

文章编号: 1000-7032(2026)09-1683-09

基于微流控可控制备交联型 ZnS 高折射率材料及其在 QLED 光提取中的应用

汪伟枫^{1,2}, 达春瑞², 谢黎明², 宋燕平^{1*}, 苏文明^{2*}

(1. 浙江师范大学 物理与电子信息工程学院, 浙江 金华 321004;

2. 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所 纳米器件研究部, 江苏 苏州 215123)

摘要: 采用微流控反应器(MCR)连续可控制备了高折射率硫化锌纳米晶(ZnS NCs),通过包覆油酸(OA)和可交联的硫辛酸(LA)配体显著改善了纳米颗粒与丙烯酸类树脂的相容性和结合力,并制备了复合微透镜阵列以提升量子点发光二极管(QLED)的光提取效率。实验结果表明,基于 MCR 合成的 ZnS NCs 尺寸更均一,消除了传统一锅法反应体系内的物理不均匀性;此外,MCR 技术可以实现大批量可控合成,大幅提高产能。进一步经交联型 LA 配体交换后的 ZnS(ZnS@OA:LA)复合树脂薄膜在质量分数 30% 掺杂下,实现了折射率从 1.47 提升至 1.67(628 nm 下),同时在可见光区保持了 95% 以上的高透过率和 2H 的硬度。最终,在顶发射红光 QLED 表面引入基于 ZnS 的高折射率微透镜阵列后,器件最大外量子效率(EQE)从 9.27% 提升至 18.12%,实现了约 2 倍的 EQE 增益,显著提升了器件光提取效率。

关键词: 微流控合成; 硫化锌纳米晶; 交联; 量子点发光二极管; 光提取

中图分类号: TN312.8; O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3724/CJL.20260119

CSTR: 32170.14.CJL.20260119

High-refractive-index Cross-linkable ZnS Materials via Microchannel Synthesis and Their Application in Light Extraction for QLEDs

WANG Weifeng^{1,2}, DA Chunrui², XIE Liming², SONG Yanping^{1*}, SU Wenming^{2*}

(1. College of Physics and Electronic Information Engineering, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China;

2. Division of Nano-Devices Research, Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics,

Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China)

* Corresponding Authors, E-mail: jhsong1118@zjnu.edu.cn; wmsu2008@sinano.ac.cn

Abstract: In this work, we report the finely controlled synthesis of ZnS nanocrystals (NCs) by a microchannel reactor (MCR). Surface functionalization with oleic acid (OA) and cross-linkable lipoic acid (LA) ligands was employed to significantly enhance interfacial compatibility and adhesion between ZnS NCs and acrylic resin matrices. Based on this, the composite microlens arrays with ZnS@OA:LA are subsequently fabricated to augment light extraction efficiency (LEE) in quantum dot light-emitting diodes (QLEDs). The results show that MCR-ZnS NCs exhibit uniform particle size, eliminating the inherent physical inhomogeneity associated with conventional one-pot (OP) synthesis systems. Notably, the MCR enables large-scale controllable production and thus substantially improves production capacity. Moreover, the ZnS@OA:LA composite resin film with a doping concentration of mass fraction 30% achieves a remarkable refractive index enhancement from 1.47 to 1.67 at 628 nm, while retaining a high visible light transmittance of over 95% and a pencil hardness of 2H. Ultimately, after integrating the ZnS-based microlens array onto the top-emitting red QLED, the maximum external quantum efficiency (EQE) of the device is increased from 9.27% to 18.12%, achieving an approximate 2-fold EQE improvement and a significant elevation in device LEE.

Keywords: microchannel synthesis; ZnS; cross-linkable; quantum dot light-emitting diode (QLED); light extraction

收稿日期: 2026-04-03; 修订日期: 2026-04-21

基金项目: 江苏省前沿技术研发计划(BF2024034); 国家自然科学基金(62504241)

Supported by Jiangsu Provincial Frontier Technology Research and Development Program(BF2024034); National Natural Science Foundation of China(62504241)

1 引 言

量子点发光二极管(Quantum dot light-emitting diode, QLED)凭借其自发光、柔韧性、宽色域和可溶液加工特性,已成为下一代显示和照明的有力竞争者^[1-5]。尽管在材料开发和器件工程上均取得了显著进展,但是由于器件内部各功能层的高折射率($n \approx 1.8 \sim 2.0$)与外部空气($n = 1.0$)之间存在严重的折射率失配,绝大多数出射光子在界面处发生全内反射而被困于器件内部,最终转化为热能耗散。这种严重的光学损耗使得器件的光提取效率和外量子效率(EQE)极低,成为了制约QLED进一步发展的核心瓶颈。

为增强光提取,在器件表面引入与器件内部折射率相匹配的高折射率微透镜阵列,是突破器件出光效率的有效途径^[6-11]。传统的无机光学材料(如二氧化钛、二氧化锆、硫化锌)虽具备高折射率(>2.2)和卓越的机械强度,但受制于加工难度大、柔性不足等限制;而有机聚合物具有优异的柔韧性和易成型性,但本征折射率通常偏低(~ 1.4)。因此,将高折射率、高分散性的无机纳米晶(Nanocrystals, NCs)与透明有机树脂基体均匀共混,制备有机-无机纳米复合光学材料,可以获得兼具无机材料的高折射率以及有机材料的易加工性^[12-19]。

体相硫化锌(ZnS)作为一种宽带隙半导体,在400~1400 nm波段具有极低的光吸收损耗和较高的折射率($n = 2.36$),是理想的高硬度、高耐热及高折射率的无机纳米材料之一^[20]。而在传统ZnS纳米晶合成中,通常采用简单的一锅法(One-pot, OP)进行反应,纳米晶在成核和生长过程中容易因反应器的传热、传质不均造成粒径分布宽、批次间重复性差等问题,且不利于大批量合成。同时,未表面改性的无机纳米晶在树脂基体中往往存在相容性与结合性差等问题。

基于此,我们采用微流控反应器(Microchannel reactor, MCR)连续可控制备了高质量的ZnS NCs,其中反应物连续供应并在微通道中快速混合,从而实现高效的传热和传质。同时,前驱体原料可以随时制备和补充,并通过前端管道连续输送,实现连续的反应流程,支持规模化生产。此外,经可交联的硫辛酸(Lipoic acid, LA)表面配体改性后将其与丙烯酸树脂复合,成功制备出兼具高透过率、高折射率及高硬度的无机-有机复合光提取微透镜结构,并系统研究了其在顶发射红光

QLED器件光提取增强中的应用性能。

2 实 验

2.1 ZnS合成

一锅法合成:在氮气保护下,将1.6113 g(7.334 mmol)二水合醋酸锌、0.4751 g(6.23 mmol)硫脲与150 mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF)加到500 mL三颈烧瓶中,150 °C下搅拌回流8 h;待溶液转变为乳白色后停止反应,冷却后向其中加入过量甲醇沉淀,静置30 min后倒出上清液,随后将剩余固相在6000 r/min转速下离心5 min,并重复洗涤两次。

微流控合成:采用康宁G1微通道反应器(含内径800 μm 的硼硅玻璃通道,总体积2.7 mL),在150 °C反应温度下,将90 mL二水合醋酸锌的DMF溶液(1 mol/L)和60 mL硫脲的DMF溶液(1 mol/L)分别以3 mL/min和2 mL/min的流速通入反应器中,经30 min完成连续化合成过程,其产物的收集、沉降、静置及离心纯化步骤均与一锅法严格保持一致。

2.2 ZnS表面包覆

油酸包覆:将ZnS NCs分散于50 mL二甲苯及过量油酸(Oleic acid, OA)中,在氮气保护下油浴80 °C以4500 r/min搅拌至溶液完全澄清;反应结束后,沉降、静置及离心纯化均与一锅法一致,获得由油酸包覆的ZnS@OA NCs。

硫辛酸配体交换:分别称取0.538 g、0.6 g、1.0 g硫辛酸溶于10 mL二甲苯,各将其注入到30 mL ZnS@OA的二甲苯分散液(0.033 g/mL)中,在25 °C、磁力搅拌(2000 r/min)30 min得到硫辛酸不同用量(53.8%、60%、100%)修饰的ZnS@OA:LA。反应结束后,以甲醇为洗涤溶剂,在6000 r/min转速下离心5 min,重复洗涤3次。

2.3 光提取透镜制备

采用纳米压印技术在QLED器件表面构筑微透镜阵列。将ZnS@OA:LA/丙烯酸树脂(质量分数20%掺杂)滴涂到QLED出光面,采用聚二甲基硅氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)模板(直径40 μm ,高度20 μm)压印,经UV固化(365 nm, 120 mW/cm², 60 s)成型后,剥离PDMS模板。

2.4 QLED器件制备

预图案化Ti/Al/TiN/ITO反射型底电极经清洗剂、去离子水、无水乙醇依次清洗并吹干后,进行氧等离子体处理。随后分别旋涂聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚苯乙炔磺酸盐(PEDOT:PSS)溶液(130 °C退火)、8 mg/mL聚(9,9-二辛基芴-alt-N-(4-仲丁基苯

基)-二苯胺)的氯苯溶液(130 °C退火)、红光CdSe/ZnS量子点正辛烷溶液(100 °C退火)、ZnMgO纳米晶(NCs)乙醇溶液(80 °C退火)。之后在真空热蒸镀机内依次蒸镀铝(2 nm)、银(30 nm)和铝(2 nm)。

2.5 样品表征

合成的ZnS NCs粒径分布采用Malvern Series Zeta激光粒度仪进行测定。X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)测试使用Bruker的D8 ADVANCE X射线衍射仪进行。X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)通过赛默飞世尔的ESCALAB Xi+ X射线光电子能谱仪进行测定。傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)采用赛默飞世尔 Nicolet iS10 红外光谱仪测定。ZnS和复合树脂的折射率使用J. A. Woollam iSE型号的椭偏仪进行测定。复合树脂的透过率、雾度利用美国PerkinElmer的LAMBDA 750进行测定,其中透过率测定范围为400~800 nm。制备的QLED器件使用Keithley的2400数字源表和Edinburgh Instruments的FLS1000稳态/瞬态荧光光谱仪进行光电性能测试。

3 结果与讨论

3.1 ZnS合成与表面功能化

图1(a)分别展示了传统一锅法和微流控连

续合成ZnS NCs的合成路线示意图。其反应为二水合醋酸锌和硫脲在无水DMF的反应介质中,经150 °C进行水解,形成ZnS NCs,反应结束后最终加入油酸配体进行包覆、分散,形成油酸(OA)包覆的ZnS(ZnS@OA)。在一锅法反应中,所有反应物被同时引入到反应容器中,因此初始反应物浓度和反应速率较高。但随着反应的进行,反应物的消耗降低了NCs的生成速率。这个过程会破坏NCs的均匀成核和生长,导致较宽的尺寸分布和批次间的可重复性差。相比之下,微流控路线采用微通道反应容器,其中反应物可以连续供应并在微通道中快速混合反应,从而实现高效的传热和传质。结果表明,基于MCR-ZnS展示出更窄的粒径分布,平均粒径为13.6 nm,相对标准偏差为2.18%(图1(b))。而OP-ZnS的粒径分布相对较宽,范围在7.2~35 nm之间,平均粒径约为15.3 nm,相对标准偏差为11.46%。因此,微流控反应确保了ZnS NCs合成的批量稳定性,从而有利于提升NC在后续有机树脂中的分散稳定性和光学稳定性。此外,OP法合成ZnS需要反应8 h,而MCR合成则在30 min内即可完成反应,不仅实现大批量可控合成,同时还大幅提高了产能。

传统上油酸作为ZnS配体可以有效提升纳米晶在有机树脂中的相容性,但是由于油酸属于低折射

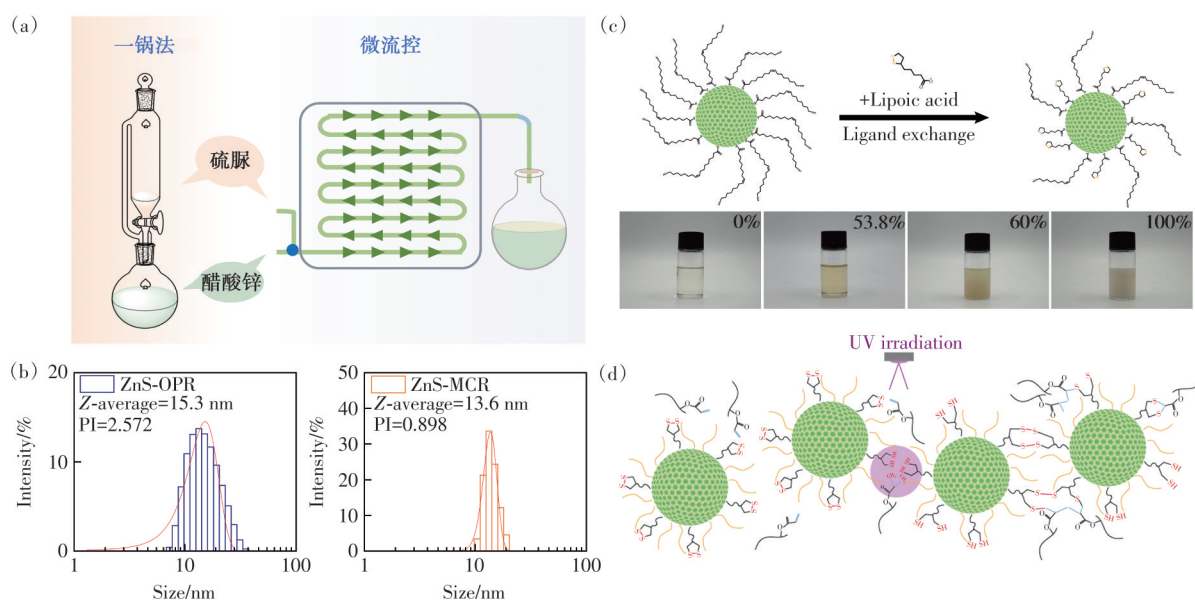


图1 (a)一锅法与微流控合成ZnS示意图;(b)一锅法合成和微流控法合成ZnS粒径分布;(c)ZnS表面配体交换过程和不同交换比下的树脂溶液实物图;(d)表面配体和树脂交联过程示意图

Fig.1 (a) Schematic illustration of the OP and MCR synthesis of ZnS. (b) Particle size distributions of OP- and MCR-ZnS. (c) The surface ligand exchange process and resin solution with different exchange ratios. (d) The cross-linking process between the surface ligands and resin

率长链脂肪酸,较厚的配体层会大幅影响其整体的折射率,且与树脂之间没有较强的结合力,其稳定性欠佳。为了进一步提升 ZnS 和有机树脂复合材料(丙烯酸树脂,型号 07B)的整体折射率并改善其与树脂的结合性,我们将可交联的短链硫辛酸引入到 ZnS@OA 中(ZnS@OA:LA)进行表面配体交换,如图 1(c)所示。实验发现,硫辛酸的添加比例对体系的胶体稳定性具有决定性影响,当硫辛酸添加量控制在 ZnS 固含量的 53.8% 时,体系能够保持良好的澄清度与分散性;但若硫辛酸比例过高或完全替换,溶液将迅速变得浑浊,纳米颗粒则会发生严重的软团聚。此外,图 1(d)展示了 ZnS 表面的硫辛酸与丙烯酸树脂的交联过程。硫辛酸中的 1,2-二硫杂环戊烷五元环在 UV 照射下发生 S—S 键断裂产生硫自由基,进而诱导二硫环发生开环聚合。这种原位产生的硫自

由基进一步与树脂基体中的丙烯酸酯双键发生硫-烯点击自由基反应^[21],从而将 ZnS NCs 通过共价键化学锚定在高度交联的丙烯酸酯网络中,进而实现 ZnS 在树脂中高的结合力并提高其稳定性。

3.2 ZnS 物相与化学结构分析

图 2(a)展示了 OP-与 MCR-ZnS NCs 的 XRD 谱图。通过与标准 PDF 卡片(PDF#01-0792)比对可知,两种方法合成的产物均为闪锌矿型结构。然而,微流控法合成的 ZnS 在(111)、(220)及(311)特征晶面处表现出高于一锅法的衍射峰强度,且其半峰宽更窄。这一结果有力地证明,微流控合成凭借反应通道内极高且均匀的传热传质效率,显著改善了晶体的生长动力学,减少了内部晶格缺陷,从而获得了结晶度更高、内部结构更完整的闪锌矿 ZnS 纳米晶。

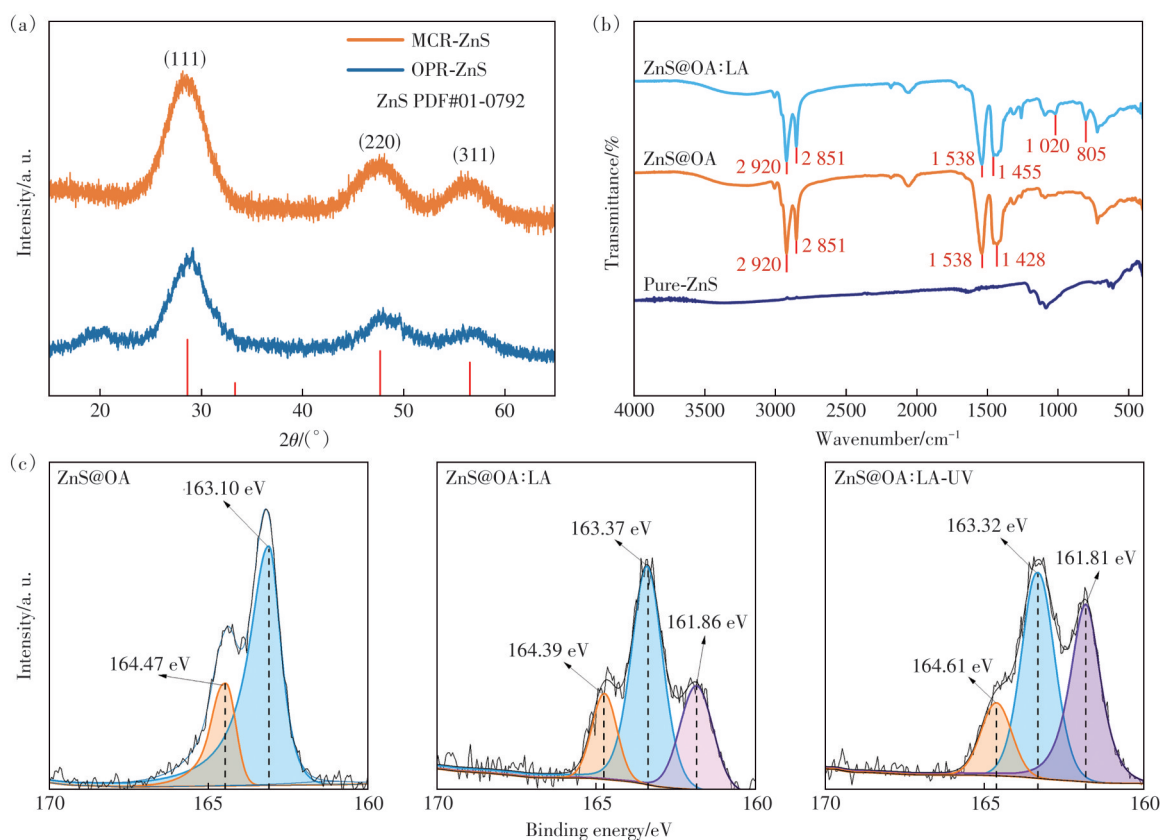


图 2 (a)不同方法合成的 ZnS 的 XRD 谱图;不同配体包覆的 ZnS 的(b)FTIR 谱图和(c)XPS 谱图

Fig.2 (a) XRD patterns of ZnS synthesized by different methods. (b) FTIR spectra and (c) XPS spectra of pure ZnS and ZnS with different ligands

为了验证油酸及硫辛酸在 ZnS 表面的包覆与交换情况,对其进行了 FTIR 测试,如图 2(b)所示。在 ZnS 包覆油酸后,ZnS@OA 谱图中出现了明显的一CH₃与一CH₂—的伸缩振动峰,油酸的 C=O

双键红移至 1 538 cm⁻¹ 和 1 428 cm⁻¹, 分别对应羧根(—COO⁻)的反对称与对称伸缩振动。该显著红移证实油酸已通过强配位键牢固包覆于 ZnS 表面^[22-23]。在引入硫辛酸进行配体交换后,ZnS@OA:

LA谱图中 —COO^- 的对称伸缩振动峰从 $1\,428\text{ cm}^{-1}$ 蓝移至 $1\,455\text{ cm}^{-1}$,这是由于硫辛酸分子尾部二硫五元环的强空间位阻效应改变了表面配位偶极环境^[24]。同时,在 $1\,020\text{ cm}^{-1}$ 和 805 cm^{-1} 处观察到归属于硫辛酸特有的C—S键伸缩与弯曲振动特征峰,证实了短链硫辛酸成功锚定在颗粒表面。

图2(c)展示了ZnS@OA以及紫外线(UV)照射前后ZnS@OA:LA薄膜S 2p轨道能级的XPS谱图。在ZnS@OA样品中,硫信号主要源自无机晶格内的 S^{2-} 。经硫辛酸配体交换后,S 2p谱图在 161.8 eV 附近出现了一个显著的新特征峰,归属于硫辛酸分子尾端未开环或部分受环境杂散光激发开环的有机二硫键(—S—S—)。在经过UV照射处理后,该 161.8 eV 处的特征峰强度发生了显著增强,这对应于二硫五元环在紫外光子激发下发生的光致开环反应,断裂生成的活泼硫自由基在分子间发生了交联^[24]。XPS表征结果进一步证实了硫辛酸的成功接枝,并确证了其作为紫外光交联活性位点的可行性。

3.3 复合树脂性能表征

纳米颗粒表面的配体层厚度及化学组成对其等效折射率具有决定性影响。图3(a)展示了纯ZnS及不同配体包覆后ZnS的折射率。在引入油酸作为表面包覆层后,ZnS@OA的折射率出现了明显下降。根据有效介质理论,这是由于油酸属

于长链脂肪酸,较厚的配体层大幅降低了高折射率无机核在整体中的有效体积比。在引入硫辛酸进行表面配体交换后,ZnS@OA:LA样品的折射率获得了显著回升。硫辛酸的短碳链有效削减了低折射率有机壳层的厚度,并且硫辛酸分子结构中富含高摩尔极化率硫原子,可以有效补偿表面配体层的折射率损失。图3(b)为复合ZnS@OA:LA的丙烯酸树脂在不同比例下的折射率。可以看到,纯丙烯酸树脂薄膜在 628 nm 处的折射率为1.47,添加ZnS@OA:LA后使得复合树脂薄膜的折射率得到显著提升,当质量分数达到30%时,复合树脂的折射率在 628 nm 处达到了1.67。根据Lorentz-Lorenz有效介质理论,可以计算纳米粒子的体积分数与复合树脂的折射率的关系^[25]。Lorentz-Lorenz方程如公式(1)所示:

$$\frac{n_{\text{eff}}^2 - 1}{n_{\text{eff}}^2 + 2} = \phi \frac{n_{\text{ZnS}}^2 - 1}{n_{\text{ZnS}}^2 + 2} + (1 - \phi) \frac{n_{\text{base}}^2 - 1}{n_{\text{base}}^2 + 2}, \quad (1)$$

其中 ϕ 为ZnS的体积分数, n_{base} 为树脂基体的折射率, n_{eff} 为复合树脂的理论折射率。

将理论折射率大小与对应的实际折射率进行拟合后,得到复合树脂的折射率与ZnS体积分数的关系。如图3(c)所示,理论折射率和实际掺杂的折射率呈线性关系,从图中可以得知趋势一致性较高,但是实际折射率略高于理论折射率,这可能是由于引入硫辛酸导致的折射率进一步提升。

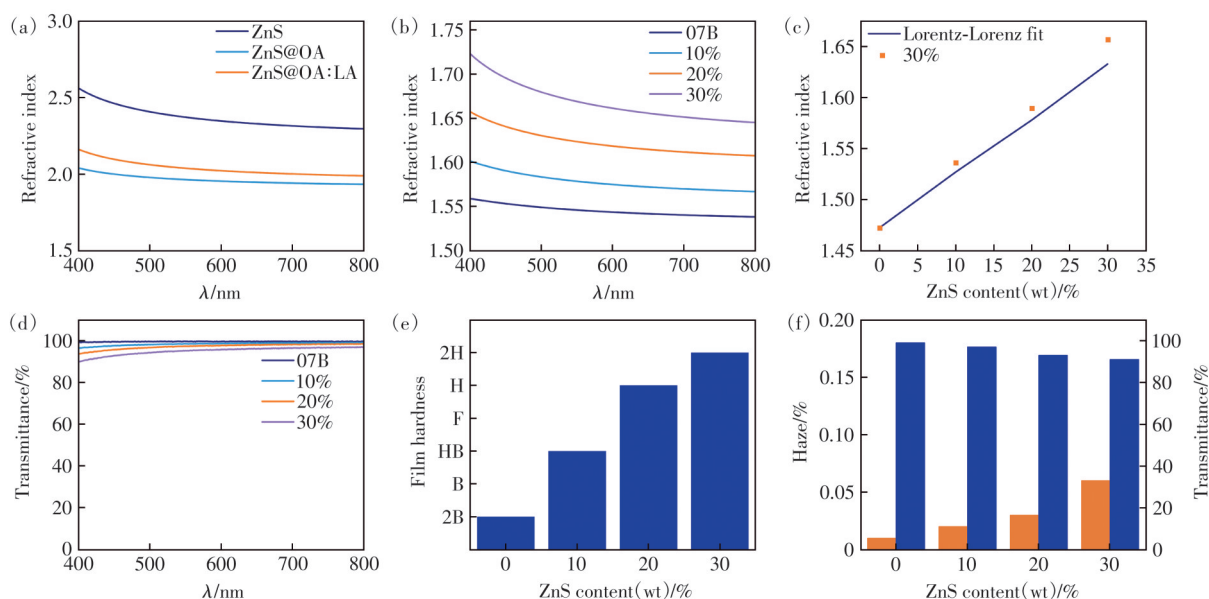


图3 (a)纯ZnS和不同配体包覆的ZnS的折射率;不同质量分数掺杂的ZnS@OA:LA复合树脂薄膜的(b)折射率和(c)理论拟合、(d)透过率、(e)硬度、(f)雾度测试

Fig.3 (a)Refractive indices of pure ZnS and ZnS with different ligands. (b)Refractive index, (c)theoretical fitting, (d)transmittance, (e)hardness, and (f)haze of composite resin films with different doping mass fractions

进一步测试了 ZnS@OA:LA 的复合树脂在不同掺杂浓度下的薄膜透过率曲线。从图 3(d)中可以看到,即使 ZnS@OA:LA 掺杂质量分数高达 30%,复合薄膜的透过率依然维持在 95% 以上,仅在 400 nm 以下的近紫外区因 ZnS 本征的宽禁带吸收特性出现一定衰减。此外,ZnS NCs 的引入还赋予了有机薄膜优异的机械强度。如图 3(e)所示,参照 GB/T 6739—1996 标准进行的铅笔硬度测试表明,未掺杂的纯 UV 树脂薄膜硬度仅有 2B,而 ZnS@OA:LA 在 30% 掺杂下,薄膜表面硬度则达到了 2H。这说明致密均匀分布的交联型无机纳米刚性填料与树脂基体形成了强大的界面应力,显著提升了复合封装材料的抗形变与耐刮擦能力。图 3(f)为复合树脂薄膜的光学雾度测试,随着 ZnS@OA:LA 掺杂量的增加,薄膜雾度虽略有上升,但在 30% 掺杂条件下的最高雾度依然控制在 1% 以下(0.06%)。极高的透过率与极低的雾度证实了复合体系在固化过程中未发生明显的二次团聚,这可能得益于 ZnS@OA:LA 表面的疏辛酸与树脂的交联将 ZnS 锚定在了复合树脂当中,在交联固化时抑制了 ZnS 的团聚,从而提高了复合树脂稳定的光学特性。上述所有光学(折射率、透过率、

雾度)与力学测试均基于厚度为 1.5 μm 的均匀复合薄膜进行。

3.4 FDTD 器件仿真

进一步将高折射率 ZnS@OA:LA 复合树脂压印到顶发射红光 QLED 发光器件上,并形成微透镜阵列,探究对器件出光的增益效果。其中,微透镜的直径为 40 μm 。为了从理论层面准确揭示高折射率微透镜对器件出光的增益,本研究采用时域有限差分法(FDTD)对器件进行光学仿真与电磁场分析,结果如图 4 所示。图 4(a)展示了 FDTD 仿真中构建的 QLED 器件内部各功能层及微透镜光提取层的梯度折射率分布。图 4(b)、(c)则呈现了不同折射率微透镜对器件宏观出光及光提取效率的影响。在无微透镜的参比平面器件中,由于严重的界面全反射,大量光子被束缚为波导模式或表面等离子激元,导致 LEE 仅为 14.30%。引入微透镜结构后,其表面曲率有效打破了全反射条件,使得整体出光效率获得了显著提升^[26-27]。从图 4(c)的仿真曲线可以看出,光提取效率随微透镜折射率的增加呈现非单调的波动攀升趋势。当微透镜折射率达到最佳匹配点 $n=1.61$ 时,光提取效率实现全局最优,高达 22.25%;而当折射率

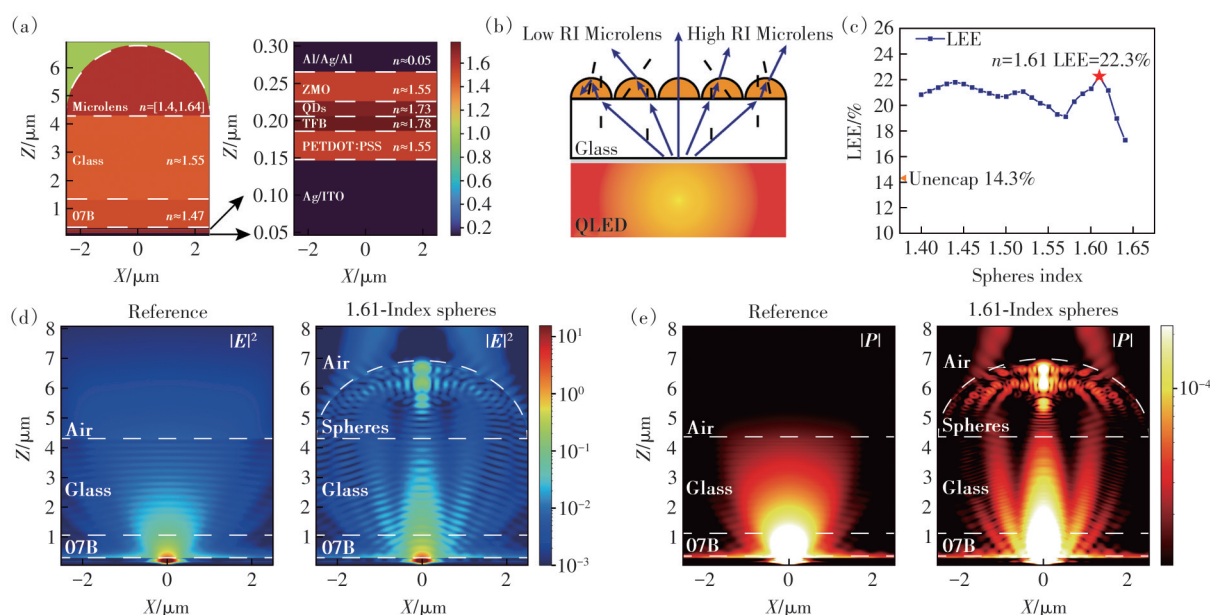


图 4 (a)FDTD 建模的器件内部各层的折射率;(b)不同折射率微透镜对器件出光的影响示意图;(c)FDTD 模拟不同折射率大小微透镜对器件出光效率的影响;(d)参比平面器件(左)与复合 1.61 高折射微透镜器件(右)的电场强度($|E|^2$)分布图和(e)功率流幅值($|P|$)分布图

Fig.4 (a)Refractive indices of the various layers within the FDTD. (b)Effect of microspheres with different refractive indices on the light extraction of the device. (c)FDTD simulation of the effect of refractive index on the LEE of the device. (d)Electric field intensity ($|E|^2$) and (e)power flow amplitude ($|P|$) distribution profiles of the reference planar device (left) and the device with 1.61 high-refractive-index microspheres (right)

继续增大时,由于微透镜与外部空气介质之间折射率差距过大,加剧了界面的菲涅耳反射,导致光提取效率出现断崖式陡降。

为了深入探究高折射率微透镜阵列($n=1.61$, 掺杂质量分数 20%)增强光提取效率机理,进一步对比了器件截面的电场强度($|E|^2$)和功率流幅值($|P|$)分布。从图 4(d)的电场强度分布图可以看出,在参比平面器件中,大量光子能量被局域在内部高折射率功能层与电极之间,形成了极其强烈的干涉驻波。而在引入高折射率微透镜的器件中,平坦界面的几何连续性被打破,微透镜有效重构了局域的光子态密度,使得原本被全反射阻挡的强电场能够显著穿透并延伸至外部的空气介质中。图 4(e)的坡印廷矢量分布直观地揭示了光能量传输的动态路径。在参比平面器件中,功率流几乎完全沿着水平方向耗散,这印证了绝大多数光能转化为无用的横向波导模式和金属电极损耗。而引入高折射率微透镜后,微透镜结构成功耦合了原本沿横向传播的倏逝波,并将其能量传输方向扭转为垂直向上的出射光束,在外部自由空间形成了集中的辐射输出,从而突破器件内部的光提取瓶颈。

3.5 复合树脂在 QLED 器件中的应用

最终,制备了顶发射红光 QLED 器件,器件具体结构为 Ti/Al/TiN/ITO (~20 nm)/PEDOT: PSS (~32 nm)/TFB (~20 nm)/QDs (~20 nm)/Zn_{0.9}Mg_{0.1}-

O (~50 nm)/Al: Ag: Al (~30 nm), 并经玻璃盖板进行封装后,分别压印贴合了无 ZnS@OA: LA 和掺杂 ZnS@OA: LA 的复合封装微透镜阵列。通过系统比较无微透镜结构(参比器件),以及无 ZnS@OA: LA (器件 1)和掺杂 ZnS@OA: LA (器件 2)的微透镜光学薄膜的 QLED 电致发光特性,以评估其光提取效率。图 5(a)分别展示了器件的电流密度-电压-亮度(J - V - L)特性曲线。从 J - V 曲线可以看出,在三种不同的封装和出光层条件下,器件的电流密度曲线高度重合,测量范围内偏差小于 2%,这说明在器件顶部贴合光提取薄膜均属于外耦合光学修饰,并未破坏器件底层的多层堆叠结构,器件依然保持了电学稳定性,能够更好地评估不同折射率的微透镜阵列对器件 LEE 的影响。从亮度-电压(L - V)曲线上可以看到,器件之间存在显著差异。其中,基于微透镜的 QLEDs 相比于参比器件,由于微透镜阵列打破了界面全内反射,使得器件在相同驱动电压条件下亮度得到大幅提升。同时,基于高折射率 ZnS@OA: LA 微透镜阵列的器件 2 亮度高于无掺杂 ZnS@OA: LA 微透镜阵列的器件 1,从 4.985×10^4 cd/m² 提升至 5.761×10^4 cd/m²,增幅达 15.6%。图 5(b)~(c)分别为器件对应的电流效率-亮度-功率效率(CE- L -PE)和外量子效率-亮度(EQE- L)曲线,表 1 为器件在 8 V 驱动电压下的性能总结。器件 1 的最大 CE、PE 和 EQE 分别为 17.58 cd/A、6.73 lm/W、14.74%,而器件 2 则分别

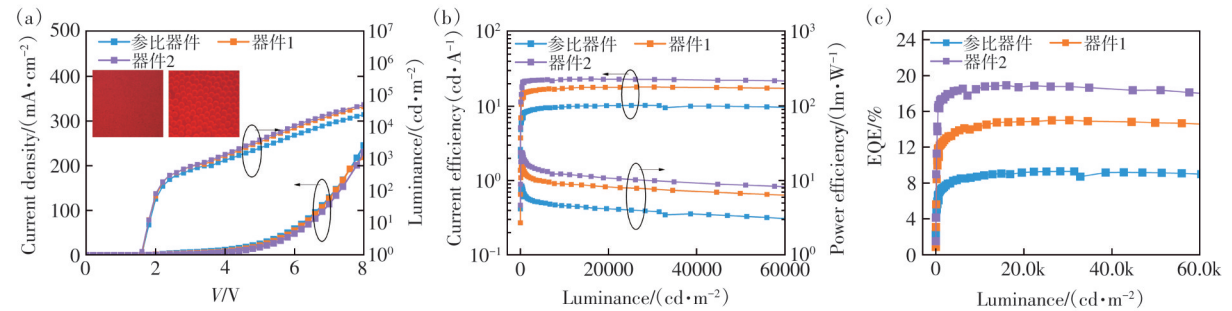


图 5 不同出光微透镜下器件的(a) J - V - L 、(b)CE- L -PE 和(c)EQE- L 曲线,插图为参比器件(左)和器件 2(右)在 2.5 V 驱动下的光学显微镜图片

Fig.5 (a) J - V - L , (b) CE- L -PE, and (c) EQE- L characteristics of the devices with different light extraction layers. The inset shows the optical microscope images of the control (left) and Device 2 (right) at 2.5 V

表 1 器件应用不同出光层后在 8 V 电压下的性能总结

Tab. 1 Performance summary of devices with different light-emitting layers at 8 V

器件	启亮电压/V	电流密度/(mA·cm ⁻²)	亮度/(10 ³ cd·m ⁻²)	电流效率/(cd·A ⁻¹)	功率效率/(lm·W ⁻¹)	外量子效率/%
参比器件	1.6	245.57	25.14	10.24	4.02	9.27
器件 1	1.6	250.18	49.85	17.58	6.73	14.74
器件 2	1.6	230.26	57.61	21.92	8.40	18.12

提升至 21.92 cd/A、8.40 lm/W、18.12%，进一步证实效率提升来自其增强的光提取。此外，器件 2 相比于无微透镜参比器件(EQE:9.27%)，EQE 则获得了约 2 倍的提升，大幅提升了 QLED 器件的出光效率。

4 结 论

本文基于微流控技术可控制备了 ZnS 纳米晶，显著提升了合成质量，产物粒径分布集中且结晶度更高，且具备模块化放大合成能力。并通过在 ZnS 表面引入高折射率交联型短链疏辛酸进行配体交换后，进一步提升了 ZnS@OA:LA 丙烯酸树脂复合材料的整体折射率和结合力。在质量分数

30% 掺杂下，复合树脂薄膜折射率从 1.47 提高至 1.67，且可见光透过率维持在 95% 以上，硬度达到 2H。最终，将复合材料用于顶发射红光 QLED 制备微透镜阵列，有效打破了器件界面的全内反射。在引入该光提取微结构后，QLED 器件的最大 EQE 由 9.27% 提高至 18.12%，实现了约 2 倍的出光效率增强。这些结果展示了新型高折射率微透镜阵列集成到 QLED 上的实用路径，有望在超高清显示器件的光电封装与性能提升领域得到应用。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址：
<http://cjil.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.3724/CJL.20260119>

参 考 文 献:

- [1] KIM J, ROH J, PARK M, *et al.* Recent advances and challenges of colloidal quantum dot light-emitting diodes for display applications [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(20): 2212220.
- [2] ZHANG S M, KANG J H, CHAI C Z, *et al.* Suppressing optical crosstalk in microLED arrays for AR displays: a simulation and design study [J]. *Opt. Lett.*, 2025, 50(24): 7661-7664.
- [3] YUAN Q L, WANG T, YU P L, *et al.* A review on the electroluminescence properties of quantum-dot light-emitting diodes [J]. *Org. Electron.*, 2021, 90: 106086.
- [4] XIE R S, LI Y L, LIU H F, *et al.* Facile fabrication and electrochemical behaviors of Mn: ZnS nanocrystals [J]. *J. Alloys Compd.*, 2016, 672: 571-577.
- [5] TIAN D D, MA H G, HUANG G G, *et al.* A review on quantum dot light-emitting diodes: from materials to applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(2): 2201965.
- [6] ZHAO Y L, XU B, DUAN Z F, *et al.* Full-angle light out-coupling enhancement of quantum dot light-emitting diodes by Mie-scattering micro-lens arrays [J]. *J. Lumin.*, 2025, 277: 120959.
- [7] YU R M, YIN F R, HUANG X Y, *et al.* Molding hemispherical microlens arrays on flexible substrates for highly efficient inverted quantum dot light emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(27): 6682-6687.
- [8] OH J H, CHOI D B, LEE K H, *et al.* Enhanced light extraction from green quantum dot light-emitting diodes by attaching microstructure arrayed films [J]. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 2016, 22(1): 2000206.
- [9] LI H T, TIAN F S, CHEN S M. Approaching the theoretical efficiency limit of quantum-dot light-emitting diodes *via* synergistic optimization [J]. *Nano Res.*, 2023, 16(7): 10156-10163.
- [10] LIN Q D, ZHU W Q, FENG Z Y, *et al.* Enhanced light extraction of an OLED with low-color-shift and near Lambertian distribution *via* an external quasi-periodic convex-sphere film [J]. *Synth. Met.*, 2026, 317: 118092.
- [11] DAI G Y, CHEN K D, MENG X H, *et al.* High refractive index microlenses patterned onto micro-LED arrays using electrohydrodynamic inkjet printing [J]. *Sci. Rep.*, 2026, 16(1): 14272.
- [12] XU J K, ZHANG Y C, ZHU W Y, *et al.* Synthesis of polymeric nanocomposite hydrogels containing the pendant ZnS nanoparticles: approach to higher refractive index optical polymeric nanocomposites [J]. *Macromolecules*, 2018, 51(7): 2672-2681.
- [13] TSAI C M, HSU S H, HO C C, *et al.* High refractive index transparent nanocomposites prepared by *in situ* polymerization [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2(12): 2251-2258.
- [14] TAWFILAS M, BARTOLINI TORRES G, LORENZI R, *et al.* Transparent and high-refractive-index titanium dioxide/thermoplastic polyurethane nanocomposites [J]. *ACS Omega*, 2024, 9(27): 29339-29349.
- [15] PUTTASWAMY M P, SUBRAMANI N K, SHIVANNA S, *et al.* High refractive index calcium-doped thorium oxide-reinforced polyvinyl alcohol nanocomposite for visible light enhancement [J]. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2025, 193:

109484.

- [16] LIU Y L, WANG D, ZHANG J J, *et al.* Synthesis and UV-curing mechanism of high-refractive-index transparent nanocomposites embedded with surface-engineered TiO₂ nanoparticles [J]. *Compos. Part B: Eng.*, 2026, 310: 113116.
- [17] LIU C, HAJAGOS T J, CHEN D, *et al.* Efficient one-pot synthesis of colloidal zirconium oxide nanoparticles for high-refractive-index nanocomposites [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(7): 4795-4802.
- [18] LEE D, CHO H, YOON I. Zirconia nanocomposites and their applications as transparent advanced optical materials with high refractive index [J]. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2023, 44(4): 284-292.
- [19] CHAUDHURI T K, PATEL M G. High refractive index films of ZnS/PVP nanocomposite by *in situ* thermolysis [J]. *J. Exp. Nanosci.*, 2015, 10(2): 135-147.
- [20] SADOVNIKOV S I. Synthesis, properties and applications of semiconductor nanostructured zinc sulfide [J]. *Russ. Chem. Rev.*, 2019, 88(6): 571-593.
- [21] ALBANESE K R, MORRIS P T, DE ALANIZ J R, *et al.* Controlled-radical polymerization of α -lipoic acid: a general route to degradable vinyl copolymers [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, 145(41): 22728-22734.
- [22] PATEL J D, MIGHRI F, AJJI A. Generalized chemical route to develop fatty acid capped highly dispersed semiconducting metal sulphide nanocrystals [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2012, 47(8): 2016-2021.
- [23] ORTIZ CALDERON F G, GÓMEZ PINEROS B S, MCCLENAGHAN N D, *et al.* Influence of structural properties of oleic acid-capped CdSe/ZnS quantum dots in the detection of Hg²⁺ ions [J]. *J. Fluoresc.*, 2025, 35(6): 4385-4397.
- [24] LEE Y, SHIN J, SHIN S, *et al.* Ring-opening polymerization of surface ligands enables versatile optical patterning and form factor flexibility in quantum dot assemblies [J]. *Adv. Mater.*, 2025, 37(9): 2415436.
- [25] KETCHUM R S, ALCARAZ P E, BLANCHE P A. Modified photoresins with tunable refractive index for 3D printed micro-optics [J]. *Opt. Mater. Express*, 2022, 12(8): 3152-3160.
- [26] CHEN X Y, LIU B, ZHU J T, *et al.* Light extraction enhancement and directional control of scintillator by using microlens arrays [J]. *Opt. Express*, 2018, 26(18): 23132-23141.
- [27] HUANG W F, YE J Y, ZHANG J W, *et al.* Enhancement of light extraction efficiency in micro-LEDs through surface roughened microlens arrays [J]. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2026, 37(1): 42.



汪伟枫(2001–),男,浙江杭州人,硕士研究生,2023年于浙江师范大学获得学士学位,主要从事QLED材料的合成以及器件等方面的研究。
E-mail: wfwang2024@sinano.ac.cn



苏文明(1978–),男,湖南邵东人,博士,研究员,2007年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事印刷发光与显示等方面的研究。
E-mail: wmsu2008@sinano.ac.cn



宋燕平(1989–),男,江西赣州人,博士,副教授,2020年于吉林大学获得博士学位,主要从事铜基薄膜太阳能电池和SERS活性芯片的设计及应用等方面的研究。
E-mail: jhsong1118@zjnu.edu.cn