

面向显示应用的量子点发光器件研究进展

关小雅, 王洪哲, 申怀彬, 杜祖亮

引用本文:

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 Xiao-ya, WANG Hong-zhe, SHEN Huai-bin, 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.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0263>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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>

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>

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>

显示技术比较及新进展

New developments and comparisons in display technology

液晶与显示. 2018, 33(1): 74–84 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20183301.0074>

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)01-0176-11

面向显示应用的量子点发光器件研究进展

关小雅, 王洪哲, 申怀彬*, 杜祖亮

(河南大学 特种功能材料重点实验室, 河南 开封 475004)

摘要:胶体量子点是一种半径接近于激子玻尔半径的新型优质光电材料,其特殊的尺寸效应使其能通过调整尺寸大小实现高纯度的三原色发光、连续可调的光谱以及宽色域。量子点特殊的核壳结构保证了其良好的光/热稳定性;同时,量子点还具有优异的可溶液处理特性,是显示领域研究的热门材料。基于量子点构筑的量子点发光二极管器件也一直被看作是有望取代有机发光二极管的极具潜力的技术。过去的几十年间,量子点发光二极管取得了巨大的成功和快速的发展,被看作是显示领域最具潜力的优质候选材料之一。因此,对量子点发光器件性能进行研究分析并优化,对于加快其商业市场化有很重要的意义。本文从量子点发光器件优化到大面积生产的角度总结了国内外研究者在构筑高效、稳定的面向显示应用的量子点发光器件的研究进展,并分析了其未来发展将面临的困难和挑战。

关键词:量子点发光二极管;量子点;显示设备

中图分类号:TN312.8;TN383+.1 **文献标识码:**A **doi:**10.37188/CJLCD.2020-0263

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

GUAN Xiao-ya, WANG Hong-zhe, SHEN Huai-bin*, DU Zu-liang

(Key Laboratory for Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng 475004, China)

Abstract: Colloidal quantum dots (QDs) are a new type of high-quality optoelectronic material with a radius close to the Bohr radius of the exciton. Its special size effect enables QDs to achieve high-purity three primary color luminescence, continuously adjustable emissions and wide color gamut by adjusting the size of QDs. In addition, the special core-shell structure ensures that QDs have good photo / thermal stability. At the same time, QDs also have excellent solution-processable properties. Since being discovered in 1990s, QDs have become popular research materials in the field of display. Quantum dot light-emitting diodes (QLEDs) based on QDs have also been regarded as the most promising technology to replace organic light-emitting diodes. In the past few decades, QLEDs have achieved such great success to be regarded as one of the most promising materials in the display field. Therefore, researching, analyzing and optimizing the performance of QLEDs devices are of great significance for accelerating their commercial marketization. From the perspective of QLEDs devices optimization to the large-area QLEDs production, the research progresses of domestic and foreign re-

收稿日期:2020-10-05;修订日期:2020-11-01.

基金项目:国家自然科学基金(No.61922028, No.61874039)

Supported by National Science Foundation of China(No.61922028, No.61874039)

* 通信联系人, E-mail: shenhuaibin@henu.edu.cn

searchers in the direction of constructing efficient and stable QLEDs for display applications are summarized, and the difficulties and challenges we are going to face in the future development of QLEDs are analyzed.

Key words: quantum dot light-emitting diodes; quantum dot; display device

1 引言

近年来,量子点(Quantum Dots, QDs)引起了国内外研究者的极大兴趣,其研究和应用迅猛发展。量子点作为一种新型发光材料,其发光性质优异且制备工艺简单,成本低廉,表现出许多优于传统荧光材料的特性,成为目前最受关注的热门材料之一^[1-2]。基于量子点构筑的电致发光型量子点发光二极管(Quantum Dot Light-emitting Diodes, QLEDs)作为一种新型发光显示器件,不仅能提供优秀的色彩呈现以提升消费者的视觉享受,还同时具有能耗低、寿命长、响应时间短等优点,成为诸多研究机构和专业厂商重点关注的热门器件之一。量子点所具有的良好可溶液处理性质使其能通过非真空打印技术进行处理,从而使大面积 QLEDs 显示设备的高效且低成本制造成为可能。经过近 30 年的发展, QLEDs 的外量子效率(External Quantum Efficiency, EQE)已经接近当前性能最好的有机发光二极管器件^[3-6]。因此, QLEDs 器件性能的深入研究及制备工艺的优化,对于加速推动其产业化进程具有重要意义。

本文将以 QLEDs 的性能优化为着眼点,着重探讨器件中载流子平衡、激子猝灭以及器件寿命等关键因素的影响及近年来实现的优化提升,并介绍最近 QLEDs 器件构筑工艺方面的主要进展。

2 QLEDs 性能优化

QLEDs 的器件结构源自有机发光二极管,主要结构由发光层夹在两层电荷传输层之间构成,以空穴传输效率高的有机材料作为空穴传输层,和电子传输层、发光层一起构成高效的 P-i-N 型结构^[7-8]。QLEDs 器件结构对于器件性能和稳定性方面起着至关重要的作用,经过 20 多年的发展,器件结构不断优化提升,演变出如图 1(a)所示 4 种结构形式。QLEDs 器件工作原理如图 1

(b)所示,电子和空穴在电场力的牵引下分别从两侧的传输层注入到发光层,形成激子并以辐射跃迁的方式退激发并发出光子。随着对 QLEDs 器件结构的不懈研究和探索,多种影响 QLEDs 器件效率和亮度提升的因素都得到了不同程度的优化,各方面性能都得到了较大提升。下面将对 QLEDs 中一些显著影响器件效率的因素及其研究进展进行阐述和总结。

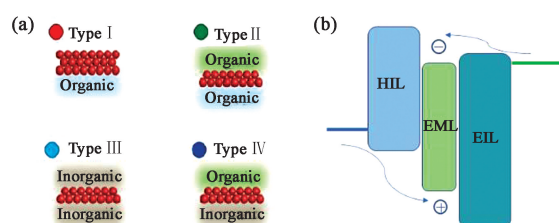


图 1 (a) 4 种 QLEDs 器件结构^[9]; (b) QLEDs 载流子的传输过程。

Fig.1 (a) Structure of four types of QLEDs^[9]; (b) Carrier transfer process in QLEDs.

2.1 载流子平衡

QLEDs 器件中载流子的平衡注入对于提升器件性能和稳定性具有重要的意义。在 QLEDs 发展初期,为解决器件中电子注入效率不理想的问题,用 ZnO 纳米颗粒替代了传统的 Alq₃ 材料^[10]。ZnO 纳米颗粒的电子传输效率为 $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,能够在很大程度上改善器件中电子的注入问题。ZnO 的引入明显提升了激子复合率,使得器件效率显著提升,红绿蓝(RGB)三色器件亮度分别达到了 31 000, 68 000, 4 200 $\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 。然而,伴随着电子注入效率的提升,空穴和电子注入速率之间的差距却越发明显,加剧了器件载流子注入不平衡的现象。

对于镉基量子点,由于其外层包覆壳层材料(CdS)的价带位置明显低于空穴传输层(Hole Transport Layer, HTL)材料,如图 2(a)所示,空穴注入到发光层相较电子要困难,同时由于电子传输层(Electron Transport Layer, ETL)材料电子传输速率要高于空穴。这将导致空穴注入和电

子注入不匹配,并由此产生载流子注入不平衡的现象。载流子的不平衡注入会导致界面处电子的大量累积,从而产生大量带电的负激子(由激子和另一电子形成),这不但会导致器件中的俄歇复合几率增加,进而影响器件发光性能,还会引起器件工作电压和漏电流的增加,进而降低器件的稳定性^[11]。

要解决这一问题,一般从两个方面入手。其一,通过适当限制电子注入速率使其匹配空穴注入。可以在 ZnO 纳米颗粒层和量子点层之间插入一层宽带隙的阻挡层,调整电子注入势垒从而减缓电子注入,实现电子和空穴注入的平衡。如图 2(b)所示,彭笑刚课题组利用一层 PMMA (Polymethyl Methacrylate, PMMA) 电子屏蔽层来限制电子注入,实现了器件中的电荷平衡,最终构筑的器件 EQE 达到了 20.5%,且工作寿命超过了 100 000 h^[12]。但是这样引入电子屏蔽层的方法对

于阻挡层的厚度有很高的要求,太厚则电子难以通过量子隧穿到达发光层,电子被完全阻挡,影响激子形成;太薄又会使得电子屏蔽作用失效^[12]。变通的方案是通过直接对 ZnO 纳米颗粒进行优化改性,适当降低其电子注入效率,如利用 Mg 等对 ZnO 纳米颗粒进行掺杂来改变其导带位置^[13],扩大其与量子点之间的能级差,提高电子注入势垒以实现电子的可控阻挡作用。其二,提升空穴注入效率。如申怀彬课题组采用 ZnSe 作为壳层材料,调整发光层能级匹配空穴注入层,降低了空穴注入势垒,成功构筑了超高亮度和超长寿命的高质量三色 QLEDs^[14](图 2(c)和 2(d));或是采用梯度合金核壳结构量子点材料^[15-17],同样能实现空穴注入效率的提升。亦或是更换更为合适的量子点配体。如图 2(d)所示,通过更换量子点表面配体,可以实现对量子点的整体能级调整,从而调控载流子注入势垒,实现注入平衡。

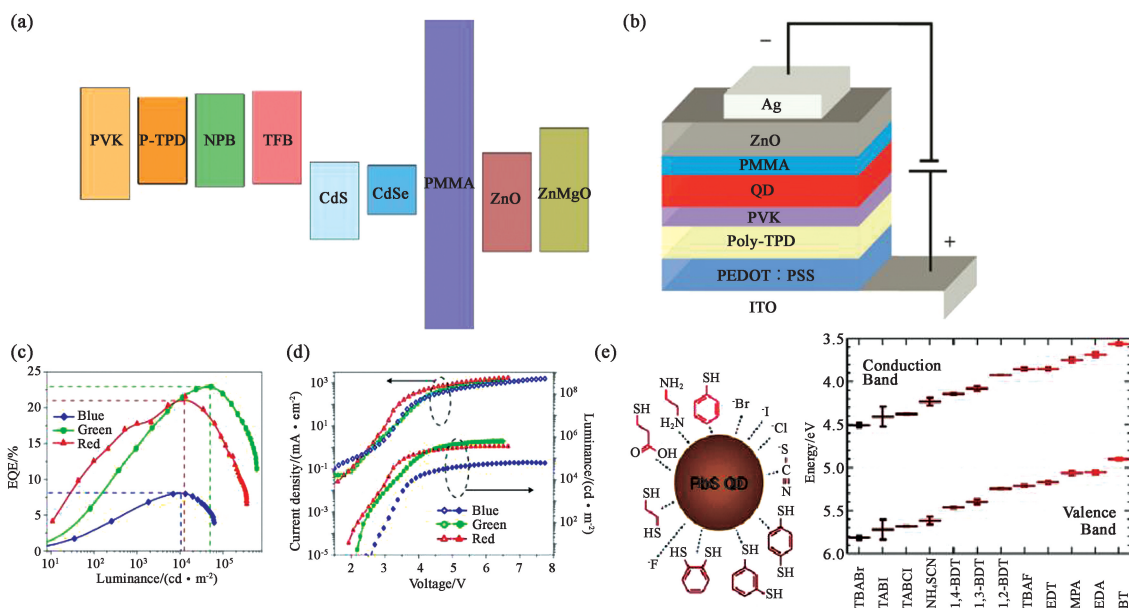


图 2 (a)几种常见电荷传输层(Charge Transfer Layer,CTL)材料的能级图;(b)引入 PMMA 插层的器件结构图^[12];(c-d)发光层能级调控后的器件性能^[14];(e)PbS 量子点上的配体结构(左)及其相应的能级结构示意图(右)^[18]。

Fig.2 (a) Energy level diagram of several common used charge transfer layer (CTL) materials; (b) Device structure with an introduced PMMA layer^[12]; (c-d) Device performance after adjusting the energy of emission layer^[14]; (e) Ligand structure (left) and corresponding energy level diagram (right) of PbS QDs^[18].

2.2 激子猝灭

激子猝灭是指激子通过非辐射通道复合而不发出光子的现象。工作状态下,器件中发生激子

猝灭会导致器件发光效率和亮度急速下降,显著影响器件发光性能。在 QLEDs 中,主要猝灭途径包括间隙态辅助的非辐射复合、荧光共振能量

转移(Fluorescence Resonance Energy Transfer, FRET)、俄歇复合以及激子解离^[19]。图 3 显示了各猝灭通道的衰减过程。

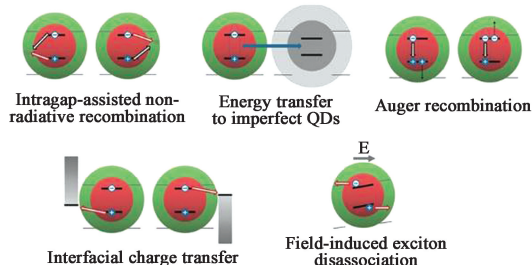


图 3 激子猝灭的衰减过程^[19]

Fig.3 Decay process of exciton quenching^[19]

在单个量子点中,由于杂质等因素的存在,会发生间隙态辅助的非辐射复合。因此,进一步提升量子点的合成化学和表面化学技术以合成低缺陷密度的量子点十分必要。当量子点溶液沉积成薄膜后,量子点之间的距离缩短,量子点间发生 FRET 的概率大大增加。在能量转移过程中,激子可能被有缺陷的量子点捕获,导致激子猝灭从而降低量子产率,并且这种能量转移过程通常伴随着荧光峰位的红移^[19]。可以通过调节无机壳层的厚度和有机配体的长度,适当增加薄膜中量子点之间的距离来抑制量子点薄膜中的 FRET 现象^[20-21]。在 QLEDs 器件中,如 2.1 所述,由于

载流子不平衡的原因,过量注入的电子会积聚在量子点层,使得量子点形成负激子态。因此,器件中很可能发生俄歇复合过程并引起激子猝灭,而俄歇复合的衰减速率明显快于辐射复合,导致量子点的荧光寿命缩短,严重影响器件使用性能^[19]。因此平衡电荷注入对于抑制俄歇复合至关重要。

激子解离主要是由于界面电荷转移和电场所导致的。金属氧化物/量子点界面处存在的电子转移使得量子点加速衰减^[22]。插入电子阻挡层可以屏蔽这样的现象,亦可以通过掺杂对 ZnO 纳米颗粒进行改性来抑制界面电子转移。随着施加电压的升高,QLEDs 器件内会形成内建电场,其电场力抵消了量子点中电子和空穴的库仑结合力,致使激子解离,严重影响器件 EQE,导致效率滚降现象。工作状态中,电场的影响不可忽略,应加强量子点对电子和空穴的限域能力以避免电场诱导激子解离。如 Wood 等人对不同能带结构的量子点的电极化效应进行模拟,发现在具有更高激子限域波函数的量子点中,电场诱导的激子解离并不明显^[23]。

2.3 器件寿命

器件寿命是决定 QLEDs 器件能否商业化的关键因素之一,表 1 总结了近 7 年来的 QLEDs 寿命提升方面的性能指标。从表中可以看出,目

表 1 近 7 年来三色 QLED 寿命发展

Tab.1 Lifetime development of RGB QLED in the last seven years

年份	器件结构	EL 峰位/nm	EQE/%	T_{50}/h
2014 ^[12]	ITO/PEDOT:PSS/P-TPD/PVK/QDs/PMMA/ZnO/Ag	640	20.5	100 000
2015 ^[3]	ITO/PEDOT:PSS/PVK/Cd _{1-x} Zn _x S@ZnS/ZnO/Al	612	12.05	300 000
2018 ^[24]	ITO/PEDOT/TFB/Zn _x Se _{1-y} S _y /ZnS/ZnO/Al	631	15.1	2 200 000
2019 ^[14]	ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe/ZnSe/ZnO/Al	600	21.6	1 600 000
2020 ^[25]	ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdZnSe/ZnS/ZnLiMgO@MgO/Al	636	20.6	11 204
2015 ^[3]	ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe@ZnSe/ZnS/ZnO/Al	537	14.5	93 260
2017 ^[26]	ITO/PEDOT:PSS/TFB/Zn _{1-x} Cd _x Se/ZnS/ZnO/Al	532	16.5	480 000
2019 ^[14]	ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe/ZnSe/ZnO/Al	—	22.9	1 760 000
2015 ^[3]	ITO/PEDOT:PSS/PVK/Cd _{1-x} Zn _x S@ZnS/ZnO/Al	455	10.7	1 000
2019 ^[14]	ITO/PEDOT:PSS/TFB/CdSe/ZnSe/ZnO/Al	472	8.05	7 000
2020 ^[27]	ITO/PEDOT:PSS/Poly-TPD/PVK/CdSeS/ZnSeS/ZnS/ZnMgO/Al	480	10	10 000

前蓝色 QLEDs 的器件寿命远远落后于红绿器件,严重限制了 QLEDs 应用的发展。器件中载流子传输层和电极受到腐蚀、器件老化以及环境中的水、氧等都会引起器件寿命下降。

器件中载流子的不平衡注入会引起量子点层的电子积累,造成严重的漏电流现象。电子向 CTL 侧的泄漏引起 CTL 层材料降解,甚至可能破坏电极,对器件造成不可逆的破坏,严重影响器件工作的稳定性和寿命。因此,提升器件中载流子的注入平衡对于提升器件寿命具有重要意义。并且 QLEDs 中 CTL 层材料一般为有机材料,极易受到空气中的氧气和水的影响^[28]。由此,为了

提高器件寿命和稳定性,高质量全无机结构 QLEDs 的实现是有效途径之一。但是目前全无机器件的效率和寿命都难以和有机-无机杂化器件相比。这主要是因为全无机 CTL 层的应用加剧了器件中量子点的荧光猝灭并且难以限制漏电流的形成,如果量子点和 CTL 层之间的激子猝灭和漏电流现象能得到抑制,全无机器件的性能就能得到提升。如 ZHANG 等人通过在 NiO_x HTL 上插入一层 AlO_x 薄层钝化了 NiO_x 上的表面缺陷(图 4(a)),达到了减少荧光猝灭的目的^[29]。因此,还需要继续探究全无机器件中的猝灭机制,并促进其载流子注入,以提升全无机器件的性能,构筑高稳定性的器件。

值得关注的是,在 QLEDs 器件中存在一种特殊的老化机制能显著影响器件的寿命和稳定性。该老化机制可造成积极老化和消极老化两个过程,即器件封装后性能表现出先升后降的趋势,如图 4(b)所示。积极老化会带来器件发光性能的提升,但是随着器件工作时间的延长,愈演愈烈的消极老化却会让这样的性能提升消失殆尽,不仅会降低 QLEDs 的发光效率,还会破坏器件结构,降低其寿命和稳定性。陈树明等人认为,如图 4(c)所示,积极老化的原因在于铝电极和氧化锌层反应形成了 AlO_x 层,降低了电子注入势垒并抑制了激子猝灭,同时 ZnMgO 中增加的氧空位缺陷提升了电导率^[30]。积极老化现象的研究为构筑更高效的 QLEDs 器件提供了新的思路。

2.4 光耦合技术

制备性能优异的量子点是提升 QLEDs 性能众多因素中至关重要的一环,然而经过对量子点 20 多年的探索 and 不断优化,其性能已经得到了大幅提升,基于这类优异量子点制备的器件 EQE 也逼近理论极限值。因此,探索器件中其他影响 EQE 的因素是进一步提高器件发光效率的关键。器件的 EQE 值受到 3 个方面的影响:

$$\eta_{\text{EQE}} = \gamma \times \eta_{\text{rc}} \times \eta_{\text{out}}, \quad (1)$$

式中, γ 是指载流子的平衡因子, η_{rc} 是激子的复合率, η_{out} 是器件中的光输出耦合系数。由于 QLEDs 采用多层堆叠结构,空气、ITO 电极、玻璃基板和内部各功能层的折射率都不同,这使得大部分光会陷入基板模式、波导模式或表面等离子体模式,因此量子点发射出的大部分光线都不能为我们所用,如图 5 所示,现在标准器件的外耦

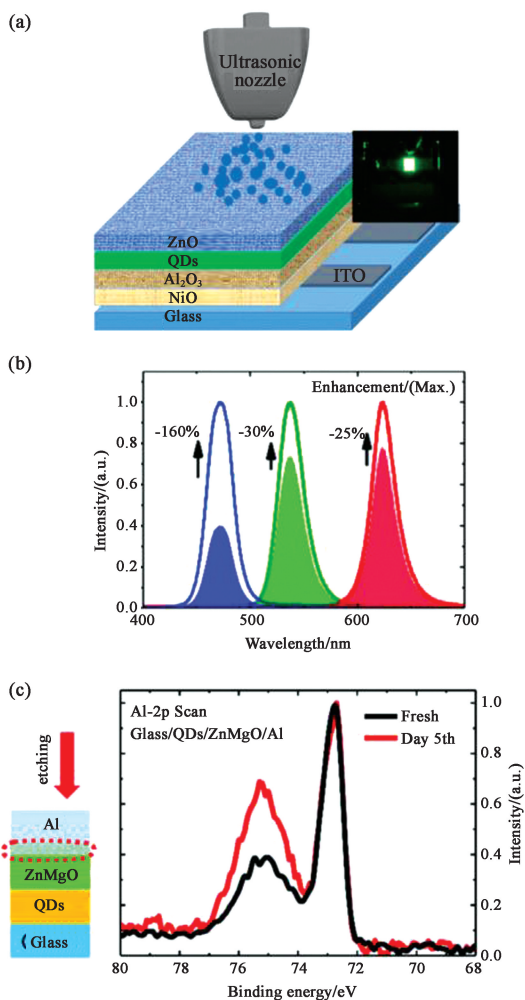


图 4 (a)引入 AlO_x 的高效全无机器件^[29]; (b)积极老化前后的器件 EL 提升^[30]; (c) Al/ZnMgO 界面处的 Al 2p 结合能谱图^[30]。

Fig.4 (a) The efficient all-inorganic QLEDs with AlO_x inserted^[29]; (b) EL improvement of devices after positive aging^[30]; (c) Al 2p scan at the interface of Al/ZnMgO^[30].

合效率只有 19.2%^[31]。因此,提升器件的光耦合系数对于提高 EQE 有很大潜力,是一项非常值得探讨的课题。

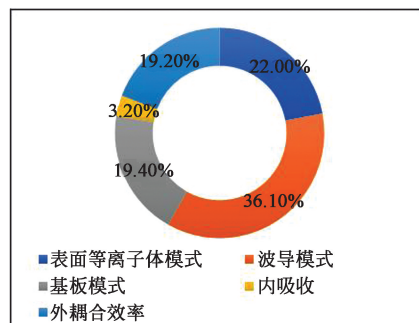


图 5 QLEDs 器件不同光耦合方式的比例

Fig.5 Ratio of different modes of optical coupling in QLEDs

对于原型器件,根据微纳米结构位置的不同,可以将器件的光耦合分为内耦合和外耦合两部分。外耦合是指通过对基板外表面进行修饰,对陷入基板模式的光进行散射或聚焦,从而限制基板界面处的全反射,让更多的光子可以从基板逸出,提高光耦合系数。由于没有改变器件内部结构,外耦合装置几乎不会对器件的电学性能产生负面影响。现在经常采用的纳米结构主要有微透镜、褶皱结构、表面粗化等,但是这些微纳米结构具有很强的角度依赖性,在大规模显示设备中有较大应用难度,使用不当甚至会导致光分布不均的状况^[32-33]。同时,为了满足显示器的要求,微纳米结构还应该具备高透射率和低雾度的特征^[32]。寻找到简单可控的外耦合装置是提升出光效率的利器,但目前还面临着一定的困难。内耦合装置一般是将波导模式和表面等离子体模式的光加以利用,以提高出光系数。波导和表面等离子体模式分别是由功能层之间的折射率差异以及电磁场和自由电子之间的相互作用导致的,通过将功能层设计为微纳米结构层,以抑制波导和表面等离子模式,内部光就能被有效提取。也可以通过在电极/CTL/基板界面处插入微纳米结构修饰层,提高光输出耦合效率^[34]。

2.5 无镉 QLEDs

虽然镉基量子点器件的性能得到了大幅度提升,但是由于镉的生物环境不友好性,市场上对于镉基器件的应用仍有较多限制,由此,无镉

QLEDs 应运而生,以满足市场需求。目前,最为热门的无镉体系量子点主要包括 InP 量子点、钙钛矿量子点以及 ZnSe 量子点等。

无镉体系 QLEDs 目前研究最深入的是 InP QLEDs。随着近年来研究的不断深入,InP QLEDs 的 EQE 得到了很大的提升(图 6(a))。与 CdSe 量子点相比,InP 量子点同样具有宽广的光谱范围,色纯度高,同样能实现视觉体验的有效

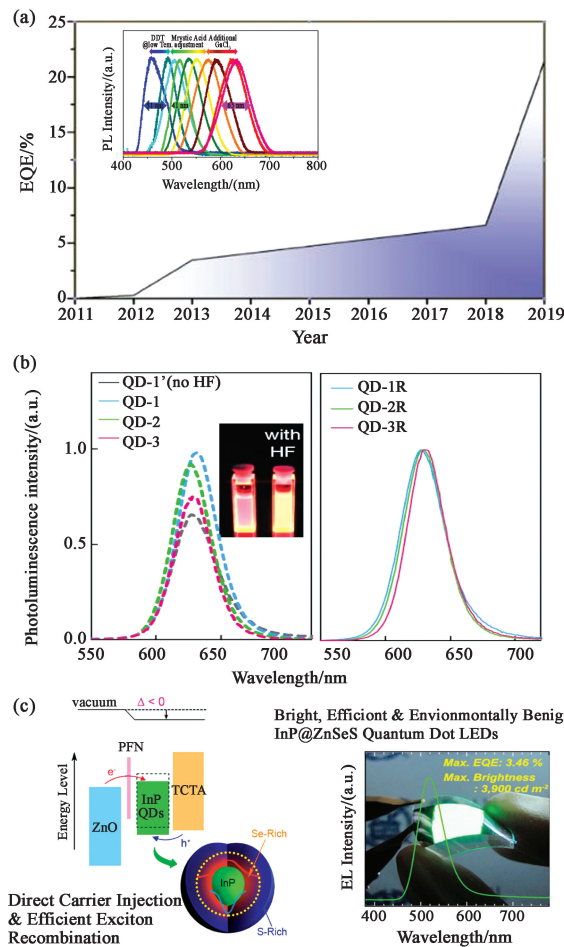


图 6 (a) InP QLEDs 十年内 EQE 的发展趋势^[35-39] (插图: InP 量子点荧光峰可覆盖可见-近红外光区^[40]); (b) 不同浓度 HF 合成的 InP 量子点荧光强度^[39]; (c) 引入 PFN 后的 QLEDs 能级结构图及性能^[37]。

Fig.6 (a) EQE development of InP QLEDs in recent ten years^[35-39] (inset: InP QDs fluorescence peak covering the visible-near infrared region^[40]); (b) Fluorescence intensity comparison of InP QDs synthesized at different concentration of HF^[39]; (c) Energy level diagram and performance of QLEDs with PFN inserted^[37]。

提升^[40]。InP 量子点的价带能级相比镉基量子点要高,和目前发掘出的优质 HTL 层材料能级更匹配,空穴注入更有效,能提升器件发光效率和亮度。目前 SHEN 等人通过精确调节 ZnS 壳层厚度抑制了 FRET 现象,实现高量子产率、高稳定性的 InP 量子点的制备^[41-42]。InP 量子点具有很大的发展潜力,是目前最有望成功替代 CdSe 量子点的材料。最近,三星研发了新的合成方法制备出均匀的 InP 量子点核和高度对称的核/壳量子点,其荧光量子产率几乎达到了 100%(图 6(b)),优化后的理论 EQE 达到了 21.4%^[39]。借助于这类性能优异的量子点,InP QLEDs 器件有望很快在商业显示器件中得到应用。

尽管 InP 量子点性能优越,目前 InP QLEDs 距离成功代替镉基量子点的目标还很远。一方面,InP 量子点的半峰宽相比镉基量子点仍太宽,要实现更窄的半峰宽,需要对量子点合成技术不断升级改进。另一方面,尽管空穴注入相比镉基量子点提升明显,但是电子注入势垒却有增加,因此,在 InP QLEDs 中增强电子注入显得很有必要。通过在 ZnO 纳米颗粒/量子点界面处插入一层 PFN (Poly[(9,9-bis(3'-(N,N-diMethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)], PFN) (图 6(c)),降低了量子点的真空能级和器件中电子注入势垒,促进了电子注入^[37]。总而言之,InP 量子点表面要能有效注入载流子以确保激子能在 InP 量子点中有效形成。

虽然目前采用的 InP QLEDs 器件结构和材料都基于镉基量子点,但是 InP 量子点的电子特性和镉基量子点并不相同^[43],要获得高性能的 InP QLEDs,不仅需要继续优化其合成工艺,还需要对 InP QLED 的器件物理进行更多研究。

ZnSe 量子点由于其较宽的带隙,易于实现蓝光区的光谱发射,且半峰宽窄,是理想的蓝光发射量子点^[44]。然而正是由于其尺寸的限制,目前高效率的 ZnSe QLEDs 只存在于紫色光区,难以实现深蓝光区的高效发光^[45]。同时由于 ZnSe QLEDs 器件结构中存在的能级不匹配问题,会导致过多电子的注入并引起严重的漏电流现象^[44]。钙钛矿量子点可以不通过调节其尺寸就实现发射峰位的改变,发射光谱宽且半峰宽窄。然而钙钛矿量子点具有离子化合物的特性,具有突出的离子迁移问题,容易导致器件不稳定^[46]。

当前非镉体系的 QLEDs 还不太成熟,在量子产率、半峰宽以及器件效率和稳定性等方面与镉基 QLEDs 相比还存在较大的距离。同时由于非镉量子点不同的电子特性,未来在器件结构等方面还需要进行针对性的设计和持续的深入研究。

3 大尺寸显示面板技术

当前,随着量子点合成技术和器件结构的不断优化,QLEDs 距离成功商业化只有一步之遥。现在的关键在于缩短学术实验室中的原型器件和高分辨率 RGB 像素阵列工业生产之间的差距。实验室中原型器件的构筑一般采用旋涂法来沉积功能层,但是沉积过程中会导致近乎 90% 的量子点材料被浪费掉,并且在大型基板上采用旋涂工艺难以保证功能层的均匀和完整性,也不易实现膜层的图案化。因此,研发出既能确保 QLEDs 结构的完整性和有效性,又能有效图案化的大尺寸 QLEDs 生产技术十分重要。目前,喷墨印刷及转移印刷技术是大尺寸 QLEDs 构筑的两种最常见途径。

3.1 喷墨打印

喷墨打印是一种无接触、无掩模板、可以沉积任意图案薄膜的制备方法^[47-48]。胶体量子点具有出色的可溶液处理性质,因此可以通过喷墨打印对 RGB 进行直接构图。如图 7(a)所示,喷墨印刷过程为通过程序控制的喷嘴喷出固定量的量子点油墨到基板上指定的位置,在墨滴散布开后干燥,形成量子点薄膜,然后进行 CTL 沉积。通过喷墨印刷能构筑具有优异 HTL 空气稳定性的 QLEDs 器件,其最大 EQE 为 5.54%^[49-50]。与传统旋涂蒸镀工艺相比,喷墨打印能控制材料的沉积量,明显减少材料的浪费,同时无掩模版沉积技术避免了复杂的预构图工艺,能够简便地生产任意图案,有利于显示器多色像素制造^[19,50]。喷墨打印技术能提供更高的分辨率和更好的厚度控制,更有利于全彩设备的制造。

但是当前喷墨打印构筑的 QLEDs 器件性能难以和旋涂法制备的器件相比,要实现喷墨打印的 QLED 器件性能提升,最重要的是保障量子点薄膜均匀且厚度可控,这就需要考虑两个关键问题。一方面,要避免在器件构筑过程中的层间互

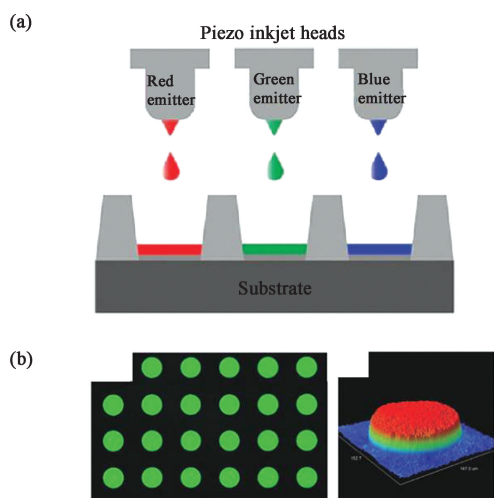


图 7 (a) 喷墨打印过程示意图^[19]; (b) 通过喷墨打印的量子点阵列的荧光图像及一个量子点的 3D 形态图^[51]。

Fig.7 (a) Schematic illustration of inkjet printing process^[19]; (b) Photoluminescence image showing QD arrays formed by inkjet printing (Left) and the corresponding 3D morphology image of a single QD pattern (right)^[51].

溶问题,因此在制备过程中要确保各层的稳定,实验室中一般可以通过正交溶剂等方式实现稳定的叠层器件构筑,但是对于量子点油墨而言,其性质特殊,导致制备较为困难,给器件构筑带来了较大的困难,因此还需要继续研发更适合的量子点墨水溶剂。另一方面要降低咖啡环效应的影响,即避免颗粒浓缩在干燥液滴的边缘。Jiang 等人通过喷墨打印制备的反型 QLEDs 器件(图 7(b)),利用非极性有机溶剂稳定的 PEI 改性后的 ZnO 纳米颗粒 ETL 层来提供量子点喷墨打印所需的高自由表面能,通过 1,2-二氯苯和环己基苯的混合溶液降低了表面张力,据此获得了无咖啡环的量子点薄膜,并获得了电流效率达到 $4.5 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$,最大亮度达到 $12\,000 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 的优质喷墨打印器件^[51]。

3.2 转移印刷

转移印刷是指利用柔软且具有弹性的印模,将通过光刻或其他图案化技术生成的图案复制以实现 QLEDs 图案化,可用于制造具有大量像素的 QLEDs 显示设备^[19]。通过转印技术可以得到形貌优良、排列有序、图案清晰的量子点薄膜。转印的印刷过程如图 8(a)所示,即先对供体衬底进

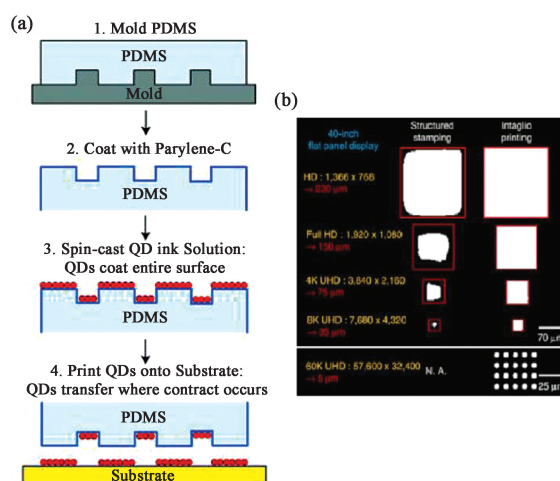


图 8 (a) 转印过程的示意图^[52]; (b) 通过凹版印刷实现的高达 2 460 PPI 的高分辨率 RGB 像素^[53]。

Fig.8 (a) Schematic illustration of transfer printing process^[52]; (b) High-resolution RGB pixels of up to 2 460 PPI achieved by intaglio transfer printing^[53].

行修饰后再旋涂量子点薄膜,然后引入弹性体以合适的压力接触量子点薄膜进行压印步骤,之后迅速从供体衬底上剥离,接着将印模和器件堆叠接触,缓慢地将印模剥离,从而实现量子点薄膜图案化^[52]。转印技术不仅流程简单、成本低廉,还具有很高的通用性,也能实现较高的精度。为了进一步优化量子点转移打印,Choi 等人还发现将 PDMS (poly (dimethylsiloxane), PDMS) 压模和凹版印刷接触,实现凹版印刷构图,能够定义很小的像素区域(图 8(b)),能满足现在大多数显示应用的像素要求^[53]。

转印过程中,压模施加的机械压力能减少量子点层的缺陷,并有利于后续的干燥工艺,因此转移印刷能够在实现量子点的高分辨图案化的同时,避免量子点溶剂造成的 HTL 溶胀,保证叠层器件构筑的稳定性。转移印刷为器件制造方面提供了更多的选择。但是,当下转移印刷的大规模制造仍面临许多困难,如转移印刷一般依靠弹性体的粘弹性来拾取和释放所打印的材料,因此,这对 PDMS 材料的弹性响应有较高的要求。此外,转移印刷过程中的颗粒污染、弹性印模中结构的下垂和倾斜等问题仍亟待解决。

4 总结与展望

QLEDs 凭借其超高的性价比以及优越的显示性能,一举成为当下极为热门的显示材料之一。高量子效率,高色准度和宽色域等优势让其受到诸多显示巨头的热捧。经过近 30 年的快速发展,随着量子点合成技术、器件结构和器件工作机理等方面研究的持续突破,目前 EQE 几乎达到了前期的理论极限值。但这个结论并不一定完全适合于 QLED 器件,目前已经构筑出超过理论极限值的器件,但是其原理尚不明。因此,对量子点及 QLEDs 的工作机理方面还需要进一步深入研究,以获取其最高性能。尽管目前 QLEDs 展现出在显示领域的巨大潜在价值,但是 QLEDs 的

商业化还面临着一些局限。首先是蓝色器件的寿命难以提高,目前的红绿器件寿命远远超过商业化要求,而蓝色器件寿命却一直难以提升,阻碍了全色显示器的研发进程。由于蓝色量子点的特殊性,在进一步提升合成技术的前提下,优化蓝色器件的结构和材料至关重要。其次器件稳定性也是限制 QLEDs 商业化的一块短板。器件稳定性与器件效率息息相关,器件效率的提升可以帮助提高器件稳定性。但是目前显示设备中 QLEDs 的光、热以及化学稳定性仍面临着一定的挑战,并且无镉器件的稳定性还处在较低的水平,将来仍需要对器件的老化机理进行更深入细致的探索,才能发现保证器件稳定的要素所在。此外,尽可能提升器件出光是继续提升器件效率的重要途径,因此升级器件外耦合技术相当关键。

参 考 文 献:

- [1] MURRAY C B, NORRIS D J, BAWENDI M G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE ($E =$ sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, 115(19): 8706-8715.
- [2] RABANI E, HETÉNYI B, BERNE B J, *et al.* Electronic properties of CdSe nanocrystals in the absence and presence of a dielectric medium [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1999, 110(11): 5355-5369.
- [3] YANG Y X, ZHENG Y, CAO W R, *et al.* High-efficiency light-emitting devices based on quantum dots with tailored nanostructures [J]. *Nature Photonics*, 2015, 9(4): 259-266.
- [4] BI Y G, FENG J, LIU Y S, *et al.* Surface plasmon-polariton mediated red emission from organic light-emitting devices based on metallic electrodes integrated with dual-periodic corrugation [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4(1): 7108.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] COE S, WOO W K, BAWENDI M, *et al.* Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices [J]. *Nature*, 2002, 420(6917): 800-803.
- [8] 张锋,薛建设,喻志农,等. 量子点发光在显示器件中的应用[J]. *液晶与显示*, 2012, 27(2): 163-167.
ZHANG F, XUE J S, YU Z N, *et al.* Quantum-dot light emitting device for displays [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2012, 27(2): 163-167. (in Chinese)
- [9] SHIRASAKI Y, SUPRAN G J, BAWENDI M G, *et al.* Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies [J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(1): 13-23.
- [10] QIAN L, ZHENG Y, XUE J G, *et al.* Stable and efficient quantum-dot light-emitting diodes based on solution-processed multilayer structures [J]. *Nature Photonics*, 2011, 5(9): 543-548.
- [11] BAE W K, PARK Y S, LIM J, *et al.* Controlling the influence of Auger recombination on the performance of quantum-dot light-emitting diodes [J]. *Nature Communications*, 2013, 4(1): 2661.
- [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] ZHANG Z X, YE Y X, PU C D, *et al.* High-performance, solution-processed, and insulating-layer-free light-e-

- mitting diodes based on colloidal quantum dots [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(28): 1801387.
- [14] SHEN H B, GAO Q, ZHANG Y B, *et al.* Visible quantum dot light-emitting diodes with simultaneous high brightness and efficiency [J]. *Nature Photonics*, 2019, 13(3): 192-197.
- [15] SHEN H B, CAO W R, SHEWMON N T, *et al.* High-efficiency, low turn-on voltage blue-violet quantum-dot-based light-emitting diodes [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(2): 1211-1216.
- [16] SHEN H B, WANG S, WANG H Z, *et al.* Highly efficient blue-green quantum dot light-emitting diodes using stable low-cadmium quaternary-alloy ZnCdSSe/ZnS core/shell nanocrystals [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(10): 4260-4265.
- [17] SHEN H B, WANG H Z, ZHOU C H, *et al.* Large scale synthesis of stable tricolor $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ core/multishell nanocrystals *via* a facile phosphine-free colloidal method [J]. *Dalton Transactions*, 2011, 40(36): 9180-9188.
- [18] BROWN P R, KIM D, LUNT R R, *et al.* Energy level modification in lead sulfide quantum dot thin films through ligand exchange [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(6): 5863-5872.
- [19] 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]. *Advanced Materials*, 2017, 29(14): 1607022.
- [20] AKSELROD G M, PRINS F, POULIKAKOS L V, *et al.* Subdiffusive exciton transport in quantum dot solids [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(6): 3556-3562.
- [21] SHEN H B, LIN Q L, CAO W R, *et al.* Efficient and long-lifetime full-color light-emitting diodes using high luminescence quantum yield thick-shell quantum dots [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(36): 13583-13591.
- [22] TVRDY K, FRANTSUZOV P A, KAMAT P V. Photoinduced electron transfer from semiconductor quantum dots to metal oxide nanoparticles [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2011, 108(1): 29-34.
- [23] BOZYIGIT D, YAREMA O, WOOD V. Origins of low quantum efficiencies in quantum dot LEDs [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(24): 3024-3029.
- [24] CAO W R, XIANG C Y, YANG Y X, *et al.* Highly stable QLEDs with improved hole injection via quantum dot structure tailoring [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 2608.
- [25] LIU D Q, CAO S, WANG S Y, *et al.* Highly stable red quantum dot light-emitting diodes with long T_{95} operation lifetimes [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(8): 3111-3115.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] GHOSH A P, GERENSER L J, JARMAN C M, *et al.* Thin-film encapsulation of organic light-emitting devices [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(22): 223503.
- [29] JI W Y, LIU S H, ZHANG H, *et al.* Ultrasonic spray processed, highly efficient all-inorganic quantum-dot light-emitting diodes [J]. *ACS Photonics*, 2017, 4(5): 1271-1278.
- [30] SU Q, SUN Y Z, ZHANG H, *et al.* Origin of positive aging in quantum-dot light-emitting diodes [J]. *Advanced Science*, 2018, 5(10): 1800549.
- [31] ZHU R D, LUO Z Y, WU S T. Light extraction analysis and enhancement in a quantum dot light emitting diode [J]. *Optics Express*, 2014, 22(S7): A1783-A1798.
- [32] ZHOU L, OU Q D, CHEN J D, *et al.* Light manipulation for organic optoelectronics using bio-inspired moth's eye nanostructures [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 4040.
- [33] WEI J, XU R P, LI Y Q, *et al.* Enhanced light harvesting in perovskite solar cells by a bioinspired nanostructured back electrode [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(20): 1700492.
- [34] LIANG H W, ZHU R D, DONG Y J, *et al.* Enhancing the outcoupling efficiency of quantum dot LEDs with internal nano-scattering pattern [J]. *Optics Express*, 2015, 23(10): 12910-12922.
- [35] LIM J, BAE W K, LEE D, *et al.* InP@ZnSeS, core@composition gradient shell quantum dots with enhanced stability [J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(20): 4459-4463.
- [36] YANG X Y, DIVAYANA Y, ZHAO D W, *et al.* A bright cadmium-free, hybrid organic/quantum dot white light-emitting diode [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(23): 233110.

- [37] 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.
- [38] CAO F, WANG S, WANG F J, *et al.* A layer-by-layer growth strategy for large-size InP/ZnSe/ZnS core-shell quantum dots enabling high-efficiency light-emitting diodes [J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(21): 8002-8007.
- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] 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.
- [42] 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.
- [43] 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.
- [44] CHO H, PARK S, SHIN H, *et al.* Highly efficient deep blue Cd-free quantum dot light-emitting diodes by a p-type doped emissive layer [J]. *Small*, 2020, 16(40): 2002109.
- [45] JI B T, KOLEY S, SLOBODKIN I, *et al.* ZnSe/ZnS core/shell quantum dots with superior optical properties through thermodynamic shell growth [J]. *Nano Letters*, 2020, 20(4): 2387-2395.
- [46] 曾海波, 董宇辉. 钙钛矿量子点: 机遇与挑战[J]. *发光学报*, 2020, 41(8): 940-944.
ZENG H B, DONG Y H. Perovskite quantum dots: opportunities and challenges [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(8): 940-944. (in Chinese)
- [47] DE GANS B J, DUINEVELD P C, SCHUBERT U S. Inkjet printing of polymers: state of the art and future developments [J]. *Advanced Materials*, 2004, 16(3): 203-213.
- [48] SINGH M, HAVERINEN H M, DHAGAT P, *et al.* Inkjet printing-process and its applications [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(6): 673-685.
- [49] LEE K H, LEE J H, KANG H D, *et al.* Over 40 cd/A efficient green quantum dot electroluminescent device comprising uniquely large-sized quantum dots [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(5): 4893-4901.
- [50] 陈文斌, 郭文瑞, 牟婉莹, 等. 喷墨打印和旋涂法制备有机电致发光显示器件中空穴注入及发光层的比较研究[J]. *发光学报*, 2018, 39(10): 1451-1457.
CHEN W B, GUO W R, MOU W Y, *et al.* Comparing of inkjet printing versus spin coating for preparing fine structure hole transfer and emitting layers in OLED display construction [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2018, 39(10): 1451-1457. (in Chinese)
- [51] 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 Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(39): 26162-26168.
- [52] KIM L A, ANIKEEVA P O, COE-SULLIVAN S A, *et al.* Contact printing of quantum dot light-emitting devices [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(12): 4513-4517.
- [53] CHOI M K, YANG J, KANG K, *et al.* Wearable red-green-blue quantum dot light-emitting diode array using high-resolution intaglio transfer printing [J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 7149.

作者简介:



关小雅(1997—),女,湖北荆州人,硕士研究生,2017年于武汉科技大学获得学士学位,主要从事量子点发光显示器件应用方面的研究。E-mail: Guanxiaoya@henu.edu.cn



申怀彬(1981—),男,河南开封人,博士,教授,2011年于吉林大学获得博士学位,主要从事荧光量子点材料的合成、组装、规模化制备以及基于荧光量子点的发光器件和发光薄膜应用方面的研究。E-mail: shenhuaibin@henu.edu.cn