

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

陈婷^{1,2}, 徐彦乔¹, 江伟辉^{1,2}, 谢志翔¹, 王连军^{2,3}, 江莞^{2,3}

(1. 景德镇陶瓷大学 材料科学与工程学院, 景德镇 333001; 2. 国家日用及建筑陶瓷工程中心, 景德镇 333001; 3. 东华大学 材料科学与工程学院, 功能材料研究所, 上海 201620)

摘要: Cu-In-Zn-S(CIZS)量子点具有毒性低、发射谱覆盖范围广、Stokes 位移大等特点, 在照明领域具有广阔的应用前景。通过离子液体辅助微波法水相合成 CIZS 量子点, 系统研究了反应时间、配体添加量和前驱体溶液 pH 对样品的物相组成、显微形貌以及荧光性能的影响。结果表明, 与未添加离子液体制备的样品相比, 离子液体的引入提高了反应速率, 可有效地将反应时间由 180 min 缩短至 30 min; 随着反应时间的延长, 量子点的粒径增大, 其发射峰位由 609.2 nm 红移至 634.6 nm。随着 $n_{\text{GSH(谷胱甘肽)}}/n_{\text{CuInZn}}$ 的增大, 量子点的粒径逐渐增大, 导致其发射峰位由 622.6 nm 红移至 631.6 nm, 同时量子点的发光强度逐渐增强; 当该比值为 15 时, 量子点的荧光强度最高。此外, 随着 pH 的增大, 去质子化的-SH 和-NH₂ 与量子点的作用逐渐增强, 有效地钝化了量子点的表面态, 使其荧光强度逐渐上升, 当 pH 为 8.5 时, 样品的荧光性能最佳, 同时量子点的平均水合粒径由 99 nm 增大至 241 nm; 量子点溶液的 Zeta 电位为-27.7~-41.1 mV, 说明量子点溶液具有优异稳定性。通过 ZnS 表面修饰可有效提高量子点的荧光强度。将 CIZS/ZnS 量子点与蓝光芯片结合, 获得了显色指数为 85.6、发光效率为 34.8 lm/W 的白光 LED 器件, 为水相制备的多元量子点在白光 LED 中的应用提供了参考。

关键词: 离子液体; 微波; 水相合成; Cu-In-Zn-S; 量子点

中图分类号: O611 文献标识码: A

Ionic Liquid Assisted Microwave Synthesis of Cu-In-Zn-S/ZnS Quantum Dots and Their Application in White LED

CHEN Ting^{1,2}, XU Yanqiao¹, JIANG Weihui^{1,2}, XIE Zhixiang¹,
WANG Lianjun^{2,3}, JIANG Wan^{2,3}

(1. School of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, China; 2. National Engineering Research Center for Domestic & Building Ceramics, Jingdezhen 333001, China; 3. Institute of Functional Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Cu-In-Zn-S (CIZS) quantum dots (QDs) are considered as promising fluorescent materials owing to their low toxicity, wide emission range and large Stokes shifts, which have a wide prospect in lighting field. CIZS QDs were prepared *via* ionic liquid assisted microwave method in aqueous solution. The effects of reaction time, addition amount of ligand and pH of precursor solution on phase composition, microscopic morphology and photoluminescence (PL) prop-

收稿日期: 2019-05-30; 收到修改稿日期: 2019-06-28

基金项目: 国家自然科学基金(51432004, 51774096); 江西省杰出青年人才资助计划(20171BCB23071); 江西省自然科学基金(20181BAB216009, 20171BAB216008); 江西省教育厅基金项目(GJJ190705, GJJ190736); 景德镇市科技局基金(20192GYZD008-15, 20192GYZD008-18)

National Natural Science Foundation of China (51432004, 51774096); Fund for Distinguished Young Scholars of Jiangxi Province (20171BCB23071); Natural Science Foundation of Jiangxi Province (20181BAB216009, 20171BAB216008); Science Foundation of Jiangxi Provincial Department of Education (GJJ190705, GJJ190736); Projects of Jingdezhen Science and Technology Bureau (20192GYZD008-15, 20192GYZD008-18)

作者简介: 陈婷(1984-), 女, 博士, 副教授. E-mail: chenting@jci.edu.cn

CHEN Ting (1984-), female, PhD, associate professor. E-mail: chenting@jci.edu.cn

erty were investigated. Results showed that the reaction rate could be accelerated with the assistance of ionic liquid, *i.e.* the reaction time reducing from 180 min to 30 min. The size of QDs gradually increased with the increase of reaction time, resulting in red shift of emission peak from 609.2 to 634.6 nm. Moreover, the particle size of CIZS QDs increased with the increase of $n_{\text{GSH}}/n_{\text{(CuInZn)}}$ ratios, resulting in the red shift of emission peak from 622.6 nm to 631.6 nm. Meanwhile, the PL intensity of QDs increased and reached the maximum at $n_{\text{GSH}}/n_{\text{(CuInZn)}}=15$. Furthermore, the surface defect state was effectively passivated with the increase of pH of precursor solution due to enhanced bonding force between deprotonized groups ($-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$) and QDs, resulting in enhancement of PL intensity. And the optimal pH was 8.5. The average hydrodynamic size of CIZS QDs increased from 99 nm to 241 nm with the increase of pH, and the relative Zeta potential ranged from -27.7 mV to -41.1 mV, indicating the excellent stability of CIZS QDs solution. Emission intensity of QDs could be enhanced significantly after coating with ZnS shells. White LED device was fabricated by combining CIZS QDs and a blue chip, the color rendering index and luminous efficiency of device were 85.6 and 34.8 lm/W, respectively, which provided a reference for the application of water soluble multiple QDs in white LEDs.

Key words: ionic liquid; microwave; aqueous phase synthesis; Cu-In-Zn-S; quantum dots

随着时代的发展和科技的进步,全球资源短缺、气候变暖和环境污染等问题日益凸显,大力发展新兴绿色产业、引领能源行业转型成为各国政府当下的关键举措。白光 LED 具有高效节能、绿色环保、可靠性高和响应速度快等优点,被视为第四代照明光源,在室内照明、背光显示、航空航海等领域有着广阔的应用前景^[1-3],引起了许多国家的高度重视,美国、欧洲、日本和中国相继推进半导体照明计划^[4]。目前商用白光 LED 主要是将蓝光芯片与 YAG:Ce 黄色荧光粉结合,但由于 YAG:Ce 黄色荧光粉缺少红光区域的发射,器件的显色指数(CRI)仅为 70 左右,无法达到室内照明的要求(CRI>80)^[5-6]。为了提升照明质量,往往通过混合多色荧光粉来提高器件的 CRI,然而这种方法存在制备成本较高、荧光粉混合均匀度较低等问题,同时荧光粉间的自吸收和散射效应会导致器件的光效较低^[7-8]。此外,针对大面积照明中低成本、高效率、高显指的需求,稀土荧光粉正面临着资源紧缺、光谱可调范围窄等严峻挑战。

CIZS 量子点具有发射谱覆盖范围广、可调范围宽等特点,可以有效补偿商用白光 LED 中红光发射的缺失。此外, CIZS 量子点具有较大的 Stokes 位移,可有效解决因材料本身的自吸收效应而造成器件光效较低的问题,是用于照明领域的理想材料^[9-13]。Chen 等^[14]分别将发射波长为 535 和 615 nm 的绿、红光 CIZS/ZnS 量子点应用于白光 LED 器件中,其发光效率(LE)约为 70 lm/W, CRI 为 95,达到了室内照明的基本要求。

目前,大部分报道的 CIZS 量子点均是通过合成有机相来获得,样品具有分散性好、量子产率高

(60%~90%),发射峰调谐范围宽(500~900 nm)等特点^[15-18]。但在合成过程中通常需要消耗大量有毒的有机溶剂,并且需要辅以苛刻的实验条件,极大限制了其大规模生产应用。水相合成具有反应条件易于控制、操作简单、绿色环保、制备成本低的特点,近年来受到了科研工作者的青睐^[19-20]。Jiang 等^[21]采用水热法在 150 °C 下保温 23 h 合成了 CIZS 量子点,其发光峰的位置为 465~700 nm,经 ZnS 包覆后,量子点的量子产率可达 25%~35%。Xu 等^[22]通过一步法在 95 °C 反应 7.5 h 获得了 CIZS 量子点,通过改变 Zn/Cu 比实现了发射峰在 588~668 nm 可调,未经进一步处理,量子产率为 5.95%。通过对比可知,水相合成 CIZS 量子点仍然存在量子产率偏低、发射峰调谐范围较窄、反应时间较长等突出问题。

针对上述问题,我们提出了一种水相快速合成 CIZS 量子点的方法,通过在微波反应过程中添加少量离子液体作为微波吸收剂,利用离子液体对微波的超强吸收作用,提高量子点的瞬间成核速率,缩短反应时间^[23]。本研究以谷胱甘肽(GSH)为配体,采用离子液体辅助微波法水相合成 CIZS 量子点,系统研究了反应时间、配体添加量和溶液 pH 对量子点的物相、形貌和荧光性能的影响。随后通过 ZnS 壳层包覆获得了 CIZS/ZnS 量子点,并将其与蓝光芯片结合制备出白光 LED 器件,为该类新型绿色量子点材料在照明领域的应用奠定了基础。

1 实验方法

1.1 量子点的制备

按照 Cu:In:Zn=1:7:1 的摩尔比依次称量

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于一定量的去离子水中;然后按照 $n_{\text{GSH}}/n_{(\text{CuInZn})}=5$ 、10、15、20和25加入一定质量的GSH,不断磁力搅拌均匀;随后加入0.226 g 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐($[\text{Bmim}]\text{BF}_4$),并用 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液将上述溶液的pH调节为7.5、8.0、9.0、9.5;向上述溶液中加入与金属离子等摩尔数的 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液($1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),再置于微波合成仪中在600 W、95 °C条件下反应1、5、10、20、30和40 min,得到CIZS量子点溶液。此外,未添加离子液体制备CIZS量子点的前驱体溶液制备条件为 $\text{Cu}:\text{In}:\text{Zn}=1:7:1$ 、 $n_{\text{GSH}}/n_{(\text{CuInZn})}=15$ 、 $\text{pH}=8.5$ 、 $n_{\text{S}}/n_{(\text{CuInZn})}=1$,其操作过程与添加离子液体制备的一致,然后将得到的前驱体溶液置于微波合成仪中在600 W、95 °C条件下反应10~180 min,获得未添加离子液体制备的样品。

待上述溶液冷却至室温,依次加入0.2766 g 谷胱甘肽、0.0659 g $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,随后用NaOH溶液将上述混合溶液的pH调节至8.0,并加入一定量的硫脲溶液,最后将所得混合溶液置于微波合成仪中95 °C继续反应90 min,得到CIZS/ZnS核壳结构量子点溶液。待上述溶液自然冷却后,加入约2倍体积的异丙醇进行离心洗涤处理,将沉淀放置在真空干燥箱中在60 °C干燥4 h得到量子点粉末。

1.2 白光LED器件的制备

将上述CIZS/ZnS量子点粉末和硅胶按照一定的质量比混合均匀,然后均匀地涂覆在主发光波长为455 nm的GaIn蓝光芯片上,在150 °C的烘箱中固化1 h,得到白光LED器件。

1.3 样品测试与表征

采用DX-2700B型X射线衍射仪(Cu-K α 辐射, $\lambda=0.154 \text{ nm}$)对量子点样品进行物相分析,XRD测试扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 70^\circ$,步长 0.02° ;采用JEM-2010型透射电子显微镜分析样品的显微结构;采用F-7000型荧光光谱仪测量样品的光致发光性能;通过ZEN 3690 Zetasizer型电位仪对样品的Zeta电位进行表征;通过虹谱HP8000型光电色综合测试仪对白光LED器件的光电性能进行测试。

2 结果与讨论

2.1 反应时间对CIZS量子点的影响

图1给出了添加离子液体时,反应时间分别为1、5、10、20、30、40 min制备的CIZS量子点的XRD图谱,其中 $n_{\text{GSH}}/n_{(\text{CuInZn})}=15$ 、 $\text{pH}=8.5$ 。从图中可知,当反应时间为1 min时,样品未观察到明显的衍射峰,说明其结晶度较低;当反应时间延长至5 min时,样

品在 $2\theta=27.9^\circ$ 、 46.2° 、 55.1° 均呈现出三个较宽的衍射峰,对应于立方闪锌矿结构ZnS的(111)、(220)、(311)晶面;随着反应时间的继续延长,样品的衍射峰愈发尖锐,说明量子点的结晶度逐渐提高^[24]。

图2为未添加离子液体 $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ 时,不同反应时间制备的CIZS量子点的荧光性能,其中 $n_{\text{GSH}}/n_{(\text{CuInZn})}=15$ 、 $\text{pH}=8.5$ 。从图中可以看出,随着反应时间的延长,量子点的荧光强度不断增强,在180 min内样品的荧光强度还未达到最高值。同时,

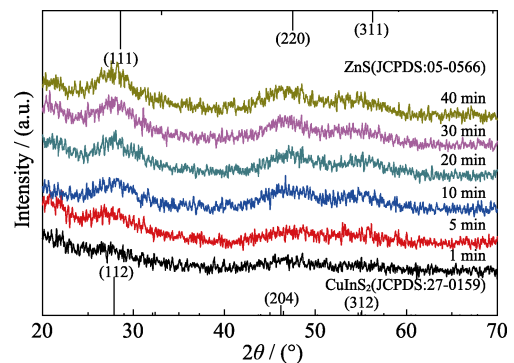


图1 添加离子液体,在不同反应时间制备的CIZS量子点的XRD图谱($n_{\text{GSH}}/n_{(\text{CuInZn})}=15$ 、 $\text{pH}=8.5$)

Fig. 1 XRD patterns of CIZS QDs prepared with different reaction time (with adding ionic liquid, $n_{\text{GSH}}/n_{(\text{CuInZn})}=15$, $\text{pH}=8.5$)

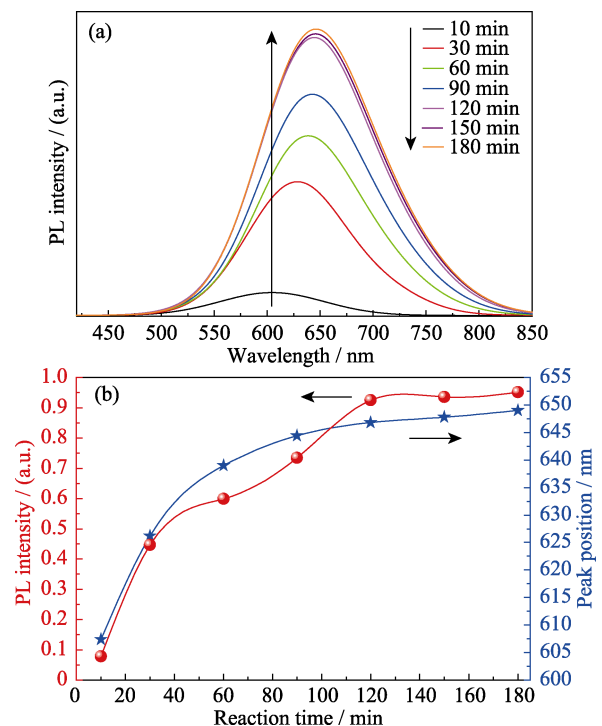


图2 未添加离子液体,在不同反应时间制备的CIZS量子点的(a)荧光光谱和(b)发射强度-峰位的变化关系($n_{\text{GSH}}/n_{(\text{CuInZn})}=15$ 、 $\text{pH}=8.5$)

Fig. 2 (a) PL spectra and (b) evolution of the emission intensity and peak position of CIZS QDs prepared with different reaction time (without ionic liquid, $n_{\text{GSH}}/n_{(\text{CuInZn})}=15$, $\text{pH}=8.5$)

量子点的发光峰位由 607.4 nm 红移至 649.0 nm, 这主要是因为量子点粒径的增大减弱了量子限域效应, 从而造成量子点带隙逐渐增大^[25]。

图 3 给出了添加离子液体时, 不同反应时间制备 CIZS 量子点的荧光性能, 其中 $n_{\text{GSH}}/n_{\text{(CuInZn)}}=15$, $\text{pH}=8.5$ 。由图可知, 当反应时间为 1 min 时, 样品在 609.2 nm 处出现了微弱的发射峰; 随着反应时间的延长, 量子点表面原子的重建愈发完全, 有效降低了表面缺陷的浓度, 因此其荧光强度逐渐升高^[26]; 当反应时间为 30 min 时, 荧光强度达到最高值。然而过长的反应时间造成量子点表面产生畸变, 导致荧光强度减弱^[27]。此外, 随着反应时间的延长, 量子点的粒径不断增大, 其发射峰的中心位置由 609.2 nm 红移至 634.6 nm。值得注意的是, 在添加离子液体后, CIZS 量子点的反应时间由 180 min 缩短至 30 min。这主要是因为离子液体[Bmim]BF₄的表面张力(0.043 N/m, 25 °C)小于水的表面张力(0.072 N/m, 25 °C), 离子液体的引入降低了反应前驱体的表面张力, 导致量子点成核势垒的降低, 提高了量子点的瞬间成核率, 缩短了成核与生长的时间^[28]。同时, 离子液体中的有机阳离子[Bmim]⁺具有较高的极性, 在微波反应过程中可提高前驱体溶液

对微波的吸收作用, 快速升高反应体系的温度, 加快了反应速率^[29]。这说明离子液体结合微波合成法水相制备 CIZS 量子点具有高效率、低能耗等显著优势。

图 4 给出了添加离子液体条件下, 反应时间为 10、20、30 min 时制备 CIZS 量子点的 TEM 照片, 其中 $n_{\text{GSH}}/n_{\text{(CuInZn)}}=15$ 、 $\text{pH}=8.5$ 。从图中可知, 样品呈类球形, 具有良好的分散性。随着反应时间的延长, 量子点的粒径由(2.0±0.8) nm 增加至(4.0±1.2) nm, 进一步证实了粒径的增大是荧光光谱红移的直接原因。

2.2 GSH 添加量对 CIZS 量子点的影响

由于量子点的表面存在大量“悬键”, 这些缺陷可充当电子-空穴对的非辐射复合中心^[30]。因此, 钝化表面态对量子点的荧光性能具有重要的影响。本研究选用含有多种功能基团的 GSH 作为配体。添加离子液体, 反应时间为 30 min, $\text{pH}=8.5$ 条件下, 添加不同量 GSH 制备的 CIZS 量子点的 XRD 图谱如图 5 所示。从图中可以看出, 在 $n_{\text{GSH}}/n_{\text{(CuInZn)}}=5\sim 25$ 范围内获得的 CIZS 量子点的衍射峰均位于四方相 CuInS₂(JCPDS 27-0159)与立方相 ZnS(JCPDS 05-0566)的标准衍射峰之间, 说明在该范围内均可制备出 CIZS 量子点^[31]。

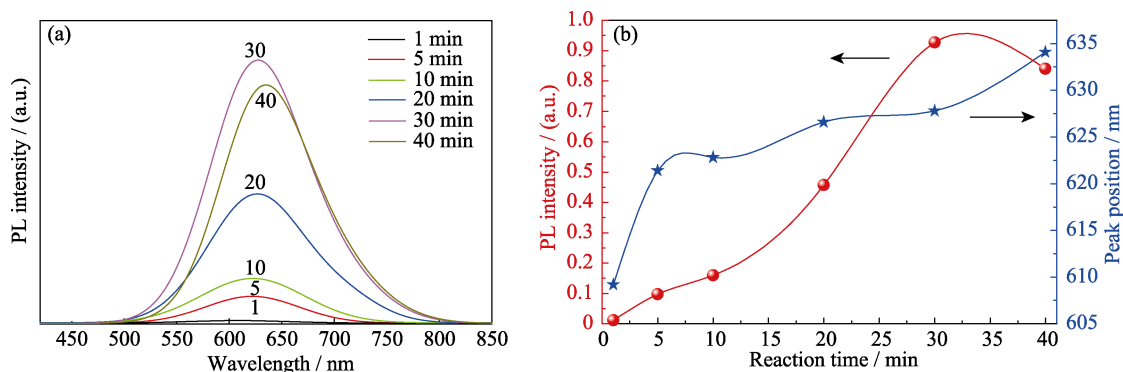


图 3 添加离子液体, 在不同反应时间制备 CIZS 量子点(a)荧光光谱和(b)发射强度-峰位的变化关系($n_{\text{GSH}}/n_{\text{(CuInZn)}}=15$, $\text{pH}=8.5$)

Fig. 3 (a) PL spectra and (b) evolution of the emission intensity and peak position of CIZS QDs prepared with different reaction time (with ionic liquid, $n_{\text{GSH}}/n_{\text{(CuInZn)}}=15$, $\text{pH}=8.5$)

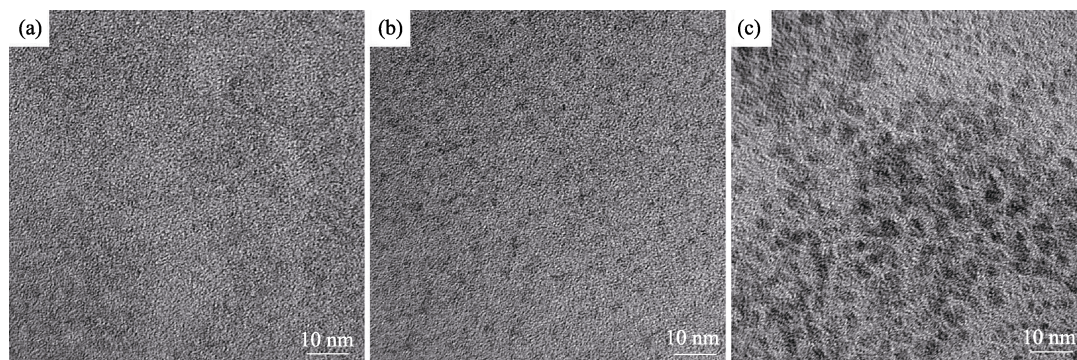


图 4 添加离子液体, 在不同反应时间制备 CIZS 量子点的 TEM 照片($n_{\text{GSH}}/n_{\text{(CuInZn)}}=15$, $\text{pH}=8.5$)

Fig. 4 TEM images of CIZS QDs prepared with ionic liquid for different reaction time ($n_{\text{GSH}}/n_{\text{(CuInZn)}}=15$, $\text{pH}=8.5$)
(a) 10 min; (b) 20 min; (c) 30 min

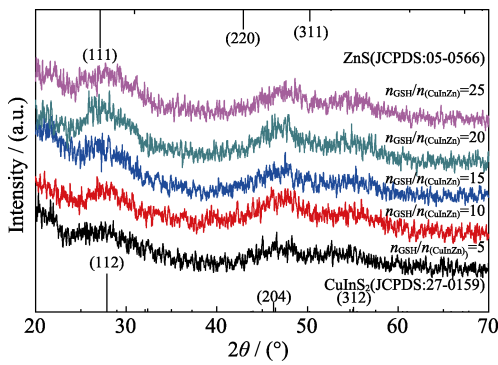


图 5 添加离子液体, 不同 $n_{\text{GSH}}/n_{\text{CuInZn}}$ 制备的 CIZS 量子点的 XRD 图谱(反应时间为 30 min, pH=8.5)

Fig. 5 XRD patterns of CIZS QDs prepared with different $n_{\text{GSH}}/n_{\text{CuInZn}}$ ratios (with ionic liquid for 30 min, pH=8.5)

图 6 给出了添加离子液体, 反应时间为 30 min, pH=8.5, $n_{\text{GSH}}/n_{\text{CuInZn}}=5\sim 25$ 范围内制备 CIZS 量子点的荧光性能。从图中可以看出, 随着 GSH 添加量的增加, CIZS 量子点的荧光强度逐渐增强; 当 $n_{\text{GSH}}/n_{\text{CuInZn}}=15$ 时, 荧光强度达到最高值。这主要是因为 GSH 可有效钝化量子点的表面缺陷态^[32], 同时, GSH 中具有还原性的-SH 为反应体系提供了

还原条件, 对量子点的生长起到了保护作用^[33]。但过量的配体将引起量子点表面产生畸变, 造成荧光强度的下降^[34]。此外, 随着 GSH 添加量的增加, 量子点发光峰位由 622.6 nm 红移至 631.6 nm。

图 7 为添加离子液体, 反应时间为 30 min, pH=8.5, $n_{\text{GSH}}/n_{\text{CuInZn}}=5、15、25$ 时制备 CIZS 量子点的 TEM 照片。从图中可知, 随着 $n_{\text{GSH}}/n_{\text{CuInZn}}$ 由 5 增加至 15, 量子点的粒径由 (3.0 ± 1.1) nm 增加至 (4.0 ± 0.8) nm, 量子点均具有较好的分散性; 当 $n_{\text{GSH}}/n_{\text{CuInZn}}$ 进一步增加至 25 时, 量子点的粒径长大至 (5.0 ± 0.6) nm, 颗粒间出现了明显的团聚现象, 减弱了量子限域效应, 造成量子点带隙的增大, 导致图 6 中 PL 谱逐渐红移^[25]。

2.3 pH 对 CIZS 量子点的影响

图 8 给出了添加离子液体, 反应时间为 30 min, $n_{\text{GSH}}/n_{\text{CuInZn}}=15$, pH 为 7.5、8.0、8.5、9.0、9.5 时制备的 CIZS 量子点的荧光性能。从图 8 中可知, 随着 pH 的升高, CIZS 量子点的荧光强度逐渐增强; 当 pH 为 8.5 时, 量子点的荧光强度达到最高值; 若继续增大 pH, 量子点的荧光强度逐渐下降。这主要是

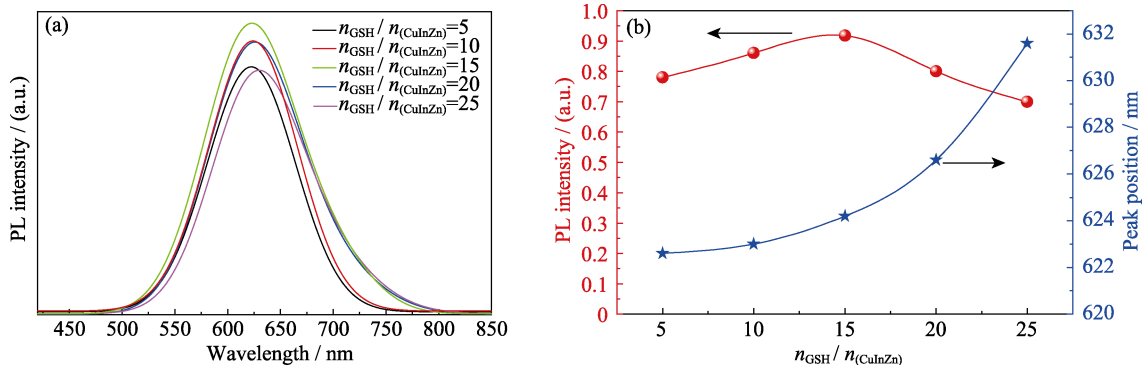


图 6 添加离子液体, 不同 $n_{\text{GSH}}/n_{\text{CuInZn}}$ 制备的 CIZS 量子点的(a)PL 谱和(b)发射强度与峰位的变化关系(反应时间为 30 min, pH=8.5)

Fig. 6 (a) PL spectra and (b) evolution of the emission intensity and peak position of CIZS QDs with different $n_{\text{GSH}}/n_{\text{CuInZn}}$ ratios (with ionic liquid for 30 min, pH=8.5)

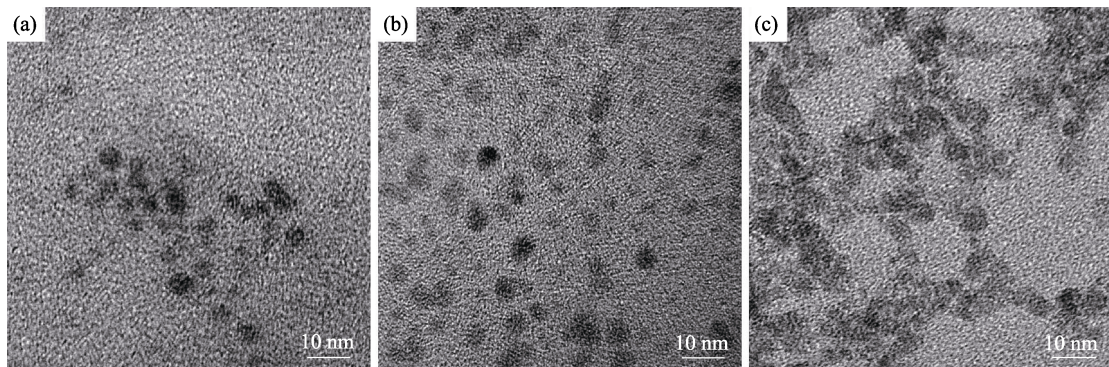


图 7 添加离子液体, 不同 $n_{\text{GSH}}/n_{\text{CuInZn}}$ 配比制备的 CIZS 量子点的 TEM 照片(反应时间为 30 min, pH=8.5)

Fig. 7 TEM images of CIZS QDs prepared with $n_{\text{GSH}}/n_{\text{CuInZn}}$ ratios (with ionic liquid for 30 min, pH=8.5) at (a) 5, (b) 15, and (c) 25

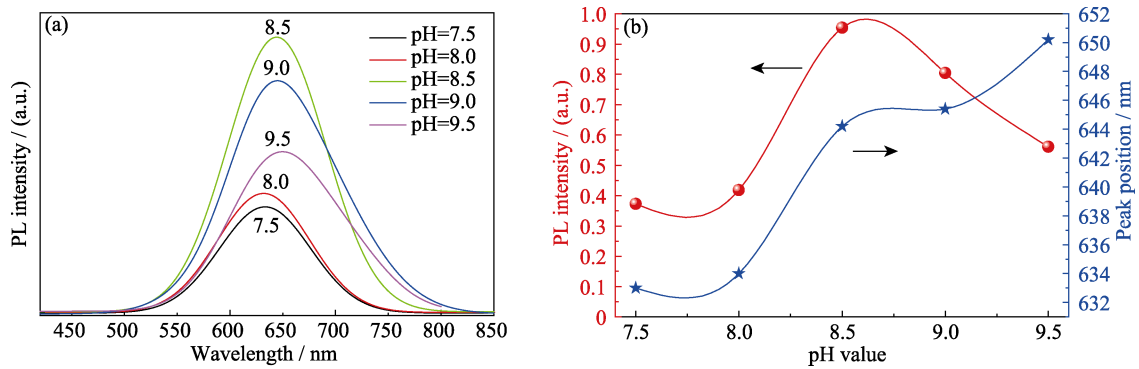


图 8 添加离子液体, 不同 pH 条件下制备的 CIZS 量子点的(a)PL 谱和(b)发射强度-峰位的变化关系(反应时间为 30 min, $n_{\text{GSH}}/n_{\text{(CuInZn)}}=15$)

Fig. 8 (a) PL spectra and (b) evolution of the emission intensity and peak position of CIZS QDs prepared with different pH (with ionic liquid for 30 min, $n_{\text{GSH}}/n_{\text{(CuInZn)}}=15$)

因为 GSH 分子中的各功能基团的解离常数存在差异^[35]。在中性条件下, GSH 分子中的-SH 与金属离子配位; 随着 pH 的增大, 去质子化的-NH₂ 与金属离子的作用逐渐增强, 可以更好地钝化量子点的表面态; 然而进一步增大 pH, 去质子化的-NH₂ 与金属离子的配位作用过强, 干扰了-SH 与金属离子的结合, 造成荧光强度下降^[32]。此外, 随着溶液 pH 的增大, GSH 分子中去质子化的功能基团与金属离子的结合力逐渐增强, 有利于形成金属离子-配体复合物, 导致单体的数量逐渐降低^[27], 造成量子点发射峰位由 633.1 nm 红移至 650.2 nm。

为进一步探究 pH 对量子点溶液胶体稳定性以及平均水合粒径的影响, 图 9 给出了添加离子液体, 反应时间为 30 min, $n_{\text{GSH}}/n_{\text{(CuInZn)}}=15$, pH 在 7.5、8.0、8.5、9.0、9.5 时, CIZS 量子点溶液的 Zeta 电位和平均水合粒径的变化关系。从图 9 中可知, 在该 pH 范围内, 量子点溶液的 Zeta 电位均在 -27.7~ -41.1 mV。这是由于在碱性条件下, GSH 分子中

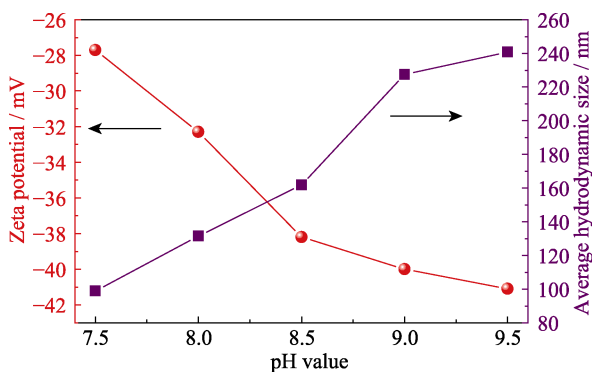


图 9 添加离子液体, 不同 pH 制备的 CIZS 量子点的 Zeta 电位与平均水合粒径的关系(反应时间为 30 min, $n_{\text{GSH}}/n_{\text{(CuInZn)}}=15$)

Fig. 9 Zeta potential and average hydrodynamic size of CIZS QDs with different pH (with ionic liquid for 30 min, $n_{\text{GSH}}/n_{\text{(CuInZn)}}=15$)

-COOH、-SH、-NH₂ 等功能基团发生了去质子化过程, 从而使得量子点表面带有负电荷, 赋予了量子点溶液优异的稳定性^[36]。同时, 随着溶液 pH 的逐渐提高, 量子点的平均水合粒径由 99 nm 增至 241 nm, 进一步证实粒径增大是发射峰红移的主要原因。

2.4 CIZS/ZnS 量子点的荧光性能研究

为进一步提高 CIZS 量子点的荧光性能, 以 ZnS 作为壳层对 CIZS 量子点进行表面修饰。图 10 为 ZnS 包覆前后量子点的荧光光谱。由于 ZnS 是一种宽带隙的半导体材料, 可与 CIZS 量子点形成 I-型核壳结构, 提高量子点辐射复合率^[37], 使荧光强度得到了显著提高。此外, Zn²⁺与核层的 Cu⁺和 In³⁺发生阳离子交换反应, 造成量子点带隙的增大^[38], 因此 CIZS/ZnS 量子点的发光峰位由 644.0 nm 蓝移至 570.2 nm。

2.5 白光 LED 器件的光电性能研究

为进一步探索 CIZS/ZnS 量子点在照明领域的应用, 图 11 给出了白光 LED 器件的电致发光光谱(EL)和 CIE 坐标。由图 11(a)可知, CIZS 量子点具有较宽的发射峰, 基本覆盖了整个可见光区, 可有效

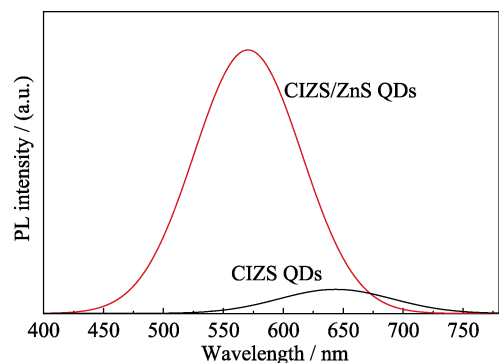


图 10 CIZS 与 CIZS/ZnS 量子点的 PL 谱

Fig. 10 PL spectra of CIZS and CIZS/ZnS QDs

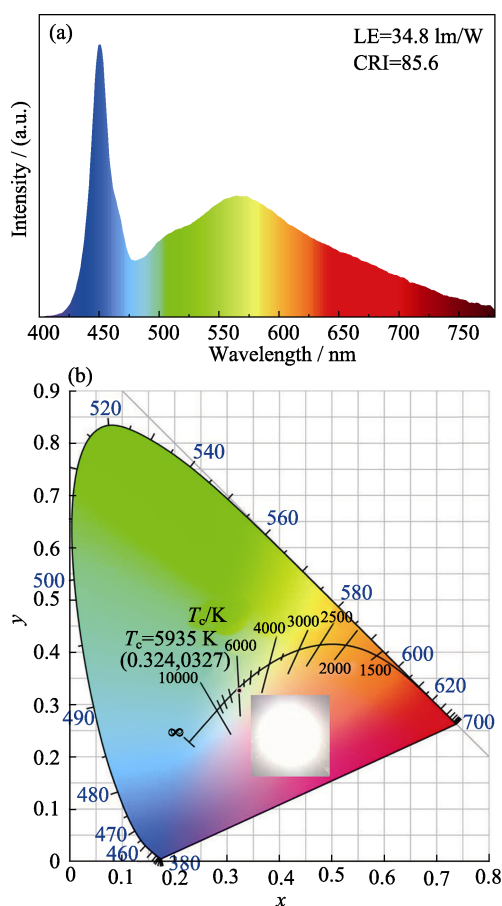


图 11 白光 LED 器件的(a) EL 光谱、(b) CIE 坐标
Fig. 11 (a) EL spectra and (b) CIE coordinate of white LED

地补偿红光的发射。在 200 mA 电流的驱动下,器件的 CIE 坐标为(0.324, 0.327),十分接近标准白光的色坐标(0.33, 0.33);器件的 LE 可达 34.8 lm/W,相关色温为 5935 K, CRI 为 85.6,达到了室内照明的基本要求。由图 11(b)的内插照片可以看出,器件发出明亮的白光,说明 CIZS/ZnS 量子点在照明领域具有广阔的应用前景。

3 结论

本研究通过离子液体辅助微波法水相合成了 CIZS 量子点,系统研究了反应时间、GSH 添加量和反应前驱体的 pH 对 CIZS 量子点的物相、形貌以及荧光性能的影响。结果表明:离子液体[Bmim]BF₄的添加可加快反应速率,有效地缩短了反应时间。随着 GSH 添加量增加,CIZS 量子点的荧光强度逐渐增强;但过多的配体将在量子点表面相互交联,导致量子点荧光强度下降。此外,添加离子液体,反应时间为 30 min, $n_{\text{GSH}}/n_{\text{(CuInZn)}}=15$, pH=8.5 条件下获得的量子点的荧光性能最佳。最后,利用 ZnS 对 CIZS 量子点进行表面修饰,获得了荧光性能优异的

CIZS/ZnS 量子点,并将其与蓝光芯片结合组装成白光 LED,器件展现出优异的光电性能,表明该量子点在照明领域极具应用前景。

参考文献:

- [1] YE S, XIAO F, PAN Y X, *et al.* Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: recent advances in materials, techniques and properties. *Mater. Sci. Eng. R*, 2010, **71(1)**: 1–34.
- [2] HOERDER G J, SEIBALD M, BAUMANN D, *et al.* Sr[Li₂Al₂O₂N₂]:Eu²⁺ – a high performance red phosphor to brighten the future. *Nat. Commun.*, 2019, **10**: 1824.
- [3] WANG L, XIE R J, SUEHIRO T, *et al.* Down-conversion nitride materials for solid state lighting: recent advances and perspectives. *Chem. Rev.*, 2018, **118(4)**: 1951–2009.
- [4] PIETRYGA J M, PARK Y S, LIM J, *et al.* Spectroscopic and device aspects of nanocrystal quantum dots. *Chem. Rev.*, 2016, **116(18)**: 10513–10622.
- [5] DAICHO H, IWASAKI T, ENOMOTO K, *et al.* A novel phosphor for glareless white light-emitting diodes. *Nat. Commun.*, 2012, **3**: 1132.
- [6] GUPTA K V K, MULEY A, YADAV P, *et al.* Combustion synthesis of YAG:Ce and related phosphors. *Appl. Phys. B*, 2011, **105(2)**: 479–484.
- [7] KANG X, YANG Y, WANG L, *et al.* Warm white light emitting diodes with gelatin-coated AgInS₂/ZnS core/shell quantum dots. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7(50)**: 27713–27719.
- [8] 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. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6(17)**: 15379–15387.
- [9] ILAIYARAJA P, MOCHERLA P S V, SRINIVASAN T K, *et al.* Synthesis of Cu-deficient and Zn-graded Cu-In-Zn-S quantum dots and hybrid inorganic-organic nanophosphor composite for white light emission. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8(19)**: 12456–12465.
- [10] JO D Y, YANG H. Spectral broadening of Cu-In-Zn-S quantum dot color converters for high color rendering white lighting device. *J. Lumin.*, 2015, **166**: 227–232.
- [11] GUGULA K, STEGEMANN L, CYWINSKI P J, *et al.* Facile surface engineering of CuInS₂/ZnS quantum dots for LED down-converters. *RSC Adv.*, 2016, **6(12)**: 10086–10093.
- [12] CHEN J, LI Y, WANG L, *et al.* Achieving deep-red-to-near-infrared emissions in Sn-doped Cu-In-S/ZnS quantum dots for red-enhanced white LEDs and near-infrared LEDs. *Nanoscale*, 2018, **10(20)**: 9788–9795.
- [13] CHEN F, YAO Y, LIN H, *et al.* Synthesis of CuInZnS quantum dots for cell labelling applications. *Ceram. Int.*, 2018, **44(Suppl.1)**: S34–S37.
- [14] CHEN B, ZHONG H, WANG M, *et al.* Integration of CuInS₂-based nanocrystals for high efficiency and high colour rendering white light-emitting diodes. *Nanoscale*, 2013, **5(8)**: 3514–3519.
- [15] XIE R, RUTHERFORD M, PENG X. Formation of high-quality I-III-VI semiconductor nanocrystals by tuning relative reactivity of cationic precursors. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131(15)**: 5691–5697.
- [16] ZHANG W, LOU Q, JI W, *et al.* Color-tunable highly bright photoluminescence of cadmium-free Cu-doped Zn-In-S nanocrystals and electroluminescence. *Chem. Mater.*, 2014, **26(2)**: 1204–1212.
- [17] KIM J H, YANG H. High-efficiency Cu-In-S quantum-dot-light-emitting device exceeding 7%. *Chem. Mater.*, 2016, **28(17)**: 6329–6335.
- [18] WU R, WANG T, WU M, *et al.* Synthesis of highly stable CuInZnS/ZnS//ZnS quantum dots with thick shell and its application to

- quantitative immunoassay. *Chem. Eng. J.*, 2018, **348**: 447–454.
- [19] CHEN X, CHEN S, XIA T, *et al.* Aqueous synthesis of high quality multicolor Cu-Zn-In-S quantum dots. *J. Lumin.*, 2017, **188**: 162–167.
- [20] LIU Y, CHEN X, MA Q. An efficient microwave-assisted hydrothermal synthesis of high-quality CuInZnS/ZnS quantum dots. *New J. Chem.*, 2018, **42(6)**: 4102–4108.
- [21] JIANG T, SONG J, WANG H, *et al.* Aqueous synthesis of color tunable Cu doped Zn-In-S/ZnS nanoparticles in the whole visible region for cellular imaging. *J. Mater. Chem. B*, 2015, **3(11)**: 2402–2410.
- [22] XU Y, CHEN T, HU X, *et al.* The off-stoichiometry effect on the optical properties of water-soluble copper indium zinc sulfide quantum dots. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2017, **496**: 479–486.
- [23] 陈婷, 徐彦乔, 王连军. 一种离子液体辅助微波法合成 I-III-VI 族多元量子点的制备方法及其制得的产品. 中国, CN201610920307. 2. 2018.08.03.
- [24] ZHANG J, XIE R, YANG W. A simple route for highly luminescent quaternary Cu-Zn-In-S nanocrystal emitters. *Chem. Mater.*, 2011, **23(14)**: 3357–3361.
- [25] CHENG J, LI D, CHENG T, *et al.* Aqueous synthesis of high-fluorescence CdZnTe alloyed quantum dots. *J. Alloys. Compd.*, 2014, **589**: 539–544.
- [26] ZHANG J, SUN W, YIN L, *et al.* One-pot synthesis of hydrophilic CuInS₂ and CuInS₂-ZnS colloidal quantum dots. *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2(24)**: 4812–4817.
- [27] YU Y, XU L, CHEN J, *et al.* Hydrothermal synthesis of GSH-TGA co-capped CdTe quantum dots and their application in labeling colorectal cancer cells. *Colloid. Surface B*, 2012, **95**: 247–253.
- [28] CHEN Y, LI W, WANG J, *et al.* Microwave-assisted ionic liquid synthesis of Ti³⁺ self-doped TiO₂ hollow nanocrystals with enhanced visible-light photoactivity. *Appl. Catal. B*, 2016, **191**: 94–105.
- [29] ZHU Y J, CHEN F. Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase. *Chem. Rev.*, 2014, **114(12)**: 6462–6555.
- [30] VEMPATI S, ERTAS Y, UYAR T. Sensitive surface states and their passivation mechanism in CdS quantum dots. *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117(41)**: 21609–21618.
- [31] LENG Z, HUANG L, SHAO F, *et al.* Facile synthesis of Cu-In-Zn-S alloyed nanocrystals with temperature-dependent photoluminescence spectra. *Mater. Lett.*, 2014, **119**: 100–103.
- [32] DING Y, SHEN S Z, SUN H, *et al.* Synthesis of L-glutathione-capped-ZnSe quantum dots for the sensitive and selective determination of copper ion in aqueous. *Sensor. Actuat. B*, 2014, **203**: 35–43.
- [33] WANG Y, LIANG X, MA X, *et al.* Simple and greener synthesis of highly photoluminescence Mn²⁺-doped ZnS quantum dots and its surface passivation mechanism. *Appl. Surf. Sci.*, 2014, **316**: 54–61.
- [34] LUO Z, ZHANG H, HUANG J, *et al.* One-step synthesis of water-soluble AgInS₂ and ZnS-AgInS₂ composite nanocrystals and their photocatalytic activities. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2012, **377(1)**: 27–33.
- [35] ZHANG J, LI J, ZHANG J, *et al.* Aqueous synthesis of ZnSe nanocrystals by using glutathione as ligand: the pH-mediated coordination of Zn²⁺ with glutathione. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114(25)**: 11087–11091.
- [36] REGULACIO M D, WIN K Y, LO S L, *et al.* Aqueous synthesis of highly luminescent AgInS₂-ZnS quantum dots and their biological applications. *Nanoscale*, 2013, **5(6)**: 2322–2327.
- [37] 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. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, **27(4)**: 1602638.
- [38] LIU Z, TANG A, 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. Mater. Chem. C*, 2015, **3(39)**: 10114–10120.