



CuInS₂ 量子点的合成

一、实验目的

1. 了解量子尺寸效应的基础知识。
2. 学习和掌握无氧合成的基本操作方法。
3. 掌握 CuInS₂ 量子点的合成方法。

二、实验原理

量子点 (quantum dot, 缩写 QD) 又可称为半导体纳米微晶体 (semiconductor nanocrystal, 缩写 NC), 是一种尺寸在 2~20 nm 之间的纳米晶粒, 通常可以由 IIB-VIA 族元素组成 (如 CdS、CdSe、CdTe、ZnSe 等) 或由 IIIA-VA 族元素组成 (如 InP、InAs 等)。

量子点具有独特的电子和发光性质, 这些性质是基于它自身的量子效应。当颗粒尺寸进入纳米量级时, 将自发产生明显的尺寸效应、量子限域效应、宏观量子隧道效应和表面效应, 从而展现出许多不同于宏观体材料的物理化学性质, 在生物标记、量子计算机、量子信息传输、太阳能电池、催化、发光二极管、光探测器等方面具有极为广阔的应用前景, 对材料、生命科学、信息技术的发展以及凝聚态物理领域的基础问题研究有重要意义。

量子点具有量子化的价带和导带, 其能量取决于纳米晶体的粒径大小。研究表明, 可以通过调控反应时间、温度、配体来精确地控制量子点的尺寸和形状, 从而很容易调量子点在可见光和红外光区域的吸收/发射光谱。随着量子点的尺寸逐渐增大, 其吸收/发射光谱会出现红移现象, 这就是量子尺寸效应。以 CdTe 量子点为例, 当粒径从 2.5 nm 生长到 4.0 nm 时, 发射波长可以从 510 nm 红移到 660 nm。

然而研究发现, 众多半导体纳米晶体, 如 CdS 和 PbS 等, 由于含有高毒性重金属组分而大大限制了其应用, 因而需要开发新型的材料。三组分的黄铜矿, CuME₂ (Me=Ga, In; E=S, Se, Te) 由于其低毒性及优良的性能是一种极具吸引力的新材料。CuInS₂ 是 IB-III A-VIA 族半导体材料, 是一种直接带隙半导体材料 (可减少对少数载流子扩散的要求), 禁带宽度为 1.50 eV, 接近太阳能电池的最佳禁带宽度 (1.45 eV), 它对热和电均有良好的稳定性, 且兼有较高的光吸收系数 (高达 10^5 cm^{-1}) 以及较低的毒性, 是一种理想的半导体光敏化剂。早在 1998 年, 就有研究表明, 基于 CuInS₂ 的薄膜太阳能电池的光电转换效率能够达到 13%。

合成 CuInS₂ 量子点的主要方法有金属前驱体热分解法、热注入法、溶剂热法、气相沉积法、电化学沉积法等。然而, 这些合成方法所得产物的成本较高, 或产物的单分散性、稳定性差, 化学计量比及晶体结构难控制, 且不适合于大规模量化生产。

本实验将碘化亚铜、醋酸铜和十二硫醇的混合物加热到一定的温度合成 CuInS₂ 纳米晶。反应中, 十二硫醇起到了三重作用, 一是作为硫源, 二是充当纳米晶表面的配位剂, 三作为溶剂, 减少了合成中使用的试剂种类。该方法不含有高毒性的化学组分, 不需要注入前驱体,



不需要对前驱体溶液进行预处理，简化了操作过程。为避免亚铜及反应过程中生成的硫被氧化，实验需要在无氧条件下进行。

CuInS_2 量子点的形貌及尺寸随着反应时间及温度的变化示意图如图1所示。碘化亚铜、醋酸铜和十二硫醇首先在加热的条件下形成中间体 $\text{CuIn}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_x$ ，随着温度的升高，中间体 $\text{CuIn}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_x$ 中的碳-硫键断裂，生成 CuInS_2 单体。 CuInS_2 单体在非极性溶剂中的溶解度很差，会通过奥斯特瓦尔德熟化（Ostwald ripening）或定向聚集（oriented aggregation）的方式生长成晶粒。晶粒的生长面和表面的配体有密切的关系，某些配体对特定的晶面有很强的绑定，能形成很好的保护，所以在该晶面的生长就被抑制了。在有油酸存在的情况下， CuInS_2 颗粒将通过奥斯特瓦尔德熟化生长成球状或三角形的大颗粒；在没有油酸存在的情况下，粒子生长方式主要是定向聚集， CuInS_2 量子点将通过定向连接生长成棒状或多棒状。本实验中，没有加油酸，所以 CuInS_2 将主要生长成棒状。

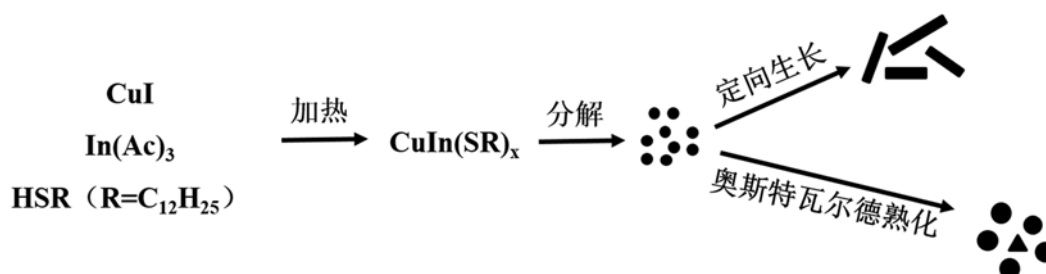


图 1 CuInS_2 纳米粒子的形貌及尺寸随着反应进程的变化示意图

三、仪器、材料与试剂

仪器：分析天平（梅特勒，ME104E），恒温磁力搅拌器（IKA RCT basic），铝合金加热块（50 mL），紫外-可见分光光度计（佑科 N5000），三口烧瓶（50 mL），空气冷凝管（200*19 mm），直型抽气接头 24/40（玻璃节门），抽气接头 19/40（玻璃节门），移液枪

材料：翻口橡皮塞，真空橡皮管，冷凝管夹，烧瓶夹，十字夹，秒表，胶头滴管，橄榄形搅拌子（24*10 mm），移液器吸头（5 mL），气球（大号）

试剂：碘化亚铜（ CuI ，98 %），无水醋酸铜（ $\text{In}(\text{Ac})_3$ ，99.99% metal basis），正十二硫醇（ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ ，C.P.），丙酮（A.R.），正己烷（A.R.），高纯氮气

四、实验内容

1 CuInS_2 量子点的合成

（1）称量及搭建装置

在分析天平上称取 0.0952 g（0.5 mmol） CuI 和 0.1460 g（0.5 mmol） $\text{In}(\text{Ac})_3$ 至干燥的 50 mL 三口烧瓶中，加入 3.5 mL 十二硫醇（1-dodecanethiol, DDT），将烧瓶放置在加热块中



央，用烧瓶夹固定，开启搅拌（转速为 400 rpm），将空气冷凝管装到烧瓶上方；用橡皮筋将一段橡皮管固定在气球口部，将气球充满氮气，再通过这段橡皮管将气球固定在直型抽气接头（关闭活塞）上方，然后将直型抽气接头接到空气冷凝管上方，用冷凝管夹固定在空气冷凝管的中上部；烧瓶的另一口接直型抽气接头（9），通过一根真空橡皮管接到真空泵；烧瓶的另一口塞上翻口橡皮塞（如图 2 所示）。另外，需将磁力搅拌器的热电偶插入加热块的测温孔中。

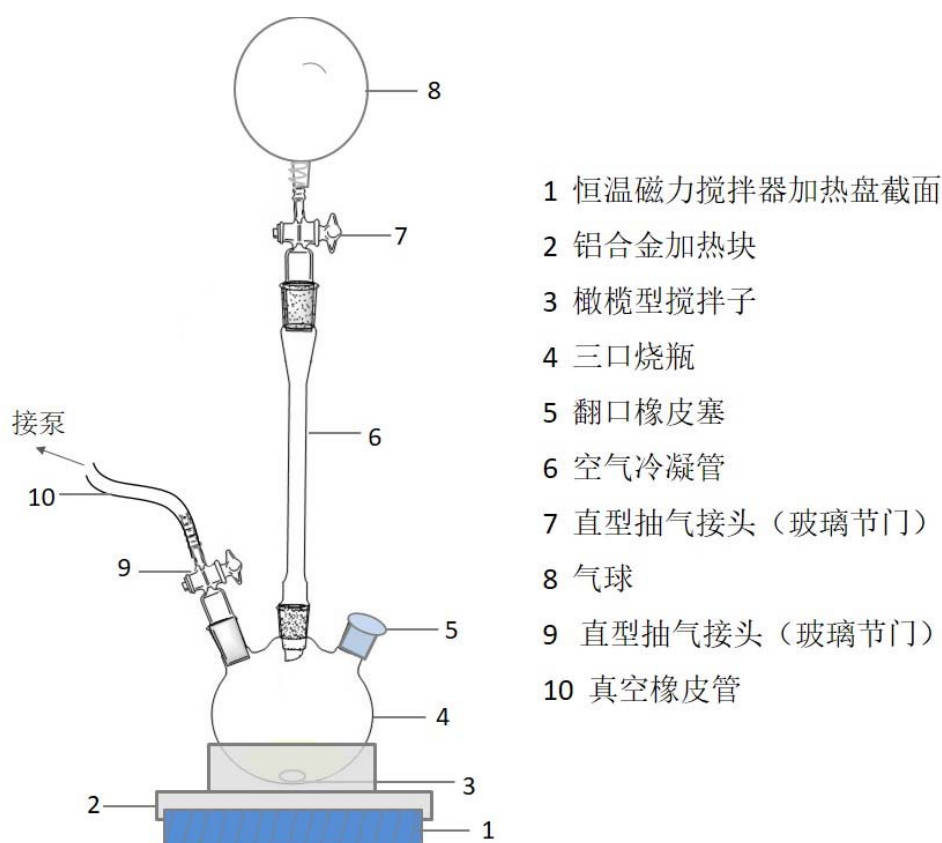


图 2 CuInS₂ 量子点合成装置示意图

(2) 除氧

对整个反应体系进行“抽真空-通氮气”循环，反复三次，使得整个反应在基本无氧条件下进行。具体操作步骤为：确定直型抽气接头活塞（7）处于关闭状态，打开真空泵，打开直型抽气接头活塞（9），将反应体系中的空气抽走，再关闭直型抽气接头活塞（9），打开直型抽气接头活塞（7），使气球中的 N₂ 进入到反应体系，可发现气球略微变小，此为一个“抽真空-通氮气”循环，反复三次。如果第一次抽真空后，反应体系中剩下的空气为原来的 F%，那么反复 n 次后，反应体系中剩下的空气为原来的 F%ⁿ。关闭直型抽气接头活塞（9），



打开直型抽气接头活塞（7），使反应体系保持在 N_2 气氛中。关真空泵。

（3）液相反应

用铝箔纸包裹烧瓶，检查所有电线、乳胶管等远离加热块后，开始加热，设置磁力搅拌器的加热温度为 $170\text{ }^\circ\text{C}$ ，直到固体完全溶解，溶液呈黄色透明状。再将设置温度升至 $270\text{ }^\circ\text{C}$ ，继续加热，可以观察到反应液颜色从黄色-橙色-橙红-红-黑红色逐渐加深^[16]（历时约 15 - 20min）（如图 3 所示），停止反应。反应在较高温度下进行，要注意防止烫伤。



图 3 随着加热时间延长反应液的颜色变化

（4）反应后处理

关闭磁力搅拌器的加热开关，待反应体系稍冷后立即将烧瓶内的反应混合物转移至洁净干燥的 100 mL 烧杯中（此时温度仍较高，需戴隔热手套操作），待混合物冷至室温后，慢慢加入 25 mL 丙酮使量子点析出。量子点将附着于杯底，小心倾去上层清液后，把量子点分散在 6 mL 正己烷中，转移至棕色样品瓶中保存，贴上标签（标明产物名称，姓名，班级-座位号，日期）。废液、废固回收至实验室指定处。

2 量子点 $CuInS_2$ 吸收光谱及荧光光谱的测定（将在“可见光发射光谱与吸收光谱的测定”实验中进行）

2.1 量子点 $CuInS_2$ 吸收光谱的测定

量子点具有价带和导带，当光照射量子点时，能量大于其禁带宽度（价带和导带的能级差）的光将被吸收，此时光子从价带跃迁到导带。本测试以正己烷为参比，利用光纤光谱仪测定 $CuInS_2$ 在可见光区的吸收光谱图。以入射光波长 λ 为横坐标，以吸光度 Abs 为纵坐标，绘制的 Abs- λ 曲线如图 4 所示。由图可见，在波长较大区域，产物没有明显吸收，随着波长减小，吸光度会突然变大，继而变得平缓。在长波段区域及吸光度突变区域，分别作吸光度曲线的延长线，其交点即为光谱图起峰点（onset）的位置，记录该点的波长并与其他同学的数据进行比较，定性地判断粒径的相对大小。同时，将起峰点的波长转化为能量（eV 为单



位), 与本体材料的禁带宽度 1.50 eV 相比较, 进一步理解量子尺寸效应。

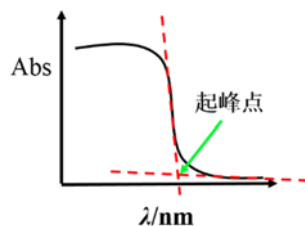
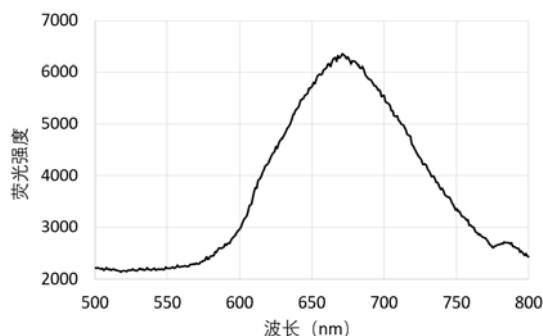


图 4 CuInS₂ 量子点的吸光度对波长示意图

2.2 量子点 CuInS₂ 荧光光谱的测定

量子点吸收激发能量大于其带隙的光子时, 其电子能从价带跃迁到导带, 当导带上的电子以辐射跃迁的形式立即重新回到价带时, 将发出荧光。本测试以正己烷为溶剂, 450 nm 光为激发光源, 利用光纤光谱仪测定量子点的荧光光谱。以发射光波长为横坐标, 以发射光强度为纵坐标, 绘制曲线。



五、思考题

1. 为什么 CuInS₂ 量子点的合成需要在无氧条件下进行?
2. 反应过程中, 为什么反应液的颜色从黄色-橙色-橙红-红-黑红色逐渐加深?

六、注意事项

1. 实验过程中, 请佩戴护目镜、手套, 做好个人防护工作。
2. 烧瓶中加入十二硫醇后, 需及时进行搅拌, 以防 CuI 及 In(Ac)₃ 发生结块现象。
3. 搭好实验装置后, 需确认热电偶棒已插入加热块的小孔, 所有电线远离加热块!
4. 因反应涉及的温度较高, 需小心操作, 防止烫伤。
5. 反应停止加热后, 为能较快地冷却反应体系, 应将烧瓶提起(注意固定稳当, 防止掉落!!), 离开热源。
6. 废液需回收。
7. 十二硫醇对鼻、喉有刺激性, 实验应在通风橱中进行。

七、参考资料



1. Jin Young Kim, Oleksandr Voznyy, David Zhitomirsky, and Edward H. Sargent, Colloidal Quantum Dot Materials and Devices: A Quarter-Century of Advances, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 4986–5010.
2. Liang Li, Anshu Pandey, Donald J. Werder, Bishnu P. Khanal, Jeffrey M. Pietryga, and Victor I. Klimov. Efficient Synthesis of Highly Luminescent Copper Indium Sulfide-Based Core/Shell Nanocrystals with Surprisingly Long-Lived Emission. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 1176–1179.
3. Haizheng Zhong, Yi Zhou, Mingfu Ye, Youjun He, Jianping Ye, Chang He, Chunhe Yang, and Yongfang Li. Controlled Synthesis and Optical Properties of Colloidal Ternary Chalcogenide CuInS_2 Nanocrystals. *Chem. Mater.* 2008, 20, 6434–6443.
4. 向卫东, 谢翠萍. 热注入法制备 $\text{CuIn}(\text{Se},\text{S})_2$ 纳米材料的研究进展, 材料导报 A: 综述篇 2012, 26(5), 15–20.