

环保型蓝色量子点电致发光器件研究进展与展望

王秋雨^{1,2}, 梁珊珊^{1*}, 唐兆兵¹, 宋雪融¹, 马 乐¹, 康朝阳², 贾思琪^{1*},
孙小卫^{1,3}

(1. 河南省科学院 新型显示技术研究所, 河南 郑州 450046;
2. 河南大学 未来技术学院(量子信息), 河南 郑州 450046;
3. 南方科技大学 纳米科学与应用研究院, 广东 深圳 518055)

摘要: 量子点发光二极管(Quantum dot light-emitting diodes, QLEDs)因其高发光效率、窄发射光谱及色彩可调等优势,被视为下一代高品质显示的关键技术。然而,蓝光 QLED 因宽带隙与深价带特性,使高效、稳定且环保的蓝光发射成为全彩 QLED 商业化的核心瓶颈。本文综述了无镉无铅环保型蓝光量子点发光材料及电致发光器件的最新进展,对比了磷化铟(InP)、硒化锌(ZnSe)基、无铅钙钛矿及碳量子点等体系的物理特性、合成策略与主要挑战。特别地,本文系统归纳了近期(2025—2026年)在 ZnSeTeS 四元体系及 ZnSeTe 体系偶极辅助策略等方面取得的突破性进展,揭示其对本领域未来研究方向的重要启示。系统总结了近几年通过等电子调控、稀土掺杂与表面配体工程等策略在外量子效率与工作寿命方面取得的里程碑式突破。在器件层面,针对载流子注入失衡问题,梳理了空穴与电子传输层的界面修饰、离子掺杂及偶极调控策略,阐明其在优化能带对齐、抑制俄歇复合与激子猝灭中的关键作用。最后,总结了当前环保型蓝光 QLED 在实现纯蓝光发射、抑制效率滚降及提升长期稳定性等方面面临的挑战,并展望了未来的实用化发展方向。

关键词: 环保型蓝光量子点; 电致发光器件; ZnSeTe; 光电材料

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260164

CSTR: 32170.14.CJL.20260164

Eco-Friendly Blue Quantum Dot Light-Emitting Diodes: Recent Advances and Future Perspectives

WANG Qiuyu^{1,2}, LIANG Shanshan^{1*}, TANG Zhaobing¹, SONG Xuerong¹, MA Le¹,
KANG Chaoyang², JIA Siqi^{1*}, SUN Xiao Wei^{1,3}

(1. Institute of Advanced Displays and Imaging, Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450046, China;
2. School of Quantum Information Future Technology, Henan University, Zhengzhou 450046, China;
3. Institute of Nanoscience and Applications, and Department of Electrical and Electronic Engineering,
Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China)

* Corresponding Authors, E-mail: liangshanshan@hnas.ac.cn; jiasq@hnas.ac.cn;

Abstract: Quantum dot light-emitting diodes (QLEDs) are widely regarded as a pivotal technology for next-generation high-quality displays, owing to their exceptional luminous efficiency, narrow emission spectra, and tunable color characteristics. However, achieving efficient, stable, and eco-friendly blue emission remains the primary bottleneck for the commercialization of full-color QLEDs, due to the intrinsically wide bandgaps and deep valence bands of blue-emitting materials. This review summarizes the latest advancements in cadmium- and lead-free eco-friendly blue quantum dot materials and their corresponding electroluminescent devices. We compare the physical proper-

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 河南省科学院基本科研业务费(20250629002); 河南省自然科学基金(252300423323); 河南省科技研发计划联合基金重点项目(235200810007); 国家自然科学基金(5250020876);
Supported by Fundamental Research Fund of Henan Academy of Sciences(20250629002); Henan Provincial Natural Science Foundation Youth Project (No. 252300423323); Joint Fund of Henan Province Science and Technology R&D Program (235200810007); National Natural Science Foundation of China(5250020876);

ties, synthetic strategies, and primary challenges of various systems, including indium phosphide (InP), zinc selenide (ZnSe)-based, lead-free perovskite, and carbon quantum dots. In particular, we highlight recent breakthrough developments (2025 - 2026) concerning the ZnSeTeS quaternary system and dipole-assisted strategies in ZnSeTe systems, revealing their profound implications for future research directions. Furthermore, we detail milestone breakthroughs achieved in recent years regarding external quantum efficiency (EQE) and operational lifetime, driven by strategies such as isoelectronic tuning, rare-earth doping, and surface ligand engineering. At the device level, to address the issue of carrier injection imbalance, we outline strategies encompassing interfacial modification, ion doping, and dipole engineering within both hole and electron transport layers. We elucidate their critical roles in optimizing energy band alignment, as well as suppressing Auger recombination and exciton quenching. Finally, we summarize the ongoing challenges faced by eco-friendly blue QLEDs—particularly in achieving pure blue emission, mitigating efficiency roll-off, and enhancing long-term operational stability—and provide perspectives on future trajectories toward practical commercialization.

Keywords: eco-friendly blue quantum dots; electroluminescence device; ZnSeTe; Optoelectronic materials

1 引 言

量子点发光二极管(Quantum dot Light-Emitting Diodes, QLED)凭借量子点尺寸可调、发射光谱窄、发光效率高及稳定性优异等特性,成为高品质显示与照明的关键技术^[1-3]。经过二十余年的发展,基于CdSe基量子点的红光及绿光QLED的外量子效率(External quantum efficiency, EQE)已突破20%, T_{50} 寿命(亮度衰减至50%的时间)在100 cd m⁻²初始亮度下已超过10⁶小时,达到商业化应用的标准^[4-6]。随着我国“双碳”战略及全球绿色消费升级的深入推进,开发环境友好型、高效稳定的QLED器件,对于推动显示产业可持续发展具有重要的科学意义与应用价值。

在显示领域,蓝光按波长被划分为深蓝光(430-450 nm)、纯蓝光(450-475 nm)和天蓝光(475-500 nm)三个子波段。其中,纯蓝光(Rec. 2020标准为467 nm、半高全宽<20 nm)是实现超高清显示的核心,决定了全彩器件的色域边界。深蓝光因光子能量高,在实现高显色白光照明及可见光通信等领域作用关键,但材料带隙要求极高、发光效率偏低。全彩显示一般由红、绿、蓝三基色发光单元构成,其性能共同决定了全彩显示的表现,其中蓝光器件性能是制约QLED商业化应用的瓶颈之一。目前,红、绿无镉器件效率与寿命已接近商业OLED(Organic light-emitting diode),蓝光却受宽谱发射、色纯度低、工作寿命短等问题掣肘,是制约全彩QLED产业化的最大瓶颈^{[7][8]}。因此,开发高性能环保型蓝光QLED对推动该显示技术走向应用具有决定性意义^[9]。制约

环保型蓝光QLED性能的因素有两个:首先,在材料层面,蓝光发射对应较高的光子能量(约2.7 eV),要求量子点具备更宽的带隙^[10]。为实现蓝光发射,其颗粒尺寸需缩小至3 nm以下。这导致比表面积急剧增加,表面缺陷态密度随之上升,从而加剧了非辐射复合概率。其次,在器件层面,由于蓝光量子点的价带能级较深,导致空穴从传输层注入发光层需克服更高的注入势垒,导致电子与空穴注入不平衡及界面处的电荷过度堆积,进而诱发俄歇复合与激子猝灭^[11]。

针对上述挑战,近年来研究人员主要围绕“材料开发”与“器件工程”两大维度开展研究。一方面致力于构筑和合成新型环保蓝光量子点体系,另一方面,通过能带对齐调控来改善载流子注入平衡。当前,尽管InP、无铅钙钛矿及碳点等环保体系在红、绿光或特定波段取得进展,但在蓝光波段均面临本征局限。例如,InP受限于较窄的本征带隙,其蓝光QLED的EQE长期徘徊在5%以下^[12];钙钛矿体系虽具极高色纯度,但蓝光器件的运行稳定性仍处于百小时量级,难以满足显示产业需求。相比之下,以ZnSe为代表的II-VI族宽带隙量子点不仅具备本征的蓝光发射优势,且通过组分工程(如引入Te构建ZnSeTe合金体系)与微观结构设计,已率先破局。特别是近两年来,得益于等电子调控、稀土掺杂及精细的表面配体工程,ZnSe基蓝光QLED在保持极高色纯度的同时,不仅EQE稳步突破20%,更实现了数万小时级别的超长操作寿命,展现出最接近商业化量产的巨大潜力。

基于此,本文综述了无镉无铅环保型蓝光发

光材料及电致发光器件的最新进展。首先,梳理了InP基、ZnSe基、无铅钙钛矿及其他新兴环保蓝光材料的物理特性、核心优势及现存的合成挑战。随后,聚焦于目前最具产业化前景的ZnSe基蓝光QLED,从量子点的组分调控、核壳结构演进、表面工程以及器件层面的界面修饰、离子掺杂和偶极调控等电荷注入平衡策略,总结了其在提升发光效率与工作寿命方面的最新进展。最后,剖析了当前环保型蓝光QLED在实现纯蓝发光、抑制效率滚降及探明微观退化机制方面面临的挑战,并对其从实验室走向大规模高端显示的路径进行了展望,以期高性能环保蓝光显示技术的研发提供参考。

2 蓝光QLED器件结构与工作原理

2.1 QLED器件结构与发光机制

自1994年首个器件问世以来,QLED的结构持续演进,其核心始终是优化载流子的注入效率与平衡。典型的QLED呈多层“三明治”复合结构(图1a所示),主要由电极(透明阳极与金属阴极)、电荷传输层(包含空穴注入层、空穴传输层及

电子传输层)以及居中的量子点发光层构成。器件的电致发光机制依赖于载流子的注入与复合,其工作原理如图1b。在外加电场驱动下,空穴经由阳极注入空穴传输层的最高占据分子轨道(HOMO),同时电子从阴极注入电子传输层的导带能级。两种载流子在电场作用下向发光层迁移,并于量子点核心内发生辐射复合,以光子形式释放能量,从而产生与量子点带隙相匹配的特征蓝光。

器件结构可根据电荷注入分为正置与倒置结构。具体地,空穴由底电极(阳极)注入、电子由顶电极(阴极)注入为正置结构(图2a),该结构制备工艺成熟,广泛应用于实验室阶段的发光材料评估与物理机制研究。反之,电子由底电极注入的为倒置结构(图2b)。由于倒置结构的底阴极可直接与N型薄膜晶体管(Thin-Film Transistor, TFT)的漏极相连,能极大简化驱动电路设计并充分发挥TFT的电子迁移率优势,是实现高分辨率、高稳定性有源矩阵显示(Active-matrix quantum dot light-emitting diode, AMQLED)量产的主流架构。

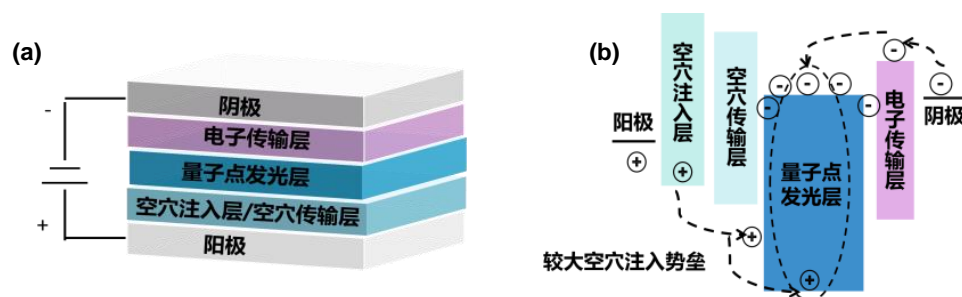


图1 (a) 器件结构示意图;(b)能级结构及载流子注入机制图。

Fig. 1 (a) Schematic diagram of device structure; (b) Energy level diagram and carrier injection mechanism.

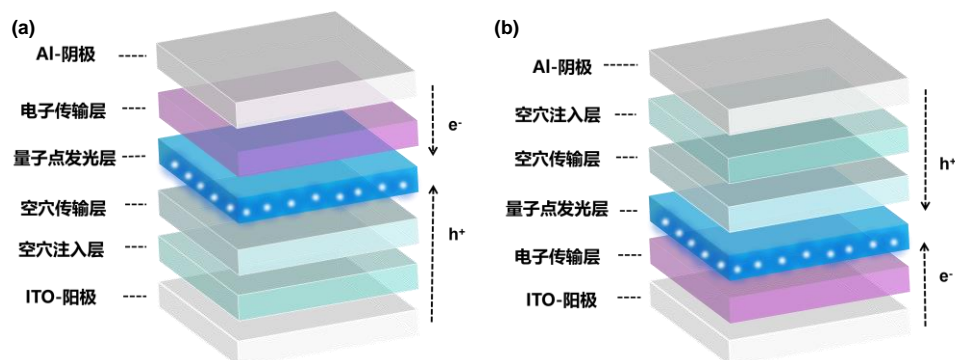


图2 器件结构示意图(a)正置结构;(b)倒置结构。

Fig. 2 Schematic diagram of the device structure (a) Normal; (b) Inverted.

按照出光方向,可分为顶发射与底发射器件(如图3所示)。底发射结构的光线穿过透明基底

射出(图3a),工艺简便且成本较低,多用于基础研究与常规显示/照明。顶发射结构则通过顶部

半透明电极出光(图 3b),有效规避了底部驱动电路的遮挡,不仅能实现极高的开口率与亮度,还能

进一步调控微腔效应以提升色纯度,是高像素密度显示及柔性显示等高端应用的关键技术。

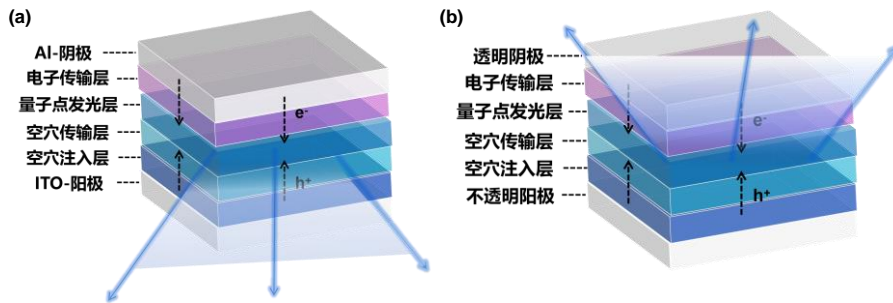


图 3 器件结构示意图(a)底发射;(b)顶发射。

Fig. 3 Schematic diagram of device structures (a) bottom-emission; (b) top-emission.

2.2 载流子注入调控与界面能级匹配的内在关系及其对器件性能的影响机制

量子点发光二极管中,载流子注入调控与界面能级匹配并非简单的线性对应,而是涉及能带工程、电荷传输动力学及微观界面物理的多维度耦合体系。根据安德森模型(Anderson model),异质结界面的能级偏移由两侧材料的电子亲和势(Electronic affinity, EA)与电离势(Ionization potential, IP)共同决定。理想状态下,当空穴传输层(Hole transport layer, HTL)与电子传输层(Electron transport layer, ETL)能级与量子点的价带和导带分别形成“无势垒”或“低势垒”衔接时,载流子注入最为高效。

然而,实际器件(尤其是蓝光 QLED)深陷材料本征能级受限的困境。例如,常用 HTL 材料 TFB 的最高占据分子轨道(HOMO)约为 -5.2 eV ,而蓝光量子点价带顶通常深达 -6.2 eV 以上,两者之间高达 1 eV 的势垒严重阻碍了空穴注入,这是导致蓝光 QLED 性能低下的主要因素。当材料本征能级失配时,界面偶极子工程是调节能级对齐的有效手段。在界面引入具有永久偶极矩的分子,产生定向排列的偶极层,可构建内置静电势阶梯,从而改变两侧真空能级偏移,将“阶梯式大势垒”转化为“连续渐近型小势垒”。例如,苏州大学廖良生团队开发的偶极辅助策略^[14],利用具有强内分子偶极的 4-氨基硫酚(4-Aminothiophenol, 4-ATP)对 ZnTeSe 量子点表面进行重构,使量子点的价带顶上移,空穴注入能垒从约 0.65 eV 降低至约 0.33 eV 。能垒的降低直接促进了空穴注入,构筑的 QLED 器件电致发光峰位为 452 nm ,峰值 EQE 达到 23.6% , $1,000 \text{ cd m}^{-2}$ 亮度下仍保持 22% , T_{50} 推算寿命超过 $50,000$ 小时。河南大学杜

祖亮课题组^[15]采用芳香胺功能化的偶极分子 PEAI(2-苯乙胺氢碘酸盐, 2-Phenylethylamine Hydroiodide)、F-PEAI(4-氟苯乙基碘化胺, 4-Fluorophenylethylammonium Iodide)和 CF_3 -PEAI(对三氟甲基苯乙胺碘, 4-Trifluorophenylethylammonium Iodide)对量子点进行界面修饰。引入氟原子可调控分子极性,偶极层减少了高电流密度下的电子注入,促进电荷平衡,有效抑制效率滚降。优化后的器件实现了 21.02% 的 EQE, $T_{50}@100 \text{ cd m}^{-2}$ 寿命超过 $4,000$ 小时。

良好的能级匹配并不等价于载流子注入平衡。若界面两侧载流子迁移率存在差异,即使势垒极低,迁移率较快的电荷(通常为电子)仍会在 QD 层中过量积累。《Science China Materials》^[16]上发表的研究揭示了这一点,研究者通过调控有机 HTL 的厚度,并在 ZnO 电子传输层中进行 Mg^{2+} 掺杂(形成 MZO)以主动降低电子迁移率,使其与 HTL 的空穴传输速率相匹配。这一动力学调控使得器件在 $100\text{-}30,000 \text{ cd m}^{-2}$ 宽亮度范围内极大地抑制了 EQE 滚降,该研究表明调控器件的载流子注入平衡是抑制效率滚降的有效手段。

QLED 的外量子效率与载流子注入平衡之间存在直接的联系。当电子注入过量而空穴注入不足时,量子点层内会积累净负电荷,这些额外电荷会导致俄歇复合。通过界面工程调控能级结构可有效降低空穴注入势垒、提高空穴注入效率,并抑制俄歇复合。如申怀彬课题组通过巯基乙胺处理红光 InP 基量子点^[17],半胱胺(Cysteamine, CTA)诱导产生的界面偶极子既提升了量子点的能级,又有助于提升空穴注入并适当抑制电子注入,使载流子注入趋于平衡,最终器件 EQE 达到 21.21% 。QLED 在从低亮度向高亮度过渡时的效率滚降回

题,核心原因正是随电流增大导致载流子不平衡加剧,导致俄歇复合增强。申怀彬团队^[18]通过壳层工程与界面修饰,实现了在 80-32,000 cd m⁻²亮度范围内 EQE 几乎保持恒定,抑制了高亮度下的效率滚降。

当材料体系受限、无法单纯依靠能级匹配实现电荷平衡时,还可通过改变界面物理结构来调控载流子的注入速率。苏州大学陈崧课题组^[19]利用纳米压印技术在 HTL 表面构建周期性微纳结构。在不改变本征能级的前提下,增大的物理接触面积单独提升了空穴注入速率,成功实现了更平衡的电荷注入、更低的开启电压及优异的低偏压 EQE。关于量子点/有机异质结界面空穴注入的物理机制,《Nature Communications》揭示界面表面态诱导的费米能级对齐可实现亚带隙电压下的无势垒注入^[20]。《Device》进一步指出^[21],界面能量无序态(DOS展宽与带尾态)使得空穴优先从态密度(Density of States, DOS)最大值处跃迁,导致实际界面的有效注入势垒比理论预测值低 0.35 eV 以上。

高效 QLED 的载流子注入调控已从单纯依赖功函数调节的“静态能级排列”,演进为包含界面势垒工程、传输动力学匹配、物理结构重构以及态密度利用的“多维度协同设计”。精准平衡电子与空穴通量,从根源上抑制俄歇复合,是攻克高亮度效率滚降与工作寿命瓶颈、推动 QLED 全面迈向产业化的关键。

3 环保型蓝光量子点材料体系

3.1 InP 量子点

磷化铟(InP)量子点因其体相带隙为 1.35 eV,且通过量子限域效应可实现对可见光范围(红光至蓝光)的调控,已成为当前最具发展潜力的环保型量子点材料之一^[22]。相较于镉量子点,InP 量子点毒性显著降低,且不受 RoHS(Restriction of Hazardous Substances)指令限制,被认为是最具替代前景的候选材料。基于 InP 的红光、绿光 QLED 器件已达到 23.5%^[23]和 26.68%^[24]。当前的蓝光 InP QLED 性能严重不足,其最大 EQE 仅为 4.1%^[25]。这一显著性能差距已成为实现全彩色 InP 基 QLED 显示屏的关键瓶颈。要获得纯蓝光发射(450-460 nm),必须利用强量子限域效应将 InP 核尺寸严苛压缩至 3 nm 以下,这极易引发成核生长失控与巨大的界面缺

陷。为突破这一技术壁垒,近年来的研究逻辑已从单一的合成摸索,向精准的动力学调控、异质界面重构与配体工程演进。

3.1.1 蓝光 InP 核的尺寸调控与合金化工程

InP 量子点的成核与生长动力学控制是实现高质量蓝光发射的基础。由于 InP 的本征体带隙较窄(1.35 eV),要获得纯蓝光发射(450-460 nm),必须利用强量子限域效应将其核尺寸严格限制在 3 nm 以下。传统的合成方法多采用高反应活性的三(三甲基硅基)膦(P(TMS)₃)作为磷源,但其极快的反应速率导致极小尺寸的核难以实现均匀生长^[26]。近年来的研究表明,通过适度降低成核温度或引入共价键较强的替代性前驱体,可有效减缓前驱体的热解与成核速率。精确调控前驱体比例与反应时间,是抑制奥斯瓦尔德熟化(Ostwald ripening)、获取尺寸分布均匀的蓝光 InP 核心的关键。例如,2012年,Lim 等人^[27]利用乙酸对较大粒径的 QD 进行动态蚀刻,将 InP 核的尺寸限制在较小的水平,随后进行 ZnS 壳层包覆。该策略不仅实现了纯正的蓝光发射,还极大改善了量子点的尺寸分布均匀性。2020年,Kim 等人^[28],采用反应速率更可控的双(三甲基硅基)膦(HP(TMS)₂)作为新型磷源,提出了 In_{1-x}Ga_xP 蓝光合金核的优化策略。通过向 InP 核中引入 Ga 元素,不仅有效拓宽了本征激子能量(促使发光蓝移),更大幅降低了核与 ZnS 壳层之间的晶格失配度。这种合金化设计抑制了异质界面缺陷,增强了材料的光稳定性与色纯度。得益于前体动力学调控与合金核设计的协同优化,最终成功制备出高发光质量的蓝光 In_{1-x}Ga_xP@ZnS 量子点,光致发光量子产率(Photoluminescence quantum yield, PLQY)达 65%,半峰宽(Full Width at Half Maximum, FWHM)窄至 46 nm(图 4a)。基于该优化材料构筑的蓝光 QLED 器件的 EQE 为 0.20%。2022年,Cui 等人^[29]提出利用卤素离子与包壳温度的协同作用,促进 InP/ZnS 量子点内部的阴离子交换与界面重构。研究表明,提高壳层生长温度有助于形成更厚的 ZnS 壳层,并促进 In-S 与 S_x-InP_{1-x}界面过渡层的生成,从而大幅增强光学性能。同时,P³⁻和 S²⁻之间的离子交换有效缩减了 InP 的有效核心尺寸,促使发光光谱显著蓝移。最终,获得的蓝光 InP/ZnS 量子点发射峰为 473 nm,PLQY 约为 50%,FWHM 为 47 nm(图 4b)。2024年,Ji-

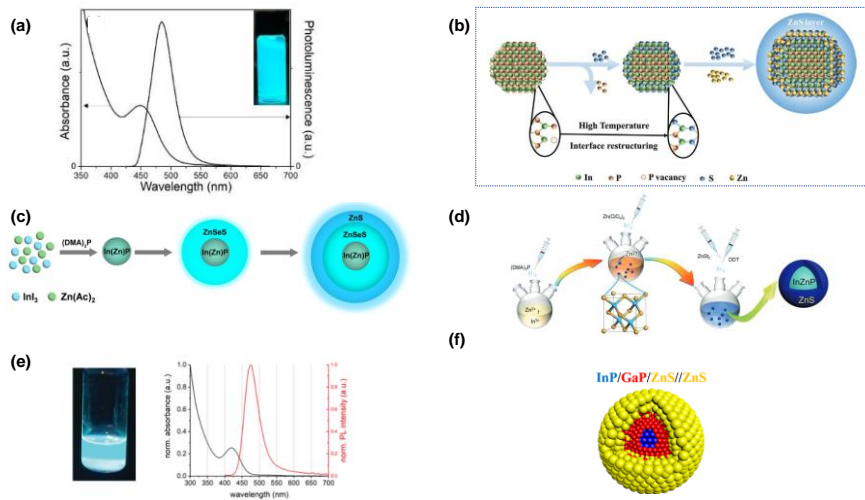


图 4 (a) $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}@ZnS$ 胶体量子点的吸收光谱与光致发光光谱(插图:光致发照片)^[28]; (b)核/壳界面重构过程示意图^[29]; (c) $\text{In}(\text{Zn})\text{P}/\text{ZnSeS}/\text{ZnS}$ 量子点的合成流程示意图^[30]; (d) $\text{In}(\text{Zn})\text{P}/\text{ZnS}$ QD 的合成示意图^[31]; (e) $\text{InZnGaP}/\text{ZnS}$ 核壳量子点光致照片以及相应的紫外-可见吸收和光致发光发射光谱^[32]; (f) 厚壳 $\text{InP}/\text{GaP}/\text{ZnS}/\text{ZnS}$ 量子点结构示意图^[35]。

Fig. 4 (a) Absorption and photoluminescence spectra of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}@ZnS$ colloidal QDs (Inset: Photograph of QDs); (b) Schematic illustration of the restructuring process for interface; (c) Schematic illustration for the synthesis of blue-emission $\text{In}(\text{Zn})\text{P}/\text{ZnSeS}/\text{ZnS}$ QD; (d) Schematic illustration for the synthesis of blue-emission $\text{In}(\text{Zn})\text{P}/\text{ZnS}$ QDs; (e) Photograph of $\text{InZnGaP}/\text{ZnS}$ core/shell QDs under UV light and corresponding UV-vis absorption and PL emission spectra; (f) Schematic illustration of thick-shell $\text{InP}/\text{GaP}/\text{ZnS}/\text{ZnS}$ QDs.

ang 等人^[30]以 $(\text{DMA})_3\text{P}$ 为磷源、 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 为前驱体,在成核阶段掺入 Zn 以抑制晶体生长并收缩晶格;随后通过阳离子交换引入 $\text{Ga}(\text{GaI}_3)$,进一步扩宽带隙,实现深蓝光发射。最终构建 $\text{In}(\text{ZnGa})\text{P}/\text{ZnSeS}/\text{ZnS}$ 核/壳/壳结构,其 PL 峰位为 457 nm、PLQY 达 84 % (图 4c)。

除均质合金化外,原位掺杂和阳离子交换也展现出强大潜力。2023 年,周等人^[31]以高活性 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 为前驱体,在成核阶段将 Zn 离子原位掺入 InP 核中,形成 $\text{In}(\text{Zn})\text{P}$ 合金核(图 4d)。Zn 的引入显著增大了 InP 的本征带隙,仅通过改变掺杂浓度即可实现波长的精准调控;最终获得的 $\text{In}(\text{Zn})\text{P}/\text{ZnS}$ 量子点实现了 466 nm 的纯蓝光发射,且半峰宽窄至 41 nm。同理, Ga 离子的掺杂也得到了广泛的研究。Wegner 等人^[32]深入研究了不同 Ga 前驱体对合金化过程的影响,指出相较于乙酰丙酮镓 $(\text{Ga}(\text{acac})_3)$,油酸镓 $(\text{Ga}(\text{oleate})_3)$ 由于具有更强的空间位阻效应和较低的反应活性,更难深入 InP 晶格内部形成均质合金,而是倾向于在表面富集并形成类 GaP 壳层。这一发现为精确剪裁 InGaP 合金核或核/壳异质界面提供了合成指导(图 4e)。针对 InP 基量子点因尺寸过小(<2 nm)导致合成与钝化困难的问题, Kim 等人^[33]提出了

一种基于阳离子交换策略的 InGaP 合金量子点合成方法。通过使用碘化镓 (GaI_3) 在 280 °C 下对预生长的 InP 量子点进行 $\text{In}^{3+} \rightarrow \text{Ga}^{3+}$ 阳离子交换,成功实现了 Ga 在 InP 晶格中的合金化,并可通过调节 GaI_3 用量精确控制 Ga 含量。所得到的 InGaP 合金核经 ZnSeS/ZnS 双壳层包覆后,发射波长在 465-475 nm 范围内可调,PLQY 高达 80 % - 82 %,显著优于以往报道的蓝光 InP 基量子点。基于 $\text{InGaP}/\text{ZnSeS}/\text{ZnS}$ 量子点构筑的 QLED 器件,其 EQE 和亮度分别为 2.5 % 和 1038 cd m^{-2} ,为当时蓝光 InP 基 QLED 的最高性能。该研究展示了阳离子交换在拓宽 III-V 族量子点发光颜色、克服尺寸限制方面的潜力,为高效蓝光无镉量子点的设计提供了新路径。

3.1.2 核壳界面工程与表面配体协同优化

构建致密且晶格匹配的核壳结构是提升 InP 量子点 PLQY 的核心策略。由于单层 ZnS 壳层与 InP 之间存在较大的晶格失配(约 7.7 %),极易在异质界面诱发应力缺陷,导致严重的非辐射复合。常用策略是引入 ZnSe 作为中间层构建 $\text{InP}/\text{ZnSe}/\text{ZnS}$ 梯度多壳层结构。 ZnSe 层(失配度约 3.3 %)不仅有效缓解了晶格应变^[34],还构筑了准 II 型能带排布,使电子波函数适度离域到壳层中,从

而显著降低了俄歇复合的概率。结合缓慢注入(Slow-Injection)工艺严格控制前驱体单体浓度,可实现壳层的逐层外延生长,当前高质量蓝光InP量子点的PLQY已能稳定达到80%以上。除了ZnSe,引入GaP作为中间缓冲层也是极具潜力的方案。2020年,申怀彬等人^[35]创新性的采用“低温成核、高温生长”的动力学调控策略,在InP核与ZnS壳层之间精准外延了一层超薄GaP中间壳层。GaP有效弥合了InP与ZnS之间的晶格失配,极大提升了核/壳结构的完整性。基于该方法合成的InP/GaP/ZnS的蓝光量子点(图4f),其整体物理尺寸增大至 7.0 ± 0.9 nm,有效抑制了FRET(Fluorescence Resonance Energy Transfer)效应,PLQY为81%。基于此量子点构筑的QLED器件,其最大亮度和EQE分别达到了 3120 cd m^{-2} 和1.01%,证明了缓冲层工程对器件稳定性的关键作用。

表面配体工程是平衡量子点发光与电输运的关键。传统长链配体(如油酸、油胺)虽赋予高胶体稳定性和PLQY,但其绝缘性阻碍载流子注入;后处理配体交换易破坏表面配位平衡,导致非辐射复合。孙小卫团队^[36]利用高温成核来生产高度结晶的InP核,然后进行低温HF蚀刻。这种双重处理方法同时解决了表面磷酸盐缺陷并减小了量子点尺寸,分别获得了纯蓝光InP量子点(PL为466 nm和PLQY为73%)和深蓝光InP量子点(PL为451 nm和PLQY为52%)。2025年,杨续勇教授团队^[37]提出了一种结合前驱体改性与低温壳层生长的协同策略。通过在磷前驱体 $(\text{TMS})_3\text{P}$ 中添加三甲基氯化锗(TMGaCl),利用P-Si键向P-Ge键的转化降低了反应活性,从而实现了对成核速率的有效调控;同时,氯离子的引入显著抑制了磷氧化物相关缺陷的形成。在壳层包覆阶段,采用二乙基二硫代氨基甲酸锌($\text{Zn}(\text{DDTC})_2$)作为单一前驱体,在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 的低温条件下实现了ZnS壳层的均匀生长,有效抑制了电子向壳层的扩散和发光峰的红移。所制备的蓝光InP/ZnS量子点发射波长为474 nm,PLQY达73%,FWHM为45 nm。基于该量子点的QLED器件EQE和亮度分别为2.3%和 2693 cd m^{-2} 。近期,袁等^[25]人提出了一种动态氯离子钝化策略,用于优化小尺寸蓝光InP核上ZnS壳层的外延生长。研究发现,氯离子可选择性地吸附在InP表面高活性的{111}晶面上,并通过动态的吸附与解吸行为调节不同晶面的生长

动力学,抑制壳层各向异性生长,从而实现均匀的壳层包覆。所制备的蓝光InP/ZnS量子点发射波长为468 nm,PLQY达75%,且显著抑制了界面缺陷和非辐射复合。同时,氯离子的引入优化了能带结构,促进了空穴注入,最终实现了蓝光InP基QLED的EQE达到4.1%,为当前报道的最高值。

3.1.3 InP 蓝光量子点的阶段性突破与技术瓶颈

综上所述,蓝光InP量子点在核尺寸控制、合金化设计、核壳界面工程及配体钝化等方面已取得显著进展。当前,动态氯离子表面封盖策略已将InP/ZnS蓝光QLED的外量子效率提升至4.1%。然而,这些成果在效率、色纯度及工作寿命方面,距离实际应用仍有明显差距。在深蓝光($<450\text{ nm}$)波段,由于需要将核尺寸进一步缩小至2 nm以下,合成难度急剧上升。相比之下,天蓝光(约475 nm)的合成与调控相对成熟,可用于照明或显示辅助蓝光。然而,即便在该波段,InP蓝光器件的性能与已趋成熟的红、绿光器件相比仍存在数量级差距。其根本原因在于极小尺寸核所带来的高表面能、壳层界面存在的残余缺陷,以及载流子注入不平衡等深层问题。

3.2 ZnSe基环保型量子点

硒化锌(ZnSe)是一种极具代表性的环保型量子点材料。其体相带隙为2.7 eV,为纯蓝光发射材料的制备提供了理想的物理基础。此外,ZnSe量子点不仅毒性低、化学稳定性好,而且本征缺陷密度较低,因此,理论上更易于实现高的PLQY。为了覆盖更宽泛的蓝光光谱,研究人员通常通过合金化策略将碲(Te)元素引入ZnSe晶格中形成二元或多元合金(如ZnSeTe),利用Te诱导的激子局域化效应引起发射峰红移^[38]。近年来,基于ZnSeTe体系的QLED器件性能突飞猛进,其最高外量子效率不仅突破了20%,最新研究更将其推升至接近25%的商业化门槛水平,充分展现了其作为下一代蓝光发光体的巨大潜力。

3.2.1 ZnSe量子点的合成

早期ZnSe量子点的合成通常需在高温($>300\text{ }^\circ\text{C}$)下进行^[39],不仅产率受限,尺寸与形貌的精准调控也面临诸多挑战。2010年,Liu等人^[40]采用两步法合成了水溶性的ZnSe/ZnS核壳量子点,实现了390-460 nm范围内发射波长的可调。为进一步优化尺寸与晶体结构,2019年,Jang等人^[41]提出

了一种多步连续生长策略:在初始的小尺寸 ZnSe 晶核上,交替补充 Zn 和 Se 先驱体进行多轮外延生长。该方法使所得 ZnSe/ZnS 核壳量子点的发射峰从最初的 422 nm 精准红移至 443 nm。为解决合金化带来的界面应变与缺陷问题,研究者在 ZnSeTe 核与 ZnS 壳之间引入 ZnSe 内壳层。与无内壳的 ZnSeTe/ZnS 相比,引入约 1.0 nm ZnSe 内壳后,PL 峰红移至 441 nm, QY 略降至 70%,但 FWHM 显著收窄至 32 nm;增加 ZnSe 内壳厚度至 1.5 nm 时,PL 峰继续红移至 447 nm, QY 大幅下降至 52%,FWHM 进一步收窄至 30 nm。该工作表明,合理设计内壳层厚度可在抑制界面应变、提升色纯度(窄半高宽)的同时,有效维持较高的发光效率,为无镉蓝光量子点的界面工程提供了重要参考。2020 年, Ji 等人^[42]基于热力学动力学控制原理,通过降低壳层反应活性以抑制界面缺陷的

产生,成功制备出具有超厚 ZnS 壳层(约 8.6 单原子层)的高性能 ZnSe/ZnS 量子点(图 5a),有效抑制了发光闪烁, PLQY 高达 85%。相比之下,动力学生长(Zn/油酸摩尔比 1:6.3)虽然在壳层厚度小于临界厚度时也能获得相近的 PLQY,但超过临界厚度后 PLQY 显著下降,且时间分辨光谱中出现短寿命组分(1.4 ns),表明界面缺陷增多。对于更大的 5.4 nm ZnSe 核,热力学生长仍能将 PLQY 稳定在 40%,半高宽保持在 18 nm,发射峰位约 430 nm;而动力学生长则导致不规则壳层形貌(岛状壳)和 PLQY 急剧下降。该研究表明,通过降低先驱体反应活性实现热力学壳层生长,能够有效抑制核壳界面缺陷,在维持窄半高宽(高色纯度)和稳定发光峰位的同时,显著提升量子产率和抑制荧光闪烁,为无镉蓝光量子点的界面工程提供了重要策略。

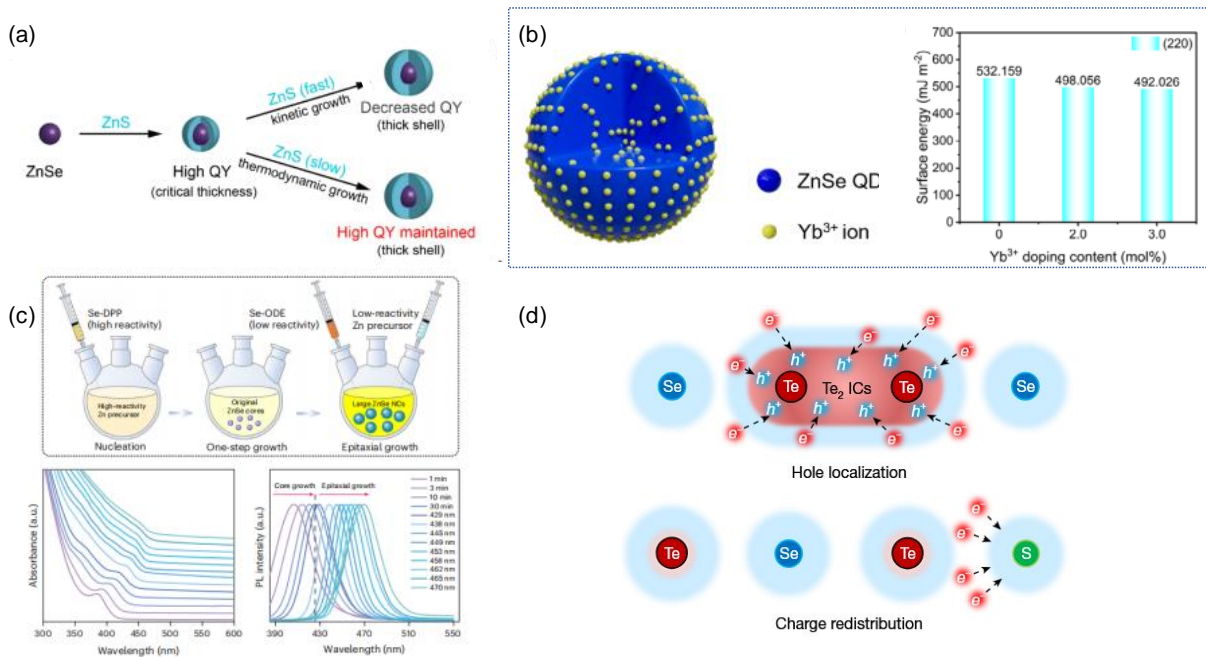


图 5 (a) ZnS 在球形 ZnSe 量子点上可控壳生长示意图^[42]; (b) 不同 Yb³⁺ 掺杂浓度下 ZnSe (220) 晶面表面能^[43]; (c) 上图为 RCEG 策略的示意图, 下图为量子点生长过程中紫外-可见吸收光谱和光致发光光谱图^[44]; (d) 利用同族硫抑制 ZnSeTe 量子点中 Te 聚集的同电子控制机制示意图^[45]。

Fig.5 (a) Schematic illustration of the controlled shell growth of ZnS on a spherical ZnSe QD; (b) Surface energy of the ZnSe (220) crystal plane with different Yb³⁺ doping concentration; (c) Up: illustrates the RCEG strategy, Down: UV-Vis absorption and photoluminescence spectra of QD during the growth process; (d) Schematic illustration of the isoelectronic control mechanism using congeneric sulfur to suppress Te aggregation in ZnSeTe quantum dots.

在 ZnSe 基蓝光量子点的核壳结构设计中,壳层生长模式对界面缺陷的控制及光学性能具有决定性影响。为实现无镉量子点的纯蓝光发射, 2025 年, Hu 等人^[43]提出了一种镱离子(Yb³⁺)掺杂

策略,用于调控 ZnSe 量子点的表面能与核壳界面应变。通过将 Yb³⁺ 引入 ZnSe 晶格,成功将量子点尺寸从 7.72 nm 扩大至 12.02 nm,显著超过 ZnSe 的激子玻尔直径(7.6 nm)。实验与密度泛函理论

(Density Functional Theory, DFT)计算表明, Yb^{3+} 掺杂有效降低了 ZnSe (220)晶面的表面能,降低了临界成核能垒,促进了晶核稳定生长;同时在 ZnSe/ZnS 核壳结构中缓解了界面压缩应变,减少了缺陷态,提升了激子辐射复合效率(图 5b)。光学性能方面,未掺杂 ZnSe/ZnS 量子点的发光峰为 440 nm, PLQY 为 35 %, FWHM 约 45 nm;而 Yb^{3+} 掺杂的 ZnSe/ZnS 量子点实现了纯蓝光发射(453 nm), PLQY 提升至 67.5 %, FWHM 为 46 nm, TRPL (Time-Resolved Photoluminescence Spectroscopy) 寿命延长至 95.21 ns (未掺杂约 60 ns)。基于该量子点的 QLED 器件的电致发光峰位为 453 nm, EQE 和最大亮度分别达到 1.35 % 和 1337.08 cd m^{-2} 。该研究表明,通过稀土离子掺杂降低表面能、缓解核壳界面应变,可在保持窄半高宽(高色纯度)的同时显著提升 ZnSe 基量子点的发光效率,为实现高效纯蓝光无镉量子点提供了新策略。

针对显示领域对无毒纯蓝光(455-475 nm)发光材料的迫切需求,以及传统合成中大尺寸 ZnSe 量子点因各向异性生长和二次成核而难以获得单分散、各向同性球形颗粒的瓶颈问题。钟海政教授团队提出反应活性控制外延生长(Reactivity-Controlled Epitaxial Growth, RCEG, RCEG)策略^[44]:先以高活性前驱体快速形成均一小晶核,再连续注入低活性前驱体进行外延生长,通过抑制二次成核和各向异性生长,成功合成出直径高达 35.2 nm 的单分散 ZnSe 量子点,发光覆盖 455-470 nm 纯蓝光区,半峰宽仅 16-25 nm。包覆 ZnS 壳层后, PLQY 提升至 60 %。该策略具强普适性,同样获得了 76.3 nm 的 CdSe 和 86.6 nm 的 PbSe 超大纳米晶(图 5c)。这项工作填补了大尺寸纯蓝光 ZnSe 量子点的材料空白,提供了基于成核数量预测尺寸的理论工具,有力推动了无镉量子点发光显示器件的产业化进程。近期,上海大学杨绪勇教授团队^[45]在《Nature》上报道了一种全新的等电子调控合成策略,利用亚磷酸三苯酯-硫配位前驱体(TPP-S)来构建成分高度均一的四元 ZnSeTeS 量子点(图 5d)。该策略有效平衡了阴离子前驱体的反应活性,抑制 Te 聚集,降低尾部缺陷发射,收窄发射峰半高宽,提升发光效率。经 ZnSe/ZnS 双壳层包覆后,所得 ZnSeTeS/ZnSe/ZnS 量子点的 PL 峰位为 457 nm, FWHM 收窄至 14 nm, PLQY 接近 100 %。最终,基于 ZnSeTeS/ZnSe/ZnS 量子点的

QLED 其电致发光峰位为 460 nm, FWHM 为 17nm, EQE 达到 24.7 %,其在 100 cd m^{-2} 下的 T_{50} 寿命接近 30,000 小时,性能基本达到商业化蓝光应用需求。该研究揭示了同族元素 S 在抑制合金聚集、提升组分均匀性及色纯度方面的关键作用,为高效无镉蓝光 QLED 器件的产业化应用奠定了基础。

3.2.2 核壳结构与表面钝化

高质量的核壳界面与表面形貌是提升 ZnSe 基量子点发光性能的关键。得益于 ZnS 壳层与 ZnSe 核之间极小的晶格失配度(约 0.4 %), ZnSe 量子点的表面钝化在理论上相对易于实现。早期研究中,申怀彬等人^[46]合成了高稳定性的 ZnSe/ZnS 核壳结构量子点,其相应的紫蓝光(429 nm) QLED 器件获得了 7.83 % 的外量子效率。尽管实现了高色纯度(FWHM < 20 nm),但发射波长主要集中于紫光至紫蓝光区域(400-455 nm),尚未实现真正意义上的纯蓝光(455-475 nm)发射。Park 等人^[47]系统研究了 $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 合金核中 Te 含量(2 %-8 %) 对光学性能的影响,并结合多次 ZnSe 壳层生长、ZnS 外壳包覆及卤化物($\text{ZnF}_2/\text{ZnCl}_2$)表面钝化策略,优化了核壳结构量子点的发光效率与稳定性。随着 Te 含量从 2 % 增至 8 %,核的发射峰从 404 nm 红移至 417 nm,但 FWHM 从 30 nm 展宽至 57 nm,且出现明显的表面陷阱发射, PLQY 仅 10 %-15 %。随后,通过多次 ZnSe 壳层包覆,2 % Te 合金核的发射峰从 404 nm 红移至 447 nm, FWHM 收窄至 15.9 nm, PLQY 达 69 %。进一步包覆 ZnS 壳层并进行卤化物($\text{ZnF}_2/\text{ZnCl}_2$)钝化后,5 % Te 样品的 PLQY 提升至 81 % (FWHM 约 25 nm),但 PL 光谱出现明显的长波尾发射。最终,基于 5 % Te 的 ZnSeTe/ZnSe/ZnS QDs 制备的深蓝 QLED 发射峰为 450 nm, EQE 达 4.06 %,亮度达 3200 cd m^{-2} 。该研究表明,适度的 Te 合金化结合多层 ZnSe/ZnS 壳层与卤化物钝化,可在实现窄 FWHM(高色纯度)的同时显著提升 PLQY,但需警惕 Te 含量过高导致陷阱发射和光谱不对称性问题。

针对合金化带来的非均匀性及表面氧化问题,表面配体修饰与缺陷钝化工程取得了显著进展。2020 年,三星研究团队在 ZnTeSe 体系的合成中引入 HF 和 ZnCl_2 作为添加剂^[48],并配合氯离子(Cl^-)钝化的配体交换工艺,有效消除了量子点的

堆垛层错,使薄膜态的PLQY飙升至100%。2021年,Gao等人^[49]基于弱限域与表面钝化协同策略,通过将ZnSe核尺寸增大至超过其激子玻尔直径(10.0 nm),在保持纯蓝光发射的同时,显著减弱了量子限域效应对带隙分布的影响,成功制备出具有薄ZnS壳层(约4单原子层)的类体ZnSe/ZnS核壳量子点。该结构有效抑制了非辐射俄歇复合和Förster共振能量转移(FRET),使溶液态PLQY高达95%,FWHM窄至约9.6 nm,接近单量子点本征线宽(7.9 nm)。相比之下,传统小尺寸ZnSe核(8.0 nm)量子点由于较强的量子限域效应和较大的带隙分布,其半高宽展宽至12.2 nm,且PLQY低于90%。更重要的是,DFT计算与瞬态吸收光谱表明,类体ZnSe核的价带顶位置更高,使氧诱导的缺陷能级位于价带顶之下,从而大幅提升了材料的抗氧化稳定性。基于该量子点的蓝光QLED的EQE为12.2%,在100 cd m⁻²的T₅₀工作寿命为237小时。该研究表明,通过将量子点尺寸扩展至弱限域或体相区,能够在不牺牲色纯度(窄半高宽)的前提下,有效抑制表面/界面缺陷和载流子非辐射复合,为高性能无镉蓝光量子点的合成与界面工程提供了重要策略。通过优化Zn/Se摩尔比及前驱体添加量合成ZnSe核量子点,并进一步包覆ZnS壳层,可有效钝化表面缺陷、抑制荧光拖尾并增强激子限域效应。Chen等人^[50]的研究表明,在最优条件下(Zn/S摩尔比1.2:1.0,壳层前驱体0.96:0.80 mmol),ZnSe/ZnS核壳量子点的发射峰从466 nm蓝移至446 nm,半峰宽由51 nm显著收窄至19 nm,PLQY从26%提升至57%。该策略展示了宽禁带壳层对改善蓝光发射色纯度与光谱对称性的关键作用。然而,该方法仍面临PLQY相对较低(<60%)、壳层过厚引入界面应力导致性能下降、以及QLED器件亮度仅65.6 cd m⁻²等不足,远未达到实用化要求。总体而言,ZnSe/ZnS核壳结构在深蓝光发射方面展现出潜力,但需进一步提升壳层外延质量、优化电荷注入平衡并提高器件亮度与稳定性。

3.2.3 ZnSe基蓝光量子点的阶段性突破与技术瓶颈

ZnSe量子点无毒、色纯度高、光学稳定性突出,但宽带隙(2.70 eV)使本征发射落于蓝紫区,需通过合金化(引入Te)调谐至目标蓝光。ZnSeTe体系是当前环保型纯蓝光量子点中综合

表现最优的候选者,其PLQY已接近100%,器件效率亦取得重大突破。2025年报道的四元合金ZnSeTeS量子点,利用等电子调控引入S组分抑制Te团簇缺陷,在纯蓝光波段实现了24.7%的外量子效率、17 nm的半峰宽和近3万小时的T₅₀工作寿命,刷新无重金属纯蓝光QLED纪录。然而,体系固有短板在于Te的高反应活性和原子级团聚倾向。合成中Te前驱体与Se类似物活性差异显著,容易形成富Te微区,导致深空穴局域态和低能拖尾发射,光谱不对称展宽难以完全消除,成为满足Rec. 2020色纯度要求的核心障碍。深蓝区可利用纯ZnSe或少Te结构,但电致发光效率尚待提升。纯蓝至天蓝波段,ZnSeTe表现出高亮度、高效率与持续改善的稳定性,是目前最接近产业化的环保型蓝光方案。

3.3 无铅蓝光钙钛矿量子点

在环境友好型蓝光半导体照明与显示领域,摆脱铅依赖并实现高效电致发光是研究的核心驱动力。当前,Cu基、Bi基和Sb基卤化物衍生物凭借低毒性与优异的光物理特性,已构成替代铅基钙钛矿的主力候选体系。

3.3.1 铜基无铅体系的光学机制与电致发光器件

铜基卤化物因其元素丰度高、成本低廉、环境友好、PLQY极高且稳定性优异而备受瞩目。与铅基体系不同,Cu元素特有的多价态特性衍生出丰富的铜卤配比和晶体结构(如Cs₃Cu₂X₅、Cs-Cu₂X₃和Cs₂CuX₄)。由于Cu⁺离子半径较小,该体系倾向于结晶为低维电子结构^[51]。其中,0D结构Cs₃Cu₂X₅和1D结构CsCu₂X₃是蓝光发射的主要研究载体。

以0D Cs₃Cu₂I₅钙钛矿量子点(Perovskite quantum dots, PeQDs)为例,其发光机制源于自陷态激子(Self-trapped exciton, STE)发射,展现出宽带光谱和超大斯托克斯位移。在柔软的晶格环境中,[Cu₂I₅]³⁻结构单元在强激子-声子耦合作用下,由基态跃迁至激发态时会发生瞬态结构畸变,使得自由激子被较低能量的自陷态捕获,最终产生宽带蓝光发射^[52]。值得注意的是,通过卤素阴离子的连续取代(从Cl⁻到Br⁻再到I⁻),其发射峰会呈现反常的蓝移现象(与铅基系统趋势相反),这主要归因于光致结构畸变与强激子效应的协同作用^[53]。在从材料向电致发光器件跨越的征途中,

铜基体系已展现出实质性突破。Liu 等人报道的高效稳定的 0D 有机-无机杂化铜基卤化物 ($\text{TEA}_2\text{Cu}_2\text{Br}_4$) 单晶是这一方向的里程碑工作^[54]。该材料实现了 463 nm 天蓝光发射, PLQY 高达 97.08%。通过前驱体比例调控, 不仅实现了从天蓝到深蓝的连续可调, 还成功构建了 CIE_y 坐标跨度为 0.17 至 0.04 的电致发光器件。尽管该 QLED 外量子效率仅为 0.11%, 最大亮度为 85 cd m^{-2} , 但这是无铅蓝光 QLED 领域从“零到一”的重要跨越, 验证了铜基 STE 发射体在电泵浦条件下的工作潜力。进一步, Wang 等人^[55]采用热注入法合成了零维 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 纳米晶, 其深蓝光发射峰位于 445 nm, PLQY 高达 87%, 发光机制归属于自陷态激子。基于该材料构筑的 LED 器件, EQE 达到 1.12%, 色坐标为 (0.16, 0.07), 符合 NTSC (National Television Standards Committee) 蓝光标准。尤为突出的是, 器件在连续工作下的 T_{50} 寿命长达 108 小时, 经热循环测试和 35 天空气存储后性能保持良好, 展现了无铅铜基钙钛矿在稳定深蓝 LED 领域的应用潜力。

然而铜基体系的光谱调控能力却远逊于铅基。铅量子点通过改变卤素比例 (Cl/Br/I) 即可实现 410-700 nm 的全可见光谱覆盖。而铜基材料的发射波长主要取决于 $[\text{CuX}_4]$ 四面体的畸变程度和维度, 卤素替换 (Cl/Br/I) 对峰位影响有限。这导致铜基体系难以覆盖红光和绿光波段, 制约其在全彩显示中的应用。高性能 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 量子点通常需在惰性气氛下通过热注入法合成, 操作窗口窄 (反应温度 120-160 °C, 时间 10-30 s)。配体 (油酸、油胺) 在纯化过程中易脱落, 导致表面缺陷增加和团聚。

3.3.2 铋/铋基体系的合成优化与表面钝化策略

除铜基材料外, 等电子的三价 Bi^{3+} 和 Sb^{3+} 也是取代 Pb^{2+} 的重要方向^[56]。Yang 等人率先实现了全无机 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ (X = Cl, Br, I) PeQDs 的室温合成^[57]。初始无配体量子点虽尺寸均一 (≈ 6 nm), 但蓝光发射 (468 nm) 极弱, PLQY 仅 0.2%。通过引入油酸 (Oleic acid, OA) 进行表面配位钝化, PLQY 提升至 4.5%。随后, Leng 等人利用环保反溶剂法制备出超小尺寸 (≈ 3.88 nm) 的 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ PeQDs^[58], 借助量子限域效应与表面缺陷的有效抑制, 将蓝光 (410 nm) PLQY 大幅推升至 19.4%。在此基础上, 南京理工大学曾海波团队报道了一

种铋基无铅钙钛矿 $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 量子点的合成及其光学特性^[59]。研究人员通过配体辅助的简便溶液工艺制备了 $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 量子点, 其 PL 为 437 nm, PLQY 高达 52%。通过配体辅助再沉淀策略, 有机阳离子 FA^+ 的引入优化了晶格极化环境, 结合表面富溴环境的协同钝化效应, $\text{FA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ QDs 的 PL 为 437 nm, 且 PLQY 高达 52%。

尽管部分工作取得了显著进展, 但绝大多数 $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ 量子点的 PLQY 仍普遍低于 10%, 双钙钛矿体系初始报道的 PLQY 甚至不足 1%。这主要是由于铋基材料多为间接带隙 (如 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 的 $\Gamma \rightarrow \text{X}$ 跃迁), 电子-空穴复合需声子辅助, 导致其辐射复合速率较直接带隙材料低 2-3 个数量级。此外, $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ 固有的二维层状晶体结构虽易于剥离并有利于传感应用, 但这种低维特性也导致量子点表现出显著的各向异性, 在器件成膜时晶向取向难以精确控制; 同时, 较弱的层间范德华作用力使其在电场或热应力驱动下极易发生结构相变, 限制了器件的稳定性。

与 Bi 基类似, $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ 体系亦展现出独特的光电潜力。Ma 等人利用配体辅助再沉淀 (Ligand-assisted reprecipitation, LARP) 技术合成了发射光谱覆盖全可见光带的 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ PeQDs^[60]。从晶体学结构上看, 由八面体 $[\text{Sb}_2\text{X}_9]^{2-}$ 簇和 Cs^+ 包裹而成的 $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{X}_9$ 骨架, 可视为标准钙钛矿沿 $\langle 111 \rangle$ 晶向有序去除 Sb 原子层衍生而来。研究发现, 这些 PeQDs 表面易于自发形成富含 SbBr_x 的保护壳层。这种核壳结构起到了双重关键作用: 首先, SbBr_x 壳层的宽带隙特性构建了准 I 型 (Type-I) 量子阱能带排布, 大幅促进了辐射复合率^[61]; 其次, 致密的无机壳层作为强大的物理屏障, 有效抵御了环境水氧的侵蚀并抑制了纳米颗粒的团聚, 从而赋予了器件在严苛光照和高湿度下极佳的长期稳定性。

尽管 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ 等双钙钛矿体系也被探索用于蓝光发射, 但其间接带隙或高激子结合能的本征缺陷限制了辐射复合速率, 目前蓝光 PLQY 普遍低于 30%^[62], 在 QLED 领域的应用仍处于概念验证的早期阶段。综合来看, 铜基 STE 发光体虽效率极高但 EQE 提升受阻, 铋/铋基体系在表面态调控后潜力初显。

3.3.3 无铅钙钛矿蓝光量子点的阶段性突破与

技术瓶颈

钙钛矿量子点以高缺陷容忍度、接近 100 % 的 PLQY 和极窄半峰宽(可低至 20 nm)著称。无铅替代体系(Sn 基、Bi 基、双钙钛矿等)在色纯度方面最具想象空间。通过简单的卤素比例调谐,即可在深蓝至纯蓝区间精准控制发射波长,无需依赖尺寸效应,理论上最适合匹配 Rec. 2020 标准。然而,一旦去除铅元素,材料遭遇严峻的稳定性挑战:Sn²⁺极易氧化为 Sn⁴⁺导致荧光猝灭,Bi 基体系发光效率偏低且多为宽谱发射。器件中严重的离子迁移会引发光谱随时间漂移和工作稳定性恶化。目前,无铅钙钛矿蓝光 LED 的电致发光性能远落后于其优异的光致发光表现,仍处于材料探索的早期阶段。总之,无铅钙钛矿在所有蓝光子波段均具备精准调谐能力,是其区别于其他三类材料的最显著优势;但能否从“材料可行”迈向“器件可用”,完全取决于无铅化后的化学稳定性这一根本问题的解决程度。

3.4 碳量子点

碳量子点(Carbon quantum dots, CQDs)凭借零重金属毒性、前驱体来源广泛及优异的生物相容性,已成为极具吸引力的候选发光材料。然而,在蓝光电致发光领域,CQD-LEDs 的性能仍显著滞后,主要受制于两大物理机制瓶颈。首先,聚集诱导淬灭效应^[63]。在稀释溶液中,CQDs 通常表现出强烈的发光,PLQY 可超过 90 %。但成膜固化后,强烈的 π - π 堆积相互作用会导致激发态能量以非辐射弛豫的形式耗散,荧光发生严重猝灭。目前广泛采用的缓解策略是将 CQDs 掺杂于有机主客体系统中,但仍无法根除局部的效率滚降(Efficiency roll-off, AIQ)效应。其次,三线态激子能量损失与载流子注入失衡。CQDs 的激子复合路径复杂,三线态参与的非辐射过程常占主导。为改善载流子注入平衡,2023 年,中国科学院长春应用化学研究所周亮课题组采用溶液法成功组

装了一系列基于 CQD 的双主体蓝光电致发光器件^[64]。其中,以 4-[1-[4-[二(4-甲基苯基)氨基]苯基]环己基]-N-(3-甲基苯基)-N(4-甲基苯基)苯胺(TAPC)和 PVK 作为共主体的蓝光电致发光器件实现了 827.60 cd m⁻² 的最大亮度。尽管 CQDs 的电致发光机制较为复杂(常伴随多重表面态发射)且整体效率仍有待提升,但材料学的底层创新正在打破这一僵局。2025 年,北京师范大学张洋等人^[65]报道了采用固态合成方法制备的深蓝光发光碳量子齿轮架(Deep blue-emitting carbon quantum gear teeth structure, DB-CQG)。该设计从分子结构源头抑制了聚集行为,实现了 PL 峰位为 406 nm、PLQY 达到 80 %,FWHM 为 40 nm 的深蓝光发射。

碳点原料丰富、毒性极低、生物相容性优异,环保属性在所有体系中最突出。基于边缘氨基钝化的碳点,半峰宽约 35 nm、PLQY 达 70 % \pm 10 %,色坐标(0.15, 0.05)高度接近 Rec. 2020 标准。基于该材料制备的深蓝光 LED,外量子效率达 4 %,最大亮度 5240 cd m⁻²,有力证明了碳点作为无重金属深蓝光材料的潜力。但与 ZnSeTe 和 InP 体系相比,碳点的电致发光效率仍有明显差距,且发光机理(有机官能团与碳核的贡献争议)尚未厘清。纯蓝光与天蓝光波段的研究进展相对缓慢。碳点的优势在于表面官能团调控可覆盖宽发射范围、原料绿色、成本低廉且在深蓝光区领先同类无重金属方案;劣势在于电致发光效率与工作寿命远未满足应用要求,合成可重复性与载流子注入匹配等基础问题仍需系统攻克。

3.5 小结

各类环保型蓝光量子点材料的关键性能参数和优缺点对比如表 1 所示。纵观当前极具代表性的环保型蓝光量子点候选材料,各自均面临难以调和的短板:经典的 InP 基体系受限于较窄的体

表 1 环保型蓝光量子点材料的关键性能参数和优缺点对比

Tab. 1 Comparison of key performance parameters, advantages, and disadvantages of various eco-friendly blue quantum dot materials

材料体系	EL(nm)	最高 PLQY (%)	最高 EQE (%)	FWHM (nm)	主要优点	主要挑战	Refs.
InP/ZnS	460-470	90	4.1	40-50	无毒、性能均衡、RoHS 合规	合成复杂、成本高	[25]
ZnSe/ZnS	445-465	95	24.7	18-25	低缺陷、窄发射、高 PLQY	光氧化敏感、器件稳定性	[45]
CsCuX ₃	450-480	63	1.12	20-30	无铅钙钛矿	极易氧化、PLQY 低	[52]
碳量子点	400-470	80	10.45	40-60	无毒、低成本	发光机制不清、效率低	[65]

相带隙,在蓝光波段的发光效率与成膜稳定性均不理想;无铅钙钛矿量子点虽具备窄发射潜力,色纯度潜力最大,但空气与运行稳定性极其脆弱;而I-III-VI族与碳量子点则受限于本征发光机制,发光色纯度难以达标。在此背景下,以硒化锌(ZnSe)为代表的II-VI族宽带隙半导体量子点脱颖而出。作为一种本质环保的材料,ZnSe具备极佳的化学稳定性和极低的晶格缺陷倾向。针对纯ZnSe本征发光波长往偏向深蓝甚至紫外区以及表面态缺陷限制发光效率的问题,ZnSeTe三元合金QDs应运而生^[39]。通过精准调控晶格中的Te/Se阴离子比例,不仅实现了从深蓝到绿光的宽频带连续可调,更利用Te原子诱导的激子局域化效应有效抑制了非辐射复合。从产业化进程看,ZnSeTe最接近实用,InP紧随其后,碳点和无铅钙钛矿分别代表了深蓝光和超高色纯度的长期探索方向。

4 ZnSe基蓝光电致发光器件的研究进展

ZnSeTe-QLED的电致发光性能,取决于电子与空穴在量子点发光层的平衡注入及其高效复

合。近年来,国内外研究者主要围绕提升发光层荧光量子产率与薄膜稳定性、以及优化异质界面电子一空穴注入平衡两大主线,开展了系统且深入的器件工程研究。

4.1 量子点发光层优化

针对ZnSe基量子点发光层的优化,早期研究主要致力于消除内部晶格缺陷并提升光谱色纯度。王恺教授团队^[66]利用ZnI₂对量子点表面缺陷进行有效钝化,显著提高了其发光效率。基于该调控策略制备的电致发光器件,EQE达到9.1%。2020年,Kim等人^[48]通过氢氟酸和氯化锌消除ZnSe内层的堆垛层错,用氯化物钝化表面缺陷,获得100%荧光量子产量的ZnSeTe QD,然后进一步用Cl取代了其表面脂肪族配体,提升热稳定性和空穴注入能力(图6a)。基于梯度Cl浓度的双量子点发光层构建的QLED,其EQE跃升至20.2%,最高亮度达88,900 cd m⁻²,在100 cd m⁻²初始亮度下T₅₀寿命达15,850小时,奠定了ZnSeTe体系在环保蓝光领域的核心地位。针对ZnSeTe核中因Se和Te离子半径差异导致的晶格失配与层错等本征缺陷,何丽娟等人^[67]引入无机氟化物NH₄F作为分子添加剂,简化了合成流程,钝化核

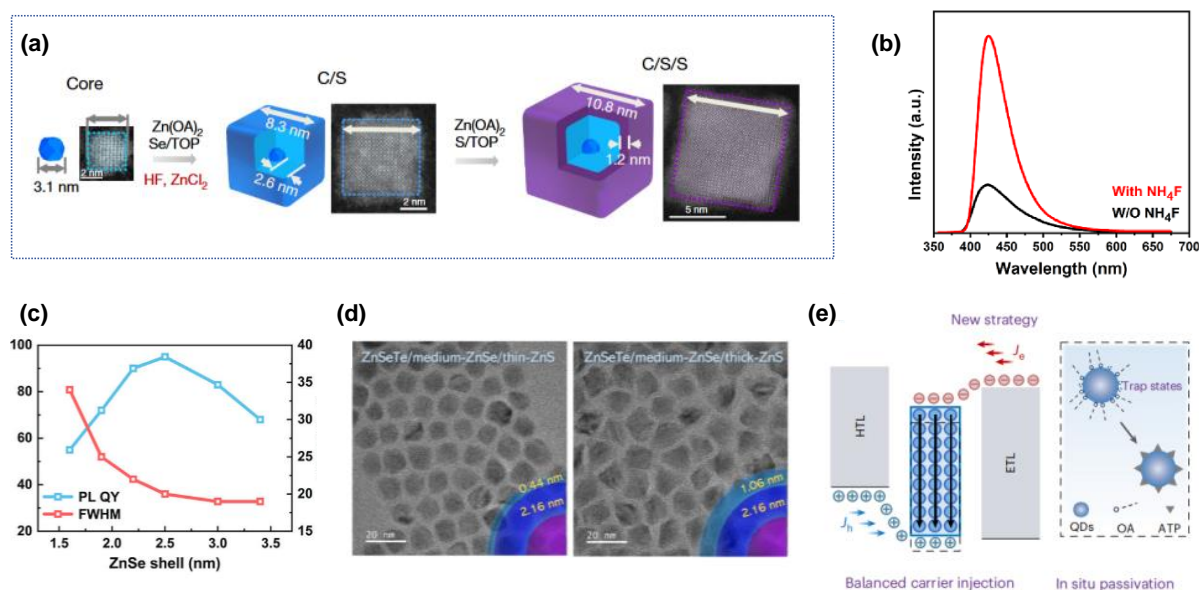


图6 (a) ZnTeSe核、ZnTeSe/ZnSe壳核型(C/S)和ZnTeSe/ZnSe/ZnS/shell壳核型(C/S/S)量子点的合成流程示意图^[66]; (b) ZnSeTe核层的PL光谱^[67]; (c) ZnSe壳层厚度与PL QY, FWHM之间的关系^[68]; (d) ZnSeTe/ZnSe核/壳量子点的TEM图^[69]; (e) 偶极子辅助策略示意图^[14]。

Fig. 6 (a) Schematic illustrations of the synthesis of ZnTeSe (core), ZnTeSe/ZnSe (C/S) and ZnTeSe/ZnSe/ZnS (C/S/S) QDs; (b) PL spectra of ZnSeTe cores synthesized with and without NH₄F.; (c) The relations between PL QY, FWHM, and the thickness of the internal ZnSe shell; (d) Optical and structural evolution of ZnSeTe/ZnSe core/shell quantum dots as a function of ZnSe inner shell growth time; (e) Schematic of dipole-assisted strategy.

内缺陷并促进高质量壳层包覆(图 6b),其 PLQY 高达 95 %, PL 峰值波长为 460 nm。将该量子点应用于标准结构 QLED 中,器件实现了 13,677 cd m⁻² 的最大亮度、2.6 V 的开启电压和 17.2 % 的 EQE;在倒置结构器件中,EQE 也达到 16.3 %,表现出与经典 HF 法合成量子点相当的器件性能。广西大学赵家龙团队^[68]进一步精细调控内层 ZnSe 壳厚度至 2.5 nm,有效钝化量子点核的表面缺陷、抑制带尾发射,并显著减弱激子-纵光学声子的耦合强度,降低了光谱本征均匀展宽,制备的纯蓝光(452 nm)QLED 的电致发光光谱的半高宽为 22 nm, EQE 达 18 % (图 6c)。为了进一步提升 ZnSe 基量子点的发光纯度和效率, Lee 的团队^[69]则采用两步法合成 ZnSeTe / ZnSe / ZnS 双壳层结构,实现了 PL 波长在 451-463 nm 范围内可调, PLQY 高达 96 %。最终,基于最优异质结构的蓝光 QLED 实现了高达 18.6 % 的外量子效率和超过 12,000 cd m⁻² 的亮度,展示了 ZnSeTe 基量子点在无镉蓝光发光二极管中的巨大潜力(图 6d)。

近日,苏州大学廖良生教授团队针对无重金属深蓝量子点发光二极管效率与稳定性不足的瓶颈,提出并验证了“偶极辅助表面序构化”创新策略^[14],实现了器件性能的协同突破(图 6e)。该策略选用 4-氨基硫酚(4-ATP)作为偶极分子,其巯基(-SH)锚定于 ZnTeSe 量子点表面,氨基(-NH₂)指向外部,形成由氨基指向巯基的分子内偶极矩。当偶极分子在量子点表面形成有序自组装单分子层时,偶极层的静电势在界面处产生净电势降,导致量子点一侧的真空能级向下移动。偶极诱导的能级上移在降低空穴注入势垒的同时,同步抬升了量子点的导带底,使其与电子传输层(ZnMgO, 导带底约 -3.80 eV)之间的电子注入势垒略微增大。这“一升一降”的协同效应,促进了空穴注入的同时适度抑制电子注入,一方面减少了量子点层中的过剩电子积累,抑制了俄歇复合;另一方面消除了电子泄漏及其引发的空穴传输层寄生发光。基于上述优化,该器件在 452 nm 深蓝光发射下实现了 23.6 % 的峰值 EQE, 1,000 cd m⁻² 亮度下仍保持 22 %,最高亮度达 1.2 万 cd m⁻²,在 100 cd m⁻² 初始亮度下的 T₅₀ 寿命超过 50,000 小时(约 6 年)。该工作从物理机制上证实了偶极调控对优化电荷复合路径和激子稳定性的关键作用,首次同步实现了无重金属深

蓝光 QLED 在效率、亮度和寿命上的突破。

综上所述,ZnSeTe 蓝光量子点的合成已从单一尺寸调控演进为合金组分、核壳结构与缺陷钝化协同作用的精密调控体系。当前主要挑战依然在于 Te 组分对氧的敏感性所带来的无氧合成与后处理要求,以及危险化学品(如 HF)的使用限制。未来,开发环境友好、工艺简化的合成路线,揭示核壳生长与缺陷演化的原子级机理,是实现高性能、高稳定性蓝光 ZnSeTe 量子点批量制备、推动全彩无镉 QLED 显示技术发展的关键。

4.2 空穴传输调控

在提升环保型蓝光 QLED 器件性能的研究中,如何有效降低空穴注入势垒、实现载流子平衡,是继量子点材料优化之后又一关键科学问题。针对这一挑战,研究者们通过在空穴传输层中引入新型掺杂材料,系统探索了改善界面能带排列、提升空穴传输能力的有效路径。福州大学李福山教授团队^[70]提出了基于离子液体(IL)盐(1-丁基-3-甲基咪唑六氟化磷, BMIMPF₆)掺杂 TFB(聚[(9,9-二辛基芴-2,7-二基)-共-(4,4'-(N-(4-仲丁基苯基)二苯胺)])空穴传输层的策略(图 7a)。该离子液体作为有效高效 p 型掺杂剂,显著提升了 TFB 的电荷迁移率,同时有效调控了 HTL 表面电势,优化了与量子点层之间的能带排列。得益于这一掺杂策略,器件的 EQE 从 4 % 大幅提高至 7.02 %,在初始亮度为 100 cd m⁻² 条件下的 T₅₀ 延长了 6 倍,达到 177 h。此外,李福山教授团队构筑了基于 TFB/C8-BTBT(2,7-二辛基[1]苯并噻吩并噻吩)双空穴传输结构的 ZnSeTe 基 QLED^[71]。该结构有效抑制了 HTL/QD 界面处的电子积累,同时提升了量子点层的成膜致密性。基于该双空穴传输结构制备的电致发光器件, EQE 达到 7.23 %,相较于传统单层 HTL 器件,性能提升了 150 % (图 7b)。潘江涌团队^[72]采用双(三氟甲基磺酰)亚胺银(Ag-TFSI)对 HTL 进行 p 型掺杂(图 7c)。该策略不仅改善了 HTL/QD 界面处的能级排列,同时提高了 HTL 的导电性,促进空穴的注入与传输,有效平衡了器件中的载流子浓度。基于该掺杂方法, ZnTeSe-QLED 的 EQE 为 13.9 %。

综上所述,在环保型蓝光 QLED 中,单纯依赖量子点材料的发光量子产率提升是不够的, HTL 的界面能带工程与载流子动力学调控同等重要。

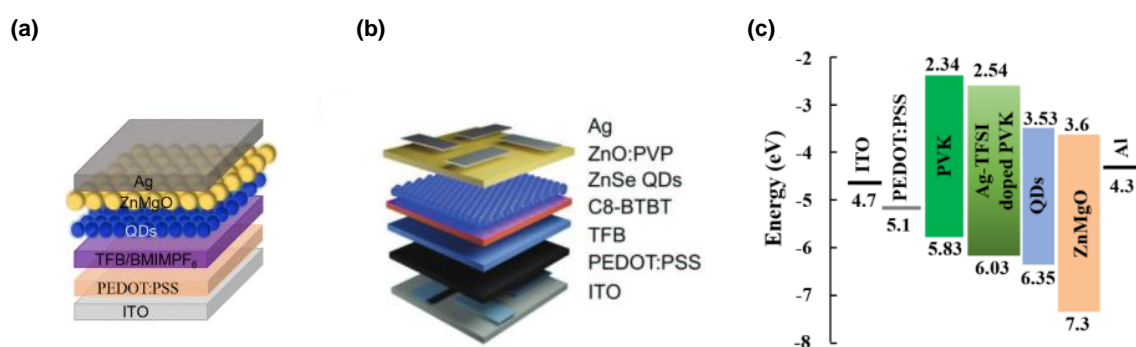


图 7 (a)离子液体修饰的QLED的器件结构示意图^[70]; (b)TFB/C8-BTBT双空穴传输结构器件结构示意图^[71]; (c)Ag-TFSI掺杂HTL的QLED的能级结构示意图^[72]。

Fig. 7 (a) Schematic diagram of QLED structure via ionic liquid doping; (b) Schematic diagram of QLED with TFB/C8-BTBT dual-hole-transport layer; (c) Schematic diagram of the energy level structure of Ag-TFSI-doped HTL-based QLEDs.

通过引入极性掺杂剂或构建多层能级阶梯来打通“空穴注入瓶颈”,实现真正的“电子-空穴平衡”,是未来推动无镉蓝光QLED突破效率极限并走向商业化的必由之路。

4.3 电子传输调控

传统QLED普遍采用氧化锌(ZnO)或镁锌氧(ZnMgO, ZMO)纳米颗粒作为电子传输层。然而,其表面丰富的氧空位缺陷及过高的电子迁移率,极易导致严重的激子猝灭和载流子注入失衡。为此,研究者们通过离子掺杂、原位包覆及分子修饰

等手段对ETL进行了深度的功能化改性。例如,孙小卫团队将卤化物离子钝化与无机壳限制相结合,以提高蓝光ZnSeTe QLED的性能。采用氯离子(Cl⁻)钝化ZnMgO纳米颗粒表面的氧空位缺陷,然后用Mg(OH)₂无机壳封装以稳定Cl⁻离子(图8a)。这种方法显著抑制非辐射复合和激子猝灭。因此,采用工程化ZnMgO纳米颗粒的蓝光ZnSeTe QLED表现出17.5%的高外量子效率和6.0 V下13670 cd m⁻²的峰值亮度,同时与未经处理的QLED相比,其使用寿命延长了4.6倍^[73]。

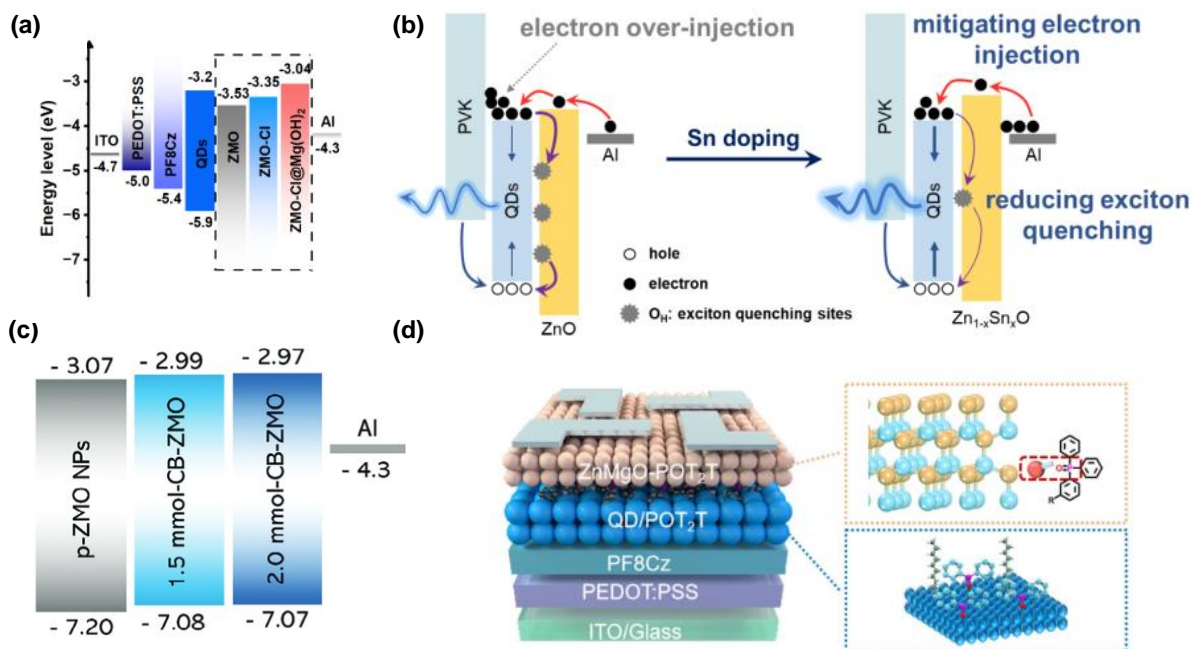


图 8 (a)器件能级结构示意图^[73]; (b)Sn掺杂氧化锌调控作用机制示意图^[74]; (c)包覆ZMO的能带结构示意图^[75]; (d) POT₂T双重修饰的QD-LED器件结构示意图及作用机制^[76]。

Fig. 8 (a) Device structure energy level diagram; (b) Carrier injection and recombination mechanism for these deep-blue-emitting devices; (c) Schematic Diagram of Energy Band Levels Dependent on ETL; (d) Device structure of POT₂T modified QD-LEDs device.

申怀彬教授团队则采用 Sn 元素掺杂 ZnO(图 8b), 通过调控其能级结构, 适度降低了电子注入速率, 优化了器件中电子与空穴的注入平衡^[74]。Yoon 等人^[75]采用碳酸氢盐 (Carbonate-Bicarbonate Buffer, CB) 对 ZnMgO 纳米颗粒 (NP) 表面进行修饰 (图 8c)。碳酸氢盐钝化一方面有效地减少了 ZMO NP 表面的缺陷位点, 抑制了界面处的激子猝灭; 另一方面诱导了 ETL 能带结构的上移, 改善了电荷平衡。基于该功能化 ZMO NPs 作为电子传输层的蓝光器件, EQE 达到 17%, 峰值亮度达 39,739 cd m^{-2} 。此外, 我们团队^[76]引入含有电负性的膦氧 (P=O) 官能团的有机分子, 同时修饰 QDs 薄

膜和 ZMO 纳米颗粒 (图 8d)。该策略中, P=O 官能团一方面与量子点表面缺陷结合, 减少了量子点表面的陷阱态; 另一方面与 ZMO 中的氧空位相互作用, 缓解了 ZMO 中空位缺陷引起的激子猝灭。基于该双重钝化策略, EQE 达到 18.02%, 在 5 V 时的亮度为 44,037 cd m^{-2} 。

综上所述, 通过离子掺杂、包覆与分子修饰等组合拳, 不仅使蓝光 QLED 的外量子效率 (EQE) 突破了 18% 的高水准, 更在亮度和稳定性上实现了显著飞跃。这证明了抑制多余电子注入与消除界面猝灭, 是与空穴注入优化同等重要的产业化必经之路。

表 2 蓝光 ZnSe(Te) QD 和 QLED 的最新进展。

Tab. 2 Recent advances of blue ZnSe(Te) QDs and QLEDs.

Years	QDs structure	Device structure	EL (nm)	FWHM (nm)	L (cd m^{-2})	EQE (%)	Refs.
2019	ZnSe/ZnS	ITO/PEDOT:PSS/PVK/QDs/ZnMgO/Al	443	32	1195	4.2	[41]
2020	ZnSe/ZnS	---	430	18	-	-	[42]
2020	ZnSe _{1-x} Te _x /ZnSe/ZnS	ITO/PEDOT:PSS/PVK/QDs/TmPyPB/LiF/Al	452	16	3200	4.06	[47]
2020	ZnTeSe/ZnSe/ZnS	ITO/PEDOT:PSS/TFB/QDs(1)/QDs(2)/TFB/ZnMgO/Al	446	36	88 900	20.2	[48]
2020	ZnSeTe/ZnSe/ZnS	ITO/PEDOT:PSS/PVK/QDs/ZnMgO/Al	455	25	4366	18.6	[69]
2021	ZnSe/ZnS	ITO/PEDOT:PSS/PVK/QDs/ZnMgO/Al	445	12	1055	12.2	[49]
2023	ZnSe/ZnS	-	455	22	-	-	[44]
2023	ZnSeTe/ZnSe/ZnS	ITO/PEDOT:PSS/TFB/QDs/ZnMgO/Al	452	22	3520	18	[68]
2023	ZnSe/ZnS	ITO/PEDOT:PSS/TFB/C8-BTBT/QDs/ZnO/Ag	456	-	-	7.23	[71]
2024	ZnSeTe/ZnSe/ZnS	ITO/PEDOT:PSS/TFB/QDs/ZnMgO/Al	460	-	13 677	17.2	[67]
2024	ZnSeTe/ZnSe/ZnS	ITO/PEDOT:PSS/PVK/QDs/ZnMgO/Al	455	45	6370	9.1	[66]
2024	ZnSeTe	ITO/PEDOT:PSS/TFB/QDs/ZnMgO/ZnMgO-EA/ZnMgO-PA/Al	-	-	-	8.6	[74]
2024	ZnSeTe/ZnSe/ZnS	ITO/PEDOT:PSS/TFB/QDs/ZnMgO/Al	454	34	39 739	17	[75]
2024	ZnSe/ZnS	ITO/PEDOT:PSS/TFB + BMIMPF ₆ /QDs/ZnMgO/Ag	457	35	1765	7.02	[70]
2025	Yb:ZnSe/ZnS	ITO/PEDOT:PSS/TFB/QDs/ZnMgO/Ag	455	15	1337	1.35	[43]
2025	ZnSeTe/ZnSe/ZnS	ITO/PEDOT:PSS/PVK/QDs/ZnMgO/Al	456	-	3087	13.9	[72]
2025	ZnSeTe	ITO/PEDOT:PSS/PF8Cz/QDs/ZnMgO/Al	455.7	30.1	13 670	17.5	[73]
2025	ZnSeTe/ZnS	ITO/PEDOT:PSS/PF8Cz/QD-POT ₂ I/ZnMgO-POT ₂ T/Al	458	-	44 037	18.02	[76]
2025	ZnSe/ZnS	ITO/PEDOT:PSS/PVK/QDs/ZnMgO/Al	446	19	65.6	-	[50]
2025	ZnSeTeS/ZnSe/ZnS	ITO/PEDOT:PSS/PF8Cz/QDs/ZnMgO/Al	460	17	36 850	24.7	[45]
2026	ZnSeTe/ZnSe/ZnS	ITO/PEDOT:PSS/TFB/QDs/ZnMgO/Al	452	-	50 000	23.6	[14]

文献[48]中的 QDs(1)为 ZnTeSe/ZnSe/ZnS 经 ZnCl₂ 溶液处理, QDs(2)为 ZnTeSe/ZnSe/ZnS 经 ZnCl₂ 薄膜处理

5 研究不足与现有挑战

5.1 蓝光激子动力学与能级不匹配的根本矛盾

当前环保型蓝光 QLED 体系普遍受困于其材料体系固有的能级物理属性。具体而言, 宽带隙材料 (如 ZnSe、InP) 的价带最大值 (Valence Band Maximum, VBM) 能级通常位于 -6.0 eV 以下, 导致

空穴从空穴传输层注入量子点发光层 (Emitting layer, EML) 需克服巨大的注入势垒。反观电子, 其从电子传输层注入的能垒则低得多。这种显著的非对称载流子注入动力学, 造成过剩电子在量子点层内累积, 形成空间电荷, 加剧非辐射俄歇复合。现有的器件优化策略多侧重于通过元素掺杂 (如 Mg、Sn) 上移 ZnO 基 ETL 的导带能级, 以期限

制电子注入。然而,这种权宜之计往往以牺牲 ETL 的电子迁移率为代价,导致器件在高驱动电压下效率滚降严重,未能从源头解决空穴注入受限的问题。

5.2 环保材料合成与光谱展宽的权衡困境

为了追求比肩含镉体系的 PLQY 和环境稳定性,当前环保型蓝光量子点普遍引入了复杂的多壳层外延生长(如 ZnSeTe/ZnSe/ZnSeS/ZnS)或高浓度的合金化工艺。然而,复杂的核壳结构极易在异质界面处诱发晶格应力与失配位错。特别是在 ZnSeTe 体系中,由于 Te 与 Se 的反应活性差异及离子半径不匹配,极易形成局域化的 Te 等电子中心。这种微观组分的不均一性直接导致了宏观发光光谱的拖尾与半峰宽的显著展宽,使其难以满足下一代超高清显示(Rec. 2020)标准对极高色纯度(FWHM < 20 nm)的严苛要求。因此,如何在提升材料稳定性与抑制光谱展宽之间找到平衡点,是当前合成化学面临的关键挑战。

5.3 工作寿命退化机制的亟待探明

蓝光光子本身携带较高的能量,在器件电致发光过程中,高驱动电场会引发剧烈的载流子复合与能量重分布。在长期工作应力下,器件内部的焦耳热效应不仅会加速表面有机配体的电学脱附(暴露出表面悬挂键),还会加剧由电场诱发的俄歇复合与激子猝灭。然而,受限于目前原位(In-situ)光谱与电学表征手段的匮乏,学界对环保蓝光器件在服役周期内的微观降解机制、电荷积累演变轨迹以及材料本征退化路径依然缺乏系统且定量的认识,严重制约了长寿命器件的定向设计与开发。

6 潜在研究创新点与破局路径

6.1 原位表征驱动的材料与器件协同设计

未来环保蓝光量子点的合成应逐步突破传统“试错”模式,深度融合机器学习与先进原位表征技术(如原位瞬态吸收光谱、原位同步辐射 X 射线散射等),实现对量子点成核、壳层外延生长及配体交换过程中表面态演化的实时、动态监控。例如,利用原位瞬态吸收光谱,实时追踪激子在不同壳层生长阶段的弛豫动力学;利用原位同步辐射散射,精确监测配体交换过程中量子点表面的重构与应力演化;借助机器学习对海量原位数据进行分析,锁定引发非辐射复合的关键中间态,从而反向指导前驱体活性的调控等。通过系统阐明配体结合能与

表面缺陷之间的构效关系,有望开发出晶格完美匹配的新型合成路线,从材料源头抑制非辐射复合通道,进而将材料本征性能推向极致。

6.2 界面能级优化及新型空穴传输层材料的定向开发

造成蓝光 QLED 效率滚降与短寿命的根源在于载流子注入失衡。QLED 器件中,电子传输层(如 ZnO/ZnMgO)的电子迁移率较高,而传统空穴传输层不仅空穴迁移率低,其 HOMO 能级也不够深,由此形成的巨大空穴注入势垒导致电子过剩、空穴注入不足。这种失衡不仅引发严重的俄歇复合,还会引起电子泄漏,产生寄生发光并加速有机材料降解。短期内,可借助功能材料修饰聚 3,4-乙烯二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)或构建双空穴传输层阶梯结构,通过调控界面功函数降低空穴注入势垒;在此基础上,进一步基于密度泛函理论定向开发兼具超深 HOMO 能级(接近 -6.0 eV)与高本征空穴迁移率的新型无机金属氧化物或共聚物。通过实现 HTL 与发光层之间完美的能级对齐,从器件物理架构层面解决载流子注入不平衡,实现器件效率与稳定性的双重突破。

6.3 叠层结构与先进光提取微腔设计

在器件工程层面,可充分借鉴 OLED 领域的成熟经验,将叠层串联结构(Tandem structures)引入环保型蓝光 QLED。借助电荷产生层(Charge-generation layer, CGL)串联多个发光单元,以驱动电压的成倍增加换取注入电流密度的成倍降低,从而显著缓解高电流密度诱发的材料老化与俄歇猝灭。同时,应进一步深化顶发射(Top-emission, TE)架构下的微腔光学设计。通过精确调控多光束干涉效应,不仅能够有效压制材料本征光谱展宽带来的色纯度损失,还可最大化正向光提取效率,最终实现超高色纯度的纯蓝光发射。

7 结论与展望

过去五年,环保型(无镉、无铅)蓝光量子点发光二极管摆脱了“效率低、寿命短”的困局,核心性能实现历史性跨越。材料合成与界面器件工程双线协同演进。一方面,通过等电子调控、稀土掺杂及精细表面配体工程,构筑了组分均一、晶格应力缓释的 ZnSe 基(如 ZnSeTe、ZnSeTeS)合金核壳结构,大幅提升本征发光效率与光稳定性;另一方面,针对宽带隙蓝光器件载流子注入失衡,借助传输层界面修饰、p/n 型离子掺杂及偶极辅助有序化

等策略优化异质界面能带对齐,有效平衡电荷输运,显著抑制俄歇复合与激子猝灭。由此,环保蓝光 QLED 外量子效率普遍突破 20%(最高达 23.6% - 24.7%),在 100 cd m⁻²初始亮度下的工作寿命(T₅₀)跃升至数万小时,率先在高效率、高亮度与高稳定性三者兼得上取得突破。

然而,对标成熟的红绿器件及产业化应用,环保蓝光 QLED 仍面临深层次挑战。深价带与传输层间的大注入势垒尚未根除,非对称载流子动力学引起的电荷积累持续存在;复杂核壳与合金化工工艺易因微观组分或界面晶格位错导致发射光谱展宽与拖尾,难以完全满足超高清显示(Rec. 2020)对半峰宽小于 20 nm 的苛刻要求;高能蓝光

光子与电场长期应力下,配体脱附、材料退化及界面电荷积聚的微观演变机制仍不明晰,原位定量降解表征手段匮乏。

从产业化进程看,ZnSe 基金属体系凭借全面领先的核心指标,未来 3-5 年内最具量产优势;InP 基体系技术相对均衡,前景可期;钙钛矿和碳点体系则需在运行稳定性和本征色纯度上实现根本性突破。伴随低毒环保喷墨打印墨水等工艺的深度融合,摒弃重金属、迈向绿色可持续发展不仅是器件物理的极限挑战,更是全球显示产业升级的必然选择。多技术路线并行互鉴与跨学科协同攻关,将加速完全环保的全彩量子点超高清显示时代全面到来。

8 参 考 文 献:

- [1] KIM Y H, YOON S Y, YANG H. Blue-emissive ZnSeTe quantum dots and their electroluminescent devices[J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2024,15(8):2142-2151.
- [2] LI H T, ZHOU S M, CHEN S M. Highly efficient top-emitting quantum-dot light-emitting diodes with record-breaking external quantum efficiency of over 44.5%[J]. *L. Pho. Rev.*, 2023,17(8):2300371.
- [3] WEI C T, XU B, ZHANG M, *et al.* Highly ordered inkjet-printed quantum-dot thin films enable efficient and stable QLEDs with EQE exceeding 23%[J]. *e Sci.*, 2024,4(3):100227.
- [4] WANG Y P, YANG Y S, ZHANG D K, *et al.* Phosphorescent-dye-sensitized quantum-dot light-emitting diodes with 37% external quantum efficiency[J]. *Adv. Mater.*, 2023,35(45):2306703.
- [5] DENG Y Z, PENG F, LU Y, *et al.* Solution-processed green and blue quantum-dot light-emitting diodes with eliminated charge leakage[J]. *Nat. Photo.*, 2022,16:506-511.
- [6] RAN Y F, LI C G, FANG Y, *et al.* In situ, treatment with guanidinium chloride ligand enables efficient blue quantum dot light-emitting diodes with 23.5% external quantum efficiency[J]. *Adv. Mater.*, 2025,37(9):2413183.
- [7] ZHANG W J, LI B, CHANG C, *et al.* Stable and efficient pure blue quantum-dot LEDs enabled by inserting an anti-oxidation layer [J]. *Nat. Commun.*, 2024,15:783.
- [8] LIU L, BAI B, YANG X Y, *et al.* Anisotropic heavy-metal-free semiconductor nanocrystals: synthesis, properties, and applications[J]. *Chem. Rev.*, 2023,123(7):3625-3692.
- [9] LIU Z J, LIN C H, HYUN B R, *et al.* Micro-light-emitting diodes with quantum dots in display technology [J]. *Light.*, 2020,9:83.
- [10] XIANG C Y, KOO W, CHEN S, *et al.* Solution processed multilayer cadmium-free blue/violet emitting quantum dots light emitting diodes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012,101:053303.
- [11] CHENG C Y, YU B B, HUANG F, *et al.* Near-Unity quantum yield ZnSeTe quantum dots enabled by controlling shell growth for efficient deep-blue light-emitting diodes[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024,34(24):2313811.
- [12] SUN Y Z, SU Q, ZHANG H, *et al.* Investigation on thermally induced efficiency roll-off: toward efficient and ultrabright quantum-dot light-emitting diodes[J]. *ACS Nano.*, 2019,13(10):11433-11442.
- [13] TAN S, HOROWITZ J R, TYE O J, *et al.* Challenges of II-VI and III-V blue quantum dot light-emitting diodes[J]. *Adv. Mater.*, 2026,39(2):e12379.
- [14] SHEN W S, XIE L M, FEI W L. *et al.* Dipole-assisted functionalization enables long-range ordering of ZnTeSe quantum dots for efficient and stable deep-blue electroluminescence[J]. *Nat. Photon.*, 2026,20:571-578.
- [15] CAI F S, LI ME, ZHANG H, *et al.* Interfacial passivation engineering for highly efficient quantum dot light-emitting diodes via aromatic amine-functionalized dipole molecules[J]. *Nano Lett.*, 2024,24(5):1594-1601.

- [16] CEHNG C Y, SUN X J, YAO Z W, BI C H, *et al.* Balancing charge injection in quantum dot light-emitting diodes to achieve high efficiency of over 21 % [J]. *Sci. China Mater.*, 2022, 65(7):1882-1889.
- [17] WANG S B, YANG W Y, LI Y, *et al.* Stable and efficient red InP-based QLEDs through surface passivation strategies of quantum dots [J]. *Nano Lett.*, 2024, 24(49):15781-15787.
- [18] SONG J J, WANG O Y, SHEN H B, *et al.* Over 30% external quantum efficiency light-emitting diodes by engineering quantum dot-assisted energy level match for hole transport layer [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(33):1808377.
- [19] SUN X H, CHEN X T, SUN X J, *et al.* Improved charge injection balance in quantum dot light-emitting diodes through interface texture [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2024, 15(28):7199-7205.
- [20] LEE H, JEONG B G, BAE W K, *et al.* Surface state-induced barrierless carrier injection in quantum dot electroluminescent devices [J]. *Nat. Commun.*, 2021, 12:5669.
- [21] SHEN Q, SUN X J, CHEN X T, *et al.* Unraveling the hole injection mechanism of organic/quantum-dot heterointerfaces [J]. *Device*, 2023, 1(3):100061.
- [22] ALI A, HUSSAIN I, SEO H, *et al.* Exploring the recent progress in InP quantum dots and QLEDs: advances in synthesis, architecture, and applications [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2025, 19(22):e01169.
- [23] WANG S B, YANG W Y, LIN O Y, *et al.* Efficient and long lifetime red InP-based QLEDs enabled by simultaneously improved carrier injection balance and depressed leakage [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2025, 13(12):2402677.
- [24] BIAN Y Y, YAN X H, CHEN F, *et al.* Efficient green InP-based QD-LED by controlling electron injection and leakage [J]. *Nat.*, 2024, 635:854-859.
- [25] YUAN C W, WAN Q, LIAO X R, *et al.* Improved synthesis of blue InP/ZnS quantum dots via dynamic chloride ion capping [J]. *Nano Lett.*, 2025, 25(27):10846-10852.
- [26] ROY P, VIRMANI M, PILAI P. Blue-emitting InP quantum dots participate in an efficient resonance energy transfer process in water [J]. *Chem. Sci.*, 2023, 14:5167-5176
- [27] LIM K, JANG H S, WOO K. Synthesis of blue emitting InP/ZnS quantum dots through control of competition between etching and growth [J]. *Nano.*, 2012, 23:485609.
- [28] KIM Y, YANG K, LEE S. Highly luminescent blue-emitting In_{1-x}Ga_xP@ZnS quantum dots and their application in QLEDs with inverted structure [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8:7679-7687.
- [29] CUI Z J, MEI S L, WEN Z Q, *et al.* Synergistic effect of halogen ions and shelling temperature on anion exchange induced interfacial restructuring for highly efficient blue emissive InP/ZnS quantum dots [J]. *Small*, 2022, 18(15):2108120.
- [30] JIANG X J, ZHANG Z B, FAN Z, *et al.* A double Zn and Ga modification strategy for highly efficient deep blue InP/ZnS-eS/ZnS quantum dots [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2024, 7(16):18714-18723.
- [31] ZHOU X P, REN J J, CAO W L, *et al.* Narrow-band blue-emitting Indium Phosphide quantum dots induced by highly active Zn precursor [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(6):2202128.
- [32] WEGNER K D, POUGET S, LING W L, *et al.* Gallium-a versatile element for tuning the photo luminescence properties of InP quantum dots [J]. *Chem. Commun.*, 2019, 55:1663-1666.
- [33] KIM K H, JO J H, JO D Y, *et al.* Cation-exchange-derived InGaP alloy quantum dots toward blue emissivity [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(8):3537-3544.
- [34] WU Z H, LIU P, ZHANG W D, *et al.* Development of InP quantum dot-based light-emitting diodes [J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, 5(4):1095-1106.
- [35] Zhang H, Ma X, Lin Q, *et al.* High-brightness blue InP quantum dot-based electroluminescent devices: the role of shell thickness [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(3):960967.
- [36] ZHANG W D, DUAN X J, CHEN L, *et al.* Synthesis of deep blue InP quantum dots via HF etching for light emitting diodes [J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2025, 7(11):5061-5068.
- [37] WANG W, ZHANG S Z, HUO S T, *et al.* Controllable nucleation and growth of blue InP quantum dots enable efficient and bright light-emitting diodes [J]. *Adv. Optical Mater.*, 2025, 13(18):2500294.
- [38] IMRAN M, PARITMONGKOL W, MILS H A, *et al.* Molecular-additive-assisted tellurium homogenization in ZnSeTe quantum dots [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(45):2303528.
- [39] CAI W B, REN Y J, HUANG Z G, *et al.* Emission mechanism of bright and eco-friendly ZnSeTe quantum dots [J]. *Adv.*

- Opt. Mater.*, 2024, 12(6):2301970.
- [40] DONG B H, CAO L X, SU G, *et al.* Facile synthesis of highly luminescent UV-blue emitting ZnSe/ZnS core/shell quantum dots by a two-step method[J]. *Chem. Commun.*, 2010, 46:7331-7333.
- [41] JANG E P, HAN C Y, LIM S W, *et al.* Synthesis of alloyed ZnSeTe quantum dots as bright, color-pure blue emitters[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11:46062-46069.
- [42] JI B, KOLEY S, SLOBODKIN I, *et al.* ZnSe/ZnS core/shell quantum dots with superior optical properties through thermodynamic shell growth[J]. *Nano Lett.*, 2020, 20(4):2387-2395.
- [43] HU Z Y, YANG S, ZHENG L, *et al.* Mitigating surface energy and core-shell interface strain of Yb³⁺-doped ZnSe-based quantum dots for pure-blue emission QLED devices[J]. *Adv. Mater.*, 2025, 37(26):2501500.
- [44] LONG Z W, LIU M R, WU X G, *et al.* A reactivity-controlled epitaxial growth strategy for synthesizing large nanocrystals [J]. *Nat. Synth.*, 2023, 2:296-304.
- [45] WU Q Q, CAO F, YU W K, *et al.* Homogeneous ZnSeTeS quantum dots for efficient and stable pure-blue LEDs[J]. *Nat.*, 2025, 639:633-638.
- [46] WANG A, SHEN H, ZANG S, *et al.* Bright, efficient, and color-stable violet ZnSe-based quantum dot light-emitting diodes[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(7):2951-2959.
- [47] PARK S, SON C, KANG S, *et al.* Development of highly efficient blue-emitting ZnSexTe1-x/ZnSe/ZnS quantum dots and their electroluminescence application[J]. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2020, 88:348-355.
- [48] KIM T, KIM K H, KIM S MS, *et al.* Efficient and stable blue quantum dot light-emitting diode[J]. *Nat.*, 2020, 586:385-389.
- [49] GAO M, YANG H W, SHEN H B, *et al.* Bulk-like ZnSe quantum dots enabling efficient ultra narrow blue light-emitting diodes[J]. *Nano Lett.*, 2021, 21(17):7252-7260.
- [50] CHEN L, JIANG H, LIU F H, *et al.* ZnSe/ZnS core/shell quantum dots with narrow emission bands for QLED displays [J]. *ACS Appl. Opt. Mater.*, 2025, 3(8):1800-1809.
- [51] MA Z Z, JI X Z, LIN S L, *et al.* Recent advances and opportunities of eco-friendly ternary copper halides: a new superstar in optoelectronic applications[J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(44):2300731.
- [52] LIAN L Y, ZHENG M Y, ZHANG P, *et al.* Photophysics in Cs₃Cu₂X₅ (X=Cl, Br, or I): highly luminescent self-trapped excitons from local structure symmetrization[J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(8):3462 - 3468,
- [53] LUO Z S, LI Q, ZHANG L M, *et al.* 0D Cs₃Cu₂X₅ (X = I, Br, and Cl) nanocrystals: colloidal syntheses and optical properties[J]. *Small*, 2020, 16(3):1905226.
- [54] LIU X Y, YUAN F, ZHU C R, *et al.* Near-unity blue luminance from lead-free copper halides for light-emitting diodes [J]. *Nano Energ.*, 2020, 91:106664.
- [55] WANG L T, SHI Z F, MA Z Z, *et al.* Colloidal synthesis of ternary copper halide nanocrystals for high efficiency deep-blue light-emitting diodes with a half-lifetime above 100h[J]. *Nano Lett.*, 2020, 20(5):3568-3576.
- [56] LI X, DU X Y, ZHANG P, *et al.* Lead-free halide perovskite Cs₃Bi₂Br₉ single crystals for high-performance X-ray detection[J]. *Sci. China Mater.*, 2021, 64:1427-1436.
- [57] YANG B, CHEN J S, HONG F, *et al.* Lead-free, air-stable all-inorganic cesium bismuth halide perovskite nanocrystals [J]. *Angew. Chem. Int.*, 2017, 56(47):12471-12475.
- [58] LENG M Y, YANG Y, ZENG K, *et al.* All-inorganic bismuth-based perovskite quantum dots with bright blue photo luminescence and excellent stability[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(1):1704446.
- [59] SHEN Y L, YIN J, CAI B, *et al.* Lead-free, stable, high-efficiency (52%) blue luminescent FA₃Bi₂Br₉ perovskite quantum dots[J]. *Nanoscale Horiz.*, 2020, 5(3):580-585.
- [60] MA Z Z, SHI Z F, YANG D W, Electrically-driven violet light-emitting devices based on highly stable lead-free perovskite Cs₃Sb₂Br₉ quantum dots[J]. *ACS Energy Lett.*, 2020, 5(2):385-394.
- [61] ZHANG J, YANG Y, DENG H, *et al.* High quantum yield blue emission from lead-free inorganic antimony halide perovskite colloidal quantum dots[J]. *ACS Nano.*, 2017, 11(9):9294 - 9302.
- [62] ZHAO J P, HAN B N, WANG J H, *et al.* Blue lead-free perovskite derivatives: structural diversity, luminescence properties and light-emitting diode applications[J]. *Adv. Optical Mater.*, 2024, 12(19):2400277.
- [63] LI C H, LI J Y, TENG Q, *et al.* Single solid-state emissive carbon quantum dots for multicolor, bright and efficient elec-

- troluminescent light-emitting diodes[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 64(7):e202419983.
- [64] ZHANG D Y, WANG J Y, YIN J X, *et al.* Bright blue light-emitting diodes based on well-modified carbon dots by designing co-host systems to balance carriers' injection[J]. *Adv. Optical Mater.*, 2023, 11(16):2300075
- [65] HAN Y Y, SONG X Z, WEI S Y, *et al.* Deep-Blue Electroluminescent light-emitting diodes with efficient hot-exciton emission from carbon quantum gear rack[J]. *Adv. Mater.*, 2025, 37(40):e10604.
- [66] Guan Z Y, HUANG Y, WANG Z J, *et al.* Surface defects passivation of ZnSeTe/ZnSe/ZnS quantum dots by iodine ions for highly efficient blue light-emitting diodes[J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 12(35):2401884.
- [67] HE L J, CAO S, LI Q Y, *et al.* Achieving near-unity quantum yield in blue ZnSeTe quantum dots through NH₄F molecular-assisted synthesis for highly efficient light-emitting diodes[J]. *Chem. Eng. J.*, 2024, 489:151347.
- [68] BI Y H, CAO S, YU P, *et al.* Reducing emission linewidth of pure-blue ZnSeTe quantum dots through shell engineering toward high color purity light-emitting diodes[J]. *Small*, 2023, 19(45):2303247.
- [69] LEE S H, SONG S W, YOON S Y, *et al.* Heterostructural tailoring of blue ZnSeTe quantum dots toward high-color purity and high-efficiency electroluminescence[J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 429, 13246.
- [70] LIN L H, YE X X, LUO Z Q, *et al.* Enhancing the efficiency and stability of ZnSe pure blue quantum dot light-emitting diodes via ionic liquid doping[J]. *Mater. Chem. C*, 2024, 12(28):10408-10416.
- [71] LUO Z Q, YU Y S, YANG K Y, *et al.* High-performance cadmium-free blue quantum dot light-emitting devices with stepwise double hole-transport layers[J]. *Adv. Electron. Mater.*, 2023, 9(3):2200970.
- [72] WANG L X, LIU H T, FANG F, *et al.* High-efficiency cadmium-free blue quantum dot light-emitting diodes enabled by engineering of a hole transporting interface with a multifunctional molecule[J]. *ACS Photonics*, 2025, 12(5):2449-2457.
- [73] SUN C Y, LI Q Y, CAO S, *et al.* Synergistic chloride passivation and inorganic shell confinement in ZnMgO nanoparticles for efficient and stable blue ZnSeTe QLEDs[J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2025, 16(22):5441-5448.
- [74] GAO M, TU Y F, TIAN D D, *et al.* Alleviating Electron Over-Injection for Efficient Cadmium-Free Quantum Dot Light-Emitting Diodes toward Deep-Blue Emission[J]. *ACS Photonics*, 2022, 9(4):1400-1408.
- [75] YOON S Y, KIM Y H, LEE S H, *et al.* Efficient, stable blue light-emitting diodes enabled by heterostructural alteration of ZnSeTe quantum dot and functionalization of ZnMgO[J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 12(32):2401085.
- [76] LIANG S S, TANG Z B, LI S, *et al.* Efficient ZnSeTe-based blue quantum-dot light-emitting diodes via phosphine oxide dual passivation of quantum dots and ZnMgO interfaces[J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2025, 13(15):2500034.



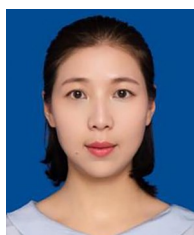
王秋雨(2003-),女,河北省衡水人,河南大学硕士研究生,主要从事蓝光量子点电致发光二极管的载流子调控及界面优化方面的研究。

E-mail: 18843109219@163.com



贾思琪(1993-),男,河北省邯郸人,博士研究生,特聘研究员,2022年毕业于吉林大学获得博士学位,主要从事胶体量子点材料和器件,LED封装及返修等方面的研究。

E-mail: jiasq@hnas.ac.cn



梁珊珊(1988-),女,河南省平顶山人,博士研究生,助理研究员,2023年毕业于河南大学获得博士学位,主要从事蓝光量子点电致发光二极管的载流子调控及界面优化方面的研究。

E-mail: liangshanshan@hnas.ac.cn