

水溶性 CdTe 量子点的稳态和纳秒时间 分辨光致发光光谱*

吴文智¹⁾ 闫玉禧²⁾ 郑植仁^{1)†} 金钦汉^{2)†}
刘伟龙¹⁾ 张建平^{1)‡} 杨延强¹⁾ 苏文辉¹⁾

1) 哈尔滨工业大学凝聚态科学与技术研究中心, 哈尔滨 150001)

2) 吉林大学化学学院微分析仪器研究所, 长春 130021)

3) (中国人民大学化学系, 北京 100872)

(2006 年 8 月 23 日收到, 2006 年 10 月 18 日收到修改稿)

报道了以飞秒脉冲激光为激发光源的水溶性 CdTe 量子点(QDs)的稳态荧光光谱和纳秒时间分辨荧光光谱. 实验发现 CdTe 量子点的荧光光谱峰值位置随激发波长变化发生明显移动, 激发脉冲波长越长, 荧光峰位红移越大. 荧光动力学实验数据显示, 在 400 nm 和 800 nm 脉冲激光激发下, 水溶性 CdTe 量子点的荧光光谱中均含有激子态和诱捕态两个衰减成分, 两者的发射峰相距很近, 诱捕态的发射峰波长较长. 在 800 nm 脉冲激光激发下的诱捕态成分占总荧光强度的比重比 400 nm 激发下的约高 3 倍, 其相对强度的这种变化导致了稳态荧光发射峰位的红移.

关键词: CdTe 量子点, 时间分辨, 荧光光谱, 上转换荧光

PACC: 7320D, 7865P, 7855E, 7360F

1. 引言

近年来, 随着 III-VI 族半导体纳米材料研究的不断深入发展, 已经能够合成光学性能优异的纳米晶体. 由于这些材料的物理化学性质都是三维限域的, 具有类似原子结构的分立能级, 所以也称为量子点材料. CdTe 量子点是其中的一种半导体纳米材料, 在光学成像、太阳能电池和生物荧光标定等方面都有广泛的应用. 人们对 CdSe 纳米材料研究得比较多, 与 CdSe 量子点相比, CdTe 量子点具有更大的激子玻尔半径(7.3 nm)和更窄的带隙宽度(1.44 eV)^[1]. 在相同的颗粒尺寸下, CdTe 量子点具有更强的量子限域效应. 但 CdTe 纳米材料发光特性方面的报道较少.

上转换荧光的发射波长比激发波长短, 是一种激发光子能量比发光光子能量小的光致发光效应. 目前已经在多种纳米材料中观察到了上转换荧光, 例如掺 Mn²⁺ 的 ZnS 纳米颗粒^[2,3], 多孔硅^[4], CdS 纳

米颗粒^[5], InP 胶体纳米颗粒^[6]以及其他的 III-VI 族半导体纳米材料. 上转换荧光的产生有俄歇复合效应、双光子吸收以及热激发表面态的参与等解释, 但这些机理都无法解释荧光峰值位置随激发波长变化的实验现象.

2. 实验装置及方法

本实验使用的样品是巯基丙酸包覆的尺度均匀的水溶性 CdTe 量子点, 其制备方法在文献[7,8]中已有详细报道. 即首先用 1 mol/L 的 NaOH 溶液将含有巯基丙酸(稳定剂)的 CdCl₂ 溶液的 pH 值调节为 11.2, 然后用高纯氮气将溶液在密闭体系中脱氧保护. 在适当的搅拌速度下, 向溶液中加入新制备的无氧 NaHTe 溶液, 将反应液加热到 96°C, 回流 2 h, 即可得到尺度较为均匀的 CdTe 纳米粒子溶液.

在稳态光谱实验中使用飞秒激光作为激发光源, 调节激光器使其脉宽尽量变宽, 我们使用不同波长激光的带宽分别为 FWHM = 5.5 ± 0.5 nm

* 国家自然科学基金(批准号: 60478015 和 10674034)资助的课题.

† E-mail: zhengzr@hit.edu.cn, qhjin@jlu.edu.cn

(400 nm) $FWHM = 10 \pm 0.5$ nm (800 nm, 1208 nm), 可以认为我们在荧光激发实验中使用的是准单色光. 飞秒激光系统的输出波长是 800 nm, 使用下面两种方法可以得到不同波长的飞秒激光脉冲: 一种是使用 BBO 晶体(福建科腾)进行倍频得到 400 nm 激光脉冲; 另外一种是将 800 nm 的脉冲引入光学参量放大器(OPA)得到波长分别为 1208 和 2369 nm 的信号光和闲频光, 为了将不同波长的激光光束分开, 实验中使用了滤光片和偏振片. 激光脉冲经过焦距为 15 cm 的透镜会聚到样品上, 使用光纤在侧面收集荧光, 然后引入光谱仪(Bruker Optics 250IS/SM), 在 CCD(DV440, CCI010, Andor)上得到荧光光谱. 抽运光可以用能量衰减器调节能量. 为简单起见, 下文提到的激发波长都是其峰值波长.

纳秒时间分辨实验装置的脉冲光源是重复频率为 1 kHz 的固态 Ti:sapphire 再生放大(Spitfire, Spectra Physics)飞秒激光系统, 单脉冲能量为 0.7 mJ, 中心波长为 800 nm. 入射到焦距为 15 cm 的凸透镜上, 通过能量衰减器调节能量, 然后会聚到装有样品的石英池上, 石英样品池的厚度为 10 mm, 使用光纤在样品池侧面收集荧光. 调节激光脉冲输出频率至 83 Hz, 使其与仪器和计算机的响应时间匹配, 将荧光直接引入光谱仪(Bruker Optics 500IS/SM), 然后在 ICCD(IStar740, CCI010, Andor)上接收光谱, 改变延迟时间可以得到时间分辨光谱. 400 nm 和 800 nm 的脉冲光散射进入 ICCD 后可以检测到仪器的响应时间, 其值为 2 ns.

3. 实验结果及分析

图 1(a)为室温下 CdTe 量子点的可见吸收光谱

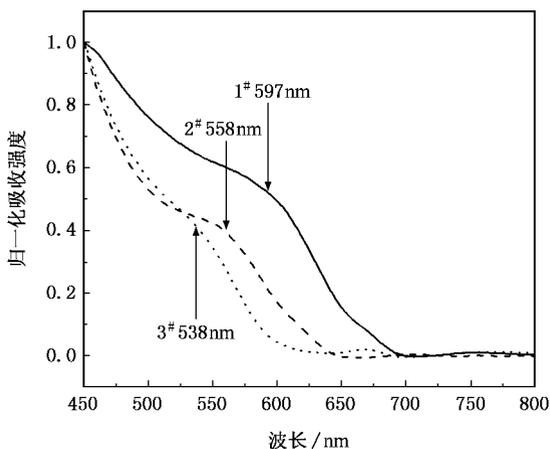


图 1 碲化镉量子点的可见吸收光谱

图, 与其体材料相比带隙宽度(1.44 eV, 300 K)蓝移了许多, 可以明显看到第一带间吸收峰. 由于 CdTe 颗粒尺寸分布不均匀造成的非均匀增宽、缺陷和表面态的影响, 使其吸收光谱有较长的拖尾. 由图 1 中的第一吸收峰的位置可以得到我们研究的三种 CdTe 纳米颗粒的平均尺寸分别约为 5.4 nm(1#), 4.4 nm(2#), 3.8 nm(3#).

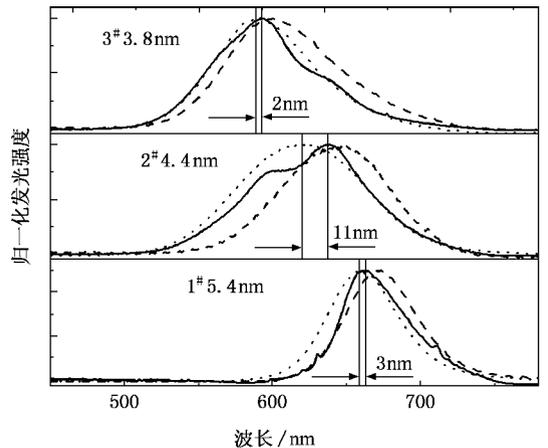


图 2 400 nm, 800 nm 和 1208 nm 激光激发的碲化镉量子点的发光光谱(实线为 800 nm 激光激发的 CdTe QDs 的光致发光光谱, 点线为 400 nm 激光激发同一样品的光致发光光谱, 破折号线是 1208 nm 激光激发的光致发光光谱)

图 2 为 3 种 CdTe QDs 样品在三种不同波长脉冲激光激发下的荧光光谱图, 使用 2369 nm 脉冲激光激发时三种样品均没有观察到发光. 与 CdTe 体材料不同的是, 纳米级 CdTe 的第一吸收峰和荧光峰存在较大的 Stokes 位移, 这是量子限域效应造成的. 表面缺陷或杂质态的载流子复合引起了带边发射, 导致发射峰的位置相对于第一吸收的位置发生了红移. 第一吸收峰和荧光峰之间的 Stokes 位移大小与所制备 CdTe 量子点的表面修饰和杂质有关^[9]. 带边发射产生的光子能量比量子点材料的带隙宽度稍小. 由于量子点的三维受限, 具有分立能级, 激发态上载流子可能发生辐射复合, 在发光实验中能够同时观察到量子点多个激发态的光发射. 在较高的激发功率下, 可以观察到激发态的多能级光致发光峰^[10]. 同一样品在不同波长激光激发下, 荧光峰的位置发生了明显的移动, 其中 400 nm 和 1208 nm 激发的荧光峰位变化较大. 在 400 nm 和 800 nm 激光分别作用下, 1# 和 3# 的发光峰分别移动约 3 nm 和 2 nm, 2# 样品发光峰的移动约为 11 nm. 用肉眼观察荧光光谱的形状为近似高斯型, 但其中可能含有性质完

全不同的两个或多个激发态的发光. 在 800 nm 脉冲激发下, 可以明显看到 2[#] 样品荧光光谱的双峰结构, 其中含有 CdTe 量子点激子态的精细结构, 荧光峰的展宽是由于量子点尺寸的涨落等原因造成的.

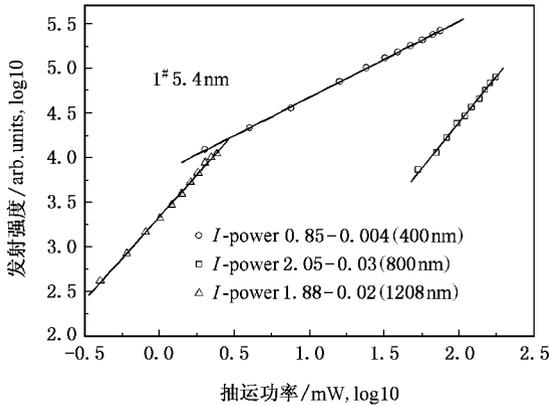


图 3 400 nm 800 nm 和 1208 nm 脉冲激光激发下, 1[#] 号样品的荧光强度随抽运强度变化的曲线

图 3 中的 I 表示抽运光功率, power 表示荧光发光强度, 相应的数值表示拟合直线的斜率及其误差. 从对数关系图中可以看出, 400 nm 激发时, 抽运能量与荧光强度近似为一次方关系, 因此发生的是单光子吸收效应^[11]. 800 nm 和 1208 nm 激光激发时, 抽运能量与荧光强度近似为平方关系, 可能是双光子吸收效应或俄歇复合效应^[12]. 正如文献 2 所述, 俄歇复合效应是电子和空穴迅速结合, 并将多余能量传递给另外的电子或空穴的过程. 但俄歇复合发光在单光子和双光子激发下的寿命完全不同. 而不同激发波长下单光子和双光子吸收的发光寿命基本相同.

为了进一步探讨产生上转换荧光以及荧光峰值移动的原因, 我们进行了 400 nm 和 800 nm 激发下的纳秒时间分辨光谱研究. 图 4 是三种样品在 400 和 800 nm 飞秒激光激发下的动力学曲线, 图中点线是仪器的时间响应函数. 进行去卷积运算并使用最小二乘法拟合, 得到的单 e 指数实验数据拟合的误差较大, 因此对数据进行了如下公式所示的多 e 指数拟合:

$$I(t) = \sum_{i=1}^n \alpha_i \exp(-t/\tau_i), \quad (1)$$

其中 τ_i 是公式中的第 i 个发射成分的衰减寿命, α_i 是第 i 个成分零时刻的荧光强度. 当 i 取 2 时得到如图 4 所示的荧光寿命曲线, 残差很小, 拟合结果很好. 发现 400 nm 和 800 nm 激发下的荧光寿命曲线具有相似的动力学特征, 图 4 分别是三种样品在 400

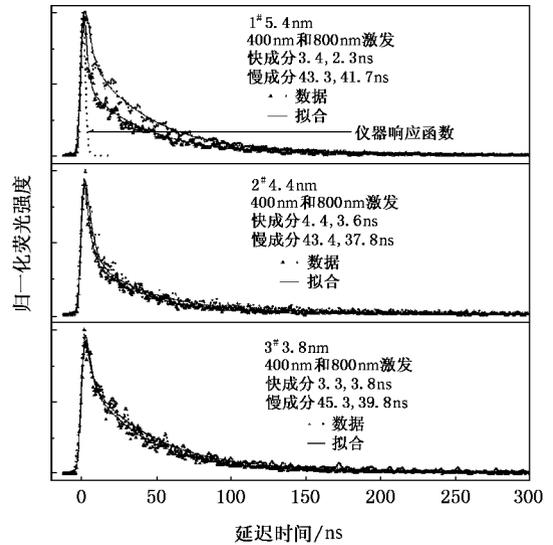


图 4 1[#] 2[#] 和 3[#] 样品分别在 400 nm 和 800 nm 飞秒脉冲激光激发下的动力学曲线

nm 和 800 nm 飞秒脉冲激发下的荧光动力学曲线, 图中分别标出了不同脉冲激光激发下的两个成分的寿命. 已有的 CdSe 量子点纳秒时间分辨动力学的研究结果显示^[13], 得到的两个成分分别为带边发射激子态快成分 (3—5 ns) 和由于表面缺陷、杂质和空位等因素形成的诱捕态慢成分 (30—50 ns), 在我们的荧光寿命曲线中也存在这两个成分, 它们分别是量子尺寸效应引起的带边发射激子态快成分和表面效应引起的诱捕态慢成分. 400 nm 激发下的激子态和诱捕态成分和 800 nm 激发下的这两个成分的寿命基本相同, 所以水溶性 CdTe 量子点发生的是双光子

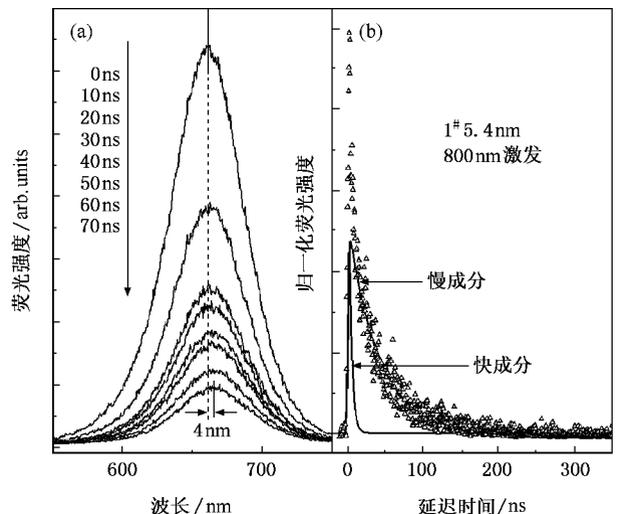


图 5 (a) 800 nm 脉冲激光激发时, 不同延时下 1[#] 样品的光谱 (b) 600 nm 处的荧光衰减动力学曲线

吸收继而产生荧光的效应^[13].

从特征延时的光谱图 5(a)中可以看到零延迟和 70 ns 延迟光谱图之间的约为 4 nm(10 meV)的微小峰值移动.激子态发射能量比诱捕态发射能量大一些,激子态和诱捕态的发射峰靠得很近.稳态光谱

测量时得到的荧光光谱中包含了激子态和诱捕态两个成分^[14,15].图 5(b)是 800 nm 激发下、660 nm 处的衰减动力学曲线.点划线是实验数据,实线是数据拟合得到的快成分和慢成分曲线.由图 5(b)可以看出激子态快成分的荧光强度较弱,诱捕态慢成分的荧

表 1 400 nm 和 800 nm 飞秒激光激发下 CdTe 量子点的光谱和发光动力学的性质比较

样品	吸收峰位 /nm	400 nm 激发				800 nm 激发			
		τ_1 /ns	权重/%	τ_2 /ns	权重/%	τ_1 /ns	权重/%	τ_2 /ns	权重/%
1 [#]	597	3.4	82.3	43.3	17.7	2.3	45.0	41.7	55.0
2 [#]	558	4.4	72.2	43.4	27.8	3.6	55.7	37.8	44.3
3 [#]	538	3.8	59.9	45.3	40.1	3.3	49.2	39.8	50.8

光强度较强.

表 1 是三种样品在 400 nm 和 800 nm 飞秒激光激发下的光谱和发光动力学性质的比较,吸收峰位是指量子点第一吸收峰的位置, τ_1 是激子态成分的寿命, τ_2 是诱捕态成分的寿命.可以看出,在 800 nm 飞秒激光激发下,诱捕态光强所占的权重比 400 nm 激发下的大.当波长由 400 nm 改变至近红外区时,激子态和诱捕态的相对强度权重($\alpha_i / \sum_i \alpha_i$)发生明显变化.例如,1[#] 样品在 800 nm 激光激发下,其诱捕态荧光强度的权重为 55%,而在 400 nm 激光激发下,其诱捕态的荧光成分仅占荧光强度的 17.7%,两者相差约 3 倍.其强度的这种相对变化导致稳态

发光中的荧光峰向红外方向移动.从这一观点出发,可以解释许多纳米材料中存在的上转换荧光发射峰位置移动的机理.

4. 结 论

本文报道了水溶性 CdTe 量子点的光致发光特性,在 800 nm 和 1208 nm 波长飞秒激光激发下,可以产生上转换荧光,光致发光峰的位置发生明显的移动.随着激发波长的变长,荧光发射峰向红外方向移动.其上转换荧光为双光子吸收荧光效应.荧光峰的移动是激子态和诱捕态两个成分的相对强度发生变化引起的.

- [1] Gao M Y, Kirstein S, Möhwald H, Rogach A L, Kornowski A, Eychmüller A, Weller H 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 8360
- [2] Chen Wei, Alan G Joly, Jin Z Zhang 2001 *Phys. Rev. B* **64** 041202
- [3] Chen Wei, R Sammynaiken, Y Huang 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 5188
- [4] Kunzer N, Kovalev D, Heckler H, Posski G 2001 *Phys. Status. Solidi B* **224** 21
- [5] Lakowicz J R, Gryczynski I, Piszczek G, Murphy C J 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 5365
- [6] Poles E, Selmarten D C, Micic O I, Nozik A J 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 971
- [7] Chen Q D, Ma Q, Wan Y, Su X G, Lin Z B, Jin Q H 2005 *Luminescence* **20** 251
- [8] Talapin D V, Rogach A L, Hoppe K 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 7177
- [9] Bawendi M G, Wilson W L, Rothberg L 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65**

1623

- [10] Tang N Y, Chen X S, Lu W 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2277 (in Chinese) [汤乃云、陈效双、陆卫 2005 物理学报 **54** 2277]
- [11] Luo X D, Bian L F, Xu Z Y, Luo H L, Wang Y Q, Wang J N, Ge W K 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1761 (in Chinese) [罗向东、边历峰、徐仲英、罗海林、王玉琦、王建农、葛惟琨 2003 物理学报 **52** 1761]
- [12] Lü Z D, Lu Q, Xu J Z, Zheng B Z, Xu Z Y, Ge W K 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 744 (in Chinese) [吕振东、李晴、许继宗、郑宝真、徐仲英、葛惟琨 1999 物理学报 **48** 744]
- [13] Javier A, Magana D, Jennings T, Strouse G F 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 1423
- [14] Schmidt M E, Blanton S A, Hines M A, Sionnest P G 1996 *Phys. Rev. B* **53** 12629
- [15] Kapitonov A M, Stupak A P, Gaponenko S V, Petrov E P, Rogach A L, Eychmüller A 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 10109

Steady-state and nanosecond time-resolved photoluminescence spectroscopies of aqueous CdTe quantum dots^{*}

Wu Wen-Zhi¹⁾ Yan Yu-Xi²⁾ Zheng Zhi-Ren^{1)†} Jin Qin-Han^{2)‡}

Liu Wei-Long¹⁾ Zhang Jian-Ping^{1)‡)} Yang Yan-Qiang¹⁾ Su Wen-Hui¹⁾

1) *Center for Condensed Matter Science and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China*

2) *Department of Analytical Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130021, China*

3) *Department of Chemistry, Renmin University of China, Beijing 100872, China*

(Received 23 August 2006; revised manuscript received 18 October 2006)

Abstract

We have used femtosecond laser pulse to investigate the steady-state and nanosecond time-resolved photoluminescence of aqueous CdTe quantum dots (QDs). Up-conversion luminescences of the CdTe QDs induced by two-photon excitation were observed. Compared with 400 nm excitation, the peak wavelength of photoluminescence induced by 1208 nm excitation was red-shifted about 28 nm (88 meV). The decay kinetics showed a fast and a slow decay component which can be assigned to band-edge excitonic state (3—5 ns) and surface trapping state (30—50 ns), respectively. Luminescence and up-conversion luminescence at room temperature showed similar decay kinetics. The relative change of photoluminescence intensity between excitonic and trapping state is responsible for the red shift of emission peak. It was found that the proportion of excitonic emission in whole luminescence at 400 nm excitation is bigger than that of excitonic emission at 800 nm excitation, so with increasing the wavelength of laser excitation steady state spectra have the red shift of emission peaks.

Keywords: CdTe quantum dots (QDs), time-resolved, two-photon absorption (TPA), up-conversion photoluminescence (UCL)

PACC: 7320D, 7865P, 7855E, 7360F

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60478015 and 10674034).

[†] E-mail: zhengzr@hit.edu.cn, qhj@jlu.edu.cn