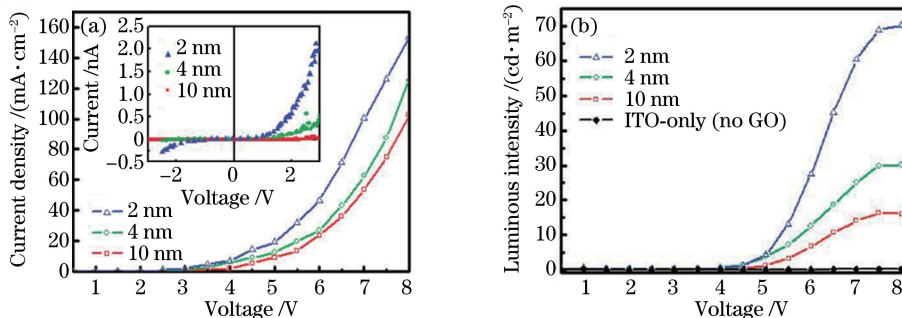


图5 不同厚度 GO 界面层对应的 QLED 的(a)电流密度-电压和(b)发光强度-电压曲线<sup>[21]</sup>

Fig. 5 (a) Current density versus voltage and (b) luminous intensity versus voltage curves of QLEDs with different thicknesses of GO interface layer<sup>[21]</sup>



了高效的 CdSe/CdS/ZnS QLED,GO 的平均厚度为 5 nm 左右。他们发现,经不同时间(0,1,3,6 h)氨水还原后 GO 的电导率可由原来的  $0.139 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  逐渐提高到  $3.97 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,但是功函数却呈现依次降低的趋势,由最开始的 5.4 eV 降低到 5.09 eV。随后,他们用经不同时间氨水还原后的 GO 作为界面层对器件进行了优化。结果表明,GO 功函数的降低对空穴注入影响不大,QLED 性能主要受到 GO 电导率变化的影响,电导率的提高可以显著降低器件的开启电压,提高器件的发光强度,如图 6 所示。然而,随着氨水还原时间的增加,GO 的表面粗糙度也会增加,从而导致器件的漏电流上升。因此,多种因素综合决定了最佳的氨水还原时间为 1 h,此时对应的 QLED 在 13 V 电压下的发光强度为  $936 \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ ,与原来的器件相比提高了 134%。

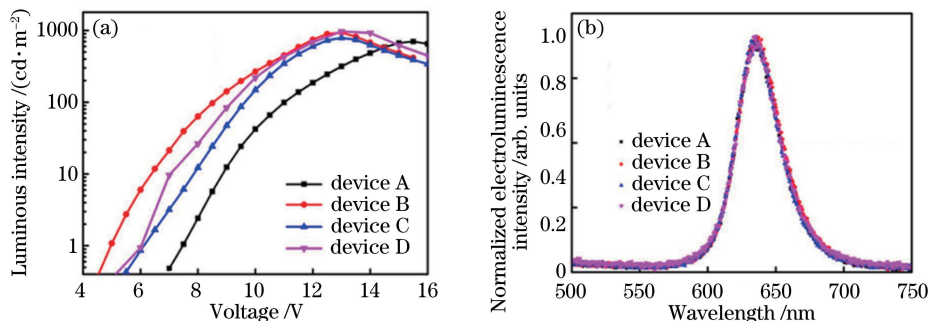


图 6 GO 经不同时间氨水还原后对应器件的(a)发光强度-电压曲线和 (b)电致发光谱(器件 A: 0 h, 器件 B: 1 h, 器件 C: 3 h, 器件 D: 6 h)<sup>[22]</sup>

Fig. 6 (a) Luminous intensity versus voltage curves and (b) electroluminescent spectra of devices with GO reduced by ammonia for different time (device A: 0 h, device B: 1 h, device C: 3 h, device D: 6 h)<sup>[22]</sup>

### 2.3 其他阳极界面调控方法

以上介绍了基于金属氧化物和 GO 界面层的两大类 QLED 阳极界面调控方法,实际上阳极界面调控方法远不止这两类。随着对 QLED 界面研究的深入,新的界面调控方法层出不穷。比如,用硫酸处理 PEDOT:PSS 表面可以降低 QLED 中的空穴注入势垒,提高器件稳定性<sup>[23]</sup>;在 ITO 阳极界面嵌入一层 Au 纳米棒,利用等离子体激元耦合效应能显著提高 QLED 的发光强度<sup>[24]</sup>;采用高氯酸盐掺杂的十二烷基封端的聚乙烯撑二氧噻吩双聚乙二醇 (PEDOT:PEG) 和 PEDOT:PSS 双空穴注入层,既能防止 PEDOT:PSS 对 ITO 的腐蚀,又能促进 QLED 中空穴的注入,从而起到提高器件性能的作用<sup>[25]</sup>。

## 3 阴极界面调控

在 QLED 中,电子的注入势垒主要取决于阴极材料的费米能级与电子传输层材料的最低未占据轨道(LUMO)能级之差,一般来说,能级差越大,电子注入势垒越高,注入效率也就越低,如图 7 所示。为了促进 QLED 中电子的注入,在阴极和电子传输层之间嵌入一层界面层是比较常见的界面调控方法。

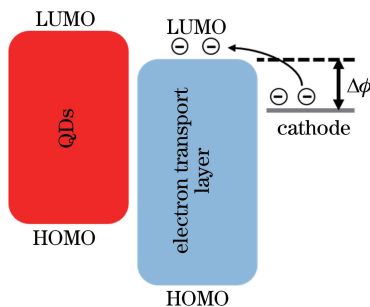


图 7 电子注入势垒示意图

Fig. 7 Schematic diagram of electron injection barrier

### 3.1 正型结构的 QLED 阴极界面层

对于正型结构的 QLED,通常会以低功函数的碱金属(如 Li)、碱土金属(如 Ca、Ba)作为阴极材料。然而,碱金属和碱土金属的化学性质过于活泼,在 QLED 工作过程中很容易发生氧化,从而影响器件的稳定

性。而 Al、Ag 这一类稀有金属具有较高的功函数(约为 4.3 eV),单独作为阴极材料会导致电子注入时需要克服较大的势垒。为解决这些问题,学者们尝试把低功函数的活性金属与功函数稍高的稀有金属相结合作为 QLED 阴极材料<sup>[7,26-28]</sup>。在制备 QLED 过程中,需要先蒸镀一层低功函数的碱金属或者碱土金属作为界面层,再蒸镀一层 Al 或者 Ag 作为阴极。低功函数的金属界面层有利于降低电子注入势垒,提高电子注入效率;功函数较高的稀有金属能防止电极氧化,并且可对其下的多层薄膜形成有效保护,从而提高器件的稳定性。

除了 Li、Ca、Ba 这一类的活性金属外,碱金属盐(如  $\text{CsN}_3$ 、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CsF}$  等)作为 QLED 阴极界面层材料也越来越受到研究人员的关注<sup>[29-31]</sup>,目前使用最成熟、最广泛的是  $\text{LiF}$ <sup>[32-34]</sup>。这一类材料相较于活性金属来说同样具有较低的功函数,能有效促进 QLED 中电子的注入,降低器件的开启电压,提高器件的发光强度和功率效率。然而,碱金属盐作为阴极界面层改善器件性能的机理,至今尚未有明确的解释。有一种理论认为, $\text{LiF}$  的嵌入会在其与电子传输层之间的界面处形成一层偶极层,导致电子传输层材料的真空能级下移,从而使 LUMO 能级位置相应降低,因此电子从阴极注入的势垒也降低了,器件性能得到提升<sup>[35]</sup>。

### 3.2 反型结构的 QLED 阴极界面层

反型结构的 QLED 一般采用 ITO 作为阴极材料。如前所述,ITO 具有较高的功函数(约为 4.7 eV),与电子传输层材料的 LUMO 能级之间存在较大的能级差,从而抑制了 QLED 中电子的注入。这时候也需要在 ITO 和电子传输层之间嵌入一层阴极界面层来提高电子注入效率。

2013 年, Kim 等<sup>[36]</sup>以  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  掺杂的 AZO(Al 掺杂的 ZnO)薄膜作为阴极界面层制备了基于 CdSe/ZnS 量子点的反型结构 QLED,器件结构如图 8(a)所示,其中 HAT-CN 代表 2,3,6,7,10,11-六氰基-1,4,5,8,9,12-六氮杂苯并菲, NPD 代表 N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺, TCTA 代表 4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺。图 8(b)给出了分别以 AZO 和 AZO: $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (物质的量之比为 2:1)薄膜为界面层时对应的单电子器件电流,  $I$  为电流,  $U$  为电压。他们发现,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  的掺杂会显著降低 AZO 薄膜的方块电阻,很大程度地促进了电子的注入。随后,他们改变了  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  在 AZO 中的掺杂比例,对器件性能进行了优化。优化结果显示,当采用 1:2 质量比的  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ :AZO 薄膜作为界面层时, QLED 的发光强度最高,达到  $57350 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

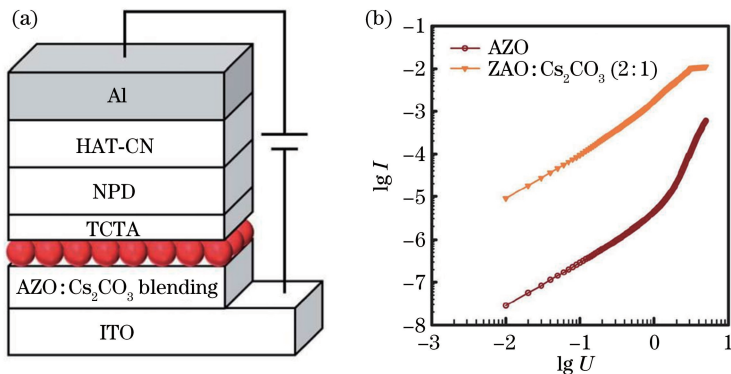


图 8 (a)以 AZO: $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  薄膜作为阴极界面层的 QLED 器件结构示意图;

(b)以 AZO 和 AZO: $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (质量比为 2:1)薄膜作界面层时对应的单电子器件电流-电压特性<sup>[36]</sup>

Fig. 8 (a)Structural diagram of QLED device with AZO: $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  as cathode interface layer;

(b) current versus voltage characteristics for electron-only devices with AZO and AZO: $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (2:1) as interface layers<sup>[36]</sup>

2014 年, Son 等<sup>[37]</sup>用一层超薄的聚乙氧基乙烯亚胺(PEIE)修饰了 ITO,采用 poly-TPD 和聚(9-乙炔咔唑)(PVK)混合空穴传输层制备了图 9(a)所示的反型结构 CdSe/ZnS QLED。图 9(b)给出了器件的能带结构示意图,紫外光电子谱(UPS)测试结果显示,超薄的 PEIE 修饰可以将 ITO 的功函数由原来的 4.7 eV 降低到 3.08 eV,从而降低了 ITO 费米能级与 CdSe/ZnS 量子点导带边之间的能级差,有效促进了 QLED 中电子的注入。此外, CdSe/ZnS 量子点导带边与 PVK 的 LUMO 能级之间存在约 2 eV 的势垒,能有效将电子限制在量子点的导带边,这也是基于该结构的 QLED 能获得较高性能的原因。

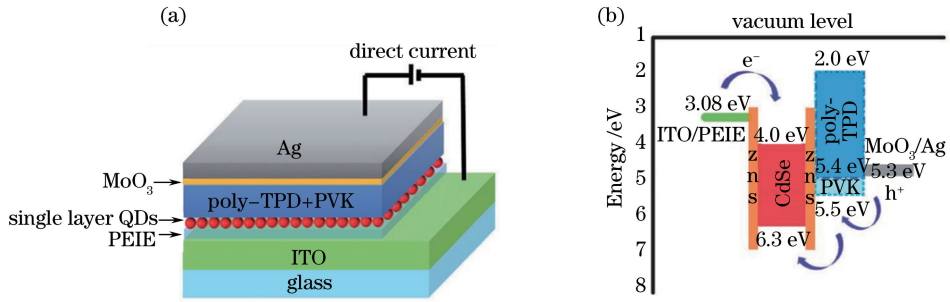


图 9 PEIE 修饰的反型结构的 QLED(a)器件结构与(b)能带结构示意图<sup>[37]</sup>

Fig. 9 (a) Structural diagram of device and (b) energy level of inverted QLED modified by PEIE<sup>[37]</sup>

2015 年, Yao 等<sup>[38]</sup>采用类似的方法制备了发光峰位在 700 nm 左右的反型结构硅 QLED。他们采用聚乙烯亚胺(PEI)界面层修饰了 ITO, 得到了相似的效果, PEI 修饰后 ITO 的功函数由原来的 4.59 eV 降低到 3.13 eV, 从而降低了电子的注入势垒, 如图 10(a) 所示, 其中 NPs 代表纳米微粒, TAPC 代表 4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺]。图 10(b) 给出了有、无 PEI 修饰的器件 EQE 对比。不难发现, 与没有 PEI 修饰的器件相比, 有 PEI 修饰器件的 EQE 由原来的 1.1% 提高到了 2.7%。

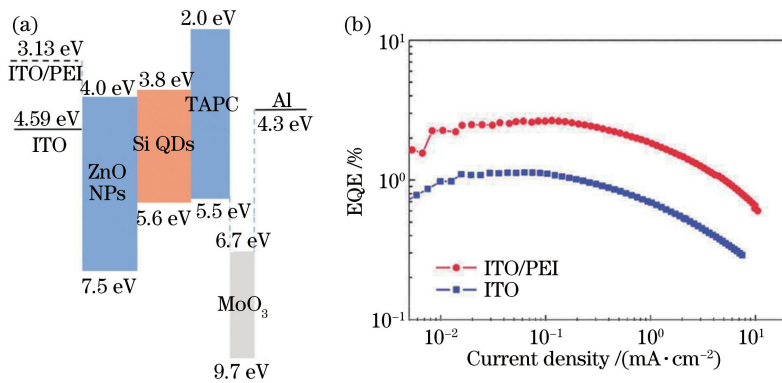


图 10 有、无 PEI 界面层的硅 QLED 的(a)能带结构示意图和(b) EQE-电流密度曲线<sup>[38]</sup>

Fig. 10 (a) Structural diagram of energy band and (b) EQE versus current density curves of

Si QLEDs with and without PEI interface layers<sup>[38]</sup>

## 4 两相界面的调控

一个完整的 QLED 通常包括阴极、电子注入层、电子传输层、量子点发光层、空穴传输层、空穴注入层和阳极, 其中电子传输层和空穴传输层可以统称为电荷传输层。这里定义的两相界面是指 QLED 中除了阳极界面和阴极界面以外的其他各层之间的界面, 以下主要从量子点/电荷传输层界面调控、空穴注入层/空穴传输层界面调控以及镶嵌在薄膜基质中的 QLED 等三个方面综述 QLED 两相界面调控的研究进展。

### 4.1 量子点/电荷传输层界面调控

量子点/电荷传输层界面通常包括量子点/电子传输层界面、量子点/空穴传输层界面以及量子点两侧界面。

#### 4.1.1 量子点/电子传输层界面调控

Lim 等<sup>[39]</sup>用 ZnO 作为电子传输层, InP/ZnSeS 量子点作为发光层, TCTA 作为空穴传输层, MoO<sub>3</sub> 作为空穴注入层制备了 QLED。在该结构中, 电子从 ZnO 注入 InP/ZnSeS 量子点的势垒(约为 0.5 eV)要高于空穴从 TCTA 注入量子点的势垒(约为 0.2 eV), 导致电荷注入不平衡。一方面, 高的电子注入势垒会增加器件的工作电压; 另一方面, 不平衡的电荷注入会引起激子的非辐射复合。为解决上述问题, 他们在 ZnO 电子传输层和 InP/ZnSeS 量子点层之间嵌入了一层铌铁酸铅(PFN)界面层, 并对其厚度进行了优化。研究发现, PFN 的嵌入会在 ZnO 和 InP/ZnSeS 量子点层的界面间形成一层偶极层, 使得真空能级向下移动, 从而降低电子注入的势垒高度。然而, 随着 PFN 厚度的增加, 电子隧穿的势垒变宽, 使得电子由 ZnO 层隧穿进

入 InP/ZnSeS 量子点层变得困难。经过优化,他们发现用  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  的 PFN 溶液制备的 QLED 性能最好,如图 11 所示,此时的开启电压最低(2.2 V),发光强度最高( $3900 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ ),EQE 也最高(3.46%)。

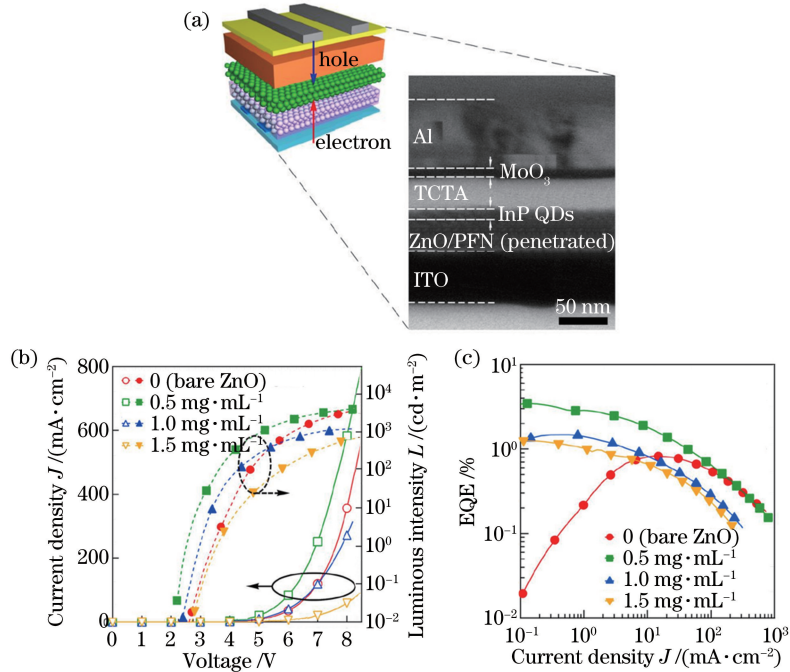


图 11 (a) PFN 修饰的 QLED 器件结构示意图及 TEM 截面图;

不同质量浓度 PFN 修饰的 QLED 的 (b) 电流密度-电压和发光强度-电压曲线和 (c) EQE-电流密度曲线<sup>[39]</sup>

Fig. 11 (a) Structural diagram of device and cross-sectional TEM image of QLED modified by PFN; (b) current density versus voltage and luminous intensity versus voltage curves, and (c) EQE versus current density curves of QLEDs modified by different mass concentrations of PFN<sup>[39]</sup>

2015 年, Kim 等<sup>[40]</sup>也采用了类似的界面偶极调控方法制备了全色显示的 CdSe/ZnO QLED。他们用 PEIE 界面层修饰的 ZnO 纳米晶薄膜作为 QLED 的电子传输层, UPS 测试结果表明, PEIE 的修饰可以降低 ZnO 的功函数, 有效促进了电子的注入, 使器件达到更好的电荷平衡, 从而提高了器件的发光强度 ( $8600 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ ) 和电流效率 ( $1.53 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ )。

Dai 等<sup>[5]</sup>采用 PEDOT:PSS 空穴注入层、poly-TPD 和 PVK 双空穴传输层、CdSe/CdS 量子点发光层、ZnO 电子传输层制备了 QLED, 器件结构如图 12(a) 所示。由于 poly-TPD 和 PVK 的空穴迁移率比 ZnO 纳米晶薄膜的电子迁移率低 1~3 个数量级, 因此在该结构的器件中电子注入比空穴注入容易。过多的电子注入会导致激子的非辐射复合, 从而影响器件的效率和稳定性。因此, 他们在 ZnO 和 CdSe/CdS 量子点层之

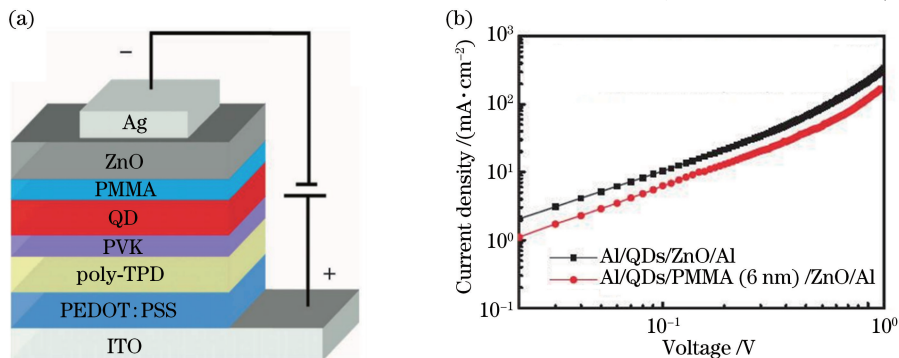


图 12 (a) 有 PMMA 界面层的 QLED 器件结构示意图; (b) 有、无 PMMA 界面层的单电子器件电流密度-电压曲线<sup>[5]</sup>

Fig. 12 (a) Structural diagram of QLED device with PMMA interface layers; (b) current density versus voltage curves of electron-only devices with and without PMMA interface layers<sup>[5]</sup>



间嵌入了一层超薄的(约为 6 nm)的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)绝缘层来减缓电子的注入。图 12(b)给出了单电子器件电流,可以看到,PMMA 界面层的引入确实可以抑制电子的注入。值得一提的是,经优化后的器件 EQE(20.5%)创造了该领域的世界纪录,在  $100 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$  发光强度下的器件寿命也达到了  $1\times 10^5 \text{ h}$ ,为 QLED 在照明和显示领域的实际应用奠定了基础。

Koh 等<sup>[41]</sup>采用 PEDOT:PSS 空穴注入层、聚(9,9-二辛基芴-CO-N-(4-丁基苯基)二苯胺)(TFB)空穴传输层、CdSe/CdS/ZnS 量子点发光层以及 ZnO 电子传输层制备了 QLED。他们在 ZnO 和 CdSe/CdS/ZnS 量子点层之间嵌入一层 7,7,8,8-四氰基对苯二醌二甲烷(TCNQ)界面层,发现器件发光强度有了显著提高。循环伏安测试表明,TCNQ 的修饰抑制了 ZnO 和量子点层之间的电荷转移,从而缓解了量子点带电引起的激子淬灭现象,提高了器件发光强度。

#### 4.1.2 量子点/空穴传输层界面调控

前面提到了 QLED 中空穴传输层的电荷迁移率比电子传输层的低,因此,载流子堆积以及激子复合通常发生在量子点和空穴传输层界面。过多的载流子会在这一界面堆积形成空间电荷,使激子淬灭,导致器件性能发生衰减。针对这一问题,Ji 等<sup>[42]</sup>首次提出在 QLED 中的量子点和空穴传输层之间插入一层超薄的 1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(TPBi)界面层,将载流子堆积的界面与激子形成区分开,很大程度地抑制了激子的淬灭,提高了器件性能。

2015 年,Peng 等<sup>[43]</sup>采用 ZnO 电子传输层、CdSe/ZnS 量子点发光层、N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二(苯基)联苯胺(NPB)空穴传输层以及 HAT-CN 空穴注入层制备了反型结构的 QLED。在该结构的器件中,同样存在电子注入比空穴注入容易从而导致器件性能衰减的问题。于是,他们在 CdSe/ZnS 量子点和 NPB 空穴传输层之间嵌入了一层 TCTA 作为界面层来调控电荷平衡。虽然 TCTA 和 NPB 具有相近的 LUMO 能级,但是 TCTA 的电子迁移率远低于 NPB 的,这有效抑制了过多的电子隧穿经过 NPB 直接到达阳极,有利于将电子限制在量子点发光层。另一方面,由于 TCTA 的 HOMO 能级恰好介于 CdSe/ZnS 量子点和 NPB 的之间,因而形成了一个阶梯势垒,有效促进了空穴的注入。基于这两方面的原因,与原来的器件相比,经 TCTA 界面层修饰后 QLED 的 EQE 提高了 2.7 倍,发光强度提高了 2 倍,如图 13 所示。

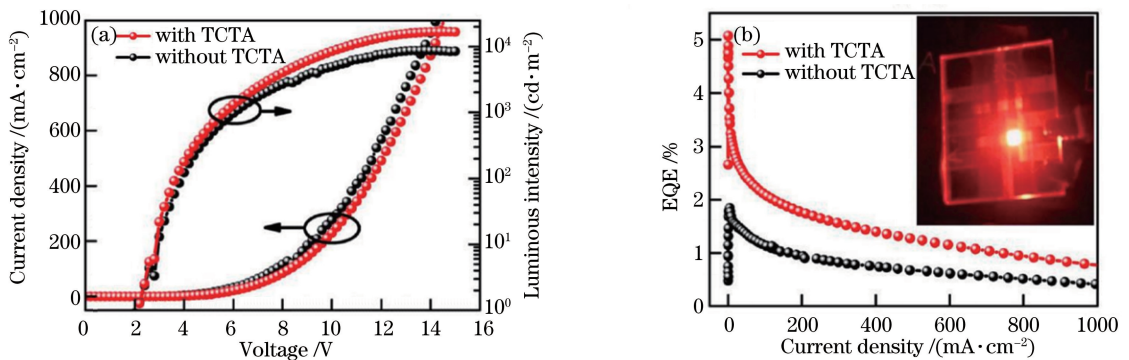


图 13 有、无 TCTA 界面层 QLED 的(a)电流密度-电压和发光强度-电压曲线及(b)EQE-电流密度曲线<sup>[43]</sup>

Fig. 13 (a) Current density versus voltage and luminous intensity versus voltage curves, and (b) EQE versus current density curves of QLEDs with and without TCTA interface layers<sup>[43]</sup>

#### 4.1.3 量子点两侧界面调控

Zhang 等<sup>[44]</sup>以 ZnO 作为电子传输层,以 4,4'-二(9-咔唑)联苯(CBP)作为空穴传输层,在 CdSe/CdS/ZnS 量子点与两者的界面间各嵌入一层  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为界面层制备了反型结构的 QLED。他们发现,用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  修饰 ZnO 和 CdSe/CdS/ZnS 量子点界面,一方面可以抑制两者之间的电荷转移,防止激子淬灭;另一方面可以对注入的空穴形成有效阻挡,减小空穴漏电流。而在 CdSe/CdS/ZnS 量子点和 CBP 界面间嵌入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  界面层,一方面可以钝化量子点表面,减少缺陷引起的非辐射复合;另一方面也能将电子限制在量子点发光层,进一步减小漏电流。基于以上原因, $\text{Al}_2\text{O}_3$  修饰的 QLED 不管是发光效率还是器件稳定性都有了显著提升,如图 14 所示。

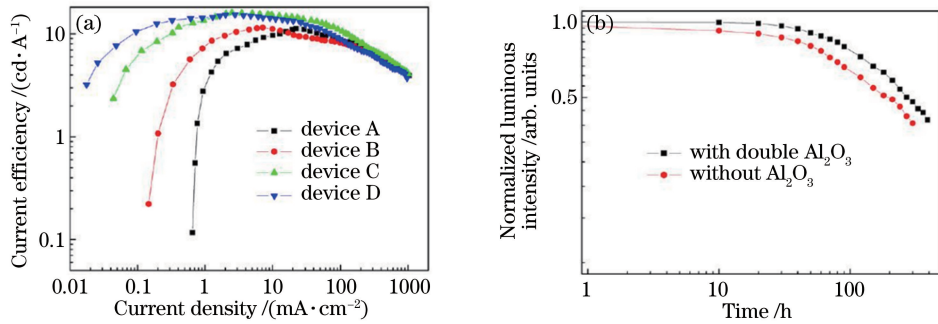


图 14 (a)不同 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面层条件的 QLED 电流效率-电流密度曲线(器件 A: ITO/ZnO/QDs/CBP/MoO<sub>3</sub>/Al, 器件 B: ITO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/QDs/CBP/MoO<sub>3</sub>/Al, 器件 C: ITO/ZnO/QDs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CBP/MoO<sub>3</sub>/Al, 器件 D: ITO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/QDs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CBP/MoO<sub>3</sub>/Al);(b)双层 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面层与无 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面层的 QLED 稳定性对比<sup>[44]</sup>

Fig. 14 (a) Current efficiency versus current density curves of QLEDs with different Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interface layer conditions (device A: ITO/ZnO/QDs/CBP/MoO<sub>3</sub>/Al, device B: ITO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/QDs/CBP/MoO<sub>3</sub>/Al, device C: ITO/ZnO/QDs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CBP/MoO<sub>3</sub>/Al, device D: ITO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/QDs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CBP/MoO<sub>3</sub>/Al); (b) comparison of QLED stability with double Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interface layers and without Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interface layers<sup>[44]</sup>

#### 4.2 空穴注入层/空穴传输层界面调控

2015年, Park等<sup>[45]</sup>用 PEDOT:PSS 空穴注入层、PVK 空穴传输层、CdSe/CdZnS 量子点发光层、ZnO 电子传输层制备了 QLED, 器件结构如图 15(a)所示。他们发现, 在 PEDOT:PSS 和 PVK 之间嵌入一层聚苯胺-p-苯乙烯磺酸(PANI:PSS)作为界面层可以提高器件性能。一方面, PANI:PSS 的引入可以降低薄膜粗糙度, 减小器件的漏电流; 另一方面, PANI:PSS 与 PVK 界面产生的偶极层会使 PVK 的电学能级下移, 降低了 PVK 和 CdSe/CdZnS 量子点之间的空穴注入势垒, 缓解了电荷注入不平衡引起的发光淬灭。图 15(b)、(c)分别给出了有(红线)、无(黑线)PANI:PSS 界面层器件的发光强度和发光效率对比, 不难发现, 引入 PANI:PSS 界面层后, 器件的发光强度和发光效率均有了显著提高。

除了界面偶极层调控之外, 近年来利用金属纳米结构激发的局域表面等离子体效应提高 LED 效率的方法越来越受到关注<sup>[46-48]</sup>。有研究显示, 当 LED 发光层中激子产生的局部电磁场的对应波长与表面等离激元产生的共振波长重叠时, 由于能量转移, 器件的辐射复合速率会显著提升。Pan 等<sup>[49]</sup>采用

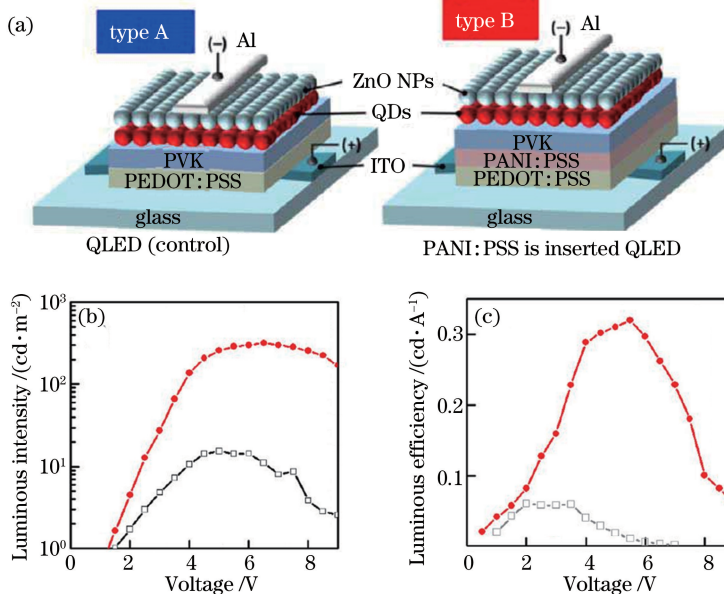


图 15 有(红线)、无(黑线)PANI:PSS 界面层的 QLED 的(a)器件结构示意图, (b)发光强度-电压曲线和(c)发光效率-电压曲线<sup>[45]</sup>

Fig. 15 (a) Structural diagram of device, (b) luminous intensity versus voltage curves, and (c) luminous efficiency versus voltage curves of QLEDs with (red line) and without (black line) PANI:PSS interface layers<sup>[45]</sup>

ITO/PEDOT:PSS/TFB/ZnCdSeS QDs/ZnO/Al 的器件结构制备了 QLED。为研究表面等离子体效应对 QLED 性能的影响,他们在 PEDOT:PSS 空穴注入层和 TFB 空穴传输层之间嵌入了一层 Au 纳米颗粒。他们发现,采用直径为 27 nm 的 Au 纳米颗粒时,Au 吸收峰与 ZnCdSeS 量子点的荧光峰位重叠程度最高,可以显著提高量子点的荧光效率和 QLED 的电致发光效率,如图 16 所示。随后,他们通过改变 TFB 层的厚度对 ZnCdSeS 量子点和 Au 纳米颗粒之间的距离进行了优化。研究发现,当两者之间的距离过近时,Au 纳米颗粒会引起量子点发光层中激子的淬灭,形成非辐射复合;当两者之间的距离过远时,量子点发光层中激子与表面等离子体的耦合效率会显著降低。因此,TFB 层存在一个最佳厚度(约为 15 nm),此时 QLED 的发光强度是原来的 1.7 倍,电流效率是原来的 2 倍,器件寿命是原来的 2.2 倍。

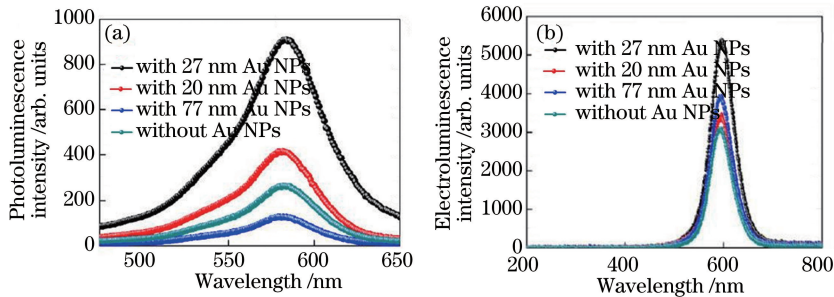


图 16 不同尺寸的 Au 纳米颗粒对(a) ZnCdSeS 量子点薄膜光致发光强度和(b) QLED 电致发光强度的影响<sup>[49]</sup>

Fig. 16 Effect of Au nanoparticle size on (a) photoluminescent intensity of ZnCdSeS QD film and (b) electroluminescent intensity of QLED<sup>[49]</sup>

### 4.3 镶嵌在薄膜基质中的 QLED

关于镶嵌在薄膜基质中的 QLED 已经有不少研究报道<sup>[50-53]</sup>。然而,由于量子点和基质之间通常存在较大的势垒以及晶格失配,且简单的物理混合会使成膜过程中量子点和基质材料发生相分离,因此很难获得较高的器件发光效率。最近,一些课题组又开发出新颖的化学键合的方法将量子点镶嵌在薄膜基质中以制备高效的 QLED。

Fu 等<sup>[54]</sup>采用磁控溅射的方法在 p 型硅衬底上交替生长 10 个周期的 SRO(富硅氧化硅)/SiO<sub>2</sub> 超晶格薄膜作为发光层,随后沉积一层 AZO 薄膜作为透明电流传输层,最后蒸镀一层 Au 电极制备了硅 QLED,器件结构如图 17(a)所示。他们发现,F-N(Fowler-Nordheim)隧穿是载流子注入到硅量子点中的主要机制,用氢离子束辐照每一层 SRO 薄膜,一方面可以在纳米尺度上提高超晶格薄膜的界面粗糙度,降低 F-N 隧穿势垒高度;另一方面可以增加硅量子点的密度,钝化非辐射复合中心。此外,SRO/SiO<sub>2</sub> 超晶格薄膜界面粗糙度的增加可以抑制 QLED 中的表面反射,从而提高器件的出光效率。因此,用氢离子束处理后的硅 QLED 的发光效率提高了一个数量级,开启电压也显著降低了,如图 17(b)所示。

Gong 等<sup>[19]</sup>报道了最高效率的镶嵌在钙钛矿薄膜基质中的 PbS QLED。他们在碘基钙钛矿中掺入适当比例(摩尔浓度为 17%)的溴化物形成混合卤化物钙钛矿(MAPbI<sub>x</sub>Br<sub>3-x</sub>)基质,缓解了 PbS 量子点与钙钛矿

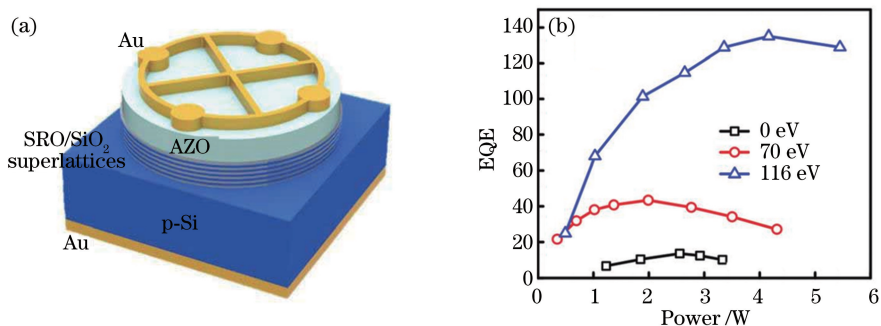


图 17 基于 SRO/SiO<sub>2</sub> 超晶格薄膜的 LED 的(a)器件结构示意图和(b) EQE-输入功率曲线<sup>[54]</sup>

Fig. 17 (a) Structural diagram of device and (b) EQE versus input power curves of LEDs based on SRO/SiO<sub>2</sub> superlattice films<sup>[54]</sup>



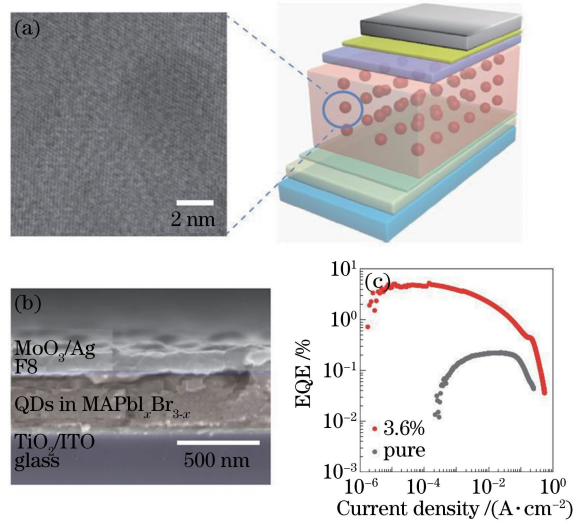


图 18 镶嵌在钙钛矿薄膜基质中的 PbS QLED 的 (a) 器件结构示意图和 (b) TEM 截面图；

(c) 镶嵌在钙钛矿薄膜基质中的 PbS 量子点 (体积分数 3.6%) 和纯 PbS QLED 的 EQE<sup>[19]</sup>

Fig. 18 (a) Structural diagram of device and (b) cross-sectional TEM image of PbS QLED inserted in perovskite substrate; (c) EQE of PbS QD inserted in perovskite substrate (volume fraction: 3.6%) and pure PbS QLED<sup>[19]</sup>

基质间的晶格失配。钙钛矿薄膜基质既能钝化 PbS 量子点表面缺陷,减少发光淬灭,又能将光生载流子有效传递给量子点。他们发现,在钙钛矿基质中掺入摩尔浓度为 17% 的溴化物后,薄膜的激子扩散长度和荧光寿命均有了显著提升,并达到了最大值,这对制备高效的 QLED 来说至关重要。随后,他们优化了 PbS 量子点在钙钛矿基质中的比例,发现当 PbS 量子点在钙钛矿基质中的体积分数为 3.6% 时,制得的器件的 EQE 最高 (约为 5.2%),是使用纯 PbS 量子点制备的器件 (约为 0.03%) 的 150 倍,如图 18 所示。

Fokina 等<sup>[55]</sup>以 ZnO 作为电子传输层、以 CBP 作为空穴传输层制备了反型结构的镶嵌在聚合物薄膜基质中的 CdSe/Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S QLED,器件结构如图 19(a)所示。他们通过 CdSe/Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S 量子点和嵌段共聚物 BP1 之间的配体交换,合成了化学键合的量子点-聚合物复合体,并将其作为发光层材料。相比于简单的物理混合,用配体交换方法合成的量子点-聚合物复合体发光材料在成膜过程中不会发生相分离,因此可以使量子点均匀分散在半导体聚合物基质中,有效抑制了量子点间的能量转移,从而提高了量子点的荧光效率。此外,由于嵌段共聚物 BP1 具有相对较高的 LUMO 能级,可以抑制 QLED 中过多的电子注入,使载流子的注入更加平衡。此外,他们也优化了量子点与共聚物的复合比例,发现当两者的质量比为 1:0.375 时,制备的器件 EQE 最高 (约为 5.6%),是使用纯 CdSe/Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S 量子点制备器件的 2 倍,如图 19(b)所示。

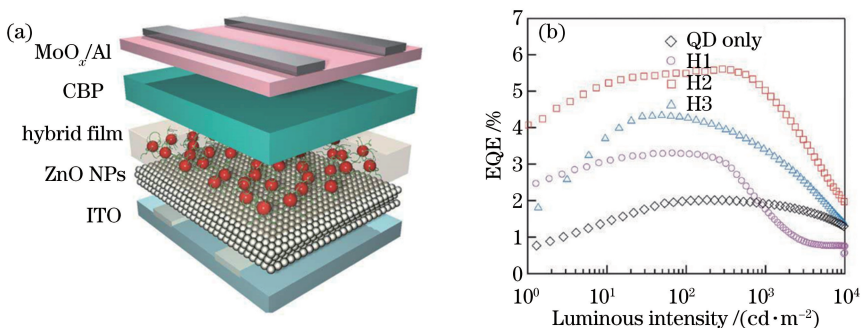


图 19 (a) 镶嵌在聚合物薄膜基质中的 CdSe/Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S QLED 器件结构示意图；

(b) 不同质量比量子点/有机物对应的 QLED 的 EQE-发光强度曲线 (H1: 1:0.5, H2: 1:0.375, H3: 1:0.25)<sup>[55]</sup>

Fig. 19 (a) Structural diagram of CdSe/Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S QLED device inserted in polymer film substrate;

(b) EQE versus luminous intensity curves of QLED with different mass ratios of quantum dot/polymer (H1: 1:0.5, H2: 1:0.375, H3: 1:0.25)<sup>[55]</sup>



## 5 结束语

研究表明,通过界面调控的方法能有效促进 QLED 中载流子的注入平衡,抑制发光层中激子的淬灭,减少器件的非辐射复合,从而显著提高器件的发光强度、发光效率和稳定性。尽管如此,QLED 中还存在不少问题亟待解决。其中,最重要的在于目前常用的 QLED 中的发光层材料通常含有 Cd、Pb、Hg 等重金属元素,大规模应用会对环境和人类健康造成威胁,因此用 Si、InP、CuInS<sub>2</sub> 等不含重金属元素的发光材料制备 QLED 已成为未来的发展趋势。此外,有研究显示,对于平面结构的 QLED,产生的光大都以波导俘获或者表面等离子体耦合的形式损失了,选择合适的方法提高 QLED 的耦合出光效率也是一个重要课题。由于 QLED 与 OLED 结构具有一定的相似性,因此一些用于提高 OLED 出光效率的方法也可以应用到 QLED 中,如使用外部微透镜阵列或在 QLED 中利用相长干涉原理引入微腔等。QLED 的稳定性以及制造成本是限制其产业化应用的最主要的因素,探索全无机的器件结构、寻找更优的器件制备工艺是当务之急。

## 参 考 文 献

- [1] Kagan C R, Lifshitz E, Sargent E H, *et al.* Building devices from colloidal quantum dots[J]. *Science*, 2016, 353(6302): 885-895.
- [2] Colvin V L, Schlamp M C, Allvisatos A P. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer[J]. *Nature*, 1994, 370(6488): 354-357.
- [3] Zhang Wenjun, Xu Jian, Zhai Baocai. Development of vertical structural light emitting diodes based on multi-color colloidal quantum dot[J]. *Optical Technique*, 2012, 38(5): 539-544.  
张文君, 许 键, 翟保才. 垂直结构多色量子点 LED(QD-LED)最新进展[J]. *光学技术*, 2012, 38(5): 539-544.
- [4] Zhang Wenjun, Zhai Baocai, Xu Jian. Fabrication and characterization of green CdSe quantum dot light emitting diodes with ZnO electron-transport layer[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2012, 33(11): 1171-1176.  
张文君, 翟保才, 许 键. ZnO 作为电子传输层的绿光胶体 CdSe 量子点 LED(QD-LED)的制备与表征[J]. *发光学报*, 2012, 33(11): 1171-1176.
- [5] Dai X L, Zhang Z X, Jin Y Z, *et al.* Solution-processed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots[J]. *Nature*, 2014, 515(7525): 96-99.
- [6] Lee D H, Liu Y P, Lee K H, *et al.* Effect of hole transporting materials in phosphorescent white polymer light-emitting diodes[J]. *Organic Electronics*, 2010, 11(3): 427-433.
- [7] Castelli A, Meinardi F, Pasini M, *et al.* High-efficiency all-solution-processed light-emitting diodes based on anisotropic colloidal heterostructures with polar polymer injecting layers[J]. *Nano letters*, 2015, 15(8): 5455-5464.
- [8] Flaig F M, Rinck J, Stephan M, *et al.* Multicolor silicon light-emitting diodes (SiLEDs)[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(2): 475-480.
- [9] Murase S, Yang Y. Solution processed MoO<sub>3</sub> interfacial layer for organic photovoltaics prepared by a facile synthesis method[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(18): 2459-2462.
- [10] He S, Li S, Wang F, *et al.* Efficient quantum dot light-emitting diodes with solution-processable molybdenum oxide as the anode buffer layer[J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(17): 175201.
- [11] Tang L, Dai H, Zhang X, *et al.* Enhanced electroluminescence of all-inorganic colloidal quantum dot light-emitting diode by optimising the MoO<sub>3</sub> intermediate layer[J]. *Micro & Nano Letters*, 2014, 9(6): 421-424.
- [12] Vu H-T, Su Y-K, Chiang R-K, *et al.* Solution-processable MoO<sub>x</sub> for efficient light-emitting diodes based on giant quantum dots[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2016, 28(20): 2156-2159.
- [13] Kim J-Y, Yusoff A R B, Jang J. Quantum-dot light-emitting diode featuring polymeric metal oxide anode buffer layer[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2015, 21(4): 1-6.
- [14] Yang X, Mutlugun E, Zhao Y, *et al.* Solution processed tungsten oxide interfacial layer for efficient hole-injection in quantum dot light-emitting diodes[J]. *Small*, 2014, 10(2): 247-252.
- [15] Kim H M, Kim J, Lee J, *et al.* Inverted quantum-dot light emitting diode using solution processed p-type WO<sub>x</sub> doped PEDOT:PSS and Li doped ZnO charge generation layer[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(44): 24592-24600.
- [16] Kim H M, Geng D, Kim J, *et al.* Metal-oxide stacked electron transport layer for highly efficient inverted quantum-dot

- light emitting diodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(42): 28727-28736.
- [17] Kwak J, Lim J, Park M, *et al.* High-power genuine ultraviolet light-emitting diodes based on colloidal nanocrystal quantum dots[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(6): 3793-3799.
- [18] Yang X, Hernandez-Martinez P L, Dang C, *et al.* Electroluminescence efficiency enhancement in quantum dot light-emitting diodes by embedding a silver nanoisland layer[J]. *Advanced Optical Materials*, 2015, 3(10): 1439-1445.
- [19] Gong X W, Yang Z Y, Walters G, *et al.* Highly efficient quantum dot near-infrared light-emitting diodes[J]. *Nature Photonics*, 2016, 10: 253-258.
- [20] Li S S, Tu K H, Lin C C, *et al.* Solution-processable graphene oxide as an efficient hole transport layer in polymer solar cells[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(6): 3169-3174.
- [21] Wang D Y, Wang I S, Huang I S, *et al.* Quantum dot light-emitting diode using solution-processable graphene oxide as the anode interfacial layer[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(18): 10181-10185.
- [22] Lou Q, Ji W Y, Zhao J L, *et al.* Ammonia reduced graphene oxides as a hole injection layer for CdSe/CdS/ZnS quantum dot light-emitting diodes[J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(32): 325201.
- [23] Tao J, Wang H, Lin Q, *et al.* Quantum-dot-based light-emitting diodes with improved brightness and stability by using sulfuric acid-treated PEDOT:PSS as efficient hole injection layer[J]. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 2015, 14(1): 57-61.
- [24] Cho N-K, Lee S M, Song K, *et al.* Enhanced quantum-dot light-emitting diodes using gold nanorods[J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2015, 67(9): 1667-1671.
- [25] Lee S M, Cho N-K, Kang S J. Quantum-dot light-emitting diodes with a double-layer structured hole injection layer[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2015, 33(6): 1-4.
- [26] Choi M K, Yang J, Kang K, *et al.* Wearable red-green-blue quantum dot light-emitting diode array using high-resolution intaglio transfer printing[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7149.
- [27] Sun Q J, Wang Y A, Li L S, *et al.* Bright, multicoloured light-emitting diodes based on quantum dots[J]. *Nature Photonics*, 2007, 1: 717-722.
- [28] Yuan F, Wang Z, Li X, *et al.* Bright multicolor bandgap fluorescent carbon quantum dots for electroluminescent light-emitting diodes[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(3): 1-6.
- [29] Vu H T, Chiang R K, Huang C Y, *et al.* Enhanced thermal stability of green-emission quantum-dot light-emitting diodes via composition-gradient thick-shell quantum dots[J]. *Applied Physics Express*, 2016, 9(8): 082101.
- [30] Son D I, Kwon B W, Park D, *et al.* Emissive ZnO-graphene quantum dots for white-light-emitting diodes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7: 465-471.
- [31] Huang H, Zhao F, Liu L, *et al.* Emulsion synthesis of size-tunable  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  quantum dots: An alternative route toward efficient light-emitting diodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(51): 28128-28133.
- [32] Kim J K, Bae S, Yi Y, *et al.* Origin of white electroluminescence in graphene quantum dots embedded host/guest polymer light emitting diodes[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 1-11.
- [33] Deng W, Xu X, Zhang X, *et al.* Organometal halide perovskite quantum dot light-emitting diodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26: 4797-4802.
- [34] Pan J, Quan L N, Zhao Y, *et al.* Highly efficient perovskite-quantum-dot light-emitting diodes by surface engineering[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28: 8718-8725.
- [35] Yokoyama T, Yoshimura D, Ito E, *et al.* Energy level alignment at  $\text{Alq}_3/\text{LiF}/\text{Al}$  interfaces studied by electron spectroscopies: Island growth of LiF and size-dependence of the electronic structures[J]. *Japan Journal of Applied Physics*, 2003, 42(6A): 3666-3675.
- [36] Kim H M, Yusoff A R B M, Youn J H, *et al.* Inverted quantum-dot light emitting diodes with cesium carbonate doped aluminium-zinc-oxide as the cathode buffer layer for high brightness[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(25): 3924-3930.
- [37] Son D I, Kim H H, Hwang D K, *et al.* Inverted CdSe-ZnS quantum dots light-emitting diode using low-work function organic material polyethylenimine ethoxylated[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(3): 510-514.
- [38] Yao L, Yu T, Ba L, *et al.* Efficient silicon quantum dots light emitting diodes with an inverted device structure[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(4): 673-677.

- [39] Lim J, Park M, Bae W K, *et al.* Highly efficient cadmium-free quantum dot light-emitting diodes enabled by the direct formation of excitons within InP@ZnSeS quantum dots[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(10): 9019-9026.
- [40] Kim H H, Park S, Yi Y, *et al.* Inverted quantum dot light emitting diodes using polyethylenimine ethoxylated modified ZnO[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 8968.
- [41] Koh W K, Shin T, Jung C, *et al.* TCNQ interlayers for colloidal quantum dot light-emitting diodes [J]. *Chemphyschem*, 2016, 17(8): 1095-1097.
- [42] Ji W, Tian Y, Zeng Q, *et al.* Efficient quantum dot light-emitting diodes by controlling the carrier accumulation and exciton formation[J]. *ACS Applied Material & Interfaces*, 2014, 6(16): 14001.
- [43] Peng H, Wang W, Chen S. Efficient quantum-dot light-emitting diodes with 4, 4, 4-tris(N-carbazolyl)-triphenylamine (TeTa) electron-blocking layer[J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2015, 36(4): 369-371.
- [44] Zhang H, Sui N, Chi X, *et al.* Ultrastable quantum-dot light-emitting diodes by suppression of leakage current and exciton quenching processes[J]. *ACS Applied Material & Interfaces*, 2016, 8: 31385-31391.
- [45] Park Y R, Doh J H, Shin K, *et al.* Solution-processed quantum dot light-emitting diodes with PANI:PSS hole-transport interlayers[J]. *Organic Electronics*, 2015, 19: 131-139.
- [46] Koo W H, Jeong S M, Araoka F, *et al.* Light extraction from organic light-emitting diodes enhanced by spontaneously formed buckles[J]. *Nature Photonics*, 2010, 4: 222-226.
- [47] Fujiki A, Uemura T, Zettsu N, *et al.* Enhanced fluorescence by surface plasmon coupling of Au nanoparticles in an organic electroluminescence diode[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(4): 043307.
- [48] Chen Xiaohui, Zhao Jialong. Improvement of performance for CdSe quantum dot LEDs by using an inverted device structure and localized surface plasmon resonance[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2012, 33(12): 1324-1328.  
陈肖慧, 赵家龙. 倒置器件结构及局域等离子体效应对 CdSe 量子点 LED 发光性能的改进[J]. *发光学报*, 2012, 33(12): 1324-1328.
- [49] Pan J, Chen J, Zhao D, *et al.* Surface plasmon-enhanced quantum dot light-emitting diodes by incorporating gold nanoparticles[J]. *Optics Express*, 2016, 24(2): A33-A43.
- [50] Steckel J S, Coe-Sullivan S, Bulovic V, *et al.* 1.3  $\mu\text{m}$  to 1.55  $\mu\text{m}$  tunable electroluminescence from PbSe quantum dots embedded within an organic device[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(21): 1862-1866.
- [51] Lin G R, Pai Y H, Lin C T, *et al.* Comparison on the electroluminescence of Si-rich  $\text{SiN}_x$  and  $\text{SiO}_x$  based light-emitting diodes[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(26): 263514.
- [52] Cheng C H, Wu C L, Chen C C, *et al.* Si-rich  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$  light-emitting diodes with buried si quantum dots[J]. *IEEE Photonics Journal*, 2012, 4(5): 1762-1775.
- [53] Hu Lian, Wu Huizhen. Preparation of quantum dot light-emitting diodes based on the quantum dots-CBP hybrid[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, 36(10): 1106-1112.  
胡 炼, 吴惠楨. 基于量子点-CBP 混合层的量子点 LED 的制备[J]. *发光学报*, 2015, 36(10): 1106-1112.
- [54] Fu S W, Chen H J, Wu H T, *et al.* Enhancing the electroluminescence efficiency of Si NC/ $\text{SiO}_2$  superlattice-based light-emitting diodes through hydrogen ion beam treatment[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(13): 7155-7162.
- [55] Fokina A, Lee Y, Chang J H, *et al.* The role of emission layer morphology on the enhanced performance of light-emitting diodes based on quantum dot-semiconducting polymer hybrids[J]. *Advanced Material Interfaces*, 2016, 3(18): 1-9.