

偶极-偶极相互作用诱导量子点自组装的高效发光二极管

卢思宇

郑州大学化学学院, 郑州 450001

E-mail: Sylu2013@zzu.edu.cn

Quantum dots assembled by dipole-dipole interactions realize high-efficiency light-emitting diodes

Siyu Lu

College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China

E-mail: Sylu2013@zzu.edu.cn

量子点发光二极管 (quantum dot light-emitting diodes, QD-LED) 具有色域覆盖范围广、溶液加工成本低以及低电压下亮度和效率高等突出优势, 是下一代显示技术的有力竞争者^[1~3]。外量子效率 (external quantum efficiency, EQE) 是 QD-LED 走向应用至关重要的性能指标, 其中, 内量子效率与外耦合效率共同决定了外量子效率。目前, QD-LED 的内量子效率已趋近 100%, EQE 受较低的外耦合效率所限制 (通常只有不到 30% 的光子可以被提取出器件发射到空气中, 其余的光子则被困在器件内部)^[4,5]。将各向异性的量子点排列起来, 调控量子点中跃迁偶极取向以增加垂直于器件衬底的光子发射是提高外耦合效率的有效途径^[6~8]。然而, 采用各向异性量子点 (如纳米片^[9]、纳米棒^[10]和具有暴露平面的量子点^[11]) 的 LED 辐射复合效率较低,

光子外耦合效率的增加被内量子效率的损失所抵消。因此，需要找到一种可行的偶极取向策略，在不影响内量子效率的情况下提高平面 LED 的外耦合效率。

近日，河南大学申怀彬教授与中国科学技术大学樊逢佳教授、杜江峰院士等人^[12]合作，开发出一种新型的多型晶体结构的量子点，利用混合相 CdZnSeS 量子点中的偶极-偶极相互作用使量子点有效排列，提高了发光二极管中的光子外耦合效率，获得了具有超高效率和稳定性的 QD-LED。相关研究成果发表于 *Nature Photonics*。

在该项研究中，作者首先通过快速成核过程合成了大尺寸的高纯度纤锌矿 CdZnSe 核，然后以其为结构模板外延生长纤锌矿 ZnS 壳层，得到了纤锌矿与闪锌矿 ZnS 共存的多型晶体结构量子点（图 1(a)）。从高分辨透射电子显微镜（high resolution transmission electron microscope, HRTEM）图像可以观察到，量子点顶部和底部是闪锌矿相，中间为纤锌矿相的多型晶体结构（图 1(b)）。

强离子性纤锌矿的 ZnS 引入，增大了永久偶极矩（图 1(c)）。为了表征大的永久偶极矩是否会增强偶极-偶极相互作用并促进量子点的反平行排列，对该量子点进行了 X 射线衍射（X-ray diffraction, XRD）表征，相比于粉末，薄膜态样品 $[002]_{wz}$ 衍射峰强度显著增加（图 1(d)），表明 $[002]_{wz}$ 轴（即纤锌矿结构的 c 轴）均匀地垂直于衬底取向。该研究结果表明引入高离子性的纤锌矿相 ZnS，增强了偶极-偶极相互作用并促进了量子点的有序排列。

增强薄膜的光提取不仅要求各组成量子点的取向一致，而且要求

各组成量子点的定向发光。从瞬态吸收光谱可以看出，多型晶体结构量子点受益于纤锌矿-闪锌矿的堆叠无序，导致重空穴（heavy hole, HH）和轻空穴（light hole, LH）分裂扩大（图 1(e)），优先沿 c 轴发射光子。研究表明，闪锌矿结构的存在增大了电子态能级劈裂，实现了定向发光。

为了研究均匀取向能否增加量子点薄膜的外耦合效率，采用背焦面成像测量了该量子点材料的跃迁偶极取向，相比于完全各向同性的发光材料（面内偶极比例~67%），该多型晶体结构量子点具有 79% 的面内偶极矩占比（图 1(f)），显著提高了外耦合效率。采用全溶液法构筑（图 1(g)）的 QD-LED 表现出超高的效率和稳定性。在 $1000\sim 120000\text{ cd m}^{-2}$ 范围内 EQE 超过 30%，峰值 EQE 达到 35.6%（图 1(h)），是当前认证的 QD-LED 效率最高值（认证效率 34%）。此外，在 1000 cd m^{-2} 下 T_{95} （定义为亮度下降为初始亮度 95% 的时间）~40900 h，即在 1000 cd m^{-2} 的情况下连续工作 4.5 年，性能损失最小仅为~5%（图 1(i)）。

综上所述，该研究首次借助偶极-偶极相互作用排列量子点这一策略，在不影响内量子效率的情况下提高了外耦合效率，实现了 QD-LED 的效率提升，提高了 QD-LED 的技术优势及竞争力。同时，通过选择合适的材料，这一策略有望拓展到蓝色和绿色 QD-LED，为未来 QD-LED 领域在量子点材料体系的设计等方面提供了新思路。

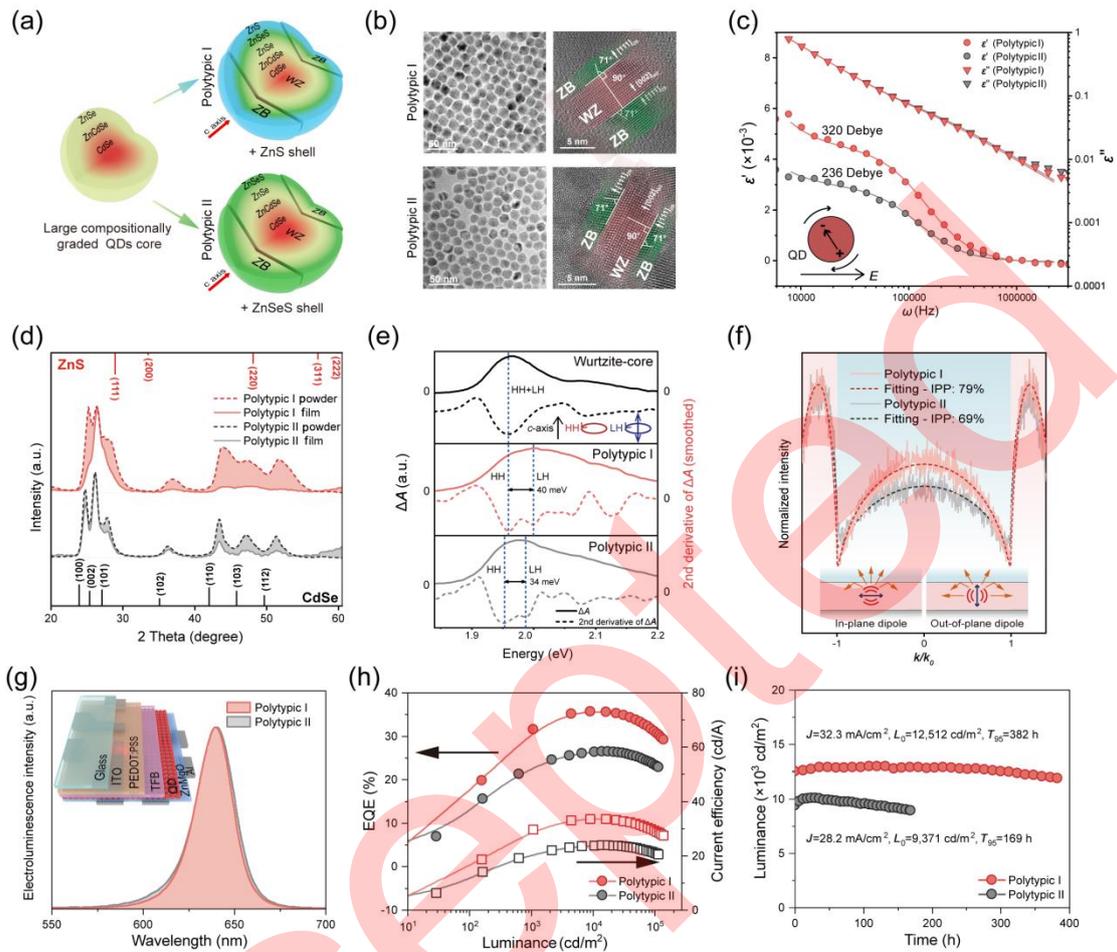


图 1 (网络版彩色)多型混合晶体结构量子点的结构及其性能^[12]。(a) 两种混合晶体结构量子点的合成原理图；(b) 沿 $[110]_{WZ}$ 和 $[110]_{ZB}$ 轴的 TEM 和 HRTEM 图；(c) 介电光谱图；(d) 粉末和薄膜的 X 射线衍射图谱；(e) 瞬态吸收光谱；(f) 背焦面成像图谱；(g) 电致发光光谱，插图为 QD-LED 的器件结构示意图；(h) EQE-亮度-电流效率特性图；(i) 亮度-时间特性图

Figure 1 The structure and properties of polytypic QDs^[12]. (a) Synthesis schematic for two types of polytypic QDs; (b) TEM and HRTEM images viewed along the $[110]_{WZ}$ and $[110]_{ZB}$ axes; (c) dielectric spectra; (d) X-ray diffraction of powder and film samples; (e) transient absorption measurements; (f) back-focal plane profiles; (g) electroluminescence

spectra, the inset shows a schematic of the QD-LED architecture; (h) EQE-luminance-current efficiency characteristics; (i) luminance-time characteristics

参考文献

1. Shirasaki Y, Supran G J, Bawendi M G, et al. Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies. *Nat Photonics*, 2013, 7: 13–23
2. Dai X, Zhang Z, Jin Y, et al. Solution-processed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots. *Nature*, 2014, 515: 96–99
3. Shen H, Gao Q, Zhang Y, et al. Visible quantum dot light-emitting diodes with simultaneous high brightness and efficiency. *Nat Photonics*, 2019, 13: 192–197
4. Gao Y, Li B, Liu X, et al. Minimizing heat generation in quantum dot light-emitting diodes by increasing quasi-Fermi-level splitting. *Nat Nanotechnol*, 2023, 18: 1168-1174
5. Deng Y, Peng F, Lu Y, et al. Solution-processed green and blue quantum-dot light-emitting diodes with eliminated charge leakage. *Nat Photonics*, 2022, 16: 505–511
6. Scott R, Heckmann J, Prudnikau A V, et al. Directed emission of CdSe nanoplatelets originating from strongly anisotropic 2D

- electronic structure. *Nat Nanotechnol*, 2017, 12: 1155–1160
7. Kim W D, Kim D, Yoon D, et al. Pushing the efficiency envelope for semiconductor nanocrystal-based electroluminescence devices using anisotropic nanocrystals. *Chem Mater*, 2019, 31: 3066–3082
 8. Kumar S, Marcato T, Krumeich F, et al. Anisotropic nanocrystal superlattices overcoming intrinsic light outcoupling efficiency limit in perovskite quantum dot light-emitting diodes. *Nat Commun*, 2022, 13: 2106
 9. Cunningham P D, Souza J B, Fedin L, et al. Assessment of anisotropic semiconductor nanorod and nanoplatelet heterostructures with polarized emission for liquid crystal display technology. *ACS Nano*, 2016, 10: 5769–5781
 10. Nam S, Oh N, Zhai Y, et al. High efficiency and optical anisotropy in double-heterojunction nanorod light-emitting diodes. *ACS Nano*, 2015, 9: 878–885
 11. Wang Y, Pu C, Lei H, et al. CdSe@CdS dot@platelet nanocrystals: Controlled epitaxy, monoexponential decay of two-dimensional exciton, and nonblinking photoluminescence of single nanocrystal. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 17617–17628
 12. Xu H, Song J, Zhou P, et al. Dipole–dipole-interaction-assisted self-assembly of quantum dots for highly efficient light-emitting diodes. *Nat Photonics*, 2024, doi: 10.1038/s41566-023-01344-4