

doi:10.3788/gzxb20184707.0716002

AgInS₂ 量子点的水热合成及其荧光性能的研究

胡晓博¹, 陈婷^{1,2}, 徐彦乔¹, 张筱君¹, 江伟辉^{1,2}, 江莞²

(1 景德镇陶瓷大学, 江西 景德镇, 333001)

(2 国家日用及建筑陶瓷工程技术研究中心, 江西 景德镇, 333001)

摘 要:以谷胱甘肽和柠檬酸钠为配体,通过水热法制备了水溶性 AgInS₂ 量子点.采用 X 射线衍射、透射电子显微镜、紫外-可见吸收光谱和光致发光光谱研究了阳离子浓度、配体添加量和 pH 值对 AgInS₂ 量子点物相、形貌以及荧光性能的影响.结果表明,随着阳离子浓度的提高,AgInS₂ 量子点的粒径逐渐增大,导致其发光峰位由 614.7 nm 红移至 675.6 nm.同时伴随发生了少量 In³⁺ 取代 Ag⁺ 反应,造成量子点中 Ag⁺ 含量略微下降,形成的 In_{Ag} 缺陷作为量子点中激子的辐射复合通道,有利于提高其荧光发射效率.当阳离子浓度为 0.7 mmol/L 时,AgInS₂ 量子点的荧光强度达到最大值.配体的添加可有效地钝化量子点的表面态,有利于提高量子点的荧光性能.在谷胱甘肽/Ag⁺ = 20、柠檬酸钠/In³⁺ = 7 的条件下,AgInS₂ 量子点的荧光强度达到最大值.当溶液的 pH 值调节为 9 时,配体对量子点表面缺陷的钝化效果最佳,最大量子产率达到 10.1%,而过高的 pH 值干扰了配体和量子点间的结合,造成量子点表面形成大量的非辐射复合缺陷,导致其量子产率出现下降.红外光谱分析结果表明谷胱甘肽和柠檬酸钠主要通过 -SH、-NHR 和 -COO 与量子点配位.此外,量子点表面带有大量的负电荷,说明 AgInS₂ 量子点具有很好的分散性和优异的化学稳定性,显示其在生物成像领域具有广阔的应用前景.

关键词: 荧光材料;量子点;水热法;AgInS₂;光致发光;量子产率;稳定性

中图分类号:O482.31

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2018)07-0716002-9

Hydrothermal Synthesis and the Study of Fluorescence Properties of AgInS₂ Quantum Dots

HU Xiao-bo¹, CHEN Ting^{1,2}, XU Yan-qiao¹, ZHANG Xiao-jun¹, JIANG Wei-hui^{1,2}, JIANG Wan²

(1 Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen, Jiangxi 333001, China)

(2 National Engineering Research Center for Domestic & Building Ceramics, Jingdezhen, Jiangxi 333001, China)

Abstract: Water-soluble AgInS₂ quantum dots were synthesized via hydrothermal method using L-glutathione and sodium citrate as ligands. The effects of cation concentration, addition amount of ligands and pH values on the phase, morphology and fluorescence properties of AgInS₂ quantum dots were systematically studied by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, UV-Vis absorption spectra and photoluminescence spectra, respectively. The results showed that the particle size of AgInS₂ quantum dots increased with the increase of cation concentration, which caused a systematic red shift from 614.7 nm to 675.6 nm in the photoluminescence spectra. Meanwhile, the Ag⁺ content in quantum dots decreased slightly due to the substitution of Ag⁺ by In³⁺, and the resulted defect of In_{Ag} could be served as the radiation recombination channel of excitons in AgInS₂ quantum dots, which was propitious to improve its fluorescence emission efficiency. The fluorescence intensity of AgInS₂ quantum dots reached to the maximum with the cation concentration of 0.7 mmol/L. Moreover, the ligands can effectively passivate

基金项目:国家自然科学基金(Nos. 51402135, 51402136),江西省科技计划项目(No.2017BAB216008)和江西省杰出青年人才资助计划(No.20171BCB23071)资助

第一作者:胡晓博(1993-),男,硕士研究生,主要研究方向为量子点的合成、表征及应用. Email: hxb20112015@163.com

通讯作者:陈婷(1984-),女,副教授,博士,主要研究方向为荧光材料. Email: chenting@jci.edu.cn

收稿日期:2018-03-06; **录用日期:**2018-04-17

<http://www.photon.ac.cn>

the surface states and improve fluorescence properties of quantum dots. The AgInS₂ quantum dots showed the strongest emission with the glutathione/Ag⁺ ratio at 20, and the sodium citrate/In³⁺ ratio at 7. The maximum quantum yields of AgInS₂ quantum dots reached 10.1% due to the pronounced passivating effect on surface defects by ligands when the pH value of the solution was adjusted to 9, however the high pH values interfered with the combination between ligands and quantum dots, which induced a large number of surface non-radiative recombination defects, leading to the decrease of quantum yields. The infrared spectrometry results showed that glutathione and sodium citrate were mainly coordinated with AgInS₂ quantum dots by the -SH, -NHR and -COO⁻ groups. In addition, the surface of quantum dots was negatively charged, which demonstrates that the AgInS₂ quantum dots possess good dispersibility and excellent chemical stability, showing wide application prospects in the biological imaging fields.

Key words: Fluorescence materials; Quantum dots; Hydrothermal method; AgInS₂; Photoluminescence; Quantum yield; Stability

OCIS Codes: 160.2540; 260.2510; 250.5230; 220.4610

0 引言

量子点(Quantum Dots, QDs),也称为半导体纳米晶,粒径为2~10 nm,因其具有量子尺寸效应、量子限域效应、表面效应以及量子隧穿效应等性质,表现出独特的光学、电学和磁学性能^[1-3].II-VI和III-V族二元量子点具有优异的荧光性能,然而近期研究表明,此类材料中含有Cd、Hg、Pb等可致癌的重金属元素,有害于人体健康,因此限制了该类量子点的广泛应用^[4].与传统的二元量子点相比,I-III-VI族(如:CuInS₂、AgInS₂、CuInSe₂等)三元量子点不含有毒的重金属离子,近年来作为一类新型绿色环保的量子点材料被广泛研究.在该类材料中,AgInS₂(AIS)量子点由于不含变价的金属离子(如Cu²⁺/Cu⁺),同时还具有发射谱可调性好、Stokes位移大、荧光寿命长等优点,有望取代二元量子点,在太阳能电池、发光器件和生物光学标记等领域具有广阔的应用前景^[5].

目前关于AIS量子点的制备方法以及性能调控等方面取得了一定的研究进展.2012年,Chung等^[6]采用有机相一步法,通过调节反应温度以及硫源用量控制成核速率合成了粒径可调的AIS量子点,其发射波长覆盖610~718 nm范围,但其量子产率(Quantum Yields, QYs)仅为3~15%.Torimoto等^[7]通过热解(AgIn)_xZn_{2(1-x)}(S₂CN(C₂H₅)₂)₄前体成功制备了四方相的Zn-Ag-In-S(ZAIS)量子点,通过Zn²⁺的掺杂抑制非辐射复合缺陷的形成,将量子产率提高至24%,但量子点的纯度较低.此外,Ogawa等^[8]采用有机热注入法制备了AIS量子点,同时以十二烷基硫醇为配体,有效地钝化了量子点的表面缺陷,其量子产率高达40%.然而,上述方法均需要消耗大量的有机溶剂,不仅增加了制备成本,还会对环境造成危害;此外,在合成过程中通常还需要严苛的实验条件(高温、惰性气体保护等),加大了实验操作的难度.为了拓宽量子点在水相环境中的应用,Tang等^[9]通过配体交换工艺成功地实现了AIS量子点由疏水性向亲水性的转变,然而由此产生了大量的表面缺陷,造成其量子产率从41%下降至17%.因此,直接在水相环境中合成AIS量子点是解决上述问题的有效途径.Yang等^[10]以巯基丙酸(Mercaptopropionic acid, MPA)为配体,通过水相回流法制备了ZAIS量子点,然而由于合成温度较低(95℃),量子点的结晶度较差,形成了大量的非辐射复合缺陷,导致其量子产率较低(<10%).随后,Raevskaya等^[11]以巯基乙酸(Thioglycolic acid, TGA)为配体,通过水相一步法合成了AIS量子点,并通过改变Ag⁺的用量改善了量子点荧光性能的可调性,但量子产率仅为12%.2015年,Song等^[12]采用半胱氨酸(Cysteine, LCS)为配体和稳定剂合成了ZAIS量子点,通过Zn²⁺的掺杂进一步稳定其晶体结构,有效地降低了非辐射复合通道的数量,其量子产率达到15%.Ma等^[13]以谷胱甘肽(Glutathione, GSH)为配体合成了水溶性ZAIS量子点,还原性的GSH可为量子点的生长提供保护作用,通过调控阳离子间的比例对ZAIS量子点的能带结构进行了优化,其量子产率最高可达27.6%.因此,选择合适的配体是合成高质量水溶性AIS量子点的关键.根据软硬酸碱(Hard And Soft acids and Bases, HASB)理论,Ag⁺是软酸,而In³⁺是硬酸,仅采用单一配体可能无法同时有效地平衡两种阳离子的化学反应活性,反应体系易产生相分离现象^[14].本文以谷胱甘肽和柠檬酸钠(Sodium citrate, SC)为软碱和硬碱,分别平衡Ag⁺和In³⁺的化学反应活性,通过水热法合成了结晶度高且分散性较好的四方相AIS量子点,通过调

节阳离子浓度、配体添加量和 pH 值, 获得了发光峰位在 614.7~675.6 nm 范围可调、最高量子产率可达 10.1% 的水溶性 AgInS₂ 量子点, 同时量子点溶液还具有优异稳定性, 有望拓展其在生物领域的应用。

1 实验方法

1.1 AgInS₂量子点的制备

将 AgNO₃ 和 In(NO₃)₃ · 4.5H₂O 各 0.021 mmol 溶于 60 mL 去离子水中, 搅拌均匀得到 0.7 mmol/L 的澄清溶液, 随后以 GSH/Ag=20 和 SC/In=7 的摩尔比例分别加入 GSH 和 SC, 持续搅拌以保证混合均匀; 然后用 1.0 mol/L 的 NaOH 溶液分别将上述混合溶液的 pH 值调节为 7、8、9、10、11, 得到澄清透明的溶液, 再加入 0.042 mmol Na₂S · 9H₂O, 搅拌均匀后转移至水热釜中并置于烘箱内在 110℃ 下反应 7 h 得到 AIS 量子点溶液; 最后在量子点溶液中加入异丙醇溶液经离心、洗涤和干燥工艺处理后得到 AIS 量子点粉末。

1.2 AgInS₂量子点的表征及测试

采用 D8Advance 型 X 射线衍射仪 (X-Ray Diffraction, XRD) 对样品进行物相分析; 利用 JEM-2010 型透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscopy, TEM) 观察样品的显微结构, 并结合能量色散 X 射线荧光光谱 (Energy Dispersive X-ray spectroscopy, EDX) 对样品的元素组成进行分析; 通过美国 PerkinElmer 公司生产的 Lambda850 型紫外可见分光光度计对样品的吸收谱进行测量; 采用日本 Hitachi 公司的 F-7000 型荧光光谱仪测量样品的光致发光 (Photoluminescence, PL) 光谱; 使用 Nicolet 5700 型傅里叶变换红外光谱仪 (Fourier Transform Infrared spectrometry, FT-IR) 对样品进行红外分析, 测量波数范围为 4 000~400 cm⁻¹; 通过英国 Malvern 公司的 ZEN 3690 Zetasizer 电位仪对样品的 Zeta 电位进行表征。采用参比法测定量子点的荧光量子产率, 以罗丹明 6G 的乙醇溶液作为标准参比溶液 (QY_s=95%), 量子产率的计算公式为

$$QY_s = QY_R \times \frac{I_s}{I_R} \times \frac{A_R}{A_s} \times \frac{n_s^2}{n_R^2}$$

式中, 下标 S 和 R 分别代表待测量子点溶液和罗丹明 6G, I 、 A 、 n 分别代表发光峰的积分面积、溶液的吸光度以及溶剂的折射率。为了避免自吸收现象, 分别将罗丹明 6G 的乙醇溶液和量子点溶液进行稀释, 保证其吸光度低于 0.1。

2 实验结果与讨论

2.1 阳离子浓度对 AgInS₂量子点的影响

图 1 是阳离子浓度分别为 0.4 mmol/L、0.7 mmol/L、1.0 mmol/L、1.3 mmol/L 和 1.6 mmol/L 时, 在 110℃ 下反应 7 h 合成 AIS 量子点的 XRD 图谱。从图中可知, 在不同的阳离子浓度下, 样品的衍射峰均出现明显的宽化现象, 表明量子点的颗粒尺寸较小^[7], 同时样品在 $2\theta = 26.8^\circ$, 44.6° 和 52.4° 出现了三个明显的衍射峰, 分别对应于四方相 AIS (JCPDS NO. 25-1330) 的 (112), (204) 和 (312) 晶面。随着阳离子浓度的增加, AIS 量子点的衍射峰愈发尖锐, 根据德拜-谢乐 (Debye-Scherrer) 公式^[15]可知, 量子点的粒径在逐渐增大, 说明阳离子浓度的提高有利于晶体的发育和生长^[16]。此外, 未发现其他物相的衍射峰, 证明当阳离子浓度为 0.4~1.6 mmol/L 时, 通过水热法均可合成出纯相的 AIS 量子点。

为探究 AIS 量子点的粒径随阳离子浓度的变化规律。图 2 是阳离子浓度分别为 0.7 mmol/L、1.0 mmol/L 和 1.3 mmol/L 时, 在 110℃ 下反应 7 h 合成 AIS 量子点的 TEM 照片。从图中可知, 样品呈近球形, 并且具有较好的分散性。随着阳离子浓度从 0.7 mmol/L 增加至 1.0 mmol/L, 量子点的粒径相应地由 3.27 nm 增长至 4.05 nm, 这是因为较高的阳离子浓度有利于量子点的成核, 造成析出晶粒数量显著增加, 晶粒间相互碰撞的

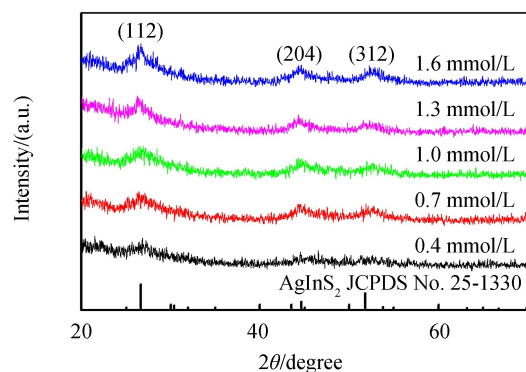


图 1 不同阳离子浓度下合成 AIS 量子点的 XRD
Fig.1 XRD patterns of AIS QDs synthesized at different cation concentrations

机率逐渐增大,从而促进了量子点的生长^[17];当阳离子浓度增大至 1.3 mmol/L,由于体系中存在的晶粒数目过多,造成晶粒间出现明显的团聚现象.此外,由图 2(a)的 HRTEM 照片可知,样品中可观察到清晰的晶格条纹,说明所制备的量子点具有较好的结晶度,其晶面间距为 0.334 nm,与四方相 AIS 的(112)晶面间距一致^[18].表 1 为通过 EDX 测定不同阳离子浓度下合成 AIS 量子点的元素组成,随着阳离子浓度从 0.4 mmol/L 增加至 1.6 mmol/L,量子点中 Ag、In 和 S 元素的含量基本保持稳定,并且所有样品 Ag : In : S 的比例接近于 1 : 1 : 2,说明该方法可对量子点的化学组成进行精确调控.此外,从表 1 还观察到 Ag/In 由 0.974 减小至 0.913,这是由于在 AIS 量子点中,Ag-S 键弱于 In-S 键,在高温高压环境下,随着阳离子浓度的提高,易发生少量 In^{3+} 取代 Ag^+ 反应,造成样品中 Ag^+ 含量略微下降.

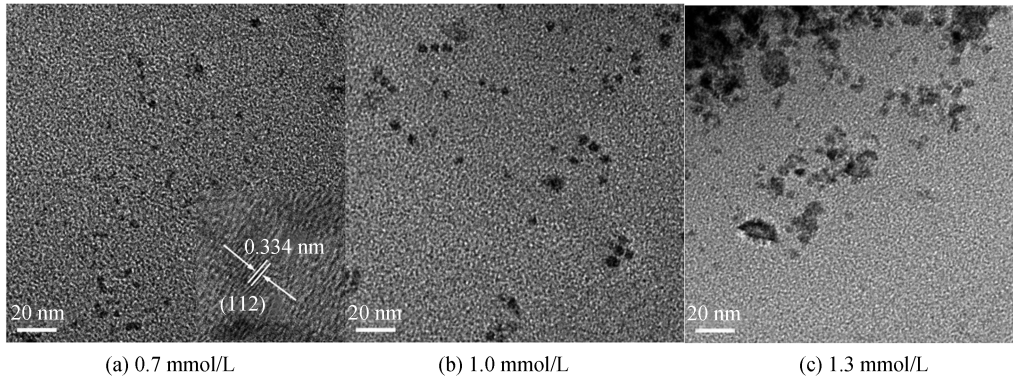


图 2 不同阳离子浓度下合成 AIS 量子点的 TEM 照片

Fig.2 TEM images of AIS QDs synthesized at different cation concentration

表 1 不同阳离子浓度下合成 AIS 量子点的各元素含量比

Table 1 Content ratio of elements in AIS QDs synthesized at different cation concentration

Cation concentration/(mmol · L ⁻¹)	Ag/(at.%)	In/(at.%)	S/(at.%)	Ag/In ratio
0.4	24.748	25.396	49.856	0.974
0.7	24.577	25.694	49.729	0.957
1.0	24.614	25.915	49.471	0.950
1.3	24.345	25.974	49.681	0.937
1.6	24.566	26.904	48.530	0.913

为研究阳离子浓度对 AIS 量子点荧光性能的影响,测定了阳离子浓度为 0.4~1.6 mmol/L 时,在 110°C 下反应 7 h 合成 AIS 量子点的 PL 谱,结果如图 3 所示.由图可知,随着阳离子浓度的增加,量子点的荧光强度呈现先逐渐上升后下降的趋势,当阳离子浓度为 0.7 mmol/L 时,量子点的发光强度最高.这主要是因为:当阳离子浓度较低时,晶体表面重建不完全,产生了大量的表面缺陷,引发非辐射复合效应,因此荧光强度较低^[19];随着阳离子浓度的升高,量子点的表面重建愈发完全,从表 1 的 EDX 结果可知,随着阳离子浓度的提高,样品中发生少量 In^{3+} 取代 Ag^+ 反应,形成的 In_{Ag} 缺陷作为量子点中激子的辐射复合通道,有利于量子点

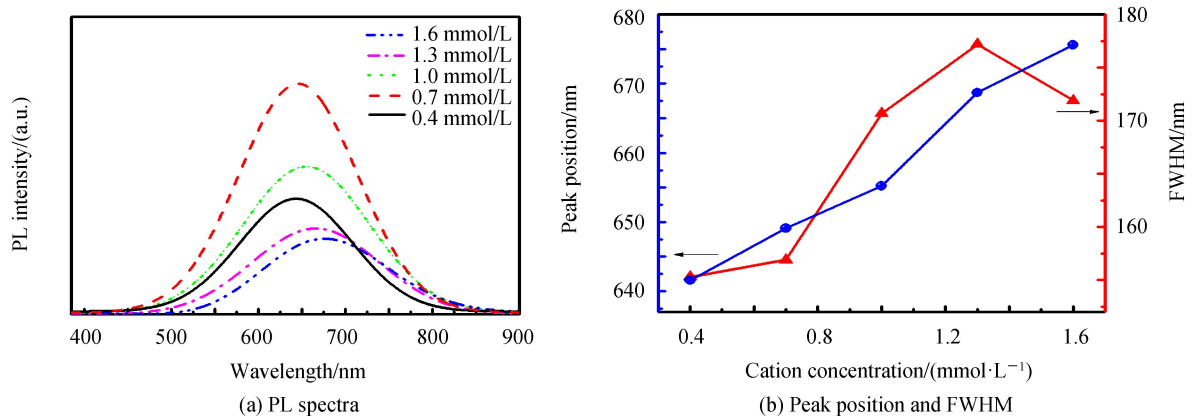


图 3 不同阳离子浓度下合成 AIS 量子点的荧光性能

Fig.3 Fluorescence properties of AIS QDs synthesized at different cation concentration

荧光强度的提高^[20].而在过高的阳离子浓度条件下,由于晶体生长过快,配体与 AIS 量子点间的结合较弱,造成配体对量子点的表面缺陷钝化不完全,导致荧光强度逐渐下降^[21].此外,从图 3(b)中可知,随着阳离子浓度从 0.4 mmol/L 增加至 1.6 mmol/L, AIS 量子点发射峰的中心位置从 614.7 nm 红移至 675.6 nm,说明量子点的颗粒尺寸逐渐增大^[22];同时, AIS 量子点发光峰的半高宽(Full Width at Half Maximum, FWHM)呈现逐渐增大的趋势,这是因为在较高阳离子浓度条件下,由于晶体生长速率的加快,缩短了奥氏熟化的时间,导致量子点的尺寸分布不均匀^[23].因此,当阳离子浓度为 0.7 mmol/L,可获得粒径较小且具有优异荧光性能的 AIS 量子点.

由于量子点的尺寸较小,其表面原子由于配位不足而产生“表面悬键”,这类缺陷可能会俘获量子点的激子(电子和空穴),形成非辐射复合效应,造成荧光性能的降低^[24].因此,对量子点的表面进行修饰处理,钝化量子点的表面缺陷对提高量子点的发光性能至关重要.不同 GSH 添加量制备 AIS 量子点的 PL 谱如图 4 所示.从图中可知,当 GSH/Ag=5 时,量子点的发光强度较低,这可能是由于配体添加量不足,无法对量子点的表面缺陷进行有效的钝化;随着 GSH 添加量的增大,量子点的发光强度显著提高,同时其发光峰位逐渐红移,当 GSH/Ag=20 时,量子点的发光强度达到最大值;继续增加 GSH 的用量,发光强度出现下降,这是因为过高的 GSH 用量引起量子点表面的配体数量急剧增加,导致量子点表面产生畸变,形成新的非辐射复合中心^[25].

在 AIS 量子点中,Ag⁺是软酸,而 In³⁺是硬酸,若仅加入 GSH(软碱)作为配体,那么 In³⁺的化学反应活性无法得到有效的平衡,因此在反应过程中引入 SC(硬碱)以平衡 In³⁺的化学反应活性.图 5 为不同 SC 添加量下制备 AIS 量子点的 PL 谱.从图中可知,随着 SC/In 的增加, AIS 量子点的发光强度逐渐提高,当 SC/In=7 时,发光强度达到最大值.继续增加 SC 用量,过量的配体将引起量子点表面发生畸变,形成大量的非辐射复合缺陷,导致量子点的发光强度出现下降^[26],此外,过高的配体浓度易引起配体分子间的相互缠绕,导致量子点间的团聚,因此其发光峰位逐渐红移^[27].

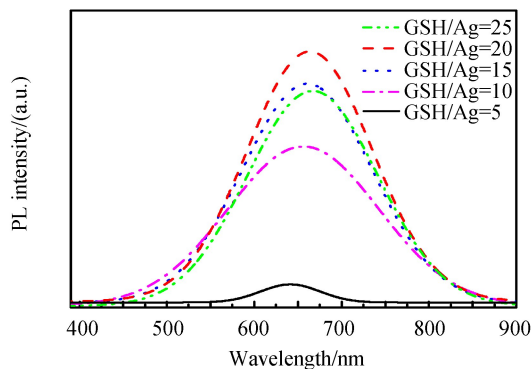


图 4 不同 GSH/Ag 合成 AIS 量子点的 PL 谱
Fig.4 PL spectra of AIS QDs synthesized with different GSH/Ag ratios

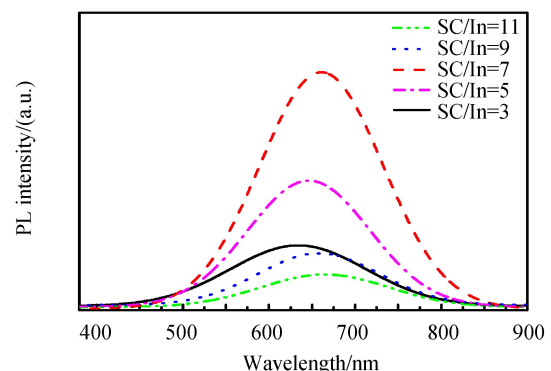


图 5 不同 SC/In 合成 AIS 量子点的 PL 谱
Fig.5 PL spectra of AIS QDs synthesized with different SC/In ratios

2.2 pH 值对 AgInS₂ 量子点的影响

溶液的 pH 值对量子点的生长、表面性质和稳定性具有重要的影响.图 6 为阳离子浓度为 0.7 mmol/L, pH 值分别为 7、8、9、10 和 11 时,在 110℃ 下反应 7 h 合成 AIS 量子点的 XRD 图谱.从图中可知,在该 pH 范围内均可以合成纯相的四方 AIS 量子点.随着 pH 值的增加,样品的衍射峰强度逐渐减弱,这可能是由于在强碱性条件下,配体中多种去质子化的官能团(-COO⁻、-S⁻和-NH⁻)与金属离子结合形成复合物,导致溶液中金属离子的浓度急剧下降,抑制了量子点的生长^[28-30].

图 7 为 pH 值为 7~11 时,阳离子浓度为 0.7 mmol/L、GSH/Ag=20 以及 SC/In=7,在 110℃ 下反应 7 h 合成 AIS 量子点的荧光性能测试结果.从图 7(a)可知, AIS 量子点的吸收谱具有无明显吸收峰、低能区存在拖尾现象等特征,这与三元量子点的元素组成分布不均及多种发光机制共存有关^[31].此外,随着 pH 值的增加,量子点的荧光强度逐渐增大,这是由于配体中的官能团逐渐发生去质子化过程,并与量子点表面原子结合,有效地钝化量子点的表面缺陷^[26],当溶液 pH 值=9 时,量子点的荧光强度达到最大值(图 7(b));若

继续增大溶液的 pH 值,发光强度逐渐下降,这是由于在较高的 pH 值条件下,溶液中存在大量的 OH⁻,干扰了配体与量子点的键合,形成大量的表面缺陷,导致非辐射复合效应增强.图 7(c)为不同 pH 值条件下 AIS 量子点的量子产率,当溶液的 pH 值为 9 时,量子产率达到最大值 10.1%,说明在该条件下量子点具有较佳的生长速率,并且配体对量子点表面缺陷的钝化能力最强^[32].

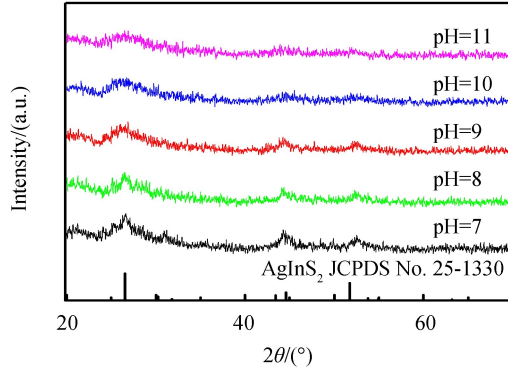


图 6 不同 pH 值下合成 AIS 量子点的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of AIS QDs synthesized at different pH values

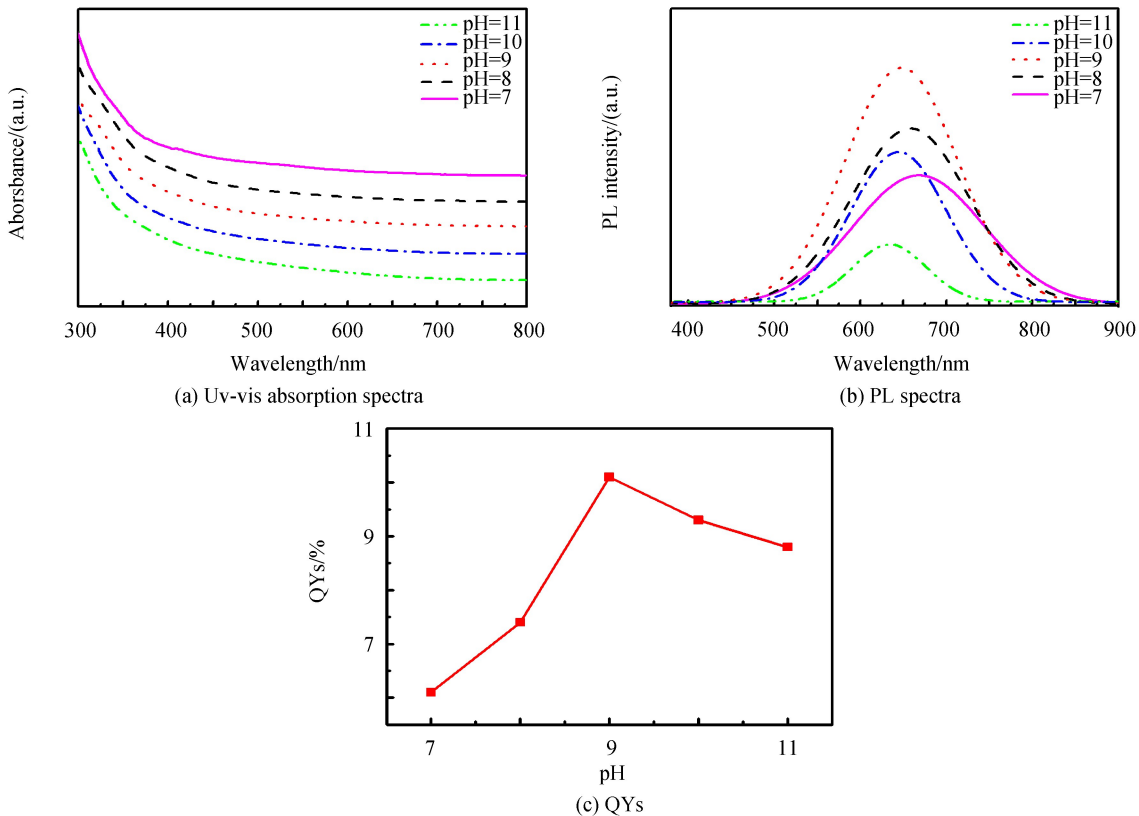


图 7 不同 pH 值下合成 AIS 量子点的荧光性能

Fig.7 Fluorescence properties of AIS QDs synthesized at different pH values

为了探究不同 pH 值下配体 SC 和 GSH 与 AIS 量子点的结合状况,图 8 给出了 pH 值分别为 7、9 和 11 时,阳离子浓度为 0.7 mmol/L,在 110℃下反应 7 h 合成 AIS 量子点以及 SC、GSH 的红外图谱.由曲线 a 可知,1 395 cm^{-1} 和 1 420 cm^{-1} 为 SC 中-COO⁻的对称伸缩振动峰,1 591 cm^{-1} 为-COO⁻的反对称伸缩振动峰,而 3 272 cm^{-1} 和 3 452 cm^{-1} 对应于 H₂O 中 O-H 的伸缩振动峰^[33].从曲线 b 可知,1 395 cm^{-1} 、1 713 cm^{-1} 和 1 599 cm^{-1} 分别为 GSH 中-COO⁻的对称伸缩振动峰和反对称伸缩振动峰,2 525 cm^{-1} 和 3 127 cm^{-1} 分别对应于-SH 和 C-O 的伸缩振动峰,而 3 023 cm^{-1} 、3 250 cm^{-1} 、3 346 cm^{-1} 和 1 536 cm^{-1} 分别为-NHR 的伸

参考文献

- [1] YANG Gao-ling, ZHONG Hai-zheng. Organometal halide perovskite quantum dots: synthesis, optical properties, and display applications[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2016, **27**(8): 1124-1130.
- [2] XU Hao-min, WANG Huan-chun, SHEN Yang, *et al.* Low-dimensional nanostructured photocatalysts[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2015, **4**(3): 159-182.
- [3] DING Ke, JING Li-hong, LIU Chun-yan, *et al.* Magnetically engineered Cd-free quantum dots as dual-modality probes for fluorescence/magnetic resonance imaging of tumors[J]. *Biomaterials*, 2014, **35**(5): 1608-1617.
- [4] BAE W K, PADILHA L A, PARK Y S, *et al.* Controlled alloying of the core-shell interface in CdSe/CdS quantum dots for suppression of Auger recombination[J]. *ACS Nano*, 2013, **7**(4): 3411-3419.
- [5] MAO Bao-dong, CHUANG Chi-huan, WANG Jun-wei, *et al.* Synthesis and photophysical properties of ternary I-III-VI AgInS₂ nanocrystals: intrinsic versus surface states[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**(118): 8945-8954.
- [6] CHUNG W, JUNG H, LEE C H, *et al.* Extremely high color rendering white light from surface passivated carbon dots and Zn-doped AgInS₂ nanocrystals[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, **2**(21): 4227-4232.
- [7] TORIMOTO T, ADACHI T, OKAZAKI K I, *et al.* Facile synthesis of ZnS-AgInS₂ solid solution nanoparticles for a color-adjustable luminophore[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, **129**(41): 12388-12389.
- [8] OGAWA T, KUZUYA T, HAMANAKA Y, *et al.* Synthesis of Ag-In binary sulfide nanoparticles—structural tuning and their photoluminescence properties[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**(11): 2226-2231.
- [9] TANG Xiao-sheng, HO W B A, XUE Jun-min. Synthesis of Zn-doped AgInS₂ nanocrystals and their fluorescence properties[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**(17): 9769-9773.
- [10] YANG Wen-tao, GUO Wei-sheng, ZHANG Ting-bin, *et al.* Synthesis of aqueous AgInS₂/ZnS@PEI as a self-indicating nonviral vector for plasmid DNA self-tracking delivery[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2015, **3**(43): 8518-8527.
- [11] RAEVSKAYA A E, IVANCHENKO M V, STROYUK O L, *et al.* Luminescent Ag-doped In₂S₃ nanoparticles stabilized by mercaptoacetate in water and glycerol[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2015, **17**(3): 135.
- [12] SONG Jiang-lu-qi, JIANG Tong-tong, GUO Tian-yi, *et al.* Facile synthesis of water-soluble Zn-doped AgIn₅S₈/ZnS core/shell fluorescent nanocrystals and their biological application[J]. *Inorganic Chemistry*, 2015, **54**(4): 1627-1633.
- [13] SONG Jiang-lu-qi, MA Chao, ZHANG Wen-ting, *et al.* Tumor cell-targeted Zn₃In₂S₆ and Ag-Zn-In-S quantum dots for color adjustable luminophores[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2016, **4**(48): 7909-7918.
- [14] JING Li-jing, KERSHAW S V, LI Yi-lin, *et al.* Aqueous based semiconductor nanocrystals[J]. *Chemical Reviews*, 2016, **116**(18): 10623-10730.
- [15] CHEN Jun-jun, WANG Jing, HUI Xiang. Preparation and characterization of sodium zirconium phosphate powder with peculiar morphology[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(8): 839-844.
陈军军, 王晶, 惠香. 特殊形貌磷酸锆钠粉体的制备与表征[J]. *无机材料学报*, 2014, **29**(8): 839-844.
- [16] DENG Da-wei, QU Ling-zhi, CHENG Zhi-qiang, *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.
- [17] HE Chun-yan, JIANG Hao-xi, ZHANG Min-hua. Preparation of alumina nanoparticles by supercritical antisolvent process[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2007, **28**(10): 890-894.
何春燕, 姜浩锡, 张敏华. 超临界抗溶剂法制备纳米氧化铝颗粒[J]. *催化学报*, 2007, **28**(10): 890-894.
- [18] XIANG Wei-dong, XIE Cui-ping, WANG Jing, *et al.* Studies on highly luminescent AgInS₂ and Ag-Zn-In-S quantum dots[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **588**: 114-121.
- [19] LI Meng-ying, GE Ying-xin, CHEN Qi-fan, *et al.* Hydrothermal synthesis of highly luminescent CdTe quantum dots by adjusting precursors' concentration and their conjunction with BSA as biological fluorescent probes[J]. *Talanta*, 2007, **72**(1): 89-94.
- [20] KRUSTOK J, RAUDOJA J, KRUNKS M, *et al.* Nature of the native deep localized defect recombination centers in the chalcopyrite and orthorhombic AgInS₂[J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, **88**(1): 205-209.
- [21] JIN Min, HUANG Yu-hua, LUO Ji-xiang. Effect of quantum dots CdSe/ZnSe' concentration on its fluorescence[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, **35**(2): 420-423.
晋敏, 黄玉华, 罗吉祥. 量子点 CdSe/ZnS 的浓度对其荧光的影响研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, **35**(2): 420-423.
- [22] MAO Wei-yong, GUO Jia, YANG Wu-li, *et al.* Synthesis of high-quality near-infrared-emitting CdTeS alloyed quantum dots via the hydrothermal method[J]. *Nanotechnology*, 2007, **18**(48): 485611.
- [23] JIANG Qing-song, ZHU Yue-hua, WANG Hai-bo, *et al.* Synthesis and characterization of water soluble CdTe quantum dots[J]. *Journal of Functional Materials*, 2014, **45**(16): 16074-16078.
姜青松, 朱月华, 王海波, 等. 水相合成 CdTe 量子点及其性能表征[J]. *功能材料*, 2014, **45**(16): 16074-16078.
- [24] VEMPATI S, ERTAS Y, UYAR T. Sensitive surface states and their passivation mechanism in CdS quantum dots[J].

- Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**(41): 21609-21618.
- [25] LUO Zhi-shan, ZHANG Hua, HUANG Jing, *et al.* One-step synthesis of water-soluble AgInS₂ and ZnS-AgInS₂ composite nanocrystals and their photocatalytic activities[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, **377**(1): 27-33.
- [26] LIU Ying-fan, YU Jun-sheng. Selective synthesis of CdTe and high luminescence CdTe/CdS quantum dots: the effect of ligands[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, **333**(2): 690-698.
- [27] YASUSHI H, TETSUYA O, MASAKAZU T, *et al.* Photoluminescence properties and Its origin of AgInS₂ quantum dots with chalcopyrite structure[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2011, **115**(5): 1786-1792.
- [28] MAO Bing-xue, JIANG Hong-ji. Effects of different environmental parameters on the growth kinetics of aqueous CdTe quantum dots[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, **28**(9): 1817-1826.
毛炳雪, 姜鸿基. 不同环境因子作用下水溶性 CdTe QDs 的生长动力学研究[J]. *无机化学学报*, 2012, **28**(9): 1817-1826.
- [29] CHEN Ru-fen, ZHANG Yun, ZHAO Jian-rong, *et al.* Synthesis of variable-sized Fe₃O₄ nanocrystals and their magnetic properties[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, **26**(7): 1207-1212.
陈汝芬, 张云, 赵建荣, 等. 可控粒径纳米 Fe₃O₄ 的制备及其磁性研究[J]. *无机化学学报*, 2010, **26**(7): 1207-1212.
- [30] CHENG Jing-wei, LI Dong-mei, CHENG Tao, *et al.* Aqueous synthesis of high-fluorescence CdZnTe alloyed quantum dots[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **589**: 539-544.
- [31] ZHANG Bu-tian, WANG Yu-cheng, YANG Cheng-bin, *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): 25133-25141.
- [32] YU Yong-li, XU Lin-ru, CHEN Jing, *et al.* Hydrothermal synthesis of GSH-TGA co-capped CdTe quantum dots and their application in label colorectal cancer cells[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2012, **95**: 247-253.
- [33] FENG Jian, YANG Xiu-rong. Tunable fluorescence emission of ternary nonstoichiometric Ag-In-S alloyed nanocrystals [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2012, **14**(8): 1044.
- [34] WANG Qi-sui, FANG Ting-ting, LIU Peng, *et al.* Direct synthesis of high-quality water-soluble CdTe:Zn²⁺ quantum dots[J]. *Inorganic Chemistry*, 2012, **51**(17): 9208-9213.
- [35] JIANG Tong-tong, SONG Jiang-luqi, WANG Hui-jie, *et al.* Aqueous synthesis of color tunable Cu doped Zn-In-S/ZnS nanoparticles in the whole visible region for cellular imaging[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2015, **3**(11): 2402-2410.
- [36] CHIREA M, PEREIRA C M, SILVA F. Hydrogen bonding: a bottom-up approach for the synthesis of films composed of gold nanoparticles[J]. *Journal of Nano Research*, 2008, **2**: 115-128.
- [37] HHUANG Peng-cheng, JIANG Qin, YU Ping, *et al.* Alkaline post-treatment of Cd(II)-glutathione coordination polymers: toward green synthesis of water-soluble and cytocompatible CdS quantum dots with tunable optical properties [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, **5**(11): 5239-5246.
- [38] HU Miao, YU Hai-lin, WEI Fang-di, *et al.* Citrate-capped Mn-modified CdSe/CdS quantum dots as luminescent probes for levodopa detection in aqueous solution [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, **91**: 130-135.
- [39] REGULACIO M D, WIN K Y, LO S L, *et al.* Aqueous synthesis of highly luminescent AgInS₂-ZnS quantum dots and their biological applications[J]. *Nanoscale*, 2013, **5**(6): 2322-2327.
- [40] PETICA A, GAVRILIU S, LUNGU M, *et al.* Colloidal silver solutions with antimicrobial properties[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2008, **152**(1-3): 22-27.

Foundation item: The National Nature Science Foundation of China (Nos.51402135, 51402136), the Projects of Jiangxi Provincial Department of Science and Technology (No.20171BAB216008) and the Fund for Distinguished Young Scholars of Jiangxi Province (No. 20171BCB23071)

引用格式: HU Xiao-bo, CHEN Ting, XU Yan-qiao, *et al.* Hydrothermal Synthesis and the Study of Fluorescence Properties of AgInS₂ Quantum Dots[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, **47**(7): 0716002

胡晓博, 陈婷, 徐彦乔, 等. AgInS₂量子点的水热合成及其荧光性能的研究[J]. *光子学报*, 2018, **47**(7): 0716002