

文章编号: 1000-7032(2023)08-1439-12

基于金属氧化物功能层的QLED性能优化和研究进展

苏美琪, 张丹丹*

(北京信息科技大学 仪器科学与光电工程学院, 北京 100192)

摘要: 由于金属氧化物具有较好的热稳定性以及对水/氧的敏感性较低, 因此被作为最重要的电荷传输材料应用于量子点发光二极管(QLED)器件中。然而, 不同金属氧化物的电荷传输能力不同, 并且在不同的器件结构中界面能级匹配问题等因素会使得电荷失衡, 甚至引发激子猝灭。因此在保证材料稳定性的同时, 要得到良好的器件性能就要对其进行界面修饰和优化。本文以金属氧化物作为电荷传输层、电荷注入层以及电荷阻挡层分别进行阐述, 通过混入其他材料以及构建合理的器件结构等方面综述了近年来金属氧化物在QLED应用中的发展历程。

关键词: 金属氧化物; 电荷传输层; 电荷注入层; 电荷阻挡层; 复合界面功能层

中图分类号: TN312.8

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230016

Optimization and Research Progress of QLED Performance
Based on Metal Oxide Functional Layer

SU Meiqi, ZHANG Dandan*

(School of Instrumentation Science and Opto-electronics Engineering, Beijing Information Science and Technology University,
Beijing 100192, China)

* Corresponding Author, E-mail: zhangdandan163@126.com

Abstract: Because metal oxides have good thermal stability and low sensitivity to water/oxygen, they are used as the most important charge transfer materials in quantum dot light emitting diodes (QLED) devices. However, the charge transfer ability of different metal oxides is different, and the interface energy level matching problem in different device structures will cause the charge imbalance and even lead to exciton quenching. Therefore, in order to obtain good device performance, it is necessary to modify and optimize the interface while ensuring the stability of the material. In this paper, metal oxides as charge transport layer, charge injection layer and charge blocking layer are described respectively, and the development of metal oxides in QLED applications in recent years is summarized by mixing other materials and constructing reasonable device structures.

Key words: metallic oxide; charge transfer layer; charge injection layer; charge barrier layer; composite interface function layer

1 引言

QLED因其独特的光学特性以及低成本的溶液处理方式等优势在有机发光二极管(OLED)、胶体量子阱发光二极管(CQW-LED)中脱颖而出, 成

为新一代发光器件的佼佼者^[1-3]。目前, 在低功耗的固态照明和各种平板显示器等领域已经有了广泛的研究和应用基础。为了实现更好的商业化显示要求, 人们致力于实现更高外量子效率(EQE)、更高色纯度和亮度、更大电流效率以及更长运行

收稿日期: 2023-02-08; 修订日期: 2023-02-24

基金项目: 北京市自然科学基金(4222067)

Supported by Beijing Municipal Natural Science Foundation(4222067)

寿命^[4]。

众所周知, QLED 的发光机制是电子和空穴通过相应的电荷传输层(CTL)注入到发光层,并在发光层形成激子辐射复合发光。然而,激子复合分为两种:一种是以光子的形式释放能量,即辐射复合;另一种是以其他形式释放出能量,即非辐射复合。因此,非辐射复合对器件的发光性能是有害的^[5]。发光层很容易受到界面缺陷的影响,导致激子通过非辐射复合而损耗,如量子点充电、俄歇复合以及能量或电子从量子点(QDs)层转移到 CTL/电荷注入层(CIL)中^[6-7]。因此,选用更佳匹配的器件结构以及电荷传输材料对于提高器件效率、亮度和器件运行寿命至关重要^[8-9]。

QLED 最初的器件结构类似于三明治,裸核的 QDs-聚合物夹在两个电极之间, QDs 同时作为电荷传输材料和发光材料,因此 QDs 中激子形成率很低。之后,人们提出有机小分子作为 CTL/CIL 的 QLED,该类型 QLED 中电子传输/注入层(ETL/EIL)和空穴传输/注入层(HTL/HIL)均为有机材料,与 OLED 相比,其在拥有了 OLED 所有优点的基础上,还表现出了峰位可调和色纯度高等优势。然而,水氧对有机材料有很强的降解作用,在研究过程中,人们尝试使用无机材料完全代替有机材料作为 CTL/CIL,但全无机结构的 QLED 在性能和亮度方面受到限制。结合前者优点,目前比较流行的是有机-无机复合器件结构^[10]。典型的 QLED 通常使用有机材料作为 CTL/CIL,当 ETL 为有机材料时,由于有机物质可以溶解在氯苯、甲苯、己烷等溶剂中,因此这些溶剂可以诱导 QDs 与底层混合。当 HTL/HIL 为一些有机材料时,如聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS),但是 PEDOT:PSS 的酸性和吸水性会影响器件的稳定性,从而缩短器件的寿命。此外, PEDOT:PSS 会因为热稳定性差以及与严格的水氧条件而被降解,从而导致器件的性能下降。为了克服材料混合效应以及有机材料相关的持续缺陷,人们开始研究以金属氧化物作为 CTL/CIL 的 QLED。

以往的综述大多侧重于各功能层对 QLED 器件的影响,以及相对应功能层的优化策略,而基于金属氧化物在 QLED 中相关应用的系统性介绍较少^[11-12]。本文从金属氧化物作为不同功能层进行综述,分别阐述近年来在器件中引入不同的无机

金属氧化物,通过金属氧化物掺杂以及功能界面层修饰等不同方式构建合理器件结构来调整电子传递的进程。目前,在 QLED 领域,无机金属氧化物的改进已经显著改善了器件性能。

2 金属氧化物作为电子传输层

2.1 引入单一金属氧化物作为电子传输层

无机电子传输层材料(如 ZnO、TiO₂ 和 SnO₂)的引入相比于有机材料(如 BCP 和 TPBi)具有稳定性高、导电性好、HOMO 能级较低等优点。其中 ZnO 纳米颗粒(NPs)具有较高的热稳定性,对氧/水分的敏感性较低,适用于 ETL。人们普遍认为,通过溶液法制备的 ZnO NPs 作为 ETL 是 QLED 的一个里程碑^[13]。Park 等分别采用溶胶-凝胶法合成的无机材料 ZnO NPs 与有机材料 3TPYMB 作为 ETL 制备高性能的 QLED。实验证明,与基于 3TPYMB 的器件相比,具有 ZnO NPs ETL 的 QLED 表现出更优越的电流效率,且最大亮度高出 10 倍^[14]。除了常用的 ZnO 作为 ETL 以外, TiO₂ 和 SnO₂ 也被用于替代有机材料作为 ETL。TiO₂ 是一种宽带隙(3.9 eV)半导体,并且具有高电子迁移率($\sim 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)、优异的热稳定性以及高折射率等独特的光学特性,是适合 ETL 的候选材料。传统的 ETL 制备是通过将溶液旋转涂层沉积在量子点上,因此会导致许多问题,如降解、缺乏电致发光性能的再现性以及器件的不稳定性^[15]。为了克服上述限制, Bang 等采用物理气相沉积法来代替旋转涂层工艺,利用电子束蒸发 TiO₂ 薄膜作为 ETL 制备了蓝光 QLED,实现了最大外量子效率为 3.53%,峰值亮度为 $2\,847 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ ^[16]。与 ZnO ($\sim 3.4 \text{ eV}$) 和 TiO₂ ($\sim 3.3 \text{ eV}$) 相比,宽带隙(3.6~4.2 eV)的 SnO₂ 具有理想的特性,如与 ZnO NPs 相似的电子迁移率和低导带(-3.6 eV),被认为是一种很有前途的取代 ZnO 的 ETL。值得一提的是,在科研人员的不断努力下, SnO₂ 器件效率已经可以与 ZnO 器件($11.0 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$)相媲美^[17]。Wang 等采用溶剂蒸汽退火方法制备了 SnO₂ NPs 作为 ETL,该方法降低了薄膜的粗糙度,提高了器件存储稳定性,与原始 SnO₂ 器件相比,基于溶剂蒸汽退火 SnO₂ 的 QLEDs 的最大亮度和电流效率($10.8 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$)分别提高了 25.3% 和 36.6%^[18]。事实证明,优化金属氧化物制备手段,在提高 QLED 的整体性能方面仍有很大的空间和潜力。

2.2 引入金属氧化物掺杂层作为电子传输层

掺杂是调节半导体材料电学性能的一种简单而实用的方法,金属元素掺杂无机金属氧化物因其优异的光学和电学性能而受到广泛关注^[19]。以 ZnO 为例,它的高电子迁移率和丰富的表面缺陷已成为限制 QLED 发展的重要因素。此外,CBM 之间的能级偏差较小,电子很容易从 QDs 转移到 ZnO 层,从而导致激子解离,引起 QDs 发光猝灭。通常 ZnO 可以通过添加镁(Mg)、锂(Li)、镓(Ga)、铝(Al)等金属元素来优化能带结构、消除陷阱和缺陷以及降低电子迁移率^[20-21]。金属掺杂 ZnO,特别是 Mg 掺杂是一种有效且低成本的能量结构修饰方法,因为 Mg 可以通过提高导带和降低价带,有效地拓宽 ZnO 的带隙,此外 Mg 掺杂浓度的变化可以实现其电导率的调控。众所周知,氧空位提供了载流子并影响载流子的迁移率,这在很大程度上决定了 ZnO 的电导率。Chrzanowski 等将 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 薄膜中 Mg 含量从 0% 增加

到 20%,发现 Mg 掺杂增加了 ZnO 的光带隙,提高了 CBM;此外,金属 Mg 的引入降低了氧空位的浓度,进而降低 ZnO 薄膜的电导率,因此获得的器件性能比具有 ZnO 层的器件高出 3 倍以上^[22]。Zhang 等通过对光学带隙和紫外光电子能谱(UPS)分析表明,在 Mg 掺杂后,ZnO 的 CBM 向上偏移,证明了 ZnMgO 为从 ETL 注入到 QDs 层的电子提供了更匹配的能带结构(图 1(a)、(b))。他们对 ZnO 层和 ZnMgO 层进行了 PL 光谱测量,发现 ZnMgO 层的发光缺陷更小,将这一现象归因于 ZnO 晶格中引入 Mg 离子从而降低了陷阱态。最终验证了 ZnMgO ETL 的引入确实可以有效提高具有倒置结构的 InP QLED 器件的性能^[23]。金属 Li 的掺杂机制类似金属 Mg,也是通过调节 ZnO 的 CBM、薄膜缺陷和电导率来改善 QLED 中的电荷注入平衡^[24-25]。我们知道,与其他具有高功函数的金属氧化物类似,ZnO NPs 很容易在 QD/ZnO 界面上发生自发电荷转移,导致激子解离。此外,

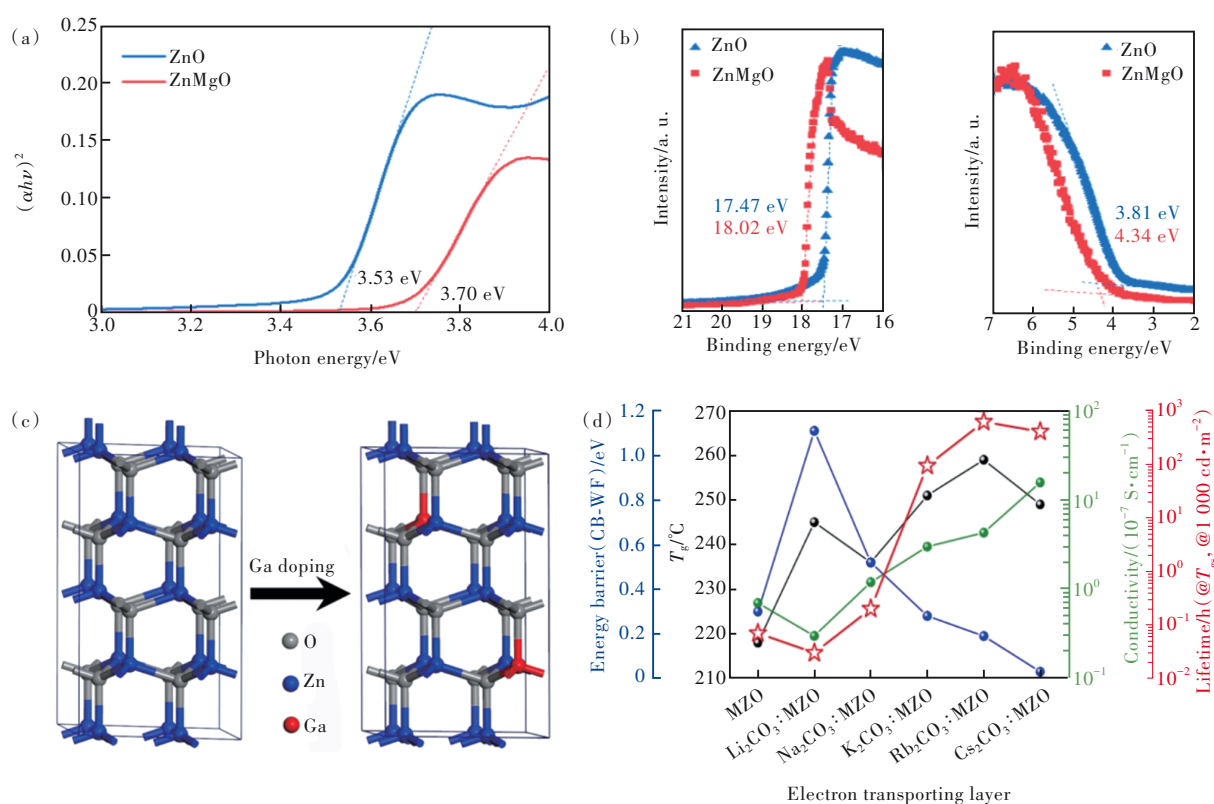


图 1 (a) ZnO 和 ZnMgO 薄膜的光学带隙^[23]; (b) ZnO 和 ZnMgO 薄膜的 UPS 光谱^[23]; (c) Ga 掺杂 ZnO 晶格示意图^[26]; (d) MZO 和 $\text{X}_2\text{CO}_3:\text{MZO}$ ($\text{X} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 的倒置 R-QLEDs 的寿命取决于薄膜特性(电子传输的能垒、 T_g 和电导率特性)^[29]。

Fig.1 (a) Optical band gaps of ZnO and ZnMgO films^[23]. (b) UPS spectra of ZnO film and ZnMgO film^[23]. (c) Schematic illustration of Ga doping of the ZnO crystal lattice^[26]. (d) Lifetime of inverted R-QLEDs with pristine MZO and $\text{X}_2\text{CO}_3:\text{MZO}$ ($\text{X} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) ETLs depends on thin-film characteristics (Energy barrier for electron transporting, T_g and conductivity characteristics)^[29].

研究表明,多层结构中的电荷转移速率和量子点闪烁主要与金属氧化物的费米能级有关。因此,与Ⅱ族元素如Mg掺杂机制不同,Ⅲ族元素如Ga、Al,通常通过掺杂来提高ZnO的费米能级水平和降低功函数来提高器件性能。其中,Ga—O的共价键长与Zn—O相似(图1(c)),因此可以形成掺杂Ga的ZnO相,而不会引起晶体缺陷。Cao等通过室温溶液工艺制备了具有低功函数和定制能带结构(CBM水平上升)的掺Ga ZnO NPs,证明了在QDs与掺杂的ZnO NPs界面上的电荷转移被明显减弱,从而获得了优越的亮度44 000 cd/m²和最大效率15 cd/A^[26]。金属Al掺杂ZnO最主要的特点就是能降低薄膜的粗糙度,而光滑的表面在减少层间的缺陷方面起着至关重要的作用,这有助于传输载流子和减少界面处的非辐射复合。

Kim报道了一种Al掺杂ZnO(AZO)作为ETL的QLED,发现Al元素2%以下的掺杂浓度可以降低薄膜的粗糙度(ZnO和2% AZO的均方根粗糙度分别为2.02 nm和0.34 nm),促进了最大亮度从26 700 cd·m⁻²提高到31 030 cd·m^{-2[27]}。基于以往研究,金属元素掺杂ZnO作为ETL大致可以从以下几方面来提高器件性能(如表1):(1)提高CBM水平,拓宽ZnO的带隙,抑制QDs和ETL界面上的自发电子转移;(2)金属离子插入到ZnO晶格,取代作为陷阱态的间隙锌缺陷,降低由ZnO缺陷诱导的非辐射复合中心;(3)降低氧空位的浓度,从而降低ZnO薄膜的电导率;(4)提高ZnO的费米能级水平,降低ZnO的电子迁移率;(5)降低功函数,削弱QLED器件中的激子解离;(6)降低薄膜粗糙度,减少层间的缺陷影响。

表 1 金属元素掺杂 ZnO 作为 ETL 优化方法与性能比较
Tab. 1 Optimization method and performance comparison of metal doped ZnO as ETL

Device structure	优化手段	电流效率/(cd·A ⁻¹)		亮度(cd·m ⁻²)/EQE	
		w/o	w/	w/o	w/
ITO/PMA/p-TPD/PVK/QDs/ZnO/Al ^[22]	①②③	—	18	1.68%	5.74%
ITO/PMA/p-TPD/PVK/QDs/Mg-doped ZnO/Al					
ITO/ZnO/QDs/TCTA/NPD/HAT-CN/Ag ^[25]	①②③	17.4	24.1	12.6%	16.4%
ITO/Li-doped ZnOQDs/TCTA/NPD/HAT-CN/Ag					
ITO/PEDOT:PSS/PVK/QDs/ZnO/Ag ^[26]	①②④⑤	7.8	13.1	—	44 000
ITO/PEDOT:PSS/PVK/QDs/Ga-doped ZnO/Ag					
ITO/ZnO/QDs/TCTA/NPD/HAT-CN/Al ^[27]	④⑤⑥	3.03	4.63	6 380	26 700
ITO/Al-doped ZnO/QDs/TCTA/NPD/HAT-CN/Al					

注:①提高CBM水平,拓宽带隙;②降低陷阱态;③降低电导率;④提高费米能级;⑤降低功函数;⑥降低薄膜粗糙度。

具备绝缘特性的小分子材料经常被作为绝缘层应用在ETL与QDs之间来优化电荷平衡,虽然绝缘层的加入获得了优异的器件性能,但超薄绝缘层的制备带来了很大挑战。于是人们尝试通过在金属氧化物中掺杂绝缘特性小分子作为电子传递材料来调节ETL的电子传递特性。碱金属碳酸盐在水和醇等极性溶剂中溶解度良好,因此,在OLED以及太阳能电池中常被用作中间层。受到上述启发,人们尝试在金属氧化物中掺杂适量金属碳酸盐。因此, Lee等将碳酸铷(Rb₂CO₃)加入到Mg掺杂ZnO(MZO)的ETL中。实验表明,MZO中Rb₂CO₃的掺杂增加了电导率,并使费米能级向导带边缘移动;不仅如此,MZO中Rb₂CO₃的掺杂还提高了热稳定性,从而使器件的运行寿命提高了2 200倍^[28]。此外, Kim等在MZO ETL中分别掺杂各种碱金属碳酸盐X₂CO₃材料来制备高效、持久的QLED。研究表明,提高器件运行寿命与电

子传递的能量势垒、T_g和ETL的电导率有关,从图1(d)可以看出,采用高电导率和低能垒的ETL能更好地提高器件的运行寿命,因此X₂CO₃材料(X = K, Rb, Cs)相对于X₂CO₃材料(X = Li, Na)更适用于掺杂在金属氧化物中提高器件的运行寿命^[29]。在与OLED相关的研究中,叠氮化铯(CsN₃)由于其优越的绝缘特性可以作为n型掺杂剂应用于掺杂金属氧化物。Pan等将CsN₃掺杂到ZnO中,通过优化掺杂比例,电流效率提高了95.6%。这是由于ZnO:CsN₃(3.94 eV)的引入带来较大的注入势垒(0.66 eV),以及CsN₃的绝缘性能引起的内阻增加,共同导致了电子电流密度降低。结果表明,掺杂浓度为4%的仅电子器件的电流密度与仅空穴器件的电流密度相似,证明QLED器件实现了载流子注入平衡^[30]。因此,引入金属氧化物掺杂层作为ETL的新型器件结构为下一代高效QLED制备提供了一种长久的设计策略。

2.3 引入聚合物基质分散金属氧化物复合层作为电子传输层

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为聚合物有机大分子具有许多吸引人的特性,如高溶解度和良好的生物相容性,因此PVP作为一种绝缘材料,与ZnO NPs混合成为可能。Sun等将PVP分散到纳米晶溶液法制备的ZnO中,PVP作为电子阻断材料,将ZnO NPs相互分离。这种非接触方式会使得ZnO NPs的电子迁移率降低,并且共混膜会阻碍空穴注入ZnO层,最终通过降低量子点中的电子注入量以及抑制俄歇复合来减少激子猝灭,在蓝光QLED发光层实现了高电子-空穴平衡,制备的器件性能是不含PVP分散剂器件的3倍^[31]。由该聚合物基质分散到金属氧化物作为ETL,为降低ETL的电导率、缩小ETL和HTL之间的电荷传输能力差距提供了另一种可行方案。

2.4 引入金属氧化物/修饰层的复合界面功能层作为电子传输层

通常ZnO电子传输材料($1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)的电子迁移率要高于大多数有机空穴传输材料($10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)一个或两个数量级,更多的电子可以漂移到发光层界面,同时空穴和电子的不同注入难度也加剧了发光层中载流子的不平衡。因此,人们尝试在ETL和发光层之间引入一层修饰层作为复合界面功能层来改善电荷的注入平衡并防止QDs发射猝灭^[32]。以往已提出许多策略,如Zheng等利用有机电子传递材料TmPyPB作为电子阻挡层(EBL)插入到ZnO ETL和QDs发光层之间。由于加入EBL后的复合界面层具有比ZnO层更高的最低未占据分子轨道(LUMO)能级,因此可以限制从ZnO到发光层的电子注入,从而使QDs中的载流子更加平衡。除了能级因素外,TmPyPB具有较高的电子迁移率($1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$),使电子不会受到过度的限制,因此采用最佳厚度的TmPyPB作为EBL,与标准QLED相比,器件电流效率增加了59.7%^[33]。除TmPyPB外,使用PEIE^[34]、PEI^[35]等传统绝缘性材料均可改善电荷平衡,减少金属氧化物作为ETL与QDs界面的相互作用。

这些绝缘缓冲层往往可以通过增加QDs与ZnO ETL之间的距离,有效降低对QDs发光性能的影响。然而,中间缓冲层的加入对电子的注入过程也有一定影响,缓冲层越厚通过绝缘层电子

隧穿过程的效率就越低,因此实现对中间缓冲层厚度(一般为几纳米)的精确控制非常关键,这给工业生产带来了一定的困难。解决这一难题就需要寻找新的修饰层,它既可以抑制界面激子的猝灭,提供良好的电子传输特性,又可以具备较低的厚度敏感度。Li等的工作表明,Zr(acac)₄作为一种低功耗且透明的金属螯合物,能有效抑制界面激子猝灭。对于层间应用,Zr(acac)₄优于绝缘缓冲层,因为Zr(acac)₄夹层的器件具有更高的量子效率、功率效率和更长的寿命,同时器件性能对夹层厚度的敏感性更低^[36]。

在OLED中,宽带隙材料(如Cs₂CO₃、LiF和CsN₃)曾被用作界面隧穿层来增加隧穿电流,由于带隙较宽,Cs₂CO₃能在阻挡空穴的同时形成较低的功函数表面,有利于电子注入。受此启发,Nguyen等将Cs₂CO₃的2-乙氧基乙醇溶液旋涂在ZnO薄膜上,发现Cs₂CO₃的使用可以钝化ZnO ETL中的中间缺陷态,并且Cs₂CO₃分解产生的Cs离子可以为ZnO ETL提供额外电子,而导带中电子浓度的增加有望提高费米能级(图2)。最终使用ZnO和Cs₂CO₃复合界面功能层作为ETL的绿光QLEDs的亮度增加了5倍^[37]。

我们知道,ZnO的传导是通过锌间隙和氧空位,它们位于浅层杂质能级上,形成ZnO的n型传导,并且ZnO NPs表面存在大量的缺陷,因此当QDs与ZnO NPs直接接触时,ZnO的表面缺陷可能会捕获激子或诱导俄歇辅助的非辐射重组。基于以上原因,Lee等使用硫醇(EDT)对ZnO NPs表面进行改性,以减少ZnO/QDs界面的激子损失。EDT的加入有效地取代了羧酸盐和羟基,填补了ZnO表面的氧空位,改善了薄膜疏水性的同时提高了薄膜的稳定性;并且经过EDT处理后,ZnO的能级上升激子损失被显著抑制^[38]。此外,QDs/ZnO界面上抑制激子猝灭另一个方法被提出,Qu等采用氯化铵溶液自旋涂覆在ZnO NPs薄膜上,在退火后形成Cl钝化的ZnO(ZnO-Cl)薄膜。Cl钝化降低了ZnO膜中的陷阱密度,提高了电子的传递能力,因此蓝光QLED的亮度和最大EQE同时得到了显著的提高。更重要的是,使用Cl钝化ZnO层的蓝光QLED的运行寿命几乎是标准器件的4倍^[39]。

复合金属氧化物层即使用两种金属氧化物同时作为一种ETL应用在器件中。通过在一种金属

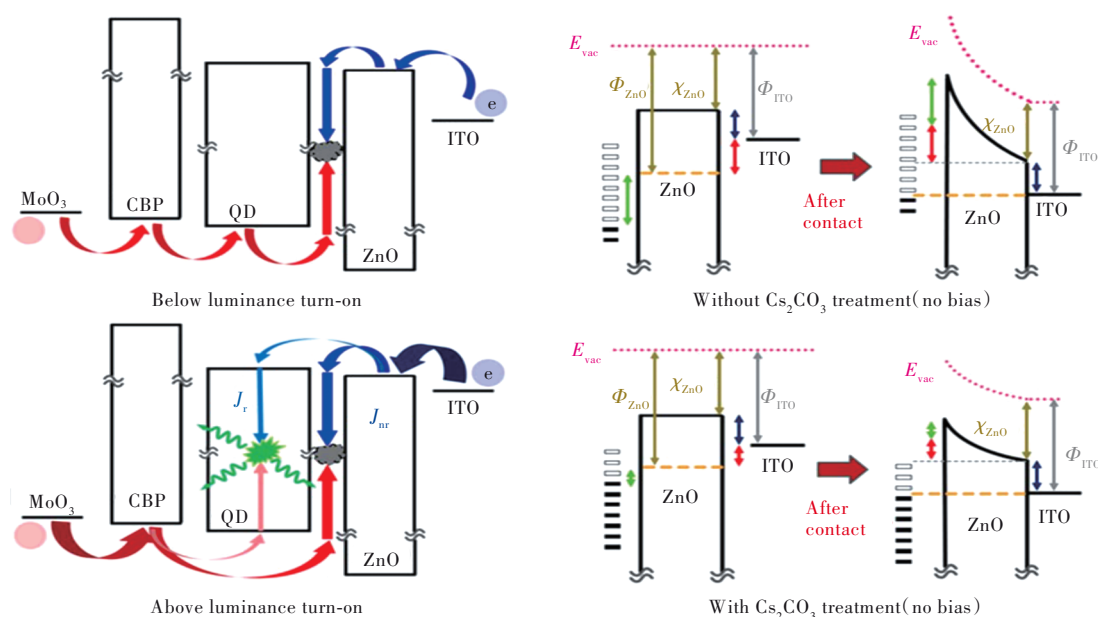


图2 在亮度开启以下和以上的偏置电压下,非辐射和辐射复合电流成分说明以及 Cs_2CO_3 处理下电子势垒变化示意图^[37]。

Fig.2 Illustration of non-radiative and radiative recombination current components at bias voltages below and above luminance turn-on and a schematic representation of a variation in electron barriers with respect to Cs_2CO_3 treatment^[37]

氧化物薄膜表面旋涂上另一种金属氧化物来进行界面的改善以及能级匹配,同样能达到与绝缘性材料以及其他修饰型材料近似相同的器件性能。与聚合物和有机材料相比,金属氧化物 p-n 电荷产生结具有对水、氧和热应力更高的稳定性以及更大的能带隙^[40-41]。因此,一个用于电子注入的逐步界面电子结构将有助于平衡高性能 QLED 的电荷注入和输运。Sun 等利用 15% Mg 掺杂的 ZnO ($\text{Zn}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}$) 作为界面改性层,即在 ZnO ETL 和 QD 发光层之间插入导带边相对较高、电导率较低的 13 nm $\text{Zn}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}$ 层间结构。实验证明,复合金属氧化物层的引入有效抑制了过量的电子注入,改善了电荷注入平衡,进而阻断了非辐射路径,最终器件的最大电流效率和峰值外量子效率分别提高了 1.72 倍和 1.74 倍^[42]。因此,使用合适的金属氧化物/修饰层的复合界面功能层作为 ETL 是优化器件电子结构和性能的一种很有前途的方法。

2.5 同一功能层(电子传输层)不同实现方法的优缺点

引入单一金属氧化物作为 ETL 的优点:(1)单一金属氧化物具有良好的电学性质,且稳定性好;(2)制备成本相对较低,制备工艺简单,容易实现大规模生产;(3)金属氧化物的形貌和结构可以通过控制制备条件进行调控,能够实现针对不同器

件的定制化设计。缺点:(1)单一金属氧化物的光学和电学性质可能与其他层之间存在较大差异,需要对器件的光学和电学特性进行精确的匹配和调节;(2)单一金属氧化物有时可能需要特殊的处理工艺才能实现良好的电学性能,因此需要特别注意制备工艺和材料的选择。

引入金属氧化物掺杂层/聚合物基质分散金属氧化物复合层作为 ETL 的优点:(1)可以通过调节其导电性质、能带结构等有效地改善 QLED 的电子传输性能,提高光电转换效率;(2)具有更好的稳定性,能够有效地抵抗电化学反应和其他因素的影响,进而提高器件的寿命和性能。缺点:掺杂金属氧化物的性质受到多种因素的影响,如掺杂浓度、制备条件等,需要对这些因素进行精确的控制和调节,增加了制备的难度。

引入金属氧化物/修饰层的复合界面功能层作为 ETL 的优点:(1)含有金属氧化物复合功能层可以结合多种材料的功能,如金属氧化物、绝缘聚合物等,实现多种功能的协同作用,提高器件的光电转换效率和稳定性;(2)含有金属氧化物复合功能层的制备工艺和结构可以通过调节制备条件和材料组分实现针对不同器件的定制化设计。缺点:(1)复合功能层的制备工艺可能比较复杂,需要一定的技术和设备支持,增加了制备成本和难度;(2)不同材料的光学性质和电学性质可能存在

较大的差异,需要对器件的光学特性进行精确的设计和匹配;(3)可能带来更多的界面缺陷,ETL与QDs界面之间的相互作用影响更大。

总之,同一功能层不同的实现方法各有优缺点,选择合适的实现方法需要根据具体的应用需求和制备条件综合考虑。此外,其他功能层不同实现方法的优缺点可参考ETL。

3 金属氧化物作为空穴传输/注入层

3.1 引入单一金属氧化物作为空穴传输/注入层

PEDOT:PSS以其酸性和亲水性而闻名,它可以加速设备性能的恶化,缩短设备寿命。为了解决这个问题,一系列具有宽带隙、高载流子和优越稳定性的p型金属氧化物,如氧化镍(NiO_x)、氧化钒(VO_x)、氧化钨(WO_x)和氧化钼(MoO_x)等已被研究以替代PEDOT:PSS,并被引入作为QLEDs的HIL/HTL^[43-45]。 MoO_x 曾因其优异的空穴迁移率、高环境稳定性和高透明度性,被广泛用作光伏器件的阳极缓冲层。Tang等通过热蒸发在ITO层和NiO层之间插入不同厚度的 MoO_3 层,发现 MoO_3 的引入可以促进空穴注入到QDs层中,有效平衡电子和空穴的密度。结果表明,超薄($\sim 5\text{ nm}$) MoO_3 中间层显著提高了QLED的电致发光强度,比无 MoO_3 层的器件高出100倍以上,因此 MoO_3 很快被大家认可是一种非常合适的HIL^[46]。 NiO_x 作为一种常用的过渡金属氧化物,其高功函数、良好的载流子运输能力和优异的电化学稳定性,可以作为功函数匹配层、电子阻挡层以及底层ITO的保护层,并且它的价带接近于ITO的功函数,因此被认为是一种理想的HTL/HIL替代品。常用的 NiO_x 制备方法有纳米晶溶液法、磁控溅射等,为进一步提高材料性能,Chen等利用 NiO_x 薄膜和纳米多孔层(NPLs)作为HIL进行了QLEDs的制造。与溶液法制备的 NiO_x 薄膜相比,所获得的 NiO_x NPLs呈现海绵状纳米结构,具有更大的表面积,从而增强载流子注入和降低开启电压。在加入纳米多孔结构后, NiO_x 的能级略有下降, NiO_x NPL中 Ni_2O_3 的含量明显高于NiO,证实了其良好的空穴运输能力^[47]。Li等则通过水热法在FTO涂层玻璃上生长了分层多孔垂直纳米片NiO薄膜作为HTL,它们具有高空气稳定性、高效率和良好的整流特性,以及可控制的薄膜厚度。研究表明,垂直

NiO纳米片产生的大量活性孔可用于量子点的附着,促进空穴-电子的传输和复合;此外,利用不同的水热反应时间,NiO层作为HTL表现出良好的整流性能^[48]。由此可见,单一金属氧化物作为HTL/HIL制备QLED,除了材料自身的性能优势可以利用以外,还可以通过优化制备手段来获得更优越的器件性能。

3.2 引入金属氧化物掺杂层作为空穴传输/注入层

近年来,人们一直努力使用经过溶解处理的无机空穴传输/注入材料取代常用的有机空穴传输/注入材料。然而,与基于PEDOT:PSS的器件相比,使用p型无机界面缓冲层QLED的电致发光性能仍然不是很令人满意,尽管器件稳定性显著提高,但空穴注入能力还是较低。与作为ETL的金属氧化物相同,作为HTL/HIL的无机金属氧化物例如 NiO_x 、 V_2O_5 等^[49-50],掺杂其他材料在调节半导体材料的电学性能和提高电荷输运性能方面具有同等重要作用。Cao等通过基于溶液处理、金属掺杂的NiO作为HIL的高效稳定QLED,介绍了几种金属掺杂材料(Li、Mg、Cu),以提高NiO薄膜的空穴注入性能。实验证明,p型金属的掺杂显著改善了QDs与HIL之间的能级匹配,有利于空穴注入到QDs发光层,从而改善QDs的电荷平衡。其中掺杂Cu的NiO作为HIL的QLED器件性能最佳,其最大亮度为 $61\ 030\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$,电流效率为 45.7 cd/A ,与使用PEDOT:PSS的器件相比,工作寿命提高了近4倍。这些结果表明,溶液处理的Cu掺杂NiO可成为高效率 and 稳定的HIL的可靠替代品^[51]。众所周知,NiO不仅可以作为HIL,还可以作为HTL,然而单一的NiO具有高电阻率和低空穴载流子迁移率特性,因此受到很大的应用限制。为了提高NiO的电性能,Zhang等制备了掺杂Cu的NiO纳米晶体,并应用于全无机QLED的HTL中。研究发现,Cu作为一种过渡金属元素掺杂到NiO中可以减少镍空位缺陷,增强NiO的电导率,提高NiO的载流子迁移率,以及降低NiO与QDs之间的空穴注入势垒。因此,当掺杂量为5% mol时,QLED性能最佳,亮度为 $2\ 258\text{ cd/m}^2$,电流效率为 1.18 cd/A ,成为全无机QLED器件中很有前途的HTL材料^[52]。 V_2O_5 因其化学稳定性和热稳定性以及生产成本低而备受关注,已经可以实现比PEDOT:PSS更稳定和高效的性能。为进

一步改善 V_2O_5 的电学性能, Shin 等研究了 Li 掺杂 V_2O_5 薄膜作为 HIL 的光学、电学和化学性质, 验证了 Li 掺杂 V_2O_5 的有效空穴注入特性, 并证实 Li 掺杂 V_2O_5 降低了势垒高度, 提高了电荷注入能力, 进而提高了电导率和辐射复合率, 因此制备的 V_2O_5 :Li(10%) 的 QLED 最大亮度和电流效率比使用原始 V_2O_5 的设备至少高出 45%^[53]。总之, 通过添加掺杂物来优化作为 HTL/HIL 金属氧化物薄膜的质量, 已成为优化材料性能的一种可靠手段。

3.3 引入聚合物基质分散金属氧化物复合层作为空穴传输/注入层

除了金属元素掺杂到金属氧化物作为 HTL/HIL, 人们又尝试将大分子聚合物分散到 p 型金属氧化物来优化薄膜质量^[54]。在所有的过渡金属氧化物中, V_2O_5 具有较深的价带, 可以有效地阻断电子到达 ITO 层, 此外 V_2O_5 还具有良好的空穴注入性能, 因此将 V_2O_5 作为空穴注入材料混合到 PEDOT:PSS 溶液中成为可能。Shin 等将 PEDOT:PSS 与过渡金属氧化物的 V_2O_5 混合制备 HIL, 并

利用紫外和 X 射线光电子能谱对改进进行了分析, 发现混合 V_2O_5 有望增加 PEDOT:PSS 在费米能级附近的态密度(DOS), 而 DOS 的增加可提高空穴注入特性。实验证明, 通过控制 V_2O_5 与 PEDOT:PSS 的混合比例, 当 PEDOT:PSS 和 V_2O_5 的比值为 10:1 时, 器件寿命比仅使用 PEDOT:PSS HIL 时高出 10 倍(图 3)^[55]。Kim 等则在铜掺杂镍氧化物(Cu-NiO)中混入了一种全氟离子聚合物 PFI 作为 HTL, 以减少 HTL 与 QDs 之间的能级失配和金属氧化物表面的激子猝灭。研究发现, Cu-NiO 与 PFI 的混合增加了功函数, 导致 Cu-NiO 与 PFI 的相分离, 因此表面发生能带弯曲, 从而有效提高了 HTL 对 QDs 的空穴传输能力。此外, HTL 上相分离的 PFI 分子影响了 QDs 的厚度和致密性, 使 QDs 与 HTL 之间形成平滑的界面, 而光滑的表面在减少层间的缺陷方面起着至关重要的作用, 这有助于传输载流子和减少界面处的非辐射复合^[56]。可见, 聚合物金属氧化物已成为制备高性能 QLED 的合适的 HTL/HIL 候选材料。

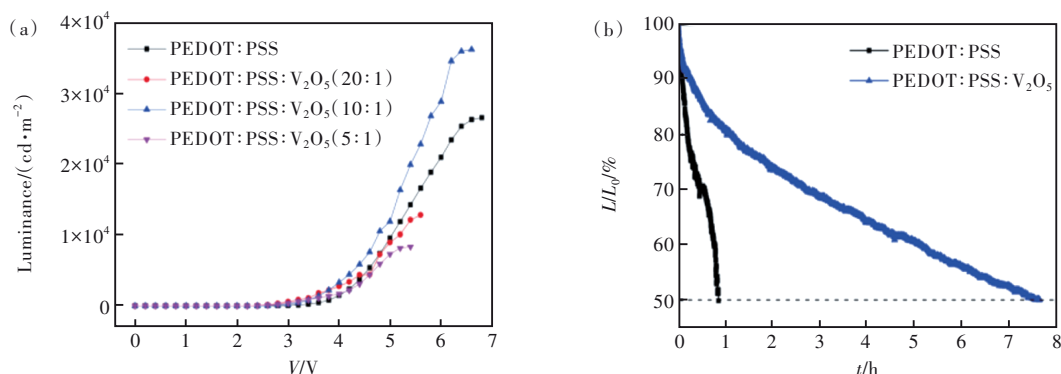


图 3 (a) QLED 器件的亮度-电压曲线; (b) 使用 PEDOT:PSS 和 PEDOT:PSS:V₂O₅ 的 QLED 器件的运行寿命(10:1)^[55]。

Fig.3 (a) Luminance-voltage (L - V) curves of the QLED devices. (b) Operational lifetime of QLED devices with PEDOT:PSS and PEDOT:PSS:V₂O₅ (10:1)^[55].

4 金属氧化物作为电荷阻挡层

薄的发光层极易受到界面电荷陷阱的影响, 通过各种非辐射途径产生激子猝灭, 从而导致 QLED 的光电性能恶化。为了减少 CTL 对 QDs 发射过程的影响, 通常采用优化器件结构来减少漏电流, 其中一种可行的方法就是引入各种薄的中间有机层来降低泄漏电流和抑制激子猝灭以获得更高的性能, 如 PEIE、PEI、PMMA 等, 但这些有机材料对水和氧气很敏感, 大大限制了 QLED 的稳定性^[32, 57]。相比之下, 无机材料则具有更好的光电性能和稳定性。无机氧化铝(Al_2O_3)夹层由于

其优异的绝缘性质被广泛应用于发光层与 ETL 之间^[58-59]。Ji 等通过对溶液处理后的氧化镍(s-NiO)表面进行超薄 Al_2O_3 钝化层的修饰, 实现了一种效率优异的全无机 QLED。 Al_2O_3 层可以有效地钝化 s-NiO 表面的 NiOOH, 从而抑制激子的猝灭, 与不含 Al_2O_3 层的 QLED 性能相比, 最高效率提高了 800%^[60]。除了常使用的 Al_2O_3 , NiO NCs 也被证明可以作为 QLED 的电荷阻挡层, 以降低泄漏电流。Zhang 等使用 NiO 作为 QLED 的有效 EBL, 其 0.031 eV 的电子势垒高度形成的电子阱、晶界和耗尽层可以降低量子点的漏电流、过电荷和荧光猝灭, 增加辐射复合概率, 从而有效地阻断了 70%

的电子传递,电子通过量子隧穿机制穿过 NiO EBL,实现了最大亮度为 $31\,772\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2[61]}$ 。

除了在器件中直接将 Al_2O_3 用作电荷阻挡层外,还可以通过其他手段在两界面中反应得到铝氧化物,生成的铝氧化物也可以起到降低漏电流、抑制激子猝灭和钝化界面缺陷的作用。Su 等发现后退火可以促进 Al 和 ZnMgO 的界面反应,从而导致 Al/ZnMgO 接触的金属化和 AlO_x 的形成(图4)。Al/ZnMgO 的金属化作用可以通过降低金属/半导体的接触电阻进而增强电子注入,而 AlO_x 的形成则有效地抑制了金属电极对激子的猝灭,因

此蓝光、绿光和红光 QLED 的效率分别提高了 1.9 倍、1.3 倍和 1.2 倍^[62]。除了后退火工艺外,强脉冲光(IPL)烧结技术也是一种非接触且快速的处理方法,可以在很短的时间内传递高能光,并在样品上局部诱导高温。Tang 等首次研究了 IPL 烧结方法,通过 Al/ZnMgO 界面的局部退火来提高效率,在阴极侧进行 IPL 烧结后,Al/ZnMgO 界面上生成超薄的绝缘 AlO_x 层,使得最大电流效率从 $43.9\text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 提高到 $50.5\text{ cd}\cdot\text{A}^{-1[63]}$ 。可见,优化制备工艺(如通过化学手段在器件制备过程中生成一些符合现实需要的功能性材料)为制备高性能 QLED 提供了新思路。

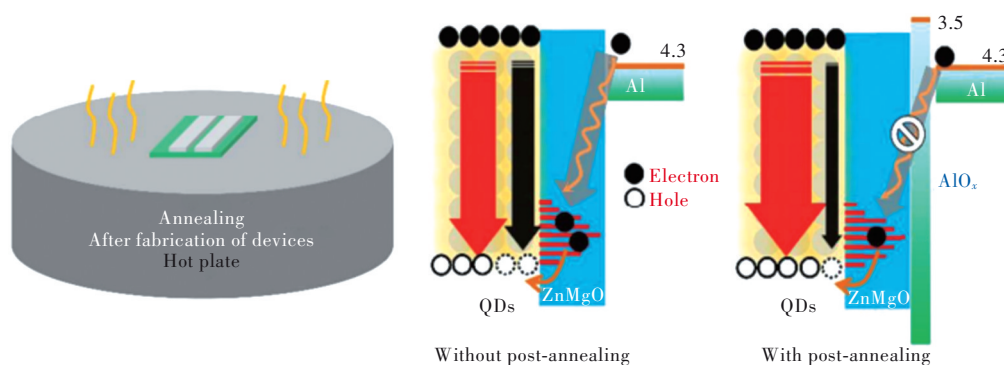


图4 后退火过程示意图及激子猝灭过程示意图^[62]

Fig.4 Schematic illustration of post-annealing process and exciton quenching process^[62]

5 结 论

在过去的几十年里,研究者们尝试将金属氧化物以不同方法引入到 QLED 中,实现了高性能 QLED 器件的发展。本文基于对已有研究的分析和综述,提出研制效率更高且性能更稳定的金属氧化物材料、优化材料/器件制备手段以及探索功能层之间的最佳匹配来提高器件的性能是未来无机金属氧化物在 QLED 中应用的主要发展方向,为金属氧化物在 QLED 甚至 OLED、CQW-LED 中的发展提供了很好的指导意义。

金属氧化物的引入虽然已经带来了不错的发展前景,但相对于有机-无机复合器件结构,全无机结构的 QLED 在性能上还存在一定差距。从器件物理角度来分析,(1)金属氧化物作为载流子传

输层时,由于金属氧化物的能带结构与量子点的能带结构不匹配,全无机结构的 QLED 载流子注入效率较低;(2)金属氧化物作为载流子传输层时,由于材料本身的缺陷和杂质等问题,量子效率较低;(3)在全无机结构中,金属氧化物作为功能层可能会对发光色纯度和亮度产生一定的影响;(4)金属氧化物材料在高温和湿度等环境下容易发生分解等失效现象,从而导致器件寿命降低。由此可见,无机金属氧化物作为功能层的全无机 QLED 虽具有广阔的发展前景,但仍需要进一步深入研究和开发。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230016>.

参 考 文 献:

- [1] YANG Z W, GAO M Y, WU W J, *et al.* Recent advances in quantum dot-based light-emitting devices: challenges and possible solutions [J]. *Mater. Today*, 2019, 24: 69-93.
- [2] YUAN Q L, WANG T, YU P L, *et al.* A review on the electroluminescence properties of quantum-dot light-emitting

- diodes [J]. *Org. Electron.*, 2021, 90: 106086.
- [3] 刘佰全, 高桦宇, 胡素娟, 等. 胶体量子阱发光二极管的研究进展 [J]. *物理化学学报*, 2022, 38(12): 2204052-1-23.
- LIU B Q, GAO H Y, HU S J, *et al.* Progress in the development of colloidal quantum well light-emitting diodes [J]. *Acta Phys. -Chim. Sinica*, 2022, 38(12): 2204052-1-23. (in Chinese)
- [4] 宋志成, 刘代明, 刘卫东, 等. QLED 研究及显示应用进展 [J]. *材料导报*, 2017, 31(19): 122-128.
- SONG Z C, LIU D M, LIU W D, *et al.* Review on QLED and its applications in display [J]. *Mater. Rep.*, 2017, 31(19): 122-128. (in Chinese)
- [5] DENG Y Z, LIN X, FANG W, *et al.* Deciphering exciton-generation processes in quantum-dot electroluminescence [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 2309-1-8.
- [6] LIU W, HALLER C, CHEN Y, *et al.* Impact of defects on Auger recombination in *c*-plane InGaN/GaN single quantum well in the efficiency droop regime [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2020, 116(22): 222106-1-5.
- [7] XU L M, LI J H, CAI B, *et al.* A bilateral interfacial passivation strategy promoting efficiency and stability of perovskite quantum dot light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 3902-1-12.
- [8] BAE W K, PARK Y S, LIM J, *et al.* Controlling the influence of Auger recombination on the performance of quantum-dot light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2013, 4(1): 2661-1-8.
- [9] 马航, 李邓化, 陈雯柏, 等. 电子传输层厚度及阻塞层对量子点发光二极管性能的影响 [J]. *发光学报*, 2017, 38(1): 85-90.
- MA H, LI D H, CHEN W B, *et al.* Influence of thickness of electron transport layer and block layer on the properties of quantum dot light emitting diodes [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2017, 38(1): 85-90. (in Chinese)
- [10] WOOD V, PANZER M J, HALPERT J E, *et al.* Selection of metal oxide charge transport layers for colloidal quantum dot LEDs [J]. *ACS Nano*, 2009, 3(11): 3581-3586.
- [11] 顾伟, 皮孝东, 杨德仁. 量子点发光二极管界面调控研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(7): 110003-1-13.
- GU W, PI X D, YANG D R. Progress on interfacial control of quantum dot light-emitting diodes [J]. *Laser Optoelectron. Prog.*, 2017, 54(7): 110003-1-13. (in Chinese)
- [12] 吕玫, 张丽, 张彦, 等. 量子点发光二极管稳定性提高策略 [J]. *中国光学*, 2021, 14(1): 117-134.
- LYU M, ZHANG L, ZHANG Y, *et al.* Strategies for improving the stability of quantum dots light-emitting diodes [J]. *Chin. Opt.*, 2021, 14(1): 117-134. (in Chinese)
- [13] KANG B H, KIM J S, LEE J S, *et al.* Solution processable CdSe/ZnS quantum dots light-emitting diodes using ZnO nanocrystal as electron transport layer [J]. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2015, 15(9): 7416-7420.
- [14] PARK D Y, LIM J H, HA M Y, *et al.* High efficiency quantum dot light-emitting diode by solution printing of zinc oxide nanoparticles [J]. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2020, 20(7): 4454-4457.
- [15] WEI S, MIAO J H, SHI Q W, *et al.* Stable and efficient QLEDs with crystallographic TiO₂ as the electron transportation layer and improved carrier transportation by chlorination [J]. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2021, 32(8): 9795-9803.
- [16] BANG S Y, FAN X B, JUNG S M, *et al.* Highly stable and scalable blue QD-LED via an evaporated TiO₂ thin film as an electron transport layer [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(21): 2001172-1-8.
- [17] FENG H W, LIU S H, TANG G, *et al.* Highly efficient and stable quantum dot light-emitting devices with a low-temperature tin oxide electron transport layer [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(39): 13748-13754.
- [18] WANG Y C, ZHANG H Z, JI W Y. Efficient quantum-dot light-emitting diodes based on solvent-annealed SnO₂ electron-transport layers [J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2023, 5(1): 537-543.
- [19] LIU B Q, SHARMA M, YU J H, *et al.* Management of electroluminescence from silver-doped colloidal quantum well light-emitting diodes [J]. *Cell Rep. Phys. Sci.*, 2022, 3(5): 100860-1-15.
- [20] HU S J, SHABANI F, LIU B Q, *et al.* High-performance deep red colloidal quantum well light-emitting diodes enabled by the understanding of charge dynamics [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(7): 10840-10851.
- [21] ALEXANDROV A, ZVAIGZNE M, LYPENKO D, *et al.* Al-, Ga-, Mg-, or Li-doped zinc oxide nanoparticles as electron transport layers for quantum dot light-emitting diodes [J]. *Sci. Rep.*, 2020, 10(1): 7496-1-11.

- [22] CHRZANOWSKI M, KUCHOWICZ M, SZUKIEWICZ R, *et al.* Enhanced efficiency of quantum dot light-emitting diode by sol-gel derived $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ electron transport layer [J]. *Org. Electron.*, 2020, 80: 105656-1-7.
- [23] ZHANG B B, LUO Y, MAI C H, *et al.* Effects of ZnMgO electron transport layer on the performance of InP-based inverted quantum dot light-emitting diodes [J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(5): 1246-1-10.
- [24] KIM M, LEE N, YANG J H, *et al.* High-efficiency quantum dot light-emitting diodes based on Li-doped TiO_2 nanoparticles as an alternative electron transport layer [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(5): 2838-2842.
- [25] JING J P, LIN L H, YANG K Y, *et al.* Highly efficient inverted quantum dot light-emitting diodes employing sol-gel derived Li-doped ZnO as electron transport layer [J]. *Org. Electron.*, 2022, 103: 106466-1-7.
- [26] CAO S, ZHENG J J, ZHAO J L, *et al.* Enhancing the performance of quantum dot light-emitting diodes using room-temperature-processed Ga-doped ZnO nanoparticles as the electron transport layer [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(18): 15605-15614.
- [27] YAN R L, TAKAHASHI T, KANAI M, *et al.* Unusual sequential annealing effect in achieving high thermal stability of conductive Al-doped ZnO nanofilms [J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2020, 2(7): 2064-2070.
- [28] LEE Y, KIM H M, KIM J, *et al.* Remarkable lifetime improvement of quantum-dot light emitting diodes by incorporating rubidium carbonate in metal-oxide electron transport layers [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(32): 10082-10091.
- [29] KIM H M, JEONG W, KIM J H, *et al.* Stability of quantum-dot light emitting diodes with alkali metal carbonates blending in Mg doped ZnO electron transport layer [J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(12): 2423-1-14.
- [30] PAN J Y, WEI C T, WANG L X, *et al.* Boosting the efficiency of inverted quantum dot light-emitting diodes by balancing charge densities and suppressing exciton quenching through band alignment [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(2): 592-602.
- [31] SUN K, LI F S, ZENG Q Y, *et al.* Blue quantum dot light emitting diodes with polyvinylpyrrolidone-doped electron transport layer [J]. *Org. Electron.*, 2018, 63: 65-70.
- [32] XUE X L, DONG J Y, WANG S P, *et al.* Degradation of quantum dot light emitting diodes, the case under a low driving level [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(6): 2014-2018.
- [33] ZHENG W Y, SONG D D, ZHAO S L, *et al.* Performance improvements in all-solution processed inverted QLEDs realized by inserting an electron blocking layer [J]. *Nanotechnology*, 2021, 32(33): 335204-1-7.
- [34] KIM J S, KIM S W, XU B R, *et al.* High-performance quantum dot-light-emitting diodes with a polyethylenimine ethoxylated-modified emission layer [J]. *Thin Solid Films*, 2020, 709: 138179-1-6.
- [35] DAVIDSON-HALL T, AZIZ H. The role of polyethylenimine in enhancing the efficiency of quantum dot light-emitting devices [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(5): 2623-2631.
- [36] LI Y F, DAI X L, CHEN D S, *et al.* Inverted quantum dot light-emitting diodes with conductive interlayers of zirconium acetylacetonate [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(11): 3154-3159.
- [37] NGUYEN H T, RYU S, DUONG A T, *et al.* Suppression of non-radiative recombination to improve performance of colloidal quantum-dot LEDs with a Cs_2CO_3 solution treatment [J]. *Nanotechnology*, 2021, 32(15): 155202-1-8.
- [38] LEE C, MOON H, KIM J, *et al.* Ethanedithiol treatment on zinc oxide films for highly efficient quantum dot light-emitting diodes by reducing exciton quenching [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2020, 37(2): 304-310.
- [39] QU X W, MA J R, JIA S Q, *et al.* Improved blue quantum dot light-emitting diodes *via* chlorine passivated ZnO nanoparticle layer [J]. *Chin. Phys. B*, 2021, 30(11): 118503-1-6.
- [40] 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 Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(42): 28727-28736.
- [41] KIM H M, KIM J, CHO S Y, *et al.* Solution-processed metal-oxide p-n charge generation junction for high-performance inverted quantum-dot light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(44): 38678-38686.
- [42] SUN Y Z, JIANG Y B, PENG H R, *et al.* Efficient quantum dot light-emitting diodes with a $\text{Zn}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}$ interfacial modification layer [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(26): 8962-8969.
- [43] QIN P L, HE Q, OUYANG D, *et al.* Transition metal oxides as hole-transporting materials in organic semiconductor and hybrid perovskite based solar cells [J]. *Sci. China Chem.*, 2017, 60(4): 472-489.
- [44] CHOI S G, SEOK H J, RHEE S, *et al.* Magnetron-sputtered amorphous V_2O_5 hole injection layer for high performance quantum dot light-emitting diode [J]. *J. Alloys Compd.*, 2021, 878: 160303-1-13.
- [45] KIM H S, LEE D, KIM B, *et al.* Improved performance of quantum dot light-emitting diodes by introducing WO_3 hole

- injection layers [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2022, 735: 51-60.
- [46] TANG L Y, ZHAO J L, ZHANG X L, *et al.* Enhanced electroluminescence of all-inorganic colloidal quantum dot light-emitting diode by optimising the MoO₃ intermediate layer [J]. *Micro Nano Lett.*, 2014, 9(6): 421-424.
- [47] CHEN W S, YANG S H, TSENG W C, *et al.* Utilization of nanoporous nickel oxide as the hole injection layer for quantum dot light-emitting diodes [J]. *ACS Omega*, 2021, 6(20): 13447-13455.
- [48] LI J H, SHAO Y L, CHEN X C, *et al.* All-inorganic quantum-dot light-emitting-diodes with vertical nickel oxide nanosheets as hole transport layer [J]. *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, 2016, 26(5): 503-509.
- [49] WANG F Z, WANG Z Y, ZHU X D, *et al.* Highly efficient and super stable full-color quantum dots light-emitting diodes with solution-processed all-inorganic charge transport layers [J]. *Small*, 2021, 17(12): 2007363-1-11.
- [50] LEE S M, SHIN D, CHO N K, *et al.* A solution-processable inorganic hole injection layer that improves the performance of quantum-dot light-emitting diodes [J]. *Curr. Appl. Phys.*, 2017, 17(4): 442-447.
- [51] CAO F, WANG H R, SHEN P Y, *et al.* High-efficiency and stable quantum dot light-emitting diodes enabled by a solution-processed metal-doped nickel oxide hole injection interfacial layer [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, 27(42): 1704278-1-7.
- [52] YU Y, LIANG Y, YONG J, *et al.* Low-temperature solution-processed transparent QLED using inorganic metal oxide carrier transport layers [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(3): 2106387-1-9.
- [53] SHIN J S, KIM M, MA J H, *et al.* Solution-processable Li-doped transition metal oxide hole-injection layer for highly efficient quantum-dot light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(14): 5590-5597.
- [54] KIM J Y, MOHD A R B, JANG J. Quantum-dot light-emitting diode featuring polymeric metal oxide anode buffer layer [J]. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 2015, 21(4): 1900206-1-6.
- [55] SHIN J S, KIM T Y, HEO S B, *et al.* Improving the performance of quantum-dot light-emitting diodes *via* an organic-inorganic hybrid hole injection layer [J]. *RSC Adv.*, 2021, 11(7): 4168-4172.
- [56] KIM H M, KIM J, JANG J. Quantum-dot light-emitting diodes with a perfluorinated ionomer-doped copper-nickel oxide hole transporting layer [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(15): 7281-7290.
- [57] DING K, CHEN H T, FAN L W, *et al.* Polyethylenimine insulativity-dominant charge-injection balance for highly efficient inverted quantum dot light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(23): 20231-20238.
- [58] JI W Y, LIU S H, ZHANG H, *et al.* Ultrasonic spray processed, highly efficient all-inorganic quantum-dot light-emitting diodes [J]. *ACS Photonics*, 2017, 4(5): 1271-1278.
- [59] TIAN F Q, ZHU Y B, XU Z W, *et al.* Achieving highly efficient and stable quantum dot light-emitting diodes with interface modification [J]. *IEEE Electron Device Lett.*, 2020, 41(9): 1384-1387.
- [60] JI W Y, SHEN H B, ZHANG H, *et al.* Over 800% efficiency enhancement of all-inorganic quantum-dot light emitting diodes with an ultrathin alumina passivating layer [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(23): 11103-11109.
- [61] ZHANG Y D, DONG Z W, LI P J. Construction of electron and grain boundary barrier in quantum dots light-emitting diodes: the role of NiO interface coating [J]. *Opt. Mater.*, 2021, 117: 111204-1-7.
- [62] SU Q, ZHANG H, SUN Y Z, *et al.* Enhancing the performance of quantum-dot light-emitting diodes by postmetallization annealing [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(27): 23218-23224.
- [63] TANG P Y, WEI C T, XIE L M, *et al.* Efficiency enhancement of quantum-dot light-emitting diodes *via* rapid post-treatment of intense pulsed light sintering technique [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2020, 739: 137048-1-5.



苏美琪(1992-),女,河北沧州人,硕士研究生,2018年于唐山学院获得学士学位,主要从事有机光电器件的研究。
E-mail: sumeiqi@bistu.edu.cn



张丹丹(1983-),女,山东菏泽人,博士,教授,2011年于吉林大学获得博士学位,主要从事有机光电器件的研究。
E-mail: zhangdandan163@126.com