

文章编号: 1000-7032(2024)09-1410-21

喷墨打印量子点电致发光显示关键材料与技术的 前世与今生

刘 辰¹, 魏昌庭^{1*}, 罗 鑫¹, 孙智国², 徐 勃¹, 曾海波^{1*}

(1. 南京理工大学材料科学与工程学院, 江苏省量子点显示工程研究中心, 新型显示材料与器件工信部重点实验室,
纳米光电材料研究所, 江苏南京 210094;
2. 安顺学院化学化工学院, 贵州安顺 561000)

摘要: 胶体半导体量子点因其独特的纳米级传输效应、自发光特性以及与大面积工业印刷工艺兼容的流变学属性而备受学术界和工业界的关注。喷墨打印作为一种新兴技术,有望实现新一代可印刷、大面积、高性能图案化量子点发光二极管(QLED)。然而,目前喷墨打印QLED的制备过程存在墨水配方不当造成的界面侵蚀以及成膜后发光效率降低等问题,导致其性能与旋涂器件存在较大差距。本文首先概述了量子点显示技术的基本概念及发展现状,分析了三种喷墨打印技术的分类、原理及其优缺点。然后介绍了含镉、含铅和无铅无镉三类量子点,分析了它们在喷墨打印QLED中的研究进展,接着重点介绍了利用喷墨打印实现高性能QLED的几种典型策略,最后展望了喷墨打印QLED的发展趋势和美好前景。

关键词: 量子点; 喷墨印刷; 电致发光二极管; 墨水工程; 表面界面调控

中图分类号: TN312⁺.8; TN383⁺.1; O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20240051

Historical Evolution and Current Status of Key Materials and Technologies in Inkjet-printed Quantum Dot Electroluminescent Displays

LIU Chen¹, WEI Changting^{1*}, LUO Xin¹, SUN Zhiguo², XU Bo¹, ZENG Haibo^{1*}

(1. MIIT Key Laboratory of Advanced Display Materials and Devices, Jiangsu Engineering Research Center for Quantum Dot Display, Institute of Optoelectronics & Nanomaterials, School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anshun University, Anshun 561000, China)
* Corresponding Authors, E-mail: ctwei@njust.edu.cn; zeng.haibo@njust.edu.cn

Abstract: Colloidal semiconductors have garnered significant attention in academia and industry due to their unique nanoscale transport effects, self-luminous properties, and rheological characteristics compatible with large-area industrial printing processes. Inkjet printing, as an emerging technology, is expected to usher in a new generation of printable, large-area, high-performance patterned quantum dot light-emitting diodes (QLEDs). Nonetheless, the current preparation process of inkjet-printed QLEDs faces challenges related to interfacial erosion caused by improper quantum dots (QDs) ink formulation and reduced luminescence efficiency after film formation, leading to a significant performance gap compared to spin-coated devices. This review begins by outlining the fundamental concepts and development status of QDs display technology, followed by an analysis of the classification, principles, advantages, and disadvantages of the three inkjet printing technologies. It then introduces three types of QDs containing

收稿日期: 2024-06-28; 修订日期: 2024-07-15

基金项目: 国家自然科学基金(62404104, 22279059); 江苏省自然科学基金(BK20241465); 江苏省卓越博士后计划(2023ZB844); 中国博士后面上项目(2023M731687); 江苏省国际科技合作项目(BZ2024038); 中央高校基本科研专项基金(30921011106); 贵州省教育厅高等学校科学研究项目(黔教技[2022]323)

Supported by National Natural Science Foundation of China (62404104, 22279059); Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20241465); Jiangsu Funding Program for Excellent Postdoctoral Talent (2023ZB844); China Postdoctoral Science Foundation (2023M731687); International Cooperation Program of Jiangsu Province (BZ2024038); Fundamental Research Funds for the Central Universities (30921011106); Youth Growth S&T Personnel Foundation of Guizhou Education Department (KY[2022]323)

cadmium, lead, and cadmium-free materials, analyses their research progress in inkjet-printed QLEDs, and focuses on three typical strategies for achieving high-performance QLEDs using inkjet printing. Finally, this work looks forward to the development trends and promising prospects of inkjet-printed QLEDs.

Key words: quantum dot; inkjet printing; electroluminescent light-emitting diode; ink engineering; surface/interface regulation

1 引言

美国化学家路易斯 E. 布鲁斯 (Louis E. Brus)、美籍法国-突尼斯裔化学家蒙吉 G. 巴文迪 (Moungi G. Bawendi) 和俄罗斯物理学家阿列克谢 I. 叶基莫夫 (Alexei I. Ekimov) 因“发现和合成量子点”荣获 2023 年诺贝尔化学奖。追溯半个世纪以来,显示技术几经更新换代,量子点发光二极管 (Quantum dot light emitting diode, QLED)、有机发光二极管 (Organic light emitting diode, OLED) 和微型发光二极管 (Micro light emitting diode, Micro-LED) 显示器等新型显示技术,以及其他具有低功耗、长寿命、微污染等特点的固态发光和显示器件已逐步步入商业化^[1-3]。

目前,虽然 OLED 已经进入市场,但大尺寸 OLED 面板的高昂价格和技术限制严重影响了其大规模推广。近三十年来,采用胶体量子点替代有机小分子或聚合物材料作为发光层的新型有机/无机复合量子点电致发光 (Electroluminescent, EL) 器件受到广泛关注^[4-5]。QLED 在继承了无机半导体发光二极管 (Light emitting diode, LED) 和 OLED 性能优势后,因其高能效、高显色指数、高色彩饱和度以及广视角成为近年来照明和显示技

术发展的重要方向。

印刷显示、量子点显示已被列入国家战略性新兴产业“中国制造 2025”的重点支持方向,国际显示面板龙头企业也在积极研发印刷量子点显示技术。通过开发基于溶液加工的印刷工艺,在无需掩模版、低真空环境下即可实现图案化增材制造,具有材料利用率高、成本低、制造工艺简化等优点,有望解决大尺寸显示面板制备中的弊端,正成为最有前景的大规模可扩展制备技术之一。

近年来,京东方、聚华、纳晶科技等多家公司展示了喷墨打印制备的 QLED 显示屏样机 (图 1),其中纳晶科技展示了全球首款分辨率高达 300 像素密度单位 (Pixels per inch, PPI) 的喷墨打印有源矩阵量子点发光二极管 (Active-matrix quantum dot light emitting diodes, AM-QLED) 显示屏,这意味着其 AM-QLED 技术向量产迈出了里程碑式的一步。虽然国内外研究人员在喷墨打印 QLED 方面取得了一定进展,但基于喷墨印刷制备的 QLED 器件仍存在器件性能不稳定、可靠性低、蓝光寿命短、工艺可控性差等制约因素,同时器件电学性能均匀性差、打印精度和分辨率限制等问题亟待解决。



图 1 多家国内公司展示了喷墨打印 QLED 显示屏样机。(a)广东聚华展示了 31 英寸喷墨打印 4K AM-QLED 显示屏;(b)京东方展示了 55 英寸 8K AM-QLED 显示屏;(c)纳晶科技展示了分辨率为 300 PPI 的喷墨打印 AM-QLED 显示屏
Fig.1 Several domestic companies have demonstrated inkjet-printed QLED display prototypes. (a)Guangdong Juhua Printed Display Technol. Co., Ltd. presented a 31-inch AM-QLED display screen produced using inkjet printing technology. (b)Best on Earth (BOE) Technology Group Co., Ltd. showcased a 55-inch 8K AM-QLED display manufactured with inkjet printing technology. (c)Najing Technology Co., Ltd. exhibited the 300 PPI resolution in its inkjet-printed AM-QLED display

本综述侧重于量子点印刷发光二极管发展的前世今生。首先介绍了喷墨打印技术的分类和原

理,然后概述了量子点喷墨打印 QLED 器件的研究进展,系统总结了提高打印 QLED 器件性能的

关键墨水工程和其他策略,最后讨论了喷墨打印技术在 QLED 应用中的发展和未来趋势。

2 量子点发光材料及其显示技术

半导体量子点(Quantum dots, QDs)是一种零维半导体纳米材料,由于其量子尺寸效应和量子限域效应会影响载流子的能量状态导致能级变化,这使得量子点材料在电子学和光学方面都表现出独特的性质^[6-8]:量子点的尺寸越小,材料的带隙就越大,硒化镉(Cadmium selenide, CdSe)量子点的带隙近乎涵盖了整个可见光波段^[9];高度分散的胶体量子点具有高度离散电子态和“类原子”结构,可在室温下实现 20~80 meV 的窄线宽(发射光谱的半高全宽, Full width at half maximum, FWHM)^[10];胶体量子点能够实现接近 100% 的光致量子产率(Photo-luminescence quantum yield, PLQY)。

目前,可用于红绿蓝(Red green blue, RGB)三基色显示的发光量子点材料体系可分为以下三类:含镉 CdSe 体系、含铅钙钛矿体系和无镉磷化铟(Indium phosphide, InP)体系。此外,还有一类无镉硒化锌(Zinc selenide, ZnSe)体系,其光谱通常在蓝绿光范围内,无法覆盖整个可见光谱。但它可利用其独特的光学和电学特性应用于光电器件中^[11],很好地弥补 InP 量子点在蓝光波段效率较低的主要缺点,具有广泛的应用研究价值。然而,目前对 ZnSe 量子点喷墨打印的研究较少,因此本文以无镉无铅的典型 InP 量子点为主,介绍其喷

墨打印的相关研究进展。

值得注意的是, CdSe 含有重金属镉,属于欧盟 RoHS 标准限制的一类致癌物质,相关研究需要关注环境保护和可持续发展方面。然而, CdSe 作为一种胶体半导体量子点发光材料,在光电功能材料和器件的应用中具有带隙可调、色彩饱和度高、化学稳定性强等诸多优势。此外,目前 CdSe 量子点材料的合成方法已经成熟,这使得 CdSe 发光 QDs 能够在显示器件中实现鲜艳、高分辨率的图像显示。

近年来,铅卤钙钛矿 $APbX_3$ ($A = CH_3NH_3, CH_3NH_2, Cs$; $X = Cl, Br, I$) 量子点材料因其合成方法简单、溶液相容性好、发光量子效率高(PLQY 高达 100%)、色纯度高、色域宽(色彩覆盖率高达美国国家电视标准委员会(National television standards committee, NTSC)规定的 150%)而得到迅速发展。这些优势使得钙钛矿量子点在下一代超高清显示器和平板照明产品中大有可为,并引起了光电材料和器件研究人员的广泛关注^[12-13]。与含镉 QDs 材料和含铅 QDs 材料相比,无镉 QDs 材料具有色纯度高、光学性能好的优点。最重要的是它的环保性在满足显示器件高质量、高性能要求的同时,还能降低环境污染的风险。图 2 总结了上述三种量子点的基本光学特性,如半高全宽、发光光谱范围和稳定性。这些发光特性将使量子点为显示领域带来新的突破和创新,使其成为显示应用的理想选择^[17]。

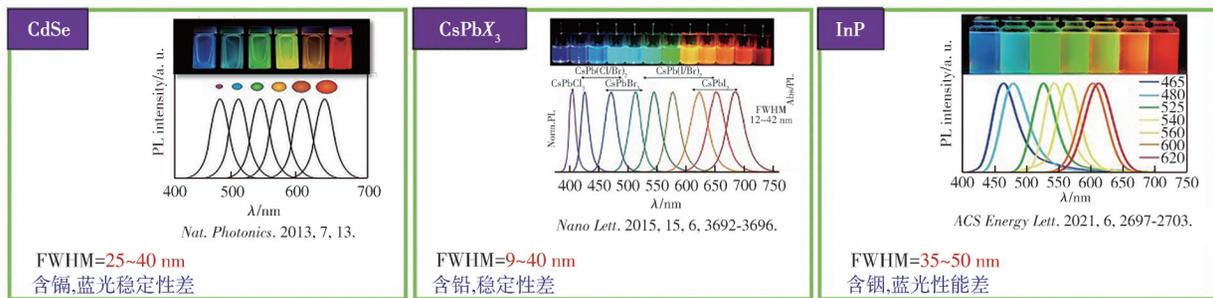


图 2 三种典型 CdSe、CsPbX₃ 和 InP 量子点在紫外照射下的胶体溶液发光照片、具有代表性的光致发光(Photoluminescence, PL)光谱范围和各自的 FWHM 范围值^[14-16]

Fig.2 Photographs of the PL luminescence of colloidal solution under ultraviolet light irradiation, along with representative photoluminescence spectral ranges, and the corresponding FWHM values of three typical types of QDs: CdSe-based, CsPbX₃-based and InP-based^[14-16]

显示在数字时代意义重大,它使信息的视觉呈现、创意表达以及互动交流得到增强,而随着科技的发展,显示技术也将不断推动数字时代的进步与创新。量子点可以通过调节尺寸和组成实现

对发射光谱的精确控制,具有发光光谱窄、发光效率高、使用寿命长、毒性低、可溶性和可加工性好等特点。上述优势使得量子点在显示领域具有广泛的应用前景,也被视为突破 LED 技术天花板的

革命性一步,但同时也面临着技术不成熟的现状^[18-19]。

量子点显示技术主要分为光致发光和电致发光两个阶段。目前市场上的量子点显示器属于光致发光,必须在外部光源的激发下发光。直接利用量子点的自发光特性实现电致发光显示,可以获得电致发光极窄的光谱和极高的色纯度^[20]。虽然量子点电致发光技术也在不断研究中,但大规模商业化的电致发光量子点显示器尚未问世^[21-23]。量子点材料在显示技术中的应用可分为采用量子点增强膜(Quantum dot enhancement film, QDEF)

的液晶显示(Liquid crystal display, LCD)技术、配备量子点彩色滤光片的LCD技术(Quantum dot color filter LCD, QDCF-LCD)、QDCF-OLED技术、复合OLED/QLED显示技术,最终目标是基于QLED的全喷墨打印的RGB显示器^[20],与之相关的显示行业主流的量子点显示技术及其发展过程如图3所示。上述显示技术的发展历程表明,LCD、OLED、量子点背光显示与主动显示技术和Micro-LED虚拟现实等新兴技术的发展,推动了显示器在分辨率、柔性、能效、色彩表现和可靠性方面的不断改进。

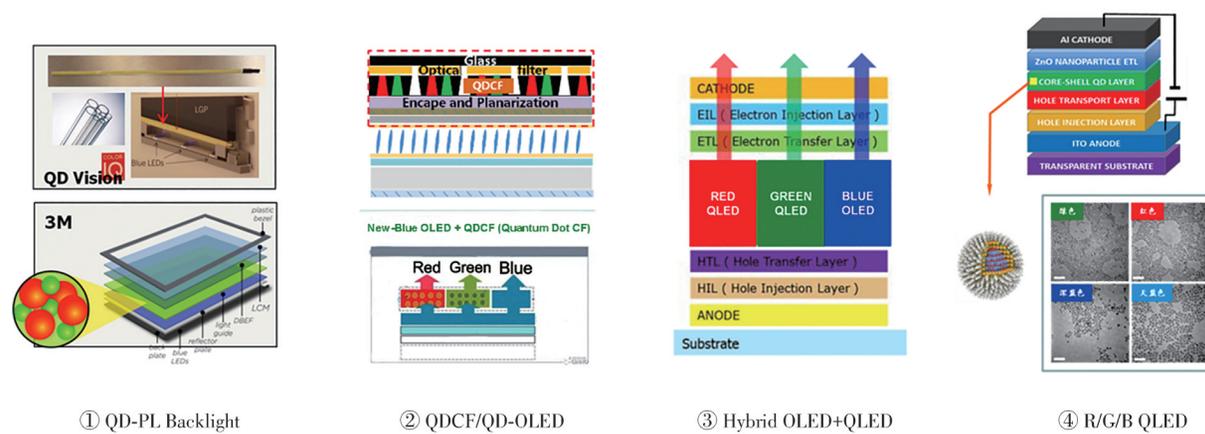


图3 显示器行业已开发出的四大主流量子点显示技术^[20]

Fig.3 Four mainstream quantum dot display technologies have been developed in the display industry^[20]

3 喷墨印刷技术

3.1 喷墨打印方法及其工作原理

喷墨打印机有多种产生液滴的方法,其中最常见的是连续式喷墨(Continue ink jet, CIJ)和按需式喷墨(Definition of done, DOD)^[24]。连续式喷墨是指对墨水施加外部压力,使其通过液柱从喷嘴中连续挤出,并在表面张力的作用下分解成均匀的墨滴^[25-26]。与连续式喷墨不同,按需式喷墨打印只在需要时才将墨滴从喷嘴中喷出,并根据软件输入的图案直接将墨滴附着在承印物上进行打印,从而大大节约了成本,而且液滴尺寸更小、精度更高^[26-27]。常见的按需式喷墨打印技术可细分为压电式喷墨打印技术和热发泡喷墨打印技术(图4)^[28]。

如图4(a)所示,热发泡喷墨打印技术依靠热脉冲产生墨滴,打印时,喷嘴附近的温度迅速升高到墨水的沸点,与加热板直接接触的墨水变成气泡,最终充满墨腔,成为墨水从喷嘴喷出的动力,然后墨滴被喷射到承印物上,形成所需的图案。

然而,这种喷墨打印方法容易造成墨滴飞溅,而且由于墨水在打印过程中需要加热,墨水的流变和光电特性也容易受到影响。压电式喷墨打印技术是利用压电脉冲对压电材料进行挤压、弯曲和推动,使墨室壁发生形变并产生墨滴,如图4(b)所示。这种工作特性使其具有精度高、稳定性好、响应速度快等优点,因此这种方式在喷墨打印中的应用也相对较多。下文涉及的喷墨打印技术和喷墨打印QLED相关研究进展均为压电式喷墨打印,除非另有说明。

与上述两种传统喷墨打印技术不同,为了不受喷嘴决定墨滴大小的限制而实现高分辨打印,研究人员设计了电流体喷墨打印(Electro-hydrodynamics, EHD),它依靠电场产生的静电力克服表面张力,将墨水从喷嘴喷射到指定位置(图4(c))^[28]。由于使用了内径很小的喷嘴,这种方法可以实现精准聚焦,制备出高分辨率的打印薄膜^[29-30]。目前,EHD技术通常用于制备全彩光致发光薄膜,例如在构建高分辨率喷墨打印量子点

光学阵列^[31]和 Micro-LED 量子点色转换膜方面取得的突破^[32]。但也存在很多问题,如量子点的分散性容易降低,喷嘴极易被团聚的墨水颗粒堵塞,导致打印质量下降,甚至无法正常喷印。此外,

EHD 打印的打印速度相对较慢,打印成本较高,而且需要 1 000 ~ 2 000 V 的超高电压,导致部分喷墨打印机的打印质量不稳定。表 1 总结了不同喷墨印刷技术的优缺点。

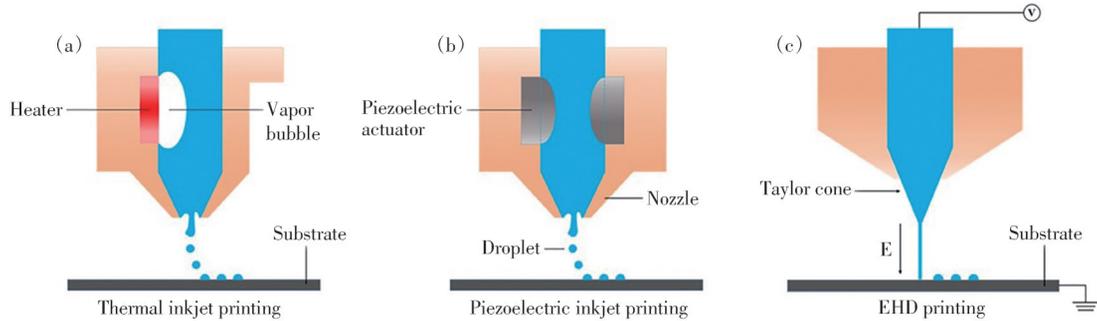


图 4 三种主流喷墨打印方法及其喷墨印刷示意图。(a)热发泡式喷墨打印;(b)压电式喷墨打印;(c)电流体喷墨打印^[28]

Fig.4 Three mainstream inkjet printing methods and their inkjet printing schematics. (a)Thermal inkjet printing. (b)Piezoelectric inkjet printing. (c)EHD printing^[28]

表 1 三种不同喷墨印刷技术的优缺点概述

Tab.1 An overview of the advantages and disadvantages of three distinct inkjet printing technologies

打印技术	优点	缺点
热发泡式喷墨打印	高分辨率	墨水稳定性差
	色彩鲜艳	对打印介质要求高
	媒介适应性强	打印速度慢
压电式喷墨打印	打印速度快	分辨率低
	媒介适应性强	墨水颗粒大,图像模糊
	颜色细腻丰富	能耗大
电流体喷墨打印	可高速连续打印	对墨水性能要求较高
	颜色可快速切换	打印速度较慢
可实现高质量图像打印		对承印基底要求较高

3.2 喷墨打印量子点墨水调控及其流体理论

作为制备均匀薄膜的第一步,量子点从喷嘴中有效喷射是一个复杂的过程。目前公认墨水的喷射过程主要由以下三个无量纲参数控制:

(1) 雷诺数(Re)——表征粘性影响的相似准则数,表示流体惯性力和粘性力的比值:

$$Re = \frac{v\rho a}{\eta}, \quad (1)$$

(2) 韦伯数(We)——表征表面张力影响的相似准则数,表示流体惯性力和表面张力效应的比值:

$$We = v^2 \rho a / \gamma, \quad (2)$$

(3) 奥内佐格数(Oh):

$$Oh = \sqrt{We / Re} = \eta / (\gamma \rho a)^{1/2}, \quad (3)$$

其中 ρ 、 η 和 γ 分别是打印墨水的密度、粘度和表面张力, v 为打印墨水的出墨速度, a 为喷嘴直径。

墨水的粘度、表面张力和出墨速度是墨水调配理论的关键参数。

最早对出墨过程进行研究的是 Fromm,他提出了奥内佐格数(Oh)来描述墨滴的流变特性,并用 Oh 的倒数 Z 来衡量出墨状态,得出了当 $Z > 2$ 时出墨稳定的结论^[33]。随后,Reis和Derby改进优化了条件,提出墨水在 $10 > Z > 1$ 时可稳定出墨(图5)^[34]。经过后续研究, Z 值进一步限制在 $4 \sim 14$ 之间^[35]。墨滴喷射速率也是影响墨水喷射过程的一个参数,因为只有当墨滴的喷射速率能够克服喷嘴处液体/空气界面的表面张力所产生的阻力时,墨滴才能从喷嘴中喷出^[36]。

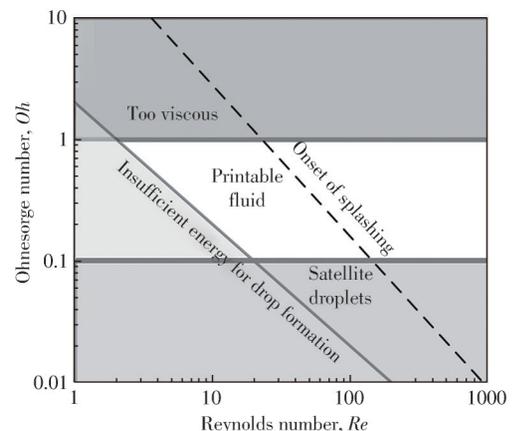


图 5 按需喷墨系统中墨水稳定运行的运行机制,以 Re - Oh 关系表示墨水可印刷性示意图^[34]

Fig.5 The operating mechanism of stable ink operation in an on-demand inkjet system, along with a schematic diagram depicting ink printability in terms of the Re - Oh relationship^[34]

喷墨打印技术包括:精细调配墨水,优化喷墨波形,控制溶剂挥发等。墨水开发需要选择合适的材料,调节其尺寸、形状和表面状态等,以获得所需的光电性能和发光峰位,同时还需选择合适的溶剂和添加剂,以保持墨水的稳定性和适印性。喷墨波形是控制喷嘴工作时驱动墨水喷射波形的信号。对于量子点喷墨打印技术而言,优化喷墨波形是实现稳定喷墨的前提条件,也是实现后续高分辨率和高质量打印薄膜的关键因素。调整喷墨波形参数可以精确控制量子点墨水的喷射过程;同时量子点墨水中的溶剂可能会在打印过程中挥发,从而导致墨水浓度变化、发光颜色偏移、打印薄膜厚度不一致等问题。因此,有必要控制溶剂挥发,以保持墨水浓度和打印质量的稳定。常用的控制方法包括调整溶剂蒸发速度、控制喷嘴温度和环境湿度。

通常情况下,无论喷墨波形如何调整,溶剂选择不当都无法产生均匀的薄膜,最明显的原因是存在“咖啡环”效应^[34]。“咖啡环效应”是指在液滴干燥过程中形成的一种特殊的环状沉积图案。当液滴中含有悬浮颗粒或溶解物时,随着溶剂从液滴表面蒸发,液滴边缘的颗粒或溶解物会被带到液滴外围,形成由颗粒或溶解物组成的环状沉积区域。目前,抑制“咖啡环”效应最有效的方法是充分利用马兰戈尼(Marangoni)效应^[37]。在液滴薄膜干燥过程中,还存在由表面张力差引起的自外向内的马兰戈尼流,这是由于液滴边缘和中心的浓度或温度差引起的表面张力差,导致溶液从表面张力低的区域流向表面张力高的区域。然而,在单一溶剂中形成的马兰戈尼流一般较弱,不足以完全消除“咖啡环”效应。因此,在设计喷墨打印墨水体系的过程中,通常采用混合溶剂策略来增大马兰戈尼流以抑制“咖啡环”,从而获得厚度均匀的打印薄膜。

因此,选择合适的溶剂组分,利用 Marangoni 效应等来抑制“咖啡环”效应;调整承印基底表面能,提高印刷量子点墨水在承印物上的润湿性,促进墨水的均匀铺展与成膜;探索可打印量子点墨水的有效打印方案,研究成膜堆积形态的演变规律,建立相应的溶剂挥发与成膜模型;将成为喷墨打印量子点墨水成膜控制的重点。

4 喷墨印刷 QLED 的发展历程

喷墨打印技术是一种用于增材制造的非接

触、无掩膜、图案化薄膜沉积技术。最初,国内外学者首先研究的是高分子发光材料墨水配方和印刷高分子发光二极管电致发光器件^[38]。随着镉基量子点合成工艺的进一步成熟^[14,18],研究人员相继认识到量子点在印刷 QLED 领域的潜力,并持续投入研究,极大地推动了大尺寸量子点 QLED 显示技术的发展。

4.1 镉基量子点

经过多年的研究,镉基量子点已经具备了优异的发光性能和稳定性,合成和器件加工工艺也相对成熟。目前,基于镉基量子点旋涂制备的红、绿、蓝色 QLED 器件的外量子效率(External quantum efficiency, EQE)分别达到 35.60%^[39]、28.7%^[40]和 21.90%^[40],已能初步满足高清 QLED 对器件性能的需求。接下来,研究的重点是镉基 QLED 器件稳定性和高分辨镉基 QLED 图案化集成技术^[41]。当然,喷墨打印是发展高分辨镉基量子点多色显示技术的首选,这将推动整个喷墨印刷 QLED 领域的快速发展。

4.1.1 优化量子点墨水配方

早在 2009 年,美国亚利桑那州立大学 Haverinen 等首次利用喷墨打印技术制备了红色镉基量子点发光层,并最终获得了最大发光亮度为 150.00 cd·m⁻²、最大 EQE 为 0.19% 的 QLED 器件^[42]。他们使用氯苯作为量子点墨水,但氯苯对下层聚[双(4-苯基)(4-丁基苯基)胺](Poly[N,N'-(4-butylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine, Poly-TPD)空穴传输层的溶解作用导致器件电致发光谱中出现空穴传输层发光峰和发光不均匀等问题。随后,2016 年,韩国首尔国立大学 Lee 教授团队利用喷墨打印技术,在旋涂有氧化锌层的基底上使用单一甲苯镉基墨水制备了红光量子点 QLED 像素阵列,获得了最大发光亮度为 2 500.00 cd·m⁻² 的 QLED 器件(图 6(a))^[43]。

随后,Haverinen 教授团队进一步优化了墨水配方,首次采用甲苯:二氯苯 1:1 的二元溶剂体系作为量子点墨水的溶剂,实现了红、绿、蓝 QLED 器件的喷墨打印制备,相应的 EQE 分别为 0.23%、0.15% 和 0.10%。然而,界面侵蚀问题依然存在,导致器件的发光峰中也存在严重的传输层寄生发光峰^[44]。

为了使量子点墨水均匀成膜,2016 年,华南理工大学彭俊彪教授团队采用由环己基苯和 1,2-

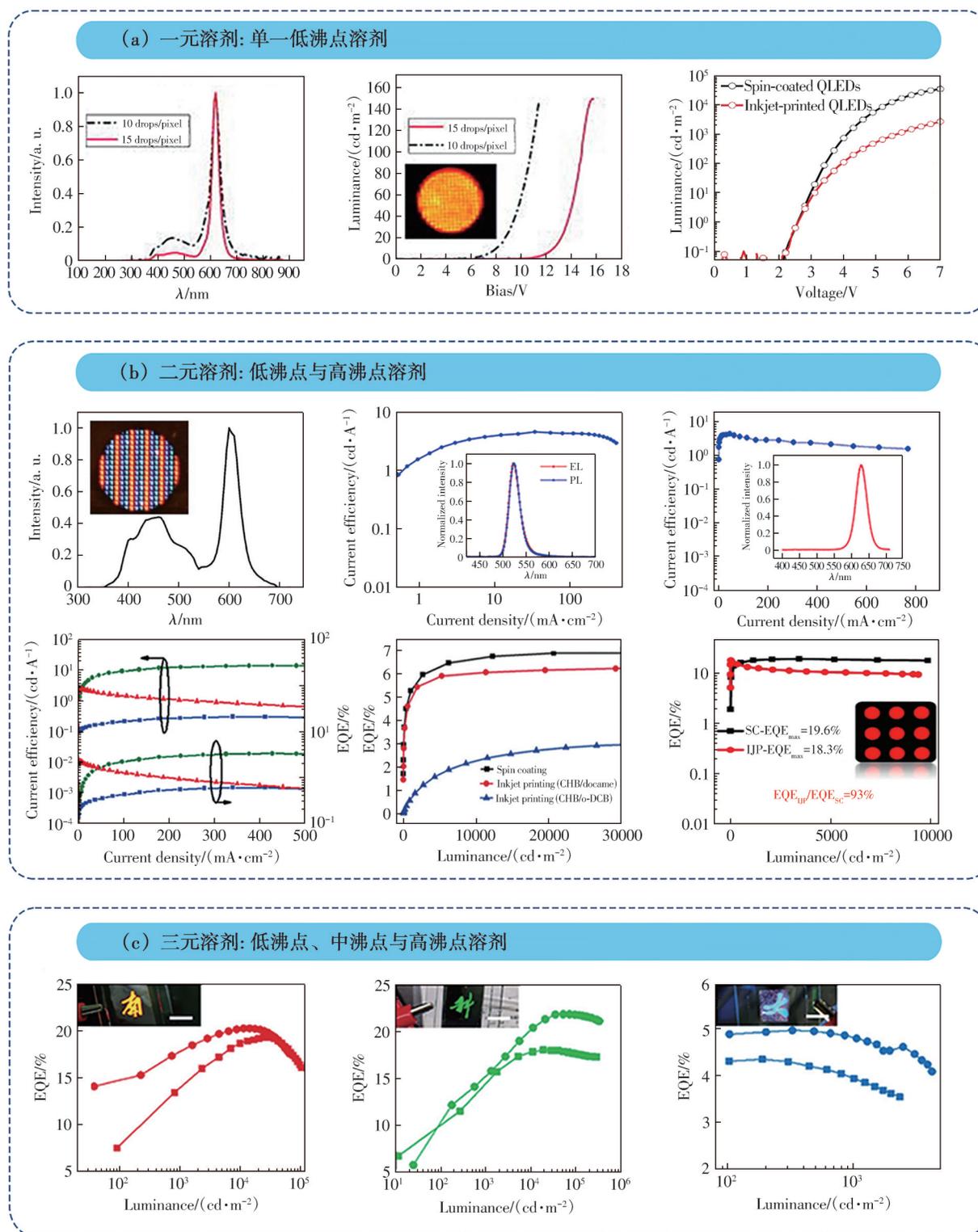


图6 与镉基量子点墨水配方调配有关的研究进展。(a)使用单一溶剂进行喷墨打印制备的QLED器件及其相应的性能曲线^[42-43]; (b)使用二元溶剂体系进行喷墨打印制备的QLED器件及其相应的性能曲线^[44-48]; (c)使用三元溶剂体系进行喷墨印刷制备的RGB三色QLED器件的EQE-亮度曲线,插图为RGB电致发光图案^[50]

Fig.6 Research advances related to the formulation blending of Cd-based QDs inks. (a) QLED devices prepared by inkjet printing using a single solvent and their corresponding performance curves^[42-43]. (b) QLED devices prepared by inkjet printing using a binary solvent system and their corresponding performance curves^[44-48]. (c) RGB three-color QLEDs prepared by inkjet printing using a ternary solvent system, with devices featuring EQE-luminance curves, and the inset showing the RGB electroluminescence pattern^[50]

二氯苯组成的二元溶剂作为量子点墨水。该墨水的高粘度和低挥发性可以降低毛细向外的流速,从而抑制咖啡环效应,并通过在聚乙烯亚胺修饰的 ZnO 基底上喷墨打印绿色量子点墨水,获得最大亮度为 $12\ 000.00\ \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 、最大 EQE 为 1.10% 的倒置 QLED 器件^[45]。2017年,福州大学李福山教授团队采用环己基苯与正癸烷混合的二元溶剂体系作为红光量子点墨水配方,在 Poly-TPD 基底上喷墨打印出均匀的薄膜,无咖啡环现象,进而打印出 EQE 为 1.34% 的 QLED 器件^[46]。同年,彭俊彪教授团队配制了高粘度、低挥发性的环己基苯和 1,2-二氯苯二元墨水体系,通过喷墨打印获得了平整均匀的量子点和氧化锌纳米颗粒薄膜,并成功获得了红、绿、蓝三色 EQE 分别为 2.24%、3.31% 和 0.60% 的倒置 QLED 和 AM-QLED 显示^[47]。

为了进一步研究量子点墨水溶剂对传输层界面的影响,中科院苏州纳米技术与纳米仿生研究所苏文明研究员团队于 2019 年开展了一项研究。他们发现尽管环己基苯/正癸烷和环己基苯/邻二氯苯两种量子点墨水配方都具有良好的成膜性能,但只有使用环己基苯/正癸烷墨水溶剂才不会侵蚀聚乙烯咔唑(Polyvinylcarbazole, PVK)空穴传输层,使用该配方打印的绿色 QLED 的最大 EQE 为 6.30%^[48]。

2020年,该团队报道了一种新型环保的二元溶剂体系,即体积比为 7:3 的萘烷和正十三烷混合墨水溶剂可以在聚[(9,9-二正辛基芴基-2,7-二基)-alt-(4,4'-(N-(4-正丁基)苯基)-二苯胺)](Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-(4,4'-(N-(4-butylphenyl), TFB)上喷墨打印红色量子点,实现无咖啡环的高质量量子点薄膜,最终制备的喷墨打印红色 QLED 的 EQE 高达 18.30%,达到旋涂 QLED 的 93%(图 6(b))^[49]。

2021年,南方科技大学孙小卫教授团队报道了一种由正辛烷、1-环己基乙醇和乙酸正丁酯组成的三元墨水体系,避免了苯类溶剂对空穴传输层 TFB 的侵蚀问题。随后,采用三段式梯度真空后处理(Gradient vacuum post-treatment, GVP)方法去除打印量子点湿膜中的溶剂,进一步提高了印刷量子点层的薄膜质量,大大增强了喷墨打印 QLED 的稳定性,获得的红、绿、蓝打印 QLED T_{50} 寿命分别达到 $25\ 178\ \text{h}@1\ 000\ \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $20\ 655\ \text{h}@1\ 000\ \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $46\ \text{h}@100\ \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$,最大 EQE 分别为

19.30%、18.00% 和 4.40%(图 6(c))^[50]。

上述研究过程主要是对镉基量子点墨水配方的改进,经历了从单功能一元溶剂墨水到三元溶剂多功能墨水的发展,可有效提高喷墨打印量子点薄膜的质量。因此,后续研究可继续探索开发分散性好、打印适用性强的高质量量子点墨水,并将这一技术不断推向实际应用。

4.1.2 量子点合成及其薄膜调控

量子点尺寸小,在打印过程中容易聚集成团或堆积,对环境敏感,其表界面缺陷也会影响电荷的有效注入和传输,因此有必要研究喷墨打印量子点的配体工程。2020年,TCL工业研究院钱磊研究员团队采用双离子钝化策略,同时钝化量子点表面的阴离子和阳离子,以减少陷阱态。其中,基于 $\text{Zn}(\text{OA})_2$ -QDs 的喷墨打印 QLED 表现出 16.60% 的外量子效率和 172.10 万小时的 T_{50} 寿命,性能满足工业应用的基本要求(图 7(a))^[51]。

同年,南方科技大学孙小卫教授团队通过调整 ZnS 壳层的厚度,改善了量子点的光致发光性能,同时加深了量子点价带的位置,进而提高了空穴注入能力,抑制了缺陷引起的非辐射过程,最终获得了 EQE 为 21.00% 的喷墨打印绿色 QLED (图 7(b))^[52]。

南京理工大学魏昌庭博士等于 2023 年首次报道了一种用于改善 QDs 薄膜取向质量的压力辅助热退火(Pressure-assisted thermal annealing, PTA)策略。该策略采用了定制的三元溶剂配方(萘烷:正十三烷:正壬烷=7:2:2)。在 PTA 过程中,饱和蒸气压较高的溶剂(正壬烷和萘烷)会在真空的吸力作用下沿垂直方向快速抽出和蒸发,从而防止量子点颗粒的迁移和聚集,使量子点在薄膜内的分布更加可控和均匀。用这种方法制备的量子点薄膜具有有序堆叠、低表面粗糙度、高光致发光和优异的电荷传输性能,用于喷墨打印的红色和绿色 QLED 性能均打破了纪录, EQE 分别为 23.08% 和 22.43%(图 7(c))^[53]。

4.1.3 有机电荷传输层调控

有关喷墨打印镉基 QLED 的研究大多集中于上述墨水配方的改进、量子点核壳结构与配体的调控以及后处理退火工艺的改进。相比之下,通常在实现载流子注入平衡和获得高效 QLED 器件方面发挥重要作用的界面材料的开发亟待深入研究。同时,要求下层功能界面对上层墨水溶剂具

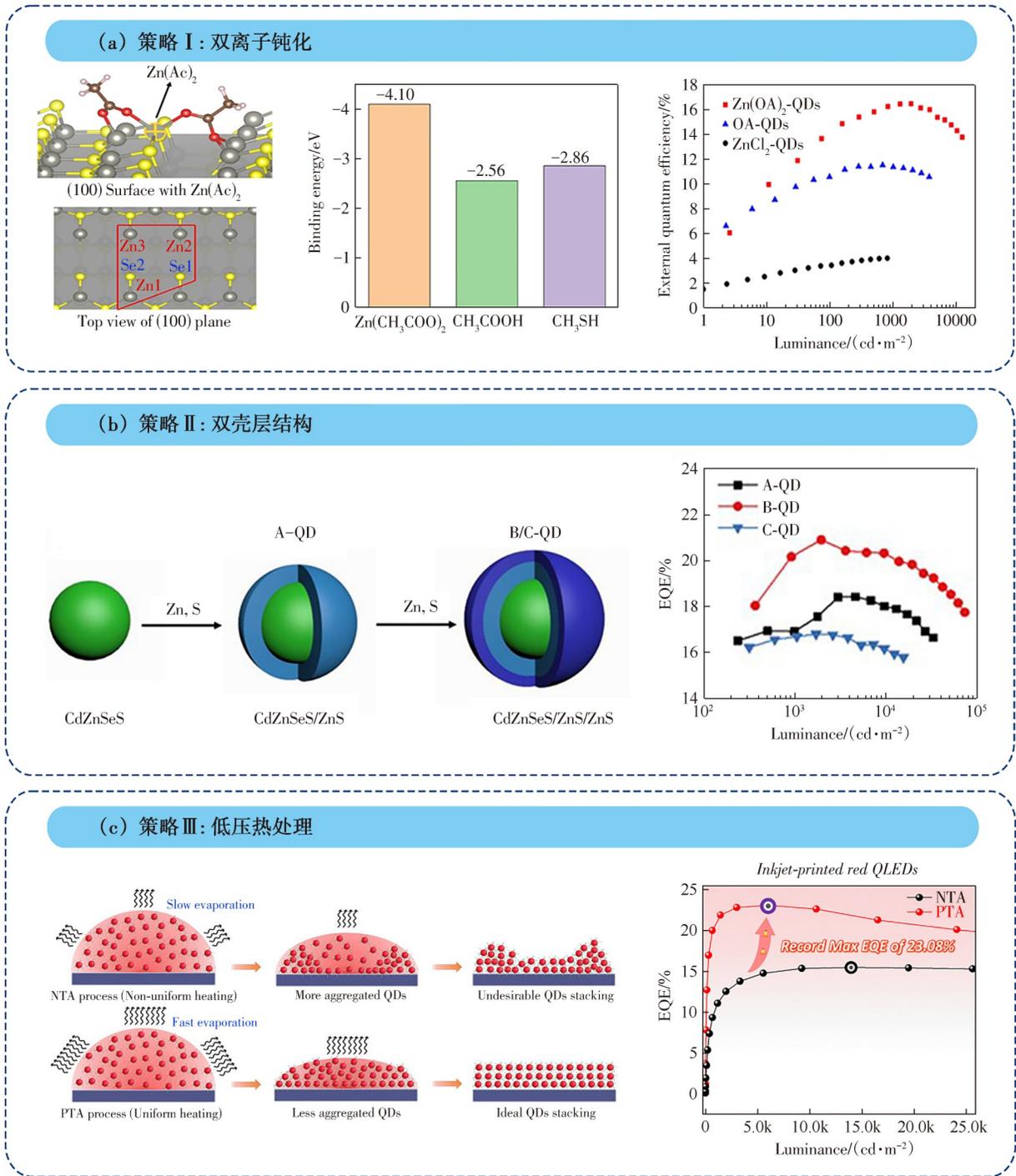


图7 采用以下三种策略实现高性能喷墨打印镉基 QLED。(a)策略 I: 双离子钝化 $Zn(Ac)_2$ 和 $ZnSe$ (100) 表面的键合构型、三种不同配体在 (100) $ZnSe$ 表面的结合能以及采用三种不同配体合成量子点的喷墨打印红色 QLED 器件的亮度-EQE 特性曲线^[51]; (b)策略 II: 三种 A/B/C-QDs 的壳层厚度结构示意图和三种量子点喷墨印刷绿色 QLED 的 EQE-亮度特性曲线^[52]; (c)策略 III: 常规热退火 (Normal thermal annealing, NTA) 和 PTA 过程下量子点薄膜可能的热退火机制示意图, 以及喷墨印刷 QLED 器件的 EQE-亮度特性曲线^[53]

Fig.7 Realizing high-performance inkjet-printed Cd-based QLEDs by employing the following three strategies. (a) Strategy I: bonding configurations of bi-ionic passivated $Zn(Ac)_2$ and $ZnSe$ (100) surfaces, binding energies of three different ligands on the (100) $ZnSe$ surface, and the luminance-EQE characteristic curves of inkjet-printed devices red QLED devices employing quantum dots synthesized with the three different ligands^[51]. (b) Strategy II: schematic diagram illustrating the shell thickness structure of the three types of A/B/C-QDs and the luminance-EQE characteristics curves of inkjet-printed green QLEDs utilizing these three types of QDs^[52]. (c) Strategy III: Schematic diagrams illustrating the proposed mechanism of thermal annealing of the QDs thin film under NTA and PTA conditions, the luminance-EQE characteristics curves of inkjet-printed red QLEDs^[53]

有良好的耐溶剂性,以避免界面溶解导致器件出现漏电流和寄生传输层发光峰。

TFB作为一种具有高空穴迁移率的空穴传输材料被广泛应用于镉基QLED,但其HOMO能级低、不耐苯类溶剂等缺点限制了其在喷墨打印QLED中的发展。2019年,中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所苏文明研究员团队报道了一种交联小分子空穴传输材料-4,4-双(3-乙炔基-9H-咔唑-9-基)-1,1'-联苯(简称CBP-V),具有深HOMO能级(-6.20 eV),经交联后具有100%的耐溶剂性,其空穴传输能力优于PVK材料。通过喷墨打印空穴传输层和量子点层制备的双层喷墨打印红色QLED器件的最大EQE为11.60%,而单层喷墨打印量子点器件和单层喷墨打印CBP-V器件的性能分别为12.00%和11.40%(图8(a))^[54]。同年,该团队熊雪莹等以环己基苯与茛满混合作为红光量子点墨水的溶剂,比较了基于PVK、TFB和Poly-TPD三种类型空穴传输层的喷墨打印QLED器件,其中PVK层具有最优异的表面润湿性和耐溶剂性,基于PVK层制备的喷墨打印红光QLED器件的最大EQE达到了17.00%(图8(a))^[55]。同年,该研究团队将TFB和交联小分子CBP-V作为混合空穴传输层引入喷墨打印的红色QLED中,混合薄膜表现出高迁移率、良好的耐溶剂性和热稳定性,提高了器件中电子和空穴的复合效率,制备的喷墨打印红光QLED器件最大EQE达到16.90%(图8(b))^[56]。

在实际器件制备过程中,耐溶剂混合型空穴传输层的制备需要使用大量的可交联空穴传输材料,而混合比例会影响空穴传输层的传输能力,从而增加了器件制备的复杂性与不确定性。因此,开发新型非混合交联材料以及交联方法也是进一步发展的重要思路。2020年,上海交通大学张清教授等报道了一种新型光交联TFB,交联基团直接附着在聚合物链上,只需少量交联基团就能获得具有高耐溶剂性、平滑表面形貌和高载流子迁移率的交联薄膜,基于这种交联HTLs的喷墨打印红色QLED器件的最大EQE为18.10%^[57]。

此外,开发基于TFB重复单元的小分子可交联空穴传输材料也是下一步改进策略的重要选择。2022年,东南大学李青教授团队设计合成了新型可交联4,4'-(9,9-二甲基-9H-芴-2,7-二基)双(N-苯基-N-(4-乙炔基苯基)苯胺)(FLTA-V),并使

用与TFB的质量比1:2的混合薄膜作为空穴传输层,形成网络结构,将TFB分子限制在网络中。上述共混特性增强了分子间的相互作用,促进了电荷传输,进而使喷墨打印蓝色QLED的最大EQE达到6.82%(图8(b))^[58]。

随着材料体系的开发以及器件制造工艺与工程学的快速发展,电荷传输层调控策略已显著提高了实验室中QLED器件的性能。上述介绍的重点是空穴层调控,而以下改进则是通过电子传输层的界面工程实现的。2023年,李青教授等报道了一种利用可交联有机电子传输材料(TV-TmPY和TV-T2T)作为电子调控层(Electron regulation layers, ERL)制备倒置QD-LED的策略,引入的新交联层可有效解决ZnO界面缺陷问题,增强界面接触以降低漏电流。其中TV-T2T为ERL时表现出更好的性能提升,其喷墨打印红、绿、蓝QLED的EQE分别达到18.40%、13.30%和5.60%(图8(c))^[59]。表2总结了喷墨打印的红色、绿色和蓝色镉基QLED器件的相关性能参数。

通过优化量子点墨水配方,上述工作抑制了喷墨打印量子点薄膜中的“咖啡环”效应和大量缺陷,极大地推动了QLED技术的发展。同时,新型界面传输和钝化材料的开发为未来高性能喷墨打印QLED的高重现性提供了重要思路。通过制备低缺陷密度量子点薄膜来进一步探索高稳定性喷墨打印QLED,也为未来的工业应用奠定了基础。有效结合上述理念与策略将是实现高效、稳定的喷墨打印QLED的重要途径。

4.2 钙钛矿量子点

与镉基量子点相比,使用钙钛矿量子点进行喷墨打印具有更好的环境友好性,以及优异的光电性能^[60-61]、可扩展性^[62]和广泛的应用多样性^[63]。目前,基于钙钛矿量子点旋涂制备的红、绿、蓝色QLED器件的EQE分别达到28.5%^[64]、29.40%^[65]和23.5%^[66]。这使得钙钛矿量子点相关的喷墨打印技术成为一种非常有前景的研究方向。

4.2.1 优化量子点墨水配方

开发高质量的量子点墨水是推进钙钛矿量子点(Perovskite quantum dots, PeQDs)喷墨打印的关键一步。2020年,华南理工大学彭俊彪教授团队提出使用正辛烷与正十二烷组成的二元溶剂墨水,并在量子点纯化过程中引入微量长链配体油胺,改善了PeQDs在溶剂中的分散性,获得稳定

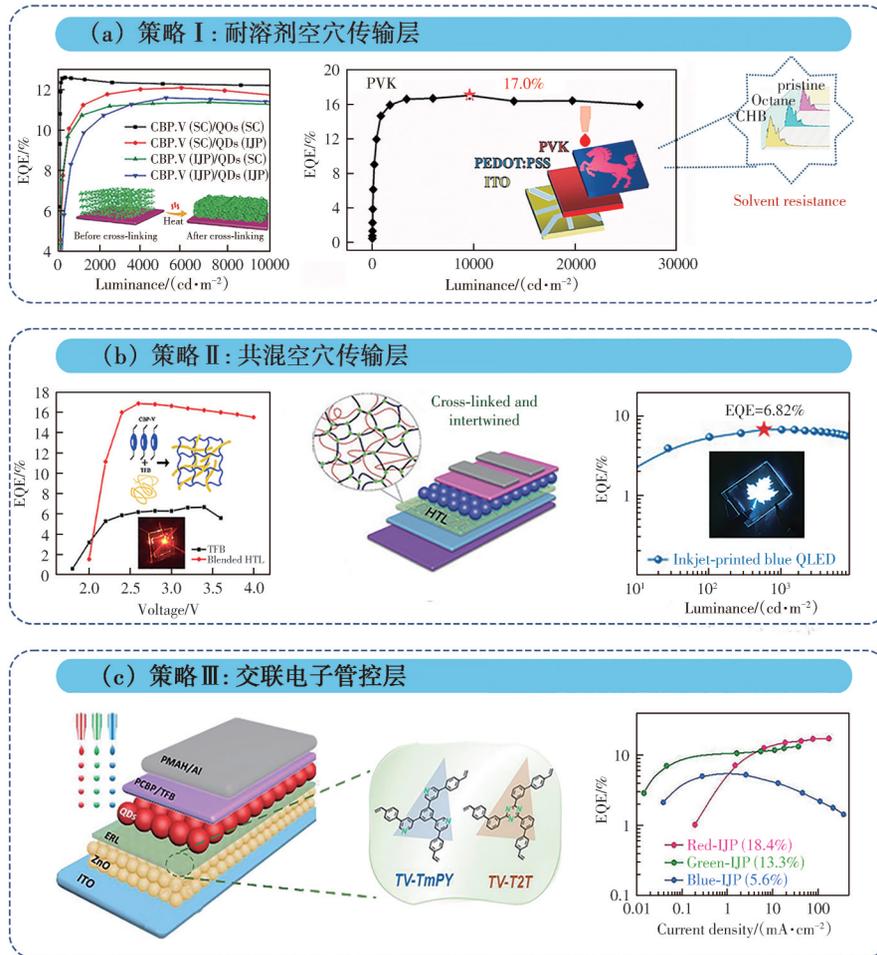


图 8 实现高性能喷墨打印镉基 QLED 三种有机电荷传输层调控策略。(a)策略 I:以交联 CBP-V 薄膜为空穴传输层的喷墨打印红色 QLED 的 EQE-亮度特性曲线,插图为形成热交联网络示意图^[54];以空穴传输材料 PVK 为底层基底的喷墨打印红色 QLED 的 EQE-亮度特性曲线,插图为 PVK 薄膜在润洗前、辛烷润洗后、环己基苯润洗后的紫外吸收光谱^[55]。(b)策略 II:采用纯 TFB 空穴传输层以及与 CBP-V 混合的 TFB 喷墨打印的红色 QLED 的 EQE-亮度特性曲线,下方插图 of 喷墨打印混合空穴传输层的电致发光器件的发光照片,中间插图 of 混合后空穴传输层材料(Hole transporting materials, HTM)交联过程示意图^[56];QLED 器件结构和混合后的 HTM 交联缠绕示意图,喷墨打印的蓝色 QLED 的 EQE-亮度特性曲线,插图为在 4.2 V 的驱动电压下打印带有枫叶图案的 QLED 发光照片^[58]。(c)策略 III:倒置 QLED 结构示意图以及用作电子调控层的 TV-TmPY 和 TV-T2T 的化学结构式,喷墨打印制备的 RGB QLED 的 EQE-电流密度特性曲线^[59]

Fig.8 Realizing high-performance inkjet-printed Cd-based QLEDs by utilizing three organic charge transport layer regulation strategies. (a)Strategy I: The EQE-luminance characteristics curves of inkjet-printed devices red QLEDs with cross-linked CBP-V film as the hole transport layer, with an inset depicting a schematic of the formation of a thermally cross-linked network^[54]; the EQE-luminance characteristic curves of inkjet-printed red QLEDs with the hole-transporting material PVK as the underlying layer, with an inset showing the PVK film before rinsing, after *n*-octane rinsing, and after cyclohexylbenzene rinsing recorded with UV absorption spectra^[55]. (b)Strategy II: The EQE-luminance characteristics curves of inkjet-printed red QLEDs using a pure TFB hole transport layer and TFB mixed with CBP-V, with an inset below showing the EL picture of an inkjet-printed device with a mixed hole transport layer, and an inset in the middle illustrating the crosslinking process of the blended HTL^[56]; schematic diagram of the QLED device structure and the schematic of the crosslinking and intertwining process of the blended HTL, and the EQE-luminance characteristics curves of inkjet-printed blue QLEDs, with an inset showing a photograph of an inkjet-printed QLED printed with a maple leaf at a driving voltage of 4.2 V^[58]. (c)Strategy III: Schematic of the inverted QLED structure, the chemical structural formula of TV-TmPY and TV-T2T employed as an electron regulation layer, and the EQE-current density characteristics curves of inkjet-printed RGB QLED based on TV-T2T^[59]

表2 喷墨打印制备的红、绿和蓝镉基 QLED 器件性能关键参数汇总

Tab. 2 Summary of key parameters for the performance of red, green, blue, and inkjet-printed Cd-based QLEDs

打印膜层	墨水溶剂	电致发光峰/nm	最大亮度/($\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$)	电流效率/($\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$)	功率效率/($\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$)	外量子效率/%	年份
发光层	氯仿	600.00	381.00			0.19	2009 ^[42]
		红:605.00	红:352.00			红:0.23	
发光层	甲苯、二氯苯	绿:550.00 蓝:475.00	绿:270.00 蓝:122.00			绿:0.15 蓝:0.10	2010 ^[43]
发光层	甲苯	634.00	2 500.00	0.29			2016 ^[44]
发光层	1,2-二氯苯、环己基苯		12 000.00	4.50			2016 ^[45]
发光层	环己基苯、正癸烷		12 100.00	4.44	2.33	1.34	2017 ^[46]
		红:620.00	红:4 680.00	红:2.54		红:2.24	
发光层	甲苯、1,2-二氯苯		绿:89 500.00 蓝:1 990.00	绿:13.9 蓝:0.30		绿:3.31 蓝:0.60	2017 ^[47]
发光层、空穴传输层	氯苯、正十四烷			17.60	11.30	11.60	2019 ^[54]
发光层	环己基苯、正癸烷	544.00		28.70	16.70	6.30	2019 ^[48]
发光层	环己基苯、茛菪	620.00	26 320.00	28.80		17.00	2019 ^[55]
发光层	氯苯、正十四烷	624.00		24.80	30.70	16.90	2020 ^[56]
发光层、电子传输层	环己基苯、正癸烷		3 462.00			16.60	2020 ^[51]
发光层	环己基苯、正癸烷	620.00		26.50	37.80	18.10	2020 ^[55]
发光层	萘烷、正十三烷	624.00		26.60	34.80	18.30	2021 ^[49]
						红:19.30	
发光层	正辛烷、1-环己基乙醇、乙酸正丁酯					绿:18.00	2021 ^[50]
						蓝:4.40	
发光层	辛烷、1-环己基乙醇、乙酸正丁酯	529.10	72 739.00			21.00	2022 ^[52]
发光层	环己基苯、甲苯、萘烷	475.00		5.69	4.25	6.82	2022 ^[58]
		红:628.00		红:24.40	红:10.50	红:18.40	
发光层	环己基苯、正癸烷	绿:542.00 蓝:475.00		绿:60.60 蓝:4.90	绿:32.80 蓝:5.60	绿:13.30 蓝:5.60	2023 ^[59]
		红:620.00	红:31 740.00	红:35.27	红:25.82	红:23.08	
发光层	萘烷、正十三烷、正壬烷	绿:536.00	绿:59 420.00	绿:99.21	绿:68.82	绿:22.43	2023 ^[53]

的 PeQDs 墨水,从而使喷墨打印制备的绿色钙钛矿量子点 QLED 的最佳 EQE 达到 2.80% (图 9(b))^[67]。2021 年,韩国光州科学技术学院 Lee 教授团队通过混合正己烷和苯来控制打印墨滴的蒸发速率,通过减缓蒸发速率来防止对流,从而抑制了“咖啡环”效应。与此同时,还开发了一种由交联配体和活化试剂组成的稳定的配体体系,以提高墨水的长期环境稳定性,并优化了溶剂和墨水浓度,从而提高了喷墨打印的图案分辨率(图 9(a))^[68]。2021 年,福州大学李福山教授团队采用正十二烷和正辛烷组成的混合溶剂制备 PeQDs 墨水,调整后的墨水配方制备出了最大 EQE 为 3.03% 的喷墨打印绿色钙钛矿 QLED 器件(图 9(c)),并最终实现了微米级像素坑中钙钛矿量子点薄膜的均匀光致发光^[69]。

2022 年,本团队魏昌庭等报道了一种通用三元溶剂油墨策略,在萘烷和正十三烷中加入正壬烷形成三元溶剂体系,正壬烷的加入极大地抑制了量子点的聚集,加速了溶剂挥发,平衡了沸点和表面张力,形成梯度挥发,增强了内向的马兰戈尼流动,从而抑制了“咖啡环”效应。与二元溶剂相比,通过喷墨打印制备的绿色 PeQDs 薄膜的质量得到了显著提高,最终获得的绿光钙钛矿 QLED 的 EQE 从二元墨水体系的 2.26% 提高到三元墨水体系的 8.54%(图 9(e))^[70]。与二元溶剂体系相比,上述三元溶剂墨水不仅具有更好的适印性和成膜能力,而且在使用钙钛矿和镉基量子点墨水制备喷墨打印 QLED 中显示出普遍适用性。这为未来定制通用墨水配方以实现高效喷墨印刷 QLED 器件提供了可靠的解决方案。

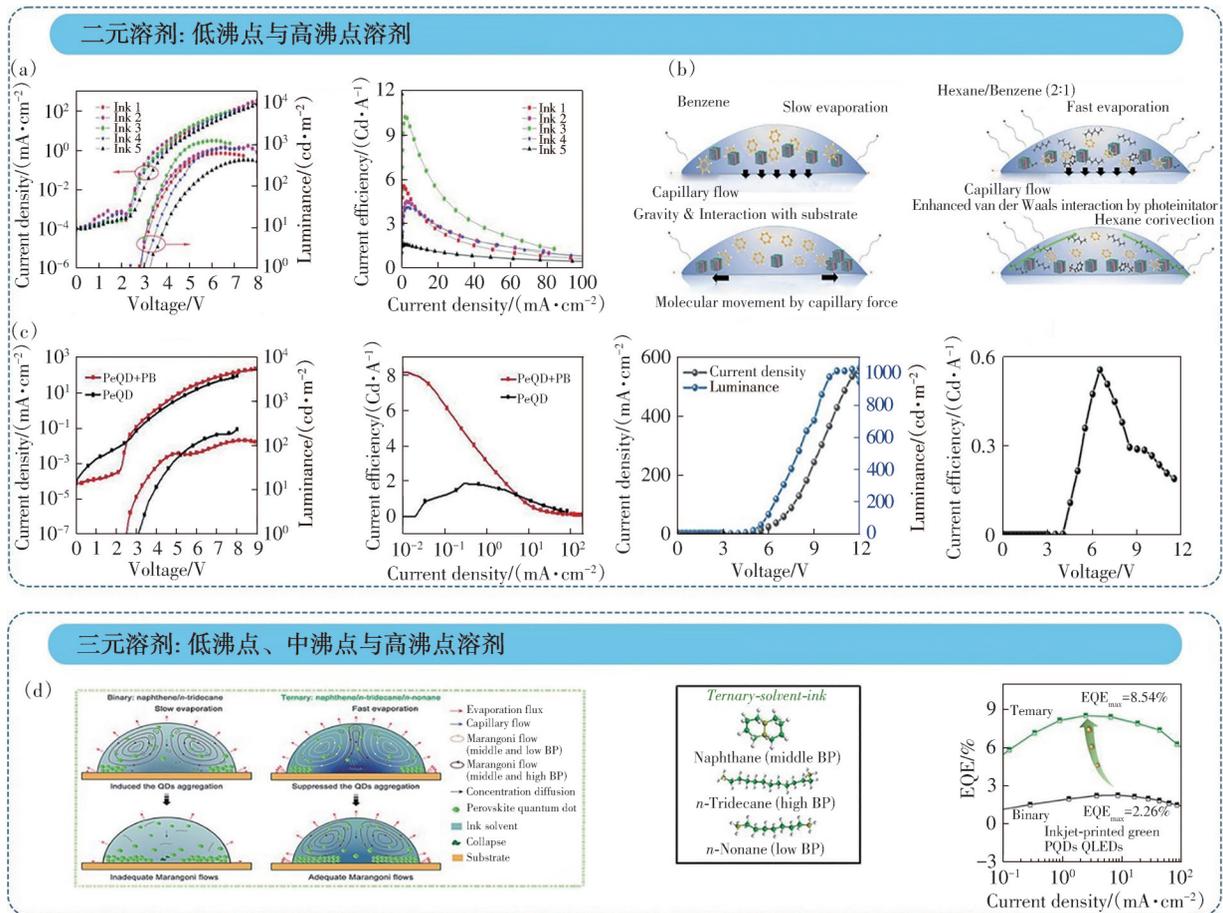


图9 与钙钛矿量子点墨水配方调配有关的研究进展。(a)使用正辛烷和正十二烷不同比例混合墨水的绿色QLED的Current density-voltage-luminance($J-V-L$)特性曲线以及电流效率-电流密度特性曲线^[66];(b)在苯溶剂中原始钙钛矿量子点液滴、在苯-正己烷二元溶剂中的量子点/稳定配体的流体动力学行为示意图,喷墨打印绿色QLED的电流密度-电压-亮度($J-V-L$)特性曲线以及电流效率-电压特性曲线^[67];(c)添加和未添加聚丁烯的喷墨打印QLED的 $J-V-L$ 特性曲线,以及电流密度-电流效率特性曲线^[72];(d)使用二元和三元钙钛矿量子点墨水进行喷墨打印时溶剂流动、溶剂蒸发和量子点薄膜自组装形成示意图(图BP指沸点),研究中使用的三元溶剂的化学结构以及使用二元和三元墨水喷墨打印绿色QLED的EQE-电流密度特性曲线^[69]

Fig.9 Research advances related to the formulation blending of perovskite QDs inks. (a) The $J-V-L$ and the current efficiency-current density characteristic curves of green QLED using binary inks with different ratios of *n*-octane and *n*-dodecane^[66]. (b) Schematic illustrations of the hydrodynamic behavior of pristine perovskite QDs droplets in benzene, and the QD/stable ligand system in binary benzene-hexane cosolvents, along with the $J-V-L$ and current efficiency-voltage characteristic curves of inkjet-printed green QLED^[67]. (c) The $J-V-L$, and the current efficiency-current density characteristic curves of inkjet-printed red QLED with and without polybutene (PB)^[72]. (d) Schematic illustrations of solvent flow, solvent evaporation processes, and self-assembled QDs thin film formation with binary and ternary perovskite QDs ink system (BP refers to the boiling point), along with the chemical structure of ternary solvents, and the EQE versus current density characteristics curves of inkjet-printed perovskite QLEDs using the binary- and ternary-solvent-ink^[69]

4.2.2 有机空穴界面调控策略

不同类型的钝化对抑制非辐射复合、表面缺陷态和器件能带结构工程的影响,在旋涂钙钛矿QLED的发光效率和寿命方面产生了建设性的成果^[71-72],因此相关方法已被陆续尝试应用到喷墨打印钙钛矿发光领域。

2022年,华南理工大学彭俊彪教授团队报道了利用油胺溴作为聚(双(4-苯基)(2,4,6-三甲

基苯基)胺)(Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine], PTAA)与PeQDs之间的界面层,引入的油胺溴中的溴离子可进入PeQDs,钝化PeQDs中的溴空位。与此同时,器件的载流子传输变得更加平衡,器件的效率也得到提高,因此喷墨打印的红色钙钛矿QLED的最大亮度达到 $131.00 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$,EQE为9.60%(图9(d))^[73]。图10总结并汇总了文献中报道的使用喷墨印刷技术

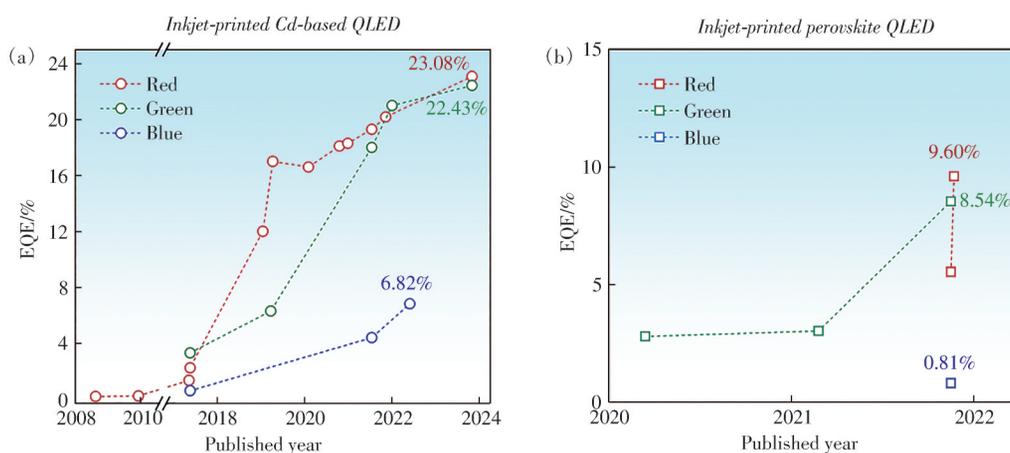


图10 喷墨打印镉基及钙钛矿 QLED 器件的效率演化图。(a)文献报道的通过喷墨打印制备的红/绿/蓝光镉基 QLED 的峰值 EQE 进展图^[42-51,53-59,74]; (b)文献报道的通过喷墨打印钙钛矿 QLED 器件峰值的 EQE 进展图^[67,69-70,73]

Fig.10 The plot illustrates the EQE evolution of inkjet-printed Cd-based and perovskite QLEDs. (a)The peak EQE progress of red/green/blue Cd-based QLED prepared by inkjet printing as reported in the literature^[42-51,53-59,74]. (b)The peak EQE progress of inkjet-printed perovskite QLED devices as reported in the literature^[67,69-70,73]

制备的镉基和钙钛矿 QLED 的最大 EQE 值。表 3 总结了喷墨打印的红色、绿色和蓝色钙钛矿 QLED 器件的主要性能参数。

目前,通过采用不同的策略,如墨水配方、界面材料和后处理工艺等,喷墨打印钙钛矿 QLED

的性能得到了显著提高,进一步拓展了钙钛矿量子点在喷墨印刷技术中的应用潜力。但与喷墨打印镉基 QLED 相比,其器件性能仍存在较大差距,尤其是是喷墨打印蓝光钙钛矿 QLED 的研究仍处于初步阶段,具有非常大的发展空间。

表 3 喷墨打印制备的红、绿和蓝钙钛矿 QLED 器件性能关键参数汇总

Tab. 3 Summary of key parameters for the performance of red, green, and blue inkjet-printed perovskite QLEDs

打印膜层	溶剂	电致发光峰/nm	最大亮度/ ($\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$)	电流效率/ ($\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$)	功率效率/ ($\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$)	外量子效率/%	年份
发光层	正辛烷、正十二烷		1 233.00	10.30		2.80	2020 ^[67]
发光层	正辛烷、正十二烷	515.00	10 992.00	8.67	8.25	3.03	2021 ^[69]
发光层	正己烷、苯	624.00	9 700.00	6.70			2021 ^[68]
发光层	萘烷、正十三烷、正壬烷	红:688.00 绿:517.00 蓝:488.00	红:455.20 绿:43 883.39 蓝:151.32	红:0.46 绿:31.15 蓝:1.05	绿:27.55	红:5.54 绿:8.54 蓝:0.81	2022 ^[70]
发光层	正辛烷、聚丁烯	646.00	131.00	8.20		9.60	2022 ^[73]

4.3 无镉无铅量子点

无镉无铅量子点是近年来的研究热点,传统的镉基量子点含有有毒的镉元素,而钙钛矿量子点常用的铅元素也存在潜在的毒性风险。相比之下,开发不含有有毒元素的高效稳定的量子点意义重大^[75],更环保、更健康、更安全,因此在光电器件研究和应用领域受到越来越多的关注和推广^[76]。

4.3.1 优化量子点墨水配方

喷墨印刷是制备大面积 QLED 显示屏最有前景的方法之一。与镉基 QLED 的喷墨打印相关的研究已经非常深入,但与无镉无铅量子点喷墨打印相关的研究仍然缺乏。2023 年,福州大学李福山教授团队报道了一种由正辛烷和正十二烷组成

的二元混合溶剂体系,其中加入了高沸点、高粘度的正十二烷,增加了墨水的粘度和表面张力。当溶剂体积比调整到 1:1 时,毛细效应和马拉戈尼流动达到平衡,最终喷墨打印的包含周期性氧化锌微透镜阵列的红色 InP QLED 的最大 EQE 为 8.10%,而不含周期结构的效率为 6.72%^[77]。

4.3.2 有机空穴传输层及量子点合成调控

2022 年,英国剑桥大学 Kim 教授团队采用双 HTL 结构作为承印基底,显著抑制了量子点墨水的侵蚀,提高了喷墨打印 QLED 器件的性能并延长了其工作寿命。最终喷墨打印的红色和绿色 InP/ZnSeS 量子点以及蓝色 ZnTeSe/ZnSeS/ZnS 量子点器件实现了低启亮电压和高亮度(图 11(a))^[78]。同

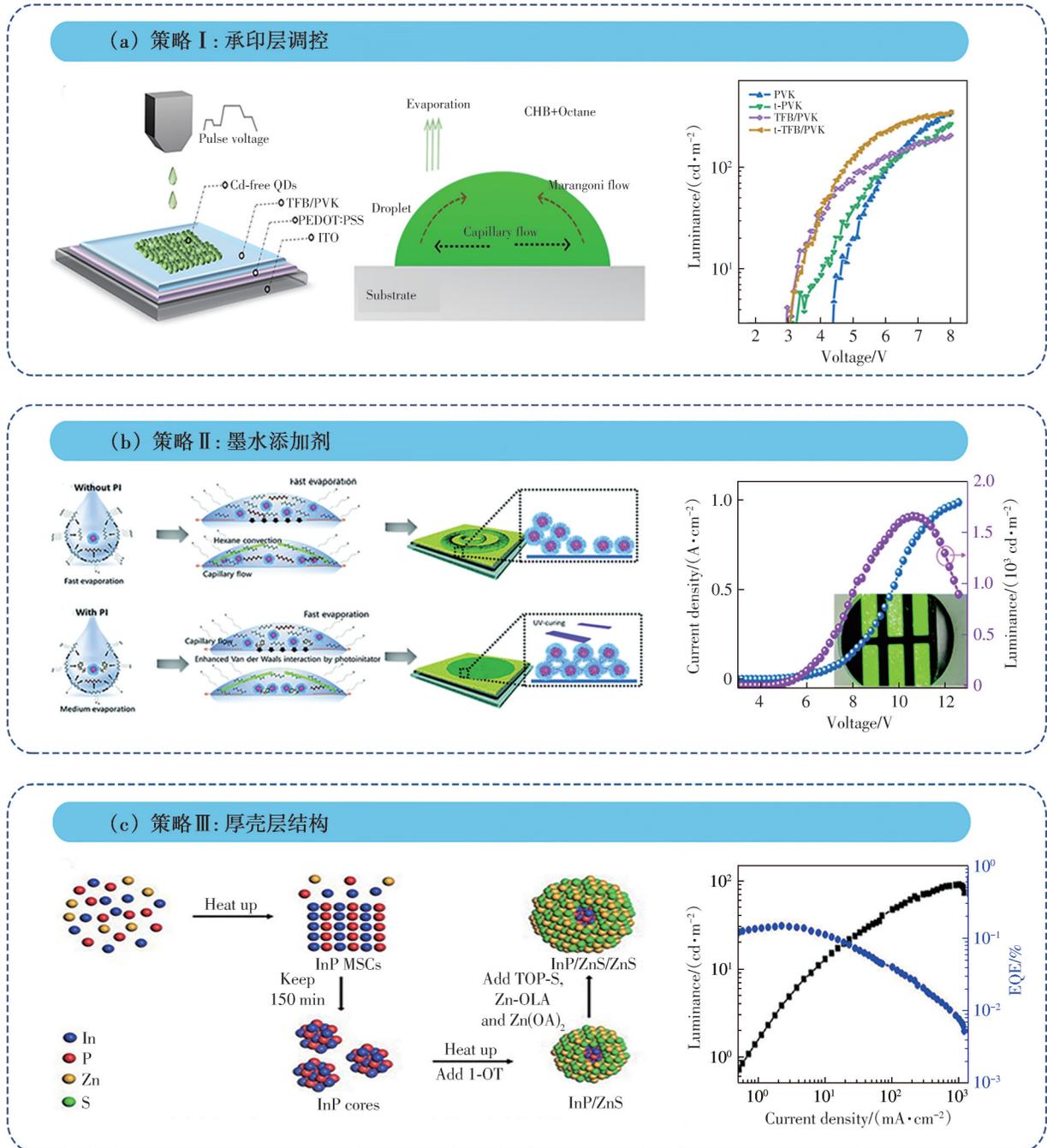


图 11 采用以下三种调控策略制备喷墨打印 InP 基 QLED。(a)策略 I: 喷墨打印 QLED 工艺示意图,液滴干燥过程示意图,使用不同 HTM 制备的喷墨打印绿色 QLED 的亮度-电压特性曲线^[78];(b)策略 II: 含有和不含聚酰亚胺 (Polyimide, PI) 的液滴和二元溶剂的流体动力学行为示意图,使用 QDs/PI 的喷墨打印绿 QLED 的 J - V - L 特性曲线,插图 为喷墨打印 QLED 器件的 EL 发光照片^[79];(c)策略 III: 蓝色 InP 量子点的合成策略,基于蓝色 InP 的喷墨打印 QLED 的亮度-电流密度-EQE 特性曲线^[80]

Fig.11 Fabricating inkjet-printed InP-based QLEDs by employing the following three regulation strategies. (a) Strategy I: Schematic diagram of inkjet printing process during the deposition of QLED, schematic illustration of drying process of a droplet, and the luminance-voltage characteristics curves of inkjet-printed QLEDs employing different HTMs^[78]. (b) Strategy II: Schematic illustrations of the hydrodynamic behavior of droplets and binary solvents with and without polyimide (PI), and the J - V - L characteristics curves of inkjet-printed green QLEDs using QDs/PI, with the inset illustrating an EL image of an operated device^[79]. (c) Strategy III: Schematic diagram of the synthesis strategy of blue InP QDs, and the luminance-current density-EQE characteristics curves of inkjet-printed blue InP-based QLEDs^[80]

年,该团队报道了一种通过引入光引发剂(PI)获得可在空气中处理的InP稳定墨水的策略。加入PI后的量子点墨水具有更高的表面张力,在紫外线照射下可诱导其产生自由基进行原位聚合,量子点中配体之间的交联反应导致它们之间的距离减小,表面变得更平整,从而提高了在空气中的环境稳定性,喷墨印刷的InP绿色QLED在10 V时的最大亮度为 $3\,600.00\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ (图11(b))^[79]。

2022年,上海交通大学李万万教授团队首次报道了喷墨打印蓝色InP/ZnS/ZnS量子点发光层

制备高色纯度QLED的方法。该方法采用两步加热和厚壳策略,通过两种锌前驱体促进壳层生长,使InP核被包裹在ZnS的厚壳层中,从而抑制了紧密堆积的量子点之间的非辐射Förster能量转移,得到了具有高PLQY值的InP/ZnS/ZnS量子点薄膜。基于上述量子点,通过喷墨打印制备出的QLED最大亮度为 $91.00\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$,EQE为0.15%(图11(c))^[80]。表4总结了红光、绿光和蓝光喷墨打印无镉无铅量子点QLED器件的主要性能参数。

表4 喷墨打印制备的无镉无铅量子点红、绿和蓝QLED器件性能关键参数汇总

Tab. 4 Summary of key parameters for the performance of red, green and blue inkjet-printed Cd-free and lead-free QLEDs

打印膜层	溶剂	电致发光峰/nm	最大亮度/ ($\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$)	电流效率/ ($\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$)	外量子效率/%	年份
发光层	环己苯、正辛烷	红:659.00	红:2 500.00			2022 ^[77]
		绿:550.00	绿:13.90			
		蓝:455.00	蓝:400.00			
发光层	正辛烷	472.00	91.00	0.19	0.15	2022 ^[80]
发光层	正辛烷、正十二烷	625.00	17 759.00	11.10	8.10	2023 ^[81]

迄今为止,通过喷墨打印制备的无镉无铅QLED的EQE尚未达到9%。因此,开发适合喷墨打印的无镉无铅量子点材料、开发打印量子点的新型墨水配方、建立高通量墨水的环保溶剂库,以及解决墨水存储和打印过程的稳定性、打印喷头的匹配、打印工艺窗口的拓宽等问题,应该是下一步研究的重点。

4.4 QLED显示技术未来的发展

QLED显示技术被誉为中国显示行业换道超车的曙光,而高分辨率图案技术的发展则是下一代显示应用的关键。喷墨打印技术在QLED中的应用可形成图案化薄膜,同时降低材料消耗。然而,由“咖啡环”效应引起的印刷薄膜的均匀性问题仍然是喷墨打印QLED技术进一步发展的最大障碍。通过上述对墨水配方、配体钝化等方面的优化,研究人员在效率和亮度方面取得了显著进展,但如何实现效率与寿命的平衡以及高分辨电致图案技术仍是亟待解决的拦路虎。

下文总结了高分辨光致与电致图案技术的相关进展。图12显示了上述三类量子点的荧光发光图案和电致发光图案的典型示例。

综合比较荧光发光阵列的尺寸和分辨率,镉基量子点分辨率都优于钙钛矿量子点和无镉无铅量子点,甚至部分钙钛矿量子点阵列(图12(c),250 PPI)^[70]的分辨率优于镉基量子点(图12(a),200 PPI)^[49]。如图12(b)所示的AM-QLED显示屏分辨率为120 PPI,由喷墨打印制备的红、绿、蓝镉基量子点像素阵列组成,该显示屏最大亮度为 $400.00\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$,色域为109%(NTSC 1931)^[47]。与图12(d)和图12(f)所展示的钙钛矿量子点和无镉无铅量子点的电致发光阵列相比,喷墨打印的镉基量子点电致发光阵列显示出了更高的分辨率和更好的实用性。镉基量子点仍然具有不可忽视的优势,相信未来随着材料体系的完善和打印技术的进步与创新,其他无镉量子点也会有广阔的发展空间。

目前,旋涂QLED的效率和寿命都比较高,但在喷墨印刷领域,尤其是无镉无铅领域,效率和寿命方面距离工业产业应用还有很长的路要走。近年来,TCL、京东方等公司都展出了量子点显示原型样机,喷墨印刷AM-QLED的发展将是下一代显示技术的关键。

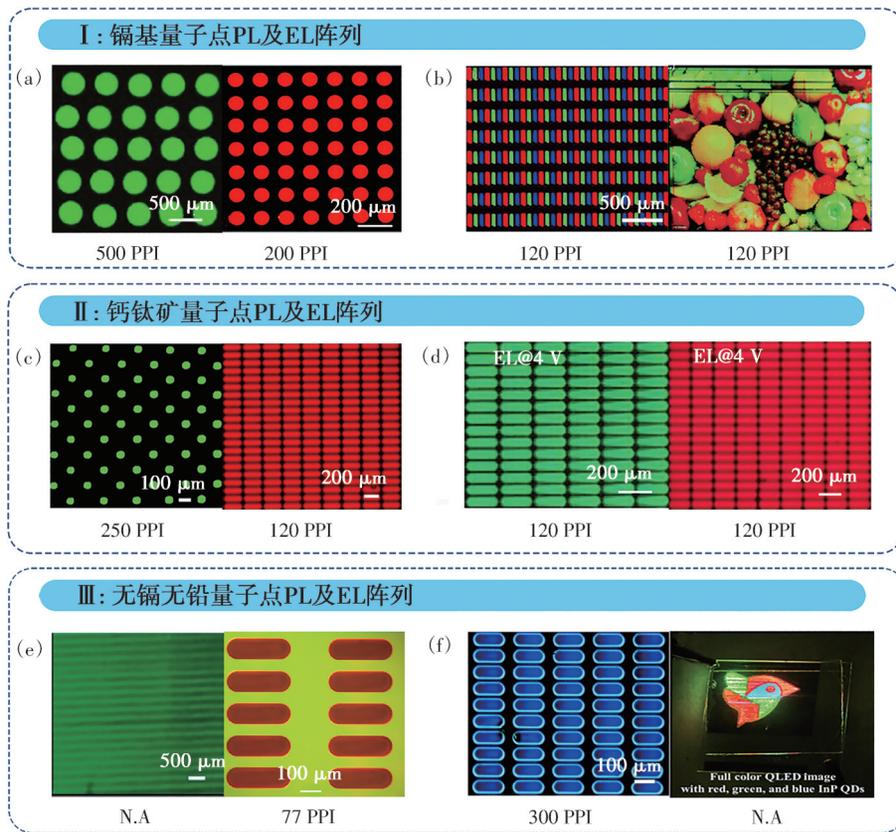


图 12 喷墨打印三类典型量子点的 PL 阵列以及 EL 阵列图像。(a) 绿光和红光镉基量子点 PL 阵列图像^[49,81]；(b) RGB 子像素阵列的 EL 图像及其 2 英寸全彩 AM-QLED 显示屏图像^[47]；(c) 绿光和红光钙钛矿量子点 PL 阵列图像^[70,73]；(d) 4 V 驱动电压下的绿光和红光钙钛矿量子点 EL 阵列图像^[67,73]；(e) 绿光和红光无镉无铅量子点 PL 阵列图像^[77,79]；(f) 蓝光无镉无铅量子点的 EL 阵列以及 RGB 鸟形图案 QLED 显示屏图像^[78-79]

Fig 12 PL and EL array images obtained from inkjet printing three types of typical QDs. (a) PL array images of Cd-based QDs^[49,81]. (b) EL images of the RGB sub-pixel array along with its 2-inch full-color AM-QLEDs display^[47]. (c) PL array images of green and red perovskite QDs^[70,73]. (d) EL array images of green and red perovskite QDs at a driving voltage of 4 V^[67,73]. (e) PL array images of green and red Cd-free and Pb-free QDs^[77,79]. (f) EL array images of blue Cd-free and Pb-free QDs, and photography of bird-shaped red, green, blue patterned QLEDs^[78-79]

5 结论与展望

本文介绍了在过去十几年里喷墨打印量子点显示技术发展的相关策略。目前喷墨打印 QLED 虽然得到了大的发展,但距离喷墨印刷 QLED 器件的产业化应用还有较大差距。喷墨印刷 QLED 仍面临着许多挑战。首先是溶剂侵蚀问题,墨水溶剂对下层膜层的侵蚀使得各层均不能均匀成膜,研究人员需要在有限的选择范围内挑选合适的正交溶剂体系。其次是墨水液滴存在的“咖啡环”效应,需要通过调控墨水配方、改善基底的润湿性等方式来避免。然后成膜的质量会受到基底表面表面能、润湿性等的影响,最终给器件性能带来负面影响,采取一定的后处理,设计新型的界面材料都被用来获得高性能的电致发光器件^[80,82-83]。另外,钙钛矿

QLED 印刷和无镉无铅 QLED 印刷仍处于初级阶段,尤其是由于无镉无铅量子点稳定性、均匀性和分散性能都较差,寿命短,且对喷墨设备精度和稳定性的要求高,使得无镉无铅 QLED 印刷成为亟待大力攻关的难题,尤其是其中低效率的蓝光 QLED 具有更广阔的发展前景^[84]。

如今,随着显示技术对更高分辨率的追求,国内外学者和企业都在不断推动大力布局发展喷墨打印 QLED、高精度打印设备以及相应的配套功能传输材料。综上,喷墨打印 QLED 具有非凡的发展潜力,该技术的不断发展和完善将为显示技术和人们的日常生活带来革新。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址：
<http://ejl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20240051>.

参 考 文 献:

- [1] PARBROOK P J, CORBETT B, HAN J, *et al.* Micro-light emitting diode: from chips to applications [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2021, 15(5): 2000133.
- [2] HAN Y, CHANG X R, CHENG X H, *et al.* Recent progress of organic-inorganic hybrid perovskite quantum dots: preparation, optical regulation, and application in light-emitting diodes [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2023, 17(11): 2300383.
- [3] HAN C F, QIAN R X, XIANG C Y, *et al.* Materials and device engineering to achieve high-performance quantum dots light emitting diodes for display applications [J]. *Chin. Phys. B*, 2023, 32(12): 128506.
- [4] CHEN Z N, LI H T, YUAN C X, *et al.* Color revolution: prospects and challenges of quantum-dot light-emitting diode display technologies [J]. *Small Methods*, 2024, 8(2): 2300359.
- [5] KIM J, ROH J, PARK M, *et al.* Recent advances and challenges of colloidal quantum dot light-emitting diodes for display applications [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(20): 2212220.
- [6] BRYANT G W. Excitons in quantum boxes: correlation effects and quantum confinement [J]. *Phys. Rev. B*, 1988, 37(15): 8763-8772.
- [7] KAYANUMA Y. Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape [J]. *Phys. Rev. B*, 1988, 38(14): 9797-9805.
- [8] SICHERT J A, TONG Y, MUTZ N, *et al.* Quantum size effect in organometal halide perovskite nanoplatelets [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(10): 6521-6527.
- [9] QU L H, PENG Z A, PENG X G. Alternative routes toward high quality CdSe nanocrystals [J]. *Nano Lett.*, 2001, 1(6): 333-337.
- [10] LIU Z J, LIN C H, HYUN B R, *et al.* Micro-light-emitting diodes with quantum dots in display technology [J]. *Light Sci. Appl.*, 2020, 9(1): 83.
- [11] KIM T, KIM K H, KIM S, *et al.* Efficient and stable blue quantum dot light-emitting diode [J]. *Nature*, 2020, 586(7829): 385-389.
- [12] WANG X C, BAO Z, CHANG Y C, *et al.* Perovskite quantum dots for application in high color gamut backlighting display of light-emitting diodes [J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, 5(11): 3374-3396.
- [13] SHAN Q S, DONG Y H, XIANG H Y, *et al.* Perovskite quantum dots for the next-generation displays: progress and prospect [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34(36): 2401284.
- [14] SHIRASAKI Y, SUPRAN G J, BAWENDI M G, *et al.* Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies [J]. *Nat. Photonics*, 2013, 7(1): 13-23.
- [15] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, *et al.* Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , $X = \text{Cl, Br, and I}$): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(6): 3692-3696.
- [16] 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.
- [17] SHU Y F, LIN X, QIN H Y, *et al.* Quantum dots for display applications [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59: 22312-22323.
- [18] QIAN L, ZHENG Y, XUE J G, *et al.* Stable and efficient quantum-dot light-emitting diodes based on solution-processed multilayer structures [J]. *Nat. Photonics*, 2011, 5(9): 543-548.
- [19] 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.
- [20] XIANG C Y, CAO W R, YANG Y X, *et al.* The dawn of QLED for the FPD industry [J]. *Inf. Disp.*, 2018, 34(6): 14-17.
- [21] FAN J P, HAN C F, YANG G J, *et al.* Recent progress of quantum dots light-emitting diodes: materials, device structures, and display applications [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(37): 2312948.
- [22] 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.
- [23] GARCÍA DE ARQUER F P, TALAPIN D V, KLIMOV V I, *et al.* Semiconductor quantum dots: technological progress and future challenges [J]. *Science*, 2021, 373(6555): eaaz8541.

- [24] LIU X N, TARN T J, HUANG H F, *et al.* Recent advances in inkjet printing synthesis of functional metal oxides [J]. *Particuology*, 2015, 19: 1-13.
- [25] BEEDASY V, SMITH P J. Printed electronics as prepared by inkjet printing [J]. *Materials*, 2020, 13(3): 704.
- [26] ZENG X Y, TANG Y Q, CAI X Y, *et al.* Solution-processed OLEDs for printing displays [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2023, 7(7): 1166-1196.
- [27] HUANG Q J, ZHU Y. Printing conductive nanomaterials for flexible and stretchable electronics: a review of materials, processes, and applications [J]. *Adv. Mater. Technol.*, 2019, 4(5): 1800546.
- [28] ZHANG Z X, LI Z R, CHEN Y F, *et al.* Progress on inkjet printing technique for perovskite films and their optoelectronic and optical applications [J]. *ACS Photonics*, 2023, 10(10): 3435-3450.
- [29] PARK J U, HARDY M, KANG S J, *et al.* High-resolution electrohydrodynamic jet printing [J]. *Nat. Mater.*, 2007, 6(10): 782-789.
- [30] ONSES M S, SUTANTO E, FERREIRA P M, *et al.* Mechanisms, capabilities, and applications of high-resolution electrohydrodynamic jet printing [J]. *Small*, 2015, 11(34): 4237-4266.
- [31] YANG X, YAN Z J, ZHONG C M, *et al.* Electrohydrodynamically printed high-resolution arrays based on stabilized CsPbBr₃ quantum dot inks [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(9): 2202673.
- [32] YANG X, WANG S L, HOU Y Q, *et al.* Dual-ligand red perovskite ink for electrohydrodynamic printing color conversion arrays over 2 540 dpi in near-eye micro-LED display [J]. *Nano Lett.*, 2024, 24(12): 3661-3669.
- [33] FROMM J E. Numerical calculation of the fluid dynamics of drop-on-demand jets [J]. *IBM J. Res. Dev.*, 1984, 28(3): 322-333.
- [34] MCKINLEY G H, RENARDY M. Wolfgang von ohnesorge [J]. *Phys. Fluids*, 2011, 23(12): 127101.
- [35] JANG D, KIM D, MOON J. Influence of fluid physical properties on ink-jet printability [J]. *Langmuir*, 2009, 25(5): 2629-2635.
- [36] DERBY B, REIS N. Inkjet printing of highly loaded particulate suspensions [J]. *MRS Bull.*, 2003, 28(11): 815-818.
- [37] HU H, LARSON R G. Marangoni effect reverses coffee-ring depositions [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110(14): 7090-7094.
- [38] CHANG S C, LIU J, BHARATHAN J, *et al.* Multicolor organic light-emitting diodes processed by hybrid inkjet printing [J]. *Adv. Mater.*, 1999, 11(9): 734-737.
- [39] XU H Y, SONG J J, ZHOU P H, *et al.* Dipole-dipole-interaction-assisted self-assembly of quantum dots for highly efficient light-emitting diodes [J]. *Nat. Photonics*, 2024, 18(2): 186-191.
- [40] 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.
- [41] MENG T T, ZHENG Y T, ZHAO D L, *et al.* Ultrahigh-resolution quantum-dot light-emitting diodes [J]. *Nat. Photonics*, 2022, 16(4): 297-303.
- [42] HAVERINEN H M, MYLLYLÄ R A, JABBOUR G E. Inkjet printing of light emitting quantum dots [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94(7): 073108.
- [43] HAN J, KO D, PARK M, *et al.* Toward high-resolution, inkjet-printed, quantum dot light-emitting diodes for next-generation displays [J]. *J. Soc. Inf. Disp.*, 2016, 24(9): 545-551.
- [44] HAVERINEN H M, MYLLYLÄ R A, JABBOUR G E. Inkjet printed RGB quantum dot-hybrid LED [J]. *J. Disp. Technol.*, 2010, 6(3): 87-89.
- [45] JIANG C B, ZHONG Z M, LIU B Q, *et al.* Coffee-ring-free quantum dot thin film using inkjet printing from a mixed-solvent system on modified ZnO transport layer for light-emitting devices [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(39): 26162-26168.
- [46] LIU Y, LI F S, XU Z W, *et al.* Efficient all-solution processed quantum dot light emitting diodes based on inkjet printing technique [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(30): 25506-25512.
- [47] JIANG C B, MU L, ZOU J H, *et al.* Full-color quantum dots active matrix display fabricated by ink-jet printing [J]. *Sci. China Chem.*, 2017, 60(10): 1349-1355.
- [48] 熊雪莹, 魏昌庭, 苏文明, 等. 喷墨打印镉基绿光量子点发光二极管及其界面 [J]. *发光学报*, 2019, 40(10): 1274-1280.
- XIONG X Y, WEI C T, SU W M, *et al.* Performance and interface of inkjet-printed cadmium(Cd)-based green quantum dot light-emitting diodes [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(10): 1274-1280. (in Chinese)

- [49] CHEN M, XIE L M, WEI C T, *et al.* High performance inkjet-printed QLEDs with 18.3% EQE: improving interfacial contact by novel halogen-free binary solvent system [J]. *Nano Res.*, 2021, 14(11): 4125-4131.
- [50] JIA S Q, TANG H D, MA J R, *et al.* High performance inkjet-printed quantum-dot light-emitting diodes with high operational stability [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(22): 2101069.
- [51] XIANG C Y, WU L J, LU Z Z, *et al.* High efficiency and stability of ink-jet printed quantum dot light emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 1646.
- [52] JIA S Q, LIU P, MA J R, *et al.* Improvement of the efficiency and stability of inkjet-printed green quantum dot light-emitting diodes by controlling the extra shell of quantum dot [J]. *J. Soc. Inf. Disp.*, 2022, 30(7): 574-584.
- [53] WEI C T, XU B, ZHANG M, *et al.* Highly ordered inkjet-printed quantum-dot thin films enable efficient and stable QLEDs with EQE exceeding 23% [J]. *eScience*, 2024, 4(3): 100227.
- [54] XIE L M, XIONG X Y, CHANG Q W, *et al.* Inkjet-printed high-efficiency multilayer QLEDs based on a novel crosslinkable small-molecule hole transport material [J]. *Small*, 2019, 15(16): 1900111.
- [55] XIONG X Y, WEI C T, XIE L M, *et al.* Realizing 17.0% external quantum efficiency in red quantum dot light-emitting diodes by pursuing the ideal inkjet-printed film and interface [J]. *Org. Electron.*, 2019, 73: 247-254.
- [56] TANG P Y, XIE L M, XIONG X Y, *et al.* Realizing 22.3% EQE and 7-fold lifetime enhancement in QLEDs via blending polymer TFB and cross-linkable small molecules for a solvent-resistant hole transport layer [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(11): 13087-13095.
- [57] SUN W J, XIE L M, GUO X J, *et al.* Photocross-linkable hole transport materials for inkjet-printed high-efficient quantum dot light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(52): 58369-58377.
- [58] XIE L M, YANG J, ZHAO W C, *et al.* High-performance inkjet-printed blue QLED enabled by crosslinked and intertwined hole transport layer [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(21): 2200935.
- [59] XIE L M, LI Q, YI Y Q Q, *et al.* High-performance inkjet-printed inverted QD-LEDs based on cross-linkable electron regulation layers [J]. *Chem. Eng. J.*, 2023, 477: 146789.
- [60] LIU Y F, TANG S, GAO Z J, *et al.* The influence of the capping ligands on the optoelectronic performance, morphology, and ion liberation of CsPbBr₃ perovskite quantum dots [J]. *Nano Res.*, 2023, 16(7): 10626-10633.
- [61] ZHU X L, PAN Z C, XU T Y, *et al.* Capping ligand engineering enables stable CsPbBr₃ perovskite quantum dots toward white-light-emitting diodes [J]. *Inorg. Chem.*, 2023, 62(23): 9190-9198.
- [62] LIU Y F, SHAO X W, GAO Z J, *et al.* In situ and general multidentate ligand passivation achieves efficient and ultra-stable CsPbX₃ perovskite quantum dots for white Light-Emitting diodes [J]. *Small*, 2024, 20(3): 2305664.
- [63] SONG J Z, LI J H, LI X M, *et al.* Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (CsPbX₃) [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(44): 7162-7167.
- [64] LI H J, FENG Y F, ZHU M Y, *et al.* Nanosurface-reconstructed perovskite for highly efficient and stable active-matrix light-emitting diode display [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2024, 19(5): 638-645.
- [65] ZHANG J F, WANG J H, CAI L, *et al.* Fine-tuning crystal structures of lead bromide perovskite nanocrystals through trace cadmium (II) doping for efficient color-saturated green LEDs [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63(26): e202403996.
- [66] NONG Y Y, YAO J S, LI J Q, *et al.* Boosting external quantum efficiency of blue perovskite QLEDs exceeding 23% by trifluoroacetate passivation and mixed hole transportation design [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(27): 2402325.
- [67] LI D Y, WANG J J, LI M Z, *et al.* Inkjet printing matrix perovskite quantum dot light-emitting devices [J]. *Adv. Mater. Technol.*, 2020, 5(6): 2000099.
- [68] LEE H, JEONG J W, SO M G, *et al.* Design of chemically stable organic perovskite quantum dots for micropatterned light-emitting diodes through kinetic control of a cross-linkable ligand system [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(23): 2007855.
- [69] ZHENG C B, ZHENG X, FENG C, *et al.* High-brightness perovskite quantum dot light-emitting devices using inkjet printing [J]. *Org. Electron.*, 2021, 93: 106168.
- [70] 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.
- [71] LI J H, XU L M, WANG T, *et al.* 50-fold EQE improvement up to 6.27% of solution-processed all-inorganic perovskite

- CsPbBr₃ QLEDs *via* surface ligand density control [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(5): 1603885.
- [72] XU L M, LI J H, CAI B, *et al.* A bilateral interfacial passivation strategy promoting efficiency and stability of perovskite quantum dot light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 3902.
- [73] LI D Y, WANG J J, LI M Z, *et al.* Efficient red perovskite quantum dot light-emitting diode fabricated by inkjet printing [J]. *Mater. Futures*, 2022, 1(1): 015301.
- [74] JIA S Q, MA J R, QU X W, *et al.* P-14. 1: Improving the performance of inkjet printed QLED by annealing post-treatment [J]. *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, 2021, 52(S2): 1050-1052.
- [75] JANG E J, KIM Y W, 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.
- [76] 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.
- [77] BAI J Y, HU H L, YU Y S, *et al.* Achieving high performance InP quantum dot light-emitting devices by using inkjet printing [J]. *Org. Electron.*, 2023, 113: 106705.
- [78] ZHAN S J, SUH Y H, FAN X B, *et al.* Inkjet-printed multi-color arrays based on eco-friendly quantum dot light emitting diodes with tailored hole transport layer [J]. *J. Soc. Inf. Disp.*, 2022, 30(10): 748-757.
- [79] LEE H, SUH Y H, FAN X B, *et al.* Air stable eco-friendly quantum dots with a light-mediated photoinitiator for an inkjet printed flexible light emitting diode [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(29): 10708-10718.
- [80] YANG Z W, LIN G L, BAI J Y, *et al.* Inkjet-printed blue InP/ZnS/ZnS quantum dot light-emitting diodes [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 450: 138413.
- [81] YANG P H, ZHANG L, KANG D J, *et al.* High-resolution inkjet printing of quantum dot light-emitting microdiode arrays [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(1): 1901429.
- [82] YUAN S C, FANG T, HUANG J, *et al.* Balancing charge injection *via* a tailor-made electron-transporting material for high performance blue perovskite QLEDs [J]. *ACS Energy Lett.*, 2023, 8(1): 818-826.
- [83] LI X S, HAGSHENAS M, WANG L Q, *et al.* A multifunctional small-molecule hole-transporting material enables perovskite QLEDs with EQE exceeding 20% [J]. *ACS Energy Lett.*, 2023, 8(3): 1445-1454.
- [84] MA L, LI X S, LI X M, *et al.* Eliminating chlorine vacancies of perovskite nanocrystals using hydrazine cations enables efficient pure blue light-emitting diodes [J]. *ACS Energy Lett.*, 2024, 9(3): 1210-1218.



刘辰(2000-),女,山东威海人,硕士研究生,2022年于中国石油大学(华东)获得学士学位,主要从事量子点电致发光器件的电子界面调控的研究。
E-mail: liuchen0220@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



魏昌庭(1991-),男,江苏兴化人,博士,2022年于南京理工大学获得博士学位,主要从事低维半导体材料及其光电器件、印刷显示材料与技术等研究。
E-mail: ctwei@njust.edu.cn