

文章编号: 1000-7032(2024)08-1247-19

碳点基电致发光器件研究进展

禹珍珍¹, 任正¹, 李琮¹, 武泽芃¹, 王大伟², 关丽¹, 李旭^{1*}

(1. 河北大学物理科学与技术学院, 河北省光电信息材料重点实验室, 河北保定 071002;

2. 河北利福光电技术有限公司, 河北省半导体照明与显示关键材料重点实验室, 河北保定 071000)

摘要: 荧光碳点(CDs)具有原料广泛、无毒无污染、发光颜色可调、低成本和生物相容性等优异特点,在发光领域具有广阔的应用前景。近年来,基于CDs的电致发光器件已经取得了不错的成就。本文总结了基于CDs的电致发光器件的最新进展,并且重点论述了合成高效CDs和调控器件结构以获得高性能器件的可行性策略。此外,结合CDs在电致发光器件应用中的发展现状以及未来需求分析,本文对实现高性能CDs基电致发光器件进行了展望。

关键词: 碳点; 电致发光; 发光二极管(LED); 性能; 全溶液

中图分类号: TN383; O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20240102

Research Progress of CDs-based Electroluminescent Devices

YU Zhenzhen¹, REN Zheng¹, LI Cong¹, WU Zepeng¹, WANG Dawei², GUAN Li¹, LI Xu^{1*}

(1. Hebei Key Laboratory of Optic-Electronic Information and Materials, College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China;

2. Hebei Key Laboratory of Semiconductor Lighting and Display Critical Materials, Hebei Ledphor Optoelectronics Technology Co., LTD., Baoding 071000, China)

Abstract: Fluorescent carbon dots (CDs) have excellent characteristics such as wide range of raw materials, non-toxic and non-polluting, adjustable luminescence color, low cost and biocompatibility, and have broad application prospects in the field of luminescence. In recent years, CDs-based electro-luminescent devices have a great achievements. In this paper, we mainly summarize the latest progress of CDs-based electroluminescent devices, even focus on the feasibility of synthesizing high-efficiency CDs and manipulating the device structure to obtain high-performance devices. In addition, combined with the analysis of the development status and future needs of CDs in the application of electroluminescent devices, this paper looks forward to the realization of high-performance CDs-based electroluminescent devices.

Key words: carbon dots; electroluminescent; LED; performance; all solution

1 引 言

基于量子点和钙钛矿的电致发光二极管(QLED)因为其高效率、单色性好、高亮度等优点,在显示领域已经取得了卓越的成就,并且发展得越来越成熟^[1-5]。然而,基于重金属的发光二极管存在重金属污染和环境稳定性较差等问题,限制了其在照

明和显示市场上的应用^[6-7]。因此,我们亟需开发一种低毒性、高稳定性的新型发光材料提升电致发光器件的性能并推动其在QLED等领域的应用^[8-9]。

自从2004年发现CDs以来,众多科学家们开始研究CDs的性能并开发其用途^[10-12]。经过探索发现CDs具有绿色环保、高稳定性、高荧光量子产

收稿日期: 2024-04-15; 修订日期: 2024-04-29

基金项目: 国家自然科学基金(62075055, 62175057); 中央引导地方科技发展项目(236Z1408G, 226Z1103G); 河北省光电信息材料重点实验室后补助经费项目(22567634H)

Supported by National Natural Science Foundation of China (62075055, 62175057); the Central Project Guide local science and technology for development of Hebei Province (236Z1408G, 226Z1103G); Hebei Province Optoelectronic Information Materials Laboratory Performance Subsidy Fund Project (22567634H)

率、成本低廉等优异特性,研究者们开始将其应用在光电器件、生物医学、传感器、探测器等多个领域^[13-14]。尤其在 CDs 应用于电致发光器件方面引起了研究者们广泛的关注,在较短的时间内涌现了大量关于 CDs 基电致发光器件的报道,并且已经取得了不错的研究成果。尽管 CDs 材料的研究取得了飞速发展,但在基于 CDs 的电致发光器件应用方面,仍然处于刚起步阶段,在这条道路上有很多需要解决的问题^[8-9],主要原因是固态 CDs 存在比较严重的荧光聚集猝灭效应。迄今为止,所报道的关于 CDs 的电致发光器件的性能还远远赶不

上无机量子点(QDs)电致发光器件的性能^[15-20]。

基于 CDs 的电致发光器件经历了十几年的发展,并且取得了卓越的成就。关于 CDs 的电致发光器件的综述也有很多报道,研究人员从各个方面重点论述了 CDs 应用在电致发光器件的成果。本文系统总结了 CDs 基电致发光器件的最新进展,其中重点总结了合成高性能 CDs 以及调控 CDs 基电致 LED 器件结构两个方面(如图 1 所示)。此外,还提出了关于提高 CDs 基电致发光器件性能的可行性策略^[21]。

2 CDs 概述

从广义上讲,CDs 是对各种发光碳纳米材料的总称,它通常是类球形结构,且尺寸一般小于 10 nm,其内核是 sp^2 和 sp^3 杂化的类石墨烯结构。一些 CDs 的表面或边缘由碳、氧和氮原子相关的多种功能基团(如氨基、羧基、羟基等)或(和)短链聚合物状结构组成^[21-22],碳点可分为碳量子点(CQDs)、石墨烯量子点(GQDs)、碳化聚合物点(CPDs)和碳纳米点(CNDs)^[23-24]。而合成 CDs 的方法主要分为自上而下和自下而上两种^[16,25](如图 2 所示)。CDs 因其独特的特性而引起了广泛关注,例如高光致发光量子产率(PLQY)、可调节发射波长、良好的生物相容性和抗光漂白稳定性等^[26-29]。

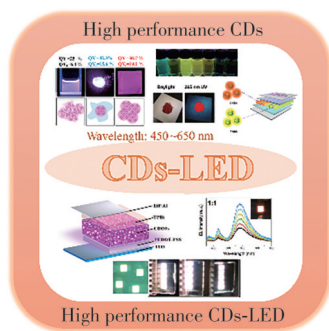


图 1 主题示意图,重点关注合成高性能 CDs 以及调控 CDs 基电致 LED 器件结构

Fig. 1 Schematic diagram of the subject area of this discussion, focusing on the synthesis of high-performance CDs and modulating the structure of CDs-based electroluminescent LED devices

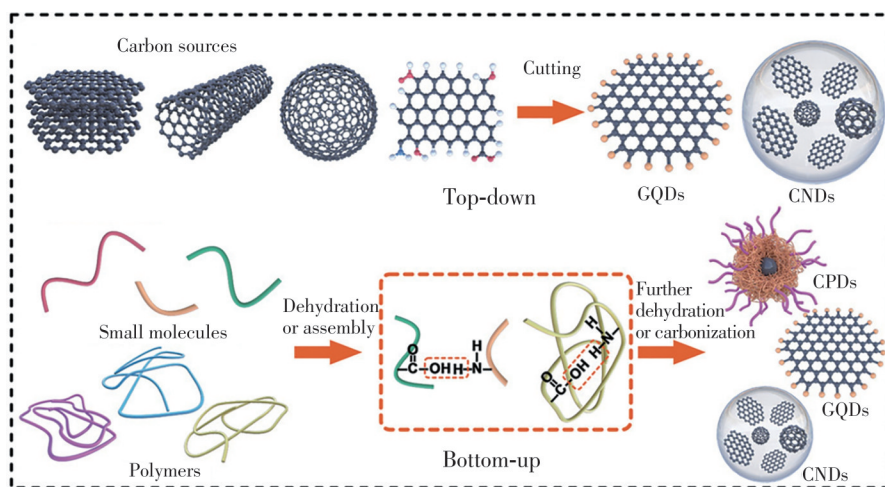


图 2 合成 CDs 的两种经典路线示意图:自上向下和自下向上

Fig. 2 Scheme showing the synthesis of C-dots by "top-down" and "bottom-up" approaches

3 基于 CDs 的电致 LED 工作原理

基于 CDs 的电致 LED 作为发光器件的后起之秀,其器件结构与基于量子点的 LED(QLED)、有机 LED(OLED)以及基于钙钛矿的 LED(PeLED)

有着类似的三明治结构^[30-33]。在基于 CDs 的 LED 中,发射层通常是纯有机 CDs 材料或 CDs 掺杂主体材料等形式,周围的界面传输层和电极根据发射层材料的特性选取。在 CDs 基电致发光 LED 的典型器件结构中,可以分为 7 个部分:阳极、空穴

注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)、发光层(EML)、电子传输层(ETL)、电子注入层(EIL)和阴极^[34-36], 如图 3 所示。通常, 活性发射层可以由纯 CDs、CDs 与聚合物(小分子材料)主客体复合物构建^[37-38], 而

周围的界面传输层和电极通常根据发光层的材料性质选取。基于 CDs 的 EML 和一些有机共轭缓冲层材料通过溶液进行处理。因此, CDs 在溶剂中的溶解度对于构建 LED 器件具有重要意义^[39-40]。

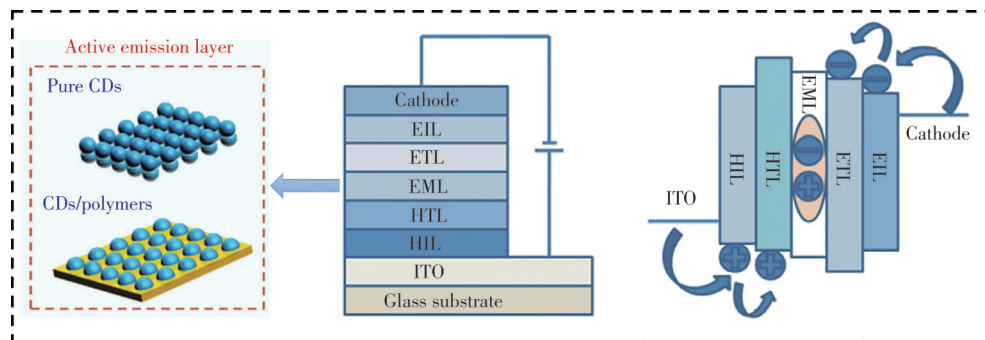


图 3 基于 CDs 的电致 LED 的基本结构示意图

Fig. 3 Illustrations of the typical device structure of CD-based electroluminescent LEDs

LED 工作时, 首先从阴极注入的电子与从阳极注入的空穴在发光层中复合形成激子。然后, 激子又由激发态回到基态, 多余的能量以光的形式释放, 形成电致发光^[41-43]。对于电致发光 LED, 电致发光光谱、亮度、开启电压、发光效率和寿命都是评估电致发光器件性能的关键参数^[44]。电致发光光谱代表 LED 的实际发射信息(峰位和颜色), 其中不同的电致发光波长对应不同的发光颜色。颜色色度可以通过国际照明委员会(CIE) 1931 色坐标来定量计算^[45-48]。亮度则是垂直于光束传播方向的单位面积发光强度(cd/m^2)。导通电压是驱动 LED 上的电流并呈现发光现象时的电压值, 开启电压是 LED 开始有亮度时的最小电压。寿命是制约 LED 器件实际应用的关键指标, 其定义为器件亮度下降到 50% 的时间, 可用 T_{50} 指标来衡量^[49-50]。发光效率是评价 LED 器件光电转换效率的一个参数, 通常用外量子效率(EQE)表示, 即单位时间内平面内发出的光子数与单位时间内平面内注入的电子-空穴对的比值^[51]。因此, 构建高色纯度、低开启电压、亮度高、寿命长、稳定性好以及高 EQE 的电致 LED 在实际应用中具有重要意义并且具有挑战性^[52-53]。

4 基于 CDs 的电致发光器件最新研究进展

在过去的十几年时间里, 基于 CDs 的电致 LED 的研究受到了广大研究者的青睐, 相关器件结构和器件的性能总结于表 1 中。表 1 清晰地展示出近年来基于 CDs 的电致 LED 的性能表现越来

越好。目前, 为获得高性能 CDs 基电致 LED 主要有两个途径, 其一是改善 CDs 的结构和性能, 其二是调控器件结构(即载流子的注入平衡)。下面详细介绍近几年提高基于 CDs 的电致 LED 性能的可行性策略。

4.1 高性能 CDs 应用于电致 LED

尽管 CDs 基电致 LED 经历了十几年的发展, 但是 CDs 的荧光聚集猝灭效应还是没有得到系统的解决。基于 CDs 发射的电致 LED 性能远赶不上量子点(QD)的电致 LED, 是由于 CDs 材料的光致发光性能和荧光量子产率(QY)不高所导致^[54-55]。因此, 很有必要开发出具有高性能的 CDs, 这可以很大程度上促进其在显示中的应用。

4.1.1 磷光 CDs

在过去的几年中, 具有磷光属性的 CDs 引起了科学家们的极大兴趣。一般来说, 有机磷光与从最低三重态到基态的自旋禁阻辐射跃迁有关, 为了赋予 CDs 磷光, 从最低单线态到三线态的有效系间窜越(ISC)非常重要, 这对三线态激子的产生至关重要^[56]。2020 年以前, 人们为实现固态磷光 CDs 做了很多努力, 通过使用聚合物、无机盐、乙二胺、硼酸、柠檬酸、尿素等作为开发 CDs 的前驱体, 以提高 CDs 的发光性能。

2021 年, Fan 团队使用 1,3,5-苯三甲酸、磷酸二氢胍和 3,4,9,10-菲四甲酸二酐作为开发 CDs 的前驱体^[39], 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行溶剂热处理, 然后通过水进行纯化洗涤、透析、硅胶柱层析得到红色磷光 CDs(CDOF)(如图 4 所示)。链状的 CDOF 是降低三重态能级和增强自旋轨道耦合的关键, 从而获

表 1 基于 CDs 的电致发光器件结构和器件性能汇总

Tab. 1 Summary of the structure and device performance of CD-based electroluminescent devices

Year	Device structure	Color	V_{on}/V	$L_{max}/(cd \cdot m^{-2})$	$CE_{max}/(cd \cdot A^{-1})$	EQE/%
2011	ITO/PEDOT:PSS/CDs/TPBi/LiF/Al	White	9	35	0.22	0.83
2013	ITO/PEDOT:PSS/Poly-TPD/CDs/TPBi/LiF/Al	Blue	-	24	0.03	-
		White	-	90	0.035	-
2014	ITO/PEDOT:PSS/PVK:GQDs/TPBi/LiF/Al	Blue	8	1 000+	0.65	-
2014	ITO/GraHIL/CBP:GQDs/TPBi/LiF/Al	White	-	-	-	0.1
2015	ITO/PEDOT:PSS/PVK:GQDs/LiF/Al	White	-	1	-	-
2016	ITO/PEDOT:PSS/PVK:CQDs/TPBi/Ca/Al	White	3.9	2 050	1.1	-
2016	ITO/PEDOT:PSS/CBP:CQDs/TPBi/LiF/Al	White	5	200	-	0.24
		Blue	4.7	136	0.084	-
		Green	4.5	93	0.045	-
2016	ITO/PEDOT:PSS/CQDs/TPBi/Al	Yellow	4.2	60	0.02	-
		Orange	3.9	65	0.027	-
		Red	3.7	12	0.002 8	-
		Green	-	390	3.47	1.28
2016	ITO/SoHIL/TCTA:TPBi:CQDs/TPBi/Al	Yellow	-	3	-	0.1
		Red	-	2	-	0.1
2018	ITO/PVK:CDs/TPBi/LiF/Al	Blue	8.5	569.8	-	-
2018	ITO/PVK:CDs/TPBi or TmPyPB/LiF/Al	Yellow	-	339.5	-	-
		White	7	455.2	-	-
		Blue	4.7	1 882	1.22	-
2018	ITO/PEDOT:PSS/PVK:CQDs/TPBi/Ca/Al	Green	3.7	4 762	5.11	-
		Yellow	3.5	2 784	2.31	-
		Red	3.1	2 344	1.73	-
2019	ITO/ZnO/PEIE/CDs/PVK/MoO ₃ /Au	White	5	27	0.06	-
2019	ITO/PEDOT:PSS/PVK:CODs/TPBi/Ca/Al	Deep blue	4.8	5 240	2.6	4
2019	ITO/PEDOT:PSS/Poly-TPD/PVK:CQDs/TPBi/Ca/Al	White	3	5 909	3.85	-
		Red	3.6	2 960	2.19	-
2019	ITO/CQDs/CsPbBr ₃ /Au	Green	2.8	25 770	41.1	13.8
2021	ITO/PEDOT:PSS/CDOFs/TPBi/LiF/Al	Red	3.3	1 818	4	5.6
2021	ITO/PEDOT:PSS/PVK:CDs/TPBi/LiF/Al	Green	7	681	0.54	0.18
2022	ITO/Perovskite/TFB:CDs/TPBi/Ca/Al	Orange	3.8	1 193	1.8	-4
2023	ITO/PEDOT:PSS/PVK:TAPC:CDs/TmPyPB/LiF/Al	Blue	4.8	827.60	1.81	-
2023	ITO/PEDOT:PSS/CDs/TPBi/Ca/Al	Green	3.6	4 236	2.34	-
		Orange	3.1	9 450	1.57	-
		White	3.0	5 726	0.82	-
2023	ITO/PEDOT:PSS/CDs&CBP/ZnMgO&PVP/Al	Green	2.5	505	0.054	0.024
		Blue	-	>500	-	-
2023	ITO/PEDOT:PSS/CDs:PVK/LiF/Al	Cyan	-	>700	-	2.26
		Green	3.7	2 023	5.51	-
2023	ITO/MoO ₃ /Poly-TPD/CDs/TPBi/Ca/Al	Yellow	3.3	2 967	1.38	-
2023	ITO/Poly-TPD/CDs:CBP/TPBi/Ca/Al	Green	5.6	227	0.47	-
	ITO/PEDOT:PSS/CDs:PVK/TPBi/Ca/Al	White	4.6	1 503	0.63	-
2024	ITO/PEDOT:PSS/PVK/CDs/TPBi/LiF/Al	Yellow	2.6	>1 000	-	5.68
	ITO/PEDOT:PSS/NPB/CDs/TPBi/LiF/Al	White	2.9	>500	-	1.7

得高 QY 和良好的溶液加工性。此外, CDOF 的链中有 π 通道, 它可以负责电子空穴对的转移, 使

得载流子注入达到平衡, 从而能有效提高器件的性能。因此, 基于 CDOF 的 LED 显示出具有高强

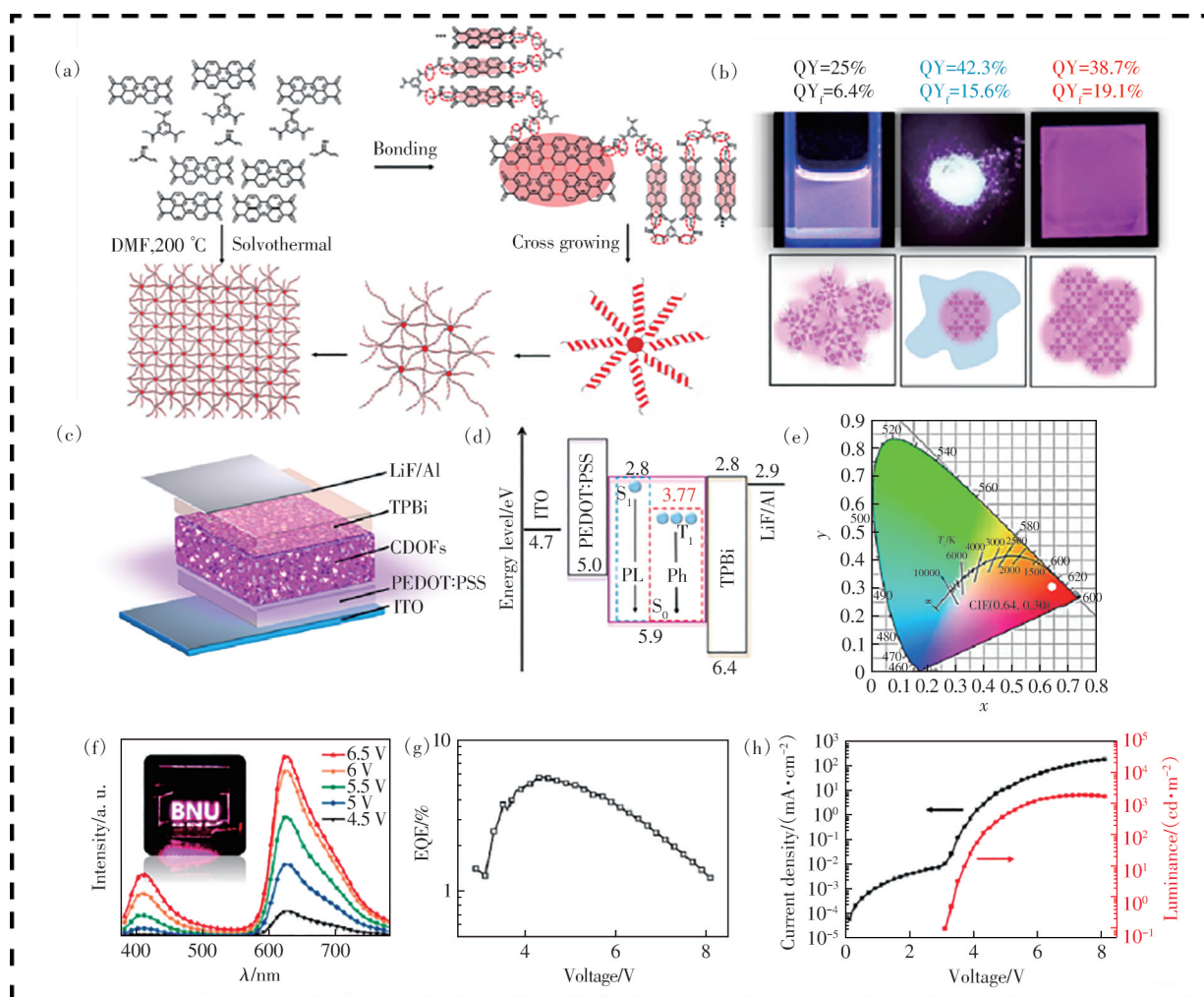


图 4 (a)通过溶剂热处理合成 CDOFs 的路线;(b)DMF 溶液、粉末和 CDOF 薄膜在紫外光(365 nm)激发下的荧光图像、荧光和磷光量子产率以及三种条件下的结构模型;基于 CDOF 的 LED 的器件结构(c)、器件能级图(d)、CIE 颜色坐标(e);(f)不同偏压下 LED 的电致发光光谱(插图是器件点亮时的照片);(g)器件的外量子效率-电压特性曲线;(h)电流密度-亮度-电压特性曲线

Fig. 4 (a)Synthesis route of the CDOFs by solvothermal treatment. (b)Fluorescence images of the DMF solution, powder, and film of CDOFs under UV light(excited at 365 nm), their fluorescence and phosphorescence quantum yields(QY_f), and their structural models in three conditions. Device structure(c), energy level diagram(d), CIE color coordinates(e) of the CDOF-based LEDs. (f)EL spectra of the LEDs at different bias voltages (inset is the operation photograph of the LEDs). (g)EQE-voltage characteristics of LEDs. (h)*J-V-L* characteristics of LEDs

度红色磷光的电致发光光谱, CIE 坐标位于(0.64, 0.3)对应红色发射, 该器件的最大亮度为 1 818 cd/m², 电流密度效率达到 4 cd/A, 并且 EQE 高达 5.6%。这是碳量子点(CQD)的三重态激子首次应用于电致发光 LED, 突破了荧光 CQD 的 EQE 为 5% 的限制, 这将有助于制造性能显著提高的基于 CQD 的磷光 LED。

4.1.2 固态荧光 CDs

由于荧光聚集猝灭效应(AIQ), 纯 CDs 作为 LED 中的发射层通常会导致器件性能较差。因此, 要获得高性能固态荧光 CDs 的关键是克服芳

光聚集猝灭效应。在过去的十几年中, 研究者们为了制备出固态荧光 CDs 做出了巨大努力。通过使用聚合物、淀粉、无机盐、二氧化硅等作为基质制备固态荧光 CDs, 然而, 将合成的 CDs 作为发射层制备的电致发光器件性能不佳。直到 2023 年, Tan 团队通过 4,4-二甲酰三苯胺、对苯二乙腈和乙腈在乙醇碱性溶液中于 200 °C 下进行溶剂热反应合成了具有三苯胺衍生固态发射的橙色荧光 CDs (O-CDs) 和黄色荧光 CDs (Y-CDs) (如图 5 所示)。三苯胺结构可以极大地抑制芳香骨架的直接 π - π 堆叠, 从而增强聚集态 CDs 的荧光性能^[57]。然后,

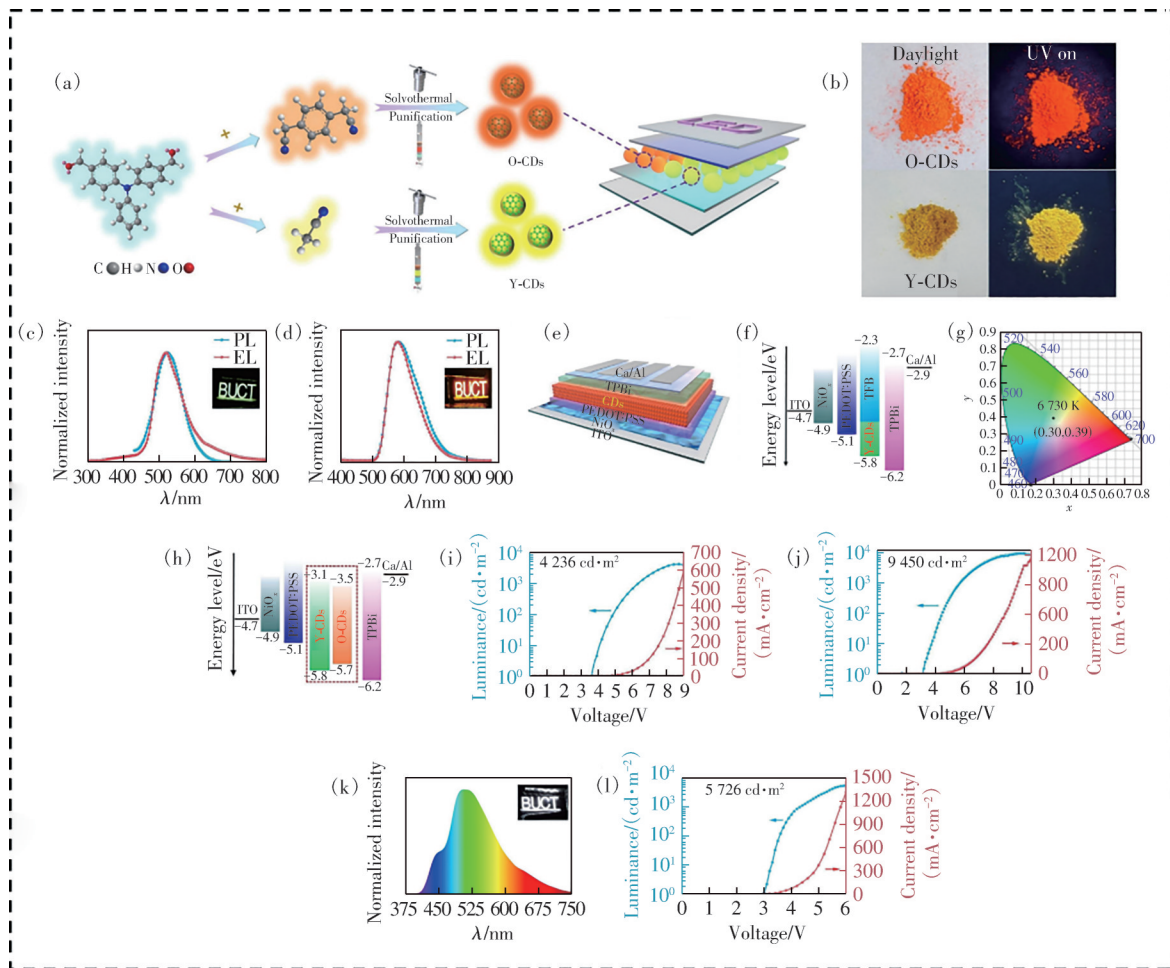


图5 (a)两种CDs合成过程;(b)两种CDs分别在日光和紫外灯下的照片;(c)~(d)两个CDs的电致发光光谱;(e)器件结构示意图;(f)~(h)器件的能级坐标;(g)器件发射对应的色坐标;(i)~(j)两种CDs的电流密度-亮度-电压特性曲线;(k)白光器件电致发光光谱及照片;(l)白光器件的电流密度-亮度-电压特性曲线

Fig. 5 (a) Synthesis and purification of O-CDs and Y-CDs. (b) Photographs of O-CDs and Y-CDs under daylight (left) and 365 nm UV light (right). (c)~(d) Comparison of the EL spectra of the device and the PL spectra of the corresponding thin films. Inset presents the photograph of working devices with (BUCT) logo. (e) Optimal device structure. (f)~(h) Energy level diagram of the LEDs. (g) The CIE coordinate diagram of WLED. (i)~(j) Current density-luminance-voltage (J - L - V) characteristic curves of G-LEDs and O-LEDs. (k) EL spectrum and the photograph of WLED with BUCT logo. (l) The luminance-current density-voltage characteristic curves of WLED

将两种荧光CDs分别作为单一发射层制备电致LED,成功制备了高性能的橙色和绿色电致LED,两个LED的最高亮度分别为 $9\,450\text{ cd/m}^2$ 和 $4\,236\text{ cd/m}^2$,电流密度效率分别达到 1.57 cd/A 和 2.34 cd/A ,并且分别实现了 3.1 V 和 3.6 V 的低开启电压。作者为进一步制备白色电致LED,将Y-CDs与适量的TFB混合作为发光层制备了电致LED,最终获得最大亮度为 $5\,726\text{ cd/m}^2$,同时电流密度效率达到 0.82 cd/A 以及 3 V 的低开启电压。

同年,Tan团队首次使用快速一步室温合成法制备高发射固态荧光CDs(RT-CDs)^[58]。采用强

氧化剂高碘酸钾(KIO_4)作为催化剂,在室温下邻苯二胺和4-二甲氨基苯酚在水溶液中仅 5 min 即可环化(如图6所示)。得到的有机分子2-(二甲氨基)吩嗪会在结晶过程中进行动力学自组装,从而产生具有超分子结构的CDs。精心排列的超分子结构(J聚集体)赋予CDs强烈的固态荧光。经过密度泛函理论(DFT)计算表明,由于独特的供体- π -受体结构,RT-CDs的激发态表现出电荷转移特性。通过器件结构的优化,制备了基于纯RT-CDs发射的电致LED器件,最终器件的最大亮度和电流效率分别为 $2\,967\text{ cd/m}^2$ 和 1.38 cd/A ,开启电压为 3.3 V 。

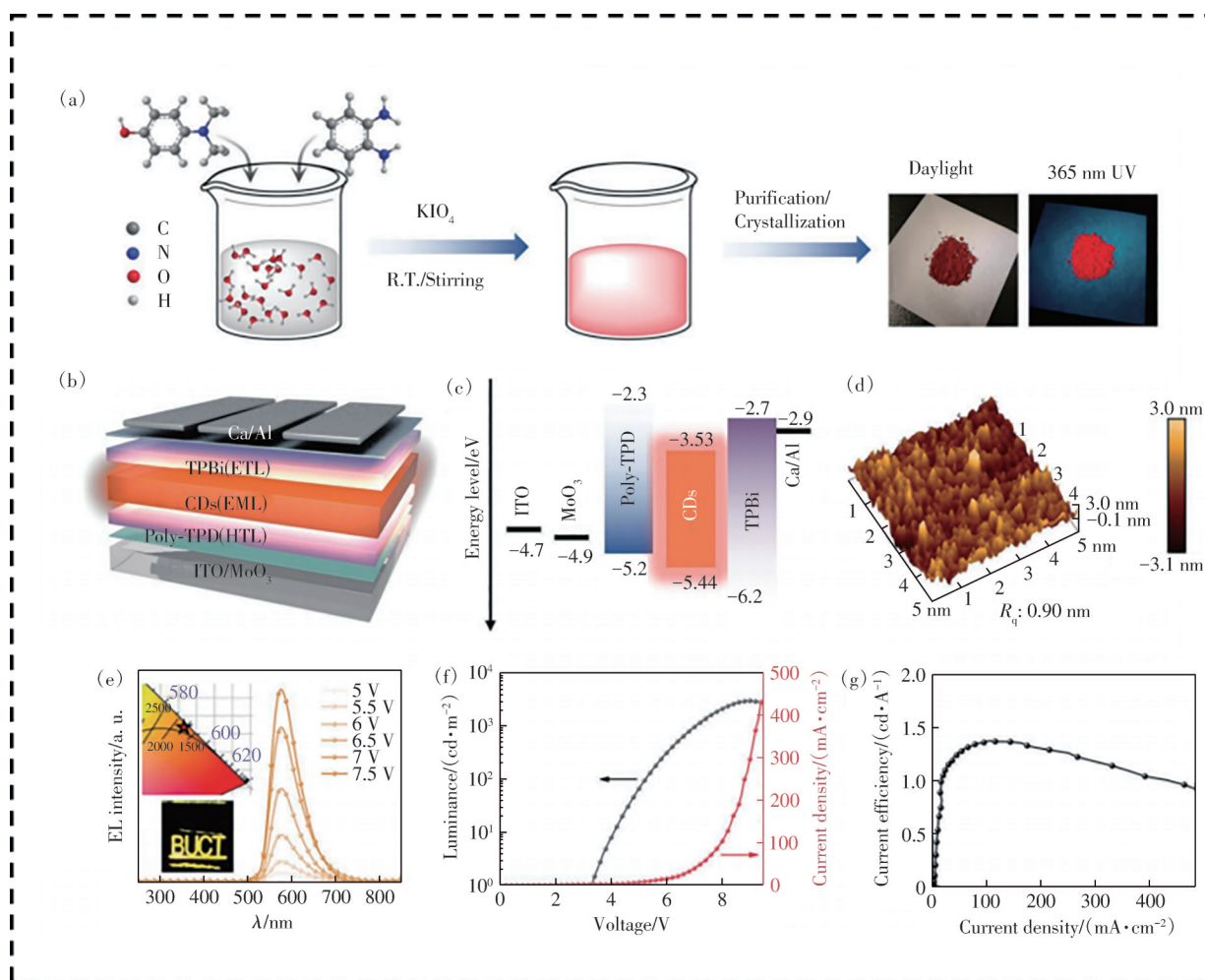


图 6 (a)高发射固态荧光 RT-CDs 的快速一步室温合成策略示意图;(b)器件结构示意图;(c)器件的能级结构示意图;(d)RT-CDs 的 AFM 图;(e)RT-CDs 制备的器件在 5~7.5 V 电压范围的 EL 光谱;(f)器件的电流密度-亮度-电压特性曲线;(g)器件的电流密度-电流效率特性曲线

Fig. 6 (a)Schematic illustration of the rapid one-step room temperature synthetic strategy for highly emissive solid-state-fluorescent RT-CDs. (b)AFM image of RT-CDs at the poly-TPD surface. Schematic diagram of device structure(c) and energy level distribution diagram (d) of the RT-CDs-LEDs. (e)EL spectra of the champion RT-CDs-LEDs device under voltage range from 5~7.5 V (inset is the operation photograph of RT-CDs film and the LEDs with the logo of BUCT and CIE color coordinates). J - L - V curves(f) and η_c -current density (η_c - J) curves(g) of the champion RT-CDs-LEDs device

4.1.3 油溶性荧光 CDs

荧光 CDs 以其发射可调、低毒、原料丰富等独特优势引起了众多科学家的关注,然而,基于 CDs 的电致发光器件的发展比较缓慢,重要原因之一是由于溶剂热法制备的 CDs 通常表现出较差的油溶性。常见的反应溶剂(水或乙醇)含有大量亲水基团,这使得 CDs 难以溶解在低极性溶剂中,从而导致 CDs 难以与主流发光材料混合实现高效电致发光。

2023 年, Tan 团队以三苯胺和 4-碘苯基二苯胺为前驱体^[59],通过无溶剂反应设计并合成了油溶性荧光 CDs (TPA-CDs)。所获得的 TPA-CDs 在

551 nm 处显示出发射峰,并且在不同的有机溶剂中具有良好的油溶性(如图 7 所示)。因此,TPA-CDs 不仅可以作为发射层的主体材料制备电致发光器件,器件在 520 nm 处显示绿光,最大亮度为 227 cd/m^2 ,最大电流效率为 0.47 cd/A ;而且,TPA-CDs 还可以作为 PVK 中的客体材料制备出最大亮度为 1 503 cd/m^2 、最大电流效率为 0.63 cd/A 的白色电致 LED。这是无溶剂合成油溶性荧光 CDs 用于电致发光器件的第一个例子。

4.1.4 热激活延迟荧光 CDs

热激活延迟荧光(TADF)材料被众多科学家认为是第三代发光材料,通过从三重态(T_1)到单

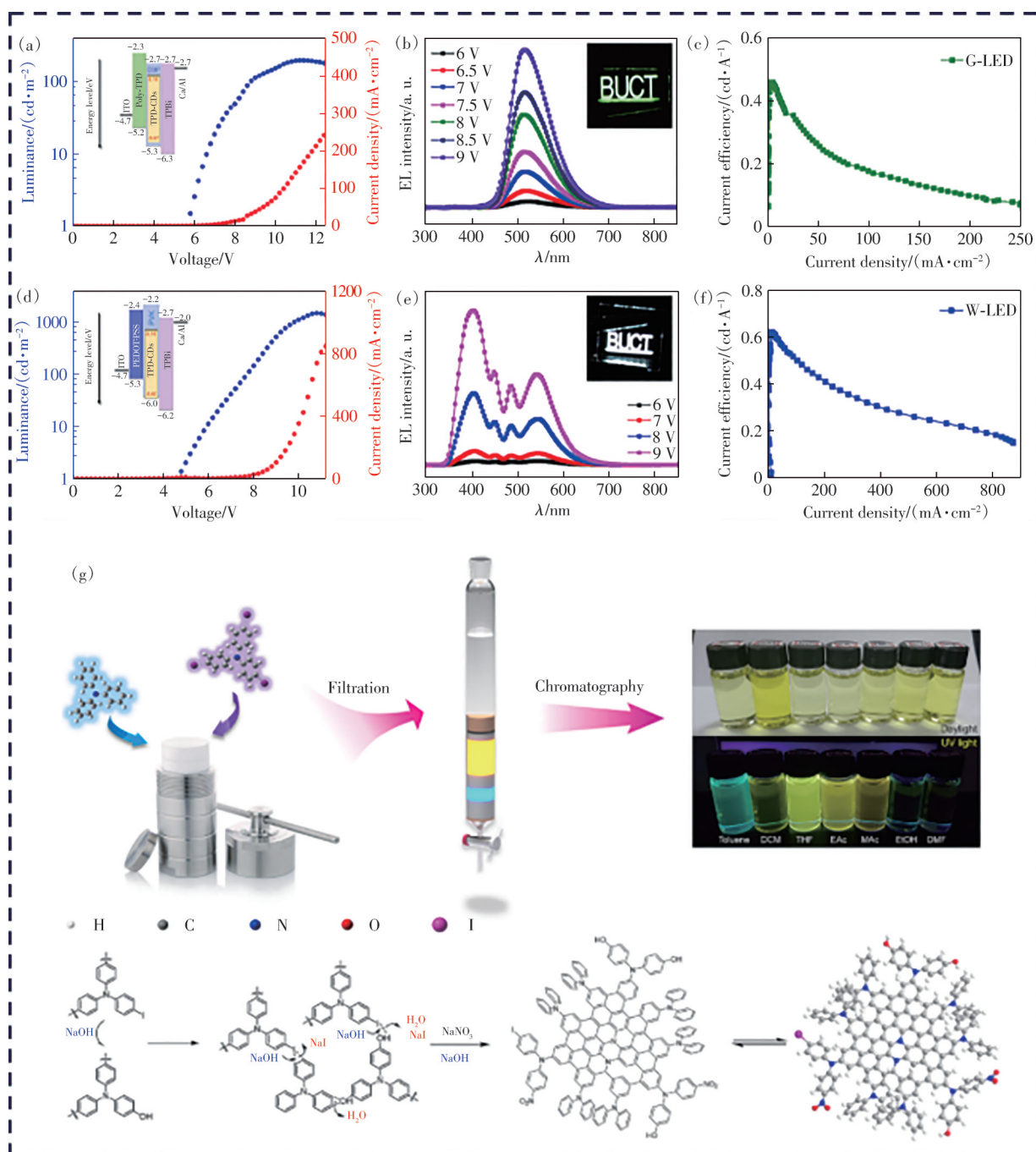


图 7 (a)单色电致 LED 的 J - L - V 曲线和能级; (b)单色 LED 在不同电压下的 EL 光谱以及 logo-LED 在 8 V 下的照片(插图); (c)单色电致 LED 的电流效率曲线; (d)白光电致 LED 的 J - L - V 曲线和能级; (e)单色 LED 在不同电压下的 EL 光谱以及 logo-LED 在 8 V 下的照片(插图); (f)白光电致 LED 的电流效率曲线; (g)CDs 的制备工艺及合成路线

Fig. 7 (a) J - L - V curves and energy levels of monochrome electrochromic LED. (b) EL spectra of monochrome LED at different voltages and the photograph of logo-LED at 8 V (insert). (c) Current efficiency curve of monochrome electrochromic LED. (d) J - L - V curves and energy levels of white light electrochromic LED. (e) EL spectra of monochrome LED at different voltages and the photograph of logo-LED at 8 V (insert). (f) Current efficiency curve of white light electrochromic LED. (g) Preparation process and synthesis route of TPA-CDs

重态(S_1)的反向系间窜越(RISC)过程有效地收获三重态,从而具有高辐射衰减和荧光效率。因此, TADF 材料是构建高效能 LED 的理想发射层,目前 TADF 材料的电致 OLED 已经取得快速发展和

巨大成就,其发射覆盖整个可见光范围。但是, TADF-CDs 材料的研究还处于起步阶段,充满机遇和挑战,2023 年以前关于具有 TADF 特性的 CDs 基电致 LED 的报道极少。直到 2024 年, Lu 团

队首次报道了基于高性能无基质 TADF-CDs 的电致 LED。该团队通过选择合适的前驱体并控制荧光以及 ISC 和 RISC 过程, 成功开发了无基质 TADF-CDs (如图 8 所示), 并且 CDs 具有黄光发射和良好的色散性。使用 CDs 制备的黄光电致 LED 的 EQE 高达 5.68%, 这是迄今为止报道的所有当前基于 CDs 的电致 LED 中的最高性能。此外, 通过调节传输层的类型, 开发了 EQE 为 1.70% 的白光电致 LED^[60]。上述结果使该团队开发的 CDs 成为迄今为止报道的最有效的基于 TADF-CDs 的电致发光溶液处理主体材料, 为

未来高性能 TADF-CDs 在电致发光器件中的应用提供了重要思路。

综上所述, 高效 CDs 是制备基于 CDs 的电致 LED 高性能的必要前提, 合成 CDs 的前驱体、合成方法以及溶剂的选择都是影响 CDs 性能的直接因素。近几年, 随着科学家们的不断深入研究, 基于 CDs 的电致发光器件的性能不断提高, 通过引入具有磷光或热激活延迟荧光属性的 CDs、无溶剂油性 CDs 以及三苯胺结构 CDs 等作为发光层制备了电致发光器件。然而, 大多数的 CDs 由于表面缺陷通常表现出激发依赖的荧光发射特性。因

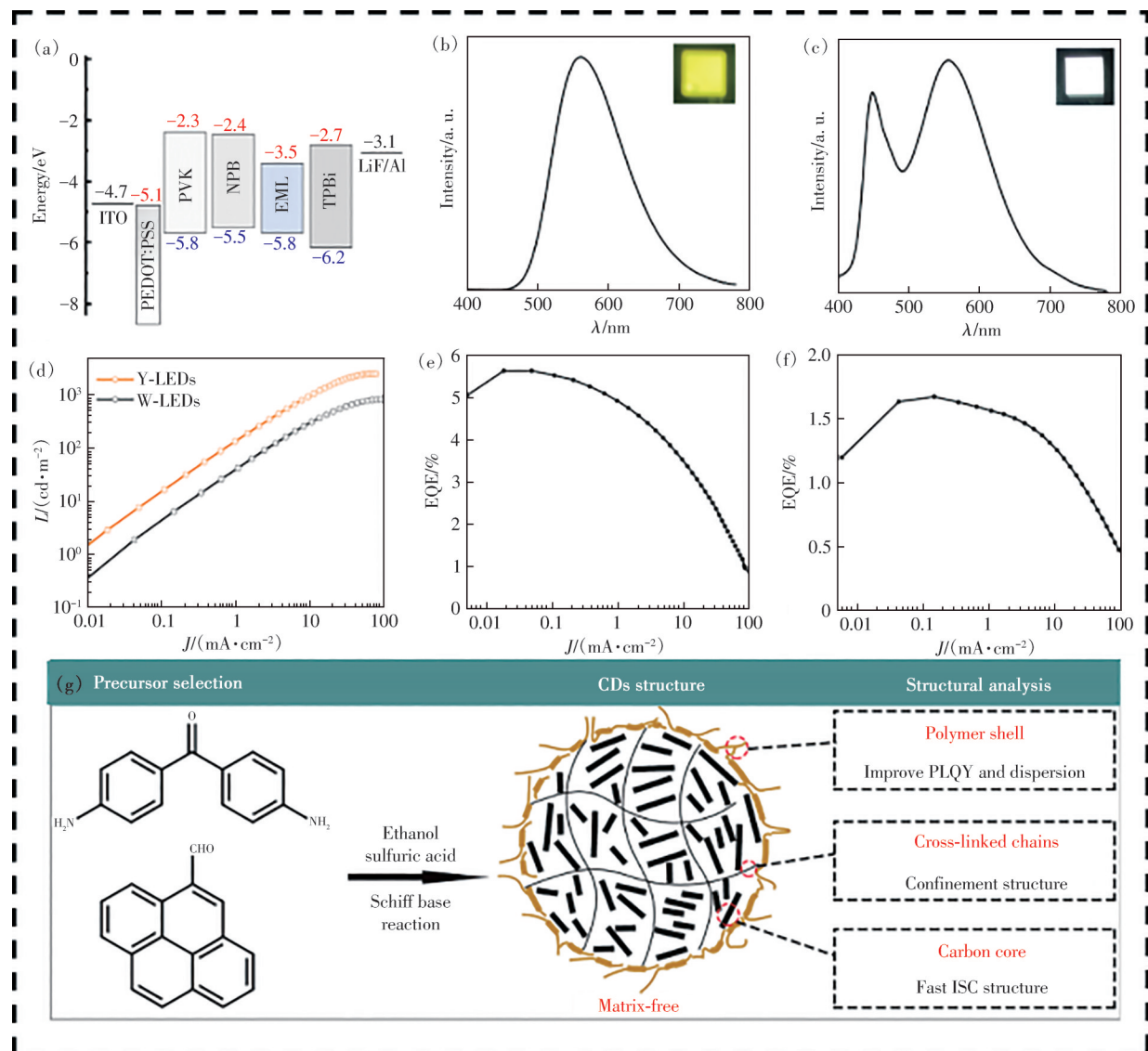


图 8 (a)LED 器件结构能级结构图; 黄色 LED(b) 和白色 LED(c) 在导通电压偏置下的电致发光光谱 (插图为器件发光照片); (d) 黄色 LED 和白色 LED 的亮度-电流密度特性曲线; 黄色 LED(e) 和白色 LED(f) 的外量子效率-电流密度特性曲线; (g) CDs 的合成及结构示意图

Fig. 8 (a) Energy diagram of the LED device structure. EL spectra of Y-LEDs(b) and W-LEDs(c) under turn-on voltage bias, insets show photographs of the operating devices. (d) L - J curves of Y-LEDs and W-LEDs. EQE- J curves of Y-LEDs(e) and W-LEDs(f). (g) Schematic diagram of the synthesis and structure of CDs

此,应用于LED的理想CDs应同时具备高QY、良好的分散性、良好的成膜性以及优异的传输性能。所以,要实现这一点研究者们还需要做出更多的努力。

4.2 CD_s性能对器件的影响

由于CDs的原料广泛,制备CDs的方法多种多样,因此CDs的发光机理也各不相同。目前,关于CDs的发光机理主要分为外部和内部两个主导因素。内部的主导因素主要认为,一方面,CDs的发光是由于形成了多种芳香化合物所导致的^[61]。有机化合物在热分解的过程中出现了碳原子的重新组合,形成了一种与石墨氧化物类似的多环结构的芳香化合物,从而引起CDs发光^[62]。另一方面,认为CDs的发光是由于在合成过程中产生了表面的能量缺陷,通过表面修饰后就可以产生荧光发射,并且,主要考虑的两类表面状态是表面构型和掺杂原子^[47]。内部主导因素除了这两种解释,还有共轭效应会对CDs的PL发射波长产生影响。共轭效应通常解释为:CDs的有效共轭尺寸会影响最高占据分子轨道和最低占据分子轨道之间的带隙,从而影响CDs的PL发射波长^[32]。除此以外,多种因素的协同效应也会影响CDs的性能。外部主导因素主要是由于分子态和环境效应所引起的,CDs的合成过程是影响发射的一个重要因素,而环境所导致的温度、压力、pH值、湿度等差异都会对CDs发光造成影响^[63-65]。目前,虽然科学家们对CDs的研究逐渐深入,但是由于制备CDs的碳源种类繁多,影响CDs发光的因素也众多,因此关于CDs的发光机理还有待进一步完善。除了CDs发光机理自身的因素对器件最终的发射造成影响以外,CDs的能级结构也会对器件的性能产生影响。当器件的电子传输层和空穴传输层与CDs的能级相匹配时,空穴和电子的注入趋于平衡,发射层产生的有效辐射复合增多,使得器件的性能更好^[66-68]。

尽管CDs经历了十几年的发展,但是CDs的固态薄膜存在荧光聚集猝灭的效应仍未得到有效解决。因为CDs的QY对器件的光电性能有着直接影响,所以制备出量子产率较高的固态CDs是电致发光器件的核心技术。由于器件是三明治一样的叠层结构,在器件的结构中发射层薄膜的均匀性对器件的性能有着至关重要的影响,不均匀的薄膜会导致CDs不能被完全点亮且发光区域不

均匀的现象^[69-72],从而影响器件的单色性。

4.3 调控CD_s基电致发光器件结构

4.3.1 掺杂CD_s作为发光层

基于CDs的电致LED经历了十几年的发展,器件的性能表现越来越佳,制备CDs基电致LED的工艺越来越成熟。CDs基电致LED的研究受到众多科学家的重视。下文将对近几年的CDs基电致LED的结构和性能进行详细总结和分析。根据表1中的性能显示,在2020年以前,以纯CDs作为发光层制备的电致LED的最大亮度低于150 cd/m²,这与理想的亮度相差甚远,很难应用到实际生活中。然而,造成这一结果的主要原因是CDs的荧光聚集猝灭效应。大多数情况下,CDs内核存在严重的非辐射跃迁,过度的共振能量转移和内部碳核之间的 π - π 堆积相互作用会引起严重的团聚猝灭^[56]。为了克服这一现象,研究者们尝试在CDs中混入小分子或者聚合物材料,抑制CDs薄膜发生团聚,从而提高CDs基电致发光LED器件的性能^[73]。

2021年,Li团队通过溶剂热法合成了量子产率为16.2%的绿色荧光CDs,为抑制固态CDs的荧光聚集猝灭效应^[55],将CDs与聚(N-乙烯基咔唑)(PVK)混合作为发光层制备了电致发光LED(如图9所示)。经过系统优化得到EL的半峰宽窄至64 nm,表现出极好的单色性,器件最终的性能表现为最大亮度达到681 cd/m²、EQE为0.18%以及电流密度效率为0.54 cd/A。这项工作是通过在CDs中添加聚合物PVK以抑制团聚猝灭,改善固态CDs薄膜使得载流子在发射层中有效辐射复合增加,从而提高器件的性能。

2023年,Zhou团队经过良好修饰制备出具有高光谱纯度和相对PLQY为59.75%的蓝色荧光CDs。通过将CDs与PVK和4-[1-[4-[双(4-甲基苯基)氨基]苯基]环己基]-N-(3-甲基苯基)-N(4-甲基苯基)苯胺(TAPC)混合作为发光层制备CDs基电致发光LED,最终器件的最大亮度达到827.60 cd/m²(如图10所示)。采用两个主体材料与CDs混合,其目的就是为了降低空穴的注入势垒,促使载流子的传输达到平衡,从而提高器件的性能^[41]。2023年,Lu团队开发了含有CDs和PVK的复合薄膜(如图11所示)。将这些复合薄膜作为发光层,构建了一系列高性能电致LED^[70]。通过调节PVK和CDs的比例,器件最终发射颜色覆盖蓝色到绿

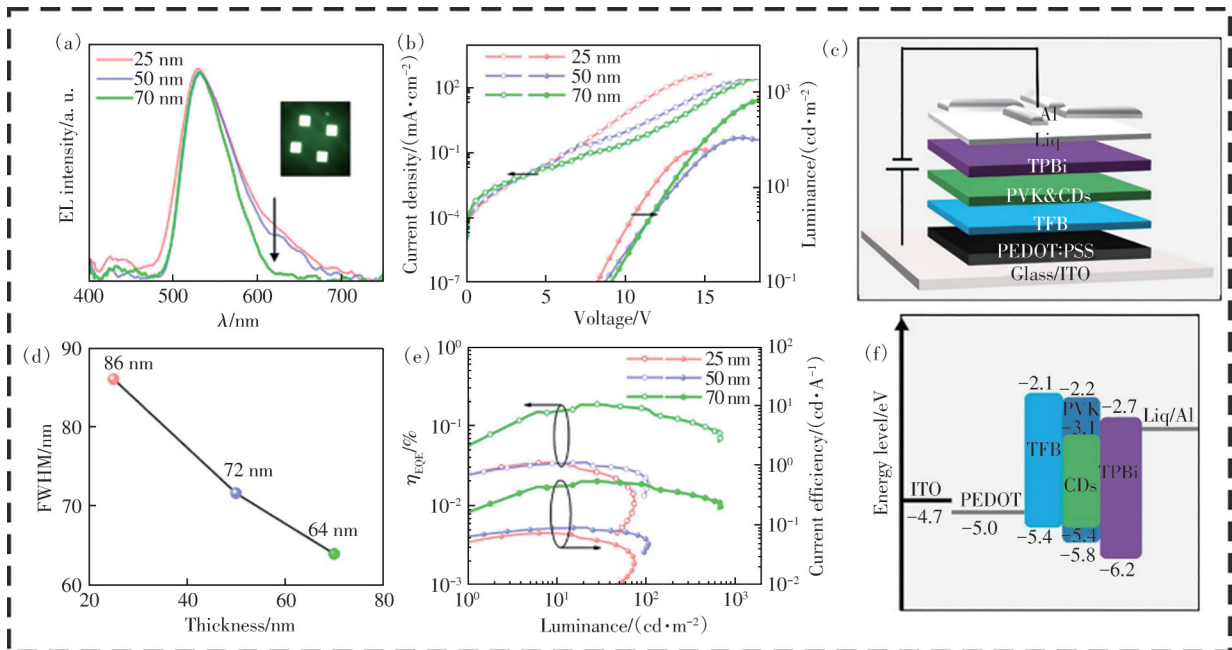


图 9 (a) 器件的电致发光光谱, 插图为器件绿色发射时的照片; (b) 器件的电流密度-亮度-电压特性曲线; (c) 器件的结构图; (d) (a) 图中相应的电致发光光谱半峰宽示意图; (e) 具有不同 TPBi 厚度的 CD_s-LED 的 η_{EQE} 和电流效率与亮度的函数关系; (f) 器件的能级图

Fig. 9 (a) EL spectra of CD_s-LEDs with different thicknesses of the TPBi layer, the inset shows a typical digital photo of the device at a driving voltage of 12 V. (b) *J-L-V* curves of CD_s-LEDs with different thicknesses of TPBi. (c) Schematic structure of CD_s-LEDs. (d) FWHM of the corresponding EL spectra shown in panel (a). (e) η_{EQE} and current efficiency as a function of luminance for the CD_s-LEDs with different thicknesses of TPBi. (f) Energy level alignment of CD_s-LEDs

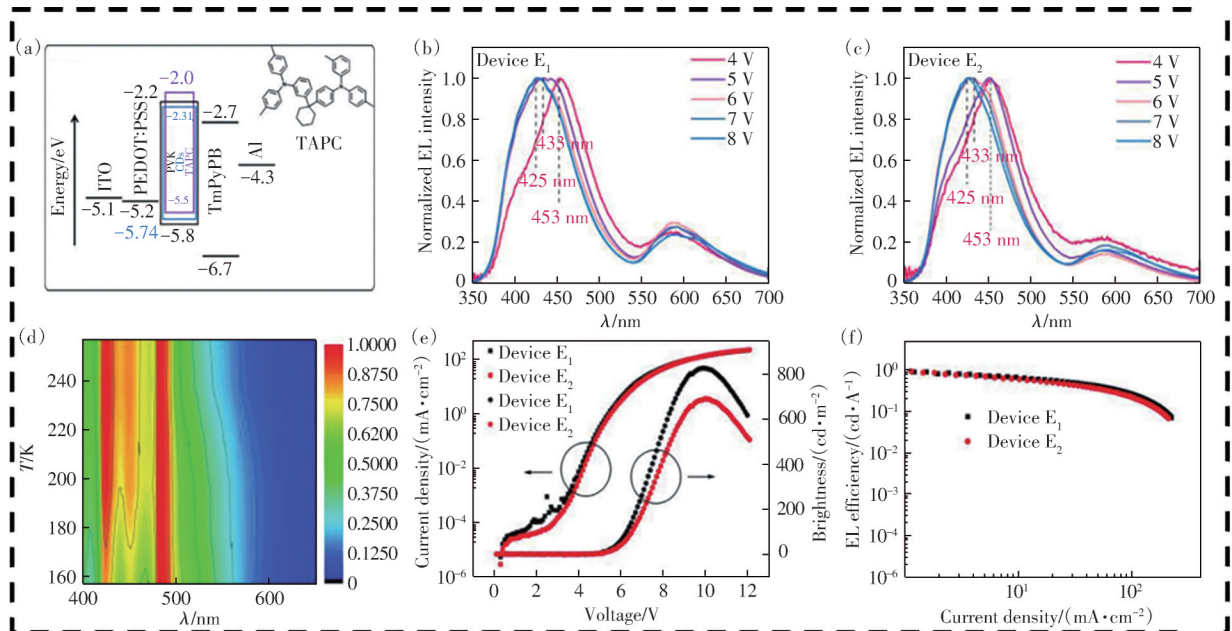


图 10 (a) 器件 E₁ 和 E₂ 的能级图以及 TAPC 的分子结构; (b) ~ (c) 器件 E₁ 和 E₂ 的归一化 EL 光谱; (d) CD_s 薄膜随温度变化的 PL 光谱; (e) ~ (f) 器件 E₁ 和 E₂ 的电流密度-亮度-电压和电流密度-电流效率特性曲线

Fig. 10 (a) The energy levels diagram of Devices E₁ and E₂, and the molecular structure of TAPC. (b)~(c) The normalized EL spectra of Devices E₁ and E₂. (d) The temperature-dependent PL spectra of CD_s film. (e)~(f) The *J-B-V* and η -*J* characteristics of Devices E₁ and E₂

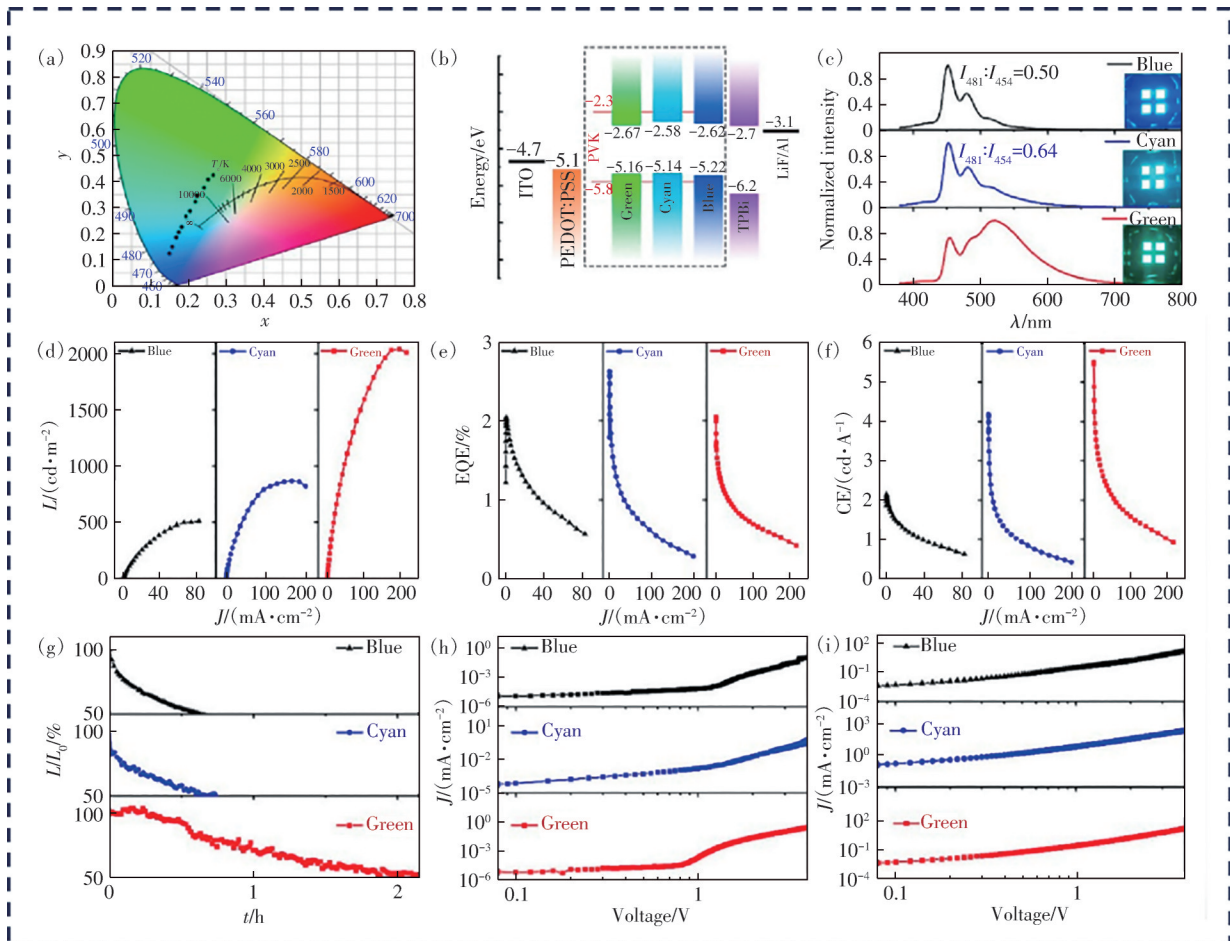


图 11 (a)发光层为 PVK:CDs 的 12 种不同比例下器件发射光谱对应的 CIE 坐标;(b)LED 器件结构的能级图;(c)器件的 EL 光谱;(d)亮度-电流密度特性曲线;(e)外量子效率-电流密度特性曲线;(f)电流效率-电流密度特性曲线;(g)蓝光、青光和绿光 LED 的运行稳定性;(h)~(i)蓝光、青光和绿光的单电子和单空穴器件的电流密度-电压特性曲线

Fig. 11 (a) CIE coordinates of LEDs based on 12 PVK:CD films with different CD loadings. (b) Energy diagram of the LED device structure. (c) EL spectra of LEDs under turn-on voltage bias. Insets show photographs of the operating devices. (d) L - J . (e) EQE- J . (f) CE- J . (g) Operational stability of blue, cyan and green light LEDs. Current density-voltage curves for electron-only devices (h) and hole-only devices (i)

色区域,其中绿光发射最大亮度为 $2\ 023\ \text{cd}/\text{m}^2$,最大外量子效率和电流效率分别为 2.62% 和 $5.11\ \text{cd}/\text{A}$ 。理论计算和实验表明,CDs 薄膜的 PLQY 不高,但所制备的器件具有优异性能,归因于 CDs 中的热激子效应,实现了接近 100% 的激子利用效率(EUE)。这项作为基于 CDs 的高性能电致 LED 提供了新的设计思路。

4.3.2 钙钛矿充当空穴传输层

2022 年, Tan 团队首次证明金属卤化物钙钛矿可以代替有机物作为 HTL 来制备高效 CDs 电致发光器件(如图 12 所示)。有机发光层和下面的钙钛矿层结合形成有机-无机钙钛矿平面异质结,结处的充分接触利用钙钛矿的高电荷迁移率,促进空穴传输和注入^[48]。此外,在发光层 CDs 中混

合 TFB 是为了降低 HOMO 能级势垒,提高空穴载流子的注入,使得电子和空穴的注入达到平衡,从而提高器件性能。钙钛矿和有机发光层之间的相互作用可以通过控制卤素成分、厚度、表面形貌等来设计,有助于器件优化和理解这种独特的有机-无机混合光电器件中的载流子动力学。最终制备的器件性能表现为 $2.9\ \text{V}$ 低开启电压以及 $1\ 705\ \text{cd}/\text{m}^2$ 的高亮度。这项工作通过揭示金属卤化物钙钛矿空穴传输层在空穴传输和注入中的积极作用,为高性能 CDs 基电致 LED 提供了崭新的思路。

4.3.3 全溶液法制备器件

目前报道的基于 QDs 的电致发光器件大多数采用全溶液法制备工艺,并且已经发展得越来越成熟^[67]。虽然 CDs 基电致发光器件经历了十几年

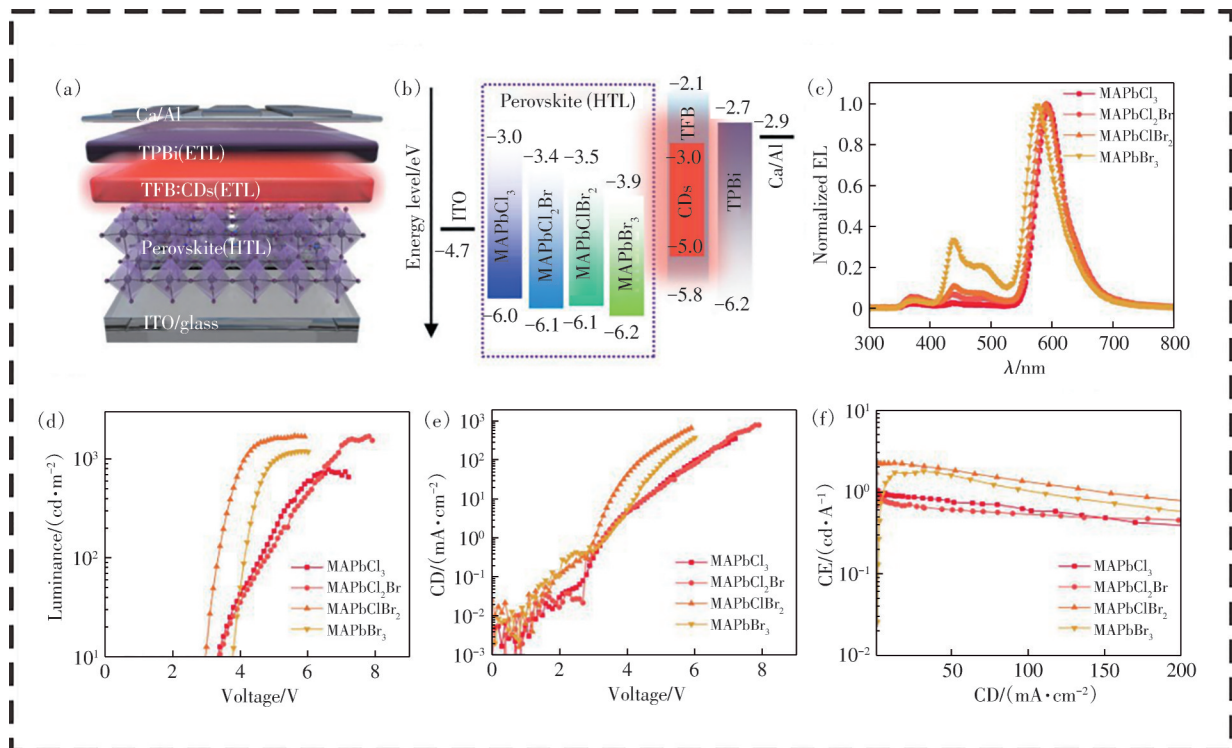


图 12 (a)~(b)具有 $\text{MAPbX}_3/\text{TFB}:\text{CDs}$ 平面异质结结构的 CDs 基 LED 的器件结构和能级结构示意图; (c) 基于 CDs 的 LED 与 $\text{MAPbX}_3/\text{TFB}:\text{CDs}$ 平面异质结结构的归一化 EL 光谱比较 (在 8 V 偏置电压下记录), 每个器件都有两个不同的 EL 峰: 590 nm 长波长区域中的主峰 (P_1) 来自 CDs , 而 437 nm 短波长区域中的次峰 (P_2) 来自 TFB 主体发射; (d)~(f) 基于 CDs 的 LED 与 $\text{MAPbX}_3/\text{TFB}:\text{CDs}$ 平面异质结结构的亮度-电压、电流-电压和电流效率-电压特性曲线比较, 具有 MAPbClBr_2 的空穴注入器件在四种器件中表现出最高的 L_{\max} 和 CE_{\max} , 表明其在钙钛矿的固有特征和器件的载流子动力学方面达到了优化的工作条件

Fig.12 (a)–(b) Schematic illustration of the device structure and energy band diagram of CDs based LEDs with the $\text{MAPbX}_3/\text{TFB}:\text{CDs}$ planar hetero-junction structure, where the MAPbX_3 HTL is sandwiched between the ITO substrate and the CDs emitting layer. (c) Comparison of the normalized EL spectra of CDs based LEDs with $\text{MAPbX}_3/\text{TFB}:\text{CDs}$ planar hetero-junction structure (recorded at a bias voltage of 8 V). Each device has two distinct EL peaks: the primary peak (P_1) in the long-wavelength region of 590 nm originates from CDs , while the secondary peak (P_2) in the short-wavelength region of 437 nm originates from the TFB host. (d)–(f) Comparison of the L - V , I - V , and CE - V characteristic curves of CDs based LEDs with the $\text{MAPbX}_3/\text{TFB}:\text{CDs}$ planar hetero-junction structure. The device with MAPbClBr_2 HTL shows the highest L_{\max} and CE_{\max} among the four devices, manifesting that it reaches an optimized working condition with respect to the intrinsic features of perovskite and the carrier kinetics of device

的发展, 但所报道的文献中, 大多数基于 CDs 的电致发光器件的电子传输层采用蒸镀法完成, 其制备工艺复杂, 工作效率低。因此, CDs 基电致发光器件也可以尝试采用全溶液法制备工艺。然而, 直到 2023 年, Li 团队才通过溶剂热法制备出绿色荧光 CDs , 然后将 CDs 与 CBP 混合作为发光层制备了 LED 器件, 与前面有所不同的是采用全溶液的制备方式, 提高了工作效率。将 ZnMgO 混合 PVP 作为电子传输层, PVP 的加入是为了降低电子的迁移率^[64]。在 CDs 中掺杂小分子材料 CBP , 一方面是为了抑制固态 CDs 的荧光聚集猝灭效应; 另一方面是为了降低空穴的注入势垒, 提高空

穴的迁移率使得器件中载流子注入达到平衡, 从而提高器件的性能。经过系统优化, 器件的最终性能表现为最大亮度 505 cd/m^2 , 开启电压低至 2.3 V (如图 13 所示), 这项工作填补了全溶液法制备 CDs 基电致 LED 的空白。

4.4 结构对器件性能的影响

器件的结构设计对器件的性能有着至关重要的影响, 界面传输层的载流子迁移率和能级结构直接决定载流子注入的效率和平衡, 同时会影响反向载流子的阻挡效果^[66]。在器件的结构中, 选择合适的空穴传输层和电子传输层能使得载流子注入速率相符, 在发光层激子复合更多, 提高器件

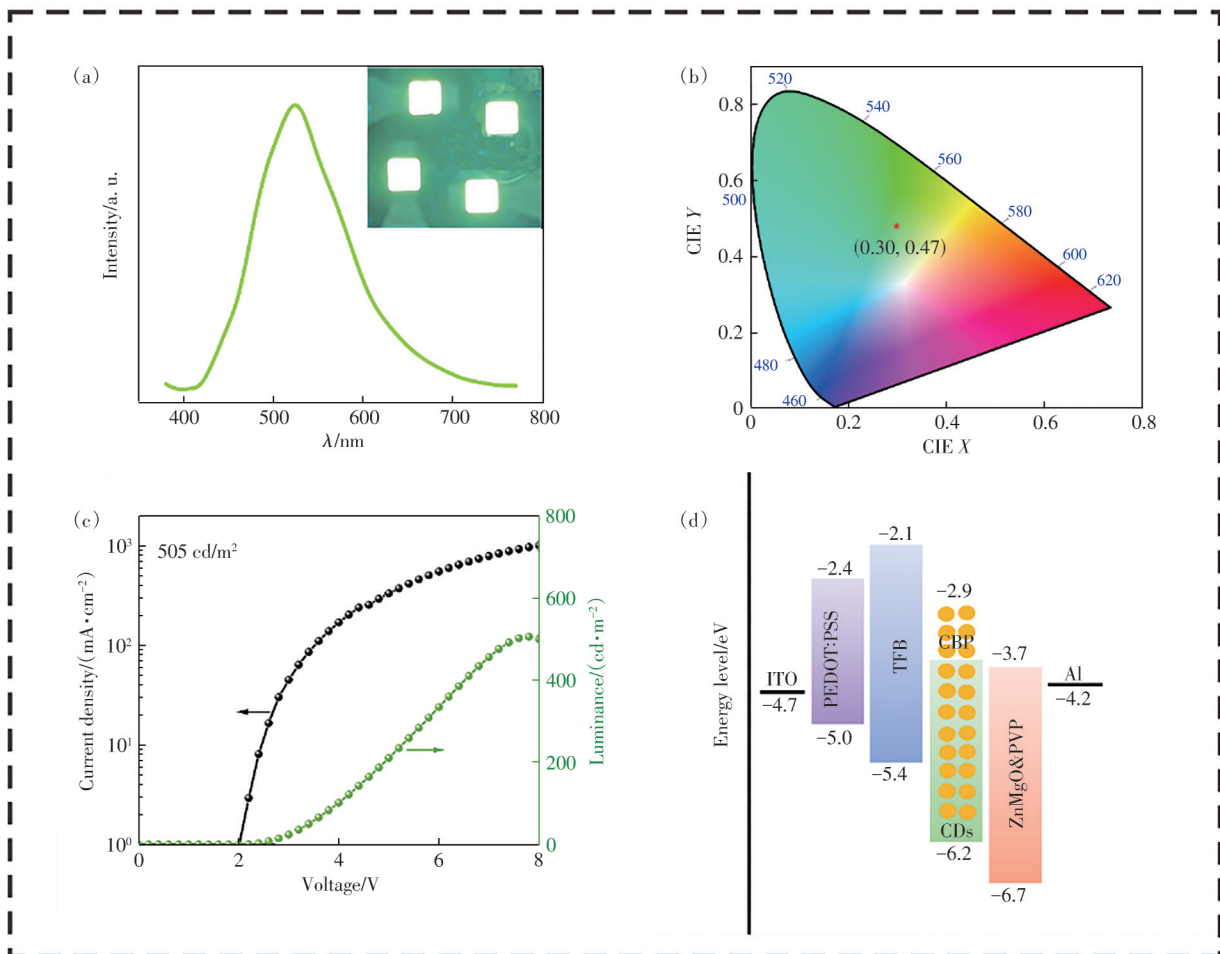


图 13 (a)CBP:CDs 的比例为 1:8 时 CD_s-LED 的 EL 光谱, 右上角插图是由 5 V 驱动的器件照片;(b)与(a)中 EL 光谱对应的 CIE 坐标;(c)CBP&CD 为 1:8 的 CD_s-LED 的电流密度-亮度-电压特性曲线;(d)器件的能级结构图

Fig. 13 (a)EL spectrum of a CD_s-LED when the ratio of CBP is 1:8 with CD. In the upper right corner of the figure is a photo of the device driven by 5 V. (b)The corresponding CIE coordinates for the EL spectrum shown in (a). (c)*J-L-V* curve of a CD-LED with a CBP&CD of 1:8. (d)Energy level alignment of CD_s-LEDs

性能。已报道的空穴传输层材料众多,但在基于 CD_s 的电致发光器件中应用最广泛的空穴传输层材料为咔唑类和酞菁类,其中咔唑环有很强的化学稳定性和较高的氧化电势,而酞菁结构拥有出色的结构稳定性、吸光效率和空穴注入能力^[71]。应用于 CD_s 基电致发光器件的电子传输层材料通常为 TPBi,其最低占据分子轨道(LUMO)能级为-2.7 eV,最高占据分子轨道(HOMO)能级为-6.2 eV, T_1 能级为 2.65 eV,迁移率约为 1×10^{-5} cm²/s,具有不错的电子注入和空穴阻挡能力、尚可的电子迁移率和优秀的稳定性,但是其缺点在于不够高的 T_1 能级限制了其在蓝色磷光电致发光器件中的应用^[74-75]。

因此,选择合适的界面传输层材料可以保证发射层和传输层之间形成更好的能级阶梯,从而提高器件的性能。选择合适的界面传输层材料可

以使得激子在 CD_s 发光层上辐射复合,器件的发光呈现 CD_s 的光。不合适的界面传输层材料会使得电子或者空穴的能级势垒过高,电子或空穴不能在适合的时间内抵达发光层,发光层的电子空穴注入不平衡,激子会在相邻的载流子传输层上辐射复合,或者激子会在发光层与其他传输层的界面辐射复合,最终器件的发光颜色与 CD_s 的不符或者 CD_s 的发光颜色不纯^[66,76-77]。在设计器件的结构时,应该考虑载流子传输层的能级匹配问题,合适的传输层能级材料可以降低能级势垒,使得电子和空穴的传输速率相符,从而使载流子的注入能达到平衡,这些都是保证 CD_s 基器件单色性和器件高性能的前提条件。因此,选择传输层材料相匹配的能级和载流子注入平衡是必不可少的步骤。

5 总结和展望

CDs因其优异的光致发光性能、高量子效率、高稳定性、低毒性和成本低等特性而成为当今科学家们认为最有前途的荧光材料之一。这些特性促使CDs成为光电器件以及生物医学领域的候选材料。本文主要总结了自CDs报道以来,CDs基电致发光器件领域的发展进程,并分析了近几年基于CDs的电致发光器件的性能优化策略。具体来说,针对目前基于CDs的电致发光器件性能较差的情况,从高质量CDs制备、器件结构优化以及制备工艺三个角度提出优化建议。

CDs的成本低,碳源广泛,作为有机物具有复杂的碳核结构和表面态,并且CDs的固态薄膜存在的荧光聚集猝灭效应仍没有得到系统的解决。目前所报道的文献中,大多数都是通过CDs中添加分散剂(小分子、聚合物等)抑制CDs的团聚猝灭。然而,现在大多数合成的荧光性能较好的CDs是亲水性的,与分散剂的溶剂不匹配,导致可应用于电致发光器件的CDs较少,阻碍了CDs基电致发光器件领域的发展。因此,开发出分散性良好且为醇溶性的高质量CDs是当前科学家们亟待解决的问题。

关于CDs基电致发光器件的研究比较少。一方面对于CDs作为发光层的载流子传输机理还不够深入,另一方面影响CDs器件的电荷注入的影响因素尚未明确。并且在发光层CDs中掺入分散剂时,在电场作用下分散剂同样发光。分散剂的加入,在抑制CDs团聚猝灭的同时也影响着

CDs器件的单色性,并且分散剂一般是聚合物或者有机小分子材料,作为有机物自身存在着环境不稳定性,在器件结构中容易与其他功能层产生场致激基复合,从而影响器件的性能,导致器件的寿命降低。将无机量子点与CDs结合或作为传输层材料构筑在CDs基电致发光器件中是值得探索的方向。

基于量子点的全溶液电致LED已经发展得越来越成熟,并且在商业上也得到了广泛的应用,其性能不断地在创新世界纪录。基于CDs的电致LED同样能采用全溶液的制备工艺,只要构筑适配的传输层能级材料且材料的溶剂不相互侵蚀。另外,全溶液法制备器件时薄膜的旋涂工艺要求较高,器件制备工艺应精细。由于全溶液电致发光器件通常选取无机材料作为电子传输层,其载流子迁移率高,存在载流子在发光层的注入不平衡问题。我们可以考虑电子传输层掺杂以及在发光层和电子传输层之间增加阻挡层来平衡载流子注入。采用全溶液制备方法相比于传统的制备方式能提高工作效率,还能填补这个领域的空白,创造新的挑战 and 机遇。因此,在制备工艺上的简化是研究者们值得深入探究的一个方向。相信在未来的研究中,采用全溶液法制备基于CDs的电致LED获得超高性能,将是众多科学家们一个主要的攻克方向。

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.20240102>.

参 考 文 献:

- [1] DAI X L, DENG Y Z, PENG X G, *et al.* Quantum-dot light-emitting diodes for large-area displays: towards the dawn of commercialization [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(14): 1607022.
- [2] ZHANG Z H, ZHANG X Y, LIU H L, *et al.* Building one-dimensional hole transport channels in cross-linked polymers to enable efficient deep blue QLED [J]. *Chem. Eng. J.*, 2023, 451: 138516.
- [3] GUO X, WANG C F, YU Z Y, *et al.* Facile access to versatile fluorescent carbon dots toward light-emitting diodes [J]. *Chem. Commun.*, 2012, 48(21): 2692-2694.
- [4] WANG F, CHEN Y H, LIU C Y, *et al.* White light-emitting devices based on carbon dots' electroluminescence [J]. *Chem. Commun.*, 2011, 47(12): 3502-3504.
- [5] ZHANG X Y, ZHANG Y, WANG Y, *et al.* Color-switchable electroluminescence of carbon dot light-emitting diodes [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(12): 11234-11241.
- [6] 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.
- [7] KIM JK YU, BAE S, YI Y, *et al.* Origin of white electroluminescence in graphene quantum dots embedded host/guest

- polymer light emitting diodes [J]. *Sci. Rep.*, 2015, 5: 11032.
- [8] LUO Z M, QI G Q, CHEN K Y, *et al.* Microwave-assisted preparation of white fluorescent graphene quantum dots as a novel phosphor for enhanced white-light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26(16): 2739-2744.
- [9] WANG Z F, YUAN F L, LI X H, *et al.* 53% Efficient red emissive carbon quantum dots for high color rendering and stable warm white-light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(37): 1702910.
- [10] ZHANG M, HU B B, MENG L L, *et al.* Ultrasoft quantum dot micropatterns by a facile controllable liquid-transfer approach: low-cost fabrication of high-performance QLED [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(28): 8690-8695.
- [11] MA Y X, MAO G B, HUANG W R, *et al.* Quantum dot nanobeams for single RNA labeling and imaging [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141(34): 13454-13458.
- [12] SANTRA P K, KAMAT P V. Mn-doped quantum dot sensitized solar cells: a strategy to boost efficiency over 5% [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(5): 2508-2511.
- [13] SUN Y P, ZHOU B, LIN Y, *et al.* Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(24): 7756-7757.
- [14] XU X Y, RAY R, GU Y L, *et al.* Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126(40): 12736-12737.
- [15] LIU R L, WU D Q, LIU S H, *et al.* An aqueous route to multicolor photoluminescent carbon dots using silica spheres as carriers [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48(25): 4598-4601.
- [16] LI H T, HE X D, KANG Z H, *et al.* Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design [J]. *Angew. Chem.*, 2010, 122(26): 4532-4536.
- [17] JI C Y, XU W J, HAN Q R, *et al.* Light of carbon: recent advancements of carbon dots for LEDs [J]. *Nano Energy*, 2023, 114: 108623.
- [18] KWON W, KIM Y H, LEE C L, *et al.* Electroluminescence from graphene quantum dots prepared by amidative cutting of tattered graphite [J]. *Nano Lett.*, 2014, 14(3): 1306-1311.
- [19] REN A, WANG H, ZHANG W, *et al.* Emerging light-emitting diodes for next-generation data communications [J]. *Nat. Electron.*, 2021, 4(8): 559-572.
- [20] HAN T H, JANG K Y, DONG Y, *et al.* A roadmap for the commercialization of perovskite light emitters [J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2022, 7(10): 757-777.
- [21] XU J, MIAO Y, ZHENG J, *et al.* Carbon dot-based white and yellow electroluminescent light emitting diodes with a record-breaking brightness [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(23): 11211-11221.
- [22] FAKHARUDDIN A, GANGISHETTY M K, ABDI-JALEBI M, *et al.* Perovskite light-emitting diodes [J]. *Nat. Electron.*, 2022, 5(4): 203-216.
- [23] MAHESHWARAN A, BAE H, PARK J, *et al.* Low-temperature cross-linkable hole transport materials for solution-processed quantum dot and organic light-emitting diodes with high efficiency and color purity [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, 15(38): 45167-45176.
- [24] DING H, YU S B, WEI J S, *et al.* Full-color light-emitting carbon dots with a surface-state-controlled luminescence mechanism [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(1): 484-491.
- [25] CHEN Y, ZHENG M, XIAO Y, *et al.* A self-quenching-resistant carbon-dot powder with tunable solid-state fluorescence and construction of dual-fluorescence morphologies for white light-emission [J]. *Adv. Mater.*, 2016, (2): 312-318.
- [26] QU S, ZHOU D, LI D, *et al.* Toward efficient orange emissive carbon nanodots through conjugated sp(2)-domain controlling and surface charges engineering [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28, 3516.
- [27] WANG Z, YUAN F, SUN W, *et al.* Multifunctional p-type carbon quantum dots: a novel hole injection layer for high-performance perovskite light-emitting diodes with significantly enhanced stability [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(24): 1901299.
- [28] FENG Z X, ADOLFSSON K H, XU Y N, *et al.* Carbon dot/polymer nanocomposites: from green synthesis to energy, environmental and biomedical applications [J]. *Sustain. Mater. Technol.*, 2021, 29: e00304.
- [29] JI C Y, HAN Q R, ZHOU Y Q, *et al.* Phenylenediamine-derived near infrared carbon dots: the kilogram-scale preparation, formation process, photoluminescence tuning mechanism and application as red phosphors [J]. *Carbon*, 2022, 192: 198-208.

- [30] JIANG Y X, JI C Y, WU J J, *et al.* Formation, photoluminescence and *in vitro* bioimaging of polyethylene glycol-derived carbon dots: the molecular weight effects [J]. *Polymer*, 2022, 243: 124625.
- [31] PENG Z L, JI C Y, ZHOU Y Q, *et al.* Polyethylene glycol (PEG) derived carbon dots: preparation and applications [J]. *Appl. Mater. Today*, 2020, 20: 100677.
- [32] AI L, YANG Y S, WANG B Y, *et al.* Insights into photoluminescence mechanisms of carbon dots: advances and perspectives [J]. *Sci. Bull.*, 2021, 66(8): 839-856.
- [33] CHANMUNGKALAKUL S, WANG C, MIAO R, *et al.* A descriptor for accurate predictions of host molecules enabling ultralong room-temperature phosphorescence in guest emitters [J]. *Angew. Chem.*, 2022, 134(14): e202200546.
- [34] YANG L, JIANG W H, QIU L P, *et al.* One pot synthesis of highly luminescent polyethylene glycol anchored carbon dots functionalized with a nuclear localization signal peptide for cell nucleus imaging [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(14): 6104-6113.
- [35] DING Y N, LI X, ZHENG Z Y, *et al.* Preparation and luminescent modulation of yellow carbon dots for electroluminescent device [J]. *J. Lumin.*, 2022, 249: 119036.
- [36] XIAO S J, CHU Z J, ZUO J, *et al.* Fluorescent carbon dots: facile synthesis at room temperature and its application for Fe²⁺ sensing [J]. *J. Nanopart. Res.*, 2017, 19(2): 84.
- [37] YANG X, SUI L, WANG B Y, *et al.* Red-emitting, self-oxidizing carbon dots for the preparation of white LEDs with super-high color rendering index [J]. *Sci. China Chem.*, 2021, 64(9): 1547-1553.
- [38] YANG H Y, LIU Y L, GUO Z Y, *et al.* Hydrophobic carbon dots with blue dispersed emission and red aggregation-induced emission [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1): 1789.
- [39] ZHANG D Y, CHAO D Y, YU C Y, *et al.* One-step green solvothermal synthesis of full-color carbon quantum dots based on a doping strategy [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(37): 8939-8946.
- [40] PAULO-MIRASOL S, MARTÍNEZ-FERRERO E, PALOMARES E. Direct white light emission from carbon nanodots (C-dots) in solution processed light emitting diodes [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(23): 11315-11321.
- [41] ZHANG D Y, WANG J Y, YIN J X, *et al.* Bright blue light-emitting diodes based on well-modified carbon dots by designing co-host systems to balance carriers' injection [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(16): 2300075.
- [42] GUO J Z, LU Y S, XIE A Q, *et al.* Yellow-emissive carbon dots with high solid-state photoluminescence [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(20): 2110393.
- [43] CHO H, PARK S, SHIN H, *et al.* Highly efficient deep blue Cd-free quantum dot light-emitting diodes by a p-type doped emissive layer [J]. *Small*, 2020, 16(40): 2002109.
- [44] LEE H D, WOO S J, KIM S, *et al.* Valley-Centre tandem perovskite light-emitting diodes [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2024, 19(5): 624-631.
- [45] LESIAK B, KÖVÉR L, TÓTH J, *et al.* C sp²/sp³ hybridisations in carbon nanomaterials: XPS and (X)AES study [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2018, 452: 223-231.
- [46] HE P, SHI Y X, MENG T, *et al.* Recent advances in white light-emitting diodes of carbon quantum dots [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(8): 4826-4832.
- [47] YUAN F L, WANG Z B, LI X H, *et al.* Bright multicolor bandgap fluorescent carbon quantum dots for electroluminescent light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(3): 1604436.
- [48] JIA H R, MA H Y, LIU X Y, *et al.* Engineering organic-inorganic perovskite planar heterojunction for efficient carbon dots based light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Rev.*, 2022, 9(2): 021406.
- [49] SHI Y X, WANG Z B, MENG T, *et al.* Red phosphorescent carbon quantum dot organic framework-based electroluminescent light-emitting diodes exceeding 5% external quantum efficiency [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, 143(45): 18941-18951.
- [50] KWON W, KIM Y H, KIM J H, *et al.* High color-purity green, orange, and red light-emitting diodes based on chemically functionalized graphene quantum dots [J]. *Sci. Rep.*, 2016, 6: 24205.
- [51] ZHANG T Y, WANG X, WU Z Y, *et al.* Highly stable and bright blue light-emitting diodes based on carbon dots with a chemically inert surface [J]. *Nanoscale Adv.*, 2021, 3(24): 6949-6955.
- [52] WANG Z B, JIANG N Z, LIU M L, *et al.* Bright electroluminescent white-light-emitting diodes based on carbon dots with tunable correlated color temperature enabled by aggregation [J]. *Small*, 2021, 17(52): 2104551.

- [53] LIN Y H, HUANG Y, ZHU Q P, *et al.* Improved performance of CdSe/ZnS quantum dot light-emitting diodes through doping with small molecule CBP [J]. *Optoelectron. Lett.*, 2021, 17(11): 656-660.
- [54] ZHAO B, TAN Z A. Fluorescent carbon dots: fantastic electroluminescent materials for light-emitting diodes [J]. *Adv. Sci.*, 2021, 8(7): 2001977.
- [55] ZHENG Z Y, LIU Z Y, DING Y N, *et al.* Structural engineering toward high monochromaticity of carbon dots-based light-emitting diodes [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(50): 12107-12113.
- [56] XU J C, MIAO Y Q, ZHENG J X, *et al.* Ultrahigh brightness carbon dot-based blue electroluminescent LEDs by host-guest energy transfer emission mechanism [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2018, 6(14): 1800181.
- [57] ZHAO B, MA H Y, JIA H R, *et al.* Triphenylamine-derived solid-state emissive carbon dots for multicolor high-efficiency electroluminescent light-emitting diodes [J]. *Angew. Chem.*, 2023, 135(22): e202301651.
- [58] ZHENG M Y, JIA H R, ZHAO B, *et al.* Gram-scale room-temperature synthesis of solid-state fluorescent carbon nanodots for bright electroluminescent light emitting diodes [J]. *Small*, 2023, 19(31): 2206715.
- [59] XU K X, ZHENG M Y, MA H Y, *et al.* Solvent-free synthesis of oil-soluble fluorescent carbon dots for bright photoluminescent and electroluminescent light-emitting diodes [J]. *Chem. Eng. J.*, 2023, 470: 144112.
- [60] WANG B Y, WANG H W, HU Y S, *et al.* Matrix-free thermally activated delayed fluorescent carbon dots-based electroluminescent light-emitting diodes exceeding 5.6% external quantum efficiency [J]. *Nano Lett.*, 2024, 24(9): 2904-2911.
- [61] LI S H, SKROMNE I, PENG Z L, *et al.* "Dark" carbon dots specifically "light-up" calcified zebrafish bones [J]. *J. Mater. Chem. B*, 2016, 4(46): 7398-7405.
- [62] WANG L, LI W T, YIN L Q, *et al.* Full-color fluorescent carbon quantum dots [J]. *Sci. Adv.*, 2020, 6(40): eabb6772.
- [63] JIA H R, WANG Z B, YUAN T, *et al.* Electroluminescent warm white light-emitting diodes based on passivation enabled bright red bandgap emission carbon quantum dots [J]. *Adv. Sci.*, 2019, 6(13): 1900397.
- [64] YU Z Z, LIU Z Y, CHEN M J, *et al.* Optimizing charge balance in carbon dot-based LEDs for enhanced performance [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2023, 11(46): 16280-16287.
- [65] 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.
- [66] 刘艳红, 张东旭, 毛宝东, 等. 从量子点的角度审视碳点的研究进展 [J]. *化学学报*, 2020, 78(12): 1349-1365.
LIU Y H, ZHANG D X, MAO B D, *et al.* Progress in carbon dots from the perspective of quantum dots [J]. *Acta Chim. Sinica*, 2020, 78(12): 1349-1365. (in Chinese)
- [67] LIU C, ZHAO Z, ZHANG R L, *et al.* Strong infrared laser ablation produces white-light-emitting materials *via* the formation of silicon and carbon dots in silica nanoparticles [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119(15): 8266-8272.
- [68] HOU Y X, LU Q J, DENG J H, *et al.* One-pot electrochemical synthesis of functionalized fluorescent carbon dots and their selective sensing for mercury ion [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2015, 866: 69-74.
- [69] WANG B Y, WANG H W, HU Y S, *et al.* Carbon dot based multicolor electroluminescent LEDs with nearly 100% excitation utilization efficiency [J]. *Nano Lett.*, 2023, 23(18): 8794-8800.
- [70] 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)
- [71] HUNG W Y, CHI L C, CHEN W J, *et al.* A new benzimidazole/carbazole hybrid bipolar material for highly efficient deep-blue electrofluorescence, yellow-green electrophosphorescence, and two-color-based white OLEDs [J]. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20(45): 10113-10119.
- [72] 唐振宇, 郭浩清, 肖静, 等. OLED电子传输材料研究进展 [J]. *发光学报*, 2023, 44(1): 26-36.
TANG Z Y, GUO H Q, XIAO J, *et al.* Recent advances on electronic transport materials in OLEDs [J]. *Chin. J. Luminescence*, 2023, 44(1): 26-36. (in Chinese)
- [73] SU Y J, XIE M M, LU X N, *et al.* Facile synthesis and photoelectric properties of carbon dots with upconversion fluorescence using arc-synthesized carbon by-products [J]. *RSC Adv.*, 2014, 4(10): 4839-4842.

- [74] LIU X H, ZHENG J X, WEI C T, *et al.* A remarkable color rendering index of 87 in white laser lighting diode enabled by amide-functionalized carbon dots phosphor with high photothermal stability [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, doi.org/10.1002/adom.202400274.
- [75] WEI C T, SU W M, LI J T, *et al.* A universal ternary-solvent-ink strategy toward efficient inkjet-printed perovskite quantum dot light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(10): 2107798.
- [76] HAO Y L, LIU X H, WANG Z, *et al.* Robust and reliable organic dye-embedded zinc oxide nanocomposite phosphor with a broad spectrum and high efficiency enables an eco-friendly white laser light diode [J]. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2024, 12(17): 6738-6747.
- [77] HUANG M H, CAO C S, LIU L, *et al.* Controlled synthesis of MOF-derived hollow and yolk-shell nanocages for improved water oxidation and selective ethylene glycol reformation [J]. *eScience*, 2023, 3(5): 100118.



禹珍珍(1996-),女,重庆人,博士研究生,2024年于河北大学获得硕士学位,主要从事基于碳点的电致发光器件方面的研究。

E-mail: 13212329084@163.com



李旭(1978-),男,河北石家庄人,博士,研究员,2016年于北京交通大学获得博士学位,主要从事基于发光材料及器件相关的研究。

E-mail: lixcn@hbu.edu.cn