

## CdTe/CdS 核壳结构量子点超快载流子动力学\*

李霞<sup>1)2)</sup> 冯东海<sup>2)†</sup> 何红燕<sup>2)</sup> 贾天卿<sup>2)‡</sup> 单璐繁<sup>2)</sup> 孙真荣<sup>2)</sup> 徐至展<sup>1)</sup>

1) (中科院上海光学精密机械研究所, 强场激光物理国家重点实验室, 上海 201800)

2) (华东师范大学精密光谱科学与技术国家重点实验室, 上海 200062)

(2012年1月9日收到; 2012年4月1日收到修改稿)

在水相合成 CdTe 以及 CdTe/CdS 核壳结构量子点基础上, 利用基于抽运 - 探测技术的瞬态差分透射技术研究了 CdTe 量子点以及不同 CdS 壳层厚度的 CdTe/CdS 量子点的最低激子能态的超快激发与弛豫动力学. 研究表明: 相比于 CdTe, CdTe/CdS 量子点的电子空穴由于空间分离, 其所需的激发时间要长于电子空穴空间重叠态所需要的激发时间. 随着壳层厚度的增加, 量子点表面的钝化有效地减少了表面态相关弛豫机理, 并延长相对应的弛豫时间.

关键词: CdTe/CdS, 量子点, 载流子, 超快动力学

PACS: 78.67.Hc, 78.55.Et, 42.65.Re, 78.47.J-

## 1 引言

半导体量子点由于其具有许多优异的光电特性而在近年来引起了人们的广泛关注. 特别是高的荧光量子产率、尺寸可调的发光特性以及优异的光稳定性使得半导体量子点在光电器件以及生物医学方面具有广阔的应用前景<sup>[1-5]</sup>. 相比于半导体量子点单核结构或者 I 型核壳结构量子点 (导带底、价带顶均位于核层) 来说, II 型核壳结构量子点 (导带底或者价带顶仅两者之一位于核层, 另外一个则位于壳层材料, 如 CdTe/CdSe, CdTe/CdS, ZnO/CdS 等量子点) 因具有许多优异特点而成为其中的一大研究热点<sup>[6-11]</sup>. 这些特点包括: 1) 壳的引进能够钝化核表面缺陷, 减少了荧光猝灭中心, 导致荧光强度增强. 这给生物荧光探针带来了很好的选择. 2) 随着壳层厚度的增加, 电子、空穴在空间上将逐渐分离, 使载流子寿命显著增加, 这将提高量子点的光电转换效率, 从而在太阳能电池以及光催化上有很好的应用前景. 3) 壳层厚度的增加还将使量子点发光波长红移, 从而具有可调谐的特性.

我们知道, 光激发半导体将产生电子空穴对, 电子空穴对与周围环境经过一系列的相互作用后, 将逐步弛豫到导带底和价带顶, 最后电子空穴复合而湮没. 尽管已有大量的研究报道 II 型壳层的引入将显著改变电子空穴的复合过程和复合时间 (慢过程)<sup>[7,9,10]</sup>, 但其对电子空穴复合之前的超快激发与弛豫动力学 (快过程) 影响还研究较少. 最近, Chuang 等<sup>[7,8]</sup> 利用飞秒瞬态吸收光谱技术详细研究了有机相 CdTe/CdSe 核壳结构量子点材料不同厚度的 CdSe 壳层对电子/空穴载流子超快动力学过程的影响. 其研究表明, CdSe 壳层的引入, 将使载流子弛豫从表面缺陷相关态弛豫机理转变到了电子 - 空穴空间分离形成的核/壳界面态的弛豫, 空穴到界面/表面态这一弛豫过程要比相应的电子到界面/表面态弛豫过程缓慢得多. 与 CdTe/CdSe 核壳结构量子点相类似的是, CdTe/CdS 量子点也是 II 型结构. 最近, 多个课题组报道了水相合成高荧光产率的 CdTe/CdS 核壳结构量子点, CdS 壳层对电子空穴复合过程的影响已用瞬态荧光光谱技术得到研究<sup>[9,10]</sup>. 本文将利用飞秒时间分辨的差分透射技术研究水相合成的 CdTe/CdS 量子点不同壳层

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号:2010CB923203)、国家自然科学基金 (批准号: 10904038) 和上海科委 (批准号: 09JC1404700, 10PJ1403400, 11JC1403500) 资助的课题.

† E-mail: dhfeng@phy.ecnu.edu.cn

‡ E-mail: tqjia@phy.ecnu.edu.cn

厚度对光生载流子最低激子能态超快激发与弛豫动力学的影响.

## 2 实验装置及方法

### 2.1 量子点制备

所用试剂如下: 硫脲 ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ,  $\geq 99.0\%$ ), 3- 巯基丙酸 ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$ ,  $\geq 99\%$ ), 碲粉 ( $\text{Te}$ ,  $99.8\%$ , 200 目), 2.5 水氯化镉 ( $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 98\%$ ) 均购于 Aldrich 公司, 硼氢化钠 ( $\text{NaBH}_4$ ,  $99\%$ ) 购于 Acros 公司, 去离子水, 高纯氮气 ( $99.999\%$ ). 所有的试剂没有另行提纯.

CdTe 单核量子点以及 CdTe/CdS 核壳结构量子点的生长方法在文献 [9] 的基础上, 略作修改. 其中 CdTe 单核量子点的生长: 将 5.08 mg Te 粉和 18.9 mg  $\text{NaBH}_4$  置于氮气填充的三口烧瓶中, 加入 20 mL 去离子水, 进行水浴回流反应, 回流温度  $80^\circ\text{C}$ , 边回流边搅拌, 30 min 后得到浅红色的 NaHTe 透明溶液. 取 45.68 mg  $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  和 0.04 mL  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$  溶于 40 mL 去离子水中, 滴加 1 mol/L NaOH 溶液将 pH 值调至 10, 边滴加边搅拌. 室温下, 用注射器将配置好的 Cd 溶液注入上述 NaHTe 溶液中,  $90^\circ\text{C}$  下, 回流反应 10 min, 得到浅绿色 CdTe 溶液. 去除加热回流装置, 将溶液冷却至室温. 整个反应过程都需要通氮气保护.

CdTe/CdS 核壳结构量子点的生长: 室温下, 取一半新鲜制备的 CdTe 量子点溶液置于三口烧瓶中, 加入配置好的 0.016 mol/L 硫脲溶液 5 mL, 然后滴加 1 mol/L NaOH 溶液将 PH 值调至 10, 边滴加边搅拌. 将反应装置置于水浴中加热回流, 加热温度  $90^\circ\text{C}$ . 待温度稳定后, 间隔不同的时间 (15 min, 35 min, 2 h, 6 h), 取出部分样品进行测试. 整个反应过程都需要通氮气保护.

CdTe 和 CdTe/CdS 量子点的纯化: 通过滴加极性比水小的试剂, 如甲醇、乙醇、丙酮等, 滴加的样品溶液与试剂的体积比为 1:2—1:4. 通过高速旋转离心 (转速为 8000 r/min), 去除上层清液, 将剩余部分再溶于去离子水中. 如此反复 2—3 次即可.

### 2.2 光学实验

所有光学实验均在室温下进行. 样品为按上述方法纯化后的量子点水溶液. 吸收谱由一紫外 - 可见分光光度计 (TU-1901) 所得. 光致发光

谱激发波长为 400 nm, 由一钛宝石再生放大激光器 (Legend-Elite, Coherent Inc. 中心波长为 800 nm, 脉宽 50 fs, 重复频率 1 kHz) 经 BBO 晶体倍频产生. 发光谱由 S2000 光纤光谱仪收集分析. 飞秒时间分辨的差分透射谱实验中抽运 - 探测光波长简并, 对应于各量子点发光峰峰值波长, 为上述钛宝石再生放大激光器经光参量放大器 (OPA) 所产生获得. 纯化后的量子点水溶液置于 5 mm 四通石英比色皿. 超快光谱实验基本过程如下: OPA 产生的可调谐激光经一分束片分成抽运光和探测光, 抽运光为探测光强度的 20 倍, 分别经透镜聚焦于样品同一点. 探测光经样品透射后到达光电二极管与一锁相放大器相连. 抽运 - 探测延迟时间由一机械延迟线所控制.

## 3 结果与讨论

### 3.1 吸收和发光稳态光谱

随着回流时间的延长, 在紫外灯照射下反应溶液的颜色逐渐从绿色变成黄色, 最后变成了红色. 图 1 是 CdTe 核 (透射电镜分析表明其颗粒直径约 3.5 nm, 结果未显示) 和不同反应时间 CdTe/CdS 核壳结构量子点吸收谱和光致发光光谱. 反应时间越长, CdS 壳包裹层越厚. 随着 CdS 壳层的引入以及厚度增加, 吸收谱和光致发光光谱峰位红移. 当样品从无包裹的 CdTe 单核结构到包裹反应 6 h 的 CdTe/CdS 核壳结构, 吸收峰从 470 nm 移到 626 nm, 发光峰从 529 nm 移到 660 nm, 吸收峰位变得越来越模糊, 发光峰半高宽也逐渐变宽, 这是典型的 II 型结构量子点的特征<sup>[10]</sup>. 在 CdTe/CdS II 型结构量子点中 (能级结构如图 2 所示), CdTe 核导带势能面高于 CdS 壳导带势能面, 光生电子最终将弛豫到 CdS 的导带底. 而空穴仍然弛豫到 CdTe 的价带顶. 随着 CdS 壳厚度越大, CdS 的导带底势能面越低, 转移到 CdS 壳层的电子概率越大, 而且导带底价带顶之间的能隙越小, 因此对应吸收和发光峰红移. 吸收谱和发光谱的红移现象也清晰的证明了成功合成了 CdTe/CdS 量子点而不是只形成了 CdS 或是  $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$  固溶体. 由于反应溶液中存在着大量的 Cd 和 S 离子, 由热力学原理可知在 CdTe 表面会形成 CdS 或至少含有 CdS 的壳. 如果形成  $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$  固溶体, 相比于 CdTe 核, 荧光发射峰的位置就会蓝移. 如果只是形成了单独的 CdS,

荧光谱中就会出现相应的 CdTe 与 CdS 的荧光发射峰.

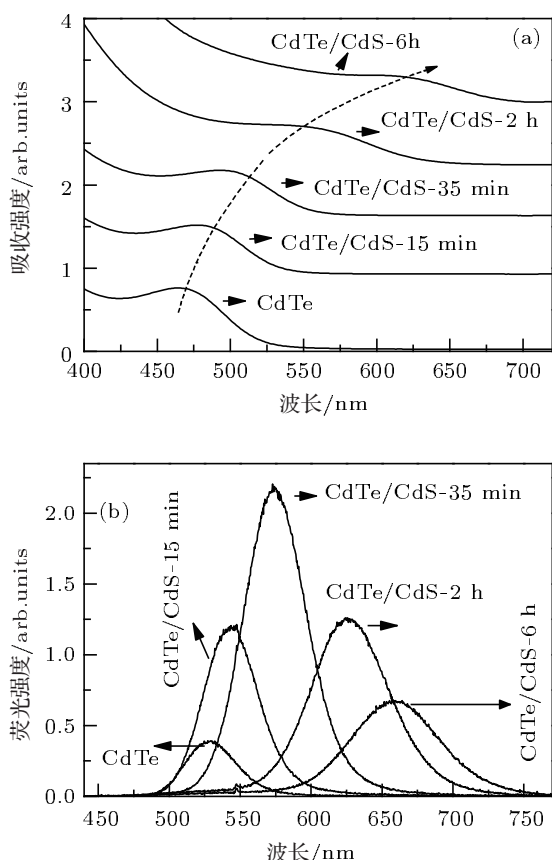


图 1 CdTe 量子点以及不同包裹反应时间的 CdTe/CdS 核壳结构量子点 (a) 吸收光谱; (b) 光致发光光谱, 光致发光激发波长为 400 nm

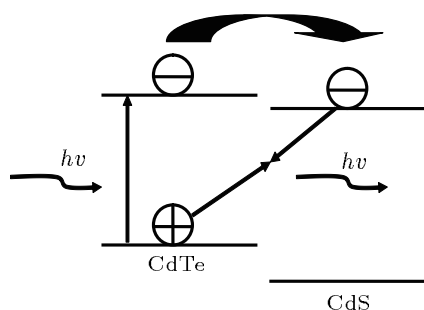


图 2 II 型 CdTe/CdS 量子点电子能级结构

随着 CdS 壳厚度的增加, 荧光强度开始逐渐增强, 这是由于壳有效的钝化了核的表面缺陷, 减少了荧光猝灭中心. 当增加到一定厚度时 (反应时间 35 min 处), 荧光强度达到了最大值, 继续增加壳的厚度时荧光强度反而下降, 并且发光峰有一定的展宽. 这是由于当量子点从 I 型结构 (电子和空穴

都限制在核中) 转换到 II 型结构 (电子限制在壳中, 空穴限制在核中) 时, 电子 - 空穴由于空间分离导致复合概率减小, 从而荧光强度减弱.

### 3.2 超快动力学

在体相半导体材料中, 影响光漂白以及瞬态透射信号的主要机理是由光激发所产生的电子 - 空穴对的库伦相互作用以及相空间填充作用 [12]. 由于半导体量子点具有大的比表面积, 其表面容易存在不饱和键、悬空键、空位等缺陷态, 导致量子点表面能够快速地俘获载流子, 而成为弛豫动力学过程的一个重要影响因素. 表面态俘获载流子的演化包括下面几个重要的过程 [12]: 1) 俄歇过程. 俄歇过程是三个载流子碰撞的过程 (两个电子和一个空穴或者是两个空穴和一个电子). 一个载流子弛豫到更低能级所释放的能量迅速转移给其他载流子使之获得能量到达更高能态, 而这个获得能量到达高能态的电子 (或空穴) 可以通过多种途径释放它多余的能量, 如声子发射、电子发射或者扩散到一些深势阱态中. 2) 俘获电子 - 空穴复合. 这个过程大约为几个皮秒. 所有的这些过程都会影响载流子弛豫过程. 其中俄歇过程可以通过降低抽运光强度减少量子点内光生载流子数来得到有效抑制. 本文所用单脉冲抽运光强度约  $1500 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ , 尽管高于文献 [8] 所用强度, 但由于我们实验所用抽运光波长位于发光波长处, 其吸收远小于文献 [8] 所用抽运光吸收率 (其抽运光波长共振于激子吸收峰). 故本文不考虑俄歇过程的影响.

图 3 是 CdTe, CdTe/CdS 量子点的超快动力学实验结果. 图 3(a) 为时间窗口 70 ps 左右的动力学曲线, 图 3(b) 为时间窗口 1.6 ps 左右的动力学曲线. 探测光由于光漂白作用吸收减弱 (也即透射增强). 图 3 不仅反映了到达光漂白最强点的时间 ( $\tau_{\text{rise}}$ , 如图 3(b) 所示), 同时反映了光漂白信号的衰减动力学 (见图 3(a)). 其中衰减动力学可以用双指数衰减函数  $y = y_0 + A_1 e^{-x/\tau_1} + A_2 e^{-x/\tau_2}$  进行很好地拟合 (具体参数如表 1 所示). 在图 3 样品曲线中, 均包括快衰减过程 (时间常数  $\tau_1$ ) 和慢衰减过程 (时间常数  $\tau_2$ ) 以及更慢的过程 (对应于  $y_0$  基线信号, 其衰减在 ns 量级及以上, 为电子 - 空穴复合而载流子湮没过程. 不在本文研究范围, 其过程可通过时间分辨荧光光谱技术进行研究). CdTe

单核量子点动力学曲线衰减很快,  $\tau_1$  是 0.32 ps,  $\tau_2$  是 6.33 ps, 这是由于 CdTe 核的表面相关态俘获电子的弛豫 [7],  $\tau_2$  时间则对应于表面束缚电子与空穴的复合时间 [12]. 随着壳层厚度的增加, 表面相关态弛豫机理对应的  $\tau_1$  和  $\tau_2$  时间逐渐变长, 而其总体权重逐渐减小 (其中  $\tau_1$  过程的权重  $A_1$  单调减小.  $\tau_2$  过程的权重  $A_2$  先增加后较小), 而对应的最慢过程  $y_0$  (非表面相关) 则随着壳层厚度增加而不断增长. 表明 CdS 壳层的引入有效的钝化了表面效应. 对于 CdTe 量子点单壳结构或 CdS 壳层较薄时的 CdTe/CdS 核壳结构, 表面相关态俘获电子弛豫占主导地位 [7]. 随着壳厚度的增加, 由于核中的电子转移到壳中, 电子和空穴在空间上产生了分离, 则核/壳界面载流子弛豫占据了主导地位, 此时快、慢衰减时间也会相应的增大. 对于包裹反应 6 h 的 CdTe/CdS 结构,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  分别增加到 1.81 和 18.45 ps, 电子和空穴的空间分离非常明显. 这与稳态吸收谱和荧光谱给出的结果也相符合. 表面束缚电子与空穴的辐射复合所对应的  $\tau_2$  过程的权重先增加后减小, 其趋势类似于图 1(b) 中的荧光强度

变化. 这可能因为 CdS 壳层的引入起着两方面的作用, 一方面它能减小辐射复合淬灭中心, 另一方面则钝化表面态减小表面电子, 前者增强其辐射复合概率因而权重增加, 而后者使其权重减小. 但随着壳层厚度的增加, 钝化表面态减小表面电子将起主要作用.

光漂白信号的上升时间  $\tau_{\text{rise}}$  随着壳层厚度增加而增加. 当样品从无包裹的 CdTe 单核结构到包裹反应 6 h 的 CdTe/CdS 核壳结构, 上升时间  $\tau_{\text{rise}}$  从 0.37 ps 增加到 0.95 ps. 因为我们的抽运探测波长简并于发光波长, 对于 CdTe 量子点单壳结构而言, 发光波长代表了体内激子最低能级, 而对于 CdTe/CdS 核壳结构量子点来说, 发光波长则对应于电子空穴空间分离最低能级. 壳层厚度增加导致光漂白信号上升时间  $\tau_{\text{rise}}$  的增加, 表明到达电子空穴空间分离态所需要的时间要长于电子空穴空间重叠态所需要的时间. 更长的时间一方面来源于电子空穴空间分离所对应的非直接带隙吸收, 另一方面来源于电子从 CdTe 核层转移到 CdS 壳层所需的时间.

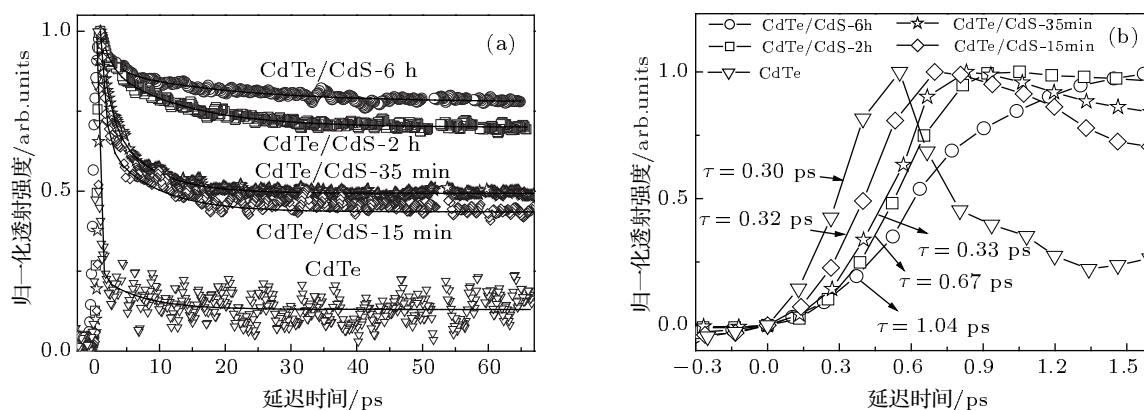


图3 CdTe, CdTe/CdS 量子点时间分辨透射谱 (a) 时间窗口为 70 ps; (b) 时间窗口为 1.6 ps

表 1 CdTe, CdTe/CdS 量子点拟合参数

样品	$\tau_{\text{rise}}/\text{ps}$	$y_0$	$\tau_1/\text{ps}$	$A_1$	$\tau_2/\text{ps}$	$A_2$
CdTe	0.37	0.77	0.32	7.18	6.33	0.25
CdTe/CdS-15 min	0.42	1.17	0.61	4.97	6.39	0.72
CdTe/CdS-35 min	0.45	1.29	1.33	1.41	6.49	0.76
CdTe/CdS-2 h	0.52	1.82	1.39	0.57	11.75	0.55
CdTe/CdS-6 h	0.95	2.03	1.81	0.46	18.45	0.28

## 4 结论

本文在水相下成功合成出了 CdTe 量子点以及不同壳层厚度的 II 型 CdTe/CdS 半导体量子点. 吸收和发光光谱表明随着壳层厚度的增加, 光谱峰值出现了显著的红移现象. 利用时间分辨的透射光谱

技术研究了 CdTe 和 CdTe/CdS 量子点的载流子激发与弛豫超快动力学. 结果表明电子空穴空间分离激子态所需的激发时间要长于电子空穴空间重叠激子态所需要的激发时间. 随着壳层厚度的增加, 量子点表面的钝化有效的减少了表面态相关弛豫机理, 延长其对应的弛豫时间.

- [1] Peng X G, Schlamp M C, Kadavanich A V, Alivisatos A P 1997 *J. Am. Chem. Soc.* **119** 7019
- [2] Barnham K, Marques J L, Hassard J, O'Brien P 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1197
- [3] Gao M Y, Lesser C, Kirstein S, Mohwald H, Rogach A L, Weller H 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 2297
- [4] Mattoussi H, Mauro J M, Goldman E R, Anderson G P, Sundar V C, Mikulec F V, Bawendi M G 2000 *J. Am. Chem. Soc.* **122** 12142
- [5] Jaiswal J K, Mattoussi H, Mauro J M, Simon S M 2003 *Nat. Biotechnol.* **21** 47
- [6] An L M, Yang Y Q, Song W S, Su W H, Zeng Q H, Chao K F, Kong X G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7914 (in Chinese) [安利民, 杨延强, 宋维斯, 苏文辉, 曾庆辉, 朝克夫, 孔祥贵 2009 物理学报 **58** 7914]
- [7] Chuang C H, Lo S S, Scholes G D, Burda C 2010 *J. Phys. Chem. Lett.* **1** 2530
- [8] Chuang C H, Doane T L, Lo S S, Scholes G D, Burda C 2011 *ACS Nano.* **5** 6016
- [9] Gu Z Y, Zou L, Fang Z, Zhu W H, Zhong X H 2008 *Nanotechnology* **19** 135604
- [10] Zeng Q H, Kong X G, Sun Y J, Zhang Y L, Tu L P, Zhao J L, Zhang H 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 8587
- [11] Zeng R S, Zhang T T, Liu J C, Hu S, Wan Q, Liu X M, Peng Z W, Zou B S 2009 *Nanotechnology* **20** 095102
- [12] Padilha L A, Neves A A R, Cesar C L, Barbosa L C, Brito Cruz C H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 3256

# Ultrafast carrier dynamics in CdTe/CdS Core/Shell quantum dots\*

Li Xia<sup>1)2)</sup> Feng Dong-Hai<sup>2)</sup>† He Hong-Yan<sup>2)</sup> Jia Tian-Qing<sup>2)</sup>‡  
Shan Lu-Fan<sup>2)</sup> Sun Zhen-Rong<sup>2)</sup> Xu Zhi-Zhan<sup>1)</sup>

1) (State Key Laboratory of High Field Laser Physics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

2) (State Key Laboratory of Precision Spectroscopy, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

(Received 19 January 2012; revised manuscript received 1 April 2012)

## Abstract

On the basis of the synthesis of CdTe/CdS core/shell quantum dots (QDs) in aqueous phase, we study ultrafast carrier dynamic behaviors of CdTe/CdS QDs with different shell thicknesses, by using femtosecond time-resolved transmission spectroscopy. The results show that both the buildup time of the lowest exciton state and its following relaxation time become longer as CdS shell thickness increases. The results also indicate that the buildup rate of a space-separate exciton is slower than that of a space-overlapped exciton, and that carrier relaxation changes from surface-defect related mechanism into surface-passivated charge separation regime, which is consistent with steady-state absorption and photoluminescence experiments.

**Keywords:** CdTe/CdS, quantum dots, carrier, ultrafast dynamics

**PACS:** 78.67.Hc, 78.55.Et, 42.65.Re, 78.47.J–

---

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2010CB923203), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10904038), and the Shanghai Municipal Science and Technology Commission (Grant Nos. 09JC1404700, 10PJ1403400, 11JC1403500).

† E-mail: dhfeng@phy.ecnu.edu.cn

‡ E-mail: tqjia@phy.ecnu.edu.cn