

热处理温度对量子点粒度分布的影响

徐军 陈钢

Influence of annealing temperature on the distribution of particle sizes of quantum dots doped glass

Xu Jun Chen Gang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 127302 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.127302

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.127302>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I12>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

电子-声子相互作用对平行双量子点体系热电效应的影响

Influences of electron-phonon interaction on the thermoelectric effect in a parallel double quantum dot system

物理学报.2015 64(7): 077301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077301>

耦合锗量子点中空穴态对称特性研究

Asymmetry of hole states in vertically coupled Ge double quantum dot

物理学报.2014 63(22): 227301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.227301>

混合量子点器件电致发光的能量转移研究

Electroluminescent energy transfer of hybrid quantum dots device

物理学报.2014 63(17): 177301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.177301>

界面电子转移对量子点荧光闪烁行为的影响

Influence of interfacial electron transfer on fluorescence blinking of quantum dots

物理学报.2014 63(16): 167302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.167302>

红光量子点掺杂 PVK 体系的发光特性研究

Luminescence characteristics of PVK doped with red-emitting quantum dots

物理学报.2014 63(9): 097302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.097302>

热处理温度对量子点粒度分布的影响*

徐军 陈钢†

(浙江工业大学应用物理系, 杭州 310023)

(2014年12月23日收到; 2015年2月6日收到修改稿)

为了明确热处理温度对熔融法制备PbSe量子点玻璃材料的影响, 实验对比了核化时间、晶化温度、晶化时间对晶体大小、粒度分布和吸收光谱特性的影响. 在相同核化温度、不同晶化温度条件下, 各样品的透射电子显微镜图显示都有一定量的晶体形成, 但其晶化程度、尺寸大小及分布有明显不同. 通过计算晶体粒度分布定量地揭示出, 随着晶化温度的提高, 量子点晶体尺寸逐渐增大, 从而提高了晶体颗粒的浓度. 吸收光谱的测量也表明, 随着晶化温度的升高, 吸收峰从无到有不断增强且出现红移现象. 而当晶化温度较低时, 虽有晶体形成, 但无明显吸收峰, 主要是由于晶体尺寸较小, 浓度较低, 晶体颗粒的吸收峰被背景材料所掩盖. 研究结果可为制备具有一定浓度的不同尺寸的量子点晶体, 进而获得多个波段下较强的吸收和辐射的量子点玻璃提供一定的参考.

关键词: PbSe量子点, 粒径, 退火温度, 吸收光谱

PACS: 73.21.La, 78.67.Bf, 81.40.Ef, 78.30.-j

DOI: 10.7498/aps.64.127302

1 引言

半导体量子点(QD)材料由于其量子尺寸效应、限域效应和表面效应, 从而展现出许多独特的电学、光学和磁学特性^[1-4]. 最为显著的是其吸收和发射峰随量子点尺寸的不同而出现有规律的变化, 导致其光谱可以覆盖490—2300 nm很宽的波带, 这使得量子点材料在大面积发光器件^[5]、探测器、太阳能电池^[6,7]、多波段光纤放大器或激光器等^[8]领域有广阔的应用前景. 其中PbSe QD硅酸盐玻璃制备过程相对简单^[9-11], 制成后样品相对稳定, 熔融状态可以直接拉成光纤, 如果样品有很强的吸收峰, 对于制备多波段的光纤放大器或者激光器是非常好的选择^[12-14].

QD材料的制备方法主要有分子束外延生长法、化学溶液法和熔融法等. 其中熔融法制备QD掺杂玻璃成本相对较低, 还可以直接拉伸为光纤, 有利于大规模生产^[15]. Silva等^[16]将PbO₂和Se

粉掺入到SiO₂-Na₂CO₃-Al₂O₃-B₂O₃中, 经过一步热处理, 获得了PbSe QD硅酸盐玻璃, 但一步热处理法可能存在不完全析晶现象. 本文在之前工作的基础上^[17], 采用高温熔融法, 经过两步热处理, 在硅酸盐玻璃中成功合成了PbSe QD. 实验比较了不同核化时间、晶化温度、晶化时间等条件对样品中量子点晶体结晶情况、晶体尺寸、分布及吸收光谱的影响. 为进一步分析热处理温度对量子点玻璃材料形成的影响提供了重要基础, 为熔融法制备纳米材料提供了一定的参考.

2 实验制备

2.1 制备方案

选用以SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃, ZnO, AlF₃, Na₂O, PbO和Se粉为成分的硅酸盐玻璃, 其中AlF₃·3H₂O为化学纯试剂, 其余均为分析纯试剂. 配料中Al₂O₃用来调节玻璃的形成能力; ZnO有助于QD的合成^[18]; Na₂O作为助溶剂; AlF₃能加速

* 浙江工业大学校基金重点项目(批准号: 2013XZ010)和浙江省科技厅项目(批准号: Y200908017)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: gangchen@zjut.edu.cn

玻璃形成反应,降低玻璃液的黏度和表面张力,促进玻璃液的澄清和均匀化,并且作为一种QD生长有效的晶核剂;PbO和Se作为PbSe量子点的引入体,为了防止在玻璃熔体中Se被氧化、挥发,在配合料中加入过量Se粉的同时加入了一定量的C粉,起还原作用,防止Se被氧化.

制备过程中首先将配合料混合并搅拌均匀,取出后置于刚玉坩埚中,而后放入箱式电炉1400 °C

高温熔融1 h;然后将熔体倾倒在金属模上,迅速自然冷却到室温,此时玻璃呈浅棕色,玻璃中应无PbSe晶体生成;接着分别在500 °C进行若干小时的成核热处理和500—540 °C若干小时的结晶热处理.先经过核化过程,使玻璃中晶核大量形成;然后经过晶化过程,使玻璃中晶体大量生长,以达到完全析晶的目的.经两步热处理后,得到的玻璃为黑色不透明状.

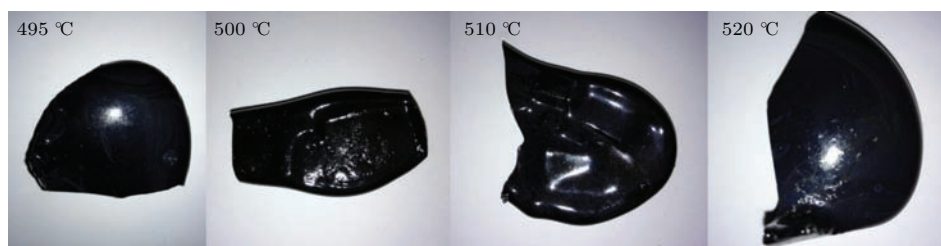


图1 不同温度下的实验样品

Fig. 1. Glass samples at different temperatures.

图1中从左到右分别是495, 500, 510和520 °C四个不同温度下的实物图,从图中看不出明显的颜色差别,质地坚硬,块状比较稳定,拉成丝比较脆、容易折断.

2.2 表征

在之前对不同晶化时间的研究^[16]中,对样品进行了X射线衍射(XRD)测试,确认样品中存在PbSe晶体,并通过衍射角计算得出晶体直径约为5 nm,同时通过透射电子显微镜(TEM)明显看到了晶体的结晶情况.本实验采用相同的表征手段,即将不同样品分别取一小部分,用玛瑙研钵研成粉末,制备成测试样品,用荷兰Philips-FEI公司生产的Tecnai G2 F30 S-Twin型300 kV高分辨率TEM分析样品中PbSe量子点的形貌、尺寸及分布情况.

实验中对比了核化温度为500 °C,核化时间为3 h,晶化温度分别为490, 505, 510和540 °C时量子点晶体的形成情况,晶化时间均为10 h. TEM测试结果如图2所示,图中深色的圆点代表PbSe晶体颗粒,颜色的深浅代表晶化的程度.从图2可以看到,四种热处理温度下均有晶体生成,但晶化程度、均匀性、晶体尺寸有所不同.在第一步热处理500 °C时,玻璃中Pb²⁺和Se²⁻通过热扩散已经基本完成成核过程,晶粒数量已基本饱和.在第二步热处理时,当晶化温度为490 °C时,颗粒分布比较均匀,但图中颗粒的颜色较淡.这说明温度较低时,

晶体生长缓慢,形成的晶体尺寸不大,晶体之间没有出现黏连和团聚现象.随着晶化温度升高,晶化生长速度加快,许多晶核开始团聚生长成较大的晶体,尤其在540 °C时,晶体团聚现象明显,局部晶体连成一片.

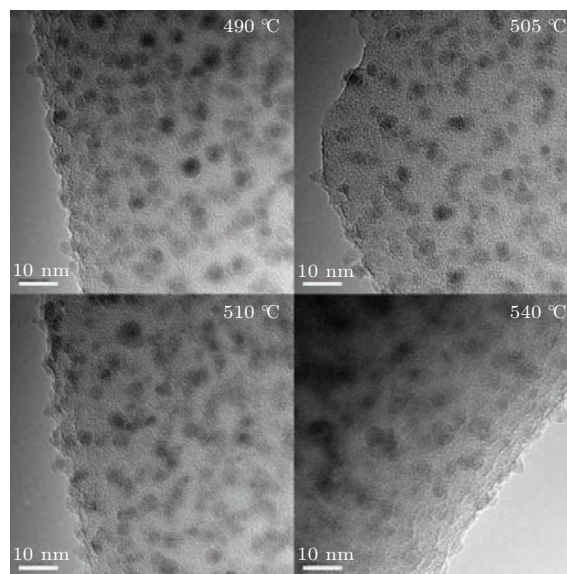


图2 不同晶化温度时量子点玻璃内部结晶情况的TEM图
Fig. 2. Transmission electron microscope images of samples with different crystallization temperatures.

在之前的研究中没有出现明显的吸收峰^[15,17-19],原因可能是晶化温度的影响,所以本文首先比较了不同晶化温度对吸收光谱的影响.对不同晶化温度制备的样品进行了吸收光谱测量,

吸收光谱采用透过率测量结果. 为了与图2进行比较, 选取了与图2的晶化温度相近但又不全相同的材料的吸收光谱, 如图3所示. 从图3可以看到, 在晶化温度较低的495和510 °C时, 吸收光谱在可见光区吸收较强, 而在红外波段非常弱, 这与普通玻璃的吸收特性比较一致^[2]. 结合图2分析, 虽然玻璃体内已经有PbSe晶体析出, 但其尺寸较小, 浓度较低, 对吸收光谱特性还没有形成较大影响. 当晶化温度升高到520 °C时, 形成的PbSe量子点晶体在1000 nm附近开始出现明显吸收. 当晶化温度继续升高到540 °C时, 吸收峰已经移动到1500 nm附近. 结合图2所示TEM图在晶化温度升高时的变化, 可知随温度升高, 晶体生长速度加快, 尺寸增大并逐渐出现团聚现象. 与低温时相比, 晶体的浓度有大幅提高, 使得材料在红外波段出现了明显的吸收峰. 从图3给出的4条吸收光谱可以得出: 随晶化温度升高, 晶体浓度增大, 红外吸收光谱明显, 吸收峰出现红移现象. 这与一般量子点材料随着点尺寸增大而出现吸收谱红移的结论非常一致^[16]. 但当晶化温度进一步升高, 比如之前实验中的550 °C^[17-19], 却没能测量到明显的吸收峰. 所以在制备量子点玻璃材料时, 要获得具有明显吸收峰的材料, 需要注意晶化温度的最佳范围, 本实验中发现比较理想的晶化温度在520—540 °C.

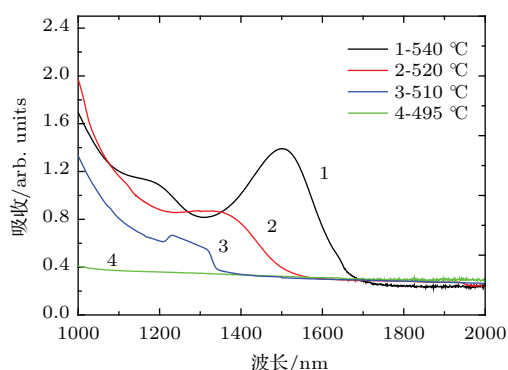


图3 (网刊彩色) 不同晶化温度下量子点吸收光谱
Fig. 3. (color online) Absorption spectra of quantum dots with different crystallization temperatures.

由于玻璃体中晶体的生长是一个非常复杂的过程, 要从理论上给出定量分析比较困难, 只能借助理论对现有的实验方案进行定性解释来指导实验. 另外, 最佳晶化温度也是从吸收峰的强弱来判断, 如果要从吸收峰的位置来判断, 最佳晶化温度就没有意义了. 因为不同晶化温度生成的量子点晶体尺寸不同, 导致其吸收峰和辐射峰也就不同.

所以从材料制备角度看, 晶化温度对材料的光学特性影响非常大: 一方面影响晶体的尺寸大小, 从而影响吸收峰的位置; 另一方面直接影响吸收峰的强弱, 温度太高或太低就会出现没有明显吸收峰的情况, 此时就无法对吸收峰位置进行调控. 通过实验也发现, 晶化温度的合适范围比较窄, 但其对应的峰值位置的变化比较大, 可以从1000 nm到1500 nm.

综上, 在核化温度、时间、晶化时间都相同的条件下, 对比了晶化温度对晶体生长及吸收光谱的影响, 得到比较理想的能够有明显吸收峰的晶化温度范围在520—540 °C之间, 晶化时间为6—10 h. 为了更加清晰地认识核化、晶化、时间、温度对晶体形成的影响, 选择比较理想的晶化温度和时间, 即晶化温度为540 °C, 晶化时间为10 h, 下面进一步比较核化时间对晶体生长及吸收光谱的影响. 图4比较了核化温度为500 °C时, 不同核化时间生成的各种材料的吸收光谱.

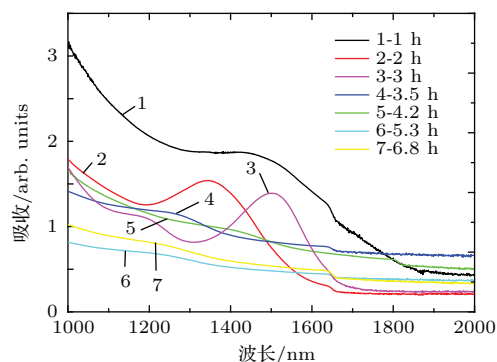


图4 (网刊彩色) 核化温度为500 °C, 不同核化时间对吸收光谱的影响

Fig. 4. (color online) Absorption spectra with the same nucleation temperature 500 °C and different nucleation duration.

从图4可以看到, 核化时间对吸收光谱的影响也非常明显, 即对量子点晶体的形成有明显影响. 玻璃析晶过程主要是原材料中的 Pb^{2+} 和 Se^{2-} 通过热扩散形成晶核, 因此核化时间增大, 成核数量就会增加, 在后续晶体生长时能够生长出更多的量子点晶体, 晶体浓度也就不断提高, 从而导致吸收峰不断增强, 如图4中核化时间从1 h增大到3 h时吸收光谱的变化情况. 另外, 图4也反映出吸收峰随核化时间出现的红移现象, 这与图3中晶化温度升高出现的红移现象非常一致, 其根本原因都在于晶体尺寸增大. 当核化时间继续增大, 超过3 h后, 吸收光谱开始减弱, 这表明经过3 h左右玻璃中的

离子成核过程已经基本完成, 此时晶核已经开始生长. 如果此时的晶化温度还维持在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 对晶体的生长不利(图 2), 此时只有尽快提高晶化温度才能保证量子点晶体的尺寸大小和一定浓度, 因此在后续的制备中都选取核化时间为 3 h.

对实验中用到的制备配方进行对比实验发现, 使量子点玻璃能够具有较强吸收峰的制备方案是: 核化温度为 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 核化时间为 2—3 h, 晶化温度为 $520\text{—}540\text{ }^{\circ}\text{C}$, 晶化时间为 6—10 h. 不同配方可能具体的时间、温度有所不同, 但是最佳制备温度、时间的判断依据应该是类似的. 即通过吸收峰位置和强度来确定制备的温度和时间, 一旦出现明显的吸收峰, 晶体的生长也必定是非常理想的, 不必每次实验都要进行 TEM 和 XRD 的测试.

虽然通过光谱法可以快速判断材料中量子点的生成情况, 但是如果要做到控制吸收峰位置以及内部晶体浓度, 可能还要进行更多的实验研究. 目前的实验制备测试只能判断出有足够产生明显吸收峰的量子点晶体材料, 如果要进一步利用该材料

开展光放大以及激光实验, 尚需对晶体浓度的提高以及材料中晶体分布的均匀性做进一步研究. 由于这种玻璃制备过程很难精确控制, 可能还需要对配方进行一些研究, 比如有研究表明 ZnO 的加入有助于成核^[19]. 所以要通过该方法制备出满足一定浓度、均匀性、尺寸、吸收峰的量子点材料, 还需要很多工作加以完善.

3 粒度分析

为了更加明确核化、晶化温度和时间对量子点晶体形成的影响, 必须定量分析量子点尺寸的大小和分布. 选取实验中晶化温度分别为 $490, 510, 540\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的三种样品, 从 TEM 图中定量计算出其平均粒径和粒度分布, 结合吸收谱的峰值位置和强度来进一步认识热处理温度对量子点玻璃制备的影响. 图 5 仅给出了晶化温度为 $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时样品的分析方法, 其他类似.

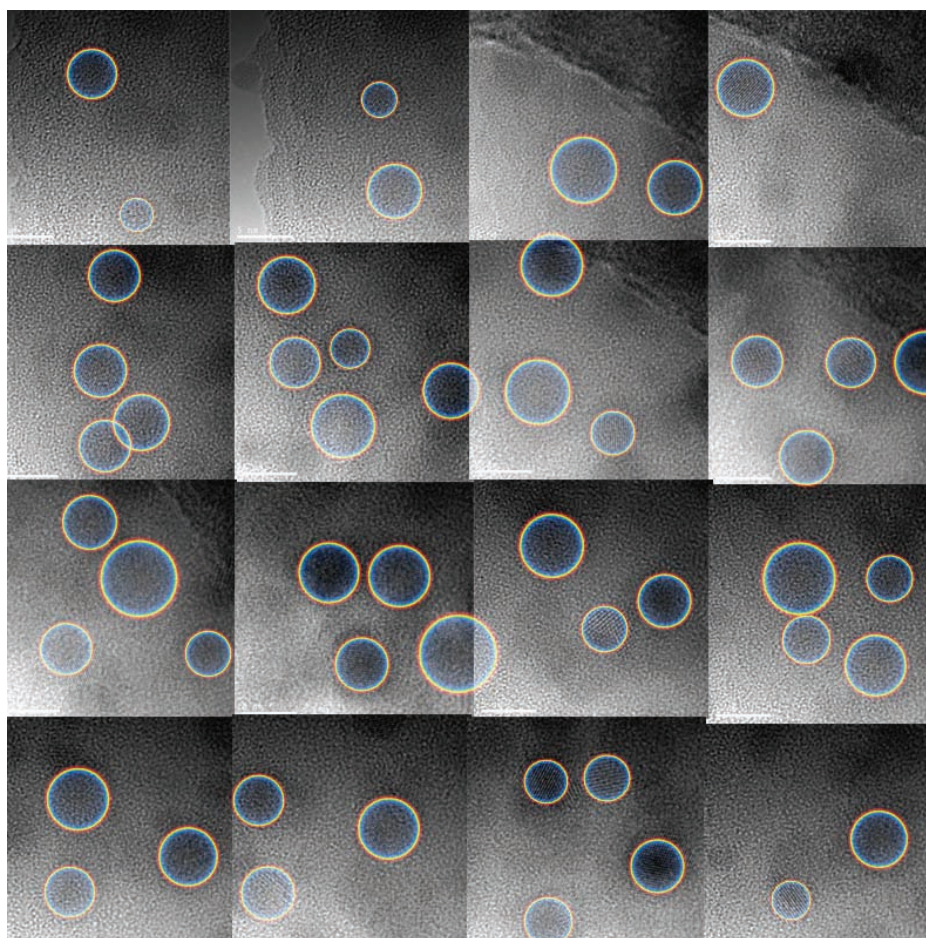


图 5 TEM 图片粒度分布计算方法图

Fig. 5. Calculation scheme of size distributions from transmission electron microscope images.

表1 不同粒径数据统计(百分比)

Table 1. Data statistics of different particle sizes (percentage).

温度/°C	粒径/nm									
	2.25	2.75	3.25	3.75	4.25	4.75	5.25	5.75	6.25	6.75
490	0	2.86	11.43	22.86	20	17.14	14.29	5.71	2.86	2.86
510	2.78	5.56	8.33	13.89	19.44	16.67	16.67	11.11	5.56	0
540	0	0	4	6	14	26	24	16	4	2

从TEM图中选取5 nm分辨率的高清图像,然后将图像组合成一个整体,用绘图软件将不同视场中能够分辨的量子点晶体用圆圈标示,这样既可以大致看到晶体大小,也为下一步定量分析提供方便.具体计算粒径大小时以标尺长度的像素为定标单位,然后测量各个圆圈的直径像素,进行换算即可得到粒子的实际大小.由于粒子直径很难有相同的,因此数据统计时取一定的范围,计算某个平均直径下颗粒的数量,即可得到平均粒径和粒度分布,统计结果列于表1.从统计数据来看:晶化温度为490 °C时,晶体平均直径比例最多的在3.75—4.25 nm;510 °C时,比例最多的在4.25—4.75 nm;而540 °C时比例最多的在4.75—5.25 nm.定量的统计表明,随晶化温度升高,晶体尺寸增加,相应的颗粒浓度增加.

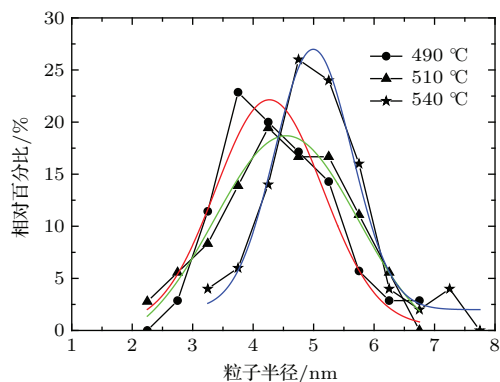


图6 (网刊彩色) 不同温度下的粒径分布

Fig. 6. (color online) Particle size distributions with different temperatures

图6给出了用统计数据绘制的粒度分布图以及高斯分布拟合曲线.从图6可以看到颗粒直径基本符合高斯分布.颗粒大小的分布也与吸收光谱的宽度有一定的对应关系,由于不同粒径的粒子的光谱特性不同,即随颗粒直径增大,吸收光谱红移,所以吸收光谱的宽度也反映了该量子点材料中粒子直径大小的分布^[20].另外,从粒径分布也可以发

现,在不同晶化温度下,粒径分布基本都是一个峰值,在吸收谱的测量中也只有一个吸收峰存在.这主要是因为玻璃体的量子点晶体中,由于采用了两次热处理,经过核化和晶化最终形成了一定的量子点晶体,晶体的生长环境是基本相同的,晶化温度持续了6—10 h,因此形成的晶体尺寸分布近似为高斯分布.这与化学法制备的胶体量子点的情况基本相同,晶体大小总是有一定的分布,也导致其吸收光谱较宽^[21].吸收光谱范围宽,有助于吸收不同波长的能量,有望利用量子点材料制备宽波段光源及光放大器.

4 讨论

通过TEM图可见,本文制备方法能够生成所需的量子点晶体,晶体尺寸满足量子点的要求.通过比较不同晶化温度下的吸收光谱,发现虽然不同晶化温度都能够生成量子点晶体,但温度过低或过高都没有出现明显的吸收峰,只有晶化温度合适时才有明显的吸收峰.通过统计计算粒径分布,给出了不同晶化温度下量子点的平均尺寸及其分布,对应到能够出现明显吸收峰的晶化温度,发现该温度下的量子点具有较大的尺寸,这能够保证晶体在背景材料中的浓度,即只有当晶体浓度达到一定量后,才能出现明显的吸收峰.上述分析表明,随晶化温度升高,量子点晶体尺寸增大,浓度随之增大,能够出现明显的吸收峰,且吸收峰出现红移现象.

5 结论

为了研究热处理温度对量子点玻璃材料制备的影响,本文实验设计了多种方案,包括核化温度、核化时间、晶化温度、晶化时间的对比性研究.TEM图和吸收光谱以及晶化温度对粒径分布的影

响的分析表明: 制备具有明显的不同波段的吸收及辐射的材料, 首先要满足的条件是合适的核化温度、时间, 合适的晶化温度、时间, 使得在晶体生长过程中能够形成一定大小、一定分布的晶体量子点材料; 其次要设法提高晶体材料的浓度, 特别是小尺寸量子点晶体的浓度, 从而得到各个波段较强的吸收和辐射. 在此基础上, 相应的探测器、放大器、激光器等的应用还有待进一步深入研究.

参考文献

- [1] Zhang P J, Sun H Q, Guo Z Y, Wang D Y, Xie X Y, Cai J X, Zheng H, Xie N, Yang B 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 117304 (in Chinese) [张盼君, 孙慧卿, 郭志友, 王度阳, 谢晓宇, 蔡金鑫, 郑欢, 谢楠, 杨斌 2013 物理学报 **62** 117304]
- [2] Sheng L, Li H C, Yang Y Y, Sheng D N, Xing D Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 067201
- [3] Xu T N, Wu H Z, Si J X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2574 (in Chinese) [徐天宁, 吴惠楨, 斯剑霄 2008 物理学报 **57** 2574]
- [4] Guo Y, Sun L L, Chi F 2014 *Commun. Theor. Phys.* **62** 423
- [5] Dai X L, Zhang Z X, Jin Y Z, Niu Y, Cao H J, Liang X Y, Chen L W, Wang J P, Peng X G 2014 *Nature* **515** 96
- [6] Wu J, Wang Z M, Dorogan V G, Li S B, Lee J, Mazur Y I, Kim E S, Salamo G J 2013 *Nanoscale Res. Lett.* **8** 1
- [7] Wu J, Shao D L, Li Z H, Manasreh M O, Kunets V P, Wang Z M, Salamo G J 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 071908
- [8] Cheng C, Zhang H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4139 (in Chinese) [程成, 张航 2006 物理学报 **55** 4139]
- [9] Zhang L G, Sheng D Z 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 1518
- [10] Lakatos T 1976 *Glastek. Tidskr* **31** 51
- [11] Lifshitz E, Bashouti M, Kloper V, Kigel A, Eisen M S, Berger S 2003 *Nano Lett.* **3** 857
- [12] Lipovskii A, Kolobkova E, Petrikov V, Kang I, Olkhovets A, Krauss T, Thomas M, Silcox J, Wise F, Shen Q, Kyrcia S 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 3406
- [13] Chang J, Liu C, Heo J 2009 *Non-Cryst. Solid* **355** 1897
- [14] Loiko P A, Rachkovskaya G E, Zacharevich G B, Gurin V S, Gaponenko M S, Yumashev V 2012 *Non-Cryst. Solids* **358** 1840
- [15] Ma D W, Cheng C, Zhang Y N 2014 *Opt. Mater.* **37** 834
- [16] Silva R S, Morais P C, Alcalde A M 2006 *Non-Cryst. Solids* **352** 3522
- [17] Jiang H L, Cheng C, Ma D W 2011 *J. Optoelectron. Laser* **22** 872 (in Chinese) [江惠绿, 程成, 马德伟 2011 光电子·激光 **22** 872]
- [18] Ma D W, Zhang Y N, Xu Z S 2014 *J. Am. Ceram. Soc.* **97** 2455
- [19] Huang W 2008 *M. S. Dissertation* (Hangzhou: Zhejiang University) (in Chinese) [黄纬 2008 硕士学位论文(杭州: 浙江大学)]
- [20] Yang Y, Zhang H, Cheng C 2013 *J. Opt. Soc. Am. B* **30** 3022
- [21] Zhang W J, Zhai B C, Xu J 2012 *Chin. J. Luminescence* **33** 1171 (in Chinese) [张文君, 翟保才, 许键 2012 发光学报 **33** 1171]

Influence of annealing temperature on the distribution of particle sizes of quantum dots doped glass*

Xu Jun Chen Gang[†]

(Department of Applied Physics, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, China)

(Received 23 December 2014; revised manuscript received 6 February 2015)

Abstract

In order to understand the influence of annealing temperature on PbSe quantum dots doped glass produced by a melt-annealing technique, experiments are carried out to compare the influences of different nucleation durations, crystallization temperatures and time on the particle size, distribution and absorption spectrum. Under the condition of the same nucleation temperatures and different crystallization temperatures, the transmission electron microscope images of all samples show that a certain quantity of PbSe crystals are crystallized in the glass. While the particle sizes and densities are slightly different. The calculated distribution of the particle sizes quantitatively indicates that the particle size will be enlarged with the increase of crystallization temperature and the crystal particle density. The measured absorption spectrum shows that the peak value of absorption spectrum increases gradually with increasing the crystallization temperature. At the same time, the peak value shows a red-shift phenomenon. While under the relatively low crystallization temperature, the infrared absorption peak cannot be obtained in spite that some crystals have grown inside the glass. The absorption spectrum is covered up by the background signals because of the relatively smaller particle size and density. This work will be benefit of producing different size quantum dots with a certain density, and realizing stronger absorption and emission in multiband.

Keywords: PbSe quantum dots, particle size, annealing temperature, absorption spectrum

PACS: 73.21.La, 78.67.Bf, 81.40.Ef, 78.30.-j

DOI: [10.7498/aps.64.127302](https://doi.org/10.7498/aps.64.127302)

* Supported by the Key Program of the Science Foundation of Zhejiang University of Technology, China (Grant No. 2013XZ010) and the Program for the Science and Technology Department of Zhejiang Province, China (Grant No. Y200908017).

[†] Corresponding author. E-mail: gangchen@zjut.edu.cn