



高效、稳定 II-VI 族量子点发光二极管(LED)的研究进展

柳 杨 刘志伟* 卞祖强 黄春辉

(北京分子科学国家实验室; 稀土材料化学及应用国家重点实验室;
北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要: 量子点通常具有核-壳型的基本结构, 它的发光效率及色纯度高。因具有优异的性能和可控合成的优点, II-VI 族量子点在发光二极管(light-emitting diode, LED)中的应用研究最为丰富。为了制备高效、稳定的量子点 LED, 量子点的结构、器件结构和载流子传输层都需要进行设计和优化。如今, 量子点 LED 的效率已接近 Organic LED(OLED), 但它的发展仍存在挑战。

关键词: 量子点发光二极管; 器件效率; 稳定性

中图分类号: **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2015)09-1751-10

DOI: 10.11862/CJIC.2015.255

Research Progress on High-efficiency and Stable II-VI Group Quantum-Dot Light-Emitting Diodes

LIU Yang LIU Zhi-Wei* BIAN Zu-Qiang HUANG Chun-Hui

(Beijing National Laboratory for Molecular Science, State Key Laboratory of Rare Earth Materials and Applications,
College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Quantum-dots (QDs) usually show pure color and bright emission with a core-shell structure. In particular, II-VI semiconductor QDs applied in light-emitting diodes (LEDs) are highlighted in this review for excellent performance and controllable synthesis. The structures of QD and LED, as well as charge transport materials, have to be designed and optimized for high external quantum efficiency (EQE). As QD-LED efficiencies approach those of Organic LED (OLED), the key challenges facing commercialization are addressed.

Key words: quantum-dot light-emitting diode; efficiency; stability

0 前 言

量子点是指在空间 3 个维度上存在量子限域效应的半导体纳米晶材料。当半导体晶体的尺寸小于或接近激子波尔半径时, 由于量子限域效应, 体相材料中连续的能带结构变为分立的能级结构, 所以量子点又被称为“人造原子”。自 20 世纪 80 年代以来, 量子点的研究由自上而下的方法论转变为独立胶体颗粒的化学合成方法学和其各种应用的开发。由于

合成高单分散性、高发光效率量子点方法的成熟, 它的相关应用早在 2000 年就开始被各大公司报道, 如 Quantum Dot Corp、Nanosys、QD Vision^[1]。量子点 LED 就是其中极具潜力的应用。

目前, 应用于发光领域的化合物半导体量子点家族包括 II-VI、IV-VI、II₃-V₂、III-V、三元 I-III-VI₂ 族黄铜矿晶型半导体。其中 IV-VI、II₃-V₂ 族半导体量子点以可调的近红外发射为特征, III-V 和三元 I-III-VI₂ 族黄铜矿晶型半导体量子点的发射光谱在

收稿日期: 2015-06-09。收修改稿日期: 2015-07-30。

国家重点基础研究发展计划(2014CB643802)和国家自然科学基金(21201011)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zwliu@pku.edu.cn

可见到近红外区间可调,但是它们的发光量子产率远不如 II-VI 族半导体量子点高^[2]。因此就光谱可调性、发光效率和色纯度而言,基于 Cd 的 II-VI 族半导体量子点的性能最为优异,其相应电致发光器件的研究也最多。

本文以 II-VI 族量子点结构和器件结构的优化为切入点,综述近些年在制备高效、稳定量子点 LED 领域所取得的研究进展。

1 量子点的基本结构

应用于发光领域的量子点一般具有核-壳结构,表面由配体钝化,示意图如图 1 所示^[1]。因为纳米晶具有大的表面效应,随着尺寸减小其表面原子

数增加,表面大量的不饱和悬键严重破坏了晶格周期性,导致在半导体带隙中产生不同能级的表面态。为了钝化表面态,最有效的方法就是在量子点核的外层生长具有宽带隙的无机半导体壳层。壳层外有机配体的参与进一步提高了核-壳结构量子点高发光效率的发光稳定性。由于量子点的尺寸比激子波尔半径小,核-壳结构中限域的激发态波函数仍有一定概率延伸至颗粒表面,而有机配体的参与,使其不与反应溶液接触,因此有助于得到最稳定、高效的核-壳量子点材料。虽然尺寸减小,但 CdSe 一类的半导体量子点保持了与体相晶体相同的晶体结构和晶胞参数。

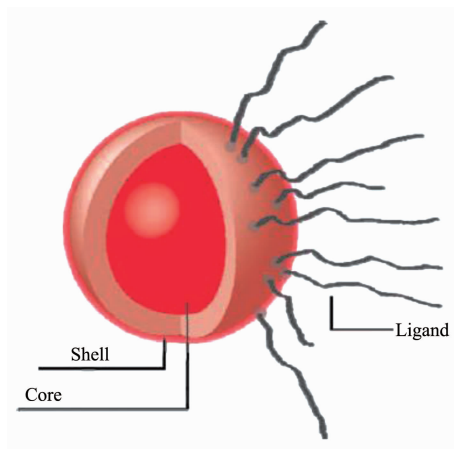


图 1 核-壳结构量子点示意图^[1]

Fig.1 Graphical depiction of a core-shell quantum dot with surrounding ligands^[1]

2 量子点的发光特点

能带的变化导致量子点出现了体相材料所不具备的发光特点。量子点最具特点的光学性质是尺寸依赖的发光颜色。由于半导体纳米晶的物理尺寸比电子-空穴对的自然半径小很多,当尺寸减小,将激子限域在纳米晶中所需的能量更高,量子点发射蓝移。图 2 将不同尺寸的量子点的能级结构与体相结构进行比较,可以发现之间明显的区别^[3]。

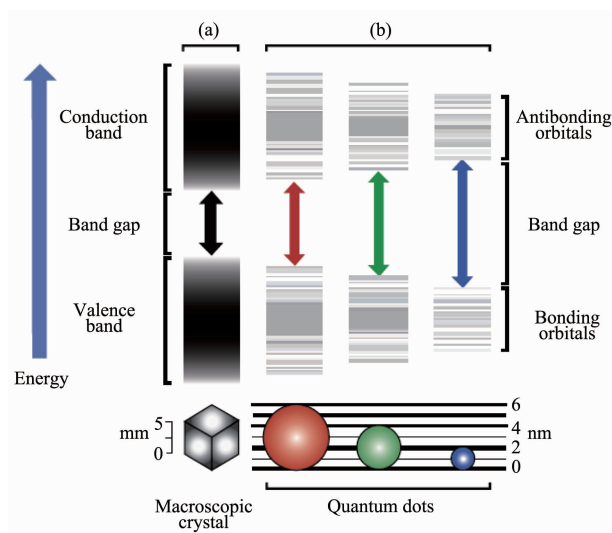
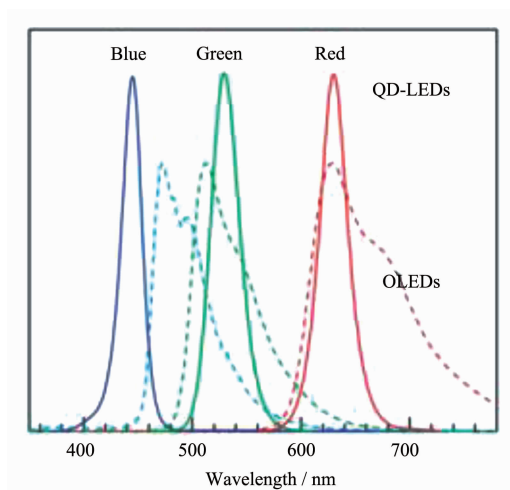
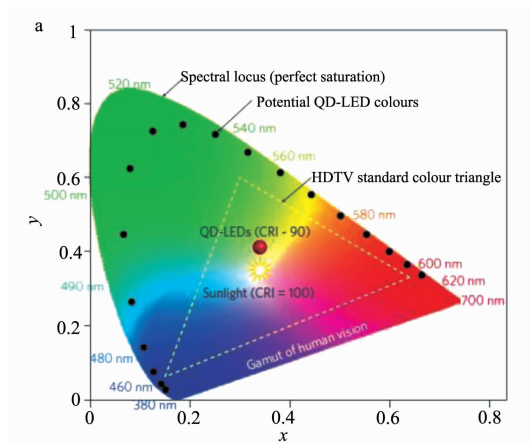
量子点另一个独特的性质就是具有近乎高斯对称的窄带发射。如图 3 所示,量子点发射的半峰宽在 30 nm 左右,而传统的有机分子发射的半峰宽约 100 nm,从而导致光谱重叠或谱尾红移^[4]。量子点窄带发射在色彩显示方面的优势体现在色纯度和饱和度。

如图 4 所示,量子点的窄带发射在 CIE 色度图上非常接近高度饱和的光谱轨迹。因此有可能通过

选择红-绿-蓝量子点三基色发光光源来制备色域比高分辨电视(HDTV)标准更宽的 LED^[5]。

量子点的第三个特点是光致发光效率高,这与量子点的特殊结构有关。核外包覆的宽带隙的半导体不仅钝化了表面非辐射复合位点,而且将激子限域在核中,远离表面态。例如,CdSe-ZnS 核-壳结构量子点溶液的光致发光效率比本征 CdSe 核的发光效率高几乎一个数量级^[5]。

另外,量子点壳层外的有机配体使它可以溶解在各种有机溶剂中,因此许多低廉的薄膜沉积技术可以应用于量子点 LED 的制备,例如旋涂、喷墨打印和微接触打印,使其在商业化方面有着广泛的前景。配体选择的多样化使量子点的结构和形貌更加易于调控,如有机-量子点杂化结构、量子点单层、量子点多层超结构和一维链状结构。最后,量子点的光稳定性超越有机发色团,对 LED 而言,这是一个明显的优势。

图 2 宏观晶体与具有尺寸依赖发光特性的量子点的能级结构图^[3]Fig.2 Schematic of energy level difference between macroscopic crystal and size-dependent bandgap of quantum dots^[3]图 3 蓝、绿和红量子点 LED 与发光颜色相同的 OLED 的电致发光光谱比较^[4]Fig.3 Comparison of typical electronic spectra of blue, green, and red QD-LEDs to those of OLEDs emitting at similar wavelengths^[4]图 4 量子点 LED 在 CIE 色坐标中的色域比高分辨电视(HDTV)大^[5]Fig.4 A larger color gamut of QD-LED than the high-definition television (HDTV) in CIE Chromaticity^[5]

3 量子点 LED 的电致发光机理

量子点电致发光属载流子双注入型发光器件, 所以又称为发光二极管。其发光的机理一般认为如下(图 5): 在外界电压的驱动下, 电子和空穴由阴、阳两极注入; 注入的电子和空穴分别从电子传输层和空穴传输层向发光层迁移; 电子和空穴直接注入到量子点发光层的导带和价带, 形成激子, 随后复合发射出光子。若器件中存在发光物质, 如发光聚合物、

有机小分子或无机半导体, FRET (Fluorescence Resonance Energy Transfer) 也可以激发量子点, 使其产生激子。与电荷直接注入不同, FRET 过程的激子首先在发光物质中形成, 再通过偶极-偶极相互作用非辐射转移至邻近的量子点。FRET 发生的几率强烈地依赖于给体和受体分子之间的距离。目前这两种激发量子点的机理在器件电致发光中所占比例并不清楚, 有待进一步研究。

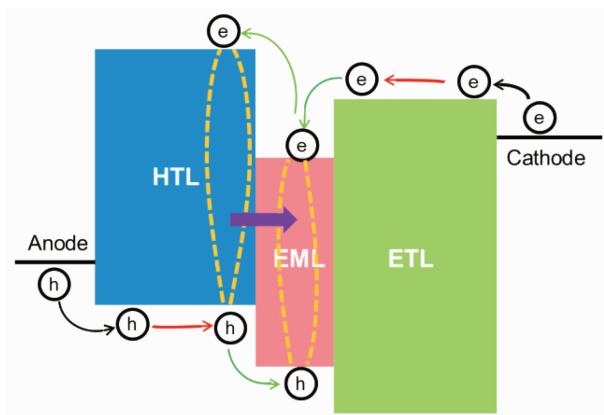


图 5 用有机材料作电荷传输层的量子点 LED 中两种激发量子点机理的示意图: 直接电荷注入和能量转移

Fig.5 Two suspected QD excitation mechanisms in QD-LED with organic materials as CTL: Charge injection and energy transfer

4 量子点 LED 的效率

器件内部产生的辐射在向表面传播的过程中, 由于吸收、反射、波导效应等原因, 会存在一部分损耗, 因此一般用外量子效率 (External Quantum Efficiency, EQE) 来衡量量子点 LED 的发光效率。EQE 的定义是射出器件的光子数与注入的电子空穴对数之比, 数值越大, 代表器件的发光效率越高。它可以表达为:

$$EQE = \eta_r \chi \eta_{pl} \eta_{oc} \quad (1)$$

其中, η_r 指注入量子点层中的电荷用于形成激子所占百分比, χ 是激子中自旋允许光学跃迁态占的比例, 如荧光为 25%, 磷光为 100%。对 II-VI 族半导体量子点而言, 因为旋轨耦合, χ 值理论上为 100%^[6]。 η_{pl} 为量子点光致发光量子产率, η_{oc} 是光耦合出器件的比例。对平面结构的量子点 LED 而言, 该值约为 20%。

为了制备高效量子点 LED, 首先要选择具有高光致发光效率的发光量子点, 即只有高 η_{pl} 的发光材料才有潜力制备得到高 EQE 的器件。其次, 器件的 η_r 值有两种途径可以提高: 包括调控器件各功能

层的 HOMO、LUMO 能级以实现载流子的平衡注入和激子限域在发光层; 量子点的结构也应根据电致发光的要求改进以降低其在电场中的非辐射跃迁速率和抑制电场诱导的发光猝灭。除此之外, 载流子传输材料的成膜性、自由载流子浓度和导电性等因素也需要考虑。量子点 LED 的稳定性是决定该技术商业化前景的另一个关键因素。电子、空穴传输过程其实是多步氧化-还原反应, 激子复合发光涉及光化学反应, 因此各功能层材料的电化学和光化学稳定性显著影响器件稳定性。下面将以提高器件的 η_r 值为主线, 详细介绍高效、稳定量子点 LED 的研究进展。

5 设计应用于 LED 的量子点

在电致发光器件中, 量子点的非辐射跃迁途径包括陷阱辅助的激子复合和俄歇复合过程(图 6a)^[7]。量子点核外包覆的壳层钝化了表面态, 提高了量子点的发光量子产率。俄歇复合发生于多载流子态中, 即在带正电或负电的激子中, 电子-空穴对复合的能量没有转化为光子, 而是转移给第三个载流子。当量子点置于光照、与金属或半导体基底接触以及电

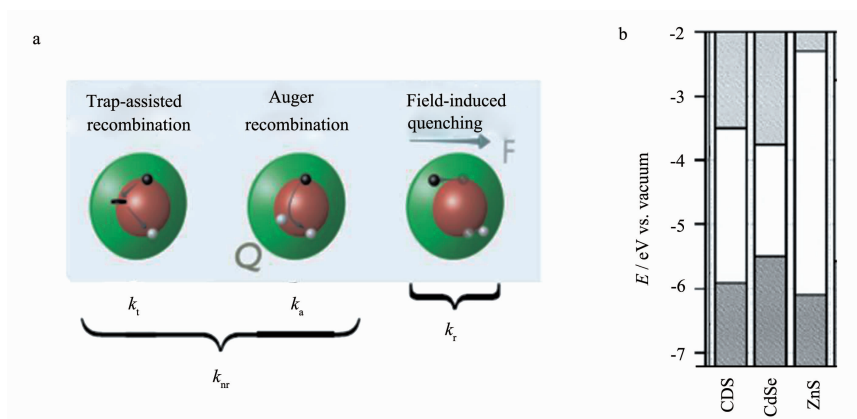


图6 (a) LED 中量子点非辐射跃迁和电场诱导的发光猝灭的示意图^[7]; (b) CdS、CdSe 和 ZnS 的能级示意图^[9]
 Fig.6 (a) Schematic of non-radiative recombination and electric field-induced luminescence quenching in QD-LED^[7];
 (b) Energy-level diagram for CdS、CdSe and ZnS^[9]

子和空穴注入不平衡时,它可以产生带电态以发生俄歇复合,这是难以避免的^[4],但通过合理地设计量子点结构可以降低俄歇非辐射复合速率。俄歇复合与载流子相互作用有关,因此壳与核的能级相对关系会增加或减少激子的限域程度。例如在 CdSe/ZnS 量子点中,壳层 ZnS 的导带和价带与 CdSe 相比存在大的能量落差(图 6b),因此组成激子的电子和空穴波函数完全空间限制在 CdSe 核中,增强了载流子相互作用,使量子点的核保持了高的俄歇非辐射复合速率。在 CdSe/CdS 量子点中(图 6b),空穴波函数仍限制在 CdSe 核中,而电子波函数延伸至壳层中,减弱了载流子相互作用,实验证明核-壳能级落差减小的确降低了俄歇复合速率。合金组成的量子点也具有低的俄歇复合速率,理论的解释是在合金量子点中平滑的约束势形状有利于减弱电子的限域^[7]。

在大多数量子点 LED 中,量子点层经受的电场强度的数量级高达 $1 \text{ MV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。如此高的场强可以诱导电子和空穴波函数空间分离,显著降低激子的辐射复合速率(图 6a)^[7]。对大多数 QD-LED, EQE 随电流密度的下降来源于电场诱导的发光猝灭。有研究表明在相同电场强度下,增加 CdSe/CdS 量子点中壳的厚度会使量子产率显著降低^[8]。因此应用于 LED 的量子点的壳的厚度受两方面牵制:厚度增加,俄歇复合速率增加,但电场诱导的发光猝灭增强。

6 不同器件结构的量子点 LED

6.1 双层结构的量子点 LED

1994 年,美国加州大学 Alivisatos 研究小组首次报道了量子点和有机聚合物双层结构量子点 LED。作者研究了两种结构 A 和 B 的器件(图 7a),其

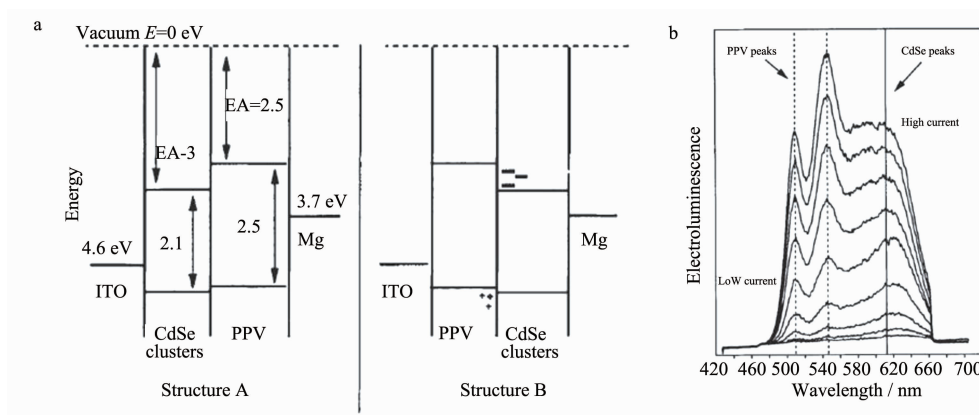


图7 (a) 双层器件结构 A、B 的能级排列图; (b) 结构 B 的电压依赖的电致发光光谱^[10]
 Fig.7 (a) Energy-level diagram for bilayer devices: structure A and B; (b) Voltage-dependent electroluminescence spectra of Structure B^[10]

中 CdSe 层是利用逐层自组装的方法制备得到,厚度为几十纳米。给器件 A、B 的 ITO 加正向偏压,A 中只观察到 PPV 的绿色发射,起亮电压 7 V。B 的电致发光光谱中 CdSe 和 PPV 发射同时存在,并且二者的相对强度依赖电场(图 7b),起亮电压 4 V。在双层器件中,CdSe 既是发光层又是电荷传输层,不能实现载流子的平衡注入和激子的有效限域,如在结构 A 中,正是因为 CdSe 和 PPV 电子传输能力的差异,电子被束缚在 PPV 层中,激子的复合主要发生在 PPV 层,结构 B 也存在聚合物的伴随发射。另外该工作制备的 CdSe 裸核量子点发光效率也不高,所以最终器件的 EQE 仅有 0.001%~0.01%^[10]。若使用核-壳结构 CdSe/ZnS 量子点,得益于发光材料更高的 η_{PL} ,结构 B 的 EQE 提高至 0.22%(最大亮度 600 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$),但 EL 光谱仍表现出显著的 PPV 发射^[11]。

6.2 多功能层结构的量子点 LED

6.2.1 有机电荷传输材料

自从这个概念型的量子点 LED 被报道以来,人们从 OLED 领域借鉴多功能层器件结构,企图实现纯正的量子点 EL 发射,并进一步提高 EQE。2002 年,Coe 等报道了将单层量子点夹在有机电荷传输层之间的三明治器件结构。通过优化量子点和 TPD 混合液中量子点浓度,利用在旋涂过程中发生的相分离,使量子点在 TPD 膜上形成单层,但覆盖度只有 21%。比较器件 I 与器件 II 的电致发光光谱(图 8),器件 I 中由于量子点层中存在大量空隙,空穴进入 Alq_3 并在其中形成激子,辐射复合跃迁。器件 II 中加入空穴阻挡材料,显著抑制了 Alq_3 的发射。TPD/QD 膜的光致发光研究表明,二者之间存在 Foster 能量转移,因此在器件 I 的 EL 光谱中并没有

TPD 的发射。器件 I 的 EQE 达到 0.52%^[12]。

随后,制备紧密堆积的量子点单层薄膜对 EQE 的进一步提高至关重要。微接触打印是解决方法之一,具体流程是:聚二甲基硅烷(PDMS)印章上包覆一层聚氯代对二甲苯薄膜,再在其上旋涂一个单层的量子点,待溶剂挥发之后,量子点与基底接触后被转移。微接触打印可以形成六方紧密堆积的平滑表面,避免了有机层对溶剂的暴露,易于图案化。器件结构如图 9 所示,采用了与图 8 器件 II 相同的结构,发光层变为红、绿量子点单层间隔条纹,首次在量子点 LED 中得到了红-绿-蓝的电致发光像素,其中红光单色量子点 LED 的 EQE 最高,为 1%^[13]。

虽然单层量子点的量子点 LED 有着更高的效率和更低的起亮电压,但其输出功率、最大亮度和色纯度受限,如蓝光量子点 LED 的 EL 有部分 CBP 的发射^[13]。有人用探针法证明红光量子点 LED 的激子复合区域在第一、第二层^[15]。因此李永舫等人报道了最大亮度高达 9 064、3 200、4 470 和 3 700 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的红、橙、黄和绿色的多层量子点 LED。器件结构如图 10a 所示,PEDOT:PSS 作为阳极缓冲层,把 ITO 的功函数从 4.7 eV 提高至 5.0 eV,并且降低了阳极的表面粗糙度,poly-TPD 具有优异的空穴传输性能, Alq_3 电子传输性能优异。红色量子点 LED 在真空条件下的寿命为 300 h(图 10b,与之前的工作相比是一项新的突破^[14]。

6.2.2 无机电荷传输材料

有机电荷传输材料存在的一些问题制约了它们的发展,例如有机分子对空气中的水、氧敏感,且无法支持高电流密度,导致器件在大气环境中工作时,性能迅速衰减。Bawendi 等使用金属氧化物作电荷传输层来克服这些困难。选择和制备金属氧化物电

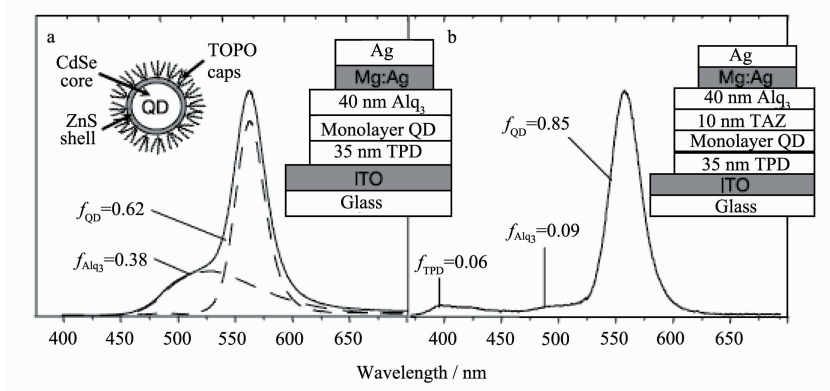


图 8 (a) 器件 I 和(b) 器件 II 的结构和电致发光光谱^[12]

Fig.8 Electroluminescence spectra and structures for two QD-LEDs, devices I (a) and II (b)^[12]

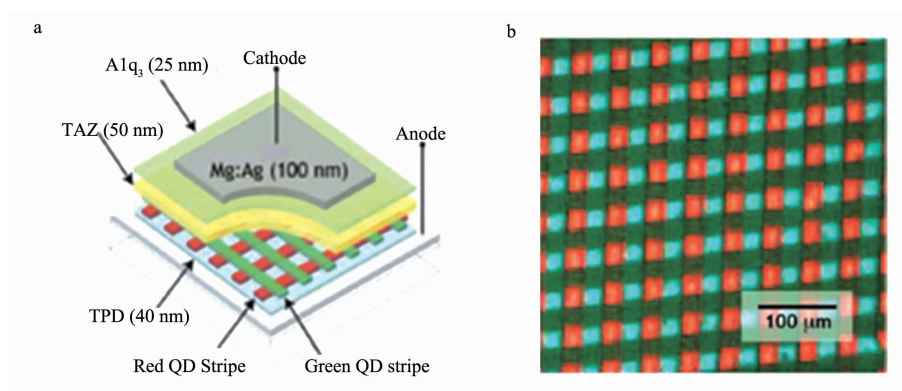
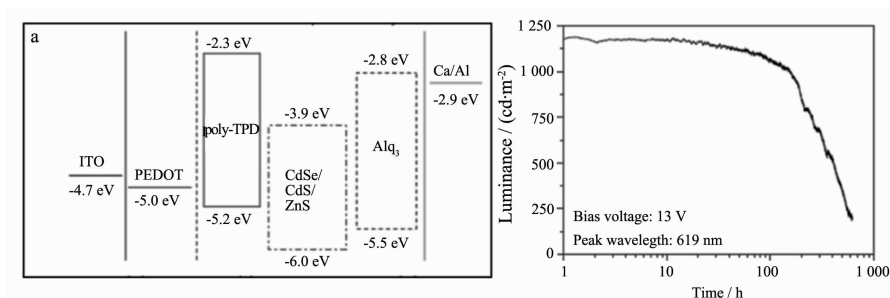


图9 (a)用微接触打印制备的红-绿-蓝像素量子点 LED 的结构;(b)该量子点 LED 得到的红-绿-蓝电致发光^[13]

Fig.9 (a) Structure of red-green-blue QD-LED patterned by microcontact printing; (b) Demonstration of red-green-blue EL from QD-LED^[13]



Device was biased at 13 V in vacuum (5×10^{-3} torr) at room temperature^[14]

图10 (a)器件的 HOMO、LUMO 能级图;(b)红光量子点 LED 的寿命表征

Fig.10 (a) HOMO and LUMO energy level of the QD-LEDs; (b) Lifetime characteristics of a red-emitting QD-LED

荷传输层的标准与有机小分子相比另有不同:氧化物物理上需形成平滑的非晶形薄膜、低的自由载流子浓度以减少对量子点 LED 发光的淬灭。综上,作者选择 $\text{ZnO}:\text{SnO}_2$ (ZTO)合金作电子传输层, NiO 作空穴传输层,得到了纯量子点发射的 EL(图 11)。器件的最大 EQE 接近 0.1%,最高亮度达到 1 950 $\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

m^{-2} ,所加偏压可高达 19.5 V。这之前报道的 GaIn p-i-n LED 相比,EQE 提高了 10 倍以上,并且实现了激子限域在量子点层中^[16]。器件在空气中保存 4 d 后测试,亮度和 J - V 曲线基本无变化^[17]。这种稳定性是有机电荷传输材料器件无法企及的。

从图 11a 可以看出,空穴从 NiO 传至量子点有

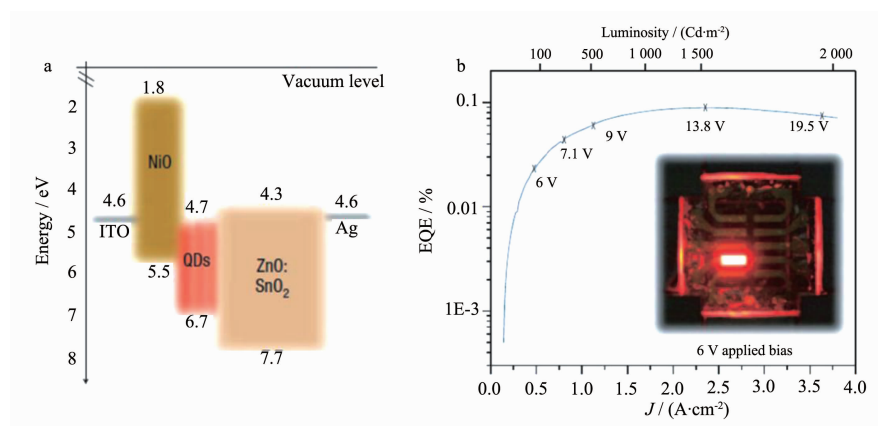


图11 (a)无机材料作电荷传输层器件的能级图;(b)器件正面出光的 L - J -EQE 曲线^[17]

Fig.11 (a) A band diagram of the all-inorganic QD-LED; (b) Luminosity and external quantum efficiency versus current-density^[17]

1.2 eV 的势垒,远大于电子注入的势垒,使空穴与电子注入不平衡,导致量子点带电,器件效率降低。另外 ZTO 中相对高的载流子浓度($\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$)导致相邻量子点发光被淬灭。因此 Bawendi 等对上述器件结构进行改进(图 12a);在 ZTO 与量子点间插入一层薄

的、相对绝缘的 ZnO,降低由于相邻金属氧化物的自由载流子导致的量子点发光淬灭,但起亮电压不变;在 ZTO 中引入宽带隙 ZnS,平衡达到发光层的电子和空穴数量。将二者结合,器件 4 的最大 EQE 达 0.2%^[18]。

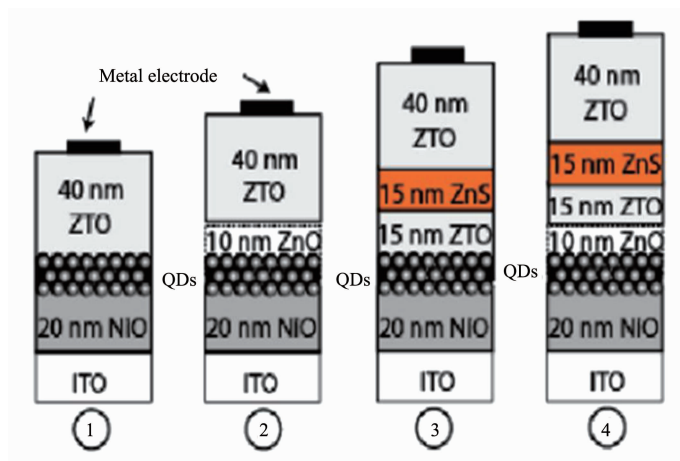


图 12 (a) NiO-量子点-ZTO 器件修饰不同功能层的结构示意图^[18]

Fig.12 (a) Schematics of the NiO-QD-ZTO device structures with modified layers^[18]

6.2.3 有机-无机杂化电荷传输材料

就目前发展,无机电荷传输材料制备的量子点 LED 在效率上不能与有机电荷传输材料的器件相比,却更加稳定并且可以承受更高的电流密度,因此取二者之长的有机-无机杂化量子点 LED 横空出世。这种杂化结构虽然对光电领域而言并不新颖,但它们所达到的高 EQE 和高亮度引起了人们的广泛关注。

彭笑刚及其课题组用溶液法制备得到了目前效率最高的红光量子点 LED, EQE 为 20.5%, 达到了理论预计的最大值;起亮电压 1.7 V, 低于禁带宽度;低的效率滚降。经过简单封装的器件在 $100 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 亮度下,工作寿命超过 100 000 h,比传统有机电荷

传输材料器件的寿命增加不少。其器件结构如图 13a 所示,其独特之处在于采用双层结构的空穴传输层(Poly-TPD 和 PVK),同时实现空穴的有效注入、高空穴迁移率和阻挡电子的功能。另外在发光层和 ZnO 之间插入的 PMMA 有效避免了 ZnO 中自由载流子对量子点发光的淬灭。该器件在 640 nm 有一对称的发射峰, CIE 色坐标为(0.71,0.29),非常接近色度图的光谱轨迹^[19]。由于量子点价带位置比一般有机物低很多,使空穴注入有较大势垒,因此也可以利用反向结构来制备高效量子点 LED。Kazlas 等人设计了结构为 ITO/QD/NPB/LG-101/Al 的红光量子点 LED, EQE 也高达 18%^[20]。

目前绿色量子点 LED 的最高 EQE 可达

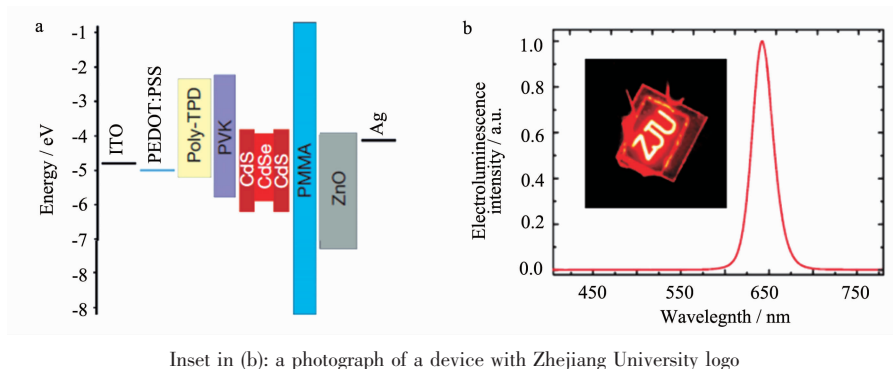


图 13 (a) 迄今 EQE 最高的红光量子点 LED 的能级图; (b) 该器件的电致发光光谱^[19]

Fig.13 (a) Energy diagram of the best-performing red QD-LED; (b) Electroluminescence spectrum at an applied voltage of 3 V^[19]

12.6%, 电流效率为 $46.4 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。使用的结构如图 14a 所示, PVK 和 ZnO 分别作为空穴和电子传输层。作者发现, CdSe@ZnS/ZnS 量子点独特的结构是使器件具备如此优良表现的原因。作为对比, 相同结构的 CdSe@ZnS 量子点 LED 的最大电流效率和 EQE 分别为 $2.1 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 和 0.5%, 值只有 CdSe@ZnS/ZnS 器件的 4%^[21]。这是因为 CdSe@ZnS 外面包裹的厚 ZnS 壳有效抑制了紧密堆积的量子点间的 FRET 能量转移, CdSe 与 ZnS 间的合金壳大大降低了带点量子点的俄歇非辐射复合跃迁^[7]。LED 最终的电致发光光谱的发射在 516 nm, 其 CIE 色坐标非常接近色度图绿色部分的角落最深处(图 14b)。

与红、绿量子点 LED 在效率上取得的巨大进步相比, 蓝光量子点 LED 的发展一直落后。难度来源于蓝光发射更宽的带隙使电子和空穴有效注入到量子点的挑战增加, 并且激子猝灭的能量损失途径也增加。李林松等人将 ZnCdS/ZnS 蓝光量子点外层包覆的脂肪酸长链分子替换为辛硫醇, 提高了电子和空穴在量子点层内的迁移率。应用图 15a 的器件结构, 该工作报道的最大亮度达 $7600 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$, EQE 为 12.2%, 电致发光发射峰在 443 nm, 起亮电压只有 2.6 V, 是目前效率最高的蓝光量子点 LED。与脂肪酸包覆量子点的器件结果相比较(图 15b), 可以明显看出含辛硫醇包覆量子点器件的优势^[22]。

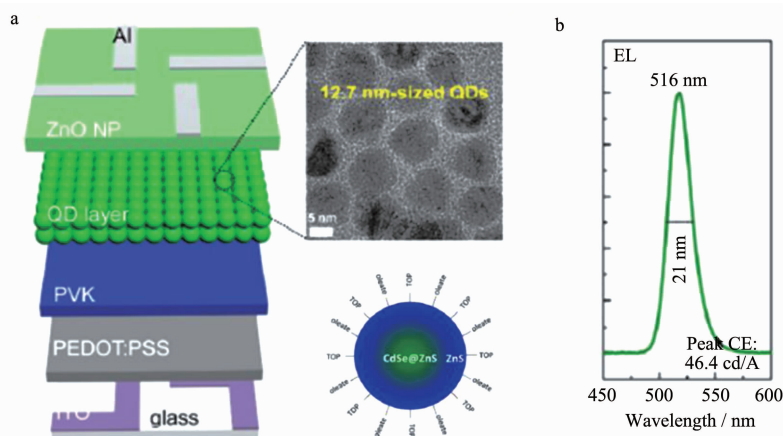


图 14 (a)多层绿色量子点 LED 的结构示意图;(b) 器件在 9 V 电压下的电致发光光谱^[21]

Fig.14 (a) Schematic illustration of the structure for multilayered green QD-LED; (b) Electroluminescence spectrum at an applied voltage of 9 V^[21]

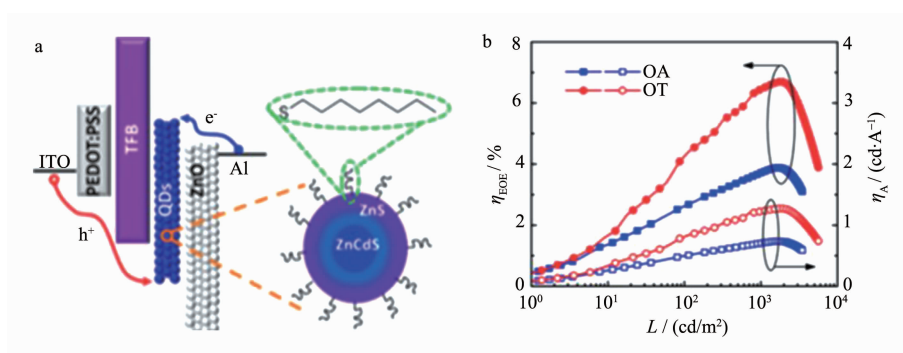


图 15 (a)多层蓝光量子点 LED 的能级结构示意图;(b) 辛硫醇包覆量子点(OT)和脂肪酸包覆量子点(OA)器件的 EQE 和电流效率对亮度的变化曲线^[22]

Fig.15 (a) Schematic illustration of energy levels for the multilayer blue QD-LED; (b) EQE and current efficiency of OT/OA QD-LEDs as a function of L ^[22]

7 量子点LED面临的挑战和展望

从器件效率的角度,量子点 LED 目前面临的 3

个最大挑战是量子点紧密堆积膜的发光猝灭、平面器件结构的光耦合效率低以及对它们工作机制的不理解。虽然量子点溶液的发光效率可以达到 90%以

上,但是在 LED 器件的薄膜中,由于自猝灭和电场诱导的激子解离等原因,量子点的发光效率降低,人们对量子点 LED 的工作机理有更深入理解之后,才可以有效解决该问题。目前量子点 LED 均采用传统的平面结构,产生的 50%~95% 的光损失,如果进一步对结构进行修饰,器件的效率会大幅提高。从商业化的角度考虑,首先必须开发出发光效率高、不含重金属的量子点,含 Cd 元素的是无法在欧洲市场推广的。另外目前量子点合成的成本是有机小分子的 10~100 倍,因此开发更廉价、绿色的量子点制备方法也非常重要。

参考文献:

- [1] Coe-Sullivan S, Liu W, Allen P, et al. *ECS J. Solid State SC*, **2013**,**2**:R3026-R3030
- [2] Chen O, Wei H, Maurice A, et al. *MRS Bull.*, **2013**,**38**:696-702
- [3] Ioannou D, Griffin D K. *Nano Rev.*, **2010**,**1**:5117-5131
- [4] Bae W K, Brovelli S, Klimov V I. *MRS Bull.*, **2013**,**38**:721-730
- [5] Shirasaki Y, Supran G J, Bawendi M G, et al. *Nat. Photonics*, **2012**,**7**:13-23
- [6] Mashford B S, Stevenson M, Popovic Z, et al. *Nat. Photonics*, **2013**,**7**:407-412
- [7] Bozyigit D, Wood V. *MRS Bull.*, **2013**,**38**:731-736
- [8] Bozyigit D, Yarema O, Wood V. *Adv. Funct. Mater.*, **2013**,**23**:3024-3029
- [9] Reiss P, Protiere M, Li L. *Small*, **2009**,**5**:154-168
- [10] Colvin V L, Schlamp M C, Allvisatos A P. *Nature*, **1994**,**370**:354-357
- [11] Mattoussi H, Radzilowski L H, Dabbousi B O, et al. *J. Appl. Phys.*, **1998**,**83**:7965-7974
- [12] Coe S, Woo W-K, Bawendi M, et al. *Nature*, **2002**,**420**:800-803
- [13] Kim L, Anikeeva P O, Coe-Sullivan S A, et al. *Nano Lett.*, **2008**,**8**:4513-4517
- [14] Sun Q, Wang Y A, Li L S, et al. *Nat. Photonics*, **2007**,**1**:717-722
- [15] Bae W K, Kwak J, Lim J, et al. *Nano Lett.*, **2010**,**10**:2368-2373
- [16] Mueller A H, Petruska M A, Achermann M, et al. *Nano Lett.*, **2005**,**5**:1039-1044
- [17] Caruge J M, Halpert J E, Wood V, et al. *Nat. Photonics*, **2008**,**2**:247-250
- [18] Wood V, Panzer M J, Halpert J E, et al. *ACS Nano*, **2009**,**3**:3581-3586
- [19] Dai X, Zhang Z, Jin Y, et al. *Nature*, **2014**,**515**:96-99
- [20] Mashford B S, Stevenson M. *Nat. Photonics*, **2013**,**7**:407-412
- [21] Lee K-H, Lee J-H, Kang H-D, et al. *ACS Nano*, **2014**,**8**:4893-4901
- [22] Shen H, Cao W, Shewmon N T, et al. *Nano Lett.*, **2015**,**15**:1211-1216