

• 研究论文 •

PbS 量子点的一步合成法及其光学性能

赵旭升* 干建群 刘光华 陈爱民

(中国科学院广州化学研究所 广州 510650)

摘要 以 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 为原料, 一硫代和二硫代丙三醇为混合稳定剂, 在常温下合成了尺寸可控的 PbS 量子点. 有别于传统的有机金属路线法, 采用水相法一步合成亲水性量子点具有方法简便、反应条件温和、无需使用高沸点溶剂、重现性好等优点. 所合成的量子点单分散, 粒径为 3~5 nm, 荧光量子效率高达 11.8%, 在外加稳定剂的作用下, 量子效率在 5 周内仍能保持原来的 80%.

关键词 PbS 量子点; 水相合成; 荧光光谱; 荧光量子效率

One-step Synthesis and Optical Properties of PbS Quantum Dots

ZHAO, Xu-Sheng* GAN, Jian-Qun LIU, Guang-Hua CHEN, Ai-Min

(Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

Abstract Size-tunable PbS quantum dots were synthesized using 1-thioglycerol and dithioglycerol as stabilizers via a facile one-step synthetic method. Instead of the traditional organometallic route, in which toxic precursors or solvents might be used, the wet chemical approach demonstrated in this paper is superior in terms of simplicity, use of nontoxic materials, mild synthetic condition and good reproducibility. The resultant PbS quantum dots are monodispersed with particle size ranging from 3 to 5 nanometers. Photoluminescence quantum efficiency of the as-synthetic quantum dots is up to 11.8% and can be maintained by 80% within five weeks with additional capping agents introduced into the storage vessel.

Keywords PbS quantum dot; wet chemical synthesis; photoluminescence; photoluminescence quantum efficiency

量子点(QDs, 俗称纳米晶 NCs 或纳米粒子 NPs)的合成和应用研究已有二十多年的历史. 1993 年, 美国麻省理工学院(MIT)的 Bawendi 研究组^[1]率先采用有机金属路线法系统地研究了 CdX (X=S, Se Te)量子点的合成, 从而引发了世界范围内的研发热潮. 当量子点的尺寸小于其有效 Bohr 半径时, 量子限制效应(quantum confinement effect)十分明显, 表现出独特的随着本身尺寸大小而改变的物理化学性能、光电性能和磁学性能^[2-6]. 迄今为止, II-IV 和 III-V 族量子点的合成技术已日趋完善, 其相关纳米结构材料的制备、表征和应用研究报导繁多^[7-13]. 目前, 有关 IV-VI 族(如 PbS, PbSe)纳

米粒子的报导多数集中在纳米棒^[14]、纳米线^[15]、纳米片^[16]、星型^[17-19]或树枝状结构^[20,21]的研究方面, 而 IV-VI 族量子点^[22-27]的合成和应用, 特别是采用水相法合成该类量子点的报导极少^[28]. 本文在前期工作^[29,30]基础上, 探讨了 PbS 量子点的一步法合成技术, 并对其光学性能进行了研究. 有别于传统的有机金属路线法(常使用毒性原料和高沸点溶剂、反应温度高达 250~350 °C, 在手套箱中操作等), 水相法合成量子点具有方法简便、反应条件温和、无需使用高沸点溶剂、实验重现性好等诸多优点.

PbS 量子点的 Bohr 半径较大(18 nm), 很容易制备

* E-mail: zhao7503@yahoo.com

Received December 10, 2007; revised March 3, 2008; accepted April 18, 2008.

国家自然科学基金(No. 50543007)、广东省自然科学基金(No. 07006838)、教育部回国人员项目启动基金和广州市天河区科技攻关资助项目.

出具有显著量子限制效应的纳米颗粒. 由于其优良的非线性光学性能, 电子能带跨越 900~1600 nm 的红外光谱区域, 正好和“通讯波长”(Telecommunication Fiber Window)部分重叠, 因而, 以 PbS 量子点为基础的纳米结构材料在光电器件和通讯领域中具有广阔的市场前景. 此外, PbS 量子点亲水性强, 生物体相容, 可望在生物和医学领域(如生物标记、疾病诊断等)中获得广泛应用.

1 实验部分

1.1 试剂

Pb(CH₃COO)₂·3H₂O, NaS₂·9H₂O, 三乙胺均为分析纯试剂, 国产; 一硫代丙三醇(TGL, 95%)和二硫代丙三醇 CH₂SHCHSHCH₂OH (DTG, 95%)购自 Sigma-Aldrich, 以上试剂直接使用. 实验中用水为去离子水.

1.2 实验

PbS 量子点的合成步骤如下: 把 0.25 mmol Pb(CH₃COO)₂ 加入预先加有数滴一硫代丙三醇和二硫代丙三醇的 15 mL 水中, 用三乙胺调节溶液的 pH 值为 11.2, 然后在磁力搅拌下快速注入 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaS₂ 溶液. 溶液从无色变成深褐色, 表明 PbS 量子点的生成, 继续搅拌 5~10 min 放置, 以便量子点的生成和熟化. 溶液从无色变成深褐色所需的时间随着硫代丙三醇的加入量不同而变化. 硫代丙三醇加入量越多, 量子点的生成时间越长; 加入量过多, 则没有量子点生成. 本研究中, 我们固定一硫代丙三醇的用量[n(TGL): n(Pb)=6:1]而改变二硫代丙三醇的用量, 合成了一系列 PbS 量子点.

1.3 表征

合成的 PbS 量子点溶液放置 30 min 后采用 Cary 500 型紫外可见光谱仪检测其吸收谱; 用 PTI 型光谱仪测定其荧光光谱(PL)和荧光量子效率(PLQE), 液氮制冷的 Ge 检测器. 量子点的尺寸大小及其分布状况用 JEOL-2010-FEG 型透射电子显微镜(TEM)观测, 加速电压为 200 kV.

2 结果与讨论

稳定剂一硫代丙三醇和二硫代丙三醇在合成尺寸可控的 PbS 量子点的过程中起着关键作用. 单用其中一种稳定剂时, 生成的量子点要么容易发生团聚, 要么单分散性差. 两者并用作为混合稳定剂时, 其用量必须注意控制: 加入量越多, 量子点/纳米晶的生成时间越长; 加入量过多, 则没有量子点生成. 其原因可能同溶液中

大量的 Pb²⁺与稳定剂发生了配合/络合有关. 影响量子点的形成、尺寸、形貌及其光学性能的因素包括前驱体的用量比、稳定剂一硫代丙三醇特别是二硫代丙三醇的用量. 此外, 溶液的 pH 值对 PbS 量子点的形成影响很大, 酸性条件下没有量子点生成, 弱碱性环境中生成的量子点容易发生团聚, 荧光强度相对较小, 量子效率低(约 1%~4%). 实验发现, pH 值 11.2 的碱性条件下制备的量子点荧光量子效率最高(达 11.8%).

图 1(A)为放置 8 h 的 PbS 量子点的透射电镜(TEM)照片, 可以看出, 所合成的量子点近乎单分散, 均匀分布于介质中. 图 1(B)为相同样品的高倍透射电镜(HRTEM)照片, 可以看出量子点的尺寸为 4~5 nm(新鲜合成的量子点尺寸略小, 为 3~4 nm), 未发生团聚现象, 形貌为球形. X 射线衍射(图略)分析表明, 水相合成的 PbS 量子点具有立方晶型结构.

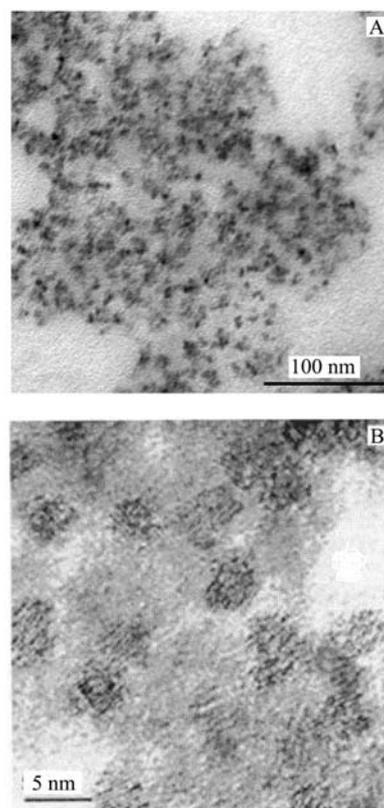


图 1 放置 8 h 的 PbS 量子点 TEM (A)和高倍 TEM (B)照片
Figure 1 TEM (A) and HRTEM (B) images of PbS QDs (8 h after synthesis)

图 2 为固定一硫代丙三醇用量[n(TGL): n(Pb)=6:1]改变二硫代丙三醇的用量所合成一系列 PbS 量子点的紫外可见吸收光谱. 有别于有机金属路线法合成 PbS 量子点的吸收光谱所表现出的吸收“尖峰”^[23], 水相法 PbS 量子点的吸收光谱都为“肩峰”. 随着稳定剂二硫代丙三醇用量的增加, 肩峰位置在红外区向长波方向移

动(图 2 中曲线 a 到 f). 这种“红移”现象可以进一步从量子点的荧光光谱(PL)得到反映, 如图 3 所示. 为了便于比较量子点荧光光谱峰的确切位置, 图 3 中的荧光强度经过了“归一化”处理. 图 2 和图 3 的红移现象是量子点尺寸增大的直接反映, 说明固定一硫代丙三醇用量而增加二硫代丙三醇用量时, 所生成的量子点颗粒相应增大, 可能原因是溶液中离子强度增大, 量子点表面吸附或包覆更多离子或稳定剂分子所致.

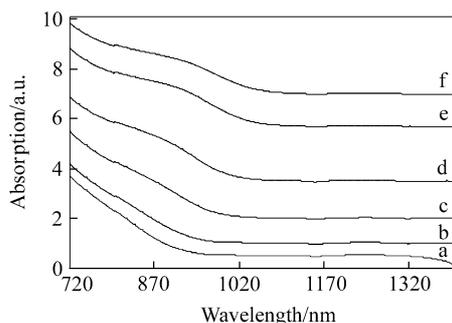


图 2 PbS 量子点的紫外可见吸收光谱

Figure 2 UV-Vis absorption spectra of as-prepared PbS QDs capped with TGL and DTG

DTG/Pb molar ratio: (a) 1.28/1, (b) 1.70/1, (c) 2.12/1, (d) 2.55/1, (e) 2.98/1 and (f) 3.40/1 (TGL/Pb=6/1)

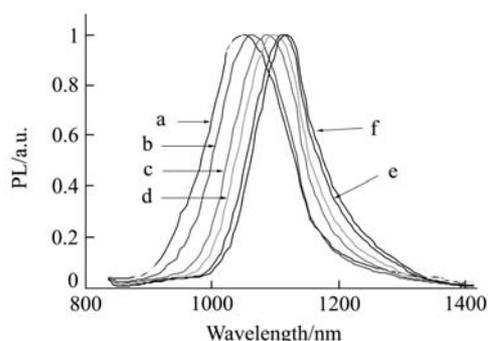


图 3 PbS 量子点的荧光光谱

Figure 3 Normalized photoluminescence intensity of PbS QDs a~f: refer to Figure 2

稳定剂二硫代丙三醇不仅在 PbS 量子点的生成和熟化过程中起到关键作用, 而且在保持量子点光学性能的稳定性方面必不可少. 我们对照测定了新鲜制备的 PbS 量子点和放置数星期的量子点荧光量子效率(PLQE)的保持率. 结果发现, 虽然量子点在放置和熟化(陈化)的过程中, 随着尺寸的逐步增大, 量子效率逐渐减小而最终趋于零, 量子点发生团聚. 然而, 在 PbS 量子点的放置和陈化过程中每隔 1~2 星期外加适量的二硫代丙三醇稳定剂, 那么在相同情况下其量子效率可以在 5 周内保持其原来的 80%(表 1 和图 4 所示). 这对于保持量子点的性能稳定和满足实际应用具有重要意义.

为此, 我们选择了某个新制备的 PbS 量子点试样进行了如下实验: 把该样品一分为二——样品 A 和 B, 样品 A 在测定量子效率(为 10.5%)后不加稳定剂, 直接放置和陈化(室温避光), 每隔一定时间再次测其量子效率. 样品 B 在同样条件下放置和陈化, 但每隔一周外加 0.30 mmol 二硫代丙三醇稳定剂, 搅拌 5 min 后放置. 结果发现, 无外加稳定剂的样品 A 的荧光效率在放置 5 周后下降很快, 而外加稳定剂的样品 B 其荧光效率在放置 5 周后仍达 8.4%, 为原样品的 80%. 量子点的紫外可见光谱及荧光光谱的对比研究得到了类似结论: 稳定剂二硫代丙三醇在保持 PbS 量子点的光学性能方面起到重要作用. 因此, 兼有亲水性和高荧光效率并且光学性能稳定的 PbS 量子点在生物医学、光电器件及通讯等领域中具有广阔的应用前景.

表 1 外加稳定剂对 PbS 量子点荧光量子效率及其保持率的影响

Table 1 Effect of extra DTG ligand on photoluminescence quantum efficiency (PLQE) of PbS QDs upon aging

PLQE/%	As-prepared QDs	Aged for		
		168 h	504 h	840 h
Sample A ^a	10.5	9.6	8.6	3.6
Sample B ^b	10.5	9.5	9.1	8.4

^a 样品 A: 样品放置过程中不添加额外稳定剂; ^b 样品 B: 每隔一周外加 0.30 mmol 二硫代丙三醇稳定剂, 搅拌 5 min 后放置.

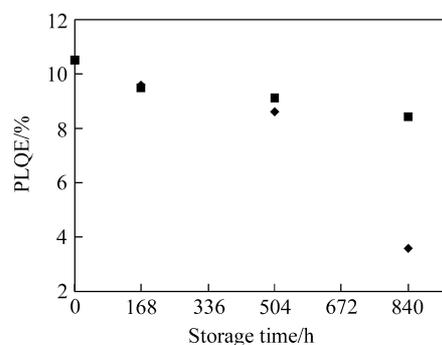


图 4 外加适量二硫代丙三醇稳定剂对 PbS 量子点荧光量子效率的影响 [$n(\text{DTG}) : n(\text{Pb}) = 2.70 : 1$]

Figure 4 Effect of extra DTG ligand on room temperature photoluminescence quantum efficiency (PLQE) of PbS QDs upon aging [$n(\text{DTG}) : n(\text{Pb}) = 2.70 : 1$]

◆ without extra DTG ligand, ■ Additional 0.30 mmol of DTG introduced into the quantum-dot solution and stirred for 5 min every one week (Uncertainty in the measurement of PLQE is 1%~8%. The use of dots or squares in this figure is just for clarity)

3 结论

以 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 为原料, 硫代丙三醇为稳定剂, 室温下一步合成了尺寸为 3~5 nm 的 PbS 量子点. 其合成

方法简便、反应条件温和、无需使用高沸点溶剂、重现性好；合成的量子点为单分散，荧光量子效率最高达 11.8%，在外加稳定剂的作用下，量子效率在 5 周内仍能保持原来的 80%。稳定剂特别是二硫代丙三醇在 PbS 量子点的生成、熟化过程和保持其光学性能的稳定性等方面起到关键作用。水相法合成的 PbS 量子点兼有亲水性和高荧光效率，光学性能稳定，可望在生物医学、光电器件及通讯等领域中得到广泛应用。

致谢 感谢加拿大多伦多大学无线电与计算机科学工程系的 Sam Cauchi 和 Sergei Musikhin 博士在测定样品的荧光光谱(PL)和荧光量子效率(PLQE)方面提供的帮助。

References

- Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706.
- Alivisatos, A. P. *Science* **1996**, *271*, 933.
- Bruchez, M.; Moronne, M.; Gin, P.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P. *Science* **1998**, *281*, 2013.
- Chan, W. C. W.; Nie, S. M. *Science* **1998**, *281*, 2016.
- Redl, F. X.; Cho, K. S.; Murry, C. B.; O'Brien, S. *Nature* **2003**, *423*, 968.
- Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025.
- Murray, C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 545.
- Peng, Z. A.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 183.
- Qu, L.; Peng, Z. A.; Peng, X. *Nano Lett.* **2001**, *1*, 333.
- Qu, L.; Yu, W. W.; Peng, X. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 465.
- Wang, X.; Qu, L.; Zhang, J.; Peng, X.; Xiao, M. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1103.
- Yu, W. W.; Qu, L.; Guo, W.; Peng, X. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2854.
- Yen, B. K. H.; Stott, N. E.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1858.
- Wang, S.; Yang, S. *Langmuir* **2000**, *16*, 389.
- Yu, D.; Wang, D.; Meng, Z.; Liu, J.; Qian, Y.-T. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 403.
- Yu, D.; Wang, D.; Zhang, S.; Liu, X.; Qian, Y.-T. *J. Cryst. Growth* **2003**, *249*, 195.
- Zhao, N.-N.; Qi, L.-M. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 359.
- Ma, Y.; Qi, L.; Ma, J.; Cheng, H. *Cryst. Growth Des.* **2004**, *4*, 351.
- Lee, S.-M.; Jun, Y.-W.; Cho, S.-N.; Cheon, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11244.
- Kuang, D.; Xu, A.; Fang, Y.; Liu, H.; Frommen, C.; Fenske, D. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1747.
- Jiang, L.-P.; Zhang, J.-R.; Wang, J.; Zhu, J.-J. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2002**, *18*, 1161 (in Chinese). (姜立萍, 张剑荣, 王骏, 朱俊杰, 无机化学学报, **2002**, *18*, 1161.)
- Gao, F.; Lu, Q.; Liu, X.; Yan, Y.; Zhao, D. *Nano Lett.* **2001**, *1*, 743.
- Hines, M. A.; Scholes, G. D. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1844.
- Zhu, H.-B.; Chen, G.-D.; Li, X.-M.; Li, Y. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2004**, *20*, 1177 (in Chinese). (褚海斌, 陈广大, 李雪梅, 李彦, 无机化学学报, **2004**, *20*, 1177.)
- Levina, L.; Sukhovatkin, V.; Cauchi, S.; Nisman, R.; Bazett-Jones, D. P.; Sargent, E. H. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1854.
- Dario, B.; Paolo, F.; Stefano, C.; Massimo, G.; Alessandro, M. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4965.
- Zeng, Z.; Wang, S.; Yang, S. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3365.
- Sun, W.; Jiang, H.; Zhang, C.-Y.; Zhong, J.-H.; Jiao, K. *Chem. Res.* **2006**, *17*, 47 (in Chinese). (孙伟, 江宏, 张灿英, 钟江华, 焦奎, 化学研究, **2006**, *17*, 47.)
- Bakueva, L.; Gorelikov, I.; Musikhin, S.; Zhao, X.-S.; Sargent, E. H.; Kumacheva, E. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 926.
- Zhao, X.-S.; Gorelikov, I.; Musikhin, S.; Cauchi, S.; Sukhovatkin, V.; Sargent, E. H.; Kumacheva, E. *Langmuir* **2005**, *21*, 1086.

(A0712105 QIN, X. Q.; LU, Z. S.)