

科普：什么是量子点显示？

转载 研之成理 今天

显示技术，五花八门，种类繁多，什么TFT-LCD，OLED，Micro LED，Micro OLED，QLED.....傻傻分不清楚。

那我们今天就来理一理，这期先说量子点显示（QLED）。



1.什么是量子点？

1.1概念

量子点（quantum dot）是把激子在三个空间方向上束缚住的半导体纳米结构。量子点是一种重要的低维半导体材料，其三个维度上的尺寸都不大于其对应的半导体材料的激子玻尔半径（1-10nm）的两倍。

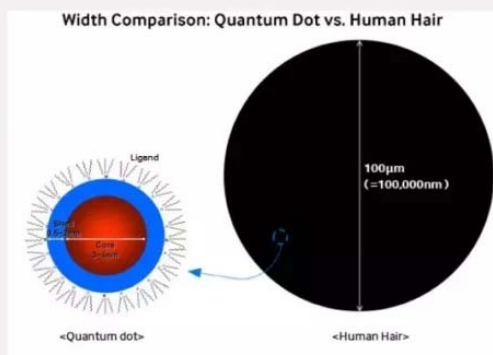
量子点一般为球形或类球形，其直径常在2-20 nm之间，而我们头发的直径约有100000nm（100μm）。



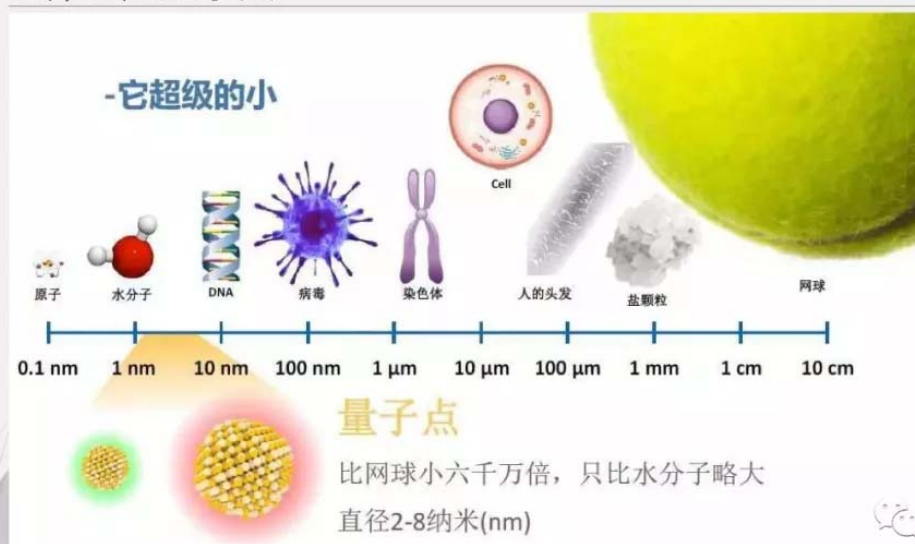
1.什么是量子点？



量子点的核心结构



1.什么是量子点？

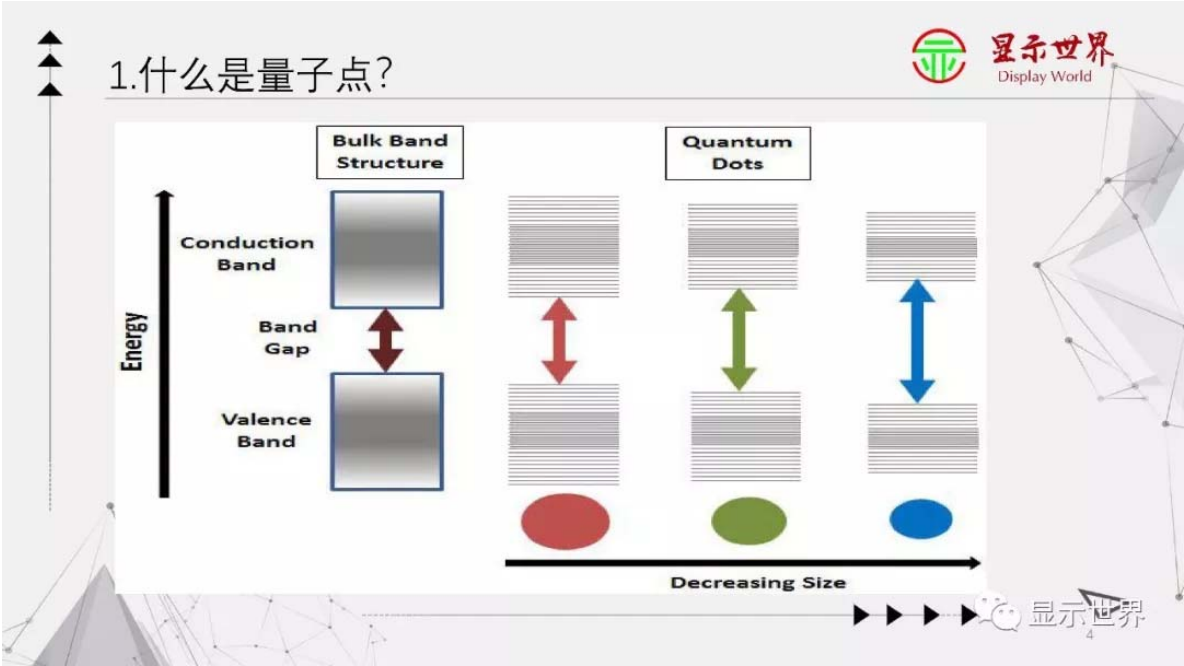


1.2特性

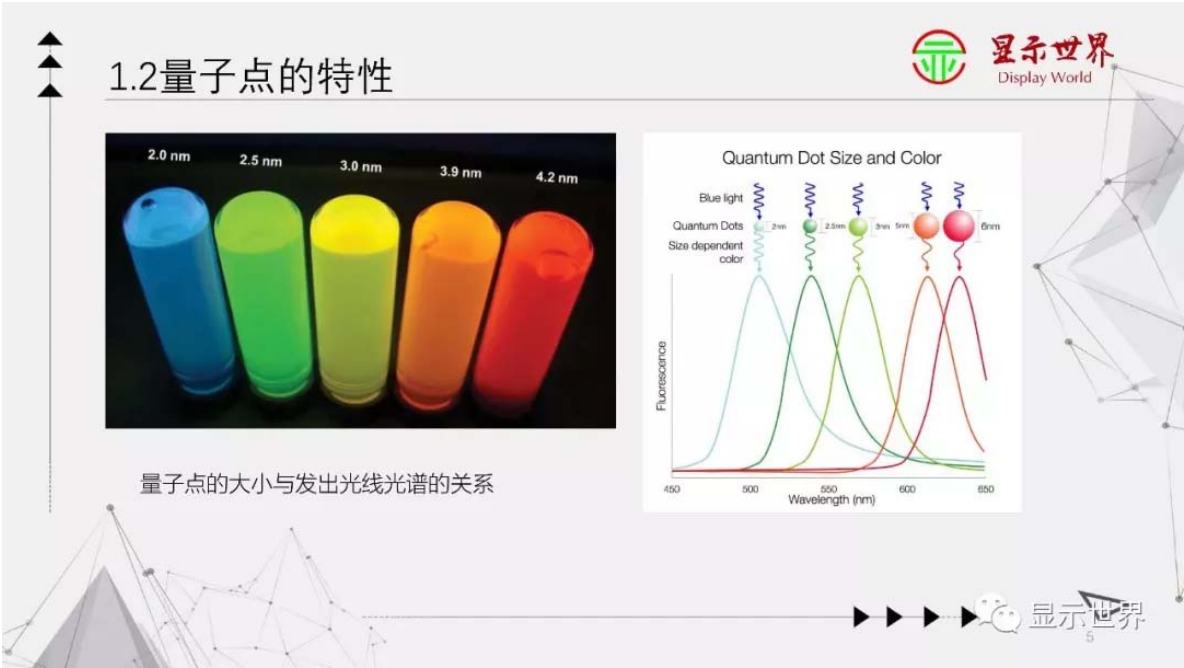
量子点是一种纳米级别的半导体，通过对这种纳米半导体材料施加一定的电场或光压，它们便会发出特定频率的光，而发出的光的频率会随着这种半导体尺寸的改变而变化，因而通过调节这种纳米半导体的尺寸就可以控制其发出光的颜色，由于这种纳米半导体拥有限制电子和电子空穴（Electron hole）的特性，这一特性类似于自然界中的原子或分子，因而被称为量子点。

量子点作为半导体纳米晶，当其粒径小于激子波尔半径时，电子的平均自由程被局限在很小的范围内，很容易与空穴形成激子对。电子与空穴的波函数发生重叠，因而产生了激子吸收带。量子点尺寸越小，形成激子的概率越大，激子浓度越高，这种效应称为量子限域效应。量子点的量子限域效应使得它的光学性能不同于常规半导体材料，其能带结构在靠近导带底处形成一些激子能级，产生激子吸收带，而激子的复合将会产生荧光辐射。量子点的尺寸不同，电子和空穴被量子限域的程度不同，其分立能级结构也有差别。

随着颗粒尺寸的减小，电子和空穴的受限程度增大，导致二者的动能增加即量子限域能增大，量子点的有效带隙增宽，相应的吸收光谱和发射光谱发生蓝移，并且尺寸越小，蓝移程度越大。所以，通过调节量子点的尺寸，量子点的发光光谱可调。



量子点能级的分裂由于量子限域效应，半导体带隙随着纳米晶尺寸的减小而增大。



量子点主要性质:



1.2量子点的特性

(1) **量子点的发射光谱可以通过改变量子点的尺寸大小来控制。**通过改变量子点的尺寸和它的化学组成可以使其发射光谱覆盖整个可见光区。以CdTe量子为例，当它的粒径从2.5 nm生长到4.0 nm时，它们的发射波长可以从510 nm红移到660 nm。而硅量子点等其他量子点的发光可以到近红外区。

RGB三基色对应的CdSe粒径尺寸

三基色	波长/nm	CdSe粒径尺寸/nm
R (红)	635	6.6
G (绿)	525	2.6
B (蓝)	460	2.0



1.2量子点的特性

(2) **量子点具有很好的光稳定性。**量子点的荧光强度比最常用的有机荧光材料“罗丹明6G”高20倍，它的稳定性更是“罗丹明6G”的100倍以上。因此，量子点可以对标记的物体进行长时间的观察，这也为研究细胞中生物分子之间长期相互作用提供了有力的工具。一般来讲，共价键型的量子点（如硅量子点）比离子键型的量子点具有更好的光稳定性。

(3) **量子点具有宽的激发谱和窄的发射谱。**使用同一激发光源就可实现对不同粒径的量子点进行同步检测，因而可用于多色标记，极大地促进了在荧光标记中的应用。而传统的有机荧光染料的激发光波长范围较窄，不同荧光染料通常需要多种波长的激发光来激发，这给实际的研究工作带来了很多不便。此外，量子点具有窄而对称的荧光发射峰，且无拖尾，多色量子点同时使用时不容易出现光谱交叠。



1.2量子点的特性

(4) **量子点具有较大的斯托克斯位移。**量子点不同于有机染料的另一光学性质就是宽大的斯托克斯位移，这样可以避免发射光谱与激发光谱的重叠，有利于荧光光谱信号的检测。

(5) **生物相容性好。**量子点经过各种化学修饰之后，可以进行特异性连接，其细胞毒性低，对生物体危害小，可进行生物活体标记和检测。在各种量子点中，硅量子点具有最佳的生物相容性。对于含镉或铅的量子点，有必要对其表面进行包裹处理后再开展生物应用。

(6) **量子点的荧光寿命长。**有机荧光染料的荧光寿命一般仅为几纳秒（这与很多生物样本的自发荧光衰减的时间相当）。而具有直接带隙的量子点的荧光寿命可持续数十纳秒（20-50 ns），具有准直接带隙的量子点如硅量子点的荧光寿命则可持续超过100μs。这样在光激发情况下，大多数的自发荧光已经衰变，而量子点的荧光仍然存在，此时即可得到无背景干扰的荧光信号。

1.3制备

1.3.1材料

常见的量子点由IV、II-VI，IV-VI或III-V元素组成。具体的例子有硅量子点、锗量子点、硫化镉量子点、硒化镉量子点、碲化镉量子点、硒化锌量子点、硫化铅量子点、硒化铅量子点、磷化铟量子点和砷化铟量子点等。

目前使用的量子点材料主要有硒化镉（CdSe）系列和磷化铟（InP）系列，前者主要由QD Vision所采用，后者主要由Nanoco采用，而Nanosys采用磷化铟和镉混合量子点方案。两种量子点各有优劣，硒化镉胜在发光效率高、色域表现力更为宽广；磷化铟则由于不含镉，不受欧盟ROHS标准的限制。

1.3量子点的制备

量子点主要合成材料		
元素半导体量子点	IV族量子点材料	Si量子点、Ge量子点
化合物半导体量子点	III-V族量子点材料	InAs、InGaAs、InGaN、GaN量子点
	II-VI族量子点材料	ZnTe、CdS、ZnO、CdSe量子点
异质结量子点	两种或以上的半导体材料	
CdS / HgS / CdS、CdSe / ZnS量子点		

Quantum Dots & Quantum Dots Beads

Organic Quantum Dots

Functionalized Quantum Dots

Protein Conjugated Quantum Dots

Quantum Dot Beads

FRET Quantum Dots

Cadmium-free Quantum Dots

几种量子点

1.3量子点的制备

UV < 250

400

visible
λ (nm)

700

2,500 > Infrared

CdS

ZnSe

ZnS

CdSe

CdTe

PbS

CdSe/Te CdHgTe alloys

PbSe/Te

典型量子点发光波长范围

1.3.2制备方法

量子点的制造方法可以大致分为三类：化学溶液生长法，外延生长法，电场约束法。这三类制造方法也分别对应了三种不同种类的量子点。



化学溶液生长法

1993年，麻省理工学院Bawendi教授领导的科研小组第一次在有机溶液中合成出了大小均一的量子点。他们将三种氧族元素（硫、硒、碲）溶解在三正辛基氧磷中，而后在200到300摄氏度的有机溶液中与二甲基镉反应，生成相应的量子点材料（硫化镉，硒化镉，碲化镉）。之后人们在此种方法的基础上发明出了许多合成胶状量子点的方法。大部分半导体材料都可以用化学溶液生长的方法合成出相应的量子点。

胶状量子点具有制作成本低，产率大，发光效率高（尤其是在可见光和紫外光波段）等优点。但缺点是电导率极低。由于在生产过程中在量子点表面产生有机配体，抵消量子点之间的范德瓦耳斯吸引力，以维持其在溶液中的稳定性。但这层有机配体极大的阻碍了电荷在量子点之间的传输。这点大大降低了纳米微晶在太阳能电池和它的元件上的应用。科学家们曾尝试用各种方法提高电荷在这种材料中的传导率。有代表性的是2003年芝加哥大学的Guyot-Sionnest教授用较短链的氨基物取代原有的长链的有机配体，将量子点间距缩小，并用电化学的方法将电子大量注入量子点内，将电导率提高到了0.01S/cm。

外延生长法

外延生长法是指在一种衬底材料上长出新的结晶，如果结晶足够小，就会形成量子点。根据生长机理的不同，该方法又可以细分成化学气相沉积法和分子束外延法。

这种方法生长出的量子点长在另一种半导体上，很容易与传统半导体器件结合。另外由于没有有机配体，外延量子点的电荷传输效率比胶体量子点高，并且能级也比胶体量子点更容易调控。同时，也具有表面的缺陷少等优点。然而，由于化学气相沉积和分子束外延都需要高真空或超高真空，因此相比于胶体量子点，外延量子点的成本较高。

电场约束法

电场约束法是指，完全利用调控金属电极的电势使半导体内的能级发生扭曲，形成对载流子的约束。由于量子点所需尺寸在纳米级别，因此金属电极需要用电子束曝光的方法制作。成本最高，产率也最低。但用这种方法制作出的量子点，可以简单通过调控门电压控制其能级，载流子的数量和自旋等。由于极高的可控性，这种量子点也最适合于用作量子计算。

1.4量子点的用途

1.4量子点的用途

生物标记
荧光探针

光探测器

LED照明、
显示

半导体器
件

激光、光
信息技术

太阳能电池

显示世界
Display World

显示世界

1.4量子点的用途

量子点显示

光转换元件（光致发光应用）

量子点材料层

光转换元件（电致发光应用）

光电转换元件（电致发光应用）

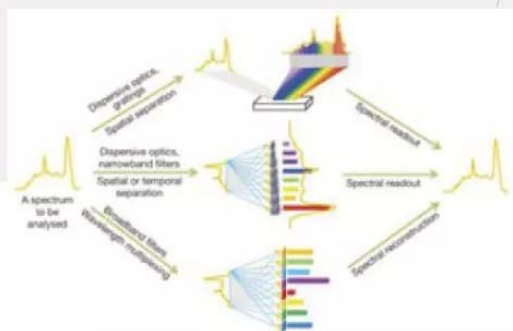
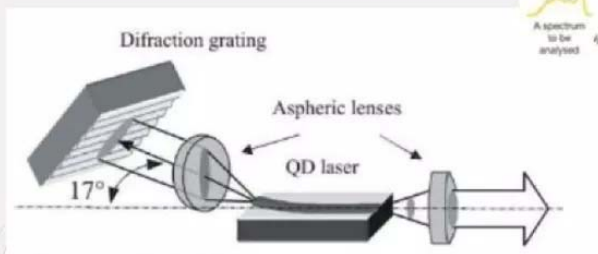
显示世界
Display World

显示世界



1.4量子点的用途

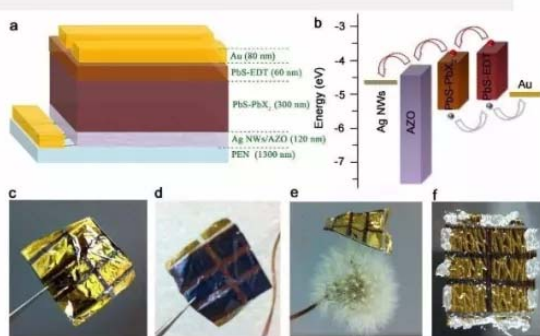
量子点激光器



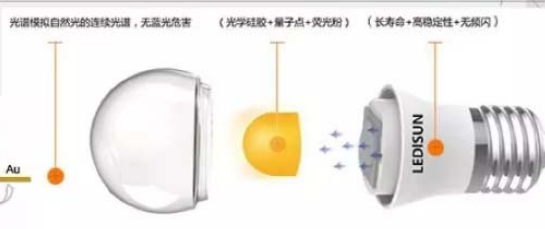
量子点光谱仪



1.4量子点的用途



量子点太阳能电池



量子点照明



2.量子点显示的应用

2.1历史

20世纪70年代早期，由于半导体外延生长技术的发展，使得纳米结构的制备成为可能。首先，被称为量子阱（Quantum Wells,QW）的薄层二维纳米结构被合成出来，并被广泛研究。这种纳米薄层结构由两种不同的半导体材料相间排列形成，电子和空穴被限制在几纳米厚度的薄层中，具有明显的限域效应。通过调整组成成分比例，量子阱的禁带宽度（Band Gap）可以发生改变。



2.1量子点发展史

- 1975年, R.Dingle等人首次报道了量子阱的光学吸收具有能量量子化的现象。
- 1981年, 瑞士物理学家在水溶液中合成了硫化镉胶体, 并验证了其具有光催化分解水的功能。
- 1983年, 贝尔实验室L.E.Brus教授的研究团队首次报道了胶体硫化镉纳米晶随着尺寸变化光化学氧化还原电位和激子能量发生变化的现象。L.E.Brus将胶体硫化镉与量子点的概念结合起来, 首次提出胶体量子点 (colloidal quantum dot) 这一概念, 胶体量子点开始成为物理化学领域的研究热点。
- 1984年, 前苏联Yoffe研究所的科学家A.I.Ekimov和A.A.Onushchenko发现量子点具有能量量子化的特性。这一特性表现为量子点的主要激子吸引峰位随自身粒径的减小而蓝移。量子点的量子尺寸效应得到了实验证实, 标志着量子点的制备和性质研究进入了新的阶段。



2.1量子点发展史

- 1993年, 麻省理工学院M.G.Bawendi教授的研究团队提出了一种高温液相合成高质量CdE (E=S,Se,Te) 量子点的方法。这种方法以有机镉作为镉头驱体, 以三辛基氧化磷 (TOPO) 作为溶剂, 通过高温成核、生长得到CdE量子点。这种方法得到的CdSe量子点性质稳定、粒径均一、物理化学特性出色。
- 1994年, 加州大学伯克利分校A.P.Alivisatos教授的研究团队首次报道了以胶体量子点作为电致发光层的发光二极管。这种电致发光器件以有机聚合物作为电荷传输层, 胶体量子点作为电致发光层, 利用胶体量子点实现电光转化, 从此, 量子点发光二极管 (QLED) 产生了。



2.1量子点发展史

- 2002年, 麻省理工学院的Seth Coe等人, 以有机层和单层量子点的三明治夹层结构作为量子点发光二极管, 其中有机层作为电子和空穴传输层, 量子点作为电致发光层, 发光效率可以达到0.5%。
- 2005年, Muller等人通过在真空沉积的n-GaN和p-GaN层之间夹合单层CdSe/ZnS量子点层, 构造了全无机的QLED。
- 2010年, QD vision与美国Nexus Lighting合作推出量子点照明灯具。在这种灯具中, 量子点膜片被覆盖在蓝光LED芯片表面, 将LED芯片的蓝光转化成红光。
- 2011年Nanosys公司以蓝光LED激发量子点发光薄膜作为背光源, 开发了色域达到80%NTSC的47英寸全高清LCD电视。



2.1量子点发展史



显示世界
Display World



2011年，三星电子制作的4英寸全彩有源矩阵QLED显示器件原型产品



显示世界
19

2011年，三星电子以有机层和无机层，分别作为量子点发光层的电子和空穴传输层，制备得到了量子点发光二极管。通过转印法对量子点薄膜图形化，三星电子公司制作了4英寸全彩有源矩阵QLED显示器件原型产品。三星研究人员首先将量子点溶液涂在硅板上，然后蒸发，再将突起部分进行压制成量子点层，去掉表层后转压到玻璃基板或塑料基板上，该过程就实现了量子点到基板的转移。其研究人员表示已经使用玻璃基板或可弯曲塑料基板实现了显示屏原型机的生产。

从2013年开始，量子点显示技术应用于液晶显示器（LCD）面板，在其背光模块与液晶盒之间装配量子点薄膜，并应用于高色域电视、平板电脑上，获得了更广的色域和更低的功耗。

索尼在2013年6月推出了在背光源中采用量子点技术的液晶电视高端机型；亚马逊也于2013年10月推出了液晶屏背光源采用量子点的平板电脑。

美国专利和商标局2014年初通过了一项苹果在2012年申请的被称为“拥有分色滤光器的量子点增强显示器”专利，专利中详细介绍了量子点技术，以及这种技术如何应用在像iPhone这样的移动设备上。



2.1量子点发展史



2017年3月，京东方研制出的5英寸主动式电致量子点发光显示产品（AMQLED）

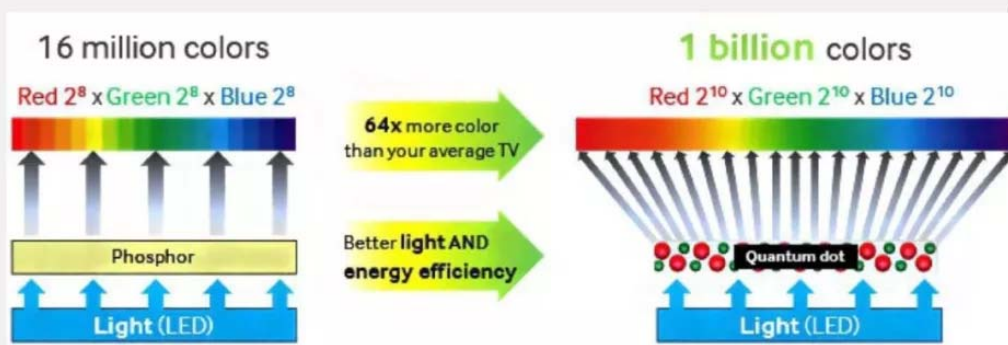
2017年3月，京东方研制出的5英寸主动式电致量子点发光显示产品（AMQLED），是其主持承担的科技部国家重点研发计划“量子点发光显示关键材料与器件研究”项目的成果。该产品直接采用喷墨打印工艺制备电致量子点发光器件（QLED）实现全彩显示，色域超过100%。

2.2量子点显示的特性

- 1、色纯度高，发光谱峰较窄且分布对称；
- 2、发射光谱可调，通过控制量子点尺寸和材料可改变其发射波长，进而控制发光颜色；
- 3、色彩表现力好，覆盖的色域大于100%NTSC；
- 4、发光效率高，量子效率高达90%，光稳定性好；
- 5、具有实现纳米级像素的潜力，可用于制造超高分辨率屏幕。



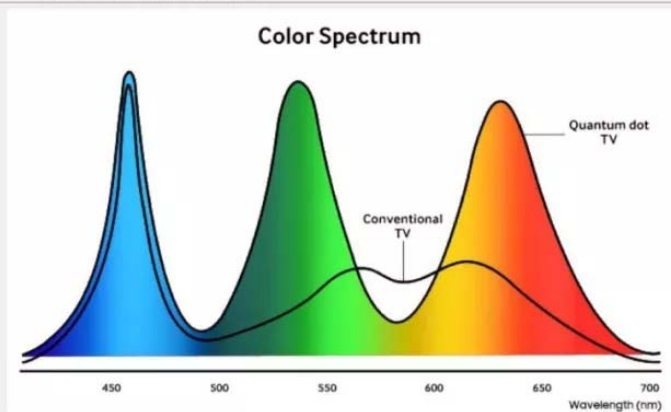
2.2量子点显示的特性



应用了量子点膜的液晶电视，比传统LED背光液晶电视具有更广泛的色域



2.2量子点显示的特性



量子点发光谱峰窄的特性，使得其电视应用色彩更纯

2.3量子点显示的应用

量子点在显示技术领域的应用主要包括两个方面：

基于量子点电致发光特性的量子点发光二极管显示技术（Quantum Dots Light Emitting Diode Displays, QLED）；基于量子点光致发光特性的量子点背光源技术（Quantum Dots-Backlight Unit, QD-BLU）。

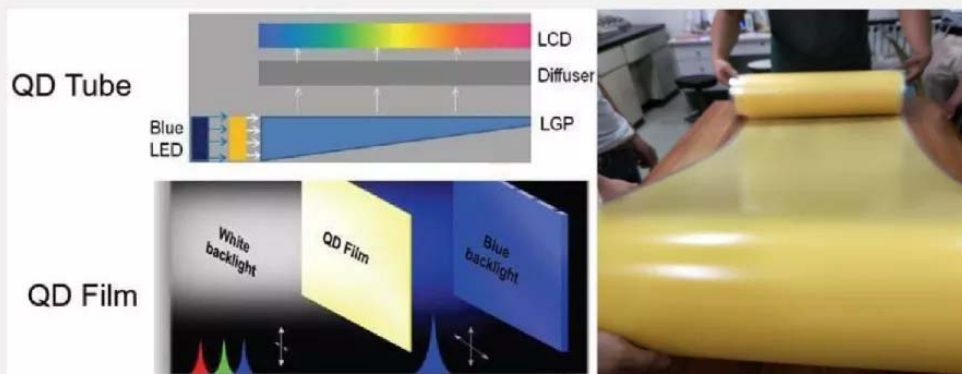
而目前市场上出售的所谓的“量子点电视”，均是搭载了量子点膜的液晶电视，其本质仍为液晶电视。

2.3.1量子点背光源技术（QD LCD）

量子点背光源技术主要分为管式量子点背光源和薄膜式量子点背光源，前者主要由美国的QD Vision生产，称为Color IQ光学元件；后者主要由美国的Nanosys公司生产，称为QDEF薄膜。纳晶科技的量子点可以同时生产两种量子点背光源元件。



2.3.1量子点背光源技术 (QD LCD)

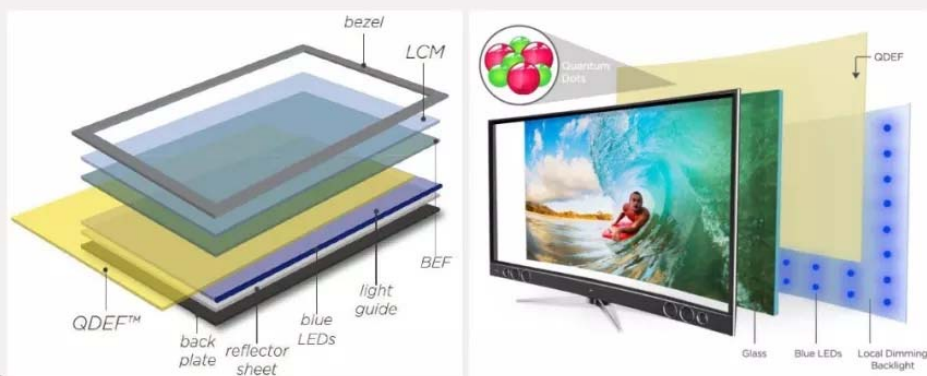


量子点光线转换示意图

量子点膜



2.3.1量子点背光源技术 (QD LCD)

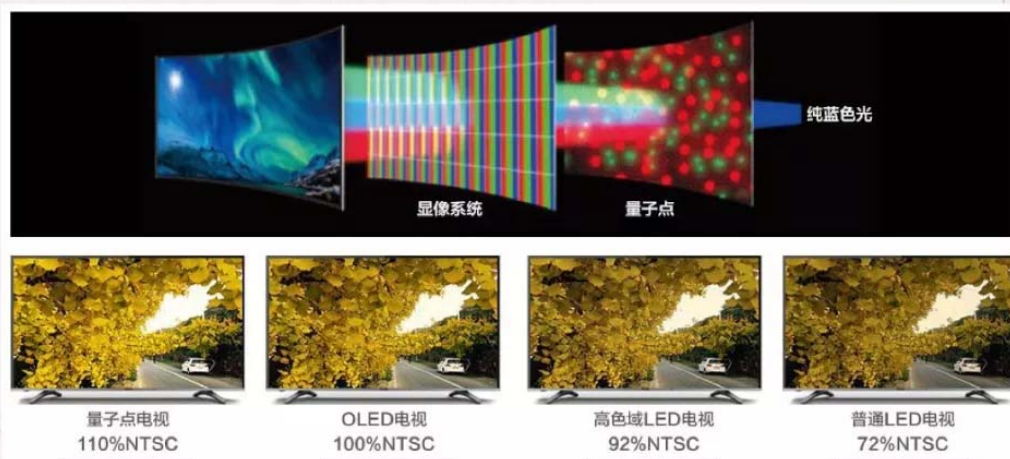


量子点薄膜在液晶面板中的位置示意图

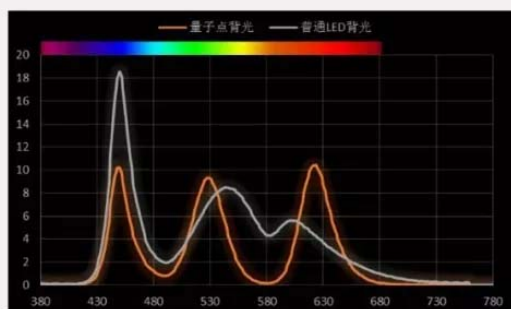
由于三色光由蓝光直接转换而来，量子点背光源相比普通LED背光具有更高纯度的三基色，通过调整量子点材料大小分布，可以是创造出更真实、更均衡的色彩表现。



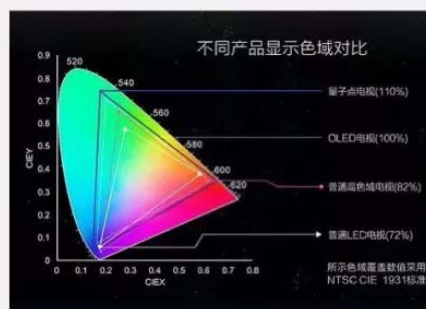
2.3.1量子点背光源技术 (QD LCD)



2.3.1量子点背光源技术 (QD LCD)



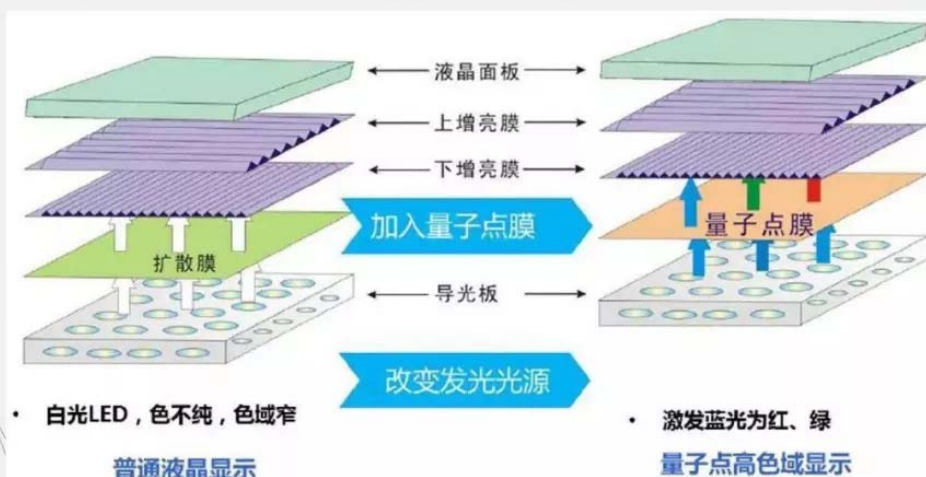
量子点背光与普通LED背光对比



不同电视产品显示色域对比



2.3.1量子点背光源技术 (QD LCD)



2.3.2量子点发光二极管显示技术 (QLED)

QLED全称是“Quantum Dot light Emitting Diode”，即量子点发光二极管，又名量子屏显示技术，其原理是将量子点层置于电子传输和空穴传输有机材料层之间，外加电场使电子和空穴移动到量子点层中，电子和空穴在这里被捕获到量子点层并且重组，从而发射光子。通过将红色量子点、绿色量子点和蓝光荧光体封装在一个二极管内，实现直接发射出白光。

2.3.2量子点发光二极管显示技术 (QLED)

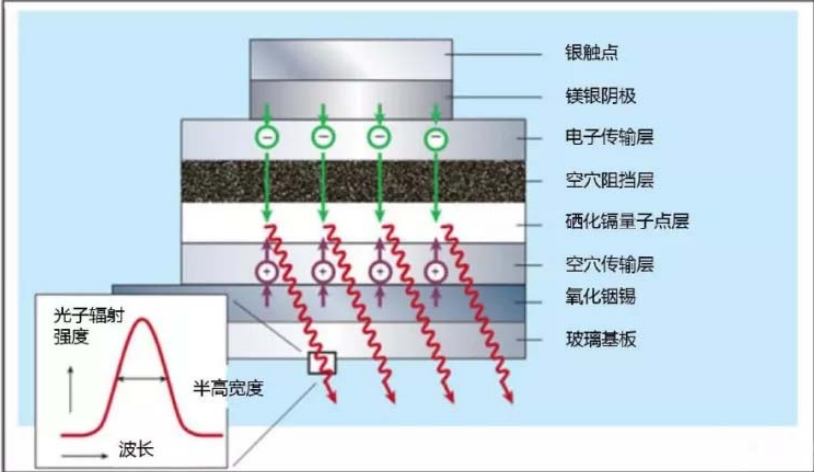


量子点白光发光二极管结构示意图

显示世界
Display World

28

2.3.2量子点发光二极管显示技术 (QLED)

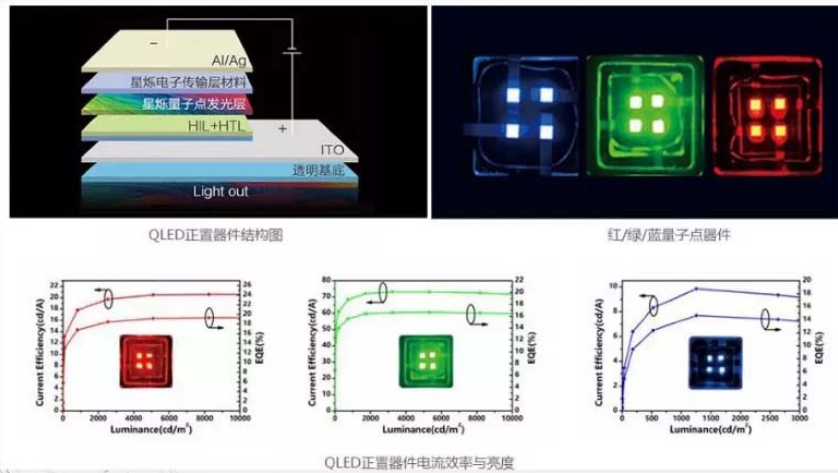


QLED元件结构及发光原理

显示世界
Display World

29

2.3.2量子点发光二极管显示技术 (QLED)



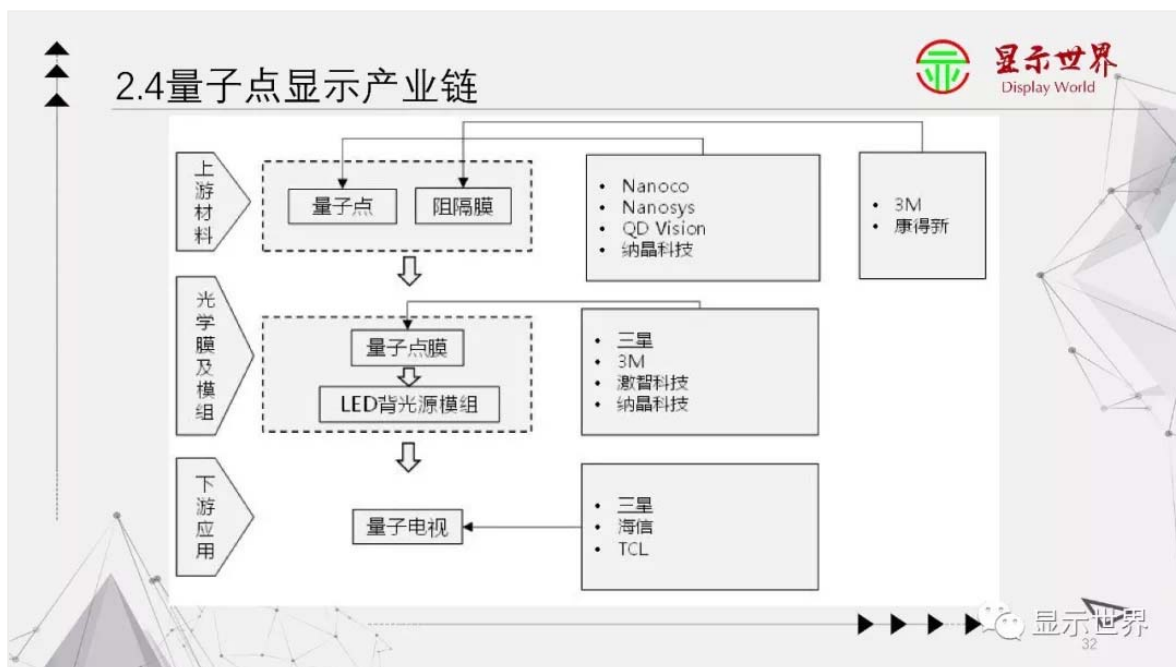
QLED元件是层叠结构，包括玻璃基板、空穴注入层、空穴传输层、量子点发光层、空穴阻挡层、电子传输层等。其结构与OLED相似，主要不同在于QLED的发光材料为无机量子点材料，而OLED采用有机材料。QLED具有主动发光、发光效率高、响应速度快、光谱可调、色域宽广等特点，而且比OLED性能更加稳定，寿命更长。

2.3.2量子点发光二极管显示技术 (QLED)

QLED、OLED、LCD性能对比

	QLED	OLED	LCD
色域	140%NTSC	110%NTSC	70%NTSC
对比度	1,000,000:1	1,000,000:1	10,000 :1
背光	不用	不用	需要
视角	180°* 180°	180°* 180°	≤ 160°* 90°
寿命	长	短	长
厚度	≤1.5mm	≤1.5mm	≥2.5mm
工作温度范围	宽	宽	窄
耐冲击	强	强	弱
实现柔性显示	容易	容易	难
耗电量	低	中	高

2.4量子点显示产业链



量子点显示产业链从上游到下游依次为上游量子点材料和阻隔膜、中游量子点膜和下游量子点电视：

- 量子点材料和阻隔膜供应商：负责量子点材料和阻隔膜的设计和生，代表性公司Nanosys和3M；
- 量子点膜公司：完成量子点光学膜的涂布和复合工艺，代表性公司3M、激智科技；
- 终端电视厂（代工厂）：负责量子点电视的设计、生产和销售。

2.5生产工艺

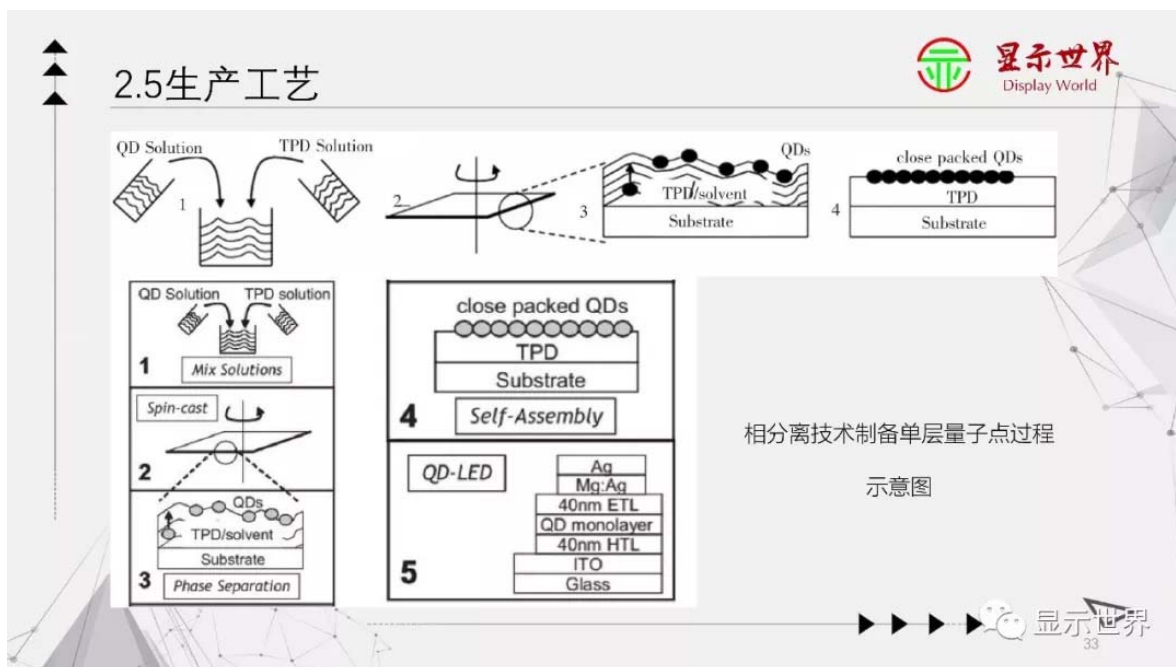
QLED器件制造方法是通过生产纳米级量子点薄层的工艺，将不同颜色量子点混合或分层堆叠在一起，使其发射的不同光线混合成白光。

早期QLED通过有机/无机混合结构将蓝光量子点、绿光量子点和红光量子点混合在单个薄层里。通过调节白光光谱，在其CRI值为86时，外量子效率（EQE）达到最大值0.36%。

将量子点按照设计的排列方式进行涂覆是制作量子点显示设备的必要工艺，现在比较成熟的QLED器件制备技术有相分离技术、喷墨打印技术、转印技术。

1、相分离技术

相分离法的原理是将量子点和溶剂混合，使用旋涂技术在薄膜上形成单层量子点，再利用不同材料熔点不同的性质，通过加热使得溶剂分离，从而制成QLED器件。相分离法的优点是适合制备大面积有序胶体单层量子点，而且通过控制溶液浓度、量子点尺寸和形状等可以制成高效率、高色彩饱和度的QLED。缺点是由于使用旋涂技术，只能制备单色显示屏。



2、喷墨打印技术

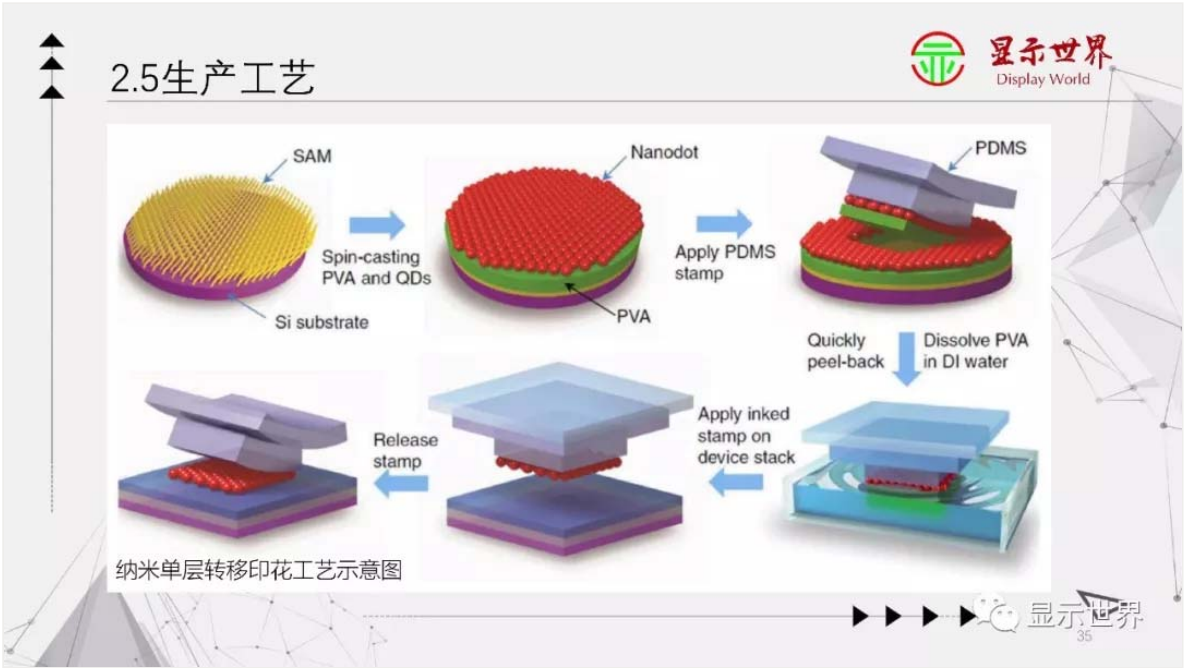
喷墨打印技术是用纳米级的喷头将把量子点溶剂打印到基底材料表面。因为量子点材料具有尺寸细小、可溶性好等特性，适合采用印刷工艺，喷墨打印技术具有工艺简单、成本低、方便制备发光图案、可制作柔性器件、适合大尺寸器件制备等优势。目前国内外对相关技术具有掌握，如QD Vision利用喷墨打印技术实现批量生产大面积QLED显示屏，国内中科院苏州纳米所也已成功实现喷墨打印制备电致发光量子点器件，成品粗糙度低于2.2nm，达到了旋涂工艺的精度，在低于9V的电压驱动下，发光亮度超过4000cd/m²。



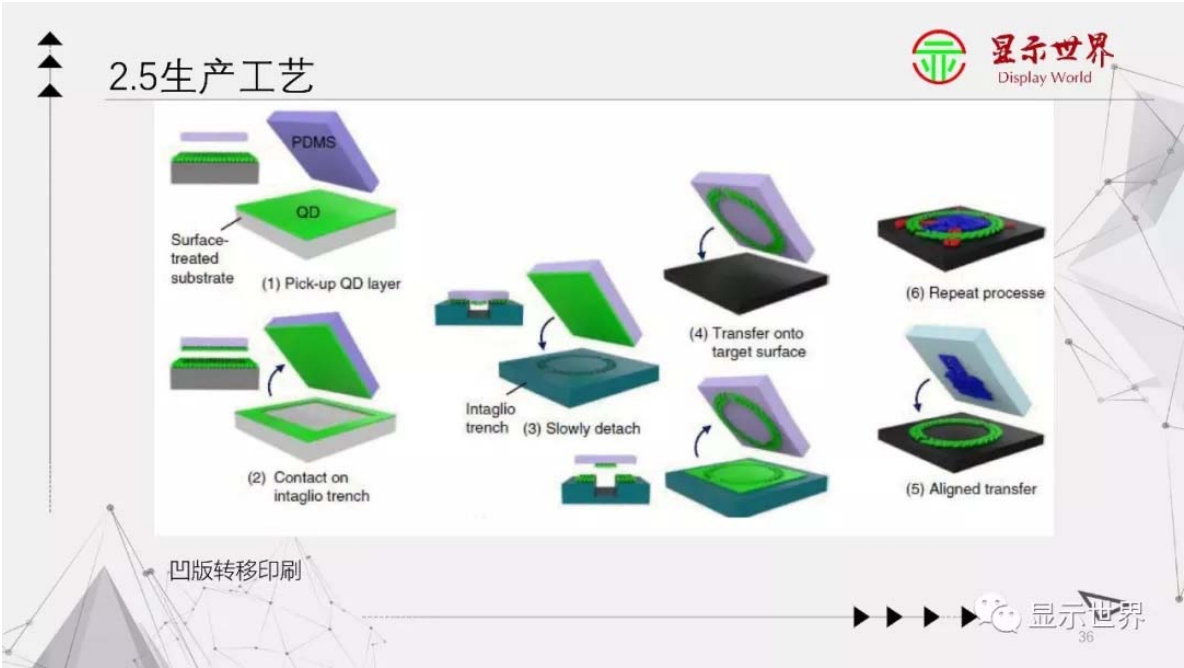
3、转印技术

转印技术是利用有图案的硅片制成类似“墨水印章”，然后用“印章”通过分子间作用力（范德华力）“吸取”合适的量子点，无需溶剂即可将其印压在薄膜基片上，基片上平均每平方厘米约含3万亿个量子点。转印技术

解决了喷墨打印技术可能出现有机溶剂污染显示器的问题，制造的显示器密度和量子一致性更高，显示器画面更明亮、更节能，并且适用于可卷曲便携式显示器、柔性发光设备、光电设备等领域。



凹版转印工艺适用于生产高分辨率屏幕，这种转移印刷工艺利用凹雕沟槽来产生像素尺寸受控且均匀的全色量子点阵列，其可实现每英寸2460像素（ppi）的分辨率。用该工艺制造的显示器件发光峰度为14000 cd / m²，外量子效率（EQE）为2.3%。





本文转载自量子世界微信公众号

投稿 转载 联系	QQ: 70824&337472528 rationalscience@163. com	QQ 交流群	一, 二, 三, 四群已... 六群: 773016209
		<p>科研 · 干货 · 分享</p>	
<p>扫描二维码关注研之成理，点击图片查看全部内容！</p>			

鸟语虫声总是传心之诀，花英草色无非见道之文！