

基于元素磷源的 InP 量子点的制备

王彬彬¹ 王莉² 汪瑾² 蒋阳^{*,1}

(¹合肥工业大学材料科学与工程学院, ²合肥工业大学化学工程学院, 合肥 230009)

摘要: 以白磷作为磷源、醋酸铟为铟源、硬脂酸为表面包覆剂、十八烯为溶剂, 采用胶体化学法合成了 InP 量子点。X 射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)分析测试显示 InP 量子点属于立方闪锌矿结构, 并且是直径约为 5 nm 的球状纳米晶。紫外可见光谱和荧光光谱分析表明, InP 量子点表现出明显的激子吸收和带边发射特征, 荧光发射光谱在 415~517 nm 范围内连续可调, 呈现明显的量子尺寸效应。

关键词: 半导体纳米晶; InP 量子点; 白磷; 荧光光谱

中图分类号: O611.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2012)02-0342-05

Synthesis of InP Quantum Dots with Elemental Phosphine Source

WANG Bin-Bin¹ WANG Li² WANG Jin² JIANG Yang^{*,1}

(¹School of Materials Science and Engineering, ²School of Chemical Engineering,
Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The InP quantum dots (QDs) were synthesized via a colloidal chemical method with white phosphorus (P₄), indium acetate (In (Ac)₃), stearic acid and 1-octadecene (ODE) as phosphorus source, indium source, surfactant and solvent, respectively. The structure, size and shape of the quantum dots were analyzed by XRD and TEM. The resulting InP QDs were also characterized by UV-Visible absorption and fluorescence spectroscopy. The title material exhibits well-resolved absorption and emission properties. Meanwhile, the InP QDs emit at 415~517 nm in the electromagnetic spectrum showing obvious quantum size effect.

Key words: semiconductor nanocrystals; InP quantum dots; white phosphorus; fluorescence spectra

量子点是指微粒的大小与相应块状半导体的激子波尔半径或电子的德布罗意波长相当的半导体纳米晶材料^[1], 因其具有与尺寸相关的特殊光学、电学及磁学性能而在激光器^[2-3]、发光二极管^[4]、生物荧光标记^[5]、太阳能电池^[6-7]等领域拥有广阔的应用前景。在过去几十年中, 有关量子点制备的主要研究工作集中于 CdS^[8]、CdSe^[9-10]、CdTe^[11-12] 等 II-VI 族半导体材料方面, 而且合成技术取得很快发展并已趋于成熟。但是由于镉属于污染元素, 使得 II-VI 族量子点在实际应用中受到极大的限制。而 III-V 族量

子点, 特别是 InP 具有较大的激子波尔半径, 因而量子限域效应较强, 其物理性能比 II-VI 族量子点更优越^[13-14], 并且不含汞、镉、铅等 A 类污染元素和砷、硒等 B 类污染元素, 被认为是绿色量子点材料。

目前, 在制备 InP 量子点的胶体化学液相合成方法中大都所采用三(三甲硅烷基)磷(P(Si(CH₃)₃)₃, (TMS)₃P)作为磷源^[15-17], 利用此磷源与氯化铟(InCl₃)或羧酸铟(如醋酸铟)之间的脱卤硅烷基反应获得所需的量子点。虽然该合成反应简单, 但由于(TMS)₃P这种磷源不仅价格昂贵, 而且化学性质活泼, 易燃、

收稿日期: 2011-09-07。收修改稿日期: 2011-10-20。

国家重大科学基础研究计划(No.2007CB9-36001), 国家高技术研究发展计划(863 计划)(No.2007AA03Z301), 国家自然科学基金(No.20771032, 61076040)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: apjiang@hfut.edu.cn

易爆,是一种剧毒性物质,在应用中有较大的局限性。因此,寻找合适的高活性磷源、降低合成成本、提高荧光效率是当前 InP 量子点合成目标。

本工作以价廉易得的白磷为起始磷源,先后分别与金属钠、溴代叔丁烷反应,获得高反应活性的三叔丁基磷。以三叔丁基磷为磷前体、醋酸铟为铟源、硬脂酸为表面包覆剂,在非配位性溶剂十八烯中通过控制反应温度制得了分散性及结晶性良好、发射范围为 415~517 nm 的立方闪锌矿型 InP 量子点。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

试剂:金属钠(Na,华东师范大学化工厂),白磷(P₄,成都市科龙化工试剂厂),二甲苯(C₈H₁₀,西陇化工股份有限公司),溴代叔丁烷(C₄H₉Br,上海达瑞精细化学品有限公司),醋酸铟(In(C₂H₃O₂)₃,阿拉丁试剂),硬脂酸(C₁₈H₃₆O₂,广东汕头市西陇化工厂),十八烯(C₁₈H₃₆,阿拉丁试剂),甲苯(C₇H₈,扬州沪宝化学试剂有限公司),无水乙醇(C₂H₅OH,扬州沪宝化学试剂有限公司),高纯氩气(Ar,99.999%,合肥众益化工产品有限公司)。所用试剂均为分析,使用前未进一步纯化。

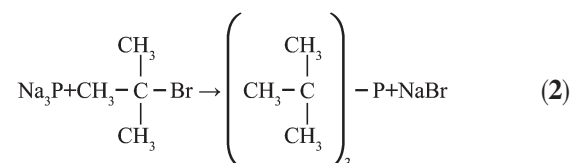
制备仪器:JA3003N 电子天平(上海精密实验设备有限公司),ZKX 型真空手套箱(南京大学仪器厂),DHT 型搅拌恒温电热套(山东甄城永光仪器厂),微量取液器(热电上海有限公司),TGL-16C 型台式离心机(上海安亭科学仪器厂),DZF-6020 型真空干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司)。

表征仪器:D/Max-TTR III 型旋转阳极 X 射线衍射仪(XRD 日本理学公司),Cu 转靶,石墨单色器滤波,经 K α_2 剥离处理, $\lambda=0.15406$ nm,8 kW 旋转阳极靶;工作电压 40 kV,工作电流 200 mA,扫描速率 10°·min⁻¹,扫描范围 10°~80°;JEM-2100 型高分辨透射电子显微镜(HRTEM 日本 JEOL 公司)加速电压 200 kV,样品分散在甲苯中分散;UV-2550 型紫外-可见光分光光度计(UV-Vis 日本岛津公司);F-4500 荧光分光光度计(FL 日本日立公司)。

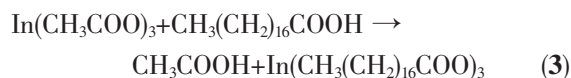
1.2 InP 量子点的制备与纯化

(1) P 前驱体的制备。首先将 0.089 g 白磷加入装有 12 mL 二甲苯的三颈烧瓶中,在磁力搅拌恒温电热套中加热至 100 °C,搅拌一段时间使白磷完全溶解,待形成无色透明溶液后再加入 0.100 g 钠粒,并将磁力搅拌恒温电热套的搅拌速度调至最大,使

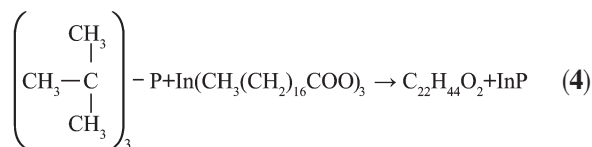
磷与钠按照下列(1)反应式充分反应生成 Na₃P,溶液呈现为黑色;然后使温度降低至 80 °C,逐滴加入 7 mL 溴代叔丁烷,此时反应器里发生(2)反应式的反应,溶液颜色逐渐变浅;待反应充分完成时停止加热搅拌,静置三颈瓶一段时间后瓶底将出现淡黄色物质,用注射器取出上层澄清液体,即获得 P 的前驱体,三叔丁基磷((C(CH₃)₃)₃P,简称为 TBP)。(注:此步操作均在通有氩气的干燥手套箱中进行。)



(2) In 前驱体的制备。称取 0.876 g 无水醋酸铟和 2.561 g 硬脂酸,并量取 10 mL 十八烯,将它们混合于容量为 25 mL 的三颈烧瓶中,先对三颈瓶抽真空并缓慢搅拌加热至 50 °C,使得(3)反应式发生,即促使反应向生成醋酸的方向进行以获得铟的长碳链脂肪酸盐,待瓶中无气泡产生后停止抽真空,同时通入氩气保护气氛,再继续加热至 120 °C,搅拌一段时间后即可获得亮黄色的 In 前驱体溶液。



(3) InP 量子点的合成。在 120 °C、氩气保护气氛下,把上述制备好的 P 前驱体注入 In 前驱体溶液中,然后以 8 °C·min⁻¹ 的升温速度将反应液加热至反应温度 200 °C,经过一段时间的(4)反应式的化学反应,即可获得含有 InP 量子点的胶体溶液。反应液从最初的黄色逐渐变为淡红色,颜色逐步加深,最终呈现为红褐色,说明 InP 量子点在缓慢生长,同时浓度也在增大。为监控量子点生长过程中形貌、尺寸及光学特性的变化,以温度升至 200 °C 时为取样开始时间,分别在 10、20、40、60 和 90 min 的生长时间间隔下进行定量取样观察。



(4) InP 量子点的纯化。将上述不同时间间隔下取出的 350 μL 反应液放入装有 2 mL 甲苯的离心管中,然后滴加无水乙醇直至出现絮状沉淀为止,经 5 000 r·min⁻¹ 转速的离心处理后倒掉上层液体以

除去未反应完的前驱溶液,再加入甲苯、乙醇,反复洗涤数次后,再经真空干燥即得到纯化的 InP 量子点;若向纯化的量子点中加入适量的甲苯,即可获得 InP 量子点的甲苯溶液,此为后续相关性能测试的样品。

2 结果与讨论

2.1 产物的结构及形貌表征

2.1.1 XRD 分析

将制备 P 前驱体过程中产生的沉淀于三颈瓶底的淡黄色物质取出,经 XRD 分析检测得知其为 NaBr。如图 1 所示,待检测物质的各衍射峰很明显,衍射峰的位置及强度与标准图一致 (PDF No.36-1456),说明发生了(2)反应式的化学反应,同时也可证实有 P 的前驱体溶液 TBP 的生成。

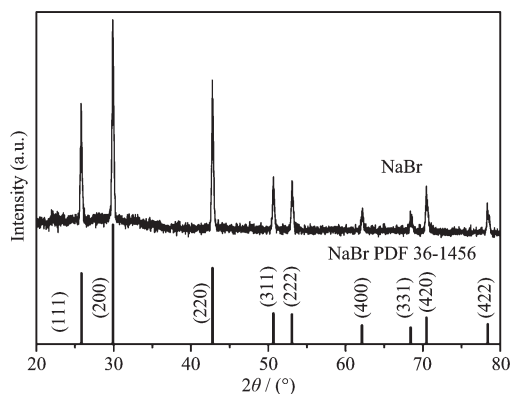


图 1 NaBr 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of NaBr

对(4)反应式中的产物经洗涤、纯化、干燥后进行 X 射线粉末衍射分析测试,测得的 XRD 图样如

图 2 所示。从图中可以看到 26.32° 、 30.48° 、 43.65° 和 51.69° 处出现几个较弱的衍射峰,这些峰的位置分别对应于体相 InP 立方晶系的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面,与标准图一致 (PDF No.79-1983),这表明通过上述合成路径可以制得 InP 量子点产物。需要指出的是,衍射峰的强度弱是因为合成出的量子点颗粒小且量少,在制样时不能形成一定厚度的 XRD 样品,所以测得的图样不够明晰。但仍可以确定我们合成出的是 InP 量子点,且具有闪锌矿结构。根据 Debye-Scherrer 方程计算 InP 量子点平均粒径为 5 nm。

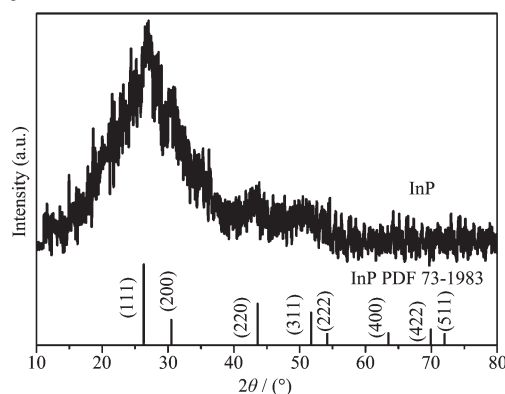


图 2 InP 量子点的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of InP quantum dots

2.1.2 高分辨透射电镜测试

图 3a 为 InP 量子点的 TEM 照片,从中可以看出制得的量子点分散性较好。图 3b 为 InP 量子点的高分辨透射电镜照片,根据图中标尺可估算出纳米粒子直径约为 5 nm,与 XRD 结果相符。HRTEM 照片中同时也显示了所制得的纳米晶具有一维及

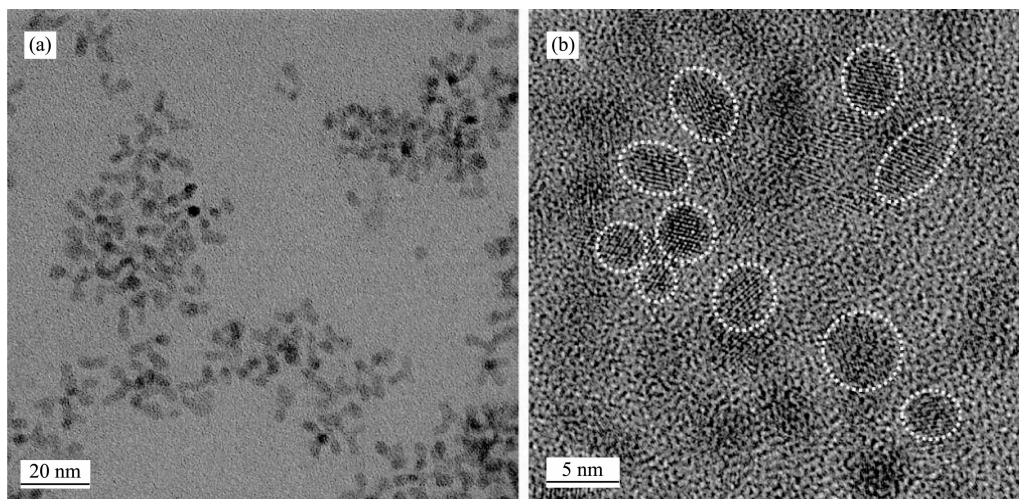


图 3 InP 量子点的 TEM 和 HRTEM 照片

Fig.3 TEM and HRTEM images of the resulting InP quantum dots

二维晶格,说明 InP 量子点的结晶好,且为球状。

2.2 紫外吸收光谱分析

半导体纳米晶量子点随尺寸的减小,能级将发生改变,吸收光谱也将发生蓝移。图4给出了不同时间间隔,即不同生长时间下 InP 量子点的紫外可见吸收光谱。从图中可以看出,10 min 到 90 min 之间的五个样品的吸收峰依次为 396、418、439、473 和 495 nm。随着生长时间的延长,纳米晶的直径由于 Ostwald 熟化而逐渐增大,即小纳米晶逐渐溶解而大纳米晶逐渐长大。20 min 时的样品激子吸收峰尖锐、半峰宽小,说明此时 InP 量子点的尺寸分布窄,而 40 min 时半峰宽出现宽化,这表明 20 到 40 min 之间纳米晶的尺寸由“聚焦”逐渐发生“散焦”,90 min 时样品的吸收峰因量子点的尺寸分布宽化而表现出很弱的激子吸收强度。

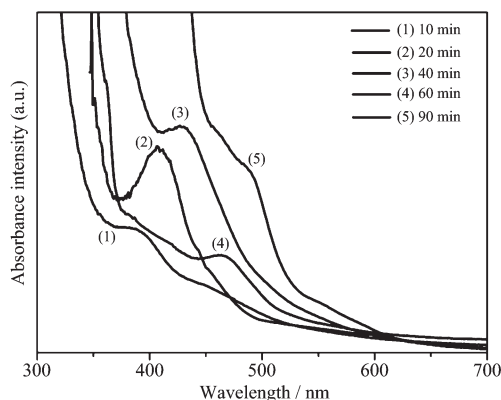


图4 InP 量子点在不同生长时间下的紫外可见吸收光谱图

Fig.4 UV-Vis absorption spectra of InP quantum dots under different growth times

在半导体纳米晶不断长大的过程中同时伴随着量子点的激子吸收移向长波方向,由最初的 396 nm 移动到 495 nm,红移了近 100 nm,显示出明显的量子尺寸效应。与 InP 块体材料(带隙能为 1.35 eV,本征吸收峰为 918 nm^[18])相比,本方法合成得到的 InP 量子点的激子吸收峰发生了显著蓝移,表现出明显的量子限域效应。

2.3 荧光光谱分析

图5为不同生长时间下 InP 量子点在 350 nm 激发波长下的荧光光谱,各荧光发射强度已经过归一化处理。从荧光发射谱图中可以观察到,生长时间从 10 min 延长至 90 min 时,发射峰位置依次为 415、433、454、486 和 517 nm。这一现象与吸收光谱相类似,即 InP 量子点的荧光发射也随着反应生长

时间的延长而逐渐红移。

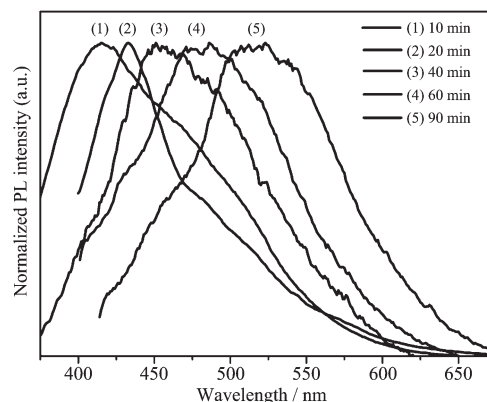


图5 InP 量子点不同生长时间下的归一化的荧光发射光谱图,激发波长为 350 nm

Fig.5 Photoluminescence spectra of InP quantum dots under different growth times with the excitation wavelength of 350 nm

由图5可知,生长时间为 20 min 时的发射峰与其对应的吸收峰一样尖而窄,半峰宽小,可进一步说明此时的 InP 量子点尺寸分布窄;而生长时间延长至 40 min 时,发射峰的半峰宽发生显著宽化,这表明经过约 30 min 生长后 InP 量子点达到尺寸聚焦状态,由此可以确定出合适的反应时间,从而获得窄尺寸分布、高荧光强度的量子点产品,并能降低能耗、节约制备成本。

由于在量子点合成过程中,所采用的硬脂酸与醋酸铜的物质的量的比为 3.5:1,过量的硬脂酸作为表面包覆剂,不仅起到阻止纳米粒子团聚的作用,而且可以减少量子点表面的缺陷态,进而改善 InP 量子点的光学性能。从图5中可以看出 InP 量子点的荧光发射峰外形大致呈轴对称,没有明显的缺陷峰出现,这表明所制得的量子点表面缺陷态少,硬脂酸的包覆效果良好。为了提高量子点的荧光量子产率,还可以对量子点进行表面修饰,如在纳米晶表面进行无机层包覆,形成核壳结构以减少表面的悬挂键,从而改善量子点的发光性能。

3 结 论

本文提出了一种以白磷为磷源合成 InP 量子点的制备方法。该方法与现有采用(TMS)₃P 为磷源的化学液相合成法相比,具有操作安全、简单,合成成本低廉,原材料易得等优势。所合成出的 InP 量子点结晶度较高,荧光性能良好,量子尺寸效应明显。

参考文献:

- [1] Chen Y, Jiang Y, Zhong Z P, et al. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2010**,**10**:6544-6549
- [2] Fafard S, Hinzer K, Raymond S, et al. *Science*, **1996**,**274** (5291):1350-1353
- [3] LI Yan-Hong(李艳红), ZHANG Yong-Ming(张永明), MA Jing(马晶), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(6):1101-1104
- [4] Coe S, Woo W K, Bawendi M, et al. *Nature*, **2002**,**420**:800-803
- [5] Liang G X, Gu M M, Zhang J R, et al. *Nanotechnology*, **2009**,**20**:415103-415111
- [6] Lee H J, Wang M K, Chen Peter, et al. *Nano Lett.*, **2009**,**9** (12):4221-4227
- [7] WANG Xiao(汪啸), LIU Da-Peng(刘大鹏), ZHANG Hong-Jie(张洪杰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**2**:259-263
- [8] Cao Y C, Wang J H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126** (44): 14336-14337
- [9] Rogach A L, Kornowski A, Gao M Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1999**,**103**(16):3065-3069
- [10] Peng X G, Manna L, Yang W D, et al. *Nature*, **2000**,**404**: 59-61
- [11] Murray C B, Norris D J, Bawendi M G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**,**115**(19):8706-8715
- [12] ZHANG Wen-Hao(张文豪), YU Jun-Sheng(于俊生). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**5**:775-780
- [13] Park J, Kim S, Yu S T, et al. *J. Lumin.*, **2010**,**130**(10):1825-1828
- [14] YIN Wen-Yan(尹文艳), YANG He-Qing(杨合情), SONG Yu-Zhe(宋玉哲), et al. *Bulletin Chinese Ceramic Society (Guisuanyan Tongbao)*, **2006**,**25**:116-123
- [15] Xu S, Kumar S, Nann T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128** (4): 1054-1055
- [16] Lucey D W, MacRae D J, Furis M, et al. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**(14):3754-3762
- [17] Micic O I, Curtis C J, Jones K M, et al. *J. Phys. Chem.*, **1994**,**98**(19):4966-4969
- [18] Green M. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2002**,**6**(4):355-363