

文章编号: 1000-7032(2023)05-0739-20

面向显示应用的胶体量子点电致发光二极管: 进展与挑战

黄启章, 孙思琦, 刘铭泽, 刘安其, 高剑峽, 朱春晓, 陆 敏*, 张 宇*

(吉林大学电子科学与工程学院 集成光电子学国家重点实验室, 吉林 长春 130012)

摘要: 胶体量子点(Quantum dots, QDs)具有发光波长易调谐、窄发射、高效率等优点,且相应的量子点发光二极管(Quantum dots light emitting diodes, QLEDs)具有可溶液处理、低成本的制造工艺,有利于实现下一代广色域、高对比度、大面积和柔性显示。然而,基于QLED的显示应用还存在器件性能和图案化技术等方面的挑战。随着材料和器件的优化,QLED显示研究得到了进一步的发展。本文首先介绍了面向显示应用的QDs和QLED的发展历程,然后说明QLED在显示应用方面的挑战和研究进展,最后总结全文并展望显示领域的发展方向。

关键词: 胶体量子点; 电致发光二极管; 显示技术

中图分类号: TN312.8 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20220400

Colloidal Quantum Dot Electroluminescent Diodes for Display Applications: Progress and Challenges

HUANG Qizhang, SUN Siqi, LIU Mingze, LIU Anqi, GAO Jianqiao,
ZHU Chunxiao, LU Min*, ZHANG Yu*

(State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

* Corresponding Authors, E-mail: lumin@jlu.edu.cn; yuzhang@jlu.edu.cn

Abstract: Colloidal quantum dots (QDs) have the advantages of easy tunable wavelength, narrow emission, high efficiency, and so on. Corresponding electroluminescent (EL) QD light-emitting diodes (QLED) have the advantages of solution treatment, simple and low cost manufacturing process, which is beneficial to realize the wide color gamut, high contrast, large area and flexible display. However, there are still challenges in device performance and patterning technology for QLED-based display applications. With the progress of material and device engineering, the research of QLED display has made further progress. This paper first introduces the development of QDs and QLED in display application, then indicates the challenge and research progress of QLED in display application.

Key words: colloidal quantum dots; electroluminescent diodes; display technology

1 引 言

胶体量子点(Quantum dots, QDs)因其具有发光波长易调谐、窄发射、高效率等优异的光电特性,广泛应用于显示领域。高光致发光量子产率(Photoluminescence quantum yield, PLQY)的

绿光和红光 QDs 已经制成光转换膜应用于液晶显示(Liquid crystal display, LCD)。与传统荧光粉 LCD(70% 美国国家电视系统委员会(National Television Standards Committee, NTSC)标准色域)相比,量子点液晶显示(QD-LCD)的色域更广(大于 100%NTSC)。QD-LCD 使得 LCD 行业

收稿日期: 2022-12-03; 修订日期: 2022-12-20

基金项目: 国家自然科学基金(12104178, 61935009); 吉林省科技发展计划项目(20200401059GX, 20220101008JC)

Supported by National Natural Science Foundation of China(12104178, 61935009); Jilin Province Science and Technology Development Plan Project(20200401059GX, 20220101008JC)

重获新生。目前, Nanosys、三星、TCL、京东方等多家公司的 QD-LCD 电视 (Television, TV) 相继上市。

除了 QD-LCD 外, 主动发光型 QLED 显示更具有吸引力。这是由于自发光 QLED 的对比度、响应时间和视角比 LCD 更有优势。此外, QLED 面板摒弃了 LCD 必不可少的背光模组, 结构更简单, 满足超薄和柔性显示的需求^[1]。与结构类似的有机发光二极管 (Organic light-emitting diode, OLED) 显示相比, QLED 具有更宽的色域和更好的稳定性。随着功能材料和器件架构的快速发展, QLED 的性能正在接近最先进的 OLED。凭借在电致发光应用中的优越特性, QLED 的量产和商业化成为显示行业的迫切需求。为了实现这一终极目标, 人们在材料探索、器件物理和结构优化方面付出了巨大的努力。本文重点介绍了 QLED 显示在蓝光器件性能、材料毒性、图案化技术方面所面临的挑战和取得的进展。

2 材料与器件

2.1 显示应用的胶体量子点

QDs^[2]是由少量原子组成的准零维粒子, 其尺寸通常在 1~10 nm, 其中的载流子运动受限于 3 个维度, 并且其能带结构是离散的能级, 即产生量子限域效应。此外, QDs 还表现出许多与其体材料截然不同的物理化学性质^[3], 如表面效应、介电限域效应、量子隧道效应和库仑阻塞效应^[4]。

QDs 种类繁多, 包括 II - VI 族 (CdS、CdSe 和 CdTe 等)、III - V 族 (InP、InAs 等)、IV 族 (C、Si、Ge 等)、IV - VI 族 (PbS 和 PbSe 等)、I - III - VI₂ 族 (CuInS₂ 等) 和 I₂ - II - IV - VI₄ 族 (Cu₂ZnSnS₄ 等) QDs、钙钛矿量子点 (Perovskite quantum dots, PQDs) 等, 光谱覆盖范围广 (紫外到红外), 被广泛应用于光电探测器、太阳能电池、发光二极管、场效应晶体管、激光器、生物成像、光催化等领域^[5-7]。QDs 合成方法多样, 可分为自顶向下和自底向上的方法^[7-8]。自顶向下的方法有物理粉碎法、机械铣削法、光刻法、激光烧蚀法等, 自底向上的方法包括外延法和湿法化学合成等。其中自底向上的方法在量子点合成中较为常见。而在自底向上的方法中, 外延法需要基底和超高真空环境, 杂质容忍度小。此外, 由于外延 QDs 的横向尺寸相对较大 (通常 >10 nm) 且尺寸控制困难, 只能观察到较弱的量子限制效应^[9]。而湿法化学合成基于相对便宜的、可扩展

的溶液条件, 杂质容忍度远远超过外延法, 其合成的 QDs 具有精确的尺寸和形貌、波长可调以及高的单分散性 (尺寸变化 <4%)、光谱纯度和光致发光量子产额 (PLQY), 且合成的 QDs 是独立的, 不需要外延法所需的基底, 易于进行化学后处理和薄膜组装。QDs 的湿法化学合成可以追溯到 1993 年提出的胶体法^[10]。胶体法已成功应用于生长 II - VI^[10]、III - V^[11]、IV - VI^[12] 和 IV^[13-15] 族半导体 QDs 以及 PQDs^[16]。从材料化学的角度来看, 显示技术的进步需要高效、稳定、色彩纯正的 QDs。如图 1 所示^[17], 在可见光波段的 QDs 包括 Cd 基 QDs、ZnSe QDs、InP QDs、PQDs、CuInSe_{2-x}S_x QDs、碳 QDs (Carbon quantum dots, CQDs) 等, 其中 CdSe QDs 的研究较为成熟。在 QDs 合成的初期, CdSe QDs 具有宽发射线宽和低 PLQY。这归因于 QDs 表面普遍存在的缺陷, 这些缺陷可以充当中间态诱导激子的非辐射复合。通过宽禁带壳 (如 CdS、ZnS 和 ZnSe) 覆盖 CdSe 核可以有效地钝化由悬空键引起的表面缺陷, 从而显著提高 PLQY 和 QDs 的稳定性^[18-20]。如今, 与其他 QDs 相比, 基于 CdSe 的核壳结构 QDs 具有几乎 100% 的 PLQY、窄发射线宽和良好的稳定性, 因此是可见波长 QLED 的首选材料。然而, 毒性较大的重金属 Cd 阻碍了其进一步的实际应用。

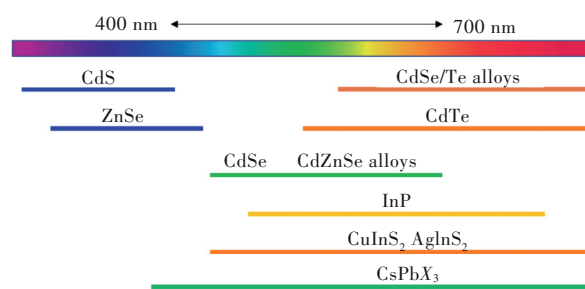


图 1 不同 QDs 的发射光谱范围^[17]

Fig.1 Emission spectrum range of different QDs^[17]

ZnSe QDs、InP QDs、CQDs、CuInSe_{2-x}S_x QDs 的离子成分无毒性, 因此有利于发展绿色环保型显示技术。然而, CQDs、CuInSe_{2-x}S_x QDs 的发光峰较宽, 色域和色纯度较小, 不适合显示应用。ZnSe 和 InP QDs 因为具有发射光谱窄、稳定性高的特性, 可能是 Cd 基 QDs 的可行替代品。但由于较大的体带隙 (2.7 eV) 限制, ZnSe QDs 的 PL 波长通常小于 445 nm^[21]。这需要通过掺 Te 等手段将其发射波长向长波拓展, 从而带来因缺陷增加引起的发光效率下降等额外问题。InP QDs 则由于

表面缺陷和陷阱导致的非辐射复合^[22-23],表现出较差的光学特性,需要通过生长 ZnSe、ZnS 壳来钝化 InP QDs 表面悬空键从而改善其光致发光效率。但与 Cd 基 QDs 相比,由于有效钝化壳的活性前驱体和替代品的不足,改进 InP QDs 的生长技术仍然是一个挑战^[24]。

与传统 Cd 基量子点相比, PQDs 具有高 PLQY、可通过调整卤化物成分调谐的更窄的发射峰^[17],是 QDs 显示的下一个有利候选者。近年来,基于 PQDs 的 LED 器件效率迅速提升,然而由于离子迁移等问题,实现稳定的 PQDs 材料和器件仍是一个挑战。

综上,目前尚没有一种高效、稳定、无毒且易于合成的 QDs 材料可以完全满足 QLED 显示应用的需求,许多问题还有待解决。

2.2 胶体量子点电致发光二极管

Alivisatos 研究组于 1994 年首次报道了 CdSe 量子点发光二极管(LED)^[25],其外量子效率(External quantum efficiency, EQE)不到 1%,亮度为 100 cd/m²,远低于 Tang 等在 1987 年报道的 OLED 器件的性能^[26]。此后, QLED 技术吸取 OLED 技术的相关经验并迅速发展,性能稳步提升。其中 QDs 材料和电荷传输层(Charge transport layer, CTL)的进步对 QLED 技术的发展起着关键作用^[27]。图 2 和表 1 总结了 QLED 的四种器件结构和近年来的性能进展。可以看到红、绿、蓝三种颜色 QLED 器件的 EQE 均突破 20%,且红光和绿光器件的最大亮度突破 350 000 cd/m², $T_{50}@100$ cd/m² 寿命突破数百万小时,而蓝色器件在这两方面较为落后。

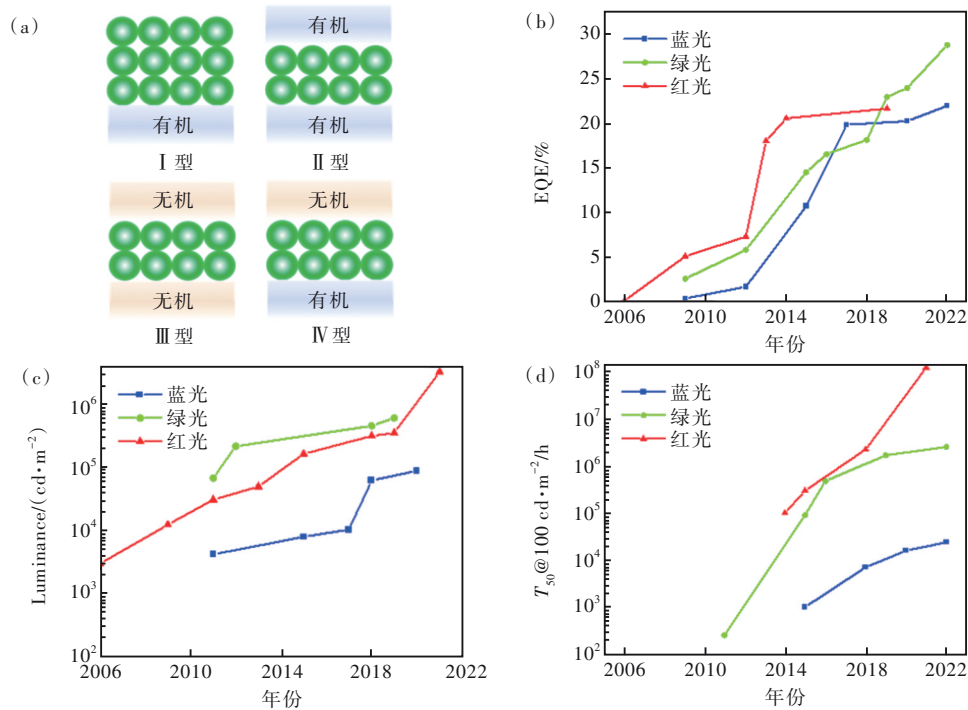


图2 QLED 四种器件结构和近年来的性能进展。(a)四种器件结构;(b)EQE随年份变化图;(c)亮度随年份变化图;(d) $T_{50}@100$ cd/m²寿命随年份变化图。

Fig.2 QLED four kinds of device structure and performance progress in recent years. (a) Four device structures. (b) EQE *versus* year. (c) Luminance *versus* year. (d) $T_{50}@100$ cd/m² life span *versus* year.

从 1994 年开始, I 型聚合物-QDs 双层结构首先被用于 QLED, CdSe QDs 同时作为发光层(Emissive layer, EML)和电子传输层(Electron transport layer, ETL)。由于无壳层的 CdSe QDs 固态薄膜的导电性差、PLQY 低,这些器件只能实现微弱的亮度和极低的 EQE (<0.01%)^[25,46]。在

CdSe QDs 表面包覆 CdS 壳后, QLED 的峰值 EQE 提高到 0.22%。然而, EL 光谱中观察到的聚合物发光表明 QDs 层中的激子限制较差^[47]。2002 年, Coe 等利用有机材料作为 ETL 和空穴传输层(Hole transport layer, HTL)制备了 II 型结构 QLED, 其结构类似于 OLED^[48], 有机 CTL 的应用使器件峰

表 1 近年来 QLED 器件性能及提升策略
Tab. 1 Performance progress of QLED devices

类别	年份	EL 峰位/ nm	EQE/ %	最大亮度/ ($\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$)	T_{50} @100 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ / h	提升策略	Ref.
Cd 基器件	2013	630	18.0	55 000	—	采用 ZnO 作为 ETL 提升电子注入	[28]
	2014	640	20.5	42 000	100 000	采用 PMMA 电子阻挡层实现电荷平衡和抑制激子猝灭	[29]
	2015	625	12.0	21 000	300 000	采用高质量核壳量子点	[30]
	2019	610	21.6	356 000	1 600 000	采用 ZnSe 作为 QDs 壳实现 EML 与 HTL 能级匹配	[31]
	2020	620	20.0	15 000	5 500 (T_{95} @1000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$)	优化 ZnO ETL 实现有效的电子注入和抑制界面激子猝灭	[32]
	2022	615	20.7	3 300 000	125 000 000	优化合成方法提高 QDs 的 PLQY, 采用硅衬底增加散热	[33]
	2015	537	14.5	14 000	90 000	采用高质量核壳量子点	[30]
	2019	525	22.9	614 000	1 700 000	使用 ZnSe 作为 QDs 壳实现 EML 与 HTL 能级匹配	[31]
	2022	536	28.7	200 000	2 570 000	PF8Cz 作为 HTL 改善空穴注入	[34]
	2015	455	10.7	4 000	1 000	采用高质量核壳量子点	[30]
	2017	445	15.0	4 500	47 (T_{70} @420 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$)	采用高质量核壳量子点	[35]
	2019	475	8.5	62 600	7 000	使用 ZnSe 作为 QDs 壳实现 EML 与 HTL 能级匹配	[31]
	2020	470	10.0	1 500	10 000	应用电化学惰性配体提升器件运行稳定性	[36]
	2022	428	20.6	20 000	2 297	在 PVK 和 EML 之间插入 ZnSe/ZnS 中间层, 抑制 PVK 中的电子俘获	[37]
	2022	479	21.9	25 000	24 000	PF8Cz 作为 HTL, 改善空穴注入	[34]
	非 Cd 基器件	2019	630	21.4	100 000	1 000 000	利用 HF 优化合成
2021		630	18.6	128 577	107 772 (T_{70} @420 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$)	优化 HTL	[39]
2021		545	16.3	12 600	1 033	BDA/ZnI ₂ 钝化	[40]
2021		530	23.4	10 000	2.2	胍盐掺杂	[41]
2020		465	2.5	1 038	—	阳离子交换	[42]
2020		445	9.5	2 904	—	采用表面改性 ZnMgO 作为 HTL	[43]
2020		457	20.2	88 900	15 850	利用 HF 和 ZnCl 优化材料合成	[44]
2022	478	17.9	3 000	2	通过配体结构设计, 优化超小 PQDs 制备	[45]	

值 EQE 提升至 0.52%。激子除了由直接电荷注入形成外, 还可通过 Förster 共振能量转移 (Förster resonance energy transfer, FRET) 产生。在这种类型的 QLED 中, 由 FRET 产生的激子占主导^[7], 即首先在 CTL 中产生的激子通过 FRET 过程将能量转移到 QDs 中再次形成激子。由于发射过程与电荷传输的解耦, 该类 QLED 中可以获得 0.5%~5% 的 EQE^[49-51]。但该类器件由于有机材料相对较低的电导率限制了电荷载流子的注入、单层 QDs 的针孔导致载流子泄漏而限制了效率的提高。用无机 CTL 取代有机 CTL 形成 III 型结构可以提高器件在空气中的稳定性, 并可以实现更高的电流密度。利用金属氧化物 CTL 的高导电性, Bawendi 小组^[51]在 2008 年报道了电流密度高达 4

A/cm² 的全无机 QLED, 但器件 EQE 小于 1%。导致器件效率低的主要原因是溅射过程中 QDs 的损伤、载流子注入不平衡 (由于 p 型金属氧化物和 QDs 之间有一个大的空穴注入势垒) 以及周围导电金属氧化物对 QDs 的 PL 猝灭^[53-54]。该类全无机器件具有较强的环境稳定性, 但 EQE 较低, 溶液处理的金属氧化物 CTL 的发展将有助于器件效率的提升。自 21 世纪 10 年代以来, 人们开始采用具有无机 ETL 和有机 HTL 的 IV 型混合结构^[55-57], 以实现较为平衡和高效的载流子传输, 从而提升 QLED 器件效率。2011 年, Qian 等^[58]介绍了基于 ZnO 纳米晶 ETL 的全溶液处理 QLED。由于 ZnO 纳米晶具有高电子迁移率和适合的能带结构, 所制备的器件实现了高效的电子注入和俄歇上转换

导致的低开启电压,红光和绿光器件的EQE突破1%。此后,ZnO纳米晶作为ETL材料被广泛应用于QLED^[59]。2013年,Benjamin等^[60]采用这种混合结构制备了基于CdSe/CdS核壳QDs的倒置QLED,EQE为18%,超过了之前的记录值。此后,CTL的优化受到越来越多的关注,被认为是实现高效器件的可行策略^[28]。IV型结构中电子的注入速率显著大于空穴,导致器件载流子注入不平衡的现象加剧。这通常有两种优化手段:限制电子注入或提升空穴注入。2014年,彭笑刚团队^[29]在QDs和ZnO纳米晶之间插入聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)绝缘层,抑制了电子注入并防止了ZnO纳米晶ETL对激子的猝灭,首次实现了EQE超过20%的高效有机-无机混合结构红光QLED。然而,这种高效器件需要精确控制绝缘层厚度小于10 nm,这给工业生产带来了很大的困难。于是,2018年他们制备了以Mg掺杂ZnO纳米晶为ETL、CdZnSeS/ZnS核壳QDs为EML的无绝缘层红光QLED。相对于以ZnO纳米晶为ETL的无绝缘层器件,Mg掺杂显著抑制了QDs/ETL界面处的激子猝灭。他们随后通过进一步调整电极厚度以平衡载流子注入,最终实现了当时红色无绝缘层器件最高的18.1%EQE。Shen等^[31]则采取降低空穴注入势垒的方法以提升器件效率。2019年,他们通过对QDs包覆ZnSe壳层,成功调整EML能级使其与空穴注入层(Hole injection layer, HIL)的能级相匹配,实现了最大EQE分别为21.6%、22.9%和8.05%和峰值亮度为356 000 cd/m²、614 000 cd/m²和62 600 cd/m²的红色、绿色和蓝色QLED器件。

到目前为止,为了提高QLED的性能,人们采用多种有效的策略,包括优化合成方法提高QDs的光致发光量子产率(PLQY)^[33,38,61-62],通过壳层包覆调控QDs能带结构进而改善空穴注入^[30-31,63-64],使用电化学稳定的配体消除原位氧化还原反应^[36],采用氯化物配体提高QDs层导电性^[65],优化ZnO ETL的材料实现有效的电子注入和抑制界面激子猝灭^[32,56,58,60,67]。这些努力使红色QLED具有大于20%的EQE和长使用寿命(亮度衰减到100 cd/m²初始值的95%的时间, $T_{95}@100\text{ cd/m}^2 > 300\ 000\text{ h}$),满足EL显示器的要求^[32-33]。然而,从图2可以看出,蓝色QLED的EQE和亮度相对较低,特别是蓝色^[36,61]器件的使用寿命远低于绿色和红色器件

($T_{50}@100\text{ cd/m}^2$ 达数百万小时^[31]),因此需要新的策略来研制高性能的蓝色QLED。

3 进展与挑战

3.1 Cd基量子点发光二极管

Cd基QDs稳定性好,量子产率高,合成工艺成熟,是实现QLED显示的最有力竞争者。从表1可以看出Cd基QLED的性能进展。可以看出,高质量QDs的合成和器件结构的设计都取得了显著进步,特别是红光和绿光器件的EQE、亮度、寿命都已接近最先进的OLED器件的性能,这为实现QLED显示提供了保障。然而,在红绿蓝三基色中,除了个别报道外,蓝色QLEDs大部分器件的EQE、亮度和稳定性相对偏低,严重阻碍了QLEDs的商业化^[67]。

蓝光QLED性能不佳可归咎于以下原因:

(1)与绿色和红色QDs相比,蓝色QDs具有更大的带隙,这会增加激子猝灭的能量损失途径^[68]。此外,蓝色QDs体积相对较小,导致相对较大的比表面积和较多的表面缺陷,从而更容易产生荧光猝灭和较低的PLQY。此外,蓝色QDs在高光通量下会表现出明显的“闪烁”效应^[69],限制了其稳定的光输出,影响了蓝色QDs的亮度。

(2)蓝色QDs的固有能带结构造成了载流子注入的瓶颈^[70-71]。目前,应用于高性能QLED的蓝色QDs都是CdZnS/ZnS核/壳QDs,其具有较厚的ZnS壳。一方面,使用宽禁带的厚ZnS壳层可以有效地限制激子波函数,抑制QDs之间的非辐射俄歇复合和FRET,从而使CdZnS/ZnS核/壳QDs具有高PLQY。另一方面,使用厚ZnS壳会扩大QD的带隙,使电荷注入变得困难,从而影响蓝色QLED的器件性能^[72]。

(3)在器件结构设计方面,蓝色QDs具有较大的带隙和较深的价带顶(Valence band maximum, VBM),导致常用的HTL和蓝色QDs的界面处存在较大的空穴注入势垒。使用传统的有机HTL无法实现有效的空穴注入^[58]。然而,由于使用无机电子传输层(例如ZnO),电子可以顺利地注入EML,这导致严重的载流子注入不平衡。

(4)从电荷传输的角度来看,ZnO纳米晶的电子迁移率($\sim 2 \times 10^{-3}\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$)高于常规有机ETL^[73]。在载流子迁移率和电荷注入效率双重差异的影响下,EML中两种电荷载流子的数量是不平衡的。多余电子使QDs带负电,导致荧光通

过非辐射俄歇复合过程猝灭,这是影响 QLEDs 效率提高和大电流下效率滚降的主要原因^[74]。此外,QLED中存在的电流会产生大量焦耳热,从而提高器件的局部温度,促进电荷跃迁到附近的表面陷阱状态,进而加剧陷阱辅助猝灭过程。

针对蓝光 QLED 存在的问题,可以通过以下两个途径提升器件性能:

一、发展 QDs 合成技术,实现具有高 PLQY 和高稳定性的蓝色 QDs (如厚壳核/壳 QDs^[75-76]、梯度合金 QDs^[30,77]和有机配体修饰的 QDs^[68])。2013年, Lee 等^[70]利用 S-OA 溶液替代传统 S-TOP/TBP 溶液合成了 PLQY 高达 98% 的高质量蓝色 CdZnS/ZnS 核/壳 QDs。如图 3(a) 所示,其发光波长为 452 nm, PLQY 随包壳时间的延长而升高,最终达到 98%。利用合成的 QDs 作为发光

层制备了峰值亮度高达 2 624 cd/m² 的 QLED。2015年, Yang 等^[30]通过调整合成过程中 S 和 Zn 前驱体的比例,获得高质量的 Cd_{1-x}Zn_xS/ZnS 合金 QDs ($\lambda_{PL}=450$ nm)。Cd_{1-x}Zn_xS 核具有较宽的禁带宽度,在电子波函数限制方面优于 CdSe/CdS QDs。平均粒径为 8 nm 的蓝色 Cd_{1-x}Zn_xS/ZnS 合金 QDs 的 ZnS 外壳层比以前报道的要薄,可以有效抑制非辐射俄歇复合过程。用这种蓝色 QDs 构建的 QLED 的最大亮度为 4 000 cd/m²,最大电流效率为 4.4 cd/A,最大 EQE 为 10.7%。相对于薄壳 QDs,厚壳 QDs 具有更高的稳定性。2017年, Shen 等^[35]通过控制壳生长和减小晶格畸变,成功合成了具有 93% PLQY 的厚壳 Zn_xCd_{1-x}S/ZnS 核/壳 QDs,并且实现了 EQE 超过 15% 的蓝光器件, $T_{70}@420$ cd/m² 寿命为 47 h。

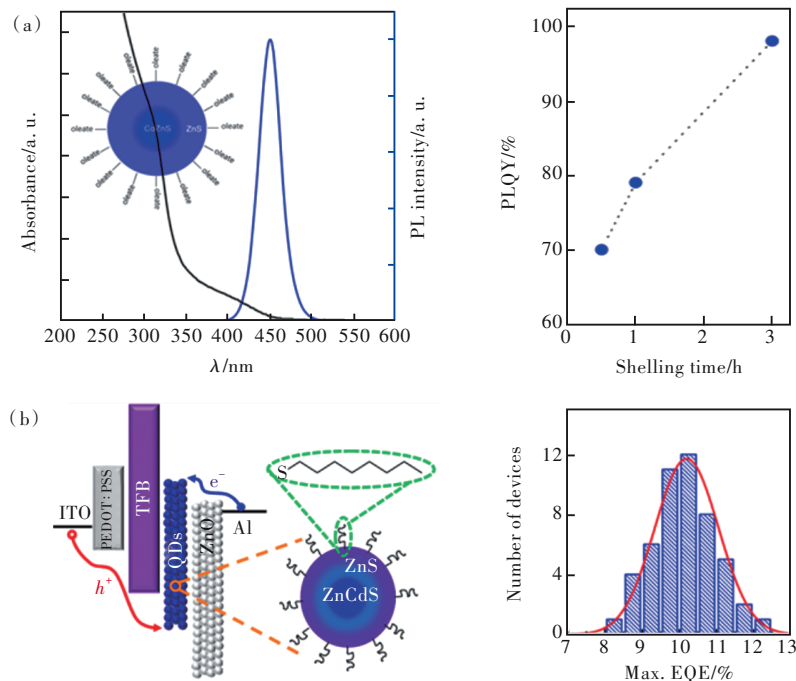


图 3 (a) CdZnS/ZnS QDs 的吸收、发光光谱以及 PLQY 随着壳层生长时间的变化曲线^[70]; (b) QLED 器件的能级结构图和相应的 EQE 统计分布图^[68]。

Fig.3 (a) Absorption and PL spectra of CdZnS/ZnS QDs and PLQY variation curves with shell growth time^[70]. (b) Energy level structure diagram and corresponding EQE statistical distribution diagram of QLED devices^[68].

二、通过界面工程^[37,70,78-80]优化电荷注入效率和平衡。2015年, Shen 等^[68]通过短链的 1-辛硫醇作为表面配体,改善了 QDs 中的空穴注入和电荷平衡,首次实现了 EQE 大于 10% 的 ZnCdS/ZnSDs 蓝色 QLED (如图 3(b)),但器件的最大亮度为 7 600 cd/m²。2017年, Wang 等^[66]通过调整 ZnO 纳米晶的粒径实现了电荷平衡,相应器件的最大电流效率和 EQE 分别为 14.1 cd/A 和 19.8%,但器

件亮度和寿命较低。2019年, Shen 等^[31]使用 ZnSe 作为壳层并且由于整个 Zn_xCd_{1-x}Se/ZnSe 核/壳 QDs 都存在 Se,形成了合金桥接层,有效降低了空穴注入势垒,实现了亮度为 10 100 cd/m²、EQE 为 8.05% 和寿命为 7 000 h $T_{50}@100$ cd/m² 的蓝色 QLED。2022年, Wang 等^[37]在 PVK 和 ZnCdSe/ZnS QDs 之间插入 ZnSe/ZnS 中间层,不仅抑制了 PVK 中的电子俘获,增加了 QDs 发光层内的激子复合

概率,而且促进了空穴注入,改善了蓝色器件中的电荷平衡。最终得到的器件在 $2\,920\text{ cd/m}^2$ 下的EQE为20.6%。同年,Deng等^[34]通过使用具有低电子亲和力和能量无序性的空穴传输聚合物聚((9,9-二辛基芴基-2,7-二基)-alt-(9-(2-乙基己基)-咔唑-3,6-二基))(PF8Cz)来消除有机/无机界面处的电子泄漏,实现了高效蓝色CdZnSe/ZnS QLED。其峰值EQE为21.9%,最大亮度为 $25\,000\text{ cd/m}^2$,但 $T_{95}@100\text{ cd/m}^2$ 约为4 400 h(或 $T_{95}@1\,000\text{ cd/m}^2$ 约为57 h)的器件寿命尚不能满足显示需求($T_{95}@100\text{ cd/m}^2$ 需10 000 h)。

此外,配体的电化学性质也会影响器件性能。2020年,Pu等^[36]研究了配体的电化学惰性对器件性能的影响。利用电化学稳定性更高的脂肪胺作为配体实现了稳定的CdSeS/ZnSeS/ZnS-RNH₂蓝光QLEDs,器件寿命为 $T_{50}@100\text{ cd/m}^2>10\,000\text{ h}$ 。

3.2 无Cd量子点发光二极管

Cd基核壳结构QDs在色纯度、量子效率和稳定性方面优于无毒的InP、CuInSe_{2-x}S_x QDs和其他毒性较小的QDs。然而,对Pb、Cd和Hg等重金属的监管阻碍了其进一步应用。因此,人们在研发无重金属(Heavy metal free, HMF) QDs以解决Cd基QDs的毒性问题。但是,ZnSeQDs带隙较大,发射偏紫光波段^[61,81]。而且,CuInSe_{2-x}S_x和IV族QDs通常具有宽发射光谱,这使得它们不适合于显示应用^[82]。InP QDs具有覆盖可见光范围的发射波长,且发射线宽相对较窄(40~60 nm)^[83-84]。因此,InP基QLED是目前用于显示应用最有前景的无Cd QLED替代品。

自2011年首次报道InP基QLED以来^[85],人们通过不断的努力合成高质量的InP QDs,并且通过优化QLED器件结构,InP基QLED的性能得到了极大的提升。

材料方面,早期工作主要集中于改进合成路线以获得高量子产率的QDs溶液。开始对InP QDs的研究大多采用直接策略,其中In和P前驱体在由有机溶剂和封端配体组成的溶液中加热并反应,以获得分散在溶剂中的纳米晶体,例如热注入和一锅法两种代表性方法。然而,直接合成策略中的同时成核和晶体生长导致晶粒尺寸分布不均匀^[86]。为了解决这个问题,研究人员提出了种子生长策略^[38,87](如图4(a))和阳离子交换法^[42,88-89](如图4(b))。但值得注意的是,与成熟的胶体Cd

基QDs相比,合成InP QDs的主流磷前驱体三(三甲基甲硅烷基)膦((SiMe)₃P)不仅价格昂贵,而且活性高,可以在空气中自燃并在高温下爆炸^[12,90],因此InP QDs的合成对反应安全性要求较高,这导致胶体InP QDs的发展受到了限制。最近,一种氨基磷三(二甲氨基)膦((DMA)₃P)被用来代替(SiMe₃)₃P作为磷前驱体^[91]。通过使用氨基磷前驱体,可以在湿法合成过程中获得合适的反应性和良好的安全性,反应条件可控。然而,无外壳包覆的InP QDs由于表面缺陷,通常表现出宽线宽、不对称光谱和低PLQY,且稳定性差。为了提高InP QDs的稳定性和PLQY,需要进行包壳。一开始使用ZnS作为壳层直接包覆,宽带隙的ZnS使其具有较强的电荷限制,但InP核和ZnS壳之间的大晶格失配(7.7%)形成了许多陷阱位点。为此,人们发展了核/壳/壳结构和合金核/壳结构,通过改变晶格失配度,以减轻由晶格应变引起的界面缺陷。2019年,Won等^[38]在ZnSe壳层生长的早期添加HF溶液以防止再氧化,并将其厚度增加到3.6 nm。最后,获得了基于高质量球形InP/ZnSe/ZnS QDs的红色QLED;该器件最高亮度为 $100\,000\text{ cd/m}^2$,最大EQE为21.4%,在 100 cd/m^2 下工作寿命为1 000 000 h。2021年,Liu等^[91]使用(DMA)₃P作为磷前驱体合成PLQY高达95%的绿色InP/ZnSeS/ZnS QDs并制备了EQE超过7%的InP QLED。

同年,Chao等^[92]合成绿色InP/ZnSe/ZnS QDs,PLQY为86%。然后,他们用不同碳链长度的烷基二胺和卤化锌钝化InP QDs发光层,实现了EQE高达16.3%的绿色QLED。与绿色和红色InP QDs相比,蓝色InP QDs的核心尺寸更小,这意味着会产生更多的缺陷。此外,QDs壳层难以实现可控外延生长,导致线宽较宽,PLQY较低,对高性能蓝色InP QDs的研究远远落后于红色和绿色QLED。在InP QDs引入Ga元素形成InGaP合金QDs有望弥补InP QDs在蓝光性能上的不足。2020年,Kim等^[42]采用阳离子交换法(如图4(b))实现465 nm深蓝色InGaP QDs,并进行包壳处理,形成InGaP/ZnSeS/ZnS QDs。进一步用该QDs作为发光层制备QLED,器件的最大EQE为2.5%,亮度为 $1\,038\text{ cd/m}^2$ 。结果表明,高质量的壳生长是提高InP QDs性能的有效方法。

器件结构方面,人们通过QDs与聚合物混合EML、ETL优化、HTL优化等策略以促进载流注入

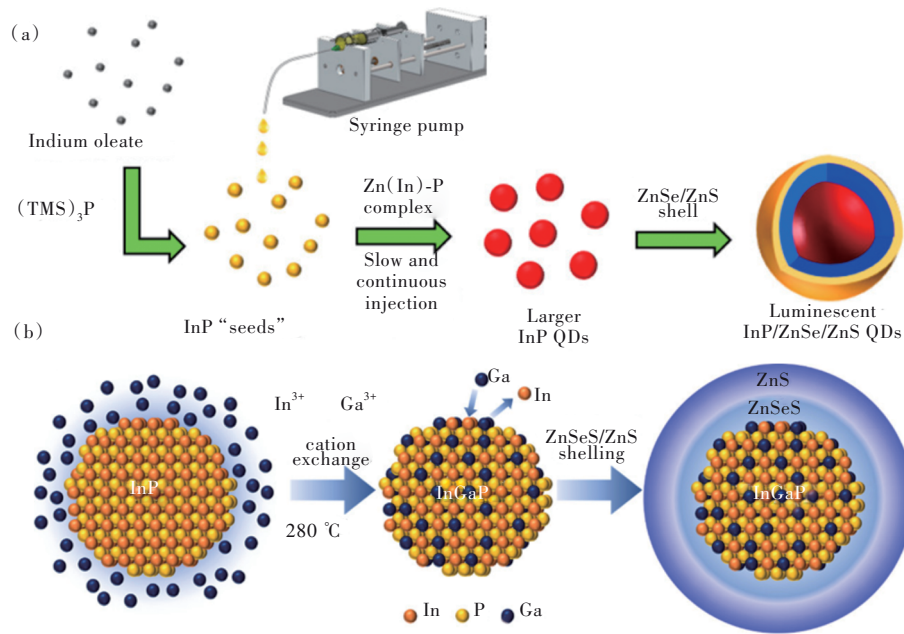


图 4 (a)种子生长策略^[87]; (b)阳离子交换法^[42]。

Fig.4 (a)Seed growth strategy^[87]. (b)Cation exchange method^[42].

平衡,降低注入势垒,从而提升InP基QLED的性能。不同于CdSe QLED中空穴注入的问题,InP QLED的关键问题是器件中的电子过于活跃。2021年,Han等^[93]将有机分子N,N'-双(3-甲基苯

基)-N,N'-双-(苯基)-9,9-二辛基芴(DOFL-TPD)与InP/ZnSe/ZnS QDs混合制成均匀薄膜(如图5(a))。混合EML表现出高效的电子阻挡能力,从而提高了QLED器件效率和寿命,器件的EQE为18.6%,

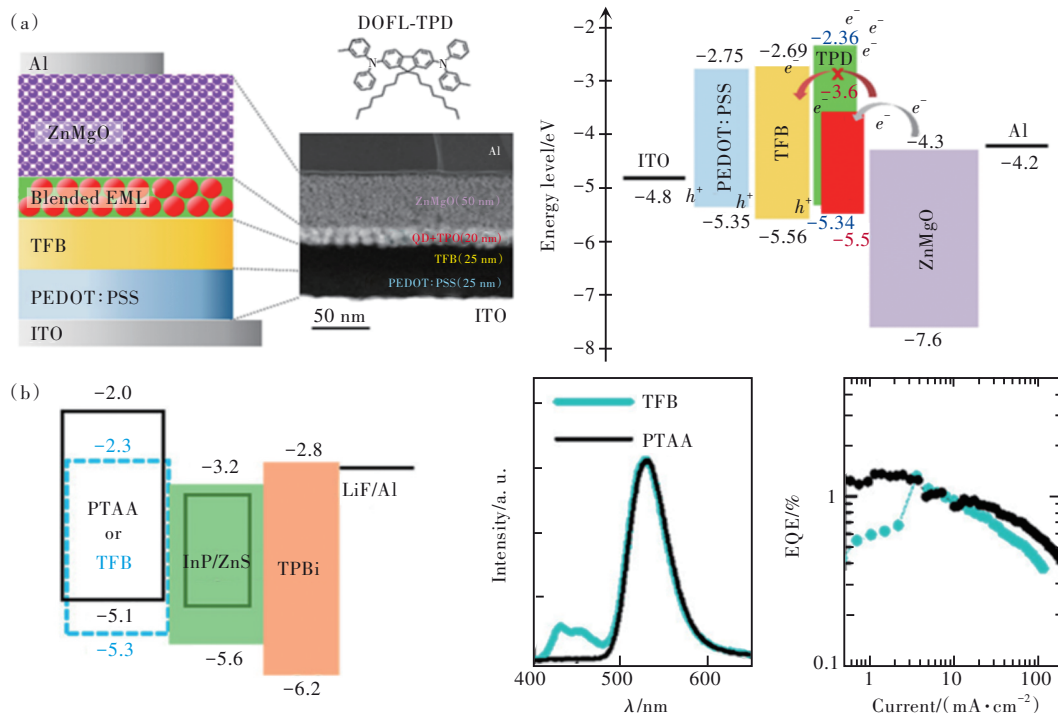


图 5 (a)QLED 器件结构图、DOFL-TPD 分子结构图(左)和能级结构图(右)^[93]; (b)使用 TFB 或 PTAA 作为 HTL 的传统 InP 基 QLED 能级结构图(左)、EL 发射光谱(中)和 EQE 随电流的变化曲线(右)^[82]。

Fig.5 (a)Structure diagram of QLED device, molecular structure diagram of DOFL-TPD(left), and energy level structure diagram (right)^[93]. (b)Energy-level structure diagram(left), EL spectra(middle), and EQE *versus* current curves(right) of conventional InP-based QLED using TFB or PTAA as HTL^[82].

在 100 cd/m^2 的亮度下寿命为 107 772 h。由于 InP QDs 的导带底 (Conduction band minimum, CBM) 较高,在 ZnO 或掺杂 ZnO 作为 ETL 的 InP QLED 中,电子注入较快,这导致载流子传输不平衡。2017年,Wang 等^[94]用电导率较低的 ZnMgO 代替 ZnO 作为 InP QLED 的 ETL,抑制了电子注入,极大地提高了器件性能,其最高亮度超过 $10\,000 \text{ cd/m}^2$ 。2019年, Lee 等^[95]同样采用 ZnMgO 作为 ETL 实现最大亮度为 $13\,900 \text{ cd/m}^2$ 、最大 EQE 为 13.6% 的绿色 InP QLED。增强空穴注入和传输,同样可以提高 QLED 的器件性能。Yeom 等^[96]设计了一种具有高空穴迁移率和深最高占据分子轨道 (Highest occupied molecular orbital, HOMO) 能级的新型 HTL, N-([1,1'-联苯]-4-基)-N-(4-(二苯并[b,d]噻吩-2-基)苯基)二苯并[b,d]噻吩-2-胺 (DBTA), 旨在更快、更有效地将空穴传输到 InP QDs。最终实现的红色 InP QLED 的电流效率达到 23.4 cd/A , EQE 为 21.8%, 在 100 cd/m^2 下的工作寿命为 72 848 h。此外, HTL 的最低未占据分子轨道 (Lowest

unoccupied molecular orbital, LUMO) 对 EL 效率同样有重要影响,较高 LUMO 的 HTL 能阻止电子注入并因此抑制寄生发射,从而提高 EL 效率。Wu 等^[82]用具有更高 LUMO 和 HOMO 能级的聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺](PTAA) 代替 TFB, 显著抑制了 QLED 中的寄生发射(如图 5(b))。

目前报道的红、绿、蓝 InP QLED 的最大 EQE 分别为 21.8%、16.3% 和 2.8%^[40,92,96]。可见 InP 基红色 QLED 的 EL 性能已经可以与 Cd 基 QLED 相媲美,但蓝色 InP QLED 的器件性能仍与 Cd 基 QLED 相差甚远。最近,将 Te 合金化到 ZnSe QDs 的 ZnSeTe QLED 是实现高效无 Cd 蓝光 QLED 的一个可行方法。自从首次报道合成具有 70% PLQY 的蓝色发射多壳层 ZnSeTe/ZnSe/ZnS QDs 和具有 4.2% EQE 的 EL 器件以来^[39], ZnSeTe QLED 性能显著提升。Han 等^[81]探索了一锅法合成具有更高 PLQY (84%) 的三层壳蓝色 (445 nm) ZnSe/ZnSeS/ZnS QDs, 并采用表面改性的 ZnMgO 纳米晶作为 ETL, 实现更平衡的电荷注入与传输,

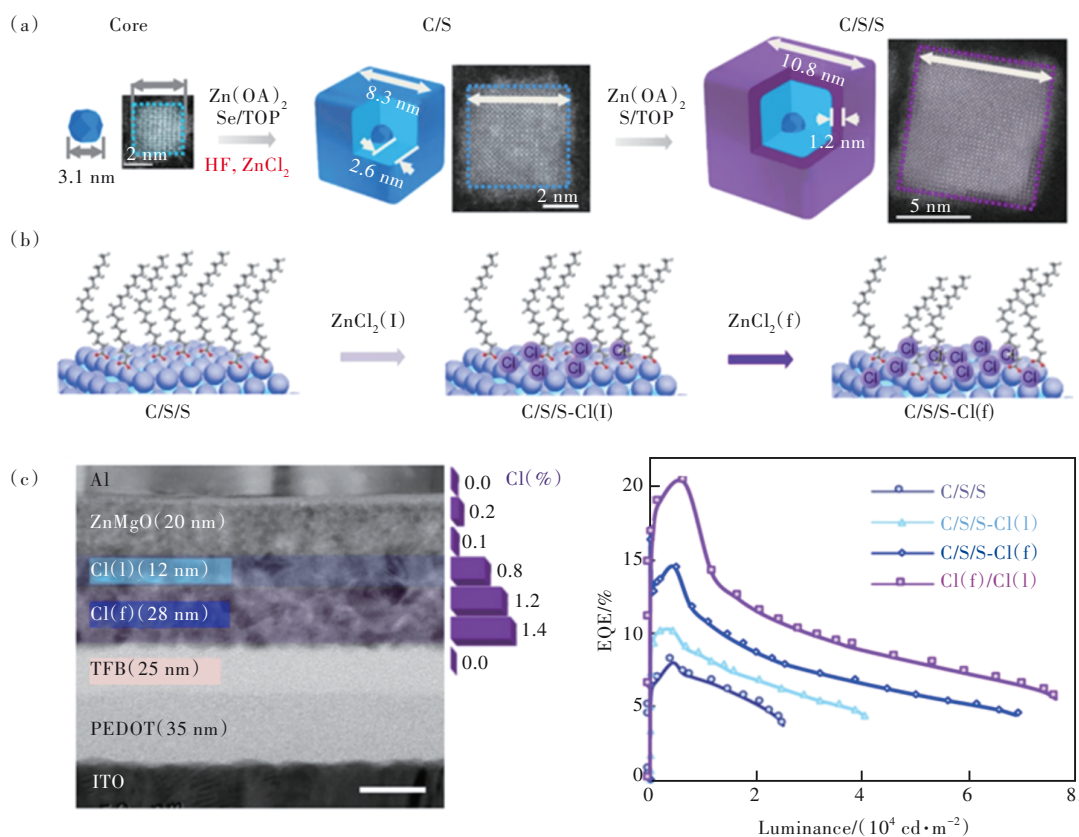


图6 (a) HF、 ZnCl_2 消除 ZnSe 内壳的堆垛层错结构原理示意图; (b) 油酸有机配体与氯离子无机配体交换示意图; (c) 具有梯度氯含量的双 QDs EML 器件结构及器件 EQE^[61]。

Fig.6 (a) HF and ZnCl_2 eliminate stacking faults in ZnSe inner shell. (b) Exchange of oleic acid organic ligand and chloride inorganic ligand. (c) Double QDs EML device structure with gradient chlorine content and device EQE^[61].

器件最大EQE达到9%,但器件稳定性较低。Kim等^[61]通过两步法合成了具有立方体形状和PLQY接近100%的蓝色(457 nm)ZnSeTe/ZnSe/ZnS核/壳/壳QDs。合成时添加氢氟酸(HF)以消除ZnSe内壳的堆垛层错(如图6(a)),然后将油酸有机配体与氯离子无机配体交换(如图6(b))。由于氯离子配体提高了材料的热稳定性和空穴迁移率,最终获得的蓝色QLED具有14.3%的高EQE。通过进一步设计具有梯度氯含量的双QDs EML,进一步改善电荷平衡,最终器件的EQE达到20.2%(如图6(c)),亮度为88 900 cd/m²,并且100 cd/m²的T₅₀=15 850 h,性能可以与目前蓝色Cd基QLED相媲美。Lee等^[97]通过精确控制ZnSeTe内核中的Te/Se比例,调节ZnSe内壳与ZnS外壳的厚度,实现了463 nm发射波长和90%高PLQY的ZnSeTe/ZnSe/ZnS QDs,相应器件的最大EQE为13.4%。而当波长缩短至455 nm时,器件EQE提高至18%。这是由于短波长的ZnSeTe/ZnSe/ZnS QDs具有更厚的ZnS壳层,提高了QDs的PLQY并改善了电荷平衡。

近年来,PQDs作为一种新型的无Cd QDs,具有高PLQY、可调发射波长、高色纯度和高缺陷容忍度的优点,是下一代QLED显示的有力竞争者。然而,钙钛矿QLED面向显示应用主要存在三大问题。一是材料和器件稳定性差。由于PQDs固有的离子特性,对极性溶剂高度敏感^[98]。此外,由于PQDs形成能较低,还极易受光、氧、热等环境

因素的影响^[99-100]。材料的不稳定也导致了PQDs器件的寿命比传统QDs器件短。针对这一问题,人们从材料设计^[101-102]、器件工程^[103-104]、器件封装^[105-106]等方面做出了很多努力,器件寿命有所提高,但仍远低于显示应用的需求^[107-108]。二是高效PQDs通常含有毒的Pb。人们采用Sb、Bi、Sn等元素对Pb进行替代^[105,109-111],然而并没有取得很好的效果,还有待进一步研究。三是蓝光钙钛矿QLED效率低。目前绿光和红光钙钛矿QLED的EQE已经突破20%^[45,112],尽管人们通过表面钝化、包壳、金属离子掺杂等手段对蓝光钙钛矿QLED进行优化,但EQE只有10%左右^[113]。最近,Jiang等^[108]通过配体工程策略直接在衬底上生长单分散、超小的蓝光PQDs薄膜并制备了QLED,器件的最大EQE为17.9%,但器件亮度和寿命分别为3000 cd/m²和2 h,难以实现显示应用。

因此,与Cd基QLED相比,非Cd基QLED同样面临着蓝光器件性能不足的问题,还存在成本较高、合成方法有待优化、稳定性不足等问题。

3.3 图案化技术

工业上大面积全彩显示器的生产与实验室单个器件的制备有很大不同。将实验室原型器件带入商业化显示器之前,需要解决许多技术问题。其中,实现全彩的红/绿/蓝(R/G/B)像素图案化(如图7(a)^[114])是最关键的技术问题。目前,为了精确地图案化EML,人们采用了喷墨打印(图

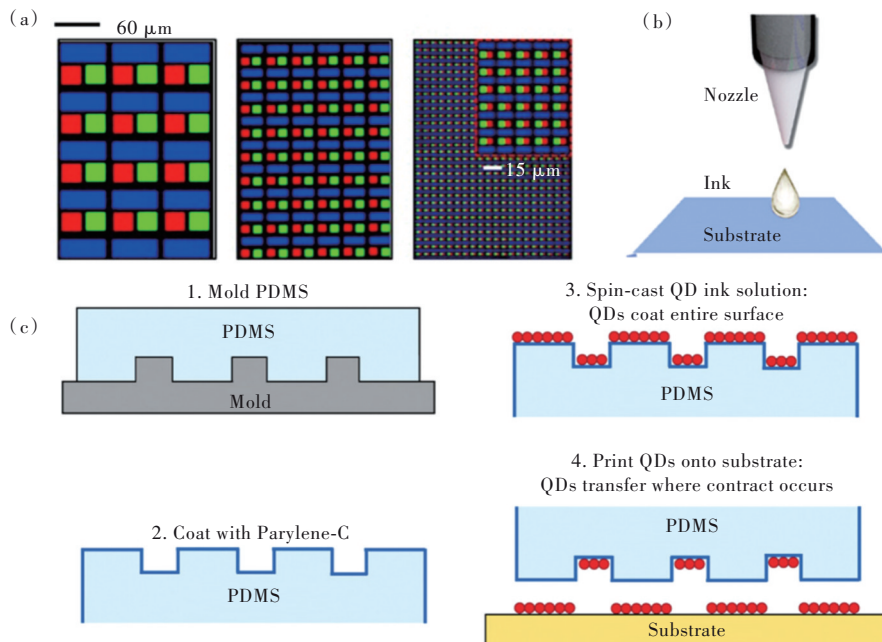


图7 (a)QDs像素阵列^[114]; (b)喷墨打印^[115]; (c)转移打印^[116]。

Fig.7 (a)QDs pixel array^[114]. (b)Inkjet printing^[115]. (c)Transfer printing^[116].

7(b)^[115]、转移打印(图7(c)^[116])等图案化技术。

3.3.1 喷墨打印

喷墨打印技术采用 QDs 墨水可以在基板上直接形成所需的图案,具有工艺简单、成本低、自动化程度高、无需接触和掩模等优点^[41]。整个喷墨打印过程一般为以下三个步骤:由驱动力控制的喷嘴喷出一定体积的墨滴;液滴落到喷嘴下方的指定位置;液滴扩散和溶剂干燥以形成薄膜。喷墨打印可按需控制材料沉积,最大限度地减少材料浪费。无掩模特性消除了复杂的预图案化过程。生成任意图案的能力对于制造显示器的多色像素阵列具有重要意义。

胶体 QDs 优异的溶液处理能力有利于通过喷墨打印直接制作 RGB 像素图案。然而,通过喷墨打印构筑高分辨、高性能 QLED 器件阵列需要考虑两个关键问题。

第一个问题是高分辨率喷墨打印需要控制 μm 尺度的 QDs 墨水的流变学特性。油墨的流变学特性强烈地决定了油墨的喷射过程,以及此后的线宽。喷墨打印根据驱动墨水喷射的不同策略,可分为气溶胶喷墨打印(Aerosol jet printing, AJP)^[117]、压电喷墨打印(Inkjet printing, IJP)^[118-119]和电流体动力(Electro-hydro dynamics, EHD)喷墨打印^[120]。油墨的流变学特性需要根据不同策略进行修改,以产生细小的墨线/墨点。这要求油墨具有可控的溶液特性,如浓度、表面张力和粘度,这给 QDs 油墨的设计带来了困难。此外,溶液特性可控的 QDs 油墨通常需要有机添加剂,这些添加剂阻碍了电荷的有效注入,降低了 QLED 器件性能。目前,EHD 喷墨打印可实现最高分辨率的 QDs 图案。Rogers 团队使用该技术以亚 μm 横向分辨率和精确控制厚度的方式沉积均匀的 QDs 图案阵列^[121]。绿色 QLED 的最大亮度和 EQE 分别为 $36\ 000\ \text{cd}/\text{m}^2$ 和 2.5%;红色 QLED 的最大亮度和 EQE 分别为 $11\ 250\ \text{cd}/\text{m}^2$ 和 2.6%。这项工作证明了打印技术可以实现高分辨率的 QLED,但器件性能远低于旋涂法制备的 QLED。

第二个问题是需要实现均匀可控的 QDs 薄膜厚度来获得发光均匀、高性能的 QLED 阵列。一方面这需要在器件处理过程中避免各层的重新溶解,这同样需要对 QDs 墨水进行有效设计。另一方面需要尽量减少溶剂蒸发过程中 QDs 向边缘传输而形成的咖啡环效应(即在干燥后薄膜的边缘

比中心厚的现象)。通过调控墨水的溶剂成分,改变墨水的蒸发速率、粘度、表面张力和接触角,可以减少咖啡环的产生^[122]。2009年,Jabbour等通过喷墨打印技术沉积了像素化 QDs 薄膜阵列^[123]。他们选择蒸气压低的氯苯作为 QDs 的溶剂以减少咖啡环效应。然而,氯苯与 poly-TPD (HTL) 和 TPBI (ETL) 层发生相互作用,导致 QDs 薄膜的表面粗糙度较高并且存在空隙,最终导致 QLED 具有较高的驱动电压和寄生发射。单一成分溶剂的性质不易调节,因此人们发展了混合溶剂。二元溶剂体系,包括癸烷和环己基苯^[124]、环己基苯和茚满^[125]、环己基苯和辛烷^[126]、环己基苯和邻二氯苯^[118,127]、十二烷和甲苯^[128] 的组合已被广泛采用来抑制咖啡环效应。此外,朝向中心的 Marangoni 流可以与毛细流叠加,从而削弱咖啡环效应^[126,128-129]。2022年,Wei等发展了三元溶剂体系。他们利用环烷、正十三烷和正壬烷的三元溶剂体系抑制 QDs 聚集并加速溶剂蒸发,抑制咖啡环效应,实现了 EQE 分别为 20.18%、16.38% 的喷墨打印红、绿 Cd 基 QLED。遗憾的是,他们没有制作相应的 QDs 阵列器件。

虽然喷墨打印为低成本、大面积和基于溶液法的生产提供了更多机会,但材料、设备和技术还不够成熟,高分辨率器件、高性能器件和高效率打印无法同时兼顾。幸运的是,学术界和工业界都在开展这方面的研究工作,预计这些问题将很快得到解决。

3.3.2 转移打印

转移印刷是一种通用性好、精度高的 QDs 图案化方法,特别适用于 EL 器件的应用,因为该方法不涉及用于图案化过程的额外有机添加剂^[130]。如图7(c)所示^[116],该方法使用预先图案化、具有低表面能的软弹性印模(如全氟聚醚、聚(二甲硅氧烷))将 QDs 层转移到目标基板上,QDs 层的图案化精度取决于印模的图案化精度,因此在制造高像素密度显示器方面具有巨大潜力。

然而,如果将 QDs 溶液与印模直接接触,QDs 溶剂可侵蚀印模,这将阻碍转印技术在 QDs 图案化上的应用。2008年,Rizzo等^[131]首次利用转印技术实现 QDs 的图案化。他们先将 QDs 沉积在玻璃基板上,待溶剂蒸发后再将 QDs 转移至印章上进行转印,从而解决了 QDs 溶剂和印模之间的侵蚀问题。同年,Bulović小组^[116]通过在印章上预先沉积一层 Parylene-C 聚合物来避免溶剂侵蚀,同时

Parylene-C层的低表面能促进了QDs薄膜的转移。他们制造了具有 $25\ \mu\text{m}$ QDs条纹线宽的多色QLED像素。印刷的红、绿和蓝QLED的EQE分别为2.3%、0.65%和0.35%。2011年, Kim等^[132]对Rizzo等的方法进行改进。他们使用涂敷十八烷基三氯硅烷(Octadecyltrichlorosilane, ODTS)自组装膜的硅片作为供体基板,以促进QDs层剥离基板。通过这种ODTS自组装膜,使QDs的拾取率接近100%,获得了几乎没有缺陷的QDs薄膜。

此外,对于使用结构化印模的传统转移印刷方法,印模上最初设计的图案与目标基板上的最终QDs图案之间存在严重的形状差异,特别是在高分辨率的转印时。2015年, Choi等^[115]开发了凹

版转移印刷技术来制造具有均匀像素尺寸、2 460 PPI高分辨率的全彩QDs阵列,抑制了QD薄膜在凹版沟槽边缘处的裂纹扩展,从而实现了高良率和准确的图案。2020年, Nam等^[133]开发了热力学驱动的浸入式转移印刷(immersion Transfer Printing, iTP)技术,实现了高分辨率全彩QLED阵列,器件EQE为3.3%。2022年, Meng等^[134]将转移印刷与Langmuir-Blodgett薄膜技术相结合(如图8(a)所示),并在发光QDs像素之间嵌入蜂窝状宽带隙QDs层作为电荷阻挡层,减少了电荷泄露。具有蜂窝阻隔层的器件的分辨率为9 072 PPI,最大EQE为14.72%,最大亮度达到 $262\ 400\ \text{cd}/\text{m}^2$,这是迄今为止报道的高分辨率QLED的最高值之一。

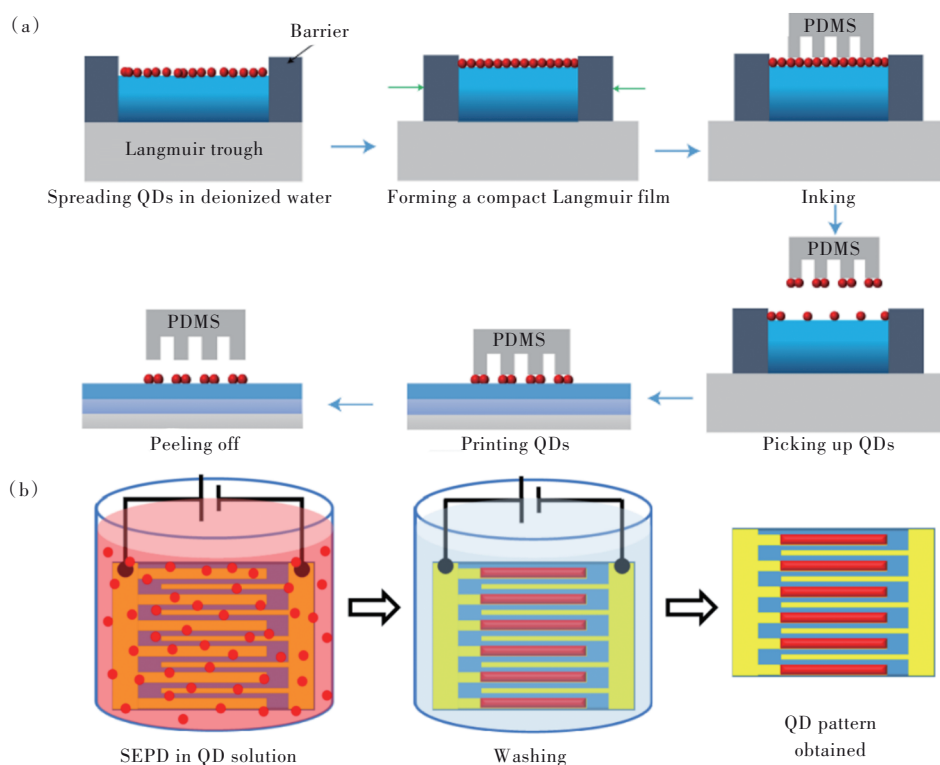


图8 (a)Langmuir-Blodgett薄膜-转印(LB-TP)过程^[134]; (b)电泳选择性沉积过程^[143]。

Fig.8 (a)Langmuir-Blodgett film-transfer (LB-TP) process^[134]. (b)Lectrophoretic selective deposition process^[143].

上述示例表明,转移印刷可以实现QDs的高分辨率图案化,而无需将器件结构暴露于溶剂中。因此,转移印刷在器件制造方面具有高灵活性。尽管如此,转移印刷的大规模制造还面临许多挑战,例如转印效率、高分辨转印的子像素的分离以及弹性印章结构变形等,这些问题仍需要开发新的技术来解决。

3.3.3 其他图案化技术

光刻技术是制造QDs像素的另一种方

法^[135-138]。光刻时,QDs和光刻胶在溶液相中混合并作为薄膜涂覆在基板上。然后,通过光掩模将其暴露在紫外光下以生成图案,未曝光的部分被溶剂冲洗掉。重复该过程就可以在单个基板上形成RGB像素。采用光刻进行图案化可以利用现代半导体工业已建立的技术优势,具有高分辨率和易于大规模制备的优点。然而,由于光刻胶的存在,生成的图案不可避免地含有有机残留物,这些有机残留物可以作为电绝缘层阻碍电荷传输到

QDs中。为了最大限度地减少最终QDs图案中的有机物含量,人们开发了无机配体-光酸发生剂复合物^[139-140]、配体交联剂^[141-142]和选择性电泳沉积(Selected electrophoresis deposition, SEPD)^[143](图

8(b))等新型光刻工艺。此外,还有3D打印^[144]、选择性光亮化和暗化^[145-148]、自组装^[149-151]等图案化方法,为QLED阵列的实现提供了新的思路。表2总结了各种图案化技术的优缺点及其应用前景。

表2 图案化技术对比

Tab. 2 Comparison of patterning technologies

图案化技术	优点	缺点	应用
喷墨打印	工艺简单、成本低、自动化程度高、无需接触和掩模	QDs油墨通常需要有有机添加剂,影响器件性能	大尺寸显示
转移打印	无有机添加剂、精度高	印章结构变形	高分辨显示
光刻	精度高	成本高、有机残留物影响器件性能	高分辨、小尺寸显示
3D打印	能实现显示器件的三维自由成型	分辨率较低、器件性能较低	曲面显示
选择性光亮化和暗化	无需使用有机光刻胶	需要对材料进行特殊处理	高分辨、小尺寸显示
自组装	图案化效率高	工艺不成熟,需结合其他图案化技术使用	大尺寸显示

4 总结与展望

在过去的几年里,QLEDs技术在QDs和CTL材料、器件物理、新型结构、制造工艺和图案化等方面都经历了巨大的发展。基于CTL的调控不仅改善了EML中的电荷平衡,增加了激子的形成概率,而且抑制了不希望的俄歇复合,减少了过剩载流子的溢出电流。同时,通过精细地设计纳米晶体结构,使核壳或合金QDs在溶液态、薄膜态都表现出高PLQY,这意味着非辐射复合过程得到了显著抑制。通过进一步优化CTL/QDs的界面,抑制了CTL/QDs界面处的激子猝灭。通过这些优化策略,红色和绿色QLED的EQE均已超过20%,并接近最先进的磷光OLED器件性能。此外,器件结构的优化为QLED在柔性光电、固态照明等领域的应用提供了更多机会。随着喷墨印刷、接触和转移印刷、光刻等大规模图案化策略的快速发展,行业巨头已经研制出QLED显示面板。

但是,QLED技术的成功商业化还面临着蓝色QLED性能不足、Cd基QDs的材料毒性和QDs像素图案化等诸多挑战。针对这些问题,首先应进一步开发高效蓝光QDs的合成方法和具有较深HOMO/VBM能级与高空穴迁移率的新型HTL材料。其次,应进一步开发高效、窄半宽的无Cd QDs的合成方法,以避免材料毒性阻碍QLED技术的进一步应用。最后,需要研发一种低成本、高效率的图案化全彩QLED制造技术,以满足QLED显示面板的量产需求。此外,考虑下一代显示器

时,OLED和Micro-LED是另外两项不容忽视的技术。目前,OLED是最成熟的一种,在中小尺寸面板中得到了普及。而其稳定性和蒸镀工艺对于大尺寸显示器的生产仍然存在问题,从而限制了OLED的进一步应用。Micro-LED也因其与生俱来的高效率、高亮度、低功耗和长寿命等潜在优势而受到越来越多的关注。然而,刚性的LED结构与未来的透明和柔性显示需求不兼容。更重要的是,Micro-LED的巨量转移仍然具有挑战性,这将导致Micro-LED面板具有低良率和高成本。此外,在QLED成熟之前,使用QDs的下转换光致发光很可能对OLED和Micro-LED实现广色域发挥重要作用。从这个意义上说,光致发光QDs的合成开发仍然很重要。这样的发展无疑也将有助于QLED显示器进入商业市场。基于溶液处理的QLED显示器不仅可以提供前所未有的色彩质量和保真度,而且制造简单、成本低。因此,下一代显示的最终解决方案将不取决于这些技术之间的性能比较,而是在量产时对可靠性和成本的考虑。

尽管存在诸多挑战和竞争,但QLED在显示领域的应用仍有广阔的前景,甚至可以成为OLED和Micro-LED的有力竞争对手,我们可以期待QLED显示在不久的将来成功商业化。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220400>.

参 考 文 献:

- [1] 李继军, 聂晓梦, 李根生, 等. 平板显示技术比较及研究进展 [J]. 中国光学, 2018, 11(5): 695-710.
LI J J, NIE X M, LI G S, *et al.* Comparison and research progress of flat panel display technology [J]. *Chin. Opt.*, 2018, 11(5): 695-710. (in Chinese)
- [2] BRUS L E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: the size dependence of the lowest excited electronic state [J]. *J. Chem. Phys.*, 1984, 80(9): 4403-4409.
- [3] LIU Y H, HUANG H, CAO W J, *et al.* Advances in carbon dots: from the perspective of traditional quantum dots [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2020, 4(6): 1586-1613.
- [4] GAPONENKO S V. *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- [5] TIAN P, TANG L, TENG K S, *et al.* Graphene quantum dots from chemistry to applications [J]. *Mater. Today Chem.*, 2018, 10: 221-258.
- [6] SHIRASAKI Y, SUPRAN G J, BAWENDI M G, *et al.* Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies [J]. *Nat. Photonics*, 2013, 7(1): 13-23.
- [7] GARCÍA DE ARQUER F P, TALAPIN D V, KLIMOV V I, *et al.* Semiconductor quantum dots: technological progress and future challenges [J]. *Science*, 2021, 373(6555): eaaz8541-1-14.
- [8] HUTTON G A M, MARTINDALE B C M, REISNER E. Carbon dots as photosensitisers for solar-driven catalysis [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46(20): 6111-6123.
- [9] GRUNDMANN M. The present status of quantum dot lasers [J]. *Phys. E Low Dimens. Syst. Nanostruct.*, 1999, 5(3): 167-184.
- [10] MURRAY C B, NORRIS D J, BAWENDI M G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE ($E = \text{sulfur, selenium, tellurium}$) semiconductor nanocrystallites [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115(19): 8706-8715.
- [11] MICIC O I, CURTIS C J, JONES K M, *et al.* Synthesis and characterization of InP quantum dots [J]. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98(19): 4966-4969.
- [12] WISE F W. Lead salt quantum dots: the limit of strong quantum confinement [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2000, 33(11): 773-780.
- [13] BLEY R A, KAUZLARICH S M. A low-temperature solution phase route for the synthesis of silicon nanoclusters [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118(49): 12461-12462.
- [14] VAUGHN II D D, SCHAACK R E. Synthesis, properties and applications of colloidal germanium and germanium-based nanomaterials [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42(7): 2861-2879.
- [15] WANG F, PANG S P, WANG L, *et al.* One-step synthesis of highly luminescent carbon dots in noncoordinating solvents [J]. *Chem. Mater.*, 2010, 22(16): 4528-4530.
- [16] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, *et al.* Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , $X = \text{Cl, Br, and I}$): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(6): 3692-3696.
- [17] REISS P, CARRIÈRE M, LINCHEAU C, *et al.* Synthesis of semiconductor nanocrystals, focusing on nontoxic and earth-abundant materials [J]. *Chem. Rev.*, 2016, 116(18): 10731-10819.
- [18] DABBOUSI B O, RODRIGUEZ-VIEJO J, MIKULEC F V, *et al.* (CdSe)ZnS core-shell quantum dots: synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101(46): 9463-9475.
- [19] MAHLER B, SPINICELLI P, BUIL S, *et al.* Towards non-blinking colloidal quantum dots [J]. *Nat. Mater.*, 2008, 7(8): 659-664.
- [20] 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]. *Nat. Mater.*, 2013, 12(5): 445-451.
- [21] WANG A Q, SHEN H B, ZANG S P, *et al.* Bright, efficient, and color-stable violet ZnSe-based quantum dot light-emitting diodes [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(7): 2951-2959.
- [22] YANG X Y, ZHAO D W, LECK K S, *et al.* Full visible range covering InP/ZnS nanocrystals with high photometric

- performance and their application to white quantum dot light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2012, 24(30): 4180-4185.
- [23] XI L F, CHO D Y, DUCHAMP M, *et al.* Understanding the role of single molecular ZnS precursors in the synthesis of In(Zn)P/ZnS nanocrystals [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6(20): 18233-18242.
- [24] JANG E, KIM Y, WON Y H, *et al.* Environmentally friendly InP-based quantum dots for efficient wide color gamut displays [J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, 5(4): 1316-1327.
- [25] 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.
- [26] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51(12): 913-915.
- [27] SUN Y Z, JIANG Y B, SUN X W, *et al.* Beyond OLED: efficient quantum dot light-emitting diodes for display and lighting application [J]. *Chem. Rec.*, 2019, 19(8): 1729-1752.
- [28] 关小雅, 王洪哲, 申怀彬, 等. 面向显示应用的量子点发光器件研究进展 [J]. *液晶与显示*, 2021, 36(1): 176-186.
- GUAN X Y, WANG H Z, SHEN H B, *et al.* Research progress of quantum dot light-emitting devices for display application [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2021, 36(1): 176-186. (in Chinese)
- [29] 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.
- [30] YANG Y X, ZHENG Y, CAO W R, *et al.* High-efficiency light-emitting devices based on quantum dots with tailored nanostructures [J]. *Nat. Photonics*, 2015, 9(4): 259-266.
- [31] SHEN H B, GAO Q, ZHANG Y B, *et al.* Visible quantum dot light-emitting diodes with simultaneous high brightness and efficiency [J]. *Nat. Photonics*, 2019, 13(3): 192-197.
- [32] CHEN D S, CHEN D, DAI X L, *et al.* Shelf-stable quantum-dot light-emitting diodes with high operational performance [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(52): 2006178-1-10.
- [33] LEE T, KIM B J, LEE H, *et al.* Bright and stable quantum dot light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(4): 2106276-1-9.
- [34] DENG Y Z, PENG F, LU Y, *et al.* Solution-processed green and blue quantum-dot light-emitting diodes with eliminated charge leakage [J]. *Nat. Photonics*, 2022, 16(7): 505-511.
- [35] SHEN H B, LIN Q L, CAO W R, *et al.* Efficient and long-lifetime full-color light-emitting diodes using high luminescence quantum yield thick-shell quantum dots [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(36): 13583-13591.
- [36] PU C D, DAI X L, SHU Y F, *et al.* Electrochemically-stable ligands bridge the photoluminescence-electroluminescence gap of quantum dots [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 937-1-10.
- [37] WANG F F, HUA Q Z, LIN Q L, *et al.* High-performance blue quantum-dot light-emitting diodes by alleviating electron trapping [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(13): 2200319-1-8.
- [38] 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.
- [39] JANG E P, HAN C Y, LIM S W, *et al.* Synthesis of alloyed ZnSeTe quantum dots as bright, color-pure blue emitters [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(49): 46062-46069.
- [40] MEI G D, TAN Y Z, SUN J Y, *et al.* Light extraction employing optical tunneling in blue InP quantum dot light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2022, 120(9): 091101-1-7.
- [41] 刘迪莹, 钟锦耀, 唐彪, 等. 柔性印刷 OLED 研究进展 [J]. *液晶与显示*, 2021, 36(2): 217-228.
- LIU D X, ZHONG J Y, TANG B, *et al.* Research progress of flexible and printed OLED [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2021, 36(2): 217-228. (in Chinese)
- [42] KIM K H, JO J H, JO D Y, *et al.* Cation-exchange-derived InGaP alloy quantum dots toward blue emissivity [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(8): 3537-3544.
- [43] ZOU S H, LIU Y S, LI J H, *et al.* Stabilizing cesium lead halide perovskite lattice through Mn(II) substitution for air-stable light-emitting diodes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(33): 11443-11450.
- [44] YANG L, FU B W, LI X, *et al.* Poly(vinylidene fluoride)-passivated CsPbBr₃ perovskite quantum dots with near-unity photoluminescence quantum yield and superior stability [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(6): 1983-1991.

- [45] KIM Y H, KIM S, KAKEKHANI A, *et al.* Comprehensive defect suppression in perovskite nanocrystals for high-efficiency light-emitting diodes [J]. *Nat. Photonics*, 2021, 15(2): 148-155.
- [46] DABBOUSI B O, BAWENDI M G, ONITSUKA O, *et al.* Electroluminescence from CdSe quantum-dot/polymer composites [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 66(11): 1316-1318.
- [47] SCHLAMP M C, PENG X G, ALIVISATOS A P. Improved efficiencies in light emitting diodes made with CdSe(CdS) core/shell type nanocrystals and a semiconducting polymer [J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, 82(11): 5837-5842.
- [48] COE S, WOO W K, BAWENDI M, *et al.* Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices [J]. *Nature*, 2002, 420(6917): 800-803.
- [49] ZHAO J L, BARDECKER J A, MUNRO A M, *et al.* Efficient CdSe/CdS quantum dot light-emitting diodes using a thermally polymerized hole transport layer [J]. *Nano Lett.*, 2006, 6(3): 463-467.
- [50] STOUWDAM J W, JANSSEN R A J. Electroluminescent Cu-doped CdS quantum dots [J]. *Adv. Mater.*, 2009, 21(28): 2916-2920.
- [51] ANIKEEVA P O, HALPERT J E, BAWENDI M G, *et al.* Quantum dot light-emitting devices with electroluminescence tunable over the entire visible spectrum [J]. *Nano Lett.*, 2009, 9(7): 2532-2536.
- [52] CARUGE J M, HALPERT J E, WOOD V, *et al.* Colloidal quantum-dot light-emitting diodes with metal-oxide charge transport layers [J]. *Nat. Photonics*, 2008, 2(4): 247-250.
- [53] YALCIN S E, YANG B Q, LABASTIDE J A, *et al.* Electrostatic force microscopy and spectral studies of electron attachment to single quantum dots on indium tin oxide substrates [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116(29): 15847-15853.
- [54] SONG N H, ZHU H M, LIU Z, *et al.* Unraveling the exciton quenching mechanism of quantum dots on antimony-doped SnO₂ films by transient absorption and single dot fluorescence spectroscopy [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(2): 1599-1608.
- [55] STOUWDAM J W, JANSSEN R A J. Red, green, and blue quantum dot LEDs with solution processable ZnO nanocrystal electron injection layers [J]. *J. Mater. Chem.*, 2008, 18(16): 1889-1894.
- [56] CHO K S, LEE E K, JOO W J, *et al.* High-performance crosslinked colloidal quantum-dot light-emitting diodes [J]. *Nat. Photonics*, 2009, 3(6): 341-345.
- [57] KIM H Y, PARK Y J, KIM J, *et al.* Transparent InP quantum dot light-emitting diodes with ZrO₂ electron transport layer and indium zinc oxide top electrode [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26(20): 3454-3461.
- [58] QIAN L, ZHENG Y, XUE J G, *et al.* Stable and efficient quantum-dot light-emitting diodes based on solution-processed multilayer structures [J]. *Nat. Photonics*, 2011, 5(9): 543-548.
- [59] KWAK J, BAE W K, LEE D, *et al.* Bright and efficient full-color colloidal quantum dot light-emitting diodes using an inverted device structure [J]. *Nano Lett.*, 2012, 12(5): 2362-2366.
- [60] MASHFORD B S, STEVENSON M, POPOVIC Z, *et al.* High-efficiency quantum-dot light-emitting devices with enhanced charge injection [J]. *Nat. Photonics*, 2013, 7(5): 407-412.
- [61] KIM T, KIM K H, KIM S, *et al.* Efficient and stable blue quantum dot light-emitting diode [J]. *Nature*, 2020, 586(7829): 385-389.
- [62] LIM J, PARK Y S, WU K F, *et al.* Droop-free colloidal quantum dot light-emitting diodes [J]. *Nano Lett.*, 2018, 18(10): 6645-6653.
- [63] CAO W R, XIANG C Y, YANG Y X, *et al.* Highly stable QLEDs with improved hole injection *via* quantum dot structure tailoring [J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 2608-1-6.
- [64] BA G H, XU Q L, LI X Y, *et al.* Quantum dot light-emitting diodes with high efficiency at high brightness *via* shell engineering [J]. *Opt. Express*, 2021, 29(8): 12169-12178.
- [65] LI X Y, ZHAO Y B, FAN F J, *et al.* Bright colloidal quantum dot light-emitting diodes enabled by efficient chlorination [J]. *Nat. Photonics*, 2018, 12(3): 159-164.
- [66] WANG L S, LIN J, HU Y S, *et al.* Blue quantum dot light-emitting diodes with high electroluminescent efficiency [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(44): 38755-38760.
- [67] JIA H R, WANG F Z, TAN Z. Material and device engineering for high-performance blue quantum dot light-emitting diodes [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(25): 13186-13224.
- [68] SHEN H B, CAO W R, SHEWMON N T, *et al.* High-efficiency, low turn-on voltage blue-violet quantum-dot-based light-emitting diodes [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(2): 1211-1216.

- [69] EFROS A L, NESBITT D J. Origin and control of blinking in quantum dots [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2016, 11(8): 661-671.
- [70] LEE K H, LEE J H, SONG W S, *et al.* Highly efficient, color-pure, color-stable blue quantum dot light-emitting devices [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(8): 7295-7302.
- [71] QU X W, ZHANG N, CAI R, *et al.* Improving blue quantum dot light-emitting diodes by a lithium fluoride interfacial layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2019, 114(7): 071101-1-5.
- [72] CHEN S, CAO W R, LIU T L, *et al.* On the degradation mechanisms of quantum-dot light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1): 765-1-9.
- [73] PAN J Y, CHEN J, HUANG Q Q, *et al.* Size tunable ZnO nanoparticles to enhance electron injection in solution processed QLEDs [J]. *ACS Photonics*, 2016, 3(2): 215-222.
- [74] 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]. *Nat. Commun.*, 2013, 4: 2661-1-8.
- [75] PAL B N, GHOSH Y, BROVELLI S, *et al.* ‘Giant’ cdse/cds core/shell nanocrystal quantum dots as efficient electroluminescent materials: strong influence of shell thickness on light-emitting diode performance [J]. *Nano Lett.*, 2012, 12(1): 331-336.
- [76] LIM J, JEONG B G, PARK M, *et al.* Influence of shell thickness on the performance of light-emitting devices based on CdSe/Zn_{1-x}Cd_xS core/shell heterostructured quantum dots [J]. *Adv. Mater.*, 2014, 26(47): 8034-8040.
- [77] ZHANG W J, ZHANG H, FENG Y Y, *et al.* Scalable single-step noninjection synthesis of high-quality core/shell quantum dots with emission tunable from violet to near infrared [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(12): 11066-11073.
- [78] KIM H M, CHO S, KIM J, *et al.* Li and Mg co-doped zinc oxide electron transporting layer for highly efficient quantum dot light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(28): 24028-24036.
- [79] KIM H H, PARK S, YI Y, *et al.* Inverted quantum dot light emitting diodes using polyethylenimine ethoxylated modified ZnO [J]. *Sci. Rep.*, 2015, 5: 8968-1-5.
- [80] WANG F Z, SUN W D, LIU P, *et al.* Achieving balanced charge injection of blue quantum dot light-emitting diodes through transport layer doping strategies [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(5): 960-965.
- [81] HAN C Y, LEE S H, SONG S W, *et al.* More than 9% efficient ZnSeTe quantum dot-based blue electroluminescent devices [J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, 5(5): 1568-1576.
- [82] WU Z H, LIU P, ZHANG W D, *et al.* Development of InP quantum dot-based light-emitting diodes [J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, 5(4): 1095-1106.
- [83] BATTAGLIA D, PENG X G. Formation of high quality InP and InAs nanocrystals in a noncoordinating solvent [J]. *Nano Lett.*, 2002, 2(9): 1027-1030.
- [84] LI L, REISS P. One-pot synthesis of highly luminescent InP/ZnS nanocrystals without precursor injection [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(35): 11588-11589.
- [85] LIM J, BAE W K, LEE D, *et al.* InP@ZnSeS₂ core@composition gradient shell quantum dots with enhanced stability [J]. *Chem. Mater.*, 2011, 23(20): 4459-4463.
- [86] GARCÍA-RODRÍGUEZ R, HENDRICKS M P, COSSAIRT B M, *et al.* Conversion reactions of cadmium chalcogenide nanocrystal precursors [J]. *Chem. Mater.*, 2013, 25(8): 1233-1249.
- [87] RAMASAMY P, KO K J, KANG J W, *et al.* Two-step “seed-mediated” synthetic approach to colloidal indium phosphide quantum dots with high-purity photo- and electroluminescence [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30(11): 3643-3647.
- [88] BEBERWYCK B J, ALIVISATOS A P. Ion exchange synthesis of III-V nanocrystals [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(49): 19977-19980.
- [89] KOH S, KIM W D, BAE W K, *et al.* Controlling ion-exchange balance and morphology in cation exchange from Cu_{3-x}P nanoplatelets into InP crystals [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(6): 1990-2001.
- [90] GUZELIAN A A, KATARI J E B, KADAVANICH A V, *et al.* Synthesis of size-selected, surface-passivated InP nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100(17): 7212-7219.
- [91] LIU P, LOU Y J, DING S H, *et al.* Green InP/ZnSeS/ZnS core multi-shelled quantum dots synthesized with aminophosphine for effective display applications [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(11): 2008453-1-7.
- [92] CHAO W C, CHIANG T H, LIU Y C, *et al.* High efficiency green InP quantum dot light-emitting diodes by balancing

- electron and hole mobility [J]. *Commun. Mater.*, 2021, 2(1): 96-1-10.
- [93] HAN M G, LEE Y, KWON H I, *et al.* InP-based quantum dot light-emitting diode with a blended emissive layer [J]. *ACS Energy Lett.*, 2021, 6(4): 1577-1585.
- [94] 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/m² [J]. *Small*, 2017, 13(13): 1603962-1-7.
- [95] MOON H, LEE W, KIM J, *et al.* Composition-tailored ZnMgO nanoparticles for electron transport layers of highly efficient and bright InP-based quantum dot light emitting diodes [J]. *Chem. Commun.*, 2019, 55(88): 13299-13302.
- [96] YEOM J E, SHIN D H, LAMPANDE R, *et al.* Good charge balanced inverted red InP/ZnSe/ZnS-quantum dot light-emitting diode with new high mobility and deep HOMO level hole transport layer [J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, 5(12): 3868-3875.
- [97] LEE S H, SONG S W, YOON S Y, *et al.* Heterostructural tailoring of blue ZnSeTe quantum dots toward high-color purity and high-efficiency electroluminescence [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 429: 132464.
- [98] DE ROO J, IBÁÑEZ M, GEIREGAT P, *et al.* Highly dynamic ligand binding and light absorption coefficient of cesium lead bromide perovskite nanocrystals [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(2): 2071-2081.
- [99] WEI Y, CHENG Z Y, LIN J. An overview on enhancing the stability of lead halide perovskite quantum dots and their applications in phosphor-converted LEDs [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2019, 48(1): 310-350.
- [100] CAI Y T, WANG H R, LI Y, *et al.* Trimethylsilyl iodine-mediated synthesis of highly bright red-emitting CsPbI₃ perovskite quantum dots with significantly improved stability [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(3): 881-889.
- [101] BOWMAN A R, ANAYA M, GREENHAM N C, *et al.* Quantifying photon recycling in solar cells and light-emitting diodes: absorption and emission are always key [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2020, 125(6): 067401-1-6.
- [102] KHAN Q, SUBRAMANIAN A, YU G N, *et al.* Structure optimization of perovskite quantum dot light-emitting diodes [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(11): 5021-5029.
- [103] HAI J, LI H, ZHAO Y, *et al.* Designing of blue, green, and red CsPbX₃ perovskite-codoped flexible films with water resistant property and elimination of anion-exchange for tunable white light emission [J]. *Chem. Commun.*, 2017, 53(39): 5400-5403.
- [104] SUN C, ZHANG Y, RUAN C, *et al.* Efficient and stable white LEDs with silica-coated inorganic perovskite quantum dots [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(45): 10088-10094.
- [105] YONG Z J, GUO S Q, MA J P, *et al.* Doping-enhanced short-range order of perovskite nanocrystals for near-unity violet luminescence quantum yield [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(31): 9942-9951.
- [106] LI Z J, HOFMAN E, LI J, *et al.* Photoelectrochemically active and environmentally stable CsPbBr₃/TiO₂ core/shell nanocrystals [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(1): 1704288-1-7.
- [107] SUN S Q, JIA P, HUANG Q Z, *et al.* Spectrally stable and efficient pure-blue light-emitting diodes based on CsPb(Br/Cl)₃ nanocrystals with surface passivation by organic sulfonate [J]. *Mater. Today Phys.*, 2022, 28: 100899.
- [108] JIANG Y Z, SUN C J, XU J, *et al.* Synthesis-on-substrate of quantum dot solids [J]. *Nature*, 2022, 612(7941): 679-684.
- [109] LI M, ZHANG X, MATRAS-POSTOLEK K, *et al.* An anion-driven Sn²⁺ exchange reaction in CsPbBr₃ nanocrystals towards tunable and high photoluminescence [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(20): 5506-5513.
- [110] BEGUM R, PARIDA M R, ABDELHADY A L, *et al.* Engineering interfacial charge transfer in CsPbBr₃ perovskite nanocrystals by heterovalent doping [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(2): 731-737.
- [111] PAN G C, BAI X, XU W, *et al.* Bright blue light emission of Ni²⁺ ion-doped CsPbCl₃Br_{3-x} perovskite quantum dots enabling efficient light-emitting devices [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(12): 14195-14202.
- [112] CHIBA T, HAYASHI Y, EBE H, *et al.* Anion-exchange red perovskite quantum dots with ammonium iodine salts for highly efficient light-emitting devices [J]. *Nat. Photonics*, 2018, 12(11): 681-687.
- [113] DONG Y T, WANG Y K, YUAN F L, *et al.* Bipolar-shell resurfacing for blue LEDs based on strongly confined perovskite quantum dots [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2020, 15(8): 668-674.
- [114] CHOI M K, YANG J, KANG K, *et al.* Wearable red-green-blue quantum dot light-emitting diode array using high-resolution intaglio transfer printing [J]. *Nat. Commun.*, 2015, 6: 7149-1-8.

- [115] LIU Y, LI F S, QIU L C, *et al.* Fluorescent microarrays of *in situ* crystallized perovskite nanocomposites fabricated for patterned applications by using inkjet printing [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(2): 2042-2049.
- [116] KIM L, ANIKEEVA P O, COE-SULLIVAN S A, *et al.* Contact printing of quantum dot light-emitting devices [J]. *Nano Lett.*, 2008, 8(12): 4513-4517.
- [117] HAN H V, LIN H Y, LIN C C, *et al.* Resonant-enhanced full-color emission of quantum-dot-based micro LED display technology [J]. *Opt. Express*, 2015, 23(25): 32504-32515.
- [118] JIANG C B, ZHONG Z M, LIU B Q, *et al.* Coffee-ring-free quantum dot thin film using inkjet printing from a mixed-solvent system on modified ZnO transport layer for light-emitting devices [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(39): 26162-26168.
- [119] SHI S C, BAI W H, XUAN T T, *et al.* *In situ* inkjet printing patterned lead halide perovskite quantum dot color conversion films by using cheap and eco-friendly aqueous inks [J]. *Small Methods*, 2021, 5(3): 2000889-1-8.
- [120] ZHU M H, DUAN Y Q, LIU N, *et al.* Electrohydrodynamically printed high-resolution full-color hybrid perovskites [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(35): 1903294-1-7.
- [121] KIM B H, ONSERES M S, LIM J B, *et al.* High-resolution patterns of quantum dots formed by electrohydrodynamic jet printing for light-emitting diodes [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(2): 969-973.
- [122] DEEGAN R D, BAKAJIN O, DUPONT T F, *et al.* Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops [J]. *Nature*, 1997, 389(6653): 827-829.
- [123] HAVERINEN H M, MYLLYLÄ R A, JABBOUR G E. Inkjet printing of light emitting quantum dots [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94(7): 073108-1-3.
- [124] LIU Y, LI F S, XU Z W, *et al.* Efficient all-solution processed quantum dot light emitting diodes based on inkjet printing technique [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(30): 25506-25512.
- [125] XIONG X Y, WEI C T, XIE L M, *et al.* Realizing 17.0% external quantum efficiency in red quantum dot light-emitting diodes by pursuing the ideal inkjet-printed film and interface [J]. *Org. Electron.*, 2019, 73: 247-254.
- [126] YANG P H, ZHANG L, KANG D J, *et al.* High-resolution inkjet printing of quantum dot light-emitting microdiode arrays [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(1): 1901429-1-7.
- [127] JIANG C B, MU L, ZOU J H, *et al.* Full-color quantum dots active matrix display fabricated by ink-jet printing [J]. *Sci. China Chem.*, 2017, 60(10): 1349-1355.
- [128] GAO A J, YAN J, WANG Z J, *et al.* Printable CsPbBr₃ perovskite quantum dot ink for coffee ring-free fluorescent microarrays using inkjet printing [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(4): 2569-2577.
- [129] HU H, LARSON R G. Marangoni effect reverses coffee-ring depositions [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110(14): 7090-7094.
- [130] YANG J, CHOI M K, YANG U J, *et al.* Toward full-color electroluminescent quantum dot displays [J]. *Nano Lett.*, 2021, 21(1): 26-33.
- [131] RIZZO A, MAZZEO M, PALUMBO M, *et al.* Hybrid light-emitting diodes from microcontact-printing double-transfer of colloidal semiconductor CdSe/ZnS quantum dots onto organic layers [J]. *Adv. Mater.*, 2008, 20(10): 1886-1891.
- [132] KIM T H, CHO K S, LEE E K, *et al.* Full-colour quantum dot displays fabricated by transfer printing [J]. *Nat. Photonics*, 2011, 5(3): 176-182.
- [133] NAM T W, KIM M, WANG Y M, *et al.* Thermodynamic-driven polychromatic quantum dot patterning for light-emitting diodes beyond eye-limiting resolution [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 3040-1-11.
- [134] MENG T T, ZHENG Y T, ZHAO D L, *et al.* Ultrahigh-resolution quantum-dot light-emitting diodes [J]. *Nat. Photonics*, 2022, 16(4): 297-303.
- [135] PARK J S, KYHM J, KIM H H, *et al.* Alternative patterning process for realization of large-area, full-color, active quantum dot display [J]. *Nano Lett.*, 2016, 16(11): 6946-6953.
- [136] JI T J, JIN S, ZHANG H, *et al.* Full color quantum dot light-emitting diodes patterned by photolithography technology [J]. *J. Soc. Inf. Disp.*, 2018, 26(3): 121-127.
- [137] UM K, KIM H J, JO J H, *et al.* Enhancing efficiency of quantum dot/photoresist nanocomposite using wrinkled silica-quantum dot hybrid particles [J]. *Chem. Eng. J.*, 2019, 369: 109-115.
- [138] WANG Y Y, PAN J A, WU H Q, *et al.* Direct wavelength-selective optical and electron-beam lithography of functional

- inorganic nanomaterials [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(12): 13917-13931.
- [139] WANG Y Y, FEDIN I, ZHANG H, *et al.* Direct optical lithography of functional inorganic nanomaterials [J]. *Science*, 2017, 357(6349): 385-388.
- [140] CHO H, PAN J A, WU H Q, *et al.* Direct optical patterning of quantum dot light-emitting diodes *via in situ* ligand exchange [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(46): 2003805-1-8.
- [141] YANG J, HAHM D, KIM K, *et al.* High-resolution patterning of colloidal quantum dots *via* non-destructive, light-driven ligand crosslinking [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 2874-1-9.
- [142] KO J, CHANG J H, JEONG B G, *et al.* Direct photolithographic patterning of colloidal quantum dots enabled by UV-crosslinkable and hole-transporting polymer ligands [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(37): 42153-42160.
- [143] ZHAO J Y, CHEN L X, LI D Z, *et al.* Large-area patterning of full-color quantum dot arrays beyond 1 000 pixels per inch by selective electrophoretic deposition [J]. *Nat. Commun.*, 2021, 12(1): 4603-1-8.
- [144] KONG Y L, TAMARGO I A, KIM H, *et al.* 3D printed quantum dot light-emitting diodes [J]. *Nano Lett.*, 2014, 14(12): 7017-7023.
- [145] MALAK S T, JUNG J, YOON Y J, *et al.* Large-area multicolor emissive patterns of quantum dot-polymer films *via* targeted recovery of emission signature [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2016, 4(4): 608-619.
- [146] JUNG S, PARK J, BANG J, *et al.* Light-induced fluorescence modulation of quantum dot-crystal violet conjugates: stochastic off-on-off cycles for multicolor patterning and super-resolution [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(22): 7603-7615.
- [147] DEVATHA G, RAO A, ROY S, *et al.* Förster resonance energy transfer regulated multicolor photopatterning from single quantum dot nanohybrid films [J]. *ACS Energy Lett.*, 2019, 4(7): 1710-1716.
- [148] DEVATHA G, ROY P, RAO A, *et al.* Multicolor luminescent patterning *via* photoregulation of electron and energy transfer processes in quantum dots [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(10): 4099-4106.
- [149] BABAYAN Y, BARTON J E, GREYSON E C, *et al.* Templated and hierarchical assembly of CdSe/ZnS quantum dots [J]. *Adv. Mater.*, 2004, 16(15): 1341-1345.
- [150] JAFFAR S, NAM K T, KHADEMHOSEINI A, *et al.* Layer-by-layer surface modification and patterned electrostatic deposition of quantum dots [J]. *Nano Lett.*, 2004, 4(8): 1421-1425.
- [151] CHEN X D, ROGACH A L, TALAPIN D V, *et al.* Hierarchical luminescence patterning based on multiscaled self-assembly [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(30): 9592-9593.



黄启章(1997-),男,广西百色人,硕士研究生,2020年于吉林大学获得学士学位,主要从事量子点发光器件的研究。

E-mail: huangqz20@mails.jlu.edu.cn



张宇(1982-),男,吉林长春人,博士,教授,博士生导师,2010年于吉林大学获得博士学位,主要从事半导体纳米材料及其应用的研究。

E-mail: yuzhang@jlu.edu.cn



陆敏(1992-),女,内蒙古赤峰人,博士,副教授,博士生导师,2020年于吉林大学获得博士学位,主要从事纳米材料与器件的研究。

E-mail: lumin@jlu.edu.cn