

文章编号: 1007-2780(2026)01-0035-20

绿光 InP 基量子点发光性能提升策略: 表面钝化与配体工程

李倩¹, 卞阳阳¹, 陈斐^{2*}, 唐爱伟^{1*}

(1. 北京交通大学 物理科学与工程学院 发光与光信息技术教育部重点实验室,
北京 100044;

2. 河南大学 纳米科学与工程学院 特种功能材料教育部重点实验室, 河南 开封 475004)

摘要: 胶体量子点 (QDs) 因其独特的尺寸依赖发光特性、高色纯度和高荧光量子产率 (PLQY), 被誉为下一代显示与照明技术的核心发光材料。其中, 磷化铟 (InP) 量子点凭借其优异的环境友好特性、光谱覆盖范围广、可溶液加工的低成本优势, 在下一代显示与照明领域展现出巨大应用潜力。本文系统分析了绿光 InP QDs 的研究现状, 重点阐述了绿光 InP QDs 的 3 个关键突破: 一是在化学合成上, 通过精确控制反应动力学, 成功实现了尺寸均一、结晶度高的绿光 InP 晶核的制备; 二是在表面钝化方面, 通过离子钝化和壳层钝化, 消除了晶核表面缺陷态, 提升量子点的 PLQY; 三是在配体工程方面, 通过 QDs 表面配体的调控, 获得了稳定且能级适配的 InP QDs。最后, 对 InP QDs 未来发展方向进行了展望。

关键词: 磷化铟; 量子点; 表面钝化; 壳层钝化; 配体

中图分类号: O482.31 文献标识码: A doi: 10.37188/CJLCD.2025-0224 CSTR: 32172.14.CJLCD.2025-0224

Strategies for enhancing the luminescence performance of green-light InP-based quantum dots: surface passivation and ligand engineering

LI Qian¹, BIAN Yangyang¹, CHEN Fei^{2*}, TANG Aiwei^{1*}

(1. Key Laboratory of Luminescence and Optical Information Ministry of Education, School of Physical
Science and Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China;

2. Key Laboratory for Special Functional Materials of Ministry of Education National,
School of Nanoscience and Materials Engineering, Henan University, Kaifeng 475004, China)

Abstract: Colloidal quantum dots (QDs) are recognized as the key luminescent materials for next-generation display and lighting technologies, owing to their unique size-dependent luminescent properties, high color

收稿日期: 2025-11-04; 修订日期: 2025-12-18.

基金项目: 北京市自然科学基金重点专题项目 (No.Z220007); 国家自然科学基金 (No.62574076); 中国博士后科学
基金 (No.2025T180005, No.2025M770513)

Supported by Beijing Natural Science Foundation Key Special Project (No.Z220007); National Natural
Science Foundation of China (No.62574076); China Postdoctoral Science Foundation (No.2025T180005,
No.2025M770513)

*通信联系人, E-mail: awtang@bjtu.edu.cn; chenfei.henu@henu.edu.cn

purity, and high photoluminescent quantum yield (PLQY). Among various QDs, indium phosphide (InP) quantum dots show particular promise for future displays and lighting applications due to their environmentally benign characteristics, broad spectral tunability, and cost-effective solution processability. This article provides a systematic review of recent advances in green-emitting InP QDs, highlighting three critical breakthroughs. First, in the aspect of chemical synthesis, precise regulation of reaction kinetics has enabled the fabrication of green-emitting InP core particles with uniform size and high crystallinity. Second, in terms of surface passivation, both ionic and shell passivation have been implemented to effectively suppress surface defect states in the core, leading to a significant improvement in the PLQY. Third, in terms of ligand engineering, the modification of surface ligands has yielded stable InP QDs with suitably aligned energy levels. Furthermore, the paper presents an outlook on their future development directions.

Key words: indium phosphide; quantum dots; surface passivation; shell passivation; ligand

1 引言

胶体量子点(QDs),作为一种新兴的无机半导体纳米材料,凭借其光学稳定性强、发射光谱可调、生物相容性高、可溶液加工等诸多优势^[1-4],在固态照明、显示技术、生物成像以及光电探测等领域引起了广泛关注。在各类量子点中,Cd基量子点研究最为深入,其合成工艺与光学性能已趋于成熟。然而,Cd元素的剧毒性严重限制了其在商业化的应用。因此,开发高效、环保的无镉量子点成为学术界与工业界共同追求的目标。在众多无镉量子点材料体系中,InP和ZnSe凭借其优异的光学特性被视为Cd基QDs的最佳替代品,其中InP基QDs在红光和绿光波段^[5-10],ZnSe基QDs在蓝光和绿光波段展示出巨大的发展潜力^[11-12]。

InP基QDs作为Ⅲ-V族半导体材料的代表,是一种可以通过调节晶核尺寸来实现可见光至近红外波段发射的环境友好型量子点材料,能够满足全色彩显示的需求;同时其具备较高的激子结合能与光稳定性,满足电致发光器件长期工作的需求。更重要的是,其组成元素相对环保,符合全球日益严格的环保法规要求。InP的体带隙为1.35 eV,激子玻尔半径约10 nm,是目前研究最为广泛的环保型半导体纳米晶体之一^[13-15]。InP QDs通常为立方晶系的闪锌矿结构,主要是由In和P原子交替排列形成的四面体键合结构^[16-17]。当InP纳米粒子的尺寸小于或接近其激子玻尔半径时,表现出显著的量子限域效应,从而可以通过调控量子点的尺寸实现对带隙宽度

的调节,进而实现从蓝光到近红外波段的发光波长。

然而,与成熟的Cd基QDs相比,InP基QDs的化学合成面临更多的挑战^[18]。与红光InP基QDs的晶核尺寸(3~4 nm)相比^[6,8],绿光InP基QDs的晶核(2~3 nm)相对较小,极高的表面原子比例意味着更多的未配位悬挂键,成为强大的非辐射复合中心^[9];极大的比表面积使其在合成与后处理中更易发生奥斯特瓦尔德熟化,并更易被空气氧化形成InPO_x表层,引入深能级缺陷^[14];而且在极小的绿光InP晶核上外延生长壳层时,晶格失配应力更易引发界面缺陷,巨大的界面应变极易导致晶格畸变^[19]。此外,绿光InP基QDs更大的比表面积,导致其表面配体密度显著高于红光InP基QDs,由此产生的强空间位阻与配体-配体相互作用,严重阻碍了器件中的电荷注入效率^[20-22]。因此绿光InP QDs的核心技术瓶颈集中于3点:一是磷源前驱体反应活性过高,导致成核与生长动力学过程难以精确控制,进而造成产物尺寸分布较宽及结晶度欠佳^[23-24];二是晶核表面悬挂键多、易氧化,形成大量非辐射复合中心,导致PLQY偏低(通常<50%);三是表面缺陷与配体失效引发的光化学稳定性差,限制其器件应用。解决上述问题需构建“合成-钝化-配体”协同优化体系:合成过程精确控制晶核结构(尺寸均一、高结晶度),为后续修饰提供基础;表面钝化消除缺陷态,减少非辐射复合路径;配体工程则兼顾表面钝化效果、溶液加工性与载流子传输效率,三者形成闭环优化。

本文系统分析了绿光InP基QDs的生长机

理与合成方法,重点分析表面钝化与配体修饰的关键策略,通过对比不同技术路径的优劣,明确各策略的协同作用机制,并讨论了实际应用中的挑战与展望。

2 InP QDs的合成

2.1 量子点生长机制

早在1950年,LaMer等人^[25]就利用热力学原理简要解释了量子点的形成过程,这就是目前应用最广泛的LaMer模型。该模型强调了胶体粒子的大小与前驱体反应活性有关,描述了从均匀溶液到成核的不同阶段,如图1所示,其关键在于实现成核与生长阶段的分离。高反应活性可以引起大量晶种快速成核,导致粒子尺寸变小,反之亦然。LaMer模型描述了从均匀溶液到成核的不同阶段,第1步是单体的形成,前驱体分解成单体,此时单体浓度增长到临界浓度 C^* 以上;第2步是核的形成,即单体之间发生聚结成核;第3步是核的不断生长,此时单体浓度处于过饱和状态($C_s < C < C^*$)。由于单体不断结合引起的生长速率是量子点半径 R 的倒数,因此小粒子比大粒子长得快。随着单体消耗,无法继续通过单体加成得到更大的量子点。若与这种生长阶段不一致,溶液生长可能伴随奥斯特瓦尔德熟化过程。这种现象是由于整个体系中小粒子的溶解度较大引起的(Kelvin效应),并会导致宽的尺寸分布。该模型也说明成核和生长阶段的分离是制备高度均匀性量子点的必要条件。

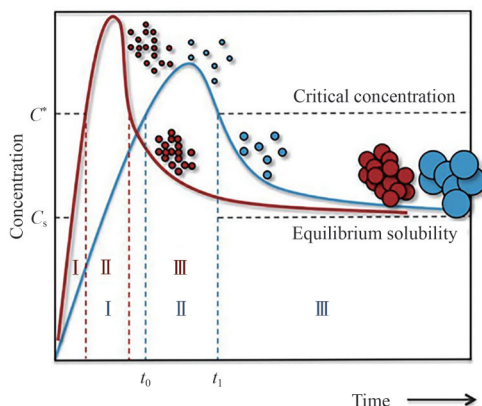


图1 LaMer模型描述的单分散纳米颗粒形成过程^[25]

Fig.1 LaMer model of monodisperse nanoparticle formation^[25]

2.2 P源前驱体的选择

为了更好地实现成核和生长的分离,生长高质量的InP晶核,研究者对P源进行了选择。InP材料的成功制备最早可以追溯到1989年,Healy等人^[26]首次将氯化铟(InCl_3)、溴化铟(InBr_3)分别与 $\text{P}(\text{TMS})_3$ 反应成功合成了InP材料。而InP QDs的问世是于1994年,Olga I. Micic等人^[5]通过热注入法将 $\text{P}(\text{TMS})_3$ 加入至 InCl_3 与 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 合成的配合物中获得了具有良好结晶性的InP QDs。为了让制备过程更高效,Peng等人^[13]通过将非配位溶剂更换为1-十八烯(ODE),并筛选出具有中间链长的脂肪酸棕榈酸(PA)和肉豆蔻酸(MA)作为平衡成核和生长速率的最佳配体,进而合成了高质量的InP QDs。就目前研究来说,基于硅基磷合成的InP基量子点具有较高的PLQY和较窄的半峰宽(FWHM)。

随着研究的深入, $\text{P}(\text{TMS})_3$ 在使用过程中显现出易燃易爆、价格昂贵和易产生有毒气体等弊端,与绿色环保的观点相矛盾,其制备过程如图2(a)所示,因此,开发更环保型的P源迫在眉睫。2013年,Song等人^[27]首次提出采用更绿色经济的三(二甲氨基)膦($\text{P}(\text{NMe}_2)_3$),其结构图如图2(b)所示,并采用油胺代替ODE作为配位溶剂,合成了从绿光到红光波段的高质量的InP基量子点。但是单独使用硅基磷和胺基磷不能达到成核和生长分离的效果,研究者开始使用混合P源。2014年,C. Dylan等人^[23]利用 $\text{P}(\text{SiPh}_3)_3$ 与 $\text{P}(\text{TMS})_3$ 的反应活性不同,采用两者混合的方式更好地实现了InP QDs成核与生长的分离。近年来,越来越多廉价且低毒的P源被发掘,2017年,Jan J. Weigand等人^[28]选择三(吡唑基)膦($\text{Tri}(\text{pyrazolyl})\text{phosphanes}$)作为P源,其结构如图2(c)所示。其反应活性介于 $\text{P}(\text{TMS})_3$ 和 $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ 之间,既避免了爆发性成核,实现InP晶核的LaMer模型的可控生长,其“干净”的副产物(主要是吡唑)又不易在量子点表面引入深能级缺陷,最终合成了荧光峰位为530~620 nm、PLQY为60%的InP/ZnS核/壳量子点。Linyuan Lian等人^[29]于2019年使用更廉价的 PH_3 制备了PLQY高达78.5%的InP/ZnS/ZnS QDs,其合成示意图如图2(d)所示。传统上,合成InP QDs的磷源多为气体或易燃液体,具有显著的工艺安全隐患。例如, PH_3 等剧毒

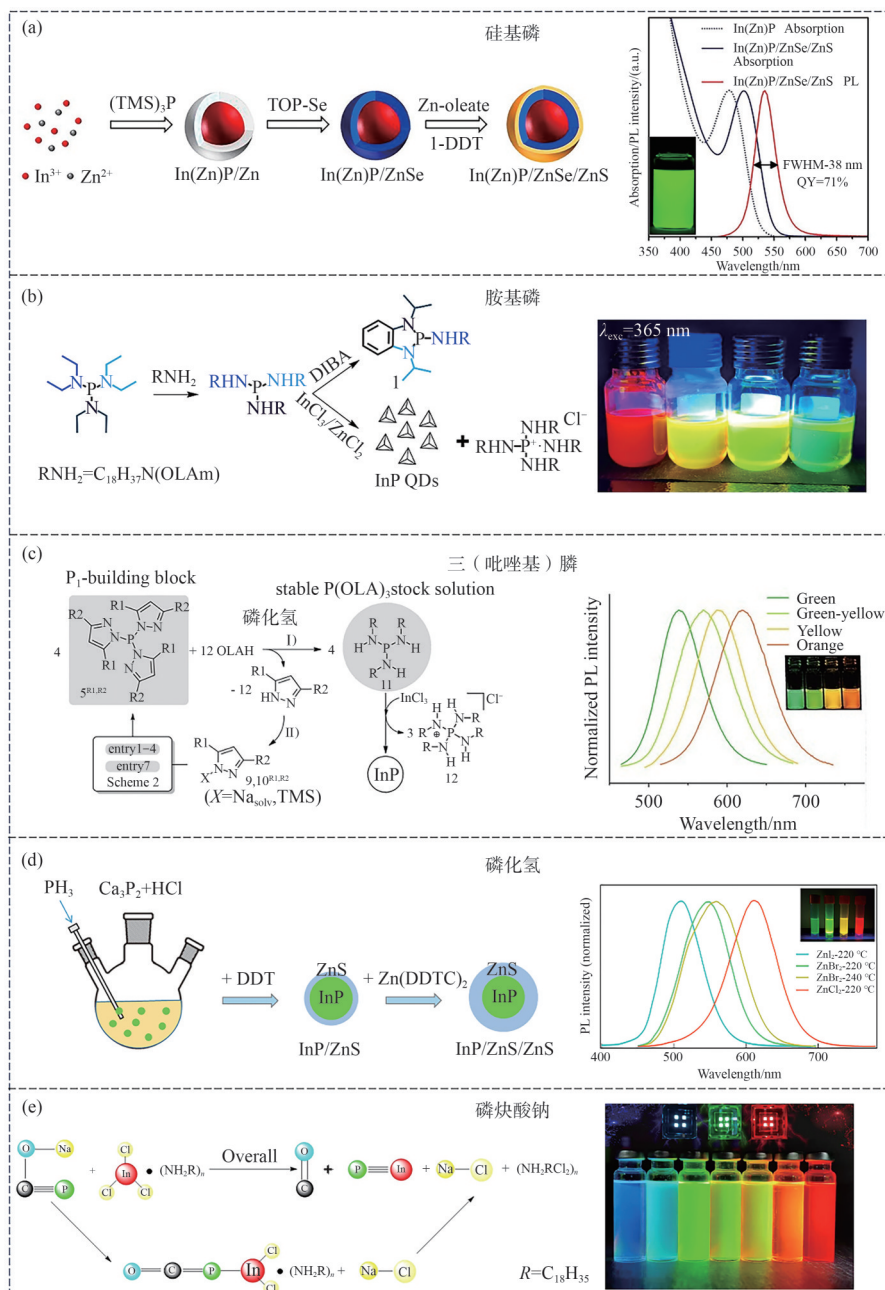


图 2 5 种不同的 P 源。(a) 硅基磷: In(Zn)P/ZnSe/ZnS QD 的合成示意图(左)、吸收和光致发光光谱(右)^[24]; (b) 胺基磷: 动力学控制 InP QD 形成的修饰的示意图(左)、量子点照片(右)^[30]; (c) 三(吡唑基)膦: 三(吡唑基)膦合成 InP 量子点的反应路径示意图(左)、InP/ZnS 量子点的光致发光光谱(右)^[28]; (d) 磷化氢: InP/ZnS/ZnS 量子点的合成方法(左)以及不同合成条件下 InP/ZnS/ZnS 量子点的 PL 谱(右)^[29]; (e) NaOCP: InP QD 的合成示意图(左)以及覆盖整个可见光范围的 InP 基 QD 溶液的 PL 的发光照片, 插图器件照片(右)^[31]。

Fig. 2 Five different phosphorus precursors. (a) $P(TMS)_3$: schematic of the synthesis(left), absorption and photoluminescence spectra(right) of In(Zn)P/ZnSe/ZnS QDs^[24]; (b) $P(NMe_2)_3$: schematic representation of the proposed modification for the kinetic control of InP QDs formation(left) and the photograph of QDs(right)^[30]; (c) Tri(pyrazolyl)phosphanes: proposed reaction pathway for the synthesis of InP QDs applying tri(pyrazolyl)phosphanes(left) and PL spectra of InP/ZnS QDs^[28]; (d) PH_3 : synthetic process of InP/ZnS/ZnS QDs(left) and their PL spectra of InP/ZnS/ZnS QDs synthesized using different synthetic condition(right)^[29]; (e) Schematic illustration for the formation of InP QDs applying NaOCP(left), digital photograph showing the PL of InP-based QDs solutions covering the entire visible range, the insets show photos of the devices(right)^[31].

气体易挥发易燃, $\text{P}(\text{TMS})_3$ 属易燃液体, $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ 更被归类为可能致癌并引发遗传缺陷的物质。这些磷源通常合成工艺复杂,对操作、储存与运输要求严苛,严重限制了InP QDs的大规模制备与实用化进程。2021年,Zhao等人^[31]首次提出采用无机固态金属磷化物——磷炔酸钠(NaOCP)作为绿色替代磷源,如图2(e)所示,成功克服了传统前驱体在挥发性、易燃性与生物毒性等方面的固有缺陷。基于该磷源制备的绿光InP QDs(发射波长533 nm)的PLQY可达97%,相应量子点发光二极管的外量子效率亦达到6.88%,展现出优异的材料性能与器件应用潜力。

当前P源的选择陷入“三者不可得兼”的困境:高活性P源(如 $\text{P}(\text{TMS})_3$)性能优但有毒且贵;绿色P源(如三(吡唑基)膦)安全但成本高、重复性差;工业级P源(如 PH_3)廉价但风险高、PLQY低。现有研究多聚焦单一P源的性能验证,缺乏对“P源-合成方法-后续钝化工艺”协同适配性的系统分析,导致P源选择缺乏全局化指导,进一步限制了InP基QDs的产业化进程。未来可以通过化学修饰调控P源的反应活性与稳定性,例如在磷原子上引入“可控解离基团”(如

酯基、酰胺基),使P源在常温下稳定存储,加热至反应温度时才释放活性磷物种,既避免高活性带来的安全风险,又保证成核效率;同时,设计副产物易挥发或易去除的分子结构(如副产物为小分子烷烃、水),避免在晶核表面残留缺陷,减少后续钝化工艺的依赖,进而实现尚未实现“性能-安全-成本”的全局平衡。

2.3 InP基QDs的合成方法

除了对P源进行选择外,对合成方法的调控也是实现成核和生长分离的重要手段,是获得均一尺寸和单分散性量子点的基础,研究者对合成方法进行了选择。

早期InP基QDs的合成主要借鉴II~VI族量子点的经典热注入法^[32],其制备示意图如图3(a)所示。该方法通过高温下将高活性磷前驱体(如 $\text{P}(\text{TMS})_3$)快速注入铟前驱体溶液,实现爆发性成核,随着单体浓度和反应体系温度的骤降实现晶核的生长,制备出高度分散的InP量子点。2002年,Peng等人^[13]在改变非配位溶剂(1-十八烯,ODE)和配体种类等反应参数的前提下,采用热注入法快速高效地制备出了高质量InP QDs。

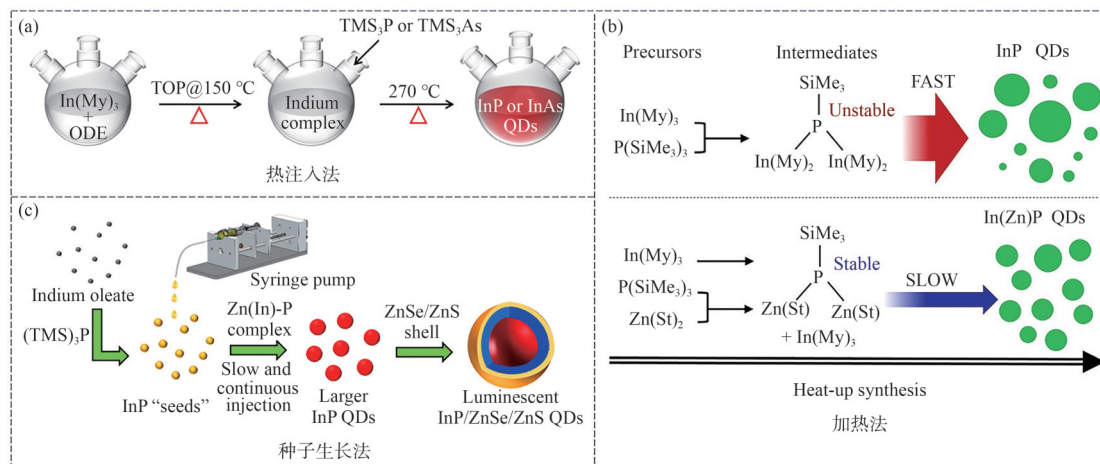


图3 3种不同合成方法示意图。(a)热注入法^[33]; (b)加热法^[34]; (c)种子生长法^[35]。

Fig. 3 Schematic illustrations of three distinct synthesis methods. (a) Hot-injection^[33]; (b) Heating-up^[34]; (c) Seed-mediated growth^[35].

尽管热注入法能够实现快速的成核与分离的生长阶段,易于获得尺寸均一的量子点,且高温环境有利于形成缺陷少的完美晶格,但是其合成过程需要严格的无水无氧条件和精确的时序控制,微小的温度、注射速度差异都会影响结果,

对操作技巧要求高,实验的可重复性低,难以大批量生产,因此研究者提出了加热法制备InP基QDs,如图3(b)所示。2008年,Li等人^[15]首次提出将所有前驱体(铟源、磷源、配体、溶剂)在低温下混合,然后以程序升温的方式加热到反应温

度,从而实现高质量 InP QDs 的大批量制备。但是这种方法的成核与生长分离不彻底,均是在连续升温过程中发生,可能导致尺寸分布较宽,需要精确调控反应温度和前驱体的化学比例。尽管这种合成方法操作简单方便,但由于 InP 自身苛刻的化学特性,加热法难以实现对成核与生长两个关键阶段的精确、独立控制,可能会引入更多缺陷,从而导致成核与生长过程交织,单分散性差,导致最终得到的量子点尺寸分布宽、形貌不均一,晶核质量差。

针对传统合成方法中 InP 基 QDs 尺寸分散度高、绿光波段 FWHM 宽等关键问题,研究人员开发出一种适用于 InP 体系的种子生长法,为精准调控量子点的尺寸与光学性能提供了有效策略,其合成原理如图 3(c) 所示。该方法的核心在于“种子诱导-外延生长”的两步调控机制:首先制备尺寸均一的 InP 纳米晶作为“种子”,再通过前驱体的可控注入实现种子表面的定向生长。2018 年, Ramasamy 等人^[35] 率先利用该策略开展研究,他们以粒径为 1.9 nm 的 InP 纳米晶为种子,向反应体系中缓慢且连续地注入 (Zn)In-P 前驱体络合物,借助络合物与种子表面的配位作用促使前驱体在 InP 种子表面有序沉积并外延生长。得益于这一精准的生长调控,所制备的 InP

基 QDs 展现出一系列优异性能:其粒径可在 1.9~4.5 nm 范围内连续可调,对应吸收光谱覆盖 490~650 nm 的可见光波段;产物的尺寸分散度低于 10%,具备高度单分散性;绿光波段的 InP 基 QDs 的 FWHM 窄至 37 nm。这一成果突破了传统方法的局限,为绿光 InP 基 QDs 的高性能制备提供了重要的技术支撑。

但是以上合成方法都有各自的不足之处,如表 1 所示。经过研究者的不断改进,发展出了更适合绿光 InP 的合成方法,即对热注入法和加热法进一步优化,通过在合成过程中引入少量或等量的锌前体(如醋酸锌、硬脂酸锌、豆蔻酸锌)^[33,36-37], Zn^{2+} 离子可以部分取代 InP 晶格中的 In^{3+} , 或在其表面形成 Zn 相关的保护层/合金层。这种方法可以有效钝化表面缺陷,抑制非辐射复合,调节晶体生长动力学,获得结晶性优异的量子点,并有助于获得更窄的 FWHM,色纯度更高。

综上所述,不同合成方法通过调控成核与生长的分离程度,决定了 InP 晶核的尺寸分布、结晶度及表面缺陷密度。高质量晶核的制备是后续表面钝化与配体修饰的基础——低缺陷晶核可减少钝化压力,均一尺寸则利于配体有序吸附,为发光性能优化奠定结构基础。

表 1 不同合成方法的特点

Tab. 1 Characteristics of different synthesis methods

合成方法	核心优势	技术瓶颈	PLQY 范围	FWHM /nm	稳定性	成本	Ref.
热注入法	单分散性优、结晶度高	操作要求高、难以量产,只适合实验室小规模制备	60~85%	35~42	中等	高	[13,30]
加热法	工艺简单、可大批量生产	成核/生长分离不彻底、尺寸分布宽	40~65%	45~55	中等	低	[15]
种子生长法	高、窄 FWHM、尺寸均一,适应高性能 QLEDs 应用	工艺复杂、种子制备要求高	>93%	36~40	高	高	[35]
热注入和加热法结合	单分散性优、结晶度高、高 PLQY,适应高性能 QLEDs 应用	升温速率以及前驱体加入量需要严格控制	90~97%	34~38	高	中	[33-34, 36-37]

3 InP 基 QDs 的功能化修饰

InP 的体带隙为 1.35 eV,激子玻尔半径约 10 nm, InP 半导体量子点自身所具备的量子限域

效应,使其可以通过调控 InP 晶核尺寸(2~10 nm)来实现从蓝光到近红外的发射波长。然而,在 InP 晶核内部,每个 In 原子与 4 个 P 原子成键(四面体结构),每个 P 原子也与 4 个 In 原子成

键。但在InP晶核表面,表面原子无法维持这种配位结构,就会造成InP晶核表面存在大量的In或P悬挂键。悬挂键在禁带中引入了缺陷能级,成为捕获光生电子和空穴的“陷阱”。当载流子(电子或空穴)被这些陷阱捕获后,它们会通过释放热量(而非发光)的方式复合,严重降低PLQY。一个表面In原子可能只连接1~3个P原子,那些“空缺”的键就是悬挂键^[38]。

总而言之,相比于Cd基QDs,InP晶核的尺寸更小,比表面积更大,表面原子占总原子数的比例更高,晶核表面会存在大量未配位的悬挂键,这些悬挂键使表面原子处于一种高能量的不稳定状态,会导致InP晶核具有极高的表面能,从而形成大量的表面缺陷态,成为非辐射复合的中心。此外,InP对空气和水分敏感,表面易被氧化形成非化学计量的氧化层(如 In_xO_y , P_xO_y),从而引入大量的缺陷态,严重淬灭荧光。对于绿光InP QDs来说,其晶核尺寸更小(2~3 nm),这意味着表面原子占总原子的比例更高,表面缺陷态的影响被急剧放大。因此,绿光InP晶核的PLQY通常难以突破50%,而CdSe基的绿光QDs早已超过90%^[39]。要获得高效稳定的绿色发光的InP基量子点,就必须钝化表面缺陷,对量子点实施功能化修饰,其主要概括为表面钝化、壳层钝化和配体修饰3大策略。

3.1 InP晶核的表面离子钝化

离子钝化是指通过引入外来离子(与基质离子同价或异价),使其占据量子点表面或近表面的缺陷位点,从而消除这些缺陷在能带中引入的非辐射复合中心(陷阱态),最终提升PLQY的过程。对于InP QDs来说,离子钝化的方式主要分为阳离子钝化和阴离子钝化两种。而阳离子钝化又可以分为同价阳离子钝化和异价阳离子钝化^[33]。

同价阳离子钝化的典型代表是 Ga^{3+} 。由于 Ga^{3+} 与 In^{3+} 价态相同且离子半径接近(Ga^{3+} : 0.062 nm, In^{3+} : 0.080 nm), Ga^{3+} 取代 In^{3+} 不会直接引入新的电荷中心来钝化缺陷,钝化机制如图4(a)所示。 Ga^{3+} 会优先取代InP晶核表面的 In^{3+} 位点,形成Ga—P键(键能3.2 eV, 高于In—P键的2.5 eV),使表面晶格常数从0.587 nm收缩至0.575~0.580 nm,一方面减少表面原子的振动幅度(晶格硬化),降低非辐射复合概率;另一方面, Ga—P键的高电负性差异会导致表面能带向下弯曲(弯曲幅度约0.2~0.3 eV),使表面缺陷能级(如P悬挂键对应的施主能级)远离导带底,电子被缺陷捕获的概率降低。2021年, Heesun Yang等人^[40]发现, Ga^{3+} 处理后InP/ZnSe/ZnS QDs的载流子非辐射复合寿命从1.2 ns延长至3.5 ns。从图4(b)可以看出, PLQY从78%

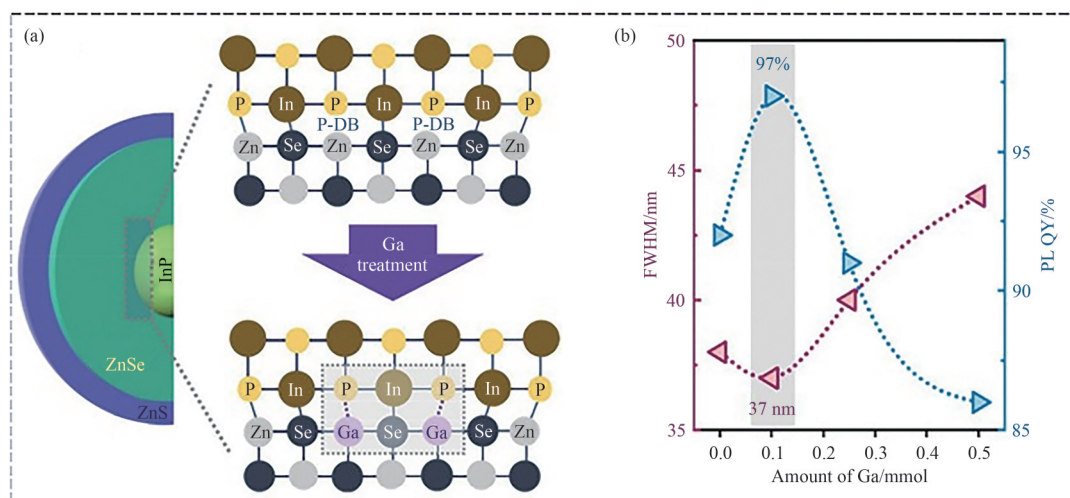


图4 (a) Ga处理使InP核表面上的P-DB钝化以获得更亮的发射率的示意图; (b) 具有不同Ga量的未处理和Ga处理的InP/ZnSe/ZnS QD的FWHM和PLQY的比较^[40]。

Fig. 4 (a) Schematic illustration depicting how P-DB on InP core surface is passivated by Ga treatment toward brighter emissivity; (b) Comparisons of FWHM and PLQY of untreated and Ga-treated InP/ZnSe/ZnS QDs with varied Ga amounts^[40].

提升至 97%, FWHM 缩窄至 37 nm。且由于晶格收缩, 后续 ZnSe 壳层(晶格常数 0.567 nm)的界面失配度从 3.4% 降至 1.8%, 减少了界面位错缺陷的生成。

除了同价阳离子钝化外, 研究发现异价阳离子也可以有效地钝化量子点表面缺陷, 提升 QDs 性能, 其中最有效的异价阳离子钝化策略是 Zn^{2+} (离子半径 0.074 nm) 钝化^[17,34,37], 其钝化机制包括合金化效应与缺陷电荷补偿。部分 Zn^{2+} 会进入 InP 晶格形成 In(Zn)P 合金核, 由于 Zn^{2+} 价态低于 In^{3+} , 会在晶格中产生正电荷空位, 这些空位可与 P 空位(带负电)形成电荷补偿, 消除 P 空位对应的缺陷能级; 同时, Zn^{2+} 的 3d 轨道与 P 的 3p 轨道存在轨道杂化, 使 In(Zn)P 合金核的导带底向上抬升(约 0.15 eV), 禁带宽度从 1.8 eV(纯 InP 绿光核)增至 1.9~1.95 eV, 减少了电子向表面缺陷的跃迁概率。

2010 年, Ung Thi Dieu Thuy 等人^[34]通过调节 $\text{Zn}^{2+}:\text{In}^{3+}$ 及反应温度, 成功制备出 PLQY 达到 60%~70% 的 485~586 nm 发射的 In(Zn)P/ZnS QDs, 并通过对其进行寿命测试证明了合金结构(In(Zn)P)的形成。2020 年, Nicholas Kirkwood 等人^[17]通过同步辐射 X 射线吸收光谱进一步证明了在 In(Zn)P QDs 中, Zn 大部分是作为 Zn 的羧酸盐的形式紧密结合到量子点表面, 少部分的 Zn 进入 InP 晶格内部, 从而形成合金核, 产生晶格收缩(图 5(a))。通过 X 射线衍射(XRD)测试证明, In(Zn)P(约 0.578 nm)的晶格常数与 InP 的晶格常数(约 0.587 nm)相比(图 5(b)), In(Zn)P 更接近常用的壳层材料 ZnSe(约 0.567 nm)或 ZnS(约 0.541 nm), 极大地减少了界面缺陷和位错的产生, 为生长高质量、厚壳层奠定了基础。而且, Zn 前驱体(如二乙基锌)的引入可以改变反应体系的化学势, 降低 InP 成核和生长的表面能。这使得成核更均匀, 生长更可控, 有助于获得尺寸分布更窄、表面更光滑的晶核, 从源头上减少了缺陷的形成。此外, 利用二价路易斯酸 M^{2+} ($M=\text{Cd}, \text{Zn}$) 的强配位性与配位不足的表面磷原子结合, 如图 5(c)所示, 从而减少了 P 空位缺陷。从图 5(d)可以看出, 路易斯酸不仅能够提升量子点的 PLQY, 还可实现发射波长的移动^[41]。

以上研究表明, Zn^{2+} 的引入主要通过表面钝

化或形成合金核来优化 InP 量子点的结构, 从而减少缺陷。与之形成对比的是, Cu^{2+} 的掺杂则侧重于通过能级工程来调控 InP 量子点的电子能带结构进而调节其激子动力学, 提升 QDs 的稳定性。2024 年, Kai-Chun Chou 等人通过掺杂 Cu^{2+} 在 InP/ZnSe_xS_{1-x} QDs 中引入一个新的能级^[42], 即 VB 边缘附近的 Cu 掺杂态(图 5(e)), 并且从图 5(f)的瞬态荧光光谱可以看出, Cu 掺杂态有利于捕获长寿命的光激发空穴, 进而提高载流子的辐射复合占比, 提升量子点的平均寿命。

除上述通过阳离子钝化 InP 晶核表面缺陷的方法外, 还可以通过阴离子钝化的方法提升量子点的光学性能, 最经典的是引入 F^- 。 F^- 是一种小的、电负性极强的硬碱, 它能够有效钝化 In 的悬挂键而不引入额外的电子态到禁带中, 即 F^- 完美地钝化了表面缺陷, 却没有产生新的缺陷能级^[43]。最常用的引入 F^- 的方法有两种, 最主要的方法是借助氢氟酸(HF)^[38], 如图 6(a)所示, F^- 会优先与 InP QDs 表面的 InPO_x 氧化层中的 In^{3+} 结合形成稳定的 InF_3 (键能 5.3 eV), 通过 “ $\text{InPO}_x + 3\text{F}^- \rightarrow \text{InF}_3 + \text{PO}_4^{3-}$ ” 反应刻蚀氧化层; 同时, 多余的 F^- 会与 In 悬挂键形成 In—F 键, 消除 In 悬挂键对应的受主缺陷能级。Ying-Chih Pu 等人^[44]通过对量子点进行 HF 处理, 去除了 InP 核中大部分的氧化物, 获得了高质量量子点。

由于 HF 操作危险系数较高, 且 HF 水溶液中的水会在刻蚀过程中或之后引起再次氧化, 2025 年, Yang 等人^[45]提出采用 HF 吡啶溶液作为更有效的刻蚀剂来增强 InP 量子点的发光性能, 如图 6(b)所示。吡啶分子取代了大体积的羧基配体, 减少了空间位阻, 使 HF 更容易进入晶核以去除表面氧化物并减少了再氧化的风险, 所制备的核/壳量子点的 PLQY 高达 90% 以上, 相应的量子点发光二极管(QLEDs)的外量子效率达到 15.4% 且 T_{50} 工作寿命延长至 6 819 h。2021 年, Zhang 等人^[48]通过苯甲酸(BZA)处理与常用的 F^- 处理相结合, 将 InP 晶核的 PLQY 提高到 22.3%。他们发现, BZA 可以选择性地钝化电子陷阱态, 而 F^- 可以有效钝化电子和空穴陷阱。与氢氟酸刻蚀相比, BZA 和 F^- 协同处理具有绿色、安全、使用方便等优点。HF 在实验过程中反应活性很高, 实验环境危险。为了避免 HF 的使用, 研究者

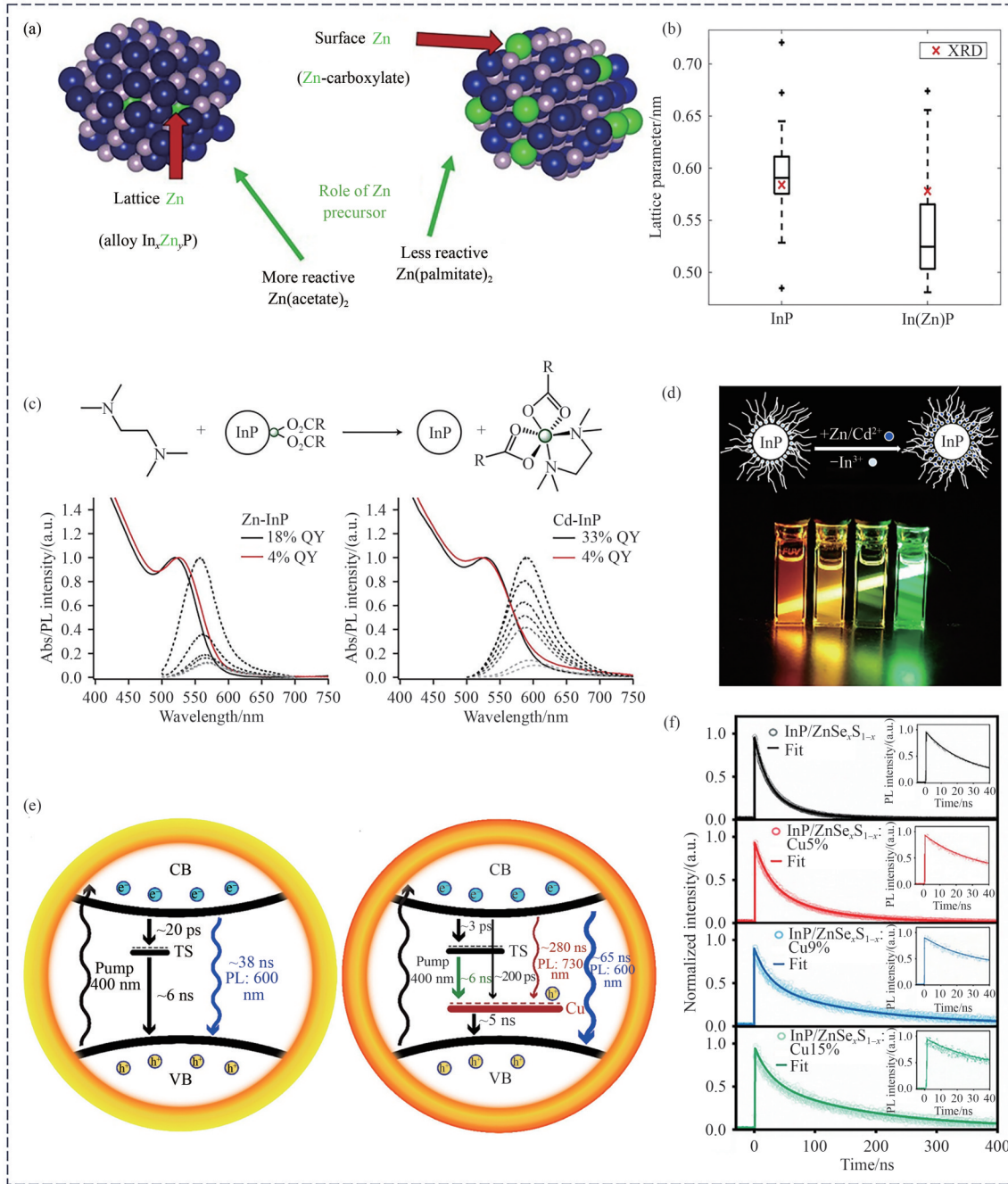


图 5 (a) 锌在 InP 核中的分布取决于锌前驱体的反应性^[17]; (b) InP 和 In(Zn)P QD 的晶格参数的平均值和范围^[17]; (c) TMEDA 和与 InP 结合的表面金属羧酸盐之间的反应^[41]; (d) Zn/Cd²⁺钝化 InP 晶核表面 In³⁺ 的示意图^[41]; (e) Cu 掺杂前后基于动力学建模的能带结构示意图及各类电子弛豫时间常数^[42]; (f) InP/ZnSe_xS_{1-x} (黑色)、InP/ZnSe_xS_{1-x}:Cu5% (红色)、InP/ZnSe_xS_{1-x}:Cu9% (蓝色)和 InP/ZnSe_xS_{1-x}:Cu15% (绿色)在 600 nm 处记录的 TRPL 衰减曲线^[42]。

Fig. 5 (a) Distribution of Zn within the InP core is dependent on the reactivity of the Zn precursor^[17]; (b) Average and range of lattice parameters from InP and In(Zn)P QDs^[17]; (c) Proposed reaction between TMEDA and surface metal carboxylates bound to InP QDs^[41]; (d) Schematic diagram of the passivation of In³⁺ on the surface of InP crystal nuclei by Zn/Cd²⁺ +^[41]; (e) Schematic illustration of the proposed band structure and various electron relaxation time constants based on kinetic modelling before and after Cu-doped^[42]; (f) TRPL decay profiles recorded at 600 nm of InP/ZnSe_xS_{1-x} (black), InP/ZnSe_xS_{1-x}:Cu5% (red), InP/ZnSe_xS_{1-x}:Cu9% (blue), and InP/ZnSe_xS_{1-x}:Cu15% (green)^[42].

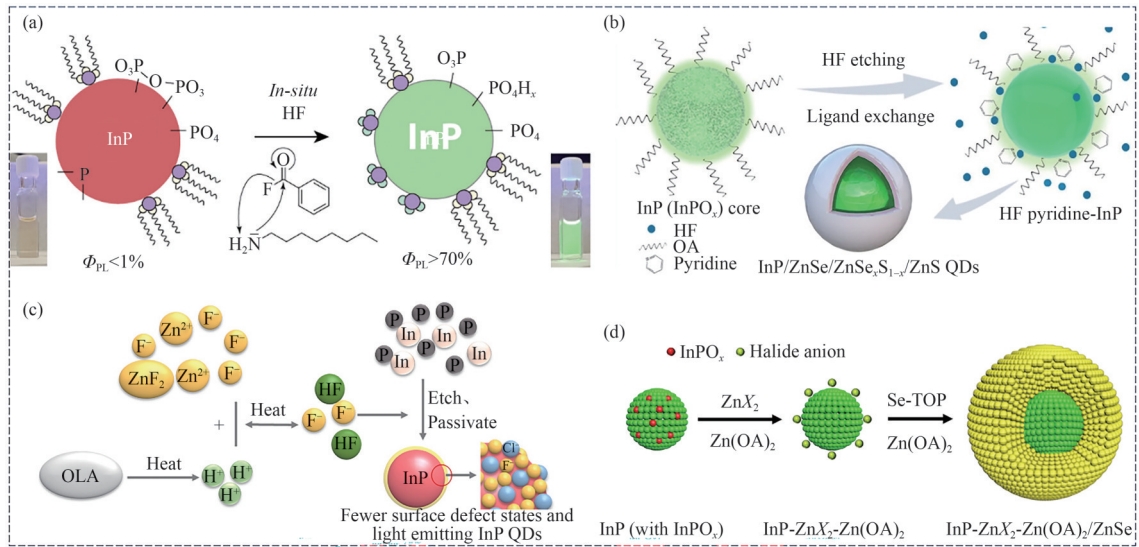


图6 (a) 用原位 HF 处理的氧化的 InP QD 的示意图和光学特性^[38]; (b) HF 吡啶-InP/ZnSe/ZnSe_xS_{1-x}/ZnS QDs 的合成路线示意图^[45]; (c) ZnF₂ 辅助合成高质量 InP 量子点^[46]; (d) InP 核的合成方法^[47]。
Fig. 6 (a) Schematic and optical characteristics of oxidized InP QDs treated with in situ HF^[38]; (b) Schematic of the synthesis route for HF pyridine-InP/ZnSe/ZnSe_xS_{1-x}/ZnS QDs^[45]; (c) Scheme of the synthesis process of high quality InP QDs with ZnF₂ assistance^[46]; (d) Synthetic procedures of InP core^[47].

发现,氟化锌在高温下与羧酸原位生成氟化氢,如图6(c)所示,钝化In空位缺陷的同时刻蚀表面氧化层。2022年,Li等人^[8]利用无机盐氟化锌,使InP晶核的PLQY提升至50%。外延生长ZnSe/ZnS壳层后,得到的InP基核壳结构量子点具有接近100%的PLQY,并且构筑的InP基QLEDs实现了22.2%的外量子效率。除了效果显著的氟离子,研究范围也扩展至整个卤素家族。氯离子、溴离子和碘离子由于各自的离子半径和电负性差异,在InP晶核钝化中扮演着与氟离子既有相似之处又存在关键差异的角色。2024年,Heesun Yang等人^[47]将InP核与ZnX₂和Zn(OA)₂反应,OA与ZnX₂的反应,产生卤化氢的副产物(HX,X=Cl,Br,I),如图6(d)所示,这不仅能够刻蚀InP晶核表面的氧化物,且在包壳过程中双Zn源的存在进一步原位刻蚀ZnSe表面的氧化物,实现了FWHM低至32 nm、PLQY高达100%的绿光InP/ZnSe/ZnS量子点。

以上阴离子单独钝化是通过钝化InP QDs表面上的磷空位或P悬挂键和PO_x氧化层来改善PLQY。然而,对于InP量子点的表面配位不足的In原子导致的缺陷态(In悬挂键)问题无法解决。因此,研究者通过阴阳离子协同钝化的方式,同时对量子点表面的P悬挂键和In悬挂键钝化,提升

量子点的性能。2024年,Ji-Eun Lee等人通过引入碘化钾(KI)的方式来钝化量子点表面P悬挂键和In悬挂键^[49],钝化机制如图7(a)所示。高温下解离的K⁺会与InP核中的铟空位(V_{In})形成K⁺-V_{In}替代结构,显著降低核内的空位浓度,减少非辐射复合;I⁻通过形成P—I键钝化磷悬挂键,有效阻止核表面因配体产生的H₂O氧化生成InPO₄(H₂O)₂,改善核-壳界面相容性。如图7(b)所示,当KI掺杂浓度(质量分数)为3%时,获得了97%的PLQY和40 nm FWHM的高质量InP基QDs。同年,Nuri Oh等人引入Zn羧酸盐(ZnOA)与Ga氯化物(GaCl₃),钝化机制如图7(c)所示。通过Ga、Zn、Cl的原子级比例调控协同钝化由于In悬挂键和P悬挂键导致的带隙缺陷态,使纯InP核量子点的PLQY提升至95%,且无需构建宽禁带半导体壳层,为无壳量子点的实用化提供了核心技术支撑^[50]。

综上所述,InP晶核表面离子钝化通过钝化晶核表面的In、P悬挂键等缺陷态、刻蚀表面氧化层为绿光InP基QDs的PLQY提升奠定了核心基础。但离子钝化仍存在不可忽视的局限性,如表2所示。绿光InP基QDs的高比表面积使得单纯的离子钝化不能完全消除缺陷态,而且离子钝化层缺乏物理阻隔能力,稳定性较差。

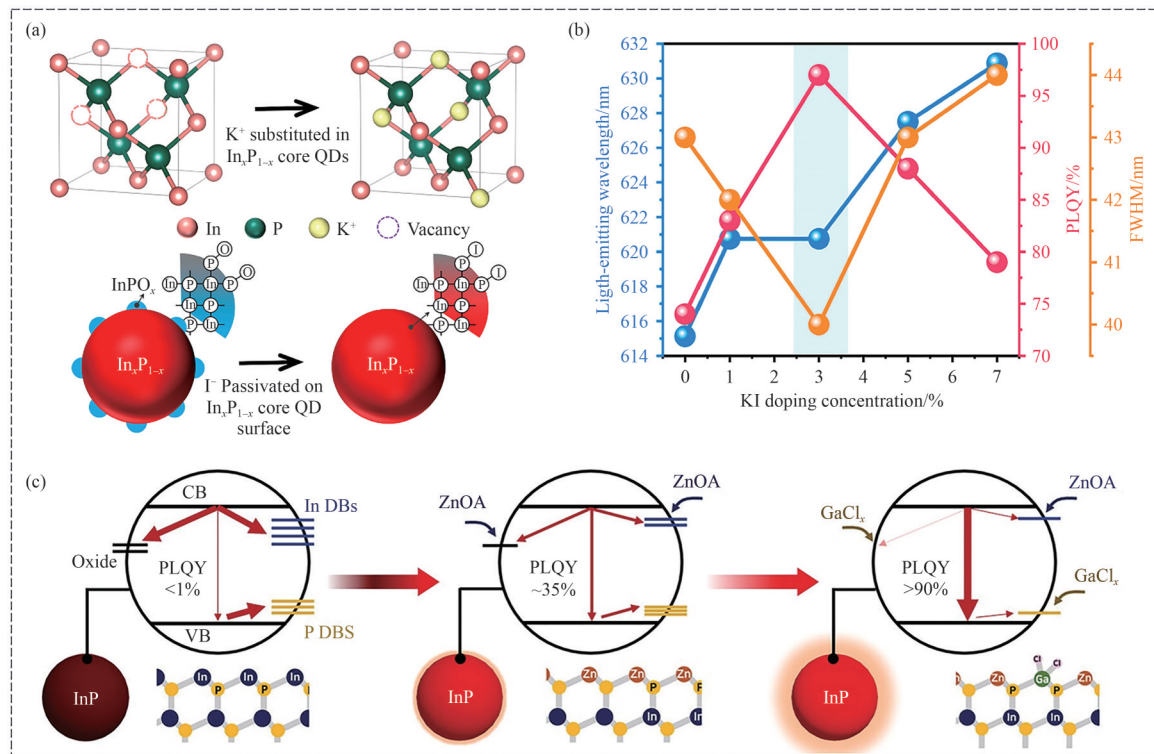


图 7 (a) KI 掺杂对 In_xP_{1-x} 晶核量子点的影响^[49]; (b) 不同 KI 掺杂的 In_xP_{1-x}/Zn_{0.6}Se_{0.4}/Zn_{0.6}Se_{0.1}S_{0.3}/Zn_{0.5}S_{0.5} 核/多壳量子点的发光波长、量子产率和半峰宽^[49]; (c) 裸露和表面处理的 InP QD 的示意图^[50]。

Fig. 7 (a) Effects of the KI doping on the In_xP_{1-x} core QDs^[49]; (b) Light-emitting wavelength, PLQY, and FWHM of different KI-doped In_xP_{1-x}/Zn_{0.6}Se_{0.4}/Zn_{0.6}Se_{0.1}S_{0.3}/Zn_{0.5}S_{0.5} core/multi-shell QDs^[49]; (c) Schematic illustration of bare and surface-treated InP QDs^[50].

表 2 不同钝化策略的特点

Tab. 2 Characteristics of different passivation strategies

钝化策略	钝化机制	核心优势	技术瓶颈	PLQY 提升效果	FWHM/nm	稳定性	Ref.
同价阳离子 (Ga ³⁺)	晶格硬化、钝化 P 悬挂键	界面应变小、利于壳层生长	对 In 空位钝化不足	78%→97%	~37	高	[40]
异价阳离子 (Zn ²⁺)	形成合金核、减少 P 空位	晶格匹配优、工艺成熟	对 In 空位钝化有限	50%→70%	40~45	中等	[17, 36, 41]
异价阳离子 (Cu ²⁺)	调节能级结构, 增强电荷分离	提升载流子复合速率, 延长载流子寿命	造成发光峰位红移	略有下降	—	高	[42]
阴离子 (F ⁻)	钝化 In 悬挂键、无新能级引入	PLQY 高、钝化效果彻底	氟源毒性强、操作风险高	60%→90%	35~40	高	[8, 38, 43-45, 48]
卤族离子 (Cl ⁻ /Br ⁻ /I ⁻)	刻蚀氧化层、原位钝化	兼顾钝化与壳层兼容性	卤离子比例需精准控制	70%→95%	35~40	高	[47]
	K ⁺ 钝化 In 空位, I ⁻ 钝化 P 悬挂键 (KI)	PLQY 高、激子寿命长	掺杂量需精确控制、易引入新缺陷	75%→97%	40~44	高	[49]
阴阳离子协同钝化	通过 Ga、Zn、Cl 的原子级比例调控, 实现 In 和 P 悬挂键等缺陷的高效消除 (ZnOA+GaCl ₃)	PLQY 高, 实现高效无壳发光	配体比例调控要求严苛	1%→95% (晶核)	35~40	中等	[50]

3.2 壳层钝化

尽管表面离子钝化能够有效提升 InP 晶核的 PLQY,但是并不能完全钝化晶核的表面缺陷,且稳定性较差,因此需要在离子钝化的基础上,通过壳层钝化构建物理屏障和能级限域双重保护体系。利用宽带隙半导体壳层的外延生长,既从空间上隔离外界侵蚀,消除缺陷位点处电子和空穴的捕获,减少非辐射复合的发生;又通过核壳能级匹配进一步限制载流子向缺陷能级的跃迁,减少非辐射复合的发生;并通过壳层结构的精准设计,解决界面晶格失配,最终实现 PLQY 与稳定性的协同突破。

对于 InP 核壳结构量子点,通常采用典型的 I 型结构,即通过在 InP 核外包覆宽带隙的 ZnS、ZnSe 及 ZnSeS^[19,51-52]等壳层材料,形成各种核-壳异质结,其中电子和空穴被限制在核内,并且 ZnS 作为最外壳层抑制载流子与表面缺陷位点之间的相互作用,从而减少非辐射复合的发生,有效地提高 PLQY。为了缓解不同晶格常数材料之间产生的界面应变以降低非辐射复合的概率,研究人员对于 InP 的壳层钝化提出了不同策略,主要有单壳层结构和双壳层结构,该策略可实现核壳材料晶格常数的梯度变化,从而提升量子点的 PLQY 和化学稳定性。对于 InP 基 QDs,单壳层结构主要有 InP/ZnS、InP/ZnSe、InP/ZnSeS 三种,3 种结构在晶格匹配度、光学性能与稳定性上存在显著差异。早在 2001 年,Haubold 等人^[19]以 ZnS 为壳层材料合成了 InP/ZnS 核壳量子点,经 ZnS 壳层钝化后,InP 量子点的 PLQY 增加到 23%,是钝化前的 73 倍,这也是 InP QDs 典型的单壳层结构。2018 年,Kemar R. Reid 等人^[52]利用 InP 晶核与 ZnSe 壳层之间仅 3.4% 的低晶格失配,采用热注入法合成了 FWHM 为 40 nm 的 InP-厚 ZnSe(>5 nm)量子点。如图 8(a)所示,在稀释甲苯中对 InP、InP/ZnSe 和 InP/ZnS 样品进行低泵浦光强 PL 寿命测量,InP 裸核的 PL 寿命仅为 1~2 ns,表明其表面缺陷多,非辐射复合速率快;InP/ZnS QDs 的 PL 寿命为 3~4 ns;InP/ZnSe QDs 的 PL 寿命延长至 7~8 ns,且衰减曲线更平缓,说明 ZnSe 壳层有效钝化了表面缺陷,减少了载流子捕获,其激子寿命相比于 InP 晶核增加了 7 倍,稳定性显著优于 InP/ZnS。这是由于

InP 晶核(晶格常数约 0.587 nm)和 ZnS 壳层(晶格常数约 0.541 nm)的晶格失配度高达 7.8%,易产生界面应变积累,引入了界面缺陷,导致 InP 基 QDs 的质量变差。为了进一步缓解核壳界面应变,从根本上实现从核到壳的平滑过渡,使能级呈现梯度变化,进而降低非辐射复合的概率,合金壳层应运而生。2011 年, Lee 等人^[51]利用 TOP-Se 和 TOP-S 的反应活性差异,在 InP 晶核外生长了组分呈梯度变化的厚且均匀的 ZnSeS 壳层,合成了 InP/ZnSeS QDs。图 8(b)展示了 ZnSeS 合金壳层的形成过程,从图中可观察到阴离子 Se 和 S 原子的浓度呈渐变分布。ZnSeS 壳层的晶格常数可通过 Se/S 比例调控在 0.541~0.567 nm 之间,这种梯度分布可有效消除核壳界面的能级突变,减少界面缺陷,使其与 InP 晶核的晶格失配度降至 2.0%~5.0%。ZnSeS 内部的 ZnSe 组分能够有效缓解 InP 晶核与壳层之间的晶格应变,外部的 ZnS 组分不仅能够有效地限域电子和空穴,而且能够增强对空气和水分的阻隔能力,使该结构的 PLQY 提升至 60%~90%,空气稳定性进一步提升至 80%~90%,但制备过程中需精准控制 Se/S 前驱体比例,成本略高于单一壳层材料。

综上所述,单壳层结构在 InP 量子点的发展中起到了奠基性的作用。然而,无论是 InP/ZnS、InP/ZnSe 还是 InP/ZnSeS 都存在一定的局限性,如 InP/ZnS 的高界面缺陷、InP/ZnSe 的稳定性不足、InP/ZnSeS 的电子注入困难等。为此,研究者提出了双壳层结构来协同优化 InP 基 QDs 性能。

2019 年,Hahm 等人^[54]提出了 InP/ZnSe_xS_{1-x}/ZnS 双壳层结构量子点,通过调节 x 改变内壳中 Se 和 S 的含量:控制 Se 含量更高能够使壳层均匀地生长到更厚的厚度;控制 S 含量更高能够有效地将电荷载流子限制在 InP 核内,减少非辐射复合。同时在最外层包覆 ZnS,进一步隔离水氧侵蚀,提升量子点稳定性,最终制备出从青色(490 nm)到红色(630 nm)发光波长的稳定且高质量的 InP/ZnSe_xS_{1-x}/ZnS QDs,其 PLQY 可达 85%~92%,但该结构中 ZnSeS 内壳层的 S 组分较高,导致电子注入势垒增加,在 QLED 器件中电子迁移率仅为 $10^{-6} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$,限制了器件效率的提升。

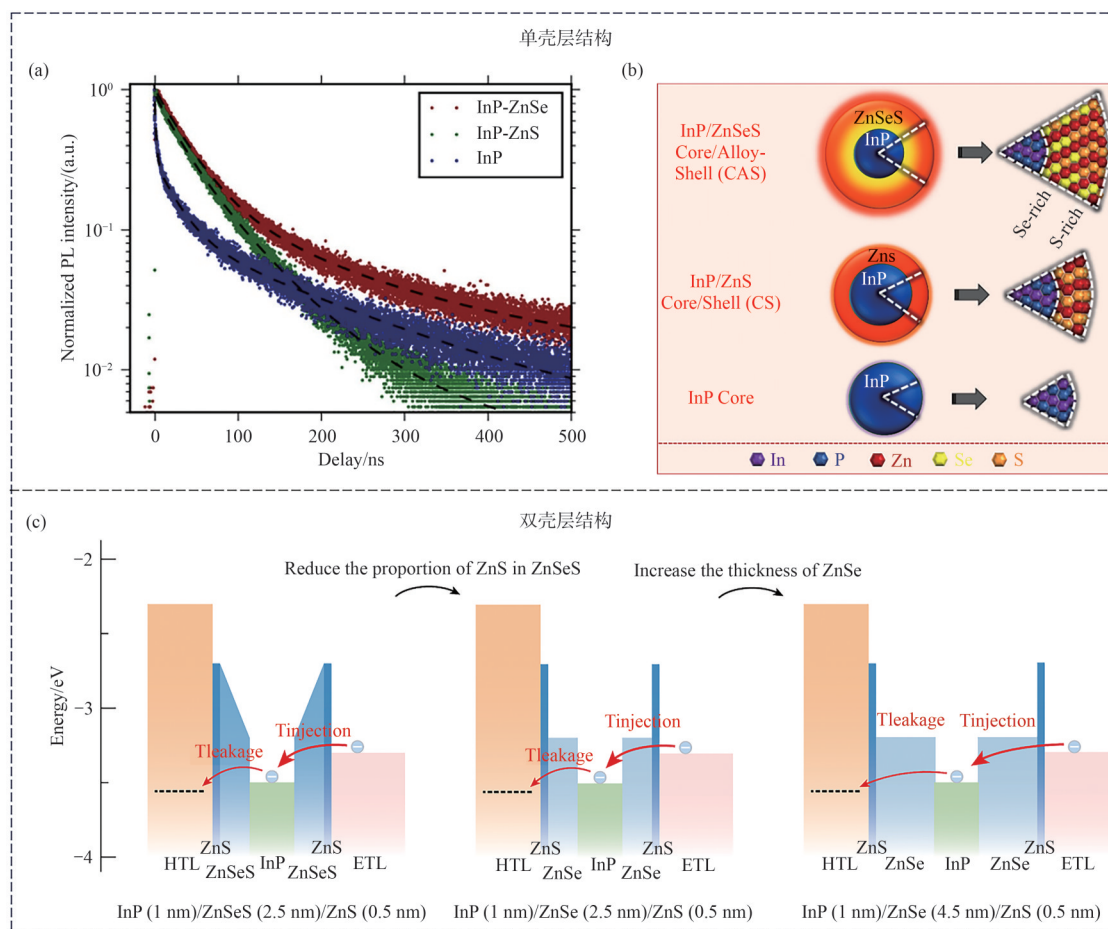


图 8 (a) 在稀释甲苯中对 InP、InP-ZnSe 和 InP-ZnS 样品进行低泵浦光强 PL 寿命测量^[52]; (b) 在合金壳层形成过程中, 合金原子浓度的渐变分布^[53]; (c) ZnSeS 合金中间层(左), ZnSe 中间层(ZnSe 厚度 2.5 nm, 中)和厚 ZnSe 中间层(ZnSe 厚度 4.5 nm, 右)结构的量子点能级结构图和电子注入、泄漏过程示意图^[7]。

Fig. 8 (a) Low-pump fluence PL lifetime measurement for InP, InP-ZnSe and InP-ZnS samples in dilute toluene^[52]. (b) In the alloy-shelling process, gradual change of concentration of alloying atoms^[53]; (c) Energy-level alignment and schematic of the electron injection and leakage processes in LEDs using InP-ZnSeS-ZnS (left), InP-thin ZnSe-ZnS (middle) and InP-thick ZnSe-ZnS (right) QDs^[7].

尽管 InP/ZnSeS/ZnS 结构在减小界面应变和载流子限域等方面展现出了卓越的综合性能, 但是其电子注入较为困难, 限制了其显示应用的发展。2024 年我们课题组^[7]发现, 降低 ZnSeS 壳层中的 ZnS 组分形成的薄 ZnSe 壳层(ZnSe 厚度 2.5 nm), 可以提高电子注入效率, 但同时也增加了电子泄漏; 相反, 增厚的 ZnSe 壳层(ZnSe 厚度 4.5 nm)可以同时实现有效的电子注入和较低电子泄漏。3 种结构的 InP 基 QDs 的能级图如图 8(c) 所示。该结构所制备的 QDs 的 PLQY 高达 95%, 且 QLEDs 实现了 26.68% 的峰值外量子效率(EQE)和 1 241 h 的 T_{95} 寿命(亮度衰减至初始值 95% 的时间), 这是目前绿光 InP 基 QLEDs 的

最高效率和寿命。与 InP/ZnSe_xS_{1-x}/ZnS 相比, InP/ZnSe/ZnS 通过“厚 ZnSe 内壳层-高稳定性 ZnS 外壳层”的协同设计, 使电子泄漏率降低 30% 以上, 电子注入效率提升 25%, 同时空气暴露 3 个月后 PLQY 保留率仍达 88%, 实现了光学性能与稳定性的协同突破。双壳层结构通过“内壳层缓解应变/调控载流子-外壳层保护稳定”的分工设计, 已成为当前绿光 InP 基量子点性能突破的主流策略, 但如何进一步降低壳层生长过程中的缺陷密度, 以及如何实现双壳层厚度与组分的精准原子级调控, 仍是未来优化的关键方向。

3.3 配体修饰

表面钝化虽能提升 PLQY, 但量子点的溶液

稳定性、界面载流子传输效率及壳层生长兼容性仍依赖配体工程调控。配体需同时实现 3 大功能:一是辅助钝化表面残余缺陷,二是抑制晶核氧化与团聚,三是优化量子点与基质/电极的界面作用,其选择需与合成方法(如前驱体活性)、钝化策略(如离子类型)协同匹配,才能实现发光性能与器件稳定性的同步提升。此外,表面配体的选择对量子点的光学性质和空间位阻的稳定性有着重要影响,可直接影响前驱体的反应活性、成核与生长速率,从而影响最终量子点的尺寸分布和光学性能,而且配体自身的能级会影响量子点的能带结构,进而影响载流子的注入与传输^[22,55-56]。

对于绿光 InP 量子点来说,其尺寸更小(约为 2~3 nm),导致表面原子占总原子的比例更高,这意味着表面配体对量子点整体性能的影响更大。配体工程的核心目标在于调控成核与生长动力学,获得单分散的绿光 InP 晶核;钝化表面悬挂键(主要是 In 和 P 悬挂键),抑制非辐射复合,实现高 PLQY。因此,表面配体工程是解锁高性能绿光 InP 量子点商业化应用(如 QLEDs)的核心钥匙。在绿光 InP 量子点中,配体工程主要分为有机配体和无机配体两大类。传统的有机配体主要包括羧酸类、胺类、膦类、硫醇类等。

羧酸类配体主要通过羧基氧原子提供电子对,与表面的 In 位点配位,消除部分 In 悬挂键,如羧酸盐(肉豆蔻酸、油酸、棕榈酸、月桂酸等)。2019 年, Woosuk Lee 等人^[57]探究了不同链长的脂肪酸对 InP 基量子点热稳定性和外稳定性的影响。如图 9(a)所示,随着配体链长的增加,1S 激子跃迁和荧光发射峰的波长逐渐红移,半峰全宽则随链长的增加逐渐变窄,这主要归因于长链羧酸的空间位阻更大,会减缓成核和生长速率,有利于获得更窄的尺寸分布。该研究最终确定光学性质和热稳定性相对较好的肉豆蔻酸和棕榈酸为配体,这两种脂肪酸在高质量 InP 量子点的合成中也一直沿用至今。胺类配体通过氮原子提供电子对,如十八胺、油胺等。2016 年, Kyung-nam Kim 等人^[16]通过引入油胺配体,用化学气相沉积法合成了具有独特四面体结构的 InP QDs,如图 9(b)所示。这种方法既可以钝化量子点表面的 In 空位,又可以防止 InP QDs 的四面体结构

发生畸变。膦类配体通过磷原子提供电子对。例如三辛基膦(TOP),其磷原子上的孤对电子会与 InP 量子点表面未配位的磷(P)位点键合,从而钝化表面缺陷,提升 PLQY。同年, M. N. Adrian 等人^[58]利用膦与卤化铟的强配位作用,提出使用 TOP 代替羧酸盐,促进铟前体和 P(TMS)₃ 之间的直接反应,如图 9(c)所示,更有利于 InP QDs 的均一性生长,表现出更尖锐的荧光光谱特征。硫醇类配体通过硫原子提供电子对,例如 1-十二烷硫醇。2021 年, Derrick Allan Taylor 等人^[59]用 1-正辛硫醇对 InP CS-QDs 进行原位表面处理,硫醇通过硫原子将其孤对电子提供给 InP 量子点表面未配位的铟(In)位点,形成较强的配位键,获得了发射波长为 537 nm、FWHM 为 33 nm 的高 PLQY(71%)的绿光 InP QDs。无机配体主要包括卤化物配体。卤化物配体主要通过释放高电负性 Cl⁻/Br⁻/I⁻ 离子以配位表面阳离子,与量子点表面的悬挂键结合,钝化量子点的表面缺陷以减少缺陷捕获。此外,卤化物配体参与并优化成核与生长过程并实现原位钝化,减少界面应变的产生,为后续壳层的包覆奠定了坚实的基础^[60]。2022 年, Cui 等人^[61]利用不同卤化物配体释放的不同卤素离子和包壳温度调控的协同作用来实现 P³⁻到 S²⁻的阴离子交换,如图 9(d)所示,缓解了 InP 和 ZnS 之间的晶格失配,钝化了表面的缺陷态,实现了 50% 的 PLQY 蓝光 InP/ZnS 量子点的高效制备。

然而,单纯的有机或无机配体的修饰作用往往存在局限性,如表 3 所示。因此,结合有机与无机配体优势的混合配体策略应运而生。2021 年, Derrick Allan Taylor 等人^[59]采用 ZnCl₂ 和 1-正辛硫醇(OT)对 InP 基 QDs 进行原位表面处理,如图 9(e)所示。其中具有高电负性的 Cl⁻与 InP QDs 表面为配位的阳离子结合,进而降低空间位阻,形成更稳定的表面能,增强光学稳定性;OT 作为短链配体,其中硫原子与表面 In 悬挂键结合,消除缺陷态,提高 PLQY,并且 OT 能够选择性吸附于特定晶面,调控生长动力学,获得单分散、尺寸均一的量子点。所制备的绿光 InP 量子点的 FWHM 缩窄至 33 nm, PLQY 提升至 81%。这种采用无机卤素离子钝化和短链配体修饰的策略,可钝化量子点的表面缺陷以减少缺陷捕

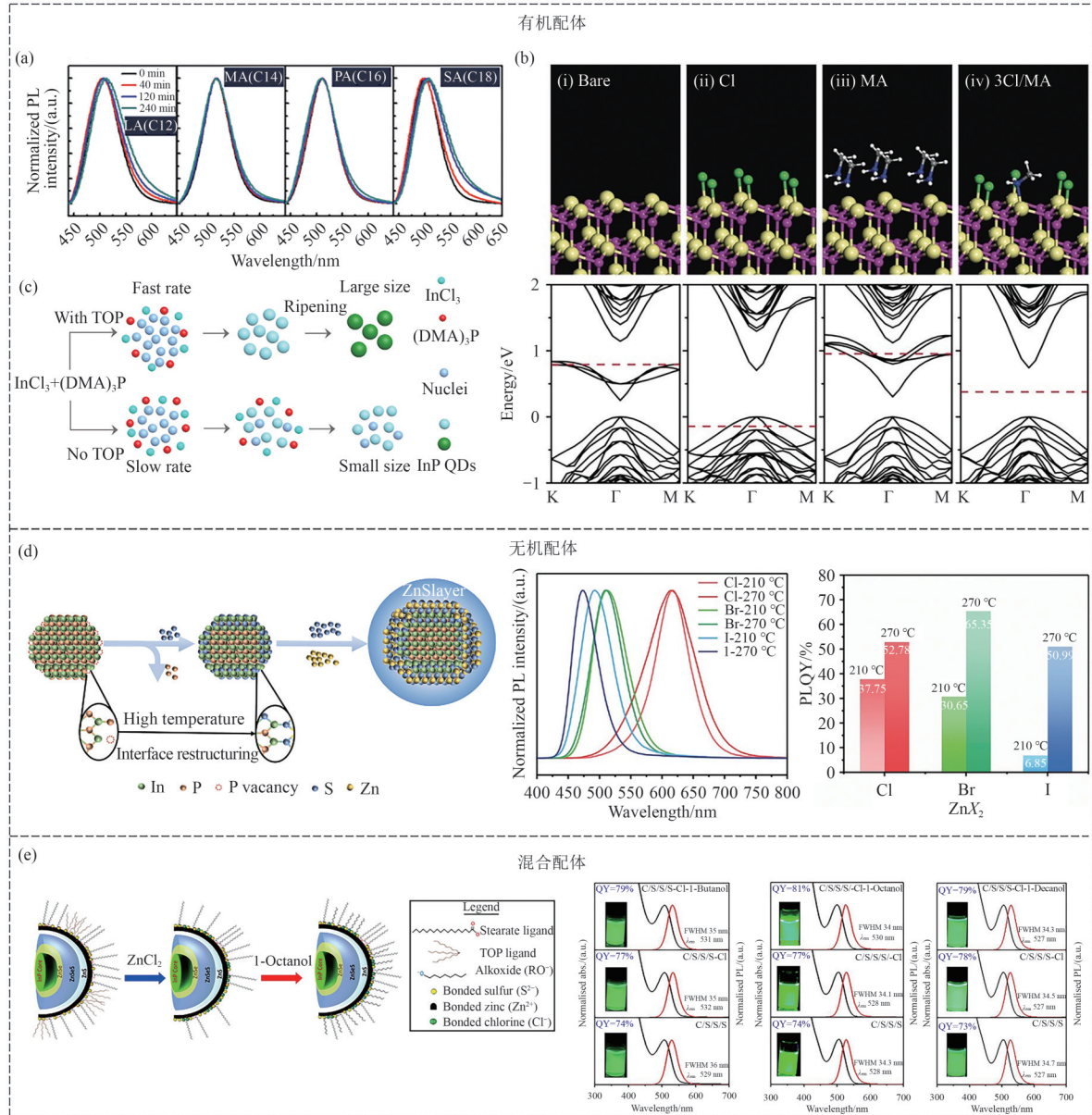


图9 (a) 不同脂肪酸量子点在紫外辐照时间下的归一化光致发光光谱^[57]; (b) (i) 裸露、(ii) Cl钝化、(iii) 甲胺(MA)钝化和(iv) 3Cl/MA(Cl/MA摩尔比为3/1)钝化的富铟(111)晶面的InP表面的球杆模型侧视图(黄色: In; 洋红色: P; 绿色: Cl; 蓝色: N; 灰色: C; 白色: H)以及它们在费米能级(红色虚线)附近的能带结构^[16]; (c) 有无TOP的InP量子点的生长过程示意图^[58]; (d) 表面重构过程示意图(左), 在210 °C和270 °C下不同卤化锌(ZnCl_2 、 ZnBr_2 和 ZnI_2)合成的InP/ZnS核/壳QD的PL光谱(中)和PLQY(右)^[61]; (e) 用 ZnCl_2 和1-辛醇处理的QD表面的示意图(左), InP核-多壳层的归一化紫外吸收和PL光谱(右)^[59]。

Fig. 9 (a) Normalized PL spectra of QDs with different fatty acids under different ultraviolet irradiation time^[57]; (b) Side views of ball-and-stick models of (i) bare, (ii) Cl-passivated, (iii) methylamine (MA)-passivated, and (iv) 3Cl/MA (molar ratio 1/3)-passivated indium-rich (111) InP surfaces (yellow: In, magenta: P, green: Cl, blue: N, grey: C, and white: H) and their respective band structures near the Fermi energy (dashed red line)^[16]; (c) Schematic illustration of the growth procedure of the TOP-InP and TOP-free InP QDs^[58]; (d) Schematic illustration of the restructuring process for interface (left), PL spectra (middle) and PLQY (right) of InP/ZnS core/shell QDs synthesized at 210 °C and 270 °C using different zinc halide (ZnCl_2 , ZnBr_2 , and ZnI_2)^[61]; (e) Schematic of the QD surface treated with ZnCl_2 and 1-octanol (left), normalized UV-vis absorption and PL spectra of InP core-multishell (right)^[59].

表 3 不同配体类型的作用机制
Tab. 3 Mechanisms of action of different ligand types

配体类型	作用机制	核心优势	技术瓶颈	PLQY 范围	FWHM/nm	稳定性	载流子传输效率	Ref.
有机配体 (羧酸类)	配位 In 位点、减缓成核速率	热稳定性优、尺寸分布窄	绝缘性强、阻碍传输	60%~80%	38~45	中等	低	[57]
有机配体 (胺类)	钝化 In 空位、稳定晶体结构	结构兼容性优、防止畸变	对 P 悬挂键钝化不足	55%~75%	40~50	中等	中等	[16]
有机配体 (硫醇类)	提升均一性、钝化 P 位点	PL 光谱尖锐、结晶度高	成本高、毒性较强	70%~85%	35~42	中等	中等	[58]
有机配体 (硫醇类)	强配位 In 位点、钝化缺陷	绿光发射性能优	易氧化、稳定性差	65%~71%	33	低	中等	[59]
无机配体 (卤化物)	原位钝化、减少界面应变	利于壳层生长、钝化效率高	分散性差、溶液加工性不佳	70%~90%	32~38	高	高	[59,61]
混合配体 (有机+无机)	协同钝化与分散、优化界面	高 PLQY、兼顾稳定性与传输	配体比例需精准匹配	85%~100%	32~37	高	高	[59]

获、减少过多的绝缘配体以促进有效的载流子传输,现已成为提高 QDs 和发光器件效率和稳定性的有效方法。

综上所述,在有机配体中,羧酸类(肉豆蔻酸、棕榈酸)能提升热稳定性,长链配体利于窄尺寸分布,但绝缘性强,阻碍载流子传输;胺类(油胺)可钝化 In 空位,防止四面体结构畸变,但对 P 悬挂键钝化效果有限;膦类(TOP)能提升量子点均一性,PL 光谱更尖锐,但成本高;硫醇类(OT)与 In 位点配位强,绿光 InP QDs 的 PLQY 达 71%,但硫醇易氧化失效。无机配体(卤化物)通过原位钝化减少界面应变,利于壳层生长,但单独使用时量子点分散性差。混合配体(如 ZnCl₂+OT)兼具无机配体的缺陷钝化能力与有机配体的分散性,可实现高 PLQY 与高效载流子传输,是未来配体工程的主流方向,但配体比例需与量子点表面状态精准匹配。

4 结论与展望

高质量的 InP 基量子点作为环境友好型替代材料具有前所未有的潜力,可替代从可见光到近红外范围的 Cd 基量子点和钙钛矿量子点。本文系统分析了近年来绿光 InP 基量子点的研究进展,围绕“合成-修饰-性能提升”的核心逻辑,明确了 3 大关键突破:首先,在化学合成方面,通过 P 源

的迭代升级(从有毒硅基磷((TMS)₃P)到环保磷化氢(PH₃))和合成方法的创新(从热注入法到种子生长法、阳离子交换法再到优化后的热注入法和 Zn 前体),实现了成核与生长的精准分离,制备出尺寸均一、高结晶度的绿光 InP 晶核,为后续性能优化奠定了结构基础。其次,在表面钝化方面,发展了“阳离子+阴离子”协同钝化的策略:阳离子钝化(如 Ga³⁺、Zn²⁺、K⁺)可有效修复 P 空位、In 空位等缺陷,其中 Ga³⁺处理使 InP/ZnSe/ZnS 的 PLQY 从 78% 提升至 97%;阴离子钝化(如 F⁻、Cl⁻)则通过刻蚀表面氧化层(InPO_x)、钝化 In 悬挂键,实现 PLQY 最高达 100%,两者协同解决了 InP 晶核表面缺陷多、易氧化的核心问题。最后,在壳层与配体工程方面,壳层结构从单壳层(InP/ZnS、InP/ZnSe、InP/ZnSeS)升级为双壳层(InP/ZnSe_xS_{1-x}/ZnS、InP/ZnSe/ZnS),通过晶格匹配度优化与能级梯度设计,将 PLQY 从单壳层的最高 60% 提升至双壳层的 95% 以上,并使 QLED 寿命从几个小时延长至 1 241 h;配体工程则从单一有机配体(羧酸类、胺类)发展为“有机-无机混合配体”(如 ZnCl₂+OT),在钝化表面缺陷的同时,提升了电荷传输效率,为器件应用提供了保障。

尽管绿光 InP 量子点的发光效率已实现从不足 50% 到近 100% 的跨越,但仍面临色纯度不足(FWHM 通常大于 30 nm)以及规模化制备中尺

寸均一性与包覆均匀性难以控制等共性挑战。未来研究可聚焦于以下方向:一是设计兼具高效钝化与良好导电性的多功能配体;二是借助原子级制备与掺杂技术优化核壳界面,提升稳定性;

三是通过尺寸、形貌与组分的协同调控,将 FWHM 稳定压缩至 30~32 nm;四是开发低成本、连续化的合成工艺,推动绿光 InP 基量子点在显示与照明领域的规模化应用。

参 考 文 献:

- [1] ZENG Y C, LIU X N, LIU Y, *et al.* 22% record efficiency in nanorod light-emitting diodes achieved by gradient shells [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(19): 2310705.
- [2] LI B, CHEN F, XU H Y, *et al.* Advances in understanding quantum dot light-emitting diodes [J]. *Nature Reviews Electrical Engineering*, 2024, 1(6): 412-425.
- [3] 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]. *Nature Photonics*, 2024, 18(2): 186-191.
- [4] ZHANG W J, LI B, CHANG C, *et al.* Stable and efficient pure blue quantum-dot LEDs enabled by inserting an anti-oxidation layer [J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 783.
- [5] MICIC O I, CURTIS C J, JONES K M, *et al.* Synthesis and characterization of InP quantum dots [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98(19): 4966-4969.
- [6] WANG S B, YANG W Y, LI Y, *et al.* Stable and efficient red InP-based QLEDs through surface passivation strategies of quantum dots [J]. *Nano Letters*, 2024, 24(49): 15781-15787.
- [7] 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.
- [8] LI H Y, ZHANG W J, BIAN Y Y, *et al.* ZnF₂-Assisted synthesis of highly luminescent InP/ZnSe/ZnS quantum dots for efficient and stable electroluminescence [J]. *Nano Letters*, 2022, 22(10): 4067-4073.
- [9] CHEN M Y, LI Q, BIAN Y Y, *et al.* High-efficiency and stable green InP-QLED enabled by lowering electron injection barrier [J]. *Advanced Optical Materials*, 2025, 13(6): 2402555.
- [10] LI H, ZHANG J Y, WEN W, *et al.* Highly efficient light-emitting diodes via self-assembled InP quantum dots [J]. *Nature Communications*, 2025, 16(1): 4257.
- [11] 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.
- [12] DENG X Z, ZHAO Q L, ZHANG H, *et al.* Bright and efficient green ZnSeTe-based quantum-dot light-emitting diodes with EQE exceeding 20% [J]. *Science Bulletin*, 2025, 70(10): 1619-1626.
- [13] BATTAGLIA D, PENG X G. Formation of high quality InP and InAs nanocrystals in a noncoordinating solvent [J]. *Nano Letters*, 2002, 2(9): 1027-1030.
- [14] XIE R G, BATTAGLIA D, PENG X G. Colloidal InP nanocrystals as efficient emitters covering blue to near-Infrared [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(50): 15432-15433.
- [15] LI L, REISS P. One-pot synthesis of highly luminescent InP/ZnS nanocrystals without precursor injection [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(35): 11588-11589.
- [16] KIM K, YOO D, CHOI H, *et al.* Halide-amine co-passivated indium phosphide colloidal quantum dots in tetrahedral shape [J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 128(11): 3778-3782.
- [17] KIRKWOOD N, DE BACKER A, ALTANTZIS T, *et al.* Locating and controlling the Zn content in In(Zn)P quantum dots [J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(1): 557-565.
- [18] HUANG K, DEMADRILLE R, SILLY M G, *et al.* Internal structure of InP/ZnS nanocrystals unraveled by high-resolution soft X-ray photoelectron spectroscopy [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(8): 4799-4805.
- [19] HAUBOLD S, HAASE M, KORNOWSKI A, *et al.* Strongly luminescent InP/ZnS core-shell nanoparticles [J]. *ChemPhysChem*, 2001, 2(5): 331-334.

- [20] CALVIN J J, SWABECK J K, SEDLAK A B, *et al.* Thermodynamic investigation of increased luminescence in indium phosphide quantum dots by treatment with metal halide salts [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(44): 18897-18906.
- [21] YOO J Y, PARK S A, JUNG W H, *et al.* Effect of dithiocarbamate chelate ligands on the optical properties of InP/ZnS quantum dots and their display devices [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 253: 123415.
- [22] ZENG S J, LI Z B, TAN W J, *et al.* Ultrafast electron transfer dynamics affected by ligand chain length in InP/ZnS core/shell quantum dots [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022, 126(21): 9091-9098.
- [23] GARY D C, GLASSY B A, COSSAIRT B M. Investigation of indium phosphide quantum dot nucleation and growth utilizing triarylsilylphosphine precursors [J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(4): 1734-1744.
- [24] RAMASAMY P, KIM N, KANG Y S, *et al.* Tunable, bright, and narrow-band luminescence from colloidal indium phosphide quantum dots [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(16): 6893-6899.
- [25] LAMER V K, DINEGAR R H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1950, 72(11): 4847-4854.
- [26] HEALY M D, LAIBINIS P E, STUPIK P D, *et al.* The reaction of indium(III) chloride with tris(trimethylsilyl) phosphine: a novel route to indium phosphide [J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1989(6): 359-360.
- [27] SONG W S, LEE H S, LEE J C, *et al.* Amine-derived synthetic approach to color-tunable InP/ZnS quantum dots with high fluorescent qualities [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2013, 15(6): 1750.
- [28] PANZER R, GUHRENZ C, HAUBOLD D, *et al.* Versatile tri(pyrazolyl) phosphanes as phosphorus precursors for the synthesis of highly emitting InP/ZnS quantum dots [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(46): 14737-14742.
- [29] LIAN L Y, LI Y Y, ZHANG D L, *et al.* Synthesis of highly luminescent InP/ZnS quantum dots with suppressed thermal quenching [J]. *Coatings*, 2021, 11(5): 581.
- [30] VALLEIX R, CISNETTI F, OKUNO H, *et al.* Size-controlled indium phosphide quantum dots for bright and tunable light emission by simple hindered diamine addition [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(10): 11105-11114.
- [31] YU P, SHAN Y L, CAO S, *et al.* Inorganic solid phosphorus precursor of sodium phosphoethynolate for synthesis of highly luminescent InP-based quantum dots [J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(8): 2697-2703.
- [32] LIU Y T, SUN Y Y, YAN X H, *et al.* Realizing low voltage-driven bright and stable quantum dot light-emitting diodes through energy landscape flattening [J]. *Light: Science & Applications*, 2025, 14(1): 50.
- [33] LI Y, HOU X Q, SHEN Y M, *et al.* Tuning the reactivity of indium alkanoates by tertiary organophosphines for the synthesis of indium-based quantum dots [J]. *Chemistry of Materials*, 2021, 33(23): 9348-9356.
- [34] KOH S, EOM T, KIM W D, *et al.* Zinc-phosphorus complex working as an atomic valve for colloidal growth of monodisperse indium phosphide quantum dots [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(15): 6346-6355.
- [35] RAMASAMY P, KO K J, KANG J W, *et al.* Two-step "seed-mediated" synthetic approach to colloidal indium phosphide quantum dots with high-purity photo- and electroluminescence [J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(11): 3643-3647.
- [36] THUY U T D, REISS P, LIEM N Q. Luminescence properties of In(Zn)P alloy core/ZnS shell quantum dots [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(19): 193104.
- [37] CHENG Y B, LI Q, CHEN M Y, *et al.* High-brightness green InP-based QLEDs enabled by *in-situ* passivating core surface with zinc myristate [J]. *Materials Futures*, 2024, 3(2): 025201.
- [38] UBBINK R F, ALMEIDA G, IZIYI H, *et al.* A water-free in situ HF treatment for ultrabright InP quantum dots [J]. *Chemistry of Materials*, 2022, 34(22): 10093-10103.
- [39] ZHAO L L, ZHANG H, WANG L, *et al.* Bright and stable green quantum dot light-emitting diodes via increasing electron concentration [J]. *Nano Research*, 2025, 18(9): 94907978.

- [40] JO J H, JO D Y, CHOIS W, *et al.* Highly bright, narrow emissivity of InP quantum dots synthesized by aminophosphine: effects of double shelling scheme and Ga treatment [J]. *Advanced Optical Materials*, 2021, 9(16): 2100427.
- [41] STEIN J L, MADER E A, COSSAIRT B M. Luminescent InP quantum dots with tunable emission by post-synthetic modification with Lewis acids [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(7): 1315-1320.
- [42] CHOU K C, LI L C, TSAI K A, *et al.* Effect of lattice disorder on exciton dynamics in copper-doped InP/ZnSe_xS_{1-x} core/shell quantum dots [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2024, 15(16): 4311-4318.
- [43] KIM T G, ZHEREBETSKYY D, BEKENSTEIN Y, *et al.* Trap passivation in indium-based quantum dots through surface fluorination: mechanism and applications [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(11): 11529-11540.
- [44] PU Y C, FAN H C, CHANG J C, *et al.* Effects of interfacial oxidative layer removal on charge carrier recombination dynamics in InP/ZnSe_xS_{1-x} core/shell quantum dots [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(30): 7194-7200.
- [45] LUO Y N, CAO X, WANG S, *et al.* Suppression of interfacial oxidation in core/shell InP quantum dots through solvent assisted core-etching strategy for efficient green light-emitting diodes [J]. *Nano Letters*, 2025, 25(1): 593-599.
- [46] WEI L M, YE J Y, ZHOU X T, *et al.* Improved luminescent InP/ZnS quantum dots by ZnF₂ assisted one-pot aminophosphine synthesis strategy [J]. *Optical Materials*, 2022, 134: 113209.
- [47] JO D Y, KIM H M, PARK G M, *et al.* Unity quantum yield of InP/ZnSe/ZnS quantum dots enabled by Zn halide-derived hybrid shelling approach [J]. *Soft Science*, 2024, 4(3): 27-41.
- [48] ZHANG X G, HUDSON M H, CASTELLANO F N. Passivation of electron trap states in InP quantum dots with benzoic acid ligands [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(33): 18362-18371.
- [49] LEE J E, LEE C J, LEE S J, *et al.* Potassium iodide doping for vacancy substitution and dangling bond repair in InP core-shell quantum dots [J]. *Nanomaterials*, 2024, 14(12): 1055.
- [50] GWAK N, SHIN S, YOO H, *et al.* Highly luminescent shell-less indium phosphide quantum dots enabled by atomistically tailored surface states [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(36): 2404480.
- [51] LIM J, BAE W K, LEE D, *et al.* InP@ZnSeS, core@composition gradient shell quantum dots with enhanced stability [J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(20): 4459-4463.
- [52] REID K R, MCBRIDE J R, FREYMEYER N J, *et al.* Chemical structure, ensemble and single-particle spectroscopy of thick-shell InP-ZnSe quantum dots [J]. *Nano Letters*, 2018, 18(2): 709-716.
- [53] ROY D, GHOSH S, DE C K, *et al.* Excitation-energy-dependent photoluminescence quantum yield is inherent to optically robust core/alloy-shell quantum dots in a vast energy landscape [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2022, 13(10): 2404-2417.
- [54] HAHM D, CHANG J H, JEONG B G, *et al.* Design principle for bright, robust, and color-pure InP/ZnSe_xS_{1-x}/ZnS heterostructures [J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(9): 3476-3484.
- [55] PARK J, KIM T, KIM D. Charge injection and energy transfer of surface-engineered InP/ZnSe/ZnS quantum dots [J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(7): 1159.
- [56] YOO H, LEE K S, NAHM S, *et al.* Predicting ligand-dependent nanocrystal shapes of InP quantum dots and their electronic structures [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 578: 151972.
- [57] LEE W, LEE C, KIM H, *et al.* Ligand-dependent stabilities and optical properties of InP/GaP/ZnS quantum dots [J]. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2019, 50(1): 1675-1676.
- [58] ZHANG X S, LV H, XING W S, *et al.* Trioctylphosphine accelerated growth of InP quantum dots at low temperature [J]. *Nanotechnology*, 2022, 33(5): 055602.
- [59] TAYLOR D A, TEKU J A, CHO S, *et al.* Importance of surface functionalization and purification for narrow FWHM and bright green-emitting InP core-multishell quantum dots via a two-step growth process [J]. *Chemistry of Materials*, 2021, 33(12): 4399-4407.
- [60] KIM H M, PARK G M, SHIN D, *et al.* Modulation of optical and electronic properties in InP quantum dots through residual halide ions at the heterostructural interface [J]. *Chemistry of Materials*, 2025, 37(1): 407-414.

- [61] CUI Z J, MEI S L, WEN Z Q, *et al.* Synergistic effect of halogen ions and shelling temperature on anion exchange induced interfacial restructuring for highly efficient blue emissive InP/ZnS quantum dots [J]. *Small*, 2022, 18(15): 2108120.

作者简介:



李 倩,女,博士研究生,2024 年于河南大学获得硕士学位,主要从事量子点发光材料与器件的研究。E-mail: 24115180@bjtu. edu. cn



唐爱伟,男,博士,教授,2009 年于北京交通大学获得博士学位,主要从事发光材料、器件及应用的研究。E-mail: awtang@bjtu. edu. cn



陈 斐,女,博士,研究员,2021 年于北京交通大学获得博士学位,主要从事量子点发光器件构筑与性能的研究。E-mail: chenfei. henu@henu. edu. cn