

DOI: 10.13957/j.cnki.txb.2020.06.004

## 多元量子点的有机相合成及光学性能研究进展

余君玲<sup>1</sup>, 陈 婷<sup>1,2</sup>, 龚 云<sup>4</sup>, 徐彦乔<sup>1</sup>, 江伟辉<sup>1</sup>, 江 莞<sup>1,3</sup>, 谢志翔<sup>1</sup>

(1. 景德镇陶瓷大学 材料科学与工程学院, 江西 景德镇 333403;

2. 苏州科技大学 材料与器件研究院, 江苏 苏州 215009; 3. 东华大学 材料科学与工程学院, 上海 201620;

4. 上海出版印刷高等专科学校 印刷包装工程系, 上海 200093)

**摘 要:** 半导体量子点因其特殊的光电性能, 在发光器件、太阳能电池、生物标记技术等领域展现出广阔的应用前景。尽管传统的 II-VI 和 III-V 族量子点已率先实现了商业应用, 但是由于材料本身的毒性及严苛的实验条件限制了该类量子点的进一步推广。I-III-VI 族多元量子点(如  $\text{CuInS}_2$ 、 $\text{AgInS}_2$  等)具有无毒、良好的生物相容性, 同时还具有光漂白现象小、斯托克斯位移大、发光寿命长等特点成为科研工作者研究的热点。根据使用溶剂种类不同, 多元量子点的制备方法可以分为有机相和水相法。与水相法合成相比, 通过有机相合成的四元量子点具有结晶度高、分散性好以及量子产率高等明显优势。本文详细介绍了有机相合成多元量子点的研究进展, 基于该类量子点的基本性质来阐述其光学性能的调控机制, 总结了其在 LED、生物成像和太阳能电池领域应用的研究进展。最后, 分析了多元量子点发展过程中面临的主要问题, 并对其发展方向进行了前景展望。

**关键词:** 四元量子点; I-III-VI 族; 有机相; 光学性能

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2020)06-0807-13

## Progress in Synthesis and Photoluminescence Properties of Multiple Quantum Dots in Organic Solutions

YU Junling<sup>1</sup>, CHEN Ting<sup>1,2</sup>, GONG Yun<sup>4</sup>, XU Yanqiao<sup>1</sup>, JIANG Weihui<sup>1</sup>, JIANG Wan<sup>1,3</sup>, XIE Zhixiang<sup>1</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China;

2. Institute of Materials Science & Devices, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, Jiangsu China;

3. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 4. Department of Printing and Packing, Shanghai Publishing and Printing College, Shanghai 200093, China)

**Abstract:** Semiconductor quantum dots (QDs) have broad applications in the fields of light-emitting devices, solar cells and bio-marking technologies, due to their unique photoelectric properties. Although traditional II-VI and III-V group QDs have been commercialized, their further development is limited owing to their toxicity and harsh experimental conditions. I-III-VI group multiple QDs (such as  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{AgInS}_2$ , etc.) have received considerable attentions, because of their low toxicity, high biocompatibility, low photobleaching, large Stokes shift and long luminescence lifetime. According to the types of solvents used, multiple QDs can be prepared in organic phase and aqueous phase media. Compared with water phase synthesis, organic phase synthesis of QDs has obvious advantages, such as high crystallinity, strong dispersion capability and high quantum yield. In this paper, the progress in the synthesis of multiple QDs in organic phase is overviewed in detail. From the point view of their structure and composition, the regulation mechanism of their optical properties is elaborated and their applications in the fields of LED, bioimaging and solar cells are summarized. Finally, the main problems faced in the development of multiple QDs are analyzed and the development direction is prospected.

**Key words:** quaternary quantum dot; I-III-VI QDs; organic phase; optical properties

收稿日期: 2020-08-05。

修订日期: 2020-09-06。

**基金项目:** 国家自然科学基金(51774096, 52062019); 江西省自然科学基金(20181BAB216009); 江西省教育厅基金(GJJ190705); 景德镇科技局项目(20192GYZD008-15, 20192GYZD008-18)。

**通信联系人:** 陈 婷(1984-), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2020-08-05.

Revised date: 2020-09-06.

**Correspondent author:** CHEN Ting (1984-), Female, Ph.D., Associate professor.

**E-mail:** chenting@jci.edu.cn

## 0 引言

量子点是一种准零维半导体纳米晶体, 粒径通常介于 1-10 nm 之间。在三维尺度下, 由于量子点的粒径与其激子玻尔半径相当或更小, 受到强烈的量子限域效应, 量子点展现出独特的物理和化学性质(如发光范围可调、荧光量子产率较高等), 引起了科研工作者的关注。目前, 基于 Cd 和 Pb 的 II-VI 族和 IV-VI 族二元半导体量子点已被证实可用于发光二极管、太阳能电池和生物标记等领域<sup>[1-4]</sup>。但这类量子点大多含有毒的重金属元素, 对人体和自然产生危害。同时, 该类量子点的合成还需要严格的反应环境, 增加了工业生产成本与操作难度, 从而限制了其大规模的发展和应用<sup>[5-9]</sup>。

为了探索绿色环保、高荧光效率、高稳定性、低廉成本的胶体量子点, 科研工作者开展了大量的研究工作。I-III-VI 族三元量子点因其突出的光电性能引起了科研工作者的广泛兴趣。三元量子点通常由两种金属阳离子和一种阴离子构成, 例如  $\text{AgInS}_2$ 、 $\text{CuInS}_2$ 、 $\text{CuInSe}_2$ <sup>[10,11]</sup>。但三元量子点具有大量的缺陷, 因此荧光效率较低。为了提高其发光强度, 通常采用宽带隙的壳层材料(如 ZnS)对其进行表面包覆形成 I 型核壳结构的量子点, 将电子和空穴都限制在核内, 从而有利于提高量子点的发光性能。此外, 还可以将  $\text{Zn}^{2+}$  直接掺入 I-III-VI 族量子点晶格中形成 Zn-I-III-VI 四元量子点同样可以提高其荧光性能, 通过调节组成和尺寸可以获得全谱可调的四元量子点(如 Cu-In-Zn-S, Cu-In-Zn-Se, Ag-In-Zn-S 等<sup>[12-15]</sup>)。2006 年, Nakamura 等<sup>[16]</sup>报道了在有机溶剂十八烯(ODE)中通过加热金属前驱体成功合成出了四元合金 Cu-In-Zn-S 量子点, 通过改变  $\text{Zn}^{2+}$  的掺入量和调节量子点尺寸大小, 实现量子点发光峰的位置在 570-800 nm 可调。 $\text{Zn}^{2+}$  的引入可以减少表面缺陷、抑制非辐射复合, 同时使晶格结构更加稳定, 从而有效地提高量子点的发光效率<sup>[17]</sup>, 为该类量子点材料在光电领域中的应用奠定了基础。

目前, 多元量子点的制备主要分为水相合成法和有机相合成法。水相合成多元量子点具有绿色环保、操作简便和成本较低等优点<sup>[18]</sup>, 但水相合成的多元量子点结晶度和量子产率均较低; 相比之下, 有机相合成法制备的量子点分散性好、荧光强度及荧光量子产率较高<sup>[19]</sup>。本文系统综述了有机相合成多元量子点的研究进展, 从带隙和

晶体结构方面阐述了其发光机理和调节其光学性能的途径, 最后介绍该多元量子点在 LED、生物成像和太阳能电池领域中的研究进展, 揭示了该类量子点当前存在的主要问题, 并对其未来的发展进行了前景展望。

## 1 多元量子点的性质

### 1.1 带隙

多元半导体量子点是一种直接带隙材料, 其带隙如表 1 所示。与块体材料相比, 纳米材料特有的表面效应、量子尺寸效应及宏观量子隧道效应使其表现出与体相材料截然不同的光、电和磁学性能。当其晶粒尺寸接近或小于激子的玻尔半径时, 量子点出现特殊的荧光性能, 可以通过调节其粒径大小调节其发光范围。例如,  $\text{CuInS}_2$  的玻尔半径为 4.1 nm, 当它的尺寸小于 8 nm 时, 通过改变其尺寸的大小,  $\text{CuInS}_2$  量子点的吸收及发射光谱能够在整个可见光区可调。通过对尺寸大小为 1-6 nm 的黄铜矿型  $\text{CuInS}_2$  量子点有效质量的深度势阱的近似计算, 发现它们的带隙值可以从 3.3 eV 变化到 1.7 eV<sup>[20]</sup>。Kameyama 等<sup>[21]</sup>发现  $(\text{AgIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}\text{S}_2$  量子点的尺寸影响着量子点的能带结构和光学性质(图 1), 并且带隙随着尺寸的增加而变窄。 $\text{CuInS}_2$ 、 $\text{CuInSe}_2$ 、 $\text{CuGaS}_2$  等量子点也可以通过控制反应条件获得一系列不同尺寸的材料<sup>[22-24]</sup>。

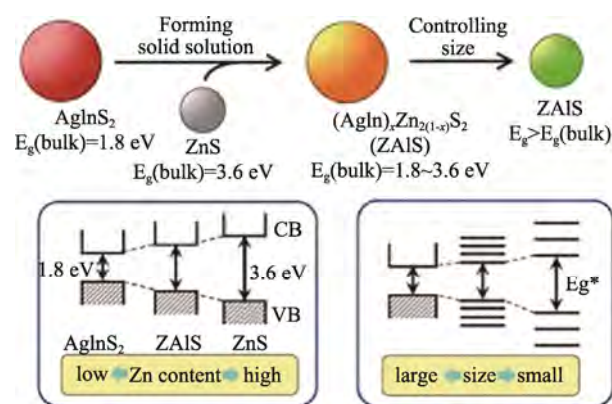


图 1 Zn 含量、晶粒尺寸与  $(\text{AgIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}\text{S}_2$  带隙的关系<sup>[21]</sup>

Fig. 1 Relationships between the band gap of  $(\text{AgIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}\text{S}_2$  and Zn content and size<sup>[21]</sup>

更为重要的是, 与二元半导体量子点相比, 多元量子点的带隙大小还可以通过改变阳离子前体比例调节, 这就意味着它可以成为覆盖可见光区到近红外区的荧光发射材料, 甚至比传统量子

点 CdSe 可以覆盖更广泛的光谱区域,这就为它成为活体医学成像材料提供了可能性。例如,  $\text{CuInZnS}_3$  的价带是由 Cu 3d 和 S 3p 轨道组成,当纳米粒子中  $\text{Cu}^+$  的含量相对较低时,其价带值就会降低,从而使  $\text{CuInS}_2$  纳米晶的带隙值变宽。通过调节不同 Zn、Cu、In 前驱体比例可以获得一系列 Cu-In-Zn-S 量子点,组分和带隙变化之间呈非线性关系<sup>[25]</sup>。Cabot 等<sup>[26]</sup>通过调节 In/Ga 前驱体比例获得不同前驱体组分的  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_2$  量子点,随 Ga 量的增加,  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_2$  纳米材料的吸收带边红移,但过量的 Ga 会使光生载流子减少。此外,这一特性使得 I-III-VI 族多元量子点避免了对晶粒尺寸的依赖。这是因为通过降低粒子尺寸来增加材料的带隙值会使材料变得不稳定,更重要的是,增大比表面积会增加粒子表面的缺陷度,从而降低材料的荧光量子效率。

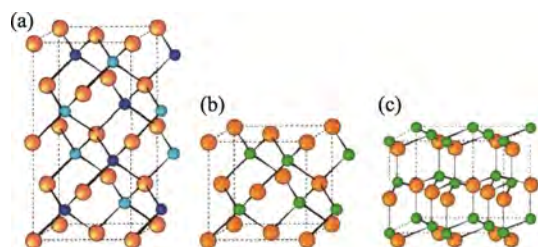


图 2 (a) 黄铜矿结构, (b) 闪锌矿结构, (c) 纤锌矿结构的晶胞结构示意图<sup>[27]</sup>

Fig. 2 Unit cells of different structures: (a) chalcopyrite, (b) zinc blende and (c) wurtzite<sup>[27]</sup>

表 1 I-III-VI 族半导体纳米晶的带隙

Tab. 1 Band gaps of group I-III-VI semiconductor nanocrystals

| $\text{CuBC}_2$   | Band gap (eV) | $\text{AgBC}_2$   | Band gap (eV) |
|-------------------|---------------|-------------------|---------------|
| $\text{CuAlS}_2$  | 3.49          | $\text{AgAlS}_2$  | 3.13          |
| $\text{CuGaS}_2$  | 2.43          | $\text{AgGaS}_2$  | 2.51-2.73     |
| $\text{CuInS}_2$  | 1.53          | $\text{AgInS}_2$  | 1.87          |
| $\text{CuAlSe}_2$ | 2.67          | $\text{AgAlSe}_2$ | 2.55          |
| $\text{CuGaSe}_2$ | 1.68          | $\text{AgGaSe}_2$ | 1.83          |
| $\text{CuInSe}_2$ | 1.04          | $\text{AgInSe}_2$ | 1.24          |
| $\text{CuAlTe}_2$ | 2.06          | $\text{AgAlTe}_2$ | 2.27          |
| $\text{CuGaTe}_2$ | 1.23          | $\text{AgGaTe}_2$ | 1.10-1.33     |
| $\text{CuInTe}_2$ | 0.96-1.06     | $\text{AgInTe}_2$ | 0.96-1.04     |

## 1.2 晶体结构

目前,研究较为成熟的 I-III-VI 族三元半导体和 I-II-III-VI 族四元半导体都是由 II-VI 族闪锌矿

结构或纤锌矿结构衍生而来,其中, I 族为 Cu、Ag 等元素, II 族为 Zn 元素, III 族为 Ga、In、Tl 等元素, VI 族为 S、Se、Te 等元素。多元量子点存在三种不同的晶体结构,即闪锌矿、纤锌矿和四方黄铜矿结构。以 I-III-VI 族三元  $\text{CuInS}_2$  纳米晶为例,在室温下, CIS 体相材料为黄铜矿结构;高温时, CIS 会呈现纤锌矿及闪锌矿结构。其中,可以把黄铜矿结构看成是由闪锌矿结构演化形成的,如图 2(a)所示,  $\text{Zn}^{2+}$  各被一个低价阳离子和高价阳离子有序替代,这降低了结构的对称度,使得原胞中原子的个数由 2(闪锌矿)增加到了 8(黄铜矿),形成了体心四方 Bravais 点阵。如果阳离子呈随机分布,则形成立方闪锌矿结构,如图 2(b)。当  $\text{Cu}^+$  和  $\text{In}^{3+}$  随机分布于阳离子子格中,将形成六方纤锌矿结构(图 2(c))<sup>[27]</sup>。由此,通过合理地选择有机配体和有效地控制反应条件,可以实现对量子点晶体结构的调控<sup>[28-30]</sup>。

除温度以外,合成方法也对量子点的晶体结构有一定影响。Lu 等<sup>[31]</sup>采用热注入法合成了纤锌矿结构的  $\text{CuInS}_2$  纳米晶。他们发现配体巯醇的加入会影响铜的价态,当未加入巯醇时,铜为二价,生成的  $\text{CuInS}_2$  为纤锌矿结构,当加入巯醇后,铜被还原为一价,最终产物为闪锌矿结构。此外,调整阳离子比例也可以实现对 I-II-III-VI 族四元量子点结构的调控。Xiang 等<sup>[32]</sup>探索研究发现,当 Cu/Zn 比例由 1:1 减小至 1:15 时, Cu-In-Zn-S 量子点的晶体结构会由纤锌矿结构转变为黄铜矿结构,当 Cu/Zn 再次减小至 1:20,量子点则转为闪锌矿结构。

## 1.3 光学性质及发光机理

多元量子点因其发射谱调节范围宽、Stokes 位移大、荧光寿命长、毒性低等优势,近年来得到了科研工作者的广泛关注<sup>[33]</sup>。与二元半导体量子点相比,三元或四元半导体量子点的光学性质不仅可以通过晶粒尺寸来调控,还可以通过调节阳离子比例进行调控,荧光发射范围能够从可见光区覆盖至近红外区,在生物应用和光电领域中极具应用潜力<sup>[34,35]</sup>。Mao 等<sup>[36]</sup>通过控制反应时间调节 AIS 量子点的粒径,其发光峰位可从 600 nm 调谐至 750 nm。Wei 等<sup>[37]</sup>合成了发射峰可调谐的 AIS 量子点,通过调整 In 和 Ag 前驱体的比例, AIS 量子点的发射波长可从 603 nm 调节至 868 nm。

对于多元量子点材料而言,在其内部和表面具有大量的缺陷(如空穴、间隙原子和表面悬键

等), 这些缺陷会产生较深的陷阱, 而多元量子点材料的发光机制则是与这些缺陷有关的复合发光, 分为供体-受体的辐射跃迁复合和非辐射跃迁复合过程<sup>[38]</sup>。以 Cu-In-S 量子点为例, 其中 S 空位( $V_S$ )、Cu 间隙离子( $Cu_i$ )、Cu 占据 In 位形成的反位缺陷( $Cu_{In}$ )可能作为供主, Cu 空位( $V_{Cu}$ )、In 间隙离子( $In_i$ )、In 占 Cu 位形成的反位缺陷( $In_{Cu}$ )可能为受主<sup>[39]</sup>。目前, 普遍认同的是, CIS 量子点发光源于纳米晶体结构的内部缺陷, 其荧光发射机理来源于供体-受体对(DAP)复合, 例如  $V_S$  至  $V_{Cu}$  或  $In_{Cu}$  至  $V_{Cu}$  间的跃迁, 这些缺陷能级的位置与 CIS 的能带宽度密切相关<sup>[40]</sup>。同时, CIS 量子点的非辐射跃迁与表面缺陷态密切相关<sup>[41]</sup>, 表面缺陷态的过多存在使得发光性能变差。因此, 本征缺陷和表面缺陷态在多元量子点的发光过程中起着关键影响。

为提高多元量子点的量子产率, 通过表面包覆的方法来提高多元合金量子点的荧光性能与稳定性的研究也相继被报道。在 I-III-VI 族三元纳米晶表面生长一层保护层, 形成核壳结构量子点, 可以有效钝化量子点的表面, 消除表面存在的部分悬键, 进而降低量子点表面缺陷和相关光生载体的非辐射复合, 从而提高量子点的荧光量子效率<sup>[42]</sup>。Chang 等<sup>[43]</sup>制备了量子产率为 22% 的  $AgInS_2$  量子点, 通过在 AIS 量子点表面包覆 ZnS 壳层, 得到了 AIS/ZnS 核-壳结构量子点, 其量子产率提高至 60%, 其发光峰由 570 nm 蓝移至 520 nm。Li 等<sup>[37]</sup>通过调整 Ag/In 比成功制备了光致发光量子产率高达 57% 的  $AgInS_2$  量子点, 用 ZnS 壳层对 AIS 量子点进行钝化, 获得核壳结构的 AIS/ZnS 量子点的量子产率提高到 72%, 发射光谱展现出 60 nm 的蓝移。这种现象归因于  $Zn^{2+}$  离子在 AIS 核内的扩散, 同时, 这种蓝移现象在  $CuInS_2/ZnS$  量子点中也可被观察到<sup>[44]</sup>。

Han 等<sup>[45]</sup>通过一锅法制备了  $CuInS_2$  量子点, 为了减少表面缺陷的非辐射复合, 在 CIS 量子点表面形成了 ZnS 壳层, 发光强度增加至原有强度 6 倍以上, 同时, 发光峰显示出 80 nm 的蓝移, 量子产率达到了 67%。Park 等<sup>[46]</sup>通过研究证实, 这种蓝移现象是由阳离子交换引起的, 由于核壳结构中的 ZnS 壳层非常薄,  $Zn^{2+}$  离子与  $Cu^{2+}$  离子具有相似的离子半径, 使得外层的  $Zn^{2+}$  和内层的  $Cu^{2+}$  将有可能在核壳结构的内表面附近发生相互扩散, 因此, 利用阳离子交换可以实现壳层的生长。Kim 等<sup>[47]</sup>通过多次注入壳前体制备了  $CuInS_2/ZnS$

量子点, 从一次到三次包覆, 量子产率从 65% 提高至 89%。Ye 等<sup>[48]</sup>研究了无机壳层钝化对量子点能级位置的影响。随着 ZnS 含量的增加,  $CuInS_2/ZnS$  纳米晶的光学带隙发生宽化, 荧光发射光谱峰位置和强度也随之改变。

此外, 对 I-III-VI 族量子点进行  $Zn^{2+}$  掺杂, 使其形成合金型 Zn-I-III-VI 四元量子点也可以提高其发光效率。Regulacio 等<sup>[49]</sup>认为利用  $Zn^{2+}$  对 I-III-VI 族量子点进行掺杂形成四元 Zn-I-III-VI 合金量子点可显著降低晶格中阳离子空位的浓度, 减少其非辐射复合中心, 使荧光量子产率得到提高, 改变材料的发光性能<sup>[50]</sup>。Trizio 等<sup>[51]</sup>在  $CuInS_2$  量子点中引入  $Zn^{2+}$  离子形成 Cu-In-Zn-S 四元量子点, 其吸收光谱和发射光谱均发生蓝移, 荧光效率最高可达 80%, 且荧光衰减曲线呈现近似单指数衰减的特性。

## 2 多元量子点的有机法合成机理研究

合成多元量子点的方法可以分为有机相合成法与水相合成法, 水相合成量子点往往操作简便、成本低廉<sup>[52]</sup>。然而水相法合成的量子点由于溶剂的沸点较低, 不利于晶格生长, 导致合成的量子点缺陷较多、荧光效率普遍不高, 难以满足商业应用的要求。相比之下, 有机相法合成的量子点具有量子产率高、单分散性好、稳定性好等突出特点。目前, 合成有机相法合成多元量子点的方法主要包括单分子前驱体热解法、热注入法、溶剂热法、加热法和微波法等。

### 2.1 单分子前驱体热解法

单分子前驱体热解法是以金属有机单分子前驱体为主要原料, 通过一定的方法将其中存在的几种组成元素分解出来, 合成相应的量子点<sup>[53]</sup>。该法具有操作简便、量子点均匀性好等优点, 可用于规模化生产量子点。但随着该反应进行, 溶液中晶粒的数量停止增加, 抑制了量子点的发育和生长, 使得量子点的荧光性能无法继续得到提升。Chung 等<sup>[54]</sup>通过低温热分解制备了  $AgInS_2$ (AIS) 量子点, 通过调节合成温度和引入  $Zn^{2+}$  来调节量子点的荧光性能, 使量子产率提高到 50%。Torimoto 等<sup>[55]</sup>通过在 180 °C 下热分解  $(AgIn)_xZn_{2(1-x)}(S_2CN(C_2H_5)_2)_4$  前驱体, 成功制备了四方相的 AIZS 量子点, 通过调节  $Zn^{2+}$  含量的不同可以调节 AIZS 量子点的发光范围, 使其发光峰范围在绿光至红光区可调, 如图 3 所示。



## 2.2 热注入法

有机相热注入法是目前合成高质量半导体量子点最常用的方法,通常是将过量的前驱体快速地注入到一定温度的溶液中,过饱和度和过剩的自由能促使溶液中的单体均匀成核,形成所需的量子点。随后,溶液中的单体浓度急剧下降,导致量子点的成核速率迅速降低,量子点进入生长阶段。该法将量子点的成核和生长过程分隔开,使溶液中的晶粒可以保持基本一致的生长状态,因而合成的量子点具有良好的单分散性<sup>[56]</sup>。

Tang 等<sup>[57]</sup>以三辛基磷(TOP)和 OA 为配体分别平衡  $\text{Ag}^+$  和  $\text{In}^{3+}$  的化学反应活性,采用热注入法合成了 AIS 量子点,随后向溶液中加入  $\text{Zn}^{2+}$  和 S 粉获得了 Ag-Zn-In-S(AIZS)四元量子点,通过改变反应温度调控  $\text{Zn}^{2+}$  的掺杂量,量子点的发射波长覆盖 520-680 nm,最高量子产率达到 41%; Zhang 等<sup>[58]</sup>采用低毒性的前驱物制备了 Cu-Zn-In-S(CIZS)量子点,分别通过改变反应时间与前驱物配比的方法实现对量子点颗粒尺寸和组分的调节,其发射光谱可以在 510-750 nm 范围调节(如图 4)。Yang 等<sup>[59]</sup>和 Pradhan 等<sup>[60]</sup>采用热注入法分别合成出 CIZS 和 CIZSe 量子点,荧光量子产率分别为 40%和 30%; Zhang 等人<sup>[61]</sup>采用热注入法制备了 CIZS 量子点,通过改变反应时间使光谱在 600-703 nm 可调,并通过调节 Zn 与 Cu、In 的元素比值,制备出了荧光量子产率达 56%的 CIZS 量子点。Yoon 等人<sup>[62]</sup>通过热注入法合成了绿色 AIZS 和红色 CIZS 量子点,量子产率高达 61%和 50%,将量子点应用于白光 LED,得到了发光效率为 31.2 lm/W,显色指数(CRI)达到 97 的暖白光 LED。Ruwini 等<sup>[63]</sup>以相应金属氯化盐为反应前体,通过向溶液中注入硫粉合成了 CZIS 量子点,通过调节 Cu/Zn 前驱体比例可以调控纳米晶的荧光性能,量

子产率高达 68%。

热注入法对设备要求相对较低、反应条件易于控制,因此也可以用于核-壳结构多元量子点的制备。Renuga 等<sup>[64]</sup>以  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  和  $\text{InCl}_3$  为原料,油胺、正十二硫醇、油酸为配体,通过热注射法首先制备出  $\text{CuInS}_2$  纳米晶,随后,依次加入  $\text{Mn}(\text{OAc})_2$  和  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  形成 I-型多壳层  $\text{CuInS}_2/\text{MnS}/\text{ZnS}$  纳米晶,所制备的纳米晶在绿色和近红外区域均存在高效的双发射,在生物成像领域极具应用潜力。Deng 等<sup>[65]</sup>在低温(130 °C)下通过热注入法合成了  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$  核-壳结构量子点,量子产率高达 85%。Ko 等<sup>[66]</sup>提出了一种热注射制备 AIZS 量子点的新方法,其量子产率可达 87%。随后,将 AIZS 量子点与蓝晶片结合制成白色发光二极管(WLEDs),其发光效率达到 72 lm/W,显色指数为 95。

## 2.3 加热法

加热法(又称为“一锅法”),是合成量子点最简单有效的方法。在化学合成过程中,将所有反应物的原料混合反应,随后,加热至特定温度得到最终产物。该法可以批量获得可控、高质量的多元量子点。Prato 等<sup>[51]</sup>报道了以十二烷基硫醇(DDT)为配体同时作为硫引入途径、以碘化亚铜( $\text{CuI}$ )和醋酸铟( $\text{In}(\text{Ac})_3$ )为反应前体,在 230 °C 制备出 CIS 量子点,其量子产率为 23%。随后,向上述量子点溶液中加入 Zn 前驱体,利用  $\text{Zn}^{2+}$  与  $\text{Cu}^+$  和  $\text{In}^{3+}$  发生阳离子交换反应获得 CIZS 量子点,在没有经过其它处理的条件下,量子产率可以达到 80%。Demillo 等<sup>[67]</sup>通过加热法于 220-240 °C 下合成了 CIS 量子点,其发射峰在 650-820 nm 范围内可调,随后,用 ZnS 壳层钝化表面,得到 CIS/ZnS 核-壳结构量子点,其量子产率可达 80%。

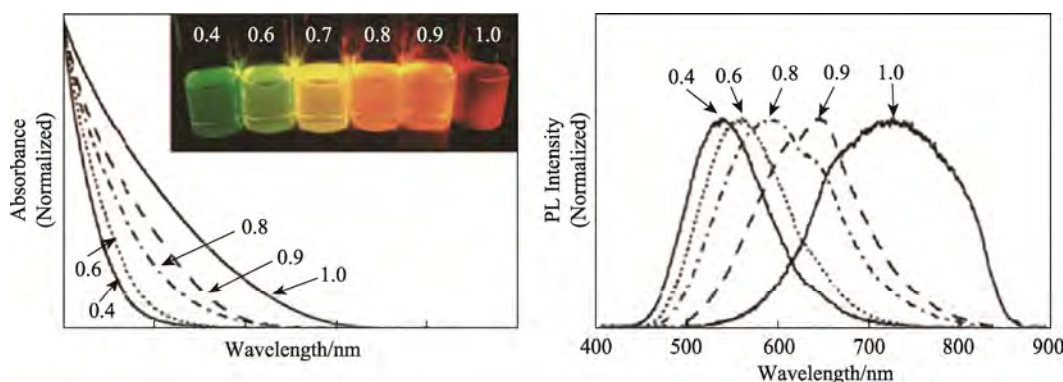


图 3 不同  $\text{Zn}^{2+}$  掺杂量的 AIZS 量子点的(a)吸收谱和(b)发射谱<sup>[55]</sup>

Fig. 3 (a) Absorption and (b) emission spectra of the AIZS QDs with different doping contents of  $\text{Zn}^{2+}$  <sup>[55]</sup>

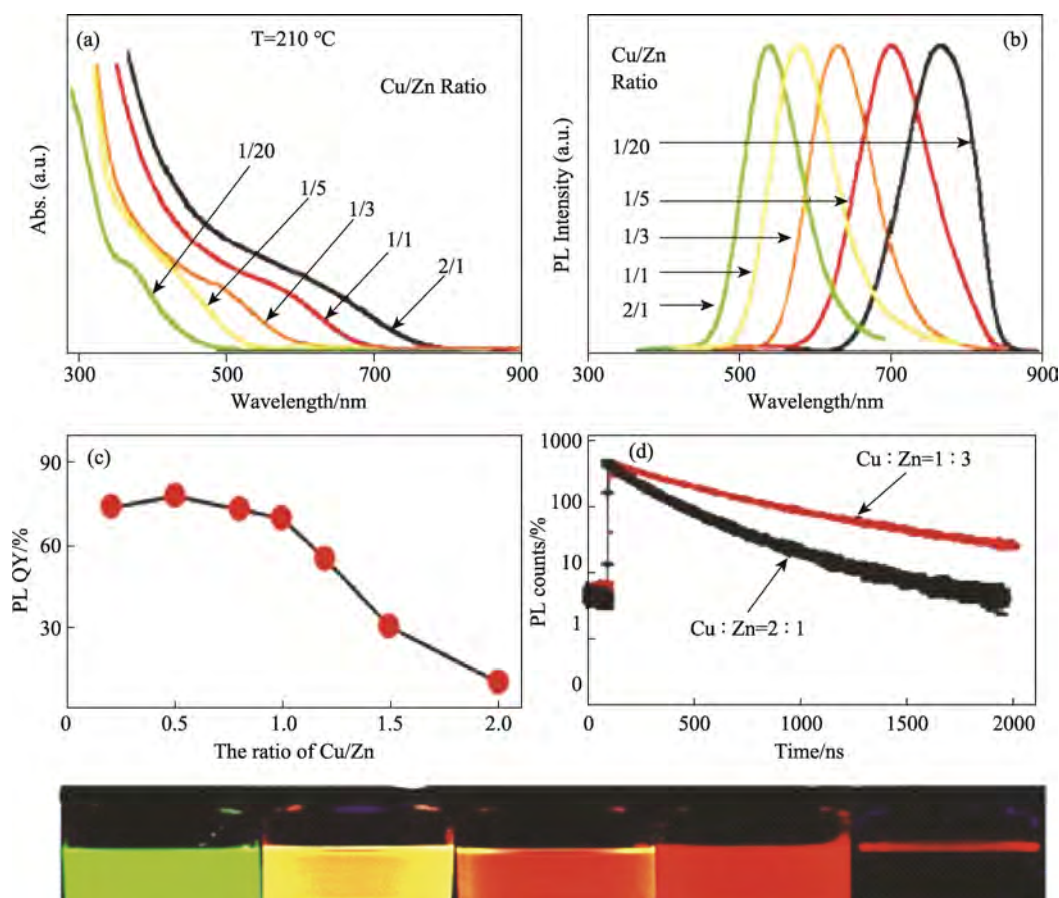


图 4 Cu-Zn-In-S 量子点的 (a) 吸收光谱, (b) 发射光谱, (c) 量子产率, (d) 荧光寿命, (e) 在 365 nm 紫外灯照射下的照片<sup>[58]</sup>

Fig. 4 (a) Absorption, (b) emission spectra, (c) PLQY and (d) PL lifetime decays of the Cu-Zn-In-S QDs, (e) digital photographs of the QDs under a 365 nm UV lamp<sup>[58]</sup>

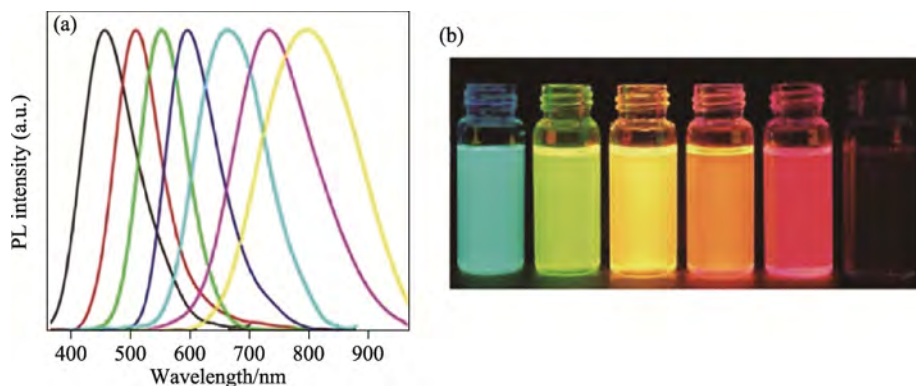


图 5 (a) CIZS/ZnS 核-壳结构量子点的 PL 谱, (b) 紫外灯照射下的荧光照片<sup>[68]</sup>

Fig. 5 (a) PL emission spectra of CIZS/ZnS core-shell QDs, (b) digital photographs of the samples under the radiation of a UV lamp<sup>[68]</sup>

Zhang 等<sup>[68]</sup>在室温下以相应金属离子醋酸盐为反应前驱体、以十二烷基硫醇(DDT)为配体、油胺(OLA)为活化剂,通过一锅法于 220 °C 合成了 CIZS 量子点,其发射峰在 450-810 nm 范围内连续可调,利用 ZnS 对量子点进行包覆获得 CIZS/ZnS 核-壳结构量子点,其光致发光光谱范围

从可见光区扩展到近红外区域(如图 5),其量子效率高达 85%。

## 2.4 溶剂热合成法

溶剂热合成法是利用有机溶剂作为介质,一定温度和压力下,在密闭体系中前驱物发生反应合成新化合物的方法。与其它方法相比,此方法

可以精确控制量子点的形貌、结晶度和尺寸分布。与热注入法相比, 溶剂热法通过在高压反应釜中合成量子点, 过程反应机理相对简单且易于进行控制, 同时, 在密闭体系中可以有效地避免有毒物质的挥发。Yang 等<sup>[69]</sup>采用溶剂热法通过控制反应时间合成具有不同荧光峰位的  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$  量子点。如图 6 所示, 成核 2 h 和 5 h 后包覆得到的  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$  量子点样品, 其量子产率各为 55% 和 91%, 并且一次可得到 2.8 g 的  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$  量子点粉体。刘如熹等<sup>[70]</sup>以十二烷基硫醇(DDT)为溶剂, 通过溶剂热法合成了  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$  核-壳结构量子点。相较于包覆前的  $\text{CuInS}_2$  量子点, 包覆后得到的核-壳结构量子点的荧光峰位产生蓝移, 其发射峰在 550-610 nm 连续可调, 荧光强度明显提高, 量子产率达到 81%。

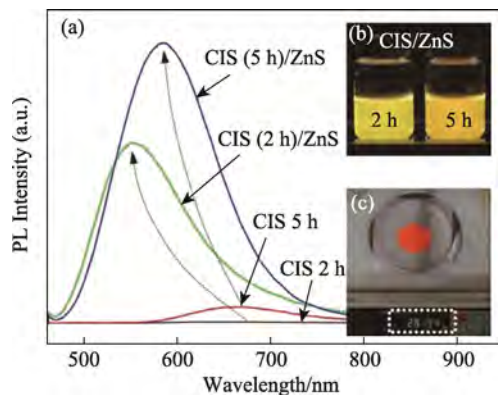


图 6 (a) CIS 和 CIS/ZnS 量子点的 PL 发射光谱, (b) 黄色 CIS (2h)/ZnS 和橙色 CIS (5h)/ZnS 量子点, (c) CIS (5h)/ZnS 量子点粉体样品<sup>[69]</sup>  
Fig. 6 (a) PL emission spectra of the CIS and CIS/ZnS QDs, (b) yellow CIS (2 h)/ZnS and orange CIS (5 h)/ZnS QDs, (c) CIS (5 h)/ZnS QD powders<sup>[69]</sup>

### 3 多元量子点的应用

#### 3.1 发光器件

在固态照明技术中, 荧光粉转换白色发光二极管(pc-WLEDs) 以其低功耗、环保、体积小、使用寿命长而受到广泛关注, 正在逐步取代传统的白炽灯<sup>[71]</sup>。然而, 由于商用 WLED 缺少红、绿光区的发射, 器件的显色指数(CRI)较低<sup>[72]</sup>。因此, 开发低成本、高效率、高显色的新型材料已成为人们关注的热点。相较于传统的荧光粉, 量子点具有多激子效应、较小的自淬灭、色彩饱和度高等优势, 因而成为备受关注的 LED 材料。与二元量子点相比, 多元量子点可通过尺寸和成分调节

带隙, 同时毒性更低, 更重要的是, 多元量子点拥有更大的 Stokes 位移(>100 nm), 有效避免了材料的荧光自吸收, 因此, 科研工作者致力于推动光电性能优异的多元量子点在电致发光器件和白光 LED 领域中的应用<sup>[73]</sup>。Guo 等<sup>[74]</sup>制备了红色和深红色的  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$  量子点。通过调节阳离子比例, 量子点的发射峰在 630-730 nm 范围内连续可调。将其与绿色稀土荧光粉相结合, 可以制备出白色发光二极管(WLEDs), 其发光效率为 23.9 lm/W、显色指数为 91、色温为 6347 K。Zhong 等<sup>[75]</sup>对基于  $\text{CuInS}_2$  的纳米晶体作为光转换材料进行了研究(如图 7), 通过混合红、绿两种颜色的  $\text{CuInS}_2$  的纳米晶, 成功封装了高显色的 WLED。该器件发光效率为 70 lm/W、显色指数达到 95、色温在 4600-5600 K 之间可调, 展现出广阔的商业应用前景。

随后, Lin 等<sup>[76]</sup>制备出液体型 AIS/ZnS 量子点, 将其和 YAG:Ce 商业荧光粉混合与 InGaN 蓝光芯片组装成 WLED 器件, 弥补了商用黄色荧光粉在红光成分不足的缺陷(如图 8)。该 LED 表现出较高的显色指数。同时, 与固体型量子点 LED 相比, 在 20 mA 驱动电流下, 该 LED 具有更高的发光效率(72.1 lm/W)以及更稳定的 CIE 色坐标。

#### 3.2 生物领域

半导体量子点作为生物标记物比传统的标记物染料分子有着明显的优势。首先, 它具有较高的发光效率, 良好的光稳定性以及抗光漂白能力, 有利于长时间的检测标记过程; 其次, 半导体量子点具有宽的激发光谱、窄的发射光谱, 光谱重叠少, 发光颜色可调, 这意味着可以实现多组分同时激发。然而, 传统二元半导体纳米晶含有较高的生物毒性元素(如 Pb、Cd、Hg 和 Se 等), 成为了纳米晶作为荧光标记物最大的障碍。因此, 低毒性的多元纳米晶为解决这一问题带来了希望, 同时, 由于其较好的近红外发射, 也为深层组织活体成像提供了便利<sup>[77]</sup>。

Reiss 等<sup>[78]</sup>合成了高量子产率的 CIS/ZnS 核壳纳米晶(PLQY~60%), 随后, 将其转移到了水相中应用于活体成像。从图 9 中可以看出, 其荧光强度在 24 h 内并未有明显的衰减, 可以清晰的看到量子点在白鼠体内各组织的分布情况。Shinchi 等<sup>[79]</sup>合成了 ZAIS/ZnS 量子点, 从细胞毒性的结果来看, ZAIS/ZnS 比 CdTe/CdS 糖链固定化荧光量子点的毒性小。Xiong 等<sup>[80]</sup>合成了 CIS/ZnS 量子



点, 并将其作为生物标记物 IL-6 的荧光免疫分析标记物的信号标记物, 在癌症和其它疾病的生物标志物诊断方面显示出了巨大的潜力。随后, 该组还通过微波辅助法合成了 AIS/ZnS, 该量子点具有较长的发光寿命(424.5 ns)和较高的量子产率(40%), 可以作为荧光探针检测 HeLa 细胞内铜离子。Guo 等<sup>[81]</sup>采用热注入法制得了 CIZS/ZnS 核/壳量子点并应用于生物成像。Chen 等<sup>[82]</sup>使用一锅法合成有机相 CIZS 量子点, 通过损失约 30% 的量子产率, 将量子点溶液通过相转换技术转移至水溶液中, 将水相量子点与 NIH/3T3 细胞共同培养 24 h, 最后成功标记了 NIH/3T3 细胞。

### 3.3 太阳能电池

太阳能电池作为可持续、绿色环保的可再生

能源, 获得了非常广泛的关注。近年来, 关于半导体量子点在太阳能电池方面应用的报道有很多, 尤其是多元量子点材料在这方面的应用进展更是引起了人们的广泛关注与研究。第三代量子点敏化的太阳能电池由于独特的光学性能(如禁带可调、高吸光系数、多重激子聚集潜能以及低毒、无害等优势)而日益兴起, 它的出现既弥补了第一代硅太阳能电池造价高、制备条件苛刻的不足, 又消除了第二代 CdTe、PbS 量子点敏化电池存在的潜在环境威胁, 并且能量转换效率远远超过了单一 p-n 结太阳能电池<sup>[83]</sup>。同时, 多元量子点以其更宽的吸收范围, 更好的带隙可调性和环保性能, 在太阳能电池领域具有良好的应用前景。Chang 等<sup>[84]</sup>成功设计出了 CIS 量子点敏化太阳能

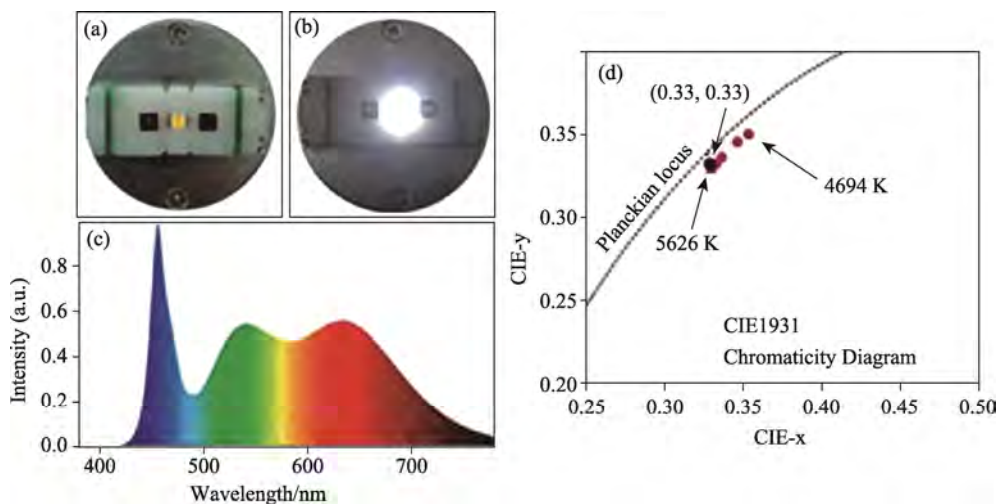


图 7 (a) 正向偏置电流为 20 mA 下基于两种不同的发射波长的 CuInS<sub>2</sub> 纳米晶的表面安装器件型 WLED 的照片, (b) WLED, (c) EL 谱, (d) 质量比为 50:1-25:1 的绿色和红色发射 CuInS<sub>2</sub> 的纳米晶 LED 器件的 CIE 颜色坐标<sup>[75]</sup>

Fig. 7 Photographs of (a) the as-fabricated surface mounted device (SMD) type WLED from two emissive CuInS<sub>2</sub>-based NCs and (b) WLED operated at a forward bias current of 20 mA, (c) EL spectrum of the device operated at 20 mA, (d) CIE colour coordinates of the devices based on the green and red emissive CuInS<sub>2</sub>-based NCs with weight ratios of 50:1-25:1<sup>[75]</sup>

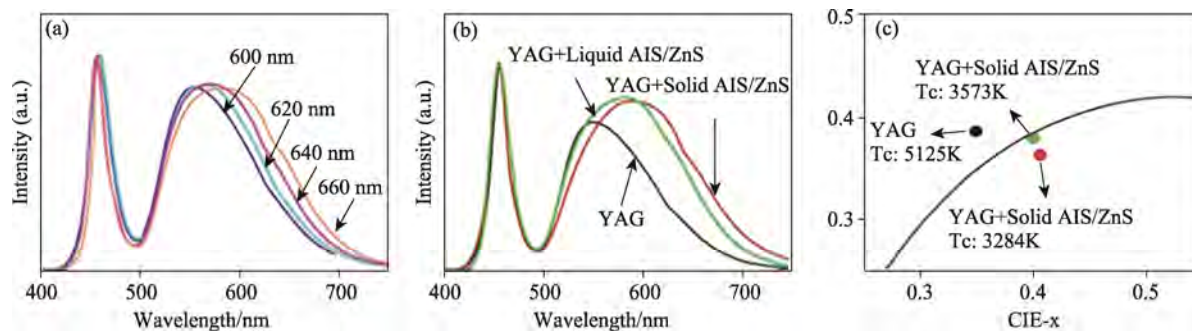


图 8 (a) 不同发射波长下 AIS/ZnS 量子点的发光光谱, (b) 单荧光粉、固体型、液体型 AIS/ZnS QDs WLED 的光谱, (c) 三种装置的 CIE 彩色坐标图<sup>[76]</sup>

Fig. 8 (a) Output spectra of the liquid-type QD-WLEDs with different emissive wavelength AIS/ZnS QDs, (b) output spectra of single phosphor and AIS/ZnS QDs based solid-type and liquid-type WLED, (c) CIE color coordinate diagram<sup>[76]</sup>



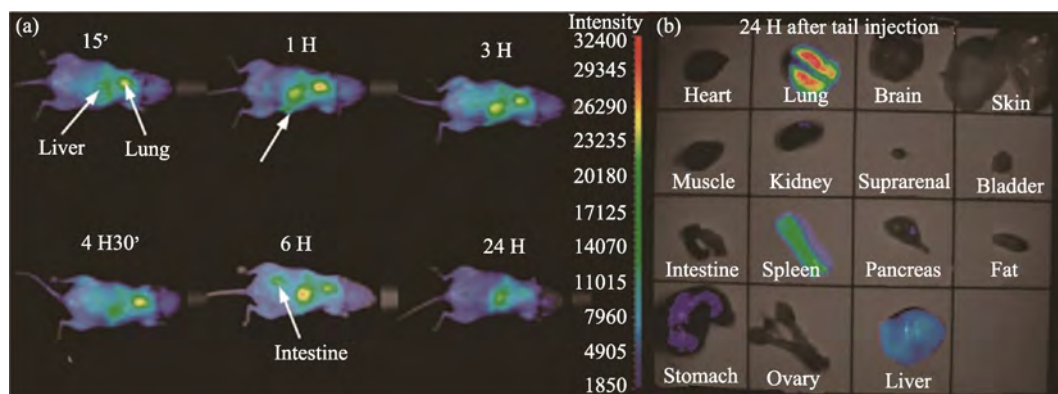


图 9 (a) 荧光图像(激发波长 633 nm)显示 CIS/ZnS NCs 在健康裸鼠的尾部(eq  $6.5 \times 10^{16}$  到  $1.3 \times 10^{17}$  铜原子)生物分布的时间演变, 集成时间为 200 ms, 并在 1850 和 32400 强度间设置了对比, (b) 解剖后小鼠不同部位的荧光图像<sup>[78]</sup>

Fig. 9 (a) Fluorescence images (excitation wavelength 633 nm) showing the temporal evolution of the biodistribution of the CIS/ZnS NCs injected intravenously into the tail of a healthy nude mouse (eq  $6.5 \times 10^{16}$  to  $1.3 \times 10^{17}$  copper atoms), with the integration time to 200 ms and the contrast to be set between 1850 and 32400,

(b) fluorescence images of different parts of the mouse after dissection<sup>[78]</sup>

电池,但其能量转换效率只有 2.52%;随后,在此基础上 Pan 等<sup>[85]</sup>在 CIS 量子点中掺入  $\text{Zn}^{2+}$  合成了 CIZS 量子点,将其制成 CIZS 量子点敏化器件后,其能量转换效率提高到了 7.04%。2019 年, Zhang 等<sup>[86]</sup>制备出了 AIS 和 AIZS 量子点,并分别将量子点吸附在  $\text{TiO}_2$  介孔薄膜上制备出量子点太阳能电池,能量转换效率分别为 2.46%和 4.5%。

CISe 量子点是目前最具发展前景的敏化剂之一。Li 等<sup>[87]</sup>报道了 CISe 敏化的光伏装置转换效率大约为 6.79%。Du 等<sup>[88]</sup>通过热注入法制备了 CIZSe 量子点,将其应用于敏化太阳能电池中,光电转化效率可达 11.6%,如图 10 所示。目前,据报道钙钛矿量子点敏化太阳能电池光电转换效率已经突破 25%<sup>[89]</sup>。虽然,多元量子点敏化的太阳能电池光电转换效率与钙钛矿量子点敏化相比仍有一定的差距,但随着其结构的不断优化,基于

多元量子点的敏化太阳能电池可为解决当前能源短缺问题提供一种新的思路。

## 4 结 语

绿色环保的 I-III-VI 族量子点因其独特的光电性质引起了科研工作者的广泛关注。作为“绿色环保”的新型量子点,多元量子点不含有毒的重金属元素,同时具有大的 Stokes 位移、较长的荧光寿命、良好的生物相容性以及发光峰位可拓宽至近红外区域,因此,在太阳能电池、发光二极管、非易失性存储器件、生物荧光标记和生物成像等领域起着非常重要的作用。本文综述了在有机相中合成多元量子点的方法,并介绍了其相关应用。目前,多元量子点中仍然面临着一些亟待解决的主要问题。

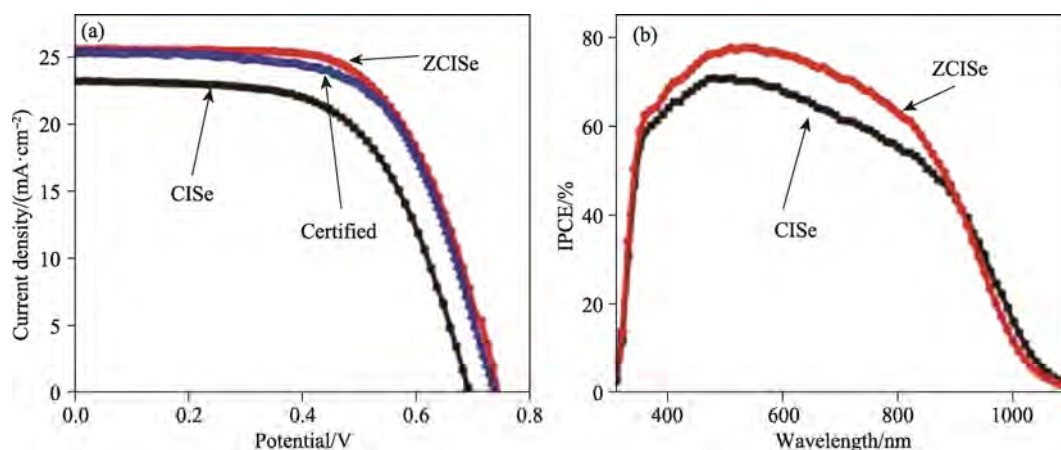


图 10 CIZSe 和 CISe 量子点敏化太阳能电池的光伏特性: (a) J-V 曲线, (b) IPCE 曲线<sup>[88]</sup>

Fig. 10 Photovoltaic performances of the QDSCs sensitized with CIZSe and CISe QDs: (a) J-V curves and (b) IPCE spectra<sup>[88]</sup>

(1) 有机相法合成的多元量子点产率高,但需要消耗大量有毒的有机溶剂且实验条件较严苛,因此,需要进一步优化合成方法以及合成所需的原料,深入探索多元量子点的绿色合成过程以提高量子点的电子结构及相应的光学、电化学性能,同时实现量子点的批量制备;

(2) 相对于三元量子点而言,四元和五元量子点的研究还处于初始阶段,针对不同掺杂元素对量子点能级和发光性能的影响仍需深入研究,从缺陷化学原理出发设计出新型多元量子点;同时还需从软硬酸碱(HSAB)理论出发,筛选合适的有机配体平衡各阳离子的化学反应活性,避免相分离现象发生,以获得纯相的高性能多元量子点;

(3) 量子点在封装成白光 LED 的过程中,量子点表面的有机配体部分易发生分解,形成非辐射复合缺陷,造成发光性能的急剧衰减,因此,需寻找新型高稳定性配体避免这一现象,制备出高效暖白光 LED 器件。相信经过不断的完善,多元量子点会展现出更加优异的光学性质,在 LED、太阳能电池和生物医学等诸多领域具有更广泛的应用。

#### 参考文献:

- [1] SCHLAMP M C, PENG X G, ALIVISATOS A P. Improved efficiencies in light emitting diodes made with CdSe (CdS) core/shell type nanocrystals and a semiconducting polymer [J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, 82(11): 5837-5842.
- [2] LI F, CHO S H, SON D I, et al. Multilevel nonvolatile memory effects in hybrid devices containing CdSe/ZnS nanoparticle double arrays embedded in the C<sub>60</sub> matrices [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(10): 102110.
- [3] HERNANDEZ-BORJA J, VOROBIEV Y V, RAMIREZ-BON R. Thin film solar cells of CdS/PbS chemically deposited by an ammonia-free process [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2011, 95(7): 1882-1888.
- [4] KANNAN V, RHEE J K. Controllable switching ratio in quantum dot/metal-metal oxide nanostructure based non-volatile memory device [J]. *Applied Physics A*, 2012, 108(1): 59-63.
- [5] GARDNER J S, SHURDHA E, WANG C, et al. Rapid synthesis and size control of CuInS<sub>2</sub> semiconductor nanoparticles using microwave irradiation [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2008, 10(4): 633-641.
- [6] TSOLEKILE N, PARANI S, MATOETOE M C, et al. Evolution of ternary I-III-VI QDs: synthesis, characterization and application [J]. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2017, 12: 46-56.
- [7] BENSEBAA F, DURAND C, AOUADOU A, et al. A new green synthesis method of CuInS<sub>2</sub> and CuInSe<sub>2</sub> nanoparticles and their integration into thin films [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2010, 12(5): 1897-1903.
- [8] PEIN A, BAGHBANZADEH M, RATH T, et al. Investigation of the formation of CuInS<sub>2</sub> nanoparticles by the oleylamine route: comparison of microwave-assisted and conventional syntheses [J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50(1): 193-200.
- [9] DAI M, OGAWA S, KAMEYAMA T, et al. Tunable photoluminescence from the visible to near-infrared wavelength region of non-stoichiometric AgInS<sub>2</sub> nanoparticles [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(25): 12851-12858.
- [10] YUAN X, MA R, ZHANG W, et al. Dual emissive manganese and copper co-doped Zn-In-S quantum dots as a single color-converter for high color rendering white-light-emitting diodes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(16): 8659-8666.
- [11] 徐彦乔, 陈婷, 王连军, 等. I-III-VI族量子点的制备及其在照明显示领域的应用[J]. *化学进展*, 2019, 31(9): 1238-1250.
- [12] XU Y Q, CHEN T, WANG L J, et al. Progress in Chemistry, 2019, 31(9): 1238-1250.
- [13] YUAN X, ZHAO J, JING P, et al. Size-and composition-dependent energy transfer from charge transporting materials to ZnCuInS quantum dots [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(22): 11973-11979.
- [14] DENG D, QU L, CHENG Z, et al. Highly luminescent water-soluble quaternary Zn-Ag-In-S quantum dots and their unique precursor S/In ratio-dependent spectral shifts [J]. *Journal of Luminescence*, 2014, 146: 364-370.
- [15] KAMEYAMA T, DOUKE Y, SHIBAKAWA H, et al. Widely controllable electronic energy structure of ZnSe-AgInSe<sub>2</sub> solid solution nanocrystals for quantum-dot-sensitized solar cells [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(51): 29517-29524.
- [16] MOCATTA D, COHEN G, SCHATTNER J, et al. Heavily doped semiconductor nanocrystal quantum dots [J]. *Science*, 2011, 332(6025): 77-81.
- [17] NAKAMURA H, KATO W, UEHARA M, et al. Tunable photoluminescence wavelength of chalcopyrite CuInS<sub>2</sub>-based semiconductor nanocrystals synthesized in a colloidal system [J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(14): 3330-3335.
- [18] ZHANG B, WANG Y, YANG C, et al. The composition effect on the optical properties of aqueous synthesized Cu-In-S and Zn-Cu-In-S quantum dot nanocrystals [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(38): 10000-10008.

- 25133-25141.
- [18] CHEN T, HU X, XU Y, et al. Hydrothermal synthesis of highly fluorescent Ag-In-S/ZnS core/shell quantum dots for white light-emitting diodes [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 804: 119-127.
- [19] TANG X, ZU Z, BIAN L, et al. Synthesis of Mn doping Ag-In-Zn-S nanoparticles and their photoluminescence properties [J]. *Materials & Design*, 2016, 91: 256-261.
- [20] OMATA T, NOSE K, OTSUKA-YAO-MATSUO S. Size dependent optical band gap of ternary I-III-VI<sub>2</sub> semiconductor nanocrystals [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105(7): 7965.
- [21] KAMEYAMA T, TAKAHASHI T, MACHIDA T, et al. Controlling the electronic energy structure of ZnS-AgInS<sub>2</sub> solid solution nanocrystals for photoluminescence and photocatalytic hydrogen evolution [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(44): 24740-24749.
- [22] ZHONG H, ZHOU Y, YE M, et al. Controlled synthesis and optical properties of colloidal ternary chalcogenide CuInS<sub>2</sub> nanocrystals [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20: 6434-6443.
- [23] NOSE K, OMATA T, OTSUKA-YAO-MATSUO S. Colloidal synthesis of ternary copper indium diselenide quantum dots and their optical properties [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(9): 3455-3460.
- [24] CHANG S H, CHIU B C, GAO T L, et al. Selective synthesis of copper gallium sulfide (CuGaS<sub>2</sub>) nanostructures of different sizes, crystal phases, and morphologies [J]. *Crystal Engineering Communications*, 2014, 16: 3323-3330.
- [25] TSUJI I, KATO H, KOBAYASHI H, et al. Photocatalytic H<sub>2</sub> evolution under visible-light irradiation over band-structure-controlled (CuIn)<sub>x</sub>Zn<sub>2(1-x)</sub>S<sub>2</sub> solid solutions [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(15): 7323-7329.
- [26] YU X, AN X, SHAVEL A, et al. The effect of the Ga content on the photocatalytic hydrogen evolution of CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>S<sub>2</sub> nanocrystals [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(31): 12317-12322.
- [27] ALDAKOV D, LEFRANCOIS A, REISS P, et al. Ternary and quaternary metal chalcogenide nanocrystals: synthesis, properties and applications [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(24): 3756-3776.
- [28] QI Y, LIU Q, TANG K, et al. Synthesis and characterization of nanostructured wurtzite CuInS<sub>2</sub>: a new cation disordered polymorph of CuInS<sub>2</sub> [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(10): 3939-3944.
- [29] NORAOKO M E, BRUTCHEY R L. Synthesis of metastable wurtzite CuInSe<sub>2</sub> nanocrystals [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(5): 1613-1615.
- [30] NOSE K, SOMA Y, OMATA T, et al. Synthesis of ternary CuInS<sub>2</sub> nanocrystals; phase determination by complex ligand species [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(13): 2607-2613.
- [31] PAN D, AN L, SUN Z, et al. Synthesis of Cu-In-S ternary nanocrystals with tunable structure and composition [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(17): 5620-5621.
- [32] XIANG W D, YANG H L, LIANG X J, et al. Direct synthesis of highly luminescent Cu-Zn-In-S quaternary nanocrystals with tunable photoluminescence spectra and decay times [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(10): 2014-2020.
- [33] SPERANSKAYA E S, SEVRIN C, DE SAEGER S, et al. Synthesis of hydrophilic CuInS<sub>2</sub>/ZnS quantum dots with different polymeric shells and study of their cytotoxicity and hemocompatibility [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(12): 7613-7622.
- [34] ABIB M H, CHANG Y, YAO X, et al. Scale synthesis of environment friendly CIZS/ZnS core/shell quantum dots for high color quality white LEDs [J]. *Nano*, 2017, 12(2): 1750014-1750022.
- [35] 陈婷, 徐彦乔, 江伟辉, 等. 离子液体辅助微波法水相合成 Cu-In-Zn-S/ZnS 量子点及其在白光 LED 中的应用[J]. *无机材料学报*, 2020, 35(4): 439-446.
- CHEN T, XU Y Q, JIANG W H, et al. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, 35(4): 439-446.
- [36] MAO B, CHUANG C H, WANG J, et al. Synthesis and photophysical properties of ternary I-III-VI AgInS<sub>2</sub> nanocrystals: intrinsic versus surface states [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(18): 8945-8954.
- [37] WEI J, LI F, CHANG C, et al. Synthesis of emission tunable AgInS<sub>2</sub>/ZnS quantum dots and application for light emitting diodes [J]. *Journal of Physics Communications*, 2020, 4(4): 045016.
- [38] SUN J, IKEZAWA M, WANG X, et al. Photocarrier recombination dynamics in ternary chalcogenide CuInS<sub>2</sub> quantum dots [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(18): 11981-11989.
- [39] FUHR A, ALEXANDROVA A, SAUTET P. Stoichiometry-controllable optical defects in Cu<sub>x</sub>In<sub>2-x</sub>S<sub>y</sub> quantum dots for energy harvesting [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(25): 12556-12565.
- [40] LI L, PANDEY A, WERDER D J, et al. Efficient synthesis of highly luminescent copper indium sulfide-based core/shell nanocrystals with surprisingly long-lived emission [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(5): 1176-1179.
- [41] NAM D E, SONG W S, YANG H. Noninjection, one-pot synthesis of Cu-deficient CuInS<sub>2</sub>/ZnS core/shell quantum dots and their fluorescent properties [J]. *Journal*



- of Colloid and Interface Science, 2011, 361(2): 491-496.
- [42] JAIN S, BHARTI S, BHULLAR G K, et al. I-III-VI core/shell QDs: synthesis, characterizations and applications [J]. Journal of Luminescence, 2020, 219: 116912.
- [43] CHANG J Y, WANG G Q, CHENG C Y, et al. Strategies for photoluminescence enhancement of AgInS<sub>2</sub> quantum dots and their application as bioimaging probes [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(21): 10609-10618.
- [44] MICHALSKA M, ABOULAICH A, MEDJAHDI G, et al. Amine ligands control of the optical properties and the shape of thermally grown core/shell CuInS<sub>2</sub>/ZnS quantum dots [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 645: 184-192.
- [45] KIM H, HAN J Y, KANG D S, et al. Characteristics of CuInS<sub>2</sub>/ZnS quantum dots and its application on LED [J]. Journal of Crystal Growth, 2011, 326(1): 90-93.
- [46] PARK J, KIM S W. CuInS<sub>2</sub>/ZnS core/shell quantum dots by cation exchange and their blue-shifted photoluminescence [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(11): 3745-3750.
- [47] KIM J H, YANG H. High-efficiency Cu-In-S quantum-dot-light-emitting device exceeding 7% [J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(17): 6329-6335.
- [48] YE C, REGULACIO M D, LIM S H, et al. Alloyed (ZnS)<sub>x</sub>(CuInS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> semiconductor nanorods: synthesis, bandgap tuning and photocatalytic properties [J]. Chemistry A European Journal, 2012, 18(36): 11258-11263.
- [49] REGULACIO M D, WIN K Y, LO S L, et al. Aqueous synthesis of highly luminescent AgInS<sub>2</sub>-ZnS quantum dots and their biological applications [J]. Nanoscale, 2013, 5(6): 2322-2327.
- [50] GUO W, CHEN N, TU Y, et al. Synthesis of Zn-Cu-In-S/ZnS core/shell quantum dots with inhibited blue-shift photoluminescence and applications for tumor targeted bioimaging [J]. Theranostics, 2013, 3(2): 99-108.
- [51] TRIZIO L D, PRATO M, GENOVESE A, et al. Strongly fluorescent quaternary Cu-In-Zn-S nanocrystals prepared from Cu<sub>1-x</sub>InS<sub>2</sub> nanocrystals by partial cation exchange [J]. Chemistry of Materials, 2012, 24(12): 2400-2406.
- [52] 徐彦乔, 陈婷, 江莞, 等. 配体对水相一锅法制备 Cu-In-Zn-S 量子点的影响[J]. 陶瓷学报, 2017, 38(6): 842-848.
- XU Y Q, CHEN T, JIANG W, et al. Journal of Ceramics, 2017, 38(6): 842-848.
- [53] 李志国. CdS 纳米晶的分子簇直接热解法制备及其结构与性能[D]. 哈尔滨工业大学, 2009.
- [54] CHUNG W, JUNG H, LEE C H, et al. Extremely high color rendering white light from surface passivated carbon dots and Zn-doped AgInS<sub>2</sub> nanocrystals [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2(21): 4227-4232.
- [55] TORIMOTO T, ADACHI T, OKAZAKI K, et al. Facile synthesis of ZnS-AgInS<sub>2</sub> solid solution nanoparticles for a color-adjustable luminophore [J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(41): 12388-12389.
- [56] 彭勇, 罗昔贤, 付姚, 等. 热分解含硫金属有机配合物制备近红外 PbS 量子点[J]. 物理学报, 2013, 62(20): 468-472.
- PENG Y, LUO X X, FU Y, et al. Acta Physica Sinica, 2013, 62(20): 468-472.
- [57] TANG X, HO W B A, XUE J M. Synthesis of Zn-doped AgInS<sub>2</sub> nanocrystals and their fluorescence properties [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(17): 9769-9773.
- [58] ZHANG J, XIE R, YANG W. A simple route for highly luminescent quaternary Cu-Zn-In-S nanocrystal emitters [J]. Chemistry of Materials, 2011, 23(14): 3357-3361.
- [59] FENG J, SUN M, YANG F, et al. A facile approach to synthesize high-quality Zn<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub>InS<sub>1.5+x+0.5y</sub> nanocrystal emitters [J]. Chemical Communications, 2011, 47(22): 6422-6424.
- [60] SARKAR S, KARAN N S, PRADHAN N. Ultrasmall color-tunable copper-doped ternary semiconductor nanocrystal emitters [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 123(27): 6189-6193.
- [61] ZHANG W, ZHONG X. Facile Synthesis of ZnS-CuInS<sub>2</sub>-alloyed nanocrystals for a color-tunable fluorochrome and photocatalyst [J]. Inorganic Chemistry, 2011, 50(9): 4065-4072.
- [62] YOON H C, OH J H, KO M, et al. Synthesis and characterization of green Zn-Ag-In-S and red Zn-Cu-In-S quantum dots for ultrahigh color quality of down-converted white LEDs [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(13): 7342-7350.
- [63] RAJAPAKSHA R D, FUJIERER P A, RANASINGHE M I. Colloidal CuZnInS<sub>3</sub> nanocrystals as the sensitizer in photovoltaic solar cells [J]. Solar Energy, 2019, 189: 503-509.
- [64] RENGUA V, MOHAN C N, JAABIR M S M, et al. Synthesis and surface passivation of CuInS<sub>2</sub>/MnS/ZnS core-multishell nanocrystals, their optical, structural, and morphological characterization, and their bioimaging applications [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(46): 15703-15721.
- [65] DENG B, ZHU Y, LI J, et al. Low temperature synthesis of highly bright green emission CuInS<sub>2</sub>/ZnS quantum dots and its application in light-emitting diodes [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 845: 155400.
- [66] KO M, YOON H C, YOO H, et al. Highly efficient

- green Zn-Ag-In-S/Zn-In-S/ZnS QDs by a strong exothermic reaction for down-converted green and tripackage white LEDs [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(4): 1602638.
- [67] ZHU X, DEMILLO V G, CHEN S, et al. Development of non-cadmium I-III-VI quantum dots and their surface modification for biomedical applications [J]. *Materials Science Forum*, 2018, 915: 163-168.
- [68] ZHANG W, LOU Q, JI W, et al. Color-tunable highly bright photoluminescence of cadmium-free Cu-doped Zn-In-S nanocrystals and electroluminescence [J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(2): 1204-1212.
- [69] SONG W S, YANG H. Fabrication of white light-emitting diodes based on solvothermally synthesized copper indium sulfide quantum dots as color converters [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(18): 183104.
- [70] CHUANG P H, LIN C C, LIU R S. Emission-tunable CuInS<sub>2</sub>/ZnS quantum dots: structure, optical properties, and application in white light-emitting diodes with high color rendering index [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(17): 15379-15387.
- [71] SU L, ZHANG X, ZHANG Y, et al. Recent progress in quantum dot based white light-emitting devices [J]. *Topics in Current Chemistry Collections*, 2016, 374(4): 123-147.
- [72] CHEN B, ZHOU Q, LI J, et al. Red emissive CuInS<sub>2</sub>-based nanocrystals: a potential phosphor for warm white light-emitting diodes [J]. *Optics Express*, 2013, 21(8): 10105-10110.
- [73] DEMIR H V, NIZAMOGLU S, Erdem T, et al. Quantum dot integrated LEDs using photonic and excitonic color conversion [J]. *Nano Today*, 2011, 6: 632-647.
- [74] GUO C, HUANG Y, PAN Q, et al. The role of deep-red emission CuInS<sub>2</sub>/ZnS QDs in white light emitting diodes [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2019, 34(3): 035025.
- [75] CHEN B, ZHONG H, WANG M, et al. Integration of CuInS<sub>2</sub>-based nanocrystals for high efficiency and high colour rendering white light-emitting diodes [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(8): 3514-3519.
- [76] LU M, BAI X, LIN Y, et al. Liquid-type AgInS<sub>2</sub>/ZnS quantum dot-based warm white light-emitting diodes [J]. *Chemical Physics Letters*, 2016, 661: 228-233.
- [77] 张杰. Cu-Zn-In-S 纳米晶的合成与性质研究[D]. 吉林大学, 2011.
- [78] LI L, DAOU T J, TEXIER I, et al. Highly luminescent CuInS<sub>2</sub>/ZnS core/shell nanocrystals: cadmium-free quantum dots for in vivo imaging [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(12): 2422-2429.
- [79] FARKAS N, SCARIA P V, WOODLE M C, et al. Physical-chemical measurement method development for self-assembled, core-shell nanoparticles [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 1-12.
- [80] XIONG W W, YANG G H, WU X C, et al. Aqueous synthesis of color-tunable CuInS<sub>2</sub>/ZnS nanocrystals for the detection of human interleukin 6 [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(16): 8210-8216.
- [81] GUO W, CHEN N, DONG C, et al. One-pot synthesis of hydrophilic ZnCuInS/ZnS quantum dots for in vivo imaging [J]. *RSC Advances*, 2013, 3(24): 9470-9475.
- [82] CHEN F, YAO Y, LIN H, et al. Synthesis of CuInZnS quantum dots for cell labelling applications [J]. *Ceramics International*, 2018, 44: 34-37.
- [83] HOERTZ P G, STANISZEWSKI A, MARTON A, et al. Toward exceeding the shockley-queisser limit: photoinduced interfacial charge transfer processes that store energy in excess of the equilibrated excited state [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(25): 8234-8245.
- [84] CHANG J Y, SU L F, LI C H, et al. Efficient "green" quantum dot-sensitized solar cells based on Cu<sub>2</sub>S-CuInS<sub>2</sub>-ZnSe architecture [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(40): 4848-4850.
- [85] PAN Z, MORA-SERO I, SHEN Q, et al. High efficiency "green" quantum dot solar cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(25): 9203-9210.
- [86] ZHANG H, FANG W, ZHONG Y, et al. Zn-Ag-In-S quantum dot sensitized solar cells with enhanced efficiency by tuning defects [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 547: 267-274.
- [87] LI W, PAN Z, ZHONG X. CuInSe<sub>2</sub> and CuInSe<sub>2</sub>-ZnS based high efficiency "green" quantum dot sensitized solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(4): 1649-1655.
- [88] DU J, DU Z, HU J S, et al. Zn-Cu-In-Se quantum dot solar cells with a certified power conversion efficiency of 11.6% [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(12): 4201-4209.
- [89] ZHENG H, HOU S, XIN C, et al. Room-temperature quantum interference in single perovskite quantum dot junctions [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1-8.