

制备水溶性 CdS量子点的一种物理方法:飞秒激光烧蚀法

公维炜^{1,2}, 郑著宏^{*}, 郑金桔^{1,2}, 赵海峰¹, 任新光¹

(1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 激发态物理重点实验室, 吉林 长春 130033

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘要: 用 Ti/sapphire 飞秒激光系统产生的 100 fs、800 nm 激光对置于水中的 CdS 体相材料进行烧蚀, 得到了水溶性 CdS 纳米粒子。这种纯物理过程保证了无污染的制备环境, 从而保证了所合成材料的纯洁性。通过透射电子显微镜、紫外/可见/近红外吸收光谱、室温光致发光谱的方法对 CdS 量子点的形貌及其光学性质进行了表征。结果表明: 利用飞秒激光烧蚀法所制备的 CdS 量子点可直接分散在水中而且具有粒径小、分布均匀的特点; 同时具有较好的胶体稳定性, 可在空气中稳定存放 6 个月以上。飞秒激光烧蚀法所制备的 CdS 量子点所具有的这些性质使其在生物标记领域引起极大的兴趣, 而且也为纳米材料的制备提供了新的思路。

关键词: 飞秒激光; 烧蚀; CdS 量子点; 水溶性

中图分类号: O482.31

PACC: 6140M; 7855; 8115I

文献标识码: A

1 引言

半导体纳米晶(量子点)由于存在着显著的量子尺寸效应, 它们的光物理性质和化学性质迅速成为目前最活跃的研究领域之一^[1]。特别是近年来, 量子点所具有的高量子效率、高消光系数、激发光谱宽且连续、发射光谱对称且窄、发射光的颜色随粒径变化、光化学稳定性好等特点, 使其在生物标记领域具有广泛的应用前景^[2]。

制备纳米材料的方法很多, 如溶胶-凝胶法、微乳法、水热法等^[3-5]。目前, 用有机相合成半导体量子点的工艺已经比较成熟, 而且制备出来的纳米粒子比较均匀而且容易控制。但这种方法制备的量子点上包裹着大量的疏水基团, 如果要将其溶于水中, 就要进行一系列的水溶性处理, 不仅方法很繁琐, 并且极有可能造成量子点的团聚, 丧失荧光效应^[6]。另外, 用有机相合成时, 实验条件要求相对比较苛刻, 并且所用药品本身的毒性对实验人员的身体伤害比较大, 同时也造成了一定的环境污染。相比而言, 激光烧蚀法属于纯物理的过程, 它利用激光的超短脉冲和超高峰值功率密度, 使作用区域材料以等离子体的形式喷发

出材料表面形成纳米结构。在激光与材料作用过程中, 没有任何污染, 而且在液态环境下进行烧蚀, 形成的纳米结构直接分散在液体里从而形成稳定的胶体溶液。其次, 用激光烧蚀法所制备的纳米结构比较均匀且便于控制^[7]。近年来, 一些研究小组利用超短脉冲激光烧蚀法制备出不同材料的纳米结构, 大多数为金属纳米粒子如金、银等, 而且所用的激光通常为纳秒脉冲的激光。为了提高所制备材料的稳定性和均匀度, 绝大多数的实验都使用了表面活性剂^[8,9]。

飞秒激光在近十年的研究中有及其广泛的应用^[10-12]。我们选用 Ti/sapphire 激光系统产生的飞秒激光在去离子水中对 CdS 进行烧蚀以制备纳米材料。其优势有三: 首先, 相比于长脉冲激光烧蚀, 飞秒激光烧蚀这种绝热过程使得所制备材料更均匀; 其次, 用飞秒激光烧蚀所制备的 CdS 纳米材料仅有带边发光, 可以避免由于加入表面活性剂带来的非带边发光^[13]; 另外, 选用飞秒激光进行烧蚀的效率比较高。总之, 在液体环境中用飞秒激光烧蚀法制备纳米材料有其独特的优势, 而且制备的纳米材料所具备的特点使其在生物标记领域具有潜在的应用价值。

收稿日期: 2008-10-25 修订日期: 2008-11-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50672030)

作者简介: 公维炜(1981-), 男, 内蒙古人, 博士研究生, 主要从事半导体材料与器件的研究。

*: 通讯联系人; E-mail: zhzheng1999@yahoo.com.cn Tel: (0431) 86176629

2 实 验

2.1 材料

实验中所用的水经过二次蒸馏。块状 CdS 体相材料经过表面抛光处理,并且在实验之前依次在丙酮、乙醇、水中进行超声清洗。

2.2 激光烧蚀

将 CdS 体相材料固定于装有去离子水的石英比色皿中,液面浸没过 CdS 抛光面约为 6 mm,而石英比色皿置于能以 0.1 mm/s 水平转动的平台上。800 nm, 100 fs(单脉冲能量 1 mJ, 重复频率 1 kHz)的激光束垂直照射且聚焦在 CdS 表面,所用激光功率密度约为 1.4 J/cm^2 ,如图 1。烧蚀所用时间为 10 min。

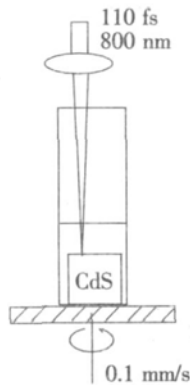


图 1 激光烧蚀实验示意图

Fig 1 Experimental setup for laser ablation in liquids

2.3 分析表征

用日本 JEOL 公司生产的 JEM-2010 型透射电子显微镜获得了量子点的 TEM 图像。用 Shimadzu 公司的 UV-3101PC 型 UV-Vis-NIR 光谱仪测量其吸收光谱。室温光致发光谱是用日本生产的 Hitachi F-4500 荧光光谱仪进行测量,用氙灯作为激发光源,激发波长为 300 nm。荧光寿命是用 FL-920 荧光寿命仪进行测量的(内置的 nF 900 ns 闪光灯)。

3 结果与讨论

实验中所用的 CdS 体相材料是用物理蒸汽输运法所制备而成^[14],其光致发光谱如图 2 所示。位于 520 nm 的宽发光带为体相 CdS 的带边发光。约为 690 nm 的发光峰来自于 CdS 缺陷的发光。图 2 中的插图是体材料的 XRD 谱,从图中可以看出样品与六角相结构的 CdS 相匹配。

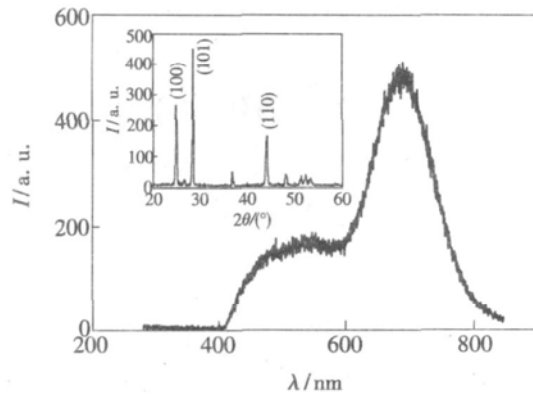


图 2 常温下 CdS 体材料的光致发光谱。插图为 CdS 靶材的 XRD 谱

Fig 2 Room temperature PL emissions of bulk CdS. The inset presents the X-ray diffraction (XRD) pattern of CdS target material

实验选取的激光功率密度值约为 1.4 J/cm^2 对置于水中 CdS 体材料进行烧蚀,此功率密度值略大于 CdS 材料的烧蚀阈值。当飞秒激光聚焦在靶材料表面时,几乎同时发现在聚焦点附近,垂直于靶表面形成羽状物质喷射,而且伴有尖锐的声音,此羽流随后均匀地分散在水中。经过约 10 min 的烧蚀,此溶胶溶液渐渐变为微黄色。这种溶胶溶液在空气中可稳定存放 6 个月以上。

图 3 为所制备材料的透射电镜图片,从图中可以看出粒子呈球形、粒子尺度比较均匀且具有很好的分散性,其平均粒径约为 3.0 nm。从其电子衍射图 (SAED) 可以看出所生成的 CdS 量子点具有多晶结构。图 4 为其室温下所测得的光致发光谱和吸收谱。在 413 nm (3.00 eV) 附近有一个明显的吸收峰,对应于 1Se-1Sh 的激子吸收。这不仅表明所制备的粒子比较均匀,而且可以得出

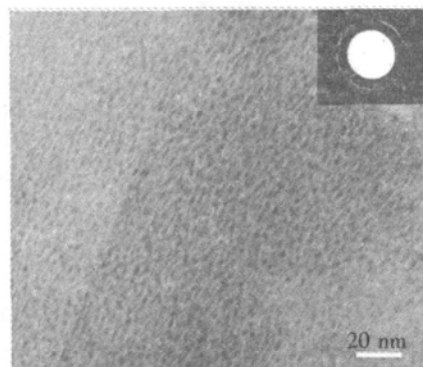


图 3 在水中用飞秒激光烧蚀法制备的 CdS 纳米粒子的透射电镜图片

Fig 3 Transmission electron microscope (TEM) micrograph of CdS nanoparticles prepared by femtosecond laser ablation in water

CdS 纳米粒子的吸收边相对于其体材料 (2.58 eV) 发生了较大的蓝移, 呈现出明显的量子尺寸效应。根据 Brus 的有效质量近似理论模型, 可以计算出激子第一吸收峰 3.00 eV 所对应的粒子平均粒径约为 3.8 nm, 而根据 Liepens 的紧束缚近似理论可以得出粒子的平均粒径约为 2.6 nm^[15]。我们从电镜中得出的粒子平均粒径 3.0 nm 正处于两者之间。

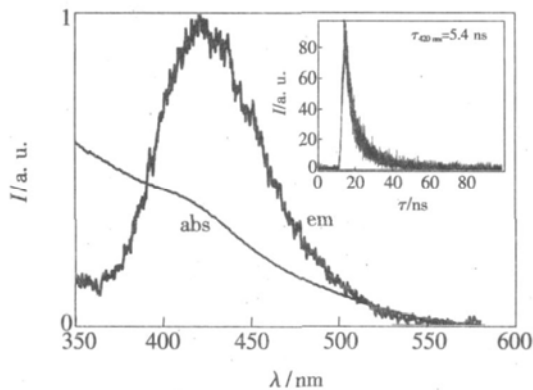


图 4 在 300 nm 光激发下, 归一化的室温光致发光光谱和吸收光谱。插图: CdS 纳米材料的室温荧光寿命, 监测波长为 420 nm

Fig 4 Normalized room temperature PL emissions of CdS nanoparticles (excitation at 300 nm) and absorption spectra of sample. Inset: Room temperature fluorescent decay curves of CdS nanoparticles monitored at 420 nm.

在 300 nm 激发下, CdS 量子点的室温光致发光光谱如图 4 所示。图中, 420 nm 的发光为纳米材料带边发光, 与其吸收光谱中第一激子吸收峰很好地符合。其次, 其半高宽约为 62 nm, 说明粒子尺寸比较均匀。此外, 我们对 CdS 纳米材料中 420 nm 发光能级进行室温荧光寿命测量。结果表明这个发光过程是一个单指数的衰减过程, 拟合可得其寿命为 5.4 ns。这一数值也与一般量子点纳秒尺度的衰减过程很好地吻合。

4 结 论

我们用 Ti/sapphire 激光系统产生的飞秒激光直接在水中 CdS 体相材料进行烧蚀, 得到了水溶性 CdS 纳米粒子。通过形貌以及光学性质分析, 我们发现所制备的 CdS 量子点具有尺寸小, 分布均匀, 稳定性好的特点。而且在水中制备得到 CdS 量子点具有很好的激子发光峰形。CdS 量子点所具备的这些性质正是使其在各领域尤其是在生物标记领域应用中所必须具备的条件。由此可见, 飞秒激光烧蚀法是制备纳米材料的一种行之有效的方法。这种纯物理过程保证了无污染的制备环境, 从而保证了所合成材料的纯洁性。而且这种方法操作简单, 便于控制, 为纳米材料的制备提供了新的思路。

参 考 文 献:

- [1] Alivisatos A P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots [J]. *Science*, 1996, **271**(5251): 933-937.
- [2] Chan W C W, Nie S M. Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection [J]. *Science*, 1998, **281**(5385): 2016-2018.
- [3] Murray C B, Norris D J, Bawendi M G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**(19): 8706-8715.
- [4] Zhao H, Douglas E P, Harrison B S, et al. Preparation of CdS nanoparticles in salt-induced block copolymer micelles [J]. *Langmuir*, 2001, **17**(26): 8428-8433.
- [5] Petit C, Lixon P, Pileni M P. In situ synthesis of silver nanocluster in AOT reverse micelles [J]. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**(49): 12974-12983.
- [6] Chan W C, Maxwell D J, Gao X, et al. Luminescent quantum dots for multiplexed biological detection and imaging [J]. *Curr. Opin. Biotechnol.*, 2002, **13**(1): 40-46.
- [7] Gong Weiwei, Zheng Zhuhong, Zheng Jinju, et al. Water-soluble CdS nanoparticles with controllable size prepared via femtosecond laser ablation [J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**(6): 064304-1-4.
- [8] Sylvestre J P, Poulin S, Kabashin A V, et al. Stabilization and size control of gold nanoparticles during laser ablation in aqueous cyclodextrins [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**(23): 7176-7177.
- [9] Wang Yan, Hou Yanbing, Tang Aijie, et al. Influence of different stabilizers on optical properties of water-soluble CdTe nanocrystals [J]. *Chin. J. Luminescence* (发光学报), 2008, **29**(1): 171-175 (in Chinese).

- [10] Meng Xiangeng, Zhao Chongjun, Qiu Jianrong. Applications of femtosecond laser in preparation of metal nanoparticles and material micro-processing [J]. *Laser & Optoelectronics Progress* (激光与光电子学进展), 2004, **41**(4): 48-52 (in Chinese).
- [11] Li Dan, Liu Hongneij, Liang Chunjun. Transient dynamics of excited states in PbS nanoparticles by femtosecond pump and probe spectroscopy [J]. *Chin. J. Lum in.* (发光学报), 2006, **27**(4): 624-628 (in Chinese).
- [12] Li Dan, Liu Hongneij, Qian Shixiong. Femtosecond nonlinear optical properties of PbS nanoparticles embedded in SD_2 sol-gel thin film [J]. *Chin. J. Lum in.* (发光学报), 2006, **27**(4): 614-617 (in Chinese).
- [13] Choi S.H., Sasaki T., Shimizu Y. *et al*. Preparation of ZnS semiconductor nanocrystals using pulsed laser ablation in aqueous surfactant solutions [J]. *J. Phys: Conf. Ser.*, 2007, **59**(10): 388-391.
- [14] Li Weizhi, Yang Baojun. Growth and properties of high purity CdS crystals [J]. *Chin. J. Lum in.* (发光学报), 1991, **12**(4): 277-284 (in Chinese).
- [15] Lippens P.E., Lannoo M. Calculation of the band gap for small CdS and ZnS crystallites [J]. *Phys Rev B*, 1989, **39**(15): 10935-10942.

A Physical Method for Fabrication of Water-soluble CdS Nanoparticles by Femtosecond Laser Ablation

GONG Weirwei^{1,2}, ZHENG Zhu-hong¹, ZHENG Jin-ju^{1,2}, ZHAO Haifeng¹, REN Xin-guang¹

(1. Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Water-soluble CdS nanoparticles have been prepared by femtosecond laser (100 fs, 800 nm, FL) ablation of a bulk CdS target in water. Being performed in a controllable contamination-free environment, this method makes possible the production of nanomaterials without impurities. The morphology and the optical characteristics were studied through transmission electronic microscopic, UV-Vis optical absorption, and room temperature photoluminescence. The results indicated that the obtained water-soluble CdS quantum dots fabricated by femtosecond laser ablation have small size and narrow size distribution. As well, these quantum dots were found to be exceptionally stable in air for at least 6 months. In addition, under the excitation of 300 nm, the photoluminescence of the CdS quantum dots ablated in water shows a band-edge emission peaked at 420 nm with FWHM of 62 nm. The above-mentioned characteristics make these CdS nanoparticles of great attraction for potential application in biological labeling. This work demonstrates that the FL ablation is a simple but effective method for preparation of high quality quantum dots.

Key words femtosecond laser; ablation; CdS; quantum dots; water-solubility