

文章编号 2095-1531(2015)03-0428-11

丁胺包裹的 CdSe 量子点敏化的 TiO₂ 纳米晶薄膜电子转移机制

李正顺¹, 岳圆圆¹, 张艳霞¹, 王岩², 王雷¹, 王海宇^{1*}

(1. 吉林大学 电子科学与工程学院, 吉林 长春 130012;

2. 吉林大学 物理学院, 吉林 长春 130012)

摘要:利用超快光谱技术系统研究了在丁胺包裹的 CdSe 量子点敏化的 TiO₂ 纳米晶薄膜起始时刻界面间电子转移动力学。与之前的报道不同,该实验结果表明: CdSe 量子点经过表面修饰后,两相电子注入机制——热电子和冷电子注入得以被证实,即:电子能分别从 CdSe 量子点导带中高的振动能级和导带底转移到 TiO₂ 的导带。该机制详细描绘了电子在纳米界面间转移的图景。进一步研究发现:热电子注入的电子耦合强度(3.6 ± 0.1 meV)比弛豫后的基态电子注入高两个数量级,基于 Marcus 理论,伴随着 0.083 eV 的重组能,冷电子注入的耦合强度值为 ~ 50 μ eV。

关键词:量子点太阳能电池;半导体纳米晶;表面修饰;CdSe;热电子注入

中图分类号:TN249 文献标识码:A doi:10.3788/CO.20150803.0428

Electron transfer mechanism of butylamine-capped CdSe quantum dot sensitized nanocrystalline TiO₂ films

LI Zheng-shun¹, YUE Yuan-yuan¹, ZHANG Yan-xia¹, WANG Yan², WANG Lei¹, WANG Hai-yu^{1*}

(1. *College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012;*

2. *College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China*)

* *Corresponding author, E-mail: haiyu_wang@jlu.edu.cn*

Abstract: In this paper, we have investigated the initial interfacial electron transfer dynamics in butylamine-capped CdSe quantum dot (QD)-sensitized nanocrystalline TiO₂ films by ultrafast spectroscopy. Different with previous reports, the experiment results indicate that after surface modification of CdSe QDs, a two-phase electron injection mechanism (hot and cold electron injection) is validated, namely, electrons transfer from high vibration energy levels in conduction band and conduction band bottom of CdSe quantum dots into conduction band of TiO₂, respectively. This mechanism depicts a picture on the detailed charge transfer processes at the nano interfaces. We further find that the electron coupling strength (3.6 ± 0.1 meV) of hot electron injection is two orders of magnitude larger than that of relaxed ground-state electron injection, which gives a value of ~ 50 μ eV accompanied with reorganization energy 0.083 eV on the basis of Marcus theory.

Key words: quantum dots solar cell; semiconductor nanocrystals; surface modification; CdSe; hot electron injection

收稿日期:2014-12-14;修订日期:2015-02-16

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 20973081, No. 60525412, No. 60677016, No. 10904049)

1 引言

半导体纳米晶或量子点(QD)在太阳能电池中具有广泛应用,它具有可调谐带宽、大的消光系数、碰撞电离效应等性质^[1-3]。此外,通过设计不同的量子点结构,量子点的发光特性及其在光电器件、复合材料、生物医学等领域中的性能得以显著改善^[4-7],其中一种高效率太阳能电池是基于量子点敏化的TiO₂纳米晶薄膜。近年来,量子点敏化的太阳能电池由于具有能够避开由载流子倍增产生的 Shockley-Queisser 限制的潜力而引起人们的广泛关注^[8]。到目前为止,量子点敏化的太阳能电池的能量转化效率最高大约达到5%^[9-10]。

同时,量子点敏化的太阳能电池的光电能量转化机制仍然需要进一步研究。特别注意的是,除了载流子倍增效应的机制——该机制已经在 CdX 和 PbX (X = S, Se) 量子点中得以确定^[11-13], 是否有其他的损失机制有待研究,如热电子注入。根据在 PbS-TiO₂ 量子点体系中激子带的加宽, Lian 和他的同事给出了提取热电子和倍增载流子的几率^[14]。Kevin Tvrđy 等人系统研究了光生电子从三正辛基氧膦(TOPO)包裹的 CdSe 量子点转移到金属氧化物纳米颗粒,但并没有发现热电子注入^[15]。而且,该报道中的器件性能较低以至于无法研究相应的物理机制。

另一方面, Nobuhiro Fuke 等人报道了在丁胺包裹的 CdSe 量子点敏化的 TiO₂ 纳米晶薄膜中, 获得了显著提高的光电转换内量子效率^[16]。这表明,在太阳能电池的应用中,半导体纳米晶的表面修饰是非常重要的,仍然有一些机理需要探索。

从这个观点上来说,量子点敏化的太阳能电池的器件性能,在很大程度上是由界面间的电子转移过程所控制的。本文通过使用飞秒瞬态吸收光谱和时间相关单光子计数技术详细研究了丁胺包裹的 CdSe 量子点敏化的 TiO₂ 纳米晶薄膜中起始时刻界面间的电子转移动力学。与之前的报道不同, CdSe 量子点经过表面修饰之后,热电子注入和弛豫后电子注入都得到了证实。

2 材料与方 法

2.1 实验试剂和仪器

试剂: 氧化镉 (CdO, 99%), 油酸 (OA, 90%), 十八烯 (ODE, 90%), 三正辛基氧膦 (TOPO, 99%), 十六烷基伯胺 (HAD, 99%), 三正辛基膦 (TOP, 90%), 硒粉 (98%), 丁胺 (BA), 甲苯均从 Aldrich 公司购买。

仪器: Ti: 蓝宝石激光放大器 (Solstice, Spectra-physics) 系统, 405 nm 的二极管激光器 (Edinburgh 仪器 EPL375, 重复频率 2 MHz), TCSPC 面板 (Becker&Hickel SPC-130), 光电倍增管 (Hamamatsu H5783p)。

2.2 实 验

2.2.1 CdSe 量子点合成和与表面替换

CdSe 量子点敏化薄膜的制备: CdSe 量子点合成方法是对文献 [17] 方法的改进。典型的 CdSe 纳米晶合成如下: 将 CdO (77.04 mg)、油酸 (677.9 mg) 和技术级的十八烯 (ODE, 8.1 g) 混合, 加热到 250 °C, 得到清晰的溶液。当冷却至室温后, 加入 1.5 g 的 TOPO 和 1.5 g 的十六烷基胺 (HDA), 所得混合物再次加热到 280 °C, 然后将质量分数为 10% 的 2.9 g 三辛基-硒 (TOP) 溶液和 1.1 g 的 ODE 混合, 并快速注射到上述 280 °C 的混合液中; 接着, 将反应的混合物降到 250 °C 以生长 CdSe 纳米晶。当纳米晶生长到一定尺寸时, 将反应停止。所有的合成都是在氮气的气氛中。下一步, 按照文献 [16, 18] 的方法用丁胺 (BA) 进行配位替换。进行配位替换之后, 用 0.5 mL 的丁胺和 2.5 mL 的甲苯进行溶解以便用于敏化。然后, 在黑暗中将颗粒尺寸为 20 nm、厚度为 2.6 μm 的 TiO₂ 薄膜浸泡在丁胺包裹的 CdSe 量子点溶液中 48 h; 接着, 用甲苯将 CdSe 量子点敏化的薄膜冲洗两次。最终, 晾干之后, 就得到了试验中所采用的 CdSe 量子点敏化的薄膜。

2.2.2 超快光谱试验系统的搭建

飞秒瞬态吸收系统的搭建: 该系统包含一束 397 nm 的泵浦光脉冲和宽带 (450 ~ 850 nm) 白光探测光脉冲^[19]。泵浦光是由 795 nm 的激光脉冲

倍频产生的,该激光脉冲(~ 100 fs 持续时间, 250 Hz重复频率)由 Ti:蓝宝石激光放大器(Solstice, Spectra-physics)系统产生,探测光由蓝宝石衬底片产生。瞬态吸收的数据由连接在电脑上的光纤耦合的光谱仪采集,实验过程中由于群速度色散带来的误差经过色散程序补偿抵消。

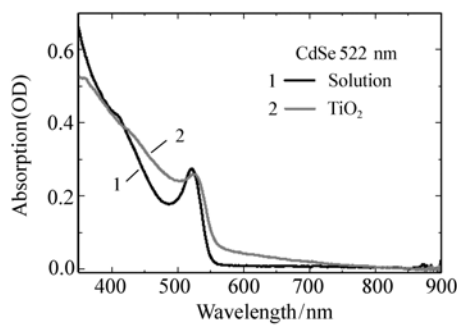
时间分辨荧光系统:采用时间相关单光子计数(TCSPC)技术测量纳秒荧光寿命^[20]。用 405 nm的二极管激光器(Edinburgh 仪器 EPL375, 重复频率 2 MHz)来激发样品,由连接在 TCSPC 面板(Becker&Hickel SPC-130)上的光电倍增管(Hamamatsu H5783p)来采集荧光。仪器响应时间(IRF)常数约为 300 ps。

2.3 结果与讨论

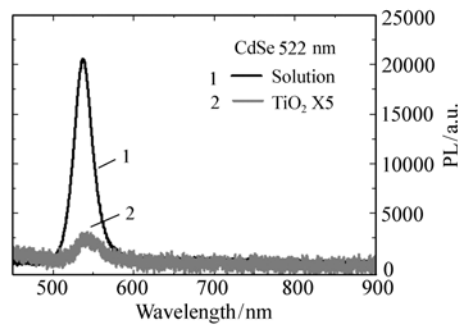
2.3.1 稳态吸收光谱和发射光谱的表征

根据文献[16-17]中所给的步骤进行了 CdSe 量子点的合成并对其进行配位体替换^[16-17]。先利用化学合成法合成 CdSe 量子点,然后对合成的 CdSe 量子点用丁胺进行配位替换,详细步骤见实

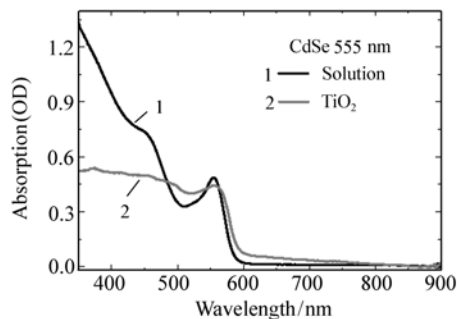
验部分 2.2.1。图 1 为丁胺包裹的 CdSe 量子点溶液和敏化在 TiO₂薄膜上 CdSe 量子点的稳态吸收光谱和发射光谱。溶液中所有的样品都展示了一个非常窄的带边吸收带,这对应于 CdSe 量子点中最低能级 1S 能级的跃迁。图 1 中(a)、(b)、(c)分别代表 CdSe 量子点带边吸收峰分别在 522、555 和 575 nm 处的稳态吸收光谱,(d)、(e)、(f)则代表在 400 nm 激发下这 3 种带边吸收峰不同的量子点各自的发射光谱,图中曲线 1 代表在溶液中的 CdSe 量子点,曲线 2 则代表敏化在 TiO₂薄膜上的 CdSe 量子点。由于 CdSe 量子点的带边吸收峰是依赖尺寸的,所以,从文献[2]中可以估计出相应的量子点尺寸分别为 2.6、3.1 和 3.7 nm,并都具有非常窄的半高宽(FWHM, ~ 28 nm)。量子点敏化在 TiO₂上之后,吸收光谱发生了明显的红移,并伴随着激子带一定程度的加宽。与溶液中的发射相比,敏化在 TiO₂薄膜上的量子点荧光有更强的淬灭。



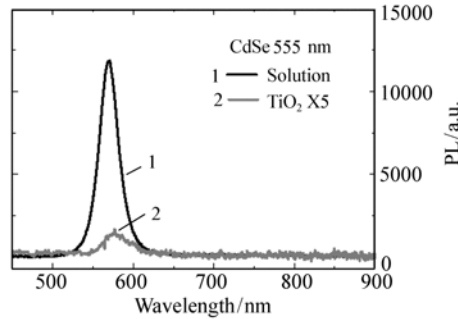
(a) 带边吸收峰在 522 nm 丁胺包裹的 CdSe 量子点的稳态吸收光谱
(a) Steady-state absorption of BA capped-CdSe QDs with the band edge absorption peak at 522 nm



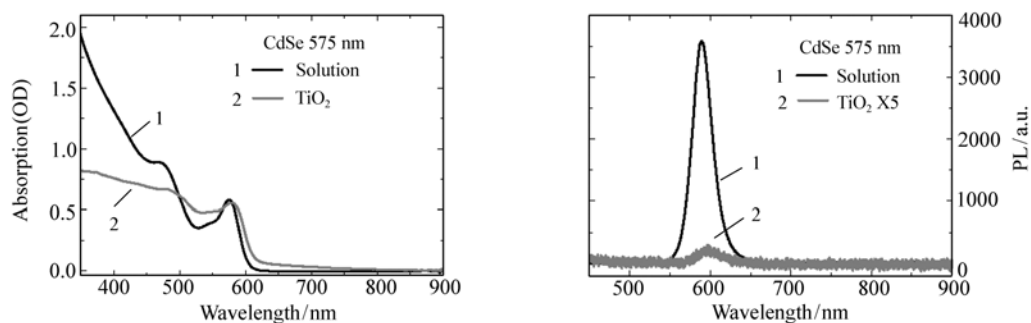
(d) 带边吸收峰在 522 nm 丁胺包裹的 CdSe 量子点的发射光谱
(d) Emission spectra of BA capped-CdSe QDs with the band edge absorption peak at 522 nm



(b) 带边吸收峰在 555 nm 丁胺包裹的 CdSe 量子点的稳态吸收光谱
(b) Steady-state absorption of BA capped-CdSe QDs with the band edge absorption peak at 555 nm



(e) 带边吸收峰在 555 nm 丁胺包裹的 CdSe 量子点的发射光谱
(e) Emission spectra of BA capped-CdSe QDs with the band edge absorption peak at 555 nm



(c) 带边吸收峰在575 nm丁胺包裹的CdSe量子点的稳态吸收光谱 (f) 带边吸收峰在575 nm丁胺包裹的CdSe量子点的发射光谱
 (c) Steady-state absorption of BA capped-CdSe QDs with the band edge absorption peak at 575 nm (f) Emission spectra of BA capped-CdSe QDs with the band edge absorption peak at 575 nm

图1 带边吸收峰分别在522 nm、555 nm和575 nm处的3种丁胺包裹的CdSe量子点的稳态吸收光谱和相应的发射光谱。曲线1和曲线2分别代表在溶液中和敏化在TiO₂纳米晶薄膜上的量子点

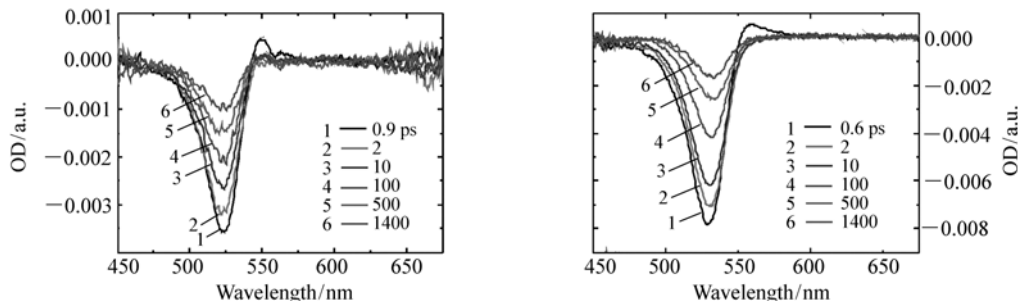
Fig. 1 Steady-state absorption and emission spectra of three kinds of BA capped-CdSe QDs with the band edge absorption peak at 522 nm, 555 nm, 575 nm, respectively. The curve 1 represents the QDs in solution and the curve 2 represents the QDs sensitized on TiO₂ nanocrystalline films

对于在吸收光谱中观察到的激子带的加宽, Lian 和他的同事已经研究了 PbS 敏化的 TiO₂ 薄膜, 这表明了量子点和 TiO₂ 之间相关的电子耦合^[14]。类似的, 我们直观地想知道用更短的配位体丁胺包裹的纳米晶中, 量子点和 TiO₂ 的耦合在实验中起到的作用。通常有如下两个值得考虑的原因。一个是尺寸分布的改变, 如果是由于氧化或 Oswald 重新打开而导致的尺寸分布非均匀性的增加, 这将会产生一个更宽的激子带。该原因可以被排除, 因为敏化的薄膜是新的, 而且其封装是在充满氮气的手套箱中进行。除了在实验过程中, 这些样品都是放在暗处以避免老化。后面的瞬态实验也表明, 量子点的尺寸分布几乎没有改变。另一个原因可以归因于量子点-量子点的相

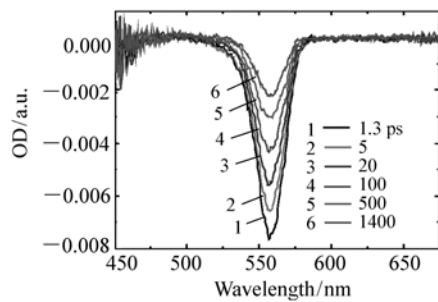
互作用和量子点-TiO₂ 的耦合。当颗粒紧密接触时, 即表面配位体被小分子去除和替换后, 也能观察到类似的激子峰加宽^[21-22]。

2.3.2 瞬态吸收光谱和基态动力学的特性

为了进一步深刻理解潜在的相互作用, 在 397 nm 的泵浦光作用下进行了瞬态吸收实验, 该光是由 795 nm 的激光脉冲 (~100 fs 的持续时间, 250 Hz 的重复频率), 低强度 (~10 nJ/脉冲) 倍频产生的。由于仅仅是 CdSe 量子点能被激发, 在量子点-TiO₂ 体系中, 瞬态吸收光谱提供了关于电子注入、基态填充和弛豫过程非常重要的信息。图2中(a)、(b)、(c)分别代表带边吸收峰在522、555和575 nm处的丁胺包裹的CdSe量子点它们在溶液中的瞬态吸收光谱, (d)、(e)、(f)则

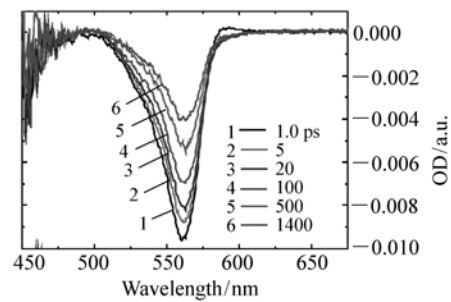


(a) 带边吸收峰在522 nm处的丁胺包裹的CdSe量子点在溶液中瞬态吸收光谱 (d) 带边吸收峰在522 nm处的丁胺包裹的CdSe量子点敏化在TiO₂纳米晶薄膜上的瞬态吸收光谱
 (a) Transient absorption spectra of BA capped-CdSe QDs with the band edge absorption peak at 522 nm in solution (d) Transient absorption spectra of BA capped-CdSe QDs with the band edge absorption peak at 522 nm sensitized on TiO₂ nanocrystalline films



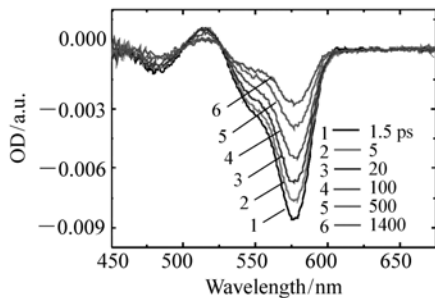
(b) 带边吸收峰在 555 nm 处的丁胺包裹的 CdSe 量子点在溶液中瞬态吸收光谱

(b) Transient absorption spectra of BA capped-CdSe QDs with the band edge absorption peak at 555 nm in solution



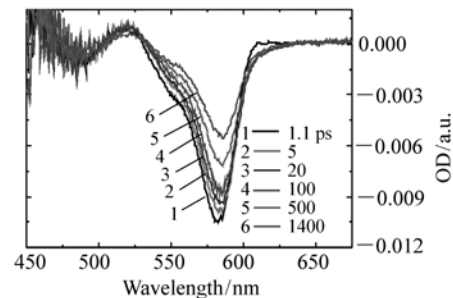
(e) 带边吸收峰在 555 nm 处的丁胺包裹的 CdSe 量子点敏化在 TiO₂ 纳米晶薄膜上的瞬态吸收光谱

(e) Transient absorption spectra of BA capped-CdSe QDs with the band edge absorption peak at 555 nm sensitized on TiO₂ nanocrystalline films



(c) 带边吸收峰在 575 nm 处的丁胺包裹的 CdSe 量子点在溶液中瞬态吸收光谱

(c) Transient absorption spectra of BA capped-CdSe QDs with the band edge absorption peak at 575 nm in solution



(f) 带边吸收峰在 575 nm 处的丁胺包裹的 CdSe 量子点敏化在 TiO₂ 纳米晶薄膜上的瞬态吸收光谱

(f) Transient absorption spectra of BA capped-CdSe QDs with the band edge absorption peak at 575 nm sensitized on TiO₂ nanocrystalline films

图 2 带边吸收峰在 522 nm、555 nm 和 575 nm 处的 3 种丁胺包裹的 CdSe 量子点它们在溶液中 (a)、(b)、(c) 和敏化在 TiO₂ 纳米晶薄膜上 (d)、(e)、(f) 的瞬态吸收光谱

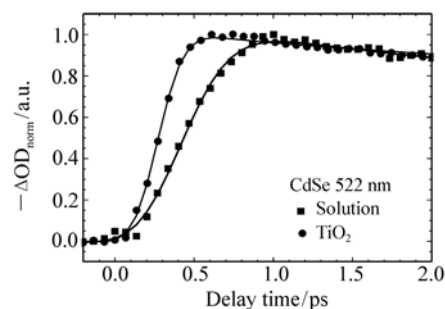
Fig. 2 Transient absorption spectra of three kinds of BA capped-CdSe QDs with the band edge absorption peak at 522 nm, 555 nm, 575 nm in solution (a), (b), (c) and those sensitized on TiO₂ nanocrystalline films (d), (e), (f)

代表它们敏化在 TiO₂ 纳米晶薄膜上的瞬态吸收光谱。由图 2(a) 与 (d)、(b) 与 (e)、(c) 与 (f) 的对比发现, 与溶液中的量子点的瞬态吸收光谱相比, 在量子点-TiO₂ 体系中激子带展现了微小的红移和加宽, 这与稳态光谱相一致。

图 3(a)、(b)、(c) 分别代表带边吸收峰在 522、555 和 575 nm 处的丁胺包裹的 CdSe 量子点在光激发后前 2 ps 基态态填充信号的归一化动力学, 蓝线和红线分别代表在溶液中和敏化在 TiO₂ 纳米晶薄膜上的量子点, 通过这些从瞬态光谱中提取的基态的动力学, 发现了一个奇特的现象, 丁胺包裹的 CdSe 量子点敏化的 TiO₂ 纳米晶薄膜的基态填充的时间 (τ_a) 比在溶液中的要短。

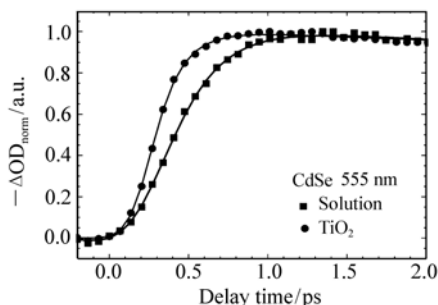
众所周知, 在纯量子点体系中, 对于一个给定的激发, 基态填充的时间是尺寸依赖的, 量子点的

带宽和激光脉冲的能量差越小, 态填充的速度就越快。量子点-TiO₂ 体系中, 更快的态填充时间意味着什么? 为了回答这个问题, 我们需要讨论一



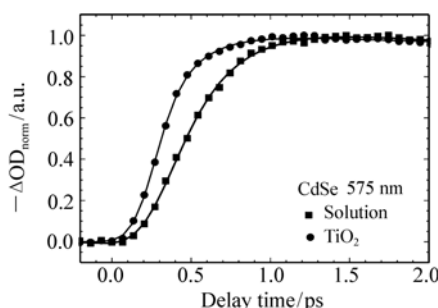
(a) 带边吸收峰在 522 nm 处的丁胺包裹的 CdSe 量子点在光激发后前 2 ps 基态态填充信号的归一化动力学

(a) Normalized kinetics of ground state state-filling signals of BA capped-CdSe QDs with the band edge absorption peak at 522 nm during the first 2 ps following photoexcitation



(b) 带边吸收峰在555 nm处的丁胺包裹的CdSe量子点在光激发后前2 ps基态态填充信号的归一化动力学

(b) Normalized kinetics of ground state state-filling signals of BA capped-CdSe QDs with the band edge absorption peak at 555 nm during the first 2 ps following photoexcitation



(c) 带边吸收峰在575 nm处的丁胺包裹的CdSe量子点在光激发后前2 ps基态态填充信号的归一化动力学

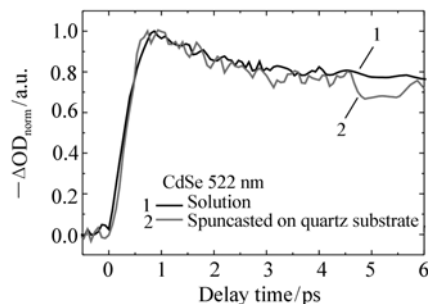
(c) Normalized kinetics of ground state state-filling signals of BA capped-CdSe QDs with the band edge absorption peak at 575 nm during the first 2 ps following photoexcitation

图3 (a)、(b)、(c)分别展示了带边吸收峰在522 nm、555 nm和575 nm处的3种丁胺包裹的CdSe量子点在光激发后前2 ps基态态填充信号的归一化动力学。方块线和圆点线分别代表在溶液中和敏化在TiO₂纳米晶薄膜上的量子点

Fig.3 Normalized kinetics of ground state state-filling signals of three kinds of BA capped-CdSe QDs with the band edge absorption peak at 522 nm, 555 nm, 575 nm during the first 2 ps following photoexcitation are shown in (a), (b), (c). The square lines represent the QDs in solution (black) and the round dot lines represent the QDs sensitized on TiO₂ nanocrystalline films

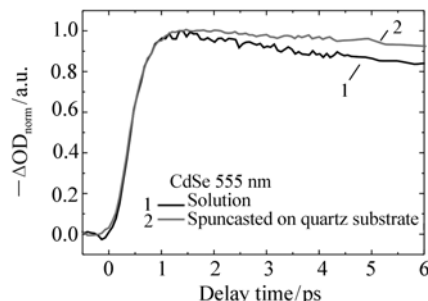
下前面提到的相互作用和效应:尺寸分布不均匀的效应,量子点-量子点耦合、量子点-TiO₂相互作用的影响。在实验中,对于量子点、量子点-TiO₂体系,尺寸效应是非常显著的,正如上面所讨论的,这可以首先被排除。其次是量子点与量子点

之间的相互作用,为了去进一步研究不同态填充过程的起源,进一步检查参考样品,该样品中量子点旋涂在石英衬底上,同样也是在手套箱中进行封装。图4(a)、(b)、(c)分别代表带边吸收峰在522、555和575 nm处的丁胺包裹的CdSe量子点在光激发之后前6 ps的基态态填充信号的归一化动力学,而图中的曲线1和曲线2分别代表这些量子点在溶液中和旋涂在石英衬底上的动力学。通过对比,发现这些旋涂在石英衬底上的量子点固体的上升动力学和溶液中的几乎完全相同。这个实验非常清楚地表明了,丁胺包裹的量子点间的相互作用并不足够强,因为它不能解释敏化在TiO₂纳米晶薄膜的量子点如此快的上升时间。另外,从能级排布的观点来看,由于CdSe量子点价带的最大值位于TiO₂的禁带中,所以,这与空穴的能量无关。因此,态填充过程唯一的可能性是强的量子点-TiO₂耦合。首先,由于强的量子限域效应,电子波函数能够延伸出量子点表



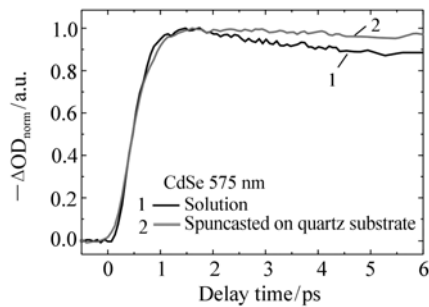
(a) 带边吸收峰在522 nm处的丁胺包裹的CdSe量子点在光激发后前6 ps基态态填充信号的归一化动力学

(a) Normalized kinetics of ground state state-filling signals of BA capped-CdSe QDs with the band edge absorption peak at 522 nm during the first 6 ps following photoexcitation



(b) 带边吸收峰在555 nm处的丁胺包裹的CdSe量子点在光激发后前6 ps基态态填充信号的归一化动力学

(b) Normalized kinetics of ground state state-filling signals of BA capped-CdSe QDs with the band edge absorption peak at 555 nm during the first 6 ps following photoexcitation



(c) 带边吸收峰在575 nm处的丁胺包裹的CdSe量子点在光激发后前6 ps基态填充信号的归一化动力学
(c) Normalized kinetics of ground state state-filling signals of BA capped-CdSe QDs with the band edge absorption peak at 575 nm during the first 6 ps following photoexcitation

图4 (a)、(b)、(c)分别展示了带边吸收峰在522 nm、555 nm和575 nm处的3种丁胺包裹的CdSe量子点在光激发之后前6 ps的基态填充信号的归一化动力学,曲线1和曲线2分别代表在溶液中和旋涂在石英衬底上的量子点

Fig. 4 Normalized kinetics of ground state state-filling signals of three kinds of BA capped-CdSe QDs with the band edge absorption peak at 522 nm, 555 nm, 575 nm during the first 6 ps following photoexcitation are shown in (a), (b), (c). The curve 1 represents the QDs in solution and the curve 2 represents the QDs spuncoated on quartz substrate

面,另外,与 TOPO 配位体相比,丁胺是一种更短的钝化配位体,更可能使丁胺包裹的量子点和TiO₂的能级进行混合。最后,观察到的强耦合也表明了热电子注入的存在——热电子从量子点中高的导带能级转移到TiO₂的导带中,这反过来也合理解释了态填充过程的差。和基态电子相比,由于热电子有更高的波函数对称性,在强的量子点-TiO₂耦合的条件下,有更有效的注入能量,热电子注入改变了量子点高的电子能级中起始时刻激发态电子的态布居。显然,热电子转移降低了高的电子能级的布居。因此,在量子点-TiO₂体系中,展现了一个更快的态填充过程。换言之,所导致的态填充时间的改变是热电子注入过程和本征弛豫过程相互竞争的结果。

经过多指数分析之后,最佳的拟合参数见表1,与文献[15]的结果相比,在 TOPO 包裹的量子

点溶液中,量子点的带宽和泵浦光的能量差,其上升时间有一个非常高的比率 ~ 1.3 ps/eV,而实验中,丁胺包裹的CdSe量子点溶液和敏化薄膜上升时间比率分别为 ~ 0.9 和 ~ 0.7 ps/eV,这进一步验证了关于热电子转移的猜测。因此,在丁胺包裹的CdSe量子点敏化的TiO₂纳米晶薄膜中,快速上升过程是由强的量子点-TiO₂耦合引起的热电子注入导致的。除了最小的量子点敏化的样品不能准确获得之外——该过程小于100 fs,剩下的展示了一个上升的时间差, $\Delta t \approx 90$ fs。根据Heisenberg不确定原理,时间差 Δt 对应于均匀线宽。这等价于平均的电子耦合强度 $H_{\text{hot}} = \hbar/2\Delta t$ 。在此,获得了 $H_{\text{hot}} = 3.6 \pm 0.1$ meV。与Y. Yang等人PbS量子点敏化的TiO₂薄膜的估计值相比^[14]是合理的。同时,量子点热电子注入速率也可以通过一个简单的表达得出, $k_{\text{ET}} = 1/\tau_{\text{a QD-TiO}_2} - 1/\tau_{\text{a QD}}$,该速率的数量级高达 10^{12} s^{-1} 。对于3.1和3.7 nm的CdSe量子点敏化的样品来说,热电子注入速率的值分别为 2.43×10^{12} 和 $1.45 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 。

态填充之后,图5显示了带边吸收峰在522、555和575 nm处的丁胺包裹的CdSe量子点敏化的TiO₂纳米晶薄膜基态弛豫的过程,该弛豫过程也是多指数的(详见表1),并且表现了尺寸依赖

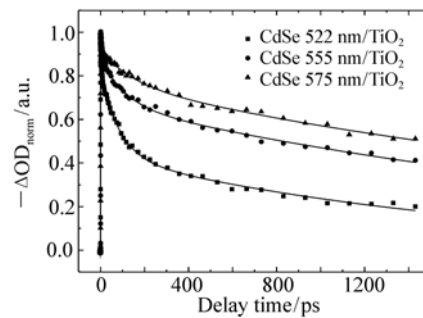


图5 带边吸收峰在522 nm、555 nm和575 nm处的3种丁胺包裹的CdSe量子点敏化的TiO₂纳米晶薄膜尺寸依赖的基态复合的归一化动力学

Fig. 5 Normalized kinetics of size-dependent ground-state recombination in three kinds of BA-capped CdSe QD with the band edge absorption peak at 522 nm, 555 nm, 575 nm sensitized TiO₂ films

的行为。由文献[2]可知,量子点的带边吸收峰波长越短,其相应的量子点尺寸越小。我们发现,在该弛豫过程中,随着量子点尺寸的增加,弛豫过程逐渐变慢。众所周知,电子从 CdSe 量子点注入到 TiO₂中是非常有效的,漂白信号的寿命也非常长。事实上,实验中的漂白信号的寿命比 Kevin Tvrđy 报道的 TOPO 包裹的 CdSe 敏化薄膜上的信

号寿命更长^[15]。这也解释了丁胺包裹的 CdSe 量子点敏化器件内量子效率高的原因^[16]。另外,溶液中丁胺包裹的 CdSe 量子点的辐射复合寿命为几十纳秒数量级。所以,在丁胺包裹的量子点体系中,基态弛豫过程是一系列复杂过程综合的结果。

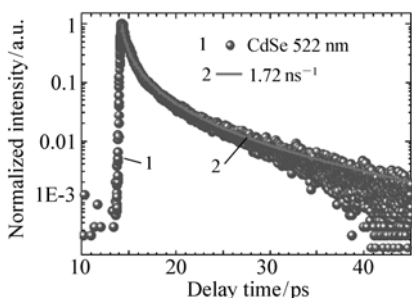
表 1 瞬态吸收光谱测量下的基态动力学的多指数分析

Tab. 1 Multiple exponential analyses for ground state kinetics measured by transient absorption spectroscopy

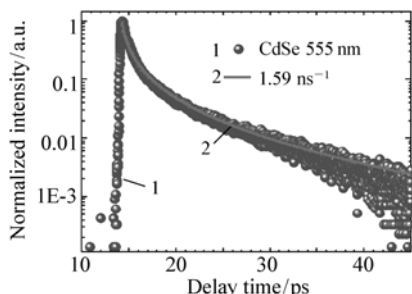
CdS 量子点尺寸/nm	上升时间 τ_a /fs		量子点敏化的 TiO ₂ 薄膜的延迟时间		
	溶液	TiO ₂	τ_1 /ps	τ_2 /ps	τ_3 /ps
2.6	118	<100	2.3(0.19)	83(0.38)	1 646(0.43)
3.1	246	154	3.2(0.13)	108(0.21)	2 790(0.66)
3.7	304	211	2.6(0.11)	155(0.15)	3 435(0.74)

2.3.2 荧光寿命的测定与电子注入速率

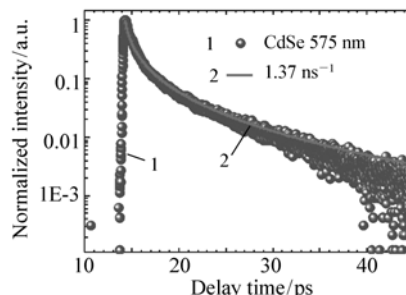
根据之前的报道,带边发射的衰减也表明了电子从 CdSe 量子点转移到 TiO₂纳米颗粒的导带中,由于带边荧光来源于弛豫电子的复合,荧光淬



(a) 带边吸收峰在522 nm处的丁胺包裹的CdSe量子点敏化的 TiO₂纳米晶薄膜归一化的荧光发射衰减轨迹
(a) Normalized emission decay trace for BA-capped CdSe QD with the band edge absorption peak at 522 nm sensitized TiO₂ films



(b) 带边吸收峰在555 nm处的丁胺包裹的CdSe量子点敏化的 TiO₂纳米晶薄膜归一化的荧光发射衰减轨迹
(b) Normalized emission decay trace for BA-capped CdSe QD with the band edge absorption peak at 555 nm sensitized TiO₂ films



(c) 带边吸收峰在575 nm处的丁胺包裹的CdSe量子点敏化的 TiO₂纳米晶薄膜归一化的荧光发射衰减轨迹
(c) Normalized emission decay trace for BA-capped CdSe QD with the band edge absorption peak at 575 nm sensitized TiO₂ films

图 6 (a)、(b)、(c)分别展示了带边吸收峰在 522 nm、555 nm 和 575 nm 处的 3 种丁胺包裹的 CdSe 量子点敏化的 TiO₂ 纳米晶薄膜归一化的荧光发射衰减轨迹(圈 1)。曲线 2 代表利用模型进行的动力学拟合

Fig. 6 Normalized emission decay trace (circle 1) for three kinds of BA-capped CdSe QD with the band edge absorption peak at 522 nm, 555 nm, 575 nm sensitized TiO₂ films are shown in (a), (b), (c). The curve 2 represents the kinetic fit by the model

灭的动力学实际上反映了基态电子注入。所以,荧光衰减图 6 是通过 TCSPC 系统进行测试。图 6 (a)、(b)、(c)分别代表带边吸收峰在 522、555 和

575 nm 处的丁胺包裹的 CdSe 量子点敏化的 TiO₂ 纳米晶薄膜归一化的荧光发射衰减轨迹, 曲线 2 代表利用模型进行的动力学拟合。图中所有的 CdSe 量子点敏化的 TiO₂ 薄膜都是通过文献 [18] 报道的静态非均匀电子耦合模型得到了很好的拟合 (见表 2)。在该模型中, 电子注入速率, $k(D)$,

考虑到态密度的指数形式 $\exp(-D/E_0)$, $k(D) = k(0)\exp(-2D/E_0)$ [23-24]。假设 D 服从高斯分布 (均值为 0, 线宽为 Δ), 荧光衰减可以表示为:

$$N_e(t) = N_0 \int \rho(D) \exp[-k(D)t] d(D). \quad (1)$$

表 2 驱动力和电子注入速率常数

Tab. 2 Driving force and electron injection rate constants

	1S 电子能级/eV	ΔG /eV	k_{ET}/ns^{-1}	Δ/E_0
CdSe 522 nm/TiO ₂	-3.25	-0.75	1.72 ± 0.02	1.5
CdSe 555 nm/TiO ₂	-3.39	-0.61	1.59 ± 0.02	1.5
CdSe 575 nm/TiO ₂	-3.47	-0.53	1.37 ± 0.03	1.5

对于假定的 Δ/E_0 为 1.5, 带边吸收峰在 522、555 和 575 nm 处的丁胺包裹的 CdSe 量子点的尺寸约为 2.6、3.1 和 3.7 nm, 这些量子点敏化的薄膜的电子注入速率分别为 1.72、1.59 和 1.37 ns⁻¹。这表明 CdSe 量子点的电子注入速率随着 CdSe 量子点尺寸的增加而下降。这是因为, 量子点的尺寸越小, 其禁带宽度就越大, 就越有利于为电子注入提供驱动力。

根据 Marcus 理论, 我们从电子转移速率系数中获得了电子注入过程的许多参数, 如电子耦合常数和自由能。经典的 Marcus 表达如下 [25]:

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} \int dE \rho(E) |H(E)|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \times \exp\left[-\frac{(\lambda + \Delta G + E)^2}{4\lambda k_B T}\right], \quad (2)$$

$$\rho(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar}\right)^{3/2} E^{1/2}, \quad (3)$$

式中, $H(E)$ 是电子耦合矩阵元素, λ 是重组能, ΔG 是半导体导带和染料激发态的能量差。 k_B 是玻尔兹曼常数, T 是温度, m^* 是氧化物纳米晶的导带有效质量, Enright 报道的 TiO₂ ~ 10 m_0 [26]。根据文献 [27], 采用 TiO₂ 纳米晶的导带能级为低于真空能级 4.0 eV, 驱动力 ΔG 可以推导出来, 其值见表 2。假设电子耦合并不依赖于 E , 在室外的条件下 ($k_{BT} \sim 26$ meV) 得出 $|H(E)|$ 为 ~50 μeV 和 λ 为 ~0.083 eV (图 7)。最小的冷电子耦合常数与 B. Hyun 估计的在 PbS 量子点连接的 TiO₂ 纳

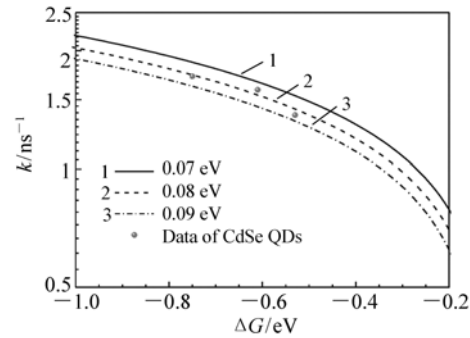


图 7 测量丁胺包裹的 CdSe 量子点敏化的 TiO₂ 纳米晶薄膜的冷电子注入速率和在不同重组能下的预测的电子转移速率

Fig. 7 Measured cold electron injection rate for BA capped CdSe QD sensitized TiO₂ nanocrystalline films and predicted ET rate as a function of driving force under different reorganization energy

米颗粒复合物的值相一致 [28]。

3 结 论

本文清楚地呈现出丁胺包裹的 CdSe 量子点敏化的 TiO₂ 纳米晶薄膜电子注入图景, 热电子注入, 即电子从 CdSe 量子点导带中高的振动能级转移到 TiO₂ 的导带, 这归因于量子点和 TiO₂ 中强的电子耦合作用。热电子耦合的强度值为 3.6 ± 0.1 meV, 这比弛豫后基态电子的注入更大。根

据荧光淬灭动力学,基于 Marcus 理论,伴随着 0.083 eV 的重组能,冷电子注入的耦合强度值 ~50 μeV。通过与尺寸依赖的电子转移相竞争——该过程中注入到 TiO₂中的电子与 CdSe 量子

点中的空穴相复合,本文的结果对 Nobuhiro Fuke 等人报道的在器件中观察到的高的内量子效率的原因给出了合理的解释。

参考文献:

- [1] PENG X G. Band Gap and Composition Engineering on a Nanocrystal(BCEN) in solution[J]. *Acc. Chem. Res.*, 2010, 43:1387-1395.
- [2] YU W W, QU L H, PENG X G, *et al.*. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe and CdS nanocrystals[J]. *Chem. Mater.*, 2003, 15:2854-2860.
- [3] FRANCESCHETTI A, AN JM, ZUNGER A. Impact ionization can explain carrier multiplication in PbSe quantum dots[J]. *Nano Lett.*, 2006, 6:2191-2195.
- [4] 陈肖慧,袁曦,华杰,等. 壳层相关的 CdSe 核/壳量子点发光的热稳定性[J]. *发光学报*, 2014, 9:1051-1057.
CHEN X H, YUAN X, HUA J, *et al.*. Shell-dependent thermal stability of CdSe Core/Shell quantum dot photoluminescence[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2014, 9:1051-1057. (in Chinese)
- [5] 李其扬,刘丽炜,胡思怡,等. CdSe/CdS/ZnS 量子点光纤的增益研究[J]. *发光学报*, 2013, 7:894-899.
LI Q Y, LIU L W, HU S Y, *et al.*. Gain study of CdSe/CdS/ZnS quantum dots doped fiber[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2013, 7:894-899. (in Chinese)
- [6] 杨昆,陈林情,赵慧凯,等. CdSe 量子点"开关"的构建及其在药物分析中的应用[J]. *发光学报*, 2015, 36(3):312-316.
YANG K, CHEN L, ZHAO H, *et al.*. Construction of CdSe quantum dots "switch" and its application in pharmaceutical analysis[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2015, 36(3):312-316. (in Chinese)
- [7] 赵慧凯,杨昆,王益林,等. CdSe 量子点膨润土复合材料的制备与表征[J]. *发光学报*, 2014, 4:437-441.
ZHAO H K, YANG K, WANG Y L, *et al.*. Preparation and characterization of CdSe quantum dots bentonite composites [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2014, 4:437-441. (in Chinese)
- [8] SAMBUR J B, NOVET T, PARKINSON B. A multiplexciton collection in a sensitized photovoltaic system[J]. *Science*, 2010, 330:63-66.
- [9] YU X Y, LIAO J Y, SU C Y, *et al.*. Dynamic study of highly efficient CdS/CdSe quantum dot-sensitized solar cells fabricated by electrodeposition[J]. *ACS Nano*, 2011, 5:9494-9500.
- [10] SANTRA P K, KAMAT P V. Mn-doped quantum dot sensitized solar cells; a strategy to boost efficiency over 5% [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134:2508-2511.
- [11] MCGUIRE J A, JOO J, KLIMOV V I, *et al.*. New aspects of carrier multiplication in semiconductor nanocrystals[J]. *Acc. Chem. Res.*, 2008, 41:1810-1819.
- [12] SCHALLER R D, SYKORA M, JEONG S, *et al.*. High-efficiency carrier multiplication and ultrafast charge separation in semiconductor nanocrystals studied via time-resolved photoluminescence [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110:25332-25338.
- [13] STEWART J T, PADILHA L A, QAZILBASH MM, *et al.*. Comparison of carrier multiplication yields in PbS and PbSe nanocrystals; the role of competing energy-loss processes[J]. *Nano Lett.*, 2012, 12:622-628.
- [14] YANG Y, RODRÍGUEZ-CÓRDOBA W, XIANG X, *et al.*. Strong electronic coupling and ultrafast electron transfer between PbS quantum dots and TiO₂ nanocrystalline films[J]. *Nano Lett.*, 2012, 12:303-309.
- [15] TVRDY K, FRANTSUZOV P A, KAMAT P V. Photoinduced electron transfer from semiconductor quantum dots to metal oxide nanoparticles[J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2011, 108:29-34.
- [16] FUKU N, HOCH L B, KOPOSOV A Y, *et al.*. CdSe quantum-dot-sensitized solar cell with ~100% internal quantum efficiency[J]. *ACS Nano*, 2010, 4:6377-6386.
- [17] YU W W, PENG X G. Formation of high-quality CdS and other II-VI semiconductor nanocrystals in noncoordinating sol-

- vents;tunable reactivity of monomers[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*,2002,41:2368-2371.
- [18] WANG L,WANG H Y,SUN H B,*et al.*. Universal electron injection dynamics at nanointerfaces in dye-sensitized solar cells[J]. *Adv. Funct. Mater.*,2012,22:2783-2791.
- [19] WANG L,WANG H Y,SUN H B,*et al.*. Transient absorption spectroscopic study on band-structure-type change in CdTe/CdS core-shell quantum dots[J]. *IEEE J. Quantum Electron.*,2011,47:1177-1184.
- [20] GAO B R,WANG H Y,SUN H B,*et al.*. Time-resolved fluorescence study of aggregation-induced emission enhancement by restriction of intramolecular charge transfer state[J]. *J. Phys. Chem. B*,2010,114:128-134.
- [21] ZHANG H T,HU B,SUN L F,*et al.*. Surfactant ligand removal and rational fabrication of inorganically connected quantum dots[J]. *Nano Lett.*,2011,11:5356-5361.
- [22] D LLEFELD H,WELLER H,EYCHM LLER A. Particle-particle interactions in semiconductor nanocrystal assemblies [J]. *Nano Lett.*,2001,1:267-269.
- [23] DURRANT J R,HAQUE S A,PALOMARES E. Towards optimisation of electron transfer processes in dye sensitized solar cells[J]. *Coord. Chem. Rev.*,2004,248:1247-1257.
- [24] TACHIBANA Y,RUBTSOV I V,MONTANARI I,*et al.*. Transient luminescence studies of electron injection in dye sensitized nanocrystalline TiO₂ films[J]. *J. Photochem. Photobiol. A*,2001,142(2-3):215-220.
- [25] ANDERSON N A,LIAN T Q. Ultrafast electron transfer at the molecule-semiconductor nanoparticle interface[J]. *Annu. Rev. Phys. Chem.*,2005,56:491-519.
- [26] ENRIGHT B,FITZMAURICE D. Spectroscopic determination of electron and hole effective masses in a nanocrystalline semiconductor film[J]. *J. Phys. Chem.*,1996,100:1027-1035.
- [27] GRATZEL M. Dye-sensitized solar cells[J]. *J. Photochem. Photobiol. C*,2003,4:145-153.
- [28] HYUN B R,BARTNIK A C,SUN L F,*et al.*. Control of electron transfer from lead-salt nanocrystals to TiO₂[J]. *Nano Lett.*,2011,11:2126-2132.

作者简介:



李正顺(1990—),男,山东枣庄人,硕士研究生,主要从事超快光电转换等方面的研究。E-mail:1220580786@qq.com



王岩(1989—),男,辽宁沈阳人,硕士研究生,主要从事超快光谱技术等方面的研究。E-mail:740891382@qq.com



岳圆圆(1989—),女,吉林公主岭人,硕士研究生,主要从事超快光谱技术等方面的研究。E-mail:1107905010@qq.com



王雷(1986—),男,湖南永州人,博士研究生,主要从事超快光谱技术等方面的研究。E-mail:397236734@qq.com



张艳霞(1993—),女,甘肃白银人,硕士研究生,主要从事超快光谱技术等方面的研究。E-mail:1511235040@qq.com



王海宇(1967—),男,吉林长春人,教授,博士生导师,主要从事超快光谱技术等方面的研究。E-mail:haiyu_wang@jlu.edu.cn