

核壳结构硒化镉/硫化镉/巯基乙酸量子点 载流子输运特性

薛振杰 李葵英[†] 孙振平

(燕山大学, 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 秦皇岛 066004)

(2012年9月4日收到; 2012年11月14日收到修改稿)

采用水溶液法合成了巯基乙酸 (TGA) 包覆的 CdSe 量子点. 通过 X 射线粉末衍射和高分辨透射显微镜检测结果证实, 合成得到闪锌矿结构 CdSe 量子点. 能谱图和傅里叶变换红外光谱图结果说明, 在核 CdSe 纳米粒子表面与配体 TGA 之间有 CdS 壳层结构形成. 利用样品表面光电压 (SPV) 谱, 指认 CdSe 量子点精细能带结构以及各自对应的激发态特征: 475 nm (2.61 eV) 和 400 nm (3.1 eV) 两个波长处的 SPV 响应峰分别与 CdSe 核和 CdS 壳层带-带隙跃迁相对应; 370 nm (3.35 eV) 附近 SPV 响应峰可能与 TGA 中巯基与巯基或羧基之间发生的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁有关. 场诱导表面光电压谱结果证实, 合成的 CdSe 量子点具有明显的 N 型表面光伏特性, 而上述 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁则具有 P 型表面光伏特性. 荧光光谱谱线均匀增宽以及 SPV 响应峰位蓝移, 说明样品具有明显的量子尺寸效应. 结合不同 pH 值下合成的 CdSe 量子点的 SPV 谱和表面光声谱发现, SPV 响应强度与表面光声光谱信号强度变化趋势恰好相反. 上述样品表面光伏效应表明, CdSe 量子点表面和相界面处的精细电子结构以及光生载流子的输运特性均与量子点的尺寸大小存在某种内在联系.

关键词: 硒化镉量子点, 光生载流子, 表面光电压谱, 表面光声光谱

PACS: 68.65.Hb, 73.63.-b, 78.68.+m, 84.60.Jt **DOI:** 10.7498/aps.62.066801

1 引言

硒化镉量子点是 II-VI 族直接带隙半导体纳米材料. 由于该物质具有独特的光学和电学特性, 近 20 年来对于硒化镉量子点的研究已经成为光学、电子和微电子学以及光电转换领域的热门话题. 研究表明, CdSe 量子点在太阳能电池、发光器件、生物医学、荧光探针等方面有着广泛的应用前景^[1-4]. 目前, CdSe 的制备方法主要有金相有机法、溶剂热合成法、电化学沉积法等^[5-8], 金相有机法合成了分散均匀的 CdSe 量子点, 溶剂热合成法反应简单, 操作方便, 电化学沉积法具有合成条件温和等优点. 但这些方法也存在着不同的缺点, 如所用试剂有剧毒、产物不易控制、工艺参数还需探索等. 近年来采用的水相合成法^[9,10], 原料简单、成本低、合成温度低、产物具有亲水性. 由于

量子点表面活性较高, 若选择合适的修饰剂或配体对其包覆修饰, 可以有效地降低量子点的表面缺陷, 提高其稳定性^[11].

利用吸收光谱和光致发光光谱 (PL) 等研究手段, 研究半导体量子点各种电子跃迁的光谱信息, 揭示半导体量子点的量子尺寸效应和量子限域效应已多见报道. Miao 等^[7] 利用紫外-可见 (UV-Vis) 吸收光谱和荧光光谱研究了单分散性 CdSe 纳米晶的粒径大小和生长机理与反应温度和时间的关系, 并分析 CdSe 量子点的量子效率. 陈定安等^[12] 采用 PL 光谱研究了 CdSe 量子点粒径与荧光量子产率的关系. Liu 等^[13] 采用光致发光激发光谱 (PLE) 研究了埋嵌在玻璃中的 CdSeS 量子点的 $1S_{3/2} \rightarrow 1S_0$ 和 $2S_{3/2} \rightarrow 1S_0$ 激发态跃迁能量与粒径之间的关系. Woggon 等^[14] 报道利用 PLE 光谱对 CdSe 量子点尺寸效应的研究. 但是对于在紫外-近红外光照条件下, CdSe 量子点中光生载流子的分离与复合行

[†] 通讯作者. E-mail: kuiyingli@ysu.edu.cn

为, 以及电子跃迁过程中能量转换机制的研究却少见报道. 我们早期的研究表明^[15], 稳态表面光伏技术是研究 CdTe 量子点以及过渡金属复合氧化物表面光电子特性和带隙间精细电子能带结构的一种非常有效的方法; 利用表面光声技术与表面光伏技术的有机结合, 可以研究并分析碲化镉量子点光生载流子转移跃迁过程中的能量转换特性^[16]. 为了研究以巯基乙酸 (TGA) 为稳定剂碲化镉量子点的上述特性, 本文利用表面光伏技术研究该物质在表面和晶界处的光生载流子的产生和转移跃迁行为, 并通过表面光伏技术与表面光声技术的有机结合, 研究该材料在退激过程中的能量转换机制.

2 实验部分

2.1 样品制备

采用水相合成法, 以氯化镉 ($\text{CdCl}_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$, 99.0%, 天津市凯通化学试剂有限公司) 为镉源, 硒粉 (Se, 天津市凯通化学试剂有限公司) 为硒源, 以及巯基乙酸 (TGA, 纯度 $\geq 90\%$, 天津市光复精细化工研究所)、硼氢化钠 (NaBH_4 , 纯度 $\geq 98\%$, 天津市凯通化学试剂有限公司)、无水乙醇 (纯度 $\geq 99.7\%$), 氢氧化钠、丙酮、去离子水和氮气制备碲化镉.

具体制备过程为: 首先制备硒氢化钠溶液^[17], 反应式 $4\text{NaBH}_4 + 2\text{Se} + 7\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHSe} + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 14\text{H}_2$, 在氮气保护和磁力搅拌条件下, 在一定量去离子水中依次加入硼氢化钠和硒粉 ($n_{\text{Se}} : n_{\text{NaBH}_4} = 1 : 3$), 反应至黑色硒粉消失, 溶液变为无色透明, 得到硒氢化钠溶液备用; 取一定量的去离子水于烧杯中在磁力搅拌下依次加入氯化镉和 TGA ($C_{\text{Cd}} = 0.1 \text{ mol/L}$, $n_{\text{Cd}} : n_{\text{TGA}} = 1 : 2$), 用 2 mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 为一定值, 使混合液转移至四口烧瓶中, 磁力搅拌下通氮气除氧气 20 min, 迅速加入制备好的硒氢化钠溶液 ($n_{\text{Cd}} : n_{\text{Se}} = 1 : 0.5$), 室温氮气环境下磁力搅拌反应 30 min, 然后升温至 100 °C 回流 2 h 取样得到碲化镉溶胶; 用丙酮为沉淀剂, 去离子水和乙醇为洗涤剂对制备好的碲化镉溶胶进行沉淀洗涤离心分离三次后于 60 °C 干燥 7 h 得到碲化镉粉末.

2.2 样品检测与结构表征

利用日本理学 D/max-2500/PC 型 X 射线衍

射 (XRD) 仪检测样品的物相和晶粒度 (Cu 靶, 0.1540598 nm 的 X 射线波长, 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$, 管电压 40 kV, 管电流 20 mA); 利用日本电子公司产 JEOL-2010 型透射电子显微镜在 200 kV 的加速电压下观测样品的微观形貌. 采用日本 HITACHE S-4800 型场发射扫描电镜自带 EDS 能谱仪和 Bruker EQUINOX55 型傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 仪分析物质的成分和结构. 利用 JAPAN UV-2550 型紫外可见吸收光谱 (UV-Vis) 仪和 France Jobin Yvon FL-3 型荧光光谱 (PL) 仪分析物质的光学性能, PL 光谱激发波长为 460 nm.

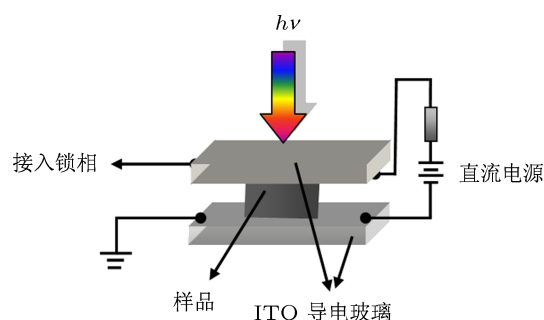


图 1 电场诱导表面光电压谱检测装置示意图

利用实验室自组装多功能作用光谱仪检测样品的表面光电压谱 (SPS)、场诱导表面光电压谱 (EFISPS) 和表面光声光谱 (SPAS). SPS 测量采用稳态光电压法, 该方法具有不破坏样品形貌和高灵敏度等特点. 为了探测材料表面、亚表面和晶界处的光生载流子转移跃迁行为, 光伏和光声检测均采用低频斩波设备. 除更换样品池外, SPS 和 SPAS 的其他检测环境均相同. 测量样品的 SPAS 通过炭黑的表面光声光谱进行归一化处理. 关于表面光电压谱的检测原理, 文献 [18] 中已有详细报道. 当样品受光照后, 产生的光生电子-空穴对在自建场作用下发生分离使表面势垒发生变化, 由此产生表面光伏响应. 当在样品的两侧接上直流电源时, 测量的 SPV 为场诱导表面光电压 (EFISPV), 测试装置如图 1 所示. 样品光照一侧的 ITO 接入的是电源正极, 为正极; 反之为负极. 对于 N 型半导体, 在光照下, 引入的正电场方向与自建场方向相反, 改变了空间电荷区的电子与空穴的流动, 当增大正电场强度时使势垒降得更低, 形成正向电流使表面光电压响应变强; 引入的负电场与自建场方向相同使势垒变宽, 形成反向电流使表面光电压响应减小. P 型半导体的场诱导效应类似 N 型半导体.

3 结果与讨论

3.1 样品微结构分析

制备样品的 XRD 测试结果如图 2 所示, 利用 MDI Jade 5.0 软件对数据进行物相分析得出: 一方面, CdSe 样品三个衍射峰分别对应 (111), (220), (311) 三个晶面, 其晶面间距 $d(\text{\AA})$ 和衍射角度 2θ 分别为 3.49, 25.5; 2.118, 42.660; 1.832, 49.722, 这些值与 PDF#19-0191 标准谱中 CdSe 晶体相关参数 (3.51, 25.354; 2.149, 42.008; 1.883, 49.698) 基本相符, 属于闪锌矿立方晶相 (空间群 $F-43m$ (216)). 另一方面, 三个衍射峰均有微小偏移, 向 PDF#10-0454 标准谱 CdS 晶体偏移 (3.36, 26.506; 2.058, 43.960; 1.753, 52.132). 这可能是由于合成的 CdSe 样品的表面存在缺陷, 配体 TGA 中的巯基在碱性环境中水解后与缺陷处的镉离子配位形成 CdS 层, 从而使得 CdSe 样品的峰位向 CdS 晶体有微小偏移, 该结果与文献 [10] 的报道一致. 由 Scherrer 公式计算样品的粒径约为 2—2.5 nm, 即为 CdSe 量子点.

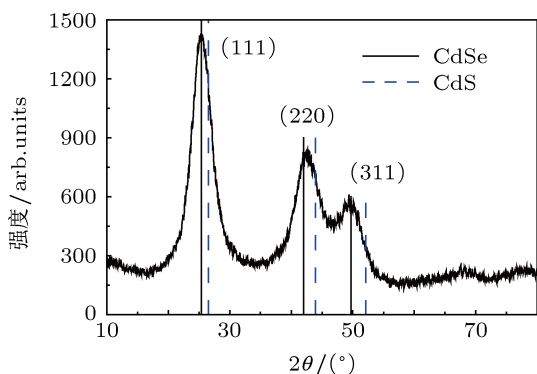


图 2 CdSe 量子点的 XRD 图

CdSe 量子点的透射电子显微镜 (TEM) 和高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 图像分别在图 3(a), 图 3(b) 中给出. 从图 3(a) 可以看到, 制得的 CdSe 量子点平均粒径约为 3 nm, 比 XRD 计算结果稍大, 可能是由于 CdSe 量子点样品没有分散均匀, TEM 图中较大的颗粒是较小颗粒的聚集, 使测试样品的平均粒径偏大. 由图 3(b) 可以得到样品晶格条纹间距约为 0.35 nm, 这与 XRD 分析的样品 (111) 晶面间距 $d = 0.349 \text{ nm}$ 相符合, 说明 CdSe 量子点沿 (111) 晶面取向明显. 从图 3(b) 左上角的电子衍射花样插图看出, 样品明显的衍射环为纳米多晶相, 三个衍射

环分别对应样品的 (111), (220), (311) 三个晶面.

图 4 给出了 CdSe 量子点样品的 EDS 能谱图, 分析出样品中含有 Cd, Se, S, C, O, Na 元素. S 元素的存在与 XRD 分析的结果 CdSe 量子点样品中形成了 CdS 层相对应; C, O 元素的出现可能为配体 TGA 的羧基和巯基水解后与镉离子发生配位, 使其相联的碳链包覆在 CdSe 量子点表面形成的保护层; Na 元素可能是洗涤过程中的残留元素.

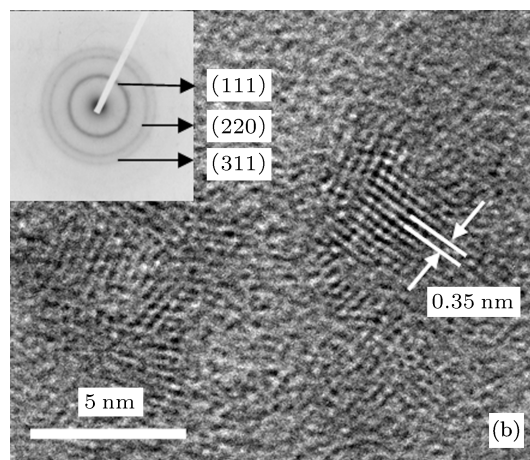
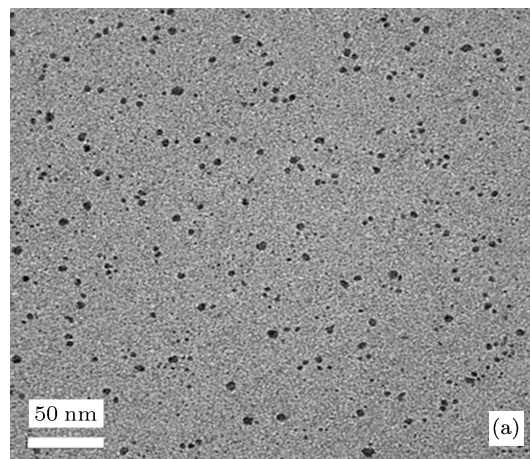


图 3 (a) CdSe 量子点 TEM 图像; (b) CdSe 量子点 HRTEM 图像, 其中左上角插图为样品电子衍射花样图

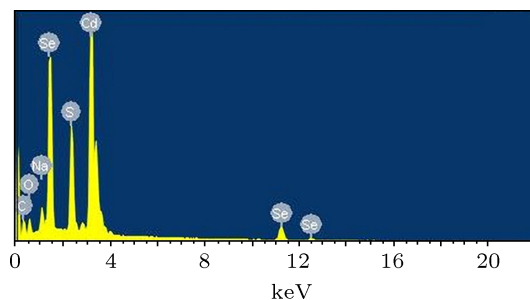


图 4 CdSe 量子点的 EDS 能谱图

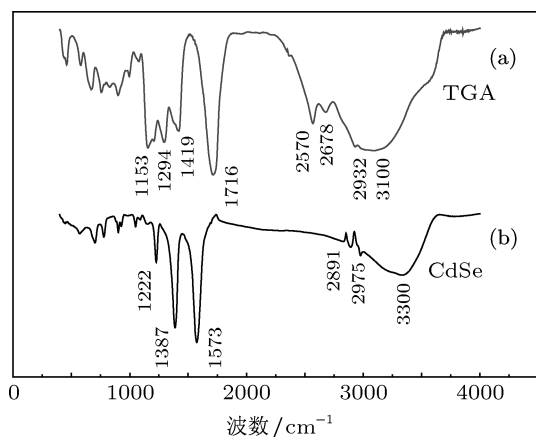


图5 (a) TGA FT-IR 谱图; (b) CdSe 量子点粉末样品 FT-IR 谱图

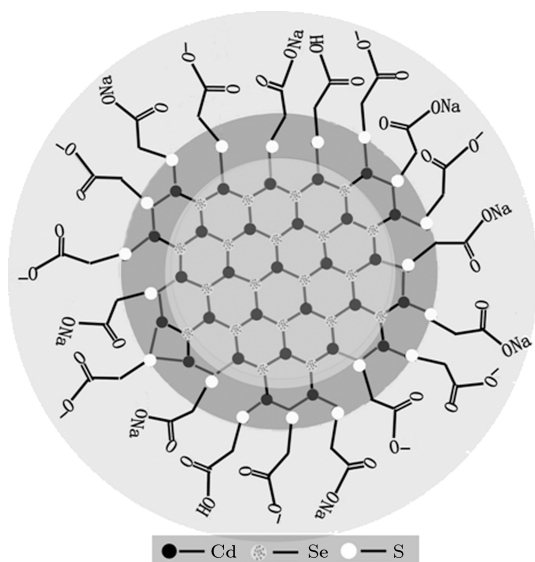


图6 CdSe 量子点剖面结构示意图

图 5(a) 和 5(b) 分别给出了 TGA 和 TGA 包覆的 CdSe 量子点的 FT-IR. 图 5(a) 中 3100 cm^{-1} 左右为 $-\text{COOH}$ 形成分子间氢键吸收峰, 对应图 5(b) 中 3300 cm^{-1} 左右为压片制样时吸附水或溴化钾中的水产生的吸收峰; 2932 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰, 对应的图 5(b) 中 2975 cm^{-1} 和 2891 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2-$ 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动峰, 说明合成的 CdSe 量子点表面有 TGA 的包覆; 2678 cm^{-1} 和 1419 cm^{-1} 为 $-\text{COOH}$ 中 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动峰和弯曲振动峰, 2570 cm^{-1} 是巯基 ($-\text{SH}$) 的伸缩振动峰, 对应的图 5(b) 中没有出现 $\text{O}-\text{H}$ 和 $-\text{SH}$ 基团的吸收峰, 说明合成 CdSe 量子点过程中 TGA 中的巯基与羧基发生水解后与镉离子形成配位粒子包覆于 CdSe 量子点表面, 且 CdS 与 CdSe 的晶格匹配度更接近, 使水解的巯基与镉离子配位

更明显, 从而进一步说明了 CdSe 量子点中 CdS 层和配体 TGA 层的存在; 1716 cm^{-1} 是羧基中羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 的伸缩振动峰, 1294 cm^{-1} 和 1153 cm^{-1} 为羧酸 ($-\text{COOH}$) 中 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰, 而相对应图 5(b) 中 1573 cm^{-1} 和 1387 cm^{-1} 为羧酸盐的特征吸收带, 1222 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰, 进一步验证了配体 TGA 的存在. 因此, 形成的硒化镉量子点核壳结构与文献 [16] 给出的相似, 如图 6 所示.

3.2 样品光学特性和表面光伏特性

3.2.1 UV-Vis 吸收光谱、SPS 和 SPAS 分析

为了研究制备过程中酸度对于样品光学性能和表面光伏特性的影响, 图 7(a) 给出了不同 pH 值条件下制备 CdSe 量子点的 UV-Vis 吸收光谱和 PL 光谱. 从吸收光谱图中可以看到 CdSe 量子点的第一激子吸收峰在 $479\text{--}495\text{ nm}$ 之间, 利用 (1) 式 [19] 可以计算样品粒径 (直径) 大小, 平均粒径为 2.18 nm , 与 XRD 计算的样品的平均粒径 2.11 nm 相一致. 结果如表 1 所示.

$$D = 1.6122 \times 10^{-9} \times \lambda^4 - 2.6575 \times 10^{-6} \times \lambda^3 + 1.6242 \times 10^{-3} \times \lambda^2 - 0.4277 \times \lambda + 41.57, \quad (1)$$

其中 λ 是第一激子吸收峰对应的波长; $D(\text{nm})$ 是样品粒径大小. 由 (2) 式得到等效激子玻尔半径 $a_{\text{B CdSe}} = 5.17\text{ nm}$, $a_{\text{B CdS}} = 4.48\text{ nm}$. 合成的量子点平均粒径 2.18 nm , 比体材料激子半径小, 光激发的电子-空穴对基本上孤立, 这样电子和空穴的能量被量子化, 形成各自的能级, 从空穴基态到电子基态量子化能级间光学跃迁阈值能量 (或等效禁带宽度) $E(D)$ 如 (3) 式 [20]. 量子限域能 ΔE_{g} 如 (4) 式.

$$a_{\text{rmB}} = \frac{0.053\epsilon}{m^*/m_0}, \quad (2)$$

$$E(R) = E_{\text{g}} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* R^2}, \quad (3)$$

$$\Delta E_{\text{g}} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* R^2}, \quad (4)$$

其中 R 为量子点粒径 (直径) 大小; CdSe 电子和空穴有效质量分别取 $m_{\text{e}}^* = 0.119m_0$, $m_{\text{h}}^* = 0.57m_0$, 介电常数 $\epsilon = 9.6$; CdS 电子和空穴有效质量分别取 $m_{\text{e}}^* = 0.14m_0$, $m_{\text{h}}^* = 0.68m_0$, 介电常数 $\epsilon = 9.8$; m^* 为激子约化质量 $= m_{\text{e}}^* \times m_{\text{h}}^* / (m_{\text{e}}^* + m_{\text{h}}^*)$; m_0 为电子静止质量; \hbar 为普朗克常数 $= h / (2\pi)$; E_{g} 为 300 K 时体材料禁带宽度, $E_{\text{g CdSe}}$ 和 $E_{\text{g CdS}}$ 分别为 1.675 eV

和 2.46 eV^[21]. 由 (3) 和 (4) 式分别得到量子点样品中核 CdSe 和壳 CdS 的等效禁带宽度 $E(R)$ 和量子限域能 ΔE_g 值如表 1. 随着 pH 值的增大, 表 1 中各量变化如图 8(a) 所示, 随 pH 的增大, 量子点粒径依次增大, 仅在 pH 为 11 时出现减小的转折, 相反量子点样品的量子限域能 ΔE_g 和等效禁带宽度 $E(R)$ 依次减小, 在 pH 为 11 时出现上升的转折.

从图 7(a) 中 PL 光谱看到, 随着 pH 值增大, 荧

光发光强度依次减小, 在 665 nm (1.864 eV) 左右最强发光峰以及 640 nm (1.937 eV) 处出现的肩峰可以指认为 CdSe 量子点中能量最低的基态 ($1S_{3/2}, 1s_e$) 和第一激发态 ($2S_{3/2}, 1s_e$) 复合发光, 而 549 nm (2.259 eV) 处小的发光峰可被指认为与价带自旋轨道分裂 ΔSO 相关的 ($1S_{1/2}, 1s_e$) 辐射复合跃迁. 图 7(a) 中吸收光谱和发光光谱谱线明显的增宽现象是由纳米尺寸量子效应引起的.

表 1 不同 pH 值下硒化镉量子点样品的粒径和相应的能量值

pH	XRD 计算 粒径/nm	UV-Vis 计算 粒径/nm	CdSe		CdS	
			$\Delta E_{gCdSe}/eV$	$E(R)_{CdSe}/eV$	$\Delta E_{gCdS}/eV$	$E(R)_{CdS}/eV$
8.5	1.8	2.12	0.8498	2.5248	0.7212	3.1812
9.5	2.12	2.15	0.8262	2.5012	0.7012	3.1612
10.5	2.26	2.18	0.8036	2.4786	0.6820	3.1420
11	2.0	2.17	0.8111	2.4861	0.6883	3.1483
11.5	2.36	2.26	0.7477	2.4227	0.6346	3.0946

ΔE_g 是量子限域能, $E(R)$ 是光学跃迁阈值能量.

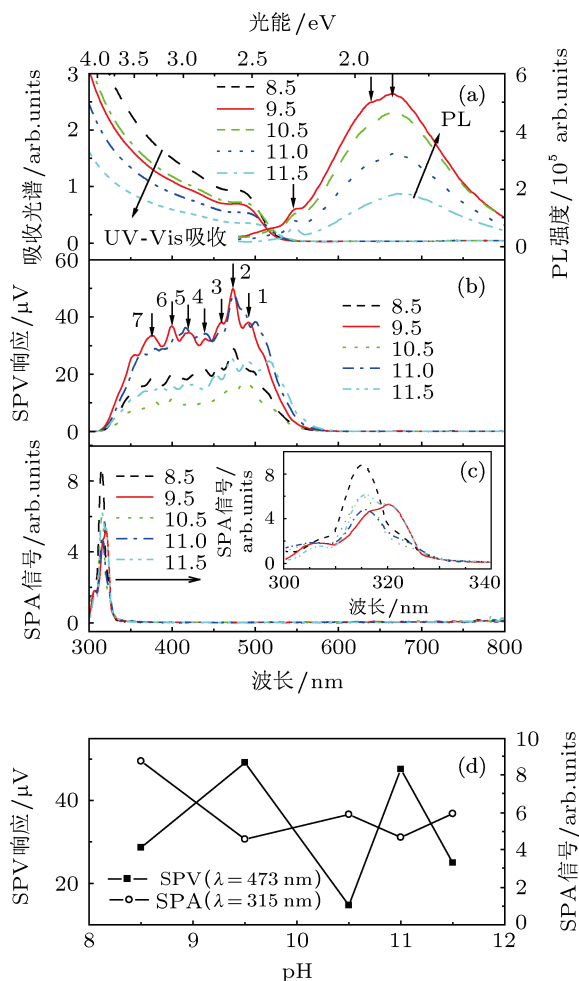


图 7 不同 pH 值下制得的 CdSe 量子点 (a) UV-Vis 吸收光谱和 PL 光谱; (b) SPS; (c) SPAS, 其中插图为局部放大的 SPA 曲线; (d) 315 nm 处的 SPA 信号强度及 473 nm 处的 SPV 响应强度变化

图 7(b) 给出在不同 pH 值条件下制备 CdSe 量子点的 SPS. 从图中可以看出不同 pH 值下合成的 CdSe 量子点样品均出现了 1 号至 7 号精细结构 SPV 响应峰. 表 2 给出了不同 pH 值下量子点样品各精细结构 SPV 响应峰对应的能量与粒径关系, 其直观变化如图 8(b) 所示. 随着 pH 的增大, 1 号至 7 号对应的 SPV 响应峰均为减小趋势, 而 1 到 5 号 SPV 响应峰在 pH 为 11 时均出现上升转折; 对应的 6 号 SPV 响应峰在 pH 为 11.5 出现上升转折, pH 为 11 时为最低值; 对应的 7 号 SPV 响应峰没有出现转折. 对比表 1 中等效禁带宽度 $E(R)$ 和文献 [22] 的理论计算结果, 指认最强峰 2 号为 CdSe 量子点中最低能量基态 ($1S_{3/2}, 1s_e$) 的电子 - 空穴对光跃迁, 即为与体材料 CdSe 禁带宽度的主带隙跃迁相对应; 同时随 pH 变化具有相同变化趋势的 3 号, 4 号, 5 号峰分别指认为与 CdSe 量子点第一激发态 ($2S_{3/2}, 1s_e$), 第二激发态 ($3S_{3/2}, 1s_e$) 和价带自旋轨道分裂 ΔSO 相关的 ($1S_{1/2}, 1s_e$) 的光跃迁, 同时指认的 CdSe 量子点的 ($2S_{3/2}, 1s_e$) 和 ($1S_{1/2}, 1s_e$) 跃迁与基态 ($1S_{3/2}, 1s_e$) 间的能量差 ΔE 如表 2 中 ΔE_{3-2} 和 ΔE_{5-2} 所示, 平均能量差分别为 0.0941 和 0.3741 eV, 此值与文献 [22] 的理论计算结果相一致; 而 1 号肩峰与 CdSe 量子点缺陷态引起的亚带隙跃迁有关, 此处的肩峰响应在主带隙跃迁边缘, 说明该肩峰可能为价带与表面态能级间的跃迁. 同时指认 6 号 SPV 响应峰为与体材料 CdS 禁带宽

度的主带隙相对应的最低能量基态 ($1S_{3/2}, 1s_c$) 光跃迁, 相比较有明显的蓝移, 这可能是由于小尺寸纳米晶的量子效应引起的. 根据文献 [23, 24], 7 号 SPV 响应峰可能为 CdSe 量子点表面包覆的配体 TGA 中羰基吸收光子后的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的, 而与羰基的吸收特征 290 nm 左右相比明显向长波方向移动, 可能是由带有非键电子对的巯基的存在以及羧基水解后与镉离子配位形成的 —OR 基团的存在使其吸收波长红移. 从图 7(b) 和表 1 的结果分析可知, 随着 pH 值增加, 光伏效应增加, 当 pH = 9.5 时, 光伏效应相对较高, 继续增加 pH 值, 光伏效应开始下降. 可能是由于在加入 NaHSe 溶液时, 更高的碱性促进 HSe^- 水解, 增大了 Cd^{2+} 与 Se^{2-} 成核的晶核大小和加快了成核速度, 同时在回流过程中促进了晶核的成长, 从而使 CdSe 量子点粒径随 pH 值增加而相应增大; 与图 7(b) 中其他样品相比较, 当 pH = 11 时合成的 CdSe 量子点粒径减小为 2.17 nm, 其表面光伏响应强度和在长波区的响应范围均明显增加; 当 pH 提高至 11.5 时, 量子点的粒径提高到 2.26 nm. 与此同时, 其表面光伏效应强度降低, 而在长波区的光伏响应范围却增加. 这些结果表明, 合成的 CdSe 量子点的表面光伏特性与量子点的晶粒大小有密切关系. 即随着粒径相对减小, 量子点样品的量子化能态受光发电荷转移跃迁将增强. 正如图 7(b) 中 pH = 11 时合成 CdSe 量子点的 SPS 所示, 由于粒径的减小, 其光伏响应增强, 即在较小尺寸变化范围内, 量子点样品光伏响应现象和量子能级精细结构的变化也明显可见. 而当 pH 较高时, 在 CdSe 量子点表面可能有 $Cd(OH)_2$ 纳米粒子存在, 影响了匹配度较好的 CdS 对其表面的修饰, 使 CdSe 量子点表面缺陷增多, 结果使更多的表面态

能级参与到样品的光发电荷转移跃迁过程中, 正如 pH = 11.5 时, 由于量子点粒径增大, 使其光伏响应整体减小, 但那些发生在能量较低的长波区与表面态有关的亚带隙电荷转移跃迁产生的表面光伏现象却相应增加.

图 7(c) 给出样品的表面光声光谱. 图中 315 nm 左右样品有强的 SPA 信号, 接近 785—800 nm 有较弱 SPA 信号出现. 根据光声原理, 光声信号的产生是光激发电子空穴对在复合过程以无辐射跃迁的形式将能量传给晶格并产生热振动的过程 [25]. 结合表面光声光谱与表面光电压谱有助于分析样品的光发电荷转移跃迁机制. CdSe 量子点样品在 315 nm 左右的跃迁主要是与配体有关的无辐射跃迁导致的晶格振动, 315 nm 至 600 nm 的跃迁主要是图 7(b) 中 CdSe 量子点带-带跃迁后产生的表面光伏效应, 600 nm 至 800 nm 的跃迁主要是图 7(a) 中 PL 光谱的辐射复合发光, 接近 800 nm 低能量的波长区内的微小光声信号, 可能是电子在退激过程中亚带隙之间发生的无辐射跃迁.

图 7(d) 给出了不同 pH 值下 473 nm 处的 SPV 响应强度与 315 nm 处的 SPA 强度的直观对比图. 从图 7(d) 看出, 随着 pH 值的变化, SPV 强度与 SPA 强度变化趋势正好相反. 同样, 对比图 7(b) 中不同 pH 值条件下样品在 315—600 nm 波长范围的 SPV 响应发现, SPA 信号与 SPV 响应具有能量转换的互补关系, 即样品在受到 300—600 nm 波长光照后, 其短波区 (波长 315 nm 左右) 的光生载流子复合后释放能量引起晶格振动, 另一部分长波区 (波长 315—600 nm) 的载流子用于产生表面光伏现象, 相应的量子点样品在 600—800 nm 波长范围, 主要通过辐射复合发光释放能量.

表 2 不同 pH 值下制得的 CdSe 晶粒大小和图 7(b) 中精细结构响应峰对应的能量

pH	D/nm	图 7(b) 中精细结构响应峰对应的能量值/eV							$\Delta E/eV$	
		1	2	3	4	5	6	7	ΔE_{3-2}	ΔE_{5-2}
8.5	2.12	2.5698	2.6182	2.7187	2.8302	3	3.1071	3.2927	0.0985	0.3811
9.5	2.15	2.5209	2.6199	2.6997	2.8198	2.952	3.1054	3.299	0.0807	0.3575
10.5	2.18	2.4171	2.5445	2.6365	2.8152	2.925	3.09	3.276	0.0907	0.3792
11	2.17	2.4796	2.6135	2.7152	2.82	2.9812	3.072	3.2657	0.1017	0.3677
11.5	2.26	2.3992	2.5314	2.6314	2.7365	2.9784	3.09	3.2	0.0989	0.3849

1 至 7 是图 7(b) 中对应的 SPV 响应峰; ΔE_{3-2} 和 ΔE_{5-2} 是 $(2S_{3/2}, 1s_e)$, $(1S_{1/2}, 1s_e)$ 与 $(1S_{3/2}, 1s_e)$ 之间的能量差值.

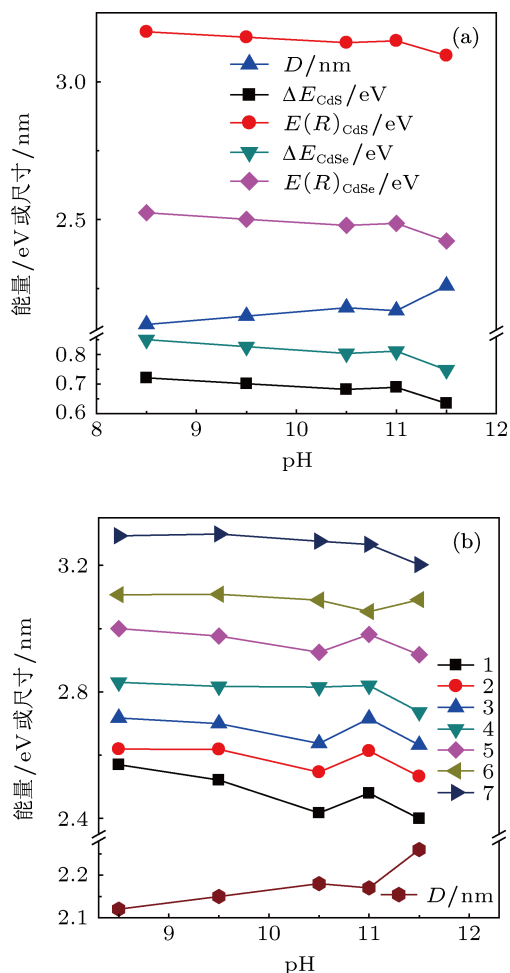


图 8 各表的数值变化直观图 (a) 表 1; (b) 表 2, 数字 1—7 代表图 7(b) 中 SPV 响应峰的标号

3.2.2 EFISPS 分析

图 9 为 CdSe 量子点样品的 EFISPS, 图 9(a) 为正电场诱导 SPS, 如前所述, 图中 475 nm (2.61 eV) 和 400 nm (3.1 eV) 的光伏响应峰分别对应 CdSe 和 CdS 的主带隙跃迁; 370 nm (3.35 eV) 左右的峰对应 CdSe 量子点表面配体中羰基的孤立电子与巯基及羧基之间形成的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁. 上述三个光伏效应峰均随加入正电场的增加而增大, 说明表面势垒降低量增大, 正电场带来的是正向电压, PN 结受到的是正向注入 [26], 正电压一边为 P 区, 样品为 N 型半导体; 随正电场的增大, 400 nm 附近的峰增大较快, 是由于正电场的诱导使非平衡载流子的扩散长度增加, 说明此峰所对应的 CdS 的 N 型特性更明显. 此处验证了之前指认的图 7(b) 中的 6 号 SPV

响应峰为与体材料 CdS 禁带宽度的主带隙相对应的最低能量基态 $(1S_{3/2}, 1s_e)$ 光跃迁. 图 9(b) 为负电场诱导 SPS, 从图中看出随负电场绝对值的增大, SPV 响应强度整体减小, 说明表面势垒增宽, 负电场引起的是负向电压, PN 结受到的是负向注入 [26], 负极一边为 P 区, 样品为 N 型半导体, 这与正电场得到的结果一致; 而从减小的程度看, 当负电压达到 -4 V 时, SPV 响应减小达到最小, 说明在 PN 结中, 负的外电场所引起的抑制光生电子空穴对的分离达到极值, 负向注入使少数浓度减少而形成的反向电压达到最大值; 当负电场的绝对值继续增大时, SPV 响应有小幅度的增大, 此时的 SPV 响应的变化一方面可能是 TGA 中羰基与巯基和羧基之间发生的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 表现出 P 型半导体特性, 在电场的诱导下对表面势垒的降低大于 475 nm 和 400 nm 左右对表面势垒增宽, 使 SPV 响应表现出上升趋势

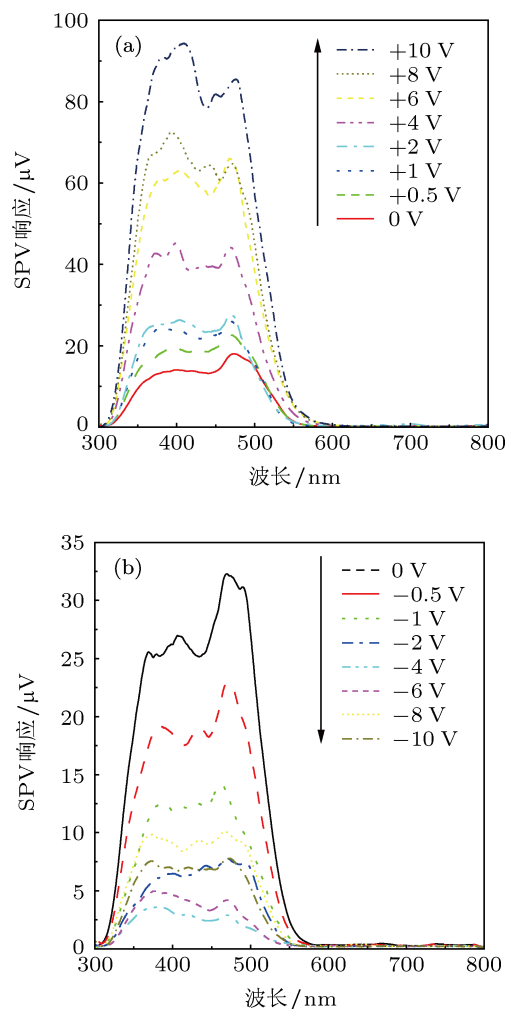


图 9 CdSe 量子点的 EFISPS (a) 正电场; (b) 负电场

势,另一方面可能是空间电荷区表面势垒附近形成了弱反型层,表现出了P型半导体的特性. -10 V 时SPV响应的减小,可能是当负电场增大到一定值(-8 V 到 10 V 之间)时,空间电荷区表面势垒附近形成了强反型层,电场作用被屏蔽,电场对TGA中羰基与巯基和羧基之间发生的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁作用突然消失.

综合正负电场分析 475 nm 和 400 nm 左右分别对应的CdSe和CdS具有N型半导体的特性,且电场对 400 nm 对应的较大能隙值的CdS比 475 nm 对应的较小能隙值的CdSe的电子-空穴对分离和抑制更明显; 370 nm 左右TGA中羰基与巯基和羧基之间 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁具有P型半导体的特性.

4 结论

本文采用水溶液法合成了TGA包覆的CdSe量子点.通过XRD粉末衍射和HRTEM检测结果证实,合成得到闪锌矿立方晶系结构的CdSe量子点.样品EDS能谱图和FT-IR光谱图结果说明,在核CdSe量子点表面与配体TGA之间包覆有CdS壳层结构形成.随pH值增大,晶粒尺寸呈增大趋势.对比不同pH值SPS谱图说明,即使在较小尺寸变化范围内,量子点样品光伏响应现象和量子能级精细结构的变化也明显可见.且指认样品在

475 nm (2.61 eV)和 400 nm (3.1 eV)两个波长处的SPV响应峰分别与合成的CdSe量子点核和CdS壳层的最低能量基态($1S_{3/2}, 1s_e$)带-带隙跃迁相对应, 370 nm (3.35 eV)左右的峰与TGA中羰基与巯基和羧基之间发生的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁相关,以及指认了SPS中与CdSe量子点第一激发态($2S_{3/2}, 1s_e$),第二激发态($3S_{3/2}, 1s_e$)及价带自旋-轨道分裂 ΔSO 相关的($1S_{1/2}, 1s_e$)激发态的精细结构光发电荷转移跃迁,同时得到颗粒尺寸在 2.12 nm 至 2.26 nm 间CdSe量子点的($2S_{3/2}, 1s_e$)和($1S_{1/2}, 1s_e$)跃迁与基态($1S_{3/2}, 1s_e$)间的平均能量差分别为 0.0941 和 0.3741 eV .并且随着量子点粒径的增大,CdSe量子点SPV响应峰对应的最低基态($1S_{3/2}, 1s_e$)跃迁和($2S_{3/2}, 1s_e$),($3S_{3/2}, 1s_e$)及($1S_{1/2}, 1s_e$)跃迁均向低能方向移动.荧光光谱谱线均匀增宽及上述表面光伏响应峰位的蓝移,说明制备的量子点存在明显的量子尺寸效应.电场诱导表面光电压谱检测结果证实,合成的CdSe量子点具有明显的N型表面光伏特性,TGA中羰基与巯基和羧基之间发生的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁具有P型半导体的特性.吸收光谱、荧光光谱、表面光电压谱与表面光声光谱的对比分析发现,对于不同pH值下合成的CdSe量子点样品,其SPA信号强度与SPV响应强度变化趋势正好相反,即样品晶格振动引起的无辐射跃迁与样品的表面光伏效应之间存在明显的能量互补关系.

- [1] Xu X Q, Sixto G, Iván M S, Antonio A, Juan B, Xu G 2010 *Mater. Chem. Phys.* **124** 709
- [2] Yang Z S, Chem C Y, Roy P, Chang H T 2011 *Chem. Commun.* **47** 9561
- [3] Qu D L, Zhang Z S, Yue S Z, Wu Q Y, Yan P R, Zhao Y, Liu S Y 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 097805
- [4] Vibin M, Vinayakan R, John A, Rejiya C S, Raji V, Abraham A 2011 *J. Colloid Interface Sci.* **357** 366
- [5] Huang H B, Xu L, Chen H M, Huang X F, Chen K J, Feng D 1999 *Chin. Phys.* **8** 40
- [6] Peng Z A, Peng J 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 183
- [7] Miao Y M, Li C R, Cao L, Liu R B, He Y P, Xie S S, Zou B S 2005 *Chin. Phys.* **14** 2262
- [8] Li L Q, Liu A P, Zhao H X, Cui C, Tang W H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 108201 (in Chinese) [李立群,刘爱萍,赵海新,崔灿,唐为华 2012 物理学报 **61** 108201]
- [9] Mahmoud W E, Al-Amri A M, Yagmour S J 2012 *Opt. Mater.* **34** 1082
- [10] Wang Y L, Mo Y C, Zhou L Y 2011 *Spectrochim. Acta A* **79** 1311
- [11] Kim S M, Yang H S 2011 *Curr. Appl. Phys.* **11** 1056
- [12] 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]
- [13] Liu B C, Pan X Q, Tian Q, Wu Z L 2006 *Chin. Phys.* **15** 1067
- [14] Woggon U, Gindele F, Wind O, Klingshirn C 1996 *Phys. Rev. B* **54** 1506
- [15] Li K Y, Song G J, Zhang J, Wang C M, Guo B 2011 *J. Photochem. Photobiol. A* **218** 213
- [16] Li K Y, Zhang H, Yang W Y, Wei S L, Wang D Y 2010 *Mater. Chem. Phys.* **123** 98
- [17] Klayman D L, Griffin T S 1973 *J. Am. Chem. Soc.* **95** 197
- [18] Kronik L, Shapira Y 1999 *Surf. Sci. Rep.* **37** 24
- [19] Yu W W, Qu L H, Guo W Z, Peng X 2003 *Chem. Mater.* **15** 2854
- [20] Fang R C 2001 *Solid State Spectroscopy* (Hefei: University of Science and Technology of China Press) pp177-180 (in Chinese) [方容川 2001 固体光谱学(合肥:中国科学技术大学出版社)第177-180页]
- [21] Sadao A (Translated by Ji Z G et al.) 2009 *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors* (Beijing: Science Press) p144, 161, 209 (in Chinese) [Sadao A (季振国等译) 2009 IV族, III-V族和 II-VI族半导体材料的特性(北京:科学出版社)第144, 161, 209页]
- [22] Woggon U 1998 *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots* (Berlin: Springer-Verlag) pp52-62
- [23] Yang W Y, Li K Y, Wei S L, Song G J, Zhang J 2011 *11th IUMRS International Conference in Asia* Qingdao, China, September 25-28, 2010 p114

- [24] Li M Z 2006 *Technique and Applications of Spectral Analysis* (Beijing: Science Press) pp43–44 (in Chinese) [李民赞 2006 光谱分析技术及其应用 (北京: 科学出版社) 第 43—44 页]
[25] Li K Y, Liu T, Zhou B J, Wei S L, Yang W Y 2010 *Acta Phys. -Chem. Sin.* **26** 403 (in Chinese) [李葵英, 刘通, 周冰晶, 魏赛玲, 杨伟勇

- 2010 物理化学学报 **26** 403]
[26] Huang K 1985 *Solid State Physics* (Beijing: Higher Education Press) pp354–355 (in Chinese) [黄昆 1985 固体物理学 (北京: 高等教育出版社) 第 354–355 页]

Carrier transport characteristics in CdSe/CdS/Thioglycolic acid ligand quantum dots with a core-shell structure

Xue Zhen-Jie Li Kui-Ying[†] Sun Zhen-Ping

(State Key Lab of Metastable Materials Technology and Science, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

(Received 4 September 2012; revised manuscript received 14 November 2012)

Abstract

In the present paper, we synthesize CdSe quantum dots (QDs) that are stabilized by thioglycolic acid according to the water-phase synthesis. The X-ray diffraction and HRTEM results confirm that the samples prepared each possess a sphalerite structure. The EDS and FT-IR spectra of the samples show that a core-shell structure is formed between the CdSe nanoparticles and the ligand. The fine band structures and the characteristics of the surface states in a connection with the structures are identified by the surface photovoltage (SPV) spectrum of the samples. Two SPV response peaks, located at 475 nm (2.61 eV) and 400 nm (3.1 eV), are closely related to the band-band transitions of the core-CdSe and the shell-CdS, respectively; the SPV response at 370 nm (3.35 eV) is correlated with the $n \rightarrow \pi^*$ transition between the hydroxyl and sulfydryl (or hydroxyl). It is because of an obvious quantum size effect of the samples that both PL line broadens and SPV response intensity increases with the decrease of the grain size of the sample. The change trend of the surface photoacoustic signal intensity is contrary to that of the SPV response intensity of the samples synthesized at varying pH. Moreover, the fine band structures at surfaces and grain boundaries of CdSe QDs prepared are probed by the SPV spectra of the samples at varying pH values. The relationship between the grain size and the photo-generated carrier transport behavior is discussed according to the detected EFISPV results of the QDs.

Keywords: CdSe quantum dots, photo-generated carriers, surface photovoltage spectroscopy, surface photoacoustic spectroscopy

PACS: 68.65.Hb, 73.63.-b, 78.68.+m, 84.60.Jt

DOI: 10.7498/aps.62.066801

[†] Corresponding author. E-mail: kuiyingli@ysu.edu.cn