

无镉无铅环保型蓝光量子点及其发光二极管器件

赵芳青, 郝建华, 王恺

引用本文:

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 Fang-qing, HAO Jian-hua, WANG Kai. 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.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0271>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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>

蓝光钙钛矿材料及其电致发光器件

Blue perovskite materials for light-emitting diodes

液晶与显示. 2021, 36(1): 113–122 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0215>

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>

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>

文章编号:1007-2780(2021)01-0203-13

无镉无铅环保型蓝光量子点 及其发光二极管器件

赵芳青^{1,2}, 郝建华², 王 恺^{1*}

(1. 南方科技大学 电子与电气工程系, 广东 深圳 518055;

2. 香港理工大学 应用物理系, 香港 999077)

摘要:量子点及其发光二极管器件在显示领域展现出极大的潜力。然而,研究较为成熟的镉系量子点和钙钛矿纳米晶由于含有镉和铅等元素,对环境和人类健康有着较大威胁,限制了其更大规模的应用,无镉无铅量子点及其发光二极管器件显示出更大的潜力。目前,红光和绿光的研究进展较快,而蓝光的报道较少,器件性能也明显落后。本文总结了以磷化铟(InP)、硒化锌(ZnSe)和卤化铜基钙钛矿($\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$)为代表的几种无镉无铅蓝光量子点材料及其发光二极管器件的研究进展,分别从材料的结构设计、制备工艺以及器件的结构优化、性能表征等方面进行了总结和分析,并对未来无镉无铅环保型蓝光量子点及其发光二极管器件的发展进行了展望,从材料和器件两方面分别提出了可以继续探索 and 发展的方向。

关键词:环保型;蓝光;量子点;量子点发光二极管

中图分类号:TP394.1;TN383+.1 **文献标识码:**A **doi:**10.37188/CJLCD.2020-0271

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

ZHAO Fang-qing^{1,2}, HAO Jian-hua², WANG Kai^{1*}(1. *Department of Electrical and Electronic Engineering,**Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China;*2. *Department of Applied Physics, The Hong Kong Polytechnic University,**Hong Kong 999077, China)*

Abstract: Quantum dots and their light-emitting diodes have a great potential in the display industry. However, cadmium-based quantum dots and perovskite nanocrystals, which contain cadmium and lead, posing a great threat to the environment and human health, which limits their large-scale application. Cadmium-free and lead-free quantum dots and their light-emitting diodes show greater potential. At present, there are many researches on red and green emitting, but few reports on blue light emitting. The research progress of several cadmium-free and lead-free environment-friendly blue quan-

收稿日期:2020-10-11;修订日期:2020-11-13.

基金项目:国家自然科学基金(No.61875082)

Supported by National Natural Science Foundation of China(No.61875082)

* 通信联系人, E-mail: wangk@sustech.edu.cn

tum dots and light-emitting diodes are summarized in this paper, such as indium phosphide (InP), zinc selenide (ZnSe) and copper halide-based perovskite ($\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$). The structure design, fabrication process of materials and the structure optimization and performance characterization of devices are summarized and analyzed. The future development of cadmium-free and lead-free environment-friendly blue quantum dots and their light-emitting diodes are prospected. The further exploration and development directions are proposed from two aspects of materials and devices.

Key words: environment-friendly; blue emitting; quantum dots; quantum dot light-emitting diodes

1 引言

当今数字信息化时代,显示技术直接关系到信息呈现和人机交互的质量和效率,是信息传递中不可或缺的一环。从第一代的阴极射线管显示,到第二代的液晶显示,再到随着材料技术发展应运而生的有机发光二极管(Organic Light-Emitting Diodes, OLEDs)显示,显示技术快速发展。近年来,随着光电性能优异的胶体量子点(Quantum Dots, QDs)材料的快速发展,基于量子点发光二极管(Quantum Dot Light-Emitting Diodes, QLEDs)的显示技术得到越来越多的关注,被认为是显示行业极具发展前景的方向之一。

量子点是一种准零维结构的半导体纳米晶体。由于其粒径(例如 3 ~ 10 nm)通常小于激子玻尔半径,激子被限域在较小的空间内,产生量子限域效应,激子的能级变成不连续状态,引起能带的改变。量子点的带宽不仅与其体材料的禁带宽度有关,还与其粒径大小有关,因而同一种材料可以通过调节粒径大小而发出不同波长的光。它的发光波长可以覆盖整个可见光范围和近红外区域,很适合显示的应用。另外,量子点具有量子产率(Quantum Yield, QY)高(> 90%)、半峰宽(Full Width at Half Maximum, FWHM)窄(20 ~ 35 nm)、色域广(> 120% NTSC)、溶液法制备成本相对较低、可兼容喷墨打印器件制备工艺等优点^[1-2],同时量子点无机发光材料相比有机发光材料具有更高的稳定性和更高的亮度, QLEDs 成为新型显示技术极具竞争力的候选者。

自 20 世纪 80 年代前苏联科学家 A. L. Efros 和美国科学家 L. Brus、M. Bawendi 等人提出量子点的概念以来,经过 30 多年的发展,量子点各类系统已经较为完整。面向新型显示应用(可见光,窄 FWHM)比较成熟的研究体系有 II-VI 族、III-V 族和钙钛矿纳米晶(Nanocrystals, NCs)材

料。以最有代表性的 II-VI 族量子点材料硒化镉(CdSe)为例,合成 CdSe 量子点时,通常会引入硫化锌(ZnS)、硒化锌(ZnSe)、硫化镉(CdS)等作为壳层,实现核/壳结构或者核/壳/壳结构。无机半导体外壳包裹着内核,可以钝化内核的表面缺陷,提高 PLQY 和量子点稳定性。而最外层的有机配体可以进一步钝化量子点表面的缺陷,保证量子点在溶液中的均匀分布,进而提高 QLEDs 的发光效率和稳定性。通过这些手段严格控制量子点的形貌,调整尺寸和化学组成,并且运用于成熟的“三明治”器件结构,在量子点发光层与两侧电极之间引入载流子注入和传输层,制备出的 QLEDs 外量子效率(External Quantum Efficiency, EQE)可以达到 20% 以上^[3-6]。以 CsPbBr_3 、 MAPbBr_3 等为代表的卤化物钙钛矿纳米晶材料也发展迅猛,它们也拥有新型显示必需的可见光波段发光和较窄的 FWHM,且成本低,能实现很高的色纯度和荧光量子产率(Photoluminescence Quantum Yield, PLQY),器件 EQE 也能达到 20% 以上^[7-8]。

尽管 QLEDs 技术有了很大的进步,但还是有一些局限性。人们越来越关注环境和人类健康问题,几种高性能量子点材料通常含有重金属元素镉(Cd)和铅(Pb)^[9]。欧盟在 2011 年重新修订了《有害物质限制令》(Restrictions of Hazardous Substances, RoHS),其中明确规定了电子产品中对镉、铅元素的使用^[10]。作为 RoHS 指令的一部分,欧盟委员会已公开决定从 2019 年 10 月起禁止在欧洲销售含镉的电视和显示器^[11]。含镉、铅等重金属的材料,不仅可能导致人类产生严重的疾病,还对环境有很大的危害。在这种趋势下,探究无镉无铅的量子点发光材料,成了 QLEDs 发展路上必须思考的课题。

近年来,科学家们探索了多种无镉无铅量子点材料来替代发展成熟的镉系量子点材料。例如磷化铟(InP)量子点材料,红光 InP QLEDs 的

EQE 最高已经达到了 21.4%^[12]。然而,由于 InP 体材料的带隙较小(室温下为 1.35 eV),蓝光量子点核的尺寸比红光和绿光小,更易产生缺陷,因此基于 InP 的蓝光 QLEDs 技术一直具有挑战性。现有的其他用于显示的无镉无铅量子点及其器件研究成果也主要集中于红光和绿光,寿命也明显优于蓝光量子点器件,所以蓝光量子点及其器件还需要更多的研究和发展。显示领域中的蓝光波长范围需要在 455~465 nm 之间,同样也需要较窄的 FWHM 来实现高色纯度。除了 InP,硒化锌(ZnSe)和卤化铜基钙钛矿($\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$)也是发展蓝光量子点的潜力材料。本文总结了几种典型的无镉无铅蓝光量子点及其发光二极管器件的研究进展。

2 蓝光 InP 量子点及其发光二极管器件

2.1 蓝光 InP 量子点

InP 量子点作为一种无镉纳米晶材料,是具有直接带隙的 III-V 族半导体,具有环保的特点,而且可以通过调节量子点粒径大小覆盖整个可见光区域^[13]。科学家们对蓝光 InP QLEDs 进行了持续的研究和改进,虽然性能还是落后于含镉的蓝光 QLEDs,但蓝光 InP 量子点在 FWHM 和 PLQY 等性质上一直在提高^[14-16]。

2008 年,Xu 等人报道了 InP 核和 ZnS 壳的快速生长方法^[17]。他们用不到 20 min 的快速合成过程获得了具有均匀尺寸的量子点。光致发光波长也向蓝光调节到 480 nm,是当时能达到的最短波长。InP/ZnS 核/壳量子点的 PLQY 为 60%,是当时的最高纪录。但其 FWHM 高达 90 nm,影响发光的色纯度。2012 年,为了获得更短波长的蓝光 InP 量子点材料,Lim 等人通过控制温度和蚀刻合成了更高纯度的蓝光 InP/ZnS 核/壳量子点,验证了温度对生长和蚀刻过程的控制^[18]。他们认为把温度保持在 150 °C 以下是合成蓝光 InP 量子点的关键。反应后多余的乙酸刻蚀尺寸极小的 InP 核是在 150 °C 以下完成的,而在 150 °C 以上的环境中会进行生长 ZnS 外壳的反应。他们合成的量子点带边发射波长为 475 nm,在此波长下的 PLQY 为 5%,FWHM 为 39 nm(215 meV)。

接下来几年的研究主要集中在小尺寸 InP 核

量子点的合成控制上。大量的表面缺陷导致了宽 FWHM,同时壳的可控外延生长和均匀尺寸分布也都很难实现^[19]。到 2017 年,虽然红光和绿光 InP 量子点的 PLQY 已经超过 70%,但合成的蓝光 InP 量子点的 PLQY 几乎都不能超过 50%,大大限制了蓝光 InP QLEDs 的发展^[20]。红光和绿光的合成经验被应用到了蓝光 InP 量子点上。You 和 Deng 等人通过保证合成过程中有过量的 $(\text{DMA})_3\text{P}$ 来减少蓝光 InP 量子点的缺陷以提高 PLQY;并在成核过程中调节磷元素和铜元素的比例来保证合适的反应速率以达到量子点均匀的尺寸分布^[20]。最终,他们合成出具有小 InP 内核和厚 ZnS 外壳的蓝光 InP 量子点,光致发光(Photoluminescence, PL)峰为 477 nm,PLQY 达到 76.1%,而且具有 43.7 nm 的 FWHM,是当时最好的纪录。

已报道的蓝光 InP 量子点发光峰大多位于蓝光区域和绿光区域之间,属于青光(475~490 nm)范围,波长不够短。合成符合显示领域所需的尺寸分布均匀、发光峰波长短、FWHM 较窄、能合理控制外延壳厚度的标准蓝光 InP 量子点还需要更多的研究^[21-22]。2019 年,Huang 等人发现铜离子可以与磷前驱体结合,与 InP 量子点的成核过程相竞争,从而产生更小尺寸的蓝光 InP 量子点^[23]。用 ZnS 外壳钝化 InP 量子点,合成的 InP/ZnS 核/壳量子点呈现明亮的蓝光发射(~425 nm),创造了 InP 量子点的最短发光波长,但 PLQY 仅约为 25%,FWHM 约为 72 nm。

2020 年,Shen 和 Du 等人适当引入了 GaP 中间壳层,延长了外壳材料 ZnS 的生长时间,同时及时补充壳层前驱体,合成了具有厚 ZnS 壳层的蓝光 InP/GaP/ZnS//ZnS 核/壳/壳结构的量子点^[24]。它具有 (7.0 ± 0.9) nm 的较大粒径,高达 81% 的 PLQY,FWHM 为 45 nm 的高色纯度和出色的材料稳定性。做成 QLEDs 器件后,在 488 nm 处探测到电致发光(Electroluminescence, EL)峰和 50 nm 的 FWHM。Sun 和 Wang 等人也在 InP 蓝光量子点的合成上有一些突破性的进展,他们运用了稳定、低成本的材料 $(\text{DMA})_3\text{P}$ 、 ZnI_2 和 InI_3 作为前驱体成功合成了发光波长为 468 nm,PLQY 为 45%,FWHM 为 47 nm 的纯蓝光 InP/ZnS/ZnS 核/壳/壳结构量子点^[25]。

同年,Kim 等人第一次采用 In^{3+} - Ga^{3+} 阳离

子交换策略合成了蓝光三元 InGaP 量子点,他们添加 GaI_3 使预生长的 InP 量子点在相对低温下被有效地合金化,最终合成了 InGaP/ZnSeS/ZnS 双壳量子点^[26]。Ga 在 InP 核中不同的合金化程度随着改变 GaI_3 的添加量而被控制,量子点的光致发光波长从 475 nm 可以蓝移至 465 nm,同时可以保持 80%~82% 的高 PLQY, 45~47 nm 的 FWHM。

2.2 蓝光 InP 量子点发光二极管

经过对发光材料、器件结构的优化以及对工作机制的深入理解,红光和绿光的 InP 基 QLEDs 不断发展,EQE 分别超过了 21.4%^[12] 和 13.6%^[27],蓝光 InP QLEDs 报道较少。2017 年,You 和 Deng 等人将合成出的小核厚壳的高性能蓝光 InP/ZnS 量子点应用在器件中,采用了 ITO/Zn-MgO/QDs/CBP/MoO₃/Al 的器件结构,得到了 488 nm 处的 EL 峰,FWHM 为 45 nm(如图 1 所示)^[20]。在 10 V 的偏置电压下,获得了 90 cd/m^2 的最大亮度。

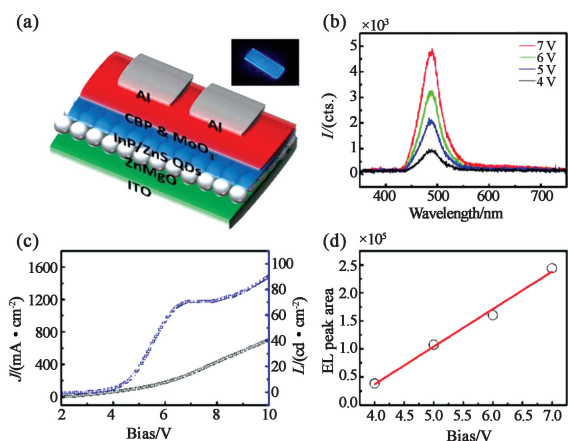


图 1 (a) InP/ZnS QLED 示意图,插图为此蓝光 QLED 器件;(b)不同偏置电压下蓝光 QLED 的 EL 光谱;(c)此 QLED 器件的 J - V - L 曲线;(d)EL 峰面积与偏置图^[20]。

Fig.1 (a) Schematic of InP/ZnS QLED, and inset picture in (a) shows a blue emissive QLED device; (b) EL spectra of the blue LED under different bias voltage; (c) J - V - L curve of the QLED device; (d) Plot of EL peak area versus bias^[20].

2020 年,Shen 和 Du 等人合成了 InP/GaP/ZnS//ZnS 多壳层结构的蓝光量子点^[24]。GaP 中间层最大限度地减少了晶格失配和界面缺陷,较

厚的 ZnS 外壳增加了量子点的稳定性,抑制了紧密堆积的量子点之间的荧光共振能量转移,有助于改善蓝光器件的性能。他们将此量子点应用于 ITO/PEDOT:PSS/TFB/QDs/ZnO/Al 结构的 QLEDs 器件,在 488 nm 处探测到 EL 峰和 50 nm 的 FWHM,得到了 0.40% 的 EQE 和 3 120 cd/m^2 的亮度,在蓝光 InP QLEDs 上得到了突破。他们从理论上研究了态密度随壳厚度的变化,以探索厚壳 QLEDs 优异性能的驱动机制,在进一步优化外壳厚度之后,可以将 EQE 提高到 1.01%(如图 2 和图 3 所示)。

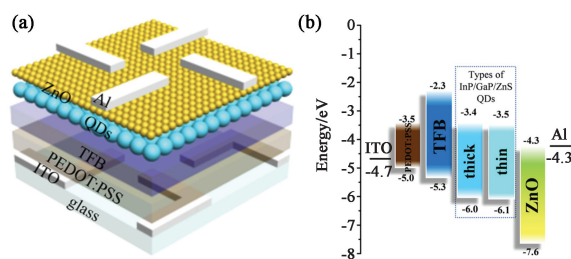


图 2 InP/GaP/ZnS//ZnS QLED(a)结构示意图及其(b)能级图^[24]

Fig.2 Schematic diagram of the InP/GaP/ZnS//ZnS QLED (a) structure and (b) energy level illustration of the QLED^[24]

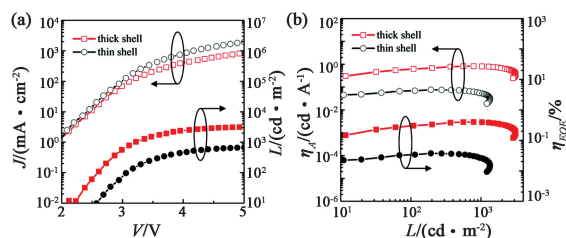


图 3 基于不同厚度 ZnS 外壳量子点的 QLED 器件性能。(a)电流密度和亮度随电压的变化;(b)电流效率和 EQE 关于亮度的函数^[24]。

Fig.3 (a) Variations of current density and luminance as a function of the voltage; (b) Current efficiency and EQE as a function of the luminance. Two QLEDs based on InP/GaP/ZnS QDs with thin and thick ZnS shells are considered^[24].

Wang 和 Sun 等人发现量子点提纯后剩余的硬脂酸锌会阻碍 QLEDs 器件中的载流子注入。为了解决这一问题,同时增加 InP 量子点的壳层厚度,减少量子点之间的能量传递,他们添加了

S-TOP 和 $\text{Zn}(\text{OA})_2$ 继续包覆 ZnS 壳层,过量的 S-TOP 会反应并去除剩余的硬脂酸锌。反应后,壳层厚度增加了 2 nm,厚壳 InP/ZnS/ZnS 量子点比薄壳 InP/ZnS 量子点更稳定。相应的 QLED 器件 (ITO/PEDOT:PSS/PVK/QDs/ $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ NPs/Al 结构)空穴注入显著提高,最大电流效率、亮度、开启电压都得到了明显的改善,EQE 由 InP/ZnS-QLED 的 0.6% 提高到 InP/ZnS/ZnS-QLED 的 1.7%,如图 4 所示。但 EL 光谱由于量子限制 Stark 效应从 468 nm 的 PL 峰红移到了 485 nm^[25]。

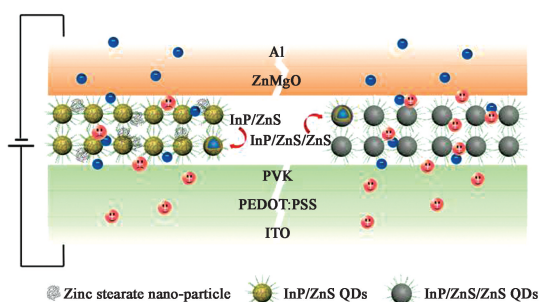


图 4 InP/ZnS QLED 和 InP/ZnS/ZnS QLED 载流子注入效率的比较示意图^[25]

Fig.4 Schematic illustration for the comparison of InP/ZnS QLED and InP/ZnS/ZnS QLED carrier injection efficiency^[25]

Kim 等人选取合成的具有 465 nm 的发光峰和 80% PLQY 的三元 InGaP/ZnSeS/ZnS 蓝光量子点来制备 QLEDs 器件,得到了 469 nm EL 光谱、1 038 cd/m^2 的亮度和 2.5% 的 EQE,是目前性能最好的 InP 基蓝光 QLEDs 器件,如图 5 所示^[26]。

表 1 总结了蓝光 InP 量子点及其发光二极管

器件的研究进展。导致蓝光 InP QLEDs 器件效率较低的原因主要有两方面。一方面是蓝光 InP 量子点材料表面缺陷相对较多,其 PLQY 较低;另一方面是器件中从空穴传输层的最高占据分子轨道(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)到蓝光量子点的价带顶的空穴势垒较大,载流子注入较为困难,传输效率较低,需要提高材料性能和优化器件结构来进一步改进^[28-29]。

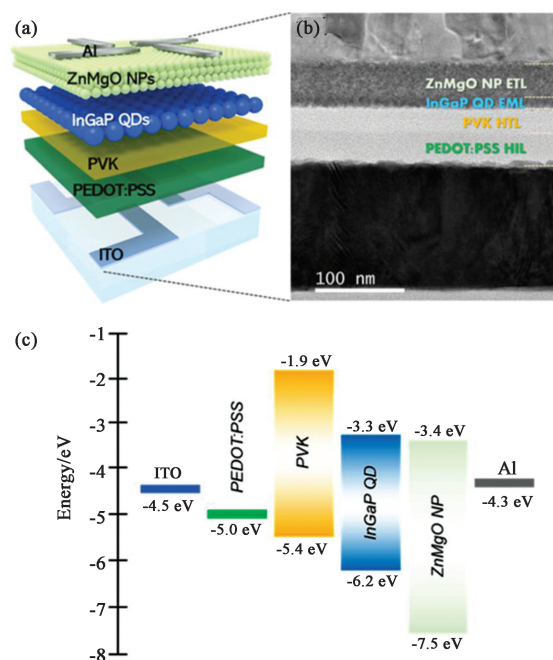


图 5 (a) InGaP/ZnSeS/ZnS QLED 器件结构;(b) 横截面 TEM 图像;(c) 多层蓝光 InGaP QLED 的能带图^[26]。

Fig.5 (a) InGaP/ZnSeS/ZnS QLED device architecture; (b) Cross-sectional TEM image; (c) Energy band diagram of a multilayered blue-emissive InGaP QLED^[26]。

表 1 蓝光 InP 量子点及其发光二极管器件研究进展

Tab.1 Recent advances of blue InP QDs and QLEDs

年份	QDs	PL 峰/nm	PLQY/%	FWHM/nm	QLEDs EQE/%	参考文献
2008	InP/ZnS	480	60	90	/	[17]
2012	InP/ZnS	475	5	39	/	[18]
2017	InP/ZnS	477	76.1	43.7	/	[20]
2019	InP/ZnS	425	25	72	/	[23]
2020	InP/GaP/ZnS//ZnS	488 (EL)	81	45	1.01	[24]
2020	InP/ZnS/ ZnS	468	45	47	1.7	[25]
2020	InGaP/ZnSeS/ZnS	475~465	80~82	45~47	2.5	[26]

3 蓝光 ZnSe 量子点及其发光二极管器件

3.1 蓝光 ZnSe 量子点

ZnSe 由于具有比 CdS(2.4 eV)和 CdSe(1.74 eV)更大的禁带宽度(2.7 eV),能发出蓝紫色光,所以在紫外、蓝光区更具有研究价值。ZnSe 量子点是一种 II-VI 族半导体纳米晶,是能发出稳定纯蓝光的最有潜力的无镉无铅量子点之一^[30-31]。

2015 年,Wang 和 Shen 等人提出了“低温注入高温生长”的方法合成 ZnSe/ZnS 核/壳量子点,与传统的“高温成核、低温长壳”的方法不同^[32]。高温下生长出的高度结晶的壳是 PLQY 和量子点稳定性显著提高的因素之一。另外,由于 ZnS 壳材料的带隙较宽,生长到 ZnSe 量子点上时,新形成的 ZnSeS 壳和 ZnS 壳在结构上钝化了内核的表面缺陷,并将激子限制在核中,进一步提高了量子点的 PLQY。最终所得的 ZnSe/ZnS 核/壳量子点表现出 400~455 nm 的蓝紫色光波长可调性,83% 的高 PLQY 和 FWHM 小于 20 nm 的高色彩饱和度,以及出色的化学和光化学稳定性。

与之前通过控制反应温度和时间来改变合成 ZnSe 量子点的尺寸不同^[30,32-33],2019 年,Jang 等人通过反复添加 Zn 和 Se 前驱体溶液来连续生长 ZnSe 量子点,导致核的尺寸从 5.3 nm 增加到 12.2 nm,实现了 443 nm 的蓝光发射。但 PLQY 随着尺寸的增大明显降低,从 422 nm 的 75% 降低到 443 nm 的 37%。而合成的 ZnSe/ZnS 量子点都能有 13~18 nm 高度狭窄的 FWHM^[34]。

除了通过增大尺寸来合成蓝光 ZnSe 二元量子点,合成三元组分的量子点也是获得纯蓝光发射波长的另一有效手段。通常,研究者们用带隙较小(2.25 eV)的 ZnTe 与 ZnSe 组合,合金化的 ZnSeTe 三元量子点能表现出 422~500 nm 的可调光致发光波长。因此,Jang 等人通过热合成法合成三元合金化 ZnSeTe 蓝光量子点,并引入双层壳结构的方案,合成的 ZnSeTe/ZnSe/ZnS 量子点具有合适的 441 nm 蓝光 PL 峰,70% 的高 PLQY 和 32 nm 的 FWHM^[34]。

2020 年,Park 等人用 DPP-Se 代替传统使用

的 TOP-Se 来合成 ZnSe 核,并添加了少量不超过 10% 的碲(Te)来调整波长^[35]。他们通过重复添加 Zn 和 Se 前驱体,采用连续的离子层吸附和反应得到大于 10 nm 粒径的量子点,最终获得了发光波长为 445~450 nm,PLQY 为 80%,FWHM 低于 25 nm 的蓝光 ZnSe_{1-x}Te_x/ZnSe/ZnS 量子点。他们还对掺杂 Te 的量进行了比较,具有 5% Te 的量子点有更高的 81% 的 PLQY;而 Te 含量为 2% 的量子点虽具有更窄的 16 nm 的 FWHM,PLQY 却较低。同年,Han 等人运用热注入法,在合成过程中结合了 Se-DPP 和 Te-TOP 平衡反应,并注意优化调控 Te/Se 的含量比,最终合成了 ZnSeTe 量子点^[36]。用 ZnSe/ZnSeS/ZnS 进行多次连续脱壳后,所得量子点在 445 nm 的峰值波长处具有 84% 的 PLQY 和 27 nmFWHM 的出色光致发光特性。

2020 年 10 月,Kim 等人运用 Te 掺杂,将 ZnSe 核中 Te/Se 比控制为 6.7 mol%,从而将发光波长调节到了 457 nm 显示用完美蓝光发光^[37]。并且发现合成的核/壳/壳结构量子点随着 ZnSe 壳层的逐步形成,容易产生很多层错,PLQY 低。他们推测层错是由大体积的脂族配体的位阻引起的,因此在壳的生长过程中引入了 ZnCl₂ 和氢氟酸(HF)。ZnCl₂ 可以取代大体积的配体(例如 OA),诱导具有清晰定义的(100)或(111)面的边缘结构生长,钝化表面缺陷。HF 的加入抑制了快速衰减的组分。他们最终制备的 ZnTeSe/ZnSe/ZnS 量子点具有 100% 的高 PLQY 和 36 nm 的 FWHM。

3.2 蓝光 ZnSe 量子点发光二极管

2012 年以前,虽然有一些针对 ZnSe 纳米晶光致发光的研究,但蓝/紫外发光的 ZnSe/ZnS QLEDs 还未见报道。Xiang 等人最先报道了运用 ZnSe/ZnS 核壳量子点溶液处理的蓝紫光 QLEDs^[38]。他们运用了有 420 nm PL 发光峰,PLQY 为 40% 和 FWHM 为 16 nm 的量子点制备 QLEDs。并通过调节空穴传输层和量子点发光层的厚度,进一步提高了器件内的电荷平衡,最终得到了 0.65% 的 EQE,开启了 ZnSe/ZnS 蓝紫光 QLEDs 的研究。

2013 年,Ji 等人运用倒置器件结构制备了深蓝光 ZnSe/ZnS 核/壳量子点 LED^[31]。该 QLED 器件具有 4.0 V 的开启电压,FWHM 为 15 nm,

发射峰为 441 nm 的高色纯度深蓝光发光。其最大亮度和电流效率分别达到 $1\,170\text{ cd/m}^2$ 和 0.51 cd/A 。

2015 年,Shen 等人用“低温注入高温生长”方法合成的高性能(PLQY 在 48% 以上)ZnSe/ZnS 核/壳量子点应用于蓝紫光(PL 峰 $\sim 425.6\text{ nm}$)QLEDs 器件,实现了 21.6 nm 的 EL 光谱 FWHM, $2\,632\text{ cd/m}^2$ 的亮度和 7.83% 的 EQE^[32]。在器件结构上,空穴传输层选择了具有更低 HOMO 能级(-5.8 eV)的 PVK 而不是 TFB(-5.3 eV);电子传输层采用了 ZnO,同时起到了空穴阻挡的作用,更好地实现了器件中的能级匹配和载流子注入平衡(如图 6 所示)。

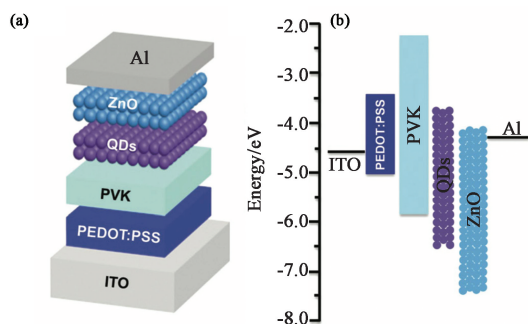


图 6 ZnSe/ZnS QLED(a)器件示意图和(b)能级图^[32]

Fig.6 (a)Schematic of a layered ZnSe/ZnS QLED device and (b) the energy level diagram for the various layers^[32]

随着三元合金 ZnSeTe 材料的发展,蓝光 ZnSe QLEDs 也迎来新的机遇。2019 年,Jang 等人用合成的双层壳结构 ZnSeTe/ZnSe/ZnS 蓝光量子点制备了蓝光 QLEDs^[34]。他们使用了全溶液处理和 ITO/PEDOT : PSS/PVK/QDs/Zn-MgO/Al 的器件结构。相对较厚的双层壳和 ZnSe 内壳的存在有效抑制了荧光共振能量转移和俄歇复合的非辐射过程,是提高器件效率的关键因素。双壳量子点发出 441 nm 蓝光,具有 70% 的高 PLQY 和 32 nm 的窄 FWHM。而此 QLED 也是第一个基于三元 ZnSeTe 量子点的发光二极管器件,它的峰值亮度为 $1\,195\text{ cd/m}^2$,电流效率为 2.4 cd/A ,EQE 为 4.2% ,成为了当时无镉蓝光 QLEDs 的一个突破(图 7)。而由于材料的宽带隙,空穴不易注入,导致了 ZnSeTe 蓝光 QLEDs 有较大的开启电压。同样地,2020 年,Park 等人合成了 $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x/\text{ZnSe}/\text{ZnS}$ 深蓝

光量子点,并应用于 ITO/PEDOT : PSS/PVK/QDs/TmPyPB/LiF/ Al 结构的器件验证电致发光特性^[35]。QLEDs 器件也是受到了空穴注入的影响,开启电压较高为 5.13 V 。得到的最大亮度为 $3\,200\text{ cd/m}^2$,最大电流效率为 2.73 cd/A ,最大 EQE 为 4.06% (图 8)。电致发光的色坐标值(0.151, 0.056)符合高清电视的要求,但对于实际应用,工作寿命也是需要投入更多研究的关键问题。

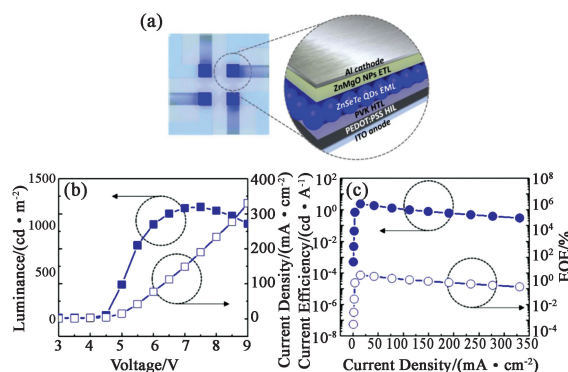


图 7 (a) ZnSeTe/ZnSe/ZnS QLED 器件示意图; (b)亮度和电流密度; (c)电流效率和 EQE 关于电压和电流密度的函数^[34]。

Fig.7 (a) ZnSeTe/ZnSe/ZnS QLED schematics; (b) Luminance and current density; (c) Current efficiency and EQE as a function of voltage and current density, respectively^[34].

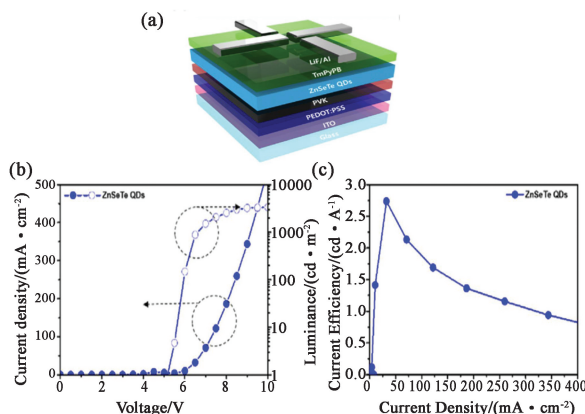


图 8 (a) $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x/\text{ZnSe}/\text{ZnS}$ QLED 器件示意图; (b)电流密度-电压-亮度(I - V - L)曲线; (c)电流效率与电流密度的关系^[35]。

Fig.8 (a) $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x/\text{ZnSe}/\text{ZnS}$ QLED device structure; (b) Current density-voltage-luminance (I - V - L) curve; (c) Current efficiency versus current density^[35].

同年, Han 等人通过调整电子传输层的性质来提高蓝光 ZnSeTe/ZnSe/ZnSeS/ZnS QLEDs 的器件效率^[36]。他们用额外的镁对常规的 ZnMgO 纳米颗粒(Nanoparticles, NPs)进行了表面改性, 从而在 m-ZnMgO NPs 表面形成 Mg(OH)₂ 覆盖层。覆盖层通过降低电子传输层的电子迁移率, 改善了整个器件的电荷注入平衡, 抑制发光层/电子传输层界面的发光猝灭, 在提高器件性能方面发挥了关键作用。与 ZnSeTe 量子点的 PL 发光峰相比, 在施加 7.5 V 电压时, EL 峰从 445 nm 轻微移至 447 nm。最终得到了 2 904 cd/m² 的最大亮度, 5.3 cd/A 的最大电流效率和 9.5% 的最高 EQE(图 9)。

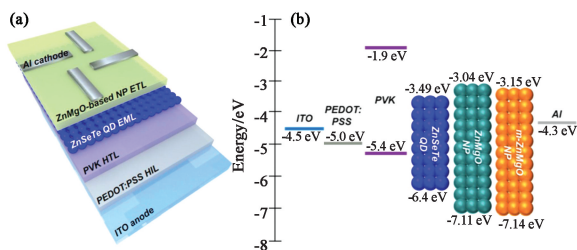


图 9 (a) 器件示意图和(b)多层蓝光 ZnSeTe/ZnSe/ZnSeS/ZnS QLED 的能带图^[36]

Fig.9 (a) Device schematic and (b) energy band diagram of a multilayer blue ZnSeTe/ZnSe/ZnSeS/ZnS QLED^[36]

Bao 等人通过改变器件结构来探索更好性能的蓝光 QLEDs 器件^[39]。他们将合成的 ZnSe : 0.03 Te/ZnSeS/ZnS 量子点分别应用在正置和倒置器件结构中, 正置结构中又分析了 TFB 和 PVK 两种空穴传输层, 器件结构和能带图如图 10 所示。所得倒置结构器件的开启电压较低, 而且表现出更好的电流效率和功率效率; 而正置结构的器件比倒置结构的器件有更高的电致发光强度。

2020 年 10 月, Kim 等人发现在量子点合成过程中引入的 ZnCl₂ 比原来的配体 OA 更能钝化表面缺陷^[37]。为了同时改善电荷注入、传输和复合, 他们在 QLED 中构建了具有梯度 Cl⁻ 含量的双发光层。在原有的发光层上用 ZnCl₂ 进行洗膜工艺, 进行更大程度的配体交换, 去除残留的 OA, 制备出 OA 含量更小的发光层来提高空穴注入。在洗膜处理之后, 膜层 PL 特性保持不变。制备出的双发光层 QLED 器件电流密度增加了

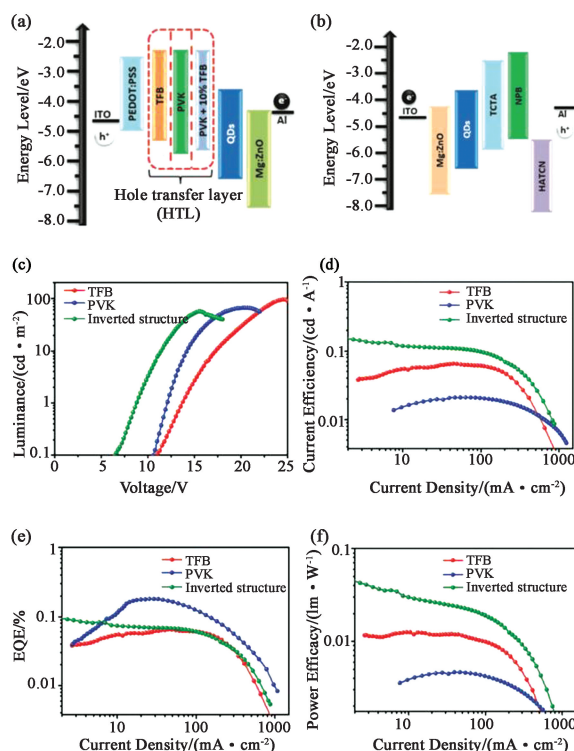


图 10 PVK, TFB 和与 10% TFB 混合的 PVK 被用作空穴传输层的(a)正置结构 QLED 器件和(b)倒置结构 QLED 器件的结构和能级; 使用 ZnSe : 0.03 Te/ZnSeS/ZnS 制成的不同结构 QLED 器件的(c)亮度-电压曲线、(d)电流效率-电流密度曲线、(e) EQE-电流密度曲线以及(f)功率效率-电流密度曲线^[39]。

Fig.10 (a) The structure and energy level alignment of the normal structure QLED device. PVK, TFB, and PVK mixed with 10% TFB were used as the hole-transfer layer in the current work; (b) The structure and energy level alignment of the inverted structure QLED are applied in the current work; (c) Luminance-voltage curves; (d) Current efficiency-current density curves; (e) EQE-current density curves, and (f) power efficacy-current density curves of the different structure QLED devices fabricated with ZnSe : 0.03Te/ZnSeS/ZnS^[39].

约 200 倍, 开启电压降低到 2.6 V。优化后的 EQE 和亮度显著增强, 达到了 20.2% 和 88 900 cd/m², 100 cd/m² 亮度下 T₅₀ 外推寿命(加速因子 1.9) 15 850 h, 是迄今为止报道的性能最好的蓝光 QLED(图 11)。表 2 总结了蓝光 ZnSe 量子点及其发光二极管器件的研究进展。

表 2 蓝光 ZnSe 量子点及其发光二极管器件研究进展

Tab.2 Recent advances of blue ZnSe QDs and QLEDs

年份	QDs	PL 峰/nm	PLQY/%	FWHM/nm	QLEDs EQE/%	参考文献
2012	ZnSe/ZnS	420	40	16	0.65	[38]
2013	ZnSe/ZnS	441 (EL)	/	15(EL)	/	[31]
2015	ZnSe/ZnS	425.6	83	<20	7.83	[32]
2019	ZnSeTe/ZnSe/ZnS	441	70	32	4.2	[34]
2020	ZnSe _{1-x} Te _x /ZnSe/ZnS	445~450	80	<25	4.06	[35]
2020	ZnSeTe/ZnSe/ZnSeS/ZnS	445	/	/	9.5	[36]
2020	ZnTeSe/ZnSe/ZnS	457	100	36	20.2	[37]

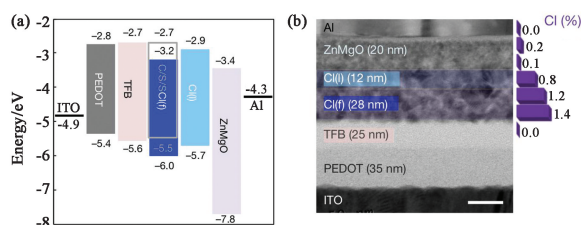


图 11 具有双发光层的 QLED 能带图和横截面 TEM 图像。(a)能带图,灰色方块表示氯化之前 QD 的能级;(b)横截面 TEM 图像(比例尺 30 nm)^[37]。

Fig.11 (a) Energy-band diagram of the QLEDs. The grey square indicates the energy level of the QD before chlorination; (b) Cross-sectional TEM image (scale bar, 30 nm) of the QLED with double EML^[37].

4 蓝光 Cs₃Cu₂I₅ 及其发光二极管器件

在以前的报道中,钙钛矿纳米晶体在各类量子点中表现出较窄的纯蓝光发光峰和较高的 PLQY^[40-44]。然而,这些钙钛矿材料仍包含铅元素^[45]。不含重金属铅的卤化铜基钙钛矿 Cs₃Cu₂I₅ 最近得到了研究人员的关注,是近期兴起的蓝光钙钛矿材料。铜含量丰富、成本低、对环境影响小,且铜基金属卤化物因其离子半径小而易于形成低维结构。

2018 年,Jun 等人最先将 Cs₃Cu₂I₅ 应用于蓝光发光领域^[46]。他们通过对材料进行电化学分

析,将 Cs₃Cu₂I₅ 看作两部分组成:零维光活性位 [Cu₂I₅]³⁻ 和起到隔离作用的 Cs⁺。激子被限制在光活性部位能有效增强光致发光,而光致发光源自激发态结构重组。在单晶和薄膜状态下,测试材料的 PLQY 分别为 90% 和 60%,对应中心为 445 nm 的蓝光发射。另外,Cs₃Cu₂I₅ 还表现出良好的空气稳定性,是相比于量子点薄膜的一大优势。研究者们还将材料运用到器件中,制备了具有 ITO/ZSO/Cs₃Cu₂I₅/NPD/MoO_x/Ag 结构的蓝光 LED。图 12 显示了制备的蓝光 LED 的照片及其电流密度-亮度-电压 (*J-L-V*) 特性。所得器件的电致发光特性有待提高,最大亮度仅为 10 cd/m²。

2019 年,Cheng 等人首次报道了全无机低维卤化铜纳米晶的胶体合成^[47]。他们采用了热

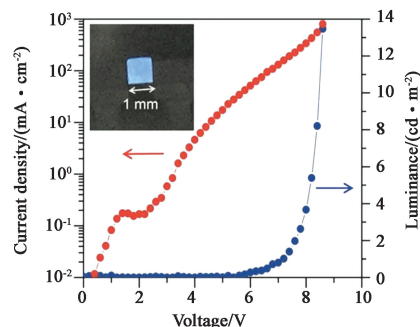


图 12 使用 Cs₃Cu₂I₅ 薄膜作为发光层的蓝光 LED 的电流密度-亮度-电压特性以及其照片^[46]。

Fig.12 Current-density-luminance-voltage characteristic of the blue LED using a Cs₃Cu₂I₅ thin film as an emission layer, and (inset) its photo^[46].

注入法,运用相同的反应物和配体,在不同的反应温度下,制备了一维 CsCu_2I_3 纳米棒和零维 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶。零维 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 在 441 nm 处呈现更明亮的蓝光发光,PLQY 高达 67%。研究表明,维数的减小会使激子更加局部化,带隙增加,导致低维材料中激子的发射更强。零维 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的高亮度和强斯托克斯位移的宽带发射源于自陷激子。2020 年,Lian 等人使用碘化铜改进了热注入法,可以在相对较高的温度下进行合成,这使得他们合成的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶在空气中具有无重吸收、高效、稳定的 445 nm 蓝光发光峰和 73.7% 的高 PLQY^[48]。Wang 等人也采用热注入法制备了 PLQY 高达 87% 的稳定深蓝光(~ 445 nm)发光 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶,它的光学特性也表现出宽带发射源于自陷激子^[49]。他们将纳米晶材料作为发光层成功制备了电致发光深蓝光 LED 器件,获得了 1.12% 的 EQE。另外, T_{50} 超过 100 h 的较为出色的稳定性表明了 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 在光电领域应用的潜力。

同年,Chen 等人对低维卤化铜基钙钛矿优良光学性质的机理进行了研究^[50]。他们发现,零维结构和软晶格有助于 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的多重自陷发射,这也解释了宽带发射的原因和 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 的发光机制。通过调整合成条件,得到了 443 nm 发光峰、PLQY 为 100% 的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$,并应用于 ITO/PEDOT : PSS : PFI/ $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ -poly-HEMA film/TPBi/LiF/Al 的器件结构,制备出 EQE 为 0.27%,最大亮度为 140 cd/m^2 的蓝光 LED 器件。器件中引入聚合物 poly-HEMA 与发光层混合形成异质结构,增强了载流子的注入,提高了器件性能。

另外,2020 年 Li 等人报道了在室温下合成近 100% PLQY、可印刷的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ 纳米晶的通用方法^[51]。用同样的方法合成了一系列铜基全无机 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 纳米晶和 CsCu_2I_3 纳米晶。通过卤化物组分控制,合成的 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ 纳米晶 PL 峰覆盖了 443~521 nm 的波长范围。蓝光样品的最大 PLQY 为 36%。这些研究拓展了卤化铜基钙钛矿纳米晶的应用范围,显示了它在蓝光 LED 上的应用潜力,为进一步发展和应用奠定了基础。

5 结论与展望

近年来,无镉无铅环保型材料在显示领域成为热门话题,一直处于落后的蓝光发光材料及其发光二极管器件也得到了快速发展。本文总结了近年来 3 种主要无镉无铅环保型蓝光材料 InP、ZnSe 和 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 及其发光二极管器件的研究进展。其中,InP 蓝光量子点需要实现更短的波长,目前已经可以达到显示所需的纯蓝色发光波长(~ 465 nm);PLQY 已经能达到 80% 以上;更窄的 FWHM 以达到更高的色纯度也是研究人员努力的方向,目前最窄可以达到 40 nm 左右;InP QLEDs 的最高 EQE 纪录是 2.5%。ZnSe 蓝光量子点则需要增大粒径或引入合金来得到更长的波长来满足显示领域的需求,目前发光波长大部分可以达到 445 nm 左右,同时也可以实现显示用的 457 nm 波长;PLQY 可以达到 100%;目前性能最好的无镉蓝光 QLED 也是出自 ZnSe 基,实现了 20.2% 的 EQE 和 88 900 cd/m^2 的最大亮度。而 CsCu_2I_3 纳米晶作为蓝光材料中的“新起之秀”,可以达到 100% 的高 PLQY,波长在 445 nm 左右,其 QLEDs 器件最高 EQE 为 1.12%。

虽然无镉无铅环保型蓝光量子点及其发光二极管器件在近些年得到了快速发展,但目前还是存在一些问题有待解决,与红光和绿光量子点及其器件的性能有一定差距。对于环保型蓝光量子点,更加一致的晶相和表面原子分布,减少材料的表面缺陷和晶格失配以提高 PLQY,探索更准确的粒径控制方法以实现显示用 460 nm 左右蓝光,实现更均匀的粒径分布以达到更窄的 FWHM 等仍然是努力的目标。对于环保型蓝光 QLEDs,更合适的器件结构还需要被探索,以减少载流子的注入势垒,实现载流子注入平衡,提高器件整体的性能和效率。另外,器件的寿命也是非常重要的问题,除了量子点材料之外,QLEDs 中常用的传输层材料多为有机材料,而在短波长、高光子能量的蓝光 QLEDs 中,传输层界面更容易受到损伤和老化,探索更适合蓝光的传输层材料以增长器件寿命也是需要关注的课题。

随着技术的发展和进步,无镉无铅环保型蓝光量子点及其发光二极管器件的研究将会有长足进展,有望实现大规模生产和应用,为显示技术带来新的突破。

参 考 文 献:

- [1] 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.
- [2] KIM S, KIM T, KANG M, *et al.* Highly luminescent InP/GaP/ZnS nanocrystals and their application to white light-emitting diodes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(8): 3804-3809.
- [3] 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.
- [4] ZHANG H, SUN X W, CHEN S M. Over 100 cd · A⁻¹ efficient quantum dot light-emitting diodes with inverted tandem structure [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(21): 1700610.
- [5] ZHANG H, CHEN S M, SUN X W. Efficient red/green/blue tandem quantum-dot light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 21% [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(1): 697-704.
- [6] 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.
- [7] LIU X K, XU W D, BAI S, *et al.* Metal halide perovskites for light-emitting diodes [J]. *Nature Materials*, 2021, 20:10-21. doi: 10.1038/s41563-020-0784-7.
- [8] WANG Y H, TIAN Y, LUO Y X, *et al.* Spectrally stable blue electroluminescence of mixed-halide perovskite light-emitting diodes featuring ion migration inhibition [J]. *Organic Electronics*, 2020, 86: 105919.
- [9] BRUNETTI V, CHIBLI H, FIAMMENGIO R, *et al.* InP/ZnS as a safer alternative to CdSe/ZnS core/shell quantum dots: *in vitro* and *in vivo* toxicity assessment [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(1): 307-317.
- [10] The European Commission. Directive 2011/65/EU of the European parliament and of the council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment [R]. The European Commission, 2011.
- [11] Nanoco Group Plc. European commission to prohibit cadmium from TVs and displays by October 2019 [EB/OL]. (2017-08-09). <https://www.nanocotechnologies.com/media/european-commission-to-prohibit-cadmium/>.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] HAHM D, CHANG J H, JEONG B G, *et al.* Design Principle for Bright, Robust, and Color-Pure InP/ZnSe_xS_{1-x}/ZnS heterostructures [J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(9): 3476-3484.
- [17] XU S, ZIEGLER J, NANN T. Rapid synthesis of highly luminescent InP and InP/ZnS nanocrystals [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(23): 2653-2656.
- [18] LIM K, JANG H S, WOO K. Synthesis of blue emitting InP/ZnS quantum dots through control of competition between etching and growth [J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(48): 485609.
- [19] TAMANG S, LINCHENEAU C, HERMANS Y, *et al.* Chemistry of InP nanocrystal syntheses [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(8): 2491-2506.
- [20] 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.
- [21] COSSAIRT B M. Shining light on indium phosphide quantum dots: understanding the interplay among precursor conversion, nucleation, and growth [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(20): 7181-7189.

- [22] REISS P, CARRIÈRE M, LINCHENEAU C, *et al.* Synthesis of semiconductor nanocrystals, focusing on non-toxic and earth-abundant materials [J]. *Chemical reviews*, 2016, 116(18): 10731-10819.
- [23] HUANG F, BI C H, GUO R Q, *et al.* Synthesis of colloidal blue-emitting InP/ZnS core/shell quantum dots with the assistance of copper cations [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(21): 6720-6726.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] KIM K H, JO J H, JO D Y, *et al.* Cation-exchange-derived InGaP alloy quantum dots toward blue emissivity [J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(8): 3537-3544.
- [27] MOON H, LEE W, KIM J, *et al.* Composition-tailored ZnMgO nanoparticles for electron transport layers of highly efficient and bright InP-based quantum dot light emitting diodes [J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(88): 13299-13302.
- [28] ROGACH A L, KLAR T A, LUPTON J M, *et al.* Energy transfer with semiconductor nanocrystals [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(9): 1208-1221.
- [29] BOZYIGIT D, YAREMA O, WOOD V. Origins of low quantum efficiencies in quantum dot LEDs [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(24): 3024-3029.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] WANG A Q, SHEN H B, ZANG S P, *et al.* Bright, efficient, and color-stable violet ZnSe-based quantum dot light-emitting diodes [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(7): 2951-2959.
- [33] LIU Y, TANG Y, NING Y, *et al.* "One-pot" synthesis and shape control of ZnSe semiconductor nanocrystals in liquid paraffin [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(21): 4451-4458.
- [34] JANG E P, HAN C Y, LIM S W, *et al.* Synthesis of alloyed ZnSeTe quantum dots as bright, color-pure blue emitters [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(49): 46062-46069.
- [35] PARK S, SON C, KANG S, *et al.* Development of highly efficient blue-emitting $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}/\text{ZnSe}/\text{ZnS}$ quantum dots and their electroluminescence application [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, 88: 348-355.
- [36] HAN C Y, LEE S H, SONG S W, *et al.* More than 9% efficient ZnSeTe quantum dot-based blue electroluminescent devices [J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(5): 1568-1576.
- [37] 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.
- [38] XIANG C Y, KOO W, CHEN S, *et al.* Solution processed multilayer cadmium-free blue/violet emitting quantum dots light emitting diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(5): 053303.
- [39] BAO Z, JIANG Z F, SU Q, *et al.* ZnSe_xTe/ZnSeS/ZnS nanocrystals: an access to cadmium-free pure-blue quantum-dot light-emitting diodes [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(21): 11556-11561.
- [40] JIANG Y Z, QIN C C, CUI M H, *et al.* Spectra stable blue perovskite light-emitting diodes [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1868.
- [41] OCHSENBEIN S T, KRIEG F, SHYNKARENKO Y, *et al.* Engineering color-stable blue light-emitting diodes with lead halide perovskite nanocrystals [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(24): 21655-21660.
- [42] XING J, ZHAO Y B, ASKERKA M, *et al.* Color-stable highly luminescent sky-blue perovskite light-emitting diodes [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 3541.
- [43] MONDAL N, DE A, SAMANTA A. Achieving near-unity photoluminescence efficiency for blue-violet-emitting perovskite nanocrystals [J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(1): 32-39.
- [44] HOU S C, GANGISHETTY M K, QUAN Q M, *et al.* Efficient blue and white perovskite light-emitting diodes

- via manganese doping [J]. *Joule*, 2018, 2(11): 2421-2433.
- [45] ZHOU L, LIAO J F, HUANG Z G, *et al.* A highly red-emissive lead-free indium-based perovskite single crystal for sensitive water detection [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(16): 5277-5281.
- [46] JUN T, SIM K, IIMURA S, *et al.* Lead-free highly efficient blue-emitting $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ with 0D electronic structure [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(43): 1804547.
- [47] CHENG P F, SUN L, FENG L, *et al.* Colloidal synthesis and optical properties of all-inorganic low-dimensional cesium copper halide nanocrystals [J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 131(45): 16233-16237.
- [48] LIAN L Y, ZHENG M Y, ZHANG W Z, *et al.* Efficient and reabsorption-free radioluminescence in $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ nanocrystals with self-trapped excitons [J]. *Advanced Science*, 2020, 7(11): 2000195.
- [49] WANG L T, SHI Z F, MA Z Z, *et al.* Colloidal synthesis of ternary copper halide nanocrystals for high-efficiency deep-blue light-emitting diodes with a half-lifetime above 100 h [J]. *Nano Letters*, 2020, 20(5): 3568-3576.
- [50] CHEN H J, PINA J M, YUAN F L, *et al.* Multiple self-trapped emissions in the lead-free halide $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(11): 4326-4330.
- [51] LI Y Y, VASHISHTHA P, ZHOU Z C, *et al.* Room temperature synthesis of stable, printable $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br/I}, \text{Br}, \text{Br/Cl}, \text{Cl}$) colloidal nanocrystals with near-unity quantum yield green emitters ($\text{X} = \text{Cl}$) [J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(13): 5515-5524.

作者简介:



赵芳青(1997—),女,山东滨州人,博士研究生,2019年于南方科技大学获得学士学位,主要从事量子点发光二极管器件方面的研究。E-mail: 11968010@mail.sustech.edu.cn



王 恺(1983—),男,浙江余姚人,博士,副教授,2011年于华中科技大学获得博士学位,主要从事新型显示材料与器件方面的研究。E-mail: wangk@sustech.edu.cn