

文章编号:1007-2780(2026)01-0120-22

基于界面修饰层制备高性能量子点发光 二极管的研究进展

罗承宇¹, 钟超¹, 陈佳蕾¹, 林立华^{1,2}, 胡海龙^{1,2}, 李福山^{1,2*}

(1. 福州大学 物理与信息工程学院, 福建 福州 350108;

2. 中国福建省光电信息科技创新实验室, 福建 福州 350108)

摘要:作为可视化信息的载体,显示器在越来越数字化和智能化的生活中扮演着不可或缺的角色。量子点发光二极管(QLEDs)凭借卓越的性能,正蓄势引领下一代显示技术浪潮,并有望重塑国际显示面板市场格局。然而,目前QLEDs器件的实际应用仍受到一些限制,例如发光性能和寿命尚未达到商业应用的要求。为了制备高性能的QLEDs,对各个功能层的界面进行修饰是研究中常用的方法。基于此,本综述从多个方面总结了QLEDs界面修饰的研究进展,详细分析了界面修饰机制及其对QLEDs性能的影响。最后,指出了QLEDs发展中存在的不足,同时展望了其未来的发展方向。希望该综述能为QLEDs的学术研究和产业化带来有价值的参考。

关键词:量子点发光二极管;界面修饰;功能层;性能

中图分类号: TN312⁺.8; TN383⁺.1 **文献标识码:** A **doi:** 10.37188/CJLCD.2025-0194 **CSTR:** 32172.14.CJLCD.2025-0194

Advances in preparation of high-performance quantum dot light-emitting diodes based on interfacial modification layers

LUO Chengyu¹, ZHONG Chao¹, CHEN Jiale¹, LIN Lihua^{1,2}, HU Hailong^{1,2}, LI Fushan^{1,2*}

(1. College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;

2. Fujian Science and Technology Innovation Laboratory for Optoelectronic Information of China,
Fuzhou 350108, China)

Abstract: As a carrier of visual information, displays play an indispensable role in an increasingly digital and intelligent life. Quantum dot light-emitting diodes(QLEDs) are poised to lead the next generation of display technology with their outstanding performance, and are expected to reshape the international display panel market landscape. However, the practical application of QLED devices are still subject to some constraints, for example, the luminous performance and lifetime have not yet met the requirements for commercial application. In order to prepare high-performance QLEDs, it is a common method to modify the interface of each functional layer. Based on this, the review summarizes the research progress of QLEDs interface modification from many aspects, and analyses in detail the mechanism of interface

收稿日期:2025-09-24;修订日期:2025-10-15.

基金项目:国家自然科学基金(No.52572156)

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.52572156)

*通信联系人, E-mail: fslf@fzu.edu.cn

modification and its effect on the performance of QLEDs. Finally, the shortcomings in the development of QLEDs are pointed out, and the future development directions of QLEDs are proposed. This review is expected to provide valuable reference for the academic research and industrialization of QLEDs.

Key words: quantum dot light emitting diode; interface modification; functional layer; performance

1 引言

量子点(QDs)是半导体纳米晶体的重要分支,颗粒大小通常在2~20 nm之间,具有有限域效应和表面效应等性质^[1-2]。QDs有许多优良特性,如吸收光谱宽、峰位可随QDs大小而变、发射线宽窄、接近100%的光致发光量子产率(PLQY)以及全溶液制备工艺等^[3-6]。作为无机晶体的发射中心,QDs有望成为克服聚合物发光二极管(PLEDs)和小分子有机发光二极管(OLEDs)中存在问题的候选材料。量子点发光二极管(QLEDs)在发光色纯度和制造成本方面均优于传统的LED和OLED技术,同时还能保持相似的效率水平^[7]。因此,QLEDs备受关注,并有望成为下一代显示器最有前景的候选之一^[8-13]。自1994年Colvin等人^[14]首次将量子点用在电致发光器件以来,QLEDs引起了越来越多的关注。经过约30年的发展,通过对量子点合成工艺和器件结构的改进,以及对器件工作机制的深入理

解,QLEDs的性能得到了极大提高。迄今为止,红、绿、蓝单色器件的外量子效率(EQE)均已超过23%^[15-21],发光层经过图案化的器件效率甚至更高^[22]。为了获得性能更好的QLEDs,大多数人致力于功能层材料的改性和界面工程^[7]。

本综述详细阐述了通过界面修饰提高器件性能的最新进展,对QLEDs器件的工作机制进行了总结概括,从这些发展中获得的启示将有助于制定一套指导QLEDs创新的方法。

2 界面修饰策略

QLEDs的器件结构和能级图分别如图1(a)和图1(b)所示^[23],主要包括氧化铟锡(ITO)电极、空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)、发光层(EML)、电子传输层(ETL)和金属电极。从器件物理学的角度来看,QLEDs中的界面大致可分为阳极界面、阴极界面和两相界面,其中两相界面主要指各功能层之间的界面。我们将根据所处界面的不同进行分类阐述。

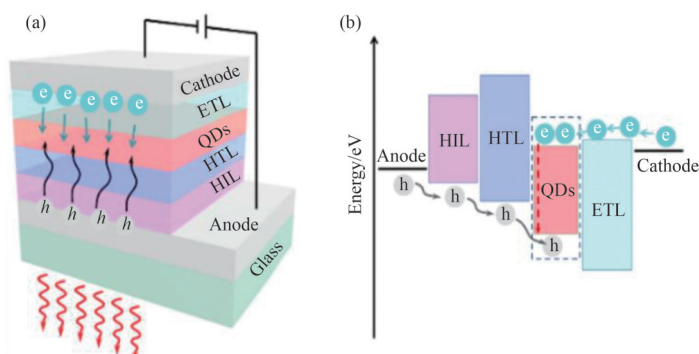


图1 (a)传统QLEDs的器件结构示意图;(b)QLEDs的能带图以及QLEDs中电荷注入和电荷复合的示意图^[23]。

Fig. 1 (a) Schematic illustration of QLEDs with the traditional structure; (b) Energy band diagram of QLEDs and the schematic illustration of charge injection and charge recombination in QLEDs^[23].

2.1 ITO电极和空穴注入层之间的界面

ITO作为器件的基石,连接着器件内部与外部输入能源,其具有低电阻、高可见光透过率(蓝色区域的透明度较差^[24])和成熟的制备技术等特

点,这使得ITO在光电器件(如OLEDs^[25]和QLEDs^[26])的电极应用中占据主导地位。然而,由于铟元素会扩散到器件中^[25,27],ITO电极会对电致发光性能产生负面影响。因此,从QLEDs

商业化的角度来看,对 ITO 电极进行改进是必要的。目前,ITO 表面的处理方法主要分为化学方法和物理方法。化学方法包括酸碱处理和 ITO 表面涂覆其他物质^[28]等。物理方法主要包括等离子体处理(包括 O_2 ^[29-30]和 Ar ^[31])、紫外-臭氧^[29,32]和辉光放电(如 O-GDT)^[33]等。用臭氧等离子体处理 ITO 表面可减少与 HIL 之间的注入势垒,促进空穴的注入。对此,可进行如下解释:一方面,臭氧等离子体可以去除溅射时残留的有机物,并且润湿性会有所改善,有利于薄膜的形成;另一方面,处理后元素分布发生了变化,ITO 的功函数得以改善。值得一提的是,等离子处理并不一定会对设备产生积极影响,例如氢等离子体处理会产生副作用^[34]。

酸碱处理也能显著改变 ITO 功函数^[28]。使用 H_3PO_4 可以获得最明显的效果,它可以将 ITO 的功函数提高 0.7 eV。用碱处理后,表面的功函数会降低,如用 $N(C_4H_9)_4OH$ 处理后,功函数会降低 0.7 eV。如图 2(a)所示,功函数显著提高的原因是在 ITO 表面形成了双离子表面层。无机酸会使表面质子化,剩余的阴离子会聚集在吸附的质子上,从而形成表面偶极子。类似地,碱会解离成羟基并与 ITO 表面结合,其共轭碱基也形成离子双层,其符号与酸形成的离子双层相反。这种处理方法的缺点是不够稳定,可能会影响后续薄膜。除了酸或碱之外,通过聚合物改性降低 ITO 的功函数也是一种广泛使用的方法^[35]。此外,一些研究人员还利用表面等离子体共振效应(如 SPR 和 LSPR)来增强光输出^[36],其原理如图 2(b)所示。采用该技术的思路是在 ITO 阳极界面上嵌入一层金纳米棒,从而提高器件的性能。简单地说,当共振波长在 QLEDs 发射波长范围内时,等离子体共振就会发生,并引起额外的诱导发射,从而增加输出光强。

氧化石墨烯(GO)是片状石墨烯的氧化衍生物,其片层边缘或基面附有大量含氧官能团(如羟基、羧基等)。此外,GO 还含有大量与氧原子相连的 sp^3 杂化碳原子,因此带隙非常宽,赋予了其绝缘体的特性。鉴于这些特性,一些研究人员已将 GO 应用于 QLEDs。Wang 等人将溶液法合成的 GO(带隙约为 3.6 eV)用作 QLEDs 的界面层^[37]。具体来说,研究人员通过旋涂法在 ITO 上

制备了不同厚度(2、4 nm 以及 10 nm)的 GO 薄膜。Tauc 曲线(吸收曲线)表明,随着 GO 厚度增加,ITO 的功函数不断增加,ITO 与 QD-EML 之间的空穴注入阻力逐渐减小,器件内部载流子注入更加平衡,与图 2(c)中器件亮度-电压曲线相吻合,并且当 GO 的厚度是 2 nm 时器件的发光强度提高最为显著。

事实上,对 ITO 界面的改性可以从不同的角度切入。材料的自组装过程是一个重要特征^[38-39],通过这一过程,可以在基底上形成有序而致密的单层薄膜^[40]。此外,自组装分子(SAM)的非酸性和与底物的化学键合作用有助于增强器件的稳定性,并且 SAMs 的超薄特性能够保持衬底的高透射率,还会使器件的电流密度增大。在有机光伏器件以及钙钛矿太阳能电池等领域,研究已经证明了 ITO 与 SAMs 的结合是改进 ITO 表面的有效方案。基于此,南方科技大学的陈树明课题组用[4-(3,6-二溴-9h-吡啶-9-基)丁基]膦酸(2BrCzPA)对 ITO 表面进行修饰^[27]。值得指出的是,磷酸锚定吡啶-SAMs 是典型的自组装空穴注入层材料(SAMs-HILs),因此也可以当作 HILs,从而达到取代聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)的效果。从效果上看,SAM 分子在 ITO 衬底上有序排列,降低了光学损耗,提高了功函数。绿色量子点发光二极管(green-QLEDs)的 EQE_{max} 从 11.63% 提高到 15.28%,提升幅度超过 30%,效果显著。Chen 团队直接用溶解在 DMF 中的聚[3-(6-羧基己基)噻吩-2,5-二基](P3HT-COOH)在 ITO 上制备自组装单层膜^[41],所获得的红色量子点发光二极管(red-QLEDs)的开启电压低至 1.2 V, EQE_{max} 为 25.19%。

2.2 空穴注入层和空穴传输层之间的界面

目前,在 QLEDs 中应用最广泛的 HILs 是聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS),它属于聚合物材料,具有环保、易沉积、表面粗糙度低以及成本低等诸多优点^[43]。这些优势使其广泛应用于 OLEDs、有机太阳能电池(OSC)和其他类型的器件上^[44-46]。为了满足不同的应用要求,已开发出各种等级的 PEDOT:PSS^[47]。PEDOT:PSS 的分子结构如图 3(a)所示。然而,这种材料也存在一些不可避免的缺点

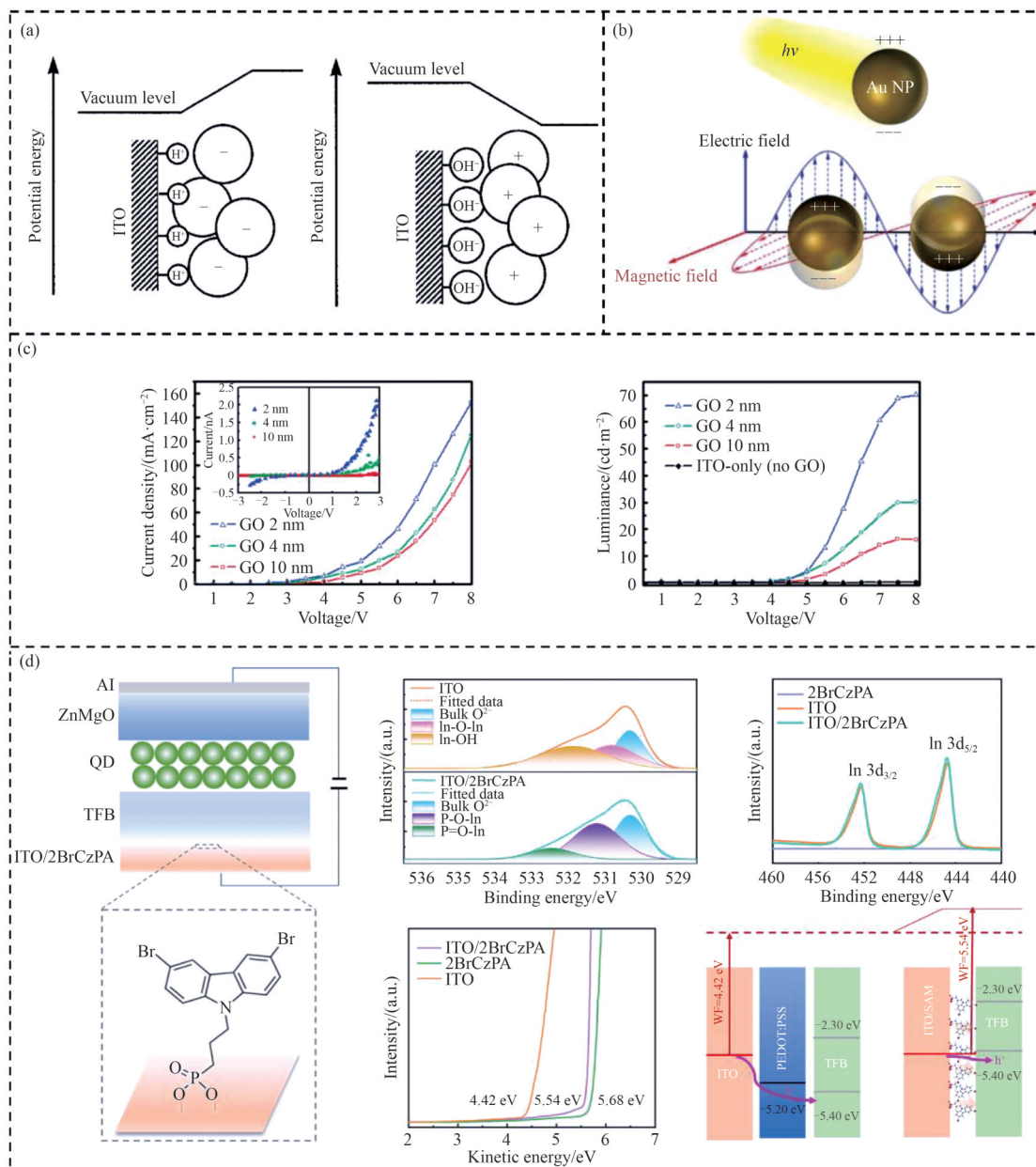


图2 ITO表面修饰原理示意图。(a) Bronsted酸(左)和碱(右)在ITO表面的单层吸附示意图,图中定性标出了相应的真空能级变化趋势^[42]; (b)金属纳米颗粒上的LSPR激发示意图^[36]; (c)具有不同厚度GO界面层的QLEDs的电流密度与电压曲线(左)和发光强度与电压曲线(右)^[37]; (d)自组材料修饰ITO表面的原理示意图^[27]。

Fig.2 Schematic diagram of the principle of ITO surface modification. (a) Schematic illustration of the monolayer adsorption of Bronsted acids (left) and bases (right) onto the ITO surface, the corresponding qualitative vacuum level shift is also indicated in the graph^[42]; (b) Schematic illustration of LSPR excitation on metallic NPs^[36]; (c) Current density versus voltage (left) and (right) luminous intensity versus voltage curves of QLEDs with different thicknesses of GO interface layer^[37]; (d) Schematic illustration of the principle of modifying the ITO surface with self-assembled materials^[27].

和副作用:(1)亲水性强,容易吸水,对潮湿环境非常敏感;(2)溶液的强酸性会腐蚀直接接触的ITO电极,并影响相邻的有机-HTL;(3)PEDOT:PSS溶液中PSS的质子化容易改变材料的化学性质;

(4)薄膜的热稳定性较差;(5)空穴注入势垒大(尤其是对于蓝光和绿光QLEDs),载流子迁移率低;(6)透过率不够高,肉眼可以看到铺在基板上的薄膜是灰色的^[48]。这将导致QLEDs的稳定

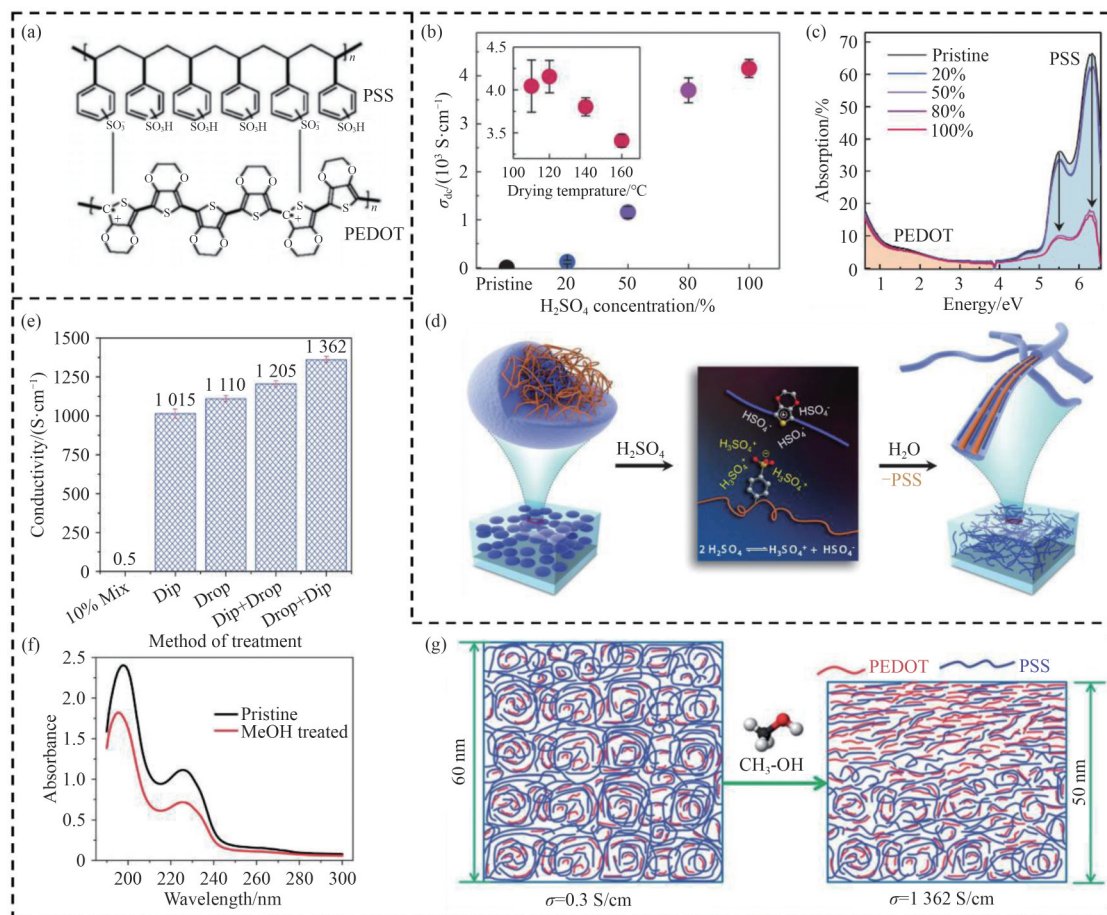


图 3 (a) PEDOT:PSS 的分子结构模型^[67]。(b~d) 硫酸处理 PEDOT:PSS 薄膜后, 薄膜电导率的变化及相应机理示意图^[50]; (e~g) 甲醇处理 PEDOT:PSS 薄膜后, 薄膜电导率的变化以及相应机理示意图^[60]。

Fig. 3 (a) Molecular structure model of PEDOT:PSS^[67]. (b~d) Changes in film conductivity and the corresponding mechanisms after sulfuric acid treatment of PEDOT:PSS films^[50]; (e~g) Schematic of the change in film conductivity and the corresponding mechanism after methanol treatment of PEDOT:PSS films^[60].

性和使用寿命降低^[48]。因此, 为了进一步开发 QLEDs 器件, 对 HILs 的界面进行改性是必要的。此外, PEDOT 是一种不溶于水的导电聚合物, 添加 PSS 可以使其更好地分散在水中, 但同时也会降低其导电性^[49-50]。因此, 提高这种材料的导电性也是 QLEDs 研究的一个重要课题。基于此, 本综述将详细介绍 HILs 界面修饰工作。

PEDOT:PSS 界面修饰中最常用的方法之一是酸处理^[51], 如用氢碘酸^[52]或浓硫酸^[53]处理, 处理后可以明显提高薄膜的导电性。在这一领域, Lee 等人的研究成果^[50]对后世具有深远的影响。具体来说, Lee^[50]等人通过 H_2SO_4 后处理控制 PEDOT:PSS 薄膜中晶体的形成, 严格控制后处理条件(即 H_2SO_4 浓度、处理时间等参数), 深入解释了 H_2SO_4 溶液处理如何影响 PEDOT:PSS 复合

物的结晶度问题。直流电导率(σ_{dc})随所用硫酸浓度的变化曲线见图 3(b), σ_{dc} 在低浓度时逐渐增大, 其中用浓度为 100% 的 H_2SO_4 处理后, $\sigma_{dc-\text{avg}}$ 达到最高值 $4\,200 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($\sigma_{dc-\text{max}}$ 为 $4\,380 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 几乎与 ITO 相当)。如图 3(b)插图所示, 硫酸处理后的退火温度也会影响电导率。从已有的研究中可知: 导电聚合物(CPs)中的晶体有序有利于有效的链内和链间电荷转移, 从而产生高电导率^[54], 即 σ_{dc} 值随着结晶度的增加而增加。Lee^[50]等人通过测试得出结论: H_2SO_4 处理可产生高度致密的 PEDOT:PSS 薄膜, 与其他方法得出的结论相同(如 VPP-PEDOT)^[55]。除了薄膜致密性的变化, 处理过程还会使薄膜成分发生变化。如图 3(c)所示, 在不同 H_2SO_4 浓度下观察到的吸收光谱显示, H_2SO_4 处理会改变 PEDOT:PSS 的组

成,这也是PEDOT:PSS在处理过程中电导率发生变化的原因。在上述事实的基础上,该研究小组还提出了 H_2SO_4 处理后薄膜电导率变化的机理,如图3(d)所示。根据电化学理论,水溶液中 H_2SO_4 会自发水解^[50],其中两个 H_2SO_4 分子会产生两个带电量相反的离子,即 $2\text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{H}_3\text{SO}_4^+ + \text{HSO}_4^-$ 。根据化学反应原理以及库仑定律,PEDOT⁺与 HSO_4^- 以及PSS⁻与 H_3SO_4^+ 相互吸引并发生反应,从而形成稳定状态。然后,PEDOT的强 π - π 堆叠性及其骨架的刚性通过形成结晶纳米纤维结构,诱导出致密的PEDOT网络,并使结晶和形态结构发生显著变化^[56-57]。除已经牢固结合的PSS外,未耦合的PSS和 H_2SO_4 会被清洗溶剂带走。总结来说,PEDOT:PSS薄膜的结构在 H_2SO_4 的处理下发生了重组,PSS被去除,通过电荷分离和转化机制形成了结晶纳米纤维,提高了薄膜的导电性。可以预见,基于相同的理论,这种加工方法将适用于不同类型的光电器件^[58]。

此外,一些研究人员使用甲醇、乙二醇、甘油和异丙醇进行处理^[59],这样可以改善图案化器件结构中的薄膜形态,有助于图案化过程。在该方案中,效果较好的是Desalegn Alemu^[60]等人的研究成果,如图3(e~g)所示。首先,研究人员探索了用甲醇处理PEDOT:PSS薄膜的方法。处理方法可分为将PEDOT:PSS薄膜浸入甲醇溶液或在薄膜上滴入少量甲醇,或者将两种方法结合使用。实验结果表明,薄膜的电导率变化与处理方法有关。薄膜的傅立叶变换红外光谱(FITR)、X射线光电子能谱(XPS)和吸收曲线表明,薄膜中的绝缘成分PSS在减少,这有利于提高薄膜的导电性。如图3(f)所示,从紫外-吸收光谱可以观察到两个吸收峰均记录自PSS的芳香烃的吸收峰^[61-62]。这两个吸收峰在甲醇处理后都有所下降,表明薄膜中的PSS含量在甲醇处理后有所下降。从AFM测量到的相图可以得出结论:原始样品中PEDOT和PSS之间的相分离现象较弱,而处理后PEDOT和PSS之间的相分离现象较强,这有利于PSS的去除和PEDOT链之间形成更多的导电连接。此前有报道称,聚合物薄膜的导电性与PEDOT的粒径直接相关^[63]。随着颗粒尺寸的增大,颗粒边界和能量势垒相应

减小,从而提高了导电性。此外,聚合物链间的电荷跳跃被认为是导电聚合物的主要传导机制,也会影响导电性^[64]。富含PEDOT的聚合物链有线性结构、较大的晶粒尺寸和较低的晶间跃迁,这导致PSS势垒变薄,促进了电荷跳跃,从而提高了薄膜的导电性。结合以上所有结果,研究团队提出了PEDOT:PSS的分子结构模型转换来解释甲醇处理提高电导率的机制^[65],如图3(g)所示。甲醇的高亲水性促使其与亲水性的PSS相互作用,而高的介电常数会在PEDOT链和PSS链之间产生屏蔽效应^[65]。屏蔽效应会促进PEDOT链和PSS链之间的相分离,从而使PSS被甲醇溶解。最后,PEDOT:PSS实现了结构转变。

用DMSO处理PEDOT:PSS表面也能提高器件性能,Liao等人^[66]对此进行了研究,图4(a)为详细的处理过程。原始PEDOT:PSS的厚度接近30 nm,经过DMSO处理后,PEDOT:PSS的厚度降至约12 nm。这是因为PEDOT在室温下很难溶解于DMSO,多余的PSS会被去除。薄膜的粗糙度变化也证明了PSS的大幅减少。原子力显微镜测量结果表明,DMSO处理后薄膜的粗糙度增加,即PEDOT分子在处理后会容易凝聚和团聚,最终形成相对较大的颗粒。从XPS图中还可以看出,经过DMSO处理后,PSS成分明显减少。紫外光电子能谱(UPS)测试表明(图4(b)),PEDOT:PSS的费米水平降低了0.06 eV,这是由于DMSO处理后绝缘的PSS浓度增加,促进了空穴注入。导电性对比图如图4(c)所示,DMSO处理可以提高薄膜的电导率。由于亲水性PSS与疏水性PEDOT之间存在显著差异,因此PEDOT:PSS在甲醇、DMF、THF、甘油、山梨醇和甲氧基乙醇等极性溶剂中也具有相同的效果^[61]。

臭氧等离子体处理PEDOT:PSS薄膜是一种简单实用的方法,被广泛用于制备QLEDs^[68-69]。一方面,这种处理可以降低表面的功函数,改善润湿性,有利于上层材料的沉积;另一方面,可以降低薄膜的表面粗糙度,去除一些表面杂质,有利于空穴的注入和传输。金一政教授研究团队对PEDOT:PSS表面进行臭氧等离子体处理,在提高空穴注入效率的基础上,增加了发光层的激子复合,减少了电子泄漏导致的空穴传输层材料(HTLs)的降解^[70],使用的器件结构如图4(d)所

示。UPS 测量表明, PSS—O 化学键之间的键合, 诱导了界面偶极子将 PEDOT:PSS 薄膜的功函数从 5.0 eV 增加到 5.3 eV, 如图 4(e) 所示。在亮度为 $1\,000\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的条件下, 该方法制备的红色 QLEDs 的 T_{95} (衰减到初始亮度的 95% 所用的时间) 寿命超过 4 000 h。如图 4(f) 所示, 经过紫外线臭氧处理后的器件寿命更长, 稳定性更高。近年来, 人们越来越关注利用金属纳米结构激发的 SPR 效应提高 LEDs 的效率。当 EML 中激子辐射复合产生的光波矢与表面等离子体产生的波矢满足共振条件时^[71], EML 的辐射复合将因能量转移而得到改善^[36]。为了研究表面等离子体效应对 QLEDs 性能的影响, Pan 等人^[72]在

PEDOT:PSS-HILs 和聚[(9,9-二正辛基芴基-2,7-二基)-alt-(4,4'-(N-(4-正丁基)苯基)-二苯胺)]空穴传输层(TFB-HTLs)之间嵌入一层金纳米粒子。结果表明, 当使用不同直径的金纳米粒子时, QD 的荧光效率和 QLEDs 的电致发光效率提升的幅度会有所不同, 这源于金的吸收峰与 ZnCdSeS-QDs 的发光光谱重叠程度不同所致^[72]。使用的粒子直径为 27 nm 时, 效果最佳, 此时对应最大的光谱重叠积分^[72]。另外, 通过改变器件中各功能层的厚度也可以优化 QDs 与金纳米粒子之间的距离, 如改变 TFB 的厚度, 最佳厚度约为 15 nm, 此时寿命是原来的 220%, 提升效果显著^[72]。

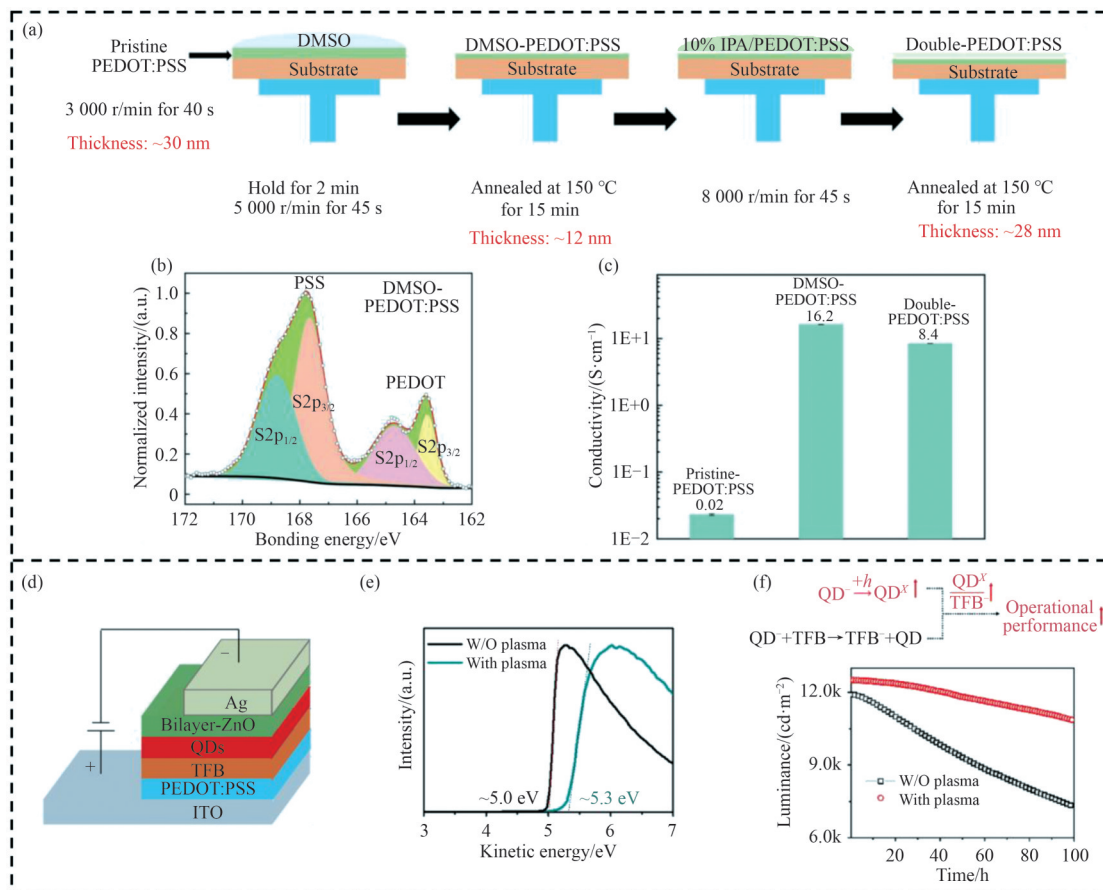


图 4 (a~c) DMSO 处理 PEDOT:PSS 薄膜后, 薄膜电导率的变化以及相应机理示意图^[66]; (d~f) 紫外臭氧处理 PEDOT:PSS 薄膜后, 薄膜的能级变化及器件寿命变化示意图^[70]。

Fig. 4 (a~c) Schematic of the change in film conductivity and the corresponding mechanism after DMSO treatment of PEDOT:PSS films^[66]; (d~f) Schematic of the change in energy levels of the film and the change in device lifetime after UV ozone treatment of PEDOT:PSS films^[70].

2.3 空穴传输层和发光层之间的界面

一般来说, 我们通常使用的 QDs 具有较大的

价带最大值 (VBM), 而常用的有机 HTLs, 如 TFB、PVK 和 Poly-TPD 等, 其特点是同时不具

有最高占据分子轨道(HOMO)和高迁移率,与电子传输界面相比,空穴传输界面处的注入势垒更大,从而导致不平衡的载流子运输^[73]。已有的文献报道,这种不对称会导致电子漏入有机-HTLs并在HTLs中积累,从而形成非辐射复合中心,降低光的色纯度,并导致材料的激子诱导降解^[74-75],同时会淬灭激子,严重影响器件的性能。为提高器件的性能,研究人员做了大量工作来解决空穴传输层界面的问题。

SAM因其多功能性、良好的表面负载、可调制极矩和在光电器件中的高稳定性,已成为改性无机表面的理想选择^[76]。氧化镍属于本征P型宽带隙半导体,最外层电子具有较大的电离能^[10]。深价带有利于空穴传输,浅导带则有利于阻挡电子。氧化镍的P型导电性来自于热力学 Ni^{2+} 空位中由于电荷补偿形成的氧负离子间隙缺陷(O^{2-}),这使得氧化镍薄膜成为理想的HTLs,其功函数和电子结构可以通过引入缺陷或改变镍的氧化价态来实现^[77]。由于其优异的特性,氧化镍已被用于OLED^[78]、薄膜晶体管^[79]和太阳能电池^[80-81]等光电器件中,这为其在QLEDs器件中的应用提供了参考^[10,82]。SAM薄膜的锚定基团负责与金属或金属氧化物表面结合,具有调整功函数、

改变界面势垒的形状和钝化缺陷的作用^[83]。末端基团负责调整表面和界面特性,如表面润湿性和与覆盖层的电子耦合等^[84]。SAMs材料的优异特性使其成为 NiO_x /QDs界面改性的理想候选材料,从而达到提高QLEDs性能的目的。受此鼓舞,Du等人最近提出用基于磷酸(PA)基团的2PACz-SAMs来修饰氧化镍^[85]。器件结构如图5(a)所示,SAMs分子通过与羟基($-\text{OH}$)反应附着在 NiO_x 表面。如图5(b)所示,2PACz分子的锚定基团有两个羟基基团和一个磷酸基团,可以以单齿、双齿和三齿组合方式^[86]锚定在 NiO_x 表面的一OH基团上。由于SAMs带来的分子偶极,SAMs与 NiO_x 之间的化学作用会影响HTLs/QDs界面的能级排列,UPS测量证明了这一结果(图5(c))。通过图5(d)的模型图可以直观地理解偶极矩的作用。从图5(e)的时间分辨PL(TRPL)图中可以看出,添加SAMs可以抑制激子的淬灭,这归因于 NiO_x 表面 $-\text{OH}$ 和氧空位缺陷的钝化,密度泛函理论(DFT)的模拟结果也证实了这一假设,如图5(f)所示。如图5(g)所示,由于能级排列得到改善、空穴注入势垒降低、缺陷钝化、漏电流和非辐射复合受到抑制,器件性能得到提高。更重要的是,在 $100 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 条件下,该

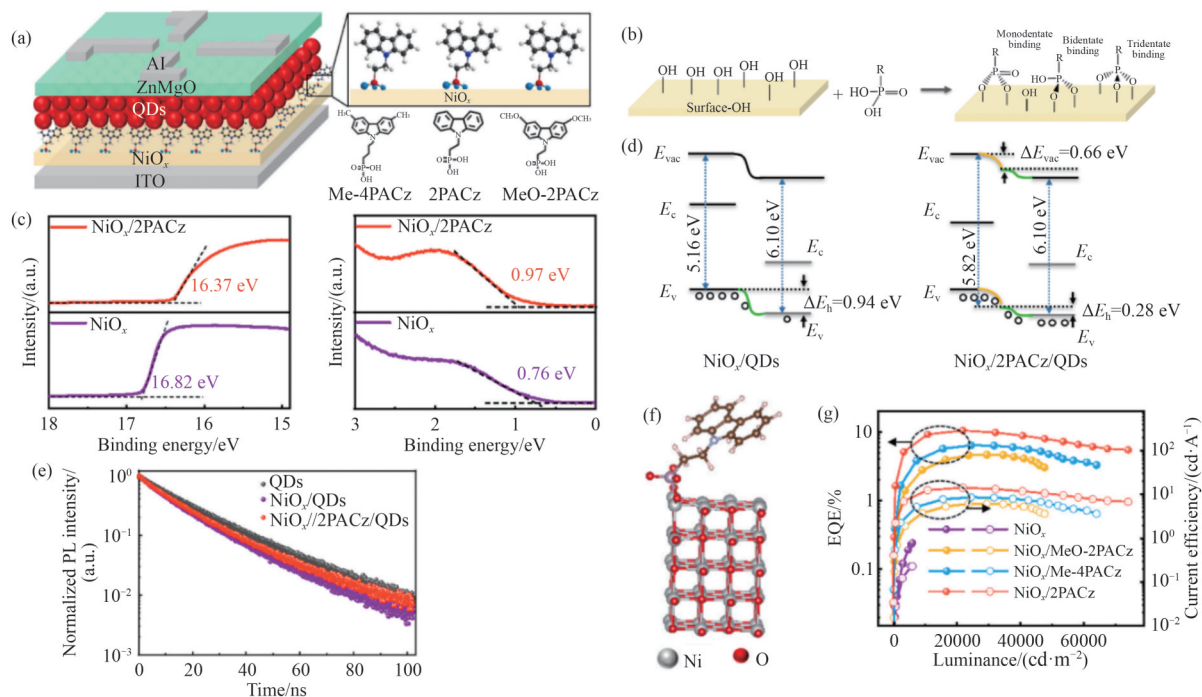


图5 (a~g)自组装分子修饰HTLs表面的原理示意图^[85]

Fig. 5 (a~g) Schematic of the principle of self-assembling molecules modifying the HTLs surface^[85]

器件的 T_{50} 寿命为 335 045 h。

QLEDs 由多层薄膜依次沉积而成, 由于不同材料之间存在晶格常数上的差异, 在界面处将会产生应力差异, 容易产生缺陷态^[87]。在 QDs 的界面上, 如果沉积的薄膜与之不匹配, 缺陷态就会捕获激子, 从而导致激子淬灭, 降低器件性能^[88]。解决该问题最简单的方法之一是用界面层钝化缺陷, 氧化铝薄膜 (Al_2O_3) 因具有紧凑和稳定的特点^[89], 适用于这条改进思路。Li 团队^[90]采用原子层沉积 (ALD)^[91] 技术在 HTLs 表面沉

积了超薄的 Al_2O_3 , 器件结果如图 6(a) 所示。如图 6(b) 和图 6(c) 所示, 具有 2 nm 厚 Al_2O_3 器件的最大电流效率 (CE_{max}) 和最大 EQE 分别达到 $21.6 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 和 20.8%, 比对照器件 ($16.4 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 和 15.9%) 高出约 30%。更令人鼓舞的是, 带有 Al_2O_3 夹层的器件的使用寿命几乎是对照器件的 4.3 倍, 如图 6(d) 所示。性能的提高源于超薄 Al_2O_3 界面层在降低漏电流、抑制激子淬灭和钝化缺陷方面发挥了重要作用。图 6(e) 的 TRPL 测试结果证实, QDs 的寿命随着 Al_2O_3 层厚度的

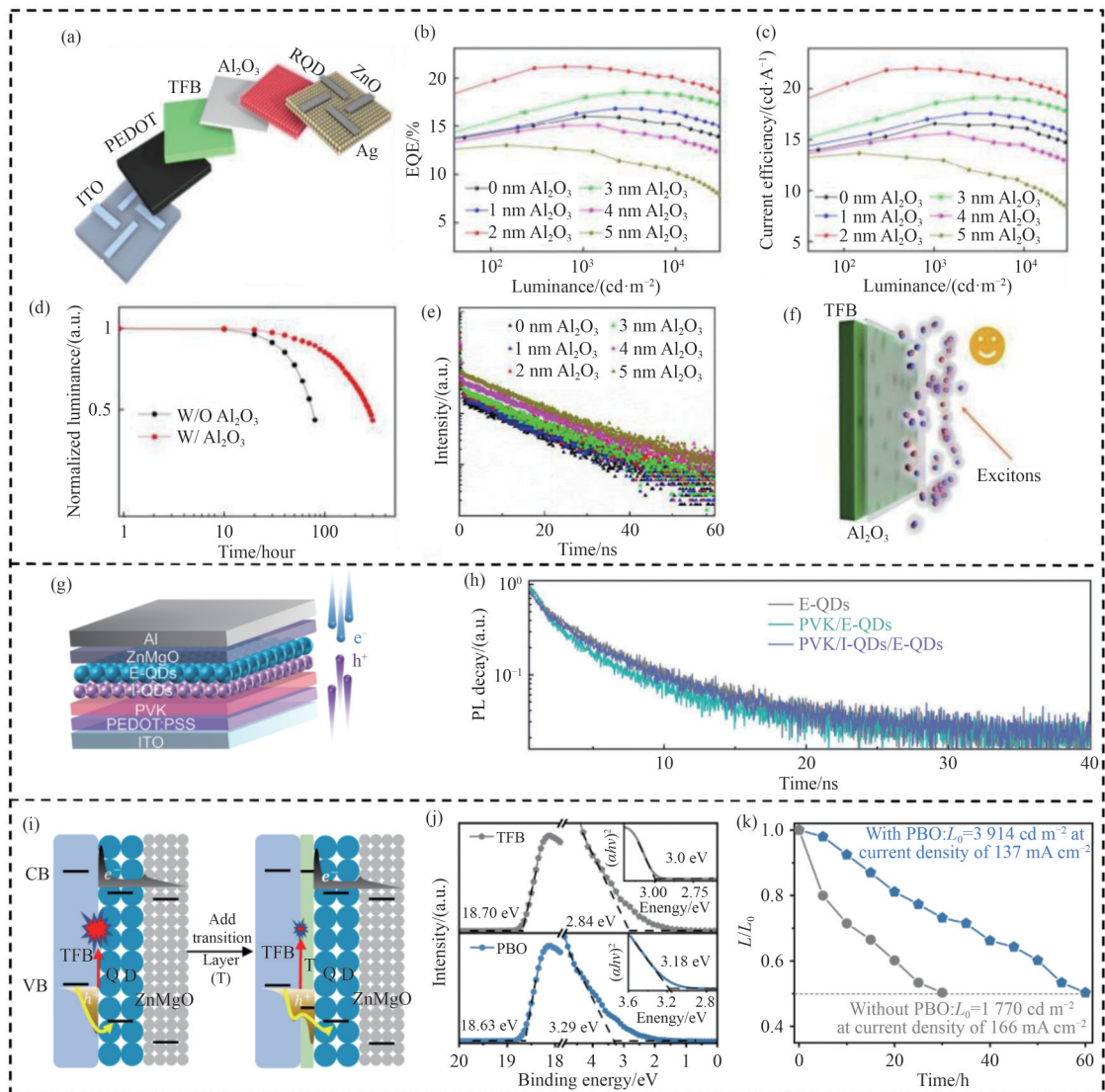


图 6 (a~f) Al_2O_3 界面修饰层器件结构及作用机理示意图^[90]; (g, h) ZnSe/ZnS 量子点界面修饰层器件结构及作用机理示意图^[93]; (i~k) PBO 界面修饰层器件结构及作用机理示意图^[18]。

Fig. 6 (a~f) Schematic of the device structure and mechanism of action of Al_2O_3 interface modified layer^[90]; (g, h) Schematic structure and mechanism of ZnSe/ZnS quantum dot interface modified layer devices^[93]; (i~k) Schematic device structure and mechanism of action of PBO interface modified layer^[18].

增加而增加,具体原理可用图6(f)所示的模型来解释。有研究团队使用前驱体溶液制备的 Al_2O_3 薄膜也达到了同样的效果^[92]。

为了抑制激子淬灭,研究人员利用不同种类量子点材料的相互作用实现了同样的效果。2022年,Ji等人在PVK和蓝色 ZnCdSe/ZnS-QDs 层之间插入 ZnSe/ZnS-QDs ^[93],器件结构如图6(g)所示。该研究用TRPL的结果证实了PVK的电子捕获特性及其对器件性能的影响。图6(h)的结果表明,在 $2\,920\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 时,器件的 EQE_{max} 为20.6%,比单一PVK器件高出35%。这种明显的增强是由于加入了 ZnSe/ZnS ,它不仅抑制了PVK中电子俘获引起的激子淬灭,还增加了发射层中激子复合的概率,促进了空穴注入,改善了蓝光器件的电荷平衡。Sun等人在EML和HTL之间沉积DNA-CTMA(脱氧核糖核酸和十六烷基三甲基铵的复合物)^[94],利用能级差将电子禁锢在EML中,抑制激子淬灭,促进空穴注入。结果表明,该方案促进了空穴传输,防止电子从QDs泄漏到HTLs,并提高了器件性能。除了抑制HTLs中的电子俘获,器件中还存在由于能级差导致的空穴积累问题,这种积累也会使HTLs发生不可逆降解,降低器件寿命。基于此,河南大学申怀彬教授课题组在QDs和HTLs之间插入抗氧化过渡层——聚-(对苯基苯并异噻唑)(PBO)^[18],利用PBO吸收空穴并且本身不易被氧化的特性,协同PBO合适的最低未占据分子轨道(LUMO)以及HOMO,制备了稳定的蓝色器件,如图6(i)和图6(j)所示。在峰值EQE超过23%的情况下,实现了超过40 000 h(@ $100\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$)的工作寿命,如图6(k)所示。

在QLEDs中通常使用单-HTL结构,但该结构无法同时满足高载流子迁移率和HTLs的HOMO能级与其他相邻功能层相匹配的要求。为解决这一问题,研究人员开发了双空穴传输层(co-HTLs),此时上层的HTLs相当于是下层HTLs的界面修饰层。引入co-HTLs的性能提升机制可归结为以下原因:首先,较大的势垒被分割成阶梯状分布的小势垒,空穴注入势垒降低;第二,减少了QDs层到HTLs层的电子泄漏;第三,降低了QLEDs的开启电压,有利于延长器件的使用寿命。近年来报道了一系列具有co-HTLs结构的器件,如Poly-TPD/PVK^[7]和

TFB/PVK^[95-96]等。从形成薄膜的质量来看,使用co-HTLs策略需要克服的关键问题是在制备过程中避免HTLs之间的相互干扰。例如,TFB、Poly-TPD和PVK都可以溶解在氯苯中,多层结构沉积时薄膜会受到破坏,影响器件的性能,因此正交溶剂的选择非常重要。Zheng^[97]和Chen^[98]等人分别设计了采用TFB/PVK结构的器件,如图7(a)所示,讨论了间二甲苯、氯苯、甲苯和1,4-(二氧-六烷)分别作为PVK溶剂的情况。结果表明,当PVK溶剂为1,4-(二氧-六烷)时,对TFB薄膜的影响极小:薄膜的粗糙度最小,表面更光滑;薄膜的空穴迁移率最高;在蓝色QLEDs中实现了5.37%的最大EQE和 $5\,829\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的最大亮度,与单层TFB对照器件相比,性能大幅提高^[99]。有研究团队还研究了其他co-HTLs的制备方法。如图7(b)所示,使用热-旋涂工艺将溶于间二甲苯的PVK溶液涂在Poly-TPD薄膜上^[100]。优化后 EQE_{max} 为15.3%,最大亮度为 $17\,110\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$,具有1.75 V的开启电压(V_{on})。QLEDs性能的提高可归于热-旋涂方法使得co-HTLs的表面形貌以及电荷注入平衡得到改善。

除含镉量子点之外,非镉量子点同样使用这种结构。在 ZnSe/ZnS-QDs 的研究中,Li团队采用了TFB/C8-BTBT的co-HTLs结构^[101],如图7(c)所示。结果表明,这种方案可以抑制电子在HTLs和QDs之间的界面堆积,提高QDs中激子辐射复合的比例。此外,C8-BTBT层还有利于提高QDs薄膜的均匀性,具体的机制如图7(d)所示。对于具有co-HTLs的器件,C8-BTBT具有较高的空穴迁移率,降低了HTL/EML界面势垒,使空穴更容易进入EML进行辐射复合,并降低漏电流,具有很强的适用性和广泛的应用范围,并可与其他方案结合来提高器件的性能。

在制备过程中同时使用co-HTLs和掺杂空穴传输层也是QLEDs开发的一种思路。Zhang等人^[102]采用在PVK宿主中加入天蓝色的4,5-二(9H-咔唑-9-基)邻苯二腈(2CzPN)TADF材料制备co-HTLs结构,如图7(e)所示。泄漏到PVK层的电子会被2CzPN捕获,在2CzPN:PVK层中形成激子,激子能量可以通过福斯特共振能量转移过程有效地转移到相邻的QDs上。基于 CdSe/CdS-QDs 并通过溶液处理制备的QLEDs的 CE_{max} 为 $17.33\text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$, EQE_{max} 为12.37%,是采

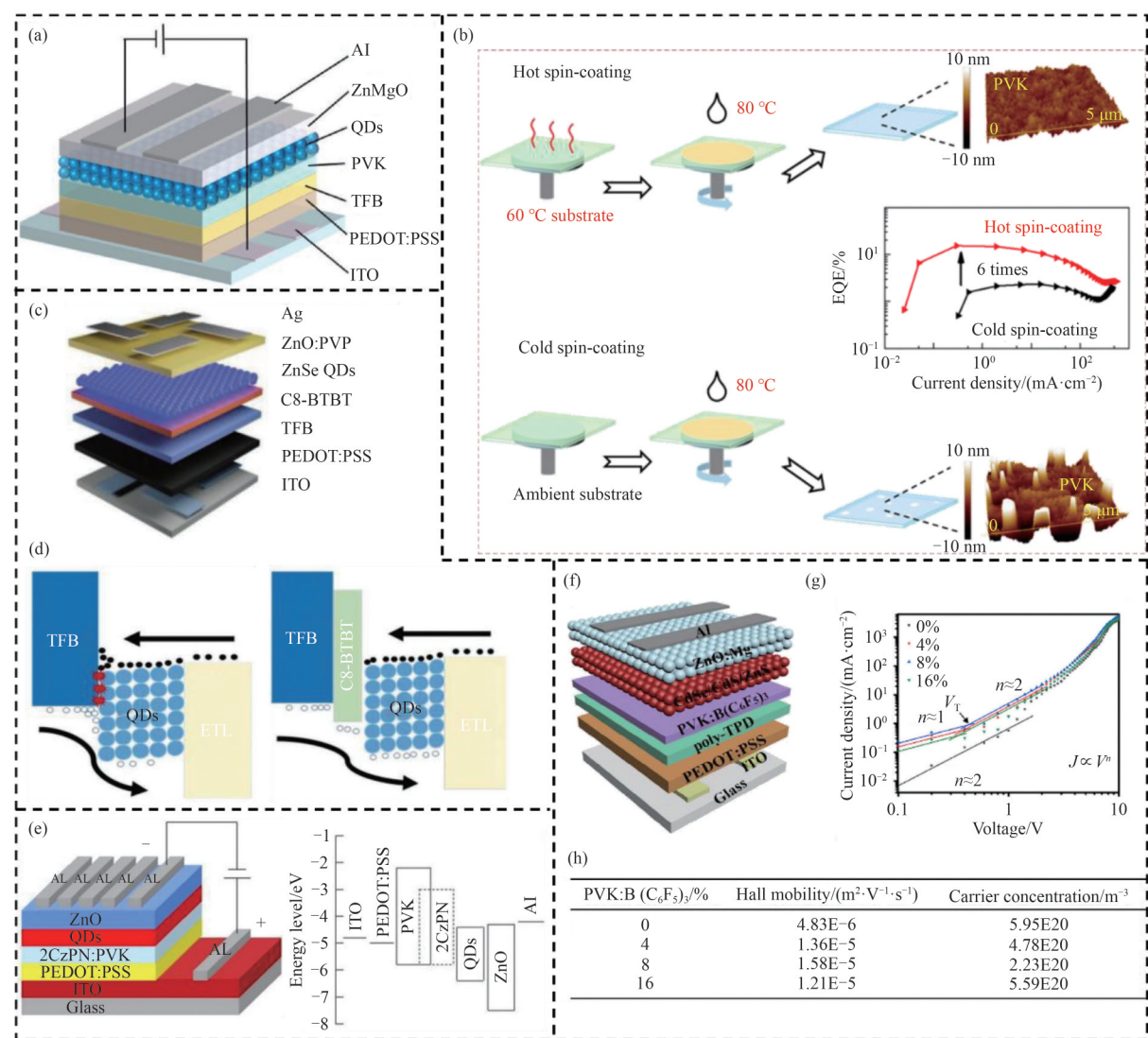


图 7 (a)不同溶剂制备 co-HTLs 的器件结构^[98]; (b)热-旋涂工艺制备 co-HTLs 的流程以及薄膜质量^[100]; (c,d)C8-BTBT 用于制备 co-HTLs 的器件结构以及作用机制^[101]; (e,f)TADF 用于制备 co-HTLs 的器件结构^[102]; (g,h)磷光材料用于制备 co-HTLs 的器件结构以及作用机制^[103]。

Fig. 7 (a) Device structures of co-HTLs prepared with different solvents^[98]; (b) Process and film quality of co-HTLs prepared by thermal-spin-coating method^[100]; (c, d) Device structures and functional mechanism of C8-BTBT for the preparation of co-HTLs^[101]; (e, f) Device structures of TADF used to prepare co-HTLs^[102]; (g, h) Phosphorescent materials used to prepare device structures of co-HTLs and the functional mechanism^[103].

用纯 PVK-HTLs 的 QLEDs 的 2 倍,且寿命更长。除采用 TADF 材料,还可以使用荧光材料掺入 PVK 中。Lan 等人在 PVK 中掺入蓝色磷光材料——双-[2-(4,6-二氟苯基)吡啶-C2,N](吡啶甲酸)铱(Ⅲ)(FIrpic),以提高 co-HTLs 器件效率^[99]。在体积混合比为 10:2 时,含有 PVK 和 FIrpic 层混合物的 co-HTLs-QLEDs 的 EQE_{max} 和 CE_{max} 分别为 12.2% 和 18.2 cd·A⁻¹,分别比未掺入 FIrpic 混合物的器件高出 30% 和 28.4%。这

些性能的提高主要归功于从 PVK:FIrpic 到 QDs 的高效非辐射能量转移,以及 PVK:FIrpic 薄膜的均匀形态。Zhang 团队在 PVK 中掺入三-(五氟苯基)硼烷路易斯酸(B(C₆F₅)₃)^[103],对 QLEDs 的性能和空穴载流子的迁移率也有类似的影响,如图 7(f)所示。通过掺杂,PVK 的能级被调制到更深的位置,进一步提高了 QLEDs 中的空穴传输能力,如图 7(g)和图 7(h)所示。改变材料的添加量,霍尔效应获得的 p 型材料的载流子迁移率

最大提高了3.3倍,使QLEDs的EQE和CE分别提高了132%和249%。

2.4 发光层和电子传输层之间的界面

为实现载流子注入的平衡,研究人员一直致力于开发新的HTLs来增强空穴注入^[16]。提高QLEDs性能的另一种方法是减少电子注入,即在ETL和EML之间引入电子阻挡层(EBL)以阻挡电子,EBL的材料主要是宽带隙或绝缘材料^[104]。Peng团队^[7]在EML和ETL^[105]之间引入绝缘的甲基丙烯酸甲酯(PMMA)层抑制电子注入,最先在红色QLEDs中实现了超20%的EQE。研究证明,PMMA层可以保持QDs的电荷中性,减少非辐射重组,延长激子的平均寿命。许多研究团队也对在QLEDs中插入PMMA进行了研究^[106],如图8(a)所示。但目前存在对PMMA厚度敏感的缺点^[107],导致器件的可重复性较差。除PMMA外,含氟聚合物(PFN^[108-109]、PFN-Br^[110]等)、聚乙烯亚胺(PEI)^[111]、聚乙烯亚胺聚氧乙烯醚(PEIE)^[112]、叔丁基二甲基氯硅烷改性聚(对苯基苯并异噻唑)(TBS-PBO)^[113]、4,4,4-三(N-咔唑基)-三苯胺(TcTa)^[114]、螺-OMeTAD^[115]和非共轭

聚合物聚(4-乙烯基吡啶)(PVPy)^[116]等也可作为EBL。具有宽带隙的氧化物也是一种常见的EBL材料。虽然GO的结构与石墨烯相似,但其杨氏模量仅为 (207.6 ± 23.4) GPa,低于石墨烯^[117]。氧化反应后,GO表面出现一些含氧官能团^[118],如—OH、羧基、—COOH和—O—。这些官能团使GO具有良好的水溶性,可以通过溶液制备均匀的薄膜,且厚度可控。基于GO的这些特性,研究人员将GO用作QLED器件的EBL,通过沉积一定厚度的GO薄膜,减少电子注入,在空穴注入不受影响的前提下,促进电荷输运平衡,提高器件性能。Yang等人根据这一原理进行了研究^[119],器件结构和能带排列如图8(b)和图8(c)所示。与通常用作EBL的聚合物相比,具有特殊层状二维结构的GO更有利于控制旋涂薄膜的厚度,利用绝缘特性可以有效抑制电子注入,实现电荷平衡,抑制激子淬灭。这种带有GO电子阻挡层的独特结构为QLEDs能带调整提供了一种有效的策略,实验结果如图8(d)所示。多种氧化物亦可充当电子阻挡层,如 Al_2O_3 、 TiO_2 、 Cs_2O_3 ^[92]和 CaMoO_4 ^[120]。氟化锂也有类似的效果^[121]。

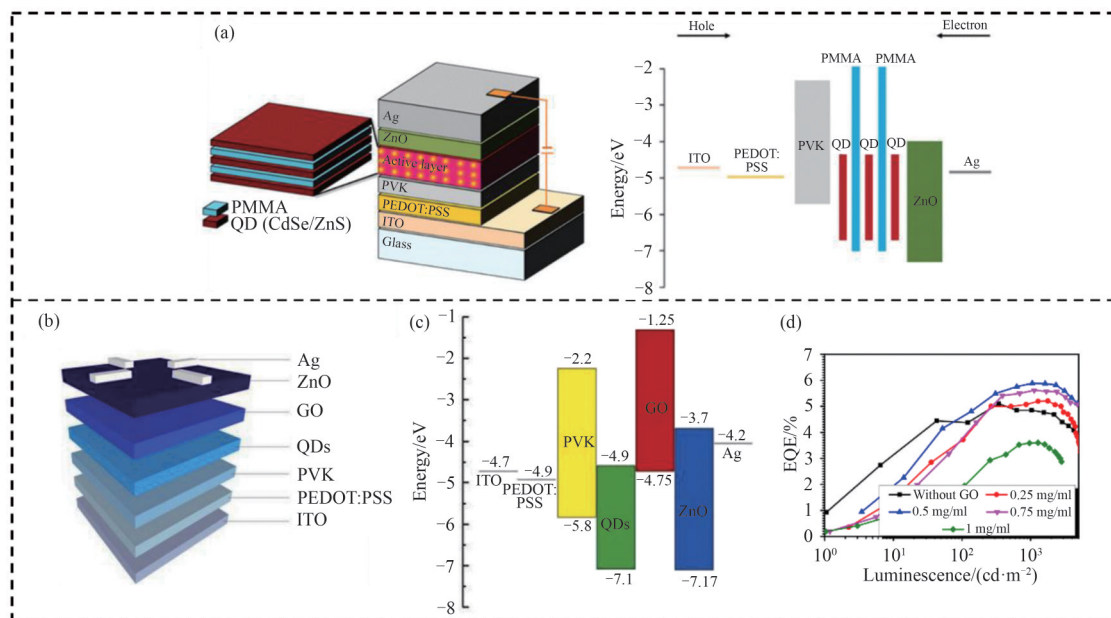


图8 (a)PMMA充当界面修饰层的器件结构及机理探索^[106]; (b~d) GO充当界面修饰层的器件结构及机理探索^[119]。
Fig.8 (a) Structural and mechanistic exploration of devices with PMMA acting as an interface modification layer^[106];
(b~d) Structural and mechanistic exploration of devices with GO acting as an interface modification layer^[119].

2.5 电子传输层和电极之间的界面

由于氧化锌纳米颗粒(ZnO-NPs)具有高迁

移率及与QDs匹配的能带排列,由其制成的QLEDs可以实现高性能,因此ZnO-NPs被广泛

用作 QLEDs 的 ETL^[122-125]。然而, ZnO-NPs 的表面化学活性^[126]导致了 QLEDs 的正老化现象^[127-131],使器件的存储稳定性极差^[132]。Holloway 等人首次提出了正老化的概念^[127]。这种现象意味着 QLEDs 的效率会随着时间的推移而提高,对于发射型显示器来说,这是不可接受的。目前的研究认为, ZnO-NPs 与酸性封装树脂之间的化学反应导致了这种现象^[127], Zhang 等人扩展了这一模型^[128]。此后, Chen^[130]等人发现,氧化锌镁 (ZnMgO) 的缺陷来自氢氧化锌 ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) 或氧空位,并提出空穴泄漏通道存在的机理。同时也指出,在老化过程中,这些缺陷会与树脂的酸性产物发生反应而被钝化,从而降低漏电流,提高效率。QLED 正向老化现象的内部机理还有待进一步研究。目前,为提升器件性能对 ETL 表面进行修饰^[133],以缓解该现象是必要的。

ZnO-NPs 表面酸或碱处理是改性界面的一种手段^[134],乙醇处理也是一种重要方法^[135]。这些处理方法主要是调节 ZnO-NPs 表面的一OH 和氧空位。用溶液法沉积薄膜时会出现颗粒团聚,从而改变薄膜的质量,影响器件的性能。Ji 和 Zhang 等人通过溶剂蒸汽退火 (SVA) 获得了光滑的氧化锡纳米颗粒 (SnO_2 -NPs——可以代替 ZnO-NPs) 薄膜^[136]。在 SVA 中, SnO_2 被置于充满乙醇蒸汽的玻璃培养皿中进行热退火处理,见图 9(a)。退火过程中, SnO_2 -NPs 在乙醇气氛中重新排列,大幅降低了薄膜的粗糙度。如图 9(b) 所示,经过 SVA 处理后, SnO_2 -NPs 薄膜的均方根粗糙度从 1.40 nm 降至 0.93 nm。孔隙和气泡的减少使 SnO_2 -NPs 表面特性得到改善。与未经过 SVA 处理的 QLEDs 相比,经过 SVA 处理的 QLEDs 的亮度和 CE 分别提高了 25.3% 和 36.6%,此外,器件的稳定性也得到了进一步提高。尽管该领域已展开大量研究,但通过优化 SnO_2 -NPs 的均匀性和电子迁移率来提高 QLEDs 的整体性能仍有很大的空间和潜力。

从 QLED 的发展历程来看,我们有必要开发既能提高 ZnO-NPs 的能级,又能使其缺陷钝化的技术。基于此,研究人员提出了 ZnO-NPs 表面改性的策略。如图 9(c) 所示, Yang 等人利用丙烯酸酯官能团对氧化锌镁纳米颗粒 (ZnMgO -NPs)^[137]进行了表面改性,其近似为用丙烯酸酯

修饰 ZnMgO-NPs 的界面,在减少界面激子淬灭和平衡器件电荷注入方面发挥了重要作用。ZnMgO-NPs 表面丙烯酸酯的官能化减少了一OH 基团和氧空位的数量,从而抑制了激子淬灭。由于偶极效应,丙烯酸酯能诱导 ETL 的能级逐渐升高,载流子注入更加均衡。得益于这两个方面,采用最佳优化比例的丙烯酸酯官能化 ZnMgO-NPs 制备的红色 InP-QLEDs 的 EQE_{max} 为 12.0%,最大亮度为 $16\,594\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$,如图 9(e) 所示。Du 研究团队也做了类似的工作^[138]。他们使用 EDTAK 对 ZnO-NPs 进行改性,并将其应用于蓝色-QLEDs。结果表明,EDTAK 能显著钝化 ZnO-NPs 的一些缺陷,如一OH 和氧空位,从而减轻激子淬灭。QLEDs 的峰值亮度为 $20\,060\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$,EQE 值为 16.31%。与对照器件相比,工作稳定性 ($T_{50}@100\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$) 从 170 h 提高到 1 685 h,提高了 10 倍。此外,研究人员还采用二胺四乙酸 (EDTA, 一种强螯合剂) 对 ZnO-NPs 进行了改性^[139]。

有研究表明,真正驱动 QLEDs 正向老化的是器件内部反应产生的水^[140]。当水分子被 ZnMgO 表面的缺陷捕获时发生化学反应,有效钝化缺陷并抑制漏电流、提升复合效率,从而显著提高器件效率与均匀性。基于此,为实现 ZnMgO 缺陷的快速钝化,南方科技大学的陈树明研究团队开发了一种简单可控的液相水处理方法^[141],如图 9(f) 所示:将乙醇和水以一定比例混合,并将其旋涂于 ZnMgO 表面,之后在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下退火 1 min。这一机制使得器件在初始阶段即完成缺陷钝化并展现出 $55.21\text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 的功率效率和 26% 的 EQE,分别为未处理器件的 2.04 倍和 1.67 倍。同时,在多日存储后性能仍高度稳定,正向老化现象被完全消除,如图 9(g) 所示。研究人员对此的评价是:该工作不仅明确指出水是正向老化的化学驱动力,更为实现高性能、可量产的稳定 QLEDs 提供了可行路径。对器件正老化的研究可以从不同角度切入,在此不过多赘述。后续研究拟通过引入界面修饰层,在器件内部构建附加电容以存储注入载流子,进而改善器件的扫描老化特性^[142]。

随着 QLEDs 的应用领域从传统的直视显示器扩展到基于投影的新型显示和照明技术,器件

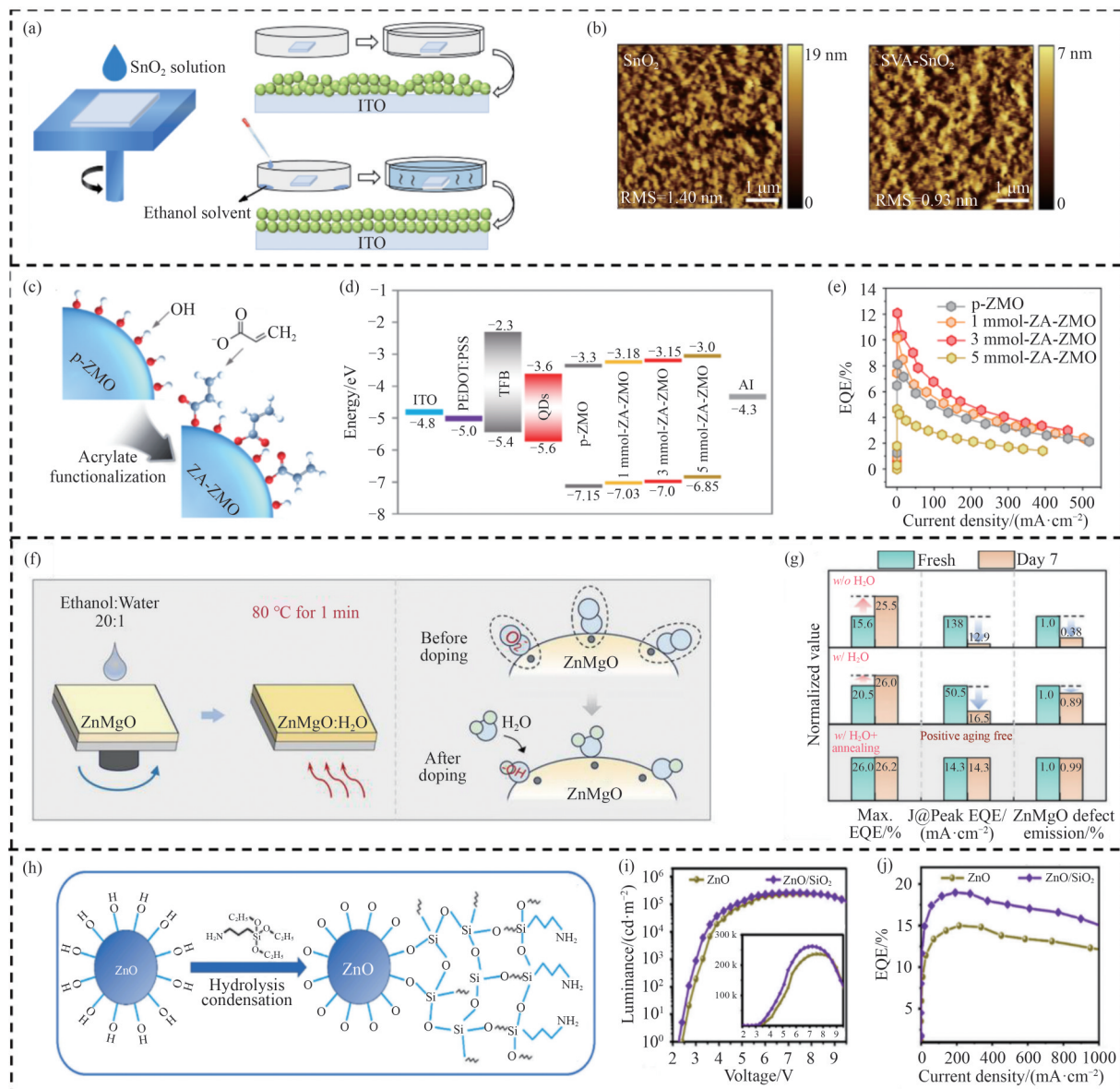


图9 (a,b)乙醇蒸汽退火处理SnO₂表面的处理流程以及薄膜质量变化^[136]; (c,d)丙烯酸酯处理ZnMgO表面的反应机制以及器件性能图^[137]; (f,g)水处理ZnMgO表面处理流程以及器件性能^[141]; (h~j) APTES处理ZnO表面的反应机制以及器件性能图^[146]。

Fig. 9 (a, b) Processing flow of ethanol-SVA treatment of SnO₂ surface and film quality changes^[136]; (c, d) Reaction mechanism of acrylate treatment of ZnMgO surface as well as device performance diagram^[137]; (f, g) Diagram of water-treated ZnMgO surface and device performance^[141]; (h~j) Reaction mechanism of APTES-treated ZnO surface and device performance diagram^[146].

需兼顾高亮度与高效率,目前现有器件很难实现。除前文所述原因外,电荷注入不平衡和严重的界面激子淬灭也是重要制约因素^[143-145]。Jin等人报道了一种简单有效的ETL界面修饰策略^[146],将3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)以一定比例加入到ZnO-NPs溶液中,通过原位法形成ZnO/SiO₂-准-核/壳结构,如图9(h)所示,此时形成了

SiO₂的界面层。在制备的器件中,载流子注入更加平衡,界面激子淬灭也得到抑制。与未混合APTES的对照器件相比,其效率和亮度都有很大提高,最终实现了EQE_{max}为19.0%的QLEDs,如图9(i)所示。在7 000~245 000 cd·m⁻²的亮度范围内,仍能保持高于15%的EQE,这大幅超过了照明应用中同时要求的亮度和EQE阈值^[6],如

图 9(j) 所示, 这一结果促进了 QLEDs 商业化。一些研究人员使用 APTMS(3-氨丙基三甲氧基硅烷)也达到了同样的效果^[147]。但 ZnO-NPs 的不稳定性可能会给大规模合成和 QLEDs 器件的图案化带来挑战^[126,148], 严重限制 QLEDs 在平板显示器中的实际应用, 对此应进行更深入的研究。

3 结 论

本综述总结了通过界面修饰策略提高 QLEDs 性能的研究进展。已有的研究结果表明, 界面修饰策略不仅能有效促进载流子的注入

平衡, 还可抑制 EML 中激子淬灭, 减少器件非辐射复合, 进而提高器件稳定性。尽管当前的研究已经取得了出色的进步, 但 QLEDs 仍有许多问题亟待解决, 如稳定性问题(包括存储稳定性以及扫描稳定性)、寿命问题以及环保问题。器件中存在的正老化效应、蓝光器件寿命短以及存在重金属元素问题对 QLEDs 的商业化道路提出了严重的挑战, 为此, 研究者提出了一些解决方案, 如 ZnO 的水处理^[141]以及用 ZnSe 和 InP^[149]代替 Cd-基量子点等, 但若要从源头解决上述问题, 深入了解 QLEDs 内部机理至关重要, 也是我们今后的研究方向, 促进 OLEDs 的发展。

参 考 文 献:

- [1] MURRAY C B, KAGAN C R, BAWENDI M G. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies [J]. *Annual Review of Materials Science*, 2000, 30: 545-610.
- [2] KAGAN C R, LIFSHITZ E, SARGENT E H, *et al.* Building devices from colloidal quantum dots [J]. *Science*, 2016, 353(6302): aac5523.
- [3] SUN Q J, WANG Y A, LI L S, *et al.* Bright, multicoloured light-emitting diodes based on quantum dots [J]. *Nature Photonics*, 2007, 1(12): 717-722.
- [4] SHIRASAKI Y, SUPRAN G J, BAWENDI M G, *et al.* Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies [J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(1): 13-23.
- [5] CHEN O, ZHAO J, CHAUHAN V P, *et al.* Compact high-quality CdSe-CdS core-shell nanocrystals with narrow emission linewidths and suppressed blinking [J]. *Nature Materials*, 2013, 12(5): 445-451.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] YANG Y X, ZHENG Y, CAO W R, *et al.* High-efficiency light-emitting devices based on quantum dots with tailored nanostructures [J]. *Nature Photonics*, 2015, 9(4): 259-266.
- [9] 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]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(42): 1704278.
- [10] LIN J, DAI X L, LIANG X Y, *et al.* High-performance quantum-dot light-emitting diodes using NiO_x hole-injection layers with a high and stable work function [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(5): 1907265.
- [11] MENG T T, ZHENG Y T, ZHAO D L, *et al.* Ultrahigh-resolution quantum-dot light-emitting diodes [J]. *Nature Photonics*, 2022, 16(4): 297-303.
- [12] 赵芳青, 郝建华, 王恺. 无镉无铅环保型蓝光量子点及其发光二极管器件 [J]. *液晶与显示*, 2021, 36(1): 203-215.
ZHAO F, HAO J, WANG K, *et al.* Cadmium-free and lead-free environment-friendly blue quantum dots and light-emitting diodes [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2021, 36(1): 203-215. (in Chinese)
- [13] LIU Y T, SUN Y Y, YAN X H, *et al.* Realizing low voltage-driven bright and stable quantum dot light-emitting diodes through energy landscape flattening [J]. *Light: Science & Applications*, 2025, 14(1): 50.
- [14] 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.

- [15] SONG J J, WANG O Y, SHEN H B, *et al.* Over 30% external quantum efficiency light-emitting diodes by engineering quantum dot-assisted energy level match for hole transport layer [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(33): 1808377.
- [16] DENG Y Z, 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.
- [17] JANG E, JANG H. Review: quantum dot light-emitting diodes [J]. *Chemical Reviews*, 2023, 123(8): 4663-4692.
- [18] ZHANG W J, LI B, CHANG C, *et al.* Stable and efficient pure blue quantum-dot LEDs enabled by inserting an anti-oxidation layer [J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 783.
- [19] BI Y H, SUN J H, CAO S, *et al.* Highly efficient and eco-friendly green quantum dot light-emitting diodes through interfacial potential grading [J]. *Nature Communications*, 2025, 16(1): 1945.
- [20] LI M L, BAO H, GAO P L, *et al.* The stability challenges in developing QLED based display technology [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2025, 16(39): 10058-10070.
- [21] LI H T, WANG J M, CHEN S M. Face-to-face integrated tandem quantum-dot LEDs with high performance and multifunctionality [J]. *Light: Science & Applications*, 2025, 14(1): 171.
- [22] JIA Y Y, LI H, GUO N, *et al.* Long-range order enhance performance of patterned blue quantum dot light-emitting diodes [J]. *Nature Communications*, 2025, 16(1): 7643.
- [23] LI Z H, SONG J J, LI A M, *et al.* Improving the performance of quantum dot light-emitting diodes by tailoring QD emitters [J]. *Nanoscale*, 2023, 15(8): 3585-3593.
- [24] PHILLIPS J M, KWO J, THOMAS G A, *et al.* Transparent conducting thin films of GaInO₃ [J]. *Applied Physics Letters*, 1994, 65(1): 115-117.
- [25] CUI J, WANG A, EDLEMAN N L, *et al.* Indium tin oxide alternatives-high work function transparent conducting oxides as anodes for organic light-emitting diodes [J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(19): 1476-1480.
- [26] TANG Z B, LIN J, WANG L S, *et al.* Inverted structural quantum dot light-emitting diodes based on Al-doped ZnO electrode [J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(36): 365201.
- [27] GAO P L, JIANG J, SONG Y M, *et al.* Efficient hole injection from indium tin oxide in quantum-dot light-emitting diodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(35): 2503467.
- [28] TAN Z, VAYNZOF Y, CREDGINGTON D, *et al.* In-situ switching from barrier-limited to ohmic anodes for efficient organic optoelectronics [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(20): 3051-3058.
- [29] SONG W J, SO S K, WANG D Y, *et al.* Angle dependent X-ray photoemission study on UV-ozone treatments of indium tin oxide [J]. *Applied Surface Science*, 2001, 177(3): 158-164.
- [30] LIU Y, HAN F, LI F S, *et al.* Inkjet-printed unclonable quantum dot fluorescent anti-counterfeiting labels with artificial intelligence authentication [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 2409.
- [31] KIM J S, GRANSTRÖM M, FRIEND R H, *et al.* Indium-tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric light-emitting diodes: the relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance [J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, 84(12): 6859-6870.
- [32] WON Y H, CHO O, KIM T, *et al.* Highly efficient and stable InP/ZnSe/ZnS quantum dot light-emitting diodes [J]. *Nature*, 2019, 575(7784): 634-638.
- [33] MASON M G, HUNG L S, TANG C W, *et al.* Characterization of treated indium-tin-oxide surfaces used in electroluminescent devices [J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, 86(3): 1688-1692.
- [34] WU C C, WU C I, STURM J C, *et al.* Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: an effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices [J]. *Applied Physics Letters*, 1997, 70(11): 1348-1350.
- [35] ZHOU Y H, FUENTES-HERNANDEZ C, SHIM J, *et al.* A universal method to produce low-work function electrodes for organic electronics [J]. *Science*, 2012, 336(6079): 327-332.
- [36] LI J, LOU Z Z, LI B J. Nanostructured materials with localized surface plasmon resonance for photocatalysis [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(3): 1154-1168.

- [37] WANG D Y, WANG I S, HUANG I S, *et al.* Quantum dot light-emitting diode using solution-processable graphene oxide as the anode interfacial layer [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(18): 10181-10185.
- [38] SANCHEZ C, ARRIBART H, GIRAUD GUILLE M M. Biomimetism and bioinspiration as tools for the design of innovative materials and systems [J]. *Nature Materials*, 2005, 4(4): 277-288.
- [39] BAE W G, KIM H N, KIM D, *et al.* 25th anniversary article: scalable multiscale patterned structures inspired by nature: the role of hierarchy [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(5): 675-700.
- [40] ZHAO D L, ZHENG Y T, MENG T T, *et al.* Efficient quantum dot light-emitting diodes with ultra-homogeneous and highly ordered quantum dot monolayer [J]. *Science China Materials*, 2022, 65(3): 757-763.
- [41] LIN J Y, HSU F C, CHAO Y C, *et al.* Self-assembled monolayer for low-power-consumption, long-term-stability, and high-efficiency quantum dot light-emitting diodes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(21): 25744-25751.
- [42] NÜESCH F, ROTHBERG L J, FORSYTHE E W, *et al.* A photoelectron spectroscopy study on the indium tin oxide treatment by acids and bases [J]. *Applied Physics Letters*, 1999, 74(6): 880-882.
- [43] STEIM R, KOGLER F R, BRABEC C J. Interface materials for organic solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(13): 2499-2512.
- [44] WANG G F, TAO X M, WANG R X. Fabrication and characterization of OLEDs using PEDOT:PSS and MWCNT nanocomposites [J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68(14): 2837-2841.
- [45] STEIRER K X, REESE M O, RUPERT B L, *et al.* Ultrasonic spray deposition for production of organic solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93(4): 447-453.
- [46] KYAW A K K, WANG D H, GUPTA V, *et al.* Efficient solution-processed small-molecule solar cells with inverted structure [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(17): 2397-2402.
- [47] SHI H, LIU C C, JIANG Q L, *et al.* Effective approaches to improve the electrical conductivity of PEDOT:PSS: a review [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2015, 1(4): 1500017.
- [48] CAMERON J, SKABARA P J. The damaging effects of the acidity in PEDOT:PSS on semiconductor device performance and solutions based on non-acidic alternatives [J]. *Materials Horizons*, 2020, 7(7): 1759-1772.
- [49] GROENENDAAL L, JONAS F, FREITAG D, *et al.* Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future [J]. *Advanced Materials*, 2000, 12(7): 481-494.
- [50] KIM N, KEE S, LEE S H, *et al.* Highly conductive PEDOT:PSS nanofibrils induced by solution-processed crystallization [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(14): 2268-2272.
- [51] XIA Y J, SUN K, OUYANG J Y. Solution-processed metallic conducting polymer films as transparent electrode of optoelectronic devices [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(18): 2436-2440.
- [52] WU X K, LIU J, HE G F. A highly conductive PEDOT:PSS film with the dipping treatment by hydroiodic acid as anode for organic light emitting diode [J]. *Organic Electronics*, 2015, 22: 160-165.
- [53] MA J H, KIM M G, JEONG J H, *et al.* Highly efficient ITO-free quantum-dot light emitting diodes via solution-processed PEDOT:PSS semitransparent electrode [J]. *Materials*, 2023, 16(11): 4053.
- [54] HEEGER A J. Nobel lecture: semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2001, 73(3): 681-700.
- [55] FABRETTO M V, EVANS D R, MUELLER M, *et al.* Polymeric material with metal-like conductivity for next generation organic electronic devices [J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(20): 3998-4003.
- [56] KIM E G, BRÉDAS J L. Electronic evolution of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT): from the isolated chain to the pristine and heavily doped crystals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(50): 16880-16889.
- [57] KIM N, LEE B H, CHOI D, *et al.* Role of interchain coupling in the metallic state of conducting polymers [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109(10): 106405.
- [58] TANG H R, BAI Y Q, ZHAO H Y, *et al.* Interface engineering for highly efficient organic solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(16): 2212236.
- [59] ASHIZAWA S, HORIKAWA R, OKUZAKI H. Effects of solvent on carrier transport in poly(3,4-

- ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) [J]. *Synthetic Metals*, 2005, 153(1/3): 5-8.
- [60] ALEMU D, WEI H Y, HO K C, *et al.* Highly conductive PEDOT:PSS electrode by simple film treatment with methanol for ITO-free polymer solar cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(11): 9662-9671.
- [61] OUYANG J, CHU C W, CHEN F F, *et al.* High-conductivity poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulfonate) film and its application in polymer optoelectronic devices [J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(2): 203-208.
- [62] KIM Y H, SACHSE C, MACHALA M L, *et al.* Highly conductive PEDOT:PSS electrode with optimized solvent and thermal post-treatment for ITO-free organic solar cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(6): 1076-1081.
- [63] NA S I, KIM S S, JO J, *et al.* Efficient and flexible ITO-free organic solar cells using highly conductive polymer anodes [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(21): 4061-4067.
- [64] ALESHIN A, KIEBOOMS R, MENON R, *et al.* Electronic transport in doped poly-(3,4-ethylenedioxythiophene) near the metal-insulator transition [J]. *Synthetic Metals*, 1997, 90(1): 61-68.
- [65] LANG U, MÜLLER E, NAUJOKS N, *et al.* Microscopical investigations of PEDOT:PSS thin films [J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(8): 1215-1220.
- [66] LIAO Z B, MALLEM K, PRODANOV M F, *et al.* Ultralow roll-off quantum dot light-emitting diodes using engineered carrier injection layer [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(47): 2303950.
- [67] WANG J, LI Q, LI K C, *et al.* Ultra-high electrical conductivity in filler-free polymeric hydrogels toward thermoelectrics and electromagnetic interference shielding [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(12): 2109904.
- [68] ZHOU Y F, YUAN Y B, CAO L F, *et al.* Improved stability of OLEDs with mild oxygen plasma treated PEDOT:PSS [J]. *Journal of Luminescence*, 2007, 122-123: 602-604.
- [69] LIU S Y, LIU R, CHEN Y, *et al.* Nickel oxide hole injection/transport layers for efficient solution-processed organic light-emitting diodes [J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(15): 4528-4534.
- [70] YE Y X, ZHENG X R, CHEN D S, *et al.* Design of the hole-injection/hole-transport interfaces for stable quantum-dot light-emitting diodes [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(12): 4649-4654.
- [71] CHO N K, LEE S M, SONG K, *et al.* Enhanced quantum-dot light-emitting diodes using gold nanorods [J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2015, 67(9): 1667-1671.
- [72] PAN J Y, CHEN J, ZHAO D W, *et al.* Surface plasmon-enhanced quantum dot light-emitting diodes by incorporating gold nanoparticles [J]. *Optics Express*, 2016, 24(2): A33-A43.
- [73] ZHONG Z M, QUAN H L, ZHANG J, *et al.* Improving the performance of quantum dot light-emitting diodes by the enrichment of a fluorinated component on top of a hole transport layer [J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2023, 5(11): 6452-6458.
- [74] CHANG J H, PARK P, JUNG H, *et al.* Unraveling the origin of operational instability of quantum dot based light-emitting diodes [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(10): 10231-10239.
- [75] CAO W R, XIANG C Y, YANG Y X, *et al.* Highly stable QLEDs with improved hole injection via quantum dot structure tailoring [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 2608.
- [76] LI J, DEWI H A, WANG H, *et al.* Co-evaporated MAPbI₃ with graded fermi levels enables highly performing, scalable, and flexible p-i-n perovskite solar cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(42): 2103252.
- [77] SAWATZKY G A, ALLEN J W. Magnitude and origin of the band gap in NiO [J]. *Physical Review Letters*, 1984, 53(24): 2339-2342.
- [78] JIANG F, CHOY W C H, LI X C, *et al.* Post-treatment-free solution-processed non-stoichiometric NiO_x nanoparticles for efficient hole-transport layers of organic optoelectronic devices [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(18): 2930-2937.
- [79] HU H L, ZHU J G, CHEN M S, *et al.* Inkjet-printed p-type nickel oxide thin-film transistor [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 441: 295-302.
- [80] CHEN W, WU Y Z, YUE Y F, *et al.* Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers [J]. *Science*, 2015, 350(6263): 944-948.

- [81] YU S, XIONG Z, ZHOU H, *et al.* Homogenized NiO_x nanoparticles for improved hole transport in inverted perovskite solar cells [J]. *Science*, 2023, 382(6677): 1399-1404.
- [82] XU M P, CHEN D S, LIN J, *et al.* Quantum-dot light-emitting diodes with Fermi-level pinning at the hole-injection/hole-transporting interfaces [J]. *Nano Research*, 2022, 15(8): 7453-7459.
- [83] LEVINE I, AL-ASHOURI A, MUSIIENKO A, *et al.* Charge transfer rates and electron trapping at buried interfaces of perovskite solar cells [J]. *Joule*, 2021, 5(11): 2915-2933.
- [84] ZUO L J, GU Z W, YE T, *et al.* Enhanced photovoltaic performance of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells through interfacial engineering using self-assembling monolayer [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(7): 2674-2679.
- [85] CAI F S, LI M, ZHOU Y M, *et al.* Dipole-tunable interfacial engineering strategy for high-performance all-inorganic red quantum-dot light-emitting diodes [J]. *Nano Energy*, 2024, 119: 109050.
- [86] AL-ASHOURI A, MAGOMEDOV A, ROB M, *et al.* Conformal monolayer contacts with lossless interfaces for perovskite single junction and monolithic tandem solar cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(11): 3356-3369.
- [87] CHEN S R, ZHANG Q H, RONG D K, *et al.* Braiding lateral morphotropic grain boundaries in homogenetic oxides [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(2): 2206961.
- [88] DAVIDSON-HALL T, AZIZ H. Perspective: toward highly stable electroluminescent quantum dot light-emitting devices in the visible range [J]. *Applied Physics Letters*, 2020, 116(1): 010502.
- [89] MURALI K R, THIRUMOORTHY P. Characteristics of sol-gel deposited alumina films [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 500(1): 93-95.
- [90] 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 Letters*, 2020, 41(9): 1384-1387.
- [91] XU Q L, LI X Y, LIN Q L, *et al.* Improved efficiency of all-inorganic quantum-dot light-emitting diodes via interface engineering [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 265.
- [92] ZHANG H, SUI N, CHI X C, *et al.* Ultrastable quantum-dot light-emitting diodes by suppression of leakage current and exciton quenching processes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(45): 31385-31391.
- [93] WANG F F, HUA Q Z, LIN Q L, *et al.* High-performance blue quantum-dot light-emitting diodes by alleviating electron trapping [J]. *Advanced Optical Materials*, 2022, 10(13): 2200319.
- [94] SUN Q J, SUBRAMANYAM G, DAI L M, *et al.* Highly efficient quantum-dot light-emitting diodes with DNA-CTMA as a combined hole-transporting and electron-blocking layer [J]. *ACS Nano*, 2009, 3(3): 737-743.
- [95] LIU Y, JIANG C B, SONG C, *et al.* Highly efficient all-solution processed inverted quantum dots based light emitting diodes [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(2): 1564-1570.
- [96] 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.
- [97] ZHENG L L, ZHAI G M, ZHANG Y, *et al.* Solution-processed blue quantum-dot light-emitting diodes based on double hole transport layers: charge injection balance, solvent erosion control and performance improvement [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2020, 140: 106460.
- [98] CHEN J F, SONG D D, ZHAO S L, *et al.* Highly efficient all-solution processed blue quantum dot light-emitting diodes based on balanced charge injection achieved by double hole transport layers [J]. *Organic Electronics*, 2021, 94: 106169.
- [99] LAN L H, LIU B C, TAO H, *et al.* Preparation of efficient quantum dot light-emitting diodes by balancing charge injection and sensitizing emitting layer with phosphorescent dye [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(19): 5755-5763.
- [100] CHEN H T, DING K, FAN L W, *et al.* All-solution-processed quantum dot light emitting diodes based on double hole transport layers by hot spin-coating with highly efficient and low turn-on voltage [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(34): 29076-29082.
- [101] LUO Z Q, YU Y S, YANG K Y, *et al.* High-performance cadmium-free blue quantum dot light-emitting devices

- with stepwise double hole-transport layers [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2023, 9(3): 2200970.
- [102] ZHANG Y N, LIU Y S, YAN M M, *et al.* Efficient quantum-dot light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence emitters as exciton harvesters [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(8): 7435-7441.
- [103] YANG M, ZHANG Q, ZHANG W J, *et al.* Enhanced hole transport by doping of a lewis acid to Poly(9-vinylcarbazole) for high efficient quantum dot light-emitting diodes [J]. *Organic Electronics*, 2020, 85: 105875.
- [104] GUO Y, HUANG L K, WANG C F, *et al.* Advances on the application of wide band-gap insulating materials in perovskite solar cells [J]. *Small Methods*, 2023, 7(9): 2300377.
- [105] LIN Q L, WANG L, LI Z H, *et al.* Nonblinking quantum-dot-based blue light-emitting diodes with high efficiency and a balanced charge-injection process [J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(3): 939-946.
- [106] RAHMATI M, DAYNEKO S, PAHLEVANI M, *et al.* Highly efficient quantum dot light-emitting diodes by inserting multiple poly(methyl methacrylate) as electron-blocking layers [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(50): 1906742.
- [107] ZVAIGZNE M, ALEXANDROV A, TKACH A, *et al.* Optimizing the PMMA electron-blocking layer of quantum dot light-emitting diodes [J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(8): 2014.
- [108] FU S G, YIN X J, TANG Y, *et al.* Tuning the structures of polypyridinium salts as bifunctional cathode interfacial layers for all-solution-processed red quantum-dot light-emitting diodes [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(4): 107411.
- [109] LIM J, PARK M, BAE W K, *et al.* Highly efficient cadmium-free quantum dot light-emitting diodes enabled by the direct formation of excitons within InP@ZnSeS quantum dots [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(10): 9019-9026.
- [110] HU Z C, ZHANG X, YIN Q W, *et al.* Highly efficient photocatalytic hydrogen evolution from water-soluble conjugated polyelectrolytes [J]. *Nano Energy*, 2019, 60: 775-783.
- [111] 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 Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(23): 20231-20238.
- [112] 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.
- [113] JIN X, CHANG C, ZHAO W F, *et al.* Balancing the electron and hole transfer for efficient quantum dot light-emitting diodes by employing a versatile organic electron-blocking layer [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(18): 15803-15811.
- [114] PENG H R, WANG W G, CHEN S M. Efficient quantum-dot light-emitting diodes with 4, 4, 4-tris (N-carbazolyl)-triphenylamine (TcTa) electron-blocking layer [J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2015, 36(4): 369-371.
- [115] ZHANG W J, YANG L, ZHANG Q B, *et al.* CdSe/ZnS quantum-dot light-emitting diodes with spiro-OMeTAD as buffer layer [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2019, 66(11): 4901-4906.
- [116] YUN J, KIM J, JANG H K, *et al.* Controlling charge balance using non-conjugated polymer interlayer in quantum dot light-emitting diodes [J]. *Organic Electronics*, 2017, 50: 82-86.
- [117] LI X M, RUI M C, SONG J Z, *et al.* Carbon and graphene quantum dots for optoelectronic and energy devices: a review [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(31): 4929-4947.
- [118] QIAN Z S, SHAN X Y, CHAI L J, *et al.* A fluorescent nanosensor based on graphene quantum dots-aptamer probe and graphene oxide platform for detection of lead (II) ion [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 68: 225-231.
- [119] YANG Z X, ZHENG K, LU G Z, *et al.* Easily controlled 2D GO film as electronic barrier layer to realize charge transport equilibrium of QLED with greatly enhanced EQE [J]. *Organic Electronics*, 2020, 83: 105761.
- [120] LIU M X, LIN C, LI H W, *et al.* Positive aging-free SnO₂-based quantum dot light-emitting diodes with average external quantum efficiency exceeding 24% [J]. *Advanced Functional Materials*, 2025: e15270.
- [121] QU X W, ZHANG N, CAI R, *et al.* Improving blue quantum dot light-emitting diodes by a lithium fluoride interfacial layer [J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 114(7): 071101.

- [122] CHO K S, LEE E K, JOO W J, *et al.* High-performance crosslinked colloidal quantum-dot light-emitting diodes [J]. *Nature Photonics*, 2009, 3(6): 341-345.
- [123] QIAN L, ZHENG Y, XUE J G, *et al.* Stable and efficient quantum-dot light-emitting diodes based on solution-processed multilayer structures [J]. *Nature Photonics*, 2011, 5(9): 543-548.
- [124] WU Z H, LIU P, ZHANG W D, *et al.* Development of InP quantum dot-based light-emitting diodes [J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(4): 1095-1106.
- [125] CHEN B, LI D Y, WANG F. InP quantum dots: synthesis and lighting applications [J]. *Small*, 2020, 16(32): 2002454.
- [126] LIANG X Y, BAI S, WANG X, *et al.* Colloidal metal oxide nanocrystals as charge transporting layers for solution-processed light-emitting diodes and solar cells [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(6): 1730-1759.
- [127] ACHARYA K P, TITOV A, HYVONEN J, *et al.* High efficiency quantum dot light emitting diodes from positive aging [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(38): 14451-14457.
- [128] ZHANG W J, CHEN X T, MA Y H, *et al.* Positive aging effect of ZnO nanoparticles induced by surface stabilization [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(15): 5863-5870.
- [129] CHEN D S, CHEN D, DAI X L, *et al.* Shelf-stable quantum-dot light-emitting diodes with high operational performance [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(52): 2006178.
- [130] CHEN Z N, SU Q, QIN Z Y, *et al.* Effect and mechanism of encapsulation on aging characteristics of quantum-dot light-emitting diodes [J]. *Nano Research*, 2021, 14(1): 320-327.
- [131] WANG H C, ZHANG H, CHEN H Y, *et al.* Cadmium-free InP/ZnSeS/ZnS heterostructure-based quantum dot light-emitting diodes with a ZnMgO electron transport layer and a brightness of over 10 000 cd m⁻² [J]. *Small*, 2017, 13(13): 1603962.
- [132] PU C D, DAI X L, SHU Y F, *et al.* Electrochemically-stable ligands bridge the photoluminescence-electroluminescence gap of quantum dots [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 937.
- [133] ZHANG Q K, YANG K Y, LUO C Y, *et al.* Nanosecond response perovskite quantum dot light-emitting diodes with ultra-high resolution for active display application [J]. *Light: Science & Applications*, 2025, 14(1): 285.
- [134] HAN Y F, DONG H L, PAN W, *et al.* An efficiency of 16.46% and a T₈₀ lifetime of over 4000 h for the PM6:Y6 inverted organic solar cells enabled by surface acid treatment of the zinc oxide electron transporting layer [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(15): 17869-17881.
- [135] 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]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2020, 37(2): 304-310.
- [136] 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 Applied Electronic Materials*, 2023, 5(1): 537-543.
- [137] YOON S Y, LEE Y J, YANG H, *et al.* Performance enhancement of InP quantum dot light-emitting diodes via a surface-functionalized ZnMgO electron transport layer [J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(7): 2247-2255.
- [138] CAI F S, TU Y F, TIAN D D, *et al.* Defect passivation and electron band energy regulation of a ZnO electron transport layer through synergetic bifunctional surface engineering for efficient quantum dot light-emitting diodes [J]. *Nanoscale*, 2023, 15(25): 10677-10684.
- [139] WANG Z Y, ZHU X J, FENG J S, *et al.* Antisolvent- and annealing-free deposition for highly stable efficient perovskite solar cells via modified ZnO [J]. *Advanced Science*, 2021, 8(13): 2002860.
- [140] JIN W X, HE S Y, LU X Y, *et al.* Water-induced high-performance quantum-dot light-emitting diodes [J/OL]. *Nature Photonics*, 2025.
- [141] CHEN Z N, CHEN S M. Eliminating positive aging in quantum dot light-emitting diodes by H₂O-treatment [J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(32): 2503477.
- [142] QU X W, MA J R, LIU P, *et al.* On the voltage sweep behavior of quantum dot light-emitting diode [J]. *Nano Research*, 2023, 16(4): 5511-5516.
- [143] SHIN D H, LAMPANDE R, KIM S J, *et al.* Understanding the origin of degradation of InP-quantum dot light-

- emitting diodes [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2022, 8(10): 2200256.
- [144] CHEN Z N, QIN Z Y, SU S K, *et al.* The influence of H₂O and O₂ on the optoelectronic properties of inverted quantum-dot light-emitting diodes [J]. *Nano Research*, 2021, 14(11): 4140-4145.
- [145] 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]. *Nature Communications*, 2013, 4(1): 2661.
- [146] JIN X D, YUN Z K, ZHAI G M, *et al.* ZnO/silica quasi core/shell nanoparticles as electron transport materials for high-performance quantum-dot light-emitting diodes [J]. *Ceramics International*, 2023, 49(13): 22304-22312.
- [147] WEI J F, JI G Q, ZHANG C J, *et al.* Silane-capped ZnO nanoparticles for use as the electron transport layer in inverted organic solar cells [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(6): 5518-5529.
- [148] JIANG C B, MU L, ZOU J H, *et al.* Full-color quantum dots active matrix display fabricated by ink-jet printing [J]. *Science China Chemistry*, 2017, 60(10): 1349-1355.
- [149] HOU R X, HU R R, ZHANG X T, *et al.* Simultaneous achievement of high efficiency and brightness at low bias in red InP/ZnSe/ZnSeS/ZnS quantum dot light-emitting diodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2025, 632: 236355.

作者简介:



罗承宇,男,博士研究生,2023 年于福州大学获得学士学位,主要从事量子点发光器件的制备、性能提升以及工作机理的研究。E-mail:2427884789@qq.com



李福山,男,博士,研究员,2005 年于北京大学获得博士学位,主要从事量子点光电材料与器件的研究。E-mail:fsli@fzu.edu.cn