

胶体 CdSe 量子点的色度学特性研究^{*}

陈定安 沈 里 张家雨 崔一平[†]

(东南大学电子科学与工程学院, 先进光子学中心, 南京 210096)

(2006 年 12 月 29 日收到, 2007 年 2 月 5 日收到修改稿)

使用化学胶体法合成了 CdSe 量子点, 研究了样品的荧光量子产率, 发现随 CdSe 量子点粒径的增大, 荧光量子产率存在先增大后减小的现象. 研究了 CdSe 量子点的色度学特性, 通过对不同尺寸、不同粒径分布范围的 CdSe 量子点色度坐标的计算, 讨论了粒径分布范围对其荧光颜色饱和度的影响, 解释了为何难以获得高颜色饱和度的绿光量子点. 利用红、蓝两种不同尺寸的量子点配制出白光样品, 提出了估计配色后样品色度坐标的经验公式, 结果显示白光样品色度坐标的实验值与经验公式估计值基本一致.

关键词: 色度学, 胶体 CdSe 量子点, 荧光量子产率

PACC: 0760D, 7865K, 7855E

1. 引 言

半导体量子点由于尺寸限域所产生的尺寸效应、表面效应、量子限域效应和宏观量子隧道效应, 使其成为研究人员关注的焦点. 近年来, 国内外有许多研究涉及到半导体量子点的物理化学特性及其在光电子学和生物医学领域的应用^[1-8]. 半导体量子点可以通过改变其颗粒尺寸来获得不同的发射波长, 它在光电子器件方面有着广阔的应用前景, 例如制作发光二极管、量子点激光器、生物系统探针以及光转换器或调制器等^[1-3, 7, 8].

化学胶体法(colloidal method)是目前制备半导体量子点常用方法之一, 利用该方法制备的 II-VI 族半导体量子点有 CdSe, CdS, CdTe, ZnO, ZnS, ZnSe, PbS 和 PbTe 等. 这些量子点材料都是直接禁带半导体, 其荧光波长能覆盖从紫外到红外, 不仅有高的荧光效率, 还具有激发光谱宽并且连续分布、稳定性高等特点, 因此在固体发光技术领域有广泛的应用前景. 2003 年, 美国 Sandia National Laboratories 研制出了世界上第一个量子点固态白光光源器件, 为量子点照明光源器件的实用化开创了新的时代. 2004 年, 美国标准计量院(NIST)与 Evident Technologies 公司携手研发以量子点发光光源作为荧光标准. 2005

年, 台湾工业技术研究所成功研制一种基于量子点的白光发光二极管(LED)^[8, 9]. CdSe 是目前国际上研究最深入的半导体量子点材料之一, 人们广泛地讨论它的制备方法、发光特性和发光动力学过程等问题^[1, 4, 6, 10-21], 但是很少有关于其色度学特性方面的研究. 本文采用化学胶体法合成了 CdSe 量子点, 研究了其光致荧光量子产率(photoluminescence quantum yield)与样品粒径的关系, 通过理论计算讨论了胶体 CdSe 量子点粒径分布范围对其荧光颜色饱和度的影响, 解释了人们在实验中很难制备出高颜色饱和度绿光量子点的根本原因. 采用红蓝两种量子点配制出白光样品, 提出了估计配色后样品色度坐标的经验公式, 对配色样品色度坐标的理论估计值与实验结果进行了比较和分析.

2. 胶体 CdSe 量子点的合成和光学性质

2.1. 实验

所用试剂如下: Tri-n-octylphosphine(TOP)购于日本 Tokyo Kasei Kogyo 公司, 1-octadecene(ODE)和硬脂酸购于 ACROS 公司, Hexadecylamine(HDA)购于 Fluka 公司, 硒粉(Se)(99.9%)购于上海美兴化工, 氧化镉(CdO)购于上海试剂二厂. 所有试剂均未经

^{*} 国家自然科学基金(批准号 90401024)和国家杰出青年基金(批准号 60125513)资助的课题.

[†] E-mail: cyp@seu.edu.cn

进一步纯化。

采用胶体化学法合成 CdSe 量子点^[12,13],量子点的尺寸大小由晶粒生长时间决定。合成方法及步骤如下:首先配制 Se 溶液,将 0.039 g (0.5 mmol) Se 粉, 0.4424 g TOP, 0.6929 g ODE 混和,超声溶解,得到透明的 Se 溶液。然后,将 0.0128 g (0.1 mmol) CdO 和 0.6838 g (2.4 mmol) 硬脂酸置于 50 mL 的三口烧瓶中,在 Ar 气氛下,加热到 180℃,等 CdO 充分溶解之后,将反应混合物冷却到室温。将 2.2283 g HDA 和 2.2283 g ODE 加入到该三口烧瓶中,在 Ar 气氛下,加热到 280℃,注入事先配好的 Se 溶液。在该温度下,量子点成核,然后将温度下降至 250℃使量子点生长。按照一定的时间间隔,抽取适量的反应物,注入 10 mL 甲苯溶液的磨口锥形瓶中,这样就得到一系列不同尺寸的量子点样品。

CdSe 量子点样品紫外—可见光吸收光谱由 Shimadzu 公司的 UV-3600 分光光度计测定,光致荧光光谱(PL 谱)由 Edinburgh 公司的 F900 稳态/瞬态荧光光谱仪测定,样品荧光照片的激发光源为上海康禾公司的 ZF-C 型三用紫外分析仪中的 365 nm 紫外光。

2.2. 光学性质研究

图 1(a)是 6 个典型样品的 PL 谱,图 1(b)是样品在 365 nm 的紫外光激发下的荧光效果图,可以观察到样品发出由蓝到红不同颜色的光。随着生长时间的增加,CdSe 量子点的粒径增大,量子限域效应使其 PL 峰值波长红移。1—6 号样品对应的 PL 峰值波长分别为 517.0 nm, 545.5 nm, 579.0 nm, 594.5 nm, 603.5 nm 和 619.5 nm,半峰全宽(FWHM)分别为 36.5 nm, 25.0 nm, 24.0 nm, 27.0 nm, 30.0 nm 和 26.5 nm。

图 2 所示是 3 号样品的紫外—可见光吸收谱和 PL 谱。图中吸收谱线的第一个主吸收峰(569 nm)的短波方向还存在一个较弱吸收峰(536 nm)。这是由于与体材料相比,量子点的能带由分立的能级组成,存在多种受激吸收跃迁,所以出现多个吸收峰。多个吸收峰的出现,也表明合成的 CdSe 量子点的粒径分布范围较小^[11]。从图中可以看出 CdSe 量子点的 PL 谱线较窄,与吸收光谱相比具有较大的斯托克斯位移(10—15 nm)。图 3 表示的是不同尺寸 CdSe 量子点的荧光量子产率的变化。荧光量子产率是指量子点

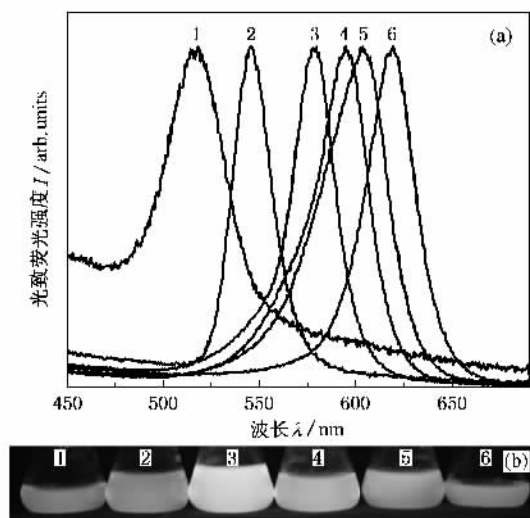


图 1 (a) 胶体 CdSe 量子点 PL 谱,使用 350 nm 光激发 (b) 在 365 nm 紫外光照射下的荧光照片(从左至右显示的样品量子点生长时间逐渐增加)

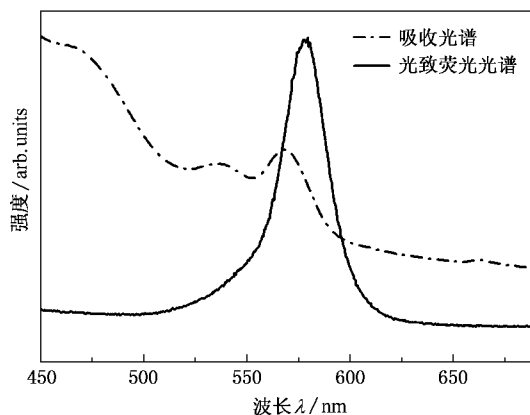


图 2 图 1 中 3 号样品的吸收光谱和 PL 谱

在光辐射下,其发射的光子数与所吸收的光子数之间的比值。从图中可以看出随着量子点粒径的增大,荧光量子产率先增大后减小。由于晶格的周期性结构在量子点表面处中断,表面上存在许多化学悬挂键。这些化学悬挂键将会在量子点表面引入很多局域态,即所谓表面态。这些表面态部分属于非辐射中心,导致量子点荧光效率降低。另一方面,量子点的表面会发生重构,以减少这些悬挂键。已有研究表明^[16],半导体量子点表面重构强烈地依赖于其尺寸大小,在一个较窄的尺寸范围内,量子点有较完美的表面重构。该结果为制备较高效率的量子点发光器件提供了选择依据。

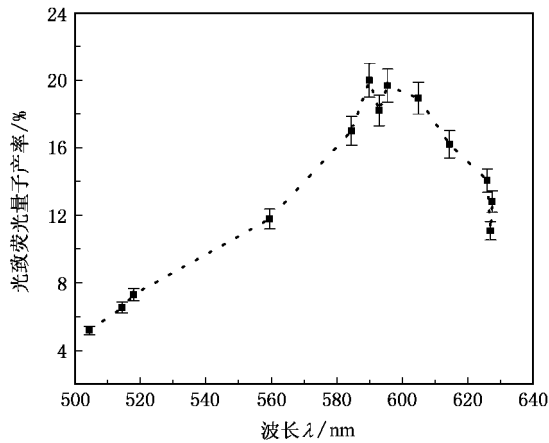


图3 不同尺寸 CdSe 量子点的荧光量子产率的变化(使用 350 nm 光激发)

3. 胶体 CdSe 量子点的色度学特性

3.1. CdSe 量子点粒径分布对发光饱和度的影响

根据“1931CIE-XYZ 计色系统”^[22],如果测得不同尺寸 CdSe 量子点的光谱能量分布 $P(\lambda)$, 将其与标准色度观察者响应曲线进行积分或者累加,即可计算出它们的色度坐标. 一般来说, CdSe 量子点的光谱能量分布曲线(即 PL 谱)近似呈高斯分布,光谱曲线的 FWHM 由量子点粒径的分布范围决定. 本文根据“1931CIE-XYZ 计色系统”,计算得到不同尺寸(从 1.90 nm 至 6.25 nm)CdSe 量子点分别在不同粒径分布分布范围(对应不同的 PL 谱 FWHM 分别为 10 nm, 20 nm, 40 nm, 60 nm)的色度坐标,如图 4 所示. 为了方便阅读,图中将相同粒径分布范围的量子点的色度坐标用虚线连接. 量子点 PL 谱的中心波长决定量子点光源的色调,其 FWHM 决定量子点光源的颜色饱和度. 量子点粒径的分布范围越大,即光谱能量分布曲线的 FWHM 越大,量子点光源的颜色饱和度就越差. 该图更明显地表明,量子点粒径的分布对不同尺寸量子点光源的颜色饱和度影响不一样,它对粒径为 3 nm 以上的量子点光源(长波方向,红色)的颜色饱和度影响最小,几乎可以忽略;类似的,它对粒径为 2 nm 以下的量子点光源(短波方向,蓝色)的颜色饱和度影响也较小,但它对粒径为 2—3 nm 的量子点光源(中间波段,绿色)的颜色饱和度影响较大.

这个结果可以很好地解释量子点在照明工程中应用的一个重要问题,为什么在量子点合成中,与红

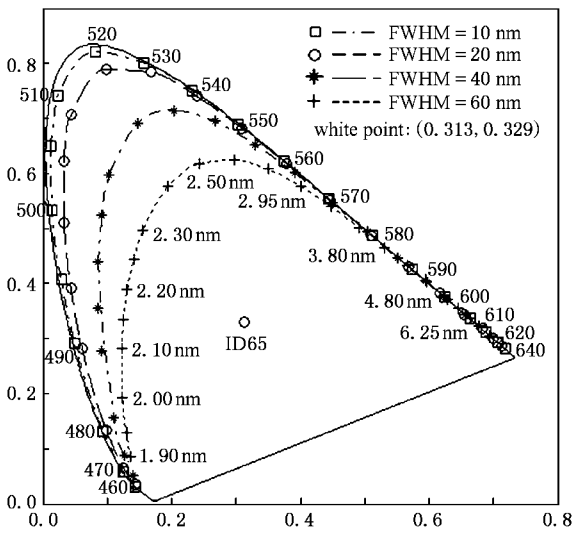


图4 不同尺寸 CdSe 量子点色度图

光、蓝光光源相比,高饱和度的绿光量子点比较难得到. 如图 4 所示,当 FWHM = 40 nm 时,所有尺寸的量子点的粒径分布均匀度相似,粒径大于 3.15 nm(中心波长大于 570 nm)的量子点光源的颜色饱和度接近单色光源的饱和度,粒径小于 2.10 nm(中心波长小于 490 nm)的量子点光源的颜色饱和度也较高,但是粒径在 2.10—3.15 nm 之间(中心波长为 490—570 nm,绿色为主)的量子点光源的颜色饱和度较低. 正是由于量子点粒径的分布范围的大小对绿光量子点的颜色饱和度影响较大,导致在实际应用中制备高颜色饱和度的绿光量子点存在一定困难.

3.2. 配色实验

选取尺寸较大的红光量子点(记为样品 7)和尺寸较小的蓝光量子点(记为样品 8),进行配色实验. 样品 7、8 的 PL 谱如图 5(a)所示. 根据 CIE-XYZ 计色系统,它们色度坐标的计算值分别为(0.614, 0.346)和(0.227, 0.383),如图 6(a)中 A、B 两点所示. 由于两个样品溶液中的量子点浓度以及发光效率的差异,使得它们的单位溶液体积的发光强度有显著不同,样品 8 的发光强度只有样品 7 的 1/4. 由这两种溶液配色得到的新样品(记为样品 9)的 X、Y、Z 三刺激值分别为

$$\begin{aligned} X_C &= V_A I_A X_A + V_B I_B X_B, \\ Y_C &= V_A I_A Y_A + V_B I_B Y_B, \\ Z_C &= V_A I_A Z_A + V_B I_B Z_B, \end{aligned} \tag{1}$$

其中 V_A, V_B 分别表示样品 7、8 的体积, I_A, I_B 分别表示样品 7、8 的单位体积发光强度, X、Y、Z 表示样

品的三刺激值(下标 A, B, C 分别表示 7, 8, 9 三个样品). 实验中, 我们将样品 7 和样品 8 按照体积比为 1:10 的比例进行配色. 根据 (1) 式, 样品 9 的理论色度坐标为 (0.338 0.372), 如图 6(a) 中 C_0 所示.

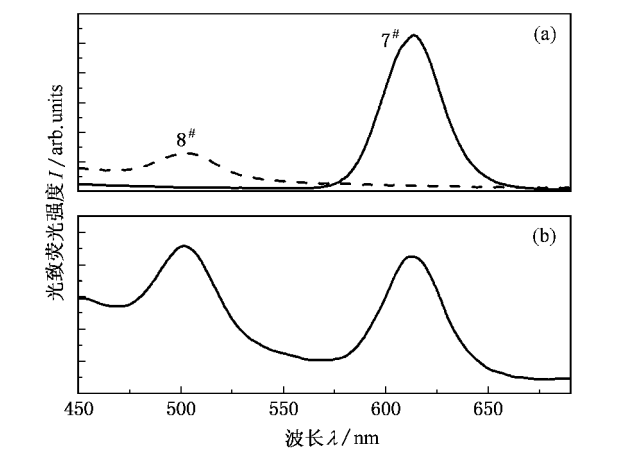


图 5 配色 CdSe 量子点荧光发射光谱 (a) 样品 7, 8 (b) 样品 9

样品 9 的光谱特性如图 5(b) 所示, 根据 CIE-XYZ 计色系统, 由样品 9 的光谱曲线可计算其色度坐标为 (0.349 0.367), 如图 6(a) 中 C 点所示. 图中 C 点和 C_0 点有细微的差别. 该差异是由于 (1) 式忽略了小尺寸量子点发出的荧光部分将有被大尺寸量子点再吸收这个因素.

图 6(b) 是 7, 8, 9 三个样品在 365 nm 的紫外光激发下的荧光效果图, 图中清晰地显示样品 9 发白光. 这在实验上验证了胶体量子点可以通过配色获得白光发射. 根据配色理论, 由 A, B 两处溶液配色所得到的新溶液其色度坐标必定在两点之间的直线上. 如图 6(a) 所示, 我们用直线连接 A, B 两点, 发现 C 点几乎在该直线上, 与配色理论是一致的. CdSe 量子点配色实验的实现及色度特性分析表明, 量子点在显示领域的实际应用中具备可行性.

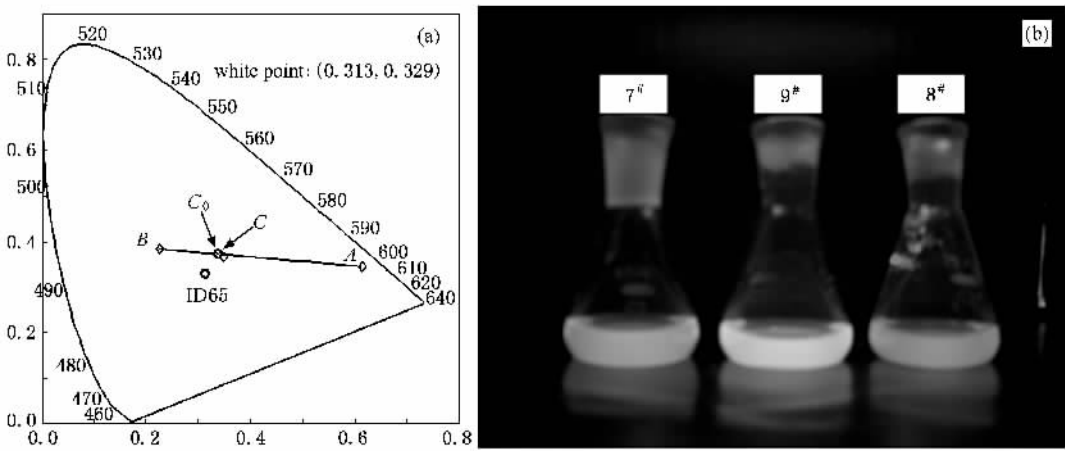


图 6 (a) 配色样品色度图 (b) 荧光效果图

4. 结 论

半导体量子点作为一种新型的荧光材料, 由于其独特的量子效应和表面效应, 在照明和光电子器件等领域将有着极其广泛的实际应用. 本文采用化学胶体法合成了尺寸单一性较好的具有不同尺寸的 CdSe 量子点, 初步研究结果表明随着粒径的增加, 量子点的荧光量子产率存在先增大后减小的现象, 这将为制备高效率的量子点发光器件提供了选择依

据. 通过理论计算讨论了 CdSe 量子点粒径分布对其发光特性的影响, 结果表明同样的粒径范围对于不同尺寸量子点的荧光颜色饱和度影响不同, 绿光量子点受其粒径分布范围变化影响最大, 这就是绿光量子点光源饱和度难以提高的根本原因. 在实验中选用红光和蓝光两种量子点混和配色得到白光样品, 提出了估计配色后样品色度坐标的经验公式, 结果显示白光样品色度坐标的实验值与经验公式估计值基本一致. 这些研究结果将会为半导体量子点在照明、显示领域的应用提供理论和实践的指导.

- [1] Colvin V L , Schlamp M C , Alivisatos A P 1994 *Nature* **370** 354
- [2] Bruchez J M , Moronne M , Gin P , Weiss S , Alivisatos A P 1998 *Science* **281** 2013
- [3] Chan W C W , Nie S M 1998 *Science* **281** 2016
- [4] Peng X G , Manna L , Yang W D , Wickhan J , Scher E , Kadavanich A , Alivisatos A P 2000 *Nature* **404** 59
- [5] Coe S , Woo W K , Bawendi M , Bulovic V 2002 *Nature* **420** 800
- [6] Empedocles S A , Norris D J , Bawendi M G 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3873
- [7] Peng X G , Schlamp M C , Kadavanich A V , Alivisatos A P 1997 *J. Am. Chem. Soc.* **119** 7019
- [8] Chen H S , Wang S J J , Lo C J , Chi J Y 2005 *App. Phys. Lett.* **86** 131905
- [9] Qiao Y , Feng X Y , Zhang J Y , Cui Y P 2006 *China Illuminating Eng. J.* **17** 1 (in Chinese) [乔 毅、冯雪元、张家雨、崔一平 2006 照明工程学报 **17** 1]
- [10] Brennan J G , Siegrist T , Carroll P J , Stuczynski S M , Brus L E , Steigerwald M L 1989 *J. Am. Chem. Soc.* **111** 4141
- [11] Murray C B , Norris D J , Bawendi M G 1993 *J. Am. Chem. Soc.* **115** 8706
- [12] Peng Z A , Peng X G 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 183
- [13] Qu L H , Peng Z A , Peng X G 2001 *Nano Lett.* **1** 333
- [14] Wang W Z , Geng Y , Yan P , Liu F Y , Xie Y , Qian Y T 1999 *J. Am. Chem. Soc.* **121** 4062
- [15] Xu D S , Shi X S , Guo G L , Gui L L , Tang Y Q 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 5061
- [16] Zhang J Y , Wang X Y , Xiao M , Qu L , Peng X 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 2076
- [17] Xu L , Ma Y , Li M H , Huang X F , Chen K J 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 877 (in Chinese) [徐 岭、马 懿、李明海、黄信凡、陈坤基 2002 物理学报 **51** 877]
- [18] Jin H , Zhang L G , Zheng Z H , Kong X G , An L N , Shen D Z 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3211 (in Chinese) [金 华、张立功、郑著宏、孔祥贵、安立楠、申德振 2004 物理学报 **53** 3211]
- [19] Wang F Z , Chen Z H , Bai L H , Huang S H , Shen X C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2628 (in Chinese) [王防震、陈张海、柏利慧、黄少华、沈学础 2006 物理学报 **55** 2628]
- [20] 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
- [21] Liu B C , Pan X Q , Tian Q , Wu Z L 2006 *Chin. Phys.* **15** 1067
- [22] Ying G Y , Hu W B , Qiu Y 2002 *Flat-Panel Display Technology* (Beijing : People Post and Telecom Press) p36 (in Chinese) [应根裕、胡文波、邱 勇 2002 平板显示技术(北京 : 人民邮电出版社) 第 36 页]

Colorimetric study of colloidal CdSe quantum dots^{*}

Chen Ding-An Shen Li Zhang Jia-Yu Cui Yi-Ying[†]

(School of Electronic Science and Engineering , Advance Photonics Center , Southeast University , Nanjing 210096 , China)

(Received 29 December 2006 ; revised manuscript received 5 February 2007)

Abstract

A series of colloidal CdSe quantum dots (QDs) were synthesized , and the photoluminescence (PL) quantum yield of CdSe nanocrystals was found to increase at first and then decrease with increasing size. The chromatic coordinates of samples with different size and different size distributions were calculated to see the influence of size distribution of CdSe QDs. And white QDs sample was prepared by mixing red and blue QDs. The experimental value of chromatic coordinates of the prepared sample coincide with that estimated according to the empirical formula.

Keywords : colorimetry , colloid CdSe quantum dots , photoluminescence quantum yield

PACC : 0760D , 7865K , 7855E

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 90401024) and by the National Science Found for Distinguished Young Scholars of China (Grant No. 60125513).

[†] E-mail : cyp@seu.edu.cn