

文章编号: 1000-7032(2025)02-0273-12

应用于色转换显示的红光钙钛矿发光材料研究现状

何航宇[†], 冯志鹏[†], 庄国亮, 叶方浩, 刘斯扬, 王 明,
邹贺潮, 胡居广, 李贵君^{*}

(深圳大学物理与光电工程学院 光电子器件与系统教育部广东省重点实验室, 广东 深圳 518060)

摘要: 色转换显示技术是利用发光材料的光致发光特性,将高能量的蓝光激发光通过色转换层得到红光和绿光,从而获得全彩色显示效果。金属卤化物钙钛矿作为一种新兴的发光材料,具有荧光量子产率高、色纯度高、制造成本低等特性,是实现下一代超高清广色域显示技术的关键材料。目前,绿光钙钛矿发光材料在荧光量子转换效率、半峰宽和稳定性方面已经取得了不错的进展并实现了商业化应用,而红光钙钛矿发光材料的发展仍然面临诸多科学技术问题,尚待解决。鉴于此,本文从不同红光钙钛矿材料的实现途径出发,系统总结了近年来不同类型红光钙钛矿发光材料在发光特性、稳定性和图案化技术上的研究进展,展望并讨论了红光钙钛矿产业化需要解决的关键技术难题。希望本综述能为研究人员开发应用于色转化显示技术的红光钙钛矿发光材料提供借鉴。

关键词: 色转换显示; 红光钙钛矿; 发光特性; 制备方法

中图分类号: O482.31 文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240274 CSTR: 32170.14.CJL.20240274

Current Status of Red Perovskite Light Emitting Materials for Color Conversion Displays

HE Hangyu[†], FENG Zhipeng[†], ZHUANG Guoliang, YE Fanghao, LIU Siyang, WANG Ming,
ZOU Hechao, HU Juguang, LI Guijun^{*}

(Key Laboratory of Optoelectronic Devices and Systems of Ministry of Education and Guangdong Province, College of Physics and Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

^{*} Corresponding Author, E-mail: gliad@connect.ust.hk

Abstract: Color conversion display technology utilizes the photoluminescent properties of light emitting materials to convert high-energy blue excitation light into red and green light through the color conversion layer, so as to obtain the full-color display effect. Metal halide perovskites have emerged as light emitting materials which exhibit outstanding optoelectronic properties of near-unity photoluminescence quantum yield, high color purity, and low manufacturing cost, making them as a key light emitting materials for ultra-high-definition displays. Currently, green perovskite light emitting materials have made progresses in their high quantum yield, full width at half maximum, and stability, and already been commercialized. However, the development of red perovskite light emitting materials still suffers scientific and technological problems that need to be resolved. In view of this, this article systematically summarizes the research progress of different types of red perovskite light emitting materials in recent years in terms of their optoelectronic properties, stability and patterning methods from the realization of different red perovskite materials, and looks forward to and discusses the key technical difficulties that need to be solved for the industrialization of red perovskite. It is hoped that this review can provide a good reference for researchers to develop and industrialize red perovskite light

收稿日期: 2024-10-22; 修订日期: 2024-11-10

基金项目: 深圳市科技计划项目科技重大专项(KJZD20230923114559009)

Supported by The Science and Technology Program of Shenzhen(KJZD20230923114559009)

[†]: 共同贡献作者

emitting materials for color conversion displays.

Key words: color conversion displays; red perovskites; luminescence; fabrication methods

1 引 言

主流显示技术包括:薄膜晶体管液晶显示(TFT-LCD)、有源矩阵有机发光二极管显示(AMOLED)和微型发光二极管显示(Micro-LED)。在显示技术中,高质量的显示要求与色彩呈现方式息息相关。显示中的色彩呈现方式主要有两种:一种是RGB三色独立发光,另一种则是紫外/蓝光激发光源+红/绿色转换膜,即色转换显示技术。在色转换显示技术中,高能量的激发光通过下转换的光致发光过程获得红光和绿光,从而实现全彩化显示效果^[1]。色转换技术可用于不同的显示器中,例如,在LCD显示中,色转换技术可以

用于背光系统或者作为彩色滤光膜以提升显示色域和对比度(图1(a)~(b));在OLED或Micro-LED显示中,如图1(c)、(d)所示,以蓝光OLED或者蓝光Micro-LED作为激发源,结合红、绿色转换材料获得所需的红光和绿光发射,并与本身的蓝光搭配实现全彩显示。色转换OLED通过高色纯度的色转换材料增强色彩表现,提供更广的色域和更好的显示效果。Micro-LED显示作为一种新兴的显示技术,其RGB LED的巨量转移技术有待突破,成本较高。目前,色转化技术是实现Micro-LED显示技术产业化的一个重要技术路线,色转化Micro-LED可以实现优势互补的效果,实现高品质的全彩显示。

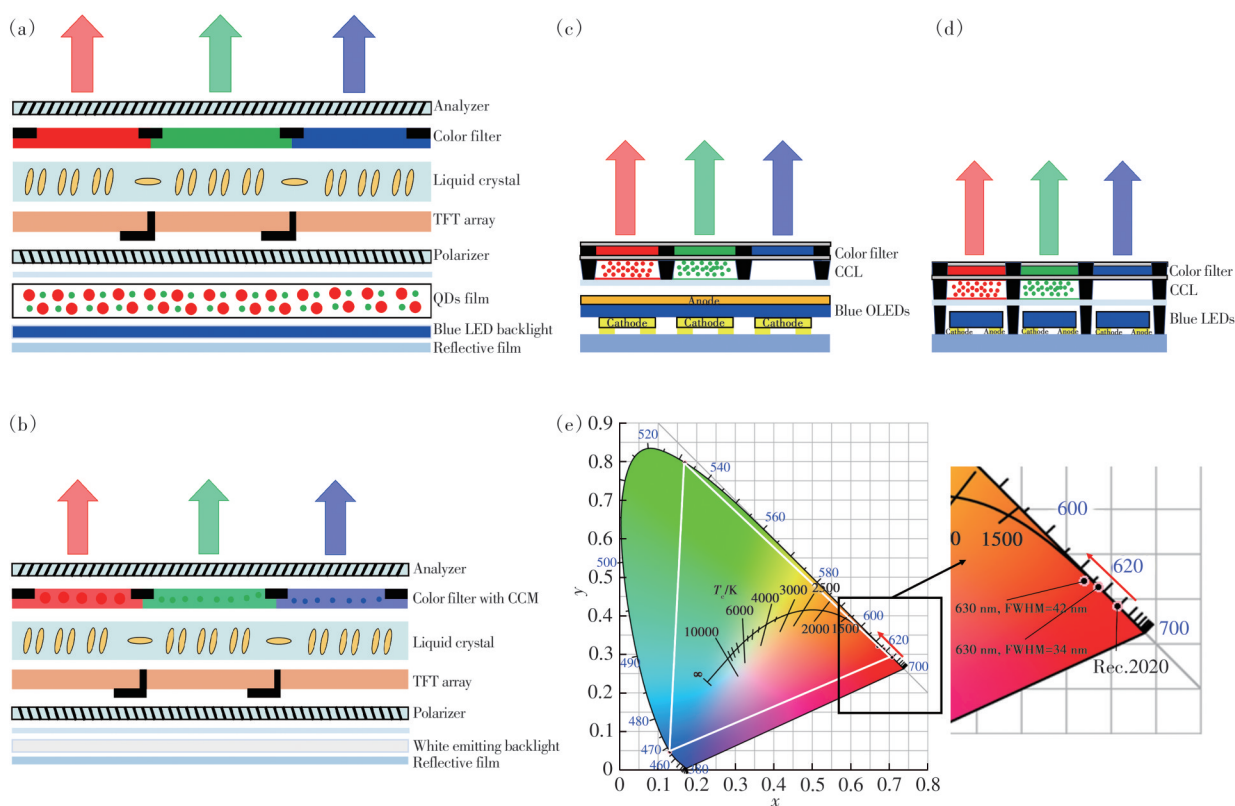


图1 色转换技术的应用方式:(a)LCD背光,(b)色转换材料与滤光膜结合的LCD,OLED(c)和Micro-LED(d)显示器,(e)色域随红光色转换膜半峰宽(FWHM)变化

Fig. 1 Color conversion display: (a) LCD backlighting units, (b) color filter with color conversion material in LCD, OLED (c) and Micro-LED(d) displays, (e) color gamut variation with full-width-half-maximum (FWHM) of red color conversion materials

色转换显示的性能主要取决于色转换材料的发光特性。目前,主流的色转换材料有荧光粉、量

子点和金属卤化物钙钛矿等。荧光粉是传统的色转换材料。荧光粉由主体和活化剂组成,主体吸

收能量并将能量转移到晶格内的活化剂离子。在激发光源(紫外或蓝光LED)下,荧光粉能够发射出特定波长的光。量子点是半导体纳米晶体。由于量子尺寸效应,量子点的光学性质可调。与荧光粉相比,量子点具有颗粒尺寸小、发光带隙可调、FWHM窄、荧光量子产率(PLQY)高等优点。在各种类型量子点中,镉系(Cd-)量子点的发展已经超过了二十年,相对于其他类型的量子点更加成熟,常用于照明和显示中。虽然镉系量子点的性能能够很好地满足商业应用的需求,但是镉的高毒性对其商业应用有重要影响^[2]。金属卤化物钙钛矿是一种新型的半导体材料。相较于荧光粉和量子点而言,钙钛矿具有更窄的FWHM,是实现下一代超高清全色域显示的关键。此外,钙钛矿色转化材料还具有低成本制备的优势,具有较大的发展潜力。在过去几年间,绿光钙钛矿发展迅速,其表现出接近100%的PLQY和低于20 nm的FWHM,能够很好地满足Rec. 2020的全色域标准^[3]。然而,能够满足Rec. 2020标准的纯红光钙钛矿的研究进展缓慢,其发展远落后于绿光钙钛矿。因此,目前大多数的色转换方案都使用绿光钙钛矿与红光镉系量子点的组合以实现宽色域全彩显示^[4-7]。尽管红光发射的钙钛矿发展缓慢,但其表现出来的带隙可调、高PLQY、窄FWHM和对比镉系量子点更好的环境友好度等优点,使其成为下一代色转换红光材料的重要选择。表S1总结对比了不同色转换材料的优势和劣势。

本文综述了红光钙钛矿荧光材料目前的研究进展,总结了红光钙钛矿荧光材料的光致发光特性、稳定性、图案化技术以及色转换应用的进展情况,希望本综述能为研究人员开发应用于色转化显示技术的红光钙钛矿发光材料提供借鉴。

2 红光钙钛矿发光材料

根据Rec. 2020色域标准,显示用红光发光材料的发光峰位在 (630 ± 3) nm,FWHM<30 nm。目前,纯碘全无机钙钛矿 CsPbI_3 的发光峰在690 nm,有机-无机钙钛矿 FAPbI_3 的发光峰在790 nm,均不能满足显示技术需求。要实现纯红光发射的钙钛矿,有以下几种路径:利用量子尺寸效应的钙钛矿纳米晶(NC)、二维/准二维(2D/quasi-2D)多晶钙钛矿、锡基二维钙钛矿等。下面将介绍不同类

型红光钙钛矿的研究进展。

2.1 红光钙钛矿纳米晶

纳米晶是由少量原子组成、维度尺寸在1~100 nm的零维纳米结构。根据量子力学理论,纳米晶中的电子能量是量子化的,态密度分布是一系列的分离函数。通过控制纳米晶的形状、结构和尺寸,可以调节带隙宽度、激子束缚能和激子能量。一般而言,随着纳米晶尺寸的减小,纳米晶吸收光谱蓝移。因此,可以通过减小纯碘的红光钙钛矿纳米晶的尺寸来调节其荧光发射波长。

表S2总结了近年来报道的发光峰在630 nm附近红光钙钛矿纳米晶的研究进展。目前,绝大多数报道的红光钙钛矿纳米晶的PLQY都能达到90%以上,但是能满足Rec. 2020标准(FWHM<30 nm)的高色纯度红光钙钛矿纳米晶的进展缓慢。可以看出,大多数红光钙钛矿纳米晶都采用溴/碘混合卤素组分,这是因为单纯依靠量子尺寸效应实现630 nm发光波长需要将 CsPbI_3 的尺寸控制在5 nm以下^[8],这在合成工艺上具有一定挑战。在红光钙钛矿纳米晶中,表面配体具有重要作用。2022年,Mir等利用卵磷脂作为纳米晶的表面配体,实现了波长为627 nm、FWHM为38 nm、PLQY为100%的红光钙钛矿(图2(a))^[9]。Ru等使用三辛基氧化膦溴化铯(TOPO-SrBr_2)对 CsPbI_3 纳米晶进行阴离子交换得到 $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$,发射峰可精确调控到630 nm;然后,他们使用了辛基硫酸铵后处理方式在纳米晶表面构建硫酸铅钝化层,所获得的钙钛矿纳米晶薄膜具有95%的PLQY和27 nm的窄FWHM(图2(b))^[10]。Duan等提出了一种双配体协同策略。他们利用苯胺氢碘酸盐和油胺碘释放的大量碘离子确保碘化物完全钝化纳米晶表面,增加了卤素离子空位形成能。如图2(c)所示,获得的 $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$ 薄膜拥有92%的PLQY和27 nm的FWHM。相较于未处理的薄膜,处理后薄膜的FWHM下降了4 nm^[11]。Wang等提出了一种整体氟化策略来加强全无机钙钛矿 CsPbX_3 的键合结构,通过在整个 CsPbX_3 量子点中形成化学稳定的Pb—F键,同时稳定其内部晶格并钝化表面卤化物空位, $\text{CsPbBr}_x\text{I}_{3-x}$ 的PLQY从76.1%提高到90.3%,并且实现了27 nm的窄FWHM^[12]。

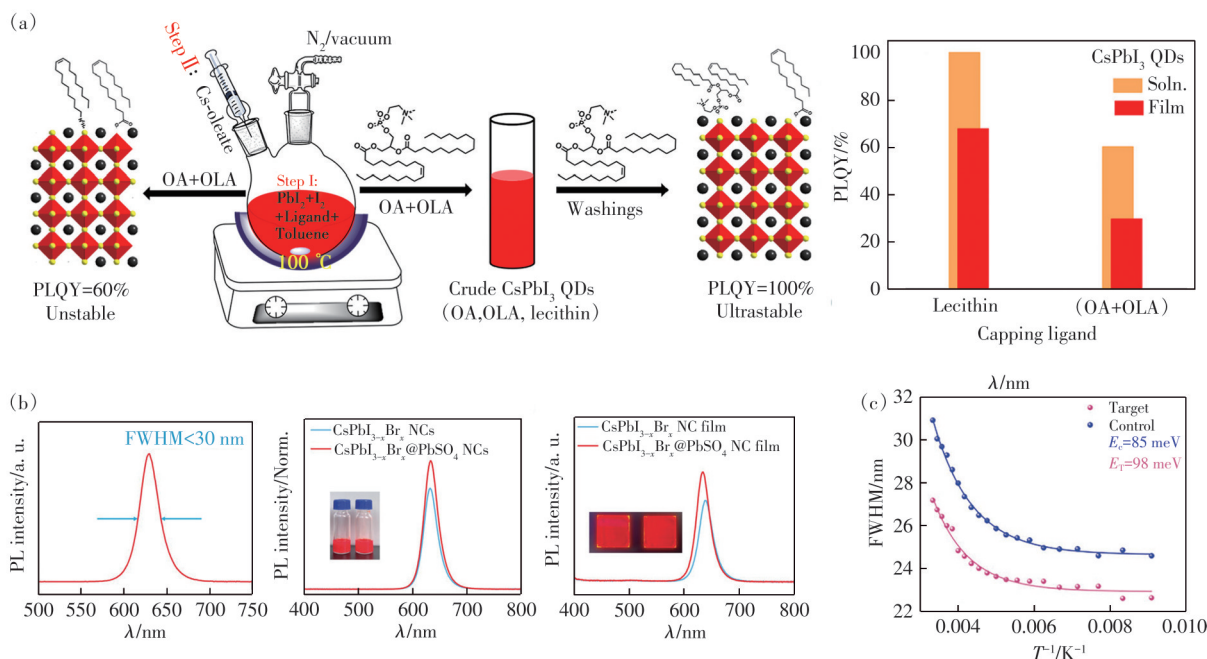


图2 (a)卵磷脂作为配体合成钙钛矿纳米晶表现出更高的PLQY^[9]; (b)配体处理的和标准的钙钛矿量子点溶液及薄膜的PL光谱^[10]; (c)双配体处理的和对照组的随温度变化的FWHM^[11]

Fig. 2 (a) Lecithin as ligand for synthesizing perovskite nanocrystals exhibits higher PLQY^[9]. (b) PL spectra of ligand-treated and control perovskite quantum dots solutions and films^[10]. (c) Temperature-dependent FWHM of dual ligand treated and the control^[11]

2.2 准二维红光钙钛矿

准二维钙钛矿是一类介于二维和三维钙钛矿结构之间的材料,具有层状的无机有机杂化结构,其中无机钙钛矿层(如PbX₄或SnX₄)被有机阳离子分隔开。准二维钙钛矿的无机层厚度可以介于二维和三维之间,因此具有混合维度的特性,其通式通常为(RNH₃)₂A_{n-1}B_nX_{3n+1},其中RNH₃为有机阳离子,A是小阳离子,B是金属阳离子,X为卤素阴离子。表S3总结了近年来报道的准二维红光钙钛矿的研究进展。相较于红光钙钛矿纳米晶,准二维红光钙钛矿的FWHM普遍高于40 nm,PLQY低于60%。在准二维钙钛矿中,不同相具有不同的能带结构,它们之间存在能量漏斗效应——即能量从具有高带隙的小n相向低带隙的大n相转移,最终在包括混合大n相/3D相处发生激发态带边跃迁^[13]。峰值波长和半峰宽由大n相/3D相共同决定。由于大n相存在分布较广、相纯度不易控制等特点,限制了很难实现窄带发射的准二维红光钙钛矿。此外,相之间的能量转移不彻底会降低其PLQY。为了解决准二维红光钙钛矿FWHM宽、PLQY低的共性问题,需要重点研究调控高纯相分布并提升相之间的能量转移效率。

2.3 锡基红光钙钛矿

锡(Sn)被认为是金属卤化物钙钛矿中铅的可替代物,因为它具有与铅类似的价电子构型和离子半径。目前,锡基红光钙钛矿主要基于二维结构,绝大多数是晶胞之间通过范德华力等弱相互作用连接形成Ruddlesden-Popper (RP)相的二维钙钛矿。表S4总结了近年来锡基二维钙钛矿的研究进展。可以看出,锡基二维钙钛矿中两个相邻晶胞之间的有机分子构成主要有苯基乙基铵(PEA)、2-噻吩乙基碘化铵(TEA)和三甲铵锡/三甲铵铅(STm/BTm)。

红光发射锡基二维钙钛矿的FWHM相较于红光钙钛矿纳米晶更窄,大部分能达到Rec. 2020色域标准的要求(FWHM < 30 nm)。但是,锡基二维钙钛矿PLQY普遍较低(低于20%),大大限制了其作为色转换材料的潜力。二维锡基钙钛矿的窄发射特性源于其二维结构对激子的强束缚效应。锡基钙钛矿PLQY较低,主要受到几个因素的影响:Sn²⁺很容易被氧化为Sn⁴⁺,氧化过程会引入大量的陷阱态,捕获电子和空穴,导致非辐射复合增多;锡基钙钛矿通常具有较高的缺陷密度,缺陷充当了复合中心,导致非辐射复合增加。改善锡基钙钛矿发光特性的策略主要集中在抑制Sn²⁺的氧化。

3 红光钙钛矿的稳定性

除了需要进一步提升红光钙钛矿的色纯度和PLQY等光学性能,钙钛矿本身对水、氧、热和光照的稳定性对于钙钛矿在商业显示中应用至关重要。现阶段,二维/准二维红光钙钛矿、锡基红光钙钛矿PLQY普遍偏低,研究重点集中在解决其发光性能上。红光钙钛矿纳米晶光学性能接近商用要求,稳定性是解决其产业应用的最后一公里。我们将重点总结红光钙钛矿纳米晶稳定性的研究进展。提高钙钛矿纳米晶稳定性的常用方法包括无机化合物封装、配体工程,聚合物网络封装和多种策略协同。

3.1 无机化合物封装

采用无机化合物如 Cs_4PbX_6 ,硫化锌(ZnS)、二氧化硅(SiO_2)、氧化铝(AlO_x)包覆钙钛矿纳米晶可以有效地避免钙钛矿结构被破坏,提高其湿度

下的稳定性。Gull等使用材料热注入法低温制备了异质结构 $\text{Cs}_4\text{PbI}_6/\text{CsPbI}_3/\text{ZnS}$ 以大幅提高红光钙钛矿的稳定性^[14]。Lin等采用高温烧结法和原子层沉积技术相结合的方法制备了 $\text{SiO}_2/\text{AlO}_x$ 封装的 $\gamma\text{-CsPbI}_3$ 纳米晶;黑相 CsPbI_3 纳米晶能够分散并牢固地被封装在 SiO_2 亚微米颗粒中,显著提升了其对水、紫外线辐射和温度的相稳定性^[15]。Cai等使用(3-氨丙基)三乙氧基硅烷作为表面配体和硅源合成了 $\text{CsPbBr}_{0.96}\text{I}_{0.04}/\text{SiO}_2$ 核壳结构钙钛矿纳米晶, $\text{CsPbBr}_{0.96}\text{I}_{0.04}/\text{SiO}_2$ 对水、蓝光和热具有高稳定性^[16]。图4(a)展示了他们合成的 $\text{CsPbBr}_{0.96}\text{I}_{0.04}/\text{SiO}_2$ 在25℃、70%~90%的相对湿度下储存100 d后,PLQY仍然能够保持初始值的89%,而没有二氧化硅保护的钙钛矿纳米晶在3 d后就下降到初始值的3%;并且有二氧化硅包覆的纳米晶在450 nm光照下和20~100℃下表现出了更好的光谱稳定性。

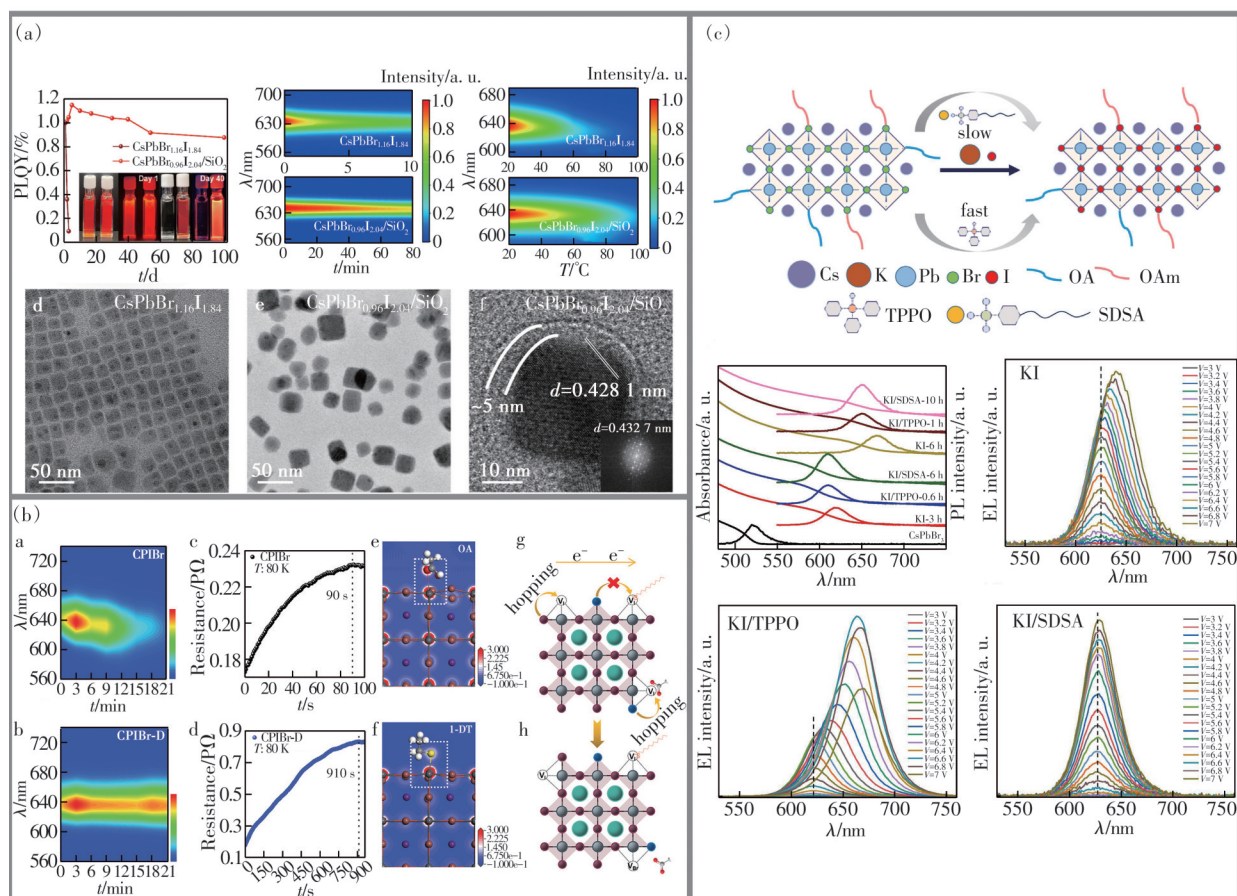


图3 (a)标准的NC和有二氧化硅包覆纳米晶的稳定性测试、标准的纳米晶和有二氧化硅包覆纳米晶的TEM图像^[16]; (b)抑制量子点的离子迁移^[17]; (c)SDSA减缓阴离子交换过程得到更稳定的钙钛矿纳米晶^[18]

Fig. 3 (a) Stability measurements of control NC and silica coated NC, TEM image of control NC and silica coated NC^[16]. (b) Suppression of ion migration of the QDs^[17]. (c) SDSA slows down the anion exchange process to obtain more stable perovskite nanocrystals^[18]

3.2 配体工程

配体工程是用来修饰钙钛矿纳米晶表面缺陷的一种主要方式,对钙钛矿发光性能与稳定性提升有重要作用。常用于钝化钙钛矿纳米晶表面缺陷的配体包括卤素化合物、铵盐、磷酸盐、磺酸盐、三辛基膦和两性离子配体(如氨基酸和卵磷脂)等。Xie 等将原始的油酸配体更换为 1-十二烷硫醇(1-DT),通过 1-DT 的巯基与纳米晶表面的铅悬挂键结合,钝化了卤素空位并增强了 $[\text{PbI}_6]^{4-}$ 和 $[\text{Pb-Br}_6]^{4-}$ 八面体中的 Pb—I 和 Pb—Br 键,阻断卤素离子迁移通道,从而抑制了相分离和钙钛矿结构退化^[17]。图 4(b)展示了未经 1-DT 处理的纳米晶和

处理后的纳米晶在 395 nm 紫外线照射下的稳定性测试,纳米晶在 80 K 温度下的恒电流曲线具有不同配体的纳米晶表面的电子云密度模型,纳米晶表面离子迁移的发生和抑制示意图。在相同的紫外照射条件下,未经 1-DT 处理的钙钛矿纳米晶薄膜 PL 强度显著降低,而 1-DT 处理的薄膜 PL 峰和强度保持不变。Ye 等发现,十二烷基苯磺酸钠(SDSA)的引入抑制了 CsPbBr_3 与碘化钾之间的阴离子交换(图 4(c)),并且缓慢的阴离子交换过程将使得卤化物分布更加均匀,同时在纳米晶表面提供大的空间位阻,能够有效抑制电场作用下的离子迁移^[18]。

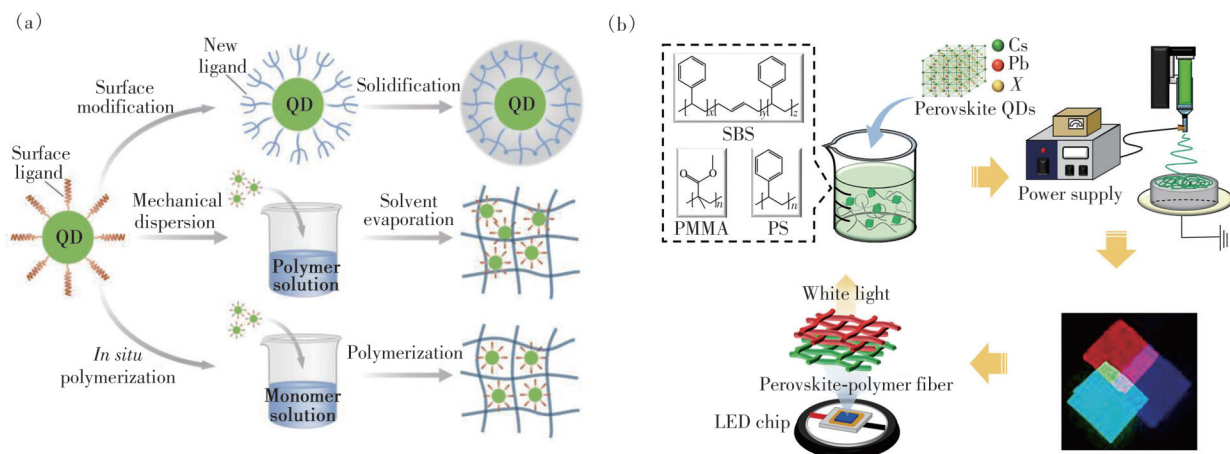


图 4 (a)量子点固态封装方案^[19]; (b)采用 SBS、PMMA 和 PS 封装钙钛矿量子点流程和应用展示^[20]
Fig. 4 (a) Scheme of solid-state packaging of QDs^[19]. (b) Adopt SBS, PMMA and PS package perovskite quantum dots process and application demonstration^[20]

3.3 聚合物网络封装

除了配体工程,现有的量子点聚合物封装策略可分为两大类:机械分散和原位聚合,如图 4(a)所示。机械分散方法通过机械过程,如磁力搅拌或超声,直接将量子点分散体混合到聚合物溶液中。原位聚合方法则是首先将量子点分散体与单体溶液混合,然后对单体进行聚合,使聚合物基体固化^[19]。

机械分散方法适用于大多数聚合物和结晶盐材料作为包装基质。如图 4(b)所示,Kuo 等使用甲苯和二氯甲烷作为中间溶剂,采用三种常用聚合物(聚苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)、聚苯乙烯(PS)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)制备了 CsPb-Br_3 钙钛矿量子点的混合物^[20]。将得到的钙钛矿量子点复合材料通过静电纺丝制成纤维网状膜。溶于 SBS 的 CsPbBr_3 薄膜相容性较好,量子点分散均匀,PLQY 最高;而溶于 PMMA 的 CsPbBr_3 薄膜

由于 PMMA 玻璃化转变温度高,热稳定性提高最多。溶于 PS 的 CsPbBr_3 薄膜表现出最好的耐久性,在水中浸泡三个月后保持了 83% 的 PLQY 值;还可以在聚合物材料和各种晶体基质中分散量子点。Chen 等通过缓慢冷却将 MAPbBr_3 有机-无机杂化钙钛矿量子点加入到甲苯中的羧基苯晶体中以控制结晶,所得到的针状杂化微晶体保留了钙钛矿量子点的高 PLQY。与 PS 封装的钙钛矿量子点相比,羧基苯晶体更坚固,可以更好地保护钙钛矿量子点免受水分和光降解的影响,这是源于羧基苯基基质的高度致密性^[21]。

原位聚合的原理是将量子点材料直接原位嵌入聚合物中,即先将聚合物的前驱体与量子点均匀混合,然后进行单体聚合,形成固态量子点和聚合物复合材料。Meng 等用丙烯酸酯代替传统溶剂,生产出可调颜色的 CsPbX_3 纳米晶油墨,由此产生的 CsPbX_3 纳米晶具有较窄的 FWHM,范围从

21 nm 到 39 nm,色域达到国家电视标准委员会(NTSC)颜色标准的130%,以及高达100%的优异量子产率。之后还可以通过配体工程和工艺优化来进一步提升其商业化应用潜力。

3.4 多种策略协同

目前越来越多的研究并不是采用上面单一的方法,而是使用多种方法同时提升红光钙钛矿荧光材料的稳定性^[22]。Cao等以卤化锌和苯基丁酸锌($\text{Zn}(\text{PA})_2$)为表面配体,在合成 CsPbX_3 ($X = \text{Br}, \text{I}$)钙钛矿纳米晶后进行表面钝化。 ZnBr_2 填补钙钛矿纳米晶表面卤化物空位,而 $\text{Zn}(\text{PA})_2$ 通过取代表面铵配体来稳定钙钛矿纳米晶,同时改善了钙钛矿纳米晶与苯乙烯(PS)的相容性,使钙钛矿纳米晶在PS中均匀分散,制备了PLQY为83.75%的均匀PNC-PS薄膜^[23]。Chen等通过十二烷基苯磺酸(DBSA)配体修饰和聚二甲基硅氧烷(PDMS)原位涂层两步优化,增强了 CsPbBr_3 /PDMS纳米颗粒的性能和稳定性,从而实现了92%的光致发光量子产率^[24]。

大量的研究集中在量子点的封装方法上,但这些方法距离成熟的商业应用还很远。例如,上面提到的许多方法使用有毒的有机溶剂,如甲苯和二氯甲烷,对人类和环境有害。特别是机械分散法严重依赖有机溶剂,而原位聚合法往往需要有机溶剂作为反应环境。此外,上述三种策略的PLQY值仍有很大的改进空间,因为在固态封装中通常会出现配体脱键的问题。通过简单、低成本、高可重复性和绿色的工艺,保持量子点优异的光学特性,同时保护其获得更好的稳定性,是未来研究的方向,也是推动量子点材料大规模商业应用的关键。此外,使用多种方法结合的策略也被普遍提出(如离子掺杂和介质封装的结合),用以提高钙钛矿纳米晶的稳定性,但是这会增加制备工艺的复杂性,对追求过程简单的商业化应用造成了阻碍,如何平衡其中的关系是下一步研究的重点。

4 图案化技术

在色转换OLED和Micro-LED应用中,一种普遍采用的方案是通过将红、绿色转化单元膜在玻璃基底上进行图案化。钙钛矿的图案化技术与传统的量子点类似,主要包括喷印技术(喷墨打印^[25]、电流体打印^[26])、光刻技术^[27]、转印技术^[28]、激光直写^[29]等。

其中,喷印技术是通过热、压电、电场对液滴进行稳定的调节来实现按需打印。目前,喷墨打印主要是基于压电原理产生液滴,其利用压电陶瓷从喷嘴喷射出等量的液滴。在喷墨打印过程中,油墨的粘度、表面张力、沸点、浓度、雷诺数等物理参数对喷墨打印的油墨配置和可打印性有重要影响。通过将紫外固化树脂加入钙钛矿前驱体溶液,可以实现原位喷墨打印光固化,将图案化过程与封装过程无缝集成,实现了大面积像素化的钙钛矿色转化阵列^[30]。Chen等利用PDMS涂层抑制了咖啡环效应,不仅实现了均匀发射,还促进了更小、更精细的液滴的形成,使喷墨打印分辨率提高了300%^[24]。

由于喷嘴尺寸的限制,喷墨打印不能打印尺寸小的液滴。为了实现更高分辨率的显示技术,电流体动力学(EHD)喷墨打印应运而生^[31]。EHD利用外部施加的电场将液体油墨拉出,而不是将其从小尺寸的喷嘴中推出,所以会得到更高分辨率的图案。一般情况下,利用EHD打印技术可达到100 nm到微米尺寸的精度。Lin等采用EHD喷墨打印技术在黑色光刻胶模板上制备了2 540像素分辨率、均匀亮度、低光串扰的纯红色钙钛矿色转化层,如图5(a)所示^[32]。

光刻技术是工业上成熟的高分辨率的图案化技术。在掩膜板上设计所需的图案,通过自旋涂覆含有钙钛矿荧光材料的光刻胶、曝光、显影等一系列加工工艺,将光刻掩模的图案准确地转移到基板表面,得到高均匀性和高分辨率的特定图案^[33]。

Shi等开发了一种光引发剂接枝的低聚物,这种引发剂接枝设计允许光引发剂在其原始位置可控定位,并使活性自由基“按需”产生,以改善量子点图案中的线边缘粗糙度。该光敏低聚物是通过将光敏二苯甲酮结构接枝到酚醛树脂低聚物上,从而控制活性自由基和实现高精度光刻,将光敏低聚物加入钙钛矿前驱体中,光刻后进行原位生长,所制备的红色钙钛矿图案的PLQY可达到72%,平均PL寿命为18 ns,如图5(b)所示^[27]。

目前,也有研究人员利用激光直写、X射线光刻和电子束光刻来实现钙钛矿图案化。激光直接刻写(LDW)方法是一种无掩模和可编程的图案化技术,在超细特征尺寸控制方面具有较好的应用前景。通过控制激光的功率和光斑大小,可以

在图案分辨率和处理速度之间取得良好的平衡,从而有可能实现大规模生产;并且由于使用紫外激光作为激发源,它作为无掩模工艺具有较低的设备要求,因此具有很高的灵活性。Zeng 等采用激光直写技术制备了高分辨率钙钛矿量子点阵列,实现了 Micro-LED 和激光投影显示器的色彩转换。在激光直写过程中,使用低功率连续波激

光器保持了每个钙钛矿量子点阵列的发光性能和边缘平整度,且像素间距(在 $1.5 \sim 9 \mu\text{m}$)尺寸可任意调节,满足了高分辨率微显示的要求。低功率激光猝灭钙钛矿量子点后,其残留的氧化物可以吸收光子,从而减少了 Micro-LED 的激发光泄漏,由此得到的微激光投影显示器实现了 NTSC 122% 的宽色域^[29]。

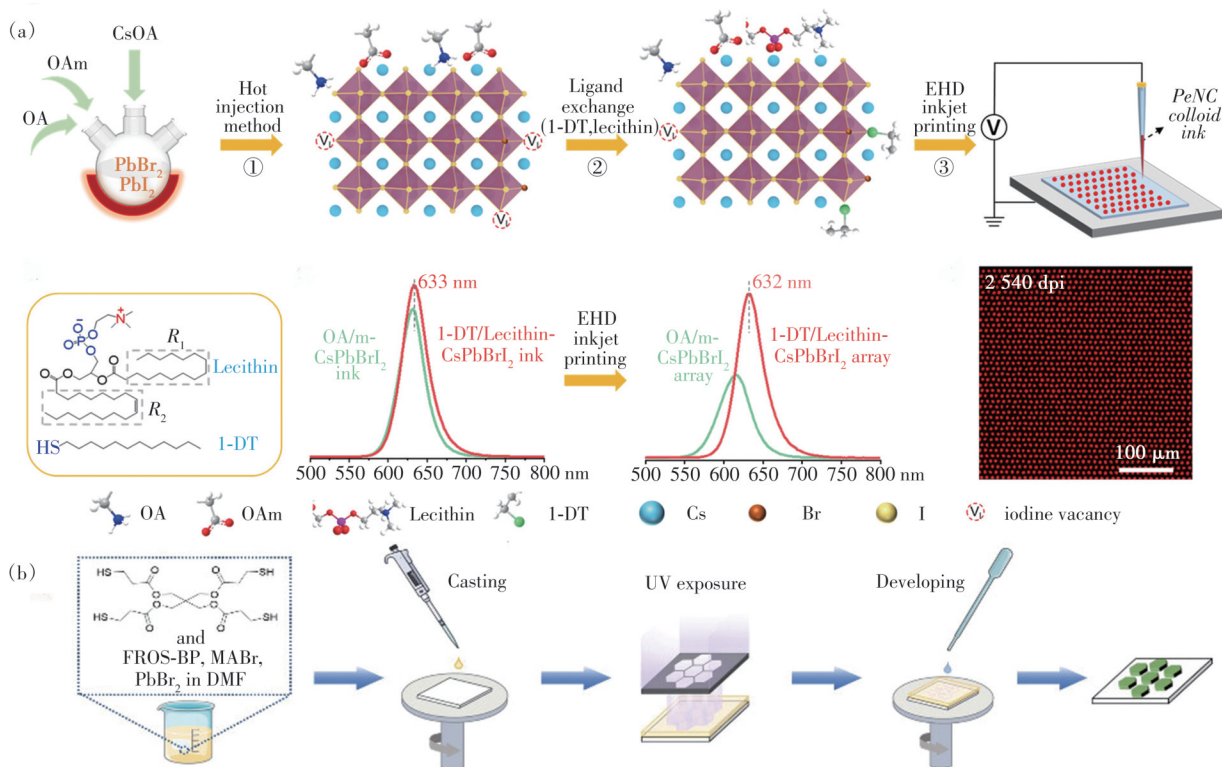


图 5 (a)EHD 喷墨打印制备色转换层流程和性能效果^[32]; (b)光刻技术制备色转换层流程^[27]

Fig. 5 (a) EHD Inkjet printing preparation process and performance effect of color conversion layer^[32]. (b) The process of photolithography technology for preparing color conversion layers^[27]

转移印刷将色转换材料组装在预图案化的掩膜表面或成空间组织的形状,然后将材料的图案化层转移到目标基材上,主要用于量子点材料的像素化。在转移印刷过程中,主基材和目标基材对量子点材料的亲和力差异是这一过程的关键。虽然转印技术可以实现高分辨率,但实现 RGB 全彩色转换显示的研究很少,主要是由于转移印刷方法制备的色转换材料薄膜厚度大多在数百纳米范围内,而色转化显示所需的单元膜厚度在 $5 \sim 10 \mu\text{m}$,制约了转印技术的实际发展。

表 S5 中总结了不同图案化技术的优缺点,一般来说,喷墨打印技术与溶液加工的色转换材料兼容,这对于显示行业的大规模生产来说是具有成本效益的。喷墨打印技术的色转换材料油墨需要精心设计,以防止咖啡环效应和喷嘴堵塞,其像

素尺寸通常限制在几十微米级别($>10 \mu\text{m}$),这对于 AR/VR/XR 应用是不够的。EHD 可以将像素尺寸大幅缩小至亚微米级($>1 \mu\text{m}$),但在材料选择上存在缺陷,且生产效率和大规模制造能力尚未得到证实。光刻技术较成熟,易于操作,易于大规模产业化和商业化,但光刻过程中使用的溶剂可能会损坏色转换材料,使显示器的光学性能恶化。转移印刷方法也适用于高分辨率的色转换材料制造。然而,在实际应用中相对较少,主要是由于其厚度低,接触污染,难以对准,以及纳米压印底漆的剥落。

5 钙钛矿的色转换显示应用

目前,针对钙钛矿色转换器件的制备已经有一定的进展,在 LCD 中,色转换技术可以用于液

晶背光系统或者作为彩色滤光膜以提升显示色域^[34];在 OLED 或 Micro-LED 显示中,以蓝光 OLED 或者蓝光 Micro-LED 作为激发源,结合红、绿色转换材料获得所需的绿光和红光发射,与本身的蓝光搭配可实现全彩显示。但是,大多数的研究都是使用绿光钙钛矿与红光镉系量子点的组合以制备色转换器件^[6]。

在 LCD 应用中,Chen 等通过调节玻璃中的钙钛矿浓度和热处理温度,成功制备了具有发射波长可调、高 PLQY 和优异稳定性的 $\text{CsPbX}_3@\text{glass}$ 。绿色 $\text{CsPbBr}_3@\text{glass}$ 和红色 $\text{CsPb}(\text{Br}_{1.5}\text{I}_{1.5})@\text{glass}$ 的最佳 PLQY 分别可以达到 94% 和 78%。作为应用演示,通过 $\text{CsPbX}_3@\text{glass}$ 设计的 WLED 背光源可以产生高效、稳定、窄带的红/绿/蓝三色发射,覆盖 NTSC 1953 标准的 127% 色域和商用 LCD 的 176% 色域^[35]。Cao 等在通过卤化铟和苯基丁酸铟 ($\text{Zn}(\text{PA})_2$) 为表面配体提升钙钛矿纳米晶稳定性和 PS 中的分散性,制备出绿色钙钛矿纳米晶-聚

苯乙烯 (PNCs-PS) 薄膜和红色 PNCs-PS 薄膜,与蓝色 LED 面板、导光板结合,实现了 NTSC 标准的 117% 色域;在色彩性能测试中,与原始背光相比, PNC-PS 薄膜的加入显著提高了色彩饱和度 (图 6(a))^[23]。

在 OLED 中,Zhou 等将蓝色 OLED 与喷墨印刷的红色和绿色量子点结合在一起,实现了高效的全彩有源显示^[36]。如图 6(b),在该结构中,有源矩阵蓝色 OLED (AM-BOLEDs) 被用作蓝色子像素以及红色和绿色子像素的量子点的激发源。通过使用聚合物基量子点墨水,获得了厚度为微米的均匀绿色和红色量子点。通过改变量子点层的厚度,可以调节从蓝光到绿光和红光的光转换效率。基于该架构,成功制备了 6.6 英寸的全彩大尺寸 QD 显示屏,色域达到了 BT. 2020 标准的 95%,如图 6(c) 所示。这些结果表明,合理设计量子点与蓝色 OLED 相结合的全彩显示器可以扩展量子点在显示技术中的应用。

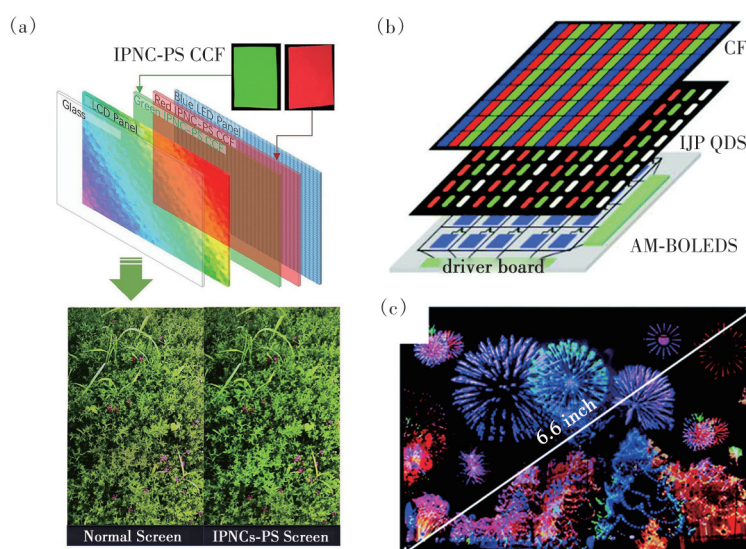


图6 (a)与 PNC-PS CCF 集成的背光模块示意图以及普通液晶屏和 PNC 增强型液晶屏的照片^[23]; (b) QD-OLED 显示面板结构示意图^[36]; (c) 6.6 英寸全彩色 QD-OLED 显示屏实物照片^[36]

Fig. 6 (a) Illustration of the backlight module integrated with the PNC-PS CCFs, photo images of normal LCD screen and PNCs-enhanced LCD screen^[23]. (b) A schematic illustration of the architecture for the QD-OLED display panel^[36]. (c) A physical photo of a full-color QD-OLED display with a size of 6.6 inches^[36]

在 Micro-LED 中,Yin 等制作了一种由蓝色 Micro-LED 激发 CsPbBr_3 钙钛矿量子点色转换层的自发光的新型全彩显示器^[37]。采用底部自发光设计,有效地消除了各像素间的串扰风险。与传统的 RGB Micro-LED 显示器相比,该显示器可达到 NTSC 色域标准的 129%。最后,基于该显示器展示了彩色的草莓图像,进一步表明,底发射蓝光

Micro-LED 背光显示器结合色转换层是实现全彩显示的有效方案。

6 总结与展望

本文综述了红光钙钛矿荧光材料及其在色转换技术中的应用。讨论了红光钙钛矿材料的光致发光特性、稳定性、钙钛矿色转换层的制备以及色

转换应用的进展情况等四个方面的研究。

目前的红光钙钛矿荧光材料主要有利用量子尺寸效应的钙钛矿纳米晶、二维/准二维多晶钙钛矿薄膜、锡基二维钙钛矿等,二维/准二维红光钙钛矿、锡基红光钙钛矿 PLQY 普遍偏低,研究重点还是集中在解决其发光性能上,可通过组分调控和配体工程来提升。红光钙钛矿纳米晶光学性能接近商用要求,目前主要研究方向是提升其稳定性,常用方法包括无机化合物封装、配体工程和聚合物网络封装。无机化合物封装主要采用二氧化硅包覆以提升纳米晶湿度下的稳定性;配体工程是基于纳米晶材料的表面官能团和化学修饰来钝化纳米晶缺陷;聚合物网络封装是比较简单和最常用的方法,其高度依赖于有害的有机溶剂,限制了应用前景。这些方法对相互作用的化学控制提出了苛刻的挑战,开发更高效、高稳定性的红光钙钛矿荧光材料是一个重要的研究方向。

在显示应用中,精细的图案化也是至关重要的,主要有三种方式:喷墨打印、光刻技术和转移印刷。喷墨打印的优点在于它是非接触、无掩模的,并且与量子点溶液具有良好的兼容性。然而,打印的精度高度依赖于油墨的性质,生产效率相对较低。光刻工艺可以实现高分辨率和大规模制造,但光刻胶材料限制了其可行性。转印工艺可以在图案化过程中直接使用干燥的量子点层进行操作,不需要有机溶剂,产生的毒性更小,并且可以防止像素之间的交叉污染。由于需要打印模板,并且不能实现高分辨率,所以这种方法还不够灵活。

为了追求身临其境的 AR/VR 或 3D 显示体验,人们对于微型化显示的需求越来越高, Micro-LED 的出现满足了这一需求。然而,将 LED 尺寸减小到临界尺寸以下后会导致传统量子阱 LED 的外部量子效率(EQE)下降,从而使效率断崖式下跌,对 Micro-LED 商用构成了挑战。此外,通过转移或构造单个 RGB 像素来支持全色架构变得困难。虽然考虑在不同基板上单独制备 RGB Micro-LED,但由于转移良率和制造工艺的限制,它可能不适合全彩微显示面板。通过颜色转换实现 RGB 全彩 Micro-LED 显示可以避免这些问题。现阶段,仍需要提高钙钛矿发光材料的光学性能、稳定性和图案的均匀性。同时,开发先进的喷墨打印方式或其他能够实现高分辨率和均匀图案轮廓的印刷方法也将具有重要的研究意义,需要进一步开发和优化包括材料合成、封装和图案化在内的系统策略,以促进应用于色转化显示技术的红光钙钛矿荧光材料的产业化。

目前,钙钛矿材料在色转换领域取得了一定进展,满足高色域显示的钙钛矿色转换器件被制备出来。在 LCD、OLED 以及 Micro-LED 中,钙钛矿色转换技术在超高色域显示上都具有无可比拟的优势。尽管存在一些挑战,但随着技术的不断改进,钙钛矿色转换技术有望在未来的色转换技术中占据主要地位。

本文补充文件和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.20240274>

参 考 文 献:

- [1] LI G J, TSENG M C, CHEN Y, *et al.* Color-conversion displays: current status and future outlook [J]. *Light Sci. Appl.*, 2024, 13(1): 301.
- [2] ZHANG L R, YU H M, XIAO W P, *et al.* Strategies for applications of oxide-based thin film transistors [J]. *Electronics*, 2022, 11(6): 960.
- [3] KIM B H, NAM S, OH N, *et al.* Multilayer transfer printing for pixelated, multicolor quantum dot light-emitting diodes [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(5): 4920-4925.
- [4] HUANG Y M, SINGH K J, LIU A C, *et al.* Advances in quantum-dot-based displays [J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(7): 1327.
- [5] ZHANG Y Q, KHAN S A, LUO D X, *et al.* Flexible perovskite light-emitting diodes for display applications and beyond [J]. *J. Semicond.*, 2024, 45(5): 051601.
- [6] WANG C T, CHEN K Q, XU P, *et al.* Fully chiral light emission from CsPbX₃ perovskite nanocrystals enabled by cholesteric superstructure stacks [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(35): 1903155.
- [7] 张志清, 罗忠明, 朱明超, 等. 基于维度调制的准二维蓝色钙钛矿发光二极管 [J]. *发光学报*, 2023, 44(6): 1013-

- 1022.
- ZHANG Z Q, LUO Z M, ZHU M C, *et al.* Quasi-two-dimensional blue perovskite light-emitting diodes based on phase modulation [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(6): 1013-1022. (in Chinese)
- [8] FENG Y F, LI H J, ZHU M Y, *et al.* Nucleophilic reaction-enabled chloride modification on CsPbI₃ quantum dots for pure red light-emitting diodes with efficiency exceeding 26% [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63(11): e202318777.
- [9] MIR W J, ALAMOUDI A, YIN J, *et al.* Lecithin capping ligands enable ultrastable perovskite-phase CsPbI₃ quantum dots for rec. 2020 bright-red light-emitting diodes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, 144(29): 13302-13310.
- [10] RU X C, YANG J N, GE J, *et al.* Robust sulfate anion passivation for efficient and spectrally stable pure-red CsPbI_{3-x}Br_x nanocrystal light-emitting diodes [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(20): 2300606.
- [11] DUAN H W, ZHAO F, LI S N, *et al.* Bi-ligand synergy enables threshold low voltage and bandgap stable pure-red mixed halide perovskite LEDs [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34(19): 2310697.
- [12] WANG Z Y, WEI Y C, CHEN Y M, *et al.* "Whole-body" fluorination for highly efficient and ultra-stable all-inorganic halide perovskite quantum dots [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63(8): e202315841.
- [13] LIU B X, LI J, WANG G Z, *et al.* Lattice strain modulation toward efficient blue perovskite light-emitting diodes [J]. *Sci. Adv.*, 2022, 8(38): eabq0138.
- [14] GULL S, LI G J. Deep red emission from Cs₄PbI₆/CsPbI₃/ZnS heterostructure for enhanced stability and photoluminescence quantum yield [J]. *Ceram. Int.*, 2023, 49(4): 5915-5921.
- [15] LIN Y, FAN X T, YANG X, *et al.* Remarkable black-phase robustness of CsPbI₃ nanocrystals sealed in solid SiO₂/AlO_x sub-micron particles [J]. *Small*, 2021, 17(50): 2103510.
- [16] CAI Y X, YANG Y, DONG H R, *et al.* Pure red CsPbBr_{0.96}I_{2.04}/SiO₂ core/shell nanocrystals with simultaneous high efficiency and stability for Mini-LEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2023, 11(28): 9486-9494.
- [17] XIE M Y, GUO J, ZHANG X Y, *et al.* Suppressing ion migration of mixed-halide perovskite quantum dots for high efficiency pure-red light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(32): 2300116.
- [18] YE F H, TIAN M Y, LAN X, *et al.* Unraveling the critical roles of surface chemical states on anion exchange of halide perovskites [J]. *Chem. Eng. J.*, 2024, 484: 149418.
- [19] CHEN J C, ZHAO Q L, YU B H, *et al.* A review on quantum dot-based color conversion layers for mini/micro-LED displays: packaging, light management, and pixelation [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 12(2): 2300873.
- [20] JIANG D H, TSAI Y H, VEERAMUTHU L, *et al.* Novel ultra-stable and highly luminescent white light-emitting diodes from perovskite quantum dots-polymer nanofibers through biaxial electrospinning [J]. *APL Mater.*, 2019, 7(11): 111105.
- [21] XU W, CAI Z X, LI F M, *et al.* Embedding lead halide perovskite quantum dots in carboxybenzene microcrystals improves stability [J]. *Nano Res.*, 2017, 10(8): 2692-2698.
- [22] CAI J H, WANG C H, HU X P, *et al.* Water-driven photoluminescence reversibility in CsPbBr₃/PDMS-PUa composite [J]. *Nano Res.*, 2022, 15(7): 6466-6476.
- [23] CAO Y J, GAO F, YUAN Y Q, *et al.* Zinc-halide/phenylbutyrate co-passivation of CsPbX₃ nanocrystals toward efficient and robust luminescence [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2025, 679: 1007-1015.
- [24] CAI J H, LAI W Z, CHEN Y, *et al.* Pushing patterning limits of drop-on-demand inkjet printing with CsPbBr₃/PDMS nanoparticles [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2024, 18(10): 2400298.
- [25] WANG L, SHI S C, YIN L, *et al.* Water-soluble quantum dots for inkjet printing color conversion films with simultaneous high efficiency and stability [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2024, 16(4): 5050-5057.
- [26] CHEN Y H, YANG X, FAN X T, *et al.* Electrohydrodynamic inkjet printing of three-dimensional perovskite nanocrystal arrays for full-color micro-LED displays [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2024, 16(19): 24908-24919.
- [27] WEI S S, YUAN J R, YANG G L, *et al.* A photoinitiator-grafted photoresist for direct in situ lithography of perovskite quantum dots [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2024, 7(23): 26397-26404.
- [28] LI Z J, CHU S L, ZHANG Y H, *et al.* Mass transfer printing of metal-halide perovskite films and nanostructures [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(35): 2203529.
- [29] MA T, CHEN J, CHEN Z Y, *et al.* Continuous wave laser fabrication of small pitch/size perovskite pixels realizes high-

- resolution color conversion micro-LED displays [J]. *Nanoscale*, 2024, 16(40): 19042-19047.
- [30] LEE J, JO H, CHOI M, *et al.* Recent progress on quantum dot patterning technologies for commercialization of QD-LEDs: current status, future prospects, and exploratory approaches [J]. *Small Methods*, 2024, 8(7): 2301224.
- [31] LIN Y, YANG X, WANG S L, *et al.* 47-1: *Invited paper*: electrohydrodynamic inkjet specialized perovskite non-polar ink for printing color conversion layer of micro-LED display [J]. *SID Symp. Digest Techn. Papers*, 2024, 55(S1): 425-428.
- [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] WAN Z F, LIU Z C, ZHANG Q W, *et al.* Laser technology for perovskite: fabrication and applications [J]. *Adv. Mater. Technol.*, 2024, 9(10): 2302033.
- [34] YAN Y G, XIAO Y Z, CAI J H, *et al.* Quantum-dot color wheel for projection displays [J]. *Optica*, 2023, 10(11): 1559-1566.
- [35] CHEN S X, LIN J D, ZHENG S, *et al.* Efficient and stable perovskite white light-emitting diodes for backlit display [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(18): 2213442.
- [36] HU Z P, YIN Y M, ALI M U, *et al.* Inkjet printed uniform quantum dots as color conversion layers for full-color OLED displays [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(3): 2103-2110.
- [37] YIN Y M, HU Z P, ALI M U, *et al.* Full-color micro-LED display with CsPbBr₃ perovskite and CdSe quantum dots as color conversion layers [J]. *Adv. Mater. Technol.*, 2020, 5(8): 2000251.



何航宇(2001-),男,广东茂名人,硕士研究生,2023年于深圳大学获得学士学位,主要从事发光材料与器件方面的研究。

E-mail: 2310452046@email.szu.edu.cn



李贵君(1984-),男,贵州兴义人,博士,副教授,2016年于中国香港科技大学获得博士学位,主要从事新型显示技术和高效光伏电池技术方向的研究。

E-mail: gliad@connect.ust.hk



冯志鹏(1998-),男,山东济南人,硕士研究生,2019年于哈尔滨工业大学获得学士学位,主要从事发光材料与器件方面的研究。

E-mail: 2210452116@email.szu.edu.cn