

载流子注入速率调控实现高效稳定的 量子点发光二极管

陈烨 杨尊先* 郭太良
(福州大学 物理与信息工程学院 福州 350108)

Efficient and Stable Quantum Dot Light-Emitting Diodes Via Carrier Injection Rate Regulation

CHEN Ye, YANG Zunxian*, GUO Tailiang
(College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract Quantum dot (QDs) based light-emitting diode devices (QLEDs) attracted significant academic interest due to their outstanding color saturation and convenient solution-based manufacturing processes. At present, the external quantum efficiency (EQE) of cadmium-based red, green and blue QLEDs has reached the theoretical limit, but there is still severe carrier injection imbalance, which will lead to a significant reduction in the stability and lifetime of the device. In this work, the electron transport layer (ETL) is doped by a simple method to reduce the electron mobility and achieve a more balanced carrier injection. When an appropriate amount of ethanolamine (EA) solution is added to the ethanol solution of ZnMgO, the amine ion (NH_2^-) can fill the oxygen vacancy in ZnMgO, thereby regulating the electron mobility of ZnMgO. Compared with the control device, the EQE of the optimized device increased to 14.6%, the current efficiency (CE) increased to 60.7 cd/A, increased by 1.87 times and 1.94 times respectively, and the peak brightness reached 252402 cd/m^2 .

Keywords Quantum dot light emitting diodes, Electron transport layer, Carrier injection, Ethanolamine

摘要 基于量子点(QDs)的发光二极管器件(QLEDs)因其出色的色彩饱和度和方便的溶液制造工艺而引起了学术界的极大兴趣。目前,镉基红绿蓝光 QLEDs 的外量子效率(EQE)都已经达到理论极限,但是还存在严重的载流子注入不平衡的现象,这会导致器件的稳定性和寿命大幅度降低。文章通过一种简单的方法对电子传输层(ETL)进行掺杂处理,从而降低电子迁移率,使器件实现更为平衡的载流子注入。在 ZnMgO 的乙醇溶液中加入适量的乙醇胺(EA)溶液,胺根离子(NH_2^-)可以填补 ZnMgO 中的氧空位,从而调控 ZnMgO 的电子迁移率。对比于控制器件,优化器件的 EQE 提升到 14.6%,电流效率(CE)提升到 60.7 cd/A,分别提升了 1.87 倍和 1.94 倍,同时峰值亮度达到 252402 cd/m^2 。

关键词 量子点发光二极管 电子传输层 载流子注入 乙醇胺

中图分类号: TN27 文献标识码: A doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202412017

2023 年,量子点材料由于其优异的物理性能及其多样化的应用被授予诺贝尔化学奖^[1]。量子点以其近 100% 的光致发光量子产率(PLQY)、较窄的半峰全宽(FWHM)、可见光范围内的波长可调、较高的颜色饱和度和优异的溶液稳定性而受到越来越多的关注^[2-4]。量子点材料可以应用在 QLEDs、

太阳能电池、光电探测器、生物成像、生物传感和光催化等方向。其中, QLEDs 作为下一代显示和照明技术被广泛研究。在过去的三十年中,量子点合成技术和发光器件结构的优化取得了越来越多的进展,使 QLEDs 的 EQE 从 0.01% 提高到 20% 以上^[5-11]。

收稿日期: 2025-01-03

基金项目: 国家科技部重点研发计划项目(2023YFB3611203); 国家自然科学基金项目(62374032); 福建省自然科学基金计划项目(2022J01078)

* 联系人: E-mail: yangzunxian@hotmail.com

在镉基 QLEDs 中,通过使用 ZnO 或者 ZnMgO 作为 ETL,由于它们的电子迁移率远大于传统空穴传输层材料(HTM)的空穴迁移率,具体包括 TFB、PVK、Poly-TPD、PTAA 等,所以会导致电子注入速率高于空穴注入速率。当电子和空穴在量子点发光层(EML)发生辐射复合时,过剩的电子可进一步跃迁到空穴传输层(HTL)并与 HTL 层上的空穴复合形成非辐射复合,同时产生过大的漏电流,进而降低器件效率和稳定性^[12-13]。此外,EML 上多余的电子还会进行非辐射俄歇复合,这也是导致 QLEDs 性能下降的原因之一。一些研究者在调控载流子注入方面做了大量的工作。例如,在量子点和 ETL 之间插入一层旋涂的 PMMA 薄膜作为电子阻挡层后,Dai X L 等^[11]有效地阻止了过量的电子注入,达到了 20.5% 的 EQE。Qiu Y L 等^[14]在量子点层和 ZnO 层之间成功实现自旋包覆 Cs_2CO_3 层制备,并作为电子阻挡层,制备出标准绿光器件,电流效率(CE)为 32 cd/A,亮度为 294500 cd/m^2 。Chen Q Y 等^[15]在量子点和 ETL 之间旋涂 PEABr 作为界面修饰层钝化 ETL 表面缺陷。所制备的红光正常器件的 EQE 从 20.1% 提高到 27.6%。这些工作主要是在 EML 和 ETL 之间旋涂一层极薄的绝缘层以抑制电子注入,这对保证大规模制造过程中的可重复性带来了一些挑战。此外,由于额外增加了一个功能层,导致工艺复杂性和制造成本都将提高。

本文通过一种简单易实现且重复性高的方法调控 QLEDs 中的载流子注入速率,从而提高了器件性能和稳定性。在 ZnMgO 的乙醇溶液中掺杂乙醇胺溶液,乙醇胺溶液通常作为 ZnMgO 的稳定剂,且可以与乙醇溶液混溶。乙醇胺中的 NH_2^- 离子可以填补 ZnMgO 中的氧空位,从而降低 ZnMgO 的电子迁移率,使器件达到更为平衡的载流子注入。对比于未掺杂的器件,优化器件的 EQE 提升到 14.6%,电流效率(CE)提升到 60.7 cd/A,分别提升了 1.87 倍和 1.94 倍,同时峰值亮度达到 252402 cd/m^2 。

1 实验

本文使用的 CdO(99.99%)、Se 粉(99.999%)、无水醋酸锌(99.99%)、正己烷(AR, 99%)、正辛烷(AR, 99%)、乙醇胺(99%)、四水醋酸镁(99.99%)、二水醋酸锌(99.99%)、四甲基氢氧化铵五水合物(TMAH, 97%)、1-辛硫醇(OT, 98%)、二甲基亚砷(DMSO, 99.9%)、乙酸乙酯(99.9%)、无水乙醇等,

均购自上海阿拉丁生化科技有限公司。三正辛基磷(TOP, 90%)、升华硫磺粉(99%)、1-十八烯(ODE, 90%)和油酸(OA, 90%)购自 Sigma-Aldrich。聚(亚乙基二氧噻吩):聚苯乙烯(PEDOT:PSS)和聚[(9,9-二辛基芴基-2,7-二基)-共-(4,4'-(N-(4-仲丁基苯基)二苯胺)](TFB)购自西安宝莱科技有限公司。

1.1 ZnMgO 和 ZnMgO-EA 的制备

锌镁氧化物纳米颗粒(ZnMgO NPs)是在先前工作的基础上合成的^[16]。通常,1.7 mmol 二水醋酸锌、0.3 mmol 四水醋酸镁溶解在 10 mL DMSO 溶液中,2.75 mmol TMAH 溶解于 5 mL 无水乙醇中。然后,取 TMAH 溶液 3 mL,以 0.3 mL/min 的速率滴加至 DMSO 溶液中,滴加结束后常温搅拌 2 h。反应结束后,加入过量乙酸乙酯,以 9000 rpm 的转速离心 6 min。所得沉淀用无水乙醇溶解,再次加入乙酸乙酯并以 9000 rpm 的转速离心 6 min。所获沉淀再次使用无水乙醇溶解,使浓度为 20 mg/mL。取 1 mL ZnMgO 溶液,以 0、2、2.5、3 vol% 的比例加入 EA 溶液,掺杂 EA 后的 ZnMgO 溶液命名为 ZnMgO-EA。

1.2 量子点的制备

阴离子前驱体的制备:将 1.25 mmol Se 和 1.25 mmol S 溶解在 2.5 mL TOP 溶液中,并剧烈搅拌以获得澄清透明的溶液。

油酸锌前驱体(壳前驱体)合成:向单口烧瓶中加入 2.74 mmol 无水醋酸锌、2.57 mL OA 和 6.43 mL ODE,真空加热至 150℃,保持 30 min,使醋酸锌完全溶解,得到澄清透明的溶液。然后向烧瓶中注入氮气,当温度降至 100℃ 后注入 0.9 mL OT 并将溶液温度维持在 100℃。

量子点合成:合成 CdSe@ZnS/ZnS 量子点(GQDs)的工艺参考已发表文献^[17]。首先,向三颈烧瓶中加入 0.07 mmol CdO、2.555 mmol 无水醋酸锌、5.625 mL OA 和 7.5 mL ODE。三颈烧瓶在抽真空的状态下加热至 130℃,并在 130℃ 继续抽真空 30 min 以除去烧瓶中的水氧。然后,通入氮气并快速加热至 310℃。当温度达到 290℃ 时,快速注入阴离子前驱体溶液,并在 8 min 内升温至 310℃。随后,使用注射泵以 3 mL/h 的速率逐滴添加壳前驱体溶液,滴加时间为 2.5 h。滴加结束后继续在 310℃ 退火 30 min,然后冷却至室温。用乙醇和正己烷反复纯化量子点 3 次,最后将量子点分散在正辛烷中,

浓度为 20 mg/mL。

1.3 QLEDs 器件的制备

QLEDs 器件是在玻璃基板(30 mm × 30 mm)上用氧化铟锡(ITO)电极(电阻 $\leq 10\ \Omega$)作为底部电极再通过溶液旋涂法制备的,ITO 电极设计为风车形状,与顶部的银(Ag)电极图案交叉处形成发光区域,发光面积约为 4 mm²。在旋涂各个功能层之前,ITO 玻璃基片需经过严格的清洗程序:首先分别用去离子水和清洗剂各进行 20 min 的超声清洗,随后分别用丙酮和异丙醇各超声清洗 15 min。为了提高基片的亲水性和表面功函数,清洗后的 ITO 基片还需要进行 15 min 的紫外臭氧处理。PEDOT:PSS 的水溶液需通过 0.45 μm 的水系过滤头过滤,而 TFB 的氯苯溶液(浓度为 8 mg/mL)、量子点(GQDs)的辛烷溶液以及掺杂 EA 前后的氧化锌镁(ZnMgO)的乙醇溶液则分别使用 0.22 μm 的 N66 有机过滤头过滤以除去溶液中的较大颗粒和杂质。器件制备的具体步骤如下:先将旋涂机转速设置为 4000 rpm,启动旋涂机待转速达到 4000 rpm 时,通过过滤头挤出一滴 PEDOT:PSS 溶液滴到旋转 ITO 基片上并保持 40 s,随后在 150℃ 的加热板上退火 20 min 即可。随后,将旋涂机的转速调整为 3000 rpm,使用移液枪取 80 μL TFB 溶液,待旋涂机转速达到 3000 rpm 时快速滴到基板上并保持 30 s,待旋涂结束后在 150℃ 下退火 20 min。紧接着用移液枪取 40 μL 量子点溶液,当旋涂机转速达到 2000 rpm 时快速滴到基片上并保持 30 s,旋涂结束后在 80℃ 条件下退火 10 min。最后用移液枪取 100 μL ZnMgO-EA 溶液,当旋涂机转速达到 2000 rpm 时快速滴到基片上并保持 30 s,旋涂结束后在 80℃ 条件下退火 10 min。进一步将银(Ag)电极通过热蒸镀工艺沉积在样片的电子传输层(ETL)上,最终,完成发光器件的制备。单空穴器件的结构是 ITO/PEDOT:PSS/TFB/GQDs/MoO₃/Ag,其中氧化钼(MoO₃)通过热蒸镀的方式沉积到 GQDs 层上;单电子器件的结构为 ITO/ZnMgO/GQDs/ZnMgO-EA/Ag,银电极同样采用蒸镀方式制备。所有单载流子器件的功能层均按照上述标准器件的旋涂方法制备。

1.4 结构的表征与器件测试

QLEDs 的电致发光光谱(EL)通过 Ocean Optics USB2000+光纤光谱仪进行测量。量子点正己烷或

正辛烷溶液的光致发光(PL)光谱数据则利用岛津 F4600 光谱仪(配备 500 W 氙灯光源)获取。量子点溶液的吸收光谱是由 Shimadzu UV-3600 紫外-可见光谱仪测定。量子点的形貌表征通过 TECNAI G2 F20 透射电子显微镜系统实现。ZnMgO 和 ZnMgO-EA 薄膜的 X 射线光电子能谱(XPS)均由 VG Scientific ESCALAB 250 仪器测试得到。X 射线衍射图谱(XRD)通过 Empyrean DY1602 仪器测试获得。QLEDs 的 EQE、电流效率、电流密度、亮度等电学性能数据均在氮气手套箱中通过 Keithley 4200 半导体分析仪和 Topcon SR-3A 光谱仪组合系统采集。

2 结果与讨论

目前,镉基量子点的合成已经达到相当水平,红绿蓝光量子点的 PLQY 都可以达到 80% 以上^[7,8,18-20],但是在 QLEDs 应用中还存在许多问题。在作者开展工作中,首先通过热注入及其连续离子层吸附和反应法合成高质量的 CdSe@ZnS/ZnS 绿光合金量子点以及 ZnMgO 纳米晶,再对 ZnMgO 溶液进行掺杂以减小其电子迁移率进而改善 QLEDs 中载流子注入不平衡的问题,从而制备出高效稳定的 QLEDs。合成的绿光合金量子点的 TEM 图像如图 1(a)所示。量子点为规则的圆形,量子点之间都保留着一定的空隙,证明量子点在辛烷溶液中的分散性良好。图 1(b)为量子点的粒径统计图,量子点的平均尺寸为 13.60 $\pm$ 1.33 nm,证明合成的量子点具有良好的均一性,并且较大尺寸的量子点可以抑制量子点间的非辐射荧光共振能量转移(FRET),从而获得较强的光致发光。图 1(c)为量子点薄膜的 XRD 谱图,其衍射峰在 CdSe 块材(PDF card 19-0191)和 ZnS 块材(PDF card 05-0566)特征峰之间,表明所合成的量子点是 CdSe 和 ZnS 的复合物,且衍射峰更接近于 ZnS 块材的特征峰,证明合成的绿光合金量子点表面大部分为 ZnS 材料。图 1(d)为量子点的光致发光光谱和紫外吸收光谱(Abs),PL 峰在 529 nm,FWHM 约 19 nm,证明合成的量子点的粒径均一性较好。第一激子吸收峰在 521 nm,表明使用 521 nm 的可见光照射量子点,就可以激发其发出 529 nm 的可见光。

在镉基 QLEDs 中,电子迁移率超过空穴迁移率 2 到 4 个数量级^[21-22]。这种不匹使电子在 EML/HTL

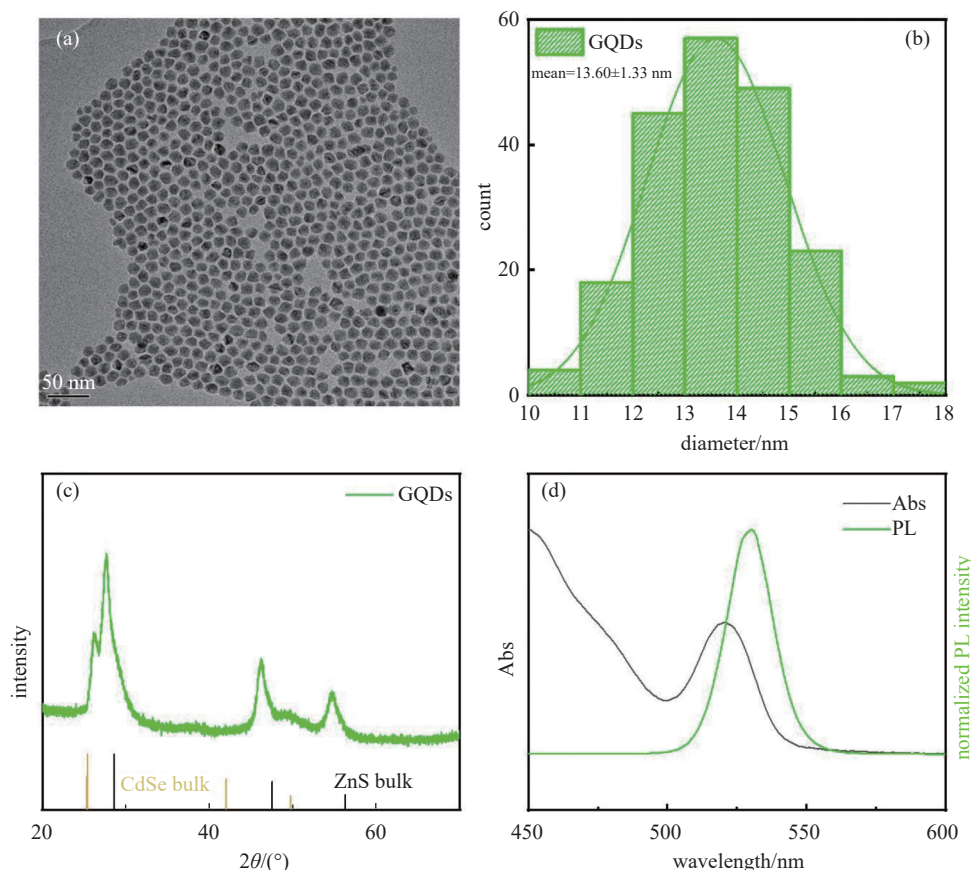


图1 量子点的结构表征、荧光光谱及其吸收光谱图。(a)量子点的 TEM 图像,(b)量子点的粒径尺寸统计图,(c)量子点的 XRD 图谱,(d)量子点的光致发光光谱和紫外吸收光谱

Fig. 1 The structural characterization, fluorescence spectra and absorption spectra of as prepared quantum dots. (a) TEM image of quantum dots, (b) statistical diagram of particle size of quantum dots, (c) XRD image of quantum dots, (d) photoluminescence spectrum and UV absorption spectrum of quantum dots

界面聚集,导致严重的俄歇复合。此外,多余的电子可能会迁移到 HTL 中,在那里它们与空穴重新结合并产生大量的焦耳热,这最终将导致 HTL 损坏、器件寿命降低和严重的效率滚降。这里通常有两种策略来解决载流子注入不平衡的问题。第一种方法是增加空穴迁移率,通常是通过减小 HTL 和 EML 间空穴注入势垒实现的。第二种方法是降低电子迁移率,通常是通过增加电子注入势垒方式获得的。然而,在不改变传输层材料的情况下,将空穴迁移率提高到与电子迁移率同一个数量级仍然存在诸多挑战。因此,通过降低电子迁移率来实现载流子注入的平衡是一种更为可行的方法。我们通过一种简单易实现的方法来调节电子迁移率。在 1 mL 浓度为 20 mg/mL ZnMgO 溶液中分别加入 0、2、2.5 和 3 vol% 乙醇胺(EA)溶液,即掺入体积分别为 0、20、25、30 μL ,制备的 QLEDs 命名为 0、2、2.5 和 3 vol%。

众所周知,ZnMgO 的导电性主要依赖于表面缺陷^[23]。因此,可以通过钝化缺陷来降低 ZnMgO 的电子迁移率。同时 ZnMgO 在 500-550 nm 范围内表现出缺陷发光,缺陷被钝化的越完全,其缺陷发光强度就越弱。图 2(a)为掺入不同体积 EA 的 ZnMgO 溶液的光致发光光谱。ZnMgO 本质上也是一种量子点,其发光峰处于紫外波段,而缺陷发光处于黄绿波长。随着乙醇胺掺杂量的增加,ZnMgO 的缺陷发光峰强度逐渐减弱直到近乎消失,这证明掺入乙醇胺后,ZnMgO 中的氧空位缺陷被填补。图 2(a)中的插图为乙醇胺的化学式,其短链羟基可增强其在极性溶剂中的溶解性,并保证乙醇胺可以和乙醇溶液混溶, $-\text{NH}_2$ 键可以与 ZnMgO 表面悬空的 Zn^{2+} 键结合,钝化氧空位缺陷。图 2(b)为量子点薄膜和 QGDs/ZnMgO-EA 薄膜的光致发光光谱。随着乙醇胺掺杂量的增加,薄膜的光致发光强度逐渐增大。这是由于 ZnMgO 表面存在大量的缺陷,导致

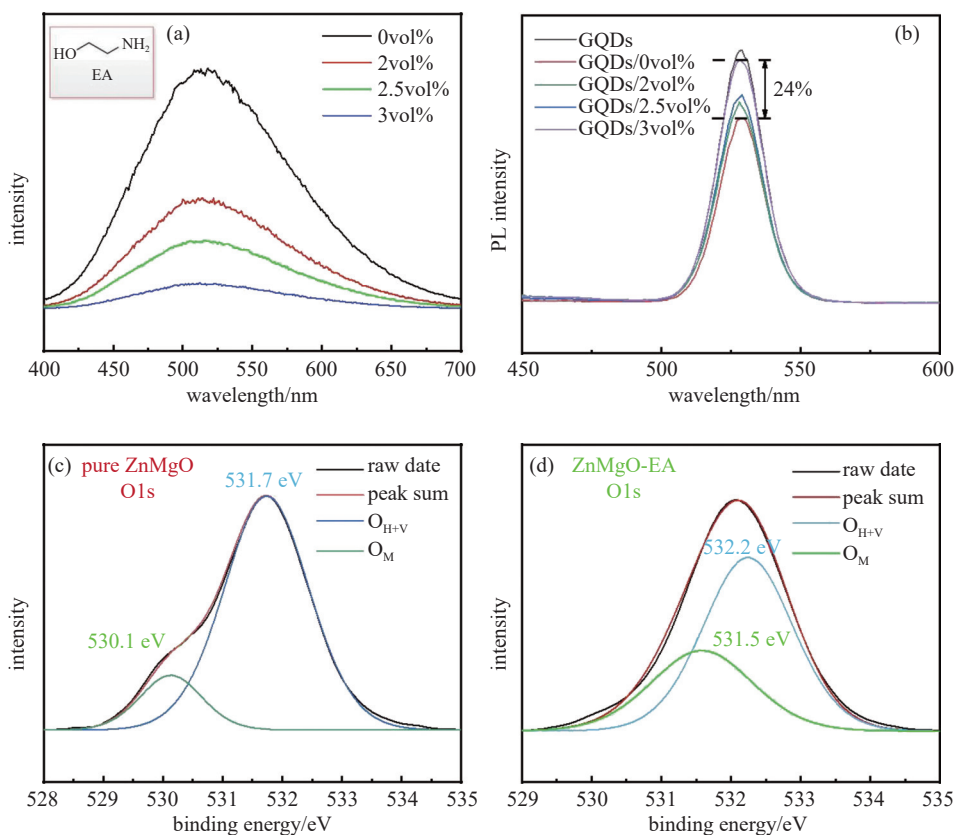


图2 掺入 EA 的 ZnMgO 溶液及其量子点薄膜与量子点/ZnMgO-EA 薄膜的光致发光光谱, ZnMgO 与 ZnMgO-EA 薄膜的 O1s 峰拟合谱。(a)掺杂不同体积的 ZnMgO 溶液的光致发光光谱(插图为乙醇胺的化学式), (b)量子点薄膜和量子点/ZnMgO-EA 薄膜的光致发光光谱, (c)纯 ZnMgO 和(d)ZnMgO-EA 薄膜的 O1s 峰拟合谱

Fig. 2 Photoluminescence spectra of ZnMgO solutions doped with EA, their quantum dot thin films and quantum dot/ZnMgO-EA Thin Films, the O 1s peak fitting spectra of ZnMgO and ZnMgO-EA thin films. (a) Photoluminescence intensity spectra of ZnMgO solution doped with different volumes of EA(the illustration shows the chemical formula of ethanolamine), (b) Photoluminescence intensity spectra of GQDs thin film and GQDs/ZnMgO-EA thin film, (c) O1s peak fitting spectra of pure ZnMgO and (d) ZnMgO doped EA thin films

EML/ETL 界面存在严重的激子猝灭,而掺杂乙醇胺后,表面缺陷被钝化,激子猝灭也就得到缓解。光致发光强度的增强进一步证实了 NH_2^- 对 ZnMgO 表面缺陷的有效钝化作用。在掺杂比例为 3 vol% 时,量子点/ZnMgO-EA 薄膜的 PL 强度与量子点薄膜的 PL 强度近乎一样,证明 ZnMgO 的表面缺陷被更完全的钝化。为了进一步证明 NH_2^- 离子成功与 ZnMgO 表面的氧空位结合,作者对 ZnMgO 和 ZnMgO-EA 薄膜做了 XPS 测试,并且分峰拟合 O1s 曲线,如图 2(c)和(d)所示。低结合能峰为 O_M (金属氧键),高结合能峰为 $\text{O}_{\text{H+V}}$ (氧空位和羟基)^[24-26]。结果表明,与纯 ZnMgO 相比,在掺入 EA 的 ZnMgO 中 $\text{O}_{\text{H+V}}$ 的比例降低了 26%,同时, O_M 峰所占比例明显增加,这表明 EA 成功钝化了 ZnMgO 表面的氧空位缺陷。

为了证明在 ZnMgO 溶液中掺杂 EA 可以调控其电子迁移率,作者制备了不同掺杂体积比的单电子器件(EOD),器件结构为 ITO/ZnMgO/GQDs/ZnMgO-EA/Ag,能带图如图 3(a)所示。同时,也制备了单空穴器件(HOD)与单电子器件进行对比研究,器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/TFB/GQDs/MoO₃/Ag,能带图如图 3(b)所示。随着 EA 掺杂量的增加,单电子器件的电流密度逐渐减小,0 vol% 单电子器件的电流密度大约是 2 vol% 单电子器件的 5 倍,其结果如图 3(c)所示。EOD 的电流密度-电压曲线图证明掺杂 EA 可以降低 ZnMgO 的电子迁移率,但与 HOD 的电流密度-电压曲线进行对比,电子电流密度还是远大于空穴电流密度。此外,为了计算出具体电子迁移率,也制备了 ITO/ZnMgO-EA(40 nm)/Ag 器件,其电流密度-电压曲线如图 3(d)所示。电

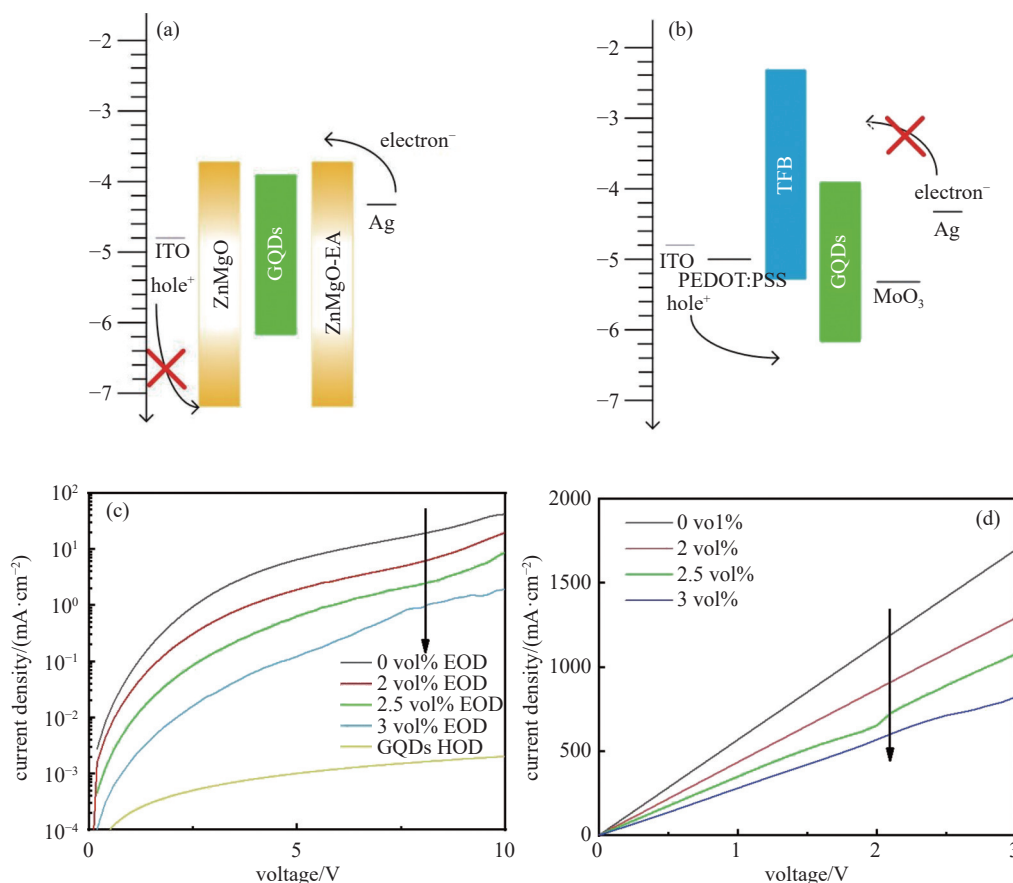


图3 单电子器件与单空穴器件能带图、单空穴器件与掺入不同体积 EA 单电子器件的电流密度-电压曲线图及其 ITO/ZnMgO 与 ZnMgO-EA/Ag 器件的电流密度-电压曲线图。(a)单电子器件能带图,(b)单空穴器件能带图,(c)单空穴器件和掺入不同体积 EA 单电子器件的电流密度-电压曲线图,(d)ITO/ZnMgO 或 ZnMgO-EA/Ag 器件的电流密度-电压曲线图

Fig. 3 Band diagrams of single-electron devices and single-hole devices, current density-voltage curves of single-hole devices and single-electron devices doped with different volumes of EA, as well as current density-voltage curves of ITO/ZnMgO and ZnMgO-EA/Ag devices. (a) Band diagram of single electron device, (b) single hole device energy band diagram, (c) current density-voltage curves of single hole devices with GQDs and single electron devices doped with different volumes of EA, (d) current density-voltage curves of ITO/ZnMgO or ZnMgO-EA/Ag devices

子迁移率可由空间电荷限制电流模型(SCLC)计算得到,如式(1)所示:

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r u_e \frac{V^2}{D^3} \quad (1)$$

这里 J 是测试的电流密度, V 是相应的电压, D 是 ZnMgO-EA 的厚度, ϵ_0 是真空介电常数 ($\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-14} \text{ CV}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), ϵ_r 是相对介电常数 ($\text{CdSe} = 9.8^{[27]}$)。因为器件在开启前的迁移率是不固定的,所以在计算迁移率时选取一个能让器件稳定工作的电压值,这里选取的电压为 7 V 与其相对应的电流密度。计算得到 0、2、2.5 和 3 vol% 器件的电子迁移率分别为 $1.486 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ 、 $1.134 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ 、 $9.337 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ 和 $7.471 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ 。由于 EA 的绝缘特性,掺杂浓度越高其电子迁移率就越低,计

算得到的电子迁移率与单电子器件的电流密度具有一样的变化趋势。

随后,作者制备了完整的 QLEDs,其能带图和器件结构图如图 4(a)和(b)所示。能带位置来源于其它文献 [2, 4, 28]。其器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/TFB/GQDs/ZnMgO-EA/Ag, 分别作为阳极、空穴注入层(HIL)、空穴传输层、发光层、电子传输层和阴极。器件的电学性能图如图 4(c)和(d)所示。图 4(c)为器件的电流密度-电压-亮度曲线图,随着 EA 掺杂量的增加,器件的电流密度逐渐下降,峰值亮度也稍微下降,这是因为乙醇胺的绝缘特性降低了电子迁移率,使得 EML 辐射复合发出的光子数减少。图 4(d)为器件的电流效率-电压-外量子效率曲线图,与原始器件相比,2.5 vol% 器件的外量子

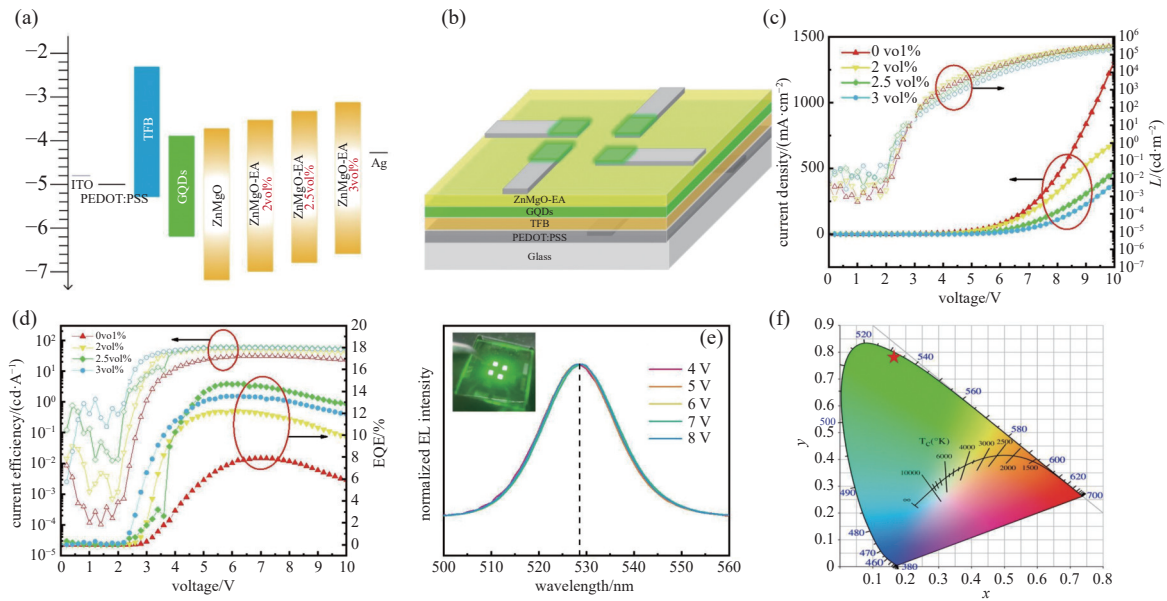


图4 不同电子传输层 QLEDs 能带图与 QLEDs 结构示意图及其相应电流密度-电压-亮度曲线图与电流效率-电压-外量子效率曲线图。(a)不同掺杂量的 ZnMgO-EA 电子传输层薄膜的 QLEDs 能带图, (b)QLEDs 结构示意图, (c)原始器件和优化器件的电流密度-电压-亮度曲线图, (d)原始器件和优化器件的电流效率-电压-外量子效率曲线图, (e)不同电压下的 EL 曲线(插图为器件工作在 7 V 下的亮度), (f)掺杂 2.5 vol%EA 器件的 CIE 坐标位置

Fig. 4 Band diagrams of QLEDs with different electron transport layers, schematic illustrations of QLED structures, as well as their corresponding current density-voltage-brightness curves and current efficiency-voltage-external quantum efficiency curves. (a) Schematic illustrations depicting the energy levels for the multilayer QLEDs, (b) Schematic illustration of structures for the multilayer QLEDs, (c) current density(J)-Voltage- Luminance(L) curves of the original and optimized devices, (d) current efficiency(CE)-Voltage-External quantum efficiency(EQE) curves of the original and optimized devices, (e) EL curves under different voltages, with the illustration showing the device operating at 7 V, (f) CIE coordinates of QLEDs with the 2.5 vol% device

效率从 7.8% 提升到 14.6%, 电流效率从 31.2 cd/A 提升到 60.7 cd/A, 分别提升了 1.87 倍和 1.94 倍, 同时器件的峰值亮度还能保持在 252402 cd/m^2 。器件的开启电压(亮度为 1 cd/m^2 时所对应的电压)从 2.5 V 降低到 2.3 V, 证明优化后器件的能级匹配良好, 载流子在 EML 上的辐射复合效率更高。2 和 3 vol% 器件的峰值 EQE 分别为 12.1% 和 13.5%, 它们分别提升了 1.55 和 1.73 倍, 峰值亮度分别为 280924 cd/m^2 和 194531 cd/m^2 。可以看出继续增加 EA 的掺杂量反而会使得器件的亮度大幅度下降, 且其 EQE 也不会继续上升。图 4(e) 为 2.5 vol% 器件在 4–8 V 电压工作下的归一化电致发光(EL)光谱。随着电压的升高, 器件的 EL 峰(529 nm)和 FWHM (19 nm)与光学参数相比没有明显变化, 表明所制备的 QLEDs 具有良好的光谱稳定性。图 4(e) 插图为 2.5 vol% 器件在 7 V 电压下的发光照片, 4 个发光点都能正常点亮并且亮度均一, 证明对 ZnMgO 溶液掺入 EA 后, 旋涂出来的薄膜平整度良好。图 4(f)

为 2.5 vol% 器件工作在 7 V 电压下所对应的 EL 峰的 CIE 坐标, 位置在 (0.16, 0.77), 证明制备的器件在高电压下还能保持较高的色纯度。由此可见, 本文所使用的方法能够有效提高器件性能, 并且制备出的器件具有良好的稳定性。此外, 这种直接对 ZnMgO 进行掺杂的方法不会引入额外的功能层, 所以具有良好的可重复性和更低的制造成本, 为 QLEDs 的量产制造提供了一种新方法。

3 总结

综上所述, 本文提供了一种简单易实现的方法来调控载流子注入速率。通过直接在 ZnMgO 溶液中掺杂乙醇胺溶液, 降低了电子迁移率使器件达到更为平衡的载流子注入。ZnMgO 依靠氧空位进行导电, 乙醇胺中的 NH_2^- 离子可以填补 ZnMgO 中的氧空位, 从而降低 ZnMgO 的导电性。PL 测试证明随着 EA 掺杂量的增加, ZnMgO 缺陷发光亮度逐渐降低, 同时 XPS 测试证明 ZnMgO-EA 中的氧空位

占比降低。此外,此方法不需要引入额外的功能层,降低了制造成本和工艺复杂性,从而提高了制备器件的可重复性。最后,通过优化乙醇胺的掺杂量,对比于未掺杂的器件,优化器件的 EQE 提升到 14.6%,电流效率(CE)提升到 60.7 cd/A,分别提升了 1.87 倍和 1.94 倍,同时峰值亮度达到 252402 cd/m²。

参 考 文 献

- [1] Sanderson K, Castelvetti D. Tiny 'quantum dot' particles win chemistry nobel[J]. *Nature*, 2023, 622(7982): 227–228
- [2] Jang E, Jang H. Review: quantum dot light-emitting diodes[J]. *Chemical Reviews*, 2023, 123(8): 4663–4692
- [3] Lin Q, Zhu Y, Wang Y, et al. Flexible quantum dot light-emitting device for emerging multifunctional and smart applications[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(32): 2210385
- [4] Kim J, Roh J, Park M, et al. Recent advances and challenges of colloidal quantum dot light-emitting diodes for display applications[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(20): 2212220
- [5] Colvin V L, Schlamp M C, Alivisatos A P. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer[J]. *Nature*, 1994, 370(6488): 354–357
- [6] Liu X, Wang L, Gao Y, et al. Ultrastable and high-efficiency deep red QLEDs through giant continuously graded colloidal quantum dots with shell engineering[J]. *Nano Letters*, 2023, 23(14): 6689–6697
- [7] Fan X, Mu Z, Chen Z, et al. An Efficient green-emitting quantum dot with near-unity quantum yield and suppressed auger recombination for high-performance light-emitting diodes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 461(1): 142027
- [8] Chen X, Lin X, Zhou L, et al. Blue light-emitting diodes based on colloidal quantum dots with reduced surface-bulk coupling[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 284
- [9] Deng Y, Peng F, Lu Y, et al. Solution-processed green and blue quantum-dot light-emitting diodes with eliminated charge leakage[J]. *Nature Photonics*, 2022, 16(7): 505–511
- [10] Shen H B, Gao Q, Zhang Y B, et al. Visible quantum dot light-emitting diodes with simultaneous high brightness and efficiency[J]. *Nature Photonics*, 2019, 13(3): 192–197
- [11] 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
- [12] Xue X, Dong J, Wang S, et al. Degradation of quantum dot light emitting diodes, the case under a low driving level[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(6): 2014–2018
- [13] Ye Y, Zheng X, Chen D, et al. Design of the hole-injection/hole-transport interfaces for stable quantum-dot light-emitting diodes[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(12): 4649–4654
- [14] Qiu Y L, Gong Z P, Xu L, et al. Performance enhancement of quantum dot light-emitting diodes via surface modification of the emitting layer[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(2): 2962–2972
- [15] Chen Q Y, Hu Y, Lin J, et al. Phenethylammonium bromide interlayer for high-performance red quantum-dot light emitting diodes[J]. *Nanoscale horizons*, 2024, 9(3): 465–471
- [16] Li H Y, Zhang W J, Bian Y Y, et al. ZnF₂-Assisted synthesis of highly luminescent InP/ZnSe/ZnS quantum dots for efficient and stable electroluminescence[J]. *Nano Letters*, 2022, 22(10): 4067–4073
- [17] Yang Z, Wu Q, Lin G, et al. All-solution processed inverted green quantum dot light-emitting diodes with concurrent high efficiency and long lifetime[J]. *Materials Horizons*, 2019, 6(10): 2009–2015
- [18] Zhang D, Li J, Wang L, et al. Nanoshell-driven carrier engineering of large quantum dots enables ultra-stable and efficient LEDs[J]. *Nano Research*, 2024, 17(12): 10453–10459
- [19] Xu H, Song J, Zhou P, et al. Dipole-dipole-interaction-assisted self-assembly of quantum dots for highly efficient light-emitting diodes[J]. *Nature Photonics*, 2024, 18(2): 186–191
- [20] Fei W, Li S, Xie J, et al. X-Type ligands effect on the operational stability of heavy-metal-free quantum dot light-emitting diodes[J]. *Nano Letters*, 2024, 24(44): 14066–14072
- [21] Trinh L T, Nguyen B D, Ko P S, et al. Improved current efficiency of quantum dot light-emitting diodes by utilizing ZnO nanoparticles and an organic ionic interlayer[J]. *Chemnanomat*, 2023, 9(2): e202200438
- [22] Zanjani S M, Tintori F, Sadeghi S, et al. Tailored ZnO functional nanomaterials for solution-processed quantum-dot light-emitting diodes[J]. *Advanced Photonics Re-*

- search, 2022, 3(12): 2200159
- [23] Moyen E, Kim J H, Kim J, et al. ZnO nanoparticles for quantum-dot-based light-emitting diodes[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(6): 5203–5211
- [24] Jang H, Shin S, Lee M, et al. Positive aging in InP-based QD-LEDs encapsulated with epoxy: the role of thiol molecules and post-annealing treatment[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, 11(41): 14292–14298
- [25] Ma S, Cao F, Jia G, et al. Blue ZnSeTe quantum dot light-emitting diodes with low efficiency roll-off enabled by an in situ hybridization of ZnMgO nanoparticles and amino alcohol molecules[J]. *Nanoscale*, 2024, 16(21): 10441–10447
- [26] Chang Y C, Yang S H, Chen W S. Surface functionalization of ZnO nanoparticles with sulfonate molecules as the electron transport layer in quantum dot light-emitting diodes[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2024, 12(18): 6423–6432
- [27] Xue Z J, Li K Y, Sun Z P, Carrier transport characteristics in CdSe/CdS/Thioglycolic acid ligand quantum dots with a core-shell structure[J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(6): 066801
- [28] Chen H, Ding K, Fan L, et al. Controlling electron transport towards efficient all-solution-processed quantum dot light emitting diodes[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(21): 8373–8380