

文章编号:1674-2869(2015)04-0036-04

硫化锌量子点的水热-均相沉淀法制备与表征

张占辉,夏俊杰,彭伟康,章 政,桂亚运,李 波,黄志良

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

摘 要:为制备高品质、性质稳定的硫化锌量子点,采用硫代乙酰胺在水热条件下的均相沉淀法制备了硫化锌量子点,并采用 X 射线衍射、透射电子显微镜和荧光光谱仪分别表征了所制得量子点的物相、颗粒尺寸和发光性质,考察了反应时间对量子点物相、颗粒尺寸和发光性质的影响.结果表明,在 80 ℃水浴条件下,可以获得颗粒尺寸在 20 nm 以下,面心立方结构的硫化锌量子点.发光性能测试表明:制备的硫化锌量子点可被 330 nm 紫外光有效激发,产生位于 430 nm 附近的蓝光发射;随着反应时间的延长,量子点颗粒尺寸增大、发光性质减弱.

关键词:量子点;均相沉淀;量子尺寸效应;发光性质

中图分类号: TB321

文献标识码: A

doi: 10. 3969/j. issn. 1674-2869. 2015. 04. 008

0 引 言

量子点(Quantum dots, QDs)一般是指直径在 2~20 nm 之间的半导体纳米晶体材料,是在纳米尺度范围内原子和分子的集合体^[1-2].特别是以 ZnS、CdS 为代表的 II-VI 族硫化物宽带隙量子点不仅具有这一尺寸特征和量子尺寸效应,而且还具有独特的荧光性质,使其在生命科学分析、环境分析与保护领域有着广泛的应用^[1-2].此外,硫化物量子点还可以应用于发光二极管、隐蔽和紧急照明、高分辨显示、太阳能电池、光催化和量子点激光器等领域^[3-4].

成功制备得到高品质并且性质稳定的量子点是其在实际生活中得以应用的关键^[1-4].因此量子点的制备研究一直是近年来相关研究领域的关键及热点.尽管目前已利用各种方法成功制备出各种量子点^[5-8],然而大多都需要较苛刻的条件、较高的制备成本或者其他一些附加条件的考虑,简单易行的制备方法往往又存在过程及产品性能可控性不理想等缺点.例如,沉淀法结晶度好但易团聚;水热法分散性好,反应条件温和,但产率一般很低.因此,利用相对简单的原料,在相对温和的条件下制备得到高品质且性质可控的量子点是本领域迫切

需要研究解决的任务之一.

本论文在充分理解并总结现有制备方法的基础上,特别是从水热法和沉淀法的制备过程得到有益启发,结合两种方法的优点,利用硫代乙酰胺在水热条件下的均匀水解反应,采用水热-均相沉淀法制备了 ZnS 量子点,为硫化物量子点的低成本、绿色化制备提供一种新的途径,并通过对制备参数的调节实现对 ZnS 量子点颗粒性质和荧光性质的有效控制.

1 实 验

1.1 样品的制备

以摩尔比为 1:1 的乙酸锌和硫代乙酰胺为起始原料,使其溶解于体积比为 3:1 的水-乙醇混合液,用冰醋酸调节 pH 值至弱酸性,得到均匀沉淀反应体系母液.将母液转移至有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜内,加热至 80 ℃,分别反应 2、3、4、6 和 24 h.反应完成后将得到的浆体用离心机进行离心分离并用无水乙醇洗涤,然后于真空干燥箱中干燥,即得 ZnS 量子点固体粉末.

1.2 表征测试

用 XD-5A 型 X 射线衍射(XRD)仪对所制备的 ZnS 量子点进行物相分析,衍射数据采用 TRE-

收稿日期:2015-03-12

基金项目:湖北省自然科学基金项目(2012FFB04706);国家科技型中小企业技术创新基金项目(13C26114203999);

武汉工程大学研究生教育创新基金项目(CX2014060);武汉工程大学大学生校长基金项目(2014004);

大学生创新创业训练计划项目(201310490008);国家自然科学基金项目(51374155);湖北省科技支撑计划

项目(2014BCB034)

作者简介:张占辉(1981-),男,河南上蔡人,副教授,博士.研究方向:无机发光材料.

OR90 计算程序进行指标化处理. 利用 Debye-Scherrer 公式: $d = k\lambda / \beta \cos\theta$ (其中, λ 为 X 射线的波长; $k=0.89$; β 是衍射峰半高宽; θ 是 Bragg 角), 初步计算 ZnS 量子点的平均粒径. 用 JEM-2100 型六硼化钨透射电子显微镜(TEM)观察所制备 ZnS 量子点的微观形貌. 用瓦里安 Cary Eclipse 型荧光光谱仪在室温下测量所制备 ZnS 量子点的激发和发射光谱, 光源为 150 W 汞灯.

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 是本论文采用水热-均相沉淀法在 80 °C 经过不同反应时间制备的 ZnS 量子点的 XRD 图. 各样品 XRD 图谱的三强峰位置均与 PDF 标准卡片 80-0020 符合较好, 分别为 (111)、(220) 和 (311) 晶面, 表明本论文采用水热-均相沉淀法在 80 °C 经过不同反应时间制备的产物均为单相 ZnS, 属面心立方的晶体结构. 由图 1 可以看出, 各样品 XRD 图谱的衍射峰宽化现象明显, 这表明本论文所制备的 ZnS 粒径较小. 随着反应时间的增加, 衍射峰的位置基本未变, 而宽化现象有所减轻, 说明本论文制备的 ZnS 量子点的粒径随反应时间的增加而增大.

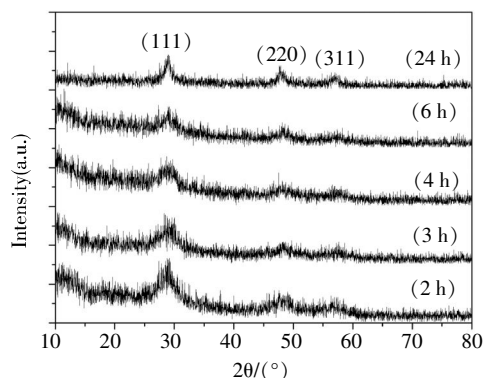


图 1 采用水热-均相沉淀法经过不同反应时间制备的 ZnS 量子点的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of ZnS Quantum dots prepared by hydrothermal homogeneous with different reaction time

2.2 粒径分析

根据图 1 中的衍射数据, 利用 Debye-Scherrer 公式可初步计算得出在不同反应时间下制备的 ZnS 量子点的平均粒径, 结果列于表 1.

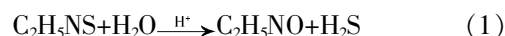
表 1 采用水热-均匀沉淀法经过不同反应时间制备的 ZnS 量子点的平均粒径

Table 1 Average particle size of ZnS Quantum dots prepared by hydrothermal homogeneous with different reaction time

反应时间/h	2	3	4	6	24
粒径/nm	2.3	3.3	5.0	6.1	13.7

2.3 反应机理分析

本论文采用水热-均相沉淀法制备 ZnS 量子点的过程可以用以下反应方程式表示:



将反应过程在具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜内进行, 可以为硫代乙酰胺的水解反应提供一个密闭环境: 随着反应(1)的进行, 密闭体系中 H_2S 气体含量增多致使压力增大, 一方面抑制水解反应(1)的快速进行, 另一方面促使 H_2S 进入母液参与反应(2); 反应(2)进行一定程度以后, 硫化物达到过饱和并结晶成核; 在体系具有合适的填充度和母液浓度条件下, 体系中硫化物的结晶与 H_2S 的释放同步, 体系为压力、温度保持不变的均匀沉淀体系, 反应(1)和(2)以较慢的速率匀速进行. 随着反应时间的延长, 新生成的 ZnS 将在 ZnS 晶核表面堆积生长, 或者通过 Ostwald 老化过程, 晶核逐渐长大^[9]. 因此可以通过对反应时间的控制, 得到不同颗粒尺寸的 ZnS 量子点.

2.4 透射电镜分析

图 2 给出了采用水热-均相沉淀法在反应时间为 2 h 时制备的 ZnS 量子点的 TEM 照片. 由图 2 可见, 所制备量子点的颗粒尺寸基本在 20 nm 以内, 同时有轻微的团聚现象, 以致从图 2 直接观察

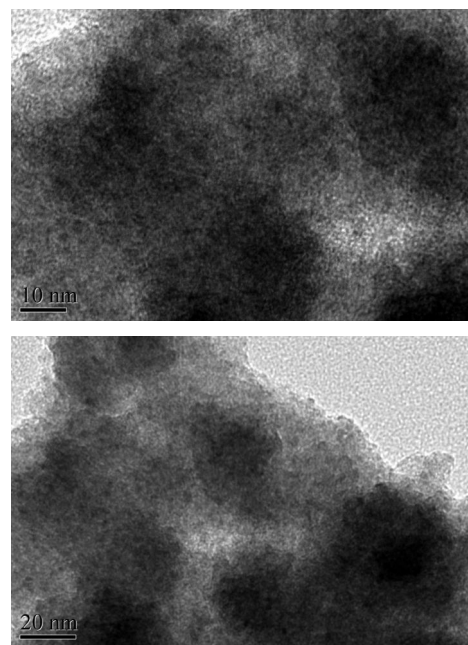


图 2 反应时间为 2 h 时制备的 ZnS 量子点的透射电子显微镜照片

Fig.2 Transmission electron microscope(TEM) photograph of ZnS Quantum dots prepared for 2 h

到的颗粒尺寸与表 2 中计算得到的平均粒径有较大的出入.粉体易团聚是采用化学沉淀法在制备固体粉末时的一个普遍存在的问题,后期工作可通过在制备过程中加入适量的表面活性剂来减轻团聚现象.

2.5 发光性能分析

以 430 nm 的蓝色光作为监控波长,本论文采用水热-均相沉淀法在反应时间为 2 h 时制备的 ZnS 量子点的激发光谱如图 3 所示.由图 3 可见, ZnS 量子点的激发光谱由一个峰值位于 330 nm 附近的激发带组成.量子点发光主要包括激子发光和陷阱发射,位于吸收边附近通常为激子发光,而陷阱发射较宽同时具有较大的 Stokes 位移.因此,图 3 中峰值位于 330 nm 附近的激发带属于陷阱发射.其荧光发射机理为:ZnS 量子点受尺寸所限,其表面存在着由许多悬键形成的表面缺陷态,当量子点受光激发时,表面缺陷态吸收能量、捕获价电子,并通过辐射跃迁的形式返回价带与空穴复合.

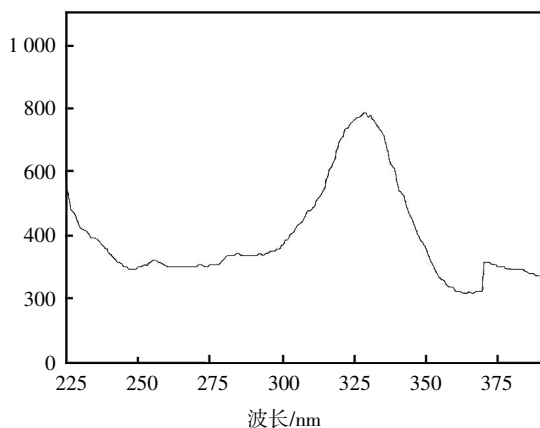


图 3 反应时间为 2 h 时制备的 ZnS 量子点的激发光谱($\lambda_{\text{em}}=430 \text{ nm}$)

Fig.3 Excitation spectra of ZnS Quantum dots prepared for 2 h

图 4 给出了在 330 nm 激发下采用水热-均相沉淀法在不同反应时间制备的 ZnS 量子点的发射光谱.由图 4 可见,本论文制备的 ZnS 量子点的发射光谱为一个连续分布于 390~660 nm 的宽带构成,峰值位于 430 nm 附近,属蓝光发射.同时还可以发现,随着反应时间的延长,所制备 ZnS 量子点的发射强度不断减弱.这是因为量子点具有量子尺寸效应,颗粒尺寸直接影响其能隙宽度、激子束缚能的大小以及激子能量蓝移等电子状态,进一步影响其呈现的荧光性能.另外,硫化物量子点属于缺陷发光,一般情况下随着量子点尺寸的减小,比表面积就逐渐增大,表面原子数增多,表面缺陷态浓度增大,对应的荧光强度也就越强.因此,可以通

过对实验条件的调控,通过对颗粒尺寸的控制得到不同荧光性能的 ZnS 量子点.

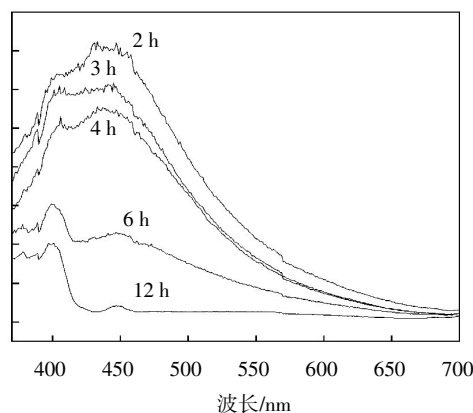


图 4 采用水热-均相沉淀法经过不同反应时间制备的 ZnS 量子点的发射光谱($\lambda_{\text{ex}}=330 \text{ nm}$)

Fig.4 Emission spectra of ZnS Quantum dots prepared by hydrothermal homogeneous with different reaction time

3 结 语

本论文在自生压力的水热条件下采用均相沉淀法成功制备了 ZnS 量子点,并表征了量子点的物相及发光性能,得到的结论如下:利用硫代乙酰胺的均匀水解反应,在 80 °C 可制备得到 ZnS 量子点;随着反应时间的延长,所制备量子点的颗粒尺寸不断增大,发光性质有所减弱,主要原因分别为水热-均相沉淀条件下的晶体生长和量子尺寸效应;制备得到的量子点可以被 330 nm 附近的紫外光有效激发,并呈现峰值位于 430 nm 附近的蓝光宽发射带,属于 ZnS 中的缺陷(陷阱)发光.

致 谢

本研究得到国家自然科学基金委员会、湖北省科技厅、武汉工程大学等的大力支持与帮助,在此表示衷心的感谢!

参考文献:

- [1] RONDA C. Luminescence: From theory to applications [M]. Weinheim: John Wiley & Sons, 2007.
- [2] KNOSS R W. Quantum dots: research, technology and applications [M]. New York: Nova Science Publishers, 2008.
- [3] SHI Jian, ZHAO Ping, WANG Xu-dong. Piezoelectric-polarization-enhanced photovoltaic performance in depleted-heterojunction quantum-dot solar cells [J]. Adv Mater, 2013, 25(6): 916-921.
- [4] WANG He-fang, WU Ye-yu, YAN Xiu-ping. Room-temperature phosphorescent discrimination of catechol

- from resorcinol and hydroquinone based on sodium tripolyphosphate capped Mn-doped ZnS quantum dots[J]. *Anal Chem*, 2013, 85(3): 1920-1925.
- [5] 颜爱国, 薛继武, 冯起芹, 等. 水溶性 ZnS 量子点的共沉淀法制备、表征及其光学性能[J]. *包装学报*, 2012, 4(2): 18-21.
- YAN Ai-guo, XUE Ji-wu, FENG Qi-qin, et al. Preparation, characterization and optical properties of water-soluble ZnS quantum dots by co-precipitation method[J]. *Packaging Journal*, 2012, 4(2): 18-21. (in Chinese)
- [6] WU Li-gong, WANG De-ping, YAO Ai-hua, et al. Hydrothermal synthesis of semiconductor CdSe quantum dots material for cell making[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2009, 37(9): 1580-1584.
- [7] 向卫东, 唐珊珊, 张希艳, 等. 溶胶-凝胶法制备 PbS 量子点玻璃的研究[J]. *物理学报*, 2008, 57(7): 4607-4612.
- XIANG Wei-dong, TANG Shan-shan, ZHANG Xi-yan, et al. PbS quantum dot doped glass prepared by sol-gel method[J]. *Chinese Journal of Physics*, 2008, 57(7): 4607-4612. (in Chinese)
- [8] LEMON B I, CROOKS R M. Preparation and characterization of dendrimer encapsulate CdS semiconductor quantum dots[J]. *Journal of Chemical Society*, 2000, 122: 12886-12887.
- [9] 李军平, 徐耀, 赵宁, 等. ZnSe 纳米片晶的可控合成[J]. *化学学报*, 2006, 64(23): 2339-2343.
- LI Jun-ping, XU Yao, ZHAO Ning, et al. Controllable synthesis of ZnSe nanosheets[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2006, 64(23): 2339-2343. (in Chinese)

Preparation and characterization of zinc sulfide quantum dots by hydrothermal homogeneous precipitation method

ZHANG Zhan-hui, XIA Jun-jie, PENG Wei-kang, ZHANG Zheng, GUI Ya-yun, LI Bo, HUANG Zhi-liang

School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: To make high quality and stable property zinc sulfide quantum dots, we focused on a homogeneous precipitation method utilizing thioacetamide hydrolysis reaction under a hydrothermal conditions to prepare zinc sulfide quantum dots. The crystal phases, particle size and luminescent properties were respectively characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy and fluorescence spectrometer. The effects of the reaction time on the crystal phases, particle size and luminescent properties were also investigated. Results show that the face-centered cubic zinc sulfide quantum dots with particle sizes smaller than 20 nm are obtained by hydrothermal homogeneous at 80 °C. Luminescent properties tests show that the quantum dots excited by 330 nm present blue emission at about 430 nm; and the luminescent intensity decreases with the increasing reaction time and the particle sizes increasing.

Keywords: quantum dots; homogeneous precipitation; quantum size effect; luminescent properties

本文编辑: 龚晓宁