文章编号：1000-5773(2008)01-0011-04

单分散性 CdSe 纳米晶的合成
——成核及其生长过程*

戴全钦，王英楠，李冬妹，陈海勇，阚世海，邹 勃，
宋艳立，高世勇，聂延光，路红亮，邹广田

（吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春 130012）

摘要：在氩气保护下，用三辛基亚磷酸和油酸分别作为 Se 和 Cd 的配位体，在 260～300 ℃的十八烯溶液中合成了尺寸可控的 CdSe 纳米晶。该纳米晶不用进行进一步的提纯和尺寸分离就具有单分散性，其量子尺寸限域效应非常明显——吸收光谱的第一吸收峰峰位随着纳米晶的长大而发生红移；该纳米晶质量很高，具有很强的发光能力，其发射光谱对称的形状和合理的 Stokes 频移(13 nm)显示，该纳米晶的发光完全出自带隙，没有来自缺陷的发光。此外，实验结果表明，通过改变三辛基亚磷酸的浓度可以调节成核和生长的快慢，从而可以在不同的反应时间得到不同尺寸的单分散性 CdSe 纳米晶。

关键词：CdSe 纳米晶；半导体纳米晶；成核；晶体生长
中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

近年来，高质量的半导体胶体纳米晶的合成发展极其迅速，主要是因为半导体纳米晶有着广泛的应用前景，例如太阳能电池[1]、发光二极管[2]和生物定标[3]。要实现半导体纳米晶的工业应用，合成单分散性的此类纳米晶就成为首要的任务。1993 年，Bawendi 小组利用金属有机单体在配位有机溶剂中的热裂解反应，实现了成核与生长过程的有效分离；进而采用对生成的纳米晶体产物进行尺寸选择性分离的方法，合成出了高质量的 CdSe 纳米晶[4]。之后 Alivisatos、Peng 和 Banin 等小组使用经改良的已有方法或新方法进一步合成了单分散性的 CdSe 等纳米晶[5-7]。但是合成高质量的半导体纳米晶的方法仍然很缺乏，所以 Peng 小组提出了一种新的合成方法——在非配位有机溶剂十八烯中合成[8]。该方法已成功地合成出单分散性的 CdS[8]、CdTe[9]、甚至 InAs 和 InP 纳米晶[10]。但是用该方法合成出的 CdSe 纳米晶没有在配位有机溶剂中合成的均匀[11]。因此，用该方法合成 CdSe 纳米晶的研究有待继续进行。

本工作深入地研究单体 Se 的配体在十八烯溶剂中的浓度变化对 CdSe 纳米晶成核和生长的影响。实验结果表明，Se 的配体浓度越低，纳米晶成核和生长都会变得越慢，而且变慢的幅度比 Peng 小组观测到的由 Cd 的配体浓度引起的[8]要大得多。

* **收稿日期**：2007-02-25；**修回日期**：2007-05-28
基金项目：国家自然科学基金(20673048，10374034)；高等学校博士点专项基金(20060183073，20030183027)；国家重点基础研究发展计划(2001CB711201，2005CB724400)；教育部“新世纪人才”支持计划(NCET-06-0313)
作者简介：戴全钦(1979—)，男，博士，主要从事半导体纳米晶的合成、表征和高压等性质研究.
E-mail：connectdai@yahoo.com.cn
通讯作者：邹 勃(1974—)，男，教授，博士生导师，主要从事高压化学和纳米材料研究. E-mail：zoubo@jlu.edu.cn
邹广田(1938—)，男，中科院院士，教授，博士生导师，主要从事高压物理和超硬材料研究.
E-mail：gtzou@jlu.edu.cn

2 实 验

2.1 原料

CdO 粉、Se 粉、三辛基亚磷酸(TOP)、油酸(OA)和十八烯(ODE)从 Sigma-Aldrich 公司购得,甲苯、甲醇和丙酮购于北京化工厂。

2.2 实验过程

将 0.012 8 g CdO 粉、0.084 6 g OA 和 3.902 6 g ODE 装进三颈瓶,通上氩气,之后搅拌并加热到 300 ℃,在此温度下,将在手套箱内配好的 Se 溶液(包含 0.004 g Se 粉、0.020 4 g TOP 和 1.976 g ODE)快速地注射进三颈瓶内,温度立刻下降到 260 ℃并稳定在此温度,在不同的反应时刻用注射器从三颈瓶内抽取样品,并迅速注进大约 2 mL 的室温甲苯内,以扑灭反应。改变 TOP 的量,其它原料的量不变,使 TOP 与 Se 的浓度比 $C_{TOP}:C_{Se}$ 从 1.1∶1 变化至 5∶1,重复上述反应过程以研究作为 Se 配体的 TOP 的浓度变化对 CdSe 纳米晶成核和生长的影响。

2.3 表征

CdSe 纳米晶成核和生长的动态过程用 Shimadzu UV-3150 型紫外-可见吸收光谱仪进行跟踪;使用 Renishaw 1000 型激光拉曼光谱仪测量 CdSe 样品的发光(PL),激发光源为 514.5 nm 的氩离子激光器;样品的形貌用 Hitachi H-8100IV 型透射电子显微镜(TEM)进行观察。

3 实验结果及其讨论

图 1 给出的 CdSe 纳米晶的吸收光谱分别对应于不同的 $C_{TOP}:C_{Se}$(从 1.1∶1 到 5∶1),这些光谱图反映了 CdSe 纳米晶成核和生长的动态变化。由于吸收光谱的第一吸收峰的峰位和半高宽分别对应于纳米晶的尺寸和尺寸分布,即峰位越靠左,尺寸越小;半高宽越大,尺寸分布的均匀程度就越差[12]。因此,图 1 反映出 CdSe 纳米晶生长的动态过程是,随着纳米晶的逐渐长大,尺寸分布先从不均匀逐渐变成很均匀,之后再变成欠均匀,此过程被 Peng 等人称为先“Focusing”后“Defocusing”[13]。此外,从图 1(a)可以看到,在 $C_{TOP}:C_{Se}=1.1:1$ 的条件下,反应需要进行到大概 288 s 的时候才能看到吸收峰的出现,也就是说在此条件下的反应进行到此时才形成尺寸分布相对均匀的 CdSe 纳米晶。随着 $C_{TOP}:C_{Se}$ 的加大(即 TOP 的浓度增大),观测到 CdSe 纳米晶形成的时刻大大地提前(见图 1(b)和图 1(c))。由此可见,TOP 浓度的大小对 CdSe 纳米晶的成核过程影响极大。此外,从图 1 还可以清楚地看到,TOP 的浓度决定 CdSe 纳米晶最终的尺寸大小;作为 Se 配体的 TOP 的浓度越高,CdSe 纳米晶最终的尺寸就越大,这与 Peng 小组观察到的 CdS 纳米晶随配体浓度的增加而长得更大的实验结果是一致的[8]。

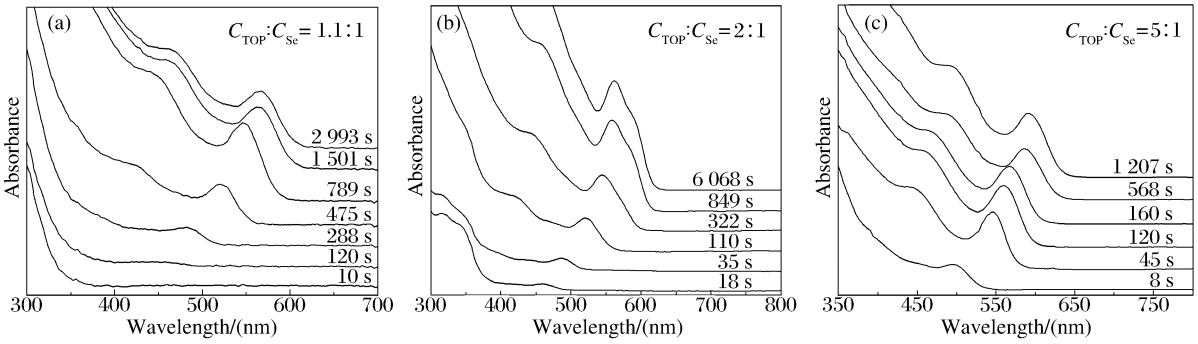


图 1 在不同 $C_{TOP}:C_{Se}$ 条件下合成的 CdSe 纳米晶在不同反应时间的紫外-可见光谱

Fig. 1 Temporal evolution of UV-vis spectra of the CdSe nanocrystals grown with different TOP/Se molar ratios

在非配位有机溶剂 ODE 中合成的 CdSe 纳米晶显示出很强的发光能力(图 2),由发射光谱对称的形状和其合理的 Stokes 频移(13 nm)可以判定,CdSe 纳米晶的发光完全出自带隙,没有来自缺陷的发

光。图 3 给出了在 ODE 中合成的 CdSe 纳米晶形貌图,从图中可见合成的纳米晶呈颗粒状,其尺寸分布也很均匀。

在以前报道的工作中[8],Peng 小组观测到,在 ODE 中合成 CdS 纳米晶时 S 粉可以直接溶在 ODE 溶剂内,不需要任何的配体,所以他们侧重于研究 Cd 的配体(OA)的浓度对 CdS 纳米晶生长的影响,发现 OA 的浓度越高,纳米晶的生长速度就越快。但是我们以前的工作显示,在 ODE 中合成 CdSe 纳米晶时,单体 Se 的配位是必需的[14],在本工作中我们选择 TOP 作为 Se 的配位。经过和 Peng 小组的实验结果比较,发现 TOP 的浓度比 OA 的浓度对 CdSe 纳米晶成核和生长快慢的影响更为明显。因此,在 ODE 中合成 CdSe 纳米晶的反应速度可以简单地通过改变 TOP 的浓度来调节,这样的调节对获得 CdSe 纳米晶的单分散性极具实用性,因为 TOP 的浓度可以逐渐改变,从而可以连续调节合成的反应速度,这样就很容易地找到合适的 TOP 浓度,使其满足 La Mer 和 Dinegar 提出的单分散性要求——成核的速度要快和成核之后的生长过程要慢[15]。

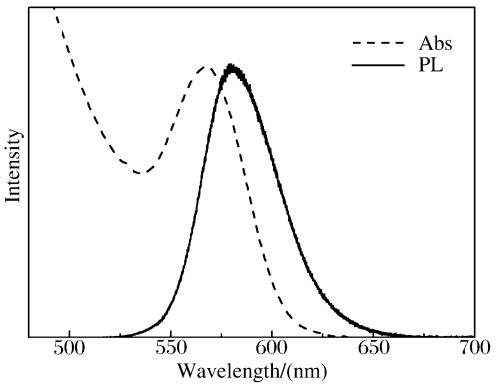


图 2　同一个代表性的样品的吸收和发光光谱

Fig. 2　UV－vis and PL spectra of a representative CdSe nanocrystal sample

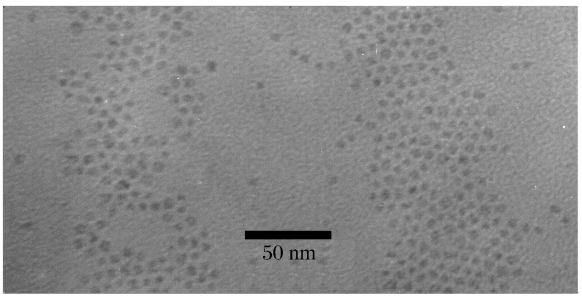


图 3　合成的 CdSe 纳米晶的 TEM 图

Fig. 3　TEM image of the as-synthesized CdSe nanocrystals

4　结　论

本工作详细地研究了单体 Se 的配体(TOP)浓度对 CdSe 纳米晶成核和生长快慢的影响,发现 TOP 的浓度越低,成核和生长的速度就越慢,而且变慢的幅度极大。因此可以通过改变 TOP 的浓度来获得单分散性的不同尺寸的 CdSe 纳米晶。这些纳米晶呈现出很强的吸收和发光能力,相信在下一步的高压吸收和发光研究方面有新的突破。

References:

[1]　Huynh W, Peng X G, Alivisatos A P. CdSe Nanocrystal Rods/Poly(3-Hexylthiophene) Composite Photovoltaic Devices [J]. Adv Mater, 1999, 11: 923-927.

[2]　Sundar V C, Lee J, Heine J R, et al. Full Color Emission from Ⅱ-Ⅵ Semiconductor Quantum Dot-Polymer Composites [J]. Adv Mater, 2000, 12: 1102-1105.

[3]　Bruchez M, Moronne M, Gin P, et al. Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels [J]. Science, 1998, 281: 2013-2016.

[4]　Murray C B, Norris D J, Bawendi M G. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E=S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites [J]. J Am Chem Soc, 1993, 115: 8706-8715.

[5]　Manna L, Scher E C, Alivisatos A P. Synthesis of Soluble and Processable Rod-, Arrow-, Teardrop-, and Tetrapod-Shaped CdSe Nanocrystals [J]. J Am Chem Soc, 2000, 122: 12700-12706.

[6]　Peng Z A, Peng X G. Formation of High-Quality CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals Using CdO as Precursor [J]. J Am Chem Soc, 2001, 123: 183-184.

[7] Kan S H, Mokari T, Rothenberg E, et al. Synthesis and Size-Dependent Properties of Zinc-Blende Semiconductor Quantum Rods [J]. Nature Mater, 2003, 2: 155-158.

[8] Yu W W, Peng X G. Formation of High-Quality CdS and Other Ⅱ-Ⅵ Semiconductor Nanocrystals in Noncoordinating Solvents: Tunable Reactivity of Monomers [J]. Angew Chem Int Ed, 2002, 41: 2368-2371.

[9] Yu W W, Wang Y A, Peng X G. Formation and Stability of Size-, Shape-, and Structure-Controlled CdTe Nanocrystals: Ligand Effects on Monomers and Nanocrystals [J]. Chem Mater, 2003, 15: 4300-4308.

[10] Battaglia D, Peng X G. Formation of High Quality InP and InAs Nanocrystals in a Noncoordinating Solvent [J]. Nano Lett, 2002, 2: 1027-1030.

[11] Wu D G, Kordesch M E, van Patten P G. A New Class of Capping Ligands for CdSe Nanocrystal Synthesis [J]. Chem Mater, 2005, 17: 6436-6441.

[12] Yu W W, Falkner J C, Shih B S, et al. Preparation and Characterization of Monodisperse PbSe Semiconductor Nanocrystals in a Noncoordinating Solvent [J]. Chem Mater, 2004, 16: 3318-3322.

[13] Peng X G, Wickham J, Alivisatos A P, et al. Kinetics of Ⅱ-Ⅵ and Ⅲ-Ⅴ Colloidal Semiconductor Nanocrystal Growth: "Focusing" of Size Distributions [J]. J Am Chem Soc, 1998, 120: 5343-5344.

[14] Dai Q Q, Li D M, Jiang S, et al. Synthesis of Monodisperse CdSe Nanocrystals Directly Open to Air: Monomer Reactivity Tuned by the Selenium Ligand [J]. J Cryst Growth, 2006, 292: 14-18.

[15] La Mer V K, Dinegar R H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols [J]. J Am Chem Soc, 1950, 72: 4847-4854.

Synthesis of Monodisperse CdSe Nanocrystals: Nucleation and Growth

DAI Quan-Qin, WANG Ying-Nan, LI Dong-Mei, CHEN Hai-Yong, KAN Shi-Hai,
ZOU Bo, SONG Yan-Li, GAO Shi-Yong, NIE Yan-Guang,
LU Hong-Liang, ZOU Guang-Tian

(*National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun* 130012, *China*)

Abstract: With trioctylphosphine and oleic acid as the ligands of Se and Cd, high-quality CdSe nanocrystals with controlled particle size were synthesized in a 260～300 ℃ noncoordinating solvent octadecene under argon flow. The as-synthesized nanocrystals are monodisperse without any size-selective treatment, and exhibit the clear quantum confinement effect, which makes the first excitonic absorption peak shift to red with increasing particle size. The shape of the emission peak and the reasonable Stokes shift (13 nm) indicate that these nanocrystals have intense band-gap emission, devoid of significant trap-state emission. In addition, experimental results show that the rate of nucleation and subsequent growth can be easily tuned by altering the concentration of trioctylphosphine, by which monodisperse CdSe nanocrystals can be also obtained.

Key words: CdSe nanocrystals; semiconductor nanocrystals; nucleation; growth