

文章编号: 1000-7032(2024)02-0231-21

## 磷化铟量子点及其电致发光研究现状和挑战

相恒阳<sup>1\*</sup>, 王益飞<sup>1</sup>, 于 鹏<sup>2</sup>, 张 坤<sup>1</sup>, 赵家龙<sup>2\*</sup>, 曾海波<sup>1\*</sup>

(1. 南京理工大学材料科学与工程学院 新型显示材料与器件工信部重点实验室, 江苏 南京 210094;

2. 广西大学 物理科学与工程技术学院, 广西 南宁 530004)

**摘要:** 量子点作为一种理想的发光材料, 一直以来引起了科学家和工业界的广泛关注, 推动了生物成像、照明、显示等领域的发展。随着生态环境保护的意识逐渐增强, 磷化铟量子点(InP QDs)作为镉基量子点的最好替代者之一, 受到了广泛的关注: 一方面, InP QDs 具有与镉基量子点相媲美的发光和光电性质; 另一方面, 其发光光谱范围可覆盖整个可见光区, 且合成工艺与镉基量子点共通。然而, 因为 InP QDs 与传统镉基量子点相比, 在元素价态、核壳晶格匹配性、反应动力学过程等方面具有特殊性, 其合成化学的发展还不成熟, 限制了其光电应用的研究进程。本文结合量子点显示的发展现状和未来需求, 针对 InP QDs 体系进行了综述, 通过分析其研究现状, 分析其发展问题和挑战, 并对其进行了展望, 期望为量子点及其电致发光器件的进一步探索研究提供一些启示和帮助, 推动无镉、低毒、高色纯度量子点体系的发展。

**关键词:** 量子点; 磷化铟; QLEDs; 高色纯度; 显示

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230294

## Current Status and Challenges in Indium Phosphide Quantum Dots and Their Electroluminescence

XIANG Hengyang<sup>1\*</sup>, WANG Yifei<sup>1</sup>, YU Peng<sup>2</sup>, ZHANG Kun<sup>1</sup>, ZHAO Jialong<sup>2\*</sup>, ZENG Haibo<sup>1\*</sup>

(1. Key Laboratory of New Display Materials and Devices, Ministry of Industry and Information Technology,

School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;

2. College of Physical Science and Engineering Technology, Guangxi University, Nanning 530004, China)

\* Corresponding Authors, E-mail: xiang.hengyang@njut.edu.cn; zhaojl@gxu.edu.cn; zeng.haibo@njut.edu.cn

**Abstract:** Quantum dots (QDs), as an ideal light-emitting material, have been attracting a lot of attention from scientists and industry, advancing the development of bio-imaging, lighting, display and other fields. With the gradual increase in awareness of ecological and environmental protection, indium phosphide quantum dots (InP QDs) have received widespread attention as one of the best alternatives to cadmium-based quantum dots. On the one hand, InP QDs have luminescence and photovoltaic properties comparable to those of cadmium-based quantum dots. On the other hand, their luminescence spectral range can cover the entire visible region, and their synthesis process is common to that of cadmium-based quantum dots. However, as InP QDs are special in terms of elemental valence, core-shell lattice matching and reaction kinetics compared to traditional cadmium-based QDs, the development of their synthetic chemistry is still immature, which limits the research process of their photovoltaic applications. Here, we review the indium phosphide QDs system on its development and future needs for displays, by analyzing the current status, problems, challenges, and making an outlook on it. We expect to provide some insights and help for further exploratory research on QDs and their electroluminescent devices (QLEDs), and to promote the development of cadmium-free, low-toxicity, high-colour purity QDs system.

收稿日期: 2023-11-20; 修订日期: 2023-12-05

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB3606502); 国家自然科学基金(52131304, 62004101)

Supported by National Key Research and Development Program of China(2022YFB3606502); National Natural Science Foundation of China(52131304, 62004101)

**Key words:** quantum dots; indium phosphide; QLEDs; high-colour purity; displays

## 1 引 言

光电信息技术的快速发展催生出了电脑、电视、智能手机、可穿戴电子设备等新产品,推动了人类文明的巨大进步。显示屏幕作为人机交互的界面,正在成为信息时代的关键。从早期的阴极射线管(Cathode ray tube, CRT)、液晶显示器(Liquid crystal display, LCD),到近年来基于有机发光、量子点发光的新型显示,人们对新一代显示器的视觉体验、重量、尺寸、能耗等性能都提出了新诉求,推动着发光材料及其显示应用的不断发展<sup>[1-3]</sup>。近年来,有源矩阵(Active matrix, AM)有机发光二极管(Organic light emitting diode, OLED)在手机中的应用是目前非常引人注目的发展成就,这得益于 OLED 显示更加细腻真实的视觉体验、超轻超薄的屏体、全电致发光带来的低能耗等优势。然而, OLED 屏幕的价格、制造技术,以及发光的稳定性、亮度等问题,使得其应用领域还仅限于小尺寸显示面板<sup>[4-5]</sup>。

无机胶体量子点(Quantum dots, QDs)具有量子产率高、荧光发射峰窄、颗粒小、无散射损失和光谱可调等优异的光电性能,并且其合成和器件制造都基于溶液法工艺。相较于 OLED 显示技术,在降低材料和设备成本、大尺寸制造等方面具有巨大潜力。因此,量子点,尤其是基于量子点的电驱动发光器件(Quantum dot light emitting diode, QLED),被认为是新一代节能显示器的理想选择。最近,2023年诺贝尔化学奖授予了美国麻省理工学院教授蒙吉·G·巴文迪(Moungi G. Bawendi)、美国哥伦比亚大学教授路易斯·E·布鲁斯(Louis E. Brus)和美国纳米晶体科技公司科学家阿列克谢·伊基莫夫(Alexey I. Ekimov),以表彰他们在量子点的发现与发展方面的贡献<sup>[6]</sup>。其中的关键贡献就是量子点在显示屏幕上的出色应用。然而,目前市场应用的量子点显示技术仍以传统背光显示(LCD)与新型量子点材料的融合方式为主,无法解决 LCD 技术固有的漏光、对比度低、可视角度差等问题。发展量子点主动显示技术——QLED,更能发挥其响应速度快、视角广、功耗低、轻薄、色纯度更高、色域更广的本征优势。当前,代表性的量子点电致发光体系研究主要集中在镉基(CdSe)<sup>[7-8]</sup>、镓基(InP)<sup>[9-10]</sup>、铅基(APbX<sub>3</sub>)<sup>[11-12]</sup>、锌

基(ZnSe)<sup>[13-14]</sup>、铜基(CuInS<sub>2</sub>)<sup>[15-16]</sup>等。CdSe QDs 及其相应的 QLED 通过从材料到器件的诸多研究已经取得了很大进展。红、绿、蓝 QLED 的外量子效率(External quantum efficiency, EQE)分别提高至 30.9%<sup>[17]</sup>、28.7%<sup>[18]</sup>和 21.9%<sup>[18]</sup>。APbX<sub>3</sub>(A=Cs, MA, FA, 等; X= Cl, Br, I)虽然发展得较晚,但也展示出了巨大潜力,在 EQE 上基本达到了镉基的水平<sup>[11,19-21]</sup>。但是,这些成就并不能消除人们对重金属毒性存在的隐忧,尤其是对电子设备中镉、铅等重金属含量的法规禁令呈现出全球性的趋势。例如,欧盟将镉视为最危险的有毒重金属,毒性是汞及铅的十倍,提出《有害物质限制令 2015》(RoHS),并在 2019 年 10 月实施全欧洲范围内销售的显示器全面禁镉<sup>[22]</sup>。

InP QDs 具有 1.35 eV 的体带隙和 10 nm 激子玻尔半径,可以通过调节尺寸获得具有蓝光、绿光和红光发射的量子点材料,且发光纯度较好、半峰全宽(Full width at half maxima, FWHM)能够小于 50 nm 甚至小于 40 nm<sup>[23-24]</sup>。相较于 ZnSe、CuInS<sub>2</sub> 等新体系,其研究的成熟度更高,也更加符合显示需求。因此,基于 InP 的 QLED 被认为是显示应用中极具发展前景的无镉 QLED 替代品。自从 Healy 等首次报道了 InP QDs 的制备及合成技术<sup>[25]</sup>, InP QDs 的可控合成一直以来都在探索并不断优化,形成了热注射法、加热法、晶种生长法、微流控法和阳离子交换法等多种合成技术<sup>[26]</sup>。在量子点的合成中,反应物的生长动力学、量子点核壳的表面化学修饰以及量子点在光电场下的电子离域等问题是提高其性能的关键。

InP QDs 的合成进展也制约了其电致发光性能的研究:红光 QLED 性能较为乐观,近两年, EQE 超过 20% 的器件陆续被报道出来,且其稳定性也达到了与镉基 QLED 相媲美的水平<sup>[27-29]</sup>;但绿光和蓝光器件性能还有待提升,绿光 QLED 的 EQE 还在 15% 左右<sup>[30-31]</sup>;蓝光器件 EQE 超过 1% 的首次报道在 2020 年,至今,最高 EQE 还仅为 2.5%<sup>[32-34]</sup>。器件性能的不均衡,一方面在于量子点合成工艺的优化进度不同;另一方面, InP 核壳间存在价态失配和晶格失配<sup>[35-36]</sup>。其中,价态失配对器件电致发光性能影响非常大。电子空穴注入时,由于核壳界面价态失配会导致非辐射复合及

缺陷对注入电子空穴的俘获,使得器件性能难以提升。在蓝光和绿光 InP QDs 中,因为其导带底的位置和空穴传输层的最低空轨道(LUMO)能级位置的势垒差值较小,电子很容易越过势垒传输到空穴传输层不与量子点层中的空穴进行复合,导致器件中电流密度大、亮度低,进而导致效率低<sup>[29,37]</sup>。因此,对 InP QDs 的合成和器件制造进行系统的梳理和总结,探索并解决铟基量子点发光的瓶颈问题,提出系统可行的解决思路,有助于推动这一体系的发展。

我们梳理了 InP QDs 从合成到器件性能提升上的发展过程,针对 InP QDs 合成中的核、壳、核壳界面等环节的调控策略和效果进行了介绍。同时,基于这些调控对电致发光性能的影响,我们进行了归纳总结,展现了 InP QDs 当前的发展现状和面临的主要问题。最后,我们对这一体系未来的挑战进行了展望,尤其是面向新一代显示所需要的色纯度和器件性能两个方面。

## 2 InP QDs 合成

InP 的合成可以追溯到上个世纪 90 年代<sup>[19-10,38]</sup>,这些早期的量子点是表面配体直接键合到 InP 上,没有壳层,所以表面缺陷很多,表现出宽谱发射、峰型不对称、发光效率低等问题<sup>[23,39-40]</sup>。另外,宽谱的发光并非是 InP 的本征特性,更多的是尺寸分布不均一造成的。

从反应动力学角度上看,在纳米尺寸的晶体生长普遍存在不可控性,而量子点尺寸效应表明,尺寸是调控发光波长的直接途径<sup>[23]</sup>。然而,制备 InP QDs 的 P 前驱体反应活性很高,成核和生长过程难以分离。这进一步加大了反应动力学的精准调控难度,导致合成的量子点尺寸不均一(光谱展宽)、小尺寸难以实现(蓝光发光困难)等问题。因此,在成核成长阶段的反应调控是 InP QDs 合成的第一步。一些针对降低 P 前驱体的反应活性、抑制 In 快速消耗的合成策略,是这一环节的主要探索方向。比如,采用低反应活性的 P(DMA)<sub>3</sub> 作为新型 P 前驱体,引入其他卤化物离子(ZnI<sub>2</sub>、Zn-Cl<sub>2</sub>等)<sup>[41-43]</sup>。

从量子点形貌和结构来看,由于量子点具有较大的表面积与体积比,它们的表面化学修饰对其光学性能起着重要作用,例如由表面悬挂键引起的缺陷态<sup>[44,45]</sup>。这些缺陷态作为非辐射复合中心会俘获电子,恶化量子点的光学性能。InP QDs

因为其共价键特性,表现出更多、更深的缺陷态<sup>[46-47]</sup>。这些缺陷一方面会导致更低的发光量子产率(Photoluminescence quantum yield, PLQY);另一方面也会展宽发光光谱,降低色纯度。因此,了解它们的表面化学,进而设计合理的核壳结构,钝化缺陷,是量子点合成的主要路线和方向。一些策略主要在引入阳离子参与成核反应、寻找晶格适配的壳层、形成缺陷少的核壳结构等方面<sup>[44,48-50]</sup>。InP 的易氧化特性也是缺陷产生的重要原因,因此对 InP 表面的蚀刻是减少缺陷的重要策略<sup>[51-52]</sup>。近年来,一些通过 HF 等材料进行蚀刻的方案也证实了这一策略的有效性<sup>[27-28]</sup>。

另外,核壳材料之间能级不匹配问题也会产生严重的电子离域,导致 PLQY 难以提升<sup>[53]</sup>。核壳界面的多种元素掺杂不可避免地会产生大量表面缺陷,从而引起显著的非辐射损失,例如福斯特共振能量转移(Fluorescence resonance energy transfer, FRET)和俄歇复合(Auger recombination, AR)。为了解决核壳及其界面间的这些复杂问题,更多的核壳结构设计策略被提出来,比如引入中间壳层、核壳界面晶格适配设计等<sup>[54-56]</sup>。

综上所述,如何优化 InP 基 QDs 材料的性能得到了广泛的探索,如调控反应条件、设计核壳结构等。具体来讲,主要包括:核壳结构设计、核壳界面调控、壳层结构设计、核壳及其表面系统调控等多个维度的合成策略探索和优化。

### 2.1 核壳结构调控

2012年,Yang等通过简单的一锅法,无需多次注入材料,制备了高质量 InP/ZnS 核壳量子点,如图 1(a)所示。这些 InP QDs 的发光在整个可见光谱范围内可调(430~670 nm,图 1(b))<sup>[57]</sup>。但是,PLQY 普遍在 60% 以下,半峰宽仍然在 40 nm 以上。同年,Kim 等采用原位法合成了高度稳定、高效发光的 InP/GaP/ZnS 量子点(图 1(c))<sup>[55]</sup>。其中,GaP 壳层使核壳之间形成更好的晶格匹配(图 1(d)),钝化 InP 表面缺陷,使得 InP/GaP/ZnS QDs 比 InP/ZnS 表现出更好的稳定性,最终实现了能够覆盖红绿蓝发光的 InP QDs 合成(图 1(e)),最大 PLQY 可以达到 85%。

如前文所述,InP 量子点的性能依赖于核壳及其界面的多个层面,因此对各个部分的优化提升是探索及制备具有较高发光性能的 InP 基量子点的主要方向。在核以及核壳界面,一些有效的

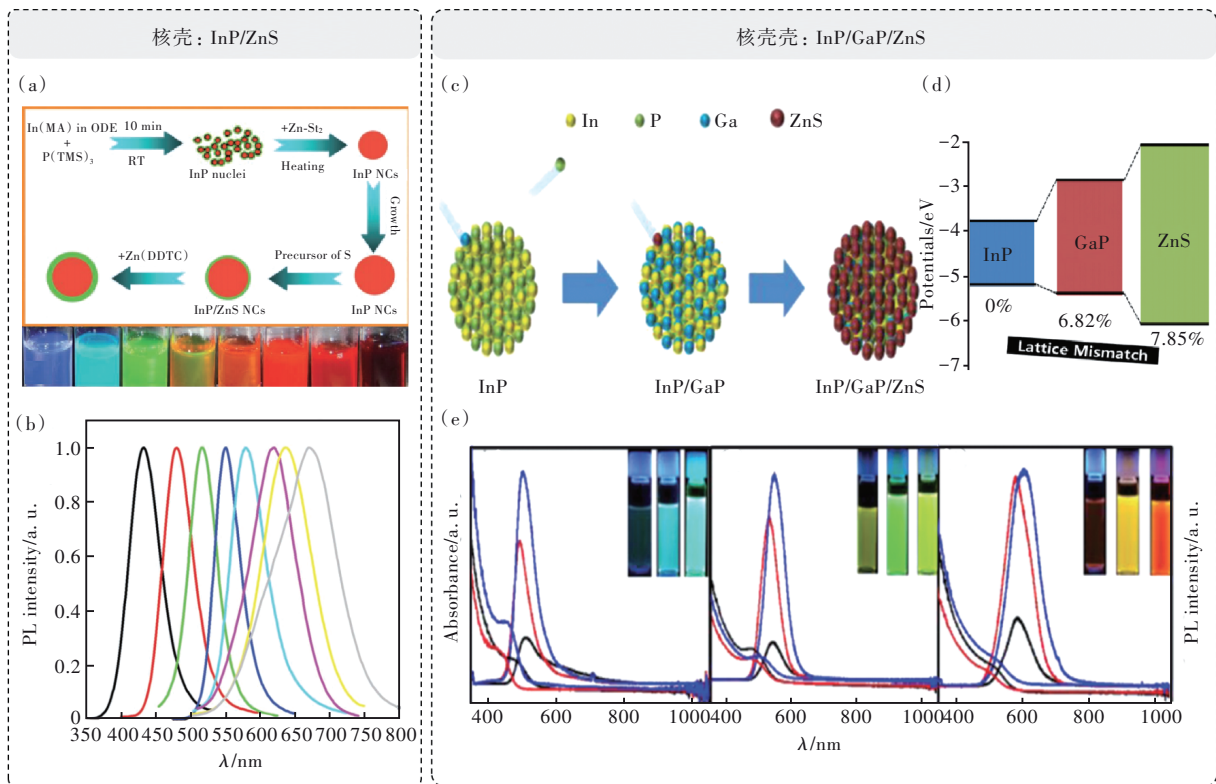


图1 (a) InP/ZnS QDs 合成过程示意图, 以及由紫外光激发的具有不同 InP:ZnS 比例的 InP/ZnS QDs 照片; (b) 具有不同 InP:ZnS 比例的 InP/ZnS QDs PL 光谱(从左到右增加 InP 与 ZnS 的比例); (c) InP 核表面通过  $\text{Ga}^{3+}$  进行阳离子交换及其 InP/GaP/ZnS 量子点生长过程示意图; (d) InP、GaP 和 ZnS 核壳壳材料的能级位置和晶格失配度; (e) InP 核(黑色)、InP/GaP 核壳(红色)和 InP/GaP/ZnS 核壳壳(蓝色)在每个波长下的吸收和光致发光光谱, 插图: InP(左)、InP/GaP(中)和 InP/GaP/ZnS(右)的照片

Fig.1 (a) Schematic diagram of the synthesis process of InP/ZnS QDs and photographs of InP/ZnS QDs with different InP:ZnS ratios excited by UV light. (b) PL spectra of InP/ZnS QDs with different InP:ZnS ratios (increasing the ratio of InP to ZnS from left to right). (c) Cation exchange on the surface of the InP cores *via*  $\text{Ga}^{3+}$  and its InP/GaP/ZnS QDs growth process schematically. (d) Energy level positions and lattice mismatches of InP, GaP and ZnS core-shell-shell materials. (e) Absorption and photoluminescence spectra of InP nuclei (black), InP/GaP core-shells (red), and InP/GaP/ZnS core-shell-shell QDs (blue) at each wavelength, insets: the InP (left), InP/GaP (centre) and InP/GaP/ZnS (right) photographs

策略是通过元素掺杂、生长晶格匹配的壳层材料、界面修饰等来减少缺陷、提升发光性能。在 InP QDs 合成中, 各种金属离子被用作掺杂剂来调整其成分<sup>[58-65]</sup>, 例如  $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^+$  和  $\text{Ag}^+$ 。其中  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Ga}^{3+}$  掺杂受到普遍的关注。而且, InP 本身具有较大的晶格常数, 对其合金化或表面掺杂, 也是后续壳层生长的需要。2016 年, Pietra 等提出了 InP 晶体与 Zn 离子合金化的策略(图 2(a)), 只需改变 Zn 前驱体的浓度, 就可以将晶格常数从 0.593 nm(纯 InP QDs)调低到 0.539 nm(图 2(b))<sup>[66]</sup>。这种晶格工程可以让后续 ZnSeS 壳层材料进行无应变的外延生长, 从而实现更高的 PLQY。Mulder 等在 InZnP 合金核的基础上, 继续探索合成出了 InZnP/ZnMgSe/ZnS 核壳壳量子点(图 2(c))。他们在核和壳中都引

入了 Zn, 并且开发了一种  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Se}$  QDs 的合成路线, 从而使 Mg 能够有效地掺入<sup>[67]</sup>。这一核/壳系统因为 Mg 含量的增加, 降低了表界面的缺陷密度, 从而表现出比 In(Zn)P QDs 更高的 PLQY 和更高的色纯度。

此外, 壳层结构的调控是 InP 基量子点合成的另一关键领域。壳层厚度是最为直观的调控参数。早期的很多研究都发现, 壳层的状态对量子点光电性能有巨大影响。2014 年, Kim 等就系统调控了 ZnS 壳层的厚度, 并证实了较厚 ZnS 壳具有更强的电子约束能力, 能够抑制发光猝灭<sup>[68]</sup>。2020 年, Park 等以具有 ZnSe/ZnS 双层的 InP/ZnSe/ZnS QDs 为研究对象, 利用电化学充电效应, 系统研究了 ZnSe 壳层厚度对量子点光学性能的影响<sup>[56]</sup>。由于量子点中过多的电荷积累会使其发生

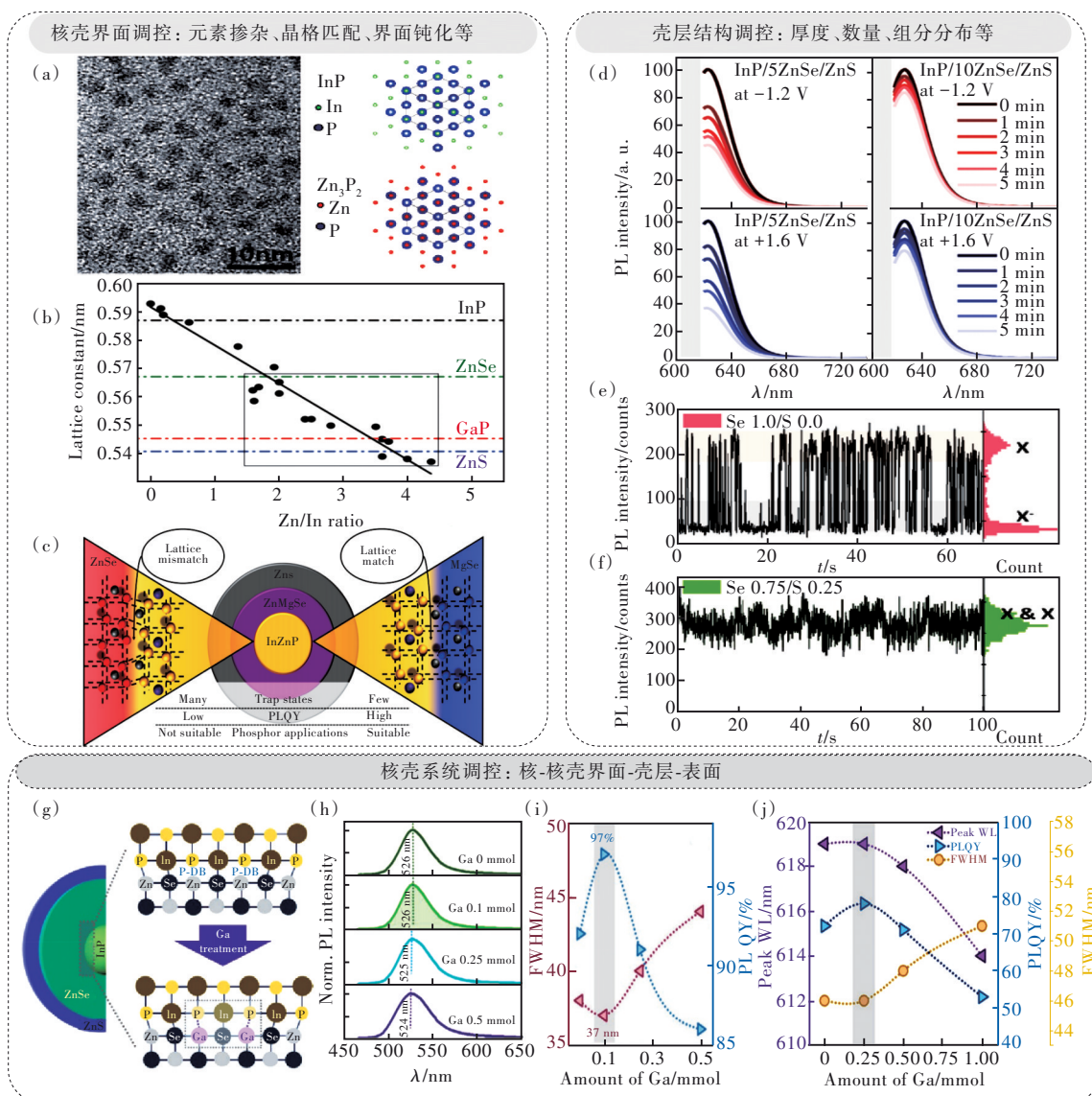


图 2 (a) InP QDs 的 TEM 图像, 以及代表 InP (上图) 和  $Zn_3P_2$  (下图) 立方相的 (111) 晶格面的原子方案, 这表明  $Zn_3P_2$  中的 P 亚晶格与 InP 中的相同; (b)  $In_xZn_{1-x}P$  QDs 的晶格常数与 Zn/In 测量比率的关系, 虚线表示块状 InP (黑色, ICSD 代码 24517)、ZnSe (绿色, ICSD 代码 77091)、GaP (红色, ICSD 代码 77087) 和 ZnS (蓝色, ICSD 代码 60378) 的晶格常数; (c) InZnP/ZnMgSe/ZnS 核壳壳量子点及其界面晶格匹配示意图; (d) 光致发光光谱, 对应于 600 nm 的激发波长, 施加电位 5 min; (e) ~ (f) PL 强度随时间的变化趋势, 分别对应于 Se 1.0/S 0.0、Se 0.75/S 0.25 两个组分梯度; (g) InP/Ga:ZnSe/ZnS 的晶格以及 Ga 对 InP 核表面调控示意图; 具有不同 Ga 含量的绿光 InP/Ga:ZnSe/ZnS QDs 归一化 PL 光谱 (h)、FWHM 和 PLQY (i); (j) 具有不同 Ga 含量的 InP/Ga:ZnSe/ZnS QDs 的 PL 峰值波长、PLQY 和 FWHM

Fig.2 (a) TEM image of the InP QDs and the atomic scheme of the (111) lattice plane representing the cubic phases of InP (top panel) and  $Zn_3P_2$  (bottom panel), which shows that the P sublattice in  $Zn_3P_2$  is the same as in InP. (b) Plot of the lattice constants of the  $In_xZn_{1-x}P$  QDs versus the measured Zn/In ratio. Dashed lines indicate the lattice constants of bulk InP (black, ICSD code 24517), ZnSe (green, ICSD code 77091), GaP (red, ICSD code 77087), and ZnS (blue, ICSD code 60378). (c) Schematic diagram of InZnP/ZnMgSe/ZnS core-shell-shell quantum dots and their interfacial lattice matching. (d) Photoluminescence spectra corresponding to an excitation wavelength of 600 nm with an applied potential for 5 min. (e) – (f) PL intensity trends with time corresponding to the two component gradients of Se 1.0/S 0.0 and Se 0.75/S 0.25, respectively. (g) Schematic diagram of the lattice of InP/Ga:ZnSe/ZnS and the modulation of the surface of the InP nucleus by Ga. Normalized PL spectra (h), FWHM and PLQY (i) of green InP/Ga:ZnSe/ZnS QDs with different Ga contents. (j) PL peak wavelengths, PLQY and FWHM of InP/Ga:ZnSe/ZnS QDs with different Ga contents

俄歇复合,导致 PLQY 降低。但随着内壳厚度的增加,这种强度会大大减轻(图 2(d))。壳层成分的调控不仅是晶格匹配的需要,也是抑制俄歇复合、提升发光效率的需要。Lee 等通过单量子点光谱分析测试手段,仔细研究了壳结构和成分对 InP/ZnSeS/ZnS QDs 光致发光特性的影响(图 2(e)、(f))<sup>[69]</sup>。通过对内壳层组分的调控,单量子点测量观察到“持续闪烁”现象,这是俄歇重组受到抑制的有利证据。

除了对局部的调控,核壳及其界面的系统调控是能实现更高的 PLQY 和色纯度的关键。Jo 等通过优化双壳层方案和核壳内 Ga 掺杂的协同策略(图 2(g)),实现了高 PLQY 和窄半峰宽的 InP/

ZnSe/ZnS QDs<sup>[35]</sup>。经过 ZnSe/ZnS 双层壳和 Ga 对 InP 核表面 P 悬空键的配位,实现了近乎 100% 的 PLQY (97%) 和 37 nm 的 FWHM(图 2(h)、(i))。类似的有效性也在红色 InP/ZnSe/ZnS 量子点中得到验证(图 2(j))。

## 2.2 磷源的选择

在合成调控中,除了上述核壳及其界面的具体问题,还有一个关键问题需要在合成阶段引起充分重视:磷源的选择,涉及到实验操作的可控性、危险性,以及原材料的储量、价格等因素。

P 前驱体的储量有限,而且一些用于 InP 合成的磷源,如  $\text{PH}_3$ 、 $(\text{K/Na})_3\text{P}$ 、 $\text{P}_4$ 、三(三甲基硅基)膦( $(\text{TMS})_3\text{P}$ )等,都存在易燃易爆、价格昂贵等缺

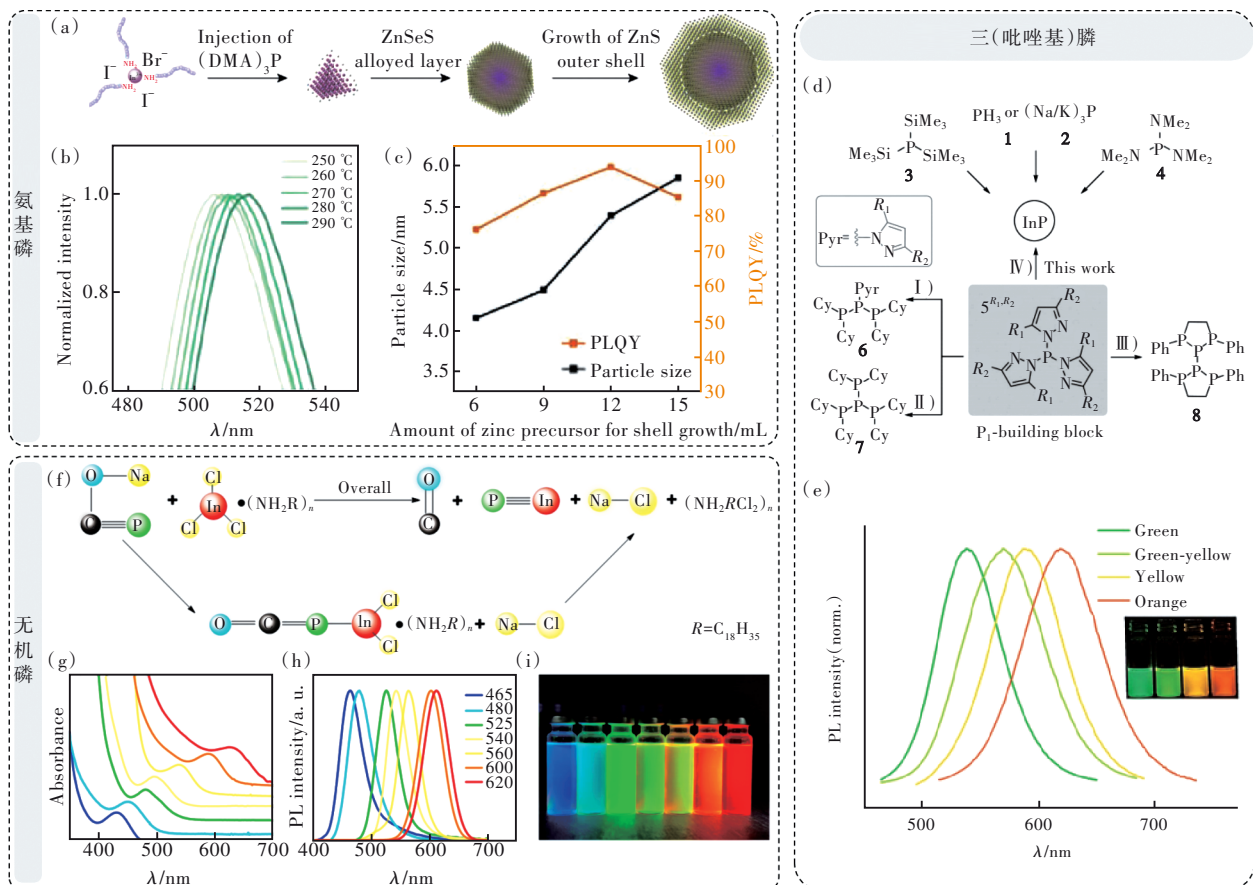


图 3 (a)用氨基膦 $(\text{DMA})_3\text{P}$ 合成绿色 InP QDs 的生长阶段示意图;(b)PL 随 ZnSeS 生长温度变化;(c)InP/ZnSe 及 InP/ZnSe/ZnS 量子点 TRPL 光谱;(d)锌前驱体的用量、颗粒尺寸和 PLQY 之间的关系;(e)1~5 在 InP 量子点合成中的应用以及 5 Me、Me 在 P—P 键形成反应中的应用;(f)InP/ZnS QDs 的 PL 光谱;(g)无机磷源合成 InP 量子点的机理示意图;覆盖整个可见光范围的 InP QDs 溶液的紫外可见光吸收(h)、PL 光谱(i)及数码照片(j)

Fig.3 (a) Schematic diagram of the growth stages for the synthesis of green InP QDs with aminophosphine  $(\text{DMA})_3\text{P}$ . (b) PL variation with ZnSeS growth temperature. (c) TRPL spectra of InP/ZnSe and InP/ZnSe/ZnS quantum dots. (d) Relationships between the amount of zinc precursor, the particle size, and the PLQY. (e) The use of 1–5 in the synthesis of InP quantum dots for the applications and 5 Me, Me in P—P bond formation reactions. (f) PL spectra of InP/ZnS QDs. (g) Schematic of the mechanism for the synthesis of InP quantum dots from an inorganic phosphorus source. UV-visible absorption(h), PL spectra(i), and digital photographs(j) of an InP QDs solution covering the entire visible range

陷<sup>[70-74]</sup>。目前,高质量的InP量子点往往都是使用硅基磷来实现的。因此,更便宜、无害且更环保的磷前体是InP合成的一个重要研究方向。其中,有代表性的廉价且低毒的磷源主要是三(二甲基)氨基磷( $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ )、无机磷、三(吡唑基)磷等,其中又以氨基磷应用最成功。

氨基磷相比于硅基磷,合成过程中易于处理、操作更加安全,且具有较低的反应活性,可以减缓成核速率,提升合成的可重复性。然而,氨基磷的低反应活性也导致了较低的PLQY和较差的色纯度。因此,对氨基磷体系的合成方案一直在优化中。2021年,Liu等通过系统的合成工艺,开发出了基于氨基磷路线的纯色高效绿光InP QDs<sup>[75]</sup>。通过精准设计核壳结构和表面无机配体,采用合金化的ZnSeS中间层和ZnS外壳的双层壳结构,同时调控ZnSeS壳层的生长温度,可以将其溶液PLQY优化提升到95%,与用 $(\text{TMS})_3\text{P}$ 合成的InP QDs的结果相当(图3(a)~(d))。

三(吡唑基)磷是另一种被用作替代硅基磷的廉价且低毒的磷源,用于方便地合成InP/ZnS QDs。它可以形成 $\text{P}(\text{OLA})_3$ (OLA=油胺),作为长期稳定的储备溶液(>6个月)应用于高效发光InP/ZnS QDs的合成(图3(e))。Panzer等基于三(吡唑基)磷合成出的量子点实现了光谱范围在530~620 nm的调控(图3(f)),PLQY能够达到50%以上<sup>[76]</sup>。

2021年,一种新的磷源——磷酸乙炔钠,被Yu等作为替代、廉价且低毒的磷源,用于合成InP QDs(图3(g))<sup>[77]</sup>。所得的量子点具有465~620 nm波长范围的尺寸可调光致发光,以及43%~97%的PLQY(图3(h)~(j))。采用这些量子点制备的QLED也展现出1.47%(蓝光)、6.88%(绿光)和13.62%(红光)的最大EQE。这些结果证明了这种新型磷在制备高质量InP QDs中的适用性和可加工性。

### 2.3 色纯度提升

色纯度是衡量一个量子点体系在显示领域应用价值的关键指标,包括波长可调、PLQY高、半峰宽窄等多方面的基本需求。经过不断的研究和探索,InP QDs的PLQY已逐渐接近100%,但目前较好的InP量子点材料的FWHM还在40 nm左右。与镉基(~30 nm)、铅基(~20 nm)相比,InP量子点的FWHM仍有较大的发展空间,尤其

是在当下对显示设备的高色纯度、广色域的迫切需求下<sup>[3,78-79]</sup>。如前文所述,发光光谱的展宽,首先是反应速率难控制、粒径不均一导致的;其次,核壳结构及其电子离域等也对FWHM有明显的影响。因此,结合上述核壳以及核壳间界面的调控策略,将FWHM降到30 nm,甚至小于30 nm,是InP QDs当前最为紧迫的任务和挑战。因此,我们针对色纯度提升的一些具体策略进行了总结和分析,希望能推动领域对色纯度研究的关注和深入探索。

2017年,Ramasamy等针对传统合成工艺中壳(ZnSe或ZnS)的连续离子层吸附和反应(Successive ion layer adsorption and reaction, SILAR)过程中添加锌会恶化InP核吸收特性,并导致更宽的FWHM这一问题,提出了通过羧酸锌直接掺杂在InP核中并形成InZnP的一步合成法<sup>[80]</sup>。合成的In(Zn)P/ZnSe/ZnS QDs,其发射光可调范围为488~641 nm,且普遍具有色纯度高的优势。其中,绿光QDs的FWHM显著降低至36 nm(图4(a)、(b))。而且通过有效的SILAR方法,可以连续调节InP QDs尺寸从1.6~3.6 nm,且尺寸分布窄,实现了发射波长调节至高达641 nm、FWHM小于45 nm的纯红光(图4(c)、(d))。

针对InP核的合成和核上生长的具体反应条件, Kim等做了优化<sup>[81]</sup>。在InP核心合成过程中采用温和温度下注入P前驱体,从而将核的尺寸分布减少到12%;采用高温环境生长ZnSe/ZnS多层壳,能够提高厚钝化层的结晶度。经过这样系统的温度调控,量子点实现了纯绿色发光(528 nm),且达到95%的PLQY和窄至36 nm的FWHM(图4(e))。

氨基磷因为更经济、更安全,成为InP合成的常用磷源,但是合成InP的最终目的依然是实现高效纯色发光,因此对基于氨基磷的合成方案的探索和优化、提升色纯度成为研究热点。近几年, Yang等通过使用氨基磷结合核壳调控,在绿光和红光的纯色发光上取得了突破<sup>[82]</sup>。在绿光InP合成中,他们通过两步法进行,其中生长的InP核经历逐步尺寸分级过程,然后置于成分梯度 $\text{ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$ 内层和ZnS外层的连续双壳中。 $\text{ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$ 内壳的化学成分 $x$ 在0.09~0.36范围内变化,以探索其对PLQY、尺寸和蓝色激发光吸收率的影响。由于有效的核心尺寸分级和精心设计

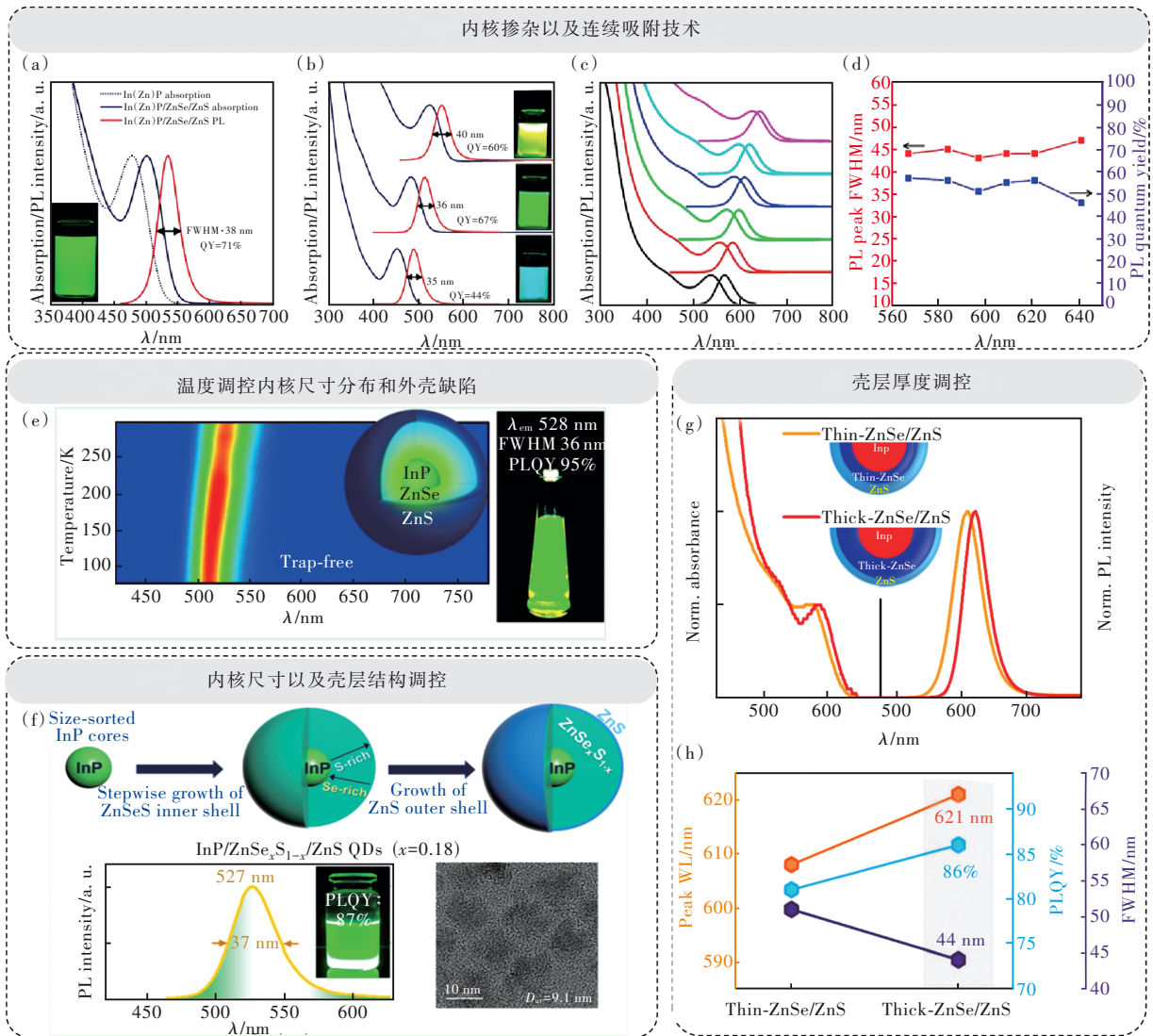


图 4 用不同比例镉/棕榈酸和镉/磷合成的 In(Zn)P/ZnSe/ZnS QDs 的吸收 (a) 和 PL (b), 插图为量子点溶液在紫外灯激发下的发光照片; 使用 SILAR 方法生长的 InP/ZnSe/ZnS QDs 的吸收光谱和光致发光光谱 (c) 以及相应的 FWHM 和 PLQY (d); (e) InP/ZnSe/ZnS 核壳量子点及其发光性能; (f) 绿光 InP/ZnSe<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub>/ZnS QDs 尺寸控制和核壳生长、发光光谱和 TEM 形貌示意图; InP/薄 ZnSe/ZnS 和 InP/厚 ZnSe/ZnS QDs 的激子峰归一化吸收和 PL (g) 以及 PL 峰值波长、PLQY 和 FWHM (h)

Fig. 4 Absorption (a) and PL (b) of In(Zn)P/ZnSe/ZnS QDs synthesized with different ratios of indium/palmitate and indium/phosphorus, with the inset showing luminescence photographs of the quantum dot solutions under UV lamp excitation. (c) Absorption spectra and photoluminescence spectra of InP/ZnSe/ZnS QDs grown using the SILAR method, as well as (d) the corresponding FWHMs and PLQYs. (e) InP/ZnSe/ZnS core-shell quantum dots and their luminescence properties. (f) Schematic diagrams of the size control and core-shell growth, luminescence spectra, and TEM morphology of the green-light InP/ZnSe<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub>/ZnS QDs. (g) Exciton peak normalized absorption of InP/thin ZnSe/ZnS and InP/thick ZnSe/ZnS QDs and the PL, and (h) PL peak wavelength, PLQY and FWHM

的核壳异质结构, 所得的 InP/ZnSe<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub>/ZnS QDs 表现出卓越的绿光 (527 nm) 发光特征, 具有 37 nm 的窄 FWHM 和 87% 的高 PLQY。在红光合成中, 他们采用非常规的 In 前驱体 InBr<sub>3</sub> 代替 InCl<sub>3</sub> 合成了基于氨基膦的红色 InP QDs, 并考察了表面卤化物类型的影响, 发现溴化物更有利于抑制表面氧化, 从而获得更亮的发光<sup>[83]</sup>。随后, 通过增厚 ZnSe

内壳, 进一步改进了基于 InBr<sub>3</sub> 的红色 InP QDs 的发光性能, 实现了发光波长为 621 nm、FWHM 为 44 nm、PLQY 为 86% 的发光效果。

### 3 InP QLED 电致发光性能现状

调控实现高 PLQY、窄 FWHM 的量子点, 最重要的应用目标就是实现高性能的电致发光。



因此,将这些量子点作为发光层,制备相应的QLED,优化提升它们电致发光的光谱、效率等指标,是领域中最关键的研究内容。当前,InP QLED器件性能,尤其是绿光和蓝光,还远远落后于镉基和铅基钙钛矿材料。红光InP QLED在最近两三年时间才陆续报道了超过20%EQE的电致发光性能,绿光目前的EQE在15%左右,蓝光EQE还不到3%<sup>[27-28,31,34]</sup>。这一现状与前文提到

的InP量子点合成的调控难度一致,呈现出红光较为容易、绿光和蓝光逐渐困难的趋势。这里我们分析了一些取得高效电致发光的案例,希望能为后续的电致发光器件开发提供有价值的经验。

### 3.1 红光InP QLED

2019年,Won等在InP红光QLED器件上取得了巨大的突破,实现了最大外量子效率为21.4%、最大亮度为100 000 cd/m<sup>2</sup>、百万小时的

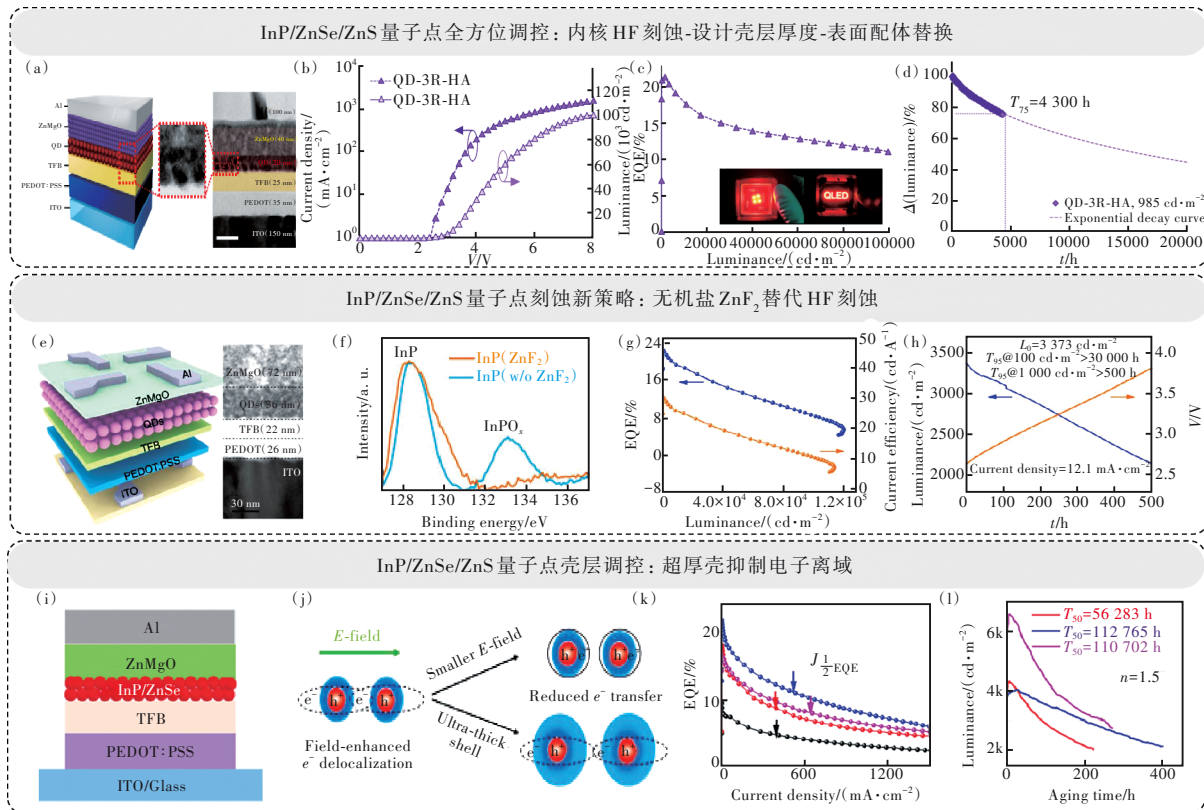


图5 (a)QLED器件结构图和横截面TEM图像;(b)电流密度(左轴)和亮度(右轴)与电压曲线;(c)EQE-亮度曲线,插图为四像素QLED和文字图案QLED的照片;(d)带有指数衰减曲线寿命测量(初始亮度为985 cd/m<sup>2</sup>),  $y = 100\exp(-0.00079 \times 0.7)$ ; (e)QLED器件结构示意图和横截面TEM图像;(f)ZnSe壳层生长前InP核的P 2p XPS谱;(g)EQE和电流效率与亮度的关系;(h)QLED初始亮度3373 cd/m<sup>2</sup>时的寿命测量;(i)QLED器件结构;(j)场增强电子离域的示意图以及减轻其对电荷转移影响的两种可行方法;(k)由不同壳厚度的InP/ZnSe制造的QLED的EQE-电流密度特性,(k)中的短箭头表示EQE降至最大EQE一半时的电流密度;(l)基于InP/ZnSe-2、InP/ZnSe-3和InP/ZnSe-4的QLED在50 mA/cm<sup>2</sup>电流密度下的老化曲线

Fig.5 (a) QLED device structure schematic and cross-sectional TEM image. (b) Current density (left axis) and luminance (right axis) versus voltage curves. (c) EQE-luminance curves, insets are photos of a four-pixel QLED and a text-patterned QLED. (d) Lifetime measurements with exponential decay curves (initial luminance of 985 cd/m<sup>2</sup>),  $y = 100\exp(-0.00079 \times 0.7)$ . (e) QLED device structure schematic and cross-sectional TEM images. (f) XPS spectra of P 2p of InP cores prior to ZnSe growth. (g) EQE and current efficiency versus luminance. (h) Lifetime measurement of QLED at initial brightness of 3373 cd/m<sup>2</sup>. (i) QLED device structure. (j) Schematic illustration of the field-enhanced electron delocalization and the two feasible ways to alleviate its impacts on charge transfer. (k) EQE-current density characteristics of QLEDs fabricated from InP/ZnSe with different shell thicknesses. the short arrows in (k) indicate the current density when the EQE is reduced to half of the maximal EQE. (l) Current density of InP/ZnSe-2, InP/ZnSe-3, and InP/ZnSe-4 based QLEDs aging curves at 50 mA/cm<sup>2</sup> current density

超长寿命(在  $100 \text{ cd/m}^2$ ),性能与最先进的含镉 QLED 相当<sup>[27]</sup>。器件的结构、电学、亮度、EQE 和寿命等性能如图 5(a)~(d)所示。这一巨大突破来自于 InP QDs 从核到壳系统的工艺优化。他们提出了一种制备均匀 InP 核和高度对称核/壳量子点的合成方法,量子产率约为 100%。首先,核是均匀尺寸的;其次,壳层是高度对称的;再者,他们在初始 InP 核及 ZnSe 壳的生长过程中添加了 HF 来蚀刻掉 InP 核表面的氧化物;然后,在  $340 \text{ }^\circ\text{C}$  下实现高温 ZnSe 生长,所设计的壳厚度能抑制能量转移和俄歇复合,从而保持高 PLQY;并且,在形成 QLED 发光层之前,把初始表面配体替换为更短的配体,以实现更好的电荷注入。可见,我们在前文量子点合成中所叙述的所有能提升 PLQY 和色纯度的策略,这个工艺中都采用并在量子点中得到了相应的效果。进一步地,量子点表面的电学特性也采用表面配体策略进行了调控,以便于在电致发光过程中进行更好的载流子注入。

随后, Li 等提出了一种非常简单的路线来获得 InP/ZnSe/ZnS 核/壳/壳 QDs,其光致发光量子产率接近 100%,并实现了高效的红光电致发光(图 5(e)~(h))<sup>[28]</sup>。其中,利用无机盐  $\text{ZnF}_2$  作为关键添加剂,在高温下与羧酸反应,原位生成 HF 来消除表面氧化物( $\text{InPO}_x$ )杂质(图 5(f)),从而有利于外延壳的生长。所得 InP/ZnSe/ZnS 量子点与 HF 处理合成的量子点相比,具有更窄的 FWHM 和更好的热稳定性。而且,使用大尺寸 InP/ZnSe/ZnS 量子点,在不更换原始配体的情况下,所制备的 QLED 可实现 22.2% 的最高峰值 EQE(图 5(g)),以及  $>110\,000 \text{ cd/m}^2$  的最大亮度和  $100 \text{ cd/m}^2$  时  $T_{95}$  寿命  $>32\,000 \text{ h}$ (图 5(h))。

Li 等在另一个工作中,还研究了电子离域对 QLED 器件性能的影响<sup>[29]</sup>(图 5(i)~(l))。他们通过改变 InP/ZnSe QDs 的壳厚度和 QDs 上的有效电场,调控了电子离域的激子动力学(图 5(j))。他们发现,随着壳厚度的增加,场无关的能量传递可以被有效抑制。然而,厚壳层对受到器件中电场增强的电子离域作用有限。器件电场辅助的激子转移主要由 InP/ZnSe QDs 中的大电场和场增强电子离域驱动。通过降低有效电场(2 V 偏压),InP 基 QLED 的 EQE 达到 22.56%(图 5(k)),并且采用超厚壳层来抑制场增强电子离域,实现了

在 7.2 V 大偏压下  $136\,090 \text{ cd/m}^2$  的突破性亮度,器件发光寿命也可以达到十万小时以上(图 5(l))。

### 3.2 绿光 InP QLED

器件的性能首先受制于发光层的光电性能,正如前面所提到的红光 QLED 经验,需要量子点从核壳到界面的全方位精细调控。简单地说,就是需要高 PLQY、均匀粒径和更厚的壳厚度的 InP 核/壳量子点,这是非常具有挑战性的。2018 年, Zhang 等通过延长生长时间,同时及时补充脱壳前驱体,成功地合成了具有高稳定性、高 PLQY(约 70%)和大粒径( $(7.2 \pm 1.3) \text{ nm}$ )的厚壳绿光 InP/GaP/ZnS/ZnS 量子点,实现了当时的最高效绿色量子点发光二极管(QLED)<sup>[36]</sup>(图 6(a)~(d))。其中 GaP 界面层的存在最大限度地减少了晶格失配和界面缺陷,形成了梯度能级,与后续的厚壳 ZnS 协同抑制了紧密堆积的量子点之间的能量转移(图 6(b)~(c))。通过这一系列的精细调控,最终确保了量子点的高 PLQY 和稳定性。最终,他们基于这些高性能的 InP 核/壳 QDs 制备了绿色 QLED,其峰值 EQE 和电流效率分别为 6.3% 和  $13.7 \text{ cd/A}$ (图 6(d))。

对量子点全面的精细调控已经成为制造高性能电致发光器件的必要前提。近两年来,更多的精细调控体现在核壳及其界面的诸多细节上。例如,在量子点表面修饰方面, Chao 等通过使用各种烷基二胺和卤化镉钝化来修饰 InP QDs,从而降低电子迁移率并增强空穴传输<sup>[30]</sup>。再加上优化电子传输层,实现了高性能绿色 InP QLED 制备,其最大 EQE 为 16.3%,电流效率为  $57.5 \text{ cd/A}$ ,电致发光峰在  $545 \text{ nm}$ (图 6(e)~(h))。2022 年, Yu 等在氨基磷作为磷源的合成体系中,聚焦壳层的梯度化设计,插入了内合金壳  $\text{ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$ <sup>[31]</sup>。通过对内壳层的调控,在平衡晶格失配的同时减少了界面缺陷,并且可以调整 InP 基 QDs 的能级位置,从而促进器件中的载流子注入。采用 InP/ZnSe<sub>0.7</sub>S<sub>0.3</sub>/ZnS QDs 作为发光层设计的器件结构及其能级如图 6(i)、(j)所示,所得到的 QLED 电致发光峰为  $532 \text{ nm}$ ,在纯绿波段(图 6(k)),其最大外量子效率为 15.2%(图 6(l)),这几乎是 InP 基纯绿光 QLED 的最高记录。

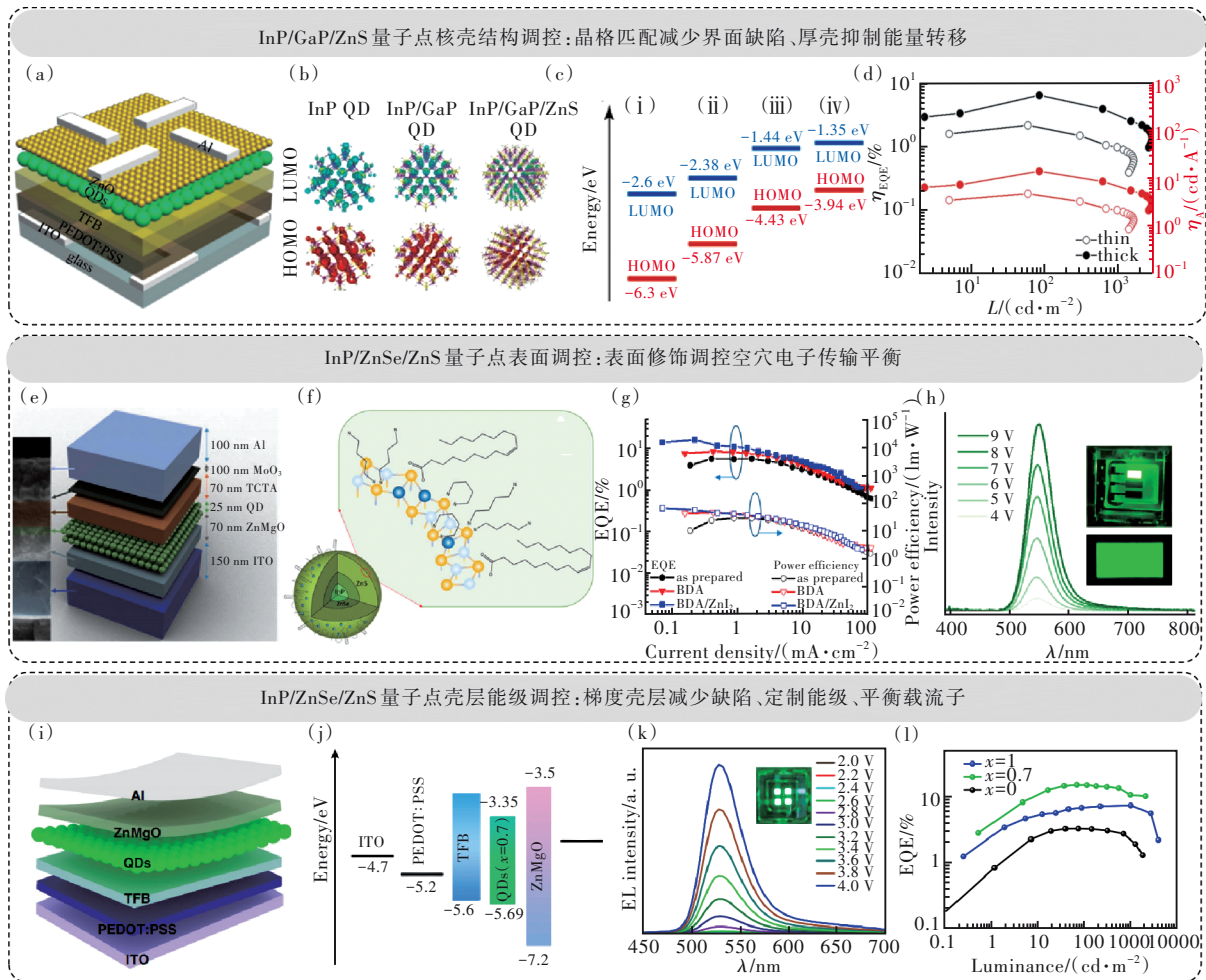


图 6 (a) QLED 结构示意图; (b) InP QD、InP/GaP/ZnS QD 的电荷密度分布; (c) 在 (i) InP QD、(ii) InP/GaP、(iii) InP/GaP/ZnS 和 (iv) InP/GaP/ZnS//ZnS QD 中获得的 HOMO 和 LUMO 能级; (d) 基于具有薄和厚 ZnS 壳的 InP/GaP/ZnS QLED 的电流效率和 EQE 随着亮度增加的变化; (e) QLED 器件横截面 SEM 图像和相应器件结构示意图; (f) BDA 与卤化锌协同作用钝化 InP QDs 示意图; (g) EQE (左轴) 和功率效率 (右轴) 与电流密度曲线的关系; (h) QLED 的电压依赖性电致发光光谱, 插图: QLED 点亮的照片; InP/ZnSe<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub>/ZnS (x = 0, 0.7, 1) QLED 的器件结构 (i)、能级图 (j)、EL 光谱 (k) 和 EQE-亮度特性曲线 (l)

Fig.6 (a) Schematic of the QLED structure. (b) Charge density distribution of InP QD, InP/GaP/ZnS core/shell QDs. (c) Energy levels of HOMO and LUMO states in (i) InP QD, (ii) InP/GaP, (iii) InP/GaP/ZnS, and (iv) InP/GaP/ZnS//ZnS core/shell QDs. (d) Variation of current efficiency and EQE with increasing luminance based on InP/GaP/ZnS QLEDs with thin and thick ZnS shells. (e) SEM image of the cross-section of the QLED device and schematic of the corresponding device structure. (f) The schematic diagram of InP GQDs passivated by the synergistic effect of BDA combined with zinc halides. (g) Plots of EQE (left axis) and power efficiency (right axis) versus the current density curve. (h) Voltage-dependent electroluminescence spectra of QLEDs, illustration: photograph of a QLED lit. InP/ZnSe<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub>/ZnS (x = 0, 0.7, 1) device structure (i), energy level diagram (j), EL spectrum (k) and EQE-luminance characteristic curve (l) of QLED

### 3.3 蓝光 InP QLED

蓝色 InP QLED 的性能远不如红色和绿色量子点。当然,在发光领域,蓝光一直是各种发光材料体系的短板。在镉基、铅基的发展历程中,甚至在有机发光体系中,蓝光都是远远落后于红光和绿光的发展。首先,合成蓝色高效发光 InP 量子点就很困难,这主要与其固有的尺寸限制有关。

再者,针对蓝色量子点的深入研究仍然较少,如何合成出高性能的量子点还有赖于更多科研工作者的持续探索。另外,针对蓝光电致发光的器件结构设计、光电物理方面的探索也需要得到重视。

这里我们列举了为数不多的几个蓝光电致发光的案例,供读者参考。2020年,Zhang等通过壳工程方法,在核壳之间引入薄的GaP桥接层,可以有效

地减少 InP 核和 ZnS 壳之间的晶格失配<sup>[32]</sup>。因而,他们成功合成了高 PLQY (~81%)、高稳定性和大尺寸 (~ $7.0 \pm 0.9$  nm) 厚壳的蓝光 InP/GaP/ZnS/ZnS QDs。相应的 QLED 结构、各功能层能级结构如图 7(a)~(b) 所示。这些器件表现出  $3120 \text{ cd/m}^2$  的高亮度,是之前报道的 35 倍,且峰值外量子效率达 1.01% (图 7(c)),是当时蓝色 InP 基器件的最高记录,但其电致发光峰在 488 nm 的天蓝光区域 (图

7(d))。此外,这些器件初始亮度为  $100 \text{ cd/m}^2$  时的  $T_{50}$  寿命为 120 min,展现出高稳定性的潜力。他们对数千个原子量子点的大规模密度泛函理论计算表明,较厚的壳层有利于量子点薄膜中更平衡的载流子注入,同时抑制紧密堆积的量子点之间的 FRET,有助于改善蓝色器件的性能。

同年,Zhang 等成功合成出发射波长为 468 nm、量子产率为 45% 的纯蓝色 InP/ZnS 量子点<sup>[33]</sup>。

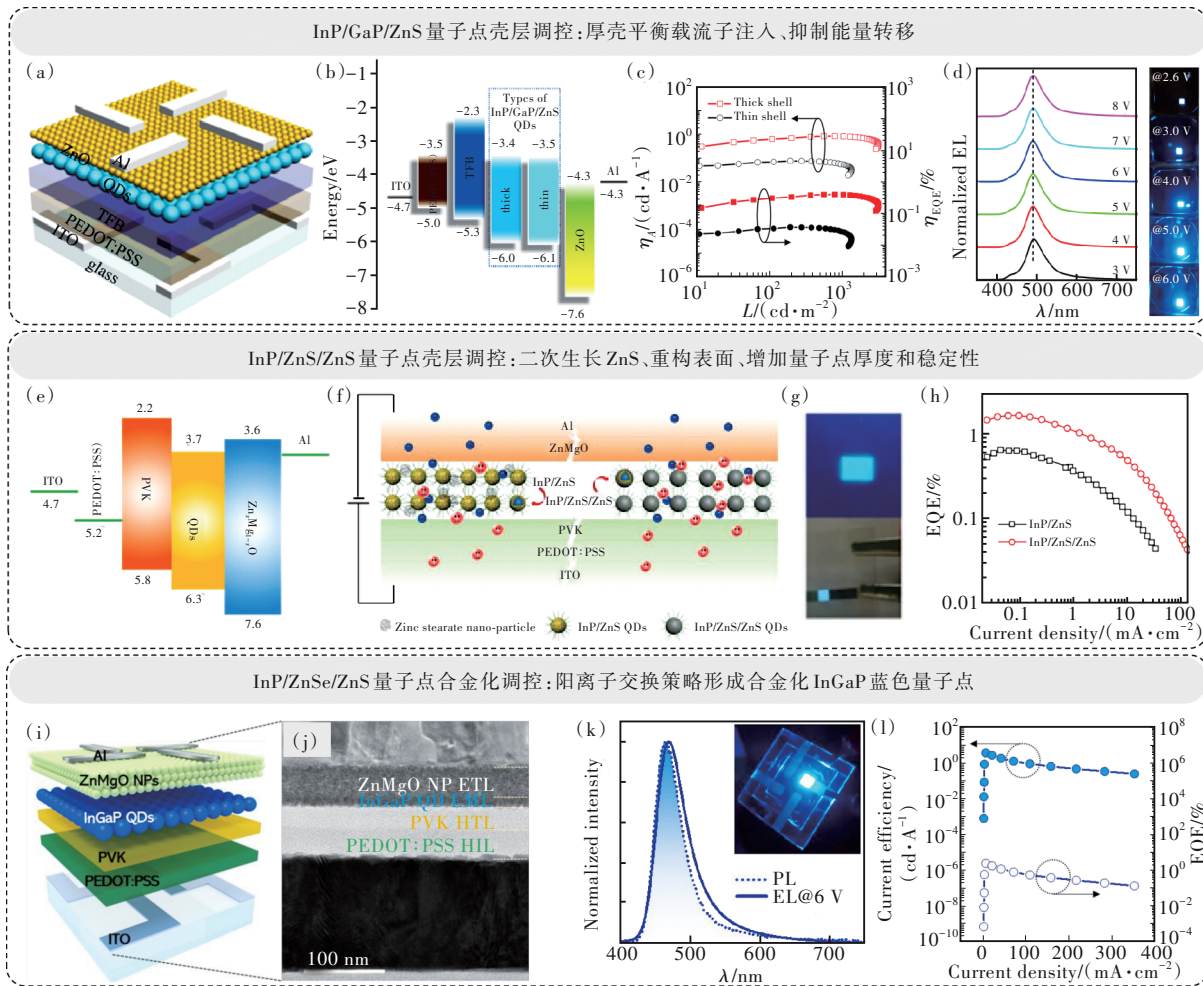


图 7 (a) QLED 结构示意图; (b) QLED 材料各层的能级图; (c) 电流效率和 EQE 随亮度的变化, 在 (b) 和 (c) 中, 制备了具有薄和厚 ZnS 壳的 InP/GaP/ZnS QLED; (d) 不同电压下器件的电致发光光谱; (e) QLED 器件的能级图; (f) InP/ZnS QLED 与 InP/ZnS/ZnS QLED 载流子注入效率比较示意图; (g) InP/ZnS/ZnS QD 的 PL 和 EL 照片; InGaP/ZnSeS/ZnS QLED 器件结构 (i) 及其横截面的 TEM 图像 (j); QDs 溶液的 PL 与在 6 V 下收集的 EL 光谱比较 (k) 以及电流效率和 EQE 随电流密度的变化 (l)

Fig. 7 (a) Schematic of the QLED structure. (b) Energy level illustration for each layer of the materials of the QLEDs. (c) Variation of current efficiency and EQE with luminance, in (b) and (c) InP/GaP/ZnS QLEDs with thin and thick ZnS shells were prepared. (d) Electroluminescence spectra of the devices with different voltages. (e) Energy level diagrams of the QLED devices. (f) Schematic illustration for the comparison of InP/ZnS QLED and InP/ZnS/ZnS QLED carrier injection efficiency. (g) PL and EL pictures of InP/ZnS/ZnS QDs. (h) Variation of EQE with current density. InGaP/ZnSeS/ZnS QLED device structure (i), and its cross-section TEM image (j). PL of QDs solution with EL collected at 6 V spectral comparison (k), and variation of current efficiency and EQE with current density (l)

基于这一量子点所设计的器件结构能级示意图如图7(e)所示。其中,油酸锌和S-TOP用作外延生长第二ZnS壳的前体,残留的锌前驱体与S-TOP反应形成ZnS壳,增加了量子点的厚度和稳定性。此外,随着Zn前驱体的去除,纯空穴器件的电流密度在8V下从13 mA/cm<sup>2</sup>增加到121 mA/cm<sup>2</sup>,很好地改善了载流子的注入(图7(f)),其电致发光峰位从PL的468 nm红移到485 nm(图7(g))。一方面是由于能量转移没有完全避免;另一方面,外加电场下的斯托克位移是主要原因。性能上,与InP/ZnS QLED相比,InP/ZnS/ZnS QLED器件EQE有翻倍的提升(图7(h))。

随后, Kim等聚焦纯蓝色量子点及其电致发光难题,提出了Ga掺杂策略<sup>[34]</sup>。在碘化镓(GaI<sub>3</sub>)存在的情况下,预生长的InP QDs在280 °C的温度下可以有效地进行Ga合金化,并且Ga合金化的程度可以通过改变GaI<sub>3</sub>的量来系统地调节。同时,在这种三元InGaP核上依次用ZnSeS内壳和ZnS外壳进行表面钝化。所得的双壳型InGaP/ZnSeS/ZnS量子点可以实现从475 nm到465 nm的蓝移,同时保持80%以上的PLQY。最后,他们基于465 nm发射的InGaP/ZnSeS/ZnS QDs,制备了QLED器件,器件结构如图7(i)、(j)所示。该器件电致发光峰在469 nm,纯蓝光,且其EQE达到2.5%(图7(k)、(l)),是目前该领域最蓝电致发光且最高效率。

#### 4 InP QLED器件结构设计

除了上述针对红绿蓝量子点的材料合成调控,器件结构的设计也在InP量子点体系电致发光研究中得到一些初步的探索。2017年, Wang等基于厚壳的绿色InP/ZnSeS/ZnS量子点设计了倒置QLED器件<sup>[84]</sup>。其中,ZnSeS中间层作为缓冲层来减少InP和ZnS之间的晶格失配,增加ZnS壳层可以阻止紧密堆积的QDs薄膜的FRET和AR。在器件中,为了进一步提高QLED器件的性能,他们采用ZnMgO作为电子传输层(Electron transport layer, ETL)来改善电子注入,可以解决InP/ZnSeS/ZnS QDs与传输层间能级不匹配的问题,提高器件性能(图8(a)~(b))。通过QDs材料与合适器件的良好结合,他们所设计的ITO/ZnMgO/InP/QDs/TcTa/NPB/HATCN/Al倒置QLED器件的亮度可以达到10 000 cd/m<sup>2</sup>以上,器件EQE也有1倍的提升(图8(c))。然而,其电致发光峰位在545

nm,比PL的525 nm有20 nm的斯托克位移(图8(d))。

2021年, Zhu等针对传输层的调控,提出了低成本全溶液加工策略。他们设计了具有混合多层结构的优化器件,采用掺杂小分子的有机双空穴传输层(Hole transport layer, HTL)(TFB/PVK:TAPC)和无机ZnMgO纳米粒子(NPs)电子传输层(ETL)(图8(e)、(f))<sup>[85]</sup>。最好的器件表现出7.58 cd/A的峰值电流效率(CE),比使用PVK(HTL)和ZnO(ETL)的控制器件高2.4倍。同时,开启电压从2.8 V(控制器件)下降至2.4 V。器件性能如图8(g)、(h)所示。这一策略为实现高效QLED设计提供了一种简单可行的优化载流子传输的思路。

考虑到InP基QDs与Cd基QDs在能级和结构方面存在很大差异, Lee等将倒置顶发射器件结构(ITQLED)应用于InP QLED,以提高效率和稳定性。他们引入“CzSi”作为空穴抑制中间层,器件结构如图8(i)所示<sup>[86]</sup>。具有空穴抑制中间层的绿光ITQLED表现出21.6 cd/A的最大电流效率和38 800 cd/m<sup>2</sup>的最大亮度,且发光峰位相对保持稳定(图8(j)~(l))。当采用空穴抑制中间层时,使用寿命也增加。这些卓越的QLED性能不仅源于顶部发射结构增强的光输出耦合,还源于通过引入可控制空穴注入的空穴抑制中间层来改善载流子输运平衡。

针对载流子输运不平衡难以避免的问题, Wang等发现,对电子的阻挡有利于减少空穴电子在空穴端的复合,因此他们在空穴层与量子点发光层之间引入了电子传输层作为电子阻挡层(图8(m))<sup>[87]</sup>。这一结构设计能够将载流子复合界面限制在量子点发光层,从而实现载流子的有效利用(图8(n))。他们将有机荧光分子Firpic作为载流子复合位置的检测剂,通过对比实验证实了TPBi电子传输层在空穴端的作用(图8(o)),且QLED的发光性能也显示出显著的提升(图8(p))。

除了上述对载流子输运调控的器件设计,对器件电极的设计也在InP QLEDs中有所尝试。比如, Kim等利用InP实现透明电致发光,他们引入无机ZrO<sub>2</sub>纳米粒子作为电子传输层,并利用两步溅射工艺将氧化铟锌(IZO)作为器件顶部电极,从而实现了两边电极的透明化,所制备的器件透

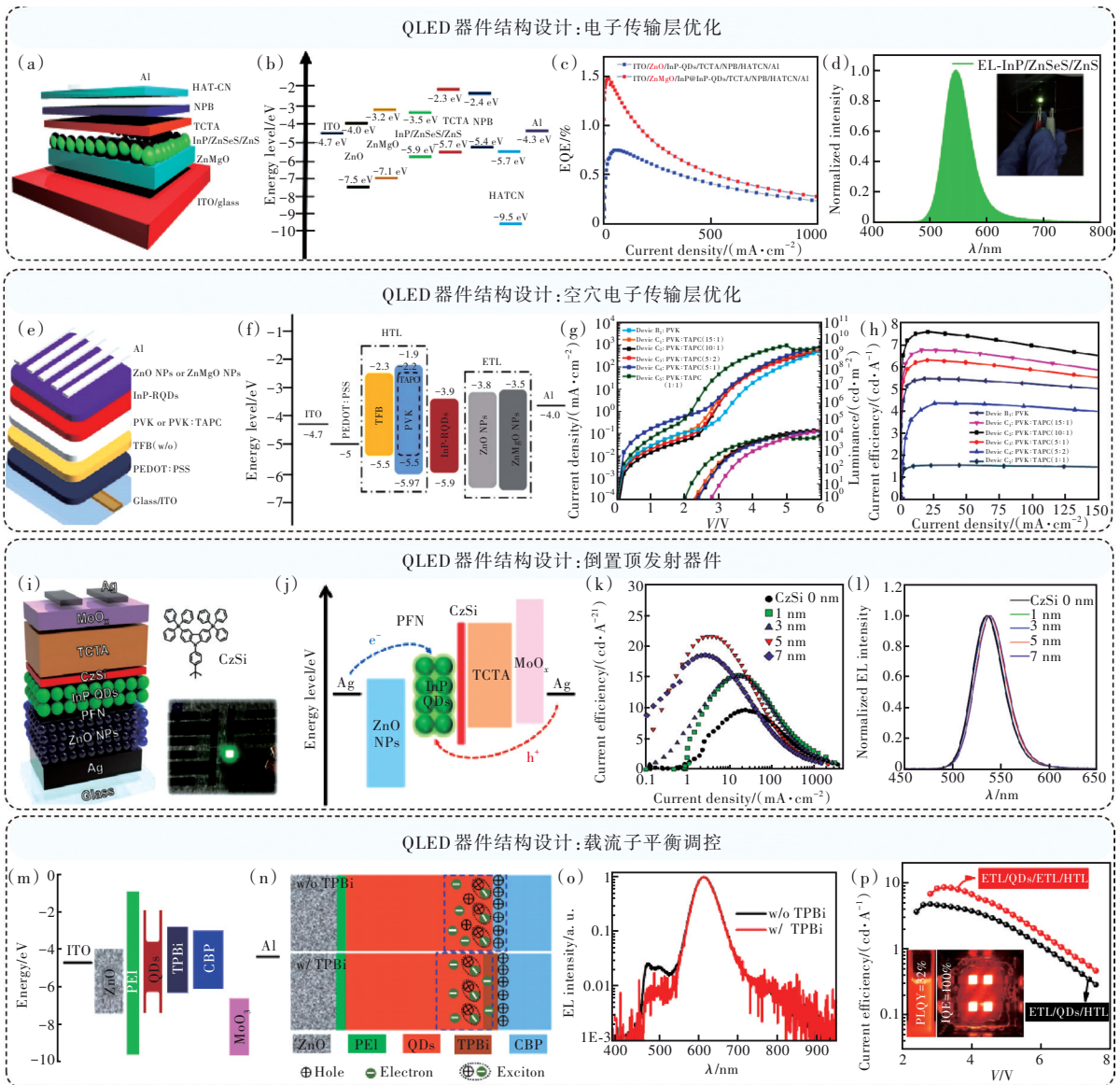


图 8 (a) InP/ZnSeS/ZnS QLED 的倒置结构图; (b) QLED 整体能级图; (c) EQE 随电流密度的变化; (d) EL 光谱; 红光 InP QLED 的器件结构图 (e) 和能级图 (f); 基于不同 PVK:TAPC 比例的红光 InP QLED 的  $J$ - $V$ - $L$  特性 (g) 和电流效率- $J$  曲线 (h); (i) 顶发射器件结构示意图、CzSi 的化学结构以及器件的照片; 改变 CzSi 空穴抑制中间层厚度时发绿光 ITQLED 的性能; (j) InP 基 ITQLED 的能级图, (k) 电流效率曲线, (l) 归一化 EL 光谱; (m) QLED 中功能层能级排列; (n) 有和没有 TPBi 的 QLED 中的电荷分布示意图; (o) 分别在 QD/CBP 和 TPBi/CBP 界面处具有 FIrpic 的器件 EL 光谱; (p) 有和没有 TPBi 的 QLED 的电流效率特性

Fig.8 (a) Inverted structure diagram of InP/ZnSeS/ZnS QLEDs. (b) Overall energy level diagram of QLED. (c) Variation of EQE with current density. (d) EL spectra. Device structure schematic (e) and energy level (f) diagrams of red-lighting InP QLEDs.  $J$ - $V$ - $L$  characteristics (g) of red-lighting InP QLEDs based on different PVK:TAPC ratios and current efficiency- $J$  curves (h). (i) Schematic diagram of the top emitter device structure, chemical structure of CzSi, and photographs of the device. Performance of green-emitting ITQLEDs when varying the thickness of the CzSi cavity-suppressing interlayer: (j) the energy level diagram of the InP-based ITQLEDs, (k) current efficiency curves, (l) normalized EL spectra. (m) Flat energy level alignment of the QLED. (n) Schematic diagram for charge distribution in the QLEDs with and without TPBi. (o) EL spectra of devices with FIrpic at interfaces of QD/CBP and TPBi/CBP, respectively. (p) Current efficiency characteristics of QLEDs with and without TPBi

过率超过 74%<sup>[88]</sup>。当具有高功函数的 IZO 顶部电极应用于顶部透明阳极时,该器件可以在驱动电

压范围内保持电流效率,而不会出现 QLED 器件中众所周知的滚降现象。

## 5 挑战与展望

结合上述 InP QDs 在合成和器件上的研究进展,我们总结了不同核壳结构的量子点的光致发光性能和电致发光性能,如表 1 所示。可以发现,高质量的 InP QDs 合成是可以实现的,比如精准的波长调控、高的 PLQY。而且,诸多系统有效的调控策略也得到了充分的验证和认可,比如核内掺杂、核壳界

面修饰、壳层厚度、梯度壳层等。但是,从发光的 FWHM 看,目前领域内能实现的最窄发光还只能到 35 nm,仅能刚刚满足显示的应用需求。另外,基于这些 InP QDs 的 QLEDs 性能,比如,代表其发光效率的 EQE、代表其稳定性的寿命(Lifetime,  $T$ ),也表现出巨大的差异。因此,我们希望能通过聚焦 InP QDs 发展的现状,分析其发展中存在的问题和挑战,主要聚焦在发光色纯度、电致发光性能两个方面。

表 1 基于不同核壳结构 InPQDs 的光致发光和电致发光性能

Tab. 1 Photoluminescence and electroluminescence properties of InP QDs with different core-shell structures

量子点结构	PL/nm	FWHM/nm	PLQY/%	EL/nm	EQE/%	$L_{\max}/(\text{cd}\cdot\text{m}^{-2})$	Lifetime/h	Ref.
	478	52	47	—	—	—	—	
InP/ZnS	518	45	60	—	—	—	—	[57]
	620	78	20	—	—	—	—	
InP/GaP/ZnS	555	50	85	—	—	—	—	[55]
	615	100	58	—	—	—	—	
InZnP/ZnMgSe/ZnS	526	50	48	—	—	—	—	[67]
	526	37	97	—	—	—	—	
Ga-InP/ZnSe/ZnS	619	52	78	—	—	—	—	[35]
	516	39	79	—	—	—	—	[89]
In(Zn)P/ZnSe/ZnS	516	36	67	—	—	—	—	[83]
	641	45	56	—	—	—	—	
	528	36	95	—	—	—	—	[81]
InP/ZnSeS/ZnS	527	37	87	—	—	—	—	[82]
	465	42	43	484	1.5	125	—	
InP/ZnSe/ZnS	533	36	97	540	6.9	4 884	—	[77]
	620	60	95	636	13.6	6 224	—	
InP/ZnSe/ZnS	607	40	73	607	6.6	1 600	—	[90]
InP/ZnSe/ZnS	621	44	86	630	8.9	13 395	—	[83]
InP/ZnSe/ZnS	630	35	100	630	21.4	100 000	1 000 000 ( $T_{50}$ )	[27]
InP/ZnSe/ZnS	620	36	>90	627	22.2	110 000	32 000 ( $T_{95}$ )	[28]
InP/ZnSe	623	38	92	623	22.6	107 160	112 765 ( $T_{50}$ )	[29]
InP/ZnSeS/ZnS	517	45	95	525	7.1	1 836	—	[75]
InP/ZnSeS/ZnS	525	65	70	545	1.5	10 490	—	[84]
InP/GaP/ZnS//ZnS	527	58	70	530	6.3	2 938	—	[36]
	535	45	86	545	16.3	12 600	—	[30]
InP/ZnSeS/ZnS	527	35	97	532	15.2	2 300	—	[31]
InP/GaP/ZnS//ZnS	480	45	81	488	1.01	3 120	2 ( $T_{50}$ )	[32]
	468	47	45	485	1.7	140	—	[33]
InGaP/ZnSeS/ZnS	465	45	80	469	2.5	1 038	—	[34]

### 5.1 发光色纯度

正如我们在 3.2 中所述,发光色纯度是 InP QDs 发展的第一个挑战,主要包括两个方面:发光波长峰值和 FWHM。虽然经过诸多精细的合成调控,色纯度得到了有效的提升,发光波长可以在

全可见光范围连续可调,FWHM 可以从 >50 nm 调控到 < 40 nm 的程度,但是与镉基、铅基等体系相比,仍然还有差距。

FWHM 过宽是量子点尺寸分布不均导致的,其本质原因是成核-生长过程的不可控性,涉及到

反应前驱体的活性、反应温度等合成条件。因此,继续深入探索 InP QDs 成核成长机制、反应动力学过程,以及调控反应前驱体活性、设计更为精准可控的合成技术路线,是未来降低 FWHM、提升色纯度的主要努力方向。

对于发光峰的峰值波长而言,合成获得具有标准红绿蓝发光峰位的量子点是未来显示应用的前提。在 InP QDs 体系中,调控尺寸实现纯蓝色的发光也是一个不小的挑战,还需要引起科研人员的充分关注和重视。另外,从光致发光到电致发光往往存在较大的红移问题,这也给 InP QDs

电致发光的研究带来了困扰。因此,减少能量转移、克服斯托克位移也值得在后续研究中继续关注。

## 5.2 电致发光性能

器件电致发光性能,如 EQE 和器件寿命,一直以来是衡量 QLED 性能的关键指标。目前,镉基、铅基的 QLED 在 EQE 上都已经实现了接近、甚至超越 20% 理论极限的 EQE 水平。然而,在铜基体系,形式还不容乐观。这里,我们抽取了一些关键的 QLED 案例,针对其近五年的 EQE 发展状态进行了汇总,如图 9 所示。

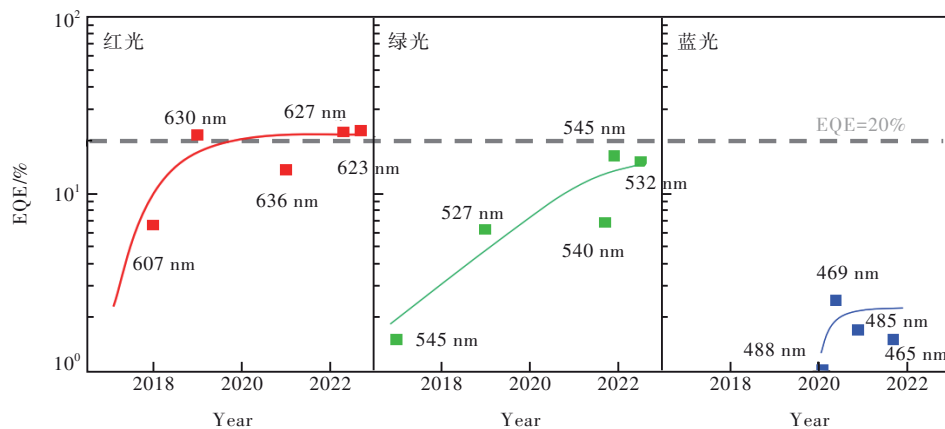


图 9 近五年 InP-QLED 的 EQE 发展

Fig.9 EQE development of InP-QLED in the last five years

可以发现, EQE 的发展表现出明显的差异性。红光已经达到了理论极限 20% 水平上,而绿光还正在接近这个水平,目前 EQE 在 15%~16% 上下。蓝光 QLED 的性能则远远滞后,还处在 1%~2% 的初始探索阶段,且研究进展很少。一方面, InP QDs 合成上的难度导致其 QLED 器件的研究难度加大,这在蓝光 QLED 的进展上可以明显看出,高质量蓝色发光的 QDs 难以实现,那么基于蓝光 QDs 的 QLED 器件研究就更加少之又少;另一方面,领域对 InP 的研究投入还不是很多,有待全球科研人员的聚焦和探索,尤其是 InP QDs 的核壳及其表界面多维度的精细合成,在核壳结构上调控能级梯度、在表界面上调控晶格匹配度和降低缺陷数量、在表面配体上调控配体浓度和配体电注入,才能实现高性能的 QLED。

电致发光效率的提升意味着俄歇复合、非辐射复合的减少,这将进一步推动发光寿命的提升。比如,2019年, Won 等对红光进行了系统的核壳及其表界面调控,报道了能与镉基相比较的器件性能

(EQE、亮度、寿命等)<sup>[27]</sup>。因此, QLED 器件的 EQE、寿命,结合电致发光的色纯度提升,将是铜基 QLED 研究的焦点,也是推动其发展的三个关键挑战。

## 6 总 结

InP QDs 因其无重金属且发光在可见光波段连续可调,被认为是镉量子点的替代材料,受到了量子点领域的广泛关注。然而,因为其反应活性过高、成核-生长过程难控制,导致了 InP QDs 的色纯度较低、红绿蓝发光性能的不均衡等问题,进而影响了 InP QDs 及其 QLED 性能的发展进度。本文首先从 InP QDs 的合成出发,对核、壳、核壳结构及其界面进行了系统的分析,总结了合成调控策略及其提升发光性能的相应效果;其次,本文聚焦红绿蓝 InP QLED 的发展现状,从量子点状态到器件结构设计,对其电致发光性能的研究进展进行了综述,希望能为后续 QLED 的制造提供可借鉴的经验;最后,我们针对 InP 体系面临的色纯度、器件发光效率和寿命等瓶颈问题/挑战进行了剖析,希望能引起更多科研人员的关注和重视。



更多的研究投入将能推动 InP 体系的快速发展,形成具有环保、高色纯度、高效等优势的一代量子点显示体系。

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.20230294>.

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] LYU X B. The comparison between the CRT monitor with 3 new types of monitors: LCD, PDP and OLED [J]. *Highlights Sci. Eng. Technol.*, 2022, 23: 38-45.
- [ 2 ] MA T, CHEN J, CHEN Z Y, *et al.* Progress in color conversion technology for micro-LED [J]. *Adv. Mater. Technol.*, 2022, 8(1): 2200632.
- [ 3 ] WANG R, XIANG H Y, LI Y, *et al.* Minimizing energy barrier in intermediate connection layer for monolithic tandem WPeLEDs with wide color gamut [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(21): 2215189.
- [ 4 ] SINGH R K, CHEN L H, SINGH A, *et al.* Progress of backlight devices: emergence of halide perovskite quantum dots/nanomaterials [J]. *Front. Nanotechnol.*, 2022, 4: 863312.
- [ 5 ] XIANG H Y, WANG R, CHEN J W, *et al.* Research progress of full electroluminescent white light-emitting diodes based on a single emissive layer [J]. *Light Sci. Appl.*, 2021, 10(1): 206.
- [ 6 ] NOBEL PRIZE. Press release [EB/OL]. [2023-11-24]. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2023/press-release/>.
- [ 7 ] DANEK M, JENSEN K F, MURRAY C B, *et al.* Synthesis of luminescent thin-film CdSe/ZnSe quantum dot composites using CdSe quantum dots passivated with an overlayer of ZnSe [J]. *Chem. Mater.*, 1996, 8(1): 173-180.
- [ 8 ] WANG X B, LI W W, SUN K. Stable efficient CdSe/CdS/ZnS core/multi-shell nanophosphors fabricated through a phosphine-free route for white light-emitting-diodes with high color rendering properties [J]. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21(24): 8558-8565.
- [ 9 ] 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.
- [ 10 ] MIĆIĆ O I, CHEONG H M, FU H, *et al.* Size-dependent spectroscopy of InP quantum dots [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101(25): 4904-4912.
- [ 11 ] ZHOU Y H, FANG T, LIU G Y, *et al.* Perovskite anion exchange: a microdynamics model and a polar adsorption strategy for precise control of luminescence color [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(51): 2106871.
- [ 12 ] XIANG H Y, ZHAO S C, WANG Y F, *et al.* Bionic electroluminescent perovskite light-emitting device [J]. *Chem. Commun.*, 2023, 59(47): 7196-7199.
- [ 13 ] WANG R, XIANG H Y, TU S Y, *et al.* Full solution-processed heavy-metal-free mini-QLEDs for flexible display applications [J]. *Nanoscale*, 2022, 14(35): 12736-12743.
- [ 14 ] XIANG C Y, KOO W, CHEN S, *et al.* Solution processed multilayer cadmium-free blue/violet emitting quantum dots light emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101(5): 053303.
- [ 15 ] HUANG X, YU R M, YANG X Q, *et al.* Efficient CuInS<sub>2</sub>/ZnS based quantum dot light emitting diodes by engineering the exciton formation interface [J]. *J. Lumin.*, 2018, 202: 339-344.
- [ 16 ] LI L, PANDEY A, WERDER D J, *et al.* Efficient synthesis of highly luminescent copper indium sulfide-based core/shell nanocrystals with surprisingly long-lived emission [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133(5): 1176-1179.
- [ 17 ] 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]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(33): 1808377.
- [ 18 ] 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.
- [ 19 ] 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.
- [ 20 ] KIM J S, HEO J M, PARK G S, *et al.* Ultra-bright, efficient and stable perovskite light-emitting diodes [J]. *Nature*, 2022, 611(7937): 688-694.
- [ 21 ] WANG Y K, YUAN F L, DONG Y T, *et al.* All-inorganic quantum-dot LEDs based on a phase-stabilized  $\alpha$ -CsPbI<sub>3</sub>

- perovskite [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60(29): 16164-16170.
- [ 22 ] WU X G, JI H L, YAN X L, *et al.* Industry outlook of perovskite quantum dots for display applications [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2022, 17(8): 813-816.
- [ 23 ] 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.
- [ 24 ] 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.
- [ 25 ] HEALY M D, LAIBINIS P E, STUPIK P D, *et al.* The reaction of indium ( III ) chloride with tris(trimethylsilyl) phosphine: a novel route to indium phosphide [J]. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989(6): 359-360.
- [ 26 ] 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.
- [ 27 ] 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.
- [ 28 ] LI H Y, ZHANG W J, BIAN Y Y, *et al.* ZnF<sub>2</sub>-assisted synthesis of highly luminescent InP/ZnSe/ZnS quantum dots for efficient and stable electroluminescence [J]. *Nano Lett.*, 2022, 22(10): 4067-4073.
- [ 29 ] LI H Y, BIAN Y Y, ZHANG W J, *et al.* High performance InP-based quantum dot light-emitting diodes *via* the suppression of field-enhanced electron delocalization [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(38): 2204529.
- [ 30 ] 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.
- [ 31 ] YU P, CAO S, SHAN Y L, *et al.* Highly efficient green InP-based quantum dot light-emitting diodes regulated by inner alloyed shell component [J]. *Light Sci. Appl.*, 2022, 11(1): 162.
- [ 32 ] ZHANG H, MA X Y, LIN Q L, *et al.* High-brightness blue InP quantum dot-based electroluminescent devices: the role of shell thickness [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(3): 960-967.
- [ 33 ] ZHANG W D, DING S H, ZHUANG W D, *et al.* InP/ZnS/ZnS core/shell blue quantum dots for efficient light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(49): 2005303.
- [ 34 ] 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.
- [ 35 ] JO J H, JO D Y, CHOI S W, *et al.* Highly bright, narrow emissivity of InP quantum dots synthesized by aminophosphine: effects of double shelling scheme and Ga treatment [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(16): 2100427.
- [ 36 ] ZHANG H, HU N, ZENG Z P, *et al.* High-efficiency green InP quantum dot-based electroluminescent device comprising thick-shell quantum dots [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(7): 1801602.
- [ 37 ] PARK J, WON Y H, HAN Y, *et al.* Tuning hot carrier dynamics of InP/ZnSe/ZnS quantum dots by shell morphology control [J]. *Small*, 2022, 18(8): 2105492.
- [ 38 ] MICIC O I, SPRAGUE J R, CURTIS C J, *et al.* Synthesis and characterization of InP, GaP, and GaInP<sub>2</sub> quantum dots [J]. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99(19): 7754-7759.
- [ 39 ] MIĆIĆ O I, AHRENKIEL S P, NOZIK A J. Synthesis of extremely small InP quantum dots and electronic coupling in their disordered solid films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78(25): 4022-4024.
- [ 40 ] TALAPIN D V, ROGACH A L, MEKIS I, *et al.* Synthesis and surface modification of amino-stabilized CdSe, CdTe and InP nanocrystals [J]. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 2002, 202(2-3): 145-154.
- [ 41 ] TAMANG S, LINCHEAU C, HERMANS Y, *et al.* Chemistry of InP nanocrystal syntheses [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(8): 2491-2506.
- [ 42 ] CHEN B, LI D Y, WANG F. InP quantum dots: synthesis and lighting applications [J]. *Small*, 2020, 16(32): 2002454.
- [ 43 ] TESSIER M D, DUPONT D, DE NOLF K, *et al.* Economic and size-tunable synthesis of InP/ZnE (E= S, Se) colloidal quantum dots [J]. *Chem. Mater.*, 2015, 27(13): 4893-4898.
- [ 44 ] 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.
- [ 45 ] KIM Y, CHANG J H, CHOI H, *et al.* III - V colloidal nanocrystals: control of covalent surfaces [J]. *Chem. Sci.*, 2020,

- 11(4): 913-922.
- [ 46 ] HEATH J R. Covalency in semiconductor quantum dots [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 1998, 27(1): 65-71.
- [ 47 ] FU H X, ZUNGER A. InP quantum dots: electronic structure, surface effects, and the redshifted emission [J]. *Phys. Rev. B*, 1997, 56(3): 1496-1504.
- [ 48 ] CUI Z J, YANG D, QIN S T, *et al.* Advances, challenges, and perspectives for heavy-metal-free blue-emitting indium phosphide quantum dot light-emitting diodes [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(4): 2202036.
- [ 49 ] MIĆIĆ O I, SMITH B B, NOZIK A J. Core-shell quantum dots of lattice-matched ZnCdSe<sub>2</sub> shells on InP cores: experiment and theory [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104(51): 12149-12156.
- [ 50 ] HAHM D, CHANG J H, JEONG B G, *et al.* Design principle for bright, robust, and color-pure InP/ZnSe<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub>/ZnS heterostructures [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(9): 3476-3484.
- [ 51 ] RYU E, KIM S, JANG E, *et al.* Step-wise synthesis of InP/ZnS core-shell quantum dots and the role of zinc acetate [J]. *Chem. Mater.*, 2009, 21(4): 573-575.
- [ 52 ] LIM K, JANG H S, WOO K. Synthesis of blue emitting InP/ZnS quantum dots through control of competition between etching and growth [J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(48): 485609.
- [ 53 ] HAUBOLD S, HAASE M, KORNOWSKI A, *et al.* Strongly luminescent InP/ZnS core-shell nanoparticles [J]. *Chem-PhysChem*, 2001, 2(5): 331-334.
- [ 54 ] LIM J, BAE W K, LEE D, *et al.* InP@ZnSeS, core@composition gradient shell quantum dots with enhanced stability [J]. *Chem. Mater.*, 2011, 23(20): 4459-4463.
- [ 55 ] KIM S, KIM T, KANG M, *et al.* Highly luminescent InP/GaP/ZnS nanocrystals and their application to white light-emitting diodes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(8): 3804-3809.
- [ 56 ] PARK J P, LEE J J, KIM S W. Highly luminescent InP/GaP/ZnS QDs emitting in the entire color range *via* a heating up process [J]. *Sci. Rep.*, 2016, 6: 30094.
- [ 57 ] 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.
- [ 58 ] XIE R G, PENG X G. Synthesis of Cu-doped InP nanocrystals(d-dots) with ZnSe diffusion barrier as efficient and color-tunable NIR emitters [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(30): 10645-10651.
- [ 59 ] ZHANG Z L, LIU D, LI D Z, *et al.* Dual emissive Cu: InP/ZnS/InP/ZnS nanocrystals: single-source “greener” emitters with flexibly tunable emission from visible to near-infrared and their application in white light-emitting diodes [J]. *Chem. Mater.*, 2015, 27(4): 1405-1411.
- [ 60 ] PIETRA F, KIRKWOOD N, DE TRIZIO L, *et al.* Ga for Zn cation exchange allows for highly luminescent and photostable InZnP-based quantum dots [J]. *Chem. Mater.*, 2017, 29(12): 5192-5199.
- [ 61 ] MEI S L, WEI X, YANG D, *et al.* Color-tunable optical properties of cadmium-free transition metal ions doped InP/ZnS quantum dots [J]. *J. Lumin.*, 2019, 212: 264-270.
- [ 62 ] WEGNER K D, POUGET S, LING W L, *et al.* Gallium: a versatile element for tuning the photoluminescence properties of InP quantum dots [J]. *Chem. Commun.*, 2019, 55(11): 1663-1666.
- [ 63 ] WEI X, MEI S L, YANG B B, *et al.* Optical and morphological properties of single-phased and dual-emissive InP/ZnS quantum dots *via* transition metallic and inorganic ions [J]. *Langmuir*, 2020, 36(34): 10244-10250.
- [ 64 ] LIU H, SHANG G L, REN C, *et al.* Photophysical properties of Mn-doped InP/ZnS nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2021, 125(39): 21748-21753.
- [ 65 ] HUGHES K E, STEIN J L, FRIEDFELD M R, *et al.* Effects of surface chemistry on the photophysics of colloidal InP nanocrystals [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(12): 14198-14207.
- [ 66 ] PIETRA F, DE TRIZIO L, HOEKSTRA A W, *et al.* Tuning the lattice parameter of In<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>P for highly luminescent lattice-matched core/shell quantum dots [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(4): 4754-4762.
- [ 67 ] MULDER J T, KIRKWOOD N, DE TRIZIO L, *et al.* Developing lattice matched ZnMgSe shells on InZnP quantum dots for phosphor applications [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, 3(4): 3859-3867.
- [ 68 ] KIM Y, IPPEN C, GRECO T, *et al.* Increased shell thickness in indium phosphide multishell quantum dots leading to efficiency and stability enhancement in light-emitting diodes [J]. *Opt. Mater. Exp.*, 2014, 4(7): 1436-1443.
- [ 69 ] LEE Y, JO D Y, KIM T, *et al.* Effectual interface and defect engineering for auger recombination suppression in bright

- InP/ZnSeS/ZnS quantum dots [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(10): 12479-12487.
- [70] ZAN F, REN J C. Gas-liquid phase synthesis of highly luminescent InP/ZnS core/shell quantum dots using zinc phosphide as a new phosphorus source [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(5): 1794-1799.
- [71] LI L, PROTIÈRE M, REISS P. Economic synthesis of high quality InP nanocrystals using calcium phosphide as the phosphorus precursor [J]. *Chem. Mater.*, 2008, 20(8): 2621-2623.
- [72] KHER S S, WELLS R L. A straightforward, new method for the synthesis of nanocrystalline GaAs and GaP [J]. *Chem. Mater.*, 1994, 6(11): 2056-2062.
- [73] BANG E, CHOI Y, CHO J, *et al.* Large-scale synthesis of highly luminescent InP@ZnS quantum dots using elemental phosphorus precursor [J]. *Chem. Mater.*, 2017, 29(10): 4236-4243.
- [74] ALTINTAS Y, TALPUR M Y, ÜNLÜ M, *et al.* Highly efficient Cd-free alloyed core/shell quantum dots with optimized precursor concentrations [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120(14): 7885-7892.
- [75] 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.
- [76] PANZER R, GUHRENZ C, HAUBOLD D, *et al.* Versatile tri(pyrazolyl)phosphanes as phosphorus precursors for the synthesis of highly emitting InP/ZnS quantum dots [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56(46): 14737-14742.
- [77] YU P, SHAN Y L, CAO S, *et al.* Inorganic solid phosphorus precursor of sodium phosphoethynolate for synthesis of highly luminescent InP-based quantum dots [J]. *ACS Energy Lett.*, 2021, 6(8): 2697-2703.
- [78] 王益飞, 相恒阳, 周怡辉, 等. 基于共价有机聚合物空穴注入层的钙钛矿发光二极管 [J]. *发光学报*, 2022, 43(10): 1574-1582.
- WANG Y F, XIANG H Y, ZHOU Y H, *et al.* Perovskite light emitting diodes using covalent organic polymers as hole injection layers [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(10): 1574-1582. (in Chinese)
- [79] 王润, 相恒阳, 曾海波. 钙钛矿多色级联发光二极管中多中心载流子均衡分布调控研究 [J]. *无机材料学报*, 2023, 38(9): 1062-1068.
- WANG R, XIANG H Y, ZENG H B. Carrier balanced distribution regulation of multi-emissive centers in tandem PeLEDs [J]. *J. Inorg. Mater.*, 2023, 38(9): 1062-1068. (in Chinese)
- [80] RAMASAMY P, KIM N, KANG Y S, *et al.* Tunable, bright, and narrow-band luminescence from colloidal indium phosphide quantum dots [J]. *Chem. Mater.*, 2017, 29(16): 6893-6899.
- [81] KIM Y, HAM S, JANG H, *et al.* Bright and uniform green light emitting InP/ZnSe/ZnS quantum dots for wide color gamut displays [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2019, 2(3): 1496-1504.
- [82] JO J H, JO D Y, LEE S H, *et al.* InP-based quantum dots having an InP core, composition-gradient ZnSeS inner shell, and ZnS outer shell with sharp, bright emissivity, and blue absorptivity for display devices [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, 3(2): 1972-1980.
- [83] CHOI S W, KIM H M, YOON S Y, *et al.* Aminophosphine-derived, high-quality red-emissive InP quantum dots by the use of an unconventional in halide [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(6): 2213-2222.
- [84] 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<sup>-2</sup> [J]. *Small*, 2017, 13(13): 1603962.
- [85] ZHU X W, LIU Y Y, LIU H H, *et al.* Optimization of carrier transport layer: a simple but effective approach toward achieving high efficiency all-solution processed InP quantum dot light emitting diodes [J]. *Org. Electron.*, 2021, 96: 106256.
- [86] LEE T, HAHM D, KIM K, *et al.* Highly efficient and bright inverted top-emitting InP quantum dot light-emitting diodes introducing a hole-suppressing interlayer [J]. *Small*, 2019, 15(50): 1905162.
- [87] WANG Y C, CHEN Z J, WANG T, *et al.* Efficient structure for InP/ZnS-based electroluminescence device by embedding the emitters in the electron-dominating interface [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(5): 1835-1839.
- [88] KIM H Y, PARK Y J, KIM J, *et al.* Transparent InP quantum dot light-emitting diodes with ZrO<sub>2</sub> electron transport layer and indium zinc oxide top electrode [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26(20): 3454-3461.
- [89] OKAMOTO A, BAI H, TODA S, *et al.* Controlling thickness of ZnSe intermediate shell narrows FWHM of green-emitting spectra of InP/ZnSe/ZnS multi-shell quantum dots [J]. *ChemNanoMat*, 2023, 9(5): e202200534.

- [ 90 ] CAO F, WANG S, WANG F J, *et al.* A layer-by-layer growth strategy for large-size InP/ZnSe/ZnS core-shell quantum dots enabling high-efficiency light-emitting diodes [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30(21): 8002-8007.



相恒阳(1990-),男,江苏赣榆人,博士,副教授,硕士生导师,2019年于法国巴黎索邦大学获得博士学位,主要从事半导体材料与器件的研究。

E-mail: xiang.hengyang@njust.edu.cn



曾海波(1977-),男,湖北鄂州人,博士,教授,博士生导师,2006年于中国科学院固体物理研究所获得博士学位,主要从事低维半导体材料与光电(显示、探测、隐身、能源)器件的研究。

E-mail: zeng.haibo@njust.edu.cn



赵家龙(1963-),男,辽宁岫岩人,博士,教授,博士生导师,2001年于日本筑波大学获得博士学位,主要从事量子点发光器件的制备和应用、半导体纳米发光材料的合成和表征、纳米结构的超快速光谱等的研究。

E-mail: zhaojl@gxu.edu.cn