文章编号：1007-2780(2026)08-1073-13

梯度合金核壳结构无镉蓝光量子点：协同能带工程与表面钝化实现高性能发射

韦江流，谢莹莹，陈结峰，金　磊*，张志宽*
（深圳扑浪创新科技有限公司，广东 深圳 518115）

摘要：蓝光量子点是无镉环保显示与健康照明领域的关键发光材料，然而，其面临色纯度不足（半峰宽FWHM＞30 nm）、发光效率偏低（光致发光量子产率PLQY＜75%）、空气稳定性差及合成工艺繁琐等关键瓶颈。本研究提出一种协同能带工程与表面钝化的创新策略，通过精准构筑ZnSeTe/ZnSe/ZnSeS/ZnS梯度组分核壳结构，并结合卤化物辅助生长，成功制备了高性能无镉蓝光量子点。4层梯度结构实现了从核到外壳的晶格常数平滑过渡，有效抑制了界面失配缺陷；同时，卤素离子（Cl^-）在生长过程中选择性吸附于高能晶面，调控生长动力学以促进粒径均一化，并与表面不饱和Zn^{2+}配位，钝化悬挂键。所制备量子点发射波长为460 nm，半峰宽收窄至18 nm，光致发光量子产率高达92%，且空气中放置60天后PLQY保留率＞80%。该协同策略为开发环保型高性能量子点提供了普适性思路。

关　键　词：量子点；核壳结构；卤化物调控；蓝光发射；高端显示；健康照明
中图分类号：O482.31　　**文献标识码：**A　　**doi：**10.3724/CJLCD.2026-0097　　**CSTR：**32172.14.CJLCD.2026-0097

Cadmium-free blue-emitting quantum dots with gradient alloyed core-shell structure: realizing high-performance emission via synergistic band engineering and surface passivation

WEI Jiangliu, XIE Yingying, CHEN Jiefeng, JIN Lei*, ZHANG Zhikuan*

(*Shenzhen Planck Innovation Technology Co. Ltd.*, *Shenzhen* 518115, *China*)

Abstract: Blue-emitting quantum dots(QDs) serve as core luminescent materials for cadmium-free, environmentally benign display and healthy lighting technologies. However, their practical application is hindered by critical challenges, including inadequate color purity(full width at half-maximum, FWHM＞30 nm), low luminescence efficiency(photoluminescence quantum yield, PLQY＜75%), poor ambient air stability, and cumbersome synthetic protocols. To address these bottlenecks, this study proposes an innovative synergistic strategy integrating band engineering and surface passivation. Through the precise construction of a ZnSeTe/ZnSe/ZnSeS/ZnS gradient-composition core-shell structure coupled with halide-assisted growth, high-performance cadmium-free blue-emitting QDs were successfully synthesized. The four-layer gradient core-shell architecture enables a smooth transition of lattice constants from the core to the outer shell, thereby effectively suppressing interfacial mismatch defects and reducing non-radiative recombination losses. Meanwhile, halide ions (Cl^-) selectively adsorb onto high-energy crystal facets

收稿日期：2026-06-01；**修订日期：**2026-07-10.
*通信联系人，E-mail：jinl@planckinnovation.com；zhangzk@planckinnovation.com

during the crystal growth process, which not only regulates the growth kinetics to enhance particle size uniformity but also coordinates with surface unsaturated Zn^{2+} ions to passivate surface dangling bonds, further optimizing the photoluminescent properties of the QDs. The as-synthesized QDs exhibit an emission wavelength of 460 nm, a narrow FWHM as low as 18 nm, and a high PLQY of up to 92%. Notably, the PLQY retention rate remains above 80% even after 60 days of storage under ambient air, demonstrating excellent long-term stability. This synergistic strategy provides a universal and scalable design principle for the development of environmentally friendly, high-performance quantum dot materials for advanced optoelectronic applications.

Key words: quantum dots; core-shell structure; halide regulation; blue light emission; high-end display; healthy lighting

1 引 言

量子点发光材料以其发射可调、色纯度高、发光效率高、色域广等优势,已成为新一代显示与照明技术的核心[1-3]。其中,蓝光组分是全彩显示与健康照明的基础,其性能直接决定器件的色域覆盖率和照明光源的光品质[4-6]。目前,高性能蓝光量子点主要由含镉体系(如CdSe/ZnS)主导,其光致发光量子产率(PLQY)可达90%以上,半峰宽(FWHM)可控制在20~25 nm[1-2]。然而,镉元素的高生物毒性及其在欧盟RoHS指令等环保法规中的严格限制(LED芯片表面镉含量<5 μg/mm^2,且每器件总量<1 mg),使其在儿童电子产品、健康照明、生物医学等敏感领域的应用面临严峻挑战[7-9]。因此,开发环境友好且性能可媲美含镉体系的无镉蓝光量子点,已成为光电子材料领域的重要研究课题。

在无镉量子点体系中,InP量子点在红光和绿光发光二极管领域取得了显著进展(外量子效率分别达到22.56%和16.3%),但在蓝光区域面临巨大挑战[10-11]。InP激子玻尔半径为10 nm,蓝色发射所需核心直径<2.0 nm,比表面积相对较大,晶体核稳定性差[12]。为稳定小尺寸的核,通常需在其表面外延生长一层宽禁带的ZnS壳或引入GaP中间层来限制电子波函数。然而,InP核与ZnS壳之间存在巨大的晶格失配(约7%),导致界面处产生大量缺陷,严重损害其光电性能[13-14]。因此,InP基蓝光发光二极管的最高外量子效率目前仅为2.8%(发射峰在492 nm)[15]。相比之下,ZnSe(Te)量子点展现出作为蓝光发射器的天然优势[13]。ZnSe体材料室温下的能带隙为2.7 eV,天然位于蓝光发射区域。通过与窄带隙材料ZnTe(2.25 eV)合金化形成ZnSeTe量子点,可以通过调节Se/Te的比例,将发射光谱扩展到更纯正的蓝色区域,实现蓝光波段的完整覆盖[16-18]。

现有优化路线主要分为梯度核壳晶格匹配工程与卤化物表面钝化两大方向,但两类策略多被独立研究,仍存在显著性能短板与工艺局限。

在梯度壳层结构设计方面,现阶段已报道的ZnSeTe蓝光量子点多采用二元简单缓冲壳或两段式渐变合金壳体系。Pang等综述系统总结了近5年的ZnSeTe量子点研究进展,指出传统ZnSeTe/ZnS直接核壳结构存在5.2%的巨大晶格失配,界面易生成高密度位错与应力陷阱,大幅加剧了非辐射复合损耗,发光半峰宽普遍大于24 nm、光致发光量子产率(PLQY)难以突破80%[15]。为缓解晶格失配,研究者引入单层ZnSe过渡层或两段式ZnSeS渐变壳:如Li等人制备ZnSeTe/ZnSe/ZnSeS双层梯度壳量子点,仅依靠两段组分渐变弱化界面应力,但核-过渡层、过渡层-外壳仍存在明显能带台阶,激子易扩散至界面缺陷发生复合,60天空气储存后PLQY保留率不足50%[19];Wang等人开发ZnSeTe/ZnSe$_x$S$_{1-x}$渐变壳体系,仅实现了单一连续组分过渡,缺少独立ZnSe缓冲层阻隔核内Te元素向外扩散,长期光照下易发生Te元素偏析劣化发光性能[18]。上述梯度壳方案仅解决了单一界面晶格失配问题,无法实现从核到外壳晶格常数、带隙的平滑连续过渡。

在卤化物钝化策略方面,现有研究证实Cl^-、Li^+等离子可配位饱和量子点表层不饱和Zn^{2+}悬挂键,抑制表面非辐射陷阱生成。王艳林等人利用LiCl掺杂空穴传输层提升蓝光QLED器件性

能，验证了氯离子对Zn基量子点表面缺陷的钝化作用，但该工作仅针对器件界面修饰，未在量子点合成阶段原位调控表面缺陷[18]；Lee等人在ZnSe核壳量子点后处理阶段引入$ZnCl_2$溶液进行钝化，属于后合成液相配体交换工艺，钝化均匀性差，且额外增加了分离纯化步骤，不利于规模化制备[8]；而Wu等人采用卤化物调控量子点生长动力学，但仅搭配无梯度突变壳层，无法消除核壳界面固有缺陷，最终色纯度与稳定性提升幅度有限[17]。上述工作将梯度壳结构与卤化物钝化分为两步独立工艺，未能在一锅合成体系中实现晶格工程与表面钝化的协同调控。

为解决上述问题，本文提出ZnSeTe/ZnSe/ZnSeS/ZnS核壳结构蓝光量子点。该设计的核心包括：(1) ZnSeTe合金核通过调节Te含量实现440～470 nm蓝光发射可调；(2) ZnSe(晶格常数0.566 7 nm)介于ZnSeTe(0.610 3 nm)与ZnSeS(0.541 2 nm)之间，作为缓冲层缓解核与壳的晶格失配，减少界面缺陷，释放界面应力[20-23]；(3) ZnSeS梯度中间壳层的Se/S摩尔比从3∶1逐渐降至1∶3，进一步降低层间晶格应力，提升结构完整性[17,21-24]；(4)宽带隙ZnS外壳提供化学稳定性，实现对激子的有效限域和物理隔绝，提升量子点的环境稳定性[24-25]。在此基础上，本研究引入氯化锌($ZnCl_2$)作为卤化物修饰剂，在晶体生长过程中引入卤素离子，利用其适宜的离子半径和强电负性，实现双重功能：一方面氯离子可选择性吸附于高能晶面，调控生长动力学，促进粒径均一、形貌规整的量子点形成；另一方面与表面不饱和金属离子配位，有效消除悬挂键缺陷，抑制非辐射复合[26]。本研究采用的是改良型一锅法，将核体制备与壳层包覆集成于同一反应体系，无需中途纯化，简化工艺并降低生产成本，为规模化应用奠定基础。本研究通过上述协同策略，系统研究梯度核壳结构设计与表面钝化工程对量子点光学性能的影响规律，揭示结构与性能的内在关联，为开发高性能无镉蓝光量子点提供普适性设计原则和可靠技术路径。

2　材料与方法

2.1　实验材料

本实验所用材料如下：乙酸锌($Zn(Ac)_2$，纯度99.99%，阿拉丁工业公司)、氯化锌($ZnCl_2$，纯度99.99%，国药集团化学试剂有限公司)、硒粉(Se，纯度99.999%，阿拉丁工业公司)、碲粉(Te，纯度99.999%，阿拉丁工业公司)、硫粉(S，纯度99.99%，国药集团化学试剂有限公司)、三辛基膦(TOP，纯度97%，长根生物科技有限公司)、十八烯(ODE，纯度90%，阿拉丁工业公司)、油酸(OA，纯度90%，阿拉丁工业公司)、无水乙醇(分析纯，国药集团化学试剂有限公司)、正己烷(分析纯，国药集团化学试剂有限公司)。所有溶剂使用前均经标准脱气处理以除去溶解氧和水分。本研究所用化学试剂均为商业来源，使用前未经进一步纯化处理，以保证实验条件的可重复性和量子点性能的可靠性。

2.2　量子点合成方法

ZnSeTe/ZnSe/ZnSeS/ZnS核壳量子点采用改良型一锅法合成，包括前驱体制备、核体制备、壳层包覆及后处理4个步骤。

2.2.1　前驱体制备

在手套箱中，将0.35 mmol硒粉和0.15 mmol碲粉加入装有2 mL三辛基膦(TOP)的玻璃瓶中，磁力搅拌至完全溶解，得到TOP-SeTe前驱体(Te/(Se+Te)=0.3，摩尔比)。分别制备TOP-Se前驱体(1 mol/L)和TOP-S前驱体(1 mol/L)：将10 mmol硒粉或硫粉溶于10 mL TOP中，搅拌至澄清。锌前驱体为0.1 mol/L乙酸锌的十八烯(ODE)溶液，加热至120 ℃溶解后冷却备用。

2.2.2　ZnSeTe核体制备

将2 mmol乙酸锌、5 mL ODE和2 mL油酸加入100 mL三颈烧瓶中，在氩气气氛下加热至120 ℃，真空脱气30 min以除去低沸点杂质和水氧。随后切换至氩气流，升温至300 ℃。快速注入TOP-SeTe前驱体，反应5 min形成ZnSeTe合金核。取少量反应液稀释于正己烷中用于紫外-可见吸收光谱和光致发光光谱测试。

2.2.3　ZnSe过渡层包覆

核生长完成后，将反应温度降至280 ℃，开始逐层包覆壳层：

ZnSe过渡层包覆：交替滴加锌前驱体和TOP-Se前驱体，每次滴加间隔10 min，包覆1个单层的ZnSe过渡层。单层厚度按文献[22]方法计算，基于核尺寸和所需壳层厚度确定前驱体用量。

ZnSeS梯度中间壳包覆：采用组分渐变策略包覆3个单层的ZnSeS中间层。将TOP-Se和TOP-S前驱体按不同比例混合，控制Se∶S摩尔比从3∶1逐渐降至1∶3。每包覆0.5个单层后调整一次Se/S比例，每次滴加间隔10 min，确保组分渐变均匀。

ZnS外壳层包覆：最后交替滴加锌前驱体和TOP-S前驱体，包覆2个单层的ZnS外壳。在整个壳层包覆过程中，将溶有0.1 mmol $ZnCl_2$的ODE溶液分3次注入反应体系，实现卤素离子的原位引入。

2.2.4 *后处理*

反应结束后，将反应液冷却至室温，加入过量无水乙醇（体积比1∶3），8 000 r/min离心5 min，弃去上清液。沉淀分散于少量正己烷中，再次加入无水乙醇离心洗涤，重复3次以去除未反应的前驱体和副产物。最终产物分散于正己烷中避光保存，用于后续表征。

为系统研究梯度核壳结构和卤素离子的作用，设置以下对照实验：

对照组A：无壳层包覆的ZnSeTe核量子点；

对照组B：ZnSeTe/ZnS直接核壳结构（无过渡层和梯度层）；

对照组C：ZnSeTe/ZnSe/ZnS三层结构（无梯度中间层）；

对照组D：ZnSeTe/ZnSe/ZnSeS/ZnS梯度结构（合成过程中不引入卤素离子）；

实验组：ZnSeTe/ZnSe/ZnSeS/ZnS（$ZnCl_2$）梯度结构（合成过程中引入卤素离子）。

2.3 性能表征方法

本文对量子点的结构、组分与光学性能进行表征，具体包括：透射电子显微镜（TEM）、X射线衍射（XRD）、X射线光电子能谱（XPS）、紫外-可见吸收光谱，光致发光（PL）光谱、绝对光致发光量子产率（PLQY）测试。

空气稳定性测试：将量子点溶液置于敞口石英比色皿中，室温空气环境（25 ℃，相对湿度40%）下保存，每隔一定时间测试PL光谱和PLQY，记录变化。

热稳定性测试：将量子点溶液密封于石英比色皿中，置于控温样品池中，从25 ℃升温至80 ℃，每10 ℃平衡10 min后测试PL光谱。

光照稳定性测试：将量子点溶液置于365 nm紫外灯下连续照射（功率密度10 mW/cm^2），每隔一定时间测试PL强度变化。

3 结果与讨论

3.1 ZnSeTe合金核的组分优化

为获得蓝光发射波长可调且光学性能优异的核体，系统研究了Te含量（摩尔分数）对ZnSeTe合金核生长及其光学性质的影响。固定Se+Te前驱体总量为0.5 mmol，调节Te/(Se+Te)摩尔比分别为0、0.1、0.2、0.3、0.4，在相同反应条件下（300 ℃，5 min）合成一系列ZnSeTe合金核。图1(a)表明，随着Te含量增加，吸收边和发射峰位均发生系统性的红移。当Te含量从0增至0.3时，发射波长从438 nm连续红移至460 nm，实现了对蓝光波段发射波长的精确调控。这一红移效应源于Te的引入使合金带隙变窄。Te的原子半径大于Se，其5p轨道能级高于Se的4p轨道，导致价带上移，带隙减小，符合ZnSeTe合金的能带弯曲效应[15]。图1(b)显示，当Te含量为0.3时，发射波长460 nm，半峰宽（FWHM）为26 nm，PLQY达到45%。当Te含量超过0.3时，发射峰出现明显宽化且PLQY显著下降（降至32%），这归因于过高Te含量可能导致合金组分不均匀或引入额外缺陷态[18]。Te含量过低（<0.1）时，发射波长过短（<440 nm），偏离目标蓝光波段。综合考虑发射波长可调范围、色纯度和发光效率，确定Te/(Se+Te)=0.3为最佳比例，用于后续核壳结构的研究。透射电子显微镜（TEM）图像（图1(c)）显示，优化后的ZnSeTe合金核呈准球形，平均粒径为(5.70±0.04) nm，粒径分布相对均匀（图1(d)）。高分辨TEM（HRTEM）图像呈现清晰的晶格条纹，晶面间距为0.33 nm，对应闪锌矿结构ZnSe的(111)面，证实了核体的良好结晶性（图1(c)插图）。然而，单独ZnSeTe核的PLQY仅为45%，且空气稳定性较差（室温放置3天后PLQY下降至初始值的60%），表明表面存在大量悬挂键缺陷，亟需通过壳层包覆进行钝化和保护。

3.2 梯度核壳结构的形貌与结构表征

TEM图像（图2(a～c)）清晰揭示了不同壳层结构对量子点形貌的影响。对照组B（ZnSeTe/ZnS，直接包覆）量子点粒径分布较宽（平均粒

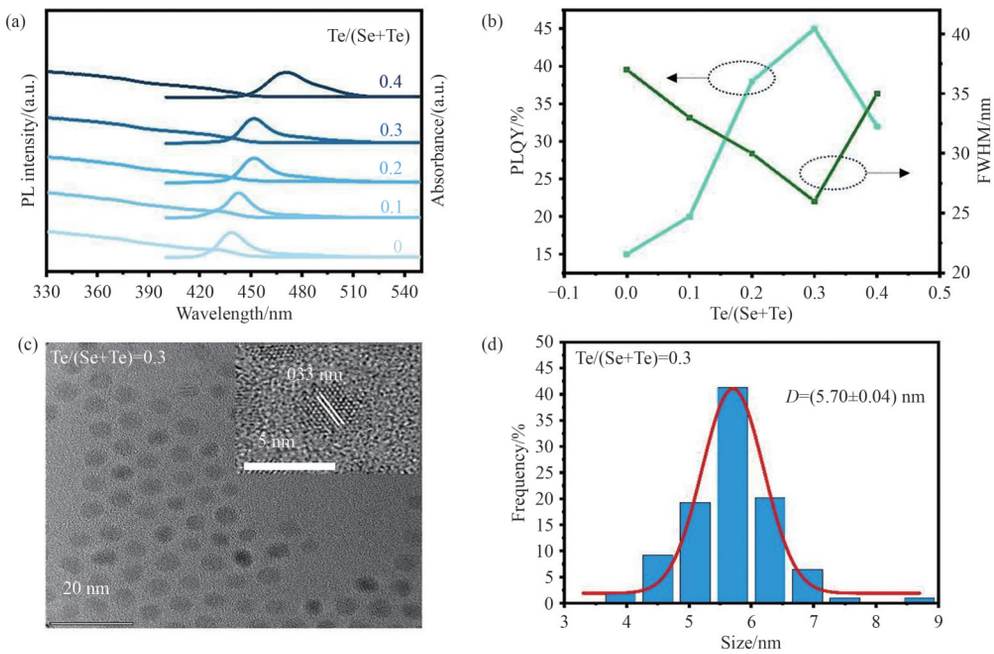


图 1　不同 Te/(Se＋Te)摩尔比下 ZnSeTe 核的(a) 紫外-可见吸收光谱及光致发光(PL)光谱，(b) PLQY 和半峰宽(FWHM)变化；(c,d) Te/(Se＋Te)＝0.3 的透射电子显微镜(TEM)图像(插图为高分辨透射电子显微镜(HR-TEM)图像)和粒径分布图。

Fig. 1　(a) UV-Vis absorption spectra and photoluminescence (PL) spectra of ZnSeTe cores with different Te/(Se＋Te) molar ratios, (b) variation trends of PLQY and full width at half maximum (FWHM); (c, d) Transmission electron microscopy (TEM) image (the inset shows high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) image) and particle size distribution diagram at Te/(Se＋Te)＝0.3, respectively.

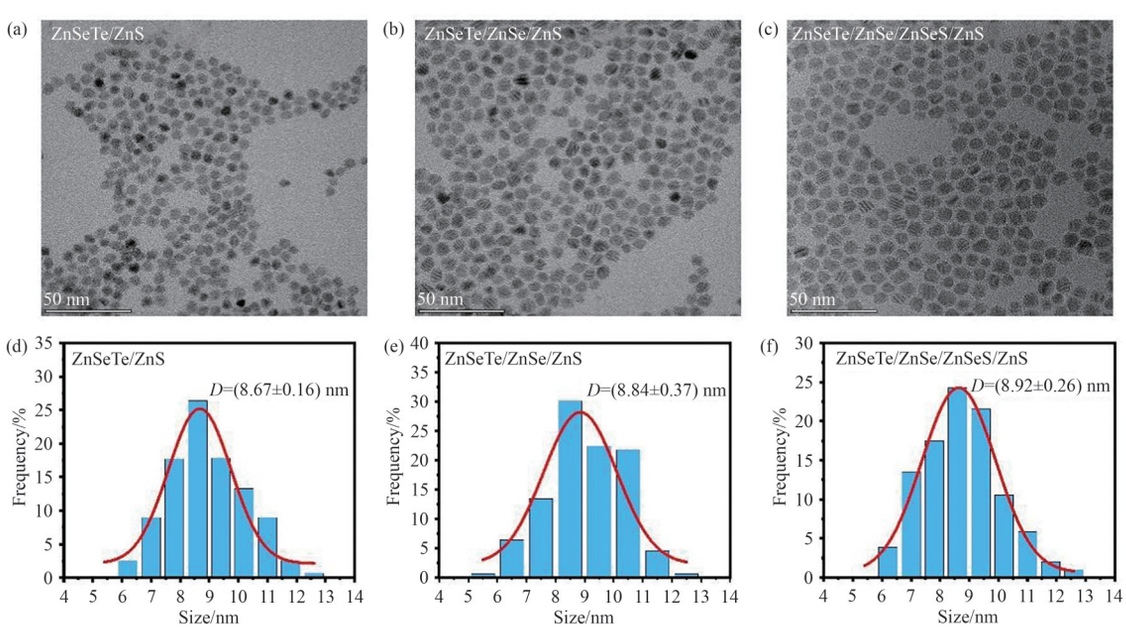


图 2　包覆不同壳层的量子点的 TEM 图及粒径分布图。(a,d) 对照组 B(ZnSeTe/ZnS)；(b,e) 对照组 C(ZnSeTe/ZnSe/ZnS)；(c,f) 对照组 D(ZnSeTe/ZnSe/ZnSeS/ZnS)。

Fig. 2　TEM images and particle size distribution diagrams of quantum dots coated with different shell layers. (a, d) Control Group B (ZnSeTe/ZnS); (b,e) Control Group C (ZnSeTe/ZnSe/ZnS); (c,f) Control Group D (ZnSeTe/ZnSe/ZnSeS/ZnS).

径(8.67±0.16) nm),部分粒子呈现不规则形貌(图2(a)),表明ZnSeTe核(晶格常数约0.571 nm)与ZnS壳(0.541 nm)之间存在较大晶格失配(约5.2%),导致壳层生长不均匀,局部出现岛状生长模式。对照组C(引入ZnSe过渡层)量子点形貌显著改善,粒径分布收窄至(8.84±0.37) nm,粒子趋于规整球形(图2(b))。ZnSe的晶格常数(0.566 nm)介于核与ZnS之间,有效缓冲了部分晶格应力,促进了壳层的均匀外延生长。对照组D(梯度ZnSeS中间层)量子点呈现高度单分散的球形形貌,平均粒径(8.92±0.26) nm,粒径分布进一步收窄(图2(f))。更为重要的是,HRTEM图像(图3(a))显示该样品具有清晰连续的晶格条纹,晶面间距从内向外平滑过渡,无明显晶格畸变或位错缺陷,证实梯度组分设计有效实现了晶格常数的渐变匹配,避免了突变界面的应力积累[20-23]。

X射线衍射(XRD)图谱(图3(b))进一步证实了结构差异。对照组B的衍射峰宽化明显,且峰位更接近ZnS标准卡片(JCPDS 05-0566),表明壳层生长不均匀,部分区域ZnS壳过厚。对照组C和D的衍射峰逐渐变窄且对称性提高,尤其是对照组D,其衍射峰位恰好介于ZnSe(JCPDS 37-1463)和ZnS之间,且峰形对称,与组分渐变的预期一致,证实了梯度合金壳层的成功构建。

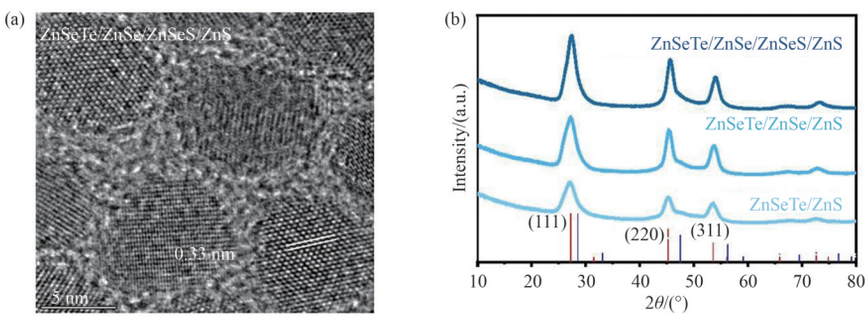


图3 (a) 对照组D(ZnSeTe/ZnSe/ZnSeS/ZnS)的HRTEM图像;(b) 包覆不同壳层量子点的X射线衍射(XRD)图谱。

Fig. 3 (a) HRTEM image of Control Group D (ZnSeTe/ZnSe/ZnSeS/ZnS); (b) X-ray diffraction (XRD) patterns of quantum dots with different shell coatings.

3.3 不同核壳结构的光学性能

与形貌演变相对应,不同壳层结构的量子点表现出显著差异的光学性能。紫外-可见吸收光谱(图4(a))显示,随着壳层结构优化,吸收边逐渐红移且激子吸收峰更加尖锐,表明量子限域效应增强、尺寸分布收窄和界面质量提升。PL光谱(图4)显示,对照组B发射峰位于450 nm,FWHM为29 nm,PLQY为42%。较宽的半峰宽和较低的量子产率归因于直接核壳界面的大量缺陷[19]。这些缺陷作为非辐射复合中心,同时界面不均匀性导致部分量子点的壳层厚度差异,引起发射峰展宽[17]。对照组C(ZnSe过渡层)性

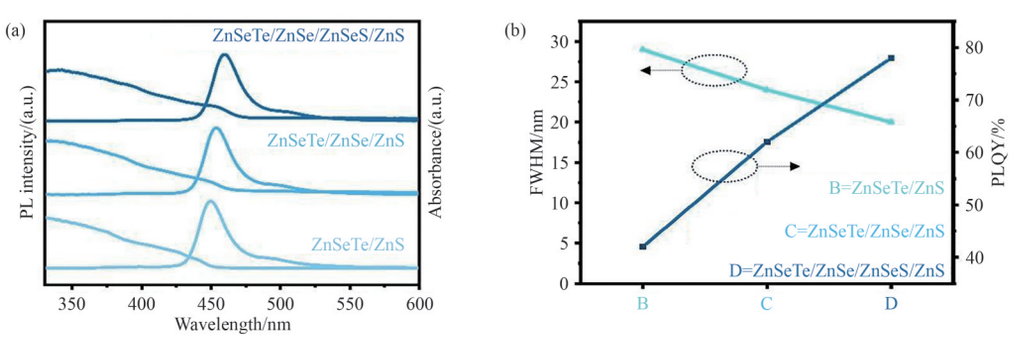


图4 包覆不同壳层结构的光学性能。(a) PL光谱及紫外-可见吸收光谱;(b) FWHM与PLQY图。

Fig. 4 Optical properties of quantum dots with different shell structures. (a) PL spectra and UV-Vis absorption spectra; (b) Plots of FWHM and PLQY.

能明显提升，发射峰位于454 nm，FWHM收窄至24 nm，PLQY提升至65%。ZnSe过渡层的引入减少了界面缺陷，提升了辐射复合概率[19]。对照组D（梯度ZnSeS中间层）表现出最优性能：发射峰位于460 nm，FWHM进一步收窄至22 nm，PLQY达到78%（图4(b)）。梯度组分设计不仅消除了界面缺陷，还形成了平滑的能带结构，促进载流子向核内限域，抑制了载流子逸散至表面缺陷[20-23]。

3.4　卤素离子的作用机制与性能突破

在上述优化的梯度核壳结构基础上，进一步研究卤素离子（Cl^-）在合成过程中的作用。对比对照组D（无卤素）与实验组（引入卤素），系统分析其对量子点形貌、表面化学态和光学性能的影响。TEM图像（图5(a,b)）及粒径分布图（图5(c,d)）显示，实验组量子点粒径分布显著收窄（(9.42±0.17) nm），而对照组D粒径分布为(8.92±0.26) nm。粒径分布直方图（图5(d)）直观表明，卤素离子的引入使量子点尺寸更加均一，超过90%的粒子粒径落在8.1～8.9 nm范围内。这一效应归因于Cl^-离子在生长过程中的选择性吸附。Cl^-优先吸附于高能晶面，降低其表面能，抑制了晶体的取向生长和奥斯特瓦尔德熟化，促进各向同性生长和尺寸均一化[24-26]。

HRTEM图像（图5(b)插图）显示，实验组量子点具有高度规整的球形形貌和连续清晰的晶格条纹，晶面间距从核到外壳平滑过渡，界面处无明显缺陷，表明卤素离子的存在不仅调控了粒径分布，还可能促进了层状外延生长模式，抑制了岛状生长。X射线光电子能谱（XPS）分析揭示了卤素离子的表面化学状态。XPS全谱（图6(a)）证实实验组样品中存在Cl元素，而对照组D中未检测到Cl信号。高分辨Cl 2p谱（图6(b)）在199.2 eV和200.7 eV处呈现两个清晰的峰，分别对应Cl 2p3/2和Cl 2p1/2，证实Cl^-以化学吸附态存在于量子点表面，而非物理包埋或游离态。对比对照组D和实验组的Zn 2p高分辨谱（图6(c)），实验组Zn 2p3/2和Zn 2p1/2的结合能分别从1 021.6 eV和1 044.7 eV升高至1 022.8 eV和1 045.9 eV，蓝移约1.2 eV。这一结合能升高表

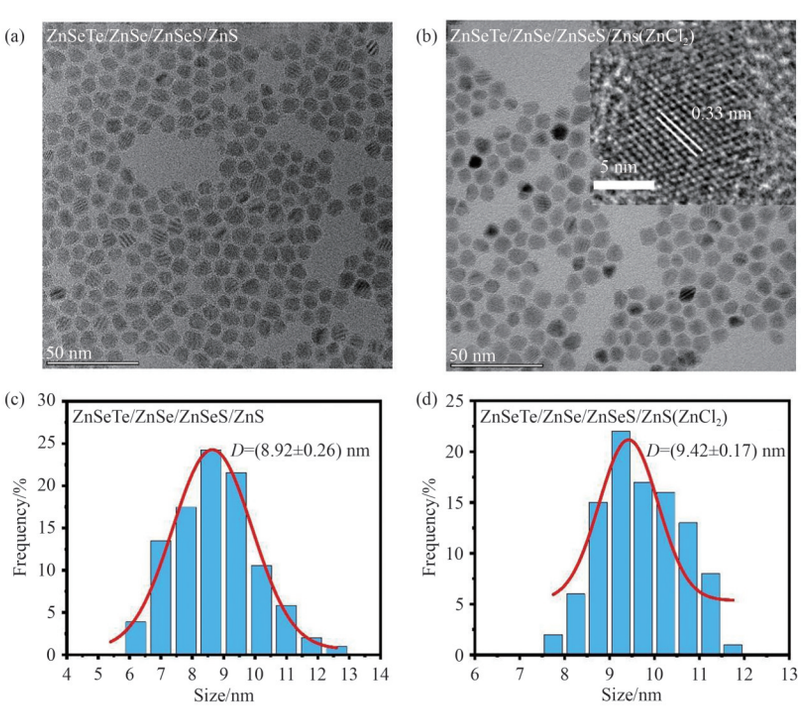


图5　卤素离子（Cl^-）在合成过程中对量子点粒径的影响。(a,c)无Cl^-（ZnSeTe/ZnSe/ZnSeS/ZnS）的TEM图像、粒径分布图；(b,d)有Cl^-（ZnSeTe/ZnSe/ZnSeS/ZnS($ZnCl_2$)）的TEM图像（插图是HRTEM图像）、粒径分布图。

Fig. 5　Effect of halide ions (Cl^-) on the particle size of quantum dots during the synthesis process. (a,c) TEM image and particle size distribution diagram of Cl^--free ZnSeTe/ZnSe/ZnSeS/ZnS; (b,d) TEM image (the inset shows of HRTEM image), particle size distribution histogram of Cl^--doped ZnSeTe/ZnSe/ZnSeS/ZnS($ZnCl_2$), respectively.

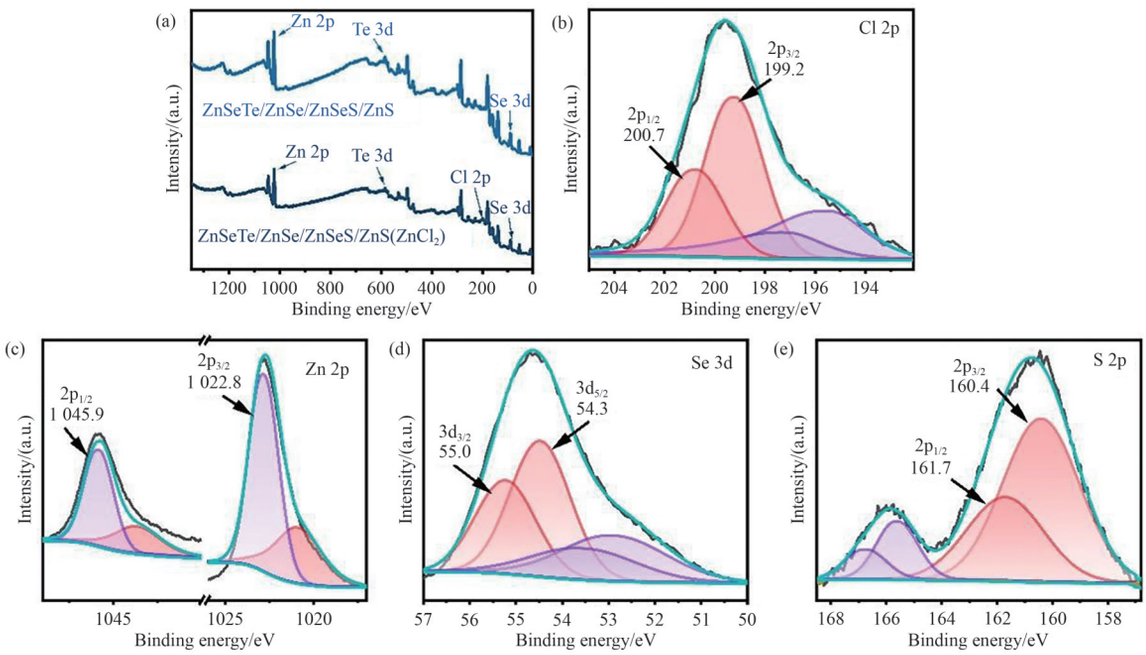


图 6 X 射线光电子能谱(XPS)分析。(a) ZnSeTe/ZnSe/ZnSeS/ZnS 及 ZnSeTe/ZnSe/ZnSeS/ZnS($ZnCl_2$) XPS 全谱;(b) Cl 2p 高分辨谱;(c) Zn 2p 高分辨谱;(d) Se 3d 高分辨谱;(e)S 2p 高分辨谱。

Fig. 6 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis. (a) Full XPS survey spectra of ZnSeTe/ZnSe/ZnSeS/ZnS and ZnSeTe/ZnSe/ZnSeS/ZnS($ZnCl_2$); (b) High-resolution Cl 2p spectrum; (c) High-resolution Zn 2p spectrum; (d) High-resolution Se 3d spectrum; (e) High-resolution S 2p spectrum.

明 Zn 原子周围化学环境改变,电子云密度降低。该偏移量与文献报道中 Zn—Cl 配位键的典型值一致[25-27],表明 Zn 与 Cl^- 形成配位键(Zn—Cl)导致电荷转移。Se 3d 和 S 2p 谱(图 6(d~e))在两组样品中无明显差异,表明 Cl^- 主要与表面 Zn^{2+} 作用,而非取代阴离子位点。这一结果直接证实了 Cl^- 与表面 Zn^{2+} 的配位作用,为表面缺陷钝化提供了直接实验证据。

图 7 为 $ZnCl_2$ 原位钝化 ZnSeTe/ZnSe/ZnSeS/ZnS 梯度核壳量子点的 HAADF-STEM 形貌与 EDS 元素分布表征。图 7(a) HAADF 图像显示,量子点颗粒尺寸均一、单分散性良好,无明显团聚与游离杂晶。多元素叠加映射图(图 7(b))及单元素分图(图 7(c~g))可见,构成核壳晶体骨架的 Zn、S、Se、Te 元素信号高度重合,完整填充每一颗纳米颗粒内部,证明多层梯度壳包覆均匀完整;而 Cl 元素信号仅离散分布于颗粒集群边缘区域,颗粒内部致密堆叠处几乎无 Cl 富集,直观说明 Cl^- 未渗入梯度壳内部,仅富集于量子点表层。从选区积分 EDS 能谱(图 7(h))可清晰观测到 Cl 元素特征峰,证实检测到的 Cl 来源于合成阶段引入的 $ZnCl_2$ 前驱体,并非测试环境杂质干扰。结合 HRTEM 与 XPS 深度刻蚀表征可确定,Cl^- 仅与外壳表层不饱和 Zn^{2+} 形成配位键实现表面钝化,无法穿透多层合金壳向颗粒内部扩散。

PL 光谱(图 8(a))显示,实验组量子点发射峰位于 460 nm(与对照组 D 一致),表明卤素引入未改变核体组分和带隙结构。然而,实验组 FWHM 窄至 18 nm,显著优于对照组 D 的 22 nm。这一窄化效应主要源于卤素离子生长调控带来的粒径分布收窄[22]。根据量子限域效应,粒径分布越窄,发射峰宽越小。

绝对 PLQY 测试(图 8(b))表明,实验组 PLQY 高达 92%,而对照组 D 为 78%,对照组 C 为 65%,对照组 B 仅为 42%。这一显著提升(较对照组 D 提升 14 个百分点)归因于卤素离子的表面钝化效应——Cl^- 与表面悬挂 Zn^{2+} 配位,有效消除了非辐射复合中心。值得注意的是,单独梯度核壳结构(对照组 D)已将 PLQY 从核的 45% 提升至 78%,而卤素钝化在此基础上进一步提升至 92%,表明内部结构优化与表面钝化具有协同增强效应。紫外-可见吸收光谱(图 8(c))中,实验

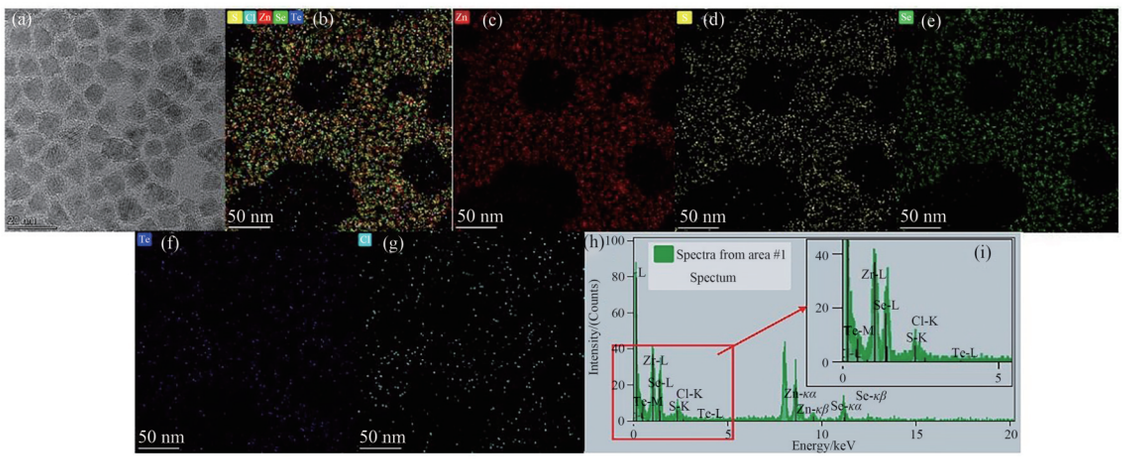


图 7　$ZnCl_2$原位钝化 ZnSeTe/ZnSe/ZnSeS/ZnS 梯度核壳量子点的 HAADF-STEM 与 EDS 元素分布表征。(a) HAADF 形貌图；(b) Zn、S、Cl、Se、Te 多元素叠加映射图；(c～g) Zn、S、Se、Te、Cl 单元素分布映射图；(h) 选区积分 EDS 能谱；(i)图(h)的低能区局部放大插图，用于清晰显示 Cl-K 特征信号。

Fig. 7　HAADF-STEM and EDS elemental distribution characterizations of ZnSeTe/ZnSe/ZnSeS/ZnS gradient core-shell quantum dots passivated by in-situ $ZnCl_2$. (a) HAADF morphology image; (b) Overlaid elemental mapping of Zn, S, Cl, Se and Te; (c～g) Individual elemental mapping of Zn, S, Se, Te and C, respectively; (h) Integrated EDS spectrum of the selected region; (i) Magnified view of low energy region in (h) for clear visualization of Cl-K characteristic peak.

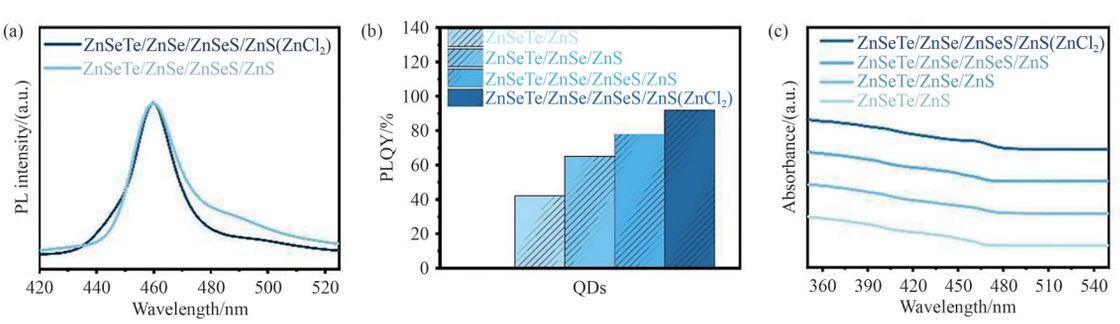


图 8　卤素离子(Cl^-)在合成过程中对量子点光学性能的影响。(a) PL 光谱；(b) PLQY 图；(c) 紫外-可见吸收光谱。

Fig. 8　Effect of halide ions (Cl^-) on the optical properties of quantum dots during the synthesis process. (a) PL spectra; (b) PLQY bar charts; (c) UV-Vis absorption spectra.

组在 460 nm 附近呈现更尖锐的激子吸收峰，进一步证实了尺寸分布收窄和表面缺陷减少。

3.5　稳定性评估

量子点的环境稳定性是衡量其实际应用潜力的关键指标。对于无镉蓝光量子点，其性能衰减主要源自 3 个方面：(1)空气环境中的水氧侵蚀导致表面氧化或配体脱附；(2)热激活的非辐射复合增强；(3)强光照射下的光化学降解(光漂白)。本工作通过梯度合金核壳结构设计与卤素表面钝化的协同作用，在上述 3 个维度上显著提升了量子点的稳定性。

将对照组 D(梯度结构，无 Cl^-)与实验组(梯度结构＋Cl^-)量子点置于空气环境中(25 ℃，相对湿度 40%)，定期监测 PLQY 变化。如图 9(a)所示，实验组量子点在空气环境中保存 60 天后，PLQY 仍保持初始值的 80% 以上；而对照组 D 在 30 天后 PLQY 下降至初始值的 62%，60 天后降至 55%。实验组经过 60 天老化后的绝对 PLQY 仍高于 85%，展现了优异的空气稳定性。

热稳定性测试在 80 ℃条件下进行(图 9(b))。实验组在该温度下保持 6 h 后，PL 强度保持率超过 90%，明显优于对照组 D(约 75%)。光照稳定性测试(图 9(c))同样证实实验组具有更优的抗光漂白能力，在 365 nm 紫外灯连续照射 6 h 后，

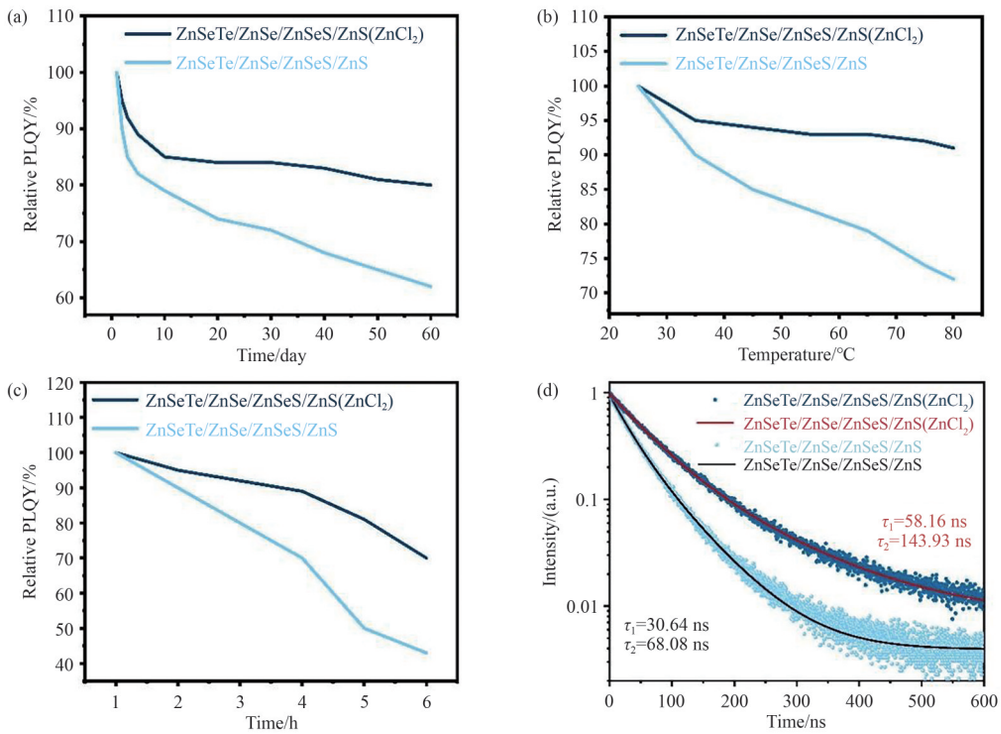


图 9 含与不含卤素离子(Cl^-)量子点置于不同环境条件下归一化 PLQY 保留率变化。(a) 置于空气环境中的 PLQY 变化;(b) 在 80 ℃条件下的热稳定性测试;(c) 在 365 nm 紫外灯连续照射 6 h 的 PLQY 变化;(d) 归一化荧光寿命衰减曲线及拟合寿命参数。

Fig. 9 Variation of normalized PLQY retention of quantum dots with and without halide ions (Cl^-) under different environmental conditions. (a) PLQY variation under ambient air atmosphere; (b) Thermal stability test at 80 ℃; (c) PLQY variation under continuous irradiation with 365 nm UV lamp for 6 h; (d) Normalized fluorescence lifetime decay curves and fitted lifetime parameters.

实验组 PL 强度保持初始值的 71%,而对照组 D 降至 43%。

为了进一步验证 Cl 钝化对非辐射复合的抑制效应,进行了时间分辨荧光光谱(TRPL)测试。图 9(d)展示了对照组 D(梯度结构,无 Cl^-)与实验组(梯度结构+Cl^-)量子点的荧光衰减曲线,其衰减动力学过程通过双指数衰减模型进行拟合,如式(1)所示:

$$I(t)=A_1\exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)+A_2\exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right). \quad (1)$$

基于拟合结果,样品的平均荧光寿命(τ_{avg})采用振幅加权公式(2)进行计算:

$$\tau_{avg}=A_1\tau_1+A_2\tau_2, \quad (2)$$

其中:$I(t)$为时间 t 时的荧光强度,τ_1 与 τ_2 分别代表短寿命和长寿命组分的衰减时间常数,A_1 和 A_2 为对应组分的相对振幅。

采用双指数模型对两组梯度核壳量子点的 TRPL 衰减曲线拟合。由表 1 可见,未引入 $ZnCl_2$ 的对照样品平均荧光寿命仅 54.14 ns;经 Cl^- 原位钝化后样品平均寿命提升至 96.50 ns。其中代表缺陷非辐射复合的快衰减分量 τ_1 由 30.63 ns 延长至 58.16 ns,代表核内本征辐射复合的慢衰减分量 τ_2 由 68.08 ns 大幅增至 143.92 ns。该结果证明,Cl^- 可通过配位饱和量子点表层不饱和 Zn

表 1 时间分辨荧光衰减拟合参数

Tab. 1 Time-resolved photoluminescence decay fitting parameters

Sample	τ_{avg}/ns	τ_1/ns	A_1/%	τ_2/ns	A_2/%
ZnSeTe/ZnSe/ZnSeS/ZnS	54.14	30.63	55.84	68.08	44.16
ZnSeTe/ZnSe/ZnSeS/ZnS($ZnCl_2$)	96.50	58.16	73.05	143.92	26.95

位点，有效消除表面非辐射陷阱，延缓缺陷辅助载流子湮灭过程，同时强化核内激子限域效应，显著提升辐射复合通道占比，从载流子动力学角度直观验证了Cl^-的表面钝化作用。

综合以上分析，本工作所制备的量子点在空气、热、光3种老化条件下的优异稳定性，源于梯度合金核壳结构与卤素表面钝化的协同效应。首先，梯度合金壳层（ZnSeTe/ZnSe/ZnSeS/ZnS）消除了核壳界面的晶格失配缺陷，而缺陷位点是水氧分子化学吸附和氧化反应的优先位点。缺陷密度的降低直接减少了降解反应的成核中心[25]。其次，XPS结果（图6）已证实Cl^-与表面不饱和Zn^{2+}形成配位键，占据表面活性位点。这些位点若未被钝化，极易与空气中的O_2或H_2O发生反应，导致表面氧化和油酸配体的水解脱附。Cl^-的化学吸附相当于对表面活性位点进行了“封锁”，降低了表面化学反应活性。第三，最外层致密ZnS壳层提供了物理屏障，阻隔了水氧向核内部的扩散[26]。最后，表面Cl^-的存在可能进一步增强了量子点对油酸配体的吸附能力，防止配体热脱附。

4　结　　论

本研究提出能带工程＋表面钝化协同策略，成功制备了ZnSeTe/ZnSe/ZnSeS/ZnS梯度合金核壳蓝光量子点，并通过卤化物原位修饰实现性能突破。通过4层梯度结构设计实现晶格常数平滑过渡，显著抑制了界面失配缺陷；同时利用卤素离子实现生长动力学调控与表面缺陷双重钝化，最终获得发射波长460 nm、半峰宽18 nm、光致发光量子产率92%、空气放置60天性能保留率超80%的高性能无镉蓝光量子点。该量子点完全不含镉、铅等有毒元素，符合环保要求，可广泛应用于8K超高清显示、Mini/Micro LED背光、健康照明等领域。本研究提出的梯度核壳设计与卤化物协同钝化策略具有普适性，可为其他无镉量子点体系的性能优化提供新思路与方法支撑。

参　考　文　献：

[1] ALIVISATOS A P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots [J]. *Science*, 1996, 271(5251): 933-937.

[2] 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]. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, 119(30): 7019-7029.

[3] QIAN L, PENG X. Recent advances in quantum dot synthesis for display applications [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(4): 1905793.

[4] KIM J, LEE S, PARK S, *et al*. High-efficiency quantum dot light-emitting diodes [J]. *Nature*, 2019, 575(7784): 636-640.

[5] CHOI J, LEE J, KIM H, *et al*. Mini-LED backlit liquid crystal displays: a review [J]. *Journal of Display Technology*, 2021, 17(1): 1-16.

[6] ZHANG Y, LI J, WANG Y, *et al*. Recent progress in quantum dot-based white LEDs [J]. *Advanced Optical Materials*, 2022, 10(12): 2200087.

[7] WANG X, LIU Y, ZHANG L, *et al*. Toxicity of cadmium-based quantum dots [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(12): 6147-6160.

[8] LEE B J, KIM T Y, KIM I, *et al*. Bright and stable ZnSeTe core/shell quantum dots enabled by surface passivation with organozinc halide ligands [J]. *Chemistry of Materials*, 2024, 36(1): 471-481.

[9] LI H Y, BIAN Y Y, ZHANG W J, *et al*. High performance InP-based quantum dot light-emitting diodes via the suppression of field-enhanced electron delocalization [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(38): 2204529.

[10] CHAO W C, CHIANG T H, LIU Y C, *et al*. High efficiency green InP quantum dot light-emitting diodes by balancing electron and hole mobility [J]. *Communications Materials*, 2021, 2(1): 96.

[11] ZHANG W D, DUAN X J, CHEN L, *et al*. Synthesis of deep blue InP quantum dots via HF etching for light-emitting diodes [J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2025, 7(11): 5061-5068.

[12] MEI G D, TAN Y Z, SUN J Y, *et al*. Light extraction employing optical tunneling in blue InP quantum dot light-emitting diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2022, 120(9): 091101.

[13] WANG L, CHEN Y, ZHANG Y, *et al*. ZnSeTe/ZnS core/shell quantum dots: synthesis, optical properties, and application in white light-emitting diodes [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(3): 703-710.

[14] YU J, YE T, ZHANG H, *et al*. Tunable blue emission from ZnSeTe alloy quantum dots: the role of Te incorporation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 789: 1051-1057.

[15] 庞可意,野世阳,梁艺,等. ZnSeTe全彩量子点研究进展及其发光二极管应用[J]. 发光学报,2026,47(1):10-21.
PANG K Y, YE S Y, LIANG Y, *et al*. Recent advances in full-color ZnSeTe quantum dots toward high-performance light-emitting diodes [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2026, 47(1): 10-21. (in Chinese)

[16] DENG X Z, ZHANG F J, ZHANG Y, *et al*. Heavy-metal-free blue-emitting ZnSe(Te) quantum dots: synthesis and light-emitting applications [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, 11(42): 14495-14514.

[17] JANG E P, HAN C Y, LIM S W, *et al*. Synthesis of alloyed ZnSeTe quantum dots as bright, color-pure blue emitters [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(49): 46062-46069.

[18] 王艳林,曹松,余春燕,等. LiCl掺杂PEDOT:PSS提高蓝光量子点发光二极管的性能[J]. 液晶与显示,2024,39(6):771-780.
WANG Y L, CAO S, YU C Y, *et al*. Performance enhancement of blue quantum dot light-emitting diodes via LiCl doped PEDOT: PSS [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2024, 39(6): 771-780. (in Chinese)

[19] LEE C Y, MUDE N N, LAMPANDE R, *et al*. Efficient cadmium-free inverted red quantum dot light-emitting diodes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(40): 36917-36924.

[20] WU C L, LUO C Z, HUO Y H, *et al*. Highly efficient and ultrahigh-resolution quantum dot light-emitting diodes via photoisomeric transformation [J]. *Light: Science & Applications*, 2026, 15(1): 157.

[21] CHO S, LIM S N, KIM H S, *et al*. Air-stable and environmentally friendly full color-emitting ZnSeTe/ZnSe/ZnS quantum dots for display applications [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(12): 18905-18911.

[22] CHANG J H, JUNG D, LEE H J, *et al*. Impact of morphological inhomogeneity on excitonic states in highly mismatched alloy $ZnSe_{1-x}Te_x$ nanocrystals [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2022, 13(49): 11464-11472.

[23] CHENG C Y, YU B B, HUANG F, *et al*. Near-unity quantum yield ZnSeTe quantum dots enabled by controlling shell growth for efficient deep-blue light-emitting diodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(24): 2313811.

[24] 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]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(20): 7480-7488.

[25] CAI W B, REN Y J, HUANG Z G, *et al*. Emission mechanism of bright and eco-friendly ZnSeTe quantum dots [J]. *Advanced Optical Materials*, 2024, 12(6): 2301970.

[26] ZHENG Z S, REN Z W, XIA W L, *et al*. Bromide decorated eco-friendly ZnSeTe/ZnSe/ZnS quantum dots for efficient blue light-emitting diodes [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2023, 10(5): 2202241.

[27] LIN Y C, CHOU W C, FAN W C, *et al*. Time-resolved photoluminescence of isoelectronic traps in $ZnSe_{1-x}Te_x$ semiconductor alloys [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(24): 241909.

作者简介：



韦江流，男，学士，2011年于五邑大学获得学士学位，主要从事半导体纳米晶的合成设计与光电转换器件材料方面的研究。E-mail：weijl@planckinnovation.com



金　磊，女，博士，副研究员，2019年于加拿大国立科学研究院（Institut National de la Recherche Scientifique，INRS）获得博士学位，主要从事半导体纳米晶的合成设计与光电转换器件的开发，致力于推动绿色能源技术与高效光电器件的创新。E-mail：jinl@planckinnovation.com



张志宽，男，博士，高级工程师，2005年于香港科技大学获得博士学位，主要从事半导体量子点发光材料及其在新型显示技术中的应用研究。E-mail：zhangzk@planckinnovation.com