文章编号: 0258-7025(2004)Supplement-0201-03

# 半导体纳米粒子 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 和 NiS 的光限幅特性研究

掌蕴东1,朱俊杰2,张云军1,袁萍1

(1哈尔滨工业大学光电子技术研究所,可调谐气体激光国家级重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001; 2南京大学化学与化工学院, 江苏 南京 210093)

摘要 研究了  $Bi_2S_3$  和 NiS 半导体纳米粒子的光限幅特性,测得了  $Bi_2S_3$  非线性阈值为 0.11  $J/cm^2$ , NiS 的非线性阈值为 0.21  $J/cm^2$ 。对 两种样品进行了开孔 Z—scan 的实验,计算可知  $Bi_2S_3$  非线性吸收系数  $\beta \approx 9$  cm/GW, NiS 的非线性吸收系数  $\beta \approx 8$  cm/GW。在 NiS 半导体纳米粒子的乙醇溶液进行闭孔 Z—scan 时,发现样品有自聚焦的特性,也就是说样品的非线性折射率系数  $n_2 > 0$ ,计算得  $\gamma \approx 2.66 \times 10^{-1}$  cm<sup>2</sup>/GW。

关键词 非线性光学; 纳米粒子; Z扫描; 光限幅中图分类号 O437 文献标识码 A

#### Optical Limiting Characteristic of Semiconductor Nano-Particles Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and NiS

ZHANG Yun-dong<sup>1</sup>, ZHU Jun-jie<sup>2</sup>, ZHANG Yun-jun<sup>1</sup>, YUAN Ping<sup>1</sup>

('Harbin Institute of Technology, Institute of Opto-Electronics, State Key Laboratory of Tunable Laser Technology, Harbin Heilongjian 150001, China;

<sup>2</sup>Nanjing University, College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing Jiangsu 210093, China)

Abstract The optical limiting characteristic of semiconductor nano-particles  $\mathrm{Bi}_2\mathrm{S}_3$  and NiS were investigated in experiment. Their nonlinear limiting thresholds are 0.11 J/cm² and 0.21 J/cm², respectively. From the result of the open Z-scan for the samples, the nonlinear absorption coefficients of  $\mathrm{Bi}_2\mathrm{S}_3$  and NiS are  $\beta\approx8$  cm/GW and  $\beta\approx9$  cm/GW, respectively. It was found that the measured result of the closed Z-scan of NiS in alcohol solution indicates the self-focusing effect in it. That is, the nonlinear refractive index of NiS solution  $n_2>0$ , corresponding  $\gamma\approx2.66\times10^{-4}$  cm²/GW. Key words nonlinear optics; nano-particles; Z-scan; optical limiting

### 1 引言

随着电子、光子在三维尺度性质方面研究的进展,可以对半导体粒子进行三个尺度区域的划分。首先是指纯的分子或小的分子簇,具有分子结构,但不具有现实的尺度个体,例如: $In_{\mathfrak{o}}P_{\mathfrak{o}}$ ,而且电子谱可以在高于禁带或低于禁带处发生。第二种是混合分子的固态状态,具有现实的尺度个体和三维的尺度限域,如果量子限域半径  $R \leq \alpha_B$ ,那么电子和空穴都是被限制住的,但其相互作用非常弱,没有类氢激子形成,例如在 CdSe 纳米晶体中,R 为 1.6 nm,而  $\alpha_B$  为 3 nm,具有很强的尺度限域效应;在弱的尺度限域限制情况下,R 通常是  $\alpha_B$  的 2~4 倍,有类氢的激子形成,而且中心载流子的移动展现出量化和离散的状态,例如 CuCl 纳米晶体的量子限域效应就非常弱,它的  $\alpha_B$  为 0.7 nm。第三种是尺寸更大的块体,随

着粒子尺寸的增大电磁场极化效应增强,量子限域 效应作用由弱逐渐增强,电子与空穴的相互作用必 须引入一个非局域的介电常数。

#### 2 实验研究

半导体纳米粒子的光限幅特性<sup>[1]</sup>主要是与三阶非线性光学效应有关,由于半导体纳米粒子介于宏观物体与微观粒子之间,表现出量子限域效应,又使它的三阶非线性光学效应有着不同的特性,在半导体纳米粒子的光限幅机理中既有单光子吸收,但主要起作用的是双光子吸收<sup>[2,3]</sup>。

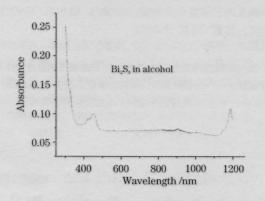
在此研究的是  $Bi_2S_3$  和 NiS 半导体纳米粒子,分别溶于乙醇中,样品摩尔浓度分别为  $2\times10^6$  mol/mL 和  $5\times10^6$  mol/mL,光限幅特性主要是用 Nd:YAG激光器在波长 532 nm 处测量的,激光的脉宽为 5 ns,

作者简介:掌蕴东(1957-),男,哈尔滨工业大学光电子信息科学与技术系教授、博士生导师,主要从事激光光谱,超窄带光学滤波技术;金属有机聚合物和纳米材料的非线性光学响应;量子光学和非线性光学中的若干问题的研究。E-mail:ydzhang@hit.edu.cn

重复频率为 10 Hz, 样品放在厚度为 1 mm 的石英样品池中。样品的线性吸收和透射用 SHIMADZU 公司的 3101PC 型分光光度计测量,它们的线性吸收如图 1 所示。

由图 1 可以看出两种半导体纳米粒子在线性

区呈现高透低吸收的特性,而且在它们的强吸收峰附近有一个弱的吸收锋,这与双光子吸收的物质特点相吻合。而且从图中还可看出 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的吸收蜂要高于 NiS 的吸收峰,说明前者存在更大的双光子吸收系数。



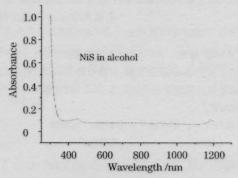


图 1 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>和 NiS 乙醇溶液的线性吸收 Fig.1 Linear absorption of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and NiS nano-particles solution in alcohol

## 3 实验结果

在对两种物质的溶液进行光学非线性吸收实验研究中,其实验结果如图 2 所示。

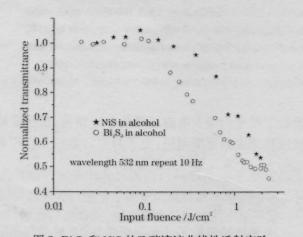


图 2 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 和 NiS 的乙醇溶液非线性透射实验 Fig.2 Measured results of nonlinear transmission as a function of input fluence of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiS solution in alcohol

为了定量描述光限幅行为,定义两个参量。一个是非线性吸收阈值,一个是光限幅阈值,前者为非线性吸收开始处的输入能量密度,后者为线性透射率降为一半时的输入能量密度。两种样品的非线性特性量化结果列在表 1 中。两种样品的阈值相差不大,总体来讲是相近的。

图 3 是对两种样品的开孔 Z-scan<sup>®</sup>的实验研究。 由结果对比可知虽然两种样品的非线性阈值 比较相近,但在开孔 Z-scan 实验中,在光强为  $I_0$ = 0.15 GW/cm²时两种样品的结果相差不大,说明在两者非线性阈值相近的情况下,在光限幅过程中  $Bi_2S_3$  限幅能力要强于 NiS,计算可知  $Bi_2S_3$  非线性吸收系数  $\beta \approx 9$  cm²/GW, NiS 的非线性吸收系数

表 1 纳秒激光脉冲抽运作用下测得的非线性阈值  $F_{th}/J \cdot \text{cm}^2$  Table 1 Nonlinear thresholds,  $F_{th}/J \cdot \text{cm}^{-2}$  measured with nanosecond laser pulses

Sample	Compound	$F_{\rm th}/{ m J\cdot cm^{-2}}$ at 532 nm	
		Nonlinear absorption	Limitting absorption
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Solved in alcohol	0.11	1.51
NiS	Solved in alcohol	~0.21	1.93

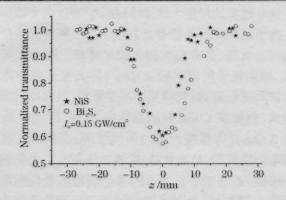


图 3 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>和 NiS 的乙醇溶液在激光波长 532 nm 处重复频率 10 Hz 的开孔 Z-scan 实验结果

Fig.3 Experimental results of open Z–scan of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiS solution in alcohol solvent at 532 nm

 $\beta \approx 8 \text{ cm}^2/\text{GW}_{\circ}$ 

在 NiS 半导体纳米粒子的乙醇溶液进行闭孔 Z-scan 时,发现样品具有自聚焦的特性,也就是说样品的非线性折射率系数  $n_2>0$ ,计算得  $\gamma\approx 2.66\times 10^{-12}$  cm²/ GW。图 4 是 NiS 半导体纳米粒子的乙醇溶液的闭孔Z-scan 实验结果。

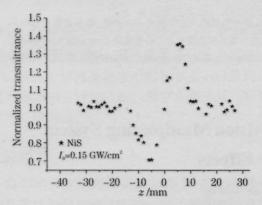


图 4 NiS 纳米粒子的乙醇溶液,在波长 532 nm 处的闭孔 Z-scan 结果

Fig.4 Measured results of closed Z-scan of NiS at 532 nm

图 5 是 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 纳米粒子乙醇溶液的闭孔 Z-scan 结果。从结果可以看到,Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的闭孔 Z-scan 结果上下不对称,上边小下边大,分析其原因应该是光散射的作用。

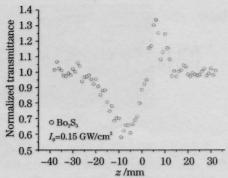


图 5 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 纳米粒子的乙醇溶液,在波长 532 nm 处的闭孔 Z-scan 结果

Fig.5 Experimental results of closed Z-scan of  $\mathrm{Bi_2O_3}$  solution in alcohol at 532 nm

#### 参考文献

- D. J. Hagan, E. W. van Stryland, M. J. Soileau et al.. Semiconductor optical limiters with large dynamic range [J]. J. Opt. Soc. Am. A, 1986, 3:105~110
- 2 J. D. Bhawalkar, G. S. He, P. N. Prasad. Nonlinear multiphoton processes in organic and polymeric materials [J]. Rep. Prog. Phys., 1996, 1041~1070
- 3 E. W. van Stryland, H. van Herzeele, M. A. Woodall et al.. Two-photon absorption, nonlinear refraction, and optical limiting in semiconductors[J]. Opt. Eng., 1985, 24:613-623
- 4 M. S. Bahae, A. A. Said, T. H. Wei et al.. Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam [J]. IEEE J. Quantum Electron., 1990, 26(4):760~769