

## 铅卤量子点表面重构及有源驱动显示中的应用

高 贇, 叶志镇, 戴兴良

(浙江大学材料科学与工程学院, 杭州 310058)

**摘 要:** 基于铅卤量子点的高缺陷容忍度、高激子发光效率、发光波长可调、色域广等特性, 以该量子点为主体的发光二极管(LED)飞速发展, 并因其可在低电压下以高效率 and 低成本溶液工艺制备等优点受到广泛关注与研究。将铅卤量子点 LED 与有源驱动薄膜晶体管阵列背板集成制备广色域、高分辨、高效率、快响应的主动发光显示芯片, 是下一代新型显示技术的重要发展方向。对于大比表面积的量子点而言, 调控表面结构与配体是提升其光电性能的关键。本文重点梳理并总结了近年来铅卤量子点表面原子重构与有机配体锚定的策略方向, 展示、分析了铅卤量子点应用于有源驱动显示芯片的代表性成果, 并对其未来发展方向进行了展望。

**关键词:** 量子点; 铅卤; 发光二极管; 新型显示; 有源驱动

中图分类号: TN383+.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)04-1274-15

网络出版时间: 2026-01-29



显示是当今社会人们进行信息传递和交互的重要硬件基础。随着生产力的发展和生活水平的提高, 人们对显示设备及技术提出了更高的要求, 如超高清分辨率、广色域, 以呈现更清晰鲜艳的画面; 快响应无拖尾以提供更真实的影像视觉; 微小尺寸和低功耗屏幕以适配便携式、头戴式显示设备; 等等。新型显示技术的发展结合 5G 通信和 AI 运算, 将为各行各业带来应用场景与体验的升级。头戴式虚拟现实、增强现实显示设备在医疗、军事、娱乐等领域具有很大的应用前景。显示质量的高需求对发光材料、原型发光二极管(LED)性能和全彩集成都提出了更高的要求。铅卤量子点及其 LED 因其溶液制备工艺简单、发光波长可调、色域广、材料及器件发光效率高等显著优势, 在过去 10 年中飞速发展, 受到诸多研究关注, 是下一代新型显示技术极具竞争力的发光材料。目前该量子点 LED 要实现真正的成熟应用还需克服因离子晶体特性带来的工作稳定性不足这一关键科学问题, 以及在溶液工艺的全彩化集成技术上取得创新突破。

为了提升红绿蓝量子点 LED 的器件性能, 调控

铅卤量子点纳米尺度的表面结构变得至关重要。

研究人员对于表面原子构成以及表面配体种类、配位方式、配体密度等进行了大量研究, 并发展了多种表面重构策略和配体应用范式以提升铅卤量子点晶体质量和表面晶格完整性。本文围绕这些表面重构策略和配体范式, 系统梳理了近年来的研究成果, 总结了不同重构策略的原理与配体功能, 并展示了量子点 LED 与有源矩阵集成的单色样例, 为进一步发展基于铅卤量子点的全彩主动显示芯片作参考。

## 1 铅卤量子点的结构与挑战

铅卤量子点化学通式为  $ABX_3$ , A 位通常是一价阳离子, 如甲胺阳离子、甲脒阳离子、 $Cs^+$ 等; B 位通常是二价阳离子  $Pb^{2+}$ , 因此也称铅卤量子点; X 位为  $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$  3 种一价卤素阴离子。其晶体结构以 1 个铅离子为中心, 6 个卤素阴离子为顶点, 构成铅卤八面体单元, 八面体间顶点相连向外延伸形成晶格框架, A 位一价阳离子处于铅卤八面体间隙中, 起到稳定整个晶格框架的作用<sup>[1]</sup>。铅卤量子

收稿日期: 2025-11-03。 修订日期: 2025-11-24。

基金项目: 国家自然科学基金(52102188, 52503323, U22A20133)。

第一作者: 高 贇(1995), 女, 博士。

通信作者: 戴兴良(1990), 男, 博士, 研究员;

叶志镇(1953), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-11-03. Revised date: 2025-11-24.

First author: GAO Yun (1995-), female, Ph.D.

E-mail: gy0351@zju.edu.cn

Correspondent author: DAI Xingliang (1990-), male, Ph.D., Professor.

YE Zhizhen (1953-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: shanfeng@zju.edu.cn; yezz@zju.edu.cn

点的价带顶是由铅 6s 轨道和卤素 np 轨道构成的反键轨道, 导带底主要是由铅 6p 自旋轨道分裂形成的反键轨道<sup>[2-3]</sup>。

通过卤素组分调控即可改变其能带结构, 进而实现快速简单调节发光波长<sup>[4]</sup>。由于铅 6s 轨道与卤素 np 轨道构成的成键轨道处于价带之中, 成键轨道和反键轨道之间的缺陷态能级都处于价带中<sup>[5]</sup>, 不会产生大量非辐射复合的损失, 因此铅卤量子点具有高缺陷容忍度。进一步结合其激子发光机制, 胶体铅卤量子点由此表现出接近 100% 的荧光量子产率。

2014 年, 剑桥大学 Richard Firend 教授团队首次报道了室温下工作的铅卤化物 LED<sup>[6]</sup>, 由此开启了此后十年的迅猛发展。目前, 红、绿、蓝三基色铅卤化物 LED 的器件效率水平已经超过 25%<sup>[7-11]</sup>, 接近出光耦合的理论计算极限<sup>[12]</sup>。当外量子效率已经满足显示需求时, 铅卤化物 LED 工作寿命仍然严重制约着它的发展<sup>[13-16]</sup>。器件稳定性与发光材料自身的稳定性、缺陷捕获水平、载流子注入平衡度以及焦耳热等相关; 其中, 铅卤化物离子晶体特性加剧了稳定性的问题。较低的卤素空位形成能使得量子点表面空位极易产生, 虽然高缺陷容忍度特性使得铅卤化物量子点 LED 表现出极高的外量子效率, 但空位引发的离子迁移显著降低了器件寿命<sup>[17-18]</sup>。填补卤素空位, 并将卤素离子都限制在量子点发光层内以抑制电场下的离子迁移对量子点晶体结构的破坏, 是提升铅卤化物量子点 LED 稳定性的主要途径。在技术路线方面, 主要可分为表面原子重构和表面配体锚定策略。

## 2 量子点表面重构策略

### 2.1 表面刻蚀

由于铅卤量子点成核生长速率高, 其尺寸分布较宽, 表面易产生缺陷, 因此研究者提出通过表面刻蚀对量子点进行表面原子重构。这一策略指的是利用微量的刻蚀剂, 将量子点表面不完整的铅卤八面体结构分解去除, 使最终生长暴露的晶面呈现完美的长程有序晶格结构。可用的刻蚀剂种类可分为含卤素的无机酸和量子点的反溶剂。

笔者所在团队开发了精确控制氢碘酸刻蚀量子点策略, 以重构量子点表面长程有序结构。如图 1a 所示, 在热注入反应完成后降温至 100~120 °C 时, 将氢碘酸与冷却溶剂(如二甲苯或甲苯)一起注入反应溶液中对结晶完成的量子点进行表面刻蚀<sup>[11]</sup>。氢碘酸刻蚀后的量子点经原位荧光光谱与透射电镜表

征后可确认, 尺寸从 6.8 nm 减小至 5.4 nm, 对应波长蓝移至纯红光 642 nm。类似地, Bi 等<sup>[19]</sup>利用氢溴酸蚀刻表面结构不完整的八面体, 从而去除 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点表面的缺陷和过量的羧酸盐配体, 并实现 Pb<sup>2+</sup>和 Br<sup>-</sup>的精确配位。在此过程中, 依次引入十二烷基胺和苯乙胺, 以结合剩余的未配位位点, 并促进与量子点表面原有长链有机配体的原位交换, 从而在过程中获得具有低缺陷态密度的高质量稳定量子点, 实现了接近 100% 的光致发光量子产率。其他在量子点合成过程中发生反应产生强酸的试剂也可发挥相同的作用。Wang 等<sup>[20]</sup>报道了一种具有化学活性的溴三甲基硅烷来调节量子点尺寸和表面配体, 以实现量子点薄膜长程有序排列。溴三甲基硅烷溶于非极性溶剂, 并与亲核试剂(油胺配体)反应, 在溶液中生成氢溴酸, 从而刻蚀量子点表面, 溶解尺寸极小的量子点。进一步结合苯胺碘配体的原位协同钝化作用, 实现 CsPbI<sub>3</sub> 量子点薄膜排列紧密、均匀且无缺陷。这些薄膜具有高导电性 ( $4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ), 使其制备的红光量子点 LED 在 2.8 V 下具有 1000 cd/m<sup>2</sup> 的亮度, 外量子效率(EQE)超过 20%。该器件的 T<sub>90</sub> 寿命达到了 500 min。另一种表面重构试剂为量子点反溶剂。北京科技大学田建军教授团队设计了一种反溶剂刻蚀驱动的表面重构策略<sup>[21]</sup>。如图 1b 所示, 他们在提纯中使用了一种混合反溶剂溶液(异丙醇/甲酸甲酯), 并将配体碘化锌(ZnI<sub>2</sub>)和 1-十二烷基硫醇(1-DT)溶解于其中。混合反溶剂溶液用于溶解 CsPbI<sub>3</sub> 量子点的原始表面配体, 并去除表面不完整的[PbI<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>八面体结构, 从而促进了表面重构。而 1-DT 通过硫醇基团与 Pb<sup>2+</sup>之间的牢固配位作用稳定了[PbI<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>八面体结构; 而 ZnI<sub>2</sub> 钝化了提纯产生的卤素空位。基于该处理的红光量子点 LED 表现出最高 23.7% 的 EQE。该策略对混合卤素体系同样有效。Li 等<sup>[22]</sup>利用具有强结合作用的无机短链配体[钾硫氰酸盐(KSCN)和胍硫氰酸盐(GASCN)]在乙腈中的高溶解性, 对混合卤素 CsPb(Br/I)<sub>3</sub> 量子点进行表面重构。反溶剂乙腈通过与暴露的 Pb<sup>2+</sup>发生强配位作用温和地溶解表面多余的不完整八面体。同时, KSCN 和 GASCN 会牢固地钝化未配位的 Pb<sup>2+</sup>位点, 从而制备具有更高光效和导电性的量子点薄膜。由此制备的纯红光 LED 亮度超过 30 000 cd/m<sup>2</sup>, EQE 为 22.1%, 并且具有出色的光谱稳定性。

### 2.2 原位反应生长核壳结构

总结 III~V 族量子点经验可知, 核壳结构是一

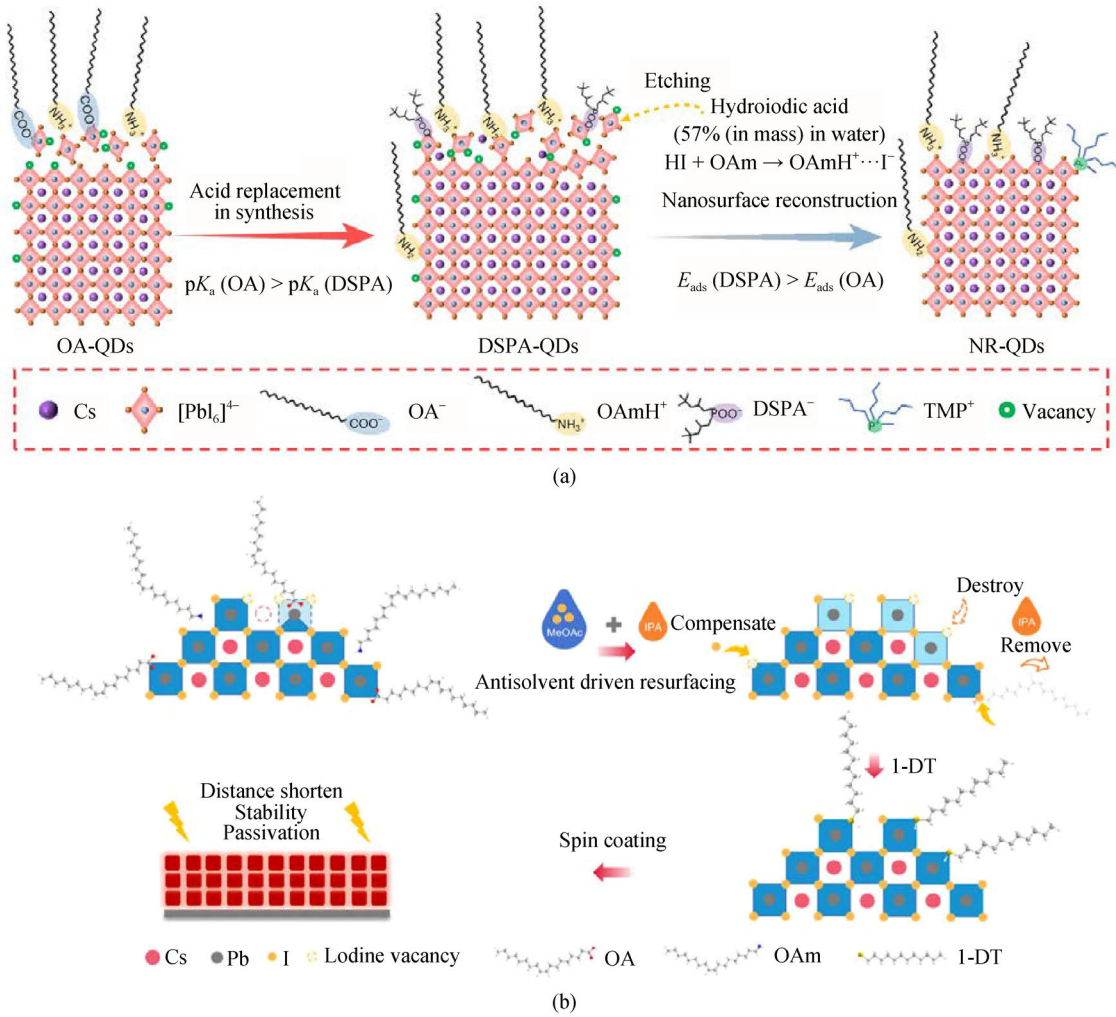


图 1 量子点表面刻蚀机制示意图(a)酸刻蚀<sup>[11]</sup>; (b)反溶剂刻蚀<sup>[21]</sup>

Fig. 1 Schematic diagram of the surface etching mechanism of quantum dots (a) Acid etching<sup>[11]</sup>; (b) Anti-solvent etching<sup>[21]</sup>

种能够减轻外部环境对核心结构影响的有效方法，有望增强铅卤量子点核心在面对湿度、氧气和热降解时的长期光学稳定性<sup>[23]</sup>。热注入合成是一种广泛使用的铅卤量子点合成工艺，采用了大量长烷基链的配体，即油酸和油胺。由于油胺、油酸的弱碱性和弱酸性，反应溶液中存在如图 2a(I)所示的动态平衡，其中，经过质子交换后的部分活化配体油酸根离子和油胺离子将与量子点的表面结合。这些结合于表面的配体钝化了量子点的表面缺陷，并使其不易发生团聚。但另一方面，它们还形成了一种有机隔绝层，使得其他配体难以靠近量子点表面来进行修饰改性。因此，笔者提出可以利用量子点合成时天然存在的配体动态平衡进行量子点表面原位反应生长核壳结构。

如图 2a(II)所示，在热注入过程的冷却阶段注入酰氯，与量子点表面的亲核配体发生反应，从而调节反应溶液中的配体平衡，并向胶体溶液中释放

Cl 离子<sup>[24]</sup>。如图 2b 的高分辨透射电子显微镜图像所示，少量 Cl 离子并未与 CsPbI<sub>3</sub> 量子点发生明显的离子交换，而是在量子点表面形成 PbCl<sub>x</sub> 壳层。这一壳层使 CsPbI<sub>3</sub> 量子点具有出色的光学性能和增强的稳定性，并去除了表面过量的绝缘配体，获得 EQE 为 26.1% 的纯红光 LED，且在高亮度下效率滚降得到改善。该工作为在铅卤量子点中构建载流子限域结构提供了一种可行的策略。Fan 等<sup>[25]</sup>创建了一种全新的双组分量子点 CsPbBr<sub>3</sub>@CsPbI<sub>3</sub>。首先通过热注入合成 CsPbI<sub>3</sub> 种子，向反应液中加入微量水使原本溶解的硅烷前体发生水解，在种子表面原位形成 SiO<sub>2</sub> 间隔层。继续注入 Br 前驱体促进晶体生长，即可获得具有 SiO<sub>2</sub> 间隔层的 CsPbBr<sub>3</sub>@CsPbI<sub>3</sub> 量子点。上海大学杨绪勇教授团队开发了更简易的合成策略，向 FAPbBr<sub>3</sub> 量子点反应液中继续投入 Cs 源与配体，原位生长形成 FAPbBr<sub>3</sub>/CsPbBr<sub>3</sub> 量子点<sup>[26]</sup>。中国科技大学姚宏斌教授团队通过辛胺与硫酸的酸

碱反应制备了可在非极性溶剂中溶解的辛酸硫酸盐,并在 CsPbI<sub>3-x</sub>Br<sub>x</sub> 表面构建了 PbSO<sub>4</sub> 壳层<sup>[27]</sup>。该壳层

使混合卤素量子点在紫外光、湿度或热处理条件下均能有效抑制相分离,表现出良好的光谱稳定性。

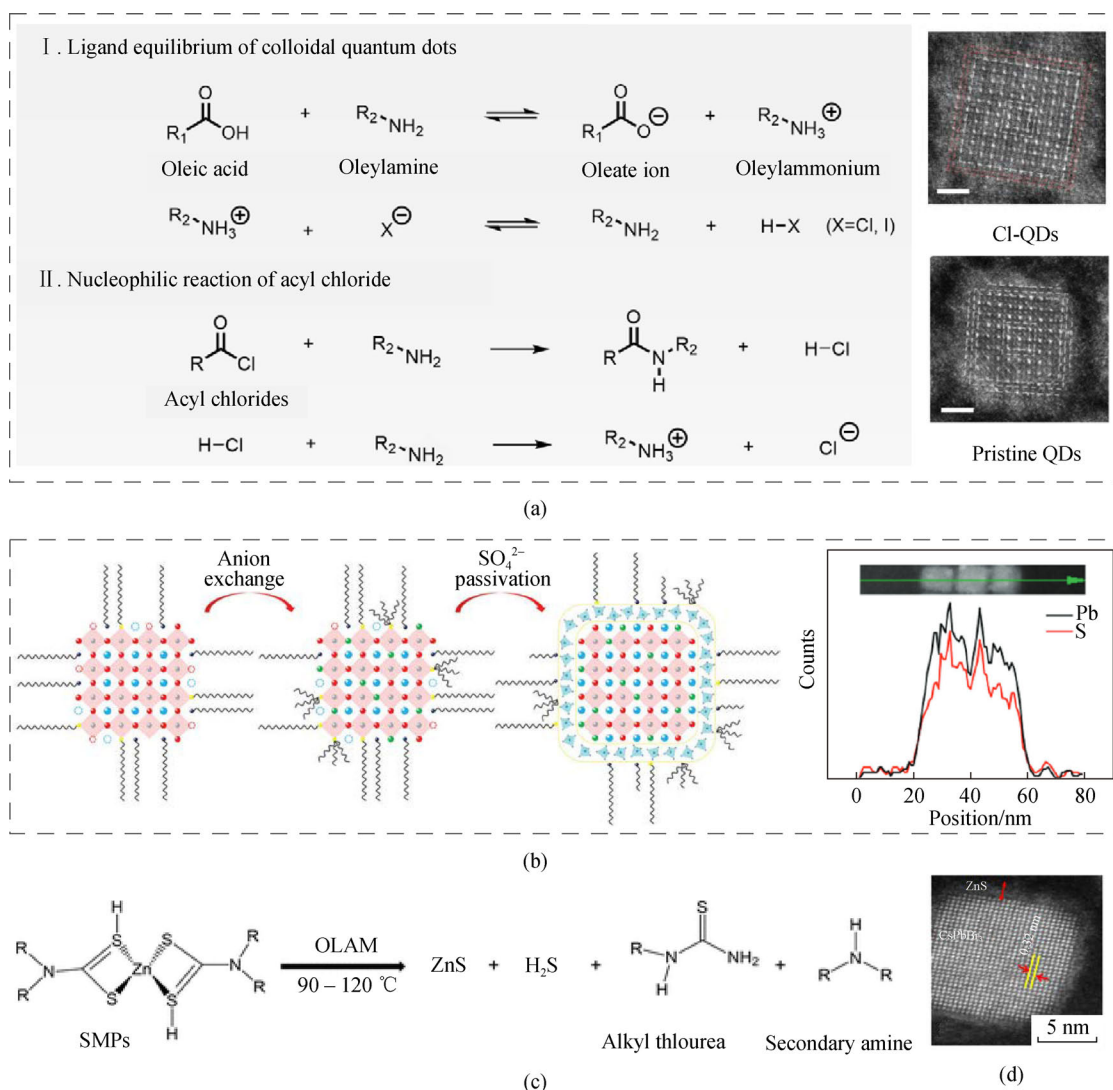


图 2 原位反应生长核壳结构(a)原位亲核反应机制及含 PbCl 壳层的 CsPbI<sub>3</sub> 量子点<sup>[24]</sup>; (b)含 PbSO<sub>4</sub> 壳层的 CsPbI<sub>3</sub> 量子点<sup>[27]</sup>; (c)原位释放 ZnS 壳层机制<sup>[29]</sup>; (d) CsPbBr<sub>3</sub>/ZnS 核壳结构<sup>[29]</sup>

Fig. 2 *In-situ* reaction for a core-shell structure (a) *In-situ* nucleophilic reaction mechanism and CsPbI<sub>3</sub> quantum dots with PbCl shell<sup>[24]</sup>; (b) CsPbI<sub>3</sub> quantum dots with PbSO<sub>4</sub> shell<sup>[27]</sup>; (c) *In-situ* release mechanism of ZnS shell<sup>[29]</sup>; (d) CsPbBr<sub>3</sub>/ZnS core-shell structure<sup>[29]</sup>

除了晶格匹配的 PbX<sub>x</sub> 壳层外,研究人员也尝试了异质壳层,如 ZnS 和 CdS 等。Ravi 等<sup>[28]</sup>将 ZnS 单分子前体溶解在非极性有机溶剂中,并注入预合成的 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点中,在 120 °C 释放形成 ZnS 壳层。Teku 等<sup>[29]</sup>进一步优化单分子前体结构,将 ZnS 释放温度降低至 90~120 °C,发生如图 2c 所示的反应。制备的 CsPbBr<sub>3</sub>/ZnS 核壳结构(图 2d)发射线宽降低至 16.4 nm,并表现出更好的光热稳定性。生长 CdS 壳层的反应温度相对于 ZnS 壳层更高,Tang 等<sup>[30]</sup>向结晶完毕的 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点反应液中于 150 °C 继续缓慢加入含有油酸镉和硫粉的前驱体溶液。在高

温下持续反应超过 20 min 后获得 CsPbBr<sub>3</sub>/CdS 核壳结构。立方相 CdS 量子点带隙约为 2.6 eV,而 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点带隙约为 2.4 eV,具有一定的量子限域效果,其俄歇复合速率降低,表现出更高的荧光量子产率。

### 2.3 原位反应生成配体钝化层

热注入合成中,油胺、油酸的动态平衡为原位反应提供了广阔的调节空间。除了 2.2 小节中所讨论的生长核壳结构外,利用这一动态平衡,通过原位反应引入强配位作用的配体与量子点表面结合是另一种广泛使用的有效策略。如图 3a 所示,笔者基

于热注入合成的 CsPbI<sub>3</sub> 量子点开发了一种原位反应生成多位点锚定配体<sup>[31]</sup>。将聚异丁烯马来酸酐(PIMA)投入量子点前驱体中, 马来酸酐能够与未被质子化的油胺—NH<sub>2</sub> 基团反应, 从而打开马来酸酐中原本的环结构, 生成羰基(C=O)、羧基(COO—)以及来自油胺的质子化胺基(—NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)。其中, 羧基与质子化胺基都能与铅卤量子点表面暴露的 Pb 离子进行配位, 将 PIMA 这一聚合物配体牢牢锁定包覆在 CsPbI<sub>3</sub> 量子点表面(图 3a)。该量子点薄膜具有极佳的光热稳定性, 且在高达 180 °C 时仍能保持稳定的立方相。将通过这一策略合成的 CsPbI<sub>3</sub> 和 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点通过热熔挤出工艺融入聚苯乙烯基质中, 制备了红、绿色扩散板, 覆盖色域面积达到了美国国家电视系统委员会标准的 130% 和 Rec. 2020 标准的 97%。类似地, 笔者以苯乙烯-N-苯基马来酰亚胺共聚合物(MS-NB)作为聚合物前驱体<sup>[32]</sup>。MS-NB 的五元内酰胺在高温可以被激活, 与—NH<sub>2</sub> 基团反应, 打开环并通过质子转移过程生成 2 个酰胺基(—CONHR), 与量子点表面产生强配位作用。所制备 CsPbI<sub>3</sub> 和 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点通过喷墨打印工艺制备得到的薄膜在高达 100 °C 的高温下仍能呈现近乎可逆的荧光, 且荧光量子产率接近 100%, 基本满足用于蓝光芯片上色转换膜的要求。除了引入共聚合物进行开环反应包覆量子点外, Xiao 等<sup>[33]</sup>向热注入体系中引入了 3-碘丙酸分子。利用其与油胺之间的双分子亲核取代反应, 将丰富的油胺分子转变为大量的两性离子配体和 I 阴离子, 其 S<sub>N</sub>2 反应过程

如图 3b 所示。这一原位的配体转化反应使得 CsPbI<sub>3</sub> 量子点表面得到较为完全的缺陷钝化, 制备的红光 LED 达到较高的 23.36%EQE 及 15 096 cd/m<sup>2</sup> 亮度。

近期, 研究人员还报道了一些基于光敏/热敏配体的研究进展, 通过将配体交联, 从而在量子点表面形成致密的配体网络, 提升量子点光电性能。郑州大学宋继中教授团队提出了一种使用 α-硫辛酸(LA)分子的多位点交联配体策略<sup>[34]</sup>。如图 3c 所示, LA 首先通过分子中的羧基与量子点表面结合, 然后在热驱动下通过断裂 LA 分子的二硫键进行原位交联反应。进一步通过羧基和硫原子与量子点表面结合, 形成了介于 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点之间的聚 LA 交联网络, 如图 3d 所示。这种经过 LA 交联处理的量子点在光学性能和稳定性方面有了显著的提升, 所制备的绿光 LED 器件 EQE 达到 25.6%, 且 100 cd/m<sup>2</sup> 下 T<sub>50</sub> 稳定性达到 1340 h。Lu 等<sup>[35]</sup>则引入了一种二硫醇基多功能可交联配体, 以同时提升喷墨打印的铅卤量子点 LED 器件性能和稳定性。首先, 二硫醇基配体由于其高黏度和表面张力, 有效改善了量子点墨水的流变特性; 其次, 二硫醇(—SH)基团与 Pb<sup>2+</sup> 结合, 对量子点表面进行有效钝化; 更重要的是, 二硫醇基配体与原有配体油酸的烯基部分在 254 nm 紫外光照射下发生自由基介导的硫醇-烯炔“点击反应”。光照促进—SH 基团形成硫醇自由基, 随后攻击油酸中的 C=C 键, 形成共价 C—S(硫醚)键, 最终形成一个坚固的交联网络, 显著提高了薄膜的结构稳定性。

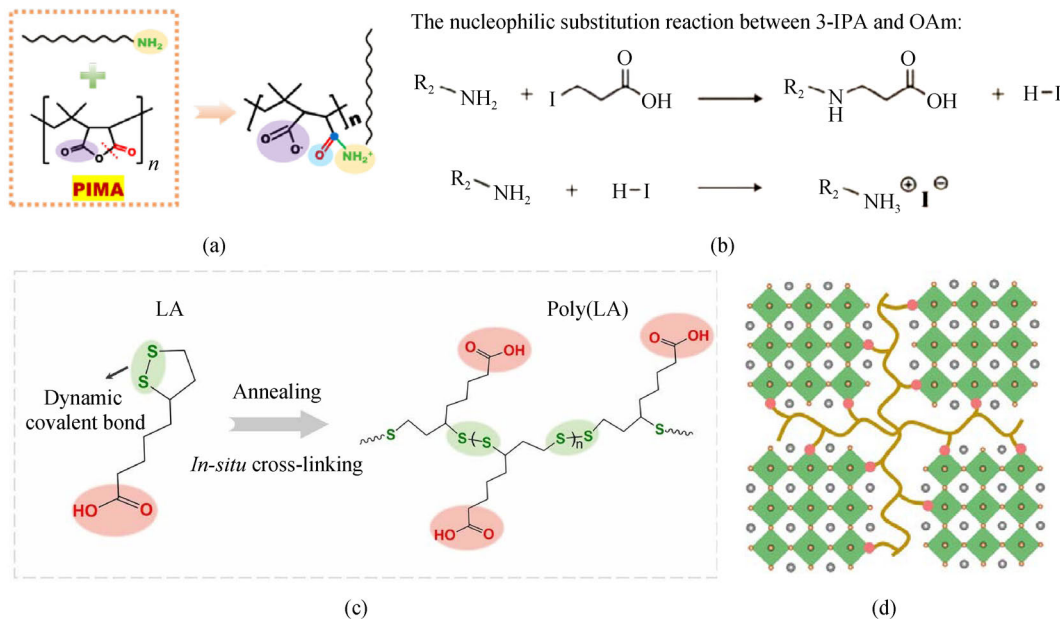


图 3 原位反应生成配体钝化层(a)PIMA 开环反应<sup>[31]</sup>; (b)3-碘丙酸与油胺 S<sub>N</sub>2 反应机制<sup>[33]</sup>; (c, d)LA 分子交联机制<sup>[34]</sup>  
 Fig. 3 *In-situ* reaction for a ligand passivation layer (a) PIMA ring-opening reaction<sup>[31]</sup>; (b) S<sub>N</sub>2 reaction mechanism of 3-iodopropanoic acid with oleic acid<sup>[33]</sup>; (c, d) The cross-linking mechanism of LA<sup>[34]</sup>

## 2.4 量子点薄膜原位处理

在之前的章节中, 分析总结了量子点在溶液相中采用的一些表面重构策略。将这些光电性能优异的量子点应用于 LED 制备时, 需要将其通过溶液工艺, 如旋涂, 制备成薄膜。而在实际操作中, 要获得“无缺陷”的铅卤量子点薄膜仍有一定挑战。其原因在于, 量子点表面配体在旋涂等薄膜沉积工艺中由于溶剂的挥发不可避免地会解离掉落<sup>[36]</sup>, 产生新的卤素空位缺陷。而成膜后由于缺乏配体保护, 量子点极易受溶剂破坏, 因此很难对产生空位的固态量子点薄膜进行处理。有研究者通过蒸镀超薄钝化层来修复量子点薄膜的上下表面, 对于光学性能有一定提升效果<sup>[37,38]</sup>, 但很难处理到量子点薄膜晶粒间的表面空位。基于这一挑战和以往工作中的经验, 笔者提出针对铅卤量子点薄膜进行单颗粒原位处理<sup>[39]</sup>。如图 4a 左所示, 将类卤素阴离子  $\text{BF}_4^-$  溶解于弱极性的反溶剂(如乙酸乙酯等)中, 在薄膜沉积过程中利用湿润的溶剂微环境, 通过其与卤素原子相近的离子半径实现其与暴露的铅原子的快速强力配位, 实现单颗粒量子点表面的完全钝化。该原位处理策略将量子点薄膜的绝对荧光量子产率从 48% 提升至约 80%(图 4a 中), 接近胶体量子点溶液

的初始值(约 92%), 证明  $\text{BF}_4^-$  在原位处理中填补了绝大部分产生的卤素空位。相比之下, 在  $\text{CsPbBr}_3$  量子点溶液中使用配体进行后处理并不能有效提升薄膜的光学性能(图 4a 右)。该工作证明量子点薄膜沉积过程中原位处理的可行性和有效性。要想获得具有高荧光量子产率的量子点薄膜, 必须在薄膜沉积过程中通过  $\text{BF}_4^-$  原位处理才能及时填充实时产生的卤素空位。

最近, 清华大学马冬昕团队合成了能溶于量子点反溶剂的三氮氧磷(TNPO)分子, 在空气中进行了量子点薄膜的原位处理<sup>[40]</sup>。如前文 2.1 小节中所述, 反溶剂能够去除量子点表面部分长链配体。TNPO 中  $\text{P}=\text{O}$  基团与 3 个萘基相连, 具有强极性、高电子密度的结构特点, 能够作为电子供体与暴露的  $\text{Pb}^{2+}$  配位。此外, 高度共轭的萘环能够进一步降低带隙、增强导电性, 并提供一定程度的疏水性, 使得量子点薄膜具有一定程度的抗水氧能力(图 4b)。基于这一量子点薄膜制备的 LED 器件在初始亮度为  $190 \text{ mW}\cdot\text{sr}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  时寿命为 1073 h, 展示了其在实际应用中巨大的潜力。这一可空气处理的界面重建策略也可适用于喷墨打印制备的铅卤量子点薄膜。

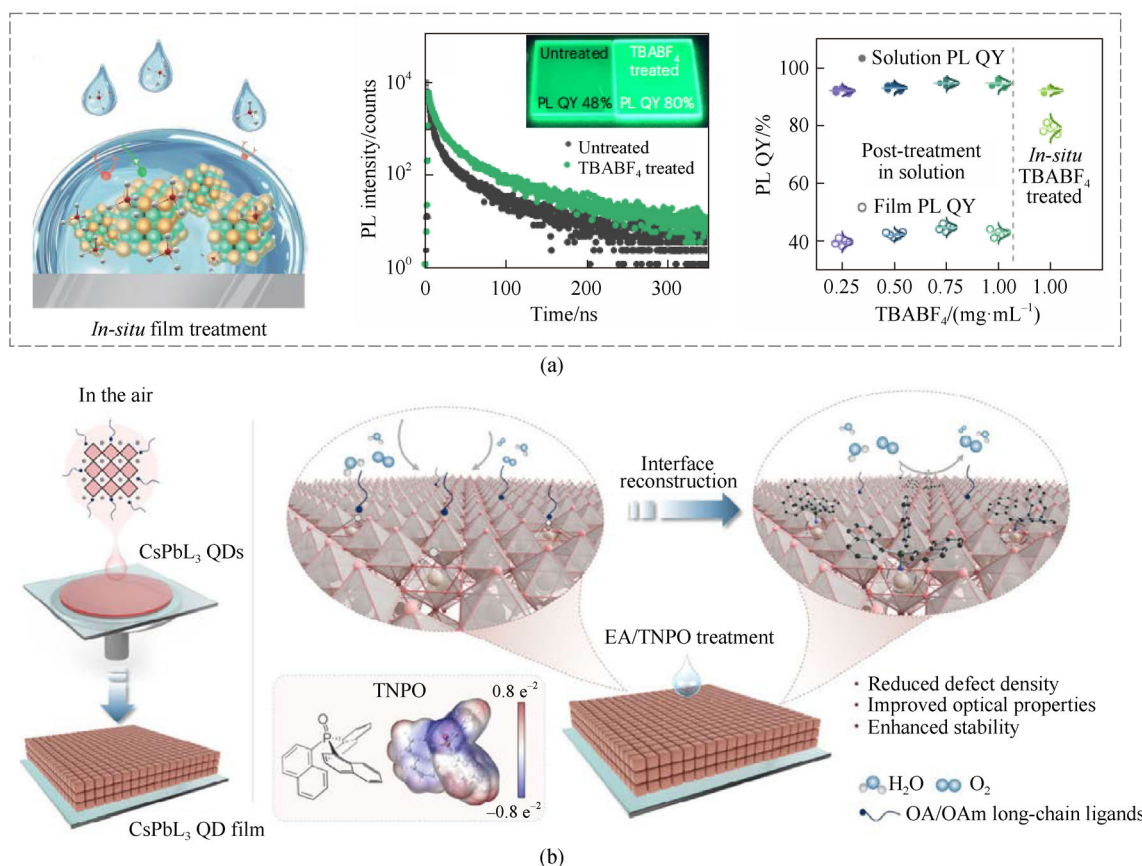


图 4 量子点薄膜原位处理(a) $\text{BF}_4^-$ 原位处理<sup>[39]</sup>; (b)空气中 TNPO 原位处理<sup>[40]</sup>

Fig. 4 *In-situ* treatment of quantum dot films (a)  $\text{BF}_4^-$ <sup>[39]</sup>; (b) TNPO in air<sup>[40]</sup>

### 3 表面锚定配体的选用原则

在之前的章节中，所讨论的量子点表面重构策略着重于阐述如何去除量子点表面不完整的铅卤八面体，以及如何通过原位反应引入壳层、钝化层等重新构建一个坚固、完整的量子点表面晶体结构。在这一章节中，将针对铅卤量子点的应用领域，即电致发光与 LED 器件制备方面，对表面配体的选择与应用进行详细的分析总结。

#### 3.1 适用于电致发光的量子点配体

在阐述量子点配体的选取原则前，首先要明确一个问题：什么样的量子点表面状态适用于电子发光？南京理工大学曾海波、李晓明教授团队于 2019 年开发了一种无胺化合策略<sup>[41]</sup>。他们使用十二烷基苯磺酸作为唯一的酸性配体，无须胺相关配体即可轻松实现高达 90% 的高荧光量子产率，并且在经过 8 次提纯循环、超过 5 个月的储存以及高通量光照射后仍能保持良好状态。这表明苯磺酸类配体在铅卤量子点表面的超强配位能力与较高的配体密度。然而，这一类量子点虽然具有极佳光学性能和稳定性，其电致发光效率却并不尽如人意<sup>[42]</sup>。研究者通过改变提纯次数来控制表面配体密度，发现配

体过多导致量子点薄膜的载流子注入和输运能力较差；而配体不足则导致量子点表面缺陷多，影响其光学性能和胶体稳定性<sup>[43]</sup>。由于溶液中，配体在量子点表面处于动态结合的状态，配体密度的减少不会破坏胶体稳定性，一定量的表面配体即可维持量子点在溶液中的稳定状态。也就是说，并不是配体密度高、光学性能佳的铅卤量子点就一定能够制备高性能的 LED 器件，最终表现出的器件性能取决于量子点薄膜电荷注入与光学性能的综合状态。基于这些经验结果，笔者认识到想要制备高性能的铅卤量子点 LED 器件，首先要保证载流子能够顺畅地注入发光层，在此基础上进行光学性能的提升。通过控制配体添加量和提纯等实验操作的调控，将配体密度控制在合适范围内可以实现载流子的顺畅注入，但这一过程将不可避免地损失一部分薄膜光学性能。

进一步地，笔者提出了一种适用于电致发光过程的“理想”铅卤量子点表面<sup>[44]</sup>：它具有优异的晶体质量，表面的卤素空位被完全填充，同时表面配体密度处于既能保持量子点胶体稳定性，又能保证载流子顺畅注入的平衡状态。笔者提出通过配体与原位处理协同构筑理想表面的调控策略。如图 5a 所示，

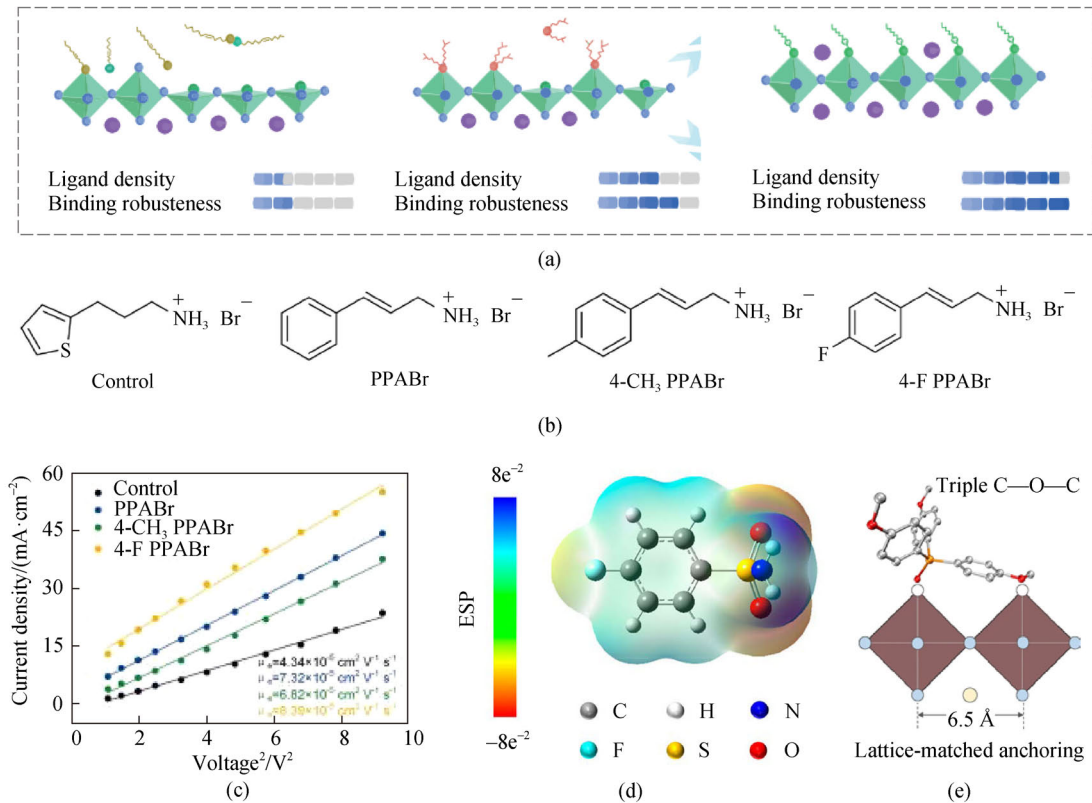


图 5 配体选择原则(a)合成阶段配体与量子点表面结合<sup>[44]</sup>；(b, c)短链共轭配体及取代基设计<sup>[46]</sup>；(d)磺酰胺配体电子云分布<sup>[47]</sup>；(e)晶格匹配配体<sup>[51]</sup>

Fig. 5 Ligand selection (a) Ligand attachment to the quantum dot surface during the synthesis stage<sup>[44]</sup>; (b, c) Design of short-chain conjugated ligands and substituents<sup>[46]</sup>; (d) Electron cloud distribution of sulfonamide ligands<sup>[47]</sup>; (e) Lattice-matched ligands<sup>[51]</sup>

首先在合成阶段选用适宜配体。以典型的热注入合成体系为例, 存在油胺、油酸的酸碱平衡与质子化反应平衡, 其中有机酸电离出的氢离子浓度会影响平衡, 选用不同酸性的有机酸配体可以调节质子化平衡。酸配体与铅的配位强度取决于两者间电子云的轨道重叠度, 随着配体酸性不断增强(如磺酸>磷酸>羧酸), 质子化平衡向右移动, 激活了更多酸根离子进行配位。在合成过程中选用强酸性配体可以得到光学性能优异且稳定的量子点, 但其表面高密度的绝缘烷基链却会阻挡载流子注入, 且较强的配位减小了后续表面处理的可能性。仅靠合成时的配体很难完全满足电致发光的需求, 因此选用适宜酸性的配体, 保证量子点的光学性能与稳定性的同时尽可能降低烷基链密度, 结合后续原位处理获得“理想”的钙钛矿量子点薄膜。

对于不同分子结构配体的选择, 理论计算表明<sup>[45]</sup>, 基于铅卤化物较好的载流子迁移能力, 载流子能够顺畅地进入铅卤量子点内部, 同时它们又可以在量子点表面参与化学反应、进行迁移以及复合。而当配体分子结构或空间位阻较大时, 配体-配体相互作用将会变得更明显, 从而影响配体在量子点表面的结合和载流子传输。因此, 对于高配体密度的铅卤量子点体系, 首先考虑配体结构中含有  $\pi$  电子共轭集团, 进一步通过向  $\pi$  共轭体系引入吸电子或供电子的取代基来微调配体的电子能级, 从而提升量子点表面的载流子传输特性。Zhao 等<sup>[46]</sup>开发了一系列基于 3-苯基-2-丙烯-1-胺溴化物(PPABr)的短链共轭配体, 并比较了不同取代基修饰对铅卤量子点 LED 性能的影响, 如图 5b 所示。在引入共轭配体后, 空穴迁移率和电子迁移率均显著提高, 如图 5c 所示, 4-CH<sub>3</sub> PPABr 使量子点薄膜空穴迁移率提高到了  $9.36 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 4-F PPABr 使得电子迁移率提升至  $8.39 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。这些共轭配体通过其取代基在整个分子主链上的离域电子云分布, 能够有效地调节铅卤量子点的载流子传输, 促进更高效的载流子传输路径形成和导电性增强。Feng 等<sup>[47]</sup>也报道了  $p-\pi$  共轭配体 4-氟苯磺酰胺(4-FBSA)锚定的 CsPb(Br/I)<sub>3</sub> 量子点所制备的高亮度和长寿命的纯红光量子点 LED。如图 5d 所示, 该配体中苯环  $\pi$  电子云与磺酰胺  $p$  型电子云形成  $p-\pi$  共轭体系, 并且含氟取代基的强电负性原子削弱了磺酰胺中氮原子接受外来质子的能力, 使得 4-FBSA 在存在质子的环境中仍能够作为 L 型配体, 从而与量子点表面形成强配位。所得 LED 器件表现出  $21\,590 \text{ cd/m}^2$

的高亮度纯红光、21.8%的峰值 EQE 以及 11.7 h 的工作寿命, 在运行过程中几乎没有光谱偏移和展宽。

除了苯环外, 具有吡唑、吡啶、噻吩等芳香环共轭结构的配体同样对铅卤量子点 LED 器件的 EQE 和亮度有较为显著的提升作用。清华大学马冬昕教授提出一种分子诱导的熟化调控策略, 利用双齿分子 2-(1H-吡唑-1-基)吡啶(PZPY)提升量子点的光电性能<sup>[48]</sup>。其芳香环的电子密度向 N 原子偏移, 使得 N 倾向于利用未参与共轭的孤对电子与 Pb<sup>2+</sup>配位。由于吡唑环的小尺寸和 C—N 键赋予其良好的分子柔性, PZPY 可通过结构扭转与量子点表面的 Pb<sup>2+</sup>配位结合。这一共轭配体增强了量子点的导电性, 器件表现出更高的电流密度: 在 6.0 V 下的最大辐射亮度达  $43\,691 \text{ mW} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ , 远高于对照组器件的  $9\,752 \text{ mW} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ , 最优器件实现了 26.0%的 EQE。浙江工业大学潘军教授、李静副研究员创新性地引入 2-噻吩磺酰胺(2-ThSA)这一短链多功能配体, 并通过三重协同效应实现突破<sup>[49]</sup>: 2-ThSA 配体通过多配位位点与量子点表面紧密结合, 表现出优于原始配体的结合能力, 并显著提升铅卤量子点的稳定性; 2-ThSA 有效填补量子点表面缺陷态, 将荧光量子产率(PLQY)提升至近 100%; 2-ThSA 配体中噻吩共轭结构促进电荷传输并调控能带结构, 突破传统长链绝缘配体对电学性能的限制。LED 器件展现出较低的启亮电压(2.5 V)与较低的效率滚降(在  $1000 \text{ cd/m}^2$  的亮度下 EQE 仍然保持在 15.0%), 同时峰值 EQE 达 28.73%, 为目前铅卤量子点纯红光 LED 中较高水平; 并具有极大的大面积器件潜力: 有效发光面积  $64 \text{ mm}^2$  的器件 EQE 仍保持在 20%以上。

除了对共轭体系与取代基的研究外, 研究人员目前对于配体中与量子点表面配位基团的选择大多为氧化磷(P=O)、氧化硫(S=O)、羧酸(C=O)等<sup>[50]</sup>。这些配位基团与表面未配位的 Pb<sup>2+</sup>之间有很强的相互作用, 从而阻止了离子在电场中的迁移。但大部分已报道的配体分子通常只有 1 个配位基团用于结合位点。因此, 清华大学段炼、马冬昕团队设计合成了一种与铅卤量子点晶格匹配的锚定分子——三(4-甲氧基苯基)氧化膦酸酯(TMeOPPO-p), 用于钝化多点缺陷并稳定晶格<sup>[51]</sup>。如图 5e 所示, TMeOPPO-p 中的电子供体 P=O 和—OCH<sub>3</sub> 基团都能够与未配位的 Pb<sup>2+</sup>极强地相互作用, 且两基团中氧原子的原子间距为  $6.5 \text{ \AA}$ , 这与 CsPbI<sub>3</sub> 量子点的晶格间距(同

样为 6.5 Å)十分匹配,从而提供了多位点锚定相互作用。所制备的量子点 LED 在近红外 693 nm 处的 EQE 高达 27%,效率滚降明显改善,且工作寿命超过 23 000 h。这项工作为表面配体设计与选取原则提供了更进一步的思路。

### 3.2 配体补偿策略

在量子点表面配体的选取与修饰中,配体交换是一种常用的引入新表面配体的方法。简单来说,是将铅卤量子点表面原有配体,如油胺、油酸,通过弱极性溶剂进行洗涤去除,如异丙醇、乙酸乙酯、乙酸甲酯等,再次添加新的配体。通常引入的新配体种类多为四元铵或三烷基磺基化铵阳离子,它们能够代替质子化油胺对铅卤量子点表面的 A 位空缺进行填补,具有更强结合力的同时避免与油酸盐或表面卤离子发生质子交换而导致配体脱落<sup>[52, 53]</sup>。此外,十二烷基二甲基铵卤化物(DDAX)也是一种非常常见的配体,其卤离子和铵基都能够与表面卤素进行结合和 A 位空位填补<sup>[54]</sup>。然而如前文中提及,这些配体中较长的烷基链会影响量子点表面的载流子传输与复合,尤其是对于 LED 器件的效率滚降和长期稳定性具有一定的威胁。并且这一配体交换过程具有更多的提纯环节,增加了量子点裸露表面暴

露于水氧分子的风险。此外,由于较短的封端配体,如卤化盐类等<sup>[55–57]</sup>,在非极性溶剂(如己烷和甲苯)中溶解度低且反应性差,因此无法通过常规的配体交换过程将其引入到量子点表面。而使用能够溶解它们的强极性溶剂,如二甲亚砜等,会极大地破坏铅卤量子点的晶格结构。

为了进一步突破这一配体修饰的困境,研究人员提出了配体补偿策略。概括地说,配体补偿策略是筛选、设计可在量子点良溶剂中溶解的配体,并将其直接锚定至量子点表面。这一策略简化了表面处理过程,并避免了反复提纯洗涤带来的量子点表面晶格损伤。此外,相比于交换配体从量子点不良溶剂进入良溶剂,补偿配体在良溶剂中直接锚定具有更高的配位效率。北京航空航天大学张晓亮团队提出,通过二甲基丁基胺(DMBA)和乙基溴(EtBr)发生如图 6a 所示的亲核取代反应(SN)能够在相对非极性溶剂中生成短链季铵溴盐——二甲基乙基丁基溴化铵(DMEBAB),从而有效地将其引入铅卤量子点表面<sup>[58]</sup>。光谱和对照表征证实,反应产生这一两性离子后,量子点表面缺陷的钝化效果最佳。基于此制备的绿光量子点 LED 器件绿光最大亮度可超过 110 000 cd/m<sup>2</sup>。

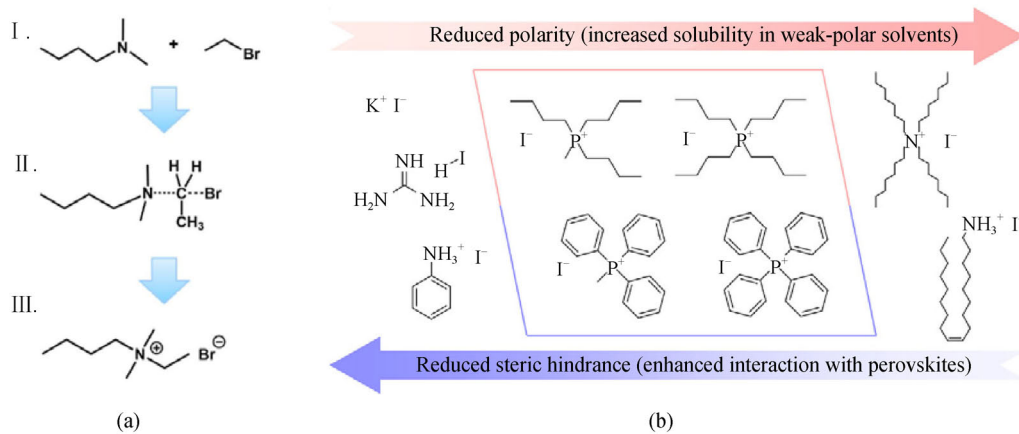


图 6 配体补偿策略(a)短链两性离子<sup>[58]</sup>; (b)碘化磷配体的溶解性与位阻比较<sup>[60]</sup>

Fig. 6 Ligand compensation strategy (a) Short-chain amphoteric ions<sup>[58]</sup>; (b) Comparison of the solubility and steric hindrance of phosphonium ligands<sup>[60]</sup>

此外,福州大学李福山教授团队报道了一种在非极性溶剂氯苯中具有良好溶解性的离子液体类配体,1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐([BMIM]OTF)<sup>[59]</sup>。将其添加到铅溴化物前驱体溶液中,由于带正电的 N<sup>+</sup>可以与 Br<sup>-</sup>进行配位,[BMIM]<sup>+</sup>可以与[PbBr<sub>3</sub>]<sup>-</sup>八面体结合形成复合物。同时,[BMIM]<sup>+</sup>的咪唑环具有的空间位阻效应可以延迟 Cs<sup>+</sup>与 [PbBr<sub>3</sub>]<sup>-</sup>八面体的后续结合,并减缓成核过程,从而促进量子点的

结晶性增强和尺寸增长。由此带来的相对低比表面积减弱了空位缺陷对量子点光电性能的影响。此外,[BMIM]OTF 与量子点表面的紧密配位能够大幅抑制表面缺陷。

近期的工作中,笔者继续深入研究了一系列带有短链疏水取代基的四元碘化磷类配体的表现<sup>[60]</sup>。讨论了表面配体补偿策略的主要挑战包括:1) 制备在非极性溶剂中的均匀配体溶液;2) 选择同时具备

导电取代基和与铅卤量子点有结合位点的配体。发现甲苯和氯仿是实现表面补偿策略的理想溶剂, 它们能够有效溶解配体, 同时在整个过程中保持量子点晶体结构的完整性。在这一前提下, 选出如图 6b 所示的 4 种碘化磷类配体。其选择基于 3 个关键优势: 1) 兼具填充卤素空位和作为结合配体的双重钝化功能, 凭借其固有的有机碘化物特性发挥作用; 2) 基于完全配位的  $P^+$  中心, 具有抗酸诱导质子化的结构稳定性; 3) 在弱极性溶剂中的溶解度(取决于高分子对称性和疏水取代基)与电导率(取决于短烷基链和共轭芳香系统)之比达到最佳平衡。此外, 与结构类似的铵盐相比, 碘化磷在弱极性溶剂中的溶解度更高。也考察了不同取代基的碘化磷配体的卤素空位钝化效率。具体而言, 季磷配体中的甲基和丁基取代基的小空间位阻, 增强  $P^+$  的电正性, 从而增强了配体与钙钛矿的结合力, 这在溶液处理过程

中更好地保持表面晶格完整性。相比之下, 苯基取代的碘化磷由于其更刚性庞大的结构限制了表面配位, 再加上  $\pi$  电子的离域化, 削弱了  $P^+$  的正电荷, 导致其在量子点晶体表面的静电稳定性较弱。基于以上认识, 实现了 EQE 为 28.8%、亚带隙开启电压为 1.75 V, 以及在  $100 \text{ cd/m}^2$  亮度下半衰期为 70 h 的纯红光 LED 制备, 该结果阐明了配体的空间位阻因素与补偿效应之间的关系, 为软晶格铅卤量子点配体的分子设计提供了设计原则。类似地, 郑州大学宋继中等引入三正辛基磷(TOP)这一液体多支链有机磷配体<sup>[61]</sup>, 将铅卤量子点的 LED 性能提升至 EQE 达 24.7%, 以及初始亮度为  $100 \text{ cd/m}^2$  时工作寿命高达 182 h。

#### 4 单色有源驱动 LED 显示

本章节中将展示基于铅卤化物薄膜及铅卤量子点制备的有源驱动 LED 显示阵列。如图 7a、图 7b

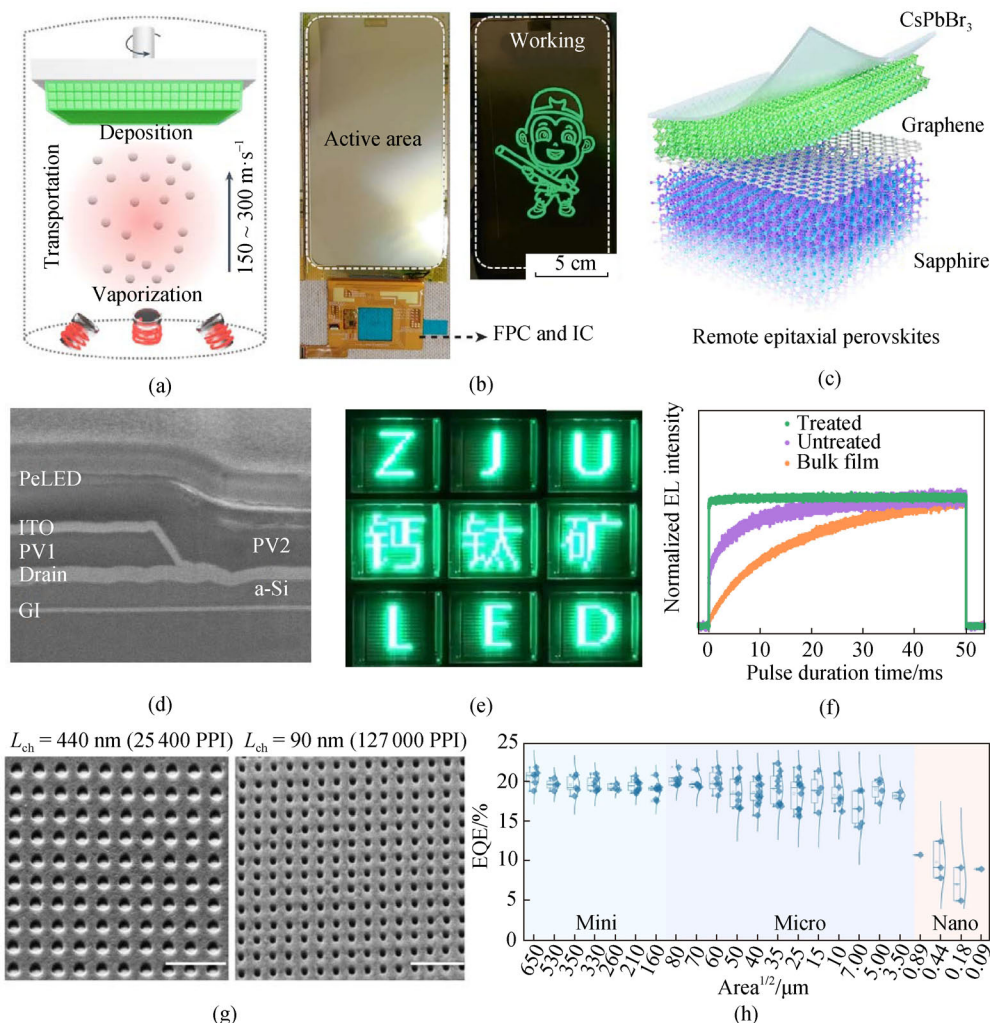


图 7 有源驱动 LED 显示(a, b)热蒸发制备 6.67 英寸显示阵列<sup>[62]</sup>; (c)远程外延生长制备微米级像素阵列<sup>[64]</sup>; (d~f)溶液工艺制备微秒级响应的显示阵列<sup>[39]</sup>; (g~h)微米至纳米尺度下的铅卤 LED<sup>[73]</sup>

Fig. 7 Active-matrix LED display (a, b) 6.67-inch display array prepared by thermal evaporation<sup>[62]</sup>; (c) micron-sized pixel arrays by remote epitaxial growth<sup>[64]</sup>; (d~f) microsecond response display array prepared by solution process<sup>[39]</sup>; (g~h) lead halide LEDs at the micron to nanometer scale<sup>[73]</sup>

所示, 华中科技大学唐江教授团队开发了配体辅助的三元热蒸镀方法制备绿光钙钛矿 LED<sup>[62]</sup>, 配体的添加使原型器件的 EQE 达到 16.8%。研究团队在此基础上制备了 CsPbBr<sub>3</sub> 绿光有源矩阵显示阵列, 用的商业化 TFT 背板来自面板厂商华星光电, 大小为 6.67 英寸, 分辨率为 1080×2400。商业化有机 LED 与 TFT 衬底的集成即通过热蒸发工艺, 制备的钙钛矿 CsPbBr<sub>3</sub> 像素化薄膜与 TFT 背板中的像素区精准匹配, 通过驱动电路可以进行图像与视频的显示。研究团队以相同工艺制备 CsPbBr<sub>x</sub>Cl<sub>3-x</sub> 蓝光钙钛矿有源矩阵显示阵列, 发光波长为 475 nm, 原型器件效率达到 2.47%<sup>[63]</sup>。

中科院理化研究所吴雨辰研究员团队于近期报道了由远程外延结晶制备铅卤化物薄膜, 并构建微型 LED 显示阵列<sup>[64]</sup>。研究人员采用石墨烯中间层和 (001) 取向的蓝宝石衬底来实现铅卤化物的远程外延生长。由于晶格偏差较小, 铅卤化物能够以无晶界薄膜的形式在蓝宝石上进行外延生长。引入石墨烯中间层后, 外延相互作用仍得以保持。经过外延生长后的铅卤化物薄膜可通过一个简单且快速的释放过程从衬底上剥离下来, 这得益于石墨烯中间层减弱了外延层与衬底之间的结合力。制备的发光薄膜可以快速集成到微型 LED 中, 并在发光层上制备光刻胶图案来构建小尺寸像素, 而无须对铅卤化物薄膜进行直接刻蚀。该类器件 EQE 最高可达 16.7%, 亮度高达 400 000 cd/m<sup>2</sup>, 具有最小像素尺寸低至 4 μm 的高显示分辨率。外延生长铅卤化物薄膜具有独特优势, 如抑制缺陷密度、载流子的快速传输、稳定的表面、均匀发光和光学平整度。并且, 外延生长的薄膜可以与 TFT 快速方便地集成, 为有源驱动显示面板的一体化集成提供了新的技术路径。

在溶液工艺方面, 基于 2.4 小节中所述的量子点薄膜原位处理工艺, 将完全钝化的红、绿、蓝三色量子点薄膜通过溶液工艺与 TFT 阵列背板集成, 如图 7d 所示。图 7e 为 16×16 绿光 CsPbBr<sub>3</sub> 显示阵列点亮全部像素点的效果, 256 个像素点像素完整, 亮度均匀, 像素点间没有串扰, 证明量子点溶液工艺及原位处理方法在大面积 TFT 背板上的结合具有可行性。并且, 经过 BF<sub>4</sub> 处理的量子点器件在 EQE 上提升到较高水平(红光 22.7%, 绿光 23.3%, 蓝光 18.1%)。此外, 该处理方法对铅卤量子点 LED 响应时间具有显著的提升, 响应时间是有源显示芯片除 EQE 以外另一个十分重要的性能指标。具体而言, 响应时间通过测量 LED 器件在脉冲方波下的瞬态

电致发光强度进行衡量, 一般将施加脉冲方波电压后器件达到稳定亮度的 90%所需的时间定义为响应时间。铅卤化物 LED 的典型瞬态电致发光图像可分为两个阶段<sup>[65-68]</sup>: 第 1 阶段是初始的亮度快速上升, 由于铅卤化物材料具有较高的载流子迁移率和几十纳秒的辐射复合寿命, 因此施加脉冲电压后几微秒内器件即可发生载流子辐射复合; 第 2 阶段是随后的亮度持续上升, 通常需要几十毫秒才能达到稳定强度, 这来源于铅卤化物离子晶体的本征特性——晶格内的可移动离子在外加电场下产生了离子迁移。持续的离子迁移逐渐改变了内建电场的强度而影响载流子复合, 而离子迁移和内建电场强度达到平衡和稳定状态至少需要几十毫秒, 由此导致铅卤化物 LED 响应时间长<sup>[69,70]</sup>。图 7f 中可见, 在连续脉冲电压作用下, 经 BF<sub>4</sub> 处理的显示阵列始终表现出相同的快速响应时间。以上实验结果说明单颗粒水平的原位处理基本填充了量子点薄膜在沉积时产生的空位, 有效抑制离子迁移, 使其能够在高电场强度下和持续脉冲电压下保持快速响应。此外, 持续几十毫秒的电致发光亮度上升过程会导致显示频率下亮度的巨大损失, 并给亮度控制带来困难<sup>[71,72]</sup>, 不利于铅卤量子点材料在高刷新率有源矩阵显示面板的实际应用。进一步地, 福州大学李福山团队巧妙地将高分辨化和减少器件 RC(R: 电阻; C: 电容)响应时间联系在了一起<sup>[59]</sup>。通过在 ITO 基底上构建蜂窝状的图案化 PMMA 功能层, 器件被分割成若干发光尺寸 1.3 μm 的“小器件”, 在实现图案化发光的同时还有效减少了器件的电容, 最终实现了分辨率和效率分别为 9072 PPI 和 15.79%并且具有纳秒级响应的超高分辨率铅卤量子点 LED 的制备, 展示了这一策略在有源驱动显示中的应用前景。

最近, 浙江大学狄大卫教授团队报道了基于铅卤化物的超小尺寸 LED<sup>[73]</sup>。通过一种区域限制制备策略, 实现了具有从数百 μm 到约 90 nm 像素长度的微型和纳米铅卤化物 LED(图 7g), 这一尺寸下的铅卤化物 LED 在像素边界处的非辐射损失均较小。如图 7h 所示, 其所制备的近红外和绿光波长的微型铅卤化物 LED, 平均 EQE 在较大的像素尺寸范围内(3.5~650.0 μm)均保持在 20%左右, 表现出在尺寸缩小时性能下降最小。最小的像素尺寸可低至约 90 nm, 这也是目前报道的最小尺寸的 LED, 表现出最高的像素密度: 每英寸 127 000 个像素(PPI)。将这一策略与商用 TFT 阵列相结合, 制备了微型有源驱动显示面板, 能够显示复杂的图像和视频片段。这

一工作充分展示了微纳米型铅卤化物 LED 作为下一代新型显示技术的强大优势, 其具有前所未有的小尺寸特性和可扩展性。本文将上述成果中的显示关键性能指标总结在表 1 中, 以直观呈现铅

卤量子点有源驱动 LED 的整体发展水平。总体来说, 对于铅卤量子点与有源驱动 LED 的集成研究虽已取得了较大的突破进展, 但仍处于初期探索阶段。

表 1 基于铅卤化物制备的有源驱动 LED 器件性能  
Table 1 Device performance of active-matrix LED based on lead halide emitters

Emitter	Wavelength/nm	EQE/%	Maximum luminance	Lifetime	Pixel size/ $\mu\text{m}$	Pixel density (PPI)	Ref.
CsPbBr <sub>3</sub>	523	16.70	10 000 cd/m <sup>2</sup>	78 min @1600 cd/m <sup>2</sup>		394	[62]
CsPbBr <sub>x</sub> Cl <sub>3-x</sub>	475	2.47	~120 cd/m <sup>2</sup>	132 s @100 cd/m <sup>2</sup>		394	[63]
CsPbBr <sub>3</sub>	~520	16.70	~400 000 cd/m <sup>2</sup>	9.5 h @1000 cd/m <sup>2</sup>	200.00	230	[64]
CsPbBr <sub>3</sub>	517	23.50	~100 000 cd/m <sup>2</sup>	~10 h @100 cd/m <sup>2</sup>	650.00×380.00	30	[39]
CsPbBr <sub>3</sub>	520	15.79%	171 547 cd/m <sup>2</sup>	74.4 h @100 cd/m <sup>2</sup>		9072	[72]
FA <sub>0.5</sub> Cs <sub>0.5</sub> PbI <sub>x</sub> Br <sub>3-x</sub>	793	20.20	~245 mW·sr <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup>		650.00	19	[73]
		19.90	~355 mW·sr <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup>		80.00	158	
		20.70	~475 mW·sr <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup>		10.00	1270	
		15.50			0.89	12 700	
		8.90	~200 mW·sr <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup>		0.09	127 000	
(FA/GA/Cs)PbBr <sub>3</sub>	528	21.80	~700 000 cd/m <sup>2</sup>		650.00	19	[73]
		21.90	~500 000 cd/m <sup>2</sup>		80.00	158	
		21.10	~250 000 cd/m <sup>2</sup>		10.00	1270	
		10.80			0.89	12 700	
		9.00	~7000 cd/m <sup>2</sup>		0.09	127 000	

## 5 总结与展望

本文总结了量子点表面重构的多种策略, 讨论了应用于电致发光的量子点表面及配体选用与设计原则, 最后展示了目前铅卤化物及其量子点与有源驱动阵列集成方面的最新研究进展。要继续推动实现高效的全彩有源驱动 LED, 下一步关键的阶段性目标是突破针对铅卤量子点的像素化技术, 从而实现红绿蓝三色同时集成至有源驱动 TFT 背板。这其中存在诸多科学与技术问题需要解决。比如, 在像素化过程中如何保证铅卤量子点薄膜的形貌与光电性能不受破坏; 高分辨率的需求代表着成千上万的像素点排列十分紧密, 这对像素化技术的精确定位提出了很高的要求; 此外, 由于卤素离子极易发生离子交换, 如何避免像素点间的离子交换而导致的颜色串扰问题也是必须要解决的技术难题。

将铅卤量子点的 LED 与柔性衬底结合可以拓宽显示技术的应用场景, 如折叠显示、医疗传感、电子皮肤等。胶体量子点的晶体尺寸在柔性可折叠显示中具备天然的优势。但柔性显示对柔性衬底的要求较高, 需要考虑导电性、透光率、弯曲拉伸等

机械性能, 此外柔性衬底与 TFT 阵列和 LED 的器件集成工艺也需要进一步大量研究。在近眼显示技术方面, 目前主要的核心元件是 Micro LED, 但一方面巨量转移存在技术困难, 另一方面实现全彩需要色转换, 增加了结构复杂性, 采用全彩量子点 LED 显示阵列是另一种解决方式。近眼显示要求显示中心区域的 LED 阵列能够达到极高分辨率、较高亮度, 对目前溶液工艺的像素化技术提出了更高的要求, 同时也要求量子点 LED 在高亮度下保持稳定的高效率。上述应用开发为微尺寸钙钛矿 LED 的性能提升与显示阵列集成提供了机会。

### 参考文献:

- [1] MANSER J S, CHRISTIANS J A, KAMAT P V. Intriguing optoelectronic properties of metal halide perovskites[J]. Chem Rev, 2016, 116(21): 12956–13008.
- [2] BRANDT R E, STEVANOVIĆ V, GINLEY D S, et al. Identifying defect-tolerant semiconductors with high minority-carrier lifetimes: Beyond hybrid lead halide perovskites[J]. MRS Commun, 2015, 5(2): 265–275.
- [3] BRANDT R E, POINDEXTER J R, GORAI P, et al. Searching for “defect-tolerant” photovoltaic materials: Combined theoretical and experimental screening[J]. Chem Mater, 2017, 29(11): 4667–4674.

- [4] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites ( $\text{CsPbX}_3$ , X = Cl, Br, and I): Novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut[J]. *Nano Lett*, 2015, 15(6): 3692–3696.
- [5] KOVALENKO M V, PROTESESCU L, BODNARCHUK M I. Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals[J]. *Science*, 2017, 358(6364): 745–750.
- [6] TAN Z K, MOGHADDAM R S, LAI M L, et al. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite[J]. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9(9): 687–692.
- [7] YUAN S, DAI L J, SUN Y Q, et al. Efficient blue electroluminescence from reduced-dimensional perovskites[J]. *Nat Photonics*, 2024, 18(5): 425–431.
- [8] NONG Y Y, YAO J S, LI J Q, et al. Boosting external quantum efficiency of blue perovskite QLEDs exceeding 23% by trifluoroacetate passivation and mixed hole transportation design[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(27): 2402325.
- [9] SUN S Q, TAI J W, HE W, et al. Enhancing light outcoupling efficiency via anisotropic low refractive index electron transporting materials for efficient perovskite light-emitting diodes[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(24): 2400421.
- [10] LI M M, YANG Y G, KUANG Z Y, et al. Acceleration of radiative recombination for efficient perovskite LEDs[J]. *Nature*, 2024, 630(8017): 631–635.
- [11] LI H J, FENG Y F, ZHU M Y, et al. Nanosurface-reconstructed perovskite for highly efficient and stable active-matrix light-emitting diode display[J]. *Nat Nanotechnol*, 2024, 19(5): 638–645.
- [12] ZHAO B D, VASILOPOULOU M, FAKHARUDDIN A, et al. Light management for perovskite light-emitting diodes[J]. *Nat Nanotechnol*, 2023, 18(9): 981–992.
- [13] BI C H, YAO Z W, HU J C, et al. Suppressing auger recombination of perovskite quantum dots for efficient pure-blue-light-emitting diodes[J]. *ACS Energy Lett*, 2023, 8(1): 731–739.
- [14] GUO B B, LAI R C, JIANG S J, et al. Ultrastable near-infrared perovskite light-emitting diodes[J]. *Nat Photonics*, 2022, 16(9): 637–643.
- [15] ZHENG Z Y, REN Z W, ZHOU X, et al. Stable and efficient pure-red perovskite light-emitting diodes[J]. *Adv Mater*, 2026, 38(4): e15053.
- [16] MA D X, LIN K B, DONG Y T, et al. Distribution control enables efficient reduced-dimensional perovskite LEDs[J]. *Nature*, 2021, 599(7886): 594–598.
- [17] PRAKASAM V, TORDERA D, BOLINK H J, et al. Degradation mechanisms in organic lead halide perovskite light-emitting diodes[J]. *Adv Opt Mater*, 2019, 7(22): 1900902.
- [18] HAN B N, YUAN S C, CAI B, et al. Green perovskite light-emitting diodes with 200 hours stability and 16% efficiency: Cross-linking strategy and mechanism[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(26): 2011003.
- [19] BI C H, YAO Z W, SUN X J, et al. Perovskite quantum dots with ultralow trap density by acid etching-driven ligand exchange for high luminance and stable pure-blue light-emitting diodes[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(15): 2006722.
- [20] WANG Y K, WAN H Y, TEALE S, et al. Long-range order enabled stability in quantum dot light-emitting diodes[J]. *Nature*, 2024, 629(8012): 586–591.
- [21] ZHANG L, CHEN X, ZHANG M G, et al. Antisolvent etching-driven surface reconstruction of perovskite quantum dots enabling efficient light-emitting diodes[J]. *ACS Energy Lett*, 2025, 10(9): 4518–4526.
- [22] LI M J, LIU R R, WANG X, et al. Enhancing pure red perovskite LEDs via *In-Situ* etching and pseudohalide passivation of mixed halide quantum dots[J]. *Appl Mater Today*, 2025, 46: 102896.
- [23] WANG S J, JIA G H, XIANG C Y. Development and opportunities of perovskite core-shell structures and encapsulation materials for micro-LED display applications[J]. *Adv Opt Mater*, 2025, 13(31): e01734.
- [24] FENG Y F, LI H J, ZHU M Y, et al. Nucleophilic reaction-enabled chloride modification on  $\text{CsPbI}_3$  quantum dots for pure red light-emitting diodes with efficiency exceeding 26%[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63(11): e202318777.
- [25] FAN X T, WANG S L, YANG X, et al. Brightened bicomponent perovskite nanocomposite based on Förster resonance energy transfer for micro-LED displays[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(30): 2300834.
- [26] ZHANG C X, WANG S, LI X M, et al. Core/shell perovskite nanocrystals: Synthesis of highly efficient and environmentally stable  $\text{FAPbBr}_3/\text{CsPbBr}_3$  for LED applications[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(31): 1910582.
- [27] RU X C, YANG J N, JING G, et al. Robust sulfate anion passivation for efficient and spectrally stable pure-red  $\text{CsPbI}_{3-x}\text{Br}_x$  nanocrystal light-emitting diodes[J]. *Adv Opt Mater*, 2023, 11(20): 2300606.
- [28] RAVI V K, SAIKIA S, YADAV S, et al.  $\text{CsPbBr}_3/\text{ZnS}$  core/shell type nanocrystals for enhancing luminescence lifetime and water stability[J]. *ACS Energy Lett*, 2020, 5(6): 1794–1796.
- [29] TEKU J A, LEE N, TAYLOR D A, et al. Highly stable  $\text{CsPbBr}_3$  perovskite quantum dots with ZnS shells from single-molecule precursors for optoelectronic devices[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2024, 7(17): 20034–20045.
- [30] TANG X S, YANG J, LI S Q, et al. Single halide perovskite/semiconductor core/shell quantum dots with ultrastability and nonblinking properties[J]. *Adv Sci*, 2019, 6(18): 1900412.
- [31] LI H J, GAO Y, YING X J, et al. *In-situ* reacted multiple-anchoring ligands to produce highly photo-thermal resistant  $\text{CsPbI}_3$  quantum dots for display backlights[J]. *Chem Eng J*, 2023, 454: 140038.
- [32] LONG Z S, LI H J, CAO Q L, et al. Large-scale synthesis of perovskite quantum dots and their application to inkjet-printed highly stable microarray[J]. *Small*, 2025, 21(15): 2410935.
- [33] XIAO S H, WANG J X, MEI X Y, et al. *In situ* zwitterionic ligands consolidated surface matrix of perovskite quantum dots for efficient red LEDs[J]. *Adv Funct Mater*, 2026, 36(4): e14309.
- [34] XU Y Z, GUO W C, YAO J S, et al. Multisite cross-linked ligand suppressing ion migration for efficient and stable  $\text{CsPbBr}_3$  perovskite quantum dot-based light-emitting diodes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64(20): e202422823.
- [35] LU W L, WU Y F, LI X S, et al. Multifunctional dithiol crosslinking additive enables highly efficient and stable inkjet-printed perovskite quantum dot light-emitting diodes[J]. *Adv Mater*, 2026, 38(4): e15555.
- [36] DE ROO J, IBÁÑEZ M, GEIREGAT P, et al. Highly dynamic ligand binding and light absorption coefficient of cesium lead bromide perovskite nanocrystals[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(2): 2071–2081.
- [37] XU L M, LI J H, CAI B, et al. A bilateral interfacial passivation strategy promoting efficiency and stability of perovskite quantum dot light-emitting diodes[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 3902.
- [38] WANG H R, GONG X W, ZHAO D W, et al. A multi-functional molecular modifier enabling efficient large-area perovskite light-emitting diodes[J]. *Joule*, 2020, 4(9): 1977–1987.
- [39] GAO Y, LI H J, DAI X L, et al. Microsecond-response perovskite light-emitting diodes for active-matrix displays[J]. *Nat Electron*, 2024, 7(6): 487–496.

- [40] CHENG Y Z, CHEN J W, WU S, et al. Air-processed perovskites enabled by an interface-reconstruction strategy for high-performance light-emitting diodes[J]. *Nano Lett*, 2025, 25(15): 6192–6199.
- [41] YANG D D, LI X M, ZHOU W H, et al. CsPbBr<sub>3</sub> quantum dots 2.0: Benzenesulfonic acid equivalent ligand awakens complete purification[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(30): 1900767.
- [42] LIU Y, LI Y L, HU X D, et al. Ligands for CsPbBr<sub>3</sub> perovskite quantum dots: The stronger the better?[J]. *Chem Eng J*, 2023, 453: 139904.
- [43] LI J H, XU L M, WANG T, et al. 50-fold EQE improvement up to 6.27% of solution-processed all-inorganic perovskite CsPbBr<sub>3</sub> QLEDs via surface ligand density control[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(5): 1603885.
- [44] GAO Y, FENG Y F, YE Z Z, et al. Surface regulation of perovskite nanocrystals for electroluminescence[J]. *Innov Mater*, 2024, 2(1): 100057.
- [45] STIPPELL E, MORA PEREZ C, FAVATE N, et al. Computational screening of ligands for enhanced interactions between lead halide perovskite quantum dots[J]. *J Phys Chem Lett*, 2025, 16(23): 5666–5673.
- [46] ZHAO C J, ZHU C R, XU Z Y, et al. Boosting carrier transport via functionalized short-chain conjugated ligands enables efficient green perovskite quantum dot light-emitting diodes[J]. *Chem Eng J*, 2024, 501: 157596.
- [47] FENG Y F, ZHU M Y, CAO Q L, et al. P- $\pi$  conjugated L-type ligand for pure-red perovskite light-emitting diodes[J]. *ACS Energy Lett*, 2024, 9(3): 1125–1132.
- [48] CHEN J W, CHEN S L, LIU X Y, et al. Molecule-induced ripening control in perovskite quantum dots for efficient and stable light-emitting diodes[J]. *Sci Adv*, 2025, 11(11): eads7159.
- [49] LI J, HU X F, FENG Y F, et al. Highly efficient pure red light-emitting diodes enabled by multifunctional ligand-coordinated CsPbI<sub>3</sub> quantum dots[J]. *Nano Energy*, 2025, 140: 111055.
- [50] NENON D, PRESSLER K, KANG J, et al. Design principles for trap-free CsPbX<sub>3</sub> nanocrystals: Enumerating and eliminating surface halide vacancies with softer lewis bases[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(50): 17760–17772.
- [51] CHEN J W, LIU X Y, CAI B, et al. Lattice-matched molecular-anchor design for high-performance perovskite quantum dot light-emitting diodes[J]. *Nat Commun*, 2025, 16(1): 8201.
- [52] PAN J, SARMAH S P, MURALI B, et al. Air-stable surface-passivated perovskite quantum dots for ultra-robust, single- and two-photon-induced amplified spontaneous emission[J]. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6(24): 5027–5033.
- [53] PAN J, QUAN L N, ZHAO Y B, et al. Highly efficient perovskite-quantum-dot light-emitting diodes by surface engineering[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(39): 8718–8725.
- [54] RAVI V K, SANTRA P K, JOSHI N, et al. Origin of the substitution mechanism for the binding of organic ligands on the surface of CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocubes[J]. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8(20): 4988–4994.
- [55] DI STASIO F, CHRISTODOULOU S, HUO N J, et al. Near-unity photoluminescence quantum yield in CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystal solid-state films via postsynthesis treatment with lead bromide[J]. *Chem Mater*, 2017, 29(18): 7663–7667.
- [56] LI F, LIU Y, WANG H L, et al. Postsynthetic surface trap removal of CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, or I) quantum dots via a ZnX<sub>2</sub>/hexane solution toward an enhanced luminescence quantum yield[J]. *Chem Mater*, 2018, 30(23): 8546–8554.
- [57] BODNARCHUK M, BOEHME S C, TEN BRINCK S, et al. Rationalizing and controlling the surface structure and electronic passivation of cesium lead halide nanocrystals[J]. *ACS Energy Lett*, 2019, 4(1): 63–74.
- [58] MEI X Y, WANG J X, ZHANG X Y, et al. *In situ* ligand compensation of perovskite quantum dots for efficient light-emitting diodes[J]. *ACS Energy Lett*, 2023, 8(10): 4386–4396.
- [59] ZHANG Q K, YANG K Y, LUO C Y, et al. Nanosecond response perovskite quantum dot light-emitting diodes with ultra-high resolution for active display application[J]. *Light Sci Appl*, 2025, 14(1): 285.
- [60] FENG Y, HE Y, ZHU M, et al. Surface compensation principles of soft-lattice nanocrystals toward high-performance electroluminescence[J]. *Adv Mater*, 2025, 37(43): e10886.
- [61] WANG J D, LI M Y, FAN W X, et al. Ligand compensation enabling efficient and stable exciton recombination in perovskite QDs for high-performance QLEDs[J]. *Appl Phys Rev*, 2024, 11(3): 031405.
- [62] LI J H, DU P P, GUO Q X, et al. Efficient all-thermally evaporated perovskite light-emitting diodes for active-matrix displays[J]. *Nat Photonics*, 2023, 17(5): 435–441.
- [63] ZHU J X, LI J H, HUANG Y L, et al. All-thermally evaporated blue perovskite light-emitting diodes for active matrix displays[J]. *Small Meth*, 2024, 8(1): 2300712.
- [64] YUAN M, FENG J G, LI H, et al. Remote epitaxial crystalline perovskites for ultrahigh-resolution micro-LED displays[J]. *Nat Nanotechnol*, 2025, 20(3): 381–387.
- [65] XU M M, PENG Q M, ZOU W, et al. A transient-electroluminescence study on perovskite light-emitting diodes[J]. *Appl Phys Lett*, 2019, 115(4): 041102.
- [66] KUMAWAT N K, TRESS W, GAO F. Mobile ions determine the luminescence yield of perovskite light-emitting diodes under pulsed operation[J]. *Nat Commun*, 2021, 12: 4899.
- [67] TSAI C L, LU Y C, CHIANG S E, et al. Bright and fast-response perovskite light-emitting diodes with an ICBA: Modified-C<sub>60</sub> nanocomposite electrical confinement layer[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(6): 4061–4068.
- [68] KIM Y H, PARK J, KIM S, et al. Exploiting the full advantages of colloidal perovskite nanocrystals for large-area efficient light-emitting diodes[J]. *Nat Nanotechnol*, 2022, 17(6): 590–597.
- [69] DONG Q, MENDES J, LEI L, et al. Understanding the role of ion migration in the operation of perovskite light-emitting diodes by transient measurements[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(43): 48845–48853.
- [70] ELKHOULY K, GEHLHAAR R, GENOE J, et al. Perovskite light emitting diode characteristics: The effects of electroluminescence transient and hysteresis[J]. *Adv Opt Mater*, 2020, 8(23): 2000941.
- [71] CHANG M K, PYUN Y J, NAM H. P-43: Finely programmable pulse width shift register for luminance control of AMOLED displays[J]. *SID Symp Dig Tech Pap*, 2022, 53(1): 1212–1214.
- [72] KIM L J, JUNG S, KIM H J, et al. Image quality enhancement in variable-refresh-rate AMOLED displays using a variable initial voltage compensation scheme[J]. *Sci Rep*, 2022, 12: 5977.
- [73] LIAN Y X, WANG Y X, YUAN Y C, et al. Downscaling micro- and nano-perovskite LEDs[J]. *Nature*, 2025, 640(8057): 62–68.

#### 作者贡献声明：

戴兴良：提出研究方向、设计论文框架、修改论文；

高贇：文献收集与整理分析、绘制图表、论文撰写；

叶志镇：完善论文框架，修订论文。

## Surface Reconstruction of Quantum Dots and Its Application in Active-Matrix Display

GAO Yun, YE Zhizhen, DAI Xingliang

(School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

### Extended Abstract

The active-matrix light-emitting diodes (LEDs) array is a main development direction of the next-generation display technology, which requires high efficiency, wide color gamut, high contrast, high resolution, fast response, and cost-effectiveness. Perovskite CsPbX<sub>3</sub> nanocrystals emerge as promising candidates, offering tunable emission wavelength, remarkable photoluminescence quantum yields, cost-competitiveness, and integration with diverse solution-based pixilation methods. Based on these unique properties from lead halide perovskite and nanomaterials, CsPbX<sub>3</sub> nanocrystals demonstrate a formidable potential for active-matrix LEDs. However, the integration of perovskite LEDs with active-matrix remains a challenge. The efficiencies of both red and green perovskite LED have exceeded 28%, approaching the theoretical limit of light out-coupling efficiency for planar LED. The existing efficiency of sky-blue perovskite LED reaches 20%, while the efficiency of pure-blue perovskite LED is still lagging. Thus, improving the efficiency of pure-blue perovskite LED becomes imperative to realize full-color display. In addition, the slow electroluminescence response time caused by ion migration in perovskite under an electric field is also a critical issue, which is a limiting factor for the development of high-refresh-rate active-matrix display using perovskite LEDs.

To enhance the device performance of red, green and blue quantum dot LEDs, it is crucial to control the surface structure at the nanoscale of metal halide quantum dots. Previous extensive studies carried out on the atomic composition of the surface, the types and coordination modes of surface ligands, ligand density and developed various surface reconstruction strategies and ligand application paradigms to improve the quality of metal halide quantum dot crystals and the integrity of the surface lattice. This review systematically demonstrates recent research achievements, summaries the principles and ligand functions of different reconstruction strategies, and represents single-color demo of quantum dot LEDs integrated with active-matrix, providing a reference for the further development of full-color active-matrix displays based on metal halide quantum dots.

**Summary and Aspects** In this review, we summary various strategies for surface reconstruction of quantum dots, discuss the selection and design principles of surface and ligands for quantum dots applied in electroluminescence, and finally represent recent research progress in the integration of lead halide and its quantum dots with active-matrix displays. To further promote the realization of efficient full-color active drive LEDs, a key interim goal in the next step is to break through the pixelization technology for lead halide quantum dots, thereby achieving the integration of red, green, and blue colors onto the active-matrix TFT backplane simultaneously. Many scientific and technical issues need to be solved in this process. For instance, how to ensure that the morphology and photoelectric performance of the lead halide quantum dot film are not damaged during pixelization. The need for high resolution means that thousands of pixel points should be arranged very closely, having high requirements for the precise positioning of pixelization technology. In addition, avoiding color crosstalk caused by ion exchange between pixel points is also a technical problem that must be solved due to the easy ion exchange of halogen ions.

**Keywords** quantum dots; metal halides; light-emitting diodes; new display; active-matrix