

青年园地

## II-VI族量子点掺杂玻璃的光学性质及研究进展

夏梦玲, 刘超, 赵修建, 韩建军

(硅酸盐建筑材料国家重点实验室(武汉理工大学), 湖北 武汉 430070)

**摘要:** 由于量子限域效应, 尺寸可调的II-VI族量子点掺杂玻璃在光学滤波片、非线性光学器件上的应用已经被广泛研究。玻璃中量子点的光学性质主要由量子点的尺寸、表面状态和周围基质环境决定, 通过提高Se/Cd比可以有效地对量子点的表面缺陷进行钝化, 实现CdSe量子点的本征发光; 进一步调整热处理制度可以促进Zn离子扩散进入CdSe量子点表面, 形成CdSe/Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Se核壳结构, 使得缺陷发光几乎完全猝灭, 从而提高量子点的荧光量子效率; 在玻璃中原位合成的CdS/ZnS核壳结构量子点的荧光量子效率可达53%。随着基础研究中玻璃中II-VI族量子点荧光效率的不断提高, 发光二极管(LED)等小型发光器件的制造成为可能。为了满足实际需要, 建立核壳结构中量子点表面钝化机理模型, 进一步优化量子点荧光效率是下一步需要解决的问题。

**关键词:** II-VI族量子点掺杂玻璃; 荧光调控; 核壳结构量子点; 量子效率; 发光二极管(LED)

**中图分类号:** TQ171.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)07-0541-09

## Optical Properties and Research Progress of II-VI Quantum Dots Doped Glasses

XIA Mengling, LIU Chao, ZHAO Xiujian, HAN Jianjun

(State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures (Wuhan University of Technology), Wuhan 430070, China)

**Abstract:** Due to the quantum confinement effect, the glasses doped with size tunable II-VI quantum dots (QDs) have been widely investigated in the applications of optical filters and nonlinear optical devices. The optical properties of QDs in glasses mainly depend on the size, the surface states and the environment of the surrounding matrix of the QDs. The surface defects of CdSe QDs can be effectively passivated by increasing the Se/Cd ratio, realizing the intrinsic photoluminescence of CdSe QDs in glasses. By adjusting the heat-treatment condition, Zn ions can be incorporated into the surface of CdSe QDs and form CdSe/Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Se core-shell structure, which almost quench the defects emission and further improve the quantum efficiency. In addition, the quantum efficiency of CdS/ZnS core-shell structural QDs by situ synthesis in glasses even can reach 53%. The fabrication of light emitting diode (LED) and other small light emitting devices is becoming possible with the continuous improvement of the fluorescence efficiency of II-VI QDs doped glasses in fundamental study. To meet the practical needs, establishing the model of the surface passivation mechanism in the core-shell system and further improving the fluorescence efficiency of the QDs in glasses are the next work to be done.

**Key words:** II-VI quantum dots (QDs) doped glasses; photoluminescence modulation; core-shell structural QDs; quantum efficiency; light emitting diode (LED)

### 1 前言

半导体量子点是一种半径小于其激子玻尔半径的纳米晶, 具有准分立的能级结构, 其实质是一种准零维的半导体纳米颗粒。量子点内的载流子(电子和空穴)的运动处于

强受限状态, 连续的能带结构变成具有分子特性的分立能级结构, 受激后可以发射荧光。其半径越小, 能隙越大, 光吸收和发射能量越高<sup>[1]</sup>。这种量子尺寸限域效应使量子点具有不同于宏观体系的低维度物性, 表现出独特的电学、光学和磁学性能<sup>[2]</sup>。其中半导体量子点的光学性能一直是研究的热点, 与传统体相材料相比, 具有激发光谱宽、发射光谱可调、荧光峰窄且对称及光稳定性好等优点, 在激光器、光纤通信、太阳能电池等领域有重要的应用前景<sup>[3]</sup>。

量子点按组成可分为多种, II-VI族、III-V族、IV-VI族量子点是目前研究的热点。其中, II-VI族量子点, 如

收稿日期: 2016-09-27

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFB0303701)

第一作者: 夏梦玲, 女, 1989年生, 博士研究生

通讯作者: 刘超, 男, 1979年生, 教授, 博士生导师, Email:  
hite@whut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.07.07

ZnO<sup>[4]</sup>、CdS<sup>[5]</sup>、CdSe<sup>[6]</sup>、CdTe<sup>[7]</sup>和CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub><sup>[8]</sup>等由于具有较宽的带隙和较大的激子结合能,使其在室温下能产生有效的量子点本征发光。发光性质可以通过改变量子点的尺寸和化学组成调控,使其荧光发射波长覆盖整个可见光区。II-VI族量子点非线性领域和光谱下转换领域极具应用前景<sup>[9]</sup>,在可见光波段范围内的应用有着无可替代的优势<sup>[10]</sup>。

胶体化学是合成量子点常规的方法,利用化学法制备的量子点容易对其表面缺陷进行修饰,外延生长和离子交换是形成量子点壳层的两个重要途径<sup>[11-15]</sup>。核壳结构作为量子点典型的结构体系,具有重要的理论研究价值。采用核壳结构,能有效地修饰量子点的表面,提高量子产率。经表面改性或包覆后的II-VI族量子点具有很高的亮度,内部荧光量子效率可达90%以上<sup>[15]</sup>,目前已广泛应用于生物荧光标记和医学领域<sup>[14]</sup>。但是对于器件方面,由于溶液中量子点的不稳定性限制了其实际应用,所以,实现量子点与全无机固态介质的复合对促进量子点掺杂材料的广泛应用具有重要的意义。玻璃是一种制备工艺简单、成本低、物化稳定性好的基质材料,将量子点掺入玻璃基质能够防止量子点的团聚,获得良好的化学稳定性、热稳定性和机械稳定性,为制造光电器件提供了一条良好的途径<sup>[16]</sup>。与化学法合成的量子点相比,玻璃基质中所制备量子点表面及其与玻璃网络体界面处存在悬挂键、离子间隙或空位等缺陷,这些缺陷陷阱光生电子和空位,引起量子点荧光效率降低甚至荧光猝灭。因此,在玻璃中制备核壳结构的量子点,实现玻璃中量子点表面缺陷的钝化,提高量子点发光效率,是实现量子点掺杂玻璃应用的前提。特别是对于玻璃中II-VI族量子点发光方面的应用,表面钝化和提高量子效率显得尤为重要。

## 2 玻璃中 II-VI 族量子点的荧光调控

玻璃中的半导体量子点的制备取决于量子点组成元素在玻璃基质中的过饱和溶解<sup>[17,18]</sup>。玻璃中硫化物量子点(如CdS、CdSe、PbSe、PbS等)的形成,主要是取决于硫族元素的过饱和溶解<sup>[17]</sup>。而玻璃中II-VI族量子点的光学性质是由量子点的组成、尺寸、表面状态和周围基质环境决定的。因此,可以通过调整玻璃组分、热处理制度以实现玻璃中II-VI族量子点的荧光调控。

### 2.1 Cd 和硫族元素的比例

多组分硅酸盐玻璃或硼硅酸盐玻璃<sup>[19-23]</sup>,以及磷酸盐与锗酸盐等玻璃<sup>[24,25]</sup>中均可实现II-VI族量子点的制备。玻璃中的CdX(X=S, Se, Te)量子点,通常是按一定比例将Cd, S, Se, Te以CdO和ZnX(X=S, Se, Te)或直接以CdX(X=S, Se, Te)的形式引入玻璃料中。以玻璃中的CdSe量子点为例,使用SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-

ZnO-xZnSe-yCdO(mol%)体系的玻璃制备CdSe量子点,不同的x, y值及组分编号如表1所示。将混好的玻璃料在1300~1400℃下熔融40 min,随后快速冷却得到均匀透明的玻璃,把这样的玻璃于500~600℃的温度范围内热处理制备CdSe量子点。引入的ZnSe/CdO比的改变会影响Se在玻璃基质中的过饱和溶解,从而影响CdSe量子点的形成和光学性质。

表1 玻璃组分中ZnSe和CdO的掺入含量及对应的ZnSe/CdO比  
Table 1 The concentration of ZnSe and CdO (in mol%) in the glass composition and the corresponding ratios of ZnSe/CdO

Sample	ZnSe	CdO	ZnSe/CdO molar ratio
C1	0.2	0.4	0.5
C2	0.4	0.4	1.0
C3	4.0	0.4	10
C4	4.0	0.2	20

当ZnSe/CdO的摩尔比(x/y)从0.5增加到20,不含量子点的原始玻璃的吸收边分别位于344, 360, 380, 371 nm,如图2a所示。在530℃处理10 h后,C1样品的吸收边红移到375 nm,这是因为形成了某些化学键、基团或者是一些细小的团簇造成的<sup>[26,27]</sup>;C2、C3、C4样品热处理后出现了吸收峰,分别位于420, 470, 441 nm。这一现象与玻璃中ZnSe含量的提高有密切的关系,Se在玻璃基质中的饱和溶解度提高,有利于促进热处理玻璃中量子点的析出。而对于C3和C4样品,在ZnSe含量不变时,改变CdO的含量,也会导致吸收峰的位置不同,表明除了Se的含量,Cd的含量同样对玻璃中的量子点形成有重要影响。

根据Weyl提出的模型,在刚淬火的玻璃中,Se和Cd主要以ZnSe和CdO的形式存在,但在低温热处理(500~700℃)时,CdSe比ZnSe和CdO稳定<sup>[28-30]</sup>。因此,在热处理的过程中,ZnSe和CdO逐渐分离,Se和Cd不断扩散最终在玻璃中形成CdSe量子点<sup>[28]</sup>。该过程已被X射线吸收光谱所证实<sup>[19,31]</sup>。根据热化学中的Gibbs-Helmholtz方程和Kirchhoff定律计算反应ZnSe + CdO  $\xrightleftharpoons[\text{Melting}]{\text{Cooling}}$  CdSe + ZnO的吉布斯自由能,这一反应的正方向可以自发进行,因此低温热处理时析出CdSe量子点<sup>[19,32-34]</sup>。因此,在作者团队的实验中,530℃热处理后形成的是CdSe量子点,如图1的高分辨透射电镜照片所示,晶面间距为2.55 Å,与CdSe晶体的(102)面一致(JCPDS No.: 77-2307);量子点的直径约为4.2 nm,与用第一激子吸收峰位代入经验公式计算出的值(4.1 nm)基本一致<sup>[35]</sup>。同样的,在硼硅酸盐玻璃中也可以在较低的温度热处理时析出CdSe量子点<sup>[36]</sup>。

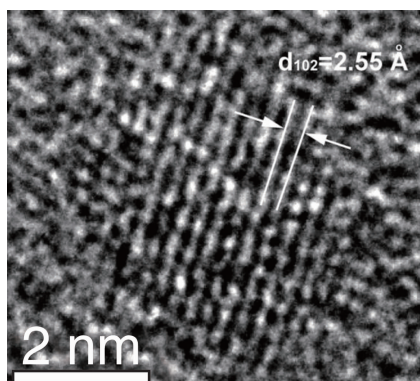


图1 530 °C 热处理 10 h 后的 C4 样品中一个纳米晶的高分辨透射电镜照片

Fig. 1 High resolution transmission electron microscope image of one nanocrystal formed in C4 specimen heat-treated at 530 °C for 10 h

图2b 是不同 Se/Cd 比的玻璃在 530 °C 处理后的发光光谱。对于 C1 和 C2 样品, 只有 450 ~ 700 nm 的一个宽泛的发光带, 可能是由于 Se 相关的色心或团簇的发光, 也可能是非常微小的 CdSe 纳米晶的表面缺陷发光<sup>[22, 37]</sup>。同样的发光带也出现在 C3 和 C4 样品。但不同的是, 这两个样品的发光谱还同时出现了分别位于 474 nm 和

462 nm 的较窄的发光峰。激发光谱(图 2c) 分别以 462 nm 和 565 nm 为监测波长, 结果证明在发光光谱中较窄的发光峰和较宽的发光带来源不同, 前者来自于玻璃中 CdSe 量子点的本征发光, 后者来自于缺陷发光。

显然, 过量的 Se 对玻璃中 CdSe 量子点的发光性质有着重要的影响, 本征发光相对于缺陷发光的强度也在增加, 如图 2b 所示。对于 CdSe 量子点, 其能带结构中电子的有效质量小于空穴的有效质量( $m_{e^-}:m_{h^+} = 1:5$ )<sup>[38]</sup>, 电子的运动半径大于空穴, 电子更容易被表面带正电的缺陷所俘获<sup>[39]</sup>。因此, 过量的带负电荷的 Se, 可以修饰量子点的表面缺陷, 减弱缺陷发光。对于化学法合成的 CdSe 量子点, Se 的前驱体过量也可以有效提高量子点的发光效率, 减小量子点本征发光的半高宽<sup>[40]</sup>, 在  $Zn_xCd_{1-x}Se$  三元体系的量子点中也有同样的现象。这是由于量子点表面的结构重建导致发光增强的现象<sup>[41-47]</sup>。同样的, 玻璃中硫族元素和 Cd 的掺杂比例对于玻璃中 CdSe 量子点的形成和光学性质也有着显著的影响, 当 Se/Cd 比达到一定值时会出现量子点的本征发光<sup>[48]</sup>。因此, 硫族元素和 Cd 的掺杂比例对玻璃中 II-VI 族量子点的荧光性质有重要的影响。

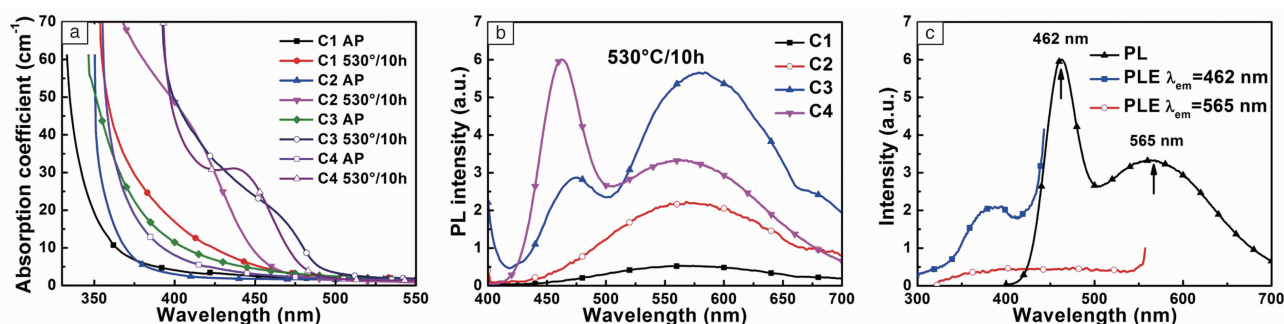


图2 C1, C2, C3 和 C4 组分的原始玻璃和热处理玻璃的吸收(a)和发光(b)光谱, 530 °C 热处理 10 h 后的 C4 样品的激发光谱(c)

Fig. 2 Absorption (a) and photoluminescence (b) spectra of the as-prepared and heat-treated glasses with the compositions of C1, C2, C3, and C4, photoluminescence excitation spectra of C4 specimen heat-treated at 530 °C for 10 h (c)

## 2.2 玻璃中 CdSe 量子点的表面钝化

量子点的尺寸可以通过热处理调控。一般来说, 热处理温度越高、时间越长, 量子点尺寸越大, 带隙越小, 吸收峰和发光峰都会出现红移的现象<sup>[16, 17]</sup>。但是对于 C4 组分的玻璃, 出现了反常的情况。如图 3a 所示, 当热处理温度由 530 °C 升至 550 °C 最后到 570 °C 时, 玻璃的吸收峰先由 441 nm 红移至 482 nm, 之后又蓝移到 462 nm, 而这几个样品的本征发光峰位随热处理温度的升高也表现出相同的变化规律, 先从 471 nm 红移至 500 nm, 后蓝移到 472 nm, 半高宽为 32, 32, 18 nm。这个反常的蓝移现象是因为 CdSe 量

子点尺寸减小或者玻璃基质中的 Zn 离子进入到 CdSe 量子点里面。如果是 CdSe 量子点尺寸减小的原因, 那么由于量子点表面缺陷的增加, 缺陷发光不会发生猝灭; 如果是 Zn 离子渗入到 CdSe 量子点形成均相的  $Cd_{1-x}Zn_xSe$  量子点, 缺陷发光也依然会存在<sup>[36]</sup>。但是如图 3b 所示, 随热处理温度的升高, 缺陷发光的相对强度降低, 并且在 570 °C 处理 10 h 后几乎完全猝灭, 说明量子点的表面缺陷被钝化了。出现这些现象可能的原因是当热处理温度为 550 °C 或更高时, Zn 离子开始渗入 CdSe 量子点, 在其表面形成了  $Cd_{1-x}Zn_xSe$  的壳层。

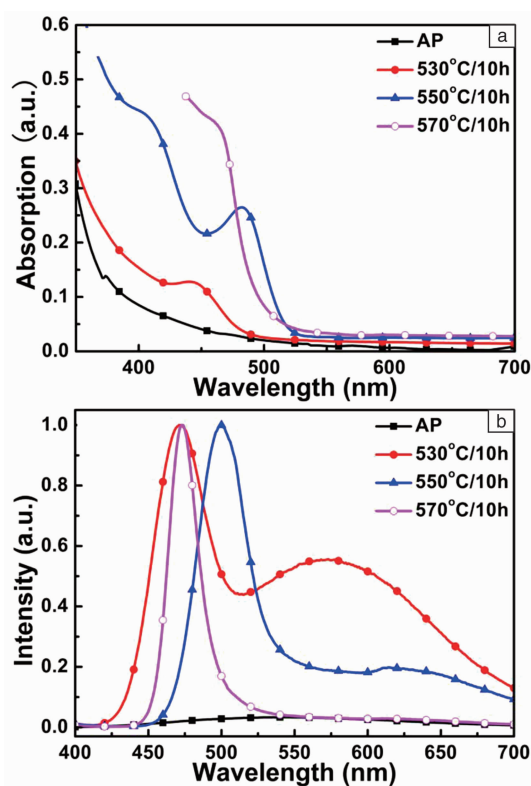


图 3 C4 组分原始玻璃和热处理玻璃的吸收(a)和荧光(b)光谱  
Fig. 3 Absorption (a) and photoluminescence (b) spectra of the as-prepared and heat-treated C4 specimens

为了弄清楚这个过程的机理,对 C4 进行了两步热处理。第一步均为 550 °C 处理 10 h,目的是为了使得 CdSe 量子点尽可能形成得更大或更多,使玻璃基质中的 Cd 离子尽可能被消耗完;第二步热处理的温度为 570 °C,时间分别为 0, 2, 5, 10 h,记为 C4-0, C4-2, C4-5, C4-10,第二步热处理的目的是使得更多的 Zn 离子掺杂进入 CdSe 量子点,形成  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$  壳层。随着第二步热处理时间的延长,第一激子吸收峰的位置逐渐蓝移: 482 (C4-0), 467 (C4-2), 454 (C4-5), 453 nm (C4-10) (图 4a); 同时量子点的本征发光峰也在逐渐蓝移: 500 (C4-0), 488 (C4-2), 467 (C4-5), 464 nm (C4-10) (图 4b), 并且缺陷发光的相对强度也逐渐降低。这一结果也证明吸收峰和本征发光峰的反常蓝移是由 Zn 掺杂引起的。

采用高分辨透射电镜、X 射线衍射和共振拉曼光谱进一步探究这一过程量子点结构和组成的变化。如图 5a 所示,当热处理温度为 550 °C 时,没有观测到明显的衍射峰,这是因为量子点的尺寸较小或相对含量过低。经过在 570 °C 下进行第二步热处理后,介于六方结构的 ZnSe (PDF#15-0105) 和 CdSe (PDF#77-2307) 之间的衍射峰开始出现并逐渐增强,这表明在玻璃中形成了

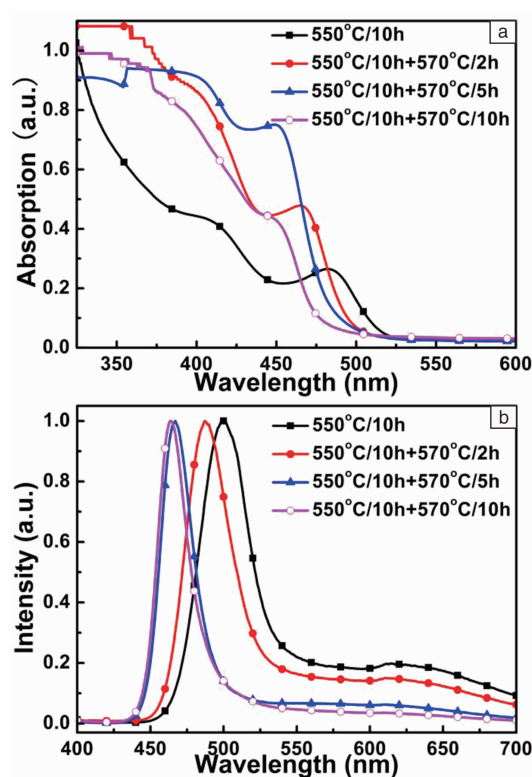


图 4 C4-0, C4-2, C4-5, C4-10 样品的吸收(a)和荧光(b)光谱  
Fig. 4 Absorption (a) and photoluminescence (b) spectra of C4-0, C4-2, C4-5 and C4-10 specimens

$\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$  量子点。采用 (110) 面衍射峰的  $2\theta$  计算 C4-5 和 C4-10 样品中  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$  量子点的晶面间距分别为 2.017 Å 和 2.012 Å, 假设  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$  中  $x$  的值与晶格常数线性相关, 那么 C4-5 和 C4-10 样品中  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$  量子点可以计算出为  $\text{Cd}_{0.13}\text{Zn}_{0.87}\text{Se}$  和  $\text{Cd}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{Se}$ 。

C4-10 样品的透射电镜照片如图 5b 所示, 可以看到直径为 5 ~ 8 nm 的球形量子点均匀地分布在玻璃中。图 5c 为其中一个量子点的高分辨透射电镜照片, 右上的傅里叶变换图表明形成的量子点是六方结构。可以看到大部分的纳米晶中心和外圈存在明显的明暗衬度。根据计算中心部分的晶面间距约为 1.861 Å (如图 5c 中标注的方向所示), 与 CdSe 晶体 (PDF#: 77-2307) 的 (200) 面的晶格常数 ( $d_{200} = 1.8615$  Å) 一致。而在周围的壳层中同一个晶面的间距减小至 1.826 Å, 表面 Zn 离子进入了 CdSe 量子点的表面层形成了  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$  壳层。

图 6a 为一步法和两步法热处理后的拉曼光谱, 当 530 °C 热处理时, 没有明显的拉曼振动带; 热处理温度升高时, 可以观察到明显的位于 235 ~ 250  $\text{cm}^{-1}$  处的拉曼峰和 200  $\text{cm}^{-1}$  处的较弱的振动带。经过去背底修正和高斯拟合, 位于 150 ~ 400  $\text{cm}^{-1}$  范围内的拉曼光谱可以



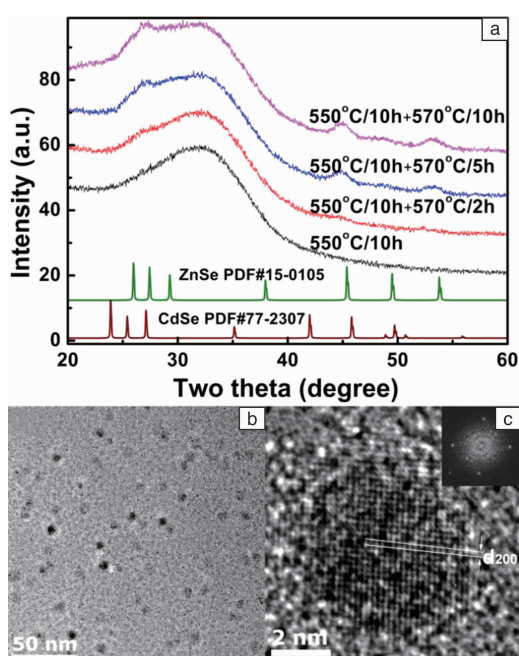


图5 C4-0, C4-2, C4-5, C4-10 样品的 X 射线衍射图谱(a), C4-10 样品的透射电镜照片(b), C4-10 样品中形成的一个纳米晶的高分辨透射电镜照片(c)

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of C4-0, C4-2, C4-5 and C4-10 specimens(a), transmission electron microscope image of C4-10 specimen(b) and one nanocrystal formed in C4-10 specimen(c)

拟合成 3 个高斯峰(P1, P2, P3)(图 6b)。随着第二步热处理时间的延长, P3 拉曼峰的位置移动, 分别位于  $235.3$  (C4-0),  $242.2$  (C4-2),  $246.0$  (C4-5),  $248.3 \text{ cm}^{-1}$  (C4-10)。该拉曼振动带是由  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$  引起<sup>[36, 49-51]</sup>。峰位与  $x$  值有关, 根据相关公式计算可得 4 个样品中  $x$  的值分别为  $0.52$  (C4-0),  $0.71$  (C4-2),  $0.81$  (C4-5),  $0.87$  (C4-10)<sup>[50]</sup>, 说明随热处理时间的延长更多的 Zn 离子掺杂进入到 CdSe 量子点。用拉曼峰计算的  $x$  值比用 X 射线衍射峰计算出的偏小是由于小尺寸晶体的声子限域效应引起的。约位于  $200 \text{ cm}^{-1}$  的拉曼峰 P1 来源于 CdSe 量子点<sup>[52, 53]</sup>, 拉曼结果表明 CdSe 和  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$  同时存在于玻璃样品中, 由此说明可能形成的是 CdSe/ $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  核壳型量子点。与典型的核壳结构量子点相似, 位于 P1 和 P3 之间的拉曼峰 P2 是由于核壳之间的界面声子引起的<sup>[54]</sup>。结合以上结果, CdSe/ $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$  核壳量子点的形成导致了吸收峰和发光峰的反常蓝移以及缺陷发光猝灭的现象。因此, 通过量子点的表面钝化, 可以有效地调控量子点的荧光性质, 降低甚至猝灭量子点的缺陷发光, 增强其本征发光。

### 2.3 CdS/ZnS 核壳结构量子点掺杂玻璃

在  $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$  玻璃中引入适量的 ZnS 和 CdO, 采用熔融—热处理法制备量子点掺杂的玻璃。550 °C 热

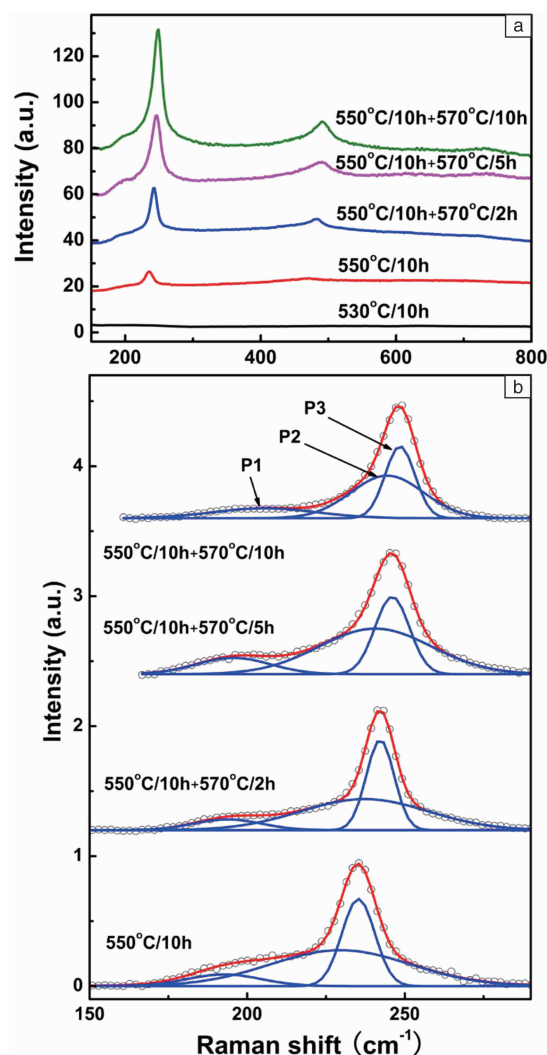


图6 C4 组分玻璃热处理后的拉曼光谱(a), 拉曼峰的高斯拟合(b)  
Fig. 6 Raman spectra of heat-treated glasses with composition of C4(a), Gaussian deconvolution of the Raman peaks shown in (a)(b)

处理后的样品的高分辨透射电镜照片如图 7 所示。图 7a 为量子点在玻璃中的整体分布, 量子点的尺寸约为  $6 \sim 8 \text{ nm}$ , 均匀地分布在玻璃基质中, 部分量子点呈椭圆形或矩形(如图中白圈所示)。图 7b 是其中几个量子点的高分辨透射电镜照片, 可以看到清晰的晶格条纹, 并且量子点中间部分和周围呈明显的衬度差异。通过测量晶面间距, 发现同一个方向上量子点中间黑色条纹和周围白色条纹的间距不同, 中间晶面间距大于周围晶面间距, 并且中间部分的晶面间距与六方 CdS 晶体(PDF# 77-2306) (102) 面的晶面间距( $0.245 \text{ nm}$ )一致, 而两端衬度较浅的区域的晶面间距( $0.233 \text{ nm}$ )处于六方 CdS 晶体(PDF# 77-2306)与六方 ZnS 晶体(PDF# 75-1547,  $d_{102} = 0.228 \text{ nm}$ )的晶面间距之间, 其他的量子点也符合这个规律, 可以推断在玻璃基质中原位合成了 CdS/ $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  三明治结构量子点。量子点呈矩形可能是因

为包覆的  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  壳层限制了量子点在某个方向上的生长,使量子点呈现定向生长的趋势。

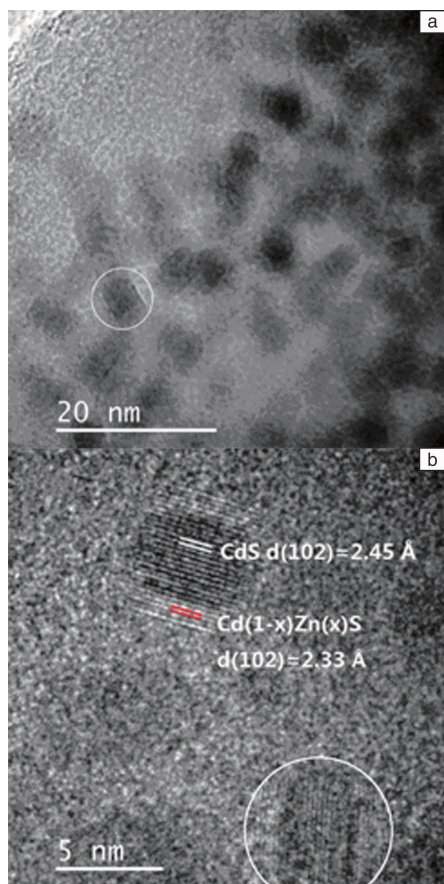


图 7 550 °C 热处理 10 h 后的样品的量子点的整体分布透射电镜照片(a)和几个  $\text{CdS}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  三明治结构纳米晶的高分辨透射电镜照片(b)

Fig. 7 High resolution transmission electron microscope image of overall distribution(a) and several  $\text{CdS}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  sandwich structural nanocrystals formed in the sample heat-treated at 550 °C for 10 h(b)

图 8 是在不同温度下热处理的样品吸收和发光光谱。吸收峰和发光峰随热处理温度的移动符合一般的变化规律,热处理温度越高,吸收峰和发光峰红移,量子点尺寸越大。热处理温度为 530 ~ 590 °C 时,吸收峰的位置分别为 414, 444, 465, 475 nm, 本征发光峰的位置分别为 426, 452, 468, 476 nm。根据量子点尺寸经验公式<sup>[35]</sup>可以计算出 CdS 量子点的半径分别为 1.95, 2.68, 3.05, 3.28 nm。随着热处理温度的升高,位于 520 ~ 800 nm 波段的缺陷发光强度在不断减弱,说明量子点的表面缺陷在被逐渐钝化。同时,量子点本征发光和缺陷发光的比例也在不断增加,量子点掺杂玻璃的荧光量子效率可以利用积分球测定发射光子数和吸收光子数的比例得到,530 °C 和 550 °C 热处理 10 h 的样品的荧光量子效率分别为 17.1% 和 53%, 远高于之前已报道的

II-VI 族量子点掺杂玻璃的量子效率(3% ~ 20%)<sup>[37, 55, 56]</sup>。但是,570 °C 和 590 °C 热处理 10 h 的样品的荧光量子效率却又降低到 20% 以下,这可能有以下几点原因:①此时量子点的尺寸,超出了其激子波尔半径(2.8 nm),量子限域效应减弱,影响了其发光;②热处理温度升高,玻璃中出现了微弱的分相现象,玻璃透过率的降低影响了量子点的发光效率;③量子点尺寸增大,尽管其比表面积减小,但是其绝对表面积增大,存在的缺陷数量本身有所增加,也会降低其发光效率。

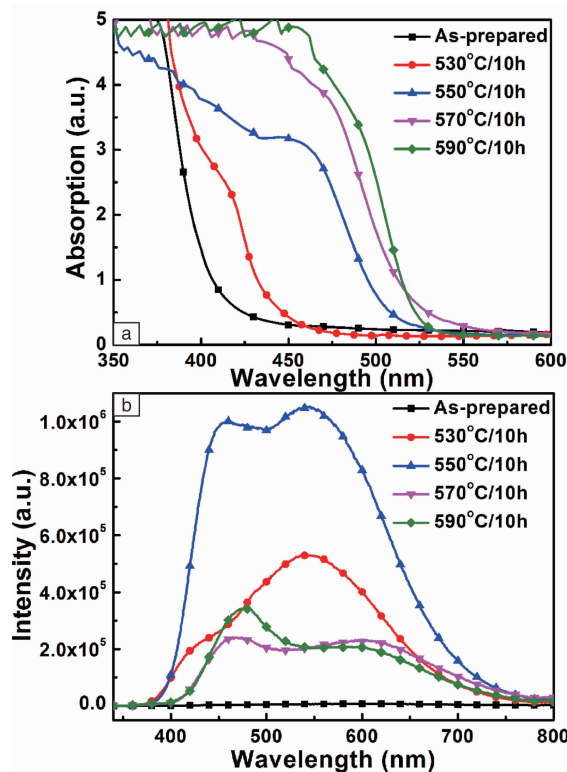


图 8 原始玻璃和热处理后的玻璃的吸收(a)和荧光(b)光谱

Fig. 8 Absorption (a) and photoluminescence (b) spectra of the as-prepared and heat-treated specimens

这种原位合成的核壳结构量子点不仅为量子点高效掺杂玻璃材料提供了一条新的方法和思路,也为量子点光电器件的实际应用创造了一条可行的途径。同时,量子点掺杂的玻璃材料由于量子点的量子效应而具备传统玻璃所不具备的优异特性,所提出的核壳结构量子点,对于开发多功能的玻璃材料也具有一定的参考价值。

### 3 II-VI 族量子点掺杂玻璃的应用方面的研究进展

量子点的研究最早是在 20 世纪 90 年代从嵌于玻璃中 CdSe 量子点开始的,当时主要做装饰用,现在 II-VI 族量子点掺杂的玻璃已经应用于光学滤波片,这主要是利用它们在可见光波段连续可调的截止吸收边<sup>[57, 58]</sup>。



Klimov 等人利用 CdSe 量子点在可见光波段的较大的光增益,首次提出并证明了量子点在光学放大器上的应用潜力<sup>[59]</sup>。现在量子点掺杂玻璃用于光增益、拉曼放大器等光学放大器的研究已经成为量子点掺杂玻璃领域最热门的研究之一<sup>[60]</sup>。

II-VI族量子点具有明显的三阶光学非线性效应<sup>[61-63]</sup>,例如,对于 CdS 晶体,其三阶非线性光学系数为  $9.8 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$ , ZnSe 晶体的三阶非线性光学系数为  $6.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$ ,也就是 II-VI族晶体都具有较大的三阶非线性光学系数(数量级在  $10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$ ),普通硅酸盐玻璃的三阶非线性光学系数数量级基本都在  $10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ <sup>[64]</sup>,这种较低的系数无法满足非线性器件的要求。但是将 II-VI族晶体掺杂到玻璃基质中后,其三阶非线性光学系数较晶体稍有下降,但仍在  $10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$  的数量级,II-VI量子点掺杂的玻璃已经应用于一些光学非线性器件,既能保证量子点的稳定性,又能克服玻璃基质本身非线性效应差的缺陷<sup>[64]</sup>。

另外,由于 II-VI族量子点优良的发光性质,最新的研究结果表明了 II-VI族量子点掺杂的玻璃在发光二极管(LED)、激光器以及其他一些发光装置上也极具应用前景<sup>[37,55]</sup>。Karam Han 等人<sup>[55]</sup>将 II-VI族量子点掺杂的玻璃与蓝光 LED 复合,获得白光,如图 9 所示,为了提高量子点的荧光量子效率,采用 CdSe/CdS 核壳结构量子点掺杂玻璃,由量子点发出的 500~700 nm 波段的光与 455 nm 蓝光波段的光复合出白光。通过控制热处理的制度(即量子点的尺寸)和玻璃的厚度调节色坐标,可以看到色坐标与玻璃的厚度线性相关。当玻璃的厚度由 2 mm 减小至 1.2 mm,在 550 °C 热处理 10 h 的玻璃样品和蓝光的复合发光可以调至接近于显色指数(CRI)为 90、色温(CCT)为 5497 K 的自然白光。热处理 15 h 和 20 h 的玻璃也可以通过调整厚度获得白色发光。利用积分球测得热处理 10 h 的量子点掺杂玻璃与蓝光复合出的白光的量子效率为 14%。如果进一步调整玻璃制备条件,将热处理 20 h 的样品减薄至 0.8 mm 以制备白光 LED,量子效率可达 20%,这相对于非核壳结构的 CdSe 量子点掺杂玻璃制作白光 LED 装置的量子效率( $\sim 3\%$ )有显著的提高<sup>[37]</sup>。

## 4 结 语

经过近十年的发展,II-VI量子点掺杂的玻璃无论是在其基础理论研究上还是实际应用上都有着巨大的进步,尤其是对于其发光性质的研究和应用。目前,对于玻璃中 II-VI族量子点的表面钝化和核壳结构量子点掺杂玻璃的研究有了一定的基础,玻璃中 CdX( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ )

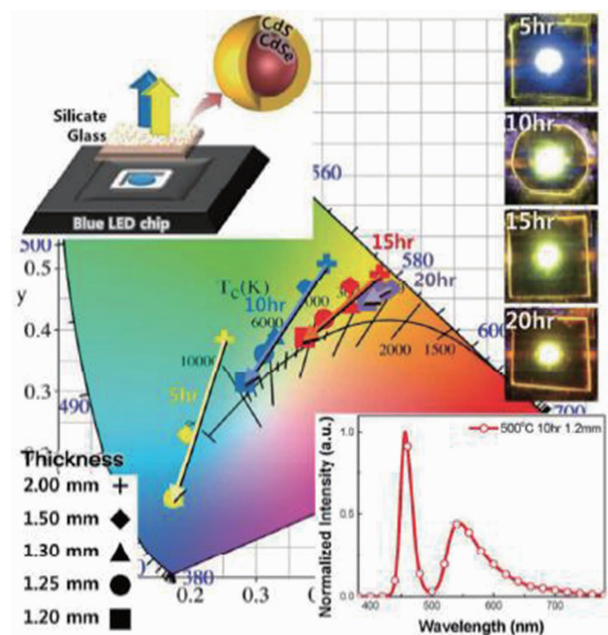


图9 500 °C 热处理时间分别为 5 h, 10 h, 15 h 和 20 h 的不同厚度 CdSe/CdS 量子点掺杂玻璃组装的 LED 装置的色坐标。右下的插图是白光 LED 的电致发光和光致发光光谱,其坐标为(0.3277, 0.3458),显色指数为 90°;右上为不同热处理时间 1.2 mm 的量子点掺杂玻璃组装的 LED 的实际发光<sup>[55]</sup>

Fig. 9 CIE color coordinates of LEDs mounted with CdSe/CdS quantum dots doped glasses of various thickness heat-treated for 5, 10, 15 and 20 h at 500 °C. The inset presents the EL and PL spectra of the white-LED, which had coordinates of (0.3277, 0.3458) and a CRI of 90°. Actual photos of the LEDs with quantum dots doped glasses of the same thickness (1.2 mm) with varying heat-treatment duration are presented at the right of the figure<sup>[55]</sup>

Te)量子点与 ZnX( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ )壳层纳米晶体的可控依次核化与生长是制备 CdX/ZnX 型核壳结构量子点的关键。但由于多组分玻璃是一个非常复杂的体系,量子点成核和生长的内部环境、成键、配位情况等都与玻璃的网络结构和玻璃内部的光学碱度密切相关,对于量子点生长和玻璃基质关联的理论研究还需深入展开。因此,研究玻璃基质组成、CdX 以及 ZnX 化合物掺杂浓度对玻璃热力学性质、核层与壳层纳米晶体析晶温度和析晶顺序的影响规律与机理,玻璃组成和热处理工艺对量子点形成和结构的影响规律,阐明 II-VI族量子点的结构、表面钝化情况以及核壳结构的包覆程度和量子点掺杂玻璃光学性能之间的内在机制,建立相应的物理模型,探索 II-VI族量子点发光的调制机理,建立“玻璃组成及热处理工艺—量子点的合成—结构和光学性能—表面钝化机理模型”循环反馈和优化的方案与路线,探索

进一步优化量子点荧光效率的途径是下一步需要解决的关键科学问题。

由于 II-VI 族量子点在可见光波段无可替代的重要优势,随着基础研究中玻璃中 II-VI 族量子点荧光效率的不断提高,小型发光器件的制造成为可能,尤其是应用于白光 LED 方面,目前 II-VI 族量子点掺杂玻璃的荧光效率在 3%~50%,如果能够进一步优化,将荧光效率提升到 70% 以上,则基本上能满足实际应用的需要;另外,玻璃中量子点的光学稳定性、温度稳定性等,包括激光损伤阈值、光致变暗及变亮等,也是限制其器件化的因素;除此之外,对玻璃本身的透过率和折射率也有一定要求,找到更好的玻璃体系作为基质材料也是将来在器件制造方面需要解决的问题。

## 参考文献 References

- [1] Semonin O E, Luther J M, Choi S, *et al.* *Science*[J], 2011, 334(6062): 1530-1533.
- [2] Michalet X, Pinaud F F, Bentolila L A, *et al.* *Science*[J], 2005, 307(5709): 538-544.
- [3] Hagfeldt A, Graetzel M. *Chemical Reviews*[J], 1995, 95(1): 49-68.
- [4] Yu Y, Wang Y, Chen D, *et al.* *Nanotechnology*[J], 2008, 19(5): 055711.
- [5] Takada T, Mackenzie J D, Yamane M, *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 1996, 31(2): 423-430.
- [6] Hwang Y-N, Shin S, Park H L, *et al.* *Physical Review B*[J], 1996, 54(21): 15120-15124.
- [7] Padilha L A, Neves A A R, Cesar C L, *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2004, 85(15): 3256.
- [8] Hall D W, Borrelli N F. *Journal of the Optical Society of America B*[J], 1988, 5(8): 1650-1654.
- [9] McKittrick J, Shea-Rohwer L E. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2014, 97(5): 1327-1352.
- [10] Lee J, Sundar V C, Heine J R, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2000, 12(15): 1102-1105.
- [11] Pan D, Wang Q, Jiang S, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2005, 17(2): 176-179.
- [12] Han M, Gao X, Su J Z, *et al.* *Nature Biotechnology*[J], 2001, 19(7): 631-635.
- [13] Chen Y, Rosenzweig Z. *Nano Letters*[J], 2002, 2(11): 1299-1302.
- [14] Bruchez M, Moronne M, Gin P, *et al.* *Science*[J], 1998, 281(5385): 2013-2016.
- [15] Mashford B S, Stevenson M, Popovic Z, *et al.* *Nat Photon*[J], 2013, 7(5): 407-412.
- [16] Liu C, Heo J, Zhang X, *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2008, 354(2-9): 618-623.
- [17] Han N, Liu C, Zhang J, *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2014, 391: 39-42.
- [18] Kellermann G, Craievich A F, Barbosa L C, *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2001, 293-295: 517-526.
- [19] Hayes T M, Persans P D, Filin A, *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2004, 349: 35-37.
- [20] Lee Y K, Choi Y G, Heo J, *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2013, 96(12): 3868-3871.
- [21] Neto E S F, Dantas N O, da Silva S W, *et al.* *Journal of Raman Spectroscopy*[J], 2010, 41(10): 1302-1305.
- [22] Vasiliu I C, Elisa M, Niciu H, *et al.* *Proceedings of 12th IEEE Conference(IEEE-NANO)*[C], 2012.
- [23] Xu K, Liu C, Chung W J, *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2010, 356(44-49): 2299-2301.
- [24] Kolobkova E V. *Glass Physics and Chemistry*[J], 2006, 32(4): 404-411.
- [25] Arae D, Shen Q, Toyoda T. *Analytical Sciences/Supplements*[J], 2002, 17: i1149-i1152.
- [26] Choi J, Heo J, Choi Y G, *et al.* *Optical Materials*[J], 2012, 34(7): 1231-1234.
- [27] Xia M, Liu C, Zhao Z, *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2015, 429: 79-82.
- [28] Weyl W A. *Coloured Glasses*[M]. London, UK: Dawson's of Pall Mall, 1959.
- [29] Wang Q S, Zu P N. *Glass & Enamel*[J], 1989, 19(20): 1-7.
- [30] Persans P D, Lurio L B, Pant J, *et al.* *Physical Review B*[J], 2001, 63(11): 115320.
- [31] Demourgues A, Greaves G N, Bilsborrow R, *et al.* *Physica B: Condensed Matter*[J], 1995, 208: 354-356.
- [32] Ives D J G. *Chemical Thermodynamics*[M]. London, UK: Macdonald and Co. Ltd., 1971.
- [33] Binnewies M, Milke E. *Thermochemical Data of Elements and Compounds*[M]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2002.
- [34] Ma D W, Zhang Y N, Xu Z S, *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2014, 97(8): 2455-2461.
- [35] Yu W W, Qu L, Guo W, *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2003, 15(14): 2854-2860.
- [36] Azhniuk Y M, Prymak M V, Lopushansky V V, *et al.* *Physica Status Solidi (b)*[J], 2014, 251(3): 669-674.
- [37] Han K, Yoon S, Chung W J. *International Journal of Applied Glass Science*[J], 2015, 6(2): 103-108.
- [38] O'Neil M, Marohn J, McLendon G. *The Journal of Physical Chemistry*[J], 1990, 94(10): 4356-4363.
- [39] Wang, X, Qu, *et al.* *Nano Letters*[J], 2003, 3(8): 1103.
- [40] Qu L, Peng X. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2002, 124(9): 2049.
- [41] Zheng Y, Yang Z, Ying J Y. *Advanced Materials*[J], 2007, 19(11): 1475-1479.
- [42] Sonawane K G, Phadnis C, Tatikondewar L, *et al.* *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2014, 2(38): 8077-8082.
- [43] Sonawane K G, Patil K R, Mahamuni S. *Journal of Luminescence*[J], 2013, 135: 154-159.



- [44] Cao J, Xue B, Li H, *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science* [J], 2010, 348(2): 369-376.
- [45] Zhang R, Yang P. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* [J], 2013, 74(5): 759-764.
- [46] Lee L, Dai Y R, Yang C S, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2015, 632: 392-396.
- [47] Klochikhin A, Reznitsky A, Don B D, *et al.* *Physical Review B* [J], 2004, 69(8): 085308.
- [48] Okamoto H, Matsuoka J, Nasu H, *et al.* *Journal of Applied Physics* [J], 1994, 75(4): 2251-2256.
- [49] Yükselici H, Persans P D, Hayes T M. *Physical Review B* [J], 1995, 52(16): 11763-11772.
- [50] Meredith W, Horsburgh G, Brownlie G D, *et al.* *Journal of Crystal Growth* [J], 1996, 159(1-4): 103-107.
- [51] Brafman O. *Solid State Communications* [J], 1972, 11(3): 447-451.
- [52] Zhang J Y, Wang X Y, Xiao M, *et al.* *Applied Physics Letters* [J], 2002, 81(11): 2076.
- [53] Srivastava P, Singh K. *Advanced Materials Letters* [J], 2012, 3(4): 340-344.
- [54] Rho H, Jackson H E, Lee S, *et al.* *Physical Review B* [J], 2000, 61(23): 15641-15644.
- [55] Han K, Im W B, Heo J, *et al.* *Chemical Communications (Cambridge, England)* [J], 2016, 52(17): 3564-3567.
- [56] Selvan S T, Bullen C, Ashokkumar M, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2001, 13(12-13): 985-988.
- [57] Hu Z, Xu S, Xu X, *et al.* *Scientific Reports* [J], 2015, 5: 14817.
- [58] Zhang L. US, 2014/0132890 A1 [P]. 2014-5-15.
- [59] Klimov V I, Mikhailovsky A A, Xu S, *et al.* *Science* [J], 2000, 290(5490): 314-317.
- [60] Céreyon A, Jurdyk A M, Martinez V, *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids* [J], 2008, 354(29): 3458-3461.
- [61] Takagahara T. Excitonic Optical Nonlinearity and Exciton Dynamics in Semiconductor Quantum Dots [M] // Burstein E, Weisbuch C. *Confined Electrons and Photons: New Physics and Applications*. Boston, MA: Springer US, 1995: 827-830.
- [62] Karabulut I, Baskoutas S. *Journal of Applied Physics* [J], 2008, 103(7): 073512.
- [63] Farias P M A, Santos B S, de Thomaz A A, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry B* [J], 2008, 112(9): 2734-2737.
- [64] Boyd R W. Chapter 4-The Intensity-Dependent Refractive Index [M] // *Nonlinear Optics (Third Edition)*. Burlington: Academic Press, 2008: 207-252.

(编辑 惠 琼)