(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 113437245 A
(43)申请公布日 2021.09.24

(21)申请号 202010207475.3

(22)申请日 2020.03.23

(71)申请人 TCL科技集团股份有限公司
地址 516006 广东省惠州市仲恺高新区惠风三路17号TCL科技大厦

(72)发明人 吴劲衡 吴龙佳 何斯纳

(74)专利代理机构 深圳中一联合知识产权代理有限公司 44414
代理人 张杨梅

(51)Int.Cl.
H01L 51/56(2006.01)
H01L 51/50(2006.01)

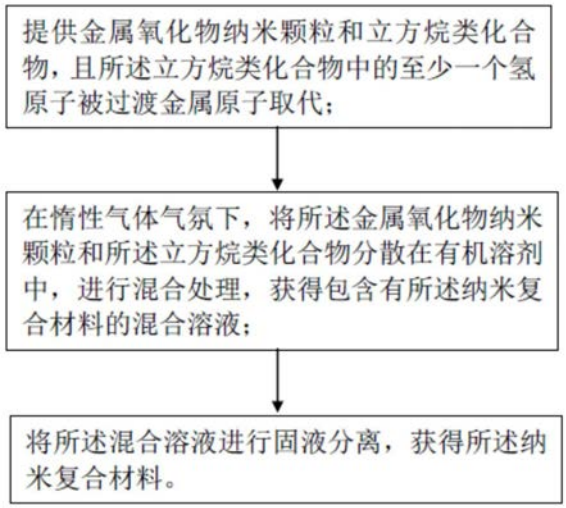
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

纳米复合材料及其制备方法、薄膜和发光二极管

(57)摘要

本发明属于显示技术领域，尤其涉及一种纳米复合材料及其制备方法、发光二极管。本发明提供的制备方法包括：提供金属氧化物纳米颗粒和立方烷类化合物，且立方烷类化合物中的至少一个氢原子被过渡金属原子取代；在惰性气体气氛下，将金属氧化物纳米颗粒和立方烷类化合物分散在有机溶剂中，进行混合处理，获得包含有纳米复合材料的混合溶液；将混合溶液进行固液分离，获得纳米复合材料。由此制得的纳米复合材料包括：金属氧化物纳米颗粒以及连接金属氧化物纳米颗粒的立方烷类化合物，提高了空穴迁移率，进而有效平衡空穴-电子传输速率。



CN 113437245 A

1.一种纳米复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

提供金属氧化物纳米颗粒和立方烷类化合物,且所述立方烷类化合物中的至少一个氢原子被过渡金属原子取代;

在惰性气体气氛下,将所述金属氧化物纳米颗粒和所述立方烷类化合物分散在有机溶剂中,进行混合处理,获得包含有所述纳米复合材料的混合溶液;

将所述混合溶液进行固液分离,获得所述纳米复合材料。

2.根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述混合处理温度为110-200摄氏度,时间为30分钟以上。

3.根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述立方烷类化合物的重量为所述金属氧化物纳米颗粒的重量的1%-5%;和/或

将所述金属氧化物纳米颗粒和所述立方烷类化合物分散在有机溶剂中的步骤中,分散在所述有机溶剂中的所述金属氧化物纳米颗粒的浓度为10-100mg/mL。

4.根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述立方烷类化合物选自1-钴立方烷、1,3-二钴立方烷、1-铂立方烷和1-铱立方烷中的至少一种;和/或

所述金属氧化物纳米颗粒选自氧化镍、氧化钒、氧化钨和氧化钼中的至少一种。

5.根据权利要求1至4任一项所述的制备方法,其特征在于,将所述混合溶液进行固液分离的步骤包括,将所述混合溶液在110-200摄氏度下进行退火处理。

6.一种纳米复合材料,其特征在于,包括:金属氧化物纳米颗粒以及连接所述金属氧化物纳米颗粒的立方烷类化合物,且所述立方烷类化合物中的至少一个氢原子被过渡金属原子取代。

7.根据权利要求6所述的纳米复合材料,其特征在于,所述过渡金属原子为第VIII族金属原子。

8.根据权利要求6所述的纳米复合材料,其特征在于,所述立方烷类化合物选自1-钴立方烷、1,3-二钴立方烷、1-铂立方烷和1-铱立方烷中的至少一种;和/或

所述金属氧化物纳米颗粒选自氧化镍、氧化钒、氧化钨和氧化钼中的至少一种。

9.根据权利要求6所述的纳米复合材料,其特征在于,所述立方烷类化合物在所述金属氧化物纳米颗粒的表面形成包覆层。

10.根据权利要求6至9任一项所述的纳米复合材料,其特征在于,所述立方烷类化合物的重量为所述金属氧化物纳米颗粒的重量的1%-5%。

11.一种薄膜,其特征在于,所述薄膜的材料包括:金属氧化物纳米颗粒以及连接所述金属氧化物纳米颗粒的立方烷类化合物,且所述立方烷类化合物中的至少一个氢原子被过渡金属原子取代。

12.一种发光二极管,包括相对设置的阴极和阳极,设置在所述阴极和所述阳极之间的发光层,以及设置在所述发光层和所述阳极之间的空穴传输层,其特征在于,所述空穴传输层的材料包括:金属氧化物纳米颗粒以及连接所述金属氧化物纳米颗粒的立方烷类化合物,且所述立方烷类化合物中的至少一个氢原子被过渡金属原子取代。

纳米复合材料及其制备方法、薄膜和发光二极管

技术领域

[0001] 本发明属于显示技术领域，尤其涉及一种纳米复合材料及其制备方法、薄膜和发光二极管。

背景技术

[0002] 量子点发光二极管(Quantum Dot Light Emitting Diodes，QLED)是一种电致发光器件，由于其拥有高发光效率、高色纯度、窄发光光谱、发射波长可调等优点，成为了新一代平板发光技术备受关注的显示技术。

[0003] 然而，目前QLED仍存在发光效率低下、寿命不高等缺陷，究其原因，主要在于QLED器件中空穴-电子传输不平衡，导致器件整体电荷传输效率下降，从而引起开启电压变高、器件寿命下降等问题。

发明内容

[0004] 本发明的主要目的在于提供一种纳米复合材料及其制备方法，旨在解决现有QLED器件中空穴-电子传输不平衡而导致器件整体电荷传输效率下降，从而引起开启电压变高、器件寿命下降问题。

[0005] 本发明的另一目的在于提供一种包含上述纳米复合材料的薄膜和发光二极管。

[0006] 为实现上述发明目的，本发明采用的技术方案如下：

[0007] 一种纳米复合材料的制备方法，包括以下步骤：

[0008] 提供金属氧化物纳米颗粒和立方烷类化合物，且所述立方烷类化合物中的至少一个氢原子被过渡金属原子取代；

[0009] 在惰性气体气氛下，将所述金属氧化物纳米颗粒和所述立方烷类化合物分散在有机溶剂中，进行混合处理，获得包含有所述纳米复合材料的混合溶液；

[0010] 将所述混合溶液进行固液分离，获得所述纳米复合材料。

[0011] 本发明提供的纳米复合材料的制备方法，通过将金属氧化物纳米颗粒和立方烷类化合物在惰性气体气氛下分散在有机溶剂中，在分散过程中同步实现立方烷类化合物连接金属氧化物纳米颗粒，无需严格的反应条件或采用特殊的化学试剂，方法简单，操作简便，易于控制，适用于纳米复合材料的规模化量产。

[0012] 相应的，一种纳米复合材料，包括：金属氧化物纳米颗粒以及连接所述金属氧化物纳米颗粒的立方烷类化合物，且所述立方烷类化合物中的至少一个氢原子被过渡金属原子取代。

[0013] 本发明提供的纳米复合材料，以立方烷类化合物为配体表面修饰金属氧化物纳米颗粒，且立方烷类化合物中的至少一个氢原子被过渡金属原子取代，该立方烷类化合物可以在金属氧化物纳米颗粒的表面形成一个笼型结构，使得立方烷丰富的电子云包裹着金属氧化物纳米颗粒，通过立方烷类化合物上的过渡金属原子加速电子从金属氧化物纳米颗粒中排出而产生空穴，从而提高进空穴迁移率，进而有效平衡空穴-电子传输速率。同时，对于

外部电荷环境而言，金属氧化物纳米颗粒表面的丰富而密集的立方烷类化合物可抑制外部电子的进入，将上述纳米复合材料用于制备QLED器件中的空穴传输层时，可减少电子-空穴在空穴传输层的复合概率，进一步提高QLED器件的发光效率。

[0014] 相应的，一种薄膜，所述薄膜的材料包括：金属氧化物纳米颗粒以及连接所述金属氧化物纳米颗粒的立方烷类化合物，且所述立方烷类化合物中的至少一个氢原子被过渡金属原子取代。

[0015] 本发明提供的薄膜，其材料包括：金属氧化物纳米颗粒以及连接所述金属氧化物纳米颗粒的立方烷类化合物，且所述立方烷类化合物中的至少一个氢原子被过渡金属原子取代，该立方烷类化合物有效平衡了电子和空穴在金属氧化物纳米颗粒中的传输速率，将该薄膜应用于制备QLED器件时，可有效提高QLED器件的发光效率。

[0016] 相应的，一种发光二极管，包括相对设置的阴极和阳极，设置在所述阴极和所述阳极之间的发光层，以及设置在所述发光层和所述阳极之间的空穴传输层，所述空穴传输层的材料包括：金属氧化物纳米颗粒以及连接所述金属氧化物纳米颗粒的立方烷类化合物，且所述立方烷类化合物中的至少一个氢原子被过渡金属原子取代。

[0017] 本发明提供的发光二极管，其空穴传输层的材料包括：金属氧化物纳米颗粒以及连接金属氧化物纳米颗粒的立方烷类化合物，且立方烷类化合物中的至少一个氢原子被过渡金属原子取代，有效平衡了电子和空穴在金属氧化物纳米颗粒中的传输速率，可有效提高QLED器件的发光效率。

附图说明

[0018] 图1为本发明一实施例提供的纳米复合材料的制备方法的流程图；

[0019] 图2为本发明一实施例提供的发光二极管的剖面示意图；

[0020] 图3为本发明另一实施例提供的发光二极管的剖面示意图。

[0021] 附图标记：阳极L01，空穴注入层L02，空穴传输层L03，发光层L04，电子传输层L05和阴极L06。

具体实施方式

[0022] 为了使本发明要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白，以下结合实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

[0023] 一种纳米复合材料的制备方法，如图1所示，包括以下步骤：

[0024] S01、提供金属氧化物纳米颗粒和立方烷类化合物，且所述立方烷类化合物中的至少一个氢原子被过渡金属原子取代；

[0025] S02、在惰性气体气氛下，将所述金属氧化物纳米颗粒和所述立方烷类化合物分散在有机溶剂中，进行混合处理，获得包含有所述纳米复合材料的混合溶液；

[0026] S03、将所述混合溶液进行固液分离，获得所述纳米复合材料。

[0027] 本发明实施例提供的纳米复合材料的制备方法，通过将金属氧化物纳米颗粒和立方烷类化合物在惰性气体气氛下分散在有机溶剂中，在分散过程中同步实现立方烷类化合物连接金属氧化物纳米颗粒，无需严格的反应条件或采用特殊的化学试剂，方法简单，操作

简便，易于控制，适用于纳米复合材料的规模化量产。

[0028] 具体地，步骤S01中，立方烷类化合物中的至少一个氢原子被过渡金属原子取代，通过过渡金属原子，该立方烷类化合物与金属氧化物纳米颗粒配位连接，更具体地，过渡金属原子以配位键与金属氧化物纳米颗粒表面上的氧原子连接。

[0029] 在本申请说明书中，“立方烷类化合物”指的是一类碳原子个数在8以上的环烷烃类化合物，有八个碳原子对称地排列在立方体的八个角上，且其碳原子上还可连接有氢原子以外的基团和原子。其中，取代基包括但不限于羟基、氨基、羧基、甲基、环戊基、丙烯基和乙炔基等，原子包括杂原子、过渡金属原子和非过渡金属原子等。

[0030] 作为一种实施方式，过渡金属原子为第VIII族金属原子，第VIII族金属原子包括但不限于Co、Pt、Ir等。第VIII族金属为过渡金属，有多个化合价，有强烈生成络合物的倾向，可以用于取代立方烷上的碳原子，形成具有电子位点的取代位，从而实现过渡金属原子加速电子从金属氧化物纳米颗粒中排出而产生空穴的效果。在一些实施例中，立方烷类化合物选自1-钴立方烷、1,3-二钴立方烷、1-铂立方烷和1-铱立方烷中的至少一种。

[0031] 在本发明实施例中，金属氧化物纳米颗粒应选为p型半导体无机氧化物纳米颗粒，以应用于制备QLED器件的空穴传输层，提高器件的空穴传输效率。

[0032] 作为一种实施方式，所述金属氧化物纳米颗粒选自氧化镍(NiO)、氧化钒(V_2O_5)、氧化钨(WO_3)和氧化钼(MoO_3)中的至少一种。上述几种金属氧化物纳米颗粒的禁带宽度在2.0eV～6.0eV，当将上述复合纳米材料应用于制备QLED器件的空穴传输层时，HOMO能级范围合适，由之形成的空穴传输层和发光层之间的空穴迁移能级差较小，一定程度上可提高空穴和电子在发光层中的复合效率，从而提高发光器件的发光性能。

[0033] 作为一种实施方式，金属氧化物纳米颗粒的尺寸为3-15纳米。该尺寸范围内的纳米颗粒有利于通过沉积法或旋涂法等方法制备薄膜材料，尤其是制备发光二极管的空穴传输材料。

[0034] 步骤S02中，在惰性气体气氛下将金属氧化物纳米颗粒和立方烷类化合物分散在有机溶剂中，可避免空气对金属氧化物纳米颗粒和立方烷类化合物结合存在的影响。所述惰性气体气氛包括但不限于氮气、氦气、氩气等，在一些实施例中，所述惰性气体气氛为氩气气氛。

[0035] 将金属氧化物纳米颗粒和立方烷类化合物分散在有机溶剂中后，进行混合处理，以使得所述立方烷类化合物连接所述金属氧化物纳米颗粒，从而制得所述纳米复合材料。

[0036] 一些实施例中，将金属氧化物纳米颗粒和立方烷类化合物分散在有机溶剂中的步骤包括：

[0037] S021、将所述金属氧化物纳米颗粒溶解在所述有机溶剂中，获得金属氧化物溶液；

[0038] S022、将所述立方烷类化合物分散在所述金属氧化物溶液中。

[0039] 金属氧化物纳米颗粒在有机溶剂中的分散性能较立方烷类化合物差，通过先将金属氧化物纳米颗粒溶解在有机溶剂中形成金属氧化物溶液，再加入立方烷类化合物，有利于促进立方烷类化合物充分附着在金属氧化物纳米颗粒表面。将所述金属氧化物纳米颗粒溶解在所述有机溶剂中优选为110-200摄氏度，使得金属氧化物纳米颗粒能够快速溶解于有机溶剂中，有助于提高生产效率。

[0040] 一些实施例中，将金属氧化物纳米颗粒和立方烷类化合物分散在有机溶剂中的步

骤中，分散在有机溶剂中的金属氧化物纳米颗粒的浓度为10-100mg/mL。在上述浓度范围内，金属氧化物纳米颗粒在溶剂中的分散性较好，具有良好的加工性能，并能确保溶液中的立方烷类化合物能够与金属氧化物纳米颗粒有效结合，具有良好的结合速率。

[0041] 一些实施例中，立方烷类化合物的重量为金属氧化物纳米颗粒的重量的1%-5%。若立方烷类化合物的重量小于金属氧化物纳米颗粒的重量的1%，则容易导致立方烷类化合物在金属氧化物纳米颗粒表面的附着率低；若立方烷类化合物的重量大于金属氧化物纳米颗粒的重量的5%，则容易导致立方烷类化合物在混合过程中发生团聚结块而影响纳米复合材料的传输性能。

[0042] 一些实施例中，按照立方烷类化合物的重量为金属氧化物纳米颗粒的重量的1%-5%的比例，将金属氧化物纳米颗粒和立方烷类化合物分散在有机溶剂中，且使得溶液中的金属氧化物纳米颗粒的浓度为10-100mg/mL。

[0043] 所述有机溶剂作为制备上述纳米复合材料的反应介质，可选为本领域常见的有机溶剂，包括但不限于烷烃、烯烃、醇、醚和芳香族化合物等，使其不能够与金属氧化物纳米颗粒和立方烷类化合物结合、且易于挥发即可。作为一种实施方式，有机溶剂选为极性或中性溶剂，且沸点为150-200摄氏度。该有机溶剂与金属氧化物纳米颗粒和立方烷类化合物之间具有良好的相容性，且易于挥发，避免后续退火时溶剂残留而影响材料性能。在一些实施例中，有机溶剂选自正辛醇、正己醇、异辛醇和正戊醇中的至少一种。

[0044] 进行混合处理，促进金属氧化物纳米颗粒和立方烷类化合物更加充分地溶解在有机溶剂中，与此同时，促进立方烷类化合物结合金属氧化物纳米颗粒，使得最终制得的纳米复合材料中，立方烷类化合物在金属氧化物纳米颗粒的表面形成包覆层。混合处理的步骤可参考本领域的常规操作，包括但不限于机械搅拌和超声分散等。

[0045] 一些实施例中，所述混合处理温度为110-200摄氏度，时间为30分钟以上。若温度低于110摄氏度，则容易导致立方烷类化合物以固体形态团聚而无法与金属氧化物纳米颗粒充分混合；若温度大于200摄氏度，则容易导致立方烷类化合物分解。具体实施例中，混合处理的步骤包括：在110-200摄氏度下搅拌30-90分钟。

[0046] 步骤S03中，将所述混合溶液进行固液分离，以获得所述纳米复合材料。

[0047] 所述固液分离可参考本领域的常规操作，可采用离心分离、退火处理、加入沉淀剂沉淀等方法。在一些实施例中，将所述混合溶液进行固液分离的步骤包括，将所述混合溶液在110-200摄氏度下进行退火处理。通过在上述温度范围下进行退火处理，在有机溶剂逐渐挥发的过程中使得金属氧化物纳米颗粒和立方烷类化合物之间结合得更紧密。

[0048] 通过本发明实施例提供的制备方法制得的纳米复合材料可以粉末颗粒形式存在，也可以薄膜材料形式存在。一些实施例中，将混合溶液先采用磁控溅射法、化学气相沉积法、蒸镀法、旋涂法或喷墨打印法等方法沉积在基板上，然后进行退火处理，使得制得的纳米复合材料呈薄膜状。具体地，将步骤S01制得的混合溶液采用旋涂法将浆料在基板上旋涂成膜，通过调节旋涂速度(例如调节转速在2000-6000rpm之间)以及调节旋涂时间来控制发光层的厚度，例如为20-60nm，然后在100-200℃下退火成膜。其中，退火可以在空气中退火、亦可以在氮气氛围中退火，具体根据实际需要选择退火氛围。一些实施例中，将步骤S02制得的粉末状米复合材料复溶于溶剂中，形成浆料，然后将该浆料采用旋涂法将浆料在基板上旋涂成膜，再按照上述方法进行退火处理。

[0049] 基于上述技术方案，本发明实施例还提供了一种由上述制备方法制得的纳米复合材料，以及薄膜和发光二极管。

[0050] 相应的，一种纳米复合材料，包括：金属氧化物纳米颗粒以及连接所述金属氧化物纳米颗粒的立方烷类化合物，且所述立方烷类化合物中的至少一个氢原子被过渡金属原子取代。

[0051] 本发明实施例提供的纳米复合材料，以立方烷类化合物为配体表面修饰金属氧化物纳米颗粒，且立方烷类化合物中的至少一个氢原子被过渡金属原子取代，该立方烷类化合物可以在金属氧化物纳米颗粒的表面形成一个笼型结构，使得立方烷丰富的电子云包裹着金属氧化物纳米颗粒，通过立方烷类化合物上的过渡金属原子加速电子从金属氧化物纳米颗粒中排出而产生空穴，从而提高进空穴迁移率，进而有效平衡空穴-电子传输速率。同时，对于外部电荷环境而言，金属氧化物纳米颗粒表面的丰富而密集的立方烷类化合物可抑制外部电子的进入，将上述纳米复合材料用于制备QLED器件中的空穴传输层时，可减少电子-空穴在空穴传输层的复合概率，进一步提高QLED器件的发光效率。

[0052] 其中，所涉及的金属氧化物纳米颗粒和立方烷类化合物，与上文所述的金属氧化物纳米颗粒和立方烷类化合物相同，应具有与上文所述的金属氧化物纳米颗粒和立方烷类化合物相同的性能。

[0053] 一些实施例中，立方烷类化合物的重量为金属氧化物纳米颗粒的重量的1％-5％。通过调节立方烷类化合物相对于上述金属氧化物纳米颗粒的相对用量，使得立方烷类化合物能够充分地附着在金属氧化物纳米颗粒的表面，以提高纳米复合材料的空穴迁移速率。

[0054] 一些实施例中，立方烷类化合物在所述金属氧化物纳米颗粒的表面形成包覆层，形成类似于具有核壳结构的纳米颗粒。

[0055] 相应的，一种薄膜，所述薄膜的材料包括：金属氧化物纳米颗粒以及连接所述金属氧化物纳米颗粒的立方烷类化合物，且所述立方烷类化合物中的至少一个氢原子被过渡金属原子取代。

[0056] 本发明实施例提供的薄膜，其材料包括：金属氧化物纳米颗粒以及连接所述金属氧化物纳米颗粒的立方烷类化合物，且所述立方烷类化合物中的至少一个氢原子被过渡金属原子取代，该立方烷类化合物有效平衡了电子和空穴在金属氧化物纳米颗粒中的传输速率，将该薄膜应用于制备QLED器件时，可有效提高QLED器件的发光效率。

[0057] 本发明实施例提供的薄膜所涉及的金属氧化物纳米颗粒和立方烷类化合物，与上文所述的金属氧化物纳米颗粒和立方烷类化合物相同，应具有与上文所述的金属氧化物纳米颗粒和立方烷类化合物相同的性能。

[0058] 相应的，一种发光二极管，包括相对设置的阴极和阳极，设置在所述阴极和所述阳极之间的发光层，以及设置在所述发光层和所述阳极之间的空穴传输层，所述空穴传输层的材料包括：金属氧化物纳米颗粒以及连接所述金属氧化物纳米颗粒的立方烷类化合物，且所述立方烷类化合物中的至少一个氢原子被过渡金属原子取代。

[0059] 本发明实施例提供的发光二极管，其空穴传输层的材料包括：金属氧化物纳米颗粒以及连接金属氧化物纳米颗粒的立方烷类化合物，且立方烷类化合物中的至少一个氢原子被过渡金属原子取代，有效平衡了电子和空穴在金属氧化物纳米颗粒中的传输速率，可有效提高QLED器件的发光效率。

[0060] 如图2所示，所述发光二极管的基本结构，包括依次层叠设置的阳极L01、空穴传输层L03、发光层L04和阴极L06。

[0061] 本发明实施例提供的发光二极管中的空穴传输层的材料与上文所述的薄膜相同，应具有与上文所述的薄膜相同的性能。

[0062] 发光二极管的结构可参考本领域常规技术，在一些实施例中，发光二极管为正置型结构，阳极连接衬底作为底电极；在其他的实施例中，发光二极管为倒置型结构，阴极连接衬底作为底电极。进一步地，除了上述阴极、阳极、空穴传输层和发光层等基本功能膜层之外，在阳极和发光层之间还可以设置空穴注入层和空子阻挡层等空穴功能层，在阴极和发光层之间还可以设置有电子传输层、电子注入层和电子阻挡层等电子功能层。

[0063] 作为一种实施方式，如图3所示，所述发光二极管包括依次层叠设置的阳极L01、空穴注入层L02、空穴传输层L03、发光层L04、电子传输层L05和阴极L06。在一些实施例中，所述发光层的厚度为20-60nm。在一些实施例中，所述阴极的厚度为15-30nm。

[0064] 发光二极管中，阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和阴极的材料及其组成可参考常规的发光二极管，本发明实施例对此不作具体限定。

[0065] 作为一种实施方式，发光层的材料优选为量子点，该量子点可选为本领域常规的油溶性量子点。油溶性量子点的表面修饰有易溶于低极性溶剂的有机配体，例如酸配体、硫醇配体、胺配体、(氧)膦配体、磷脂、软磷脂、聚乙烯基吡啶等。在一些实施例中，所述酸配体为十酸、十一烯酸、十四酸、油酸、硬脂酸中的至少一种；在一些实施例中，所述硫醇配体为八烷基硫醇、十二烷基硫醇、十八烷基硫醇中的至少一种；在一些实施例中，所述胺配体包括油胺、十八胺、八胺中的至少一种；在一些实施例中，所述(氧)膦配体为三辛基膦、三辛基氧膦的至少一种。另外，量子点可选自II-VI族量子点、III-V族量子点、II-V族量子点、III-VI量子点、IV-VI族量子点、I-III-VI族量子点、II-IV-VI族量子点或IV族单质量子点中的至少一种，可以为核结构，也可以为核壳结构。在一些实施例中，所述量子点优选为II-VI族量子点、III-V族量子点和IV-VI族量子点中的至少一种。同时，量子点包括但不限于二元相、三元相、四元相量子点等，在一些实施例中，所述量子点为二元相量子点，例如CdS、CdSe、CdTe、InP、AgS、PbS、PbSe、HgS等；在一些实施例中，所述量子点为三元相量子点，例如$Zn_xCd_{1-x}S$、$Cu_xIn_{1-x}S$、$Zn_xCd_{1-x}Se$、$Zn_xSe_{1-x}S$、$Zn_xCd_{1-x}Te$、$PbSe_xS_{1-x}$等；在一些实施例中，所述量子点为四元相量子点，$Zn_xCd_{1-x}S/ZnSe$、$Cu_xIn_{1-x}S/ZnS$、$Zn_xCd_{1-x}Se/ZnS$、CuInSeS、$Zn_xCd_{1-x}Te/ZnS$、$PbSe_xS_{1-x}/ZnS$等。

[0066] 此外，在制备上述发光层时，可采用磁控溅射法、化学气相沉积法、蒸镀法、旋涂法或喷墨打印法等方法在空穴传输层或电子传输层上沉积形成发光层。在一些实施例中，制备上述发光层的方法包括：制备量子点墨水，采用旋涂法或喷墨打印法沉积在空穴传输层或电子传输层上；其中，量子点浓度为1-200mg/mL，优选为20-50mg/mL，该浓度范围内的量子点墨水分散性好，具有良好的加工性能。

[0067] 作为一种实施方式，阳极连接衬底，衬底为刚性衬底或柔性衬底，阳极的材料选自铟掺杂氧化锡(ITO)、氟掺杂氧化锡(FTO)、锡掺杂氧化锌(ZTO)中的至少一种。在一些实施例中，阴极的材料为Cu或Ag，具有较小的电阻使得载流子能顺利的注入。

[0068] 制备上述发光二极管时，采用磁控溅射法、化学气相沉积法、蒸镀法、旋涂法、喷墨打印法等依次在衬底上沉积阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和阴极。

[0069] 作为一种实施方式，一种QLED器件的制备方法，包括：

[0070] 1)将复合纳米材料分散于在正辛烷中，获得混合浆料；然后，将混合浆料旋涂在ITO导电玻璃上，退火，形成空穴传输层；

[0071] 2)在空穴传输层上旋涂量子点墨水，形成发光层；

[0072] 3)将ZnO沉积在发光层上，形成电子传输层；

[0073] 4)在电子传输层上蒸镀Ag阴极，得到量子点发光二极管。

[0074] 进一步的，为了得到高质量的QLED器件，ITO导电玻璃需要经过预处理过程。基本具体的处理步骤包括：将整片ITO导电玻璃用清洁剂清洗，初步去除表面存在的污渍，随后依次在去离子水、丙酮、无水乙醇、去离子水中分别超声清洗20min，以除去表面存在的杂质，最后用高纯氮气吹干，即可得到ITO导电玻璃。

[0075] 进一步的，将得到的QLED进行封装处理，所述封装处理可采用常用的机器封装，也可以采用手动封装。优选的，所述封装处理的环境中，氧含量和水含量均低于0.1ppm，以保证器件的稳定性。

[0076] 为使本发明上述实施细节和操作能清楚地被本领域技术人员理解，以及本发明实施例一种纳米复合材料及其制备方法、薄膜和发光二极管的进步性能显著地体现，以下通过实施例对本发明的实施进行举例说明。

[0077] 实施例1

[0078] 本实施例提供了一种发光二极管，其制备具体包括以下步骤：

[0079] 1、制备包含有纳米复合材料A的混合溶液

[0080] 在氩气气氛中，将氧化镍纳米颗粒加入正辛醇中，在120摄氏度下搅拌30分钟至完全溶解，形成浓度为20mg/mL的氧化镍溶液；然后，按照1-钴立方烷在溶液中的浓度为1.0mg/mL的比例，在氧化镍溶液中加入1-钴立方烷，继续搅拌30分钟，获得包含有纳米复合材料A的混合溶液。

[0081] 2、制备量子点发光二极管A

[0082] 在玻璃基板上依次沉积阴极、电子传输层、发光层；然后，将包含有纳米复合材料A的混合溶液旋涂在发光层上，随后置于惰性气氛下，在180摄氏度下退火一定时间，形成空穴传输层；之后，在空穴传输层上蒸镀Ag阳极。

[0083] 实施例2

[0084] 本实施例提供了一种发光二极管，其制备具体包括以下步骤：

[0085] 1、制备包含有纳米复合材料B的混合溶液

[0086] 在氩气气氛中，将氧化钼纳米颗粒加入正己醇中，在100摄氏度下搅拌30分钟至完全溶解，形成浓度为20mg/mL的氧化钼溶液；然后，按照1,3-二钴立方烷在溶液中的浓度为1.0mg/mL的比例，在氧化钼溶液中加入1,3-二钴立方烷，继续搅拌30分钟，获得包含有纳米复合材料B的混合溶液。

[0087] 2、制备量子点发光二极管B

[0088] 在玻璃基板上依次沉积阴极、电子传输层、发光层；然后，将包含有纳米复合材料B的混合溶液旋涂在发光层上，随后置于惰性气氛下，在160摄氏度下退火一定时间，形成空穴传输层；之后，在空穴传输层上蒸镀Ag阳极。

[0089] 实施例3

[0090] 本实施例提供了一种发光二极管，其制备具体包括以下步骤：

[0091] 1、制备包含有纳米复合材料C的混合溶液

[0092] 在氩气气氛中，将氧化镍纳米颗粒加入正辛醇中，在120摄氏度下搅拌30分钟至完全溶解，形成浓度为20mg/mL的氧化镍溶液；然后，按照1-铂立方烷在溶液中的浓度为1.0mg/mL的比例，在氧化镍溶液中加入1-铂立方烷，继续搅拌30分钟，获得包含有纳米复合材料C的混合溶液。

[0093] 2、制备量子点发光二极管C

[0094] 在玻璃基板上依次沉积阴极、电子传输层、发光层；然后，将包含有纳米复合材料C的混合溶液旋涂在发光层上，随后置于惰性气氛下，在180摄氏度下退火一定时间，形成空穴传输层；之后，在空穴传输层上蒸镀Ag阳极。

[0095] 对比例1

[0096] 本对比例提供的发光二极管中，空穴传输层的材料为氧化镍纳米颗粒。其余地方与实施例1基本相同，此处不一一赘述。

[0097] 对实施例1-3和对比例1制备的发光二极管及其空穴传输层进行性能测试，测试指标和测试方法如下：

[0098] (1)空穴迁移率：测试空穴传输薄膜的电流密度(J)-电压(V)，绘制曲线关系图，对关系图中空间电荷限制电流(SCLC)区的进行拟合，然后根据著名的Child's law公式计算空穴迁移率：

[0099] $J=(9/8)\varepsilon_r\varepsilon_0\mu_e V^2/d^3$

[0100] 其中，J表示电流密度，单位$mAcm^{-2}$；ε_r表示相对介电常数，ε_0表示真空介电常数；μ_e表示空穴迁移率，单位$cm^2V^{-1}s^{-1}$；V表示驱动电压，单位V；d表示膜厚度，单位m。

[0101] (2)外量子效率(EQE)：采用EQE光学测试仪器测定。

[0102] 测试结果如下表1所示：

[0103] 表1

[0104]

项目 / 组别	空穴迁移率 /(cm²/(V·s))	外量子效率（EQE）/(%)
对比例 1	23.7	7.36
实施例 1	29.7	9.62
实施例 2	27.6	8.94
实施例 3	28.5	8.21

[0105]

[0106] 从上表1可见，本发明实施例1-3提供的发光二极管的EQE和空穴迁移率明显高于对比例1。

[0107] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

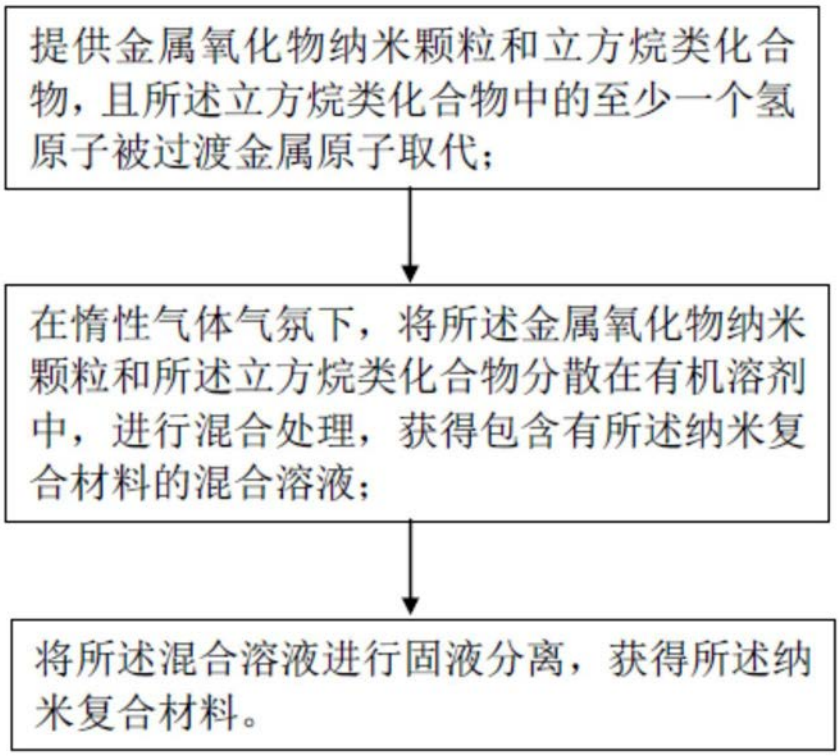

提供金属氧化物纳米颗粒和立方烷类化合物，且所述立方烷类化合物中的至少一个氢原子被过渡金属原子取代；
在惰性气体气氛下，将所述金属氧化物纳米颗粒和所述立方烷类化合物分散在有机溶剂中，进行混合处理，获得包含有所述纳米复合材料的混合溶液；
将所述混合溶液进行固液分离，获得所述纳米复合材料。

图1

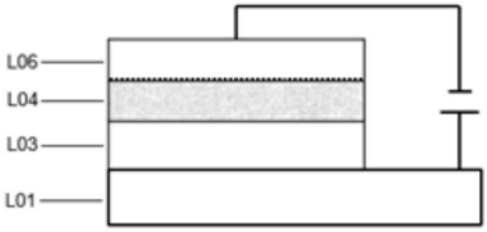

L06
L04
L03
L01

图2

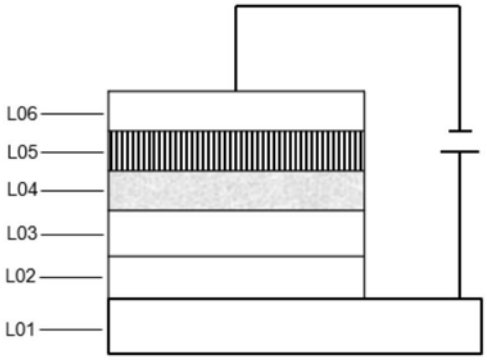

L06
L05
L04
L03
L02
L01

图3