

圆偏振光诱导 CdTe 量子点再生长及其对光致发光的影响

鄢 波^{1,2}, 彭泽洋^{1,2}, 吕 斌^{1,2}, 刘 薇³

(1. 浙江工业大学 理学院, 杭州 310023; 2. 浙江工业大学 光学与光电子研究中心, 杭州 310023; 3. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 实验研究了以 3-巯基丙酸为配体合成的水溶性 CdTe 量子点经过非偏振光与圆偏振光照射处理后, 量子点的再生长变化规律。采用光致发光谱、紫外-可见吸收光谱、透射电子显微镜与 X 射线衍射等表征手段分析表明: 非偏振光会促进 CdTe 量子点的光氧化, 导致量子点尺寸缩小, 荧光发光峰位蓝移, 且发光效率降低; 而圆偏振光增强了配体的光氧化, 在量子点表面形成 CdS 层, 导致量子点尺寸进一步增大, 荧光发光峰红移, 且发光效率提升。进一步讨论了 CdTe 量子点与配体之间的键合作用, 相关光化学反应机制及其对量子点光致发光性质的影响。

关 键 词: 碲化镉; 量子点; 光致发光; 偏振光调制

中图分类号: O613 文献标识码: A

Regrowth of CdTe Quantum Dots Induced by Circular Polarized Light and Its Effect on the Photoluminescence

YAN Bo^{1,2}, PENG Ze-Yang^{1,2}, LV Bin^{1,2}, LIU Wei³

(1. College of Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, 310023, China; 2. Center for Optics and Optoelectronics Research, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, 310023, China; 3. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 200050, China)

Abstract: The water soluble CdTe quantum dots were synthesized in aqueous solution using 3-mercaptopropionic acid as stabilizer reagent. Effects of non-polarized and circular polarized light modification on structural and optical properties of quantum dots were investigated by photoluminescence spectroscopy, ultraviolet visible absorption spectroscopy, transmission electron microscope, and X-ray diffraction. It is revealed that the non-polarized light tends to oxidize the quantum dots, which brings about photo degradation of quantum dots and blue shift of photoluminescence. By contrast, the circular polarized light oxidizes the stabilizer reagent at the surface of CdTe quantum dots, which leads to regrowth of quantum dots and red shift of photoluminescence. Moreover, the photochemical reaction mechanism together with the bonding effect between stabilizer reagent and CdTe quantum dot were studied. The photoluminescence of CdTe quantum dot is associated with its surface states.

Key words: CdTe; quantum dots; photoluminescence; polarized-light modification

目前 II-VI 族半导体 CdTe 量子点(QDs)在可见光波段禁带宽度可调, 它在生物^[1-2]、太阳能^[3-5]、半导体照明^[6]以及传感器^[7]等领域都有着广泛应用。但由于 II-VI 族量子点较易发生光降解, 早期以光

照为手段进行 II-VI 族量子点调控的研究较少。彭笑刚等^[8-10]系统总结了有机配体影响量子点稳定性的机理, 认为适当的键能和链状结构丰富的硫醇配体能使量子点稳定存在, 并对量子点的自组织生长

收稿日期: 2017-03-17; 收到修改稿日期: 2017-05-21

基金项目: 国家自然科学基金(11604295); 浙江省自然科学基金(LQ17C100002); 浙江省教育厅基金(Y201329791)
National Natural Science Foundation of China (11604295); Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (LQ17C100002); Natural Science Foundation of Educational Commission of Zhejiang Province (Y201329791)

作者简介: 鄢 波(1977-), 男, 副教授. E-mail: boyan@zjut.edu.cn

产生影响。在此基础上,有少量研究探讨了光照对 II-VI 族量子点光致发光谱(PL)的影响。Buratto 和 Gaponik 等^[11-13]发现大气环境下,对量子点进行光照能改善其表面态,增强量子点荧光,但同时也会导致量子点颗粒发生光降解,使其发光峰位蓝移。Gao 等^[14]发现在氮气环境中光照会改善量子点荧光。Wuister 以及 Alivisatos 等^[15-16]研究了不同硫醇配体对量子点荧光强度和载流子寿命的影响,认为量子点和配体之间不同的能级构形会导致两种物质对光的响应形成竞争,从而使光生载流子在辐射和非辐射复合之间做出选择。此外, Kotov 等^[17-18]研究发现 CdTe 颗粒的手性使其对圆偏振光的吸收具有选择性,这种选择性吸收会影响配体的光氧化和脱落,使光诱导纳米颗粒自组装成手性纳米超结构。这表明不同偏振状态的光照处理,量子点将体现出不同的光活性,从而改变量子点与配体的相互作用,进而改变量子点结构和光学性质。

已有工作表明,圆偏振光(CPL)照射处理量子点的结果明显不同于非偏振光(UnPL)的情况。但这些工作对量子点的结构与光学性质受光照影响的原因缺乏深入探讨。相关问题的研究将有助于实现 II-VI 族量子点的结构与光学性能的调控。针对这种情况,本工作通过水相制备 3-巯基丙酸(MPA)修饰的水溶性 CdTe 量子点,并对 CdTe 量子点溶液进行光照处理,研究了圆偏振光和非偏振光照对量子点的形貌及光致发光性能的影响。

1 实验方法

1.1 CdTe 量子点的合成^[19-20]

在 90℃ 的回流温度下,以 1:0.5:2.4 为 Cd²⁺、Te²⁻、MPA 三者初始摩尔浓度比,控制反应液 pH 为 9,合成 CdTe 量子点。具体操作步骤如下:首先在 1 mL 去离子水中加入 127 mg 碲粉和 80 mg 硼氢化钠固体,并通入氮气 1 min,然后放在 5℃ 下反应 8 h 后,制备得到 NaHTe 溶液备用。将 229 mg 氯化镉粉末溶解在 100 mL 的去离子水中,注入 35 μ L 3-巯基丙酸(MPA),并用 1 mol/L 的氢氧化钠溶液将溶液的 pH 调为 9。将溶液在通入氮气的条件下搅拌 15 min 后,迅速注入备用的 NaHTe 溶液,继续保持氮气通入搅拌 20 min 得到 CdTe 量子点前驱体溶液。将该前驱体溶液放置在 90℃ 的水浴下回流,回流 30 min 得到橘黄色的 CdTe 量子点溶液,继续回流 18 h 至深红色,溶液颜色不再变化。

1.2 圆偏振光照对 CdTe 量子点溶液并置于暗室

分别取回流时间为 2、10 和 18 h 的 CdTe 量子

点溶液,以 1:1 比例加入丙酮溶液,4000 r/min 转速离心 10 min。取离心提纯后的 CdTe 量子点重新溶于去离子水中(如图 1(a)所示,三个样品的荧光峰分别位于 524、598 和 618 nm,以下样品简称为 QDs-524、QDs-598 和 QDs-618)。将 QDs-524、QDs-598 和 QDs-618 各取一半放置在波长为 556 nm,光强为 2.2 mW 的圆偏振光下照射 6 h,然后置于暗室中。作为对照,另一半 QDs-524、QDs-598 和 QDs-618 样品不接受光照处理,直接放置在暗室中。如图 2(a)所示,圆偏振光源由标准白光光源,556 nm 滤波片,线偏振起偏器和四分之一波片组成。

1.3 非偏振光照对 CdTe 量子点并置于暗室

按上述相同制备条件,另准备一组 QDs-524、QDs-598 和 QDs-618 样品,将其在波长为 556 nm,光强为 2.2 mW 的非偏振光下照射处理 6 h 后置于暗室中。如图 2(a)所示,非偏振光源由标准白光光源,556 nm 滤波片组成。

2 结果与讨论

2.1 CdTe 量子点的基本结构和光学性质

图 1(a)和 1(b)分别为量子点的光致发光谱和紫外-可见透射光谱,其中光致发光谱的激发波长是 380 nm。图 1(a)的光致发光谱显示量子点荧光峰较窄,并且随着回流时间的增加,荧光峰位由 524 nm 红移到 618 nm。图 1(b)的紫外-可见吸收光谱显示,量子点在回流阶段快速生长,其吸收边从 500 nm 红移到 600 nm。另外吸收边上出现的吸收峰显示量子点存在激子吸收,说明实验制备的量子点质量较高。吸收边和 PL 峰位的演变都是由不同尺寸的量子点的量子限域效应引起的^[21]。图 1(c)为回流时间最长的 QDs-618 的 XRD 图谱,在 $2\theta=24.22^\circ$, 40.08° 和 47.40° 处有 3 个明显的衍射峰,分别对应立方闪锌矿结构的 CdTe 晶体(111)、(220)、(311)晶面。计算了晶粒尺寸 D 和晶格常数 a ^[22],得出 $D=4.5$ nm, $a=0.636$ nm。图 1(c)插图为该量子点的高分辨透射电镜照片,可以看出, CdTe 量子点(220)方向的晶面间距为 0.225 nm, $a=0.639$ nm。图 1(d)为该量子点的透射电镜照片,显示出量子点为球形颗粒,尺寸比较均匀,大约为 4.6 nm,和 XRD 的测量值相符。

2.2 偏振光照对 CdTe 量子点的影响

2.2.1 圆偏振光照对 CdTe 量子点光致发光谱的影响

图 2(b)实线为未光照处理的 QDs-524、QDs-598 和 QDs-618 的 PL 谱,虚线为用圆偏振光照射 6 h 并置于暗室中 7 d 后的 PL 谱,可以看出光照处理之后 PL 谱分别红移了 9、12 和 15 nm,且强度都有明显

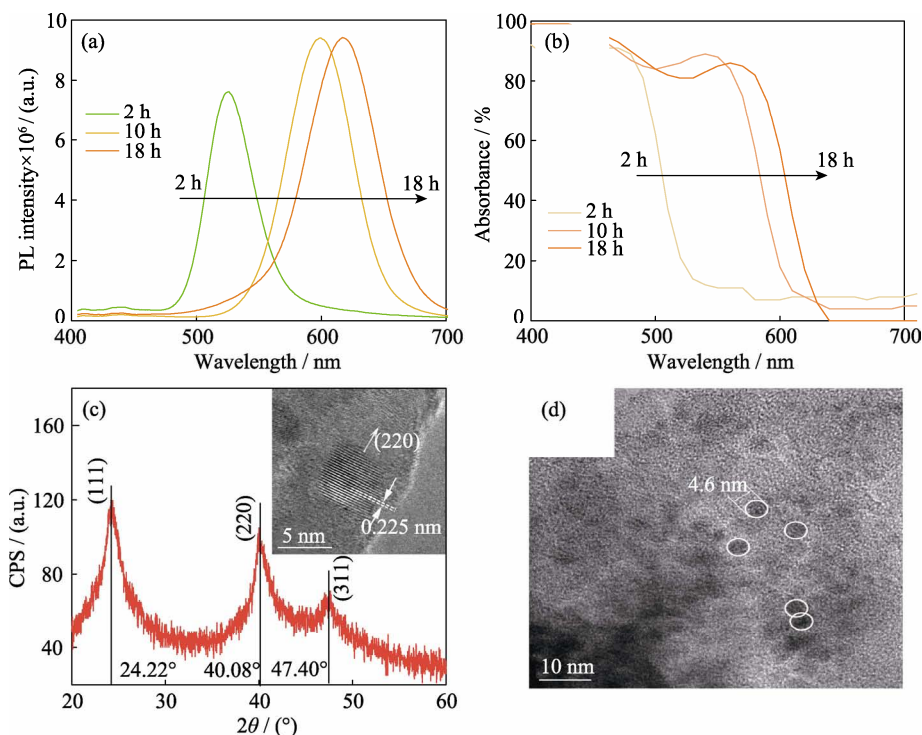


图 1 不同回流时间的 CdTe 量子点的紫外-可见吸收光谱(a)和(b)光致发光谱, 回流 18 h 的 CdTe 量子点的 XRD 图谱, 插图为 HRTEM 高分辨透射电镜照片(c)和 TEM 透射电镜照片(d)

Fig. 1 U-Vis absorption spectra (a) and PL spectra (b) of CdTe QDs-524, QDs-598 and QDs-618; XRD pattern (c) and TEM image (d) of CdTe QDs-618 with inset displaying HRTEM image of the sample

的提高, 而峰宽基本不变, 这说明不同尺寸的量子点在圆偏振光的影响下都发生了变化。为了确定红移是发生在圆偏振光照射阶段还是暗室储存阶段, 我们对 QDs-618 圆偏振光照之后的 PL 谱峰位进行了跟踪, 发现仅经历圆偏振光照射 6 h 的量子点的 PL 谱并没有发生明显变化。而继续放入暗室中, 量子点的 PL 谱则出现了明显的红移。如图 2(c)所示, 圆偏振光照后的量子点在暗室中放置 2 d 就红移了 12 nm, 放置 7 d 红移了 15 nm。图 2(d)是暗室中量子点 PL 峰位随时间的红移变化, 为了对比, 我们将没有圆偏振光处理的 QDs-618 直接放入暗室测量其 PL 峰位随时间的变化。从图 2(d)可以看出, 圆偏振光照处理过的 QDs-618 在暗室中 PL 峰位红移更快, 且更早接近饱和, 而没有光照处理过的 QDs-618 在暗室中 PL 峰位红移缓慢。

2.2.2 圆偏振光照对 CdTe 量子点结构形貌的影响

目前普遍认为导致量子点 PL 谱红移的物理机制有两种: (1) CdTe 量子点的量子限域效应随尺寸变大而变化^[21]; (2) CdTe 量子点外围包裹了一层能隙更大的 CdS 而削弱了限域效应^[23]。为了分析 PL 谱红移的机理, 实验测量了圆偏振光照射处理并暗室中放置 7 d 的 QDs-618 量子点的晶格结构和 TEM 形貌。如图 3(a)所示, 相比于图 1(c)中的刚制备的 QDs-618, 光照处理过的量子点的衍射角明显变大,

计算得出量子点的晶格常数 $a=0.620$ nm, 颗粒尺寸是 4.8 nm。从图 3(b)可以看到, 光照处理过的量子点的尺寸仍然比较均匀, 总体尺寸变大, 达到 4.8~5.2 nm 范围。从图 3(a)插图的高分辨透射电镜照片可以发现, 光处理后的量子点晶格条纹更加清晰, 说明晶格缺陷较少。这个结果支持了第一种红移机制。为了分析 Buratto 和 Gaponik 等^[11-13]观察到的光降解现象和本文结果的矛盾, 本课题组还对量子点进行了非偏振光照的处理, 结果和文献[11-13]一样, 量子点发生明显的光降解, PL 谱明显蓝移。图 3(d)显示, 非偏振光照射后的 QDs-618 尺寸变得不均匀, 从 2.9 nm 到 4.6 nm 都有分布, 且总体尺寸变小。XRD 测试结果显示(图 3(c)): 非偏振光照射后的量子点衍射峰位也变小, 计算得到的晶格常数为 $a=0.611$ nm, 颗粒平均尺寸为 3.2 nm。图 3(c)插图的高分辨透射电镜照片显示纳米颗粒尺寸变小, 且晶格排列不完整。值得注意的是其晶格常数比圆偏振光处理的量子点更小。基于以上结果可以推测圆偏振光和非偏振光照引起的量子点表面的光化学反应是不同的。

2.3 讨论

Gaponik 最早指出 CdTe 量子点被光照射时, 光生空穴会把 Te 离子氧化成 Te 单质并从纳米颗粒中脱离出来, 导致颗粒分解^[11]。同时硫醇配体也会光

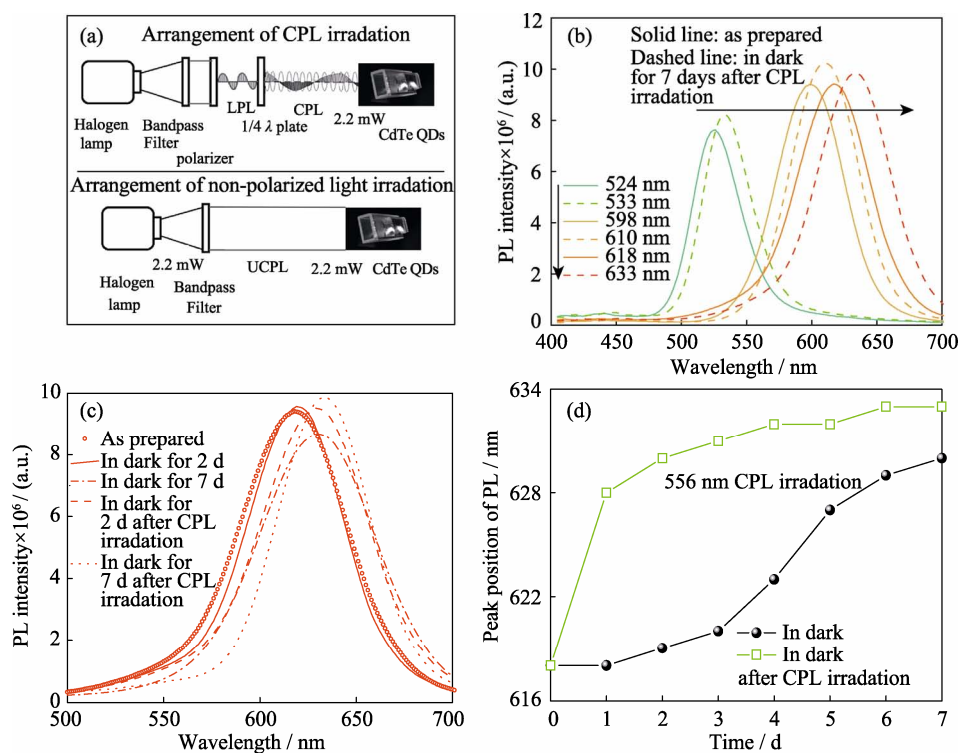


图 2 (a)圆偏振光和非偏振光源构造示意图, (b)圆偏振光照处理促进 QDs-524、QDs-598 和 QDs-618 的 PL 峰位红移, (c)在暗室中放置不同时间经圆偏振光照处理和未处理的 QDs-618 的 PL 谱, (d)QDs-618 在暗室中 PL 谱峰位随时间的变化

Fig. 2 (a) Experimental configuration of CPL and UnPL irradiation on the QDs; (b) PL spectra of QDs-524, QDs-598 and QDs-618 before and after CPL illumination; (c) PL spectra of QDs-618 with different time of duration in dark after CPL illumination; (d) Peak position change of PL spectra of QDs-618 with different time of duration in dark after CPL illumination

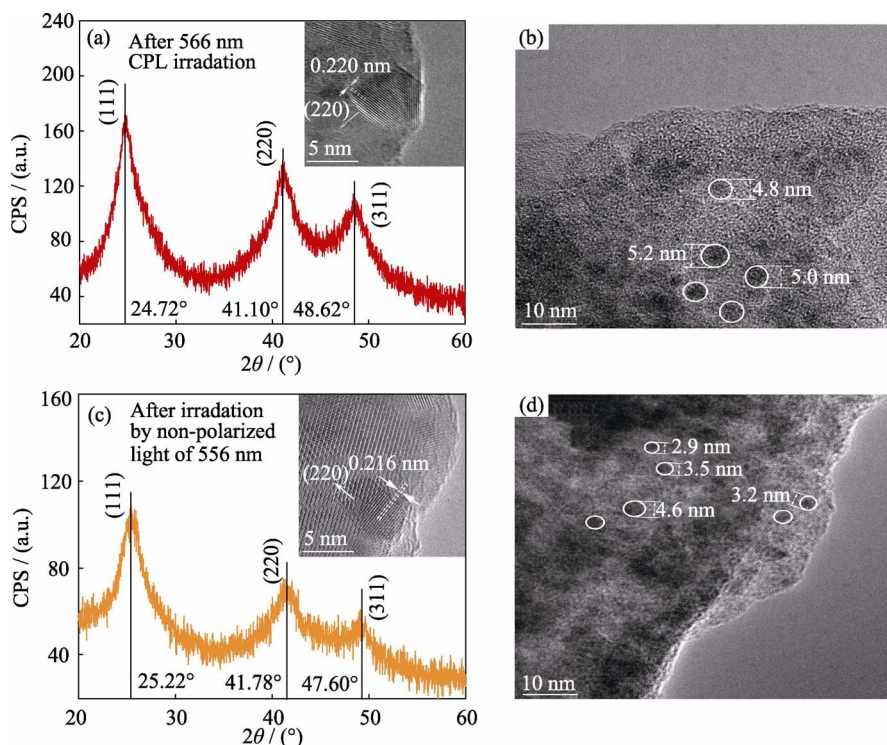


图 3 圆偏振光处理后在暗室中放置 7 d 的 QDs-618 量子点的 XRD 图谱(a)和 TEM 照片(b), 插图是该量子点的 HRTEM 照片; 非偏振光处理后在暗室中放置 7 d 的 QDs-618 量子点的 XRD 图谱(c)和 TEM 照片(d), 插图是该量子点的 HRTEM 照片

Fig. 3 XRD pattern (a) and TEM image (b) of CdTe QDs-618 after CPL irradiation with inset displaying HRTEM image of the sample; XRD pattern (c) and TEM image (d) of CdTe QDs-618 after UnPL irradiation with inset displaying HRTEM image of the sample

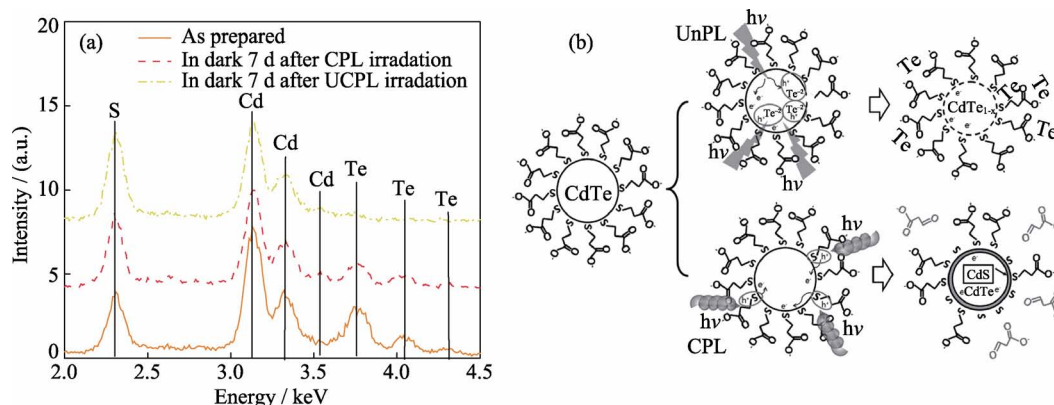


图 4 (a) 圆偏振光处理和非偏振光处理后的 QDs-618 量子点的 EDS 能谱; (b) 圆偏振光照和非偏振光照之下 CdTe 量子点及其 MPA 配体的光氧化示意图

Fig. 4 (a) EDS patterns of QDs-618 before and after CPL as well as UnPL irradiation; (b) Schematic diagram of the oxidation process of QDs under CPL and UnPL irradiation

分解并电离出 S 离子, 占据 Te 的空位钝化纳米颗粒从而抑制光降解, 即硫醇配体会保护量子点不被光降解。而 Alivisatos 等^[16]进一步指出, 并不是所有硫醇配体都能抑制某种特定量子点的光降解, 原因在于配体和量子点之间的能级匹配情况会造成光对两者的氧化程度不同。为了分析圆偏振光和非偏振光对量子点光化学反应的区别, 实验测量了两种不同光照处理的 QDs-618 的 EDS 能谱。如图 4(a) 所示, 圆偏振光照处理和非偏振光照处理都导致了量子点中 S 含量增加, 并且非偏振光处理的量子点中 S 含量比例大于圆偏振光处理的量子点。这说明同功率光照下, 非偏振光处理会促使更多的 S 替换量子点中的 Te, 且 Te 几乎流失殆尽。这个结果和量子点的光降解情况一样^[18]。而圆偏振光处理同样会增加 S 的含量, 但是 Te 没有完全流失。结合透射电镜照片中量子点尺寸的变化, 图 4(b) 给出了合理的反应机制。由于链状结构的硫醇在量子点表面和 Cd 离子成键的时候会产生手性的空间构型^[24-25], 这种手性的空间构型导致 MPA 对圆偏振光敏感, 从而产生更强的光化学反应。量子点表面的 MPA 强烈吸收圆偏振光而氧化电离出 S 离子, 配体大量脱落, 同时分解出的 S 离子和裸露在量子点表面的 Cd 离子成键形成 CdS, 钝化了表面缺陷, 延长了载流子寿命, 增强了荧光效应(图 2(b))。同时由于圆偏振光照下 MPA 的光氧化反应剧烈, 压制了量子点的光氧化反应, 所以纳米颗粒并没有明显光降解, 还会由于表面形成了 CdS 层使得尺寸略有变大。另一方面, MPA 对非偏振不敏感, 光更多地氧化了量子点, 从而导致纳米颗粒降解 (如图 3(d) 所示)。由于非偏振光照射下的量子点中 Te 大量被氧化脱离纳米颗粒而留下很多空位。这样 S 可以分布在量子点的表面

和内部, 从而形成更多的 Cd-S 键。这就导致非偏振光处理的量子点 S 含量更高, 且晶格常数 a 更小。

3 结论

以 MPA 为稳定剂合成的水溶性 CdTe 量子点经圆偏振光照射处理后具有再生长现象。和非偏振光照射处理的结果不同, 利用圆偏振光照射处理 CdTe 量子点溶液, 能促进了量子点表面 CdS 的生成, 使量子点尺寸继续变大, 同时晶格完整, 光致发光效率更高, 发光峰位红移。这一工作有助于加深对 II-VI 族量子点和硫醇配体之间的键合作用及相关光化学反应机制的理解, 也有助于促进与量子点表面态相关的光致发光性质的研究。最终为获得尺寸结构与光学性能可控的 CdTe 纳米材料奠定基础。

参考文献:

- [1] XIAO Z, LIU D, TANG Z, *et al.* Synthesis and characterization of poly(lactic acid)-conjugated CdTe quantum dots. *Materials Letters*, 2015, **148**: 126–129.
- [2] WANG Y B, SI B N, LU S W, *et al.* Effective improvement in optical properties of colloidal CdTe/ZnS quantum dots synthesized from aqueous solution. *Nanotechnology*, 2016, **27**(36): 365707–1–9.
- [3] JASINIENIAK J, MACDONALD B I, WATKINS S E, *et al.* Solution-processed sintered nanocrystal solar cells *via* layer-by-layer assembly. *Nano Letters*, 2011, **11**(7): 2856–2864.
- [4] ZENG Q, CHEN Z, ZHAO Y, *et al.* Aqueous-processed inorganic thin-film solar cells based on CdSe_xTe_{1-x} nanocrystals: the impact of composition on photovoltaic performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**(41): 23223–23230.
- [5] LI L, XIAO J Y, CUI M D, *et al.* Boron and sulfur Co-doped TiO₂ nanofilm as high efficiency CdS quantum-dot-sensitized solar cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31**(6): 627–633.
- [6] DAI X L, ZHANG Z X, JIN Y Z, *et al.* Solution-processed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots. *Nature*, 2014, **515**(7525): 96–99.

- [7] LU Z S, WANG J, XIE J L, *et al.* One-pot synthesis of one-dimensional CdTe-cystine nanocomposite for humidity sensing. *Nanotechnology*, 2014, **25**(11): 115703.
- [8] YU W W, WANG Y A, PENG X G. Formation and stability of size-, shape-, and structure-controlled CdTe nanocrystals: ligand effects on monomers and nanocrystals. *Chemistry of Materials*, 2003, **15**(22): 4300–4308.
- [9] ALDANA J, WANG Y A, PENG X G. Photochemical instability of CdSe nanocrystals coated by hydrophilic thiols. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, **123**(36): 8844–8850.
- [10] LI Z, WANG Y X, ZHANG G X, *et al.* Luminescent properties and cytotoxicity of CdTe quantum dots with different stabilizing agents. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(5): 495–499.
- [11] GAPONIK N, TALAPIN D V, ROGACH A L, *et al.* Thiol-capping of CdTe nanocrystals: an alternative to organometallic synthetic routes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, **106**(29): 7177–7185.
- [12] CORDERO S R, CARSON P J, ESTABROOK R A, *et al.* Photo-activated luminescence of CdSe quantum dot monolayers. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, **104**(51): 12137–12142.
- [13] SHAVEL A, GAPONIK N, EYCHMULLER A. Efficient UV-blue photoluminescing thiol-stabilized water-soluble alloyed ZnSe(S) nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**(19): 5905–5908.
- [14] BAO H, GONG Y, LI Z, *et al.* Enhancement effect of illumination on the photoluminescence of water-soluble CdTe nanocrystals: toward highly fluorescent CdTe/CdS core-shell structure. *Chemistry of Materials*, 2004, **16**(20): 3853–3859.
- [15] WUISTER S F, DE MELLO, DONEGÁ C, *et al.* Influence of thiol capping on the exciton luminescence and decay kinetics of CdTe and CdSe quantum dots. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**(45): 17393–17397.
- [16] DING T X, OLSHANSKY J H, LEONE S R, *et al.* Efficiency of hole transfer from photoexcited quantum dots to covalently linked molecular species. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, **137**(5): 2021–2029.
- [17] YEOM J, YEOM B, CHAN H, *et al.* Chiral templating of self-assembling nanostructures by circularly polarized light. *Nature Materials*, 2015, **14**(1): 66–72.
- [18] SRIVASTAVA S, SANTOS A, CRITCHLEY K, *et al.* Light-controlled self-assembly of semiconductor nanoparticles into twisted ribbons. *Science*, 2010, **327**(5971): 1355–1359.
- [19] LIU M X, SUN Y, GAN L H, *et al.* Fabrication of ultrathin films of CdTe quantum dots by electrostatic self-assembly method. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23**(3): 557–561.
- [20] LIU M, GAN L, ZENG Y, *et al.* Self-assembly of CdTe nanocrystals into two-dimensional nanoarchitectures at the air-liquid interface induced by gemini surfactant of 1, 3-Bis(hexadecyldimethylammonium) propane dibromide. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**(17): 6689–6694.
- [21] BRUS L E. A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites. *The Journal of Chemical Physics*, 1983, **79**(11): 5566–5571.
- [22] LV B, YAN B, LI Y, *et al.* Ellipsometric investigation of S-Te inter-diffusion and its effect on quantum efficiency of CdS/CdTe thin films solar cell. *Solar Energy*, 2015, **118**(0): 350–358.
- [23] WANG C L, ZHANG H, ZHANG J H, *et al.* Application of ultrasonic irradiation in aqueous synthesis of highly fluorescent CdTe/CdS core-shell nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**(6): 2465–2469.
- [24] XIA Y H, ZHOU Y L, TANG Z Y. Chiral inorganic nanoparticles: origin, optical properties and bioapplications. *Nanoscale*, 2011, **3**(4): 1374–1382.
- [25] ZHOU Y L, YANG M, SUN K, *et al.* Similar topological origin of chiral centers in organic and nanoscale inorganic structures: effect of stabilizer chirality on optical isomerism and growth of CdTe nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**(17): 6006–6013.