

Sb₂Te₃ 量子点的制备、结构及红外性质研究

梁 晶^{1,2,3}, 周亮亮^{1,2,3}, 李 斌^{1,2,3}, 李学铭^{1*}, 唐利斌^{2,3*}

(1. 云南师范大学 太阳能研究所 可再生能源材料先进技术与制备教育部重点实验室, 云南 昆明 650500;
2. 昆明物理研究所, 云南 昆明 650223; 3. 云南省先进光电材料与器件重点实验室, 云南 昆明 650223)

摘 要: 碲化锑(Sb₂Te₃)是一种新型二维层状材料,采用“自上而下”的超声剥离法,以碲化锑粉末为原料,以 N-甲基吡咯烷酮(NMP)为分散剂,首次成功制备出碲化锑量子点(Sb₂Te₃ QDs),并采用多种手段(SEM, TEM, AFM, XPS, XRD 等)对所制备 Sb₂Te₃ QDs 的形貌和结构进行了表征,同时还采用 UV-Vis、PL 及 PLE 探究了 Sb₂Te₃ QDs 的光学性质。研究表明:所制备的 Sb₂Te₃ QDs 平均粒径为 2.3 nm,平均高度为 1.9 nm,颗粒大小均匀、具有良好的分散性,PL 与 PLE 峰位有明显的红移现象,研究还发现 Sb₂Te₃ QDs 在红外波段有明显的吸收与光致发光。研究表明:超声剥离法制备 Sb₂Te₃ QDs 是切实可行的,该量子点的 PL 与 PLE 对波长具有依赖性,其在红外波段的特性表明:它有望成为一种新型的红外探测材料。

关键词: 超声剥离法; 碲化锑; 量子点; 红外性质

中图分类号: O472;O644.3;O641.1;O641.53 文献标志码: A DOI: 10.3788/IRLA202049.0103002

Research on the preparation, structure and infrared properties of Sb₂Te₃ quantum dots

Liang Jing^{1,2,3}, Zhou Liangliang^{1,2,3}, Li Bin^{1,2,3}, Li Xueming^{1*}, Tang Libin^{2,3*}

(1. Key Laboratory of Advanced Technique & Preparation for Renewable Energy Materials, Solar Energy Research Institute, Ministry of Education, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China;
2. Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China;
3. Yunnan Key Laboratory of Advanced Photoelectric Materials & Devices, Kunming 650223, China)

Abstract: Antimony telluride (Sb₂Te₃) is a new type of two-dimensional layered material, in this paper, the "top-down" ultrasonic exfoliation method was used to prepare antimony telluride quantum dots (Sb₂Te₃ QDs) for the first time, with antimony telluride powder as raw material, and N-methyl pyrrolidone (NMP) as the dispersant. A variety of characterizations (SEM, TEM, AFM, XPS, XRD, etc.) for the structure and morphology of the prepared Sb₂Te₃ QDs were performed. The optical properties of Sb₂Te₃ QDs were studied using UV-Vis, PL and PLE. It is found that the average particle size of the prepared Sb₂Te₃ QDs is 2.3 nm, and the average height is 1.9 nm, with a good dispersive particle size uniformity, the PL and PLE peaks have a redshift, both PL and PLE are dependent on the excitation wavelength and

收稿日期: 2019-11-05; 修订日期: 2019-12-15

基金项目: 国家自然科学基金(51462037, 61106098); 云南省应用基础研究重点项目(2012FA003)

作者简介: 梁晶(1995-), 女, 硕士生, 主要从事量子点材料制备和光学性能方面的研究。Email: ynnulj@163.com

导师及通讯作者简介: 李学铭(1978-), 女, 副教授, 博士, 主要从事纳米材料制备及其性能方面的研究。Email: lxmscience@163.com

通讯作者简介: 唐利斌(1978-), 男, 研究员级高级工程师, 博士, 主要从事光电材料与器件方面的研究。Email: scitang@163.com

emission wavelength. It is also found that Sb_2Te_3 QDs has obvious absorption and photoluminescence in the infrared band. The results indicate that the ultrasonic exfoliation method is feasible to prepare Sb_2Te_3 QDs, the characteristics of the material show the potential application in infrared detector.

Key words: ultrasonic exfoliation method; antimony telluride; quantum dots; infrared properties

0 引言

碲化锑(Sb_2Te_3)因其在室温拥有优良的热电性能^[1],被认为是热电器件的最佳候选材料之一,引起了人们的广泛关注^[2-3]。 Sb_2Te_3 是一种小带隙的 V-VI 族半导体化合物,呈六面体结构^[4]。现在制备 Sb_2Te_3 薄膜的方法有很多,包括气相沉积法^[5-6]、共蒸法^[7]和电化学法^[8]等。Fang 等人^[5]采用射频磁控溅射的方法制备出 Sb_2Te_3 薄膜并研究退火对其热电性能的影响,发现退火处理后晶体质量有所提高;Yang 等人^[8]采用电化学原子层外延法成功在铂基底上沉积得到了 Sb_2Te_3 纳米膜;Hao 等人^[9]采用气相沉积法在不同衬底上制备了具有异质结构的多层 Sb_2Te_3 纳米板;Zhou 等人^[10]研究了 Bi_2Te_3 量子点纳米复合物的热电性能,通过理论计算得出:当量子点尺寸为 6 nm 时,热电优值最大。Peng 等人^[11]研究了 Sb_2Te_3 薄膜的性能,提出可采用铝掺杂的方式来提升 Sb_2Te_3 相变存储器的性能。

文中基于现阶段对 Sb_2Te_3 的研究现状^[12-14],采取了简便易行、高效经济的超声剥离法来制备 Sb_2Te_3 QDs。该方法常温常压下可以在溶剂中形成局部的高温高压,从而降低了制备对反应条件的要求。文中以 Sb_2Te_3 粉末为原料,以 NMP 为超声分散剂制备了 Sb_2Te_3 QDs,并利用多种表征及测试手段,对所制备的 Sb_2Te_3 QDs 进行了分析研究。

1 实验

1.1 Sb_2Te_3 QDs 的制备

文中采用超声剥离法制备出碲化锑量子点(Sb_2Te_3 QDs)溶液,称取 0.5 g Sb_2Te_3 粉末(纯度 $\geq 99.999\%$)放入研钵中,充分研磨 2 h;将磨好的粉末倒入 50 ml 的 N-甲基吡咯烷酮(NMP,纯度 $\geq 99.9\%$)分散剂中混合均匀;再将其置于超声仪中超声,超声功率为 180 W,超

声时长 4 h;最后将超声后溶液进行离心处理,离心转速为 4 500 r/min,离心时长 10 min,取上层清液即为 Sb_2Te_3 QDs 溶液。图 1 为其制备示意图。

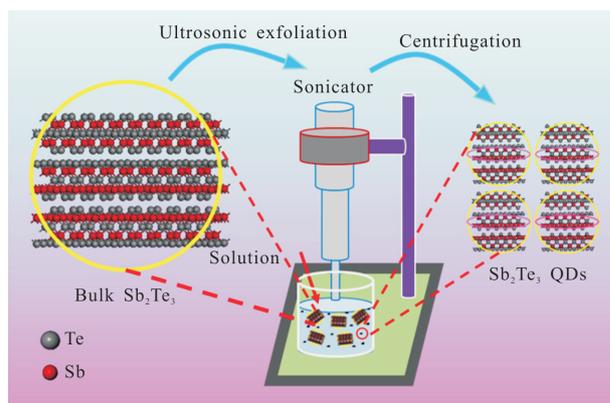


图 1 Sb_2Te_3 QDs 制备示意图

Fig.1 Schematic diagram of Sb_2Te_3 QDs preparation

1.2 Sb_2Te_3 QDs 的表征

使用原子力显微镜(AFM,日本精工 SPA400)、透射电子显微镜(TEM,Tecnai G2 TF30 S-Twin)和扫描电子显微镜(SEM,SUPRA 55VP)对 Sb_2Te_3 QDs 形貌、粒径大小、粒子分散情况、材料组成元素种类与含量进行表征测试;使用 X 射线衍射仪(XRD,Ultima IV)、傅里叶转换红外光谱分析仪(FTIR,Nicol et iS10)、X 射线光电子能谱分析仪(XPS,PH1500)对其物相成分进行分析表征;使用紫外-可见分光光度计(UV-Vis,UV-3600)、荧光光谱仪(PL 及 PLE,日立 F-4500)对 Sb_2Te_3 QDs 的光学性质进行测试分析。

2 结果与讨论

在 Sb_2Te_3 晶体材料中,Sb-Te 键长为 3.167 Å ($1\text{Å}=10^{-10}\text{m}$),属于三方晶系,空间群为 $R-3m(166)$,拥有良好的对称性,层间是通过两种不同的力连接的,相邻层之间是由共价键连接的,相隔层之间的原子则是通过微弱的范德华力连接。其晶体参数列于表 1。

表 1 Sb_2Te_3 晶体结构参数
Tab.1 Crystal parameters of Sb_2Te_3

Sb_2Te_3	Crystal parameters
Crystal system	Hexagonal
Space group	R-3 m(166)
Lattice parameters	$a=4.262 \text{ \AA}, b=4.262 \text{ \AA}, c=30.45 \text{ \AA}$ $\alpha=90^\circ, \beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
Z	3

图 2(a)是 Sb_2Te_3 晶胞结构。图 2(b)是具有二维层状结构的 Sb_2Te_3 材料，其层间距为 $d_1=6.48 \text{ \AA}, d_2=6.16 \text{ \AA}$ ，图中白色框线是单个 Sb_2Te_3 晶胞。图 2(c)是 Sb_2Te_3 QDs 的 XPS 全谱图，共有 5 种类型的峰，分别为 Sb 4d, Sb 3d5, Te 3d5, C 1s 和 O 1s，为了对主要元素进行深度分析，对其进行分峰处理。Sb 4d 的 XPS 分峰处理图谱如图 2(d)所示，表明 Sb 4d 存在形式有如下两种^[15]，分别为： $Sb 4d_{1/2}$ (33.0 eV)和 $Sb 4d_{3/2}$ (43.0 eV)。图 2(e)是 Sb 3d5 的 XPS 分峰图，其中有 Sb $3d_{5/2}$ (532.1 eV)和锑的氧化态(530.1 eV)两种存在形式^[16]。Te 3d5 的 XPS 分峰处理图谱如图 2(f)所示，表明 Te 3d5 有以下几种存在形式^[16]，分别为： $Te 3d_{3/2}$ (585.8 eV)， $Te 3d_{5/2}$ (572.9 eV)和碲的氧化态(575.3 eV)。结合能的变化可能是样品被氧化所导致的。全谱图中 C 1s 可能是分散剂 NMP 的残余，O 1s 可能是分散剂 NMP 的残余或是样品 Sb_2Te_3 表面被氧化的缘故。

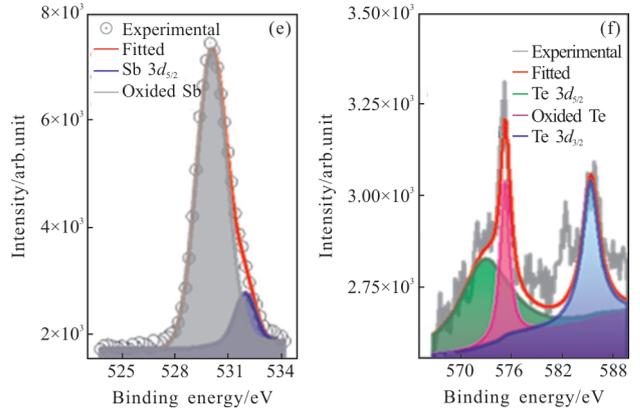
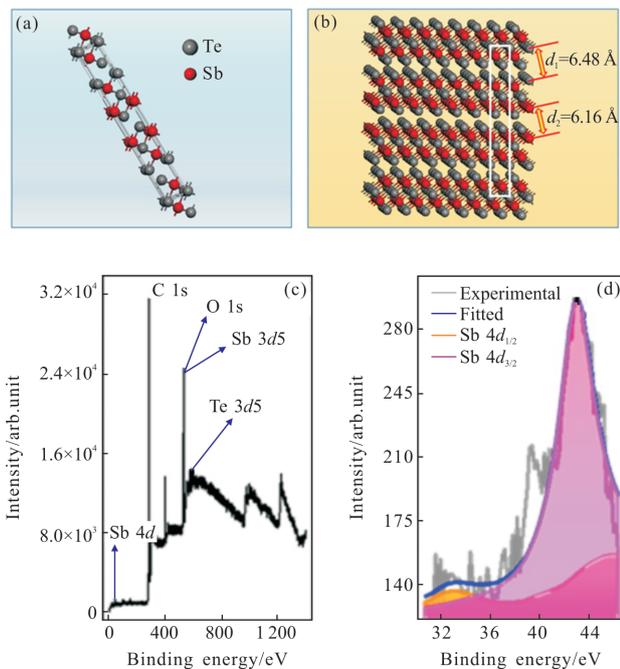


图 2 (a) Sb_2Te_3 晶胞;(b) Sb_2Te_3 二维层状结构;(c) XPS 全谱图;(d) Sb 4d 的 XPS 图;(e) Sb 3d5 的 XPS 图;(f) Te 3d5 的 XPS 图

Fig.2 (a) Sb_2Te_3 unit cell; (b) two-dimensional layered structure of Sb_2Te_3 ; (c) XPS full spectrum; (d) XPS spectrum of Sb 4d; (e) XPS spectrum of Sb 3d5; (f) XPS spectrum of Te 3d5

图 3(a)是样品的 TEM 图，图上黑色圆点即为所制备的 Sb_2Te_3 QDs，可以看到：量子点均匀分布在衬底上，且粒子大小较为均匀。如图 3(b)所示，对所制备的量子点尺寸分布进行分析，可知其分布符合正态分布(高斯分布)，量子点的平均直径 $Wc=2.3 \text{ nm}$ ，半高宽度(FWHM)=0.4 nm。图 3(c)是 Sb_2Te_3 QDs 的高分辨 TEM 图，从中可以清晰地看到 Sb_2Te_3 QDs 的晶格条纹。图 3(d)为 Line profile 分析晶格条纹图，图中晶格间距为 $d=0.183 \text{ nm}$ 的条纹对应于 Sb_2Te_3 的(2 0 2)晶面，晶格间距为 $d=0.222 \text{ nm}$ 的条纹对应于 Sb_2Te_3 的(0 1 11)晶面，晶格间距为 $d=0.369 \text{ nm}$ 的条纹对应于 Sb_2Te_3 的(1 0 0)晶面。

图 3(e)是 Sb_2Te_3 QDs 的 XRD 谱图，上图为所制备样品的 XRD 衍射图，下图为 Sb_2Te_3 的标准 PDF#15-0874 卡片谱图。由图可知样品的衍射峰与 Sb_2Te_3 标准 PDF 卡片相一致。 Sb_2Te_3 QDs 有 4 个明显的衍射峰，在 $2\theta=17.443^\circ$ ($d=0.508 \text{ nm}$)位置的峰为样品(0 0 6)晶面的衍射峰；在 $2\theta=28.244^\circ$ ($d=0.316 \text{ nm}$)位置的峰为样品(0 1 5)晶面的衍射峰；在 $2\theta=38.285^\circ$ ($d=0.235 \text{ nm}$)位置的峰为样品(1 0 10)晶面的衍射峰；在 $2\theta=42.401^\circ$ ($d=0.213 \text{ nm}$)位置的峰为样品(1 1 0)晶面的衍射峰。从图中没有发现其他杂峰，说明样品中不含其他杂质。图 3(f)为 Sb_2Te_3 QDs 的 AFM 图，从中随机选取 A、B、C、D 4 点测得其高度分别为

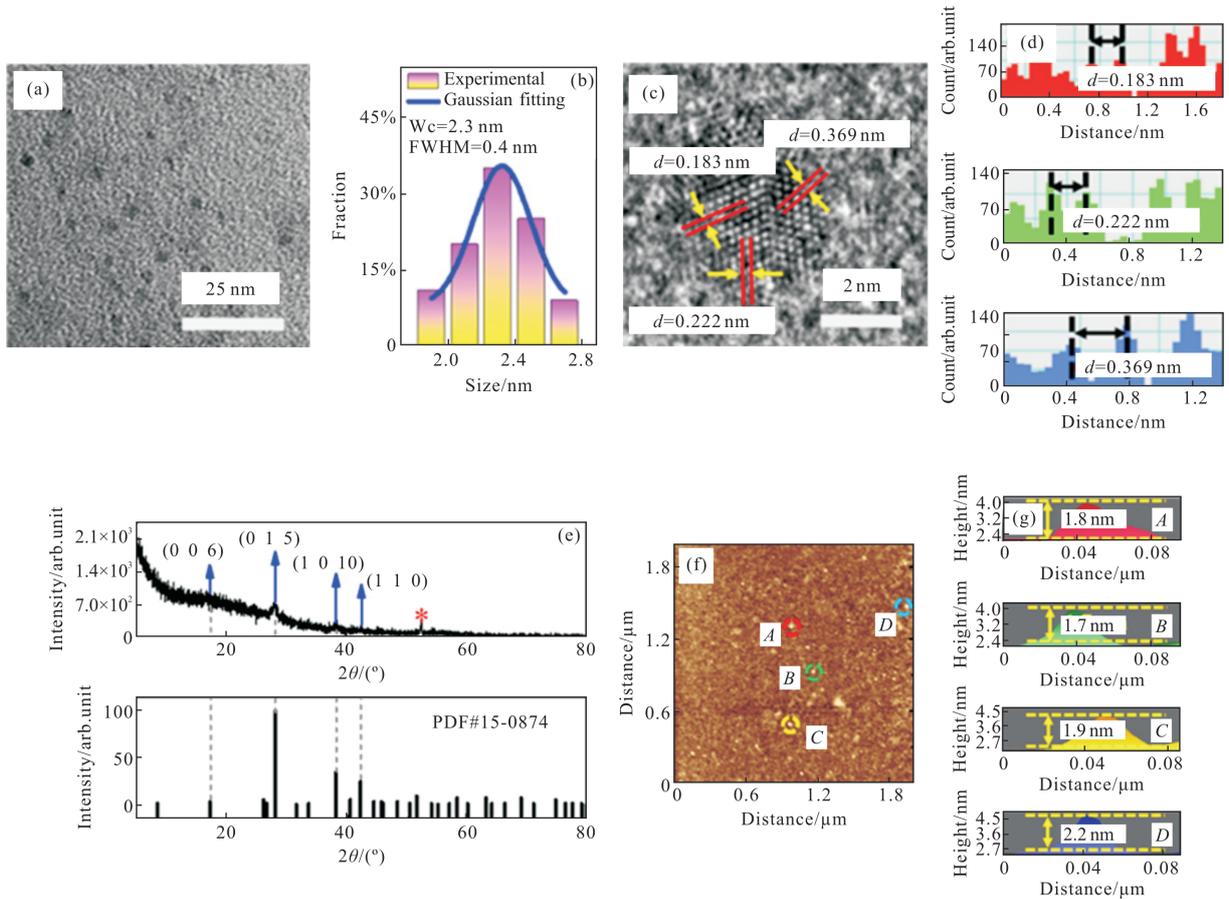


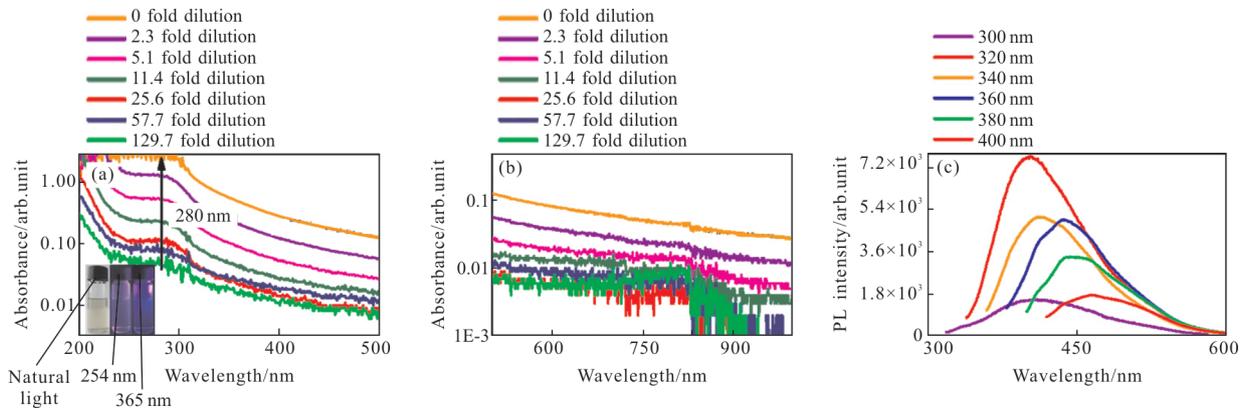
图 3 (a) TEM 图;(b) Sb_2Te_3 QDs 的粒径分布图;(c) HR-TEM 图;(d) 针对图(c)中所标位置的晶格条纹图;(e) XRD 图;
(f) Sb_2Te_3 QDs 的 AFM 图;(g) 为图(f)中的 A、B、C、D 高度分析图

Fig.3 (a) TEM image; (b) particle size distribution of Sb_2Te_3 QDs; (c) HR-TEM image; (d) the lattice fringe line profiles in (c);
(e) the XRD pattern; (f) AFM image of Sb_2Te_3 QDs; (g) height analysis of A, B, C and D in (f)

1.8、1.7、1.9、2.2 nm，平均高度为 1.9 nm，如图 3(g) 所示,该结果与 TEM 粒径分析基本一致。

图 4(a)为 Sb_2Te_3 QDs 在波长为 200~500 nm 范围的 UV-Vis 图,在 280 nm 处出现了一组明显的吸收峰,且吸收强度随稀释浓度的增加而降低。位于左

下角的插图是不同光照下的 Sb_2Te_3 QDs 溶液照片,可以看到在自然光下样品溶液是澄清的淡黄色溶液,在 254 nm 紫外光下样品溶液呈现出微弱的淡蓝绿色荧光,而在 365 nm 紫外光下样品溶液呈现出明显的蓝绿色荧光。 Sb_2Te_3 QDs 所具有的这种特殊的荧



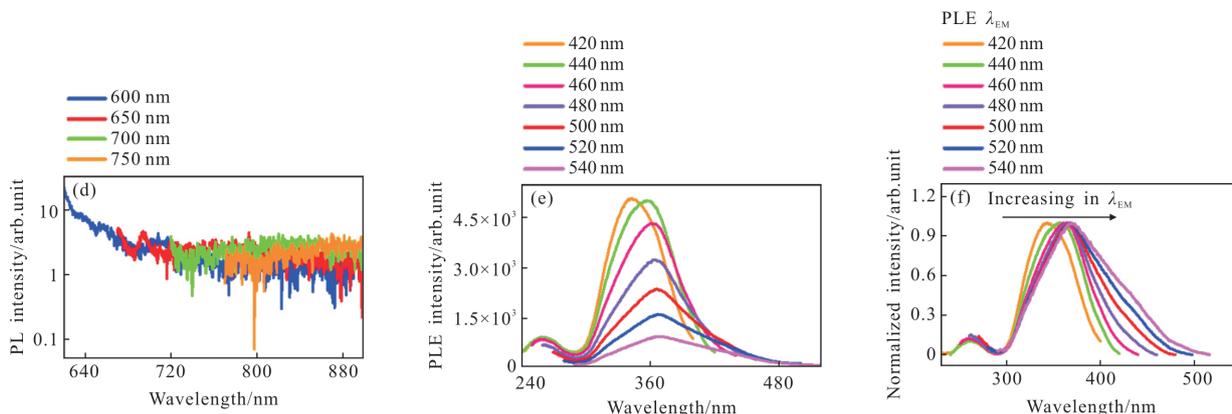


图 4 (a) 不同浓度 Sb_2Te_3 QDs 的 UV-Vis 吸收光谱图(200~500 nm)(插图:不同光照射下的 Sb_2Te_3 QDs);(b)不同浓度 Sb_2Te_3 QDs 的 UV-Vis 吸收光谱图(500~1 000 nm);(c) 可见光 PL 谱;(d) 近红外 PL 谱;(e) PLE 谱;(f) 归一化 PLE 谱

Fig.4 (a) UV-Vis absorption spectra of Sb_2Te_3 QDs with different concentrations(200–500 nm)(inset: Sb_2Te_3 QDs under different light irradiations); (b) UV-Vis absorption spectra of Sb_2Te_3 QDs with different concentrations(500–1 000 nm); (c) visible PL spectra; (d)near infrared PL spectra; (e) PLE spectra; (f) Normalized PLE spectra

光现象有望应用于生物成像、生物标记等领域。图 4 (b)为波长 500~1 000 nm 范围的 UV-Vis 图,可以看出: Sb_2Te_3 QDs 溶液从紫外到红外波段都有吸收。

图 4(c)是 Sb_2Te_3 QDs 的 PL 图,当激发波长从 300 nm 递增至 400 nm 时(步长 20 nm),PL 峰出现明显的红移现象,PL 峰的能量变化范围为 3.11~2.68 eV。图 4(d)是 Sb_2Te_3 QDs 在红外波段的 PL 图,激发波长从 600 nm 递增至 750 nm 时(步长 50 nm), Sb_2Te_3 QDs 在红外波段有发光。图 4(e)是 Sb_2Te_3 QDs 的 PLE 图,可看到 PLE 峰随着发射波长从 420 nm 递增至 540 nm 时(步长 20 nm),也会出现明显的红移现象,对 PLE 图做归一化处理,如图 4(f)所示,PLE 峰位变化范围在 342~368 nm 之间,PLE 峰的能量变化范围为 3.63~3.37 eV。

光学性质研究结果表明: Sb_2Te_3 QDs 有优异的光学性能,在红外波段有明显的吸收及光致发光,意味着 Sb_2Te_3 QDs 有可能应用在红外探测领域,有望成为一种新型的红外探测材料。

3 结论

文中采用超声剥离法制备得到尺寸均匀、分散性好、光学性能优异的 Sb_2Te_3 QDs。采用不同的表征测试手段对产物进行深入分析及研究,结果表明:该方法制备的 Sb_2Te_3 QDs 平均粒径为 2.3 nm,具有良好的光学性能,在红外波段有吸收, Sb_2Te_3 QDs 的发

光特性与激发波长和发射波长有关,有波长依赖性,并存在明显的红移现象。且 Sb_2Te_3 QDs 在红外波段也有发光,该特性有望应用于红外探测器、纳米光电子器件等^[17-20]。此外,文中所选用的超声剥离法也同样适用于制备其他层状材料的量子点。

参考文献:

- [1] Yavorsky B Y, Hinsche N F, Mertig I, et al. Electronic structure and transport anisotropy of Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 [J]. *Physical Review B Condensed Matter*, 2011, 84 (16):3529–3538.
- [2] Julian Schaumann, Manuel Loor, Derya Ünal, et al. Improving the zT value of thermoelectrics by nanostructuring: tuning the nanoparticle morphology of Sb_2Te_3 by using ionic liquids [J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(3): 656–668.
- [3] Hu S, Tang R, Tian C, et al. The influence of thickness on the properties of Sb_2Te_3 thin films and its application in CdS/CdTe thin film solar cells [J]. *Specialized Collections*, 2011, 225–226: 789–793.
- [4] Souza S M, Poffo C M, Trichês D M, et al. High pressure monoclinic phases of Sb_2Te_3 [J]. *Physica B Condensed Matter*, 2012, 407(18): 3781–3789.
- [5] Fang B, Zeng Z, Yan X, et al. Effects of annealing on thermoelectric properties of Sb_2Te_3 thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2013, 24(4): 1105–1111.

- [6] Hinsche N F, Zastrow S, Gooth J, et al. Impact of the topological surface state on the thermoelectric transport in Sb_2Te_3 thin films[J]. *Acs Nano*, 2015, 9(4): 4406–4411.
- [7] Shen H, Lee S, Kang J G, et al. Thickness dependence of the electrical and thermoelectric properties of co-evaporated Sb_2Te_3 films[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 429: 115–120.
- [8] Yang J, Zhu W, Gao X, et al. Formation and characterization of Sb_2Te_3 nanofilms on Pt by electrochemical atomic layer epitaxy [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(10): 4599–4604.
- [9] Hao G, Qi X, Wang G, et al. Synthesis and characterization of few-layer Sb_2Te_3 nanoplates with electrostatic properties [J]. *RSC Advances*, 2012, 2(28): 10694–10699.
- [10] Zhou J, Wang Y, Sharp J, et al. Optimal thermoelectric figure of merit in $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ quantum dot nanocomposites [J]. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 2012, 85(11): 115320.
- [11] Peng C, Wu L, Song Z, et al. Performance improvement of Sb_2Te_3 phase change material by Al doping [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(24): 10667–10670.
- [12] Dong G H, Zhu Y J, Chen L D. Microwave-assisted rapid synthesis of Sb_2Te_3 nanosheets and thermoelectric properties of bulk samples prepared by spark plasma sintering [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(10): 1976–1981.
- [13] Schulz S, Heimann S, Friedrich J, et al. Synthesis of hexagonal Sb_2Te_3 nanoplates by thermal decomposition of the single-source precursor $(\text{Et}_2\text{Sb})_2\text{Te}$ [J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(11): 2228–2234.
- [14] Zheng B, Xiao Z, Chhay B, et al. Thermoelectric properties of MeV Si ion bombarded $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ superlattice deposited by magnetron sputtering [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2009, 203(17):2682–2686.
- [15] Aksela S, Patanen M, Urpelainen S, et al. Direct experimental determination of atom-molecule-solid binding energy shifts for Sb and Bi [J]. *New Journal of Physics*, 2010, 12(6):063003.
- [16] Asish P, Sang S E, Fan Y, et al. Broadband, self-biased photodiode based on antimony telluride (Sb_2Te_3) nanocrystals/silicon heterostructure[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(31): 15003–15009.
- [17] Khusayfan N M, Qasrawi A F, Khanfar H. Design and electrical performance of $\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ tunneling heterojunction devices[J]. *Materials Research Express*, 2018, 5(2): 026303.
- [18] Lu Xiaowei, Khatib Omar, Du Xutao, et al. Nanoimaging of electronic heterogeneity in Bi_2Se_3 and Sb_2Te_3 nanocrystals[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2018, 4(1): 1700377.
- [19] Lu Hua, Dai Siqing, Yue Zengji, et al. Sb_2Te_3 topological insulator: surface plasmon resonance and application in refractive index monitoring [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(11): 4759–4766.
- [20] Al-Masoodi A H H, Fauzan A, Ahmed M H M, et al. Q-switched and mode-locked ytterbium-doped fibre lasers with Sb_2Te_3 topological insulator saturable absorber [J]. *IET Optoelectronics*, 2018, 12(4): 180–184.