超高亮度、空气稳定型量子点发光二极管的循环温度依赖性能行为研究

Saeedeh Mokarian Zanjani、Sadra Sadeghi、Afshin Shahalizad、Majid Pahlevani*

S. Mokarian Zanjani 博士、S. Sadeghi 博士、M. Pahlevani 教授*

加拿大安大略省金斯顿市皇后大学电气与计算机工程系，邮编 K7L 3N6

A. Shahalizad 博士*

Genoptic LED Inc.，加拿大阿尔伯塔省卡尔加里，T2C 5C3， 加拿大

*电子邮箱：majid.pahlevani@queensu.ca

关键词：量子点、量子点发光二极管、空气稳定性、热稳定性、溶液加工、固态照明

摘要

量子点发光二极管（QLED）的耐氧稳定性和热稳定性，是这些器件在严苛环境条件下实际应用的重要因素。在本文中，我们展示了采用全溶液法制备的琥珀色量子点发光二极管，其外量子效率（EQE）为 >14%，效率滚降（衰减）几乎可以忽略不计，峰值亮度达到 >600,000 cd/m^2, ，这一亮度对于在环境空气条件下制备的量子点发光二极管而言前所未有。我们在 5 步降温/升温循环中，研究了器件在 -10℃ 至 85℃ 温度范围内的效率和亮度水平。与文献中先前报道的研究不同，我们在相对较高的亮度水平下开展实验，以满足户外照明应用的需求。结果表明，器件性能在零下温度（-10℃）时略有提升，在极高温度（85℃）时略有下降，证明其具有可接受的热稳定性。总体而言，在实验不确定度范围内，器件性能参数在整个温度范围内没有显著变化。有趣的是，返回室温后，器件效率参数恢复至初始值。性能变化与不同温度下电荷传输特性的变化以及激发的辐射/非辐射激子弛豫动力学有关。作为对该主题先前研究的补充，本研究有望阐明实现耐氧稳定、超高亮度且无滚降量子点发光二极管的潜在可行性，并推动固态照明应用的进一步研究。

1. 引言

量子点发光二极管（QLED）凭借其卓越的光电性能，适用于各种电子器件，因此受到学术界和产业界的广泛关注。[1-7]例如，QLED 的外量子效率（EQE）、[8-11]亮度[12,13]和工作寿命[14-17]如今已达到商用量子点显示器的标准。[18] 另一方面，得益于采用精心设计的梯度多壳层结构的发光胶体量子点（QDs），QLED 在高亮度下的 EQE 滚降（效率衰减）可忽略不计，[19] 这或可使其应用于户外照明、投影显示和光疗。[19-21]然而，由于工作稳定性、储存稳定性以及

效率滚降等问题，适用于固态照明系统的可靠高亮度 QLED 距离商业化仍有很大差距。[21]

在这一背景下，对于户外 LED 照明系统而言，在严苛环境条件（即极高/低温度和高湿度）下保持高亮度及效率的热稳定性是一项关键因素。采用先进的薄膜封装方法，可以确保器件在高湿度（例如 85 RH）下免受氧气和水分侵害，[22]但 LED 系统的热稳定性取决于功能性电荷传输层中内在及经调控的电荷传输特性[23]，也取决于发光层（EML）中的激子弛豫动力学。此前已有多项研究报道了有机 LED（OLED）、[24-26]钙钛矿 LED、[27,28]以及量子点发光二极管[29-31]的温度依赖性电致发光（EL）性能。例如，本研究关注的相关工作中，M. Zhang等人考察了其红色量子点发光二极管在 120–300 K 温度范围内的光致发光（PL）和电致发光性能，但未在高于室温（RT）的温度下进行实验。[31] 作者报告称，随着温度从零下升至室温，电流密度增加，开启电压降低。J. Yun等人的一项研究考察了其反置胶体 Cd 基量子点发光二极管在 100–400 K 下的电流密度-电压（J-V）特性，但未报告效率参数。[29] Biswas等人采用热辅助方法，提高其胶体 CuInS 基黄色量子点发光二极管的 EQE 和电流效率（LE）。[30] 这些作者发现，在溅射 ZnO ETL 时提高衬底温度，器件的电荷注入性能会得到改善，从而提升效率。 近期， Sue等人提出，量子点发光二极管中通常观察到的上转换电致发光（即低于带隙能量时开启的电致发光），其根本原因是热辅助电荷注入；他们通过让器件处于较宽的温度范围内对此进行了研究。然而，这些作者仅在较小的电压范围内（开启电压附近）开展实验，显然未研究高亮度下的温度依赖性。[32]此外需要指出的是，即使未暴露于外部高温或低温环境，量子点发光二极管在高亮度下的工作温度通常也会超过室温，这是因为较大的电流流经器件并产生焦耳热。[33-35] 因此，妥善的热管理对于高亮度量子点发光二极管的长期运行稳定性至关重要。

本文报道了采用溶液法制备、可在空气中稳定工作的琥珀色量子点发光二极管（电致发光峰位于 600 nm），其发射线宽极窄，并研究了其热诱导光电行为。我们的器件具有超过 14% 的高最大 EQE，并在 12 V 下达到 624000 cd/m^2 的最高亮度；这一表现对于在环境空气条件下制备的量子点发光二极管而言前所未有（例如，参见参考文献 [36]）[37]。我们通过在 -10˚C 至 85˚C 的宽温度范围内对器件进行多次冷却/加热循环，实验研究了温度依赖的效率参数和亮度。与文献中此前发表的一些结果不同，[29]器件加热至85˚C 后未观察到失效。具体而言，我们按顺序让器件经历五步热循环：从 RT1 开始，冷却至 -10˚C，回到 RT2，加热至 85˚C，最后回到 RT3。与室温相比，结果显示，在 -10˚C 时效率略有提高，而在 85˚C 时效率略有降低（图 1 ）。然而，在实验不确定度范围内，器件整体效率几乎保持不变。变化最大的是亮度，其受施加温度的影响显著。不同温度下的电荷传输特性也发生变化：低温时开启电压升高，高温时则降低。此外，我们还记录了不同温度下量子点薄膜的 PL 光谱，以区分光学效应和电学效应。特别是，在 PL 和 EL 中均清晰观察到发射峰位和强度随温度变化而产生的光谱位移。本研究为实现可在空气中稳定工作、热稳定且高效的量子点发光二极管提供了见解；这类器件有望适用于实际户外照明和显示应用。

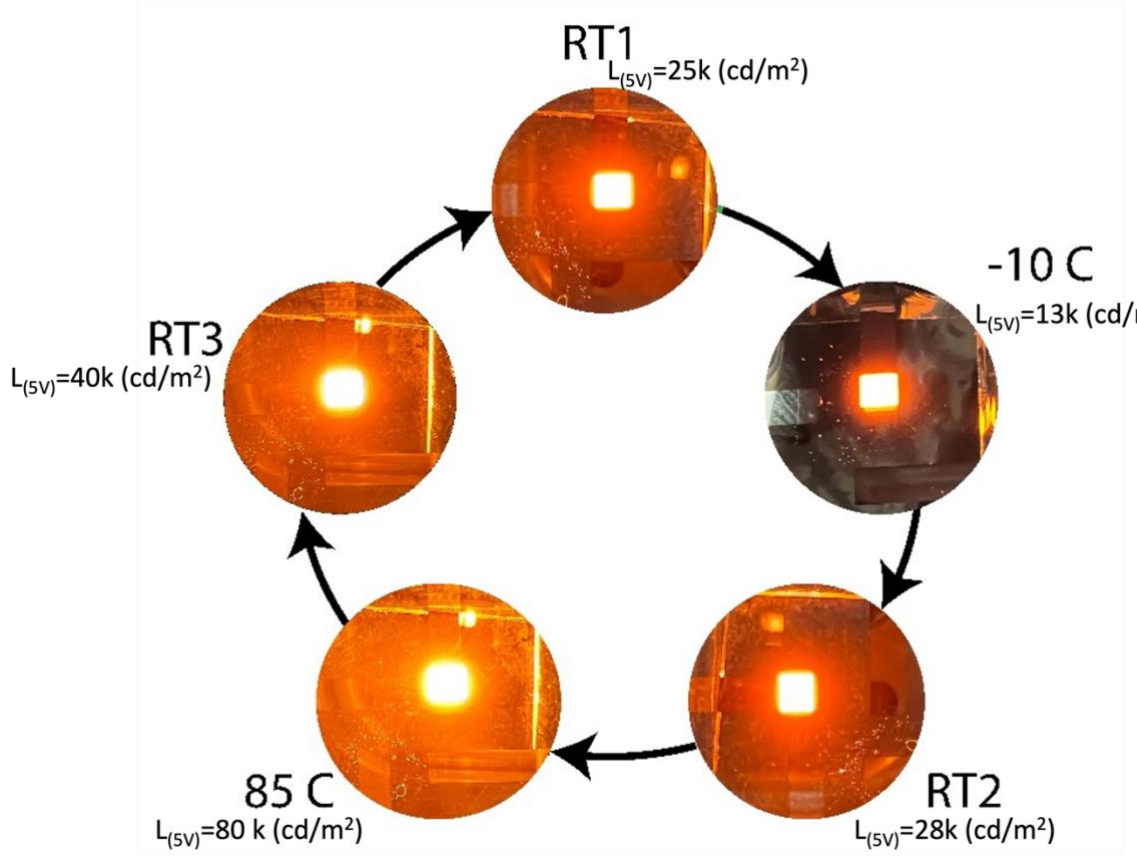

图 1. 在加热/冷却循环下运行的琥珀色底部发光量子点发光二极管的照片。

2. 材料和量子点发光二极管器件表征

我们合成了 ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS 琥珀色量子点（QDs）作为量子点发光二极管结构中的发光层（EML），并采用 10%Li :10%Mg:ZnO（LMZO）纳米颗粒（NPs）作为电子传输层（ETL）。由于本研究主要聚焦于温度效应，量子点的合成详情及全面表征结果将在其他地方发表。量子点和 LMZO 的表征结果如图 2a-c 所示。

图 2a 展示了量子点的 PL 和吸收光谱，其 PL 峰位于 599 nm 处，半峰全宽（FWHM）为 21 nm。量子点溶液的光致发光量子产率（PLQY）测量结果显示，平均值为 97% ± 2，这归因于 ZnCdSe 核对电子和空穴的强限域作用，使得核发光效率较高，而非来自其他壳层材料的发光。此外，在核量子点上形成超厚 ZnSe/ZnSeS/ZnS 壳层（14 个单层）有效抑制了福斯特共振能量转移（FRET），从而导致……

薄膜光致发光量子产率（PLQY）高达 70%。紫外-可见光（UV-Vis）光谱分析获得的吸收光谱表明，如图 2a 和 2b 所示，量子点（蓝色曲线）和 LMZO 纳米颗粒（粉色曲线）的第一激子峰位置分别为 597 nm 和 294 nm。根据参考文献中采用的方法，计算得出 LMZO 的带隙为 3.9 eV。[38] 旋涂型量子点发光二极管（QLED）器件示意图、能带排列图以及器件层堆叠结构的横截面透射电子显微镜（TEM）图像如图 2c–2e 所示。

各层均通过旋涂沉积在图案化的 ITO/玻璃基板上，基板的方块电阻为 15–20 Ω/sq。采用厚度为 80 nm 的聚（乙烯二氧噻吩）：聚苯乙烯磺酸（PEDOT: PSS）作为空穴注入层（HIL）。采用厚度为 40 nm 的 Poly[(9,9-二辛基芴-2,7-二基)-co-(4,4’-(N-(对丁基苯基))二苯胺)] (TFB)作为空穴传输层（HTL）。厚度为 35 nm 的量子点层和厚度为 110 nm 的 LMZO 分别作为器件结构中的发光层（EML）和电子传输层（ETL）。最后，通过热蒸镀沉积 80 nm 厚的铝（Al）和 175 nm 厚的银（Ag）作为阴极。在空气中表征器件之前，使用 UV 固化环氧树脂和玻璃盖片进行封装。

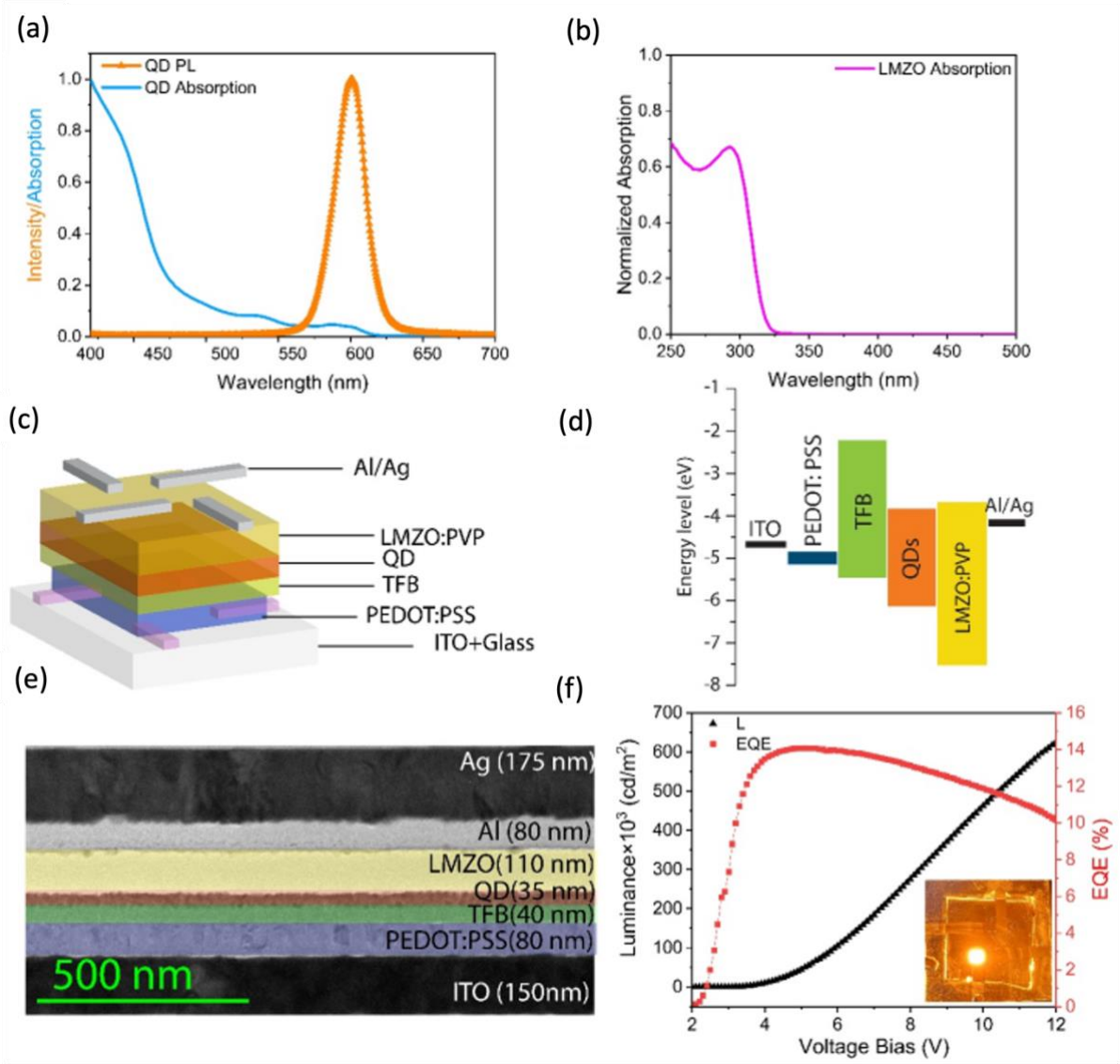

图 2。（a）量子点的吸收光谱和 PL 光谱，（b）溶液中 LMZO 的吸收光谱 （c）量子点发光二极管的层堆叠结构，（d）层堆叠结构的能级排列，（e）量子点发光二极管结构的截面 TEM 图像，（f）以及性能参数。（g）中的插图显示了在 12 V 电压下运行的量子点发光二极管器件照片。

3. 结果与讨论

3.1. 温度依赖的 PL 和 EL 特性

本节首先分别讨论冷却/加热循环对量子点薄膜和量子点发光二极管的 PL 与 EL 特性的影响。图 3a 显示了不同温度下量子点薄膜的 PL 光谱（激发波长为 365 nm）。根据图 3a 和 3c，PL 峰位在 -10˚C 时发生蓝移。具体而言，PL 峰从室温（RT）下的 601 nm 移至 -10˚C 时的 598 nm，且光谱线宽变窄（从 26.5

在 RT1 时，波长为 25.4 nm），随后当薄膜恢复至 RT2 时，该峰位又回升至 601 nm。此前的研究发现，这种 PL 峰蓝移的根源在于低温下量子点的带隙增大。[31,39-41] 当温度升高至 85℃ 时，也观察到相反的效应：PL 峰位红移至 606 nm，且线宽增宽（从 RT2 时的 26.4 nm 增至 29.3 nm）。这两种现象分别归因于量子点纳米晶体（即本研究中的 ZnCdSe 核）带隙缩小以及载流子-声子散射增强，并由此导致高温下的缺陷发射。[42-45] 如第三次冷却循环后的结果所示，当薄膜恢复至 RT3 时，峰位可逆地回到 601 nm，但线宽（27 nm）仍略宽于 RT2 时的线宽。

另一方面，在-10℃ 时，PL 强度有所增强，这可归因于通过部分消除离子交换过程中形成的暂时性陷阱态，抑制了非辐射复合通道。[34]此外，较低温度下，载流子局域化并发生辐射复合的概率更高。相比之下，温度升高时，由于永久性和暂时性陷阱态的形成，载流子俘获（及随后的非辐射复合）预计会增强。85℃ 时 PL 强度下降，清楚地体现了这一点。冷却回 RT3 后，PL 强度部分恢复，表明暂时性陷阱态发生了弛豫。PL 强度不可逆的部分也可解释为温度升高时形成永久性陷阱态所导致的发射猝灭。[42]已知，温度升高时，QDs 溶液中的封端配体脱附可能会促使表面陷阱态形成。[46] 然而，在 本研究中，1-辛硫醇（OT）表面配体与 QDs 表面结合牢固，且测量是在固态薄膜中进行的，因此 OT 配体脱附不太可能因表面陷阱而引起显著的激子猝灭。此外，我们实验中的高温（85℃）预计也不足以使封端配体脱附，因为研究表明，所需的起始温度约为 100 ℃。[34] 因此，预计这类导致不可逆猝灭的温度诱导陷阱态形成于 QD 组成中的壳层或界面处。

图 3b 和 3d 展示了在固定驱动电压下记录的琥珀色量子点发光二极管器件随温度变化的电致发光光谱行为。

在相同实验条件下的冷却/加热循环中，也观察到了类似的电致发光行为光谱位移趋势。然而，发射强度和光谱线宽的变化则明显不同。具体而言，最初在 RT1 测得的电致发光光谱（603 nm）相比光致发光峰仅红移了 2 nm，但线宽保持不变。器件冷却至 -10 ˚C 后，再升温并在 RT2 达到热平衡时，观察到蓝移至 600 nm，线宽为 25.4 nm（与光致发光相近）。Zhang等人将这种光谱蓝移和线宽变窄归因于载流子弛豫至较低能量的局域态，以及低温下电荷复合动力学的变化。[31]与 85˚C 时的光致发光相比，电致发光峰也红移至 606 nm，且线宽大幅增至 37.4 nm。然而，与光致发光行为相反，电致发光强度在 -10 ˚C 时下降，在 85˚C 时则显著增强。加热后再冷却至 RT3，与光致发光行为类似，电致发光强度有所恢复，但未完全恢复至初始水平，这可能是由于前文讨论的陷阱态所致。

PL 和 EL 行为呈现相反趋势，这表明温度依赖的电荷注入（注入量子点）和电荷传输变化的影响，大于温度对量子点本身的影响。例如，已有研究报道，高温下被俘获的电子会从陷阱态中释放出来，从而增强电荷传输和辐射复合。[31] 为进一步阐明观察到的效应，如下文所述，我们研究了 QLED 中温度依赖的效率参数、亮度水平以及电流密度-电压（J-V）行为的变化（图4和表1）。

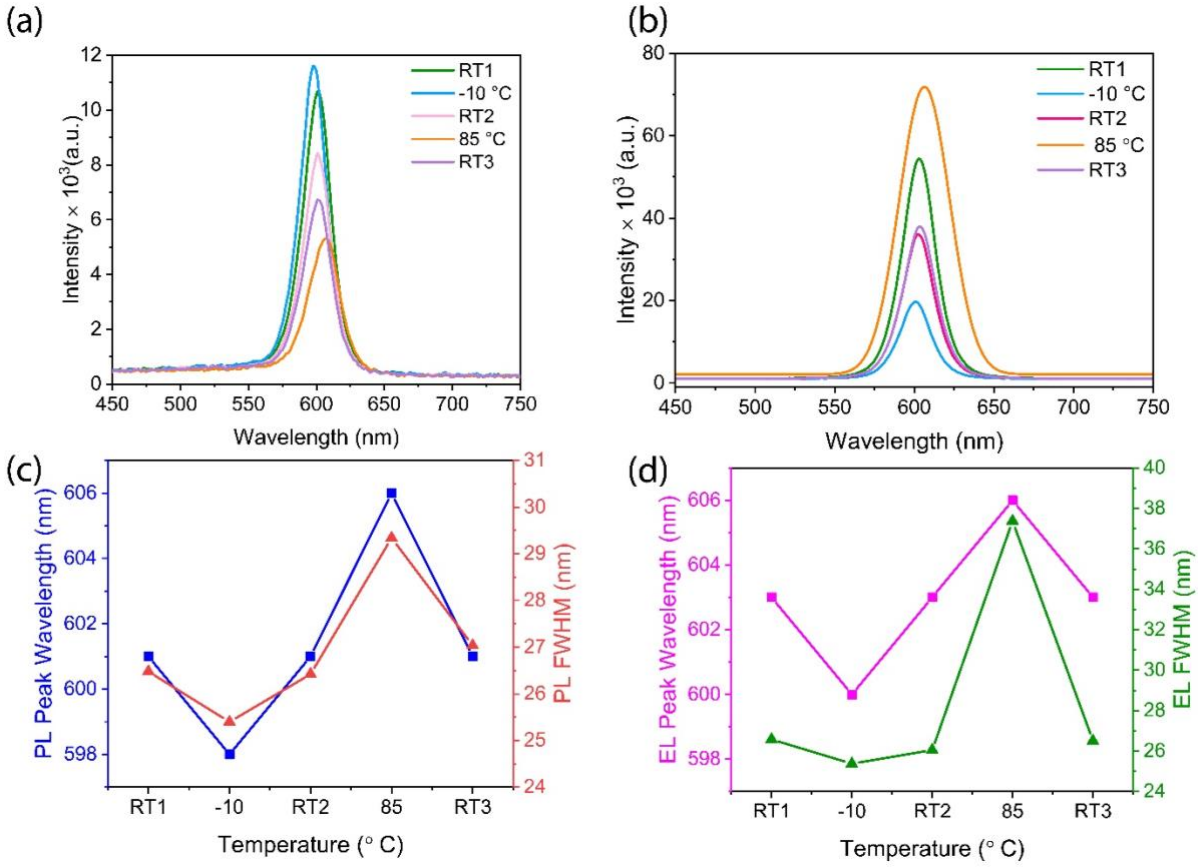

图 3.（a）量子点薄膜的 PL、（b）在固定驱动电压 5V 下记录的量子点发光二极管的 EL、（c）PL 和（d）EL 峰的半峰全宽（FWHM）及其光谱位置随温度从 -10℃ 至 85℃ 的变化。

在5伏电压下，RT1时的初始亮度记录为 >20,000 cd/cm^2 。文献中尚未报道过在如此高亮度水平下进行的温度依赖性电致发光（EL）研究。图4a展示了该量子点发光二极管在不同温度下的J-V曲线。当器件首次从RT1降温至-10°C时，电流密度有所下降；但当温度恢复至RT2并达到平衡后，电流密度几乎恢复至RT1时的初始值。相比之下，器件的电流密度数值表明，在85°C的高温下，其电荷传输性能得到增强。由于高温下热辅助电荷注入的作用，[28] 开启电压（V_{on}）从室温下的2.1 V降至85℃时的1.8 V。由于存在相反的效应，-10°C时的V_{on} 则较高，为2.3 V。除了热辅助电荷注入之外，考虑到效率参数略有下降，而85°C时的亮度却显著增加（图4b），电流密度的大幅上升也可能与实验电压范围内漏电流的增加有关。具体而言，尽管RT3时的电流密度低于85°C时的数值，但仍高于RT1时的初始值。

鉴于效率参数未能完全恢复至第二次室温（RT2）时的数值，这可能是由于器件结构中的聚合物空穴传输层（HTL）发生了某种可能的物理损伤（由漏电流引起）。据报道，HTL/量子点界面处的此类物理损伤是导致量子点发光二极管在高亮度/电流密度水平下发生性能退化的主要原因之一。[47] 尽管如此，在我们的研究中，HTL可能受到的损伤似乎并不严重，因为经过冷却/加热循环后，效率参数几乎恢复至室温（RT）下的初始数值，这表明器件在该温度范围内具有良好的热稳定性。表1总结了在热循环过程中运行的量子点发光二极管的性能参数。

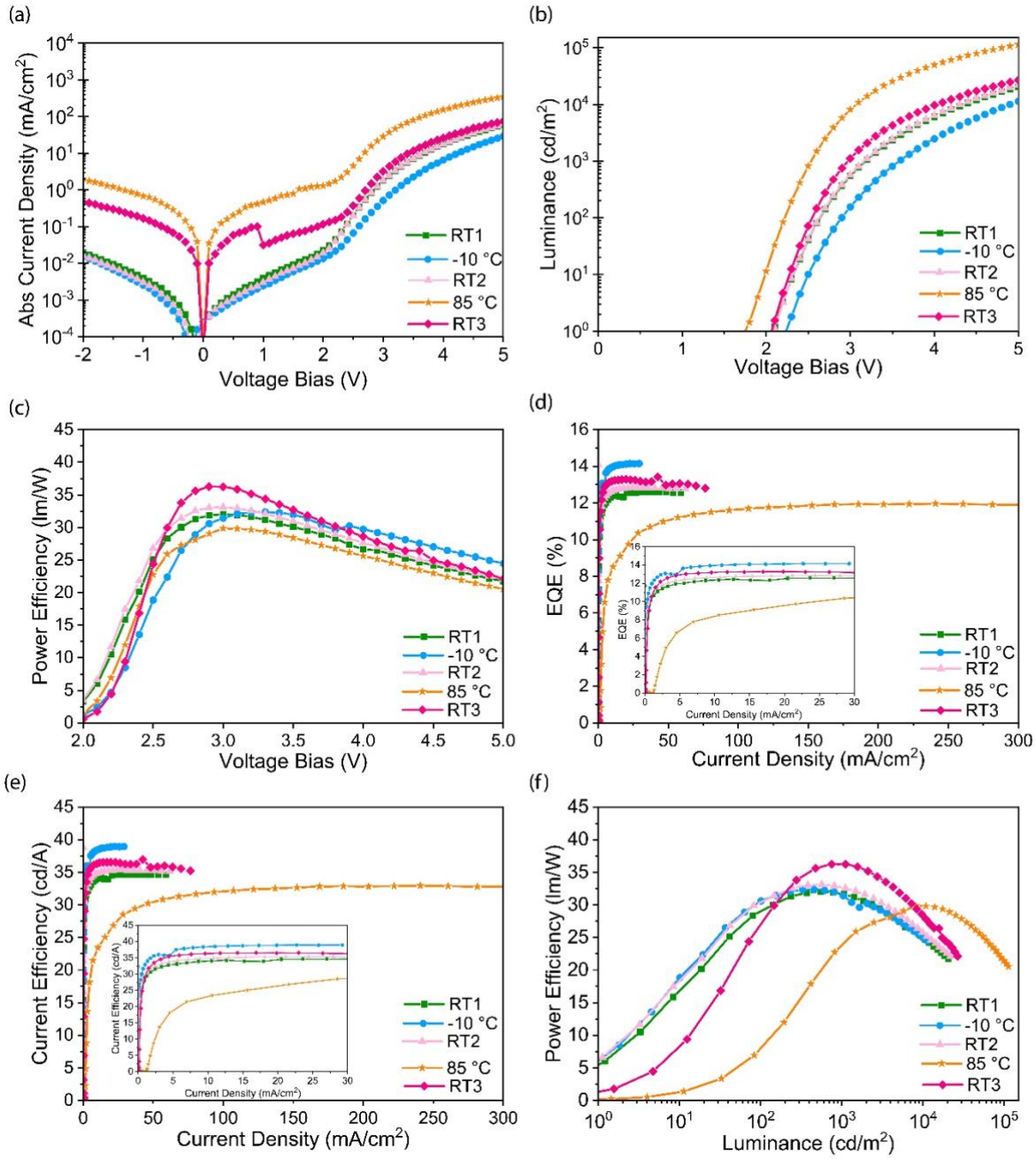

图4. 琥珀色量子点发光二极管在降低和升高温度循环条件下的器件性能。(a) 电流密度（J）、(b) 亮度（L）和 (c) 功率效率（PE）随电压的变化关系。(d) EQE_{max} 与电流密度（J）的关系；(e) 电流效率（CE）与电流密度（J）的关系；(f) 功率效率（PE）与亮度（L）的关系。图3d和图3e中的插图展示了放大的x轴，以便更清晰地显示T<85˚C时的电流密度值。

与室温下记录的数据相比，图4c和4f所示的最大功率效率（PE_{max}）在85˚C时也较低，这是由于开启电压升高所致。另一方面，在-10˚C下工作的量子点发光二极管的最大电流效率（LE_{max}）更高（图4e），这与Zhang等人此前报道的结果截然相反。[31]此外，-10˚C时的EQE_{max} 值更高（图4d），这或许可以用低温下非辐射复合通道受到抑制来解释。需要注意的是，图4d和4e中不同温度下曲线长度的差异，源于5伏时最大电流密度值（横轴）的变化。

表1　不同温度下的量子点发光二极管器件性能参数。电压扫描范围最高达到5伏。　.

T [˚C]	RT1	-10 ˚C	RT2	85	RT3
V_{on} [V]	2.1	2.3	2.1	1.8	2.1
EQE_{max} [%]	12.6	14.2	12.8	12.0	13.4
$L_{max} \times 10^3$ [cd/m²]	20.4	11.4	21.7	113.6	27.0
PE_{max} [流明/瓦]	32.0	32.4	33.1	29.8	36.2
LE_{max} [cd/A]	34.6	38.9	35.3	32.7	37.0
JJ@5V [毫安/厘米²]	59.0	29.3	61.9	347.4	76.5

3.2. 量子点发光二极管电致发光性能的可重复性和一致性

对不同器件重复进行了量子点发光二极管在冷却/加热循环中的运行测试，结果具有一致性。图 5 展示了六个结构相同的量子点发光二极管器件在不同温度下 EQE_{max}、L_{max}、V_{on} 和 LE_{max} 的变化趋势。如图 5a 所示，器件的 EQE_{max} 首先在 -10 ˚C 时升高，随后要么保持不变，要么在第二次室温时下降至接近初始值。图 5a、5c 和 5d 显示

随着温度升高，EQE_{max} 、V_{on} 和 LE_{max} 降低，而 L_{max} 值升高（图 5b）。测量过程中珀尔帖台的热波动导致器件在各温度下的性能参数略有变化。表 2 列出了六个量子点发光二极管器件在各温度下 EQE_{max}、V_{on}、L_{max} 和 LE_{max} 的平均值及标准偏差。这些结果表明，我们的发现具有一致性和可重复性。

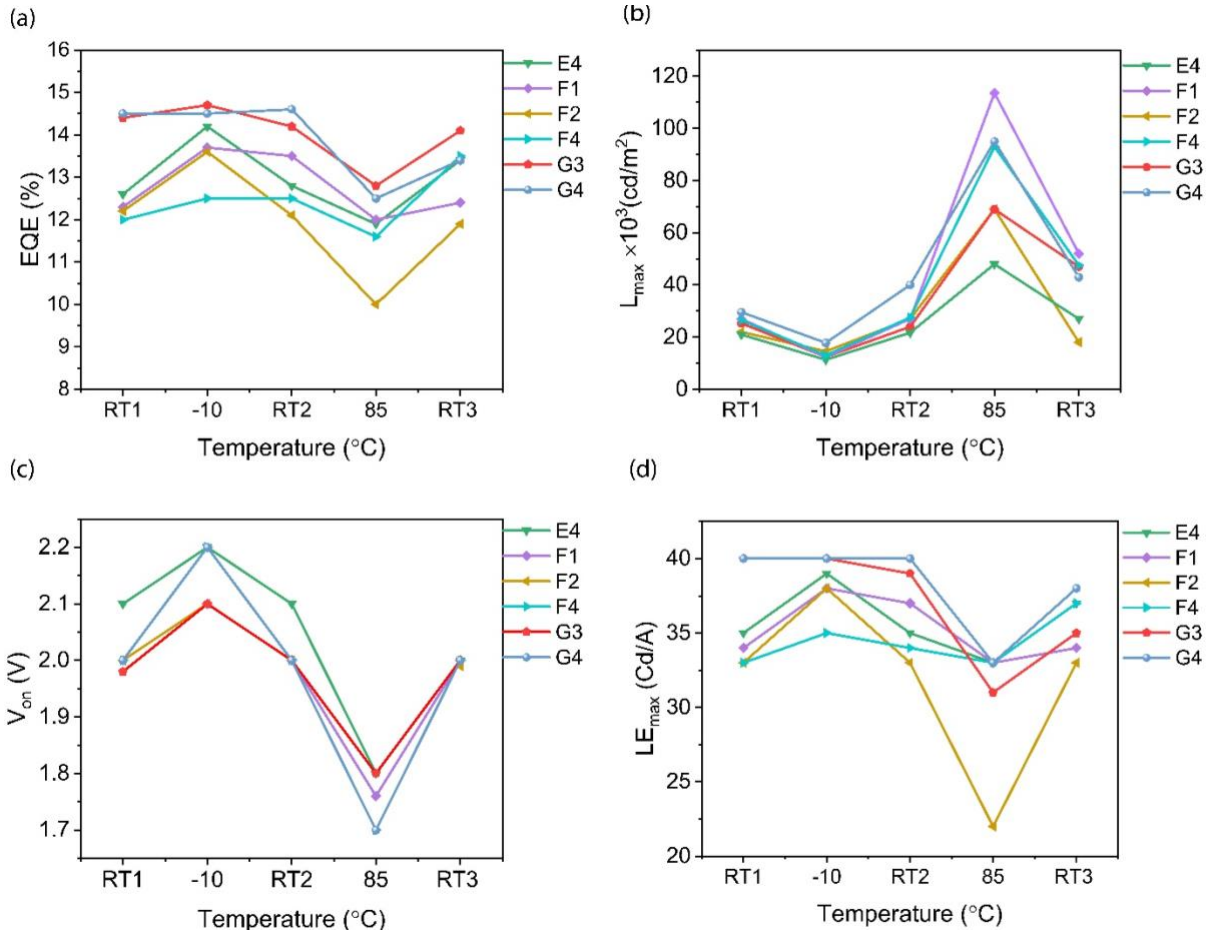

图 5. 温度对琥珀色量子点发光二极管的（a）最大外部量子效率（EQE_{max}）、（b）最大亮度、（c）开启电压和（d）LE_{max} 的影响。

表 2. 六个相同器件在不同温度下的平均效率参数。

T [˚C]	EQE_{max} [%]	L_{max} ×10³ [cd/m²] @5v	V_{on} [V]	LE_{max} [cd/A]
RT1	13.20±1.24	24.81±3.01	2.00±0.03	36.17±3.53
-10	14.00±1.15	13.11±2.81	2.20±0.05	38.17±2.96

RT2	13.40±1.16	28.20±5.20	2.00±0.04	36.50±3.20
80	12.00±0.90	79.44±25.41	1.80±0.05	31.33±3.90
RT3	13.10±0.88	41.63±11.55	2.00±0.03	35.17±2.17

值得注意的是，所有器件在多次热循环过程中均未失效。此外，大多数器件的 EQE_{max} 和 V_{on} 均恢复至接近初始值。在 -10 ℃ 时观察到效率提升，而在 85 ℃ 时效率下降了 9%；器件冷却至 RT3 后，效率恢复至初始值。此外，与 RT1 时的 L_{max} 相比，RT3 时的 L_{max} 提高了 68%。尽管 L_{max} 在 -10℃ 时下降了 47%，但器件与环境达到平衡后便恢复了。V_{on} 呈现出完全弹性的变化：在 -10 ℃ 时，由于载流子迁移率降低，电压从 2 V 升至 2.2 V；到 RT2 时则恢复至 2 V。随后，将器件加热至 85 ℃，开启电压降至 -1.8 V（高温下载流子迁移率增强），并在 RT3 时恢复至 2 V。最后，表 2 第四列列出了最大电流效率/亮度效率（LE_{max}）值。根据 $LE_{max} = L_{max}/J$，由于 -10 ℃ 时电流密度最低，因此温度降低时电流效率最高，为 38 cd/A。另一方面，由于高温下电流密度最高，85 ℃ 时 LE（L/J）最低，为 31 cd/A。在每次与环境温度达到平衡时（RT2、RT3），电流效率几乎都恢复至其初始值 36 cd/A（RT1）。

为更好地理解温度对 QLED 器件电荷传输特性的影响，我们制备了单极空穴器件和单极电子器件（HOD 和 EOD），并研究了它们在降温和升温循环中的 J-V 曲线。图 6a 和 6b 显示，EOD 和 HOD 在 85 ℃ 时的电流密度均显著增加。温度升高有利于载流子传输，并使电流密度增加。图 6c-6d 分别示意了 HOD 和 EOD 的器件结构。

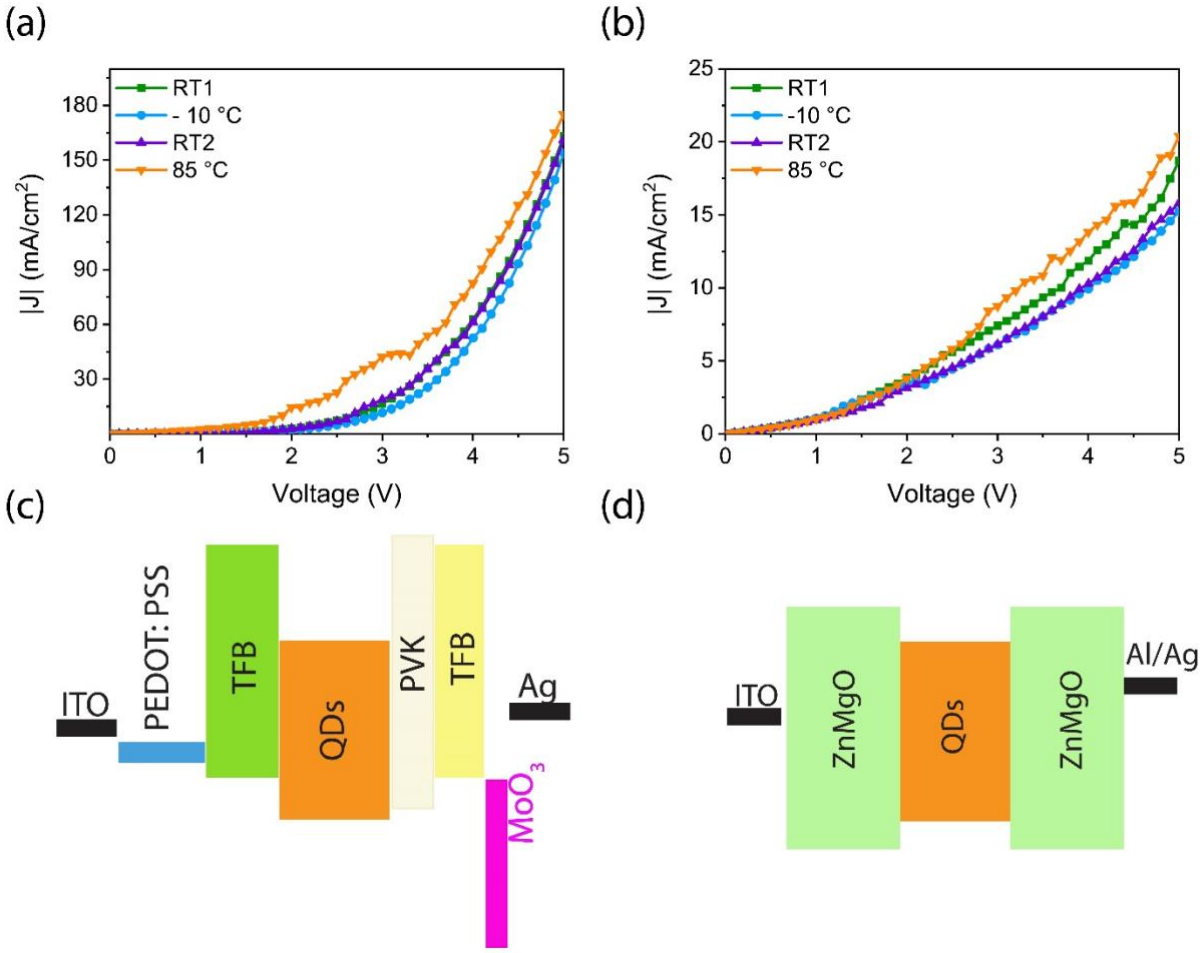

图 6. 温度对 (a) HOD、(b) EOD 的 J-V 曲线以及 (c) HOD 和 (d) EOD 示意层结构的影响。

4. 结论

我们研究了空气中制备的旋涂琥珀色发光 QLED 器件在热应力下的性能稳定性。结果表明，我们提出的 QLED 器件在恶劣天气条件下仍能保持其性能。针对六个不同器件重复进行了实验，所得结果一致且具有可重复性，具体如下：EQE_{max}在 -10 ˚C 时提高了 6%，并在第二次室温下恢复。尽管 EQE_{max} 在 85 ˚C 时降低了 9%，但在最终室温（RT3）下达到热平衡后，其性能恢复至接近初始值。此外，在 85 ˚C 时，载流子传输性能得到改善，L_{max} 提高了 220%，尽管其在 -10 ˚C 时下降了 47%。此外，与初始室温（RT1）下的 L_{max} 相比，RT3 下的 L_{max} 提高了 68%，这归因于加热后陷阱态密度的降低。最大电流/亮度效率（LE_{max}）在 -10 ˚C 时提高了 6%，在 85 ˚C 时降低了 14%，而 LE_{max} 在每次.....时均得到恢复。

与室温达到热平衡（室温1、第二次室温和室温3的值几乎相等）。在-10℃下，V_{on}从2 V升高至2.2 V，并在第二次室温下恢复至2 V。在85℃下，开启电压降至-1.8 V，随后在室温3下恢复至2 V。单载流子EOD和HOD的结果也证实了高温下改善的载流子迁移率。

在光致发光（PL）和电致发光（EL）光谱中，峰位从RT1时的601 nm蓝移至-10℃时的598 nm，而从RT2时的601 nm红移至85℃时的606 nm，并在达到RT3热平衡时恢复至601 nm。低温下带隙能量的增加是导致蓝移的原因。PL峰值强度在-10℃时最高，在85℃时最低，这是因为低温下非辐射复合通道减少。然而，EL峰值在高温下增强，在温度降低时减弱。陷阱态密度降低，从陷阱态中逃逸的电子数量增加。因此，电荷传输得到改善，使得QLED在85℃时的EL强度、电流密度（J）和亮度均有所提高，而开启电压则有所降低。单极性空穴器件（HOD）和电子器件（EOD）的温度依赖性行为也证实了我们的研究结果。在较低温度下，非辐射复合通道的减少使得器件在-10℃时的EQE得到提升。

由于具有耐氧稳定性，我们采用溶液法制备的量子点发光二极管成本低廉，适合大规模工业化制造，例如喷墨印刷和卷对卷印刷。此外，我们的量子点发光二极管具有良好的热稳定性，证明其适合在恶劣天气条件下运行。无论温度如何变化，我们的量子点发光二极管都能保持高且稳定的亮度，因此适用于室内和室外照明等应用，可作为现有 OLED 的高性价比替代品。

5. 实验部分

材料。氧化镉（CdO，99.99%，痕量金属级）、三辛基膦（TOP，90%，工业级）、硫（S，99.98%）、1-十八烯（ODE，90%，工业级）、异辛烷（99.7%，HPLC级）、1-辛硫醇（>98.5%）、三甲基氯化铵（TMACl，>98%）、氢氧化钾（KOH，99.99%）、二甲基亚砜（DMSO， >99.9%）、四水合乙酸镁（99%）、二水合乙酸锌（>98%）、乙酸锂（99.95%）和1-丁醇（无水，99.8%）购自Sigma-Aldrich。无水乙酸锌（+99.9%）和乙酸乙酯（>99.5%，ACS认证）购自Thermoscientific。硒（Se，99.999%，金属基准）和油酸（90%，工业级）购自Alfa-Aesar。辛烷（+ 99%，高纯级）购自

Acros Organics。所有试剂均按收到时的状态直接使用。聚（3,4-乙烯二氧噻吩）：聚苯乙烯磺酸盐（PEDOT: PSS）购自Ossila。聚[(9,9-二辛基芴-2,7-二基)-共-(4,4'-(N-(对丁基苯基))二苯胺)] (TFB)购自American Dye Source。平均分子量为10000的聚乙烯吡咯烷酮（PVP10）购自Sigma-Aldrich。带图案的ITO玻璃（15 Ω 电阻，尺寸为25.4 mm×25.4 mm×0.7 mm）购自Luminescence Technology Corp.

ZnCdSe 核量子点的合成。将 CdO、醋酸锌、油酸和 ODE 混合，并在 130°C 下脱气。将温度升至 300°C，然后将溶于 TOP 的硒前驱体注入反应烧瓶中。核生长完成后，将与 ODE 混合的 TOPSe 前驱体溶液注入反应烧瓶中（形成 ZnSe 壳层）。随后，将 Se-S 前驱体注入反应体系。将硫溶液（溶于 TOP 和 ODE 中，体积比为 1:3）加入辛硫醇中，再注入烧瓶。然后将反应体系冷却至 110°C。用试剂级乙醇/乙腈洗涤量子点，并重新分散于己烷中。沉淀的最后一步完成后，将量子点分散于辛烷中。

Li-Mg 掺杂 ZnO 纳米颗粒的合成。分别将 2.2 g TMACl 溶于 14 ml 试剂级乙醇中，并将 1.1 g KOH 溶于 16 ml 试剂级乙醇中，以此合成 TMAH。待其完全溶解后，将 KOH 和 TMACl 溶液混合，并以 5000 rpm 离心 3 min。用 0.22 μm PTFE 滤膜过滤所得 TMAH，同时分离出 KCl 固体。接下来，采用经适当改进的溶液沉淀法合成 10%Li:10%Mg:ZnO（LMZO）[48]。将 8 mmol 二水合醋酸锌与 1 mmol 二水合醋酸镁和 1 mmol 水合醋酸锂混合，并溶于 25 ml 二甲基亚砜（DMSO）中。随后将溶液温度降至 2 ℃ 以下，逐滴加入 21 ml TMAH，并在 T < 2 ˚C 下搅拌 2 h。之后用乙酸乙酯洗涤纳米颗粒两次，并重新分散于丁醇中。

QLED 器件制备。所有器件的旋涂工艺均在空气中、室温条件下进行，冬季环境湿度为 11-15%，夏季为 25-35%。ITO 玻璃基底依次在洗涤剂与去离子水、丙酮和异丙醇溶液中进行超声清洗。随后，使用紫外臭氧灯对基底表面处理 15 分钟。PEDOT:PSS 空穴注入层（HIL）以 5000 rpm 的转速旋涂 40 秒，并在 130 ˚C 下退火 20 分钟。将 8 mg/ml 的 TFB 甲苯溶液以 3000 rpm 的转速旋涂 40 秒，并在 110 ˚C 下退火 20 分钟。ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS 量子点以 3000 rpm 的转速旋涂 35 秒，并在 80 ˚C 下退火 15 分钟。将 5wt% 的聚乙烯吡咯烷酮溶解于 30 mg/ml 的 LMZO 溶液中，以 3000 rpm 的转速旋涂 35 秒，随后在 80 ˚C 下退火 20 分钟。最后，通过热蒸发沉积 50 nm 厚的 Al 和 120 nm 厚的 Ag，作为阳极。随后使用紫外光固化环氧树脂对器件进行封装。

EOD 制备。清洗 ITO 基底后，将掺杂聚乙烯吡咯烷酮的 LMZO 以 3000 rpm 的转速旋涂 35 秒，随后在 80 ˚C 下退火 20 分钟。量子点以

3000 rpm 的转速旋涂 35 秒，并在 80 ˚C 下退火 15 分钟。随后，将第二层掺杂 ZnO 纳米颗粒以 3000 rpm 的转速旋涂于量子点上，旋涂 35 秒，并在 80 ˚C 下退火 20 分钟。通过热蒸发沉积 Al 和 Ag。随后使用紫外光固化环氧树脂对器件进行封装。

HOD 制备。在清洁并经 UV-臭氧处理的 ITO 基底上，以 5000 rpm 的转速旋涂 PEDOT:PSS 空穴注入层（HIL）40 秒，并在 130 ˚C 下退火。将 8 mg/ml 的 TFB 甲苯溶液以 3000 rpm 的转速旋涂 40 秒，并在 110 ˚C 下退火 20 分钟。将量子点以 3000 rpm 的转速旋涂 35 秒，并在 80 ˚C 下退火 15 分钟。将 5 mg/ml 的 PVK 1,4-二氧六环溶液以 4000 rpm 的转速旋涂 40 秒，并在 100 ˚C 下退火 20 分钟。将 5 mg/ml 的 TFB 对二甲苯溶液以 4000 rpm 的转速旋涂 40 秒，并在 100 ˚C 下退火 20 分钟。随后将样品转移至热蒸发设备中，通过热蒸发沉积 8 nm 的 MoO_3, 和 200 nm 的 Ag。之后使用紫外固化环氧树脂封装器件。

表征

材料。采用 StellarNet Miniature UV-Vis 光谱仪对量子点（QDs）的光致发光（PL）光谱进行表征。采用 Agilent Technologies 公司的 Cary 60 UV-Vis 光谱仪测量量子点和 LMZO 纳米颗粒（NPs）的吸收光谱。通过 TEM 截面图像表征 QLED 的层堆叠结构及各层厚度。TEM 和 S/TEM/EDX 分析采用 JEOL ARM 200cf 显微镜进行，该显微镜配备冷场发射器和探针球差校正器，加速电压为 200 kV。

器件。QLED 的 EL 参数使用 StellarNet 微型 UV-Vis 光谱仪测量。QLED 的性能则通过连接至 Keithly 2612B 源表的 Si 光电探测器进行表征；测试前，使用直流电源将器件预偏置至 7 V。器件运行及数据采集通过 Python 代码完成，电压从 -2 V 扫描至 12 V，并根据量子点 EL 参数计算和采集 EQE_{max}、L_{max}、J、V、PE_{max} 和 LE_{max}。

温度依赖性 PL、EL、量子点发光二极管、EOD 和 HOD 测试。将量子点发光二极管置于TEC1-12715 0-15V 散热器式热电帕尔贴制冷器上，并在两者之间放置一片来自 Thermal Right Co. 的 0.5 mm 厚导热垫。将帕尔贴片的正负极分别连接到直流电源的对应电极。通电后，帕尔贴片升温，与导热垫接触的量子点发光二极管温度随之升高。使用 FLIR E8-XT 红外热像仪仔细监测器件表面温度，直至达到 85˚C。随后运行器件，并使用硅光电二极管采集性能参数。进行低温测试时，调换正负极的连接，使帕尔贴片表面冷却至 -10 ˚C。实验中，低温下限（-10°C）受帕尔贴片制冷能力的限制。此外，最高温度（85°C）受紫外固化环氧树脂的热降解限制；该树脂直接接触阴极和玻璃盖片，会导致颜色-

环氧树脂黄变，并且器件在高于 85°C 时出现可见损伤。当然，采用环氧树脂非接触式封装方案，就可以在更高温度下进行测量。

致谢

M.P. 感谢 MITACS accelerate 项目（项目编号：IT17040）提供的资金支持。S.K.-C. 感谢加拿大研究讲席计划的支持。作者诚挚感谢阿尔伯塔大学 NanoFab 的 Peng Li、Xuehai Tan 和 Shihong Xu 进行横截面 TEM 测量。

利益冲突

作者声明不存在利益冲突。

参考文献：

Mu, G. 等. 用于扩展短波红外的超灵敏胶体量子点上转换器。ACS Applied Materials & Interfaces 14, 45553-45561 (2022)。Jang, E. 和 Jang, H. 量子点发光二极管。Chemical Reviews (2023)。Ma, S., Qi, Y., Mu, G., Chen, M. 和 Tang, X. 多色发光二极管。Coatings 13, 182 (2023)。Dai, X., Deng, Y., Peng, X. 和 Jin, Y. 用于大面积显示的量子点发光二极管：迈向商业化曙光。Advanced Materials 29, 1607022 (2017)。Moon, H., Lee, C., Lee, W., Kim, J. 和 Chae, H. 用于显示应用的量子点、量子点薄膜及量子点发光二极管的稳定性。Advanced Materials 31, 1804294 (2019)。Qian, L., Zheng, Y., Xue, J. 和 Holloway, P. H. 基于溶液加工多层结构的稳定高效量子点发光二极管。Nature Photonics 5, 543-548 (2011)。Dai, X. 等. 基于量子点的溶液加工型高性能发光二极管。Nature 515, 96-99 (2014)。Wu, Q. 等. 通过无机半导体-金属-介质互连层堆栈实现的高效串联量子点发光二极管。Advanced Materials 34, 2108150 (2022)。Song, J. 等. 通过优化量子点辅助的空穴传输层能级匹配，实现外量子效率超过 30% 的发光二极管。Advanced Functional Materials 29, 1808377, doi:https://doi.org/10.1002/adfm.201808377 (2019)。Zhang, H., Sun, X. 和 Chen, S. 具有倒置串联结构、效率超过 100 cd A− 1 的量子点发光二极管。Advanced Functional Materials 27, 1700610 (2017)。Zhang, H., Chen, S. 和 Sun, X. W. 外量子效率超过 21% 的高效红/绿/蓝串联量子点发光二极管。ACS Nano 12, 697-704 (2018)。Jung, H. 等. 胶体量子点在 1000 A cm−2 下的双波段光学增益和超高亮度电致发光。Nature Communications 13, 3734, doi:10.1038/s41467-022-31189-4 (2022)。Lee, T. 等. 高亮度、高稳定性量子点发光二极管。Advanced Materials 34, 2106276, doi:https://doi.org/10.1002/adma.202106276 (2022)。Deng, Y. 等. 消除电荷泄漏的溶液加工型绿光和蓝光量子点发光二极管。Nature Photonics 16, 505-511 (2022)。Liu, D. 等. 具有较长 T 95 工作寿命的高稳定性红光量子点发光二极管。The Journal of Physical Chemistry Letters 11, 3111-3115 (2020)。Song, J. 等. 量子点发光二极管：通过优化量子点辅助的空穴传输层能级匹配，实现外量子效率超过 30% 的发光二极管（Adv. Funct. Mater. 33/2019）。Advanced Functional Materials 29, 1970226 (2019)。Deng, Y. 等. 揭示量子点电致发光中的激子生成过程。Nature Communications 11, 2309, doi:10.1038/s41467-020-15944-z (2020)。Kim, J., Roh, J., Park, M. 和 Lee, C. 用于显示应用的胶体量子点发光二极管的最新进展与挑战。Advanced Materials n/a, 2212220, doi:https://doi.org/10.1002/adma.202212220。Lim, J., Park, Y.-S., Wu, K., Yun, H. J. 和 Klimov, V. I. 无效率下降的胶体量子点发光二极管。Nano Letters 18, 6645-6653 (2018)。Sun, Y. 等. 热诱导效率滚降现象的研究：迈向高效、超高亮度量子点发光二极管。ACS Nano 13, 11433-11442 (2019)。Triana, M. A., Restrepo, A. A., Lanzafame, R. J., Palomaki, P. 和 Dong, Y. 作为光医学光源的量子点发光二极管：光动力疗法和光生物调节。Journal of Physics: Materials 3, 032002 (2020)。Yu, D., Yang, Y.-Q., Chen, Z., Tao, Y. 和 Liu, Y.-F. 有机电子器件薄膜封装技术的最新进展。Optics Communications 362, 43-49 (2016)。Mokarian Zanjani, S. 等. 用于溶液加工型量子点发光二极管的定制化 ZnO 功能纳米材料。Advanced Photonics Research 3, 2200159, doi:https://doi.org/10.1002/adpr.202200159 (2022)。Kirch, A. 等. 电热三稳态导致有机发光二极管中出现突发性烧入现象。Advanced Functional Materials 31, 2106716 (2021)。Kirch, A. 等. OLED 中焦耳热诱导回切区域的实验证明。Light: Science & Applications 9, 5 (2020)。

Pang, H., Michalski, L., Weaver, M. S., Ma, R. & Brown, J. J. 大面积 OLED 照明面板的热行为与间接寿命测试。Journal of Solid State Lighting 1, 1-13 (2014). Shi, Z. et al. 用于湿度/温度稳定钙钛矿量子点发光二极管的溶液加工全无机异质结构策略。ACS nano 12, 1462-1472 (2018). Liu, M. et al. 抑制钙钛矿纳米晶的温度猝灭，实现高效且热稳定的发光二极管。Nature Photonics 15, 379-385 (2021). Yun, J., Kim, J., Jung, B. J., Kim, G. & Kwak, J. 使用氧化钼掺杂空穴传输层提升混合量子点发光二极管的效率和高温稳定性。RSC advances 9, 16252-16257 (2019). Biswas, M. M. R. & Okada, H. 载于 2021 年第 28 届有源矩阵平板显示器与器件国际研讨会（AM-FPD）。133-134 (IEEE). Zhang, M. et al. 胶体量子点发光二极管电致发光性能的正温度依赖性。Dyes and Pigments 195, 109703 (2021). Su, Q. & Chen, S. 量子点发光二极管中的热辅助上转换电致发光。Nature Communications 13, 369 (2022). Lee, T. et al. 明亮且稳定的量子点发光二极管。Advanced Materials 34, 2106276 2022( ). Zhao, Y. et al. 胶体量子点的高温发光猝灭。ACS nano 6, 9058-9067 (2012). Shi, Z. et al. 具有全无机异质结构的高效、空气稳定钙钛矿量子点发光二极管。Nano Letters 17, 313-321 (2017). Qu, X. et al. 高性能量子点发光二极管中是否存在界面激子猝灭？Nanoscale (2023). Zhang, W. et al. 用于柔性量子点发光二极管的大面积均匀纳米厚功能层及其堆叠结构的制备。Small Methods 6, 2101030 (2022). Hwang, J. O. et al. 用于透明柔性场发射的垂直 ZnO 纳米线/石墨烯杂化结构。Journal of Materials Chemistry 21, 3432-3437 (2011). Ye, C., Fang, X., Wang, M. & Zhang, L. ZnS 纳米带上单质硫物种的温度依赖光致发光。Journal of Applied physics 99, 063504 (2006). Pejova, B., Abay, B. & Bineva, I. 以薄膜形式沉积的强限域 ZnSe 纳米晶中带隙能量及亚带隙吸收尾的温度依赖性。The Journal of Physical Chemistry C 114, 15280-15291 (2010). Varshni, Y. P. 半导体中能隙的温度依赖性。physica 34, 149-154 (1967). Al Salman, A. et al. 温度对胶体 CdSe 量子点、纳米棒和四足体光谱特性的影响。Applied Physics Letters 90, 093104 (2007). Tang, L. et al. 用于温度传感器的 CdS/ZnS 核/壳量子点温度依赖光致发光。Sensors 22, 8993 (2022). Ramvall, P., Tanaka, S., Nomura, S., Riblet, P. & Aoyagi, Y. 限域导致 GaN 量子点中激子-纵向光学声子耦合减弱。Applied physics letters 75, 1935-1937 (1999). Wan, J., Brebner, J., Leonelli, R., Zhao, G. & Graham, J. 晶态 GaTe 中自由激子光致发光的温度依赖性。Physical Review B 48, 5197 (1993). Bullen, C. & Mulvaney, P. 化学吸附对 CdSe 量子点发光的影响。Langmuir 22, 3007-3013 (2006). Davidson-Hall, T. & Aziz, H. 观点：迈向可见光范围内高度稳定的电致发光量子点发光器件。Applied Physics Letters 116, 010502 (2020). Alexandrov, A., Zvaigzne, M., Lypenko, D., Nabiev, I. & Samokhvalov, P. Al、Ga、Mg 或 Li 掺杂氧化锌纳米颗粒作为量子点发光二极管的电子传输层。Scientific Reports 10, 7496 (2020).