

AgInS₂ 量子点的合成与应用研究进展

刘应凡 毛凯明

(郑州轻工业学院材料与化学工程学院, 郑州 450002)

摘 要 近年来, I—III—VI 族三元量子点 AgInS₂ 具有发光波长随尺寸组分可调、荧光寿命长、Stokes 位移大、在可见光区和近红外区吸光系数大等优异的光电性能。与含 Cd、Hg 等有毒元素的量子点相比, AgInS₂ 量子点毒性低、绿色环保, 在生物医学应用中前景广阔。总结了近几年国内外关于 AgInS₂ 量子点研究的最新成果, 对其合成方法与应用进行了概述。

关键词 AgInS₂ 量子点, 合成, 应用

Synthesis and application research progress of AgInS₂ quantum dot

Liu Yingfan Mao Kaiming

(College of Materials Science and Chemical Engineering, Zhengzhou University of
Light Industry, Zhengzhou 450002)

Abstract Ternary I—III—VI₂ type AgInS₂ quantum dots (QDs) have been given broad attention in recent years due to their superior optical performance, such as size- and composition-dependent emission wavelength, long fluorescence lifetime, large Stokes shift, and can emit in the near-infrared region with high extinction coefficients. Compared with the QDs containing heavy metal toxic elements such as Cd, Hg and so on, AgInS₂ QDs have the advantages of low toxicity and green environmental protection, making them have a bright future in biological application. The latest achievements in the research of AgInS₂ quantum dots at home and abroad in recent years were summarized, and outlined the synthesis methods and applications.

Key words AgInS₂ quantum dots, synthesis methods, applications

半导体纳米晶又称为量子点, 表现出独特的电子和光学性质, 如激发光谱宽、发射光谱窄、发光波长随尺寸组分可调、光稳定性好等, 这些特点使他们广泛应用于生物成像^[1]、发光二极管(LEDs)^[2]、太阳能电池和发光器件中^[3]。目前, 人们研究最多的是二元量子点, 这些量子点多由 II—VI 族和 IV—VI 族半导体元素组成^[4-5], 如 CdS、CdSe、CdTe 及 PbS 等。虽然这些量子点有着令人满意的光谱学特性, Cd、Pb 等重金属元素潜在的毒性却极大限制了其实际应用^[6]。近几年来, I—III—VI 族三元半导体纳米晶的合成与应用受到关注^[7-9], 与传统的 II—VI 族和 IV—VI 族二元量子点相比, I—III—VI 族三元量子点没有明显的第一激子峰, 发射光谱宽且 Stokes 位移大, 在可见光和近红外区吸光系数大, 平均荧光寿命普遍比二元量子点高^[10-11]。

三元硫属化合物, 特别是 AgInS₂ (AIS) 有着直

接带隙结构, AIS 量子点有着特殊的发光性质, 其荧光光谱可覆盖整个可见到近红外区域, 可以渗透生物组织并能够减小组织自荧光的干扰。此外, AIS 量子点的 Stokes 位移大、荧光寿命长, 能大大减少外界激发光带来的干扰, 可以很好地应用在生物成像上^[10-14]。

1 AIS 量子点的合成

与其他 I—III—VI 族半导体材料相比, AIS 量子点有着不同的化学性质, 因为即使在低温下 Ag⁺ 与 S²⁻ 之间也有高反应活性。根据路易斯酸碱理论, S²⁻ 属于软碱, 而 Ag⁺ 属于软酸, 因而 Ag⁺ 和 S²⁻ 能快速反应形成稳定产物^[15]。其三元构成使得它在制备过程中能够操控的变量更为丰富, 通过调节三种元素之间的化学计量比、温度、反应时间等便可对其尺寸进行调谐, 进而实现对量子点发光性能

的调控。Zhong 等^[16]研究了三元量子点的内在和表面缺陷对其发光性能的影响,提出了 3 种调谐三元量子点发光性能的方法,分别是尺寸调节、组分调节和表面包覆,为 AIS 量子点的制备合成提供了指导。目前,人们提高 AIS 量子点发光性能的主要方法是在合成中加入稳定剂^[17-18],掺杂其他金属原子^[19-22],此外就是在其表面包覆一层 ZnS 外壳^[23-26]。通过这些方法可以控制形成缺陷少和荧光产率高的 AIS 量子点。

近年来,关于 AIS 量子点的制备方法很多,这些方法主要分为有机相法和水相法。在 AIS 量子点的合成中,存在的最大挑战是通过控制两种阳离子前驱体的反应活性来实现三种元素间的最佳摩尔比,由于三元组成体系中 Ag^+ 的反应活性比较高,在合成过程中如果不能平衡两种阳离子前驱体的反应,生成二元 Ag_2S 量子点,会影响最终产物的质量和性质^[25]。目前,提高 AIS 量子点产率 QYs 和稳定性的方法通常是掺杂 Zn 形成合金 Ag-Zn-In-S 或核壳结构的 AIS-ZnS 量子点。研究发现,体相 Ag-In-S 半导体的导带是由 In 5p5s 和 S 3p 轨道杂化而成的,价带是由 S 3p 和 Ag 4d 轨道杂化而成的^[27]。在反应体系中掺入 Zn,Ag 会通过阳离子交换被取代,导致 Ag 轨道数量的减少,禁带宽度增加^[28]。

1.1 有机相法合成 AIS 量子点

对 AIS 量子点的合成,人们最早采用的是有机相合成法。2009 年,Xie 等^[29]采用热注入法,以硬脂酸铜和硝酸银为金属前驱体,用正十二烷基硫醇控制反应前驱体活性,在低温下注入溶有 S 粉的十八烯溶液,得到 QYs 为 8%、尺寸为 2~10nm 的 AIS 量子点。基于 Xie 等的工作,Mao 等^[30]于 2011 年制备了 AIS 量子点,研究了量子点表面和内在陷阱态对其发光性能的影响^[23]。为使所得量子点在近红外区发光,2014 年,该课题组研究了 AIS/ZnS 量子点合成过程中温度和 Zn 浓度的影响,其荧光产率不高^[31]。Shamirian 等^[25]用正十二硫醇来抑制 Ag 的反应活性,用油酸来控制 In 的反应活性,使 Ag 和 In 的反应达到平衡,合成了近红外发光的 AIS 量子点,并进一步合成了 AIS/ZnS 量子点,发光效率比核量子点提高了 3 倍。

通常,有机相合成的量子点具有疏水性,需经水相改性后才能应用于生物医学中。常见的水相改性方法有两种:一种是把量子点与表面活性剂,如双亲性磷脂和聚合物胶束在常见溶剂中混合;另一种则在量子点表面进行配体交换^[32-33]。利用热解法,

Shinchi 等^[34]制备出了油溶性 ZAIS/ZnS 量子点,然后利用 3-巯基丙酸(MPA)对量子点进行包覆,使其具有水溶性。最近,Fahmi 等^[26]提出了一种简单快捷的相转移方法,以油胺为相转移试剂,将油溶性量子点和油胺溶解在己烷中,通过超声波降解法制备出了油胺包覆的水溶性 AIS/ZnS 量子点。

1.2 水相法合成 AIS 量子点

尽管在有机介质中合成的量子点的发光性能和光稳定性比较好,但是反应过程复杂。水溶性量子点能够直接合成,方法简单且重复性好,能更好地应用在生物医学方面^[25]。水相法多采用一步法直接将金属前驱体与水溶性配体反应。本课题组利用巯基乙醇和巯基乙酸、硫普罗宁、谷胱甘肽、青霉胺等配体作稳定剂,基于溶胶-凝胶法、外延增长法和原位合成法,制备了一系列水溶性量子点,如 CdTe ^[35-37]、 CdTe/ZnS ^[38]、 Ag ^[39-40]、 Ag_2S 及 $\text{Ag}_2\text{S-Zn}$ ^[41-42] 等量子点,结果表明,量子点的组成和尺寸大小影响其稳定性、发光性、抗菌性和手性。

近几年,关于用水相法合成 AIS 量子点的报道越来越多。2013 年,Xiong 等^[24]利用微波辅助法合成了还原型谷胱甘肽包覆的水溶性 $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ 纳米晶。Tan 等^[18]发明了一种新的方法,以多齿聚合物 MDP 作为稳定剂,利用硝酸银、醋酸铜和硫-水合肼配合物作为反应前驱体,首次在常温下合成了水溶性近红外 AgInS_2 量子点。所合成的 MDP 包覆的 AgInS_2 量子点在近红外区荧光强度高,光稳定性好。2015 年,Jin 等^[43]以 MPA 为稳定剂、乙二醇为溶剂合成了近红外区发光的水溶性 AIS 量子点,并通过煅烧获得了 AIS 量子点构成的介孔纳米微球。

2 AIS 量子点的应用

量子点凭借其优异的荧光性能,已经在生物医学和光电器件等领域发挥出重要的作用。AIS 量子点由于有着独特的电子特性和优异的光学性能,逐渐应用在生物医学、LEDs 和太阳能电池等方面,成为当今世界上最为前沿和最具发展潜力的研究领域之一。

2.1 在生物医学上的应用

量子点可以与生物分子连接,也可以融入到细胞内,能够对生物体细胞、蛋白质和 DNA 等进行长时间的荧光标记,在临床诊断和药物筛选等领域表现出巨大的应用前景。AIS 量子点的毒性低、荧光寿命长,其发光可覆盖近红外区,能穿透组织层进行

成像且减小组织自荧光^[44]。

Chang 等^[14]采用两步法以 DDT 为稳定剂合成了 AIS 和 AIS/ZnS 量子点,为证明量子点潜在的生物医学应用,将 PMO 包覆在 AIS/ZnS 量子点的外层并进一步与叶酸进行配位,处理后的量子点在水溶液中具有有良好的分散性,可用于标记 HepG2 细胞。Fahmi 等^[26]也将改性后的水溶性油胺包裹 AIS/ZnS 量子点,对癌细胞进行了生物成像研究。

上述量子点是在有机相中合成的,不具有生物相容性,使量子点转化为水溶性的过程复杂繁琐。2014 年,Tan 等^[18]以 MDP 为稳定剂制备了水溶性 AgInS₂ 量子点,发光波长位于近红外光区。将量子点注入到小鼠体内,通过比较不同时间荧光信号,说明量子点的荧光能够透过动物组织进行成像。Song 等^[15]将水溶性 ZAIS/ZnS 量子点与甲胎蛋白抗体连接在一起,输送到 HepG2 细胞中与甲胎蛋白抗原进行特异性结合,首次实现了对肝癌细胞质中甲胎蛋白的标记和成像。

2.2 在 LEDs 中的应用

白光 LEDs 又被称为“第四代照明光源”。与传统的白炽灯和荧光灯相比,它们有着独特的性质,如体积小、能效高、环境友好和工作寿命长等。目前,商业化白光 LEDs 体系是由发光波长 460nm 的 InGaN 蓝光 LED 芯片和 Y₃A₅O₁₂:Ce³⁺ (YAG:Ce)黄色荧光粉组成,发出的光为冷白光。该体系由于红光光谱区的缺失导致其显色指数低于 80,不能够满足室内照明的要求^[45]。为解决这个问题,发展了一系列红光发射荧光粉与 YAG:Ce 结合来增加光谱的饱和度,以提高显色指数^[46]。然而,由于荧光粉的光转换效率低且不同基质存在自吸收和均匀度低的问题,这些方法获得的器件发光效率比较低。相比之下,高效率荧光量子点由于具有很多优点而有希望弥补传统荧光粉的缺陷。量子点的发射谱带宽,利用它作为颜色转换器可以得到高性能的白光 LED 器件^[47-48]。

目前,关于用 AIS 量子点制备 LED 器件的报道比较少。2014 年,Bhaumic 等^[49]以 AIZS 量子点为发光层材料,制备出了 QLED,通过引入一层 MoO₃ 纳米颗粒层降低空穴注入的势垒高度,提高器件性能。2015 年,Kang 等^[45]合成了一系列明胶包覆的高荧光 AgInS₂/ZnS 核壳型量子点,通过调节 Ag/In 比例得到了黄色、橘黄色和红色量子点,将量子点应用在蓝光 InGaN 基 LEDs 中,得到了冷白光、暖白光和红光的 LEDs,证明了量子点在 LED

中有很好的应用前景。

2.3 在太阳能电池中的应用

近年来,量子点太阳能电池逐渐进入人们的视野。由于量子点有着良好的载流子迁移率,带隙可调,发光可覆盖整个可见光区域,化学稳定好且成本低,更容易实现电子给体和受体材料的能级匹配,可以用来制备量子点太阳能电池^[50]。AIS 量子点作为一种环境友好型量子点能够在可见和近红外区发光,其带隙能范围为 1.86~2.04eV,高于太阳能电池吸收材料的最佳值(1.45eV),有望取代其他量子点应用在太阳能电池中^[51]。

3 结语

AIS 量子点作为一类新型三元半导体纳米材料,以其优异的光学性质在生物成像、光电材料等领域拥有诱人的应用前景,随着合成技术和表征手段的不断发展,人们对 AIS 量子点的光电性质将有更深入的了解,开辟更多的应用空间。AIS 量子点的发展存在一些挑战:(1)目前,AIS 量子点的合成研究还处在实验阶段,对其进行大规模的合成制备还无法实现;(2)高质量 AIS 量子点的合成制备多是有机合成法,然而有机合成法过程复杂,且产品难以直接应用在生物医学方面,最近几年新型水相合成法虽然简便快捷,但合成出的 AIS 量子点的荧光产率不高;(3)当前,AIS 量子点的应用主要在生物领域,在 LEDs 和太阳能方面的应用研究还很少。

参考文献

- [1] Deng D W, Chen Y Q, Cao J, et al. High-quality CuInS₂/ZnS quantum dots for in vitro and in vivo bioimaging[J]. Chem Mater, 2012, 24(15): 3029-3027.
- [2] Shen H B, Cao W R, Shewmon N T, et al. High-efficiency, low turn-on voltage blue-violet quantum-dot based light-emitting diodes[J]. Nano Lett, 2015, 15(2): 1211-1216.
- [3] Yang H B, Miao J W, Hung S F, et al. Stable quantum dot photoelectrolysis cell for unassisted visible light solar water splitting[J]. ACS Nano, 2014, 8(10): 10403-10413.
- [4] Luo M, Liu Y, Hu J C, et al. One-pot synthesis of CdS and Ni-doped CdS hollow spheres with enhanced photocatalytic activity and durability[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4(3): 1813-1821.
- [5] Pan Y, Li Y R, Zhao Y, et al. Synthesis and characterization of quantum dots: a case study using PbS[J]. J Chem Educ, 2015, 92(11): 1860-1865.
- [6] Sharifi S, Bahzadi S, Laurent S, et al. Toxicity of nanomaterials [J]. Chem Soc Rev, 2012, 41(6): 2323-2343.
- [7] Tadjarodi A, Cheshmekhavar A H, Imani M. Preparation of

- AgInS₂ nanoparticles by a facile microwave heating technique; study of effective parameters, optical and photovoltaic characteristics[J]. *Appl Surf Sci*, 2012, 263(48): 449-456.
- [8] Jara D H, Yoon S J, Stampelcoskie K G, et al. Size-dependent photovoltaic performance of CuInS₂ quantum dot sensitized solar cells[J]. *Chem Mater*, 2014, 26(24): 7221-7228.
- [9] Du C F, You T, Jiang L, et al. Controllable synthesis of ultrasmall CuInSe₂ quantum dots for photovoltaic application[J]. *RSC Adv*, 2014, 4(64): 33855-33860.
- [10] Liu S Y, Su X G. The synthesis and application of I—III—VI type quantum dots[J]. *RSC Adv*, 2014, 4(82): 43415-43428.
- [11] Liu L W, Hu R, Law W C, et al. Optimizing the synthesis of red- and near-infrared CuInS₂ and AgInS₂ semiconductor nanocrystals for bioimaging[J]. *Analyst*, 2013, 138(20): 6144-6253.
- [12] Hamanaka Y, Ozawa K, Kuzuya T. Enhancement of donor-acceptor pair emissions in colloidal AgInS₂ quantum dots with high concentrations of defects[J]. *J Phys Chem C*, 2014, 118(26): 14562-14568.
- [13] Burda C, Chen X B, Narayanan R, et al. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes[J]. *Chem Rev*, 2005, 105(4): 1025-1102.
- [14] Chang J Y, Wang G Q, Cheng C Y, et al. Strategies for photoluminescence enhancement of AgInS₂ quantum dots and their application as bioimaging probes[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(21): 10609-10618.
- [15] Song J L Q, Jiang T T, Guo T Y, et al. Facile synthesis of water-soluble Zn-doped AgInS₂/ZnS core/shell fluorescent nanocrystals and their biological application[J]. *Inorg Chem*, 2015, 54(4): 1627-1633.
- [16] Zhong H Z, Bai Z L, Zou B S. Tuning the luminescence properties of colloidal I—III—VI semiconductor nanocrystals for optoelectronics and biotechnology applications[J]. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3(21): 3167-3175.
- [17] 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.
- [18] Tan L J, Liu S P, Li X Q, et al. A new strategy for synthesizing AgInS₂ quantum dots emitting brightly in near-infrared window for in vivo imaging[J]. *Colloid Surface B*, 2015, 125: 222-229.
- [19] Grzegorz G, Piotr B, Kamila G, et al. A simple route to alloyed quaternary nanocrystals Ag-In-Zn-S with shape and size control[J]. *Inorg Chem*, 2014, 53(10): 5002-5012.
- [20] Zeng Z, Wang A Q, Ping L L, et al. Encapsulation of lanthanides in ternary I—III—VI AgInS₂ nanocrystals and their physical properties[J]. *Mater Lett*, 2015, 141: 225-227.
- [21] 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(5): 114-121.
- [22] Tang X S, Ho W B A, Xue J M. Synthesis of Zn-Doped AgInS₂ Nanocrystals and their fluorescence properties[J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116(117): 9769-9773.
- [23] Mao B D, Chuang C H, Lu F, et al. Study of the partial Ag-to-Zn cation exchange in AgInS₂/ZnS nanocrystals[J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117(1): 648-656.
- [24] Xiong W W, Yang G H, Wu X C, et al. Microwave-assisted synthesis of highly luminescent AgInS₂/ZnS nanocrystals for dynamic intracellular Cu(II) detection[J]. *J Phys Chem B*, 2013, 117(33): 4160-4165.
- [25] Shamirian A, Appelbe O, Zhang Q B, et al. A toolkit for bioimaging using near-infrared AgInS₂/ZnS quantum dots[J]. *J Phys Chem B*, 2015, 119(41): 8188-8196.
- [26] Fahmi M Z, Chang J Y. Potential application of oleylamine-encapsulated AgInS₂-ZnS quantum dots for cancer cell labeling[J]. *Procedia Chem*, 2016, 18: 112-121.
- [27] Tsuji I, Kato H, Kobayashi H, et al. Photocatalytic H₂ evolution reaction from aqueous solutions over band structure-controlled (AgIn)_xZn_{2(1-x)}S₂ solid solution photocatalysts with visible-light response and their surface nanostructures[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(41): 13406-13413.
- [28] Dai M, Ogawa S, Kameyama T, et al. Tunable photoluminescence from the visible to near-infrared wavelength region of non-stoichiometric AgInS₂ nanoparticles[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(25): 12851-12858.
- [29] Xie R, Rutherford M, Peng X. Formation of high-quality I—III—VI semiconductor nanocrystals by tuning relative reactivity of cationic precursors[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(15): 5691-5697.
- [30] Mao B D, Chuang C H, Wang J W, et al. Synthesis and photophysical properties of ternary I—III—VI AgInS₂ nanocrystals; intrinsic versus surface states[J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115(18): 8945-8954.
- [31] Mao B D, Chuang C H, McCleese C, et al. Near-infrared emitting AgInS₂/ZnS nanocrystals[J]. *J Phys Chem C*, 2014, 118(25): 13883-13889.
- [32] Akin M, Bongartz R, Walter J G, et al. PAMAM-functionalized water soluble quantum dots for cancer cell targeting[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(23): 11529-11536.
- [33] Tyrakowski C M, Snee P T. A primer on the synthesis, water-solubilization, and functionalization of quantum dots, their use as biological sensing agents, and present status[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16(3): 837-855.
- [34] Shinchi H, Wakao M, Nagata N, et al. Cadmium-free sugar-chain-immobilized fluorescent nanoparticles containing low-toxicity ZnS-AgInS₂ cores for probing lectin and cells[J]. *Bioconjugate Chem*, 2014, 25(2): 286-295.
- [35] Liu Y F, Yu J S. Selective synthesis of CdTe and high luminescence CdTe/CdS quantum dots; the effect of ligands[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2009, 333(2): 690-698.
- [36] Zhang W H, Sui C X, Wang X, et al. Characterization of Cr(V)-induced genotoxicity using CdTe nanocrystals as fluorescent probes[J]. *Analyst*, 2014, 139(24): 6357-6360.