

基于 PEG 修饰的 ZnO 量子点光学特性研究

檀满林^{1,2}, 王彦涛¹, 张维丽¹, 符冬菊¹, 李冬霜¹, 王晓伟¹, 马清¹,
陈建军¹, 李廷凯²

(1. 深圳清华大学研究院, 深圳 518057; 2. 湖南共创光伏科技有限公司, 衡阳 421005)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法制备了 ZnO 量子点, 并采用有机高分子试剂 PEG(聚乙二醇, $M_w=2000$) 对其表面进行修饰。借助 X 射线衍射分析、傅立叶红外光谱、光致发光谱和透射显微镜等测试方法, 研究了 PEG 表面修饰对 ZnO 量子点结构和光学性能的影响规律。研究表明, 混合加入的 PEG 聚合物能够成功地包覆在 ZnO 量子点表面, 但没有改变量子点的晶体结构, 经 PEG 表面修饰后的 ZnO 量子点尺寸变小, 稳定性增强, 分散更均匀。同时经 PEG 修饰的 ZnO 量子点在 400~500 nm 波长区域缺陷态发射峰明显减弱, 表明采用 PEG 来改善 ZnO 量子点表面缺陷结构具有良好效果。

关 键 词: ZnO 量子点; PEG; 表面修饰; 发光性能

中图分类号: O647 **文献标识码:** A

Optical Characteristics of Zinc Oxide Nanoparticles with Surface Modification Using Polyethylene Glycol

TAN Man-Lin^{1,2}, WANG Yan-Tao¹, ZHANG Wei-Li¹, FU Dong-Ju¹, LI Dong-Shuang¹,
WANG Xiao-Wei¹, MA Qing¹, CHEN Jian-Jun¹, LI Ting-Kai²

(1. Research Institute of Tsinghua University in Shenzhen, Shenzhen 518057, China; 2. Hunan Photovoltaic Science & Technology Co. Ltd., Hengyang 421005, China)

Abstract: Surface of Zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by Sol-Gel method was modified by a polymer reactant, PEG (polyethylene glycol, $M_w=2000$). The structure and optical properties of the PEG modified nanoparticles were then investigated by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, photoluminescence spectroscopy, transmission electron microscopy. Results showed that the added PEG polymers were successfully coated on the surface of ZnO nanoparticles, without obvious variation being found in the ZnO crystal structure. The ZnO particles tend to have a smaller size, better stability and better dispersible uniformity after PEG coating. Furthermore, a defect state emission peak with significantly reduced intensity was found at the range of 400-500 nm in photoluminescence spectra, indicating that the surface defects of ZnO nanoparticles could be well improved by PEG modification.

Key words: ZnO nanoparticles; PEG; surface modification; photoluminescence characteristics

无机纳米半导体量子点材料因量子限域效应而在热、光、电和磁等方面表现出独特的优异性能, 已引起研究者们极大的关注, 并被广泛应用于能源、

光电子和化工等诸多领域。ZnO 作为典型的 II-VI 族半导体材料, 具有电子亲和势和迁移率高、激子束缚能大等特点, 同时由于其制备成本低且工艺简

收稿日期: 2014-02-21; 收到修改稿日期: 2014-04-01

基金项目: 深圳市基础研发计划(JC201104220174A; JCYJ20130401171536527)

Shenzhen Fundamental Research Plan: (JC201104220174A; JCYJ20130401171536527)

作者简介: 檀满林(1980-), 男, 博士, 副研究员. E-mail: tanml@tsinghua-sz.org

单,而具有极大的研究和应用价值^[1-2]。然而 ZnO 量子点较高的比表面积和比表面能所引起的团聚现象,很大程度上限制了量子点特有的优异性质^[3]。对于这一问题,很多研究者采用表面修饰的方法来改善 ZnO 量子点的团聚现象及其尺寸稳定性。庄稼等^[4]利用 3-巯丙基三乙氧基硅烷(MTS)对 ZnO 进行表面修饰后沉积 SiO₂,发现修饰后的 ZnO 量子点在 362 nm 处的激子荧光发射峰的强度提高了近 4 倍,而 520 nm 处的表面态发射峰几乎消失,说明表面修饰大幅度降低了 ZnO 量子点的表面缺陷。Veriansyah 等^[5]使用油酸和癸酸对 ZnO 量子点进行表面修饰,通过调节油酸的添加量,得到了粒径为 10 nm 良好分散的 ZnO 量子点。Choudhury 等^[6]采用聚维酮(PVP)对 ZnO 量子点进行表面修饰,得到粒径为 9.5 nm 均匀分散的 ZnO 量子点。这些研究所用的表面修饰剂的添加都明显地改善了 ZnO 量子点表面缺陷,提高了其分布均匀性,减小了粒径大小。但是这些修饰剂也存在一定的问题,如吸电子基团会吸引量子点中所产生的电子,使电子空穴对消失,减弱发光,且这些表面修饰剂都有一定程度的毒性,制备成本也有所提高,所制备的 ZnO 量子点粒径有待进一步细化。

PEG(聚乙二醇)是一种安全、无活性、无毒的聚合物,作为一种非离子表面修饰剂,对溶液中的阴阳杂质离子没有吸附作用,有利于去除杂质离子得到纯净的产物。目前 PEG 被广泛应用于生物领域,许多学者对其进行了大量的研究^[7-8],结果表明 PEG 能明显提高纳米粒子的生物相容性,在生物医疗领域具有重要的意义。PEG-2000($M_w=2000$)是一种分子链中含有大量羟基的非电解质表面修饰剂,可以与 ZnO 表面形成紧密的氢键而包覆在纳米粒子表面,同时还可赋予其一定的有机相容性。因此,在本研究中尝试在溶胶-凝胶法制备的 ZnO 量子点表面涂覆一层 PEG-2000 修饰剂,以期获得分散均匀、尺寸稳定和缺陷含量少、发光性能好的 ZnO 量子点制备方法,为进一步拓展其在光伏器件领域的应用提供理论基础^[9]。

1 实验方法

1.1 实验材料

实验采用的 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.5%)、KOH(99.5%)购自国药集团化学试剂有限公司,PEG(99.5%)购自阿拉丁试剂有限公司,其他试剂均为分析醇,购自天津大茂化学试剂厂。所有试剂都未经处理,直接使用。

1.2 样品制备

采用常规的溶胶-凝胶工艺方法^[10]制备 ZnO 量子点。首先,向浓度为 0.1 mol/L 的 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 甲醇溶液(125 mL)中逐滴加入浓度为 0.4 mol/L 的 KOH 甲醇溶液(65 mL),升温至 60℃后持续反应并搅拌 3.5 h,得到浑浊液体。随后经静置、离心、洗涤等重复操作,得到纯净的 ZnO 量子点。分别将获得的 ZnO 量子点一部分溶于氯仿/甲醇(9:1)混合溶剂中制成浓度为 50 mg/mL 的 ZnO 量子点溶胶,另一部分干燥成纯白色 ZnO 粉末用于后续样品测试。为了获得表面修饰的 ZnO 量子点,制备过程中将不同添加量的 PEG-2000 加入到 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 甲醇溶液中,在 60℃下搅拌 1 h,之后步骤与上述方法相同。

1.3 表征分析

采用日本理学 Rigaku RU-200B 型 X 射线粉末衍射仪对晶体结构进行表征, 2θ 扫描范围为 20°~80°,管电压为 40 kV,步长为 0.02°,扫描速度为 8°/min。采用 Nicolet 公司 6700 型傅立叶红外光谱仪对样品原子结构进行分析测试。采用岛津公司 UV-2450 型紫外-可见分光光度计及拉曼光谱仪光致发光附件(激发波长为 325 nm)对样品吸收光谱和光致发光光谱进行测试分析。采用 JEOL-2010 型透射电子显微镜对样品形貌进行观察分析。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 1 为不同 PEG 添加量下制备的 ZnO 量子点的 XRD 图谱,由图可以看出,修饰前后的 ZnO 量子点的特征峰位与标准 PDF 卡片(JCPDS36-1451)中各峰位十分吻合,这说明所制备的 ZnO 均为六方纤锌矿结构,且 PEG 的加入对其晶体结构没有产生影响。本研究以(101)晶面为例对所制备的 ZnO 量子点峰强进行研究。由图 1 可以看出添加 PEG 后其衍射峰明显变宽,且随着 PEG 添加量的增加,其衍射峰的半峰宽逐渐增大,这说明随着 PEG 含量的增加,制得的 ZnO 晶粒尺寸逐渐减小。对于未经修饰的 ZnO 量子点,由于表面能较高使其表面原子处于不稳定态,很容易与相邻量子点在吉布斯自由能的趋使下自发形成更大粒子,而使硬团聚现象加重。PEG 的加入使 ZnO 晶粒减小主要有两方面的原因,一是由于 PEG 大分子链在晶体生长阶段对 ZnO 表面进行吸附,将其限制在狭小的空间内,阻碍了 ZnO 晶体的生长,二是由于 PEG 分子链将 ZnO 量子点直接隔离开,使它们不能直接接触生成更大的粒子。

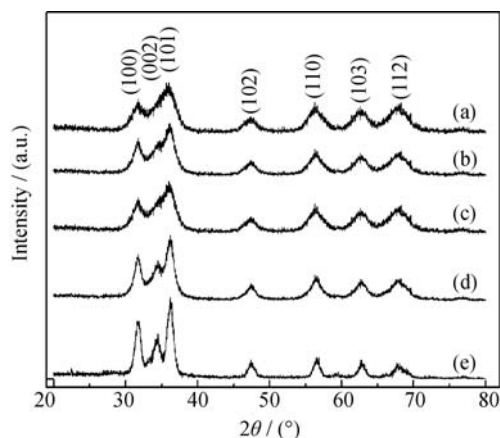


图 1 不同 PEG 添加量 ZnO 量子点的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of ZnO quantum dots with different amounts of PEG modification

(a) 0; (b) 4.8%; (c) 9.1%; (d) 16.7%; (e) 28.6%

2.2 傅立叶红外光谱分析

为了更好的了解 ZnO 与 PEG 的键合, 本研究分别对修饰前后的 ZnO 量子点的傅里叶红外光谱进行了分析, 结果如图 2 所示, 可以看出, 未经修饰的 ZnO 量子点在 473 、 3560 cm^{-1} 处具有两个吸收峰, 分别对应 Zn-O 弯曲振动峰和表面 O-H 键的振动峰^[10]。而添加 PEG 后的 ZnO 量子点 Zn-O 弯曲振动峰逐渐减弱甚至消失, 表面 O-H 键的振动峰逐渐增强, 且在 1260 、 1424 、 1643 、 2953 cm^{-1} 处出现了明显的吸收, 分别对应 CH₃ 键、C-O 键、C-C 键、CH₂ 键^[11-14], 这些键对应的是 PEG 与 ZnO 量子点表面产生的键合, 表明修饰后的 ZnO 量子点被 PEG 成功包覆。从图中还可以看出, 随着 PEG 添加量的增加, Zn-O 振动峰减弱, 而 O-H 振动峰及其余吸收峰逐渐增强, 即包覆率随着 PEG 添加量的增加而增加。由 2.1 节可知, PEG 的添加并未改变 ZnO 量子点的结构, 说

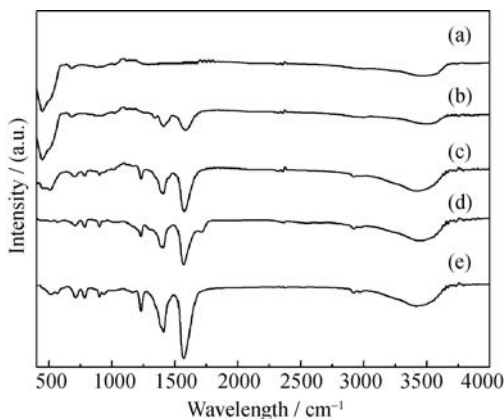


图 2 不同 PEG 添加量 ZnO 量子点的红外吸收

Fig. 2 FTIR patterns of ZnO quantum dots with different amounts of PEG modification

(a) 0; (b) 4.8%; (c) 9.1%; (d) 16.7%; (e) 28.6%

明 PEG 仅包覆在 ZnO 表面, 对其本身成分及结构没有产生影响。

2.3 光致发光谱

图 3 给出了不同 PEG 添加量下制备的 ZnO 量子点光致发光谱, 从图中可以看出, 不同 PEG 添加量制备的 ZnO 量子点除了 371 nm 处 ZnO 量子点的特征发射峰外, 还存在明显的 O 空位缺陷发射峰, 分别位于 412 、 437 、 461 和 496 nm 处^[15-16]。未经 PEG 表面修饰的 ZnO 量子点缺陷态发射强度很高, 说明其缺陷能级较多, 具有较高的表面活性能, 导致 ZnO 量子点发生团聚。PEG 表面修饰后的 ZnO 量子点缺陷发射峰强度明显降低, 且随着 PEG 添加量的增加, 缺陷发射峰强度逐渐降低, 这是因为 PEG 的添加降低了 ZnO 的生长速度, 使其具有更充足的时间形成缺陷较少、能量较低的表面, 且其表面原子会与 PEG 分子链中的羟基形成稳定的氢键, 使表面缺陷得到钝化。随着 PEG 添加量的增加, ZnO 量子点的缺陷态发光强度逐渐减弱, 当添加量增加到 0.2 g 后, 继续增加 PEG 含量其缺陷态发光强度变化较小, 即当 PEG 添加量为 0.2 g 时即已对 ZnO 量子点进行了有效包覆。此外, 从图中还可以看出, ZnO 量子点的特征发射峰强度随 PEG 的添加而缓慢减弱, 这主要是因为 PEG 的包裹影响了其特征发射光的发射所致。

2.4 透射显微形貌分析

为进一步直观地了解 PEG 表面修饰对 ZnO 量子点尺寸及其分布的影响规律, 图 4 给出了 PEG 修饰前后 ZnO 量子点的透射电镜照片。从图中可以看出, 所制备的 ZnO 量子点为球形, 粒径较为均一, 且具有较好的分散性, 但未经修饰的 ZnO 出现

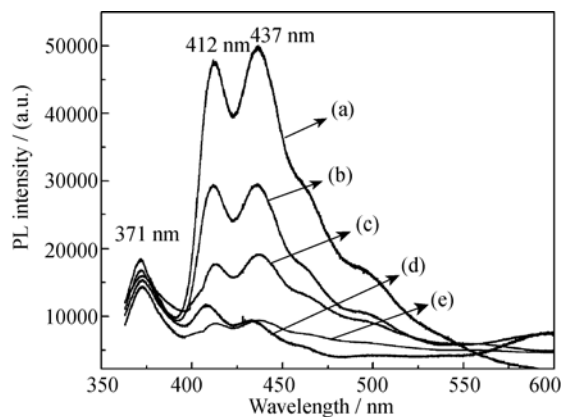


图 3 不同 PEG 添加量 ZnO 量子点的光致发光光谱图

Fig. 3 PL patterns of ZnO quantum dots with different amounts of PEG modification

(a) 0; (b) 4.8%; (c) 9.1%; (d) 16.7%; (e) 28.6%

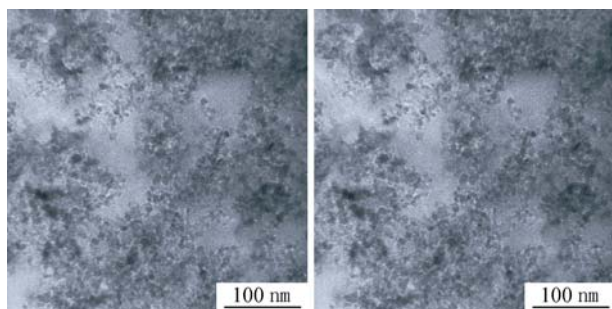


图 4 PEG 修饰前(a)后(b)ZnO 量子点的 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of ZnO quantum dots before (a) and after (b) PEG modification

了一定程度的团聚。表面修饰后的 ZnO 量子点具有更好的分散性, 粒径更小、更均一, 且几乎没有团聚现象, 这与光致发光光谱结果相符。采用 Nano Measurer 软件对所得照片测量可知, PEG 修饰前后 ZnO 量子点的平均粒径分别为 9.5 nm 和 7.5 nm, 与 XRD 结果相符, 即经 PEG 表面修饰后的 ZnO 量子点粒径尺寸更小, 且分布更加均匀, 团聚现象得到了明显的改善。

2.5 光学稳定性分析

为研究 PEG 表面修饰对 ZnO 量子点稳定性的影响, 本研究将修饰前后的 ZnO 量子点分别放置 5 d 和 10 d, 并对其紫外-可见吸收光谱进行了测试分析, 结果如图 5 所示。由图可以看出, 修饰前后的 ZnO 量子点经过陈化一段时间后的吸收阈值都发生了一定程度的红移, 未经修饰的 ZnO 陈化 10 d 后吸收阈值由 352 nm 红移至 368 nm, 红移了 16 nm, 而经过 0.2 g PEG 表面修饰的 ZnO 陈化 10 d 后吸收阈值由 352 nm 红移至 356 nm, 仅红移了 4 nm。说明经 0.2 g PEG 表面修饰的 ZnO 量子点稳定性得到了明显提高。这主要是因为经 PEG 修饰后的 ZnO 量子点团聚现象得以改善, 且粒径减小, 因此具有良

好的稳定性。而且从实验现象可以看出所制备的表面修饰 ZnO 量子点溶胶放置一个月后仍为透明状, 进一步验证了 PEG 表面修饰后的 ZnO 量子点具有良好的稳定性。

3 结论

1) PEG 能够涂覆在 ZnO 量子点表面对其修饰, 且不影响 ZnO 本身的晶体成分和结构。

2) PEG 修饰后的 ZnO 量子点在 400~500 nm 波长区域的缺陷态发射强度明显减小, 且修饰后的 ZnO 量子点团聚现象得到明显改善, 分散更加均匀, 粒径尺寸更小。

3) PEG 修饰后的 ZnO 量子点紫外-可见吸收阈值变化较小, 光学稳定性明显提高。

参考文献:

- [1] DJURIŠIĆ A B, CHEN X, LEUNG Y H, *et al.* ZnO nanostructures: growth, properties and applications. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**(14): 6526–6535.
- [2] QIAO Q, LI B H, SHAN C X, *et al.* Light-emitting diodes fabricated from small-size ZnO quantum dots. *Mater. Lett.* 2012, **74**: 104–106.
- [3] XIONG H M. Photoluminescent ZnO nanoparticles modified by polymers. *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**: 4251–4262.
- [4] ZHUANG JIA, CHI YAN-HUA, LIU MENG. Preparation and optic properties of water-soluble ZnO quantum dots. *Chem. J. Chinese U.* 2007, **28**(12): 2246.
- [5] VERIANSYAH B, KIM J D, MIN B K, *et al.* Continuous synthesis of surface-modified zinc oxide nanoparticles in supercritical methanol. *J. Supercrit. Fluids*, 2010, **52**(1): 76–83.
- [6] CHOWDHURY R, ADHIKARI S, SCARPA F. Vibration of ZnO

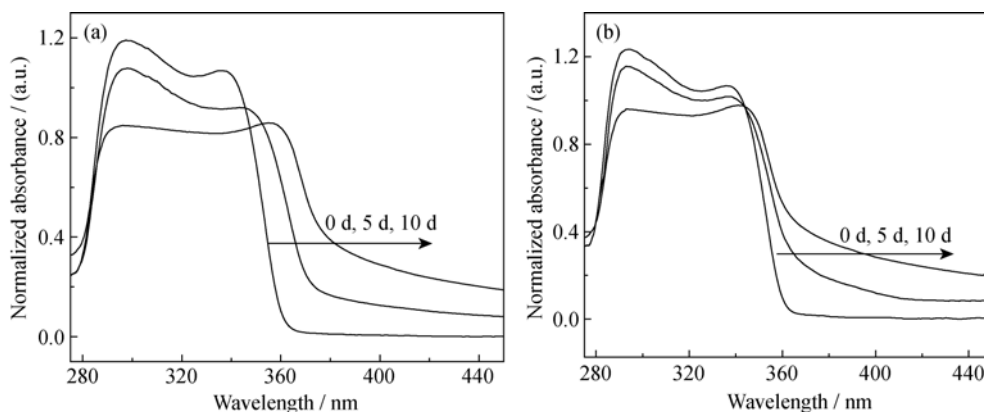


图 5 不同陈化时间后 ZnO 量子点的紫外可见光谱

Fig. 5 UV-visible spectra of ZnO quantum dots with different aging time
(a) Without modification; (b) After PEG modification

- nanotubes: a molecular mechanics approach. *Appl. Phys. A*, 2011, **102(2)**: 301–308.
- [7] ZHANG Y, KOHLER N, ZHANG M. Surface modification of superparamagnetic magnetite nanoparticles and their intracellular uptake. *Biomaterials*, 2002, **23(7)**: 1553–1561.
- [8] ROSSOW T, BAYER S, ALBRECHT R, *et al.* Supramolecular hydrogel capsules based on PEG: a step toward degradable biomaterials with rational design. *Macromol. Rapid Commun.*, 2013, **34(17)**: 1401–1407.
- [9] RAMÁLEE B, JUNGÁLEE H, OUKÁKIM S, *et al.* Surface modification of metal oxide using ionic liquid molecules in hybrid organic–inorganic optoelectronic devices. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21(7)**: 2051–2053.
- [10] PACHOLSKI C, KORNOWSKI A, WELLER H. Self-assembly of ZnO: from nanodots to nanorods. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2002, **41(7)**: 1188–1191.
- [11] ZHANG L, ZHONG M, GE H. Surface modification of zinc oxide nanorods for potential applications in organic materials. *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **258(4)**: 1551–1554.
- [12] LI T C, HSIEH P T, LIN J F. Effects of pre-strain applied at a polyethylene terephthalate substrate before the coating of Al-doped ZnO film on film quality and optical and electrical properties. *Ceram. Int.*, 2011, **37(7)**: 2467–2476.
- [13] KARAMAN S, KARAIPEKLI A, SARI A, *et al.* Polyethylene glycol (PEG)/diatomite composite as a novel form-stable phase change material for thermal energy storage. *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell*, 2011, **95(7)**: 1647–1653.
- [14] WANG F, QIN X, ZHU D, *et al.* PEG-assisted hydrothermal synthesis and photoluminescence of flower-like ZnO microstructures. *Mater. Lett.*, 2014, **117**: 131–133.
- [15] ZENG H, DUAN G, LI Y, *et al.* Blue luminescence of ZnO nanoparticles based on non-equilibrium processes: defect origins and emission controls. *Adv. Func. Mater.*, 2010, **20(4)**: 561–572.
- [16] ZHAO J, YAN X, YANG Y, *et al.* Raman spectra and photoluminescence properties of In-doped ZnO nanostructures. *Mater. Lett.*, 2010, **64(5)**: 569–572.