

In Situ Studies on Aqueous Synthesis of ZnSe Quantum Dots

Jinxiang Song, Min Liu

Laboratory of Electronic Functional Material, Huizhou University, Huizhou Guangdong
Email: jxsong@hzu.edu.cn

Received: May 10th, 2015; accepted: May 24th, 2015; published: May 29th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

In situ absorption and PL spectroscopy were employed to investigate the luminescent properties of GSH capped ZnSe quantum dots (QD) obtained from aqueous synthesis. Combined with the results of X-ray diffraction (XRD) and *in situ* X-ray absorption fine spectroscopy (XAFS), the structural evolution of the QD during the growth process was probed. Detailed analysis reveals that, the growth stage of ZnSe QD could be divided into three stages: fast growth → surface reconstruction → lattice relaxation. In the initial 20 min, ZnSe QD grows quite fast with massive surface defects; during 20 - 40 min, the surface of ZnSe QD undergoes reconstruction, which means the growth rate slows down, and the surface defects reduce, accompanying with the increase of PL quantum yield. After 40 min, ZnSe QD goes through lattice relaxation, the bond length of Se-Zn slightly increases and the size of QD increases slowly.

Keywords

Quantum Dot, Aqueous Synthesis, *In Situ* Spectroscopy, XAFS

ZnSe量子点水相合成过程的原位研究

宋晋湘, 刘 敏

惠州学院电子功能材料实验室, 广东 惠州
Email: jxsong@hzu.edu.cn

收稿日期: 2015年5月10日; 录用日期: 2015年5月24日; 发布日期: 2015年5月29日

摘要

本文运用原位吸收光谱和荧光光谱技术研究了谷胱甘肽(GSH)包覆的ZnSe量子点在水相合成过程中光学性质的变化,结合X射线衍射(XRD)和原位X射线吸收精细结构谱(XAFS)的结果,探讨了该过程中量子点的结构演变。结果表明,ZnSe量子点的水相合成过程可分为三个阶段:快速生长→表面重构→晶格弛豫。最初的20分钟为快速生长期,ZnSe量子点的生长十分迅速,表面有很多缺陷;20至40分钟为表面重构期,ZnSe量子点的生长放缓,表面缺陷逐渐减少,荧光量子产率(PLQY)随之升高;40分钟后为晶格弛豫期,Se-Zn键的键长略有增加,ZnSe量子点的尺寸增加缓慢。

关键词

量子点,水相合成,原位光谱,XAFS

1. 引言

半导体量子点在许多领域如光电器件和生物医学等有着诱人的应用前景[1] [2]。ZnSe量子点是重要的蓝紫激光和生物标记材料[3]-[5],也可作为掺杂量子点的主体[6]。与其它半导体量子点(如CdSe、CdS等)相比,ZnSe量子点没有毒性且生物相容性好,对生物标记十分有利[5] [7]。

采用水相合成法制备半导体量子点,不仅工艺简单、环境友好、成本低廉,产物还可直接用来标记生物体系,近年来受到越来越多研究者的关注[8] [9]。Ying等人利用水相合成法制备了谷胱甘肽(GSH)包覆的ZnSe量子点,其荧光量子产率高达22%,荧光光谱半峰宽19 nm [10]。汪等人利用微波辐射方法,在水相中制得了发射波长在360 nm~410 nm之间可调的GSH包覆的ZnSe量子点,并利用光辐射方法,将荧光量子产率提高到55%,与利用有机金属分解法制得的ZnSe量子点的性能不相上下[11]。Yang等人则系统地研究了溶液pH值对水相合成法制备GSH包覆的ZnSe量子点的影响,发现当溶液pH值为11.5时,制得的ZnSe量子点的荧光量子产率最高[12]。

为实现对合成过程的有效控制以制备出波长可调且单色性好的高质量量子点,必须深入研究量子点合成过程中光学性质和原子结构的演变规律,因而对量子点生长过程的原位研究变得格外重要。本文通过原位测量谷胱甘肽(GSH)包覆的ZnSe量子点水相合成过程中的吸收光谱和荧光光谱,研究了该过程中ZnSe量子点光学性质的变化,并结合X射线衍射(XRD)和原位X射线吸收精细结构谱学(XAFS)的结果探讨其生长机理。

2. 实验

2.1. ZnSe量子点的制备

用水相合成法制备硫醇包覆的ZnSe量子点,样品的详细制备过程如下[13]:在氮气保护下将0.4毫摩尔的硒粉和0.8毫摩尔的硼氢化钠置于20毫升去离子水中反应,得到澄清的NaHSe水溶液。在80毫升去离子水中溶解1毫摩尔ZnCl₂和1.2毫摩尔左旋谷胱甘肽(L-GSH),用1M的氢氧化钠(NaOH)溶液调节溶液的pH值至11.5。将装有上述溶液的反应容器置于油浴中,通入氮气保护,用磁力搅拌器对溶液进行快速搅拌。然后将新鲜制备的20毫升0.02 M NaHSe水溶液迅速注入,反应溶液立即由无色透明变为黄绿色。搭好冷凝管,将反应溶液加热到80℃,恒温回流。

2.2. 吸收光谱和荧光光谱的原位测量

ZnSe量子点水溶液中的吸收光谱由日本岛津UV-2450型紫外可见分光光度计在室温(25℃±2℃)下测

得。加热前抽取 2 mL 反应溶液采集第一张光谱, 标记为 0 min (反应未开始)。加热后当溶液温度达到 80°C 时开始计时, 每 10 分钟抽取 2 mL 反应溶液进行采样。

荧光光谱由英国爱丁堡 FLS920 型多功能稳态-瞬态荧光光谱仪在室温下测得, 激发光源为 450 W 氙灯。抽样方式与吸收光谱类似。ZnSe 量子点的荧光量子产率用参比法测定。参比荧光标准物质为 50 mM 硫酸奎宁溶液, 它在 310 nm 光激发下的 PLQY 为 54.6%。

2.3. X 射线衍射实验

将反应溶液加热到 80°C, 恒温回流 90 分钟后, 过滤制得的 ZnSe 量子点, 并用异丙醇洗涤数次后, 在室温下真空干燥过夜。获得的粉末在日本理学 D/MAX-RA 型 X 射线衍射仪上进行粉末 X 射线衍射测试, 使用 Cu K α 射线($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$), 管流为 100 mA。

2.4. 原位 XAFS 实验

Se K 吸收边的 XAFS 谱在北京同步辐射装置(BSRF)的 1W1B 光束线上测量。储存环能量为 2.5 GeV, 最大电流强度为 250 mA。样品处光通量约为 10^{11} photons/s/0.1%BW。如图 1 将反应器与原位池用软管连接, 通过蠕动泵使反应溶液在反应器和原位池中循环往复, 以确保原位观测的效果[13]。当反应器中的溶液温度达到 80°C 时开始计时, 每隔 10 分钟记录一张 XAFS 谱图, 每张谱图的采集时间为 60 s。使用 UWXAFS 和 USTCXAFS 软件包对 XAFS 实验数据进行分析。

3. 结果

3.1. 原位吸收光谱分析

图 2(a)为 ZnSe 量子点的吸收光谱, 吸收峰对应带间吸收, 样品的吸收峰位置相对于 ZnSe 体相材料(458 nm)均发生了明显的蓝移, 随着反应的不断进行, 吸收峰逐渐向长波方向移动。

量子点吸收光谱中吸收峰的位置可以反映量子点的尺寸大小, 尺寸越大的量子点对应的吸收峰的波长越长[14] [15]。ZnSe 量子点的尺寸可以通过有效质量近似理论公式计算[16]:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon R}$$

其中, ΔE 表示量子点与相应体相材料的禁带宽度的能量差, R 表示量子点的半径, 式中 $\hbar = 1.055 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$, $\epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0$, $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$ 。对于 ZnSe [17], $\epsilon_r = 8.1$, $m_e^* = 0.16m_0$, $m_h^* = 0.75m_0$, $m_0 = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 。计算得到 ZnSe 量子点的尺寸变化如表 1 所示。

3.2. 原位荧光光谱结果

制得的 ZnSe 量子点水溶液在可见光照射下呈黄绿色, 在紫外线激发下则产生明显的蓝色荧光。ZnSe 量子点的荧光光谱如图 2(b)所示, 图中能观察到两个发光峰: (1) 位于紫外 - 蓝光区域的发光峰源于 ZnSe 量子点的激子跃迁。同一样品吸收光谱中吸收峰的波长比荧光光谱中激子跃迁的波长短, 意味着带间吸收比激子间的吸收要弱得多, 说明制得的量子点尺寸不均匀。由图 2(b)可知, ZnSe 量子点激子跃迁的发光峰位置与 ZnSe 体材(发光波长为 463 nm)相比有明显的蓝移。荧光光谱中激子跃迁峰位置的移动规律与吸收光谱中吸收峰位置的移动规律类似; (2) 处于长波段拖尾部分的发光峰是由表面态发光产生的[18] [19], 其原因是量子点的表面/界面出现了缺陷、Zn 和 Se 空位、悬空键等构成的表面态。值得注意的是 ZnSe 量子点荧光光谱中由表面态发光引起的发光峰在开始的 20 分钟内不断地增长, 由于

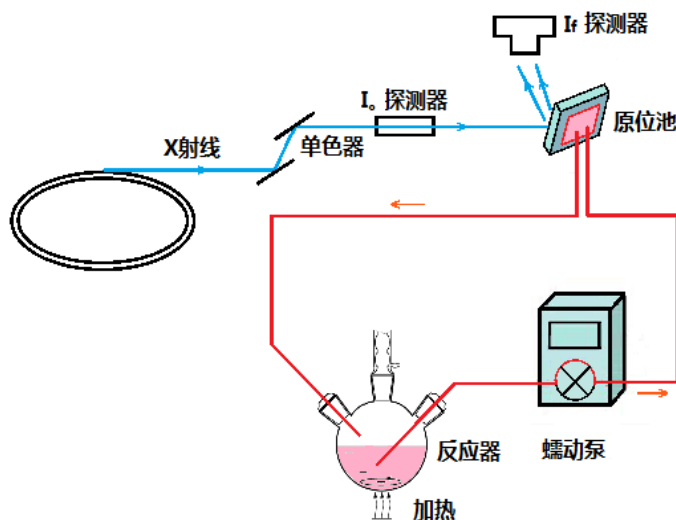


Figure 1. Schematic presentation of the experimental setup employed for *in situ* XAFS measurements

图 1. 原位 XAFS 实验装置示意图

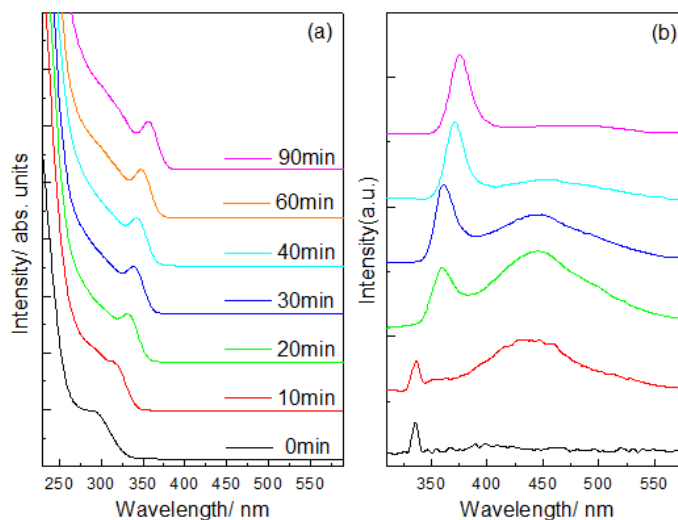


Figure 2. Absorption spectra (a) and fluorescence spectra (b) of ZnSe quantum dots

图 2. ZnSe 量子点的吸收光谱(a)和荧光光谱(b)

Table 1. The evolution of the size of ZnSe quantum dots with reaction time

表 1. ZnSe 量子点的尺寸随反应时间的变化

反应时间/分钟	0	10	20	30	40	60	90
尺寸/纳米	1.0	1.4	1.7	1.9	2.0	2.2	2.5

表面态发光是由缺陷引起的[18] [20]，这表明在反应初期伴随着量子点的快速生长 ZnSe 量子点的表面缺陷也在增加；在 20~40 分钟内表面态发光峰逐渐被抑制，这意味着表面缺陷减少，量子点通过表面态发生辐射跃迁的几率减小，同时激子跃迁的荧光量子产率从 1.3% 增大到了 8%；40 分钟后表面态发光峰已变得很弱。

3.3. XRD 结果

从反应 90 分钟后的 ZnSe 量子点的 XRD 谱图(如图 3 所示)中可以看到三条清晰的衍射峰, 与 XRD 标准卡片 JCPDS No.05-0522 (ZnSe)上(111)、(220)和(311)晶面的峰位对应, 说明制得的晶体具有闪锌矿型结构。衍射峰相对于体相材料有一定的展宽, 说明形成的是 ZnSe 量子点, 根据 Scherrer 公式由(111)面衍射峰的宽度估算出量子点的尺寸约为 2.6 nm。与 ZnSe 体相相比, 衍射峰的位置向大角度方向发生了移动, 意味着晶格发生了收缩。很多文献都报道或预言过类似体系中晶格收缩的现象, 认为晶格收缩是由硫醇盐层中取向附生的 ZnSe 和 ZnS 之间晶格失配导致的[21] [22]。经美国热电佳尔阿许公司的 Atomscan Advantage 型感应耦合等离子体原子发射光谱仪测定, 用于 XRD 测试的粉末的组成为 ZnSe_{0.6}S_{0.4}, 从侧面支持了这一观点。

3.4. 原位 XAFS 结果

对 ZnSe 量子点 Se K 边的 XAFS 信号进行处理、拟合后得到其结构参数如表 2 所示。拟合中配位数 N 、键长 R 和无序度 σ^2 均为可变参量。可以看到, Se-Zn 壳层的配位数有明显的增加, 而 Se-Zn 键的键长相对于 ZnSe 块材晶体的 2.455 Å 发生了明显的收缩, 并且随着反应时间的推移晶格的收缩减弱。结合 ZnSe 量子点生长过程中 Se-Zn 壳层的配位数和键长的变化规律则可将整个生长过程分成三个阶段: 在最开始的 20 分钟内, Se-Zn 壳层的配位数由 3.0 迅速增加到 3.5, 键长由 2.433 Å 增加到 2.439 Å; 在 20~40 分钟内, 配位数只增加了 0.2, 而键长保持不变; 40 分钟后, 配位数不变, 键长增加了 0.006 Å, 逐渐趋近于体相晶体。

4. 讨论

使用硫醇作为稳定剂的 II-VI 族半导体量子点的制备过程通常被认为遵循 Ostwald 熟化机制[23] [24],

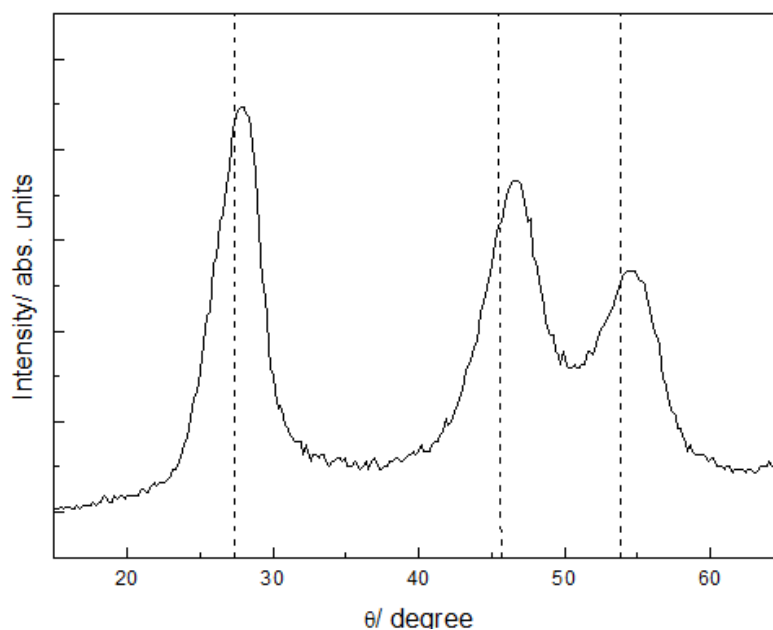


Figure 3. XRD patterns of the ZnSe quantum dots. The location of the three major peaks of ZnSe bulk crystalline are marked by the dashed lines

图 3. ZnSe 量子点的 X 射线衍射谱图。ZnSe 块材晶体三个主要衍射峰的位置用虚线标出

Table 2. The XAFS fitting results of the ZnSe quantum dots
表 2. ZnSe 量子点的 XAFS 拟合结果

反应时间/分钟	配位数 N	键长 R/Å	无序度 $\sigma^2/\text{Å}^2$
0	3.0 ± 0.1	2.433 ± 0.01	0.0055 ± 0.0001
10	3.4 ± 0.1	2.437 ± 0.01	0.0054 ± 0.0001
20	3.5 ± 0.2	2.439 ± 0.01	0.0053 ± 0.0001
30	3.6 ± 0.2	2.439 ± 0.01	0.0052 ± 0.0001
40	3.7 ± 0.2	2.439 ± 0.01	0.0055 ± 0.0001
60	3.7 ± 0.2	2.441 ± 0.01	0.0055 ± 0.0001
90	3.7 ± 0.2	2.445 ± 0.01	0.0053 ± 0.0001
ZnSe 体相材料	4.0 ± 0.1	2.455 ± 0.01	

采用水相合成法制得的 GSH 包覆的 ZnSe 量子点的 HR-TEM 图像中量子点的形状规则[10], 有力地支持了这种观点。按照 Ostwald 熟化机制, ZnSe 量子点的制备可分为快速成核和缓慢生长两个过程。成核过程一般在几秒钟之内就已完成[25], 远短于我们获得一张谱图的时间。加热反应溶液前 XAFS 谱图就已呈现出 ZnSe 晶体的特征, 表明此时溶液中已形成 ZnSe 晶核, 我们的实验结果反映的是量子点的生长过程。

综合吸收光谱、荧光光谱和 XAFS 的结果, 我们发现水相合成 GSH 包覆的 ZnSe 量子点的 Ostwald 生长过程又可分为三个阶段: (1) 前 20 分钟内, 吸收光谱的峰位和荧光光谱中激子跃迁峰的峰位均迅速红移, Se-Zn 壳层的配位数和键长均有明显的增加, 而荧光光谱中表面态发光峰不断地增长, 这一阶段为量子点尺寸迅速增大并伴随大量表面缺陷的快速生长期。此时由于不同尺寸晶粒的表面自由能存在差异导致较小的晶粒溶解, 释放出的单体重新生长在大尺寸晶粒的表面[26] [27]; (2) 20~40 分钟, 吸收光谱的峰位和荧光光谱中激子跃迁峰的峰位红移速率明显变缓, 而荧光光谱中表面态发光峰减弱, 同时荧光量子产率升高, Se-Zn 壳层的配位数略有增加而键长不变, 这一阶段量子点的生长放缓, 量子点的表面进行了重构, 使得表面缺陷减少, 量子点的表面能降低从而总的自由能降低[28]; (3) 40~90 分钟, 吸收光谱和荧光光谱的峰位缓慢红移, 荧光光谱中表面态发光峰变得很弱, Se-Zn 的配位数不变而键长缓慢增加, 为量子点尺寸缓慢增长且表面较平整的晶格弛豫期[29]。

5. 结论

GSH 包覆的 ZnSe 量子点的水相合成过程遵循 Ostwald 熟化机制, 其生长过程可分为三个阶段: 快速生长→表面重构→晶格弛豫。在 ZnSe 量子点生长初期的 20 分钟里, 量子点生长十分迅速, 表面缺陷增加; 随后的 20~40 分钟为表面缺陷减少的表面重构期, 表面缺陷逐渐减少, 荧光量子产率随之升高; 而之后的 50 分钟, 为量子点尺寸缓慢增长且表面较平整的晶格弛豫期。相关工作进一步揭示了量子点合成过程中光学性质和原子结构的演变规律, 有助于理解其生长机理, 为实现对合成过程的有效控制以制备出波长可调且单色性好的高质量量子点提供了重要的实验依据

致 谢

感谢广东省自然科学基金项目(S2011040003985; S2013040011934), 广东省教育厅育苗工程项目(2012LYM_0124)和惠州学院科研项目(C511.0213)的资助, 感谢北京同步辐射装置提供用光时间。

参考文献 (References)

- [1] Schafer, J., Mondia, J.P., Sharma, R., et al. (2008) Quantum dot microdrop laser. *Nano Letters*, **8**, 1709-1712.

- [2] Li, J., Wu, D., Miao, Z., et al. (2010) Preparation of quantum dot bioconjugates and their applications in bio-imaging. *Current Pharmaceutical Biotechnology*, **11**, 662-671.
- [3] Kameyama, T., Douke, Y., Shibakawa, H., et al. (2014) Widely controllable electronic energy structure of ZnSe-AgInSe₂ solid solution nanocrystals for quantum-dot-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry C*, **51**, 29517-29524.
- [4] Zhao, B., Yao, Y., Yang, K., et al. (2014) Mercaptopropionic acid-capped Mn²⁺ ZnSe/ZnO quantum dots with both downconversion and upconversion emissions for bioimaging applications. *Nanoscale*, **6**, 12345-12349.
- [5] Pradhan, N., Battaglia, D.M., Liu, Y., et al. (2007) Efficient, stable, small, and water-soluble doped ZnSe nanocrystal emitters as non-cadmium Biomedical label. *Nano Letters*, **7**, 312-317.
- [6] Rajesh, C., Phadnis, C.V., Sonawane, K.G., et al. (2015) Synthesis and optical properties of copper-doped ZnSe quantum dots. *Physica Scripta*, **90**, 015803-015810.
- [7] Shu, C., Ding, L. and Zhong, W. (2014) Fluorescence resonance energy transfer between ZnSe ZnS quantum dots and bovine serum albumin in bioaffinity assays of anticancer drugs. *Spectrochimica ACTA A*, **131**, 195-202.
- [8] Zhao, Y., Sun, Z., Zeng, R., et al. (2014) Hydrothermal synthesis of Mn-doped ZnSe quantum dots and effects of surface overcoating on their optical properties. *Science of Advanced Materials*, **6**, 2275-2280.
- [9] Rogach, A.L., Franzl, T., Klar, T.A., et al. (2007) Aqueous synthesis of thiol-capped CdTe nanocrystals: State-of-the-art. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 14628-14637.
- [10] Zheng, Y., Yang, Z. and Ying, J.Y. (2007) Aqueous synthesis of glutathione-capped ZnSe and Zn_{1-x}Cd_xSe alloyed quantum dots. *Advanced Materials*, **19**, 1475-1479.
- [11] 赛丽曼, 陆昊婷, 何耀, 汪联辉 (2009) 水溶性 ZnSe 纳米晶的微波制备与表征. *功能材料与器件学报*, **1**, 53-60.
- [12] Zhang, J., Li, J., Zhang, J.X., Xie, R.G. and Yang, W.S. (2010) Aqueous synthesis of ZnSe nanocrystals by using glutathione as ligand: The pH-mediated coordination of Zn²⁺ with glutathione. *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 11087-11091.
- [13] Song, J.X., Zhang, J., Xie, Z., Wei, S.Q., Pan, Z.Y., Hu, T.D., et al. (2010) *In situ* XAFS studies on the growth of ZnSe quantum dots. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **619**, 280-282.
- [14] Moreels, I., Lambert, K., Smeets, D., De Muynck, D., Nollet, T., Martins, J.C., et al. (2009) Size-dependent optical properties of colloidal PbS quantum dots. *ACS Nano*, **3**, 3023-3030.
- [15] Kudera, S., Zanella, M., Giannini, C., et al. (2007) Sequential growth of magic-size CdSe nanocrystals. *Advanced Materials*, **19**, 548-552.
- [16] Brus, L. (1986) Electronic wave functions in semiconductor clusters: Experiment and theory. *The Journal of Physical Chemistry*, **90**, 2555-2560.
- [17] Shionoya, S. and Yen, W.M. (1998) Phosphor handbook. CRC Press, New York.
- [18] Murase, N. and Gao, M. (2004) Preparation and photoluminescence of water-dispersible ZnSe nanocrystals. *Materials Letters*, **58**, 3898-3902.
- [19] 宋冰, 程轲, 武超, 杜祖亮 (2009) CdS 量子点的制备和光学性质. *材料研究学报*, **1**, 89-92.
- [20] 余海湖, 余丁山, 周灵德, 姜德生, 顾而丹 (2006) 二氧化钛微晶结构相变与光致发光. *发光学报*, **2**, 239-242.
- [21] Jose, R., Zhanpeisov, N.U., Fukumura, H., Baba, Y. and Ishikawa, M. (2006) Structure-property correlation of CdSe clusters using experimental results and first-principles DFT calculations. *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 629-636.
- [22] Rockenberger, J., Tröger, L., Rogach, A.L., Tischer, M., Grundmann, M., Eychmüller, A. and Weller, H. (1998) The contribution of particle core and surface to strain, disorder and vibrations in thiolcapped CdTe nanocrystals. *Journal of Chemical Physics*, **108**, 7807-7815.
- [23] Li, J., Jiang, Y., Wu, D., Wang, W., Huang, J., Liu, C., et al. (2012) Aqueous synthesis of highly monodispersed thiol-capped CdTe quantum dots through electrochemical approach. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **12**, 3806-3811.
- [24] Gaponik, N., Talapin, D.V., Rogach, A.L., et al. (2002) Thiol-capping of CdTe nanocrystals: An alternative to organometallic synthetic routes. *Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 7177-7185.
- [25] Uehara, M., Sun, Z., Oyanagi, H., et al. (2009) *In situ* extended X-ray absorption fine structure study of initial processes in CdSe nanocrystals formation using a microreactor. *Applied Physics Letters*, **94**, Article ID: 063104.
- [26] de Mello Donegá, C., Liljeroth, P. and Vanmaekelbergh, D. (2005) Physicochemical evaluation of the hot-injection method, a synthesis route for monodisperse nanocrystals. *Small*, **1**, 1152-1162.
- [27] Tutashkonko, S., Nychporuk, T., Lysenko, V., et al. (2013) Thermally induced Ostwald ripening of mesoporous Ge nanostructures. *Journal of Applied Physics*, **113**, Article ID: 023517.

- [28] Ibach, H. (1997) The role of surface stress in reconstruction, epitaxial growth and stabilization of mesoscopic structures. *Surface Science Reports*, **29**, 195-263.
- [29] Bruls, D.M., Vugs, J.W.A.M., Koenraad, P.M., *et al.* (2002) Determination of the shape and indium distribution of low-growth-rate InAs quantum dots by cross-sectional scanning tunneling microscopy. *Applied Physics Letters*, **81**, 1708-1710.