

doi: 10.3788/gzxb20164501.0116001

组分对 Cu-Zn-In-S/ZnS 核壳量子点发光性能的影响

华杰^{1,2}, 刘洋¹, 单美玲², 赵家龙¹, 李海波¹

(1 吉林师范大学 功能材料物理与化学教育部重点实验室, 吉林 四平 136000)

(2 吉林师范大学 信息技术学院, 吉林 四平 136000)

摘要:利用热注射法通过调控 Cu/Zn 比例制备了不同组分的 Cu-Zn-In-S/ZnS 核壳量子点,通过紫外-可见吸收光谱以及稳态和时间分辨光谱分析 Cu/Zn 比例对量子点发光性能的影响.结果表明,不同组分 Cu-Zn-In-S/ZnS 核壳量子点呈现闪锌矿结构且晶粒尺寸接近;随着 Cu/Zn 比例的减小,Cu-Zn-In-S/ZnS 核壳量子点的带隙变宽,导致吸收光谱发生蓝移;当 Cu/Zn 比例从 6/1 减小到 1/6 时,量子点的发光峰位从 640 nm 蓝移 529 nm.由于 Zn²⁺ 替代 Cu⁺ 能够减少 Cu 原子缺陷的形成,从而提高了量子点的荧光效率;当 Cu/Zn=1/6 时,样品中观测到 Cu⁺ 离子发光和较长的荧光寿命.

关键词:量子点;Cu-Zn-In-S/ZnS;热注入法;荧光性质;组分

中图分类号:O614.122

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2016)01-0116001-5

Effects of Composition on Photoluminescence Properties of Cu-Zn-In-S/ZnS Core/shell Quantum Dots

HUA Jie^{1,2}, LIU Yang¹, SHAN Mei-ling², ZHAO Jia-long¹, LI Hai-bo¹

(1 Key Laboratory of Functional Materials Physics and Chemistry of the Ministry of Education, Jilin Normal University, Siping, Jilin 136000, China)

(2 College of Information Technology, Jilin Normal University, Siping, Jilin 136000, China)

Abstract: Cu-Zn-In-S/ZnS core/shell quantum dots (QDs) with various Cu/Zn molar ratios were synthesized by a hot-injection method. The effects of Cu/Zn ratios on the photoluminescence (PL) properties of Cu-Zn-In-S/ZnS core/shell QDs were investigated by UV-vis absorption, steady-state, and time-resolved PL spectroscopy. It could be observed that the Cu-Zn-In-S/ZnS QDs with various Cu/Zn ratios exhibited zinc blende structure and similar grain sizes. The blue shift in absorption onset of Cu-Zn-In-S/ZnS core/shell QDs increased with reducing Cu/Zn ratios, resulting from widened bandgap of the QDs due to the difference in QD composition. The corresponding emission wavelength of QDs was also blue-shifted from 640 nm to 529 nm when Cu/Zn ratios decreased from 6/1 to 1/6. The Cu-Zn-In-S/ZnS core/shell QDs exhibited an enhanced PL quantum yield with decreasing Cu/Zn ratios because Zn²⁺ substituting Cu⁺ could inhibit the defect formation of Cu interstitial atoms. In addition, Cu⁺ ions emission is observed in the sample with Cu/Zn=1/6, accompanying with longer PL lifetime.

Key words: Quantum dots; Cu-Zn-In-S/ZnS; Hot-injection method; Photoluminescence; Composition

OCIS Codes: 160.6000; 250.5230; 160.4236

0 引言

半导体纳米晶(又称量子点)具有窄且对称的发光

谱,发光效率高、光稳定性强,其合成和应用得到广泛的关注^[1-4].直接带隙且绿色环保的 I-III-VI 族 CuInS₂ 量子点具有大的斯托克斯位移、长的荧光寿命,发光波

基金项目:国家自然科学基金(Nos.21371071,61275047,11274304)资助

第一作者:华杰(1973-),女,副教授,博士,主要研究方向为半导体发光材料与光电器件. Email:huajie@jlnu.edu.cn

通讯作者:李海波(1962-),男,教授,博士,博导,主要研究方向为无机纳米功能材料研究. Email:lihaibo@jlnu.edu.cn

收稿日期:2015-08-27;录用日期:2015-10-30

http://www.photon.ac.cn

长可以从可见到近红外区域内进行调控,因而被广泛应用于发光器件、太阳能电池和生物荧光标识等领域^[5-7].目前,合成 CuInS₂ 量子点的方法主要有热注入法、共前驱体热分解法以及溶剂热合成法等^[8-11].其中热注入法利用开放式反应装置,便于将量子点成核和生长过程分开,可以在一次反应过程中获得不同粒径的量子点,因而成为合成 CuInS₂ 量子点的最常用方法.

从合成 CuInS₂ 量子点的两种金属前体来看,Cu₂S 的能带隙为 1.2 eV,In₂S₃ 的能带隙为 2.1 eV,意味着可以通过改变 Cu 和 In 在量子点中所占的比例调控纳米晶的带隙,从而调节其发光范围^[7,12].Chuang 等人通过改变 Cu/In 摩尔比制备了不同发光波长的 CuInS₂/ZnS 核壳量子点^[7].当 Cu/In 比例从 1/1 减小到 1/6 时,量子点的发光波长从 616 nm 蓝移到 550 nm.作者将橙色(Cu/In=1/4)和红色(Cu/In=1/1)的 CuInS₂/ZnS 量子点与绿色 Ba₂SiO₄:Eu²⁺ 荧光粉结合制备了高效的白色发光器件.但是由于 Cu₂S 的能带隙与 In₂S₃ 的能带隙差异较小,通过调控 Cu/In 比例获得 CuInS₂ 量子点的荧光光谱范围较窄.值得注意的是,闪锌矿结构的 CuInS₂ 能带隙为 1.53 eV,闪锌矿结构的 ZnS 能带隙为 3.7 eV,且二者之间的晶格失配度仅有 2.2%^[12],因此将 Zn 引入 CuInS₂ 量子点可以合成 Cu-Zn-In-S 四元化合物量子点,可以进一步扩宽量子点的发光光谱^[12-14].本文以醋酸盐为金属阳离子前驱体,硫粉溶于油胺作为阴离子前驱体,正十二硫醇为配体,通过热注射法制备 Cu-Zn-In-S/ZnS 核壳量子点.利用荧光光谱和时间分辨光谱分析 Cu/Zn 比例变化对量子点发光性能的影响.

1 实验

1.1 化学材料

硫粉(S, 99.95%), 十八烯(ODE, 90%), 油酸(OA, 90%), 油胺(OLA, 70%), 正十二硫醇(DDT, 98%), 醋酸铟(In(OAc)₃, 99.99%), 醋酸铜(Cu(OAc)₂, 99.99%), 醋酸锌(Zn(OAc)₂, 99.99%), 购于 Adrich Sigma 公司. 正己烷(97.0%), 氯仿(99.0%), 丙酮(99.5%) 购买于国药集团沈阳化学试剂有限公司.

1.2 CuInS₂/ZnS 核壳量子点的制备

1) S-OLA 前驱体制备: 0.3 mmol 的 S 粉溶于 1.0 mL OLA 中,在常温下超声直到硫粉完全溶解;

2) ZnS 溶液制备:将 0.3 mmol 的 Zn(OAc)₂ 溶于 0.375 mL 的 OLA 和 1.125 mL 的 ODE 的混合溶液中,100℃加热搅拌直到溶液澄清待用;

3) Cu-Zn-In-S/ZnS 核壳量子点的制备:将 0.1 mmol Cu(OAc)₂、0.1 mmol In(OAc)₃、0.017 mmol

Zn(OAc)₂、5 mL ODE、0.5 mL DDT 和 0.2 mL OA 放入 50 mL 的三颈瓶中.室温下抽真空 30 min 后,通氩气 10 min;再升温至 120℃,抽真空 30 min,通氩气进行实验.将三颈瓶中混合溶液加热至 150℃后,快速注入 S-OLA 前驱体溶液,保温 20 min;然后注入 0.6 mL 用于包壳的 Zn 前驱体溶液,继续升温至 230℃,保温 20 min;再次滴加 0.6 mL 的 Zn 溶液,保温 30 min 后,降温至 50℃.用丙酮和氯仿混合溶液对三颈瓶中混合溶液离心清洗 2 次,将获得的量子点分散到正己烷中待测试.分别选取 Cu/Zn 比为 6/1,3/1,1/3,1/6,其它合成步骤不变,制备一系列不同组分的 Cu-Zn-In-S/ZnS 核壳量子点,原料配比如表 1.

表 1 Cu-Zn-In-S/ZnS 核壳量子点的原料配比

Table 1 Ratios of raw materials for Cu-Zn-In-S/ZnS core/shell QDs

Cu(AC) ₂ /mmol	Zn(AC) ₂ /mmol	In(AC) ₃ /mmol	[Cu]/[Zn] ratio
0.1	0.017	0.1	6/1
0.1	0.33	0.1	3/1
0.033	0.1	0.1	1/3
0.017	0.1	0.1	1/6

1.3 量子点的表征

将样品沉积在 Si 片上,利用 D/Max-2500 型 X 射线衍射仪(XRD)对量子点进行结构表征,Cu 靶($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$),石墨晶体单色器,管流 300 mA,管压 40 kV,扫描步长为 0.02°,扫描速率 2°/min.采用 JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM)观测量子点形貌,测量时将样品溶液滴在覆盖碳膜的铜网上.采用岛津 UV-5800PC 扫描光度计测量量子点的吸收光谱.利用 Horiba JY FL-3 荧光光谱仪测量量子点的发射光谱和时间分辨光谱,激发光源为 450 W 氙灯.测量时间分辨光谱时,激发波长为 Nano LED 405 nm.同时通过该荧光测试系统所配置的积分球测试量子点的发光效率.

2 结果与分析

2.1 量子点的结构与形貌

图 1 为不同 Cu/Zn 比例的 Cu-Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点的 XRD 谱图.从图中可以看出,量子点具有三个明显的衍射峰,位于 ZnS(JCPDS No. 05-0566)和 CuInS₂(JCPDS No. 38-0777)衍射峰之间,表明样品为立方闪锌矿晶体结构,与文献[13-14]报道一致.同时可以发现,四个样品的 XRD 衍射峰的峰强和半峰宽差异很小,表明不同组分的 Cu-Zn-In-S/ZnS 量子点的晶粒尺寸接近.Zhang 等人在分析热注入法制备 Cu-Zn-In-S 量子点的合成条件时发现,影响四元量子点的晶粒尺寸的主要因素是成核温度^[13],即相同反应温度下合成的量子点的晶粒尺寸基本相近,这与本实验结果相一致.

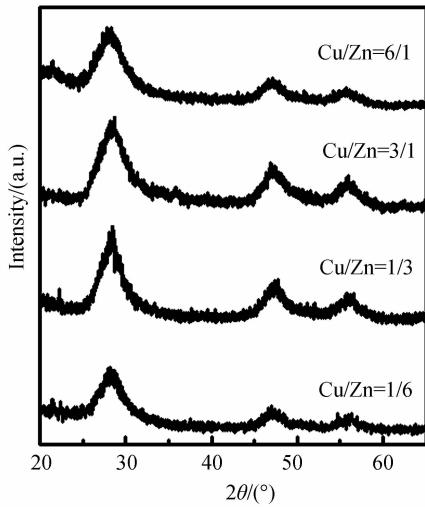


图 1 不同 Cu/Zn 比例的 Cu-Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of Cu-Zn-In-S/ZnS core/shell QDs with different Cu/Zn ratios

图 2 为典型的 Cu-Zn-In-S/ZnS 量子点 (Cu/Zn = 1/3) 的 TEM 照片及粒径柱状分布图。从图中可以看出,所合成的 Cu-Zn-In-S/ZnS 核壳量子点的分散性较好,且尺寸分布均匀,晶粒形貌近似为球形。对样品的晶粒尺寸进行了统计,结果表明样品的平均晶粒尺寸约为 3.4 nm。

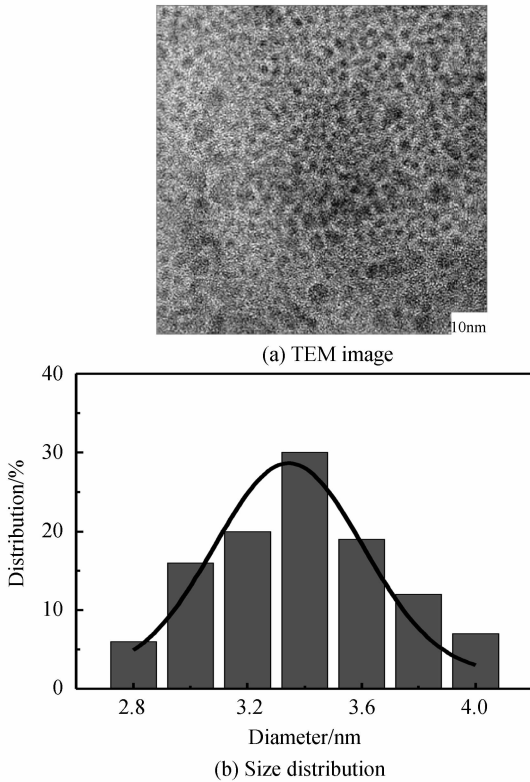


图 2 典型的 Cu-Zn-In-S/ZnS 核壳量子点 (Cu/Zn=1/3) 的 TEM 图及粒径柱状分布图

Fig. 2 Typical TEM image and the corresponding histograms of size distribution of the Cu-Zn-In-S/ZnS core/shell QDs with Cu/Zn=1/3

2.2 量子点的吸收和发射光谱

图 3(a) 为不同 Cu/Zn 比例的 Cu-Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点分散在正己烷中的吸收光谱。可以看出,量子点的吸收谱没有明显的激子吸收峰,而是呈现宽的吸收峰并在长波处伴有吸收带尾。这种吸收峰为多元量子点的典型吸收谱,形成的可能原因有:1) 在合成样品中晶粒尺寸存在一定的分布;2) 不同晶粒中组分分布不同;3) 晶粒的缺陷较多。从图中可以看出,随着 Zn 含量的增加,量子点的吸收带边发生蓝移,这表明通过改变 Cu/Zn 比例可以调节量子点的吸收带隙。当 Cu 含量较多时,吸收带边蓝移程度较小。随着 Zn 含量的增加,吸收带边发生明显蓝移:当 Cu/Zn 比例为 3/1 时,吸收带边为 600 nm;当 Cu/Zn 减小到 1/6 时,吸收带边蓝移到 500 nm。吸收带边的蓝移表明样品为宽带隙的 ZnS 和窄带隙的 CuInS₂ 形成的四元化合物。由于不同组分的量子点的晶粒尺寸接近,所以 Cu/Zn 比例的减小引起合金化合物带隙增大,导致吸收光谱的蓝移。

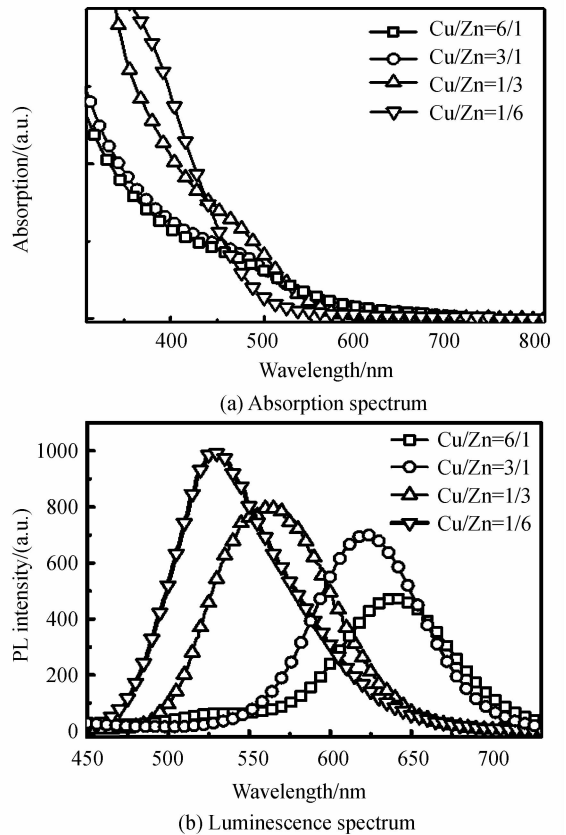


图 3 不同 Cu/Zn 比例的 Cu-Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点的吸收光谱和发光光谱

Fig. 3 UV-vis absorption and photoluminescence (PL) spectra of Cu-Zn-In-S/ZnS core/shell QDs with different Cu/Zn ratios

图 3(b) 为不同 Cu/Zn 比例的 Cu-Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点的发射光谱。可以看出,当 Cu/Zn 比例从 6/1 减小到 1/6,量子点的发光峰位从 640 nm 蓝移到 529 nm,与吸收谱变化呈现相同的蓝移规律。该结果表明通过改

量子点的组分可以实现对量子点发光波长的调控. 另外, 量子尺寸效应也可以导致发光峰位略微变化. 已有报道, Cu-Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点的发光主要来自于量子点中固有缺陷和表面缺陷相关的供体-受体对辐射复合, 即 DAP 复合^[15].

值得注意的是, 当 Cu/Zn=1/6 时, 量子点的发光谱在长波段具有明显的拖尾趋势. 对该样品的荧光光谱进行了高斯拟合, 拟合结果如图 4. 可以看出, 量子点的发射光谱由发光峰位分别在 523 nm 和 559 nm 的两个发射谱组成, 应该分别为 Cu⁺ 离子发光和 DAP 复合发光. 这是由于该样品中 Cu⁺ 离子含量较少且在量子点中分布不均匀, 部分量子点类似于传统的 Cu⁺ 离子掺杂量子点, 因而, 除典型的缺陷态发光外, 将观测到 Cu⁺ 离子作为分立中心参与发光, 也就是来自于主体材料的导带电子与从价带激发到 Cu⁺ 离子的 T2 态上的空穴之间的辐射复合^[16], 从而导致了量子点发射谱拖尾现象. Cu 掺杂量子点的 T2 态的能量依赖于主体材料的带隙, 所以其发光峰位和效率与主体材料有关. Zhang 等人通过改变 Zn/Cd 比例调控主体带隙宽度, 制备了发光波长从 440 nm 到 710 nm 的 Cu_xZn_{1-x}S/ZnS 量子点^[17]. 而在其他样品中由于 Cu⁺ 离子浓度较高, 导致 Cu⁺ 离子作为分立发光中心的浓度猝灭^[18], 所以没有观察到 Cu⁺ 离子的发光.

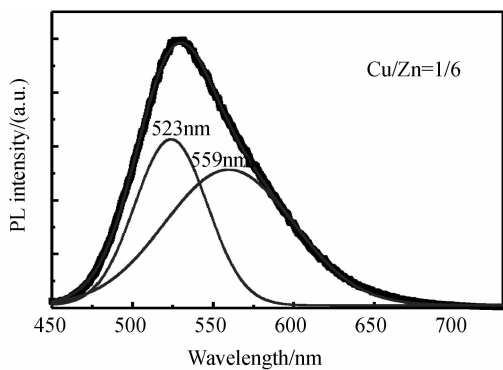


图 4 Cu-Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点的发光光谱的高斯拟合 (Cu/Zn=1/6)

Fig. 4 PL spectra and their Gauss fitting curves of Cu-Zn-In-S/ZnS core/shell QDs with Cu/Zn=1/6

对四种量子点的发光效率进行了测试. 当 Cu/Zn 摩尔比例分别为 6/1、3/1、1/3 以及 1/6 时, 量子点的发光效率分别为 27%、35%、50% 以及 57%. Cu-Zn-In-S/ZnS 核/壳量子点的发光效率随着 Zn 含量的增加逐渐增大, 在 ZnS-AgInS₂ 量子点中观察到相似的现象^[19]. 这可能是由于 Zn²⁺ 的离子半径与 Cu⁺ 的离子半径相近, 引入 CuInS₂ 中易替代 Cu⁺ 形成 Zn-S 键, 减少了 Cu 原子缺陷的形成, 减弱非辐射复合过程的发生, 提高了量子点的荧光效率.

2.3 量子点的荧光寿命

荧光衰减曲线又称时间分辨光谱, 表征在外界激发

停止之后量子点的发光强度随时间衰减的现象, 常用来分析材料的发光本质. 一般地, 室温下量子点的发光强度从开始衰减到初始值的 1/e 所经历的时间称为荧光寿命. 为了更好地阐明 Cu-Zn-In-S/ZnS 核壳量子点的发光性能随组分的变化, 本文测试了 Cu/Zn=3/1 和 1/6 两种典型的量子点的荧光衰减曲线. 图 5(a) 为 Cu/Zn=3/1 时量子点的荧光衰减曲线. 从图中可以看出曲线呈多指数函数特征, 故用双指数函数 $I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$, 对衰减曲线进行拟合, 其中, $I(t)$ 为 t 时刻的荧光强度, τ_1 和 τ_2 是时间常量, A_1 和 A_2 是归一化时间常量所占的比例, 拟合获得的参量列在图 5(a) 中. 通过公式 $\tau_{AV} = (A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2) / (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2)$, 计算出量子点的平均荧光寿命为 226.3 ns, 明显大于 II-VI 族量子点激子发光的荧光寿命 (10~30 ns), 表明量子点的发光为典型的缺陷态发光. 图 5(b) 为 Cu/Zn=1/6 样品的荧光衰减曲线. 利用双指数函数拟合衰减曲线, 计算获得量子点的平均荧光寿命为 442 ns, 明显大于 3/1 样品的荧光寿命, 与之前我们报道的 Cu:ZnInS/ZnS 量子点的荧光寿命 (432 ns) 比较接近^[20], 也间接证明了 Cu/Zn=1/6 的样品中存在 Cu⁺ 离子发光.

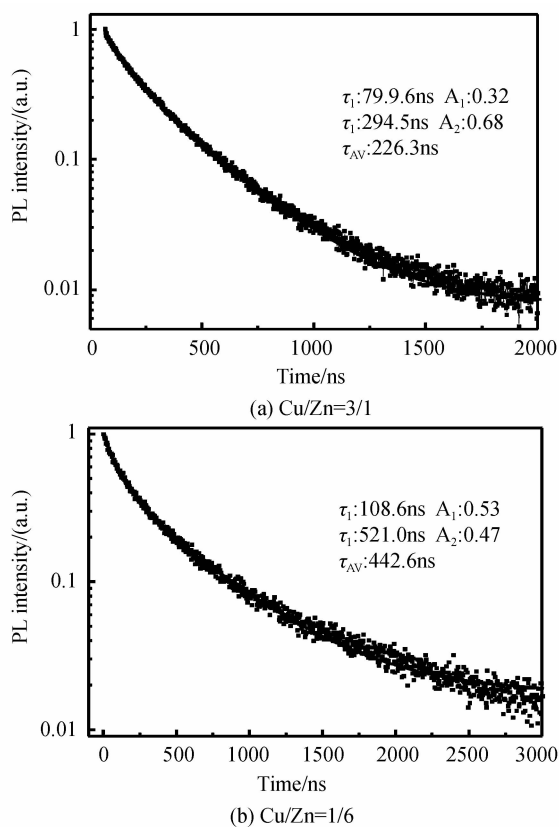


图 5 Cu-Zn-In-S/ZnS 核壳量子点的荧光衰减曲线
Fig. 5 PL decay curves and their fitting curves of Cu-Zn-In-S/ZnS core/shell QDs

3 结论

本文通过调控 Cu/Zn 比例制备了不同组分的 Cu-

Zn-In-S/ZnS 核壳量子点. 不同组分 Cu-Zn-In-S/ZnS 核壳量子点均呈现闪锌矿结构且晶粒尺寸接近. 在保持 In 含量不变的情况下,当 Cu/Zn 比例从 6/1 减小到 1/6 时, Cu-Zn-In-S/ZnS 核壳量子点的吸收带边从 600 nm 蓝移到 500 nm,发射光谱从 640 nm 蓝移到 529 nm. 由于量子点的晶粒尺寸接近,所以光谱的蓝移应归因于组分变化引起的带隙变宽. 由于 Zn^{2+} 替代 Cu^+ 形成 Zn-S 键,从而抑制 Cu 原子缺陷的形成,引起量子点的荧光效率随 Zn 含量的增加而增大. 当 Cu/Zn 为 1/6 时,即 Cu 含量较少时,样品中观测到部分 Cu^+ 离子发光,此时量子点的荧光寿命较其他样品明显增大,为 442 ns.

参考文献

- [1] MCDANIEL H, FUKU N, MAKAROV N, *et al.* An integrated approach to realizing high-performance liquid-junction quantum dot sensitized solar cells[J]. *Nature Communication*, 2013, **4**: 2887-2896.
- [2] ZHU De-quan, CHEN Zhi-hong. Parametric relative properties of third-order nonlinear optical susceptibilities in a ZnS/CdSe/ZnS core-shell-shell spherical quantum dot[J]. *Acta Photonic Sinica*, 2012, **41**(5): 586-590.
朱德权, 陈知红. 球形 ZnS/CdSe/ZnS 核壳量子点的三阶极化率参量相关特征[J]. *光子学报*, 2012, **41**(5): 586-590.
- [3] 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.
- [4] GENG Yan, WANG He-lin, CHEN Zhong-shi. Dispersion and loss control of high birefringence photonic crystal fiber with CdSe/ZnS quantum dots film[J]. *Acta Photonic Sinica*, 2015, **44**(1): 0106006.
耿琰, 王河林, 陈中师. 基于 CdSe/ZnS 量子点薄膜结构的高双折射光子晶体光纤的色散与损耗控制[J]. *光子学报*, 2015, **44**(1): 106006.
- [5] PAN Z, MORA-SERÓ I, SHEN Q, *et al.* High-efficiency "green" quantum dot solar cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**(25): 9203-9210.
- [6] PANTHANI M, KHAN T, REID D, *et al.* In vivo whole animal fluorescence imaging of a microparticle-based oral vaccine containing (CuInSe_xS_{2-x})/ZnS core/shell quantum dots [J]. *Nano Letter*, 2013, **13**(9): 4294-4298.
- [7] CHUANG P H, LIN C C, LIU R S. Emission-tunable CuInS₂/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**: 15379-15387
- [8] JIANG Y, WU Y, MO X, *et al.* Elemental solvothermal reaction to produce ternary semiconductor CuInE₂ (E=S, Se) nanorods[J]. *Inorganic Chemistry*, 2000, **39**(14): 2964-2965.
- [9] 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.
- [10] NAKAMURA H, KATO W, UEHARA M, *et al.* Tunable photoluminescence wavelength of chalcopyrite CuInS₂-based semiconductor nanocrystals synthesized in a colloidal system [J]. *Chemistry of Materials*, 2006, **18**(14): 3330-3335.
- [11] ZHONG H, ZHOU Y, YE M, *et al.* Controlled synthesis and optical properties of colloidal ternary chalcogenide CuInS₂ nanocrystals[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, **20**(20): 6434-6443.
- [12] PAN D C, WENG D, WANG X L, *et al.* Alloyed semiconductor nanocrystals with broad tunable band gaps [J]. *Chemistry Communication*, 2009, **45**: 4221-4223.
- [13] ZHANG J, XIE R G, YANG W S. A simple route for highly luminescent quaternary Cu-Zn-In-S nanocrystal emitters [J]. *Chemistry of Materials*, 2011, **23**(14): 3357-3361.
- [14] ZHANG W J, ZHANG X H. Facile synthesis of ZnS-CuInS₂-alloyed nanocrystals for a color-tunable fluorochrome and photocatalyst[J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, **50**(9): 4065-4072.
- [15] CHEN Xiao-hui, WANG Xiu-ying, ZHAO Jia-long. Temperature-dependent photoluminescence of ZnCuInS quantum dots[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2012, **33**(9): 923-928.
陈肖慧, 王秀英, 赵家龙. ZnCuInS 量子点的变温光致发光[J]. *发光学报*, 2012, **33**(9): 923-928.
- [16] SRIVASTAVA B B, JANA S, PRADHAN N. Doping Cu in semiconductor nanocrystals: some old and some new physical insights[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **133**(4): 1007-1015.
- [17] ZHANG W J, ZHOU X G, ZHONG X H. One-pot noninjection synthesis of Cu-doped Zn_xCd_{1-x}S nanocrystals with emission color tunable over entire visible spectrum [J]. *Inorganic Chemistry*, 2012, **51**(6): 3579-3587.
- [18] GUL S, COOPER J K, CORRADO C, *et al.* Synthesis, optical and structural properties, and charge carrier, dynamics of Cu-doped ZnSe nanocrystals[J]. *Journal of Physics Chemistry C*, 2011, **115**(43): 20864-20875.
- [19] QI Cui-cha, HE Zi-jian, XIE Hai-yan. Preparation and modification of ZnS-AgInS₂ quantum dot[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, **26**(6): 951-95
齐翠茶, 何子剑, 谢海燕. ZnS-AgInS₂ 量子点的制备及修饰[J]. *无机化学学报*, 2010, **26**(6): 951-956.
- [20] YUAN X, HUA J, ZEN R S, *et al.* Efficient white light emitting diodes based on Cu-doped Zn-In-S/ZnS core/shell quantum dots [J]. *Nanotechnology*, 2014, **25**(43): 435202-435209.