

水热法合成 AgInS₂/ZnS 核/壳结构量子点及其荧光性能

陈 婷^{*,1,2} 胡晓博^{1,3} 徐彦乔¹ 王连军^{2,3} 江 莞^{2,3} 江伟辉^{1,2} 谢志翔¹

(¹ 景德镇陶瓷大学,景德镇 333001)

(² 国家日用及建筑陶瓷工程技术研究中心,景德镇 333001)

(³ 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: 以硫脲为硫源,采用谷胱甘肽(GSH)和柠檬酸钠(SC)为配体,通过水热法制备了水溶性 AgInS₂/ZnS(AIS/ZnS)核/壳结构量子点。系统研究了反应温度和配体用量对量子点的合成及其荧光性能的影响。采用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、紫外可见吸收光谱(UV-Vis)和光致发光光谱(PL)分别对量子点的物相、形貌和光学性能进行了表征,并考察了量子点的稳定性。实验结果表明,随着反应温度从 70 °C 升高至 90 °C,促进了 ZnS 壳层的形成,有效地钝化了量子点的表面缺陷,获得的 AIS/ZnS 核/壳量子点的发光强度显著提高,发光峰位从 600 nm 蓝移至 580 nm。配体的添加可以有效地平衡 Zn²⁺ 的化学反应活性,减缓 ZnS 壳层的生长,抑制核壳界面缺陷的形成,还能消除量子点的表面态,当 $n_{\text{GSH}}/n_{\text{Zn}^{2+}}=2.0$, $n_{\text{SC}}/n_{\text{Zn}^{2+}}=2.5$ 时, AIS/ZnS 量子点的荧光性能最佳。此外, AIS/ZnS 核/壳结构量子点还具有优异的光学稳定性。

关键词: 量子点; 水热合成; 核壳结构; 发光强度; 稳定性

中图分类号: O614.122; O614.37²; O614.24¹; O613.51

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)01-0069-10

DOI: 10.11862/CJIC.2020.024

Hydrothermal Synthesis and Fluorescence Properties of AgInS₂/ZnS Core/Shell Quantum Dots

CHEN Ting^{*,1,2} HU Xiao-Bo^{1,3} XU Yan-Qiao¹ WANG Lian-Jun^{2,3}

JIANG Wan^{2,3} JIANG Wei-Hui^{1,2} XIE Zhi-Xiang¹

(¹ School of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen, Jiangxi 333001, China)

(² National Engineering Research Center for Domestic & Building Ceramics, Jingdezhen, Jiangxi 333001, China)

(³ College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Water-soluble AgInS₂/ZnS (AIS/ZnS) core/shell quantum dots (QDs) were synthesized by hydrothermal method using thiourea (TU) as sulfur source, glutathione (GSH) and sodium citrate (SC) as ligands. The effects of reaction temperature and addition amount of ligands on the synthesis and fluorescence properties of AIS/ZnS QDs were systematically studied by XRD, TEM, UV-Vis absorption spectra and PL spectra, respectively, and their stability was also investigated. The results show that the emissive intensity of AIS/ZnS core/shell QDs is significantly improved by increasing the reaction temperature from 70 to 90 °C. The increase of temperature promotes the growth of ZnS shell, on which the surface defects is effectively passivated. Meanwhile, the emissive peak showed a blue-shift from 600 nm to 580 nm. Furthermore, the ligands could balance the chemical reactivity of Zn²⁺, slow the growth rate of ZnS shell, inhibit the interface defects formation and eliminate the surface states. The AIS/ZnS core/shell QDs

收稿日期:2019-05-16。收修改稿日期:2019-10-12。

国家自然科学基金(No.51402135, 51432004, 51774096), 江西省科技计划项目(No.20181BAB216009, 20171BAB216008), 江西省杰出青年人才资助计划(No.20171BCB23071)和江西省教育厅基金项目(No.GJJ180708, GJJ180707)资助。

*通信联系人。E-mail: chenting@jci.edu.cn

showed the strongest emission with $n_{\text{CSH}}/n_{\text{Zn}^{2+}}$ of 2.0 and $n_{\text{SC}}/n_{\text{Zn}^{2+}}$ of 2.5. Importantly, the obtained AIS/ZnS core/shell QDs exhibited excellent optical stability.

Keywords: quantum dot; hydrothermal synthesis; core-shell structure; emissive intensity; stability

0 引言

I-III-VI族量子点是一类新型的直接带隙半导体材料,不含有毒的重金属元素和毒性离子,同时还具有发射谱可调性好、荧光寿命长、Stokes 位移大、吸收系数高等明显优势,是替代二元量子点的理想材料^[1-3],尤其在生物成像领域具有广阔的应用前景^[4]。在该类材料中,AgInS₂(AIS)量子点由于不含变价的金属离子(如 Cu²⁺/Cu⁺),并且存在四方相和正交相 2 种结构,分别具有较小的能隙 1.87 和 1.98 eV^[5],在太阳能电池和近红外成像等领域具有良好的应用前景。然而,由于量子点的尺寸较小(小于 10 nm),其表面存在大量的悬键、空位等缺陷^[6],易引起非辐射复合效应,降低量子点的荧光性能。通常采用多种有机配体对量子点的表面进行修饰以消除其悬空键、钝化表面缺陷。然而,有机配体不能同时钝化量子点的表面电子和空穴陷阱态,且易受到水、氧侵蚀和光降解的影响,无法确保量子点保持长期的有效发光和稳定性;此外,由于配体与量子点之间存在“吸附-解吸”平衡以及配体间具有一定的空间位阻效应,因此量子点表面仍然存在许多表面缺陷,导致量子点的量子产率较低,限制了其荧光性能的进一步提高^[7]。解决上述问题的理想途径是在量子点表面外延生长一种无机壳层材料形成核壳结构量子点,有效钝化量子点的表面态,从而提高量子点的荧光性能。ZnS 半导体材料具有低毒、带隙较宽(3.6 eV)等特点,同时与 AIS 晶格的失配度较小(7%)^[8],有利于形成具有 I 型核壳结构的 AgInS₂/ZnS 量子点,有效钝化量子点的表面缺陷,显著提高量子点的发光强度、荧光发射效率以及光稳定性。

目前制备 AIS/ZnS 核/壳结构量子点的方法主要包括有机相法和水相法。2014 年, Mao 等^[9]以硝酸银、乙酰丙酮铜、硬脂酸锌和硫粉为原料,采用有机相一步法制备了 AIS/ZnS 核/壳结构量子点,通过改变反应温度调节量子点的粒径,其发射波长可覆盖橙光区至近红外光区,与裸核 AIS 量子点相比, AIS/ZnS 核/壳量子点的荧光性能可调性得到显著改善。

随后, Burda 课题组^[9]采用十二烷基硫醇和三辛基膦为配体,在高沸点有机溶剂十八烯中合成了 AIS/ZnS 核/壳结构量子点, AIS/ZnS 核/壳量子点的发光峰位在 579~706 nm 范围可调,与裸核 AIS 量子点相比,其量子产率得到显著提高。2017 年, Suzuki 等^[10]采用离子液体为表面修饰剂,通过热解单一前体(AgIn)_xZn_{2(1-x)}(S₂CN(C₂H₅)₂)₄制备了 AIS/ZnS 核/壳结构量子点,同时量子点表面结合了众多去质子化的功能基团而具有较高的负电性,增强了颗粒间的静电排斥作用,从而显著提高了量子点的稳定性。然而,有机相法合成量子点需要消耗大量高毒性的有机溶剂,还需要高温、惰性气氛等严苛的实验条件;同时所制备的亲油性量子点需要经过配体交换才能分散于水相环境中,而该过程会大幅降低其荧光性能^[11];此外,大部分 AIS/ZnS 核/壳结构量子点的发射波长为 600 nm 左右,未覆盖深红光区,无法满足生物成像等领域的应用需求。因此,直接制备水溶性 AIS/ZnS 核/壳结构量子点,进一步拓宽其荧光发射峰位的可调范围是解决上述问题的有效途径。Regulacio 等^[12]以硝酸银、硝酸铜、硝酸锌和硫化钠为原料,聚丙烯酸钠、巯基乙酸和柠檬酸钠为配体,采用水相两步法在 100 °C 下反应 2 h 制备了 AIS/ZnS 核/壳结构量子点,通过改变 Ag、In 比例,其发射波长在 525~640 nm 范围可调,但其最高量子产率仅达 20%。陶友荣等^[13]以谷胱甘肽作为稳定剂,采用微波两步水相法合成了粒径为 2.8~3.3 nm 的高质量 AIS/ZnS 核/壳结构量子点,通过优化 Ag、In 比例,其荧光发射范围覆盖黄橙光区。随后,吕鉴泉等^[14]通过水相回流法和层层组装工艺成功制备了变性牛血清白蛋白(dBSA)稳定的 AgInS₂/ZnS 量子点,最大量子产率提升至 35.3%。2017 年, Raevskaya 等^[15]通过水相法制备了 AIS/ZnS 核/壳结构量子点,并通过对量子点溶液进行多步离心得到了分散性好、粒径为 2~4 nm 的量子点,其发射波长覆盖绿光区至深红光区,与裸核 AIS 量子点相比, AIS/ZnS 核/壳结构量子点的最高量子产率可达 47%。常规水相法由于合成温度较低(小于 100 °C),获得的量子点结晶度较差,导致其荧光性能无法满足实际应用的

需要。基于 Lewis 软硬酸碱理论^[16], Zn²⁺处于软酸和硬酸的分界区。我们通过添加软碱 GSH 和硬碱 SC 平衡 Zn²⁺的化学反应活性,同时使用低活性的硫脲为硫源,实现 ZnS 壳层在 AIS 量子点表面的缓慢生长,减小核壳材料间的晶格失配度,采用水热法制备了结晶度高的水溶性 AIS/ZnS 核/壳结构量子点。系统研究了反应温度和配体用量对量子点的合成及其荧光性能的影响,同时考察了量子点的稳定性。

1 实验方法

1.1 AgInS₂/ZnS 核/壳结构量子点的制备

首先通过水热法制备 AIS QDs 原液,其中 In、Ag 物质的量之比 $n_{\text{In}}/n_{\text{Ag}}$ 为 4.0^[17]。随后量取一定量的 AIS QDs 原液,加入 0.10 mmol·L⁻¹ 的 Zn²⁺前驱溶液($n_{\text{Zn}^{2+}}/n_{\text{AgIn}}=2.5$),然后添加一定量的 GSH 和 SC($n_{\text{GSH}}/n_{\text{Zn}^{2+}}$ 分别为 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0, $n_{\text{SC}}/n_{\text{Zn}^{2+}}$ 分别为 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0),并用 1.0 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液将 pH 值调节为 9.0 左右,随后加入硫脲(TU)前驱溶液并持续搅拌 15 min 以保证溶液混合均匀,其中 $n_{\text{TU}}/n_{\text{Zn}^{2+}}=1.0$ 。最后将上述混合溶液置于聚四氟乙烯内衬反应釜中,分别在 70、80、90、100、110 °C 下反应 5 h(填充率为 60%),得到 AIS/ZnS 核/壳结构量子点溶液。

1.2 AgInS₂/ZnS 核/壳结构量子点的表征及测试

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance)对样品进行物相测试分析,工作电压 35 kV,电流 50 mA, Cu K α 辐射源,波长 0.154 nm,扫描范围 $2\theta=20^\circ\sim 70^\circ$;利用 JEM-2010 型透射电子显微镜(TEM)观察样品的微观形貌特征,加速电压 200 kV,并结合 EDX 对样品的元素组成进行分析;通过美国 PerkinElmer 公司生产的 Lambda850 型紫外可见分光光度计对样品的吸收谱进行表征;通过日本 Hitachi 公司的 F-7000 型荧光光谱仪测量样品的光致发光(PL)光谱。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对 AgInS₂/ZnS 核/壳结构量子点的影响

AIS/ZnS 核/壳结构量子点的结晶度、粒径以及 ZnS 壳层厚度等均会对量子点的结构及荧光性能产生直接影响,而调节反应温度是调控量子点的结晶度和粒径的重要手段。图 1 是反应温度分别为 70、

80、90、100 和 110 °C 时,以硫脲为硫源,在溶液 pH=9 时制备 AIS/ZnS 核/壳结构量子点的 XRD 图。从图中可知,样品的衍射峰均存在明显的宽化现象,表明合成的量子点粒径较小;同时,与裸核 AIS 量子点相比,随着反应温度的升高,样品的特征衍射峰从四方相 AgInS₂ (PDF No.25-1330) 逐渐向立方相 ZnS(PDF No.05-0566)的特征衍射峰偏移,这是由于与 Ag⁺(0.115 nm)和 In³⁺(0.080 nm)相比, Zn²⁺的半径(0.074 nm)相对较小,在以浓度为扩散驱动力的作用下, AIS 量子点表面区域的 Zn²⁺易与 Ag⁺和 In³⁺发生阳离子交换反应,导致 AIS 晶胞常数的减小,使其衍射峰向大角度方向偏移^[18-19]。此外,图中未发现其它杂相(如 ZnS)的衍射峰,证明 AIS/ZnS 核/壳结构量子点的形成。随着反应温度的升高,样品的衍射峰愈发尖锐,根据德拜-谢乐(Debye-Scherrer)公式^[20]可知, AIS/ZnS 核/壳量子点的粒径在逐渐增大,说明反应温度的升高有利于量子点的成核和生长。

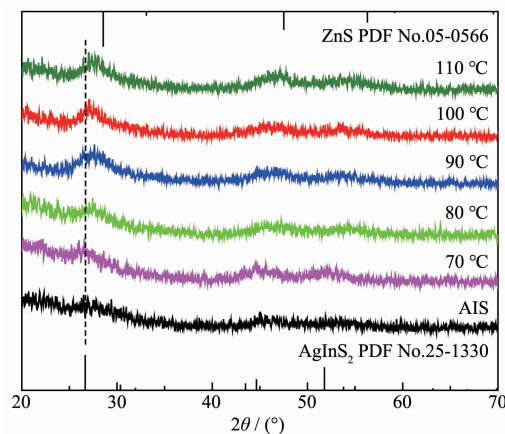


图 1 不同反应温度下制备 AIS/ZnS 核/壳结构量子点的 XRD 图

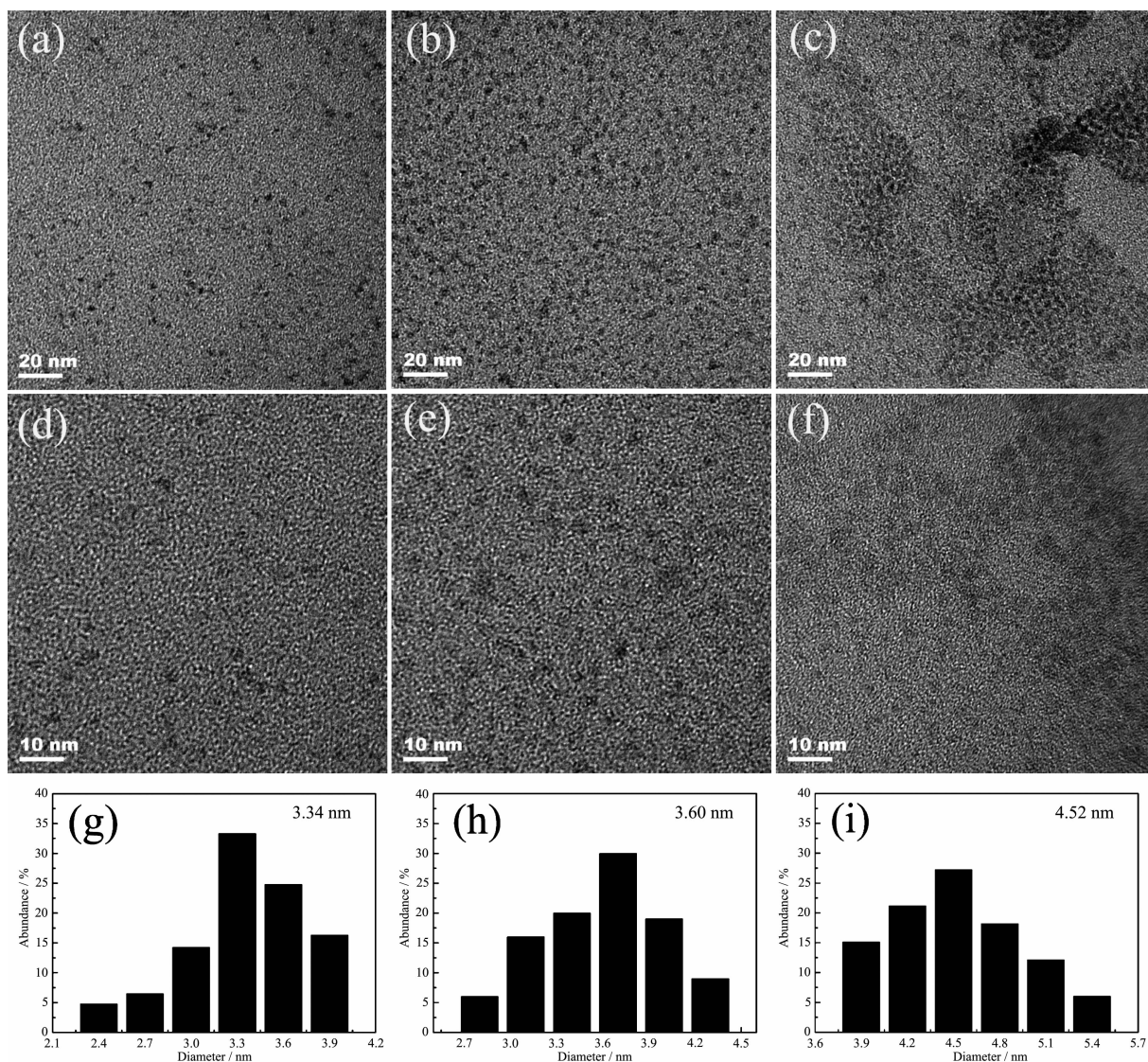
Fig.1 XRD patterns of AIS/ZnS core/shell QDs prepared at different reaction temperatures

图 2 为不同反应温度下制备 AIS/ZnS 核/壳结构量子点的 TEM 照片。由图可知,样品近似球形,并且具有较好的分散性。随着反应温度从 70 °C 提高至 90 °C,量子点的平均粒径相应地由 3.34 nm 逐渐增长至 3.60 nm,说明升温可以促进 AIS/ZnS 核/壳结构量子点的生长。从图 2(i)可知,当反应温度进一步升高至 110 °C 时,由于与量子点表面结合的配体出现一定程度的脱落和分解,使得量子点之间的排斥力急剧下降,造成量子点产生团聚现象^[21],粒径急剧增大至 4.52 nm。此外,从表 1 可知,不同反应温度下合成的 AIS/ZnS 核/壳结构量子点中 $n_{\text{Zn}}/n_{\text{AgIn}}$

比例均接近于阳离子用量比($n_{\text{Zn}^{2+}}/n_{\text{AgIn}}=2.5$),说明水热法可对量子点的化学组成进行精确调控。

图 3 给出了不同反应温度下制备 AIS/ZnS 核/壳结构量子点的吸收谱、PL 谱、发光峰位和半高宽的变化折线图。从图 3(a)可知,样品的吸收谱未出现

明显的吸收峰,并且在长波方向存在拖尾的现象,这符合多元量子点的吸收谱特征^[7],可能是由于量子点不规则的元素组成和较宽的尺寸分布引起。同时,与裸核 AIS 量子点相比,随着反应温度的升高,样品的发光强度得到显著提升(图 3(b)),当反应温



(a, d, g) 70 °C, (b, e, h) 90 °C, (c, f, i) 110 °C

图 2 不同反应温度下制备 AIS/ZnS 核/壳结构量子点的 TEM 照片

Fig.2 TEM images of the AIS/ZnS core/shell QDs prepared at different reaction temperatures

表 1 不同反应温度下合成 AIS/ZnS 核/壳结构量子点的各元素含量比

Table 1 Content ratio of elements in AIS/ZnS core/shell QDs prepared at different reaction temperatures

Reaction temperature / °C	Atomic ratio / %				$n_{\text{Zn}}/n_{\text{AgIn}}$
	Ag	In	Zn	S	
70	2.314	7.839	22.462	67.385	2.212
90	2.170	7.432	22.869	67.529	2.382
110	2.123	7.269	23.029	67.579	2.452

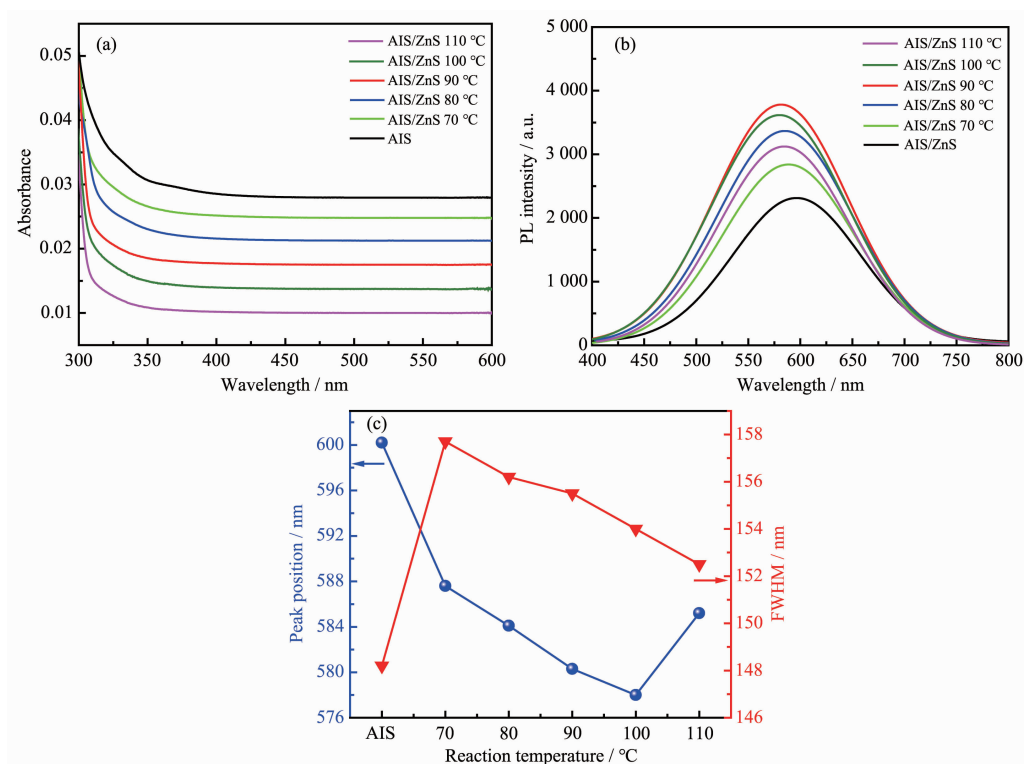


图 3 不同反应温度下制备 AIS/ZnS 核/壳结构量子点的吸收谱 (a), PL 谱 (b) 及发光峰位和半高宽 (c)

Fig.3 Absorption spectra (a), PL spectra (b), peak position and FWHM (c) of AIS/ZnS core/shell QDs prepared at different reaction temperatures

度为 90 °C 时,其发光强度达到最大值,这是因为反应温度的提高促进了 ZnS 晶核的形成,而非均相成核的能垒小于均相成核,因此 ZnS 优先在裸核 AIS 量子点表面生长,形成致密的 ZnS 壳层,可显著钝化 AIS 量子点的表面缺陷,抑制非辐射复合跃迁效应^[25];继续提高反应温度,ZnS 壳层生长过快,引起核壳两相间的界面畸变,导致非辐射复合中心的形成,因此量子点的荧光强度出现下降。基于量子尺寸效应,通过调节反应温度控制量子点的粒径以及 Zn^{2+} 与 Ag^+ 、 In^{3+} 间的阳离子交换反应,以期获得发射波长可调的 AIS/ZnS 核/壳结构量子点。从图 3(c) 和表 1 可知,随着反应温度从 70 °C 提高至 90 °C, AIS/ZnS 核/壳结构量子点中 $n_{\text{Zn}}/n_{\text{AgIn}}$ 从 2.212 增大至 2.382,其发光峰位从 600 nm 蓝移至 580 nm,这是因为 AgS 和 InS 键容易断裂,因此 Zn^{2+} 易与 AIS 中的 Ag^+ 与 In^{3+} 发生阳离子交换反应,形成一定合金结构的过渡层 (Ag-In-Zn-S),从而导致样品的带隙变宽^[25];此外, AIS 和 ZnS 的晶体结构相似,在壳层材料的形成过程中,可能发生自壳层向内核的“刻蚀”现象,导致 AIS 量子点的相对尺寸逐渐减小,量子尺寸效应增强^[24];当反应温度继续升高至 110 °C 时,

AIS/ZnS 量子点的发光峰位出现红移,结合图 2(c) 可知,是由于过高的反应温度引起量子点间的团聚,造成其粒径急剧增加,量子尺寸效应降低,导致量子点的带隙变窄^[25]。此外,随着反应温度的升高, AIS/ZnS 核/壳结构量子点的半高宽逐渐减小,说明其辐射更加均匀^[26]。

2.2 GSH 添加量对 $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ 核/壳结构量子点的影响

壳层的缓慢生长有利于降低核壳间的界面畸变,抑制非辐射复合缺陷的形成,从而获得高质量的核壳结构。根据 Lewis 软硬酸碱理论^[16], Zn^{2+} 处于软酸和硬酸的边界区,因此添加软碱 GSH 为配体可以调节 Zn^{2+} 的化学反应速率,同时 GSH 作为还原剂可以减少量子点表面由于氧化形成的表面缺陷,提高其荧光强度^[27]。图 4 为不同 GSH 添加量下制备 AIS/ZnS 核/壳结构量子点的 XRD 图。从图中可知,在 $n_{\text{GSH}}/n_{\text{Zn}^{2+}}=1.0\sim5.0$ 条件下,样品的衍射峰均位于四方相 AgInS_2 (PDF No.25-1330) 和立方相 ZnS (PDF No. 05-0566) 的特征衍射峰之间,说明在该 GSH 用量范围内均可以制备出 AIS/ZnS 核/壳结构量子点。

为进一步拓宽量子点发射波长的覆盖范围,通

过改变 GSH 和 SC 配体用量调控量子点的成核和生长,从而制备不同粒径的 AIS/ZnS 核/壳结构量子点。图 5 给出了不同 $n_{\text{GSH}}/n_{\text{Zn}^{2+}}$ 条件下制备 AIS/ZnS 核/壳结构量子点的 TEM 照片。从图中可知,当 $n_{\text{GSH}}/n_{\text{Zn}^{2+}}$ 从 1.0 增加至 3.0 时,量子点的平均粒径由 3.51 nm 逐渐增长至 3.78 nm,说明 GSH 用量的增加促进了 AIS/ZnS 核/壳结构量子点的生长。从图 5(i)可知,继续提高配体用量至 $n_{\text{GSH}}/n_{\text{Zn}^{2+}}=5.0$ 时,由于与量子点表面结合的配体数量过多,导致配体之间出现缠绕现象,使得量子点间发生团聚现象^[28],平均粒径增大至 4.89 nm。

图 6 为不同 $n_{\text{GSH}}/n_{\text{Zn}^{2+}}$ 条件下制备 AIS/ZnS 核/壳结构量子点的 PL 谱、发光强度和峰位变化折线图。

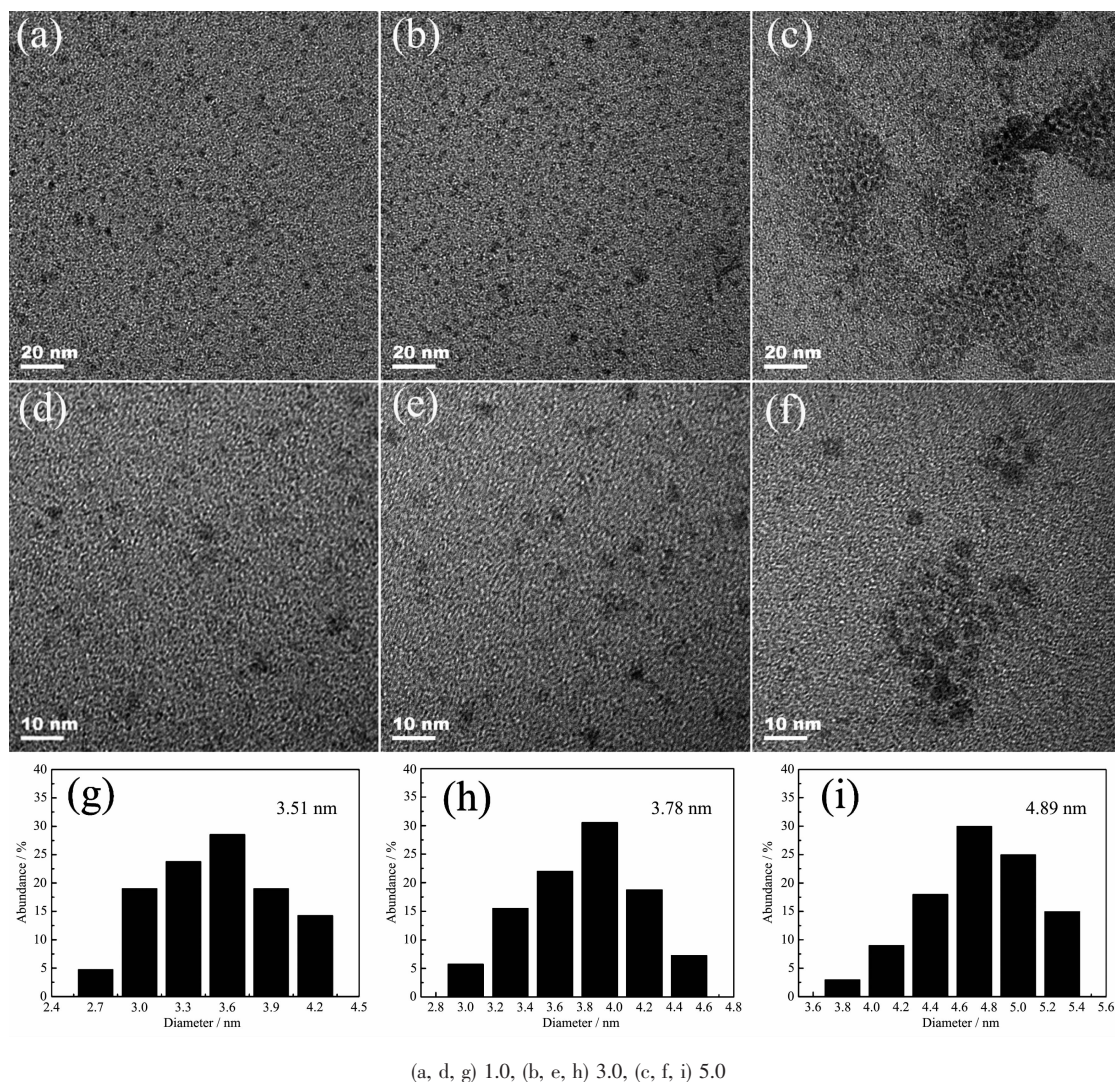


图 5 不同 $n_{\text{GSH}}/n_{\text{Zn}^{2+}}$ 下制备 AIS/ZnS 核/壳结构量子点的 TEM 照片

Fig.5 TEM images of the AIS/ZnS core/shell QDs prepared with different $n_{\text{GSH}}/n_{\text{Zn}^{2+}}$ ratios

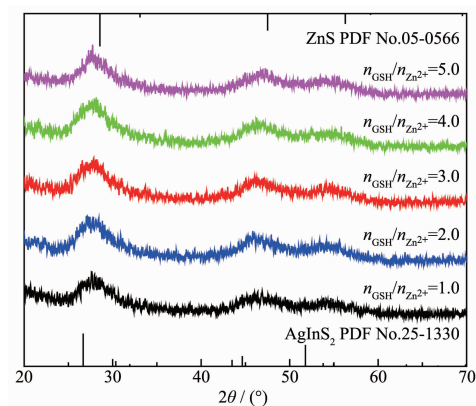


图 4 不同 $n_{\text{GSH}}/n_{\text{Zn}^{2+}}$ 下制备 AIS/ZnS 核/壳结构量子点的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of AIS/ZnS core/shell QDs prepared with different $n_{\text{GSH}}/n_{\text{Zn}^{2+}}$ ratios

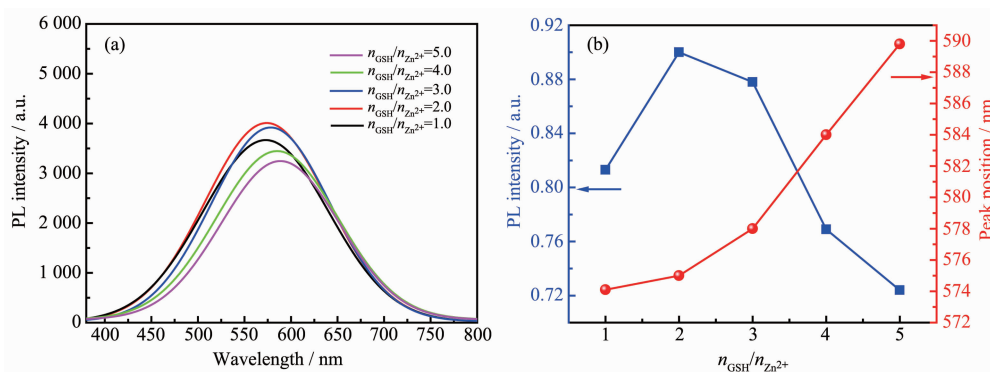


图 6 不同 $n_{\text{GSH}}/n_{\text{Zn}^{2+}}$ 下制备 AIS/ZnS 核/壳结构量子点的 PL 谱 (a)、发光强度和峰位 (b)

Fig.6 PL spectra (a), emission intensity and peak position (b) of AIS/ZnS core/shell QDs prepared with different $n_{\text{GSH}}/n_{\text{Zn}^{2+}}$ ratios

从图中可知,随着 GSH 添加量的增加,量子点的发光强度逐渐提高,当 $n_{\text{GSH}}/n_{\text{Zn}^{2+}}=2.0$ 时,发光强度达到最大值;继续提高 GSH 的添加量,AIS/ZnS 核/壳结构量子点的发光强度逐渐下降,同时其发光峰位从 574 nm 逐渐红移至 590 nm,结合图 5(f)的 TEM 照片可知,这是由于量子点的表面原子键合了大量配体 GSH,其分子链较长易引发缠绕现象,导致量子点出现团聚,粒径逐渐增长,造成量子尺寸效应减弱;同时 AIS/ZnS 核/壳结构量子点表面的粗糙度急剧增大,导致非辐射复合效应增强^[29],因此其荧光性能逐渐下降。

2.3 SC 添加量对 AgInS₂/ZnS 核/壳结构量子点的影响

在添加软碱 GSH 的基础上,在反应过程中引入硬碱 SC 可以更有效地平衡 Zn^{2+} 的化学反应活性^[12],同时还能钝化量子点的表面缺陷。图 7 为 $n_{\text{SC}}/n_{\text{Zn}^{2+}}=1.0\sim 3.0$ 条件下制备 AIS/ZnS 核/壳结构量子点的 XRD 图。从图中可知,所有样品的衍射峰均位于四方相 AgInS₂(PDF No.25-1330)和立方相 ZnS(PDF No.05-0566)的特征衍射峰之间,没有发现其他杂相的衍射峰,说明增加 SC 用量未对样品的物相造成影响,均可制备出 AIS/ZnS 核/壳结构量子点。

不同 $n_{\text{SC}}/n_{\text{Zn}^{2+}}$ 下制备 AIS/ZnS 核/壳结构量子点的 TEM 照片如图 8 所示。从图中可知,当 $n_{\text{SC}}/n_{\text{Zn}^{2+}}$ 从 1.0 增加至 2.0 时,量子点的平均粒径由 3.58 nm 增加至 3.81 nm,说明增加 SC 的用量有利于 AIS/ZnS 核/壳结构量子点的生长。从图 8(i)可知,当继续增加 $n_{\text{SC}}/n_{\text{Zn}^{2+}}$ 至 3.0 时,量子点的粒径急剧增加至 5.08 nm,说明过高的配体用量不利于获得稳定分散的量子点。

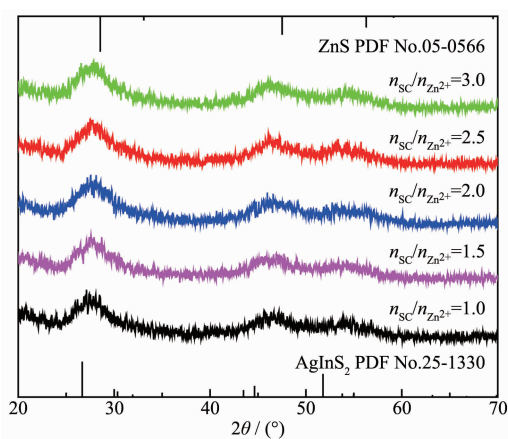


图 7 不同 $n_{\text{SC}}/n_{\text{Zn}^{2+}}$ 下制备 AIS/ZnS 核/壳结构量子点的 XRD 图

Fig.7 XRD patterns of AIS/ZnS core/shell QDs prepared with different $n_{\text{SC}}/n_{\text{Zn}^{2+}}$ ratios

图 9 为不同 $n_{\text{SC}}/n_{\text{Zn}^{2+}}$ 下制备 AIS/ZnS 核/壳结构量子点的 PL 谱、发光强度和峰位变化折线图。从图中可知,随着 $n_{\text{SC}}/n_{\text{Zn}^{2+}}$ 的增加,SC 和 GSH 的协同配位作用有效地平衡了 Zn^{2+} 的化学反应活性,同时有效地钝化了量子点的表面缺陷,因此 AIS/ZnS 量子点的发光强度逐渐提高,当 $n_{\text{SC}}/n_{\text{Zn}^{2+}}=2.5$ 时,AIS/ZnS 核/壳结构量子点的发光强度达到最大值;继续提高 SC 的添加量,量子点的荧光强度出现下降,发光峰位出现轻微的红移,结合图 8(c)的 TEM 照片可知,这可能是因为过量的 SC 导致 AIS/ZnS 核/壳结构量子点出现团聚现象,粒径逐渐增大,造成量子尺寸效应减弱^[30]。

2.4 AgInS₂/ZnS 核/壳结构量子点的稳定性研究

量子点的稳定性决定了其实际应用价值,为考察量子点的稳定性,将制备的 AIS/ZnS 核/壳结构量

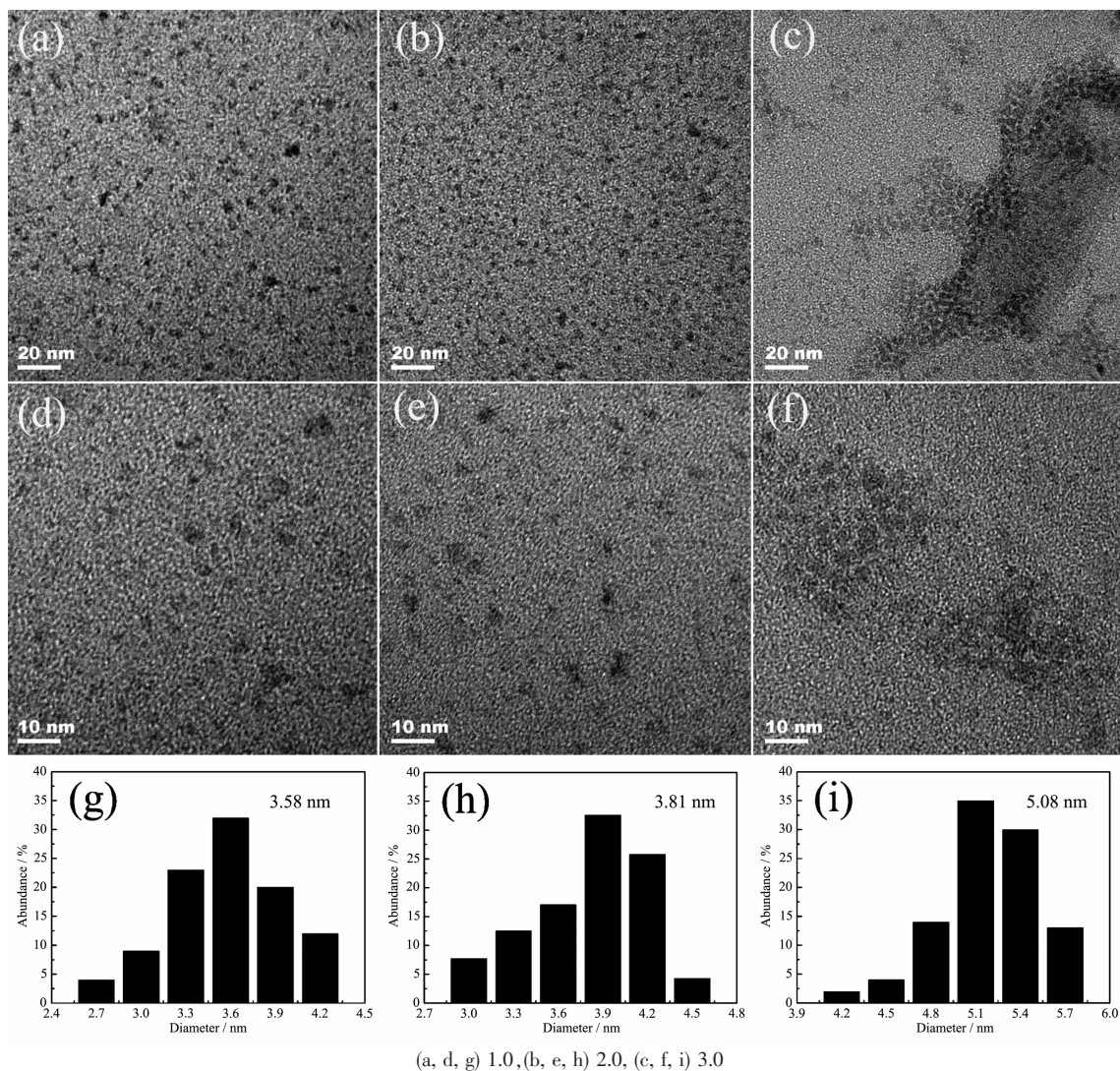


图 8 不同 $n_{\text{SC}}/n_{\text{Zn}^{2+}}$ 下制备 AIS/ZnS 核/壳结构量子点的 TEM 照片

Fig.8 TEM images of the AIS/ZnS core/shell QDs prepared with different $n_{\text{SC}}/n_{\text{Zn}^{2+}}$ ratios

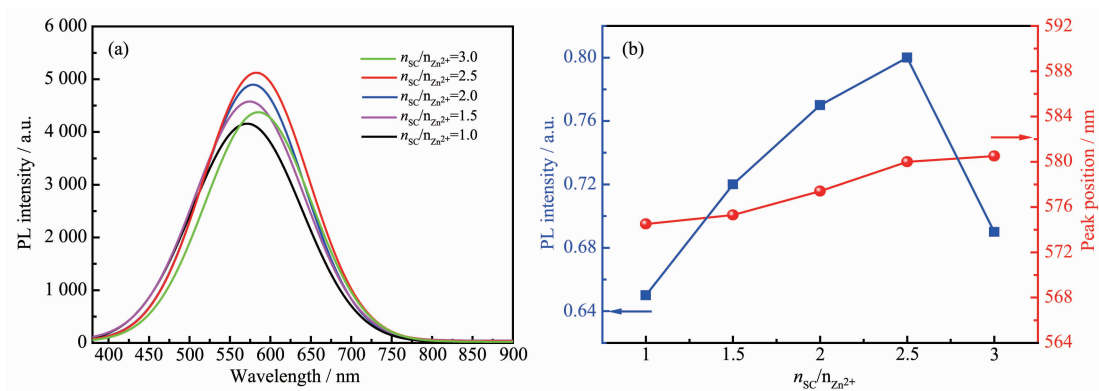


图 9 不同 $n_{\text{SC}}/n_{\text{Zn}^{2+}}$ 下制备 AIS/ZnS 核/壳结构量子点的 PL 谱 (a)、发光强度和峰位 (b)

Fig.9 PL spectra (a), emission intensity and peak position (b) of AIS/ZnS core/shell QDs prepared with different $n_{\text{SC}}/n_{\text{Zn}^{2+}}$ ratios

子点溶液储存于室温(25 $^{\circ}\text{C}$)环境中,监测其发光强度和峰位随储存时间的变化,结果如图 10 所示。从

图中可知,与裸核 AIS 量子点相比^[14],在储存 15 周后,AIS/ZnS 核/壳结构量子点的发光强度和峰位仍

未出现明显的波动,表明包覆 ZnS 壳层有效地隔绝了外界环境(如氧气)对量子点的干扰,进一步提高了量子点的稳定性。同时,由于 AIS/ZnS 核/壳量子点表面结合了众多的 GSH 和 SC 分子,存在大量的功能基团(-COO⁻、SH、NHR)^[31-33],可与病毒、抗体等分子结合,在生物成像和抗体输送等领域具有广阔的应用前景。

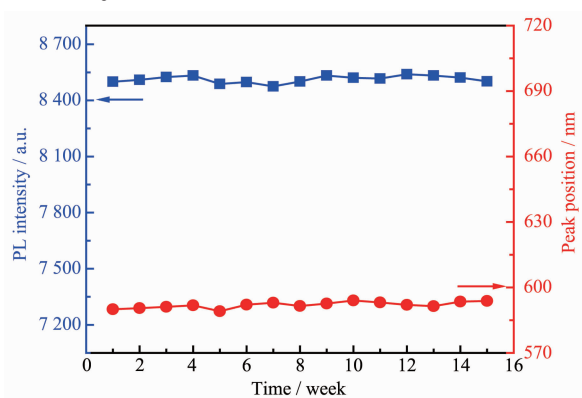


图 10 AIS/ZnS 核/壳结构量子点的荧光强度和发光峰位随储存时间的变化图

Fig.10 Temporal evolution of emission intensity and peak position of AIS/ZnS core/shell QDs

3 结 论

以硫脲为硫源, GSH 和 SC 为配体, 通过水热法制备了 AIS/ZnS 核/壳结构量子点。研究表明, 反应温度的升高有利于 ZnS 壳层的生长, 有效地钝化了 AIS 量子点的表面缺陷, 从而显著提高 AIS/ZnS 核/壳结构量子点的发光强度; 同时, 通过阳离子交换反应形成的合金结构过渡层 (Ag-In-Zn-S), 造成其发光峰位出现蓝移。当 $n_{\text{GSH}}/n_{\text{Zn}^{2+}}=2.0$ 、 $n_{\text{SC}}/n_{\text{Zn}^{2+}}=2.5$ 时, 配体有效地平衡了 Zn²⁺ 的化学反应活性, 降低了 ZnS 壳层的生长速率, 有利于获得高质量的核壳结构; 过高的配体用量易引起量子点间的团聚, 导致量子尺寸效应减弱, 使其发光峰位出现红移。此外, 与裸核 AIS 量子点相比, 包覆 ZnS 壳层可以有效地隔绝外界环境(如氧气)对量子点的干扰, 因此 AIS/ZnS 核/壳结构量子点的光学稳定性得到显著提高。下一步的研究工作将围绕调节 AIS/ZnS 量子点的发射峰位至红光区, 并考察其在生物成像等领域的应用。

参考文献:

[1] Mao B D, Chuang C H, McCleese C, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, **118**(25):13883-13889

[2] Manna G, Jana S, Bose R, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, **3**(18):2528-2534

[3] Mao B D, Chuang C H, Wang J W, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, **115**(18):8945-8954

[4] Carvalho I C, Mansur A A P, Carvalho S M, et al. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2019**, **133**:739-753

[5] Wang R L, Shang Y Q, Kanjanaboos P, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2016**, **9**(4):1130-1143

[6] Liu Y, Kim D H, Morris O P, et al. *ACS Nano*, **2018**, **12**(3):2838-2845

[7] Shay J L, Tell B, Schiavone L M, et al. *Phys. Rev. B*, **1974**, **9**(4):1719-1723

[8] Hamanaka Y, Yukitoki D, Kuzuya T. *Appl. Phys. Express*, **2015**, **8**(9):095001

[9] Mao B D, Chuang C H, Lu F, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, **117**(1):648-656

[10] Suzuki S, Hattori Y, Kuwabata S, et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2017**, **332**:371-375

[11] Pu Y, Cai F H, Wang D, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2018**, **57**(6):1790-1802

[12] Regulacio M D, Win K Y, Lo S L, et al. *Nanoscale*, **2013**, **5**(6):2322-2327

[13] TAO You-Rong(陶友荣), WU Xing-Cai(吴兴才), XIONG Wei-Wei(熊维伟). *Experimental Technology and Management*(实验技术与管理), **2017**, **34**(11):46-49

[14] LÜ Jian-Quan(吕鉴泉), HU Qin-Qin(胡芹芹), DING Ran(丁然), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2013**, **34**(11):2478-2482

[15] Raevskaya A, Lesnyak V, Haubold D, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2017**, **121**(16):9032-9042

[16] Jing L H, Kershaw S V, Li Y L, et al. *Chem. Rev.*, **2016**, **116**(18):10623-10730

[17] Hu X B, Chen T, Xu Y Q, et al. *J. Lumin.*, **2018**, **200**:189-195

[18] Song J L Q, Ma C, Zhang W Z, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, **8**(37):24826-24836

[19] Zeng B, Chen F, Liu Z Y, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2019**, **7**(5):1307-1315

[20] Holzwarth U, Gibson N. *Nat. Nanotechnol.*, **2011**, **6**(9):534

[21] ZHU Yong-Ming(朱永明), XIE Bin(谢斌), LUO Xiao-Bing(罗小兵). *Chin. Sci. Bull.*(科学通报), **2017**, **62**(7):659-673

[22] Gunton J D. *J. Stat. Phys.*, **1999**, **95**(5/6):903-923

[23] Stroyuk O, Raevskaya A, Gaponik N. *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, **47**(14):5354-5422

[24] Xiang W D, Xie C P, Wang J, et al. *J. Alloys Compd.*, **2014**, **588**:114-121

[25] Khan Z M S H, Khan S A, Zulfequar M. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2017**, **57**:190-196

[26] Zhang B T, Wang Y C, Yang C B, et al. *Phys. Chem. Chem.*

- Phys.*, **2015**,**17**(38):25133-25141
- [27]Karimzadeh A, Hasanzadeh M, Shadjou N, et al. *TrAC Trends Anal. Chem.*, **2018**,**108**:110-121
- [28]Wang Y B, Liang X H, Ma X, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2014**, **316**:54-61
- [29]Piegat A, El Fray M, Jawad H, et al. *Adv. Appl. Ceram.*, **2008**,**107**(5):287-292
- [30]Feng J, Yang X R. *J. Nanopart. Res.*, **2012**,**14**(8):1044
- [31]Wang Q S, Fang T T, Liu P, et al. *Inorg. Chem.*, **2012**,**51** (17):9208-9213
- [32]Huang P C, Jiang Q, Yu P, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**,**5**(11):5239-5246
- [33]Xiong W W, Yang G H, Wu X C, et al. *J. Mater. Chem. B*, **2013**,**1**(33):4160-4165