

核壳 II 型量子点 $Cd_xZn_{1-x}Te/CdS$ 的水相制备与光学性能研究

卢王威, 宋 斌, 赵高凌, 韩高荣

(浙江大学, 浙江 杭州 310027)

摘要: 为了提高量子点敏化太阳能电池中量子点的光电化学稳定性, 以巯基丙酸为稳定剂, 水相合成 $Cd_xZn_{1-x}Te$ 量子点, 再包覆 CdS 制备核壳量子点 $Cd_xZn_{1-x}Te/CdS$ 。采用 X 射线衍射与 X 射线光电子能谱研究了样品的晶体结构和化学成分, 并对样品的光学吸收、稳态荧光与荧光衰减行为进行了研究。结果表明: 三元量子点 $Cd_xZn_{1-x}Te$ 的能级结构同时具有尺寸可调性和组分可调性, 易于与 CdS 形成核壳 II 型结构量子点, 从而有效地提高了量子点的荧光寿命。 $Cd_{0.65}Zn_{0.35}Te$ 量子点与 $Cd_{0.65}Zn_{0.35}Te/CdS$ 量子点的荧光衰减曲线为多指数衰减形式, 平均激子寿命分别为 24.07 和 39.80 ns。

关键词: 量子点; II 型结构; 荧光

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S2-153-05

随着纳米技术的日益成熟, 无机半导体量子点受到了人们的广泛关注, 在荧光探针、生物荧光标记和光电器件等研究领域得到了广泛应用^[1-4]。与此同时, 量子点敏化太阳能电池也成为一个研究热点。但目前, 量子点敏化太阳能电池的光电转化效率只有 11% 左右^[5-10]。量子点敏化剂是影响量子点敏化太阳能电池光电转化效率的主要因素。理想的量子点敏化剂应该具有较宽的光谱响应范围、较高的导带能级以及低缺陷态密度^[11,12]。其中, 核壳 II 型结构量子点使得光生电子和空穴空间上分离, 有利于电子注入速率的提高与载流子复合过程的有效抑制^[13]。此外, “空间间接跃迁能带结构” 能够有效地拓宽量子点的吸收光谱^[14], 进而增强量子点的光捕获能力。

CdTe 的禁带宽度为 1.5 eV 左右, 具有较高的吸光系数, 是一类优秀的光吸收材料^[15]。然而, 在多硫电解质中, CdTe 稳定性较差, 本研究提出了量子点 $Cd_xZn_{1-x}Te/CdS$ 的液相制备。CdTe/CdS 核壳量子点避免了量子点在多硫电解质中的降解。如图 1 所示, CdTe 与 CdS 导带能级接近, CdTe/CdS 核壳结构以 I 型能级结构为主, 不利于光生载流子的传输。与 CdTe 量子点相比, 三元 $Cd_xZn_{1-x}Te$ 量子点的能级结构同时具有尺寸可调性和组分可调性, 通过组分和尺寸的调控, $Cd_xZn_{1-x}Te/CdS$ 易于形成核壳 II 型结构。本实验研究制备 $Cd_xZn_{1-x}Te/CdS$ 核壳 II 型量子点, 并分析其光学性能。

1 实验

以硼氢化钠、碲粉为原料, 以去离子水为溶剂, 在氮气气氛中, 30 °C 反应 2~3 h, 形成透明碲化钠溶液。以 $CdCl_2$ 、 $ZnCl_2$ 为原料, 巯基丙酸为稳定剂, 按摩尔比($CdCl_2+ZnCl_2$):巯基丙酸=1:2 混合溶于去离子水中, 一边搅拌一边缓慢滴加 1 mol/L 氢氧化钠溶液, 调节 pH=6, 将溶液转移至 250 mL 三口圆底烧瓶中, 在氮气气氛中, 80 °C 搅拌 30 min。将新制碲前驱体溶液快速注入到三口圆底烧瓶中, 在氮气气氛下, 100 °C 冷凝回流反应 24 h。在反应得到的澄清透明溶液中, 加入同体积的异丙醇, 离心得到 $Cd_xZn_{1-x}Te$ 粉末样品。

将 $CdCl_2$ 和巯基丙酸溶于去离子水中, 一边搅拌一边缓慢滴加 1 mol/L 氢氧化钠溶液, 调节 pH=12, 并将 $Cd_xZn_{1-x}Te$ 加入到 Cd^{2+} 前驱体溶液中, 在 90 °C 下, 反应 3 h。在反应得到的澄清透明的溶液中, 加入同体积的异丙醇, 离心得到 $Cd_xZn_{1-x}Te/CdS$ 粉末样品。

采用 X'Pert PRO X 射线衍射仪测定样品晶相。采用 Escalab 250Xi X 射线光电子能谱仪分析获得样品 X 射线光电子能谱 (XPS)。采用 Tecnai G2 F20 S-TWIN 场发射透射电子显微镜观察样品的形貌和晶体结构。采用 Cary 5000 紫外可见分光光度计测试样品的光学吸收, 测量波长范围 400~800 nm。采用 MS350L 荧光光谱仪测试样品的稳态荧光光谱和瞬态荧光光谱, 激

收稿日期: 2017-08-09

基金项目: 国家自然科学基金 (51272234, 2013BAE03B02)

作者简介: 卢王威, 男, 1991 年生, 博士, 浙江大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310027, E-mail: 17816855380@163.com

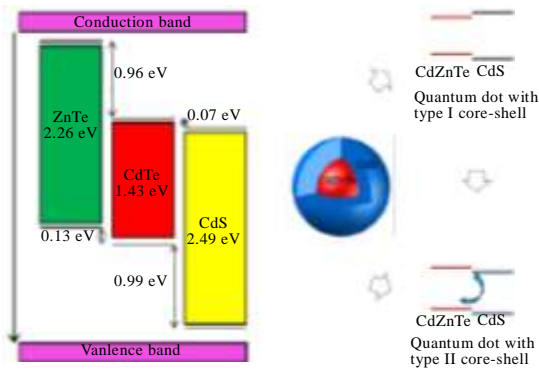


图 1 CdTe, CdS 和 ZnTe 的能级结构示意图

Fig.1 Scheme illustrating the band offsets of CdTe, CdS and ZnTe materials

发波长为 405 nm。

2 结果与讨论

不同 Cd/Zn 摩尔投料比条件下合成的 $Cd_xZn_{1-x}Te$ 量子点的 XRD 图谱如图 2a 所示。XRD 图谱显示所有样品在 23.8° 附近出现了较强的衍射峰，对应着 CdTe (111) 衍射峰，在 39.3° 和 46.4° 之间出现 2 个较小的衍射峰，分别对应 CdTe 的 (220) 和 (311) 衍射峰，说明随着 Zn 含量的增加，所有样品的晶体结构并未发生改变，均为立方闪锌矿结构。此外，随着 Zn 含

量的增加，样品的衍射峰向高角度移动，揭示了样品由 CdTe (PDF 65-1081) 向 ZnTe (PDF 65-0149) 晶格转变的过程。X 射线光电子能谱是分析材料化学成分的有效手段之一。图 2b~2d 分别为量子点的 Zn 元素、Te 元素和 Cd 元素的 X 射线光电子能谱，图 2b 中的两个峰分别位于 1045.1 和 1022.4 eV，分别对应 Zn $2p_{1/2}$ 和 Zn $2p_{3/2}$ 的结合能，说明了样品中含有 Zn^{2+} ，由 XPS 中元素组分的半定量计算公式 (1) 可知 Cd/Zn 摩尔投料比为 7, 3 和 1 时，实际 Cd/Zn 摩尔组分比分别为 7.33, 2.31 和 1.83。

$$c_x = \frac{I_x / \alpha_x}{\sum I_i / \alpha_i + I_2 / \alpha_2 L} \quad (1)$$

式中， c_x 为原子的相对比， I_x 为元素的峰高， α_x 为元素的灵敏度因子。

图 3a 为不同 Cd/Zn 摩尔比 $Cd_xZn_{1-x}Te$ 量子点的吸收光谱，随着 Cd/Zn 摩尔比的提高， $Cd_xZn_{1-x}Te$ 量子点的第一激子吸收峰由 510 nm 红移至 530 nm，表明 $Cd_xZn_{1-x}Te$ 量子点的禁带宽度随着 Zn 含量的增加略有减小， $Cd_{0.88}Zn_{0.12}Te$ 、 $Cd_{0.70}Zn_{0.30}Te$ 、 $Cd_{0.65}Zn_{0.35}Te$ 量子点的禁带宽度分别为 2.25, 2.20, 2.16 eV。图 3b 为不同反应时间 $Cd_{0.65}Zn_{0.35}Te$ 量子点的吸收光谱，随着反应时间的延长， $Cd_{0.65}Zn_{0.35}Te$ 量子点的吸收光谱持续红移，所有样品都表现出尖锐的第一激子吸收峰，表明 $Cd_{0.65}Zn_{0.35}Te$ 量子点随着时间的延长不断长大，

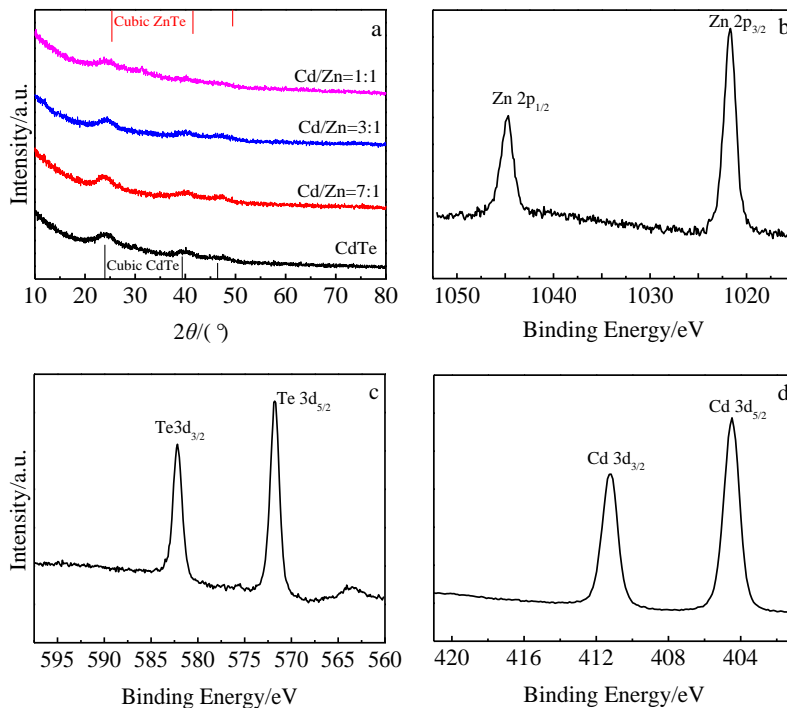


图 2 不同 Cd/Zn 摩尔比 $Cd_xZn_{1-x}Te$ 量子点的 XRD 图谱与 XPS 图谱

Fig.2 XRD (a) and XPS (b-d) patterns of $Cd_xZn_{1-x}Te$ QDs with various Zn/Cd molar ratios: (b) Zn, (c) Te, and (d) Cd

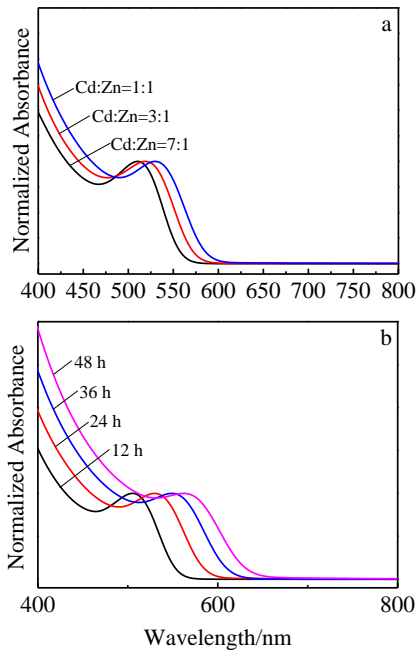


图 3 不同 Cd/Zn 摩尔比 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ 量子点的吸收光谱和 $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}$ 量子点吸收光谱随时间的变化

Fig.3 UV-vis absorption of CdZnTe QDs with various Zn/Cd molar ratios (a) and $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}$ (b) with different refluxing time (12, 24, 36 and 48 h)

各个阶段的 $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}$ 量子点尺寸分布均一。因此，通过时间的调控能够简单有效地实现 $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}$ 量子点的可控制备。

采用高分辨透射电镜表征了 $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}$ 量子点

和 $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}/\text{CdS}$ 核壳量子点的形貌和晶体结构，如图 4a, 4b 所示， $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}$ 量子点和 $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}/\text{CdS}$ 核壳量子点均为球形或椭球形，具有较好的单分散性和均一的尺寸分布。 $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}$ 量子点的尺寸为 3.0 nm 左右， $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}/\text{CdS}$ 量子点的尺寸为 4.8 nm 左右，可知 CdS 壳层厚度为 0.9 nm 左右。如图 4c 所示， $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}$ 量子点的晶面间距为 0.37 nm，如图 4d 所示， $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}/\text{CdS}$ 量子点的晶面间距为 0.34 nm，与 CdS 的晶体结构一致。

图 5 为 $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}$ 量子点和 $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}/\text{CdS}$ 量子点的紫外可见吸收光谱以及荧光光谱。 $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}$ 量子点的第一激子吸收峰和荧光发射峰分别出现在 524 和 562 nm 附近，禁带宽度为 2.16 eV。在 $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}/\text{CdS}$ 量子点中， $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}$ 的特征峰消失，光学吸收向长波区红移，相应的荧光发射峰由 562 红移至 653 nm。表明了 $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}/\text{CdS}$ 核壳量子点中 II 型能级结构的存在。 $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}/\text{CdS}$ 核壳 II 型量子点存在“空间间接跃迁能带结构”，即形成了电子由 $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}$ 的价带跃迁到 CdS 导带的带隙结构，使得 $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}/\text{CdS}$ 核壳 II 型量子点的带隙同时小于 $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}$ 和 CdS。因此， $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}/\text{CdS}$ 核壳 II 型量子点拓宽了量子点的吸收光谱。

图 6 为 $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}$ 量子点和 $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}/\text{CdS}$ 核壳 II 型量子点在 405 nm 激发光下的荧光衰减曲线，可由双指数函数式 (2) 拟合。表明存在多种激子复合过程。

$$Y = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} \quad (2)$$

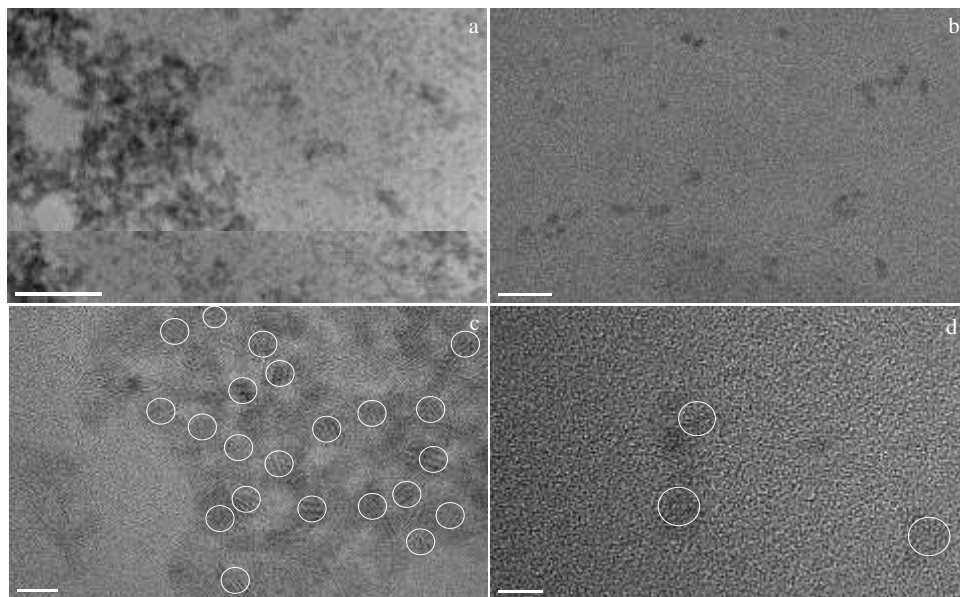


图 4 $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}$ 量子点和 $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}/\text{CdS}$ 核壳量子点的 TEM 与 HRTEM 照片

Fig.4 TEM (a, b) and HRTEM (c, d) images of $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}$ and $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}-\text{CdS}$ core-shell quantum dots

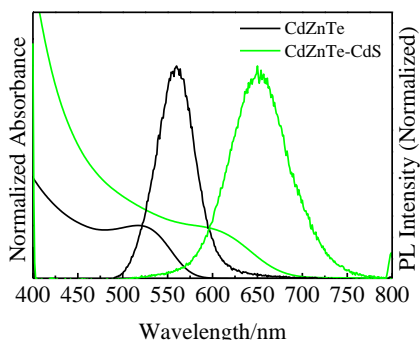


图 5 $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}$ 量子点和 $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}/\text{CdS}$ 核壳量子点的吸收光谱和荧光光谱

Fig.5 UV-vis absorption and fluorescence spectra of $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}$ and $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}-\text{CdS}$ core-shell quantum dots

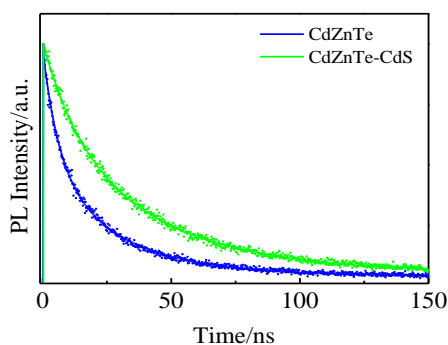


图 6 $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}$ 量子点和 $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}/\text{CdS}$ 核壳量子点的荧光衰减曲线

Fig.6 Emission decay measurements for $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}$ and $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}-\text{CdS}$ core-shell quantum dots

式中, t_1 、 t_2 为荧光寿命, A_1 、 A_2 为各过程对荧光寿命的贡献。量子点光激载流子的平均寿命可由式 3 计算获得。

$$\tau = \frac{A_1 t_1^2 + A_2 t_2^2}{A_1 t_1 + A_2 t_2} \quad (3)$$

$\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}$ 量子点的荧光量子点效率为 8.6%, 光激载流子的平均寿命为 24.07 ns。与之相比, $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}/\text{CdS}$ 核壳 II 型量子点的光激载流子平均寿命显著增加, 为 39.80 ns。有利于量子点光生载流子复合的减少。进一步表明了 $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}/\text{CdS}$ 核壳量子点中 II 型能级结构的存在。在 $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}/\text{CdS}$ 核壳 II 型量子点中, 电子和空穴在空间上是分离的, 电子处于 CdS 壳层, 空穴被限制在 $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}$ 核内, 抑制了电子与空穴的复合过程, 有利于电子的导出。

图 1 为核壳结构量子点的能级结构示意图, 在 $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}/\text{CdS}$ 核壳 II 型量子点中, 一方面, 光生

电子由 $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}$ 的价带跃迁到 CdS 导带, “空间间接跃迁能带结构” 使得核壳 II 型量子点的吸收光谱得以拓宽。另一方面, 电子和空穴在空间上的分离, 使得核壳 II 型量子点的荧光寿命显著提高, 有利于光生载流子复合过程的抑制。因此, $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}/\text{CdS}$ 核壳 II 型量子点的设计是提高敏化剂光子利用率的一种可行方案。

3 结 论

1) 以碲粉、硼氢化钠制备碲前驱体, 并以 CdCl_2 、 ZnCl_2 为 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 前驱体, 采用巯基丙酸作为稳定剂, 通过水相法, 在氮气气氛保护下成功制备了 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ 和 $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}/\text{CdS}$ 核壳 II 型量子点。

2) $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}$ 量子点和 $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}/\text{CdS}$ 核壳 II 型量子点近似球形, 尺寸均一, 有较好的分散性, $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}/\text{CdS}$ 核壳 II 型量子点的尺寸为 4.8 nm 左右, CdS 壳层的厚度为 0.9 nm 左右。

3) 随着 Zn 含量的增加, $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ 量子点的第一激子吸收峰向长波区红移, 在 Cd/Zn 投料摩尔比为 1 时, $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}$ 的第一激子吸收峰和荧光发射峰分别出现在 524 nm 和 562 nm 附近, 禁带宽度为 2.16 eV。与 $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}$ 量子点相比, $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}/\text{CdS}$ 核壳 II 型量子点中, $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}$ 的特征峰消失, 光学吸收向长波区红移, 相应的荧光发射峰由 562 nm 红移至 653 nm, 光捕获能力增强。 $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Te}/\text{CdS}$ 核壳 II 型量子点光激载流子的平均寿命显著增加, 由 24.07 ns 增加到 39.80 ns, 量子点光生载流子的复合减少。

参考文献 References

[1] Yu D, Zhang X, Qi Y *et al. Sensors & Actuators B Chemical*[J], 2016, 235: 394
 [2] Shojaei T R, Salleh M A M, Sijam K *et al. Microchimica Acta*[J], 2016: 183(7): 2277
 [3] Santra P K, Nair P V, Thomas K G *et al. Journal of Physical Chemistry Letters*[J], 2013, 4(5): 722
 [4] Im J H, Lee C R, Lee J W *et al. Nanoscale*[J], 2011, 3(10): 4088
 [5] Pan Zhenxiao, Mora-Seró Iv án, Shen Qing *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2014, 136(25): 9203
 [6] Wang J, Li Y, Shen Q *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 4(3): 877
 [7] Du J, Du Z, Hu J S *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2016, 138(12): 4201
 [8] Lan X, Voznyy O. *Nano Letters*[J], 2016, 16(7): 4630
 [9] Wang R, Shang Y, Kanjanaboos P *et al. Energy & Environ-*

- mental Science*[J], 2016, 9(4): 1130
- [10] Ke Z, Pan Z, Zhong X. *Journal of Physical Chemistry Letters* [J], 2016, 7(3): 406
- [11] Jiao S, Shen Q, Morasero I *et al. Acs Nano*[J], 2015, 9(1): 908
- [12] Pan Z, Zhao K, Wang J *et al. Acs Nano*[J], 2013, 7(6): 5215
- [13] Wang J, Mora-Seró I, Pan Z *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2013, 135(42): 15 913
- [14] Kim S, Fisher B, Eisler H J *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2003, 125(38): 11 466
- [15] Hsiao K J. *Solar Energy Materials & Solar Cells*[J], 2014, 120(1): 647

Preparation and Optical Properties of Core/Shell Type-II $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}/\text{CdS}$ Quantum Dots

Lu Wangwei, Song Bin, Zhao Gaoling, Han Gaorong
(Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: In order to improve the chemical stability of quantum dots in application for quantum dot sensitized solar cells, we prepared $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}/\text{CdS}$ core/shell quantum dots with type-II structure by an aqueous phase process using 3-mercaptopropionic acid as a stabilizing agent. We investigated the composition of Zn and Cd in $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ quantum dots by X-ray photoelectron spectrometer. The X-ray diffraction patterns confirm the cubic zinc combines structure of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ quantum dots. In addition, we investigated the optical absorption, fluorescence emission and emission decay of samples, indicating that the energy level of ternary quantum dots can be controlled by both size and composition. Therefore, quantum dots with type-II structure can be prepared easily, which is beneficial to the improvement of fluorescence lifetime. We find that there are two decay processes in the emission decay kinetics of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ and core/shell $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}-\text{CdS}$ quantum dots. The average lifetime of the photoexcited carriers is 24.07 ns and 39.80 ns, respectively.

Key words: quantum dot; type-II structure; fluorescence

Corresponding author: Zhao Gaoling, Professor, Institute of Material Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China, Tel: 0086-571-87952341, E-mail: glzhao@zju.edu.cn