

文章编号: 1000-7032(2023)11-1885-09

基于MoO₃/ZnO无机电荷产生层的量子点电致发光器件

梅开元¹, 霍斯铭¹, 于荣梅^{2*}, 纪文宇^{1*}

(1. 吉林大学 物理学院, 吉林 长春 130012;

2. 南阳师范学院 物理与电子工程学院, 河南省MXene材料微结构国际联合实验室, 河南 南阳 473061)

摘要: 氧化锌(ZnO)作为一种优异的电子传输材料,广泛应用于高性能量子点电致发光器件(QLED)中。然而,由于ZnO层较高的电荷传输速率,导致器件中过多的电子注入,使得器件内部的载流子不平衡,降低了器件的效率。此外,ZnO的易潮解性质使得其与电极之间的接触容易受到外界环境(水分和氧气)影响,从而影响器件的存储稳定性,这在倒置结构的QLED中尤为明显。为解决上述问题,我们利用MoO₃/ZnO作为电荷产生层(CGL)来制备倒置结构的QLED。这一结构改善了器件的载流子不平衡问题,使得器件的最大电流效率从12.8 cd/A提升到了15.7 cd/A。此外,CGL无需有电极注入电荷,而是通过电场的作用产生电荷,注入到发光层中,这降低了电极界面对器件性能的影响,从而大大提高了器件的稳定性。

关键词: 电荷产生层; 电荷储存; 过冲; 瞬态电致发光

中图分类号: TN383.1; O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20230198

Quantum-dot Light-emitting Diodes Based on MoO₃/ZnO Inorganic Charge-generation Layer

MEI Kaiyuan¹, HUO Siming¹, YU Rongmei^{2*}, JI Wenyu^{1*}

(1. College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China;

2. Henan International Joint Laboratory of MXene Materials Microstructure, College of Physics and Electronic Engineering, Nanyang Normal University, Nanyang 473061, China)

* Corresponding Authors, E-mail: yurongmei@aliyun.com; jiwy@jlu.edu.cn

Abstract: Zinc oxide(ZnO) is commonly used in high-performance quantum dot light-emitting diodes(QLEDs) as electron-transport layers due to its excellent electrical properties. However, due to high electron mobility of the ZnO layer, excessive electrons are injected into the device, which leads to imbalanced charge carriers inside the devices and low efficiency. In addition, the contact between ZnO and the electrode is easily affected by the external environment (water and oxygen), particularly for the inverted QLEDs, which dramatically affects the storage stability of devices. To solve the above problems, we use MoO₃/ZnO as charge-generation layer (CGL) to prepare inverted QLEDs. This structure reduces carrier imbalance and increases the maximum current efficiency of the device from 12.8 cd/A to 15.7 cd/A. In addition, the influence of cathodes on the device performance is highly reduced in the CGL based QLEDs because the electrons are generated in the CGL, rather than being injected from the cathode. As a result, the storage stability of devices is greatly improved.

Key words: charge-generation layer; charge storage; overshoot; transient electroluminescence

收稿日期: 2023-09-01; 修订日期: 2023-09-17

基金项目: 国家自然科学基金(12374375); 河南省高等学校重点科研项目(22A140008); 河南省科技攻关项目(222102210235)
Supported by National Natural Science Foundation of China(12374375); Key Science Fund of Educational Department of Henan Province(22A140008); Research Projects of Henan Science and Technology Committee(222102210235)

1 引 言

胶体量子点(QD)不仅具有荧光量子产率高、光化学稳定性强、色纯度高及发射波长连续可调等特性^[1-3],而且可以通过低成本的溶液法进行合成及薄膜制备。因此,近年来其被广泛应用于量子点电致发光二极管(Quantum dot light-emitting diodes, QLEDs)中^[4-6]。由于引入了 ZnO 纳米粒子作为电子传输层(Electron transport layer, ETL),器件的性能(包括亮度、效率及工作稳定性)都得到了极大的提高^[7]。目前,基于该种有机无机杂化的红绿蓝三基色 QLED 的外量子效率都超过了 20%, 100 cd/m²亮度下的外推寿命甚至超过百万小时^[8-10]。主要原因是 ZnO 具有很高的载流子迁移率($(2\sim 4)\times 10^{-4}$ cm²/(V·s))。

2019年, Shen 等制备了高性能红、绿、蓝光 QLED, 其最大亮度均打破了当时 QLED 亮度的最高记录, 分别为 356 000, 614 000, 62 600 cd/m²^[10]。2022年, 金一政等报道了高效稳定的绿光和蓝光器件, 器件在 100 cd/m²亮度下外推 T_{95} (T_{95} 寿命定义为亮度下降到初始亮度 95% 时所需要的时间) 寿命分别达到了 580 000 h (绿光器件) 和 4 400 h (蓝光器件)。最近, 通过引入大尺寸的量子点, 增加其电注入情况下的电荷注入效率及准费米能级的劈裂, 红光 QLED 的稳定性得到了进一步的提高, 1 000 cd/m²亮度下的外推 T_{95} 寿命达到了 48 000 h^[11]。尽管如此, 由于 ZnO 易潮解, 而且其光电特性受氧气影响较大, 所以基于 ZnO 电子传输层的杂化 QLED 的存储稳定性较差^[12-13]。在利用 ZnO 作为电子传输层的倒置结构的 QLED 中更为明显。因为水氧的侵入使得 ZnO 与底电极(一般为氧化铟锡或者金属电极)的接触变差, 这大大降低了电子的注入效率, 使得器件出现暗点。尽管也有利用其他 n 型半导体金属氧化物如 TiO₂^[14] 及 SnO₂^[15] 等作为电子传输层, 但是器件的存储稳定性仍然面临巨大挑战。

此外, ZnO 电子传输层的引入导致器件中电子注入效率远高于空穴注入效率, 致使器件载流子注入不平衡, 进而降低了器件的性能和稳定性^[16]。有报道通过在 ZnO 和 QD 之间插入一层厚聚乙烯亚胺(PEI)层来降低电子注入, 同时使得 ZnO 薄膜更加平整, 并有效减少界面非辐射复合。优化后的 QLED 的外量子效率(EQE)和电流效率

(CE) 分别达到 16.5% 和 18.8 cd/A, 比无 PEI 的 QLED 提高了 2.5 倍^[17]。然而, 这种方法引入 PEI 绝缘层, 增加了器件电阻, 不利于器件长期稳定性, 而且其无法改善 ZnO 与电极界面。此前, 有研究者提出利用电荷生成层(CGL)来替代常规的电子传输层, 制备 QLED。通常情况下, CGL 是由 p 型和 n 型材料组成, 在界面处产生电荷, 并在电场作用下使空穴与电子分离^[18], 避免了由电极的直接电荷注入, 降低了器件对电极的依赖特性。Wang 等使用 PEDOT:PSS/ZnO CGL 为 QD 提供足够的电子注入, 以实现平衡的电荷注入^[19]。但是, 由于 PEDOT:PSS 具有酸性和吸湿性, 从而降低了器件的性能和使用寿命^[20-21], 因此需要更为稳定可靠的材料来代替 PEDOT:PSS。最近, 本课题组报道了利用 WO₃/ZnO 作为 CGL 的高效 QLED^[22], 器件稳定性也得到了显著提高。但是, WO₃ 一般需要高温处理才能得到高质量的薄膜, 增加了器件制备成本。因此, 亟需一种可低温处理的、易于溶液加工的金属氧化物来代替 WO₃。

为此, 本文提出利用 MoO₃/ZnO 制备电荷产生层来构筑 QLED。MoO₃ 薄膜通过溶液旋涂磷钼酸溶液, 经过 150 °C 热退火获得。电学特性表征证明 MoO₃/ZnO CGL 具有良好的电荷产生能力。利用其制备的红光 QLED 的最大电流效率为 15.7 cd/A, 相比于单纯 ZnO ETL 的器件(12.8 cd/A), 提升了 22.6%, 这归因于基于 CGL 的器件具有更小的漏电流以及更加平衡的电荷注入。同时, 利用电容-电压特性以及瞬态电致发光光谱(TREL)详细分析了器件内部载流子的动力学过程及器件工作机制。

2 器件制备及表征

本实验所用二水合乙酸锌(Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, 99.0%) 购买于天津百伦斯生物技术有限公司, 磷钼酸(Phosphomolybdic acid, PMA) 购买于 Sigma-Aldrich 公司, CdSe/ZnS (甲苯溶剂, 浓度为 12 mg/mL) 核-壳量子点购于纳晶科技公司。所有材料购买后均直接使用, 未经进一步纯化。电子传输材料 ZnO 纳米颗粒按照文献报道的方法在实验室中合成^[23], 并溶于无水乙醇溶剂中, 浓度为 40 mg/mL。MoO₃ 薄膜是通过旋涂磷钼酸的乙腈溶液制备^[24]: 将磷钼酸粉末溶于乙腈中, 配制成浓度为 15, 20, 25 mg/mL 的溶液, 然后使用 0.45 μm 孔径的滤膜过滤后待用。制备的器件结构为 ITO/

ZnO (40 nm) 或 CGL (60~80 nm)/QD (25 nm)/4, 4'-bis(9-carbazolyl)-2,2'-biphenyl (CBP, 60 nm)/MoO₃ (8 nm)/Al (100 nm)。其中, CGL 由 MoO₃/ZnO 构成。本实验通过控制磷钼酸的浓度来调控 MoO₃ 薄膜的厚度。

首先, 将带有图案的 ITO 玻璃基片依次用去离子水、丙酮、无水乙醇、去离子水分别超声 15 min, 然后用氮气吹干, 最后把 ITO 玻璃基片放到紫外臭氧清洗机中照射处理 15 min。然后, 在充满氮气的手套箱中将 PMA 溶液以 3 000 r/min 的转速旋涂在 ITO 玻璃基板上, 并在热台上以 150 °C 的温度退火 30 min 形成 MoO₃ 薄膜。将旋涂设备的转速调节为 4 000 r/min, 将 ZnO 溶液旋涂在 MoO₃ 薄膜上, 在 120 °C 下退火 30 min。之后, 在 ZnO 薄膜上旋涂制备量子点薄膜, 在 80 °C 下退火 30 min。最后将样品转移到真空蒸镀室内, 在压强低于 4.5×10^{-4} Pa 的条件下沉积空穴传输层 CBP (60 nm)、空穴注入层 MoO₃ (8 nm) 和金属 Al 电极 (80 nm)。器件制备完成后, 通过紫外固化胶和盖玻片进行简单封装, 然后在空气环境下测试。

器件的电流密度-电压-亮度 (J - V - L) 特性通过 Keithley 2400 型数字源表和光度计 LS-110 进行测试, 电致发光 (EL) 光谱通过光纤光谱仪 (Maya 2000 PRO) 测试得到。薄膜粗糙度利用 Nanosurf

Core AFM 原子力显微镜测试得到。器件电容特性通过 LCR 测量仪 (Precision LCR Meter TH2829C Tonghui) 获得。瞬态电致发光光谱 (TREL) 测量由本实验室搭建的系统完成, 该系统由一个光电倍增管 (Zolix PMTH-S1-CR131)、一个数字示波器 (RIGOL DS4054) 和一个信号发生器 (RIGOL DG5102) 组成。

3 结果与讨论

通常, 理想的 CGL 应满足三个要求: (1) 构成 CGL 的两薄膜间形成良好的欧姆接触; (2) 出色的电荷产生效率; (3) 高的可见光透过率。为了评估 MoO₃/ZnO CGL 的适用性, 我们对其电学特性和光学特性进行了表征。为了验证 MoO₃/ZnO CGL 的电荷产生载流子能力, 我们制备了器件结构为 ITO/MoO₃/ZnO/Al 的单 CGL 的器件。在该结构中, 规定 ITO 作为负极、Al 作为正极时的电压为正值。最终测得的电流密度都取正值。图 1(a)、(b) 显示了 CGL 在不同电压下载流子的传输机制: 当电场方向为负时, 器件中的载流子由电极注入; 当电场方向为正时, 在 MoO₃ 和 ZnO 的界面产生电子和空穴, 然后通过 ZnO 和 MoO₃ 薄膜进行传输。我们测试了具有不同厚度的 MoO₃ 的单 CGL 的电学特性。图 1(c) 为器件的 J - V 曲线。可以观察到, 与基于 ZnO 的器件相比, 基于 CGL 的器件显示出相近

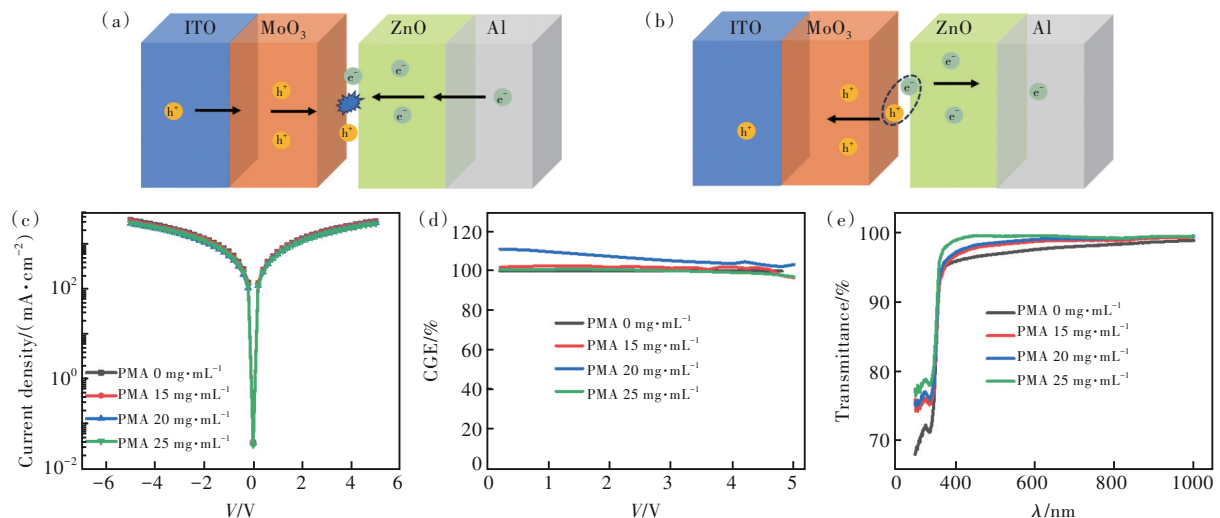


图 1 单电荷产生层器件在负向电场下载流子注入过程(a)和正向电场诱发电荷产生过程(b)示意图;(c)器件的电流密度-电压(J - V)曲线;(d)器件的电荷产生效率-电压曲线;(e)基于不同 MoO₃ 厚度的 CGL 的透射曲线。

Fig.1 (a) Schematic diagram of the charge injection process under negative electric field. (b) Positive electric field induced charge generation process for a single charge generation layer device. (c) Current density-voltage (J - V) curves of the device. (d) Charge generation ratio-voltage (CE- V) curves of the device. (e) Transmittance curves based on the CGLs with different MoO₃ thicknesses.

的电流密度水平。这意味着在相同的电压下, CGL可以为器件提供足够的电子注入。此外,从图中可以看出,无论电压正负,一旦施加电压,器件中就会有电流产生,这表明 MoO₃和 ZnO之间具有良好的欧姆接触,这是高效 CGL的关键前提。为了更加直观地评估电荷产生层的电荷产生能力,我们给出了 CGL的电荷产生效率(Charge-generation efficiency, CGE),即产生电流与注入电流的比值,如图 1(d)所示。可以看到,基于不同 MoO₃厚度的 CGL均能高效地产生电荷。其中,基于 ZnO薄膜与 15 mg/mL和 25 mg/mL PMA浓度下制备的 CGL器件电荷产生效率相当,约为 100%。而当 PMA的浓度为 20 mg/mL时,电荷产生效率超过 100%。对于电荷产生率超过 100%的情况,我们推测可能是

在正向电压时器件存在部分漏电流导致的。图 1(e)为不同厚度 MoO₃的 CGL透过率。4个样品在可见光区域(380~780 nm)的透射率均超过 95%。

为了判断 MoO₃薄膜对 ZnO成膜特性的影响,我们对 ZnO薄膜、MoO₃(PMA 15 mg/mL)/ZnO薄膜、MoO₃(PMA 20 mg/mL)/ZnO薄膜、MoO₃(PMA 25 mg/mL)/ZnO薄膜 4个样品的表面形貌进行了表征,结果如图 2(a)~(d)所示。从图中可以看出,所有样品的粗糙度(均方根, RMS)均小于 1 nm,都展示出良好的平整性,这是制备高性能器件的基础。此外,与直接在 ITO上旋涂的 ZnO薄膜相比,沉积在 MoO₃薄膜上的 ZnO薄膜的 RMS均有所降低,我们认为这是由于 MoO₃对 ZnO有一定的修饰作用导致的。

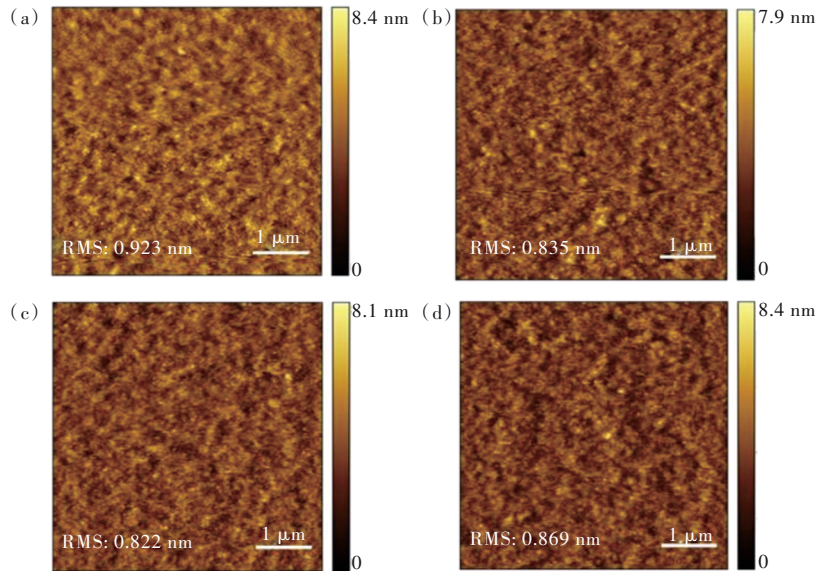


图 2 ZnO(a)、MoO₃(PMA 15 mg/mL)/ZnO(b)、MoO₃(PMA 20 mg/mL)/ZnO(c)和 MoO₃(PMA 25 mg/mL)/ZnO(d) CGL薄膜的 AFM图像。

Fig.2 AFM images of ZnO(a), MoO₃(PMA 15 mg/mL)/ZnO(b), MoO₃(PMA 20 mg/mL)/ZnO(c), and MoO₃(PMA 25 mg/mL)/ZnO(d) CGL films, respectively.

图 3(a)、(b)分别为基于 ZnO ETL和 MoO₃/ZnO CGL的红光倒置 QLED结构图和能级图。图 3(c)为器件的 $J-V-L$ 特性曲线。可以看到,相比于基于 ZnO的器件,基于 MoO₃/ZnO CGL的器件表现出更低的漏电流。一般而言,器件的漏电流的大小和薄膜的粗糙度息息相关。上述 CGL和 ZnO ETL的 AFM测试结果显示,它们的表面粗糙度几乎相同。因此,可以排除粗糙度对于漏电流的影响。我们推断这是由于在引入 CGL后,电子的注入受到抑制所导致的。器件开启后,基于 CGL的器件整体的电流密度小于基于 ZnO的器件,这与

上述推断一致。由于基于 ZnO和 MoO₃/ZnO CGL的器件有着相同的空穴注入层和传输层,这意味着器件具有相似的空穴注入。因此,电流密度的降低可以归因于基于 CGL的电子注入的减少。如图 3(c) $L-V$ 曲线所示,所有器件的开启电压(在亮度为 0.1 cd/m²时)约为 2.4 V,这说明 MoO₃/ZnO没有产生额外的分压。尽管基于 ZnO和基于 MoO₃/ZnO CGL的 QLED的最大亮度相似,然而与基于 ZnO的器件相比,基于 CGL的器件需要施加更高的电压才能达到最大亮度。这归因于电子注入数量的降低。

图 3(d)为器件的电流效率-电流密度(CE- J)曲线,可以看到,基于 CGL 和 ETL 的器件的最大电流效率分别为 15.7 cd/A 和 12.8 cd/A,器件的性能提升了 22.6%。据文献报道^[23,25],基于 ZnO ETL 的器件内部电子浓度多于空穴,过剩的电子容易在 QD 中产生俄歇作用,增加了非辐射复合的概率,从而降低器件的性能。与基于 ZnO 的器件相比,基于 CGL 的器件电流效率的提高主要集中在低电压区域,该现象可以归因于低电压条件下电荷产生层所产生的电子数目相对于基于 ZnO 的器件较少,从而使得器件内部载流子浓度更加平衡,进而提高了器件的效率。而在高电压下,两

种器件内部的载流子浓度都出现了不平衡的现象,最终导致器件的电流效率都出现了强烈的滚降现象。图 3(e)为驱动电压为 5 V、基于 CGL 和 ZnO 的器件的归一化电致发光(EL)光谱。从图中可以看到,器件都具有纯红光发射,发光光谱的中心波长都在 630 nm 左右,半峰宽(FWHM)为 33.4 nm,没有其他发光峰。这说明 MoO_3/ZnO CGL 膜层没有影响器件中激子的形成区域。然而,与 QD 的 PL 光谱相比,器件的 EL 光谱的半峰宽稍大,而且 EL 光谱相对于 PL 光谱有明显的红移。这归因于量子点在电场作用下的斯塔克效应^[26]。

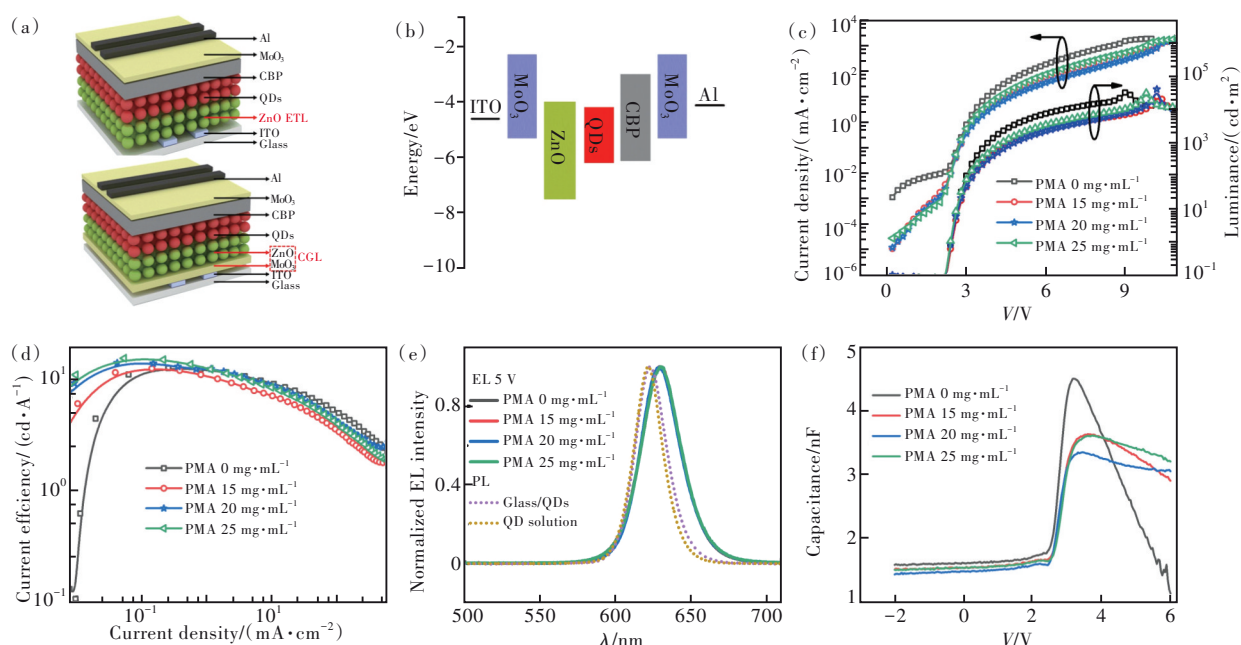


图 3 (a)基于 ZnO 和 CGL 的器件结构示意图;(b)器件能级图;电流密度-电压(J - V - L)(c)、电流效率-电流密度(CE- J)(d)图;(e)不同器件的 EL 光谱以及量子点溶液和薄膜的 PL 光谱;(f)电容-电压(C - V)特性曲线。

Fig.3 (a)Schematic diagram of QLED based on ZnO and CGL. (b)Energy level diagram. Current density-voltage-luminance (J - V - L)(c) and current efficiency-current density(CE- J)(d) curves. (e)EL spectra of different devices and PL spectra of QDs in toluene and film form. (f)Capacitance-voltage diagrams(C - V) of the devices.

为了评估器件内部载流子的积累情况,我们进行了电容特性测试,图 3(f)为 QLED 的电容-电压(C - V)曲线。QLED 可以等效为一个电阻和一个电容的并联电路^[27]。在器件开启前,电容只与器件薄膜的面积、厚度和介电常数有关,且不随着电压的增加而发生变化,此时的电容被称为几何电容。从图中可以看出,在 $-2 \sim 2.4$ V 范围内,基于 CGL 的器件的几何电容要比基于 ZnO ETL 的器件稍小一些,这是因为 CGL 的器件整体厚度要大于 ZnO 的器件。当施加在器件上的电压逐渐增大并达到器件的开启电压时,载流子开始逐渐注

入到 QD 中,导致电容逐渐增大。当器件中累积的电荷到饱和时,器件的电容达到最大,此时的电容是器件的峰值电容。如图 3(f)所示,基于 CGL 的 QLED 的峰值电容低于 ZnO ETL 的峰值电容,这说明电子的积累确实被抑制了,与上述电学测试结果分析一致。随着施加电压的增大,载流子大量注入到 QD 中,同时还伴随着更强烈的激子复合和猝灭过程,导致器件中积累的载流子浓度快速下降,器件的电容开始降低。

为了探究器件内载流子动力学过程以及分布状态,我们对器件进行了 TREL 测量。图 4(a)为

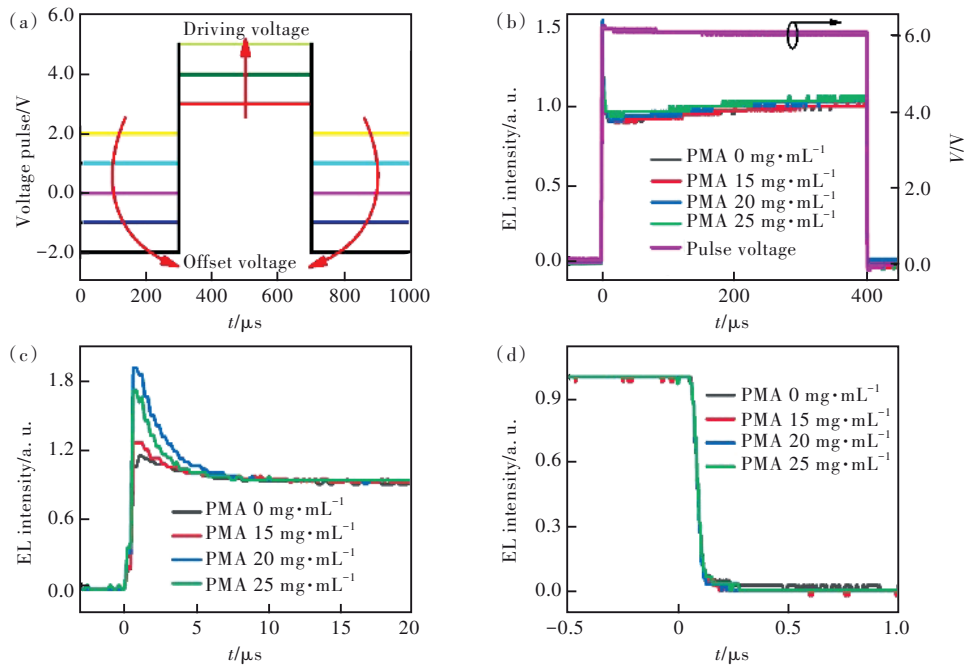


图4 (a)不同高、低电平的脉冲电压信号和不同QLED的瞬态电致发光响应;(b)全谱;(c)上升沿;(d)下降沿。

Fig.4 (a) Pulsed voltage signals with different high and low levels and transient electroluminescence responses of different QLEDs. (b) Full spectra. (c) Rising edges. (d) Falling edges.

器件的驱动脉冲特性,其使用的占空比为40%。除了给器件施加驱动电压(Driving voltage),我们还同时给器件施加了不同的偏置电压(Offset voltage),以评估器件中载流子的存储情况,获得器件中电荷注入、传输、分布、积累等信息。图4(b)为驱动电压为6V、偏置电压为0V时,具有不同MoO₃/ZnO CGL厚度器件的TREL全谱。TREL光谱一般分为4个部分:(1)EL开启的延迟阶段;(2)EL的开启及上升阶段(上升沿);(3)EL的稳定或成为饱和阶段;(4)驱动电压关断后的EL下降阶段(下降沿)。其中,第二和第四部分与器件中电荷的注入、存储及激子形成位置密切相关。为此,我们着重分析不同器件的上升沿和下降沿特性。

如图4(c)所示,与基于ZnO ETL的器件相比,基于CGL的器件具有明显的过冲现象,即在TREL的上升沿部分,EL的强度明显高于稳态时的强度。鉴于两种器件的唯一区别在于MoO₃层的引入,所以我们将EL过冲行为归因于MoO₃层的作用。MoO₃是一种良好的光致和电致变色材料,MoO₃中的钼元素具有可逆的价态转换特性^[28-29],在电场可以观察到钼氧化物可逆氧化还原跃迁^[30]。在CGL结构中,由于电场的作用,MoO₃/ZnO界面产生电荷分离。电子直接通过ZnO传输到QD中,而由于钼离子的价态转换特性,一部分

空穴被MoO₃薄膜储存起来。由于空穴存储效应,也会导致ZnO中感应(或储存)部分电子。所以,在下一个驱动脉冲施加到器件上的时候,这部分电子会迅速地注入到QD中,加之CGL产生的电子,导致EL的强度增大,出现过冲现象。此外,我们观察到,随着MoO₃厚度的增加,过冲强度也呈现增大的趋势,这是由于随着MoO₃薄膜厚度的增加,薄膜可以储存更多的空穴,导致ZnO中感应更多的电子。当给器件施加驱动脉冲电压时,更多的电子进入QD中,导致器件的过冲强度变大。当PMA的浓度达到20 mg/mL时,过冲强度达到最大。然而,当MoO₃的厚度继续增加时,器件的过冲强度却呈现下降趋势。这可能是由于尽管CGL的电荷储存能力增加了,但降低了电荷产生效率,进而导致器件的过冲强度减小。图4(d)为不同器件在脉冲电压关断后的激子复合特性,此时器件的光主要来源于QD中残余激子的复合。由图可知,四个器件具有一致的下降沿,这说明器件中的激子都主要在QD中形成,即MoO₃层的引入未改变器件中激子的形成位置。

为了进一步分析器件中载流子的动力学过程,我们测试了基于CGL和ZnO的器件在不同偏置电压下的上升沿特性,测试结果如图5所示。对于ZnO ETL的器件,由于没有MoO₃电荷储存

层,因此器件的上升过程没有发生明显变化。但是对于 CGL 器件,当偏置电压为正值时,由于正向电场的作用,CGL 会持续产生和分离电荷,这导致 ZnO/QD 界面上积累了大量的电子。当给器件施加驱动电压时,界面积累的电子快速注入到 QD 中,从而出现了发光强度快速上升的现象。偏置

电压越大,过冲强度也越大。偏置电压为负值时,由于器件中电场与电荷产生的电场方向相反,所以不会产生电荷。同时,负向电场也会使 MoO₃ 薄膜中存储的空穴向电荷向 ITO 电极移动,发生空穴抽取行为,减少了 ZnO 中电子的数量。因此,器件的过冲降低甚至消失。如图 5(b)~(d)所示。

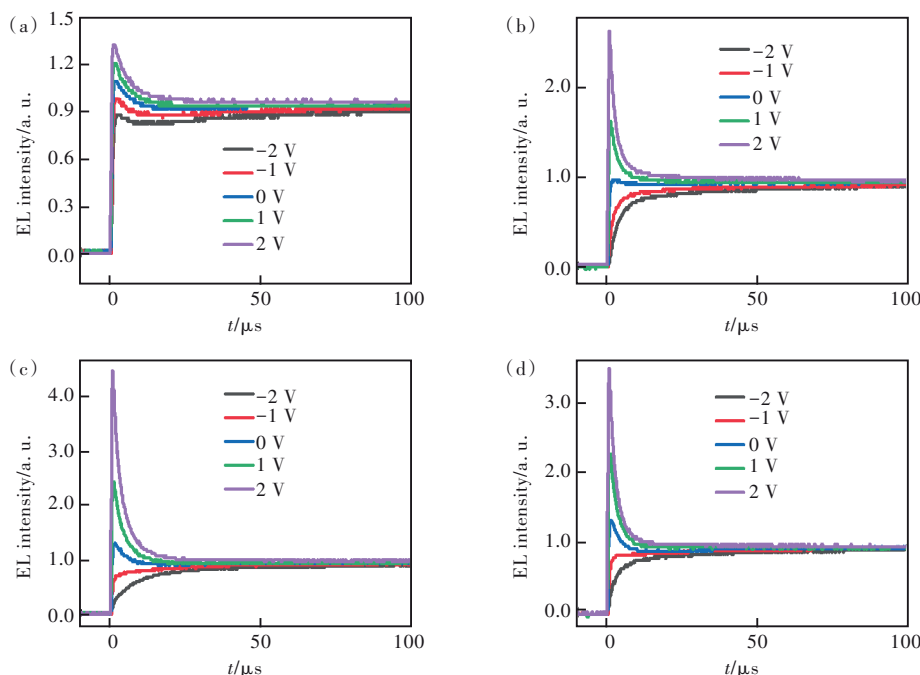


图 5 不同 QLED 在不同偏置电压下 TREL 的上升沿:(a)ZnO;(b)MoO₃(PMA 15 mg/mL)/ZnO;(c)MoO₃(PMA 20 mg/mL)/ZnO;(d)MoO₃(PMA 25 mg/mL)/ZnO。

Fig.5 Rising edges of TREL for different QLEDs at different offset voltages: (a) ZnO, (b) MoO₃(PMA 15 mg/mL)/ZnO, (c) MoO₃(PMA 20 mg/mL)/ZnO, (d) MoO₃(PMA 25 mg/mL)/ZnO.

图 6 为基于 MoO₃(PMA 25 mg/mL)/ZnO 的器件和基于 ZnO 的器件在空气中放置不同时间的发光照片。器件的驱动电压为 2.7 V。结果显示,在经过 17 h 的放置后,基于 ZnO 的器件开始出现暗点,这是因为 ZnO 本身具有吸湿性,导致水及氧从 ITO/ZnO 界面进入器件。然而,基于 CGL 的器

件却展现出相对较好的稳定性,放置 100 h 后才出现暗点。这一稳定性的提升可以归因于以下两个因素:首先,MoO₃ 薄膜起到了对 ZnO 薄膜的保护作用;其次,基于 CGL 的器件中的电子由 CGL 中的 MoO₃/ZnO 界面产生,而不依赖于 ITO 电极的注入。

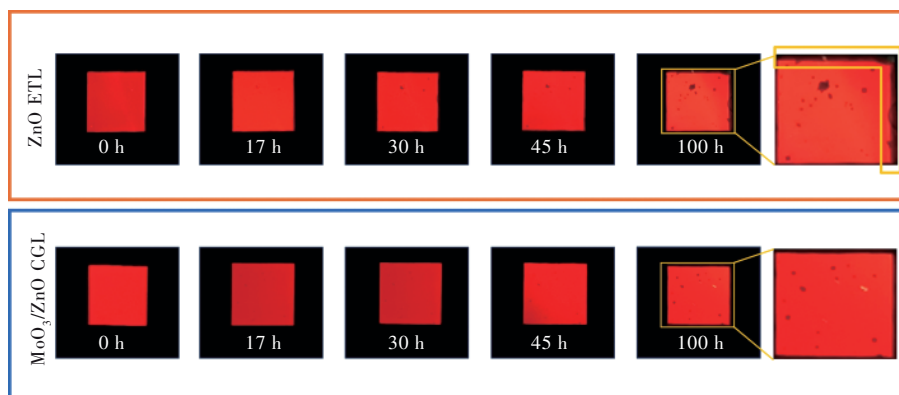


图 6 基于 CGL 和 ZnO 器件在不同放置时间的照片,驱动电压为 2.7 V。

Fig.6 Photographs of QLEDs based on CGL and ZnO with storing time. The driving voltage is 2.7 V.

4 结 论

本文制备了基于 MoO₃/ZnO CGL 的红光 QLED,证实了 CGL 出色的光电特性,其具有极高的电荷产生效率。电学测试结果表明,与基于 ZnO ETL 的器件相比,基于 CGL 的器件在低电压下的漏电流更小,载流子更加平衡。通过调节 MoO₃ 的厚度优化了 QLED 器件。基于 MoO₃ (PMA 25 mg/mL)/ZnO CGL 的器件最大电流效率从 12.8 cd/A 提升到 15.7 cd/A,提升了 22.6%。

通过 TREL 测试,我们证实了器件中一个特殊的现象:MoO₃引起的电荷存储效应。这种存储效应导致了电子快速注入,进而发生 EL 过冲现象。这一结论表明,通过优化构成 QLED 的各功能层,可以实现对 QLED 发光特性的调控,从而针对实际需求进行设计。

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.20230198>.

参 考 文 献:

- [1] SHU Y F, LI X, QIN H Y, *et al.* Quantum dots for display applications [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59(50): 22312-22323.
- [2] 黄启章, 孙思琦, 刘铭泽, 等. 面向显示应用的胶体量子点电致发光二极管: 进展与挑战 [J]. *发光学报*, 2023, 44(5): 739-758.
HUANG Q Z, SUN S Q, LIU M Z, *et al.* Colloidal quantum dot electroluminescent diodes for display applications: progress and challenges [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(5): 739-758. (in Chinese)
- [3] TAO C L, MA J L, WEI C T, *et al.* Scalable synthesis of high-quality core/shell quantum dots with suppressed blinking [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(17): 2300533.
- [4] CHEN Z N, LI H T, YUAN C X, *et al.* Color revolution: prospects and challenges of quantum-dot light-emitting diode display technologies [J]. *Small Methods*, 2023, doi: 10.1002/smt.202300359.
- [5] WEI C T, SU W M, LI J T, *et al.* A universal ternary-solvent-ink strategy toward efficient inkjet-printed perovskite quantum dot light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(10): 2107798.
- [6] 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.
- [7] QIAN L, ZHENG Y, XUE J G, *et al.* Stable and efficient quantum-dot light-emitting diodes based on solution-processed multilayer structures [J]. *Nat. Photon.*, 2011, 5(9): 543-548.
- [8] ZHANG H, CHEN S M, SUN X W. Efficient red/green/blue tandem quantum-dot light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 21% [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(1): 697-704.
- [9] KIM T, KIM K H, KIM S, *et al.* Efficient and stable blue quantum dot light-emitting diode [J]. *Nature*, 2020, 586(7829): 385-389.
- [10] SHEN H B, GAO Q, ZHANG Y B, *et al.* Visible quantum dot light-emitting diodes with simultaneous high brightness and efficiency [J]. *Nat. Photon.*, 2019, 13(3): 192-197.
- [11] GAO Y, LI B, LIU X N, *et al.* Minimizing heat generation in quantum dot light-emitting diodes by increasing quasi-Fermi-level splitting [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2023, doi: 10.1038/s41565-023-01441-z.
- [12] LIU Y, WEI S, WANG G, *et al.* Quantum-sized SnO₂ nanoparticles with upshifted conduction band: a promising electron transportation material for quantum dot light-emitting diodes [J]. *Langmuir*, 2020, 36(23): 6605-6609.
- [13] CHEN Z N, CHEN S M. Efficient and stable quantum-dot light-emitting diodes enabled by tin oxide multifunctional electron transport layer [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(5): 2102404.
- [14] QASIM K, CHEN J, LI Z, *et al.* Highly-improved performance of TiO₂ nanocrystal based quantum dot light emitting diodes [J]. *RSC Adv.*, 2013, 3(30): 12104-12108.
- [15] WANG Y C, ZHU X X, XUE X L, *et al.* Electron transport mechanism in colloidal SnO₂ nanoparticle films and its implications for quantum-dot light-emitting diodes [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2022, 55(37): 374004.
- [16] ZHANG D D, LIU Y H, ZHU L Q. Surface engineering of ZnO nanoparticles with diethylenetriamine for efficient red quantum-dot light-emitting diodes [J]. *IScience*, 2022, 25(10): 105111.

- [17] 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.
- [18] JEON W S, PARK J S, LI L, *et al.* High current conduction with high mobility by non-radiative charge recombination interfaces in organic semiconductor devices [J]. *Org. Electron.*, 2012, 13(6): 939-944.
- [19] WANG R J, WANG T, KANG Z H, *et al.* Efficient flexible quantum-dot light-emitting diodes with unipolar charge injection [J]. *Opt. Express*, 2022, 30(9): 15747-15756.
- [20] MURASE S, YANG Y, Solution processed MoO₃ interfacial layer for organic photovoltaics prepared by a facile synthesis method [J]. *Adv. Mater.*, 2012, 24(18): 2459-2462.
- [21] JASIENIAK J J, SEIFTER J, JO J, *et al.* A solution-processed MoO_x anode interlayer for use within organic photovoltaic devices [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2012, 22(12): 2594-2605.
- [22] 战胜, 刘佳田, 张汉壮, 等. 基于无机电荷产生层的量子点电致发光器件 [J]. *发光学报*, 2022, 43(10): 1469-1477.
ZHAN S, LIU J T, ZHANG H Z, *et al.* Quantum-dot light-emitting diodes based on inorganic charge-generation layer [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(10): 1469-1477. (in Chinese)
- [23] MASHFORD B S, STEVENSON M, POPOVIC Z, *et al.* High-efficiency quantum-dot light-emitting devices with enhanced charge injection [J]. *Nat. Photon.*, 2013, 7(5): 407-412.
- [24] GREINER M T, CHAI L, HELANDER M G, *et al.* Transition metal oxide work functions: the influence of cation oxidation state and oxygen vacancies [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2012, 22(21): 4557-4568.
- [25] DAI X L, ZHANG Z X, JIN Y Z, *et al.* Solution-processed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots [J]. *Nature*, 2014, 515(7525): 96-99.
- [26] EMPEDOCLES S A, BAWENDI M G. Quantum-confined stark effect in single CdSe nanocrystallite quantum dots [J]. *Science*, 1997, 278(5346): 2114-2117.
- [27] YU P L, ZHU X X, BAI J L, *et al.* Calibrating the hole mobility measurements implemented by transient electroluminescence technology [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(46): 52253-52261.
- [28] HE T, YAO J N. Photochromism of molybdenum oxide [J]. *J. Photochem. Photobiol. C*, 2003, 4(2): 125-143.
- [29] SAJI V S, LEE C W. Molybdenum, molybdenum oxides, and their electrochemistry [J]. *ChemSusChem*, 2012, 5(7): 1146-1161.
- [30] DE CASTRO I A, DATTA R S, OU J Z, *et al.* Molybdenum oxides-from fundamentals to functionality [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(40): 1701619.



梅开元(1994-),男,河南信阳人,硕士研究生,2018年于信阳师范大学获得学士学位,主要从事量子点发光器件的研究。

E-mail: 1801899411@qq.com



纪文宇(1982-),男,黑龙江海伦人,博士,教授,2010年于吉林大学获得博士学位,主要从事半导体纳米材料(量子点)薄膜物理、发光器件的研究。

E-mail: jiwuy@jlu.edu.cn



于荣梅(1981-),女,山东烟台人,博士,副教授,2012年于哈尔滨工业大学获得博士学位,主要从事量子点发光器件的研究。

E-mail: yurongmei@aliyun.com