

文章编号:1001-9014(2008)06-0405-04

硒化锌量子点的热解组装及光学性质研究

包健, 沈悦, 胡古今, 陈鑫, 戴宁

(中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

摘要:报道了在水无氧环境下利用热解反应将硒化锌量子点组装入介孔二氧化硅有序孔道内的方法, 采用X射线衍射、透射电子显微成像及能量散射谱等测试方法分析了体系的微观结构, 并采用紫外-可见光吸收光谱仪和荧光光谱仪研究了其光学性质. 结果表明硒化锌量子点被组装在介孔二氧化硅的孔道内; 与硒化锌体材料本征吸收谱相比, 组装在介孔内的量子点的吸收光谱表现出显著的蓝移, 这归结于量子尺寸效应.

关键词: 硒化锌量子点; 介孔二氧化硅; 热解法; 组装

中图分类号: TQ174.1 **文献标识码:** A

HOT SOAP ASSEMBLY AND OPTICAL PROPERTIES OF ZnSe QUANTUM DOTS

BAO Jian, SHEN Yue, HU Gu-Jin, CHEN Xin, DAI Ning

(National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: ZnSe quantum dots (QDs), assembled into the ordered channels of mesoporous silica (SBA-15) under water-free and oxygen-free conditions by hot soap method, were investigated. The microstructures of the mesoporous silica with ZnSe QDs were characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy image and energy dispersive spectrometry. Their optical properties were studied by UV-visible absorption and fluorescence spectrometry. The results show that the ZnSe QDs have been loaded into the ordered SBA-15 channels. Compared with the bulk ZnSe, the absorbance spectra of the ZnSe QDs immobilized in the channels exhibit a significant blue-shift, which is attributed to the quantum size effect.

Key words: ZnSe quantum dots; mesoporous silica; hot soap; assembly

引言

由于半导体量子点(1~100nm)具有很高的荧光效率,因而在光学仪器和生物标记等领域有着广泛的应用前景,关于它们的制备、定位及物性研究已成为当前非常活跃的学术前沿之一.自1992年Mobile公司的科学家们首次运用自组装技术制备出具有均匀孔道分布且孔径可调的介孔二氧化硅(MCM-41)以来^[1],介孔二氧化硅就被广泛用作催化剂和组装各种纳米材料的模板.已合成或组装的纳米材料包括半导体 $Zn_{1-x}Mn_xS$ ^[2]、硫化铅^[3]、硒化镉^[4]、硫化镉^[5]及磁性颗粒钴^[6]等.用模板法制备的纳米材料的物化性能会因模板不同而不同,甚至表现全新的性能.合成过程中,模板既是纳米反应器

又是产物的稳定剂,模板的大小直接影响量子点的大小,表面状态,进而影响量子点的光学性质.

硒化锌(ZnSe)是一种重要的宽禁带半导体材料,禁带宽度约为2.58 eV.至今未有关于在介孔二氧化硅孔道内组装ZnSe量子点的文献报道.利用介孔二氧化硅作为组装模板,借助有序孔道的限制效应,在其内部生长组装的硒化锌量子或许会表现出一些新的性能;另一方面,C. B. Murray^[7]等人报道的硒化镉量子点制备方法,具有简单、方便和产率高等优点,所制备的量子点拥有高的量子效率和强的荧光发射特性.因此,本文将参照他们的量子点生长技术,利用介孔二氧化硅作为组装模板,在其内部生长组装硒化锌量子点,并对体系的光学性能进行研究与分析.

收稿日期:2007-09-30,修回日期:2008-01-03

Received date: 2007-09-30, revised date: 2008-01-03

基金项目:国家自然科学基金(60578058,10334030,60221502)、上海市科委(07JC14058,0752nm 016)资助项目

作者简介:包健(1979-),男,江苏常熟人,中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室2004级博士研究生,主要从事量子点的制备与表征.

1 实验

1.1 介孔二氧化硅 SBA-15 的制备

介孔二氧化硅 SBA-15 制备方法如下^[2,8]: 将 0.8g 三嵌段聚合物 P123 溶解在 2.86g 盐酸 (HCl) 和 24g 水的溶液中. 在 30 °C 条件下加入 1.6g 正硅酸乙酯 (TEOS) 连续搅拌 24h, 静置一段时间让样品老化. 然后冷却至室温, 并经过滤、水洗、干燥等过程. 采用高温焙烧法脱去产物中的模板剂, 具体步骤为: 从室温以 1 °C/min 的速率升温至 500 °C, 保温 6h, 然后自然降至室温, 即制得 SBA-15 粉末, 其孔径为 5nm 左右.

1.2 硒化锌量子点的热解组装

组装硒化锌量子点的具体过程如下: 将 0.3g SBA-15 粉末和 150ml 去离子水置于三口烧瓶中, 同时加入 5.0g 醋酸锌剧烈搅拌, 通过 SBA-15 孔道内部羟基的吸附能力把 Zn^{2+} 吸附在孔道内, 反应 24h 后, 对产物进行过滤、用去离子水洗涤、离心分离, 室温干燥后备用, 记为 SBA-15- Zn^{2+} . 手套箱中先充入氮气, 再用真空泵抽掉空气, 如此反复 6 次, 最后充入氮气作为保护气氛, 在梨形瓶中加入 0.43g 硒 (Se) 粉和 2.0ml 的三丁基磷 (TBP), 获得 TBP-Se.

在三口烧瓶中加入 0.38g SBA-15- Zn^{2+} , 2.5g 三辛基氧化磷 (TOPO)、3.0g 十八胺 (ODA), 在氩气气氛下加热到 300 °C, 同时搅拌. 待体系稳定后快速注入 TBP-Se. 在分别经历 2min、5min、8min、10min 和 20min 的反应时间后提取试样. 用丙酮沉淀、甲苯清洗所得的样品, 反复 5 次, 去除孔道外的量子点, 离心分离后即得组装在 SBA-15 孔道内部硒化锌量子点复合物.

1.3 试样表征

样品微结构分别用 X-ray 衍射 (XRD) (仪器型号: D/MAX 2550V Rigaku, Japan) 和透射电子显微镜 (TEM) (仪器型号: Japan JEM-2010F, 加速电压 200 keV) 进行分析; ZnSe 量子点的组分用 X 光电子能谱仪 (EDS) 进行探测; 组装量子点的光学性质分别用紫外-可见光吸收光谱仪 (仪器型号: Perkin-Elmer Lambda 2S) 和荧光光谱仪 (仪器型号: SCINCO Fluorescence Spectrophotometer Fluoromate Fs-1) 进行表征. 吸收谱和荧光光谱的测试是用移液管将组装有硒化锌量子点的介孔二氧化硅滴在含有甲苯溶液的比色皿中, 使介孔二氧化硅复合粉末悬浮于甲苯溶液里.

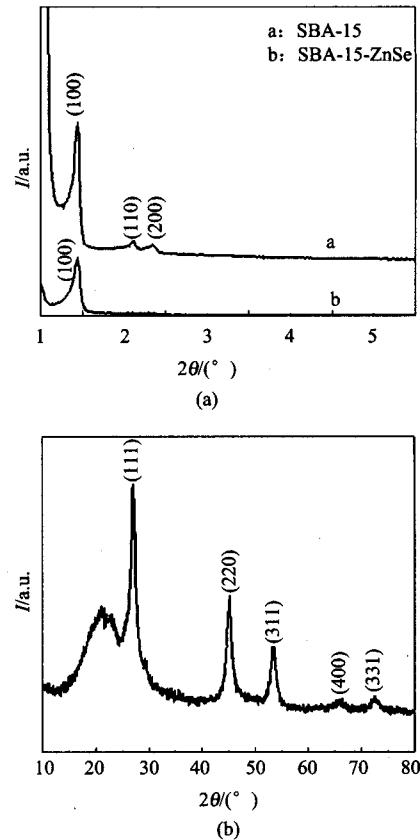


图1 (a) SBA-15 和 SBA-15-ZnSe 的小角 XRD 衍射 (b) SBA-15-ZnSe 的广角 XRD 衍射

Fig.1 (a) Low-angle XRD pattern of SBA-15 and SBA-15-ZnSe (b) Wide-angle XRD pattern of SBA-15-ZnSe

2 结果与讨论

2.1 微观结构表征与分析

图 1(a) 是组装硒化锌之前和之后介孔二氧化硅 (所取样品反应时间为 20min) 的小角 XRD 衍射图. 刚制备的介孔二氧化硅有 (100) 面、(110) 面和 (200) 面 3 个衍射峰, 和文献报道的结果一致, 它们都是有序介孔二氧化硅材料的特征衍射峰, 表明孔道有序排列且孔道排列具有六方对称性^[8]. 而组装硒化锌之后, 只出现 (100) 面的衍射峰, 同时强度降低, 说明在组装之后, 介孔的有序度相对降低, 这表明硒化锌粒子已经组装进入介孔二氧化硅的孔道内^[9,10]. 存在 (100) 面的衍射峰, 说明介孔二氧化硅还保持着相对较好的规则孔道, 组装过程并没有导致孔道的明显坍塌.

图 1(b) 为组装硒化锌后介孔二氧化硅的广角 XRD 衍射图. 从图中可以看到, 除介孔二氧化硅的本底衍射峰外, 还出现 (111)、(220) 和 (311) 面的衍射峰, 它们是硒化锌量子点的特征衍射峰. 通过对衍

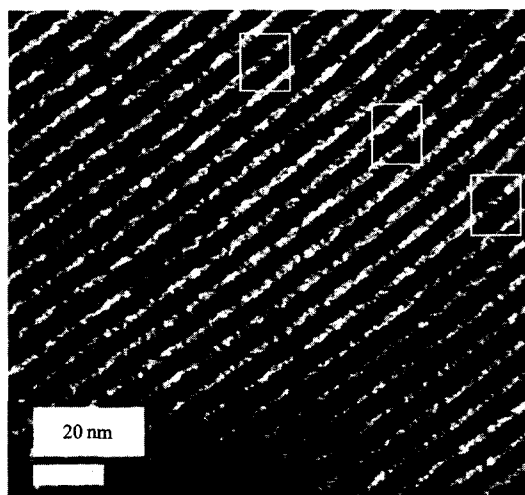


图2 SBA-15-ZnSe的透射电子显微镜(TEM)照片

Fig.2 TEM image of SBA-15-ZnSe

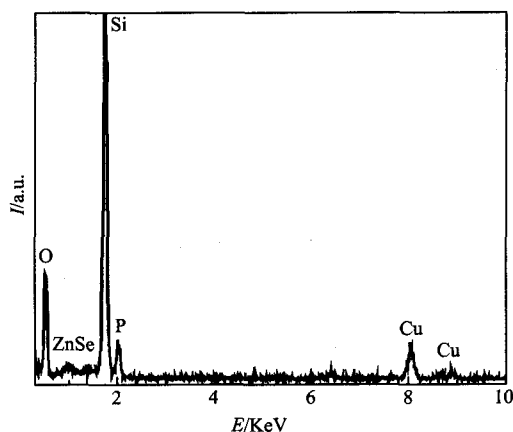


图3 SBA-15-ZnSe的能谱(EDS)分析

Fig.3 EDS spectrum of SBA-15-ZnSe

射峰的指标化可确认组装的硒化锌量子点具有体心立方结构(JCPDS卡片中 File No. 88-2345)。衍射峰宽化现象是由硒化锌量子点的小尺寸效应引起的。

图2给出了组装有硒化锌量子点的介孔二氧化硅的透射电子显微镜照片(所取样品反应时间为20min)。从图中可以看到孔道规整排列,孔径约为4.1nm,进一步说明二氧化硅有序孔道在组装后没有受到很大的破坏。同样,在孔道内部能够清晰看到颗粒物散落其间,如图中方框所标注的,颗粒粒径约2nm左右,对孔道内的颗粒物作EDS能谱分析(图3),发现有Zn元素和Se元素,前面的XRD结果和后面的光谱分析结果表明,Zn和Se不是处于孤立态,而是结合形成ZnSe,这进一步说明硒化锌量子点已成功组装到介孔二氧化硅的有序孔道中。需要说明的是在元素分析中,Se元素的含量比Zn元素

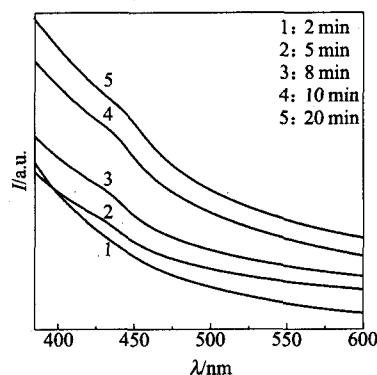


图4 不同反应时间SBA-15-ZnSe的吸收谱

Fig.4 Absorption spectra of SBA-15-ZnSe with different reaction time

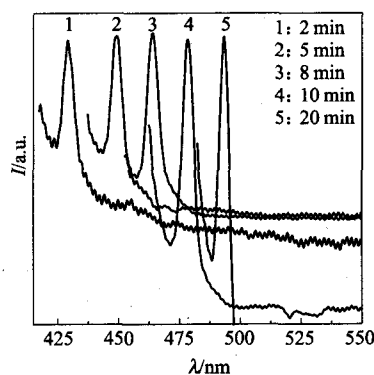


图5 不同反应时间SBA-15-ZnSe的荧光谱

Fig.5 Fluorescence spectra of SBA-15-ZnSe with different reaction time

的含量要低,可能是仪器对两种元素的响应灵敏度不同引起的;另一种可能原因是随着反应时间的增加,孔道口变窄甚至被堵塞,Se元素不易进入孔道内的结果。测到的P元素来自三辛基氧化磷,而Cu元素信号则来自铜网。

2.2 光学性质研究

图4是不同制备时间的硒化锌量子点和介孔二氧化硅复合体系的紫外-可见吸收光谱。可以发现,反应2min的样品没有明显的吸收峰,但存在明显的吸收边。这可能是由于刚开始反应不久,Se和醋酸锌反应活性比较低,此时硒化锌量子点比较少且粒子粒径很小,吸收相对比较弱所致。随着反应时间增加,其吸收峰从反应5min样品的431nm逐渐移动到20min的445nm,红移14nm,说明随反应时间增加,硒化锌粒子逐渐长大。同硒化锌体材料本征吸收(481nm)相比,产生了显著蓝移,这归结为介孔二氧化硅孔道内生长的硒化锌量子点产生了量子尺寸效应的结果。

图5是不同反应时间制备的硒化锌量子点荧光光谱。可以看出,随着反应时间的增加,荧光峰从反应2min的429nm逐渐红移到20min时的493nm。说明可以通过控制反应时间来控制其荧光峰的峰位,且荧光峰的半高宽非常窄($<10\text{nm}$),量子点的尺寸比较均匀,这为量子调控和作生物标签的使用打下了基础^[11-14]。

3 结论

用热解法在介孔二氧化硅的有序孔道中成功组装了硒化锌量子点。XRD衍射、TEM测试结果表明尽管组装硒化锌后,介孔二氧化硅孔道和组装之前相比有序性有所降低,但高温热解法组装量子点的过程并不对孔道产生显著的破坏作用。XRD衍射峰的展宽是由硒化锌量子点的小尺寸效应引起的。透射电子显微照片和能谱说明硒化锌量子点组装在介孔二氧化硅的孔道内。光谱测量结果表明,和体相材料相比,硒化锌量子点的吸收光谱产生了明显蓝移,这主要由于介孔二氧化硅孔道的限制作用导致硒化锌量子点产生量子尺寸效应。同时,我们可以通过控制反应时间,来调控量子点荧光峰的位置。

REFERENCES

- [1] Kresge C T, Leonowicz M E, Beck J S, *et al.* Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism [J]. *Nature*, 1992, **359**: 710—712.
- [2] Brieler F J, Grundmann P, Fröba M, *et al.* Formation of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ nanowires within mesoporous silica of different pore sizes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**: 797—807.
- [3] Xu X Y, Li J J, Hao Z P, *et al.* Characterization and catalytic performance of Co/SBA-15 supported gold catalysts for CO oxidation [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2006, **41**: 406—413.
- [4] Gao F, Lu Q Y, Liu X Y, *et al.* Controlled synthesis of semiconductor PbS nanocrystals and nanowires inside mesoporous silica SBA-15 phase [J]. *Nano Lett.*, 2001, **1**: 743—748.
- [5] Shan Y, Gao L, Zheng S. A facile approach to load CdSe nanocrystallites into mesoporous SBA-15 [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2004, **88**: 192—196.
- [6] Shan Y, Gao L. Synthesis, characterization and optical properties of CdS nanoparticles confined in SBA-15 [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2005, **89**: 412—416.
- [7] Murray C B, Norris D J, Bawendi M G, *et al.* Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**: 8706—8715.
- [8] Zhao D Y, Feng J L, Huo Q S, *et al.* Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores [J]. *Science*, 1998, **29**: 548—552.
- [9] Marler B, Oberhagemann U, Vortmann S, *et al.* Influence of the sorbate type on the XRD peak intensities of loaded MCM-41 [J]. *Microporous Mater.*, 1996, **6**: 375—383.
- [10] Gao F, Lu Q Y, Zhao D Y. In situ adsorption method for synthesis of binary semiconductor CdS nanocrystals inside mesoporous SBA-15 [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **360**: 585—591.
- [11] CHEN Xiao-Shuang, LIU Xing-Quan, LU Wei, *et al.* The effect of semiconductor quantum dot size distribution on photoluminescence [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (陈效双, 刘兴权, 陆卫, 等. 半导体量子点的尺寸分布对其荧光的影响. *红外与毫米波学报*), 1997, **16**(2): 81—85.
- [12] HU Gu-Jin, HONG Xue-Kun, CHEN Jing, *et al.* Formation mechanism of periodical ferroelectric multilayers with high optical reflectivity [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (胡古今, 洪学鹁, 陈静, 等. 高反射率周期性铁电多层膜形成机理研究. *红外与毫米波学报*), 2007, **26**(2): 89—91.
- [13] SHEN Nan, LI Yi, YI Xin-Jian. Preparation of VO_2 films with nanostructure and improvement on its visible transmittance [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (沈楠, 李毅, 易新建. 纳米 VO_2 薄膜的制备及其可见光透过率的改善. *红外与毫米波学报*), 2006, **25**(3): 199—202.
- [14] Bao J, Shen Y, Chen X, *et al.* Controlled assembling of CdSe nanoparticles into the mesopores of SBA-15 via hot soap method [J]. *Physica E*, 2008, **40**: 907—910.