

水溶液中 PbS 纳米晶生长过程的原位光谱检测

张雅婷^{1,3,4} 徐章程^{2,3} 姚建铨⁴

¹ 天津大学化工学院化学工程国家重点实验室, 天津 300072

² 天津工业大学电子信息与工程学院, 天津 300387

³ 南开大学泰达应用物理学院教育部弱光非线性光子学重点实验室, 天津 300457

⁴ 天津大学精密仪器与电子工程学院光电子信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300072

摘要 为了研究纳米晶在溶液中的生长规律,设计并实现了一个能够实时监测纳米晶生长的原位透射光谱系统。利用该系统对 PbS 纳米线和纳米点在水相中生长过程进行了原位光谱检测,发现十二烷基硫酸钠对 PbS 纳米晶的定向生长起了非常重要的作用。

关键词 光谱学;原位光谱检测;PbS 纳米晶;光电性质

中图分类号 O433.1 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/AOS201232.0916001

In-Situ Spectral Detection of the Growth of PbS Nanocrystals in Aqueous Solution

Zhang Yating^{1,3,4} Xu Zhangcheng^{2,3} Yao Jianquan⁴

¹ State Key Laboratory of Chemical Engineering, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China

² College of Electronics and Information Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China

³ Key Laboratory of Weaklight Nonlinear Photonics, Ministry of Education, TEDA Applied School, Nankai University, Tianjin 300457, China

⁴ Key Laboratory of Opto-Electronics Information Technology, Ministry of Education, College of Precision Instrument and Opto-Electronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China

Abstract In order to study the growth of nanocrystals in solutions, an in-situ real-time optical absorption spectral system is designed and realized. In-situ spectral detection is performed to trace the growth of PbS nano-wires and nano-dots in aqueous solutions. It is found that the addition of SDS plays an important role in the growth of PbS nanocrystals in preferential directions.

Key words spectroscopy; in-situ spectral detection; PbS nanocrystals; optoelectronic properties

OCIS codes 300.6210; 300.6470; 160.4236

1 引 言

近年来,胶体半导体纳米晶如 CdSe、ZnS 和 PbS 等,因其光学、电学和磁学性质具有与尺寸和形貌相关的特点,受到了普遍的重视和广泛的研究^[1~7]。这种材料常常从有机相或水相溶液中反应获得。到目前为止,在单次反应中,对纳米晶的检测方法是在等

时间间隔抽取等量反应液,而后对抽液样品进行检测得到^[4, 8]。用这种方法获得的信息不仅取决于抽样的数目和间隔,而且与操作者的操作方法直接相关,精确度较差。更重要的是,这种方法实时性差,无法在单次反应中对产物进行有效的调控。

与传统化学反应相比,纳米晶生长反应的反应速

收稿日期: 2012-03-09; **收到修改稿日期:** 2012-04-12

基金项目: 国家自然科学基金(60976090)和天津大学自主创新基金(11060302029)资助课题。

作者简介: 张雅婷(1983—),女,博士后,主要从事半导体纳米晶光电子学方面的研究。E-mail: yating@tju.edu.cn

导师简介: 徐章程(1970—),男,教授,博士生导师,主要从事材料制备和光学仪器等方面的研究。

E-mail: zcxu@nankai.edu.cn(通信联系人)

率一般较小,属于限制性反应^[9]。在反应过程中,纳米晶的尺寸和形貌随时间演化,由于量子限制效应,其能带结构受到尺寸和形貌的调制,与其相对应的吸收谱也是随时间演化的。反过来,随时间演化的吸收谱能够反映出纳米晶在生长过程中的尺寸、形貌和分散度等信息。本文设计并构建了原位检测反应系统,实现了在反应过程中对纳米晶的原位检测,为揭示其生长动力学和实现纳米晶的可控生长打下基础。用该系统,同步获得了纳米晶生长的详细信息,为探索纳米晶的生长机制提供了充足可靠的数据。

2 原位光谱检测系统与实验

2.1 原位光谱检测反应装置

在反应过程中使用如图 1 所示的装置来原位监视反应液的变化情况。这个反应器是将一个三口瓶和一个单口瓶用四通比色皿贯通而成。实验中,可以将加热套包在反应器皿的外壁上,只在需要通光的两个侧壁留出光斑大小的窗口即可。检测光源为钨灯,光束经过单色仪分光,入射到上下联通比色皿的一个侧平面,透射光被探测器接收,信号经放大器放大后被电脑采集。扫描由计算机控制完成,同时将数据保存。在一个反应过程中,扫描不间断,从而得到纳米晶随反应时间而演化的吸收谱。

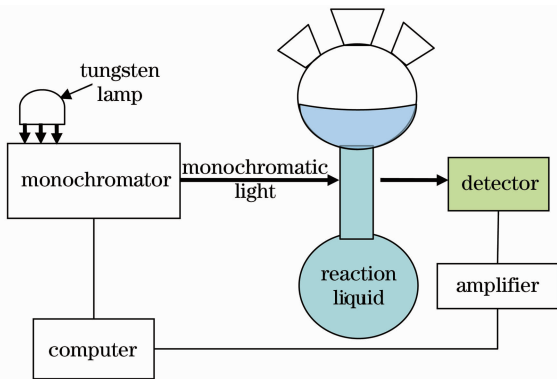


图 1 原位光谱检测系统反应装置示意图

Fig. 1 Setup of reaction in situ optical detection

2.2 实验

将 0.095 g 的 $\text{PbAc}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 0.15 g 的十二烷基硫酸钠(SDS)加入 55 mL 水中,搅拌加热保持温度 T 不变($T=50\text{ }^\circ\text{C}$),配成溶液 1。再将 0.047 g (0.626 mmol)硫代乙酰胺(TAA)溶于 5 mL 水中,配成溶液 2。将溶液 2 与溶液 1 混合反应,保持温度 T 不变。反应最终进行 46 h(反应 A),产物经过离心后反复用水和乙醇交替冲洗后干燥。不加入 SDS,重复上述反应,反应时间控制在 68 h(反

应 B)。扫描电子显微镜(SEM)样品是将 PbS 纳米晶溶于乙醇滴涂在铜片上待溶剂挥发后制得的。SEM 图片的测试设备是 Jeol 公司的 JSM-6700F 场发射扫描电镜。X 射线衍射(XRD)谱的测量设备是 D/Max-2500/PC 转靶 X-射线机[日本理学(Rigaku)公司],Cu 靶,管电压为 40 kV,管电流 150 mA,狭缝 $1^\circ\text{DS}-1^\circ\text{SS}-0.3\text{ mm RS}$,扫描范围 $20^\circ\sim 80^\circ$,步长 0.02° 。

3 测试系统的设计与分析

3.1 原位检测对纳米晶反应液相环境的要求

单就原位光谱检测反应体系而言,对纳米晶材料本身没有特殊要求,一般而言主要是指半导体纳米晶。这类材料,只要其尺寸至少在一个维度上小于载流子在其体材料中的 Bohr 半径,就能体现出量子限制效应,从而都可以用该搭建系统检测到。PbS 材料具有禁带宽度小(0.41 eV),电子空穴迁移率高等特性,因而在红外探测和光电开关等领域拥有巨大的应用前景^[10,11]。更重要的是其体材料中载流子的 Bohr 半径为 18 nm^[11],这表示纳米晶尺寸凡在这个范围内都能够很好地体现出量子限制效应,即能带结构与光电性质都受到其尺寸与形貌的调制,非常便于检测。

反应液在反应开始之前主要成分是反应物和溶剂,反应开始后又包括纳米晶和副产物。最理想的情况是溶解了的反应物、溶剂以及反应的副产物均无色透明。一般情况下,反应时会加热和通保护气。一些有机相的溶剂会在到达一定温度后才呈现出无色透明,这种情况不影响原位检测的准确度。

3.2 原位检测对纳米晶反应的影响

从原则上讲,原位光谱检测对纳米晶的生长反应造成的影响要尽可能得小,所以实际反应中,采取了一些方法将检测的影响降到最低。

3.2.1 反应中的温度分布对纳米晶的影响

设计的反应器是中间贯通的上下两部分结构,如果只对下层的球瓶加热,必然会在轴向产生温度梯度,从而影响纳米晶的均匀度。如果反应温度在室温附近这种影响不显著,随着反应温度与室温偏离增加,温度分布会逐渐显著。所以对于近室温和高温反应两种情况,进行了区别。对于 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 以下的反应,均采用下球瓶全浸入油域的加热方式。对于温度更高的反应,采用将加热套全包裹在反应瓶外侧的加热方式,通光孔则是在加热套上直接做打孔处理。这样能够有效地消除温度梯度。

3.2.2 反应中搅拌对纳米晶的影响

为使反应充分,在反应过程中,均采用强搅拌。磁子置于下层的球瓶中,上层的溶液也会因为强对流而旋转。至于上、下层溶液对流速率之间的差异,在此认为对反应没有影响,从而忽略。

3.3 光源

光源根据材料吸收范围进行选择,在紫外波段采用氙灯,可见红外波段则选用卤钨灯。实验中制备的 PbS 材料的吸收主要集中在可见红外段,所以选用了功率较高 150 W 的卤钨灯。光源功率越高,单色化之后的光强越大,也越利于探测和分析。

3.4 检测和采集范围

检测范围可以根据纳米晶的实际生长情况而定,如果在实验之前不能确定纳米晶的吸收范围,也可以采用宽谱扫描的办法。但是扫描范围越大,耗时就越长。光谱检测时间依赖于采集速度、采集点数和检测范围。这里需要注意的是谱线单程扫描时间要远小于纳米晶的反应速率,只有这样扫描时间才可以被忽略,即认为采集到的谱线来自一个时刻产物的吸收;否则,扫描的同时纳米晶也在不断长大,结果不能准确反应出一个时刻纳米晶整体的信息。在本实验中,检测范围是 300~1100 nm,采集点数为 50。

3.5 探测器

探测器由检测扫描的波长范围来确定。可见区响应的主要是 Si 探测器(300~1100 nm),近红外区的主要是 InGaAs 探测器(800~1600 nm)。若检测范围需要从可见区跨越到近红外区,则最好选用双色探测器,这样可以避免更换或切换探测器。

3.6 放大器

在采集之前用对数电流放大器来实现对探测器输出信号的放大。对数电流放大器的输入电流与输出电压之间的关系是

$$V_{\text{out}} = K \times 20 \times \lg(I_{\text{in}}/I_a), \quad (1)$$

其中 K 为一常数,大小是 20 mV/dB, $I_a = 100$ pA。所以 $10^{V_{\text{out}}}$ 才正比于光强。在实验中水作为溶剂,所以采用水的吸收谱作为基准。反应中某一时刻的吸收,是用这一时刻的透射谱与水的透射强度之比作为纵坐标给出的。

4 结果与讨论

4.1 纳米线生长过程(反应 A)

图 2 给出 A 过程(即纳米线生长过程)反应液的吸收谱随反应时间的变化情况。可以看到吸收峰

从弱到强的变化非常明显,并且吸收峰随着反应时间逐渐红移,但是红移的速度不大,每相隔 2.5 h 才能够明显看出红移。由于量子限制效应,长波长的吸收对应大尺寸的纳米结构,表明 PbS 纳米晶不断长大。在吸收峰红移的同时吸收度也不断增加,根据比尔定律可知 PbS 纳米晶的浓度也是在整个反应的 46 h 内不断增加的。当然,PbS 纳米晶对光的散射和反射也会相应增加,但是这两种作用对光波长没有选择性,即散射光和反射光波长都与入射光相同,所以对吸收峰峰位的检测没有影响,而只是衰减了透射光强度从而会增加谱线整体的吸收度。

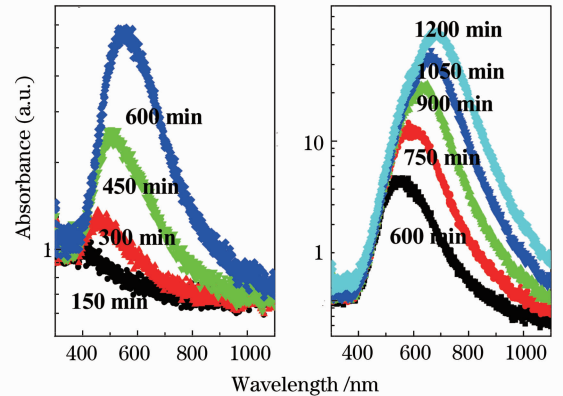


图 2 A 过程反应液随时间变化的吸收谱,水的透射强度作为 I_0 。

Fig. 2 Evolution of absorption spectra of process A with different reaction time, standard intensity I_0 is that of water

最终产物的 XRD 谱[如图 3(c)所示]证实了 PbS 的形成,谱线中标出了 PbS 的几个强衍射峰对应的晶面。从最终产物的 SEM 图片[如图 3(b)所示]中可以清楚看到,有 PbS 纳米棒生成,其径向尺度大约在 70 nm,最大长度将近 $0.7 \mu\text{m}$ 。纳米棒尺寸较大的原因是历经了长时间的反应(46 h)。为了能够更清晰地观测到 PbS 纳米棒在生长过程中的形貌,还对短时间(30 min)反应产物做了 SEM 观测[如图 3(a)所示]。结果显示,在反应初始阶段生成的 PbS 纳米线有非常好的均匀性,纳米线平均长 150~200 nm,直径约 25 nm。

图 4 是在不同反应温度下,吸收峰随着时间的演化情况。从中可以明确分辨出,对于 $T=50^\circ\text{C}$ 的反应,在反应进行到约 2 h,峰值的移动速率突然降低为一个定值,即纳米晶的生长速率突然降低了。也对 $T=30^\circ\text{C}$ 和 $T=70^\circ\text{C}$ 做了同样的检测,结果如图 4 所示,同样都出现了这样一个突变点, 30°C 时这个点约出现在 6 h,对于 70°C ,这个点出现在 1 h 以内。

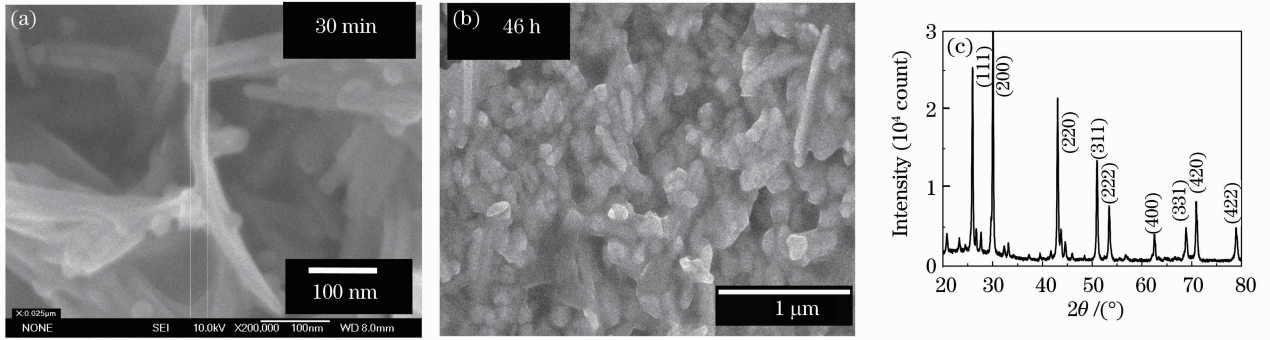


图3 A过程产物的SEM照片和XRD谱线。(a)反应30 min产物的SEM照片;(b)反应最终产物即反应46 h的SEM照片;(c)最终产物的XRD谱线,图中标出了PbS几个特征晶面的衍射峰

Fig. 3 SEM image and XRD pattern of product in reaction A. (a) SEM image of product in 30 min; (b) SEM image of final product in 46 h; (c) XRD pattern of final product in 46 h, diffraction peaks of several characteristic crystal planes of PbS are marked

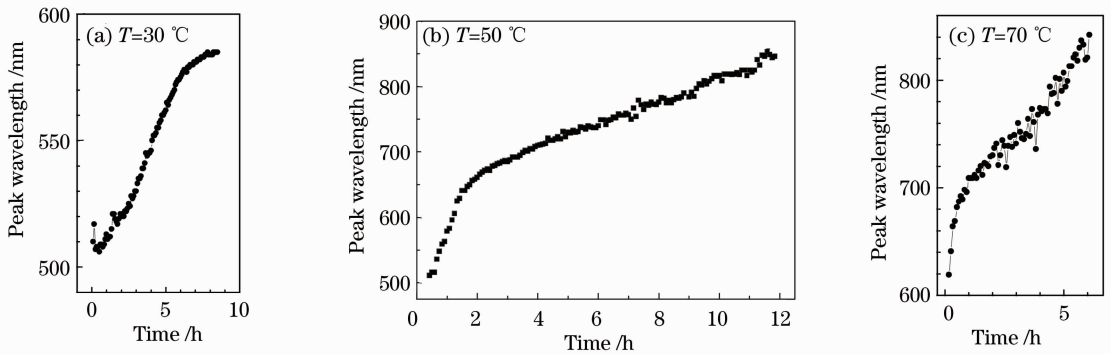


图4 吸收峰值波长随时间演化曲线

Fig. 4 Peak wavelength of absorption versus reaction time

要理解这样一个突变点,需要从反应机理上分析。SDS属于阴离子表面活性剂,它与 Pb^{2+} 极易在水中结合成亚稳态的络合物。当表面活性剂的浓度超过了一个临界值之后,就会在水溶液中形成胶束。反应液中,SDS的质量浓度为2.5 mg/mL,这个浓度值已经超过了胶束形成的临界质量浓度1.7 mg/mL^[12]。所以,SDS其实同时起到吸附 Pb^{2+} 和使 Pb^{2+} 有序排布两个作用。从产物分析,软模板在水溶液中是管状排布的。管的内外表面两侧都是亲水的极性头,而管壁中则是厌水的非极性尾。这样的结构决定了 Pb^{2+} 在与 S^{2-} 结合成PbS前的分布,当 S^{2-} 找到了固定在管壁上的 Pb^{2+} 后结晶过程才能发生。所以生成的PbS纳米晶为管状。当单层的PbS管壁形成后,生长就会在管的内外两侧同时发生。因为管壁内侧生长所需要的PbS单体量比外壁的要少,所以单位时间内对管壁厚度增加的贡献要大于外侧。然而,总有一个时刻管内会被填满,在此之前,是以纳米管的方式长大,之后则会以纳米线的方式生长。那么,在这个时

刻必然出现管壁生长速度的突变。PbS纳米管壁厚度的增加速度与吸收峰的红移速度相对应,所以能在峰值波长红移随时间变化的图中看到这样一个突变点,即为由管到线的转折点。而且温度越高,生长得越快,这个点出现得越早。

同时管状纳米结构也解释了从SEM照片中看到的纳米晶直径约为25 nm,而吸收峰却出现在500 nm附近。因为,从SEM照片中只能分辨出纳米管的外直径,而吸收峰则反应的是纳米管的壁厚对电子的限制效应。根据计算在反应在500 nm吸收峰与4 nm厚PbS纳米薄膜相对应^[13]。为了得到纳米线较为准确的尺寸,对一根纳米线做了放大,如图3(a)所示,从放大照片中可以看到,纳米线的直径在23 nm,而且纳米线的边缘颜色较深,中间部分颜色较浅,若为中空结构,则壁厚约为5 nm。这一结果与计算得到的4 nm的PbS薄膜相一致。

4.2 纳米点生长过程(反应B)

而与A过程相对的不加入表面活性剂SDS的

B 过程的吸收如图 5 所示。与 A 过程相同的是都有 PbS 的吸收峰随时间红移,同时吸收度在不断增加。而与 A 不同的是:首先,B 过程中吸收峰的红移要快很多,这表示纳米点长大速率比纳米线大很多(图中的黑色箭头标出的吸收峰移动的方向)。图 4 中相邻谱线之间的时间间隔为 6 min,即每 6 min 就能够看到 PbS 吸收峰的显著红移;其次,吸收谱的半峰全宽要大许多,说明 B 过程中纳米点的分散度不够均匀。

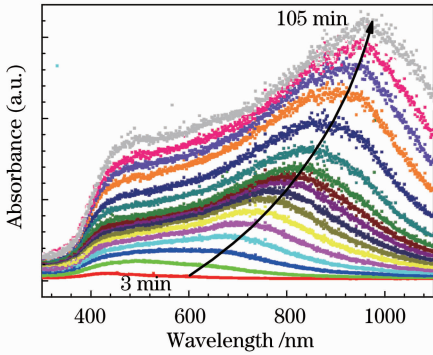


图 5 B 过程反应液随时间变化的吸收谱,水的透射强度作为 I_0 ,相邻谱线之间的时间间隔为 6 min

Fig. 5 Evolution of absorption spectra of process B with different reaction time, the standard intensity I_0 is that of water, time interval on two adjacent curves is 6 min

图 6 给出了 B 过程(即纳米点生长过程)最终产物的 XRD 谱,可以证明 PbS 的形成。图 6 中的插图是 B 过程最终样品的 SEM 图片。可以看到不加入表面活性剂 SDS 时,PbS 形成了规则的立方块状结构,并且由于反应时间过长,早期形成的纳米立方体之间已经结合成更大的体结构。与纳米线的生

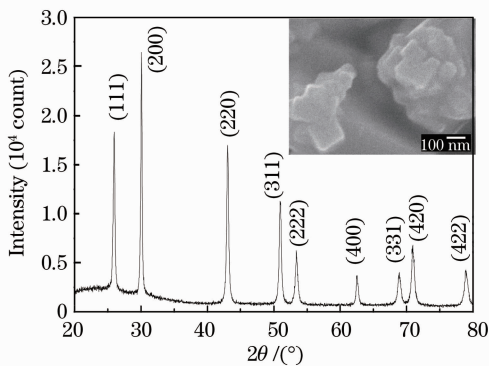


图 6 B 反应最终样品的 XRD 谱线,插图为最终样品的 SEM 照片

Fig. 6 XRD pattern of final product in reaction B, the insertion is the SEM image

成相比,缺少 SDS 的反应液对 PbS 纳米晶的控制作用明显降低。这里的控制作用体现在两个方面:1)与铅离子的结合有效制约了反应速率,2)在溶液中定向排布的有序结构决定了纳米晶的形貌和生长方式。

5 结 论

在实验上通过对反应器的设计和改造,利用纳米晶的光电性质均与其尺寸和形貌相关这一特点,实现了对纳米晶生长的原位光谱检测。讨论了原位光谱对纳米晶生长液相环境的要求和影响,也阐述了如何恰当地选择光源、检测范围、探测器和放大器等部件单元。随后给出了 PbS 纳米线和纳米点在水相反应中的原位检测结果。根据对纳米晶演化吸收谱的分析,发现 SDS 是制约纳米晶生长的关键因素。从而,显示出该原位系统在跟踪纳米晶生长和进一步探讨反应机制方面所发挥出的巨大作用。

参 考 文 献

- 1 R. G. Xie, Z. Li, X. G. Peng. Nucleation kinetics vs chemical kinetics in the initial formation of semiconductor nanocrystals[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**(42): 15457~15466
- 2 J. Thessing, J. Qian, H. Chen *et al.*. Interparticle influence on size/size distribution evolution of nanocrystals [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**(10): 2736~2737
- 3 J. Zhang, Z. Lin, Y. Lan *et al.*. A multistep oriented attachment kinetics: coarsening of ZnS nanoparticle in concentrated NaOH[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**(39): 12981~12987
- 4 Y. T. Zhang, Z. C. Xu. Direct observation of the size dependence of Dexter energy transfer from polymer to small PbS quantum dots[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**(8): 083106
- 5 Sun Jiayue, Zhang Weihang, Zhou Wei *et al.*. Synthesis and up-conversion luminescence properties of $\text{BaYF}_5 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanocrystals [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2010, **47**(12): 121601
孙家跃, 张玮航, 周 威 等. $\text{BaYF}_5 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 上转换纳米晶的水热合成与发光特性[J]. *激光与光电子学进展*, 2010, **47**(12): 121601
- 6 Ding Wenge, Yuan Jing, Li Wenbo *et al.*. Temperature-dependent optical absorption of silicon-nanostructure thin film [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(5): 0531002
丁文革, 苑 静, 李文博 等. 纳米硅结构薄膜光吸收的温度依赖性[J]. *光学学报*, 2011, **31**(5): 0531002
- 7 Zhang Rongjun, Lu Weijie, Cai Qingyuan *et al.*. Study on ellipsometric spectra of silicon nanocrystals [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(7): 1891~1894
张荣君, 陆卫杰, 蔡清元 等. 硅纳米晶的椭圆偏振光谱研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(7): 1891~1894
- 8 D. Battaglia, B. Blackman, X. G. Peng. Coupled and decoupled dual quantum systems in one semiconductor nanocrystal[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**(31): 10889~10897
- 9 Y. Yin, A. P. Alivisatos. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface[J]. *Nature*, 2005, **437**(7059): 664~670
- 10 K. Szendrei, W. Gomulya, M. Yarema *et al.*. PbS nanocrystal

- solar cells with high efficiency and fill factor [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**(20): 203501
- 11 I. Kang, F. W. Wise. Electronic structure and optical properties of PbS and PbSe quantum dots[J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1997, **14**(7): 1632~1646
- 12 M. Bystrzejewski, A. Huczko, H. Lange *et al.*. Dispersion and diameter separation of multi-wall carbon nanotubes in aqueous solutions[J]. *J. Colloid and Interface Science*, 2010, **345**(2): 138~142
- 13 N. P. Dasgupta, W. Lee, F. B. Prinz. Atomic layer deposition of lead sulfide thin films for quantum confinement[J]. *Chem. Mater.*, 2009, **21**(17): 3973~3978

栏目编辑: 何卓铭