

特约专栏

磷化铟量子点合成的研究进展

沈 炜, 唐海燕, 邓正涛

(南京大学现代工程与应用科学学院, 生命化学协同创新中心、南京微结构国家实验室(筹), 江苏 南京 210093)

摘 要: 综述了磷化铟量子点合成研究的最新进展。由于磷化铟量子点材料具有低毒性(不含铅镉等重金属有毒性元素), 且具有优异的发光性质(如荧光发光峰在可见至近红外发光范围内可调, 荧光量子产率高, 稳定性好), 在新型发光器件、显示器件、光检测器件和生物荧光成像中有广泛的应用前景。经过近三十年的发展, 磷化铟量子点的合成研究取得了长足的进步, 其光学性质已经可以和 II-VI 和 IV-VI 族量子点材料的性能参数相媲美。围绕如何开发和优化磷化铟量子点的合成策略, 提高材料的光学性能这一主题进行介绍, 分别从磷化铟量子点的体相成分、表面配体、核壳结构的调控及优化等方面进行了阐述。最后对磷化铟量子点材料的目前合成研究存在的问题和未来趋势进行展望。

关键词: 磷化铟; 量子点; 合成; 成份调控; 表面配体; 核壳结构

中图分类号: O611.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)02-0095-08

Progress on Synthesis of Indium Phosphide Quantum Dots

Shen Wei, Tang Haiyan, Deng Zhengtao

(Collaborative Innovation Center of Chemistry for Life Sciences, Nanjing National Laboratory of Microstructures,
College of Engineering and Applied Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: This review highlights the recent progresses on the synthesis of indium phosphide (InP) quantum dots (QDs). Due to their low toxicity without using heavy metallic elements, such as Cadmium and Lead, InP QDs with bright, stable and highly tunable visible to near-infrared photoluminescence hold great promises for applications in light-emitting devices, displays, photodetectors, and biomedical fluorescent imaging. Over the past three decades, numerous progresses have been made in developing and optimizing the strategies for the synthesis of high quality InP QDs with good fluorescent properties, which are comparable to II-VI and IV-VI group of QDs. This review focuses on the synthetic parameters; the composition control; the choice of surface ligand and the formation of core/shell structures. The last but not the least, we envision the problems and the prospects of the research trends for the synthesis of InP QDs.

Key words: indium phosphide; quantum dots; synthesis; composition control; surface ligands; core/shell structures

1 前 言

自上世纪 80 年代以来, 量子点材料(Quantum Dots, QDs)的出现为设计和制备高性能半导体材料提供了新的思路, 即利用材料尺寸效应来调控材料的光、电学性质^[1]。由于 QDs 的尺寸小于或相当于材料的激子玻尔半径(Bohr Radius), 使得电子和空穴被量子限域。由于

QDs 所组成的原子数量有限, 所构筑的材料能级相对于块体材料而言变为分立(类似于分子能级, 可产生光致发光), 带宽相对于块体材料而言变大(吸收光谱和发射光谱发生蓝移)。因此, 通过合理地设计和调控半导体的尺寸、形貌等参数, 将获得具有优异光电性质的新型半导体纳米材料^[2]。相对于物理方法制备的 QDs, 化学方法能够在维持其高性能的同时, 避免制备的所需的苛刻条件以及降低成本, 并能够实现大规模的生产^[3]。化学方法所制备的 QDs 在基础研究和工业生产中有重要的地位, 其高性能的光致发光(PL)效应在发光器件、显示器件、光检测器件以及化学、生物荧光探针等领域有着广泛的应用^[3-5]。经过近 30 年的研究, 目前, II-VI 族 CdSe QDs 的研究已趋近完善, 如: 形貌、尺寸和成分可以严格控制, 表面配体可以理性调控, 其光致发光量子

收稿日期: 2016-08-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51502130); 江苏省自然科学基金(SBK2015043303)

第一作者: 沈 炜, 男, 1987 年生, 助理研究员

通讯作者: 邓正涛, 男, 1980 年生, 教授, 博士生导师,

Email: dengz@nju.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.02.03

效率(PL QY)接近 100% 的, 发射半峰宽极窄至 20 ~ 30 nm; 发射光谱在可见光范围内可精细调控; 低成本的大量生产和组装等, 已经开始广泛应用于显示器件中^[6-7]。然而, QDs 在实际应用中仍然存在很多限制。在诸多的应用限制因素中, 高性能的 QDs 材料(II-VI 或 IV-VI)通常含有镉或铅等剧毒的元素, 大量的制备和使用这类材料不仅对人体有着极大的伤害, 还会引起环境和生态问题^[8]。因此低毒、高性能的 QDs 材料的设计和研发是目前研究的前沿之一^[9-12]。

大部分的 III-V 族半导体材料作为直接带隙的常见半导体, 其块体材料的性能可以满足现有的应用需求^[13], 而材料的毒性(例如其代表性的材料磷化铟, InP)远远小于 II-VI 和 IV-VI 族材料, 有潜力制备成 QDs 来降低材料的毒性^[8-9]。目前高性能的 InP QDs 已经能够作为高灵敏低毒的荧光探针, 实现细胞内的成像和诊断^[5, 12]; 作为高效的光电材料应用于染料敏化太阳能电池^[3]; 作为低毒的电致发光材料实现量子点发光二极管(Q-LED)^[3, 14]。然而 III-V 族半导体由于具有更强的共价性, 使得材料前驱体的选择更少、制备条件更加苛刻(高温、长反应时间)^[15], 通常所制备的 QDs 的尺寸难以精确控制、且分散性较差。以 InP QDs(块体带宽 1.35 eV, 玻尔激子半径 ~ 10 nm)为例, 该材料的发光频率可通过尺寸的控制实现从蓝(~460 nm)到近红外(~750 nm)的有效调控, 然而其 PL QY 和发射半峰宽等性质远要差于硒化镉(CdSe QDs), 并且极易氧化^[9]。尽管可以通过在这类材料表面包裹宽带隙的半导体(如硫化锌, ZnS)来大幅提高 PL QY 并增强材料的稳定性, 但这类材料在前驱体选择、制备方法以及壳层的包覆上仍存在很大的优化空间^[9, 10, 12]。

本综述将围绕低毒性的 InP QDs 来详细介绍, 主要包括: InP QDs 的合成方法、粒径和形貌的控制、掺杂调控、以及 PL QY 提高的一些常见策略(表面配体控制、壳层包覆等)。

2 InP QDs 的合成方法

由于 III-V 族半导体材料具有较强的共价性, 制备这类材料可选择的前驱体较少^[9]。针对 InP QDs, 磷源的高反应活性和稳定性难以共存(如 P_4 , Na_3P 和 H_3P), 而用化学合成难以利用较稳定的磷源来制备 InP QDs^[16-17]。直到脱卤硅烷反应的提出, InP 量子点才能可控的大量合成^[18]。早期的脱卤硅烷反应的磷源是三(三甲基硅烷基)膦(tris(trimethylsilyl)-phosphine, $P(SiMe_3)_3$)。该磷源与氯化铟极易形成加合物中间体, 并逐步缓慢脱出三甲基氯硅烷(Me_3SiCl)得到 InP(如图 1)^[9]。其中脱出 Me_3SiCl 形成 InP 的过程是该反应的决速步, 因此 InP 的

生成速度通常较慢, 且需要较高的反应温度(~300 °C)以及较长的反应时间(早期的实验体系中, 溶剂通常是具有强配位能力的三辛基氧化膦等, 严重减缓了体系的反应速度, 且氧化 InP 的表面)。那么在缓慢的生长速度下, 体系中的 InP QDs 的成核变得极其缓慢, 成核过程与生长过程交叠, 导致所制备的 InP QDs 的粒径分布差, 加之 InP 表面氧化的问题, 使得该方法需要进一步的优化^[19]。

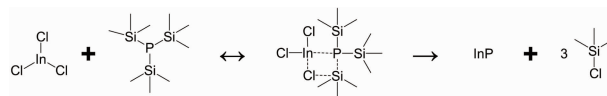


图 1 $P(SiMe_3)_3$ 制备 InP 的反应机理^[9]

Fig. 1 The synthesis mechanism of InP using $P(SiMe_3)_3$ ^[9]

基于以上认识, 为了获得高质量的 InP QDs, 第一个需要解决的就是体系反应速度慢的问题。在此之下, 非配位溶剂和脂肪酸配体的联用为高质量 InP QDs 的制备提供了新的方案。有代表性的溶剂, 例如十八烯(1-octadecene, ODE)一定程度上降低了反应对高温的需求(反应可在 180 ~ 300 °C 之间发生), 加速了体系的反应速度, 从而一定程度上提高了产物的单分散性^[6]。该反应中非配位溶剂和脂肪酸配体的引入一方面提高了体系的反应速度, 使得 InP QDs 的成核过程加快, 产生的晶核粒径均一; 然而另一方面在该体系中 $P(SiMe_3)_3$ 消耗过快, InP QDs 在生长过程中 InP 的原料和单体补充不足, 导致生长速度缓慢, 极易发生熟化(Ostwald Ripening), 引起制备的 InP QDs 粒径分布变宽^[20]。此外过快的反应速度难以得到较大尺寸的 InP QDs, 通常需要多步生长才能获得近红外发光(>700 nm)的 InP QDs^[21]。为了解决 $P(SiMe_3)_3$ 消耗过快的问题, 人们尝试改进 $P(SiMe_3)_3$ 的结构。其中将有空间位阻的基团取代甲基(如 $P(SiMe_2(t-Bu))_3$ 和 $P(SiPh_3)_3$)能够有效地减缓体系的反应速度^[22]。当使用 $P(SiMe_2(t-Bu))_3$ 作为单一磷源时, 可以在保持体系分散性的条件下一定程度上获得发光更红(~640 nm)的 InP QDs。而 $P(SiPh_3)_3$ 由于分解速度太慢, 必须和 $P(SiMe_3)_3$ 混合使用来调控体系在不同阶段的反应速度。其中较容易分解的 $P(SiMe_3)_3$ 作为成核过程中主要的磷源来保证成核的均一性, 缓慢分解的 $P(SiPh_3)_3$ 作为生长过程中主要的磷源来维持体系的生长速度, 从而保证最终 InP QDs 的粒径均一性。虽然这些方法可以一定程度上区分 InP QDs 的成核和生长过程, 来减少 InP QDs 粒径的单分散性, 然而所得到的粒径分布仍然难以与 II-VI 和 IV-VI 族的 QDs 比拟。即使使用了更稳定的 $P(GePh_3)_3$, 仍然无法优化 QDs 的粒径分布^[23]。那么为了进一步降低

InP QDs 的粒径分布, 新的磷源的开发显得尤为重要。

近年来, 新的磷源的使用使得 InP QDs 的制备方法有了新突破。借鉴于 II-VI 和 IV-VI 族 QDs 的合成套路^[24], 通过控制幻数尺寸团簇 (Magic Sized Cluster, MSC) 中间体的生成, 可以有效地提高 InP QDs 的单分散性^[25,27]。MSC 具有以下特点: ①相对于其他尺寸的团簇来说更加稳定, 因此其生成驱动力受热力学控制; ②此外其组成的原子数是固定了, 因此 MSC 的粒径分布均一; ③MSC 的稳定性极大程度上取决于体系和 MSC 表面的配体, 因此能够可控的调控其稳定性来实现 InP 单体的释放, 从而控制反应速度^[9,25]。那么该方法通常是将 InP 的 MSC 作为单一磷源来二次成核获得单分散的 InP QDs。使用 InP 的 MSC (其制备方法还是沿用 $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ 来作为磷源) 来制备 InP QDs 的主要过程如下: 成核过程中通过表面配体的控制或者温度的调控, 引起 MSC 发生分解, 得到 InP 单体的过饱和溶液, 从而产生大量均一的晶核; 生长过程中 MSC 不断分解来稳定地提供 InP 的单体, 来稳定体系的反应速度。目前该方法已经实现了尺寸为 $\sim 3 \text{ nm}$ 粒径分布极窄的 InP QDs, 有潜力将该方法推广到其他尺寸的 InP QDs^[25]。

不同于经典的 $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ 体系来制备 InP QDs, 近两年来一种更加便宜、易得的磷源 (三 (二乙胺基) 磷 $(\text{DEA})_3\text{P}$) 的引入降低了 InP QDs 的制备条件 (相对较低的温度 $150 \sim 300^\circ\text{C}$ 以及较短的反应时间 $10 \sim 30 \text{ min}$), 方法简单有效^[28]。在该反应体系中, 通常使用热注射的方法来制备 InP QDs, 其反应机理如下 (如图 2)^[9,27]: ① $(\text{DEA})_3\text{P}$ 进入体系中快速地与油胺 (Oleylamine, OAm) 等胺类发生转胺反应, 生成油胺磷的活性中间体 (由于副产物二乙胺的沸点为 55°C , 因此该反应极易进行); ②生成的油胺磷活性中间体与卤化铟形成加合物中间体; ③过量的油胺磷继续进攻加合物中间体的氮位点, 削弱 N-P 键直至脱下一个二乙胺和一个卤素离子; ④过量的油胺磷反复进行③过程, 直至形成 InP 单体; ⑤InP 单体到达一定浓度时成核形成 InP QDs, InP 单体浓度快速降低, 进入生长过程。基于这样的机理, 该体系有如下特点: ①体系中磷源 (如 $(\text{DEA})_3\text{P}$) 并非不是最终参与反应的前驱体, 因此人们发现即使使用三 (二甲胺基) 磷, 体系的反应速度并没有实质性的提升; ②由于第一步的转胺反应在高温下会产生气体, 因此活性的油胺磷会大量生成; ③脱二乙胺和卤素的过程是反应的决速步, 该过程同时伴随着磷元素的歧化反应, 因此一定程度稳定了体系中 InP 单体的释放速度, 从而使得反应的生长过程平稳; ④体系如果引入脂肪酸配体或者使用 ODE 来代替 OAm 做溶剂, 都会使得反应无法进行。目前使用该磷

源, 人们已经能够精确地调控 InP QDs 的尺寸 (反应时间以及卤素配体的调控), 实现其发光蓝-红的连续可调, 粒径分布均一, 并通过后续的壳层包覆实现了较高的 PL QY (如图 3)^[14,27-29]。该反应体系中除了新的磷源的引入外, 还提出了通过卤化铟配体来控制体系粒径大小的概念, 即由于体系的温度不是太高, 卤素原子与铟离子有较强的配位能力, 使得脱二乙胺和卤素离子形成 InP 单体的过程能够人为地加速或者减速^[27,28]。因此可以使用不同的卤素离子来控制体系的成核和生长速度, 从而可控地制备粒径不同的 InP QDs。这一结果的出现, 相对于传统的手段而言 (如: 控制反应时间、温度、补充前驱体进行多步生长以及调节前驱体浓度) 简单有效, 因此该方法有潜力实现高质量 InP QDs 的大量制备。

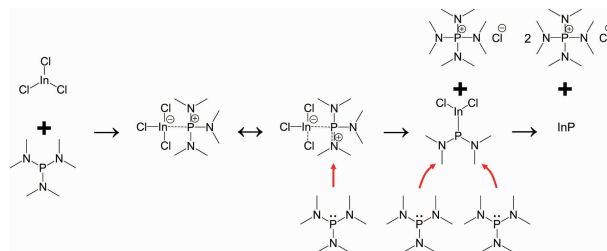


图2 $(\text{DEA})_3\text{P}$ 制备 InP 的反应机理^[27]

Fig. 2 The synthesis mechanism of InP using $(\text{DEA})_3\text{P}$ ^[27]

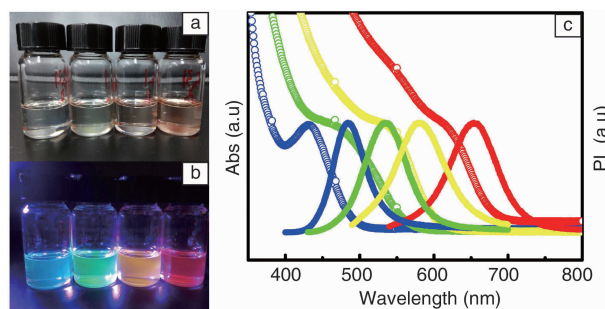


图3 使用 $(\text{DEA})_3\text{P}$ 制备的 InP/ZnS: (a) 太阳光和 (b) 紫外灯下的 InP/ZnS; (c) InP/ZnS (a) ~ (b) 的紫外-可见吸收光谱和 PL 光谱^[14,27-29]

Fig. 3 The InP synthesized by $(\text{DEA})_3\text{P}$: The InP/ZnS under (a) room light or (b) ultraviolet lamp, (c) the UV-Vis and PL spectra of InP/ZnS (a) ~ (b)^[14,27-29]

3 InP QDs 掺杂调控

根据上述介绍, InP QDs 的粒径的单分散性是主要制约其光学质量的主要因素, 为此大部分的工作主要围绕在如何调控体系的反应速度来减少粒径分布。从现阶段来看, 磷源的优化 (使用 MSC 或 $(\text{DEA})_3\text{P}$) 能够显著地减

少 InP QDs 的粒径分散性来提高其光学性能。尽管如此, 仍然还存在诸多的提升空间来满足实际应用的需求。针对半导体材料性能的调控, 掺杂的策略已经十分成熟并且简单有效, 目前在块体材料和 QDs (II-VI 和 IV-VI 族 QDs) 的制备上有着广泛的应用(掺杂调控半导体的载流子的类型, 光、电、磁等性能, 降低材料毒性, 提高材料的稳定性等)^[30]。

虽然 InP QDs 的可控掺杂也是调控其光学性能的一条重要途径, 然而何如有效地将杂原子掺进 InP 体相的晶格中, 并保证可控的掺杂以及掺杂的均一性是主要难点^[9]。因此有效可控的掺杂来改进 InP QDs 的性能仍然值得探索。铜掺杂的 InP QDs (Cu-InP) 就是其中一个成功的案例。由于常规的合成方法很难制备较大尺寸的 InP QDs, 因此难以将该材料的应用拓展到近红外波段^[21]。为了解决该问题, 铜掺杂的 InP QDs 可以有效地实现在近红外波段(>750 nm)的响应^[31]。铜离子进入 InP 的晶格中, 能有效地将 InP 激发态的电子转移到铜离子上(铜离子的激发态相对 InP 有更低的能级), 从而使得发光能级降低, 发光波长红移(很容易实现 630 ~ 1100 nm 的发光)。其中反应温度对于掺杂的影响极大, 随着温度的升高(>210 °C), 铜离子逐渐扩散进入 InP 的晶格。后续的测试表明该材料掺杂进去的铜元素是以+1 价的形式存在, 其发光的完整过程如下: 而当光激发 Cu-InP 后, InP 中的电子和空穴分离; 由于+1 价的铜离子极易发生光氧化, 空穴极易转移到+1 价铜离子上, 并发生氧化反应来降低空穴的能量; 最终+2 价的铜离子再复合一个电子回到+1 价状态并发出荧光^[32]。

锌(Zn^{2+})掺杂的 InP 也是一直以来该领域热议的话题之一^[33-35]。 Zn^{2+} 的引入能够有效地提高 InP QDs 的光学性能, 在 InP QDs 的制备过程中极其常见: ① Zn^{2+} 通常以羧酸锌的形式存在, 整体以 Z 型配体的形式来稳定表面的磷原子并钝化表面的缺陷^[9]; ② Zn^{2+} 作为锌源来后续生长 ZnS^[6, 14, 28, 33-35]; ③少数情况下可以形成锌掺杂的 InP (Zn-InP) 或者 InZnP 合金^[33-35]。因此在通常的情况下羧酸锌主要作为 Z 型配体来消除 InP 表面磷原子的悬空键, 从而提高 InP QDs 的 PL QY。虽然明确证实锌掺杂的文献不多, 但是大部分有锌存在的情况下都不能排除锌掺杂的可能^[28]。早期的一些实验中会发现, 当在 InP 合成的过程中引入羧酸锌并生长上 ZnS 后, 可以提高 PL QY、抑制缺陷发光和降低荧光寿命的同时还会引起 QDs 的是托克斯位移增加和 X 射线衍射 (XRD) 角变大(晶格间距减少, 其中 Zn_3P_2 的晶格要小于 InP)的情况^[35]。而在近期使用 (DEA)₃P 作为磷源的实验中, 制备的红黄绿 InP 的尺寸仅仅相差 0.4 nm(锌的掺入, 引起半导体能带

和晶格变化, 使得半导体的带边不仅仅受到尺寸影响), 且文献也明确表明不能排除有锌的掺杂^[28]。目前, 有详细实验数据证实的 Zn-InP QDs 已经有了报道^[34]: 在经典的 P(SiMe₃)₃ 体系中加入不同量的醋酸锌, 实现了可控的锌掺杂 (Zn : In = 0 ~ 4.4, 在该实验中 Zn : In = 4.4 是极限(即使控制 Zn : In 投料比为 20 的情况下))。锌掺杂的证据通过电感耦合等离子体光谱 (ICP)、X 光电子能谱 (XPS)、XRD 以及理论模拟来证实。更重要的是, 不同的 Zn/In 比例可以显著的调控 Zn-InP 发光的半峰宽、Zn-InP 的晶格常数(与 GaP, ZnS, ZnSe 或者 $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$ 的晶格常数更匹配来提高 PL QY)来提高材料的光学性能(如图 4)^[34]。

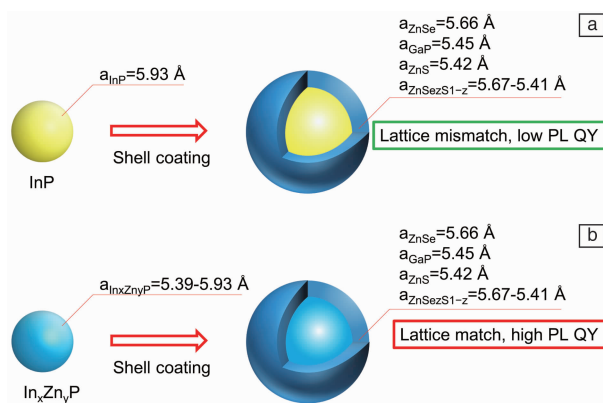


图 4 (a) InP 与壳层材料 (ZnSe, GaP, ZnS 以及 $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$) 晶格常数不匹配导致 PL QY 较低; (b) Zn-InP 与壳层材料 (ZnSe, GaP, ZnS 以及 $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$) 晶格常数匹配从而提高 PL QY^[34]

Fig. 4 (a) The lattice constant mismatch between the InP and shell (ZnSe, GaP, ZnS, and $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$) decreases the PL QY.
(b) The lattice constant match between the Zn-InP and shell (ZnSe, GaP, ZnS, and $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$) increases the PL QY^[34]

4 InP QDs 的表面配体

QDs 的发光不仅仅与材料自身的性质有关, 其表面的配体也是调控材料光学性能的重要因素之一^[9]。表面配体一方面能够稳定表面活性的原子, 来维持材料表面的稳定, 因此合适的表面配体可以降低 QDs 的单分散性, 调节材料的组成和形貌^[34, 36-37]。①以降低 QDs 的单分散性为例, 大量的实验表明在合成过程中引入表面钝化分子/离子能够显著的降低 QDs 的单分散性, 使得吸收和发光的半峰宽变窄, 荧光寿命更加单一, PL QY 提高。对于 InP QDs 体系, 锌离子作为常见的表面钝化剂可以有效的稳定表面未配位的磷原子, 使得 InP QDs 的生成速度平缓稳定^[9, 28, 35]。②以调控 InP QDs 组成为例 (InP MSC), 不同的表面配体会影响 MSC 组成成分的变化

($\text{In}_{37}\text{P}_{20}$ MSC, 配体苯乙酸($\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Ph}$)₅₁; [InP]₆₅ MSC, 配体磷酸正十八酯 ODPA)^[25-26]。以[InP]₆₅ MSC 为例, 一旦引入胺类配体, 则[InP]₆₅ MSC 则迅速分解或者重构成其他尺寸的 InP QDs^[25]。因此表面配体的严格控制是维持 MSC 稳定, 并作为可控 InP 单体释放磷源的重要前提。

③以调控 InP QDs 的表面形貌为例, 通常 InP QDs 的形貌为球形。近期有文献表明(DEA)₃P 作为磷源不仅仅降低了合成的条件, 还能在一定温度下调控 InP QDs 的表面形貌^[29]。该体系中只存在脂肪胺和氯离子, 都能够作为表面配体来稳定结构; 而当体系的反应温度不断提高(>250 °C), 该混合配体层(表面的脂肪胺和氯配体通过 XPS 和理论计算来证明)可以控制 InP QDs 的形状转变成结晶性更好的正四面体 InP QDs; 在该结晶性更好的 InP QDs 的基础上外延生长 ZnS 壳层, 所得到的 InP/ZnS 的 PL QY 得到的显著的提高。

另一方面, 表面配体通常作为表面钝化层, 能够降低表面的缺陷, 来提高材料的光学性能。一般认为表面的 Z 型配体可以有效地抑制表面的缺陷从而提高材料的光学性能^[21,35,38]。该结论在经典的 P(SiMe_3)₃ 体系中有重要的应用。该体系中 Z 型配体脂肪酸锌通常作为主要的表面配体和钝化剂(该体系中 In 和 Zn 的前驱体通常是羧酸盐), 可以有效地控制 InP QDs 的粒径分布和抑制表面磷原子的缺陷来提高 InP QDs 的光学性质^[35]。其中使用(N,N,N',N'-tetramethylethylene-1,2-diamine) TMEDA 与油酸锌/油酸镉作为表面配体可以将 PL QY 从<1% 提高到 19%/49% (如图 5)^[38]。因此合适的表面配体能够显著地抑制 InP QDs 的表面缺陷(InP QDs 表面缺陷主要是大量未配位磷原子引起的空穴陷阱(Hole Traps), Z 型配体的金属末端能够稳定住未配位的磷原子, 减少由于空穴陷阱引起的载流子消耗^[39]; 而合适的氨配体稳定 Z 型配体的中心金属离子, 从而提高 PL QY), 这不仅仅可以作为简易有效的手段大幅提升 InP QDs 的光学性能来满足应用需求, 还能深入地理解和认识 QDs 的发光过程, 为 QDs 的表面处理和修饰提供合理的实施方案。

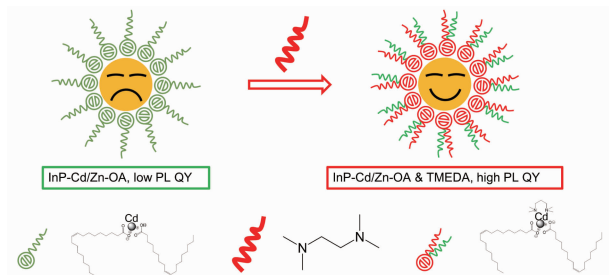


图5 表面配体对 PL QY 的影响^[38]

Fig. 5 Influences of Surface ligand on the PL QY^[38]

5 InP QDs 的核壳结构

通常情况下所制备的 InP QDs 存在着较低的 PL QY (<1%), 易氧化且光稳定性差等问题, 无法直接使用。在之前的一节中, 即使人们可以通过合适的表面配体来提高 InP QDs 的发光性质, 但是单层的 Z 型配体无论是从配体与 QDs 的结合力还是从配体层的厚度上来说, 都无法有效地长期稳定 InP QDs。针对上述问题, 合适的壳层包覆是提高 InP QDs 光学性能和稳定性的主要解决方案。简而言之, 为了提高 InP QDs 的发光性能, 引入合适的、化学稳定的、宽带隙半导体壳层能够有效地提高其载流子的量子限域效应。那么具体的需求如下: ①壳层半导体材料的带隙要远大于 InP QDs 的带隙; ②壳层半导体材料的价带底要远大于 InP QDs 的价带底, 壳层半导体材料的导带顶要远小于 InP QDs 的导带顶(I 型核壳结构)来分别实现 InP QDs 的电子和空穴的量子限域效应; ③壳层半导体材料的晶格参数要与 InP QDs 的晶格参数匹配; ④壳层半导体材料的化学稳定性好。其中壳层的包覆主要是为了提高 PL QY, 所以壳层半导体材料的电子结构(带隙、价带底和导带顶)是主要考虑的因素^[9]。那么 InP QDs 常见的核壳结构中使用的壳层有 GaP、ZnS、ZnSe、CdS (如图 6)^[40]。

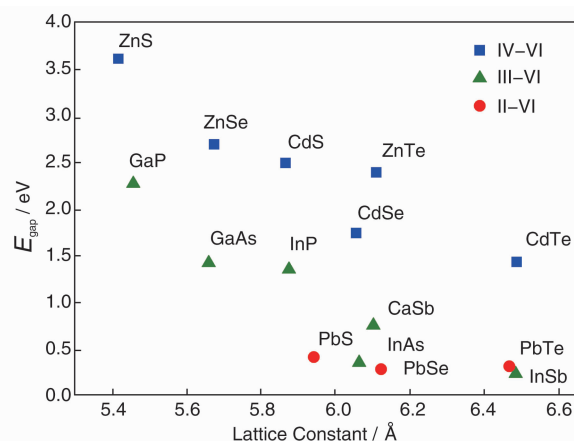


图6 不同晶格常数和带宽的半导体材料来构筑核壳结构^[40]

Fig. 6 Lattice parameters and band gap energies of various semiconductors to construct core-shell structure^[40]

不同的壳层材料都有各自的优点和局限: ①GaP 和 InP 是同族的半导体, 但是其晶格常数(5.45 Å)与 InP 的晶格常数(5.93 Å)相差较大, 且化学不稳定。所以通常只能作为中间的过渡层来使用, 还需要在其外部包覆更稳定宽带隙的半导体^[7,41]。②ZnS 的带隙与 InP 的带隙相差最大, 其量子限域效应最好, 且化学稳定性好。但是其晶格常数(5.42 Å)与 InP 的晶格常数(5.93 Å)相差较大, 因此 ZnS 不能很好地在 InP 表面外延生长, 可能会

由于晶格不匹配引入额外的界面缺陷^[11,42]。③ZnSe 在一定程度上可以兼顾带隙和晶格常数 (ZnSe 5.66 Å) 的问题, 但是其自身的化学稳定性制约了 ZnSe 的应用^[28]。④CdS 包覆得到的 InP/CdS 是 II 型半导体结构, 会引起较大的斯托克斯位移并降低 PL QY, 且毒性较大, 因此通常只是作为调控 InP QDs 发光频率的一种方法^[43]。综上所述, 目前使用最多的壳层是 ZnS, 而 GaP 和 ZnSe 可以与 ZnS 联合使用来匹配核壳之间的晶格差异, 甚至可以将 ZnS 和 ZnSe 的合金 ($\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$) 来作为壳层来进一步提高光学性能^[34]。

以最常见的 ZnS 为例, 如何保证 ZnS 均匀地生长在 InP QDs 表面, 不同的 InP QDs 的制备体系都有所不同。由于 ZnS 的合成温度相对较高 (200 ~ 300 °C), 那么在合成过程中如何抑制由于 ZnS 生成较慢, InP QDs 在高温下的奥斯瓦熟化引起的单分散性差, 以及如何抑制 ZnS 生长较快而引起的自身成核是该反应的核心问题^[9]。目前热注射 (Hot Injection) 和一锅加热 (One-Pot Heat-Up) 的方法都可以制备高质量的 InP/ZnS (PL QY > 50%); 反应的前驱体可以选择卤化锌、脂肪酸锌、正十二硫醇、硫粉、乙基磺酸锌、二乙基二硫代氨基甲酸锌、二硫代氨基甲酸锌等^[6,17,21,28]。其中乙基磺酸锌、二乙基二硫代氨基甲酸锌和二硫代氨基甲酸锌作为单一分子前驱体制备 ZnS 壳层有着以下的优势: ①合成方法简单; ②分解温度较低 (<200 °C); ③前驱体易制备且常温不易分解。因此有希望用单一分子前驱体制备 ZnS 壳层的方法实现大批量的 InP/ZnS 的制备。

6 结 语

低毒性的 InP QDs 一直以来备受关注, 本文总结了近几十年来 InP QDs 合成方法的改进、成分的调控、表面处理以及壳层包覆的方法。在过去的几十年的发展中, 人们已经开发出高性能 InP QDs 的合成方法, 其光学性能 (荧光量子产率和半峰宽) 与 II-VI 和 IV-VI 族 QDs 的差距逐步缩小, 并能够实现大量低成本的合成。然而将 InP QDs 推向实际应用 (光电器件和生物探针等) 还仍需要更精细的调控。主要的挑战如下:

(1) 改进和开发新的方法实现极窄粒径分布的 InP QDs。QDs 的粒径分布直接影响到 PL 的半峰宽、荧光寿命以及 PL QY, 如何在方法上实现极窄粒径分布的 InP QDs 是实现其光学性能突破的重要因素之一。近几年使用的 InP 幻数尺寸团簇 (MSC) 以及 (DEA)₃P 作为新的磷源, 为高质量的 InP QDs 提供了新的路线。对于 InP QDs 的常规评价方法主要是 PL QY, 然而粒径分布也是影响 PL QY 的主要因素。目前最窄的 InP QDs 发光的半峰宽在

~40 nm^[44], 如何将 InP QDs 的发射半峰宽降低到 II-VI 和 IV-VI 族发光半峰宽的级别 (20 ~ 30 nm) 是当下重要的研究方向^[9,45]。

(2) 可靠普适的方法制备高质量的 InP QDs (PL QY > 50%)。目前报道的各种方法普遍都能实现 PL QY > 50%, 然而仍然不断地有新方法推出。总而言之, 简单、高效、便宜的方法还需要进一步研究。目前看来, 使用 (DEA)₃P 作为磷源能够较为符合上述要求, 但使用该方法的文献相对较少, 方法还存在较大的优化空间。此外 InP QDs 以及其核壳结构的表面处理和优化也是进一步提高 PL QY 的重要因素^[28,38]。目前对于 CdSe QDs, 已经有一些表面处理的方法实现了 100% PL QY, 并且保证其荧光寿命呈现单指数衰减^[39]。因此在 InP QDs 的表面处理和修饰上也存在着较大的优化空间。

(3) 高效的方法实现 InP QDs 的相转移是拓展其生物应用的前提。InP QDs 材料的毒性低, 有潜力成为生物体内传感和成像的荧光探针^[4,5]。然而 InP QDs 合成后表面存在大量的疏水配体使得其生物相容性差, 那么如何系统的开发出可靠、高效的相转移方法是拓展其生物应用的重中之重。目前讨论 InP QDs 的相转移方法的文献相对较少, 借鉴其他种类的 QDs 的相转移, 如何维持 QDs 的光学性能 (如 PL QY) 是主要考虑的因素^[46]。这主要由于在相转移的过程中, 表面配体交换可能引入较多的表面缺陷, 从而大幅降低 QDs 的光学性能。因此需要开发稳定、可靠的表面处理和修饰方法来实现高效的 InP QDs 的相转移。

(4) InP QDs 以及其核壳结构惰性壳层 (如 SiO₂) 的包覆来提高其化学稳定性以及生物相容性。半导体 QDs 表面通常存在缺陷, 因此极易产生活泼的电子和空穴, 基于此很多 QDs 可以实现光催化和光解水等光化学反应^[13,47]。与此同时, 活泼的电子和空穴也极易氧化或破坏 QDs 表面, 导致材料分解, 导致无法直接应用 (尤其是生物传感)。SiO₂ 作为常见的惰性壳层, 已经广泛地应用于各种纳米材料的表面包覆来提高材料的稳定性, 尤其对于生物检测来说 SiO₂ 壳层的包覆还能进一步提高其生物相容性^[48-50]。然而通常的 QDs 包覆上 SiO₂ 后, 表面的配体可能被破坏, 同样会导致 PL QY 的降低, 因此如何维持较高 PL QY 的前提下包覆 SiO₂ 是研究的热点。由于 InP QDs 的研究尚处于合成方法的优化上, 因此在其后续的应用中, 如何在维持其较高 PL QY 的条件下实现 SiO₂ 包覆需要系统的研究。其关键还是与 InP QDs 的表面处理和修饰有关。

(5) InP QDs 与等离子体 (Plasmon) 材料的杂化材料进一步提升光学性能^[48,49,51]。等离子体增强 (Plasmon

Enhanced)效应已经广泛地应用于各类光谱、催化以及传感。通过等离子体材料(如 Au, Ag 等)与光的相互作用,可以实现其材料表面局域的光电场将近 100 倍的增强^[52,53]。目前利用该效应已经可以实现荧光分子/QDs 发光上千倍的增强^[54,55]。因此有希望将 Au, Ag 材料与 InP QDs 相结合制备成杂化材料来进一步提高其光学性能,从而满足发光器件、光检测器件以及生物荧光成像应用需求。

参考文献 References

- [1] Smith A M, Nie S. *Accounts of Chemical Research*[J], 2010, 43 (2): 190–200.
- [2] Alivisatos A P. *Science*[J], 1996, 271 (5251): 933–937.
- [3] Talapin D V, Lee J S, Kovalenko M V, et al. *Chemical Reviews*[J], 2010, 110 (1): 389–458.
- [4] Medintz I L, Uyeda H T, Goldman E R, et al. *Nature Materials*[J], 2005, 4 (6): 435–446.
- [5] Michalet X, Pinaud F F, Bentolila L A, et al. *Science*[J], 2005, 307 (5709): 538–544.
- [6] Li L, Reiss P. *Journal of The American Chemical Society*[J], 2008, 130 (35): 11588–11589.
- [7] Kim S, Kim T, Kang M, et al. *Journal of The American Chemical Society*[J], 2012, 134 (8): 3804–3809.
- [8] Brunetti V, Chibli H, Fiammengio R, et al. *Nanoscale*[J], 2013, 5 (1): 307–317.
- [9] Tamang S, Lincheneau C, Hermans Y, et al. *Chemistry of Materials*[J], 2016, 28 (8): 2491–2506.
- [10] Fan G, Wang C, Fang J. *Nano Today*[J], 2014, 9 (1): 69–84.
- [11] Tang J, Sargent E H. *Advanced Materials*[J], 2011, 23 (1): 12–29.
- [12] Mushonga P, Onani M O, Madiehe A M, et al. *Journal of Nanomaterials*[J], 2012, 2012: 869284.
- [13] Wang H P, Sutter-Fella C M, Lobaccaro P, et al. *Chemistry of Materials*[J], 2016, 28 (13): 4602–4607.
- [14] Yang S J, Oh J H, Kim S, et al. *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2015, 3 (15): 3582–3591.
- [15] R. Heath J. *Chemical Society Reviews*[J], 1998, 27 (1): 65–71.
- [16] Thuy U T D, Huyen T T T, Liem N Q, et al. *Materials Chemistry And Physics*[J], 2008, 112 (3): 1120–1123.
- [17] Li L, Protière M, Reiss P. *Chemistry of Materials*[J], 2008, 20 (8): 2621–2623.
- [18] Wells R L, Pitt C G, McPhail A T, et al. *Chemistry of Materials*[J], 1989, 1 (1): 4–6.
- [19] Micic O I, Curtis C J, Jones K M, et al. *The Journal of Physical Chemistry*[J], 1994, 98 (19): 4966–4969.
- [20] Clark M D, Kumar S K, Owen J S, et al. *Nano Letters*[J], 2011, 11 (5): 1976–1980.
- [21] Xu S, Ziegler J, Nann T. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2008, 18 (23): 2653–2656.
- [22] Gary D C, Glassy B A, Cossairt B M. *Chemistry of Materials*[J], 2014, 26 (4): 1734–1744.
- [23] Harris D K, Bawendi M G. *Journal of The American Chemical Society*[J], 2012, 134 (50): 20211–20213.
- [24] Deng Z, Yan H, Liu Y. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2010, 49 (46): 8695–8698.
- [25] Gary D C, Terban M W, Billinge S J L, et al. *Chemistry of Materials*[J], 2015, 27 (4): 1432–1441.
- [26] Gary D C, Flowers S E, Kaminsky W, et al. *Journal of The American Chemical Society*[J], 2016, 138 (5): 1510–1513.
- [27] Tessier M D, De Nolf K, Dupont D, et al. *Journal of The American Chemical Society*[J], 2016, 138 (18): 5923–5929.
- [28] Tessier M D, Dupont D, De Nolf K, et al. *Chemistry of Materials*[J], 2015, 27 (13): 4893–4898.
- [29] Kim K, Yoo D, Choi H, et al. *Angewandte Chemie*[J], 2016, 128 (11): 3778–3782.
- [30] Deng Z, Tong L, Flores M, et al. *Journal of The American Chemical Society*[J], 2011, 133 (14): 5389–5396.
- [31] Xie R, Peng X. *Journal of The American Chemical Society*[J], 2009, 131 (30): 10645–10651.
- [32] Knowles K E, Nelson H D, Kilburn T B, et al. *Journal of The American Chemical Society*[J], 2015, 137 (40): 13138–13147.
- [33] Thuy U T D, Maurice A, Liem N Q, et al. *Dalton Transactions*[J], 2013, 42 (35): 12606–12610.
- [34] Pietra F, De Trizio L, Hoekstra A W, et al. *ACS Nano*[J], 2016, 10 (4): 4754–4762.
- [35] Thuy U T D, Reiss P, Liem N Q. *Applied Physics Letters*[J], 2010, 97 (19): 193104.
- [36] Zhou J, Pu C, Jiao T, et al. *Journal of The American Chemical Society*[J], 2016, 138 (20): 6475–6483.
- [37] Yang Y, Qin H, Peng X. *Nano Letters*[J], 2016, 16 (4): 2127–2132.
- [38] Stein J L, Mader E A, Cossairt B M. *The Journal of Physical Chemistry Letters*[J], 2016, 7 (7): 1315–1320.
- [39] Pu C, Peng X. *Journal of The American Chemical Society*[J], 2016, 138 (26): 8134–8142.
- [40] Reiss P, Protière M, Li L. *Small*[J], 2009, 5 (2): 154–168.
- [41] Park J P, Lee J J, Kim S W. *Scientific Reports*[J], 2016, 6: 30094.
- [42] Biadala L, Siebers B, Beyazit Y, et al. *ACS Nano*[J], 2016, 10 (3): 3356–3364.
- [43] Dennis A M, Mangum B D, Piryatinski A, et al. *Nano Letters*[J], 2012, 12 (11): 5545–5551.
- [44] Narayanaswamy A, Feiner L F, Meijerink A, et al. *ACS Nano*[J], 2009, 3 (9): 2539–2546.
- [45] Chung H, Cho K S, Koh W K, et al. *Nanoscale*[J], 2016, 8 (29): 14109–14116.
- [46] Deng Z, Cao D, He J, et al. *ACS Nano*[J], 2012, 6 (7): 6197–6207.
- [47] Kalisman P, Nakibli Y, Amirav L. *Nano Letters*[J], 2016, 16 (3):

- 1776–1781.
- [48] Jin Y, Gao X. *Nature Nanotechnology*[J], 2009, 4 (9): 571–576.
- [49] Ji B, Giovanelli E, Habert B, *et al.* *Nature Nanotechnology* [J], 2015, 10 (2): 170–175.
- [50] Anderson B D, Wu W C, Tracy J B. *Chemistry of Materials*[J], 2016, 28 (14): 4945–4952.
- [51] Li Y J, Lv Y, Zou C L, *et al.* *Journal of The American Chemical Society*[J], 2016, 137 (7): 2122–2125.
- [52] Fang Y, Seong N H, Dlott D D. *Science*[J], 2008, 321 (5887): 388–392.
- [53] Cortie M B, McDonagh A M. *Chemical Reviews*[J], 2011, 111 (6): 3713–3735.
- [54] Ayala–Orozco C, Liu J G, Knight M W, *et al.* *Nano Letters* [J], 2014, 14 (5): 2926–2933.
- [55] Furtaw M D, Anderson J P, Middendorf L R, *et al.* *Plasmonics*[J], 2014, 9 (1): 27–34.

(编辑 吴 琛)