



II-V 族半导体纳米晶的研究进展

苗世顶*, 姚运金, 于少明

合肥工业大学化学工程学院, 合肥 230009

* E-mail: miaosd@iccas.ac.cn; miaosd@hfut.edu.cn

收稿日期: 2011-07-03; 接受日期: 2011-08-19

合肥工业大学“黄山学者”人才专项基金(批准号: 407-037008)和合肥工业大学青年创新基金(批准号: 2011HGRJ0004)资助项目

摘要 II-V 族半导体是由第二副族元素(Zn, Cd)与第五主族元素(N, P, As 等)形成的化合物. II-V 半导体纳米晶(亦称量子点)具有禁带窄、Bohr 半径大、电子有效质量小、通过改变量子点尺寸, 能够实现宽波段发光, 较 II-VI 材料, 其具有更多的共价键成分, 性质稳定等优点, 是应用于太阳能电池、生物标记及 LED 的理想材料. 本文综述了近年来在 II-V 半导体纳米晶的研究中取得的进展, 侧重介绍量子点的合成、表征、吸收光谱、光致发光谱及荧光寿命测定等领域内的最新成果, 并对其发展方向进行了展望.

关键词

II-V 族半导体
纳米晶
光谱学性质

1 引言

半导体纳米晶体(nanocrystals, 简称 NCs), 也称为胶体纳米晶体(colloidal nanocrystals)或量子点(quantum dots, 简称 QDs), 是一种介于分子与块体材料的亚稳态晶体, 它的电子结构不同于分子的离散能级, 也不同于体材料的连续能带结构, 而是介于两者之间的特殊的能带结构. 图 1(a)给出了半导体能带结构随晶体颗粒尺寸的变化示意图. 一般来说, 当半导体晶体的颗粒尺寸减小至 1~20 nm 时, 即: 半导体纳米晶的尺寸比其材料的 Bohr 半径小或者与 Bohr 之相当, 半导体将表现出量子尺寸效应, 其最突出的特性是随着尺寸的变化其光学性质发生渐变, 人们可以通过改变量子点的尺寸, 实现在从紫外到红外区域内的发光波长的调控(400~2000 nm). 半导体 NCs 的主要特性原因来自于纳米晶的尺寸效应、介电限域效应和表面效应^[1, 2]. 每个纳米晶大约有几百到上千的原子组成, 其中表面原子占的比例很大^[3], 当

载流子被限制在一个小于其德布罗意波长, 或者小于 2 倍 Bohr 半径的势垒区域内^[4], 量子限域效应表现的尤为突出^[5-9]. 图 1(b)给出了带有配体的胶体纳米晶的示意图. Fojtik 于 1982 年, 首先将具有明显量子效应的材料称之为量子点材料(Q-material), 也就是我们通常称之为的量子点, 化学家则称之为超分子材料, 或者人造超分子. 由于量子点具有可调的光学性质, 这类材料已经被广泛应用于荧光材料、生物标记^[10-12]、光致发光与电致发光器件^[13-15]、太阳能电池材料^[16]、及光学元器件^[17-19]等领域^[20, 21]. 迄今, 有关 II-VI, III-V, 与 IV-VI 族半导体纳米晶的合成有很多, 代表性有 CdSe, CdTe, CdS^[22-28], InP, InAs^[29-32], PbS^[33-37], PbSe^[38], 及 PbTe^[39], 可以检索到的综述文章也不在少数^[40-44]. II-V 族半导体材料因具有更多的共价键成分, 在使用中表现出很好的稳定性. 虽然已有 Cd₃P₂^[45, 46]与 Cd₃As₂^[45, 47]半导体纳米体的合成报道, 但有关 II-V 族半导体纳米晶的研究尚未取得理想的结果. 目前关于 II-V 族半导体晶体的合成

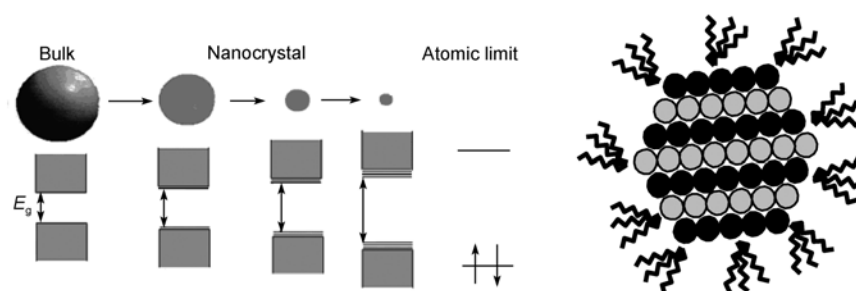


图1 (a) 能带结构随半导体晶体颗粒尺寸的变化示意图; (b) 含有配体的半导体纳米粒子示意图

综述只有一篇^[48].

II-V 族半导体材料包括 Cd_3P_2 , Zn_3P_2 , Cd_3As_2 及 Zn_3As_2 等, 它们的共同点是禁带较窄, Bohr 半径大, 电子有效质量小, 因而, 通过改变量子点尺寸, 能够实现宽波段发光. 较 II-VI 材料, II-V 族半导体材料具有更多的共价键成分, 因此, II-V 族半导体量子点具有很多有趣的电学^[49]、磁学^[50]及结构学^[51]等新现象. 在 1960 年代, Turner 等人^[52]首次研究了 Zn_3As_2 , ZnSb , CdAs_2 , CdSb 与 Cd_3As_2 晶体薄膜, 测定了载流子迁移率. Cd_3P_2 作为 II-V 族的代表被研究的最多, 其禁带宽度为 0.55 eV (300 K)^[53], 介电常数 5.8^[54], 波尔半径约 36 nm^[55-57], 电子有效质量为 0.05 m_e ^[58-60], 迄今, 关于 Cd_3P_2 的研究已经涉及合成、掺杂与器件设计^[60-62]. 这些研究中, 重要的一点是人们利用了 Cd_3P_2 纳米晶能从紫外到近红外的发光性质^[63-65]. 磷化铟(Zn_3P_2)是 II-V 族的另外一种重要的半导体材料, 它的直接带宽为 1.5 eV, 这个带宽是太阳能电池材料的最佳选择, Zn_3P_2 有着很高的吸收系数^[66], 同时它的载流子的迁移长度很长(4~10 μm)^[67], 这一优点能够很有效的收集电流, 因此 Zn_3P_2 是太阳能电池材料的最佳选择^[68, 69]. Zn_3P_2 作为一种理想的 P 型半导体已被应用于太阳能电池材料、光探测器、发光二极管、激光器与锂离子电池阳极材料^[70-75].

砷化镓(Cd_3As_2)的颜色呈黑色, 其带宽为 0.10 eV, 因此, 在某种程度上我们可以认为 Cd_3As_2 是一种金属. Cd_3As_2 作为一种窄禁带半导体材料从 1950 年代开始了研究. Moss 报道了由 Cd_3As_2 作为表面层平铺到冷的基板上的电阻随温度的变化, 表明 Cd_3As_2 能带宽度 0.14 eV 随温度升高而变小^[76]. Turner 等人^[77]则首次测定出 Cd_3As_2 的载流子迁移率为 1.5 $\text{m}^2/\text{V s}$, 通过光吸收法测定 300 K 的带宽为 0.13 eV. 自 1960 年起, 陆续发表了 Cd_3As_2 的有关合

成、电子结构及光学性质的报道^[78-80]. 发现 Cd_3As_2 与 Cd_3P_2 有着相似之处, 也能够通过控制尺寸大小, 实现发光波段的有效调节^[81, 82]. Żdanowicz 研究了 n 型 Cd_3As_2 薄膜的真空沉积工艺与半导体性质, 发现电阻率与 Hall 迁移率与温度有很大关系^[83]. Matsunami 与 Tanaka 研究发现 Cd_3As_2 膜材料在低温下作为电子器件更为合适的结论^[79].

Turner 发现砷化铟(Zn_3As_2)具有 $\text{P2}_1/\text{C}$ 空间群, 通过测定 300 K 的吸收边, 发现其直接带宽为 0.92 eV^[84]. Marenkin 等人^[85]则研究了砷化铟(ZnAs_2)的定向结晶过程, 从荧光光谱上发现了杂质激发态的发光谱峰. 截至到目前, Zn_3As_2 纳米晶的制备方法主要是分子束外延生长法^[86]. 涉及到 II-V 半导体材料的其他几何结构的纳米晶也有报道, 包括一维纳米线, 纳米管与三维的树枝状结构的纳米晶体. Shen^[48]给出了关于 Cd_3P_2 与 Zn_3P_2 的纳米管的综述论文, 他们利用原位纳米棒模板法合成纳米管与纳米带^[87], 通过混合 ZnS (或 CdS) 与 Mn_3P_2 粉末作为蒸镀原, 在反应温度 1350°C, 反应时间 1 h 的条件下得到^[62, 87, 88]. Omari 等人^[89]则报道了 Cd_3As_2 纳米线可以从其粉末在 1250°C 通过蒸发——沉积的方式得到. Liu 等人^[75]报道了采用 Zn 与 P 粉末在 850°C 合成 Zn_3P_2 纳米线. Wang 等人^[71]最近报道合成三维树枝结构的 Zn_3P_2 纳米晶. 在 II-V 半导体纳米晶的电子结构计算研究中, Szatkowski 与 Sierański 采用在格林(Green's)方程有解条件下利用紧束缚近似法计算出理想 II-V 化合物的电子态密度函数^[60]. 发现深能级在磷化物中是由阳离子 T_2 能级导致的, 而在 Zn_3As_2 中则是阴离子 A_1 导致的, Zn_3As_2 中阳离子 T_2 能级在价态顶层产生分裂能级.

本文综述了 II-V 半导体胶体纳米晶的合成、表征与光学性质. 本文行文如下: 第一节是引言; 第二

节主要介绍 II-V 半导体纳米晶的基本光学与结构性质; 第三节则小结了 II-V 纳米晶的合成工艺; 最后, 作者对 II-V 族半导体纳米晶今后的发展趋势提出自己的观点.

2 II-V 族纳米晶的光学性质

2.1 吸收光谱

当半导体从外界吸收能量(光、电、高能粒子), 价带的电子将被激发至导带, 这一过程叫做吸收(Abs). 被激发到导带的电子为非平衡态载流子, 它们可能自发地或受激地从激发态跃迁到基态, 恢复到平衡态, 并将吸收的能量以光的形式辐射出来, 这一过程叫做发射(PL). 然而量子点的尺寸、化学计量比及颗粒尺寸的分布状态都将影响到其光吸收性能. 正如引言中介绍, 由于量子尺寸效应, 随着量子点的尺寸的减小, 量子点吸收峰蓝移. 蓝移原因在于量子点的载流子的动态与其谐振能量的增加而致^[90]. 当量子点尺寸小于 1 nm 时, 量子点的吸收光谱接近于单分

子吸收特征, 常常会在吸收谱中发现窄的强吸收峰, 在这种情况下, 通常称该类量子点为“魔法团簇”(magic-sized clusters)即分子团簇. 图 2(a)给出了具有不同尺寸的 Cd_3P_2 量子点从红外到紫外的吸收光谱. 图 2(b)是图 2(a)中局部放大图, 图中的标识是该样品在紫外灯(~ 365 nm)照射下发出的颜色. 对于红外区域的发光, 各吸收谱线标识出最高光致发光的波长. 例如 NIR_920 表示该样品在 ~ 365 nm 照射下发出的最强光的波长位于 920 nm. 当 Cd_3P_2 量子点的尺寸小于 2 nm 时, 该样品的吸收光谱在 450, 360 及 320 nm 表现出强烈的吸收峰, 这是 Cd_3P_2 “魔法团簇”的特征吸收峰. 加拿大 Yu 课题组首次报道了 Cd_3P_2 “魔法团簇”的吸收光谱图(图 2(e)所示)^[63]. 他们采用了非注射方法合成了 Cd_3P_2 “魔法团簇”. 但截至到目前, 尚没有关于 Cd_3P_2 “魔法团簇”的分子结构分析, 原因是 Cd_3P_2 “魔法团簇”在质谱分析中的稳定性较差. 当 Cd_3P_2 量子点的尺寸增加时, 第一吸收峰向红光谱区域移动至 590 nm, 表明该尺寸的 Cd_3P_2 是正常的量子点, 待尺寸进一步增大至 10 nm, 最高发光峰位于

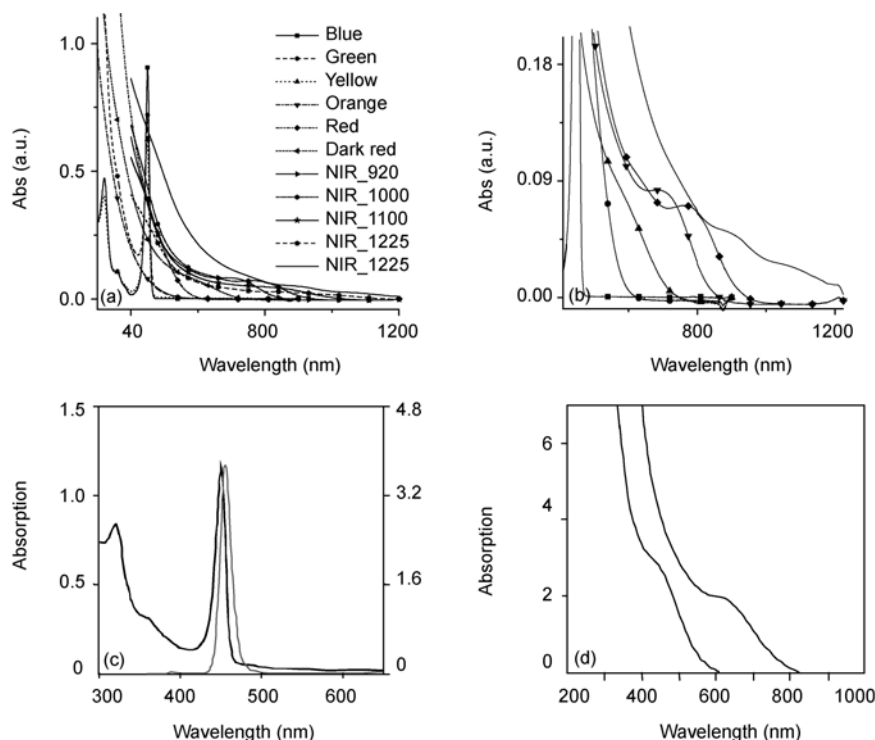


图 2 (a), (b) Cd_3P_2 量子点的 UV-Vis-NIR 吸收光谱 Abs 谱图; (c) Cd_3P_2 “魔法团簇”的吸收光谱^[63]; (d) 采用 PH_3 为磷源, 水相法合成的 Cd_3P_2 量子点的吸收光谱图^[92]

1225 nm (NIR_1225, 图 2(b), 2(c)), 测定红外波段吸收光谱所使用的溶剂是四氯乙烯(TCE). Weller 等人^[92]在利用 $\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$ 为稳定剂通过向 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ 水溶液中鼓入 PH_3 的方法合成了 Cd_3P_2 , 并且给出了吸收光谱(图 2(d)), 其吸收波包的位置在 500~800 nm.

对于 Zn_3P_2 纳米晶, O'Brien 等人^[56]首次利用 $(\text{Zn}(\text{Et})_2)$ 与 HP^tBu_2 在极性碱性溶剂中合成得到. 图 3(a)和(b)给出了他们得到的 Zn_3P_2 纳米晶的吸收与光致发光光谱. 在 400 nm 处发现了 Zn_3P_2 纳米晶的吸收宽峰. 但是在 4-乙基嘧啶做溶剂合成的 Zn_3P_2 纳米晶没有发现明显的吸收包, 作者将这个原因归结于在 Zn_3P_2 纳米晶表面有很多金属空缺而导致深能级陷阱. 在我们的研究中, 采用将 $\text{Zn}(\text{Et})_2$ 溶解于十八稀(ODE), 以 PH_3 为磷源, 采用气液反应的方法合成了 Zn_3P_2 量子点. 图 3(c)给出了其吸收光谱图, 同样未发现明显的吸收峰. 为了确定该方法合成的产物是

Zn_3P_2 , 我们采用类似的装置合成了 ZnO 纳米晶, 方法是在合成 Zn_3P_2 中去除 P_2O_5 干燥柱, 当 PH_3 进入 $\text{Zn}(\text{Et})_2/\text{ODE}$ 体系时会带入少量的 H_2O 蒸汽, 因此随着 N_2 的鼓入, 将会造成 Zn_3P_2 生成物的水解, 反应体系的颜色从黄色变成灰色, 通过回收产品, 我们发现得到的是 ZnO 纳米晶. ZnO 纳米晶的吸收光谱由图 3(c)给出(左侧谱线), 不同于上述 Zn_3P_2 样品, ZnO 纳米晶在 350 nm 表现出明显的吸收峰. 因此我们认为上述无明显吸收峰的图谱是由于 Zn_3P_2 纳米晶的特征谱, 原因是合成的 Zn_3P_2 因不能彻底溶解于非极性溶剂中而导致的颗粒聚集, 从而形成不均匀性, 或者在表面由于氧化的原因而形成的 ZnO 层, ZnO 的存在也被 XRD 及 EDS 分析所证明.

对于其他 II-V 半导体纳米晶, Sudhakar^[93]报道了由液相外延法制备的 Zn_3As_2 薄膜吸收带(图 4(a)), 所使用的基底是 $\text{InAs}(110)$ 面, 经过 100 MeV Ni^{9+} 的

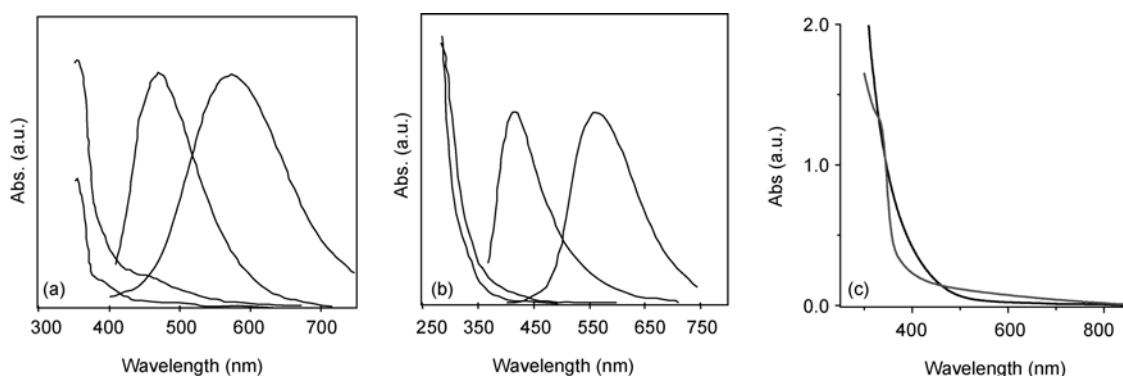


图 3 O'Brien 等人发表的(a)TOPO 及以(b)4-乙基嘧啶为保护剂 Zn_3P_2 纳米晶的 Abs 与 PL 谱图^[56]; (c)采用 $\text{Zn}(\text{Et})_2$ 与 PH_3 气液反应得到的 Zn_3P_2 纳米晶的 Abs 谱及除去 P_2O_5 干燥管生成 ZnO 纳米晶的吸收光谱

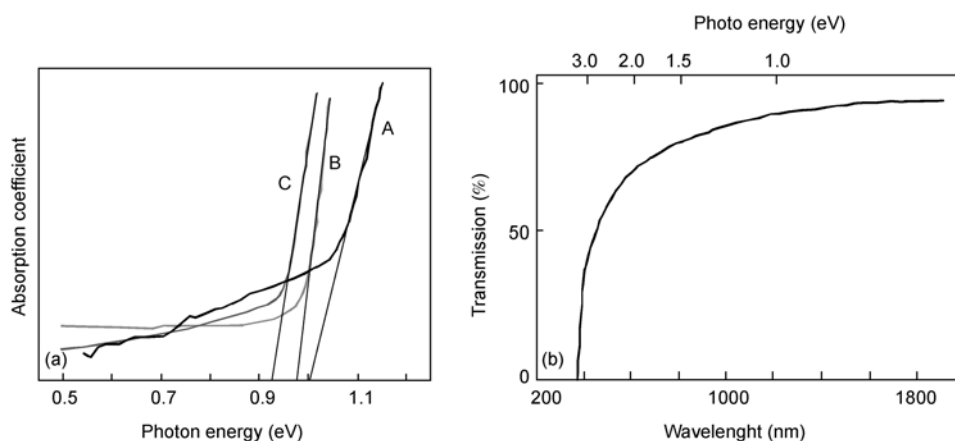


图 4 (a) Zn_3As_2 液相外延膜的红外至可见光区域的吸收光谱图^[93]: (A) 新制 Zn_3As_2 液相外延膜; (B) $1 \times 10^{10} \text{ Ni}^{9+}(\text{个离子})/\text{cm}^2$ 辐射后样品; (C) $1 \times 10^{13} \text{ Ni}^{9+}(\text{个离子})/\text{cm}^2$ 辐射后样品; (b) 典型的 Zn_3N_2 薄膜透射光谱图^[68]

在 77 K 的辐射处理. 在 Zn_3As_2 薄膜的吸收光谱中没有找到明显的吸收峰带. Kuriyama 等人^[68]研究了具有立方反方铁锰矿结构的 Zn_3N_2 膜的吸收光谱, 发现其吸收边在 380 nm 附近, 测定的带隙为 ~ 3.2 eV (300 K). 图 4(b)给出了该膜样品的透射光谱图.

2.2 光致发光性质

光致发光由于激子辐射而得到的, 激子的形成是由于外来光子激发而致. 根据激子路径, 光致发光可以分为两类, 即: 荧光与磷光发光. 当入射光的能量($h\nu_e$)大于或等于半导体量子点的带隙时, 入射光子则被吸收, 在半导体材料内部形成激子, 由于激子不稳定, 则会通过能量耗散的方式漂移至激发态的低能级, 待一定的时间后, 处于激发态中的激子会回迁至基态能级, 这样就伴随向外发光的结果, 相比较于激发光, 该辐射能量要小, 因此在绝大多数情况下, 光致发光的波长要大于入射波长. 这种辐射被称之为荧光辐射. 磷光辐射与荧光辐射的机制相同, 但在某些条件下, 由于辐射禁阻等原因, 辐射光有很长的时间, 而被称之为磷光. 由于量子点辐射能量随带隙的变化而变化, 因此可以通过控制量子点大小, 得到不同带隙的量子点, 从而可实现不同波段的发光. 最好的例子是不同尺寸的 Cd_3P_2 纳米晶所表现出不同的发光颜色. 在热注射法合成 Cd_3P_2 量子点过程中, 可以通过控制反应温度、生长时间、及保护剂等方法调节 Cd_3P_2 量子点的尺寸大小. 图 5(a)给出 Xie 等人采用热注射法得到的 Cd_3P_2 量子点在紫外灯下照射所表现出从蓝色(460 nm)到红外(1500 nm)发光的样品, 图 5(b)是尺寸在 1~10 nm 的所对应的荧光光谱图(PL)^[65].

PL 谱也可以用来监测 Cd_3P_2 纳米晶的生长. 如图 6(a)所示, 在初始阶段的反应(3 min), 发现在 460

nm 的 PL 窄带, 这些峰归因于前面提到的 Cd_3P_2 “魔法团簇”. 随着生长时间的增加, PL 光谱表现出 765 nm 的峰, 逐渐转移到较长的波长 800 nm(30 min), 而原先的 460 nm 峰, 尽管仍然存在, 但大大削弱. 为了考察 PL 的发光机制, 分别以 770 与 840 nm 为探测波长记录了 3 与 30 min 反应得到 Cd_3P_2 产物的荧光激发光谱(PLE). 3 min 生长时间的样品, PLE 光谱由一个尖锐谷大约在 450 和 725 nm 的峰, 如图 6(b)中箭头所示, 该 PLE 光谱与吸收光谱(黑线)一致. 这两组峰分别是由于“魔法团簇”^[63]和纳米尺寸量子点^[64]的电子跃迁. 对于一个 30 min 反应得到的样品, 450 nm 的吸收谷消失, 而 760 nm 峰变得更加突出, 这表明 Cd_3P_2 产物完全从“魔法团簇”转变到纳米尺寸的量子点. 值得一提的是, 所有 PL 的半峰宽(FWHM)均在 0.2 eV 左右, 这表明所得到的 Cd_3P_2 样品都有较为均匀的粒径分布. 甚至在 PL 峰为 1225 nm 的样品中, PL 峰的半高宽也只有 0.18 eV, 其表明 Cd_3P_2 量子点的尺寸非常均匀. 室温下测定 Cd_3P_2 样品的 Stokes 位移均在 0.1 eV 左右, 证明了该 PL 发光是带隙发光. 通过与已知量子产率荧光分子(罗丹明 6G 与罗丹明 101)相比, 我们研究中发现红色发光的 Cd_3P_2 量子产率为 38%^[64], 这一数值要小于 Xie 等人发表的 70%量子产率^[65]. 值得一提的是 Rao 等人发表 Cd_3P_2 薄膜的带隙为 0.6 eV, Stokes 位移是 100 meV^[94], 这一数值与我们得到的数据吻合. 对于在低温条件下测定 PL 的研究中, Yeshchenko 等人利用激光消融汽化的方法将磷化镓(GaP 纳米团簇)埋入沸石孔道中, 在 77 K 温度下, PL 主要表现为 2 条蓝移的发光谱带, 分别在 885 与 785 nm, 作者认为这是由于沸石孔道限域作用.

如 2.1 节所述, 采用 $\text{Zn}(\text{Et})_2$ 与 HP^tBu_2 制备的 Zn_3P_2 量子点的荧光光谱带主要在 400~650 nm^[56]. 我们在研究中发现 635 nm 处 Zn_3P_2 量子点表现出强

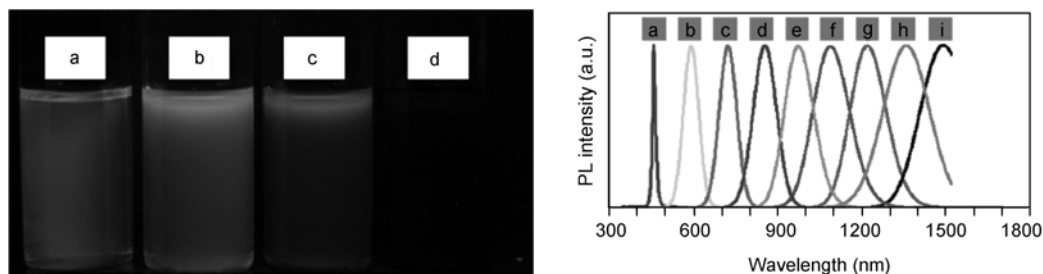


图 5 紫外灯照射下的 Cd_3P_2 量子点系列样品和热注射方法合成不同尺寸 Cd_3P_2 量子点的荧光光谱(PL)^[65]

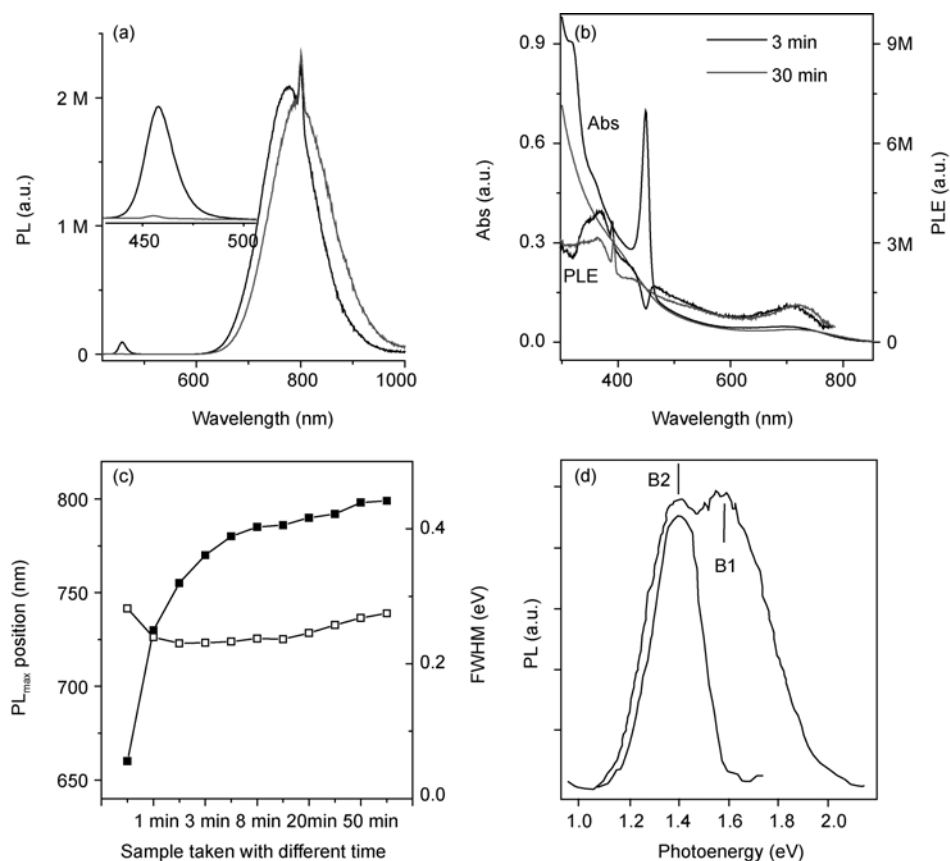


图6 (a) Cd_3P_2 生长过程中 PL 谱的变化($\text{Cd}:\text{P}=3:1$, $T=120^\circ\text{C}$, 无保护剂配体); (b) 本研究中制备的 Cd_3P_2 量子点所表现的吸收光谱与光致激发光谱. 2 个样品的生长时间分别为 3 min, 30 min; (c) Cd_3P_2 量子点生长过程中 FWHM 随时间的变化图; (d) 77 K 温度下 Na-X 沸石孔道中的 CdP_4 纳米团簇的 PL 谱图^[95]

烈的荧光峰, 在紫外灯下, 样品表现出黄色(图 7(b)). PL 谱图则表现出一个宽的半高宽($\sim 150\text{ nm}$ ($\sim 0.5\text{ eV}$)), 而荧光激发光谱(PLE)在 435 nm 处表现出一个明显的吸收峰, 所对应的跃迁能量为 2.8 eV , 相对于 Zn_3P_2 体材料的带隙(1.5 eV), 发现有明显的量子尺寸效应. Zn_3P_2 大的 Stokes 位移则归结于金属离子的缺陷, 从而形成高效的诱捕发光^[56]. Yeshchenko 等人不仅在低温下研究了在沸石孔道里的 Cd_3P_2 的光致发光性质, 也研究了沸石孔道里的 Zn_3P_2 颗粒的荧光光谱(图 7(c)), 他们将得到的 PL 谱图采用高斯方法分解成数个单峰(B1~B5). 借助从头算的方法, 作者认为这 5 个峰都是因为 Zn_3P_2 团簇被沸石超格子束缚的原因而形成的稳定发光峰^[96]. Huldt 等人则研究了低温 Zn_3P_2 单一量子点的荧光发光性质, 他们的结果显示温度的降低对于 Zn_3P_2 的 PL 峰的偏移没有太大的影响. 对于二维 Zn_3P_2 纳米晶的研究, Suda 报道了在

GaAs(100)面上通过外延法得到的 Zn_3P_2 层, 发现在 12.8 K 其发光波段只能在 $750\sim 800\text{ nm}$, 4 个主要的接受激子的能级分别是 $45, 65, 86$ 及 104 meV ^[97]. 而对于砷化锌纳米晶, 随着温度的降低, PL 则表现出强烈的变化, 这被 Marenki 等人^[85]发现. 例如: 在 300 K 条件下, Zn_3As_2 量子点在 1305 nm 发荧光, 78 K 条件下 PL 峰蓝移至 1190 nm , 并且在 1290 nm 还有一个肩峰; 待温度降至 4.2 K 时, PL 发光峰则移至 $1190\sim 1240\text{ nm}$ 之间, 并且分裂成数个峰, 他们则根据计算的方法将其命名为 M6~M8.

2.3 荧光量子寿命测定

虽然已有研究从表面化学和配体角度来考察 II-V 量子点的荧光过程中载流子动力学的有关问题, 但无论对于哪一种 II-V 量子点仍没有定论^[99, 100]. 笔者在研究中利用时间关联单光子计数法测定了 Cd_3P_2

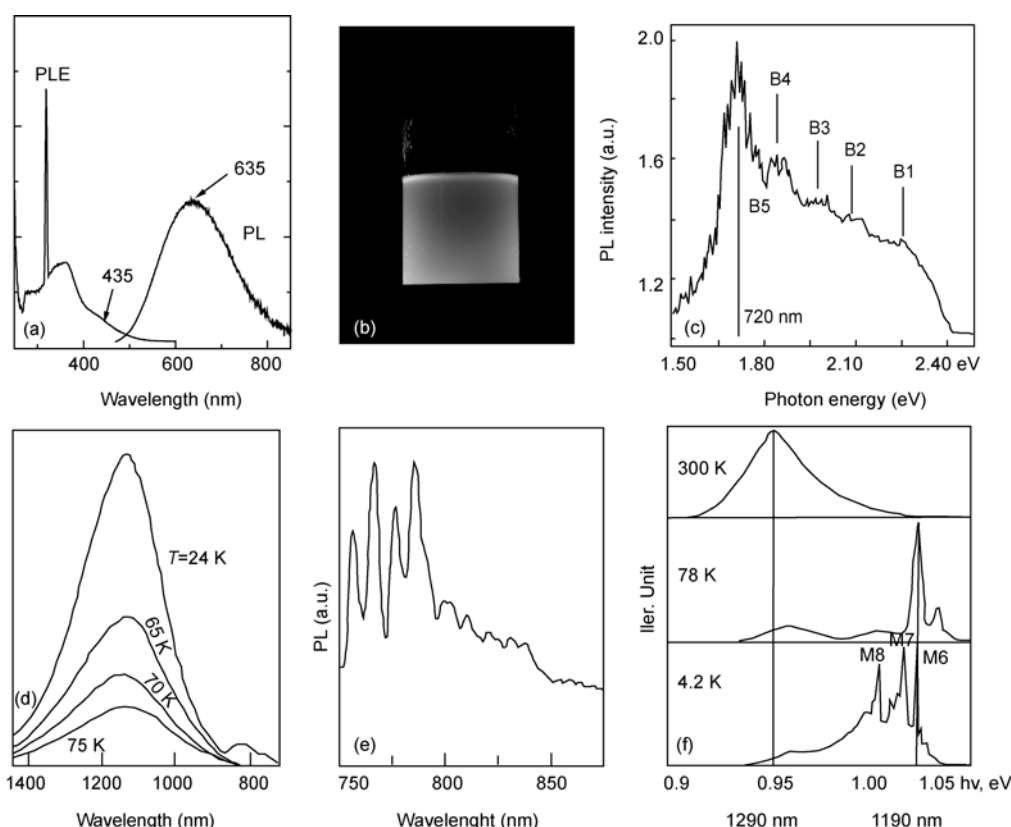


图 7 (a) 采用 PH_3 与 $\text{Zn}(\text{Et})_2$ 气体鼓泡法合成 Zn_3P_2 纳米晶的荧光光谱分析(PL, PLE); (b) 鼓泡法合成 Zn_3P_2 纳米晶在紫外灯 (365 nm) 照射下所表现出的荧光照片; (c) 77 K 温度下, Na-X 沸石孔道中 Zn_3P_2 纳米晶所表现出荧光光谱^[96]; (d) Zn_3P_2 单纳米晶的 PL 光谱随温度的变化而变化^[98]; (e) 二位 Zn_3P_2 纳米晶所构成的薄层在 12.8 K 温度下表现出的 PL, 基底是 $\text{GaAs}(100)$ ^[97]; (f) 砷化锌(Zn_3As_2)纳米晶在 300 K, 78 K 及 4.2 K 温度下的 PL 谱^[85]

量子点的时间分辨荧光谱, 所使用的激发波长是 403 nm 单色光. 选用的 Cd_3P_2 量子点的 PL 最强发光波长分别为 760, 800 及 900 nm, 图 8(a) 给出了三者的荧光衰减谱线. 由图 8 可知, Cd_3P_2 量子点表现出多级衰减. 采用二节指数拟合, 计算出衰减至 $1/e$ 处的荧光寿命 ($\tau_{1/e}$), 分别为 0.20, 0.23, 0.25 μs . 衰减曲线的拟合过程的指前因子及荧光寿命在表 1 中详细给出. 衰减速率变化波动的原因是非辐射耗散途径的不确定性所致^[101]. 对于红外发光的 Cd_3P_2 样品, 我们比较了 460 与 1150 nm 两种荧光峰的衰变速率, 两者的衰减曲线

分别在图 8(b) 与 8(c) 中给出. 460 nm 光衰变的特别快, 小于仪器探测限 (0.5 ns), 而红外区域内的峰 (1150 nm) 则表现出缓慢的衰减, $\tau_{1/e}$ 寿命能到微秒量级. 在考察 Cd_3P_2 荧光寿命对于温度的关系, Eychmüller 等人^[61] 测定了从室温到 11 K 的荧光衰变动力学曲线. 结果显示在室温条件下 Cd_3P_2 为多级指数衰减, 而在低温条件下 (11 K) 则变为二级衰减, 图 8(d) 的衰变曲线显示非辐射载流子复合随着温度的降低受到极大的限制, 同时从侧面也证明了在室温条件下, 非辐射载流子复合是影响 PL

表 1 采用二节指数拟合 Cd_3P_2 纳米晶 PL 衰减谱线, b_1, b_2 为指前因子, τ_1, τ_2 时间常数, $\langle \tau \rangle$ 为平均衰减寿命

$\lambda_{\text{em}} (\text{nm})$	b_1	$\tau_1 (\mu\text{s})$	b_2	$\tau_2 (\mu\text{s})$	$\langle \tau \rangle (\mu\text{s})^a$
760	0.33	0.105	0.67	0.250	0.20
800	0.36	0.118	0.64	0.292	0.23
900	0.38	0.145	0.62	0.313	0.25

a) 拟合公式 $I(t) = \sum_{i=1}^n \alpha_i \exp(-t/\tau_i)$, $n=2$, 拟合至方差平方至 $\chi^2 \approx 1.3$, 测试过程中的激发波长为 470 nm

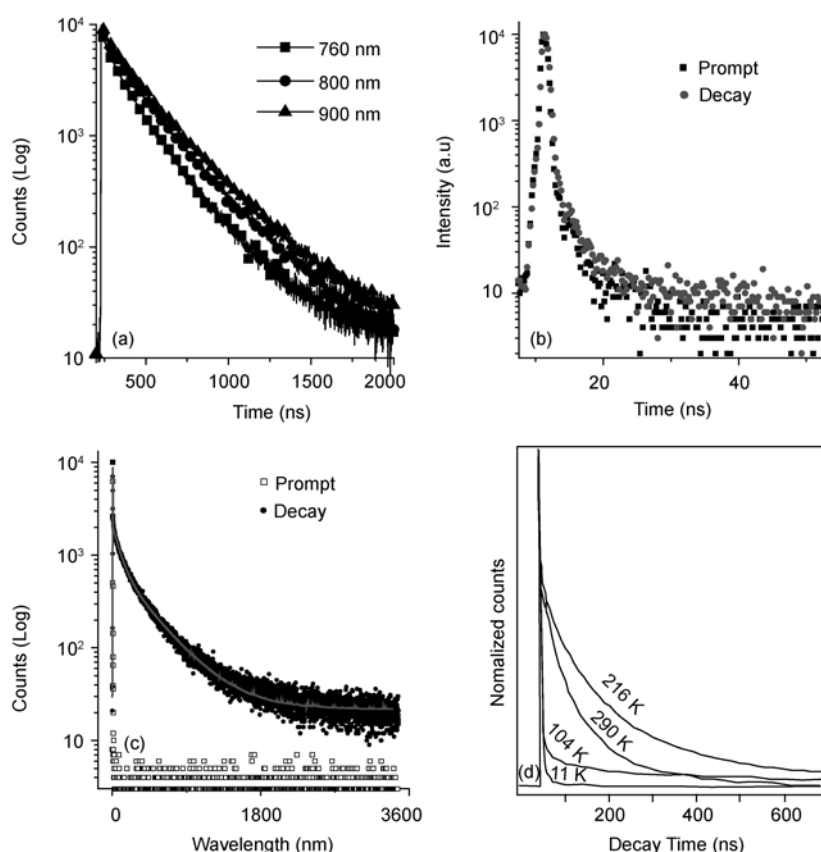


图 8 (a) Cd₃P₂ 量子点的时间分辨衰减曲线, 所选量子点的最高 PL 发光波长为 760, 800 与 900 nm; (b) Cd₃P₂“魔法团簇”在 460 nm 的荧光衰变曲线; (c) Cd₃P₂ 量子点在 1250 nm 的荧光衰变曲线; (d) Eychmüller 等人^[61]发表的 Cd₃P₂ 量子点在不同温度的荧光衰变曲线(激发波长 488 nm, 观测荧光波长 530 nm)

发光主要因素。最近的研究结果表明 Cd₃P₂ 纳米晶的带隙发光机制主要来自于晶体内部浅层的“暗电子态”^[100], 通过表面修饰, 表面诱捕非辐射跃迁受到抑制, 以此可以提高 Cd₃P₂ 纳米晶的带隙发光^[102]。

3 II-V 族半导体纳米晶的合成

3.1 合成方法

最早报道 II-V 半导体纳米晶合成的是 1960 年代 Haacke 采用镉与红磷在维克瓶中合成得到, 反应温度 500°C^[103]。此后, Henglein 与 Weller 等人将 II-V 纳米晶的合成引入到水体系^[45, 82, 92], 在含有保护剂的碱性溶剂中通入 PH₃, H₃As 及 H₂S, Cd 源为高氯酸镉水溶液, 保护剂是六甲基偏磷酸。水相方法被 Gaponik 等人进一步发展, 他们采用改进的方法合成了 CdTe, HgTe 及具有核壳结构的量子点纳米晶^[104, 105]。截至到目前, 这种方法已经合成了 CdS^[106],

CdSe^[107], CdTe^[108], 与 HgTe^[109]等纳米晶。虽然这种方法能够较大批量的合成量子点, 但反应温度低, 产物结晶差, 得到的量子点发光效率较低, 因此采用高沸点有机溶剂的热注射方法在 1990 年代应运而生。1993 年 Murray 与 Bawendi 等人首次通过有机金属化合物为单一前驱体在高沸点溶剂中采用分解反应合成了高质量 CdSe, CdS 与 CdTe^[22]。这一方法的发现为半导体纳米晶迈向纳米器件的应用提供了重要一步。这种方法后来也被 Peng 等人进一步发展, 他们采用镉的羧酸盐及具有无毒的十八烯为溶剂, 也合成出高质量的纳米晶。在 Peng 等人的合成工艺中, 保护剂、高沸点溶剂包括长链羧酸(如油酸, OA), 磷酸(1-十八基磷酸), 烷基硫醇(十二烷基硫醇), 烷基膦(三-辛基膦 TOP), 烷基膦的氧化物(三-辛基氧化膦, TOPO), 烷基胺(1-十六胺, HAD, 油胺, OLA), 辛基醚及 1-十八烯等^[110-112]。高沸点溶剂能够在很大温度范围内溶解有机金属化合物, 如 M(ER)₂ (M=Zn, Cd,

Hg; E=S, Se, Te; R=烷基链或芳香烃链), 金属的乙酰丙酮盐, 羧酸盐等^[113, 114]. 量子点的生成反应都是通过高温分解法得到^[113]. 例如: O'Brien 等人使用 $[\text{Cd}(\text{E}_2\text{CNET}_2)]$ (E=S, Se) 为前驱体, 在 4-乙烯嘧啶中回流的方法合成 CdS 和 CdSe 的纳米晶. Peng 等人则利用氧化镉与羧酸反应生成羧酸盐, 在 300°C 左右, 以在 TOPO, HAD 或四十二烷基磷酸(TDPA)为保护剂, 合成了 CdTe, CdSe 及 CdS 等一系列的纳米晶. 在这一工艺中, 反应物的加入是注射法, 将冷的前驱体容易注射到一个热液中, 形成瞬间的过饱和, 有利于纳米晶的均匀成核, 在而后的生长过程中, 由于保护剂的存在, 所以能够实现纳米晶的尺寸均匀控制. 例如将二乙基镉的 ODE 溶液注射到 250°C 含有三-辛基磷的硒化物, 或者注入到含有三甲基硅烷基硒 $[(\text{TMSi})_2\text{Se}]$ 的 ODE 溶液中, 都能生成高质量的 CdSe 纳米晶. 另外, 半导体纳米晶的合成还可以通过模板法合成, 在这方面的例子中 Steigerwald^[115]与 Hoffmann^[116]等人采用的是微乳液作为模板, 或纳米反应器, 通过原位生长法得到了 CdSe 晶体^[117, 118]. 另外一种模板就是沸石或其他介孔材料的孔道, 通过这些孔道中填充前驱体, 在高温下反应得到相应的半导体纳米晶^[96]. 将半导体埋入沸石孔道的方法包括: 高温蒸发冷凝法^[96], 激光消融沉积法^[95], 以及真空热蒸镀膜法^[119].

3.2 Cd_3P_2 纳米晶的合成

目前, 合成 Cd_3P_2 量子点的方法主要是溶液化学方法, 分为以下 4 类: (1) 单前驱体的热解或醇解, 前驱体包括: $[\text{Cd}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2][\mu\text{-P}(\text{SiMe}_3)_2]]_2$, $\text{Cd}[\text{P}(\text{SiPh}_3)_2]$, $[\text{MeCdPBu}_2]_3$ 与 $[\text{MeCd}(\mu\text{-PPh}_2)]_3(\text{HPPH}_2)_2$ ^[120-123]; (2) 采用分别含有 Cd 与 P 的前驱体在高沸点溶剂中反应; 例如以 Me_2Cd 与 HP^tBu_2 ^[123] 反应合成; (3) 通过热注射方法, 例如: 油酸镉 $[\text{Cd}(\text{OA})_2]$ 与三甲基硅烷基磷 $[(\text{TMSi})_3\text{P}]$ ^[63-65, 124, 125]; (4) 在含有甲基丙烯酸甲酯与 Cd^{2+} 溶液中, 通入 PH_3 气体^[45, 61]. 本文也将介绍我们课题组合成 Cd_3P_2 纳米晶所取得的进展, 即: 热注射法与高沸点溶剂 PH_3 气液反应方法.

3.2.1 热注射法

如上文所述, 热注射法能够在瞬间形成大量的成核, 而溶液体系的温度突然降低及前驱体浓度的突降又能够阻止颗粒的生长. 此外, 在成长阶段, 只

要平均粒径的浓度相对应的临界过饱和度不超标, 也可以进行第二次或更多前体后注射, 以提高纳米晶颗粒尺寸的均匀性. 在该方法中, 油酸镉是由 CdO 与油酸在 270°C 反应得到, 生成的油酸镉能够很好的溶解于热的 ODE 及极性高温溶剂中, 如 TOP, TOPO 等. 该反应能够在 80~250°C 温度区间进行, 并得到不同尺寸的 Cd_3P_2 量子点, 反应中可以加入配体保护剂, 如 TOP, TOPO, HAD 与 OLA 等, 也可以不加任何保护剂. 在无任何保护剂反应中, 我们认为在此条件下, 油酸不仅作为反应物也充当保护剂的角色, 但是油酸不宜过量(最佳 $\text{Cd}:\text{HOA}=2.0\sim2.2$), 否则改变溶液体系酸碱环境, 而导致 Cd_3P_2 不能生成. 若得到高量子产率 Cd_3P_2 量子点, 反应中油酸镉的加入量要高于 TMS 的化学配比, 研究表明, $\text{Cd}:\text{P}$ 小于 2 时, 得到的 Cd_3P_2 量子点发光效率将下降. 量子点尺寸可以通过反应温度、时间来控制, 一般反应时间在 30 s~30 min. 一般认为, 生长温度小于注射温度可以提高产物质量, 但我们研究发现生长温度即使与注射温度相同, 也不会破坏产物的尺寸分布, 生长温度的高低只决定产物尺寸大小, 而并不破坏产物的尺寸分布. 研究中采用甲醇与异丙醇混合溶剂为 $\text{Cd}_3\text{P}_2/\text{ODE}$ 的不良溶剂, 通过离心分离的方式将 Cd_3P_2 颗粒沉积下来, 然后将 Cd_3P_2 重新溶解于非极性溶剂中如甲苯、四氯化碳或 TCE 等, 可以再次加入甲醇+异丙醇, 重复洗涤, 可以得到较为纯净的 Cd_3P_2 纳米晶. 若实验中想要得到 Cd_3P_2 “魔法团簇”, 反应温度不能高于 80°C, 否则 Cd_3P_2 团簇会分解而团聚生成纳米尺寸的晶体. 磷化镉晶体存在物相可以是 Cd_3P_2 , Cd_2P_3 , Cd_6P_7 , CdP_2 , CdP_4 与 Cd_7P_{10} ^[45, 95]. 我们采用粉末 XRD 分析法对得到的磷化镉产品进行了表征, 图 9(a)给出了 80°C 条件下得到的磷化镉量子点的 XRD 图, 通过对各 XRD 峰的位置和强度与粉末衍射标准联合委员会国际衍射数据中心(Joint Committee on Powder Diffraction Standards-International Centre for Diffraction Data, JCPDS-ICDD)颁布的结晶态化合物 X 射线衍射标准数据库《Powder Diffraction File》比对((200), (220), (222)和(422)面网)^[126], 得到合成的磷化镉是立方晶系, 结合扫描电镜 SEM 的能谱分析显示, 得到的产物中含有少量的 Si, 约 2.0%, 表明 $(\text{TMSi})_3\text{P}$ 分解后有少量的 Si 沉积到 Cd_3P_2 量子点表面. 在低倍透射电镜下观察, 发现尺寸均匀的纳米颗粒在 Cu 网上形成均匀的量子点堆积层, 形成单层膜. 高倍透射电子显

显微镜(HRTEM)可以清楚看到产物颗粒内部的晶格, 测量晶格尺寸与分析晶格图像的快速傅里叶变换图(FFT, 图 9(b)嵌入图), 我们判断该晶体复合立方晶系的 Cd_3P_2 . 图中所给出的格子间距 0.26 与 0.15 nm 分别属于面心立方 Cd_3P_2 的(400)和(444)晶面间距.

为了考察反应温度对产物 Cd_3P_2 量子点的光学性

质的影响, 我们在实验中固定生长时间, 采用注射温度与生长温度一致的原则, 考察其吸收光谱与荧光光谱. 图 10 给出了系列结果. 当反应在较低温度时 (120°C), 反应时间小于 1 min, 吸收光谱中在 450 nm 处有一个吸收包, 表明有 Cd_3P_2 “魔法团簇”生成, 但当反应时间增大时, Abs 吸收包向长波方向移动, 在

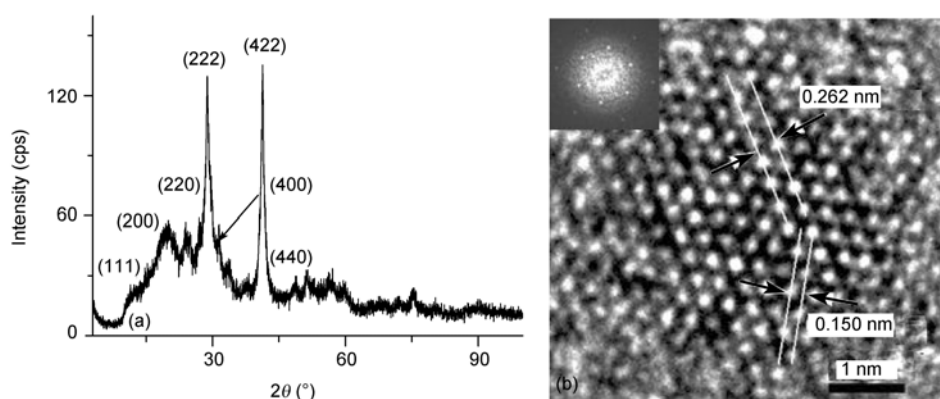


图 9 热注射法合成 Cd_3P_2 纳米晶的 XRD 图谱(a)及 HRTEM 图片(b)^[64]

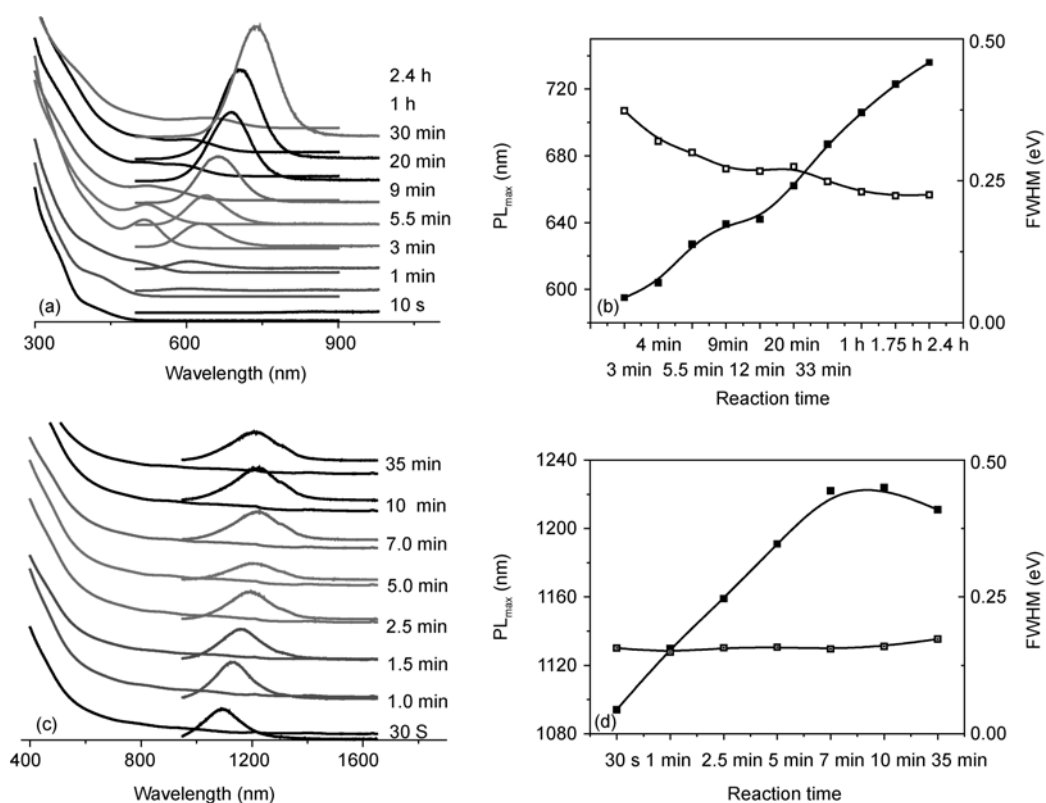


图 10 不同温度(a) 120°C , (c) 180°C , 不同反应时间(时间见图中的曲线注释)所得到的 Cd_3P_2 量子点的吸收及荧光光谱图; 反应中采用 TOPO 做保护配体. (b)与(d)是在上述温度下生成过程的 PL 峰位置及其半高宽(FWHM)的变化

紫外灯照射下呈现黄色, 随时间的进一步增长(> 2 h), 吸收包最终停留在 670 nm, 对应的 PL 峰位于 735 nm, 呈红色. 此时测定的量子产率为 45%. 在生长过程中, PL 半峰宽(FWHM)没有明显的变宽, 说明反应时间的增长, 对于破坏量子点的粒径分布极为有限. 此过程中, 通过计算吸收谱带与 PL 峰位, 可以得到 Stokes 值, 结果表明在此过程中, Stokes 从 0.4 eV 变化至 0.2 eV. 当反应在 150°C 时, 最初的 PL 峰就在 820 nm, 随着时间的推移(35 min), PL 发光峰则红移至近红外区域, 同样我们没发现 FWHM 有太大的变化. 若是要得到红外区域内发光的 Cd_3P_2 量子点, 则必须采用更高的反应温度. 实验中通过沉淀、洗涤的方法回收不同发光波长的 Cd_3P_2 量子点, 利用 TEM 对其进行观察, 图 11(a)~(c)分别给出了 460, 800 与 1325 nm

nm 的 3 个样品的 TEM 图. 图 11(a)是 Cd_3P_2 “魔法团簇”的 TEM 照片, 在图中没有发现可以辨别的颗粒, 从 TEM 衬底颜色的不同, 我们判断有样品存在, 因此 Cd_3P_2 “魔法团簇”应该在 TEM 观察极限之下; 在 800 nm 发光的样品中, 找到了肉眼可见的粒子, 而 1325 nm 发光的样品则可清晰的看到纳米颗粒, 直径在 8 nm 左右. 将所得到的粒子尺寸与 PL 最高发光峰的跃迁能量作图, 并与 Brus 公式计算结果相比较^[4], 结果表明二者较为吻合. 便于比较, 我们也将 Xie 等人发表的数据进行了作图, 也放在图 11(d)中, 表明三者吻合的都比较好. Brus 计算中所采用的电子有效质量为 0.05 m_0 , 空穴的有效质量为 0.5 m_0 ^[127].

为了进一步提高量子点的光致发光效率, 我们研究了配体保护剂的作用. 实验中主要采用了 Lewis

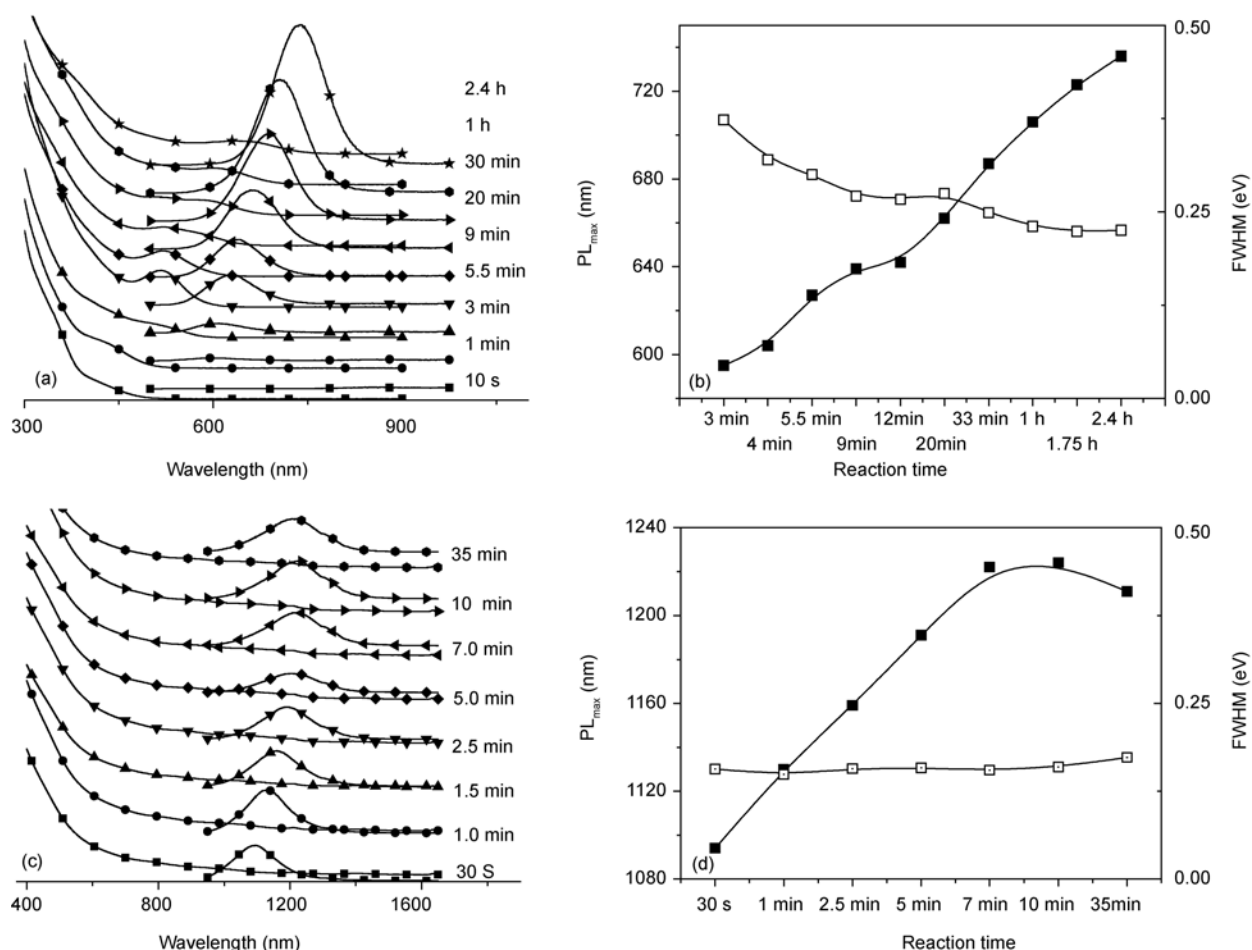


图 11 不同发光波长(a)PL 460 nm; (b) 800 nm; (c) 1325 nm 的 Cd_3P_2 量子点的 TEM 图; (d) 是 PL 峰与 Cd_3P_2 量子点半径的作图, 包括笔者的实验结果与 Peng 的结果^[65]以及 Brus 方程计算结果

碱,原因是能与量子点表面的裸露 Cd^{2+} 形成共价键,用以封堵表面易于形成的诱捕能级^[128]. 比较了三辛基膦(TOP), 三丁基膦(TBP), 油胺(OLA)与三乙胺(TEA)对 PL 性质的影响. PL 图谱在图 12(a)给出. 以 TBP 为配体的 Cd_3P_2 量子点的 PL 谱峰很宽,表明 Cd_3P_2 的结晶度较低,当采用链长很短的 TEA 为配体时, 120°C 反应产物基本上全是 Cd_3P_2 “魔法团簇”,在 PL 谱图上表现出强烈的 460 nm 发光峰. 采用 OLA 为配体保护剂时,相比较与无保护剂条件下合成 Cd_3P_2 有着较为明显的红移,通过在体系中加入不同量的 OLA,例如 0~2 mL 的 OLA,即 OLA: Cd=0~5 物质的量的比值,可以实现从 800 到 1100 nm 发光. 以 TOP 为配体保护剂也表现出类似的现象,图 12(c)给出不同 TOP 加入量对 PL 光谱性质的影响. 但是,过多的加入 TOP 会对 PL 的发光强度起到副作用,因此在反应体系中加入 TOP 的量不宜超过 OA 的 2 倍.

3.2.2 高温气液合成 Cd_3P_2 量子点

热注射法合成单分散半导体纳米晶虽然具有很大优势^[22],但对于合成 Cd_3P_2 量子点有一个不可克服的缺点,即:所使用的 P 前驱体必须是磷、硅的有机化合物,例如三甲基硅烷基磷,这些物质绝大多数价格昂贵,常温下且呈液态、易燃、易爆,运输与储藏成本太高,因此,这种合成方法难以实现规模化. 这就迫使我们采用更为廉价更为安全的前驱体用以合成 Cd_3P_2 纳米晶,这一点 Weller 的工作给我们了启示^[45],他们采用 PH_3 通入含有 Cd^{2+} 的溶液中,采用廉价的

PH_3 实现了 Cd_3P_2 及 Zn_3P_2 纳米晶合成. 但他们的缺点是合成产品质量差. 那么有没有两者折中的方法,能够取其优点,而要避免两者的缺点? 对此,我们课题组开展了高沸点溶剂条件下采用气液反应,即在镉的羧酸盐的高沸点溶液中通入 PH_3 气体,通过改变溶液体系中酸碱环境,可以实现 Cd_3P_2 大量合成,由于反应温度较高,所以产物的结晶度很高,PL 发光效率很高. 研究表明,这种方法实际上相当于 P 前驱体源源不断的加入到镉盐溶液体系中,镉的前驱体可以是镉的羧酸盐也可以是镉的乙酰丙酮盐. 所使用的溶剂可以是高沸点烯烃也可是高沸点胺等,合成温度和热注射法温度相似($80\sim 250^\circ\text{C}$). 一般认为,采用多步加入反应物的做法会破坏产物的均匀性^[129,130],但在本实验中,我们没有发现此现象,无论采用多大速率将 PH_3 气体通入油酸镉/ODE 体系,所得到 Cd_3P_2 量子点的尺寸都很均匀, PH_3 气体流速的大小只能与反应温度共同来影响产物的平均尺寸. 本方法用以合成 Cd_3P_2 量子点,相比较于 Weller 及 Gaponik 等人采用水相合成的方法^[104, 105a],该合成是在高温($\sim 250^\circ\text{C}$)下进行的,所得到的产物结晶度很好,因而无需象前者那样再加入额外的晶化步骤. 所使用的 PH_3 气体来自于 Ca_3P_2 ,相比较于 $(\text{TMSi})_3\text{P}$,其价格低廉,易于运输、包藏;另外, PH_3 的反应活性要小于 $(\text{TMSi})_3\text{P}$,能够使得实验操作人员对反应进度的控制,因而容易实现产物尺寸的精确控制. 图 13 给出了以 PH_3 与乙酰丙酮镉在油胺中所得到的 Cd_3P_2 量子点的 Abs, PL, PLE 谱图及 TEM 照片. 表明合成产物的质量不亚于热注射法合成得到的 Cd_3P_2 纳米晶.

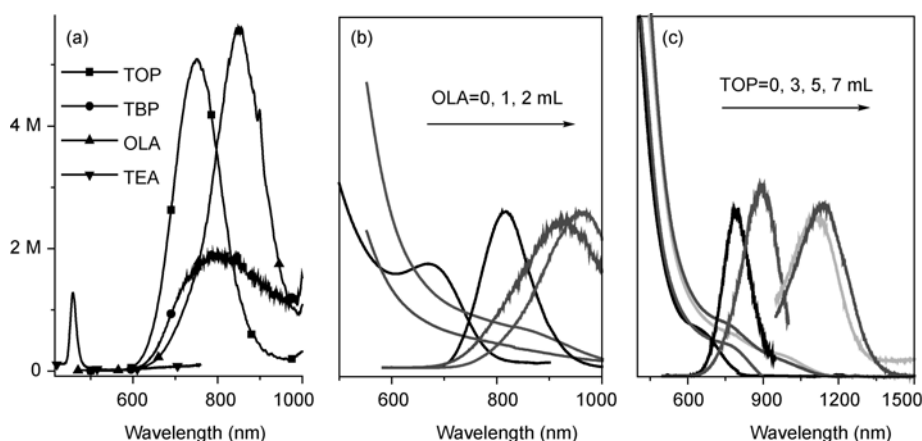


图 12 (a)不同链长配体保护剂对 Cd_3P_2 量子点的 PL 影响; (b) OLA 的加入量对 Abs 及 PL 性质的影响; (c) TOP 的加入量对 Abs 及 PL 性质的影响^[64]

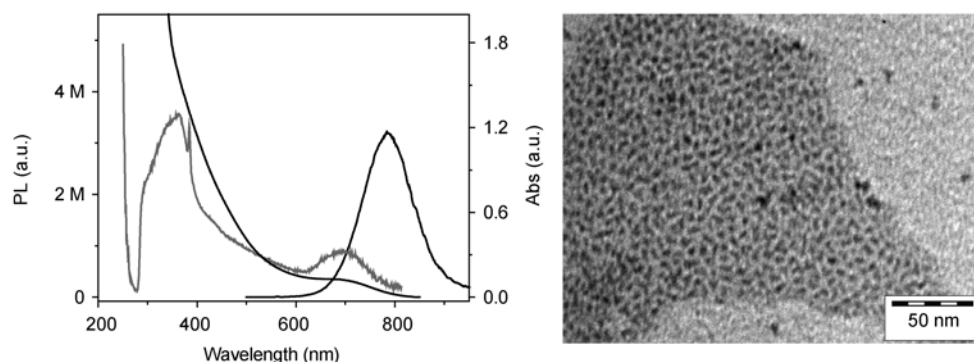


图 13 以 PH_3 与乙酰丙酮镉在油胺中所得到的 Cd_3P_2 量子点的 Abs, PL, PLE(a)谱图及 TEM 照片(b)

3.3 Zn_3P_2 纳米晶合成

Zn_3P_2 纳米晶或 Zn_3P_2 为主体的复合材料的制备通常需要高温而且气氛环境要求苛刻^[97]. 已经发表的合成制备方法包括: 有机金属化合物化学气相沉积法^[72], 热辅助脉冲激光消融法^[71], 热墙外延法^[131], 射频溅射法^[132], 真空蒸镀法^[133], 碳热法^[134]及电化学沉积法^[135]. 目前, 合成 Zn_3P_2 复合材料的报道较多^[71,62,137~138], 包括: $\text{InP}/\text{Zn}_3\text{P}_2$ ^[139], $\text{Mg}/\text{Zn}_3\text{P}_2$ ^[140], $\text{Zn}_3\text{P}_2/\text{ZnSe}$ ^[72,141], $\text{ITO}/\text{Zn}_3\text{P}_2$ ^[142]及 $\text{ZnO}/\text{Zn}_3\text{P}_2$ ^[143]等. 但纯净 Zn_3P_2 量子点材料的合成报道较少, 截至到目前只有 3 篇^[45,56,144]. 代表性的是 O'Brien 等人采用 TOPO 与 4-乙基嘧啶为溶剂, 二甲基镉 Me_2Zn 与正丁基二取代磷化氢 $\text{HP}(\text{Bu})_2$ 双前驱体合成了 Zn_3P_2 纳米晶. 给出了吸收光谱及荧光光谱^[56]. 根据 Reiss 等人在合成 InP 量子点的工作及我们前面关于合成 Cd_3P_2 量子点的工作, 在合成 Zn_3P_2 纳米晶的研究中, 我们也采用 PH_3 为磷源进行了合成 Zn_3P_2 纳米晶的尝试. 实验中, 将二乙基镉($\text{Cd}(\text{Et})_2$)溶解于无水无氧的 ODE 中, 然后通入 PH_3 气体, 载气为 N_2 , 反应温度控制在 100°C 以内. 图 14(a)与(b)给出了 Zn_3P_2 纳米晶的不同反应温度, 不同反应时间的 PL 谱图. 图 14(c)是 Zn_3P_2 产物样品的高倍 TEM 照片, 由图可知, Zn_3P_2 颗粒尺寸在 5 nm 左右, 由于纳米晶的堆积, 在低倍电镜下观察, 也形成了 Zn_3P_2 量子点的单层膜. 选区电子衍射(SAED)表面产物颗粒为多晶, 对应的 EDS 分析表明产物中 Zn, P, O 是其主要元素, 分别占 22.1%, 7.0%, 70.9% 原子比例. 其中 Zn:P 约为 3:1, 说明 O 是富余的, 即产物中含有 ZnO . 由于六方 ZnO 的格子间距与四方 Zn_3P_2 相近, 因此, 从 HRTEM 与 XRD 分析不能排除 ZnO 的存在. TEM 观测过程中使用了 EDS 对微区内

量子点进行成分分析, 结果表明 Zn:P 为 45:17, 表明 Zn 相对于 P 的化学计量比要多, 可以推断有部分的 Zn 是与 O 结合形成 ZnO . 我们不清楚 ZnO 的形成是因为实验过程中由于 Zn 前驱体 $\text{Zn}(\text{Et})_2$ 被氧化造成的还是 Zn_3P_2 纳米晶在分离洗涤过程中被氧化的结果. 但从已有的报道中可知, Zn_3P_2 纳米晶在空气中不稳定, 容易在表面形成氧化 ZnO 层^[138,145]. 关于模板法合成 Zn_3P_2 纳米晶, Yeshchenko 利用 Na-X 沸石孔道为模板, 在 840°C 通过气相法在沸石孔道中生成 Zn_3P_2 , 并研究了其光学性质, 这在 2.2 节已经介绍, 不再赘述.

3.4 Cd_3As_2 纳米晶的合成

自从 Turner 首次报道 Cd_3As_2 有着非常高的电子迁移速率起^[52], Cd_3As_2 晶体或 Cd_3As_2 为主体的复合材料的合成受到了人们注意. 但截止到目前, Cd_3As_2 量子点的合成没有像 Cd_3P_2 受到广泛的关注. 关于湿化学方法合成 Cd_3As_2 纳米晶, 最早的报道是 Fojtik 等人^[82]在水相溶液中以六偏磷酸钠为保护剂与碱调节剂(3×10^{-4} M, $\text{pH}=11.5$), $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ (2×10^{-4} M)为 Cd 源, 以 H_3As 为砷源, 在 N_2 环境中, 通过气液反应, 制备出 Cd_3As_2 纳米晶. 反应中 Cd:As 的计量比为 2:1, 反应时间 10 min, 反应结束后, 剩余的 H_3As 则通过真空抽提的方式予以除去. 减压旋蒸除去溶剂, 得到 Cd_3As_2 纳米晶体, 测得 H_3As 的转化率为 40%. Cd_3As_2 产物呈白色, 在紫外灯照射下呈绿色——黄色渐变. 图 15(a)给出了 Cd_3As_2 纳米晶生长过程中 Abs 和 PL 的变化. 最初生成的 Cd_3As_2 在 Abs 谱图上表现出 300 nm 吸收包, 而对应的 PL 峰在 560, 660 nm 有一个肩峰. 随着反应时间的增长, Abs 吸收峰与 PL 发光

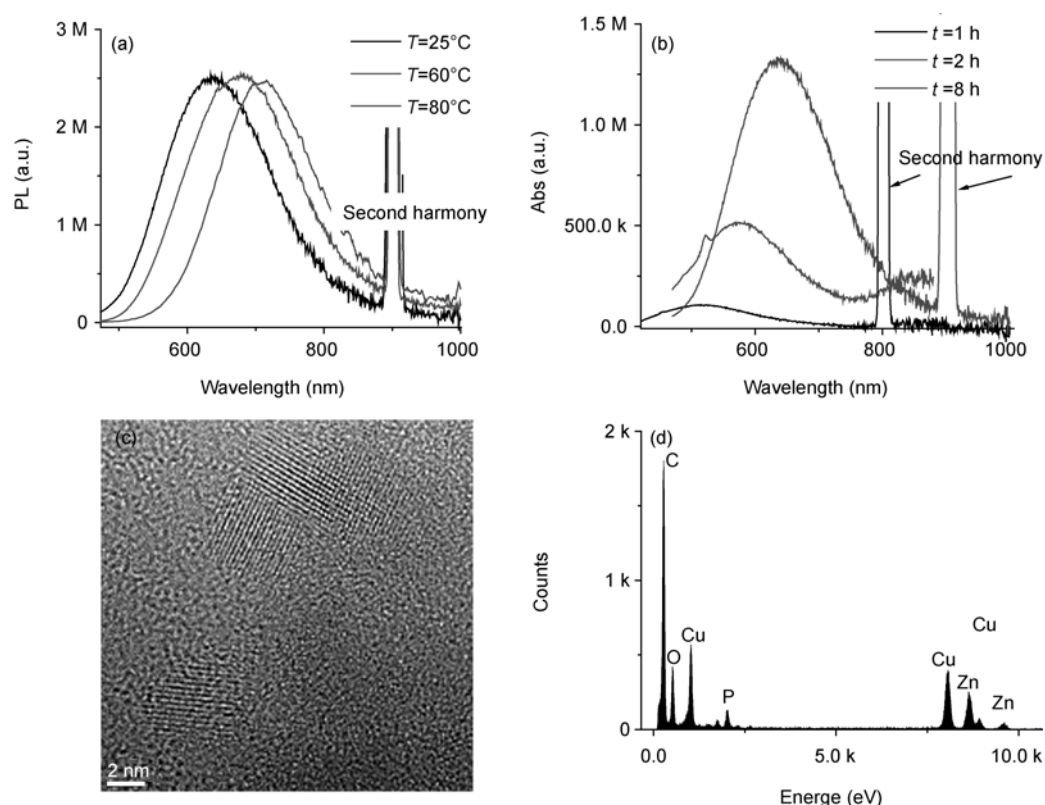


图 14 Zn_3P_2 量子点的 PL 随反应温度(a)与反应时间(b)的变化; (c) Zn_3P_2 量子点的 TEM 照片(d)连接于 TEM 的 Zn_3P_2 能谱分析(EDS)

峰均朝红光方向移动, 表明纳米晶的尺寸在增加. 通过改变 H_3As 与 Cd 用量, 反应温度, 时间能够实现 Cd_3As_2 纳米晶在黄色到红外的发光, 量子产率能达到 10%. 就在最近^[150], Bawendi 课题组报道了 Cd_3As_2 高质量纳米晶的热注射合成, 他们采用了豆蔻酸镉与三甲硅烷基砷($(\text{TMSi})_3\text{As}$)为前躯体, 在 130~175°C 反应温度, 得到从 530~2000 nm 波段发光的 Cd_3As_2 量子点, 其中可见光区域发光的量子产率在 20%~60%, 如图 15(b), (c)分别给出了反应过程中随颗粒尺寸生长的 Abs 与 PL 图谱. Cd_3As_2 之所以通过调节尺寸(2~5 nm), 能够实现从 530 nm 到 2000 nm 这一广阔的波段范围内发光, 原因来自于其大的 Bohr 半径(~45 nm)和轻的载流子有效质量($m_e^*=0.016 m_0$, $m_h^*=0.12 m_0$). 还需一提的是, 该课题组也发现了与 Cd_3P_2 类似的“魔法团簇”, 即在低温 130°C 条件下得到, 图 15(d)给出了 Cd_3As_2 “魔法团簇”的 Abs 与 PL 光谱图, 其发光最强波长为 530 nm, 值得玩味的是, 与 Cd_3P_2 “魔法团簇”相比, 两者在 Abs 与 PL 光谱图的形态上很相似, 但 Cd_3As_2 魔

法团簇”向长波方向平移了 70 nm, 因此, 对于 Cd_3P_2 与 Cd_3As_2 “魔法团簇”的研究仍有很大的空间.

其他物相的砷化镉(无定形的 $\text{Cd}_{26}\text{As}_{74}$)也有报道. $\text{Cd}_{26}\text{As}_{74}$ 是通过热气化-再冷凝的方式, 以 CdAs_2 体材料为源物质而合成的. Burian 等人采用了 X 射线散射技术研究了 $\text{Cd}_{26}\text{As}_{74}$ 非晶结构^[91], 并利用 AFM 观察了 $\text{Cd}_{26}\text{As}_{74}$ 纳米颗粒膜. 他们发现距离约为 1 nm 每个结构单元存在于 $\text{Cd}_{26}\text{As}_{74}$ 纳米膜中, X-射线散射结果表明每个结构单元中的 Cd-As 都是四配位结构, 而且化学组成也是有序的.

3.5 II-V 半导体纳米晶合成方法总结

总的来说, II-V 半导体纳米晶合成工艺仍在迈向成熟. 表 2 给出目前关于 II-V 族纳米晶的合成方法小结, 并给出主要的光学性质, 所列举的包括 Cd_3P_2 , Zn_3P_2 , Cd_3As_2 , Zn_3As_2 与 Zn_3N_2 . 所涉及的结构有量子点(零维), 纳米线(一维), 纳米晶构成的二维膜, 以及所构成具有树枝结构的三维纳米晶.

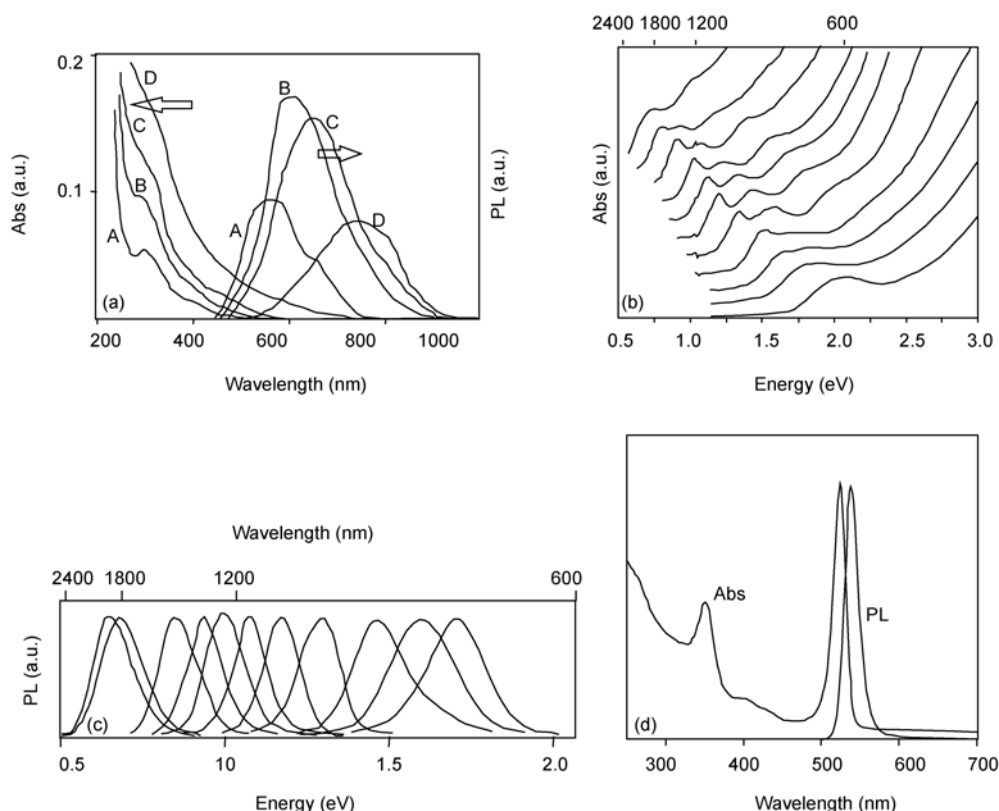


图 15 (a) Fojtik 等人采用水相溶液鼓泡法合成不同尺寸 Cd_3As_2 纳米晶的 Abs 和 PL 谱图(A)新制溶液; (B)生长时间为 1 h; (C)生长时间为 4 h; (D)生长时间为 1 天^[82]; 图(b), (c)分别是 Bawendi 等人发表的 Cd_3As_2 纳米晶在不同尺寸(2~5 nm)所表现的 Abs 与 PL 光谱; (d)是 Cd_3As_2 “魔法团簇”的 Abs 与 PL 光谱图^[150]

4 结论与展望

总之, II-V 半导体的研究开始于半个世纪之前, 但其纳米晶体的研究开始于 20 世纪 80 年代, 历经从水相体系到高沸点有机溶剂的合成, 纳米晶的结晶度与尺寸均匀度的控制及光谱学性质的研究等方面得到了很大的成就, 同时在低成本工艺也取得很大的进展. 自从 Bawendi 等人发明了热注射法, II-V 族纳米晶的发展趋势为朝向高质量合成、性质研究及纳米器件的设计. 高的结晶度及可控的平均尺寸使得人们能实现发光性质及光电性质的操纵, 即实现了从紫外到红外波段的有效调节, 气液合成方法为 Cd_3P_2 纳米晶的规模化生成提供了可行的方法. 对于 II-V 族其他化合物来说, 寻找合适经济的实验室合成方法仍在探索之中, 但有关结构、光谱学性质及电化学测定等方面则取得了长足的进展. 但目前所有的合成工艺缺陷是不能解决“毒性”问题, 这个问题不

仅存在于合成过程, 在使用过程也同样发生.

对于 Cd_3P_2 纳米晶未来的发展方向, 笔者认为合成工艺的更加简单化、可规模化放大的工艺将是下一步的发展目标, 合成具有复杂结构的纳米晶复合材料, 如核壳结构、合金杂化量子点等也是下一步研究的重点, 目标是进一步提高量子产率, 能够跨越从紫外到远红外波段的材料, 同时提高 Cd_3P_2 量子点的化学与热稳定性. 在纳米器件的设计过程中, Cd_3P_2 纳米晶用于光电转换材料、LED 与生物荧光标记等器件将是未来发展的趋势. 对于 Zn_3P_2 纳米晶, 寻找简单与更为经济的合成路线是当前的首要任务, 解决 Zn_3P_2 纳米晶在空气中使用的稳定性问题也是其向应用迈进的重要一步, 目前, 具有复杂结构的 Zn_3P_2 纳米晶的报道还很少. 对于其他 II-V 量子点的合成, 比如 Cd_3As_2 , Zn_3As_2 , Zn_3N_2 等更为简洁的合成路线仍在探索与完善之中, 截至到目前, 尚未见到 Hg 的 II-V 量子点合成及光谱学性质的报道. 另外, II-V 量子点

表 2 II-V 半导体纳米晶合成方法、结构表征及发光波长的小结

材料	合成方法	晶体结构或组成单元	发光波长	文献
Cd ₃ P ₂ 多晶材料	化学计量比的红磷和镉金属在 500°C 条件下反应	-	-	[103]
Cd ₃ P ₂	0.5{Cd[P(SiMe ₃) ₂] ₂ } ₂ +4MeOH →“Cd(PH ₂) ₂ ”→1/3Cd ₃ P ₂ +4/3PH ₃	-	-	[120]
沸石孔道中的(CdP ₂) _x 纳米团簇	769°C 在 769°C 温度下气相法将 CdP ₂ 埋入沸石孔道	(CdP ₂) ₆ 与 (CdP ₂) ₈	590 nm, 670 nm	[146]
MCM-41 孔道中的 Cd ₃ P ₂ 纳米晶	MCM-41-Cd ²⁺ + PH ₃ Cd ²⁺ 的前驱体是醋酸镉	XRD 宽峰 2θ=42°	~460 nm	[147]
Cd ₃ P ₂ 量子点	[MeCdPtBu ₂] ₃ 热分解	<i>d</i> (226)=0.92 Å	475 nm	[123]
Cd ₃ P ₂ 量子点	[MeCd(PBut) ₂] ₃ 与 [MeCd(μ-PPh ₂) ₃](HPPPh ₂) ₂ 在 TOPO 与 4-乙基吡啶热分解	<i>d</i> (226)=0.92 Å	475~650 nm	[122]
Cd ₃ P ₂ 魔法团簇	非热注射法 Cd(OA) ₂ +TMSiP= Cd ₃ P ₂ T=120°C	<i>d</i> =2.9 Å, 2.5 Å, 及 3.6 Å	458 nm PL 尖锐峰	[63]
Cd ₃ P ₂ 量子点	以油酸镉与(TMSi) ₃ P 为前驱体采用 热注射法合成 Cd(OA) ₂ 与(TMSi) ₃ P	立方 Cd ₃ P ₂ <i>d</i> (200)=5.30 Å <i>d</i> (220)=3.74 Å <i>d</i> (222)=3.06 Å <i>d</i> (422)=2.16 Å	650~1200 nm	[64]
Cd ₃ P ₂ 量子点	以油酸镉与(TMSi) ₃ P 为前驱体采用 热注射法合成	四方晶系	450~1500 nm	[65]
Cd ₃ P ₂	PH ₃ 鼓泡法, 以 Cd(ClO ₄) ₂ 为 Cd 源, 以六偏磷酸钠为配体保护剂	-	Not given	[92]
Cd ₃ P ₂ 量子点	丙酸镉+PH ₃ , 甲基丙烯酸为配体, 三乙胺为脱质子剂, 正丙醇	-	~675 nm	[61]
CdP ₄	激光消融法将 CdP ₄ 埋入沸石孔道	-	887 nm, 786 nm	[95]
无定型 Cd ₅₉ As ₄₁ , Cd ₂₆ As ₇₄	Cd 与 As (99.999%)按照化学计量比反应得到	非晶	-	[91]
Cd ₃ As ₂	Cd(ClO ₄) ₂ + AsH ₃ = Cd ₃ As ₂ , 六偏磷酸钠为配体保护剂, pH=11.5	-	580~900 nm	[45]
Cd ₃ As ₂ NCs	豆蔻酸镉+(TMSi) ₃ As, 热注射法	α+β混合物相四方晶系	530~2000 nm	[150]
Cd ₃ As ₂ 膜	以砷化镉粉末为原料, 采用真空蒸镀法合成 Cd ₃ As ₂ 纳米晶构成的膜	-	-	[148]
Zn ₃ P ₂ 纳米晶	Me ₂ Zn 与 HP ^t Bu ₂ 热分解	XRD 没有发现任何峰	420~580 nm	[56]
喇叭形 Zn ₃ P ₂ 纳米晶	ZnS 与 GaP 热分解	四方晶系	~585 nm	[138]
Zn ₃ P ₂ 纳米线	Zn + InP, 化学气相沉积 CVD	四方晶系	770 nm	[75]
ZnP ₂	沸石孔道中的 ZnP ₂ 纳米晶, 840°C 气相反应埋入法	-	77 K 下测定出 557, 586, 622, 669, 与 727 nm 等 PL 峰	[96]
Zn ₃ P ₂ 层	以 Zn(Et) ₂ and PH ₃ 为原料, 才有金属有机化合物 CVD 方法	-	12.8 K 下测定出 757, 766, 776, 786 nm (测定温度 12.8 K)	[97]
Zn ₃ As ₂	液相外延生长在 InAs(110)面上生长 Zn ₃ As ₂ 结晶膜	<i>d</i> (440)=43.3°	不发光	[93]
ZnAs ₂	ZnAs ₂ 晶体直接结晶法	单斜晶系 P2 ₁ /C	1305 nm (300 K); 1290, 1200, 1185 nm (78 K); 1225, 1210, 1200 nm(4.2 K)	[85]
Zn ₃ N ₂	以 NH ₃ 与锌金属在 410°C 直接反应 Zn ₃ N ₂	Cubic <i>a</i> =0.978 nm	吸收边在~380 nm	[68]

电子结构, 光学性质及光电性质也有待进一步研究, 某些方面在应用该类材料过程中, 其晶体结构需要进一步澄清, 这将是晶体学家所关注的焦点. 总之,

II-V 族纳米晶将在非线性光学材料、光学器件、发光材料、电子材料、催化材料及太阳能转换材料等方面, 将发挥巨大的作用.

致谢 作者在完成 Alexander von Humboldt Foundation 基金资助的项目时, 得到合作导师 Alexander Eychmüller 教授及 Stephen Hickey 博士大力支持与帮助, 在此表示感谢!

参考文献

- Ekimov A I, Efros A L, Onushchenko A A. Quantum size effect in semiconductor microcrystals. *Solid State Commun*, 1985, 56: 921–924
- Rossetti R, Nakahara S, Brus L E. Quantum size effects in the redox potentials, resonance raman-spectra, and electronic-spectra of CdS crystallites in aqueous-solution. *J Chem Phys*, 1983, 79: 1086–1088
- Reiss P, Rogach A L. *Synthesis of Semiconductor Nanocrystals in Organic Solvents*. Springer-Verlag: Wien, 2008
- Brus L. Electronic wave functions in semiconductor clusters: Experiment and theory. *J Phys Chem*, 1986, 90: 2555–2560
- Qu L H, Peng X G. Control of photoluminescence properties of CdSe nanocrystals in growth. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 2049–2055
- Bailey R E, Nie S M. Alloyed semiconductor quantum dots: Tuning the optical properties without changing the Particle Size. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 7100–7106
- Kim S, Fisher B, Eisler H J, et al. Type-II quantum dots: CdTe/CdSe(Core/Shell) and CdSe/ZnTe(Core/Shell) heterostructures. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 11466–11467
- Wehrenberg B L, Wang C J, Guyot-Sionnest P. Interband and intraband optical studies of PbSe colloidal quantum dots. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 10634–10640
- Zhong X H, Feng Y Y, Knoll W, et al. Alloyed $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ nanocrystals with highly narrow luminescence spectral width. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 13559–13563
- Bruchez M P, Moronne M, Gin P, et al. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. *Science*, 1998, 281: 2013–2016
- Medintz I L, Uyeda H T, Goldman E R, et al. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing. *Nature Mat*, 2005, 4: 435–446
- Chan W C W, Nie S M. Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection. *Science*, 1998, 281: 2016–2018
- Colvin V L, Schlamp M C, Alivisatos A P. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer. *Nature*, 1994, 370: 354–357
- Daboussi B O, Bawendi M G, Onitsuka O, et al. Electroluminescence from CdSe quantum-dot/polymer composites. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 1316–1318
- Alivisatos A P. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. *J Phys Chem*, 1996, 100: 13226–13239
- Schaller R D, Klimov V I. High efficiency carrier multiplication in PbSe nanocrystals: Implications for solar energy conversion. *Phys Rev Lett*, 2004, 92: 186601–186602
- Klimov V I, Mikhailovsky A A, Xu S, et al. Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots. *Science*, 2000, 290: 314–317
- Klimov V I, Ivanov S A, Nanda J, et al. Single-exciton optical gain in semiconductor nanocrystals. *Nature*, 2007, 447: 441–446
- Klimov V I. Mechanisms for photogeneration and recombination of multiexcitons in semiconductor nanocrystals: Implications for lasing and solar energy conversion. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 16827–16845
- Schlamp M C, Peng X, Alivisatos A P. Improved efficiencies in light emitting diodes made with CdSe(CdS) core/shell type nanocrystals and a semiconducting polymer. *J Appl Phys*, 1997, 82: 5837–5842
- Mattoussi H, Radzilowski L H, Dabbousi B O, et al. Electroluminescence from heterostructures of poly(phenylene vinylene) and inorganic CdSe nanocrystals. *J Appl Phys*, 1998, 83: 7965–7974
- Murray C B, Norris D J, Bawendi M G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 8706–8715
- Talapin D V, Rogach A L, Kornowski A, et al. Highly luminescent monodisperse CdSe and CdSe/ZnS nanocrystals synthesized in a hexadecylamine-trioctylphosphine oxide-trioctylphosphine mixture. *Nano Lett*, 2001, 1: 207–211
- Blackman B, Battaglia D M, Mishima T D, et al. Control of the morphology of complex semiconductor nanocrystals with a type II hetero-junction, dots vs peanuts, by thermal cycling. *Chem Mater*, 2007, 19: 3815–3821
- Peng Z A, Peng X. Nearly monodisperse and shape-controlled CdSe nanocrystals via alternative routes: Nucleation and growth. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 3343–3353
- Steigerwald M L, Alivisatos A P, Gibson J M, et al. Surface derivatization and isolation of semiconductor cluster molecules. *J Am Chem*

- Soc, 1988, 110: 3046–3050
- 27 Morello G, De Giorgi M, Kudera S, et al. Temperature and size dependence of nonradiative relaxation and exciton-phonon coupling in colloidal CdTe quantum dots. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 5846–5849
- 28 Yong K T, Sahoo Y, Swihart M T, et al. Shape control of CdS nanocrystals in one-pot synthesis. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 2447–2458
- 29 Mičić O I, Curtis C J, Jones K M, et al. Synthesis and characterization of InP quantum dots. *J Phys Chem*, 1994, 98: 4966–4969
- 30 Dimitrijević N M, Rajh T, Ahrenkiel P, et al. Charge separation in heterostructures of InP nanocrystals with metal particles. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 18243–18429
- 31 Talapin D V, Rogach A L, Shevchenko E V, et al. Dynamic distribution of growth rates within the ensembles of colloidal II-VI and III-V semiconductor nanocrystals as a factor governing their photoluminescence efficiency. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 5782–5790
- 32 Battaglia D, Peng X. Formation of high quality InP and InAs nanocrystals in a noncoordinating solvent. *Nano Lett*, 2002, 2: 1027–1030
- 33 Hines M A, Scholes G D. Colloidal PbS nanocrystals with size-tunable near-infrared emission: Observation of post-synthesis self-narrowing of the particle size distribution. *Adv Mater*, 2003, 15: 1844–1849
- 34 Lin W, Fritz K, Guerin G, et al. Highly luminescent lead sulfide nanocrystals in organic solvents and water through ligand exchange with poly(acrylic acid). *Langmuir*, 2008, 24: 8215–8219
- 35 Lee S M, Jun Y W, Cho S N. Single-crystalline star-shaped nanocrystals and their evolution: Programming the geometry of nano-building blocks. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 11244–11245
- 36 Cademartiri L, Bertolotti J, Sapienza R, et al. Multigram scale, solventless, and diffusion-controlled route to highly monodisperse PbS nanocrystals. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 671–673
- 37 Abel K A, Shan J N, Boyer J C, et al. Highly photoluminescent PbS nanocrystals: The beneficial effects of trioctylphosphine. *Chem Mater*, 2008, 20: 3794–3796
- 38 Talapin D V, Murray C B. PbSe nanocrystal solids for n- and p-channel thin film field-effect transistors. *Science*, 2005, 310: 86–89
- 39 Alivisatos A P, Gu W W, Larabell C. Quantum dots as cellular orobes. *Annu Rev Biomed Eng*, 2005, 7: 55–76
- 40 Henglein A. Small-particle research-physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. *Chem Rev*, 1989, 89: 1861–1873
- 41 (a) Brus L E. Quantum crystallites and nonlinear optics. *Appl Phys A*, 1991, 53: 465–474 (b) Weller H. Colloidal semiconductor Q-particles: Chemistry in the transition region between solid state and molecules. *Angew Chem Int Ed*, 1993, 32: 41–53
- 42 Malik M A, Afzaal M, O'Brien P. Precursor chemistry for main group elements in semiconducting materials. *Chem Rev*, 2010, 110: 4417–4446
- 43 Penner R M. Hybrid electrochemical/chemical synthesis of a quantum dots. *Acc Chem Soc*, 2000, 33: 78–86
- 44 Grieve K, Mulvaney P, Grieser F. Synthesis and electronic properties of semiconductor nanoparticles/quantum dots. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2000, 5: 168–172
- 45 Weller H, Fojtik A, Henglein A. Photochemistry of semiconductor colloids size quantization effects in Q-cadmium arsenide. *Chem Phys Lett*, 1985, 117: 485–488
- 46 Kietzmann R, Willig F, Weller H, et al. Picosecond time resolved electron injection from excited cresyl violet monomers and Cd₃P₂ quantum dots into TiO₂. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1991, 194: 169–180
- 47 (a) Dannhauser T, O'Neil M, Johansson K, et al. Photophysics of quantized colloidal semiconductors. Dramatic luminescence enhancement by binding of simple amines. *J Phys Chem*, 1986, 90: 6074–6076 (b) O'Neil M, Marohn J, McLendon G. Dynamics of electron-hole pair recombination in semiconductor clusters. *J Phys Chem*, 1990, 94: 4356–4363
- 48 Shen G Z, Chen D. One-dimensional nanostructures and devices of II–V group semiconductors. *Nanoscale Res Lett*, 2009, 4: 779–788
- 49 Caron L G, Aubin M J, Jay-Germ J P. Electron mobility in Cd_{3–x}Zn_xAs₂ alloys. *Solid State Commun*, 1977, 23: 493–498
- 50 Neve J, Bouwens C, Bloin F. Shubnikov-de Haas effect in (Cd_{1–x}Mn_x)₃As₂ alloys. *Solid State Commun*, 1981, 31: 27–30
- 51 Hwang D M, Schwarz S A, Mei P, et al. Conversion of InP/In_{0.53}Ga_{0.47}As superlattices to Zn₃P₂/In_{1–x}Ga_xAs and Zn₃P₂/Zn₃As₂ superlattices by Zn diffusion. *Appl Phys Lett*, 1989, 54: 1160–1165
- 52 Turner W J, Fischler A S, Reese W E. Electrical and optical properties of the II–V compounds. *J Appl Phys*, 1961, 32: 2241–2145
- 53 (a) Nayak A, Rao D R. Electrical properties of electron-beam-evaporated Zn₃P₂-Cd₃P₂ alloy films. *Mater Chem Phys*, 1994, 37: 225–229 (b) Nayak A, Rao D R. Photoluminescence spectra of Zn₃P₂-Cd₃P₂ thin films. *Appl Phys Lett*, 1993, 63: 59–595
- 54 Sharma S B, Paliwal P, Kumar M. Electronic dielectric constant, energy gap and fractional ionic character of polyatomic binary compounds. *J Phys Chem Solids*, 1990, 51: 35–39

- 55 Misiewicz J, Jezierski K. Reflectivity, optical constants and interband transitions in Zn_3P_2 . *Solid State Comm*, 1989, 70: 465–469
- 56 Green M, O'Brien P. A novel metalorganic route to nanocrystallites of zinc phosphide. *Chem Mater*, 2001, 13: 4500–4505
- 57 Khanna P K, Singh N, More P. Synthesis and band-gap photoluminescence from cadmium phosphide nano-particles. *Curr Appl Phys*, 2010, 10: 84–88
- 58 Radautsan S J, Arushanov E K, Nateprov A N, et al. The thermoelectric power of cadmium phosphide. *Phys Status Solidi (a)*, 1974, 25: K57–K60
- 59 Lin-Chung P. Energy band structures of Cd_3P_2 and Zn_3P_2 . *J Phys Status Solidi (b)*, 1971, 47: 33–39
- 60 Sieranski K, Szatkowski J, Misiewicz J. Semiempirical tight-binding band structure of II3V2 semiconductors: Cd_3P_2 , Zn_3P_2 , Cd_3As_2 , and Zn_3As_2 . *J Phys Rev B*, 1994, 50: 7331–7337
- 61 Kornowski A, Eichberger R, Giersig M, et al. Preparation and photophysics of strongly luminescing Cd_3P_2 quantum dots. *J Phys Chem*, 1996, 100: 12467–12471
- 62 Shen G Z, Bando Y, Golberg D. Synthesis and structures of high-quality single-crystalline II3-V2 semiconductors nanobelts. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 5044–5049
- 63 Wang R, Ratcliffe C I, Wu X, et al. Magic-sized Cd_3P_2 II–V nanoparticles exhibiting bandgap photoemission. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 17979–17982
- 64 Miao S D, Hickey S G, Rellinghaus B, et al. Synthesis and characterization of cadmium phosphide quantum dots emitting in the visible red to near-infrared. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 5613–5615
- 65 Xie R G, Zhang J X, Zhao F, et al. Synthesis of monodisperse, highly emissive, and size-tunable Cd_3P_2 nanocrystals. *Chem Mater*, 2010, 22: 3820–3822
- 66 (a) Wyeth N C, Catalano A. Spectral response measurements of minority-carrier diffusion length in Zn_3P_2 . *J Appl Phys*, 1979, 50: 1403–1404 (b) Munoz V, Decroix D, Chevy A, et al. Optical properties of zinc phosphide. *J Appl Phys*, 1986, 60: 3282–3284
- 67 (a) Pawlikowski J M, Misiewicz J, Mirowska N. Direct and indirect optical transitions in Zn_3P_2 . *J Phys Chem Solids*, 1979, 40: 1027–1033 (b) Fagen E A. Optical properties of Zn_3P_2 . *J Appl Phys*, 1979, 50: 6505–6515
- 68 Kuriyama K, Takahashi Y, Sunohara F. Optical band gap of Zn_3N_2 films. *Phys Rev B*, 1993, 48: 2781–2782
- 69 Fagen E A. Optical properties of Zn_3P_2 . *J Appl Phys*, 1979, 50: 6505–6515
- 70 Satya Kishore M V V M, Varadaraju U V. Electrochemical reaction of lithium with Zn_3P_2 . *J Power Sources*, 2005, 144: 204–207
- 71 Yang R S, Chueh Y L, Morber J R, et al. Single-crystalline branched zinc phosphide nanostructures: Synthesis, properties, and optoelectronic devices. *Nano Lett*, 2007, 7: 269–275
- 72 Kakishita K, Aihara K, Suda T. Zinc phosphide epitaxial growth by photo-MOCVD. *Appl Surf Sci*, 1994, 80: 281–286
- 73 Misiewicz J, Bryja L, Jezierski K, et al. Zn_3P_2 -a new material for optoelectronic devices. *Microelectron J*, 1994, 25: R18–R22
- 74 Sathyamoorthy R, Sharmila C, Sudhagar P, et al. Electrical conduction in zinc phosphide thin films. *Mater Charact*, 2007, 58: 730–734
- 75 Liu C, Dai L, You L P, et al. Synthesis of high quality p-type Zn_3P_2 nanowires and their application in MISFETs. *J Mater Chem*, 2008, 18: 3912–3914
- 76 Moss T S. Relationship between the refractive index and the infra-red threshold of sensitivity for photoconductors. *Proc Phys Soc B*, 1950, 63: 167–176
- 77 Turner W J, Fischler A S, Reese W E. Electrical and optical properties of the II–V compounds. *J Appl Phys*, 1961, 32: 2241–2245
- 78 Dubowski J, Norman P, Sewell P B, et al. Cadmium arsenide films prepared by pulsed laser evaporation: Electrical proerties and lattice parameters. *Thin Solid Films*, 1987, 14: L51–L54
- 79 Matsunami H, Tanaka T. Cd_3As_2 thin film magnetoresistor. *Japan J Appl Phys*, 1971, 10: 600–603
- 80 Matsunami H, Iwami M, Asano K, et al. Preparation of a high mobility thin film of Cd_3As_2 . *Japan J Appl Phys*, 1968, 7: 444–445
- 81 Landolt-Börnstein. Numerical data and functional relationships in science and technology, new series, Vol 17, Springer, Berlin, 1983
- 82 Fojtik A, Weller H, Henglein A. Photochemistry of semiconductor colloids size quantization effects in Q-cadmium arsenide. *Chem Phys Lett*, 1985, 120: 552–554
- 83 Hult L, Nilsson N G, Sundström B O, et al. Photoluminescence of zinc phosphide- Zn_3P_2 . *Phys Stat Sol (a)*, 1979, 53: K15–K18
- 84 Turner W J, Fishchler A S, Reese W E. Physical properties of several II-V semiconductors. *Phys Rev*, 1961, 121: 759–767
- 85 Marenkin S F, Pishchikov D I, Leont'eva V A, et al. Luminescence at impurity centers in zinc diarsenide. *J Appl Spectrosc*, 1992, 57: 869–872
- 86 Chelluri B, Chang T Y, Ourmazd A, et al. Molecular beam epitaxial growth of the II-V semiconductor compound Zn_3As_2 . *Appl Phys Lett*,

- 1986, 49: 1665–1667
- 87 Shen G Z, Bando Y, Ye C H, et al. Single-crystal nanotubes of II3-V2 semiconductors. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 7568–7572
- 88 Shen G Z, Chen P C, Bando Y, et al. Bicrystalline Zn_3P_2 and Cd_3P_2 nanobelts and their electronic transport properties. *Chem Mater*, 2008, 20: 7319–7323
- 89 Omari M, Kouklin N, Lu G, et al. Fabrication of Cd_3As_2 nanowires by direct vapor–solid growth, and their infrared absorption properties. *Nanotech*, 2008, 9: 105301–105304
- 90 Brus L. Electronic wave functions in semiconductor clusters: Experiment and theory. *J Phys Chem*, 1986, 90: 2555–2560
- 91 Burian A, Lecante P, Mosset A, et al. Differential anomalous X-ray scattering studies of amorphous $\text{Cd}_{59}\text{As}_{41}$ and $\text{Cd}_{26}\text{As}_{74}$. *J Non-Cryst Solids*, 1997, 212: 23–39
- 92 Baral S, Fojtik A, Weller H, et al. Photochemistry and radiation chemistry of colloidal semiconductors, intermediates of the oxidation of extremely small particles of cadmium sulfide, zinc sulfide, and tricadmium diphosphide and size quantization effects (a pulse radiolysis study). *J Am Chem Soc*, 1986, 108: 375–378
- 93 Sudhakar S, Baskar K. Liquid phase epitaxial growth of Zn_3As_2 and the effect of 100 MeV Ni^{9+} ion irradiation. *J Cryst Growth*, 2009, 311: 798–801
- 94 Rao D R, Nayak A. Preparation and characterization of Cd_3P_2 thin films. *J Appl Phys*, 1993, 74: 214–218
- 95 Yeshchenko O A, Dmitruk I M, Koryakov S V, et al. Optical spectra and structure of CdP_4 nanoclusters fabricated by incorporation into zeolite and laser ablation. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 20215–20219
- 96 Yeshchenko O A, Dmitruk I M, Koryakov S V, et al. Optical study of ZnP_2 nanoparticles in zeolite Na-X. *Solid State Commun*, 2005, 133: 109–112
- 97 Suda T, Kakishita K. Epitaxial growth of zinc phosphide. *J Appl Phys*, 1992, 71: 3039–3041
- 98 Hult L, Nilsson N G, Sundström B O, et al. Photoluminescence of zinc phosphide- Zn_3P_2 . *Phys Stat Sol (a)*, 1979, 53: K15–K18
- 99 Chestnoy N, Harris T D, Hull R, et al. Luminescence and photophysics of CdS semiconductor clusters: The nature of the emitting electronic state. *J Phys Chem*, 1986, 90: 3393–3399
- 100 Efros A L, Rosen M, Kuno M, et al. Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states. *Phys Rev B: Condens Matter*, 1996, 54: 4843–4856
- 101 Schlegel G, Bohnenberger J, Potapova I, et al. Fluorescence decay time of single semiconductor nanocrystals. *Phys Rev Lett*, 2002, 88: 137401–137403
- 102 Nirmal M, Norris D J, Kuno M, et al. Observation of the dark exciton in CdSe quantum dots. *Phys Rev Lett*, 1995, 75: 3728–3731
- 103 Haacke G, Castellion G A. Preparation and semiconducting properties of Cd_3P_2 . *J Appl Phys*, 1964, 35: 2484–2487
- 104 Gaponik N, Talapin D V, Rogach A L, et al. Thiol-capping of CdTe nanocrystals: An alternative to organometallic synthetic routes. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 7177–7185
- 105 Shavel A, Gaponik N, Eychmüller A. Electrochemical observation of the photoinduced formation of alloyed ZnSe(S) nanocrystals. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 19280–19284 (b) 朱华平, 廖世军, Michael H U, 等. 核-壳结构 CdSe/ZnS 量子点的制备、硫醇修饰及其光学性能. *中国科学: 化学*, 2010, 40: 1496–1502
- 106 Vossmeier T, Katsikas L, Giersig M, et al. CdS nanoclusters: Synthesis, characterization, size dependent oscillator strength, temperature shift of the excitonic transition energy, and reversible absorbance shift. *J Phys Chem*, 1994, 98: 7665–7673
- 107 Rogach A L, Kornowski A, Gao M Y, et al. Synthesis and characterization of a size series of extremely small thiol-stabilized CdSe nanocrystals. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 3065–3069
- 108 Rogach A L, Franzl F, Klar T A, et al. Aqueous synthesis of thiol-capped CdTe nanocrystals: State-of-the-art. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 14628–14637
- 109 Rogach A, Kershaw S, Burt M, et al. Colloidally prepared HgTe nanocrystals with strong room-temperature infrared luminescence. *Adv Mater*, 1999, 11: 552–555
- 110 Sun S, Murray C B, Weller D, et al. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. *Science*, 2000, 287: 1989–1992
- 111 Park J, An K, Hwang Y, et al. Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. *Nat Mater*, 2004, 3: 891–895
- 112 Shevchenko E V, Talapin D V, Schnablegger H, et al. Study of nucleation and growth in the organometallic synthesis of magnetic alloy nanocrystals: The role of nucleation rate in size control of CoPt_3 nanocrystals. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 9090–9091
- 113 Steigerwald M L, Sprinkle C R. Organometallic synthesis of II-VI semiconductors. 1. Formation and decomposition of bis (organotelluro)

- mercury and bis (organotelluro) cadmium compounds. *J Am Chem Soc*, 1987, 109: 7200–7201
- 114 Brennan J G, Segrist T, Carroll P J, et al. The preparation of large semiconductor clusters via the pyrolysis of a molecular precursor. *J Am Chem Soc*, 1989, 111: 4141–4143
- 115 Steigerwald M L, Alivisatos A P, Gibson J M, et al. Surface derivatization and isolation of semiconductor cluster molecules. *J Am Chem Soc*, 1988, 110: 3046–3050
- 116 Hoffmann H, Ebert G. Surfactants, micelles and fascinating phenomena. *Angew Chem Int Ed*, 1988, 27: 902–912
- 117 Brennan J G, Segrist T, Carroll P J, et al. The preparation of large semiconductor clusters via the pyrolysis of a molecular precursor. *J Am Chem Soc*, 1989, 111: 4141–4143
- 118 Brennan G, Segrist T, Carroll P J, et al. The preparation of large semiconductor clusters via the pyrolysis of a molecular precursor. *Chem Mater*, 1990, 2: 403–409
- 119 Burian A, Coratger R, Mosset A. Observation of $\text{Cd}_{26}\text{As}_{74}$ and $\text{Zn}_{32}\text{P}_{68}$ by atomic force microscopy. *Thin Solid Films*, 1997, 303: 143–145
- 120 Goel S C, Chang M Y, Buhro W E. Synthesis of homoleptic silylphosphido complexes $(\text{M}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2][\mu\text{-P}(\text{SiMe}_3)_2])_2$, where M = zinc and cadmium, and their use in metalloorganic routes to Cd_3P_2 and MGeP_2 . *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 5636–5637
- 121 Matchett M A, Viano A M, Adolphi N L, et al. Sol-gel-like route to crystalline cadmium phosphide nanoclusters. *Chem Mater*, 1992, 4: 508–511
- 122 Green M, O'Brien P. The synthesis of cadmium phosphide nanoparticles using cadmium diorganophosphide precursors. *J Mater Chem*, 1999, 9: 243–247
- 123 Green M, O'Brien P. A novel synthesis of cadmium phosphide nanoparticles using the single-source precursor $[\text{MeCdPtBu}_2]_3$. *Adv Mater*, 1998, 10: 527–528
- 124 Bartl M, Siy H, Jacqueline T. Low-temperature Synthesis of Colloidal Nanocrystals. International Patent, Application No.: PCT/US2010/021226
- 125 Benac B L, Cowly A H, Jones R A, et al. Potential precursors to electronic materials: Three coordinate cadmium in $[\text{MeCd}(\mu\text{-tert-Bu}_2\text{P})]_3$, the first cadmium diorganophosphide. *J Am Chem Soc*, 1989, 111: 4986–4988
- 126 Buehler E, Wernick J H, Shay J L. The $\text{CdP}_2\text{-Sn}$ system and some properties of CdSnP_2 crystals. *Mater Res Bull*, 1971, 6: 303–309
- 127 Radautsan S J, Arushanov E K, Nateprov A N, et al. The thermoelectric power of cadmium phosphide. *Phys Status Solidi (a)*, 1974, 25: K57–K60
- 128 Pickett N L, O'Brien P. Syntheses of semiconductor nanoparticles using single-molecular precursors. *The Chemical Record*, 2001, 1: 467–479
- 129 Li L, Protière M, Reiss P. Economic synthesis of high quality InP nanocrystals using calcium phosphide as the phosphorus precursor. *Chem Mater*, 2008, 20: 2621–2623
- 130 Peng X, Wickham J, Alivisatos A P. Kinetics of II-VI and III-V colloidal semiconductor nanocrystal growth: "Focusing" of size distributions. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 5343–5344
- 131 Fuke S, Imai T, Kawasaki K, et al. Substrate effect on the deposition of Zn_3P_2 thin films prepared by a hot-wall method. *J Appl Phys*, 1989, 65: 564–566
- 132 Weber A, Sutter P, von Kaenel H. Optical, electrical, and photoelectrical properties of sputtered thin amorphous Zn_3P_2 films. *J Appl Phys*, 1994, 75: 7448–7455
- 133 Sathyamoorthy R, Sharmila C, Natarajan K, et al. Influence of annealing on structural and optical properties of Zn_3P_2 thin films. *Mater Char*, 2007, 58: 745–749
- 134 Li F M, Hsieh G W, Dalal S, et al. Zinc oxide nanostructures and high electron mobility nanocomposite thin film transistors. *IEEE Trans Electron Devices*, 2008, 55: 3001–3011
- 135 Soliman M, Kashyout A B, Osman M, et al. Electrochemical deposition of Zn_3P_2 thin film semiconductors on tin oxide substrates. *Renew Energy*, 2005, 30: 1819–1829
- 136 Bao H F, Cui X Q, Li C M, et al. Photoswitchable semiconductor bismuth sulfide (Bi_2S_3) nanowires and their self-supported nanowire arrays. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 12279–12283
- 137 Shen G Z, Ye C H, Golberg D. High symmetry ZnS hepta- and tetrapods composed of assembled ZnS nanowire arrays. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 073115
- 138 Shen G Z, Bando Y, Hu J Q, et al. Single-crystalline trumpetlike zinc phosphide nanostructures. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 143105.1–3

- 139 Park M H, Wang L C, Cheng J Y, et al. Low resistance $\text{Zn}_3\text{P}_2/\text{InP}$ heterostructure Ohmic contact to p-InP. *J Appl Phys Lett*, 1996, 68: 952–955
- 140 Hava S. Polycrystalline Zn_3P_2 Schottky photodiode: Vacuum surface effects. *J Appl Phys*, 1995, 78: 2808–2810
- 141 Kakishita K, Aihara K, Suda T. Zn_3P_2 photovoltaic film growth for $\text{Zn}_3\text{P}_2/\text{ZnSe}$ solar cell. *Sol Energy Mater*, 1994, 35: 333–340
- 142 Suda T. Zinc phosphide thin films grown by plasma assisted vapor phase deposition. *J Crystal Growth*, 1990, 99: 625–629
- 143 Nayar P S, Catalano A. Zinc phosphide–zinc oxide heterojunction solar cells. *Appl Phys Lett*, 1981, 39: 105–107
- 144 Buhro W E. Metallo-organic routes to phosphide semiconductor. *Polyhedron*, 1994, 13: 1131–1148
- 145 Nayar P S. Properties of zinc phosphide/zinc oxide heterojunctions. *J Appl Phys*, 1982, 53: 1069–1075
- 146 Yeshchenko O A, Dmitruk I M, Koryakov S V, et al. Fabrication, study of optical properties and structure of most stable $(\text{CdP}_2)_n$ nano-clusters. *Physica E*, 2005, 30: 25–30
- 147 Zhao X G, Shi J L, Hu B, et al. Confinement of Cd_3P_2 nanoparticles inside ordered pore channels in mesoporous silica. *J Mater Chem*, 2003, 13: 399–403
- 148 Din M, Gould R D. Field-lowering carrier excitation in cadmium arsenide thin films. *Thin Solid Films*, 1999, 340: 28–32
- 149 Miao S D, Waurisch C, Lesnyak V, et al. Cheap-price and large-scale synthesis of cadmium phosphide quantum dots from ex-situ produced PH_3 . *Angew Chem Int Ed*, 2011, Submitted to
- 150 Harris D K, Allen P M, Han H S, et al. Synthesis of cadmium arsenide quantum dots luminescent in the infrared. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 4676–4679