

文章编号: 1000-7032(2021)05-0620-09

Ag-In-Zn-S 四元半导体纳米晶的可控制备及其在电致发光二极管中的应用

张 京, 吕培文, 管中源, 王立瑾, 阎 哲*, 唐爱伟*

(北京交通大学 理学院, 北京 100044)

摘要: Ag-In-Zn-S 四元半导体纳米晶(以下简称 AIZS NCs)不仅具有传统半导体纳米晶带隙可调、发光效率高、优异的发光特性,同时凭借其低毒和合成工艺简单等优点,在发光二极管、生物医学和光电转换等领域得到了广泛应用,成为传统镉基半导体纳米材料的有力竞争者之一。本文通过一步反应法制备出发光性能良好的 AIZS NCs,并通过组分调控扩大其发光范围,使其发光颜色从绿光调至红光。在此基础上,采用注射法研究了 AIZS NCs 的形成过程,证明 AIZS 纳米晶的形成是阳离子交换反应发生的结果。为了进一步提高其发光性能,采用种子生长法继续在 AIZS 纳米晶中引入 Zn 源形成合金型 AIZS-ZnS NCs,使其光致发光量子产率达到 47%。最后,采用全溶液处理方法以 AIZS-ZnS NCs 作为发光层构筑了绿、黄和红三色电致发光二极管,其中黄光电致发光二极管的电流效率达到了 $1.07 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。

关键词: Ag-In-Zn-S; 半导体纳米晶; 控制制备; 组分调控; 电致发光二极管

中图分类号: O482.31 **文献标识码:** A **DOI:** 10.37188/CJL.20210016

Controllable Synthesis of Ag-In-Zn-S Quaternary Nanocrystals and Their Applications in Electroluminescent Light-emitting Diodes

ZHANG Jing, LYU Pei-wen, GUAN Zhong-yuan, WANG Li-jin, YIN Zhe*, TANG Ai-wei*

(School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

* Corresponding Authors, E-mail: floodin@163.com; awtang@bjtu.edu.cn

Abstract: Ag-In-Zn-S quaternary semiconductor nanocrystals (AIZS NCs) not only have the excellent luminescent properties including the tunable optical band gap and high photoluminescence quantum yield and so on, but also possess low toxicity and simple synthesis technique. These NCs were widely used in the fields of light-emitting diodes, biomedicine, photoelectric conversion devices and so on, which was regarded as one of the substitutes for cadmium-based nanomaterials. In this paper, highly luminescent Ag-In-Zn-S NCs were synthesized by one-step reaction method, and the emission region was tuned effectively by varying the element ratios, which led to the emission color from green to red. On the basis of the reaction, the formation mechanism of AIZS NCs was studied through a hot-injection method, indicating that the partial cation exchange dominated the formation of AIZS NCs. In order to further optimize the luminescence performance, the alloyed AIZS-ZnS NCs were obtained by further incorporation of Zn source into AIZS NCs through a seeded-mediated growth method, which exhibited a high photoluminescent quantum yield of 47%. Finally, red, yellow and green electroluminescent light-emitting diodes were fabricated by using AIZS-ZnS NCs as the emissive layer, and the yellow device exhibited a current efficiency of $1.07 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$.

收稿日期: 2021-01-07; 修订日期: 2021-01-24

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(61735004, 61974009)资助

Supported by National Natural Science Foundation of China(61735004, 61974009)

Key words: Ag-In-Zn-S; semiconductor nanocrystals; controllable synthesis; component tunable; electroluminescent light-emitting diodes

1 引言

胶体半导体纳米晶(NCs),又称为半导体量子点,特别是 II-IV NCs(CdSe, ZnS)、III-V NCs(InAs, InP)、IV-VI NCs(PbS, PbTe),由于其独特的光电性质,在过去几十年中受到了学界的广泛研究和产业界的高度重视。凭借其成熟的合成技术,半导体纳米晶被广泛应用于光电子^[1-3]和生物医学等领域^[4-5]。然而,这几类半导体纳米晶的合成需要使用毒性较大的重金属元素,如 Cd、Pb 和 Hg 等,对环境产生不可逆的污染,所以这几类半导体纳米晶在实际应用中受到了很大限制。低毒 I-III-VI NCs 由于其具有丰富的材料储量和良好的发光性能等优点引起了人们极大的研究兴趣。其中,铜基硫族半导体纳米晶是研究最为广泛的材料之一,并已在光电器件和生物医学领域显示出较大的应用潜力^[6-12]。但是,由于在高温时 Cu⁺ 离子具有较大的离子迁移率,在纳米结构调控方面有一定的难度。近年来,人们逐渐把研究目光转移到 Ag 基半导体纳米材料上。目前,Ag-In-S NCs(AIS NCs)和 AIZS NCs 由于其优异的光电特性而受到越来越多的关注。迄今为止,基于 AIS NCs 和 AIZS NCs 的高品质量子点合成及其在 LEDs^[13-19]、太阳能电池^[20-21]和生物成像^[22-25]等领域的应用已经取得了一定进展。本文使用一步反应法合成了发光性能良好的 AIZS NCs,通过组分调控的方式分别得到了绿色、黄色和红色 AIZS NCs,并结合注射法的特点对其形成机制进行了探究。为进一步优化发光性能,在 AIZS 纳米晶中继续引入 Zn 源形成合金型 AIZS-ZnS NCs。在此基础上,采用全溶液处理方法以 AIZS-ZnS NCs 作为发光层构筑了绿、黄和红光电致发光二极管,其中黄光器件的峰值电流效率达到了 1.07 cd/A。

2 实验

2.1 AIZS NCs 和 AIZS-ZnS NCs 合成

采用一步反应法合成 AIZS NCs:将 0.075 mmol 硝酸银(AgNO₃)、0.5 mmol 氯化铟(InCl₃)、1 mmol 乙酸锌(Zn(CH₃COO)₂)和 2 mmol 硫粉加入四口烧瓶中,再加入 10 mL 十八碳烯(ODE)、3

mL 十二硫醇(DDT)、1 mL 油酸(OA)和 1 mL 油胺(OM)。在 N₂ 保护下,将溶液升温至 80 °C 保温 30 min,然后升温至 230 °C,保温 10 min 后得到发光性能良好的绿光 AIZS NCs。为了在 AIZS NCs 表面外延生长 ZnS,待上述反应后,在 230 °C 条件下注射 Zn 前驱体(1 mmol 的 Zn(CH₃COO)₂与 1.5 mL ODE、0.1 mL DDT、0.2 mL OA 以及 0.4 mL OM 加到小瓶中,170 °C 下加热 30 min,使其充分溶解),继续反应 30 min 便得到 AIZS-ZnS NCs。为得到不同发光颜色的 AIZS NCs,将 Ag、In、Zn、S 前驱体的比例从 1.5:10:20:40 调至 3:10:20:40 和 6:10:20:40。

2.2 电致发光二极管构筑

所有电致发光二极管器件都是在涂有氧化铟锡(ITO)的玻璃基板上制备的,先使用清洗剂清洗所有玻璃基板,再依次使用去离子水、丙酮、异丙醇将玻璃基板超声清洗 30 min,最后对玻璃基板进行紫外线臭氧处理 30 min。以 5 000 r/min 的速度将聚(3,4-乙二氧基-噻吩)/聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)旋涂到玻璃基板上,PEDOT:PSS 的厚度为 30~40 nm,旋涂后在 150 °C 下退火 30 min。随后,将玻璃基板转移到充满氮气的手套箱中,依次将聚(9,9-二辛基芴-co-N-(4-丁基苯基)-1)二苯基-三聚氰胺(TFB)溶液(8 mg/mL)、AIZS-ZnS NCs(12 mg/mL)、ZnO 纳米颗粒(30 mg/mL)旋涂到 PEDOT:PSS 上。旋涂各层后,TFB 层在 160 °C 下退火 30 min,AIZS-ZnS NCs 层静置 10 min,ZnO 纳米颗粒层在 60 °C 下退火 30 min。最后,在高真空沉积室中通过热蒸发的方式沉积 Al 阴极,有效面积为 4 mm²。

2.3 性能表征

AIZS 纳米晶的 XRD 谱图使用 Bruker D8 Advance X 射线粉末衍射仪进行表征,辐射源为 Cu K α ($\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$)。材料的光致发光光谱采用 FLUORAT-02-PANORAMA 荧光光谱仪测定。材料的吸收光谱采用 Ocean Optics USB 2000 分光光度计进行测定。材料的发光寿命分析使用 Omni- λ 300i 光谱仪进行表征。材料组分使用电感耦合等离子体原子发射光谱进行分析。所有测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 AIZS NCs 的组分调控和发光性能

组分调控已被证实是调节银基硫族半导体纳米晶发光颜色的重要手段之一^[26-28]。在本工作中,保持 In、Zn 前驱体和硫源的用量不变,通过调节 Ag 前驱体的用量可制备出绿光、黄光和红光 AIZS NCs(如图 1(a)插图所示)。为方便描述,将 AgNO₃ 的用量分别为 0.075, 0.15, 0.3 mmol 时所得产物标记为样品 Ag-1.5、Ag-3、Ag-6。这 3 种颜色样品的吸收光谱和光致发光光谱分别如图 1(a)和 1(b)所示。从图 1(a)中可以看出 3 种不同 Ag 含量下所制备的 AIZS NCs 的吸收光谱都较宽且没有明显的激子吸收峰。随着 Ag 前驱体用量的增加,其吸收边缘有明显红移。光致发光光谱的结果如图 1(b)所示,随着 Ag 前驱体用量的增加,其光致发光峰位从 515 nm 红移至 685 nm,

且光谱的半高全宽有所增加。为了进一步确认样品的晶型结构,图 1(c)给出了 3 种样品的 XRD 谱图,从图中可以看出所有 AIZS NCs 都有 3 个明显的衍射峰,这是立方闪锌矿晶型的典型特征,且这 3 个衍射峰位于四方相 AIS(JCPDS No. 65-5163)和立方相 ZnS(JCPDS No. 77-2100)的相应衍射峰之间。随着 Ag 前驱体用量的增加,每个衍射峰都向低角度 AIS 方向移动,这说明得到的纳米晶不是 AgInS₂ 和 ZnS 纳米晶的混合物,而是合金结构的 AIZS NCs。为了进一步研究 3 种样品的激发态寿命,采用时间分辨光致发光光谱研究了其发光寿命,结果如图 1(d)所示。3 种样品的平均寿命(τ_{av})可以通过三指数函数对光致发光衰减曲线进行拟合, τ_{av} 可以根据下列公式进行计算:

$$\tau_{av} = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2 + A_3\tau_3^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2 + A_3\tau_3}, \quad (1)$$

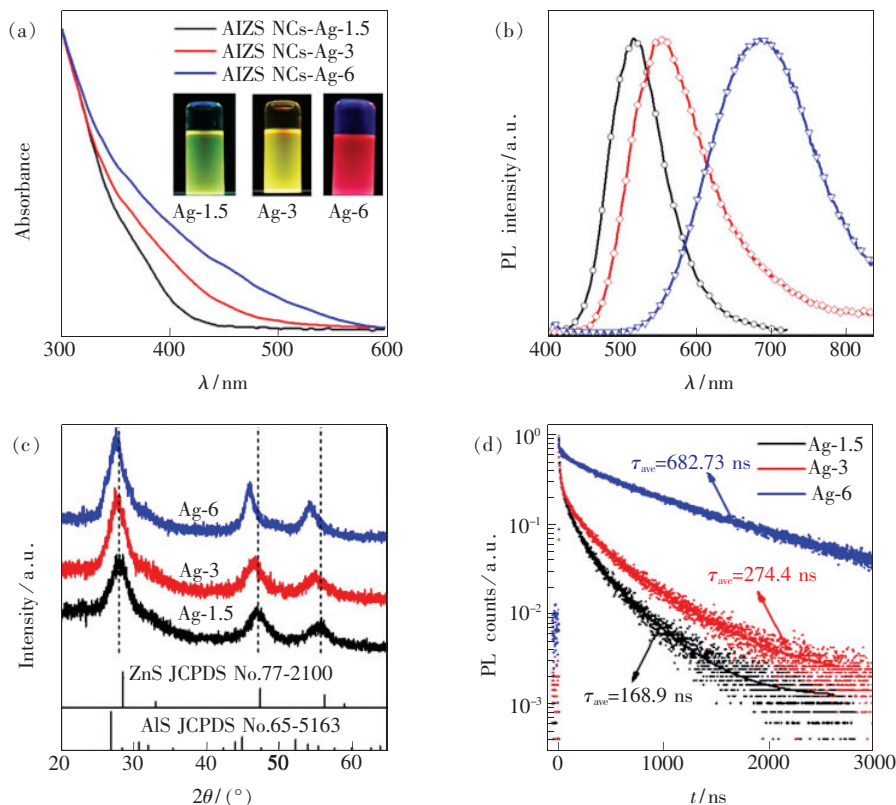


图 1 通过改变 Ag 前驱体用量得到的绿光 (Ag-1.5)、黄光 (Ag-3) 和红光 (Ag-6) AIZS 纳米晶。(a) 吸收光谱,插图是 3 种颜色 AIZS NCs 溶液在紫外灯照射下的数码照片;(b) 光致发光光谱;(c) XRD 图谱;(d) 时间分辨光致发光光谱衰减曲线的实验(点)和理论拟合(线)结果。

Fig. 1 Green (Ag-1.5), yellow (Ag-3) and red (Ag-6) AIZS NCs obtained by varying the Ag precursors dosage. (a) Absorption spectra, and insets show the digital picture of three AIZS NCs solutions under UV irradiation. (b) Photoluminescence (PL) spectra. (c) XRD patterns. (d) Experimental (point) and theoretical fitting (line) results of time-resolved PL spectra.

其中, τ_1 、 τ_2 和 τ_3 表示不同类型发光的衰减时间, A_1 、 A_2 和 A_3 表示在 $t=0$ 时不同衰减时间的振幅大小。相应的拟合数据如表 1 所示, τ_1 为快速的衰减指数, τ_2 和 τ_3 为较慢的衰减指数。快速的衰减组分来自表面缺陷态复合发光, 而较慢的衰减组分来自纳米晶生长过程中产生的不同内部缺陷导致的施主-受主对复合发光^[29-31]。根据公式 (1), 可计算出绿色、黄色和红色 AIZS NCs 的平均寿命分别为 168.9, 274.4, 682.7 ns。从上述结果可以看出, 随着 Ag 前驱体用量的增加, 其发光寿命有所增加, 这与 Cu-In-Zn-S 纳米晶观察到的结果一致^[10]。根据表 1 中衰减时间的组分比例 (α) 可以看出, AIZS NCs 的发光主要来自施主-受主对复合发光, 表面缺陷态复合发光只占很少一

部分。随着 Ag 前驱体用量的增加, 施主-受主对复合发光所占比例增大, 从而使其平均发光寿命明显增加。同时, 随着 Ag 前驱体用量的增加, τ_1 组分比例从 9.4% 大幅下降至 0.5%, 说明表面缺陷态发光大幅减少, 同时也说明 Ag 前驱体用量对 AIZS NCs 的发光性能有重要的影响。基于施主-受主对复合发光的特点, AIZS NCs 的发光衰减速度很大程度上依赖于纳米晶发光能量的大小, 在较高能量处发光纳米晶的发光寿命衰减较快, 较低能量处发光纳米晶的发光寿命衰减较慢^[29, 32-36]。因此, 随着 Ag 前驱体用量的增加, AIZS NCs 逐渐向低能量方向移动, 因而纳米晶的发光寿命衰减变慢, 发光寿命有所增加。

表 1 3 种不同颜色 AIZS NCs 的时间分辨光致发光光谱衰减曲线的拟合数据汇总

Tab. 1 Summary of the parameters of different-colored AIZS NCs obtained from the time-resolved PL decay curves

	τ_1/ns	$\alpha_1/\%$	τ_2/ns	$\alpha_2/\%$	τ_3/ns	$\alpha_3/\%$	$\tau_{\text{av}}/\text{ns}$
Ag-1.5	18.8	9.4	79	39.3	265.2	51.3	168.9
Ag-3	18.6	4.1	104.5	28.9	363.4	67.0	274.4
Ag-6	16.8	0.5	174.3	7.8	729.6	91.7	682.7

3.2 AIZS NCs 的形成过程探究

为了探究 AIZS NCs 的形成过程, 我们采用注射法合成 AIZS NCs, 即先在 160 °C 下制备出 AIS NCs, 然后采用注射法将 Zn 前驱体溶液注入到 AIS NCs 中得到 AIZS NCs, 其他条件与一步反应法合成 AIZS NCs 相同。图 2(a) 给出了注射 Zn 前驱体溶液后随温度升高和时间延长所得样品的光致发光光谱, 从图中可以看出注射 Zn 前驱体溶

液之后, 随着温度的升高, 样品的光致发光峰持续蓝移。当温度升高至 230 °C 后, 反应时间延长 20 min 后样品并没有出现明显蓝移。图 2(b) 是通过外推吸收曲线的线性部分 $(\alpha h\nu)^2$ 得到的 AIS NCs (160 °C) 和 AIZS NCs (230 °C) 的光学带隙比较图^[37-38], 可知随着 Zn^{2+} 的进入光学带隙有所增加。相应的 XRD 图谱表明, 注射 Zn 前驱体溶液后, 随着温度升高, 样品的衍射峰朝较大 2θ 角度方

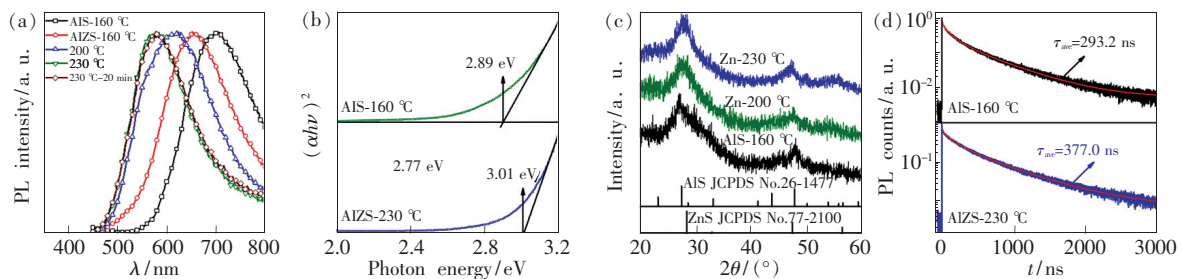


图 2 (a) 将 Zn 前驱体注入到 AIS NCs 后所得样品的光致发光光谱; (b) 通过外推吸收光谱曲线得到的 AIS NCs 与 AIZS NCs 的光学带隙比较; (c) AIS NCs 与不同温度下所得 AIZS NCs 的 XRD 图谱; (d) AIS NCs (160 °C) 与 AIZS NCs (230 °C) 的时间分辨光致发光光谱的实验 (点) 和理论拟合 (线) 结果。

Fig. 2 (a) PL spectra of the samples after injection of Zn precursors into AIS NCs. (b) Optical band gap of AIS NCs and AIZS NCs obtained by extrapolating the linear part of the absorption spectra curve. (c) XRD patterns of AIS NCs (160 °C) and AIZS NCs obtained at different reaction temperatures. (d) Experimental (point) and theoretical fitting (line) results of time-resolved PL spectra of AIS NCs and AIZS NCs.

向移动,即 ZnS 晶型方向移动,说明较高温度有利于 Zn^{2+} 向 AIS 晶格中扩散(如图 2(c)所示)。结合 ICP 数据分析(表 2)可知,注入 Zn 前驱体溶液后纳米晶中的 Ag^+ 和 In^{3+} 的含量持续减少,而 Zn^{2+} 的比例持续增加,证明是 Zn^{2+} 与 Ag^+ 和 In^{3+} 之间发生了阳离子交换形成了 AIZS NCs^[29]。

图 2(d)给出了 AIS 和 AIZS 纳米晶的时间分辨光致发光光谱。从图中可以看出注入 Zn 前驱体后纳米晶的发光寿命增加,结合表 3 的拟合数据分析,引入 Zn^{2+} 后, τ_1 的组分有所减少,说明 Zn^{2+} 的引入钝化了纳米晶的部分表面缺陷,而 τ_2 和 τ_3 及其所占组分均有所增加,这是因为引入 Zn^{2+} 后由于部分阳离子交换反应使得纳米晶的

表 3 AIS NCs(160 °C)与 AIZS NCs(230 °C)时间分辨光致发光光谱衰减曲线的拟合数据汇总

Tab. 3 Summary of fitting data of time-resolved PL decay curve of AIS NCs(160 °C) and AIZS NCs(230 °C)

	τ_1/ns	$\alpha_1/\%$	τ_2/ns	$\alpha_2/\%$	τ_3/ns	$\alpha_3/\%$	$\tau_{\text{av}}/\text{ns}$
AIS-160 °C	18.2	3.6	101.5	25.5	376.1	70.9	250.9
AIZS-230 °C	19.6	2.5	139.6	23.6	450.0	74.9	309.0

3.3 AIZS-ZnS NCs 的发光性能研究

AIZS NCs 表面存在大量的不饱和键及表面缺陷态,为光生载流子的非辐射复合提供了路径,不利于 AIZS NCs 的发光性能。为了解决这个问题,通常在纳米晶的表面外延生长宽带隙且与核心纳米晶匹配的无机材料形成核壳结构或者合金型结构,用于钝化表面缺陷态从而提升其发光性能和稳定性^[42-43]。但是,由于 Ag 离子在高温下也具有一定的离子流动性,因此在壳层的外延生长过程中也会发生部分阳离子交换反应。一般情况下,ZnS 具有与 AIZS 相似的晶体结构、晶格参数,并且具有相对较大的带隙(3.6 eV),所以选择 ZnS 作为壳层材料。图 3(a)给出了绿光、黄光和红光 AIZS NCs 在继续注射 Zn 源前后所得样品的光致发光光谱。图中虚线表示的是注射 Zn 前驱体后的样品。从图中发现所得样品的光致发光峰位置都有不同程度的蓝移,这与铜基硫族半导体纳米晶观察到的结果一致,说明在外延生长过程中发生了部分阳离子交换反应。以绿光 AIZS NCs 为例,在注射 Zn 前驱体后其相对光致发光量子产率达到 47%。图 3(b)给出了绿色 AIZS 纳米晶注射 Zn 源前后所得样品的时间分辨光致发光光谱,从图中可以看出注射 Zn 源后,其发光寿命有所增加,说明注射 Zn 源后样品的施主-受主

表 2 AIS NCs 与不同温度下得到的 AIZS NCs 中各阳离子占总阳离子的百分比

Tab. 2 Cation percentage in AIS NCs and AIZS NCs obtained at different temperatures

反应产物	Ag/%	In/%	Zn/%
AIS-160 °C	13	87	0
AIZS-160 °C	7	48	45
AIZS-200 °C	6	39	55
AIZS-230 °C	6	32	62
230 °C-20 min	4	29	67

内部缺陷增多,从而使得施主-受主对复合发光所占的比例增加,引起光致发光寿命增加^[29,39-41]。

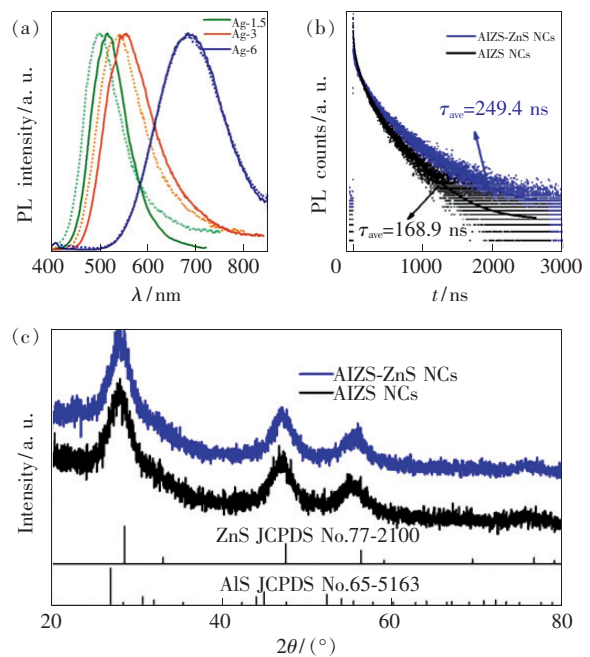


图 3 (a)不同颜色 AIZS NCs 与注射 Zn 源后样品的光致发光光谱,其中虚线代表注射 Zn 源后的样品;(b)绿光 AIZS NCs 与注射 Zn 源后样品的时间分辨光谱的实验(点)和理论拟合(线)结果对比;(c)相应的 XRD 谱图。

Fig. 3 (a) PL spectra of different-colored AIZS NCs and AIZS-ZnS NCs (dotted line). (b) Experimental (point) and theoretical fitting (line) results of time-resolved PL spectra of green AIZS NCs and AIZS-ZnS NCs. (c) Corresponding XRD patterns.

复合所占比例增加,其内部发生了部分阳离子交换,这与光谱发生蓝移是一致的。相应的 XRD 图谱表明注射 Zn 源后,样品的 XRD 衍射峰位向高角度的 ZnS 晶型方向移动(如图 3(c)所示),这与文献报道的合金结构纳米晶的结果一致。

3.4 基于 AIZS-ZnS NCs 的电致发光二极管

采用全溶液处理方法构筑了基于不同颜色 AIZS-ZnS NCs 的电致发光二极管,器件结构如图 4(a)所示,其结构为 ITO/PEDOT:PSS/TFB/纳米晶/ZnO/Al。该器件中 AIZS-ZnS NCs 作为发光层, PEDOT:PSS 作为空穴注入层, TFB 作为空穴传输层, ZnO 纳米颗粒作为电子传输层。图 4(b)为不同颜色电致发光二极管的电致发光光谱,右侧为

不同颜色器件在驱动电压为 5 V 时的照片。图 4(c)给出了不同器件的电流密度-亮度-电压曲线,从图中可以看出,当驱动电压超过 2 V 后器件的电流密度和亮度迅速增加,黄光器件的最大亮度接近 $500 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 。器件的电流效率和外量子效率结果如图 4(d)所示,黄光器件的峰值电流效率达到了 $1.07 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。虽然器件性能低于一些已报道的文献结果^[13,17],但值得一提的是,本工作中使用的 AIZS-ZnS NCs 没有经过任何配体交换和改进,并且是使用全溶液法构筑的电致发光二极管(不包括铝阴极)。我们有理由相信,这种全溶液法构筑的发光二极管的器件性能还有很大提升空间。

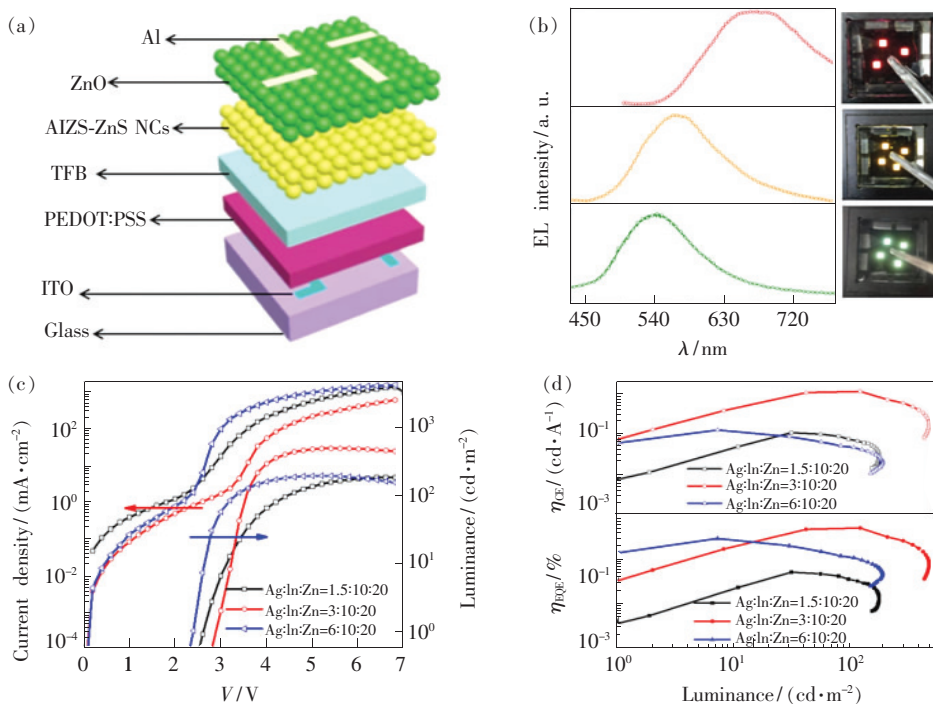


图 4 (a)电致发光二极管的器件结构示意图;(b)不同颜色电致发光器件的电致发光光谱和器件在 5 V 驱动电压下的发光照片;(c)不同颜色发光二极管的电流密度-亮度-电压特性曲线;(d)不同颜色器件的外量子效率与电流效率随亮度变化的曲线。

Fig. 4 (a) Schematic device structure of electroluminescent light-emitting diodes. (b) EL spectra of different-colored devices, and the digital pictures of the devices operated under the driving voltage of 5 V. (c) Current density-luminance-voltage characteristic curves of different devices. (d) External quantum efficiency and current efficiency *versus* luminance of different devices.

4 结 论

本文采用一步反应法合成了发光性能优异的 AIZS NCs,并通过调节 Ag 前驱体的用量对其发光颜色进行了调控,成功制备出了绿光、黄光和红

光 AIZS NCs。结合注射法合成 AIZS NCs 对其形成过程进行了探讨,证明 AIZS NCs 的形成是由于 Zn^{2+} 与 Ag^+ 、 In^{3+} 之间发生了阳离子交换。进一步地,通过种子生长法在 AIZS NCs 中继续注射 Zn 源提升了发光性能,发光峰位置蓝移说明在

ZnS 壳层生长过程中伴随着部分阳离子交换反应发生。最后,采用全溶液法以不同颜色的 AIZS-ZnS NCs 作为发光层构筑了电致发光二极管,其中黄光器件的电流效率达到了 $1.07 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。

参 考 文 献:

- [1] SUN L F, CHOI J J, STACHNIK D, *et al.*. Bright infrared quantum-dot light-emitting diodes through inter-dot spacing control [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2012, 7(6):369-373.
- [2] 殷月红, 邓振波, 伦建超, 等. ZnSe(ZnS) 纳米晶与 MEH-PPV 的共掺有机电致发光器件 [J]. *发光学报*, 2012, 33(2):171-175.
- YIN Y H, DENG Z B, LUN J C, *et al.*. Organic electroluminescence of ZnSe/ZnS nanocrystal hybrid with MEH-PPV [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2012, 33(2):171-175. (in Chinese)
- [3] 唐爱伟, 滕枫, 高银浩, 等. 单核/双壳结构 CdSe/CdS/ZnS 纳米晶的合成与发光性质 [J]. *发光学报*, 2006, 27(2):234-238.
- TANG A W, TENG F, GAO Y H, *et al.*. Synthesis and luminescent properties of core/shell/shell structural CdSe/CdS/ZnS nanocrystals [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2006, 27(2):234-238. (in Chinese)
- [4] LEE J Y, NAM D H, OH M H, *et al.*. Serum-stable quantum dot-protein hybrid nanocapsules for optical bio-imaging [J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(17):175702-1-12.
- [5] LIAO W C, RIUTIN M, PARAK W J, *et al.*. Programmed pH-responsive microcapsules for the controlled release of CdSe/ZnS quantum dots [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(9):8683-8689.
- [6] LI L, DAOU T J, TEXIER I, *et al.*. Highly luminescent CuInS₂/ZnS core/shell nanocrystals: cadmium-free quantum dots for *in vivo* imaging [J]. *Chem. Mater.*, 2009, 21(12):2422-2429.
- [7] BAI Z L, JI W Y, HAN D B, *et al.*. Hydroxyl-terminated CuInS₂ based quantum dots: toward efficient and bright light emitting diodes [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(4):1085-1091.
- [8] HU W H, LUDWIG J, PATTENGAL B, *et al.*. Unravelling the correlation of electronic structure and carrier dynamics in CuInS₂ nanoparticles [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122(1):974-980.
- [9] SOUSA V, GONÇALVES B F, FRANCO M, *et al.*. Superstructural ordering in hexagonal CuInS₂ nanoparticles [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(1):260-267.
- [10] LIU Z Y, TANG A W, WANG M, *et al.*. Heating-up synthesis of cadmium-free and color-tunable quaternary and five-component Cu-In-Zn-S-based semiconductor nanocrystals [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3(39):10114-10120.
- [11] LIU Z Y, ZHAO K, TANG A W, *et al.*. Solution-processed high-efficiency cadmium-free Cu-Zn-In-S-based quantum-dot light-emitting diodes with low turn-on voltage [J]. *Org. Electron.*, 2016, 36:97-102.
- [12] LIU Z Y, TANG A W, XIE Y H, *et al.*. Solution-processed planar white light-emitting diodes based on cadmium-free Cu-In-Zn-S/ZnS quantum dots and polymer [J]. *Org. Electron.*, 2017, 45:20-25.
- [13] ZHU B Y, JI W Y, DUAN Z Q, *et al.*. Low turn-on voltage and highly bright Ag-In-Zn-S quantum dot light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(17):4683-4690.
- [14] XIANG W D, XIE C P, WANG J, *et al.*. Studies on highly luminescent AgInS₂ and Ag-Zn-In-S quantum dots [J]. *J. Alloys Compd.*, 2014, 588:114-121.
- [15] BHAUMIK S, GUCHHAIT A, PAL A J. Light-emitting diodes based on nontoxic zinc-alloyed silver-indium-sulfide(AIZS) nanocrystals [J]. *Physica E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, 2014, 58:124-129.
- [16] BHAUMIK S, PAL A J. Light-emitting diodes based on solution-processed nontoxic quantum dots: oxides as carrier-transport layers and introducing molybdenum oxide nanoparticles as a hole-inject layer [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6(14):11348-11356.
- [17] CHOI D B, KIM S, YOON H C, *et al.*. Color-tunable Ag-In-Zn-S quantum-dot light-emitting devices realizing green, yellow and amber emissions [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(4):953-959.
- [18] JI C Y, LU M, WU H, *et al.*. 1,2-Ethanedithiol treatment for AgIn₅S₈/ZnS quantum dot light-emitting diodes with high brightness [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(9):8187-8193.
- [19] YU R M, YIN F R, PU C Y, *et al.*. Highly efficient Ag-In-Zn-S quantum dot light-emitting diodes with a hole-spacing

- interlayer [J]. *Org. Electron.*, 2020,84:105809.
- [20] KOBOSKO S M, JARA D H, KAMAT P V. AgInS₂-ZnS quantum dots: excited state interactions with TiO₂ and photovoltaic performance [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017,9(39):33379-33388.
- [21] CAI C Q, ZHAI L L, MA Y H, *et al.*. Synthesis of AgInS₂ quantum dots with tunable photoluminescence for sensitized solar cells [J]. *J. Power Sources*, 2017,341:11-18.
- [22] WANG L, KANG X J, PAN D C. Gram-scale synthesis of hydrophilic PEI-coated AgInS₂ quantum dots and its application in hydrogen peroxide/glucose detection and cell imaging [J]. *Inorg. Chem.*, 2017,56(11):6122-6130.
- [23] SONG J L Q, MA C, ZHANG W Z, *et al.*. Bandgap and structure engineering via cation exchange: from binary Ag₂S to ternary AgInS₂, quaternary AgZnInS alloy and AgZnInS/ZnS core/shell fluorescent nanocrystals for bioimaging [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016,8(37):24826-24836.
- [24] CHEN S Q, DEMILLO V, LU M G, *et al.*. Preparation of photoluminescence tunable Cu-doped AgInS₂ and AgInS₂/ZnS nanocrystals and their application as cellular imaging probes [J]. *RSC Adv.*, 2016,6(56):51161-51170.
- [25] SONG J L Q, JIANG T T, GUO T Y, *et al.*. Facile synthesis of water-soluble Zn-doped AgIn₅S₈/ZnS core/shell fluorescent nanocrystals and their biological application [J]. *Inorg. Chem.*, 2015,54(4):1627-1633.
- [26] DENG D W, QU L Z, CHENG Z Q, *et al.*. Highly luminescent water-soluble quaternary Zn-Ag-In-S quantum dots and their unique precursor S/In ratio-dependent spectral shifts [J]. *J. Lumin.*, 2014,146:364-370.
- [27] KAMEYAMA T, TAKAHASHI T, MACHIDA T, *et al.*. Controlling the electronic energy structure of ZnS-AgInS₂ solid solution nanocrystals for photoluminescence and photocatalytic hydrogen evolution [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2015,119(44):24740-24749.
- [28] YUAN Y J, CHEN D Q, XIONG M, *et al.*. Bandgap engineering of (AgIn)_xZn_{2(1-x)}S₂ quantum dot photosensitizers for photocatalytic H₂ generation [J]. *Appl. Catal. B Environ.*, 2017,204:58-66.
- [29] ZENG B, CHEN F, LIU Z Y, *et al.*. Seeded-mediated growth of ternary Ag-In-S and quaternary Ag-In-Zn-S nanocrystals from binary Ag₂S seeds and the composition-tunable optical properties [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019,7(5):1307-1315.
- [30] CHEVALLIER T, LE BLEVENNEC G, CHANDEZON F. Photoluminescence properties of AgInS₂-ZnS nanocrystals: the critical role of the surface [J]. *Nanoscale*, 2016,8(14):7612-7620.
- [31] STROYUK O, RAEVSKAYA A, SPRANGER F, *et al.*. Origin and dynamics of highly-efficient broadband photoluminescence of aqueous glutathione-capped size-selected Ag-In-S quantum dots [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2018,122(25):13648-13658.
- [32] ALDAKOV D, LEFRANCOIS A, REISS P. Ternary and quaternary metal chalcogenide nanocrystals: synthesis, properties and applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2013,1(24):3756-3776.
- [33] CHEVALLIER T, BENAYAD A, BLEVENNEC G L, *et al.*. Method to determine radiative and non-radiative defects applied to AgInS₂-ZnS luminescent nanocrystals [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017,19(3):2368-2372.
- [34] KANG X J, YANG Y C, WANG L, *et al.*. Warm white light emitting diodes with gelatin-coated AgInS₂/ZnS core/shell quantum dots [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015,7(50):27713-27719.
- [35] HONG S P, PARK H K, OH J H, *et al.*. Comparisons of the structural and optical properties of o-AgInS₂, t-AgInS₂, and c-AgIn₅S₈ nanocrystals and their solid-solution nanocrystals with ZnS [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012,22(36):18939-18949.
- [36] WANG X, XIE C P, ZHONG J S, *et al.*. Synthesis and temporal evolution of Zn-doped AgInS₂ quantum dots [J]. *J. Alloys Compd.*, 2015,648:127-133.
- [37] YU K, YANG Y, WANG J Z, *et al.*. Ultrafast carrier dynamics and third-order nonlinear optical properties of AgInS₂/ZnS Nanocrystals [J]. *Nanotechnology*, 2018,29(25):255703.
- [38] WANG C H, CHENG K W, TSENG C J. Photoelectrochemical properties of AgInS₂ thin films prepared using electrodeposition [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2011,95(2):453-461.
- [39] CICHY B, RICH R, OLEJNICZAK A, *et al.*. Two blinking mechanisms in highly confined AgInS₂ and AgInS₂/ZnS quantum dots evaluated by single particle spectroscopy [J]. *Nanoscale*, 2016,8(7):4151-4159.
- [40] KOMARALA V K, XIE C, WANG Y Q, *et al.*. Time-resolved photoluminescence properties of CuInS₂/ZnS nanocrystals: influence of intrinsic defects and external impurities [J]. *J. Appl. Phys.*, 2012,111(12):124314-1-4.
- [41] RAEVSKAYA A, LESNYAK V, HAUBOLD D, *et al.*. A fine size selection of brightly luminescent water-soluble Ag-In-S

and Ag-In-S/ZnS quantum dots [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 121(16):9032-9042.

- [42] 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]. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, 27(4):1602638-1-10.
- [43] CICHY B, WAWRZYNCZYK D, SAMOC M *et al.*. Electronic properties and third-order optical nonlinearities in tetragonal chalcopyrite AgInS_2 , $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ and cubic spinel AgIn_5S_8 , $\text{AgIn}_5\text{S}_8/\text{ZnS}$ quantum dots [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(1):149-158.



张京(1996-),女,山东菏泽人,硕士研究生,2018年于西安理工大学获得学士学位,主要从事低毒无镉量子点材料合成及应用的研究。

E-mail: 18121687@bjtu.edu.cn



唐爱伟(1981-),男,山东临沂人,博士,教授,博士研究生导师,2009年于北京交通大学获得博士学位,主要从事光电功能纳米材料的构筑及光电应用的研究。

E-mail: awtang@bjtu.edu.cn



闫哲(1992-),女,辽宁丹东人,博士,讲师,2020年于清华大学获得博士学位,主要从事碳基柔性电子材料及器件的制备和研究。

E-mail: floodin@163.com