

文章编号: 0253-2239(2005)05-683-4

# CdSeS 量子点的光吸收谱亚结构和 光致发光激发谱分析\*

刘炳灿<sup>1,2</sup> 田 强<sup>1</sup> 吴正龙<sup>3</sup>

1 北京师范大学物理学系, 北京 100875  
2 装甲兵工程学院基础部, 北京 100072  
3 北京师范大学分析测试中心, 北京 100875

**摘要:** 用光致发光激发(PLE)谱分析吸收谱的亚结构。实验样品是共熔法制备的 CdSeS 量子点玻璃, 量子点的生长时间分别为 2 h 和 4 h, 高分辨透射电子显微镜(HRTEM)分析得到样品中量子点的平均直径分别为 3.6 nm 和 3.8 nm。在室温下对样品进行了光吸收谱和光致发光激发谱研究。光吸收谱显示了量子尺寸效应, 光致发光激发谱中低能端有两个明显的峰。考虑价带简并以及电子与空穴之间的相互作用, 通过理论分析和数值计算, 得到  $1S_{3/2}-1S_e$  和  $2S_{3/2}-1S_e$  的跃迁能量及其随量子点半径的变化, 由此确认光致发光激发谱中的两个峰分别为  $1S_{3/2}-1S_e$  和  $2S_{3/2}-1S_e$  跃迁。

**关键词:** 光谱学; 量子点; 吸收谱亚结构; 光致发光激发谱

中图分类号: O484.1 文献标识码: A

## Photoluminescence Excitation Spectra and Absorption Spectra Analysis of CdSeS Quantum Dots

Liu Bingcan<sup>1,2</sup> Tian Qiang<sup>1</sup> Wu Zhenglong<sup>3</sup>

1 Department of Fundamental Courses, Beijing Normal University, Beijing 100875  
2 Department of Fundamental Courses, The Academy of Armored Force Engineering, Beijing 100072  
3 Analytical and Testing Center, Beijing Normal University, Beijing 100875

**Abstract:** The sub-structure in absorption spectrum was analyzed by means of photoluminescence excitation (PLE) spectra. The glass samples of CdSeS quantum dots were prepared by co-melting and analyzed by means of high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), the annealing time was 2 h and 4 h respectively, the quantum dots' diameter was 3.6 and 3.8 nm respectively. Absorption spectra and photoluminescence excitation spectra were measured at room temperature. The absorption spectra showed quantum size-dependent effects. Two peaks were observed in photoluminescence excitation spectra. The valence band degeneracy and the interaction between electrons and holes were taken into account, the energies of  $1S_{3/2}-1S_e$  and  $2S_{3/2}-1S_e$  transitions versus quantum dots' radii were obtained by theoretical analysis and numerical calculation. The two peaks in photoluminescence excitation spectra are assigned to  $1S_{3/2}-1S_e$  and  $2S_{3/2}-1S_e$  transitions, respectively.

**Key words:** spectroscopy; quantum dots; absorption spectrum sub-structure; photoluminescence excitation spectrum

### 1 引 言

光吸收谱是量子点材料物理性质和物理机制研究中常用的实验手段<sup>[1,2]</sup>。光吸收峰随量子点半径的减小而蓝移, 清楚地显示了量子尺寸效应; 由吸收

峰的形状可以分析量子点半径的尺寸分布<sup>[3]</sup>等。光致发光激发(PLE)谱在量子点中电子能态的研究中具有独特的作用<sup>[4~6]</sup>。光致发光激发测量时, 固定探测光波长, 扫描激发光波长, 测量某一固定波长处

\* 教育部高等学校骨干教师资助计划项目和北京师范大学创新研究群体发展计划资助课题。

作者简介: 刘炳灿(1980~), 男, 福建南安人, 装甲兵工程学院助教, 硕士, 主要从事半导体量子点材料的制备和物理性质研究。E-mail: yoiobnu@yahoo.com.cn

收稿日期: 2004-03-20; 收到修改稿日期: 2004-11-01

发光强度随激发光波长的变化。光致发光激发谱线形不仅与光吸收过程有关,而且与载流子的能量转移和发光复合过程有关。光致发光激发谱与光吸收谱相结合,可以比较准确地分析光吸收峰的电子跃迁过程。

用共熔法制备了一系列不同量子点半径的  $\text{CdSe}_{0.9}\text{S}_{0.1}$  量子点玻璃<sup>[7,8]</sup>,用光吸收谱和光致发光激发谱进行了基本分析,并研究了量子点的界面态发光<sup>[8]</sup>。进一步研究  $\text{CdSeS}$  量子点光吸收峰的电子跃迁过程。

## 2 光吸收谱和光致发光激发谱

样品是用共熔法制备的  $\text{CdSeS}$  量子点玻璃。首先使含有一定比例过饱和  $\text{CdSe}$  和  $\text{CdS}$  的玻璃在足够高的温度(1300 K)熔融,搅拌均匀,然后快速降温,得到  $\text{CdSeS}$  过饱和的均匀固熔体。它是无色透明的玻璃。将  $\text{CdSeS}$  过饱和的均匀玻璃放置在 900 K 恒温环境中, $\text{CdSeS}$  将析晶生长为量子点。量子点的大小取决于生长时间。本文样品的量子点生长时间分别为 2 h 和 4 h,分别记为 2H 和 4H。HRTEM 分析得到样品中量子点的平均直径分别为 3.6 nm 和 3.8 nm。

光吸收谱实验的样品经过减薄,双面抛光,厚度约为 0.1 mm。光吸收谱如图 1 所示。光吸收谱的吸收峰 A 随着量子点半径的增大有明显红移,这是大家熟知的量子尺寸效应。

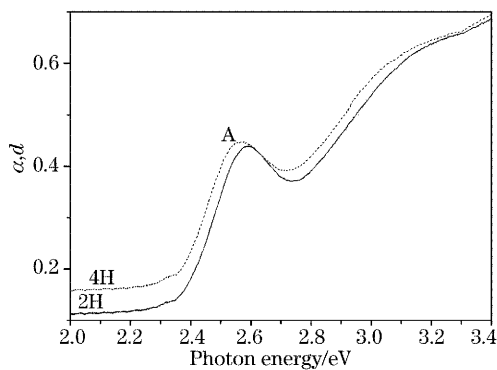


图 1 光吸收谱

Fig. 1 Absorption spectra

进行光致发光激发谱实验的样品经过单面抛光,厚度约为 0.8 mm。光致发光激发谱测量是在 FLUOROLOG-3 型荧光光度计上完成的。为了分析光吸收峰 A 的电子跃迁过程,样品 2H 和 4H 的光致发光激发探测波长分别为 540 nm 和 550 nm。光致发光激发谱如图 2 所示。光致发光激发谱中有多

个峰,只讨论能量最低的两个峰,分别记为  $L_1$  和  $L_2$ 。光致发光激发峰也有明显的量子尺寸效应,特别是峰  $L_1$  随量子点半径的增大明显红移。样品 2H 的  $L_1$  和  $L_2$  峰位分别为 2.480 eV 和 2.695 eV,间距为 0.215 eV;样品 4H 的  $L_1$  和  $L_2$  峰位分别为 2.433 eV 和 2.626 eV,间距为 0.193 eV。随着量子点半径的增大,一方面峰位红移,另一方面, $L_1$  与  $L_2$  峰的能量间距减小。

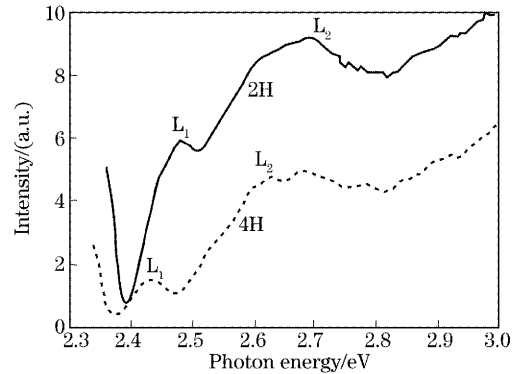


图 2 光致发光激发谱

Fig. 2 photoluminescence excitation spectra

## 3 理论分析简介和数值计算

为了理论分析  $\text{CdSeS}$  量子点的光吸收谱和光致发光激发谱,必须分析量子点材料的实际能带结构。考虑到价带简并以及电子与空穴之间的相互作用,得到电子跃迁的能量为<sup>[9]</sup>

$$\hbar\omega = E_g + E_{n,l} + E(n, F) - E_{eh}, \quad (1)$$

其中  $E_g$  为实验样品  $\text{CdSeS}$  室温下的禁带宽度,  $E_g = 1.72 \text{ eV}$ <sup>[10]</sup>。 $E_{n,l}$  是以导带底为能量参考点的电子能级,可以表示为

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2m_e R^2}, \quad (2)$$

电子有效质量  $m_e$  满足

$$\frac{1}{m_e} = \frac{1}{m_0} \left[ 1 + 2f + \frac{E_p}{3} \left( \frac{2}{E_{n,l} + E_g} + \frac{1}{E_{n,l} + E_g + \Delta} \right) \right], \quad (3)$$

在导带底处  $E_{n,l} = 0$ , (3) 式就是常用的关系式<sup>[11]</sup>

$$\frac{1}{m_e} = \frac{1}{m_0} \left[ 1 + 2f + \frac{E_p}{3} \left( \frac{2}{E_g} + \frac{1}{E_g + \Delta} \right) \right], \quad (4)$$

(3) 式和 (4) 式中  $m_0$  是自由电子质量,  $2f$  是较高能带对电子有效质量的贡献,  $\Delta$  为自旋轨道耦合;  $E_p$  是能带参量,对于  $\text{CdSeS}$  的典型值可取  $E_p = 17.5 \text{ eV}$ <sup>[9]</sup>。 $R$  是量子点半径,  $\chi_{n,l}$  是球贝塞尔函数的零点 ( $\chi_{1,s} = \pi$ ,  $\chi_{1,p} = 4.493$ ,  $\chi_{1,d} = 5.763$ ,  $\chi_{2,s} = 2\pi$ )。

(1) 式中的  $E(n, F)$  是下式的根

$$(2F+3) \frac{2m_0 E}{\hbar^2} \left( \frac{1}{k_s^2} - \frac{1}{k_i^2} \right) j_{F+1/2}(k_i R) j_{F-3/2}(k_s R) - 3(2F-1) \times$$

$$\left[ \frac{(\gamma_1 + 2\gamma) k_s^2 - 2m_0 E/\hbar^2}{k_s^2} \times j_{F+1/2}(k_s R) j_{F-3/2}(k_i R) j_{F+1/2}(k_h R) - \right.$$

$$\left. \frac{(\gamma_1 + 2\gamma) k_i^2 - 2m_0 E/\hbar^2}{k_i^2} \times j_{F+1/2}(k_i R) j_{F-3/2}(k_s R) j_{F+1/2}(k_h R) \right] = 0, \quad (5)$$

其中  $F$  为总角动量,  $j_x(y)$  为球贝塞尔函数,  $\gamma$  和  $\gamma_1$  为勒廷格(Luttinger)参量<sup>[8]</sup>, 波矢  $k_h, k_s, k_i$  的计算式为

$$k_h^2 = \frac{2m_0 E}{\hbar(\gamma_1 - 2\gamma)}, \quad (6)$$

$$k_{i,s}^2 = \frac{m_0}{\hbar^2(\gamma_1 - 2\gamma)(\gamma_1 + 4\gamma)} \left\{ 2E(\gamma_1 + \gamma) - \Delta(\gamma_1 + 2\gamma) \pm \right.$$

$$\left. \left[ [2E(\gamma_1 + \gamma) - \Delta(\gamma_1 + 2\gamma)]^2 - 4E(E - \Delta)(\gamma_1 - 2\gamma)(\gamma_1 + 4\gamma) \right]^{1/2} \right\}, \quad (7)$$

其中  $k_i$  取正号,  $k_s$  取负号。(1) 式中  $E_{\text{eh}} = \frac{1.8e^2}{\epsilon_2 R}$  为电子空穴之间的相互作用能量,  $e$  为电子电量,  $\epsilon_2$  为量子点材料的介电常量。

由(1)式, 计算两个能量最低的跃迁能量, 即对于  $F = 3/2$  计算  $1S_{3/2} - 1S_e$  和  $2S_{3/2} - 1S_e$  的跃迁能量随量子点半径的变化, 计算结果如图 3 所示, 其中几个参量取值为  $\gamma_1 = 2.1, \gamma = 0.55$ , 自旋轨道耦合  $\Delta = 0.42 \text{ eV}$ <sup>[9]</sup>, 图中的点为样品 2H 和 4H 的实验数据。随着量子点半径的增大,  $1S_{3/2} - 1S_e$  和  $2S_{3/2} - 1S_e$  的跃迁能量变小, 并且两个跃迁的能量间距也变小。图 3 显示实验数据和理论符合得很好。光致发光激发谱中能量最低的两个峰  $L_1$  与  $L_2$  分别为  $1S_{3/2} - 1S_e$  和  $2S_{3/2} - 1S_e$  的跃迁。图 4 中标出了理

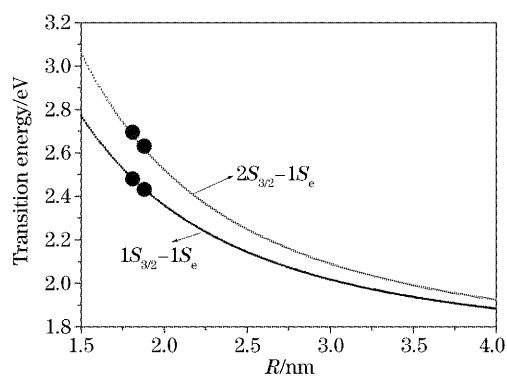


图 3  $1S_{3/2} - 1S_e$  和  $2S_{3/2} - 1S_e$  跃迁能量随量子点半径的变化。图中的点为 2H 和 4H 的实验数据

Fig. 3 The energy spectra of  $1S_{3/2} - 1S_e$  and  $2S_{3/2} - 1S_e$  transitions plot versus quantum dots' radius, the dots are experimental data of 2H and 4H

论计算的  $1S_{3/2} - 1S_e$  和  $2S_{3/2} - 1S_e$  跃迁能量在光致发光激发实验谱中的位置。

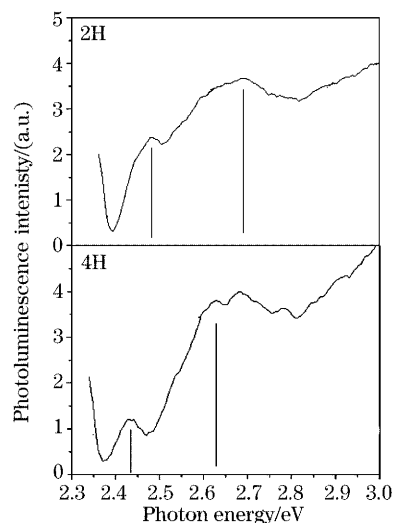


图 4  $1S_{3/2} - 1S_e$  和  $2S_{3/2} - 1S_e$  跃迁能量在光致发光激发谱中的位置

Fig. 4 The position of  $1S_{3/2} - 1S_e$  and  $2S_{3/2} - 1S_e$  transition in photoluminescence excitation spectra

#### 4 光吸收谱的亚结构分析

图 5 为样品 2H 和 4H 的光吸收谱及对应的光致发光激发谱。光致发光激发谱的探测波长取在吸收边, 分别为 540 nm (2H) 和 550 nm (4H), 光致发光激发谱中的峰  $L_1$  和  $L_2$  在吸收峰 A 的两侧, 清楚地显示了吸收峰 A 是  $1S_{3/2} - 1S_e$  和  $2S_{3/2} - 1S_e$  跃迁的叠加结果。

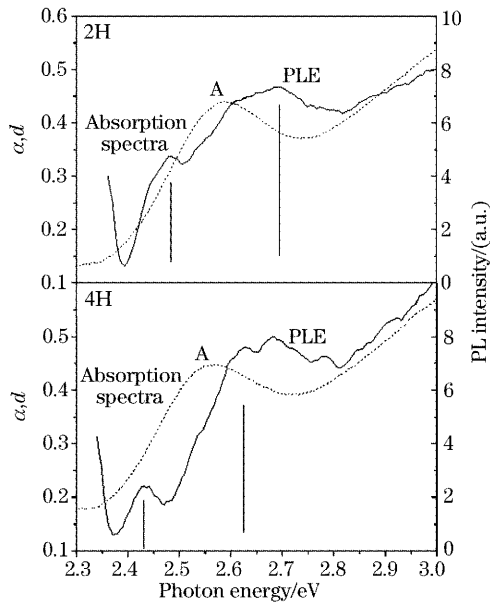


图 5 吸收谱和光致发光激发谱。纵坐标中  $d$  为样品厚度,  $\alpha$  为吸收系数

Fig. 5 Absorption and photoluminescence excitation spectra.  $d$  is sample thickness and  $\alpha$  is absorption coefficient

## 5 结 论

量子点光吸收谱中的吸收峰一般不是单一跃迁吸收的结果。对 CdSeS 量子点玻璃进行了光吸收谱和光致发光激发谱测量,用光致发光激发谱分析光吸收谱的亚结构。光吸收峰 A 以及光致发光激发谱都清楚地显示了量子尺寸效应。

通过理论分析和数值计算,得到  $1S_{3/2} - 1S_e$  和  $2S_{3/2} - 1S_e$  的跃迁能量及其随量子点半径的变化,理论分析进一步确认光致发光激发谱中能量最低的两个峰分别为  $1S_{3/2} - 1S_e$  和  $2S_{3/2} - 1S_e$  跃迁。结合吸收谱和光致发光激发谱,清楚地显示了吸收峰 A 存在亚结构,吸收峰 A 是两个跃迁  $1S_{3/2} - 1S_e$  和  $2S_{3/2} - 1S_e$  的叠加结果。

致谢 北京师范大学分析测试中心李永良副教授对量子点样品进行了 HRTEM 测试分析。

## 参 考 文 献

- 1 Woggon U. *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots* [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1997. 18~21
- 2 Liu Chengshi, Ma Benkun. Dynamical behaviors of two electrons confined in a line shape coupled three quantum dots driven by a AC electric field[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(5): 700~704 (in Chinese)  
刘承师,马本堃. 交变电场驱动下三量子点中双电子的动力学[J]. *光学学报*, 2004, **24**(5): 700~704
- 3 A. Ekimov. Growth and optical properties of semiconductor nanocrystals in a glass matrix[J]. *J. Luminescence*, 1996, **70**: 1~20
- 4 R. Heitz, M. Veit, N. N. Ledentsov *et al.*. Energy relaxation by multiphonon process in InAs/GaAs quantum dots[J]. *Phys. Rev. (B)*, 1997, **56**(6): 10435~10445
- 4 Y. Toda, O. Moriwaki, M. Nishioka *et al.*. Efficient carrier relaxation mechanism in InGaAs/GaAs self-assembled quantum dots based on the existence of continuum states[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **82**(20): 4114~4117
- 6 U. Woggon, F. Gindele, O. Wind *et al.*. Exchange interaction and phonon confinement in CdSe quantum dots[J]. *Phys. Rev. (B)*, 1996, **54**(3): 1506~1509
- 7 Tian Qiang, Wu Changshu, Li Yongsheng *et al.*. Growth and analysis of CdSSe quantum dots in a glass matrix[J]. *J. Beijing Normal University (Natural Science)*, 2001, **37**(2): 205~207 (in Chinese)  
田 强,吴畅书,李永升 等. 玻璃中 CdSSe 量子点生长实验研究[J]. *北京师范大学学报(自然科学版)*, 2001, **37**(2): 205~207
- 8 Wu Changshu, Tian Qiang Liu Huimin *et al.*. PL spectra of interface states of CdSSe quantum dots in glass[J]. *Chin. J. Semiconductors*, 2003, **24**(5): 481~484 (in Chinese)  
吴畅书,田 强,刘惠民 等. 玻璃中半导体 CdSSe 量子点的界面态发光[J]. *半导体学报*, 2003, **24**(5): 481~484
- 9 Ekimov A I, Hache F, Schanne-Klein M C *et al.*. Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots: assignment of the first electronic transitions [J]. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1993, **10**(1): 100~107
- 10 Wang Yinshu, Zheng Dong, Sun Ping *et al.*. Photoluminescence of CdSeS nanocrystals at room temperature [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2003, **24**(2): 139~143 (in Chinese)  
王引书,郑 东,孙 萍 等. 玻璃中 CdSeS 纳米晶体的室温光致发光谱[J]. *发光学报*, 2003, **24**(2): 139~143
- 11 Aggarwal R L, Willardson R K, Beer A C *et al.*. *Semiconductors and Semimetals* [M]. New York: Academic Press, 1972. 151