

InP 胶体量子点的合成及光谱性质*

张道礼[†] 张建兵 吴启明 袁林 陈胜

(华中科技大学电子科学与技术系, 武汉 430074)

摘要: 以三辛基氧化膦(TOPO)作为溶剂,利用无水 InCl_3 和 $\text{P}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ 之间的脱卤硅烷基反应合成了 InP 胶体量子点. 其中, TOPO 既作为反应溶剂又作为量子点的包覆剂和稳定剂,在反应后期加入十二胺作为表面活性剂. 利用粉末 X 射线衍射仪及透射电子显微镜测量了量子点的结晶性、晶格结构、晶粒尺寸、表面形貌以及晶粒尺寸分布,利用光致发光(PL)光谱仪和紫外可见分光光度计分析了其光学性质. 测试结果显示,量子点具有较好的结晶性及一定的尺寸分布,平均直径为 2.5 nm,标准偏差为 7.4%,表现出明显的量子限制效应.

关键词: InP; 胶体量子点; 纳米晶; 量子限制效应

EEACC: 2520D; 4220

中图分类号: TN304.2^{†3}

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)07-1213-04

1 引言

对于纳米科技的发展,纳米材料起着关键的推动作用. 半导体量子点是一种典型而且非常重要的纳米材料,是纳米电子学研究的基础. 所谓半导体量子点,直观地说就是半导体材料的尺度在三维方向上都达到了纳米范围,也可以称为纳米晶体^[1]. 当半导体材料的尺寸达到纳米尺度后,材料中的载流子将被限制于一个很小的范围,能量将发生量子化,对于纳米晶体来说,载流子在三个方向均受到限制,所以表现出非常明显的量子化效应,这也是称之为量子点的原因.

人们已经发展了两种完全不同的制备半导体量子点的途径^[2]: 一种是“自上而下”(top-down)的方法,即利用先进的薄膜生长技术,如 CVD, MBE 等并结合光刻、腐蚀等超微细加工技术,减小固体维度和尺寸来制备量子点; 另一种是“自下而上”(bottom-up)的方法,即通过化学合成和组装或物理气相沉积,把原子或分子组合成量子点^[3]. 前一种途径因受到超微细加工工艺的限制应用得比较少,第二种途径中研究的较为广泛的制备技术主要有胶体化学法、金属有机物化学气相沉积(MOCVD)、分子束外延(MBE)、原子层外延(ALD)以及低压化学气相沉积(LPCVD)等. 在这些方法中,胶体化学法有着明显的优点^[4].

目前,国内研究得比较多的制备量子点的方法有 MOCVD 和 MBE. 如龚谦等人^[5]利用 MBE 技术

在 GaAs (001) 衬底上生长出了 1.8 个原子层的 InAs 量子点,其量子点平均高度为 2.5 nm,基底平均尺寸为 32 nm; 梁松等人^[6]用 MOCVD 技术在偏(100)衬底上生长了发光波长在 1.3 μm 的线状空间规则排列 InAs 量子点. 然而,对于胶体化学法的研究却少有报道.

本文尝试采用胶体化学法,以 TOPO 作为溶剂,利用无水 InCl_3 和 $\text{P}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ 之间的脱卤硅烷基反应,以十二胺作为表面活性剂,合成 InP 胶体量子点^[7]. 其中 TOPO 的存在非常关键,它不仅是反应溶剂,还是胶体稳定剂,防止量子点过分长大以及防止量子点团聚,同时它还作为表面活性剂消除量子点表面的陷阱态并使量子点溶于各种有机溶剂. 加入十二胺的目的是为了它与 TOPO 共同作用,更好地包覆量子点表面. 反应完成后,得到的只是粗量子点,即里面包含有反应副产物及大小不一的量子点,为了提纯量子点及窄化量子点的尺寸分布,必须进行选择性分离操作. 这一步骤完成后最终得到的是由 TOPO 和十二胺包覆的溶于甲苯的尺寸分布均匀的量子点胶体溶液.

2 实验

2.1 InP 胶体量子点的合成

(1) 反应物的称取. 在通有氩气的干燥手套箱中,称取 0.7 g 无水 InCl_3 和 10 g 三辛基氧膦(TOPO),将它们混合于三颈烧瓶中. 用注射器量取

*国家自然科学基金(批准号:60576006)和教育部重点科研基金(批准号:105112)资助项目

[†]通信作者. Email: zhang_daoli@mail.hust.edu.cn

2005-12-19 收到,2006-03-18 定稿

0. 6mL 三甲基硅膦.

(2) 将无水 InCl_3 和 TOPO 在 100 下混合加热 12h, 形成无色透明的溶液, 接着升温到 150, 向溶液中通入氩气进行鼓气, 除去水蒸气和反应产生的废气, 然后将三甲基硅膦快速注入三颈烧瓶中, 溶液瞬时变为亮黄色, 马上又变为红褐色, 温度仍然稳定在 150, 保持 1~3 小时.

(3) 在大于 2h 的时间内升温至 265, 在升温过程中溶液颜色进一步加深, 由红褐色逐渐变为深褐色. 反应混合物在 265 下加热 1~6 天. 然后将温度降到 100, 注入 0. 5mL 表面活性剂十二胺, 在此温度下加热 3 天. 最后, 降温至 60 再加热 2 天.

以上操作均是在氩气环境下进行, 所采用的反应试剂无水 InCl_3 购于美国 Alpha Aesar 公司, 十二胺购于国药集团化学试剂有限公司, TOPO 购于 Alfa Aesar 公司, $(\text{P}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3)$ 购于 Acros 公司. 实验装置如图 1 所示.

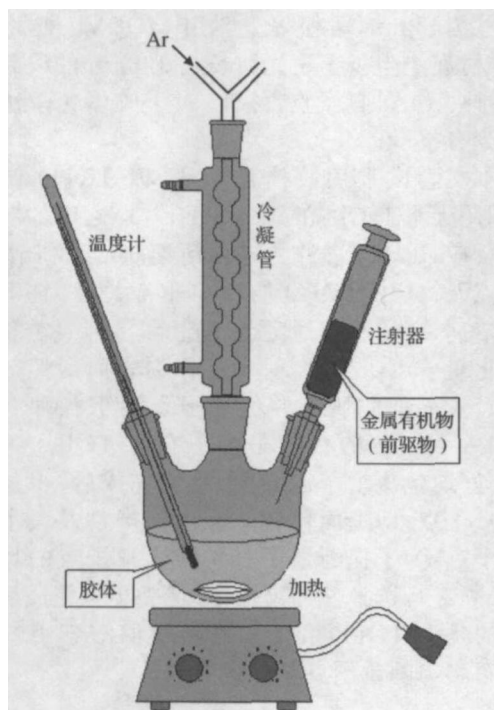


图 1 InP 胶体量子点合成装置

Fig. 1 Simple synthetic apparatus employed in the preparation of InP colloidal quantum dots

2.2 量子点选择性分离

合成的粗 InP 量子点存在一定的粒度分布. 为了获得单分散的 InP 量子点, 需要对量子点进行选择性分离. 由 TOPO 钝化的 InP 量子点易溶于甲苯等非极性溶剂, 而不易溶于甲醇等极性溶剂, 故可以利用这个性质获得粒度较窄的量子点. 因为在粒度

分布上较大的量子点表现出较大的范德华吸引力, 因此它们常常比小量子点更容易团聚.

在量子点加热制备过程完成后, 用吸管将产物从三颈烧瓶中取出置于小烧杯中, 加入甲苯溶解, 形成透明的胶体溶液. 往小烧杯中加入甲醇, 至液体刚好呈现云雾状为止. 将液体倒入离心分离机的试管中, 以转速 3000~4000rpm 分离. 首先将分离出的上层清液, 倒入干净的烧杯中备用, 下层沉淀物为反应副产物, 丢弃. 然后往上层清液中加入甲醇至刚好呈现云雾状为止, 离心分离. 得到的上层清液备用, 下层沉淀溶于甲苯形成透明的溶胶, 为 号量子点样品. 然后往上层清液中再加入甲醇, 再分离, 可得 号量子点样品. 反复这个步骤, 可得 号量子点样品、 号量子点样品和 号量子点样品. 直至上层清液无色, 选择性分离过程完成.

最终得到的是由 TOPO 和十二胺包覆的, 溶于甲苯的 InP 胶体量子点, 所得样品的颜色呈现出从红色到橙色再到黄色的变化趋势.

2.3 量子点的性能表征

将分离所得的样品分别进行 X 射线衍射 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM)、光致发光谱和紫外可见吸收光谱分析. 所用仪器型号如下: (1) XRD: PANalytical 公司 X'Pert PRO Cu K radiation, 波长为 0. 154nm; (2) TEM: FEI 公司的 Tecnai G2 20, 电子束的加速电压 200kV; (3) 荧光光谱仪: 日本 JASCO 公司 Model FP-6500 Spectrofluorometer; (4) 紫外可见分光光度计: 岛津 UV2550.

3 结果与分析

3.1 XRD 分析

将合成的量子点胶体溶液滴于清洗干净并且充分干燥的玻璃窗口上, 让甲苯自然挥发, InP 量子点颗粒就沉积于玻璃片上, 多次重复这样的沉积过程所制得的测试样品会好一些. 测得的 InP 量子点 XRD 图样如图 2 所示. 需要指出的是, 因为所制备的量子点颗粒很少, 像这样自然挥发沉积的制样方法不能形成致密的有一定厚度的多晶 XRD 样品, 所以测得的图样不够明晰.

从图中, 我们可以看到衍射曲线上有几个较弱的峰出现, 这几个峰的位置和体相 InP 的 (111), (220) 和 (311) 面衍射峰的位置符合得很好. 峰强度之所以很弱是因为样品制备不甚理想, 正如刚才所说的测试样品不够致密及厚度不够, 在某一方向上形成衍射的晶面非常少, 所以才会形成很弱的衍射峰. 尽管峰不明显, 但可以确定的是我们所合成的

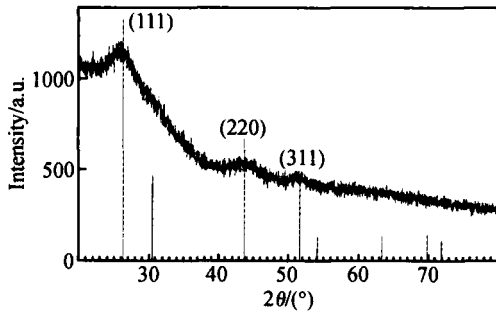


图 2 InP 胶体量子点 XRD 图样
Fig. 2 XRD pattern of InP colloidal QDs

InP 量子点具有与体相 InP 一样的闪锌矿结构, 结晶性较好. 用 Debye-Scherrer 公式计算了 (111), (220) 和 (311) 面衍射峰的晶畴尺寸, 取三者的平均值得到晶畴的平均尺寸为 5.5 nm, 如果量子点为单晶, 则此晶畴尺寸即为量子点颗粒尺寸. 评判量子点是否为单晶可以依据量子点的高分辨率透射电子显微镜照片.

因为样品制备上的困难, 我们只获得了 号样品的衍射图, XRD 样品的制备是我们需要改进的一个方面.

3.2 光致发光谱分析

光致发光谱由荧光光谱仪测得, 选择性分离所得的, , , 和 号量子点样品在室温下测得的光致发光谱如图 3 所示. 从图中可以看出, 发光谱的主峰随着量子点粒径的变小而出现蓝移, 从 号样品的 637nm 变化到 号样品的 555nm, 表现出明显的量子限制效应.

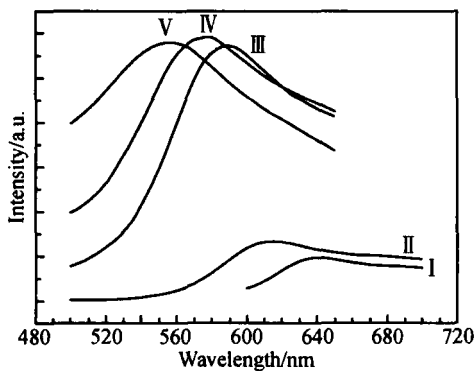


图 3 InP 胶体量子点光致发光谱曲线
Fig. 3 Photoluminescence spectra of InP colloidal QDs

3.3 紫外吸收谱分析

量子点溶于甲苯所形成的胶体溶液的紫外吸收谱线如图 4 所示. 随着量子点的粒径变小, 吸收谱线的吸收峰出现蓝移, 吸收峰的位置从 号样品的

570nm 变化到 号样品的 500nm. 根据吸收峰的位置估算出 I 号样品和 号样品所对应的禁带宽度分别为 2.2 和 2.5eV, 体相 InP 的禁带宽度为 1.35eV. 即随着量子点的尺寸减小, 禁带宽度变大, 表现出量子限制效应.

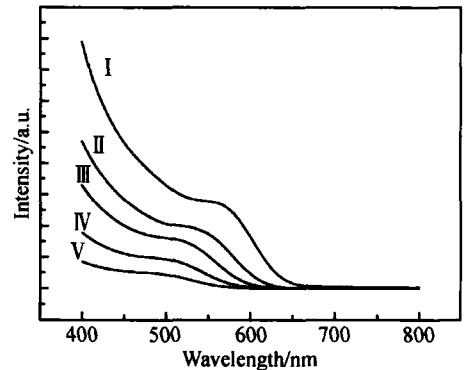


图 4 InP 胶体量子点的紫外吸收谱线
Fig. 4 Room-temperature uv-vis absorption spectra for InP colloidal quantum dots

图中表现出比较明显的吸收峰, 说明样品的尺寸分布比较集中. 我们知道, 因为量子限制效应, 量子点的光学特性与量子点的尺寸有关. 具体地说, 量子点的光吸收特性是其尺寸的函数, 很大程度上依赖于尺寸分布^[8]. 如果量子点的尺寸分布较窄, 即量子点的大小集中于某一尺寸附近, 那么各单个量子点吸收的光波长也将集中于某一波长附近, 于是可以出现明显的吸收峰.

3.4 微观形貌分析

将测试用的覆盖有一层无定形碳的铜网在 InP 胶体量子点的甲苯溶液中打捞, 让其自然干燥挥发掉甲苯, InP 量子点就会沉积于铜网之上, 图 5 为所获得的量子点 TEM 照片.

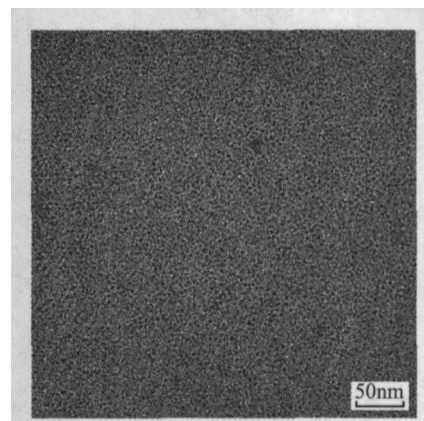


图 5 InP 胶体量子点 TEM 图像
Fig. 5 TEM morphology of InP colloidal QDs

由图 5 可见, InP 量子点为近球形形状, 量子点没有出现团聚现象, 分散性很好. 在图中我们测量了 168 个量子点颗粒, 获得平均量子点直径为 2.5 nm, 相对标准偏差为 7.4%. 由于量子点的颗粒尺寸太小, 目前我们还没有条件获得单个量子点的局部放大图. 因为要想获得更高分辨率的图片, 电子束的速度会更高, 高速的电子束与量子点表面的有机物碰撞会导致其变为气体, 这些有机物气体会污染镜头导致照片模糊. 所以要得到单个量子点的局部放大图需要用高分辨率 TEM.

4 结论

应用胶体化学法合成了平均粒径不同的多个 InP 量子点样品, 其表面由 TOPO 和十二胺所包覆, 保证了量子点的空间稳定性. 这些量子点均是溶于甲苯中的, 具有较好的结晶性和分散性, 具有较窄的尺寸分布, 表现出明显的量子限制效应.

参考文献

- [1] Nozik A J, Micic O I. Handbook of nanostructured materials and nanotechnology. New York: Academic Press, 2000
- [2] Alivisatos A P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. Science, 1996, 271: 933
- [3] Chen Hongming. The study of colloidal quantum dots, quantum dot, quantum wells and self-assembly of II-VI semiconductors. Beijing: National Library of China, 1994 (in Chinese) [陈红明. II-VI 族半导体胶体量子点、量子点、量子阱及量子点自组装的研究. 北京: 中国国家图书馆, 1994]
- [4] Zhang Jianbing, Zhang Daoli. Synthesis of colloidal semiconductor quantum dots. Materials Review, 2004, 18: 21 (in Chinese) [张建兵, 张道礼. 胶体化学法合成半导体量子点的研究进展. 材料导报, 2004, 18: 21]
- [5] Gong Qian, Liang Jiben, Xu Bo, et al. Analysis of atomic force microscopic results of InAs quantum dots. Chinese Journal of Semiconductors, 1999, 20: 8 (in Chinese) [龚谦, 梁基本, 徐波, 等. InAs 量子点的原子力显微镜测试结果分析. 半导体学报, 1999, 20: 8]
- [6] Liang Song, Zhu Hongliang, Pan Jiaoqing, et al. Growth of space ordered $1.3\mu\text{m}$ InAs quantum dots on GaAs(100) vicinal substrates by MOCVD. Chinese Journal of Semiconductors, 2005, 26: 11 (in Chinese) [梁松, 朱洪亮, 潘教清, 等. 用 MOCVD 在偏 (100) GaAs 基片上生长空间规则排列的 $1.3\mu\text{m}$ InAs 量子点. 半导体学报, 2005, 26: 11]
- [7] Guzelian A A, Katari J E B, Kadavanich A V, et al. Synthesis of size-selected, surface-passivated InP nanocrystals. J Phys Chem, 1996, 100: 7212
- [8] Micic O I, Cheong H M, Fu H, et al. Size-dependent spectroscopy of InP quantum dots. J Phys Chem B, 1997, 101: 4904

Synthesis and Spectral Properties of InP Colloidal Quantum Dots*

Zhang Daoli[†], Zhang Jianbing, Wu Qiming, Yuan Lin, and Chen Sheng

(Department of Electronic Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: InP colloidal quantum dots (QDs) are prepared using the dehalosilylation reaction of $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{P}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ in trioctylphosphine oxide (TOPO). The TOPO is used as capping groups and colloidal stabilizer, and the dodecylamine added during the later period of the reaction period is used as surfactant. Particle size, crystallinity, lattice structure, morphology, and size distributions are measured using powder X-ray diffraction and transmission electron microscopy. The optical properties are characterized with photoluminescence and ultraviolet spectrometers. These results indicate that the average diameter of the QDs, which possess good crystallinity and size distribution, is 2.5 nm, and hence they clearly exhibit quantum confinement effect.

Key words: InP; colloidal quantum dots; nanocrystal; quantum confinement effect

EEACC: 2520D; 4220

Article ID: 0253-4177(2006)07-1213-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60576006) and the Key Project of the Chinese Ministry of Education (No. 105112)

[†] Corresponding author. Email: zhang_daoli@mail.hust.edu.cn.

Received 19 December 2005, revised manuscript received 18 March 2006