CdZnSe/ZnSe/ZnSeS 量子点材料的制备 及其量子点电致发光器件性能研究

黄桥灿 杨尊先^{*} 郭太良^{*} (福州大学物理与信息工程学院 福州 350108)

Synthesis of CdZnSe/ZnSe/ZnSeS Quantum Dot Materials and Performance in Quantum Dot Electroluminescent Devices

HUANG Qiaocan, YANG Zunxian^{*}, GUO Tailiang^{*} (College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract Quantum dots (QDs) materials are rapidly developing in the field of electrochromic devices due to their excellent monochromatic properties and tunable luminescence. In this paper, we investigate the physical method of reducing the growth time of QDs by diluting the concentration of monomer with solvent during the growth of QDs nuclei, which can change the luminescence wavelength of QDs without changing the chemical composition ratio. Further modulation of the luminescence wavelength is achieved by growing the ZnSe and ZnSeS shell layers, resulting in green QDs with a photoluminescence wavelength of 540 nm. The principle of color change is explained by comparative experiments as well as by the LaMer model. The luminescence peak position of QDs can be controlled only by interfering with the growth phase of the nucleus. We also found that increasing the cladding temperature of the QDs shell had a positive effect on the reduction of defects in the QDs. The obtained QDs were subsequently used to prepare quantum dot electroluminescent devices, and a brightness of 348993 Cd/m² and a current efficiency of 32 Cd/A were obtained at 8 V. In addition, the method can provide new ideas for the preparation of other types of nanomaterials prepared by the thermal injection method.

Keywords Thermal injection method, CdZnSe/ZnSe/ZnSeS quantum dots, Quantum dot electroluminescent devices

摘要 量子点(QDs)材料由于其出色单色性,发光可调等优点,在电致器件方面得到了快速的发展。文章研究通过物理 方法在 QDs 核生长的过程中用溶剂稀释单体的浓度,减少 QDs 核的生长时间,从而可在不改变化学成分比例的基础上改变 QDs 的发光波长。进一步通过包覆 ZnSe 与 ZnSeS 壳层对发光波长进行调制,最终得到光致波长在 540 nm 的绿色 QDs。通 过对比实验以及 LaMer 模型解释了发生变色的原理。仅在核的生长阶段进行干涉才能控制 QDs 的发光峰位。同时发现提 高 QDs 外壳的包覆温度对 QDs 的缺陷的减少有积极作用。随后将得到的 QDs 用于制备量子点电致发光器件,在 8 V 电压下 得到了 348993 Cd/m² 的亮度,以及 32 Cd/A 的电流效率。另外,该方法可以为其它类型的由热注入法制备的纳米材料制备提 供新的思路。

关键词 热注入法 CdZnSe/ZnSe/ZnSes 量子点 量子点电致发光器件 中图分类号: TN27 文献标识码: A doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202301004

硒化镉量子点(QDs)作为一种理想的光电材料, 在发光二极管、电泵浦激光器、光伏器件和光电探 测器等方面的应用已得到深入研究^[1-9]。由于 QDs 具有尺寸效应、窄发射、带隙可调和、溶液处理沉

收稿日期:2023-01-10

基金项目:国家自然科学基金项目 (61574039);福建省自然基金项目 (2022J01078);国家科技部重点研发计划项目 (2016YFB0401503; 2016YFB0401305; 2016YFB0401103)

^{*}联系人: E-mail: yangzunxian@hotmail.com; gtl-fzu@yahoo.com.cn

积等优良特性, QDs 发光二极管实现了全色域显示、 超凡的色彩纯度和高能效, 可与目前市场上的有机 电致发光二极管(OLED)和液晶显示器(LCD)媲 美^[4,5,7,10-14]。如合金核壳结构的 QDs(CdZnSe)在光 致发光上具有高量子产率和良好的稳定性以及可 重复性, 已被广泛用于高性能和高性价比的 QLED 器件中。

由于量子限域效应,胶体量子点的发光颜色与 其组成的成分,尺寸大小息息相关。为了得到不同 颜色的量子点尺寸,改变量子点的组成成分是一种 简便的方法。改变 Cd 与 Zn 的比例是一种有效且 常用的方法用于调整量子点的发光颜色。这种方 法需要对材料组分进行调整,在合成上也相对复杂。 QDs 由内核与外壳两部分组成, QDs 的内核与外壳 的界限将会相对分明从而在 QDs 的能带上形成阶 梯状的能带。而内核与外壳之间将会存在一个尖 锐的边界[15],尖锐的边界将会有可能存在的缺陷捕 获激子从而减少辐射复合的概率。QLED 器件的发 光原理,是在器件的两端分别注入空穴与电子。电 子与空穴在注入后通过各个功能层的传递迁移到 了 QDs 层, 然后进一步复合产生激子进而激发量子 点发光。在载流子迁移的过程中, QDs 的核内缺陷, 以及核壳边界均会参与到对载流子的捕获过程,从 而对 QLED 器件的性能产生影响。

本文通过物理的方法,在合成过程中加入溶剂 1-十八烯(ODE)以改变 QDs 的发光峰位,通过包覆 ZnSe 壳层进一步改变 QDs 的发光波长的同时对 QDs 壳层的增厚,有效地钝化 QDs 的缺陷,并且制 备 ZnSeS 渐变壳层减少晶格缺陷。在控制 QDs 的 缺陷后制备的 QLEDs 的性能得到了明显改善,且实 现了绿色 QLED 实现了峰值超过 348993Cd/m² 的亮 度,以及 32Cd/A 的电流效率。控制 QDs 的缺陷是 改善 Cd_xZn_{1-x}Se_yS_{1-y} QDs 电致发光性能的关键准则 之一,以实现具有高性能的光电子器件。

1 实验

本文使用的 CdO(99.99%)、Se 粉(99.999%)、 无水醋酸锌(99.99%)、正己烷、辛烷等,均购自上海 阿拉丁生化科技有限公司。升华硫磺粉(99%),无 水乙醇以及其他有机溶剂,均购自国药试剂公司。 三正辛基磷(TOP,90%)、1-十八烯(ODE,90%)和油 酸(OA,90%)购自 Sigma-Aldrich。

1.1 核壳结构量子点的制备

阴离子前驱体的制备:将 0.6mmol 的 Se 粉加 热搅拌溶解到 0.6mL 的 TOP(三正辛基膦)中。

阳离子前驱体的制备:将 0.1 mmol 的 CdO、 2 mmol 的 无水 醋酸 锌、2.5 mL 的 OA(油酸)和 10 mL 的 ODE(1-十八烯)加入到 250 mL 的三口烧 瓶中。边加热边抽真空直到约 140℃。溶液出现暴 沸的现象后维持 5 min, 然后充入氮气即可。

油酸锌前驱体(壳前驱体)合成:将 20 mmol 无水醋酸锌、20 mLOA(油酸)和 20 mLODE 置于三口 烧瓶中,边抽真空边加热到 140℃,保持暴沸状态 5 min 后充入氮气,维持温度在 120℃。

Se-TOP-ODE: 将 2 mmol 的 Se 粉、1 mLTOP 和 4 mlODE 置于 10 mL 玻璃瓶中, 80℃ 加热搅拌, 得到澄清溶液。Se-S-TOP-ODE: 将 1 mmol 的 Se 粉、 1 mmolS 粉、1mlTOP 和 4 mlODE 置于 10 mL 玻璃 瓶中, 80℃ 加热搅拌, 得到澄清溶液。

量子点合成: 阳离子前驱体持续升温到 300℃, 在 300℃下注入阴离子前驱体, 3 s 后马上注入少 量 ODE, 然后尽快将温度回升到 300℃, 然后维持反 应 10 min。进一步对量子点进行包覆注入油酸锌前 驱体溶液 5 mL, 然后用微量注射泵以 2 mL/h 的速 度匀速缓慢滴加 Se-TOP-ODE 前驱体 1.5 h。然后 紧接着注射 Se-S-TOP-ODE 溶液 1 h。然后退火后 降温得到量子点溶液。

1.2 核壳结构量子点的制备

OLED 器件是在玻璃基板(30 mm × 30 mm)上 用氧化铟锡(ITO)电极(电阻≤10Ω)通过溶液旋涂 的方法制作的,ITO 的形状为风车状。ITO 电极与 顶部图案的铝 (AI) 电极相交的区域是发光区, 大约 4 mm²。ITO 玻璃基片用纯水清洗 20 min, 然后依次 用丙酮和异丙醇进行超声清洗 15 min 左右。在旋 涂之前,用紫外线臭氧处理干净的 ITO 基片 15 min, 以提高基片表面的亲水性和表面功函数。PEDOT: PSS 的水溶液通过一个 0.5 mm 的水系过滤头过滤, 聚 [(9.9-二辛基芴基-2,7-二基)-共-(4,4'-(N-(4-仲丁 基苯基)二苯胺)](TFB)的氯苯溶液、量子点(QDs) 的辛烷溶液、氧化锌(ZnO)的乙醇溶液则用 0.22 μm的 N66 有机过滤头过滤。制备器件时,先以 3000 rpm 的速度在玻璃基底上旋涂 PEDOT: PSS 溶 液,保持 45 s,然后在加热板上用 120℃ 加热退火 20 min。然后以相同的工艺旋涂在 PEDOT: PSS 层上

旋涂 TFB 的氯苯溶液并在 120℃下退火 20 min。 紧接着以 2000 rpm 的转速将量子点的辛烷溶液旋 涂在 TFB 层上,并在 80℃下退火 10 min。最后将 电子传输层材料的 ZnO 乙醇溶液以 2000 rpm 的速 度旋涂在 QDs 层上。通过热蒸镀的方式将金属 Al 蒸镀到器件上。单空穴器件的结构是 ITO/PEDOT: PSS/TFB/QDs/HAT-CN/Al, HATCN 是通过热蒸发 的方式蒸发到器件上的;单电子器件的结构 ITO/ ZnO/QDs/ZnO/Al。除了 Al 电极采用蒸镀的方式以 外, ZnO 与 QD 均采用旋涂的工艺。

1.3 结构的表征与器件测试

QLED 的电致发光光谱(EL)由光纤光谱仪 (Ocean Optics USB2000+)测量。量子点溶液分散在 正己烷或正辛烷溶液中的光致发光(PL)光谱数据 由配备 500 W 氙灯的 F4600 光谱仪(岛津, F4600) 测量。量子点溶液的吸收光谱数据是由紫外-可见 光谱仪(Shimadzu, UV-3600)测量。时间分辨光致 发光(TRPL)ODs 溶液和薄膜的光谱由光谱仪 (Horiba IBH-TemProm)在 375 nm 激光的激发下测 量。使用 TECNAI G2 F20 透射电子显微镜系统对 每个过程的 QDs 进行 TEM 成像。量子点在空气下 旋涂在玻璃片上, 然后将其置于 80℃ 的加热板上烘 烤以除去正辛烷溶剂得到量子点的薄膜。薄膜的 荧光寿命是采用三指数拟合的方式拟合,并进行平 均寿命的计算公式计算。QLED 的电流密度-电压 亮度(JVL)、电流密度-亮度电流效率-亮度-EOE和 其他电性能数据是在充满氮气的手套箱中由 Keithley 4200 半导体和 Topcon SR-3A 光谱仪组合 收集的。

2 结果与讨论

量子点的光致发光是由量子限域效应所控制的。当物质的尺度达到纳米级时,材料的费米能级由块体材料时的连续能级,逐渐分裂成分立能级。 从而实现单一的发光颜色。目前的已有的研究中 通常通过控制量子点中的 Cd 与 Zn 的组成比例以 控制量子点的发射波长。通过改变组分的比例作 为一种常用的手段可以在一定的范围内进行发光 波长的调制。调制的范围与阴离子前驱体的活性 有关,以 ZnCdSe 材料为例,常用的 Se 源用 TOP 作 为 Se 的载体, TOP 和 Se 可以形成稳定的复合物, 其有利于核的生长,但不利于核的产生,从而导致 量子点的核尺寸较大,得到的颜色偏向红色的波 长^[16]。为了得到更短波长的量子点,可以将 TOP 更 换成 ODE 作为 Se 的载体作为一种策略。Se 在 ODE 中的溶解度很低,仅能生成悬浊液,这是由于 ODE 与 Se 难以产生化学键的作用,仅仅依靠着溶 解度进行溶解。因此当注入 Se-TOP 时,反应体系 需要提供能量打破 Se-P 键以释放出 Se;而注入 Se-ODE 溶液时,体系中无需提供能量解离 Se-ODE 之 间的作用,因此可以更加快速地产生大量的核。而 核的数量增多将会导致核的尺寸偏小。II-VI 族的 量子点的生长模型通常遵循着 LaMer 的生长模型。 而 Se 的有机物载体主要就影响着前驱体的释放速 度,即 I 阶段的斜率。

图 1 为 II-VI 族纳米晶生长的 LaMer 模型^[17], 单体浓度随着时间变化。其中 C₁ 为成核的临界浓 度,在I阶段的过程中前驱体反应生成单体,因此在 第一阶段单体浓度迅速升高。当生成的单体浓度 大于 C₁ 时, 纳米晶的生长进入了 Ⅱ 阶段。Ⅱ 阶段为 纳米晶成核和生长阶段,Ⅱ阶段单体浓度升高产生 大量的纳米晶核,同时纳米晶快速长大,并随纳米 晶的生长,单体浓度逐渐被消耗,从而使得单体浓 度下降,直到单体浓度低于 C₁时进入到 III 阶段。 III 阶段单体浓度低于 C₁ 时仅存在纳米晶生长的阶 段,在 III 阶段不会再生成新的纳米晶,但量子点仍 然可以继续长大。最后,溶液中单体的浓度会逐渐 趋向于 C₂。C₂ 为反应过程中的平衡浓度,即用于维 持量子点表面的与外界单体的一个动态平衡浓度。 为了得到更短发光波长的量子点,我们在量子点的 生长过程中进行简单的处理就可以得到发光波长 更短的量子点颗粒。



图1 LaMer 模型,量子点生长过程中单体浓度随时间的变化 情况

Fig. 1 LaMer Diagram, variation of monomer concentration with time during quantum dot growth

如图 2(a) 所示, 作者合成量子点的过程中, 在 注入 Se-TOP 溶液 2-3 s 后马上注入 ODE 溶液。在 注入了 Se-TOP 的阶段, 纳米晶的生长处于 II 阶段 的时候,此时已经生成了足够的纳米晶数量,马上 注入的 ODE 可以降低温度的同时还可以降低单体 的浓度,使得量子点的生长进入到最后的平衡阶段, 从而阻止量子点进一步生长。图 2(a) 所示, 不加入 ODE的情况下, ODs的发光波长为 595 nm。但在 加入 ODE 稀释的情况下, QDs 的发光波长发生了 位移,并且随着加入的 ODE 量的增多, PL 的发光峰 位蓝移的越多,最多相对移动了 30 nm。但是在注 入ODE的时候伴随着溶液温度的降低,而温度也 是影响量子点生长的因素之一。如图 2(b) 所示, 分 别在不同的温度下注入 Se-TOP 溶液,结果显示发 光峰位并不随着成核温度的变化而发生改变,因此 可以认为成核过程中温度对量子点的峰位移动影响 较小。



- 图2 量子点的光执法光谱。(a) 在注入 Se-TOP 后马上注入 ODE 得到的量子点的光致发光谱,(b) 分别在不同温度 下生长的量子点的光致发光谱
- Fig. 2 Photoluminescence spectra of quantum dots. (a) Photoluminescence spectra of quantum dots obtained by injecting ODE immediately after Se-TOP injection, (b) photoluminescence spectra of quantum dots grown at different temperatures, respectively

对量子点进行外壳的包覆同样可以改变量子 点的发光颜色。有研究表明在核壳结构的量子点, 在包覆外壳的过程中会导致发光波长的蓝移^[18],同 时可以根据能带需要,有效的设计能带。尽可能使 得阶梯状的能带更倾向于连续的能带。由于厚壳 可以有效的限制激子获得具有高光致发光量子产 率、抑制非辐射 Förster 共振能量转移和俄歇复合以 及增强空穴注入提供有利价带,并且还能提高量子 点的稳定性,这对电致发光器件十分有利。因此为 了得到目标波长,进一步对量子点进行包覆外壳。 如图 3(a) 所示,通过提前注入油酸锌溶液到量子点 溶液中,再用注射泵以2mL/h的速度缓慢滴加Se-TOP-ODE 溶液,进一步对量子点包覆 ZnSe 壳层, 用时间表示 ZnSe 的包覆程度。在高温下包覆 ZnSe, Zn²⁺具有一定的扩散能力,外壳中的 Zn²⁺扩散到量 子点的内核中,使内核的元素组分比例发生变化从 而导致了带隙增大,量子点发光峰位蓝移。而这种 扩散作用是有限的,从图 3(a)中可以得知, ZnSe 包 覆的越厚,发光峰位的相对蓝移量就越少。在包覆 了 80 min 的 ZnSe 后,发光峰位的相对蓝移可以忽 略不计。对量子点进行 ZnSeS 壳层的包覆可以提 高量子点的稳定性并减少缺陷,以时间表示包覆 ZnSeS 的厚度,同时对量子点的发光峰位不产生影 响。如图 3(b) 中发光峰位不随着壳层的包覆而发 生变化。原配比的量子点的发光峰位为 595 nm, 而 通过两步法之后成功地将发光峰位调整到 540 nm 的绿色。并且从图 4(c) 中可以看出量子点具有较 高的均匀度。



- 图3 不同量子点的光执法光谱及其相应的吸收光谱。(a) 包 覆不同厚度的 ZnSe 量子点的光致发光谱,(b) 包覆 80 min ZnSe 后,继续包覆不同厚度的 ZnSeS 的量子点光 致发光光谱,(c) 包覆 60 min ZnSeS 后得到的量子点的 光致发光光谱与紫外吸收光谱
- Fig. 3 Photoluminescence spectra and UV absorption spectra of series quantum dots. (a) Photoluminescence spectra of ZnSe quantum dots coated with different thicknesses, (b) photoluminescence spectra of quantum dots coated with 80 min ZnSe and continued to be coated with different thicknesses of ZnSeS, (c) photoluminescence spectra of quantum dots obtained after coating with 60 min ZnSeS with UV absorption spectra



图4 各种量子点的时间分辨光致发光(TRPL)。(a) 在 310℃ 包覆 60 min ZnSeS 后得到的量子点的时间分辨光致发 光(TRPL), (b) 在 270℃ 包覆 60 min ZnSeS 后得到的量 子点的时间分辨光致发光, (c) 在 310℃ 包覆 60 min ZnSeS 后得到的量子点的 TEM 图像

Fig. 4 Time-resolved photoluminescence (TRPL) of all those quantum dots. (a) Time-resolved photoluminescence (TRPL) of quantum dots obtained after coating with ZnSeS at 310°C for 60 min, (b) time-resolved photoluminescence of quantum dots obtained after coating with ZnSeS at 270 °C for 60 min, (c) TEM image of quantum dots obtained after coating with ZnSeS at 310°C for 60 min

作者认为在高温下包覆的 QDs 具有更少的缺陷态密度,为了证明这一观点,通过测量了 QDs 薄

膜的 TRPL, 在用三指数拟合计算后, 分别计算了量 子点的平均荧光寿命如图 4(a) 和 (b) 所示, 在较高 温度包壳的 ODs 在制备成薄膜后有更长的平均荧 光寿命。为了进一步分析不同温度下的 QDs 的缺 陷态密度,如图5所展示,作者制备了单载流子器 件^[19-21],采用空间限制电流(SCLC)的模型用于分析 量子点的陷阱态密度。在 SCLC 模型中需要把单载 流子的电流密度-电压(J-V)曲线分为三个区域,分 别是欧姆区域 (Ohmic)、陷阱填充区域 (TFL) 以及 子区域 (Child)。通过公式 $N_{\text{trap}} = (2\varepsilon_0\varepsilon_r V_{\text{TFL}})/qL^2$ 可以 估算 QDs 的陷阱态密度。其中的 ε_0 、 ε_r 、q、L分别 为真空电容率 8.854187817×10⁻¹² F/m, CdSe 的相对 介电常数 (≈9.8)^[21]、q为电荷常数、L为薄膜的厚度。 VTFI 为在单载流子的情况下,载流子填满器件中的 缺陷所需的最低电压。如图 5(a) 和 (b) 纯电子器件 结构为 ITO/ZnO/QDs/ZnO/Ag。310℃下包壳的量 子点与在 270℃ 下包壳的量子点的 V_{TEI} 分别为 0.8 V和1.2V,通过计算可以得到在310℃下包壳的量 子点与在 270℃ 下包壳的量子点的缺陷态密度分别



图5 系列量子点的单电子器件。(a) 在 310℃ 下包覆 ZnSeS 的量子点的单电子器件,(b) 在 270℃ 下包覆 ZnSeS 的量子点的单电子器件,(c) 在 310℃ 下包覆 ZnSeS 的量子点的单空穴器件,(d) 在 270℃ 下包覆 ZnSeS 的量子点的单空穴器件

Fig. 5 Electron-only devices with all those quantum dots. (a) Electron-only devices with quantum dots clad in ZnSeS at 310°C,
(b) electron-only devices with quantum dots clad in ZnSeS at 270°C,
(c) hole-only devices with quantum dots clad in ZnSeS at 270°C

为 5.42308×10¹⁹ 和 8.8125×10¹⁹。同样的也可以从纯 空穴器件 ITO/PEDOT: PSS/TFB/QDs/HAT:CN/Ag 得到 V_{TFL}计算得到的缺陷态密度分别为 1.1524× 10²⁰、1.28798×10²⁰。单电子器件与单空穴器件的计 算所得到的结果均说明了在高温下包壳可以进一 步减少 QDs 的缺陷与 TRPL 的平均荧光寿命的实 验结果相吻合。因此可以用缺陷更少的 QDs 得到 更高的器件性能。

如图 6 所示,作者制备了 ITO/PEDOT: PSS/TFB/ QDs/ZnO 的 QLED 器件,除了 Al 层采用真空蒸发 以外,其它层均使用互相正交的溶剂被旋涂在带有 ITO 的玻璃片上。图 6(a) 为量子点电致发光器件 (OLED)的电流密度-电压-亮度图(JVL)。得益于更 低的陷阱态密度,310℃包壳的 QLED 器件的开启 电压(Vth)为2.3V。这证实了高温条件下包覆外壳 有利于钝化 QDs 的缺陷态密度从而使得 QLED 器 件有较低的开启电压。图 6(b)为 QLED 器件的电 流密度-亮度-外量子效率图。在 100000 Cd/m²-300000 Cd/m² 的亮度范围内得到了较低的滚降(rolloff)。最终得到了最高的亮度值 348993 Cd/m² 和峰 值电流效率 32 Cd/A。图 6(c) 为 QLED 器件的发光 峰的 CIE 坐标,在高电压下仍然有着较高的色纯度。 由此可见在高温包覆对 QDs 的减少缺陷有着积极 的作用。



图6 量子点发光二极管器件亮度、效率及其发光特性。 (a)QLED 的电流-电压-亮度数据图,(b) QLED 的电流-电压-亮度数据图,(c) QLED 电致发光的 CIE 坐标位置

Fig. 6 The luminance, efficiency and CIE coordinate positions of QLEDs. (a) Current-voltage luminance data plot for QLED, (b) Current-voltage luminance data plot for QLED, (c) CIE coordinate positions for QLED electro-luminescence

3 总结

综上所述,通过在高温下注入 Se-TOP 成核后, 马上注入 ODE 稀释可以减少量子点的生长时间, 从而得到具有更短发光波长的量子点。同时为了 排除温度对量子点的生长的影响,在不同温度下合 成了量子点的核的波长并没有发生蓝移的现象。 紧接着通过包覆 ZnSe 外壳进一步对量子点的发光 波长进行调制,使得量子点的颜色进一步蓝移到 540 nm。经历两步处理之后量子点的发光波长发生 了较大的改变,从 595 nm 位移到 540 nm,相对位移 了 55 nm。接着分别在 270℃ 和 310℃ 包覆外壳。 测量薄膜状态下的 TRPL 得到了薄膜状态下的荧光 寿命可间接反应出更高的温度包覆下的 QDs 有更 少的缺陷。进一步从 SCLC 空间限制电流中估算得 到相同的结果。因此通过控制温度减少 QDs 的缺 陷后的 QLEDs 在实现了 348993 Cd/m² 的发光亮度 以及 32 Cd/A 的电流效率。

参考文献

- [1] Nuri Oh, Bong Hoon Kim, Seong-Yong Cho, et al. Double-heterojunction nanorod light-responsive LEDs for display applications. Science, 2017, 355(6325): 616-619
- [2] Xing Lin, Xingliang Dai, Chaodan Pu, et al. Electricallydriven single-photon sources based on colloidal quantum dots with near-optimal antibunching at room temperature[J]. Nature Communications, 2017, 8: 1132
- [3] Adinolfi V, Sargent E H. Photovoltage field-effect transistors[J]. Nature, 2017, 542(7641): 324–327
- [4] Yixing Yang, Ying Zheng, Weiran Cao, et al. High-efficiency light-emitting devices based on quantum dots with tailored nanostructures[J]. Nature Photonics, 2015, 9(4): 259–266
- [5] Xingliang Dai, Zhenxing Zhang, Yizheng Jin, et al. Solution-processed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots[J]. Nature, 2014, 515(7525): 96–99
- [6] Seth Coe, Wing-Keung Woo, Moungi Bawendi, et al. Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices[J]. Nature, 2002, 420(6917): 800–803
- [7] Colvin V L, Schlamp M C, Alivisatos A P. Light-emittingdiodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer[J]. Nature, 1994, 370(6488): 354–357
- [8] Si Chen, Yong jie Wang, Qipeng Liu, et al. Broadband enhancement of PbS quantum dot solar cells by the synergistic effect of plasmonic gold nanobipyramids and nanospheres[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(8): 1701194
- [9] Zhenxing Zhang, Yuxun Ye, Chaodan Pu, et al. High-performance, solution-processed, and insulating-layer-free

light-emitting diodes based on colloidal quantum dots[J]. Advanced Materials, 2018, 30(28): 1801387

- [10] Caruge J M, Halpert J E, Wood V, et al. Colloidal quantum-dot light-emitting diodes with metal-oxide charge transport layers[J]. Nature Photonics, 2008, 2(4): 247–250
- [11] Dabbousi B O, Bawendi M G, Onitsuka O, et al. Electroluminescence from Cdse quantum-dot polymer composites[J]. Applied Physics Letters, 1995, 66(11): 1316–1318
- [12] Benjamin S. Mashford, Matthew Stevenson, Zoran Popovic, et al. High-efficiency quantum-dot light-emitting devices with enhanced charge injection[J]. Nature Photonics, 2013, 7(5): 407–412
- [13] Lei Qian, Ying Zheng, Jiangeng Xue, et al. Stable and efficient quantum-dot light-emitting diodes based on solution-processed multilayer structures[J]. Nature Photonics, 2011, 5(9): 543-548
- 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
- [15] Yang Cheng, Haoyue Wan, Tianyu Liang, et al. Continuously graded quantum dots: synthesis, applications in quantum dot light-emitting diodes, and perspectives[J]. J Phys Chem Lett, 2021, 12(25): 5967–5978

- [16] Xiao Jin, Wenyong Chen, Xiaoying Li, et al. Thick-shell CdZnSe/ZnSe/ZnS quantum dots for bright white lightemitting diodes[J]. Journal of Luminescence, 2021, 229: 117670
- [17] Victor K. LaMer, Robert H. Dinegar, Theory. Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1950, 72(17): 4847
- [18] Xinyu Li, Qingli Lin, Jiaojiao Song, et al. Quantum dot light - emitting diodes for outdoor displays with high stability at high brightness[J]. Advanced Optical Materials, 2019, 8(2)
- Xiyan Li, Yong-Biao Zhao, Fengjia Fan, et al. Bright colloidal quantum dot light-emitting diodes enabled by efficient chlorination[J]. Nature Photonics, 2018, 12(3): 159–164
- [20] Ziming Chen, Zhenchao Li, Chongyang Zhang, et al. Recombination dynamics study on nanostructured perovskite light-emitting devices[J]. Advanced Materials, 2018, 30(38): 1801370
- [21] Min Lu, Jie Guo, Siqi Sun, et al. Bright CsPbI3 perovskite quantum dot light-emitting diodes with top-emitting structure and a low efficiency roll-off realized by applying zirconium acetylacetonate surface modification[J]. Nano Letters, 2020, 20(4): 2829–2836