

飞秒激光流动烧蚀制备 ZnSe 有机复合量子点

杨超¹, 冯国英¹, 王树同¹, 宁守贵¹, 周寿桓^{1,2}

(1. 四川大学电子信息学院, 激光微纳工程研究所, 四川 成都 610065; 2. 华北光电技术研究所, 北京 100015)

摘要:采用飞秒激光流动烧蚀法制备了聚乙烯亚胺(PEI)包覆的 ZnSe 量子点水相分散液。水相分散液外观呈现亮黄色透明液体状。多个 ZnSe 有机复合量子点在水中聚集形成球形胶束, 通过扫描电子显微镜(SEM)检测发现, 胶束粒径为 40 ~ 100 nm。利用高分辨透射电子显微镜(HRTEM)和 X 射线衍射(XRD)研究 ZnSe 晶体学特性变化, 结果表明制得的 ZnSe 量子点保持了块体 ZnSe 的立方闪锌矿晶型。该 ZnSe 有机复合量子点的水分散液在 365 nm 紫外光照射下显示出明亮的绿色荧光, 荧光中心波长约在 500 nm 处。采用光致发光光谱和紫外可见吸收光谱研究了该有机复合量子点的 pH 值响应特性, 结果表明随着分散液中 pH 值由 9 降低到 4, 光致发光光谱显示出蓝移特性, 波长最大蓝移量为 25 nm。讨论了绿色荧光的来源与荧光波长调谐的可能机理。

关键词: ZnSe; 量子点; 飞秒激光; 光致发光光谱; pH 值响应

中图分类号: O437.5; O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1001-5078.2017.09.003

Fabrication of polyethyleneimine-coated ZnSe quantum dots based on femtosecond laser ablation in fluid

YANG Chao¹, FENG Guo-ying¹, WANG Shu-tong¹, NING Shou-gui¹, ZHOU Shou-huan^{1,2}

(1. Institute of Laser & Micro/Nano Engineering, College of Electronics & Information Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. North China Research Institute of Electro-Optics, Beijing 100015, China)

Abstract: Polyethyleneimine (PEI)-coated ZnSe quantum dots dispersed in water were fabricated by femtosecond laser ablation in fluid. The dispersion liquid exhibits an appearance of bright yellowish transparent liquid. A few quantum dots aggregated in water and formed spherical micelles. From the scanning electron microscope (SEM) test, the micelles have an average diameter about 40 ~ 100 nm. High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and X-ray diffraction (XRD) were used to study the crystallographic characteristics of ZnSe. Test results show that the quantum dots remained the Zinc blende crystal structure of the bulk materials. This PEI-coated ZnSe quantum dots dispersion liquid shows bright green fluorescence under irradiation of 365 nm UV light. The fluorescence center wavelength is about at 500 nm. Photoluminescence spectra and UV-Vis absorption spectra were used to study the pH response property of the PEI-coated ZnSe quantum dots. Results indicate that with the decrease of pH value from 9 to 4, the photoluminescence spectra peak show a blue shift to a short band and the maximum value of the blue shift is 25 nm. A possible mechanism for the origin and the tunability of the green fluorescence was discussed.

Key words: ZnSe; quantum dot; femtosecond laser; photoluminescence spectra; pH response

基金项目:国家自然科学基金项目(No. 11574221)资助。

作者简介:杨超(1980-), 男, 博士研究生, 从事微纳激光材料与技术研究。E-mail: chaoyangscu@163.com

通讯作者:冯国英(1969-), 女, 教授, 博士生导师, 从事激光微纳工程研究。E-mail: guoing_feng@scu.edu.cn

收稿日期: 2017-03-07

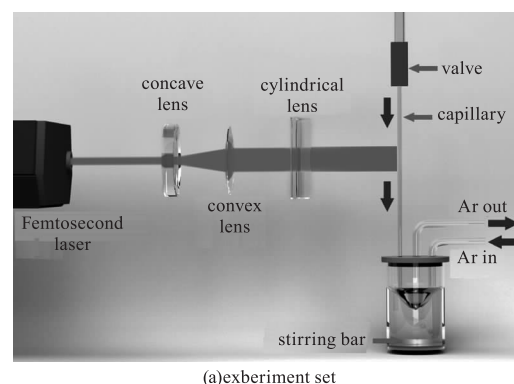
1 引言

荧光量子点材料在光发射器件^[1]、光学显示^[2]、微纳激光器^[3]、光学探针^[4-5]、光催化剂^[6]、先进太阳能电池^[7]和生物医学成像^[8]等应用领域显示出了巨大的应用前景。通过控制粒径、成分组成、结构和外界温度等条件,现在已经能够对量子点的荧光波长进行有效的调节^[7]。但是目前在用于监测活体生物组织内的生化反应过程的应用领域,主要是根据量子点荧光强度的变化以来监测生化反应的发生^[5,9],而对于利用量子点荧光波长的变化进行过程监测的研究还非常少^[10]。相较于 CdSe、Cu:ZnSe 等常见应用的材料,ZnSe 量子点由于没有 Cd、Cu 等重金属离子泄露的风险,在生物医学领域的应用中具有独特的优势。但目前多采用化学合成法制备 ZnSe 量子点,制备过程中多用到有生物毒性的前驱体或表面修饰剂,其生物安全性仍有隐患^[11]。本文介绍了一种物理方法合成的新型 ZnSe 有机复合量子点,通过光致发光光谱和紫外-可见吸收光谱法,研究了其荧光独特的 pH 值响应特性,利用高分辨透射电子显微镜和 X 射线衍射分析了 ZnSe 的材料特性,讨论了其荧光来源与光谱调谐的可能的机理。

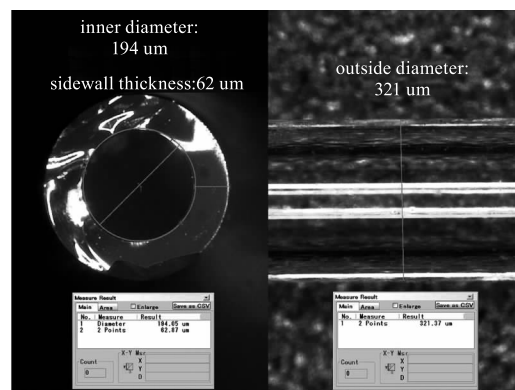
2 ZnSe 有机复合量子点制备

取 ZnSe 多晶块体进行机械破碎,随后利用行星式球磨机进行球磨,公转速度 400 r/min,时间约 2 h,得到的 ZnSe 微米粉体用蒸馏水进行分散和稀释,得到浓度约 1 mg/L 的 ZnSe 微米颗粒分散液。实验装置如图 1(a)所示,取 100 mL 浓度为 1 mg/L 的 ZnSe 微米颗粒分散液经过软管注入到竖直放置的石英毛细管中,石英毛细管插入下部的软胶塞封口的玻璃收集容器中,容器中事先注入 40 mL 浓度为 0.01 g/mL 的超支化聚乙烯亚胺(Sigma-Aldrich,平均分子量约 20000)水溶液。毛细管下端浸没于液面以下,玻璃收集容器内放置搅拌子进行磁力搅拌。通过气管对玻璃收集容器内的超支化聚乙烯亚胺水溶液鼓入氩气(Ar)1 h 以排除其中的溶解氧。所用石英毛细管如图 1(b)所示,内径约 194 μm ,壁厚约 62 μm 。飞秒激光由一台 Ti 蓝宝石固体激光器(Coherent Inc.)产生,中心波长约 800 nm,重复频率 1000 Hz,脉冲宽度约 75 fs,功率 1.6 W。飞秒激光经焦距 100 mm 的凹透镜与凸透镜整束之后被一竖直放置的焦距 150 mm 的柱面透镜聚焦为竖直光斑,光斑长度约 8 mm。调整光斑位置,使光斑照射到石英毛细管上,且光斑恰好覆盖毛细管管径,光斑大小约 8 mm $\times$ 300 μm ,经毛细管壁的聚焦后更进

一步聚焦到毛细管内部流动的液体中。通过如图 1(a)中软管上设置的流量阀调节 ZnSe 微米颗粒分散液,流经毛细管的流速约 0.5 mL/min。ZnSe 微米颗粒分散液流动经过毛细管,在飞秒激光聚焦区域被烧蚀生成 ZnSe 量子点,该量子点产物的分散液继续向下流动注入玻璃收集容器内的超支化聚乙烯亚胺水溶液中。ZnSe 量子点被超支化聚乙烯亚胺大分子包覆,形成有机复合量子点。在剧烈搅拌的作用下,多个有机复合量子点通过表面的 PEI 有机包覆层相互连接最终形成球形的胶束。烧蚀反应进行 80 min,烧蚀结束后继续搅拌产物约 1 h。



(a)experiment set



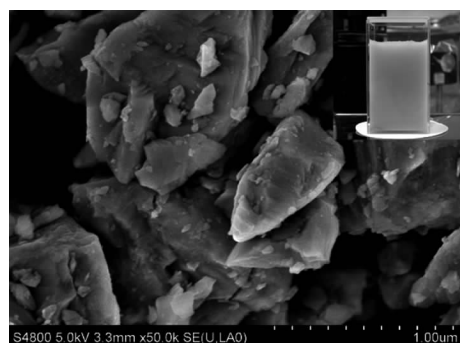
(b)photograph of capillary

图 1 实验装置示意图和毛细管实物照片

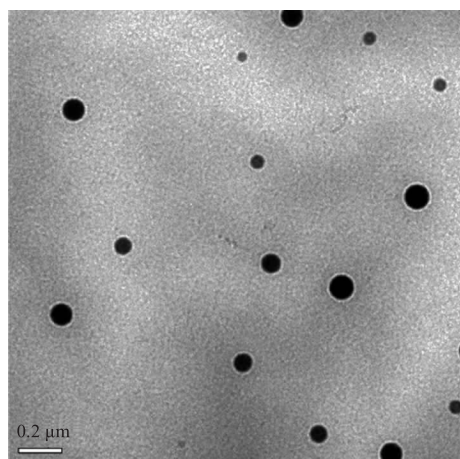
Fig. 1 Schematic diagram of the experiment set and photograph of capillary

烧蚀前的 ZnSe 微米颗粒的扫描电镜(SEM)图如图 2(a)所示,可以看出微米颗粒形状不规则,表面呈现出机械球磨所造成的晶体解理面。微米颗粒的高浓度水分散液如图 2(a)插图所示,由于颗粒直径在微米量级,故对可见光散射较强,呈现出不透明的黄色浑浊液外观。有机复合量子点胶束的典型 SEM 图片如图 2(b)所示,由于界面张力的影响,外观呈球形^[12],直径主要分布在 40 ~ 100 nm 之间,通过多幅检测图得到的粒径分布如图 2(c)所示,图中实线为采样值的对数正态分布拟合曲线,通过该拟

合曲线计算得到该胶束的中值直径为 68.02 nm, 几何标准差为 1.03。由于该有机复合量子点胶束粒径在纳米量级且分散性良好, 故为亮黄色透明液体外观, 实物照片如图 2(c) 中插图所示。



(a) micron sized ZnSe particles



(b) micelles

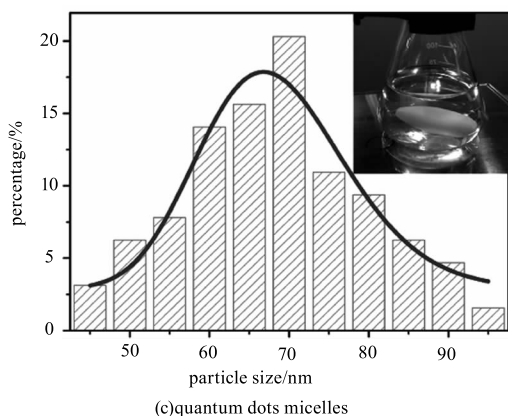
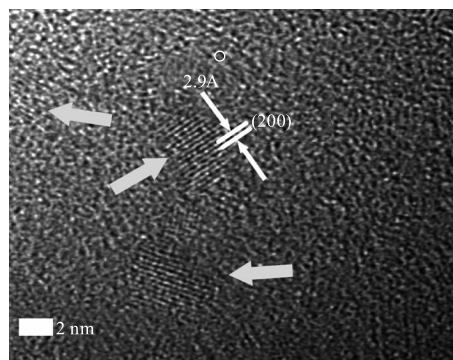


图2 ZnSe 微米颗粒向量子点胶束的形貌演化

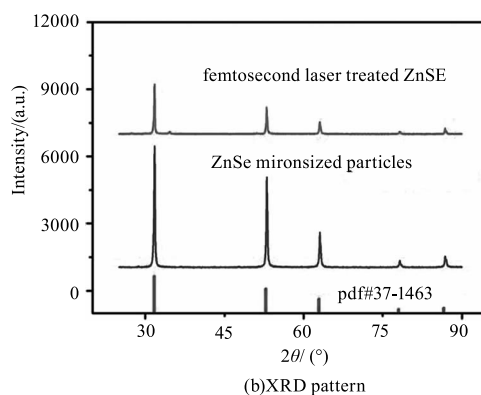
Fig. 2 Morphology evolution of ZnSe from micron sized particles to quantum dots micelles

高分辨透射电子显微镜检测(HRTEM, FEI Tecnai G2F20)如图 3(a)所示, 可以看出胶束内部分布的单个 ZnSe 量子点, 量子点呈现不规则外观, 粒径为 4~6 nm。X 射线衍射(XRD)图谱如图 3(b)所示, HRTEM 与 XRD 分析表明, 烧蚀反应前后 ZnSe 均为立方闪锌矿结构(PDF#37-1463), 与在空气中

进行飞秒烧蚀 ZnSe 而发生的闪锌矿结构向纤锌矿结构的转变不同^[13], 表明该纳米材料制备方法具有保持靶材晶型不变的应用优点。



(a) HRTEM of quantum dots



(b) XRD pattern

图3 ZnSe 量子点的晶体学表征

Fig. 3 Crystallographic characterization of ZnSe quantum dots

3 ZnSe 有机复合量子点光致发光光谱的 pH 响应

经过飞秒激光流动烧蚀获得的 ZnSe 有机复合量子点分散液 pH 值约为 9。该产物在紫外光的照射下发出明亮的绿色荧光, 如图 4(a) 中右上角插图所示。采用 Hitachi F-7000 型荧光光谱仪测试样品的光致发光光谱, 激发波长为 365 nm。初始样品的光致发光光谱如图 4(a) 中 pH=9 曲线所示, 主荧光峰中心位于 500 nm 附近, 且在 410 nm 附近还有另一微弱荧光峰。利用稀盐酸调节分散液体系 pH 值, 分别为 7、4、1, 主荧光峰中心随 pH 值的降低而逐渐蓝移到 490 nm、475 nm 和 450 nm 处。经 SEM 检测发现当 pH 低于 4 时, ZnSe 有机复合量子点胶束解体为单个量子点结构, 而 pH 值在 9 降低到 4 的过程中仍可保持球形的稳定外观。当外界 pH 由 9 减小到 4 的过程中, ZnSe 有机复合量子点分散液的主荧光峰中心蓝移至 475 nm 处, 波长蓝移量约为 25 nm。如图 4(a) 中左上角插图所示, 此时产物的荧光从肉眼可见的绿色变为亮蓝色, 这与荧光光谱仪所得光谱数据变化趋势一致。同时如图 4(b) 所

示,随着外界 pH 由 9 减小到 4,产物的紫外-可见吸收光谱中的第一激子吸收峰也从 373 nm 蓝移到 365 nm,蓝移量约 8 nm,与光致发光光谱的变化趋势一致,但蓝移量更加微弱。

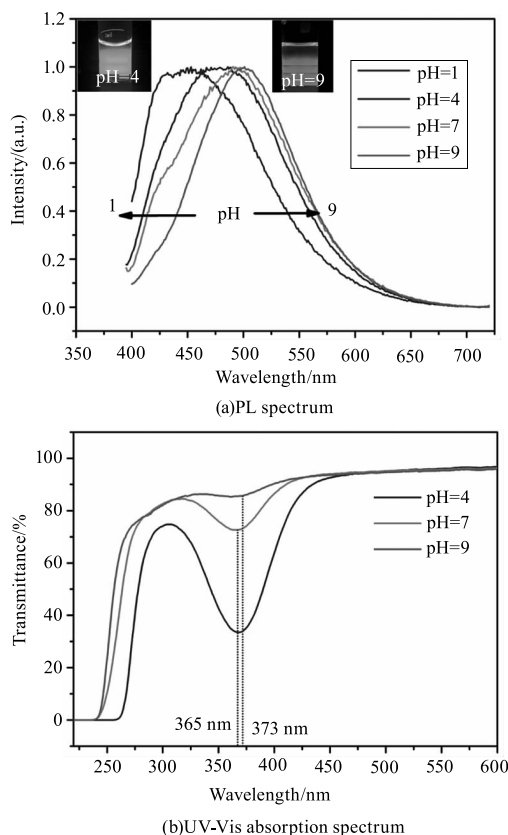


图 4 ZnSe 量子点胶束的光致发光光谱和紫外-可见吸收光谱

Fig. 4 Photoluminescence spectrum and UV-Vis absorption spectrum of the ZnSe quantum dot micelles

ZnSe 作为一种直接带隙半导体,其块体的带隙约 2.67 eV^[14],其带间跃迁所辐射的荧光波长约 460 nm。当半导体的物理尺寸从宏观尺度减小到纳米量级,尤其是 10 nm 以下的时候,其中的量子限域效应将引起禁带宽度的明显增大,其光致发光光谱也将相应地向短波长方向蓝移。本文采用飞秒激光流动烧蚀所制得的 ZnSe 有机复合量子点的尺寸在 4~6 nm,由此可知,该产物的光致发光光谱上 410 nm 处的微弱荧光峰应该来自于 ZnSe 量子点的带间跃迁。相比于 ZnSe 块体,这一带间跃迁荧光的波长蓝移了近 50 nm,这也与实际产物的粒径减小情况一致。而光致发光光谱上中心波长位于 500 nm 的荧光峰则可能来自于该量子点的缺陷能级发光。这是由于飞秒超短脉冲会在靶材料颗粒局部造成超强光场与超高压等极端物理条件,引起材料表面化学键断裂,从而导致生成的纳米烧蚀材料产生远比块体材料更多的表

面悬挂键、空穴等表面缺陷^[15]。而这些表面缺陷将会在 ZnSe 有机复合量子点的禁带中引入靠近导带的施主深能级,部分激发态电子将首先通过无辐射跃迁弛豫到临近导带的缺陷深能级上,再通过辐射跃迁回价带,损失的能量以光子的形式释放出来,从而得到了波长较本身的导带到价带的跃迁过程所辐射出来的光子波长更长的绿色荧光。超快激光脉冲制备得到了具有新辐射波长特性的功能化量子点材料。这种独特的新波长特性是常规化学法难以得到的。超快飞秒激光在此起到了对 ZnSe 量子点材料进行能带修饰的作用^[16-17]。

如图 5 左侧的表面包覆超支化聚乙烯亚胺分子的 ZnSe 量子点的结构示意图可以看出,其表面包覆的超支化聚乙烯亚胺所具有的极性极强的氨基会与 ZnSe 量子点表面的 Zn 原子形成配位键^[18],将 ZnSe 量子点表面部分悬挂键位置相对固定化,从而形成相对稳定的表面状态,从而获得较稳定的明亮的绿色荧光,其发光机理示意图如图 5 左侧的跃迁示意图所示。

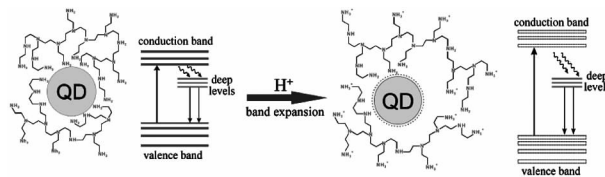


图 5 PEI 包覆的量子点在 pH 值改变下的转变和带隙扩展示意图

Fig. 5 Schematic diagram of the switching of PEI coated QDs depend on the pH values and the band gap expansion

当产物所在的液相环境 pH 降低时,额外引入的 H⁺ 会与聚乙烯亚胺分子链端的氨基结合,这一质子化过程将会导致氨基与 ZnSe 量子点表面配位键的断裂^[18]。氨基化后的聚乙烯亚胺分子链端的氨基与 ZnSe 表面脱离,并由于构成分子链骨架的碳原子的外层轨道采用 sp³ 方式杂化,故碳-碳键具备空间旋转特性,因而氨基质子化后的聚乙烯亚胺分子支链链端会有部分改变位置而远离其所包覆的 ZnSe 量子点。ZnSe 表面失去配位的悬挂原子和悬挂键由于缺少了氨基的钝化效应所提供的稳定性,因而产生表面化学键收缩,表面原子向量子点中心位置收缩,因而这一自平衡应变过程会导致量子点体系的能量升高,从而引起量子点的带隙产生扩展,带隙整体相比初始产物略有扩大^[19]。因此由缺陷深能级向导带的辐射跃迁过程跨越的带隙宽度也变大,辐射光子能量变大,缺陷荧光波长中心蓝移,该变化过程示意图如图 5 所示。吸收光谱的测试结果也从侧面验证了这一变化。表面化学键收缩,量子点的尺寸也相应有所减小,这与纳米材料尺寸减小其带间跃迁波长蓝移的实

验规律是一致的。Fei 等人报道了 PEI 包覆的银量子点荧光光谱的 pH 相应特性^[10], 研究结果表明其所制备的有机复合银量子点的荧光光谱谱峰中心红移是由于量子点尺寸的长大造成的, 与本文的研究结论相一致。其报道的光谱最大变化值为 19 nm, 小于本文所报道的 25 nm。

由于当 pH 值小于 4 时, 量子点胶束解体, PEI 对 ZnSe 量子点的包覆效应产生较大的变化, 故本产物合适的 pH 值响应的应用范围在 9~4 较为理想。由于 PEI 具有良好的生物相容性, 被广泛用作生物组织与功能材料的连接介质。本文所制备的 PEI 包覆的 ZnSe 有机复合量子点, 没有镉、铜等重金属泄露的风险, 在活体生物组织成像领域将具有独特的潜在应用价值^[9]。

4 结 论

本文采用飞秒激光流动烧蚀法制备出了超支化聚乙烯亚胺包覆的 ZnSe 量子点。飞秒超快脉冲的独特烧蚀效应使得该量子点具备了较多的表面缺陷, 这些表面缺陷在 ZnSe 禁带中引入了新的缺陷深能级结构, 从而为该 ZnSe 量子点带来了独特的 500 nm 波长处的绿色荧光发射特性。超支化聚乙烯亚胺在 ZnSe 量子点表面形成包覆钝化层, 稳定了 ZnSe 量子点的表面状态, 同时其具有的强极性氨基官能团可以结合 H⁺ 离子, 进而影响 ZnSe 量子点表面缺陷态状态, 最终使这种有机复合量子点在 pH 值从 9 到 4 降低过程中显示出独特的光谱波长响应特征。飞秒激光流动烧蚀法制备过程不需要引入具有生物毒性的前驱体和表面修饰剂, 反应条件温和, 从而为制备有机复合功能量子点材料提供了一种新的途径, 是一种具有较大潜在应用价值的“绿色”合成方法。

参考文献:

- [1] Shirasaki Y, Supran G J, Bawendi M G, et al. Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies [J]. *Nature Photon*, 2013, 7(1): 13–23.
- [2] Kim H-J, Shin M-H, Kim J-S, et al. High efficient OLED displays prepared with the air-gapped bridges on quantum dot patterns for optical recycling [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 43063.
- [3] Prasad S, AlHesseny H S, AlSalhi M S, et al. A High power, frequency tunable colloidal quantum dot (CdSe/ZnS) laser [J]. *Nanomaterials*, 2017, 7(2): 29.
- [4] Feng G, Yang C, Zhou S. Nanocrystalline Cr²⁺-doped ZnSe nanowires laser [J]. *Nano Lett*, 2013, 13(1): 272–275.
- [5] Dennis A M, Rhee W J, Sotto D, et al. Quantum dot-fluorescent protein FRET probes for sensing intracellular pH [J]. *ACS nano*, 2012, 6(4): 2917–2924.
- [6] Liao L, Zhang Q, Su Z, et al. Efficient solar water-splitting using a nanocrystalline CoO photocatalyst [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(1): 69–73.
- [7] Jiao S, Shen Q, Mora-Seró I, et al. Band engineering in core/shell ZnTe/CdSe for photovoltage and efficiency enhancement in exciplex quantum dot sensitized solar cells [J]. *ACS nano*, 2015, 9(1): 908–915.
- [8] Smith B R, Gambhir S S. Nanomaterials for In Vivo Imaging [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(3): 901–986.
- [9] Medintz I L, Stewart M H, Trammell S A, et al. Quantum-dot/dopamine bioconjugates function as redox coupled assemblies for in vitro and intracellular pH sensing [J]. *Nature Mater*, 2010, 9(8): 676–684.
- [10] Qu F, Li N B, Luo H Q. Highly sensitive fluorescent and colorimetric pH sensor based on polyethylenimine-capped silver nanoclusters [J]. *Langmuir*, 2013, 29(4): 1199–1205.
- [11] Bottrill M, Green M. Some aspects of quantum dot toxicity [J]. *Chem Commun*, 2011, 47(25): 7039–7050.
- [12] Chen Y, Rosenzweig Z. Luminescent CdSe quantum dot doped stabilized micelles [J]. *Nano Lett*, 2002, 2(11): 1299–1302.
- [13] Wang H I, Tang W T, Liao L, et al. Femtosecond laser-induced formation of wurtzite phase ZnSe nanoparticles in air [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 2012: 278364.
- [14] Zhao B, Yao Y, Yang K, et al. Mercaptopropionic acid-capped Mn²⁺: ZnSe/ZnO quantum dots with both down-conversion and upconversion emissions for bioimaging applications [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(21): 12345–12349.
- [15] Yang G. Laser ablation in liquids: applications in the synthesis of nanocrystals [J]. *Prog Mater Sci*, 2007, 52(4): 648–698.
- [16] ZHANG Qihui, FENG Guoying, HAN Jinghua, et al. Fabrication of Fe nanocrystal as water-splitting photocatalyst based on femtosecond laser [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2012, 24(11): 2604–2606. (in Chinese)
张秋慧, 冯国英, 韩敬华, 等. 飞秒激光制备可见光水分解催化 Fe 纳米晶 [J]. *强激光与粒子束*, 2012, 24(11): 2604–2606.
- [17] Bao J. Photoelectrochemical water splitting: A new use for bandgap engineering [J]. *Nat Nano*, 2015, 10(1): 19–20.
- [18] Wang X, Zhou L, Ma Y, et al. Control of aggregate size of polyethyleneimine-coated magnetic nanoparticles for magnetofection [J]. *Nano Research*, 2009, 2(5): 365–372.
- [19] Sun C Q, Pan L K, Fu Y Q, et al. Size Dependence of the 2p-Level Shift of Nanosolid Silicon [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107(22): 5113–5115.