利用热致延迟荧光材料提高InP/ZnS无镉量子点发光二极管的性能

林旺, 陈历相, 唐宇, 戈伟杰, 周林箭, 雷衍连*

西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715

*联系人, E-mail: yllel@swu.edu.cn

收稿日期: 2018-11-07; 接受日期: 2018-12-25; 网络出版日期: 2019-03-15

国家自然科学基金(编号: 11204247)和重庆市基础与前沿研究项目(编号: cstc2016jcyjA0371)资助

摘要 充分利用三重态激子是提高发光器件效率的重要途径. 磷光材料和热致延迟荧光材料(thermally activated delayed fluorescence, TADF)均可以实现对三重态激子的利用. 然而, 目前在量子点发光二极管中, 采用TADF材料来实现对三重态激子的利用进而提高发光效率的工作还很少. 本文采用了TADF材料4,5-二(9-咔唑基)-邻苯二腈(2CzPN)掺杂聚(9-乙烯基咔唑)(PVK)(1:5)作为空穴传输层(hole transporting layer, HTL), 制备了结构为ITO/PEDOT:PSS/PVK:2CzPN/InP/ZnS QDs/ZnO/Al的量子点发光器件. 结果表明, 2CzPN的引入可以提升器件的空穴传输效率, 使注入的电子和空穴趋于平衡; 同时, 通过2CzPN中的反系间窜越过程实现了对三重态激子的利用, 并通过HTL和量子点InP/ZnS之间的Förster能量转移过程提高了InP/ZnS无镉量子点发光二极管的效率, 使其最大发光亮度达到 513 cd/m^2 . 相比未掺杂控制器件的最大发光亮度(407 cd/m^2), 实现了26%的增长. 同时, 使得最大电流效率较未掺杂控制器件提高了4倍, 增加到 1.6 cd/A .

关键词 无镉量子点发光二极管, InP/ZnS量子点, 热致延迟荧光

PACS: 85.60.Jb, 68.65.Hb, 33.50.-j, 71.35.-y

1 引言

目前, 胶量子点(quantum dot, QD)已广泛应用于发光二极管^[1-3], 太阳能电池^[4], 生物成像^[5], 探测器^[6]等诸多方面. 其中, 基于胶量子点的发光二极管由于具有高色纯度, 发光颜色可调, 稳定性好等优点而成为下一代显示技术的有利竞争者^[7,8]. 自1994年胶量子点第一次应用于电致发光以来, 短短二十年间, 量

子点发光二极管受到了广泛关注和研究, 其性能也得到显著提高, 并已赶上甚至超过了有机发光二极管^[9,10]. 然而, 在这些量子点发光二极管中, 性能取得较大突破的主要是基于含镉(Cd)元素的量子点发光二极管. 尽管含镉量子点发光二极管具有优越的性能, 但是由于重金属镉元素的潜在毒性, 使含镉量子点发光二极管在实际应用中仍受到极大限制. 随着研究工作的不断进行, 除了这类含镉量子点以外, 一些不含镉

引用格式: 林旺, 陈历相, 唐宇, 等. 利用热致延迟荧光材料提高InP/ZnS无镉量子点发光二极管的性能. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2019, 49: 067003
Lin W, Chen L X, Tang Y, et al. Improving the performance of Cd-free quantum dot light-emitting diodes by incorporating the thermally activated delayed fluorescence molecules (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2019, 49: 067003, doi: 10.1360/SSPMA2018-00370

元素的无毒胶量子点不断出现, 例如基于 CuInS_2 、 ZnCuInS 、 ZnSe , 以及 InP 的量子点^[11-13]. 其中 CuInS_2 和 ZnCuInS 量子点的半峰宽较其他量子点的宽^[14], 这就使得其失去了量子点单色性好这一较为明显的优势. 另外, ZnSe 量子点由于其带宽限制, 相应的发光波长范围受限, 目前其发光波段多为蓝光^[15]. 相比较而言, 基于 InP 的量子点由于具有与含镉量子点相似的发光波长范围和较匹配的能带水平, 成为了替代含镉量子点最为合适的选择^[16-22]. 尽管如此, 由于这类 InP 量子点的量子产率较含镉量子点的要低, 基于 InP 的量子点发光二极管的发光效率还有待提高^[23-25].

众所周知, 在量子点发光二极管中, 直接电荷注入和能量转移是两个不同的发光机制. 通过提高其中任何一个过程均能提高器件的发光效率^[26-28]. 其中能量转移过程是指电荷传输层中形成的激子将其能量传递给邻近的量子点实现发光的过程. 因此, 要通过提高电荷传输层与量子点发光层间的能量转移来提高发光效率, 既可以通过增加能量供体的发射光谱与能量受体的吸收光谱间的交叠, 并减少能量供体与受体间的距离, 也可以通过提高内部激子利用率实现. 磷光材料由于具有较长的激子寿命, 且其三重态激子可以被利用来发光, 从而已被广泛应用于量子点发光二极管中^[29-31]. 然而, 不同于磷光材料, 在通常的有机荧光材料中, 仅有25%的单态激子可以退激辐射发光, 另外75%的三重态激子均以非辐射的形式退激, 从而对发光没有贡献. 与这些有机荧光材料不同, 热致延迟荧光(thermally activated delayed fluorescence, TADF)材料中单、三重态激子能级较为接近, 三重态激子很容易通过反系间窜越(reverse intersystem crossing, RISC)过程转变为单重态激子^[32,33], 从而增加激子利用率. 目前, 已有大量研究工作利用TADF材料收获激子从而提高传统有机发光二极管的效率^[34,35]. 然而, 目前尚未有研究小组将TADF材料用于无镉的量子点发光二极管中.

本文通过采用TADF材料4,5-二(9-咔唑基)-邻苯二腈(2CzPN), 将其以1:5的质量比掺入聚(9-乙炔基咔唑)(PVK)空穴传输层中, 提高器件的空穴传输效率, 使注入的电子和空穴趋于平衡. 另一方面, 由于2CzPN中的三重态激子可以通过RISC过程转变为单重态激子, 使得单重态激子数量增加, 并通过Förster能量转移将能量转移给邻近的发光层中的 InP/ZnS 量子点, 从而提高

了无镉 InP/ZnS 量子点发光二极管的发光效率, 使其最大发光亮度为 513 cd/m^2 . 相比未掺杂空穴传输层的控制器件而言, 实现了26%的增长. 同时, 使最大电流效率增加到 1.6 cd/A , 为未掺杂控制器件的4倍. 这些结果表明, 利用TADF材料可以非常有效地提高无镉量子点发光二极管的效率, 也为绿色环保量子点发光二极管的发展提供了新的思路.

2 器件制备与测量

InP/ZnS 无镉量子点购买于苏州星烁科技有限公司(浓度为 10 mg/mL , 光致发光量子产率为60%), 其结构如图1(a)所示. 2CzPN和PVK购于西安宝莱特光电科技有限公司. 其化学结构分别如图1(b)和(c)所示. 将2CzPN和PVK以相同的浓度 8 mg/mL 溶于氯苯溶液, 随后以2CzPN:PVK=1:5的质量比将2CzPN溶液掺入PVK溶液用于制备空穴传输层.

器件主要通过溶液旋涂法制备. 带有ITO的玻璃基片依次用玻璃清洗剂, 去离子水, 乙醇, 丙酮, 异丙醇清洗. 接着在大气环境下进行5 min的紫外臭氧处理. 在处理好的ITO玻璃基片上以 3000 r/min 的速度旋涂PEDOT:PSS(4083)水溶液, 再以 150°C 退火10 min后传入手套箱中. 空穴传输层PVK和PVK:2CzPN分别以相同的转速 2000 r/min 旋涂在PEDOT:PSS薄膜上, 并以 120°C 退火20 min. 接着发光层 InP/ZnS 量子点和电子传输层 ZnO 分别以 2000 r/min 和 1500 r/min 的速度旋涂

图1 (网络版彩图) (a) InP/ZnS 量子点的结构图; (b) PVK和(c) 2CzPN的分子结构示意图

Figure 1 (Color online) (a) The diagram of InP/ZnS QD; molecular structure of (b) PVK and (c) 2CzPN.

并退火. 最后Al电极在气压低于 5×10^{-5} Pa的高真空条件下进行真空沉积. 从而制备出结构为ITO/PEDOT:PSS/PVK:2CzPN/InP/ZnS QDs/ZnO/Al的目标器件以及结构为ITO/PEDOT:PSS/PVK/InP/ZnS QDs/ZnO/Al的参考器件. 器件的光电性能表征均在大气环境下进行. 将封装好的器件连接到发光二极管测试系统进行电流-亮度-电压(J - L - V)特性曲线表征. 电压由Keithley 2400提供, 电致发光光谱以及发光强度由PR650测得. 吸收光谱和光致发光谱分别由紫外可见分光光度计和光纤光谱仪(海洋光学USB4000-UV-VIS)测得. 扫描电子显微镜(SEM)图像是由扫描电镜仪器(LEO 1530场发射)拍摄. 具体测量过程与文献[36]报道一致.

3 结果与讨论

图2(a)和(b)分别为无镉量子点发光二极管的器件结构和能级结构图. 如图2(b)所示, 在未加入2CzPN的情况下, 电子很容易进入到InP/ZnS量子点发光层中.

由于空穴传输层PVK的最低未占据分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)能级较高, 电子被有效地阻挡在量子点发光层中. 然而, 由于空穴注入相对较电子注入困难, 使得电荷平衡难以控制. 不仅如此, 在空穴传输层与量子点发光层界面处还有大量空穴堆积, 并会以非辐射复合方式造成发光层中的激子湮灭, 从而降低发光效率. 加入2CzPN后, 由于2CzPN的LUMO能级与量子点的导带间较小的能级差, 过剩的电子可以进入2CzPN中与空穴复合形成激子, 从而减少界面处的电荷堆积. 图2(c)中表示, 量子点的发射光谱的发光峰位为572 nm, 其半峰宽为64 nm, 具有较好的单色性. 另外, InP/ZnS量子点的吸收谱和PVK:2CzPN空穴传输层的发射光谱间有较为明显的交叠, 这表明二者之间可以发生能量转移. 如图2(d)所示, 注入2CzPN的电子和空穴首先在2CzPN中复合形成单重态或三重态的激子. 由于TADF材料2CzPN中的单/三重态能级间隙较小, 三重态的激子可以通过RISC过程转变为单态激子^[37], 进而将能量转移给发光层的

图2 (网络版彩图) (a) 量子点发光二极管的器件结构图; (b) 量子点发光二极管的能级示意图; (c) InP/ZnS QD的吸收光谱及2CzPN, InP/ZnS的光致发光(PL)谱; (d) 量子点发光二极管中的电致发光的发光机制

Figure 2 (Color online) (a) The schematic of quantum dot light-emitting diode (QLED); (b) the energy diagrams of QLED with the HTL PVK:2CzPN; (c) the UV-visible absorption spectrum of InP/ZnS QDs, and normalized PL spectra of 2CzPN and nP/ZnS QDs; (d) diagram of electroluminescence emission in the QLED with HTL of 2CzPN:PVK.

量子点InP/ZnS, 并退激辐射发光.

为探究2CzPN掺杂所带来的影响, 首先在相同的基底(ITO/PEDOT:PSS)上制备了未掺杂的PVK薄膜和掺杂的PVK:2CzPN薄膜, 并利用扫描电子显微镜(SEM)对PVK及掺杂的PVK:2CzPN薄膜表面进行了表征. 如图3(a)和(b)所示, 在PEDOT:PSS上面的PVK与PVK:2CzPN薄膜, 其表面形貌基本一致, 均无明显聚集颗粒. 这表明2CzPN的加入对空穴传输层表面形貌几乎没有影响. 此外, 2CzPN的加入也没有影响器件的发光峰位. 如图4(a)所示, 空穴传输层分别为PVK和PVK:2CzPN的无镉量子点发光二极管在偏压为10 V时电致发光光谱显示二者的发光峰位几乎完全一致, 且没有其他发光峰位出现. 这表明, 在空穴传输层PVK中掺入少量的2CzPN并不会引起杂散光出现, 所有的发光均还是来自InP/ZnS量子点. 然而, 在相同偏压下, 空穴传输层为PVK:2CzPN的无镉量子点发光二极管的发光峰位更高, 表明发光更强. 这就更加确定了2CzPN的掺入不会影响无镉量子点发光二极管的发光峰位, 但可以使其发光增强.

为进一步分析发光增强的原因, 我们还制备了单

图3 样品表面SEM图. (a) 纯PVK薄膜; (b) PVK:2CzPN掺杂薄膜

Figure 3 SEM images of the (a) pristine PVK thin film and (b) hybrid PVK:2CzPN thin film.

空穴器件ITO/PEDOT:PSS/PVK/InP/ZnS QDs/Au及ITO/PEDOT:PSS/PVK:2CzPN/InP/ZnS QDs/Au. 由图4(b)中的电流密度-电压曲线可以看出, 当2CzPN掺杂到PVK中, 在相同的偏压下, 电流密度明显提高. 这表明2CzPN的加入有利于空穴的注入和运输, 使注入的电子和空穴更加趋于平衡, 进而有利于提高器件的发光效率. 另一方面, 由于电子传输层ZnO的电子迁移率 $\sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 远大于PVK的空穴迁移率 $\sim 2.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ^[38], 会导致器件内的电子过剩. 过剩的电子有可能会进入到空穴传输层中与空穴复合形成激子. 当在空穴传输层PVK中掺入2CzPN, 由于2CzPN的LOMO能级较低, 使得过剩的电子可以更容易进入空穴传输层, 进而有更多的激子产生, 减少器件的漏电流. 同时, 还可以减少空穴传输层与发光层界面处空

图4 (网络版彩图) (a) 空穴传输层为PVK和PVK:2CzPN对应的无镉量子点发光二极管的EL光谱; (b) 基于PVK和PVK:2CzPN的单空穴器件的电流密度-电压特性曲线

Figure 4 (Color online) (a) Normalized EL spectra measured for QLEDs with HTL PVK and PVK:2CzPN respectively; (b) J - V characteristics obtained for hole only devices based on PVK and PVK:2CzPN.

穴堆积, 进而减少界面处的激子湮灭. 在2CzPN中所形成的三重态激子通过RISC转变为单态激子, 再将能量转移给邻近的量子点, 并退激辐射发光. 这表明TADF材料2CzPN的加入不仅可以提高空穴的注入, 减少漏电流和激子湮灭, 还可以增加激子的利用率, 进而提高器件发光效率.

图5展示了无镉量子点发光二极管的器件性能表现. 如图5(a)所示, 在相同的偏压下, 空穴传输层PVK与PVK:2CzPN对应器件的电流密度基本一致. 但是从 L - V 曲线(如图5(b)所示)中可以发现, 空穴传输层为PVK:2CzPN所对应的无镉量子点发光二极管的开启电压(发光强度为 1 cd/m^2 时对应的电压)为 3.8 V , 明显低于空穴传输层为PVK对应的无镉量子点发光二极管的开启电压 5 V . 这说明2CzPN加入到空穴传输层PVK中以后, 器件的漏电流减小了, 注入的电子和空穴趋于平衡, 更多的空穴与电子复合形成了激子. 同时, 在空穴传输层PVK:2CzPN中形成的三重态激子通过RISC过程会转变为单态激子, 进而将能量转移给邻近的量子点并退激辐射发光, 从而使得无镉量子点发光二极

管的发光效率明显提高.

此外, 在相同偏压下, 掺杂2CzPN后, 无镉量子点发光二极管的发光强度明显增强(如图5(b)所示), 使得最大发光强度从 407 cd/m^2 增加到 513 cd/m^2 . 图5(b)插图为偏压为 10 V 时, 无镉量子点发光二极管点亮的照片, 呈现明显的黄绿光. 图5(c)中表示, 在相同偏压下, 掺杂2CzPN后, 无镉量子点发光二极管的电流效率明显提高, 最大的电流效率从 0.4 cd/A 增加到 1.6 cd/A . 图5(d)显示的该器件发光的CIE为 $(0.45, 0.53)$, 与图5(b)插图中显示的器件的黄绿光一致. 这些结果均表明TADF材料2CzPN的加入不仅可以提高空穴的注入, 在一定程度上平衡了电子和空穴注入速率, 还能够有效地提高对空穴传输层内的三重态激子利用, 进而使得更多的激子参与辐射复合, 从而提高无镉量子点发光二极管的发光效率.

4 结论

本文将单、三重态激子能级较为接近的热致延迟

图5 (网络版彩图)空穴传输层为PVK和PVK:2CzPN的器件的(a)电流密度-电压图; (b) 发光强度-电压变化曲线(插图为基于空穴传输层PVK:2CzPN的器件点亮实物图); (c) 电流效率-电压特性曲线以及(d)色坐标图

Figure 5 (Color online) (a) J - V characteristics; (b) L - V characteristics and (c) the luminous efficiency measured for the devices based on HTLs PVK and PVK:2CzPN; (d) CIE value of the QLED with PVK:2CzPN at the maximum luminance. The inset in (b): A photo picture taken for a QLED with HTL PVK:2CzPN emitting light.

荧光材料2CzPN掺入到无镉量子点发光二极管的空穴传输层PVK中. 通过RISC过程将掺杂空穴传输层PVK:2CzPN中的三重态激子转变为单态激子, 从而增加单态激子数量. 空穴传输层中的单态激子又可以通过Förster能量转移过程转移能量给邻近发光层中的InP/ZnS量子点, 进一步退激辐射发光, 使得器件的发光增强. 基于PVK:2CzPN空穴传输层的无镉量子点发光二极管的性能得到了明显的提高. 首先, 无镉量子点

发光二极管的开启电压从5 V降低至3.8 V, 表明电荷注入水平提高, 电子和空穴趋于平衡. 其次, 其最大发光亮度为513 cd/m², 相比未掺杂空穴传输层PVK对应的控制器件, 实现了26% 的增长. 同时, 其最大电流效率增加到1.6 cd/A, 为未掺杂控制器件的4倍. 这些结果表明, 利用TADF材料可以非常有效地提高无镉量子点发光二极管的效率, 为实现无镉量子点发光二极管的应用提供了有效方法.

参考文献

- 1 Wang H C, Lin S Y, Tang A C, et al. Mesoporous silica particles integrated with all-inorganic CsPbBr₃ perovskite quantum-dot nanocomposites (MP-PQDs) with high stability and wide color gamut used for backlight display. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 7924–7929
- 2 Kim H M, Kim J, Jang J. Quantum-dot light-emitting diodes with a perfluorinated ionomer-doped copper-nickel oxide hole transporting layer. *Nanoscale*, 2018, 10: 7281–7290
- 3 Jo J H, Kim J H, Lee K H, et al. High-efficiency red electroluminescent device based on multishelled InP quantum dots. *Opt Lett*, 2016, 41: 3984
- 4 Wu Y, Yan X, Zhang X, et al. Photovoltaic performance of a nanowire/quantum dot hybrid nanostructure array solar cell. *Nanoscale Res Lett*, 2018, 13: 62
- 5 Chen C W, Wu D Y, Chan Y C, et al. Evaluations of the chemical stability and cytotoxicity of CuInS₂ and CuInS₂/ZnS core/shell quantum dots. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 2852–2860
- 6 Ma W Q, Yang X J, Chong M, et al. Voltage tunable two-color InAs/GaAs quantum dot infrared photodetector. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 013502
- 7 Ji W, Shen H, Zhang H, et al. Over 800% efficiency enhancement of all-inorganic quantum-dot light emitting diodes with an ultrathin alumina passivating layer. *Nanoscale*, 2018, 10: 11103–11109
- 8 Zhu B, Ji W, Duan Z, et al. Low turn-on voltage and highly bright Ag-In-Zn-S quantum dot light-emitting diodes. *J Mater Chem C*, 2018, 6: 4683–4690
- 9 Manders J R, Qian L, Titov A, et al. High efficiency and ultra wide color gamut quantum dot LEDs for next generation displays. *J Soc Inf Disp*, 2015, 23: 523–528
- 10 Dai X, Zhang Z, Jin Y, et al. Solution-processed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots. *Nature*, 2014, 515: 96–99
- 11 Kim J H, Yang H. High-efficiency Cu-In-S quantum-dot-light-emitting device exceeding 7%. *Chem Mater*, 2016, 28: 6329–6335
- 12 Xiang C, Koo W, Chen S, et al. Solution processed multilayer cadmium-free blue/violet emitting quantum dots light emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 053303
- 13 Zhang Y, Xie C, Su H, et al. Employing heavy metal-free colloidal quantum dots in solution-processed white light-emitting diodes. *Nano Lett*, 2011, 11: 329–332
- 14 Song W S, Lee S H, Yang H. Fabrication of warm, high CRI white LED using non-cadmium quantum dots. *Opt Mater Express*, 2013, 3: 1468
- 15 Ji W, Jing P, Xu W, et al. High color purity ZnSe/ZnS core/shell quantum dot based blue light emitting diodes with an inverted device structure. *Appl Phys Lett*, 2013, 103: 053106
- 16 Chibli H, Carlini L, Park S, et al. Cytotoxicity of InP/ZnS quantum dots related to reactive oxygen species generation. *Nanoscale*, 2011, 3: 2552–2559
- 17 Lovingood D D, Strouse G F. Microwave induced *in-situ* active ion etching of growing InP nanocrystals. *Nano Lett*, 2008, 8: 3394–3397
- 18 Xie R, Peng X. Synthesis of Cu-doped InP nanocrystals (d-dots) with ZnSe diffusion barrier as efficient and color-tunable NIR emitters. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 10645–10651
- 19 Tamang S, Beaune G, Texier I, et al. Aqueous phase transfer of InP/ZnS nanocrystals conserving fluorescence and high colloidal stability. *ACS Nano*, 2011, 5: 9392–9402
- 20 Huang K, Demadrille R, Silly M G, et al. Internal structure of InP/ZnS nanocrystals unraveled by high-resolution soft X-ray Photoelectron

- Spectroscopy. *ACS Nano*, 2010, 4: 4799–4805
- 21 Narayanaswamy A, Feiner L F, Meijerink A, et al. The effect of temperature and dot size on the spectral properties of colloidal InP/ZnS core-shell quantum dots. *ACS Nano*, 2009, 3: 2539–2546
- 22 Ryu E, Kim S, Jang E, et al. Step-wise synthesis of InP/ZnS core-shell quantum dots and the role of Zinc acetate. *Chem Mater*, 2009, 21: 573–575
- 23 Ippen C, Greco T, Wedel A. InP/ZnSe/ZnS: A novel multishell system for InP quantum dots for improved luminescence efficiency and its application in a light-emitting device. *J Inf Display*, 2012, 13: 91–95
- 24 Wang H C, Zhang H, Chen H Y, et al. Cadmium-free InP/ZnSeS/ZnS heterostructure-based quantum dot light-emitting diodes with a ZnMgO electron transport layer and a brightness of over 10000 cd m^{-2} . *Small*, 2017, 13: 1603962
- 25 Jang I, Kim J, Ippen C, et al. Inverted InP quantum dot light-emitting diodes using low-temperature solution-processed metal-oxide as an electron transport layer. *Jpn J Appl Phys*, 2015, 54: 02BC01
- 26 Li X, Zhao Y B, Fan F, et al. Bright colloidal quantum dot light-emitting diodes enabled by efficient chlorination. *Nat Photon*, 2018, 12: 159–164
- 27 Park Y R, Choi W K, Hong Y J. Hole barrier height reduction in inverted quantum-dot light-emitting diodes with vanadium(V) oxide/poly(N-vinylcarbazole) hole transport layer. *Appl Phys Lett*, 2018, 113: 043301
- 28 Chen L, Chen Q, Lei Y, et al. *In situ* investigation of energy transfer in hybrid organic/colloidal quantum dot light-emitting diodes via magneto-electroluminescence. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 22373–22378
- 29 Adachi C, Baldo M A, Thompson M E, et al. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device. *J Appl Phys*, 2001, 90: 5048–5051
- 30 Baldo M A, O'Brien D F, You Y, et al. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature*, 1998, 395: 151–154
- 31 Zhang Y Q, Cao X A. Electroluminescence of green CdSe/ZnS quantum dots enhanced by harvesting excitons from phosphorescent molecules. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 253115
- 32 Endo A, Sato K, Yoshimura K, et al. Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 083302
- 33 Goushi K, Yoshida K, Sato K, et al. Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion. *Nat Photon*, 2012, 6: 253–258
- 34 Zhang D, Duan L, Li C, et al. High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using sensitizing hosts with a small singlet-triplet exchange energy. *Adv Mater*, 2014, 26: 5050–5055
- 35 Nakanotani H, Higuchi T, Furukawa T, et al. High-efficiency organic light-emitting diodes with fluorescent emitters. *Nat Commun*, 2014, 5: 4016
- 36 Chen L, Lee M H, Wang Y, et al. Interface dipole for remarkable efficiency enhancement in all-solution-processable transparent inverted quantum dot light-emitting diodes. *J Mater Chem C*, 2018, 6: 2596–2603
- 37 Uoyama H, Goushi K, Shizu K, et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, 2012, 492: 234–238
- 38 Lin Q, Shen H, Wang H, et al. Cadmium-free quantum dots based violet light-emitting diodes: High-efficiency and brightness via optimization of organic hole transport layers. *Org Electron*, 2015, 25: 178–183

Improving the performance of Cd-free quantum dot light-emitting diodes by incorporating the thermally activated delayed fluorescence molecules

LIN Wang, CHEN LiXiang, TANG Yu, GE WeiJie, ZHOU LinJian & LEI YanLian^{*}

School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China

Cadmium-free quantum-dot light-emitting diodes (QLEDs) are the potential candidate for next generation displays due to its non-toxicity, tunable colors, saturated color emission, high luminescence efficiency, and simple fabrication process. Several methods have been proposed to improve the performance of QLEDs through synthesizing new quantum dots and charge transporting materials, optimizing the device architecture, modifying the device interfaces, and engineering the fabrication process. On the other hand, the full utilization of triplet excitons would be another important pathway to improve the efficiency of QLEDs since most triplet excitons are usually lost in fluorescence light-emitting diodes. Both the phosphorescent materials and thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials have been proposed to realize the utilization of triplet excitons. However, in QLEDs, the use of TADF materials to achieve the use of triplet excitons to improve the luminous efficiency is still rare. Here, the TADF molecule of 2CzPN was incorporated into PVK hole-transporting layer (HTL) with the ratio of 1:5 to achieve hybrid HTL PVK: 2CzPN, through which QLEDs with the architecture ITO/PEDOT:PSS/PVK:2CzPN/InP/ZnS QDs/ZnO/Al were fabricated and measured. The results show that the incorporation of 2CzPN into PVK HTL enhances the hole transport efficiency, leading to a more balance of electrons and holes in the device. Moreover, the use of triplet excitons is achieved by the reverse intersystem crossing process in 2CzPN, and the efficiency of InP/ZnS cadmium-free QLEDs is improved by the following Förster energy transfer process between the doped HTL and quantum dots InP/ZnS. Its maximum luminous brightness is 513 cd/m^2 . A 26% increase was achieved compared to the maximum luminance of the undoped control device (407 cd/m^2). At the same time, the maximum current efficiency is increased by 4 times compared to the undoped control device, increasing to 1.6 cd/A .

Cd-free quantum-dot light-emitting diode, InP/ZnS quantum dot, thermally activated delayed fluorescence

PACS: 85.60.Jb, 68.65.Hb, 33.50.-j, 71.35.-y

doi: [10.1360/SSPMA2018-00370](https://doi.org/10.1360/SSPMA2018-00370)