

ZnSe/ZnS量子点复合薄膜的非线性光学特性

王文婷*, 黄璐, 张琦, 苑熙怡, 孙文军#

哈尔滨师范大学, 物理与电子工程学院光电带隙材料教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2021年12月8日; 录用日期: 2022年1月6日; 发布日期: 2022年1月12日

摘要

本文通过直流射频技术和匀胶技术成功制备出了Ag/ZnSe/ZnS复合薄膜和PMMA/ZnSe/ZnS复合薄膜。通过表征手段观察了两种薄膜的形貌以并进行了元素分析。紫外可见吸收光谱显示, 两种复合薄膜中各组成部分对于复合薄膜的吸收均有影响, 由于Ag纳米薄膜具有等离激元效应, 与纯量子点相比Ag/ZnSe/ZnS复合薄膜吸收强度明显提高。在800 nm波长, 激发功率为300 nJ的开孔Z扫描测试中发现, 两种薄膜的非线性吸收特性均表现出饱和吸收特性。通过计算非线性吸收系数(β)发现Ag/ZnSe/ZnS复合薄膜比PMMA/ZnSe/ZnS复合薄膜的非线性吸收系数高出十倍, 说明Ag纳米薄膜可以更好的提高量子点非线性吸收特性。

关键词

核壳结构量子点, 等离激元效应, Ag纳米薄膜

Nonlinear Optical Properties of ZnSe/ZnS Quantum Dot Composite Films

Wenting Wang*, Lu Huang, Qi Zhang, Xiyi Yuan, Wenjun Sun#

Key Laboratory of Optoelectronic Bandgap Materials of Ministry of Education, College of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Received: Dec. 8th, 2021; accepted: Jan. 6th, 2022; published: Jan. 12th, 2022

Abstract

In this paper, Ag/ZnSe/ZnS composite films and PMMA/ZnSe/ZnS composite films were successfully prepared by DC radio frequency technology and uniform gel technology. The morphology of

*第一作者。

#通讯作者。

the two films was observed by means of characterization and elemental analysis. UV-VIS absorption spectra shows that each components of the composite films have an effect on the absorption of the composite films. The absorption intensity of Ag/ZnSe/ZnS composite films was significantly higher than pure QDs due to the plasmon effect of Ag nanofilms. At 800 nm wavelength and 300 nJ excitation power, it is found that the nonlinear absorption characteristics of both films show saturated absorption characteristics. By calculating the nonlinear absorption coefficient (β), it is found that the nonlinear absorption coefficient of Ag/ZnSe/ZnS composite films are ten times higher than that of PMMA/ZnSe/ZnS composite films, indicating that Ag nano-films can better improve the nonlinear absorption characteristics of QDs.

Keywords

Core-Shell Structure Quantum Dots, Plasmon Effect, Ag Nanofilm

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

如今, 科学社会更加关注纳米尺寸的晶体, 这给了人们研究纳米尺寸材料性能的机会。纳米尺寸结合本体材料演化出量子约束区域的分子特性。高极化激发态和新型光化学反应引起非线性光学效应。近年来, 半导体量子点被广泛应用于纳米器件的制造和组合[1]。由于光致发光(PL)、增强振荡器强度的更高量子产率和改进的光学非线性使得强约束条件是量子点的基础。基于核/势垒/壳结构或反向 I 型、I 型和 II 型结构的异质结构核-壳量子点(CSQDs)表现出不同的性质[2] [3]。

最近, 贵金属纳米颗粒(NPs)作为表现出大非线性光学响应的等离子体粒子引起了人们极大的兴趣[4] [5] [6]。这些金属 NPs 的线性和非线性光学性质是由于等离子体共振的存在, 等离子体共振的光谱性质不仅取决于 NPs 的大小和几何形状, 还取决于它们所处的环境。金属 NPs 上各种材料形成的壳层有助于增加非线性光学响应及其随时间的稳定性。有一些基于银 NPs 的核壳系统生产的工作报告(例如 Ag@Al₂O₃, Ag@SiO₂, Ag@TiO₂)。人们对金属纳米团簇的兴趣源于这样一个事实, 即可以通过改变组成成分的浓度来调节其 SPR 波段。利用纳秒激光脉冲在近共振波长 532 nm 和非共振波长 1064 nm 处研究了吸收光学非线性。将所得结果与用相同方法合成的纯金、银纳米复合膜的结果进行了比较。

PMMA 是一种极性材料, 具有较大的介电常数。PMMA 基体由于其更好的耐水解性和良好的户外耐候性, 是设计组件的首选。它是一种热塑性塑料, 可以熔化和塑造成我们想要的任何东西。它是集成光学和光纤制造中最有趣的聚合物介质之一。聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)是一种具有优良光学透明性的代表性聚合物。除了具有光学透明度外, 它还能与丙烯酰胺基光聚合物产生较大的折射率差。等离子体处理已广泛应用于聚合物表面改性, 以提高材料的附着力和相容性。它涉及等离子体产生的激发态与固体界面的相互作用, 并导致物理和/或化学改性表面的前几层分子, 同时保持本体的性质。已知, 通过常规离子束和等离子体处理, 聚合物样品可以获得抗化学侵蚀性; 表面硬度增加, 在[5]表面形成金属氧化层。在真空环境中产生的等离子体影响聚合物的表面, 使其适合于特定的应用。等离子体处理可改善润湿性, 氧化表面, 促进细胞生长和粘附。绝对处理影响聚合物的光学性能。等离子体对聚合物表面的各种影响可分为: (a) 表面改性, (b) 接枝和(c) 薄膜沉积。

本文中我们通过直流射频技术和匀胶技术成功制备出了 Ag/ZnSe/ZnS 和 PMMA/ZnSe/ZnS 两种不同

的复合薄膜。利用 SEM、紫外吸收光谱、EDS 等表征手段测试了两种复合薄膜的形貌、线性吸收光谱和元素含量分析,并通过开孔 Z 扫描技术测试了两种复合薄膜的非线性光学特性,发现两种复合薄膜都表现出了饱和吸收特性,且 Ag 纳米薄膜修饰的量子点复合薄膜具有更强的饱和吸收特性,这是因为 Ag 具有等离子激元效应。

2. 实验

2.1. Ag/ZnSe/ZnS 复合薄膜的制备

首先采用直流溅射技术(型号为 JDZ045CB01)在石英衬底上制备出了 Ag 纳米薄膜。Ag 纳米薄膜的溅射功率为 10 W。然后用移液器选取 250 μL 油性 ZnSe/ZnS 量子点溶液,通过匀胶机旋涂在 Ag 纳米薄膜上,这样就成功制备出了 Ag/ZnSe/ZnS 复合薄膜。旋涂时让目标溶液要保证目标溶液匀速的滴落在 Ag 纳米薄膜上,这样才能更好的保证成膜质量。

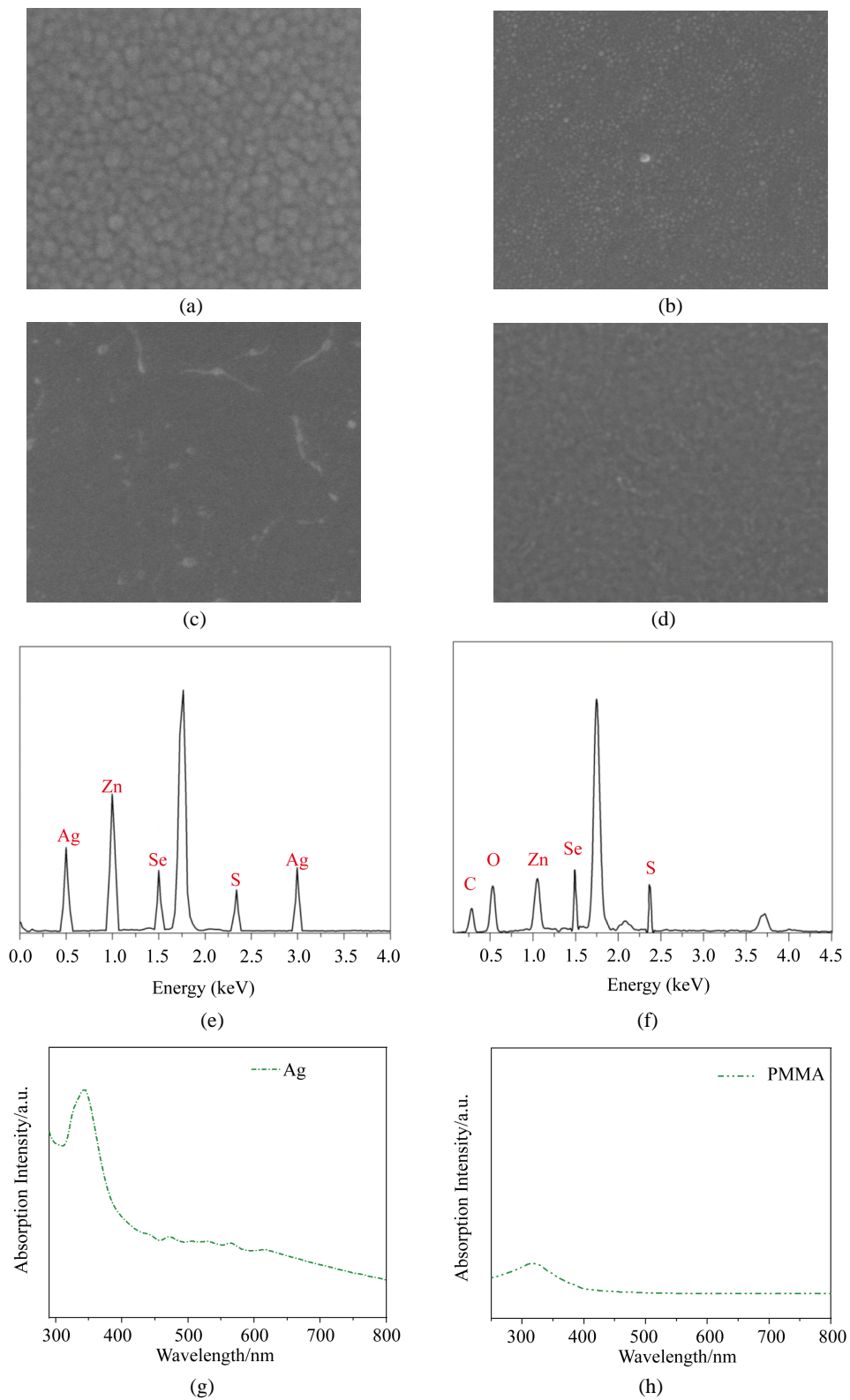
2.2. PMMA/ZnSe/ZnS 复合薄膜的制备

称量出一定质量的 PMMA 固体,将其分散在氯仿溶液中,超声处理 30 min 后配置出一定浓度的 PMMA 溶液。用移液枪取 200 μL PMMA 溶液将其均匀的旋涂在石英衬底上,然后室温下干燥 24 h 至氯仿溶液完全挥发,保证成功形成 PMMA 薄膜。用移液器选取 250 μL 油性 ZnSe/ZnS 量子点溶液,通过匀胶机旋涂在 PMMA 薄膜上,先低速旋转,再高速旋转,室温下干燥 24 h,成功制备出了 PMMA/ZnSe/ZnS 复合薄膜。

3. 结果与讨论

图 1(a)为 Ag 纳米薄膜的扫描电镜(SEM) (仪器型号为: Hitachi SU-70)图。从图中可以看出通过直流溅射制备的 Ag 纳米薄膜,粒径尺寸均匀,分散性良好,薄膜致密且成膜质量高。Ag 颗粒尺寸为 6 nm 左右。图 1(b)为 Ag/ZnSe/ZnS 复合薄膜的 SEM 图。从图中可以看出复合薄膜表面的量子点尺寸大小均一,量子点均匀的分散在 Ag 纳米薄膜表面,且形貌与 Ag 纳米薄膜表面完全不同,也说明成功制备出了 Ag/ZnSe/ZnS 复合薄膜。图 1(c)为 PMMA 薄膜的 SEM 图。从图中可以看出,利用旋涂法制备出的 PMMA 薄膜均匀性很好,也没有明显的未溶解的 PMMA 固体。图 1(d)为 PMMA/ZnSe/ZnS 复合薄膜的 SEM 图。与 PMMA 薄膜表面不同,复合薄膜的表面可以明显看到均匀附着在 PMMA 薄膜上的 ZnSe/ZnS 量子点,可以证明成功制备出了 PMMA/ZnSe/ZnS 复合薄膜。两种薄膜的表面分散的很好,这有助于薄膜展现出良好的光学特性。图 1(e)和图 1(f)分别为 Ag/ZnSe/ZnS 和 PMMA/ZnSe/ZnS 复合薄膜的 EDS 图。在 Ag/ZnSe/ZnS 复合薄膜中含有 Ag、Zn、Se 和 S 元素,在 PMMA/ZnSe/ZnS 复合薄膜中含有 C、O、Zn、Se 和 S 元素,这进一步证明我们成功制备出了两种纳米薄膜。图 1(g)为 Ag 纳米薄膜的线性吸收光谱,从图中可以看出在波长 332 nm 处出现了明显的吸收特征峰,且吸收峰的强度较大。图 1(h)为 PMMA 薄膜的线性吸收光谱,从图中可以看出吸收峰位于 320 nm 处。与 Ag 纳米薄膜相比,PMMA 薄膜的吸收强度较弱。图 1(i)为 ZnSe/ZnS 量子点的线性吸收光谱,吸收峰位于 470 nm。图 1(j)为 Ag/ZnSe/ZnS 复合薄膜和石英衬底的吸收光谱。其中石英衬底没有出现明显的吸收峰,说明衬底对于 Ag 纳米薄膜、PMMA 薄膜以及复合薄膜的线性吸收没有贡献和影响。Ag/ZnSe/ZnS 复合薄膜的吸收峰位于 400 nm 处。与 ZnSe/ZnS 量子点相比,复合薄膜的吸收峰向短波方向移动,与 Ag 纳米薄膜相比,复合薄膜的吸收峰向长波方向移动,说明 Ag 纳米薄膜和量子点对于复合薄膜的吸收都有贡献,且由于 Ag 的等离子激元效应,复合薄膜的吸收峰与量子点相比有明显的增强。图 1(k)为 PMMA/ZnSe/ZnS 复合薄膜和石英衬底的线性吸收光谱,在 352 nm 处复合薄膜有明显的吸收峰。这说明在复合薄膜中,PMMA 和量子点对于复合薄

膜的吸收都有影响，但是吸收强度变化不明显。对比两种复合薄膜可以发现，Ag 对于提高量子点的线性吸收有更好的效果。



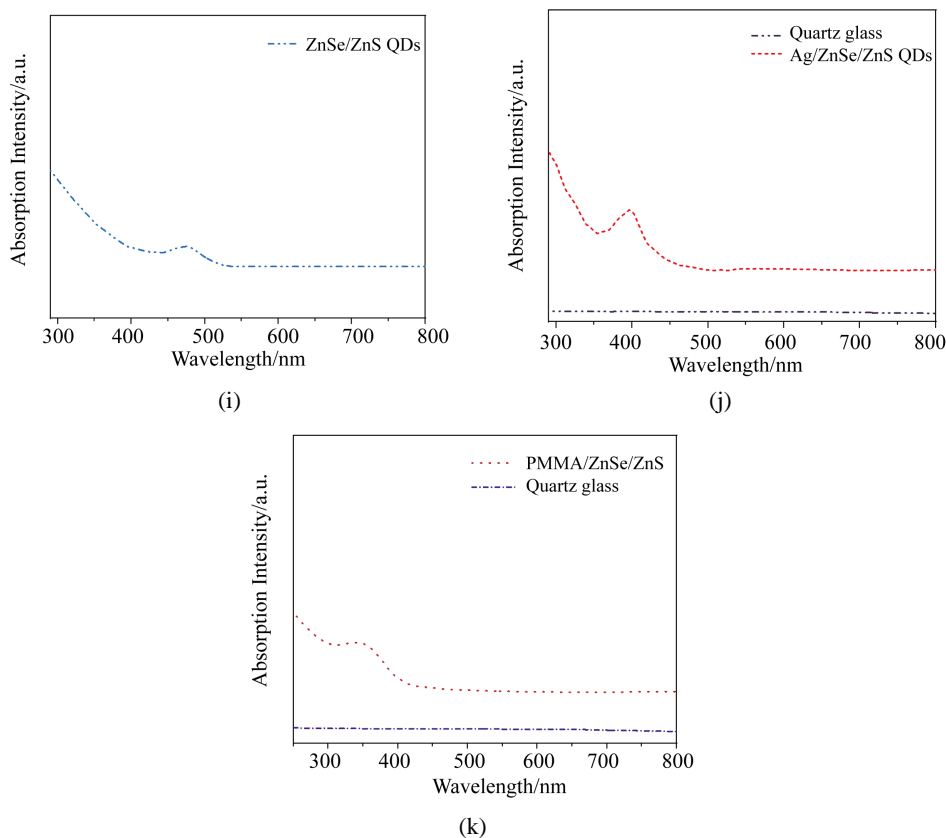


Figure 1. SEM images. (a) Ag NPs; (b) Ag/ZnSe/ZnS composite film; (c) PMMA film; (d) PMMA/ZnSe/ZnS composite film; EDS images; (e) Ag/ZnSe/ZnS composite film; (f) PMMA/ZnSe/ZnS composite film; Linear absorption spectrum; (g) Ag NPs; (h) PMMA film; (i) ZnSe/ZnS QDs; (j) Ag/ZnSe/ZnS composite film and quartz substrate; (k) PMMA/ZnSe/ZnS composite film and quartz substrate

图 1. SEM 图。(a) Ag 纳米薄膜；(b) Ag/ZnSe/ZnS 复合薄膜；(c) PMMA 薄膜；(d) PMMA/ZnSe/ZnS 复合薄膜；EDS 图；(e) Ag/ZnSe/ZnS 复合薄膜；(f) PMMA/ZnSe/ZnS 复合薄膜；线性吸收光谱；(g) Ag 纳米薄膜；(h) PMMA 薄膜；(i) ZnSe/ZnS QDs；(j) Ag/ZnSe/ZnS 复合薄膜和石英衬底；(k) PMMA/ZnSe/ZnS 复合薄膜和石英衬底

图 2 为 ZnSe/ZnS 量子点、Ag 纳米薄膜、Ag/ZnSe/ZnS 复合薄膜和 PMMA/ZnSe/ZnS 复合薄膜的开孔 Z 扫描测试图。入射激光波长 800 nm，脉冲持续时间 190 fs，激光能量 300 nj。图中点为实验测得的数据，实线为对实验数据进行拟合得到的拟合结果。从图中可以看出，四种薄膜的开孔 Z 扫描曲线都呈现出先上升后下降趋势，拟合曲线呈现出峰状，表明四种薄膜的非线性吸收类型都是以饱和吸收(SA)为主的非线性吸收。但是不同的是，对于两种复合薄膜来说，Ag/ZnSe/ZnS 复合薄膜的饱和吸收强度更大，是因为 Ag 纳米薄膜表面的等离激元共振效应使得复合体系的局域场效应增强，使复合体系的非线性吸收特性得到进一步增强，而 PMMA 不具有这样的性质，因此 Ag/ZnSe/ZnS 复合薄膜非线性吸收性质优于 PMMA/ZnSe/ZnS 复合薄膜。我们也通过公式计算了两种复合薄膜的非线性吸收系数 β ，进一步验证开孔 Z 扫描的实验结果，计算结果如表 1 所示。从表中可以看出 ZnSe/ZnS 量子点、Ag 纳米薄膜、PMMA/ZnSe/ZnS 复合薄膜和 Ag/ZnSe/ZnS 复合薄膜的非线性吸收系数分别为 2.122×10^{-10} 、 2.411×10^{-10} 、 3.460×10^{-10} 和 6.040×10^{-9} 。从计算结果也可以清楚的看出 Ag/ZnSe/ZnS 复合薄膜的非线性吸收系数比 PMMA/ZnSe/ZnS 复合薄膜的非线性吸收系数高出 10 倍，这也进一步说明 Ag/ZnSe/ZnS 复合薄膜具有更好的非线性光学特性。

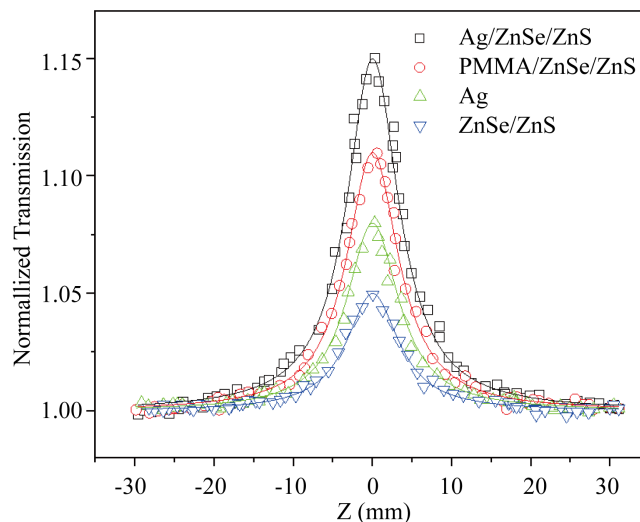


Figure 2. The Z scan of the opening of each film

图 2. 各个薄膜的开孔 Z 扫描图

Table 1. Nonlinear absorption coefficient of film

表 1. 薄膜的非线性吸收系数

	T_0	β
ZnSe/ZnS	73%	2.122×10^{-10}
Ag	72%	2.411×10^{-10}
PMMA/ZnSe/ZnS	74%	3.460×10^{-10}
Ag/ZnSe/ZnS	73%	6.40×10^{-9}

4. 结论

本文中,我们通过旋涂技术和磁控溅射技术成功制备出了 Ag/ZnSe/ZnS 复合薄膜和 PMMA/ZnSe/ZnS 复合薄膜。通过 SEM,看到 Ag 纳米薄膜颗粒均匀,薄膜的成膜质量高。量子点分别成功的旋涂在 Ag 纳米薄膜和 PMMA 薄膜上。通过紫外吸收光谱发现在复合薄膜中,复合薄膜各组成部分对复合薄膜的线性吸收均有贡献,且 Ag 具有的等离子共振效应使 Ag/ZnSe/ZnS 复合薄膜的线性吸收明显增强。通过开孔 Z 扫描技术测试了两种复合薄膜的非线性吸收特性,发现两种复合薄膜的非线性吸收类型均为饱和吸收,且 Ag/ZnSe/ZnS 复合薄膜的饱和吸收特性优于 PMMA/ZnSe/ZnS 复合薄膜,高出了 10 倍。通过计算两种复合薄膜的非线性吸收系数进一步验证了实验结果。

参考文献

- [1] Dai, L., Bremner, S.P., Tan, S., Wang, S., Zhang, G. and Liu, Z. (2015) Raman Scattering Study on Sb Spray InAs/GaAs Quantum Dot Nanostructure Systems. *Nanoscale Research Letters*, **10**, 202. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0908-1>
- [2] Tang, A., Teng, F., Yan, W., Hou, Y., Han, W., Yi, L., et al. (2008) Investigation on Photovoltaic Performance Based on Matchstick-Like Cu₂S-In₂S₃ Heterostructure Nanocrystals and Polymer. *Nanoscale Research Letters*, **3**, 502-507. <https://doi.org/10.1007/s11671-008-9187-4>
- [3] Sai, L.M. and Kong, X.Y. (2011) Microwave-Assisted Synthesis of Water-Dispersed CdTe/CdSe Core/Shell Type II Quantum Dots. *Nanoscale Research Letters*, **6**, 399. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-399>
- [4] Gao, Z., Su, R., Huang, R., Qi, W. and He, Z. (2014) Glucomannan-Mediated Facile Synthesis of Gold Nanoparticles

for Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol. *Nanoscale Research Letters*, **9**, 404.
<https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-404>

- [5] Fan, Y., Zhen, L., Wang, L. and Zhan, J. (2009) Synthesis of Starch-Stabilized Ag Nanoparticles and Hg²⁺ Recognition in Aqueous Media. *Nanoscale Research Letters*, **4**, 1230-1235. <https://doi.org/10.1007/s11671-009-9387-6>
- [6] Chen, X., Wang, H., Chen, M., Qin, X. and Zhang, C. (2021) Co-Function Mechanism of Multiple Active Sites over Ag/TiO₂ for Formaldehyde Oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **282**, 119543.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119543>