

CuInS₂/ZnS 核壳结构量子点的水相制备与性能研究

周蓓莹, 陈东, 刘佳乐, 江莞, 罗维, 王连军

(东华大学 材料科学与工程学院, 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

摘要: 因不含 Cd、Pb、Te 等有毒元素, 且具有在可见光至近红外光波段可调的发光性能, 铜铟硫(CuInS₂)量子点作为一种新型的 I-III-VI 型三元半导体材料, 广泛应用于分析检测和生物成像等领域。本研究采用一种低毒低温的方法快速合成 CuInS₂ 量子点及其 ZnS 核壳结构量子点, 不仅利用 ZnS 带隙较宽且表面缺陷少的特点, 弥补了 CuInS₂ 量子点的劣势, 提高了 CuInS₂ 量子点的发光性能; 同时由于低毒性 ZnS 壳层的包覆, 进一步降低生物毒性。当 Cu : In 摩尔比为 1 : 1 时, CuInS₂ 量子点于 530 nm 处出现明显的发射峰, 且随着 In 含量的增加, 发光峰逐渐红移。包覆 ZnS 壳层后, CuInS₂ 量子点的发光强度明显增大, 且谱峰明显红移。当 Cu : Zn 比为 1 : 1, 回流时间为 45 min 时, 合成的 CuInS₂/ZnS 量子点发光性能最优。该合成方法节省能源、生产效率高、绿色环保, 具有较大的应用前景。

关键词: CuInS₂; CuInS₂/ZnS; 核壳结构; 水相制备

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Preparation and Property of CuInS₂/ZnS Core-shell Quantum Dots in Aqueous Phase

ZHOU Bei-Ying, CHEN Dong, LIU Jia-Le, JIANG Wan, LUO Wei, WANG Lian-Jun

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Owing to the absence of Cd, Pb, Te and other toxic elements, and the widely tunable fluorescence emission spectra from visible to near infrared light, CuInS₂ quantum dots (QDs), as a new type of I-III-VI semiconductor materials, have been applied in biological detection and analysis imaging. In this study a fast and low temperature method was proposed to synthesize CuInS₂ and its ZnS core-shell structure QDs with low toxicity raw materials. The ZnS outer layer suppresses the surface defects to improve the luminescence properties of CuInS₂ QDs, and further reduces biological toxicity. CuInS₂ QDs exhibited an obvious emission peak at 530 nm when the molar ratio of Cu : In was 1 : 1. With the increase of In content, the luminescence peak presents a gradual redshift. After coated with ZnS shell, the luminous intensity of QDs obviously increased and the emission peak red shifted. Further more, when the molar ratio of Cu : Zn was 1 : 1 and the reflux time was 45 min, the luminescent properties of the synthesized CuInS₂/ZnS QDs were optimized. This synthesis method takes the advantages of energy saving, high production efficiency, and excellent environmental friendship, showing wide application potential.

Key words: CuInS₂; CuInS₂/ZnS; core-shell structure; aqueous phase

量子点, 又称纳米晶, 因具有化学稳定性好, 光致发光强度高, 发光谱峰可随尺寸改变, 结构稳

收稿日期: 2017-03-28; 收到修改稿日期: 2017-07-05

基金项目: 国家自然科学基金(51272042) National Natural Science Foundation of China (51272042)

作者简介: 周蓓莹(1990-), 女, 博士研究生. E-mail: zhoujio@126.com

通讯作者: 王连军, 教授. E-mail: wanglj@dhu.edu.cn

定, 荧光几乎不受周围环境如溶剂、pH、温度的影响等优点, 成为近年来的研究热点, 引起了广泛关注^[1]。量子点独特的发光特征和激发特性, 使其在单电子光学器件、太阳能电池、通讯、医学诊断和生物标记等领域有着广阔的应用前景^[2]。然而, 传统的量子点含有 Cd、Pb、Te 等有毒元素, 在实际应用和生产中受到限制。

CuInS₂ 是一种 I-III-VI 型量子点, 其组成元素毒性低, 使其作为荧光探针在生物成像领域极具潜力^[3]。并且 CuInS₂ 量子点具有较小的波尔尺寸, 合适的禁带宽度(1.55 eV), 较大的吸光系数, 以及禁带宽度对温度变化不敏感、稳定性高等优点, 非常适合作为薄膜太阳能电池的光吸收层材料^[4]。此外, 由于 Cu⁺ 的离子半径(0.77 nm)与 In³⁺ 的离子半径(0.80 nm)相近, 通过调节 Cu/In 的比例, 可使 CuInS₂ 量子点的荧光发射峰在可见光至近红外光区可调^[5]。单纯 CuInS₂ 量子点理论上具有非常优越的光学性能, 但是其表面缺陷较多, 空气中较不稳定, 因此其发光效果较差^[6]; ZnS 的带隙为 3.7 eV, 双层 ZnS 层可以有效抑制表面缺陷产生的非辐射复合效应, 有效地提高量子点的发光性能^[7]。并且 ZnS 具有低毒性, 量子点经其包覆后可以有效降低生物毒性, 能够广泛应用于生物医学领域。

CuInS₂ 量子点的制备方法有多种^[8-12], 包括热分解法、单一前驱体分解法、热注入法、水热法、微波辅助法等等。Xie 等^[13]利用热注入法制备得到 CuInS₂ 量子点, 使其荧光发射峰在 500~900 nm 处可调。由于热注入法能够有效控制量子点尺寸, 进而获得发光性能优异的量子点而被广泛应用。但是这种方法常常需要大量的有机溶剂并且合成温度较高, 不利于简单快捷地绿色生产^[14]。Su 等^[15]利用水热法在 150℃, 21 h 条件下合成性能优异的 CuInS₂ 量子点。但是该方法耗时, 且在高压作用下颗粒度难以掌控。因此, 有必要寻求一种操作方法简单快捷、原料试剂环保、合成条件低温快速同时兼顾优异的发光性能的合成方法。本工作采用一种低毒低温快速方法合成 CuInS₂ 量子点及 CuInS₂/ZnS 核壳结构量子点。

1 实验方法

1.1 试剂

氯化铜(CuCl₂·2H₂O, 纯度 99.0%); 无水氯化铟(InCl₃, 纯度 99.9%); 柠檬酸钠(Na₃C₆H₅O₇·2H₂O, 分析纯); 硫化钠(Na₂S·9H₂O, 纯度 98%); 谷胱甘肽(C₁₀H₁₇N₃O₆S, 纯度 98%), 醋酸锌(Zn(OAc)₂·2H₂O,

纯度 99.0%); 硫脲(CN₂H₄S, 纯度 99.0%); 异丙醇((CH₃)₂CHOH, 纯度 99.7%); 氢氧化钠(NaOH, 分析纯); 去离子水; 无水乙醇。所用试剂均购自国药且未经纯化直接使用。

1.2 合成方案

1.2.1 CuInS₂ 量子点的合成

分别取 0.034 g(0.10 mol/L) CuCl₂·2H₂O 溶解于 20 mL 去离子水, 1.106 g(1.00 mol/L) InCl₃ 溶解于 5 mL 无水乙醇, 5.882 g(1.00 mol/L)柠檬酸钠溶解于 20 mL 去离子水, 6.02 g(2.50 mol/L)Na₂S·9H₂O 溶解于 20 mL 去离子水。在三颈烧瓶中, 按照顺序依次加入 Cu 前驱溶液 0.5 mL、In 前驱溶液 0.05 mL、柠檬酸钠溶液 0.8 mL、谷胱甘肽 0.0305 g 及去离子水 40 mL, 在磁力搅拌下, 快速加入 S 前驱溶液 0.124 mL。在 95℃ 条件下进行恒温回流反应, 得到 CuInS₂ 溶液, 此时 Cu:In 比值为 1:1。固定 Cu 前驱溶液的用量, 通过调节加入的 In 前驱溶液的用量, 得到具有不同 Cu:In 摩尔比的 CuInS₂ 量子点。

1.2.2 CuInS₂/ZnS 核壳结构量子点的制备

配置 0.176 g(0.04 mol/L)Zn(OAc)₂·2H₂O、0.061 g 硫脲、0.368 g 谷胱甘肽溶解于 20 mL 去离子水, 并用 1.0 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH 至 5.5~6.6 之间, 以其作为 Zn 前驱体溶液。取上述 Zn 前驱溶液 1.35 mL 加入制备得到的 CuInS₂ 溶液中, 并在 95℃ 条件下进行恒温回流反应, 得到 CuInS₂/ZnS 核壳结构量子点溶液。

1.3 表征方法

采用日本 RIGAKU 公司的 D/Max-2550 PC 型 X 射线衍射仪测试样品的 X 射线衍射(XRD)图谱。采用日本 JEOL 公司的 2100F 型透射电镜(TEM)对量子点形貌进行观察。采用美国 PerkinElmer 公司的 Lambda35 型紫外-可见光分光光度计对合成的量子点溶液进行吸收光谱分析。采用日本 JASCO 公司的 FP-6600 型荧光光谱仪对合成的量子点溶液进行荧光光谱分析。

2 结果与讨论

在透射电子显微镜下可以观察到(见图 1(a)), CuInS₂ 量子点颗粒大多呈规则球形, 其粒径约为 4 nm; 从相对应的 HRTEM 照片中还可以看到明显的晶格条纹, 分别对应 CuInS₂ 晶体的(204)及(112)晶面。从 CuInS₂/ZnS 核壳结构量子点的 TEM 照片(图 1(b))中, 明显发现核壳结构量子点的粒径略大于原 CuInS₂ 量子点, 约为 5 nm。并且, 由于 ZnS 壳层的保护, 核壳结构量子点颗粒度较均一且分散较均

匀。从相对应的高分辨 TEM 照片中也能看到明显的晶格条纹,且没有明显的核壳结构的界面,说明 ZnS 壳层是沿着原有的晶面通过外延生长法包覆在核量子点外侧,具有相似晶格常数的 CuInS₂ 与 ZnS 使得晶格条纹没有发生明显的扭曲。CuInS₂、CuInS₂/ZnS 量子点的 XRD 图谱可以进一步说明量子点晶型及其核壳结构,从图 2 可以看出, CuInS₂ 的衍射峰与标准 CuInS₂ 的谱图(JCPDS NO.65-1572) (下端黑线)相对应,表明 CuInS₂ 量子点具有黄铜矿结构。当进一步覆盖 ZnS 壳层, Cu/Zn 比为 1:1 时, CuInS₂/ZnS 量子点的 XRD 图谱中谱峰向右偏移,逐渐靠近闪锌矿结构 ZnS 的特征峰(JCPDS 65-9585, 上端蓝线),但并没有出现新的特征峰,这说明在合成过程中, ZnS 以外延生长方式包覆在 CuInS₂ 量子点表面,且没有生成新的物相,这与 Li 等^[3]研究结果较为一致,证明量子点核壳结构的形成。此外,根据谢乐公式(公式 1),计算 CuInS₂ 量子点及其核壳结构的粒径,

$$D = K\lambda / B \cos\theta \quad (1)$$

其中 K 为 Scherrer 常数,为 0.89; D 为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度(nm),即粒径大小; B 为样品 XRD 衍射峰的半高宽; θ 为衍射峰所对应的衍射角; λ 为 X 射线波长,为 0.154056 nm。可得 CuInS₂ 量子点的粒径约为 2.96 nm,而 CuInS₂/ZnS 核壳结构量子点的粒径约为 3.55 nm。单层 ZnS 厚度约为 0.32 nm^[16],可得当 Cu/Zn 比为 1:1 时, CuInS₂ 量子点外层包覆了一层 ZnS 壳层。

由图 3 CuInS₂ 量子点的紫外-可见光吸收光谱可以看到,在 425 nm 左右出现一个较宽的吸收肩峰,主要是由光学带隙,即电子-空穴激子对产生的。光致发光谱图进一步说明 CuInS₂ 量子点的光学特性,当 Cu:In 摩尔比为 1:1 时, CuInS₂ 量子点在 530 nm 处出现明显的发射峰,且谱峰半高宽约为 40 nm,说明该谱峰来自于激子复合产生的本征发光。随着 In 含量的增多, Cu 相对含量不足,本征发光峰逐渐红移,当 Cu:In 摩尔比为 1:16 时,谱峰红移至 575 nm。此外,当 Cu:In 摩尔比值减小时,在 625 nm 左右处出现发射峰,且随着比值减小也逐渐红移至 650 nm。该峰主要是由于量子点表面缺陷引起的。众所周知,当 Cu 含量不足时,其主要的表面缺陷为 In_{Cu} 替代缺陷、V_S 空位缺陷和 V_{Cu} 空位缺陷,它们作为深位施予者或接受者参与载流子复合过程,产生缺陷发射光^[17]。关于缺陷发光谱峰的成因,也被广泛研究。Zhong 等^[8]提出, CuInS₂ 量子点的缺陷发光主要是源于 V_{Cu} 空位相关的施予者-接受者载流子对复合。Nam 等^[18]提出, V_{Cu} 空位相关的接受者与量子化的电

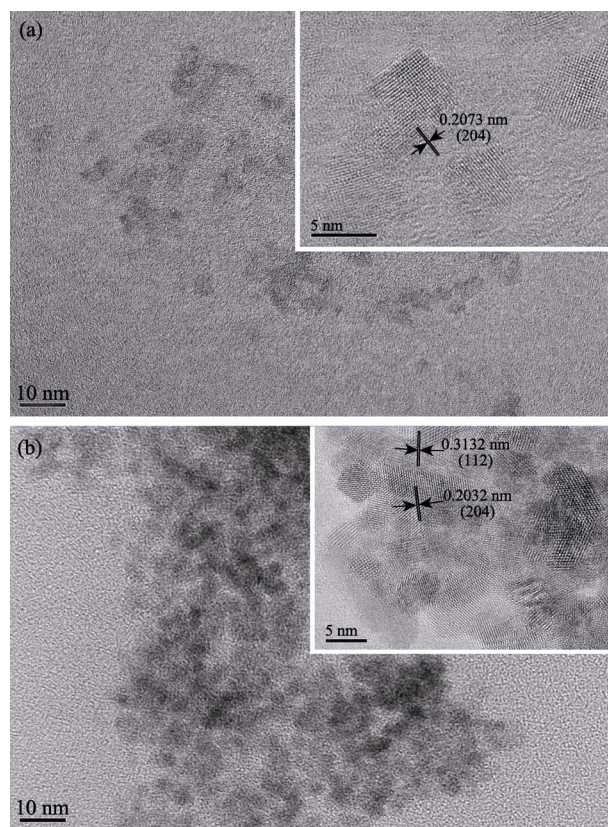


图1 CuInS₂ 量子点(a)及 CuInS₂/ZnS 核壳量子点(b)的 TEM 照片,插图分别为相应量子点的 HRTEM 照片

Fig. 1 TEM images of the as-prepared CuInS₂ quantum dots (QDs) (a) and CuInS₂/ZnS core-shell QDs (b) with insets showing HRTEM images of corresponding QDs

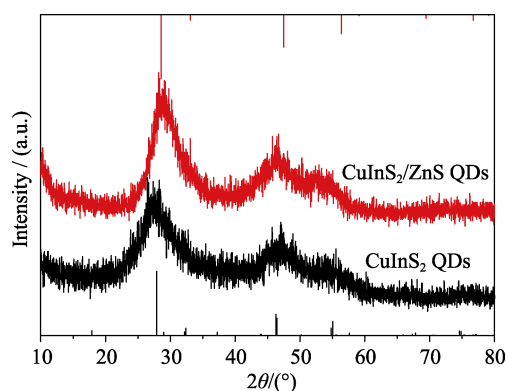


图2 CuInS₂、CuInS₂/ZnS 量子点 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of CuInS₂ and CuInS₂/ZnS QDs

子态之间的复合也是缺陷发光的成因之一。Liu 等^[19]进一步指出,宽化的荧光谱图为以上几种复合发光叠加后的结果。为了进一步优化 CuInS₂ 量子点的发光性能,在 Cu:In 摩尔比为 1:1 制备得到的 CuInS₂ 量子点外层包覆 ZnS 壳层,并通过调节 Cu:Zn 摩尔比及反应时间来研究其发光性能。

图 4 为不同 Cu:Zn 摩尔比的 CuInS₂/ZnS 核壳结构量子点的荧光谱图,从图中可以明显看到,当

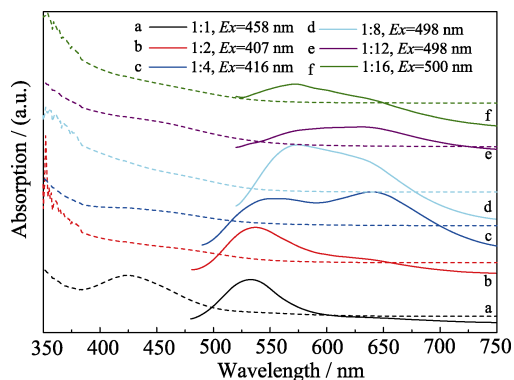


图 3 不同 Cu:In 摩尔比的 CuInS_2 紫外-可见光吸收(虚线)和光致发光(实线)谱图

Fig. 3 UV-Vis absorption spectra (dotted lines) and photoluminescence spectra (solid lines) of CuInS_2 QDs solution with varied molar ratios of Cu:In

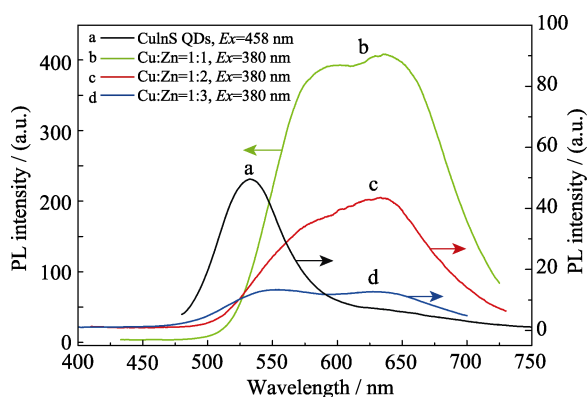


图 4 不同 Cu:Zn 摩尔比的 $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ 量子点光致发光图谱
Fig. 4 Photoluminescence spectra of the $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ QDs with different molar ratios of Cu:Zn

Cu:Zn 摩尔比为 1:1 时, 发光强度最大, 此时包覆了一层 ZnS 层。随着 Zn 含量的增多, 强度明显减弱, 主要是由多余的 Zn 在量子点表面形成钝化层导致的。对比 $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ 量子点和 CuInS_2 量子点的发光谱图发现, 本征发光谱峰红移至 560 nm, 这主要是因为量子点包覆壳层后颗粒粒径增大。但是, 较传统的 CdSe/ZnS 量子点, 该核壳结构量子点的发光谱峰红移程度并不大, 主要是因为 CuInS_2 核与 ZnS 壳界面的扩散或表面重建, 导致部分合金化, 使得 CuInS_2 核区域的有效尺寸收缩^[1]。此外, 经 ZnS 包覆后 CuInS_2 核发射谱峰半高宽变宽至 150 nm, 基本覆盖可见光至近红外发光区。图 5 为 Cu:Zn 摩尔比为 1:1 时, 不同反应回流时间下 $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ 量子点的发光谱图。回流时间从 15 至 45 min, 产物的发光强度呈上升趋势; 当回流时间逐渐延长至 180 min 时, 产物的发光强度则呈下降趋势。因此, 反应回流时间为 45 min 时, 产物的发光强度达到最优。此外, 随着反应时间的延长, 谱峰的位置并没有发生明

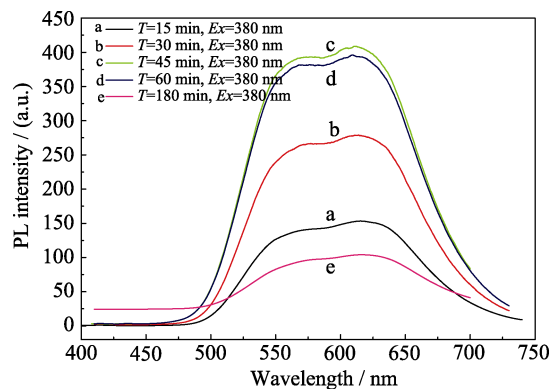


图 5 不同反应回流时间的 $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ 量子点光致发光谱图
Fig. 5 Photoluminescence spectra of $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ QDs with different reflux time

显的变化, 可见热作用产生的量子尺寸效应并不明显, 主要是因为反应温度较低, 并且有谷胱甘肽和柠檬酸钠双重稳定剂调节着反应活性。

3 结论

采用了一种热回流方法在较低的温度下合成水相 CuInS_2 量子点及其 ZnS 核壳结构量子点。随着 Cu/In 摩尔比的增大, 位于 525 nm 处的本征发光峰强度逐渐减弱而位于 650 nm 处的缺陷发光峰强度逐渐增大。因此, 随着 In 含量的增大, 量子点表面缺陷增多。通过在 CuInS_2 量子点表面包覆 ZnS 壳层得到发光性能更强的 $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ 量子点。当 Cu/Zn 摩尔比为 1 时, $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ 量子点的发光强度最大。此外, 研究发现最佳回流时间为 45 min, 得到发光强度最大的 $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ 量子点。该合成方法节能环保、生产效率高, 具有较大的应用前景。

参考文献:

- [1] ZHONG H Z, WANG Z B, ENRICO B, *et al.* Colloidal CuInSe_2 nanocrystals in the quantum confinement regime: synthesis, optical properties, and electroluminescence. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**(25): 12396–12402.
- [2] ZHONG H Z, LI Y C, YE M F, *et al.* A facile route to synthesize chalcopyrite CuInSe_2 nanocrystals in non-coordinating solvent. *Nanotechnology*, 2007, **18**(2): 025602.
- [3] LI L, DAOU T J, TEXIER I, *et al.* Highly luminescent $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ core/shell nanocrystals: cadmium-free quantum dots for *in vivo* imaging. *Chemistry of Materials*, 2009, **21**(12): 2422–2429.
- [4] TANG J, SARGENT E H. Infrared colloidal quantum dots for photovoltaics: fundamentals and recent progress. *Advanced Materials*, 2011, **23**(1): 12–29.
- [5] HUA J, DU Y W, WEI Q, *et al.* Composition-dependent photoluminescence properties of $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ core/shell quantum dots. *Physica B*, 2016, **491**: 46–50.

- [6] SHEN Y, TAN R, GEE M Y, *et al.* Quantum yield regeneration: influence of neutral ligand binding on photophysical properties in colloidal core/shell quantum dots. *ACS Nano*, 2015, **9**(3): 3345–3359.
- [7] MCDANIEL H, FUKU N, MAKAROV N S, *et al.* An integrated approach to realizing high-performance liquid-junction quantum dot sensitized solar cells. *Nature Communications*, 2013, **4**: 2887–2896.
- [8] CHEN B K, ZHONG H Z, WANG W Q, *et al.* Highly emissive and color-tunable CuInS₂-based colloidal semiconductor nanocrystals: off-stoichiometry effects and improved electroluminescence performance. *Advanced Functional Materials*, 2012, **22**(10): 2081–2088.
- [9] ZHONG H Z, LO S S, MIRKOVIC T, *et al.* Noninjection gram-scale synthesis of monodisperse pyramidal CuInS₂ nanocrystals and their size-dependent properties. *ACS Nano*, 2010, **4**(9): 5253–5262.
- [10] PAN D C, AN L J, SUN Z M, *et al.* Synthesis of Cu-In-S ternary nanocrystals with tunable structure and composition. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**(17): 5620–5621.
- [11] PANTHANI M G, AKHAVAN V, GOODFELLOW B, *et al.* Synthesis of CuInS₂, CuInSe₂, and Cu(In_xGa_{1-x})Se₂ (CIGS) nanocrystal "inks" for printable photovoltaics. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**(49): 16770–16777.
- [12] CHEN Y Y, LI S J, HUANG L J, *et al.* Green and facile synthesis of water-soluble Cu-In-S/ZnS core/shell quantum dots. *Inorganic Chemistry*, 2013, **52**(14): 7819–7821.
- [13] SUN C V, GARDNER J S, SHURDHA E, *et al.* A high-yield synthesis of chalcopyrite CuInS₂ nanoparticles with exceptional size control. *Journal of Nanomaterials*, 2009, 748567.
- [14] YU W W, FALKNER J C, SHIH B S, *et al.* Preparation and characterization of monodisperse PbSe semiconductor nanocrystals in a noncoordinating solvent. *Chemistry of Materials*, 2004, **16**(17): 3318–3322.
- [15] LIU S Y, ZHANG H, QIAO Y, *et al.* One-pot synthesis of ternary CuInS₂ quantum dots with near-infrared fluorescence in aqueous solution. *RSC Advances*, 2012, **2**(3): 819–825.
- [16] MA J W, LIU M M, LI Z C, *et al.* Synthesis of highly photo-stable CuInS₂/ZnS core/shell quantum dots. *Optical Materials*, 2015, **47**: 56–61.
- [17] LIU W Y, ZHANG Y, ZHAI W W, *et al.* Temperature-dependent photoluminescence of ZnCuInS/ZnSe/ZnS quantum dots. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**(38): 19288–19294.
- [18] NAM D E, SONG W S, YANG H. Noninjection, one-pot synthesis of Cu-deficient CuInS₂/ZnS core/shell quantum dots and their fluorescent properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **361**(2): 491–496.
- [19] LIU W Y, ZHANG Y, ZHAO J, *et al.* Photoluminescence of indium-rich copper indium sulfide quantum dots. *Journal of Luminescence*, 2015, **162**: 191–196.