

文章编号:1007-2780(2016)07-0635-08

基于化学溶液法制备的氧化锌量子点 发光二极管研究

孙 义,李 青*

(东南大学 电子科学与工程学院,江苏 南京 210018)

摘要:氧化锌(ZnO)量子点是一种宽直接带隙半导体纳米颗粒,具有激子束缚能大、绿色环保、量子效应等优点,引起广泛关注。近期,将通过化学溶液法制备的 ZnO 量子点应用到发光二极管的研究成为热点。文章综述了近几年 ZnO 量子点发光二极管研究进展,重点介绍了各种结构的 ZnO 量子点发光二极管最新研究成果,并对 ZnO 量子点发光二极管的发展趋势进行了展望。

关 键 词:氧化锌;量子点;电致发光;发光二极管

中图分类号:TN312.8 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20163107.0635

Research of zinc oxide quantum dot light-emitting diodes based on preparation of chemical solutions

SUN Yi, LI Qing*

(School of Electronic Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210018, China)

Abstract: Zinc oxide (ZnO) quantum dot is a kind of wide direct band gap semiconductor nanoparticle, with many advantages, e. g., larger exciton binding energy, environmental friendly, quantum effects, which has attracted a number of attentions. Recently, the ZnO quantum dots prepared through chemical solutions was applied more actively in the study of light emitting diodes. The review describes the achievements in the field of ZnO quantum dot light emitting diode in recent years. We concentrate on the current achievements and problems of the ZnO quantum dot light emitting diode of various structures, and the development trend of ZnO quantum dot light emitting diodes in the future.

Key words: zinc oxide; quantum dot; electroluminescence; light-emitting diodes

1 引 言

发光二极管(LED)是一种能将电能转化为光

能的半导体电子元件^[1-2]。早期只能发出低强度的红光,在中村修二制备出蓝光 LED^[3-5]之后,研究出其他单色光^[6]。发展至今,能发出的波段已遍及可见光、红外线、紫外线以及深紫外线^[7],发

收稿日期:2016-02-11;修订日期:2016-04-01.

基金项目:国家自然科学基金(No. 91333118);国家重点基础研究规划项目(973 项目)(No. 2013CB328804)

Supported by National Natural Science Foundation of China(No. 91333118);The National Basic Research Program (973 Program) (No. 2013CB328804)

* 通信联系人,E-mail:liqing@seu.edu.cn

光强度也提升到一定水平。LED 也被称为第四代光源,具有节能、环保、低功耗、低热、高亮度、寿命长等特点^[2],可以广泛应用于各种指示、显示、装饰、背光源、普通照明等领域^[8]。

与目前市场上最为流行的外延生长的量子阱 LED 材料 GaN 相比^[9],ZnO 是一种新型的 II-VI 族宽直接带隙半导体材料,具有更高的热稳定性和化学稳定性,环境友好,且对衬底没有苛刻的要求。另外,ZnO 生长所需的衬底温度也比 GaN 低,其很高的激子束缚能,使得其在室温下能获得高效的紫外激子发光和激光,因此可以用多种方法来制备。同时,半导体量子点(纳米晶体)^[10]三维尺寸极小,具有色彩饱和、纯度高、单色性好、颜色可调以及可以用比较简单的溶液制备方法^[11-13]获得并可大规模制备等优点,有效解决了有机发光材料的半峰宽较宽,颜色不可调、发光不稳定和操作工艺复杂等缺点^[8]。除此之外,与硒化镉(CdSe)、硫化镉(CdS)、硫化铅(PbS)等重金属量子点^[13]相比,ZnO 量子点具有无镉无毒等突出优点。

因此,作为新一代 LED 的核心材料——ZnO 量子点具有十分诱人的发展前景,可广泛应用于光通信网络、光电显示等微电子领域,使人类的生产生活方式产生深刻的变化。但是,目前仍然有很多难题需要解决,最主要原因在于其电致发光效率一直不高,限制其广泛应用。

2 ZnO 量子点制备及其发光特性

ZnO 量子点作为发光二极管的核心发光层,其制备^[14-17]的质量对器件的发光效果起决定性作用。普遍认为,使用化学溶液方式制备的 ZnO 量子点,制作方式简单,成本低廉,可以大量重复制备以及采用印刷、旋涂等方式应用到 LED 上,构造量子点发光二极管(QD-LED)^[18-19]。

目前最主流的化学溶液合成法制备 ZnO 量子点主要是在乙醇溶液中将乙酸锌和碱(氢氧化锂、氢氧化钠等)进行反应^[20-21]。将 Zn(CH₃CO₂)₂乙醇溶液移入三颈瓶中,将 LiOH 乙醇溶液逐渐滴加到 Zn(CH₃CO₂)₂溶液中,反应一段时间。很多研究认为,反应的温度、时间和反应物的各自用量是决定量子点质量的主要参数^[22-23]。溶于乙醇溶液中的 Zn(CH₃CO₂)₂电离出 Zn²⁺和

CH₃COO⁻,LiOH 电离出 Li⁺和 OH⁻。在离子的扩散运动和分子与离子间的碰撞等作用下,形成了 ZnO 量子点^[24-25]。

一般认为,ZnO 的本征点缺陷有氧空位 V_O、锌间隙 Zn_i、氧间隙 O_i、锌空位 V_{Zn}、反位氧 O_{Zn}、反位锌 Zn_O等六种^[24-26]。其中氧空位 V_O和锌间隙 Zn_i为主要施主缺陷,且能级较浅,被认为是本征 ZnO 呈 n 型的主要原因^[25];氧间隙 O_i、反位氧 O_{Zn}、反位锌 Zn_O因形成能较高,平衡条件下不易形成和稳定存在;V_{Zn}形成深受主能级,起着抵消施主的补偿作用,但研究表明 V_{Zn}缺陷能级与 ZnO 发光性质密切相关^[26]。ZnO 材料导带价带间的跃迁、导带向缺陷能级的跃迁、禁带中不同缺陷能级之间的跃迁以及激子的复合等组成了多种发光带^[21-27]。而对于紫外波段发光峰,由于缺陷的存在,发光强度并不高,而且在缺陷发光峰的掩盖下,更不易被观测到,如图 1 所示^[16]。所以,采用化学合成的方式制备的 ZnO 量子点仍需要改进,抑制缺陷发光,增强近带边发光,或者是提高缺陷发光,增大缺陷发光的半高宽。

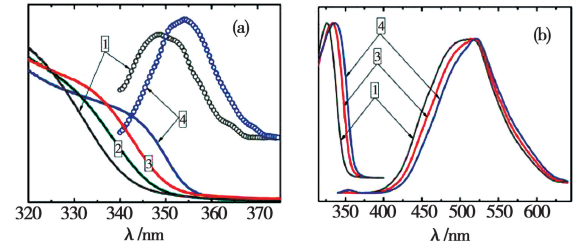


图 1 (a)ZnO 量子点不同尺寸的归一化吸收和 PL; (b)ZnO 量子点不同尺寸的 PL(ZnO 纳米颗粒平均粒径 3.7 nm (1),3.9 nm (2),4.1 nm (3),和 4.4 nm (4),激发波长 λ= 520 nm)^[16]

Fig. 1 (a) Normalized absorption spectra and a section of PL spectra corresponding to excitonic PL for the four samples of ZnO colloids differing in size; (b) Normalized full-size PL and PL excitation spectra of ZnO colloids. (The average size of ZnO NPs is 3.7 (1), 3.9 (2), 4.1 (3), and 4.4 nm (4). PL excitation spectra were taken at λ=520 nm).^[16]

许多科研工作者对此进行了探索,多数围绕如何提高紫外发光效率,例如采用氧化硅^[21]、氧化镁^[28-29]、硫化锌^[30]对 ZnO 量子点进行包层,钝化表面缺陷态,但同时又带来发光强度下降的弊

端,对紫外发光的研究更多的是集中在发光性质上。图 2 给出了 ZnO 量子点紫外波段发光峰和吸收峰随尺寸变化的情况^[15]。

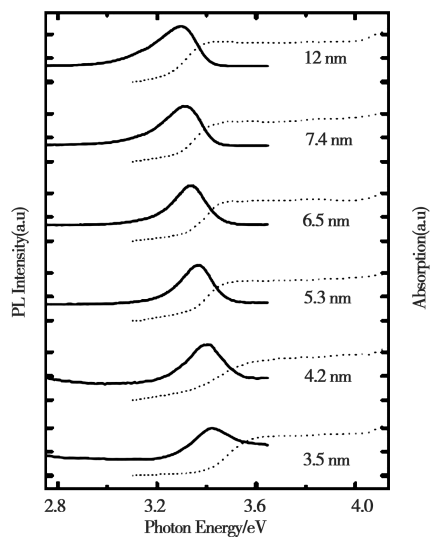


图 2 ZnO 量子点随尺寸变化的紫外发光和吸收的光学性质^[15]

Fig. 2 PL (solid line) and absorption (dashed line) spectra near the band edge of various ZnO quantum dot size^[15]

3 ZnO 量子点 LED 工作原理

QD-LED 的制备工艺比较成熟,已形成比较固定的加工模式,基于化学溶液的 ZnO 量子点使用旋涂的方式将量子点做成器件的有源发光层。一般而言,简单的 QD-LED 是在 ITO 上空穴增加传输层,而后在其上使用旋涂机进行对 ZnO 量子点的旋涂,接着再通过比如旋涂、印刷、镀膜等方式进行电子传输或注入材料的制作,最后增加电极。为了增加材料间的晶格匹配、减少缺陷和提高导电性,需要退火处理,而且这种结构的光源将会从 ITO 面发出。这种三明治结构(见图 3),制作方式简单,成本极低,而且可重现性好。在两电极施加适当电压后,电子空穴就会在外加电场作用下,向中间运动。当电子移动到较高的 LU-MO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)的材料就会被阻挡,而很难进行移动,从而在此处进行堆积;同时,空穴也会发生同样的过程,在向阴极移动过程中,当受到较低 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)材料的阻挡也会在此处

进行堆积。因此,两种载流子就会在量子点层进行电子、空穴复合发光。但电子的移动速度较空穴快很多,这样在量子点层就会带来电子空穴复合效率的低下,从而发光效率低下^[18]。

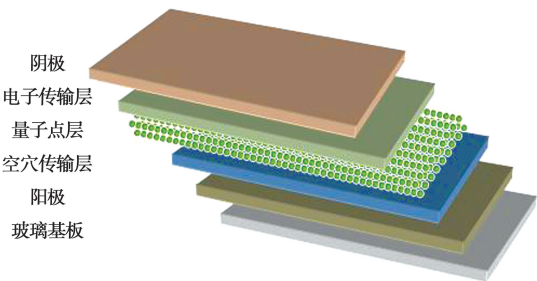


图 3 量子点发光二极管典型器件结构

Fig. 3 Typical structure of quantum dot light emitting diode device

4 ZnO 量子点 LED 研究现状

从发光二极管的诞生,再到蓝光 LED 的广泛应用,发光二极管已经成为照明及显示的中坚力量。而在新一阶段,发光二极管也因采用不同的材料及形式,产生了有机发光二极管和量子点发光二极管等新的展现形式^[31],并被广大科学学者探究。其中,ZnO 量子点发光二极管凭借诸多优势于一身,较其他材料的发光二极管具有更大的应用前景。

4.1 ZnO 量子点在紫外发光方面的研究

ZnO 的禁带宽度为 3.37 eV,激子束缚能高达 60 meV^[17],在紫外波段具有很大的应用价值,很多科学研究在此开花结果。传统的 p 型材料,比如 p-GaN^[32]、p-Si^[33]、p-NiO^[34]等,与 ZnO 量子点构成 PN 结,实现从 ZnO 量子点层发光也是非常具有研究价值的。而且 ZnO 纳米线在此结构中已经取得很多研究成果,提供重要参考依据。尤其是在 PN 层中增加介质层,构成 PIN 型发光二极管,可以有效提高光子复合效率^[35]。长春光机所 Q Qiao 等人^[36]于 2012 年提出将化学溶液法制备的 ZnO 量子点应用在全无机的 LED 中,其基本结构是在蓝宝石衬底的 p-GaN 上利用 MOCVD 生长一层氧化镁,然后在其上旋涂上量子点,最后在 GaN 和 ZnO 量子点层上镀电极,构成 PIN 型结构,见图 4 和图 5。

制备出的 QD-LED,可以有效实现紫外发光。

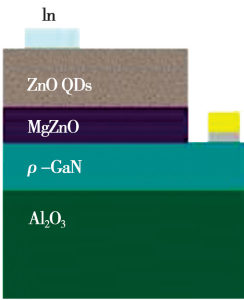


图 4 p-GaN 和 ZnO 量子点 PIN 型发光二极管^[35]
Fig. 4 Schematic diagram of QD-LED based on p-GaN and ZnO with MgZnO^[35]

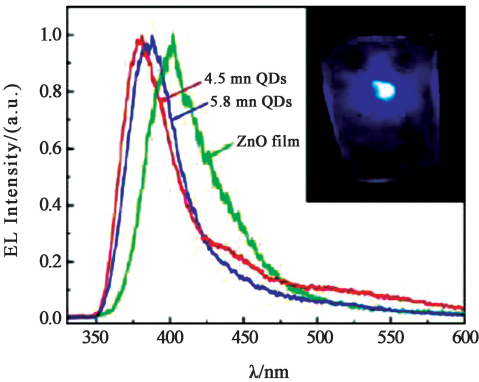


图 5 p-GaN 和 ZnO 量子点 PIN 型发光二极管的 EL^[35]
Fig. 5 Room temperature EL spectra of the LEDs employing the 4.5 nm QDs, 5.8 nm QDs and ZnO film as active layers under the injection current of 0.9 mA. The inset shows the emission photograph of the 5.8 nm ZnO QDs LED^[35]

由于介质层氧化锌镁合金的加入,不仅有利于电子空穴的复合,也优化材料的晶格匹配。

而于 2014 年武汉大学的 Xiaoming Mo 等人^[37]在 GaN 衬底上添加 HfO₂ 的电子阻挡层,研制出了基于溶液 ZnO 量子点的 QD-LED,并进一步提高了紫外发光效率,但是紫外发光波段为峰值 410 nm 左右的宽谱。2015 年长春光机所 Wang Dengkui 等人^[38]通过采用烧结的方式,将 ZnO 量子点与氮化镓构成异质结。实现近带边发光,其发光峰在 382 nm 附近,具有窄的半高宽,体现出优良的量子限域效应。

除了采用例如 GaN 等 p 型衬底,其他方面也有很大进展。在 2010 年,日本大阪大学的 T To-

yama 等人^[39]首次采用丝网印刷溶液 ZnO 量子点制备出发光二极管。这种发光二极管与传统发光二极管相比,制作工艺简单,而且制作成本极低,可重复性好。主要是在 ITO 玻璃上蒸镀和印刷各层材料,做成三明治的结构,类似简单的 PN 结。其 QD-LED 的主发光峰在 2.3 eV (540 nm),在 3.27 eV (380 nm) 观察到微弱的紫外发光。使得该种技术在 LED 上得到应用,并提供了大规模制备发光二极管的依据。其后,不断有研究学者对 ZnO 量子点发光二极管的结构和其他材料进行研究,出现了很多新的成果。Toshihiko 等人^[40]通过采用氧化钼作为空穴注入层,有效抑制了 ZnO 量子点的表面缺陷,提高了近带边发光,而且通过添加磷光粉的措施,验证了光波可调性。与此同时,2012 年日本大阪大学 Omata 等人^[41]通过在 ZnO 量子点层上下添加氧化镁阻挡层,钝化了 ZnO 的同时极大阻挡了电子的注入速率,提高了电子空穴的复合效率,从而使得 ZnO 量子点的本征发光增强,其制备出的全无机材料的 LED 实现了紫外发光,但是其紫外光致发光和电致发光量子效率均低于 1%。

东南大学 Qing Li 课题组采用全溶液旋涂方式,结合硒化镉量子点发光二极管的基本结构^[13],将 ZnO 量子点应用到 QD-LED 中,并成功点亮。此课题组,为了提高 ZnO 量子点的本征发光,使用氧化镁进行量子点的包壳并进行退火处理^[28],其量子点的 PL 具有很好的本征发光,但是由于空穴传输材料对 ZnO 量子点进行吸收,导致探测出的 EL 主要是 ZnO 的缺陷发光和 ZnO 紫外激发有机材料下可见光^[29]。但是这种结构从原理上,对紫外发光是十分有前景和价值的,但是还需要对匹配透过紫外的材料进一步研究。而北京交通大学 Song Gao 等人^[9]通过使用有机绝缘玻璃 PMMA 作为发光二极管的电子阻挡层,与 ZnO 量子点层构成异质结。在直流电压的驱动下,电子空穴发光层 ZnO 移动,但是由于绝缘玻璃 PMMA 的阻挡,电子很难穿过而在 ZnO 层进行富集,使得电子与空穴的注入速率更匹配,提高了激子复合效率,增强了发光二极管的发光强度,电致发光表现为发光峰值位于 390 nm 的窄波。而且这种简单的结构在选择较小尺寸的量子点会实现紫外发光,而缺陷发光被抑制。

以上关于 ZnO 量子点在紫外发光方面的研

究涉及面广,制作的发光器件各具特色。无论是构造 PN 结还是增加介质层构成 PIN 型,都有效实现激子复合,体现了 ZnO 量子点在紫外发光方面潜在的应用前景。目前依然仍然达不到商用的要求,主要是紫外发光效率低下,需要在器件结构以及 ZnO 量子点材料方面进一步研究,以改善器件性能。

4.2 ZnO 量子点在可见光波段的研究

对于 ZnO 量子点在可见光范围的研究,本文详细介绍近些年的一些相关成果。同时,对于 ZnO 量子点,在不加修饰下,可以利用它的缺陷进行可见光发光,也是研究热点之一。2009 年 Dong Ick Son 等人^[42]利用 ZnO 量子点与 PVK (poly N-vinylcarbazole)、PMMA (poly (methyl methacrylate)) 杂化,构造一种采用旋涂法制备的发光二极管。当器件在 10 V 下,能够发出在色度图中(0.39, 0.41)的白光。通过结构中各层材料作用,能实现 600 nm 的主发光峰,发光峰具有很宽的发光峰,且发光波段覆盖范围广。在 2012 年 Dong Ick Son 等人^[43]又利用 ZnO 量子点与单层石墨烯组合成核壳结构^[44],成功应用到了发光二极管上,通过组合量子点与其他发光材料以多层

发光实现了发白光且亮度达到了 798 cd/cm²,以及两个附加的蓝色发光峰,为后续研究树立标杆。

2014 年东南大学 Jing Chen 课题组^[45]利用 ZnO 量子点与有机聚合物 TFB,构成 PN 结,阴极电子被具有高的 LUMO 阻挡,而空穴被 ZnO HOMO 阻挡,在 PN 结处进行复合,发出 432 nm 和 606 nm 的峰。而 432 nm 发光峰主要来源于 ZnO 的缺陷发光而 606 nm 主要是 TFB 在 ZnO 的激发下,进行下转化发光。此研究为 ZnO 在可见光区域发光以及缺陷发光提供了很好的思路。深圳大学 Huihui Huang 等人于 2015 年^[46]提出采用溶液制备的 ZnO 量子点采用有机电子、空穴传输材料,有效发出高亮度的黄白光,进一步提高到 ZnO 在 555 nm 的发光强度 100 cd/cm²。

关于 ZnO 量子点在可见光波段的研究,也是研究热点之一。增加 ZnO 量子点本身缺陷,通过自身缺陷发光,发出连续的缺陷宽波段,结合器件构造实现白光。或是利用 ZnO 量子点的近带边紫外发光激发其他材料,复合多种光波段,输出白光。但是,不可否认限制 ZnO 量子点在白光的研究主要因素还是激子复合效率带来的发光效率低下。

5 总结与展望

尽管 ZnO 量子点发光二极管具有很多明显优势,并且不断取得新的成果,推动了 ZnO 量子点发光二极管的发展。但是,目前 ZnO 量子点发光二极管最重要的一项参数——发光效率一直很低,限制其广泛商用。除此之外,ZnO 量子点存在缺陷发光和本征发光,这两种发光峰一般同时存在,也需要采取一些措施使其在单一波段发光。对于 ZnO 量子点发紫外波段的光,主要是利用退火技术和包壳层以及构造 PN 结,提高晶格质量,减少表面态缺陷,以达到具有较好的晶格质量,抑制缺陷发光;而对于要利用 ZnO 量子点的缺陷发光,一般来说,在采用化学溶液法合成后,ZnO 量子点极易发缺陷的可见光,而此时其本征发光极其微弱,可以利用器件材料间的相互激发,实现可见光。因此,纵观 ZnO 量子点发光二极管的发展历程,主要是找到合适的 p 型空穴传输材料、增加介质层等以提高激子复合效率。因此,在科学家的不断探索和追求下,使用简单方便的溶液合成

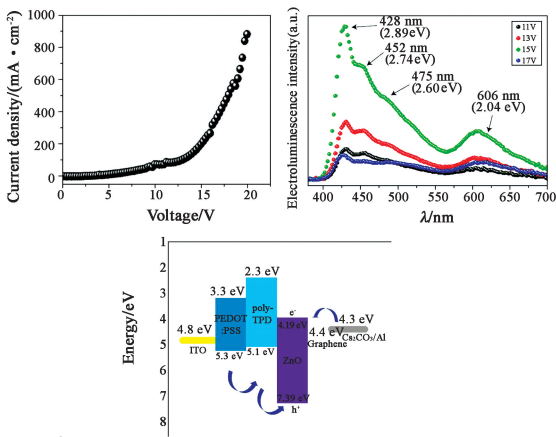


图 6 (a)QD-LED 的 J-V 特性曲线;(b)QD-LED 在外加 11 V~17 V 下的 EL;(c)QD-LED 的各材料能带图^[43]

Fig. 6 (a)Current density - voltage (J-V) characteristics for the fabricated LED device; (b) Electroluminescence spectra of the fabricated ZnO - graphene quasi-quantum dot LED device with applied voltages from 11 V to 17 V; (c) Band diagram of the fabricated LED device, respectively^[43]

方式制备 ZnO 量子点并将其应用到发光二极管 ZnO 量子点发光二极管作为新一代发光器件是
上,不论是理论体系还是工艺技术都将更加完备。 大有可为的。

参 考 文 献:

- [1] HOLONYAK JR N, BEVACQUA S F. Coherent (visible) light emission from Ga (As_{1-x}P_x) junctions [J]. *Applied Physics Letters*, 1962, 1(4): 82-83.
- [2] STERANKA F M, BHAT J, COLLINS D, *et al.* High power LEDs - technology status and market applications [J]. *Physica Status Solidi (a)*, 2002, 194(2): 380-388.
- [3] NAKAMURA S. GaN growth using GaN buffer layer [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1991, 30(10A): L1705-L1707.
- [4] NAKAMURA S, MUKAI T. High-quality InGaN films grown on GaN films [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1992, 31(10B): L1457-L1459.
- [5] NAKAMURA S. The roles of structural imperfections in InGaN-based blue light-emitting diodes and laser diodes [J]. *Science*, 1998, 281(5379): 956-961.
- [6] PONCE F A, BOUR D P. Nitride-based semiconductors for blue and green light-emitting devices [J]. *Nature*, 1997, 386(6623): 351-359.
- [7] WANG T, LIU Y H, LEE Y B, *et al.* Fabrication of high performance of AlGaIn/GaN-based UV light-emitting diodes [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 235(1/4): 177-182.
- [8] 方志烈. 发光二极管材料与器件的历史、现状和展望[J]. *物理*, 2003, 32(5): 295-301.
FANG Z L. Future applications of light emitting diodes [J]. *Physics*, 2003, 32(5): 295-301. (in Chinese)
- [9] GAO S, ZHAO S L, XU Z, *et al.* Heterojunction of ZnO nanoparticle/PMMA and its ultraviolet electroluminescence [J]. *Optics Letters*, 2014, 39(9): 2633-2636.
- [10] ALIVISATOS A P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots [J]. *Science*, 1996, 271(5251): 933-937.
- [11] 张辉, 陈贵锋, 莫兆军, 等. 溶液法制备氧化锌晶体的微结构及发光特性研究[J]. *发光学报*, 2015, 36(6): 628-633.
ZHANG H, CHEN G F, MO Z J, *et al.* Microstructure and photoluminescence characteristics of solution controlled ZnO crystals [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, 36(6): 628-633. (in Chinese)
- [12] COLVIN V L, SCHLAMP M C, ALIVISATOS A P. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer [J]. *Nature*, 1994, 370(6488): 354-357.
- [13] SHIRASAKI Y, SUPRAN G J, BAWENDI M G, *et al.* Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies [J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(1): 13-23.
- [14] 杨玲敏, 叶志镇. ZnO 量子点的制备及其光电性能研究进展[J]. *微纳电子技术*, 2004, 41(12): 22-25, 32.
YANG L M, YE Z Z. Development of the preparation of ZnO quantum dots and their optical-electrical properties [J]. *Nanomaterials & Structure*, 2004, 41(12): 22-25, 32. (in Chinese)
- [15] LIN K F, CHENG H M, HSU H C, *et al.* Band gap variation of size-controlled ZnO quantum dots synthesized by sol - gel method [J]. *Chemical Physics Letters*, 2005, 409(4/6): 208-211.
- [16] STROYUK O L, DZHAGAN V M, SHVALAGIN V V, *et al.* Size-dependent optical properties of colloidal ZnO nanoparticles charged by photoexcitation [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 114(1): 220-225.
- [17] 刘英麟, 刘益春, 王维彪, 等. 一种新的制备 ZnO 纳米粒子的方法——阴极电沉积法[J]. *发光学报*, 2003, 24(3): 289-292.
LIU Y L, LIU Y C, WANG W B, *et al.* A new method of growing nanocrystalline ZnO films: Cathodic electro-deposition [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2003, 24(3): 289-292. (in Chinese)
- [18] Dai X, Zhang Z, Jin Y, *et al.* Solution-processed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots [J]. *Nature*, 2014, 515(7525): 96-99.
- [19] CHO K S, LEE E K, JOO W J, *et al.* High-performance crosslinked colloidal quantum-dot light-emitting diodes [J]. *Nature Photonics*, 2009, 3(6): 341-345.

- [20] MUSA I, MASSUYEAU F, CARIO L, *et al.* Temperature and size dependence of time-resolved exciton recombination in ZnO quantum dots [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(24): 243107.
- [21] PANASIUK Y V, RAEVSKAYA O E, STROYUK O L, *et al.* Colloidal ZnO nanocrystals in dimethylsulfoxide: a new synthesis, optical, photo- and electroluminescent properties [J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(7): 075601.
- [22] BENDRE B S, MAHAMUNI S. Luminescence in ZnO quantum particles [J]. *Journal of Materials Research*, 2004, 19(3): 737-740.
- [23] ZOU G F, YU D B, WANG D B, *et al.* Controlled synthesis of ZnO nanocrystals with column-, rosette- and fiber-like morphologies and their photoluminescence property [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 88(1): 150-154.
- [24] 乔泊. ZnO 量子点的合成及与 MEH-PPV 复合电致发光器件的研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2012.
QIAO B. Synthesis of ZnO quantum dots and applications in organic light emitting diodes based on MEH-PPV [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2012. (in Chinese)
- [25] ARMELAO L, FABRIZIO M, GIALANELLA S, *et al.* Sol-gel synthesis and characterisation of ZnO-based nanosystems [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 394(1/2): 89-95.
- [26] 李成斌, 徐至展, 贾天卿, 等. 氧化锌纳米颗粒缺陷能级发光特性研究[J]. 液晶与显示, 2004, 19(6): 431-433.
LI C B, XU Z Z, GU T Q, *et al.* Photoluminescence characterization of zinc oxide nanoparticle defects [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2004, 19(6): 431-433. (in Chinese)
- [27] 吴素贞, 邓赞红, 董伟伟, 等. 氧化锌基发光二极管的研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(1): 28-33.
WU S Z, DENG Z H, DONG W W, *et al.* Recent Advances in ZnO-based Light-emitting Diodes [J]. *Materials Review*, 2013, 27(1): 28-33. (in Chinese)
- [28] YAMAMOTO S, MISHINA T. Enhanced band-edge photoluminescence from MgO-passivated ZnO nanocrystals [J]. *Journal of Luminescence*, 2011, 131(4): 620-622.
- [29] KUANG W J, LI Q, PAN J Y, *et al.* Optical properties of ultraviolet quantum dot light-emitting devices using ZnO-cores with aMgO-shell [J]. *Journal of Display Technology*, 2015, 11(5): 461-465.
- [30] 刘妹好, 钟绵增, 孟秀清, 等. ZnO/ZnS 核-壳量子点的双光子吸收效应[J]. 发光学报, 2015, 36(2): 249-255.
LIU S Y, ZHONG M Z, MENG X Q, *et al.* Two-photon Absorption in ZnO/ZnS Core-shell Quantum Dots [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, 36(2): 249-255. (in Chinese)
- [31] 宋波, 张复实, 向军辉. 电致发光二极管研究进展[J]. 世界科技研究与发展, 2009, 31(3): 394-398, 401.
SONG B, ZHANG F S, XIANG J H. Recent development of electroluminescence diodes [J]. *World Sci-Tech R & D*, 2009, 31(3): 394-398, 401. (in Chinese)
- [32] GOH E S M, YANG H Y, HAN Z J, *et al.* Controlled electroluminescence of n-ZnMgO/p-GaN light-emitting diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(26): 263506.
- [33] FANG X, WANG X H, ZHAO D X, *et al.* Electroluminescence of ZnO nanorods/ZnMgO films/p-SiC structure heterojunction LED [J]. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 2014, 59: 93-97.
- [34] TSAI S Y, HON M H, LU Y M. Fabrication of transparent p-NiO/n-ZnO heterojunction devices for ultraviolet photodetectors [J]. *Solid-State Electronics*, 2011, 63(1): 37-41.
- [35] SHI Z F, ZHAO L, XIA X C, *et al.* Effect of MgZnO barrier layer on the UV emission of n-ZnO/p-Si heterojunction diodes [J]. *Journal of Luminescence*, 2011, 131(8): 1645-1648.
- [36] QIAO Q, LI B H, SHAN C X, *et al.* Light-emitting diodes fabricated from small-size ZnO quantum dots [J]. *Materials Letters*, 2012, 74: 104-106.
- [37] MO X M, LONG H, WANG H N, *et al.* Enhanced ultraviolet electroluminescence and spectral narrowing from ZnO quantum dots/GaN heterojunction diodes by using high-k HfO₂ electron blocking layer [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(6): 063505.
- [38] WANG D K, WANG F, WANG Y P, *et al.* Interfacial emission adjustment in ZnO quantum dots/p-GaN heterojunction light-emitting diodes [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(5): 2798-2803.
- [39] TOYAMA T, TAKEUCHI H, YAMAGUCHI D, *et al.* Solution-processed ZnO nanocrystals in thin-film light-emitting diodes for printed electronics [J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 108(8): 084302.

[40] TOYAMA T, KAWASAKI H, ITATANI K, *et al.* Top-emission ultraviolet-light-emitting diodes containing solution-processed ZnO nanocrystals[J]. *Applied Physics Express*, 2011, 4(6): 065005.

[41] OMATA T, TANI Y, KOBAYASHI S, *et al.* Ultraviolet electroluminescence from colloidal ZnO quantum dots in an all-inorganic multilayer light-emitting device [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(6): 061104.

[42] SON D I, YOU C H, KIM W T, *et al.* White light-emitting diodes fabricated utilizing hybrid polymer - colloidal ZnO quantum dots [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(36): 365206.

[43] SON D I, KWON B W, PARK D H, *et al.* Emissive ZnO-graphene quantum dots for white-light-emitting diodes [J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(7): 465-471.

[44] 施周, 贺英, 蔡计杰, 等. ZnO@GQDs 核壳结构量子点的制备及性能研究[J]. *发光学报*, 2014, 35(2): 137-141.
SHI Z, HE Y, CAI JJ, *et al.* Synthesis and characterization of ZnO@Graphene quantum dots with core-shell structure [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2014, 35(2): 137-141. (in Chinese)

[45] CHEN J, PAN J Y, DU Q G, *et al.* Highly efficient white quantum dot light-emitting diode based on ZnO quantum dot [J]. *Applied Physics A*, 2014, 117(2): 589-591.

[46] HUANG H H, DUN C C, HUANG W X, *et al.* Solution-processed yellow-white light-emitting diodes based on mixed-solvent dispersed luminescent ZnO nanocrystals [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(26): 263506.

作者简介: 孙义(1991—), 男, 江苏徐州人, 硕士研究生, 主要从事氧化锌量子点发光二极管的研究。

E-mail: 220141185@seu.edu.cn

李青(1964—), 女, 江苏南京人, 博士, 教授, 主要从事平板器件电子学以及光电子器件与材料的研究。

E-mail: liqing@seu.edu.cn