DOI:10.19789/j.1004-9398.2019.01.004

首都师范大学学报(自然科学版)
第40卷 第1期 Journal of Capital Normal University No.1
2019年2月 (Natural Science Edition) Feb.,2019

量子点 $CuInS_2$ 晶体的近红外光学性质研究*

刘 慧[1,2**] 余 蓉[1] 敬小丽[1] 黄 巍[2] 冯 波[2]

(1.成都中医药大学医学技术学院,四川 成都 610000; 2.四川大学材料科学与工程学院,四川 成都 610064)

摘 要

利用密度泛函理论,对 $CuInS_2$ 量子点晶体进行光学性质预测,得到 $CuInS_2$ 晶体的理想禁带宽度为 1.08 eV,属于直接带隙半导体.同时计算了材料介电常数,折射系数,吸收系数及光损耗系数谱图.结合图谱分析,明确了 $CuInS_2$ 量子点晶体位于波长范围 750~1 500 nm 表现出很好的透光性能.量子点 $CuInS_2$ 晶体可能成为一种潜在的近红外成像示踪材料.本文拟使用 $CuInS_2$ 量子点晶体标记纳米粒子,实现示踪的效果.

关键词: 量子点; $CuInS_2$; 光学性质

中图分类号: O4-33

量子点(quantum dots,QDs)[1-5],又称半导体纳米颗粒,尺寸在 1~20 nm 之间,也称半导体纳米晶.目前研究较多的量子点是由 Ⅱ-Ⅵ 族元素(CdSe、CdTe、ZnSe、ZnS 等)和 Ⅲ-Ⅴ 族元素(InP、InAs 等)组成的纳米颗粒,也有少数是 Ⅳ-Ⅵ 族元素(PbS、PbSe 等)组成的核壳结构的量子点[6-8].据研究发现,诸如 CdHgTe、CdTeSe/CdS 等量子点的发光波长,能够控制在 700~900 nm 这一段生物体"透明窗口"范围,并且能有效消除生物组织和体液的光吸收和背景干扰,非常适用于深层组织的荧光成像[9-12].由此,开启了量子点作为生物活性标记材料的新领域.近年来,量子点荧光标记技术推动了纳米药物在细胞、活体动物水平上的研究,基于量子点的医学成像技术开发,有望应用于药物研发,肿瘤诊断和治疗等众多领域[13-14].

近年来,$CuInS_2$ 为代表的 Ⅰ-Ⅲ-Ⅵ 族半导体纳米材料近年来得到了人们的关注.$CuInS_2$ 量子点具有不含重金属元素、近红外发光、斯托克斯位移大和荧光寿命长等优点,具有优良的光学性质和较低的元素毒性.通过量子点 $CuInS_2$ 晶体标记磁性纳米粒子的新方法,可以清晰地在近红外区域的光谱中形成活体细胞成像,得到靶向药物粒子的分布情况.因此,研究量子点 $CuInS_2$ 晶体的光学性质,成为其医学应用的基础.本文即基于密度泛函理论,模拟计算出 $CuInS_2$ 量子点晶体的光学性质.通过材料光学性能的分析,更好地为靶向治疗的医学成像技术服务.

1 晶体结构建模

量子点 $CuInS_2$ 晶体为 Ⅰ-Ⅲ-Ⅵ 族半导体材料,结构属于 $I\bar{4}2d$ 点群,该结构来源于传统的闪锌矿结构变形,属于四方晶系.它的结构类似于 2 倍闪锌矿结构.利用 VESTA 软件建立 $CuInS_2$ 的晶格模型,结构图形如图 1 所示.$CuInS_2$ 原胞含有 8 个原子,2 个 Cu 原子,2 个 In 原子,4 个 S 原子.它们分布的模型坐标分别为:Cu(0.0,0.0,0.0)、In(0.0,0.0,0.5)、S(0.25,0.25,0.125).晶格常数为 $a=5.525$ Å,$b=5.525$ Å,$c=11.133$ Å.其 c 轴方向晶格常数,约为 a,b 轴的两倍($c/a=2.01$).$CuInS_2$ 呈现出四方体结构.其结构本源于立方体结构的闪锌矿,而 c 轴的各向异性更加明显,也因此具备了比闪锌矿更优异的非线性光学性质.首先,进行几何优化运算,结果在表 1 中.根据表 1 的数据比较,本文的计算结果与从前的理论和实验相比误差范围较小,基本一致,说明建模可行.

收稿日期:2018-01-08

* 成都中医药大学科技基金(ZRQN1547)支持

** 通信作者:liuhui_rabbit@126.com

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 1 $CuInS_2$ 晶体晶格常数 a,c,Cu-S,In-S 键长(单位 Å)和实验值及理论值比较

晶格常数	优化前	优化后	实验值[15]	理论值[15]	Cu-S 键长	In-S 键长	模型 c/a
a	5.525	5.589	5.520	5.592	2.329	2.529	2.01
c	11.133	11.255	11.121	11.285			

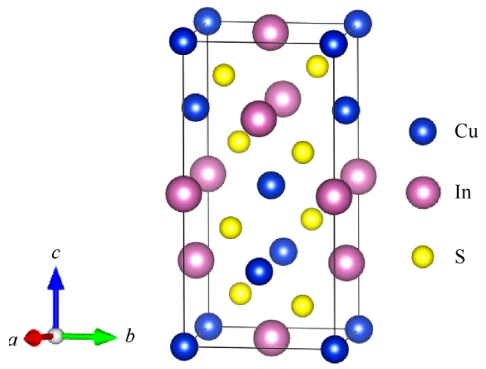


图 1 $CuInS_2$ 晶胞结构图

2 理论计算方法

本文采用的是密度泛函(DFT)理论,在第一性原理的基础上,利用 CASTEP 软件模拟计算.本文采用超软赝势(Vanderbillt-type ultrasoft pseudopotential)模拟原子核与电子之间的作用势能,利用 PBE(Perdew-Burke-Ernzerh)和广义梯度近似(generalized gradient approximation,GGA)模拟电子与电子之间的交换势能.进行自洽循环计算时,截断能设置为 500 eV,第一布里渊区高对称 k 点采用 7×7×7 的模式,能量收敛系数设定为 1.0×10^{-6} eV/Å,力学收敛系数设定为 0.01 eV/Å.首先通过几何结构优化,确定最低能态的 $CuInS_2$ 量子点晶体结构.其次计算其能带分布.最后计算其光学性质参数.

3 能带结构分布

在不考虑自旋的情况下,得到了第一布里渊中 $CuInS_2$ 的能带结构分布图,如图 2(a)和 2(b)所示.如图 2(a)所示,$CuInS_2$ 的带隙宽度为 1.08 eV.这个低于实验所得能带带隙宽度 1.52 eV[17].这种低估带隙的情况,常见于第一性原理模拟的计算中.主要来源于 PBE+GGA 近似方法中未合理的估算电子和电子的相互作用,导致了带隙的偏小.可以根据剪刀符算子(scissors)对模拟带隙进行修正.

如图 2(a) $CuInS_2$ 晶体的完整能带结构图所示,可以确定 $CuInS_2$ 为直接带隙半导体,其价带顶和导带底处于同一高对称点 G 处.如图 2(b) $CuInS_2$ 晶体的局部能带结构图所示,剪刀符算子修正过,$CuInS_2$ 带隙宽度接近实验值.基于能带结构,继续进行线性光学性质计算.

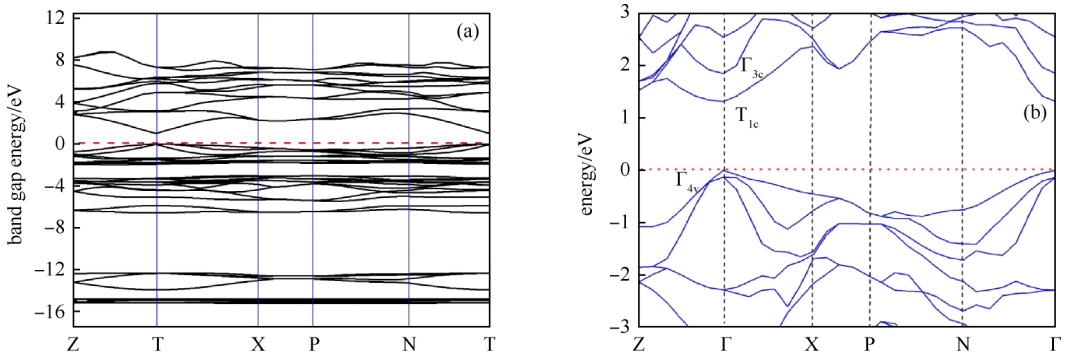


图 2 (a) $CuInS_2$ 能带结构整体分布图(第一布里渊区);(b) $CuInS_2$ 能带结构部分示意图(第一布里渊区)

4 量子点 $CuInS_2$ 光学性质

$CuInS_2$ 量子点具有不含重金属元素的优点.采用 $CuInS_2$ 量子点作为标记物,结合磁性纳米微粒,研制出一种新型的荧光磁性复合纳米微粒材料,已经成为靶向治疗的新方向.量子点-靶向药物将会以被动靶向的模式,普遍用于靶向治疗中,观测它对靶向药物光学示踪的性能,是本文重要的课题.因此,$CuInS_2$ 量子点光学性质研究十分关键.本文根据能带结构图分析,计算出了 $CuInS_2$ 的线性光学性质.首先计算了晶体的介电常数.介电常数能够描述晶体能带间电子跃迁所产生的光谱,其分成实介电

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

常数 $\varepsilon_1(\omega)$ 部分和虚数部分 $\varepsilon_2(\omega)$，满足方程(1). 其中 ω 是晶体中电磁辐射频率.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega), \quad (1)$$

其中,实数部分 $\varepsilon_1(\omega)$ 可以由 Kramers-Kronig 变换关系得到:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi}P\int_0^{\infty}\frac{\omega'\varepsilon_2(\omega')}{(\omega')^2-\omega^2}d\omega', \quad (2)$$

其中 P 为柯西积分主值,虚数部分 $\varepsilon_2(\omega)$ 可以由动量跃迁矩阵得到.介电常数 $\varepsilon(\omega)$ 主要贡献来源于电子的带内跃迁和带间跃迁.对于半导体材料,介电常数主要源于后者.带间跃迁又分为直接带间跃迁和间接带间跃迁.由于间接带间跃迁贡献很小,本文中不予考虑.直接带间跃迁的贡献主要由介电常数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 反映,需要考虑电子从所有占据态到可能的未占据态的跃迁.

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{e^2\hbar}{\pi m^2\omega^2}\sum_{v,c}\int |M_{cv}(k)|^2\delta[\omega_{cv}(k)-\omega]\,d^3k, \quad (3)$$

其中 $M_{cv}(k)$ 为动量跃迁矩阵,描述了电子从价带的某个态跃迁到导带的态的动量改变，$\hbar\omega_{cv}(k) = E_{ck} - E_{vk}$，描述了跃迁的能量变换.根据介电常数的计算,可以计算出其他几个重要的光学性质,反射系数 $n(\omega)$，消光系数 $K(\omega)$，折射系数 $R(\omega)$ 分别满足方程(4)-(6):

$$n(\omega) = \frac{1}{2}(\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2+\varepsilon_2(\omega)^2})^{1/2}, \quad (4)$$

$$K(\omega) = \frac{1}{2}(-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2+\varepsilon_2(\omega)^2})^{1/2}, \quad (5)$$

$$R(\omega) = ((n(\omega)-1)^2 + K(\omega)^2/(n(\omega)+1)^2 + K(\omega)^2). \quad (6)$$

考虑到理论计算拉低了能带值,为了更精确地计算光学性质,使用了剪刀符算子,对能带进行修正.根据修正的能带结构,计算 $CuInS_2$ 晶体的线性光学性质.通过计算得到了 $CuInS_2$ 介电常数,反射系数,折射系数,消光系数,吸收系数及光能损耗的图像,在 0~1 500 nm 范围内观测,结果分别呈列在图 3~7 和图 8 中.

(1) 介电常数分析: 如图 3 所示,$CuInS_2$ 晶体的介电常数分为两部分,实线显示为介电常数的实部,虚线显示为介电常数的虚部.$CuInS_2$ 量子点的零频介电常数约为 0.89.在 0~210 nm 范围内,介电常数实部为负数,说明材料对该波段的光反射能力较强.在 250~1 500 nm范围,介电常数实部随着入射光波波长的增大而增大,最后趋于稳定值.介电常数虚部,随着入射光波的波长增大而减小,最后趋于零.其中,介电常数虚部在 238 nm 处,出现了最大值.说明,该材料对于 238 nm 左右的光有极强的吸收能力.而在 750~1 500 nm 范围内,介电常数虚部趋近于零.这个现象,也可以从后续的吸收光谱图 7 中看到.

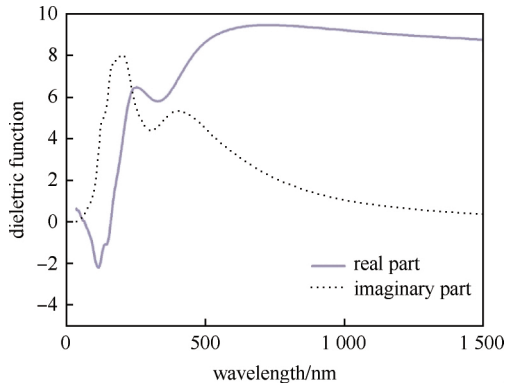


图 3　量子点 $CuInS_2$ 晶体介电函数

(实线-介电常数实部,虚线-介电常数虚部)

(2) 反射系数分析: 图 4 为 $CuInS_2$ 量子点晶体的反射光谱.在 0~150 nm 范围中,反射系数先增大后减小; 在 150~350 nm 范围中,随着入射光光波波长的增大,逐渐减小; 在 500~1 500 nm 范围内,反射系数趋近与稳定值.图 4 显示,在波长为 80 nm处,该材料出现了反射极大值 0.5.说明在入射光波波长为 80 nm 左右时,该材料的反射性能最强.而在 500~1 500 nm 范围内,趋近于最小值 0.25.这个现象,也可以在图 3 介电常数实部的峰值中看到.

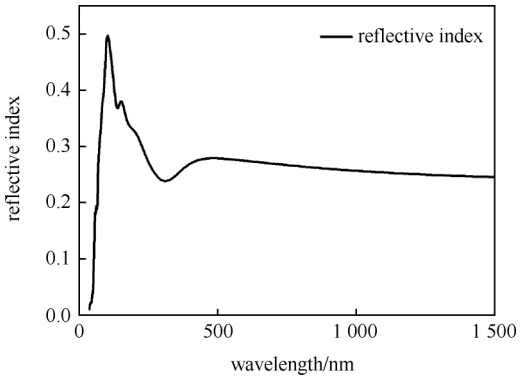


图 4　量子点 $CuInS_2$ 晶体反射系数图示

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

(3) 折射系数分析: 图 5 为 $CuInS_2$ 量子点晶体的折射光谱.在波长 0~100 nm 范围中,随着入射光波波长的增加,折射系数呈现先减小再增大的过程; 在 150~300 nm 范围中,折射系数随着入射光波波长的增大而增大; 在波长为 55 nm 处,折射系数呈现最小值 0.22; 在波长为 242 nm 处,折射系数呈现出明显峰值 2.66,说明该材料对于 0~100 nm 的光波折射性能较弱,而对于 150~350 nm 的光波,折射性能较强.在 500~1 500 nm 范围中,折射系数趋于稳定最大值 3.0.说明该材料在近红外区域,折射性能较为稳定.

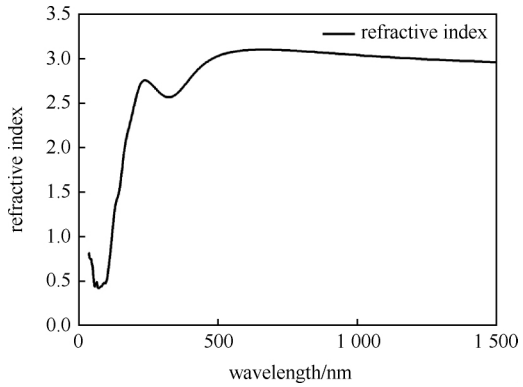


图 5 量子点 $CuInS_2$ 晶体折射系数图示

(4) 消光系数分析: 图 6 为 $CuInS_2$ 量子点晶体的消光系数光谱.在波长为 0~100 nm 范围内,消光系数有急剧的增大; 在 100~250 nm 的范围中,消光系数急剧减小; 500~1 500 nm 范围中,随着入射光波波长的增大,消光系数逐步减小趋近与零.如图所示,在波长为 245 nm 处,消光系数达到最大值 1.86.说明该材料在 245 nm 左右对入射光波有很好的吸收效果.在 750~1 500 nm 范围内,消光系数趋近于零.

(5) 吸收系数分析: 图 7 为 $CuInS_2$ 量子点晶体的吸收系数光谱.随着波长的增大,在 0~100 nm 的范围中,吸收系数急剧增大; 在 100~250 nm 的范围中,吸收系数急剧减小; 在 500~1 500 nm 范围,吸收系数逐步趋近于 0.如图所示,在波长为110 nm 处,吸收系数出现极大值.该现象说明 $CuInS_2$ 量子点晶体对于 100~250 nm 范围的光波,有很好的吸收能力.在 750~1 500 nm 范围中,该材料有很好的透光性能.

(6) 光损失系数分析: 图 8 为 $CuInS_2$ 量子点晶体的光损失系数光谱.随着波长的增大,在 0~

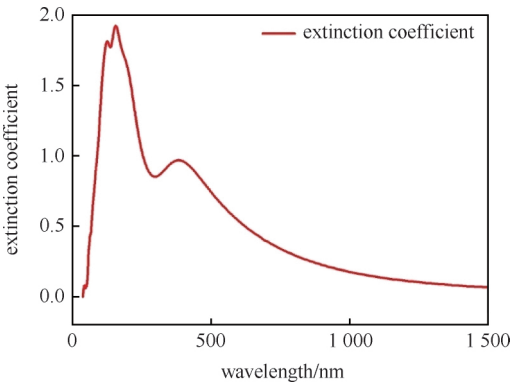


图 6 量子点 $CuInS_2$ 晶体消光系数图示

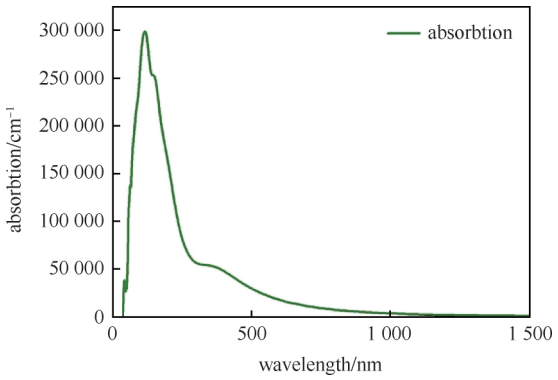


图 7 量子点 $CuInS_2$ 晶体吸收系数图示

100 nm 范围中,光损失系数呈现出明显的峰值.最大峰值出现在波长为 65 nm 处.该现象说明 $CuInS_2$ 量子点晶体在该波段具有很强的光损失性能.结合图 4 反射光谱得知,这种极大的光损失可能源于材料在该波段的光有很强的反射性能.在 500~1 500 nm 范围中,光损失系数基本趋近于零,说明该材料在近红外区域基本无光能损耗.

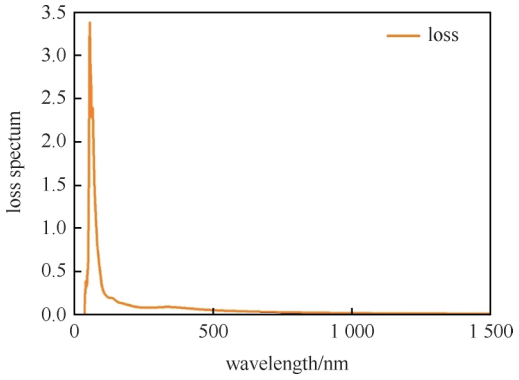


图 8 量子点 $CuInS_2$ 晶体光能损失系数图示

综上分析,对于 $CuInS_2$ 量子点晶体的介电常数,反射系数,折射系数,消光系数,吸收系数及光

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

损耗系数基本确定.通过数据分析,$CuInS_2$ 量子点晶体材料对 750~1 500 nm 的光波有很好的透光性能,消光系数小,光能损失低.据报道,该波段的光可以穿入人体组织较深处约 5~10 mm,因此近红外的光波对于医学应用有较高的价值.在医学影像成像中,有着显著的作用.本文研究的 $CuInS_2$ 量子点晶体,透光范围约 750~1 500 nm,它的近红外的光学性能十分突出,有希望成为新型的近红外靶向示踪材料.

5　结　论

本文利用计算机模拟实验,研究了 $CuInS_2$ 量子点晶体的线性光学性质.分析了 $CuInS_2$ 量子点晶体的结构,能带形态,计算了 $CuInS_2$ 量子点的光学性质: 介电常数,反射系数,光损失系数以及吸收系数等,发现 $CuInS_2$ 量子点晶体的透光范围 750~1 500 nm.因此可以预测,该纳米晶体用于近红外区域的光谱成像,应该有较好的效果.本文试将该材料和纳米粒子药物结合使用,实现靶向治疗过程中的红外成像功能.当然,在实际临床应用中仍需要考虑很多问题,如: 生物背景红外辐射,材料合成技术等.因此,对于该材料的理论和实际的结合还需要进一步的探索.

参 考 文 献

[1] 李琼.基于半导体聚合物的荧光量子点设计及生物成像研究 [D].吉林: 吉林大学,2015.

[2] 郭伟圣.基于 CuInS 量子点的多功能纳米探针及其肿瘤影像诊断应用 [D].天津: 天津大学,2015.

[3] 汪勇.新型近红外荧光量子点探针的构建及成像应用 [D].天津: 南开大学,2013.

[4] 林咨含.近红外量子点在生物医学分析与生物成像方面的应用研究 [D].吉林: 吉林大学,2015.

[5] CHEN B K,ZHONG H Z,ZHANG W Q,et al.Highly emissive and color-tunable $CuInS_2$-based colloidal semiconductor nanocrystals: off-stoichiometry effects and improved electroluminescence performance [J].Advanced Functional Materials,2012,22(10):2081-2088.

[6] ZHONG H Z,ZHOU Y,YE M F,et al.ChemInform abstract: controlled synthesis and optical properties of colloidal ternary chalcogenide $CuInS_2$ nanocrystals [J].Cheminform,2008,40(2):198-206.

[7] 张静.顺磁性蛋白修饰 $CuInS_2$/ZnS 对 $CD133^+$ 胶质瘤干细胞的靶向双模态成像的实验研究 [D].苏州: 苏州大学,2016.

[8] WANG Y Q,YE C,WU L H,et al.Synthesis and characterization of self-assembled CdHgTe/gelatin nanospheres as stable near infrared fluorescent probes in vivo [J].Journal of Pharmaceutical & Biomedical Analysis,2010,53(3):235.

[9] SEAN H,BRADFORD J T,LARISSA L,et al.Nucleotide-directed growth of semiconductor nanocrystals [J].Journal of the American Chemical Society,2006,128(1):64.

[10] WU P,ZHAO T,TIAN Y F,et al.Protein-directed synthesis of Mn-doped ZnS quantum dots: a dual-channel biosensor for two proteins [J].Chemistry,2013,19(23):7473.

[11] MA N,MARSHALL A F,RAO J H.Near-infrared light emitting luciferase via biomineralization [J].Journal of the American Chemical Society,2010,132(20):6884.

[12] BIJU V,ITOH T,ISHIKAWA M.Delivering quantum dots to cells: bioconjugated quantum dots for targeted and nonspecific extracellular and intracellular imaging [J].Chem Soc Rev,2010,39(8):3031-3056.

[13] HAN M Y,GAO X H,SU J Z,et al.Quantum-dot-tagged microbeads for multiplexed optical coding of biomolecules [J].Nature Biotechnology,2001,19(7):631.

[14] ALLEN P M,BAWENDI M G.Ternary Ⅰ-Ⅲ-Ⅵ quantum dots luminescent in the red to near-infrared [J].Journal of the American Chemical Society,2008,130(29):9240.

[15] ADETUNJI B I.Pressure effect on the structural and electronic properties of $CuInS_2$ [J]. Solid State Sciences,2016,55:42-47.

(下转第 82 页)

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Analysis on Easily Wrong Topic of Solving Partial Derivate Problems

JING Huili WANG Huizhen

(School of Science, Rocket Force University of Engineering, Xi'an Shaanxi 710025)

Abstract

Calculating the partial derivative is one of the most important concepts of the multivariable differential calculus. Although the partial derivative is essentially a derivative of a function, most of the students often make mistakes when calculating the partial derivative. The errors in the process of problem solving are concluded. Furthermore, some corresponding examples are given for each type of error, the wrong and correct solutions are analyzed, some matters needing attention and skills are discussed.

Keywords: partial derivative; derivative; easily wrong topic; analysis

(上接第 19 页)

Study on Near-infrared Optical Properties of Quantum Dots $CuInS_2$ Crystal

LIU Hui[1,2] YU Rong[1] JING Xiaoli[1] HUANG Wei[2] FENG Bo[2]

(1.College of Medical Science and Technology, Chengdu University of Traditional Chinese Medical, Chengdu Sichuan 610000;
2.College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu Sichuan 610064)

Abstract

The optical properties of quantum dot $CuInS_2$ crystals were predicted by density functional theory. The ideal gap width of $CuInS_2$ crystal was 1.08 eV, which belonged to direct gap semiconductor. At the same time, the dielectric constant, the refractive index, the absorption coefficient and the spectrum of the loss coefficient were calculated. According to the map analysis, it was clear that the transmissivity of $CuInS_2$ crystal was located in the wavelength range of 750~1 500 nm, The $CuInS_2$ quantum dot crystal was a potential near infrared imaging tracer. In target therapy, we used the $CuInS_2$ quantum dots crystal to mark the nano-particles to achieve the tracer effect.

Keywords: quantum dots; $CuInS_2$; optical properties

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net