

摘 要

QD-LED 是当今国际研究领域的前沿和热点,其优异的发光性能能够用于织物设计。本文旨在提供一种当穿戴者心率过低时提供闪烁报警的基于 QD-LED 集成的发光织物的初步设计。设计重点和主要创新点如下:

- (1) 量子点材料、参数及其制造工艺选择;
- (2) QD-LED 器件设计;
- (3) 织物材料和纺织方式选择。

本文的最后给出了一个工作温度在 300 K,量子效率高于 80%,亮度在 $5000\sim 7000\text{ cd/m}^2$ 的 QD-LED 集成的发光织物,并对此次设计进行工艺、环境等方面的评估。

关键词: 量子点、QD-LED、CsPbX₃

目 录

| | |
|-------------------------|---|
| 1 设计背景..... | 3 |
| 1.1 QD-LED 简介 | 3 |
| 1.2 设计场景 | 3 |
| 2 原理说明 | 4 |
| 2.1 量子点发光原理 | 4 |
| 2.2 QD-LED 工作原理 | 5 |
| 3 QD-LED 可穿戴显示屏设计 | 6 |
| 3.1 量子点材料选择和合成 | 6 |
| 3.2 器件整体设计 | 7 |
| 3.3 纺织材料和纺织方式 | 8 |
| 4 设计评估 | 9 |

1 设计背景

1.1 QD-LED 简介

随着显示技术的发展，人们对显示设备的色彩表现和轻薄化设计要求越来越高。量子点材料作为新型的发光材料，具备窄带发射的特性并且其发射光谱随量子点粒径大小连续可调。因此量子点材料应用在显示领域可显著提升显示屏幕的色彩饱和度和精准度。此外量子点在显示屏的光效、寿命、轻薄化以及制造成本等方面均有很大的发展潜力。

如表 1.1 所示，QD-LED 相较其他技术，不仅色域、对比度、响应时间的表现优秀，其能耗低、厚度薄、成本适中的优势更凸显了发展、使用 QD-LED 的重要性。

| 参数 | LCD | OLED | QD-LED |
|----------|--------------------|-------------------|-------------------|
| 技术类型 | 背光 | 自发光 | 自发光 |
| 色域（NTSC） | 72% | 100% | 140% |
| 对比度 | 1000:1 | 1,000,000:1 | 1,000,000:1 |
| 能耗 | 高 | 中 | 低 |
| 响应时间 | 毫秒 | 微秒 | 微秒 |
| 厚度 | $\geq 1\text{ cm}$ | $< 1.5\text{ mm}$ | $< 1.5\text{ mm}$ |
| 成本 | 低 | 高 | 中 |

表 1.1 LCD、OLED、QD-LED 参数对比表

1.2 设计场景

本设计旨在设计一款当穿戴者心率过低时提供闪烁报警的基于 QD-LED 集成的发光织物。因此 QD-LED 工作环境和要求如下：

- （1） 大气压；
- （2） 室温（300K）；
- （3） 信息的刷新频率应该不低于 30Hz；
- （4） 量子效率在 80%以上；
- （5） 本设计需要实时播报心率，并当心率过低时报警，设置报警时为绿色光；
- （6） 依据 IEC62471 决议 DSH 0744，QD-LED 的亮度应在 5000~7000 cd/m^2 。

2 原理说明

2.1 量子点发光原理

量子点将导带电子、价带空穴及激子三个空间方向上束缚，这种半导体纳米结构具有离散的能谱，其波函数在空间上位于量子点中，但延伸于数个晶格周期。量子点的发光原理与常规半导体发光原理相近，均是材料中载流子在接受外来能量后，达到激发态，在载流子恢复至基态的过程中，会释放能量。这种能量以光的形式散发出去。而量子点特有的发光特点为：

（1） 发射光谱可调

尺寸、材料不同的量子点发光光谱处于不同的波段区域。如不同尺寸的 ZnS 量子点发光光谱基本涵盖紫外区，CdSe 量子点发光光谱基本涵盖可见光区域（见图 2.1），而 PbSe 量子点发光光谱基本涵盖红外区。

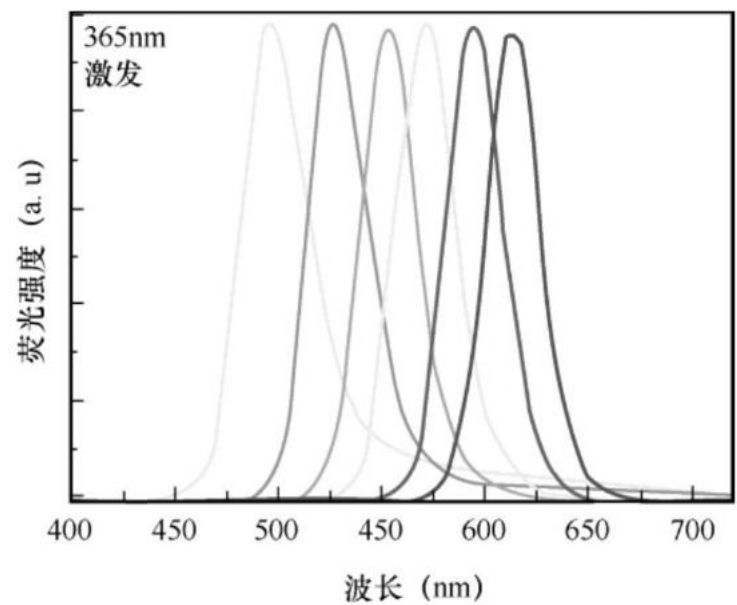


图 2.1 尺度可调的 CdSe 量子点荧光发射光谱表¹

（2） 激发光谱宽而发射光谱窄

¹ 马群刚，王宝平. 主动发光显示技术. 北京:电子工业出版社, 2021,491.

能使量子点达到激发态的光谱范围较宽，只要激发光能量高于阈值，即可使量子点激发。且不论激发光的波长为多少，固定材料和尺寸的量子点的发射光谱是固定的，且发射光谱范围较窄且对称。

(3) 较大的斯托克斯位移

量子点材料发射光谱峰值相对吸收光谱峰值通常会产生红移，发射与吸收光谱峰值的差值被称为斯托克斯位移。相反，则被称为反斯托克斯位移。斯托克斯位移在荧光光谱信号的检测中有广泛应用。量子点的斯托克斯位移较常规材料而言要大。

2.2 QD-LED 工作原理

基于量子点的 QD-LED 一般结构包括阳极、电子传输层（ETLs）、QD 层、空穴传输层（HTLs）和阴极，见图 2.2。

QD-LED 的工作原理是，在外加电压的驱动下，电子从阴极注入，空穴从阳极注入，通过各自的电荷传输层，将载流子从 CTLs 中注入 QDs，注入的载流子在 QD 层进行辐射复合，形成激子复合发光。

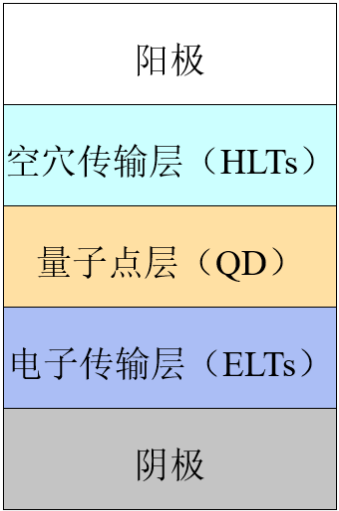


图 2.2 QD-LED 的一般结构

目前，QD-LED 的结构已经得到长足的优化，例如早期将 OD 层夹在 p 型和 n 型 GaN 之间，后来将金属氧化物（ZnO、SnO₂、ZnS、NiO 和 WO₃ 等）组成全无机电荷运输层等，本次设计的选择将在 [3.2](#) 提出。

3 QD-LED 可穿戴显示屏设计

3.1 量子点材料选择和合成

从量子点材料技术方案来看，目前量子点材料主要有 CdSe 量子点、InP 量子点、钙钛矿量子点三种技术方案。其中，硒化镉量子点技术最成熟，但由于含有镉元素，并不符合环保要求；磷化铟量子点满足环保要求，然而其效率比其他技术方案更低；钙钛矿量子点则相对兼具环保和高效的特点。因此本设计选取 CsPbX₃ 为量子点材料。

| 类别 | 典型 | 量子效率/% | Bohr 半径/nm | 光谱范围/nm | 半峰宽/nm | 备注 |
|----------|--------------------|--------|------------|-----------|---------|-----|
| II-VI | CdSe | ~100 | 5.6 | 380~780 | 20~40 | 含镉 |
| 钙钛矿 | CsPbX ₃ | <90 | 2.0 | 400~800 | 10~30 | 含铅 |
| III-V | InP | <80 | 14 | 380~780 | 30~80 | 半环保 |
| I-III-VI | CuInS ₂ | <78 | 8.1 | 500~1 000 | >100 | 环保 |
| 一元 | Si | <60 | 4.9 | 800~1 000 | >100 | 环保 |
| IV-VI | PbS | ~50 | 18 | 780~2 500 | 120~150 | 含铅 |

图 3.1.1 量子点类别及性质

对于 CsPbX₃ 中 X 元素的选择，本设计主要考虑材料维持稳定性的时间和对环境的有害程度。

| <i>PQDs</i> | <i>Synthetic method</i> | <i>PL QYs (%)</i> | <i>Stability</i> |
|-------------------|-------------------------|-------------------|---------------------|
| <i>CsPbCl3</i> | LARP | 20 | 8% (4months, air) |
| | Microwave irritation | 7 | |
| <i>CsPbCl3:Ni</i> | Hot-injection (210℃) | 96.5 | >90% (6d, air) |
| <i>CsPbBr3</i> | LARP | 95 | 90% (30d, air) |
| | Ultrasonication | 92 | 89% (4months, air) |
| | Hot-injection(180℃) | 90 | 91% (30d, air) |
| <i>CsPbBr3:Ce</i> | Hot-injection(185℃) | 89 | 60% (30d, air) |
| <i>CsPbBr3:Mn</i> | Hot-injection(150℃) | 90 | 60% (120d, air) |
| <i>CsPbI3</i> | Ultrasonication | 90 | 0% (2months, air) |
| <i>CsPbI3:Mn</i> | Hot-injection(150℃) | 82±9 | stable over a month |

表 3.1.1 CsPbX₃ 量子点稳定性表²

² Yi Wei, Ziyong Cheng and Jun Lin. An overview on enhancing the stability of lead halide perovskite quantum dots and their applications in phosphor-converted LEDs. *Chem. Soc. Rev.*, 2019,48, 310-350.

参考表 3.1.1，可知 CsPbX3 量子点材料的稳定性在 6 天~4 个月左右，而该 QD-LED 需要集成在织物上，就要求其稳定性足够长，因此可选择 CsPbBr3 作为量子点材料，并掺杂 Mn 元素。掺杂 Mn 元素的优势在于：制作工艺简单节能，在温度相对较低的 150 摄氏度热注射工艺；QY 指标高达 90%；稳定性强，在空气中能够维持至少 120 天，足够一个季度的使用。并且 Br 元素相对 I 元素放射性更低，对环境和人体更加友好。

参考表 3.1.2，当采用 ligand exchange 的方法时，量子点材料的发光强度大大提升。本设计需要限制发光强度在 5000~7000 cd/m^2 ，因此选择 PEABr 作为配体，此时阈值电压为 2.66V。

| LIGAND | EL PEAK (NM) | V_{on} (V) | MAX. L (cd/m^2) |
|--------|--------------|--------------|---------------------|
| PMABR | 518 | 2.85 | 12650 |
| PEABR | 514 | 2.66 | 5434 |
| PPABR | 516 | 2.70 | 9294 |

表 3.1.2 CsPbBr3 参数选择表³

因此量子点材料的选择参数如下：

| 量子点材料 | 制作工艺 | 量子效率 | EL peak | QY | 稳定性 | V_{on} (V) | Max. L (cd/m^2) |
|------------|-----------------------------------|------|---------|----|--------------------|--------------|---------------------|
| CsPbBr3:Mn | 热注射 (150℃) / PEABr 配体交 换 | <90% | 514 nm | 90 | 60% (120d, air) | 2.66 | 5434 |

表 3.1.3 量子点参数表

下面考虑整个 QD-LED 的设计。

3.2 器件整体设计

根据使用的电荷运输层 (CLTs) 类型，QD-LED 的结构可分为有机/QD 双层、全有机型、全无机型和有机-无机杂化型。目前最可行的为有机-无机杂化 QD-LED，其在电荷传输层中掺杂 ZnO 纳米颗粒，使得显示亮度 EQE 峰值、最大亮度都得到显著提升，见图 3.2.1。

³ Li, G., Huang, J., Li, Y. *et al.* Highly bright and low turn-on voltage CsPbBr₃ quantum dot LEDs via conjugation molecular ligand exchange. *Nano Res.* **12**, 109–114 (2019).

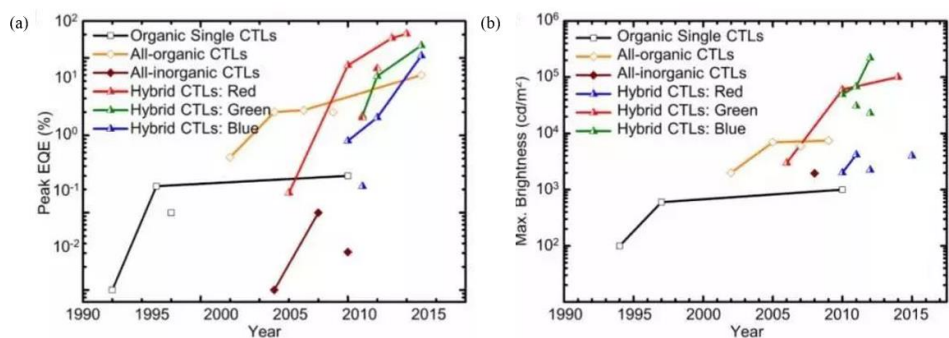


图 3.2.1 (a) 峰 EQE 值(%)随年份、CTLs 类型变化图; (b) 最大亮度(cd/m^2)随年份、CTLs 类型变化图⁴

本设计采用如下结构:

- (1) indium-tin-oxide (ITO)
- (2) poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate(PEDOT:PSS)
- (3) poly[N,N'-bis(4-butylphenyl)-N,N'-bisphenylbenzidine](Poly-TPD)
- (4) CsPbBr₃ QDs
- (5) 1,3,5-tri(phenyl-2-benzimi-dazolyl)-benzene (TPBi)
- (6) LiF/Al

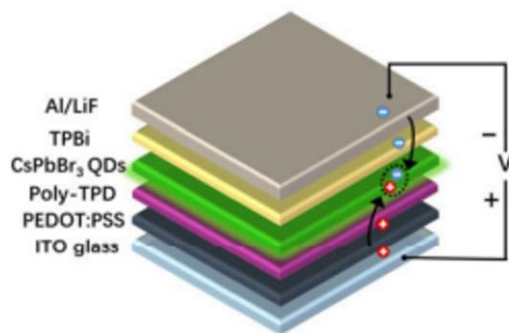


图 3.2.2 QD-LED 器件设计图

3.3 纺织材料和纺织方式⁵

纺织材料选用 PET 纤维。织物是由两组纱线以 90° 角交叉组成的结构。每组的纱线通常与相邻组平行。一组纱线纵向延伸, 称为经纱, 而另一组纱线横向延伸, 称为纬纱。当经纱

⁴ Choi, Moon Kee, et al. Flexible quantum dot light-emitting diodes for next-generation displays. *npj Flexible Electronics* 2018. 2:10.

⁵ Sanghyo Lee et al. Truly form-factor-free industrially scalable system integration for electronic textile architectures with multifunctional fiber devices. *Sci. Adv.* 2023. 9:16.

的纱线被放置在纬纱的上方或下方时，这两组纱线通过交错力固定在一起，从而创造了无数的图案可能性。在本设计中，所有将功能部件集成到纺织品中的织造过程均使用自动织机进行。织造过程有五个基本步骤，每个步骤都是按顺序进行的，并重复进行，直到纺织品的预先设计的尺寸完成。织机由经轴、综经、引纬装置（如梭子）、钢筘、布轴组成。在插入纬纱的过程中，沿垂直方向移动综片打开纬纱之间的空间。梭子来到对面，穿过筘和综片之间的空隙放置在纬纱下。当梭子到达另一端时，一根线就被梭子抓住了。随后，航天飞机又回到了原来的位置。在推筘压筘的过程中，插入的线从梭子上释放出来，并通过推筘与织物紧密贴合。然后，综片移动到初始位置以固定插入的线，筘片返回到原始位置。

其结果见图 3.3。

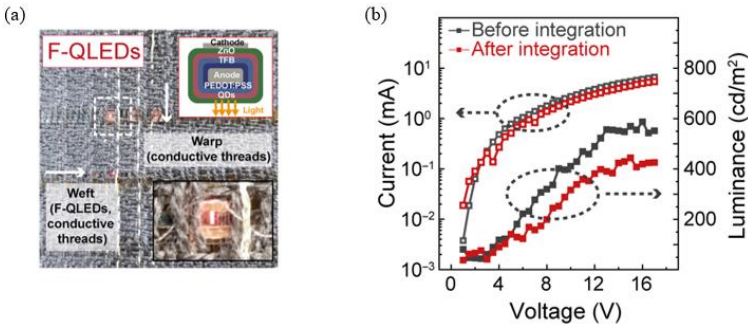


图 3.3 (a) 织造结果示意图 (b) 织物上 QD-LED 亮度和电流随驱动电压曲线图

4 设计评估

本次设计设计了一款当穿戴者心率过低时提供闪烁报警的基于 QD-LED 集成的发光织物，满足了室温工作、高效、绿光、合适的亮度等指标。采用 CsPbBr₃:Mn 作为量子点材料，并对制造工艺、配体等参数进行讨论和选择；采用有机-无机杂化型 QD-LED 设计，进一步提高亮度；并对织物和纺织方式进行了一定的讨论。

从制造工艺来说，本设计的制造环境在 150 摄氏度左右，能耗相对低，但加工过程仍会造成一定的化学污染（Br⁻、Mn²⁺等离子），是需要注意的。

从原材料来说，采用 CsPbBr₃:Mn 作为量子点材料，相对 Cd 类量子点材料更加安全无害，但亦含有 Pb 元素，具有一定的风险，后续可以考虑更换为无铅钙钛矿材料。

从设计目的看，设计指标基本完成，但是织物的目的原是为了报警，发出的光最好为红光，而 CsPbBr₃ 的发光波长在绿光波段，后续可以考虑添加 Color Conversion 层作光转换。

⁶ Yin, Yongming, et al. Full-color micro-LED display with CsPbBr₃ perovskite and CdSe quantum dots as color conversion layers. *Advanced Materials Technologies* 5.8 (2020): 2000251.