

ZnSe/ZnS/L-Cys 核壳结构量子点光声与表面光伏特性

林莹莹 李葵英 单青松 尹华 朱瑞萍

Photoacoustic and surface photovoltaic characteristics of L-Cysteine-capped ZnSe quantum dots with a core-shell structure

Lin Ying-Ying Li Kui-Ying Shan Qing-Song Yin Hua Zhu Rui-Ping

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 038101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.038101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.038101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I3>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Te/TeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的吸收和非线性光学特性研究

[Absorption and nonlinear optical properties of Te/TeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite films](#)

物理学报.2013, 62(7): 078101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.078101>

6H-SiC 的飞秒激光超衍射加工

[Sub-diffraction-limit fabrication of 6H-SiC with femtosecond laser](#)

物理学报.2013, 62(6): 068101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.068101>

室温生长 ZnO 薄膜晶体管的紫外响应特性

[Ultraviolet photoresponse of ZnO thin-film transistor fabricated at room temperature](#)

物理学报.2013, 62(1): 018101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.018101>

衬底温度对反应磁控溅射 W 掺杂 ZnO 薄膜的微观结构及光电性能的影响

[Temperature-dependant growth and properties of W-doped ZnO thin films deposited by reactive magnetron sputtering](#)

物理学报.2012, 61(23): 238101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.238101>

退火温度对 N<sup>+</sup> 注入 ZnO:Mn 薄膜结构及室温铁磁性的影响

[Effects of the annealing temperature on microstructure and room-temperature ferromagnetism of N<sup>+</sup> ion-implanted ZnO: Mn thin film](#)

物理学报.2012, 61(16): 168101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.168101>

# ZnSe/ZnS/L-Cys核壳结构量子点光声与表面光伏特性\*

林莹莹 李葵英<sup>†</sup> 单青松 尹华 朱瑞萍

(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)

(2015年10月16日收到; 2015年11月16日收到修改稿)

ZnSe量子点光电子特性的研究对于其微观电子结构探测和应用领域的扩展具有重要的意义。本文结合表面光伏与光声技术以及激光Raman研究了不同回流温度下制备L-半胱氨酸(L-Cys)为配体核壳结构ZnSe量子点的微结构和光声与表面光伏特性。结果发现, 具有n型光伏特性的ZnSe量子点在近紫外到可见光范围内展示出优良的表面光伏性质。尤其在波长为350—550 nm范围内光子能量绝大部分用于产生表面光伏效应, 而不是用于无辐射跃迁导致的晶格热振动, 同时证实了光声与表面光伏效应之间的能量互补关系。实验指认ZnSe量子点在300—350 nm短波区域出现的光声信号和在1120, 1340和1455 cm<sup>-1</sup>高频区域出现的Raman峰与配体L-Cys的多声子振动模式密切相关。实验结果表明, 随着回流温度的降低, ZnSe量子点的平均粒径有减小趋势, 这在改善样品的表面效应和小尺寸效应的同时, 有利于提高核壳结构ZnSe量子点的光伏转换效率。

**关键词:** ZnSe量子点, 核壳结构, 光声光谱, 表面光电压谱

**PACS:** 81.05.Dz, 73.21.La, 78.20.nb, 73.50.Pz

**DOI:** 10.7498/aps.65.038101

## 1 引言

II-VI族半导体纳米晶(即量子点, QDs)与它们体材料相比具有更加独特的电学、光学和磁学性能<sup>[1-3]</sup>。因此, 在过去二十年中, 这一类量子点材料无论在基础理论研究还是在科技应用方面都受到了广泛的关注, 并且在生物示踪、发光二极管、激光材料、太阳能电池和传感器等领域展现出广泛的应用前景<sup>[4-6]</sup>。ZnSe作为II-VI族半导体中的一名重要的成员, 因其较小的生物毒性、较宽的直接带隙(2.67 eV)和较高激子束缚能(21 meV), 被认为是更具有研究价值和应用潜力的一种功能性材料<sup>[7,8]</sup>。此外, 由于ZnSe在红外波长范围内低吸收系数和高光学敏感性, 在各类显示器屏幕、光学窗口、光束扩展器、生物示踪和光控开关材料等领域备受关注<sup>[9,10]</sup>。根据文献报导<sup>[11-14]</sup>, 有许多II-VI

族QDs的制备方法, 常用的方法有水相沉积法<sup>[15]</sup>、高温热注入法<sup>[16]</sup>、有机溶剂法<sup>[17]</sup>。其中对于ZnSe的研究包括: An等<sup>[18]</sup>借助气相反应, 即热蒸发方法合成ZnSe纳米晶, 讨论了ZnSe纳米晶的Raman特性; Zafar等<sup>[19]</sup>对ZnSe半导体中由于硫缺陷所引起对结构、弹性和电性能的影响做了详细的理论研究和讨论, 结果表明理论研究和实验结果存在一定的致性; Hines和Guyot-Sionnest<sup>[20]</sup>通过有机金属法合成高质量的ZnSe纳米晶, 这种方法获得的量子点只溶于有机溶剂; Xiong等<sup>[21]</sup>合成出一种球形立方结构的ZnSe纳米晶; 另外, Zhu等<sup>[12,14]</sup>通过水油交换微乳剂的方法合成出一种立方闪锌矿晶体结构的ZnSe纳米晶。其中一些方法在制备过程中存在不同程度的安全隐患和环境污染。据我们所知, 大部分关于纳米ZnSe的研究主要集中在制备方法, 光学和电学性质方面<sup>[22-24]</sup>, 对于纳米ZnSe表面光伏和光声特性及其非辐射跃迁过程的

\* 河北省自然科学基金(批准号: E2013203296)和河北省教育厅科研计划重点项目基金(批准号: ZH200814)资助的课题。

† 通信作者。E-mail: kuiyingli@ysu.edu.cn

研究却少见报道。本文考虑到在生物应用方面对于此类量子点水溶性和表面修饰配体生物安全性的要求, 我们采用了水相合成法和环境友好的L-半胱氨酸(L-Cysteine, L-Cys)作为配体制备ZnSe QDs; 结合光声与表面光伏技术, 以及激光Raman光谱、X射线衍射、透射电子显微镜和傅里叶变换红外吸收光谱, 讨论了不同回流温度条件下制备ZnSe量子点的微结构、表面光伏和光声特性, 以及非辐射跃迁导致的晶格热振动现象。

## 2 实验部分

### 2.1 样品制备

本文采用水相合成法<sup>[25,26]</sup>制备ZnSe量子点。具体方法为: 1) Se前体的制备; 将15 mL去离子水通N<sub>2</sub>除氧15 min, 加入摩尔比为1:3的Se粉和NaBH<sub>4</sub>, 在无氧环境下反应约2 h, 最终溶液为无色透明状; 2) Zn前体的制备, 将摩尔比为1:1.5的ZnCl<sub>2</sub>和L-半胱氨酸加入到60 mL去离子水中, 反应一段时间后, 用浓度为2 mol·L<sup>-1</sup>的NaOH溶液调节pH值至11, 通N<sub>2</sub>除氧30 min, 最终溶液为无色透明状; 3) ZnSe QDs溶液的制备, 将制备好的Se前体倒入Zn前体中, 在无氧环境下反应30 min后经油浴加热至90 °C并回流3 h, 制得ZnSe QDs溶液; 4) ZnSe QDs粉末的制备, 在制备好的ZnSe QDs溶液加入同等体积的丙酮进行沉淀, 静置一段时间后用体积比为1:3的去离子水和无水乙醇混合液对沉淀物进行洗涤、离心处理三次, 将其在80 °C恒温干燥8 h后即得ZnSe QDs粉末。实验所用试剂均为分析纯。

### 2.2 微结构表征

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(发射源为Cu靶, 0.1540598 nm为X射线波长, 扫描范围为10°—90°, 扫描速度4°·min<sup>-1</sup>, 管电压40 kV, 电流20 mA); 微观形貌分析采用日本电子公司产JEOL-2010型透射电子显微镜, 检测在200 kV加速电压下进行, 透射电镜(TEM)得到样品微观形态和粒径大小, 高分辨透射电镜(HRTEM)得到样品的晶面取向和晶格常数, 以及电子衍射花样(SAED)图案分析样品对应的晶面; 采用德国产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, 利用吸收峰位置的

变化分析小分子端基与配体的连接情况等信息; 利用英国Renishaw公司生产的In Via显微Raman光谱仪(激发波长为514 nm, 激发功率为20 mW)对样品的成分和结构进行进一步表征<sup>[27]</sup>。

### 2.3 光声光谱、表面光电压谱和场诱导表面光电压谱的测定

利用实验室自组装的多功能作用光谱仪分别进行光声光谱(photoacoustic spectroscopy, PAS)、表面光电压谱(surface photovoltaic spectroscopy, SPS)、场诱导表面光电压谱(external field induced surface photovoltaic spectroscopy, EFISPS)测定。检测装置示意图及SPS, PAS样品池的详细结构见图1(a)—(d)<sup>[28]</sup>。

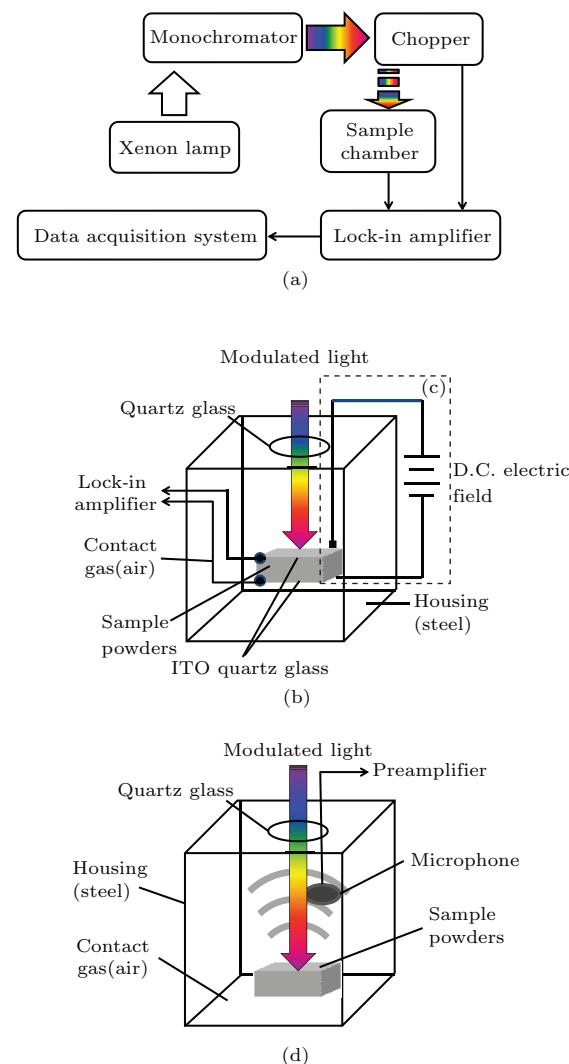


图1 (网刊彩色) (a) 自组装SPS和PAS检测设备示意图; (b) SPS样品池; (c) 外电场; (d) PAS样品池

Fig. 1. (color online) (a) Schematic diagram of SPS and PAS measurement setup; (b) the sample cell of SPS; (c) external D.C. electric field; (d) the sample cell of PAS.

图 1(a) 为表面光伏和光声检测系统的示意图, 由氙灯、单色仪、斩波器、样品池、前置放大器、锁相放大器和数据采集系统组成. 图 1(b) 为用于表面光电压检测的样品池结构图, 经斩波器调制的光通过石英窗口照射到样品上, 光电压信号经锁相放大后输入数据处理系统. 图 1(c) 为外加直流电场示意图, 在样品上下方 ITO 玻璃接入外电场. 图 1(d) 为光声池的内部结构, 同样将调制光照射到样品上, 微音器接收样品热振动产生的光声信号通过前置放大器放大, 然后经过锁相放大器后, 输入数据处理系统.

### 2.3.1 光声光谱检测原理

光声光热效应是由于物质吸收一强度随时间变化的光(能)束或其他能量束而被时变加热(即指加热随时间而变化)时所引起的一系列热效应和声效应. Rosencwaig 和 Gersho 提出的活塞模型理论(RG 理论)<sup>[29]</sup> 系统地论述了凝聚态物质中光声效应的产生机理, 并详细说明了与试样相接触的气体中光声信号产生的物理过程. RG 理论给出了试样和空气中一维温度场的严格表示式, 并用近似方法处理了这一“活塞”振动在气体中产生的声信号, 得到了对大部分实验情况有效的理论结果. 图 2 是该理论给出的光声腔一维模式. 设光声腔的直径为  $d$ , 腔中的背衬材料 b 的厚度为  $l_b$ , 它在热力学中可以认为是很厚的. 试样 s 的厚度为  $l$ , 气体 g 的扩散长度为  $l_g$ , 且远小于声信号的波长. 模型假定气体及背衬材料均不吸收光, 试样的光吸收系数为  $\beta(\lambda)(\text{cm}^{-1})$ . 当腔体尺寸远小于声波波长时, 光声信号的强弱正比于所吸收的光功率, 反比于腔体体积, 且与试样和媒质的热学和光学性质, 以及调制频率有关<sup>[30,31]</sup>.

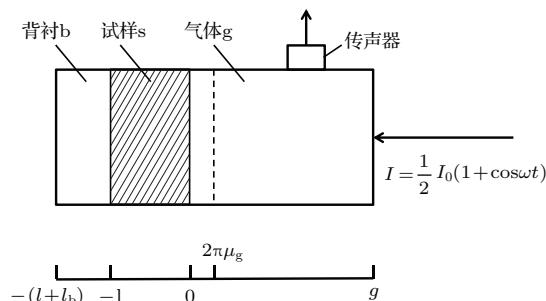


图 2 光声腔的一维模式<sup>[30]</sup> (其中  $\omega = 2\pi f$  为光的调制角频率)

Fig. 2. One-dimensional model of PA cell<sup>[30]</sup>, in which  $\omega = 2\pi f$  is the modulated angular frequency of incident light.

本文中 PA 谱的检测, 是将样品放在光声池中, 光声池内同时配置一高灵敏度的微音器, 样品吸收频率为 22 Hz 的调制光. 样品光声信号的强弱与样品晶格的热振动有关, 即与样品在光照条件下光生载流子退激发过程中产生的无辐射跃迁有关<sup>[32]</sup>. 具体地讲, 这种无辐射跃迁现象使得样品及其周围气体在周期性光激励下产生周期性热流, 由此引起样品晶格的周期性振动, 这种在样品与气体界面上产生的声压变化通过空气传播, 以声信号的形式被高灵敏度的微音器检测, 并经前置放大器和锁相放大器处理后得到光声信号. 本文给出样品的光声光谱是经过在相同实验条件下碳黑光声光谱数据归一化处理后得到.

### 2.3.2 SPS 和 EFISPS 检测原理

SPS 的检测原理已有文献详细报道<sup>[33]</sup>. 检测时, 样品池需更换为表面光电压池(见图 1(b)), 其他检测条件均与 PAS 相同. 当样品受光照后, 产生的光生电子-空穴对在自建场作用下的分离使表面势垒发生变化, 由此产生表面光伏响应.

EFISPV 谱是在测量表面光电压同时垂直于样品的表面加一直流电场(图 1(c) 所示). 在外电场的作用下, 空穴沿电场的方向发生漂移, 而电子做反方向运动. 这直接影响到载流子的扩散距离和扩散方向, 导致空间电荷区电荷的重新分布, 从而反映出光伏响应的变化. 本文检测样品在电场诱导下的表面光伏效应, 主要是利用样品的 EFISPV 特性判断材料的导电类型.

## 3 结果讨论与分析

### 3.1 样品微结构分析

图 3(a) 给出了不同回流温度( $80^{\circ}\text{C}$ ,  $85^{\circ}\text{C}$ ,  $90^{\circ}\text{C}$ ,  $95^{\circ}\text{C}$ ,  $100^{\circ}\text{C}$ ,  $105^{\circ}\text{C}$ ) 条件下样品的 XRD 图谱, 图 3(b) 给出了样品的平均粒径随回流温度的变化曲线, 其中样品的平均粒径由 Scherrer 公式计算得到. 利用物相分析软件 MDI Jade 5.0 分析得出六个 ZnSe 样品的晶体结构均属于闪锌矿立方晶系, 空间群为  $F-43m(216)$ . 图中每个样品的三个衍射峰对应的晶面分别是  $(111)$ ,  $(220)$ ,  $(311)$ , 这三个衍射峰的  $2\theta$  相对于 ZnSe 标准卡(PDF#88-2345) 中衍射峰均有微小偏移. 以  $90^{\circ}\text{C}$  样品为例, 上述三个晶面的  $2\theta$  值、晶面间距(nm) 分别

为: 27.200, 0.33101; 45.993, 0.19974; 和 53.690, 0.17047. ZnSe 标准卡中三个晶面的  $2\theta$  值、晶面间距 (nm) 分别为: 27.219, 0.32736; 45.194, 0.20047; 53.560, 0.17096. ZnS 标准卡 (PDF#77-2100) 中这三个晶面的  $2\theta$  值、晶面间距 (nm) 分别为: 28.530, 0.31261; 47.454, 0.19143; 56.307, 0.16325. 90 °C 样品的 (111) 晶面向小角度有微小偏移, 这很可能是由于包覆在 ZnSe QDs 表面上的 L-Cys 中的巯基支链所引起。而 (220), (311) 晶面向大角度有微小偏移, 即向 ZnS 标准谱偏移, 这可能是由于包覆在 ZnSe QDs 表面上的 L-Cys 中的巯基水解后产生  $S^{2-}$ , 继而  $S^{2-}$  与 ZnSe QDs 表面上的  $Zn^{2+}$  空位进行配位链接形成 ZnS 所致。

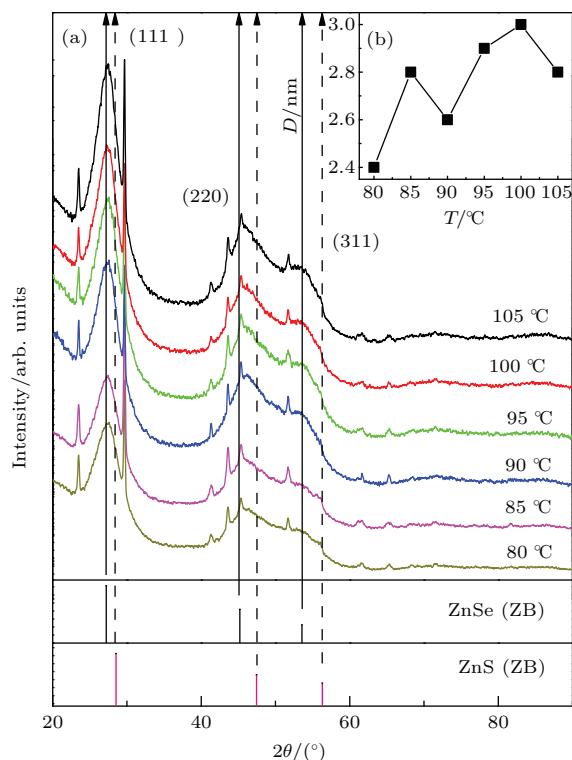


图 3 (网刊彩色) (a) 不同回流温度条件下制备 ZnSe QDs 的 XRD; (b) 样品的平均粒径随回流温度的变化  
Fig. 3. (color online) (a) XRD patterns of the ZnSe QDs prepared at different reflux temperatures; (b) the change curve of the mean grain size of prepared ZnSe QDs with reflux temperature.

从图 3(b) 可以看到, 回流温度为 80 °C 时样品的平均粒径最小 (2.4 nm), 回流温度为 100 °C 时样品的平均粒径最大 (3.0 nm)。而且, 样品的平均粒径有随回流温度的提高变大的趋势。

图 4 给出了在 90 °C 回流温度制备 ZnSe QDs 的 TEM, HRTEM, SAED 图像。由图 4(a) 可看出, 制得的 ZnSe QDs 近似呈比较规则的圆球形, 平

均粒径约为 3 nm, 接近并稍大于 XRD 计算结果。图 4 (b) 为 ZnSe QDs 的 SAED 图, 可以明显看出所制样品属于多晶相; 三个衍射环由内向外分别对应 ZnSe QDs 的 (111), (220), (311) 三个晶面, 可知该样品为闪锌矿结构, 与 XRD 分析结果一致。图 4(c) 为 ZnSe QDs 的 HRTEM 图, 可以看到清晰的晶格条纹, 晶面间距约为 0.3318 nm, 这与 XRD 中 (111) 晶面间距 0.3310 nm 相近, 即 ZnSe QDs 沿 (111) 晶面取向成核较为明显。

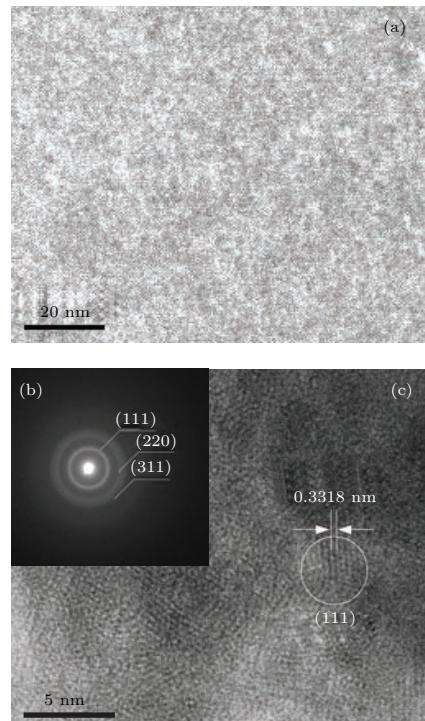


图 4 (a) 在 90 °C 回流温度条件下制备 ZnSe QDs 的 TEM; (b) SAED; (c) HRTEM

Fig. 4. TEM(a), SAED(b), and HRTEM(c) of the ZnSe QDs prepared at the reflux temperature of 90 °C.

图 5 给出了不同回流温度下制备 ZnSe QDs 以及纯 L-Cys 和在 90 °C 回流温度下制备 ZnS 的 FT-IR 光谱图。图 5 中左下角给出了配体 L-Cys 的结构式。分析后认为,  $3422 \text{ cm}^{-1}$  为 L-Cys 样品用 KBr 压片时吸收水所引起的宽谱带峰。 $3415 \text{ cm}^{-1}$  处是配体烷基链中 O—H 的伸缩振动峰 ( $\nu_{O-H}$ ); 配体 L-Cys 中  $2964 \text{ cm}^{-1}$  和  $1423 \text{ cm}^{-1}$  对应 ZnSe QDs 中  $2899 \text{ cm}^{-1}$  和  $1400 \text{ cm}^{-1}$  的吸收峰, 分别为亚甲基  $CH_2$  伸缩振动 ( $\nu_{CH_2}$ ) 和弯曲振动 ( $\delta_{CH_2}$ ) 峰, 这说明配体已包覆在 ZnSe QDs 表面; L-Cys 中  $3181 \text{ cm}^{-1}$  和  $1586 \text{ cm}^{-1}$  分别为羧酸形成的分子间氢键 O—H 伸缩振动 ( $\nu_{O-H}$ ) 峰和 C=O 伸缩振动 ( $\nu_{C=O}$ ) 峰, 在包覆的 ZnSe QDs 中也出现了羧

酸盐的  $1602\text{ cm}^{-1}$  处反对称伸缩振动 ( $\nu_{\text{COO-as}}$ ) 和  $1400\text{ cm}^{-1}$  处对称伸缩振动 ( $\nu_{\text{COO-s}}$ ), 这进一步验证了配体包覆在 ZnSe QDs 表面.

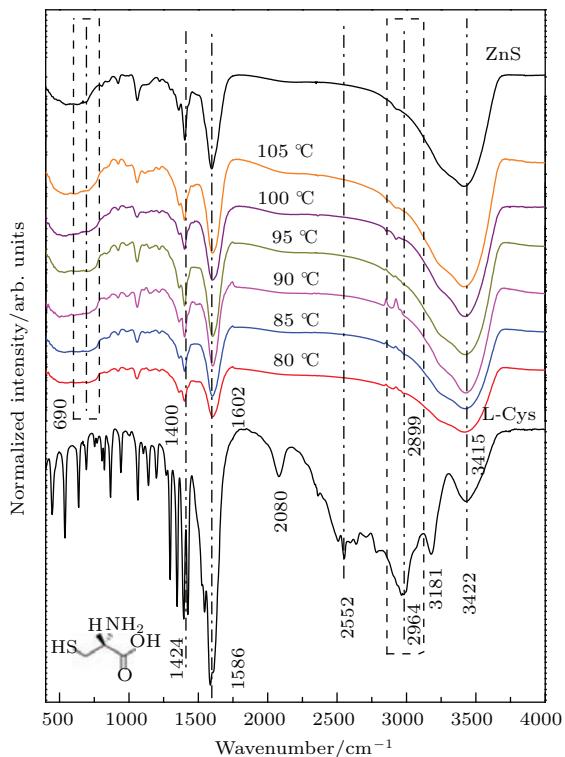


图 5 (网刊彩色) 不同回流温度条件下制备以 L-Cys 为配体修饰的 ZnSe QDs 以及在  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  回流温度下制备以 L-Cys 为配体修饰 ZnS 和纯 L-Cys 的 FT-IR 吸收光谱  
Fig. 5. (color online) FT-IR spectra of L-Cys-capped ZnSe QDs prepared at different reflux temperatures, L-Cys-capped ZnS prepared at the reflux temperature of  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , and the pure L-Cys.

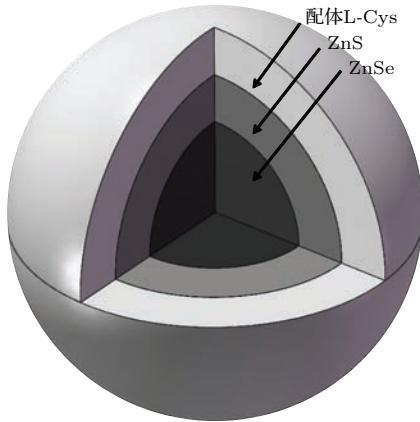


图 6 (网刊彩色) ZnSe QDs 核壳式结构示意图  
Fig. 6. (color online) Schematic of the core-shell structure of prepared ZnSe QDs.

L-Cys 中  $2552\text{ cm}^{-1}$  处为 S—H 的伸缩振动 ( $\nu_{\text{S-H}}$ ) 峰, 而对应于所制的 ZnSe QDs 中 S—H 的吸收峰均消失, 说明 S—H 键已断裂, 在合成 ZnSe

QDs 过程中 L-Cys 中的巯基与羧酸发生水解后与  $\text{Zn}^{2+}$  形成配位粒子包覆于 ZnSe QDs 表面, 由于 ZnS 与 ZnSe 的晶格匹配度相近, 水解的巯基和  $\text{Zn}^{2+}$  配位更明显、更稳定. 并且所制的 ZnSe QDs 各个样品中  $690\text{ cm}^{-1}$  左右处存在一个与 ZnS 相同的吸收峰. 综上所述, FT-IR 吸收光谱的结果进一步证实了 ZnSe QDs 中 ZnS 壳层和外层配体 L-Cys 的存在, 所制的 ZnSe QDs 核壳式结构如图 6 所示.

### 3.2 PAS, SPS, EFISPS 和 Raman 特性分析

#### 3.2.1 PAS, SPS 和 EFISPS 分析

图 7 给出了不同回流温度条件下, ZnSe/ZnS/L-Cys 核壳结构量子点的 PAS 和 SPS. 可以看到, 不同回流温度条件下六个样品的 PA 信号主要集中出现在波长  $300\text{--}350\text{ nm}$  和  $700\text{--}800\text{ nm}$  范围内. 这表明在上述两个波长范围内, 照射到样品上的入射光能量激发产生光生电子-空穴对, 这些光生自由载流子在退激弛豫过程中, 是以无辐射跃迁方式将能量传给晶格, 并以晶格热振动的方式再释放能量. 与文献报道相类似<sup>[28,34–36]</sup>, 这些样品的 SPS 在上述两个波长范围内几乎没有表面光伏响应, 即不产生表面光伏现象.

分析上述六个样品的表面光电压谱 (SPV) 曲线发现, 明显的 SPV 响应主要出现在  $350\text{--}700\text{ nm}$  范围内. 这说明在  $1.77\text{--}3.54\text{ eV}$  范围内的入射光的光子能量, 大部分用于产生相应的光生电子-空穴对及其在空间电荷区内的分离和扩散过程. 说明从近紫外到整个可见光范围内, 照射到 ZnSe 量子点上的光子能量主要用于产生表面光伏效应. 尤其是在波长为  $350\text{--}550\text{ nm}$  范围内, PA 信号趋于零, 也就是说在这一波长范围内, 几乎没有无辐射跃迁过程导致的晶格热振动, 入射光子能量全部被用于产生表面光伏效应. 与 II-VI 族相同核壳结构的其他量子点相比<sup>[28,34–36]</sup>, 制备得到的 ZnSe/ZnS/L-Cys 核壳结构量子点具有更为宽泛的光伏响应范围和更高的光伏转换效率. 另外, 大部分样品在波长  $550\text{--}700\text{ nm}$  范围内除有较强的 SPV 响应之外, 同时还存在一些较弱的 PA 信号, 即在这个波长范围内光子将大部分能量用于产生表面光电压, 其余的少部分能量则用于产生晶格的热振动. 综合上述结果再次证明, 表面光伏现象与晶格热振动导致的光声现象之间存在明显的能量互补关系. 对比上述六

个样品的SPS 和 PAS 发现, 在 95 °C 回流温度下制备的核壳结构 ZnSe 量子点的表面光伏响应范围最宽, 光声信号出现的范围最小。

图 7(a)–(f) 中 6 个样品的 SPS 在 490, 550, 620 nm 附近都出现相对较强的表面光伏响应。根据我们对 II-VI 族其他核壳式结构量子点的研究结果 [1, 28, 34, 37] 可以推论, 本文所讨论的以 L-Cys 为配体修饰并具有核壳结构的 ZnSe 量子点, 这三个光伏响应峰分别与 ZnSe 纳米晶 (620 nm), ZnS 壳层 (550 nm) 和包覆在最外层 L-半胱氨酸配体 (490 nm) 的光生载流子的电荷转移跃迁过程有关。与 ZnSe, ZnS 和 L-Cys 三种物质体材料的光学带

隙 [38] 对比发现, 上述六个样品在 620 nm 处 SPV 响应峰的光电阈值 (表面光伏响应最大外切在横坐标上的截距) 均发生了不同程度的红移现象, 即与体材料相比, ZnSe 纳米晶的带隙变窄。这可能与纳米材料的表面效应和小尺寸效应有关。此外, 对比不同回流温度下样品在 620 nm 附近的 SPV 响应峰与另外两个峰的相对强度发现: 随着回流温度的提高, 该 SPV 响应的相对强度有降低的趋势。这一现象在 105 °C 回流温度下制备 ZnSe 量子点的 SPS(图 7(f)) 中表现得尤为明显。这说明提高回流温度导致粒径变大不利于与核-ZnSe 纳米晶有关的电荷转移跃迁过程的发生。

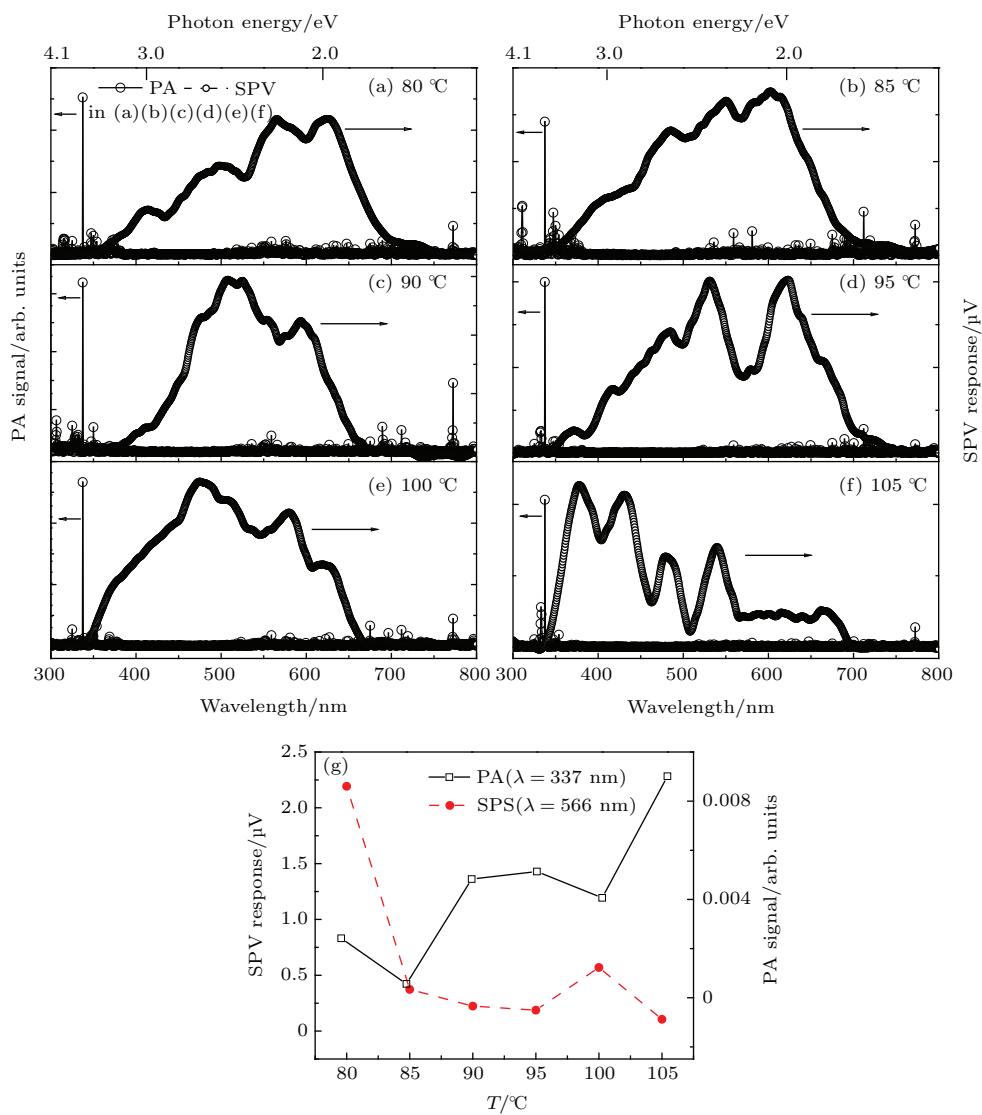


图 7 不同回流温度条件下制备 ZnSe QDs 的 PAS 和 SPS  
回流温度分别为: (a) 80 °C; (b) 85 °C; (c) 90 °C;  
(d) 95 °C; (e) 100 °C; (f) 105 °C; (g) 波长为 337 nm 处 PA 信号和 566 nm 处 SPV 响应强度随回流温度的变化

Fig. 7. PAS and SPS of the core-shell ZnSe QDs prepared at different reflux temperatures: (a) 80 °C; (b) 85 °C; (c) 90 °C; (d) 95 °C; (e) 100 °C; (f) 105 °C; (g) change curve of the intensities of the PA signal at 337 nm and the SPV response at 566 nm with reflux temperature.

图 7(g)给出了不同回流温度下 337 nm 处的 PA 信号和 566 nm 处的 SPV 响应强度的对比。从图中可以观察到 337 nm 处 PA 响应强度随回流温度降低有下降的趋势，而 566 nm 处 SPS 的响应强度正好有相反的变化趋势。这可能是由于随着回流温度的降低，ZnSe QDs 的平均粒径逐渐减小导致更加明显的量子效应，并通过减少引起晶格热振动的非辐射退激发过程的发生来促进样品光伏转换效率的提高。这也再次证明了 PA 与 SPV 现象之间存在能量转换的互补关系。有趣的是，与核-ZnSe (620 nm, 2.00 eV) 和壳-ZnS (550 nm, 2.48 eV) 电荷转移跃迁所需能量相比，337 nm 波长的光子能量 (3.68 eV) 高于并接近 L-Cys 配体光生载流子的电荷转移跃迁所需能量 (490 nm, 2.53 eV)。因此可以推断，图 7(a)–(f) 波长在 300–350 nm 范围内出现的较强的光声信号应该与配体 L-Cys 光生载流子的非辐射退激发过程有关。

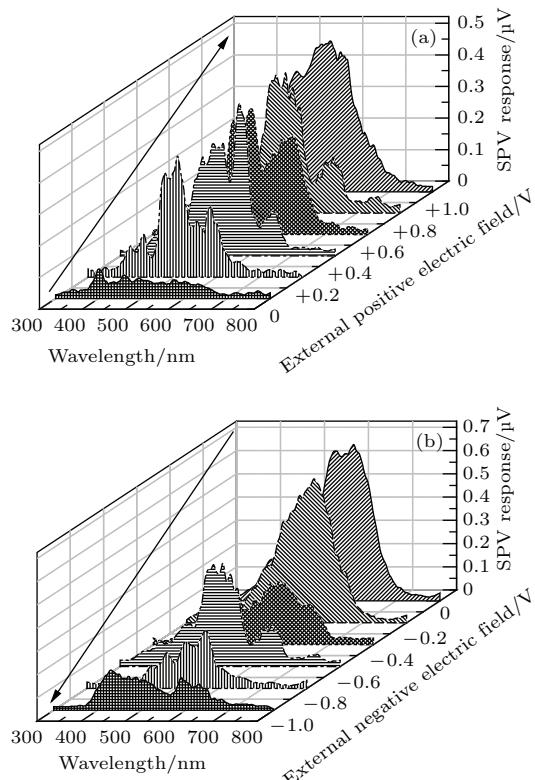


图 8 90 °C 回流温度条件下制得 ZnSe QDs 的 EFISPS  
(a) 外加正电场; (b) 外加负电场

Fig. 8. EFISPS of the ZnSe QDs prepared at the reflux temperature of 90 °C under external positive electric field (a), and external negative electric field (b).

为了进一步研究光生载流子在空间电荷区中的扩散方向，了解 ZnSe 量子点的导电类型是必要的。图 8 给出了在 90 °C 回流温度条件下制备 ZnSe 量子点的 EFISPS 图。图 8(a) 可以看到，随着外加

正电场从 0 V 增加到 +1 V，其 SPV 响应强度依次增大。与之相反，SPV 响应强度随着外加负电场 0 V 到 -1 V 的绝对值的增加而减少 (见图 8(b))。这说明外加正电场方向与该样品自建场方向一致，而外加负电场方向则与自建场方向相反。具体地讲，光照和外加正电场均可导致在空间电荷区中带有负电荷的载流子向体相迁移，带有正电荷的载流子向表面迁移。结果使得材料的表面势垒降低，同时提高相应的表面光伏响应强度。这一现象说明，制备的 ZnSe 量子点具有明显的 n-型表面光伏特性。

### 3.2.2 Raman 特性分析

作为光声光谱和红外吸收光谱的补充，图 9(a)–(c) 给出了在不同回流温度下制备 ZnSe 量子点的激光 Raman 谱及其相关的关系曲线。检测激发波长采用 514 nm，激发功率为 20 mW。

从图 9(a) 可以看到，不同回流温度下样品的 Raman 谱都有相同的峰出现，它们分别出现在 253, 367, 503, 775, 1120 cm<sup>-1</sup>。而 1340 和 1455 cm<sup>-1</sup> 的峰只在部分样品的 Raman 谱中出现。根据文献 [2, 38, 39], 253, 503 cm<sup>-1</sup> 附近的峰分别为 ZnSe 的一级和二级纵向光学声子振动模式 (LO, longitudinal optical)。ZnSe 横向光学声子振动模式 (TO, transverse optical) 则出现在 206 cm<sup>-1</sup>。文献报道 [40–44]，276, 367 cm<sup>-1</sup> 分别为 ZnS 的 LO 和 TO。因此可以指认，图 9(a) 中 253, 503 cm<sup>-1</sup> 附近的散射峰为 ZnSe 的一级 (1LO) 和二级纵向光学声子振动模式 (2LO)。206 cm<sup>-1</sup> 左右的 TO 声子振动模式散射峰很弱，不容易观察到，可能是因为 253 cm<sup>-1</sup> 处的峰太强而被掩盖。135 cm<sup>-1</sup> 附近的横向声学声子振动模式 (TA, transverse acoustic) 的峰很弱，不易被观察到。图 9(a) 中 367 cm<sup>-1</sup> 附近的峰是 ZnS 的 TA，而在 367 cm<sup>-1</sup> 处的峰因为 ZnSe 的 1LO 峰太强而被掩盖，不易观察到。对于 775 cm<sup>-1</sup> 处的峰，可能与 ZnSe 量子点的多声子 Raman 散射有关，此处被指认为是 ZnSe 的 xLO 振动模式。根据文献 [45, 46]，L-Cys 的主要散射峰出现在 2300 cm<sup>-1</sup> 左右。对于图 9(a) 中高频处的三个峰 (1120, 1340 和 1455 cm<sup>-1</sup>)，文献中没有明确指认。根据前面对于制备核壳结构 ZnSe 量子点微结构的分析，以及样品在 PAS 300–350 nm 短波区域出现的强的光声信号，我们认为样品 1120, 1340 和 1455 cm<sup>-1</sup> 三个 Raman 散射峰很可能与配体 L-Cys xLO 振动模式的多声子 Raman 散射有关。

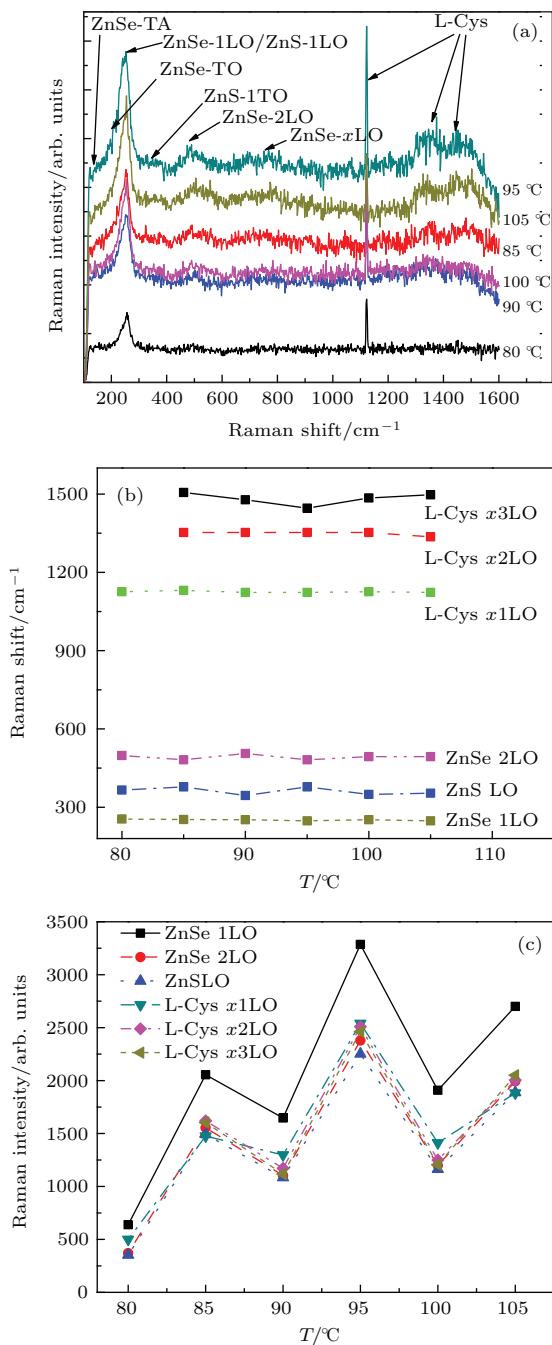


图9 (网刊彩色) (a) 不同回流温度制备ZnSe QDs的Raman谱; (b) 与核-ZnSe、壳层-ZnS和外层配体-L-Cys部分振动模式有关的Raman频移随回流温度的变化; (c) 核-ZnSe、壳层-ZnS和外层配体-L-Cys部分振动模式的Raman峰强度随回流温度的变化

Fig. 9. (color online) (a) Raman spectra of ZnSe QDs prepared at different reflux temperatures; (b) change curve of Raman shift of several vibration modes of core-ZnSe, shell-ZnS and ligand-L-Cys with reflux temperature; (c) change curve of Raman intensity of several vibration modes of core-ZnSe, shell-ZnS and ligand-L-Cys with reflux temperature.

与ZnSe体材料的Raman图<sup>[47–49]</sup>相比, 图9(a)不同回流温度制得的ZnSe QDs的Raman谱存在不对称和宽化现象, 并且声子峰的强度也有

所减弱。这可能与核壳结构ZnSe纳米晶表面和相界面处存在大量的表面态有关。由于这些缺陷的存在, 使得某种声子的传播发生衰减, 结果导致在Raman光谱中表现出峰的非对称、宽化和强度减弱现象。

图9(b)为核-ZnSe、壳-ZnS和外层配体-L-Cys部分振动模式的Raman频移随回流温度的变化趋势。可以看到, 这些振动模式的Raman频移随回流温度的变化不大, 因此可以认为, 当量子点平均粒径变化范围很小时, 不会引起Raman频移的明显改变。

图9(c)给出了样品部分振动模式的Raman强度随回流温度的变化趋势。该图与样品粒径随回流温度的变化曲线(图3中插图)对比发现, 除100 °C回流温度之外, 二者有非常相同的变化趋势, 这应该与纳米材料的小尺寸效应有关<sup>[50,51]</sup>。因此可以认为, 由于小尺寸效应和前面提到的表面效应会导致核-ZnSe QDs, 壳-ZnS、以及配体-L-Cys有关Raman峰的强度随样品平均粒径的减小而降低。

## 4 结 论

本文通过水相合成方法制备L-Cys配体包覆的ZnSe量子点。结合表面光伏和光声技术, 以及XRD, TEM, FT-IR和激光Raman光谱研究不同回流温度条件下制备ZnSe量子点的微结构和光声与表面光伏特性。结果证实, 样品具有ZnSe/ZnS/L-Cys配体核壳式结构和n型表面光伏特性。实验发现, 与II-VI族相同核壳结构的其他量子点相比, 制备ZnSe量子点在近紫外到可见光范围内展示出更加广泛的表面光伏响应和弱的光声信号。尤其在波长为350—550 nm范围内, 强的表面光伏响应和趋于零的光声信号, 说明在这一范围内光子能量绝大部分用于产生表面光伏效应, 而不是用于无辐射跃迁导致的晶格热振动, 这也证实了ZnSe量子点光声与表面光伏效应之间的能量互补关系。研究认为, ZnSe量子点在300—350 nm短波区域出现的光声信号和在1120, 1340和1455 cm<sup>-1</sup>高频区域出现的Raman峰很可能与配体L-Cys的多声子振动模式有关。检测结果发现, 随着回流温度的降低, ZnSe量子点平均粒径有减小的趋势。由此改善的表面效应和小尺寸效应, 有利于提高核壳结构ZnSe量子点的光伏转换效率。

感谢王德军教授在实验技术方面给予的大力支持。

## 参考文献

- [1] Li K Y, Xue Z J 2014 *Mater. Chem. Phys.* **148** 253
- [2] Feng B, Cao J, Yang J H, Yang S, Han D L 2014 *Mater. Res. Bull.* **60** 794
- [3] Senthilkumar K, Kalaivani T, Kanagesan S, Balasubramanian V, Balakrishnan J 2013 *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **24** 692
- [4] Carbone L, Cozzoli P D 2010 *Nano Today* **5** 449
- [5] Goswami B, Pal S, Ghosh C, Sarkar P 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 6439
- [6] Colibaba G, Caraman M, Evtodiev I, Evtodiev S, Gonçarencen E, Nedeoglo D, Nedeoglo N 2014 *J. Lumin.* **145** 237
- [7] Zhang L, Yang H, Yu J, Shao F, Li L, Zhang F, Zhao H 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 5434
- [8] Pardo-Gonzalez A P, Castro-Lora H G, López-Carreño L D, Martínez H M, Salcedo N J T 2014 *J. Phys. Chem. Solids* **75** 713
- [9] Archana J, Navaneethan M, Hayakawa Y, Ponnusamy S, Muthamizhchelvan C 2012 *Mater. Res. Bull.* **47** 1892
- [10] Weaver A L, Gamelin D R 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 6819
- [11] Wang X, Zhu J, Zhang Y, Jiang J, Wei S 2010 *Appl. Phys. A* **99** 651
- [12] Zhu J, Koltypin Y, Gedanken A 2000 *Chem. Mater.* **12** 73
- [13] Shakir M, Kushwaha S K, Maurya K K, Bhagavan-narayana G 2009 *Solid State Commun.* **149** 2047
- [14] Yang L, Xie R, Liu L, Xiao D, Zhu J 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 19507
- [15] Yang Y J, Xiang B J 2005 *J. Cryst. Growth* **284** 453
- [16] Peng X G, Manna L, Yang W D, Wickham J, Scher E, Kadavanich A, Alivisatos A P 2000 *Nature* **404** 59
- [17] Bruchez M, Moronne M, Gin P, Weiss S, Alivisatos A P 1998 *Science* **281** 2013
- [18] An H Z, Zhao Q, Du W M 2004 *Chin. Phys. B* **13** 1753
- [19] Zafar M, Ahmed S, Shakil M, Choudhary M A, Mahmood K 2015 *Chin. Phys. B* **24** 0761061
- [20] Hines M A, Guyot-Sionnest P 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 3655
- [21] Xiong S, Huang S, Tang A, Teng F 2007 *Mater. Lett.* **61** 5091
- [22] Lu L W, Wang Z G 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 310 (in Chinese) [卢励吾, 王占国 2002 物理学报 **51** 310]
- [23] Qu J R, Zhen J B, Wang C F, Wu G R, Hao J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 0788021 (in Chinese) [屈俊荣, 郑建邦, 王春锋, 吴广荣, 郝娟 2013 物理学报 **62** 0788021]
- [24] Xia M L, Liu C, Zhao Z Y, Ai B, Yin Q Y, Xie J, Han J J, Zhao X J 2015 *J. Non-Cryst. Solids* **429** 79
- [25] Murase N, Gao M Y 2004 *Mater. Lett.* **58** 3898
- [26] Liu B T, Yu H Y, Wang Y, Peng L G, Han T, Tian L L, Yan L T 2015 *J. Alloy. Compd.* **640** 246
- [27] Xue Z J, Li K Y, Sun Z P 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 066801 (in Chinese) [薛振杰, 李葵英, 孙振平 2013 物理学报 **62** 066801]
- [28] Li K Y, Shan Q S, Zhu R P, Yin H, Lin Y Y, Wang L Q 2015 *Nanoscale* **7** 7906
- [29] Rosencwaig A, Gershoff A 1976 *J. Appl. Phys.* **47** 64
- [30] Yin Q R, Wang T, Qian M L 1999 *Photoacoustic and Photo-Thermal Technology and Applications* (Beijing: Science Press) pp18–34 (in Chinese) [殷庆瑞, 王通, 钱梦騄 1999 光声光热技术及其应用 (北京: 科学出版社) 第18—34页]
- [31] Rosencwaig A (translated by Wang Y J, Zhang S Y, Lu Z G) 1986 *Photoacoustic and Photoacoustic Spectroscopy* (Beijing: Science Press) pp94–105 (in Chinese) [罗森威格 A (王耀俊, 张淑仪, 卢宗桂 译) 1986 光声学和光声谱学 (北京: 科学出版社) 第94—105页]
- [32] Reiss P, Carayon S, Bleuse J, Pron A 2003 *Synthetic Met.* **139** 649
- [33] Kronik L, Shapira Y 1999 *Surf. Sci. Rep.* **37** 1
- [34] Li K Y, Liu T, Zhou B J, Wei S L, Yang W Y 2010 *Acta Phys. -Chim. 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]
- [35] Li K Y, Zhang H, Yang W Y, Wei S L, Wang D Y 2010 *Mater. Chem. Phys.* **123** 98
- [36] Li K Y, Ding Y Y, Guo J, Wang D Y 2008 *Mater. Chem. Phys.* **112** 1001
- [37] Li K Y, Song G J, Zhang J, Wang C M, Guo B 2011 *J. Photoch. Photobio. A* **218** 213
- [38] Feng B, Yang J H, Cao J, Yang L L, Gao M, Wei M B, Liu Y, Song H 2013 *Mater. Res. Bull.* **48** 1040
- [39] Arivazhagan V, Manonmani P M, Rajesh S 2013 *J. Alloy. Compd.* **577** 431
- [40] Zhou X, Zeng X H, Yan X Q, Xia W W, Zhou Y X, Shen X S 2014 *Mater. Res. Bull.* **59** 25
- [41] Zeng X H, Zhang W, Cui J Y, Zhou M, Chen H T 2014 *Mater. Res. Bull.* **50** 359
- [42] Trajić J, Kostić R, Romčević N, Romčević M, Mitić M, Lazović V, Balaž P, Stojanović 2014 *J. Alloy. Compd.* **637** 401
- [43] Díaz-Reyes J, Castillo-Ojeda R S, Sánchez-Espíndola R, Galván-Arellano M, Zaca-Morán O 2014 *Curr. Appl. Phys.* **15** 103
- [44] Sotillo B, Fernández P, Piqueras J 2013 *J. Alloy. Compd.* **563** 113
- [45] Peng J J, Liu S P, Wang L, Liu Z W, He Y Q 2009 *J. Colloid Interface Sci.* **338** 578
- [46] Xue X H, Pan J, Xie H M, Wang J H, Zhang S 2009 *Talanta* **77** 1808
- [47] Lu G W, An H Z, Chen Y, Huang J H, Zhang H Z, Xiangang B, Zhao Q, Yu D P, Du W M 2005 *J. Cryst. Growth* **274** 530
- [48] Freitas-Neto E S, Silva A C A, Silva S W, Morais P C, Gómez J A, Baffa O, Dantas N O 2013 *J. Raman Spectrosc.* **44** 1022
- [49] Kim K, Lee Y M, Lee H B, Park Y, Bae T Y, Jung Y M, Choi C H, Shin K S 2010 *J. Raman Spectrosc.* **41** 187
- [50] Fu X G, An H Z, Du W M 2005 *Mater. Lett.* **59** 1484
- [51] Lee H, Kim M S, Suh S W 1991 *J. Raman Spectrosc.* **22** 91

# Photoacoustic and surface photovoltaic characteristics of L-Cysteine-capped ZnSe quantum dots with a core-shell structure\*

Lin Ying-Ying Li Kui-Ying<sup>†</sup> Shan Qing-Song Yin Hua Zhu Rui-Ping

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

(Received 16 October 2015; revised manuscript received 16 November 2015)

## Abstract

The study on photoelectronic characteristics of ZnSe quantum dots (QDs) is of significance for investigating its microelectronic structure and expanding its potential applications because ZnSe QDs has low biologic toxicity. In the present paper, the surface photovoltaic and photoacoustic technologies, and laser Raman, X-ray diffraction, transmission electron microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy spectrum are jointly used to probe the microstructures, the photoacoustic and surface photovoltaic characteristics of L-Cysteine-capped ZnSe QDs prepared by water-phase synthesis at different reflux temperatures. The results indicate that the ZnSe QDs with a mean grain size of about 3 nm has a core-shell ZnSe/ZnS/L-Cys structure, in which the sulfhydryl groups in ligand prefer reacting with Zn atom at the (220) face to form the ZnS shell layer between the core-ZnSe and ligand L-Cys. The results show that the QDs with n-type photovoltaic property display a wide range of surface photovoltaic response and weak photoacoustic signal upon the illumination of near ultraviolet to visible light as compared with others QDs with similar core-shell structures in II-VI group. Especially, the strong SPV response and the weak PA signal in a wavelength region of 350–550 nm imply that the photon energies in the range are almost all used to produce the surface photovoltaic (SPV) phenomenon instead of the thermal lattice vibration caused by non-radiative de-excitation process. This reveals the energy complementary relationship between the photoacoustic and the surface photovoltaic phenomena of the QDs. The PA signals appearing in a short wavelength range of 300–350 nm and the Raman peaks located in a high frequency ranges of  $1120\text{ cm}^{-1}$ ,  $1340\text{ cm}^{-1}$  and  $1455\text{ cm}^{-1}$  are identified as relating closely to the multi-phonon vibration modes of ligand L-Cys. At low reflux temperature, the photoelectric threshold of the SPV response that relates to the core-ZnSe displays a red shift to a certain extent as compared with the bulk ZnSe. The narrowed bandgap may be attributed to quantum confinement effect of the QDs. In addition, the intensity of the SPV response that relates to the core-ZnSe gradually increases with the decrease of the reflux temperature. The results show that the above improved surface photovoltaic characteristics of the QDs may benefit from the reduced average grain size of the ZnSe QDs, thus causing its surface and small-size effects.

**Keywords:** ZnSe QDs, core-shell structure, photoacoustic spectroscopy, surface photovoltaic spectroscopy

**PACS:** 81.05.Dz, 73.21.La, 78.20.nb, 73.50.Pz

**DOI:** 10.7498/aps.65.038101

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. E2013203296), and the Key Research Foundation of the Education Department of Hebei Province, China (Grant No. ZH200814).

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