

界面电子转移对量子点荧光闪烁行为的影响*

吴建芳 张国峰 陈瑞云 秦成兵 肖连团† 贾锁堂

(山西大学激光光谱研究所, 量子光学与光量子器件国家重点实验室, 太原 030006)

(2014年1月24日收到; 2014年4月28日收到修改稿)

利用激光扫描共聚焦显微系统分别测量了CdSe/ZnS量子点在SiO₂玻片表面、铟锡氧化物(ITO)纳米粒子表面和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)薄膜表面上的荧光闪烁行为. 研究发现, 不同界面环境中量子点的亮态发光持续时间的概率密度都服从指数修正的幂律分布 $P(t) \propto t^{-\alpha} \exp(-t/\mu)$. 与处于SiO₂玻片表面的情况相比, 在ITO表面上的单量子点具有非常短暂的亮态发光持续时间, 而在PMMA表面的单量子点亮态发光持续时间最长. 这种荧光闪烁行为的不同主要归因于量子点与三种材料之间的界面电子转移特性.

关键词: 量子点, 荧光闪烁, 界面电子转移

PACS: 73.21.La, 33.50.Dq, 73.40.-c

DOI: 10.7498/aps.63.167302

1 引言

量子点具有较好的光稳定性、较强的荧光辐射以及宽带吸收光谱等独特的光物理特性, 已在生物探针^[1]、单光子源^[2]、纳米成像^[3]、发光二极管^[4-7]和太阳电池^[8-10]等领域得到了广泛的应用. 单量子点和染料单分子、含氮空位色心等一样存在着单量子发光体系所特有的荧光闪烁行为, 即荧光强度会从亮态突然跳到暗态或发生一个相反的过程. 荧光闪烁行为是单量子体系的一个非常重要的特性, 它不仅可用于单分子判别, 而且能够被广泛地应用于随机光学重构等高分辨显微成像技术中^[11]. 近年来对量子点闪烁行为的研究引起了人们极大的兴趣. 2008年, Issac等^[12]研究了吸附有荧光素分子的CdSe/ZnS量子点的界面电子转移动力学, 发现界面电子转移影响荧光闪烁行为. 2009年, Jin和Lian^[13]研究了TiO₂薄膜表面的CdSe/ZnS量子点的荧光特性, 发现荧光闪烁行为会受到量子点与TiO₂薄膜之间电子转移的影响. 量子点的荧光闪烁行为被归因于量子点内核与量

子点表面之间的电子转移或量子点内核与周围基质之间的界面电子转移^[14]. 界面电子转移依赖于局部环境, 是一个非常复杂的过程. 量子点周围基质环境的不均匀性会影响界面电子转移特性, 从而影响量子点的荧光闪烁行为. 对单量子点荧光发射特性的研究表明量子点闪烁行为服从幂律分布, 并且这种幂律分布具有鲁棒性, 即具有不同性质的量子点^[15-19]和处于不同环境中的量子点^[20]荧光闪烁行为均能保持幂律分布特性.

通过测量处于SiO₂玻片表面、半导体铟锡氧化物(ITO)纳米粒子表面和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)聚合物薄膜表面的CdSe/ZnS量子点荧光强度的变化特性, 本文分析了量子点亮态持续时间的统计分布, 研究了不同界面电子转移对量子点荧光闪烁行为的影响.

2 实验系统

实验中取100 μL的CdSe/ZnS量子点样品原液(美国Life Technologies公司生产的Qdot@800

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2012CB921603, 2010CB923103)、国家高技术研究发展计划(批准号: 2011AA010801)、国家自然科学基金(批准号: 11374196, 11174187, 10934004, 11204166)、科学技术部国际科技合作计划(批准号: 2001DFA12490)、国家自然科学基金创新研究群体科学基金(批准号: 61121064)、教育部长江学者和创新团队发展计划(批准号: IRT13076)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20121401120016)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: xlt@sxu.edu.cn

ITKTM量子点原液)滴入300 μL 甲醇和100 μL 异丙醇的混合液中混合均匀,经离心分离后去除上清液,得到纯净的量子点样品.然后向纯净的量子点样品中加入1 mL 甲苯溶剂,充分振荡使两者混合均匀,之后取10 μL 溶液,再向溶液中加入1 mL 甲苯溶剂,经充分振荡混合均匀后形成量子点浓度约为 10^{-9} mol/L的溶液.各取20 μL 该溶液分别旋涂于 SiO_2 玻片表面、已涂覆ITO半导体的玻片表面和旋涂有PMMA薄膜的玻片表面. ITO半导体和PMMA聚合物由美国Sigma-Aldrich公司生产.将旋涂好的样品放置于真空烘干箱中,使溶剂充分挥发约需5 h.

利用激光扫描共聚焦显微系统测量量子点的荧光特性.激发光源为一台波长为632.8 nm的He-Ne连续激光器.首先将激光通过偏振分光棱镜以获得线偏振光,再经过 $\lambda/4$ 波片变为圆偏振光后用于激发量子点样品.圆偏振激发光经扩束之后被二向色镜反射进入显微镜的物镜(日本Olympus公司生产的LUCPLFLN60型物镜),由物镜聚焦到置于样品台的量子点样品上,激发功率约为6 μW .量子点样品被激发后所发射的荧光光子被同一个物镜收集后通过二向色镜和发射滤波片,以滤除样品荧光之外的杂散光和激发光,之后被透镜聚焦到孔径为100 μm 的针孔上进行空间滤波,以滤除来自物方焦平面非共焦位置的背景信号和杂散光,从而只有处于共焦区域的量子点样品发出的荧光通过针孔之后进入单光子探测器.利用PerkinElmer公司生产的SPCM-AQR-15型单光子探测器对荧光进行探测.

3 结果及分析

实验统计分析了在 SiO_2 玻片表面、PMMA薄膜表面和ITO纳米粒子表面的77, 91, 112个CdSe/ZnS量子点的荧光强度和亮态持续时间的概率密度.图1给出了三种界面环境中单量子点荧光强度随时间的变化轨迹和对应的亮态发光持续时间的概率密度分布.比较图1(a)和(b)可以发现, SiO_2 玻片表面上的量子点荧光闪烁频率较快,亮态和暗态的持续时间都较短,而在PMMA薄膜表面的量子点荧光闪烁频率较慢,亮态和暗态的持续时间相对较长.此外,从图1还可以观察到, SiO_2 玻片表面上量子点的荧光辐射强度约为9000 counts/s,PMMA薄膜表面的量子点的荧光辐射强度约为6000 counts/s,而在ITO纳米粒子表面上量子点

的荧光辐射强度仅有2000 counts/s.在 SiO_2 玻片表面和PMMA薄膜表面上的量子点的荧光亮态和暗态区分非常明显,而在ITO纳米粒子表面上的量子点荧光则不容易区分亮态和暗态,如图1(c)所示.

为了统计分析单量子点在不同界面环境中的荧光闪烁行为,我们定义了阈值荧光强度 I_{th} 来区分闪烁行为中的亮态和暗态,

$$I_{\text{th}} = I_{\text{av}} + 2\sigma, \quad (1)$$

其中, I_{av} 为平均背景强度, σ 为背景强度起伏的标准偏差.高于阈值荧光强度称之为亮态,反之则为暗态.

单量子点的亮态持续时间概率密度 $P(t)$ 定义为^[18]

$$P(t) = \frac{N(t)}{N_{\text{total}}} \times \frac{1}{\Delta t_{\text{av}}}, \quad (2)$$

其中, $N(t)$ 为持续时间为 t 的亮态出现的次数, N_{total} 为总的亮态出现次数, Δt_{av} 为平均积分时间.这里测量系统的平均积分时间为10 ms.实验结果表明,单量子点在三种不同界面环境中的亮态持续时间在短持续时间区域内均服从幂律分布,而在长持续时间区域出现偏离幂律分布的现象,结果如图1(d)所示.此概率密度分布可以用下式很好地拟合^[15,21,22]:

$$P(t) = At^{-\alpha} \exp(-t/\mu), \quad (3)$$

其中, A 为常数; α 为幂律分布的幂指数; $1/\mu$ 为指数分布的饱和率,反映概率密度偏离幂律分布的程度.基于图1(d)所示数据,对于 SiO_2 玻片表面的量子点,拟合得到 $\alpha = 0.83$, $\mu = 0.35$;对于PMMA薄膜表面的量子点,拟合得到 $\alpha = 0.73$, $\mu = 0.88$;对于ITO纳米粒子表面的量子点,拟合得到 $\alpha = 1.48$, $\mu = 0.07$.

我们统计分析了 SiO_2 玻片表面、PMMA表面和ITO纳米粒子表面的77, 91和112个量子点的亮态持续时间概率密度分布的拟合参数,结果如图2所示.图2(a)所示为幂律分布的幂指数 α 的统计分布,通过高斯拟合可以得到幂律分布的幂指数 α 的最可几值和分布的半高全宽.表1列出了不同界面环境下 α 的拟合结果.由表1可以看出, SiO_2 玻片表面、PMMA薄膜表面和ITO表面的量子点的幂律分布的幂指数最可几值分别为1.01, 0.69和1.35.幂律分布的幂指数最可几值越小,亮态的长持续时间出现的概率越大;相反,幂律分布的幂指

数最可几值越大, 亮态的长持续时间出现的概率越小. 图 2(b) 给出了不同界面环境下量子点 μ 值的统计分布. 从图 2(b) 可以看出, 处于 ITO 纳米粒子表面上的量子点的 μ 值要小于 PMMA 薄膜表面上的量子点的 μ 值. μ 值越大, 概率密度偏离幂律分布的程度越小. 反之, μ 值越小, 其偏离幂律分布的程度越大. 图 2(c) 为不同界面上量子点的亮态平均持续时间分布. 分别利用幂律分布 $P(t) = At^{-\alpha}$ 和指数修正的幂律分布 $P(t) = At^{-\alpha} \exp(-t/\mu)$ 拟合亮态持续时间的概率密度, 两条拟合曲线的交点

定义为亮态平均持续时间 [17]. 图 1(d) 中虚线箭头所指位置是 ITO 表面量子点亮态持续时间的概率密度的幂律分布拟合曲线与其指数修正的幂律分布拟合曲线的交叉点, 对应的时间约为 0.05 s, 表明量子点亮态平均持续时间约为 0.05 s. 从图 2(c) 可以看出, 处于 PMMA 表面的量子点出现长持续时间亮态的概率大于其他两种介质表面的量子点出现长持续时间亮态的概率. ITO 纳米粒子表面上的量子点亮态平均持续时间明显较短, 85.7% 的量子点的亮态平均持续时间小于 200 ms.

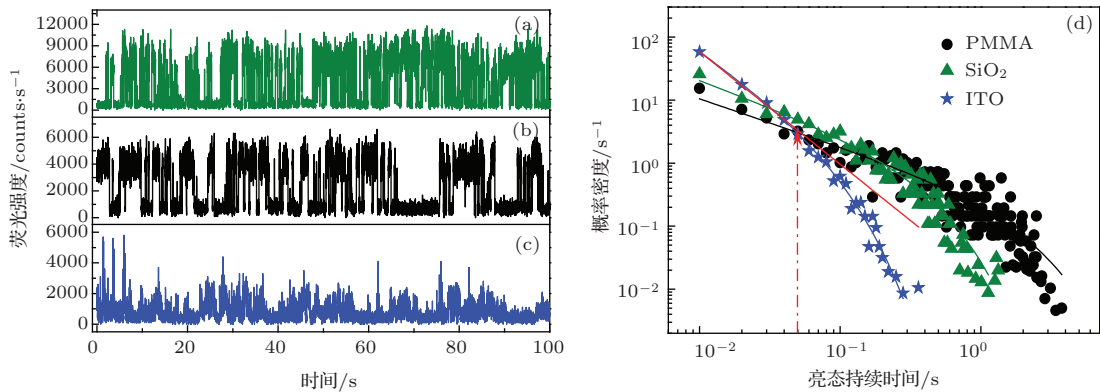


图 1 (网刊彩色) 在 SiO₂ 玻片表面、PMMA 薄膜表面和 ITO 纳米粒子表面上的单量子点荧光强度随时间的变化轨迹及相应的亮态持续时间概率密度分布 (a) SiO₂ 玻片表面上的单量子点荧光强度随时间的变化轨迹; (b) PMMA 薄膜表面上的单量子点荧光强度随时间的变化轨迹; (c) ITO 纳米粒子表面上的单量子点荧光强度随时间的变化轨迹; (d) 在 SiO₂ 玻片、PMMA 和 ITO 三种界面环境中单量子点的亮态持续时间概率密度分布, 其中黑色 (绿色、蓝色) 实线为指数修正的幂律分布拟合结果, 红色实线为 ITO 表面量子点亮态持续时间的概率密度的幂律分布拟合结果

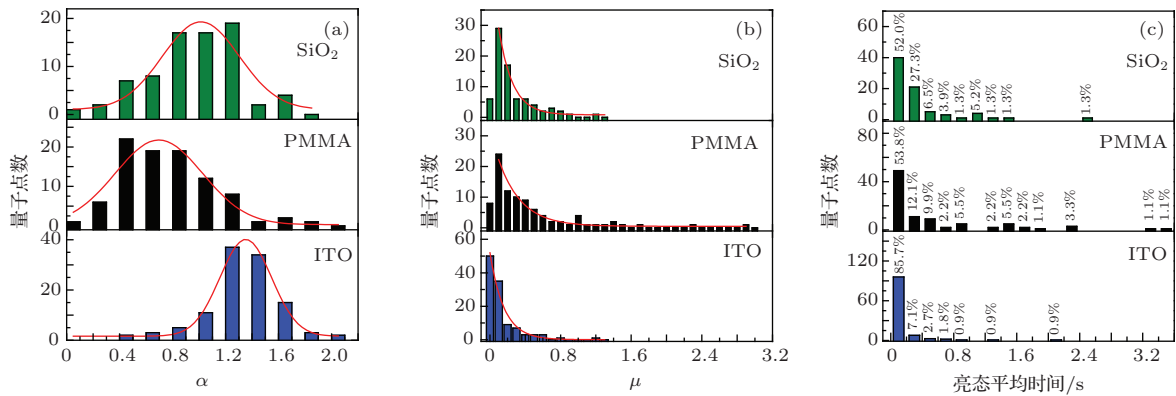


图 2 分布在 SiO₂ 玻片表面、PMMA 表面和 ITO 表面的 77, 91 和 112 个量子点亮态概率分布拟合参数统计结果 (a) 幂律分布的幂指数 α 的统计分布图; (b) μ 值的统计分布图; (c) 亮态平均持续时间的统计分布图

表 1 三种界面环境下, 通过高斯拟合得到参数 α 的峰值和半高全宽

样品	量子点数	峰值	半高全宽
SiO ₂ 玻片	77	1.01	0.58
PMMA	91	0.69	0.66
ITO	112	1.35	0.39

这里量子点与周围基质之间的界面电子转移导致了量子点荧光闪烁的幂律分布特性 [23]. 对于极性高聚物 PMMA, 其导带势能大于量子点内核 CdSe 的导带势能 (图 3(a)). 在光激发下量子点导带的电子很难通过电子转移到达 PMMA 的导带, 所以量子点亮态持续时间较长. 这时聚合物中量子点的荧光闪烁是由量子点周围聚合物基质产生

的电子俘获态所引起的^[23]. 由于量子点的导带与PMMA聚合物导带或价带能级差较大, 所以这种电子俘获态只能存在于聚合物导带与价带之间的中间带隙. 在金属-聚合物或金属-绝缘体界面实验中已证实了这种中间带隙俘获态的存在^[24]. 当量子点激发态电子被PMMA基质俘获, 引起量子点荧光发射中断^[23]. 由于俘获态是一个相对稳定的状态, 因而量子点暗态持续时间相对较长. 通过热激发或隧穿过程, 被周围基质俘获的电子回到量子点系统, 从而使量子点被激发产生荧光. 对于高简并的n型半导体薄膜ITO, 其导带势能低于量子

点的导带势能(图3(b)), 当它们相互接触时界面电子转移活动非常活跃^[21]. 实验中测量得到的处在ITO上的量子点幂指数最大, 这表明长持续时间的概率分布小, 说明电子转移速率最大. 另外, 当量子点中的电子被周围基质俘获后, 相应量子点中的空穴有一定概率被量子点亮层俘获, 通过与回到量子点的俘获电子复合形成长持续时间的亮态^[25]. 由于被俘获空穴的库仑势同时受到空穴与量子点内核的距离和界面电子转移的影响, 因此量子点亮态持续时间呈现出指数修正的幂律分布特性.

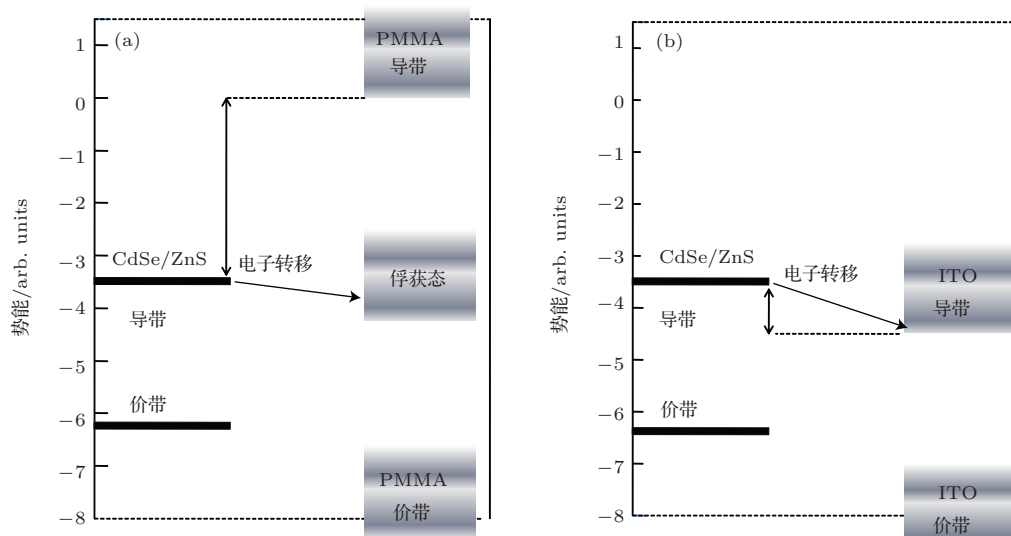


图3 CdSe/ZnS量子点、PMMA和ITO的能带结构及电子转移示意图 (a) CdSe/ZnS量子点和PMMA的能带结构及两者之间的电子转移; (b) CdSe/ZnS量子点和ITO的能带结构及两者之间的电子转移

4 结 论

本文采用极性高聚物PMMA、半导体纳米粒子ITO改变CdSe/ZnS量子点所处的电子转移环境, 发现量子点亮态持续时间的概率密度服从指数修正的幂律分布. 在PMMA表面的量子点亮态持续时间范围较大, 这是由于电子转移发生在量子点与电子俘获态之间(电子俘获态存在于PMMA的导带与价带之间的带隙中). 而对于界面电子转移活跃的ITO半导体材料表面的量子点闪烁行为的亮态持续时间相对较短, 同时闪烁行为被抑制. 研究表明, 通过改变量子点与材料之间的界面电子转移的性质可以有效地操控量子点的荧光闪烁行为, 这对于研究基于量子点制备的光量子器件具有重要意义.

参考文献

- [1] Medintz I L, Uyeda H T, Goldman E R, Mattoussi H 2005 *Nat. Mater.* **4** 435
- [2] Moreau E, Robert I, Gérard J M, Abram I, Manin L, Thierry-Mieg V 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2865
- [3] Ropp C, Cummins Z, Nah S, Fourkas J T, Shapiro B, Waks E 2013 *Nat. Commun.* **4** 1447
- [4] Colvin V L, Schlamp M C, Alivisatos A P 1994 *Nature* **370** 354
- [5] Bae W K, Park Y S, Lim J, Lee D, Padilha L A, McDaniel H, Robel I, Lee C H, Pietryga J M, Klimov V I 2013 *Nat. Commun.* **4** 2661
- [6] Liu B Z, Li R F, Song L Y, Hu L, Zhang B P, Chen Y Y, Wu J Z, Bi G, Wang M, Wu H Z 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 158504 (in Chinese) [刘博智, 黎瑞锋, 宋凌云, 胡炼, 张兵坡, 陈勇跃, 吴剑钟, 毕刚, 王淼, 吴惠楨 2013 物理学报 **62** 158504]
- [7] Li X K, Liang D C, Jin P, An Q, Wei H, Wu J, Wang Z G 2012 *Chin. Phys. B* **21** 028102
- [8] Samadpour M, Irajizad A, Molaei M 2014 *Chin. Phys. B* **23** 047302

- [9] Huynh W U, Dittmer J J, Alivisatos A P 2002 *Science* **295** 2425
- [10] Jiang B Y, Zheng J B, Wang C F, Hao J, Cao C D 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 138801 (in Chinese) [姜冰一, 郑建邦, 王春锋, 郝娟, 曹崇德 2012 物理学报 **61** 138801]
- [11] Han R C, Li Z H, Fan Y Y, Jiang Y Q 2013 *J. Genet. Genomics.* **40** 583
- [12] Issac A, Jin S Y, Lian T Q 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 11280
- [13] Jin S Y, Lian T Q 2009 *Nano Lett.* **9** 2448
- [14] Krauss T D, O'Brien S, Brus L E 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 1725
- [15] Wang S Y, Querner C, Emmons T, Drndic M, Crouch C H 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 23221
- [16] Kuno M, Fromm D P, Hamann H F, Gallagher A, Nesbitt D J 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 3117
- [17] Shimizu K T, Neuhauser R G, Leatherdale C A, Empedocles S A, Woo W K, Bawendi M G 2001 *Phys. Rev. B* **63** 205316
- [18] Kuno M, Fromm D P, Hamann H F, Gallagher A, Nesbitt D J 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 1028
- [19] Müller J, Lupton J M, Rogach A L, Feldmann J, Talapin D V, Weller H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 381
- [20] Bharadwaj P, Novotny L 2011 *Nano Lett.* **11** 2137
- [21] Jin S Y, Song N H, Lian T Q 2010 *ACS Nano* **4** 1545
- [22] Jin S Y, Hsiang J C, Zhu H M, Song N H, Dickson R M, Lian T Q 2010 *Chem. Sci.* **1** 519
- [23] Issac A, von Borczyskowski C, Cichos F 2005 *Phys. Rev. B* **71** 161302
- [24] Chowdry A, Westgate C 1974 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **7** 713
- [25] Verberk R, van Oijen A M, Orrit M 2002 *Phys. Rev. B* **66** 233202

Influence of interfacial electron transfer on fluorescence blinking of quantum dots*

Wu Jian-Fang Zhang Guo-Feng Chen Rui-Yun Qin Cheng-Bin
Xiao Lian-Tuan[†] Jia Suo-Tang

(State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, Institute of Laser Spectrum, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

(Received 24 January 2014; revised manuscript received 28 April 2014)

Abstract

The fluorescence blinking characteristics of the single CdSe/ZnS core/shell quantum dots (QDs) absorbed on the cover glass surface, indium-tin oxide (ITO) nanoparticles, and polymethyl methacrylate (PMMA) film surface are measured by a laser scanning confocal fluorescence microscopy. It is found that all the distributions of bright state duration time of QDs on the three different interfaces can be described by a truncated power law $P(t) \propto t^{-\alpha} \exp(-t/\mu)$. The statistical on-time durations of single QDs absorbed on the ITO nanoparticles is shorter than on the glass. In addition, the on-time duration with single QDs absorbed on the PMMA is longer than on the others. These differences can be attributed to the diverse interfacial electron transfers between QD and different materials.

Keywords: quantum dot, fluorescence blinking, interfacial electron transfer

PACS: 73.21.La, 33.50.Dq, 73.40.-c

DOI: 10.7498/aps.63.167302

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant Nos. 2012CB921603, 2010CB923103), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2011AA010801), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11374196, 11174187, 10934004, 11204166), the International Science and Technology Cooperation Program of Ministry of Science and Technology, China (Grant No. 2001DFA12490), the Science Fund for Creative Research Groups of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61121064), the Cheung Kong Scholars and Innovative Research Team Program in University of Ministry of Education, China (Grant No. IRT13076), and the Specialized Research Foundation for the Doctoral Program of Institution of Higher Education of China (Grant No. 20121401120016).

[†] Corresponding author. E-mail: xlt@sxu.edu.cn