

碲镉汞量子点的离子交换能带调控 及其近红外自吸收性质

房诗玉¹, 刘振宇¹, 金佳杰¹, 史继超¹, 房永征^{1*}, 孙常鸿², 叶振华², 刘玉峰^{1,2*}

(1. 上海应用技术大学 材料科学与工程学院, 上海 201418;

2. 中国科学院上海技术物理研究所 红外成像材料与器件重点实验室, 上海 200083)

摘要:通过软化学方法制备单分散的 CdTe 量子点, 调节 Hg^{2+} 的浓度离子交换实现从可见到近红外光谱准连续可调的碲镉汞 ($Hg_xCd_{1-x}Te$) 量子点制备。深入分析了近红外 $Hg_{0.33}Cd_{0.67}Te$ 量子点的变温光致发光及其自吸收特性, 研究表明: 碲镉汞量子点的荧光强度随着温度的升高 (0~100 °C) 呈线性降低趋势, 谱线展宽, 峰位发生红移 (12 nm); 量子点的吸收和发射光谱部分重叠导致自吸收效应随着量子点的浓度增加而增强, 导致量子点荧光强度的降低。

关键词:碲镉汞量子点; 离子交换; 近红外; 自吸收

中图分类号: O43 文献标识码: A

The band gap regulation of $Hg_xCd_{1-x}Te$ quantum dots by ion exchange and their near-infrared self-absorption characteristics

FANG Shi-Yu¹, LIU Zhen-Yu¹, JIN Jia-Jie¹, SHI Ji-Chao¹, FANG Yong-Zheng¹, SUN Chang-Hong², YE Zhen-Hua², LIU Yu-Feng^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China;

2. Key Laboratory of Infrared Imaging Materials and Devices, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: In this paper, monodispersed CdTe quantum dots are synthesized by soft chemical method. Meanwhile, mercury cadmium telluride ($Hg_xCd_{1-x}Te$) quantum dots with the quasi continuous visible to near-infrared spectrum are prepared by ion exchange adjusting the concentration of Hg^{2+} . The variable temperature photoluminescence and self-absorption characteristics of near-infrared $Hg_{0.33}Cd_{0.67}Te$ quantum dots are deeply analyzed. The results indicate that the fluorescence intensity of $Hg_xCd_{1-x}Te$ quantum dots decreases linearly with the increase of temperature (0~100 °C). The spectral line broad and the peak position has a red-shift (12 nm). The partial overlap of absorption and emission spectra of quantum dots leads to self-absorption. The increase of self-absorption results in decrease of photoluminescence intensity while the concentration of quantum dots increases.

Key words: $Hg_xCd_{1-x}Te$ QDs, ion exchange, near-infrared, self-absorption

PACS: 61.72.-y, 73.20.Hb, 85.60.Gz

引言

镉二元化合物碲镉汞 ($Hg_{1-x}Cd_xTe$) 具有可调的光学带隙, 可实现 1~3 μm 、3~5 μm 和 8~14 μm 三个

重要大气窗口的宽光谱红外光响应, 且具有响应速度快、探测率高和噪声低等优势, 是目前最重要的红外光探测器材料之一^[1-3]。但目前制备大面积均

收稿日期: 2021-08-05, 修回日期: 2022-01-10

Received date: 2021-08-05, Revised date: 2022-01-10

基金项目: 中国科学院红外成像材料与器件重点实验室开放基金 (IIMDKFJJ-19-01), 上海市自然科学基金面上项目 (20ZR1455400)。中国科学院红外成像材料与器件重点实验室开放基金 (IIMDKFJJ-19-01), 上海市自然科学基金 (20ZR1455400)

Foundation items: the Open Foundation of Key Laboratory of Infrared Imaging Materials and Detectors (IIMDKFJJ-19-01), the Shanghai Natural Science Foundation (20ZR1455400)

作者简介 (Biography): 房诗玉 (1996-), 女, 湖北潜江人, 硕士研究生, 主要研究方向为近红外量子点的制备与性质研究

E-mail: f99f59fsy@163.com

*通讯作者 (Corresponding author): Email: yfliu@mail.sitp.ac.cn, fangyongzheng@gmail.com

匀的碲镉汞薄膜对实验设备和工艺技术要求较高,并且无机半导体碲镉汞材料柔、塑性较差,限制了其在低成本、柔性可穿戴民用市场的应用。胶体半导体量子点具有合成方法简单、价格低廉、可以通过滴、浸、旋涂和打印等工艺制作于柔性衬底上形成大面积量子点薄膜与器件等优势^[4-7]。因此,基于量子点薄膜制备的柔性碲镉汞光探测器件可有效克服薄膜制备的实验设备和工艺技术要求高等问题,能够进一步拓展碲镉汞器件的应用范围与场景。同时,半导体量子点具有多激子效应,器件效率能够突破传统器件的理论转化效率,因此半导体量子点寄托着人们获得高性价比和高转化效率光探测器件的希望,已经成为人们重点研究的领域^[8-9]。

此外,红外尤其是近红外量子点在生物应用中具有组织穿透深度高、可有效避免生物组织自身荧光影响的优势,并且半导体量子点具有量子限域效应和量子尺寸效应,能够通过量子点的带隙调控,实现可调的近红外荧光物理特性^[10-11]。但目前主流的镉和铜基量子点发光主要在可见光波段,而近红外波段发光的硫化铅、硫化银和铜铟硒等量子点存在空气中荧光稳定性差、近红外光谱可调范围窄和激子吸收弱等问题,限制了近红外波段量子点的实际应用。因此,亟需制备高效稳定、光谱可调范围宽的近红外量子点,实现近红外量子点在生物中的应用^[12-15]。镉基量子点是研究最早、制备技术最成熟的量子点材料之一,目前可通过油相和水相各种方法进行合成,且量子点具有较高的荧光量子效率和覆盖整个可见光波段的荧光光谱发射特性^[16-18]。由于碲化镉和碲化汞均为闪锌矿晶体结构类型,且晶格失配度非常低(0.3%),可改变Hg和Cd的摩尔比实现任意比例固溶,因此可以通过合金化制备碲镉汞量子点,调控Hg和Cd的比例拓展碲化镉量子点荧光光谱由可见光到近红外波段。

但相对于碲镉汞薄膜,胶体量子点的反应时间短且合成温度低,因此很难在量子点中实现Hg和Cd比例的精准控制,从而实现碲镉汞量子点光谱的精确调控。离子交换法是在一定的温度和离子浓度条件下的化学溶液中实现不同离子的置换反应,是合金材料的常用合成方法之一^[19-20]。本论文通过软化学方法合成粒径为4.2 nm的CdTe量子点,利用Hg离子置换碲化镉中的Cd离子,在较为温和的化学反应条件下实现碲化镉量子点中的离子交换

反应,实现了碲镉汞量子点从可见到近红外626~866 nm波长范围内荧光的准连续调控,并进一步研究了 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 量子点的本征自吸收效应,分析了温度变化对量子点荧光光致发光的影响。该碲镉汞量子点的合成方法为碲镉汞红外光探测器低成本、柔性化器件应用和近红外量子点生物应用提供了新的研究思路。

1 实验过程

1.1 化学试剂

量子点合成及离子交换用到的化学试剂:氧化镉(CdO, 99%+, Adamas),碲粉(Te, 99.99%, Collins),碘化汞(HgI_2 , 99%+, Sigma),油酸(OA, 90%, Geagent),1-十八烯(ODE, 90%+, Geagent),十四烷基膦酸(TDPA, 99%, Aladdin),油胺(OAm, 90%+, Adamas),三辛基膦(TOP, 90%, Adamas),十二烷基硫醇(1-dodecanethiol, 90%, Adamas),正辛胺(99%, Collins),氢氧化钾(KOH, 90%+, Geagent),氯仿(90%, Geagent),甲醇(99.5%, Geagent),乙醇(99.7%, Geagent),正己烷(97%, Geagent)。所有化学试剂均从上海泰坦科技有限公司采购并直接使用,未经过进一步纯化。

1.2 碲化镉量子点的制备

CdTe量子点的制备是通过微调 Andrew M. Smith等人^[21]的制备方法来进行的。典型的实验过程为:在100 ml三颈烧瓶中加入CdO(0.0514 g, 0.4 mmol)、十四烷基膦酸(0.244 g, 0.88 mmol)、油酸(4 ml),然后在氮气氛围、250 °C条件下搅拌直至溶液澄清。随后冷却至室温,加入1-十八烯(20 ml)、油胺(2 ml)后加热至100 °C并回流1 h,接着升温至300 °C保持30 min,随后冷却至250 °C待用。在另一个25 ml三颈烧瓶中加入碲粉(0.02552 g, 0.2 mmol)、三辛基膦(4 ml),于140 °C氮气氛下溶解至溶液澄清,然后加入1-十八烯(6 ml)后冷却至室温,随后将其注入含镉前驱体的溶液中生长4 min后,交替注入镉和碲的前驱体溶液,其中Cd:Te为2:1。每段生长时间为6 min,重复操作三次,随后停止加热用冰水浴终止反应。紧接着用甲醇、乙醇离心,最后分散在正己烷中。

1.3 离子交换制备碲镉汞量子点

阳离子交换法制备不同带隙碲镉汞量子点的典型实验过程为:室温下在10 ml甲醇中加入碘化汞(0.045 4 g, 0.1 mmol),KOH(0.016 8 g, 0.3

mmol), 1-十二烷硫醇(0.07 ml, 0.3 mmol), 搅拌 2 小时后进行抽滤, 期间用甲醇洗涤两次, 乙醚洗涤一次, 真空干燥 24 h, 随后在氮气氛围下将制备的含汞前驱体分散到 10 ml 氯仿溶液中, 在 50 °C 下快速注入到含有 CdTe(0.2 mmol) 量子点和辛酸(0.5 ml) 的氯仿溶液(10 ml) 中, 用甲醇离心两次, 最后将其分散在正己烷中。

1.4 材料表征与测试

使用 Hitachi F7100 荧光光谱仪对制备量子点在 500~970 nm 范围内进行光致发光 (PL) 光谱测试, 所有荧光光谱测试均是在 376 nm 激发光条件下得到的, PMT 电压为 500 V, 狭缝宽度为 10 nm, Delay 为 1 s; 用 Cary 5000 紫外可见近红外吸收光谱仪测量 500~830 nm 范围内的 UV/vis/NIR 吸收光谱; X 射线粉末衍射使用 D/max 2200PC 的 X 射线粉末衍射仪获得产物的晶体结构信息; 通过 FEI Tecnai G2 S3F20 透射电子显微镜获得所制备的量子点的低倍和高分辨率透射电子显微镜微观形貌信息。

2 结果与讨论

2.1 碲镉汞量子点能带调控的离子交换机理

碲镉汞量子点与其薄膜制备相比, 具有反应时间短、反应温度低的特点, 因此, 量子点很难像薄膜一样按照化学计量直接实现 Cd 和 Hg 的精确调控, 从而获得带隙准连续变化的材料。由于碲化镉和碲化汞均为闪锌矿晶体结构类型, 且晶格失配度非常低(0.3%), 因此可改变 Hg 和 Cd 的摩尔比实现任意比例固溶而不发生相变, 并且 Hg(1.62 Å) 和 Cd(1.57 Å) 有相近的原子半径, Hg 置换碲化镉中的 Cd 后不会造成晶格的膨胀和收缩, 为此本文提出通过阳离子交换的方法调控量子点中 Cd 和 Hg 比例的研究思路(如图 1 所示), 在较为温和的化学反应条件下离子交换实现量子点的能带调控, 并且相对于碲镉汞薄膜带隙的调控, 具有成本低、制备时间短和工艺简单的特点。

Hg²⁺ 与 Cd²⁺ 阳离子交换前后 CdTe 和 Hg_xCd_{1-x}Te 量子点及晶格变化如图 1(a) 所示。首先, 将合成的 CdTe 量子点分散在氯仿中, 加入不同含量的汞前驱体溶液进行 Hg²⁺ 阳离子交换得到 Hg_xCd_{1-x}Te 量子点。CdTe 和 HgTe 两者都具有闪锌矿型晶体结构, 拥有相近的晶格常数($a_{\text{CdTe}} = 6.481 \text{ \AA}$, $a_{\text{HgTe}} = 6.46 \text{ \AA}$), 通过离子交换使 Hg²⁺ 和 Cd²⁺ 进行部分交换, 量子点中的 Cd²⁺ 可以部分被 Hg²⁺ 阳离子取代。增加 Hg²⁺ 阳离子交换的浓度, CdTe 量子点中 Cd²⁺ 被 Hg²⁺ 交换数量

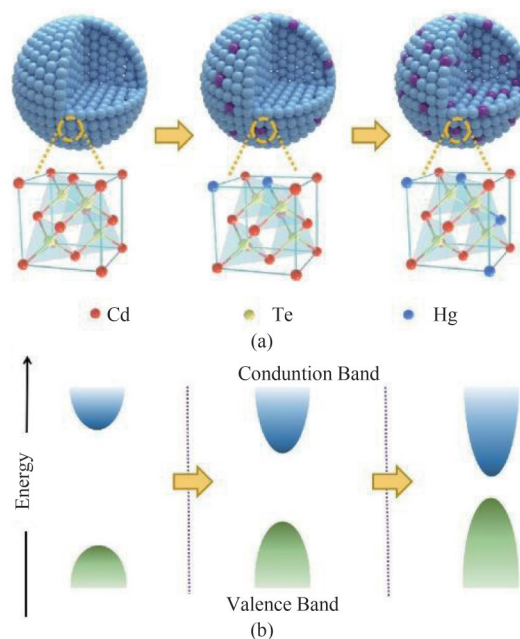


图 1 碲镉汞量子点离子交换反应过程原理示意图(a)晶体结构, (b)能带结构的变化过程

Fig. 1 Schematic of the Hg²⁺ cation exchange mechanism of Hg_xCd_{1-x}Te QDs (a) crystal structure, and (b) band gap

增加, Hg_xCd_{1-x}Te 中的 x 值不断增大, 带隙逐渐变窄, 如图 1(b) 所示。

2.2 碲镉汞量子点吸收和荧光发射特性

随后通过量子点离子交换前后荧光光谱和吸收光谱的实验结果对以上理论思路进行了实验验证。如图 2 所示, 粒径为 4.2 nm 的 CdTe 量子点进行 Hg²⁺ 阳离子交换, 在不同汞离子浓度、相同反应时间下离子交换 Hg_xCd_{1-x}Te 量子点的荧光发射和吸收光谱表明, 通过离子交换实现了从可见光 626 nm, 664 nm, 723 nm, 759 nm, 776 nm 到近红外 815 nm, 866 nm 波长范围内的光致发光调控, 其发射光谱窄且对称, 具有典型的量子点激子发射特征。根据以前的文献报道^[21] 计算出离子交换后 Hg_xCd_{1-x}Te 中 x 值分别为 0, 0.05, 0.15, 0.22, 0.26, 0.33, 0.42。从图 2(a) 中可以发现, 随着 Hg²⁺ 浓度的增加, Hg_xCd_{1-x}Te 量子点的荧光峰发生红移。第一激子吸收峰(原子的基态电子跃迁到第一激发态时吸收的能量)在 597~795 nm 波长范围内也逐渐红移(图 2(b))。荧光光谱和吸收光谱的红移表明随着 Hg²⁺ 替换 Cd²⁺ 阳离子数量的增加, Hg_xCd_{1-x}Te 量子点中的 x 值不断增大, 导致量子点的带隙逐渐变窄, 实现了合金量子点的能带调控。

根据荧光光谱发现, Hg_xCd_{1-x}Te 量子点的发射光谱与 CdTe 量子点相比, 其荧光峰并不完全对称, 表

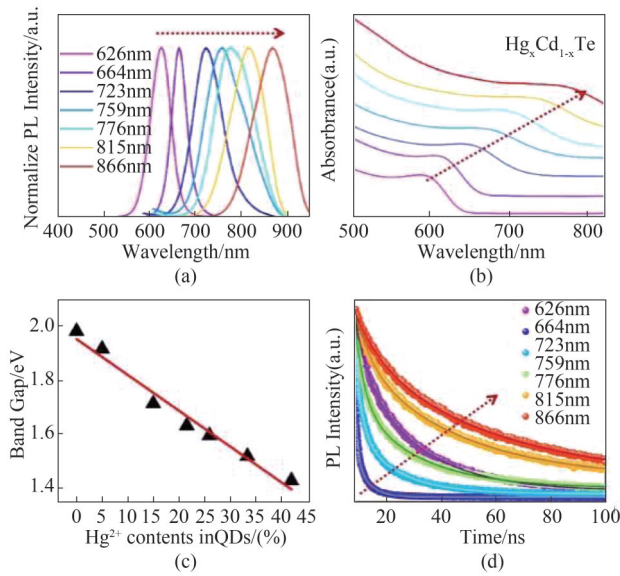


图2 Hg^{2+} 浓度增大离子交换碲镉汞量子点的(a)荧光光谱, (b)吸收光谱, (c) Hg^{2+} 离子交换前后的碲镉汞量子点带隙变化, (d)时间分辨光致发光衰减曲线

Fig. 2 (a) Photoluminescence spectra, (b) absorption spectra of $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ quantum dots with the increase of Hg^{2+} concentration, (c) band gap of $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ quantum dots with the increase of Hg^{2+} concentration, and (d) time-resolved photoluminescence decay curves of $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ quantum dots

明在不同CdTe量子点中可能存在 Hg^{2+} 阳离子替换 Cd^{2+} 的比例不一致的情况存在,同样其吸收光谱与CdTe相比也有一定的展宽和相对较弱的激子吸收峰强度。由于在空气中阳离子交换得到 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 量子点容易被氧化^[21],因此需要在惰性气体氛围下进行。图2(c)是碲镉汞量子点中汞离子的含量与对应带隙(根据荧光光谱计算)之间的关系,表明量子点带隙随汞离子含量增加成线性降低的趋势。

时间分辨荧光衰减是衡量量子点荧光特性的一个重要参数,如图2(d)所示,室温下离子交换前后的碲镉汞量子点的时间分辨光致发光衰减曲线可通过双指数衰减函数进行吻合度较高的拟合,证明量子点的荧光衰减是双通道衰减过程,其拟合函数为:

$$y = A_1 \times \exp\left(-\frac{x}{\tau_1}\right) + A_2 \times \exp\left(-\frac{x}{\tau_2}\right) + y_0, (1)$$

其中 A_1 和 A_2 的值代表 τ_1 和 τ_2 的比例,离子交换前CdTe量子点的 τ_1 为5.59 ns,比例为61.5%, τ_2 为23.62 ns,占比38.5%。这与Wuister^[22]等人荧光寿命衰减结果相一致,根据表达式(2)可以计算出的平均寿命 τ_{ave} 从2.45 ns($\text{Hg}_{0.05}\text{Cd}_{0.95}\text{Te}$)变化至35.2

ns($\text{Hg}_{0.42}\text{Cd}_{0.58}\text{Te}$)。

$$\tau_{ave} = \frac{\sum A_i^2 \tau_i^2}{\sum A_i \tau_i} \quad (2)$$

随着 Hg^{2+} 交换浓度的增加, $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 量子点的荧光寿命衰减在第一段拟合函数中 τ_1 从1.21 ns变化至10.23 ns,较快的初始衰减对应于带隙转变的辐射重组。第二段慢衰减 τ_2 从6.44 ns变化至51.3 ns,这是因为猝灭缺陷中心数量增加变化导致非辐射衰减速率变化;同时随着波长增加,量子点的本征荧光寿命速率变慢,也导致非辐射衰减速率的变化。其中指数因子 A_1 占比从97%逐渐降低至39.26%,这说明随着汞离子交换浓度的增加,指数因子 A_2 的贡献增加,这意味着量子点的缺陷密度随着阳离子交换而增加。根据透射电镜表征(图3)碲镉汞量子点在离子交换过程中粒径几乎不变,因此说明碲镉汞量子点的荧光寿命与粒子粒径大小无关,是由 Hg^{2+} 离子与 Cd^{2+} 离子部分随机替位导致。

2.3 碲镉汞量子点的透射电镜图谱

按照离子交换调控碲镉汞量子点带隙的研究思路,需要用 Hg^{2+} 置换量子点中的 Cd^{2+} ,但如果 Hg^{2+} 并没有与 Cd^{2+} 发生离子交换,而是与 Te^{2-} 反应在CdTe表面生长上一层HgTe形成核壳结构,也能使CdTe量子点的吸收和荧光光谱发生如图2(a-b)所示的变化情况。因此,为了排除这种可能,需要对离子交换量子点的粒径大小进行表征。根据相同离子交换时间、不同 Hg^{2+} 浓度进行反应的量子点进行测试得到的透射电镜图谱(如图3所示),通过热注入方法得到的CdTe量子点粒径约为4.2 nm(图3(a)),量子点呈现良好的单分散性,其对应的高分辨透射电镜图如(d)所示,可以看到明显的晶格条纹,晶面间距为3.74 Å,对应于立方相CdTe的(111)晶面。

Hg^{2+} 离子交换后 $\text{Hg}_{0.05}\text{Cd}_{0.95}\text{Te}$ 和 $\text{Hg}_{0.42}\text{Cd}_{0.58}\text{Te}$ 量子点平均粒径约分别为4.2 nm(图3(b))和4.1 nm(图3(c)),说明离子交换后碲镉汞量子点粒径与离子交换前的CdTe粒径相同,并没有发生长大的现象,但不同 Hg^{2+} 浓度离子交换碲镉汞量子点的荧光发射峰位分别为649 nm(图3(b)对应的量子点)和866 nm(图3(c)对应的量子点)。这说明 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 量子点的荧光发射和吸收光谱发生红移并非是 Hg^{2+} 与 Te^{2-} 反应在CdTe表面生长上一层HgTe形成核壳结构导致的,而是 Hg^{2+} 与 Cd^{2+} 发生离子交换导致 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 量子点中Hg含量增加,带隙变窄导致的。

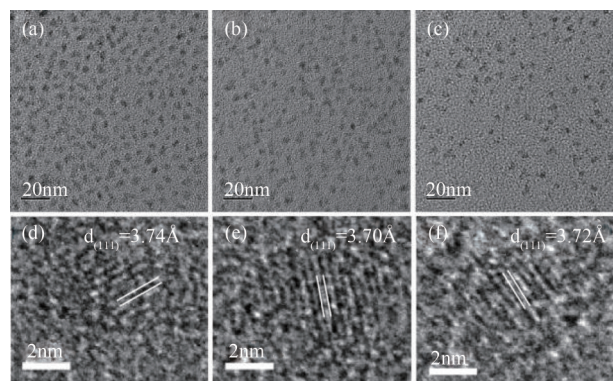


图3 碲化镉量子点的(a)TEM图和(d)HRTEM图;及 Hg^{2+} 离子交换后 $\text{Hg}_{0.05}\text{Cd}_{0.95}\text{Te}$ 和 $\text{Hg}_{0.42}\text{Cd}_{0.58}\text{Te}$ 量子点的(b),(c)TEM图和(e),(f)HRTEM图

Fig. 3 (a) TEM image and (d) HRTEM image of 626nm CdTe quantum dots. (b) TEM image and (e) HRTEM image of $\text{Hg}_{0.05}\text{Cd}_{0.95}\text{Te}$ quantum dots. (c) TEM image and (f) HRTEM image of $\text{Hg}_{0.42}\text{Cd}_{0.58}\text{Te}$ quantum dots

如图3(d),(e)所示, Hg^{2+} 离子交换后 $\text{Hg}_{0.05}\text{Cd}_{0.95}\text{Te}$ 和 $\text{Hg}_{0.42}\text{Cd}_{0.58}\text{Te}$ 量子点高分辨透射电镜图所示,晶面间距分别为3.70 Å和3.72 Å,同样对应着立方相(111)晶面,这也应证了随着 Hg^{2+} 阳离子替换程度的增加,量子点的晶格参数并未发生改变。

2.4 碲镉汞量子点傅里叶红外光谱及XRD

为了进一步确定碲镉汞量子点表面特性及其晶体结构,进行了傅里叶变换红外光谱(FTIR)和XRD表征。通过比较量子点配体油酸、反应前驱体油酸镉、CdTe量子点及离子交换反应生成的 HgCdTe 量子点的FTIR(图4所示)。油酸的分子式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$,从红外可以看出 1714 cm^{-1} 为 $-\text{COOH}$ 的特征峰(如图4(a)所示)。由于油酸镉已经完全溶解在油酸溶液中, 1714 cm^{-1} 特征峰在油酸镉溶液的红外谱图中也有体现,而形成碲化镉量子点和经过阳离子交换后的碲镉汞量子点后,量子点表面无游离的脂肪酸,因此该特征峰消失。但在 1421 cm^{-1} , 1571 cm^{-1} 处的两个吸收峰是碲化镉和碲镉汞量子点表面配体的 $-\text{COO}^-$ 对称振动和不对称振动吸收峰,说明量子点上的阳离子取代了羧基上的H,在量子点上形成了长碳链的配位。

通过XRD证明了CdTe和不同浓度离子交换 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 量子点的晶体结构均为立方相结构,衍射峰半峰宽宽化是由于量子点的晶粒尺寸较小造成的。如图4(b)所示,荧光发射峰位在626 nm的CdTe量子点为立方闪锌矿型晶体结构,衍射峰与JCPDS#15-0770卡片相匹配,分别对应于CdTe晶体

结构的(111),(220),(311)平面,其中荧光发射峰位在723 nm和815 nm的碲镉汞量子点的XRD衍射峰与离子交换前的碲化镉量子点峰位相同。随着 Hg^{2+} 和 Cd^{2+} 的部分替换, $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 量子点的衍射峰峰位几乎不产生角度移动,这归因于CdTe和 HgTe 晶格参数相近,以至于随着 Hg^{2+} 浓度的增加,并不会引起CdTe量子点晶格参数的变化,因此 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 量子点的XRD衍射峰位和CdTe量子点基本一致。

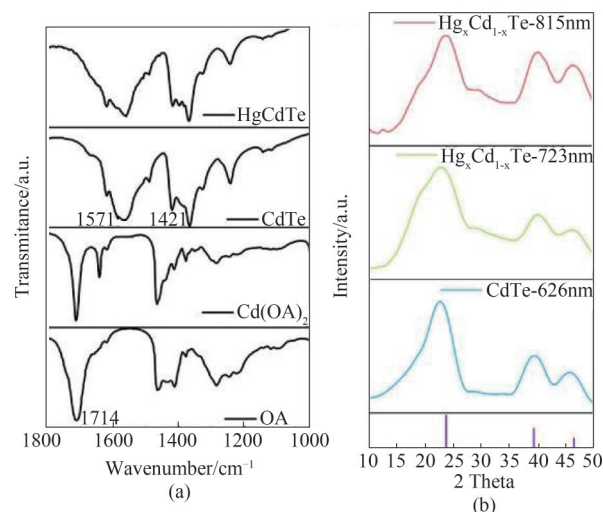


图4 (a)OA, $\text{Cd}(\text{OA})_2$, CdTe, HgCdTe 在波数为 $1800\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 的傅里叶红外谱图。(b)荧光发射峰位在626 nm的CdTe量子点,及723 nm和815 nm的 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 量子点的XRD图

Fig. 4 (a) Fourier transform infrared spectra of OA, $\text{Cd}(\text{OA})_2$, CdTe, HgCdTe at wavenumber of $1800\sim 1000\text{ cm}^{-1}$. (b) XRD patterns of CdTe quantum dots with fluorescence emission peak at 626 nm, $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ quantum dots at 723 nm and 815 nm

2.5 碲镉汞量子点的变温荧光特性及自吸收特性研究

随后对近红外 $\text{Hg}_{0.33}\text{Cd}_{0.67}\text{Te}$ 量子点的变温荧光和自吸收导致的浓度淬灭效应进行了研究。图5(a)为 $\text{Hg}_{0.33}\text{Cd}_{0.67}\text{Te}$ 量子点在 $0\sim 100^\circ\text{C}$ 下的变温荧光图谱, $\text{Hg}_{0.33}\text{Cd}_{0.67}\text{Te}$ 量子点在 0°C 下的光致发光峰位在818 nm,随着测试温度的升高,其荧光发射峰逐渐减弱,峰值呈现线性衰减(如图5(b)所示)。在 100°C 下发光峰位在827.6 nm,与 0°C 时碲镉汞量子点荧光发射峰相对比,峰位红移9.6 nm。量子点荧光随温度升高而下降的主要原因是因为随着温度增加,原子间的碰撞加剧,导致部分载流子在辐射跃迁之前与晶格发生相互作用,即部分载流子能量

传递给声子产生晶格热,导致非辐射跃迁几率增加造成的。

图 5(c)为 $\text{Hg}_{0.33}\text{Cd}_{0.67}\text{Te}$ 量子点浓度变化与对应的荧光发射峰强度之间的关系。 $\text{Hg}_{0.33}\text{Cd}_{0.67}\text{Te}$ 量子点初始浓度 2.2×10^{-3} mmol/L,其荧光峰位置位于 815 nm,随后增加量子点浓度其荧光强度逐渐增大,当浓度增大至 7×10^{-2} mmol/L 时,其荧光强度达到最大值,为初始荧光强度的 2.6 倍,这主要是由于量子点吸光度增加,导致荧光强度的增加的原因造成的。同时其荧光峰值波长变为 818 nm,发生 3 nm 的红移,说明这个过程也有自吸收,但是比较弱,因此吸光度增加导致的荧光强度增加占主导地位,导致量子点总的荧光强度是增加的。

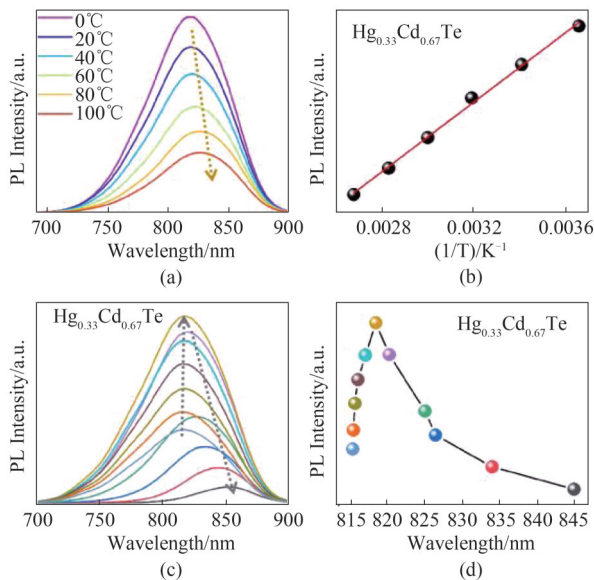


图 5 (a) $\text{Hg}_{0.33}\text{Cd}_{0.67}\text{Te}$ 量子点在 0-100°C 下的变温荧光光谱图, (b) 荧光强度和温度之间变化关系, (c) $\text{Hg}_{0.33}\text{Cd}_{0.67}\text{Te}$ 量子点随浓度变化的荧光发射图谱, (d) 相应荧光发射强度与峰位变化情况

Fig. 5 (a) The photoluminescence intensity of $\text{Hg}_{0.33}\text{Cd}_{0.67}\text{Te}$ QDs at 0-100°C, (b) The relationship between temperature and the photoluminescence intensity of $\text{Hg}_{0.33}\text{Cd}_{0.67}\text{Te}$ QDs, (c) Variable photoluminescence of $\text{Hg}_{0.33}\text{Cd}_{0.67}\text{Te}$ QDs with the increase of $\text{Hg}_{0.33}\text{Cd}_{0.67}\text{Te}$ QDs' concentration, (d) The relationship between the concentration change of $\text{Hg}_{0.33}\text{Cd}_{0.67}\text{Te}$ QDs and photoluminescence intensity

随后继续增加量子点的浓度,其吸光度达到饱和值,这时量子点的吸收和荧光光谱重叠导致的自吸收效应逐渐开始占主导地位,因此荧光强度逐渐下降,当浓度增大到 2.25 mmol/L 时,量子点的荧光强度只有初始荧光强度的 0.22 倍,并且其荧光峰值

波长红移至 845 nm,在最大荧光强度的基础上发生了 27 nm 的红移,证明了自吸收导致了荧光的浓度淬灭效应。

3 结论

通过软化学方法制备单分散的 CdTe 量子点,通过 Hg^{2+} 阳离子交换, $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 量子点荧光从可见光 723 nm, 759 nm, 776 nm 到近红外 815 nm, 866 nm 波长范围内变化,从而实现了量子点的能带调控。同时发现 $\text{Hg}_{0.33}\text{Cd}_{0.67}\text{Te}$ 量子点从初始浓度 2.2×10^{-3} mmol/L 增大至 7×10^{-2} mmol/L 时,其荧光强度增加为初始荧光强度的 2.6 倍,这主要是由于量子点吸光度增加,导致荧光强度的增加的原因造成的。当浓度增大到 2.25 mmol/L 时,量子点的荧光强度只有初始荧光强度的 0.22 倍,主要是因为量子点的自吸收效应逐渐开始占主导地位,从而导致荧光强度的降低。

References

- [1] Rogalski A. HgCdTe infrared detector material: history, status and outlook [J]. *Reports on Progress in Physics*, 2005, **68**(10): 2267.
- [2] Rogalski A, Chrzanowski K. Infrared devices and techniques [J]. *Opto-electronics Review*, 2002, **10**(2): 111-136.
- [3] Vallone M, Goano M, Tibaldi A, et al. Challenges in multi-physics modeling of dual-band HgCdTe infrared detectors [J]. *Applied Optics*, 2020, **59**(19): 5656-5663.
- [4] Antoszewski J, Akhavan N D, Umana-Membreno G, et al. Recent developments in mercury cadmium telluride IR detector technology [J]. *ECS Transactions*, 2015, **69**(14): 61.
- [5] Wenisch J, Bitterlich H, Bruder M, et al. Large-format and long-wavelength infrared mercury cadmium telluride detectors [J]. *Journal of electronic materials*, 2013, **42**(11): 3186-3190.
- [6] Capper P, Garland J, Kasap S, et al. Mercury cadmium telluride: growth, properties and applications [M]. 2010.
- [7] Hu L, Zhao Q, Huang S, et al. Flexible and efficient perovskite quantum dot solar cells via hybrid interfacial architecture [J]. *Nature Communications*, 2021, **12**(1): 1-9.
- [8] Konstantatos G, Sargent E H. Colloidal quantum dot photodetectors [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2011, **54**(3): 278-282.
- [9] Tang S F, Lin S Y, Lee S C. Near-room-temperature operation of an InAs/GaAs quantum-dot infrared photodetector [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, **78**(17): 2428-2430.
- [10] Zhang H, Guyot-Sionnest P. Shape-controlled HgTe colloidal quantum dots and reduced spin-orbit splitting in the tetrahedral shape [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, **11**(16): 6860-6866.
- [11] Saeboe A M, Nikiforov A Y, Toufanian R, et al. Extending the near-infrared emission range of indium phosphide quantum dots for multiplexed in vivo imaging [J]. *Nano Letters*, 2021, **21**(7): 3271 - 3279.

- [12] McDonald S A, Konstantatos G, Zhang S, *et al.* Solution-processed PbS quantum dot infrared photodetectors and photovoltaics [J]. *Nature materials*, 2005, **4** (2) : 138-142.
- [13] Du Y, Xu B, Fu T, *et al.* Near-infrared photoluminescent Ag₂S quantum dots from a single source precursor [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**(5) : 1470-1471.
- [14] Guo Q, Kim S J, Kar M, *et al.* Development of CuInSe₂ nanocrystal and nanoring inks for low-cost solar cells [J]. *Nano letters*, 2008, **8**(9):2982-2987.
- [15] VOGEL R, HOYER P, WELLER H. Quantum-sized PbS, CdS, Ag₂S, Sb₂S₃, and Bi₂S₃ particles as sensitizers for various nanoporous wide-bandgap semiconductors [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2002, **98**(12) : 3183-3188.
- [16] Yu W W, Wang Y A, Peng X. Formation and stability of size-, shape-, and structure-controlled CdTe nanocrystals: ligand effects on monomers and nanocrystals [J]. *Chemistry of Materials*, 2003, **15**(22):4300-4308.
- [17] Mandal H, Chakali M, Venkatesan M, *et al.* Hot electron transfer from CdTe quantum dot (QD) to porphyrin and ultrafast electron transfer from porphyrin to CdTe QD in CdTe QD-Tetrakis (4-carboxyphenyl) porphyrin nanocomposites [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, **125**(8):4750-4763.
- [18] Mews A, Kadavanich A V, Banin U, *et al.* Structural and spectroscopic investigations of CdS/HgS/CdS quantum-dot quantum wells [J]. *Physical Review B*, 1996, **53**(20) : R13242.
- [19] Choi D, Yoon B, Kim D K, *et al.* Major electronic transition shift from bandgap to localized surface plasmon resonance in Cd_xHg_{1-x}Se alloy nanocrystals [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, **29**(19):8548-8554.
- [20] Sarkar S, Le P, Geng J, *et al.* Short-wave infrared quantum dots with compact sizes as molecular probes for fluorescence microscopy [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, **142**(7) : 3449-3462.
- [21] Smith A M, Nie S. Bright and compact alloyed quantum dots with broadly tunable near-infrared absorption and fluorescence spectra through mercury cation exchange [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**(1) : 24-26.
- [22] Wuister S F, Swart I, Van Driel F, *et al.* Highly luminescent water-soluble CdTe quantum dots [J]. *Nano Letters*, 2003, **3**(4):503-507.