



环境友好型InP量子点的合成及其发光性能的研究进展

王璞, 蔡平, 张小文, 许伟, 张观广, 姚日晖, 宁洪龙, 郑华

引用本文:

王璞, 蔡平, 张小文, 等. 环境友好型InP量子点的合成及其发光性能的研究进展[J]. 液晶与显示, 2021, 36(10): 1341–1351.

WANG Pu, CAI Ping, ZHANG Xiao-wen, et al. Recent advances in synthesis and luminescent performance of environmental-friendly InP quantum dot[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2021, 36(10): 1341–1351.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2021-0191>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

无镉无铅环保型蓝光量子点及其发光二极管器件

Cadmium-free and lead-free environment-friendly blue quantum dots and light-emitting diodes

液晶与显示. 2021, 36(1): 203–215 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0271>

面向显示应用的量子点发光器件研究进展

Research progress of quantum dot light-emitting devices for display application

液晶与显示. 2021, 36(1): 176–186 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0263>

基于化学溶液法制备的氧化锌量子点发光二极管研究

Research of zinc oxide quantum dot light-emitting diodes based on preparation of chemical solutions

液晶与显示. 2016, 31(7): 635–642 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20163107.0635>

量子点白光LEDs及其在智慧照明中的应用

Quantum dot-based white LEDs and their applications of smart lighting

液晶与显示. 2021, 36(1): 187–202 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0267>

钙钛矿发光二极管的研究进展

Research progress of perovskite light-emitting diodes

液晶与显示. 2021, 36(1): 105–112 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0284>

文章编号:1007-2780(2021)10-1341-11

环境友好型 InP 量子点的合成及其发光性能的研究进展

王 璞¹, 蔡 平^{1*}, 张小文¹, 许 伟², 张观广², 姚日晖², 宁洪龙², 郑 华³

(1. 桂林电子科技大学 材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004;

2. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东 广州 510640;

3. 东莞理工学院 电子工程与智能化学院, 广东 东莞 523000)

摘要:在光电显示领域中,量子点发光二极管(quantum dots light-emitting diode, QLED)因其宽的光谱可调性、窄的半峰全宽、高的色纯度等优异性能而受到广泛关注,并被认为是下一代显示技术极为突出的候选者。目前,镉基 QLED 的红、绿、蓝三色发光性能已十分接近有机发光二极管的水平,但是镉元素对人体及环境具有严重的危害性。InP 量子点具有较大的激子波尔半径、宽的光谱可调性(可覆盖整个可见光区)以及与镉基量子点相媲美的光电性质,而成为最有望替代镉基量子点的环境友好型量子点。因此,本文详细总结了近年来 InP 量子点的合成(核壳的结构、配体的选择等)与荧光性能及其 QLED 发光性能等方面的研究进展,并对 InP QLED 所面临的问题、挑战及其可行性解决方案进行了讨论和展望。

关键词:环境友好型量子点;磷化铟;荧光量子产率;量子点发光二极管;发光性能

中图分类号:TN312.8;TN383⁺.1 **文献标识码:**A **doi:**10.37188/CJLCD.2021-0191

Recent advances in synthesis and luminescent performance of environmental-friendly InP quantum dot

WANG Pu¹, CAI Ping^{1*}, ZHANG Xiao-wen¹, XU wei², ZHANG Guan-guang²,
YAO Ri-hui², NING Hong-long², ZHENG Hua³

(1. School of Materials Science and Engineering,

Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;

2. School of Materials Science and Engineering,

South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

3. School of Electronic Engineering and Intelligence,

Dongguan University of Technology, Dongguan 523000, China)

Abstract: In the field of optoelectronic display, quantum dot (QD) display has attracted intensive

收稿日期:2021-07-20;修订日期:2021-08-14.

基金项目:广东省重点领域研发计划(No.2019B010924001);国家自然科学基金(No.52063010, No.62065004);广西自然科学基金重点项目(No.2018GXNSFDA294002)

Supported by Key-Area Research and Development Program of Guangdong Province (No.2019B010924001); National Natural Science Foundation of China (No.52063010, No. 62065004); Guangxi Natural Science Foundation (No.2018GXNSFDA294002)

* 通信联系人, E-mail: caiping@guet.edu.cn

attention due to its wide spectral adjustability, narrow full width at half maxima (FWHM), high color purity and other excellent properties, which is considered to be an outstanding candidate for the next generation of display technology. The performance of quantum dots light-emitting diodes (QLEDs) has been rapidly improved, and especially the red, green and blue cadmium-based QLEDs all show comparable luminescent performance to organic light emitting diodes (OLED). However, cadmium is a seriously hazard to human body and environment and violates sustainable development path. Therefore, researchers pay more attention to environment-friendly quantum dot materials, among which InP quantum dot with the outstanding properties such as large Bohr radius, wide spectral adjustability and so on has become the most promising environment-friendly material to replace cadmium-based quantum dots. In this work, the recent progress about the synthesis and photoluminescence performance of InP quantum dots (core-shell structure, ligand selection, *etc.*) and the luminescent performance of InP QLED are summarized, and the current problems and challenges as well as the feasible solutions in InP QLED are discussed and outlooked.

Key words: environmental-friendly quantum dots; InP; photoluminescence quantum yield; quantum dots light-emitting diodes; luminescent performance

1 引言

1983 年 Brus 等人发现并报道了 CdS 纳米晶具有尺寸依赖的荧光性质,揭开了量子点研究的序幕^[1-2]。此后,量子点得到广泛的关注并应用在不同领域,例如生物标记^[3]、发光二极管^[4]、太阳能电池^[5]等。在光电显示领域,由早期的阴极射线管(cathode-ray tube, CRT)到液晶平板显示(liquid-crystal display, LCD),再到如今的有机发光显示(organic light emitting diode, OLED),显示技术都趋向于厚度越来越薄、重量越来越轻和清晰度越来越高的方向发展。对于现今主流的 OLED 而言,有机发光材料往往比无机材料具有更差的稳定性,这导致 OLED 产品通常很难有长的使用寿命。而量子点是一种具有优良稳定性的无机半导体纳米粒子,其光学和电学性质与粒子的大小和化学组成密切相关^[6-8]。因此,胶体量子点因具有宽的光谱可调性、非常窄的半峰全宽(full width at half maxima, FWHM)、高的色纯度和可溶液加工等优异特性^[9-11],而成为下一代光电显示材料中很有前途的候选者。在众多研究的量子点材料中,镉基量子点发展最为迅速。基于多功能器件优化策略,红(R)、绿(G)、蓝(B)三色镉基 QLED 的最大外量子效率(external quantum efficiency, EQE)分别达到 30.9%、23.9%、19.8%,这已经接近理论极限;并且,红光镉基 QLED 寿命达到 $T_{95} = 3\,800\text{ h}$,绿光镉基 QLED

寿命达到 $T_{95} = 2\,500\text{ h}$,而蓝光镉基 QLED 寿命相对低一点^[12-17]。然而,镉基量子点中的重金属镉会导致严重的慢性疾病和癌症,对人体和环境都有很大的危害^[18-19],极大地限制了其大规模商业化应用。因此,大力发展环境友好型的无镉发光量子点具有重大意义。

目前,研究者已开发出多种环境友好型无镉发光量子点,如磷化铟(InP)量子点^[20-21]、石墨烯量子点^[22-24]、CuInS₂量子点^[25-26]和 ZnSe 量子点^[27-28]等。石墨烯量子点往往因缺陷发光而导致发射频带较宽和载流子注入效率不高,这对照明应用造成明显的限制^[22-24]。CuInS₂量子点会出现正离子无序引起的晶体缺陷,而呈现狭窄的色域和低的色纯度,这也极大限制了其在照明和显示领域的应用^[25-26]。ZnSe 量子点的带隙较大,因而只能发射紫蓝色光^[27-28]。相对于镉基量子点,InP 量子点具有更大的激子波尔半径(量子限域效应更强)、宽的光谱可调性(可以覆盖可见光至近红外范围)以及更大的本征吸收系数等优越特征^[29-31],从而成为极为突出的镉基量子点替代材料。但是,InP 量子点也存在一些固有缺陷,比如电子束缚能力差、量子产率较低以及材料稳定性相对较差等^[31]。因此,近些年来,研究者们通过不同方法对 InP 量子点及其 QLED 性能进行改善,主要分为两个方面:(1)设计优化 InP 量子点的结构,如通过使用不同的核壳结构和调控壳的厚度等方法来提高其电子束缚能力;(2)通过多

功能界面修饰和器件结构优化等来提升 QLED 器件性能。在此,我们将详细介绍近些年 InP 量子点的合成(核壳的结构、配体的选择等)及其 QLED 器件性能的研究进展,并对 InP QLED 所面临的问题、挑战以及可能的解决方案进行了讨论和展望。

2 InP 量子点的合成

如图 1 所示,量子点具有尺寸依赖的荧光性质,即不同尺寸的量子点能够发射不同波长的荧光。因此,尺寸的均匀性对量子点的合成至关重要。参考发展较为成熟的镉基量子点,研究者们已经延伸出多种 InP 量子点的合成方法。

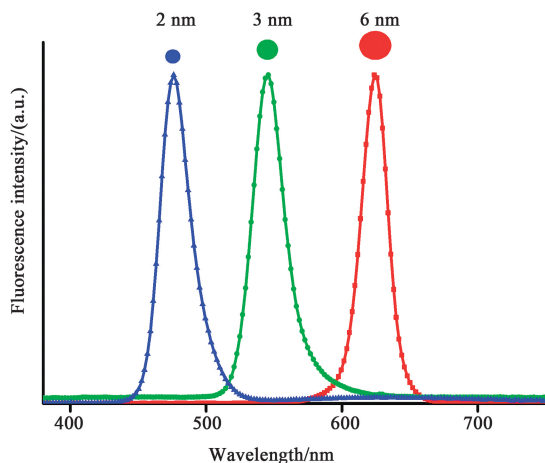


图 1 不同尺寸 InP 量子点的荧光光谱

Fig.1 Fluorescence spectra of InP quantum dots with different sizes

2.1 热注入法合成 InP 量子点

热注入法是最为常用的 InP 量子点合成方法,其流程如图 2 所示,具体为:(1)在惰性气体环境下,将前驱体 I 的溶液加热到一定温度后快速加入前驱体 II,或者将前驱体 I 和 II 同时加入到一定温度的溶剂中,使得单体瞬间过饱和,并快速结晶成核;(2)通过调节温度来调控成核的大小。例如,D.W. Lucey 等人^[32-33],将氮气保护下的硬脂酸铜溶液(溶剂为十八烯)置于 100 °C 下加热搅拌 1 h,然后将溶液温度进一步提升至 250~300 °C,并快速注入三(三甲基硅基)磷($P(TMS)_3$)溶液(溶剂为十八烯),随后将温度降至 200~250 °C,并维持反应 2 h,最后恢复至室温即可。要注

意的是,该反应过程中温度的快速调节对 InP 的成核具有重要作用。

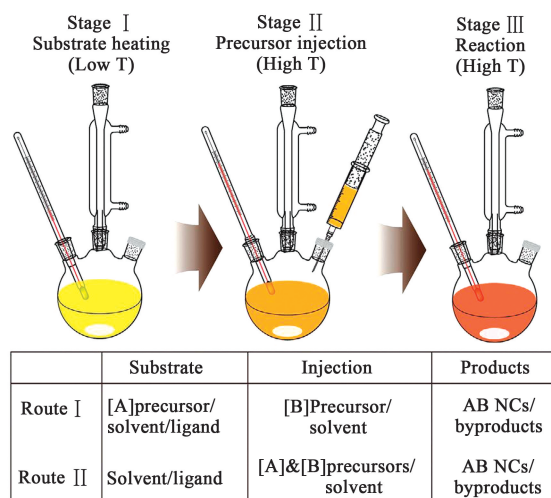
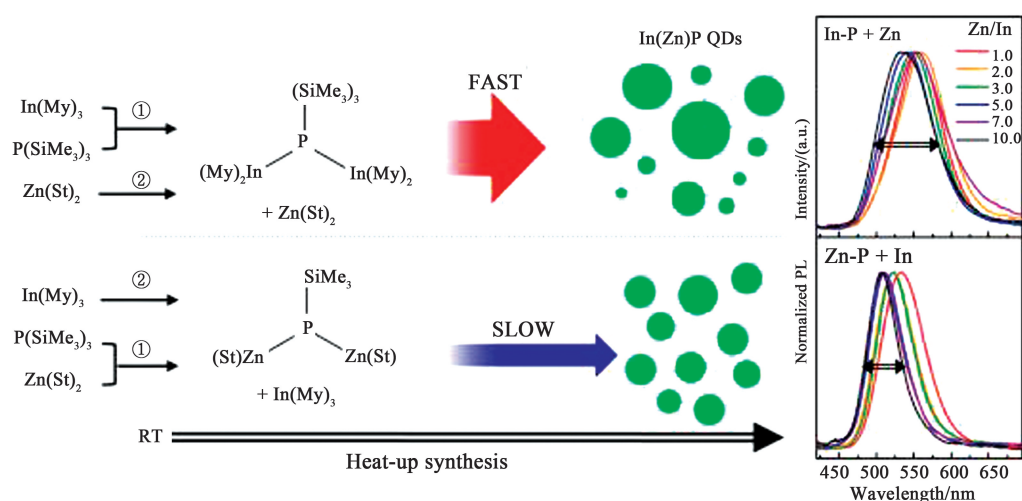


图 2 采用热注入法合成量子点的流程示意图^[32]

Fig.2 Schematic illustration of QD synthesized by hot-injection method^[32]

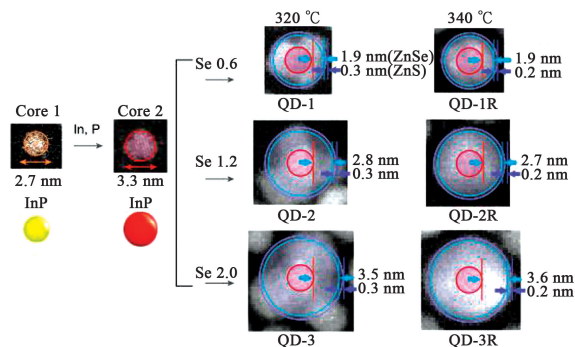
2.2 加热法合成 InP 量子点

加热法合成 InP 量子点,即把前驱体及配体原料全部溶解在溶剂中混合均匀后直接加热到较高的温度进行反应。此方法不必考虑原料加入的先后顺序以及原料加入初始时的温度调控,但是由于加入的原料较为混杂,随着温度大幅度的升高,反应过程将变的比较复杂。因此,在合成量子点的过程中,需要严格优化前驱体和配体的组成比例、反应温度和升温速率等条件,以最大限度地减少成核与生长时间的重叠^[34]。如图 3 所示,Sungjun Koh 等人通过使用含锌的前驱体,有效地改善了量子点尺寸的均匀性,具体过程如下:(1)将醋酸铜(58.4 mg,0.2 mmol)、肉豆蔻酸(137 mg,0.6 mmol)和硬脂酸锌(58.4 mg,0.6 mmol)溶解在十八烯(10 mL)中,在 110 °C 下减压(<150 mTorr)脱气并大力搅拌 2 h 生成十四酸铜,冷却至室温备用;(2)在氩气保护下将 371 μ L 的三(三甲基硅基)磷溶液($P(SiMe_3)_3$, 0.1 mmol,10%(质量分数),溶剂为正己烷)加入(1)中所述溶液中并搅拌 30 min,再脱气 30 min 除去正己烷,然后将溶液在 4 min 内升温至 300 °C 并维持反应 20 min,最后冷却到室温即可。由于量子点的尺寸过小,现有的测试手段很难确定锌元素在量子点的位置。因此,锌是作为掺杂剂还是表面吸附剂仍未有定论^[35]。

图 3 含锌(或不含锌)的前驱体对 InP 量子点核尺寸均匀性的影响^[35]Fig.3 Influence of the precursors with/without Zn on the size uniformity of InP quantum dots^[35]

2.3 晶种生长法合成 InP 量子点

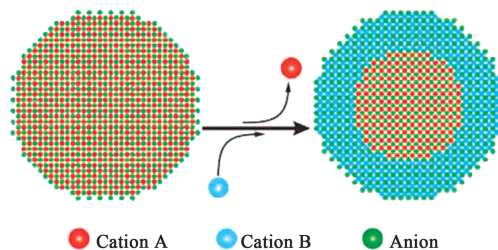
采用晶种生长法合成 InP 量子点是以预形成的种子纳米晶引入到合成中,来催化目标纳米晶成核,晶种生长法的一个突出优点是能调控晶粒大小的分布。由于种子纳米晶的自形核受到抑制,种子生长过程中较小的种子相对较大的种子生长得快。如图 4 所示,Yu-Ho Won 等人^[16]利用平均粒径为 2.7 nm 的多分散性 InP 种子,通过种子辅助热注射方法获得粒径分布较窄的 InP 量子点(粒径为 3.3 nm),具体步骤如下:(1)先采用热注入法合成较小的 InP 核(core 1);(2)在 260 °C 下,以 0.75~1.5 mL/min 的速率,将 $\text{In}(\text{PA})_3$ 和 TMS_3P /正三辛基膦(TOP)在 35 min 内滴入上述(1)中的混合溶液,从而获得更大的 InP 核(core 2)。在晶种生长法中通过持续沉积控制纳

图 4 核壳结构型 InP/ZnSe/ZnS 的合成示意图^[16]Fig.4 Schematic diagram of InP/ZnSe/ZnS synthesis^[16]

米晶大小的生长。Ramasamy 等人^[36]利用 1.9 nm 的 InP 量子点作为晶种,通过滴注 InP 单体合成了一组尺寸在 1.9~4.5 nm 范围内的大 InP 量子点。尽管牺牲了直接合成的便利,但是晶种生长法可以对 InP 量子点的大小、形态和均匀性进行更加精细的控制。

2.4 阳离子交换法

阳离子交换法,是指用溶解在水或有机溶剂中的客体离子来取代主体纳米晶中的阳离子。阳离子交换是一种后合成过程,不需要特别的设备和反应条件;但是,对于具有低离子扩散率的共价型 InP 量子点,交换反应的进行通常需要热刺激。例如,Beberwyck 等人^[37]将 Cd_2P_3 量子点与 InCl_3 溶解在三辛基膦(TOP)溶剂中并加热至 270 °C 来合成 InP 量子点,其原理如图 5 所示。阳离子交换法为快速合成尺寸和分子量可控的纳米晶提供了简便的反应途径^[38]。然而,对于通过阳离子交换法合成的 III-V 量子点,

图 5 阳离子交换法原理图^[32]Fig.5 Schematic diagram of cation exchange method^[32]

其中主要的问题是这些量子点通常含有大量缺陷,特别是在使用由低价阳离子组成的模板纳米晶体时^[39-41]。

合成 InP 量子点所用的磷前驱体,目前最常用的有两种,即三(三甲基硅)磷($\text{P}(\text{TMS})_3$)和三(二甲氨基)磷($\text{P}(\text{DMA})_3$)。 $\text{P}(\text{TMS})_3$ 具有优良的电子结构,是合成高荧光量子产率量子点和高效率发光器件的极好材料;但是,这种材料十分昂贵,而且具有很强的毒性^[42-43]。而 $\text{P}(\text{DMA})_3$ 光电性质虽然稍逊于 $\text{P}(\text{TMS})_3$,但是其价格廉价而且安全性能高,因此, $\text{P}(\text{DMA})_3$ 是综合性能更优的磷前驱体材料。

2.5 核壳结构匹配

量子点的发光原理是辐射发光,即利用激子复合发光^[44]。量子点的过小尺寸和较大比表面积,会导致较多的表面缺陷和产生较多的非辐射复合,如 Förster 共振能量转移(Förster resonance energy transfer, FRET)、俄歇复合(Auger recombination, AR)、电子离域被外面的激子和空穴捕获等,从而造成较低的量子效率^[43,45-47]。因此,研究者们采用不同的方法进行改善,主要分为两个方面:(1)对量子点核表面进行修饰,比如用氟化物对量子点核表面进行刻蚀,除去表面的磷空位从而消除 InPO_x 氧化层^[48-50];(2)通过设计合适的核/壳结构和调控壳层厚度加强核内电子的束缚,从而改善表面缺陷、增强载流子复合效率和稳定性。

最初的 InP 量子点并没有核/壳结构,而是表面配体直接与 InP 量子点结合^[51-52];这种 InP 量子点的光致发光(photoluminescence, PL)光谱通常表现为宽发射和不对称性(甚至表现为肩状),这主要是由于 InP 量子点的粒径分布较宽和表面缺陷较多。2002 年,在大量研究经验的基础上,利用非配位溶剂和严格控制反应条件,首次合成了具有对称单峰 PL 谱的 InP 量子点^[29]。非配位溶剂、特定配体的链长、金属原子与配体的比例和反应环境等都是影响 PL 光谱中宽发射、长尾或肩部问题的重要因素。

核/壳结构策略的应用使得量子点的发光性能得到大幅改善。壳材料的选择有多种,如 GaP、ZnSe、ZnS 等。如图 6 所示,不同的壳材料与 InP 核的晶格匹配度不同,能带和晶格匹配度也各有差别。Mićić 等人^[48]报道了第一个核/壳结构的

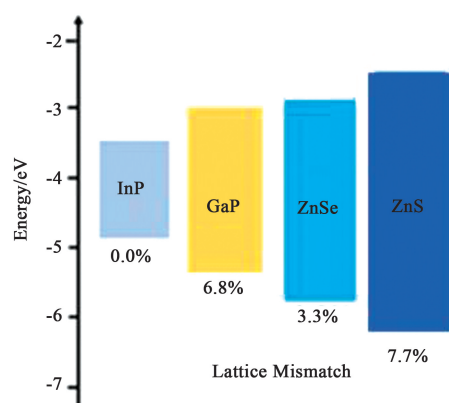


图 6 磷化铟核与半导体壳材料的晶格匹配度^[53]

Fig.6 Lattice matching of InP and other semiconductors used as shell materials^[53]

InP 量子点,即 $\text{InP}/\text{ZnCdSe}_2$ 。由于晶格的高度匹配, ZnCdSe_2 可以完全包覆 InP 核的表面;但是, ZnCdSe_2 与 InP 的带隙相差太小,导致无法对电子形成有效的束缚作用,从而使得其 PL 量子效率依然未突破 10%^[53-54]。InP 和 ZnS 之间存在较大的晶格失配,以 ZnS 为 InP 的表面壳层时,InP 核的表面不会被 ZnS 完全覆盖。但是,2010 年发现含合金芯的 $\text{In}(\text{Zn})\text{P}/\text{ZnS}$ 和 $\text{InP}/\text{ZnS}/\text{ZnS}$ 量子点对电子具有较好的约束作用^[56],这激发了双外壳或多外壳的 InP 量子点的构造设想。此外,ZnS 具有极佳的光和空气稳定性以及它与 InP 的大带距偏移,使其成为 InP 量子点最理想的最外壳层材料^[53]。2019 年 Yu-Ho Won 等人^[16]报道了高性能的 $\text{InP}/\text{ZnSe}/\text{ZnS}$ 结构,其合成方法如图 4 所示,具体为:在合成 InP 量子点核后,用氢氟酸对其表面进行刻蚀,再通过改变温度来调控壳层的厚度,从而得到 PL 量子效率高达到 100% 的红光量子点。因此,生长高质量的 ZnS 或 ZnSe 壳层以及匹配的多壳结构是改善 InP 量子点发光性能的有效方法。

绿光和蓝光 InP 量子点的合成较为困难,其主要原因是:(1)由于蓝、绿光 InP 量子点尺寸比红光更小,且 InP 量子点的带隙较小(室温下为 1.35 eV),在合成过程中很难控制其尺寸的均匀性,并且容易产生缺陷^[55];(2)壳材料的选择和匹配较为困难,ZnSe 壳层与 InP 核的晶格匹配虽好,但是会形成 II 型量子点结构,从而导致发射光谱的红移,而 ZnS 由于与 InP 的晶格不匹配度更大(约 7.7%),导致更多的缺陷态和更低的光致发

光量子产率 (photoluminescence quantum efficiency, PLQY)^[56]。Zhang W D 等人^[57]设计了新型 InP 量子点结构 (InP/ZnMnS/ZnS), 并通过调节前驱体中卤素的比例来调控发射峰 (范围 470~620 nm), 其中绿光的最大 PLQY 达到 80%。Zhang H 等人^[58]构建了 InP/GaP/ZnS//ZnS 结构的厚壳绿光量子点, 其最大 PLQY 达到 70%, 遗憾的是在薄膜状态下其 PLQY 只有 30%。2017 年, Shen W 等人^[59]报道了 PLQY 达到 76% 的 InP/ZnS 蓝光量子点, 并首次应用于 QLED, 不过其最大亮度只有 90 cd/m²。之后, Zhang H 等人^[60]又报道了 InP/GaP/ZnS//ZnS 结构的厚壳蓝光量子点, 其 PLQY 达到 81%, 如图 7 所示。因此, 研发优异的壳层材料以及设计合理的核/壳结构显得尤为重要。

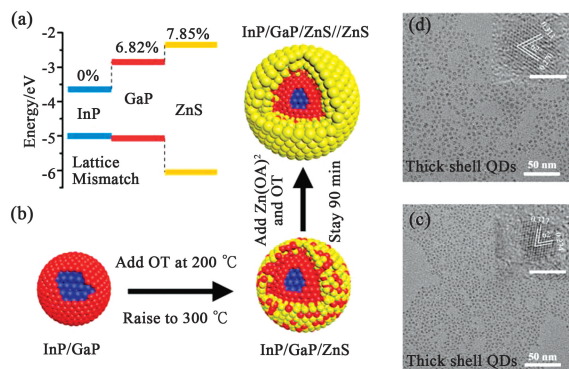


图 7 (a) InP、GaP 和 ZnS 的能级以及它们之间的晶格不匹配度; (b) InP/GaP/ZnS//ZnS 厚壳量子点的合成流程; (c) 和 (d) 两种基于 InP 量子点的 TEM 图像^[46]。

Fig.7 (a) Energy levels of InP, GaP and ZnS and the lattice mismatch between them; (b) Synthesis of thick InP/GaP/ZnS//ZnS; (c) and (d) Two types of TEM images based on InP QDs^[46].

3 InP QLED 的发展现状

如图 8 所示, QLED 器件具有正置和倒置两种结构。poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDDOT : PSS) 和 MoO_x 是典型的空穴注入层 (hole injection layer, HIL) 材料。此外, 合适的空穴传输层 (hole transport layer, HTL) 与电子注入层 (electron injection layer, EIL) 和电子传输层 (electron transport

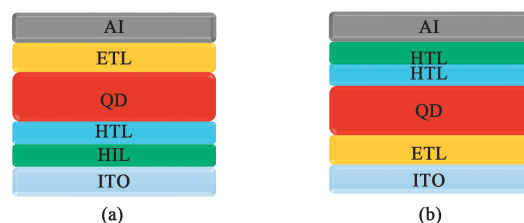


图 8 (a) 正置器件结构; (b) 倒置器件结构。

Fig.8 (a) Conventional device structure; (b) Inverted device structure.

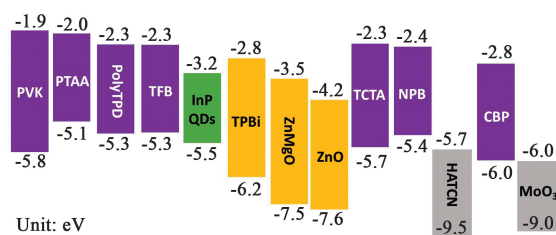


图 9 常用的空穴注入/传输层、电子注入/传输层材料以及绿光 InP 量子点的能级^[53]。

Fig.9 Energy levels of commonly used HIL/HTL, EIL/ETL and green InP QDs^[53].

layer, ETL) 也往往用来进一步改善器件的电荷传输性能。与镉基量子点相比, InP 量子点具有更浅的 HOMO 能级和更高的电子注入势垒。Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(4,4'-(N-(4-sec-butylphenyl) diphenylamine))] (TFB)、Poly[N,N-bis(4-butylphenyl)-N,N-bis(phenyl)-benzidine] (Poly-TPD)、poly(9-vinylcarbazole) (PVK) 和 4,4',4''-Tris(carbazol-9-yl)-triphenylamine (TCTA) 等是典型的 HTL 材料。图 9 显示了不同界面层材料和 InP 量子点的能级示意图。TPBi 和 LiF 常被用作正装器件的 ETL 和 EIL。ZnO 和 ZnMgO 具有合适的能级、较高的电子迁移率和可溶液加工等优势, 是 ETL 材料的极佳选择。但是, ZnO 和 ZnMgO 的电子迁移率比常用的有机空穴传输材料的空穴迁移率高 2~3 个数量级, 因此需要使用合适的界面修饰来调控空穴/电子注入及传输平衡, 来提高 QLED 发光性能^[12]。除此之外, Wu 等人^[53]研究报道, 在 InP QLED 器件中, ZnO 或 ZnO 的金属掺杂物与 InP 量子点的导带匹配度不是最关键的因素, 而 ZnO 或 ZnO 的金属掺杂物的间隙态特征和电子导电性显得更为重要。这是因为, InP 量子点的电子约束能力差, 电子容易向 ETL 和 HTL 转移, 从而严重影响 QLED 器件

的发光效率和稳定性。

正如之前讨论的,ZnS 是做为核壳结构中最外壳层的极佳材料。此外,Ⅲ-V 族的原子很容易掺杂到Ⅱ-VI 族原子(例如 Zn、S、O、Se)中,反之亦然^[60-61]。然而,InP 与 ZnS 的相互掺杂以及 InP 的氧化会产生大量的表面缺陷,从而导致显著的非辐射损失和明显降低的效率^[62-64]。因此,减少表面缺陷是提高 InP QLED 发光性能的有效途径。高的晶格失配率和 ZnS 壳层不均匀性等会造成电子约束效果较差,从而导致 InP 量子点中的电子高度离域,而高活性的电子容易在量子点和各功能层之间转移,从而严重影响器件的发光性能和稳定性。Yu-Ho Won 等人^[16]合成了均匀梯度的厚壳红光量子点(InP/ZnSe/ZnS),其 PLQY 能达到 100%,这主要是源于:(1)均匀梯度的厚壳结构,可以有效改善晶格失配率和增强电子约束力;(2)采用电阻率更高、间隙态更小的 ZnMgO 作为电子传输层来减少电荷积累,促进电子/空穴的注入平衡。如图 10 所示,基于 InP/ZnSe/ZnS 的 QLED 实现了高达 21.4%的外量子效率(EQE)和 100 000 cd/m² 的最大亮度,并在 1 000 cd/m² 下,寿命 $T_{95} = 3\ 615\text{ h}$ 。

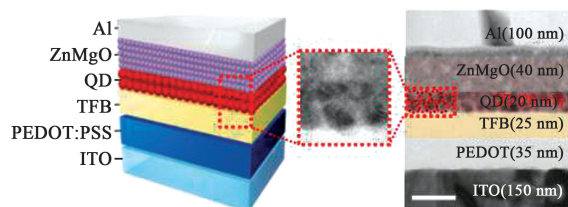


图 10 磷化铟红光量子点器件结构^[16]

Fig.10 Structure of InP red QD device^[16]

Jaehoon Lim 等人^[65]对绿光 InP QLED 器件进行界面修饰,采用 PFN 修饰磷化铟量子点和氧化锌之间的界面来降低电子注入势垒,以高 LUMO 能级的 TCTA 为空穴传输层有效阻断电子向空穴层的转移,从而实现 EQE 达到 3.46%。Zhang H 等人^[58]开发了 InP/GaP/ZnS/ZnS 量子点,通过 GaP 降低晶格失配率和双层 ZnS 外壳来加强电子束缚,并采用空穴迁移率较高的 TFB 作为空穴传输层,从而实现了 EQE 最高为 6.3%的绿光 QLED(器件结构如图 11 所示)。

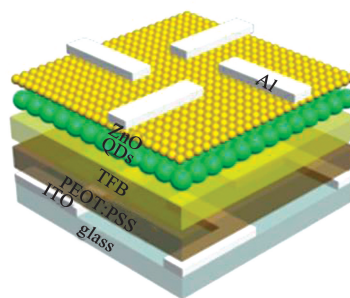


图 11 基于 InP/GaP/ZnS/ZnS 量子点的绿光 QLED 器件结构^[58]

Fig.11 Device structure of QLED based on InP/GaP/ZnS/ZnS QDs^[58]

Zhang H 等人^[46]报道的蓝光 InP QLED (InP/GaP/ZnS/ZnS),EQE = 1.01%,最大亮度 3 120 cd/m² (器件结构:ITO/PEDT : PSS/TFB/BQD/ZnO/Al)。Zhang Wenda 等人^[66]报道了基于 InP/ZnS/ZnS 量子点的蓝光 QLED(器件结构如图 12 所示),其 EQE 最高达到 1.7%。其中,Zhang W D 等使用双层 ZnS 来加强电子束缚,采用 ZnMgO 作为电子传输层来减少电荷积累,并使用具有浅 LUMO 能级的 PVK 作为空穴传输层来抑制电子转移。

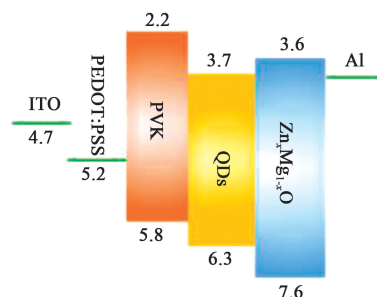


图 12 基于 InP/ZnS/ZnS 的蓝光量子点器件结构^[67]

Fig.12 Device structure of QLED based on InP/ZnS/ZnS QDs^[67]

表 1 总结了红(R)、绿(G)、蓝(B)光 InP QLED 的最佳发光性能。红光 InP QLED 的外量子效率已经达到理想水平,但是其发光寿命相比 OLED 仍有不小的差距。高的溶液荧光量子效率并不代表高的薄膜荧光量子效率和器件的电致发光效率,而且蓝、绿光 InP QLED 仍然有很大的发展空间。不同于镉基 QLED(主要问题是空穴注入势垒较大),InP QLED 的主要问题是电子

过于活跃。通过合理地调节 InP 量子点的核壳结构和壳层厚度以及使用合适的界面修饰层,可以有效地束缚电子和钝化缺陷,从而改善 InP QLED 的发光性能。

表 1 基于 InP 量子点的红、绿、蓝光 QLED 的最佳发光性能
Tab.1 Optimal luminescent performance of RGB InP-based QLEDs

Emitting color	PLQY/ % ^[a]	Emitting peak/ nm ^[b]	FWHM/ nm	Luminance/ (cd · m ⁻²)	EQE/%	T ₅₀ / (1 000 cd · m ⁻²)	References
Red	100	630	35	100 000	21.4	16 348 h	[16]
Green	70	530	58	2 938	6.3	-	[56]
Blue	45	468	47	140	1.7	-	[65]

^[a]薄膜的 PLQY, ^[b]电致发光波峰。

4 结论与展望

InP 量子点的合成以及 QLED 器件结构的修饰对 InP QLED 的发光性能具有重要作用。关于 InP 量子点的合成:(1)在合成 InP 量子点时,保持高质量的结晶尽量避免氧化或结构缺陷;(2)选择合适的前驱体,设计合理的实验条件,制备出具有粒径尺寸分布均匀的高质量 InP 量子点;(3)通过研发优良的壳材料、调节壳层厚度,钝化界面缺陷,防止电子俘获;(4)设计合适的核/壳结构,明确核/壳结构中各部分之间的界面,以防止核/壳之间化学成分的相互渗透。关于 InP QLED 器件结构的修饰:(1)开发具有合适的 LUMO、HOMO 能级和高空穴迁移率的空穴传输层,促进空穴传输、阻挡电子转移和抑制 HTL/QD 界面处的激子淬灭;要注意的是,为了匹配 InP 量子点的 HOMO 能级,空穴传输层材料的 HOMO 能级在-5.4 eV 左右较佳;(2)采用 ZnO 或者金

属掺杂型氧化锌(如 ZnMgO)作为电子传输层来改善电子传输;要注意的是,InP QLED 中电子传输效率往往高于空穴传输效率,因此,合理地抑制金属氧化物电子传输层的电子迁移率是有必要的;(3)在 InP 量子点发光层与空穴/电子传输层之间使用合适的界面修饰层,来抑制 InP QLED 器件中的高活性电子,从而调控/平衡载流子密度。最近,Xu 等人采用 ZnMgO 代替 ZnO 作为电子传输层(ETL)来提高 InP QLED 发光性能^[68]。相对 ZnO ETL,ZnMgO ETL 可以与 InP 发光层实现更好的能级匹配以及更有效地抑制 InP 发光层的陷阱态,从而使得 InP QLED 的电流效率从 4.03 cd/A 大幅提高到 6.38 cd/A。显然,合适的界面修饰对 InP QLED 具有重要的改善作用。相信,随着 InP 量子点合成及其 QLED 器件结构的进一步优化完善,当前所面临的挑战,都将被解决。在下一代光电显示领域中,环境友好型的 InP QLED 必将会以其突出的优势大放异彩。

参 考 文 献:

[1] ROSSETTI R, NAKAHARA S, BRUS L E. Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1983, 79 (2): 1086-1088.

[2] BRUS L E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: the size dependence of the lowest excited electronic state [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1984, 80(9): 4403-4409.

[3] MICHALET X, PINAUD F F, BENTOLILA L A, *et al.* Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics [J]. *Science*, 2005, 307(5709): 538-544.

[4] COLVIN V L, SCHLAMP M C, ALIVISATOS A P. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer [J]. *Nature*, 1994, 370(6488): 354-357.

[5] KO D K, BROWN P R, BAWENDI M G, *et al.* p-i-n heterojunction solar cells with a colloidal quantum-dot ab-

- sorber layer [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(28): 4845-4850.
- [6] PENG X G, SCHLAMP M C, KADAVANICH A V, *et al.* Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, 119(30): 7019-7029.
- [7] HINES M A, GUYOT-SIONNEST P. Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(2): 468-471.
- [8] LI J J, WANG Y A, GUO W Z, *et al.* Large-scale synthesis of nearly monodisperse CdSe/CdS core/shell nanocrystals using air-stable reagents via successive ion layer adsorption and reaction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(41): 12567-12575.
- [9] KIM Y, IPPEN C, GRECO T, *et al.* Semitransparent quantum dot light-emitting diodes by cadmium-free colloidal quantum dots [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2014, 14(11): 8636-8640.
- [10] REISS P, PROTIÈRE M, LI L. Core/shell semiconductor nanocrystals [J]. *Small*, 2009, 5(2): 154-168.
- [11] WOOD V, BULOVIĆ V. Colloidal quantum dot light-emitting devices [J]. *Nano Reviews*, 2010, 1(1): 5202.
- [12] 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.
- [13] LI X Y, LIN Q L, SONG J J, *et al.* Quantum-dot light-emitting diodes for outdoor displays with high stability at high brightness [J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(2): 1901145.
- [14] WANG L S, LIN J, HU Y S, *et al.* Blue quantum dot light-emitting diodes with high electroluminescent efficiency [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(44): 38755-38760.
- [15] PU C D, DAI X L, SHU Y F, *et al.* Electrochemically-stable ligands bridge the photoluminescence-electroluminescence gap of quantum dots [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 937.
- [16] 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.
- [17] SONG J J, WANG O Y, SHEN H B, *et al.* Over 30% external quantum efficiency light-emitting diodes by engineering quantum dot-assisted energy level match for hole transport layer [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(33): 1808377.
- [18] KOLONEL L N. Association of cadmium with renal cancer [J]. *Cancer*, 1976, 37(4): 1782-1787.
- [19] JÄRUP L. Hazards of heavy metal contamination [J]. *British Medical Bulletin*, 2003, 68(1): 167-182.
- [20] GUZELIAN A A, KATARI J E B, KADAVANICH A V, *et al.* Synthesis of size-selected, surface-passivated InP nanocrystals [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1996, 100(17): 7212-7219.
- [21] MIĆIĆ, CHEONG H M, FU H, *et al.* Size-dependent spectroscopy of InP quantum dots [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101(25): 4904-4912.
- [22] SUN H J, WU L, WEI W L, *et al.* Recent advances in graphene quantum dots for sensing [J]. *Materials Today*, 2013, 16(11): 433-442.
- [23] YUAN F L, WANG Z B, LI X H, *et al.* Bright multicolor bandgap fluorescent carbon quantum dots for electroluminescent light-emitting diodes [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(3): 1604436.
- [24] YUAN F L, YUAN T, SUI L Z, *et al.* Engineering triangular carbon quantum dots with unprecedented narrow bandwidth emission for multicolored LEDs [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 2249.
- [25] REIFSNYDER D C, YE X C, GORDON T R, *et al.* Three-dimensional self-assembly of chalcopyrite copper indium diselenide nanocrystals into oriented films [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(5): 4307-4315.
- [26] PARK J P, LEE J J, KIM S W. Highly luminescent InP/GaP/ZnS QDs emitting in the entire color range via a heating up process [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 30094.
- [27] SHEN H B, WANG H Z, LI X M, *et al.* Phosphine-free synthesis of high quality ZnSe, ZnSe/ZnS, and Cu-, Mn-doped ZnSe nanocrystals [J]. *Dalton Transactions*, 2009(47): 10534-10540.
- [28] JI W Y, JING P T, XU W, *et al.* High color purity ZnSe/ZnS core/shell quantum dot based blue light emitting diodes with an inverted device structure [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(5): 053106.
- [29] BATTAGLIA D, PENG X G. Formation of high quality InP and InAs nanocrystals in a noncoordinating solvent

- [J]. *Nano Letters*, 2002, 2(9): 1027-1030.
- [30] LI L, REISS P. One-pot synthesis of highly luminescent InP/ZnS nanocrystals without precursor injection [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(35): 11588-11589.
- [31] PARK J, KIM S, KIM S, *et al.* Fabrication of highly luminescent InP/Cd and InP/CdS quantum dots [J]. *Journal of Luminescence*, 2010, 130(10): 1825-1828.
- [32] CHEN B, LI D Y, WANG F. InP quantum dots: synthesis and lighting applications [J]. *Small*, 2020, 16(32): 2002454.
- [33] LUCEY D W, MACRAE D J, FURIS M, *et al.* Monodispersed InP quantum dots prepared by colloidal chemistry in a noncoordinating solvent [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(14): 3754-3762.
- [34] VANEMBDEN J, CHESMAN A S R, JASIENIAK J J. The heat-up synthesis of colloidal nanocrystals [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(7): 2246-2285.
- [35] KOH S, EOM T, KIM W D, *et al.* Zinc-phosphorus complex working as an atomic valve for colloidal growth of monodisperse indium phosphide quantum dots [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(15): 6346-6355.
- [36] RAMASAMY P, KO K J, KANG J W, *et al.* Two-step “seed-mediated” synthetic approach to colloidal indium phosphide quantum dots with high-purity photo- and electroluminescence [J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(11): 3643-3647.
- [37] BEBERWYCK B J, ALIVISATOS A P. Ion exchange synthesis of III-V nanocrystals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(49): 19977-19980.
- [38] STEIMLE B C, FENTON J L, SCHAACK R E. Rational construction of a scalable heterostructured nanorod megalibrary [J]. *Science*, 2020, 367(6476): 418-424.
- [39] ASHLEY B, VAKIL P N, LYNCH B B, *et al.* Microwave enhancement of autocatalytic growth of nanometals [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(10): 9957-9967.
- [40] PAN Q, HU H C, ZOU Y T, *et al.* Microwave-assisted synthesis of high-quality “all-inorganic” CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) perovskite nanocrystals and their application in light emitting diodes [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(42): 10947-10954.
- [41] LI Y X, HUANG H, XIONG Y, *et al.* Revealing the formation mechanism of CsPbBr₃ perovskite nanocrystals produced via a slowed-down microwave-assisted synthesis [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(20): 5833-5837.
- [42] LI Y, HOU X Q, DAI X L, *et al.* Stoichiometry-controlled InP-based quantum dots: synthesis, photoluminescence, and electroluminescence [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(16): 6448-6452.
- [43] CAO F, ZHAO D W, SHEN P Y, *et al.* High-efficiency, solution-processed white quantum dot light-emitting diodes with serially stacked red/green/blue units [J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(20): 1800652.
- [44] PU C D, QIN H Y, GAO Y, *et al.* Synthetic control of exciton behavior in colloidal quantum dots [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(9): 3302-3311.
- [45] LI Z H, HU Y X, SHEN H B, *et al.* Efficient and long-life green light-emitting diodes comprising tridentate thiol capped quantum dots [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2017, 11(1): 1600227.
- [46] ZHANG H, MA X Y, LIN Q L, *et al.* High-brightness blue InP quantum dot-based electroluminescent devices: the role of shell thickness [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(3): 960-967.
- [47] 关小雅, 王洪哲, 申怀彬, 等. 面向显示应用的量子点发光器件研究进展[J]. 液晶与显示, 2021, 36(1): 176-186.
- GUAN X Y, WANG H Z, SHEN H B, *et al.* Research progress of quantum dot light-emitting devices for display application [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2021, 36(1): 176-186. (in Chinese)
- [48] MIĆIĆ, SMITH B B, NOZIK A J. Core-shell quantum dots of lattice-matched ZnCdSe₂ shells on InP cores: experiment and theory [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(51): 12149-12156.
- [49] SIRAMDAS R, MCLAURIN E J. InP nanocrystals with color-tunable luminescence by microwave-assisted ionic-liquid etching [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(5): 2101-2109.
- [50] KIM T G, ZHEREBETSKYY D, BEKENSTEIN Y, *et al.* Trap passivation in indium-based quantum dots through surface fluorination: mechanism and applications [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(11): 11529-11540.

- [51] MIĆIĆ, AHRENKIEL S P, NOZIK A J. Synthesis of extremely small InP quantum dots and electronic coupling in their disordered solid films [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 78(25): 4022-4024.
- [52] TALAPIN D V, ROGACH A L, MEKIS I, *et al.* Synthesis and surface modification of amino-stabilized CdSe, CdTe and InP nanocrystals [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, 202(2/3): 145-154.
- [53] WU Z H, LIU P, ZHANG W D, *et al.* Development of InP quantum dot-based light-emitting diodes [J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(4): 1095-1106.
- [54] HAUBOLD S, HAASE M, KORNOWSKI A, *et al.* Strongly luminescent InP/ZnS core-shell nanoparticles [J]. *ChemPhysChem*, 2001, 2(5): 331-334.
- [55] 赵芳青,郝建华,王恺.无镉无铅环保型蓝光量子点及其发光二极管器件[J].液晶与显示,2021,36(1):203-215.
ZHAO F Q, HAO J H, WANG K. Cadmium-free and lead-free environment-friendly blue quantum dots and light-emitting diodes [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2021, 36(1): 203-215. (in Chinese)
- [56] THUY U T D, REISS P, LIEM N Q. Luminescence properties of In(Zn)P alloy core/ZnS shell quantum dots [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(19): 193104.
- [57] ZHANG W D, ZHUANG W D, LIU R H, *et al.* Double-shelled InP/ZnMnS/ZnS quantum dots for light-emitting devices [J]. *ACS Omega*, 2019, 4(21): 18961-18968.
- [58] ZHANG H, HU N, ZENG Z P, *et al.* High-efficiency green InP quantum dot-based electroluminescent device comprising thick-shell quantum dots [J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(7): 1801602.
- [59] SHEN W, TANG H Y, YANG X L, *et al.* Synthesis of highly fluorescent InP/ZnS small-core/thick-shell tetrahedral-shaped quantum dots for blue light-emitting diodes [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(32): 8243-8249.
- [60] QIDWAI A A, WOODS J. Defect levels in indium and gallium doped zinc selenide [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1982, 59(1/2): 217-222.
- [61] MOON Y, SI S, YOON E, *et al.* Low temperature photoluminescence characteristics of Zn-doped InP grown by metalorganic chemical vapor deposition [J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, 83(4): 2261-2265.
- [62] MOCATTA D, COHEN G, SCHATTNER J, *et al.* Heavily doped semiconductor nanocrystal quantum dots [J]. *Science*, 2011, 332(6025): 77-81.
- [63] BOZYIGIT D, YAREMA O, WOOD V. Origins of low quantum efficiencies in quantum dot LEDs [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(24): 3024-3029.
- [64] SHIRASAKI Y, SUPRAN G J, TISDALE W A, *et al.* Origin of efficiency roll-off in colloidal quantum-dot light-emitting diodes [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(21): 217403.
- [65] LIM J, PARK M, BAE W K, *et al.* Highly efficient cadmium-free quantum dot light-emitting diodes enabled by the direct formation of excitons within InP@ZnSeS quantum dots [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(10): 9019-9026.
- [66] ZHANG W D, DING S H, ZHUANG W D, *et al.* InP/ZnS/ZnS core/shell blue quantum dots for efficient light-emitting diodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(49): 2005303.
- [67] ZHANG B B, LUO Y, MAI C H, *et al.* Effects of ZnMgO electron transport layer on the performance of InP-based inverted quantum dot light-emitting diodes [J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(5): 1246.

作者简介:



王 璞(1991—),男,河南许昌人,硕士研究生,2015 年于井冈山大学获得学士学位,主要从事量子点发光二极管器件方面的研究。E-mail: 18145717332@163.com



蔡 平(1988—),男,江西吉安人,博士,副研究员,2015 年于华南理工大学获得博士学位,主要从事有机/无机半导体光电材料与器件方面的研究。E-mail: caiping@guet.edu.cn