(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2019 年 7 月 4 日 (04.07.2019)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2019/129256 A1

(51) 国际专利分类号:
H01L 51/50 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/125202

(22) 国际申请日: 2018 年 12 月 29 日 (29.12.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201711468582.6	2017年12月29日 (29.12.2017)	CN
201711468692.2	2017年12月29日 (29.12.2017)	CN
201711468616.1	2017年12月29日 (29.12.2017)	CN
201711468934.8	2017年12月29日 (29.12.2017)	CN

(71) 申请人: **TCL 集团股份有限公司 (TCL CORPORATION)** [CN/CN]; 中国广东省惠州市仲恺高新技术开发区十九号小区, Guangdong 516006 (CN)。

(72) 发明人: **向超宇 (XIANG, Chaoyu)**; 中国广东省惠州市仲恺高新技术开发区十九号小区, Guangdong 516006 (CN)。 **王雄志 (WANG, Xiongzhi)**; 中国广东省惠州市仲恺高新技术开发区十九号小区, Guangdong 516006 (CN)。 **李乐 (LI, Le)**; 中国广东省惠州市仲恺高新技术开发区十九号小区, Guangdong 516006 (CN)。 **张涛 (ZHANG, Tao)**; 中国广东省惠州市仲恺高新技术开发区十九号小区, Guangdong 516006 (CN)。 **辛征航 (XIN, Zhenghang)**; 中国广东省惠州市仲恺高新技术开发区十九号小区, Guangdong 516006 (CN)。

(54) **Title:** QUANTUM DOT LIGHT EMITTING DIODE, MANUFACTURING METHOD THEREFORE, AND COMPOSITE MATERIAL

(54) **发明名称**: 量子点发光二极管及其制备方法和复合材料

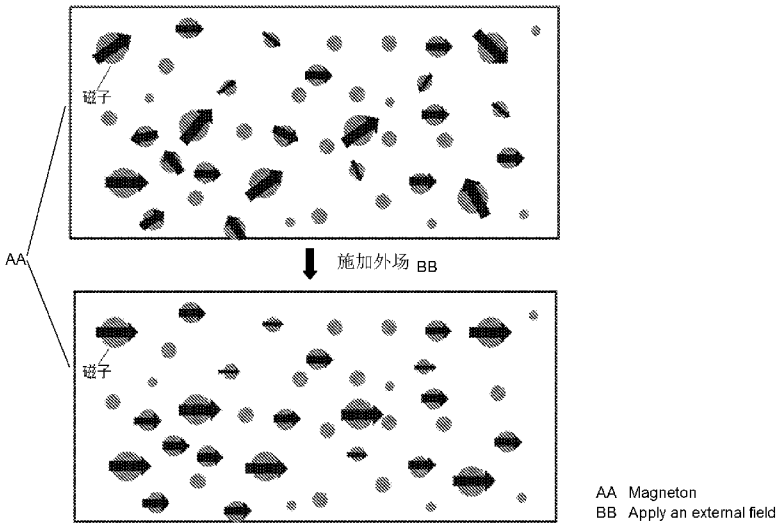

图 1

(57) **Abstract:** A quantum dot light emitting diode, comprising an anode, a cathode, and a quantum dot light emitting layer between the anode and the cathode. A carrier functional layer is provided between the anode and the cathode, and the carrier functional layer contains a magnetic material. The magnetic material can adjust the carrier mobility (such as hole mobility or electron mobility), thereby improving the injection balance of carriers. Therefore, the carrier functional layer is provided in a quantum dot light emitting diode device, effectively improving the light emitting efficiency and stability of the device.

(57) **摘要**: 一种量子点发光二极管，包括阳极、阴极以及位于所述阳极和所述阴极之间的量子点发光层，所述阳极和所述阴极之间设置有载流子功能层，所述载流子功能层含有磁性材料。因磁性材料可以调节载流子迁移率（如空穴迁移率或电子迁移率），从而改善载流子的注入平衡，因此，将该载流子功能层设在量子点发光二极管器中可以有效提高器件的发光效率和稳定性。

WO 2019/129256 A1

[见续页]

李雪(LI, Xue)；中国广东省惠州市仲恺高新技术开发区十九号小区, Guangdong 516006 (CN)。

(74) 代理人：深圳中一专利商标事务所(SHENZHEN ZHONGYI PATENT AND TRADEMARK OFFICE)；中国广东省深圳市福田区深南中路1014号老特区报社四楼（5号信箱），Guangdong 518028 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

量子点发光二极管及其制备方法和复合材料

技术领域

[0001] 本发明属于显示技术领域，具体涉及一种量子点发光二极管及其制备方法和复合材料。

背景技术

[0002] 量子点发光二极管（Quantum Dot Light Emitting Diodes，QLED）是基于无机纳米晶的量子点材料的发光器件，由于其具有波长可调、发射光谱窄、稳定性高、电致发光量子产率高等优点，成为下一代显示技术的有力竞争者。通常在多层结构的QLED器件中，影响其发光效率的重要一点是载流子平衡问题。通常可迁移空穴由阳极经空穴注入层、空穴传输层到达量子点发光层，并与由阴极经电子注入层、电子传输层迁移的电子复合形成激子，进而激子辐射发射光子。值得注意的是，过多的空穴或电子都会产生三粒子系统而致使产生的激子淬灭，从而降低器件发光效率和稳定性。因此，在不同类型器件中，改变载流子迁移率，改善载流子注入平衡是提高器件效率和稳定性的有效方法。

[0003] 近年来，由于喷墨打印技术具有高精度、无需光罩（Mask）、非接触性、按需打印等优点而受到人们的广泛关注。其中，基于溶液的功能性材料和先进的喷墨打印设备来制作光电器件，可有效提高材料利用率、降低成本，并提高生产效率。但该技术的核心问题是喷墨打印设备对墨水的要求较高，包括墨水化学成分、物理性能、配置方法、打印前后处理方法等，这给墨水配制带来巨大的挑战。除此之外还必须考虑墨水是否会对器件的其他结构造成物理或化学性质的改变和损毁。

发明概述

技术问题

[0004] 本发明的目的在于提供一种量子点发光二极管及其制备方法和复合材料，旨在解决现有量子点发光二极管器件中载流子注入不平衡，从而影响器件的发光效率和稳定性的技术问题。

问题的解决方案

技术解决方案

[0005] 为实现上述发明目的，本发明采用的技术方案如下：

[0006] 一种量子点发光二极管，包括阳极、阴极以及位于所述阳极和所述阴极之间的量子点发光层，所述阳极和所述阴极之间设置有载流子功能层，所述载流子功能层含有磁性材料。

[0007] 一种量子点发光二极管的制备方法，包括如下步骤：

[0008] 提供基底；

[0009] 在所述基底上制备载流子功能层；其中，所述载流子功能层含有由磁性材料。

[0010] 一种复合材料，所述复合材料由载流子功能材料和磁性材料组成。

发明的有益效果

有益效果

[0011] 本发明提供的量子点发光二极管中设置特有的载流子功能层，该载流子功能层中含有磁性材料，因磁性材料可以调节载流子迁移率（如空穴迁移率或电子迁移率），从而改善载流子的注入平衡，因此，将该载流子功能层设在量子点发光二极管器中可以有效提高器件的发光效率和稳定性。

[0012] 本发明提供的量子点发光二极管的制备方法，直接在基底上制备含有磁性材料的载流子功能层，工艺简单易行，最终制得的器件可以改善载流子的注入平衡，因此，具有很好的发光效率和稳定性。

[0013] 本发明提供的复合材料，由载流子功能材料和磁性材料组成，因磁性材料可以调节载流子迁移率（如电子迁移率），从而改善载流子的注入平衡，因此，该复合材料可很好地用于制备QLED器件的电子功能层（此时载流子功能材料为电子功能材料）或空穴功能层（此时载流子功能材料为空穴功能材料），可有效提高器件的发光效率和稳定性。

对附图的简要说明

附图说明

[0014] 图1为本发明的磁性材料施加外场前后的磁矩方向变化图；

[0015] 图2（a）为本发明实施例一种QLED器件的结构示意图；

[0016] 图2（b）为本发明实施例一种QLED器件的结构示意图；

[0017] 图3（a）为本发明实施例一种QLED器件的结构示意图；

[0018] 图3（b）为本发明实施例一种QLED器件的结构示意图；

[0019] 图3（c）为本发明实施例一种QLED器件的结构示意图；

[0020] 图4（a）为本发明实施例一种QLED器件的结构示意图；

[0021] 图4（b）为本发明实施例一种QLED器件的结构示意图；

[0022] 图5（a）为本发明实施例一种QLED器件的结构示意图；

[0023] 图5（b）为本发明实施例一种QLED器件的结构示意图；

[0024] 图5（c）为本发明实施例一种QLED器件的结构示意图；

[0025] 图6（a）为本发明实施例一种QLED器件的结构示意图；

[0026] 图6（b）为本发明实施例一种QLED器件的结构示意图；

[0027] 图7为本发明实施例中一种QLED器件的制备方法流程图；

[0028] 图8为本发明实施例1中不同厚度的磁性层对QLED器件发光效率影响图；

[0029] 图9为本发明实施例4中铁掺杂对氧化锌薄膜的载流子迁移率的影响图；

[0030] 图10为本发明实施例5中铁掺杂对QLED器件发光效率影响图；

[0031] 图11为本发明实施例6中钴掺杂对氧化钛薄膜的载流子迁移率的影响图；

[0032] 图12为本发明实施例7中铁掺杂对QLED器件发光效率影响图；

[0033] 图13为本发明实施例8中铁掺杂对Poly-TPD薄膜的载流子迁移率的影响图；

[0034] 图14为本发明实施例9中铁掺杂对QLED器件发光效率影响图。

发明实施例

本发明的实施方式

[0035] 为了使本发明要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白，以下结合附图和实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

[0036] 载流子在磁场中运动时会受到磁场作用力及磁子的散射作用力而使其运动轨迹发生偏转，从而改变载流子迁移率。在磁性材料中，由于存在长程有序的磁矩，载流子运动会受到磁子、声子以及铁磁/非磁界面散射作用，从而改变载流子

迁移率。因此，本发明实施例中，在QLED器件中引入磁性材料来改变载流子迁移率，改善器件中的载流子注入平衡，进而提高器件效率和稳定性。具体通过引入表面修饰剂和控制墨水组成，并加入墨水调节器、配制出适合喷墨打印的含磁性材料的墨水，这种含磁性材料的墨水应用于光电转换器件后可用于提升器件的效率。具体地，本发明实施例中，利用磁性材料改变载流子迁移率这一特点，通过在电子功能层（即电子注入层和/或电子传输层）、空穴功能层（即空穴注入层和/或空穴传输层）掺杂引入磁性材料，以及在各功能层界面引入由磁性材料组成的磁性层（即电子调节层或空穴调节层）等方式，来改善QLED器件中的载流子注入平衡，提高器件的发光性能和稳定性。

[0037] 具体地，磁性材料的作用原理有：

[0038] a)一方面，磁性材料可改变载流子迁移率。

[0039] 对由磁性材料功能层制备的QLED器件施加电场后，载流子受电场作用力沿着电场方向运动，但此时部分载流子会受到材料杂质或缺陷散射、声子散射作用而改变运动轨迹，从而造成载流子迁移率的改变。同时，这种变化大小与温度、杂质态缺陷数量等因素密切相关。当存在外加磁场时，载流子在运动过程中会受到洛伦兹力的作用而使载流子运动轨迹偏转，从而在两侧积累形成电场（霍尔效应），造成载流子迁移率的改变。而对于磁性材料，其自发存在的磁子，会对载流子产生磁子散射、从而造成运动轨迹的偏转，从而导致载流子迁移率改变。在铁磁性材料中由于存在的多种散射作用造成载流子迁移率变化可达2~3个数量级之多，而量子点发光二极管器件因载流子迁移率不同而存在注入不平衡问题，因此可以通过在量子点发光二极管器件中引入磁性材料来调节载流子迁移率，从而改善载流子注入平衡，提高器件效率。

[0040] b)另一方面，磁性材料可改变真空能级。

[0041] 用磁性材料在QLED器件各功能层的界面作为磁性层(Magnetic Layer，ML)时，即为本发明实施例的电子调节层或空穴调节层；由于磁性材料的磁矩大小和取向不一，使载流子通过界面时需要克服不同势垒高度，从而造成真空能级改变。通常在QLED器件中，改变真空能级能够降低载流子（如电子或空穴）注入势垒，从而改善器件中的载流子注入平衡，进而提高器件效率和稳定性。

[0042] 磁性材料可分为两种，一种是导电磁性材料，一种是绝缘磁性材料。通过控制磁性材料的磁矩大小和取向，改变界面的真空能级，从而调控载流子通过界面时需克服的势垒高度，达到改善载流子注入平衡的效果，进而提高器件效率和稳定性。制备方法可以使用真空法制备常见的铁磁性材料，如分子束外延、物理气相沉积法、磁控溅射法、纳米粒子束流复合沉积法等。但对于绝缘磁性材料，可以采用硫化、挤压、压延、注射成型等方法。

[0043] c)还一方面，施加外场对磁性材料的影响。

[0044] 当磁性材料以颗粒尺寸分散在电子功能层或空穴功能层时，施加外场后颗粒被磁化，其磁矩沿磁场方向排列，此时撤去外加磁场磁性材料的磁矩排列方向依旧不变（如图1所示）。薄膜内磁矩方向的排列随着外场的变化而改变，其载流子迁移率也随之改变，因此可以通过施加外场来改善载流子注入平衡，优化器件性能。

[0045] 本发明实施例中的磁性材料包括导电磁性材料和/或绝缘磁性材料。所述导电磁性材料选自铁单质、铁合金、铁氧化物、钴单质、钴合金、钴氧化物、镍单质、镍合金和镍氧化物中的至少一种；所述绝缘磁性材料选自铁氧体和磁性橡胶中的至少一种。根据磁性材料的作用原理，本发明实施例中，通过在电子功能层（即电子注入层和/或电子传输层）、空穴功能层（即空穴注入层和/或空穴传输层）掺杂引入磁性材料，以及在各功能层界面引入由磁性材料组成的磁性层（即电子调节层或空穴调节层）等方式，来改善QLED器件中的载流子注入平衡，提高器件的发光性能和稳定性。下面进行详细阐述。

[0046] 一方面，本发明实施例中，提供一种量子点发光二极管，包括阳极、阴极以及位于所述阳极和所述阴极之间的量子点发光层，所述阳极和所述阴极之间设置有载流子功能层，所述载流子功能层含有磁性材料。

[0047] 本发明实施例提供的量子点发光二极管中设置特有的载流子功能层，该载流子功能层中含有磁性材料，因磁性材料可以调节载流子迁移率（如空穴迁移率或电子迁移率），从而改善载流子的注入平衡，因此，将该载流子功能层设在量子点发光二极管器中可以有效提高器件的发光效率和稳定性。

[0048] 具体地，将磁性材料制成空穴调节层或电子调节层。在本发明一实施例中，一

种量子点发光二极管包括阳极、阴极以及位于所述阳极和所述阴极之间的量子点发光层，所述阳极和所述量子点发光层之间还设置有所述载流子功能层即为空穴调节层，所述空穴调节层含有磁性材料。进一步地，所述阳极与所述量子点发光层之间设置有空穴传输层，所述空穴调节层位于所述阳极与所述空穴传输层之间（如图2a所示），或者所述空穴调节层位于所述空穴传输层与所述量子点发光层之间（如图2b所示）。或者，所述阳极与所述量子点发光层之间层叠设置有空穴注入层和空穴传输层，所述空穴注入层与所述阳极相邻，所述空穴传输层与所述量子点发光层相邻；所述空穴调节层位于所述阳极与所述空穴注入层之间（如图3c所述），或者所述空穴调节层位于所述空穴注入层与所述空穴传输层之间（如图3b所示），或者所述空穴调节层位于所述空穴传输层与所述量子点发光层之间（如图3a所示）。在一实施例中，当所述空穴调节层由导电磁性材料组成时，所述空穴调节层的厚度为1-10nm；在另一实施例中，当所述空穴调节层由绝缘磁性材料组成时，所述空穴调节层的厚度为1-5nm。

[0049] 另一实施例中，一种量子点发光二极管包括阳极、阴极以及位于所述阳极和所述阴极之间的量子点发光层，所述阴极和所述量子点发光层之间还设置有所述载流子功能层即为电子调节层，所述电子调节层含有磁性材料。进一步地，所述阴极与所述量子点发光层之间设置有电子传输层，所述电子调节层位于所述阴极与所述电子传输层之间（如图4a所示），或者所述电子调节层位于所述电子传输层与所述量子点发光层之间（如图4b所示）。或者，所述阴极与所述量子点发光层之间层叠设置有电子注入层和电子传输层，所述电子注入层与所述阴极相邻，所述电子传输层与所述量子点发光层相邻；所述电子调节层位于所述阴极与所述电子注入层之间（如图5c所示），或者所述电子调节层位于所述电子注入层与所述电子传输层之间（如图5a所示），或者所述电子调节层位于所述电子传输层与所述量子点发光层之间（如图5b所示）。更进一步地，所述阳极和所述量子点发光层之间还设置有空穴调节层，所述空穴调节层含有所述磁性材料。在一实施例中，当所述电子调节层由导电磁性材料组成时，所述电子调节层的厚度为1-10nm；在另一实施例中，当所述电子调节层由绝缘磁性材料组成时，所述电子调节层的厚度为1-5nm。

[0050] 磁性材料在QLED器件中作为界面时，由于磁性材料的磁矩大小和取向不一，使载流子通过界面时需要克服不同势垒高度，从而造成真空能级改变，而改变真空能级能够降低载流子（如电子和空穴）注入势垒，从而改善QLED器件中的载流子注入平衡，进而提高器件发光效率和稳定性。

[0051] 在QLED发光器件中，由于载流子注入不平衡导致发光层空穴和电子载流子数目不一，从而造成多余电子或空穴对激子产生淬灭作用，降低了器件的发光效率。因此，可以通过降低载流子的迁移率和注入，来改善载流子注入平衡，减少激子淬灭，从而提高器件的发光性能和稳定性。磁性材料中存在的磁矩对于载流子具有较强的作用力（洛伦兹力），可以通过其不同大小和方向的磁矩来调控其作用力的大小，从而调节其载流子迁移率。对于同等数目的载流子，当磁矩取向与载流子运动方向垂直时，其作用力最大；当磁矩取向与载流子运动方向平行时，其作用力最小。同时，磁矩自身的大小也对载流子有不同大小的作用力。当磁矩越大，即磁矩饱和磁化强度越强，则作用力越大；反之则作用力越小。磁矩的大小和取向可以通过外加磁场的大小和取向来控制。即假如外加磁场后，磁性材料会进一步磁化，形成与磁场方向平行的取向，其磁化强度也进一步增加。当去除外加磁场时，磁性材料内部磁矩的取向和大小不会迅速衰减，而是得到保留。从而利用这种方法来调节磁矩的大小和取向，从而调控其对载流子作用力的大小，进而调控载流子的改变量。

[0052] 当磁性层在器件各功能层界面作为磁性层时，以放置在HIL（空穴注入层）与HTL（空穴传输层）之间、HTL与EML（量子点发光层）之间、EML与ETL（电子传输层）之间、EIL（电子注入层）与ETL之间以及电极与HIL/EIL之间，可以是单层结构或多层结构。磁性层材料的选择包括但不局限于导电磁性材料和绝缘磁性材料，导电磁性材料例如Fe、Co、Ni等过渡族金属及其合金、及其氧化物，绝缘磁性材料例如烧结铁氧体，磁性橡胶等。进一步地，对于导电磁性材料，磁性层厚度控制在1nm-10nm，导电磁性材料的磁性层厚度较大时会显著增强载流子注入势垒，从而造成载流子密度下降，量子点发光层激子复合数目大幅减少超过减少载流子对激子淬灭效果，即发光效率降低。进一步地，对于绝缘磁性材料，磁性层厚度控制在1nm~5nm，绝缘磁性材料的磁性层厚度较大时

载流子无法进行有效隧穿，从而造成器件断路或载流子迁移率显著降低。更进一步地，对于磁性层的磁性材料，由于厚度较薄且具有较强的磁矩和特定的取向，因此要求磁性层中磁性材料的颗粒尺寸均一，磁矩分布均匀，从而便于施加外加磁场来调控磁矩磁化强度大小和取向，从而达到改变载流子迁移率和注入势垒。常见制备方法分为物理法和化学法，化学法包括：化学气相沉积法、连续离子层吸附与反应法、阳极氧化法、电解沉积法、共沉淀法。物理法包括：物理镀膜法或溶液法。其中物理镀膜法包括：热蒸发镀膜法、电子束蒸发镀膜法、磁控溅射法、多弧离子镀膜法、物理气相沉积法、原子层沉积法、脉冲激光沉积法。溶液法包括：刮涂法、浸渍提拉法、浸泡法、喷涂法、滚涂法、浇铸法、狭缝式涂布法、条状涂布法。

[0053] 另一方面，本发明实施例提供一种复合材料，所述复合材料由载流子功能材料和磁性材料组成。

[0054] 本发明实施例提供的复合材料，由载流子功能材料和磁性材料组成，因磁性材料可以调节载流子迁移率（如电子迁移率），从而改善载流子的注入平衡，因此，该复合材料可很好地用于制备QLED器件的电子功能层（此时载流子功能材料为电子功能材料）或空穴功能层（此时载流子功能材料为空穴功能材料），可有效提高器件的发光效率和稳定性。

[0055] 所述复合材料中，所述磁性材料分散在所述载流子功能材料中，或者所述磁性材料包覆在所述载流子功能材料表面，形成内核为载流子功能材料、壳层为磁性材料的核壳结构。

[0056] 本发明一实施例中，提供一种复合材料，所述复合材料由电子功能材料和磁性材料组成；其中，所述电子功能材料为电子注入材料或电子传输材料。该复合材料中的磁性材料可以调节电子迁移率，从而改善载流子的注入平衡，因此，该复合材料可很好地用于制备QLED器件的电子注入层或电子传输层，可有效提高器件的发光效率和稳定性。

[0057] 相应地，一种QLED器件，包括阳极、阴极以及位于所述阳极和所述阴极之间的量子点发光层，所述阴极和所述量子点发光层之间设置有载流子功能层，如图6a所示，所述载流子功能层为电子功能层，所述电子功能层含有电子功能材料

和所述磁性材料；其中，所述电子功能材料为电子注入材料或电子传输材料。

[0058] 本发明另一实施例中，提供一种复合材料，所述复合材料由空穴功能材料和磁性材料组成；其中，所述空穴功能材料为空穴注入材料或空穴传输材料。该复合材料中的磁性材料可以调节空穴迁移率，从而改善载流子的注入平衡，因此，该复合材料可很好地用于制备QLED器件的空穴注入层或空穴传输层，可有效提高器件的发光效率和稳定性。

[0059] 相应地，一种QLED器件，包括阳极、阴极以及位于所述阳极和所述阴极之间的量子点发光层，所述阳极和所述量子点发光层之间设置有所述载流子功能层，如图6b所示，所述载流子功能层为空穴功能层，所述空穴功能层含有空穴功能材料和所述磁性材料；其中，所述空穴功能材料为空穴注入材料或空穴传输材料。更进一步地，该QLED器件的所述阴极和所述量子点发光层之间还设置有电子功能层，所述电子功能层含有电子功能材料和磁性材料；其中，所述电子功能材料为电子注入材料或电子传输材料。

[0060] 具体地，磁性材料掺杂空穴传输材料或电子传输材料制成HTL或ETL：磁性材料掺杂传输层可以通过改变磁性材料的成分、颗粒大小等因素来调控载流子迁移率，从而改善载流子注入平衡，提高器件发光效率。调控磁性材料的成分（即磁性传输层中磁性材料的体积分数），来调控传输层中对载流子作用力的磁矩总数量大小，进而调控载流子迁移率。调控磁性材料的颗粒大小，即调控其联结在一起的单个磁矩大小，来调控单个磁矩对载流子作用力的大小，进而调控载流子迁移率。磁性材料可以选择导电磁性材料，如3d过渡族金属Fe、CO、Ni等金属单金、合金及其氧化物，而ETL可以选择比较常见的如ZnO、TiO_2、SnO_2等N型半导体无机电子传输层材料，HTL可以选择MoO_3、V_2O_5、WO_3等P型无机半导体空穴传输材料，以及其它有机空穴或电子注入传输材料。进一步地，当磁性材料作为磁性层位于电子传输层一侧时，为匹配电子传输材料，优选N型半导体磁性金属氧化物材料，如四氧化三铁等。当磁性材料作为磁性层位于空穴传输层一侧时，为匹配空穴传输材料，优选P型半导体磁性金属氧化物材料，如氧化镍等。

[0061] 磁性材料掺杂HTL或ETL的制备主要分为物理法和化学法。可以采用真空共溅

射制备方法，将上述无机半导体材料与磁性材料共溅射制备出磁性纳米颗粒复合薄膜材料。通过共溅射方法，控制不同靶材的功率大小可以调控磁性材料的成分；进一步地，各功能层（如HIL或HTL或EML或EIL）中磁性材料掺杂的体积分数为0.5-30%，最优值为20%。当磁性材料含量过高时会造成载流子迁移率急剧降低，从而导致发光层载流子数目不匹配而产生激子淬灭，降低发光效率。通过控制通入气体流量来调控磁性纳米粒子的大小，通常磁性材料的颗粒大小可以控制在8nm~15nm左右，尺寸颗粒过大则容易导致颗粒间相互作用力过强而影响载流子在基地材料中的传输，而尺寸较小则颗粒磁矩强度较弱，达不到调控载流子迁移率效果。通过控制溅射时间来控制膜层厚度，进一步地，各功能层厚度一般控制在20nm~40nm，最优值为30nm，当膜层厚度较厚时会造成载流子损耗，增加器件的启亮电压。而膜层较薄时，磁性纳米颗粒很难全部被包覆在基底材料中，从而造成载流子直接通过达不到调控的目的。同时，为了保证磁性材料的稳定性，其结合力应当牢固，材料密度适中，优选地，磁性材料的饱和磁化强度应大于80emu/g，以方便调控磁矩对载流子作用力大小。

[0062] 磁性材料掺杂的形式：共分散结构和核壳结构。

[0063] 磁性材料可以调控载流子迁移率，由于不同磁性材料结合P型/N型半导体可以形成不同尺寸大小，不同比表面积的结构，因而其具有不同大小对载流子的作用力。我们根据磁性材料在颗粒结构中处于不同位置将其结构大致分为以下两类：A.共分散结构、B核壳结构。即：磁性材料可分散在电子功能材料（电子注入材料/电子传输材料）或空穴功能材料（空穴注入材料/空穴传输材料）；或所述磁性材料包覆在电子功能材料（电子注入材料/电子传输材料）或空穴功能材料（空穴注入材料/空穴传输材料）表面，形成内核为电子功能材料或空穴功能材料，壳层为磁性材料的核壳结构。

[0064] 对于共分散结构的磁性金属纳米颗粒复合材料，是磁性纳米颗粒和其他P型/N型半导体颗粒复合而成。当载流子通过该材料时，有两种输运途径，一种是直接通过非磁颗粒通过，此时载流子受磁矩作用力较小，甚至无作用力；另一种传输途径是载流子通过非磁颗粒与磁性颗粒，此时载流子受磁矩作用力较大。在共分散结构的磁性复合材料中，上述两种载流子输运途径同时存在，共同调

控载流子迁移率。

[0065] 对于核壳结构的磁性复合材料，当磁性材料包覆非磁颗粒时，载流子输运途径与共分散结构磁性材料相比只有上述第二种途径，此时载流子所受作用力相对共分散结构增加。对于核壳结构，分为磁性材料全包覆非磁材料和部分包覆非磁材料，此时载流子输运过程中所受作用力前者明显大于后者。对于核壳全包覆和半包覆结构，载流子其受磁矩作用力大小还与磁性材料壳层厚度相关。当磁性金属壳层厚度越大，磁矩越强，则作用力越大，此时载流子迁移率改变量越大；当磁性材料壳层厚度较薄时，磁矩强度相对较少，此时作用力较小，则载流子迁移率改变量减小。

[0066] 对于上述两种共分散结构和核壳结构的磁性材料，磁性材料可以优选选择3d过渡族金属Fe、CO、Ni等金属单金、合金及其氧化物。

[0067] 当磁性复合材料用于QLED器件空穴传输时，共分散结构的磁性复合材料基质必须是空穴传输材料，可以是有机空穴传输材料或P型半导体，而核壳结构的磁性复合材料的内核为对应的P型半导体，壳层优选P型半导体磁性金属氧化，如氧化镍等。上述空穴传输材料可以选择 MoO_3、V_2O_5、WO_3等P型无机半导体材料以及PEDOT、TFB、PVK、NPB、Poly-TPD等有机材料；

[0068] 当磁性复合材料用于QLED器件电子传输时，共分散结构的磁性复合材料基质必须是电子传输材料，可以是有机电子传输材料或N型半导体，而核壳结构的磁性复合材料的内核为对应的N型半导体，壳层优选N型半导体磁性金属氧化，如四氧化三铁等。上述电子传输材料可以选择ZnO，TiO_2等N型无机半导体材料以及TAZ、PBD等有机材料；

[0069] 对于共分散结构，磁性金属纳米颗粒镶嵌在非磁载流子传输基质材料中，形成颗粒膜共分散结构。此时，磁性材料占复合材料的体积分数为0.5~30%左右，磁性材料的颗粒大小可以控制在8nm~15nm左右，膜层厚度一般控制在20nm~40nm。

[0070] 对于核壳结构，此时以载流子传输材料作为核，以磁性材料作为壳层来包覆传输材料。此时，磁性材料占复合材料的体积分数为0.5~30%左右，核壳结构的整个颗粒大小可以控制在8nm~15nm左右，膜层厚度一般控制在20nm~40nm。除此

之外，对于半导体核的大小控制在3nm~8nm左右，壳层厚度控制在1nm~12nm左右，通过控制半导体核的大小和壳层的厚度来调控磁矩对载流子作用力的大小。

[0071] 对于共分散结构的磁性复合材料，我们可以采用共溅射法、共蒸镀法、化学气相沉积法等来制备。以共溅射法为例，选取磁性金属铁靶和P型半导体ZnO靶材，在同一个腔室进行共溅射沉积制备共分散结构的磁性金属纳米颗粒膜。通过控制通入惰性气体流量、电源功率、溅射气压、沉积时间来控制ZnO颗粒大小，Fe颗粒大小、磁性材料成分、膜层厚度等一系列参数。

[0072] 对于核壳结构的磁性复合材料，我们可以通过化学合成法、纳米粒子束流沉积法等来制备。以纳米粒子束流复合薄膜沉积法为例（如实施例1），磁控溅射设备总共分为两个腔室，沉积室和溅射室。在溅射室制备核材料，可以通过调控对靶的功率大小、气体流量大小，滤嘴管径大小等参数来调控核尺寸。随后制备好的核材料在压强差的作用下通过连接在两个腔室间的滤嘴流向沉积室。此时，沉积室内在核材料飞行路径上同样安装有一个磁控溅射靶来制备磁性金属材料，随后制备的磁性金属材料包覆核材料形成核壳结构并沉积在基板上形成磁性复合材料。通过调控沉积室内磁性靶的功率大小，气体流量，溅射气压来调控壳层的厚度，以及包覆完整度。功率越大，则壳层厚度越大，包覆越完整，形成全包覆核壳结构，反之则形成半包覆结构。

[0073] 最后，本发明实施例提供一种量子点发光二极管的制备方法，如图7所示，包括如下步骤：

[0074] S01：提供基底；

[0075] S02：在所述基底上制备载流子功能层；其中，所述载流子功能层含有由磁性材料。

[0076] 如果含磁性材料的载流子功能层为空穴调节层或电子调节层，则载流子功能层的制备包括：将磁性材料沉积在基底上得到所述载流子功能层。如是空穴调节层，则可以将该空穴调节层制备在阳极与量子点发光层之间的任一界面；如是电子调节层，则可以将该电子调节层制备在阴极与量子点发光层之间的任一界面。具体空穴调节层或电子调节层中磁性材料的选择、厚度以及沉积方法在上

文量子点发光二极管器件中已经详细描述。

[0077] 如果所述载流子功能层由载流子功能材料（如空穴功能材料或电子功能材料）和磁性材料组成的复合材料组成，则载流子功能层的制备包括：将该复合材料沉积在基底上得到所述载流子功能层。如果载流子功能层为含有空穴功能材料和磁性材料的空穴功能层，则该载流子功能层制备在阳极与量子点发光层之间，如果载流子功能层为含有电子功能材料和磁性材料的电子功能层，则该载流子功能层制备在阴极与量子点发光层之间。对于上述载流子功能材料和磁性材料组成的复合材料的选择、厚度以及沉积方法在上文量子点发光二极管器件中已经详细描述。

[0078] 本发明先后进行过多次试验，现举一部分试验结果作为参考对发明进行进一步详细描述，下面结合具体实施例进行详细说明。

[0079] 实施例1

[0080] 一种QLED器件，将磁性材料制成的磁性层设置在QLED器件的量子点发光层和电子传输层之间，该磁性层即为电子调节层。

[0081] 器件结构：ITO/PEDOT:PSS/Poly-TPD/PVK/Green QDs/Magnetic Layer/ZnO/Al。

[0082] QLED器件制备方法为：先在含有ITO电极的玻璃基片上旋涂PEDOT:PSS，转速为5000 r.p.m.，时间为30 s，随后在空气中120 ℃加热20 min，厚度控制在35 nm左右。旋涂溶于氯苯的1 wt% Poly-TPD，转速为2500 r.p.m.，时间为30 s，随后在氮气中110 ℃加热30 min，厚度控制在30 nm左右。旋涂溶于甲苯的2mg/ml的PVK，转速为2500 r.p.m.，时间为30 s，厚度控制在5 nm左右。随后旋涂溶于甲苯的30 mg/ml的CdSe-CdS核壳量子点，转速为800 r.p.m.，时间为30 s，随后在氮气中120 ℃ 加热15 min，厚度控制在30 nm左右。随后制备磁性橡胶材料层，选用纳米磁性铁氧粒子和氯化聚乙烯橡胶，将其硫化后成型，通过不同溶液浓度厚度控制在0nm、1nm、3nm、5nm。接着旋涂30mg/ml溶于丁醇的ZnO纳米颗粒，转速为4000 r.p.m.，时间为30 s，随后在氮气中120 ℃加热30 min，厚度控制在30 nm左右。最后蒸镀Al电极，蒸镀速度控制在0.3nm/s，厚度为120nm。

[0083] 四种不同QLED器件ML-0（磁性层厚度0）、ML-1（磁性层厚度1nm）、ML-3

（磁性层厚度3nm）、ML-5（磁性层厚度5nm）性能表征如图8所示。由图8可知，器件的发光强度随着磁性层的厚度增加呈现出先增加后减小的趋势。当插入较薄磁性层时，电子能够有效进行隧穿注入，相比无磁性层器件电子注入发光层总量减少，有效降低激子淬灭和改善载流子平衡，从而提高发光效率。除此之外，磁性薄膜的表面粗糙度相比无磁性层器件减小，表面形貌得到改善，同时磁性层的插入可以有效阻隔开量子点发光层和电子传输层，保持器件稳定性。然而当磁性层过厚时，电子隧穿注入变得困难，此时电子注入不足，造成器件发光效率下降。当磁性层厚度为3nm时，此时器件发光效率最高，其亮度在2 mA的电流下由8000cd/m ^{2}增加至9185cd/m ^{2}，相当于EQE提升为原来的148%。

[0084] 实施例2

[0085] 一种QLED器件，将磁性材料制成的磁性层设置在QLED器件的量子点发光层和空穴传输层之间，该磁性层即为空穴调节层。

[0086] 器件件结构为：ITO/PEDOT:PSS/Poly-TPD/PVK/Magnetic Layer/Green QDs/ZnO/Al。

[0087] QLED器件各层制备方法同上述实施例1相似，磁性层厚度同样控制在0nm、1nm、3nm、5nm，器件在2 mA电流下亮度分别为8000 cd/m ^{2}、10564 cd/m ^{2}、6000 cd/m ^{2}、4000 cd/m ^{2}。由此可知，当磁性层厚度为1nm时，器件性能相对较好，亮度相比未插入磁性层时提高32%。

[0088] 实施例3

[0089] 一种QLED器件，将磁性材料制成的磁性层设置在QLED器件的量子点发光层和空穴传输层之间，以及量子点发光层和电子传输层之间，即同时设置电子调节层和空穴调节层。

[0090] 电子传输层侧和空穴传输层侧同时插入磁性层的QLED器件的结构为ITO/PEDOT:PSS/Poly-TPD/NiO /Green QDs /Fe $_3$O $_4$/ZnO/Al。QLED器件各层制备方法同上述实施例1相似，NiO层的厚度控制在3nm，Fe $_3$O $_4$
层的厚度控制为5nm。器件在2 mA电流下亮度分别为8200 cd/m ^{2}，相比于未增加磁性层的器件7800cd/m ^{2}，其亮度提升5%。

[0091] 实施例4

[0092] 利用一对纯度为99.999%的高纯氧化锌靶材，采用纳米粒子束流复合薄膜沉积设备制备氧化锌纳米金属颗粒薄膜。薄膜厚度为40nm左右，氧化锌纳米颗粒大小为5-10 nm左右。随后通过综合物理性质测量系统（Physical Property Measurement System、PPMS）测量其室温、1000Oe磁场下的载流子迁移率；在沉积氧化锌纳米金属颗粒薄膜的同时，我们在沉积室同样安装了一个普通磁控溅射靶，用来掺杂磁性材料，此处选择铁靶，同样可以制备出掺杂磁性金属铁的氧化锌薄膜。薄膜厚度和纳米颗粒的大小同样控制在上述参数范围内，随后同样通过PPMS进行了载流子迁移率的测量，测量结果如图9所示。从图9可知，氧化锌薄膜在掺杂磁性材料后，其载流子迁移率下降，并且磁性材料含量越高，其载流子迁移率下降的越大，变化幅度达到一个数量级之多。

[0093] 实施例5

[0094] 一种QLED器件，结构为：

[0095] ITO/PEDOT:PSS/TFB/Green QDs/$Fe_x(ZnO)_{1-x}$/Al。

[0096] 其中，ZnO掺杂磁性材料Fe的制备方法见上述实施例4。其中，Fe的体积分数分别为0%、8%、16%、25%、31%。QLED器件的性能如图10所示。

[0097] 从图10可知，QLED器件的发光效率随着磁性材料Fe的体积分数的增加先增大后减小。从实施例4中图10可知，随着磁性组分Fe体积分数的增加，其载流子迁移率逐渐减小。通常在红绿器件中，电子注入普遍优于空穴注入，从而造成电子在载流子数目中占据优势，从而造成剩余电子对激子的淬灭作用。因此，通过改变电子的迁移率从而改善发光层载流子注入平衡，从而提高发光效率上述器件的发光效率。本实施例中，当磁性材料含量继续增加时，此时载流子迁移继续下降，从而造成发光层中电子数量不足，且剩余的空穴对激子具有较强的淬灭作用，因而导致发光效率迅速下降。

[0098] 实施例6

[0099] 利用实施例4中相同的方法，将制备材料氧化锌靶材替换为氧化钛靶材，用钴靶取代铁靶，制备出氧化钛金属纳米颗粒薄膜和含不同体积分数磁性材料钴的氧化钛金属纳米薄膜。随后同样通过PPMS进行了载流子迁移率的测量；测量结果如图11所示，从图11可知：氧化钛薄膜在掺杂磁性材料钴后，其载流子迁移

率随之下降，并且磁性材料含量越高，其载流子迁移率下降的越大。

[0100] 实施例7

[0101] 一种QLED器件，结构为：

[0102] ITO/PEDOT:PSS/TFB/Red QDs/$Co_x(ZnO)_{1-x}$/Al。

[0103] 掺杂磁性材料Co的电子传输层$Co_x(ZnO)_{1-x}$制备方法如下，首先通过金属有机物化学气相沉积法（Metal-Organic Vapor-Phase Epitaxy，MOVPE）在制备好的含ITO/PEDOT:PSS/Poly-TPD/PVK/QDs的基片上来制备ZnO纳米棒，随后在其上面蒸镀Co制备成$Co_x(ZnO)_{1-x}$磁性材料层，最后蒸镀电极Al形成QLED器件。在实验中，同样可以通过控制ZnO纳米棒的大小和Co的蒸镀速率来控制Co的体积分数，制备了不同体积分数0%、5%、12%、24%、31%、35%的器件，其性能表征如图12所示。

[0104] 从图12可知，QLED器件的发光效率随着磁性材料Co的体积分数的增加先增大后减小。从实施例6中图11中可知，磁性材料Co的增加造成载流子迁移率减小，从而改善发光层载流子注入平衡，提高发光效率。本实施例中，当磁性材料含量继续增加造成发光层中电子数量不足，则会导致发光效率迅速下降。当Co的体积分数为24%时，器件的EQE有最大值13%，相比于Co体积分数为0%，即无磁性材料掺杂的器件（EQE 10%），EQE增加33.3%。

[0105] 实施例8

[0106] 采用有机金属热蒸发镀膜机，将磁性材料铁和有机材料Poly-TPD共蒸，制备出掺杂磁性材料铁的Poly-TPD有机薄膜。蒸镀前，将两颗铁粒放入钨篮，在其它材料蒸镀舟内放入有机材料Poly-TPD，分别使用不同电源不同功率来控制磁性材料的含量。制备出的薄膜厚度大约为30nm左右，磁性材料的成分含量为0%~35%。随后我们同样用PPMS 去测量薄膜的载流子迁移率，测量条件同实施例4相同，测量结果如图13。从图13可知，随着磁性材料成分含量的增加，其载流子迁移率随之下降。

[0107] 实施例9

[0108] 一种QLED器件，结构为：

[0109] ITO/PEDOT:PSS/Fe_x(Poly-TPD)$_{1-x}$/PVK/Blue QDs/ZnO/Al。

[0110] 其中，掺杂磁性材料Fe的空穴传输层$Fe_x(Poly\text{-}TPD)_{1-x}$制备方法如实施例8所示。在实验中，同样可以通过控制Fe和Poly-TPD的蒸镀速率来控制Fe的体积分数，制备了不同体积分数0%、7%、18%、28%、33%的器件，其性能表征如图14所示。

[0111] 从图14可知，器件的发光效率随着磁性材料Fe的体积分数的增加先增大后减小。从实施例8中的图13可知，随着磁性组分Fe体积分数的增加，其载流子迁移率逐渐减小。通常在蓝光器件中，由于发蓝光量子点的能隙较宽，外壳层的电子亲和势较低，且常用电子传输层材料氧化锌纳米颗粒的电子亲和势在3.5 eV左右，电子注入以及传输会弱于空穴，结果导致产生较多的激子-空穴的三粒子系统。而空穴对激子的淬灭效果强于电子，所以电子注入不足的蓝光器件会面临更严重的（相较于空穴注入不足的红、绿器件）激子淬灭。因此当通过掺杂磁性材料来改变空穴的迁移率从而改善发光层载流子注入平衡，可以提高发光效率。在本实施例中，当磁性材料含量继续增加时，此时载流子迁移继续下降，造成发光层中空穴数量不足，因而导致发光效率迅速下降。通过调控磁性材料的含量，在Fe体积分数为18%得到最大发光效率，其EQE达到12%，相比无磁性材料掺杂的器件(EQE 8%)，提升了150%倍。

[0112] 实施例10

[0113] 磁性颗粒+N型半导体，共分散形成电子传输层。

[0114] 直接采用共溅射法来制备磁性颗粒和N型半导体异质结结构。采用纯度为99.99%的Fe靶和ZnO靶共溅射，通过两者的功率大小来控制溅射速率，可以制备出含不同磁性材料Fe体积分数的异质结构复合材料。通过制备结构为ITO /MoO_3 /Green QDs/ ZnO-Fe /Al的器件，随后对比用未掺杂Fe的ZnO制备的器件，发现其EQE从10%提升为20%。

[0115] 实施例11

[0116] 磁性颗粒+P型半导体，共分散形成空穴传输层。

[0117] 直接采用共溅射法来制备磁性颗粒和P型半导体异质结结构。采用纯度为99.99%的Fe靶和MoO_3靶共溅射，通过两者的功率大小来控制溅射速率，可以制备出

含不同磁性材料Fe体积分数的异质结构复合材料。通过制备结构为ITO /MoO_3 -Fe /Green QDs/ ZnO/Al的器件，随后对比用未掺杂Fe的MoO_3制备的器件，发现其EQE从8%提升为17%。

[0118] 实施例12

[0119] 磁性材料包覆N型半导体，以核壳结构形成空穴传输层。

[0120] 利用实施例4中的方法可以制备不同厚度的Fe包覆ZnO纳米颗粒。QLED器件的结构为ITO/PEDOT:PSS/TFB/Green QDs/ ZnO @Fe/Al，其中Fe的体积分数分别为0%、8%、16%、25%、31%，分别对应着不同Fe壳层的厚度0 nm、3 nm、5 nm、8 nm、10 nm。具体器件性能表征见实施例5。我们可以得知通过调控磁性层厚度来改变载流子迁移率，从而改善器件发光性能，提高EQE。

[0121] 实施例13

[0122] 磁性材料包覆P型半导体，以核壳结构形成电子传输层。

[0123] 同样，可以利用实施例4中的方法制备出不同厚度Fe包覆的MoO_3 纳米颗粒。QLED器件的结构为ITO/MoO_3@Fe/Green QDs/ ZnO /Al，随后对比用未包覆Fe的MoO_3制备的器件，发现其EQE从8%提升为13%。

[0124] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权利要求书

[权利要求 1] 一种量子点发光二极管，包括阳极、阴极以及位于所述阳极和所述阴极之间的量子点发光层，所述阳极和所述阴极之间设置有载流子功能层，其特征在于，所述载流子功能层含有磁性材料。

[权利要求 2] 如权利要求1所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述阴极和所述量子点发光层之间设置有所述载流子功能层，所述载流子功能层为电子功能层，所述电子功能层含有电子功能材料和所述磁性材料；其中，所述电子功能材料为电子注入材料或电子传输材料。

[权利要求 3] 如权利要求2所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述载流子功能层由所述电子功能材料和所述磁性材料形成的复合材料组成；其中，所述磁性材料分散在所述电子功能材料中，或者所述磁性材料包覆在所述电子功能材料表面，形成内核为电子功能材料、壳层为磁性材料的核壳结构。

[权利要求 4] 如权利要求3所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述磁性材料包覆在所述电子功能材料表面，形成内核为电子功能材料、壳层为磁性材料的复合材料中，所述壳层的厚度为1-12nm；和/或，

所述载流子功能层的厚度为20-40nm；和/或，

所述载流子功能层中磁性材料的体积分数为0.5-30%。

[权利要求 5] 如权利要求1所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述阳极和所述量子点发光层之间设置有所述载流子功能层，所述载流子功能层为空穴功能层，所述空穴功能层含有空穴功能材料和所述磁性材料；其中，所述空穴功能材料为空穴注入材料或空穴传输材料。

[权利要求 6] 如权利要求5所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述载流子功能层由所述空穴功能材料和所述磁性材料形成的复合材料组成；其中，所述磁性材料分散在所述空穴功能材料中，或者所述磁性材料包覆在所述空穴功能材料表面，形成内核为空穴功能材料、壳层为磁性材料的核壳结构。

[权利要求 7] 如权利要求6所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述磁性材料

包覆在所述空穴功能材料表面，形成内核为空穴功能材料、壳层为磁性材料的复合材料中，所述壳层的厚度为1-12nm；和/或，

所述载流子功能层的厚度为20-40nm；和/或，

所述载流子功能层中磁性材料的体积分数为0.5-30%。

[权利要求 8] 如权利要求1所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述阴极和所述量子点发光层之间设置有所述载流子功能层，所述载流子功能层为电子调节层，所述电子调节层含有所述磁性材料。

[权利要求 9] 如权利要求8所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述阴极与所述量子点发光层之间设置有电子传输层；所述电子调节层位于所述阴极与所述电子传输层之间，或者所述电子调节层位于所述电子传输层与所述量子点发光层之间；或者，

所述阴极与所述量子点发光层之间层叠设置有电子注入层和电子传输层，所述电子注入层与所述阴极相邻，所述电子传输层与所述量子点发光层相邻；所述电子调节层位于所述阴极与所述电子注入层之间，或者所述电子调节层位于所述电子注入层与所述电子传输层之间，或者所述电子调节层位于所述电子传输层与所述量子点发光层之间。

[权利要求 10] 如权利要求8所述的量子点发光二极管，其特征在于，当所述电子调节层由导电磁性材料组成时，所述电子调节层的厚度为1-10nm；或者，

当所述电子调节层由绝缘磁性材料组成时，所述电子调节层的厚度为1-5nm。

[权利要求 11] 如权利要求1所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述阳极和所述量子点发光层之间还设置有所述载流子功能层，所述载流子功能层为空穴调节层，所述空穴调节层含有所述磁性材料。

[权利要求 12] 如权利要求11所述的QLED器件，其特征在于，所述阳极与所述量子点发光层之间设置有空穴传输层，所述空穴调节层位于所述阳极与所述空穴传输层之间，或者所述空穴调节层位于所述空穴传输层与所述量子点发光层之间；或者，

所述阳极与所述量子点发光层之间层叠设置有空穴注入层和空穴传输层，所述空穴注入层与所述阳极相邻，所述空穴传输层与所述量子点发光层相邻；所述空穴调节层位于所述阳极与所述空穴注入层之间，或者所述空穴调节层位于所述空穴注入层与所述空穴传输层之间，或者所述空穴调节层位于所述空穴传输层与所述量子点发光层之间。

[权利要求 13] 如权利要求11所述的载流子功能层，其特征在于，当所述空穴调节层由导电磁性材料组成时，所述空穴调节层的厚度为1-10nm；或者，

当所述空穴调节层由绝缘磁性材料组成时，所述空穴调节层的厚度为1-5nm。

[权利要求 14] 如权利要求1所述的量子点发光二极管，其特征在于，所述磁性材料包括导电磁性材料和/或绝缘磁性材料；和/或，

所述磁性材料的饱和磁化强度大于80 emu/g；和/或，

所述磁性材料的粒径为8-15nm。

[权利要求 15] 如权利要求14所述的载流子功能层，其特征在于，所述磁性材料选自导电磁性材料，且所述导电磁性材料选自铁单质、铁合金、铁氧化物、钴单质、钴合金、钴氧化物、镍单质、镍合金和镍氧化物中的至少一种；或者，

所述磁性材料选自绝缘磁性材料，且所述绝缘磁性材料选自铁氧体和磁性橡胶中的至少一种。

[权利要求 16] 一种量子点发光二极管的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

提供基底；

在所述基底上制备载流子功能层；其中，所述载流子功能层含有磁性材料。

[权利要求 17] 一种复合材料，其特征在于，所述复合材料由载流子功能材料和磁性材料组成。

[权利要求 18] 如权利要求17所述的复合材料，其特征在于，所述载流子功能材料为空穴功能材料，所述复合材料由空穴功能材料和磁性材料组成；其中，所述空穴功能材料为空穴注入材料或空穴传输材料。

[权利要求 19] 如权利要求17所述的复合材料，其特征在于，所述载流子功能材料为电子功能材料，所述复合材料由电子功能材料和磁性材料组成；其中，所述电子功能材料为电子注入材料或空穴传输材料。

[权利要求 20] 如权利要求17所述的复合材料，其特征在于，所述复合材料中，所述磁性材料分散在所述载流子功能材料中，或者所述磁性材料包覆在所述载流子功能材料表面，形成内核为载流子功能材料、壳层为磁性材料的核壳结构。

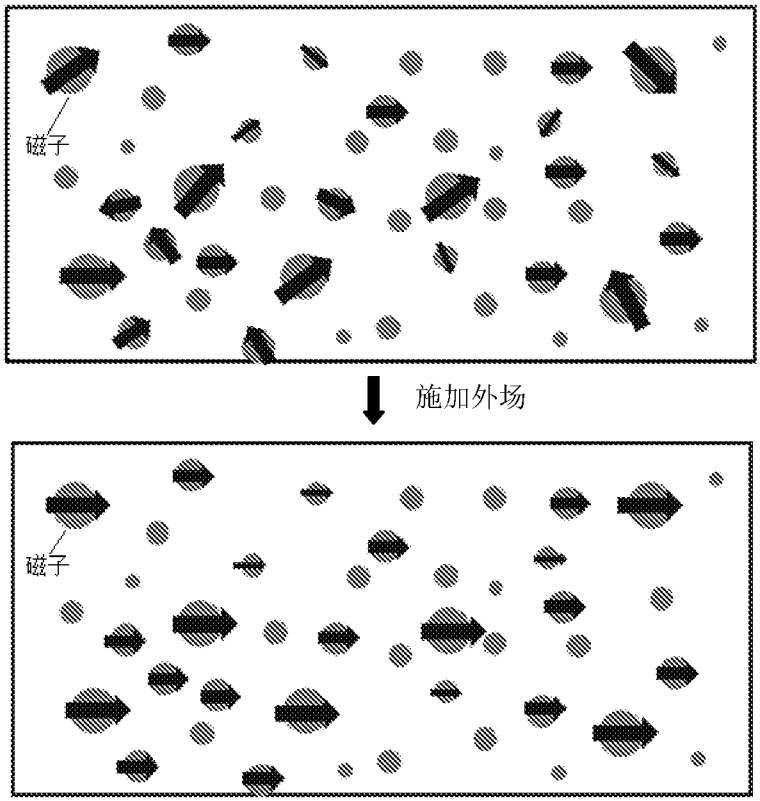
磁子
施加外场
磁子

图 1

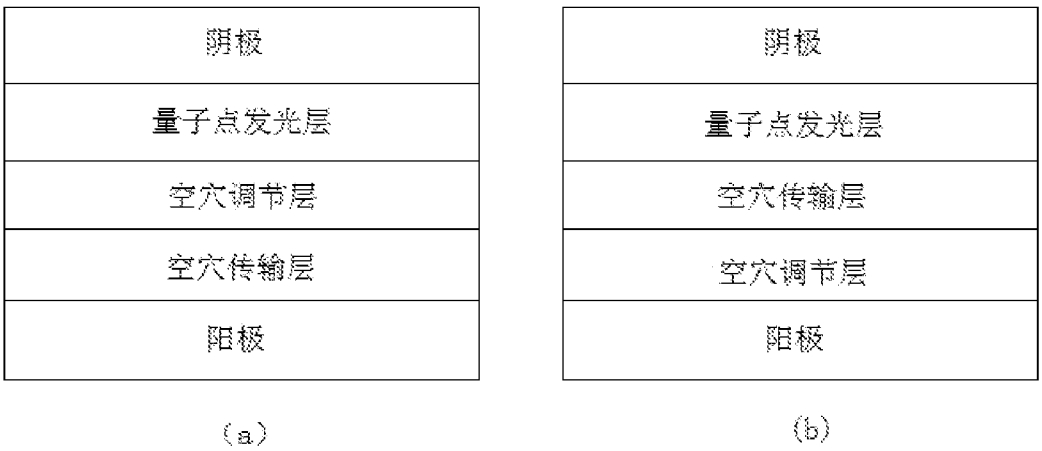
阴极
量子点发光层
空穴调节层
空穴传输层
阳极
(a)
阴极
量子点发光层
空穴传输层
空穴调节层
阳极
(b)

图 2

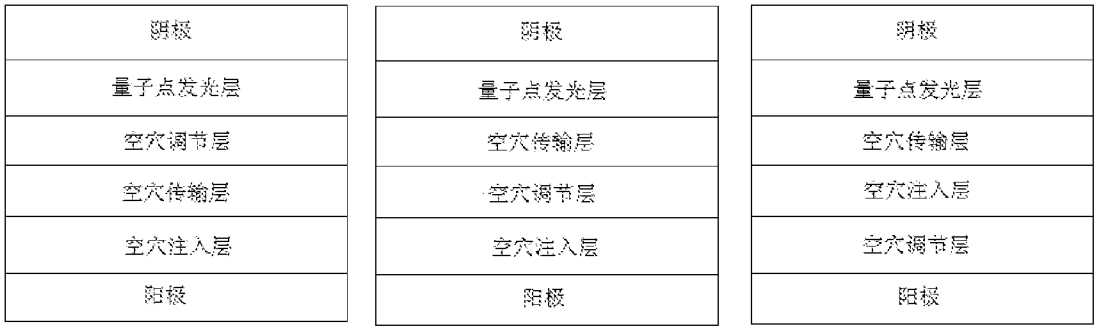
阴极
量子点发光层
空穴调节层
空穴传输层
空穴注入层
阳极
(a)
阴极
量子点发光层
空穴传输层
空穴调节层
空穴注入层
阳极
(b)
阴极
量子点发光层
空穴传输层
空穴注入层
空穴调节层
阳极
(c)

图 3

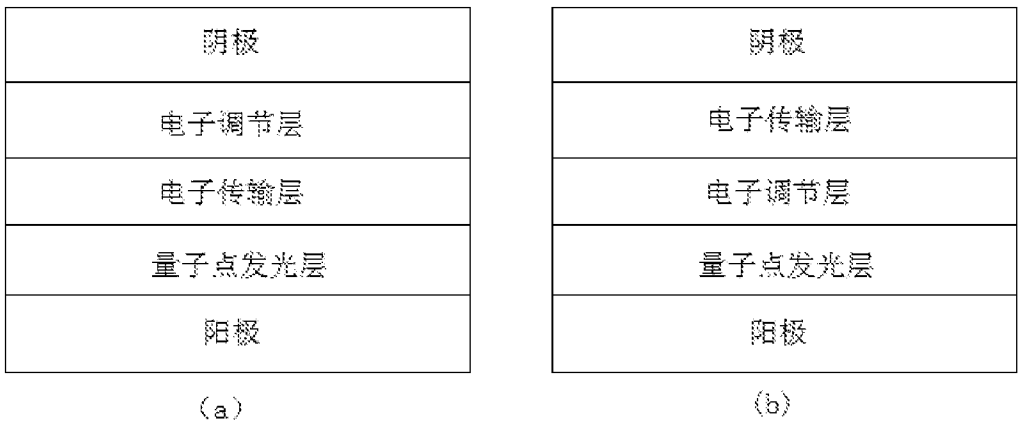
阴极
电子调节层
电子传输层
量子点发光层
阳极
(a)
阴极
电子传输层
电子调节层
量子点发光层
阳极
(b)

图 4

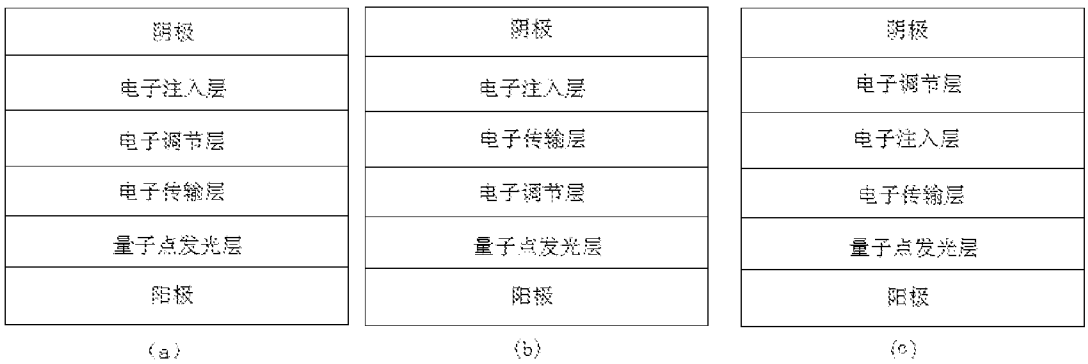
阴极
电子注入层
电子调节层
电子传输层
量子点发光层
阳极
(a)
阴极
电子注入层
电子传输层
电子调节层
量子点发光层
阳极
(b)
阴极
电子调节层
电子注入层
电子传输层
量子点发光层
阳极
(c)

图 5

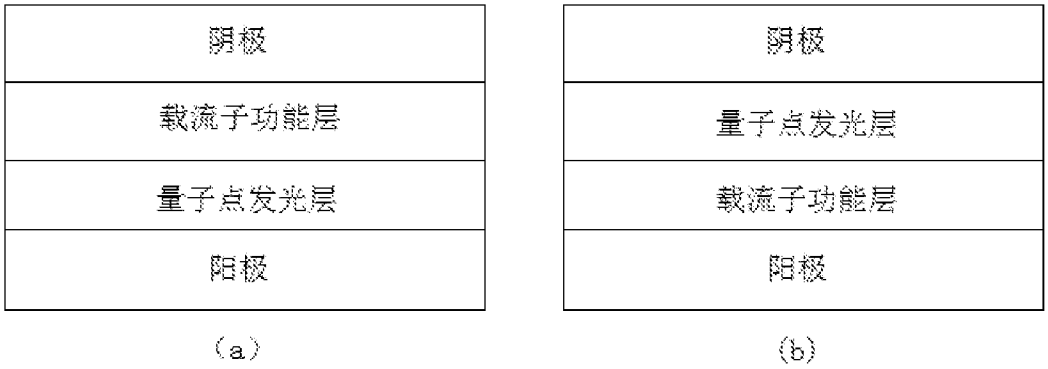
阴极
载流子功能层
量子点发光层
阳极
(a)
阴极
量子点发光层
载流子功能层
阳极
(b)

图 6

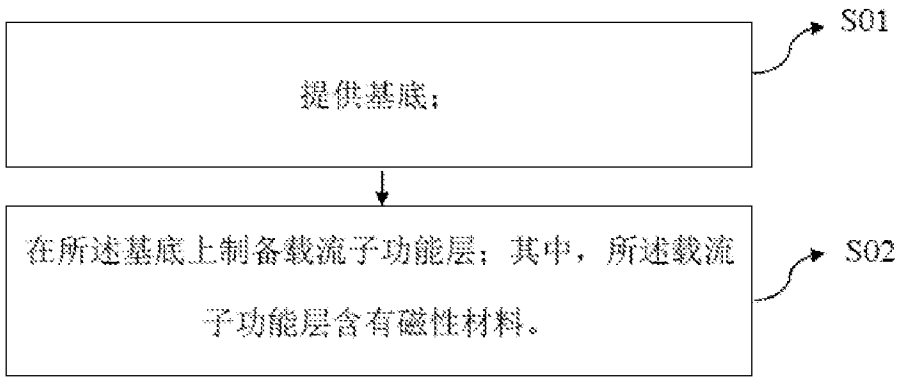
S01
提供基底；
在所述基底上制备载流子功能层；其中，所述载流子功能层含有磁性材料。
S02

图 7

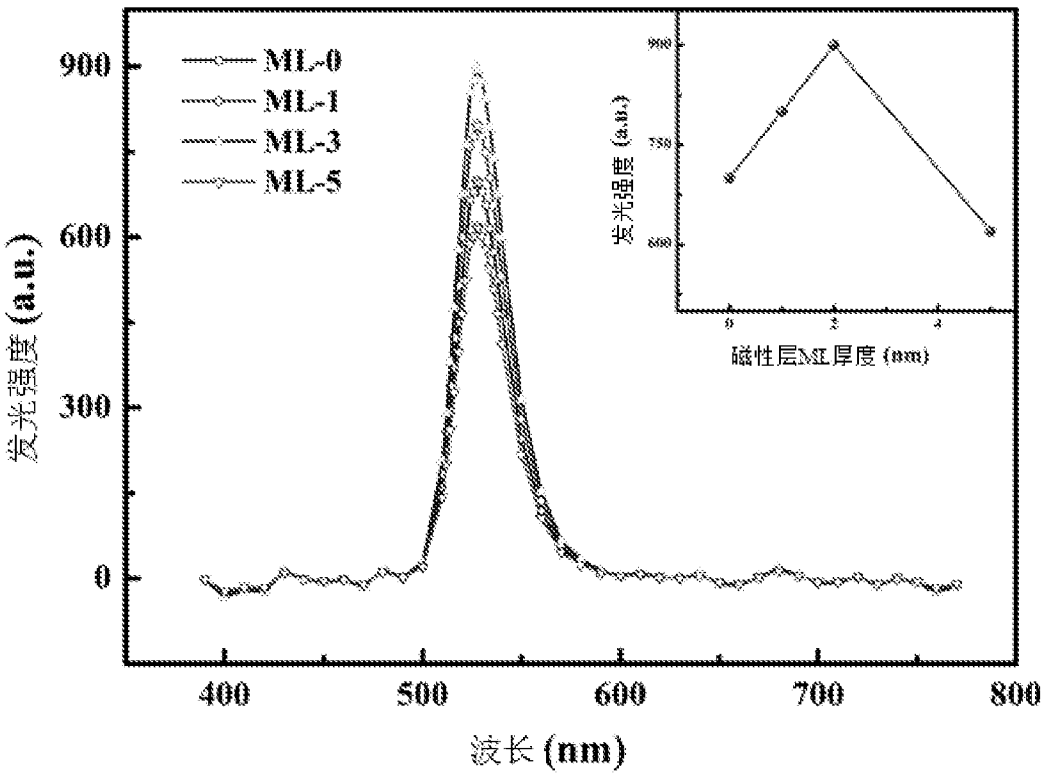
ML-0
ML-1
ML-3
ML-5
900
600
300
0
发光强度 (a.u.)
400
500
600
700
800
波长 (nm)
发光强度 (a.u.)
磁性层ML厚度 (nm)

图 8

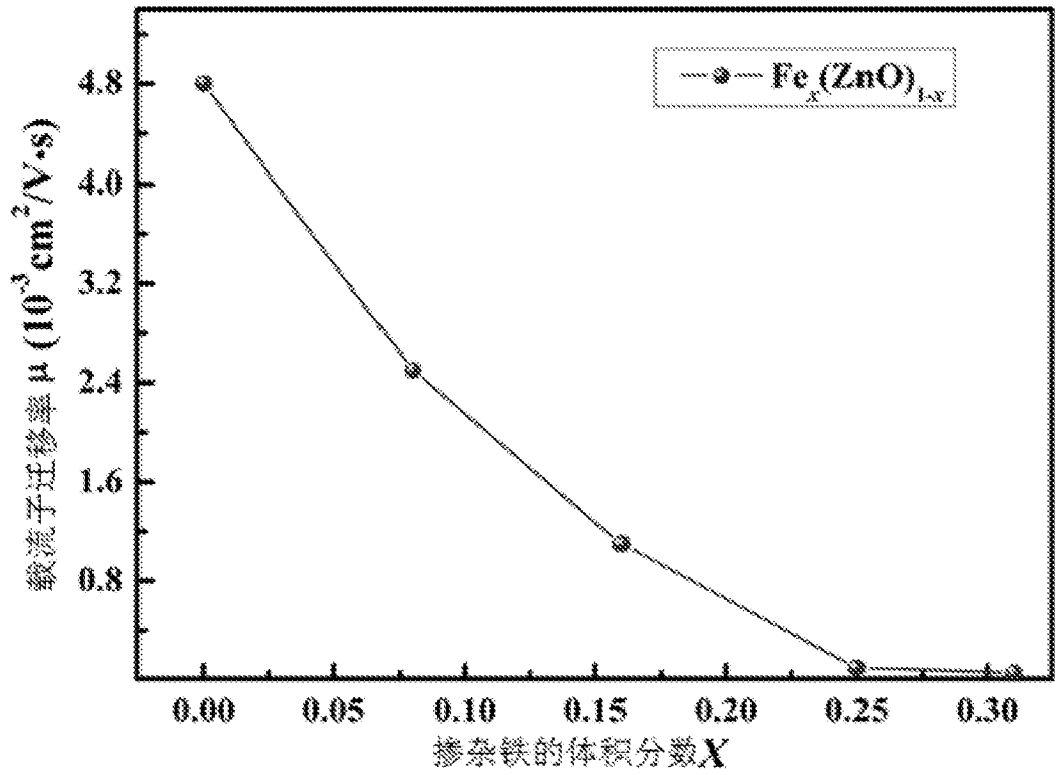
Fe$_x$(ZnO)$_{1-x}$
载流子迁移率 μ (10^{-3}cm^2/V·s)
4.8
4.0
3.2
2.4
1.6
0.8
0.00
0.05
0.10
0.15
0.20
0.25
0.30
掺杂铁的体积分数X

图 9

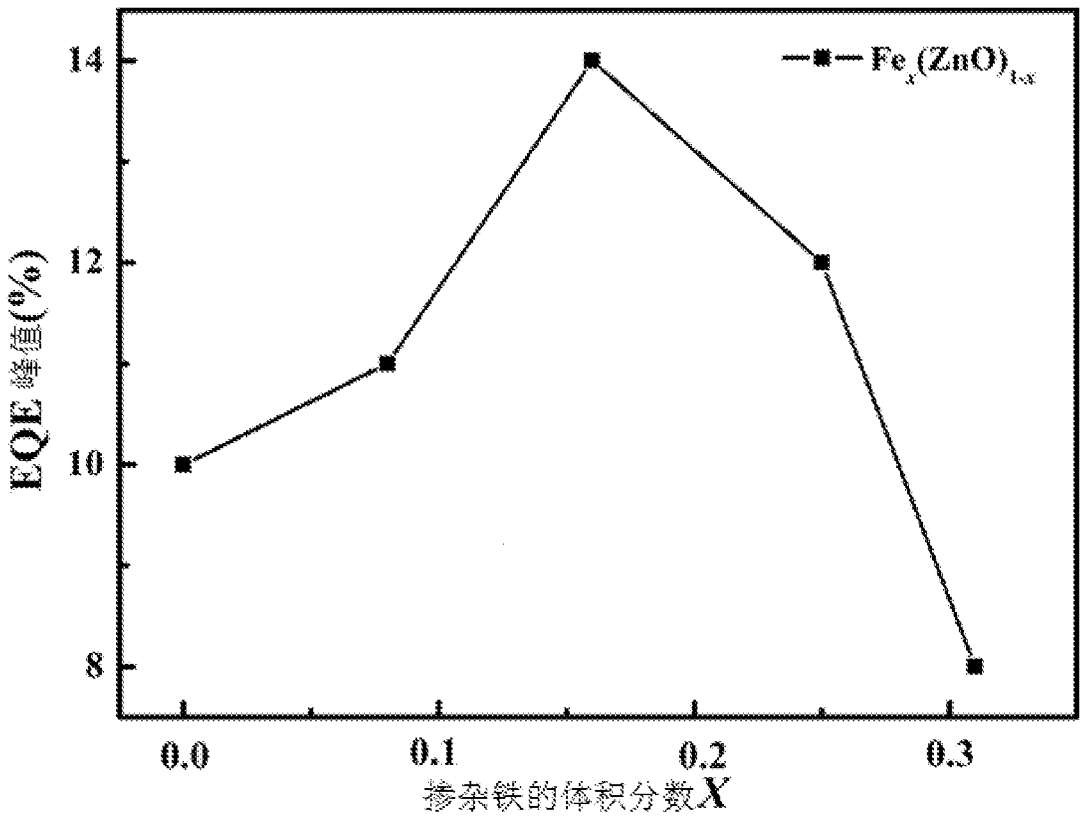
Fe$_x$(ZnO)$_{1-x}$
EQE 峰值(%)
14
12
10
8
0.0
0.1
0.2
0.3
掺杂铁的体积分数X

图 10

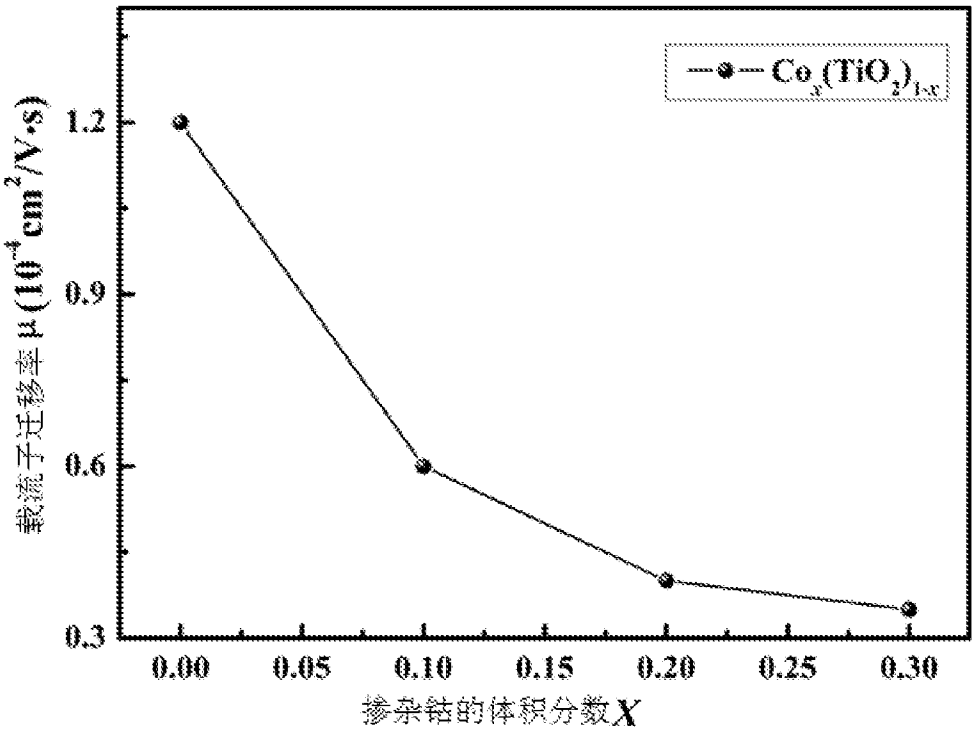
$Co_x(TiO_2)_{1-x}$
载流子迁移率 μ (10^{-4} cm^2/V·s)
1.2
0.9
0.6
0.3
0.00
0.05
0.10
0.15
0.20
0.25
0.30
掺杂钴的体积分数X

图 11

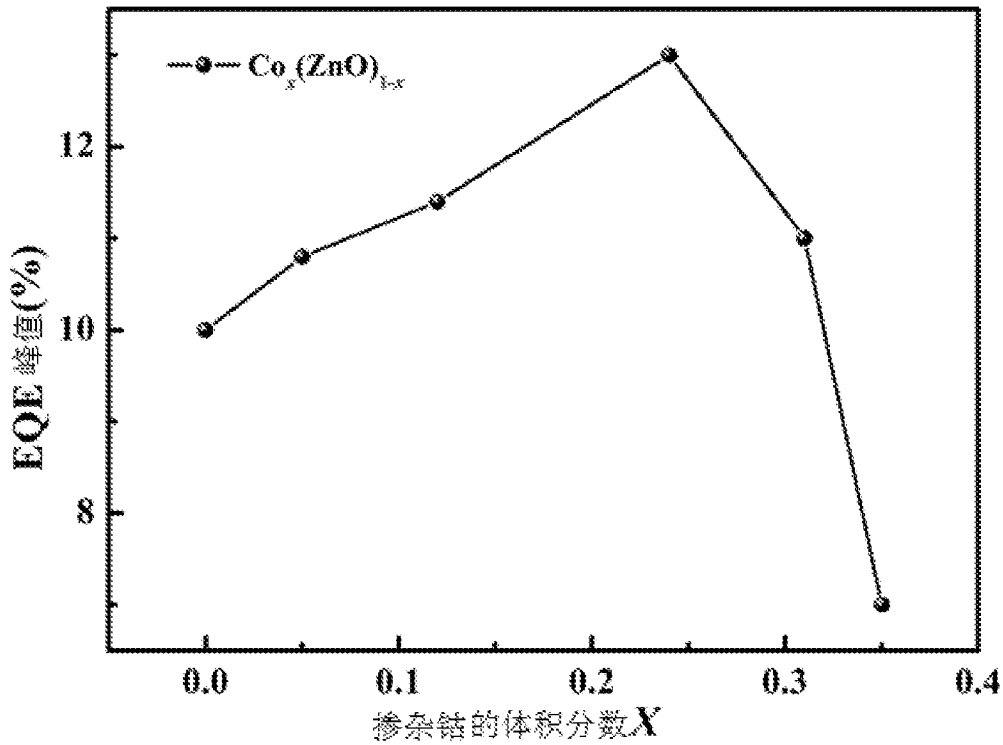
$Co_x(ZnO)_{1-x}$
EQE 峰值(%)
12
10
8
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
掺杂钴的体积分数X

图 12

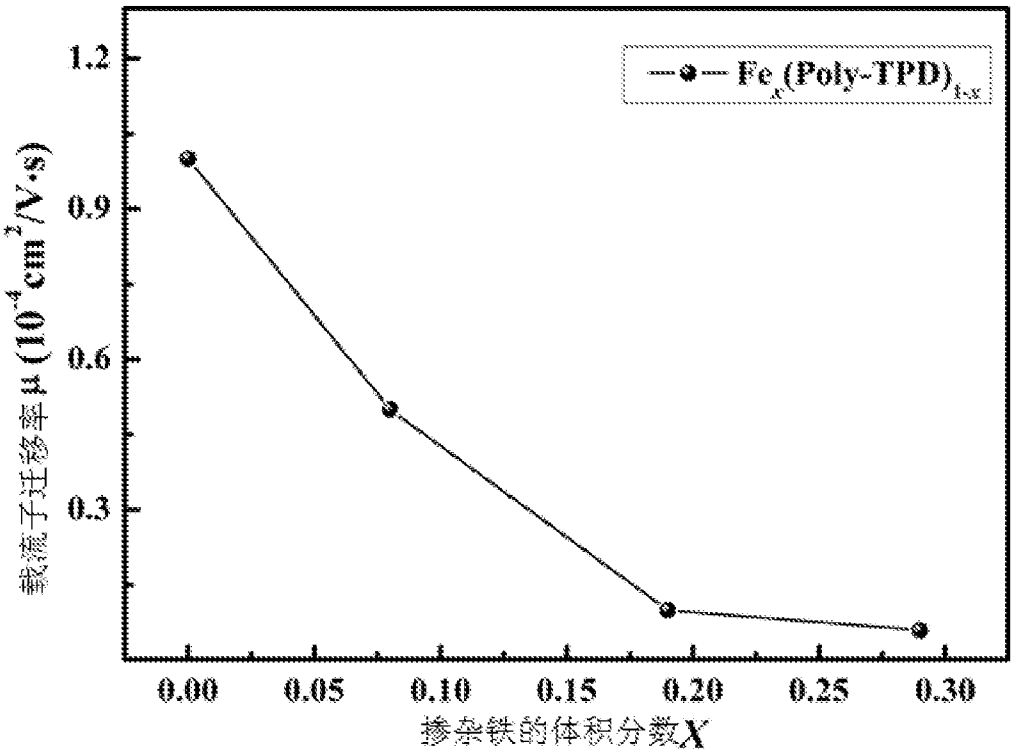
Fe$_x$(Poly-TPD)$_{1-x}$
载流子迁移率 μ (10^{-4}cm^2/V·s)
1.2
0.9
0.6
0.3
0.00
0.05
0.10
0.15
0.20
0.25
0.30
掺杂铁的体积分数X

图 13

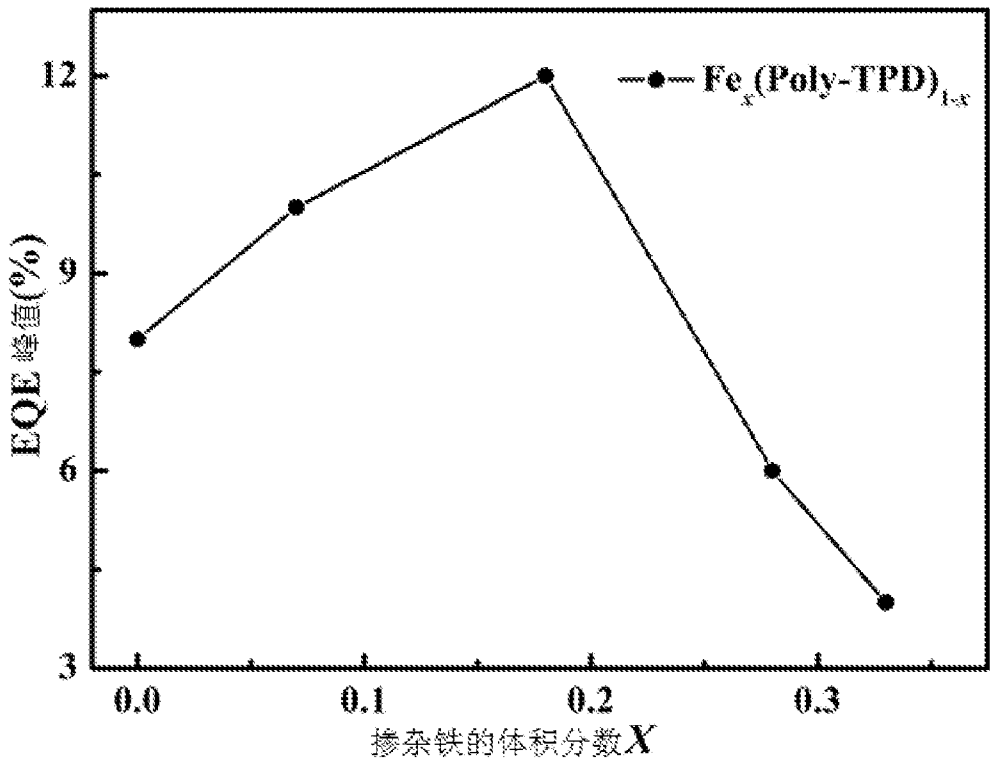
Fe$_x$(Poly-TPD)$_{1-x}$
EQE 峰值(%)
12
9
6
3
0.0
0.1
0.2
0.3
掺杂铁的体积分数X

图 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2018/125202

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 51/50(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L51/-;H01L27/-;H05B33/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; VEN; USTXT; EPTXT; WOTXT; CNKI: 发光, 载流子, 激子, 空穴, 电子, 迁移率, 传输, 输运, 输送, 传递, 磁; light, emit, EL, carrier, exciton, hole, electron, mobility, transfer, transmit, transport, magnetic, magnetism

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101882665 A (UNIVERSITY OF ELECTRONIC SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) 10 November 2010 (2010-11-10) description, paragraphs 39-75, and figures 3-5	1-20
X	JP 2004296224 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY ET AL.) 21 October 2004 (2004-10-21) description, paragraphs 19-38, and figures 1-7	1-20
A	CN 106384787 A (CHENGDU BOE OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD. ET AL.) 08 February 2017 (2017-02-08) entire document	1-20
A	JP 2008166034 A (JAPAN BROADCASTING CORP.) 17 July 2008 (2008-07-17) entire document	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 March 2019	**28 March 2019**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
State Intellectual Property Office of the P. R. China **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing** **100088** **China**	
Facsimile No. **(86-10)62019451**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2018/125202

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	101882665	A	10 November 2010	None			
JP	2004296224	A	21 October 2004	None			
CN	106384787	A	08 February 2017	CN	106384787	B	04 September 2018
				US	2019013491	A1	10 January 2019
				WO	2018099099	A1	07 June 2018
JP	2008166034	A	17 July 2008	JP	4764328	B2	31 August 2011

国际检索报告

国际申请号 PCT/CN2018/125202

A. 主题的分类

H01L 51/50(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H01L51/-;H01L27/-;H05B33/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNABS;CNTXT;VEN;USTXT;EPTXT;WOTXT;CNKI:发光，载流子，激子，空穴，电子，迁移率，传输，输运，输送，传递，磁；light, emit, EL, carrier, exciton, hole, electron, mobility, transfer, transmit, transport, magnetic, magnetism

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 101882665 A (电子科技大学) 2010年 11月 10日 (2010-11-10) 说明书第39-75段，附图3-5	1-20
X	JP 2004296224 A (NAT INST OF ADV IND & TECHNOL等) 2004年 10月 21日 (2004-10-21) 说明书第19-38段，附图1-7	1-20
A	CN 106384787 A (成都京东方光电科技有限公司 等) 2017年 2月 8日 (2017-02-08) 全文	1-20
A	JP 2008166034 A (JAPAN BROADCASTING CORP) 2008年 7月 17日 (2008-07-17) 全文	1-20

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2019年 3月 11日	2019年 3月 28日

ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	程健
传真号 (86-10)62019451	电话号码 86-(20)-28958376

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2018/125202

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	101882665	A	2010年 11月 10日	无			
JP	2004296224	A	2004年 10月 21日	无			
CN	106384787	A	2017年 2月 8日	CN	106384787	B	2018年 9月 4日
				US	2019013491	A1	2019年 1月 10日
				WO	2018099099	A1	2018年 6月 7日
JP	2008166034	A	2008年 7月 17日	JP	4764328	B2	2011年 8月 31日