

CuInS₂/ZnS核/壳量子点与碳点复合结构荧光粉制备与光电性质研究

王 静, 孙明烨, 张 蕾, 张 冰*

牡丹江师范学院物理与电子工程学院, 黑龙江 牡丹江

收稿日期: 2025年1月15日; 录用日期: 2025年2月15日; 发布日期: 2025年2月27日

摘 要

本文利用胶体化学法合成红光发射的油相CuInS₂/ZnS核/壳量子点。利用3-巯基丙酸对油相CuInS₂/ZnS核/壳量子点进行配体交换, 实现从油相量子点到水相量子点的转换。将其与绿光发射的亲水性碳点复合, 抑制碳点的固态聚集荧光猝灭, 并通过引入碳点绿光发射, 制备得到近白光发射的CuInS₂/ZnS核/壳量子点与碳点的复合结构荧光粉, 后利用傅里叶变换红外光谱和X射线光电子谱对其结构与组成进行了表征。并将近白光发射的复合结构荧光粉应用于制备LED照明器件, 得到色坐标为(0.4146, 0.4101)的暖白光发射照明器件。

关键词

CuInS₂量子点, 碳点, 荧光粉

Preparation and Photoelectric Properties of CuInS₂/ZnS Core/Shell Quantum Dots and Carbon Dots Composite Phosphors

Jing Wang, Mingye Sun, Lei Zhang, Bing Zhang*

School of Physics and Electronic Engineering, Mudanjiang Normal University, Mudanjiang Heilongjiang

Received: Jan. 15th, 2025; accepted: Feb. 15th, 2025; published: Feb. 27th, 2025

*通讯作者。

文章引用: 王静, 孙明烨, 张蕾, 张冰. CuInS₂/ZnS核/壳量子点与碳点复合结构荧光粉制备与光电性质研究[J]. 材料科学, 2025, 15(2): 308-316. DOI: 10.12677/ms.2025.152036

Abstract

Red-emitting oil-phase $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ core/shell quantum dots are synthesized by colloidal chemistry. The oil-phase $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ core/shell quantum dots are converted to water-phase quantum dots through ligand exchange with 3-mercaptopropionic acid. They are then combined with hydrophilic green-emitting carbon dots to suppress the solid-state aggregation quenching of carbon dots. By introducing the green emission of carbon dots, a near-white-emitting composite phosphor of $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ core/shell quantum dots and carbon dots is prepared. The structure and composition of the phosphor are characterized by Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. The near-white-emitting composite phosphor is then applied to the fabrication of LED lighting devices, resulting in a warm white light-emitting device with a color coordinate of (0.4146, 0.4101).

Keywords

CuInS_2 Quantum Dots, Carbon Dots, Phosphors

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近些年来, II-VI族半导体量子点成为最有发展潜力的新型发光材料, 其中 CdSe 量子点具有尺寸可调、高亮度、高量子产率等优势备受关注[1]。但是 Cd 元素并不符合绿色发展的要求, 对人体也有一定危害, 这阻碍了 CdSe 量子点的商业化应用进程。而新型I-III-VI族量子点具有低毒性, 更符合环境发展要求, 同样具有 CdSe 量子点的性质, 在许多领域成为镉基材料的替代者[1]-[3]。

I-III-VI族量子点具有半峰宽窄、荧光效率高、寿命长、发光峰位和尺寸可调、合成成本低等优点, 在发光二极管、生物医学、单双稳态器、太阳能照明等领域有突出优势[3]-[5]。其中, CuInS_2 量子点根据表面官能团不同可以分为水相量子点和油相量子点。水相量子点虽然合成操作简单, 有很好的水溶性和生物相容性, 但是无法对量子点结晶性和尺寸的可调进行控制。近年来, 油相量子点的合成方法成为了研究的热点, 但无法与水溶性物质相容很大程度上限制了其应用[6] [7]。 CuInS_2 量子点裸核表面本身存在很多缺陷, 这些缺陷是量子点无辐射复合的主要原因, 因此裸核本身发光效率不高, 利用宽带隙的 ZnS 壳层进行包覆, 修饰表面的悬键、缺陷态, 量子点的发光性能可得到大大提升[3]。另外, 同样具有荧光性质的碳点, 因其具有稳定性好、极低的毒性等优点, 可以作为很好的荧光材料应用于光电领域。但是碳点会因其丰富的表面态, 在固体聚集态下, 碳点表面态间的相互作用增强, 发生较为严重的发光猝灭, 限制了碳点固态下的光电应用[8]-[11]。

本文将利用胶体化学法合成 CuInS_2 量子点, 通过 ZnS 进行壳层包覆, 得到红光发射的油相 $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ 核/壳量子点。利用 3-巯基丙酸进行配体修饰, 将油相 $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ 核/壳量子点表面配体置换成亲水性官能团, 再将其与绿光发射的亲水性碳点复合, 制备 $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ 核/壳量子点与碳点的复合结构荧光粉, 抑制碳点的固态聚集荧光猝灭, 并通过引入碳点的绿光成分[12]-[14], 基于三基色原理, 得到近白光发射的复合结构荧光粉。

2. 实验材料与方法

2.1 仪器与试剂

实验仪器：电子分析天平，磁力搅拌加热套，高速离心机，超声清洗器，色彩分析仪，傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet iS20)，X 射线光电子谱仪(K Alpha)，荧光光谱仪(F-7000)，紫外-可见分光光度计(UV-5500PC)。

实验试剂：硬脂酸锌，正十二硫醇，碘化亚铜，醋酸铟，四氯乙烯，甲醇，3-巯基丙酸，乙腈，柠檬酸，尿素，二甲基甲酰胺。

2.2. 实验方法

2.2.1. 前驱体的制备

制备锌源前驱体：750 mg 硬脂酸锌与 12 mL 正十二硫醇混合加入到 50 mL 三颈烧瓶中；将反应物装置抽真空、通氮气各持续 8 min 后，开始加热搅拌，升温至 100℃，持续 15 min，直到溶液变得澄清；将反应物放入 70℃ 恒温水浴锅中，防止冷却后固化，以便后续加入量子点装置中使用。

2.2.2. 油相量子点的制备

制备裸核和 ZnS 包覆的量子点：将 113 mg (0.6 mmol) 的碘化亚铜，175 mg (0.6 mmol) 醋酸铟和 8 mL 正十二硫醇混合加入到 50 mL 三颈瓶中；重复抽真空和充氮气的操作两次，然后搅拌并加热到 130℃ 后持续 10 min，直到溶液变得澄清；将反应装置的温度升高到 215℃ 保持 50 min，制备 CuInS₂ 裸核量子点。将 2.2.1 制备的锌前驱体胶体抽取 6 mL 后加入到裸核量子点中，并持续搅拌加热，将温度升高到 215℃ 后保持 4 h，期间每 1 h 加入 6 mL 锌前驱体胶体，制备得到 CuInS₂/ZnS 核/壳量子点。

2.2.3. 水相量子点的制备

量子点的配体交换：将 2.2.2 中制备的量子点取 0.5 mL 并加入 1 mL 四氯乙烯后摇匀，再将离心管中加入甲醇摇匀后，利用高速离心机纯化量子点，重复以上操作三遍；将上述得到的量子点加入 3-巯基丙酸/乙腈溶液，利用超声波清洗机超声处理 20 min，完成配体交换，高速离心得到水相 CuInS₂/ZnS 核/壳量子点。

2.2.4. CuInS₂/ZnS 核/壳量子点与碳点复合结构荧光粉的制备

绿光发射碳点的制备：将柠檬酸、尿素按照 1:2 的比例与 25 mL 二甲基甲酰胺混合制成 30 mg/mL 的溶液，将上述溶液放入反应釜中，利用恒温加热箱将温度升高到 160℃ 持续加热 8 h，得到绿光发射的碳点。

复合结构荧光粉的制备：将 2.2.3 制备的水相 CuInS₂/ZnS 核/壳量子点与上述碳点以适当的质量比(1:5, 1:6, 1:7)混合溶于水中，室温下搅拌 12 h，通过高速离心得到沉淀物，放入恒温干燥箱中升温到 60℃ 保持 24 h，制得复合结构荧光粉(命名为 C-Q-1, C-Q-2, C-Q-3)。

2.2.5. 白光 LED 照明器件的制备

将复合结构荧光粉和环氧树脂胶以 1:1 的质量比混合，滴涂在 365 nm 发射的紫外光 LED 芯片上，制得近白光发射的 LED 照明器件。

3. 数据结果与分析

3.1. CuInS₂/ZnS 核/壳量子点的表征

在制备 CuInS₂/ZnS 核/壳量子点过程中，正十二硫醇不仅作为反应溶剂，同时也为量子点的生长提供

硫源, 并作为油性配体分子修饰在量子点表面。本文利用超声处理使水溶性配体分子 3-巯基丙酸取代量子点表面油性配体分子正十二硫醇, 得到水相 $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ 核/壳量子点[12]。图 1(a)和图 1(b)所示为 $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ 核/壳量子点在利用 3-巯基丙酸进行配体交换前后的发光光谱和吸收光谱。可以看到, 油相 $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ 核/壳量子点的发光峰位于 625 nm 处, 在配体交换后, 发光峰位发生红移, 这是因为 3-巯基丙酸分子尺寸小于原配体正十二硫醇分子, 量子点由长链配体变为短链配体, 这种短链降低了电子 - 空穴的复合, 所以会发生发光峰位红移。图 1(c)为配体交换前后 $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ 核/壳量子点在 365 nm 紫外光激发下的实物照片, 可以看到配体交换后量子点发光强度上并未过多减弱, 发光颜色和交换前相比较红, 与发光光谱红移相符。

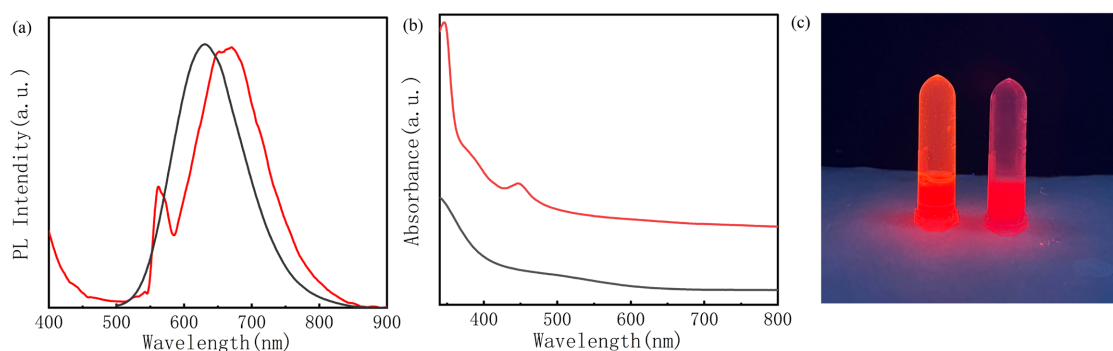


Figure 1. The (a) photoluminescence spectra; (b) absorption spectra and (c) real picture (the left part before ligand exchange, the right part after ligand exchange) under 365 nm UV lamp of $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ core/shell quantum dots before (black line) and after (red line) ligand exchange

图 1. $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ 核/壳量子点配体交换(黑线)前(红线)后的(a) 发光光谱; (b) 吸收光谱和(c) 365 nm 紫外灯下的实物图(左侧为配体交换前, 右侧为配体交换后)

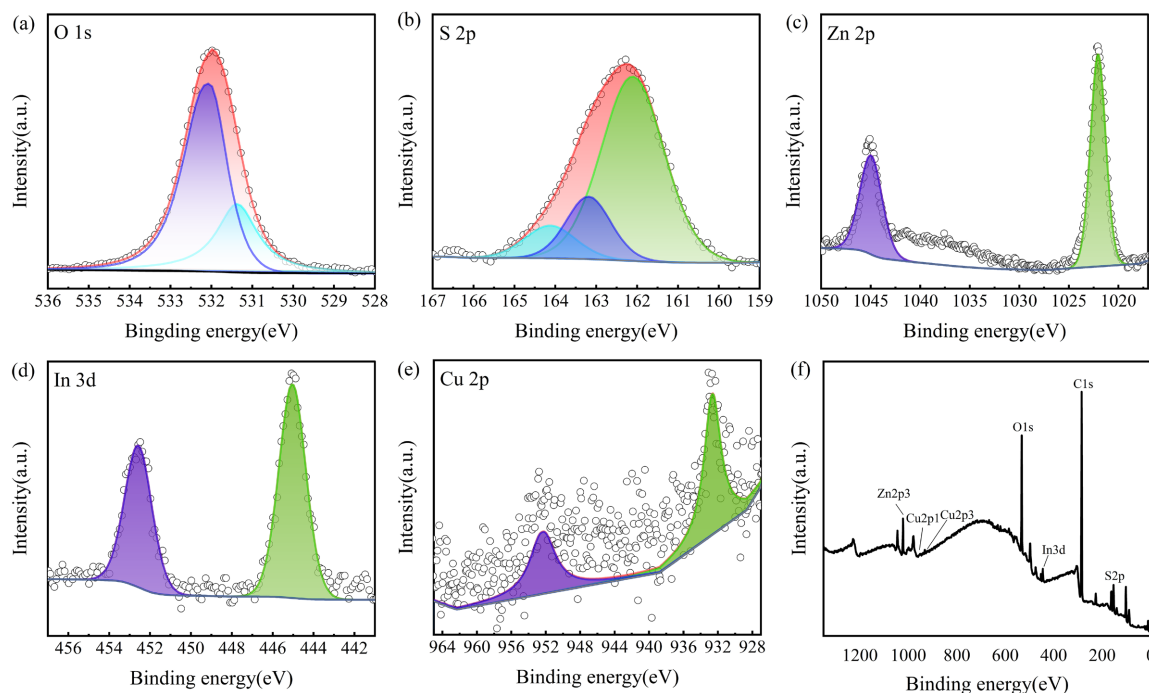


Figure 2. The X-ray photoelectron spectroscopy (a)~(e) high-resolution spectra and (f) full spectrum of $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ core/shell quantum dots after ligand exchange

图 2. 配体交换后 $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ 核/壳量子点的 X 射线光电子谱(a)~(e) 高分辨谱和(f) 全谱

图 2 为配体交换后 $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ 核/壳量子点的 X 射线光电子谱。由图 2(f)可知, 配体交换后的量子点中含有 C、O、S、Cu、In、Zn 六种元素。

3.2. 碳点的表征

碳点因为有很好的水溶性、低毒性、稳定性, 所以在光电器件、生物成像等领域有广泛应用, 但碳点在固态下会发生团聚, 荧光猝灭使其在固态下无法发光[13][14]。在此, 我们将尝试性地将红光发射的水相 $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ 核/壳量子点与绿光发射的碳点复合, 以抑制碳点的固态荧光猝灭, 制备 $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ 核/壳量子点与碳点的近白光发射的复合结构荧光粉。图 3 所示为绿光发射碳点的发光光谱和吸收光谱, 该碳点在 400~600 nm 波段具有较强的发光, 与 $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ 核/壳量子点的红光发射互补, 可得到宽谱的白光发射。

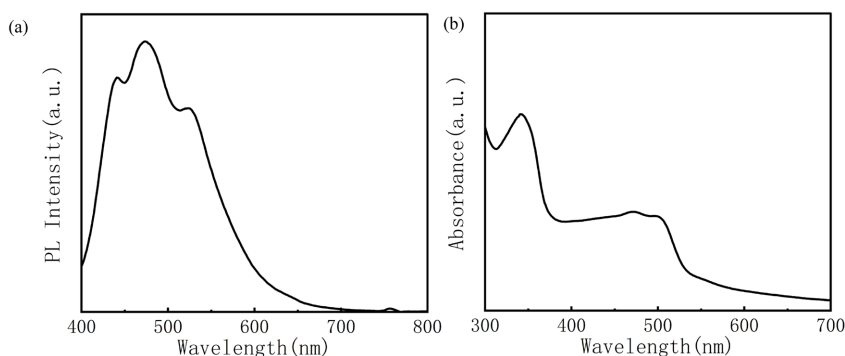


Figure 3. The (a) photoluminescence spectra and (b) absorption spectra of green light emitting carbon dots
图 3. 绿光发射碳点的(a) 发光光谱和(b) 吸收光谱

3.3. 复合结构荧光粉的表征

将配体交换后的 $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ 核/壳量子点与上述碳点以适当的质量比(1:5, 1:6, 1:7)混合溶于水中, 通过搅拌、离心过程, 制得复合结构荧光粉(分别命名为 C-Q-1, C-Q-2, C-Q-3)。由图 4 可以看到, 随着 $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ 核/壳量子点与碳点混合比例的改变, 复合结构荧光粉呈现出不同的发光颜色, 其中质量比为 1:6 的荧光粉相对其他比例在 365 nm 紫外灯下的发光更接近白光。

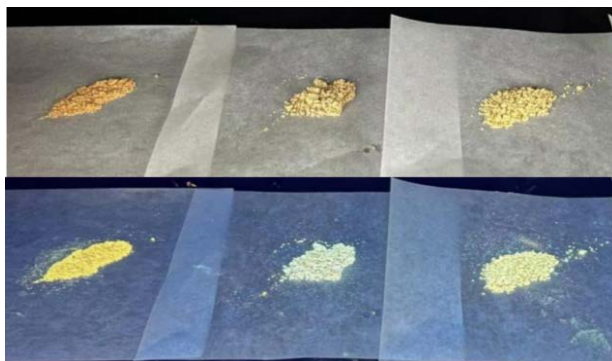


Figure 4. The real pictures of composite structure phosphors under natural and ultraviolet light (from left to right are samples C-Q-1, C-Q-2, and C-Q-3)

图 4. 复合结构荧光粉在自然光和紫外光下的实物图(从左至右分别为样品 C-Q-1, C-Q-2, C-Q-3)

图 5 所示为三种复合结构荧光粉的傅立叶变换红外光谱, 用于对复合物进行化学结构和成分研究。

从图中可以看出复合物的官能团结构较多, C-H (2970 cm^{-1})的吸收主要来自于碳点和巯基丙酸, C=O 和 C=C 的吸收则证明了复合物中碳点的存在, 而 S-H ($2550\sim 2680\text{ cm}^{-1}$)键峰值并不强, 这可能因为巯基丙酸配体分子只存在于 $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ 核/壳量子点表面, 含量较少的原因。

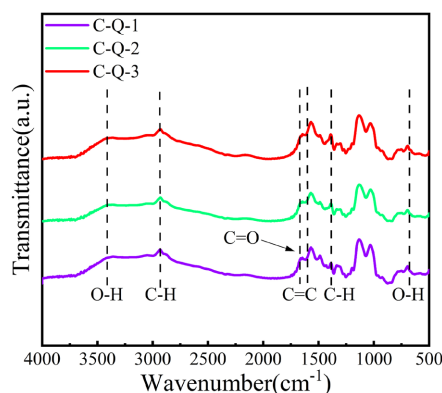


Figure 5. The Fourier transform infrared spectra of composite structure phosphors

图 5. 复合结构荧光粉的傅立叶变换红外光谱

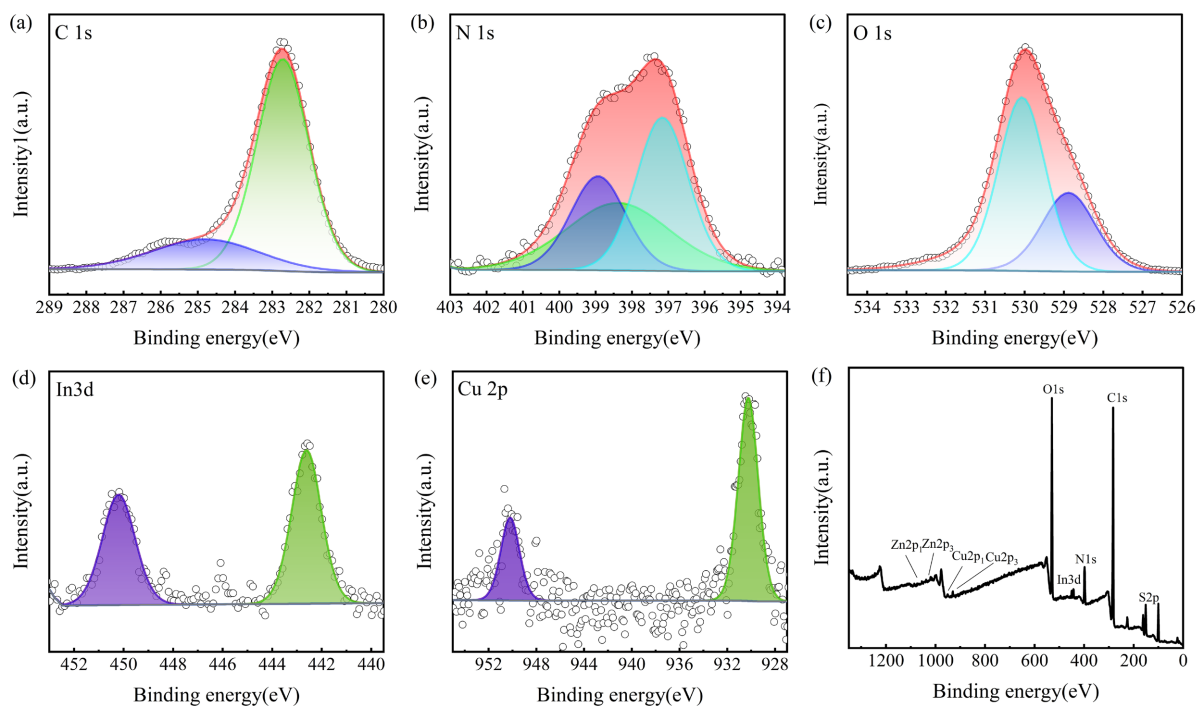


Figure 6. The X-ray photoelectron spectroscopy (a)~(e) high-resolution spectra and (f) full spectrum of composite structure phosphors

图 6. 复合结构荧光粉的 X 射线光电子谱(a)~(e) 高分辨谱和(f) 全谱

图 6 为复合结构荧光粉的 X 射线光电子谱, 图 6(f)全谱中出现了 C1s、N1s、O1s、S2p、In3d、Zn2p、Cu2p 的峰, 存在七种元素, 相比于 $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ 核/壳量子点的 X 射线光电子谱(图 2), 新出现了明显的 N1s 峰, 证明了复合物中碳点的存在。图 6(a)中 C1s 有两个峰, 分别在 284.8 eV 和 282.5 eV; 图 6(g)中 Cu2p 中含有两个峰, 分别在 932.6 eV 和 952.2 eV; 除此以外, N1s 有三个峰, 分别为 397.2 eV、398.4 eV 和 398.8 eV; O1s 出现两个峰, 分别为 582.8 eV、530.3 eV; In3d 在 440.7 eV 和 450.3 eV 位置出现两个

特征峰。

3.4. LED 照明器件的表征

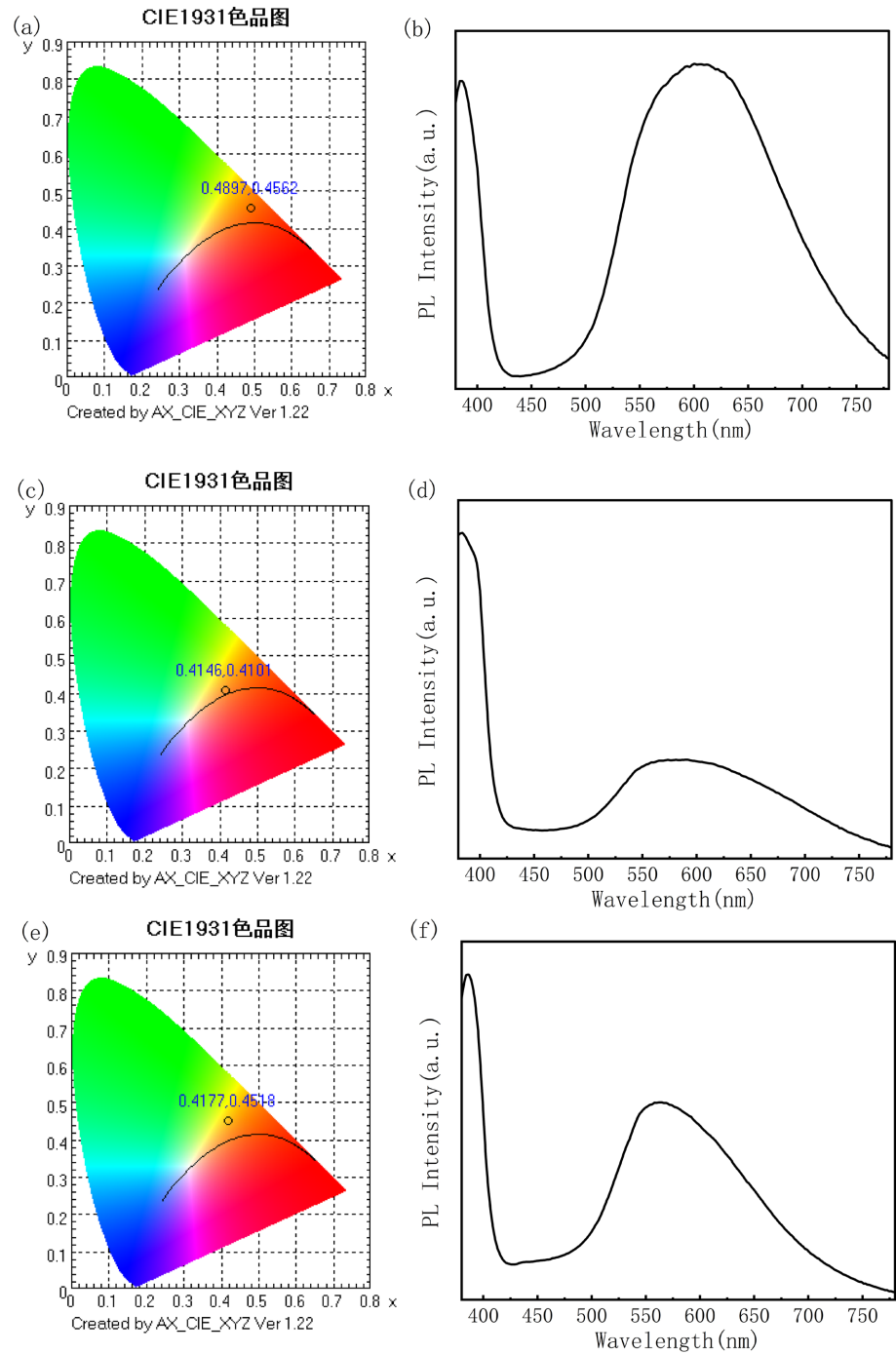


Figure 7. The chromaticity diagrams and emission spectra of LED lighting devices based on composite structure phosphors (from left to right are based on C-Q-1, C-Q-2, and C-Q-3)

图 7. 基于复合结构荧光粉的 LED 照明器件的色品图和发射谱(从上至下分别对应 C-Q-1, C-Q-2, C-Q-3 样品)

将三种复合结构荧光粉和环氧树脂胶以 1:1 的质量比混合，滴涂在 365 nm 发射的紫外光 LED 芯片

上, 制得近白光发射的 LED 照明器件。图 7 所示为 LED 照明器件的色品图和发射谱, 其中基于复合结构荧光粉 C-Q-2 样品的 LED 照明器件的光发射最接近暖白光, 色坐标为(0.4146, 0.4101), 表明该复合结构荧光粉具有应用于白光 LED 照明领域的潜力。

4. 结果与讨论

本文利用胶体化学法合成 CuInS₂ 量子点, 通过宽带隙的 ZnS 壳层修饰量子点表面, 制备得到红光发射的油相 CuInS₂/ZnS 核/壳量子点。利用 3-巯基丙酸对油相 CuInS₂/ZnS 核/壳量子点进行配体交换, 得到发光性能优异的水相 CuInS₂/ZnS 核/壳量子点, 并将其与绿光发射的亲水性碳点复合, 制备出 CuInS₂/ZnS 核/壳量子点与碳点的复合结构荧光粉, 傅里叶变换红外光谱和 X 射线光电子谱结果表明了 CuInS₂/ZnS 核/壳量子点与碳点的成功复合。通过构建复合结构, 抑制了碳点的固态聚集荧光猝灭, 并引入碳点绿光发射, 得到近白光发射的复合结构荧光粉。最后, 将近白光发射的复合结构荧光粉应用于制备 LED 照明器件, 得到了色坐标为(0.4146, 0.4101)的暖白光发射的照明器件, 表明其具有应用于白光 LED 照明领域的潜力。

致 谢

此项工作得到了黑龙江省省属高等学校基本科研业务费项目(1451ZD007), 牡丹江师范学院科研项目(GP2021003)和黑龙江省自然科学基金联合基金培育项目(PL2024F024)的支持。

参考文献

- [1] Amiri, G.R., Fatahian, S. and Mahmoudi, S. (2013) Preparation and Optical Properties Assessment of CdSe Quantum Dots. *Materials Sciences and Applications*, **4**, 134-137. <https://doi.org/10.4236/msa.2013.42015>
- [2] Baker, D.R. and Kamat, P.V. (2010) Tuning the Emission of CdSe Quantum Dots by Controlled Trap Enhancement. *Langmuir*, **26**, 11272-11276. <https://doi.org/10.1021/la100580g>
- [3] Alemu, Y.A., Albuquerque, G.H. and Herman, G.S. (2018) Enhanced Photoluminescence from CuInS₂/ZnS Quantum Dots: Organic Superacid Passivation. *Materials Letters*, **219**, 178-181. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.02.103>
- [4] 董晓菲, 李祥高, 印寿根, 等. I-III-VI 量子点光物理和电子性能及其发光二极管应用(英文) [J]. 中国科学: 材料科学, 2024, 67(9): 2737-2748.
- [5] He, H., Huang, S., Ma, J., Cui, J. and Zhang, X. (2024) Research Progress on Zinc Sulfide Quantum Dots in Tumor *in Vivo* Imaging. *Open Access Library Journal*, **11**, e11480. <https://doi.org/10.4236/oalib.1111480>
- [6] Jia, L., Wang, Y., Nie, Q., Liu, B., Liu, E., Hu, X., *et al.* (2017) Aqueous-Synthesis of CuInS₂ Core and CuInS₂/ZnS Core/Shell Quantum Dots and Their Optical Properties. *Materials Letters*, **200**, 27-30. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.04.082>
- [7] Mann, P., Fairclough, S.M., Bourke, S., Burkitt Gray, M., Urbano, L., Morgan, D.J., *et al.* (2024) Interface Engineering of Water-Dispersible Near-Infrared-Emitting CuInZnS/ZnSe/ZnS Quantum Dots. *Crystal Growth & Design*, **24**, 6275-6283. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.4c00528>
- [8] 叶明富, 陈丙才, 方超, 等. 碳量子点的制备与应用[J]. 物理化学进展, 2017, 6(3): 128-136.
- [9] Hafiz, S.B., Scimeca, M., Sahu, A. and Ko, D. (2019) Colloidal Quantum Dots for Thermal Infrared Sensing and Imaging. *Nano Convergence*, **6**, 1-22. <https://doi.org/10.1186/s40580-019-0178-1>
- [10] Tao, S., Feng, T., Zheng, C., Zhu, S. and Yang, B. (2019) Carbonized Polymer Dots: A Brand New Perspective to Recognize Luminescent Carbon-Based Nanomaterials. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **10**, 5182-5188. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.9b01384>
- [11] Vo, N.T., Ngo, H.D., Do Thi, N.P., Nguyen Thi, K.P., Duong, A.P. and Lam, V. (2016) Stability Investigation of Ligand-Exchanged CdSe/ZnS-Y (Y = 3-Mercaptopropionic Acid or Mercaptosuccinic Acid) through Zeta Potential Measurements. *Journal of Nanomaterials*, **2016**, Article ID: 8564648. <https://doi.org/10.1155/2016/8564648>
- [12] Yu, H., Shi, R., Zhao, Y., Waterhouse, G.I.N., Wu, L., Tung, C., *et al.* (2016) Smart Utilization of Carbon Dots in Semiconductor Photocatalysis. *Advanced Materials*, **28**, 9454-9477. <https://doi.org/10.1002/adma.201602581>
- [13] Hoan, B.T., Tam, P.D. and Pham, V. (2019) Green Synthesis of Highly Luminescent Carbon Quantum Dots from Lemon

Juice. *Journal of Nanotechnology*, **2019**, Article ID: 2852816. <https://doi.org/10.1155/2019/2852816>

- [14] An, Y., Liu, C., Li, Y., Chen, M., Zheng, Y., Tian, H., *et al.* (2021) Application of High-Efficiency Green Fluorescent Carbon Dots Prepared by Acid Catalysis in Multicolour LEDs. *RSC Advances*, **11**, 38033-38039. <https://doi.org/10.1039/d1ra07280c>