

文章编号: 1000-7032(2012)09-0923-06

ZnCuInS 量子点的变温光致发光

陈肖慧^{1*}, 王秀英², 赵家龙²

(1. 东北大学 理学院, 辽宁 沈阳 110819;

2. 发光学与应用国家重点实验室 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033)

摘要: 测量了红色和深红色发光的 ZnCuInS 量子点在 100 ~ 300 K 温度范围内的光致发光光谱, 研究了 ZnCuInS 量子点的发光机理, 对 ZnCuInS 量子点的发光峰值能量、线宽和积分强度与温度的关系进行了细致的分析。在 ZnCuInS 量子点中观察到一种反常的发光峰值能量随着温度升高而增加的现象, 同时发现 ZnCuInS 量子点的发光线宽很宽, 约为 300 meV, 拟合积分强度与温度的关系曲线所得到的激活能为 100 meV。这些结果表明, ZnCuInS 量子点的发光不可能只来源于一种发光中心, 而应该是来源于 ZnCuInS 量子点内部及表面的多种缺陷相关的多种发光中心组合。

关键词: ZnCuInS; 量子点; 纳米晶; 变温光致发光

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20123309.0923

Temperature-dependent Photoluminescence of ZnCuInS Quantum Dots

CHEN Xiao-hui^{1*}, WANG Xiu-ying², ZHAO Jia-long²

(1. School of Science, Northeast University, Shenyang 110016, China;

2. State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

* Corresponding Author, E-mail: hxc_006@163.com

Abstract: The photoluminescence (PL) spectra of ZnCuInS quantum dots (QDs) were measured in the temperature range from 100 to 300 K. The temperature dependences of the PL energy, linewidth, and intensity of the ZnCuInS QDs were investigated in detail. An anomalous increase in band gap of ZnCuInS QDs with temperature was observed. The full width at half maximum of the PL and thermal activation energy E_a of ZnCuInS QDs were 300 and 100 meV, respectively. These results suggested that the PL in the ZnCuInS QDs originated from the recombination of many kinds of defect-related emission centers in the interior and on the surface of the QDs.

Key words: ZnCuInS; quantum dots; nanocrystals; temperature-dependent photoluminescence

1 引 言

胶体半导体量子点 (QDs) 由于具有尺寸可调谐的光电子性质, 被广泛地应用于发光二极管

(LED)^[1-2]、光伏电池^[3-4]及生物荧光标记^[5]等研究领域。但是这些量子点中大多含有 Cd 和 Pb 等重金属元素, 严重影响我们的生存环境及量子点器件的商品化转换, 因此低毒性的 I-II-VI₂ 半

收稿日期: 2012-06-06; 修订日期: 2012-06-24

基金项目: 国家自然科学基金(51102227)资助项目

作者简介: 陈肖慧(1964-), 女, 辽宁沈阳人, 主要从事纳米材料物理性质的研究。

Email: hxc_006@163.com, Tel: (024)83687658

导体化合物材料 CuInS_2 的合成和发光性质研究受到了广泛的关注。 CuInS_2 的禁带宽度为 1.5 eV, 接近太阳能电池材料的最佳禁带宽度 (1.45 eV), 吸收系数大 (10^5 cm^{-1}), 发光峰值波长尺寸可调, 可应用到太阳能电池或照明及显示器件中^[6-10]。 CuInS_2 量子点的发光波长可以通过减小粒径从 950 nm 调节到 500 nm^[7-8], 但是粒径过小的量子点光和热的稳定性差, 因此宽禁带的 ZnS (禁带宽度为 3.7 eV) 被引入到 CuInS_2 量子点中, 与其形成 CuInS_2 -ZnS (ZnCuInS) 合金。ZnCuInS 量子点的带隙可以通过改变量子点的尺寸和组分两种方式来调节, 解决了尺寸过小量子点存在的不稳定和发光效率低的问题, 使 ZnCuInS 量子点的发光在可见区和红外范围内可调谐, 更适用于照明及显示等领域^[11-13]。最近 Xu 等^[14-15] 已经制备出了近带边发光的 ZnCuInS QD-LED, 其发光可覆盖 560 ~ 623 nm 范围, 同时基于 ZnCuInS 的白光 LED 的显色指数可高达 92, 色坐标为 (0.336, 0.339)。

ZnCuInS 量子点发光的发光带宽较宽, 半高全宽约为 100 ~ 150 nm, 并且其斯托克斯位移与 CdSe 量子点相比要大很多^[11-13], 表明 ZnCuInS 量子点的发光可能来源于施主-受主对间的复合^[12]。但目前关于 ZnCuInS 量子点发光来源的报道还很少, 理解还不深入。只有对 ZnCuInS 量子点的发光机理有深入的认知, 才能很好地调控其发光性质。变温光致发光光谱被广泛地用来研究量子点中辐射、无辐射弛豫过程及激子-声子相互作用过程^[16-17]。通常量子点发光的积分强度随着温度的升高而呈现指数下降, 这一变化可表明无辐射发光中心及发光机理随温度的演化过程。这种猝灭现象是由载流子被表面缺陷态俘获或者通过多 LO 声子辅助的热逃逸所引起的^[16-17]。此外, Wuister 等^[18] 发现随着温度升高, 量子点表面配体重构会引起其发光增强的现象, 因此我们需要通过温度相关的光致发光光谱来研究 ZnCuInS 量子点的发光机理, 但到目前为止还没有相关报道。

本文研究了 ZnCuInS 量子点在不同温度下的光致发光光谱。在 100 ~ 300 K 的范围内, 给出了 ZnCuInS 量子点的光致发光的峰值能量、线宽和积分强度随温度的变化曲线, 对其进行了细致的分析, 并由此讨论了 ZnCuInS 量子点的发光来源。

2 实 验

2.1 样品制备

实验使用的药品主要有醋酸铜 ($\text{Cu}(\text{OAc})_2$)、醋酸铟 ($\text{In}(\text{OAc})_3$)、醋酸锌 ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$)、硫粉、十二硫醇 (DDT)、硬脂酸 (SA)、油胺 (OAm)、十八烯 (ODE) 等。

称取 0.399 g $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 和 1.137 g SA, 将其放入含有 9 mL ODE 的三颈瓶中, 将此三颈瓶置入氩气氛围, 并将混合溶液在 160 °C 下加热 10 min 得到 Cu 的前驱体溶液, 将溶液保持在 50 °C 下待用。

称取 0.584 g $\text{In}(\text{OAc})_3$ 和 2.274 g SA, 将其放入含有 8 mL ODE 的三颈瓶中, 将此三颈瓶置入氩气氛围, 并将混合溶液在 200 °C 下加热 10 min 得到 In 的前驱体溶液。将溶液保持在 50 °C 下待用。

称取 1.756 g $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, 量取 6 mL 的 OAm, 将其放入含有 14 mL ODE 的三颈瓶中, 将此三颈瓶置入氩气氛围, 并将混合溶液在 160 °C 下加热 10 min 得到 Zn 的前驱体溶液。将溶液保持在 50 °C 下待用。

ZnCuInS 量子点参照文献^[18]的合成方法制备。取 1 mL Cu 的前驱体、1 mL In 的前驱体、0.25 mL Zn 的前驱体、1 mL 的 DDT, 将其放入含有 3 mL ODE 的三颈瓶中, 将此三颈瓶置入氩气氛围, 并将混合溶液加热到 230 °C。之后, 将 0.8 mL 的 ODE-S 溶液 (在 120 °C 下, 将 4.0 mmol 的硫粉溶在 10 mL 的 ODE 中) 注入到三颈瓶中, 并在 230 °C 下保持 30 min。将反应温度升高到 240 °C, 分 5 个批次, 每次间隔 15 min, 将 3 mL 的 Zn 储备液注入反应液, 停止反应时直接用湿毛巾降温即可。反应停止后, 加入丙酮, 离心, 将上清液倒掉, 沉淀物重新溶解在氯仿中, 再加入丙酮离心, 重复此过程 2 次后得到终产物。

2.2 光学性质表征

紫外-可见吸收光谱用岛津 UV-3101PC UV-Vis-NIR 扫描光度计测量。稳态荧光光谱通过日立 F4500 光谱仪测量, 激发光源为 150 W 氙灯。将 ZnCuInS 量子点溶解在氯仿溶液中, 并滴涂在硅片上, 作为变温测试样品。用一个液氮冷却的低温保持器实现 80 ~ 360 K 的温度变化, 通过镜头 (10 ×, NA = 0.25) 将光斑聚焦到 100 μm, 发光

经过单色后用 Jobin-Yvon 的硅 CCD 探测, 激发光源为 Ar⁺ 激光器。

3 结果与讨论

图 1 是不同反应温度和不同前驱体比例下得到的绿色、红色和深红色发光的 ZnCuInS 量子点的吸收和光致发光谱。从图中可以看到, 随着反应温度的升高和 Zn 前驱体与 Cu (In) 前驱体比例的减小, 吸收带边逐渐红移, 且发光峰位也从 530 nm 红移到 640 nm。我们利用透射电镜观察到粒子的尺寸随着反应温度的升高从 2.8 nm 增加到 4.6 nm, 利用 X 射线能谱仪得到量子点中 Zn/Cu 的化学计量比从 0.6/1 降低到 0.2/1。体相 CuInS₂ 和 ZnS 的激子波尔直径分别为 8 nm 和 5 nm, 由此可以推断, ZnCuInS 量子点的吸收和发光红移是由量子限域效应引起的。通过改变 Zn/Cu 的化学计量比, 减小 ZnCuInS 合金量子点中宽禁带的 ZnS 和窄禁带的 CuInS₂ 的比例, 可以使量子点的吸收和发光红移。通过共同调节粒子的尺寸和组分, 使得合金量子点的粒径为 2.8 nm 时即可发射绿光。与 CuInS₂ 量子点尺寸为 2.0 nm 才能发射绿光相比^[7], ZnCuInS 量子点的稳定性和发光效率都得到了提高^[11], 发光效率大约可达到 40%。

图 2 给出了红色和深红色发光的 ZnCuInS 量子点在不同温度下的荧光光谱。图 2 (a) 中红色 ZnCuInS 量子点的荧光强度随着温度的升高迅速

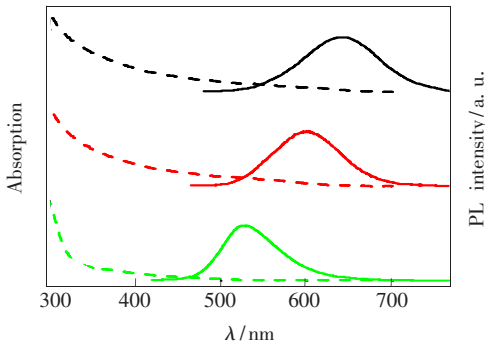


图 1 ZnCuInS 量子点在氯仿溶液中的吸收 (虚线) 和光致发光谱 (实线), 其所对应的发光峰位分别为 530 nm (绿线), 600 nm (红线) 和 640 nm (黑线)。

Fig. 1 Absorption (dashed lines) and photoluminescence (PL) spectra (solid lines) of ZnCuInS quantum dots with emission peak position at 540 nm (green lines), 600 nm (red lines) and 640 nm (black lines) in chloroform.

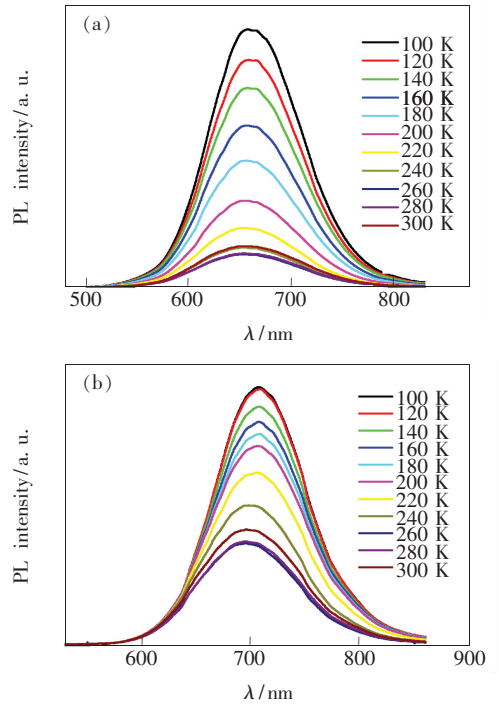


图 2 红色 (a) 和深红色 (b) ZnCuInS 量子点在温度为 100 ~ 300 K 范围内的荧光光谱, 激发光源波长为 488 nm。

Fig. 2 PL spectra of red emission (a) and deep red emission (b) ZnCuInS quantum dots at temperature from 100 to 300 K under excitation at 488 nm

降低, 说明量子点存在大量的无辐射陷阱态, 导致了强烈的热猝灭。类似的荧光强度随着温度的升高迅速降低的现象在深红色 ZnCuInS 量子点中同样被观察到了 (图 2 (b)), 表明 Zn 元素的组分变化并没有改变 ZnCuInS 量子点的发光机制。同时在图 2 中我们也观察到, 制成薄膜之后的 ZnCuInS 量子点的发光峰位相较于溶液中的红移了约 60 nm, 这主要是由 ZnCuInS 量子点间的能量传递所引起的。此外我们意外地发现, 随着温度的升高, ZnCuInS 量子点的发光峰位发生了蓝移且半高全宽 (FWHM) 也有所展宽。

ZnCuInS 量子点的发光峰位能量与温度的关系如图 3 所示。在 100 ~ 300 K 的温度范围内, 红色的 ZnCuInS 量子点的发光峰位蓝移了 19 meV。在 100 ~ 260 K 的温度范围内, 深红色的 ZnCuInS 量子点的发光峰位蓝移了 35 meV; 但当温度升高到 260 ~ 300 K 这个范围时, 深红色的 ZnCuInS 量子点的发光峰位又出现了一定的红移。在 II-VI 族半导体中, 晶格形势和激子-声子耦合引起的带隙收缩会导致发光峰位随温度升高而红

移^[19-20],本文发现的这种量子点的发光峰位能量随温度的升高而增大的现象是反常的。这一反常的发光峰位与温度的变化关系曾经在 CuInS₂ 半导体中也被观察到,被认为是由于晶格的热膨胀作用与激子-声子耦合相互作用相互竞争而引起的^[21-22]。因此我们推断,激子-声子耦合相互作用在 ZnCuInS 量子点发光中被掩盖了,这可能是由于 ZnCuInS 量子点的发光中心过多而导致的。

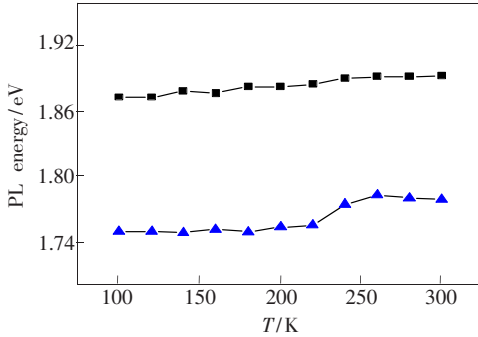


图3 红色发光(方块)和深红色发光(三角)ZnCuInS 量子点的发射峰位能量与温度的依赖关系

Fig. 3 Temperature dependence of PL emission peak energy of red emission (squares) and deep red emission (triangles) ZnCuInS quantum dots

图4给出了 ZnCuInS 量子点的发光线宽(FWHM)与温度的变化关系。由于声学声子和纵光学(LO)声子对激子的散射作用,温度依赖的线宽变化可以用如下公式来表示^[16-17]:

$$\Gamma(T) = \Gamma_{\text{inh}} + \sigma T + \Gamma_{\text{LO}}(e^{E_{\text{LO}}/k_B T} - 1)^{-1}, \quad (1)$$

其中 Γ_{inh} 是非均匀线宽,是与温度无关的参数,主要是由量子点尺寸、形状和组分不均匀引起的; σ 是激子-声学声子耦合系数; Γ_{LO} 是激子-LO 声子耦合系数; E_{LO} 是 LO 声子能量,通过测量拉曼光谱得到红色和深红色 ZnCuInS 量子点的 E_{LO} 分别为 41.3 meV 和 41.8 meV。ZnCuInS 量子点的温度相关线宽变化可以通过上述公式得到很好的拟合。对应于红色发光 ZnCuInS 量子点的 σ 和 Γ_{LO} 分别为 140 $\mu\text{eV}/\text{K}$ 和 36 meV,对应于深红色发光 ZnCuInS 量子点的 σ 和 Γ_{LO} 分别为 160 $\mu\text{eV}/\text{K}$ 和 50 meV。这一数值与文献[23-24]中报道的 CdSe 量子点的 σ (75 $\mu\text{eV}/\text{K}$) 和 Γ_{LO} (48.7 meV) 处于相同的量级。同时我们发现,ZnCuInS 量子点的发光线宽约为 300 meV,相比于 CdSe 量子点的 90 meV 要大很多。因此,我们认为之前观察到的发

光峰位能量与温度变化关系的反常,是由于 ZnCuInS 量子点中存在着很多种发光中心,掩盖了激子-声子耦合相互作用引起的发光峰位红移所导致的。

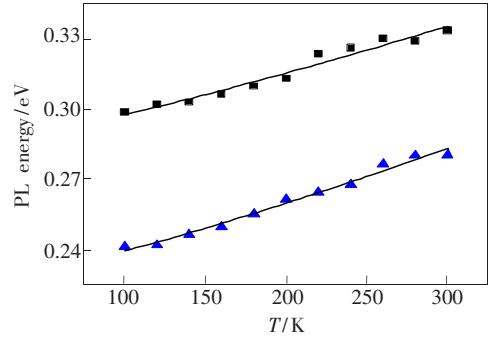


图4 红色发光(方块)和深红色发光(三角)ZnCuInS 量子点的发光线宽与温度之间的关系。实线是由文中公式所得到的拟合曲线。

Fig. 4 FWHM of red emission (squares) and deep red emission (triangles) ZnCuInS quantum dots as a function of temperature. The solid lines represent fitting curves by an equation described in the text.

为了分析 ZnCuInS 量子点的发光机理,我们研究了温度相关的积分发光强度的变化,如图5所示,其积分发光强度按最低温度 100 K 时的数值归一化。当温度升高时,两种样品的发光强度都出现迅速被猝灭的现象;但当温度升高到 260 K 时,又出现了发光强度随温度升高的反热猝灭的现象。这种反热猝灭现象被认为是由 LO 声子辅助的热逃逸过程引起的^[24]。热猝灭现象可由

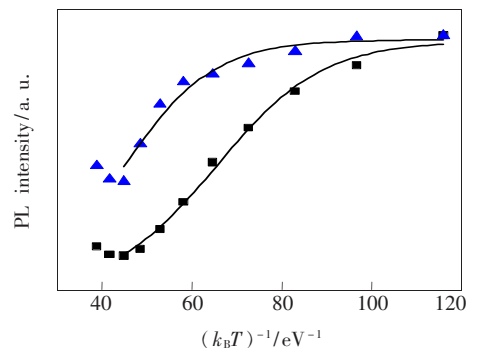


图5 红色发光(方块)和深红色发光(三角)ZnCuInS 量子点的发光积分强度与 $(k_B T)^{-1}$ 之间的关系。实线是由文中公式所得到的拟合曲线。

Fig. 5 Integrated PL intensities of red emission (squares) and deep red emission (triangles) ZnCuInS quantum dots as a function of inverse $k_B T$. The solid lines represent fitting curves by an equation described in the text.

如下公式来描述:

$$I_{PL}(T) = \frac{N_0}{1 + Ae^{-E_a/k_B T}}, \quad (2)$$

其中 $I_{PL}(T)$ 是温度为 T 时的发光积分强度, N_0 是初始时激发态电子的布局数, E_a 是热激活能, A 是量子点辐射寿命和被无辐射中心俘获时间的比值。图 5 中的实线是由此公式拟合得到的, 并且与数据符合得很好。我们拟合得到的红色和深红色发光的 ZnCuInS 量子点的热激活能分别为 85.2 meV 和 100.3 meV。与裸核的 CdSe 量子点 (10 ~ 30 meV) 相比要大一些, 与具有壳层包覆 CdSe 量子点 (200 ~ 250 meV) 相比要小一些。这表明包覆 ZnS 壳层改善了 ZnCuInS 量子点的发光, 但是量子点内部仍存在大量的缺陷影响 ZnCuInS 量子点的发光性质。

通过上述变温数据的分析, 我们发现将 Zn 元素引入 CuInS₂ 能更为方便地调节量子点的发光波长, 但并没有从本质上影响 CuInS₂ 这类多元化合物量子点的发光来源。从图 3 ~ 5 对温度相关的光致发光光谱的细致分析上来看, ZnCuInS 量子点的发光应该是由多种发光中心组成的。我们知道很多缺陷, 如 Cu 空位、S 空位、Cu 和 In 错位等可以导致施主-受主对和导带与受主能级间的复合发光^[25-26]。另外这些缺陷不仅仅存在于量子点的表面, 从对温度相关的积分发光强度的分析上来看, 量子点的内部也存在一定量的缺陷并参与 ZnCuInS 量子点的发光。图 6 为 ZnCuInS 量子点的发光示意图, 图中施主-受主对 D1-A1 和 D2-A2 之间的跃迁、导带到受主 CB-A1 和 CB-A2 之间的跃迁、施主到价带 D1-VB 和 D2-VB 之间的跃迁等都可能参与 ZnCuInS 量子点的发光过程, 导致多种发光来源, 这与我们之前得到的变温数据结果相符合。

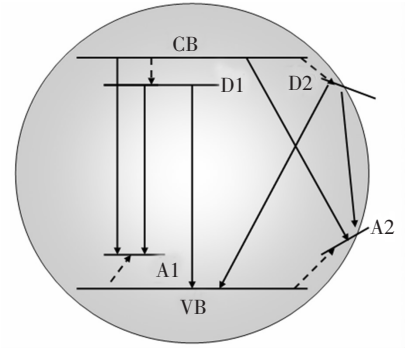


图 6 ZnCuInS 量子点的发光机理示意图, CB、VB、D1、D2、A1 和 A2 分别表示导带、价带、内部施主、表面施主、内部受主和表面受主。虚线箭头表示非辐射复合过程, 实线箭头表示辐射复合过程。

Fig. 6 Schematic diagrams of PL mechanism of ZnCuInS quantum dots. CB, VB, D1, D2, A1, and A2 represent the conduction band, the valence band, internal donor, surface donor, internal acceptor and surface acceptor, respectively. Dashed arrowheads show the nonradiative recombination processes, solid arrowheads show the radiative recombination processes.

4 结 论

研究了 ZnCuInS 量子点的温度相关的光致发光光谱, 并参照经典的 CdSe 量子点的发光过程, 细致地分析了温度相关的发光峰位能量、发光线宽和发光积分强度。我们发现 ZnCuInS 量子点的发光峰位能量随温度的升高而蓝移, 具有宽的发光线宽。这些实验结果表明 ZnCuInS 量子点的发光来源不可能是一种发光中心, 而是应该具有多种发光中心, 如存在于量子点表面和内部的空位和缺陷等。因此, 为了得到更高质量的 ZnCuInS 量子点, 应该更好地控制量子点的内部及表面缺陷, 以期获得激子发光。

参 考 文 献:

[1] Coe S, Woo W K, Bawendi M G, *et al.* Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices [J]. *Nature*, 2002, 420(6917):800-803.

[2] Tessler N, Medvedev V, Kazes M, *et al.* Efficient near-infrared polymer nanocrystal light-emitting diodes [J]. *Science*, 2002, 295(5559):1506-1508.

[3] Xu T T, Qiao Q Q. Conjugated polymer-inorganic semiconductor hybrid solar cells [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4(8):2700-2720.

[4] Talapin D V, Lee J S, Maksym V, *et al.* Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications

- [J]. *Chem. Rev.*, 2010, 110(1):389-458.
- [5] Zhang Y L, Zeng Q H, Kong X G. The influence of bioconjugate process on the photoluminescence properties of water-soluble CdSe/ZnS core-shell quantum dots capped with polymer [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(1):101-104 (in Chinese).
- [6] Zhong H Z, Zhou Y, Ye M, *et al.* Controlled synthesis and optical properties of colloidal ternary chalcogenide CuInS₂ nanocrystals [J]. *Chem. Mater.*, 2008, 20(20):6434-6443.
- [7] Xie R G, Rutherford M, Peng X, *et al.* Formation of high-quality I-III-VI semiconductor nanocrystals by tuning relative reactivity of cationic precursors [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(15):5691-5697.
- [8] Zhong H Z, Lo S S, Mirkovic T, *et al.* Noninjection gram-scale synthesis of monodisperse pyramidal CuInS₂ nanocrystals and their size-dependent properties [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(9):5253-5262.
- [9] 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]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133(5):1176-1179.
- [10] Wang X Y, Liu X Y, Zhao J L. Synthesis and luminescence properties of CuInS₂ nanocrystals [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(1):7-11 (in Chinese).
- [11] Zhang J, Xie R G, Yang W S, *et al.* A simple route for highly luminescent quaternary Cu-Zn-In-S nanocrystal emitters [J]. *Chem. Mater.*, 2011, 23(14):3357-3361.
- [12] Zhang W J, Zhong X H. Facile synthesis of ZnS-CuInS₂-alloyed nanocrystals for a color-tunable fluorochrome and photocatalyst [J]. *Inorg. Chem.*, 2011, 50(9):4065-4072.
- [13] Feng J, Sun M, Yang F, *et al.* A facile approach to synthesize high-quality Zn_xCu_yInS_{1.5+x+0.5y} nanocrystal emitters [J]. *Chem. Commun.*, 2011, 47(22):6422-6424.
- [14] Zhang Y, Xie C, Su H P, *et al.* Employing heavy metal-free colloidal quantum dots in solution-processed white light-emitting diodes [J]. *Nano Lett.*, 2011, 11(2):329-332.
- [15] Tan Z, Zhang Y, Xie C, *et al.* Near-band-edge electroluminescence from heavy-metal-free colloidal quantum dots [J]. *Adv. Mater.*, 2011, 23(31):3553-3558.
- [16] Wang Y C, Wang M, Su X Y, *et al.* First principles on the electron structure and optical properties of the Mg-doped CdSe system [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(6):842-847 (in Chinese).
- [17] Morello G, de Giorgi M, Kudela S, *et al.* Temperature and size dependence of nonradiative relaxation and exciton-phonon coupling in colloidal CdTe quantum dots [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111(16):5846-5849.
- [18] Wuister S F, van Houselt A, de Mello Donegá C, *et al.* Temperature anti-quenching of the luminescence from capped CdSe quantum dots [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43(23):3029-3033.
- [19] Ramvall P, Tanaka S, Nomura S, *et al.* Confinement induced decrease of the exciton-longitudinal optical phonon coupling in GaN quantum dots [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75(13):1935-1937.
- [20] Wan J Z, Brebner J L, Leonelli R, *et al.* Temperature dependence of free-exciton photoluminescence in crystalline GaTe [J]. *Phys. Rev. B*, 1993, 48(8):5197-5201.
- [21] Hsu T M, Lin J H. Anomalous temperature-dependent band gaps in CuInS₂ studied by surface-barrier electroreflectance [J]. *Phys. Rev. B*, 1988, 37(8):4106-4110.
- [22] Yakushev M V, Mudryi A V, Victorov I V, *et al.* Energy of excitons in CuInS₂ single crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(1):011922-1-3.
- [23] Takagahara T. Electron-phonon interactions and excitonic dephasing in semiconductor nanocrystals [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, 71(17):3577-3580.
- [24] Jing P T, Zheng J J, Ikezawa M, *et al.* Temperature-dependent photoluminescence of CdSe-core CdS/CdZnS/ZnS-multi-shell quantum dots [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113(31):13545-13550.
- [25] Nakamura H, Kato W, Uehara M, *et al.* Tunable photoluminescence wavelength of chalcopyrite CuInS₂-based semiconductor nanocrystals synthesized in a colloidal system [J]. *Chem. Mater.*, 2006, 18(14):3330-3335.
- [26] Castro S L, Bailey S G, Raffaella R P, *et al.* Synthesis and characterization of colloidal CuInS₂ nanoparticles from a molecular single-source precursor [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108(33):12429-12435.