

文章编号:1007-2780(2026)01-0103-17

量子点环境稳定性研究进展

周健海*, 张振星*, 李子恒, 何 洋, 何明明, 白 俊, 胡保忠, 吴洪剑, 蔡祥周
(纳晶科技股份有限公司 纳晶研究院, 浙江 杭州 310052)

摘要:量子点由于具备荧光量子产率高、吸收带宽、发射峰窄、光学稳定性好等优异光学性质,受到了工业界和学术界的广泛关注,并成为了新型显示领域的关键光电材料之一。但是在实际应用场景中,量子点在环境中的稳定性会不可避免地受到氧气、水、光、热等因素的影响。本文旨在为提升量子点的环境稳定性提供思路和建议。通过分析量子点的环境稳定性的潜在影响因素,明晰了光照和温度会加速水氧对量子点的刻蚀过程。随后我们分析了量子点系统与环境稳定性之间的关系,阐明了量子点系统内部各个因素的相互关联关系。为了实现量子点的环境稳定性,需要综合考虑整个量子点系统,包括量子点结构、量子点无机表面、有机配体以及与溶剂(介质)的表界面。在此基础上,我们以量子点膜和量子点扩散板为例,初步介绍了量子点在显示中的应用,明确了其实际的高温、低湿工况条件。

关键词:量子点;水;氧气;光氧化;稳定性

中图分类号:O482.31 文献标识码:A doi:10.37188/CJLCD.2025-0188 CSTR:32172.14.CJLCD.2025-0188

Research progress on environmental stability of quantum dots

ZHOU Jianhai*, ZHANG Zhenxing*, LI Ziheng, HE Yang, HE Mingming,
BAI Jun, HU Baozhong, WU Hongjian, CAI Xiangzhou

(Nanjing Research Institute, Nanjing Technology Corporation Ltd., Hangzhou 310052, China)

Abstract: Quantum dots (QDs) have captured the imagination of both industry and academia, owing to their extraordinary optical properties—high fluorescence quantum yield, broad absorption bandwidth, narrow emission peaks, and excellent optical stability. These remarkable traits have positioned QDs as a cornerstone of innovation in the realm of cutting-edge display technologies. However, their journey from laboratory promise to real-world application is not without challenges. In practical scenarios, the stability of QDs is inevitably impaired by environmental factors, such as oxygen, water, light, and heat. This review aims to address that challenge, offering a beacon of insight and a roadmap of strategies to bolster the environmental resilience of QDs. Through a detailed exploration of the factors influencing their stability, we outline a critical pathway: light and temperature act as accelerators, hastening the degradation processes driven by water and oxygen. Furthermore, we illuminate the intricate web of relationships within the QD system, revealing how its internal components are interlinked. Outstanding stability, we argue, demands a comprehensive approach—one that embraces the entirety of the QD framework, including QD structure, inorganic surface, organic ligands, and the corresponding interfaces with solvents (medium). To bring this

收稿日期:2025-09-11;修订日期:2025-11-05.

基金项目:国家重点研发计划(No.2022YFB3602800)

Supported by National Key Research and Development Program of China (No.2022YFB3602800)

*通信联系人, E-mail:zhoujianhai@nijingtech.com; zhangzhenxing@nijingtech.com

vision to life, we spotlight practical examples, such as QD films and diffusion plates, showcasing their transformative role in display technologies. We also define the real-world conditions they must endure, including high temperatures and low relative humidity, grounding our analysis in the realities of application. Far from a mere technical discourse, this review is an invitation—to researchers, innovators, and curious minds alike—to join in unlocking the full potential of QDs. By fortifying their environmental stability, we pave the way for a dazzling future in display technology, one where quantum dots shine brighter than ever before.

Key words: quantum dot; water; oxygen; photooxidation; stability

1 引言

近 30 年来,伴随着合成化学的发展,纳米技术以及纳米材料受到了人们的广泛关注。在所有的纳米材料中,溶液法制备的半导体纳米晶(量子点)因其独特的光学性质,如高荧光量子产率、宽吸收带、可调谐的窄发射峰、优异的光学稳定性等,在生物标记与成像^[1-2]、发光二极管^[3-5]、光伏^[6]、激光器^[7]、量子通讯^[8-9]、宽带探测器^[10]等领域得到广泛研究。尤其在显示领域中,相较于有机荧光分子和传统无机荧光粉体材料,量子点凭借更宽的色域、更高的色彩纯度和分辨率,赋能显示模组,实现了高刷新率与高立体感的画质提升^[11]。2023 年,诺贝尔化学奖授予了 Moungi G. Bawendi、Louis E. Brus 和 Alexei I. Ekimov,以表彰他们在“发现与合成量子点”方面所做出的革命性贡献。诺贝尔奖官方对获奖的意义有如下评述: Quantum dots now illuminate computer monitors and television screens based on QLED technology(量子点照亮了基于 QLED 技术的计算机显示器和电视屏幕)。此外,工业和信息化部、国务院国资委《前沿材料产业化重点发展指导目录(第一批)》中也将量子点材料作为国家 15 项产业化重点发展前沿材料之一。以量子点作为发光材料的显示技术是未来显示走向高色域、高分辨等方向的重要手段之一。

作为一类新兴的光电材料,尽管量子点在合成化学上取得了长足的进展,然而要将量子点技术从实验室推向工业化应用,更需解决量子点的稳定性问题,即量子点在实际使用环境中的稳定性问题,主要表现为量子点结构和光学性能的稳定,包括量子点的尺寸/组分变化、荧光量子产率(PLQY)变化、荧光峰位变化、荧光半峰宽变化等。本文主要讨论量子点光致发光方面的稳定性,围

绕量子点环境中的失效机理,深入分析量子点内部核壳、有机配体-无机晶体及其与分散介质的表界面,结合表面包覆、配体设计与高性能阻隔材料,系统探讨提升量子点环境稳定性的策略,并以光转换膜与扩散板两种商业化产品为例,评估其在高温、高湿及强光环境下的可靠性。

2 环境因素对量子点稳定性的影响

环境对量子点稳定性的影响因素主要有水、氧、光照和温度^[12]。以下分别从无光照条件下水/氧对量子点的化学蚀刻、温度诱导的量子点表面配体脱附与原子迁移、光诱导的光物理化学反应 3 个方面展开阐述。

2.1 无光照条件下的水氧化学蚀刻

无光照条件下,水分子与氧气能通过介质扩散并以物理、化学吸附的方式与量子点表面结合,诱导表面氧化和水解反应。由于空间位阻限制,量子点表面配体无法完全实现量子点表面阴阳离子的配位饱和,这就导致部分阴阳离子配位缺失,形成缺陷位点,从而与环境水氧发生水解/氧化反应(与光化学反应区别,这里称为常规化学反应)。Hsueh-Shih Chen 团队的研究结果表明,在无光照条件下,在 O_2/H_2O 以及 O_2 气氛中, $CdZnSeS/ZnS$ 核壳量子点会发生反应形成 $ZnSO_4$ 、 $Zn(OH)_2$ 和 SeO_2 ^[13]。Tracy Melvin 等人对 $CdSe/ZnS$ 核壳量子点的研究表明,在无光照和一定的湿度条件下,水可以配位到锌离子上,减少表面缺陷,从而促使荧光量子产率增加,随后水解形成 ZnO 。X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)的测量数据也证实了 ZnO 的存在^[14]。

2.2 无光照条件下温度对量子点稳定性的影响

通常来说,随着量子点所处的环境温度的升高,其荧光量子产率会有所降低^[15]。热稳定性对

于量子点在光电器件中的应用至关重要。在诸如原位封装等近程激发场景中,伴随着强蓝光的辐照,量子点的工作温度远高于环境温度。由于量子点与其表面配体之间是一种动态平衡状态,随着温度升高,量子点表面配体更容易出现脱附现象,配位缺失导致更多的氧气和水与量子点表面结合而发生化学反应^[16](图1),从而加快了常规化学反应的发生。此外,在更高的温度下,除表面配体脱附之外,还会造成量子点表面原子移动,发生粒子内熟化和粒子间熟化,由此带来表面的缺陷态,而这些缺陷态又进一步加快了水氧与量子点之间的反应。对于单组分量子点(如CdSe量子点),反复的升温与降温可以诱导量子点表面大量缺陷态的产生。对于核壳量子点,尽管其具有更高的光学与化学稳定性,但是随着温度的升高,除了表面原子会发生移动之外,核与壳层之间的原子会发生相互扩散,从而可能带来核与界面之间的缺陷态。对于无镉量子点磷化铟,其对氧气和水十分敏感,实验结果表明,在高温合成过程中,磷化铟量子点表面会形成氧化铟层^[17-19]。一些实验结果认为,在合成磷化铟时产生氧化铟是由于在合成过程中所需要的游离羧酸发生缩合反应形成水,导致磷化铟量子点表面被氧化^[18]。氧化铟的存在会对后续量子点包覆壳层后的光学性质产生影响。中国科学院广州能源研究所的朱艳青等人通过用氟化氢刻蚀磷化铟表面氧化层,有效控制了InP核表面的氧化,显著提高了InP/GaP/ZnS核壳量子点的荧光效率^[20]。当然,在量子点的应用场景中,如量子点膜和量子点扩散板,在正常使用条件下,由于温度不高(往往小于100℃),量子点表面原子的移动过程一般不会发生,温度对量子点稳定性的影响更多的原因是配体脱落造成水氧对量子点的刻蚀过程加快。

基于上述分析,温度升高,首先是表面配体

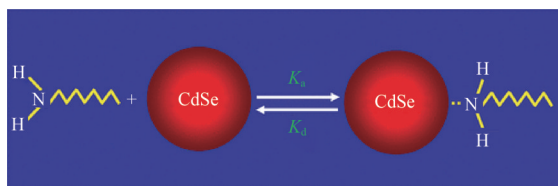


图1 量子点表面配体动态平衡过程^[16]

Fig. 1 Surface ligand dynamics of quantum dots^[16]

脱附,造成水氧与量子点之间的常规化学反应速度加快;其次随着温度的继续升高,在表面配体脱附的基础上,量子点表面原子发生移动产生缺陷态,进一步加速常规化学反应的进行。

2.3 水氧环境下光照对量子点稳定性的影响

在光照条件下,量子点由于光的激发形成激子(电子空穴对),电子或者空穴有可能扩散到量子点表面,并进一步与环境中的氧或者水氧共同发生作用,从而加速量子点的刻蚀过程。早在2002年,Andries Meijerink等发现,CdSe/ZnS量子点在空气光照条件下,荧光峰位出现明显蓝移现象^[21]。2010年,Tracy Melvin等研究了在光照条件下水氧对CdSe/ZnS核壳量子点的影响。他们发现,水、氧浓度的不同对量子点的影响是有区别的^[14]。在光照条件氧气环境中,当湿度较低(0.01 mol/m^3)时,荧光效率发生明显衰减;而当湿度较高(1.47 mol/m^3)时,量子点的初始效率会明显提升。他们认为在高湿度下,水稳定了量子点表面的缺陷态;而在低湿度下,光诱导形成的电荷转移过程(形成氧气负离子自由基)起到了决定作用,导致量子点发生荧光淬灭。

2021年,浙江大学彭笑刚教授课题组深入研究了水氧对CdSe/CdS核壳量子点光学性质的影响机理^[22]。该研究团队通过应用一套明确设定的气氛环境与多样化的样品形式,发现并解释了量子点在光激发下经历的一系列光化学过程,首次解释了环境介质对CdSe/CdS核壳量子点光学性质的影响。他们的研究表明(图2),该体系下所有光化学/光物理过程的初始步骤是在光照条件下,水对量子点的光化学还原,这一过程会生成带负电荷的量子点、羟基自由基以及氢离子。第二步,一方面在光照氧气的作用下,带负电荷的量子点被氧化,回归初始的不带电状态,同时产生超氧自由基;另一方面,带负电荷的量子点在光照和水氧的共同作用下,产生的羟基自由基破坏羧基的CO键并进一步生成过氧化氢阴离子(HOO^-),取代初始的羧酸盐配体,导致量子点的溶解度大幅下降,造成量子点的沉淀析出。最后,表面含过氧化氢阴离子(HOO^-)的量子点与初期量子点在光照和水氧氧化还原作用下形成的超氧自由基($\cdot\text{O}^{2-}$)和羟基自由基($\cdot\text{OH}$)进行反应,表面CdS发生光化学刻蚀生成 CdSO_x 。至此,CdSe/CdS核

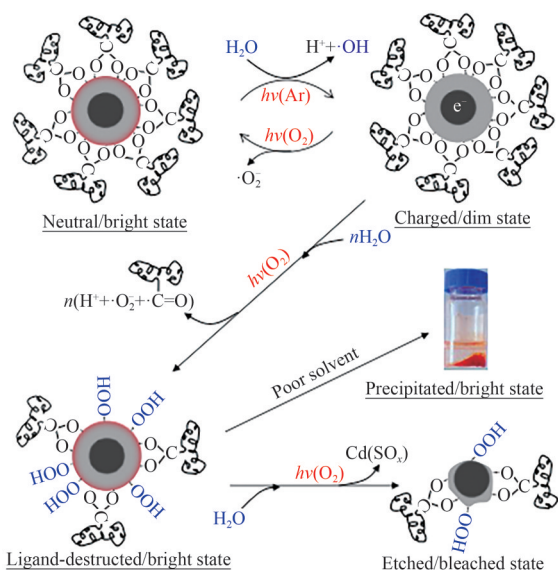


图2 光照条件下水、氧对 CdSe/CdS 量子点的刻蚀过程^[22]。
Fig. 2 Etching process of CdSe/CdS quantum dots by water and oxygen under illumination conditions^[22]

壳量子点体系在水氧环境中,光照条件下发生的光物理/光化学反应得到了清晰的展示,为其大规模工业化生产应用提供了理论基础和优化方向。

浙江大学彭笑刚教授课题组于 2023 年研究了 CdSe/ZnSe 核壳量子点在水氧光照下的特性(图 3)^[23]。与 CdSe/CdS 核/壳量子点相比,该体系对氧气和水的响应呈现近乎相反的特性。一方面, ZnSe 壳层相比于 CdS 壳层能级较浅,能为 CdSe 核产生的光生电子从核内部向表面吸附氧的转

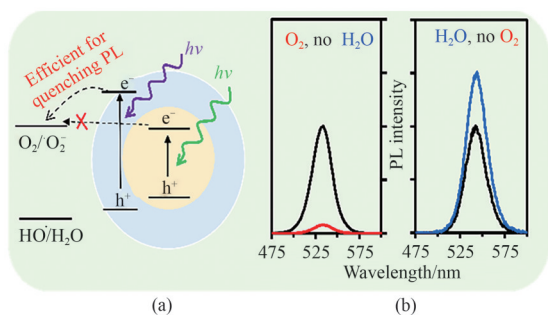


图3 CdSe/ZnSe 量子点材料在光照下电子与氧气的相互作用情况(a)和 CdSe/ZnSe 量子点材料在有氧无水和有水无氧条件下 PL 的变化情况(b)^[23]

Fig. 3 Interaction between electrons and oxygen in CdSe/ZnSe quantum dot materials under illumination (a), and the changes in photoluminescence (PL) of CdSe/ZnSe quantum dot materials under aerobic/water-free and water-containing/anaerobic conditions (b)^[23].

移提供有效的能级势垒;另一方面, ZnSe 壳层可作为其产生的热电子直接从 ZnSe 壳层向氧气转移的跳板,其效率极高,在与热电子从 ZnSe 壳层向核量子点超快弛豫过程的竞争中占据优势;当氧气吸附饱和时(1 标准大气压),该过程可完全猝灭光致发光(PL)并引发表面阴离子位点的氧化,导致量子点带正电荷。而水分子可通过缓慢还原作用来消除空穴来中和带正电的量子点,部分抵消氧的光化学效应,具体表现为量子点光致发光(PL)的增强。烷基膦通过化学反应去除量子点配体间的吸附氧和参与量子点表面电荷转移的吸附氧,可阻断氧的光化学效应并使光致发光完全恢复。从合成策略来说, CdSe/ZnSe 核/壳量子点做 ZnS 的外壳层(CdSe/ZnSe/ZnS 核/壳/壳量子点),能显著减缓氧气造成的光物理/化学效应,为后续高稳定性量子点材料的结构设计和合成提供指导方向。

至此,在常规水氧环境的条件下,光照下对两类量子点(CdSe/CdS 和 CdSe/ZnSe)的作用机理首次清晰地展示出来,为后续量子点工业化产品应用提供了坚实的理论基础和优化方向。他们的进一步研究表明量子点的表面含有少量的水分子^[21,24]。此外,有研究表明,量子点在光照条件下氧化刻蚀的程度取决于激发波长和量子点大小,而非激发强度^[25]。

在光照条件下,激子与环境中的水氧共同参与了量子点的刻蚀过程。由于形成了氧气负离子和氢氧根自由基,反应速度相较于常规化学反应(常温无光照条件下水氧对量子点的刻蚀,但是这个过程相对来说是非常缓慢的)得到了极大的提升。同样这个过程在高温条件下会进一步加快。此外,光照产生的氧自由基或者氢氧自由基还会与一些配体如油酸、三辛基膦等发生化学反应,进一步刻蚀量子点^[13,23]。

综上所述,环境中的水、氧、光以及热会对量子点的稳定性产生影响,尤其是光的加入,会形成光化学反应过程,加快量子点的刻蚀,从而影响量子点的应用。但是有一点必须明确,即一旦量子点存在,无论是否有光参与,刻蚀过程始终存在。所谓的荧光峰位、荧光强度保持不变,仅仅只是表象。我们所做的保持量子点稳定性的工作都是在表观上量子点光学性质保持不变。

3 量子点系统与环境稳定性

1983年,Brus等通过有效质量近似模型,阐明了量子限域效应的原理,可以相对准确地计算量子点的尺寸(R)与基态能隙(E)之间的关系^[26]。

$$E(R) = E_g + \frac{h^2}{8R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon_2 R} \quad (1)$$

体相材料的连续能级变为分立能级,尺寸越小,带隙越宽。式(1)中, $E(R)$ 为半导体纳米晶的吸收带隙, E_g 为所对应的体相材料的带隙, h 为普朗克常数, m_e^* 和 m_h^* 分别为电子和空穴的有效质量, e 为元电荷, ϵ_2 为半导体材料的介电常数。当量子点的尺寸逐步减小到相应半导体激子波尔半径时,电子、空穴的波函数将受到量子点几何边界的限制,其导带、价带的能级将由连续变化的能级转变为分立能级,尺寸越小,带隙越宽。量子点在吸收一个光子之后,会形成光生电子-空穴对——激子,而激子行为与量子点的光学性质密切相关。尽管Brus公式给出了量子点的激子态与球形量子点尺寸之间的关系,但是对于一个量子点系统来说,它是由内部晶体、无机表面、有机配体以及溶剂(介质)4部分组成的。在量子限域效应范围内,激子在整个粒子内(包括表面)离域,任何一个结构因素发生变化都有可能导致激子态发生变化。也正因为如此,量子点的环境稳定性与尺寸、成分、壳层厚度、配体、形貌等诸多因素密切相关。

无论是否光照,发生常规化学反应过程的刻蚀(非光照条件下水氧对量子点的刻蚀过程)是不可避免的。量子点的环境稳定性,其实质是在水氧条件下,减少量子点的光氧化过程。作为一类优异的发光材料,要实现量子点与环境中的稳定性有两条途径:一是尽可能隔绝量子点本征激子态与环境之间的联系,二是尽可能隔绝水氧与量子点之间的联系。尽管很难阐明量子点内部各个因素对环境稳定性所起到的作用,我们将尝试探讨量子点内部结构、无机表面、有机配体及其与溶剂(介质)的表界面,并考量这些因素与量子点环境稳定性之间的关系。

3.1 量子点结构与量子点的环境稳定性

单一组分的量子点的稳定性较差,不易长时间保存,且难以在使用过程中维持其光学特性。

科学家们试图在量子点的表面外延生长无机材料,以隔绝核心部分与外界环境的联系,使得量子点的荧光效率和稳定性得到提升,且可以长时间稳定保存,这就是所谓的核壳结构量子点。通常情况下,研究人员会在量子点核表面包覆能带宽度更大的壳层材料。对于壳层材料的选择,除了考虑相对能级之外,还要考虑核材料与壳材料的晶格错配。晶格错配越小,说明两种材料之间的结构差异越小,外延生长也就更容易。另外在外延生长的过程中,晶格错配会导致晶格应变以及在核壳界面或壳层中形成缺陷态,从而使量子点荧光效率和稳定性降低。

研究表明,随着壳层厚度的增加,核壳量子点的单颗粒荧光光谱会从荧光闪烁向荧光非闪烁行为转变。其主要原因是随着壳层材料的增加,激子离域到壳层的范围有限,从而隔绝了激子与壳层之间的联系。根据荧光漂白的原理,激子必须离域到量子点的表面。有研究表明,随着壳层厚度的增加,核壳量子点的抗荧光漂白能力增加^[27]。但是随着壳层厚度的不断增加,由于应力释放导致的界面缺陷会增加,从而可能会对量子点的光学性质产生影响。基于此,随着核尺寸的增大,量子点对激子的限域能力也会减弱。因此,在同样壳层厚度的条件下,随着核尺寸增大,核壳量子点的抗荧光漂白能力增强。

根据上述实验事实,采用合金量子点为核的核壳量子点,其可能具有更好的环境稳定性能。不同于传统的二元量子点(如CdSe、CdS等)只能通过调节尺寸与形貌来控制量子点的能级结构,合金结构量子点可以通过调节成分中的比例来调节量子点的能级结构。在核的荧光峰位置相同的情况下,相比于传统的二元量子点作为核量子点,合金量子点的尺寸可以更大。因此,以合金量子点作为核得到的核壳量子点更能够达到稳定的目标。例如,对于CdSe量子点,在同样的峰位置下,CdZnSe量子点的尺寸更大。同理,CdZnSeS量子点的尺寸也会变得更大。研究表明,在365 nm紫外光照射6 h后,CdZnSe合金量子点的相对荧光量子产率能够保持90%以上;而CdSe/ZnSe核壳量子点,其荧光量子产率只能维持初始状态的70%^[28]。而且采用合金壳层,可以有效降低因为高温所引起的核与壳层之间的原

子扩散,从而降低其所带来的界面缺陷。

2016年,Peng实验室研究了不同的包覆材料对抗荧光漂白能力的影响^[29]。研究表明,包覆了CdZnS层的核壳量子点具有很好的抗荧光漂白性能。CdZnS相比于CdS材料,其能带宽度更大,对激子的限域能力更强,更有利于隔绝激子与环境之间的联系。另外Cd的存在,又极大地降低了CdSe与ZnS之间的晶格错配,从而减少了内部缺陷的形成。

上述实验结果表明,通过改变量子点结构,从而改变其能带结构,减少量子点内部缺陷,可以有效提高量子点的环境稳定性。近年来,在量子点内掺杂无机离子也是一种改变量子点能带结构,提高量子点环境稳定性的手段。早在2005年,Peng实验室就已经提出了成核掺杂以及生长掺杂两种合成方法,在ZnSe中进行铜原子以及锰原子的掺杂,得到了掺杂原子发光的量子点。这种类型的量子点具有很强的抗高温性能,在300℃下,其荧光量子产率依然很高。而且即使加入疏醇等淬灭剂,荧光量子产率也不发生变化^[30]。2015年,上海交通大学的李良教授在CdSe/CdS核壳结构量子点合成过程中,通过在CdS壳层掺杂铝元素,得到了抗高温、抗光照的量子点。尽管监测时间较短(24 h),但也说明了掺杂铝元素确实能够提高量子点的光照稳定性^[31]。此外,南方科技大学孙小卫等通过在ZnS层中掺杂Ti原子,增强了合金CdZnSeS/ZnS核壳量子点的耐环境稳定性。这些实验结果说明,量子点化学成分的细微差异会对量子点的稳定性起到关键作用^[32]。

综上所述,量子点结构是影响量子点光学性质的一个重要因素。调控量子点内部结构实质是改变量子点的能带结构,从而调控量子点的激发态。因此,在晶型、配体不变的情况下,选择合适的量子点结构,包括材料的组成、壳层厚度等来调控量子点的激发态,隔绝激子与环境之间的联系,有效避免光化学反应过程,是得到环境稳定的量子点的关键,而且是提高量子点自身稳定性的手段。

3.2 无机表面与量子点的环境稳定性

量子点无机表面直接与环境相接触,因此表面对于量子点的环境稳定性起着重要作用。对于量子点而言,其无机表面是由阴阳离子组成的。

相较于内部原子,表面原子的配位是不饱和的,因此会形成很多悬挂键,从而可能带来影响量子点光学性质的表面缺陷。表面悬键可以参与光化学反应,在光照条件下加剧空气中的氧气、水等对量子点的影响。如果量子点无机表面不容易发生氧化/水解,那么量子点的环境稳定性会得到明显提升。研究结果表明,相比于ZnTe、ZnSe表面,ZnS表面的抗光氧化能力更强^[33-34]。

此外,基于光氧化的反应过程,如果在量子点表面包覆氧化物,可以有效隔绝水氧对量子点的刻蚀,从而提高量子点的稳定性,减少光化学反应的发生。Christophe Detavernier等人使用原子层积法(Atomic Layer Deposition, ALD),通过三甲基铝、四(二甲基酰胺)钛、四(乙基甲基酰胺)铅与水反应,将 Al_2O_3 、 TiO_2 、 HfO_2 包覆在QDs上。在包覆氧化物之后,量子点的稳定性得到明显提升^[35]。2015年,Heesun Yang等开展了在InP/ZnS核壳量子点表面包覆 In_2O_3 的实验。在包覆氧化铟之后,荧光量子产率增加,光稳定性和抗水氧稳定性提高^[36]。2014年,Paul Mulvaney等采用乙酰丙酮锌和油胺对CdSe量子点进行了ZnO包覆,荧光量子产率从1.4%提升至8.6%^[37]。2022年,东南大学Xiaoyong Wang课题组采用溶胶凝胶法对CdSe/CdS核壳量子点进行了ZnO壳层的包覆,实现了更高光学稳定性的核壳结构量子点^[38]。此外,由于氧化物的键能更强,使得其在高温下表面原子移动更加困难,从而有可能提升量子点的热稳定性。

3.3 有机配体与量子点的环境稳定性

量子点的表面配体可以在诸多方面发挥作用,包括使量子点的生长和团聚变得可控、防止量子点被氧化、减少量子点表面缺陷、控制量子点的尺寸分布、提供量子点的胶体分散性等。其中,量子点胶体分散性非常重要,可以使其后续表面处理修饰和应用变得更为简单,使其兼具溶液加工特性和无机晶体的单晶特性。因此,量子点表面配体一直都是量子点研究领域的一大热点。量子点表面配体的存在不仅会极大地影响量子点在环境中的稳定性,也会影响其光学性质。在量子点表面配位的配体由于具有一定的能级结构和分子构型,也可能对量子点的激子态产生负面影响^[39]。量子点表面配体的缺失,会形成缺陷

位点,空气中的水、氧更容易造成该位点量子点的氧化刻蚀。因此最大限度地减少表面缺陷可以有效提高量子点的环境稳定性。量子点激子态的电子或空穴可以转移到配体上,影响量子点的电子结构^[40],改变表面电子密度的重新分布,从而影响荧光强度和荧光闪烁^[41-43]、激子的复合速率等行为^[27,44-47],甚至会导致量子点表面配体的光氧化或水解。研究表明,量子点表面的油酸配体在光照条件下会发生氧化^[13]。配体可以影响量子点激发态电子-空穴的波函数分布,进而影响量子点的激子态,而光化学反应又与电子和空穴密切相关。Emily Weiss 等人采用苯基二硫代氨基甲酸酯替换 CdS 量子点表面的油酸镉,发现量子点的带隙宽度变窄。他们认为带隙减小的主要机制是配体对激子空穴约束势垒的降低^[48]。Vladimir Bulovic 等人对 PbS 量子点的研究工作表明, PbS 量子点的价带-导带位置可以通过配体交换进行改变, PbS 量子点的能级偏移量可高达 0.9 eV^[49]。Fu ying 等人研究了不同配体下 CdSe/CdS 核壳量子点的光学特性。他们的研究表明,不同配体下吸收-荧光的变化与量子点-配体复合系统的电

子结构特性有关,尤其是量子点中电子和空穴的波函数定位与配体的 HOMO-LUMO 间隙的能带匹配度^[50]。2017 年,彭笑刚教授课题组研究了镉盐配体以及脂肪胺配体对量子点抗光漂白能力的影响。对于同样的 CdSe/CdS 核壳量子点,羧酸根配位的量子点光漂白得到了很大缓解,光漂白速度比脂肪胺配位的相同核壳量子点慢约 6 倍^[27]。Kookheon Char 等使用油酸覆盖的 CdSe/ZnS 量子点与用含硫醇的有机硅酸盐(OS)进行表面配体交换,与被油酸覆盖的原始量子点相比,配体交换后的量子点表现出几乎相同的光学特性,但是环境稳定性得到明显提升^[51]。

量子点表面原子移动的速率与表面配体密切相关,改变配体可以改变量子点的热稳定性。考虑到量子点表面配体处于动态平衡,结合能力更强的配体能够增强量子点的光稳定性和热稳定性,降低水、氧对量子点表面的刻蚀过程。此外,结合能力更强的配体也同样可以降低表面原子的移动速率,同时减少水、氧对量子点表面的影响。基于此,相比于羧酸配体,硫醇配体具有更好的热稳定性。CdSe/ZnS 核壳量子点的热稳定

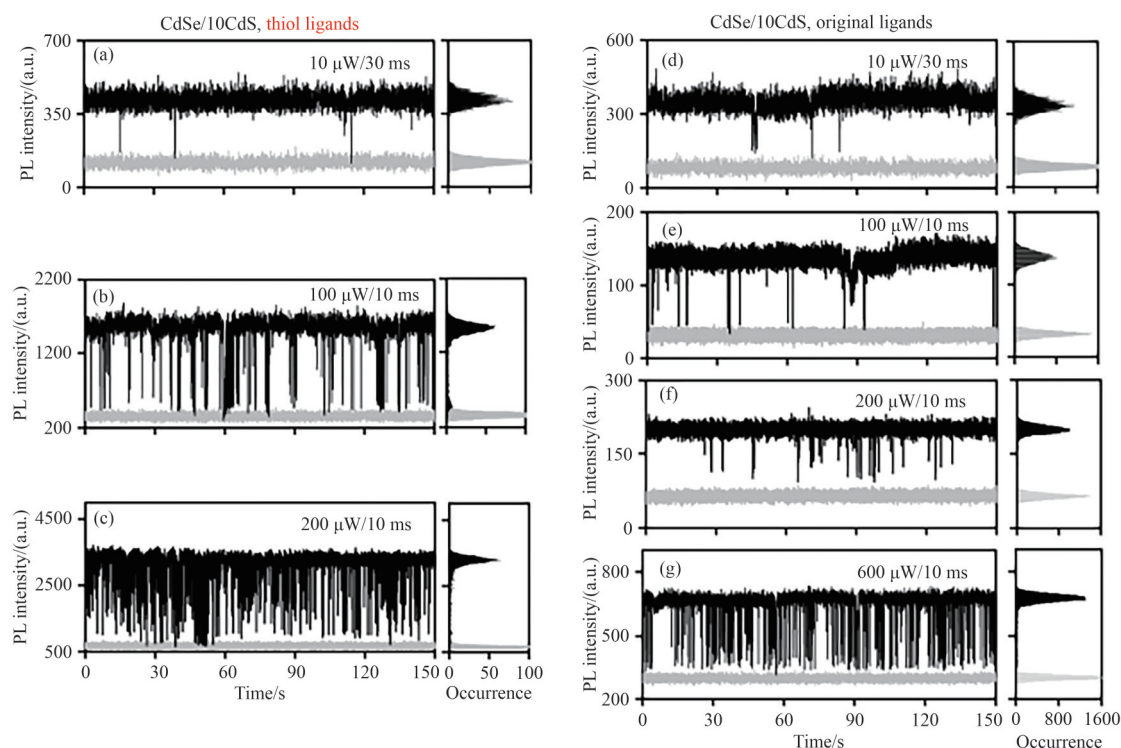


图 4 以脂肪胺和硫醇为配体的 CdSe/CdS 核壳量子点在不同光强下的荧光闪烁现象^[55]

Fig. 4 Fluorescence blinking phenomena of CdSe/CdS core-shell quantum dots with fatty amines or thiols as ligands under different light intensities^[55]

性研究表明,以十二硫醇为配体,在 70~170 °C 下老化 12 h,其荧光量子产率可以保持初始效率的 60% 以上;而油酸配体的量子点,其效率为初始效率的 35%^[52]。尽管如此,研究表明在光照条件下,量子点会对硫醇进行光催化反应,形成二硫键,从而造成量子点发生氧化刻蚀过程^[53-54]。

在分子薄膜中,在激发光持续照射的条件下,荧光光谱是不连续的,在暗态与亮态之间随机切换,这种现象我们称之为荧光闪烁。研究表明,荧光闪烁行为是一种主要由光生空穴影响的光氧化过程。2016 年, Peng 实验室研究了脂肪胺配体和硫醇配体对 CdSe/CdS 核壳量子点荧光闪烁行为的影响^[55]。研究表明,在低强度激发光照射条件下,两者的荧光闪烁行为一致。但是当激发光强度增加时,以硫醇为配体的核壳量子点的荧光闪烁行为会增强,主要表现为亮态的持续时间减少(图 4)。他们认为发生这种现象的主要原因是

硫醇会提供空穴缺陷。进一步的研究表明,以硫醇为配体的量子点,其抗光漂白能力会下降。

另外在最近研究中,河北工业大学的徐庶等研究发现,将量子点表面的配体改为苯基丁酸锌,可以有效增加量子点在环境中的稳定性,在聚苯乙烯(Polystyrene, PS)板和膜中,即使在光照和高湿度条件下老化 500 h,依然保持了优异的光学性能(图 5)^[56]。

以上实验结果表明,配体一方面可能会影响量子点激发态电子-空穴的波函数分布,从而对量子点的激子态产生影响,进而影响量子点的环境稳定性;另一方面,表面配体结合能力的强弱也会影响量子点的环境稳定性。此外表面配体在光照条件下也可能发生光氧化形成自由基,从而反作用于量子点的无机表面,促进量子点的光氧化过程。因此,配体的选择也是量子点环境稳定性需要考量的重要因素。

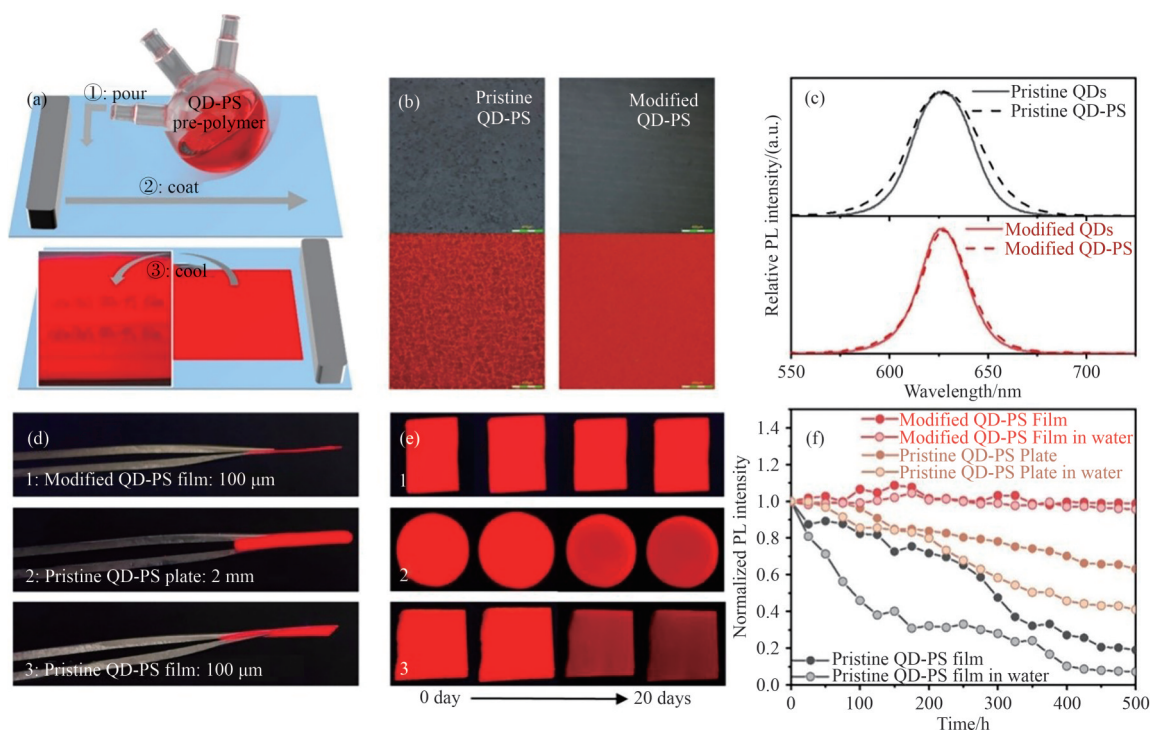


图 5 (a) QD-PS 预聚物成膜过程示意图; (b) 在室内光和紫外线灯下原始 QD-PS 胶片(左)和修饰的 QD-PS 胶片(右)的显微照片; (c) 溶液和薄膜中原始量子点和修饰量子点的 PL 光谱; (d) 紫外光照射下 QD-PS 薄膜和板的照片; (e) 在空气中光老化 20 天样品的发光变化; (f) QD-PS 薄膜和板在 500 h 光老化和水浸期间的 PL 强度与时间相关^[56]。

Fig. 5 (a) Schematic illustration of the filming process for QD-PS prepolymer; (b) Micrographs of pristine QD-PS film (left) and modified QD-PS film (right) under room light and UV lamp; (c) PL spectra of pristine QDs and modified QDs in solution and in thin film; (d) Photographs of QD-PS thin films and plate under UV light illumination; (e) Luminescence changes of the samples during 20 days of photoaging in air; (f) Time-dependent PL intensity of QD-PS films and plate during 500 h of photoaging and water immersion^[56].

3.4 溶剂(介质)与量子点的环境稳定性

作为量子点系统的一部分,溶剂(介质)也会对量子点的环境稳定性产生影响。作为一类有机或者无机分子,溶剂(介质)与量子点有机配体或者表面直接接触,溶剂(介质)介电常数的改变和分子能级会影响量子点的激发态,进而影响量子点的光学性质,如荧光寿命等的变化。甚至量子点光氧化形成的自由基会与溶剂(介质)分子发生反应,破坏量子点所处环境,进而影响量子点的光学性质。2012年,Milan Sykora等研究了溶剂-氧离子对在CdSe纳米晶量子点光氧化中的作用。他们认为纳米晶体氧化可以通过溶剂-氧离子对的光激发来引发,溶剂-氧离子对的松弛产生单线态氧,进而与纳米晶体反应。同时进一步指出,纳米晶体的稳定性不仅取决于其表面的特性,还取决于其环境特性,即周围溶剂或基质的特性^[57]。表面配体的存在使量子点在溶剂(介质)中具备一定的溶解度。由于溶剂(介质)中不存在配体分子,量子点表面配体会发生部分脱落,并溶于溶剂(介质)当中,从而导致量子点表面出现缺陷位点。如果在溶剂(介质)中加入与量子点表面一

致的配体,增加配体在量子点中的饱和度,有可能会增加量子点在环境中的稳定性。此外溶剂(介质)的隔水隔氧性能会对量子点的环境稳定性起到重要作用。研究表明,将量子点封装于马来酸酐和1-十八烯通过交替共聚形成的聚合物中,量子点在光照条件下的稳定性得到明显的提升^[58]。2019年,Ngoc Diep Lai等将CdSe/CdS核壳量子点与SU-8光刻胶混合,得到了高光稳定的量子点-高分子组合物。由于阻隔了氧气的进入,相比于没有SU-8包裹的裸量子点,这种组合物在光照20天之后依然保持较高的光学性质(图6)^[59]。

Edward H. Sargent等用硫氰酸铵(硫脲的一种离子化合物异构体)取代硫脲,将InP/ZnS核壳量子点稳定在合成ZnS基质的前驱体溶液中,随后通过200℃退火1h,将InP/ZnS核壳量子点封装于ZnS基质当中。在 $60\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 光强下,用375 nm激光连续激发测量PL强度,嵌入ZnS基质的量子点表现出更好的光稳定性,与油酸包覆的QD薄膜相比,可以保持初始PL强度直到180 min。而相比之下,对照QD薄膜在20 min内

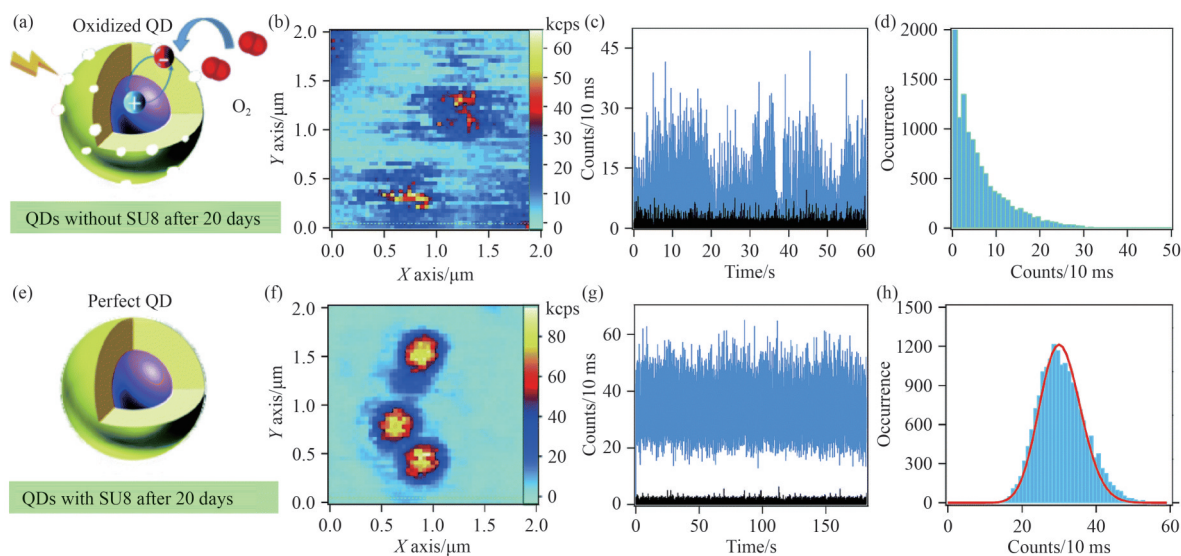


图6 氧化(a)和完美(e) CdSe/CdS核/壳结构的示意图;(b)制备20天后,不含SU-8的裸CdSe/CdS QD的荧光图像;暴露于空气中不含SU-8的单个量子点荧光轨迹(c)和对应的强度分布(d);(f)制备20天后,嵌入SU-8中的CdSe/CdS QD的荧光图像;SU-8光刻胶中单个量子点的荧光轨迹(g)和相对应的强度分布(h)^[59]。

Fig. 6 Illustration of an oxidized (a) and a perfect (e) CdSe/CdS core/shell structure; (b) Fluorescence image of bare CdSe/CdS QDs without SU-8 after 20 days of preparation; (c) Fluorescence trajectory and (d) the intensity distribution corresponding to a single QD without SU-8 exposed to air; (f) Fluorescence image of CdSe/CdS QDs embedded in SU-8 after 20 days of preparation; (g) Fluorescence trajectory and (h) the intensity distribution corresponding to a single QD in the SU-8 photoresist^[59].

初始PL强度急剧下降超过50%^[60]。孙小卫等人将量子点封装在PP(聚丙烯)中,他们发现热处理的QD/PP薄膜(PP-H)比热处理的QD/PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)薄膜(PMMA-H)和溶液处理的QD/PMMA薄膜(PMMA-S)具有更高的稳定性^[61]。相比于PMMA,PP的透氧性和透水性较低。他们认为,由于PMMA分子上的酯官能团的强电负性导致QD表面配体广泛脱落,形成未配位的悬挂键;然后,在蓝光催化下,渗透的水分或氧气氧化这些键,形成不可逆的陷阱态,从而导致PLQY降低。而当QD与PP一起包装时,具有弱电负性的无活性甲基官能团对表面配体的影响很小。因此,即使在蓝光照射下,也只有极少量的悬挂键被氧化,缺陷密度远低于PMMA中的缺陷密度(图7)。Byeong-Soo Bae等人以3-甲基丙基丙基三甲氧基硅烷(MPTS)和二苯基硅烷二醇(DPSD)为硅烷前驱体,将油酸(OA)钝化的CdSe/ZnS核/壳量子点通过溶胶-凝胶缩合反应形成黏性低聚硅氧烷树脂,制备了硅氧烷封装的量子点薄膜^[62]。该薄膜在85℃/5%相对湿度(RH)、85℃/85% RH、强酸性和强碱性环境下40天,光学性质依然保持稳定。他们进一步的研究表明,通过3-巯基丙基甲基甲氧基硅烷和原硅酸四乙酯

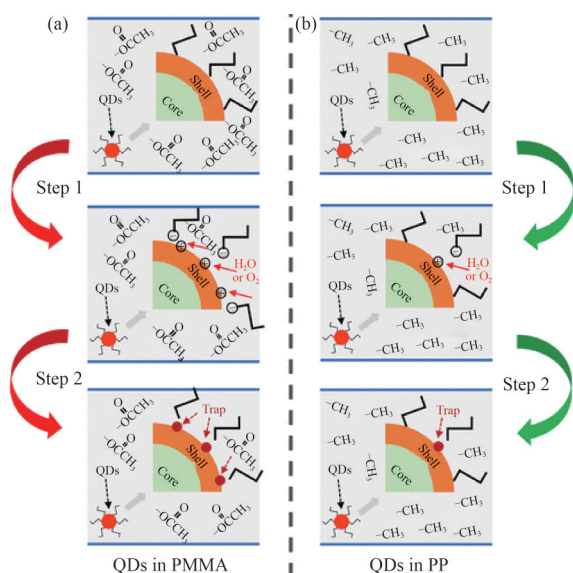


图7 量子点暴露于蓝光下的PMMA (a)和PP (b)光学性能的演变示意图^[61]

Fig. 7 Schematic of the evolution of the optical performance of QDs in PMMA (a) and PP (b) exposed to blue light^[61]

将量子点表面的油酸配体替换,随后用3-甲基丙基丙基三甲氧基硅烷和二苯基硅烷二醇的溶胶-凝胶缩合,制备了QDs包埋的二氧化硅/硅氧烷(S-QD/硅氧烷)薄膜^[63]。与油酸-QD/硅氧烷薄膜相比,二氧化硅-QD/硅氧烷薄膜对温度和湿气(85℃/85% RH和120℃/5% RH)、电流偏置(50和100 mA)和化学品(乙醇、HCl和NaOH)具有优异的长期(30天)稳定性。

在量子点光氧化被刻蚀的过程中产生的 O_2^- 、 $\cdot OH$ 自由基除了影响自身有机配体的氧化之外,也会与溶剂(介质)发生化学反应。而溶剂(介质)在光照条件下形成的自由基同样会对量子点的稳定性产生影响,进一步加快量子点的刻蚀过程。例如,量子点PS扩散板在光照条件下会形成聚苯乙烯基自由基和氢自由基,与氧气反应形成过氧自由基,过氧自由基继续夺取聚苯乙烯上的氢形成氢过氧化物,最终断裂形成羰基化合物,导致PS变色(黄变)、交联和断链(图8)^[64]。根据量子点光氧化的过程不难发现,在PS光氧化过程中形成的自由基加快了量子点的刻蚀过程,而

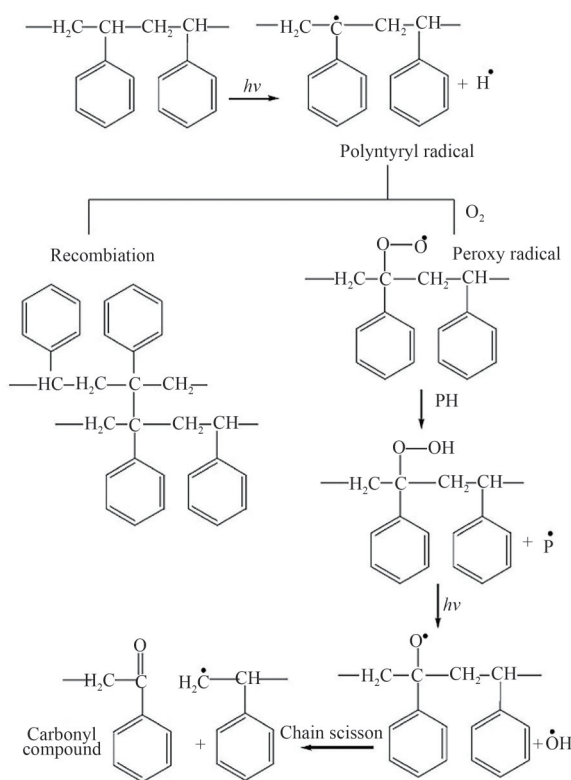


图8 PS光氧化降解过程^[64]

Fig. 8 General mechanism of photodegradation of polystyrene^[64]

量子点光氧化形成的自由基也加快了PS的光氧化降解过程。因此在量子点PS扩散板中,需要加入光稳定剂等助剂以降低氧化速率。

综上,量子点所处的溶剂(介质)对量子点的环境稳定性同样起到了至关重要的作用。量子点的光氧化过程和溶剂(介质)的光氧化过程是相互促进的,最终都导致量子点的光学性质加速衰减。但是对于量子点的应用,溶剂(介质)是不可缺少的,因此在考虑量子点光氧化的同时,同样需要考虑溶剂(介质)的光氧化过程。

在第3节中,我们分析了量子点系统与量子点环境稳定性之间的关系。量子点表面配体、溶剂(介质)在光照条件下也有可能和氧气、水发生光化学反应,形成自由基,这类自由基会反作用于量子点无机表面,从而加快量子点的刻蚀过程。而量子点激发态与水氧形成的自由基也会作用于配体或者溶剂(介质),同样会加快表面配体、溶剂(介质)的光氧化过程。因此,要实现量子点的环境稳定性,要综合考虑整个量子点系统。

可通过一些物理手段来隔绝水氧与量子点之间的联系,典型的如在量子点膜表面镀上氧化铝等无机氧化层,从而实现隔水、隔氧的目的。此外,还可将量子点包裹在无机盐当中,如Alexander Eychmüller等人将QD溶液与精细研磨的盐(KCl、KBr、KI、NaCl、CsI、AgCl等)混合,然后在真空下去除溶剂。在高压(GPa)下,将载有QD的盐粉转化为透明颗粒,获得强发光QD-盐复合材料。研究结果表明,该复合材料具备高光稳定性、化学稳定性和热稳定性^[65]。

4 量子点在显示中的应用

量子点显示技术可分为光致发光和电致发光两条技术路线。光致发光量子点显示技术的基本原理是将量子点与蓝光LED背光源结合,通过蓝光激发红色和绿色量子点,实现色彩增强的显示技术。由于量子点的荧光峰位可调、荧光半峰宽窄,基于量子点发光的显示技术可以展示更丰富的色彩,覆盖更大面积的色域,为消费者带来更舒适的视觉体验。电致发光量子点显示技术,即量子点发光二极管(QLED),通常由阳极、空穴注入/传输层、量子点发光层、电子注入/传输层和阴极5部分组成。在外加电流驱动下,电子和空

穴在量子点发光层形成激子复合发光。目前,电致发光显示技术依然在探索和试验阶段,尚未实现商业化。本节将聚焦光致发光量子点显示技术,主要介绍已经处于商业化的量子点光转换膜和量子点扩散板。目前量子点原位封装、量子点墨水、量子点光刻胶等显示技术还在研发和试验当中,由于尚未实现大规模商业化,在本节中暂不赘叙。

前文已仔细分析了环境和量子点系统对量子点环境稳定性的影响,不难发现,要实现量子点的稳定性,调节量子点系统和阻隔环境中水、氧与量子点的接触两条路径相结合,才能最终实现量子点的高环境稳定性,并最终满足显示应用场景中的信赖性需求。

4.1 量子点光转换膜

量子点光转换膜(量子点膜)是最早实现商业化的显示产品之一,相比于传统的LCD,具有更宽的色域和更高的色彩分辨率。量子点膜由量子点、树脂以及阻隔膜3部分组成,通过紫外固化或者热固化,将量子点和树脂组合体夹在两个阻隔膜之间(图9)。由于阻隔膜上镀有有机氧化物层,以及选择水氧阻隔性高的树脂,可以有效隔水隔氧,从而提高量子点在环境中的稳定性。在高温、高湿(65℃/95% RH)、高温(80℃)等条件下老化1000 h,量子点依然保持极高的光学稳定性^[66]。目前量子点膜在电视机、显示器、车载显示等领域都获得了较广泛的应用。

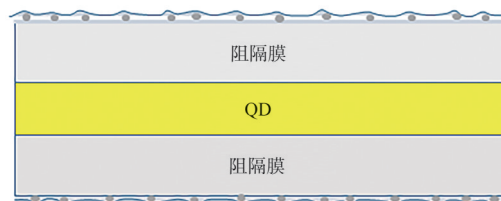


图9 量子点光转换膜结构示意图

Fig. 9 Structure diagram of quantum dot light conversion film

4.2 量子点扩散板

随着量子点材料技术的不断进步及叠加价格方面的巨大优势(去除昂贵的阻隔膜材料),量子点扩散板开始崛起并在近年来大幅度取代量子点膜,成为当下LCD/mini-LED背光的主流色转换技术产品。量子点扩散板与量子点膜的差异显著(图10)。首先,从结构来看,量子点扩散板是

将红、绿量子点与PS共混层夹在上下两层PS中间,类似三明治结构。其次,由于量子点扩散板的水氧阻隔主要通过PS基材,相比于传统的水、氧阻隔膜,其水透氧性大幅提升(尤其是氧气,透过率提升2个数量级以上)。最后,由于使用的熔融共混挤出成型工艺,量子点材料还需经过至少一道200℃以上的加工工艺。叠加以上需求,量子点扩散板对量子点材料的稳定性要求大幅提升,正是量子点材料的机理探索和技术进步带来的产品化真正落地,实现了量子点产品的大规模推广应用,走进千家万户。

量子点扩散板的可靠性测试合格是量子点产品应用的必要条件。以量子点扩散板目前应用最广泛的电视为例,通常终端对产品的寿命要求至少为30 000 h以上,测试时间过长必须采用加速老化的测试方式。常规加速老化方式通常采用高温、高湿叠加高光强的方式,高温和高光

强的加速具备普适性,而高湿的加速方式存在一定的争议。我们认为高温、高光强、低湿度条件下的加速老化效果更具备代表性,更符合实际应用场景的加速。假设使用条件为极端环境,温度为40℃、相对湿度90%,根据相对湿度与绝对湿度的对应关系表,可以看出此时绝对湿度为45.9 g/m³。在电视机使用过程中,假设温升20~30℃,电视机内扩散板温度实际工作温度为60~70℃,基于环境绝对湿度不变,在此温度下对应的相对湿度约在20%~35%之间(常规使用条件下实际相对湿度会进一步降低)。因此,量子点扩散板实际的长期工作环境应为高温、低湿(相对湿度)条件。因此,使用高温、高光强、低湿度的加速条件,一方面能避免高温、高湿、高光强条件下水汽部分加速带来的争议,另一方面也更加符合实际使用场景,提升加速老化效果与实际使用效果的一致性。

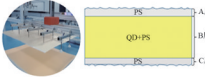
量子点产品	量子点膜	量子点扩散板
产品形态		
成型工艺	UV树脂涂布贴合光固化	熔融共混挤出成型
加工温度/℃	<30	200~220
基材材料(直接接触量子点)	丙烯酸酯系UV树脂	PS
封装体材料	PET膜	PS
透氧率[(mL/24 h·m ² ·0.1 MPa), 25 μm·23℃·0% RH]	约35(不计氧化物层)	约3 500
透水率[(g/24 h·m ²), 25 μm·30℃·90% RH]	约20	约100

图 10 量子点膜与量子点扩散板的差异对比

Fig. 10 Comparison of the differences between quantum dot films and quantum dot diffusion plates

进一步地,我们探索了高温、高光强、低湿条件下的量子点扩散板老化情况,如图11所示。以60℃-环境湿度-100 mW/cm²测试条件为例,量子点扩散板的下表面温度达到84℃,已经接近PS基材的使用温度上限;同时,100 mW/cm²的蓝光背光功率是目前主流LCD/mini-LED背光电视的10倍左右,整体测试条件较为极限。即使在如此极限的测试条件下,量子点扩散板依然有较好的老化表现行为,光通量(对应亮度)衰减至初始值的85%,所需时间超过4 500 h。

基于上述分析,高温、高光强、低湿度条件下

的加速效果更符合实际的使用条件。根据量子点系统与环境稳定性之间的关系,要实现量子点扩散板在高温、高光强、低湿度条件下的稳定性,需要从两个角度出发来解决。从量子点的角度,可以使用强配体减慢高温下配体的脱附过程,从而减缓氧气对量子点表面的接触,或者在量子点表面包覆氧化层抑制氧气与量子点表面的反应过程;从扩散板的角度,由于PS基材在高温光照条件下容易氧化形成过氧自由基,导致PS变色(黄变)、交联和断链,我们可以通过加入抗氧剂抑制氧化速率。

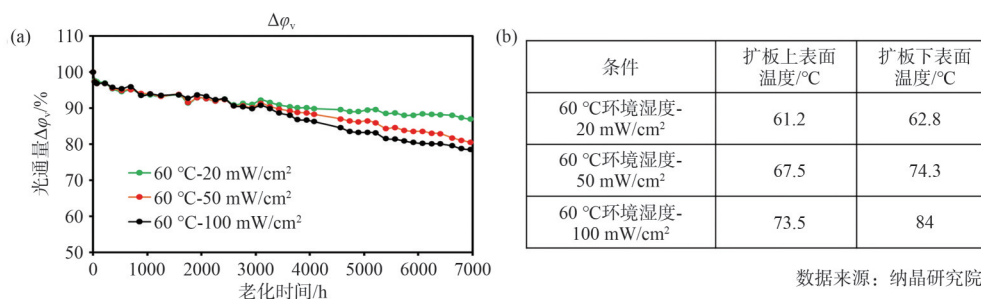


图 11 (a)量子点扩散板在 60 °C环境湿度和 20, 50, 100 mW/cm²测试条件下的老化结果;(b)不同测试条件下实际量子点扩散板的上下表面温度。

Fig. 11 (a) Aging test results of quantum dot diffusion plates under conditions of 80% relative humidity at 60 °C with irradiation intensities of 20, 50, 100 mW/cm²; (b) Upper and lower surface temperatures of quantum dot diffusion plates under different test conditions.

5 量子点环境稳定性研究的挑战与未来发展方向

随着量子点技术的进步,量子点在环境中的稳定性已得到长足发展。但是随着新型显示技术及其应用场景,诸如 mini-LED、micro-LED 等技术的出现,量子点在使用过程中所需耐受的光强和温度更高,这对量子点的环境稳定性提出了更高的要求。以量子点在 micro-LED 中的应用为例,需要研发量子点光刻胶,对量子点进行像素化处理。需要维持光刻后的量子点色转化层在强蓝光吸收条件下保持高稳定性和高的量子效率。与此同时,光刻过程存在的高光强和较高的温度,需要量子点在光刻工艺过程中保持高稳定性。基于上述分析,量子点系统内部的各个因素是相互关联的,要进一步提高量子点的环境稳定性,对量子点结构、无机表面、配体及其与溶剂(介质)的表界面研究是缺一不可的。

6 结 论

本文总结了在光照、非光照以及高温条件下水、氧对量子点稳定性的影响。讨论了光照和温度加速水氧对量子点的刻蚀过程,尤其是光照条件下的光氧化过程,而在非光照条件下水氧对量子点的普通化学反应过程是不可避免的。在光照条件下提升量子点的环境稳定性,有两条主要的技术路径:第一,尽可能隔绝量子点激发态与环境的接触;第二,尽可能隔绝水氧与量子点之间的接触。随后我们分析了量子点系统与环境稳定性之间的关系。量子点系统由量子点内部结构、无机表面、有机配体以及溶剂(介质)组成,任何一部分发生变化,都有可能对量子点的环境稳定性产生影响。更进一步,量子点系统内部的各个因素是相互关联的,要实现量子点的环境稳定性,需综合考虑整个量子点系统。简要介绍了量子点膜和量子点扩散板,初步说明了高温低湿(相对湿度)环境是更符合量子点扩散板实际应用场景的测试条件。

参 考 文 献:

- [1] BRUCHEZ M, MORONNE JR M, GIN P, *et al.* Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels [J]. *Science*, 1998, 281(5385): 2013-2016.
- [2] CHAN W C W, NIE S M. Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection [J]. *Science*, 1998, 281(5385): 2016-2018.
- [3] COE S, WOO W K, BAWENDI M, *et al.* Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices [J]. *Nature*, 2002, 420(6917): 800-803.
- [4] COLVIN V L, SCHLAMP M C, ALIVISATOS A P. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer [J]. *Nature*, 1994, 370(6488): 354-357.
- [5] 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.
- [6] MCDONALD S A, KONSTANTATOS G, ZHANG S G, *et al.* Solution-processed PbS quantum dot infrared photodetectors and photovoltaics [J]. *Nature Materials*, 2005, 4(2): 138-142.
- [7] KLIMOV V I, MIKHAILOVSKY A A, XU S, *et al.* Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots [J]. *Science*, 2000, 290(5490): 314-317.
- [8] MICHLER P. *Quantum Dots for Quantum Information Technologies* [M]. Cham: Springer, 2017.
- [9] 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(1):13.
- [10] DING N, XU W, LIU H L, *et al.* Highly DUV to NIR- II responsive broadband quantum dots heterojunction photodetectors by integrating quantum cutting luminescent concentrators [J]. *Light: Science & Applications*, 2024, 13(1): 289.
- [11] CHEN H W, HE J, WU S T. Recent advances on quantum-dot-enhanced liquid-crystal displays [J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2017, 23(5): 1900611.
- [12] MOON H, LEE C, LEE W, *et al.* Stability of quantum dots, quantum dot films, and quantum dot light-emitting diodes for display applications [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(34): 1804294.
- [13] HUANG S C, YE H C W, CHEN G H, *et al.* Investigation of luminescence enhancement and decay of QD-LEDs: interface reactions between QDs and atmospheres [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(2): 2516-2525.
- [14] PECHSTEDT K, WHITTLE T, BAUMBERG J, *et al.* Photoluminescence of colloidal CdSe/ZnS quantum dots: the critical effect of water molecules [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(28): 12069-12077.
- [15] LU L, CHEN D F, ZHAO G M, *et al.* Temperature and excitation wavelength dependence of surface-plasmon-mediated emission from CdSe nanocrystals [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(43): 18435-18438.
- [16] JI X H, COPENHAVER D, SICHMELLER C, *et al.* Ligand bonding and dynamics on colloidal nanocrystals at room temperature: the case of alkylamines on CdSe nanocrystals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(17): 5726-5735.
- [17] VAN SARK W G J H M, FREDERIX P L T M, BOL A A, *et al.* Blueing, bleaching, and blinking of single CdSe/ZnS quantum dots [J]. *ChemPhysChem*, 2002, 3(10): 871-879.
- [18] JASINSKI J, LEPPERT V L, LAM S T, *et al.* Rapid oxidation of InP nanoparticles in air [J]. *Solid State Communications*, 2007, 141(11): 624-627.
- [19] TAMANG S, LINCENEAU C, HERMANS Y, *et al.* Chemistry of InP nanocrystal syntheses [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(8): 2491-2506.
- [20] 陈晓丽,陈佩丽,卢思,等. 氢氟酸处理 InP/GaP/ZnS 量子点的光学性能及其发光二极管应用[J]. *发光学报*, 2024,45(1):69-77.
- CHEN X L, CHEN P L, LU S, *et al.* Optical properties of InP/GaP/ZnS quantum dots processed with hydrofluoric acid and their application in light emitting diodes [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2024, 45(1): 69-77. (in Chinese)
- [21] VIRIEUX H, LE TROEDEC M, CROS-GAGNEUX A, *et al.* InP/ZnS nanocrystals: coupling NMR and XPS for fine surface and interface description [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(48): 19701-19708.
- [22] HU Z, LIU S J, QIN H Y, *et al.* Oxygen stabilizes photoluminescence of CdSe/CdS core/shell quantum dots via deionization [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(9): 4254-4264.
- [23] ZHANG J K, LI J Z, Ye Z K, *et al.* Hot-electron-induced photochemical properties of CdSe/ZnSe core/shell quantum dots under an ambient environment [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(25): 13938-13949.
- [24] HU Z, SHU Y F, QIN H Y, *et al.* Water effects on colloidal semiconductor nanocrystals: correlation of

- photophysics and photochemistry [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(44): 18721-18732.
- [25] SHI X B, ZHENG S, GAO W L, *et al.* Excitation wavelength and intensity dependence of photo-spectral blue shift in single CdSe/ZnS quantum dots [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, 16(12): 2741.
- [26] BRUS L E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: the size dependence of the lowest excited electronic state [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1984, 80(9): 4403-4409.
- [27] ZHOU J H, ZHU M Y, MENG R Y, *et al.* Ideal CdSe/CdS core/shell nanocrystals enabled by entropic ligands and their core size-, shell thickness-, and ligand-dependent photoluminescence properties [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(46): 16556-16567.
- [28] PANDA S K, HICKEY S G, WAURISCH C, *et al.* Graded alloyed CdZnSe nanocrystals with high luminescence quantum yields and stability for optoelectronic and biological applications [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(31): 11550-11555.
- [29] CAO H J, MA J L, HUANG L, *et al.* Design and synthesis of antiblinking and antibleaching quantum dots in multiple colors via wave function confinement [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(48): 15727-15735.
- [30] PU C D, ZHOU J H, LAI R C, *et al.* Highly reactive, flexible yet green Se precursor for metal selenide nanocrystals: Se-octadecene suspension (Se-SUS) [J]. *Nano Research*, 2013, 6(9): 652-670.
- [31] LI Z C, YAO W, KONG L, *et al.* General method for the synthesis of ultrastable core/shell quantum dots by aluminum doping [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(39): 12430-12433.
- [32] FANG F, LIU H C, WEN Z L, *et al.* Enhancing the stability of environmental resistance of alloyed CdZnSeS@ZnS quantum dots by doping Ti ions into shell layer [J]. *Nanotechnology*, 2022, 33(50): 505602.
- [33] BANG J, PARK J, LEE J H, *et al.* ZnTe/ZnSe (core/shell) type-II quantum dots: their optical and photovoltaic properties [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(1): 233-240.
- [34] LINCHENEAU C, AMELIA M, OSZAJCA M, *et al.* Synthesis and properties of ZnTe and ZnTe/ZnS core/shell semiconductor nanocrystals [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(16): 2877-2886.
- [35] KUHS J, WERBROUCK A, ZAWACKA A, *et al.* In situ photoluminescence of colloidal quantum dots during gas exposure—the role of water and reactive atomic layer deposition precursors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(29): 26277-26287.
- [36] JO J H, KIM J H, LEE S H, *et al.* Photostability enhancement of InP/ZnS quantum dots enabled by In₂O₃ overcoating [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 647: 6-13.
- [37] NGUYEN T L, MICHAEL M, MULVANEY P. Synthesis of highly crystalline CdSe@ZnO nanocrystals via monolayer-by-monolayer epitaxial shell deposition [J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(14): 4274-4279.
- [38] ZHANG L, YANG H Y, TANG Y, *et al.* High-performance CdSe/CdS@ZnO quantum dots enabled by ZnO sol as surface ligands: a novel strategy for improved optical properties and stability [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131159.
- [39] KNOWLES K E, TICE D B, MCARTHUR E A, *et al.* Chemical control of the photoluminescence of CdSe quantum dot-organic complexes with a series of para-substituted aniline ligands [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(3): 1041-1050.
- [40] BUCKLEY J J, COUDERC E, GREANEY M J, *et al.* Chalcogenol ligand toolbox for CdSe nanocrystals and their influence on exciton relaxation pathways [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(3): 2512-2521.
- [41] GÓMEZ D E, VAN EMBDEN J, JASIENIAK J, *et al.* Blinking and surface chemistry of single CdSe nanocrystals [J]. *Small*, 2006, 2(2): 204-208.
- [42] ZHANG A D, DONG C Q, LIU H, *et al.* Blinking behavior of CdSe/CdS quantum dots controlled by alkylthiols as surface trap modifiers [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(46): 24592-24600.
- [43] HOHNG S, HA T. Near-complete suppression of quantum dot blinking in ambient conditions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(5): 1324-1325.
- [44] KIM W, LIM S J, JUNG S, *et al.* Binary amine-phosphine passivation of surface traps on CdSe nanocrystals [J].

The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(3): 1539-1546.

- [45] GUYOT-SIONNEST P, WEHRENBURG B, YU D. Intraband relaxation in CdSe nanocrystals and the strong influence of the surface ligands [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2005, 123(7): 074709.
- [46] PETERSON M D, CASS L C, HARRIS R D, *et al.* The role of ligands in determining the exciton relaxation dynamics in semiconductor quantum dots [J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2014, 65: 317-339.
- [47] KILINA S, VELIZHANIN K A, IVANOV S, *et al.* Surface ligands increase photoexcitation relaxation rates in CdSe quantum dots [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(7): 6515-6524.
- [48] HARRIS R D, AMIN V A, LAU B, *et al.* Role of interligand coupling in determining the interfacial electronic structure of colloidal CdS quantum dots [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(1): 1395-1403.
- [49] BROWN P R, KIM D, LUNT R R, *et al.* Energy level modification in lead sulfide quantum dot thin films through ligand exchange [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(6): 5863-5872.
- [50] NING Z J, MOLNÁR M, CHEN Y, *et al.* Role of surface ligands in optical properties of colloidal CdSe/CdS quantum dots [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(13): 5848-5854.
- [51] WOO H, LIM J, SUNG J, *et al.* Robust, processable, and bright quantum dot/organosilicate hybrid films with uniform QD distribution based on thiol-containing organosilicate ligands [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(10): 1983-1989.
- [52] KIM T, YOON C, SONG Y G, *et al.* Thermal stabilities of cadmium selenide and cadmium-free quantum dots in quantum dot-silicone nanocomposites [J]. *Journal of Luminescence*, 2016, 177: 54-58.
- [53] ALDANA J, LAVELLE N, WANG Y J, *et al.* Size-dependent dissociation pH of thiolate ligands from cadmium chalcogenide nanocrystals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(8): 2496-2504.
- [54] LI X B, LI Z J, GAO Y J, *et al.* Mechanistic insights into the interface-directed transformation of thiols into disulfides and molecular hydrogen by visible-light irradiation of quantum dots [J]. *Angewandte Chemie*, 2014, 126(8): 2117-2121.
- [55] LIN W Z, NIU Y, MENG R Y, *et al.* Shell-thickness dependent optical properties of CdSe/CdS core/shell nanocrystals coated with thiol ligands [J]. *Nano Research*, 2016, 9(1): 260-271.
- [56] WANG R C, MA W, FENG Q, *et al.* Toward ultra-stable barrier-free quantum dots-color conversion film via zinc phenylbutyrate modification [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, 17(12): 18790-18799.
- [57] MANNER V W, KOPOSOV A Y, SZYMANSKI P, *et al.* Role of solvent-oxygen ion pairs in photooxidation of CdSe nanocrystal quantum dots [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(3): 2371-2377.
- [58] CHO S, KWAG J, JEONG S, *et al.* Highly fluorescent and stable quantum dot-polymer-layered double hydroxide composites [J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(7): 1071-1077.
- [59] AU T H, BUIL S, QUÉLIN X, *et al.* Photostability and long-term preservation of a colloidal semiconductor-based single photon emitter in polymeric photonic structures [J]. *Nanoscale Advances*, 2019, 1(8): 3225-3231.
- [60] LEE S, SAGAR L K, LI X Y, *et al.* InP-Quantum-dot-in-ZnS-matrix solids for thermal and air stability [J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(22): 9584-9590.
- [61] FANG F, WEN Z L, CHEN W, *et al.* Thermally processed quantum-dot polypropylene composite color converter film for displays [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(27): 31160-31169.
- [62] KIM H Y, YOON D E, JANG J, *et al.* Quantum dot/siloxane composite film exceptionally stable against oxidation under heat and moisture [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(50): 16478-16485.
- [63] KIM Y H, LEE H, KANG S M, *et al.* Two-step-enhanced stability of quantum dots via silica and siloxane encapsulation for the long-term operation of light-emitting diodes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(25): 22801-22808.
- [64] YOUSIF E, HADDAD R. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review [J]. *SpringerPlus*, 2013, 2(1): 398.
- [65] BENAD A, GUHRENZ C, BAUER C, *et al.* Cold flow as versatile approach for stable and highly luminescent quantum dot-salt composites [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(33): 21570-21575.

- [66] 余世荣,康永印,王海琳,等. 应用于液晶显示背光的量子点光转换膜研究进展[J]. 液晶与显示,2023,38(3): 291-303.

YU S R, KANG Y Y, WANG H L, *et al.* Research progress of quantum dot light conversion films for backlight in liquid crystal displays [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2023, 38(3): 291-303. (in Chinese)

作者简介:



周健海,男,博士,研究员,2017年于浙江大学获得博士学位,主要从事量子点材料的开发以及应用方面的研究。
E-mail:zhoujianhai@nijingtech.com



张振星,男,博士,副研究员,2018年于浙江大学获得博士学位,主要从事量子点材料和量子点发光二极管(QLED)的开发以及量子点色转换方面的研究。
E-mail:zhangzhenxing@nijingtech.com