

文章编号:1007-2780(2026)01-0074-10

CdZnSe 基量子点用于高性能纯蓝光 量子点发光二极管

张 晔^{1,3}, 李 辉^{2*}, 郭 宁^{1,3*}, 陈彦彪^{1,3}, 李天辰^{1,3}, 江 雷^{1,2,3}, 吴雨辰^{1,3}

(1. 中国科学院 理化技术研究所 仿生材料与界面科学重点实验室, 北京 100190;

2. 中国科学技术大学 苏州高等研究院, 江苏 苏州 215123;

3. 中国科学院大学 未来技术学院, 北京 100049)

摘要:量子点发光二极管(Quantum Dot Light Emitting Diodes, QLED)因其窄发射光谱、广色域覆盖、高亮度及低功耗等优势,在高分辨率显示和增强现实等新兴领域展现出广阔应用前景。但蓝色器件的发光效率和稳定性显著落后于红色和绿色器件,这限制了全彩显示的发展。本研究提出了一种基于 ZnSe 主体并引入 Cd 离子调控发射的合成策略,通过在高温条件下快速注入 Cd²⁺ 实现离子交换,成功制备出发射峰位为 469 nm、光致发光量子产率(Photoluminescence Quantum Yield, PLQY)为 79% 的 CdZnSe 核量子点(QDs),并在核 QDs 外进行 ZnSe/ZnSeS/ZnS 多层壳层外延生长,有效钝化表面缺陷、增强结构稳定性并显著降低非辐射复合速率。结果显示多层壳层后的 QDs 发射峰稳定在 463 nm, PLQY 进一步提升至 92%, 呈现纯蓝色发射;以此构建的 QLED 器件峰值外量子效率达到 18.5%, 最高亮度达到 6.34×10^4 cd/m²。该策略通过离子交换与多层壳层钝化的协同作用,实现了纯蓝光 QDs 的高 PLQY、稳定发射的高性能 QLED 器件,为深蓝光 QDs 的高效制备提供了有效方法。

关键词:量子点发光二极管;纯蓝光发射;离子交换;核/壳结构

中图分类号:O482.31 文献标识码:A doi:10.37188/CJLCD.2025-0187 CSTR:32172.14.CJLCD.2025-0187

CdZnSe-based quantum dots for high-performance pure-blue quantum dot light-emitting diodes

ZHANG Ye^{1,3}, LI Hui^{2*}, GUO Ning^{1,3*}, CHEN Yanbiao^{1,3},
LI Tianchen^{1,3}, JIANG Lei^{1,2,3}, WU Yuchen^{1,3}

(1. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2. Suzhou Institute for Advanced Research, University of Science and Technology of China,
Suzhou 215123, China;

3. School of Future Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Quantum dot light-emitting diodes (QLEDs) have attracted extensive attention in high-resolution

收稿日期:2025-09-11;修订日期:2025-11-02.

基金项目:国家自然科学基金(No.T2425026, No.52173190);江苏省卓越博士后计划(No.2025ZB663);江苏省基础研究计划(No.BK20250477)

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.T2425026, No.52173190); Jiangsu Funding Program for Excellent Postdoctoral Talent (No.2025ZB663); Basic Research Program of Jiangsu (No.BK20250477)

*通信联系人, E-mail: lihui-t22031@ustc.edu.cn; guoning22@mails.ucas.ac.cn

displays and emerging fields such as augmented reality due to their narrow emission spectra, wide color gamut, high brightness, and low power consumption. However, the electroluminescent efficiency and stability of blue devices remain significantly inferior to those of red and green devices, and the lack of high-performance pure blue quantum dots (QDs) has limited the development of full-color displays. In this study, we report a synthesis strategy based on a ZnSe core with Cd ion-mediated emission tuning. CdZnSe core QDs were successfully prepared by rapid Cd^{2+} injection under high-temperature conditions to induce ion exchange, achieving an emission peak at 469 nm with a photoluminescence quantum yield (PLQY) of 79%. Subsequently, a multilayer shell structure of ZnSe/ZnSeS/ZnS was epitaxially grown on the core QDs, effectively passivating surface defects, enhancing structural stability, and significantly suppressing non-radiative recombination. The resulting multilayer-capped QDs exhibited a stable emission peak at 463 nm with a PLQY further increased to 92%, showing pure blue emission. QLED devices fabricated using these QDs demonstrated excellent electroluminescent performance, with a peak external quantum efficiency (EQE) of 18.5% and a maximum brightness of $6.34 \times 10^4 \text{ cd/m}^2$. In summary, this strategy, combining ion exchange with multilayer shell passivation, enables the fabrication of high-PLQY, stable pure blue QDs and high-performance QLED devices.

Key words: quantum dot light-emitting diodes; pure-blue emission; ion exchange; core/shell structures

1 引言

量子点发光二极管 (QLEDs) 因其窄发射光谱、广色域覆盖、高亮度及低功耗等优势, 在高分辨率电视、移动终端及增强现实等新兴领域展现出广阔的应用前景^[1-5]。然而, 实现全彩 QLED 显示的核心挑战在于蓝色器件的性能瓶颈^[6-7]。目前, 蓝色 QLED 的发光效率和稳定性仍明显落后于红色和绿色器件。尽管有研究致力于通过改变器件中其他结构特性来改善器件性能^[8], 但其根源主要在于蓝光 QDs 材料合成的难度及其固有的稳定性不足, 尤其是纯蓝色与深蓝色发射材料的开发仍面临重大障碍^[9-10]。

目前研究的蓝色发光体系主要包括: II ~ VI 族 QDs, 如 CdSe、CdS 等^[11]; III ~ V 族 QDs, 如 InP、GaN 等^[12-14]; 卤化铅钙钛矿 QDs, 如 CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[15-16]。其中, CdZnS QDs 能够覆盖蓝色波段, 但受限于其较低亮度, 难以满足高端显示需求^[12]; 小尺寸 CdSe 为代表的蓝色体系虽然能够实现较高的发射效率, 但由于粒径减小导致比表面积增大, 表面缺陷显著增多, 导致非辐射复合加剧, PLQY 与载流子限制能力下降^[17-19]。此外, 已报道的高质量的 CdSe 蓝光 QDs, 其发射波长大多位于 470 nm 以上的天蓝区, 难以满足纯蓝或深蓝显示要求^[20-23]。ZnSe 基体系 (包括未掺

杂与 Te 掺杂策略) 在发射与尺寸调控方面取得了一定进展, 例如钟海政等人的研究工作通过注入不同反应性的前驱体所合成的 QDs 展示了大型 ZnSe 纳米晶体作为蓝光发射器的潜力, 其发射峰位于 455~475 nm 范围内, 这对于显示设备的构建具有重要意义^[24], 但这类器件的总体亮度提升仍受限^[1, 25-28]。相较之下, 构建以 ZnSe 为主体并引入 Cd 离子掺杂的 QDs 体系, 有望实现高亮度、高效率的纯蓝发射。

本研究首先合成 ZnSe 种子, 通过高温下快速注入 Cd^{2+} 触发离子交换反应, 成功制备出发射峰位于 469 nm, PLQY 高达 79% 的 CdZnSe 核量子点。随后, 在 CdZnSe 核心外延生长了多层壳结构 (ZnSe/ZnSeS/ZnS), 该梯度壳层结构不仅有效钝化了表面缺陷, 同时最大程度减小了不同壳层之间的晶格失配度, 从而提升了结构稳定性。最终得到的 QDs 发射峰位稳定在 463 nm, 呈现纯蓝色发射, PLQY 进一步提高至 92%。基于该 QDs 构建的 QLED 器件表现出优异的电致发光性能, 峰值外量子效率 (EQE) 达到 18.5%, 最高亮度达到 $6.34 \times 10^4 \text{ cd/m}^2$ 。这一合成策略通过离子交换与多层壳层钝化相结合, 为实现深蓝区高性能 QDs 提供了新的思路, 并为蓝色 QLED 的突破性发展奠定了材料基础。

2 实 验

2.1 药品试剂与仪器

氧化镉(CdO , 99.99%, 粉末)、醋酸锌($\text{Zn}(\text{OAc})_2$, 99.99%)、氧化锌(ZnO , 99.9%, 粉末)、硫(S , 99.998%, 粉末)、油酸(OA , 90%)和乙酸镁四水合物($\text{Mg}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99%)购自 Sigma-Aldrich。硒(Se , 99.999%, 粉末)、1-十八烯(ODE , 90%)购自 Thermo Scientific。三正辛基膦(TOP , 90%)。乙醇、正辛烷、正己烷均为分析级, 购自中国北京化学试剂有限公司。TFB购自伏安光电科技有限公司, PEDOT:PSS(AI 4083), 光刻胶、丙酮、异丙醇购自北京诺化股份有限公司。

2.2 前驱体的制备

油酸镉($\text{Cd}(\text{OA})_2$)前驱体的制备: 将 10 mmol CdO 、10 mL OA 和 15 mL ODE 加入 100 mL 三颈烧瓶中, 于 150 °C 下抽真空排气 20 min。随后升温至 240 °C, 直至溶液澄清透明, 降温至室温后收集, 作为 $\text{Cd}(\text{OA})_2$ 前驱体备用。

油酸锌($\text{Zn}(\text{OA})_2$)前驱体制备: 将 10 mmol ZnO 、10 mL OA 和 15 mL ODE 加入 100 mL 三颈烧瓶中, 于 150 °C 下抽真空排气 15 min。继续升温至 300 °C, 待溶液澄清透明后降至 100 °C, 收集并保存, 作为 $\text{Zn}(\text{OA})_2$ 前驱体备用。

TOP-Se 前驱体的制备: 将 10 mmol Se 与 40 mL TOP 加入 100 mL 三颈烧瓶中, 在氮气氛围下于 50 °C 排气 10 min。随后升温至 80 °C 并密封搅拌, 直至溶液澄清透明, 降至室温后收集, 作为 TOP-Se 前驱体备用。

TOP-Se/S 前驱体的制备: 将 5 mmol Se 、5 mmol S 和 40 mL TOP 加入 100 mL 三颈烧瓶中, 在氮气氛围下于 50 °C 排气 10 min。升温至 80 °C 并密封搅拌, 直至溶液澄清透明, 降至室温后收集, 作为 TOP-Se/S 前驱体备用。

TOP-S 前驱体的制备: 将 10 mmol S 与 40 mL TOP 加入 100 mL 三颈烧瓶中, 在氮气氛围下于 50 °C 排气 10 min。随后升温至 80 °C 并密封搅拌, 直至溶液澄清透明, 降至室温后收集, 作为 TOP-S 前驱体备用。

2.3 QDs 的合成

CdZnSe 核的合成: 在 100 mL 三颈烧瓶中加入 1 mmol Se 粉末和 50 mL ODE , 于 150 °C 下抽

排气 15 min。随后升温至 300 °C, 迅速注入 5 mL $\text{Zn}(\text{OA})_2$ 溶液, 反应 30 s 后立即注入 0.25 mL $\text{Cd}(\text{OA})_2$ 溶液, 并继续反应 30 min。反应完成后降至室温, 用乙醇沉淀-离心提纯所得产物, 得到 CdZnSe 核 QDs, 备用。

$\text{CdZnSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS}$ 核/壳结构的合成: 将提纯后的 CdZnSe 核重新分散于三颈烧瓶中, 加入 12 mL $\text{Zn}(\text{OA})_2$, 于 150 °C 下抽排气 15 min。随后升温至 300 °C, 并通过注射泵依次缓慢滴加 3 mL TOP-Se 、3 mL TOP-Se/S 和 4 mL TOP-S 溶液。滴加速度均为 1.5 mL/h。滴加结束后, 反应 10 min 后自然降至室温, 产物经 3 次离心, 重分散过程, 得到最终的 $\text{CdZnSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS}$ 核/壳 QDs。

2.4 样品的表征和性能测试

在 200 kV 工作电压下通过透射电子显微镜(TEM, JEOL, 2100F, 日本)评估 QDs 的大小和形态。在 300 kV 的工作电压下, 通过原位双球面像差校正 TEM(JEM-ARM300F, 日本)获取晶格。紫外可见光谱由 Cary 7000(美国安捷伦)获得。采用爱丁堡仪器 FLS 1000 分析了 QDs 的 PL 光谱、PLQY、瞬态 PL 光谱。使用在 40 kV 电压和 40 mA 电流下运行的 X 射线衍射仪(Bruker Nano Inc.)采集 X 射线衍射数据。

3 结果与讨论

3.1 $\text{ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS}$ QDs 的形貌、结构与光学性能表征

图 1(a) 展示了 $\text{ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS}$ QDs 的详细合成路线。该过程始于 300 °C 高温条件下, $\text{Zn}(\text{OA})_2$ 与 ODE-Se 反应迅速生成 ZnSe 晶种。30 s 后, 注入 $\text{Cd}(\text{OA})_2$, 通过高温下的阳离子交换, 从而形成 ZnCdSe 三元核。随后, 精确控制壳层生长, 依次在核上生长 ZnSe 、 ZnSeS 及 ZnS 多层壳层, 构筑了核/壳结构 QDs。如图 1(b) 所示的发射光谱显示, 在成核过程中, 通过调节 Cd 投料量, 可以将 QDs 的发射峰精确调控在 450~500 nm 之间。

光谱数据显示, 随着 Cd 含量增加, QDs 发射峰发生红移, 同时半峰宽略增。这表明 Cd 含量对 QDs 能级结构具有显著影响, 较高的 Cd 比例会降低能带隙, 从而导致发射峰红移^[29]。进一步地, 图 1(c)

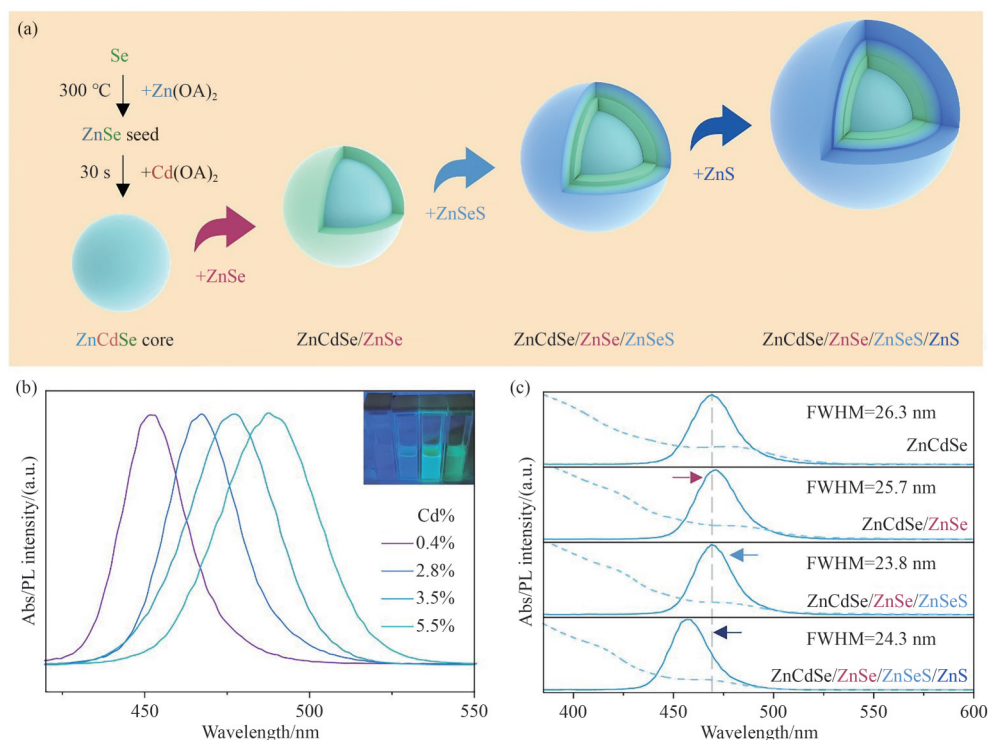


图 1 (a) ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS QDs 合成过程示意图; (b) ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS QDs 不同 Cd 投料对应的发射光谱; (c) ZnCdSe 核、ZnCdSe/ZnSe、ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS 和 ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS QDs 的吸收和发射光谱。

Fig. 1 (a) Schematic diagram of the synthesis process for ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS QDs; (b) Emission spectra of ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS QDs corresponding to different Cd feedings; (c) Absorption and emission spectra of ZnCdSe core, ZnCdSe/ZnSe, ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS and ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS QDs.

显示了包壳过程对能级结构的非单调调控。在 ZnCdSe 核包覆 ZnSe 壳层时,由于激子向壳层离域,发射峰出现红移;而在继续包覆 ZnSeS 和 ZnS 壳层时,激子受限增强,发射峰发生蓝移^[30-31]。这一现象表明,通过精确选择壳层材料及调控生长条件,可精细调控 QDs 能级结构,实现对发射光谱的精准控制。值得注意的是, QDs 半峰宽从初始的 26.3 nm 减小至 24.3 nm,表明包壳过程不仅调控了能级结构,还显著提升了光学纯度和稳定性,这对高性能 QLEDs 至关重要。针对不同注入温度(280 °C、300 °C、320 °C)及 Cd 前驱体投料量(0.01~0.11 mmol Cd(OA)₂)对 Cd 梯度分布的影响,我们利用 ICP-OES 对所制备的 CdZnSe 核进行了元素含量测定。将合成的核消化并代入各元素校准线(图 2), Cd 在核中的摩尔占比随反应温度的变化关系如图 2(e) 所示。结果显示:随着注入温度升高,核中心的 Cd 含量略有增加,表明高温条件下 Cd²⁺ 的扩散速率加快;

随着 Cd 前驱体投料量增加,核中心与外壳的 Cd 含量梯度明显增强,显示了投料量对梯度调控的直接影响。

为明确所合成的蓝光发射 QDs 的形貌、结构与光学性质,本研究对所得 QDs 进行了系统表征。图 3(a) 所示的透射电子显微镜(TEM)图像表明, ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS QDs 尺寸分布较为均一。进一步通过高分辨率 TEM(图 3(b)) 分析其微观结构,可见清晰的晶格条纹与可忽略的晶格畸变,说明 QDs 在逐层外延生长过程中保持了良好的晶格连贯性。为评估 QDs 的光致发光热稳定性,将其旋涂于经等离子清洗的硅片上,并在不同温度下检测其荧光强度变化。在固定相机曝光条件下记录发光行为,发现当温度低于 60 °C 时,相对常温下荧光强度未见明显衰减;即使在 100 °C 条件下,其亮度仍可维持初始值的 90% 以上,如图 3(c) 所示,表明该 QDs 在常规器件制备所涉及的退火温度范围内具备良好的热稳定

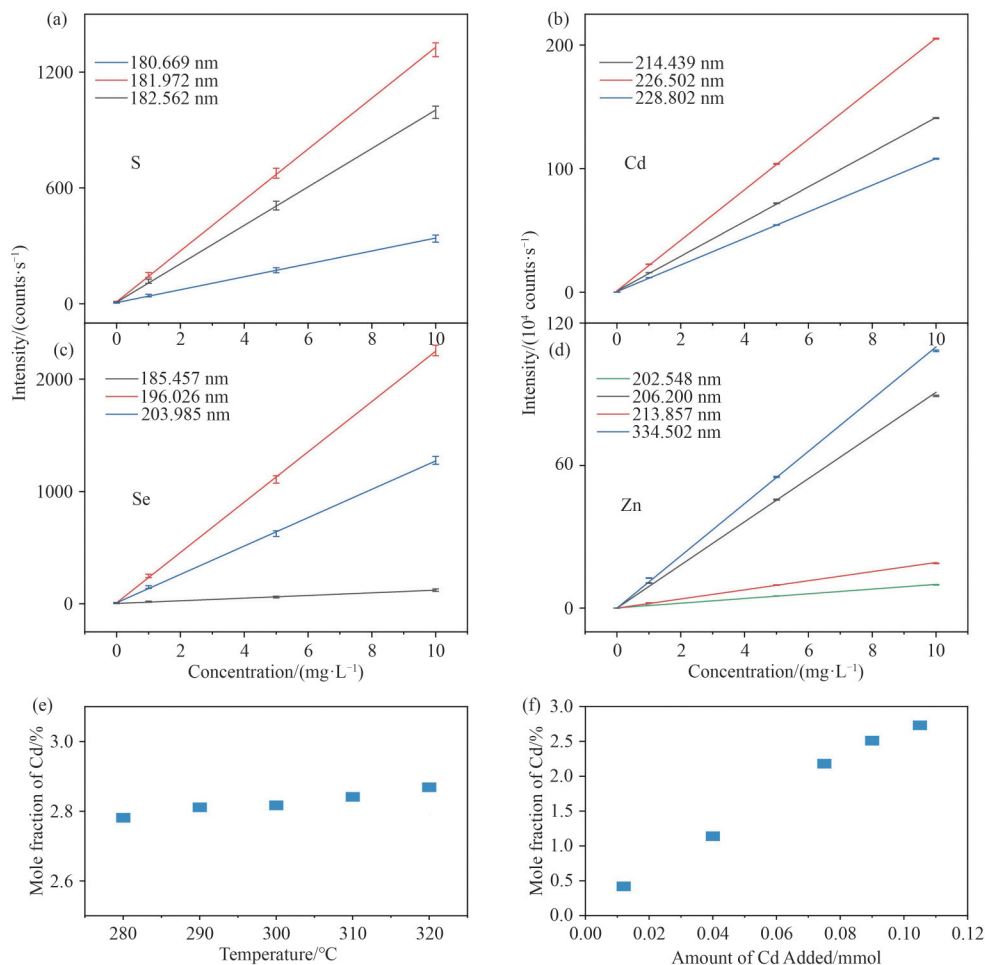


图2 (a)各发射峰下S分析的ICP-OES校准线;(b)各发射峰下Cd分析的ICP-OES校准线;(c)各发射峰下Se分析的ICP-OES校准线;(d)各发射峰下Zn分析的ICP-OES校准线;(e) Cd摩尔占比与反应温度变化关系;(f) 反应温度为300 °C时Cd摩尔占比与Cd前驱体投料的变化关系。

Fig. 2 (a) Calibration curves for S analysis obtained by ICP-OES under various emission peaks; (b) Calibration curves for Cd analysis obtained by ICP-OES under various emission peaks; (c) Calibration curves for Se analysis obtained by ICP-OES under various emission peaks; (d) Calibration curves for Zn analysis obtained by ICP-OES under various emission peaks; (e) Relationship between the molar ratio of Cd and the reaction temperature; (f) Relationship between the molar ratio of Cd and the amount of Cd precursor added at a reaction temperature of 300 °C.

性与光稳定性。图3(d)展示了QDs的X射线衍射谱图,可见明显的(100)、(220)及(311)晶面衍射峰,证实其具有闪锌矿晶体结构。此外,该材料的PLQY高达92%(图3(e)),表明其能够高效地将吸收光转化为发射光。为进一步探究梯度壳层结构所引起的晶格畸变及潜在缺陷态对发光机制的影响,我们对QDs进行了时间分辨荧光衰减测试。如图3(f)所示,该QDs的平均荧光寿命达到27.9 ns,较长的寿命表明非辐射复合过程受到有效抑制,这有助于提升QLEDs的器件效率与工作稳定性。

3.2 ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS基QLED的器件结构与性能测试

为系统研究ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS QDs的电学性能,我们将其应用于QLED器件中,并对其结构与光电特性进行了详细表征。图4(a)展示了QLED器件的剖面结构示意图,其自下而上依次为玻璃/ITO阳极、PEDOT:PSS空穴注入层、TFB空穴传输层、QDs发光层、ZnMgO电子传输层及Al阴极。图4(b)提供了器件的横截面TEM图像(标尺长度:100 nm),清晰显示了各功能层的厚度与界面状态,反映出器件制备具有

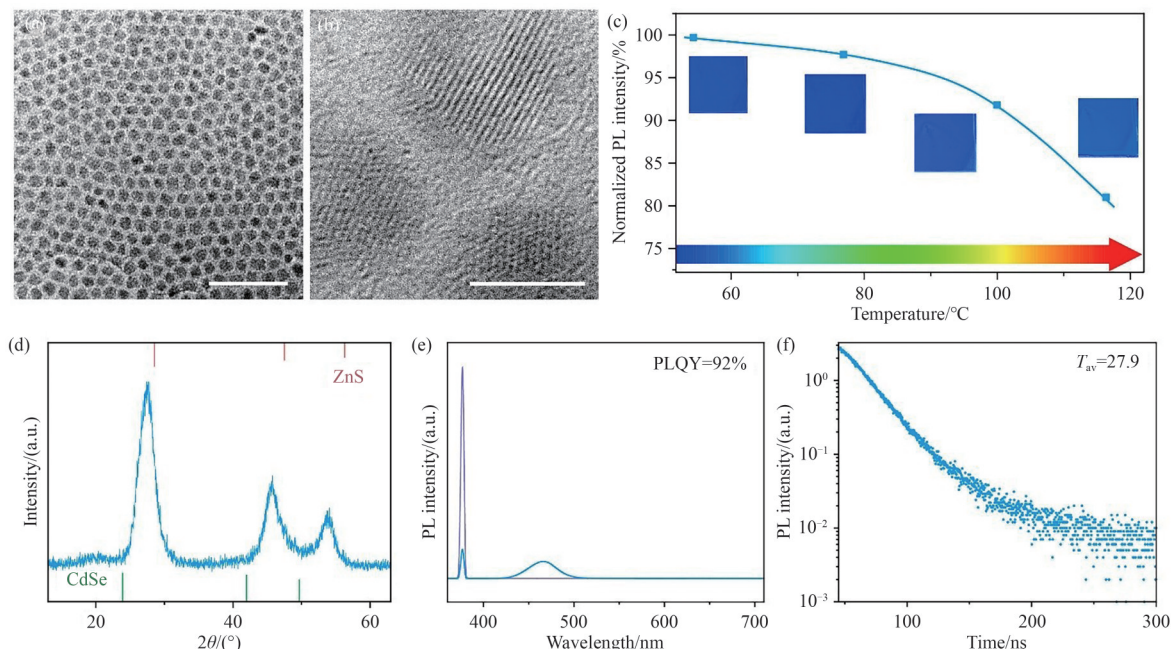


图 3 (a) ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS QDs 的透射电子显微镜图像, 标尺长度为 50 nm; (b) ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS QDs 的高分辨透射电子显微镜图像, 标尺长度为 5 nm; (c) ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS QDs 薄膜的光热稳定性测试, 横轴表示薄膜温度, 纵轴表示相比于室温下荧光强度的相对强度; (d) ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS QDs 的 X 射线衍射图谱, 实心垂直线分别是 CdSe 和 ZnS 块体材料的参考峰; (e) ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS QDs 的 PLQY; (f) ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS QDs 的瞬态荧光衰减曲线。

Fig. 3 (a) TEM image of ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS QDs, scale bar: 50 nm; (b) High-resolution TEM image of ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS QDs, scale bar: 5 nm; (c) Photothermal stability test of ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS QD films, the horizontal axis represents the film temperature, and the vertical axis represents the relative fluorescence intensity compared to that at room temperature; (d) X-ray diffraction pattern of ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS QDs, with solid vertical lines representing the reference peaks of bulk CdSe and ZnS materials; (e) PLQY of ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS QDs; (f) Transient photoluminescence decay curves of ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS QDs.

良好的可控性与层间相容性。其中 QDs 层厚度约为 18 nm, 且与相邻功能层之间形成清晰、平整的界面接触。

图 4(c) 为 QLED 器件在不同驱动电压下的电致发光 (EL) 光谱。随电压升高, 发光强度显著增强, 且发射峰位置保持稳定, 未发生明显偏移, 表明器件在宽电压范围内具备良好的光谱稳定性与电致发光特性。图 4(d) 展示了器件的电流密度-电压-亮度曲线, 可见随电压增大, 电流密度与亮度均呈指数增长, 显示出优异的电荷注入与复合效率。进一步地, 图 4(e) 给出了 EQE 随亮度与电流效率的变化关系, 其最大 EQE 达到 18.5%, 最高亮度为 $6.34 \times 10^4 \text{ cd/m}^2$, 处于纯蓝光 QLED 器件的先进水平。图 4(f) 为多组器件 EQE 值的统计分布直方图, 平均 EQE 为 17.5%, 体现出较高的器件一致性与工艺可重复

性。上述结果充分证明了所制备 QDs 材料在电致发光器件中的优异性能, 为高性能蓝色 QLED 的开发提供了可靠的材料基础与器件依据。为了研究器件的正现象, 我们对同一器件的 6 个不同发光区域进行了为期 6 天的 EQE 测试, 结果如图 5(a~f) 所示。可以观察到, 器件在老化初期 (第 1 至第 3 天) 表现出明显的正向老化效应, EQE 逐渐上升, 并在第 3 天达到峰值 (18.4%)。这表明在持续工作过程中, 器件界面逐步稳定, 载流子注入平衡得到改善, 从而增强了电子-空穴复合效率。从第 4 天开始, EQE 开始逐步下降。图中插图为器件实际发光照片, 显示出明亮、均匀的蓝光发射, 表明其具备良好的实际应用前景。

接着对基于 ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS QLED 在连续工作条件下的性能与稳定性进行评估。

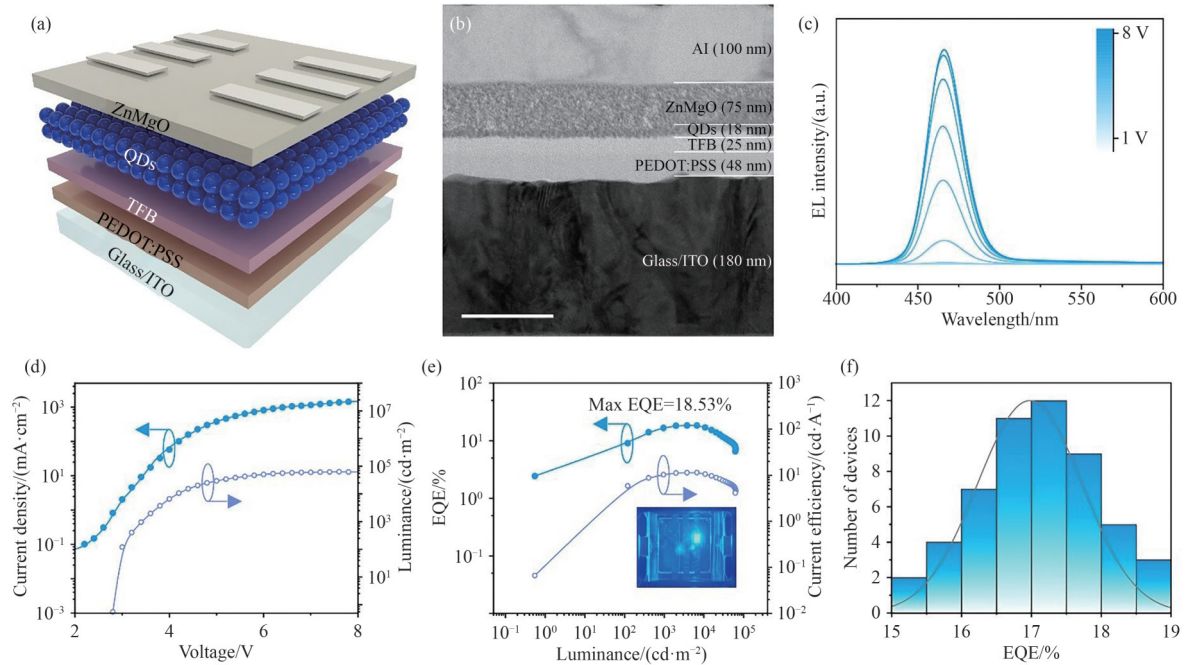


图 4 (a) ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS 基 QLED 的结构示意图; (b) ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS 基 QLED 剖面的 TEM 图像, 标尺长度为 100 nm; (c) ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS 基 QLED 在不同电压下的 EL 光谱; (d) ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS 基 QLED 的电流密度-电压-亮度曲线; (e) ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS 基 QLED 的 EQE-亮度-电流效率曲线; (f) ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS 基 QLED 的 EQE 统计直方图。

Fig. 4 (a) Schematic diagram of the structure of ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS based QLED; (b) TEM image of the cross-section of the ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS basis QLED, scale length is 100 nm; (c) EL spectrogram of ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS basis QLED at different voltages; (d) Current density-voltage-brightness curves of ZnCdSe/ZnSe/ZnS basis QLED; (e) EQE-brightness-current efficiency curves of ZnCdSe/ZnSe/ZnS basis QLED; (f) Statistical histogram of EQE of ZnCdSe/ZnSe/ZnS basis QLED.

图 5(g) 描述了在恒定电流密度下器件表面温度随时间的变化关系。实验结果显示, 器件初始温度为 24.0 °C, 随工作时间延长逐渐升高, 在 10 h 后达到 31.8 °C, 温升仅为 7.8 °C, 表明器件在运行过程中, 因老化产生的热量较少, 热累积效应较低。这种有限的热量累积有助于维持器件的电学与光学稳定性, 延缓性能衰减。

图 5(h) 展示了器件在恒定电流下的亮度随时间衰减曲线, 反映出其工作寿命特性。器件的初始亮度为 6.34×10^4 cd/m², 随运行时间延长, 亮度逐渐下降, 在 28.5 h 后衰减至初始值的 50%。这表明随着时间的推移, 相对亮度迅速下降, 尤其是在前 5 h 内, 之后趋于平缓。这表明材料或器件在初期老化过程中亮度衰减较快, 随后进入一个较为稳定的衰减阶段。为进一步评估器件在实际使用条件下的寿命表现, 我们采用加速老化模型 ($L_0 \cdot T_{50} = \text{constant}^{[32]}$, 其中 L_0 为

初始亮度, T_{50} 为亮度衰减至 50% 时的寿命, n 为加速因子) 进行外推分析。结果表明, 当初始亮度为 10^3 cd/m² 时, 器件的 T_{50} 寿命可达 154.7 h (图 5(i)), 加速因子 n 为 1.81。随着亮度的增加, T_{50} 逐渐减小, 在更高的亮度条件下, 材料或器件的老化速度加快, 寿命缩短。这些图共同揭示了材料或器件在正向老化过程中的温度变化、亮度衰减以及亮度对寿命的影响。可以看出, 随着老化时间的增加, 表面温度升高, 亮度迅速衰减, 且在高亮度条件下, 材料或器件的寿命显著缩短。这些数据对于评估材料或器件的长期稳定性和使用寿命具有重要意义。在当前已报道的纯蓝光 QLED 中, 本文测试所表现出的正向老化特性属于较稳定水平, 表明本研究开发的 QDs 及其器件构建策略在提升蓝光 QLED 运行稳定性方面具有显著优势。

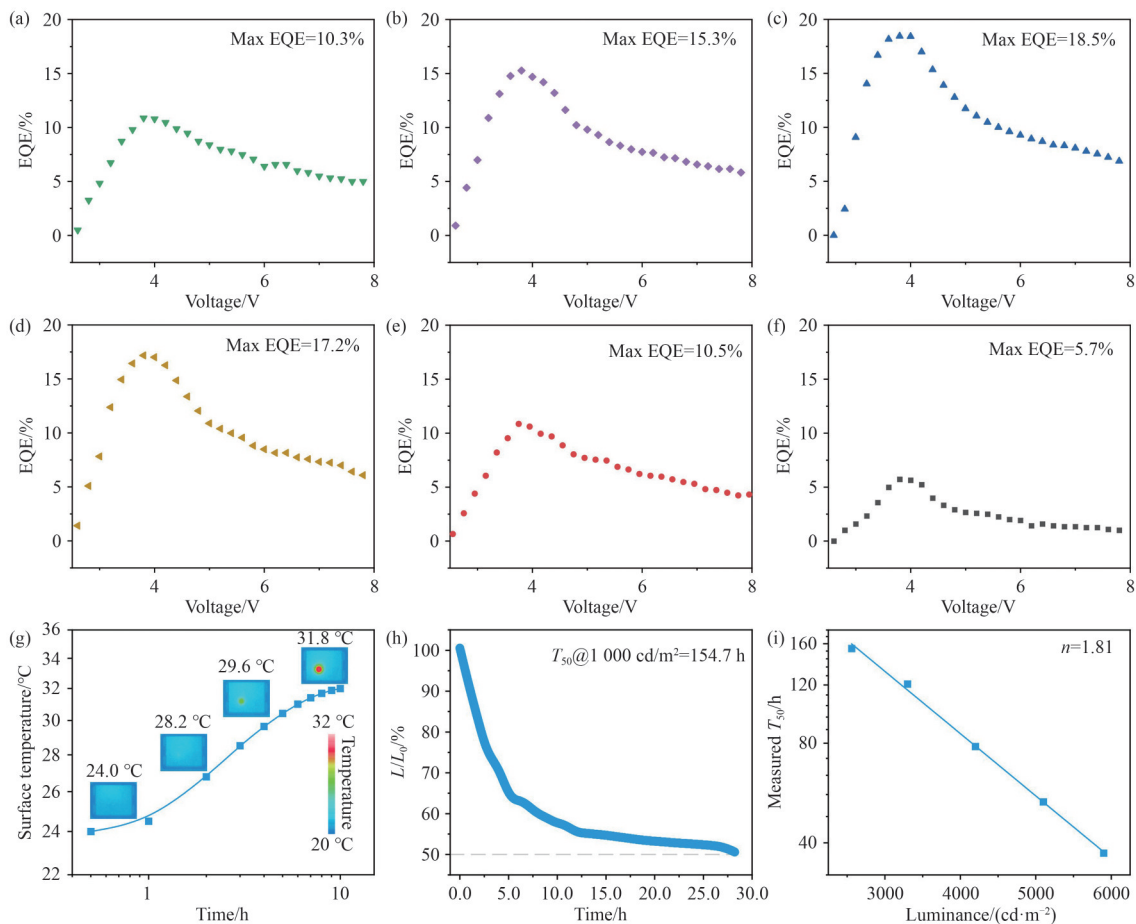


图 5 (a~f) 器件在连续 6 天测试中的 EQE-电压特性变化情况; (g) 在恒定电流密度下, ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS 基 QLED 表面温度随时间的变化; (h) ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS 基 QLEDs 亮度的时间依赖特性曲线; (i) ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS 基 QLEDs 寿命与亮度关系。

Fig. 5 (a~f) Variations in the EQE-voltage characteristics of the device over six consecutive days of testing; (g) Changes in the surface temperature of ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS-based QLED over time under constant current density; (h) Time-dependent luminance characteristics of ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS-based QLEDs; (i) Relationship between the lifetime and brightness of ZnCdSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS-based QLEDs.

4 结 论

本研究成功开发了一种基于 ZnCdSe 核与梯度 ZnSe/ZnSeS/ZnS 壳层结构的纯蓝色发光 QDs, 并通过系统的材料与器件表征验证了其优异的综合性能。通过高温离子交换与多层壳层外延生长相结合的合成策略, 实现了发射位于 463 nm、半高宽仅为 24.3 nm 的纯蓝光发射, PLQY 高达 92%。该方法合成的 QDs 表现出良

好的晶格匹配连贯性与热稳定性, 在 100 °C 下仍能维持 90% 以上的初始发光强度。基于该 QDs 所构筑的 QLED 器件实现了 18.5% 的最大 EQE 与较高的亮度输出。此外, 器件在工作状态下展现出可接受的热积累行为与运行寿命。本研究不仅提供了一种高效、稳定的纯蓝光 QDs 材料体系, 也为解决蓝色 QLED 存在的效率与稳定性瓶颈提供了可行的材料设计与器件集成方案。

参 考 文 献:

- [1] WU Q Q, CAO F, YU W K, *et al.* Homogeneous ZnSeTeS quantum dots for efficient and stable pure-blue LEDs [J].

- Nature*, 2025, 639(8055): 633-638.
- [2] YOO J, LEE K, YANG U J, *et al.* Highly efficient printed quantum dot light-emitting diodes through ultrahigh-definition double-layer transfer printing [J]. *Nature Photonics*, 2024, 18(10): 1105-1112.
 - [3] BIAN Y Y, YAN X H, CHEN F, *et al.* Efficient green InP-based QD-LED by controlling electron injection and leakage [J]. *Nature*, 2024, 635(8040): 854-859.
 - [4] HAHM D, LIM J, KIM H, *et al.* Direct patterning of colloidal quantum dots with adaptable dual-ligand surface [J]. *Nature Nanotechnology*, 2022, 17(9): 952-958.
 - [5] LI H, ZHANG J Y, WEN W, *et al.* Highly efficient light-emitting diodes via self-assembled InP quantum dots [J]. *Nature Communications*, 2025, 16(1): 4257.
 - [6] CHEN X T, LIN X F, ZHOU L K, *et al.* Blue light-emitting diodes based on colloidal quantum dots with reduced surface-bulk coupling [J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 284.
 - [7] REN 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]. *Advanced Materials*, 2025, 37(9): 2413183.
 - [8] 王艳林, 曹松, 余春燕, 等. LiCl 掺杂 PEDOT:PSS 提高蓝光量子点发光二极管的性能[J]. *液晶与显示*, 2024, 39(6): 771-780.
WANG Y L, CAO S, YU C Y, *et al.* Performance enhancement of blue quantum dot light-emitting diodes via LiCl doped PEDOT:PSS [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2024, 39(6): 771-780. (in Chinese)
 - [9] 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]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 783.
 - [10] JIA Y Y, LI H, GUO N, *et al.* Long-range order enhance performance of patterned blue quantum dot light-emitting diodes [J]. *Nature Communications*, 2025, 16(1): 7643.
 - [11] BAI R F, WANG C H, RAMZAN M, *et al.* Progress in blue colloidal quantum dots for display applications. *Journal of Information Display*, 26(2), 95-107.
 - [12] DUAN X J, MA J R, ZHANG W D, *et al.* Study of the interfacial oxidation of InP quantum dots synthesized from tris(dimethylamino)phosphine [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces Journal*, 2023; 15(1), 1619-1628.
 - [13] YUAN C W, WAN Q, LIAO X R, *et al.* Dual-mode strain relief via zinc acetate enables high-efficiency InP quantum dot light-emitting diodes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025: e202509765.
 - [14] ROTA M B, KRIEGER T M, BUCHINGER Q, *et al.* A source of entangled photons based on a cavity-enhanced and strain-tuned GaAs quantum dot [J]. *eLight*, 2024, 4: 13.
 - [15] 李梦娇, 王晔, 王亚坤, 等. 高效钙钛矿量子点发光二极管: 挑战和优化[J]. *发光学报*, 2025, 46(3): 452-461.
LI M J, WANG Y, WANG Y K, *et al.* Efficient Perovskite quantum dots light-emitting diodes: challenges and optimization [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2025, 46(3): 452-461. (in Chinese)
 - [16] YANG X Y, MA L, YU M T, *et al.* Focus on perovskite emitters in blue light-emitting diodes [J]. *Light: Science & Applications*, 2023, 12: 177.
 - [17] WANG O Y, WANG L, LI Z H, *et al.* High-efficiency, deep blue ZnCdS/Cd_xZn_{1-x}S/ZnS quantum-dot-lightemitting devices with an EQE exceeding 18% [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(12): 5650-5657.
 - [18] WANG L S, LIN J, HU Y S, *et al.* Blue quantum dot light-emitting diodes with high electroluminescent efficiency [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(44): 38755-38760.
 - [19] CAI F S, LI M, ZHANG H, *et al.* Interfacial passivation engineering for highly efficient quantum dot light-emitting diodes via aromatic amine-functionalized dipole molecules [J]. *Nano Letters*, 2024, 24 (5): 1594-1601.
 - [20] CHEN C L, LIN X F, WU X G, *et al.* Machine learning assisted stability analysis of blue quantum dot light-emitting diodes [J]. *Nano Letters*, 2023, 23(12): 5738-5745.
 - [21] WANG F F, HUA Q Z, LIN Q L, *et al.* High-performance blue quantum-dot light-emitting diodes by alleviating electron trapping [J]. *Advanced Optical Materials*, 2022, 10(13): 2200319.
 - [22] DENG Y Z, PENG F, LU Y, *et al.* Solution-processed green and blue quantum-dot light-emitting diodes with eliminated charge leakage [J]. *Nature Photonics*, 2022, 16(7): 505-511.

- [23] YANG X T, ZHANG W J, ZENG Y C, *et al.* Improving internal exciton confinement for efficient CdZnSeS-based blue quantum dot light-emitting diodes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(22): e202420421.
- [24] LONG Z M, LIU M R, WU X G. *et al.* A reactivity-controlled epitaxial growth strategy for synthesizing large nanocrystals [J]. *Nature Synthesis*, 2023, 2: 296-304.
- [25] SHEN H B, GAO Q, ZHANG Y B, *et al.* Visible quantum dot light-emitting diodes with simultaneous high brightness and efficiency [J]. *Nature Photonics*, 2019, 13(3): 192-197.
- [26] CHEN L, JIANG H, LIU F H, *et al.* ZnSe/ZnS core/shell quantum dots with narrow emission bands for QLED displays [J]. *ACS Applied Optical Materials*, 2025, 3(8): 1800-1809.
- [27] YUAN C X, TIAN F S, CHEN S M. ZnSeTe blue top-emitting QLEDs with color saturation near Rec. 2020 standards and efficiency over 18.16% [J]. *Nano Research*, 2023, 16(8): 11540-11542.
- [28] 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.
- [29] HE L J, CAO S, LI Q Y, *et al.* Achieving near-unity quantum yield in blue ZnSeTe quantum dots through NH_4F molecular-assisted synthesis for highly efficient light-emitting diodes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 489: 151347.
- [30] LIU B C, GUO Y, SU Q, *et al.* Cadmium-doped zinc sulfide shell as a hole injection springboard for red, green, and blue quantum dot light-emitting diodes [J]. *Advanced Science (Weinh)*, 2022, 9(15): e2104488.
- [31] DAI X L, ZHANG Z X, JIN Y Z, *et al.* Solution-processed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots [J]. *Nature*, 2014, 515(7525): 96-99.
- [32] YANG Y X, ZHENG Y, CAO W R, *et al.* High-efficiency light-emitting devices based on quantum dots with tailored nanostructures [J]. *Nature Photonics*, 2015, 9(4): 259-266.

作者简介:



张 晔,男,博士研究生,2023 年于吉林大学获得学士学位,主要从事光电材料图案化与 QDs 材料方面的研究。
E-mail:zhangye231@mails.ucas.ac.cn



郭 宁,女,博士研究生,2022 年于吉林大学获得学士学位,主要从事量子点材料合成与图案化器件方面的研究。
E-mail:guoning22@mails.ucas.ac.cn



李 辉,男,博士,助理研究员,2024 年于河南大学获得博士学位,主要从事 QDs 发光显示材料与图案化器件方面的研究。E-mail:lihui-t22031@ustc.edu.cn