

量子点发光二极管的研究进展

陈雯柏¹, 马航¹, 叶继兴¹, 李邓化^{1,2*}

¹北京信息科技大学自动化学院, 北京 100101;

²北京交通大学电子信息工程学院, 北京 100044

摘要 量子点材料因其独特的发光特性,在显示和固态照明领域具有极高的应用价值。相比于传统显示器件,量子点发光二极管(QLED)具有高的稳定性、良好溶液可加工性和高色彩饱和度等优势,因而其成为新一代显示技术的核心器件。介绍了 QLED 的构成、工作机理及研究进展,并指出了其在中国显示行业的应用现状与前景。

关键词 量子光学; 量子点; 量子点发光二极管; 电致发光; 量子点显示器件

中图分类号 O471 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP54.110003

Research Progress on Quantum Dot Light Emitting Diodes

Chen Wenbai¹, Ma Hang¹, Ye Jixing¹, Li Denghua^{1,2}

¹ School of Automation, Beijing Information Science and Technology University, Beijing 100101, China;

² School of Electronic & Information Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China

Abstract Quantum dot materials have extremely high application value in the fields of displays and solid-state lighting due to their unique light emission characteristics. Compared with the traditional display devices, quantum dot light emitting diodes (QLEDs) have the advantages of high stability, good solution processability and high color saturability, which make them become the core device of the new generation display technology. The structure, working principle and research progresses of QLEDs are introduced, and their application status and prospects in China display industry are also presented.

Key words quantum optics; quantum dot; quantum dot light emitting diode; electroluminescence; quantum dot display device

OCIS codes 270.3430; 160.4236; 310.1860

1 引言

随着社会的不断进步,人类对显示技术的要求不断提高。量子点作为一种无机半导体材料,具有发光光谱窄、色纯度高、光稳定性好等特点,因而其在显示和固态照明领域受到越来越多的关注^[1-3]。2002年,Coe等^[4]首次提出了一种基于量子点技术的电致发光器件——量子点发光二极管(QLED)。相比于传统显示器件,QLED器件具有高稳定性、良好溶液可加工性和高色彩饱和度等优势,可以通过自发光实现光源从点光源到面光源的飞跃,同时还可以应用到柔性显示器件中,使器件更加轻薄、柔软^[5-7]。目前,量子点材料作为一种全新的显示材料,已经逐步从实验室走向商业化应用,并将改变人类未来的生活方式。

2 现代显示技术分类

2.1 液晶显示器

液晶显示器(LCD)的内部工作原理如图1所示。LCD使用三种像素合成的白光作为背景光源,所发射

收稿日期: 2017-04-28; 收到修改稿日期: 2017-06-13

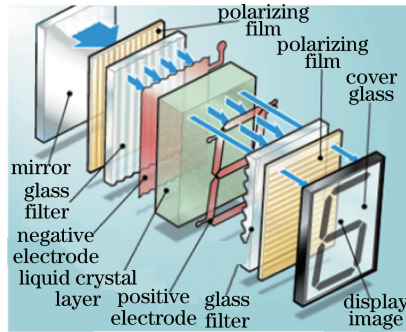
基金项目: 国家973计划(2015CB654605)

作者简介: 陈雯柏(1975—),男,博士,副教授,硕士生导师,主要从事检测技术及自动化装置方面的研究。

E-mail: chenwb03@126.com

* 通信联系人。E-mail: ldh@bistu.edu.cn

出的白光通过红色、绿色和蓝色滤光片转化为相应的颜色,其中,每个滤光片称为子像素滤光片^[5]。经背光方式进入器件的白光首先被极化,与器件结构顶部偏光板的偏振相匹配,然后在子像素滤光片的作用下,背光源发出红色、绿色或蓝色(RGB)的光。通过激活液晶层改变光的极化方向来阻止 RGB 光的发出,并利用硅制的薄膜晶体管(TFT)矩阵来激活每个滤光片下面的液晶,控制液晶层的打开或关闭,能实现对 RGB 光的有效控制。

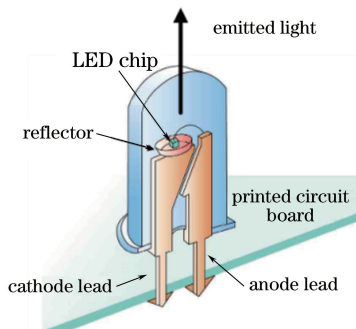
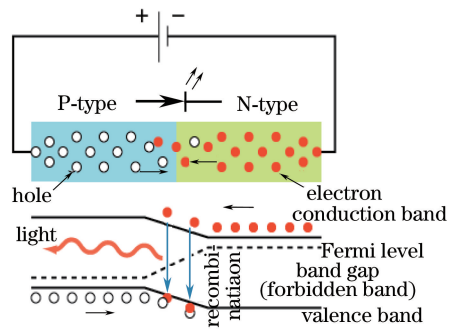
图 1 LCD 工作原理^[5]Fig. 1 Working principle of LCD^[5]

LCD 技术把液晶灌入到两个具有细纹沟槽的配向膜之间,利用配向膜来改变光的极化方向。上下两块配向膜相互垂直,且液晶分子按照其细沟槽的方向依序旋转排列,使得液晶分子被迫进入扭转 90° 的状态。极化后的光叠加到扭转的液晶上后,由液晶分子改变其极化方向。在外加电压的作用下,液晶分子的排列方向与电场方向平行,此时,通过上层偏光板的单方向极化光在经过液晶分子时不会改变极化方向,因此其无法通过下层偏光板。这意味着如果要实现黑色的效果,每个滤光片所对应的的液晶层必须全被激活。

2.2 发光二极管

发光二极管(LED)是一种可以把电能转化为光能的固态半导体点光源器件,一般由镓(Ga)、砷(As)、磷(P)、氮(N)和铟(In)的化合物制成。LED 的核心部分是 PN 结,由 P 型和 N 型半导体集成在一起的界面形成,能够实现单向导电的功能,LED 的结构如图 2 所示。LED 由于其点光源的特性,可用于电子设备的指示灯、数码管,以及室内外的广告牌、交通灯和显示屏等用于显示文字和图像的设备。

LED 的发光原理如图 3 所示。在外加正向电压的作用下,LED 内部的 PN 结受到电场的影响,P 区的空穴进入 N 区,N 区的电子进入 P 区,从而进入对方区域的少数载流子(少子)与多数载流子(多子)复合,复合的能量大部分以光的形式释放出来,其发光颜色由不同材料的带隙所决定。LED 显示设备通常是由许多个很小的 LED 模块面板组成,主要以单色和红绿双色为主,一般用来显示文字、图像等简单的信息。市场上经常提到的 LED 显示屏,实际上是 LED 技术在 LCD 上的应用。相比于传统的 LCD,LED 技术将背景光源从冷阴极荧光灯(CCFL)替换为白光 LED,通过彩色滤光片得到 RGB 三基色,最后混合得到应用于图像显示的各种颜色,具有耗电少、使用寿命长、亮度高等优点。

图 2 LED 结构^[5]Fig. 2 Structure of LED^[5]图 3 LED 发光过程^[5]Fig. 3 Luminescent process of LED^[5]

2.3 有机发光二极管

有机发光二极管(OLED)显示技术与传统的LCD显示方式不同,其无需背景光源,具有自发光特性,采用非常薄的有机材料薄膜层和玻璃基板制备而成。当有电流通过时,这些有机材料就会发光,其结构如图4所示。目前,OLED显示器件的性能指标,例如亮度、色度比、寿命和刷新率等,已经达到商业化的要求。在多层器件结构中,虽然OLED材料的稳定性和降解效应依然影响着器件的性能,但是其相对低的生产成本、高对比度和色彩饱和度以及能应用于可弯曲和透明设备的特性,使得OLED显示技术的研究得到了很大发展^[6]。日本索尼公司利用OLED面板作为触控屏幕,制备了Cyber-shot TX100V系列的数码相机,同时又将此技术应用到平板显示中,制备了具有11 inch(1 inch=2.54 cm)OLED显示屏的电视机,这是全球首次销售的OLED电视机^[7]。鉴于索尼显示器高的对比度、快速的响应时间和高亮度的色彩,其他公司把OLED的市场扩展到了手机和手持音乐播放器等方面。

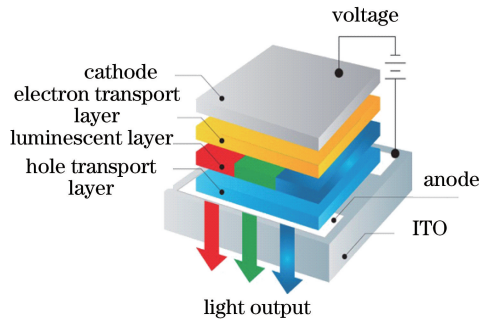


图4 OLED器件结构^[6]

Fig. 4 Structure of OLED device^[6]

OLED技术把有机小分子和聚合物染料作为发光层应用到器件的结构中,具有相对低的制备成本,可应用到柔性显示,能够实现显示器全透明和加工处理的可扩展性等^[8-9]。第一种OLED材料制备于1907年,但是直到1987年美国柯达公司以有机小分子8-羟基喹啉铝(Alq_3)作为发光层制备了可发光的薄膜OLED,才首次实现了OLED在商业上的应用^[10]。随后,1990年,Burroughes等^[11]使用聚对苯撑乙烯(PPV)制备了OLED,由于其利用有机聚合物来作为发光层,因此,该器件又被称为聚合物发光二极管(PLED)。1991年,Braun等^[12]利用PPV的衍生物聚[2-甲氧基,5(2'-乙基己氧基)-1,4-苯撑乙烯撑](MEH-PPV)在掺锡氧化铟(ITO)玻璃上旋涂成膜,制备了橘红色的PLED,由此揭开了PLED的研究序幕,使显示技术具有更多可行的选择,并引发了OLED和PLED之间的竞争。最初的PLED器件在大气环境下只有1 min的寿命,但是经过后续的研究,这些器件在类似于平板显示的脉冲模式下,工作时间能够超过20000 h,器件寿命可以通过器件封装得到进一步改善。

3 QLED

3.1 QLED的构成

从1994年QLED首次出现以来,QLED的性能得到了显著改善。一般根据QLED的构成将其分为四种类型:1)聚合物材料作为电荷传输层(ETL)的QLED;2)有机小分子材料作为ETL的QLED;3)无机材料作为ETL的QLED;4)有机无机双层材料作为ETL的QLED。图5给出了以CdSe为例的橙/红QLED的峰值外量子效率(EQE)和峰值亮度随时间的发展趋势^[13]。由图5可知,截止到2012年,QLED的最优EQE和最大亮度分别达到18%和 $218800 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$,而固体照明和显示器件所需要的亮度值分别为 $10^2 \sim 10^4 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $10^2 \sim 10^3 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$,因此,QLED能够满足市场的需求。另外,由图5可知,QLED的构成是随时间演变的。随着QLED结构的改进,器件的EQE和发光亮度都呈上升的趋势,且逐渐接近于OLED的。

3.2 QLED的工作机理

在量子点作为发光层的QLED中,电致发光机理主要分为两种方式:1)注入型发光,即空穴和电子由电极两端经过传输层,直接注入到量子点层,在量子点层形成激子,激子辐射复合发光;2)能量转移发光,即注

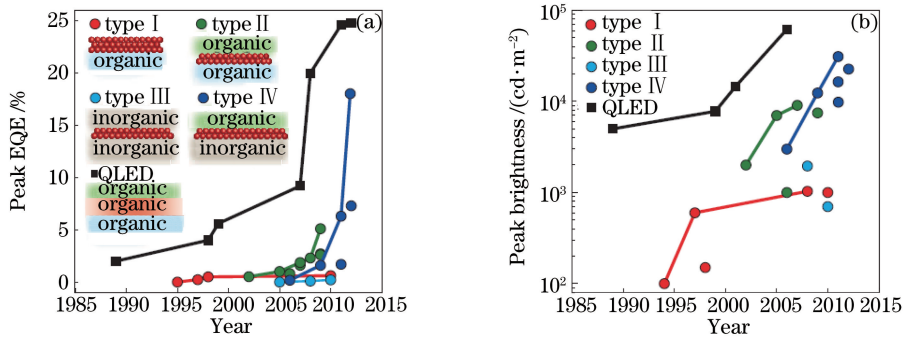


图 5 橙色/红色 QLED 的发展趋势^[13]。(a) 峰值 EQE; (b) 峰值亮度

Fig. 5 Developing trend of orange/red QLED^[13]. (a) Peak EQE; (b) peak brightness

入的空穴和电子在有机传输层形成激子, 激子的能量以 Förster 共振能量形式转移给量子点, 量子点受激发, 形成激子, 激子在量子点层辐射复合发光^[14-15]。这两种发光机理同时存在, 并不存在竞争的关系, 如图 6 所示, 其中 h 代表空穴, e 代表电子, HTL 代表空穴传输层, QD 代表量子点^[16]。

激子在量子点层中的复合分为辐射复合和非辐射复合两种方式。如果能量以光子的形式释放出来, 这种发光方式称为辐射复合; 如果能量以其他形式释放出来, 则被称为非辐射复合。非辐射复合主要以俄歇复合为主, 并伴随有声子的产生。辐射复合可以来自于量子点导带的电子与价带的空穴复合, 即带边发光, 也可以来自于量子点带隙中的杂质或缺陷态电子跃迁, 即缺陷发光。对于 QLED 来说, 器件的电致发光主要来自于带边发射。

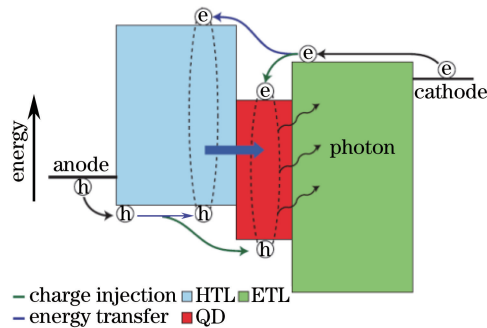


图 6 QLED 的发光机理示意图^[16]

Fig. 6 Schematic of luminescent mechanism of QLED^[16]

3.3 QLED 的优点

相比于 OLED, QLED 具有很多潜在的优势。1) 量子点发光光谱可调, 可以不改变器件结构, 仅改变量子点尺寸就能实现色彩的调控; 而 OLED 各种颜色的实现必须使用多种材料, 且现有有机材料的蓝光效率太低, 而红光颜色不纯。2) 目前, 工业界 OLED 各功能层的制备是通过蒸镀的方法来实现的, 且需要使用“荫罩”, 当屏幕尺寸变大时, 荫罩板容易发生热胀冷缩, 使色彩显示等不够精确; 而 QLED 的制备过程不需要使用荫罩, 量子点发光层可以通过溶液旋涂、转印或喷墨打印等技术集成到 LED 中, 从而降低了生产成本。3) 量子点材料是无机半导体材料, 相对于有机材料来说, 不易受到空气中水氧的影响, 因而其性能更稳定, 寿命更长。

4 QLED 的研究进展及应用

4.1 QLED 的研究进展

4.1.1 量子点材料研究

量子点材料的种类非常多, 例如 CdSe(硒化镉)、CdS(硫化镉)、CdTe(碲化镉)、ZnSe(硒化锌)、ZnTe(碲化锌)、ZnS(硫化锌)等, 可以通过改变粒径尺寸和化学成分对量子点的光谱进行调控, 如图 7 所示, 其中 QD

代表量子点^[13]。但是,纯核结构的量子点比表面积较大,容易产生一些表面缺陷,这些缺陷具有俘获空穴或电子的能力,使得非辐射复合概率增加,导致量子点电学和光学性能退化。裸露的量子点核对氧气比较敏感,当暴露在空气时,会发生光谱扩散和荧光淬灭。

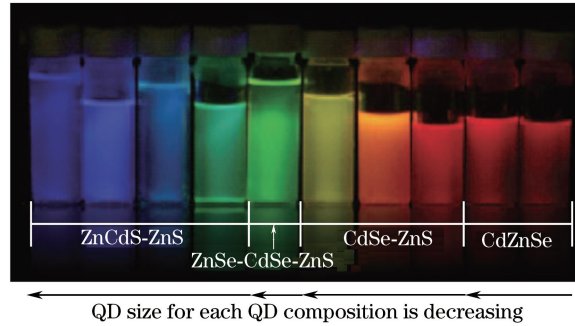


图7 不同尺寸和成分的镉基量子点溶液在紫外光激发下的发光颜色^[13]

Fig. 7 Photoluminescence colors of cadmium-based quantum dot solutions with different sizes and compositions under ultraviolet excitation^[13]

为了增加量子点的发光效率和化学稳定性,学者们提出并发展了核/壳结构的量子点。壳层的加入减少了裸核量子点的表面缺陷,提高了量子点的稳定性和量子产额。以 CdSe/ZnS 核壳量子点为例,CdSe 核包裹宽禁带的 ZnS 壳后,其 EQE 达到 30%~95%,比纯核 CdSe 量子点的高一个数量级。单个 CdSe/CdS 核/壳(薄壳层)量子点的发光具有间歇性(荧光闪烁),限制了量子点作为单光子光源的应用。2008 年,Chen 等^[17]合成了巨型核壳结构的 CdSe/CdS(19 个单层)量子点,可以有效抑制单个量子点的荧光闪烁现象。随后,Chen 等^[18]报道了几乎没有荧光闪烁现象、粒径尺寸小于 10 nm 的厚壳层结构 CdSe/CdS(7MLs)量子点,如图 8 所示,量子点发光效率达到 97%,半峰全宽在 20 nm 左右。

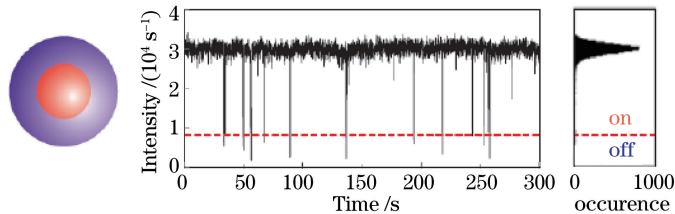


图8 CdSe/CdS 核/壳量子点的荧光闪烁抑制^[17]

Fig. 8 Inhibition of photoluminescence blinking of CdSe/CdS core/shell quantum dot^[17]

虽然 CdSe/ZnS 核壳量子点在一定程度上提高了量子点的荧光量子产额,但由于 CdSe 核与 ZnS 壳层之间晶格失配较大,导致生长难度很大,一方面无法生成很厚的层数,另一方面很难控制形貌,进而影响了量子点的发光。因此,学者们设计了多壳层结构量子点和合金量子点,使得晶格之间的失配减小,减小了界面应力,提高了量子点的发光性能。相对于核壳量子点,多元合金量子点能够有效抑制俄歇复合,同时具有较高的量子产额和稳定性,在蓝光和绿光 LED 领域有巨大贡献,但是其效率还无法与传统红光量子点器件匹敌。由于 CdS 的缓冲作用,在多壳层结构的 CdSe/CdS/ZnS 型量子点中,ZnS 的生长将会比 CdSe 核结构上的直接生长容易很多,同时 ZnS 又可以很好地对激子进行限域,因此,多核壳结构的量子点具有更高的应用价值。

由于 CdSe 量子点中含有重金属元素 Cd,发展发光效率高、稳定性好的无镉绿色环保量子点也成为一种趋势。2015 年,黄文艺等^[19]利用一种操作简单、反应条件温和的方法制备了分散性好的超微小 ZnO@SiO₂ 核壳量子点,其平均粒径在 3~5 nm 之间,在紫外灯下发出黄橙色荧光,紫外最大吸收在 330 nm 左右,可以发射出 510 nm 的荧光。该研究的重要价值在于能够获得性能更加稳定的氧化镉量子点,从而扩大其在 QLED 器件中的光学应用范围。

2015 年,Huang 等^[20]通过调节沉淀温度,得到了高量子产额的钙钛矿量子点 CH₃NH₃PbBr₃,这种类型

的量子点具有粒径可控的、窄的、明亮的发光光谱,如图 9 所示。可以看出,控制沉淀温度在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,可以得到 $475\sim 520\text{ nm}$ 的光谱,这一发现对于提高蓝光 QLED 器件的发光效率具有重要意义。

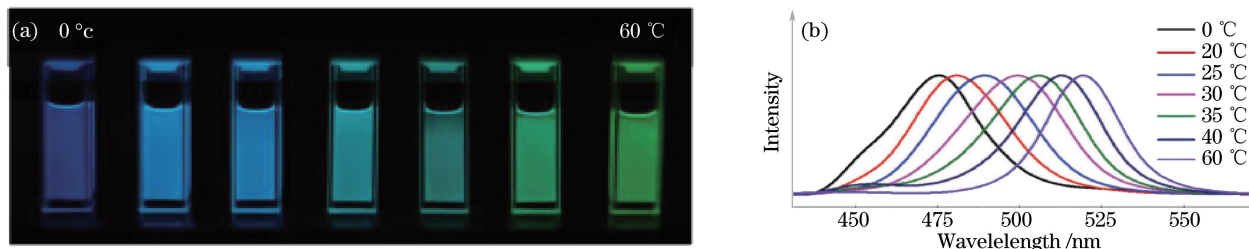


图 9 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 量子点光谱^[20]。(a) UV 光照射下溶液的发光图片;(b)可调发光光谱

Fig. 9 Spectra of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ quantum dot^[20]. (a) Photoluminescence photo of solutions under UV light excitation; (b) tunable photoluminescence spectra

2016 年,Sun 等^[21]首次报道了全无机铯铅卤钙钛矿球形量子点(CsPbX_3 ,X 为氯、溴、碘或其组合)的合成。该类球形量子点不仅具有完美的球形单晶结构,同时具有随尺寸和成分可调的覆盖全部可见光谱区($380\sim 693\text{ nm}$)的荧光发射光谱。除了球形量子点外,通过改变合成过程中有机酸和有机胺配体的种类,还能得到其他形状的 CsPbX_3 纳米晶体。这种类型的量子点和其他纳米晶体在发光二极管领域具有广阔的应用前景。

4.1.2 量子点器件结构研究

由于量子尺寸效应的影响,可以通过调节量子点的粒径尺寸获得不同颜色的光,利用这种技术有望把自然界的 100 种颜色全部显示出来。OLED 采用有机材料作为发光层,能够显示的颜色只有 70 多种,色纯度和色彩饱和度低于量子点的。因此,基于量子点制备的器件具有更优越的性能,受到越来越多的关注。

1994 年,Colvin 等^[22]首次将 CdSe 量子点和有机聚合物 PPV 相结合,制备了结构为掺 ITO/PPV/CdSe/Mg 的电致发光器件,在外加电压为 4 V 时,器件的亮度为 $100\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$;通过改变 CdSe 的粒径尺寸,器件的发光光谱可以从红光变化到黄光。然而,由于器件中载流子注入不平衡,CdSe 量子点的发光效率低,器件的 EQE 仅有 $0.001\%\sim 0.01\%$ 。

1997 年,Schlamp 等^[23]用 CdSe/CdS 替代 CdSe 量子点,制备了同 Colvin 等^[22]提出结构相似的量子点发光器件,器件的亮度达到 $600\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$,EQE 达到 0.22% ,在 $10\text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$ 的电流密度下,器件的寿命可以达到 200 h 以上,与未修饰的纯核结构的 CdSe 量子点器件相比,性能有了显著提高。

2002 年,Coe 等^[4]在 OLED 结构的基础上,把有机小分子 5-烷基-4H-噻吩[3,4-c]-吡咯-4,6(5H)-二酮(TPD)和量子点溶液旋涂在 ITO 上,利用相分离技术使量子点单层沉积在 TPD 表面,并通过真空蒸镀的方法把有机小分子 Alq_3 作为 ETL,以 Mg:Al 合金作为阴极,制备了 QLED,其结构如图 10(a)所示,其中 f 为相应下标对发光的贡献率。这种结构减弱了有机层的发光过程,使空穴和电子能够有效地进入到量子点层,器件的 EQE 达到 0.5% 。但是,由于材料能级不匹配,部分空穴与 Alq_3 内部的电子复合发出绿光,使得器件所发出的光仅有 62% (能量百分比)来自量子点。为了减缓空穴的注入,抑制 Alq_3 的发光,Coe 等^[4]在 QDs 层和 Alq_3 之间嵌入一层 3-(联苯-4-基)-

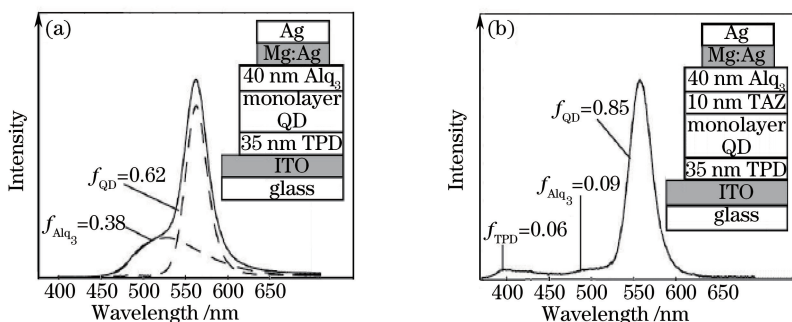


图 10 QLED 的结构和电致发光光谱^[4]。(a)无 HBL;(b)有 HBL

Fig. 10 Structure and electroluminescence spectra of QLED^[4]. (a) Without HBL; (b) with HBL

5-(4-叔丁基苯基)-4-苯基-4H-1,2,4-三唑(TAZ)作为空穴阻挡层(HBL),改进了器件的结构,如图 10(b)所示,使量子点的光输出效率达到了 85%,很大程度上提高了器件的效率。

2004 年,Zhao 等^[24]采用水溶性聚 3,4-乙撑二氧噻吩(PEDOT:PSS)溶液修饰阳极表面,提高了阳极的功函数;然后把核壳结构的量子点 CdSe/ZnS 分散在由 TPD 组成的 HTL 中,使 HTL 和量子点层直接接触,促进了空穴在量子点层的注入。利用这些方法制备的器件具有较高的电致发光强度。为了减少载流子在有机层复合出现的杂光现象,2006 年,Zhao 等^[25]对器件结构进行了更深入的研究,首先把一种热交联的耐溶剂聚苯乙烯-N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺-八氟环丁烷(PS-TPD-PFCB)作为 HTL,然后采用旋涂的方法将 CdSe/CdS 核壳量子点单层旋涂在 HTL 表面,最后通过热蒸发的方法依次蒸镀了作为 ETL 的 1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(TPBI)和 Ca/Al 电极。通过这些方法制备的 QLED 器件的最大亮度可以达到 $1000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$,且仅出现量子点的红光。当亮度为 $100 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 时,其 EQE 可达 0.8%。

2007 年,Anikeeva 等^[26]将红、绿、蓝三种颜色的量子点混合,然后把混合溶液转印在由 TPD 构成的 HTL 上,并利用 TAZ 作为电子阻挡层(EBL),制备了白光 QLED。器件的峰值 EQE 为 0.36%,最大亮度为 $830 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 。为了减少电子的注入,提高载流子在量子点层的注入平衡,2008 年,Anikeeva 等^[27]把量子点嵌入到由 TPD 组成的 HTL 中,将 TPD 分成了两个部分,与 ETL 相邻的那部分 TPD 被视为 EBL,通过控制 EBL 的厚度 d 来提高器件的效率,如图 11 所示。当量子点层与 HTL/ETL 界面的距离小于 10 nm 时,器件的 EQE 相比未改变器件的提高了 50%。2009 年,Anikeeva 等^[28]利用玻璃化温度较高的 N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-9,9-螺二芴-2,7-二胺 (spiro-TPD)代替 TPD 作为 HTL,在同样的器件结构上,通过转印具有不同化合物成分的量子点,成功制备了光谱波长在 460~650 nm 之间的不同颜色的 QLED,器件的 EQE 和功率效率均达到当时的最高值。

2009 年,Cho 等^[29]将聚[(9,9-二正辛基芴基-2,7-二基)-alt-(4,4'-(N-(4-正丁基)苯基)-二苯胺)(TFB)作为 HTL,将金属氧化物 TiO_2 作为 ETL,制备了 QLED;通过对量子点层进行交联和热退火处理,降低了 HTL 和量子点层之间的界面势垒,增加了空穴的注入。同时,由于金属氧化物 TiO_2 具有高的电子迁移率,电子的注入和传输性能得到了优化。因此,器件具有低的开启电压,最大亮度可达到 $12380 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$,最大功率效率可达到 $2.41 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 。

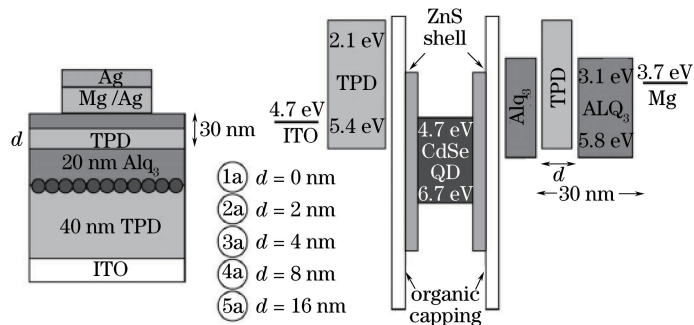


图 11 具有不同 EBL 厚度的 QLED 器件^[27]

Fig. 11 QLED devices with different thicknesses of EBL^[27]

在此基础上,为了进一步提高电子的注入能力,2011 年,Qian 等^[30]把溶液可加工的纳米 ZnO 作为 ETL,以聚 TPD 为 HTL,并利用同一类型不同粒径大小的量子点 CdSe/ZnS 作为发光层,制备了蓝、绿、橘红三种颜色的 QLED,如图 12 所示。由于 ZnO 具有比 TiO_2 更高的电子迁移率,因此,这三种 QLED 的功率效率和最大亮度值分别达到 $0.17 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 $4200 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$, $8.2 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 $68000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$, $3.8 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 $31000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$,刷新了当时亮度的最高纪录。

2012 年,QLED 的器件结构取得了突破性进展,Kwak 等^[31]首次报道了倒置结构的 QLED。与传统 QLED 的结构相反,这种结构把 ITO 作为阴极,Al 作为阳极, MoO_3 作为空穴注入层(HIL),CBP 作为 HTL,如图 13 所示。利用这种方法制备的红、绿、蓝三种器件的亮度最大值分别达到了 23040,218800,

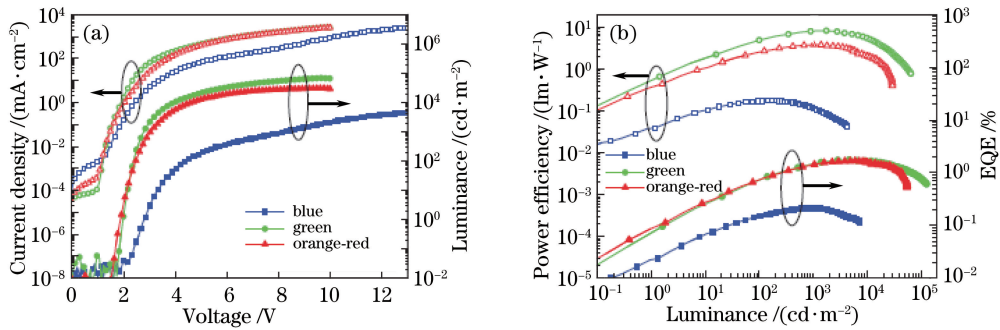


图 12 基于 ZnO 的蓝、绿和橘红色 QLED 的电致发光特性^[30]。(a) 电流密度和亮度与电压之间的关系；
(b) 功率效率和 EQE 与亮度之间的关系

Fig. 12 Electroluminescence performance of ZnO-based QLED with blue, green and orange-red emission^[30].

(a) Current density and luminance versus voltage; (b) power efficiency and EQE versus luminance

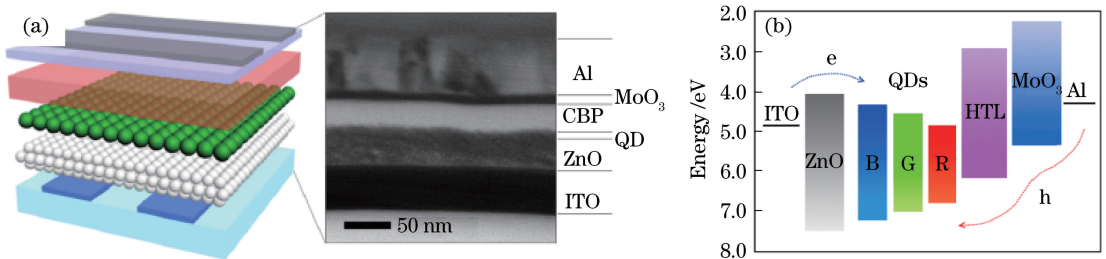


图 13 (a) 倒置 QLED 的结构示意图和截面透射电子显微镜(TEM)图; (b) 倒置 QLED 的能级图^[31]

Fig. 13 (a) Structural schematic and cross-sectional TEM image of inverted QLED;

(b) energy band diagram of inverted QLED^[31]

$2250 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$, 其中绿光亮度可以与 OLED 的相匹敌。

2013 年, Mashford 等^[32]发现, 在倒置 QLED 结构中, 量子点层和邻近的 ZnO 层之间存在强的电耦合作用。这种作用能够促进电子在量子点层的注入, 维持量子点层的电荷平衡, QLED 的性能可以通过控制量子点层内部激子复合区域与 QDs/ZnO 界面之间的距离来改善。通过这种方法制备的器件亮度效率达到 $19 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$, 最大 EQE 为 18% (接近于理论最大值 20%), 内量子效率达到 80%。

对于倒置结构的 QLED, 由于阳极与 HTL 之间的界面势垒较大, 空穴很难进入到 HTL, 因此, 需要选择新型的 HTL 来提高空穴的注入能力。鉴于此, 2014 年, Son 等^[33]在倒置结构的基础上, 采用环氧化的聚氮丙啶(PEIE)作为 ETL, 分别混合有机材料聚 TPD 和聚 9,9-二辛基苝-苯并噻二唑(F8BT), 以聚 TPD 和 4,4-二(9-咔唑)联苯(CBP)作为 HTL, 制备了两种不同的 QLED。在外加电压的作用下, 器件分别表现出橙色和红色的光谱。当电压为 8 V 时, 器件的最大亮度分别达到 $2450 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $1420 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

2014 年, Lee 等^[34]通过在核壳结构合金量子点 CdSe@ZnS 表面增加一层 12.7 nm 厚 ZnS 壳, 得到了 CdSe@ZnS/ZnS 型量子点; 然后, 利用这两种类型量子点分别制备了绿光 QLED 器件。通过对比器件性能发现, 优化后的器件电流效率和 EQE 得到了显著的提高, 分别达到了 $46.4 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 和 12.6%, 如图 14 所示。

国内学者对 QLED 的研究起步较晚, 但也取得了较好的成绩。2007 年, Sun 等^[35]以聚 TPD 为 HTL, Alq_3 为 ETL, CdSe/CdS/ZnS 量子点为发光层, 在优化的 Alq_3 厚度的基础上, 通过在聚 TPD 表面旋涂不同层数的量子点, 制备了可发出红、橙、黄和绿四种颜色的 QLED。器件最大亮度分别为 9064, 3200, 4470, $3700 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$, 达到了当时文献报道的最高值。

2013 年, 吉林大学的 Ji 等^[36]利用不同的 HTL 材料 CBP 和 TCTA 制备了 QLED, 比较器件的性能发现, 当电流密度为 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 基于 CBP 器件比基于 TCTA 器件的亮度提高了 151%, 电流效率提高了 74.5%。2014 年, Ji 等^[37]通过在 CBP/QDs 界面引入不同厚度的 TPBI 作为 HBL, 对器件性能进行了更深入的研究, 发现引入 TPBI 的器件相比未引入 TPBI 的器件, 电流效率得到了很大的提升。当 TPBI 厚度

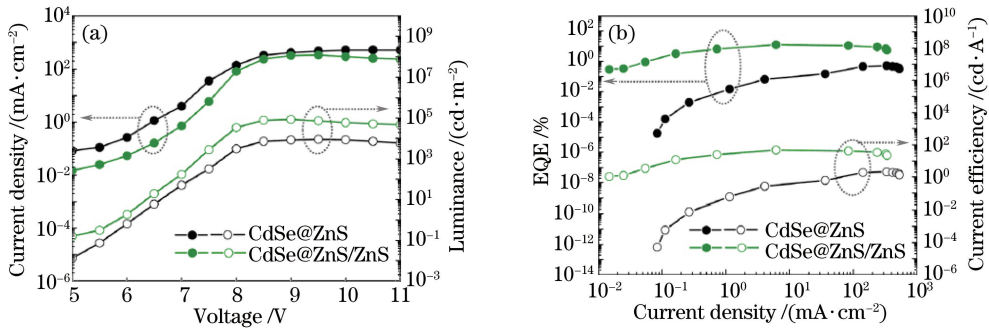


图 14 (a) 电流密度和亮度与电压之间的关系; (b) EQE 和电流效率与电流密度之间的关系^[34]

Fig. 14 (a) Current density and luminance versus voltage; (b) EQE and current efficiency versus current density^[34]

为 3.5 nm 时,器件的电流效率最高,增加了约 46%;当 TPBI 的厚度为 7 nm 时,器件的效率开始低于未引入 TPBI 的器件的。

2014 年,彭笑刚课题组的 Dai 等^[38]在常规器件结构的基础上,制备了结构为 ITO/PEDOT:PSS/PVK (聚乙烯基咔唑)/QDs/PMMA (聚甲基丙烯酸甲酯)/ZnO/Ag 的 QLED 器件,如图 15 所示。器件的开启电压仅为 1.7 V, EQE 可以达到 20.5%;同时,在 $100 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的电流密度下,器件具有远高于 100000 h 的工作寿命。这些优异的性能可以与 OLED 相媲美,刷新了世界纪录。

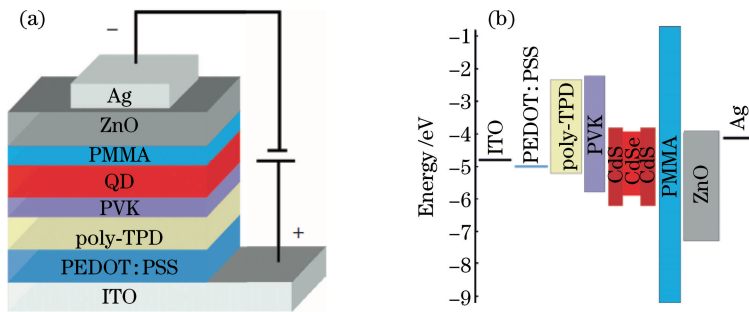


图 15 QLED 器件的(a)结构示意图和(b)能级图^[38]

Fig. 15 (a) Structural schematic and (b) energy level diagram of QLED device^[38]

2013 年,河南大学的 Shen 等^[39]深入研究了核壳结构量子点 CdSe/CdS/ZnS 中 ZnS 厚度对器件性能的影响。当 ZnS 的厚度为 2.1 nm 时,利用橙红色和绿光量子点制备的 QLED 的亮度分别达到 $30000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $52000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$,功率效率为 $16 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 $19.7 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$,远优于其他厚度的 QLED 器件的。2015 年,河南大学的 Wang 等^[40]采用低温注入和高温生长的方法,制备了化学稳定性高的紫蓝色 ZnSe/ZnS 量子点,其半峰全宽位于 12~20 nm 之间,具有高的色彩饱和度,能够显示出 400~455 nm 波段的紫蓝色光。利用这种量子点制备的器件,亮度达到 $2632 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$, EQE 达到 7.83%。

2015 年,顾宝等^[41]针对应用到液晶显示器中的量子点材料利用率低和光学效率不高的问题,提出了一种直接在导光板上制备量子点微结构的方法,搭建了显示背光系统模型,并对优化后的模型与量子点膜背光进行了仿真,发现要得到相同的白光,量子点膜所需要的量子点数量是微结构的 133 倍;同时,微结构背光模組的亮度是 QD 膜的 2 倍,由此说明,微结构量子点较传统的量子点膜背光具有明显优势。

2017 年,顾伟等^[42]针对由 QLED 器件中 ETL 材料能级和迁移率差异引起的电荷注入不平衡的问题,对 QLED 的界面调控进行了研究。结合 QLED 的结构,分别从阳极、阴极界面调控和两相界面调控三个方面综述了 QLED 的界面调控研究进展,分析了界面调控机理及其对 QLED 性能的影响。

2016 年,马航等^[43]在隧穿注入和空间电荷限制电流模型的基础上,仿真分析了空穴及其在量子点层的注入情况,确定了传输层的理论最优厚度。在此基础上,他们把有机小分子材料 Alq_3 作为 ETL,制备了 QLED 样品,实验所得到的结果与仿真分析基本吻合。该研究结果对 QLED 器件的制备具有理论借鉴意义。

2017 年,马航等^[44]对载流子在量子点层的注入机理进行了研究,制备了具有不同 ETL 厚度的 QLED

样品,发现当 Alq_3 厚度为 30 nm 时,器件的电流效率最高。在此基础上,引入 TPD 作为 EBL,制备了具有不同 TPD 厚度的 QLED 样品。实验结果表明,在选取 EBL 时,材料的最低未占分子轨道(LUMO)能级应较低,且厚度必须很薄。

2017 年,马航等^[45]以无机材料 ZnO 作为 ETL,制备了具有不同聚 TPD 厚度的 QLED 样品,结果如图 16 所示,可以看到,QLED 器件发出了明亮的红光。当聚 TPD 的厚度为 40 nm 时,器件最大亮度达到 $5225 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$,最大发光效率为 $1.18 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$,远优于其他厚度的器件的。

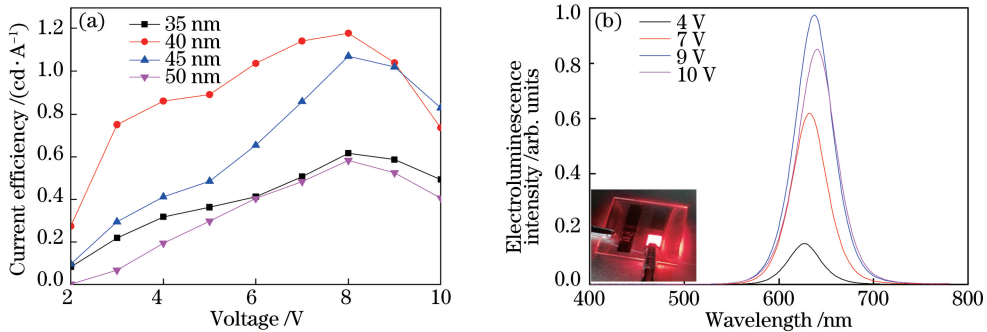


图 16 (a)不同聚 TPD 厚度下 QLED 器件的电流效率-电压曲线;(b)聚 TPD 厚度为 40 nm 时,不同电压下的电致发光光谱^[45]

Fig. 16 (a) Current efficiency versus voltage for QLED devices with different poly-TPD thicknesses;

(b) electroluminescence spectra under different voltages when poly-TPD thickness is 40 nm^[45]

4.2 QLED 在显示设备中的应用

量子点在显示设备中的应用主要包括两个方面:1)量子点作为荧光下转换材料,需要借助背景光源来使其发光,主要利用量子点的光致发光特性;2)量子点具有自发光特性,在通电状态下,量子点材料发光,不需要背景光源,利用这一特性制备的器件即为量子点电致发光器件。

4.2.1 量子点作为背光源的显示屏

2010 年,韩国 LG 公司在国际显示信息学会(SID)大会上展示了一款新型面板。该面板把量子点 LED 作为背景光源应用到 LCD 中,由于量子点色纯度高,相比普通 LCD,新产品的色域范围提高了 30%。

2014 年 12 月底,中国彩电制造厂商长虹电器股份有限公司公布了曲面量子点电视 QD2C,这是该类型电视在全球的首发。此产品除了量子点带来的出色画质外,还采用了区域背光控制技术,针对电视屏幕所有色彩、亮度进行智能感知并优化处理。QD2C 提高了图像对比度、层次感和透亮度,使画面色彩更自然真实,不发光区域则自动关闭背光,使设备更加节能。

2015 年,飞利浦公司与 QD Vision 公司共同发布了全球首款量子点桌面显示器,该显示器采用 QD Vision 先进的色彩识别光学技术,即将红光和绿光量子点混合封装到蓝光 LED 上。能够显现出色彩艳丽和生动的画面。LED 从白光变成蓝光,使得色域覆盖率从 100%增加到 140%,蓝光激发红绿量子点回到白光,混合后呈现的颜色十分接近人眼可识别的颜色。与传统背光源为白光的液晶电视相比,该量子点显示器增加了色彩的饱和度,减少了光能的损失。同年,中国最大的电视制造企业海信电器股份有限公司联手 QD Vision 公司,在美国共同发布了 55 inch K7100 曲面量子点电视。该产品同样采用了色彩识别技术,实现了 LCD 电视画面的重大突破。

2016 年,三星公司推出全新超清晰度超 4 K 电视。此产品采用全新的量子点材料,通过加保护壳,使量子点的显色更加稳定持久,突破了以前 LED 无法显现的细致纯色。同时,在设计中,完全抛弃了彩色滤光片,转用量子点隔离堆栈来替代。当量子点隔离堆栈接受到 LED 背光源的照射时,它们将发出纯粹的红、绿和蓝色的光。

4.2.2 QLED 显示屏

2009 年,Cho 等^[29]利用溶液加工的方法,制备了 QLED,并将该技术应用到有源驱动的显示屏上,研制出了尺寸为 4 inch、分辨率为 320 pixel×240 pixel 的全彩色量子点显示屏,由此开启了量子点电致发光显示屏的新纪元。

2011年, Kim等^[46]采用转印的方法转移量子点, 成功制备了全彩色量子点显示屏, 其量子点层表面形态优良; 同时, 避免了溶液法旋涂量子点层带来的对HTL的破坏, 使得红、绿、蓝三基色量子点能够实现有序排列。

2015年, Manders等^[47]利用旋涂法和光刻Al电极的方法, 制备了单色的有源矩阵量子点电致发光二极管显示器件, 像素间距为 $32\ \mu\text{m} \times 52\ \mu\text{m}$, 分辨率为 $480\ \text{pixel} \times 800\ \text{pixel}$ 。

2017年3月, 中国京东方科技集团股份有限公司发布了5 inch量子点电致发光显示产品, 打破了过去量子点核心技术掌握在日韩系厂商中的格局。该产品真正实现了电致发光, 并且直接采用了喷墨打印工艺, 使得量子点电致发光器件实现了全彩显示, 色域覆盖率超过了100%。

对于量子点电致发光器件来说, 随着印刷电子的深入开展, 以后的量子点电视可以不需要屏幕, 而能够像印刷报纸一样, 把量子点材料印刷在任何介质, 甚至是柔性材料上, 从而实现折叠弯曲。科研人员预测, 在未来的三到五年时间里, 量子点电致发光显示器件就可以实现量产。

5 结束语

量子点作为一种无机半导体材料, 可以通过调节粒径大小来实现其发光光谱覆盖整个可见光范围, 且光谱具有色彩饱和、色纯度高优点, 能够作为一种新型的发光材料应用于电致发光器件中。量子点发光材料成本低、性能优越。国家十三五规划中提出, 把量子点技术列为国家的重点项目之一。量子点技术将为中国在显示领域建立全球领先地位打下基础, 对未来显示技术具有颠覆性的意义。因此, 对量子点显示器件进行深入研究, 具有重要的意义和现实价值。

参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] Murray C B, Kagan C R, Bawendi M G. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies[J]. *Annual Review of Materials Science*, 2000, 30(1): 545-610.
- [3] Peng X. An essay on synthetic chemistry of colloidal nanocrystals[J]. *Nano Research*, 2009, 2(6): 425-447.
- [4] 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.
- [5] Lueder E. Liquid crystal displays: Addressing schemes and electro-optical effects[M]. Weinheim: John Wiley & Sons, 2010.
- [6] Shinar J, Shinar R. Organic light-emitting devices (OLEDs) and OLED-based chemical and biological sensors: An overview[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, 41(13): 133001.
- [7] Pickering S L. The fabrication and analysis of quantum-dot thin film light emitting diodes for use in displays technologies[D]. Pennsylvania: The Pennsylvania State University, 2011.
- [8] Li Z G. Organic light-emitting materials and devices[M]. Boca Raton: CRC Press, 2015.
- [9] Yersin H. Highly efficient OLEDs with phosphorescent materials[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
- [10] Tang C W, VanSlyke S A. Organic electroluminescent diodes[J]. *Applied Physics Letters*, 1987, 51(12): 913-915.
- [11] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, *et al.* Light-emitting diodes based on conjugated polymers[J]. *Nature*, 1990, 347(6293): 539-541.
- [12] Braun D, Heeger A J. Visible light emission from semiconducting polymer diodes[J]. *Applied Physics Letters*, 1991, 58(18): 1982-1984.
- [13] 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.
- [14] Chin P T K, Hikmet R A M, Janssen R A J. Energy transfer in hybrid quantum dot light-emitting diodes[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 104(1): 013108.
- [15] Coe-Sullivan S, Woo W K, Steckel J S, *et al.* Tuning the performance of hybrid organic/inorganic quantum dot light-emitting devices[J]. *Organic Electronics*, 2003, 4(2): 123-130.

- [16] Kumar B, Hue R, Gladfelter W L, *et al.* Comparing direct charge injection and Forster energy transfer into quantum dots in hybrid organic/inorganic quantum dot light emitting devices[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112(3): 034501.
- [17] Chen Y, Vela J, Htoon H, *et al.* “Giant” multishell CdSe nanocrystal quantum dots with suppressed blinking[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(15): 5026-5027.
- [18] Chen O, Zhao J, Chauhan V P, *et al.* Compact high-quality CdSe-CdS core-shell nanocrystals with narrow emission linewidths and suppressed blinking[J]. *Nature materials*, 2013, 12(5): 445-451.
- [19] Huang Wenyi, Wei Huidan, Shi Zhipeng, *et al.* Preparation of ZnO@SiO₂ core-shell quantum dot and the fluorescent properties research[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(8): 0816002
黄文艺, 魏慧丹, 史智鹏, 等. ZnO@SiO₂ 核壳量子点的制备及其荧光性能的研究[J]. *光学学报*, 2015, 35(8): 0816002.
- [20] Huang H, Susha A S, Kershaw S V, *et al.* Control of emission color of high quantum yield CH₃NH₃PbBr₃ perovskite quantum dots by precipitation temperature[J]. *Advanced Science*, 2015, 2(9): 1500194.
- [21] Sun S, Yuan D, Xu Y, *et al.* Ligand-mediated synthesis of shape-controlled cesium lead halide perovskite nanocrystals via reprecipitation process at room temperature[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(3): 3648-3657.
- [22] 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.
- [23] Schlamp M C, Peng X, Alivisatos A P. Improved efficiencies in light emitting diodes made with CdSe (CdS) core/shell type nanocrystals and a semiconducting polymer[J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, 82(11): 5837-5842.
- [24] Zhao J, Zhang J, Jiang C, *et al.* Electroluminescence from isolated CdSe/ZnS quantum dots in multilayered light-emitting diodes[J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 96(6): 3206-3210.
- [25] Zhao J, Bardecker J A, Munro A M, *et al.* Efficient CdSe/CdS quantum dot light-emitting diodes using a thermally polymerized hole transport layer[J]. *Nano Letters*, 2006, 6(3): 463-467.
- [26] Anikeeva P O, Halpert J E, Bawendi M G, *et al.* Electroluminescence from a mixed red-green-blue colloidal quantum dot monolayer[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(8): 2196-2200.
- [27] Anikeeva P O, Madigan C F, Halpert J E, *et al.* Electronic and excitonic processes in light-emitting devices based on organic materials and colloidal quantum dots[J]. *Physical Review B*, 2008, 78(8): 085434.
- [28] Anikeeva P O, Halpert J E, Bawendi M G, *et al.* Quantum dot light-emitting devices with electroluminescence tunable over the entire visible spectrum[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(7): 2532-2536.
- [29] Cho K S, Lee E K, Joo W J, *et al.* High-performance crosslinked colloidal quantum-dot light-emitting diodes[J]. *Nature Photonics*, 2009, 3(6): 341-345.
- [30] Qian L, Zheng Y, Xue J, *et al.* Stable and efficient quantum-dot light-emitting diodes based on solution-processed multilayer structures[J]. *Nature Photonics*, 2011, 5(9): 543-548.
- [31] Kwak J, Bae W K, Lee D, *et al.* Bright and efficient full-color colloidal quantum dot light-emitting diodes using an inverted device structure[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(5): 2362-2366.
- [32] Mashford B S, Stevenson M, Popovic Z, *et al.* High-efficiency quantum-dot light-emitting devices with enhanced charge injection[J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(5): 407-412.
- [33] Son D I, Kim H H, Cho S, *et al.* Carrier transport of inverted quantum dot LED with PEIE polymer[J]. *Organic Electronics*, 2014, 15(4): 886-892.
- [34] 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.
- [35] Sun Q, Wang Y A, Li L S, *et al.* Bright, multicoloured light-emitting diodes based on quantum dots[J]. *Nature Photonics*, 2007, 1(12): 717-722.
- [36] Ji W, Jing P, Zhao J, *et al.* Inverted CdSe/CdS/ZnS quantum dot light emitting devices with titanium dioxide as an electron-injection contact[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(8): 3474-3480.
- [37] Ji W, Tian Y, Zeng Q, *et al.* Efficient quantum dot light-emitting diodes by controlling the carrier accumulation and exciton formation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(16): 14001-14007.
- [38] Dai X, Zhang Z, Jin Y, *et al.* Solution-processed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots[J].

Nature, 2014, 515(7525): 96-99.

- [39] Shen H, Lin Q, Wang H, *et al.* Efficient and bright colloidal quantum dot light-emitting diodes via controlling the shell thickness of quantum dots[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(22): 12011-12016.
- [40] Wang A, Shen H, Zang S, *et al.* Bright, efficient, and color-stable violet ZnSe-based quantum dot light-emitting diodes[J]. Nanoscale, 2015, 7(7): 2951-2959.
- [41] Gu Bao, Sheng Xin, Ye Zhicheng. Research on quantum dot apply to LCD backlight[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(2): 022201.
顾宝, 盛欣, 叶志成. 量子点应用于液晶显示背光的研究[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(2): 022201.
- [42] Gu Wei, Pi Xiaodong, Yang Deren. Progress in the interfacial control of quantum dot light-emitting diodes[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(7): 070005.
顾伟, 皮孝东, 杨德仁. 量子点发光二极管界面调控研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(7): 070005.
- [43] Ma Hang, Li Denghua, Chen Wenbai, *et al.* Investigation on the carrier injection mechanism of the quantum dots light emitting diodes[J]. Journal of Optoelectronics • Laser, 2016, 27(7): 681-686.
马航, 李邓化, 陈雯柏, 等. 量子点发光二极管中载流子注入机理的研究[J]. 光电子 • 激光, 2016, 27(7): 681-686.
- [44] Ma Hang, Li Denghua, Chen Wenbai, *et al.* Influence of thickness of electron transport layer and block layer on the properties of quantum dot light emitting diodes[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2017, 38(1): 85-90.
马航, 李邓化, 陈雯柏, 等. 电子传输层厚度及阻塞层对量子点发光二极管性能的影响[J]. 发光学报, 2017, 38(1): 85-90.
- [45] Ma Hang, Li Denghua, Chen Wenbai, *et al.* Quantum dot light emitting diodes with ZnO electron transport layer[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2017, 38(4): 507-513.
马航, 李邓化, 陈雯柏, 等. 氧化锌作为电子传输层的量子点发光二极管[J]. 发光学报, 2017, 38(4): 507-513.
- [46] Kim T H, Cho K S, Lee E K, *et al.* Full-colour quantum dot displays fabricated by transfer printing[J]. Nature Photonics, 2011, 5(3): 176-182.
- [47] Manders J R, Qian L, Titov A, *et al.* High efficiency and ultra-wide color gamut quantum dot LEDs for next generation displays[J]. Journal of the Society for Information Display, 2015, 23(11): 523-528.