

基于紫外光辐照法制备 CuSe/ZnSe 核壳结构 纳米粒子

夏 蕾¹, 刘连栋², 李 学³, 张晓凯¹

(1. 山东师范大学 物理与电子科学学院, 山东 济南 250014)

(2. 山东师范大学 化学化工与材料科学学院, 山东 济南 250014)

(3. 济南大学 化学化工学院, 山东 济南 250022)

摘 要: 采用回流冷凝法制备出 CuSe 纳米粒子 (NPs)。然后, 采用一种简单、快速的光化学方法即紫外光辐照法, 室温下在 CuSe NPs 外包覆 ZnSe 壳层, 最终得到 CuSe/ZnSe 核壳结构纳米粒子。利用 X 射线衍射(XRD)、能量色散谱仪(EDS)、透射电镜(TEM)、高分辨透射电镜(HRTEM)和光致发光光谱(PL)对合成的 CuSe/ZnSe 核壳 NPs 进行了表征。结果表明, 合成的 CuSe 纳米粒子具有六方相结构, 平均粒径为 6~16 nm。制备出的 CuSe/ZnSe 纳米粒子的核壳结构清晰, 生长的 ZnSe 壳层为立方闪锌矿结构, 粒径为 15~45 nm。通过 ZnSe 壳层的包覆使 CuSe 在 475 nm 处产生蓝光发射, 同时荧光强度显著增强。

关键词: 纳米粒子; 紫外光辐照; 核壳结构; 硒化锌壳层

中图分类号: TN304.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)12-4592-05

近年来, 半导体纳米粒子(NPs)因其独特的电学、光学和催化性能而备受关注。其中 II-VI 型 NPs 在太阳能电池、传感器、激光和生物成像等方面具有巨大的应用潜力^[1-5]。基于镉的 NPs 研究较多, 但镉化合物具有一定毒性^[6]。而 ZnSe 作为宽带隙半导体(2.7 eV), 与镉化合物相比, 毒性更小, 更适合应用于生物领域^[7-10]。此外, 在 NPs 表面生长无机宽带隙壳层, 通过控制 NPs 表面缺陷从而可以提高其发光性能和稳定性^[11-14]。CuSe 作为一种 p 型半导体, 具有广泛的化学计量成分(CuSe、Cu₂Se、Cu₃Se)和非化学计量成分(Cu_{2-x}Se), 结构的多样性使硒化铜具有优异的电学和光学性能, 其中具有六方相的纯 CuSe 在室温下是稳定的^[15-17]。目前已有利用水相法合成 CdSe/ZnS 和 ZnSe:Cu/CdS 核壳结构粒子; 利用湿化学方法制备出不同 Cu 含量掺杂的 CdS/ZnSe 核壳结构粒子。相对比其他方法制备核壳结构纳米粒子, 光化学方法(紫外光辐照法)制备过程简单便捷且绿色环保。Molaei 等^[18,19]采用光化学法, 在室温条件下, 分别合成了 ZnSe/ZnS 和 CdSe/ZnSe 核壳粒子, 其均具有高强度的蓝光发射性能。通过对 ZnSe 进行 Cu 掺杂, 再包覆 ZnS 壳层,

使其产生绿光发射。

经检索大量文献与查新结果所知, 目前还没有关于利用紫外光辐照法合成 CuSe/ZnSe 核壳 NPs 的相关报道。因此, 本研究决定在室温下, 采用简单的光化学方法在 CuSe NPs 上生长 ZnSe 壳层, 得到具有明显核壳结构的 CuSe/ZnSe NPs, 使 CuSe 的荧光性能明显增强。

1 实 验

氯化铜(CuCl₂·2H₂O)、硒粉、乙二醇((CH₂OH)₂)、水合肼、二水醋酸锌(Zn(CH₃COO)₂·2H₂O)、亚硒酸钠(Na₂SeO₃)。所有化学药品均为分析纯, 未经进一步净化使用。

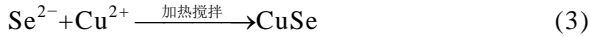
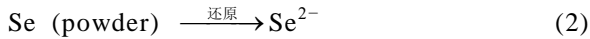
实验首先采用回流冷凝法合成了 CuSe NPs^[20]。简要过程如下: 以 CuCl₂·2H₂O 和硒粉为前驱体, 0.1 mol 的 CuCl₂·2H₂O 水溶液与 20 mL 乙二醇搅拌混合, 0.1 mol 的硒粉溶解于 10 mL 水合肼中后加入到上述溶液中。其中水合肼是硒的还原剂和络合剂, 同时也是硒的良好溶剂。混合溶液在持续时间(8 h)和温度(90 °C)的大气条件下回流。得到的黑色产物过滤, 用丙酮和去离子水清洗 2 次, 真空干燥成粉

收稿日期: 2021-03-15

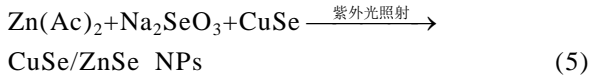
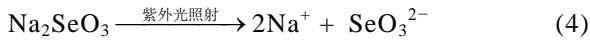
基金项目: 国家自然科学基金(51175069); 山东师范大学大型仪器设备开放基金(KFJJ2017008)

作者简介: 夏 蕾, 女, 1997 年生, 硕士生, 山东师范大学物理与电子科学学院, 山东 济南 250014, E-mail: 1521472679@qq.com

末保存备用。相关反应如下：



CuSe NPs 制备完成后，将 0.22 g Zn(Ac)₂ 溶解于 50 mL 去离子水中，再加入制备好的 CuSe NPs 0.071 g。将 0.173 g Na₂SeO₃ 溶于 30 mL 的去离子水中，然后将 Na₂SeO₃ 溶液缓慢加入到上述溶液中。将制备好的溶液置于紫外灯下室温照射 30 min 后取出。反应过程中，紫外线照射可以激发反应，为 ZnSe 壳层的形成提供所需的能量^[21]。Na₂SeO₃ 对紫外光敏感，其中的 SeO₃²⁻ 离子为 ZnSe 壳层的生长提供 Se 源。将制备好的 CuSe/ZnSe 核壳 NPs 从溶液中萃取出，以 5000 r/min 的转速低速离心，用丙酮和去离子水洗涤 2 次。相关反应如下：



X 射线粉末衍射仪 Smart Lab SE 记录 X 射线衍射(XRD)数据。能量色散谱仪(EDS)采用牛津仪器的 Swift ED3000。使用 H800 透射电子显微镜拍摄 TEM 图像。利用专业图片分析软件(Nano measurer)对 TEM 照片中纳米粒子的粒径进行统计分析。使用 Thermo Fisher Talos F200X 拍摄 HRTEM 图像。使用 FLS980 荧光分光光度计记录 PL 光谱。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

采用 XRD 对样品进行观察。图 1 给出纯 CuSe 纳米粒子和 CuSe/ZnSe 核壳结构纳米粒子的 XRD 图谱。CuSe 为六方相结构，在 26.5°、28.0°、31.0°、45.8°、50.0°、56.5° 和 70.3° 位置有尖锐衍射峰，分别与(101)、(102)、(006)、(110)、(108)、(116)和(208)晶面对应，这与标准卡 JCPDS NO.34-0171 一致。其中 ZnSe 为立方闪锌矿结构，在(111)、(220)、(311)晶面衍射峰的位置与 CuSe 的相近甚至重叠，以星号(*)标记如图所示。CuSe/ZnSe 核壳纳米粒子的 XRD 衍射峰对比纯 CuSe 纳米粒子的衍射峰相对较窄，而且 CuSe/ZnSe 的衍射峰强度明显低于 CuSe 的，这可能是由于 CuSe NPs 在包覆 ZnSe 壳层后导致粒径变大造成。XRD 分析初步证实，在 CuSe 纳米粒子表面有 ZnSe 壳层生长，形成核壳结构，而不是 CuSe 与 ZnSe 的简单混合^[22]。利用谢乐公式计算所得粒子的大小：

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (6)$$

式中，D 为晶体尺寸，k 为常数，约为 0.89，λ 为波长(0.154 nm)，β 为衍射峰半峰宽(FWHM)，θ 为衍射角。由此计算得出，CuSe/ZnSe 核壳 NPs 的粒径约为 25 nm。

2.2 EDS 分析

利用能谱仪对合成的 NPs 的化学组成进行表征。从图 2a 可以看出，在符合 CuSe/ZnSe 成分形成的 EDS 能谱中，检测到 Cu、Zn 和 Se 元素。图 2b 为 Cu、Zn、Se 元素在 CuSe/ZnSe 核壳结构中圆圈区域的 EDS 面分布。

2.3 TEM 和 HRTEM 分析

将 CuSe/ZnSe 核壳纳米粒子溶液放入 1.5 mL 离心管中，超声分散后取适量样品滴加到铜网上观察。图 3 为 CuSe 纳米粒子及 CuSe/ZnSe 核壳纳米粒子的 TEM 照片。从图 3a 中可以看出，CuSe NPs 的形状为球形，分散性好，粒径在 10~20 nm 之间。从图 3b 可以看出，CuSe/ZnSe 核壳 NPs 的粒径为 20~45 nm。仔细观察图 3b 的插图，可以清楚地看到明显的核壳结构。

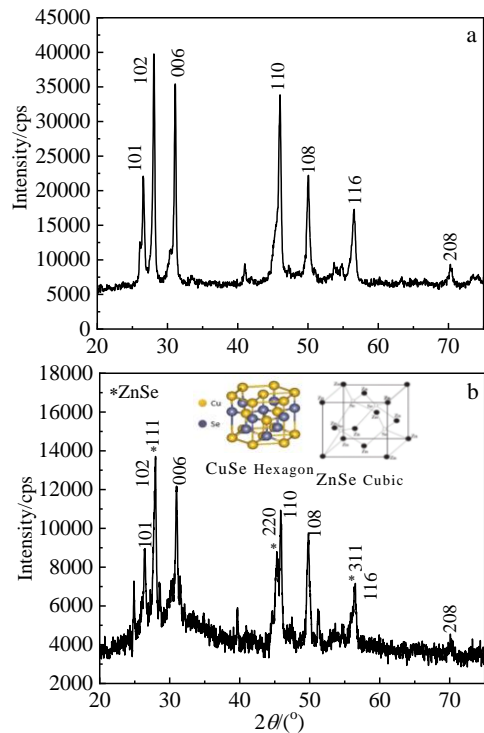


图 1 CuSe 纳米粒子及 CuSe/ZnSe 核壳纳米粒子的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of CuSe NPs (a) and CuSe/ZnSe core-shell NPs (b)

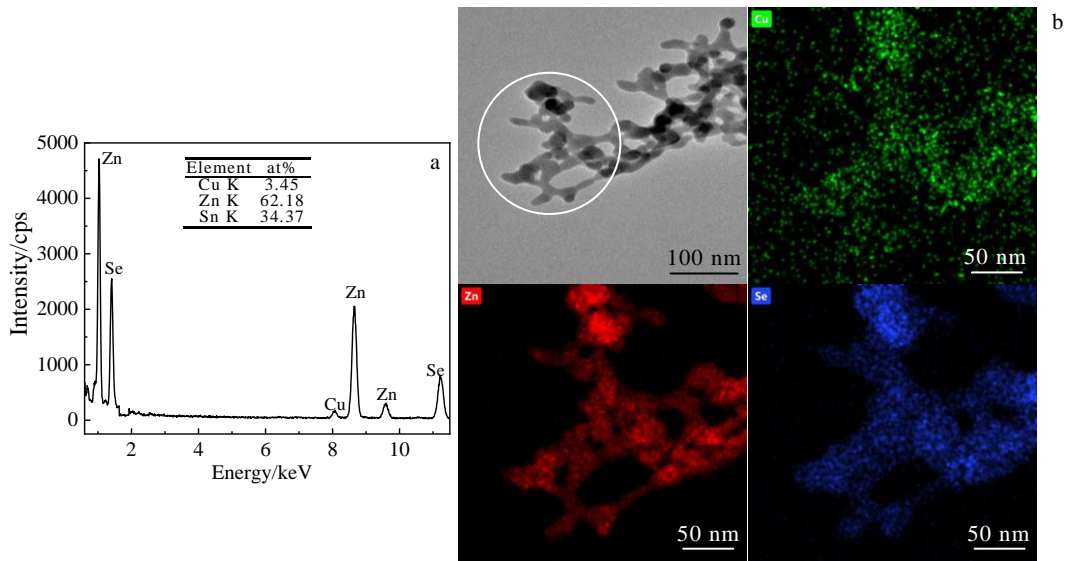


图 2 CuSe/ZnSe 核壳纳米粒子的 EDS 能谱分析及 TEM 照片和圆圈区 EDS 元素面扫描

Fig.2 EDS analysis results (a), TEM image and EDS element mapping of the circle areas for CuSe/ZnSe core-shell NPs (b)

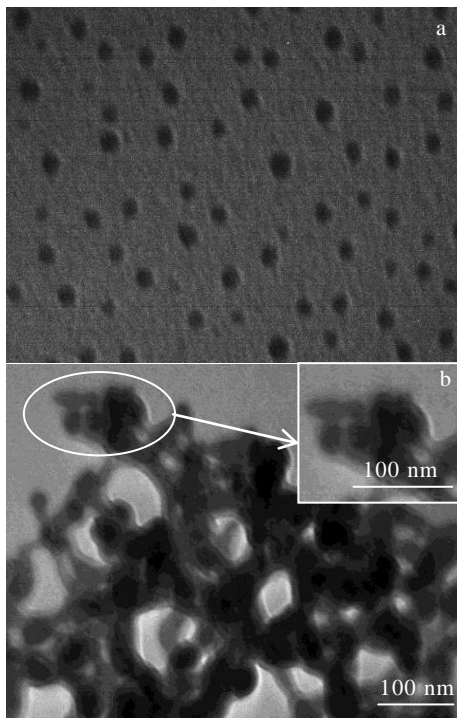


图 3 CuSe 纳米粒子及 CuSe/ZnSe 核壳纳米粒子的 TEM 照片
Fig.3 TEM images of CuSe NPs (a) and CuSe/ZnSe core-shell NPs (b)

图 4 为 CuSe NPs 和 CuSe/ZnSe 核壳 NPs 的粒径分布图。经分析得到，CuSe NPs 的粒径范围是 6~16 nm，其中 12~14 nm 的最多，而 CuSe/ZnSe 核壳 NPs 的粒径范围是 15~45 nm，大部分纳米粒子分

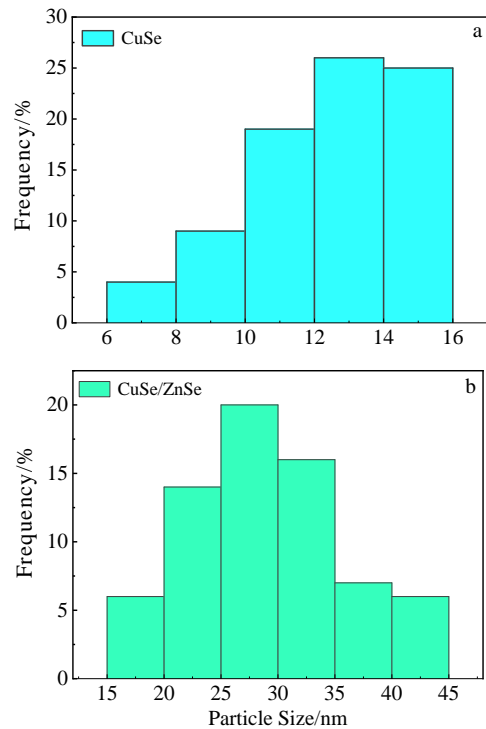


图 4 CuSe 纳米粒子及 CuSe/ZnSe 核壳纳米粒子的粒径分布
Fig.4 Particle size distribution of CuSe NPs (a) and CuSe/ZnSe core-shell NPs (b)

布在 20~35 nm 之间。纳米粒子的分布基本呈正态分布，平均粒径为 28 nm，这与 XRD 图谱计算得出的数据接近。

图 5 为 CuSe/ZnSe 纳米粒子的 TEM 照片与 HRTEM 照片。可以看到 CuSe/ZnSe 核壳 NPs 的形状接近球形，核壳较为明显，粒径约为 30 nm。从图 5b 中可以观察到清晰的晶格条纹，晶面间距 d_1 为 0.33 nm，对应的是 ZnSe 的(111)晶面。晶面间距 d_2 为 0.40 nm，对应的是 CuSe 的(102)晶面。核壳结构界面处晶体结构不存在外延生长。CuSe/ZnSe 核壳结构是先形成核(CuSe)，后在紫外光辐照条件下包覆壳(ZnSe)，属于静电相互作用机理。

图 6 为 CuSe 和 CuSe/ZnSe 纳米粒子的 PL 图谱 (激发波长为 320 nm)。结果表明，CuSe 纳米粒子通

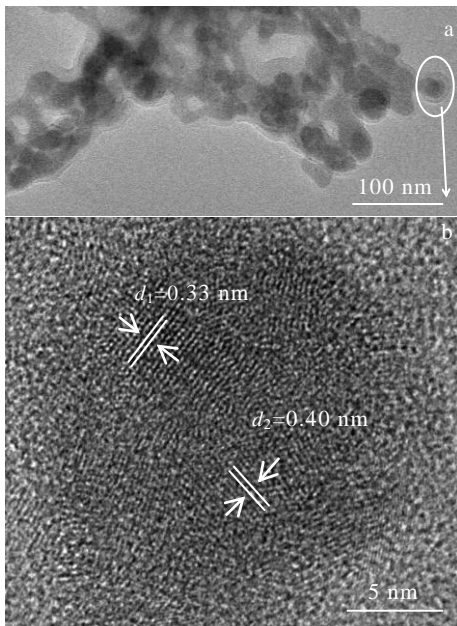


图 5 CuSe/ZnSe 核壳纳米粒子的 TEM 照片及 HRTEM 照片
Fig.5 TEM image (a) and HRTEM image (b) of CuSe/ZnSe core-shell NPs

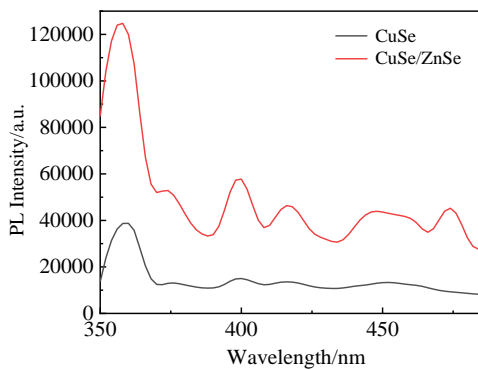


图 6 CuSe 纳米粒子和 CuSe/ZnSe 核壳纳米粒子的 PL 图谱
Fig.6 PL patterns of CuSe NPs and CuSe/ZnSe core-shell NPs

过包覆 ZnSe 壳层，促进了电子和空穴复合，表面缺陷得到改善，使 CuSe/ZnSe 核壳纳米粒子的荧光强度相对比 CuSe 纳米粒子的显著提高近 3 倍。同时在 475 nm 处产生了较强的蓝光发射峰，这是 ZnSe 材料通过自由激子复合产生的带边发射^[23]。

图 7 为不同光照时间合成的 CuSe/ZnSe 核壳纳米粒子产物的 PL 图谱。可见，荧光强度随着光照时间的增加先增大后减小。这是因为当光照时间过短(15 min)时，CuSe/ZnSe 核壳纳米粒子容易聚集，导致比表面积增大，表面缺陷严重，产物的荧光强度随之降低。而光照时间过长(60 min)增加了新的成核中心的附着等不确定性，导致核壳纳米粒子的表面缺陷再次增多，产物的荧光强度降低。

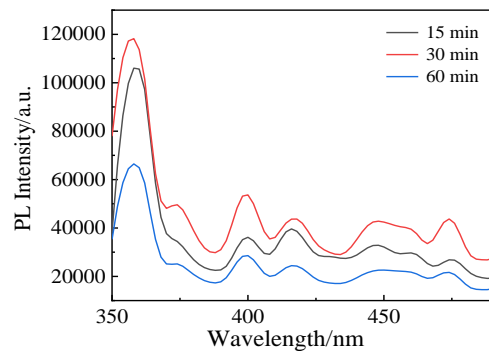


图 7 不同光照时间合成的 CuSe/ZnSe 核壳纳米粒子产物的 PL 图谱
Fig.7 PL patterns of CuSe/ZnSe core-shell NPs with different illumination time

3 结 论

- 1) 制备出的 CuSe 纳米粒子为六方相结构，样品的分散性较好，形状近似为球形。
- 2) 用光化学方法室温下生长 ZnSe 壳层简单、快速、环保。
- 3) 得到的 CuSe/ZnSe 核壳纳米粒子平均粒径为 28 nm，核壳结构明显。
- 4) 经过 ZnSe 壳层修饰后，表面缺陷得到改善，使 CuSe 纳米粒子具有蓝光发射且其荧光强度明显提高。

参考文献 References

[1] Salini K, Rahul K S, Mathew V. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2016, 88: 31
[2] Chen J, Song J L, Sun X W *et al. Applied Physics Letters*[J], 2009, 94(15): 153 115

- [3] Panda S K, Hickey S G, Demir H V *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2011, 50(19): 4432
- [4] Xuan T T, Wang X J, Zhu G *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 558: 105
- [5] Dehghan F, Molaei M, Karimipour M *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2018, 206: 76
- [6] Chen N, He Y, Su Y Y *et al.* *Biomaterials*[J], 2012, 33(5): 1238
- [7] Patel J D, Mighri F, Ajji A. *Materials Letters*[J], 2014, 131: 366
- [8] Gong F Z, Sun L, Ruan H *et al.* *Materials Express*[J], 2018, 8(2): 173
- [9] Mirnajafizadeh F, Ramsey D, McAlpine S. *Materials Science and Engineering C*[J], 2016, 64: 167
- [10] Wu Y, Chen S Y, Weng Y L *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2019, 30(24): 21 406
- [11] Zhu J, Wang S N, Li J J *et al.* *Journal of Luminescence*[J], 2018, 199: 216
- [12] Heydaripour F M, Molaei M. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2019, 30(12): 11 378
- [13] Ahmad M I, Hammad A, Eepsita P *et al.* *Journal of Nanoparticle Research*[J], 2018, 20(7): 174
- [14] Lien V T K, Tan P M, Hien N T *et al.* *Journal of Luminescence*[J], 2019, 215: 116 627
- [15] Gu Y J, Su Y J, Chen D *et al.* *Cryst Eng Comm*[J], 2014, 16(39): 9185
- [16] Sakra G B, Yahia I S, Fadel M *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 507(2): 557
- [17] Çakıcı T, Özdal M, Kundakcı M *et al.* *Materials Science in Semiconductor Processing*[J], 2019, 103: 104 610
- [18] Molaei M, Bahador A R, Karimipour M. *Journal of Luminescence*[J], 2015, 166: 101
- [19] Molahossieni E, Molaei M, Karimipour M *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2020, 31(1): 387
- [20] Sonia S, Kumar P S, Mangalaraj D *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2013, 283: 802
- [21] Khafajeh R, Molaei M, Karimipour M. *Luminescence*[J], 2017, 32(4): 581
- [22] Chen Xiuxiu(陈秀秀), Liu Futian(刘福田), Jiang Qinghui(姜庆辉) *et al.* *Journal of Synthetic Crystals(人工晶体学报)*[J], 2011, 40(1): 171
- [23] Wu Rong(吴荣), Jiang Nannan(姜楠楠), Li Jin(李锦) *et al.* *Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*[J], 2013, 28(6): 579

Preparation of CuSe/ZnSe Core-Shell Structured Nanoparticles Under UV Irradiation

Xia Lei¹, Liu Liandong², Li Xue³, Zhang Xiaokai¹

(1. School of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan 250014, China)

(2. School of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Shandong Normal University, Jinan 250014, China)

(3. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract: CuSe nanoparticles (NPs) were prepared by reflux condensation. Then, a simple and rapid photochemical method, namely ultraviolet illumination, was used to grow ZnSe shells on CuSe nanoparticles at room temperature. Finally, CuSe/ZnSe core-shell nanoparticles were obtained. The synthesized CuSe/ZnSe core-shell NPs was characterized by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive spectroscopy (EDS), transmission electron microscopy (TEM), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and photoluminescence spectroscopy (PL). The results show that the synthesized CuSe nanoparticles have hexagonal phase structure with an average particle size of 6~16 nm. The core-shell structure of CuSe/ZnSe nanoparticles is clear, and the ZnSe shell is of cubic sphalerite structure with a particle size of about 15~45 nm. The blue light emission at 475 nm is induced by the coating of ZnSe shell, and the fluorescence intensity is significantly enhanced.

Key words: nanoparticles; ultraviolet irradiation; core-shell structure; zinc selenide shell

Corresponding author: Zhang Xiaokai, Professor, School of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan 250014, P. R. China, E-mail: 107006@sdu.edu.cn