

CdS_xSe_{1-x}/ZnS(核/壳)量子点的光致荧光寿命

程成, 邓徐俊*

浙江工业大学光电子智能化技术研究所, 浙江 杭州 310023

摘要 采用紫外-可见-近红外分光光度计和稳态/瞬态荧光光谱仪, 分别测量了分散在水溶液中的 CdS_xSe_{1-x}/ZnS 量子点的吸收-辐射荧光光谱以及及荧光强度随时间的变化, 得到了荧光寿命随粒径、 x 和温度的变化。荧光寿命主要取决于量子点带间的直接跃迁, 缺陷态间接跃迁的影响为次。得到了荧光峰值波长和荧光寿命随粒径、 x 变化的经验公式。结果表明: 荧光寿命随粒径增大而增大, 随 S 组分增加而减小, 且对温度的变化不敏感; 当量子点粒径为 4.06~9.22 nm、 x 为 0.945~0.366、温度为 15~55 °C 时, 荧光寿命为 2.51~3.22 μ s。

关键词 光谱学; CdS_xSe_{1-x}/ZnS 量子点; 荧光寿命; 光致荧光光谱; 粒径; 元素组分; 温度

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201939.0830003

Photoluminescence Lifetime of CdS_xSe_{1-x}/ZnS (Core/Shell) Quantum Dot

Cheng Cheng, Deng Xujun*

*Institute of Intelligent Optoelectronic Technology, Zhejiang University of Technology,
Hangzhou, Zhejiang 310023, China*

Abstract The absorption-emission spectra of CdS_xSe_{1-x}/ZnS quantum dots (QD) dispersed in the aqueous solution and their photoluminescence (PL) intensities varying with time are measured using an ultraviolet-visible-near infrared spectrophotometer and steady state/transient PL spectrometer, respectively. The variation in the PL lifetime with the QD size, x , and temperature is obtained. The measured PL lifetime is mainly decided by the interband-direct transition of QD, and the indirect transition of defect states is the second factor. Empirical formulas are presented for PL-peaking wavelength and PL lifetime depending on the QD size and x . The results demonstrate that the PL lifetime increases as the increasing particle size and decreases as the increasing proportion of the S component. However, it is insensitive to temperature. The measured PL lifetime is approximately 2.51-3.22 μ s for the QDs with the size of 4.06-9.22 nm when the x is 0.945-0.366 and the temperature is 15-55 °C.

Key words spectroscopy; CdS_xSe_{1-x}/ZnS quantum dot; photoluminescence lifetime; photoluminescence spectrum; particle size; element component proportion; temperature

OCIS codes 300.6170; 300.6500; 160.4236

1 引 言

量子点具有荧光光谱波长可调、斯托克斯频移大、发光稳定和抗漂白性优良等优点, 近年来受到了人们的极大关注^[1-2]。二组分量子点(QD)[例如 CdS/ZnS、CdSe/ZnS(核/壳)]的吸收-荧光光谱及荧光寿命等特性与量子点的粒径相关, 与元素组分的比例无关。二组分量子点的粒径对合成方法和条件比较敏感, 从而导致即使用相同的方法制备量子点, 不同批次的中心粒径和荧光峰值波长也会发生变化, 这不利于量子点器件的研究和应用。近年来,

三组分量子点的出现引起了人们的关注。在三组分量子点中, 有代表性的是 CdS_xSe_{1-x}/ZnS 量子点。通过分别调控 S、Se 组分的比例以及量子点的粒径这两种手段, 可以方便地调控量子点的荧光波长和荧光寿命^[3-4], 从而避免了二组分量子点荧光波长和荧光寿命较难调控的缺陷。

目前, 对于 CdS_xSe_{1-x}/ZnS(核/壳)量子点的研究已有一些报道: Najeh 等^[3]在配位性质不同的溶剂中合成了 CdSe_xS_{1-x} 纳米晶粒; Wu 等^[5]测量了 CdSSe/ZnS 量子点的平均吸收截面; Adegoke 等^[6]测量了 CdSSe 核量子点的量子产率; Pan 等^[7]通过

收稿日期: 2019-03-21; 修回日期: 2019-04-20; 录用日期: 2019-05-05

基金项目: 国家自然科学基金(61474100)

* E-mail: dxujun@foxmail.com

调控量子点制备时的温度来生成 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 纳米带,测得了光致荧光(PL)辐射波长随 x 的变化;Cheng 等^[8]测量了随 x 变化的 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{ZnS}$ 量子点的吸收谱和发射谱,得到了吸收系数、吸收截面和发射截面;Tian 等^[9]在 $-263.15\text{ }^\circ\text{C}$ 下测量了玻璃中 CdSSe 量子点玻璃的吸收谱和辐射谱。上述工作涉及到了无壳结构 CdSSe 量子点随浓度和组分变化的吸收-辐射特性。目前,对于三组分量子点荧光寿命方面的相关报道还很少。Tao 等^[10]对 AgInS_2 和 $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ 量子点的荧光寿命进行了比较,发现有 ZnS 外壳时,量子点的长寿命权重下降,但长寿命大幅度增加使得平均寿命增加。Qin 等^[11]在对比 CdSeS/ZnS 和 CdSe/ZnS 量子点性能时观察了 CdSeS/ZnS 量子点的荧光寿命,但并未对 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{ZnS}$ 量子点荧光寿命的变化规律进行分析。量子点荧光寿命是量子点最基本的属性,了解量子点的荧光寿命及其随量子点粒径、 x 和温度的变化,可以了解量子点的能带结构以及缺陷态等,这对量子点光电子器件的研制至关重要。

本文首先对 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{ZnS}$ 量子点进行了透射电镜(TEM)扫描和元素能谱分析,得到了粒径和 x ,然后测量了量子点的吸收谱。通过测量荧光辐射峰值波长随粒径、 x 及温度的变化,对荧光峰峰值变化规律进行拟合及讨论,得到了随粒径和 x 变化的荧光峰峰值波长的经验公式。接下来,测量随粒径、 x 及温度变化的荧光寿命,采用双指数函数拟合,得到了随粒径和 x 变化的荧光寿命的规律,并拟合得到了相应的经验公式。根据荧光辐射峰值波长和荧光寿命的经验公式,讨论了粒径和 x 变化时引起荧光寿命变化的原因。

2 样品配制与测量

2.1 样品配制

实验使用的水溶性 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{ZnS}$ 量子点由杭州纳晶科技股份有限公司提供,量子点溶液的初始质量浓度为 1 mg/mL 。根据 TEM 测得的量子点的粒径,对样品进行编号(No.1~No.6)。实验中,将量子点质量浓度稀释到 0.4 mg/mL ,以便使测量的 PL 峰值最大^[8]。用微量移液器取 $400\text{ }\mu\text{L}$ 原液和 600 mL 蒸馏水,放于 1 mL 微量比色皿中,封口后置于超声波振荡仪中振荡 15 min ,使量子点分布均匀,晾干后待用。

实验使用的 FLS980 型稳态/瞬态荧光光谱仪

无加热及保温装置,本课题组自制了加热装置。在样品室内壁贴上一层泡沫板,用电加热片环绕载物台,用小风扇辅助散热,以保证样品室内温度均衡,进而精确控制样品温度。利用 MH1210A 恒温控制器进行温度控制及测量,温度探针紧靠样品,以保证准确测温。

2.2 样品测量

采用 Tecnai G2 F30 S-Twin 型 300 kV 高分辨 TEM 测量样品的粒径以及元素的能谱。利用 UV-3600 型紫外-可见-近红外分光光度计测量吸收光谱。通过稳态/瞬态荧光光谱仪测量荧光光谱和荧光寿命,激励光波长为 300 nm 。TEM 测量和吸收光谱测量均在室温下进行。在测量荧光光谱及荧光寿命随温度的变化规律时,温度从 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 起始,以每增加 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 30 min 的方式来保证样品温度与探针测得的温度一致。为了保证样品温度恒定,在 3 min 内无温度波动时再进行测量。为了观察量子点升降温前后的光谱及寿命数据是否一致,在 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 下测量后,停止加热,并取下部分泡沫板,使样品室降温,每降低 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 进行一次测量。观测结果表明,降温过程与升温过程测得的数据一致。实验中由于样品较多,且观测到其光谱行为有较大的相似性,故以 No.6 样品为例,其他样品与 No.6 样品如有明显区别的另行说明。

3 结果与讨论

3.1 TEM 结果与分析

图 1 是在水溶液本底中 No.6 样品的 TEM 扫描图。在图 1(a)中可以清楚地看到量子点呈非球形对称状,粒径大小基本一致。在图 1(b)可以较清晰地看到量子点内部的晶格结构,部分晶格间距与相对应的晶面已标注于图中。

通过对 TEM 图中的大量量子点(150 个以上)进行粒径统计与分析,可得 No.1~No.6 样品量子点的粒径,结果如表 1 所示。量子点粒径分布如图 2 所示(No.6 样品)。

量子点元素的能谱如图 3 所示(No.6 样品),可见,量子点由 Cd、S、Se 和 Zn 这 4 种元素组成(图 3 中两个未标的尖峰分别为测量所使用的载物片中的 C 和 Cu)。根据元素能谱数据可以计算出 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{ZnS}$ 中的 x (表 2)。对比表 1 和表 2 的数据可知,量子点粒径 d 从小到大的排列次序正好与 x 的排列逆序一致。

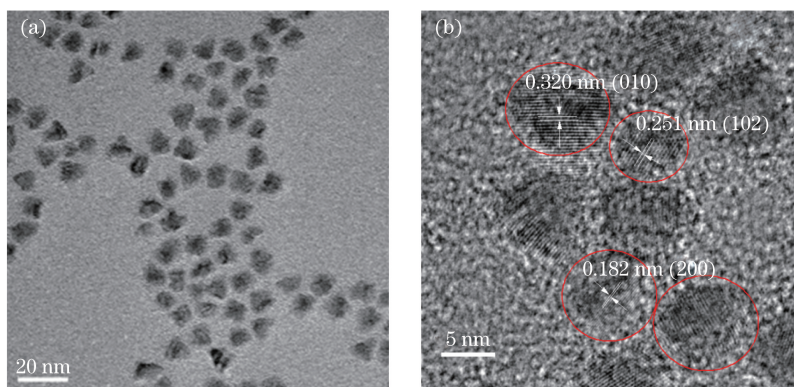


图 1 水溶液中 CdS_xSe_{1-x}/ZnS 量子点(No.6 样品)TEM 图。(a)低倍;(b)高倍

Fig. 1 TEM images of CdS_xSe_{1-x}/ZnS quantum dot in water (sample No.6). (a) Low power; (b) high power

表 1 估算的 CdS_xSe_{1-x}/ZnS 量子点的粒径

Table 1 Estimated size of CdS_xSe_{1-x}/ZnS QD

No.	1	2	3	4	5	6
Diameter <i>d</i> /nm	4.06	4.89	6.75	7.88	8.11	9.22

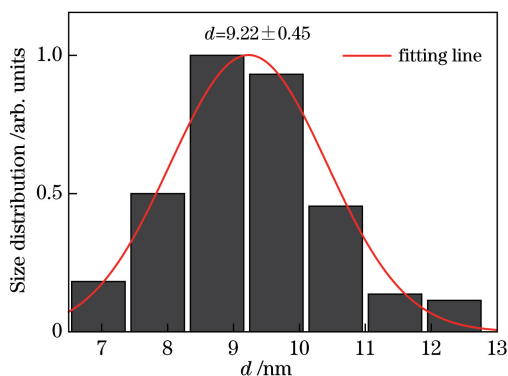


图 2 量子点的粒径分布(No.6 样品)

Fig. 2 Size distribution of QD (No.6 sample)

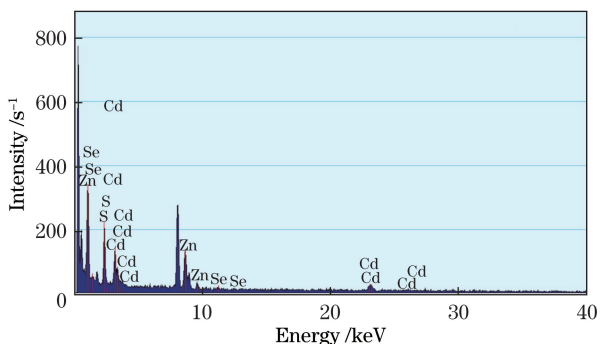


图 3 No.6 样品的能谱

Fig. 3 Spectrogram of No.6 sample

表 2 各样品的 *x* 值

Table 2 *x* of each sample

Sample No.	1	2	3	4	5	6
<i>x</i>	0.945	0.781	0.701	0.650	0.433	0.366

3.2 吸收与荧光发射谱

3.2.1 吸收谱

图 4 是由分光光度计测得各量子点样品的吸收谱,可见,在 300~600 nm 光谱范围内,量子点在短波长区的吸收最强,吸收随波长增加而呈负指数下降,其吸收系数为 $(0.3 \pm 0.1) \text{ cm}^{-1}$ 。图 4 中没有明显的吸收峰,这跟量子点合成时使用的反胶团法有关^[12]。反胶团法对量子点表面进行了钝化和修饰,使得量子点表面的缺陷减少,激子带隙连续的特征增强,在吸收谱中表现为吸收峰蓝移,远离辐射峰波长,且无明显的吸收峰。此外,吸收谱中有小肩峰存在,这说明量子点激子带隙中仍存在分立的能级。对比 No.1~No.6 的吸收谱发现,肩峰随粒径的增大而逐渐红移,且渐渐变平,这表明表面缺陷随量子点粒径的增大而逐渐减少。

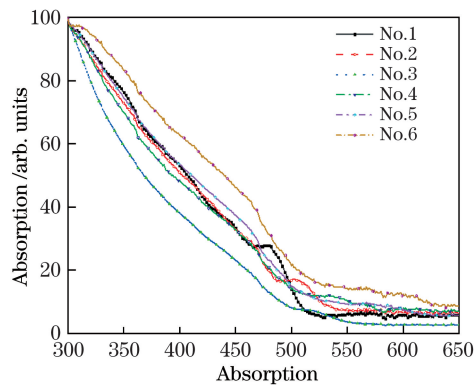


图 4 各样品的吸收谱

Fig. 4 Absorption spectra of each sample

根据吸收谱的第一吸收峰波长,可通过有效质量近似的修正 Brus 公式^[13]来估算量子点基态吸收带隙

$$E_{1S1s} = E_{\text{bulk}} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu a^2} - \frac{1.786e^2}{\epsilon a} - \frac{0.248e^4 \mu}{2\epsilon^2 \hbar^2}, \quad (1)$$

式中: E_{1S1s} 为量子点基态吸收带隙; E_{bulk} 为块体材料

的带隙; h 为约化普朗克常数; a 为量子点的半径; μ 为电子-空穴的折合质量, $1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*$, m_e^* 为电子的有效质量 ($0.13m_0$ ^[14]), m_h^* 为空穴有效质量 ($0.46m_0$ ^[14]), 其中 m_0 为自由电子的质量; ϵ 为量子点的介电系数, 为 9.3 ^[14]; e 为电子电荷。由于在图 4 中只有两个样品 (No.1 和 No.2) 有较为明显的吸收小肩峰存在, 其他样品无明显的吸收峰, 故以 No.1 和 No.2 样品为例进行讨论。实测 No.1 和 No.2 样品的吸收峰波长 λ_{a1} 分别为 (475 ± 10) nm 和 (505 ± 5) nm, 由 (1) 式可计算得到吸收带隙 E_{1s1s} 分别为 (2.66 ± 0.06) eV 和 (2.50 ± 0.03) eV (其中常温下块体材料的带隙 $E_{\text{bulk}} = 2.50$ eV^[15])。在图 4 中测量得到的 No.1 样品和 No.2 样品的吸收带隙分别为 (2.68 ± 0.02) eV 和 (2.49 ± 0.01) eV。可见, 计算和测量得到的吸收峰带隙数据相当接近。

3.2.2 荧光发射谱

室温下, 测量的量子点荧光辐射谱如图 5(a) 所示, 荧光辐射峰值波长与粒径 d 的关系如图 5(b) 所示。由图 5(a) 可见, 量子点的荧光辐射峰左右对称, 谱峰变化平滑, 这表明量子点的粒度比较均匀。由图 5(b) 可见, 辐射峰值波长随粒径增大基本呈线

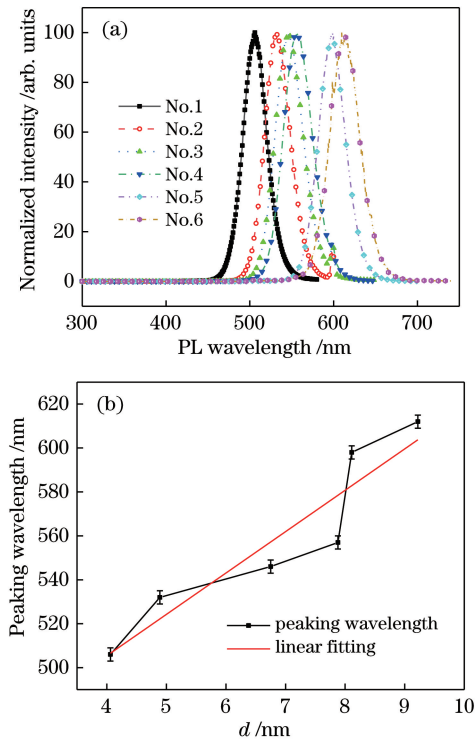


图 5 室温下各样品的荧光辐射谱。(a) 各样品的荧光辐射谱; (b) 荧光辐射峰值波长随粒径的变化

Fig. 5 PL radiation of each sample at room temperature. (a) PL wavelength of each samples; (b) PL-peaking wavelength varying with QD size

性增长, 并可用线性方程表示成

$$\lambda_p = (430 \pm 24.8) + (18.83 \pm 3.51)d, \quad (2)$$

式中: \pm 号为拟合时的标准误差。

实验测得的荧光峰值强度和辐射峰波长随温度的变化如图 6 所示。随着温度升高, 量子点荧光辐射峰红移, 这说明, 随温度升高, 量子点晶格与电子-晶格之间发生膨胀, 导致带隙减小。红移现象符合 Varshni 关系^[16]。随着温度升高, 荧光辐射峰强度减弱, 这是因为激子平均动能随温度升高而增加, 声子的平均动能和数密度增大, 导致激子发生非辐射热激活弛豫和非辐射热逃逸弛豫的速度加快, 从而使得荧光辐射峰值强度减小^[13]。

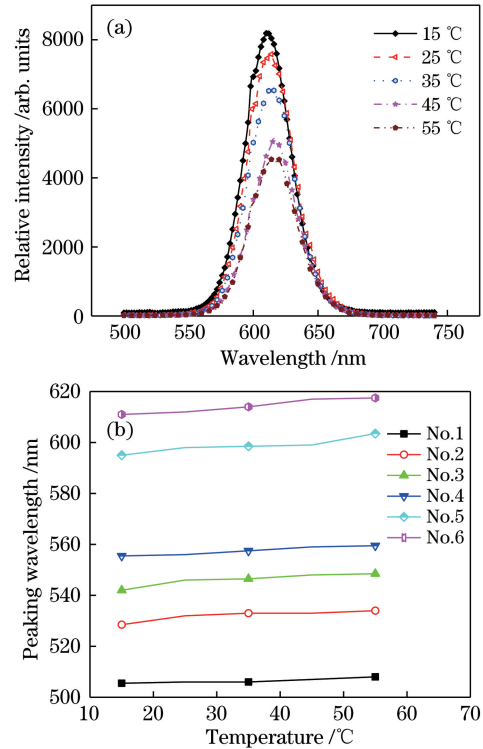


图 6 温度对荧光辐射的影响。(a) No.6 样品荧光辐射峰值强度随温度的变化; (b) 各样品荧光辐射峰值波长随温度的变化

Fig. 6 Effect of temperature on PL radiation. (a) PL spectra at different temperatures of No. 6 sample; (b) PL-peaking wavelength varying with temperature of each samples

根据 Vegard 定律^[17], 可以利用室温下测得的 PL 峰值波长能级, 得出 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{ZnS}$ 量子点中 x 的值, 即

$$E_p = hc/\lambda_p = E_{g1}x + E_{g2}(1-x), \quad (3)$$

式中: E_p 为室温下量子点 PL 峰值波长能级; E_{g1} 、 E_{g2} 分别为 CdS、CdSe 的带隙能。根据测量的峰值波长和已知的 E_{g1} (2.5 eV)、 E_{g2} (1.74 eV)^[15,18],

(3)式可以改写为

$$E_p = hc/\lambda_p = 0.76x + 1.74, \quad (4)$$

式中: h 为普朗克常数; c 为真空中的光速。

由(4)式可计算得到峰值波长与 x 之间的关系如表 3 所示。

表 3 通过荧光峰值波长计算得到的 x
Table 3 Element-component ratio calculated by
PL-peaking wavelength

No.	1	2	3	4	5	6
λ_p /nm	506	532	546	557	598	612
x	0.934	0.777	0.699	0.645	0.440	0.383

对比表 2 与表 3 可以发现,两者的 x 值偏差很小。室温下的荧光辐射峰值波长与测量出的 x 的关系如图 7 所示。可见,随着 x 增大,量子点的荧光辐射峰值波长线性减小。将其拟合之后可得到

$$\lambda_p = (677.99 \pm 3.05) - (184.96 \pm 4.52)x, \quad (5)$$

式中: \pm 号为拟合时的标准误差。(5)式也可以通过 x 与 d 之间的关系得到。

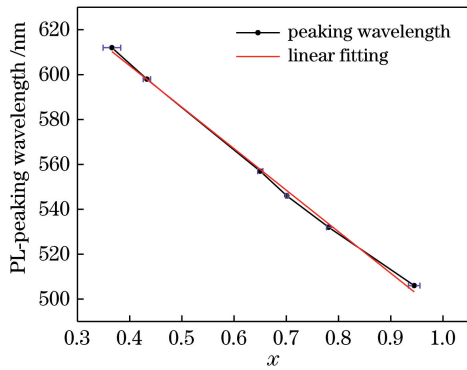


图 7 荧光辐射峰值波长随 x 的变化

Fig. 7 PL-peaking wavelength varying with x

由(2)、(5)式可知,CdS_{*x*}Se_{1-*x*}/ZnS 量子点的荧光辐射峰值波长与粒径、 x 都有较强的关联性。因此,通过调控粒径和 x 都可以精确调整量子点荧光辐射峰值波长。

3.3 荧光寿命

量子点在激励光作用下吸收激励光子的能量,从价带顶部附近(基态)跃迁到导带(激发态),在激发态短暂停留后跃迁回基态,并辐射荧光光子。荧光强度随时间呈负指数变化^[13]:

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau), \quad (6)$$

式中: $I(t)$ 为在 t 时刻的荧光强度; I_0 为初始荧光光强; τ 为荧光寿命。量子点激发态电子跃迁回基态有两条途径:一是直接跃迁回基态(直接跃迁),二是通过表面缺陷态间接跃迁回基态(间接跃迁)。这两

种跃迁所需的时间分别对应于短寿命和长寿命。于是,荧光衰减通常满足多指数衰减规律,即

$$I(t) = \sum_n B_n \exp(-t/\tau_n), \quad (7)$$

式中: n 为拟合指数; B 为待定系数。

根据实验数据可以发现使用双指数即可得到良好的拟合结果。于是,(7)式可改写为 $I(t) = B_1 \exp(-t/\tau_1) + B_2 \exp(-t/\tau_2)$,其中 τ_1 为带边激子态直接辐射跃迁的短寿命, τ_2 为由表面态效应造成的诱捕慢跃迁的长寿命, B_1 为拟合时短寿命的待定系数, B_2 为拟合时长寿命的待定系数。下面用双指数函数来表示荧光寿命。

定义平均荧光寿命为

$$\tau = \frac{B_1 \tau_1^2 + B_2 \tau_2^2}{B_1 \tau_1 + B_2 \tau_2}. \quad (8)$$

荧光寿命 τ_1 、 τ_2 所占的权重 ϕ_1 、 ϕ_2 分别为

$$\begin{cases} \phi_1 = \frac{B_1 \tau_1}{B_1 \tau_1 + B_2 \tau_2} \\ \phi_2 = \frac{B_2 \tau_2}{B_1 \tau_1 + B_2 \tau_2} \end{cases}. \quad (9)$$

3.3.1 荧光寿命随粒径的变化

在室温下测量得到各样品的荧光强度随时间的变化如图 8(a)所示,可见,荧光强度随时间呈典型的负指数下降。样品数据通过(7)式进行拟合,其中 No.6 样品的拟合结果如图 8(b)所示。用相关系数 R 来评价拟合曲线与原始数据的匹配程度, R 越接近于 1,表示拟合精度越高。相关系数 R 的定义为

$$R = \left[1 - \frac{\sum (I_t - \hat{I}_t)^2}{\sum (I_t - \bar{I}_t)^2} \right]^{0.5}, \quad (10)$$

式中: I_t 为 t 时刻测量的荧光光强; \hat{I}_t 为利用拟合函数计算得到的荧光光强度; \bar{I}_t 为实际测量的荧光强度的平均值。用双指数函数拟合,由(10)式可知拟合曲线的相关系数 R 均大于 0.95,即拟合结果很好地反映了实际测量数据。由实验数据及(8)式计算可知,短寿命所占权重约为 80%,长寿命权重约为 20%[图 9(a)],即这种三组量子点的荧光寿命以直接跃迁为主,间接跃迁为次。这说明量子点经过表面修饰之后,表面缺陷态较少。由图 9(b)可见,所有样品的短寿命相同,即短寿命与量子点的粒径、 x 无关,它是一种固有的原子能级跃迁。长寿命与粒径相关联,由于长寿命的权重较小,因此平均寿命更接近短寿命。

由图 9 可以得到荧光寿命随粒径的变化(图 10)

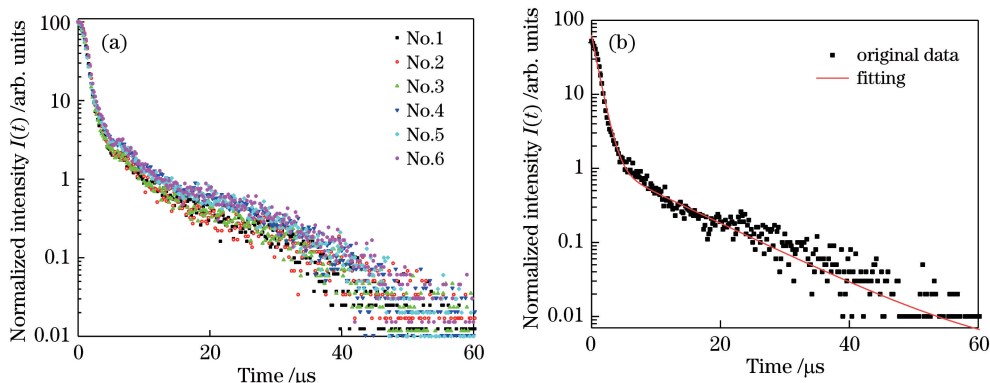


图 8 各样品荧光强度随时间的变化及拟合结果。(a)各样品的荧光强度衰减曲线；
(b) No.6 样品荧光强度衰减曲线的原始数据及其拟合曲线

Fig. 8 PL versus time and fitting results. (a) Measured luminescence decay curves of QD;
(b) original life data and fitting curve of No. 6 sample

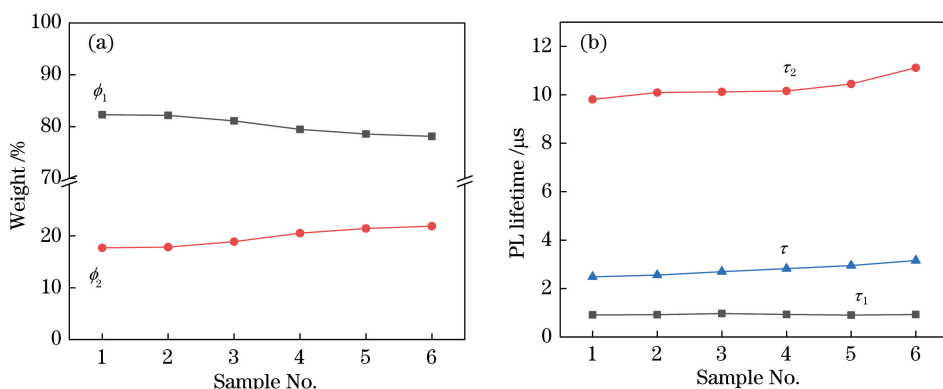


图 9 荧光寿命的拟合结果。(a)荧光寿命的权重 ϕ_1 和 ϕ_2 ;(b)各样品的短寿命 τ_1 、长寿命 τ_2 和平均荧光寿命 τ

Fig. 9 Fitting results of PL lifetime. (a) Weights ϕ_1 and ϕ_2 of PL lifetime of QD; (b) short lifetime τ_1 ,
long lifetime τ_2 , and average lifetime τ

以及如下的线性经验公式：

$$\tau = (2.04 \pm 0.12) + (0.11 \pm 0.02)d \ (\mu\text{s}), \quad (11)$$

由此可见，粒径越大，荧光寿命越长。对于本研究中的粒径，计算可得量子点的荧光寿命为 $2.51 \sim 3.22 \ \mu\text{s}$ (斜率为 $0.11 \ \mu\text{s}/\text{nm}$)。由此可推断出在本研究中粒径范围之外的量子点的荧光寿命。荧光寿命随粒径变化的原因如下：对于核/壳结构的量子点 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{ZnS}$ ，包覆层 ZnS 会改变量子点的缺陷态，从而影响量子点的荧光寿命。在反胶团法制备量子点及钝化过程中，量子点表面有机配体和无机壳层表面钝化层的改变，会使得子点的壳层发生变化^[19-20]。随着壳层变厚，电子更多地集中于壳层中，导致长寿命所占比例增加，从而总寿命得以增加。

3.3.2 荧光寿命随 x 的变化

x 对量子点荧光强度和荧光寿命的影响如图 11 所示。

对图 11(b) 中的荧光寿命数据进行拟合可得到

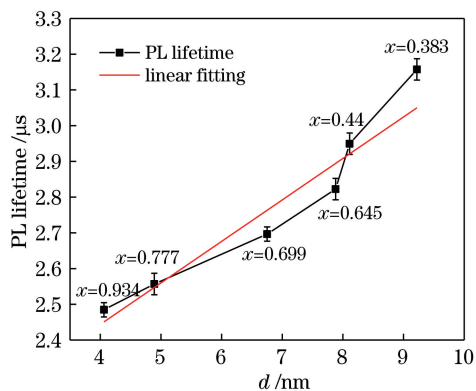


图 10 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{ZnS}$ 量子点荧光寿命随粒径的变化

Fig. 10 PL lifetime varying with size of $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{ZnS}$ QD

$$\tau = (3.50 \pm 0.09) - (1.12 \pm 0.13)x \ (\mu\text{s}). \quad (12)$$

将(11)式与(12)式进行对比之后发现， x 对荧光寿命的影响远大于粒径的影响，即量子点荧光寿命强关联于 x 。由于 x 反比于粒径，且粒径与荧光寿命正相关，故可反推出寿命与 x 逆相关，与图 11(b) 中曲线的变化规律一致。

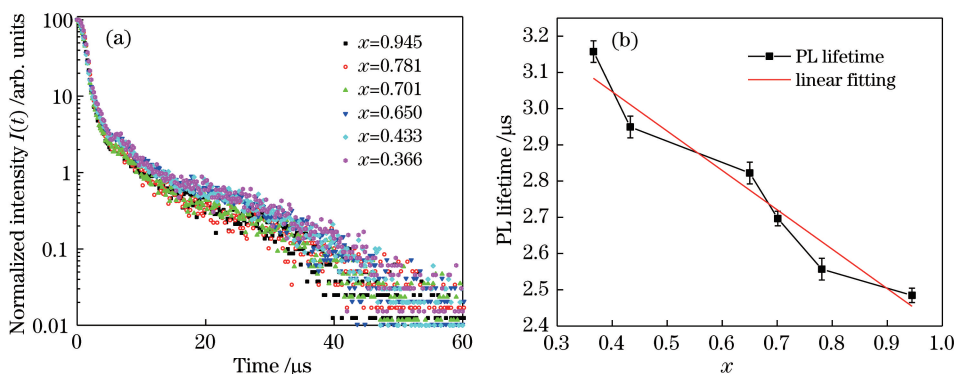


图 11 x 对荧光强度衰减曲线和荧光寿命的影响。(a)不同 x 下量子点的荧光强度衰减曲线;(b)荧光寿命随 x 的变化
Fig. 11 Effect of element component ratio on PL lifetime. (a) Measured luminescence decay curves for different x values;
(b) PL lifetime varying with x

3.3.3 荧光寿命随温度的变化

测量得到的量子点(No.6 样品)的荧光寿命随温度的变化示于图 12 中,可见,荧光寿命随温度的变化不敏感。实验中,温度升高的幅度不大(40 °C),而且量子点又进行过表面修饰,故其表面缺陷较少,再加上量子点以直接跃迁为主,间接跃迁为次,因而其荧光寿命受温度的影响较小。

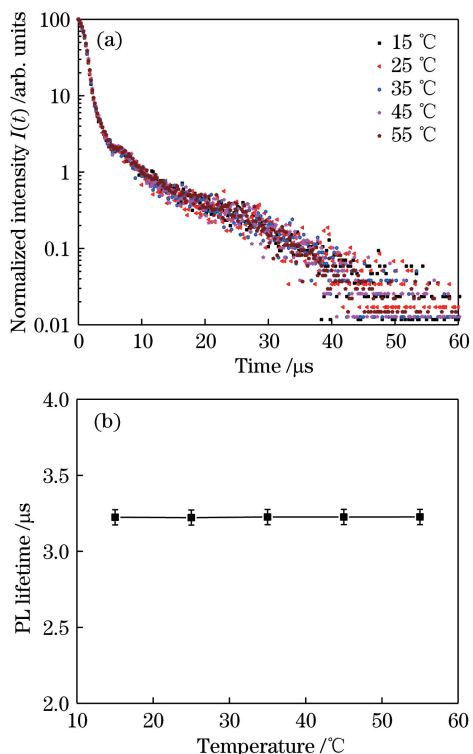


图 12 温度对 No.6 样品荧光寿命的影响。(a)不同温度下的荧光强度衰减曲线;(b)温度对荧光寿命的影响
Fig. 12 Effect of temperature on PL lifetime of No. 6 sample. (a) luminescence decay curves of QD at different temperatures; (b) PL lifetime varying with temperature

3.4 误差分析

误差的主要来源包括:1)TEM 粒径统计误差,约为±5%;2)温度测量误差,约为±1%;3)样品浓度配制误差,约为±1%;4)仪器误差、数据拟合误差,约为±2%。总误差 $\eta \approx \pm 9\%$,最终数据需要乘以因子 $1 + \eta$ 。

4 结 论

通过实验研究了水溶性三组分 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{ZnS}$ (核/壳)量子点的形貌、粒径分布、吸收谱、荧光辐射谱,得到了随粒径、温度、 x 变化的光谱特性。实验中发现量子点无明显的吸收峰,这表明量子点的激子带隙连续,表面缺陷态较少。通过对比不同量子点的荧光辐射峰与荧光寿命,分别得到了荧光辐射峰值波长、荧光寿命随粒径变化的经验公式,以及随 x 变化的经验公式。结果表明;在本实验范围内,量子点的荧光寿命主要取决于短寿命或直接跃迁。荧光寿命为 $2.51 \sim 3.22 \mu\text{s}$ 。量子点荧光辐射峰值波长强关联于粒径,弱关联于 x ;荧光寿命强关联于 x ,弱关联于粒径和温度。

参 考 文 献

[1] Mocatta D, Cohen G, Schattner J, *et al.* Heavily doped semiconductor nanocrystal quantum dots[J]. Science, 2011, 332(6025): 77-81.
[2] Cheng X Y, Lowe S B, Reece P J, *et al.* Colloidal silicon quantum dots: from preparation to the modification of self-assembled monolayers (SAMs) for bio-applications[J]. Chemical Society reviews, 2014, 43(8): 2680-2700.
[3] Najeh A S, Aidan G Y, Richard D T, *et al.* Synthesis of CdSeS nanocrystals in coordinating and noncoordinating solvents: solvent's role in evolution

- of the optical and structural properties[J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(21): 5185-5193.
- [4] Jia J Q, Tian J T. One-pot synthesis in liquid paraffin of ternary alloy CdSe_xS_{1-x} nanocrystals with fluorescence emission covering entire visible region[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, 16(2): 2283.
- [5] Wu F, Tian W, Chen W J, *et al.* Optical nonlinearity and optical limiting of CdSeS/ZnS quantum dots[J]. *Journal of Modern Optics*, 2009, 56(17): 1868-1873.
- [6] Adegoke O, Nyokong T, Forbes P B C. Photophysical properties of a series of alloyed and non-alloyed water-soluble l-cysteine-capped core quantum dots[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 695: 1354-1361.
- [7] Pan A, Yang H, Liu R B, *et al.* Color-tunable photoluminescence of alloyed CdS_xSe_{1-x} nanobelts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(45): 15692-15693.
- [8] Cheng C, Huang Y, Yao J H. Spectra cross-sections of CdS_xSe_{1-x}/ZnS (core/shell) quantum dots and photoluminescent transmission of the doped fiber[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2017, 46(9): 0916001.
程成, 黄媛, 姚建华. CdS_xSe_{1-x}/ZnS(核/壳)量子点的光谱截面及其掺杂光纤的传光特性[J]. *光子学报*, 2017, 46(9): 0916001.
- [9] Tian Q, Wu C S, Li Y S, *et al.* Growth and analysis of CdSSe quantum dots in a glass matrix[J]. *Journal of Beijing Normal University: (Natural Science)*, 2001, 37(2): 205-207.
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.
- [10] Tao Y R, Wu X C, Xiong W W. Rapid microwave synthesis of AgInS₂/ZnS quantum dots and their fluorescence properties[J]. *Experimental technology and management*, 2017, 34(11): 46-49.
陶友荣, 吴兴才, 熊维伟. AgInS₂/ZnS 量子点的快速微波合成及其荧光性质[J]. *实验技术与管理*, 2017, 34(11): 46-49.
- [11] Qin W, Shah R A, Philippe G S. CdSeS/ZnS alloyed nanocrystal lifetime and blinking studies under electrochemical control[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(1): 912-918.
- [12] Li H D, Wang Q W, Zhai H J, *et al.* Properties of synthesized CdS nanoparticles by reverse micelle method[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, 28(7): 1573-1577.
李恒达, 王庆伟, 翟宏菊, 等. “反胶团法”合成的 CdS 半导体纳米粒子的光谱性质研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(7): 1573-1577.
- [13] Cheng C, Cheng X Y. *Nanophotonics and applications of quantum dots*[M]. Beijing: Science Press, 2017.
程成, 程潇羽. *量子点纳米光子学及应用*[M]. 北京: 科学出版社, 2017.
- [14] Dujardin F, Feddi E, Assaid E, *et al.* Stark shift and dissociation process of an ionized donor bound exciton in spherical quantum dots[J]. *The European Physical Journal B*, 2010, 74(4): 507-516.
- [15] Kucur E, Riegler J, Urban G A, *et al.* Determination of quantum confinement in CdSe nanocrystals by cyclic voltammetry[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2003, 119(4): 2333-2337.
- [16] Valerini D, Creti A, Lomascolo M, *et al.* Temperature dependence of the photoluminescence properties of colloidal CdSe/ZnS core/shell quantum dots embedded in a polystyrene matrix[J]. *Physical Review B*, 2005, 71(23): 235409.
- [17] Denton A R, Ashcroft N W. Vegard's law[J]. *Physical Review A*, 1991, 43(6): 3161-3164.
- [18] Shiojiri S, Hirai T, Komasaawa I, *et al.* Immobilization of semiconductor nanoparticles formed in reverse micelles into polyurea via *in situ* polymerization of diisocyanates[J]. *Chemical Communications*, 1998(14): 1439-1440.
- [19] He Y, Lu H T, Sai L M, *et al.* Microwave synthesis of water-dispersed CdTe/CdS/ZnS core-shell-shell quantum dots with excellent photostability and biocompatibility[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(18): 3416-3421.
- [20] Efros A L, Rosen M, Kuno M, *et al.* Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: dark and bright exciton states[J]. *Physical Review B*, 1996, 54(7): 4843-4856.