

文章编号:1674-2869(2008)04-0073-03

超声化学法制备 PbS 纳米立方体

胡 鹏,余海湖,邓金阳,陈求索,黄金山

(武汉理工大学光纤传感技术与信息处理教育部重点实验室,湖北 武汉 430070)

摘 要:硫化铅(PbS)是一种重要的半导体材料,其能带间隙为 0.41 eV,具有较大的激子半径(18 nm),在非
线性光学器件、IR 探测器、显示装置、发光二极管以及太阳能光伏电池方面有很好的应用前景。本文采用超声
化学法,制备了 PbS 纳米立方体,并对样品进行了表征。结果表明,PbS 纳米晶属面心立方晶系,边长为 40~
60 nm,在 1 728 nm 处出现了激子吸收峰,在 1 641 nm 处出现了荧光发射峰。

关键词:硫化铅;纳米立方体;超声化学法

中图分类号:TQ 31 **文献标识码:**A

0 引 言

PbS 是一种重要的直接带隙半导体材料,体块 PbS 的带隙宽度为 0.41 eV。PbS 具有相对较大的激子波尔半径(18 nm)、较强的电子-空穴对限制效应和较大的光学非线性系数,其量子束缚效应程度是其它半导体材料的数倍,是研究量子尺寸效应的典型材料^[1~2]。量子尺寸的 PbS 具有异常的三阶非线性光学特性,在光学器件如光学开关领域有重要应用^[3]。PbS 量子点在近红外区域具有稳定、高效的发光性能,在光通讯、生物成像和红外光学探测领域具有重要的用途^[4]。

已有采用不同方法合成 PbS 纳米晶的报道,例如, Lee 等人^[5]通过热降解有机分子制备了星形的 PbS 纳米结构; Wang 等^[6]用溶剂热法制备了树枝状和梳形的 PbS 纳米粒子; Wang 等^[7]通过室温化学途径合成出实心球形的 PbS 纳米粒子等。

超声波一般是指频率范围为 10~10⁶ kHz 的机械波,它具有频率高、方向性好、穿透力强、能量集中等特性,现已应用到合成化学、材料科学、生物和化工等许多领域^[8]。本文以硝酸铅[Pb(NO₃)₂]、硫代乙酰胺(TAA)、硫脲为主要原料,采用超声化学法合成了 PbS 纳米立方体,并对产物进行了分析。

1 实验部分

1.1 主要化学试剂

硝酸铅[Pb(NO₃)₂]、硫代乙酰胺(TAA)、硫脲、丙酮,以上试剂均为分析纯,购自中国医药集

团上海化学试剂公司。实验中所用的水为超纯水,电阻率约为 18.0 MΩ·cm。

1.2 样品制备

将 1.324 8 g (4 mmol) Pb(NO₃)₂ 加入盛有 100 mL 超纯水的烧瓶中,磁力搅拌至完全溶解。然后加入 10 mL 30% 的氨水溶液,此时上述混合溶液迅速变成深棕色胶状溶液,得到 A 溶液。另外将 0.3 g (4 mmol) 的硫脲和 0.1 g (1.3 mmol) 的硫代乙酰胺(TAA)加入到盛有 100 mL 超纯水的烧杯中,磁力搅拌至完全溶解,得到 B 溶液。将 B 溶液迅速注入到 A 溶液中,将该烧瓶置入 KQ2200DB 型数控超声波清洗器(60 kHz, 60 W/cm²)中,在 25 ℃ 下超声 30 min,最后烧瓶中的溶液变成黑色溶胶。待生成的黑色溶胶冷却至室温后,将其分别用超纯水、丙酮充分离心洗涤 3 次。所得产物放入真空干燥箱于 50 ℃ 真空干燥 24 h,即得硫化铅微晶。

1.3 样品测试

X 射线衍射谱采用日本理学 Rigaku D/MX-III A X 射线衍射仪测定,扫描速度为 5(°)/min, Cu 靶 Kα 射线(λ=0.154 178 nm)。透射电镜(TEM)采用日本电器 JEOL JEM 2010HT 透射电子显微镜,加速电压为 200 kV,产物在丙酮溶液中进行分散后,滴在铜网碳膜上制样。紫外-可见光-近红外区吸收光谱采用日本岛津 Shimadzu UV 3600 紫外-可见光红外分光光度计测试。荧光光谱采用荷兰飞利浦 Philips PLM-100 荧光分光光度计测试。

收稿日期:2008-05-07

基金项目:国家自然科学基金(60537050)

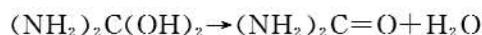
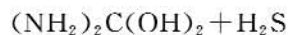
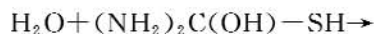
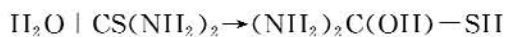
作者简介:胡 鹏(1977-),男,湖北武汉人,博士研究生,研究方向:功能材料。

2 结果与讨论

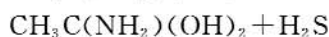
2.1 实验原理

采用超声化学法制备 PbS 纳米立方体所涉及的主要化学反应如下:

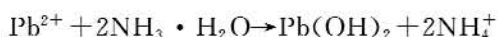
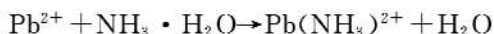
硫脲水解



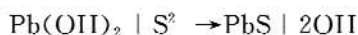
TAA 水解



Pb²⁺ 与氨水反应



PbS 的合成



2.2 X 射线衍射(XRD)

图 1 为合成样品的 XRD 衍射图。在衍射图上, 26.4°、30.7°、44.1°、51.9°、54.3°、64.1°、71.4°、73.2°、79.6° 处分别出现衍射峰, 对应于 PbS 立方晶系的 (111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331)、(420) 和 (422) 晶面, XRD 图谱与 JCPDS No. 5-592 卡片一致, 表明产物为面心立方的硫化铅。图中可以看到衍射峰较为尖锐, 可以认为产物结晶比较完整。

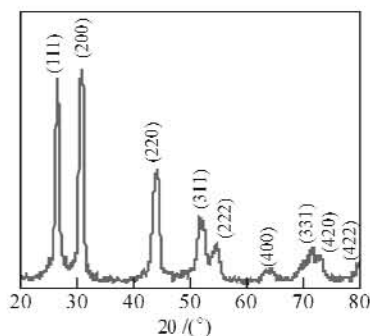


图 1 PbS 纳米立方体的 XRD 衍射图

Fig. 1 XRD pattern of the PbS nano-cubic crystals

2.3 透射电镜(TEM)

图 2 为采用超声化学法合成的 PbS 纳米立方体的 TEM 图片。从图中可以看出, PbS 为比较规则的立方体, 大小比较均匀, 边长一般在 40~60 nm 之间。图 2 左上角的图为对应的选择区电子衍射图, 从图中清晰的衍射环可知, 所合成的 PbS 纳米立方体结构为多晶结构。衍射环分别对应于

PbS 的 (111)、(200)、(220)、(222) 和 (420) 晶面, 与 XRD 的数据吻合。

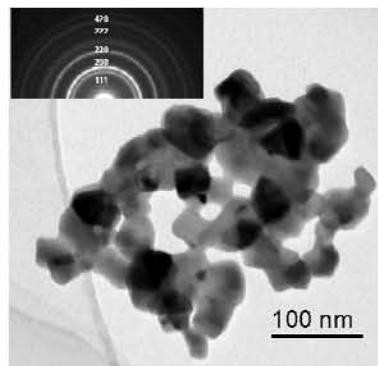


图 2 PbS 纳米立方体结构的 TEM 图, 左上图为电子衍射图

Fig. 2 A TEM image of the PbS nano-cubic crystals. The inset shows the ED pattern of the PbS nano-cubic crystals

2.4 紫外-可见光-近红外吸收光谱(UV-Vis-NIR)

图 3 为 PbS 纳米立方体的紫外-可见光-近红外吸收光谱图。从图中可以看出, PbS 纳米立方体在 1728 nm 处出现激子吸收峰, 相对于体相 PbS 材料的特征吸收峰 (3200 nm)^[9], 吸收峰蓝移了 1472 nm。禁带宽度(带隙)由于粒子粒径的减小而增大, 使得吸收峰向短波长方向移动, 出现明显蓝移, 呈现出较强的量子尺寸效应。半导体体相材料的激子吸收峰在室温下通常观察不到, 而随着颗粒尺寸的减小, 电子行为受到量子限域效应的影响, 其激子吸收峰的强度增强, 因此可以观察到激子吸收峰。

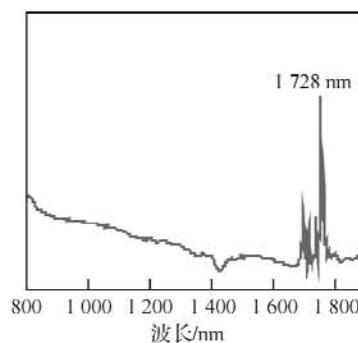


图 3 PbS 纳米立方体紫外-可见光-近红外吸收光谱图

Fig. 3 UV-Vis-NIR absorption spectra of the PbS nano-cubic crystals

2.5 荧光光谱(PL)

图 4 为 PbS 纳米立方体的荧光光谱图。采用 532 nm 的绿色激光激发 PbS 纳米立方体, 可以发现在近红外区 1641 nm 处出现发射峰, 属于 PbS 纳米晶的带间发射, 对应于导带底-价带顶的电子跃迁发射, 激发态的电子通过无辐射跃迁弛豫到导带底, 然后以辐射跃迁的形式回到价带顶。由于

纳米颗粒的电子行为受到强烈空间限域效应的影响,出现了分立的电子能级,部分处于激发态的电子弛豫到该能级后以辐射跃迁的形式回到价带顶,为本征跃迁,荧光发射为本征发光。

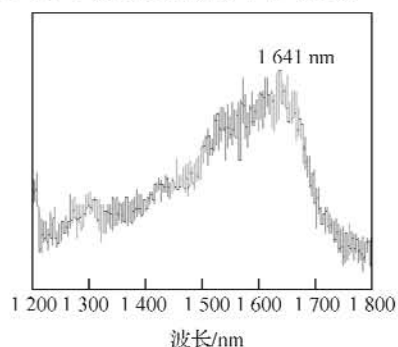


图4 PbS 纳米立方体的荧光光谱图

Fig. 4 PL spectra of the PbS nano-cubic crystals

3 结 语

采用超声化学合成法可以合成 PbS 纳米立方体。X 射线衍射图谱显示 PbS 纳米立方体属于面心立方晶系。透射电镜图显示, PbS 晶体为比较规则的立方体结构,大小比较均匀,边长一般在 40~60 nm 之间。紫外-可见光-近红外吸收光谱显示,在 1728 nm 处出现激子吸收峰,呈现出明显的量子尺寸效应。荧光光谱显示,用 532 nm 的绿色激光激发, PbS 纳米立方体结构在近红外区 1641 nm 处出现荧光发射峰。

参考文献:

[1] Machol J L, Wise F W, Patel R C, et al. Vibronic

quantum beats in PbS microcrystallites[J]. Phys Rev B, 1993, 2819-2822.

[2] Wang Y L, Jiang X C, Herricks T, et al. Single crystalline nanowires of lead: large-scale synthesis, mechanistic studies, and transport measurements[J]. J Phys Chem B, 2004, 108: 8631-8640.

[3] Kane R S, Cohen R E, Silbey R. Theoretical study of the electronic of PbS nanoclusters[J]. J Phys Chem, 1996, 100: 7928-7932.

[4] McDonald S A, Konstantatos G, Zhang S, et al. Solution-processed PbS quantum dot infrared photodetectors and photovoltaics[J]. Nature Mater, 2005, 4: 138-142.

[5] Lee S M, Jun Y W, Cho S N, et al. Single-crystalline star-shaped nanocrystals and their evolution: programming the geometry of nano-building blocks[J]. J Am Chem Soc, 2002, 124: 11244-11245.

[6] Wang D B, Yu D B, Shao M W, et al. Dendritic growth of PbS crystals with different morphologies[J]. J Cryst Growth, 2003, 257: 384-389.

[7] Wang C, Zhang W X, Qian X F, et al. A room temperature chemical route to nanocrystalline PbS semiconductor[J]. Mater Lett, 1999, 40: 255-258.

[8] 李廷盛,尹其光. 超声化学[M]. 北京: 科学出版社, 1995: 25-32.

[9] Wang Y L, Jiang X C, Herricks T, et al. Single crystalline nanowires of lead: large-scale synthesis, mechanistic studies, and transport measurements[J]. J Phys Chem, B, 2004, 108: 8631-8640.

Preparation of nano-cubic PbS via the sonochemistry method

HU Peng, YU Hai-hu, DENG Jin-yang, CHEN Qiu-suo, HUANG Jin-shan

(Key Laboratory of Fiber Optic Sensing Technology and Information Processing,
Wuhan University of Technology, Ministry of Education, Wuhan 430070, China)

Abstract: Lead sulfide (PbS) is an important π - π semiconductor material with a small bandgap (0.41 eV) and large exciton Bohr radius (18 nm) at room temperature. It is promising in applications in nonlinear optical devices, visible and infrared light emitting diodes, visible and infrared photovoltaic devices, etc. In the paper, PbS nano-cubes were prepared by using an sonochemistry method. The result of the products' characterizations showed that the crystal structure of PbS was face-centered cubic, the crystals with size ranging from 40 to 60 nm were observed, with exciton absorption peak at 1728 nm, fluorescence emission peak of PbS appeared at 1641 nm.

Key words: lead sulfide; nano-cube; sonochemistry method

本文编辑:萧宁