

## 过渡金属掺杂硫化镉量子点的发光机制与应用研究进展

薛燕科, 陈劲良, 安 丽, 孙再成, 曲 丹\*

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124)

**摘要:** 硫化镉(CdS)量子点作为经典的II-VI族半导体发光材料,因其较高的量子产率、可调的发射光谱等优异的光学性能被广泛关注,然而,其本征的带边辐射发光机制导致斯托克斯位移较小,自吸收严重;同时高比表面积带来的特有表面缺陷极易引发非辐射复合,这严重制约了其在高性能光电器件和生物传感中的进一步应用。为突破上述本征性能瓶颈,将过渡金属离子(如 $Mn^{2+}$ 、 $Cu^+/Cu^{2+}$ 、 $Ag^+$ 、 $Co^{2+}$ 等)引入CdS晶格中进行掺杂改性,成为当前解决该核心问题的有效途径。掺杂不仅通过引入中间能级改变了激子复合路径,有效缓解上述缺陷,还能赋予材料长发光寿命、大斯托克斯位移以及优异的磁学、光电催化特性。本文系统综述了近年来过渡金属掺杂CdS量子点的研究进展。首先深入阐述了不同掺杂离子在CdS基质中的发光机制及载流子超快动力学;其次,总结了掺杂位置及表面包覆对发光效率的调控策略;最后,系统归纳了其在白光LED、荧光传感、光电探测及光催化领域的最新应用进展,并对该领域面临的无镉化挑战及未来发展方向进行了展望。

**关键词:** 硫化镉量子点; 过渡金属掺杂; 发光机制; 荧光传感; 光电器件

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260094

CSTR: 32170.14.CJL.20260094

## Luminescence Mechanisms and Applications of Transition-Metal-Doped Cadmium Sulfide Quantum Dots

XUE Yanke, CHEN Jinliang, SUN Zaicheng, QU Dan\*

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124 China)

\* Corresponding Author, E-mail: danqu@bjut.edu.cn

**Abstract:** Cadmium sulfide (CdS) quantum dots, as classical II-VI semiconductor light-emitting materials, have attracted extensive attention due to their excellent optical properties such as high quantum yield and tunable emission spectra. However, their intrinsic band-edge emission mechanism leads to a small Stokes shift and severe self-absorption effects. Furthermore, the inherent surface defects associated with their high surface-to-volume ratio easily trigger non-radiative recombination, significantly limiting their further applications in optoelectronic devices and biosensing. To overcome these intrinsic performance bottlenecks, introducing transition metal ions (such as  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^+/Cu^{2+}$ ,  $Ag^+$ , and  $Co^{2+}$ ) into the CdS lattice has emerged as an effective strategy to address this core problem. Doping alters the excitation recombination pathway by introducing intermediate energy levels, which not only effectively alleviates these limitations but also endows these materials with long luminescence lifetimes, large Stokes shifts, and additional magnetic and photocatalytic functionalities. This review summarizes recent advances in transition-metal-doped CdS quantum dots. First, the luminescence mechanisms and ultrafast carrier dynamics associated with different dopant ions in the CdS matrix are discussed. Second, strategies for improving luminescence efficiency through precise control of dopant locations and surface passivation are reviewed. Finally, recent applications in white light-emitting diodes (LEDs), fluorescence sensing, photodetectors, and photocatalysis are summarized, and the challenges associ-

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 国家自然科学基金(22272003, 22301013, 22579008, 22502012); 国家重点研发计划(2023YFB3810800); 北京市卓越科学家计划(BJJWZYJH01201910005017); 北京市自然科学基金(2262002)

Supported by National Natural Science Foundation of China (22272003, 22301013, 22579008, 22502012), National Key R&D Program of China (2023YFB3810800), Beijing Outstanding Young Scientists Program (BJJWZYJH01201910005017), Beijing Natural Science Foundation (2262002).

ated with developing cadmium-free alternatives as well as future research directions in this field are discussed.

**Keywords:** CdS quantum dots; transition-metal doping; luminescence mechanisms; fluorescence sensing; optoelectronic devices

## 1 引 言

半导体量子点(Quantum dots, QDs)通常指尺寸在 1-10 nm 范围内的纳米晶体。当其尺寸缩小至接近或小于激子玻尔半径时,电子与空穴的强空间限域效应引发显著的量子限域效应,促使电子能级由连续的能带结构向离散能级转变。这一特征赋予了量子点独特的光学性质,使其在光电器件<sup>[1]</sup>、生物成像<sup>[2]</sup>、化学传感<sup>[3]</sup>及光催化<sup>[4-7]</sup>等领域显示出广阔的应用潜力。

在众多半导体量子点材料中,II-VI族系列量子点因其优异的光学性质和相对成熟的制备方法而受到广泛关注。其中硫化镉(Cadmium Sulfide, CdS)的禁带宽度仅为 2.4 eV,能够有效吸收可见光中的蓝绿光波段。与主要吸收紫外光的典型宽禁带材料硫化锌(Zinc Sulfide, ZnS, 带隙约 3.6 eV),以及主要响应蓝紫光波段的中带隙材料硒化锌(Zinc Selenide, ZnSe, 带隙约 2.7 eV)相比, CdS在可见光光谱的覆盖范围更广,可见光利用率更高,因此在光电探测器<sup>[8]</sup>、发光二极管(Light Emitting Diode, LED)<sup>[9]</sup>、荧光探针<sup>[10]</sup>以及光催化<sup>[11-14]</sup>等领域具有重要应用价值。

尽管 CdS 量子点具备上述光学优势,但其在实际应用中仍面临严峻的本征性能瓶颈。CdS 主要以带边辐射复合发光为主,导致其斯托克斯位移较小,容易发生严重的自吸收效应。CdS 量子点具有较大的比表面积,裸露的表面极易形成硫空位、镉空位以及未钝化的悬挂键等缺陷。这些表面和晶格缺陷在禁带中引入了深或浅能级陷阱,充当了非辐射复合中心。这会引发荧光闪烁,同时会导致荧光量子产率下降和光稳定性降低<sup>[15]</sup>。单纯的表面包覆策略虽能钝化部分缺陷,但难以从根本上解决自吸收问题。

基于上述挑战,过渡金属离子掺杂被认为是突破 CdS 量子点本征缺陷限制的核心策略。在将  $Mn^{2+}$ 、 $Cu^+$ / $Cu^{2+}$ 、 $Ag^+$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$  等离子引入 CdS 晶格的过程中,掺杂离子可在禁带中形成新的能级,进而构建出特征性的发光中心。相较于传统带边发光,掺杂诱导的发光中心通常表现出更大的斯托

克斯位移、更长的发光寿命以及更高的稳定性(如图 1 外环所示),这使得该类材料在光电器件与荧光探测等应用场景中展现出独特价值。

鉴于过渡金属掺杂在改性 CdS 量子点中发挥的重要作用,本文聚焦于过渡金属掺杂 CdS 量子点体系,系统梳理了该领域的三方面研究进展。首先,在发光机制层面,详细阐述了  $Mn^{2+}$ 、 $Cu^+$ / $Cu^{2+}$ 、 $Ag^+$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$  等离子掺杂过程中的能量传递路径与特征发光通道。其次,围绕结构与位置调控策略,重点讨论了核壳结构如何有效钝化表面缺陷,以及如何通过对掺杂离子空间位置的精确控制来提升材料的发光效率。最后,在应用维度上,概述了该类量子点在光电显示与探测器件、荧光传感和光催化等前沿领域取得的最新成果与面临的挑战(如图 1 内环所示)。基于上述分析,本文的总结与展望旨在为后续设计兼具更高量子产率与更强稳定性的掺杂 CdS 量子点提供参考。

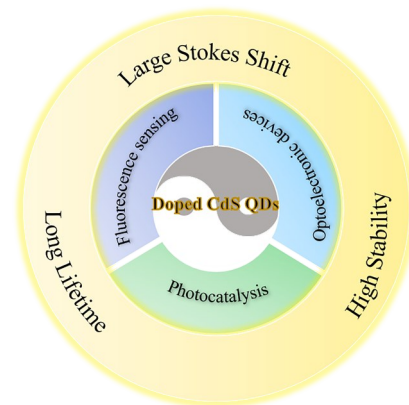


图 1 掺杂硫化镉的优势与应用示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the advantages and applications of doped CdS quantum dots

## 2 掺杂型 CdS 量子点的发光机制

### 2.1 $Mn^{2+}$ 掺杂 CdS 量子点

在多种过渡金属掺杂离子中,  $Mn^{2+}$  在 CdS 量子点体系中的研究最为系统深入。光激发条件下, CdS 价带电子跃迁至导带, 形成电子-空穴对(激子); 激子能量通过非辐射方式转移至  $Mn^{2+}$  的 3d 轨道, 进而诱发  $Mn^{2+}$  的  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  跃迁, 产生中心波长约 585 nm 的特征橙色发光。该发光过

程高度依赖于 CdS 基质与  $\text{Mn}^{2+}$  间的能量传递效率、掺杂离子所处的局域晶格环境, 以及表面缺陷态的钝化程度。

Ishizumi 和 Kanemitsu 等<sup>[16]</sup>通过低温 (14 K) 荧光光致发光与荧光激发光谱对比发现, 在未包覆的 CdS:Mn 量子点中,  $\text{Mn}^{2+}$  相关荧光强度极弱, 仅能观察到表面缺陷相关的宽光致发光 ( $\sim 1.9$  eV) 而在 CdS:Mn/CdS 或 CdS:Mn/ZnS 核壳结构中,  $\text{Mn}^{2+}$  发光强度提升 2~3 个数量级, 延迟光致发光光谱中清晰出现 2.1 eV 的光致发光带, 与 CdS 中  $\text{Mn}^{2+}$  的  ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$  跃迁完全一致。未包覆样品中的  $\text{Mn}^{2+}$  主要富集在表面, 邻近大量非辐射复合中心; 而 ZnS 壳层的包覆能将激子限制在 CdS:Mn/ZnS 纳米晶的核区, 从而极大地抑制了表面缺陷的发光, 从而大幅度提升能量传递效率。而  $\text{Mn}^{2+}$  光致发光强度与寿命的温度依赖性实验发现  $\text{Mn}^{2+}$  光致发光强度对温度非常敏感, 寿命从 4.1 ms 降至 1.6 ms, 说明  $\text{Mn}^{2+}$  的光致发光强度并非由激发态  $\text{Mn}^{2+}$  的非

辐射过程决定, 而是由硫化镉纳米晶向  $\text{Mn}^{2+}$  的能量转移效率决定的。

在二维 Mn:CdS 纳米片体系中, Davis 等<sup>[17]</sup>发现类似的现象: Mn:CdS 纳米片仅观察到 CdS 的带边发射, 未发现  $\text{Mn}^{2+}$  的光致发光; 引入 ZnS 作为包覆壳层后 CdS- $\text{Mn}^{2+}$  能量传递效率显著提高, 未掺杂 Mn 时发光量子产率为 11%, 随 Mn 浓度从 0.2% 增加至 1.5% 时, 发光量子产率最终升高至约 15%, 实现了 CdS- $\text{Mn}^{2+}$  的可调控双波段发光。如图 2 所示, Zuo 等<sup>[18]</sup>在 MnS-CdS 异质纳米结构中利用原位产生的晶格应力使 CdS 的晶格间距发生压缩以匹配 MnS,  $\text{Mn}^{2+}$  的 3d 轨道的晶体场劈裂程度减小, 发射峰从约 585 nm 红移至 650 nm, 展现了该纳米结构应用在磁共振成像和荧光成像领域的潜力。

综上,  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂 CdS 量子点的发光机制可概括为 CdS 激子激发  $\rightarrow$  高效能量传递  $\rightarrow \text{Mn}^{2+} {}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$  跃迁。

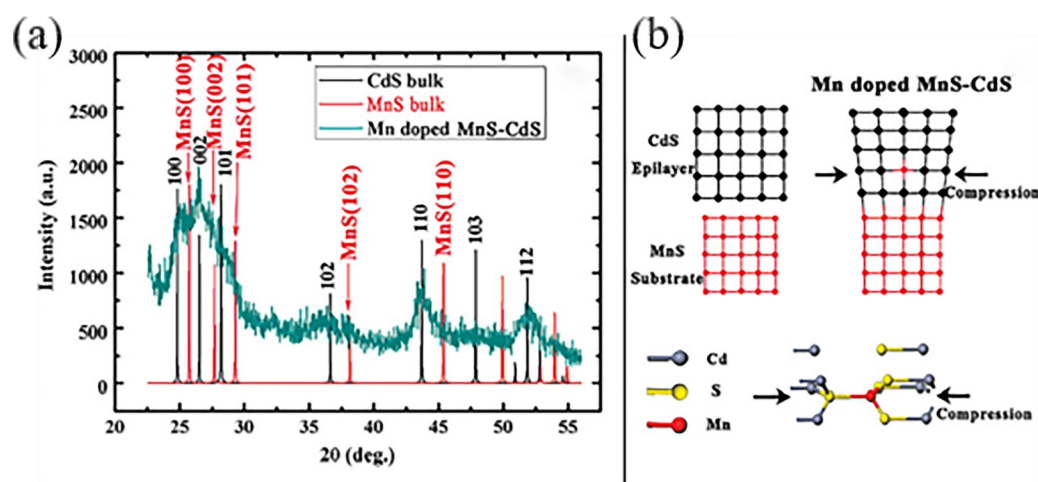


图 2 (a) 锰掺杂 MnS-CdS 的 XRD 图谱; (b) MnS-CdS 界面处 CdS 晶面间距压缩示意图<sup>[18]</sup>

Fig. 2 (a) XRD patterns of Mn-doped MnS-CdS. (b) Illustrations of the compression of the d spacing of CdS at the MnS-CdS interface<sup>[18]</sup>

## 2.2 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 掺杂

铜离子掺杂硫化镉量子点的发光机制主要源于铜离子在晶格中呈现的  $\text{Cu}^+$  与  $\text{Cu}^{2+}$  两种氧化态, 二者分别对应不同的载流子捕获与复合路径。掺杂引入的中间能级能够有效改变 CdS 原有的带边复合过程, 使发光机制由带边或表面缺陷态发射转向金属到配体电荷转移发射<sup>[19]</sup>。这种复合路径的转变赋予材料以宽谱发射、较大的斯托克斯位移、长寿命及高量子产率等特征。

对于  $\text{Cu}^+$  掺杂发光机制来说, 光激发后, 价带

(VB) 空穴优先被  $\text{Cu}^+$  的 d 轨道捕获, 形成瞬态  $\text{Cu}^{2+}$ , 随后导带 (CB) 中的离域电子与 Cu 位点上的局域空穴复合发光。该过程破坏了电子-空穴波函数重叠, 抑制了非辐射俄歇复合, 显著延长了载流子寿命。Das 等<sup>[20]</sup>在水相 3-巯基丙酸 (3-MPA) 包覆的 Cu:CdS QDs 中, 通过荧光相关光谱在单粒子水平上证实了掺杂后闪烁动力学分散度降低, 空穴捕获由铜缺陷态主导, 俄歇复合被显著抑制, 掺杂后发光量子产率由约 5% 提升至约 32%, 激发功率依赖的闪烁速率进一步验证了这条路径。

Choi等<sup>[21]</sup>通过阳离子交换、掺杂和吸附三种方式调控铜的掺杂位置,发现表面的Cu<sup>+</sup>更易捕获空穴,导致电子在浅陷阱和深陷阱中逐步捕获,最终与铜位点空穴复合。Yin等<sup>[22]</sup>在Cu:CdS/ZnS核壳结构中也观察到类似过程,荧光光致发光峰位于大约580 nm,平均寿命为242.42 ns,温度依赖研究显示激子-纵向光学声子耦合(LO声子能量55.54 meV),激子结合能26.3 meV,进一步支持Cu<sup>+</sup>作为空穴陷阱的辐射复合模型。

对于Cu<sup>2+</sup>掺杂发光机制来说,稳定的Cu<sup>2+</sup>倾向于充当电子陷阱,光激发产生的导带(CB)电子直接与Cu<sup>2+</sup>复合发光,无需额外的价带(VB)空穴捕获步骤。Yadav等<sup>[23]</sup>通过循环伏安(CV)、X射线光电子能谱(XPS)和电子顺磁共振(EPR)等表征Cu:CdS QDs,证明Cu主要以Cu<sup>2+</sup>存在,光致发光激发谱与吸收谱一致且无带内激发峰,排除Cu<sup>+</sup>主导的带内跃迁。同时,CV曲线在铜相关氧化还原电位处出现特征峰,与斯托克斯位移高度吻合,将发光归因于导带(CB)电子与Cu<sup>2+</sup>复合。

两种发光机制并非相互排斥,实际体系中常存在混合价态。Cu<sup>+</sup>掺杂发光路径更易在表面或界面掺杂时出现,而Cu<sup>2+</sup>掺杂路径在晶格内部掺杂时出现。无论掺杂的铜是什么价态,铜掺杂均引入中间能级,有效钝化表面缺陷、抑制俄歇复合,并实现在500-750 nm范围的可调谐发光波长。单粒子水平研究还揭示了光激活现象,进一步证明了铜缺陷态对载流子动力学的调控作用。

综上,Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup>掺杂CdS量子点的发光机制本质上是CdS激发-空穴被俘获-导带电子与局域空穴复合的过程。

### 2.3 Ag<sup>+</sup>、Co<sup>2+</sup>及Fe<sup>2+</sup>掺杂

Ag<sup>+</sup>与Cu<sup>+</sup>同属于第I B族,具有相似外层电子结构,Ag:CdS量子点的发光机制与Cu:CdS较为相似,在光激发下,CdS产生电子-空穴对。位于CdS带隙深处的Ag<sup>+</sup>作为捕获空穴陷阱,捕获空穴后形成瞬态Ag<sup>2+</sup>,随后导带上的电子与空穴发生辐射复合,发射出大斯托克斯位移的宽带荧光。Di等<sup>[24]</sup>采用低温阳离子交换策略合成了系列不同尺寸的Ag掺杂II-VI QDs,发现CdS/Ag的掺杂发射可从橙光(606 nm)精确调谐至近红外(725 nm),斯托克斯位移高达0.86 eV,显著的斯托克斯位移有效地缓解了自吸收效应,使吸收带与发射带的重叠程度降低。同时其发光量子产率最高可达40.7%,远高于传统有机荧光材料;密度泛函理论(DFT)计算证明Ag<sup>+</sup>掺杂不仅引入额外发光中心,还导致宿主带隙减小,有效抑制自吸收。Hu等<sup>[25]</sup>利用Ag膜干法掺杂CdS和硒化镉(CdSe) QDs,揭示了Ag<sup>+</sup>通过表面阳离子交换实现掺杂,显著改变陷阱态发射分布并钝化表面缺陷;配体调控和局部表面应变可降低交换势垒,促进银掺杂过程,即使是固态银膜也能高效注入Ag<sup>+</sup>。Kalsi等<sup>[26]</sup>观察到银掺杂诱导CdS晶格中纳米孪晶密度增加,导致发射强度随掺杂浓度呈非单调变化,这一现象与微观结构缺陷和量子限域强度密切相关。

Co<sup>2+</sup>掺杂进入CdS晶格后,在四面体晶场作用下其d轨道发生劈裂,于价带顶附近引入受主型中间能级,即掺杂带。该能级的形成不仅使子带隙光学跃迁成为可能,还可作为有效的空穴捕获中心,从而提升材料中的空穴浓度,实现对近红外特征吸收与载流子输运性能的双重调控。如图3

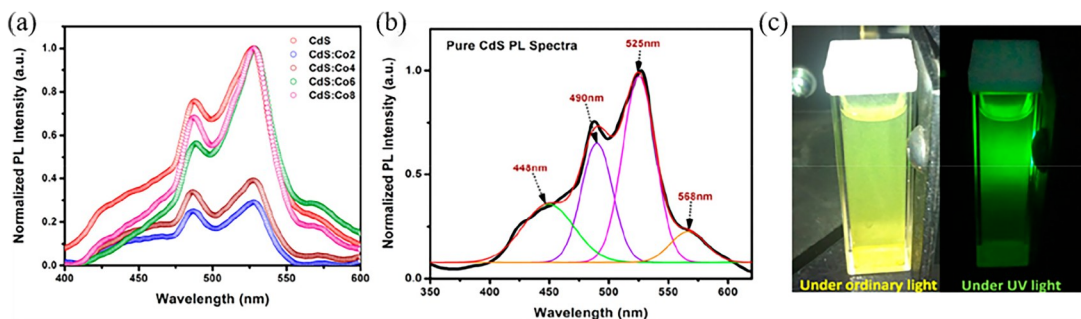


图3 (a) Cd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>S (0.0 ≤ x ≤ 0.08) 量子点的光致发光光谱, (b) 未掺杂 CdS 量子点光致发光光谱, 以及 (c) 未掺杂 CdS 量子点在普通光和紫外光照射下的图像, 显示绿色发光<sup>[27]</sup>

Fig. 3 (a) Photoluminescence spectra of Cd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>S (0.0 ≤ x ≤ 0.08) quantum dots, (b) the deconvoluted peaks of undoped CdS QDs photoluminescence spectrum, and (c) an image of undoped CdS QDs under ordinary light and under UV radiation showing green luminescence<sup>[27]</sup>

所示, Maity 等<sup>[27]</sup>采用有机金属路线精确合成了 1-8% 钴掺杂的 CdS:Co QDs, 光吸收谱清晰显示随掺杂浓度升高出现强度渐强的近红外吸收峰, 这个现象归因于价带引入掺杂带; 暗态电导率随掺杂浓度线性升高, 验证了载流子浓度的增加。同时通过 X 射线吸收近边结构(XANES)、扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)证实了钴的配位数、键长及局部几何结构, 拉曼(Raman)光谱中纵向光学模强度随掺杂浓度显著变化, 表明 Co 引入导致的短程结构无序与晶格畸变。该掺杂带宽度随浓度增加而展宽, 提升了薄膜光电导率。

Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>掺杂 CdS 量子点形成典型的稀释磁半导体, 其发光与磁性调控机制源于 Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>离子取代 Cd 位置后引入的 d 轨道中间态、晶格缺陷及 sp-d 交换相互作用。Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>在四面体晶场中 d 轨道劈裂, 形成位于带隙内的施主和受主能级或缺陷复合中心, 同时通过 sp-d 交换实现室温铁磁性。光学上, 铁掺杂引入施主-受主对复合路径, 导致吸收和发射红移。Thambidurai 等<sup>[28]</sup>采用化学沉淀法合成铁掺杂硫化镉量子点, 吸收谱出现明显的红移, 晶粒尺寸为 2.8-4.2 nm, Raman 光谱中 1LO 和 2LO 峰轻微红移, 表明铁引入的晶格畸变与声子-电子耦合增强, 证明了对声子模式的扰动。Wu 等<sup>[29]</sup>研究了铁掺杂对硫化镉光学特性的影响, 发现铁掺杂使硫化镉发射峰红移至 2.0-2.4 eV, 引入了施主-受主对复合机制, 带隙从 2.5 eV 降至 2.0-2.4 eV。

综上, Ag<sup>+</sup>、Co<sup>2+</sup>及 Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>等离子掺杂均通过引入带隙内中间态(受主能级、掺杂带或缺陷级)实现发光和吸收的调节, Ag<sup>+</sup>掺杂更侧重于在量子限域效应驱动下实现宽范围可调谐发射; Co<sup>2+</sup>掺杂则实现了选择性的近红外光电响应特性; 而 Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>掺杂除了调控光学性质外, 还可能引入磁-光耦合效应。

#### 2.4 不同过渡金属掺杂的对比

不同过渡金属掺杂通过调控 CdS 的电子结构与缺陷态分布, 构建了差异化的发光机制与载流子动力学行为, 从而决定了其性能特点及应用方向。Mn<sup>2+</sup>掺杂依赖典型的 d-d 内层轨道跃迁(<sup>4</sup>T<sub>1</sub> → <sup>6</sup>A<sub>1</sub>), 表现为发射波长相对稳定且斯托克斯位移较大的橙黄色发光, 同时具有较长发光寿命和较高的发光量子产率, 在表面缺陷得到有效钝化(如构建核壳结构)时较为显著, 因此在白光 LED

(红或橙光补偿)、荧光

探针及生物成像等高色纯度发光体系中具有重要应用价值, 但其发射波长调控范围相对有限。相比之下, Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup>与 Ag<sup>+</sup>掺杂通过在禁带中引入受主能级或深能级陷阱, 主要经历缺陷相关复合过程, 产生宽带且可调的发光特性, 并伴随较大的斯托克斯位移, 适用于宽谱发光器件、比率型荧光探针及近红外标记等领域。然而这类掺杂体系的发光效率对掺杂浓度及局域结构环境高度敏感, 且易受到浓度淬灭和掺杂均匀性不足的限制。Co<sup>2+</sup>和 Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>掺杂更倾向于通过引入中间能级调控光吸收特性与载流子传输行为, 可显著增强可见光或近红外吸收并促进电荷分离, 因此在光电器件、近红外光探测及光催化等领域展现处良好的应用潜力, 但其发光性能通常较弱, 可能因非辐射复合增强而导致荧光淬灭。因此, 通过合理选择掺杂元素, 并调控其掺杂浓度、空间分布及界面结构, 实现对发光行为与能量转移路径的精准调控, 是提升 CdS 量子点性能并拓展其在发光与光能转化领域应用的关键。

### 3 发光效率的调控

#### 3.1 核壳结构对表面缺陷的钝化

裸露的 CdS 量子点表面通常富集悬挂键、陷阱态及氧化缺陷。这些表面态易成为非辐射复合中心, 一方面在单颗粒尺度诱发荧光闪烁行为, 另一方面则导致宏观荧光淬灭, 使其荧光量子产率通常低于 5%, 并伴随较差的光化学稳定性, 严重制约其在光电器件与生物成像等领域的实际应用。针对这一问题, 研究者发展了核壳结构策略, 即通过在 CdS 表面外延生长 ZnS、和 ZnCdS 等壳层, 可有效钝化表面缺陷, 将载流子局域于核心区域并抑制俄歇复合<sup>[30]</sup>。目前, 该方法已成为提升掺杂 CdS 量子点发光效率与稳定性的核心策略之一。其提升发光效率主要基于以下三种机制。

(1) 晶格匹配外延生长消除表面悬挂键: 其机制为外延生长的壳层材料(如 ZnS)能钝化 CdS 表面的悬挂键, 显著降低陷阱态密度, 同时形成 Type-I 型能带对齐将激子限域在核心。典型方法是单壳层生长策略, 如 Li 等<sup>[31]</sup>采用连续离子层吸附与反应法, 以氧化镉(CdO)和单质硫(S)为前驱体, 在 CdSe 核表面逐层生长 1-5 单层 CdS 壳层。该体系的发光量子产率由裸核的较低水平提升至 20%-40%。Nan 等<sup>[32]</sup>进一步构筑了 CdSe/CdS 核壳

结构,并在 100-140°C低温条件下利用单源前驱体实现壳层生长。该体系展现出更窄的发射峰宽,其系综单指数衰减寿命达到了  $16.5 \pm 1.0$  ns,显著优于传统的纤锌矿结构。

Yin 等<sup>[22]</sup>和 Rashid 等<sup>[33]</sup>通过高温两步法外延生长 ZnS 壳层,实现了较小的晶格失配。Yin 等报道的体系平均荧光寿命延长至 242.42 ns, Rashid 等则通过瞬态荧光光谱证实 Cu: CdS/ ZnS 体系不仅呈现出清晰的双发射峰,而且 Cu 相关缺陷发光的衰减寿命达到了 2.3 ms。

(2) 物理屏障阻碍环境介质侵蚀: 致密的包覆层能作为物理屏障,有效隔绝氧气、水分及表面活性分子对核心发光中心的侵蚀猝灭。常用方法是有机-无机杂化包覆法。如图 4 所示, Guo 等<sup>[34]</sup>将 CdSe/ CdS 核壳量子点进一步封装于第三代树枝状配体构建的树枝状盒子结构中,通过有机配体的全局交联形成额外保护层。该结构不仅能够进一步钝化表面缺陷,还可以有效阻隔氧气与水分对量子点的侵蚀,使其在化学稳定性、光化学稳定性以及热稳定性方面均明显优于裸核和普通核壳结构。

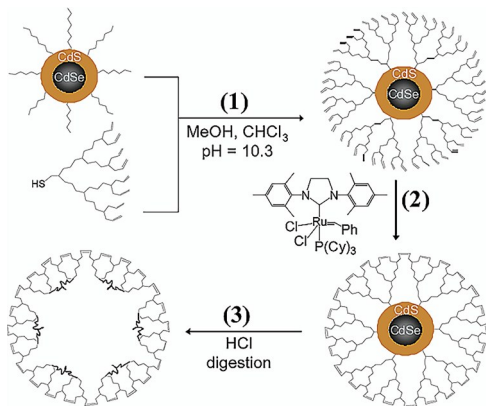


图 4 (1) 表面配体交换形成树枝状纳米晶体, (2) 盒状纳米晶体的形成, 以及 (3) 盒状纳米晶体的“排出”<sup>[34]</sup>

Fig.4 (1) Surface Ligands Exchange to Form Dendron-nanocrystals, (2) Formation of Box-nanocrystal, and (3) “Evacuation” of the Box<sup>[34]</sup>

(3) 应力缓冲与梯度能带限域进一步降低非辐射弛豫: 单壳层若晶格失配较大易引入新的界面应力缺陷, 通过插入晶格常数居中的缓冲层形成多壳层, 不仅能有效缓解界面应力, 还能构建梯度能带, 进一步降低激子向表面的泄露和热激子捕获。典型方法为多壳层梯度工程。Tang 等<sup>[35]</sup>合成了单核双壳层结构 CdSe/ CdS/ ZnS 量子点。CdS 中间层作为晶格匹配调节层, 可有效改善 CdSe 核

与 ZnS 壳层之间的界面结构。外层的 ZnS 具有更宽的带隙, 能进一步限制激子在核区复合。透射电子显微镜 (TEM) 与 XPS 表征证实了 CdSe/ CdS/ ZnS 多层结构的成功构筑。光致发光光谱结果表明, 相比单壳层结构, 该双壳层量子点表现出更优异的发光性能。Khodam 等<sup>[36]</sup>在 Mg@ CdS 核壳基础上引入 ZnS 钝化层, 抑制光阳极/ 电解质界面复合, 光电流密度从裸 CdS 的  $0.45 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  提升至  $6.23 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 太阳能电池效率达 4.20%。Xu 等<sup>[37]</sup>在 Mn 掺杂 CdS/ ZnSe/ ZnS 多壳结构中利用 ZnSe/ ZnS 双壳协同钝化表面缺陷, 同时  $\text{Mn}^{2+}$  作为激子耦合中心进一步降低热激子捕获, 使 Type-II 结构的量子产率由 35% 提高至 60%。

### 3.2 掺杂空间位置的精准控制

过渡金属离子在硫化镉量子点及其核壳结构中的空间分布, 直接决定了掺杂离子与激子波函数的空间重叠程度, 从而影响能量传递效率、发光动力学行为及最终量子产率。因此, 实现对掺杂空间位置的精准控制, 正是优化该类材料发光性能的关键途径, 主要有以下两种机制。

(1) 通过物理空间隔离规避表面配体的电荷转移: 当掺杂离子位于量子点表面时, 极易与环境中具有较高氧化还原能级的配体发生能量上有利的空穴捕获, 引发严重的非辐射电荷转移, 而将其约束在核心内部则能切断这一路径。典型方法为静态位置锚定策略。Choi 等<sup>[21]</sup>采用水溶性胶体法, 分别通过直接掺杂、阳离子交换和表面吸附三种策略成功制备了掺杂的 Cu 分别位于 CdS 核心内部、近表面和表面的量子点体系, 并利用稳态与时间分辨荧光光谱揭示了淬灭机制。实验表明当 Cu 位于量子点表面时, 由于表面巯基配体的氧化还原能级高于 CdS 的价带顶, 光生空穴极易向配体发生非辐射转移。这种配体主导的电荷转移严重抑制了辐射复合, 导致表面掺杂样品的发光寿命缩短至 313 ns, 量子产率降至 0.5%。相反, 将 Cu 掺杂在相对内部的 CdS 核心区域, 能在物理空间上有效屏蔽配体的淬灭作用, 使得平均发光寿命延长至 446 ns, 量子产率提升至 5.3%。

(2) 主客体波函数重叠积分决定能量传递速率: 在高温外延壳层时, 由于热激活扩散与晶格弛豫的驱动, 掺杂离子极易向外发生径向动态迁移。这种迁移会增大激子与掺杂离子的空间距离, 减小波函数重叠积分, 导致能量传递速率常数衰减,

从而削弱特征发光效率。如图5所示,Zheng等<sup>[38]</sup>以 Mn: CdS/ZnS 核壳量子点为模型, 结合电子顺磁共振和光谱学技术证实了晶格失配驱动的掺杂离子动态迁移行为。EPR 波谱超精细分裂峰的演变证明了在高温外延 ZnS 壳层时,  $Mn^{2+}$  会向晶格应力较小的 CdS/ZnS 合金界面自发迁移。动力学拟合数据进一步揭示, 这种径向深度的增加加大了激子与  $Mn^{2+}$  的距离, 使得主客体间的能量传递速率常数随壳层增厚从  $8.3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  降至  $6.5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ , 衰减了一个数量级以上。这一速率的下降也直观反映在稳态荧光光谱中, 即 CdS 带边发光与  $Mn^{2+}$  特征发光的强度比从 0 升至 1.9。为了进一步实现对定向迁移的精确人为干预, Zheng 等<sup>[39]</sup>提出了插入原子陷阱的策略, 通过在核和多壳层量子点中人为预置一层阳离子尺寸失配较小的 CdZnS 合金界面层, 可将其作为原子陷阱来引导掺杂离子的定向迁移。光谱对比实验证实, 由于该陷阱锚定了  $Mn^{2+}$ , 进一步增大了主客体间距, 含有原子陷阱体系的 CdS 带边发光与  $Mn^{2+}$  特征发光强度比达到 3.4, 显著高于未加陷阱体系。这种精准锚定策略有效避免了离子迁移至表面引发的缺陷淬灭, 使体系的整体发光量子产率随壳层生长从最初的约 5% 稳步提升至约 30%。这一发现为通过空间微环境来调控能量传递提供了理论依据。

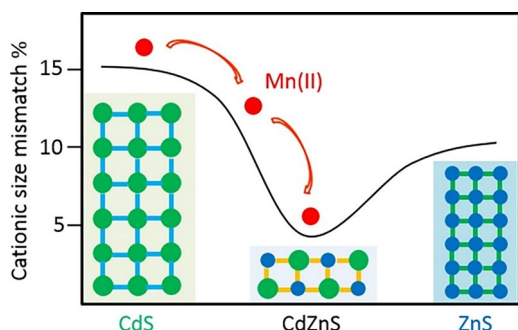


图5 Mn 迁移至 CdS/ZnS 核/壳量子点的合金界面, 以减少阳离子尺寸失配引起的晶格应变<sup>[38]</sup>

Fig.5 Mn Migration into the Alloyed Interface of CdS/ZnS Core/Shell QDs to Reduce the Lattice Strain from the Cationic Size Mismatch<sup>[38]</sup>

## 4 掺杂型 CdS 量子点的前沿应用

### 4.1 光电显示与光电探测器件

在光电显示与照明领域, 高显色指数、高发光效率与宽色域已成为下一代发光器件的重要性能指标。传统 CdS 量子点虽具备良好的发光特性, 但在实际封装应用中, 仍面临自吸收效应显著、热

稳定性欠佳以及红光发射不足等问题。通过引入过渡金属离子掺杂或构建核壳复合结构, 可有效调控其能带结构与发射波长, 从而在白光发光二极管及新型显示材料等方向展现出可观的应用前景<sup>[40-41]</sup>。

白色发光二极管(wLEDs)的构建中, 由于缺少红光成分, 传统的荧光粉或单一量子点材料往往难以同时获得高发光效率和高显色指数。为了弥补这一红光的缺失, 研究者们曾致力于开发具有长波长发射的碳点发光材料用于颜色转换<sup>[42-43]</sup>。同样地, 在 CdS 量子点体系中, 为了解决多相混合时发生的自吸收问题并补充红光, Ding 等<sup>[44]</sup>利用非注入法在低温下合成了一系列金属离子(如  $Cu^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$  等)掺杂的 CdS 量子点。研究表明,  $Cu^{2+}$  掺杂在 CdS 禁带中形成了深能级, 使发光峰红移至 625 nm。更为关键的是, CdS:Cu 量子点在波长大于 500 nm 的区域吸收极低, 其微弱的绿光吸收有效避免了传统混合荧光材料中的自吸收效应, 使其成为 wLEDs 中理想的红光补偿成分。将其与黄光 CdS 量子点及环氧树脂复合封装在 404 nm 蓝光 LED 芯片上, 成功制备出了暖白光 LED 器件, 其色温(CCT)为 5505 K, 显色指数(Ra)达到 80, 在 100 mA 驱动电流下功率效率达到  $42 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ , 且经过长时间运行后器件的显色指数和功率效率均保持稳定。

为了进一步提升量子点在光电器件中的热稳定性和环境稳定性, 将其与无机玻璃基质或硅胶复合是当前的重要研究方向。An 等<sup>[45]</sup>采用正三辛基膦辅助的方法合成了 CdSe/CdS 厚壳层核壳量子点微纳米复合材料, 将其与 YAG:Ce<sup>3+</sup> 黄色荧光粉混合涂覆于蓝光 GaN 芯片上。成熟的包覆工艺使材料在 642 nm 附近形成了明显的红色凸起峰, 对白光 LED 的深红光波段起到了良好的补偿作用, 最终获得了光效高达  $148.29 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 、显色指数 Ra 为 90.1、特别是 R9(饱和红)指数高达 97.0 的 wLED 器件。

Chen 等<sup>[46]</sup>提出了一种利用硅酸盐玻璃基质封装全无机掺杂量子点的新策略。他们通过熔融猝灭法, 利用  $Eu^{3+}$  的特征能级跃迁特性, 合成了透明的 CdSe/CdS:Eu<sup>3+</sup> 全无机量子点玻璃。研究指出  $Eu^{3+}$  的引入不仅促进了 CdSe/CdS 量子点在玻璃基质中的成核(大幅缩短了制备时间), 还通过能量传递和上转换过程增强了红光发射。通过调节

Eu<sup>3+</sup>浓度,该无机量子点材料获得了高达 53.5% 的量子产率。将该材料作为颜色转换器与商用绿色荧光粉结合安装于 InGaN 蓝光芯片上,实现了 CCT 为 5217 K 的暖白光,显色指数达 89.5,流明效率为 91.1 lm·W<sup>-1</sup>。值得注意的是,该器件实现了 91% 的美国国家电视标准委员会 (NTSC) 色域,证明了掺杂无机量子点玻璃在光电显示器颜色转换方面具有卓越的色彩还原能力。

#### 4.2 荧光传感与生物检测

除赋予 CdS 量子点以较大的斯托克斯位移、较长的荧光寿命以及有效缓解自吸收效应等独特发光特性外,过渡金属掺杂还通过调控其能带结构与表面状态,因而能够提升传感与检测过程中的灵敏度与抗干扰能力。目前,基于掺杂型 CdS 量子点的应用场景已拓展至药物分子监测、食品安全评估及肿瘤标志物高灵敏检测<sup>[47]</sup>等领域,涉及的检测模式包括荧光猝灭、比率型荧光视觉检测及电致化学发光等。

在临床治疗与环境监测中,对具有极窄治疗窗口的抗生素进行快速、痕量检测具有重要意义。Shilova 等<sup>[48]</sup>探究了 Mn 掺杂对 CdS 量子点检测糖肽类抗生素中的万古霉素性能的影响。研究者通过胶体法合成了 CdS/ZnS 和 Mn 掺杂的 Cd<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>S/ZnS 核壳量子点,并用巯基丙酸进行亲水化修饰。量子化学计算与红外光谱分析表明,量子点表面的巯基丙酸的羧基与万古霉素的氨基之间能够形成氢键,这是导致荧光猝灭的主要分子间作用机制。对比研究发现,加入万古霉素后,未掺杂的 CdS/ZnS 量子点在 35~690 μmol/L 浓度范围内呈现线性猝灭响应,检出限为 56.2 μmol/L;而 Mn 掺杂的 Cd<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>S/ZnS 量子点在 0~207 μmol/L 这一更窄的浓度范围内表现出极高的线性响应,其对万古霉素的检出限大幅降低至 1.9 μmol/L。这表明引入 Mn 掺杂 CdS 量子点能够显著提升特定抗生素检测的灵敏度。

单发射荧光探针在实际应用中易受环境因素和仪器波动的干扰,而双发射比率型荧光探针能够通过内部自校准有效克服这些问题。Li 等<sup>[49]</sup>利用 Ag<sup>+</sup>深度掺杂的 CdS 量子点与氮掺杂碳量子点构建了一种比率型荧光传感水凝胶,实现了对食品腐败标志物精胺(如图 6 所示)的便携式实时检测。在该体系中,CdS:Ag QDs 在 650 nm 处表现出大的斯托克斯位移,而 N-CQDs 在 435 nm 处发光。

实验证明,精胺的加入会通过氢键和静电相互作用引发 CdS:Ag QDs 的组装和聚集,导致其在 650 nm 处的荧光发生特异性猝灭,而 N-CQDs 的荧光保持稳定。基于此差异,溶液颜色在紫外灯照射下会随着精胺浓度的增加由品红色转变为蓝色。通过将该比率探针负载于聚乙烯醇(PVA)水凝胶中,开发出了柔性传感平台,结合智能手机图像 RGB 分析技术,实现了对猪肉新鲜度的快速定量评估。这种 Ag 掺杂 CdS 量子点水凝胶传感器为食品安全的现场监控提供了直观、低成本的解决方案。

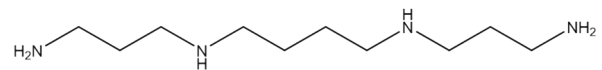


图 6 精胺的结构式

Fig.6 Structural formula of spermine

#### 4.3 光催化

CdS 量子点凭借其合适的带隙宽度和良好的可见光吸收能力,在光催化领域受到广泛关注<sup>[50-54]</sup>。与发光碳点类似,通过结构调控可有效促进光生电荷分离从而提升催化活性一样<sup>[55-59]</sup>,未掺杂 CdS 量子点同样面临光生载流子快速复合以及催化选择性受限等问题。通过引入 Mn、Ni、Co、Ag 等过渡金属杂原子,可有效调控 CdS 的电子结构,在带隙中引入中间态或改变表面吸附位点,从而显著提升其光催化反应活性与选择性。目前,掺杂型 CdS 量子点在光催化领域的研究重点已聚焦于二氧化碳还原(如图 7 所示)、有机分子转化、光电催化水分解及环境污染物光降解等方向<sup>[60-61]</sup>。多电子、多质子参与的 CO<sub>2</sub> 还原反应具有较高的动力学壁垒,而过渡金属掺杂能有效优化 CdS 量子点界面的电荷分离并降低关键中间体的生成能垒。

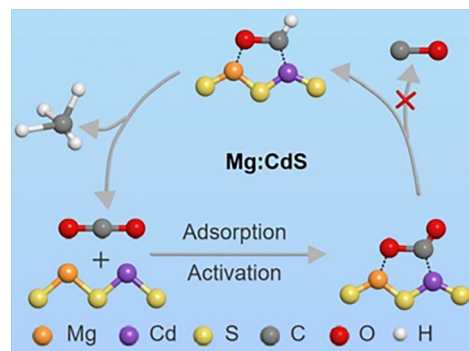


图 7 光催化 CO<sub>2</sub> 还原过程示意图<sup>[60]</sup>

Fig.7 Schematic illustration of photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction process<sup>[60]</sup>

García-Pedraza 等<sup>[62]</sup>将 Ni 掺杂的 CdS 量子点与  $\beta\text{-Pb}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  纳米线结合构建异质结。研究发现, Ni 掺杂使得光生电子定域在 Ni 的 3d 态上, 导致电子从量子点向基底的转移速率明显慢于空穴转移速率。这种界面电荷转移速率的差异化极大促进了电子-空穴的空间分离, 使得该体系在无助催化剂的情况下, 能够高选择性地将  $\text{CO}_2$  还原为  $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$  和  $\text{HCOOH}$ 。此外, 金属掺杂还能改变催化活性位点对反应中间体的吸附能。Liu 等<sup>[63]</sup>将 Co 掺杂的 CdS 量子点负载于  $\text{FeOOH}/\text{p-nCu}_2\text{O}$  光阴极表面。理论计算表明, Co 掺杂在 CdS 中形成了杂质能级, 降低了带隙。Co 的 3d 轨道与 O 的 2p 轨道发生杂化, 该杂化显著增强了催化剂表面对关键中间体  $^*\text{OOCH}$  的结合能力。这大幅降低了反应能垒, 实现了将  $\text{CO}_2$  高选择性转化为甲酸。Wang 等<sup>[64]</sup>则在 CdS 量子点中实现了 Ga 和 Se 的共掺杂, 证实了双杂原子的协同作用破坏了 CdS 的中心对称结构, 不仅抑制了光生电子-空穴对的复合, 还显著降低了  $\text{CO}_2$  还原为  $\text{CO}$  过程中限速步的能量壁垒, 使  $\text{CO}$  的生成速率达到了未掺杂 CdS 量子点的近 20 倍。

Malile 等<sup>[65]</sup>研究了固载化的 Mn 掺杂 CdS/ZnS 核壳量子点薄膜在光氧化还原反应中的应用。在这一体系中, Mn 掺杂作为高度局域化的能量存储

位点, 极大增强了俄歇交叉弛豫过程。量子点吸收光子产生的激子能量转移给  $\text{Mn}^{2+}$  后,  $\text{Mn}^{2+}$  再将能量非辐射转移给导带中的另一个电子, 从而生成具有极强还原能力的热电子。基于此机制, 该 Mn 掺杂 CdS 量子点薄膜不仅能高效光还原甲基紫精, 还能在双相体系中实现内消旋-1,2-二溴-1,2-二苯乙烷的脱卤反应, 并能在 15 分钟内快速催化硝基苯进行 6 电子还原生成苯胺, 其反应效率较未掺杂 CdS 量子点提升了 190 倍以上。

Zekarias 等<sup>[66]</sup>以  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂 CdS/ZnS 核壳量子点为模型, 系统开展了表面配体工程, 通过离子对型配体置换构建了可在极性溶剂中静电稳定分散的高活性光催化体系。通过将原始硬脂酸配体置换为三种羧酸根阴离子, 多轮优化后实现了甲酸根的完全置换, 获得以三正丁铵甲酸盐为表面配体的  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂 CdS/ZnS 量子点。该表面功能化策略赋予催化剂在极低负载量下依然保持高活性的独特能力。同时揭示了表面配体类型直接决定量子点与底物间的配位相互作用, 实现了由量子点表面化学主导的化学选择性逆转: 在 4-溴苯胺(还原电位更高)与 4-溴乙苯的竞争还原中, 甲酸根封端量子点选择性还原前者, 而传统小分子还原剂四(二甲氨基)乙烯还原后者。

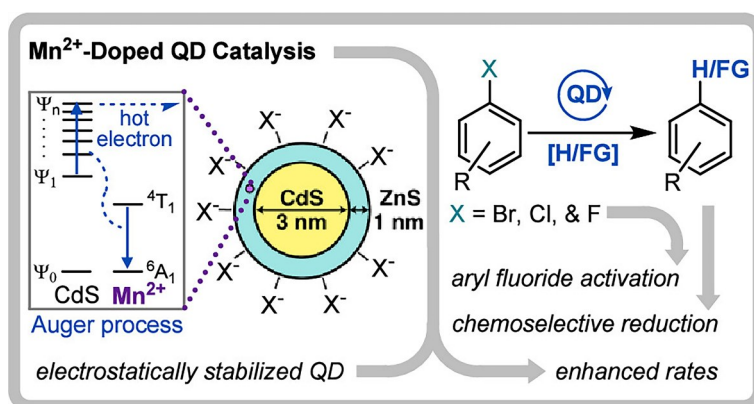


图 8 基于俄歇上转换机制的  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂 CdS/ZnS 量子点高能热电子产生过程及其高效光氧化还原应用<sup>[66]</sup>

Fig.8 Generation of high-energy hot electrons via Auger upconversion in  $\text{Mn}^{2+}$ -doped CdS/ZnS QDs and their highly efficient photoredox applications<sup>[66]</sup>

## 5 总结与展望

本文围绕过渡金属掺杂 CdS 量子点体系, 系统阐述了近年来的研究进展。通过在 CdS 晶格中引入  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Co}^{2+}$  等过渡金属离子, 不仅有效改善了本征 CdS 量子点斯托克斯位移较小、自吸收效应显著等问题, 还赋予材料以长发光寿命、可调谐发射光谱以及优异的磁学与光电催

化特性。文章从掺杂离子的发光机制出发, 探讨了掺杂位置调控与表面包覆策略对发光效率的影响, 并总结了该类量子点在白光 LED、荧光传感、光电探测及光催化等领域的应用成果。

尽管过渡金属掺杂 CdS 量子点的研究已取得一定进展, 当前仍面临若干关键挑战: (1) 长期以来, 最先进的量子点发光二极管 (QLED) 主要依赖

于 II-VI 族的 Cd 基量子点<sup>[67]</sup>。然而 Cd 固有的毒性阻碍了其大规模商业应用<sup>[68]</sup>。磷化铟(InP)量子点作为 Cd 基量子点的可行替代品受到广泛关注<sup>[69]</sup>。目前红色和绿色 InP 基 QLED 报道的最高外量子效率分别达到了 26.6%<sup>[70]</sup>和 26.7%<sup>[71]</sup>。绿色 InP 基 QLED 性能限制于其电子浓度,与 CdS 基量子点相比,InP 基量子点表现出较低的有效电子质量,需要更高层次的壳层均匀性来增强电子限域。ZnSe 因其具有有利的电子结构、可比的晶体结构和匹配的晶格参数成为在 InP 核上外延生长的首选壳层材料,但 ZnSe 倾向于在 InP 上呈现晶面选择性生长,导致更强的电子离域。Guo 等<sup>[72]</sup>开发了一种表面能均化策略,利用正辛胺和二苯基膦硒化物配体的组合有效钝化 InP(111)晶面上高反应活性的  $\text{In}^{3+}$ ,使三个晶面的表面能均化,实现了均匀的壳层生长。其制备的 InP/ZnSe/ZnS 量子点表现出强电子限域,发光量子产率超过 92%。除了用无 Cd 量子点替代以外,还可通过设计更致密、稳定的核壳结构或采用聚合物进行深度物理封装以抑制

离子泄漏。(2)在白光 LED 及光电探测等实际应用场景中,器件常需在强光辐照、热积聚或复杂电场条件下长时间运行。当前掺杂 CdS 量子点在此类条件下易发生光漂白与热猝灭,导致发光效率下降及光谱漂移。因此,开发兼具高热稳定性与抗光氧化能力的表面配体工程或无机钝化层,是推动其实用化的关键。(3)单一过渡金属离子掺杂往往仅能赋予材料某一特定功能。未来可探索多种过渡金属离子或过渡金属与稀土离子的共掺杂策略,利用离子间的能量传递效应实现覆盖可见光至近红外波段的双发射或多发射。这不仅有助于开发面向高级防伪、多重响应型荧光探针的智能材料,还有望将优异的发光性能与室温铁磁性、高自旋极化率相结合,为自旋电子学器件或量子计算材料等前沿领域开辟新的应用空间。

通过上述策略的持续推进,将为掺杂型 CdS 量子点体系注入新的活力,拓展其在多功能光电器件中的交叉应用,推动该发光材料在各前沿领域中发挥更大价值。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] ZHANG Y H, WU G H. Quantum dot materials and optoelectronic devices [J]. *Nanomaterials*, 2025, 15, 1812.
- [ 2 ] WU P, YAN X P. Doped quantum dots for chemo/biosensing and bioimaging [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 5489.
- [ 3 ] RAFIQ K, SADIA I, ABID M Z, *et al.* Scientific insights into the quantum dots (QDs)-based electrochemical sensors for state-of-the-art applications [J]. *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2024, 10, 7268-7313.
- [ 4 ] LU X X, PENG S H, LI R, *et al.* Engineering CdS QDs/ $\text{WO}_3$  nanosheet S-scheme heterojunctions for efficient photocatalytic  $\text{C}_2\text{H}_4$  removal in fresh produce preservation [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2025, 379:134833.
- [ 5 ] HAN X K, CHEN L Y, LIU R H, *et al.* Nanoengineering Z-scheme heterostructures in CdS quantum dot-decorated holmium-based metal-organic frameworks: photothermal catalytic reduction of hexavalent chromium in contaminated waters [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2025, 8, 12189-12201.
- [ 6 ] LI X R, WANG J G, MEN Y, *et al.*  $\text{TiO}_2$  mesocrystal with exposed (001) facets and CdS quantum dots as an active visible photocatalyst for selective oxidation reactions [J]. *Appl. Catal. B Environ.*, 2016, 187:115-21.
- [ 7 ] LIANG Q, ZHANG C J, XU S, *et al.* In situ growth of CdS quantum dots on phosphorus-doped carbon nitride hollow tubes as active 0D/1D heterostructures for photocatalytic [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2020, 577:1-11.
- [ 8 ] XING X N, ZHANG Q, HUANG Z, *et al.* Strain driven spectral broadening of Pb ion exchanged CdS nanowires [J]. *Small*, 2016, 12(7), 874-881.
- [ 9 ] ZHANG Y L, PHAM X M, KEATING T, *et al.* Highly efficient inverted light-emitting diodes based on vertically aligned CdSe/CdS nanorod layers fabricated by electrophoretic deposition [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2024, 16, 10459-10467.
- [ 10 ] LI P, CHEN X X, WU G J, *et al.* Ascorbic acid sensor based on CdS QDs@PDA fluorescence resonance energy transfer. [J]. *Molecules.*, 2022, 27(7), 2097.
- [ 11 ] STAVITSKAYA A, GLOTOV A, POURESMAEIL F, *et al.* CdS quantum dots in hierarchical mesoporous silica templated on clay nanotubes: implications for photocatalytic hydrogen production [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2022, 5, 605-614.
- [ 12 ] GUO Y F, XIN C H, DAI L J, *et al.* Layered and porous (Al,C)- $\text{Ta}_2\text{O}_5$  mesocrystals supported CdS quantum dots for

- high-efficiency photodegradation of organic contaminants [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2022, 284:120297.
- [ 13 ] SONG Y, LI N J, CHEN D Y, *et al.* 3D ordered MoP inverse opals deposited with CdS quantum dots for enhanced visible light photocatalytic activity [J]. *Appl. Catal. B Environ.*, 2018, 238:255-62.
- [ 14 ] RUMPOREE S, BOONTA W, WATWIANGKHAM A, *et al.* Boosting dual photocatalytic activity of hydrogen production and selective coupling of benzyl alcohol using assembled poly(ionic liquid)s and CdS quantum dots [J]. *ChemSusChem*, 2025, 18, e20240232.
- [ 15 ] PU C D, PENG X G. To battle surface traps on CdSe/CdS core/shell nanocrystals: shell isolation versus surface treatment [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 8134-8142.
- [ 16 ] Ishizumi A, Kanemitsu Y. Luminescence spectra and dynamics of Mn-doped CdS core/shell Nanocrystals [J]. *Adv. Mater.*, 2006, 18, 1083-1085.
- [ 17 ] DAVIS A H, HOFMAN E, CHEN K, *et al.* Exciton energy shifts and tunable dopant emission in manganese-doped two-dimensional CdS/ZnS core/shell nanoplatelets [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31, 2516-2523.
- [ 18 ] ZUO T S, SUN Z P, ZHAO Y L, *et al.* The big red shift of photoluminescence of Mn dopants in strained CdS: a case study of Mn-doped MnS-CdS heteronanostructures [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 6618-6619.
- [ 19 ] YADAV A N, KUMAR P, SINGH K. Femtosecond photoluminescence up-conversion spectroscopy in Cu doped CdS quantum dots [J]. *Mater. Lett.*, 2021, 297, 129925.
- [ 20 ] DAS S, RANA G, ALI F, *et al.* Single particle level dynamics of photoactivation and suppression of Auger recombination in aqueous Cu-doped CdS quantum dots [J]. *Nanoscale.*, 2023, 15, 4469-4476.
- [ 21 ] CHOI D, PYO J Y, JANG D J. Impurity location-dependent relaxation dynamics of Cu: CdS quantum dots [J]. *Nanoscale Res. Lett.*, 2017, 12(1):49.
- [ 22 ] YIN Z Z, LAI Y D, DONG G K, *et al.* Photoluminescence properties of Cu-doped CdS/ZnS core-shell quantum dots [J]. *J. Lumin.*, 2025, 286:121435.
- [ 23 ] YADAV A N, SINGH A K, CHAUHAN D, *et al.* Evaluation of dopant energy and Stokes shift in Cu-doped CdS quantum dots via spectro-electrochemical probing [J]. *New J. Chem.*, 2020, 44, 13529-13533.
- [ 24 ] DI Q M, GUI N, WEI W, *et al.* Tunable and orange to near-infrared doped photoluminescence of Ag-doped II-VI QDs [J]. *Inorg. Chem.*, 2025, 64, 4592-4602.
- [ 25 ] HU L, XU T N, ZHU H X, *et al.* Luminescence change of CdS and CdSe quantum dots on a Ag film [J]. *ACS Omega.*, 2019, 4, 14193-14201.
- [ 26 ] KALSI T, SAKTHIVEL P, GODARA S K, *et al.* Depreciative behavior of nanotwinning towards emission in Ag doped CdS QDs [J]. *Opt. Quantum Electron.*, 2023, 55(11):996.
- [ 27 ] MAITY P, KUMAR S, KUMAR R, *et al.* Role of cobalt doping in CdS quantum dots for potential application in thin film optoelectronic devices [J]. *J. Phys. Chem. C.*, 2021, 125, 2074-2088.
- [ 28 ] THAMBIDURAI M, MUTHUKUMARASAMY N, AGILAN S, *et al.* Studies on optical absorption and structural properties of Fe doped CdS quantum dots [J]. *Solid State Sci.*, 2010, 12(9):1554-9.
- [ 29 ] 武晓杰, 张吉英, 张振中, 等. Fe掺杂对CdS光学特性的影响 [J]. *发光学报*, 2008, 29(1): 144-148  
WU X J, ZHANG J Y, ZHANG Z Z, *et al.* Fe doping effects on optical properties of CdS [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2008, 29(1):144-148. (in Chinese)
- [ 30 ] HOU X Q, QIN H Y, PENG X G, *et al.* Enhancing dielectric screening for Auger suppression in CdSe/CdS quantum dots by epitaxial growth of ZnS shell [J]. *Nano Lett.* 2021, 21(9), 3871-3878.
- [ 31 ] LI J J, WANG A, GUO W Z, *et al.* Large-scale synthesis of nearly monodisperse CdSe/CdS core/shell nanocrystals using air-stable reagents via successive ion layer adsorption and reaction [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 12567-12575.
- [ 32 ] NAN W N, NIU Y, QIN H Y, *et al.* Crystal structure control of zinc-blende CdSe/CdS core/shell nanocrystals: synthesis and structure-dependent optical properties [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 19685-19693.
- [ 33 ] RASHID M H, KOEL A, RANG T, *et al.* Optical dynamics of copper-doped cadmium sulfide (CdS) and zinc sulfide (ZnS) quantum-dots core/shell Nanocrystals [J]. *Nanomaterials.*, 2022, 12, 2277.
- [ 34 ] GUO W Z, LI J J, WANG Y A, *et al.* Luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals in dendron boxes: superior chemical, photochemical and thermal stability [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 3901-3909.
- [ 35 ] 唐爱伟, 滕枫, 高银浩, 等. 单核/双壳结构CdSe/CdS/ZnS纳米晶的合成与发光性质 [J]. *发光学报*, 2006, 27(2): 234-238.

- TANG A W, TENG F, GAO Y H, *et al.* Synthesis and luminescent properties of core/shell/shell structural CdSe/CdS/ZnS nanocrystals [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2006, 27(2):234-238. (in Chinese)
- [ 36 ] KHODAM F, AMANI-GHADIM A R, ABER SOHEIL. Mg nanoparticles core-CdS QDs shell heterostructures with ZnS passivation layer for efficient quantum dot sensitized solar cell [J]. *Electrochim. Acta.*, 2019, 308:25-34.
- [ 37 ] XU R L, LIAO C, XU Y Q, *et al.* Bright type-II photoluminescence from Mn-doped CdS/ZnSe/ZnS quantum dots with Mn<sup>2+</sup> ions as exciton couplers [J]. *Nanoscale.*, 2017, 9, 18281.
- [ 38 ] HOFMAN E, ROBINSON R J, LI Z J, *et al.* Controlled dopant migration in CdS/ZnS core/shell quantum dots [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139, 8878-8885.
- [ 39 ] CHU C, HOFMAN E, GAO C P, *et al.* Inserting an “atomic trap” for directional dopant migration in core/multi-shell quantum dots [J]. *Chem. Sci.*, 2023, 14, 14115-14123.
- [ 40 ] VINH N D, TAN P M, DO P V, *et al.* Effect of dopant concentration and the role of ZnS shell on optical properties of Sm<sup>3+</sup> doped CdS quantum dots [J]. *RSC Adv.*, 2021, 11, 7961.
- [ 41 ] XU K, HEO J, CHUNG W J. CdS quantum dots in glass: “modification of photoluminescence by silver doping” [J]. *Int. J. Appl. Glass Sci.*, 2011, 2(3):157-61.
- [ 42 ] 徐冀健, 曲丹, 安丽, 等. 红光/近红外发射碳点制备、光学调控与应用 [J]. *发光学报*, 2021, 42(12):1837-1851.  
XU J J, DAN Q, AN L, *et al.* Preparation, Optical control and application of red/near infrared emitting carbon dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(12):1837-1851. (in Chinese)
- [ 43 ] 陈劲良, 曲丹, 赵雯辛, 等. 长波长发射碳点合成、调控及应用研究进展 [J]. *发光学报*, 2024, 45(04):534-556.  
CHEN J L, QU D, ZHAO W X, *et al.* Research progress on synthesis, regulation and applications of long-wavelength emission carbon dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2024, 45(04):534-556. (in Chinese)
- [ 44 ] DING Y, LIU J, ZHU Y, *et al.* Free inert gas protection, low temperature, non-injection synthesis of CdS and doped quantum dots for efficient white light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C.*, 2017, 5, 3276-3282.
- [ 45 ] 安娜, 卢睿, 马昊玥, 等. CdSe/CdS 核壳量子点复合材料合成及其在白光发光二极管中的应用 [J]. *发光学报*, 2017, 38(8):1003-1009.  
AN N, LU R, MA H Y, *et al.* Synthesis of CdSe/CdS Core/shell quantum dots luminescent microspheres and their application for WLEDs [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2017, 38(8):1003-1009. (in Chinese)
- [ 46 ] CHEN Z, LI Y G, WU L X. Efficient red luminescence in Eu<sup>3+</sup> doped CdSe/CdS all-inorganic quantum dots shows great potential for wLEDs [J]. *Nanoscale Adv.*, 2023, 5, 1397 - 1404.
- [ 47 ] MAO C L, JU C E, WANG H W, *et al.* Dual vacancy defect-enhanced FJU-200/CdS heterojunction for ultrasensitive photoelectrochemical detection of CA19-9: Mechanism and performance study [J]. *Chem. Eng. J.*, 2025, 505:159934.
- [ 48 ] SHILOVA S V, SAGDEEV D O, MIRGALEEV G M, *et al.* Novel nanosensors represented by CdS/ZnS quantum dots doped with manganese (II) Ions for detection of vancomycin [J]. *Phys. Scr.*, 2025, 100(3):035906.
- [ 49 ] LI C Y, LI J Z, J L, *et al.* Real-time fluorescent detection of food spoilage with doped quantum dots-anchored hydrogel sensor [J]. *Nano Res.*, 2024, 17(12): 10467-75.
- [ 50 ] ZHANG Y, GAO L H, QI M Y, *et al.* Cooperative photoredox coupling of CO<sub>2</sub> reduction with thiols oxidation by hybrid CdSe/CdS semiconductor quantum dots [J]. *Appl. Catal. B Environ.*, 2025, 367:125118.
- [ 51 ] JI P Z, LI R, XIA X H, *et al.* Engineering heterojunction interfacial chemical bonds to adjust electron flow direction for efficient photocatalytic H<sub>2</sub> production [J]. *Appl. Catal. B Environ.*, 2025, 379:125693.
- [ 52 ] MENG J Y, ZHANG J H, HUANG Y M, *et al.* Superior bridging effect of Pt NPs in all-solid-state Z-scheme CdS QDs/NaTaO<sub>3</sub> microcube heterojunction for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Chem. Eng. J.*, 2025, 525:170413.
- [ 53 ] GAO Y, ZHU R, HAN T T, *et al.* Photo-driven valorization of lactate in human sweat for controllable production of fuels and value-added chemicals [J]. *Chem. Eng. J.*, 2025, 525:170800.
- [ 54 ] XIANG X L, CHENG B, ZHU B C, *et al.* High-entropy alloy nanocrystals boosting photocatalytic hydrogen evolution coupled with selective oxidation of cinnamyl alcohol [J]. *Chin. J. Catal.*, 2025, 68:326-35.
- [ 55 ] 张震, 曲丹, 安丽, 等. 荧光碳点的制备、发光机理及应用 [J]. *发光学报*, 2021, 42(8):1125-1140.  
ZHANG Z, QU D, AN L, *et al.* Preparation, luminescence mechanism and application of fluorescent carbon dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(8):1125-1140. (in Chinese)
- [ 56 ] ZOLLO A, GOTTUSO A, PARRINO F, *et al.* Singlet oxygen drives photochemistry in carbon dots - TiO<sub>2</sub> composites un-

- der visible light [J]. *CARBON*, 2026, 252:121406.
- [ 57 ] Fdez-Sanroman A, Otero-Romero D, PAZOS M, *et al.* Thin-film photoreactor with hydrogel-immobilized carbon dot-functionalized graphitic carbon nitride for pollutant degradation [J]. *Chem. Eng. J.*, 2026, 531:173901.
- [ 58 ] OUYANG L F, WU H, ZHOU Z H, *et al.* Tuning exciton - phonon coupling by isotope engineering: regulated charge carrier evolution in carbon nitride photocatalysts [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2026, 65, e7690318.
- [ 59 ] CAI W, BAO X L, ZHONG Q, *et al.* Acid sites and suitable inner-sphere electron transfer kinetics in FAU zeolites speed up the nitrogen reduction reaction rate of V, S-doped carbon dots [J]. *Chem. Eng. J.*, 2025, 525:169756.
- [ 60 ] LIU J L, LIU Z H, LU P, *et al.* Lewis acid-base dual sites enabled by Mg<sup>2+</sup> doping in CdS quantum dots for selective photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to CH<sub>4</sub> [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2026, 36, e09666.
- [ 61 ] ZEKARIAS B L, GONZALEZ L P A, LUCA O A D, *et al.* Engineering Mn<sup>2+</sup>-doped CdS/ZnS quantum dot surfaces to control Auger upconversion Photocatalysis [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2026, 148, 6798-6804.
- [ 62 ] GARCIA-PEDRAZA K E, AYALA J R, WIJETHUNGA U, *et al.* Heterostructures of Ni(II)-doped CdS quantum dots and β-Pb<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanowires: enhanced charge separation and redox photocatalysis via doping of QDs [J]. *Nano Res.*, 2024, 17(12):10279-91.
- [ 63 ] LIU S Q, GUO Z Y, YANG Y, *et al.* Cobalt-doped CdS quantum dots enhanced photoelectroreduction of CO<sub>2</sub> to formic acid with high selectivity [J]. *Environ. Chem. Lett.*, 2024, 22(2):463-70.
- [ 64 ] WANG J, ZHANG C C, LIU H T, *et al.* Unraveling the synergy of dual heteroatom dopants in quantum dots for boosting photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction [J]. *J. Catal.*, 2025, 450:116294.
- [ 65 ] MALILE B, SODHI R, CHEN J I L. Mn(II)-doped CdS/ZnS core/shell quantum dot films photocatalyze reductive organic transformations with a boost in efficiency from enhanced Auger processes [J]. *J. Mater. Chem. A.*, 2022, 10, 25319-25328.
- [ 66 ] ZEKARIAS B L, GONZALEZ L P A, LUCA O A D, *et al.* Engineering Mn<sup>2+</sup>-Doped CdS/ZnS quantum dot surfaces to control Auger upconversion photocatalysis [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2026, 148, 6789-6804.
- [ 67 ] 杨书洪, 刘方海, 陈萍, 等. 面向量子点电致发光二极管的蓝光 InP 和 ZnSe 量子点研究现状 [J]. *液晶与显示*, 2023, 38(12):1631-1644.  
YANG S Q, LIU F H, CHEN P, *et al.* Research status of the blue InP and ZnSe quantum dots for electroluminescent quantum-dot light-emitting diodes [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2023, 38(12):1631-1644. (in Chinese)
- [ 68 ] 王璞, 蔡平, 张小文, 等. 环境友好型 InP 量子点的合成及其发光性能的研究进展 [J]. *液晶与显示*, 2021, 36(10):1341-1351.  
WANG P, CAI P, ZHANG X W, *et al.* Recent advances in synthesis and luminescent performance of environmental-friendly InP quantum dot [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2021, 36(10):1341-1351. (in Chinese)
- [ 69 ] 李倩, 卞阳阳, 陈斐, 等. 绿光 InP 基量子点发光性能提升策略: 表面钝化与配体工程 [J]. *液晶与显示*, 2026, 41(1):35-54.  
LI Q, BIAN Y Y, CHEN F, *et al.* Strategies for enhancing the luminescence performance of green-light InP-based quantum dots: surface passivation and ligand engineering [J] *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2026, 41(1):35-54. (in Chinese)
- [ 70 ] LI H, ZHANG J Y, WEN W, *et al.* Highly efficient light-emitting diodes via self-assembled InP quantum dots [J]. *Nat. Commun.*, 2025, 16(1), 4257.
- [ 71 ] 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, 854-859.
- [ 72 ] GUO N, HE K, LI H, *et al.* Electron confinement-enhanced green InP-based quantum dots for active-matrix LEDs displays [J]. *Nat Commun.*, 2026, 17(1), 3268.



薛燕科(2000-),男,湖北荆州人,硕士研究生,2019年于湖北大学获得学士学位,主要从事硫化镉量子点的光学性质的研究。

Email: 836950379@qq.com



曲丹(1988-),女,黑龙江安达人,博士研究生,2017年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事光功能纳米材料的研究。

Email: danqu@bjut.edu.cn