

文章编号: 1000-7032(2025)07-1151-09

壳层生长速率调控实现高效率蓝光量子点

沈昭泽¹, 黄 菲^{1*}, 李家伟¹, 余彬彬¹, 王俊峰¹, 宁甲甲², 田建军^{1*}

(1. 北京大学 新材料技术研究院, 北京 100083;

2. 吉林大学 物理学院, 吉林 长春 130015)

摘要: 量子点(QDs)具有高荧光量子产率(PLQY)、高色纯度和可溶液加工等优点, 广泛应用于发光显示领域, 但是实现高效率稳定蓝光QDs及其器件仍面临巨大挑战。为此, 本文以蓝光CdZnS/ZnS核壳结构QDs为研究对象, 以辛硫醇(OT)作为壳层生长的S前驱体, 通过控制OT的注入速率来调控壳层生长速率, 实现壳层的可控外延生长。通过透射电子显微镜、瞬态/稳态荧光光谱等手段, 系统研究了壳层生长速率对CdZnS/ZnS QDs的壳层质量及发光性能的影响。结果表明, 适度降低生长速率可以有效促进壳层的均匀生长, 实现98%的高PLQY和22 nm的窄半峰宽(FWHM)。然而, 过慢的生长速率则会导致壳层各向异性生长, 且伴随柯肯达尔效应, 产生大量晶格缺陷, 显著降低发光性能。本研究深化了对生长速率影响QDs壳层生长质量的认知。

关键词: CdZnS/ZnS量子点; 前驱体注入速率; 壳层生长动力学; 发光性能

中图分类号: O482.31 文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250037 CSTR: 32170.14.CJL.20250037

High-efficiency Blue Quantum Dots Achieved Through Shell Growth Rate Regulation

SHEN Zhaoze¹, HUANG Fei^{1*}, LI Jiawei¹, YU Binbin¹, WANG Junfeng¹, NING Jiajia², TIAN Jianjun^{1*}

(1. Institute for Advanced Materials Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. College of Physics, Jilin University, Changchun 130015, China)

* Corresponding Authors, E-mail: huangfei@ustb.edu.cn; tianjianjun@mater.ustb.edu.cn

Abstract: Quantum dots (QDs) exhibit high photoluminescence quantum yield (PLQY), high color purity, and solution processability, making them widely applied in the field of lighting and displays. However, achieving high-efficiency and stable blue QDs and their devices remains a significant challenge. In this work, CdZnS/ZnS core-shell structure blue QDs were investigated, with octanethiol (OT) as the sulfur precursor for shell growth. The shell growth rate was tuned by controlling the injection rate of OT, enabling controlled epitaxial growth. The impact of shell growth rate on shell quality and the photoluminescence performance of CdZnS/ZnS QDs was systematically analyzed through testing methods such as transmission electron microscopy and transient/steady-state fluorescence spectroscopy. The results show that moderately reducing the growth rate effectively promotes uniform shell growth, achieving a high PLQY of 98% and a narrow full width at half maximum (FWHM) of 22 nm. However, excessively slow growth rates result in anisotropic shell growth, accompanied by the Kirkendall effect, resulting in a large number of lattice defects that reduce the photoluminescence performance. This work deepens the understanding of how growth rate affects the quality of QDs shell growth.

Key words: CdZnS/ZnS quantum dots; precursor injection rate; shell growth dynamic; photoluminescence performance

收稿日期: 2025-02-21; 修订日期: 2025-03-12

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFE0210600); 国家自然科学基金(52272134, 52372132); 北京市自然科学基金(2232082); 广东省基础与应用基础研究基金(2022A151514007); 北京科技大学青年教师学科交叉研究项目(中央高校基本科研业务费专项资金(FRF-IDRY-23-033))

Supported by National Key Research and Development Program of China (2023YFE0210600); National Natural Science Foundation of China (52272134, 52372132); Beijing Natural Science Foundation (2232082); Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation (2022A151514007); Interdisciplinary Research Project for Young Teachers of USTB (Fundamental Research Funds for the Central Universities (FRF-IDRY-23-033))

1 引 言

量子点(QDs)具有发光波长可调、荧光量子产率(PLQY)高、色纯度高、优异的光学性能,在发光显示领域具有广阔的应用前景^[1-4]。近年来,通过合成及界面调控、器件结构优化、载流子注入平衡等方面的研究,红、绿 QDs 发光二极管(QLED)的外量子效率均已超过 30%,且其运行寿命已经达到产业化需求^[5-11]。尽管蓝色 QLED 的外量子效率(EQE)已超过 20%,但其运行稳定性差,在 1 000 cd/m² 下的最长 T_{95} 寿命仅为 227 h,严重限制了 QDs 发光显示技术的发展^[12-15]。开发高质量蓝光 QDs 是构建高效稳定蓝光 QLED 的关键,对 QDs 显示发展具有重要意义。通过 II~VI 族 Cd 基 QDs 和 Zn 基 QDs 合金化制备 CdZnS 和 CdZnSe QDs,是获得蓝光发射的有效途径^[16-19]。其中,CdZnS QDs 在可以保持高 PLQY 的同时拥有较窄的半峰宽,展现出高色纯度,是极具发展潜力的蓝光发射材料。

为了提高 CdZnS QDs 的发光性能和稳定性,通常制备核壳结构钝化表面缺陷、抑制激子泄露^[20-22]。而壳层的生长质量是影响核壳 QDs 发光性能的重要因素。为了提高壳层生长质量,研究人员对壳层生长动力学调控工艺进行了多方面的探究。Peng 等首次提出了连续离子层吸附和反应(SIALR)的壳层生长方法,该方法既可以避免前驱体浓度过高导致的自成核,又能确保壳层均匀生长并精确控制壳层厚度,获得接近单分散的 CdSe/CdS QDs^[23]。Bawendi 等在高温下缓慢连续注入反应活性较低的辛硫醇(OT)作为 S 前驱体,在 CdSe QDs 表面生长 CdS 壳,成功合成了尺寸均一的 CdSe/CdS QDs,有效抑制其发光闪烁,并展现出高 PLQY(97%)和窄 FWHM(20 nm)^[24]。以上两种壳层生长方法也是目前常用的方法。近年来,研究人员也发展了更为精确的壳层生长调控策略。Zhong 等提出了一种反应活性调控外延生长(RCEG)策略,成功合成了蓝光发射的大尺寸 ZnSe QDs,并实现 ZnS 壳层的无缺陷生长。针对大尺寸 ZnSe QDs 合成过程中出现的酰胺化副反应和沉淀问题,Zhong 等进一步提出了有机羧酸和金属氟化物协同作用的刻蚀策略,抑制了副反应导致的表面缺陷,有效提升了 ZnSe QDs 的 PLQY 至 91%^[25-27]。上述研究从壳层生长方法、前驱体活性和副反应等方面优化了核壳 QDs 的壳层生长,提高了其发光性能。此外,壳层生长速率对壳层可控外延生长也至关重要。Ji 等通过降低壳层前驱

体活性来降低壳层生长速率,进而控制壳层形态由平面状变为岛状,降低界面的应变能。Ji 等进一步提出了热力学控制的壳层生长模式,即慢速生长,较慢的生长速率可促进界面应力的充分释放,降低界面缺陷,提高 PLQY,这对核壳 QDs 的高质量合成具有指导意义^[28-29]。然而,目前普遍认为壳层生长速率越低,越有利于应力释放,减少界面缺陷。过慢的生长速率如何影响 QDs 的壳层生长质量和发光性能,目前尚未研究,因此,关于生长速率对壳层生长质量调控的认识仍需进一步深化。

本文以 CdZnS 蓝光 QDs 为研究对象,采用低反应活性 OT 作为壳层生长的 S 前驱体,通过精确调控 OT 的注入速率,深入探讨了壳层生长速率对核壳结构 QDs 壳层生长质量及其发光性能的影响。研究发现,适度降低生长速率可有效促进壳层的均匀生长,显著提高 QDs 的 PLQY 并降低 FWHM。本文揭示了壳层生长速率对 QDs 发光性能的重要影响。尤其在生长速率过慢时,壳层不均匀生长,无法实现有效表面钝化,加之柯肯达尔效应驱动产生大量缺陷,从而导致发光性能急剧下降。此外,本文还进一步探究了壳层厚度和保温时间对 QDs 发光性能的影响。经过优化,成功制备出高 PLQY(98%)、窄 FWHM(22 nm)的纯蓝光(463 nm)CdZnS/ZnS 核壳 QDs。

2 实 验

2.1 实验材料

氧化镉(CdO,阿拉丁,99.99%),醋酸锌(Zn(OAc)₂,粉末,阿拉丁,99.99%),硫粉(S,阿拉丁,99.99%),辛硫醇(OT,麦克林,98%),油酸(OA,Sigma-Aldrich,90%),1-十八烯(ODE,阿拉丁,90%),正己烷(C₆H₁₄,阿拉丁,≥98%),乙醇(C₂H₅OH,通广精细化工,99.5%),所有试剂直接使用,无需进一步纯化。

2.2 CdZnS/ZnS QDs 制备

2.2.1 前驱体制备

S 前驱体:将 9.6 mmol S 粉和 16 mL ODE 加入 100 mL 三颈烧瓶中,加热到 100 °C 抽真空 30 min,然后通入 N₂,加热至 150 °C 至 S 粉全部溶解,得到澄清透明的溶液,降温至 100 °C 备用。

2.2.2 量子点合成

将 0.3 mmol CdO、3 mmol Zn(OAc)₂、3 mL OA 和 7 mL ODE 加入 100 mL 三颈烧瓶中,其中过量的 Zn(OAc)₂ 可为后续壳层生长提供 Zn 源。在室

温下抽真空 10 min,然后充满 N_2 ,如此操作重复三次。进一步加热至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 抽真空 1 h,再次充满 N_2 ,以除去低沸点杂质和氧气。将溶液加热至 $308\text{ }^\circ\text{C}$,形成澄清透明溶液,抽取 0.48 mL ODE-S 快速注入到三颈烧瓶中,保温 12 min,形成 CdZnS 核心。再将溶液加热至 $310\text{ }^\circ\text{C}$,将 2.5 mmol OT 通过注射泵以一定速率注入到三颈烧瓶中,保温 3 h,然后冷却至室温终止反应,形成 CdZnS/ZnS QDs。

2.2.3 CdZnS/ZnS QDs 纯化

将获得的 CdZnS/ZnS QDs 分散在 5 mL 正己烷和 40 mL 乙醇的离心管中,使用高速离心机以 7 000 r/min 离心 5 min。将离心管取出,倒掉上清液,再加入 5 mL 正己烷和 40 mL 乙醇再次离心,该过程共重复三次。最终将 CdZnS/ZnS QDs 分散在 5 mL 正己烷中,用于后续测试表征。

2.3 CdZnS/ZnS QDs 表征

QDs 形貌采用 JEM 2100 透射电子显微镜观

察,紫外-可见吸收(UV-Vis)光谱使用 T10 CS 紫外-可见分光光度计检测,荧光发射(PL)光谱采用 F380 A 荧光分光光度计检测,PLQY 采用 FLS 920 积分球检测,元素分布及组成通过 JEOL JEM-F200 扫描透射电子显微镜-能量色散光谱(STEM-EDS)检测,瞬态荧光光谱利用 FLS 1000/FS 5 稳态瞬态荧光光谱仪检测,X 射线衍射图谱采用 d/max-RB X 射线衍射仪检测。

3 结果与讨论

为了研究 OT 的注入速率对 ZnS 壳层生长质量的影响,在注入等量 OT(2.5 mmol)的条件下,将 OT 的注入速率分别设置为 5 mL/h、2 mL/h、1 mL/h、0.5 mL/h 和 0.25 mL/h,通过高分辨透射电子显微镜(HRTEM)观察通过不同 OT 注入速率合成的 CdZnS/ZnS QDs 的形貌特征和结晶质量。如图 1(a)所示,CdZnS 核心呈单分散且均匀的球

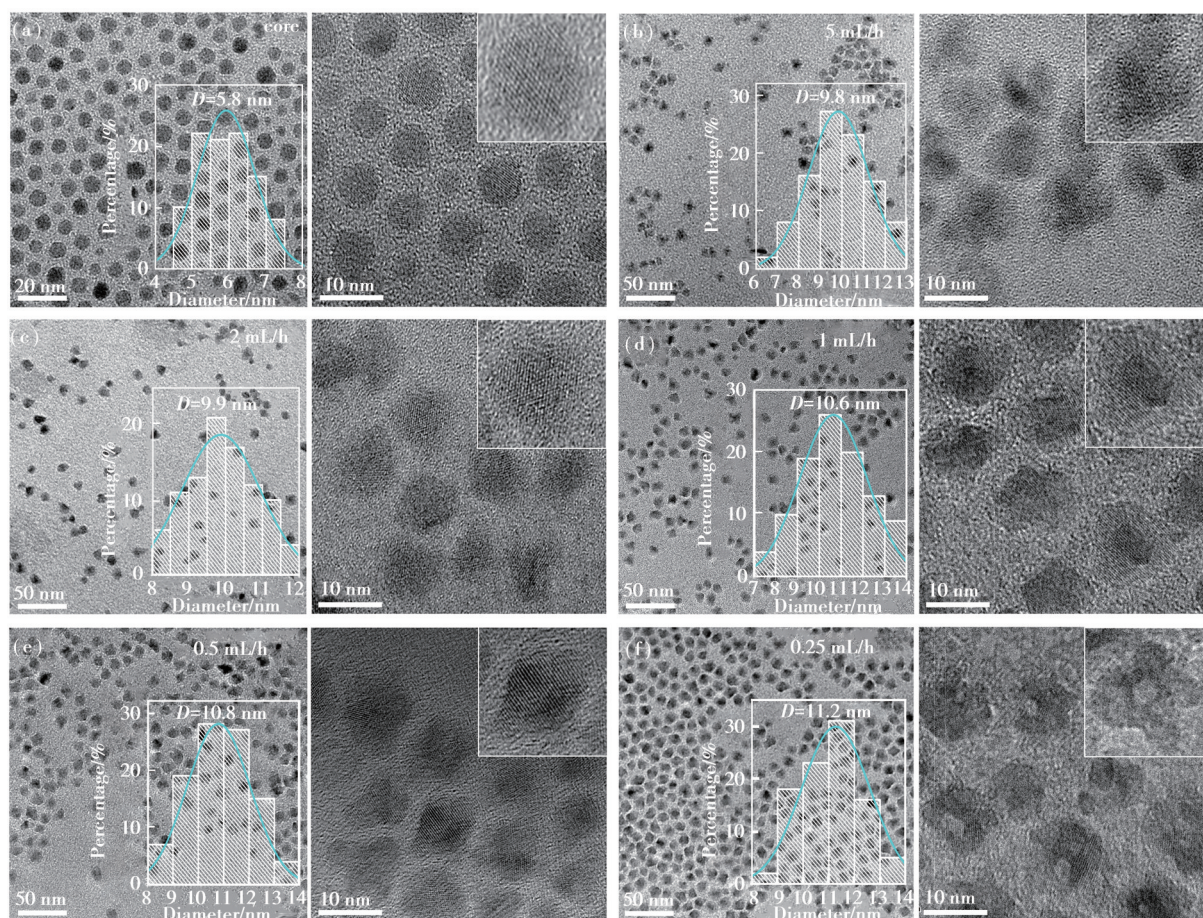


图1 (a)CdZnS 核心的 TEM 和 HRTEM 图;OT 的注入速率分别为(b)5 mL/h,(c)2 mL/h,(d)1 mL/h,(e)0.5 mL/h 和 (f)0.25 mL/h 合成的 CdZnS/ZnS QDs 的 TEM 和 HRTEM 图。插图分别为尺寸分布图与局部放大 HRTEM 图

Fig.1 (a) TEM and HRTEM images of CdZnS core. TEM and HRTEM images of CdZnS/ZnS QDs synthesized with injection rates of OT at (b) 5 mL/h, (c) 2 mL/h, (d) 1 mL/h, (e) 0.5 mL/h and (f) 0.25 mL/h. The inset images are size distribution and local magnified HRTEM images

形,平均粒径约为 5.8 nm。当 OT 以较快的速率 (5 mL/h) 注入时,如图 1(b)所示,QDs 变得不规则,失去均匀的球形,表明壳层出现各向异性生长,平均粒径约为 9.8 nm。当 OT 的注入速率降低至 2 mL/h 时,如图 1(c)所示,ZnS 壳层的包覆变得均匀,QDs 保持球形。这表明适度降低前驱体注入速率可促进壳层均匀生长,平均粒径约为 9.9 nm。然而,进一步降低 OT 的注入速率至 1 mL/h、0.5 mL/h,如图 1(d)、(e)所示,QDs 的形貌变得不规则。当 OT 的注入速率降低至 0.25 mL/h 时,如图 1(f)所示,由于 S 前驱体供应不足,壳层优先在高活性位点生长,导致 QDs 形貌高度不规则且包覆不均匀。此外,如图 1(f)所示,QDs 核心和壳层的衬度产生较大差别,出现类似中空现象。这一现象可归因于柯肯达尔效应,即在纳米晶的生长过程中,由于不同元素的扩散速率不同,导致在核心区域形成空位缺陷,进而发展成空心结构的现象^[30-31]。具体而言,因为 OT 的注入速率过慢,S 前驱体供应不足,QDs 表面难以形成

均匀包覆,易发生离子扩散,且 Cd^{2+} 的扩散速率大于 Zn^{2+} 。随着反应的进行,核心区域形成空位,这些空位不断累积,最终形成类似空心结构。

为了研究 CdZnS/ZnS QDs 的元素组成,对以 2 mL/h 和 0.25 mL/h 的 OT 注入速率合成的 CdZnS/ZnS QDs 进行了扫描透射电子显微镜-能量色散光谱 (STEM-EDS) 表征。如图 2(a)、(b) 的 STEM 照片所示,适当降低 OT 注入速率 (2 mL/h),壳层均匀生长,QDs 为规则的球形。在过慢的 OT 注入速率 (0.25 mL/h) 下,壳层呈现各向异性的不均匀生长。如图 2(c)、(d) 所示,两种 QDs 均由 Cd、Zn 和 S 三种元素组成,其中 Cd 元素含量低于 Zn 和 S 元素,且主要分布在 QDs 核心区域,而 Zn 和 S 元素则分布在整个 QDs 中,这也证明了 CdZnS/ZnS 核壳结构的形成。与以 2 mL/h 的 OT 注入速率合成的 QDs 相比,以 0.25 mL/h 的 OT 注入速率合成的 QDs 中 Cd 元素的占比降低,Zn 元素的占比增加,且 Cd 元素在 QDs 中的分布范围扩大。这表明,随着壳层生长速率的降低,发生了 Cd^{2+} 与

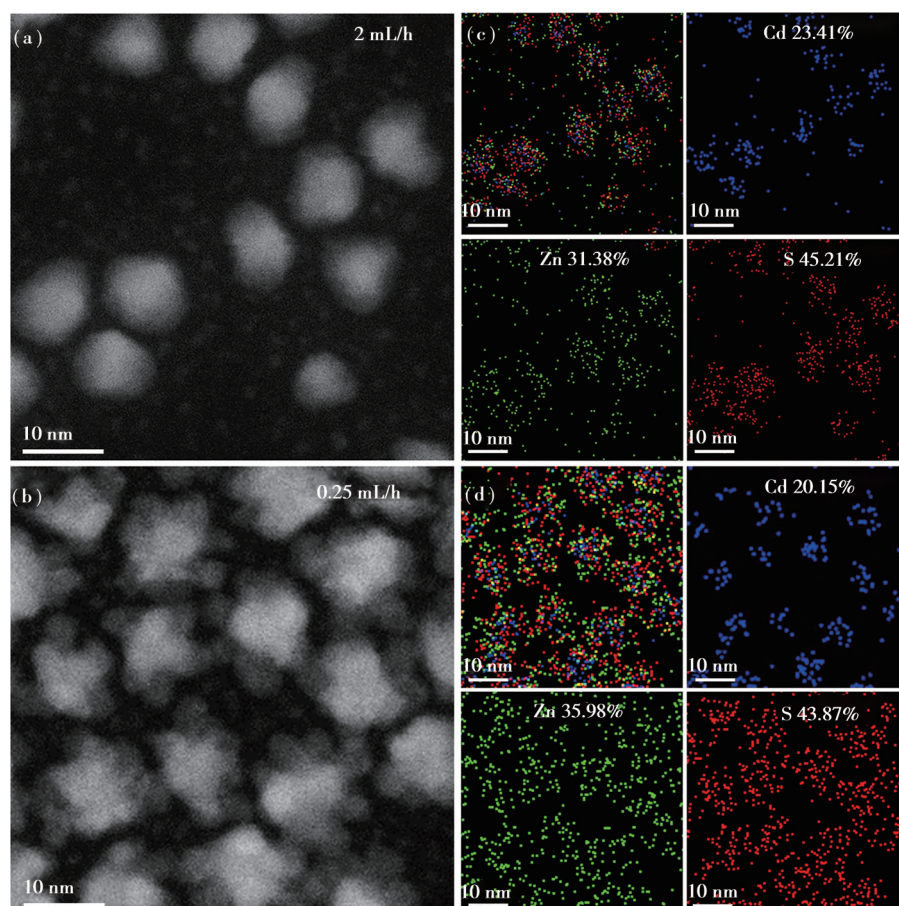


图 2 OT 的注入速率分别为 2 mL/h 和 0.25 mL/h 合成的 CdZnS/ZnS QDs 的 (a)~(b) STEM 照片及对应的 (c)~(d) EDS 图谱
Fig.2 (a)~(b) STEM images and the corresponding (c)~(d) EDS images of CdZnS/ZnS QDs synthesized with injection rates of OT at 2 mL/h and 0.25 mL/h, respectively

Zn^{2+} 之间的离子交换,部分 Cd^{2+} 扩散至壳层。

我们进一步研究了OT的注入速率对 CdZnS/ZnS QDs发光性能的影响。图3(a)、(b)展示了在不同OT注入速率下合成的 CdZnS/ZnS QDs的吸收光谱和荧光光谱(PL)的变化。图3(c)、(d)对比了不同OT注入速率下合成的 CdZnS/ZnS QDs的荧光发射峰位、FWHM和PLQY。当OT的注入速率为5 mL/h时,PL峰位于446 nm。随着OT的注入速率降低,PL峰发生红移。当注入速率分别为3.5 mL/h、2 mL/h和1 mL/h时,PL峰位分别红移至461 nm、463 nm和460 nm,三者差别不大。然而,当注入速率进一步降低至1 mL/h和0.25 mL/h时,PL峰红移至470 nm和472 nm。这是因为OT

的注入速率越低,壳层生长速率降低, Zn^{2+} 与 Cd^{2+} 发生了离子交换,部分 Cd^{2+} 扩散至壳层,导致壳层带隙变窄,激子波函数的离域程度增加,从而导致PL峰红移。QDs的FWHM也随着OT注入速率的变化表现出显著变化,当OT的注入速率为2 mL/h时,壳层生长均匀,能够有效钝化缺陷,FWHM达到最低值,仅为22 nm。然而,当OT的注入速率降低至0.5 mL/h时,FWHM显著增加至32 nm,这是由于OT注入速率过慢,活化的S原子供应不足,壳层难以均匀且致密地生长在QDs表面,导致ZnS壳层发生各向异性生长,难以有效钝化表面缺陷,且 Cd^{2+} 与 Zn^{2+} 之间发生离子交换,产生大量缺陷,从而使FWHM显著展宽。

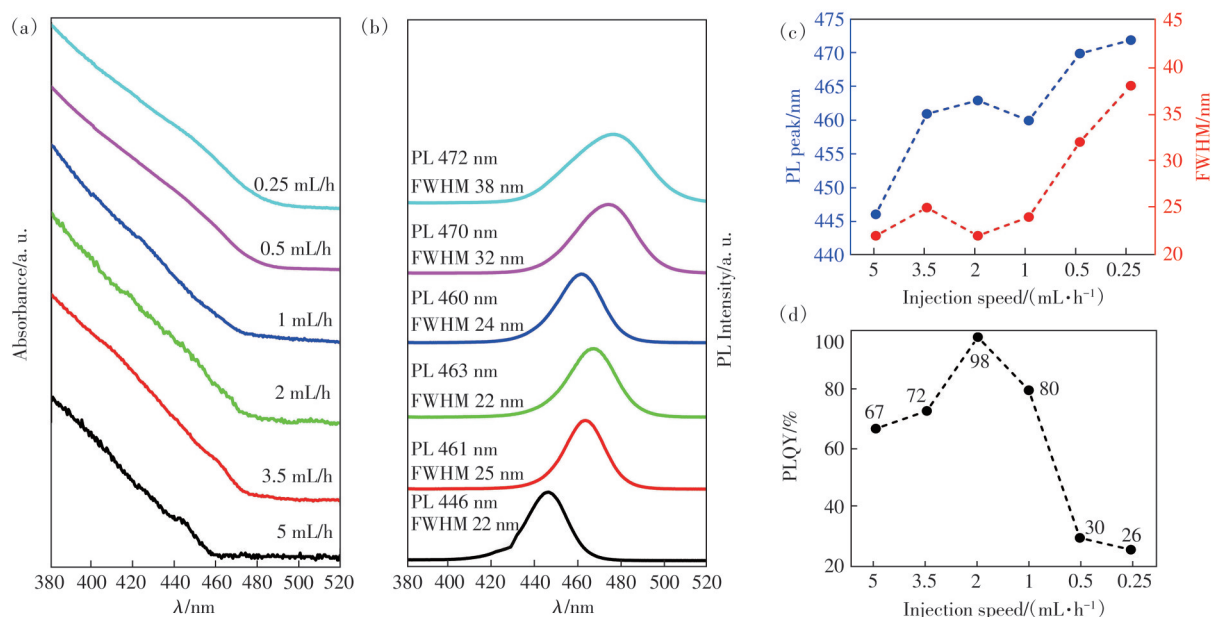


图3 OT的注入速率分别为5 mL/h、3.5 mL/h、2 mL/h、1 mL/h、0.5 mL/h和0.25 mL/h合成的 CdZnS/ZnS QDs的(a)吸收光谱、(b)发射光谱、(c)PL峰和FWHM、(d)PLQY

Fig.3 (a) Absorption spectra, (b) emission spectra, (c) PL peaks and FWHM, (d) PLQY of CdZnS/ZnS QDs synthesized with injection rates of OT at 5 mL/h, 3.5 mL/h, 2 mL/h, 1 mL/h, 0.5 mL/h, and 0.25 mL/h, respectively

随着OT的注入速率从5 mL/h逐步降低至0.25 mL/h, CdZnS/ZnS QDs的PLQY呈现先上升后下降的趋势。当OT的注入速率从5 mL/h逐步降低至3.5 mL/h和2 mL/h时,PLQY从67%逐渐增加至72%和98%,达到峰值。这是因为OT注入速率的降低使得ZnS壳层生长过程中核壳界面应力得以有效释放,促进ZnS壳层均匀生长,从而有效钝化了QDs表面缺陷。然而,当OT注入速率从2 mL/h逐渐降低至1 mL/h、0.5 mL/h和0.25 mL/h时,壳层生长变得不均匀,同时容易发生阳离子交换,产生缺陷,导致PLQY随着OT注入速率的降低

逐渐降低至80%、30%和25%。这表明,适度降低前驱体的注入速率有助于提高 CdZnS QDs的PLQY,但过慢的注入速率则不利于PLQY的提升。

壳层生长前驱体的注入速率并非越慢越好。如图4所示,前驱体注入后迅速转化为活性原子,这些原子吸附在QDs核心表面,并与表面阳离子结合。吸附在表面的活性原子经历可逆解吸,并扩散至QDs表面的最佳活性位点位置,实现无缺陷的各向同性外延生长。前驱体的反应活性是决定该过程反应动力学活化能的关键因素。由于OT的活性较低,前驱体的注入速率便成为壳层扩

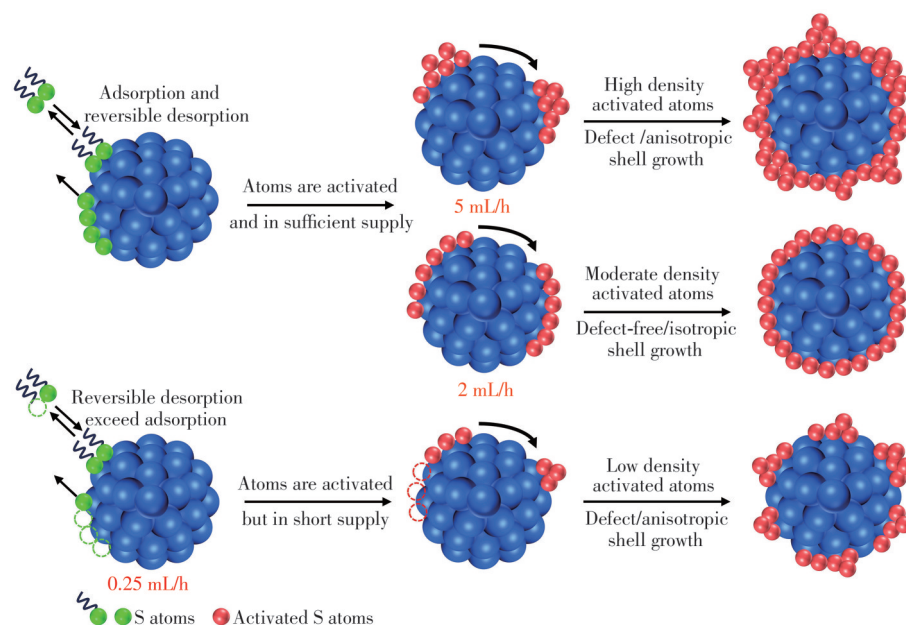


图4 OT的注入速率分别为5 mL/h、2 mL/h和0.25 mL/h合成CdZnS/ZnS QDs的ZnS壳层生长示意图

Fig.4 Schematic illustration of ZnS shell growth of CdZnS/ZnS QDs synthesized with injection rates of OT at 5 mL/h, 2 mL/h, and 0.25 mL/h, respectively

散生长反应动力学的主要因素^[32-33]。当OT的注入速率过快时,高密度的活化S原子吸附在CdZnS QDs表面,并在扩散过程中相互碰撞,导致ZnS壳层不稳定生长,发生各向异性生长,同时,生长过快应力难以有效释放,产生缺陷。适当降低OT的注入速率可以减缓前驱体转化为活性原子的速度,降低CdZnS QDs表面活化S原子的密度,实现ZnS壳层的均匀生长。然而,过慢的OT注入速率将导致活化S原子供应不足,并使其可逆解吸速率大于吸附速率,二者无法达到平衡,导致ZnS壳层的不均匀生长。此外,由于壳层生长过慢,在柯肯达尔效应的驱动下,CdZnS核心QDs内部产生空位缺陷,缺陷累积形成类似空心结构,导致发光性能急剧下降。

采用X射线衍射(XRD)技术对以不同OT注入速率(5 mL/h、2 mL/h和0.25 mL/h)合成的CdZnS/ZnS QDs的结构进行了表征。如图5所示,ZnS和CdS的标准XRD图谱分别标注于图的顶部和底部。由于CdZnS核心中Cd元素的含量高于Zn,其XRD图谱与标准CdS图谱更为相似。在不同OT注入速率(5 mL/h、2 mL/h和0.25 mL/h)下生长的CdZnS/ZnS QDs,其衍射峰均向ZnS峰位偏移,这表明ZnS壳层成功外延生长。通过0.25 mL/h的OT注入速率生长的CdZnS/ZnS样品的XRD衍射峰较弱,表明该样品的结晶性较差,且存在大量

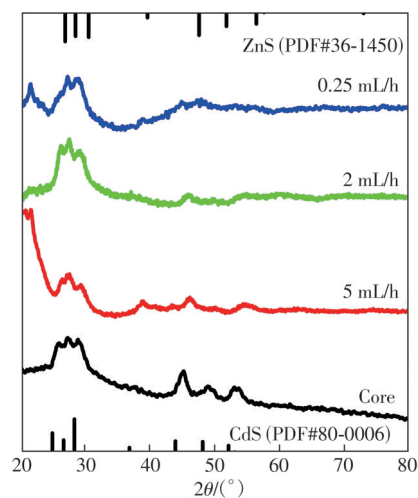


图5 CdZnS核心及OT的注入速率分别为5 mL/h、2 mL/h和0.25 mL/h合成的CdZnS/ZnS QDs的XRD图谱

Fig.5 XRD patterns of CdZnS core and CdZnS/ZnS QDs synthesized with injection rates of OT at 5 mL/h, 2 mL/h, and 0.25 mL/h, respectively

缺陷。

本文进一步探究了壳层厚度和保温时间对CdZnS/ZnS QDs发光性能的影响。在2 mL/h的最优OT注入速率下,通过调节OT的注入量来调控壳层厚度,分别设定OT的注入量为1.2 mmol、1.5 mmol、2.0 mmol、2.5 mmol和3.0 mmol。研究发现,如图6(a)、(b)所示,随着壳层厚度的增加,CdZnS/ZnS QDs的PLQY呈现先上升后下

降的趋势。当 OT 的注入量达到 2.5 mmol 时, PLQY 达到峰值, 约为 98%。随着 ZnS 壳层的生长及厚度的增加, QDs 核心表面的缺陷得到有效钝化, PLQY 逐步提高。然而, 由于 QDs 核心与壳层材料之间的晶格失配, 当 ZnS 壳层过厚时, 核壳界面处的应力超过临界值, 过大的应力会导致缺陷的形成。另一方面, 随着壳层厚度的增加, QDs 的尺寸增大, 表面能降低, 前驱体更倾向于在表面能较高的位置生长, 这可能导致各向异性生长并伴随缺陷的产生。

壳层的生长需要保持充足的时间使其进一步熟化。在 OT 注入速率为 2 mL/h、注入量为 2.5 mmol 的条件下, 在 OT 注入完毕后对比了保温时间分别为 1 h、2 h 和 3 h 的吸收光谱、荧光光谱和 PLQY。研究发现, 如图 6(c) 所示, 随着保温时间的延长, CdZnS/ZnS QDs 的 PL 峰位和 FWHM 基本不变, 而 PLQY 逐渐提高, 当保温时间为 3 h 时, PLQY 达到峰值(98%)。这归因于 OT 的低反应活性, 需要充分的时间促进壳层晶体生长与熟化。

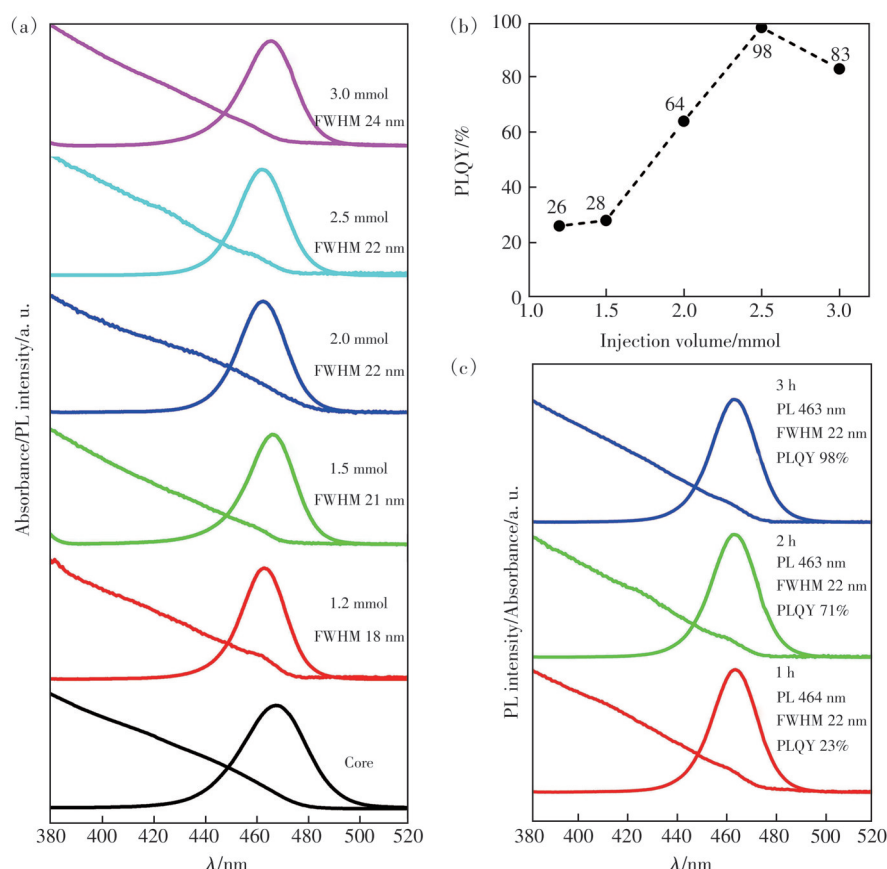


图6 OT注入量分别为1.2 mmol、1.5 mmol、2.0 mmol、2.5 mmol和3.0 mmol合成的CdZnS/ZnS QDs的(a)吸收光谱和发射光谱,(b)PLQY;(c)310 °C下保温时间分别为1 h、2 h和3 h合成的CdZnS/ZnS QDs的吸收光谱、发射光谱及PLQY

Fig.6 (a) Absorption and emission spectra, and (b) PLQY of CdZnS/ZnS QDs synthesized with injection amounts of OT with 1.2 mmol, 1.5 mmol, 2.0 mmol, 2.5 mmol, and 3.0 mmol, respectively. (c) Absorption and emission spectra, and PLQY of CdZnS/ZnS QDs synthesized with holding time of 1 h, 2 h, and 3 h at 310 °C, respectively

4 结 论

CdZnS/ZnS QDs 是一种重要的蓝光发射材料,在其核壳结构 QDs 的合成中,壳层的生长速率直接关系到 QDs 的生长质量和光学性能。然而,生长速率并非越慢越好。本文采用 OT 作为 ZnS 壳层生长的 S 源,通过调节 OT 的注入速率来控制

壳层生长速率,借助透射电子显微镜和荧光光谱等技术,系统地研究了壳层生长速率对蓝光 CdZnS/ZnS QDs 的壳层生长质量和发光性能的影响。结果表明,适度降低 OT 的注入速率有助于核壳界面处应力的有效释放,从而促进 ZnS 壳层均匀生长,使表面缺陷得到有效钝化,显著提升发光

性能。当 OT 注入速率为 2 mL/h 时,能够实现高 PLQY(98%)和窄 FWHM(22 nm)。然而,当 OT 注入速率过慢(0.25 mL/h)时,由于前驱体供应不足,ZnS 壳层生长变得不规则,且伴随柯肯达尔效应,难以有效钝化表面,产生大量缺陷,显著降低 PLQY。本文加深了对核壳结构 QDs 壳层生长速

率如何影响壳层质量的认识,为合成高质量的蓝光核壳 QDs 提供了理论依据。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250037>

参 考 文 献:

- [1] 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.
- [2] HE S, WANG L, ZHANG X, *et al.* Trap-enabled long exciton lifetime in low-toxicity quantum dots for enhanced photochemistry [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2025, 64(19): e202423960.
- [3] 关小雅, 王洪哲, 申怀彬, 等. 面向显示应用的量子点发光器件研究进展 [J]. 液晶与显示, 2021, 36(1): 176-186.
GUAN X Y, WANG H Z, SHEN H B, *et al.* Research progress of quantum dot light-emitting devices for display application [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2021, 36(1): 176-186. (in Chinese)
- [4] 尹勇明, 孟鸿. 量子点、钙钛矿色转换全彩显示应用研究进展 [J]. 发光学报, 2021, 42(4): 419-447.
YIN Y M, MENG H. Progress of quantum dots and perovskite as color conversion materials for full-color display [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(4): 419-447. (in Chinese)
- [5] 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.
- [6] SHEN H B, GAO Q, ZHANG Y B, *et al.* Visible quantum dot light-emitting diodes with simultaneous high brightness and efficiency [J]. *Nat. Photonics*, 2019, 13(3): 192-197.
- [7] XU H Y, SONG J J, ZHOU P H, *et al.* Dipole-dipole-interaction-assisted self-assembly of quantum dots for highly efficient light-emitting diodes [J]. *Nat. Photonics*, 2024, 18(2): 186-191.
- [8] 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. Photonics*, 2022, 16(7): 505-511.
- [9] 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.
- [10] 吕玫, 张丽, 张彦, 等. 量子点发光二极管稳定性提高策略 [J]. 中国光学, 2021, 14(1): 117-134.
LV M, ZHANG L, ZHANG Y, *et al.* Strategies for improving the stability of quantum dots light-emitting diodes [J]. *Chin. Opt.*, 2021, 14(1): 117-134. (in Chinese)
- [11] 黄启章, 孙思琦, 刘铭泽, 等. 面向显示应用的胶体量子点电致发光二极管: 进展与挑战 [J]. 发光学报, 2023, 44(5): 739-758.
HUANG Q Z, SUN S Q, LIU M Z, *et al.* Colloidal quantum dot electroluminescent diodes for display applications: progress and challenges [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(5): 739-758. (in Chinese)
- [12] 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]. *Adv. Sci.*, 2022, 9(15): 2104488.
- [13] 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.
- [14] 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(1): 783.
- [15] 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]. *Nat. Commun.*, 2023, 14(1): 284.
- [16] LEE K H, LEE J H, SONG W S, *et al.* Highly efficient, color-pure, color-stable blue quantum dot light-emitting devices [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(8): 7295-7302.
- [17] LIN Q L, WANG L, LI Z H, *et al.* Nonblinking quantum-dot-based blue light-emitting diodes with high efficiency and a balanced charge-injection process [J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(3): 939-946.

- [18] WANG O Y, WANG L, LI Z H, *et al.* High-efficiency, deep blue ZnCdS/Cd_xZn_{1-x}S/ZnS quantum-dot-light-emitting devices with an EQE exceeding 18% [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(12): 5650-5657.
- [19] ZHU Y K, LU X Y, QIU J J, *et al.* High-performance green and blue light-emitting diodes enabled by CdZnSe/ZnS core/shell colloidal quantum wells [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 37(6): e2414631.
- [20] XIE R G, KOLB U, LI J X, *et al.* Synthesis and characterization of highly luminescent CdSe-core CdS/Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/ZnS multishell nanocrystals [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127(20): 7480-7488.
- [21] PENG X G, SCHLAMP M C, KADAVANICH A V, *et al.* Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119(30): 7019-7029.
- [22] WANG A Q, SHEN H B, ZANG S P, *et al.* Bright, efficient, and color-stable violet ZnSe-based quantum dot light-emitting diodes [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(7): 2951-2959.
- [23] LI J J, WANG Y 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(41): 12567-12575.
- [24] CHEN O, ZHAO J, CHAUHAN V P, *et al.* Compact high-quality CdSe-CdS core-shell nanocrystals with narrow emission linewidths and suppressed blinking [J]. *Nat. Mater.*, 2013, 12(5): 445-451.
- [25] 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(3): 296-304.
- [26] LONG Z W, YANG G L, SHAO R W, *et al.* The strain effects and interfacial defects of large ZnSe/ZnS core/shell nanocrystals [J]. *Small*, 2024, 20(4): 2306602.
- [27] HE J H, WANG C H, LIU M R, *et al.* Overcoming side reaction effects in the colloidal synthesis of ZnSe/ZnS core/shell quantum dots with an etching strategy [J]. *Nano Res.*, 2024, 17(8): 7020-7026.
- [28] JI B T, PANFIL Y E, WAISKOPF N, *et al.* Strain-controlled shell morphology on quantum rods [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1): 2.
- [29] JI B T, 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.
- [30] YIN Y D, RIOUX R M, ERDONMEZ C K, *et al.* Formation of hollow nanocrystals through the nanoscale Kirkendall effect [J]. *Science*, 2004, 304(5671): 711-714.
- [31] CABOT A, IBÁÑEZ M, GUARDIA P, *et al.* Reaction regimes on the synthesis of hollow particles by the Kirkendall effect [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(32): 11326-11328.
- [32] FRENETTE L C, KRAUSS T D. Uncovering active precursors in colloidal quantum dot synthesis [J]. *Nat. Commun.*, 2017, 8(1): 2082.
- [33] PARK J, JAYARAMAN A, SCHRADER A W, *et al.* Controllable modulation of precursor reactivity using chemical additives for systematic synthesis of high-quality quantum dots [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 5748.



沈昭泽(2001-),男,河北石家庄人,硕士研究生,2023年于北华航天工业学院获得学士学位,主要从事胶体量子点的合成及其发光应用研究。
E-mail: M202321577@xs.ustb.edu.cn



田建军(1977-),男,河北任丘人,博士,教授,2007年于北京科技大学获得博士学位,主要从事新型光电材料与器件研究。
E-mail: tianjianjun@mater.ustb.edu.cn



黄菲(1991-),女,山东临沂人,博士,副教授,2017年于东华大学获得博士学位,主要从事半导体量子点的化学合成及其光电应用研究。
E-mail: huangfei@ustb.edu.cn