

微腔中 CdSe 量子点荧光增强效应*

杜凌霄 胡 炼 张兵坡 才玺坤 楼腾刚 吴惠桢†

(浙江大学物理学系, 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

(2011 年 2 月 10 日收到; 2011 年 3 月 7 日收到修改稿)

文章主要研究了 CdSe 量子点微腔结构, 微腔结构包括上下分布式布拉格反射镜 (DBR), 中间的有源层为溶解在聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 中的 CdSe 胶体量子点. 采用传递矩阵法模拟微腔的反射光谱, 对实验测试曲线进行较好的拟合. 通过测试微腔结构的光致荧光 (PL) 光谱, 其半峰宽 (FWHM) 由未加入微腔的 CdSe 量子点样品的 27.9 nm, 减小到微腔结构的 7.5 nm, 在微腔中的量子点, 由于腔模式的出现, 其发光光谱的品质因数增加了 3.6 倍, 达到了荧光增强的效果.

关键词: CdSe 量子点, 微腔效应, 荧光增强

PACS: 78.67. Hc, 78.55. Et

1. 引言

胶体半导体量子点具有光谱可调性, 光稳定性, 以及化学多功能性. 近年来, 国内外有许多关于半导体量子点的物理化学特性的研究, 以及其在光电子学领域的应用. 比如量子激光棒^[1], CdSe/ZnS 量子点激光器^[2], 太阳能电池等. 将不同尺寸、形貌的纳米材料与微腔结构相结合, 可以实现特定效果的光电器件^[3,4].

微腔作为一种周期性的光学结构, 利用微腔共振腔模式, 将胶体量子点嵌入微腔中, 已经被证实可以实现荧光增强^[5-7]. 而实现微腔的方法和形式可以有多种, 比如采用压印技术制备微腔^[8], 垂直腔面发射有机发光器件^[9]等. 传递矩阵法是微腔结构设计的一个重要方法, 作为一种数值计算方法, 能方便地计算出复杂结构的反射光谱. 可以用来确定共振腔模式以及对反射谱曲线进行模拟, 从而确定微腔结构参数. 与物理方法生长不同, 采用胶体化学的方法制备的 CdSe 胶体量子点, 其制备方法简单, 成本低, 通过控制反应时间可改变量子点尺寸、形貌及其光学性能^[10,11], 制备的胶体量子点还可以制成一系列混合式结构的材料, 例如与聚甲基丙烯酸

甲酯 (PMMA) 混合, 稀释胶体量子点^[12].

2. 理论模拟与实验过程

2.1. 传递矩阵法计算反射光谱

本文采用传输矩阵法 (TMM) 计算微腔的自发发射的反射谱^[13], 由于微腔结构是周期性的多层结构, 将微腔的每一单层结构等效成以输入输出面为边界, 利用光场和电磁场的连续性条件, 在各层边界可以得到传递矩阵形式

$$D_{i-1} \begin{pmatrix} A_{i-1} \\ B_{i-1} \end{pmatrix} = M_i \cdot D_i \begin{pmatrix} A_i \\ B_i \end{pmatrix}, \quad (1)$$

$$M_i = \begin{bmatrix} \cos\beta_i & \frac{i}{p_i} \sin\beta_i \\ ip_i \sin\beta_i & \cos\beta_i \end{bmatrix}, \quad (2)$$

$$D_i = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ -P_i & P_i \end{bmatrix}. \quad (3)$$

其中, A, B 为电磁场的叠加系数.

$$\beta_i = k_i \cos\theta_i d_i, \quad (4)$$

$$k_i = \frac{2\pi}{\lambda} n_i, \quad (5)$$

θ_i, d_i, n_i 分别为第 i 层材料的入射角和厚度以及折

* 国家自然科学基金 (批准号: 10974174, 91021020)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB925603) 和浙江省自然科学基金 (批准号: Z6100117) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: hzwu@zju.edu.cn

射率.

$$p_i = \frac{k_{z_i}}{\omega\mu_i} = n_i \sqrt{\frac{\varepsilon_0\mu_0}{\mu_i^2}} \cos\theta_i, \quad (6)$$

ε_0, μ_0 分别为真空绝对磁导率及介电常数. 本文取 $\varepsilon_i = \varepsilon_0, \mu_i = \mu_0$.

由入射介质(第0层)内

$$A_0 = E_0, B_0 = rE_0; \quad (7)$$

在(第 $N+1$ 层)内, 无反向波

$$A_{N+1} = tE_0, B_{N+1} = 0. \quad (8)$$

利用以上条件, 可以得到最后的矩阵传递形式

$$M_i = D_0 M D_{N+1} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix}, \quad (9)$$

$$M = \prod_{i=1}^N M_i = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix}, \quad (10)$$

$$M_{11} = \frac{m_{11}}{2} + \frac{P_{N+1}}{2P_0} \cdot m_{22} - \frac{i}{2} \left(\frac{m_{21}}{P_0} + m_{12} P_{N+1} \right), \quad (11)$$

$$M_{21} = \frac{m_{11}}{2} - \frac{P_{N+1}}{2P_0} \cdot m_{22} + \frac{i}{2} \left(\frac{m_{21}}{P_0} - m_{12} P_{N+1} \right). \quad (12)$$

最后得到反射系数 $r = \frac{M_{21}}{M_{11}}$, 反射率为 $R = |r|^2$.

微腔结构可以有多种组成形式^[14,15], 为了得到高反射效果, 实验采用的微腔结构上下高反射层均为分布式布拉格反射镜(DBR), 且上下DBR均为 TiO_2 和 SiO_2 的周期性光学薄膜组成, 设计的中心波长 $\lambda_0 = 571 \text{ nm}$, 每层结构的光学厚度为 $\lambda_0/4$. 根据实际的DBR生长情况, 实验设计光学厚度为 $d = \lambda_0/2$ 的共振腔^[16], 在上下DBR之间旋涂光学厚度为 $m\lambda_0/2$ (m 为整数)的CdSe量子点样品作为有源层. DBR结构用分子束溅射的方法交替沉积 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 薄膜. 并在光学上满足相干条件, 即两层膜材料厚度满足

$$d_1 = \lambda_0/4n_1, \quad (13)$$

$$d_2 = \lambda_0/4n_2. \quad (14)$$

当满足相干条件的层数达到一定数量后, 能够在中心波长附近实现99.999%以上的光反射. 考虑到上DBR的周期过多会增加光吸收损耗, 影响自发发射光的透过. 因此, 上DBR要取适当的周期. 实验所用微腔结构的上下DBR分别由8.5对和17对 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 薄膜组成. 利用传递矩阵法进行数值计算可以对微腔结构进行光激发自发发射的反射谱

模拟.

2.2. 样品制备

所用试剂如下: 氧化镉 (CdO, 99.95%), 硒粉 (Se, 99.999%), 油酸 (OA, 90%), 1-十八烯 (ODE, 90%), 三正辛基磷 (TOP, 90%), 三正辛基氧化磷 (TOPO, 90%), 十八胺 (ODA, 98%), 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA, MW 350000) 均购于 Alfa Aesar 公司. 所有的试剂没有另行提纯.

CdSe 量子点是用胶体化学方法^[12,17,18] 制备的. 首先, 在手套箱中, 将 0.47 g Se 粉和 5ml TOP 液的混合物超声得到无色 TOP Se 的溶液, 作为 Se 的前驱液. 取 0.1423 g CdO, 十八烯 11 ml 以及 1.5 ml 油酸置于 50 ml 的三个烧瓶中, 在氩气流下保持 100 °C 以上 30 min, 除去其中的水分. 然后加热到 300 °C, 形成淡黄色的澄清溶液, 制得 Cd 的前驱体溶液. 除去热源, 令三个瓶内温度降至常温, 加入 4.38 g 十八胺以及 1.45 g 三正辛基氧化磷. 在氩气氛围下将三个烧瓶加热到 300 °C. 用注射器将 Se 的前驱液取出快速注入到三个瓶中. 待反应进行 3 s 后, 随即将三个烧瓶水浴降温停止反应. 将反应得到的红色液体与丙酮按 1:3 比例混合, 在 6000 r/min 的转速下离心, 将沉淀溶解于氯仿收集起来, 再次用丙酮离心. 将沉淀溶解于甲苯收集在样品瓶中. 取将制得的 CdSe 量子点溶液 2.67 g 与 0.0719 g 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 按质量比 40:1 进行混合, 得到实验所用的胶体 CdSe 量子点样品. 取 150 μl 的样品旋涂在预处理好的硅片上, 作为参考样品. 通过离子束溅射沉积方法在玻璃衬底上生长下 DBR, 取 150 μl 的 CdSe 量子点样品旋涂在下 DBR 表面, 使用台阶仪测试旋涂样品的厚度, 接着沉积上 DBR 结构层, 制得实验所用的微腔结构.

2.3. 荧光光谱测量

光致荧光光谱由英国 Edinburgh 公司生产的 FLS920 扩展型荧光光谱仪测定, 荧光测试条件为室温, 以 400 W 的氙灯为激发光源, 激发光波长可调, 测量扫描步长为 1 nm.

3. 实验结果与分析

3.1. 微腔结构的 SEM 表征

如图 1 所示, 为实验所用微腔结构的扫描电镜

(SEM)的剖面图,由 SEM 图可以清晰地看到,微腔是由上下 DBR 以及中间的有源层构成,采用离子束溅射的方法在玻璃衬底上依次生长 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 重复结构 17 对. 中间有源层量子点样品用台阶仪测试的厚度为 187 nm. 上 DBR 与下 DBR 类似的有 8.5 对 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 重复结构. 由图 1 可以看出,在实验制备的 CdSe 量子点微腔结构里,上下 DBR 具有良好的周期性以及均匀性,这确保了为光激发提供高反射条件,从而达到共振腔要求.

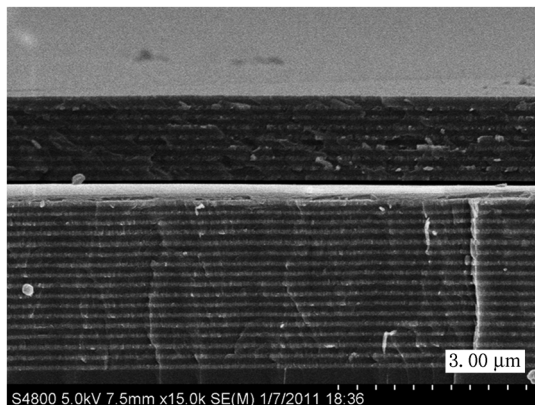


图 1 CdSe 量子点微腔结构 SEM 剖面图

3.2. 传递矩阵法拟合反射光谱

图 2 (a) 为单个 DBR 的反射谱测试与理论模拟曲线,该 DBR 由在玻璃衬底上生长 8.5 对 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 薄膜组成,从图中可以得出,采用传递矩阵法进行 DBR 结构的反射谱计算,实际测得的结果与理论模拟相符合.

由于 TiO_2 的折射率随着入射光波长发生改变,实验取 TiO_2 的折射率

$$n_{\text{TiO}_2} = (4.78 + 0.3441\lambda^2/(\lambda^2 - 0.0803))^{1/2}. \quad (15)$$

SiO_2 的折射率

$$n_{\text{SiO}_2} = (1.21 + 0.76\lambda^2/(\lambda^2 - 0.055^2) + 0.518752\lambda^2/(\lambda^2 - 0.08^2) + 0.175912\lambda^2/(\lambda^2 - 0.119^2))^{1/2}. \quad (16)$$

其中, λ 为入射光波长. 与 PMMA 混合后的胶体 CdSe 量子点样品的折射率由椭圆偏振仪测定,在波长为 571 nm 处,其折射率为 1.49.

图 2 (b) 为有 CdSe 的量子点微腔的反射谱测试与实验模拟曲线以及硅片上的量子点样品的 PL 荧光光谱. 虚线部分为理论模拟的微腔反射谱曲

线. 由图可以看出,实际测得的反射谱曲线与理论模拟相符合. 在 555 nm 处,理论模拟曲线出现共振腔模式,由参考样品的 PL 谱的峰值可以确定量子点样品的发光波长为 571 nm,由图 2 (b) 可以看出, CdS 量子点样品满足发光波长在微腔高反带内,这是可以形成共振腔模式的必要条件. 由于在生长材料的过程中,生长温度会对材料的折射率产生影响,实际生长厚度也不易控制,会与理论值产生误差. 此外,微腔结构中上 DBR 中 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 薄膜材料存在光吸收,而计算时没有考虑光吸收因素. 对于折射率取值方面,实际生长材料过程中, TiO_2 和 SiO_2 的厚度根据设计的中心波长处的折射率取值. 但是,实际材料的折射率会随入射光的波长改变,而厚度却不会变,进一步增大了各层材料厚度与实际生长材料厚度的偏差. 这些因素都可能造成共振腔中心波长,与实际波长匹配有误差. 但由图 2 (a), (b) 可以看出,通过采用传递矩阵方法对 DBR 以及微腔的结构进行反射谱计算模拟,可实现共振腔模式确定以及模拟实测反射光谱确定结构参数等.

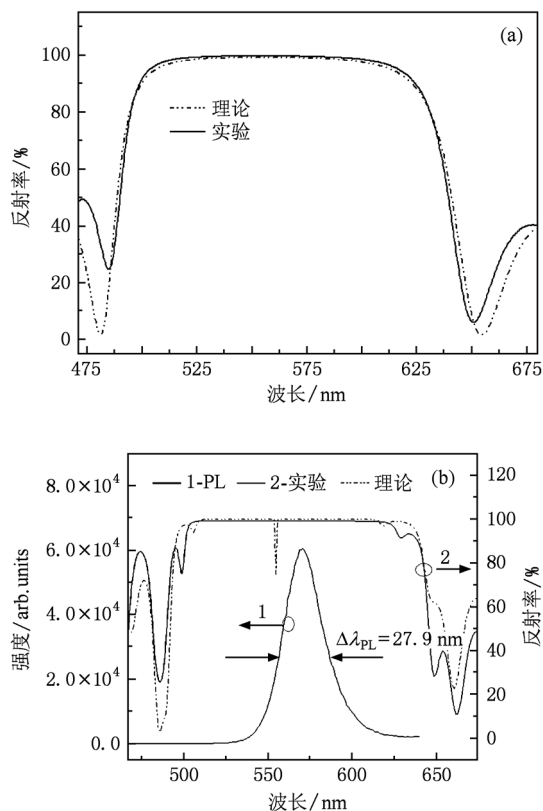


图 2 实验测量的反射谱线及其理论拟合曲线 (a) 8.5 对 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ DBR 反射率的实验测量谱线及其理论拟合曲线; (b) CdSe 量子点微腔结构反射率的实验测量谱线及其理论拟合曲线

3.3. 微腔结构的光致荧光光谱

图3为由上下分布式布拉格反射器以及中间由CdSe量子点组成的微腔PL光谱,激发光波长为463 nm.由图可以知道,其峰值波长为 λ_{cav} 为553 nm.其半峰宽(FWHM)为7.5 nm,而未嵌入微腔中的量子点样品的光致荧光PL谱曲线的半峰宽为27.9 nm.嵌入微腔后,其量子点的自发发光光谱的品质因数 $Q = \lambda_0/\Delta\lambda$ 变为73.73,与参考样品相比品质因数增加了3.6倍.在图2(b)的微腔结构的反射光谱中,未出现共振腔模式,这可能是由于微腔中的CdSe量子点是采用旋涂的方法匀在下DBR的表面上,其厚度均匀性与理想情况存在着一定的误差,加上反射谱测量中的光斑比较大,导致实际测

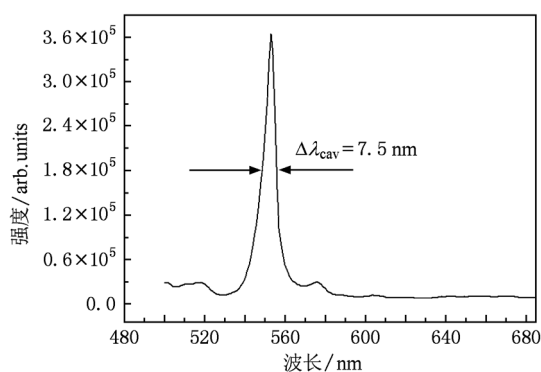


图3 微腔结构的光致荧光(PL)光谱

试得到的微腔结构反射谱中未出现腔模式.另外,在样品制作过程中,量子点作为有源层,其厚度有偏差,导致实际制备的微腔,其中心波长,与量子点发光峰匹配有误差.但是,从图3的分析中可以知道,微腔中的CdSe量子点样品自发发射的发光效率明显提高,实验所设计的微腔结构形成了共振腔结构,达到了将CdSe量子点与微腔结合,实现荧光增强的效果.

4. 结 论

采用胶体化学的方法制备CdSe量子点,具有通过改变制备条件可得到从紫外到红外不同波长段的荧光波长,以及激发光谱宽,稳定性高等特点.此外,制备出的胶体CdSe量子点通过与PMMA不同比例混合,使得样品中CdSe量子点浓度可变.通过采用旋涂的方法,可以通过控制转速,简便的控制有源层厚度.通过采用传递矩阵的方法,计算微腔结构的反射谱,模拟出不同组成结构的微腔反射谱,确定微腔结构参数,为实验提供理论依据.利用荧光光谱仪进行的测试,发现嵌入微腔中的量子点,与未嵌入到微腔中的CdSe量子点相比,其荧光光谱的品质因数提高了3.6倍.这说明利用微腔的三层结构,通过在上下分布式布拉格反射器中间加入一定浓度的CdSe量子点,可达到产生腔模式,自发发光荧光增强的效果.

- [1] Kazes M, Lewis D Y, Ebenstein Y, Banin U 2004 *Adv. Funct. Mater.* **14** 957
- [2] Schäfer J, Mondia J P, Sharma R, Lu Z H, Susha A S, Rogach A L, Wang L J 2008 *Nano Lett.* **8** 1709
- [3] Roither J, Kovalenko M V, Pichler S, Schwarzl T, Heiss W 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 241104
- [4] Antonello A, Guglielmi M, Bello V, Mattei G, Chiasera A, Ferrari M, Martucci A 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 18423
- [5] Poitras C B, Lipson M, Du H, Hahn M A, Krauss T D 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 4032
- [6] Valappil N, Luberto M, Menon V M, Zeylikovich I, Gayen T K, Franco J, Dan B B, Alfano R R 2007 *Photo. Nanostruct. Fundam. Appl.* **5** 184
- [7] DeLouise L A, Ouyang H M 2009 *Phys. Status Solidi C* **6** 1729
- [8] Martiradonna L, De Vittorio M, Troisi L, Todaro M T, Mazzeo M, Stomeo T, Anni M, Cingolani R, Gigli G 2005 *Microelectron. Eng.* **78**—**79** 593
- [9] Cao J, Liu X, Zhang X B, Wei F X, Zhu W Q, Jiang X Y, Zhang Z L, Xu S H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1088 (in Chinese) [曹进、刘向、张晓波、委福祥、朱文清、蒋雪茵、张志林、许少鸿 2007 物理学报 **56** 1088]
- [10] Ma H, Ma G H, Wang W J, Gao X X, Ma H L 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1280
- [11] Zhu B H, Wang F F, Zhang K, Ma G H, Gu Y Z, Guo L J, Qian S X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6557 (in Chinese) [朱宝华、王芳芳、张琨、马国宏、顾玉宗、郭立俊、钱士雄 2008 物理学报 **57** 6557]
- [12] Hu L, Wu H Z, Du L X, Ge H Y, Chen X, Dai N 2011 *Nanotechnol.* **22** 125202
- [13] Lao Y F 2005 *Ph. D. Dissertation* (Shanghai: Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [劳燕锋 2005 博士论文(上海:中国科学院)]
- [14] Finlayson C E, Ginger D S, Greenham N C 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2500

- [15] Wang X Y, Shih C K, Xu J F, Xiao M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 113114
- [16] Liu B L, Wang B, Xu Z Y 2000 *Chin. J. Semicond.* **22** 335 (in Chinese) [刘宝利、王 炳、徐仲英 2000 半导体学报 **22** 335]
- [17] Murray C B, Kagan C R, Bawendi M G 2000 *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30** 545
- [18] Chen D A, Shen L, Zhang J Y, Cui Y P 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6340 (in Chinese) [陈定安、沈 里、张家雨、崔一平 2007 物理学报 **56** 6340]

Photoluminescence enhancement of colloidal quantum dots embedded in a microcavity^{*}

Du Ling-Xiao Hu Lian Zhang Bing-Po Cai Xi-Kun Lou Teng-Gang Wu Hui-Zhen[†]

(Department of Physics, State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(Received 10 February 2011; revised manuscript received 7 March 2011)

Abstract

We report on the study of CdSe quantum dot microcavity formed between two distributed Bragg reflectors (DBRs). The active region consisting of CdSe quantum dots is embedded in PMMA. We use the transfer matrix method (TMM) to simulate the reflectivity spectrum of the microcavity. We demonstrate an enhancement of the spontaneous emission from the colloidal CdSe quantum dots in the microcavity. After embedding the QDs in the cavity, the full width at half maximum (FWHM) is narrowed to 7.5 nm compared with 27.9 nm of QDs in free space. The emission of the quantum dots is enhanced by a factor of 3.7 due to the microcavity effect.

Keywords: CdSe quantum dots, photoluminescence enhancement, microcavity effect

PACS: 78.67.Hc, 78.55.Et

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10974174, 91021020), the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2011CB925603), and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. Z6100117).

[†] Corresponding author. E-mail: hzwu@zju.edu.cn