

ZnSe(Te) 양자점 기반 청색 발광 다이오드의 최근 연구 동향

진우석* · 정재한*†

Recent Progress of ZnSe(Te) Quantum Dot and Their Application in Blue Light Emitting Diodes

Wooseok Jin*, Jaehan Jung*†

ABSTRACT: The development of eco-friendly materials has become important to replace Cd-based quantum dots, which contain heavy metals posing risks to the environment and human health. ZnSe-based quantum dots have emerged as a promising alternative due to their non-toxic and environmentally friendly nature. With a wide bandgap of 2.7 eV, they are particularly well suited for blue emissions. However, ZnSe-based quantum dot light-emitting diodes (QLEDs) face challenges such as low stability and efficiency, due to their vulnerability to external environment and imbalance in electron and hole injection rates. To address these limitation, extensive research has focused on enhancing the efficiency and operational lifespan of ZnSe-based QLEDs. This paper reviews recent advancements in improving the performance of ZnSe(Te)-based blue QLEDs, focusing on quantum dot synthesis and device architecture optimization.

초 록: 환경과 건강에 위험이 될 수 있는 중금속을 포함한 Cd 기반 양자점을 대체하기 위해 친환경적인 재료 개발이 점점 더 중요해지고 있다. ZnSe 기반 양자점은 무독성, 친환경적 특성을 지닌 반도체로 주목받고 있다. ZnSe 양자점은 2.7 eV의 넓은 밴드갭을 가지며 청색 발광에 매우 적합하다. 그러나 ZnSe 양자점 기반 발광 다이오드(QLED)는 외부 환경 요인에 대한 취약성과 전자와 정공의 주입 비율 불균형으로 인해 안정성과 효율이 저하되는 문제가 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 ZnSe 기반 QLED의 효율성과 동작 수명을 향상시키는 다양한 연구가 진행되고 있다. 본 논문에서는 ZnSe(Te) 기반 청색 QLED의 성능 향상을 위한 양자점 합성 및 소자 구조 최적화에 관한 최신 연구 동향을 다룬다.

Key Words: ZnSe, 양자점(Quantum dots), 양자점 발광 다이오드(QLED), 부동태화(Passivation)

1. 서 론

양자점은 크기 및 조성의 조절을 통한 밴드갭 제어가 가능하여 손쉽게 발광 파장을 조절할 수 있고 OLED (organic light-emitting diode)와 비교하여 상대적으로 좁은 FWHM (full width half maximum)을 가져 단일 파장 발광에 유리한 광학적 장점을 가지고 있다[1-3]. 따라서 이를 활용한 QLED

는 차세대 디스플레이로 각광받고 있다[2,4]. 양자점은 색 순도가 높아 순수한 RGB를 구현해낼 수 있어 기존의 OLED 보다 더 다양한 색을 구현할 수 있다는 장점을 가진다[2].

수십년간 진행된 발광소자용 양자점 연구는 주로 Cd 기반으로 단일 발광 소자로 사용할 수 있을 정도로 높은 PLQY (photoluminescence quantum yield) 및 EQE (external quantum efficiency)와 긴 수명을 가진다[5,6]. Cd 기반 양자

점으로 제작된 적색-QLED는 T95 (작동 시작 밝기 대비 95%의 밝기가 되는 시간 @1000cd/m²)=21,000h과 EQE=30.9% [7], 녹색-QLED는 T95 (@1000cd/m²)=7200h과 EQE=28.7% [8], 그리고 청색-QLED는 T50(@100cd/m²)=80,377h과 EQE=20.4%의 고효율과 긴 수명을 가진 소자가 보고되었다 [9]. 하지만 Cd, Pb와 같은 중금속은 건강과 환경에 악영향을 끼칠 우려가 있어 중금속을 포함하지 않는 친환경 양자점(e.g., InP, ZnSe(Te) 등) 개발이 필요하다. 이중 InP는 밴드갭이 약 1.33eV로 청색 발광을 위해서 양자점의 크기는 2-3nm로 굉장히 작게 만들어야 한다[10]. 하지만 매우 작은 양자점 합성과정에서 크기를 균일하게 제어하기 힘들어 상대적으로 넓은 FWHM을 가지고 높은 비표면적으로 결함이 많아 발광 효율이 낮은 단점을 가진다[10].

ZnSe 기반 양자점은 2.7eV의 넓은 밴드갭을 가져 450nm의 청색 발광에 가장 유리한 반도체 화합물임과 동시에 Cd, Pb와 같은 중금속이 없는 친환경적인 소재이다[11,12]. 또한, ZnTe는 2.25eV의 밴드갭을 가져 Te 도핑 조절을 통해 3성분계 ZnSe(Te) 양자점을 합성하면 다양한 파장의 청색을 구현할 수 있는 장점을 가진다[13-15]. 하지만 ZnSe(Te)의 핵 생성 에너지가 높아 양자점 합성에 어려움이 있고[16], 특히 적색, 녹색보다 크기가 작아 상대적으로 표면적이 넓은 청색 발광 양자점은 표면 결함이 많아 안정성이 떨어지는 실정이다[17-19]. 또한, ZnSe는 청색 발광 QLED로 사용시 굉장히 깊은 가전자대를 가져 정공 주입 장벽이 커진다. 그 결과 낮은 주입 장벽을 가지는 전자의 주입 속도에 비해 정공 주입 속도는 상대적으로 느려 전자가 계면에 축적되는 현상이 일어난다[20,21]. 따라서, 최근의 연구는 표면결

함이 감소된 ZnSe 청색 발광 양자점의 합성 기술 개발과 함께 소자 각층의 에너지 레벨을 고려하는 QLED 구조 개발이 활발하게 이루어지고 있다. 본 리뷰에서는 지금까지 이루어진 ZnSe 기반 청색 발광 QLED의 효율 향상을 위한 방법에 대해 양자점 합성 측면과 소자 구조 측면으로 나누어 논하고자 한다.

2. Decay mechanism

양자점의 광학적 안정성을 저해하는 중요한 요인으로는 양자점 표면의 dangling bond와 내부결함을 들 수 있다[22, 23]. 특히, ZnSe(Te) 양자점 제조 시 합성 속도를 조절하기 위해 리간드의 반응성 차이를 활용한다[16,24,25]. 최근까지 많이 사용되는 리간드는 oleic acid (OA)와 oleyamine (OAm)인데[16], OA와 OAm을 사용시 고온에서 OAm의 아민기와 OA의 카복실기가 amidation reaction을 일으키며 새로운 화합물을 생성한다. 이 반응의 부산물인 H₂O는 Zn(OH)₂를 생성하여 ZnO의 산화물을 형성하거나 Se의 전구체에 사용되는 diphenylphosphine (DPP)와 반응하여 Zn(DPPA)₂가 형성되는 부반응이 일어나 균일한 합성을 방해하고 결함을 생성시켜 양자점의 안정성에 큰 영향을 미친다[26].

ZnSe(Te) 양자점을 활용한 QLED 제작시 소자 구조로 인한 광학적 특성 감쇠는 주로 양자점 자체 특성 및 디바이스 구조에 따른 에너지 장벽으로 인한 전하 수송의 균형 차이로 인해 발생한다[20,21]. 특히 청색의 경우 적색, 녹색 ZnSe(Te) QLED에 비해 더 큰 밴드갭을 가져 정공 주입 장벽이 크다[27]. 따라서, 정공 주입 속도가 상대적으로 현저

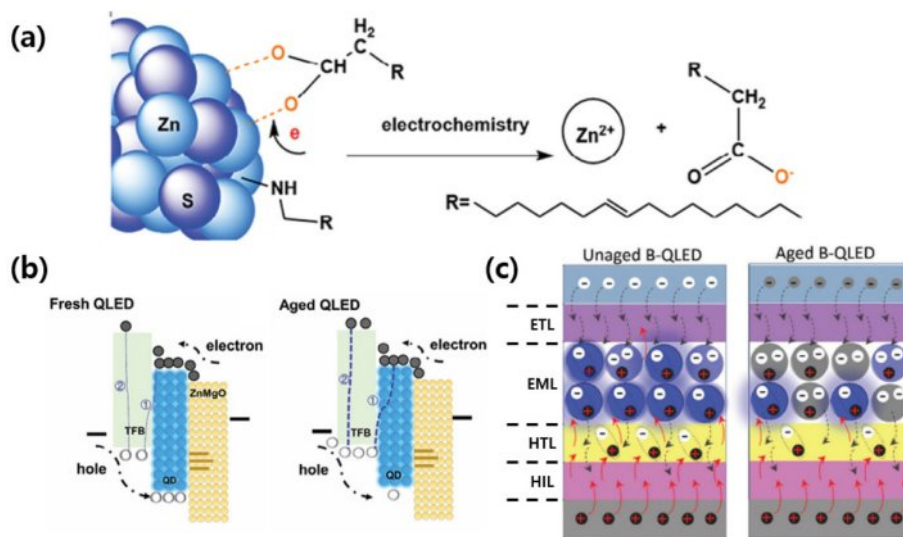


Fig. 1. (a) Schematic illustration of electrochemical reactions occurring on the surface of quantum dots and (b) device decay and degradation process due to electron accumulation. Reproduced from Ref. [18] with permission from 2024 Wiley-VCH GmbH. (c) Illustration of device structure degradation caused by electron accumulation. Reproduced from Ref. [17] with permission from 2025 Wiley-VCH GmbH

히 느려 전자 과잉이 발생하고, 계면에 전자가 축적되어 소자의 열화가 발생한다. 전자 축적은 파랑 QLED의 발광 강도를 감소시키며 손상을 초래한다. 축적된 전자는 양자점의 표면에 부착된 리간드(e.g., OA)를 공격하여 탈락시켜 dangling bond를 만들게 되어 양자점의 안정성을 저하시키거나(Fig. 1a)[18], HTL로 유출되어 HTL과 발광층(EML) 계면에서 비방사성 재결합으로 열을 방출해 정공 수송 층의 구조적 변형과 기능 저하를 유발한다[17]. Fig. 1bc는 소자의 전자 과잉 현상으로 인한 열화와 감쇠를 에너지 밴드갭 정렬 측면과 소자 구조 측면으로 나누어 묘사된 것이다[17]. 결과적으로 전하 불균형으로 인한 전자 과잉은 정공 수송 층 열화를 일으키고 정공 주입 효율을 저하시켜 청색 QLED의 안정성이 감소하는 연쇄작용이 일어난다. 또한, 이동도 차이로 인해 발광층의 엑시톤이 재결합하는 재조합 영역(recombination zone, RZ)의 국소화가 발생하고 특정 부분에 열 발생이 집중되어 소자의 열화를 가속한다. 전압이 높아질수록 전자 주입 속도가 정공 주입 속도보다 빨라져 RZ가 정공 수송 층 쪽으로 이동하게 되고 RZ의 국소화를 야기한다[28].

3. High quality ZnSe passivation

양자점 자체의 광학적 특성을 증대시키고 안정성을 증가시키기 위해서 코어에 무기물 껍질을 씌우거나 리간드를 부착한다[12,14,15,29-32]. 리간드는 양자점의 응집을 억

제하며 용해도를 조절하고 외부 환경(e.g., H_2O , O_2)으로부터 양자점을 보호한다. 일반적으로 껍질의 밴드갭 사이에 코어의 밴드갭이 존재하는 type-I 구조로 표면처리를 하면 합성 중 발생하는 결함(적층 결함, 공공)과 표면의 배위되지 않은 원자를 줄여주어 이로 인해 일어나는 비방사 재결합의 감소로 PLQY와 안정성을 높일 수 있다[33].

두꺼운 껍질을 코어에 도입하여 비방사 재결합을 줄여 높은 PLQY와 좁은 FWHM을 가진 ZnSe/ZnS 양자점이 2021년 Min Gao와 동료들에 의해 합성되었다. 이들은 불안정한 ZnSe 코어에 ZnS 전구체를 일정시간마다 수회 반복 주입하여 두꺼운 ZnS 껍질을 가진 양자점을 합성하였다. 껍질이 두꺼워지며 highest occupied molecular orbital (HOMO)와 lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)가 결함으로 인해 생기는 에너지 레벨보다 위쪽으로 형성되고, 비방사 재결합을 줄여 재결합 수명도 함께 증가할 수 있다(Fig. 2ab)[12]. 2024년, Yuhe Bi와 동료들은 ZnSe(Te)를 코어로 하는 청색 발광 양자점에 다중 껍질을 적용해 ZnSeTe/ZnSe/ZnS 구조의 양자점을 합성했고 내부 ZnSe 껍질의 두께에 따른 광학적 효과를 분석했다(Fig. 2c). Fig. 2d에 의하면, 내부 껍질의 두께가 두꺼워질수록 Forster resonance energy transfer (FRET)가 감소하며 FWHM이 감소해 색순도가 높아지지만, 과도한 두께는 내부 결함이 많아지며 비방사 재결합 확률이 증가해 오히려 FWHM의 증가와 비편재화의 증가로 약간의 적색편이를 유도한다[14]. 이와 같이 코어와 셸의 이중구조는 불가피한 격자 상수 불일치를 발생시켜 내부

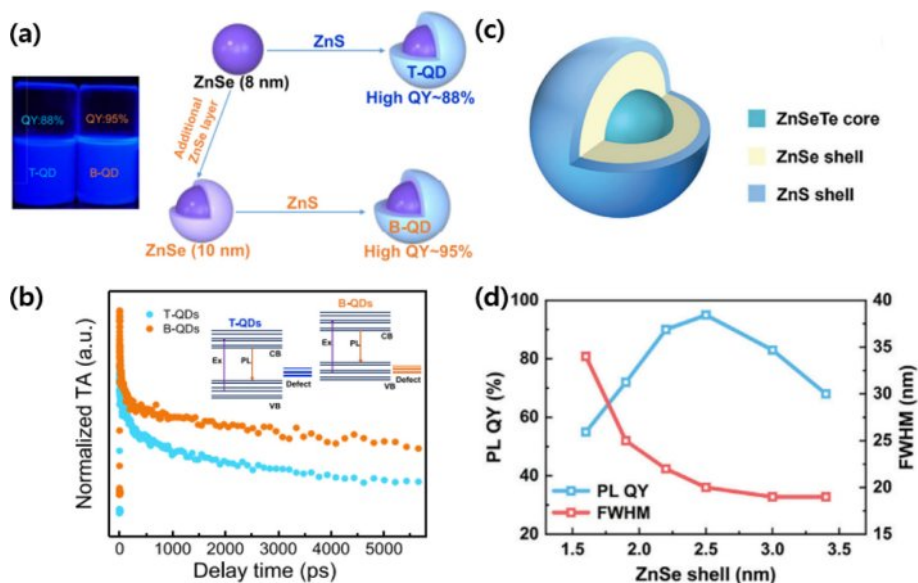


Fig. 2. (a) Schematic illustration of synthesizing Traditional ZnSe/ZnS QDs (T-QDs) and Bulk-like ZnSe quantum dots (B-QDs) and (b) transient TA spectra of two types ZnSe QDs (T-QDs, B-QDs) and the inset shows a schematic illustration of two QDs band gap alignment and luminescence processes. Reprinted with permission from Ref. [12]. Copyright 2021 American Chemical Society. (c) Illustration of ZnSe(Te) QDs with ZnSe inner shell and ZnS outer shell and (d) the change in PLQY, FWHM according to the thickness of ZnSe inner shell. Reprinted with permission from Ref. [14]. Copyright 2023 Wiley-VCH GmbH

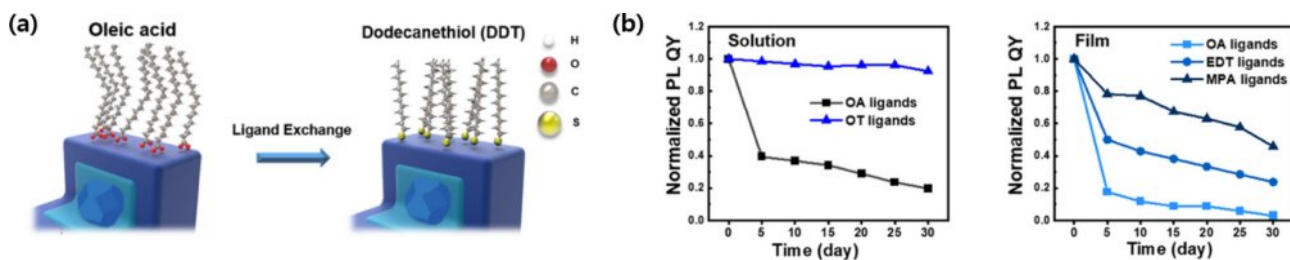


Fig. 3. (a) Schematic illustration of ligand exchange process from OA to DDT and (b) PLQY stability of solution (left), film (right) state according to ligand types. Reprinted with permission from Ref. [13]. Copyright 2022 American Chemical Society

결합이 생기고, 비방사 재결합의 원인이 된다[29,34]. 이 이중구조는 코어부터 쉼의 구성을 단계적으로 설계한 점진적인 조성 구조 (gradient shell)를 통해 코어와 껍질의 격자 상수와 밴드갭은 코어에서부터 껍질까지 점진적으로 변해 전자의 비편재화를 유도하고, 비방사 재결합의 감소와 재결합 수명의 증가를 얻을 수 있다. 2021년 ZnSe/ZnSe_{1-x}S_x/ZnS core/gradient shell 양자점이 등장하였고 78%의 PLQY와 12nm의 FWHM을 기록하였다[35].

양자점 코어에 껍질을 씌워 보호해도 여전히 껍질은 외부 환경에 노출되어 있고 표면에 결합되지 않은 원자들은 여전히 남아있어 리간드를 도입함으로써 표면의 배위되지 않은 원자와 결합하여 비방사 재결합의 감소와 외부 환경으로부터 보호하고 극성, 무극성 용매에서의 용해도도 결정할 수 있다[31,32]. 리간드 종류 및 길이에 따른 ZnSeTe/ZnSe/ZnS 양자점의 열, 광학적 안정성에 대한 연구 결과, Fig. 3a와 같이 용액상에서 ZnSeTe/ZnSe/ZnS 양자점의 표면에 OA의 carboxylic acid 보다 dodecanethiol (DDT)의 thiol이 더 강하게 결합하여 용액상에서 강한 열, 광적 안정성이 나타나는 것을 보였다. Fig. 3b에 나타난 것과 같이 특징적으로 DDT의 경우 박막에서 thiol의 가수분해와 긴 알킬 체인으로 전하 전달이 약해 안정성이 저하되었다. 이러한 현상을 막기 위해 비교적 짧은 리간드인 mercaptopropionic acid (MPA)를 도입한 결과 안정적인 발광이 30일 동안 유지되었다. 대조적으로 OA 및 EDT 리간드로 처리된 양자점 필름의 경우 PLQY의 감쇠가 급격하게 이루어져 5일 이내에 50% 미만으로 감소하였다[13].

일반적으로 양자점의 표면은 양이온이 대부분이므로 리간드는 한가지 종류로 표면에 흡착한다. 보통 음이온성을 띠는 말단이 양자점 표면 양이온(Cd or Zn)과 공유결합을 이루는 x-type으로 표면에 흡착한다[36]. 하지만 최근 양자점 표면에 음이온이 주로 존재할 수 있고 이 결합을 이루지 않은(uncoordinated) 원자들이 비방사 재결합의 또 다른 원인이라는 연구결과들이 밀도범함수 이론(density functional theory)을 통해 보고된다(Fig. 5ab)[22,37-39]. ZnSe(Te) 양자점의 경우 표면의 음이온(S, Te)으로 인한 정공 trap site와 적층 결합을 원자 수준의 할라이드 리간드를 이용하여 굉장히 효과적으로 제거할 수 있다는 연구가 보고되었다[9,

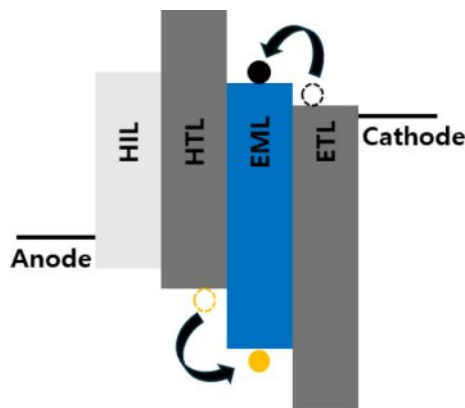


Fig. 4. Simplified illustration of QLED structure's band diagram and charge's movement

15,40-43]. 할라이드 리간드(e.g., ZnCl₂, ZnF₂, ZnBr₂, ZnI₂)도 ZnSe(Te) 기반 양자점을 합성 중 혹은 합성 후에 적용되어 발광 효율의 증가와 소자로 만들어졌을 때 전기적 성질이 향상됨도 함께 보고되었다. 구체적으로 원자 수준의 할라이드 리간드가 x-type으로 도입되는 경우 OA와 같이 긴 알킬 체인을 가진 리간드보다 더 많은 표면 원자와 결합을 이루어 표면을 향상시켜 T50이 약 7.1배 증가한다. 특히, ZnSeTe 기반 양자점에 ZnBr₂를 첨가하여 표면 처리를 한 경우 PLQY의 향상뿐 아니라 전기적 성능도 향상시켜 7배 이상 EQE의 증가와 0.8V의 작동 전압 감소, 전류 밀도의 7.4배 증가가 보고된다[41]. x-type과 z-type 리간드의 특성을 가진 할라이드 리간드는 표면과 내부 결함을 효과적으로 제거하고 전하 수송 능력 또한 증가시켜 ZnSe 양자점의 안정성을 높이고 발광 특성을 증대시킨다[42].

2024년 Lee와 동료들은 작용기가 ZnCl₂로 양이온과 음이온에 동시에 결합할 수 있는 4-methylbenzylzinc chloride (4MBZC) 리간드를 표면에 도입하여(Fig. 5c) 99%의 PLQY를 얻을 수 있었다. 4MBZC 리간드는 양자점 표면의 음이온과 양이온에 동시에 결합하여 비방사 재결합의 확률을 줄일 수 있었다. 결과적으로 Fig. 5d와 같이 재결합 수명이 12.1ns (기준)에서 23.0ns (ZnCl₂), 27.0ns (4MBZC)으로 ZnCl₂로 양이온과 음이온을 따로 표면처리한 양자점보다 4MBZC로 동시에 결합을 이룬 양자점이 가장 긴 재결합 수

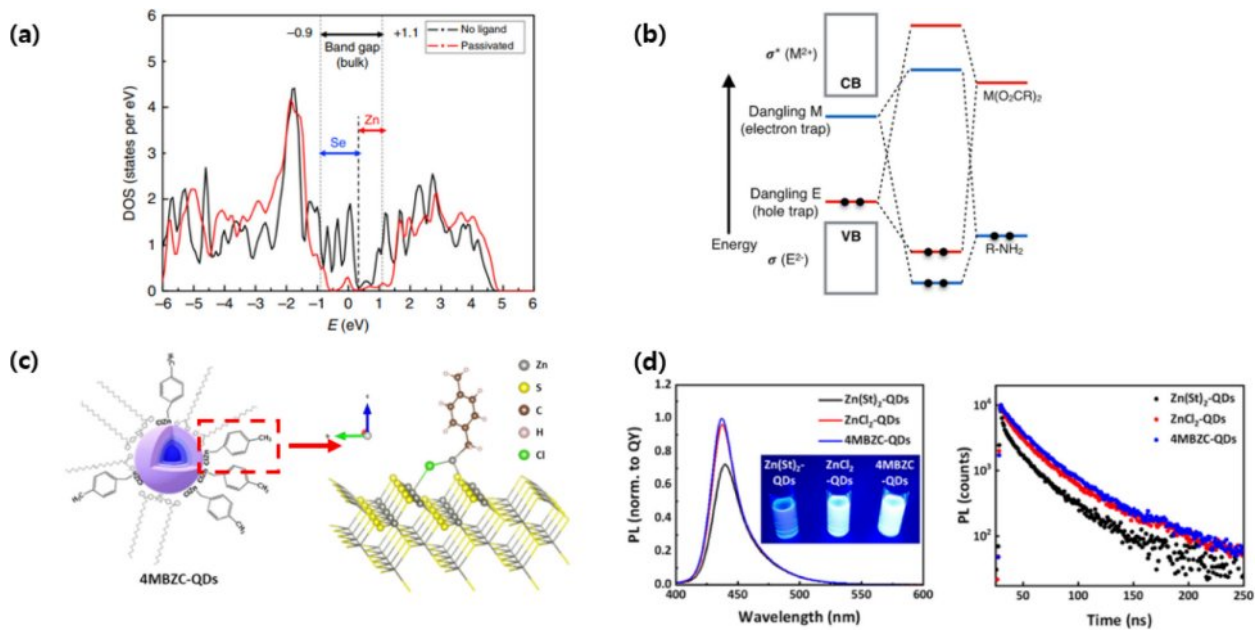


Fig. 5. (a) DOS (density of states) Before and after passivation by ligand. Reproduced from Ref. [37] with permission. Copyright 2020 Nature communication. (b) Illustration of energy band offering hole, electron traps caused by uncoordinated surface atoms. Reprinted with permission from Ref. [22]. Copyright 2017 American Chemical Society. (c) Illustration of binding mode of 4MBZC ligand on ZnSe QDs and (d) PL intensity (left), decay time (right) spectra according to ligand types. Reprinted with permission from Ref. [42]. Copyright 2023 American Chemical Society.

명을 나타내는 것을 확인할 수 있었다[42].

4. QLED device structure & Electroluminescence

QLED의 구조는 전극과 전하 주입(e.g., hole injection layer (HIL)과 electron injection layer (EIL)) 및 수송 층(e.g., hole transporting layer (HTL)과 electron transporting layer (ETL)), 발광층(emitting layer (EML))으로 구성된다. Fig. 4와 같이 HTL과 ETL은 각각 EML에서 넘어가려는 전자와 정공을 막아 누설 전류를 억제해야 한다. 따라서 HTL의 LUMO와 ETL의 HOMO는 각각 EML의 CB와 VB와 큰 차이를 가져야 하고, HTL의 HOMO와 ETL의 LUMO는 전하 수송 효율을 높이기 위해 EML과 전극 사이의 에너지 레벨을 가진다[2].

QLED의 전기 발광(electroluminescence (EL)) 구동 과정은 1) 전하 주입과 수송, 2) 엑시톤 형성 및 재결합 그리고 3) 빛 발광으로 나뉜다. 전극에서 주입된 정공은 HTL로 넘어가는 과정에서 전극과 HTL의 에너지 레벨 차이로 인해 생성된 장벽을 마주한다. 이 에너지 장벽은 지수함수적으로 에너지를 요구하므로 작동전압을 줄이고 효율을 높이기 위해 HIL을 두 층 사이에 삽입하여 에너지 장벽을 완화한다. 전하 수송 층을 넘어 EML에 도달한 전자와 정공이 엑시톤을 형성하고, 이들이 재결합하며 광학적 밴드갭 에너지에 해당하는 파장의 빛을 방출한다. ZnSe 양자점의 경우 보통

전자의 이동도가 정공 이동도보다 빠르고, ETL의 경우 주로 사용되는 물질은 ZnMgO로 전자 주입 속도가 충분히 빠르기 때문에 EIL은 생략할 수 있다.

5. QLED structure modification

HTL로 주로 사용되는 물질은 TFB (poly(9,9-dioctylfluorene-co-N-(4-(sec-butyl)phenyl)diphenylamine))과 PVK (poly(9-vinylcarbazole), poly-TPD (poly(N,N'-bis(4-butylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)benzidine))이 사용된다 [44]. TFB와 poly-TPD의 경우 높은 정공 이동도(각 $1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $1 \sim 3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$)를 가지지만 HOMO(각 -5.3eV, -5.4eV)가 전극(ITO)의 일함수: 약 -4.9-4.5eV)과 EML(ZnSe(Te)의 VBM: 약 -6~7 eV)의 정렬에 큰 이점이 되지 않는다[45-47]. 반면, PVK의 HOMO(-5.8eV)는 밴드갭 정렬에 이점을 가지지만 TFB와 poly-TPD 그리고 전자 이동도에 비해 상대적으로 느린 정공 이동도($2.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$)를 나타내어 이동도와 밴드갭 정렬의 trade-off가 존재한다[48,49].

HIL로 사용되는 PEDOT:PSS는 HTL로 사용되는 PVK, poly-TPD, TFB와 장벽이 존재한다. 특히, PVK와 약 0.6 eV의 정공 주입 장벽이 존재해 전하 주입 불균형이 커지게 된다. HIL과 HTL의 장벽으로 인한 전하 주입 불균형은 계면에 이중 쌍극자를 도입하여 완화될 수 있고 그에 따른 전기적 성질의 향상을 Li와 동료들이 보고했다. 매우 낮은 LUMO

(-6.0eV)를 가진 2, 3, 6, 7, 10, 11-hexaazatriphenylene-hexacarbonitrile (HAT-CN)을 HIL과 HTL 사이에 도입하면 두 층과 큰 에너지 레벨 차이를 만들며 확산 전위를 통해 확산 전기장을 형성할 수 있다. 형성된 확산 전기장은 PEDOT:PSS이 PVK보다 정공 밀도가 높아 HIL로부터 HTL로 정공이 흐르기 유리한 방향으로 형성된다. 이 확산 전기장으로 정공 주입 장벽을 낮춰 발광층으로 더 빠른 정공 주입을 이룰 수 있다. 이렇게 제작된 파랑 발광 다이오드 소자는 작동 전압을 0.3V 낮추고 EQE를 4.1%에서 10.2%로 증가시켜 정공 주입 장벽을 낮춘 것을 확인할 수 있다. 또한, 수명(T50, 2000cd/m²)은 0.4시간으로 HAT-CN이 도입되기 전보다 2배 더 긴 수명을 가진다[50].

또한, HTL의 정공 이동도를 높이기 위한 방법이 Lin과 동료들의 ionic liquid (IL) 도핑 공정을 통해 이루어졌다. HTL층으로 사용된 TFB에 1-butyl-3-methylimidazolium phosphorus hexafluoride (BMIMPF₆)를 p-type dopant로 사용함으로써 HOMO 준위가 낮아져 정공 주입 장벽은 1.63eV에서 1.39eV로 0.24eV가 작아졌다. 그리고 그림 같이 도핑 전 HTL과 EML의 밴드갭 정렬은 정공 주입에 불리한 방향으로 굽힘이 일어났지만 도핑 후에는 VBM과 더 가까워지며 정공 친화도가 커져 정공 주입에 더 유리한 굽힘이 발생한다. 또한, IL 염(PF₆⁻)과 TFB의 상호작용으로 쌍극자 모멘트의 증가와 표면 전위의 강화로 정공의 이동이 수월해지고 분극 효과가 커져 소자의 안정성 또한 증가했다. IL doping 공정으로 제작된 발광 다이오드 중 가장 우수한 성능을 보이는 소자는 도핑 전 대비 EQE는 4.90%에서 7.02%로 약 1.43배, 소자의 수명(T50, 100cd/m²)은 177시간으로 약 6배 증가의 효과를 얻을 수 있었다[51].

계면 에너지 장벽 극복과 함께 물질 자체의 결함도 연구되었다. 높은 정공 이동도와 전자 blocking 능력을 가져 HTL로 자주 사용되는 PVK는 물질 자체 화학적 결함으로 인해 전자 trap site를 형성해 소자 효율에 악영향을 끼친다. Wang과 동료들은 ZnSe/ZnS interlayer (I-QD)를 삽입하고 그 위에 EML QD(E-QD)을 적층하는 구조(Fig. 6ab)를 가진 소자

를 제작하여 PVK의 결함으로 인한 감쇠를 억제했다. PVK의 결함으로 생기는 에너지 레벨보다 I-QD의 CBM이 0.16eV 더 크기 때문에 결함에 의해 전자가 빠져 나가는 것을 막을 수 있었다. 이를 통해 I-QD 층 삽입 전 대비 EQE 20.6%로 약 35% 상승, 수명(T50 100cd/m²)은 2297시간으로 2.38배 증가하는 높은 효율의 소자를 만들 수 있었다[52].

2022년 Sun-Kyo Kim과 동료들은 HTL에 금속나노입자를 도입하여 나노입자 자유전자의 플라즈몬 공명 효과가 파랑 발광 다이오드에 끼치는 영향을 보고했다. 발광층에 사용된 양자점과 발광 파장이 가장 많이 중첩되는 조성인 Au_{0.5}Ag_{0.5} ($\lambda_{\text{Emission}}=445\text{nm}$)를 HTL층의 PVK와 혼합하여 스핀 코팅으로 증착하였다. 플라즈몬 나노입자는 강한 국소 전기장을 발생시켜 엑시톤과 상호작용으로 발광 세기를 높여주는 효과를 보인다. 플라즈몬 나노입자의 농도가 높으면 FRET로 인해 감쇠가 일어나고, 발광층으로부터 멀어질수록 플라즈모닉 효과는 감소하였다. 플라즈모닉 나노입자는 디바이스의 전류 밀도 및 작동 전압에는 영향을 끼치지 않았고, 최적화된 소자는 최대 발광 세기는 플라즈모닉이 없는 디바이스와 비교하여 5440cd/m²에서 6510cd/m²으로 EQE는 5.9%에서 7.1%로 증가하였다[53].

정공과 전자의 큰 주입속도 차이로 발생하는 EML과 ETL 계면의 전자 과잉 현상을 막기 위해 EML에 p-type 단분자의 도핑으로 엑시톤 재결합의 확률을 높여 전기적 효율을 향상시켰다(Fig. 7a). 그 결과로 작동전압은 최대 1.5V 감소하여 5V를, EQE는 도핑 전 2.46% 대비 6.88%로 약 1.8배 증가했다. P-type dopant로 N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine (TPD) 또는 4,4',4''-tris-(carbazole-9-yl)-triphenylamine (TCTA)를 사용했고 co-solvent로 p-xylene과 octane을 혼합하여 양자점과 함께 증착해 표면의 거칠기를 감소시켜 효율 저하를 막았다. 각각의 도펀트는 Fig. 7b와 같이 양자점만을 사용했을 때보다 전극과 Fermi 준위 격차를 줄일 수 있었다. P-type dopant의 첨가는 정공 주입 장벽에는 큰 영향이 없으나 전자 밀도의 감소와 정공 밀도의 증가를 일으켜 EML의 전하 균형을 향상시킬 수 있다. 또한,

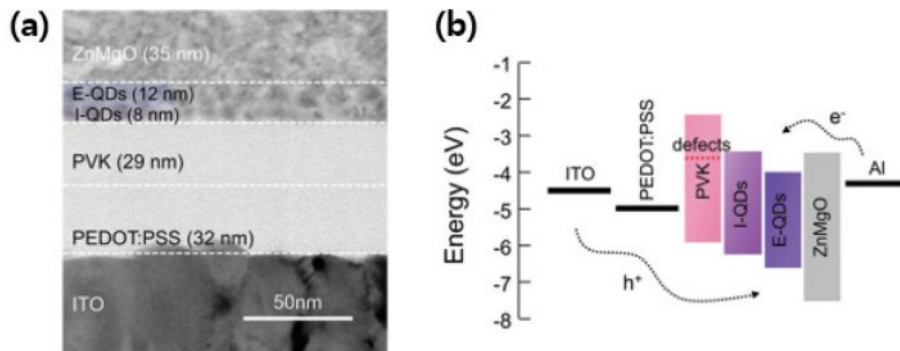


Fig. 6. (a) The cross-sectional TEM image of EML modified ZnSe QLED and (b) illustration of QLED structure's band gap alignment. Reproduced with permission from Ref. [52]. Copyright 2022 Wiley-VCH GmbH

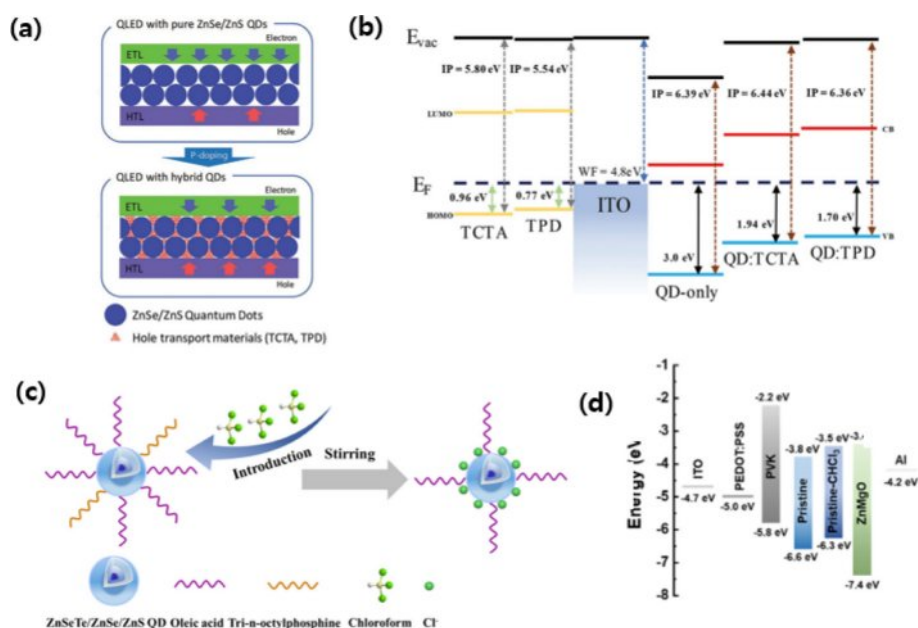


Fig. 7. (a) Schematic illustration of p-type doping to EML and (b) bandgap re-alignment by p-type doping according to dopant. Reproduced with permission from Ref. [54]. Copyright 2020 Wiley-VCH GmbH. (c) Introducing halide ligand process by ligand exchange and (d) bandgap alignment of QLED structure. Reproduced with permission from Ref. [55]. Copyright 2024 Wiley-VCH GmbH

전자 주입 장벽에 영향을 끼쳐 전자 누설을 줄이고 전자와 정공의 주입 속도의 균형을 향상시킨다[54]. 이와 함께 EML을 증착하는 과정에서 무기 리간드인 Cl⁻의 조성을 HTL과 가까운 층은 많고 ETL과 가까운 층은 적게한 2가지 양자점을 이용해 효율적인 전하 재결합을 유도했다. 구체적으로 용액 상에서 리간드 교환을 통해 기존 OA 리간드를 Cl⁻로 교환한 양자점을 스핀코팅으로 증착한 뒤 ZnCl₂ 용액 워싱으로 잔여 OA를 제거하며 C/S/S:Cl(f) 층을 제조했다. 이후 리간드가 Cl⁻로 교환된 양자점을 한번 더 증착해 C/S/S:Cl(l) 층을 제조했고, 층별로 할라이드 리간드 Cl⁻의 조성이 다른

특징을 가진다. Cl⁻ 리간드는 전자와 정공의 이동도를 증가시키지만 정공의 이동도 증가량이 더 크기 때문에 전자와 정공 주입의 균형을 맞춰준다. 그 결과 총 90개의 소자의 평균과 최대 EQE는 각각 17%, 20.2%이고, 최대 밝기는 72,873cd/m², 88,900cd/m²이며, 수명(T50@100cd/m²)은 15,850h로 굉장히 높은 수치를 가진 소자를 보고했다. 이렇게 Cl⁻ 할라이드 리간드의 활용을 통해 단일 발광 소자로 높은 EQE와 긴 수명을 가진 소자를 개발할 수 있었다[9].

2024년 Zheng과 동료들은 합성된 ZnSeTe 기반 양자점을 Fig. 7cd와 같이 할라이드 리간드(Cl⁻)를 도입했고 에너지 밴

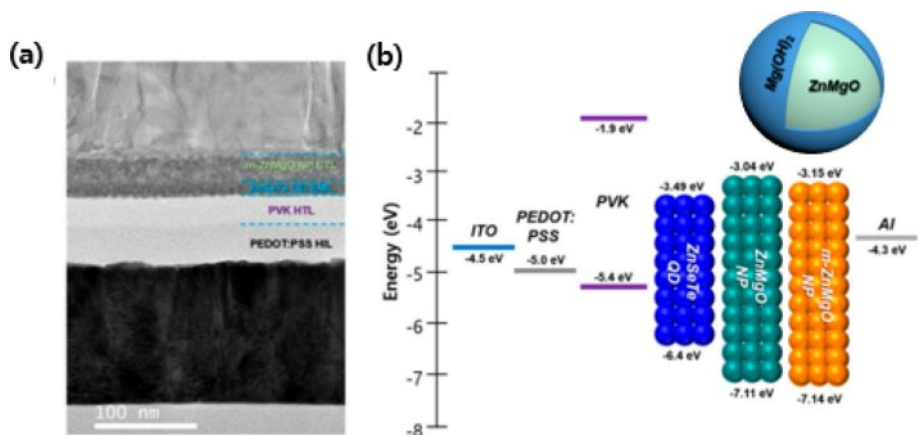


Fig. 8. (a) The cross-sectional TEM image of ETL modified ZnSe QLED structure and (b) bandgap alignment. Reproduced with permission from Ref. [56]. Copyright 2020, American Chemical Society

드에 재정렬을 유도했다. 할라이트 리간드 처리를 통하여 발광 효율 감소 시간의 증가를 얻을 수 있었고 이어서 제작된 소자에서도 전기적 성질의 향상을 얻을 수 있었다. Cl⁻가 표면에 도입되면서 지방족 리간드가 제거될 수 있었고 이를 통해 양자점의 VBM과 CBM을 높여 정공 주입 장벽의 완화와 함께 전자 주입 장벽의 증가로 인해 두 전하의 주입 속도의 균형을 이룰 수 있었다[55].

2020년 Han과 동료들은 ETL에 사용되는 ZnMgO의 표면 처리를 통해 QLED의 효율 상상을 이루었다. 합성된 ZnMgO NPs에 Mg의 전구체인 magnesium acetate tetrahydrate를 첨가하여, 입자표면에 Mg(OH)₂를 형성했고 이 표면처리로 ETL의 CBM이 -3.04eV에서 -3.15eV로 0.11eV 낮아졌다(Fig. 8ab). 더 낮아진 전자 주입 장벽에도 불구하고 오히려 ZnMgO 표면에 형성된 Mg(OH)₂가 전자의 이동도를 낮추어 전하의 주입 속도 균형을 이루었다[56].

이후 2024년 Yoon과 동료들은 EML과 ETL 계면에서 발생하는 전하 수송 저하의 원인인 전자 트랩 현상을 극복하기 위해 ETL층에 사용되는 ZnMgO NPs의 표면을 cesium carbonate로 처리하여 EML과 ETL의 성능을 향상했다. Carbonate를 ZnMgO NPs 표면에 흡착시키면 ZnMgO NPs 합성 중에 생성되는 산소 공공을 효과적으로 제거함과 동시에 VBM과 CBM을 상승시켜 전자의 주입 장벽이 더 커지게 된다. 전자 주입 속도가 느려졌음에도 불구하고 오히려 정공 주입 속도의 균형이 맞춰져 EQE와 수명이 더욱 증가했다. 가장 우수한 소자의 경우 EQE는 17.1%, 수명(T50 @100cd/m²)은 8224시간을 기록하였다[57].

6. Summary and Conclusion

양자점은 차세대 디스플레이인 QLED개발을 위한 필수적인 소재이다. 특히 높은 양자효율과 안정적인 수명을 가진 친환경 발광 양자점의 개발이 요구된다. 특히 청색발광 소자로 사용되기 좋은 밴드갭을 가진 ZnSe(Te) 양자점의 광학적 특성을 증대시키기 위해 합성법, 표면처리법 등의 개발을 통해 결함을 최소화하는 노력들이 이루어졌다. 최근 5년간 발표된 ZnSe(Te) 기반 청색 QLED의 전기적 광학적 특성들을 Table 1에서 확인할 수 있다. 양자점 합성 과정에서 할라이트 리간드를 이용한 표면 처리 및 코어/셸 구조를 도입하는 방법으로 dangling bond를 최소화시켜 radiative decay time을 증대시켜 안정적이고 고효율의 청색 발광 ZnSe(Te) 양자점을 합성할 수 있었다. 안정성과 효율 측면에서의 상당한 발전에도 불구하고 여전히 적색, 녹색 양자점 및 유기물발광소자에 비해서 낮은 효율을 가져 이를 보완할 연구가 필요한 실정이다. ZnSe(Te) QLED의 수명과 효율을 악화시키는 전하 주입 속도의 불균형을 리간드 교환 및 소자 구조의 변화로 정공 주입 속도의 증가 또는 전자의 주입 속도 감소를 달성하여 눈에 띄는 EQE와 수명의 증가를 보였다. 현재까지 ZnSe(Te) QLED의 큰 정공 주입 장벽으로 인한 느린 정공 주입 속도를 해결하기 위해 PVK, HAT-CN 등 다양한 전하 수송 층(HTL, ETL)이 적용되어 왔지만 여전히 다양한 물질의 적용이 필요하다. 친환경 ZnSe(Te) 양자점의 합성기술, 표면처리방법, 디바이스 제작 기술개발을 통해 고효율 청색발광 QLED로의 활용이 기대된다.

Table 1. Recent reports of ZnSe(Te) based QLED

No.	QD	Structure	EL	FWHM	EQE	Turn-on Voltage	Maximum luminescence	LT50	Year	Ref.
HTL	1 ZnSe/ZnS	ITO/PEDOT:PSS/PVK/I-QD/E-QD/ZnMgO/Al	474nm	-	20.6%	5V	24020cd/m ²	2297hr @100cd/m ²	2022	[52]
	2 ZnSeTe/ZnS	ITO/PEDOT:PSS/HAT-CN/PVK/QDs/ZnMgO/Al	453nm	34nm	10.1%	2.5V	29659cd/m ²	0.4hr @2000cd/m ²	2023	[50]
	3 ZnSe/ZnS	ITO/PEDOT:PSS/TFB+p-type doping/QDs/ZnMgO/Ag	457nm	35nm	7.02%	5V	1765cd/m ²	177hr @100cd/m ²	2024	[51]
	4 ZnSe/ZnS	ITO/PEDOT:PSS/PVK+AgAu NPs/QDs/ZnMgO/Ag	460nm	-	7.1%	4.5V	6510cd/m ²	-	2022	[53]
EML	5 ZnSe/ZnS	ITO/PEDOT:PSS/PVK/QDs+p-type doping/ZnMgO/Al	434nm	16nm	6.88%	5V	-	-	2020	[54]
	6 ZnSeTe/ZnSe/ZnS	ITO/PEDOT:PSS/TFB/QDs:Cl(f)+Cl(l)/ZnMgO/Ag	457nm	-	20.2%	-	72873cd/m ²	75850hr @100cd/m ²	2020	[9]
	7 ZnSeTe/ZnS	ITO/PEDOT:PSS/PVK/QDs (ZnCl ₂ , ZnF ₂) /TmPyPB/LiF/Al	450nm	26nm	4.06%	5.13V	3200cd/m ²	-	2020	[58]
	8 ZnSeTe/ZnSe/ZnS	ITO/PEDOT:PSS/PVK/QDs (ZnBr ₂ treated)/ZnMgO/Al	445nm	22nm	5.46%	5.9V	332cd/m ²	93s @120cd/m ²	2022	[41]
	9 ZnSeTe/ZnSe/ZnS	ITO/PEDOT:PSS/PVK/QDs (ZnI ₂ treated) /ZnMgO/Al	455nm	40nm	9.1%	4.6V	6370cd/m ²	-	2024	[40]
	10 ZnSeTe/ZnSe/ZnS	ITO/PEDOT:PSS/PVK/QDs (CHCl ₃ treated) /ZnMgO/Al	446nm	-	2.25%	5.1V	-	-	2024	[55]
	11 ZnSeTe/ZnSe/ZnS	ITO/PEDOT:PSS/PVK/QDs (Large) /ZnMgO/Al	445nm	12nm	12.2%	4.1V	1055cd/m ²	237hr @100cd/m ²	2021	[12]
ETL	12 ZnSeTe/ZnSe/ZnSeS/ZnS	ITO/PEDOT:PSS/PVK/QDs(ZnMgO/Mg(OH) ₂) NPs/Al	450nm	38nm	9.5%	-	2904cd/m ²	-	2020	[56]
	13 ZnSeTe/ZnSe/ZnS	ITO/PEDOT:PSS/PVK/ZnSeTe QDs/ZnMgO:Carbonate/Al	452nm	50nm	17.1%	-	39739cm/m ²	8224h @100cd/m ²	2024	[57]

ITO: indium tin oxide; PEDOT:PSS: poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate; PVK: poly-N-vinylcarbazole; HAT-CN: 2, 3, 6, 7, 10, 11-hexaazatriphenylene-hexacarbonitrile; TFB: poly[9,9-dioctylfluorene-co-N-[4-(3-methylpropyl)]-diphenylamine]

후 기

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(RS-2023-00279858).

REFERENCES

- Anikeeva, P.O., et al., "Quantum Dot Light-Emitting Devices with Electroluminescence Tunable over the Entire Visible Spectrum," *Nano Letters*, 2009, 9(7), pp. 2532-2536.
- Tian, D., et al., "A Review on Quantum Dot Light-Emitting Diodes: From Materials to Applications," *Advanced Optical Materials*, 2022, 11(2).
- Rogach, A.L., et al., "Organization of Matter on Different Size Scales: Monodisperse Nanocrystals and Their Superstructures," *Advanced Functional Materials*, 2002, 12(10), pp. 653-664.
- Deng, X., et al., "Heavy-metal-free Blue-emitting ZnSe(Te) Quantum Dots: Synthesis and Light-emitting Applications," *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, 11(42), pp. 14495-14514.
- Bae, W.K., et al., "Highly Efficient Green-Light-Emitting Diodes Based on CdSe@ZnS Quantum Dots with a Chemical-Composition Gradient," *Advanced Materials*, 2009, 21(17), pp. 1690-1694.
- Moon, H., et al., "Stability of Quantum Dots, Quantum Dot Films, and Quantum Dot Light-Emitting Diodes for Display Applications," *Advanced Materials*, 2019, 31(34).
- Song, J., et al., "Over 30% External Quantum Efficiency Light-Emitting Diodes by Engineering Quantum Dot-Assisted Energy Level Match for Hole Transport Layer," *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(33).
- Mallam, K., et al., "Solution-Processed Red, Green, and Blue Quantum Rod Light-Emitting Diodes," *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(16), pp. 18723-18735.
- Kim, T., et al., "Efficient and Stable Blue Quantum Dot Light-emitting Diode," *Nature*, 2020, 586(7829), pp. 385-389.
- Yang, Z.W., et al., "Inkjet-printed Blue InP/ZnS/ZnS Quantum Dot Light-emitting Diodes," *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450.
- Hines, M.A. and Guyot-Sionnest, P., "Bright UV-blue Luminescent Colloidal ZnSe Nanocrystals," *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(19), pp. 3655-3657.
- Gao, M., et al., "Bulk-like ZnSe Quantum Dots Enabling Efficient Ultranarrow Blue Light-Emitting Diodes," *Nano Lett*, 2021, 21(17), pp. 7252-7260.
- Cho, S., et al., "Air-Stable and Environmentally Friendly Full Color-Emitting ZnSeTe/ZnSe/ZnS Quantum Dots for Display Applications," *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(12), pp. 18905-18911.
- Bi, Y., et al., "Reducing Emission Linewidth of Pure-Blue ZnSeTe Quantum Dots through Shell Engineering toward High Color Purity Light-Emitting Diodes," *Small*, 2023, 19(45), pp. e2303247.
- He, L., et al., "Achieving Near-unity Quantum Yield in Blue ZnSeTe Quantum Dots Through NH₄F Molecular-assisted Synthesis for Highly Efficient Light-emitting Diodes," *Chemical Engineering Journal*, 2024, 489.
- Long, Z.W., et al., "A Reactivity-controlled Epitaxial Growth Strategy for Synthesizing Large Nanocrystals," *Nature Synthesis*, 2023, 2(3), pp. 296-304.
- Azadinia, M. and Aziz, H., "Deciphering the Causes of the Rapid Electroluminescence Loss in Blue Quantum Dot Light-Emitting Devices," *Advanced Optical Materials*, Vol. 13, 2024.
- Gao, P., Chen, Z., and Chen, S., "Electron-Induced Degradation in Blue Quantum-Dot Light-Emitting Diodes," *Advanced Materials*, 2024, 36(7), pp. e2309123.
- Pandey, S.C., et al., "Thermodynamic Instability of ZnSe/ZnS Core/shell Quantum Dots," *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(11).
- Chen, S., et al., "On the Degradation Mechanisms of Quantum-dot Light-emitting Diodes," *Nat Commun*, 2019, 10(1), pp. 765.
- Sun, X., et al., "Hole-Injection-Barrier Effect on the Degradation of Blue Quantum-Dot Light-Emitting Diodes," *ACS Nano*, 2024.
- Houtepen, A.J., et al., "On the Origin of Surface Traps in Colloidal II-VI Semiconductor Nanocrystals," *Chemistry of Materials*, 2017, 29(2), pp. 752-761.
- Busby, E., et al., "Effect of Surface Stoichiometry on Blinking and Hole Trapping Dynamics in CdSe Nanocrystals," *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(49), pp. 27797-27803.
- Evans, C.M., Evans, M.E., and Krauss, T.D., "Mysteries of TOPSe Revealed: Insights into Quantum Dot Nucleation," *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(32), pp. 10973-10975.
- Yu, K., et al., "Effect of Tertiary and Secondary Phosphines on Low-Temperature Formation of Quantum Dots," *Angewandte Chemie-International Edition*, 2013, 52(18), pp. 4823-4828.
- He, J., et al., "Overcoming Side Reaction Effects in the Colloidal Synthesis of ZnSe/ZnS Core/shell Quantum Dots with an Etching Strategy," *Nano Research*, 2024, 17(8), pp. 7020-7026.
- Kwak, J., et al., "Bright and Efficient Full-Color Colloidal Quantum Dot Light-Emitting Diodes Using an Inverted Device Structure," *Nano Letters*, 2012, 12(5), pp. 2362-2366.
- Cho, O.L., et al., "Investigation of Operation and Degradation Mechanisms in ZnTeSe Blue Quantum-dot Light-emitting Diodes by Identifying Recombination Zone," *Nano Research*, 2024, 17(7), pp. 6527-6533.
- Jung, J., et al., "Crafting Core/Graded Shell-Shell Quantum Dots with Suppressed Re-absorption and Tunable Stokes Shift as High Optical Gain Materials," *Angewandte Chemie-international Edition*, 2016, 55(16), pp. 5071-5075.
- Zhao, B., et al., "High Efficiency Blue Light-emitting Devices Based on Quantum Dots with Core-shell Structure Design and Surface Modification," *RSC Advances*, 2021, 11(23), pp. 14047-14052.
- Liu, M., et al., "Controlled Steric Hindrance Enables Efficient Ligand Exchange for Stable, Infrared-Bandgap Quantum Dot Inks," *ACS Energy Letters*, 2019, 4(6), pp. 1225-1230.
- Zhang, H., et al., "Colloidal Nanocrystals with Inorganic

- Halide, Pseudohalide, and Halometallate Ligands," *ACS Nano*, 2014, 8(7), pp. 7359-7369.
33. Bozyigit, D. and V. Wood, "Challenges and Solutions for High-efficiency Quantum Dot-based LEDs," *MRS Bulletin*, 2013, 38(9), pp. 731-736.
34. Neo, D.C.J., et al., "Influence of Shell Thickness and Surface Passivation on PbS/CdS Core/Shell Colloidal Quantum Dot Solar Cells," *Chemistry of Materials*, 2014, 26(13), pp. 4004-4013.
35. Yoo, J.Y., Choi, Y.J., and Kim, J.G., "Synthesis of Narrow Blue Emission Gradient ZnSeS Quantum Dots and Their Quantum Dot Light-emitting Diode Device Performance," *Journal of Luminescence*, 2021, 240.
36. Kirkwood, N., et al., "Finding and Fixing Traps in II-VI and III-V Colloidal Quantum Dots: The Importance of Z-Type Ligand Passivation," *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(46), pp. 15712-15723.
37. Xiang, C.Y., et al., "High Efficiency and Stability of Ink-jet Printed Quantum Dot Light Emitting Diodes," *Nature Communications*, 2020, 11(1).
38. Fei, W.L., et al., "X-Type Ligands Effect on the Operational Stability of Heavy-Metal-Free Quantum Dot Light-Emitting Diodes," *Nano Lett*, 2024, 24(44), pp. 14066-14072.
39. Lee, Y.J., et al., "Crystallographic and Photophysical Analysis on Facet-Controlled Defect-Free Blue-Emitting Quantum Dots," *Adv Mater*, 2024, 36(16), pp. e2311719.
40. Guan, Z., et al., "Surface Defects Passivation of ZnSeTe/ZnSe/ZnS Quantum Dots by Iodine Ions for Highly Efficient Blue Light-Emitting Diodes," *Advanced Optical Materials*, 2024, 12(35).
41. Zheng, Z., et al., "Bromide Decorated Eco-Friendly ZnSeTe/ZnSe/ZnS Quantum Dots for Efficient Blue Light-Emitting Diodes," *Advanced Materials Interfaces*, 2022, 10(5).
42. Lee, B.J., et al., "Bright and Stable ZnSeTe Core/Shell Quantum Dots Enabled by Surface Passivation with Organozinc Halide Ligands," *Chemistry of Materials*, 2023, 36(1), pp. 471-481.
43. Liu, Z., et al., "Short-Wave Infrared Light-Emitting Diodes Using Colloidal CuInS₂ Quantum Dots with ZnI₂ Dual-Passivation," *ACS Nano*, 2024, 18(32), pp. 21523-21533.
44. Doe, T., et al., "Evaluation of Degradation Behavior in Quantum Dot Light-emitting Diode with Different Hole Transport Materials via Transient Electroluminescence," *Applied Physics Letters*, 2021, 118(20).
45. Heo, S.B., et al., "Highly Efficient and Low Turn-on Voltage Quantum-dot Light-emitting Diodes Using a ZnMgO/ZnO Double Electron Transport Layer," *Current Applied Physics*, 2021, 29, pp. 107-113.
46. Wu, Q.Q., et al., "Efficient Tandem Quantum-Dot LEDs Enabled by an Inorganic Semiconductor-Metal-Dielectric Interconnecting Layer Stack," *Advanced Materials*, 2022, 34(4).
47. Lei, S.Y., et al., "Revisiting Hole Injection in Quantum Dot Light-Emitting Diodes," *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(48).
48. Shi, Y.L., et al., "High-efficiency Quantum Dot Light-emitting Diodes Employing Lithium Salt Doped Poly-(9-vinylcarbazole) as a Hole-transporting Layer," *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(22), pp. 5372-5377.
49. Ho, M.D., et al., "Polymer and Small Molecule Mixture for Organic Hole Transport Layers in Quantum Dot Light-Emitting Diodes," *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(23), pp. 12369-12374.
50. Li, Q., et al., "Enhancing Performance of Blue ZnTeSe-based Quantum Dot Light-emitting Diodes Through Dual Dipole Layers Engineering," *Applied Physics Letters*, 2023, 123(6).
51. Lin, L., et al., "Enhancing the Efficiency and Stability of ZnSe Pure Blue Quantum Dot Light-emitting Diodes via Ionic Liquid Doping," *Journal of Materials Chemistry C*, 2024, 12(28), pp. 10408-10416.
52. Wang, F., et al., "High-Performance Blue Quantum-Dot Light-Emitting Diodes by Alleviating Electron Trapping," *Advanced Optical Materials*, 2022, 10(13).
53. Kim, S.-K., et al., "Localized Surface Plasmon-enhanced Blue Electroluminescent Device Based on ZnSeTe Quantum Dots and AuAg Nanoparticles," *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2022, 9(13), pp. 3138-3147.
54. Cho, H., et al., "Highly Efficient Deep Blue Cd-Free Quantum Dot Light-Emitting Diodes by a p-Type Doped Emissive Layer," *Small*, 2020, 16(40), pp. e2002109.
55. Zheng, Z., et al., "Blue-Emitting ZnSeTe/ZnSe/ZnS Quantum Dots for Efficient Electroluminescent Application," *ACS Applied Nano Materials*, 2024, 7(11), pp. 13166-13172.
56. Han, C.-Y., et al., "More Than 9% Efficient ZnSeTe Quantum Dot-Based Blue Electroluminescent Devices," *ACS Energy Letters*, 2020, 5(5), pp. 1568-1576.
57. Yoon, S.Y., et al., "Efficient, Stable Blue Light-Emitting Diodes Enabled by Heterostructural Alteration of ZnSeTe Quantum Dot and Functionalization of ZnMgO," *Advanced Optical Materials*, 2024, 12(32).
58. Park, S., et al., "Development of Highly Efficient Blue-emitting Zn_{Se_xTe_{1-x}}/ZnSe/ZnS Quantum Dots and Their Electroluminescence Application," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, 88, pp. 348-355.