

生物大分子杂化处理的 CdSe/ZnS 核/壳量子点 多层膜的超快三阶非线性研究

丁 沙¹⁾ 王小慧²⁾ 杜予民^{2)†} 王取泉^{1)‡}

1) 武汉大学物理系, 武汉 430072)

2) 武汉大学资源与环境科学学院, 武汉 430072)

3) 武汉大学纳米科学与技术研究中心, 武汉 430072)

(2005 年 5 月 26 日收到, 2005 年 7 月 6 日收到修改稿)

利用静电自组装技术, 以生物大分子材料壳聚糖杂化处理具有稳定结构的 CdSe/ZnS 核/壳量子点, 形成复合多层薄膜. 与薄膜的吸收谱线比较, 在 375nm 飞秒激光激发下测量的量子点的光致发光谱存在 Stokes 位移. 采用 Z 扫描技术, 利用 790nm 飞秒激光研究了其三阶非线性吸收和折射特性, 发现饱和吸收信号来自 CdSe/ZnS 量子点, 而自聚焦的折射信号则部分来自壳聚糖. 测出多层膜的三阶非线性系数分别是 $\beta = 6.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{W}$, $n_2 = 1.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{W}$.

关键词: CdSe/ZnS 量子点, 非线性性能, 光致发光谱

PACC: 6322, 4265, 7855

1. 引 言

半导体纳米颗粒由于量子限域效应和表面效应, 呈现出许多优良的特性, 因而在非线性光学材料、发光材料、光敏传感器材料等方面具有广泛的应用前景. 半导体量子点当其尺寸接近电子-空穴对的波尔半径时, 由于其独特的物理和化学性质, 在近年来备受关注^[1, 2]. 由于量子限域效应的存在, 使其非线性光学特性也有很大的改变^[3-5]. 一些半导体的溶胶溶液 (PbS^[6], CdS^[7], CdTe^[8], CdSe^[9], ZnS^[10] 和 Fe₂O₃^[11]) 经测量其非线性系数比体材料大数个量级. 这些材料对于未来高速网络通信中的光学开关、数据存储等方面都有重要的应用价值. 除此之外, 半导体量子点还具有独特的光致发光特性^[12], 其发射光谱随着颗粒的大小^[13]和测量温度^[14]而改变. 但是由于其表面的非辐射复合中心削弱了其在吸收带边的发光, 因此, 一些有机分子、聚合体和非有机化合物被用来作为壳包覆量子点^[15-17], 消除表面缺陷, 形成了核/壳量子点这种材料.

目前, 对于 CdSe/ZnS 核/壳量子点的光学非线性特性的文章报道较少^[9], 而以静电自组装技术制备的壳聚糖-CdSe/ZnS 核/壳量子点的相关特性还未见文献报道. 壳聚糖 (分子式见图 1) 作为一种多糖, 极易从自然界获取, 有着丰富的资源. 加之特殊的制备方法, 使其制备出的多层膜有着很好的稳定性, 若能利用此方法制备具有较高非线性极化率的光学材料, 对非线性光学器件、生物传感器和光发射二极管等方面都有着广阔的应用前景.

本文采用逐层生长的自组装技术制备了多层壳聚糖-CdSe/ZnS 核/壳量子点薄膜. 采用典型 Z 扫描装置测量其三阶非线性特性, 并对量子点的吸收谱线和光致发光 (PL) 谱进行了分析.

2. 实验部分

2.1. 样品制备

在有机溶剂中合成量子点. 按照 Peng 的文献 [2, 18], 用 CdO 做前驱物, 在热的憎水性的三正辛

* 国家自然科学基金 (批准号: 10474075) 资助的课题.

† Corresponding author. E-mail: qqwang@whu.edu.cn

‡ E-mail: duyumin@whu.edu.cn

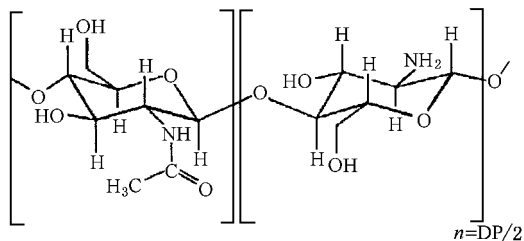


图 1 壳聚糖的分子化学式

基膦 (TOP) 氧化三正辛基膦 (TOPO) 溶液中合成核壳结构量子点, 使其保持优异的晶体结构, 具有良好的光学特性. 通过巯基乙酸修饰, 使其具备水溶性, 制备出纳米颗粒的水溶液. 将玻璃基底用微孔过滤水清洗, 然后放入 Piranha 溶液中(硫酸与双氧水的混合溶液, 体积比为 70/30)煮沸 20min, 再用超声波蒸馏水洗滌. 在洗净的基底上敷上一层枝化的聚乙烯胺 (PEI) 以使其产生正电荷的表面, 再分别将带正电荷的基底分别浸入带负电荷的量子点和带正电荷的壳聚糖的水溶液中各 5min, 依次反复, 便可以利用电荷间的作用形成多层自组装的壳聚糖-CdSe/ZnS 核/壳结构量子点薄膜.

2.2. 样品测量

材料的光学非线性特性采用典型的 Z 扫描系统^[19]进行测量, 负载着样品的平移台受计算机控制在会聚的高斯光束焦点附近移动, 透射光信号被探头采集并传回计算机. 实验所用光源飞秒钛蓝宝石激光器 (Coherent, Mirra 900) 工作在波长 790nm 处, 输出的脉冲宽度为 150fs, 重复频率为 76MHz. 聚光凸透镜焦距 $f = 150\text{mm}$, 焦点处高斯光束腰斑半径 $\omega_0 \approx 9\mu\text{m}$. 材料的吸收光谱采用岛津 1601 型光度计测量, PL 谱采用 Acton SP-2558 型光谱仪测量, 所有的测试都在室温下进行.

3. 结果与讨论

3.1. 光谱分析

图 2 是溶液中的 CdSe/ZnS 核/壳型量子点的吸收谱和已经制备成薄膜的壳聚糖-量子点的吸收谱线. 由于制备出的薄膜和溶液在浓度上的不同, 使吸收率出现较大差异, 在 500nm 处, 薄膜并没有表现出溶液中相应位置出现的吸收峰值. 但是, 在 595nm 处的激子吸收峰位置并未变化, 比 CdSe 的体

材料带隙 (1.75eV , 300K , 707nm)^[13] 出现明显的蓝移, 这应该是量子限域效应的结果. 在靠近 300nm 处, 高能边的吸收急剧的增加. 众所周知, ZnS 在室温下, 其禁带宽度达到 3.6eV ^[20, 21], 吸收波长约 340nm, 再考虑到量子限域效应引起的蓝移, 认为这是由于该波长范围的入射光基本上直接被 ZnS 壳层吸收所造成的.

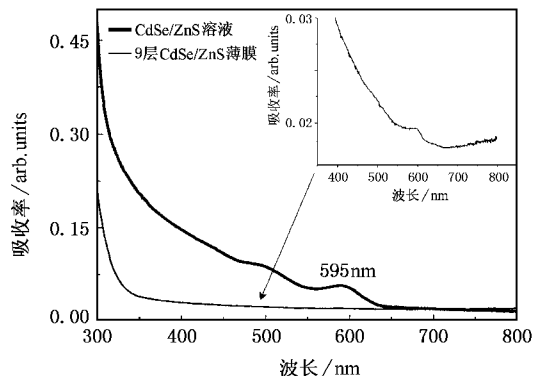


图 2 巯基乙酸修饰的 CdSe/ZnS 量子点溶液的吸收谱和 9 层壳聚糖-CdSe/ZnS 核/壳型量子点自组装薄膜的吸收谱, 插图中是 9 层 CdSe/ZnS 薄膜吸收谱的放大图

图 3 是 9 层壳聚糖-CdSe-ZnS 核/壳量子点薄膜的 PL 谱和吸收谱线. 发光谱是以二倍频后 $\lambda = 395\text{nm}$ 的飞秒激光激发. PL 谱线的峰值出现在 625nm 处, 其发射峰与激子吸收峰之间存在较大的 Stokes 位移, 一般认为是由于第一激发能级的分裂造成^[22].

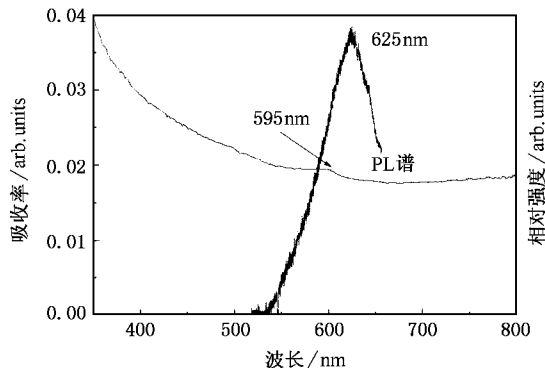


图 3 壳聚糖量子点薄膜的 PL 谱和相关吸收谱, PL 谱的激发光源为 395nm 的飞秒激光

3.2. Z 扫描数据分析

图 4 是 9 层的壳聚糖-CdSe/ZnS 量子点的 Z 扫描曲线图, 图中空心圆圈表示实验采集的数据点, 实

线表示通过理论计算出的拟合曲线。

由图 4(a) 的开孔 Z 扫描数据看出, 图形呈现出一个谷, 自组装方法制备的壳聚糖-CdSe/ZnS 核/壳量子点薄膜表现出反饱和和吸收的特性(稳定剂巯基乙酸经测试并无明显的非线性吸收和折射信号)。在 $|q_0| < 1$ 的前提下, 以 $T = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-q_0)^m}{(1 + Z^2/Z_0^2)^m (1 + m)^{3/2}}$ 进行拟合, 其中 $q_0 = \beta I_0 L_{\text{eff}}$, 式中 Z_0 是瑞利半径, β 是非线性吸收系数, I_0 是焦点处的峰值光功率密度, L_{eff} 是有效样品厚度。计算出样品的非线性吸收系数 $\beta = 6.5 \times 10^{-6} \text{ cm/W}$ 。对于图 4(b) 中归一化后的闭孔 Z 扫描曲线, 壳聚糖-量子点复合膜呈现出先谷后峰的自聚焦特性。在 $|\Delta\Phi_0| \ll 1$ 前提下, 以 $T = 1 + \frac{4\Delta\Phi_0 Z/Z_0}{((Z/Z_0)^2 + 9)((Z/Z_0)^2 + 1)}$ 进行拟合求出 $\Delta\Phi_0$ 。并以 $\Delta\Phi_0 = n_2 k I_0 L_{\text{eff}}$ 计算出相应的三阶非线性折射率, $n_2 = 1.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{W}$ 。

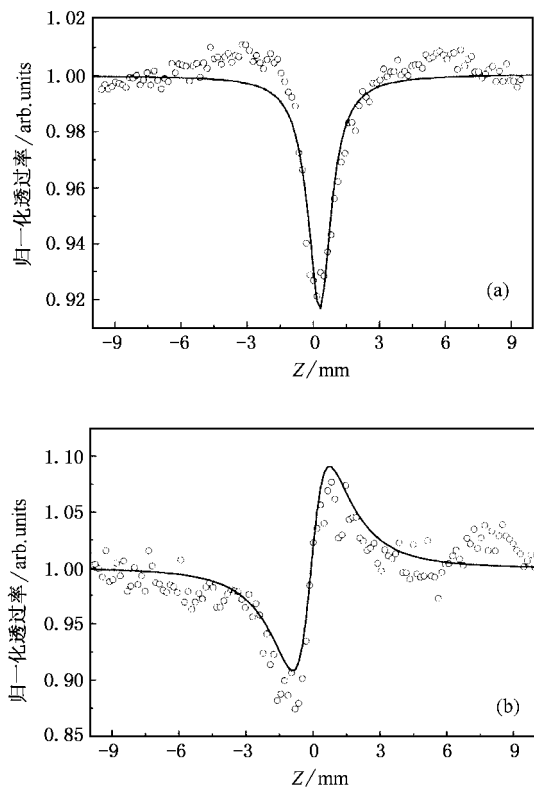


图 4 Z 扫描数据及理论拟合结果, 图中空心圆圈是实验数据, 实线是拟合结果。(a) 和 (b) 分别是壳聚糖-CdSe/ZnS 量子点薄膜归一化后的开孔和闭孔数据(已除以开孔数据), $I_0 = 5.5 \text{ GW/cm}^2$

为了确认信号的真实来源, 我们以同样的方法制备了一层厚度约为 40nm 的纯壳聚糖薄膜进行 Z

扫描测试。其结果显示壳聚糖表现出微弱的饱和和吸收和自聚焦的非线性光学特性(图 5), 这也解释了图 4 中开孔数据有微幅上扬的原因, 是来自壳聚糖的开孔信号。经过对数据的拟合和计算, 有 $\beta = -4.6 \times 10^{-7} \text{ cm/W}$, $n_2 = 7.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{W}$ 。对比壳聚糖-量子点薄膜的非线性光学系数, 我们推断其反饱和和非线性吸收特性是源于复合膜中的 CdSe/ZnS 量子点的贡献, 而其体现出的非线性折射特性应该是大部分来自壳聚糖的贡献; 9 层的复合膜约为 75nm, 计算出的 n_2 基本满足线性关系。所以说, 我们制备的壳聚糖-CdSe/ZnS 核壳量子点薄膜融合了量子点的非线性吸收和壳聚糖的非线性折射特性。就非线性吸收而言, 比 Nikesh 等^[10]报道 ZnS 量子点的 0.2 cm/GW 大 4 个量级, 极有可能是由于核壳结构对非线性造成的影响, 有待进一步研究。

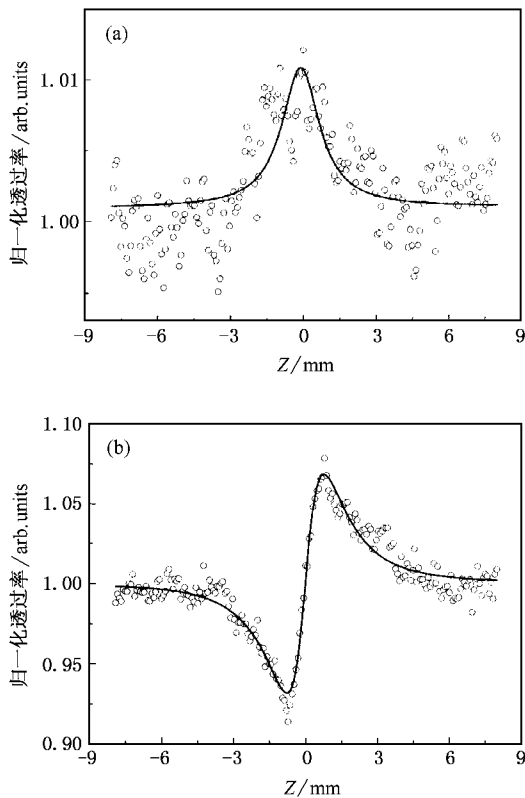


图 5 壳聚糖薄膜的 Z 扫描数据及理论拟合结果, 图中空心圆圈是实验数据, 实线是拟合结果。(a) 和 (b) 分别是归一化后的开孔和闭孔数据(已除以开孔数据)

为验证信号的真实性和真实性, 在不同的光功率密度下对复合膜进行 Z 扫描测试, 发现非线性折射率 n_2 随光强变化不大(图 6)。由于复合膜的吸收边在 400nm 附近(根据吸收光谱曲线), 而 Z 扫描实验所用脉冲激光波长为 $\lambda = 790 \text{ nm}$, 已远离材料的吸收

边,处在材料的透明光谱区,能在一定程度上忽略线性吸收带来的热积累效应^[23],而先谷后峰的闭孔信号也与主要由温度效应引起的先锋后谷的闭孔信号图像相悖^[24].加之图4的佐证,证明即使在高重复频率(76MHz)的脉冲激光下,该样品表面的热积累效应也并不明显^[25].

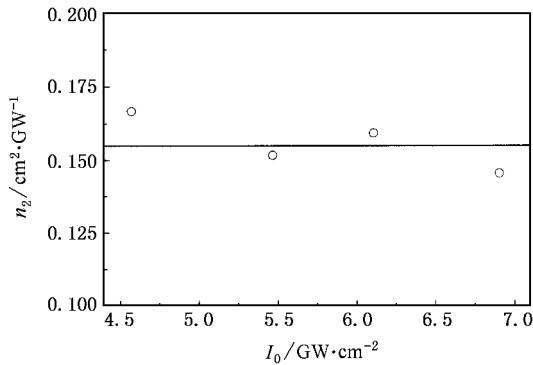


图6 在不同光功率密度下测量计算出的三阶非线性折射率的变化趋势

Z扫描测试时所用 $\lambda = 790\text{nm}$ 的激光,并非材料的共振光波长.所以测得的三阶非线性是在非共振

条件下的结果,因此对飞秒脉冲激光也有较好的响应.但是,理论上,共振光波条件下的结果会比非共振条件下大1—2个量级.所以,若通过改变测试光源或改变材料的吸收边位置,将有可能得到更大的非线性信号.而目前我们所测得的开孔饱和和吸收信号,根据吸收谱提供的吸收边位置,在排除了热效应的影响后,应该是由于量子点导致的双光子吸收造成.对于壳聚糖造成的折射信号,有进一步研究的价值.

4. 结 论

本文以静电自组装技术合成了多层生物大分子壳聚糖-CdSe/ZnS核/壳量子点的薄膜材料,并用Z扫描技术测量其三阶非线性效应.发现这种复合薄膜材料同时具有CdSe/ZnS核/壳量子点的反饱和线性吸收特性和壳聚糖的三阶非线性折射率的特性,其值分别有 $\beta = 6.5 \times 10^{-6} \text{ cm/W}$ 和 $n_2 = 1.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{W}$.这种融合两种物质不同特性的复合膜,在将来光学元器件方面,将有重要的应用前景.

- [1] Alivisatos P A 1996 *Science* **271** 933
- [2] Peng X, Manna L, Yang W, Wickham J, Scher E, Kadavanich A, Alivisatos A P 2000 *Nature* **404** 59
- [3] Krauss T D, Wise F W 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 1739
- [4] Banfi G P, Degiorgio V, Fortusini D, Tan H M 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 13
- [5] Banfi G P, Degiorgio V, Ghigliazza M, Tan H M, Tomaselli A 1994 *Phys. Rev. B* **50** 5699
- [6] Li H P, Liu B, Kam C H, Lam Y L, Que W X, Gan L M, Chew C H, Xu G Q 2000 *Opt. Mater.* **14** 321
- [7] He J, Ji W, Ma G H, Tang S H, Elim H I, Sun W X, Zhang Z H, Chin W S 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 6381
- [8] Said A A, Sheik-Bahae M, Hagan D J, Wei T H, Wang J, Young J, van Stryland E W 1992 *J. Opt. Soc. Am. B* **9** 405
- [9] Gerdova I, Hache A 2005 *Opt. Commun.* **246** 205
- [10] Nikesh V V, Dharmadhikari A, Ono H, Nozaki S, Kumar G R, Mahamuni S 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4602
- [11] Yu B, Zhu C, Gan F 2000 *Physics* **E** **8** 360
- [12] Lü Z D, Li Q, Xu J Z, Zheng B Z, Xu Z Y 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 744 (in Chinese) [吕振东、李 晴、许继宗、郑宝真、徐仲英 1999 物理学报 **48** 744]
- [13] Liu S M, Xu Z, Wageh H, Xu X R 2002 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **22** 908 [刘舒曼、徐 征、Wageh H、徐叙 2002 光谱学和光谱分析 **22** 908]
- [14] Jiang W H, Xu H Z, Gong Q, Xu B, Wang J Z, Zhou W, Liang J B, Wang Z G 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1541 [姜卫红、许怀哲、龚 谦、徐 波、王吉政、周 伟、梁基本、王占国 1999 物理学报 **48** 1541]
- [15] Lin C I, Joseph A K, Chang C K, Lee Y D 2004 *Biosens. Electron.* **20** 127
- [16] Sun L D, Fu X F, Qian C, Liao C S, Yan C H 2001 *Chem. J. Chinese Universities.* **22** 879 [孙聆东、付雪峰、钱 程、廖春生、严纯华 2001 高等学校化学学报 **22** 879]
- [17] Xie Y, Xu J J, Yu J S, Chen H Y 2004 *Chin. J. Inorg. Chem.* **20** 663 [谢 颖、徐静娟、于俊生、陈洪渊 2004 无机化学学报 **20** 663]
- [18] Qu L, Peng X 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 2049
- [19] Sheik-Bahae M, Said A A, Wei T H, Hagan D J, van Stryland E W 1990 *IEEE J. Quant. Electron.* **26** 760
- [20] Taguchi T, Onodera C, Yamada Y, Masumoto Y 1993 *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** L1308
- [21] Ban D Y, Zhang H F, Li Y P, Fang R C 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 1526 (in Chinese) [班大雁、张海峰、李永平、方容川 1996 物理学报 **45** 1526]

- [22] Bawendi M G , Wilson W L , Rothberg L , Carroll P J , Jedju T M , Steigerwald M L , Brus L E 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 1623
- [23] Falconieri M , Salvetti G 1999 *Appl. Phys. B* **69** 133
- [24] Patterson B M , Roc White W , Robbins T A , Knize R J 1998 *Appl. Opt.* **37** 1854
- [25] de Nalda R , Del Coso R , Requejo-Isidro J , Olivares J , Suarez-Garcia A , Solis J , Afonso C N 2002 *J. Opt. Soc. Am. B* **19** 289

Third-order nonlinear optical properties of hybrid films of biopolymer-CdSe/ZnS core-shell quantum dots^{*}

Ding Sha¹⁾ Wang Xiao-Hui²⁾ Du Yu-Min^{2)†} Wang Qu-Quan^{1)‡}

¹ *Department of Physics , Wuhan University , Wuhan 430072 , China*)

² *Department of Environmental Science , Wuhan University , Wuhan 430072 , China*)

³ *Center of Nanoscience & Nanotechnology Research , Wuhan University , Wuhan 430072 , China*)

(Received 26 May 2005 ; revised manuscript received 6 July 2005)

Abstract

Biopolymer-CdSe/ZnS core-shell quantum dot hybrid films were prepared using self-assembly technique. Compared with the absorbance spectrum, the photoluminescence excited by laser with $\lambda = 395\text{nm}$ has Stokes shift. The third-order nonlinear optical properties of biopolymer-CdSe/ZnS film were studied by *Z*-scan setup with femtosecond laser at 790nm. It is found that the nonlinear absorptive signal partially originates from CdSe/ZnS quantum dots while the nonlinear refractive signal partially originates from biopolymer chitosan. The magnitudes of them are measured to be $\beta = 6.5 \times 10^{-6} \text{ cm/W}$ and $n_2 = 1.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{W}$, respectively.

Keywords : CdSe/ZnS core-shell quantum dots , nonlinear optical property , photoluminescence

PACC : 6322 , 4265 , 7855

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10474075).

[†] Corresponding author. E-mail : qqwang@whu.edu.cn

[‡] E-mail : duyumin@whu.edu.cn