

# CdTe 纳米晶及层状纳米晶薄膜的生长及其光荧光性质\*

戴 明 廖远宝 刘 东 甘新慧 徐 岭<sup>†</sup> 马忠元 徐 骏 陈坤基

(南京大学物理系, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(2008 年 7 月 15 日收到 2009 年 2 月 23 日收到修改稿)

用湿化学法在水溶液中合成了单分散的、大小尺寸可控的、巯基包裹的胶体 CdTe 纳米晶体, 并利用 CdTe 纳米晶体和双功能分子 poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) 在 Si 衬底表面自组织生长了有序的层状纳米晶薄膜, 荧光光谱研究了层状纳米晶体之间的共振能量迁移过程. 结果表明, 层状自组织生长的样品中纳米晶粒的间隔几乎一样, 表明它们是有序排列的, 而用直接干燥形成的样品中, 小尺寸和大尺寸的纳米晶体之间间隔较短, 发生荧光共振能量迁移. 较小尺寸的纳米晶粒荧光峰(即波长较短处的晶粒荧光峰)部分淬灭, 较大尺寸的荧光峰(即波长较长处的晶粒荧光峰)加强, 使得 PL 谱出现明显的红移现象.

关键词: CdTe 纳米晶体, 量子限制效应, 共振能量迁移

PACC: 7840G, 7865K, 7855E, 8116D

## 1. 引 言

由湿化学法合成的半导体纳米晶体具有尺寸大小及分布易于控制, 荧光效率高等特点, 近年来被逐步应用于光电及生物标贴领域. 同时为制备高质量单分散的半导体纳米晶粒提供了一种简便的方法, 制备出的半导体纳米晶粒如果可以组装成有序结构的宏观固体材料. 这种以纳米晶粒为基元的人工晶体必将呈现出一系列新的物理特性<sup>[1, 2]</sup>, 这是当前凝聚态物理领域中又一热点研究课题, 并在电子及光电器件等领域有着潜在的应用前景. 在当前大家探索的多种组装或淀积胶体纳米晶粒的方法中, 对化学自组装法和物理的电泳法报道较多<sup>[3, 4]</sup>. 这一类制膜技术的特点是: 可直接将尺寸可任意剪裁的胶体溶液中的量子点作为基元, 在常温常压下, 按预定设计组装成二维有序的薄膜材料.

## 2. 实 验

用湿化学法在水溶液中合成了巯基包裹的胶体

CdTe 纳米晶体( CdTe 纳米晶体表面带有负电荷), 然后通过尺寸选择操作得到了不同尺寸的、标准偏差小于 10% 的、单分散的 CdTe 纳米晶体( 合成方法详见文献[5, 6]); 然后利用双功能分子 poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) 在 Si 衬底表面组装了层状 CdTe 纳米晶粒薄膜. 制备 CdTe 层状结构时运用了异种电荷之间的静电相互吸引作用. 具体做法如图 1 所示, 先将石英片衬底浸入到 10%wt 的 PDDA 溶液中吸附一层 PDDA 分子, 其上带有正电荷, 去离子水漂洗之后, 样品浸入到 CdTe 胶体溶液中, 此时带有正电荷的一单层 PDDA 分子会吸引带有负电荷的 CdTe 胶体颗粒, 在样品上就组装了一层 CdTe 颗粒的层状薄膜, 再用去离子水漂洗. 重复以上步骤, 可以得到组装了若干层 CdTe 层状有序结构的样品. 为了便于比较, 我们在水溶液中合成的 CdTe 纳米晶体( 尺寸为 3.1 nm, 溶液中纳米晶体浓度为每升  $4 \times 10^{19}$  个纳米晶体) 溶液直接倒入模板中常温常压下自然干燥, 得到稳定的 CdTe 纳米晶体-明胶复合薄膜. 用原子力显微镜(AFM)和扫描电子显微镜(SEM)研究了组装前后衬底表面的形貌. 进行光荧光谱(PL 谱)测量时, 激发光的波长

\* 国家自然科学基金(批准号:10874070, 50872051)、江苏省自然科学基金(批准号: BK2008253, BK2007135)和国家重点基础研究发展计划(批准号: 2007CB935401, 2007CB613401)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人, E-mail: xuling@nju.edu.cn; okxuling@gmail.com

选定为 350 nm,探测器的扫描范围是 510—700 nm.

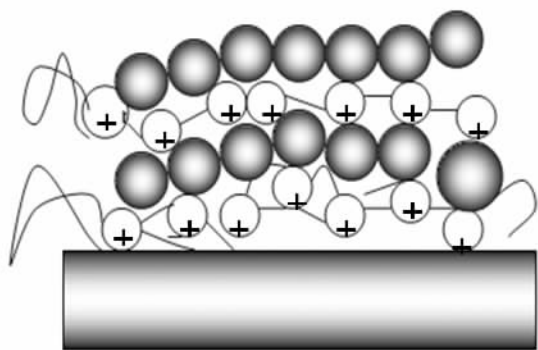


图 1 在 Si 衬底表面利用异种电荷之间的静电相互吸引,层状生长 CdTe 纳米晶粒薄膜的示意图

### 3. 结果和讨论

利用紫外-可见光吸收谱可以研究 CdTe 纳米晶粒的带边及能级的特性,如图 2 所示.样品 a 为初始制备的胶体 CdTe 纳米晶体,样品 b、c、d、e、f 和 g 是经过尺寸选择操作后得到的不同大小的胶体 CdTe 纳米晶体水溶液.从图中可以看出:(1)所有样品的光吸收边相对 CdTe 体材料 850 nm(1.45 eV)的吸收边均有较大蓝移,能隙偏移最大可达到 0.7 eV.(2)与原始样品 a 较平缓的谱线相比,经过尺寸选择后样品 b、c、d、e、f 和 g 的光吸收谱表现出明显的吸收峰,且它们的半高宽(FWHM)较窄(均小于 100 nm),这表明原始制备的样品为多分散度性粒子,经尺寸选择后纳米晶体样品的尺寸均匀度明显提高、单分散

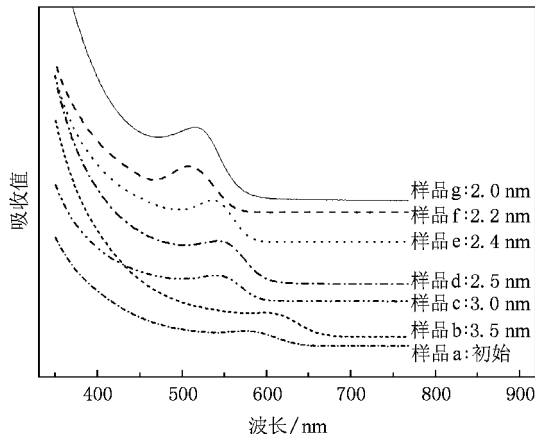


图 2 各种尺寸的 CdTe 纳米晶体紫外-可见光吸收谱.样品 a 为初始制备的,样品 b、c、d、e、f 和 g 是经过尺寸选择操作后得到的不同大小的胶体 CdTe 纳米晶体

性较好.3)随着晶粒尺寸的减小,即从样品 b 至 g,光吸收边及  $1s-1s$  跃迁峰位均向高能量方向蓝移,即光吸收边从 680 nm 移至 590 nm, $1s-1s$  跃迁峰位也从 620 nm 变化至 540 nm.对样品 a、b、c 和 d 进行 TEM 分析得到样品中 CdTe 纳米晶粒的平均直径分别为 3.3, 2.8, 2.5, 2.4, 2.2 和 2.0 nm.因以上 CdTe 纳米晶体的光吸收特性反映了样品的量子限制效应.当半导体材料的尺寸减小时,电子的波函数受到限制,导致能带分裂,显现出类分子的特征,光带隙加大,引起光吸收边及  $1s-1s$  跃迁峰位的蓝移.

图 3 是尺寸为 3.1 nm 的 CdTe 纳米晶粒水溶液的紫外可见光吸收谱和 PL 谱(激发波长  $\lambda = 350$  nm).由图 3 可以看出:PL 谱在 590 nm 附近出现了一个狭窄的带边发光峰,半高宽约为 50 nm 左右,同样在 PL 谱上较窄的发光峰充分说明了我们制备的 CdTe 样品具有良好的单分散性.

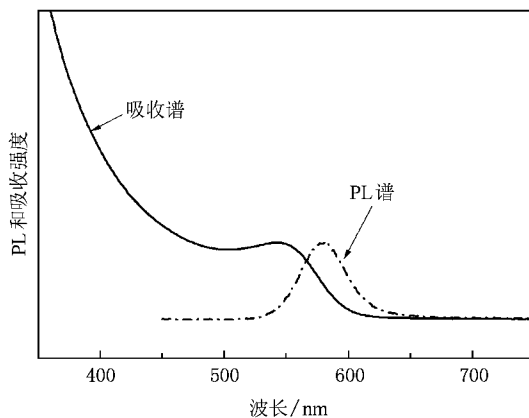


图 3 尺寸为 3.1 nm 的 CdTe 纳米晶粒水溶液的紫外可见光吸收谱和 PL 谱.激发波长  $\lambda = 350$  nm

为了进一步了解 CdTe 纳米晶体的性质,我们对以下三种样品进行了 PL 测量,如图 4 所示.样品 A 是直接尺寸为 3.1 nm 的 CdTe 纳米晶胶体溶液晾干而成的薄膜,样品 B 是组装了 10 层 CdTe 纳米晶薄膜,样品 C 是组装了 18 层的纳米晶薄膜.从图中可以看出,样品 C 的发光强度比样品 B 增加了约一倍,这是由于 18 层的 CdTe 纳米晶总的发光强度大约是 10 层的纳米晶的总强度的两倍.而 B、C 样品的发光峰位几乎不变,在 590 nm 左右,相比于 B、C 样品, A 样品发生了红移.

我们认为以上的 PL 谱变化是由于同一样品中 CdTe 纳米晶体大小略有差异,较大尺寸的晶粒与较

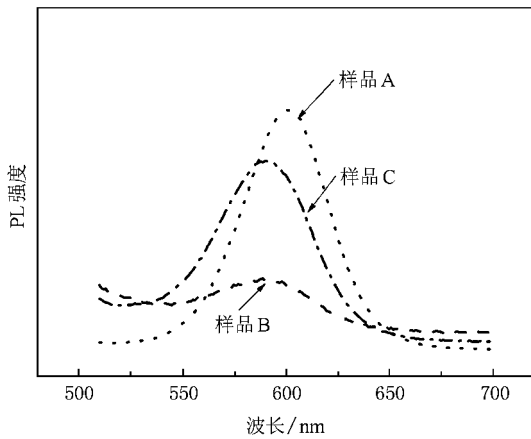


图4 层状生长组装了不同层数的 CdTe 纳米晶粒薄膜的光荧光谱 样品 A 是直接尺寸为 3.1 nm 的 CdTe 纳米晶胶体溶液晾干而成的薄膜 样品 B 是组装了 10 层的 CdTe 纳米晶薄膜 样品 C 是组装了 18 层的纳米晶薄膜

小尺寸的晶粒之间发生荧光共振能量迁移,且随着晶粒之间的间距不同,荧光共振能量迁移的效率也不同.所谓荧光共振能量迁移是一种施主和受主间的非辐射激子的传输过程<sup>[7]</sup>.这一能量迁移过程发生的条件是:1)施主的荧光谱与受主的吸收谱重合;2)施主(小尺寸晶粒)与受主(大尺寸晶粒)的距离很近(10 nm 之内).当这两个条件满足时,施主的激发引起在受主的基态上的感应激发,能量从施主转移至受主,并通过受主发出荧光将能量耗散,最后施主的荧光峰强度部分淬灭,受主的荧光峰强度加强.我们制备的 CdTe 纳米晶体的平均直径约 3.1 nm,具有一定的分布(标准偏差约 10%).直接将 CdTe 纳米晶胶体溶液晾干而成的样品 A 纳米晶粒,相互之间距离较近,只有外围包裹的尺寸为 1—2 nm 左右的巯基基团阻隔,因此在样品 A 中,小尺寸和大尺寸的纳米晶体之间发生荧光共振能量迁移效率较高,较小尺寸的纳米晶粒荧光峰(即波长较

短处的晶粒荧光峰)部分淬灭,较大尺寸的荧光峰(即波长较长处的晶粒荧光峰)加强,使得纳米晶胶体溶液直接干燥样品的 PL 谱(峰位 610 nm)出现明显的相对溶液 PL 峰 590 nm 的红移现象.而层状自组织生长的样品 B、C 之中的纳米晶粒,除了外围巯基基团之外,还有层与层之间的 PDDA(尺寸约为 2—3 nm)阻隔,两者之和大于 5 nm.较大的晶粒间距使得样品中大小不同的晶粒发生荧光共振能量迁移效率较低,因此在图 3 中,相比于纳米晶胶体溶液的 PL 峰位 590 nm,生长了 10 层 CdTe 纳米晶的样品 B 和 18 层纳米晶的样品 C 的 PL 谱峰位置几乎未变,仍然为 590 nm.这表明层状自组织生长的 CdTe 纳米晶粒并未因组装生长而聚集在一起,它们之间仍保持较大间距(这一间距与溶液中的纳米晶粒的情况相当),或者说 CdTe 纳米晶粒的薄膜形成了相当有序的层状结构,层与层之间由 PDDA 分子阻隔.

## 4. 结 论

我们用光吸收谱和 PL 谱研究了 CdTe 纳米晶体和 CdTe 有序结构的光学性质.结果表明:用湿化学法在水溶液中制备的样品为多分散度性粒子,经尺寸选择后纳米晶体样品的尺寸均匀度明显提高,单分散性较好.用单分散的晶粒自组装层状生长形成的 CdTe 纳米晶薄膜样品的 PL 谱峰位置几乎不变,与 CdTe 纳米晶胶体溶液的 PL 峰位一样,反映了层状自组织生长的样品中纳米晶粒有序度较高;而采用胶体晶溶液直接干燥法得到的样品,晶粒之间的距离较小,仅为 1 nm.因此小尺寸和大尺寸的纳米晶体之间发生荧光共振能量迁移效率较高,较小尺寸的纳米晶粒荧光峰部分淬灭,较大尺寸的荧光峰加强,使得纳米晶胶体溶液直接晾干的样品的 PL 谱出现明显的红移现象.

[1] Xu L, Xu J, Ma Z Y, Li W, Huang X F, Chen K J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 033121  
 [2] Wang S P, Mamedova N A, Kotov N, Chen W, Studer J 2002 *Nano Lett.* **2** 817  
 [3] Sun P, Xu L, Zhao W M, Li W, Xu J, Ma Z Y, Wu L C, Huang X F, Chen K J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1951 (in Chinese) [孙萍、徐岭、赵伟明、李卫、徐骏、马忠元、吴良才、黄信凡、陈坤基 2007 物理学报 **57** 1951]

[4] Ma Y, Li M H, El-Khair H M, Zhang Y, Xu L, Huang X F, Chen K J 2002 *Physica E* **15** 48  
 [5] Xu L, Li W, Zhao W M, Sun P, Xu J, Ma Z Y, Huang X F, Chen K J 2007 *J. Mater. Sci.* **42** 9696  
 [6] Rogach A L, Kornowski A, Gao M Y, Eychmüller A, Weller H 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 3065  
 [7] Kagan C R, Murray C B, Nirmal M, Bawendi M G 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 1517

# Layer by layer growth of CdTe nanocrystal thin films and its photoluminescence \*

Dai Ming Liao Yuan-Bao Liu Dong Gan Xin-Hui Xu Ling<sup>†</sup> Ma Zhong-Yuan Xu Jun Chen Kun-Ji

( *State Key Laboratory of Solid State Microstructures , Department of Physics , Nanjing University , Nanjing 210093 , China* )

( Received 15 July 2008 ; revised manuscript received 23 February 2009 )

## Abstract

We synthesized size-controlled , uniformly distributed , and thioglycolic-stabilized CdTe nanocrystals by wet chemistry method. The multilayer nanocrystals were assembled on Si substrate by bifunctional linker molecule and the resonance energy transfer between different sized CdTe nanocrystals embedded in gelatin film was investigated. The results showed that the multilayer nanocrystals were in a good order because the distance between the layers was nearly the same. The distance between different sized nanocrystals was relatively short in the directly dried sample. We can observe the resonance energy transfer by the red shift in its photoluminescence .

**Keywords** : CdTe nanocrystals , quantum restriction effect , resonance energy transfer

**PACC** : 7840G , 7865K , 7855E , 8116D

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 10874070 , 50872051 ) , the Natural Science Foundation of Jiangsu Province , China ( Grant Nos. BK2008253 , BK2007135 ) , and the National Basic Research Program of China ( Grant Nos. 2007CB935401 , 2007CB613401 ) .

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : xuling@nju.edu.cn ; okxuling@gmail.com