

前驱物 $[S^{2-}]/[Pb_{2+}]$ 摩尔比对 PbS 纳米晶红外发光光谱的影响

李开祥^{1,2}, 张晓松^{1,2}, 徐建萍^{1,2}, 牛喜平^{1,2}, 罗程远^{1,2}, 李波^{1,2}, 李岚^{1,2}

(1. 天津理工大学材料物理研究所 显示材料与光电器件教育部重点实验室, 天津 300384;
2. 天津市光电显示材料与器件重点实验室, 天津 300384)

摘要: 采用水溶性前驱物在乙醇介质中制备了不同 $[S^{2-}]/[Pb^{2+}]$ 摩尔比例的 PbS 纳米晶, 利用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、紫外-可见吸收光谱(Abs)、光致发光谱(PL)对所制备 PbS 纳米晶的晶体结构、纳米晶粒径、形貌以及能带结构和发光特性进行了表征, 结果表明: 随着前驱物 $[S^{2-}]/[Pb^{2+}]$ 摩尔比例的提高, PbS 纳米晶颗粒尺寸从 3.9 nm 增大到 5.9 nm, 发光峰值位置从 1 009 nm 移动到 1 486 nm。通过拟合 $[S^{2-}]/[Pb^{2+}]=0.5$ 条件下 PbS 纳米晶平均粒径对时间变化曲线, 发现该方法下 PbS 纳米晶所经历的生长机制为 Ostwald 成熟化。运用经典纳米晶扩散控制生长模型, 解释了实验中随着 $[S^{2-}]/[Pb^{2+}]$ 的提高对溶液中纳米晶生长速率的影响。

关键词: PbS 纳米晶; 光谱调控; 量子尺寸效应; 纳米晶生长速率

中图分类号: O472 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2013)02-0438-05

Effect of precursor molar ratio of $[S^{2-}]/[Pb^{2+}]$ on infrared spectrum of PbS nanocrystals

Li Kaixiang^{1,2}, Zhang Xiaosong^{1,2}, Xu Jianping^{1,2}, Niu Xiping^{1,2}, Luo Chengyuan^{1,2}, Li Bo^{1,2}, Li Lan^{1,2},

(1. Key Laboratory of Display Materials and Photoelectric Devices of Ministry of Education, Institute of Material Physics, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China; 2. Key Laboratory for Optoelectronic Materials and Devices of Tianjin, Tianjin 300384, China)

Abstract: PbS nanocrystals with different precursor molar of $[S^{2-}]/[Pb^{2+}]$ were prepared in alcohols medium from water-solubility precursors. The crystal structure, average particle size, morphology and luminescence properties of as-synthesized products were characterized by X-ray diffraction (XRD) spectra, transmission electron microscope (TEM) images, ultraviolet-visible (UV-VIS) absorption spectra and photoluminescence (PL) spectra. The XRD patterns show that the average particle size of the samples is calculated to be increased from 3.9 nm to 5.9 nm with the $[S^{2-}]/[Pb^{2+}]$ molar ratio enhanced. The PL emission peak position is red-shifted from 1 009 nm to 1 486 nm. The influence of different $[S^{2-}]/[Pb^{2+}]$ molar ratios on growth rate of PbS nanocrystals was discussed and the growth mechanism was thought to be the diffusion-controlled growth model via Ostwald ripening.

Key words: PbS nanocrystals; tunable spectrum; quantum size effects; nanocrystals growth rate

收稿日期: 2012-06-22; 修订日期: 2012-07-19

基金项目: 国家自然科学基金(60877029, 60977035, 60907021, 10904109); 天津市自然科学基金(11JCYBJC00300, 09JCYBJC01400); 科技创新体系及条件平台建设计划项目“发光材料的制备与性能”(10SYSYJC28100)

作者简介: 李开祥(1984-), 男, 硕士生, 主要从事红外材料方面的研究。Email: likaixiang2000@yahoo.com.cn

导师简介: 李岚(1964-), 女, 研究员, 硕士生导师, 主要从事光电子材料与器件方面的研究。Email: lilan@tjut.edu.cn

0 引言

IV-VI 族直接带隙半导体材料 PbS 具有较大的激子波尔半径(18 nm)^[1]和明显的量子尺寸效应,可在电致发光器件^[2]、红外激光器^[3]、太阳能电池器件^[4]和生物成像^[5]等领域广泛应用。对 PbS 纳米晶的能带结构以及发光波长进行有效调节,可以在不同领域的应用要求。如带隙宽度在 0.72~1.03 eV 范围的 PbS 量子点薄膜可以作为光纤通讯的红外窗口^[6]。在量子点太阳能电池中,具有较小粒径和宽尺寸分布的 PbS 纳米晶可以同时实现对不同波长光的吸收,获得最佳的光电转化效率^[7]。不同应用领域对 PbS 纳米晶颗粒度和形貌的要求差异,对纳米晶尺寸的精细化调控提出了更高的要求。

化学合成方法经济、简单,可以获得更小和更精确的粒子尺寸,是合成半导体纳米晶材料的重要手段。通过控制反应条件,如反应温度和反应时间^[8-9]、选择有机配体的种类^[9-10]、以及设计和调整前驱物与配体比例^[11-13]可以调控纳米晶尺寸,以实现带隙调控的目的。例如, Caoyong 小组采用热注入法,以硬脂酸铅和硫粉为前驱物、油胺为稳定剂合成了不同尺寸的 PbS 纳米晶,发现随着前驱物 $[Pb^{2+}]/[S^{2-}]$ 比例的上升,PbS 纳米晶的尺寸逐渐减小,相应 PbS 纳米晶吸收光谱中的第一激子吸收峰值从 1 780 nm ($[Pb^{2+}]/[S^{2-}]=1:1$)蓝移至 1 601 nm ($[Pb^{2+}]/[S^{2-}]=2:1$)^[14]。Sargent 小组采用水相合成法,以醋酸铅和硫化钠为反应物、巯基乙酸(TGL)/二巯基丙醇(DTG)为稳定剂,通过持续调整 $[Pb^{2+}]/[S^{2-}]$ 从 1:0.3 至 1:0.7,发现纳米晶的吸收和发射光谱都出现了明显红移,经计算得到纳米晶尺寸由 2.7 nm 增加到 4.0 nm,发射光谱峰值可以从 1 000 nm 移动到 1 330 nm^[15]。然而,粒径生长的微观过程与荧光发射位置的关联以及精确控制纳米晶尺度的技术还需要深入探索。文中采用油酸作为有机配体在乙醇介质中合成了一系列不同 $[S^{2-}]/[Pb^{2+}]$ 摩尔比例的 PbS 纳米晶。通过对比不同 $[S^{2-}]/[Pb^{2+}]$ 下所获得 PbS 纳米晶的尺寸及发光特性,探讨前驱物浓度变化对溶液中 PbS 纳米晶生长速率的影响,并通过控制纳米晶生长速率实现了对 PbS 纳米晶光谱的调控。

1 实验

文中基于 LSS 法合成了 PbS 纳米晶^[16],将 20 ml 浓度为 1 mmol 的醋酸铅水溶液 50 ml 浓度为 1.6 mmol 油酸钠的乙醇溶液 2 mL 亚油酸的混合溶液放入到 100 mL 密闭的三口瓶中,在常温下搅拌反应 30 min 之后,缓慢滴加不同浓度硫化钠 20 mL 水溶液。反应 10 min 后,将产物离心去掉上清液,经甲醇和丙酮混合液反复洗涤离心,将最终产物分散于 40 mL 四氯乙烯中。调整硫化钠的浓度,以获得 $[S^{2-}]/[Pb^{2+}]$ 比例分别为 0.3、0.4、0.5、0.6、0.8、1.0 的样品,并标记为 X1~X6。

所制备 PbS 量子点的 X 射线衍射图样(XRD)和透射电镜图样(TEM)分别由 Rigaku(D/max-2500)型衍射仪和 JEOL 100CX-II 型透射电子显微镜测得。样品的 PL 谱由 Jobin Yvon HR320 型瞬态稳态荧光光谱仪测得,吸收谱图由日立 U-4100 紫外可见分光光度计测得。

2 结果与讨论

量子点的结晶性能和形貌与其发光性能有着密切的关系^[17]。图 1 给出部分 $[S^{2-}]/[Pb^{2+}]$ 比例下,PbS 量子点样品的 XRD 衍射谱图。图中竖线对应不同衍射峰,表明所制备 PbS 纳米晶为立方结构,且由 XRD 衍射谱图可知,随着 S 源浓度的提高,XRD 衍射峰的半高宽度逐渐变窄,表明纳米晶尺寸逐渐增加。根据 Debye-Scherrer 公式可计算得到 PbS 纳米晶的平均粒径为:X2 样品 4.1 nm(a)、X3 样品 4.4 nm(b)、X4 样品 4.9 nm(c)、X5 样品 5.3 nm(d)、X6 样品 5.9 nm(e)。

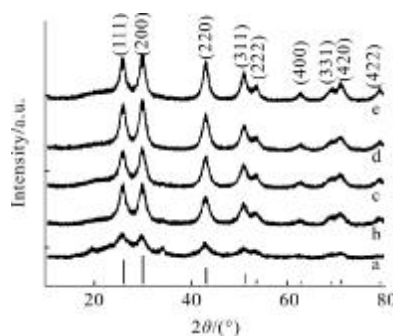


图 1 不同 $[S^{2-}]/[Pb^{2+}]$ 摩尔比例分别为 X2、X3、X4、X5、X6 的 PbS 量子点 X 射线衍射谱图

Fig.1 Powder XRD pattern of PbS nanocrystals with different ratios of $[S^{2-}]/[Pb^{2+}]$ sample X2,X3,X4,X5,X6.

图 2(a)和(b)分别为 $[S^{2-}]/[Pb^{2+}]$ 比例为 0.5 时所合成 PbS 量子点(X3)的 TEM 图及根据 Nano measure 软件计算得到的粒径分布柱状图。可以看出,纳米晶的平均粒径为 4.3 ± 0.2 nm,这与 XRD 的计算结果基本一致。

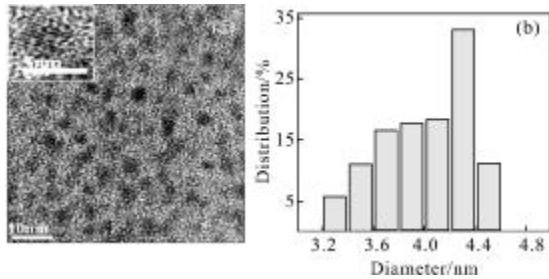


图 2 PbS 量子点(X3)透射电子显微镜照片及其对应粒径分布图
Fig.2 EM pattern and size-distribution histograms obtained from TEM image of PbS sample X3

图 2(a)中的插图为对应样品的高倍透射电镜谱图,相邻晶格条纹的间距约为 0.29 nm,符合立方结构 PbS 的(200)晶面间距^[18-19]。

图 3(a)和(b)分别为不同 $[S^{2-}]/[Pb^{2+}]$ 比例下,PbS 纳米晶的吸收光谱及荧光光谱图。可以看出,纳米晶吸收带边随着 $[S^{2-}]/[Pb^{2+}]$ 比例升高发生红移,这表明纳米晶带隙宽度逐渐窄化,根据 Urbach 关系^[20],由图 3(a)中不同 $[S^{2-}]/[Pb^{2+}]$ 比例下 PbS 纳米晶的吸收带边值可计算得到对应带隙宽度为 1.24 eV(X1)、1.18 eV(X2)、1.13 eV(X3)、1.03 eV(X4)、0.85 eV(X5)、0.84 eV(X6)。根据 Brus 有效质量近似公式^[21]:

$$E^* \cong E_g^{\text{bulk}} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} + \left(\frac{1}{m_e m_0} + \frac{1}{m_h m_0} \right) \quad (1)$$

式中: E^* 为半导体纳米粒子的吸收带隙; E_g^{bulk} 为体材料带隙; \hbar 为 Planck 常量; r 为纳米晶粒径; m_e^* 为有效电子质量; m_h^* 为空穴有效质量; ε 为相对介电常数, $\varepsilon=17.2$ ^[12]; ε_0 为真空介电常数; e 为电子电荷。对于 PbS 体材料而言^[12], E_g^{bulk} 取值为 0.41 eV, $m_e^*=0.085 m_0$, $m_h^*=0.085 m_0$, m_0 表示电子质量。随着 $[S^{2-}]/[Pb^{2+}]$ 比例从 0.3 增加到 1.0,纳米晶尺寸分别为 3.95 nm(X1)、4.10 nm(X2)、4.25 nm(X3)、4.57 nm(X4)、5.38 nm(X5)、5.50 nm(X6),这与 XRD 的变化趋势一致。同时发射光谱显示,随着浓度的增大,峰值位置从 1 009 nm 红移至 1 486 nm,这与根据图 3(a)中吸收带边计算得到的 PbS 纳米晶带隙宽度相对应,表明所获得 PbS 纳米晶的发射光谱属于带间跃迁。

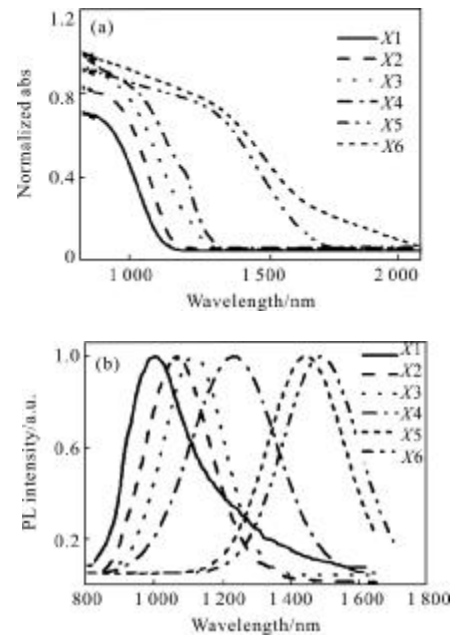


图 3 不同 $[S^{2-}]/[Pb^{2+}]$ 摩尔比例 PbS 量子点(X1-X6)的吸收光谱和光致发光谱

Fig.3 Absorption spectra and normalized room temperature photoluminescence spectra of PbS nanocrystals with different $[S^{2-}]/[Pb^{2+}]$ samples(X1-X6)

反应介质、温度、前驱体浓度、介质的 PH 值等条件的变化会影响纳米晶的成核和生长过程以及最终

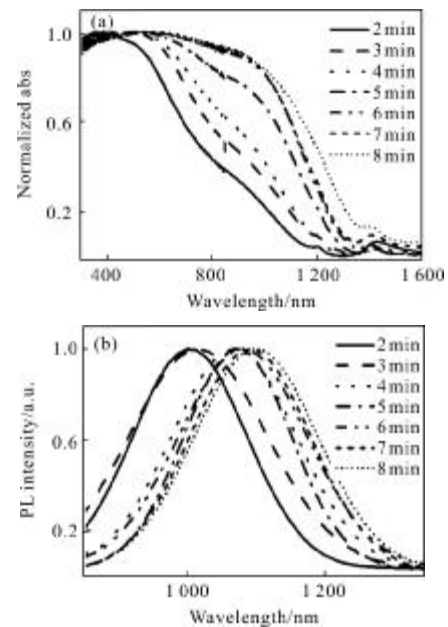


图 4 PbS 量子点(X3)随反应时间延长的吸收光谱和光致发光谱,反应温度为 30 °C

Fig.4 Absorption spectra and PL emission spectra of PbS QDs sample X3 with the extension of reaction time prepared at 30 °C

的平均粒径。图 4(a)和图 4(b)分别为 X3 样品在不同反应时间下的吸收光谱图以及荧光光谱图。可以看出,纳米晶的吸收峰峰值以及荧光峰峰值随着反应时间的延长出现明显红移。

根据图 4 中的光谱和 Brus 公式计算得到 X3 样品的平均粒径随时间变化曲线如图 5 所示,同时也给出了 X3 样品荧光峰位随时间的变化。经拟合得到 X3 样品的生长过程符合 Ostwald ripening mechanism^[22-24] 生长机制,且满足:

$$d_{eq}^n - d_0^n = k(t - t_0) \quad (2)$$

式中: d_{eq}^n 为 t 时刻纳米晶的平均颗粒尺寸; d_0^n 为 t_0 时刻纳米晶的颗粒尺寸;k 为与温度相关的常数;n 为与钝化机制相关的指数因子。拟合后的温度系数 $k=0.866 4$,指数因子 $n=3.781 (\approx 4)$,表明纳米晶粗化过程受颗粒与溶液界面间溶解动力学过程所控制^[25]。可以发现,随着反应时间的延长,PbS 纳米晶的发光峰位置变化与其晶粒长大过程表现出了相同的规律,即初期的快速变化和后期的缓慢变化过程。

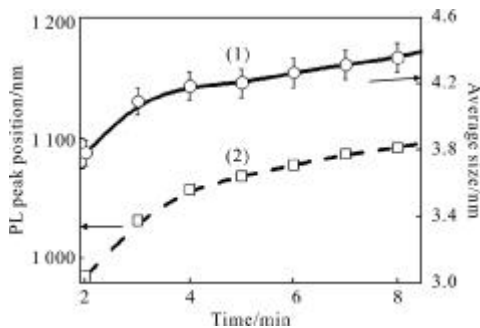


图 5 PbS 量子点样品(X3)平均颗粒尺寸(1)和发光峰位置随时间变化曲线(2),反应温度为 30 °C

Fig.5 Change curves of average particle size (1) and PL peak positions (2) of PbS QDs sample X3 vs time prepared at 30 °C

图 6 比较了[S²⁻]/[Pb²⁺]为 0.3(X1)、0.5(X3)和 0.8 (X5)情况下 PbS 纳米晶的发光峰位置随时间变化曲线。可以看出,在相同的反应时间内(10 min),不同[S²⁻]/[Pb²⁺]下 PbS 纳米晶发光峰位置随时间变化曲线均呈现为两个不同阶段:发光峰峰值位置随反应时间快速红移;发光峰峰值位置随反应时间的变化趋于稳定。随着前驱体浓度的增大,发光峰值移动速

度的时间转折点明显前移,对于图 6 中的 3 个样品分别为 7 min、3 min 和 2 min(如图中虚线表示)。

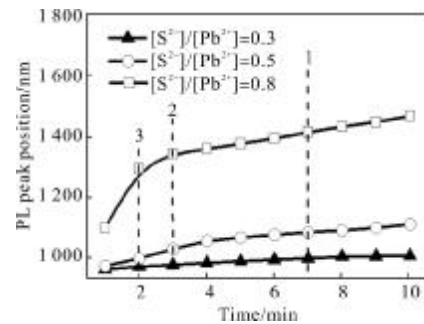


图 6 不同[S²⁻]/[Pb²⁺]摩尔比例 PbS 量子点发光峰峰值位置随时间变化曲线(X1, X3, X5)

Fig.6 Change curves of PL peak positions of PbS QDs with different [S²⁻]/[Pb²⁺] ratios (X1, X3, X5) vs time

根据经典胶体颗粒生长理论,在上述 Ostwald ripening mechanism 生长机制下,纳米晶的生长过程可由扩散控制生长模式表示为^[26]:

$$\frac{dr}{dt} = DV_m \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{\delta} \right) (C_b - C_r) \quad (3)$$

式中:D 为溶液中单体的扩散系数;V_m为固体的摩尔体积;δ为单体扩散长度;C_r为纳米晶的溶解度;C_b为溶液中的单体浓度。随着[S²⁻]/[Pb²⁺]的增加,溶液中 PbS 单体的浓度逐渐增大,促使纳米晶以较快的生长速率生长;同时单体的消耗速度加快,造成纳米晶达到稳定生长的时间出现明显前移。

3 结论

采用水溶性前驱物,通过调节前驱物[S²⁻]/[Pb²⁺]的摩尔比例,在乙醇介质中制备获得了尺度变化范围在 3.9~5.9 nm 的 PbS 纳米晶,实现了带隙宽度从 1.24~0.84 eV 的调节,对应红外发光光谱从 1 009 nm 红移至 1 486 nm,显示出明显的量子限域效应。通过对比分析部分[S²⁻]/[Pb²⁺]比例下 PbS 纳米晶的生长过程,发现纳米晶的生长速率会随着前驱物摩尔比例的提高而增加,对应纳米晶发光峰峰值出现快速红移。纳米晶的生长过程经拟合后发现属于 Ostwald 成熟化。

参考文献:

[1] Zhao H, Wang D, Chaker M, et al. Effect of different types

- of surface ligands on the structure and optical property of water-soluble PbS quantum dots encapsulated by amphiphilic polymers [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(5): 1620-1626.
- [2] Konstantatos G, Huang C, Levina L, et al. Effect infrared electroluminescent devices using solution processed colloidal quantum dot [J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(11): 1865-1869.
- [3] Hoogland S, Sukhovatkin V, Howard I, et al. A solution-processed 1.53 μm quantum dot laser with temperature-invariant emission wavelength [J]. *Optics Express*, 2006, 14(8): 3273-3281.
- [4] Sargent EH. Infrared photovoltaics made by solution processing [J]. *Nature Photonics*, 2009, 3(6): 325-331.
- [5] Levina L, Sukhovatkin V, Musikhin S, et al. Efficient infrared-emitting PbS quantum dots grow on DNA and stable in aqueous solution and blood plasma [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(15): 1854-1857.
- [6] Sargent E H. Infrared quantum dots [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(5): 515-522.
- [7] Tang J, Sargent E H. Infrared colloidal quantum dots for photovoltaics: fundamentals and recent progress [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(1): 12-29.
- [8] Akhtar J, Azad Malik M, O'Brien P, et al. A greener route to photoelectrochemically active PbS nanoparticles [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(12): 2336-2344
- [9] Zhao H, Chaker M, Ma D. Bimodal photoluminescence during the growth of PbS quantum dots [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(16): 6497-6504.
- [10] Liu H, Owen J S, Alivisatos A P. Mechanistic study of precursor evolution in colloidal group II-VI semiconductor nanocrystal synthesis [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 129(2): 305-312.
- [11] Niu J Z, Shen H, Wang H, et al. Investigation on the phosphine-free synthesis of CdSe nanocrystals by cadmium precursor injection [J]. *New Journal of Chemistry*, 2009, 33(10): 2114-2119
- [12] Souici A H, Kechouche N, Delaire J, et al. Structural and optical properties of PbS nanoparticles synthesized by the radiolytic method [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(19): 8050-8057.
- [13] Zhao X, Gorelikov I, Musikhin S, et al. Synthesis and optical properties of thiol-stabilized PbS nanocrystals [J]. *Langmuir*, 2005, 21(3): 1086-1090.
- [14] Jincheng L, Huangzhong Y, Zhonglian W, et al. Size-tunable near-infrared PbS nanoparticles synthesized from lead carboxylate and sulfur with oleylamine as stabilizer [J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(34): 345602.
- [15] Bakueva L, Gorelikov I, Musikhin S, et al. PbS quantum dots with stable efficient luminescence in the near-IR spectral range [J]. *Advanced Materials*, 2004, 16(11): 926-929.
- [16] Wang X, Zhuang J, Peng Q, et al. A general strategy for nanocrystal synthesis [J]. *Nature*, 2005, 437: 121-124.
- [17] Zhang Xiaosong, Li Meicheng, Li Lan, et al. Performance of spontaneous emission of ZnS:Eu/ZnS core/shell quantum dots [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2011, 40(4): 705-708. (in Chinese)
张晓松, 李美成, 李岚, 等. ZnS:Eu/ZnS 核/壳结构量子点自发辐射性能研究 [J]. *红外与激光工程*, 2011, 40(4): 705-708.
- [18] Wang S F, Gu F, Lü M K. Sonochemical synthesis of hollow PbS nanospheres [J]. *Langmuir*, 2005, 22(1): 398-401.
- [19] Yu D, Chen Y, Li B, et al. Nanocubes of PbS with visible luminescence synthesized by sulfonated polymer as stabilizer and modifier at roomtemperature [J]. *Materials Letters*, 2009, 63(27): 2317-2320.
- [20] Prabakar S, Dhanam M. CdS thin films from two different chemical baths-structural and optical analysis [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 285(1-2): 41-48.
- [21] Louis E B. Structure and electronic states of quantum semiconductor crystallites [J]. *Nanostructured Materials*, 1992, 1(1): 71-75.
- [22] Zhang J, Lin Z, Lan Y, et al. A Multistep oriented attachment kinetics: Coarsening of ZnS nanoparticle in concentrated NaOH [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(39): 12981-12987.
- [23] Marqusee J A, Ross J. Kinetics of phase transitions: Theory of Ostwald ripening [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1983, 79(1): 373-378.
- [24] Talapin D V, Rogach A L, Haase M, et al. Evolution of an ensemble of nanoparticles in a colloidal solution: Theoretical study [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(49): 12278-12285.
- [25] Huang F, Zhang H, Banfield J F. Two-stage crystal-growth kinetics observed during hydrothermal coarsening of nanocrystalline ZnS [J]. *Nano Letters*, 2003, 3(3): 373-378.
- [26] Tadao S. Preparation of monodispersed colloidal particles [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1987, 28: 65-108.